



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

การวิจัยและพัฒนาอิเล็กโทรเซรามิกไร้สารตะกั่ว แก้วและแก้วเซรามิกชีวภาพ
เพื่อการประยุกต์ทางอิเล็กทรอนิกส์และการแพทย์

**Research and development of lead free electroceramics, bioglasses
and glass-ceramics for electronic and medical applications**

โดย ผศ.ดร.กมลพรวน พึงพัດ

มิถุนายน 2557

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

การวิจัยและพัฒนาอิเล็กโทรเซรามิกไร้สารตะกั่ว แก้วและแก้วเซรามิก
ชีวภาพเพื่อการประยุกต์ทางอิเล็กทรอนิกส์และการแพทย์

**Research and development of lead free electroceramics, bioglasses
and glass-ceramics for electronic and medical applications**

โดย ผศ.ดร.กมลพรวน พึงพัດ

ภาควิชาฟิสิกส์และวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์
มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

สนับสนุนโดยสำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา
และสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย

(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย สกอ. และ สกว. ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยโครงการขอขอบคุณ สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.) เป็นอย่างสูงที่ให้การสนับสนุนเงินวิจัยในครั้งนี้

ขอขอบคุณ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ ที่ได้สนับสนุนงานวิจัยและพัฒนาครั้งนี้มาโดยตลอด

ขอขอบคุณภาควิชาฟิสิกส์และวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ ที่ได้ให้ใช้สถานที่และเครื่องมือต่างๆ

ขอกราบขอบพระคุณ ศาสตราจารย์เกียรติคุณ ดร. ทวี ตันติศิริ รองศาสตราจารย์ ดร. กอบกุษิ รุจิธนาภุกุล ผศ.ดร. สุขุม อิสสิเสงี่ยม ที่ได้ให้คำชี้แนะ และการสนับสนุนอย่างต่อเนื่องงานวิจัยสำเร็จลุล่วงไปด้วยดี

ขอขอบคุณเพื่อนร่วมงาน อาทิ ดร. อุไรวรรณ อินตีะถาน ดร. อนันชา หมื่นภักดี ดร. ภาควิชานิพัฒน์ จารุภูมิ ดร. ประพิศพงศ์วนิช ดร. ภูริพัฒน์ กันชา ดร. ณัฐพล พิสิฐ พิพัฒน์สิน และดร. วิไลวรรณ ลีนะกุล รวมถึงนักศึกษาทั้งปริญญาตรี โทและเอก ได้แก่ น.ส. ปรารณา อินตีะวิน นายพิชิตชัย บุตรห้อย น.ส. สิริพร ชิกันทา และ น.ส. พลอยไพลิน ยงคิริ ที่มีส่วนช่วยในการวิจัยในครั้งนี้เป็นอย่างมาก

ขอขอบคุณนางสาวดวงพร เล็กสวัสดิ์ และบุคลากรในห้องปฏิบัติการอิเล็กโทรเซรามิกส์ ทุกท่าน ที่ช่วยสนับสนุนให้การทำการวิจัยเป็นไปได้โดยสะดวกลดลง

สุดท้ายนี้ขอกราบขอบพระคุณ คุณพ่อ คุณแม่ ตลอดจนญาติพี่น้องทุกท่านที่ได้ส่งเสริมสนับสนุนและเป็นกำลังใจตลอดมา และหากมีสิ่งใดขาดตกบกพร่อง หัวหน้าโครงการต้องขออภัยเป็นอย่างสูง และหวังว่ารายงานฉบับสมบูรณ์นี้จะเป็นประโยชน์สำหรับผู้ที่สนใจงานด้านนี้ต่อไปไม่มากก็น้อย

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. กมลพรรณ เพ็งพัด
(หัวหน้าโครงการ)

บทคัดย่อ

รหัสโครงการ: RSA5480027

ชื่อโครงการ: การวิจัยและพัฒนาอิเล็กโทรเซรามิกไร้สารตะกั่ว แก้วและแก้วเซรามิกชีวภาพเพื่อการประยุกต์ทางอิเล็กทรอนิกส์และการแพทย์

ชื่อนักวิจัย: นางสาวกมลพรรณ เพ็งพัด
ภาควิชาพิสิกส์และวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์
มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ 50200

E-mail Address: kamonpan.p@cmu.ac.th

ระยะเวลาโครงการ: 3 ปี

คำสำคัญ: แก้ว, แก้วเซรามิก, อิเล็กโทรเซรามิกไร้สารตะกั่ว, วัสดุอิเล็กทรอนิกส์, วัสดุชีวภาพ

งานวิจัยนี้ผู้วิจัยจะดำเนินการวิจัยในการวิจัยและพัฒนาสมบัติของ 1. วัสดุอิเล็กโทรเซรามิกที่ไร้สารตะกั่ว 2. แก้วและแก้วเซรามิกชีวภาพขนาดก้นไป ซึ่งมีได้สรุปงานภายใน 3 ปี สั้นๆ ดังต่อไปนี้

ในเรื่องของวัสดุอิเล็กโทรเซรามิก ได้ทำการพัฒนาวัสดุเฟริโโรอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วอย่างต่อเนื่อง อีกทั้งยังนำวัสดุเฟริโโรอิเล็กทริกที่ได้ไปประยุกต์เป็นแก้วเซรามิกที่มีสมบัติเฟริโโรอิเล็กทริก สามารถนำไปใช้ได้ในงานหั้งทางด้านแสงแสงเชิงไฟฟ้า (electro-optic) และเซลล์แสงอาทิตย์ (solar cell) ดังแสดงตัวอย่างในเรื่อง “การศึกษาสัณฐานวิทยาของผลึกเฟริโโรอิเล็กทริกโพแทสเซียมโซเดียมในโอเบตในระบบแก้วซิลิกเกต” และ “การวิเคราะห์สมบัติแก้วเซรามิกที่ประกอบด้วยผลึกเฟริโโรอิเล็กทริกของสารประกอบโพแทสเซียมโซเดียมในโอเบตในฐานแก้วเทลลูไรต์” และสามารถนำผลงานไปตีพิมพ์ในวารสารวิชาการระดับนานาชาติที่มี impact factor สูง ได้หลายเรื่อง

ส่วนในเรื่องของแก้วเซรามิกชีวภาพ ได้ทำการพัฒนาสมบัติของแก้วและแก้วเซรามิกชีวภาพในระบบที่มีแคลเซียมโซเดียมฟอสเฟตเป็นฐาน จากทั้งระบบซิลิกอนโซเดียมแคลเซียม

ฟอสเฟต ($\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO-P}_2\text{O}_5$) และระบบ ($\text{Na}_2\text{O-CaO-P}_2\text{O}_5$) ตัวอย่างผลงานได้แก่ “การประดิษฐ์แก้วฟอสฟอรัสแคลเซียมโซเดียมออกไซด์เจือด้วยแมกนีเซียมออกไซด์ เพื่อประยุกต์เป็นกระดูกเทียม” และ “ผลจากการเติมการบูรต่อสมบัติเชิงกลและสมบัติทางชีวภาพของแก้วฟอสฟอรัสแคลเซียมโซเดียมออกไซด์” นอกจากนี้ยังทำการศึกษาผลกระทบของการใช้ถ้วยแก้วกลมเป็นสารตั้งต้นต่อสมบัติต่างๆ ของแก้วชีวะ 45S5^⑧ ซึ่งเป็นแก้วที่ใช้เป็นสารทดแทนกระดูก (bone replacement) ทางการค้าที่ใช้อยู่ในปัจจุบัน นอกจากนี้ยังได้นำสารอิเล็กโทรเซรามิกที่มีสมบัติทางด้านแม่เหล็ก อาทิ สารเฟริร์ริแมกเนติกและเฟอร์โรแมกเนติก มาผสานกับแก้วเซรามิกชีวภาพ เพื่อช่วยทำหน้าที่เยียวยารักษาโรคอาทิ การประยุกต์ทางด้านไฮเปอร์เทอร์เมีย (hyperthermia) ใน การรักษามะเร็งเฉพาะที่ อาทิ มะเร็งกระดูก เป็นต้น จนสามารถนำผลงานไปตีพิมพ์ในวารสารในวารสารที่มี impact factor ดังตัวอย่างผลงานเรื่อง “ลักษณะทางโครงสร้างและสมบัติทางแม่เหล็กของแก้ว $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$ ที่มีการเจือสารแบบเรียมເອກະເຟີຣີຣີ” และ “การประดิษฐ์และการหาลักษณะเฉพาะของแก้วเซรามิกชีวภาพเฟริร์ริแมกเนติกที่ประกอบด้วยสารแบบเรียมເອກະເຟີຣີຣີ” เป็นต้น

Abstract

Project Code: RSA5480027

Project Title: Research and development of lead free electroceramics, bioglasses and glass-ceramics for electronic and medical applications

Investigator : Asst. Prof. Dr. Kamonpan Pengpat
Department of Physics and Materials Science, Faculty of Science,
Chiang Mai University

E-mail Address: kamonpan.p@cmu.ac.th

Project Period: 3 years

Keywords: Glasses, Glass-ceramics, Lead-free electroceramics, Electronic materials, Biomaterials

This project has been carried out into two parallel topics of 1. Lead-free electroceramics and 2. Bioactive glasses and glass-ceramics. The works within 3 years are summarized briefly below.

In the topic lead-free electroceramics, we have continuously developed newly lead-free ferroelectric materials which were also applied in producing ferroelectric glass-ceramics. They can be used in many applications such as in electro-optic and solar cell. The examples of these works are in the topics of "Morphological study of potassium sodium niobate ferroelectric in silica glass system" and "Materials characterization of potassium sodium niobate based tellurite glass-ceramics". Furthermore, we have published some of related works in the high impact factor in international academic journals.

In the topic of bioactive glasses and glass-ceramics, we have developed the properties of bioactive glasses and glass-ceramics from calcium phosphate based glass systems in both silicon sodium calcium phosphate ($\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}\text{-CaO}\text{-P}_2\text{O}_5$) and sodium calcium phosphate ($\text{Na}_2\text{O}\text{-CaO}\text{-P}_2\text{O}_5$) glasses. Examples of these works are in the

topics of "Fabrication of phosphorus calcium sodium oxide glass doped with magnesium oxide" and "Effects of camphor addition on mechanical and bioactivity of phosphorus calcium sodium oxide glass". Apart from these, we have also studied the effect of rice husk ash as a precursor on properties of glass ceramics derived from 45S5 bioglass®, which is one of the commercial bioactive glass for bone replacement available nowadays. We also added some of the electroceramic materials having magnetic property, such as ferromagnetics and ferromagnetics to our prepared bioglasses for medical applications. One of the examples is the application in hyperthermia treatment for locally healing cancer such as in bone. Parts of the results have been published in international journal with high impact factor such in the topics of "Structural and magnetic properties of $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$ containing $\text{BaO-Fe}_2\text{O}_3$ glass-ceramics" and "Fabrication and characterization of ferrimagnetic bioactive glass-ceramic containing $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ".

หน้าสรุปโครงการ (Executive Summary)

ทุนเพิ่มขีดความสามารถด้านการวิจัยของอาจารย์รุ่นกลางในสถาบันอุดมศึกษา

- ชื่อโครงการ (ภาษาไทย) การวิจัยและพัฒนาอิเล็กโทรเซรามิกไรัสราระดับก้าว แก้วและแก้วเซรามิกชีวภาพเพื่อการประยุกต์ทางอิเล็กทรอนิกส์และการแพทย์ (ภาษาอังกฤษ) Research and development of lead free electroceramics, bioglasses and glass-ceramics for electronic and medical applications
- ชื่อหัวหน้าโครงการ หน่วยงานที่สังกัด ที่อยู่ หมายเลขโทรศัพท์ โทรสาร และ e-mail ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.กมลพรรณ เพ็งพัด ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ โทรศัพท์ 0-5394-3376, โทรสาร 0-5335-7512 E-mail: kamonpan.p@cmu.ac.th
- สาขาวิชาที่ทำการวิจัย วัสดุศาสตร์
Keywords ของข้อเสนอโครงการ : แก้ว, แก้วเซรามิก, อิเล็กโทรเซรามิกไรัสราระดับก้าว, วัสดุอิเล็กทรอนิกส์, วัสดุชีวภาพ
- งบประมาณรวมทั้งโครงการ 1,200,000 บาท
- ระยะเวลาดำเนินงาน 3 ปี
- ได้เสนอโครงการนี้ หรือโครงการที่มีส่วนเหมือนกับเรื่องนี้บางส่วน เพื่อขอทุนต่อแหล่งทุนอื่น ที่ได้บ้าง ไม่ได้เสนอต่อแหล่งทุนอื่น เสนอต่อ _____
ชื่อโครงการที่เสนอ _____

กำหนดทราบผล (หรือสถานภาพเท่าที่ทราบ) _____

7. ปัญหาที่ทำการวิจัย และความสำคัญของปัญหา

ปัจจุบันโลกของเรากำลังอยู่ในสภาวะวิกฤติ ทั้งในเรื่องของสภาวะอากาศที่แปรปรวน ทรัพยากรธรรมชาติที่ถูกทำลายเนื่องมาจากการเจริญเติบโตทางเศรษฐกิจอย่างรวดเร็ว ผลกระทบทางอากาศที่เป็นพิษมากขึ้นทุกวัน ทำให้มนุษย์ต้องเผชิญกับปัญหานานัปการ ไม่ว่าจะเป็นปัญหาโลกร้อน หรือการเกิดขึ้นของโรคร้ายจากเชื้อโรคสายพันธุ์ใหม่ ความพิการจากอุบัติภัยต่างๆ รวมไปถึงความเครียดที่เกิดจากสังคมที่มีการแข่งขันกันมากขึ้น มนุษย์จึงหันมาสนใจความสำคัญของการที่จะมีทั้งสุขภาพจิตและกายภาพที่ดี ทั้งยังมีความพยายามที่จะมีอายุยืนยาว เรื่องนี้มีผลทำให้วิัฒนาการทางด้านการแพทย์ ยารักษาโรค อุปกรณ์เพื่อรักษาสุขภาพและความงาม เติบโตอย่างก้าวกระโดดในระยะเวลาหลายสิบปีที่ผ่านมา

นักวิทยาศาสตร์จึงเริ่มหันมาสนใจในการที่จะประดิษฐ์คิดค้น นวัตกรรมใหม่ๆ เพื่อนำมาประยุกต์ทางด้านการแพทย์และส่งเสริมสุขภาพของมนุษย์เพิ่มมากขึ้น ตัวอย่างเช่น อุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ทางการแพทย์ อาทิ อุปกรณ์อัลตราโซนิกส์ (ultrasonic devices) เพื่อใช้ถ่ายภาพเด็กในครรภ์ รวมถึงอวัยวะต่างๆ ในกรณีที่จำเป็นต้องนำเข้าห้องคลินิกและโรงพยาบาลทั่วไป หรือเครื่องตรวจดูดความดัน ตรวจดูดนำ้ตาลในเลือด เครื่องชั่งน้ำหนักและมวลไขมันแบบพกพา สามารถใช้ได้ประจำบ้าน ซึ่งสามารถช่วยเฝ้าระวังปัญหาที่มักเกิดขึ้นจากการมีวิถีชีวิตประจำวันไม่ถูกสุขลักษณะ รวมไปถึงเครื่องนวดหน้าอัลตราโซนิกส์เพื่อเสริมความงาม เป็นต้น

อุปกรณ์ทางด้านอิเล็กทรอนิกส์ดังกล่าวมาข้างต้น ต้องอาศัยวัสดุที่มีสมบัติทางไฟฟ้าเป็นส่วนประกอบหลัก ทั้งนี้วัสดุ “อิเล็กโทรเซรามิก” ซึ่งเป็นเซรามิกที่มีคุณสมบัติเด่นทางด้านไฟฟ้า มีบทบาทสำคัญในอุตสาหกรรมผลิตอุปกรณ์ดังกล่าวเป็นอย่างมาก อย่างไรก็ตามสารที่นำมาใช้ทำเป็นวัสดุพิโซอิเล็กทริกในปัจจุบันที่สำคัญได้แก่ สารในกลุ่มของเลดเซอร์โคเนตไททาเนต ($Pb(ZrTi)O_3$, PZT) และเลดแมกนีเซียมไนโตรบেต ($Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$, PMN) ซึ่งประกอบไปด้วยสารต่างๆ จึงทำให้เกิดมลพิษต่อสิ่งแวดล้อม ซึ่งเป็นปัญหาที่สำคัญและทำให้ปัจจุบันรัฐบาลเกือบทุกประเทศได้มีการรณรงค์ให้หันวิจัยในภาคส่วนต่างๆ ค้นคว้าหาสารชนิดใหม่ที่ไร้สารตะกั่วๆ ใช้ทดแทนสารพิโซอิเล็กทริกที่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบหลักเหล่านี้ ซึ่งเป็นหัวข้อวิจัยที่กำลังเป็นที่สนใจและมีการศึกษาอย่างกว้างขวาง ในการวัสดุศาสตร์ทางด้านอิเล็กโทรเซรามิกในปัจจุบัน

วัสดุชีวภาพเพื่อนำมาใช้ทดแทนส่วนที่สึกหรอของร่างกายมนุษย์ เป็นเรื่องที่สำคัญในวงการแพทย์และการส่งเสริมสุขภาพ ไม่แพ้เรื่องของอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ทางการแพทย์ วิัฒนาการของงานวิจัยทางด้านวิทยาศาสตร์สุขภาพของวัสดุชีวภาพในช่วง 50 ปีที่ผ่านมา สามารถนำมาพัฒนาคุณภาพของชีวิตของมนุษย์อย่างมากมา ซึ่งนอกจากจะช่วยรักษาชีวิตของมนุษย์จากการประสบอุบัติเหตุจนสูญเสียอย่างที่สำคัญของร่างกายแล้ว ยังช่วยยืดอายุไขของมนุษย์ให้ยาวนานขึ้นอีกด้วย หนึ่งในงานวิจัยนั้นคือการค้นพบแก้วชีวภาพ 45S5 หรือที่นิยมเรียกว่ากระดูกโนวา (Novabone) ซึ่ง

ได้นำมาใช้เป็นสารทดแทนกระดูก ทั้งในส่วนที่สึกหรือไปตามวัยที่ชราภาพลง หรือได้รับความเสียหายจากอุบัติเหตุต่างๆ เป็นต้น ซึ่งการค้นพบแก้วชีวภาพนี้ ทำให้นักวิทยาศาสตร์รุ่นหลังได้พัฒนาต่อยอดจนสามารถผลิตเป็นวัสดุทดแทน (spare parts) ที่นำมาใช้งานจริงในมนุษย์ในที่สุด หลังจากนั้นจึงมีการขยายขอบข่ายงานไปยังภาครุตสาหกรรม จนกลายเป็นธุรกิจวัสดุทดแทนที่ทำเงินอย่างมหาศาลที่มีมูลค่าสูงถึงพันล้านดอลลาร์สหรัฐฯ [1] ซึ่งทำให้ประเทศไทยเป็นผู้นำและส่งออกวัสดุชนิดนี้ไปทั่วโลก

จากที่กล่าวมาข้างต้น ทางผู้วิจัยจึงมีแนวคิดที่จะทำการวิจัยและพัฒนาวัสดุทางการแพทย์ โดยแบ่งออกเป็นสองแนวทางหลักๆ คือ 1. การพัฒนาวัสดุอิเล็ก troceramic ไร้สารตะกั่ว โดยจะมุ่งเน้นที่จะพัฒนาสารในหลายๆ ระบบ ด้วยวิธีการเตรียมสารด้วยกระบวนการวิธีแบบสารละลายของแข็ง (solid solution method) และแก้วเซรามิก (glass ceramic method) และ 2. การพัฒนาแก้วและแก้วเซรามิก ชีวภาพเพื่อใช้ประยุกต์เป็นสารทดแทนกระดูก โดยจะมุ่งเน้นสารในกลุ่มที่มีแคลเซียมฟอสฟอสเป็นองค์ประกอบหลัก เนื่องจากต้องการระบบแก้วใหม่ที่ไร้สารซิลิกาซึ่งเป็นสารที่มีอยู่ในร่างกายในปริมาณที่น้อยมาก

ทางผู้วิจัยมีความคาดหวังที่จะสร้างองค์ความรู้และกระบวนการใหม่ในการพัฒนาสมบัติของวัสดุ ดังกล่าวให้สามารถนำไปใช้งานจริง เพื่อประโยชน์เชิงพาณิชย์ในการลดการนำเข้าของวัสดุชีวภาพ และอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ราคาสูงจากต่างประเทศในอนาคต อีกทั้งยังนำความรู้ที่ได้รับจากการวิจัยไปเผยแพร่ในการประชุมวิชาการต่างๆ และตีพิมพ์ในวารสารทางวิชาการที่มี Impact factor สูง ซึ่งคำแนะนำและข้อวิจารณ์ต่างๆ ที่จะได้รับจากผู้ทบทวน (reviewers) ที่มีความเชี่ยวชาญระดับชาติและนานาชาตินั้น จะมีส่วนช่วยในการพัฒนางานวิจัยให้มีความสำเร็จลุล่วงตามวัตถุประสงค์ได้มากยิ่งขึ้น

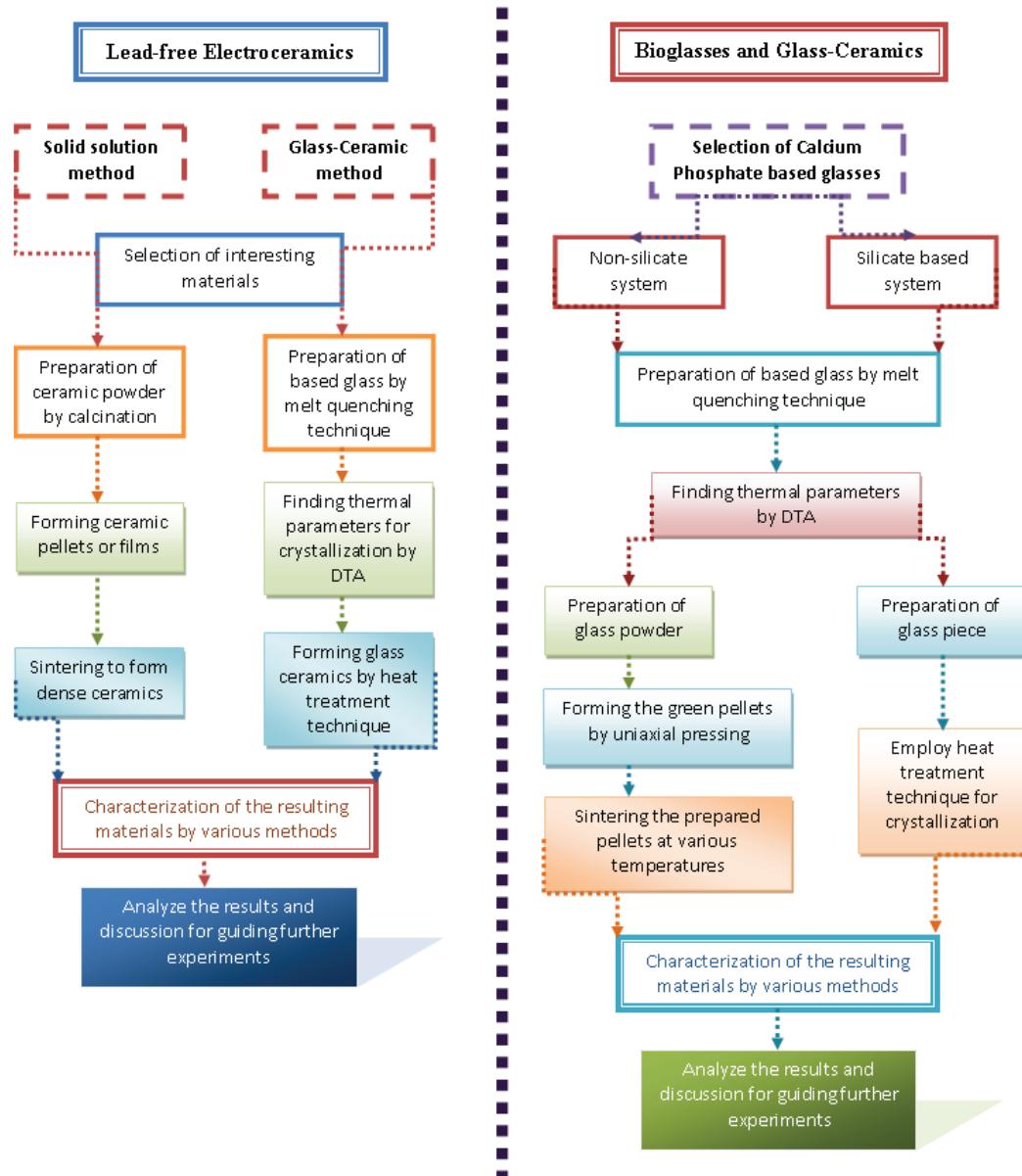
8. วัตถุประสงค์

- 8.1 เพื่อวิจัยและพัฒนาวัสดุอิเล็ก troceramic ที่ไร้สารตะกั่วให้มีสมบัติที่ดีขึ้น โดยใช้กระบวนการวิธีแบบสารละลายของแข็ง และแก้วเซรามิก
- 8.2 เพื่อวิจัยและพัฒนาแก้วและแก้วเซรามิกชีวภาพจากระบบที่มีแคลเซียมฟอสฟอสเปตเป็นองค์ประกอบหลัก เพื่อไปใช้เป็นสารทดแทนกระดูก
- 8.3 เพื่อสร้างองค์ความรู้และเทคโนโลยีใหม่ในเรื่องของวัสดุอิเล็ก troceramic ไร้สารตะกั่วและวัสดุชีวภาพ
- 8.4 เพื่อศึกษาความเป็นได้ในการนำวัสดุหรือเทคโนโลยีใหม่ที่ได้จากการวิจัยไปใช้ประโยชน์ได้จริงต่อการประยุกต์ทางด้านอิเล็กทรอนิกส์และการแพทย์
- 8.5 เพื่อนำผลงานวิจัยที่ได้ไปเผยแพร่สู่ชุมชนต่างๆ ทั้งในรูปแบบการประชุม/สัมมนา และตีพิมพ์ในวารสารวิชาการที่มี Impact factor ทั้งในระดับชาติและนานาชาติ

9. ระเบียบวิธีวิจัย

การวางแผนการวิจัย

ในงานวิจัยนี้ผู้วิจัยจะดำเนินการวิจัยในการวิจัยและพัฒนาสมบัติของ 1. วัสดุอิเล็กโทรเซรามิกที่ไร้สารตะกั่ว 2. แก้วและแก้วเซรามิกชีวภาพ ขานานกันไป ดังแสดงใน “ไดอะแกรมการดำเนินงาน (รูปที่ 1)



รูป 1 ไดอะแกรมแสดงแผนการดำเนินการวิจัย

ระเบียบวิธีการวิจัย

1. วัสดุอิเล็ก troceramic ที่ไร้สารตะกั่ว (Lead-free Electroceramics)

ในงานวิจัยทั้งข้อนี้จะแบ่งออกเป็นสองกระบวนการเตรียมสารคือ การเตรียมด้วยกระบวนการวิธีสารละลายของแข็ง (Solid solution method) และกระบวนการวิธีแบบแก้วเซรามิก (Glass-ceramic method) ซึ่งทั้งสองกระบวนการนี้จะมีระเบียบวิธีขั้นตอนในการวิจัยที่แตกต่างกันออกไปดังนี้

ระเบียบวิธีการวิจัยแบบสารละลายของแข็ง (Solid solution method)

- ศึกษาค้นคว้าและรวบรวมข้อมูลที่เกี่ยวข้อง เพื่อเลือกกระบวนการสารละลายของแข็งที่สนใจ ในที่นี้จะครอบให้ระบบที่สนใจมีอยู่ 3 ระบบหลัก คือ ระบบที่มีบิสัมทอกไชด์เป็นองค์ประกอบหลัก ระบบที่มีสารແเรียมไททาเนตเป็นองค์ประกอบหลัก และระบบที่มีสารโพแทสเซียมไนโตรเป็นองค์ประกอบหลัก
- จัดเตรียมหรือจัดซื้อวัสดุ อุปกรณ์ สารเคมี ที่จำเป็น
- ทำการเตรียมผงเซรามิกจากระบบต่างๆ ที่เลือกไว้ด้วยวิธีมิกซ์ออกไชด์แบบดั้งเดิม (conventional mixed oxide method) ร่วมกับวิธีการแคลใจน์ (calcination method) ซึ่งคือ การทำให้ผงของสารตั้งต้นเกิดปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (solid-state reaction) จนกลายเป็นสารประกอบเพรโรอิเล็กทริกที่ต้องการ
- ทำการขึ้นรูปผงเซรามิกที่เตรียมได้ด้วยกระบวนการต่างๆ ทั้งการอัดแบบแกนเดียว (uniaxial pressing) หรือการขึ้นรูปให้เป็นฟิล์มแบบหนาหรือบาง (thick or thin films) ด้วยกระบวนการวิธีแบบหล่อแผ่น (tape casting) หรือเทคนิคการเตรียมฟิล์มบาง (thin films) เป็นต้น
- ทำการเผาผนึก (sintering) ชิ้นงานที่ขึ้นรูปด้วยวิธีต่างๆ ณ อุณหภูมิที่ตั้งไว้ โดยอาจได้ข้อมูลอุณหภูมิดังกล่าว มาจากการศึกษาผลงานที่มีมาก่อน หรือการามาจากการเทคนิคการวิเคราะห์เชิงความร้อน อาทิ การวิเคราะห์เชิงความร้อนแบบอนุพันธ์ (differential thermal analysis: DTA) เป็นต้น
- ทำการหลักชนะเฉพาะของชิ้นงานเซรามิกที่เตรียมได้ ด้วยเทคนิคการวิเคราะห์ต่างๆ ในเรื่องของสมบัติทางกายภาพ (Physical property) สมบัติทางความร้อน (Thermal property) สมบัติทางไฟฟ้า (Electrical property) โครงสร้างจุลภาค (microstructure) และการระบุเฟสที่เกิดขึ้น (Phase identification) เป็นต้น
- ทำการวิเคราะห์ผลที่ได้และอภิปรายผลเพื่อหาแนวทางการวิจัยเพื่อพัฒนาสมบัติของสารให้ดีขึ้น ซึ่งอาจจะเป็นได้ทั้งการปรับกระบวนการในขั้นตอนต่างๆ หรือการปรับปรุงสมบัติด้วยการเจือสารชนิดใหม่ๆ เป็นต้น

- นำผลงานที่ได้ไปเผยแพร่ในรูปแบบของการประชุมสัมมนาหรือการตีพิมพ์ในวารสารที่มี impact factor ตามที่ตั้งเป้าหมายไว้

ระเบียบวิธีการวิจัยแบบแก้วเซรามิก (Glass-ceramic method)

- ศึกษาค้นคว้าและรวบรวมข้อมูลที่เกี่ยวข้อง และเลือกรอบแก้วและแก้วเซรามิกที่จะทำการศึกษา
- จัดซื้อวัสดุ อุปกรณ์ และสารเคมีที่จำเป็น
- ทำการเตรียมแก้วด้วยกระบวนการวิธีการหลอมจากระบบที่เหมาะสมในการปัลอกหลักเฟอร์โร อิเล็กทริก ซึ่งเน้นระบบแก้วที่เร็วต่อระดับ กั่วเซ็น บิสมัตเจอร์มาเนต (Bi_2GeO_5) หรือ โพแทสเซียมไนโอบেต ($KNbO_3$) เป็นต้น
- ทำการศึกษาสมบัติทางความร้อนด้วยกระบวนการวิเคราะห์ทางความร้อนแบบอนุพันธ์ของอุณหภูมิ (differential thermal analysis, DTA) เพื่อหาเงื่อนไขของอุณหภูมิและอัตราการขึ้น/ลงของอุณหภูมิที่เหมาะสม ต่อการเผาผ่านกีกและการตกผลึกในแก้ว
- นำแก้วที่ได้ไปผ่านกระบวนการทางความร้อน (heat treatment) ที่อุณหภูมิการตกผลึก (crystallization temperatures) ที่ได้จากการ DTA เพื่อทำให้เกิดการตกผลึก
- ศึกษาเพสและองค์ประกอบของเพสของแก้วและแก้วเซรามิกที่เตรียมได้ด้วยวิธีการเลี้ยงเบนแบบรังสีเอ็กซ์ (x-ray diffraction)
- ทำการศึกษาสมบัติต่างๆ ของแก้วเซรามิกที่เตรียมได้ อาทิ สมบัติทางกายภาพ สมบัติทางกล สมบัติทางไฟฟ้าสำหรับแก้วที่จะนำไปประยุกต์ทางด้านไฟฟ้า
- ทำการศึกษาโครงสร้างจุลภาคของแก้วและแก้วเซรามิกที่เตรียมได้ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องร้าด (SEM) และศึกษาองค์ประกอบทางเคมีของแก้วและผลึกที่ได้ด้วยวิธีการวิเคราะห์แบบการกระจายของพลังงาน (energy dispersive analysis: EDS)
- ทำการวิเคราะห์ชนิด ขนาดและรูปร่างจากผลที่ได้จากโครงสร้างจุลภาค เพื่อหาความสัมพันธ์ระหว่างตัวแปรดังกล่าวกับสมบัติของแก้วเซรามิก
- ทำการอภิปรายผลที่ได้ โดยเชื่อมโยงกับงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง และทำการสรุปถึงปัญหาที่เกิดขึ้น ในการสมบัติให้ดียิ่งขึ้นและเพื่อหาแนวทางในการทำการทดลองในเฟสต่อไป
- นำผลงานที่ได้ไปเผยแพร่ในรูปแบบของการประชุมสัมมนาหรือการตีพิมพ์ในวารสารที่มี impact factor ตามที่ตั้งเป้าหมายไว้

2. แก้วและแก้วเซรามิกชีวภาพ (Bioglasses and glass-ceramics)

งานวิจัยในหัวข้อนี้จะแบ่งออกเป็นระบบแก้วที่สนใจแตกต่างกันสองระบบคือระบบแก้วที่ไม่มีซิลิกา (SiO_2) เป็นองค์ประกอบ (Non-silicate systems) และระบบที่มีซิลิกาเป็นองค์ประกอบ (Silicate based systems) เนื่องจากถึงแม้ว่าแก้วชีวภาพทางการค้าที่ใช้กันในปัจจุบันจะมาจากระบบที่มีซิลิกาเป็นองค์ประกอบหลัก เช่น แก้วในสูตร 45S5 อย่างไรก็ตามซิลิกาเป็นสารที่มีอยู่ในร่างกายในปริมาณที่น้อยมากทำให้ ความสนใจที่จะระบบแก้วที่ไร้ซิลิกามาทดแทน ทั้งนี้ทางผู้วิจัยจึงจะศึกษาแก้วทั้งสองระบบขานานกันไป เพื่อเปรียบเทียบสมบัติและแนวโน้มในการลดปริมาณซิลิกาจากระบบที่มีซิลิกาเป็นองค์ประกอบหลัก ทั้งนี้จะเป็นวิธีการวิจัยในการเตรียมแก้วทั้งสองระบบไม่แตกต่างกัน ดังนี้

ระเบียบวิธีการวิจัยแก้วและแก้วเซรามิกชีวภาพ (Bioglasses and glass ceramics)

- ศึกษาค้นคว้าและรวบรวมข้อมูลที่เกี่ยวข้อง และเลือกระบบแก้วชีวภาพทั้งที่ไม่มีซิลิกาและมีซิลิกาเป็นองค์ประกอบ
- เตรียมแก้วชีวภาพจากระบบที่เลือกได้โดยกระบวนการหลอมแก้วแบบตั้งเดิม (melt quenching method)
- ทำการศึกษาสมบัติทางความร้อนด้วยกระบวนการวิวิเคราะห์ทางความร้อนแบบอนุพันธ์ของอุณหภูมิ (differential thermal analysis, DTA) เพื่อหาเงื่อนไขของอุณหภูมิและอัตราการขึ้น/ลงของอุณหภูมิที่เหมาะสม ต่อการเผาผนังและการตกผลึกในแก้ว
- เตรียมอนุภาคผงจากแก้วที่หลอมได้ โดยนำแก้วไปย่อยด้วยครกบดสาร จากนั้นนำไปบดให้ละเอียดด้วยเทคโนโลยีบดผง (ball milling)
- เตรียมชิ้นงานแก้วโดยไม่ผ่านการบดให้ได้ขนาดตามต้องการ
- นำผงแก้วที่เตรียมได้ไปขึ้นรูปด้วยวิธีการอัดแบบแกนเดียว (uniaxial pressing)
- ตรวจสอบโครงสร้างทางจุลภาค ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องร้าด (Secondary electron Microscope) ตรวจสอบสมบัติทางกายภาพ เช่น ความหนาแน่น การหดตัว ตรวจสอบสมบัติทางเคมีด้วยการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอ็กซ์ (XRD) และตรวจสอบสมบัติเชิงกล เช่น ความแข็ง (hardness) ความแข็งแรง (strength)
- ศึกษาอิทธิพลของอัตราส่วนทางเคมีที่เปลี่ยนไป อาทิ CaO และ Na_2O ที่มีผลต่อโครงสร้างทางจุลภาค สมบัติทางกายภาพ สมบัติทางเคมี และ สมบัติเชิงกล ของเซรามิกกลุ่มแคลเซียมฟอสเฟตที่เตรียมได้

- ศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิแพนนิก ที่มีผลต่อโครงสร้างทางจุลภาค สมบัติทางกายภาพ สมบัติทางเคมี สมบัติเชิงกล สมบัติทางชีวภาพ ของเซรามิกกลุ่มแคลเซียมฟอสเฟตที่เตรียมได้
- ทำการวิเคราะห์ผลที่ได้และอภิปรายผลเพื่อหาแนวทางการวิจัยเพื่อพัฒนาสมบัติของสารให้ดีขึ้น ซึ่งอาจจะเป็นได้ทั้งการปรับกระบวนการในขั้นตอนต่างๆ หรือการปรับปรุงสูตร แก้วให้เหมาะสมยิ่งขึ้น

นำผลงานที่ได้ไปเผยแพร่ในรูปแบบของการประชุมสัมมนาหรือการตีพิมพ์ในวารสารที่มี impact factor ตามที่ตั้งเป้าหมายไว้

10. จำนวนโครงการที่ผู้วิจัยกำลังดำเนินการอยู่ 1 โครงการดังนี้

10.1 ชื่อโครงการ: โครงการวิจัยและพัฒนาวัสดุเพื่อการประยุกต์ทางด้านวิทยาศาสตร์ชีวภาพและ การแพทย์

ระยะเวลาโครงการ 1 ปี ตั้งแต่ 1 ตุลาคม 2556 ถึง 30 กันยายน 2557

แหล่งทุนที่ให้การสนับสนุน สำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา (สกอ.) : โครงการมหาวิทยาลัยวิจัยแห่งชาติ สำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา งบประมาณที่ได้รับ 1,500,000 บาท

สถานะของหัวหน้าโครงการ หัวหน้าโครงการ ผู้ร่วมโครงการ

เวลาที่ใช้ทำวิจัยในโครงการนี้กี่ชั่วโมงต่อสัปดาห์ 20

11. ความเชื่อมโยงกับต่างประเทศ

ผู้วิจัยได้มีโอกาสร่วมงานกับผู้เชี่ยวชาญทางด้าน Advanced Materials อาทิเช่น Professor M.H. Lewis ที่เชี่ยวชาญในด้าน Electron Microscopy Dr. D. Holland ที่เชี่ยวชาญทางด้าน Glass-ceramic และ Thermal Analysis และ Dr. P Thomas ซึ่งเชี่ยวชาญในด้านสาร Ferroelectrics ซึ่งทั้งสามท่านนี้เป็นอาจารย์ของผู้วิจัยในระดับปริญญาโท สาขาวิชา Physical Method of Materials Characterisation นอกจากนี้ผู้วิจัยยังได้ทำบริษัทเอกกับ Dr. D. Holland ในเรื่องของ Ferroelectric Glass-Ceramic อีกด้วย ทั้งสามท่านนี้อยู่ใน กลุ่ม Centre for Advanced Materials ที่ภาควิชาฟิสิกส์ มหาวิทยาลัย Warwick สาธารณนาจักร ซึ่งผู้วิจัยได้มีการติดต่อเชื่อมโยงความสัมพันธ์อย่างสม่ำเสมอ นอกจากนี้ผู้วิจัยยังได้มีความร่วมมือกับ Prof. Dr. Christian Russel จากมหาวิทยาลัย Friedrich-Shiller ประเทศเยอรมันนี ซึ่งเป็นผู้เชี่ยวชาญทางด้านแก้วเซรามิกอีกด้วย โดยตีพิมพ์ผลงานวิจัยที่เกี่ยวกับแก้วเซรามิกที่มีสารเฟอร์โรอิเล็กทริกเป็นองค์ประกอบหลักเป็นจำนวนมาก อีกทั้งผู้วิจัยยังได้ส่งนักศึกษา

ในระดับปริญญาเอกที่ผู้วิจัยเป็นอาจารย์ที่ปรึกษาไปทำงานวิจัยที่มหาวิทยาลัยดังกล่าว และมีการติดต่อกันอย่างสม่ำเสมอ จึงคาดว่าทุกท่านจะช่วยให้คำปรึกษาและทำให้การดำเนินการวิจัยเป็นไปอย่างสะดวกและรวดเร็วขึ้น นอกจากนี้ทางผู้วิจัยกำลังติดต่อกับ Prof. Dr. Amar Bhalla จาก The University of Texas at San Antonio ผู้ที่มีความเชี่ยวชาญอย่างมากในเรื่องของสารเฟอร์โรอิเล็กทริก และการนำไปประยุกต์ทางไฟฟ้าและทางแสง เพื่อที่จะส่งนักศึกษาที่ได้ทุน คปภ. ไปทำงานวิจัยร่วมเป็นเวลา 1 ปี จึงคาดว่าจะได้ผลงานและประสบการณ์ทางการวิจัยเพิ่มมากขึ้นอีกด้วย

สารบัญ

กิตติกรรมประกาศ	๑
บทคัดย่อ	๒
Abstract	๓
หน้าสรุปโครงการ	๔
สารบัญตาราง	๕
สารบัญภาพ	๖
บทที่ ๑ บทนำ	
1.1 บทนำ	๑
1.2 วัตถุประสงค์ของการศึกษา	๓
บทที่ ๒ ทฤษฎีและทบทวนเอกสารทางวิชาการ	
2.1 วัสดุอิเล็กโทรเซรามิก	๔
2.1.1 สมบัติเฟริโโรอิเล็กทริก	๔
2.1.2 สมบัติไดอิเล็กทริก	๖
2.1.3 สมบัติโพไซอิเล็กทริก	๙
2.2 วัสดุอิเล็กโทรเซรามิกไร้สารตะกั่ว	๑๔
2.2.1 การพัฒนาวัสดุอิเล็กโทรเซรามิกด้วยกระบวนการวิธีสารละลายของแมง	๑๔
2.3 แก้ว	๒๐
2.3.1 นิยามของแก้ว	๒๐
2.3.2 ทฤษฎีโครงสร้างของการเกิดแก้ว	๒๕
2.3.3 จนพลศาสตร์ของการเกิดแก้ว	๓๓
2.4 แก้วเซรามิก	๓๘
2.4.1 ความเป็นมาของแก้วเซรามิก	๓๘
2.4.2 ทฤษฎีของแก้วเซรามิก	๓๙
2.5 แก้วเซรามิกชีวภาพ	๔๐
บทที่ ๓ วิธีการทดลอง	
3.1 แก้วเซรามิกชีวภาพจากระบบโซเดียมแคลเซียมฟอสเฟต	๔๖
3.1.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง	๔๖
3.1.2 อุปกรณ์ และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง	๔๖
3.1.3 วิธีการทดลอง	๔๗
3.2 แก้วเซรามิกระบบเทลลูไรต์ที่มีผลึกเฟริโโรอิเล็กทริกของโพแทสเซียมโซเดียมไนโตรเจน	๖๒

3.2.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง	62
3.2.2 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง	62
3.2.3 วิธีการทดลอง	63
3.3 วิธีการวัดและการตรวจวิเคราะห์หลักฐานเฉพาะของสารตัวอย่าง	69
3.3.1 การหาค่าความหนาแน่น	69
3.3.2 การตรวจสอบค่าคงที่ของรังสีเอกซ์	70
3.3.3 การวิเคราะห์ทางความร้อนด้วยกระบวนการวิธีแบบอนุพันธ์	71
3.3.4 การศึกษาโครงสร้างจุลภาคโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด	72
3.3.5 การตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้าของแก้วเซรามิก	74
บทที่ 4 ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง	
4.1 ผลการศึกษาการเตรียมแก้วเซรามิก และเซรามิกชีวภาพที่ประกอบด้วยสารไฟอิโซอิเล็กทริก	76
4.1.1 ผลการศึกษาการเตรียมแก้วชีวภาพแคลเซียมฟอสเฟต	76
4.1.2 ผลการศึกษาการเตรียมสารไฟอิโซอิเล็กทริกแบบเรียมเซอร์โคเนียมไทยาเนต	78
4.1.3 ผลการศึกษาการเตรียม แก้วเซรามิกชีวภาพแคลเซียมฟอสเฟตแบบเรียมเซอร์โคเนียมไทยาเนต (CPGs/BZT0.05 glass-ceramics)	80
4.1.4 ผลการศึกษาการเตรียมเซรามิกชีวภาพแคลเซียมฟอสเฟตแบบเรียมเซอร์โคเนียมไทยาเนต (CPGs/BZT0.10 ceramics)	98
4.2 ผลการศึกษาการเตรียมแก้วเซรามิกระบบเทลลูโรต์ที่มีผลึกเฟริ่โรอิเล็กทริกของโพแทสเซียมโซเดียมในโอบেต	106
4.2.1 ผลการศึกษาการเตรียมผงโพแทสเซียมโซเดียมในโอบেต	106
4.2.2 ผลการศึกษาการเตรียมแก้วโพแทสเซียมโซเดียมในโอบেตในระบบแก้วเทลลูโรต์	109
บทที่ 5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ	
5.1 สรุปผลการทดลอง	120
5.1.1 แก้วเซรามิกชีวภาพ และเซรามิกชีวภาพแคลเซียมฟอสเฟตที่เติมสารไฟอิโซอิเล็กทริกแบบเรียมเซอร์โคเนียมไทยาเนต	120
5.1.2 แก้วเซรามิกทางไฟฟ้าในระบบเทลลูโรต์ที่มีผลึกเฟริ่โรอิเล็กทริกของโพแทสเซียมโซเดียมในโอบেต	122
เอกสารอ้างอิง	123

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้าที่
2.1 อัตราส่วนรัศมีอะตอม R_M/R_O ของออกไซด์ที่เป็นฟอเมอร์ของแก้ว	26
2.2 แสดงถึงชนิดของการยึดติดกับเนื้อเยื่อของเซรามิกชีวภาพและชนิดของเซรามิกชีวภาพ	41
3.1 อัตราส่วนของสารตั้งต้นที่ใช้สำหรับเตรียมแก้วชีวภาพแคลเซียมฟอสเฟต (CPGs) ในปริมาณ 75 กรัม	48
3.2 แสดงอัตราส่วนของสารตั้งต้นที่ใช้สำหรับเตรียมสารแปรเรี่ยมเซอร์โคเนียมไททาเนต ในระบบ BZT0.05 ในปริมาณ 100 กรัม	51
3.3 แสดงอัตราส่วนของสารตั้งต้นที่ใช้สำหรับเตรียมสารแปรเรี่ยมเซอร์โคเนียมไททาเนต ในระบบ BZT0.10 ในปริมาณ 100 กรัม	51
3.4 แสดงอัตราส่วนผสมของสารตั้งตันโพแทสเซียมโซเดียมในโอบেต	64
4.1 ค่าความแข็ง ค่าความหนาแน่น และค่าสัมประสิทธิ์โพโซอิเล็กทริกของเซรามิกชีวภาพระบบ CPGs/BZT0.10 ในอัตราส่วนต่างๆ	100
4.2 ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบของผง KNN ที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียสนาน 5 ชั่วโมง	108
4.3 ตารางแสดงอุณหภูมิที่ใช้ในการปลูกผลึกแก้วหรือ HT ของแก้วแต่ละเงื่อนไข	110
4.4 ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของผลึกโดยเฉลี่ย ที่คำนวนได้จากการของ Scherrer	113
4.5 แสดงค่าดัชนีหักเหของแก้วเซรามิกทั้ง 2 ชุด ที่ผ่านการปลูกผลึกที่อุณหภูมิต่างๆ	118

สารบัญภาพ

รูปที่	หน้าที่
2.1 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างสนามไฟฟ้า (E) กับโพลาไรเซชัน (P) ของสารเฟอร์โรอิเล็กทริก	5
2.2 แสดงการจัดเรียงไดโพลภายในเนื้อสารก่อนและภายหลังการให้สนามไฟฟ้า	6
2.3 ตัวเก็บประจุของแผ่นคู่นานาเมื่อมีสารไดอิเล็กทริก	7
2.4 การแบ่งกลุ่มของผลึกของวัสดุใน 32 กลุ่ม	10
2.5 ปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นในสารไฟอิโซอิเล็กทริก	11
2.6 ไดโพลภายในเนื้อสาร (g) ก่อนทำการโพลลิง (x) ภายหลังการโพลลิง	12
2.7 ทิศทางของแนวการเคลื่อนที่ของวัสดุไฟอิโซอิเล็กทริก	13
2.8 แสดงโครงสร้างผลึกของโซเดียมโพแทสเซียมในโอเบตในช่วงอุณหภูมิต่างๆ	15
2.9 การเปรียบเทียบแบบจำลองโครงสร้างแบบสองมิติ	21
2.10 ภาพการเรียงตัวของอะตอมของผลึกและการเรียงตัวของอะตอมของแก้วหลังจากการทำให้เย็นตัวลงแบบช้า (slow cool) และแบบเร็ว (fast cool) จากของเหลวเมื่อได้รับความร้อน	22
2.11 ผลกระทบของอุณหภูมิต่อเน้นทัลปีของการหลอมเหลวในการเกิดแก้ว	23
2.12 การเชื่อมโดยของ SiO_4 ทรงเหลี่ยมสี่หน้า	27
2.13 หน่วยโครงสร้างแบบทรงเหลี่ยมสี่หน้าของซิลิเกต	31
2.14 แผนภาพแสดงชนิดของการเกิดนิวเคลียสผลึก	33
2.15 แบบจำลองนิวเคลียสผลึกทรงกลมที่เกิดขึ้นในของเหลว	34
2.16 กราฟระหว่างพลังอิสระที่เปลี่ยนไปในการเกิดนิวเคลียสผลึก (ΔG) กับขนาดของนิวเคลียส (r)	36
2.17 ผลของอุณหภูมิต่ออัตราการเกิดนิวเคลียสและการเติบโตของผลึกสำหรับน้ำแก้วหลอม	37
3.1 แผนผังเงื่อนไขอุณหภูมิที่ใช้ในการหลอมแก้วชีวภาพแคลเซียมฟอสเฟต	49
3.2 ขั้นตอนการเตรียมแก้วชีวภาพแคลเซียมฟอสเฟต (CPGs bioglass) ในระบบ $45\text{P}_2\text{O}_5-40\text{CaO}-15\text{Na}_2\text{O}$	50
3.3 แผนผังเงื่อนไขอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาแคลไซซ์น์ BZT0.05 และ BZT0.10	52
3.4 ขั้นตอนการเตรียมสารแบบเริ่มเชอร์โคเนียมไปทางเนต BZT0.05 และ BZT0.10	53

หัวที่	หน้าที่
รูปที่	
3.5 เงื่อนไขอุณหภูมิของการหลอมแก้วเซรามิกชีวภาพ CPG/BZT0.05	55
3.6 เตาไฟฟ้าสำหรับหลอมแก้ว	55
3.7 ถ้วยหลอมอะลูมินา	56
3.8 แผ่นเหล็กกล้าไร้สนิมสำหรับกดทับหน้าแก้ว	56
3.9 ขั้นตอนการเตรียมแก้วเซรามิกชีวภาพ CPG/BZT0.05	57
3.10 ขั้นตอนการเตรียมเซรามิกชีวภาพ CPG/BZT0.10	59
3.11 แม่พิมพ์ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 1.0 เซนติเมตร	60
3.12 เครื่องอัดไฮโดรลิก	60
3.13 ลักษณะการวางแผนงานตัวอย่างบนฝาของถ้วยหลอมแพลตตินัม	61
3.14 เตาเผาไฟฟ้า	61
3.15 แผนภาพแสดงขั้นตอนการเตรียมผงโพแทสเซียมโซเดียมในโอบেต	65
3.16 ขวดดูดสารชนิดโพลีเอทิลีนและลูกบดเซอร์โคเนีย	65
3.17 เครื่องบดผสมด้วยลูกบดอล	66
3.18 แผนผังแสดงเงื่อนไขของการหลอมแก้วเซรามิกโพแทสเซียมโซเดียมในโอบেต (KNN) ในระบบแก้วเทลลูเรียม (TeO_2)	67
3.19 แผนผังเงื่อนไขของอุณหภูมิที่ใช้ในการปัลส์แก้วโพแทสเซียมโซเดียมในโอบেต (KNN) ในระบบแก้วเทลลูเรียม (TeO_2)	67
3.20 ถ้วยหลอมทองคำขาวหรือถ้วยหลอมแพลตตินัม	68
3.21 แผ่นเหล็กกล้าไร้สนิมสำหรับกดทับแก้ว	68
3.22 โกร่งบดสารขนาดเล็ก	69
3.23 เครื่องชั่งระบบดิจิตอลสำหรับวัดความหนาแน่น	70
3.24 เครื่อง X-ray diffractrometer	71
3.25 เครื่อง Differential thermal analysis (DTA)	72
3.26 เครื่อง sputtering	73
3.27 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องการดูด (SEM)	73
3.28 เครื่องวัดค่าทางไฟฟ้า	75
4.1 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของแก้วแคลเซียมฟอสเฟตก่อนการให้ความร้อน	77
4.2 การตรวจสอบสมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิคการวิเคราะห์ความร้อน	78
4.3 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของสารแบบเรี่ยมเซอร์โคเนียมไทยในระบบ $\text{BaZr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95}\text{O}_3$	79
4.4 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของสารแบบเรี่ยมเซอร์โคเนียมไทยในระบบ $\text{BaZr}_{0.10}\text{Ti}_{0.90}\text{O}_3$	80

หัวข้อ	หน้าที่
4.5 ผลการวิเคราะห์สมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิคการวิเคราะห์ความร้อนเชิงอนุพันธ์	81
4.6 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของแก้วเซรามิกชีวภาพระบบ CPGs/BZT0.05 ที่ผ่านการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส	82
4.7 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของแก้วเซรามิกชีวภาพระบบ CPGs/BZT0.05 ที่ผ่านการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส	83
4.8 กราฟค่าความหนาแน่นของแก้วเซรามิกชีวภาพระบบ CPGs/BZT0.05 ที่ผ่านการให้ความร้อน (Heat treatment) ที่อุณหภูมิ 500 และ 550 องศาเซลเซียส	84
4.9 กราฟค่าความแข็งของแก้วเซรามิกชีวภาพระบบ CPGs/BZT0.05 ที่ผ่านการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 500 และ 550 องศาเซลเซียส	85
4.10 ผลการทดสอบค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (E_r) ที่อุณหภูมิห้อง ของแก้วเซรามิกชีวภาพระบบ CPGs/BZT0.05 ที่ผ่านการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส โดยใช้ความถี่ตั้งแต่ 1 ถึง 1000 กิโลเอิร์ต	86
4.11 ผลการทดสอบค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (E_r) ที่อุณหภูมิห้อง ของแก้วเซรามิกชีวภาพระบบ CPGs/BZT0.05 ที่ผ่านการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส โดยใช้ความถี่ตั้งแต่ 1 ถึง 1000 กิโลเอิร์ต	87
4.12 ค่าสัมประสิทธิ์ไฟอิโซอิเล็กทริกของแก้วเซรามิกชีวภาพระบบ CPGs/BZT0.05 ที่ผ่านการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส	88
4.13 ค่าสัมประสิทธิ์ไฟอิโซอิเล็กทริกของแก้วเซรามิกชีวภาพระบบ CPGs/BZT0.05 ที่ผ่านการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส	89
4.14 โครงสร้างจุลภาคของแก้วเซรามิกชีวภาพระบบ CPGs/BZT0.05 ก่อนการให้ความร้อน	90
4.15 โครงสร้างจุลภาคของแก้วเซรามิกชีวภาพระบบ CPGs/BZT0.05 หลังการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส	91
4.16 โครงสร้างจุลภาคของแก้วเซรามิกชีวภาพระบบ CPGs/BZT0.05 หลังการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส	92
4.17 โครงสร้างจุลภาคของแก้วเซรามิกชีวภาพระบบ CPGs/BZT0.05 ที่ผ่านการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส และแช่ในสารละลายจำลองไออกอนพลาสมาร์ก (stimulated body fluids: SBF) เป็นเวลา 7 วัน	93
4.18 โครงสร้างจุลภาคของแก้วเซรามิกชีวภาพระบบ CPGs/BZT0.05 ที่ผ่านการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส และแช่ในสารละลายจำลองไออกอนพลาสมาร์ก (stimulated body fluids: SBF) เป็นเวลา 7 วัน	95

หัวข้อ	หน้าที่
4.19 โครงสร้างจุลภาคของแก้วเซรามิกชีวภาพระบบ CPGs/BZT0.05 ที่ผ่านการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส และแซ่ในสารละลายน้ำมันพลาสมាយองเลือดมนุษย์ เป็นเวลา 14 วัน	96
4.20 โครงสร้างจุลภาคของแก้วเซรามิกชีวภาพระบบ CPGs/BZT0.05 ที่ผ่านการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส และแซ่ในสารละลายน้ำมันพลาสมាយองเลือดมนุษย์ เป็นเวลา 14 วัน	97
4.21 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิกชีวภาพระบบ CPGs/BZT0.10	99
4.22 ค่าความหนาแน่นและความแข็งของเซรามิกชีวภาพระบบ CPGs/BZT0.10	100
4.23 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความถี่และค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของเซรามิกชีวภาพระบบ CPGs/BZT0.10	102
4.24 ค่าสัมประสิทธิ์เพื่อใชอิเล็กทริกของเซรามิกชีวภาพในระบบ CPGs/BZT0.10	103
4.25 โครงสร้างพื้นผิวของเซรามิกชีวภาพระบบ CPGs/BZT0.10	104
4.26 โครงสร้างจุลภาคของเซรามิกชีวภาพระบบ CPGs/BZT0.10 หลังการแซ่ในสารละลายน้ำมัน SBF เป็นเวลา 7 วัน	105
4.27 โครงสร้างจุลภาคของเซรามิกชีวภาพระบบ CPGs/BZT0.10 หลังการแซ่ในสารละลายน้ำมัน SBF เป็นเวลา 14 วัน	106
4.28 แสดงผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ของ KNN จำนวน 2 ครั้ง โดยเติม Na_2CO_3 และ K_2CO_3 เกินในเป็นปริมาณร้อยละ 5 โดยโมล โดยมีสัดส่วนของ Na ต่อ K คือ 1 ต่อ 1 และผ่านการแคลไชน์ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลา 5 ชั่วโมง	107
4.29 ภาพแสดงสัญญาณวิทยาของผง KNN เฟสเดียวที่ได้จากการแคลไชน์ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียสนาน 5 ชั่วโมง	108
4.30 กราฟแสดงผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค DTA ของแก้วที่ผ่านการหลอมเหลวที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 15 นาที ของแก้วที่มีอัตราส่วนของ KNN และ TeO_2 คือร้อยละ 30:70 และ 20:80 โดยโมล	109
4.31 ลักษณะชี้นงานทางกายภาพของแก้วที่มีอัตราส่วนของ KNN และ TeO_2 คือ 30:70	110
4.32 ลักษณะชี้นงานทางกายภาพของแก้วที่มีอัตราส่วนของ KNN และ TeO_2 คือ 20:80	111
4.33 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ในแก้วเซรามิกทั้ง 2 เงื่อนไข ซึ่งผ่านการปัลส์แก้วที่อุณหภูมิต่างๆ	112
4.34 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (a) และค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริก (b) ของแก้วเซรามิกทั้ง 2 ชุดที่ผ่านการปัลส์แก้วที่อุณหภูมิต่างๆ	115
4.35 ค่าความหนาแน่นของแก้วเซรามิกทั้ง 2 ชุดเทียบกับอุณหภูมิที่ใช้ในการปัลส์แก้ว	116

หัวที่	หน้าที่
4.36 แสดงความสามารถในการส่องผ่านแสงของแก้วเซรามิกทั้ง 2 ชุด ที่ผ่านการ ปลูกผลึกที่อุณหภูมิต่างๆ คิดเป็นเปอร์เซ็นต์	117
4.37 ภาพถ่ายโครงสร้างทางจุลภาคของแก้วเซรามิกชุด 20KNN-80TeO ₂ ที่ผ่านการ ปลูกผลึกที่อุณหภูมิ 300 – 408 องศาเซลเซียส	119

บทที่ 1

บทนำ

1.1 บทนำ

ปัจจุบันโลกของเรากำลังอยู่ในสภาวะวิกฤติ ทั้งในเรื่องของสภาวะอากาศที่แปรปรวน ทรัพยากร ธรรมชาติที่ถูกทำลายเนื่องมาจากการเจริญเติบโตทางเศรษฐกิจอย่างรวดเร็ว ผลกระทบทางอากาศที่เป็นพิษมากขึ้นทุกวัน ทำให้มนุษย์ต้องเผชิญกับปัญหานานัปการ ไม่ว่าจะ เป็นปัญหาโลกร้อน หรือการเกิดขึ้นของโรคร้ายจากเชื้อโรคสายพันธุ์ใหม่ ความพิการจาก อุบัติภัยต่างๆ รวมไปถึงความเครียดที่เกิดจากสังคมที่มีการแข่งขันกันมากขึ้น มนุษย์จึงหันมา สนใจความสำคัญของการที่จะมีทั้งสุขภาพจิตและกายที่ดี ทั้งยังมีความพยายามที่จะมีอายุ ยืนยาว เรื่องนี้มีผลทำให้วิวัฒนาการทางด้านการแพทย์ ยารักษาโรค อุปกรณ์เพื่อรักษาสุขภาพ และความงาม เติบโตอย่างก้าวกระโดดในระยะเวลาหลายสิบปีที่ผ่านมา

นักวิทยาศาสตร์จึงเริ่มหันมาสนใจในการที่จะประดิษฐ์คิดค้นนวัตกรรมใหม่ๆ เพื่อนำมา ประยุกต์ทางด้านการแพทย์และส่งเสริมสุขภาพของมนุษย์เพิ่มมากขึ้น ตัวอย่างเช่น อุปกรณ์ อิเล็กทรอนิกส์ทางการแพทย์ อาทิ อุปกรณ์อัลตราโซนิกส์ (ultrasonic devices) เพื่อใช้ถ่ายภาพ เด็กในครรภ์ รวมถึงอวัยวะต่างๆ ในการวินิจฉัยโรคของแพทย์ในคลินิกและโรงพยาบาลทั่วไป หรือเครื่องตรวจวัดความดัน ตรวจดันน้ำตาลในเลือด เครื่องชั่งน้ำหนักและมวลไขมันแบบพกพา สามารถใช้ได้ประจำบ้าน ซึ่งสามารถช่วยเฝ้าระวังปัญหาที่มักเกิดขึ้นจากการมีวิถีชีวิตประจำวัน ที่ไม่ถูกสุขลักษณะ รวมไปถึงเครื่องนวดหน้าอัลตราโซนิกส์เพื่อเสริมความงาม เป็นต้น

อุปกรณ์ทางด้านอิเล็กทรอนิกส์ดังกล่าวมาข้างต้น ต้องอาศัยวัสดุที่มีสมบัติทางไฟฟ้า เป็นส่วนประกอบหลัก ทั้งนี้วัสดุ “อิเล็กโทรเซรามิก” ซึ่งเป็นเซรามิกที่มีคุณสมบัติเด่นทางด้าน ไฟฟ้า มีบทบาทสำคัญในอุตสาหกรรมผลิตอุปกรณ์ดังกล่าวเป็นอย่างมาก อย่างไรก็ตามสารที่ นำมาใช้ทำเป็นวัสดุไฟอิเล็กทริกในปัจจุบันที่สำคัญได้แก่ สารในกลุ่มของเลดเซอร์โคเนต ไททาเนต ($Pb(ZrTi)O_3$, PZT) และเลดแมกนีเซียมไนโตรบেต ($Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$, PMN) ซึ่ง ประกอบไปด้วยสารต่างๆ จึงทำให้เกิดมลพิษต่อสิ่งแวดล้อม ซึ่งเป็นปัญหาที่สำคัญและทำให้ ปัจจุบันรัฐบาลเกือบทุกประเทศได้มีการรณรงค์ให้นักวิจัยในภาคส่วนต่างๆ ค้นคว้าหาสารนิด ใหม่ที่ไร้สารตะกั่งมาใช้ทดแทนสารไฟอิเล็กทริกที่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบหลักเหล่านี้ ซึ่ง เป็นหัวข้อวิจัยที่กำลังเป็นที่สนใจและมีการศึกษา กันอย่างกว้างขวางในวงการวัสดุศาสตร์ ทางด้านอิเล็กโทรเซรามิกในปัจจุบัน

วัสดุชีวภาพเพื่อนำมาใช้ทดแทนส่วนที่สึกหรอของร่างกายมนุษย์ เป็นเรื่องที่สำคัญในวงการแพทย์และการส่งเสริมสุขภาพ ไม่แพ้เรื่องของอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ทางการแพทย์ วิวัฒนาการของงานวิจัยทางด้านวิทยาศาสตร์สุขภาพของวัสดุชีวภาพในช่วง 50 ปีที่ผ่านมา สามารถนำมาพัฒนาคุณภาพของชีวิตของมนุษย์อย่างมาก many ซึ่งนอกจากจะช่วยรักษาชีวิต ของมนุษย์จากการประสบอุบัติเหตุจนสูญเสียอวัยวะที่สำคัญของร่างกายแล้ว ยังช่วยยืดอายุให้ ของมนุษย์ให้ยาวนานขึ้นอีกด้วย หนึ่งในงานวิจัยนั้นคือการค้นพบแก้วชีวภาพ 45S5 หรือที่ นิยมเรียกว่ากระดูกโนวา (Novabone) ซึ่งได้นำมาใช้เป็นสารทดแทนกระดูก ทั้งในส่วนที่ สึกหรอไปตามวัยที่ร้าวภาพลง หรือได้รับความเสียหายจากอุบัติเหตุต่างๆ เป็นต้น ซึ่งการ ค้นพบแก้วชีวภาพนี้ ทำให้นักวิทยาศาสตร์รุ่นหลังได้พัฒนาต่ออยอดจนสามารถผลิตเป็นวัสดุ ทดแทน (spare parts) ที่นำมาใช้งานจริงในมนุษย์ในที่สุด หลังจากนั้นจึงมีการขยายข้อบ่งชี้ งานไปยังภาคอุตสาหกรรม จนกลายเป็นธุรกิจวัสดุทดแทนที่ทำเงินอย่างมหาศาลที่มีมูลค่าสูงถึง พันล้านдолลาร์สหรัฐ [1] ซึ่งทำให้ประเทศสหรัฐเป็นผู้นำและส่งออกวัสดุชนิดนี้ไปทั่วโลก

จากที่กล่าวมาข้างต้น ทางผู้วิจัยจึงมีแนวคิดที่จะทำการวิจัยและพัฒนาวัสดุทาง การแพทย์ โดยแบ่งออกเป็นสองแนวทางหลักๆ คือ 1. การพัฒนาวัสดุอิเล็กโทรเซรามิกไร้สาร ตะกั่ว โดยจะมุ่งเน้นที่จะพัฒนาสารในหลักๆ ระบบ ด้วยวิธีการเตรียมสารด้วยกระบวนการวิธีแบบ สารละลายของแข็ง (solid solution method) และแก้วเซรามิก (glass ceramic method) และ 2. การพัฒนาแก้วและแก้วเซรามิกชีวภาพเพื่อใช้ประโยชน์เป็นสารทดแทนกระดูก โดยจะมุ่งเน้น สารในกลุ่มที่มีเคลือบเซี่ยมฟอสเฟสเป็นองค์ประกอบหลัก เนื่องจากต้องการระบบแก้วใหม่ที่ไร้สาร ซิลิกาซึ่งเป็นสารที่มีอยู่ในร่างกายในปริมาณที่น้อยมาก

ทางผู้วิจัยมีความคาดหวังที่จะสร้างองค์ความรู้และกระบวนการใหม่ในการพัฒนาสมบัติ ของวัสดุดังกล่าวให้สามารถนำไปใช้งานจริงเพื่อประโยชน์เชิงพาณิชย์ในการลดการนำเข้าของ วัสดุชีวภาพ และอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ราคาสูงจากต่างประเทศในอนาคต อีกทั้งยังนำความรู้ที่ ได้รับจากการวิจัยไปเผยแพร่ในการประชุมวิชาการต่างๆ และตีพิมพ์ในวารสารทางวิชาการที่มี Impact factor สูง ซึ่งคำแนะนำและข้อวิจารณ์ต่างๆ ที่จะได้รับจากผู้ทบทวน (reviewers) ที่มี ความเชี่ยวชาญระดับชาติและนานาชาตินั้น จะมีส่วนช่วยในการพัฒนางานวิจัยให้มีความสำเร็จ ลุล่วงตามวัตถุประสงค์ได้มากยิ่งขึ้น

1.2 วัตถุประสงค์ของการศึกษา

- 1.2.1 เพื่อวิจัยและพัฒนาวัสดุอิเล็กโทรเซรามิกที่ไร้สารตะกั่วให้มีสมบัติที่ดีขึ้น โดยใช้กระบวนการวิธีแบบสารละลายของแข็ง และแก้วเซรามิก
- 1.2.2 เพื่อวิจัยและพัฒนาแก้วและแก้วเซรามิกชีวภาพจากระบบที่มีแคลเซียมฟอสเฟตเป็นองค์ประกอบหลัก เพื่อไปใช้เป็นสารทดแทนกระดูก
- 1.2.3 เพื่อสร้างองค์ความรู้และเทคโนโลยีใหม่ในเรื่องของวัสดุอิเล็กโทรเซรามิกไร้สารตะกั่วและวัสดุชีวภาพ
- 1.2.4 เพื่อศึกษาความเป็นได้ในการนำวัสดุหรือเทคโนโลยีใหม่ที่ได้จากการวิจัยไปใช้ประโยชน์ได้จริงต่อการประยุกต์ทางด้านอิเล็กทรอนิกส์และการแพทย์
- 1.2.5 เพื่อนำผลงานวิจัยที่ได้ไปเผยแพร่สู่ชุมชนต่างๆ ทั้งในรูปแบบการประชุม/สัมมนา และตีพิมพ์ในวารสารวิชาการที่มี Impact factor ทั้งในระดับชาติและนานาชาติ

บทที่ 2

ทฤษฎีและทบทวนเอกสารทางวิชาการ

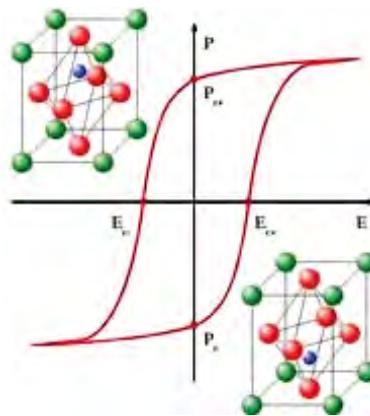
2.1 วัสดุอิเล็กโทรเซรามิก

วัสดุอิเล็กโทรเซรามิกจัดอยู่ในวัสดุกลุ่มเซรามิกที่มีสมบัติทางไฟฟ้า ต่างไปจากเซรามิกแบบดั้งเดิม (conventional ceramics) บางครั้งจึงถูกจัดให้เป็นเซรามิกขั้นสูง (advanced ceramics) อีกชนิดหนึ่ง นอกจากสมบัติทางไฟฟ้าแล้ววัสดุในกลุ่มนี้ยังมีสมบัติอื่นๆ อาทิ ทางแสงและทางแม่เหล็ก ซึ่งทำให้วัสดุเหล่านี้มีความสำคัญต่อการประยุกต์ทางด้านอิเล็กทรอนิกส์ มาเป็นระยะเวลาหลายสิบปี หัวข้อต่อไปจะกล่าวถึงสมบัติสำคัญของวัสดุชนิดนี้

2.1.1 สมบัติเฟริโโรอิเล็กทริก [2-5]

จาก 20 point group ของผลึกที่ไม่มีสมมาตรของศูนย์กลาง (noncentrosymmetric) ที่เป็นวัสดุไฟอิเล็กทริกจะมีอยู่ 10 point group ที่มีข้าว (polar) และเกิดได้โดยไม่ได้ด้วยตัวเอง แม้ไม่ได้รับสนามไฟฟ้ากระทำซึ่งเรียกว่ากลุ่มสารพากนี้ว่าโพลาไรเซชันแบบเกิดขึ้นได้เอง (spontaneous polarization) โดยที่ผลึกมีข้าวเหล่านี้จะมีสภาพเป็นไฟอิเล็กทริกที่ดี ในการณ์ที่ให้สนามไฟฟ้าแรงพองที่ทำให้ทิศทางของเวกเตอร์โพลาไรเซชันเปลี่ยนแปลงได้ ซึ่งสารใน point group นี้เรียกว่าเฟริโโรอิเล็กทริก กล่าวคือสารเฟริโโรอิเล็กทริกทุกชนิดมีสภาพเป็นไฟอิเล็กทริก แต่สารไฟอิเล็กทริกไม่จำเป็นจะต้องมีสภาพเป็นเฟริโโรอิเล็กทริก

ผลึกเฟริโโรอิเล็กทริกจะแสดงสมบัติของโมเมนต์คู่ควบ (dipole moment) ถึงแม้ว่าจะไม่มีสนามไฟฟ้าแล้วก็ตาม จากเหตุผลที่จุดศูนย์กลางประจุบวกของผลึกไม่ได้อยู่ในตำแหน่งเดียวกับประจุลบ มีผลทำให้เกิดโมเมนต์คู่ควบถาวรอยู่ในผลึกในสถานะเฟริโโรอิเล็กทริก และเมื่อนำสารเฟริโโรอิเล็กทริกมาอยู่ในสนามไฟฟ้าพร้อมทั้งลดสนามไฟฟ้าลงจนเป็นศูนย์ จะพบว่าโพลาไรเซชันในสารเฟริโโรอิเล็กทริกจะไม่เป็นศูนย์ แต่มักจะเป็นศูนย์เมื่อ $E = E_c$ ดังแสดงในรูป 2.1 ซึ่งแสดงให้เห็นว่าสารนี้มีโมเมนต์คู่ควบถาวรอยู่แล้ว หรือแสดงให้เห็นว่าสารนั้นแสดงสภาพเป็นเฟริโโรอิเล็กทริกโดยไม่ต้องใช้สนามไฟฟ้าเลย



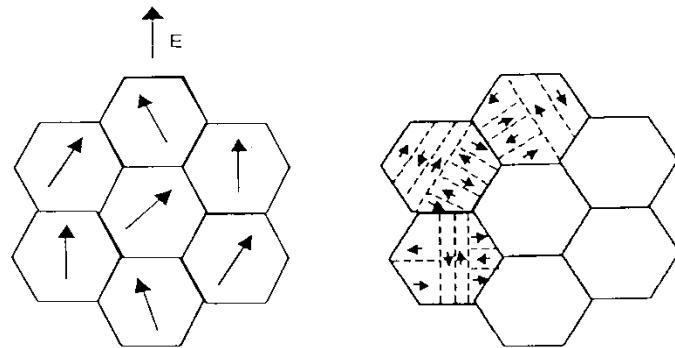
รูป 2.1 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างสนามไฟฟ้า (E) กับโพลาไรเซชัน (P) ของสารเฟอร์โรอิเล็กทริก [2]

- อุณหภูมิคูรี และการเปลี่ยนเฟส (Curie temperature and phase transition) [2,6]

การเปลี่ยนแปลงของเฟสในสารเฟอร์โรอิเล็กทริก จะสอดคล้องกับการเกิดการเปลี่ยนแปลงของโครงสร้างผลึก ซึ่งเป็นผลจากการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิ และโพลาไรเซชัน ทางไฟฟ้าของวัสดุ อุณหภูมิคูรี (Curie temperature, T_c) เป็นอุณหภูมิที่เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของเฟสพาราอิเล็กทริก (paraelectric phase) ที่อุณหภูมิ $T > T_c$ ซึ่งวัสดุจะไม่แสดงสมบัติความเป็นโพลาไรเซชันแบบเกิดขึ้นเอง (spontaneous polarization) ไปเป็นเฟสเฟอร์โรอิเล็กทริก (ferroelectric phase) ที่อุณหภูมิ $T < T_c$ ซึ่งวัสดุจะแสดงสมบัติโพลาไรเซชันแบบเกิดขึ้นเอง อีกทั้งค่าสภាពยอมสัมพัทธ์ (relative permittivity) ของวัสดุจะมีการเปลี่ยนแปลงและมีค่าเพิ่มขึ้นสูงสุดที่อุณหภูมิคูรีด้วย ที่อุณหภูมิที่สูงกว่าอุณหภูมิคูรีโครงสร้างเฟสจะมีโครงสร้างเป็นพาราอิเล็กทริก และจะไม่มีการแสดงสมบัติความเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริกใดๆ ยกเว้น ซึ่งโครงสร้างเฟอร์โรอิเล็กทริกจะเกิดขึ้นจากการบิดเบี้ยว หรือเสียรูปร่างไปของโครงสร้างพาราอิเล็กทริก โดยที่โครงสร้างเฟอร์โรอิเล็กทริกจะมีความสมมาตรของโครงสร้างที่น้อยกว่าโครงสร้างพาราอิเล็กทริก นอกจากนี้ที่อุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิคูรี ไอออนจะมีการเคลื่อนไปอยู่ในตำแหน่งที่สมดุล ซึ่งจะทำให้เกิดโพลาไรเซชันแบบเกิดขึ้นเองได้

- โพลาไรเซชัน (Polarization) [2,3,5]

หากพิจารณาสารเซรามิกที่ประกอบด้วยผลึกขนาดเล็กที่มีทิศทางของไดโอลต่างกัน การที่ไดโอลเรียงตัวไม่เป็นระเบียบ มีผลทำให้เซรามิกไม่สามารถแสดงสมบัติ และวัดค่าไฟอิโซอิเล็กทริกได้ แต่เมื่อมีการให้สนามไฟฟ้าเข้าไปจะเป็นการสร้างข้อตัวแปรสาร ซึ่งจะทำให้เกิดโพลาไรเซชัน หรือไดโอลภายใต้การเรียงตัวในทิศทางใกล้เคียงกัน หรือทิศทางเดียวกับทิศทางของสนามไฟฟ้าที่ให้เข้าไป ดังรูป 2.2 เพื่อเพิ่มสมบัติการเป็นไฟอิโซอิเล็กทริก และสมบัติทางไฟฟ้าด้วย



รูป 2.2 แสดงการจัดเรียงไดโพลภายในเนื้อสารก่อนและภายหลังการให้สนามไฟฟ้า [5]

2.1.2 สมบัติไดอิเล็กทริก (Dielectric properties) [2,4,5]

วัสดุไดอิเล็กทริก ถือได้วาเป็นวัสดุที่มีความสำคัญเป็นอย่างมากในทางอุตสาหกรรม โดยทั่วไปแล้ววัสดุไดอิเล็กทริกจะมีสมบัติเป็นจนวนไฟฟ้าซึ่งไม่น่าไฟฟ้า แต่จะมีความแตกต่างจากจนวนไฟฟ้าโดยทั่วไปคือการมีสมบัติของการเก็บประจุไฟฟ้า ซึ่งค่าความสามารถในการกักเก็บประจุไฟฟ้าของสารไดอิเล็กทริกนี้จะเรียกว่า ค่าความจุไฟฟ้า (capacitance) เมื่อทำการให้สนามไฟฟ้าแก่สารไดอิเล็กทริก สารไดอิเล็กทริกจะเกิดโพลาไรเรชันขึ้น ซึ่งจะมีค่าเท่ากับผลรวมของโพลาไรเรชันต่อหนึ่งหน่วยปริมาตร (net polarization/unit volume) ซึ่งถ้ามีค่าโพลาไรเรชันสูงจะส่งผลให้สารไดอิเล็กทริกมีค่าความจุไฟฟ้าสูงขึ้นตามไปด้วย โดยสมบัติทางไดอิเล็กทริกนี้มีพารามิเตอร์ที่สำคัญซึ่งเกี่ยวข้องอยู่ 4 ตัวคือ ค่าสภาพย้อมสัมพัทธ์ (relative permittivity; ϵ_r) ค่าความสูญเสียไดอิเล็กทริก (dielectric loss; $\tan\delta$) แฟกเตอร์กอลไฟฟ้าคู่คบ (electromechanical coupling factor; k) และค่าคงที่ความถี่ (frequency constant; N)

- ค่าสภาพย้อมสัมพัทธ์ (Relative permittivity; ϵ_r) [2, 4, 5, 6]

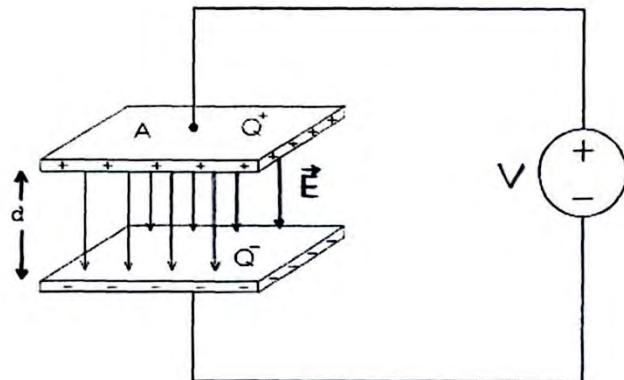
จากรูป 2.3 เป็นตัวเก็บประจุอย่างง่ายคือ เป็นแผ่นขานานที่ทำด้วยโลหะโดยมีระยะห่างเท่ากับ d พื้นที่ของแผ่นเท่ากับ A ระหว่างแผ่นขานานเป็นสูญญากาศ เมื่อมีคักไฟฟ้า V คร่อมแผ่นขานาน โดยที่แผ่นโลหะแผ่นหนึ่งจะเป็นแผ่นประจุ $+Q$ และอีกแผ่นหนึ่งจะเป็นประจุ $-Q$ ค่าประจุนี้จะเป็นสัดส่วนกับ V ดังสมการ 2.1

$$Q = CV \quad (2.1)$$

$$C = \frac{Q}{V}$$

หรือ

เมื่อ C คือ ค่าความจุไฟฟ้า (capacitance) มีหน่วยเป็นคูลอมบ์ต่อโวลต์ (C/V) หรือ ฟารัด (F)



รูป 2.3 ตัวเก็บประจุของแผ่นคู่ขนาดเมื่อไม่มีสารไดอิเล็กทริก [7]

สารไดอิเล็กทริกเป็นจำนวนที่ใช้กำหนดที่คันระหว่างตัวนำของตัวเก็บประจุ เพื่อกันให้ความหนาแน่นประจุสูงขึ้นกว่าแก่รวมของทั้งอากาศ โดยมีค่าสภาพย้อมสัมพัทธ์ (relative permittivity) เป็นตัวเลขที่บอกให้ทราบว่าค่าความจุของตัวเก็บประจุที่ใช้สารไดอิเล็กทริกจะเพิ่มขึ้นเป็นกี่เท่าของตัวเก็บประจุอากาศ ดังสมการ 2.2

$$C = \epsilon C_0 \quad (2.2)$$

เมื่อ C_0 คือ ค่าความจุของตัวเก็บประจุของตัวเก็บประจุสูญญากาศ
 C คือ ค่าความจุของตัวเก็บประจุที่มีสารไดอิเล็กทริก
 ϵ คือ ค่าสภาพย้อมของสูญญากาศ

โดยปกติค่าสภาพย้อมจะแสดงเป็นค่าสัมพัทธ์ (ϵ_r) เทียบกับค่าสภาพย้อมของสูญญากาศ (ϵ_0) ดังสมการที่ 2.3

$$\epsilon = \epsilon_0 \epsilon_r \quad (2.3)$$

เมื่อ ϵ_0 คือ ค่าสภาพย้อมของสูญญากาศมีค่า 8.854×10^{-12} ฟารัดต่อเมตร
 ϵ_r คือ ค่าสภาพย้อมสัมพัทธ์หรือค่าคงที่ไดอิเล็กทริก

และจากความสัมพันธ์ $C = Q/V$ สำหรับที่ไม่มีสารไดอิเล็กทริกจะได้ว่า

$$C = C_0 \frac{\epsilon_0 A}{d_0} \quad (2.4)$$

เมื่อ A คือ พื้นที่หน้าตัดของแผ่นไดอิเล็กทริก

d_0 คือ ระยะห่างระหว่างแผ่นคู่ขนาดที่ไม่มีสารไดอิเล็กทริก

สำหรับตัวเก็บประจุที่มีสารไดอิเล็กทริกที่มีค่าสภายอมสัมพัทธ์ ϵ_r จะได้ว่า

$$C = \frac{\epsilon_r \epsilon_0 A}{d} \quad (2.5)$$

เมื่อ ϵ_0 คือ ค่าสภายอมของสูญญากาศมีค่า 8.854×10^{-12} ฟาร์ดต่ำเมตร

ϵ_r คือ ค่าสภายอมสัมพัทธ์

C คือ ค่าความจุของตัวเก็บประจุที่มีสารไดอิเล็กทริก

A เมื่อ พื้นที่หน้าตัดของแผ่นไดอิเล็กทริก

d เมื่อ ความหนาของสารไดอิเล็กทริก

ความจุไฟฟ้าบวกถึงความสามารถในการเก็บประจุ ยิ่งมีความจุไฟฟ้ามากเท่าใดยิ่งเก็บประจุได้มากเท่านั้น ถ้าหากตัวเก็บประจุมีขนาดพื้นที่หน้าตัดมากกว่าระยะห่างระหว่างแผ่นคู่ขนาด จะได้ว่าความจุไฟฟ้ามีค่าดังสมการ 2.5 การมีไดอิเล็กทริกอยู่ในตัวเก็บประจุ จะช่วยเพิ่มพลังงานสะสมในตัวเก็บประจุให้สามารถสร้างตัวเก็บประจุขนาดเล็กแต่ความจุไฟฟ้าสูงได้

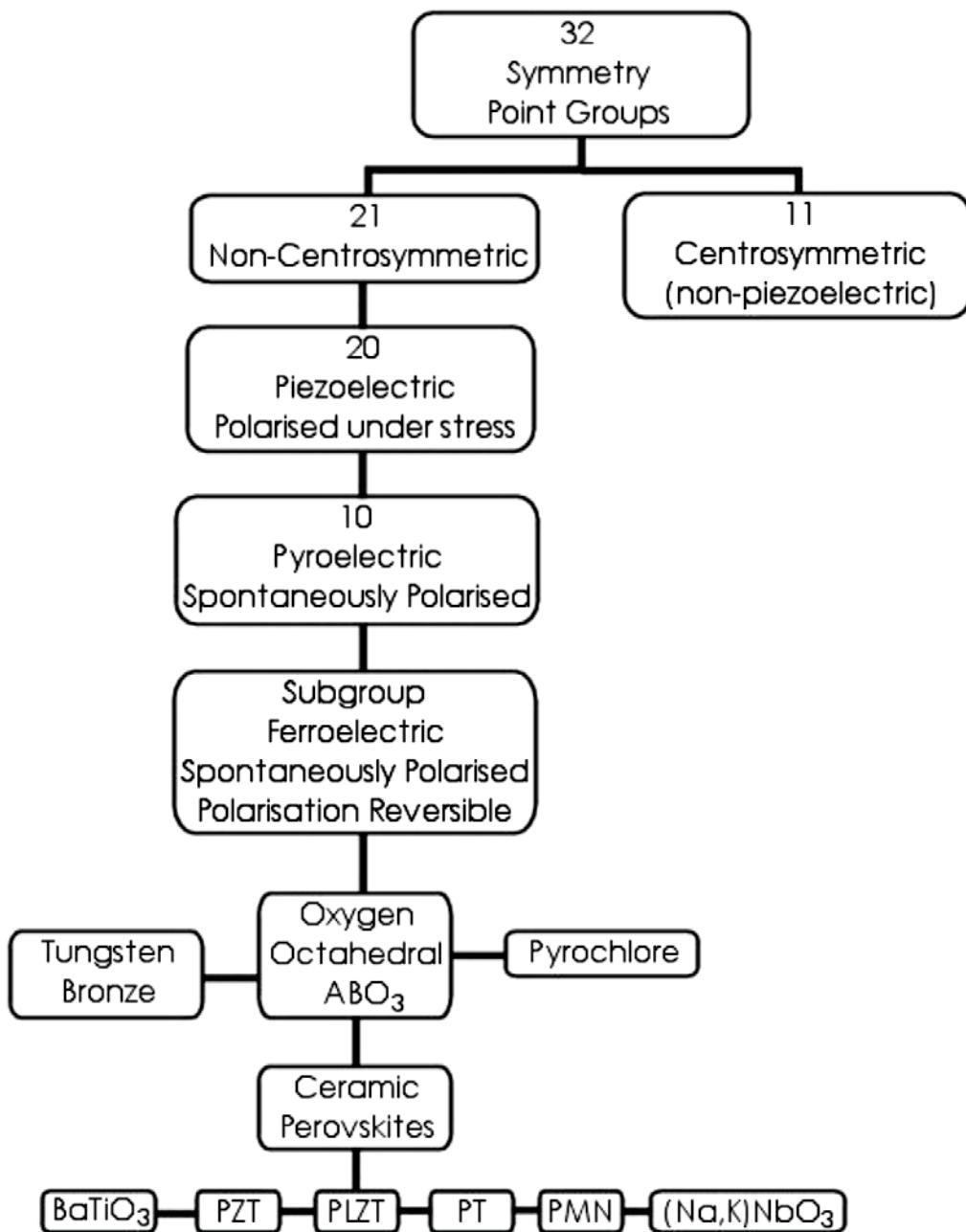
- ค่าความสูญเสียไดอิเล็กทริก (Dielectric Loss; $\tan\delta$) [2,4,5]

ค่าความสูญเสียไดอิเล็กทริก (dielectric loss, $\tan\delta$) สำหรับเซรามิกนั้นเป็นค่าความสูญเสียที่เกิดขึ้นจากการให้พลังงานไฟฟ้าแล้วเกิดการเปลี่ยนแปลงพลังงานไปเป็นรูปแบบอื่นๆ เช่นเปลี่ยนแปลงเป็นพลังงานความร้อนเป็นต้น ซึ่งสามารถประมาณได้จากสัดส่วนของความได้เปรียบทางพลังงานของวงจรแผ่นตัวนำคู่ขนาด และสามารถวัดได้จากการรอมปีเดนซ์ซึ่งเปรียบเทียบกับความสูญเสียไดอิเล็กทริกนั้นสามารถประมาณได้ในช่วงความถี่ 1 กิโลเอิร์ตซ์ถึง 1 เมกะเอิร์ตซ์

2.1.3 สมบัติไฟอิโซอิเล็กทริก (Piezoelectric) [3, 8-9]

ในปี ค.ศ.1880 ชองส์ และ ปีแอร์ คูรี (Jacques and Pierre Curie) ได้ทำการค้นพบว่า วัสดุบางกลุ่มมีสภาพไฟอิโซอิเล็กทริก ขณะที่ได้ทำการศึกษาถึงผลของความดันต่อประจุไฟฟ้า ในผลึกของสารประกอบเชิงเดียว (single crystal compound) บางประเภท เช่น ควอตซ์ (quartz) ซิงค์เบลน (zincblende) และ ทัวมาลีน (tourmaline) คำว่า “ไฟอิโซ” ซึ่งมาจากการ กรณีที่ผลึกที่มีความตึงตัว (strain) ทำให้เกิดความเครียด (strain) ในผลึก ซึ่งเกิดการจัดเรียงตัวไป ในทิศทางเดียวกัน เรียกว่า การโพลาไรเซชัน (polarization) และให้กระแสไฟฟ้าออกมาริบบิมและเครื่องหมายของการโพลา-ไรเซชันจะแปรผันตามความเครียดที่ได้รับ ความเข้าใจในโครงสร้างภายในของวัสดุนั้นเป็นพื้นฐานที่สำคัญในการศึกษาสมบัติไฟอิโซอิเล็กทริกของ ของแข็ง เมื่อทำการพิจารณาวัสดุที่มีผลึกเดียวพบว่า ผลึกมีองค์ประกอบทางเคมีคงที่ และ ประกอบด้วยไอออน (อะตอมที่มีประจุ) เรียงตัวกันช้าๆ ตอกันเป็นเครือข่ายเกิดเป็นระบบผลึก (lattice) หน่วยที่เล็กที่สุดที่มีความสมมาตรเรียกว่า หน่วยเซลล์ (unit cell) และเป็นตัวบวก ความเป็นไปได้ของการมีสมบัติไฟอิโซอิเล็กทริกในผลึก

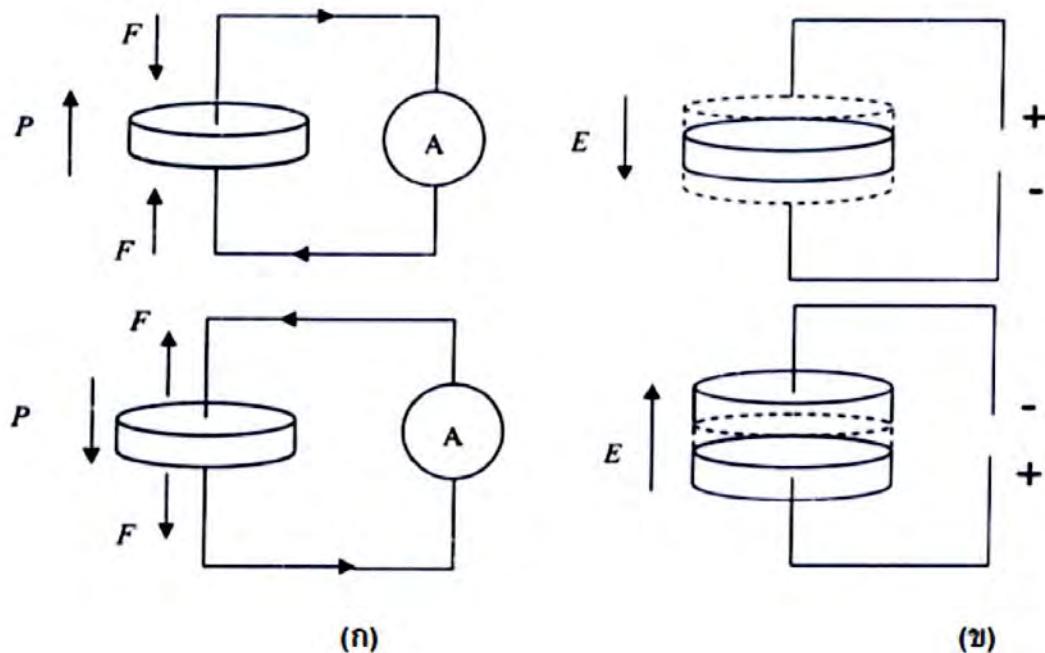
เนื่องจากความสมมาตรของโครงสร้างผลึกภายในถูกสะท้อนด้วยความสมมาตรของ สมบัติที่วัสดุนั้นแสดงออกมา นักผลึกศาสตร์แบ่งผลึกเป็น 32 กลุ่ม ดังแสดงในรูป 2.4 จากผลึก 32 กลุ่มดังกล่าว มี 21 กลุ่มที่ไม่มีสมมาตรของศูนย์กลาง (noncentrosymmetric) ซึ่งเป็น ลักษณะที่สำคัญที่ทำให้เกิดปรากฏการณ์ไฟอิโซอิเล็กทริก ซึ่งพบถึง 20 กลุ่ม อีกหนึ่งกลุ่มที่ เหลือไม่มีสภาพเป็นไฟอิโซอิเล็กทริกแม้จะอยู่ในกลุ่มที่ไม่มีสมมาตรของศูนย์กลาง เพราะเกิด ปรากฏการณ์พิเศษบางอย่าง การไม่มีสมมาตรของศูนย์กลางเป็นสภาวะสำคัญที่ทำให้เกิด สภาพไฟอิโซอิเล็กทริก เนื่องจากแรงกดที่ให้กับวัสดุเป็นแบบที่มีสมมาตรของศูนย์กลาง จึงทำ ให้ผลรวมของการเคลื่อนที่ของประจุบวกและลบสามารถสร้างได้โดยไฟฟ้าขึ้นมา หรือที่เรียกว่า เกิดโพลาไรเซชัน ความแตกต่างของวัสดุที่เป็นไฟอิโซอิเล็กทริกกับเฟอร์โรอิเล็กทริก คือ วัสดุ ไฟอิโซอิเล็กทริกไม่สามารถเกิดโพลาไรเซชันด้วยตัวเอง แต่จะเกิดเมื่อให้แรงทางกลต่อผลึก เท่านั้น



รูป 2.4 การแบ่งกลุ่มของผลึกของวัสดุใน 32 กลุ่ม [10]

สภาพไฟอิโซอิเล็กทริกเกิดขึ้นได้สองแบบ คือ แบบที่เป็นเส้นตรง (direct effect) และแบบผันกลับได้ (converse effect) ซึ่งแบบแรกเป็นการเปลี่ยนแปลงพลังงานกลเป็นพลังงานไฟฟ้า โดยการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นนี้เกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนแปลงโพลาไรเซชัน เมื่อสารถูกแรงกลกระทำ หรือเกิดความเค้น (stress) เรียกปรากฏการณ์นี้ว่าเป็นปรากฏการณ์ไฟอิโซอิเล็กทริกแบบเส้นตรง เช่น เครื่องกำเนิดสัญญาณ (generator) ส่วนอีกแบบเป็นการเปลี่ยน

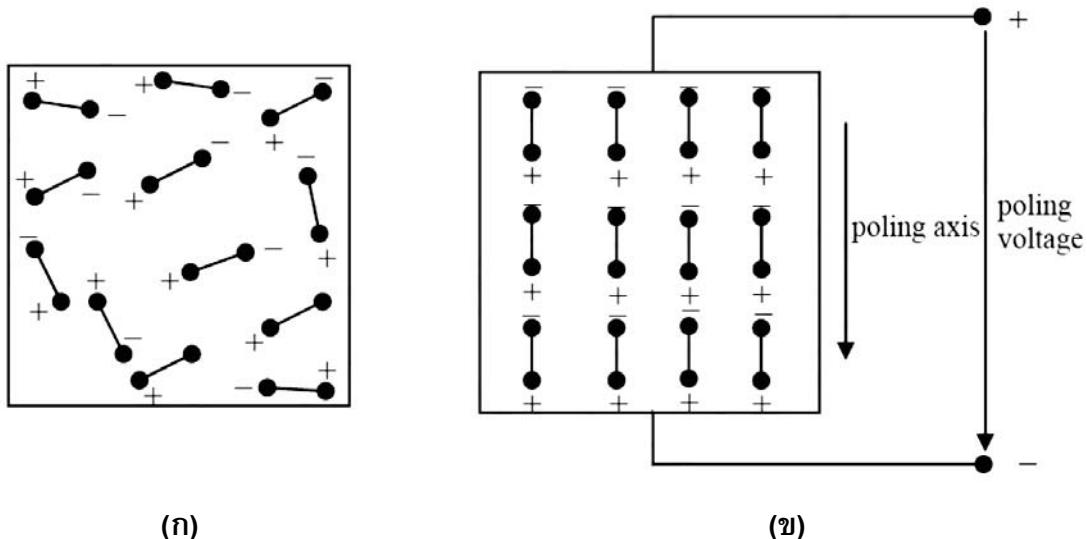
พลังงานไฟฟ้าเป็นพลังงานกล จะเกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนแปลงขนาด หรือเกิดความเครียดในสนามไฟฟ้าที่ให้เข้าไป เรียกว่าเป็นปรากฏการณ์ไฟอิโซอิเล็กทริกแบบผันกลับ ดังแสดงในรูป 2.5 และระดับการเกิดโพลาไรเซชันจะขึ้นกับระดับความเครียดที่เกิดจากแรงที่ได้รับ และเครื่องหมายของประจุที่เกิดขึ้นอยู่กับว่าแรงที่ให้เป็นแรงดึงหรือแรงกด



รูป 2.5 ปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นในสารไฟอิโซอิเล็กทริก

(ก) แบบ direct effect (ข) แบบ converse effect [5]

กระบวนการโพลลิ่ง (poling) เป็นกระบวนการที่สำคัญที่จะทำให้เกิดสภาพไฟอิโซอิเล็กทริกในเซรามิกชนิดเฟอร์โรอิเล็กทริก ในระหว่างกระบวนการโพลลิ่งวัสดุจะเกิดการขยายตัวตามแนวแกนสนามไฟฟ้าเล็กน้อย และเกิดการหดตัวในทิศทางที่ตั้งฉากกับทิศทางที่สนามไฟฟ้าเล็กน้อย เช่นกัน ระดับความแรงของสนามไฟฟ้า และอุณหภูมิในการโพลลิ่ง เป็นปัจจัยที่สำคัญในการกำหนดการจัดทิศทางและสมบัติที่ดีของวัสดุ เซรามิกทุกชนิดที่ผ่านการเผาชินเตอร์แล้วจะมีสมบัติโดยรวมที่เหมือนกันในทุกทิศทาง (isotropic) หากไม่มีการโพลลิ่งเซรามิกจะไม่เปลี่ยนสภาพแม้ว่าแต่ละผลึกจะมีสมบัติไฟอิโซอิเล็กทริกอยู่แล้วก็ตาม ดังแสดงในรูป 2.6 เซรามิกที่ผ่านการโพลลิ่งมีประโยชน์มากมายเมื่อใช้งานที่อุณหภูมิไม่เกินอุณหภูมิคูรี (Curie temperature, T_C) เพราะเซรามิกจะเสียสภาพโพลาไรเซชันที่เกิดจากการโพลลิ่งที่อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิคูรี (T_C)



รูป 2.6 ไดโพลภายในเนื้อสาร (ก) ก่อนทำการโพลิ่ง (ข) ภายหลังการโพลิ่ง [10]

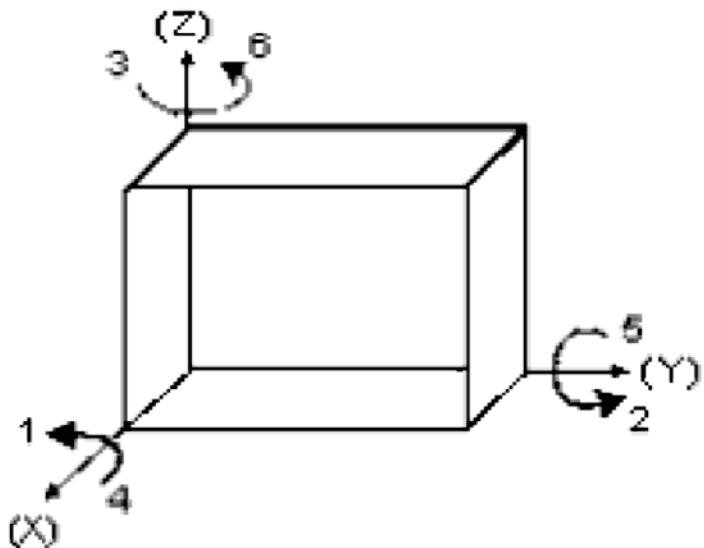
- สัมประสิทธิ์โพอิโซอิเล็กทริก (Piezoelectric coefficient: d_{33}) [5]

ปรากฏการณ์โพอิโซอิเล็กทริกมีพารามิเตอร์ที่เกี่ยวข้อง ได้แก่ ความเครียดเชิงกล (mechanical strain; S) ความเค้นเชิงกล (mechanical stress; T) สนามไฟฟ้า (electric field; E) และการขัดไดอิเล็กทริก (dielectric displacement; D) ซึ่งเป็นความสัมพันธ์กับค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (dielectric constant; ϵ^T) ค่าคงที่โพอิโซอิเล็กทริก (piezoelectric charge constant; d) และค่าคงที่ยืดหยุ่น (elasticity constant; S^E) เนื่องจากเป็นค่าที่ขึ้นกับสมบัติที่ไม่เหมือนกันในทุกทิศทาง (anisotropy) ของวัสดุโพอิโซอิเล็กทริก

$$D = dT + \epsilon^T E \quad (2.6)$$

$$S = S^E T + dE \quad (2.7)$$

จากสมการ 2.6 และ 2.7 จะเห็นได้ว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ^T) นั้นมีความสัมพันธ์กับสนามไฟฟ้า (E) การกระจัดไดอิเล็กทริก (D) ความเค้นเชิงกล (S) และความเครียดเชิงกล (S^E) ซึ่งมีผลมาจากการทิศทางเป็นสำคัญพารามิเตอร์ในด้านของทิศทางนั้นถูกกำหนดไว้ด้วยตัวเลข 1 2 และ 3 ซึ่งจะสอดคล้องกับทิศทางในแนวแกน x y และ z ตามลำดับ ความเค้นเฉือนเชิงกล และความเครียดเฉือน ในทิศทางตามแนวแกน x y และ z ซึ่งแสดงออกมากด้วยตัวเลข 4 5 และ 6 ตามลำดับ ดังแสดงในรูป 2.7



รูป 2.7 ทิศทางของแนวการเคลื่อนที่ของวัสดุไฟอิโซอิเล็กทริก [8]

สัมประสิทธิ์ไฟอิโซอิเล็กทริก (d_{33} และ d_{31}) และสัมประสิทธิ์ความต่างศักย์ (voltage coefficients; g_{33} g_{31} และ g_{15}) แสดงให้เห็นถึงพารามิเตอร์ทางด้านไฟฟ้า ทางกลของวัสดุไฟอิโซอิเล็กทริกเซรามิก ระหว่างการขัด และความเค้น หรือความเครียด และสนามไฟฟ้า ซึ่งมีความสัมพันธ์กันดังนี้

$$d = \frac{D}{T} = \frac{S}{E} \quad (2.13)$$

สำหรับสัมประสิทธิ์ไฟอิโซอิเล็กทริก (d) เป็นค่าสัมประสิทธิ์ที่เหมือนกันในทางตัวเลขของทั้งสองปรากฏการณ์ ซึ่งค่าสัมประสิทธิ์ไฟอิโซอิเล็กทริกที่มากนั้นจะนิยมนำมาใช้ในด้านของการเคลื่อนที่หรืออุปกรณ์ที่ต้องการการสั่น อีกทั้งสัมประสิทธิ์ความต่างศักย์นั้นยังมีความสัมพันธ์กับสัมประสิทธิ์ไฟอิโซอิเล็กทริกโดยทางค่าสภาระอยู่ในสัมพัทธ์ (ε_r) ดังนี้

$$g = \frac{d}{\varepsilon_r \varepsilon_0} = \frac{E}{T} = \frac{S}{D} \quad (2.14)$$

ส่วนค่าสัมประสิทธิ์ความต่างศักย์ (g) นั้นจะนิยมนำมาใช้ในด้านของวัสดุที่ต้องการสร้างความต่างศักย์ในการตอบสนองความเค้นเชิงกล

2.2 วัสดุอิเล็กโทรเซรามิกไร้สารตะกั่ว

2.2.1 การพัฒนาวัสดุอิเล็กโทรเซรามิกด้วยกระบวนการวิธีสารละลายของแม็กซ์

วัสดุอิเล็กโทรเซรามิกในกลุ่มนี้ จะเน้นในเรื่องของสารไฟอิโซอิเล็กทริกเซรามิกและเฟรโรอิเล็กทริกเป็นหลัก เนื่องจากเป็นสารที่มีคุณสมบัติโดดเด่นทางด้านไฟฟ้าและสามารถนำไปประยุกต์ในหลาย ๆ ด้าน ตัวอย่างเช่น สมบัติไฟอิโซอิเล็กทริก (piezoelectric) ซึ่งเป็นปรากฏการณ์ที่วัสดุสามารถเปลี่ยนแปลงพลังงานจากไฟฟ้าเป็นพลังงานกล หรือจากพลังงานกลเป็นพลังงานไฟฟ้าได้ ด้วยเหตุนี้สารไฟอิโซอิเล็กทริกเซรามิกจึงเป็นที่สนใจซึ่งถูกค้นพบตั้งแต่ปี 1880 โดยชองส์ และปีแอร์ คูรี หลังจากนั้นก็ได้มีการนำความรู้มาศึกษาวิจัยต่อจนสามารถพัฒนาวัสดุไฟอิโซอิเล็กทริกได้สำเร็จและนำมาใช้กันอย่างแพร่หลาย โดยเฉพาะอย่างยิ่งทางด้านอิเล็กทรอนิกส์ ซึ่งสามารถนำมาประยุกต์ใช้เป็นอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ อาทิ ตัวแปลงไฟฟ้าแรงดัน (piezoelectric transducer) หัวจุดแก๊ส (gas igniters) ไมโครโฟน (microphone) ลำโพง (speaker) ตัวเก็บประจุ (capacitor) เครื่องตรวจจับ (sensors) และตัวขับเร้า (actuator) เป็นต้น นอกจากนี้ยังถูกนำไปใช้ในการสร้างเครื่องมือทางการแพทย์ เช่น เครื่องอัลตราโซนิกส์ มอเตอร์ (ultrasonic motors) ที่มีประสิทธิภาพในการทำงานนิ่ว

วัสดุไฟอิโซอิเล็กทริกที่นำมาใช้กันอยู่ในปัจจุบันคือ เลดเซอร์โคเนตไททาเนต (lead zirconate titanate) หรือ PZT ซึ่งมีต่ำกว่าเป็นองค์ประกอบของหลัก ซึ่งก่อให้เกิดปัญหาทั้งในกระบวนการผลิต และการใช้งาน เนื่องจากออกไซด์ของตะกั่วเป็นพิษต่อมนุษย์และสิ่งแวดล้อม ด้วยเหตุนี้นักวิจัยหลายกลุ่มจึงได้มีความพยายามทำการวิจัยและพัฒนาวัสดุไฟอิโซอิเล็กทริกให้ปลอดจากออกไซด์ของตะกั่ว หรือให้มีสารประเภทนี้เป็นองค์ประกอบในปริมาณน้อยที่สุด ซึ่งในปัจจุบันได้มีการศึกษาสารในหลายระบบดังต่อไปนี้ของระบบที่นำสู่ใจดังนี้

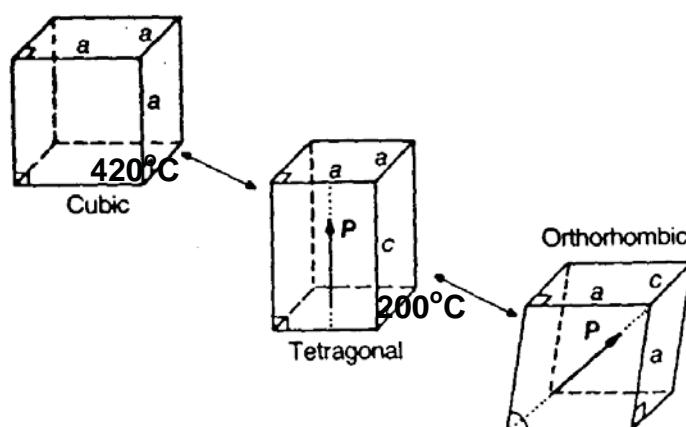
1. ระบบที่มีบิสมัตออกไซด์เป็นองค์ประกอบหลัก

ระบบที่นำสู่ใจระบบหนึ่งคือวัสดุที่มีบิสมัตออกไซด์เป็นองค์ประกอบหลัก เนื่องจากวัสดุที่มีบิสมัตไออกอน (Bi^{3+}) เป็นองค์ประกอบมีสมบัติที่สำคัญและคล้ายคลึงกับวัสดุที่มีไออกอนของตะกั่ว (Pb^{2+}) คือมีค่าสัมประสิทธิ์ทางแสงเชิงไฟฟ้า (an electro-optic coefficient) ที่สูงมาก มีผลทำให้เกิดสารประกอบที่มีข้อได้เปรียบ คือสามารถปรับปรุงสมบัติของสารไฟอิโซอิเล็กทริกได้เป็นอย่างดี ดังนั้นหลายปีที่ผ่านนักวิทยาศาสตร์หลายกลุ่มได้ศึกษาสารเซรามิกในกลุ่มที่มีสารที่มีบิสมัตออกไซด์เป็นองค์ประกอบหลัก อาทิ สารในกลุ่ม BNT ซึ่งมีสมบัติทางเฟรโรอิเล็กทริกที่ดี และสมบัติทางไฟอิโซอิเล็กทริกที่ดี แต่ยังมีค่าตัวอ่อนกว่าสารในกลุ่ม PZT หรือ PMN ที่ใช้อยู่ในปัจจุบัน จึงได้ทำการศึกษาค้นคว้าเพิ่มเติม เพื่อปรับปรุงคุณสมบัติไฟอิโซอิเล็กทริกของสาร BNT โดยเน้นในการศึกษาผลกระทบของสารเรือที่มีต่อสมบัติทางไฟอิโซอิเล็กทริกของสารละลายของแม็กซ์ที่มี BNT เป็นองค์ประกอบหลัก อาทิ เช่นสารละลายของแม็กซ์ในระบบ ($Na_{0.5}Bi_{0.5} - Me_xTiO_3$) โดยที่ Me คือหมู่โลหะ K, Cd, Ba, Ca, Sc ฯลฯ

[4, 11-17] พบว่าสารละลายของแข็งเหล่านี้ที่มีค่า x เหมาะสม จะสามารถปรับเปลี่ยนค่าทางไฟอิโซอิเล็กทริกและเฟรโรอิเล็กทริกได้ แต่อย่างไรก็ตามก็ยังไม่สามารถพัฒนาสมบัติทางไฟอิโซอิเล็กทริกได้สูงพอที่จะนำไปใช้ทดแทนสารในกลุ่ม PMN และ PZT นอกจากนี้ยังนักวิจัยบางกลุ่มยังพยายามเจือสารประกอบของตะกั่วลงไปในสาร BNT อาทิเช่น เจือสาร PbTiO_3 , PbZrO_3 เป็นต้น [18-22] พบว่าเมื่อเจือสารตะกั่วลงไปในสาร BNT ทำให้ค่าหั้งทางไฟอิโซอิเล็กทริกและเฟรโรอิเล็กทริกเพิ่มขึ้นเป็นอย่างมาก สามารถนำไปประยุกต์ใช้ในงานที่กาวงขึ้นได้ อาทิเช่น สาร BNT + 6.5%Sr และ 6.5%Pb ถูกนำไปประยุกต์ใช้เป็นอัลตราโซนิกส์ ทรายสุดิเวอร์ (Ultrasonic transducers) ที่ความถี่สูงขึ้นได้ [23]

2. ระบบที่มีสารโพแทสเซียมโซเดียมในโอบเดเป็นองค์ประกอบหลัก

สารเฟรโรอิเล็กทริกที่น่าสนใจอีกกลุ่มหนึ่งก็คือที่มีโซเดียมโพแทสเซียมในโอบเด (potassium sodium niobate: $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$) หรือ KNN เป็นเฟรโรอิเล็กทริกที่มีโครงสร้างเป็นโครงสร้าง perovskite (complex perovskite) โดยทั่วไปมีสูตรโครงสร้างเป็น ABO_3 สารเซรามิกโซเดียมโพแทสเซียมในโอบเด KNN มีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของผลึกตามอุณหภูมิ โดยณ อุณหภูมิห้อง (25°C) โครงสร้างผลึกของ KNN จะเป็นแบบออร์โทรอมบิก (orthorhombic) ซึ่งมีสมบัติเป็นเฟรโรอิเล็กทริก และเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นที่ประมาณ 200°C โครงสร้างเฟสจะเปลี่ยนไปเป็นเทตراجอนัล (tetragonal) ซึ่งมีสมบัติเป็นเฟรโรอิเล็กทริก และเปลี่ยนไปเป็นคิวบิก (cubic) ที่อุณหภูมิประมาณ 420°C ซึ่งมีสมบัติเป็นพาราอิเล็กทริกตามลำดับ ดังแสดงในรูป 2.8



รูป 2.8 แสดงโครงสร้างผลึกของโซเดียมโพแทสเซียมในโอบเดในช่วงอุณหภูมิต่างๆ [24]

ในปี ค.ศ. 1959 Egerton และ Dillon [25] ได้เริ่มทำการศึกษาทางด้านสมบัติไฟอิโซอิเล็กทริก และได้อิเล็กทริกของเซรามิกในระบบ KNN เพื่อนำไปประยุกต์ใช้เป็นสายห่วงอัลตราโซนิกส์ (ultrasonic delay line) ซึ่งมีสมบัติในการใช้งานได้ที่ความถี่สูง อีกทั้งต้องมีความบางในการนำไปใช้ โดยได้เริ่มทำการศึกษาโดยการปรับเปลี่ยนร้อยละโดยโมลของโซเดียมในโอบेट (NaNbO_3) ที่ผสมกับโพแทสเซียมในโอบेट (KNbO_3) ตั้งแต่ร้อยละ 50 ไปจนถึง ร้อยละ 98 โดยโมล ซึ่งผลการทดลองในเบื้องต้นพบว่าอัตราส่วนระหว่างโซเดียมในโอบेट และโพแทสเซียมในโอบेट ที่มีความเหมาะสมและมีสมบัติได้อิเล็กทริกที่ดีที่สุดอยู่ที่ร้อยละ 50 โดยโมล โดยมีอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟส (phase transition temperature) ที่ 220°C และที่ 360°C โดยพบว่าเป็นการเปลี่ยนแปลงของโครงสร้างจากออร์โตรอมบิกไปเป็นเทกระโคนัลและผลึกลูกบาศก์ตามลำดับ ซึ่งผลของการเปลี่ยนแปลงของเฟสดังกล่าวจะส่งผลต่อการตอบสนองต่อช่วงความถี่ของวัสดุได้ดีขึ้นอีกด้วย อย่างไรก็ตามพบว่าสมบัติความเป็นเฟริโโรอิเล็กทริกสูงสูญเสียไปเมื่อทำการเพิ่มปริมาณโซเดียมในโอบेटไปจนถึงร้อยละ 98 โดยโมล

ต่อมาในปี ค.ศ. 1962 Jaeger และ Egerton [26] ได้ทำการศึกษาและเปลี่ยนแปลงกระบวนการเตรียมเซรามิกโซเดียมโพแทสเซียมในโอบेट โดยใช้วิธีการอัดแบบกดร้อน (hot pressing) ซึ่งพบว่าสามารถทำการเตรียมเซรามิกที่มีความหนาแน่นได้ถึงร้อยละ 99 ของความหนาแน่นทางทฤษฎี อีกทั้งยังมีลักษณะของโครงสร้างทางจุลภาคที่มีขนาดเล็ก และรูพรุนน้อยมากอีกด้วย ผลการทดลองพบว่าเทคนิคการกดร้อนนี้สามารถทำให้สมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิกโซเดียมโพแทสเซียมในโอบेटเพิ่มมากขึ้น โดยมีค่าคงที่ได้อิเล็กทริก (dielectric constant; ϵ_r) อยู่ที่ 420 และสามารถเพิ่มค่าสัมประสิทธิ์ไฟอิโซอิเล็กทริก (piezoelectric coefficient, d_{33}) มากอยู่ที่ 160 pC/N ที่อัตราส่วนของโซเดียมในโอบेट และโพแทสเซียมในโอบेटที่ร้อยละ 50 โดยโมล

ต่อมาในปี ค.ศ. 1965 Dungan และ Golding [27] ได้ทำการศึกษาถึงสภาวะคงเหลือของโพลาไรเซชัน และค่าโพลาไรเซชันแบบเกิดขึ้นเอง (spontaneous polarization; P_s) ของเซรามิกโซเดียมโพแทสเซียมในโอบेट ซึ่งพบว่าที่อัตราส่วนของโซเดียมในโอบेट และโพแทสเซียมในโอบेटที่ร้อยละ 50 โดยโมล จะมีสภาวะคงเหลือของโพลาไรเซชันที่สูงที่สุดคือ $21 \mu\text{C/cm}^2$ ด้วยค่าสนามลบล้างแม่เหล็ก (coercive field) เท่ากับ 30 V/mm

ต่อมาในปี ค.ศ. 1967 Haertling [28] ได้ทำการศึกษาถึงสมบัติความเป็นเฟริโโรอิเล็กทริกของเซรามิกโซเดียมโพแทสเซียมในโอบेट โดยได้ทำการศึกษาถึงลักษณะและค่าที่ได้จากการฮีสเตอริซีส (hysteresis loop) ที่อัตราส่วนร้อยละของโพแทสเซียมในโอบेटที่แตกต่างกัน โดยพบว่าเกิดการเพิ่มขึ้นของสภาวะคงเหลือของโพลาไรเซชันเมื่อเพิ่มปริมาณของโพแทสเซียมในโอบेटนั้น เกิดขึ้นเนื่องจาก โซเดียมในโอบेटมีสมบัติที่ไม่เป็นเฟริโโรอิเล็กทริกนั้นเอง โดยจะแสดงสมบัติเป็นแอนไฟเฟริโโรอิเล็กทริก และพบว่าอัตราส่วนร้อยละของโซเดียม

ในโอบეต และโพแทสเซียมในโอบეตที่ ร้อยละ 50 โดยมอลจะมีค่าโพลาไรเซชันแบบเกิดขึ้นเอง สูงที่สุดที่ $15 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ และมีค่าสภาพคงเหลือของโพลาไรเซชันที่ต่ำที่สุดที่ $8 \text{ kV}/\text{cm}$

ต่อมาในปี ค.ศ. 1971 Jaffe และ Cook [29] ได้ทำการศึกษาในรายละเอียดของ ลักษณะการเปลี่ยนแปลงของโครงสร้างของสารประกอบโซเดียมโพแทสเซียมในโอบেต ที่ อัตราส่วนร้อยละของ โซเดียมในโอบেต และโพแทสเซียมในโอบেต ต่างๆ ในช่วงอุณหภูมิตั้งแต่ ประมาณ -200°C ขึ้นไปจนถึงที่ ประมาณ 1450°C โดยแสดงออกมาในรูปแบบของแผนที่เฟส (phase diagram) ซึ่งแสดงให้เห็นว่าที่อัตราส่วนร้อยละของโซเดียมในโอบেต และโพแทสเซียม ในโอบেตที่ ร้อยละ 50 โดยมอล จะมีโครงสร้างของเฟสเป็นออร์โทอมบิก ในช่วงของอุณหภูมิ ตั้งแต่ประมาณ -120°C ไปจนถึงที่อุณหภูมิประมาณ 220°C และจะเกิดการเปลี่ยนแปลงของ โครงสร้างเฟสไปเป็นเทหะระgonal ในช่วงของอุณหภูมิตั้งแต่ประมาณ 220°C ไปจนถึงที่ อุณหภูมิประมาณ 420°C และสุดท้ายจะเกิดการเปลี่ยนแปลงของโครงสร้างเฟสไปเป็นพลีก ลูบนาศก์ ในช่วงของอุณหภูมิตั้งแต่ประมาณ 420°C ไปจนถึงที่อุณหภูมิประมาณ 1030°C และจะเริ่มเกิดเฟสของของเหลว (liquid phase) ในช่วงนี้จนหลอมเหลวหมดที่อุณหภูมิประมาณ 1200°C

และเมื่อไม่นานมานี้ในปี ค.ศ. 2004 Saito และคณะ [30] ได้ศึกษาสารประกอบ โซเดียมโพแทสเซียมในโอบেตในลักษณะเทคนิคของการจัดเรียงผิวเซรามิก (texture ceramic) ของสารประกอบโซเดียมโพแทสเซียมในโอบেต ซึ่งจากการศึกษาพบว่าเซรามิกที่ได้สามารถให้ ค่าสมบัติทางไฟอิโซอิเล็กทริกที่ดีกว่าการเตรียมด้วยวิธีมิกซ์ออกไซด์แบบเดิม และยังมีค่าสูง กว่าการใช้เทคนิคการอัดแบบกดร้อนอีกด้วย อีกทั้งยังได้ทำการเติมสารเจือเข้าไปในโครงสร้าง ของเซรามิก โดยสามารถแสดงค่าที่สูงที่สุดของค่าสัมประสิทธิ์ไฟอิโซอิเล็กทริกไว้ที่ 416 pC/N ค่าคงที่ไดอิเล็ก-ทริกที่ $1570 \text{ ด้วยอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสที่ } 253^\circ\text{C}$ ซึ่งหากดูจากค่าสมบัติที่ แสดงออกมานั้น จะพบว่ามีค่าที่ใกล้เคียงกับสารประกอบเลดเซอร์โคเนต/ไททาเนตในทางการค้า เลยทีเดียว

ในช่วงระยะเวลาเดียวกัน Birol และ Damjanovic [31] ได้ศึกษาสารประกอบ โซเดียมโพแทสเซียมในโอบे�ตด้วยวิธีการด้วยวิธีมิกซ์ออกไซด์แบบเดิม เพื่อเป็นการลดขั้นตอน การเตรียมที่ซับซ้อน และยุ่งยากจากการใช้เทคนิคการอัดแบบกดร้อน โดยอาศัยการควบคุม ปัจจัยต่างๆ ทั้งความชื้น และอุณหภูมิในการเผาจนกว่าจะได้ชิ้นงานเซรามิกที่มีความ หนาแน่นที่สูง จากการศึกษาพบว่าสามารถทำการเตรียมชิ้นงานเซรามิกให้มีความหนาแน่นสูง ถึงร้อยละ 95 ของความหนาแน่นทางทฤษฎี ซึ่งจะให้ค่าสัมประสิทธิ์ไฟอิโซอิเล็กทริกอยู่ที่ ประมาณ 100 pC/N จากนั้นได้ทำการศึกษา Wang อีสเทอร์ซีส ซึ่งได้ค่าสนามลบล้างแม่เหล็กที่ ประมาณ $20 \text{ kV}/\text{cm}$ และสภาพคงเหลือของโพลาไรเซชัน $20 \mu\text{C}/\text{cm}^2$

จากการค้นคว้าเอกสารอ้างอิงที่เกี่ยวข้อง ผู้วิจัยจึงสนใจจะศึกษาเตรียมสารประกอบจากระบบดังกล่าวเป็นองค์ประกอบหลักด้วยวิธีแบบสารละลายของแมง โดยจะมีการเติมสารเจือที่ต่างๆ ที่น่าสนใจ หรือการพัฒนากระบวนการเตรียมสารด้วยการปรับปรุงกระบวนการทางความร้อน ซึ่งในการศึกษาเบื้องต้นพบว่าสามารถปรับปรุงสมบัติของเซรามิกชนิดนี้ให้ดีขึ้นได้ ซึ่งถ้าหากวิจัยบรรลุเป้าหมายตามวัตถุประสงค์ที่ตั้ง ทางผู้วิจัยคาดว่าจะสามารถสร้างองค์ความรู้ใหม่ๆ ที่มีประโยชน์ต่อการศึกษาค้นคว้าเรื่องของวัสดุพิโซอิเล็กทริกชนิดใหม่ๆ ที่ไร้สารตะกั่วและมีสมบัติที่ดี เพื่อที่จะสามารถนำไปพัฒนาต่อยอดเพื่อให้มีสมบัติที่นำไปใช้งานได้จริงในที่สุด อีกทั้งยังจะสามารถนำไปประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์ได้หลากหลายมากขึ้นอีกด้วย

- การพัฒนาวัสดุอิเล็กโทรเซรามิกด้วยกระบวนการวิธีแบบแก้วเซรามิก

การปลูกพืชของสารจำพวกเฟอร์โรอิเล็กทริกลงในแก้วแก้วชนิดต่างๆ เป็นหัวข้องานวิจัยทางด้านแก้วเซรามิกที่น่าสนใจเรื่องหนึ่ง ซึ่งก็ได้ริ่มวิจัยกันตั้งแต่ประมาณปี 1960 โดยที่ Thwin [32] และคณะได้รายงานผลของการปลูกพืชของสารแบบเรย์มไททาเนต ($BaTiO_3$) ลงในแก้วที่มีองค์ประกอบของ $BaTiO_3$ อุ่นร้อยละ 90 และบอรอนออกไซด์อุ่นร้อยละ 10 ($90\%BaTiO_3:10\%B_2O_3$) ซึ่งทำให้แก้วเซรามิกมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเพิ่มขึ้นเท่ากับ 200 ที่อุณหภูมิห้องและมีค่าสูญเสียทางความร้อนที่ต่ำประมาณร้อยละ 1 ถึง 3 เท่านั้น หลังจากนั้น ต่อมาก็ได้มีการศึกษาวิจัยในเรื่องนี้กันมากยิ่งขึ้น โดยมีการปลูกพืชของสารเฟอร์โรอิเล็กทริกชนิดต่างๆ ในแก้วซิลิกาหลายๆ ระบบ เช่น $PbNb_2O_6$ ในแก้วอะลูมิโนซิลิเกต ($SiO_2-Al_2O_3$) [33] $NaNbO_3$ ในแก้วโซเดียมไนโตรบีมซิลิเกต ($Na_2O-Nb_2O_5-SiO_2$) [34] $PbTiO_3$ ในแก้ว $PbO-TiO_2-Al_2O_3-SiO_2$ เป็นต้น ซึ่งผลการทดลองโดยรวมพบว่า ความใสของแก้วขึ้นอยู่กับปริมาณของ SiO_2 เป็นอย่างมาก ยิ่งปริมาณของ SiO_2 น้อยๆ ประมาณร้อยละ 5-20 โดยน้ำหนัก ยิ่งมีโอกาสในการทำให้แก้วใสได้มากยิ่งขึ้น [35]

นอกจากนี้ ขนาดของผลึกยังมีบทบาทที่สำคัญต่อความใสอย่างที่ได้กล่าวมาแล้ว ข้างต้น อย่างไรก็ตามค่าคงที่ไดอิเล็กทริกกับมีแนวโน้มในทางตรงกันข้าม นั่นคือยิ่งผลึกมีขนาดใหญ่เท่าใดค่าคงที่ไดอิเล็กทริกก็จะมากขึ้น ดังนั้นการที่จะผลิตแก้วเซรามิกให้มีความใสเพื่อการประยุกต์ในเชิงแสงอาจจะต้องยอมให้ค่าไดอิเล็กทริกนั้นมีค่าต่ำลง ซึ่งก็ขึ้นอยู่กับการนำไปประยุกต์นั้นเอง

นักวิทยาศาสตร์หลายกลุ่มจึงมีแนวคิดในการศึกษาระบบแก้วที่มีค่าดัชนีหักเห ใกล้เคียงกับผลึกของสารเฟอร์โรอิเล็กทริกให้มากที่สุด เพื่อเป็นการลดปริมาณของแสงที่จะกระเจิงออกไป ทำให้แก้วมีความใสได้ และยังยอมที่จะให้ผลึกมีขนาดที่ใหญ่ขึ้นในระดับไมโครเมตร เพื่อเป็นการเพิ่มสมบัติทางไดอิเล็กทริกของสาร ในปี ค.ศ. 1991 Komatsu [36] ได้

ศึกษาแก้วในระบบที่มีเทลูเรียมออกไซด์ (TeO_2) ซึ่งเป็นแก้วที่มีสมบัติของแสงที่ไม่เป็นเชิงเส้นที่ดี นั่นคือมีดัชนีหักเหสูงใกล้เคียงกับผลึกของสารเฟร์โรอิเล็กทริก ซึ่งความสามารถปลูกผลึกเฟร์โรอิเล็กทริกในแก้วเทลูเรตต์นี้หลายชนิด อาทิ LiNbO_3 BaTiO_3 และ KNbO_3 และพบว่าสามารถปลูกผลึกในแก้วได้ขนาดใหญ่ที่สุดประมาณ 10 μm โครเมตรและยังทำให้แก้วมีความใสได้

นอกจากจะใช้แก้วในระบบซิลิเกตมาปลูกผลึกของสารเฟร์โรอิเล็กทริกได้แล้วนั้น แก้วในระบบอื่นก็สามารถนำมาใช้ได้ อาทิ เช่นแก้วในระบบฟอสเฟต (P_2O_5) และบอร์เตต (B_2O_3) ที่สามารถใช้ปลูกผลึกเฟร์โรอิเล็กทริก LiNbO_3 [37] PbTiO_3 [38-39] และ $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ [40] ได้เป็นต้น อย่างไรก็ตามจะสังเกตได้ว่า การปลูกผลึกของสารเฟร์โรอิเล็กทริกดังที่กล่าวมาข้างต้น ยังอาศัยแก้วพื้นฐานที่ประกอบไปด้วยออกไซด์ที่ทำให้เกิดแก้ว (glass-forming oxide) ซึ่งก็คือ SiO_2 Pb_2O_5 และ B_2O_3 เป็นตัวช่วยสร้างโครงข่ายของโครงสร้างของแก้วที่ใช้ในการตกผลึก ซึ่งจะทำให้เกิดปัญหาที่พบบ่อยครั้งก็คือ ถึงแม้ว่าจะสามารถปลูกผลึกของเฟร์โรอิเล็กทริกได้สำเร็จตาม แต่ก็มักจะมีเฟสที่ไม่ต้องการเกิดขึ้นมาพร้อมกันด้วย ซึ่งต้องใช้เวลาและความพยายามในการควบคุมการตกผลึกที่ต้องการให้ได้ ดังนั้นประมาณ 30 ปีที่ผ่านมา มีนักวิทยาศาสตร์ทางด้านนี้พยายามที่จะปลูกผลึกของสารเฟร์โรอิเล็กทริก ที่ประกอบไปด้วย glass-forming oxide อยู่ในโครงสร้างอยู่แล้ว ทำให้ไม่มีความจำเป็นที่จะต้องใส่ glass-forming oxide ตัวอื่นเพิ่มเข้าไปอีก ตัวอย่างเช่น สารเฟร์โรอิเล็กทริก $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ [41] $\text{Pb}_5\text{Si}_3\text{O}_{11}$ [42] ที่มี glass-forming oxide ที่ดีของ GeO_2 และ SiO_2 อยู่ในองค์ประกอบทางเคมีอยู่แล้ว เป็นต้น นอกจากสารเฟร์โรอิเล็กทริกที่ประกอบไปด้วยตะกั่วแล้ว สารเฟร์โรอิเล็กทริกที่ไร้สารตะกั่วและที่ประกอบไปด้วย glass-forming oxide อื่นๆ ก็เป็นที่สนใจมาศึกษา อาทิ $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ [41] LaBGeO_5 [43] KNbSi_2O_7 [44] และ LiPbPO_4 [45] เป็นต้น

ในปี ค.ศ. 2003 Pengpat และ Holland [46-47] ได้ค้นพบแก้วเซรามิกที่ประกอบไปด้วยผลึกของสารเฟร์โรอิเล็กทริกเฟสใหม่คือ Bi_2GeO_5 ซึ่งมี GeO_2 เป็น glass-forming oxide ในองค์ประกอบ ซึ่งพบว่าสามารถสร้างแก้วเซรามิกเฟร์โรอิเล็กทริกที่มีค่าทางไฟฟ้าที่ค่อนข้างดี โดยมีค่าสปอนเทเนียสโพราไอลเซ็น (Ps) อยู่สูงถึง $14 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ซึ่งเป็นค่าที่เทียบได้กับสารเฟร์โรอิเล็กทริกโดยทั่วไป อาทิ BaTiO_3 อย่างไรก็ตามแก้วเซรามิกที่ได้ยังไม่มีความใสเนื่องจากผลึกของ Bi_2GeO_5 จะเติบโตอย่างรวดเร็วเป็นแบบการตกผลึกจากพื้นผิว

สารประกอบที่มีโพแทสเซียมไนโตรเจต (KNbO_3 : KN) เป็นองค์ประกอบหลักเป็นหนึ่งในสารเฟร์โรอิเล็กทริกที่มีสมบัติทางไฟฟ้าอิเล็กทริกที่สูง ทำให้นักวิทยาศาสตร์ทางด้านแก้วเซรามิกเฟร์โรอิเล็กทริกหลายท่าน ทำการวิจัยในเรื่องของการปลูกผลึก KN ลงในแก้วระบบต่างๆ อาทิ Vernacotola และคณะฯ [48] ได้ทำการปลูกผลึก KN ในระบบแก้วซิลิเกต โดยมีปริมาณซิลิกาน้อยกว่าร้อยละ 36 โดยโมล และยังรายงานเพิ่มเติมว่าสำหรับปริมาณของซิลิกา

น้อยกว่าร้อยละ 20 โดยโมล และคงค่าอัตราส่วนระหว่างสารโพแทสเซียมออกไซด์ (K_2O) ต่อ ในโซเดียมออกไซด์ (Na_2O) เท่ากับ 1 ต่อ 1 จะทำให้หลอมแก้วสูตรเหล่านี้ยากมาก อย่างไรก็ตามเพื่อให้เกิดผลลัพธ์ $KNbO_3$ ปริมาณซิลิกาจะต้องไม่เกินร้อยละ 36 โดยโมล เพื่อแก้ปัญหาการหลอมแก้วยากในสูตรแก้วที่มีปริมาณซิลิกาน้อยนี้ พอกเข้าจึงได้เติมสาร Na_2O เพื่อไปแทน K_2O ในบางส่วน เนื่องจากโซเดียมเป็นผลลัพธ์ที่ดี ซึ่งพบว่าโซเดียมสามารถแทนที่โพแทสเซียมได้ถึงร้อยละ 50 โดยโมล และสามารถปลดล็อกของสารละลายของแข็งโพแทสเซียมโซเดียมในโซเดต ($K,Na)NbO_3$ ได้

ดังนั้น ในงานวิจัยนี้จึงมีความสนใจที่จะสร้างแก้วเซรามิกเพื่อรออิเล็กทริก โดยจะทำการศึกษาตัวแปรในการควบคุมการตกผลึก ของแก้วเซรามิกเพื่อรออิเล็กทริกในระบบห้องที่มี glass-forming oxide ออยู่ในองค์ประกอบของสารเพื่อรออิเล็กทริกอยู่แล้ว อย่างเช่น Bi_2GeO_5 $Pb_5Ge_3O_{11}$ หรือในระบบที่ไม่มี glass-forming oxide ออยู่ในองค์ประกอบ อาทิเช่น $LiNbO_3$ หรือ $KNbO_3$ โดยจะทำการควบคุมตัวแปรต่างๆ ที่มีผลต่อขนาดของผลึก อาทิ องค์ประกอบทางเคมี อุณหภูมิ อัตราการขันลงของอุณหภูมิ และระยะเวลาในการตกผลึก และเนื่องจากงานวิจัยส่วนใหญ่ยังไม่มีการอภิปรายในเรื่องของผลของตัวแปรต่างๆ ต่อการควบคุมการตกผลึก จึงมีความน่าสนใจที่จะศึกษาเรื่องนี้ให้ลึกซึ้งยิ่งขึ้น ซึ่งอาจจะต้องศึกษาลึกลงไปในเรื่องของ

ก า ร ล า ด

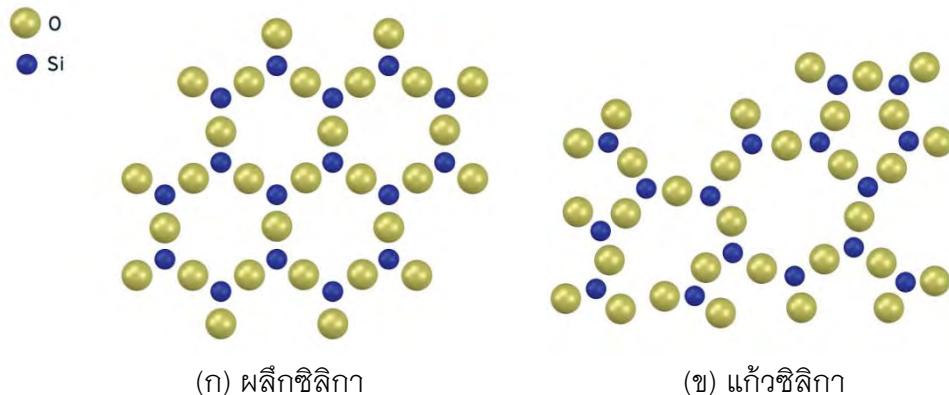
นิวเคลียชนในแก้วเหล่านี้ เพราะอุณหภูมิหรืออัตราเร็วในการเกิดนิวเคลียชน ก็มีความสำคัญต่อการตกผลึกเป็นอย่างมาก นอกจากนั้นแล้วยังจะทำการศึกษาสมบัติต่างๆ ของแก้วเซรามิกที่เตรียมได้ ทั้งในทางกายภาพ ทางแสง ทางไฟฟ้า และอิทธิพลของขนาดของผลึกในแก้วเซรามิกต่อสมบัติดังกล่าว

2.3 แก้ว (Glass)

2.3.1 นิยามของแก้ว (definition of glass)

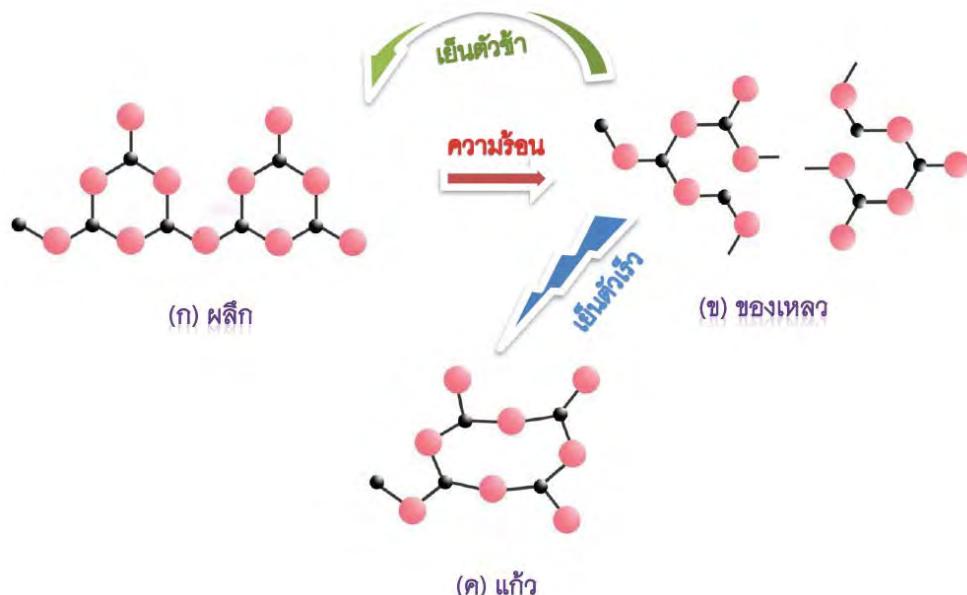
แก้วคือวัสดุอสัณฐานชนิดหนึ่ง และในทางสาขาวิชาสัตุศาสตร์ยังจัดแก้วให้อยู่ในกลุ่มของเซรามิก นอกจากนี้นักวิทยาศาสตร์บางกลุ่มพยายามนิยามให้แก้วเป็นอีกสถานะหนึ่งของสารนอกจากแข็ง (solid) ของเหลว (liquid) และแก๊ส ทั้งนี้เนื่องจากแก้วซึ่งแม้จะมีลักษณะคล้ายของแข็งแต่ไม่มีความเป็นผลลัพธ์เหมือนของแข็งทั่วไป กลับมีโครงสร้างที่ไม่ต่อเนื่องคล้ายกับโครงสร้างของของเหลว ดังแสดงให้เห็นในรูป 2.9 ซึ่งเปรียบเทียบโครงสร้างแบบสองมิติ (two-dimensional structure) ระหว่าง (ก) โครงสร้างผลลัพธ์ของสารซิลิกา (silica) หรือซิลิกอนไดออกไซด์ (SiO_2) และ (ข) โครงสร้างอสัณฐานของแก้วซิลิกา (silica glass) ซึ่งประกอบด้วยอะตอมของซิลิกอน (Si) และอะตอมของออกซิเจน (O) ที่เรียงตัวกันอย่างไม่เป็นระเบียบแบบสุ่ม (random disordered arrangement) ดังนั้นแก้วจึงประกอบด้วยสมบัติของทั้งของแข็งและของเหลว โดย

แก้วมีสภาพแข็งเกร็งเชิงกล (mechanical rigidity) เมื่อตอนของแข็ง แต่มีการเรียงตัวของอะตอมหรือโมเลกุลแบบสุ่มเหมือนของเหลวนั่นเอง



รูป 2.9 การเปรียบเทียบแบบจำลองโครงสร้างแบบสองมิติของ (ก) ผลึกซิลิกา และ (ข) แก้วซิลิกา [ปรับเปลี่ยนจาก [24]]

ในการศึกษาเรื่องของการทำให้เกิดแก้ว (glass formation) สามารถพิจารณาได้โดยเริ่มจากการหลอมตัวของผลึกของของแข็ง ดังแผนภาพในรูป 2.10 ซึ่งแสดงถึงการแตกตัวของพันธะ (bond dissociation) เมื่อผลึก (รูป 2.10(ก)) ได้รับความร้อนจนกล้ายเป็นของเหลวที่อุณหภูมิสูง (รูป 2.10(ข)) และเมื่อของเหลวนั้นถูกทำให้เย็นลงอย่างรวดเร็ว (fast cool) อะตอมจะถูกล็อกให้อยู่ในสถานะแบบไม่มีระเบียบหรือแบบสุ่ม (รูป 2.10(ค)) จนไม่สามารถเรียงตัวกลับไปเป็นผลึกที่สมบูรณ์ (perfect crystal arrangement) ได้ดังเดิม ดังนั้นจะเห็นได้ว่าปัจจัยที่สำคัญต่อการทำให้เกิดแก้วจากการหลอมคืออัตราการเย็นตัว (cooling rate) โดยการทำให้ของเหลวเย็นตัวอย่างช้าๆ หรือมีอัตราการเย็นตัวต่ำ อะตอมในของเหลวมีโอกาสที่จะกลับมาเรียงตัวกันอย่างเป็นระเบียบเพื่อเป็นผลึกที่มีพลังงานอิสระ (free energy) ต่ำที่สุด หรือเป็นโครงสร้างที่เสถียรที่สุดได้ ในขณะที่การใช้อัตราการเย็นตัวที่เร็วจะไปขัดขวางการเรียงตัวของอะตอมเพื่อกลับไปเป็นผลึก ดังนั้นแก้วซึ่งเป็นวัสดุอสัมฐานที่มีพลังงานอิสระสูงกว่าหรือความเสถียรทางอุณหพลศาสตร์น้อยกว่าของผลึกจึงเกิดขึ้นได้ในกรณีนี้



รูป 2.10 ภาพการเรียงตัวของอะตอมของผลึกและการเรียงตัวของอะตอมของแก้วหลังจากการทำให้เย็นตัวลงแบบช้า (slow cool) และแบบเร็ว (fast cool) จากของเหลวเมื่อได้รับความร้อน [ปรับเปลี่ยนจาก [49]]

อย่างไรก็ตาม วัสดุแต่ละชนิดต้องใช้อัตราการเย็นตัวเพื่อกลายไปเป็นแก้ว หรือวัสดุอสัณฐานเร็วหรือช้าแตกต่างกัน อาทิ การทำให้เกิดโลหะอสัณฐาน (amorphous metal) อาจต้องใช้อัตราการเย็นตัวที่เร็วมากในช่วงล้านองศาเซลเซียสต่อวินาที ในขณะการเกิดแก้วอย่างง่าย (easy glass) ต้องการอัตราการเย็นตัวเพียง 0.1 ถึง 1.0 องศาเซลเซียสต่อวินาทีเท่านั้น

แก้วที่เราใช้กันมาตั้งแต่เด็กดับร้อนจะทั้งถึงปัจจุบันนี้ มีส่วนประกอบทางเคมีที่สำคัญที่สุดคือทราย (sand) ซึ่งก็คือซิลิกอนไดออกไซด์หรือเรียกอีกอย่างหนึ่งว่าซิลิกานน์เอง แต่ก็ไม่จำเป็นที่แก้วทุกชนิดจะต้องใช้ซิลิกาเป็นส่วนประกอบหลักเสมอไป เนื่องจากในปัจจุบันมีการผลิตแก้วได้หลากหลายชนิดมากขึ้น โดยบางชนิดไม่จำเป็นต้องมีซิลิกาในส่วนผสมเลยก็ได้ การผลิตแก้วส่วนใหญ่มาจากการนำส่วนผสมของวัตถุดินของแก้วไปหลอมที่อุณหภูมิสูงแล้วทำให้เย็นตัวอย่างรวดเร็ว อย่างไรก็ตามในปัจจุบันการพัฒนาของเทคโนโลยีต่างๆ ทำให้สามารถผลิตแก้วได้จากการตกสะสมของไอ (vapor deposition) โดยกระบวนการวิธีโซลเจล (sol-gel processing) ของสารละลาย (solution) หรือการฉายรังสีนิวตรอน (neutron irradiation) ไปยังวัสดุที่เป็นผลึก เป็นต้น นอกจากนี้แก้วแบบดังเดิมมักจะเป็นสารอนินทรีย์ (inorganic substance) หรือสารที่ไม่ใช่โลหะ (non-metallic substance) ขณะนี้ความสามารถผลิตแก้วที่เป็นสารอินทรีย์ (organic substance) ได้แล้ว และแก้วที่ทำมาจากโลหะก็กล้ายเป็นเรื่องปกติเมื่อ

ไม่กี่ปีที่ผ่านมา ดังนั้นจึงเห็นได้อย่างชัดเจนว่าธรรมชาติทางเคมีของวัสดุไม่สามารถนำมานิยาม คำว่าแก้วได้อย่างถูกต้อง

มีนักวิทยาศาสตร์ผู้เชี่ยวชาญทางด้านแก้วหลายท่าน ได้พยายามนิยามความหมายของ แก้วให้เหมาะสมที่สุด ตามพื้นฐานความรู้และมุ่งมองที่แตกต่างกัน ซึ่งผู้เขียนได้เลือกแสดงคำ นิยามที่สำคัญดังต่อไปนี้

- เชลล์บี (Shelby)(ค.ศ. 2005) [50]

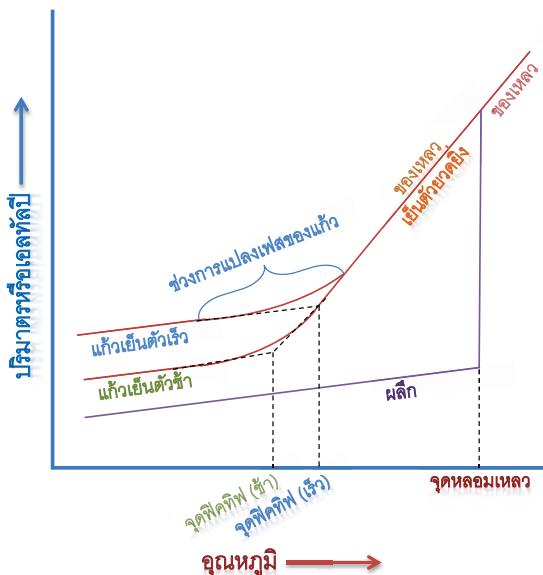
มีความเห็นว่าแก้วทุกชนิดมีลักษณะเฉพาะที่เหมือนกันอยู่ 2 ข้อคือ

- มีการเรียงตัวของอะตอมในระยะสั้น (a short range, periodic atomic arrangement)
- มีพฤติกรรมการแปลงเฟสของแก้วที่ขึ้นอยู่กับเวลา (time-dependent glass transformation behavior) ซึ่งจะเกิดขึ้นในช่วงอุณหภูมิหนึ่งๆ เรียกว่า บริเวณการแปลงเฟสของแก้ว (glass transformation region)

เข้าใจได้ให้คำนิยามสั้นๆ ของแก้วว่า

“ของแข็งอัมorphous (an amorphous solid) ที่ไม่มีการเรียงตัวของอะตอมแบบบาร์และ แสดงบริเวณที่มีพฤติกรรมการแปลงเฟสของแก้ว”

จากนิยามนี้จึงสามารถสรุปได้ว่า แก้วเกิดขึ้นได้จากสารอินทรีย์ สารอินทรีย์ (organic) หรือโลหะ โดยใช้เทคนิคใดๆ ก็ได้ แต่ต้องสามารถแสดงพฤติกรรมการแปลงเฟสของแก้วได้



รูป 2.11 ผลกระทบของอุณหภูมิต่ออ่อนหลล์ปีของกรอบหลอมเหลวในการเกิดแก้ว ปรับเปลี่ยน จาก [50]]

รูป 2.11 แสดงถึงช่วงการแปลงเฟสของแก้วซึ่งเป็นช่วงของอุณหภูมิที่แตกต่างกับการตกผลึก (crystallization) ของของแข็งโดยทั่วไป ที่เกิดขึ้น ณ อุณหภูมิค่าไดค่าหนึ่ง หรือที่เรียกว่าจุดหลอมเหลว (melting point, T_m) นั่นเอง ตามความจริง การเปลี่ยนแปลงปริมาตรกับอุณหภูมิมีพฤติกรรมเหมือนกับการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิ ในกรณีนี้ทราบกันดีว่า ของเหลวส่วนมาก เมื่อได้รับความร้อนจะขยายตัวนั่นคือ ห้องปริมาตรและอุณหภูมิจะเพิ่มขึ้น ตามอุณหภูมิด้วย ดังกราฟในรูป 2.11 เมื่อของเหลวถูกลดอุณหภูมิลง ค่าอุณหภูมิจะลดลง จนถึงจุดหลอมเหลวซึ่ง ณ จุดนี้ของเหลวจะเริ่มเปลี่ยนสถานะเป็นของแข็ง และถ้าของแข็งนั้นมีการตกผลึก การเปลี่ยนแปลงปริมาตรหรืออุณหภูมิจะเกิดขึ้นอย่างฉับพลันแบบไม่ต่อเนื่อง (discontinuous change) ซึ่งจะเกิดขึ้น ณ จุดหลอมเหลวนั่นเอง หลังจากนั้นการเปลี่ยนแปลงก็จะเริ่มช้าลงอย่างคงที่ จนกระทั่งอุณหภูมิลดลงถึงอุณหภูมิห้อง (room temperature) และสารที่ได้ก็จะเป็นของแข็งที่มีผลึก อย่างไรก็ตาม ถ้าของเหลวถูกทำให้เย็นตัวลง โดยที่ไม่มีการตกผลึก ณ จุด T_m ของเหลวจะกลายเป็นของเหลวเย็นตัวยัดยิ่ง (super-cooled liquid) ที่มีความหนืดสูง (high viscosity) ซึ่ง ณ ที่นี่ การเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิจะเกิดขึ้นอย่างช้าๆ สังเกตได้จากความชันของกราฟเปลี่ยนไปจากช่วงของเหลวที่เป็นตัวแบบยัดยิ่ง จนกระทั่งถึงอุณหภูมิห้อง สารที่ได้ก็เป็นของแข็งที่ไม่มีผลึก (non-crystalline solid) หรือเรียกว่า “แก้ว” นั่นเอง ดังนั้นการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนของการเกิดแก้วกับการเกิดผลึกจึงต่างกันโดยสิ้นเชิง จะเห็นได้จากการถ่ายภาพเป็นของแข็งแบบแก้วมีการเปลี่ยนแปลงอย่างต่อเนื่อง โดยช่วงการแปลงเฟสของแก้วจะเป็นช่วงแบ่งระหว่างความเป็นของเหลวและของแข็งที่เกิดขึ้นในบริเวณใกล้ๆ จุดหลอมเหลวของสาร ดังนั้น นักวิทยาศาสตร์จึงพยายามนิยามอุณหภูมิค่าหนึ่งที่เรียกว่าอุณหภูมิฟิกทีฟ (Fictive temperature; T_F) ขึ้นเพื่อใช้แทนช่วงการแปลงเฟสของแก้ว ซึ่งก็คือจุดตัดของสัมผัสเส้นกราฟของเหลวเย็นตัวยัดยิ่ง และเส้นสัมผัสของเส้นกราฟของแก้ว ณ อุณหภูมนี้เอง โครงสร้างของแก้วจะเหมือนกับของเหลวที่อยู่ในภาวะสมดุล (equilibrium liquid) ดังนั้น แก้วต่างชนิดกันนั่น่าจะมีโครงสร้างที่แตกต่างกัน อย่างไรก็ตามถึงแม้ว่าจะเป็นแก้วชนิดเดียวกัน แต่ถ้ามีอุณหภูมิฟิกทีฟที่ต่างกัน กล่าวคือเป็นแก้วที่ได้จากการทำให้แก้วเย็นตัวลงในอัตราเร็วที่ต่างกัน อาทิ แบบช้าๆ (slow cooled glass) หรือแบบรวดเร็ว (fast cooled glass) ก็จะได้แก้วที่มีอุณหภูมิหรือปริมาตรสุดท้ายต่างกันในที่สุด ซึ่งเป็นผลทำให้แก้วที่เย็นตัวอย่างช้าๆ มีความเสถียร (stability) ในโครงสร้างมากกว่าแก้วที่เย็นอย่างรวดเร็ว เนื่องจากการแปลงเฟสของแก้วเกิดขึ้นในลักษณะที่เป็นช่วงของอุณหภูมิไม่ใช่อุณหภูมิใดอุณหภูมิหนึ่ง แต่เพื่อความสะดวกในการใช้เทอมที่เหมาะสม จึงมีการนิยามอุณหภูมิการแปลงเฟสของแก้ว (glass transformation temperature; T_g หรือ glass transition temperature) ขึ้น ซึ่งอุณหภูมิดังกล่าวคืออุณหภูมิที่เส้นกราฟของการวิเคราะห์เชิงความร้อน (thermal

analysis) หรือเส้นกราฟของการขยายตัวทางความร้อน (thermal expansion) ของแก้วที่มีการเปลี่ยนแปลงนั้นเอง ซึ่งรายละเอียดในเรื่องของอุณหภูมิการแปลงเฟสของแก้วนี้จะอธิบายในบทต่อๆ ไป

- มาตรฐานเออเอสที่เอ็มสำหรับแก้ว (ASTM Standards for Glass, ASTM standard no. C 162-92) [51,52]

ได้ให้คำนิยามของแก้วไว้ดังนี้ “แก้วคือผลิตภัณฑ์สารอนินทรีย์ของการหลอมซึ่งได้ถูกทำให้เย็นตัวลงเป็นสภาพแข็งเกร็ง (rigid condition) โดยไม่มีการตกผลึก”

2.3.2 ทฤษฎีโครงสร้างของการเกิดแก้ว (Structural theories of glass formation) [50]

ในการศึกษาเรื่องโครงสร้างของแก้วซึ่งเป็นวัสดุอสัณฐาน เริ่มจากการพิจารณาภูมิปัญญาของศาสตร์ทางด้านสถานะของแข็ง (solid state) ดังนี้ “แก้วที่มีส่วนประกอบทางเคมีเหมือนกันแต่ผลิตจากห้องปฏิบัติการต่างกันสองแห่ง เมื่อนำมาทดสอบสมบัติพื้นฐานปรากฏว่า แก้วจากทั้งสองแห่งมีสมบัติเหมือนกันในระดับหนึ่ง” จึงสรุปได้ว่าอย่างน้อยที่สุดแก้วจากทั้งสองแห่งนี้มีโครงสร้างที่เหมือนกัน อย่างไรก็ตามมีคำถามมาว่า ทำไมแก้วที่เป็นวัสดุที่ปราศจากโครงสร้างที่มีการเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบเป็นสายยาว (long range, periodic structure) เหมือนของผลึก จึงสามารถมีโครงสร้างเฉพาะตัวได้ ดังนั้นในบทนี้จะทำการอธิบายทฤษฎีต่างๆ ที่เกี่ยวข้องกับการทำให้เกิดแก้ว

ทฤษฎีแรกเริ่มและง่ายที่สุดคือทฤษฎีของโกลด์ชมิดท์ (Goldschmidt) เขาได้สรุปว่า แก้วที่มีสูตรอย่างง่ายเป็น M_xO_y ซึ่งในการพิจารณาเชิงเรขาคณิตพบว่า ออกไซด์ที่สามารถทำให้เกิดแก้วได้ควรมีอัตราส่วนรัศมีอะตอมของไอออนบวก (M) กับออกซิเจน (O) คือ R_M/R_O อยู่ในช่วง 0.2 ถึง 0.4 ดังตัวอย่างออกไซด์บางชนิดที่แสดงไว้ในตารางที่ 2.1 เนื่องจากอัตราส่วนรัศมีอะตอมในช่วงของ Goldschmidt มีแนวโน้มที่จะผลิตไอออนบวกที่ล้อมรอบด้วยออกซิเจนไอออน 4 ตัว ในรูปของทรงเหลี่ยมสี่หน้า (tetrahedral) ทำให้เขารู้ว่าแก้วหลอมที่ประกอบไปด้วยไอออนชนิดนี้เท่านั้นที่จะทำให้เกิดแก้วได้ ซึ่งเขายกเว้นออกไซด์บางชนิด อาทิ ซิลิกอนออกไซด์ (SiO_2) เจอร์มาเนียมออกไซด์ (Ge_2O_5) และ ฟอสฟอรัสออกไซด์ (P_2O_5) มีอัตราส่วน R_M/R_O อยู่ในช่วงนี้ จึงสามารถนำออกไซด์ดังกล่าวไปทำให้เกิดแก้วด้วยตัวมันเองได้เป็นอย่างดี และเรียกออกไซด์เหล่านี้ว่าฟอเมอร์ของแก้ว (glass former) ที่ดีนั่นเอง

ตาราง 2.1 อัตราส่วนรัศมีอะตอม R_M/R_O ของออกไซด์ที่เป็นฟอเมอร์ของแก้ว [53]

Compound	Radius Ratio (R_M/R_O)
SiO_2	$R_{Si}:R_O = 0.39 \text{ \AA}:1.4 \text{ \AA} \approx 0.28$
B_2O_3	$R_B:R_O = 0.20 \text{ \AA}:1.4 \text{ \AA} \approx 0.15$
P_2O_5	$R_P:R_O = 0.34 \text{ \AA}:1.4 \text{ \AA} \approx 0.25$
GeO_2	$R_{Ge}:R_O = 0.44 \text{ \AA}:1.4 \text{ \AA} \approx 0.31$
BeF_2	$R_{Be}:R_F = 0.34 \text{ \AA}:1.36 \text{ \AA} \approx 0.25$

จากตาราง 2.1 จะเห็นได้ว่าออกไซด์เกือบทุกชนิดมีค่า R_M/R_O อยู่ในช่วงของโกลชมิดท์ ทั้งหมด ยกเว้น硼อนออกไซด์ (B_2O_3) ดังนั้นออกไซด์ชนิดนี้จึงนำมาสร้างแก้วที่มีโครงสร้างต่างจากฟอเมอร์ออกไซด์ชนิดอื่นๆ ซึ่งรายละเอียดจะอธิบายในหัวข้อต่อไป อย่างไรก็ตาม สมมุติฐานของโกลชมิดท์ไม่ถูกเสนอไป เนื่องด้วยสาเหตุดังต่อไปนี้

- ถ้าสมมุติฐานนี้ถูกต้อง น้ำแก้วหลอมที่ประกอบด้วยไอออนที่มีโคลอร์ดิเนชันเป็นแบบทรงเหลี่ยมสี่หน้าเท่านั้นที่สามารถทำให้เกิดแก้วได้
- ไม่มีคำอธิบายอย่างชัดเจนว่า ทำไมโคลอร์ดิเนชันที่เป็นแบบทรงเหลี่ยมสี่หน้าจึงอื้ออำนวยการทำให้เกิดแก้ว

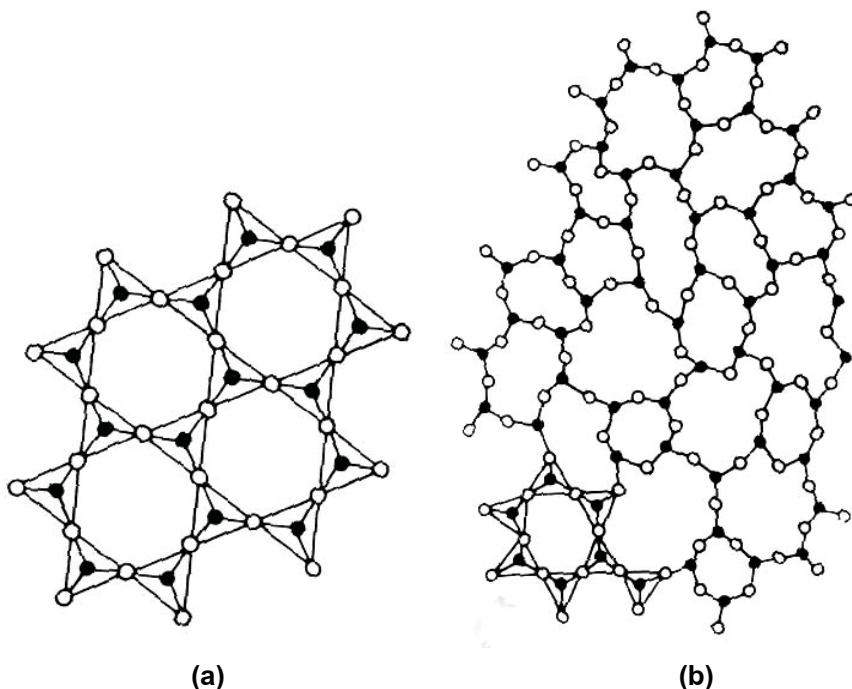
ดังนั้นในปี ค.ศ. 1932 ชาคาเรียสเซน (Zachariasen) [54] จึงพัฒนาทฤษฎีเครือข่ายแบบสุ่มของโครงสร้างแก้วขึ้นมา ซึ่งเป็นการขยายความทฤษฎีของโกลชมิดท์ให้ครอบคลุมมากยิ่งขึ้น โดยเขายกยานอธิบายว่า ไอออนที่มีเลขโคลอร์ดิเนชัน (coordination number) เฉพาะค่าเท่านั้นที่อาจจะมีความเหมาะสมในโครงสร้างของแก้ว โดยต่อมาร์เรน (Warren) (ค.ศ. 1933) [55] ได้ใช้ผลการทดลองด้านการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction) ช่วยเสริมทฤษฎีของชาคาเรียสเซน ซึ่งต่อมามีการเรียกทฤษฎีนี้ว่า ทฤษฎีเครือข่ายของชาคาเรียสเซน และ华伦 (The Zachariasen-Warren network theory) และได้กล่าวเป็นทฤษฎีพื้นฐานที่ใช้ในการอธิบายแบบจำลองของแก้วกันอย่างกว้างขวางที่สุด

โดยชาคาเรียสเซนได้สรุปทฤษฎีของเขาว่าเป็นหัวข้อสำคัญดังต่อไปนี้

- แก้วชิลิกเกตที่เกิดหลังจากการทำให้ผลึกชิลิกาหลอมเย็นตัวลงอย่างรวดเร็วจะมีโครงสร้างที่ตรงกันข้ามกับโครงสร้างบรรจุชิดสุด (close-packed structure) ส่วนโครงสร้างบรรจุชิดนี้จะเกิดขึ้นถ้าเกิดการตกผลึกซ้ำ (recrystallization) อีกครั้ง

2. เครื่อข่ายของแก้วซิลิกาต้นจะประกอบไปด้วยโครงสร้างทรงเหลี่ยมสี่หน้าที่มีการเชื่อมต่อที่มุ่งทั้งสี่ คล้ายกับโครงสร้างผลึกซิลิกาแต่โครงร่างตาข่ายนี้จะไม่ต่อเนื่องและสมมาตรเหมือนกับของผลึกซิลิกา
3. เครื่อข่ายของแก้วซิลิกาต้นจะเชื่อมขยายต่อเนื่องไปเป็นแบบ 3 มิติ โดยที่พุ่มพุ่ม เนลี่ยของโครงสร้างเหมือนกันทุกทิศทาง ทำให้สมบัติต่างๆ ของแก้วมีความเป็นไอโซทรอปิก (isotropic)

ตัวอย่างของการเชื่อมโยงของ SiO_4 ทรงเหลี่ยมสี่หน้าในแก้วซิลิกาตับผลึกซิลิกาแสดงไว้ในรูปที่ 2.12



รูป 2.12 การเชื่อมโยงของ SiO_4 ทรงเหลี่ยมสี่หน้า โดย ● = ซิลิกอน (Si) และ ○ = ออกซิเจน (O) [53]

- (a) บล็อกโครงสร้าง (building block) ของ SiO_4 ที่มีการจัดเรียงตัวแบบปกติ ในผลึกซิลิกา (SiO_2) (ในที่นี้มีเพียงออกซิเจน 3 อะตอม ส่วนออกซิเจนตัวที่ 4 จะวางอยู่บนหรือล่างซิลิกอนอะตอม)
- (b) บล็อกโครงสร้าง (building block) ของ SiO_4 ที่มีการเรียงตัวอย่างไม่เป็นระเบียบในแก้วซิลิกา (SiO_2 glass)

ชาค่าเรียสเซนยังยืนยันอีกว่า ความสามารถในการเกิดเครือข่ายนี้มีความจำเป็นต่อการทำให้เกิดแก้ว และขยายพิจารณากฎเพิ่มเติมเกี่ยวกับการจัดเรียงโครงสร้างที่จะทำให้เกิดเครือข่ายของแก้ว ดังต่อไปนี้

1. ออกซิเจนอะตอมต้องไม่สร้างพันธะกับไอออนบวกเกินกว่า 2 ตัว เนื่องจากถ้าจับตัวเกินกว่า 2 จะเป็นการยับยั้งการปรับเปลี่ยนมุ่งระหว่างพันธะของ ออกซิเจน-ไอออนบวก-ออกซิเจน ตัวอย่างเช่นมุ่งระหว่างพันธะ O-Si-O “ไม่ให้มีความหลากหลายทั้งนี้จะไม่สามารถทำให้เกิดเป็นเครือข่ายของแก้วที่เรียงตัวกันแบบไม่ต่อเนื่อง (non-periodic network) ได้ดังรูป 2.12(b)
2. ออกซิเจนที่ล้อมรอบไอออนบวกเครือข่ายต้องมีจำนวนน้อยๆ ประมาณ 3 ถึง 4 อะตอม
3. ออกซิเจนจะต้องเชื่อมต่อที่มุม (corners) ของทรงเหลี่ยมหลายหน้า (polyhedra) เท่านั้นไม่ใช่ที่ขอบ (edges) และหน้า (faces) ทำให้เครือข่ายที่เกิดขึ้นเป็นโครงสร้างแบบเปิด (open structure)
4. อย่างน้อยที่สุดมุ่งทั้งสามของออกซิเจนจะต้องถูกเชื่อมโยงเพื่อที่จะทำให้เกิดเครือข่ายแบบ 3 มิติ
5. ออกไซซ์ด์ของแก้วจะเกิดขึ้นได้ก็ต่อเมื่อแก้วนั้นๆ ประกอบไปด้วยสัดส่วนของไอออนบวกที่ค่อนข้างสูงที่ถูกล้อมล้อมด้วยออกซิเจนแบบสามเหลี่ยม (triangular) หรือแบบทรงเหลี่ยมสี่หน้า
6. โครงสร้างทรงเหลี่ยมสี่หน้าและโครงสร้างแบบสามเหลี่ยมแต่ละอัน จะเชื่อมต่อกันที่มุมเท่านั้น
7. ออกซิเจนบางตัวจะเชื่อมต่อกับไอออนบวกเครือข่าย (network cations) 2 ตัวและไม่สร้างพันธะกับไอออนบวกอื่นๆ ต่อไป

แก้วที่เป็นที่รู้จักในช่วงนั้นประกอบด้วยออกไซซ์ด์ของไอออนบวกเครือข่าย ที่มีโครงสร้างแบบสามเหลี่ยม เช่น โบรอนออกไซด์ (B_2O_3) หรือแบบทรงเหลี่ยมสี่หน้า เช่น ซิลิกอนได-ออกไซด์ (SiO_2) เจร์เมเนียมออกไซด์ (GeO_2) และฟอสฟอรัสออกไซด์ (P_2O_5) เป็นต้น

ชาค่าเรียสเซนยังได้ตีพิมพ์เผยแพร่ข้อมูลที่สำคัญเพิ่มเติม เพื่อเป็นพื้นฐานของแบบจำลองสำหรับโครงสร้างของแก้ว (the models for glass structure) ที่เรียกว่าทฤษฎีเครือข่ายแบบสุ่มดังที่กล่าวมาแล้วข้างต้น ซึ่งอันที่จริงแล้วคำว่าแบบสุ่ม (random) เกิดขึ้นมาที่หลังเพระชาค่าเรียสเซน ได้ตั้งชื่อทฤษฎีของเขาว่าในครั้งแรกว่าทฤษฎีเครือข่ายอสัณฐาน (the vitreous network theory) [50]

ทฤษฎีอื่นๆ อีกหลายทฤษฎีของการทำให้เกิดแก้วมีพื้นฐานมาจากธรรมชาติของพันธะในวัสดุ ดังตัวอย่างต่อไปนี้

1. ทฤษฎีของสมีแคล (Smekal) (ค.ศ. 1951) [56]

แก้วสามารถทำให้เกิดขึ้นได้จากของหลอมซึ่งประกอบไปด้วยพันธะที่มีลักษณะเฉพาะที่อยู่ท่ามกลางระหว่าง “พันธะโคเวเลนซ์บริสุทธิ์ (purely covalent)” และ “พันธะไอออนิกบริสุทธิ์ (purely ionic)” เนื่องมาจากสาเหตุดังต่อไปนี้

- พันธะไอออนิกบริสุทธิ์ปราศจากลักษณะเฉพาะของทิศทาง (direction characteristic) ดังนั้นวัสดุที่ประกอบไปด้วยพันธะที่มีความเป็นไอออนิกสูง จึงไม่สามารถสร้างโครงสร้างที่เป็นเครือข่ายได้
- พันธะโคเวเลนซ์บริสุทธิ์มีแนวโน้มที่จะสร้างมุ่งพันธะที่มีค่าแన่นอน จึงไม่สามารถสร้างเครือข่ายแบบไม่ต่อเนื่องของแก้วได้เช่นกัน

ดังนั้นสารที่จะทำให้เกิดแก้ว (glassforming substances) ได้นั้นจะต้องอยู่ในประเภทของสารประกอบอนินทรีย์ (inorganic compounds) ที่ประกอบไปด้วยพันธะที่มีความเป็นไอออนิกบางส่วนและโคเวเลนซ์ในบางส่วน หรืออาจเป็นสารประกอบอนินทรีย์หรือสารประกอบอินทรีย์ (organic compounds) ซึ่งสร้างโครงสร้างแบบลูกโซ่ (chain structures) ด้วยพันธะโคเวเลนซ์ภายในลูกโซ่และพันธะแวนเดอร์วัลส์ (van der waals) ระหว่างสายโซ่

2. ทฤษฎีของสแตนเวิร์ช (Stanworth) (ค.ศ. 1950) [57]

สแตนเวิร์ชมีความพยายามที่จะใช้แนวคิดของพันธะผสม (the mixed bond concept) โดยอาศัยแบบจำลองของลักษณะเฉพาะของไอออนิกบางส่วน (partial ionic character model) ของพอลิ่ง (Pauling) ในการจำแนกออกไชร์ด์ออกเป็น 3 กลุ่ม โดยใช้พื้นฐานของสภาพไฟฟ้าลบของไอออนบวก (the electronegativity of the cation: E_c) และเนื่องจากในกรณีที่ไออันลบคือออกซิเจนเสมอ จึงสามารถใช้ลักษณะเฉพาะของไอออนิกแบบเศษส่วน (fractional ionic character) ของพันธะระหว่างไอออนบวกกับไออันลบ (the cation-anion bond) ในการจัดกลุ่มออกไชร์ด์ได้ออกเป็น 3 กลุ่มดังนี้

กลุ่ม 1. ฟอเมอร์เครือข่าย (Network formers): เป็นไออันบวกที่สร้างพันธะกับออกซิเจนด้วยค่าลักษณะเฉพาะแบบเศษส่วนที่มีค่าใกล้เคียงกับร้อยละ 50 ซึ่งจะสามารถนำไปผลิตเป็นแก้วได้ด้วยตัวมันเอง

ดังตัวอย่างของ ซิลิกอนไดออกไชร์ด (SiO_2) ไบرونออกไชร์ด (B_2O_3)

ฟอสฟอร์สออกไชร์ด (P_2O_5) และเจอร์มานียมออกไชร์ด (GeO_2) เป็นต้น

กลุ่ม 2. อินเทอเมดิเอต (intermediates): เป็นไออันบวกที่ค่าสภาพไฟฟ้าลบต่ำกว่าฟอเมอร์เครือข่ายเล็กน้อย ซึ่งจะสร้างพันธะแบบไอออนิกได้ดีกว่าฟอเมอร์เครือข่าย

ออกไชร์ดของไออันชนิดนี้ไม่สามารถทำให้เกิดแก้วด้วยตัวมันเอง แต่จะไปแทนที่ไออันบวกของไออันชนิดฟอเมอร์เครือข่ายในบางส่วน และ

เนื่องจากไอออนชนิดนี้มีสมบัติอยู่ท่ามกลางระหว่างไอออนบวกของฟอเมอร์ที่ทำให้เกิดแก้วด้วยตัวมันเอง และไอออนที่มีความเป็นไอออนนิกสูงมากและไม่สามารถเกิดแก้วด้วยตัวมันเอง ทำให้ไอออนชนิดนี้มีชื่อเรียกว่า อินเทอเมดิอิท ซึ่งแปลว่าระหว่างกลางหรือกึ่งกลาง

กลุ่ม 3. ตัวดัดแปร (modifiers): เป็นไอออนบวกที่มีค่าสภาพไฟฟ้าลบต่ำมาก และสร้างพันธะแบบไอออนิกกับออกซิเจนได้ดีมาก และไม่สามารถทำให้เกิดแก้วด้วยตัวมันเอง

ออกไซด์ของไอออนชนิดนี้จะทำให้ที่ดัดแปรโครงสร้างเครือข่ายของแก้วที่เกิดมาจากการออกไซด์ของฟอเมอร์เครือข่าย

3. ทฤษฎีของซัน (Sun) (ค.ศ. 1947) [58]

เนื่องจากความแข็งแรงของพันธะ (bond strength) สามารถนำมาใช้เป็นเกณฑ์ในการทำนายความง่ายในการทำให้เกิดแก้ว ทำให้ซันมีข้อโต้แย้งว่า ความแข็งแรงของพันธะต่อต้านการจัดระบบช้า (reorganization) ของโครงสร้างห้าแก้วหลอม (melt structure) ไปเป็นโครงสร้างผลลัพธ์ (crystalline structure) ระหว่างการทำให้น้ำแก้วหลอมเย็นตัวลง ดังนั้น才จะช่วยทำให้เกิดแก้วได้ดีขึ้น

ในกรณีที่เฉพาะนี้ ความแข็งแรงพันธะสามารถนิยามได้คือ พลังงานที่ต้องการในการแตกตัว (dissociate) ออกไซด์ให้เป็นอะตอมขององค์ประกอบในสถานะแก๊ส (gaseous state)

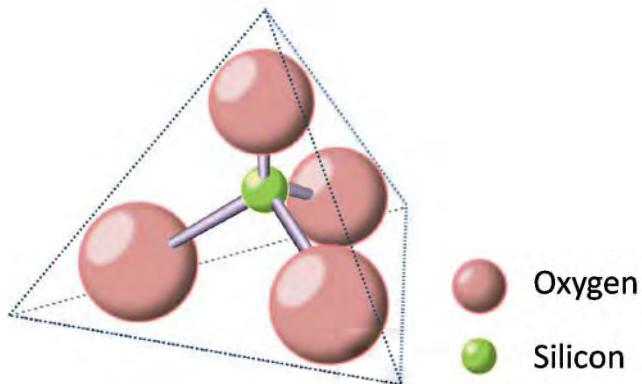
เนื่องจากค่าจากการทดลองของพลังงานนี้รวมถึงพลังงานที่ได้มาจากการพันธะระหว่างไอออนบวกกับไอออนลบทั้งหมด ดังนั้นค่าความแข็งแรงของพันธะเดี่ยว (S_{single}) จึงมีค่าดังสมการที่ 2.14

$$S_{single} = \frac{E_d}{N} \quad (2.14)$$

โดยที่ E_d คือพลังงานในการแตกตัวของพันธะ (dissociation energy)

N คือจำนวนพันธะระหว่างไอออนบวกและไอออนลบของหน่วยโคลอร์ดิเนชัน

ดังตัวอย่าง $N = 4$ ของหน่วยโครงสร้างแบบทรงเหลี่ยมสีเหลืองซิลิกेटดังแสดงในรูปที่ 2.13 ซึ่งมีจำนวนพันธะระหว่างไอออนบวก (Si) กับไอออนลบ (O) เท่ากับ 4



รูป 2.13 หน่วยโครงสร้างแบบทรงเหลี่ยมสี่หน้าของซิลิเกต

การใช้เกณฑ์ของชันสามารถจำแนกออกไชร์ด์ได้เหมือนของสแตนเวิร์ชซึ่งแบ่งกลุ่มออกเป็น 3 กลุ่มของไอออนของฟอเมอร์เครือข่าย อินเทอามิติอิท และตัวดัดแปร ถึงแม้ว่าแบบจำลองนี้จะได้ผลดีกับข้อสังเกตโดยประสบการณ์ (empirical observation) แต่ยังไม่สามารถพิสูจน์ได้อย่างลึกซึ้ง เพื่อใช้อธิบายกระบวนการของการทำให้เกิดแก้วได้จริง

4. ทฤษฎีของรอว์สัน (Rawson) (ค.ศ. 1967) [59]

เข้าได้แนะนำว่าชันและเลขความสำคัญของอุณหภูมิในแบบจำลองของเข้า และได้เสนอความคิดเห็นเพิ่มเติมในเรื่องของอุณหภูมิดังนี้คือ

การหลอมเหลวที่อุณหภูมิสูงจะมีพลังงานมากเพียงพอต่อการทำพันธะของสารประกอบแทกออกจากกัน (bond disruption) มากกว่าการที่อุณหภูมิต่ำ ดังนั้นจึงทำให้สรุปได้ว่า “วัสดุที่มีความแข็งแรงของพันธะเดี่ยวสูง (a large single bond strength) และมีอุณหภูมิการหลอมเหลวต่ำ (low melting temperature) จะเป็นฟอเมอร์แก้ว (glass former) ที่ดีกว่า วัสดุที่มีความแข็งแรงของพันธะเดี่ยวสูงเหมือนกัน แต่มีอุณหภูมิการหลอมเหลวสูงกว่า”

นอกจากนี้ชันยังกล่าวว่า วัสดุที่มีความแข็งแรงของพันธะสูงเมื่อถูกหลอมและทำให้เย็น ตัวลงจะเกิดกระบวนการต้านการแตกผลึกซ้ำอีกครั้ง อย่างไรก็ตามรอว์สันได้เสริมว่า ถ้าจุดหลอมเหลวของวัสดุนั้นสูงเกินไปอาจทำให้มีพลังงานมาก ซึ่งจะทำให้พันธะแตกกระจายออกจากกัน เป็นผลทำให้มีโอกาสที่จะแตกผลึกซ้ำได้มากกว่าน้ำแก้วหลอมที่อุณหภูมิต่ำและมีพลังงานน้อยกว่า

การประยุกต์แบบจำลองของชันกับออกไชร์ดที่มีไอออนบวกตัวเดียว ไม่ได้รับการตอบรับที่ดีและได้ข้อมูลเพิ่มเติมมากนัก แต่สามารถนำแบบจำลองของเข้าไปทำนายลักษณะเฉพาะของบอริกออกไชร์ด (boric oxide) ว่าเป็นสารที่ทำให้เกิดแก้วหรือแก้วฟอเมอร์ที่ดีมากได้

นอกจากนี้ได้มีการขยายขอบเขตการศึกษาไปในระบบสารประกอบพหุธาตุ (binary compound) หรือสารประกอบไทรชาตุ (ternary compound) ซึ่งได้ทำการทำนายความ่ายของการทำให้เกิดแก้วในระบบสารประกอบเหล่านี้ และพบว่าส่วนประกอบที่ใกล้ส่วนผสมอยู่เทกติก (eutectic mixture) ทั้งในระบบสารประกอบพหุธาตุหรือสารประกอบไทรชาตุ จะเป็นฟอเมอร์แก้วที่ดี ซึ่งปรากฏการณ์นี้สามารถพบได้บ่อยครั้งในการผลิตวัสดุเซรามิกเรียกว่า “ผลของอุณหภูมิแนวการหลอมตัว (liquidus temperature effect) ต่อการทำให้เกิดแก้วของระบบสารประกอบธาตุๆ” โดยมีการวิจัยในระบบแคลเซียมอะลูมิเนต ($\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$) ในบริเวณที่ใกล้จุดเทกติกเป็นตัวอย่างหนึ่งที่รับการอ้างอิงหลายครั้ง

ดังที่กล่าวมาข้างต้น จะเห็นได้ว่าทฤษฎีช่วงแรก (previous theories) จะมีความสนใจในเรื่องของความยากง่ายของการทำให้เกิดแก้วของสารประกอบต่างๆ โดยเฉพาะออกไซด์ซึ่งนักวิทยาศาสตร์ในช่วงยุคแรกๆ สนใจที่จะจำแนกกลุ่มของออกไซด์ที่สามารถทำให้เกิดแก้วได้ดีหรือไม่ดีอย่างไรบ้าง ซึ่งก็สามารถสรุปได้โดยรวมว่า

- ฟอเมอร์แก้วที่ดี 'Good' glass former คือสารประกอบหรือสารผสมใดๆ ที่ทำให้เกิดแก้วระหว่างการเย็นตัวลงจากน้ำแก้วหลอมด้วยอัตราการเย็นตัวที่ปานกลาง (a moderate cooling rate)
- ฟอเมอร์แก้วที่ไม่ดี 'Poor' glass former คือสารประกอบหรือสารผสมใดๆ ที่ทำให้เกิดแก้วระหว่างการเย็นตัวลงจากน้ำแก้วหลอมด้วยอัตราการเย็นตัวที่รวดเร็วกว่าของฟอเมอร์แก้วที่ดี
- 'ไม่ใช่ฟอเมอร์แก้ว' 'Non-glass former' คือน้ำแก้วหลอมที่ไม่สามารถเย็นตัวลงแล้วเกิดเป็นแก้วได้ถ้าไม่ใช้อัตราการเย็นตัวที่เร็วมากๆ

ทฤษฎีในปัจจุบันได้ระบุนักว่า วัสดุทุกชนิดสามารถทำให้เกิดแก้วได้ถ้าสามารถทำให้น้ำแก้วหลอมเย็นตัวลงได้อย่างรวดเร็วเพียงพอที่จะหลีกเลี่ยงการจัดเรียงตัวซ้ำ (reorganization) ไปเป็นโครงสร้างที่มีการจัดเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบที่เกิดขึ้นในการตกผลึก (crystallization) นั่นเอง ดังนั้นความสามารถของนักวิทยาศาสตร์ทางด้านแก้วในปัจจุบันจึงเปลี่ยนจาก 'จะทำให้วัสดุเกิดเป็นแก้วได้อย่างไร (What will a material form a glass?)' ไปเป็น 'จะต้องทำให้วัสดุเย็นตัวเร็วเท่าไหร่จึงจะหลีกเลี่ยงการตกผลึกได้ (How fast a material must be cooled to avoid crystallization?)' ทำให้นำไปสู่ทฤษฎีใหม่ที่เกี่ยวกับจลนพลศาสตร์ของการทำให้เกิดแก้ว

2.3.3 จลนพลศาสตร์ของการเกิดแก้ว (Kinetic of glass formation)

ทฤษฎีจลน์ของการทำให้เกิดแก้วระบุว่าสุดทุกชนิดสามารถทำให้เกิดแก้วได้ ถ้าสามารถทำให้เย็นตัวได้อย่างรวดเร็วพอที่จะหลีกเลี่ยงการตกผลึก ดังนั้นทฤษฎีนี้จึงให้ความสำคัญของการหลีกเลี่ยงการตกผลึก (crystallization) ของสาร ซึ่งเป็นการรวมกระบวนการที่สำคัญสองกระบวนการเข้าด้วยกันคือ

1. การเกิดนิวเคลียติก (nucleation)
2. การเติบโตของผลึก (crystal growth)

การตกผลึกต้องการการปรากម្មของนิวเคลียติก่อนที่จะมีการเติบโตเป็นผลึกที่มีขนาดที่สามารถตรวจหาได้ (detectable size)

- การเกิดนิวเคลียติก (nucleation)

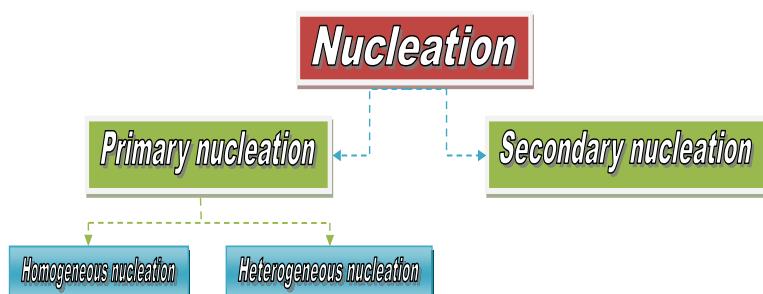
การเกิดนิวเคลียติกแบ่งออกเป็นสองชนิดหลักคือ

1. การเกิดนิวเคลียติกปฐมภูมิ (primary nucleation) ซึ่งคือการณ์ของการเกิดนิวเคลียติกทุกกรณีในระบบที่ไม่ประกอบไปด้วยสารที่เป็นผลึกอยู่ก่อน ซึ่งแบ่งออกเป็นสองชนิดย่อยคือ

- การเกิดนิวเคลียติกแบบเป็นเนื้อเดียวกัน (Homogeneous nucleation) อ้างถึงการเกิดนิวเคลียติกที่เกิดขึ้นโดยสิ่งที่มีอยู่ก่อนที่ไม่เป็นเนื้อเดียวกันกับน้ำแก้วหลอม
- การเกิดนิวเคลียติกแบบไม่เป็นเนื้อเดียวกัน (Heterogeneous nucleation) เกิดขึ้นเมื่อมีสิ่งที่มีอยู่ก่อนที่ไม่เป็นเนื้อเดียวกันกับน้ำแก้วหลอม อาทิ ผนังเตา (furnace wall) สิ่งแ陪กปลอมที่ไม่ละลาย (insoluble inclusions) ในน้ำแก้วหลอม หรือแม้กระทั้งพื้นผิวอิสระ (free surface)

2. การเกิดนิวเคลียติกทุติยภูมิ (secondary nucleation) คือการที่มีผลึกปรากម្មอยู่ในระบบที่อิ่มตัวยิ่งวดเพื่อสร้างนิวเคลียติกทุติยภูมิต่อไป

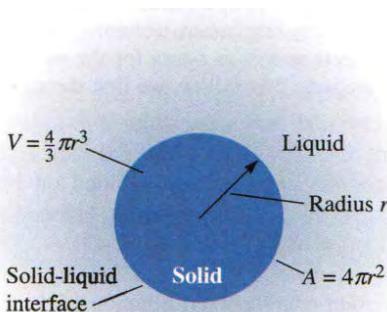
แผนภาพแสดงชนิดของการเกิดนิวเคลียติกได้แสดงไว้ในรูปที่ 2.14



รูป 2.14 แผนภาพแสดงชนิดของการเกิดนิวเคลียติก (nucleation) [ปรับจาก 60]

ในที่นี่จะพิจารณาเฉพาะการเกิดนิวเคลียสผลึกปฐมภูมิ และคำว่านิวเคลียสในที่นี่คือ นิวเคลียสของผลึก (crystal nucleus) ซึ่งแตกต่างไปจากนิวเคลียสของอะตอม (atomic nucleus) ถ้าหากแก้วหลอมได้ๆ ไม่มีการเกิดนิวเคลียสผลึกแล้ว น้ำแก้วหลอมนั้นเมื่อยืนตัวลงจะ กล้ายเป็นแก้ว

ในการศึกษาเรื่องการเกิดนิวเคลียสผลึกยังมีความสับสนในเรื่องของศัพท์เฉพาะ (terminology) ที่ใช้ในการอธิบายเรื่องของนิวเคลียส และการใช้สัญลักษณ์ (symbol) หรือหน่วย (unit) ที่แตกต่างกันไปในหนังสือแต่ละเล่ม อย่างไรก็ตามการเกิดนิวเคลียสผลึกเริ่มต้นจากการ เกิดนิวเคลียสทรงกลม (a spherical nucleus) ที่มีรัศมี (r) ปริมาตร ($V = \frac{4}{3}\pi r^3$) พื้นผิว ทรงกลม ($A = 4\pi r^2$) ดังแสดงในรูปที่ 2.15 ซึ่งในที่นี่สมมุติให้ของเหลวคือน้ำแก้วหลอม ดังนั้นหน้าสัมผัสของแข็ง-ของเหลว (Solid-liquid interface) ก็คือหน้าสัมผัสระหว่างนิวเคลียส ผลึกและน้ำแก้วหลอมนั้นเอง



รูป 2.15 แบบจำลองนิวเคลียสผลึกทรงกลมที่เกิดขึ้นในของเหลว [61]

ในการเกิดนิวเคลียสผลึกนั้น จะมีเครื่องขวางกั้นสองชนิดที่ทำหน้าที่ต่อต้านการเกิด ได้แก่

1. เครื่องขวางกั้นอุณหพลศาสตร์ (thermodynamic barrier) ซึ่งเกี่ยวข้องกับพลังงาน อิสระ (free energy) ที่เปลี่ยนไปในระบบเมื่อมีการเกิดนิวเคลียสเกิดขึ้น

2. เครื่องขวางกั้นจันพลศาสตร์ (kinetic barrier) เกิดขึ้นเนื่องมาจากการต้องการในการเคลื่อนที่ของมวลหรือการจัดเรียงตัวใหม่ในช่องว่าง เพื่อที่จะยอมให้การเติบโตของอนุภาคที่ เป็นระเบียบ (หรือผลึก) เกิดขึ้นได้จากของเหลวที่ไม่เป็นระเบียบ

ดังนั้นการเปลี่ยนแปลงสองชนิดของพลังงานในระบบคือ

1. เครื่องขวางกั้นอุณหพลศาสตร์

2. พลังงานพื้นผิว (surface energy)

การจัดเรียงตัวของอะตอมในนิวเคลียสจะทำให้พลังงานอิสระเชิงปริมาตร (volume free energy) ลดลง แต่พลังงานพื้นผิวของการเกิดหน้าสัมผัสใหม่ (a new interface) จะเพิ่มขึ้น ดังนั้นพลังงานอิสระที่เกินมาทั้งหมด (the overall excess free energy) จะมีค่าเป็นไปดัง สมการที่ 2.15

$$\Delta G = \Delta G_{surface} + \Delta G_{volume}$$

$$\Delta G = 4\pi r^2 \sigma_{sl} + \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_V \quad (2.15)$$

โดยที่ ΔG คือพลังงานอิสระที่เปลี่ยนไปต่อหน่วยปริมาตร

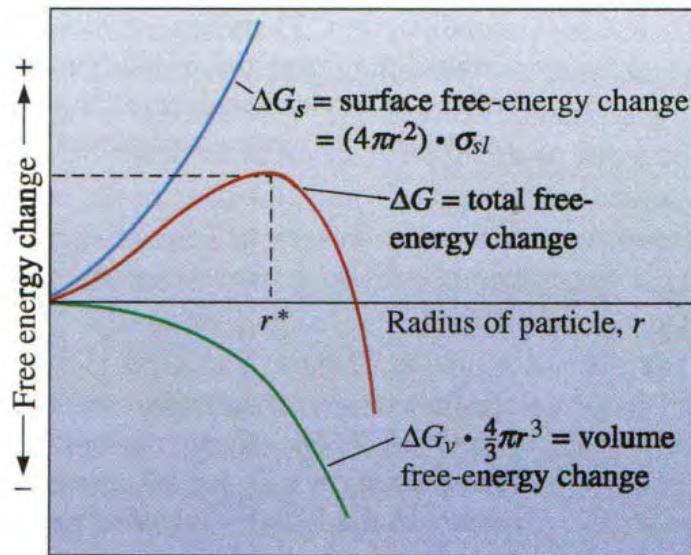
σ_{sl} คือพลังงานการเกิดหน้าสัมผัส (the interfacial energy)

ΔG_{volume} มีปริมาณเป็นลบ (a negative quantity) เนื่องจากการเปลี่ยนเฟสเป็นไป ตามกฎของเทอร์โมไดนามิก ในขณะที่ $\Delta G_{surface}$ มีปริมาณเป็นบวก (a positive quantity) และเมื่อทำการสร้างกราฟระหว่างพลังงานอิสระที่เปลี่ยนไปทั้งหมดกับขนาดของนิวเคลียสจะได้ กราฟดังรูปที่ 2.16 ซึ่งจะเห็นได้ว่าพลังงานอิสระที่เปลี่ยนไปจะผ่านจุดสูงสุดที่ r^* โดยเรียกว่า นิวเคลียสวิกฤต (the critical nucleus)

ถ้าหาอนุพันธ์ของ ΔG ด้วยขนาดของนิวเคลียส r และให้มีค่าเท่ากับศูนย์ (สมการที่ 2.16) จะได้สมการที่ 2.17

$$\frac{\Delta G}{dr} = 0 \quad (2.16)$$

$$\frac{\Delta G}{dr} = 8\pi r \sigma_{sl} + 4\pi r^2 \Delta G_V = 0 \quad (2.17)$$



รูป 2.16 กราฟระหว่างพลังอิสระที่เปลี่ยนไปในการเกิดนิวเคลียสผลึก (ΔG) กับขนาดของนิวเคลียส (r) [61]

เมื่อทำการแก้สมการจะได้ r_c ดังสมการที่ 2.18

$$r^* = \frac{-2\sigma_{sl}}{\Delta G} \quad (2.18)$$

และจากสมการที่ 2.17 และ 2.18 จะได้ค่าพลังอิสระที่เปลี่ยนไปที่จุดวิกฤต (ΔG_{crit}) ดังสมการที่ 2.19

$$\Delta G_{crit} = \frac{16\pi\sigma_{sl}^3}{3(\Delta G_v)^2} = \frac{4\pi\sigma_{sl}r^{*2}}{3} \quad (2.19)$$

ขนาดของนิวเคลียสวิกฤต r^* จะเป็นขนาดที่ต่ำที่สุดที่เป็นไปได้ของนิวเคลียสเสถียร (a stable nucleus) โดยที่

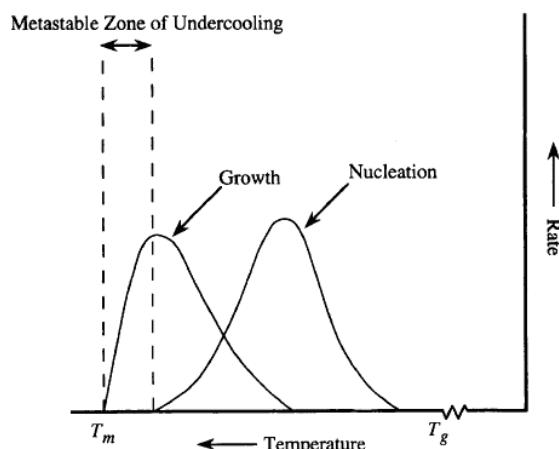
$r > r^*$ เป็นนิวเคลียสเสถียร และจะมีการเติบโตต่อไป

$r < r^*$ เป็นนิวเคลียสที่ไม่เสถียร (unstable nucleus) และจะละลายหรือระเหยหายไป (dissolve or evaporate)

อย่างไรก็ตามบางครั้งอาจมีความสับสนในการเรียกนิวเคลียสว่าเป็นอีมบริโอ (embryo) ได้ และจากไดอะแกรมของพลังงานอิสระที่เปลี่ยนไป (รูป 2.5) จะเห็นได้ว่าไม่มีการอธิบายในเชิงปริมาณของพลังงาน ΔG_{crit} ที่ใช้ในการเกิดนิวเคลียสเสถียร ดังนั้นจึงมีการใช้อัตราการเกิดนิวเคลียสผลลัพธ์ (the nucleation rate, I) แทนพลังงานอิสระที่เปลี่ยนไป ซึ่ง I ก็คือจำนวนนิวเคลียสที่เกิดขึ้นต่อหนึ่งหน่วยเวลาต่อปริมาตรนั้นเอง

ในทางปฏิบัติ I จะสามารถหาได้จากอัตราส่วนระหว่างความเข้มข้นของนิวเคลียส (concentration of nuclei) ต่อเวลาทั้งหมดที่ใช้ในกระบวนการทางความร้อนแบบอุณหภูมิคงตัว (isothermal heat treatment) ณ อุณหภูมิการตกผลึก (crystallization temperature)

ปกติแล้วแก้วจะเกิดขึ้นจากการทำให้ของเหลวเย็นตัวลง จากอุณหภูมิเหนือจุดหลอมเหลว (T_m) ดังนั้นการศึกษาเรื่องการหลอมแก้วจึงมุ่งเน้นไปที่ผลของอุณหภูมิต่อการเกิดนิวเคลียสในทิศทางจากอุณหภูมิสูงไปต่ำ ดังตัวอย่างของกราฟในรูปที่ 2.6 แสดงถึงแผนภาพเคาร่างไดอะแกรมของอัตราการเกิดนิวเคลียสผลลัพธ์ (nucleation rate) และอัตราการเติบโตของผลึก (crystal growth rate) ของน้ำแก้วหลอมหนึ่งๆ



รูป 2.17 ผลของอุณหภูมิต่ออัตราการเกิดนิวเคลียสและการเติบโตของผลึกสำหรับน้ำแก้วหลอม [50]

จากรูปที่ 2.17 จะเห็นได้ว่าเมื่อน้ำแก้วหลอมถูกทิ้งไว้ที่อุณหภูมิสูงกว่า T_m จะยังไม่มีแนวโน้มที่จะมีการเกิดนิวเคลียสขึ้น อย่างไรก็ตามเมื่อน้ำแก้วถูกทำให้เย็นตัวลงมาที่อุณหภูมิน้อยกว่า T_m จะมีการเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระของระบบที่น่าจะทำให้นิวเคลียสเสถียรขึ้นอย่างไรก็ตามเมื่ออุณหภูมิเริ่มเข้าใกล้ T_m มากขึ้นจะทำให้ค่า ΔG_V น้อยลงมากๆ ทำให้ขนาดของนิวเคลียสใหญ่ขึ้นเป็นอย่างมาก ดังแสดงในสมการที่ 2.5 แต่เนื่องจากความน่าจะเป็นของ การเกิดนิวเคลียสที่ใหญ่มากๆ นั้น มีน้อยมาก จึงยังไม่มีการเกิดนิวเคลียสในน้ำแก้วหลอม ณ อุณหภูมนี้ หรือเมื่ออุณหภูมิลดต่ำลงกว่า T_m แต่เมื่ออุณหภูมิต่ำลงมาเรื่อยๆ ค่า ΔG_V จะ

เพิ่มขึ้น ในขณะที่รัศมีนิวเคลียสวิกฤต (r^*) ลดลง ซึ่งมักพบว่า สามารถมีค่าต่ำลงประมาณ 20-30 นาโนเมตร ทำให้ความนำจะเป็นของการเกิดนิวเคลียสสูงพอที่จะทำให้เกิดนิวเคลียสที่สามารถตรวจสอบจำนวนได้ในน้ำแก้วหลอม จากที่กล่าวมาข้างต้นจึงสามารถนิยามดีกรีของสภาพเย็นยอดยิ่ง (degree of undercooling, ΔT) ได้คือความแตกต่างของอุณหภูมิระหว่าง T_m กับอุณหภูมิที่น้ำแก้วหลอมเริ่มเกิดนิวเคลียสที่สามารถวัดจำนวนได้ ดังแสดงให้เห็นเป็นโซนกึ่งเสถียรของการเย็นตัวยอดยิ่ง (metastable zone of undercooling) ในรูปที่ 2.17 ซึ่ง ΔT อาจมีค่าได้ตั้งแต่ 1 องศาจนถึง 200-300 องศาก็เป็นได้

เมื่อน้ำแก้วหลอมถูกทำให้เย็นตัวลงต่ำกว่าขอบล่างของโซนกึ่งเสถียรของการเย็นตัวยอดยิ่ง เครื่องขวางกั้นอุณหพลศาสตร์ (thermodynamic barrier) จะมีค่าต่ำลงทำให้อัตราการเกิดนิวเคลียสมีค่าสูงขึ้น นอกจากนี้ถ้าน้ำแก้วหลอมนั้นมีความหนืดต่ำเครื่องขวางทางจลนพลศาสตร์ (kinetic barrier) ยังมีค่าน้อยลงทำให้การเกิดนิวเคลียสเป็นไปได้ง่ายขึ้น อัตราการเกิดนิวเคลียสจึงสูงขึ้นอย่างรวดเร็วเมื่ออุณหภูมิต่ำลง อย่างไรก็ตาม เป็นที่ทราบกันดีว่า ความหนืดของน้ำแก้วหลอมจะสูงขึ้นเมื่ออุณหภูมิลดลง ซึ่งจะมีผลทำให้เครื่องขวางทางจลนพลศาสตร์มีค่าสูงขึ้น ดังนั้นจะเห็นได้ว่าอัตราการเกิดนิวเคลียสจะขึ้นไปสู่จุดสูงสุดแล้วลดต่ำลงจนมีค่าเข้าใกล้ศูนย์เมื่ออุณหภูมลดต่ำลงมาถึงจุดหนึ่งดังแสดงในรูปที่ 2.17

ในเรื่องของอัตราการเติบโตของผลึก (crystal growth) ได้มีการรายงานไว้ในวารสารทางวิชาการต่างๆ มากมาย ซึ่งก็แตกต่างกันไปตามกลไกของการเติบโตของผลึกชนิดต่างๆ ส่วนใหญ่แล้วจะกล่าวถึงในรูปของสมการและแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ อย่างไรก็ตามแบบจำลองที่ง่ายที่สุดจะมีส่วนคล้ายคลึงกับอัตราการเกิดผลึก ซึ่งสามารถวัดกราฟระหว่างอัตราการเติบโตของผลึกกับอุณหภูมิที่เปลี่ยนไปได้ดังรูปที่ 2.17

2.4 แก้วเซรามิก

2.4.1 ความเป็นมาของแก้วเซรามิก [62]

ในอดีตเป็นที่ทราบกันดีว่าแก้วสามารถแตกผลึกได้หากมีการเลือกใช้ความร้อนที่อุณหภูมิและระยะเวลาที่เหมาะสม แต่ยังไม่มีการพัฒนาระบบการศึกษาและสร้างแก้วเซรามิกที่แนอนทำให้กระบวนการที่ใช้ในการสร้างระบบแก้วเซรามิกที่เหมาะสมนั้นยังไม่เกิดขึ้น จนกระทั่งในช่วงคริสตศักราชที่ 1950 แก้วเซรามิกได้ถือกำเนิดขึ้นด้วยความบังเอิญของสแตนเลอร์ โจนลัล สตูกี (Stanley Donald Stookey) [63] นักประดิษฐ์ชาวอเมริกา จากบริษัทคอร์นนิง (Corning glass work) บริษัทผู้ผลิตแก้วรายใหญ่ ที่ได้ค้นพบแก้วพิเศษที่มีคุณสมบัติของเซรามิกหรือที่เรียกว่าแก้วเซรามิก สตูกีเป็นนักวิทยาศาสตร์สาขาแก้วเคลือบมีชื่อเสียง ในตอนแรกนั้นเขาไม่ได้มีความสนใจในเซรามิกมากนัก เขาไม่ความสนใจที่จะพัฒนาคุณสมบัติเชิงแสงของแก้วด้วยการตกผลึกของอนุภาคเงินในแก้วเพื่องานทางด้านภาพถ่าย โดยเขาเลือกใช้แก้วระบบลิเทียมซิลิ

เกตในการทดลองตกลีกของอนุภาคเงิน เนื่องจากจะสามารถพัฒนาความทนทานต่อเคมีของแก้วได้ ในการทดลองปกตินั้นสตูกีจะใช้ความร้อนเหนืออุณหภูมิแทรนซิชั่นเล็กน้อยคือประมาณ 450 องศาเซลเซียส ในการทำให้แก้วมีความสามารถส่องผ่านแสงอัลตราไวโอเลตได้ แต่ด้วยความผิดพลาดในการปรับตั้งอุปกรณ์ เข้าได้บังเอิญใช้ความร้อนที่สูงประมาณ 850 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่เข้าคาดว่าจะทำให้ได้แก้วที่หลอมและมีคุณสมบัติที่ไม่ดี แต่ผลที่ได้กลับตรงกันข้ามกับสิ่งที่สตูกีคาดไว้ ซึ่งงานแก้วที่ได้นั้นกลับมีลักษณะที่ขาวทึบและไม่ได้มีการเปลี่ยนแปลงรูปร่างเนื่องจากการหลอมอย่างใด ซึ่งเป็นคุณสมบัติที่พบได้ในเซรามิก และภายหลังการทดลองเชิงกลึกทำให้ทราบว่าซึ่งงานแก้วนี้มีคุณสมบัติที่ดีเทียบเท่าหรือมากกว่าโลหะ จากการทดลองที่บังเอิญเกิดขึ้นนี้ พบว่าผลึกที่พบนี้คือผลึกลิเทียมอะลูมิโนซิลิเกต (lithium aluminosilicate crystal) ตามส่วนผสมที่ผสมเข้าไปและจากการรายงานบ่งชี้ว่าแก้วเซรามิกนี้มีการขยายตัวทางความร้อนค่อนข้างต่ำ (low thermal expansion) องค์ประกอบเฟสภายในคือเบต้าสปودูเมน (β -spodumene) และการเกิดนิวเคลียสภายในแก้วเซรามิกนั้นเมื่อได้เกิดมาจากอนุภาคของเงินแต่เป็นผลมาจากการหลอมของลิเทียมที่เป็นปัจจัยหลักของการก่อเกิดของนิวเคลียสของระบบแก้วอะลูมิโนซิลิเกต หลังจากนั้นสตูกีได้ทดลองเติมสารอื่น อาทิ ซิงค์ซัลไฟด์ (zinc sulfide) หรือ ไททาเนียม (titania) ผลที่น่าสนใจเกิดขึ้นในแก้วอะลูมิโนซิลิเกตที่มีการเติมไททาเนียมคือแก้วที่ได้มีความแข็งแรงและทนทานต่อการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิได้ค่อนข้างสูง ภายหลังการศึกษาและพัฒนาคุณสมบัตินานร่วมสองปี แก้วเซรามิกนี้สามารถขายออกสู่ท้องตลาดในการนำไปใช้งานเป็นภาชนะทำอาหารที่มีความสามารถในการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิได้ดีเช่น เมื่อนำภาชนะแก้วเซรามิกนี้ออกจากตู้เย็นแล้ว ก็สามารถนำไปใช้ความร้อนสูงได้ทันที หรือสามารถนำเข้าไปในครัวเรือนอาหารได้โดยไม่ต้องเปลี่ยนภาชนะ โดยมีชื่อทางการค้าว่าค่อนนิ่งแวร์ (CORNINGWARE[®]) นอกจากนี้ยังนำไปประยุกต์ใช้งานทางด้านการทหารเช่น การทำหัวจรวดมิสไซซ์ที่มีความแข็งแรงและทนความร้อนสูงได้ดีอีกด้วย ด้วยจุดเด่นดังกล่าวทำให้การศึกษาแก้วเซรามิกเริ่มขึ้นและเป็นที่แพร่หลายในปัจจุบัน

2.4.2 ทฤษฎีของแก้วเซรามิก

ลักษณะที่สำคัญของแก้วเซรามิกคือกระบวนการเกิดนิวเคลียสและการเติบโตของผลึกเนื่องจากน้ำแก้วที่ได้จากการหลอมนั้นจะมีความหนืดที่ค่อนข้างสูง ดังนั้นกระบวนการแพร่และกระบวนการจัดเรียงตัวอ่อนไหวจะเกิดขึ้นอย่างช้าๆ ด้วยลักษณะนี้ทำให้เราสามารถควบคุมกระบวนการทดลองและการเติบโตของผลึกได้ การทำให้เย็นตัวลงอย่างรวดเร็วของน้ำแก้ว (quenching) จะนำมาใช้ช่วยลดการเกิดผลึกขึ้นในระหว่างการเย็นตัว อย่างที่ได้กล่าวไว้ก่อนหน้านี้ การเย็นตัวอย่างช้าๆ จะทำให้แก้วสามารถจัดระเบียบโครงสร้างและทำให้เกิดผลึกภายในแก้วที่จะนำไปสร้างเป็นแก้วเซรามิกที่ดีจึงควรเป็นแก้วที่โครงสร้างไม่เป็นระเบียบมาก่อนมากกว่า

ปรากฏการณ์ที่สำคัญที่พบได้ในแก้วเซรามิก คือการแยกชั้นของเฟสสองชนิดในเนื้อแก้ว (phase separation) ที่จะส่งผลอย่างมากต่อการเกิดแก้วเซรามิกและความเสถียรของแก้ว เพราะแก้วหลอมเป็นตัวทำละลายที่ดีสำหรับสารออกไซด์ จึงทำให้เราสามารถสร้างระบบแก้วเซรามิกได้จากสารหลาายนิด เกิดเป็นแก้วเซรามิกหลากรายรูปให้เลือกศึกษา และยังทำให้ได้แก้วเซรามิกที่ผลึกหลากรายชนิด เช่น เฟสกึ่งเสถียร (metastable phase) และสารละลายของแข็ง (solid solution) เป็นต้น ปกติแก้วเซรามิกที่มีขนาดเกรนที่เล็กกว่า 1 ไมครอน จะทำให้แก้วเซรามิกที่มีคุณสมบัติที่ดีเพิ่มขึ้นด้วย เช่น มีความแข็งแรงเชิงกลที่สูงและทนต่อการแตกหักได้ดี เกรนที่มีความเล็กจะอ่อนที่ทำให้แก้วเซรามิกมีความแข็งแรงมากกว่าแก้วปกติกับเซรามิกแบบดั้งเดิม ด้วยเหตุผลดังกล่าวการควบคุมปริมาณการเกิดผลึกในแก้วก็ได้นำไปสู่การศึกษาถึงความเสียหายเชิงกล (mechanical failure) และการศึกษาถึงคุณสมบัติที่เกี่ยวข้องการแพร่เช่น การพาของไอออน (ionic conductivity) ในแก้วเซรามิกเป็นต้น

โดยปกติแล้วแก้วเซรามิกจะไม่ป่องใส่ในช่วงแสงขาว (visible light) แต่อย่างไรก็ตาม ก็สามารถสร้างแก้วเซรามิกที่มีความใสได้ถ้าผลึกในเนื้อแก้วมีขนาดที่เล็กกว่าความยาวคลื่นของช่วงแสงขาว หรือมีค่าความแตกต่างของดัชนีหักเหแสงของแก้วใสและผลึกที่ต่ำากๆ นั่นเอง

2.5 แก้วเซรามิกชีวภาพ (Bioactive Glass Ceramics, BGC)

ได้มีการนำแก้วเซรามิกชีวภาพมาใช้ในทางการแพทย์ตั้งแต่ปี ค.ศ. 1984 โดยส่วนใหญ่นำมาใช้ในงานศัลยกรรมกระดูกและศัลยกรรมตกแต่ง รวมทั้งศัลยกรรมหู คอ จมูก โดยนำเอาไปทดแทนกระดูก 3 ชั้นที่จะเชื่อมต่อกันในรูปหอยโข่ง (cochlea) กับเยื่อแก้วหู (tympanic membrane) นอกจากนี้ยังนำแก้วเซรามิกชีวภาพชนิดผงมาใช้ในงานด้านทันตกรรม ในการรักษาร่องลึกและปริทันต์อีกด้วย

แก้วเซรามิกชีวภาพประกอบด้วยมีองค์ประกอบทางเคมีหลักๆ คือ ซิลิกอนไนโตรออกไซด์ (SiO_2) โซเดียมออกไซด์ (Na_2O) แคลเซียมออกไซด์ (CaO) และฟอสฟอรัสเพนตะออกไซด์ (P_2O_5) เมื่อนำมาลดแล้วจะมีขนาดผงต่างๆ กัน ตั้งแต่ประมาณ 90-710 μm และมีรูปร่างไม่แน่นอน

- แก้วแคลเซียมฟอสเฟต

ในปัจจุบันได้มีการนำวัสดุปลูกถ่ายทดแทนกระดูก (bone grafts) มาใช้จริงในร่างกาย มนุษย์กันอย่างกว้างขวางในวงการแพทย์ ทั้งนี้เป็นการเพิ่มคุณภาพชีวิตและยืดอายุขัยของมนุษย์ให้ยาวนานขึ้น นักวิจัยทางด้านวัสดุศาสตร์และทางการแพทย์จึงมีความสนใจในการศึกษาวัสดุชนิดนี้มาอย่างต่อเนื่อง เซรามิกชีวภาพ (bioceramics) เป็นวัสดุที่ได้รับความสนใจเป็นอย่างมากวัสดุหนึ่ง ซึ่งได้มีการศึกษาและพัฒนาวัสดุชนิดนี้มากกว่าครึ่งศตวรรษ [64]

จนสามารถผลิตและนำมาใช้ในการปลูกถ่ายทendon กระดูกได้จริงในที่สุด วัสดุเซรามิกชีวภาพสามารถแบ่งแยกได้ตามการยึดติดกับเนื้อเยื่อ (tissue attachment) เป็น 4 ชนิดหลักๆ ดังตาราง 2.2 นี้

ตาราง 2.2 แสดงถึงชนิดของการยึดติดกับเนื้อเยื่อของเซรามิกชีวภาพและชนิดของเซรามิกชีวภาพ [62]

ชนิดของการยึดติดกับเนื้อเยื่อ	ชนิดเซรามิกชีวภาพ
เซรามิกเนื้อแน่น ปราศจากรูพรุนและเลือย ซึ่งยึดติดกับกระดูกได้โดยการเติบโตของกระดูกในพื้นผิวแบบไม่ปกติที่ได้ทำการยึดติดกับกระดูกส่วนที่สูญเสียด้วยวิธีการเชื่อมด้วยซีเมนต์หรือการอัดเข้าไปในส่วนของกระดูกที่มีความบกพร่อง	อะลูมินา (Al_2O_3) เซอร์โคเนียม (ZrO_2)
เซรามิกที่มีรูพรุน โดยจะมีการเชื่อมต่อแบบเชิงกลกับกระดูกเดิมด้วยการเติบโตของกระดูกและเนื้อเยื่อใหม่ในรูพรุนของเซรามิกชีวภาพนั้นๆ	ไอกดรอกซีอะพาไทต์แบบพรุนโลหะที่เคลือบด้วยไอกดรอกซีอะพาไทต์
เซรามิก แก้วและแก้วเซรามิกที่มีพื้นผิวแบบตอบสนองได้ต่อเนื้อเยื่อ ซึ่งจะยึดติดกับกระดูกเดิมโดยตรงด้วยพันธะเคมี	แก้วและแก้วเซรามิกชีวภาพไอกดรอกซีอะพาไทต์แบบแน่น
เซรามิกหรือแก้วที่สามารถถ่ายตัวได้ในเนื้อเยื่อ (resorbable ceramics and glasses) ไม่ว่าจะอยู่ในรูปของผงหรือก้อนของแข็ง ซึ่งในที่สุดจะถูกแทนที่ด้วยกระดูกจริงอย่างช้าๆ	แคลเซียมซัลเฟตไตรแคลเซียมฟอสเฟต เกลือแคลเซียมฟอสเฟต แก้วชีวภาพ (bioactive glasses)

ในบรรดาวัสดุเซรามิกชีวภาพที่กล่าวมาข้างต้น แก้วและแก้วเซรามิกชีวภาพ (bioactive glasses and glassceramics) เป็นวัสดุที่นำสักไว้สุดหนึ่ง เนื่องจากได้มีการศึกษาและพัฒนามาอย่างต่อเนื่อง จนสามารถนำมาใช้งานได้จริงในการนำไปปลูกถ่ายทendon กระดูกในร่างกาย สิ่งมีชีวิตในที่สุด โดยแก้วทางการค้าที่ใช้กันในปัจจุบันคือแก้วชีวภาพ 45S5 (Bioglass[®] 45S5) ซึ่งสามารถเอาไปใช้ในร่างกายมนุษย์และมีความเข้ากันได้ทางชีวภาพได้เป็นอย่างดี แก้วชนิดนี้ประกอบไปด้วยร้อยละของซิลิกา (SiO_2) แคลเซียมออกไซด์ (CaO) โซเดียมออกไซด์ (Na_2O) และฟอสฟอรัสออกไซด์ (P_2O_5) ในปริมาณ 45.0 24.5 24.5 และ 6.0 ตามลำดับ อย่างไรก็ตามเนื่องจากในร่างกายมนุษย์มีธาตุที่สำคัญ อาทิ Ca Na K P Mg Cl Fe Mn O N S

$Zn-C-H$ และ Si เป็นต้น [65,66] โดยที่พบว่าธาตุซิลิกอน (Si) มีอยู่ในร่างกายในปริมาณที่น้อยมาก ทำให้นักวิจัยบางส่วนมีความสนใจที่จะหาแก้วซึ่วภาพชนิดใหม่ที่ไม่มีซิลิกอนในองค์ประกอบ (a new silicon-free composition) ซึ่งแก้วในกลุ่มนี้มีฟอสฟอรัสออกไซด์เป็นองค์ประกอบหลัก อาทิ ในระบบ $Na_2O-CaO-P_2O_5$ เป็นตัวเลือกที่ดีระบบหนึ่ง เนื่องจากมีส่วนประกอบทางเคมีที่ใกล้เคียงกระดูกจริงมากที่สุด และสามารถนำไปประยุกต์ได้ทั้งกระดูกเทียม (artificial bone) อุปกรณ์ควบคุมแบคทีเรีย (bacterial control device) นำไปซ่อมแซมเส้นประสาท (neural repair) การพัฒนาสุขภาพในช่องปาก (oral healthcare) เป็นต้น [67]

แก้วหรือแก้วเซรามิกซึ่วภาพจากการระบบโซเดียมแคลเซียมฟอสเฟต ($Na_2O-CaO-P_2O_5$) มีความสามารถในการสลายตัวได้ในร่างกาย (bioreversible) เนื่องจากในเบื้องต้น เมื่อนำแก้วหรือแก้วเซรามิกซึ่วภาพนี้ไปท่อแท่น ซ่อมแซมส่วนที่สึกหรอของกระดูก ที่อาจเกิดจากอุบัติเหตุ หรือภาวะเสื่อมถอยของกระดูกในคนอายุมากก็ตาม ในระยะเวลาผ่านไป กระดูกหรือเนื้อเยื่อใหม่จะสามารถเติบโตไปแทนที่วัสดุที่นำไปท่อแท่นได้ โดยวัสดุดังกล่าวจะสลายไปในร่างกายโดยไม่สร้างพิษใดๆ ต่อร่างกายมนุษย์ อย่างไรก็ตาม เนื่องจากความสามารถในการละลายของแก้วชนิดนี้เนื้อไม่ค่าค่อนข้างสูง ซึ่งจะมีผลเสียคือทำให้การนำไปใช้งานในการซ่อมแซมส่วนที่สึกหรอดังกล่าวเกิดปัญหา เนื่องจากวัสดุท่อแท่นนี้จะสลายตัวเร็วเกินไปก่อนที่จะมีการสร้างกระดูกหรือเนื้อเยื่อใหม่เข้ามาทดแทน ดังนั้นจึงมีนักวิทยาศาสตร์หลายกลุ่ม อาทิ I. Ahmed และคณะ [68-70] D. Carta และคณะ [71-72] K. Franks และคณะ [73] และ M. Uo และคณะ [74] ได้พยายามค้นคว้าวิจัยเพื่อแก้ปัญหาดังกล่าวข้างต้น โดยงานวิจัยส่วนใหญ่เน้นในการศึกษาและพัฒนากระบวนการหัวนวัธกรรมการเตรียม (preparation method) โครงสร้างของแก้ว (glass structures) สมบัติทางความร้อน (thermal properties) สมบัติในการละลาย (dissolution properties) และความเป็นพิษต่อเซลล์สิ่งมีชีวิต (cytotoxicity) จากงานวิจัยที่ผ่านมาดังกล่าวพบว่า การเปลี่ยนแปลงองค์ประกอบทางเคมีของแก้วในระบบ $Na_2O-CaO-P_2O_5$ โดยเฉพาะอย่างยิ่งอัตราส่วนระหว่าง CaO กับ P_2O_5 มีผลต่อสมบัติของแก้วทั้งทางด้านกายภาพ และอัตราการสลายตัวของแก้วนี้ในของเหลวจากร่างกายมนุษย์ นักวิจัยบางกลุ่มได้ทดลองเติมสารประกอบบางชนิดเข้าไปในระบบแก้ว $Na_2O-CaO-P_2O_5$ ดังตัวอย่างของระบบแก้ว $Na_2O-K_2O-CaO-P_2O_5$ $Na_2O-MgO-CaO-P_2O_5$ และ $Na_2O-CaO-CaF_2-P_2O_5$ [75] เป็นต้น ซึ่งพบว่าการเติม K_2O เข้าไปช่วยชะลอการสลายตัวของแก้วและแก้วเซรามิกซึ่วภาพให้ช้าลงในขณะที่ MgO มีผลทำให้สมบัติการเข้ากันได้ทางชีวภาพ (biocompatibility) ของแก้วและแก้วเซรามิก นี้ลดลง ส่วนการเติม CaF_2 เข้าไปในระบบแก้วดังกล่าว มีผลทำให้การตอบสนองทางชีวภาพของวัสดุดีขึ้น และยังช่วยให้โครงสร้างอะพาไทต์ในกระดูกมีความเสถียรเพิ่มขึ้นอีกด้วย นอกจากนี้เนื่องจากแก้วและแก้วเซรามิกซึ่วภาพชนิดนี้ประกอบด้วยสารประกอบฟลูออไรด์ ทำให้มีน้ำนำไปใช้งานทางด้านทันตกรรม ช่วยทำให้โครงสร้างของพื้นแข็งแรงและป้องกันพื้น

ผู้จากแบคทีเรียได้ออกต่อหนึ่ง อย่างไรก็ตามข้อเสียของสารประกอบฟลูออไรด์ชนิดนี้คือ เมื่อละลายน้ำจะเกิดเป็นกรดกัดแก้วหรือ HF ซึ่งอาจทำให้เกิดพิษต่อร่างกายก็เป็นได้

นอกจากองค์ประกอบทางเคมีของแก้วจะมีความสำคัญต่อสมบัติของวัสดุชีวภาพ ดังกล่าวมาข้างต้น การศึกษาถึงการตกผลึก (crystallization) และสมบัติทางความร้อนก็ยังมีความสำคัญต่อการพัฒนาสมบัติและการนำวัสดุเหล่านี้ไปใช้งานจริงเป็นอย่างมาก ตัวอย่างงานวิจัยที่สำคัญได้แก่ งานของ K. Franks และคณะ [73] ซึ่งได้รายงานถึงสมบัติทางความร้อน และการตกผลึกของแก้วและแก้วเซรามิกชีวภาพในระบบ $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5$ โดยพากเข้าพบว่า เมื่อมีการเพิ่มปริมาณของ CaO ในแก้ว จะทำให้อุณหภูมิการแปลงเฟสของแก้ว (T_g) อุณหภูมิการตกผลึกในแก้ว (T_c) และ จุดหลอมเหลวของแก้ว (T_m) มีค่าสูงขึ้นตามไปด้วย นอกจากนี้ยังพบว่ามีการตกผลึกของเฟส NaPO_3 และ $\text{Na}_4\text{Ca}(\text{PO}_3)_6$ ในแก้วดังกล่าว ขึ้นอยู่กับปริมาณ CaO ที่ต่างๆ กันไปในแก้วแต่ละสูตร ซึ่งองค์ประกอบทางเคมีและเฟสของแก้วและแก้วเซรามิก มีผลกระทำโดยตรงต่อสมบัติต่างๆ รวมถึง สมบัติทางกายภาพ เชิงกลและความสามารถในการสลายตัวในของเหลวของสิ่งมีชีวิต เพราะฉะนั้นการควบคุมสมบัติต่างๆ ของแก้วและแก้วเซรามิกชีวภาพดังกล่าวจึงขึ้นอยู่กับปัจจัยหลายประการ ไม่ว่าจะเป็นตัวแปรในเรื่องขององค์ประกอบทางเคมี หรือตัวแปรต่างๆ ในกระบวนการการผลิต อาทิ วัตถุกัดบด อุณหภูมิในการเผาผนึก อัตราการขึ้น/ลงของอุณหภูมิ ขนาดของอนุภาคน้ำของผงแก้วก่อนขึ้นรูป อุณหภูมิในการตกผลึก ฯลฯ ทั้งนี้ได้มีการพยายามศึกษาและทดลองเตรียมแก้วและแก้วเซรามิกชีวภาพมาอย่างต่อเนื่อง ไม่ว่าจะเป็นการเปลี่ยนวิธีการเตรียมแก้วแบบดั้งเดิมไปเป็นวิธีทางเคมี เช่น วิธีการเตรียมแบบโซลเจล (sol-gel method) [71] ก็ตาม ซึ่งพบว่าสมบัติของแก้วและแก้วเซรามิกที่เตรียมได้จากวิธีนี้ไม่แตกต่างไปจากวิธีการเตรียมแบบดั้งเดิมมากนัก

จากการศึกษางานวิจัยที่ผ่านมาดังกล่าว จะเห็นได้ว่าการศึกษาแก้วในระบบที่มีแคลเซียมฟอสเฟตเป็นองค์ประกอบหลักจากระบบ $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5$ ยังมีค่อนข้างน้อยเมื่อเทียบกับแก้วที่ใช้ในทางการค้าอย่างเช่น แก้วชีวภาพ 45S5 โดยเฉพาะอย่างยิ่งในเรื่องของการตกผลึกและความสัมพันธ์ระหว่างเฟสที่เกิดขึ้นและโครงสร้างจุลภาคกับสมบัติต่างๆ อาทิ สมบัติเชิงกล เป็นต้น ซึ่งถ้าสามารถเข้าใจความสัมพันธ์ดังกล่าวได้จะเป็นการพัฒนาความเสถียรของแก้วและแก้วเซรามิกนี้ในร่างกายของสิ่งมีชีวิตให้ดียิ่งขึ้น ทางผู้วิจัยจึงมีความสนใจที่จะศึกษาเพิ่มเติมในเรื่องของการตกผลึก และตัวแปรที่มีผลต่อการตกผลึกในแก้วและแก้วเซรามิกชีวภาพ ในระบบ $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5$ อย่างละเอียด อีกทั้งยังจะทำการศึกษาถึงผลขององค์ประกอบทางเคมี เฟส และโครงสร้างจุลภาคของเฟส ต่อสมบัติทางกายภาพ เชิงกลและสมบัติทางชีวภาพของวัสดุชีวภาพที่เตรียมได้ เพื่อศึกษาถึงความเป็นไปได้ในการนำไปใช้งานจริงในร่างกายมนุษย์ในอนาคต ซึ่งทางผู้วิจัยมีความคาดหวังว่า ความสำเร็จของงานวิจัยนี้น่าจะเป็นการนำมานำมาซึ่งองค์ความรู้ใหม่ที่จะสามารถนำไปใช้ในการพัฒนาแก้วและแก้วเซรามิกชีวภาพในระบบที่มีแคลเซียมฟอสเฟตเป็นองค์ประกอบหลัก ให้สามารถนำไปใช้งานจริงทางการค้า ได้เหมือนกับแก้ว

45S5 ที่ใช้กันอยู่ในปัจจุบัน ทั้งยังจะสามารถนำองค์ความรู้ที่ได้ไปเผยแพร่ให้กับกลุ่มผู้สนใจทั้งทางภาครัฐและเอกชน และตีพิมพ์ผลงานในวารสารทางวิชาการที่มี impact factor สูงได้โดยเฉพาะอย่างยิ่งด้านวัสดุทางการแพทย์ซึ่งจะเป็นการช่วยส่งเสริมคุณภาพชีวิตและยืดอายุขัยของมนุษย์ได้ นอกจากนี้ผลสัมฤทธิ์ที่น่าจะได้อีกในอนาคตคือสามารถผลิตแก้วและแก้วชีวภาพได้เองในประเทศไทย ซึ่งจะเป็นการลดการนำเข้าของวัสดุชีวภาพจากต่างประเทศที่มีราคาค่อนข้างสูงได้อีกด้วย

- ปฏิกิริยาของแก้วเซรามิกชีวภาพ (Bioactive glass ceramics: BGC) ในการเชื่อมต่อ กับกระดูก

เมื่อแก้วเซรามิกชีวภาพที่ประกอบด้วย โซเดียมออกไซด์ แคลเซียม ฟอสเฟต และซิลิกอนไดออกไซด์ สัมผัสกับของเหลวในร่างกาย จะเกิดปฏิกิริยาทางเคมีได้ผลลัพธ์เป็นชั้นไฮดรอกซิอะพาไทต์ที่จะไปเชื่อมต่อ กับกระดูกได้

ปฏิกิริยาทางเคมีเกิด 3 ขั้นตอน คือ

1. การซึมซั่ลลาร์ (leaching) จะเกิดการแลกเปลี่ยนไอออน โดยโซเดียมไอออนจะถูกขับออกมาระบบและถูกแทนที่ด้วยโปรตرونจากของเหลวในร่างกาย ซึ่งจะมีความสำคัญในการปรับเปลี่ยนภาวะความเป็นกรดด่างของบริเวณนั้นให้อยู่ในสภาวะสะเทิน (neutral) หรือเป็นด่างอ่อนๆ ซึ่งจะช่วยทำให้มีการสมาน (healing) เกิดได้ดีขึ้น

2. การสลายตัว (dissolution) ปฏิกิริยาการสลายตัวจะเกิดโดยกลุ่มไฮดรอกซี (hydroxyl group) จากของเหลวในร่างกายจะไปรบกวนพันธะระหว่างซิลิกอนกับออกซิเจน (silicon – oxygen bond) และมีการปล่อยกรดซิลิซิก (silicic acid) ออกมานานั้นก่อนของซิลานอล (silanol) จะเริ่มสร้างชั้นของไฮเดรต (hydrate layer) ที่บริเวณพื้นผิวของ BGC และสะสมรวมตัวกันหนาขึ้นเกิดเป็นซิลิกาเจล (silica gel) ซึ่งเจลที่อุดมไปด้วยซิลิกานีจะมีประจุที่พื้นผิวเป็นลบ และจะเป็นจุดเริ่มให้มีการสะสมชั้นของแคลเซียมฟอสเฟตต่อไป

3. การตกตะกอน (precipitation) แคลเซียมฟอสเฟตที่ผิวของ BGC จะค่อยๆ มีการตกผลึกซ้ำ (recrystallization) ไปเป็นชั้นของไฮดรอกซีคาร์บอเนตอะพาไทต์ (hydroxyl-carbonate apatite) โดยอาศัยคาร์บอเนตไอออน (carbonate anions) จากของเหลวในร่างกาย และชั้นของแคลเซียมฟอสเฟตเอง นอกจากนี้ยังอาศัยสารพากคอลลาเจน คอลดรอยตินชัลเฟต (chondroitin sulfate) ไกลโคซามิโนไกล แคน (glycosaminoglycan) ที่อยู่บริเวณนั้นมาช่วยเสริมสร้างการสะสมชั้นของไฮดรอกซีคาร์บอเนตอะพาไทต์ด้วย

หลังจากการสร้างชั้นของไฮดรอกซีคาร์บอเนตอะพาไทต์แล้วเซลล์อสติโอลัสต์ (osteoblast) จะปล่อยสารอินทรีย์ทั้งหลายออกมานอกจากนี้ยังมีการสะสมแร่ธาตุต่างๆ

(mineralization) เพิ่มขึ้นจนเกิดการเชื่อมต่อที่แข็งแรง เป็นชั้นของกระดูกแก้วซิลิกาเจลไฮดรอกซีкар์บอนเนตอะพาไทต์ (glass-silica gelhydroxycarbonate apatite-bone)

นอกจาก BGC จะเชื่อมต่อกับกระดูกได้อย่างดีแล้วยังเชื่อมต่อกับเนื้อเยื่ออ่อน (soft connective tissue) ได้ดีอีกด้วย

บทที่ 3

วิธีการทดลอง

ในบทนี้ จะกล่าวถึงระเบียบวิธีการทดลองที่เกี่ยวข้องกับวัสดุ อุปกรณ์ วิธีการทดลอง รวมถึงขั้นตอนในการตรวจวิเคราะห์แก้วเซรามิกที่ผลิตได้ทั้งในทางไฟฟ้า และในแก้วเซรามิกแคลเซียมฟอสเฟต จากนั้นทำการศึกษาสมบัติ ทั้งด้านการศึกษาวิวัฒนาการของเฟส การทดลองลึก สมบัติทางกายภาพ สมบัติเชิงกล โครงสร้างจุลภาค สมบัติทางไดอิเล็กทริก และ สมบัติทางไฟฟิวโซอิเล็กทริก เป็นต้น

3.1 แก้วเซรามิกชีวภาพจากระบบโซเดียมแคลเซียมฟอสเฟต

3.1.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

1. ผงแคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO_3) ความบริสุทธิ์ 99.8% บริษัท Riedel-de Haen
2. ผงโซเดียมคาร์บอเนต (Na_2CO_3) ความบริสุทธิ์ 98.5% บริษัท Riedel-de Haen
3. ผงไดอะมอนเนียมไฮโตรเจนฟอสเฟต ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_3$) 98% บริษัท Fluka
4. เอทิลแอลกอฮอล์ (ethyl alcohol) ความบริสุทธิ์ 95% บริษัท Merck

3.1.2 อุปกรณ์ และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง

1. ถ้วยอัลูมีนา (crucible alumina) พร้อมฝาปิด
2. ลูกบดเซอร์โคเนีย (zirconia ball)
3. แท่งแม่เหล็กสำหรับกวนสาร (magnetic bar)
4. เครื่องผสมสารแบบแม่เหล็ก (magnetic stirrer) พร้อมตัวให้ความร้อน (heater)
5. ครกบดสารขนาดเล็ก (agate mortar)
6. เตาไฟฟ้าอุณหภูมิสูง
7. เวอร์เนียร์คลิปเปอร์ระบบดิจิตอล ความละเอียด 0.01 มิลลิเมตร
8. ช้อนตักสารทำด้วยแทนเลส
9. บีกเกอร์ขนาดต่างๆ
10. เครื่องชั่งดิจิตอลความละเอียด 0.0001 กรัม ผลิตโดยบริษัท AND รุ่น HM-300
11. ตู้อบสารอุณหภูมิประมาณ 120 องศาเซลเซียส
12. แม่พิมพ์โลหะสำหรับอัดขี้นรูปขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 10 มิลลิเมตร
13. เครื่องอัดระบบไฮดรอลิก
14. เครื่องบดย่อยผสมสารด้วยลูกบด (ball-mill)
15. กระดาษเบอร์ 500, 800 และ 1200

16. ผ้าร่อนคัดขนาดผง (nylon sieve) ขนาด 120 ไมโครเมตร
17. แผ่นเหล็กกล้าไร้สนิม (stainless steel plate) สำหรับกดทับแก้ว
18. ผงขัดอะลูมินาขนาด 0.1 ไมครอน
19. แท่งทองเหลือง (stub)
20. เทปคาร์บอน (carbon tape)
21. เครื่องกำเนิดรังสีเอกซ์ (x-ray diffractometer) รุ่น D500 ผลิตโดยบริษัท Siemens ประเทศอังกฤษ
22. เครื่อง High Temperature DTA Cell Adaptor ใช้สำหรับวิเคราะห์สมบัติทางความร้อน
23. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscopy: SEM) ชนิด Low vacuum (JEOL JSM 5910LV) รุ่น 7274 ผลิตโดยประเทศอังกฤษ
24. เครื่อง sputtering รุ่น JFC-1100E ผลิตโดยบริษัท JEOL ประเทศญี่ปุ่น
25. เครื่อง LCZ มิเตอร์ รุ่น HP 4276A ใช้สำหรับวัดค่าความจุไฟฟ้า และค่าการสูญเสียดieletric loss ในช่วงความถี่ 20 เฮิรต ถึง 10 กิโลเฮิรต
26. เครื่องทดสอบสมบัติไฟอิโซอิเล็กทริก (d₃₃ meter รุ่น 35865)

3.1.3 วิธีการทดลอง

ในการเตรียมแก้วและแก้วเซรามิกชีวภาพจากระบบโซเดียมแคลเซียมฟอสเฟตนี้ได้แบ่งขั้นตอนวิจัยออกเป็น 2 ส่วนหลักๆ ดังนี้

3.1.3.1 การเตรียมสารตั้งต้น

- 3.1.3.1.1 การเตรียมแก้วชีวภาพแคลเซียมฟอสเฟต (CPGs bioglass)
- 3.1.3.1.2 การเตรียมสารไฟอิโซอิเล็กทริกแบบเรียมเซอร์โคเนียมที่ทาเนต BaZr_{0.05}Ti_{0.95}O₃ (BZT0.05) และ BaZr_{0.10}Ti_{0.90}O₃ (BZT0.10)

3.1.3.2 การเตรียมชิ้นงานตัวอย่าง

- 3.1.3.2.1 การเตรียมแก้วเซรามิกชีวภาพแคลเซียมฟอสเฟต แบบเรียมเซอร์โคเนียมที่ทาเนต (CPGs/BZT0.05 glass-ceramics)
- 3.1.3.2.2 การเตรียมเซรามิกชีวภาพแคลเซียมฟอสเฟต แบบเรียมเซอร์โคเนียมที่ทาเนต (CPGs/BZT0.10 ceramics)

3.1.3.1 การเตรียมสารตั้งต้น

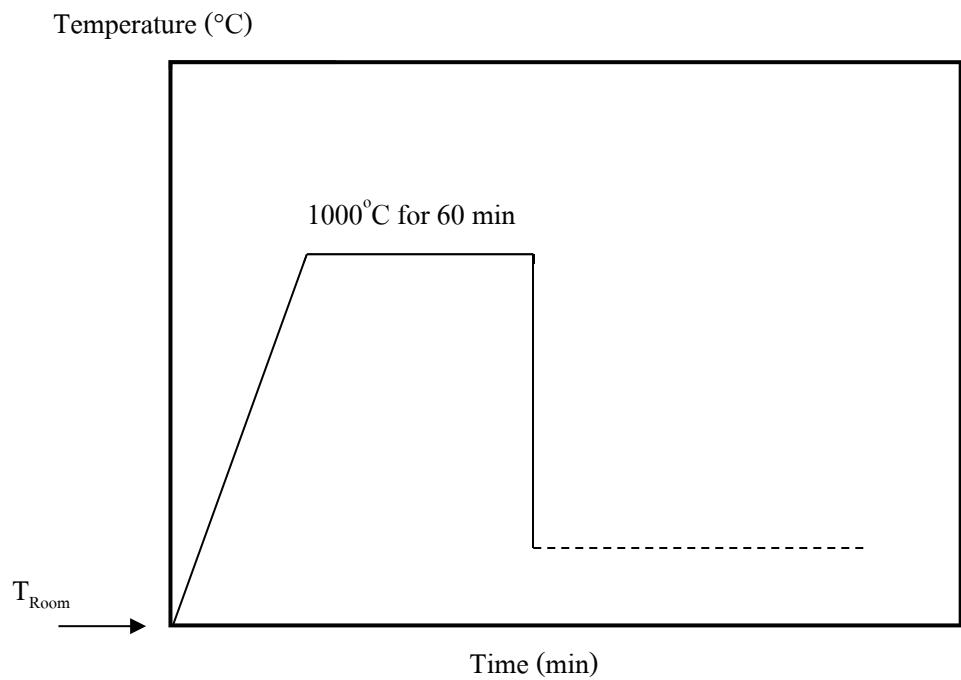
3.1.3.1.1 ขั้นตอนการเตรียมแก้วชีวภาพแคลเซียมฟอสเฟต (CPGs bioglass)

ในการเตรียมแก้วชีวภาพแคลเซียมฟอสเฟตในระบบฟอสฟอรัสแคลเซียมโซเดียมออกไซด์ ($45\text{P}_2\text{O}_5\text{-}40\text{CaO}\text{-}15\text{Na}_2\text{O}$ bioglass) จะเตรียมด้วยวิธีการหลอมแบบแก้ว โดยเริ่มจากการผสมสารตั้งต้น ซึ่งได้แก่ แคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO_3) ไดออกโนเนียมไออกไซด์ ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$) และโซเดียมคาร์บอเนต (NaCO_3) เข้าด้วยกันตามอัตราส่วนที่คำนวณได้ ดังแสดงในตาราง 3.1 จากนั้นนำผงที่ผสมได้มาหลอมที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 60 นาที โดยมีอัตราการขึ้นของอุณหภูมิ คือ 10 องศาเซลเซียสต่อนาที ตามแผนผังแสดงเงื่อนไขการหลอมดังรูป 3.1 ในถ้วยหลอมอลูมินา (alumina crucible) จากนั้นทำให้สารหลอมเหลวเย็นตัวลงอย่างรวดเร็ว (quenched) โดยการเทน้ำแก้วลงในน้ำที่อุณหภูมิห้อง แล้วจึงนำแก้วที่ได้ไปบดด้วยกรงบดสาร แล้วกรองผงผ่านผ้าคัดขนาดอนุภาค (nylon sieve) ขนาด 120 ไมโครเมตร เพื่อนำไปวิเคราะห์ทางความร้อนด้วยเทคนิคการวิเคราะห์ความร้อนเชิงอนุพันธ์ (Differential thermal analysis, DTA) เพื่อหาเงื่อนไขของอุณหภูมิที่เหมาะสมในการอบอ่อน (heat treatment) แก้วต่อไป

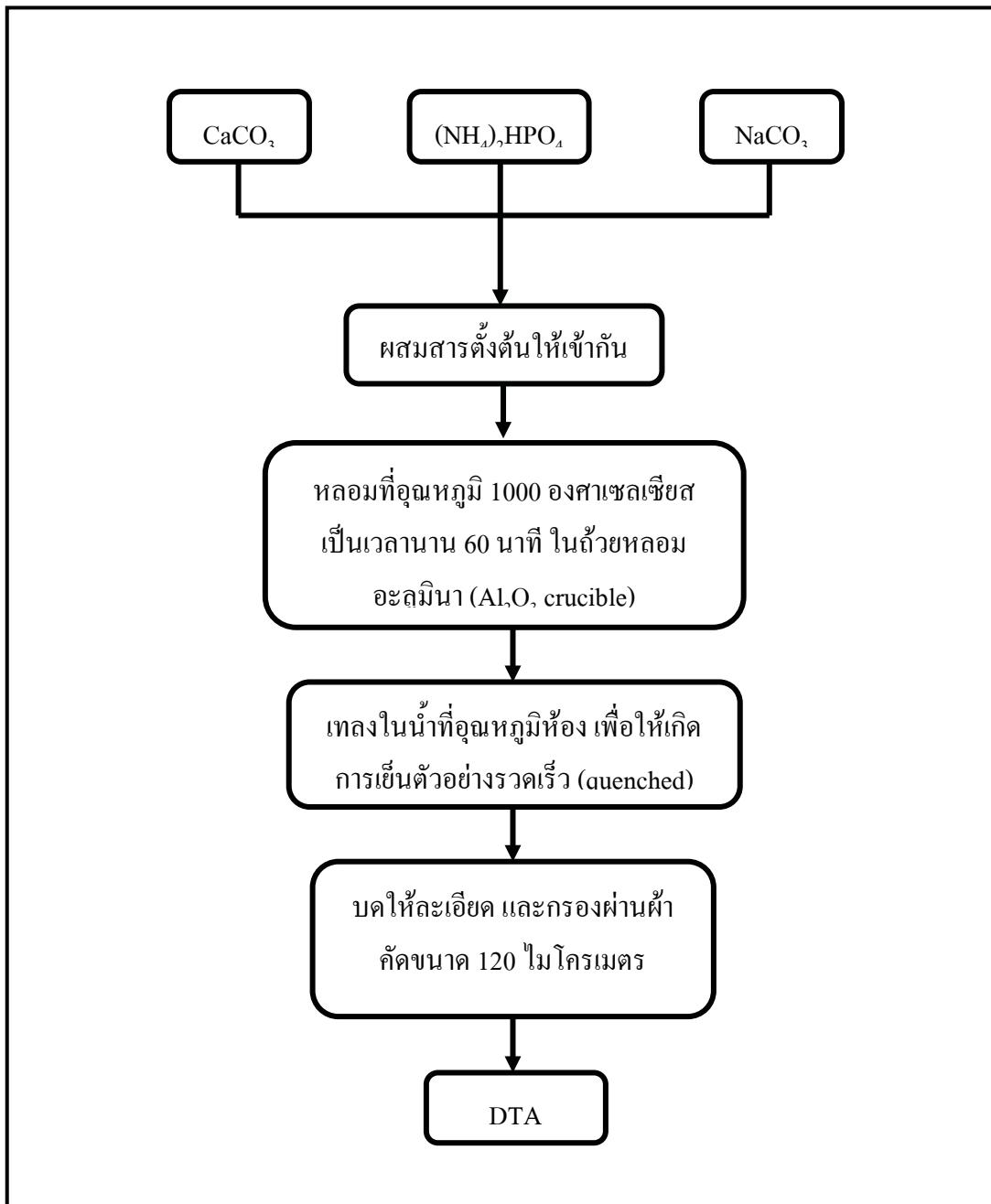
ตาราง 3.1 อัตราส่วนของสารตั้งต้นที่ใช้สำหรับเตรียมแก้วชีวภาพแคลเซียมฟอสเฟต (CPGs)

ในปริมาณ 75 กรัม

Mole	Raw materials	M.W.	M.W. * mole	W.F.	75 g.
0.90	CaCO_3	132.056	118.8504	1.2431	93.2376
0.45	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	100.088	40.0352	0.4187	31.4074
0.15	NaCO_3	105.988	15.8982	0.1662	12.4720



รูป 3.1 แผนผังเงื่อนไขอุณหภูมิที่ใช้ในการหลอมแก้วซีวภาพเคลเซียมฟอสเฟต



รูป 3.2 ขั้นตอนการเตรียมแก้วซีวภาพเคลเซียมฟอสฟे�ต (CPGs bioglass) ในระบบ $45\text{P}_2\text{O}_5\text{-}40\text{CaO-}15\text{Na}_2\text{O}$

3.1.3.1.2 ขั้นตอนการเตรียมสารไฟอิโซอิเล็กทริกแบบเรียบเซอร์โคเนียมไททาเนต (BZT)

การเตรียมสารไฟอิโซอิเล็กทริกแบบเรียบเซอร์โคเนียมไททาเนตจากสารตั้งต้น คือ แบบเรียบบอนเนต (BaCO_3) เซอร์โคเนียมไดออกไซด์ (ZrO_2) และ ไททาเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) ด้วยการบดผสมด้วยลูกบอล (ball mill) ตามอัตราส่วนต่างๆ ที่คำนวณได้ ซึ่งในระบบ $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ ที่ $x = 0.05$ (BZT0.05) แสดงในตาราง 3.2 และระบบ $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ ที่ $x = 0.10$ (BZT0.10) แสดงในตาราง 3.3 โดยใช้อุปกรณ์เป็นตัวกลางที่ช่วยให้สารเกิดการกระจายตัวได้ดี จากนั้นนำสารผสมดังกล่าวมาทำให้แห้งโดยการวน (stirred) ด้วยแท่งแม่เหล็กพร้อมกับให้ความร้อน จนกระทั่งสารเริ่มแห้งหมด จึงนำไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิประมาณ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง แล้วนำมาเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1250 องศาเซลเซียส สำหรับระบบ BZT0.05 และที่อุณหภูมิ 1400 องศาเซลเซียส สำหรับระบบ BZT0.10 เป็นเวลา 120 นาที โดยมีอัตราขึ้นลงของอุณหภูมิ 5 องศาเซลเซียสต่อนาที ตามแผนผังแสดงเงื่อนไขการเผาแคลไซน์ดังรูป 3.3 สารที่ผ่านการแคลไซน์มีการจับตัวกันเป็นก้อน จึงต้องบดด้วยกรงบดสาร แล้วกรองผ่านผ้าคัดขนาดอนุภาค (nylon sieve) ขนาด 120 ไมโครเมตร เพื่อนำไปวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-Ray diffraction) ต่อไป

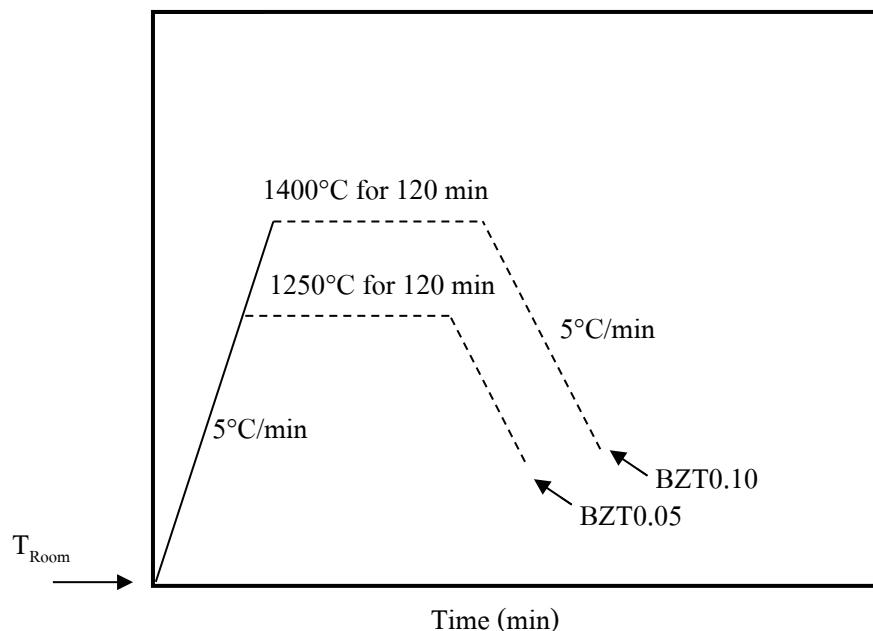
ตาราง 3.2 แสดงอัตราส่วนของสารตั้งต้นที่ใช้สำหรับเตรียมสารแบบเรียบเซอร์โคเนียมไททาเนต ในระบบ BZT0.05 ในปริมาณ 100 กรัม

Mole	Raw materials	M.W.	M.W. * mole	W.F.	100 g.
1.0	BaCO_3	197.32	197.32	0.8384	83.8419
0.95	TiO_2	79.85	75.85	0.3223	32.2321
0.05	ZrO_2	123.20	6.16	0.0261	2.6174

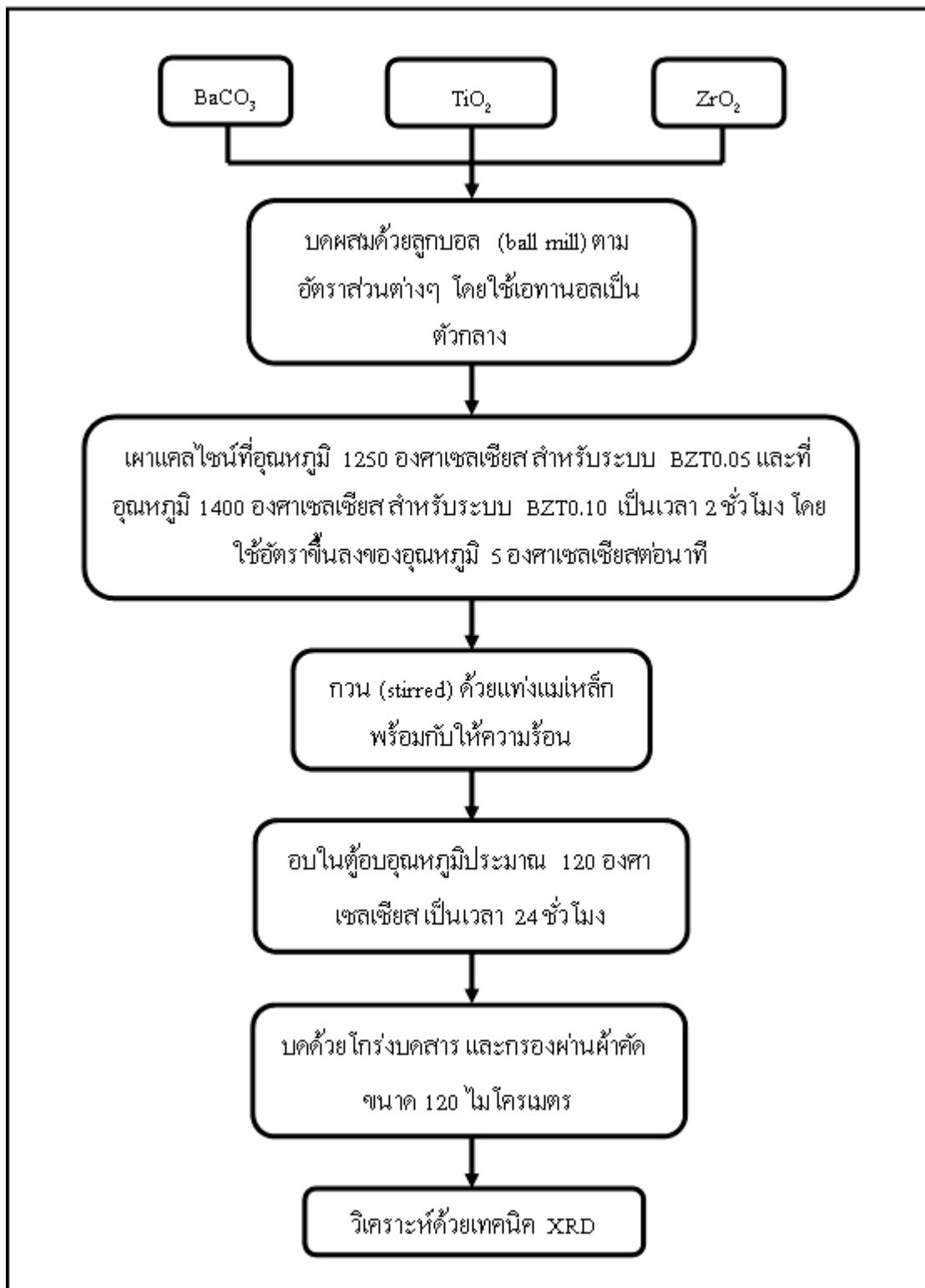
ตาราง 3.3 แสดงอัตราส่วนของสารตั้งต้นที่ใช้สำหรับเตรียมสารแบบเรียบเซอร์โคเนียมไททาเนต ในระบบ BZT0.10 ในปริมาณ 100 กรัม

Mole	Raw materials	M.W.	M.W. * mole	W.F.	100 g.
1.0	BaCO_3	197.32	197.32	0.8307	83.076
0.9	TiO_2	79.85	71.865	0.3025	30.257
0.1	ZrO_2	123.20	12.32	0.0518	5.187

Temperature (°C)



รูป 3.3 แผนผังเงื่อนไขอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาเคลือบชิ้น BZT0.05 และ BZT0.10



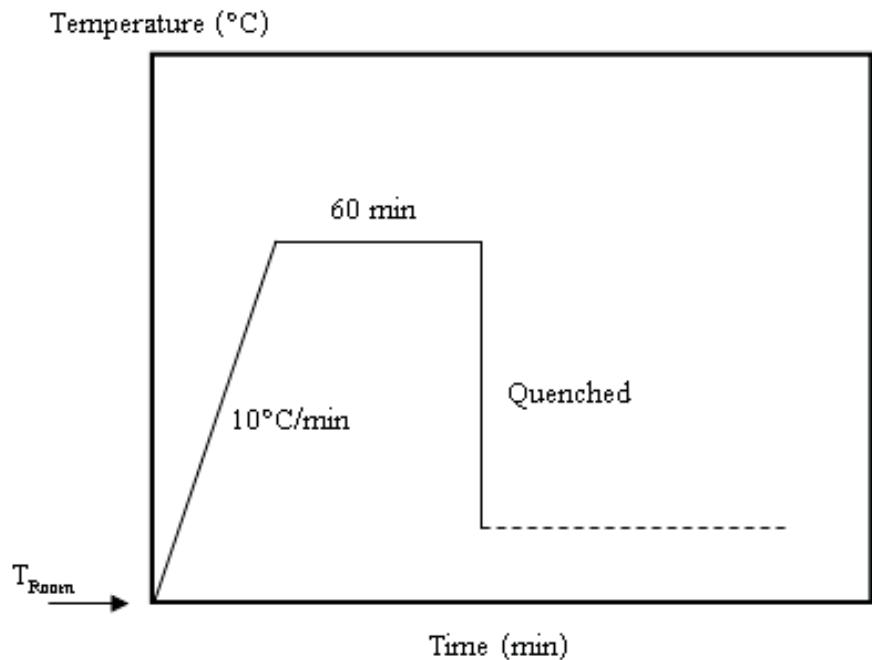
รูป 3.4 ขั้นตอนการเตรียมสารແเบรียมเซอร์โคเนียมไทกาเนต BZT0.05 และ BZT0.10

3.1.3.2 การเตรียมชิ้นงานตัวอย่าง

3.1.3.2.1 การเตรียมแก้วเซรามิกชีวภาพแคลเซียมฟอสเฟตแบบเรียบเซอร์โคเนียม

ไททาเนต (CPGs/BZT0.05 glass-ceramics)

ในการเตรียมแก้วเซรามิกชีวภาพแคลเซียมฟอสเฟต แบบเรียบเซอร์โคเนียมไททาเนต (CPGs/BZT0.05 glass-ceramics) เริ่มจากการนำชิ้นงานแก้วชีวภาพที่ผ่านการคัดขนาดอนุภาคแล้ว (จากขั้นตอน 3.3.1.1) และผงแบบเรียบเซอร์โคเนียมไททาเนต BZT0.05 (จากขั้นตอน 3.3.1.2) ตามอัตราส่วน CPGs:BZT0.05 เท่ากับ 100:0 90:10 80:20 70:30 60:40 และ 50:50 ร้อยละโดยน้ำหนัก มาผสมให้เข้ากันด้วยการบดด้วยลูกบูล (ball mill) เป็นเวลา 24 ชั่วโมง พร้อมกับอุปกรณ์ที่เป็นตัวกลางช่วยให้สารเกิดการกระจายตัวได้ดี จากนั้นนำสารผสมดังกล่าวมากรอง (stirred) ให้แห้งด้วยแท่งแม่เหล็ก (magnetic bar) พร้อมกับให้ความร้อนไปด้วย จนกระทั่งสารเริ่มแห้งหมดจึงนำไปอบให้แห้งที่ตู้อบอุณหภูมิประมาณ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง และนำไปเข้าเตาหลอมแก้วเพื่อทำการหลอมที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 60 นาทีโดยมีอัตราการขึ้นลงอุณหภูมิ 10 องศาเซลเซียสต่อนาที ตามแผนผังแสดงเงื่อนไขการหลอมดังรูป 3.5 ในถ้วยหลอมอะลูมินา (alumina crucible) จากนั้นทำการหลอมเหลวเย็นตัวลงอย่างรวดเร็ว (quenched) โดยการเทน้ำแก้วลงบนแผ่นเหล็กกล้าไร้สนิม (stainless steel plate) ที่มีอุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส และกดทับและนำเข้าเตาเพาที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียสอย่างรวดเร็ว จากนั้น 8 ชั่วโมงต่อมา แผ่นแก้วจะถูกนำออกจากเตา เพื่อนำไปตัดและขัดให้มีขนาดความกว้าง 5 มิลลิเมตร ความยาว 5 มิลลิเมตร และความหนา 1 มิลลิเมตร และนำไปตรวจวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะต่างๆ ดังนี้ การศึกษาโครงสร้างเฟสด้วยเทคนิคการลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) การศึกษาโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องอิเล็กทรอนแบบส่องกล้อง (SEM) การหาความหนาแน่น (Density) การทดสอบความแข็ง (Hardness) การทดสอบความเข้ากันได้ทางชีวภาพโดยการแขวนสารละลายน้ำลงสภาวะร่างกายมนุษย์ (SBF) อีกทั้งการวิเคราะห์สมบัติทางไฟฟ้า ได้แก่ ค่าคงที่ไฟอิโซอิเล็กทริก และค่าคงที่ไดอิเล็กทริก



รูป 3.5 เส้นไข่คุณภาพของการหลอมแก้วเซรามิกชีวภาพ CPG/BZT0.05



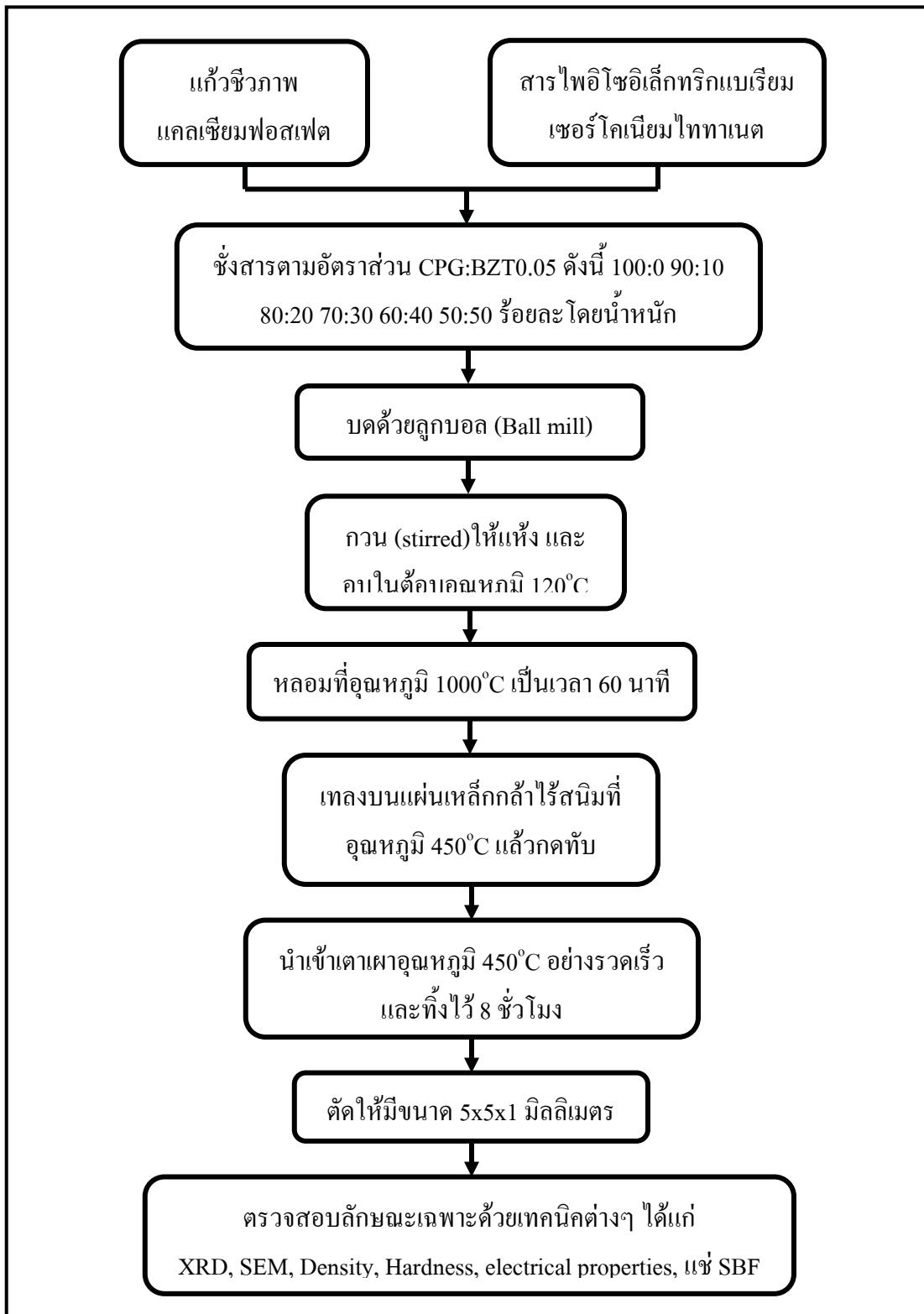
รูป 3.6 เตาไฟฟ้าสำหรับหลอมแก้ว



รูป 3.7 ถ้วยหลอมอะลูมินา (alumina crucible)



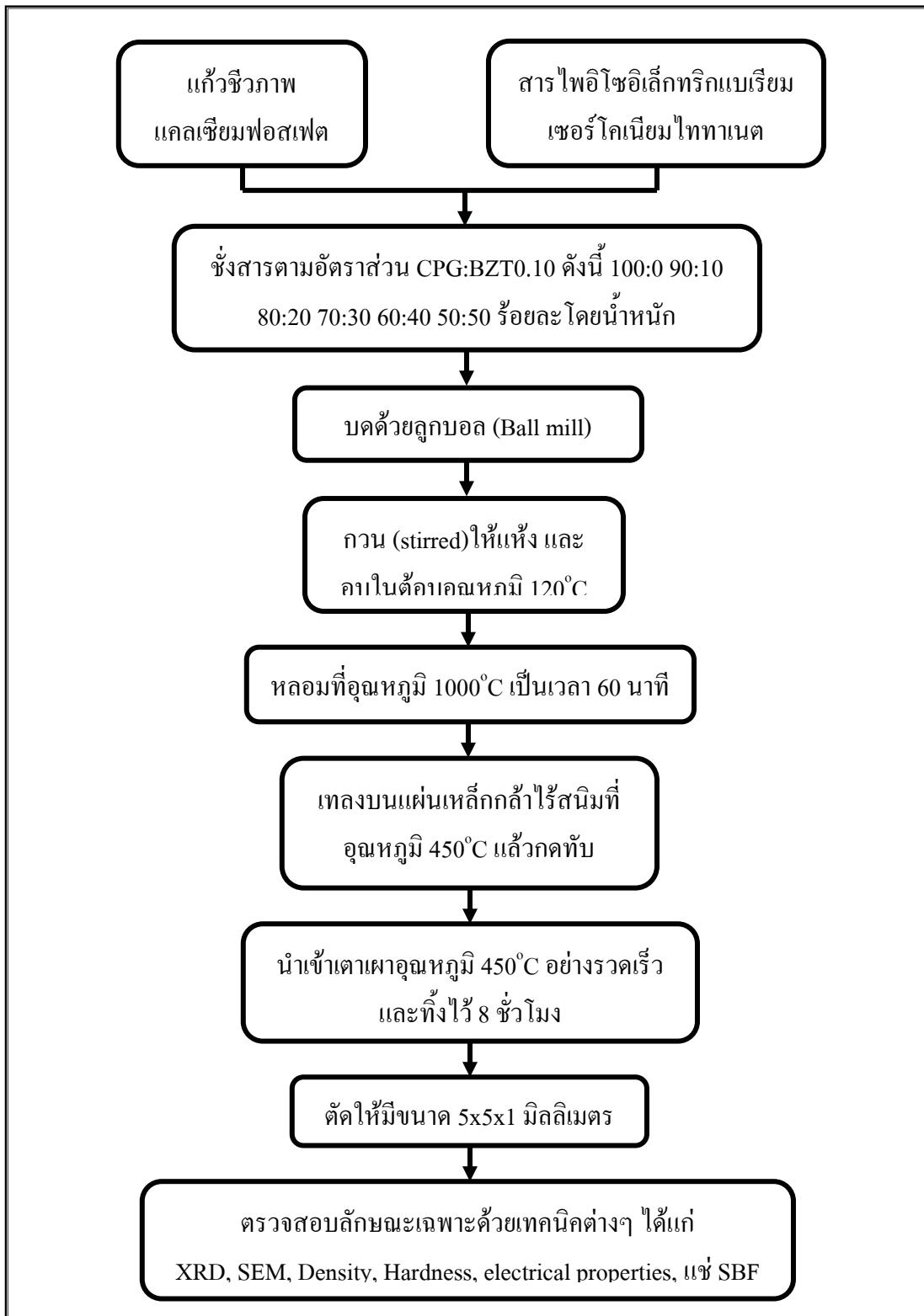
รูป 3.8 แผ่นเหล็กกล้าไร้สนิท (stainless steel plate) สำหรับกดทับน้ำแก้ว



ຮູບ 3.9 ຂັ້ນຕອນການເຕີຍມແກ້ວເຊາມີກຊືວກາພ CPG/BZT0.05

3.1.3.2.2 การเตรียมเซรามิกชีวภาพแคลเซียมฟอสเฟตแบบเรียบเซอร์โคเนียมไททาเนต (CPGs/BZT0.10)

ในการเตรียมแก้วชีวภาพแคลเซียมฟอสเฟต แบบเรียบเซอร์โคเนียมไททาเนต (CPGs/BZT0.10 ceramics) เริ่มจากการนำชิ้นงานแก้วชีวภาพที่ผ่านการคัดขนาดอนุภาคแล้ว (จากขั้นตอน 3.3.1.1) และผงแบบเรียบเซอร์โคเนียมไททาเนต BZT0.10 (จากขั้นตอน 3.3.1.2) ตามอัตราส่วนร้อยละโดยน้ำหนัก CPGs:BZT0.10 เท่ากับ 100:0 90:10 70:30 50:50 30:70 10:90 และ 5:95 มาผสมให้เข้ากันด้วยการบดด้วยลูกบลล (ball mill) เป็นเวลา 24 ชั่วโมง พร้อมกับเอทานอลที่เป็นตัวกลางช่วยให้สารเกิดการกระจายตัวได้ดี จากนั้นนำสารผสมดังกล่าวมา混 (stirred) ให้แห้งด้วยแท่งแม่เหล็ก (magnetic bar) พร้อมกับให้ความร้อนไปด้วยจนกระหึ่งสารเริ่มแห้งหมดจึงนำไปอบให้แห้งที่ตู้อบอุณหภูมิประมาณ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง แล้วจึงบดด้วยโกรังบดสาร และกรองผงผ่านผ้าคัดขนาดอนุภาค (nylon sieve) ขนาด 120 ไมโครเมตร เพื่อทำให้ผงที่ได้มีขนาดใกล้เคียงกัน จากนั้นนำผงที่เตรียมได้ไปซึ่งน้ำหนักประมาณ 0.35 กรัม ก่อนนำไปอัดขึ้นรูปเป็นแผ่นกลมที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 1.0 เซนติเมตร ด้วยเครื่องอัดระบบไฮโดรลิกแบบทิศทางเดียว (uniaxial pressing) ด้วยแรงดัน 1 ตัน เป็นเวลาราว 20 วินาที จากนั้นนำชิ้นงานที่ผ่านการอัดขึ้นรูปมาวางเรียงลงบนฝาของถ้วยแพลตินัม เพื่อทำการเผาซินเตอร์ด้วยเตาไฟฟ้าที่อุณหภูมิ 377 427 และ 477 องศาเซลเซียส เป็นเวลาราว 2 ชั่วโมง โดยมีอัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิ คือ 5 องศาเซลเซียสต่อนาที ตามแผนผังการเผาซินเตอร์ ดังรูป 3.10 ชิ้นงานเซรามิกที่ผ่านการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่างๆ แล้วจะถูกนำมาทำการตรวจนิวเคลียร์ฟลักที่เกิดขึ้นด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) ความหนาแน่น ความแข็ง โครงสร้างจุลภาค ความเข้ากันได้ทางชีวภาพ ตลอดจนสมบัติทางไฟฟ้า อาทิ สมบัติไดอิเล็กทริก และสมบัติไฟอิโซอิเล็กทริก ตามลำดับ



รูป 3.10 ขั้นตอนการเตรียมเซรามิกชีวภาพ CPG/BZT0.10



รูป 3.11 แม่พิมพ์ (punch and die) ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 1.0 เซนติเมตร



รูป 3.12 เครื่องอัดไฮดรอลิก



รูป 3.13 ลักษณะการวางแผนชั้นงานตัวอย่างบนฝ่าของถ้วยหลอมแพลตินัม



รูป 3.14 เตาเผาไฟฟ้า (furnace)

3.2 แก้วเซรามิกรอบบเทลลูไรต์ที่มีผลึกเฟอร์โรอิเล็กทริกของโพแทสเซียมโซเดียมในโอเบต

3.2.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

- โซเดียมคาร์บอเนต (NaCO_3) ความบริสุทธิ์ 99.8% บริษัท Riedel-de Haen
- โพแทสเซียมคาร์บอเนต (KCO_3) ความบริสุทธิ์ 90+% บริษัท Aldrich
- ไนโอลิเมอมอกไซด์ (Nb_2O_5) ความบริสุทธิ์ 99.95% บริษัท Cerac
- เทลลูเลียมมอกไซด์ (TeO_2) ความบริสุทธิ์ $\geq 99\%$ บริษัท Aldrich
- เออเบียมมอกไซด์ (Er_2O_3) ความบริสุทธิ์ 99.9% บริษัท Aldrich
- เอทิลแอลกอฮอล์ (ethyl alcohol) ความบริสุทธิ์ 95% บริษัท Merck
- อะซైตอన (acetone)

3.2.2 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง

- ช้อนตักสารโลหะขนาดต่างๆ
- บีกเกอร์ขนาดต่างๆ
- เบ้าหลอมทองคำขาวหรือถ้วยแพลทินัม (platinum crucible) พร้อมฝาปิด
- ขวดบดสารชนิด Polyethylene
- แผ่นเหล็กกล้าไร้สนิม (stainless steel plate)
- เครื่องชั่งระบบดิจิตอล (ความละเอียด 0.0001 กรัม) ผลิตโดยบริษัท AND รุ่น HM-300
- โกร่งบดสารขนาดเล็ก (agate mortar)
- แผ่นอะลูมิเนียมฟอยล์ (aluminium foil)
- เตาไฟฟ้า (furnace)
- โถดูดความชื้น (desiccators)
- เวอร์เนียครัลลิปเปอร์ระบบดิจิตอลความละเอียด 0.01 มิลลิเมตร
- กระดาษทรายเบอร์ 500, 800, 1000, 1200
- ผงขัดอะลูมินา 0.3 ไมครอน
- ลูกบดเซอร์โคเนียม (Zirconia ball)
- แท่งทองเหลือง (stub)
- เทปคาร์บอน (carbon tape)
- เครื่องบดผสมสารแบบลูกบด (ball-milling)
- ตะแกรงกรองสารพลาสติก
- เตาอบไฟฟ้าอุณหภูมิ 120°C
- แท่งแม่เหล็กสำหรับหมุนผสมสาร (magnetic bar)
- แผ่นให้ความร้อน (hot plate)

22. ผ้าคัดขนาดผง (nylon seive) ขนาด 120 ไมโครเมตร
23. เครื่องขัดไฟฟ้า
24. เครื่องกำเนิดรังสีเอกซ์ (x-ray diffractometer) รุ่น D500 ผลิตโดยบริษัท Siemens ประเทศอังกฤษ
25. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscopy: SEM) ชนิด Field emission
26. เครื่อง sputtering รุ่น JFC-1100E ผลิตโดยบริษัท JEOL ประเทศญี่ปุ่น
27. เครื่อง LCZ มิเตอร์รุ่น Agilent E4980A ใช้วัดค่าความจุไฟฟ้าและค่าการสูญเสีย "ไดอิเล็กทริก (dielectric loss) ในช่วงความถี่ 20 Hz ถึง 2 MHz
28. เครื่อง LCR มิเตอร์รุ่น Agilent E4970A ใช้วัดค่าความจุไฟฟ้าและค่าการสูญเสีย "ไดอิเล็กทริก (dielectric loss) ในช่วงความถี่ 20 Hz ถึง 2 MHz ช่วงอุณหภูมิ 0 – 500 องศาเซลเซียส
29. เครื่อง High Temperature DTA Cell Adaptor ใช้สำหรับวิเคราะห์สมบัติทางความร้อน
30. เครื่อง Hysteresis analyzer ผลิตโดยบริษัท RADIANT (Technologie, inc.) model 6093
31. เครื่อง UV-Visible spectrophotometer รุ่น VARIAN Cary 50 Conc
32. เครื่อง Spectroscopic Ellipsometer รุ่น alpha-SE ผลิตโดย J.A. Woollam
33. เครื่อง Multichannel spectrometer รุ่น Avantes

3.2.3 วิธีการทดลอง

ในงานวิจัยนี้ ได้ทำการศึกษาลักษณะเฉพาะของแก้วเซรามิกที่มีองค์ประกอบของสารเฟริโโรอิเล็กทริก โพแทสเซียมโซเดียมในโอเบต ($K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ หรือ KNN) ในระบบแก้วเทลลูเรียม (TeO_2) เป็นองค์ประกอบหลัก ในระบบแก้วนี้โดยกระบวนการเตรียมชั้นงานเลือกใช้วิธีการหลอมและการทำให้เย็นตัวอย่างรวดเร็ว (melting-quenching) สำหรับการทดลองจะแบ่งเป็น 2 ขั้นตอนหลักๆ คือ

3.2.3.1 ขั้นตอนการเตรียมผงตั้งตัน ได้แก่ สารประกอบโพแทสเซียมโซเดียมในโอเบต (calcination process)

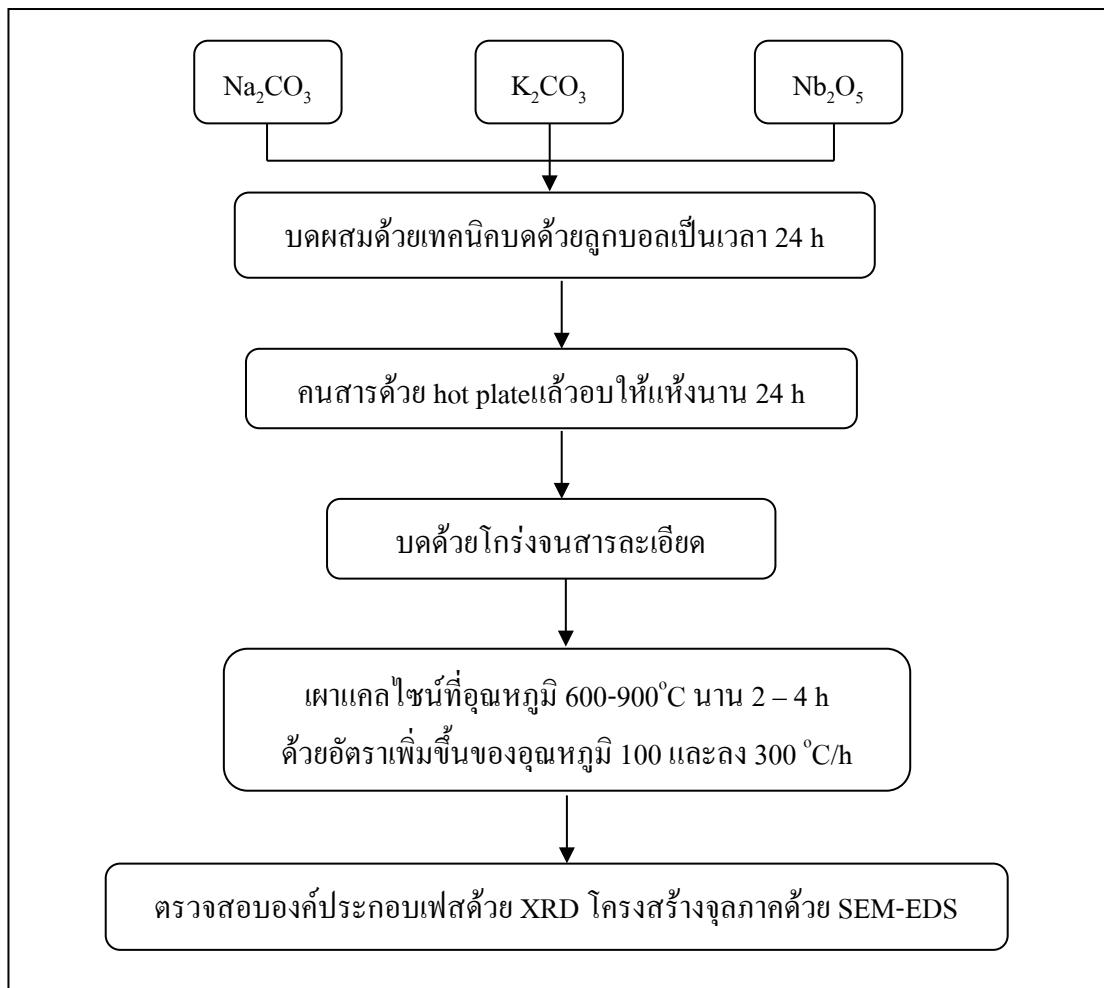
3.2.3.2 ขั้นตอนการเตรียมแก้ว (melting and quenching method) และขั้นตอนการปลูกผลึกแก้วเซรามิก (crystallization process or heat treatment process)

3.2.3.1 การเตรียมสารตั้งต้นโพแทสเซียมโซเดียมในโอบეต

ในการเตรียมสารตั้งต้นโพแทสเซียมโซเดียมในโอบেตจะอาศัยวิธีการมิกซ์ออกไซด์แบบดั้งเดิมช่วยในการผสมสารตั้งต้นเข้าด้วยกันและใช้เทคนิคการบดผสมแบบลูกบลอกหมุนวนในขวดบดสารด้วยลูกบดเซอร์โคเนียมเป็นระยะเวลา 24 ชั่วโมงหลังจากนั้นจึงนำผงที่ได้มาทำการแคลไชน์ที่อุณหภูมิต่างๆ และศึกษาหาเงื่อนไขที่เหมาะสมในการแคลไชน์ด้วยการตรวจสอบรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์การตรวจสอบโครงสร้างทางจุลภาคสำหรับการเตรียมสารโพแทสเซียมโซเดียมในโอบেตทำได้โดยเลือกใช้สารตั้งตันดังต่อไปนี้คือโซเดียมคาร์บอเนตหรือ Na_2CO_3 (Riedel-de Haen, 99.9%) โพแทสเซียมคาร์บอเนตหรือ K_2CO_3 (Sigma-Aldrich, 99.9%) และในโอบีเยมออกไซด์หรือ Nb_2O_5 (Sigma-Aldrich, 99.9%) มาผสมกันเป็นสัดส่วนดังตารางที่ 3.4 จากนั้นจึงนำผงดั้งตันที่ซึ่งผสมกันด้วยเทคนิคการบดเปียกด้วยลูกบดเซอร์โคเนียม (ball milling) เป็นระยะเวลา 24 ชั่วโมงในสารละลายน้ำซีโตนโดยใช้ภาชนะบรรจุคือโพลีเอทิลีนหมุนวนเป็นระยะเวลา 24 ชั่วโมงแล้วจึงนำมาอบให้แห้งด้วยการคนด้วยแท่งแม่เหล็ก (magnetic bar) พร้อมให้ความร้อนเพื่อกำจัดสารละลายน้ำซีโตนออกจากนั้นอบผงให้แห้งสนิทในเตาอบไฟฟ้าแล้วจึงนำผงที่ได้มาบดด้วยกรงบดสารโดยระมัดระวังเรื่องของความชื้นเป็นพิเศษจากนั้นจึงนำไปแคลไชน์ที่อุณหภูมิ 600 – 900 องศาเซลเซียสนาน 2 และ 4 ชั่วโมงด้วยอัตราการเพิ่มและลดของอุณหภูมิเท่ากัน 100 และ 300 องศาเซลเซียสต่อชั่วโมงตามลำดับแล้วจึงนำไปตรวจสอบองค์ประกอบของเฟสด้วยเทคนิคการกระจายของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction, XRD) โครงสร้างทางจุลภาคและองค์ประกอบของสารด้วยเทคนิค SEM-EDS ขั้นตอนการเตรียมแสดงดังในรูป 3.15

ตาราง 3.4 แสดงอัตราส่วนผสมของสารตั้งต้นโพแทสเซียมโซเดียมในโอบেต

	Weight of powder (g)			
	50	100	150	200
Na_2CO_3	6.8307	13.6614	20.4921	35.6278
K_2CO_3	8.9069	17.8139	26.7208	35.6278
Nb_2O_5	34.2624	68.5247	102.7871	137.0495
Total weight	50.0000	100.000	150.0000	200.0000



รูป 3.15 แผนภาพแสดงขั้นตอนการเตรียมผงโพแทสเซียมโซเดียมในโอบ



รูป 3.16 ขวดบดสารชนิดโพลีเอทีลีนและลูกบดเซอร์โคเนียม



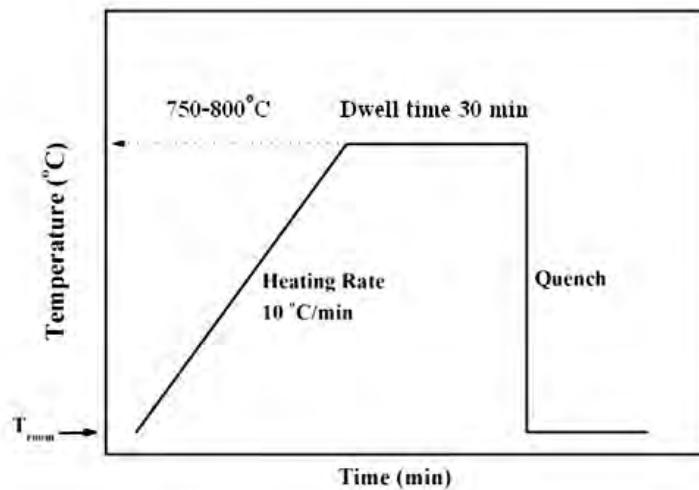
รูป 3.17 เครื่องบดผสมด้วยลูกบลอก

3.2.3.2 การเตรียมแก้วโพแทสเซียมโซเดียมในโอบেตในระบบแก้วเทลลูไรต์

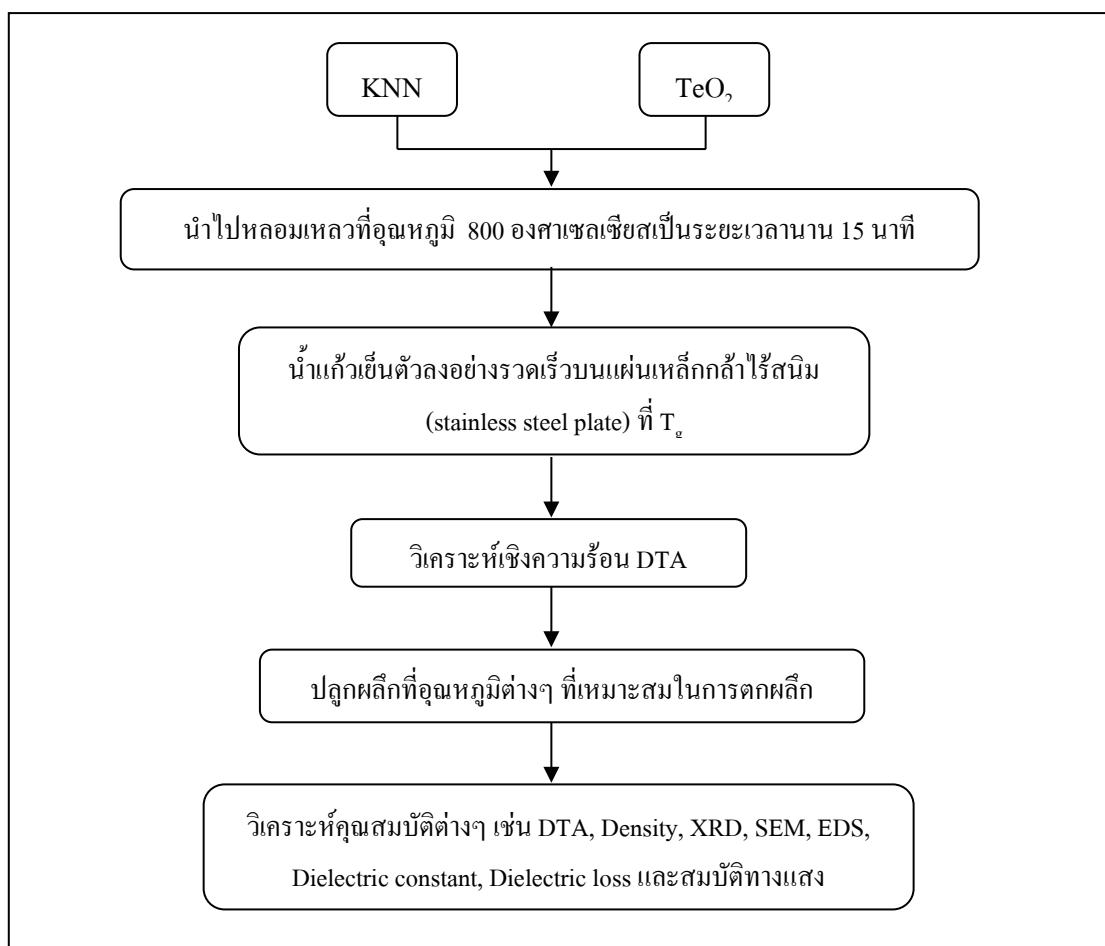
สำหรับงานวิจัยชิ้นนี้ เป็นศึกษาโพแทสเซียมโซเดียมในโอบেต ($K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ หรือ KNN) ในระบบแก้วเทลลูเรียม (TeO_2) ที่เป็นองค์ประกอบหลัก เพื่อศึกษาความเป็นได้ของการเตรียมแก้ว โดยได้ทำการศึกษาอุณหภูมิการหลอมที่เหมาะสมสำหรับการเตรียมแก้ว

ในการเตรียมแก้วเซรามิกนั้น ทำโดยการนำผงโพแทสเซียมโซเดียมในโอบেตที่มีความบริสุทธิ์มาใช้ในการสร้างแก้ว โดยผงที่ได้จะนำไปผสมกับเทลลูเรียมในอัตราส่วน 20 - 30 โมล เปอร์เซ็นต์ของโพแทสเซียมโซเดียมในโอบেตต่อ 70 - 80 โมลเปอร์เซ็นต์ของเทลลูเรียม จากนั้นนำไปหลอมเหลวที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียสเป็นระยะเวลา 15 นาที ด้วยอัตราขึ้นของอุณหภูมิคือ 10 องศาเซลเซียสต่อนาที ในเบ้าหลอมทองคำขาวหรือถ้วยแพลตินัมและทำให้น้ำแก้วเย็นตัวลงอย่างรวดเร็วด้วยการเทลงบนแผ่นเหล็กกล้าไร้สนิมแล้วกดทับทันทีที่อุณหภูมิห้องและที่อุณหภูมิการเปลี่ยนเป็นแก้ว (glass transition temperature, T_g) โดยเลือกช่วงอุณหภูมิ T_g ได้จากการศึกษาการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนของแก้ว (Differential thermal analysis : DTA) และสามารถเลือกช่วงอุณหภูมิที่จะให้แก้วแก้วเพื่อปลูกผลึกได้จากเทคนิคเดียวกันนี้เช่นกัน

หลังจากนั้นนำแก้วเซรามิกที่ได้มาวิเคราะห์เพื่อส่องค์ประกอบด้วย XRD หาความหนาแน่นของชิ้นงานด้วยหลักการแทนที่น้ำของ Archimedes ตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้า ตรวจสอบโครงสร้างทางจุลภาคและวิเคราะห์องค์ประกอบด้วยเทคนิค SEM-EDS เพื่อหาเงื่อนไขที่เหมาะสมในการเตรียมแก้วเซรามิกโพแทสเซียมโซเดียมในโอบেต (KNN) ในระบบแก้วเทลลูเรียม (TeO_2) ต่อไป ขั้นตอนการเตรียมแก้วแก้วเซรามิกโพแทสเซียมโซเดียมในโอบেต (KNN) ในระบบแก้วเทลลูเรียม (TeO_2) แสดงให้เห็นดังรูป 3.19



รูป 3.18 แผนผังแสดงเงื่อนไขของการหลอมแก้วเซรามิกโพแทสเซียมโซเดียมในโอเบต (KNN) ในระบบแก้วเทลลูเรียม (TeO_2)



รูป 3.19 แผนผังเงื่อนไขของการอุณหภูมิที่ใช้ในการปลูกผลึกแก้วโพแทสเซียมโซเดียมในโอเบต (KNN) ในระบบแก้วเทลลูเรียม (TeO_2)



รูป 3.20 ถ้วยหลอมทองคำขาวหรือถ้วยหลอมแพลตตินั่ม(Platinum crucible)



รูป 3.21 แผ่นเหล็กกล้าไร้สนิม (stainless steel plate) สำหรับกดทับแก้ว



รูป 3.22 โกร่งบดสารขนาดเล็ก (agate mortar)

3.3 วิธีการวัดและการตรวจสอบความhardness ของสารตัวอย่าง

3.3.1 การหาค่าความหนาแน่น

การทดลองนี้ ได้ทำการหาค่าความหนาแน่นของชิ้นงานแก้วเซรามิก และเซรามิกที่เตรียมได้โดยใช้หลักการแทนที่ของ Archimedes ซึ่งทำการทดลองโดยนำชิ้นงานตัวอย่างที่เตรียมได้มาตั้งในน้ำกลั้น เป็นเวลา 5 ชั่วโมง ทิ้งไว้ให้เย็นในอากาศ และวัดน้ำหนักของชิ้นงานตัวอย่าง มาซึ่งน้ำหนักในน้ำ (W_3) ทั้งนี้เพื่อเป็นการกำจัดผลของรูพรุนภายนอกของชิ้นงานตัวอย่าง จากนั้นนำชิ้นงานที่ผ่านการต้มมาซึ่งน้ำหนักในอากาศ (W_2) และวัดน้ำในตู้อบอุณหภูมิ 120°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมงให้แห้ง ก่อนนำมาซึ่งน้ำหนักในอากาศอีกครั้งหนึ่ง (W_1) และวัดน้ำหนักต่อไป คำนวณหาค่าความหนาแน่นของชิ้นงานจากสมการ 3.1

$$\rho_s = \frac{W_1}{W_2 - W_3} \times \rho_{st} \quad (3.1)$$

เมื่อ ρ_s และ ρ_{st}	คือ ความหนาแน่นของชิ้นงานและของน้ำตามลำดับ
W_1	คือ น้ำหนักของชิ้นงานหลังจากอบแห้ง
W_2	คือ น้ำหนักของชิ้นงานที่ซึ่งในอากาศหลังจากต้มในน้ำ
W_3	คือ น้ำหนักของชิ้นงานที่ซึ่งในน้ำหลังจากต้มในน้ำ



รูป 3.23 เครื่องชั่งระบบดิจิตอลสำหรับวัดความหนาแน่น

3.3.2 การตรวจสอบเฟสของรังสีเอกซ์

เทคนิคนี้เป็นการตรวจสอบเฟสของรังสีเอกซ์โดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction technique) เมื่อรังสีเอกซ์ตกกระทบบนผิวสัมผัสร่องสร้างเป็นรูปคลื่น และมีการจัดเรียงของอะตอมอย่างมีระเบียบที่มีลักษณะเป็นระนาบ (hkl) จะทำให้เกิดการกระเจิง(scattering) ของรังสีเอกซ์เกิดขึ้น หลังจากนั้นรังสีเอกซ์จะเกิดการเลี้ยวเบน โดยที่มุ่งเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่ออกจากผลลัพธ์จะเป็นลักษณะเฉพาะตามชุดระนาบนั้นๆ ดังนั้น เมื่อนำเครื่องมือสำหรับตรวจวัด (detector) มารองรับรังสีเอกซ์ที่กระเจิงออกมาจากวัสดุในตำแหน่งต่างๆ ก็จะสามารถตรวจสอบได้ว่าวัสดุนั้นเป็นวัสดุหรือสารชนิดใด นอกจากนี้รังสีที่ตรวจจับได้นั้นยังสามารถบอกได้ว่ามาจาก哪哪 ได้และมีปริมาณเท่าใดอีกด้วย โดยดูจากค่ามุม (Bragg's angle) และความเข้มของรูปแบบการเลี้ยวเบนที่ปรากฏ ซึ่งสารแต่ละชนิดก็จะมีรูปแบบการเลี้ยวเบนที่เป็นลักษณะเฉพาะแตกต่างกันไปตามลักษณะของโครงสร้าง

สำหรับการตรวจสอบนั้น จะมีขั้นตอนในการเตรียมสารตัวอย่างดังต่อไปนี้ คือ

- นำผงและชิ้นงานที่เตรียมได้มาบรรจุใส่ในแผ่นบรรจุชิ้นงาน (sample holder) จากนั้นนำไปวางที่บริเวณช่องสำหรับวางชิ้นงานในเครื่อง X-ray diffractometer (ในกรณีที่สารตัวอย่างเป็นผงให้นำมาบดให้ละเอียดแล้วบรรจุลงในแผ่นบรรจุสารตัวอย่างก่อนจากนั้นเกลี่ยผงตัวอย่างให้เรียบโดยใช้กระเจกสไลต์)

- เริ่มทำการทดสอบโดยให้มุมเริ่มต้นที่ 2θ เท่ากับ 10° และมุมสุดท้าย 2θ เท่ากับ 60°

3. ผลที่แสดงออกมาจะอยู่ในรูปของกราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มกับมุม 2θ จากนั้นนำผลที่ได้มาเปรียบเทียบกับข้อมูลในแฟ้ม JCPDS เพื่อตรวจสอบเฟสของประกอบและความบริสุทธิ์ของชิ้นงานตัวอย่างที่เกิดขึ้นโดยนำค่า 2θ ที่ได้มาหาค่า d -spacing จากกฎของแบรก ดังสมการที่ 3.2

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad (3.2)$$

โดยที่ d คือ ระยะห่างระหว่างระนาบ (d -spacing)

λ คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ในกรณีนี้ ($\lambda = 1.54439 \text{ \AA}$)



รูป 3.24 เครื่อง X-ray diffractometer

3.3.3 การวิเคราะห์ทางความร้อนด้วยกระบวนการวิธีแบบอนุพันธ์ (Differential thermal analysis)

ในการทดลองนี้ ได้ทำการศึกษาพฤติกรรมทางความร้อนของแก้วที่เตรียมได้จากระบบต่างๆ เพื่อหาอุณหภูมิการตกผลึก (crystallization temperature, T_c) ใช้ในกระบวนการทางความร้อน (heat treatment) เพื่อให้เป็นแก้วเซรามิกที่มีผลึกที่ต้องการโดยเทคนิคการวิเคราะห์ทางความร้อน (thermal analysis) ที่ใช้ในการทดลองนี้คือ เทคนิคการวิเคราะห์เชิงความร้อนแบบอนุพันธ์ (differential thermal analysis : DTA) ซึ่งเป็นเทคนิคที่เหมาะสมในการใช้ตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อนของวัสดุที่มีลักษณะเป็นผง ดังนั้น ก่อนการตรวจสอบสมบัติทางความร้อนจะต้องทำการบดชิ้นงานที่ต้องการวิเคราะห์ให้เป็นผงก่อน จากนั้นใช้เครื่อง High Temperature DTA Cell Adaptor (ดังแสดงในรูปที่ 3.25) ทำการตรวจสอบผงที่ได้ โดยใช้เงื่อนไขในการทดสอบดังนี้ คือ ตั้งแต่อุณหภูมิห้องจนถึงอุณหภูมิ 1000°C ด้วยอัตราการขึ้นของอุณหภูมิคือ $10^\circ\text{C}/\text{min}$ และใช้ผงซิลิกอนไดออกไซด์ (SiO_2) เป็นตัวเทียบมาตรฐาน



รูป 3.25 เครื่อง Differential thermal analysis (DTA)

3.3.4 การศึกษาโครงสร้างจุลภาคโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องgrad

ในการทดลองนี้ได้ทำการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคโดยการส่องด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องgrad (SEM) โดยทำการวิเคราะห์ใน 2 โหมด คือ โหมดอิเล็กตรอนแบบกระเจิงกลับ (back scattered electron) และโหมดธารมดา (scanning electron image) โดยมีวิธีการเตรียมชิ้นงานดังนี้

1. ติดชิ้นงานบนแท่งอลูมิเนียม (stub) โดยใช้กาว crystal bronze เพื่อใช้เป็นตัวจับ
2. ขัดด้วยเครื่องขัดกระดาษทราย เริ่มต้นที่เบอร์ 1,000 และ 1,200
3. ขัดด้วยผงขัดอลูมินาขนาด 0.3 ไมโครเมตร
4. ส่องด้วยกล้องจุลทรรศน์แสงเพื่อตรวจสอบริ้วรอย
5. ทำความสะอาดชิ้นงานด้วยเครื่องอัลตร้าโซนิก (ultrasonic)
6. อบชิ้นงานเป็นเวลา 12 ชั่วโมง
7. ติดชิ้นงานบน stub ทองเหลืองด้วยเทปคาร์บอน
8. Coat ชิ้นงานด้วยทอง ด้วยวิธีการ sputtering เป็นเวลา 30 วินาที และนำเข้าเครื่อง SEM



รูป 3.26 เครื่อง sputtering



รูป 3.27 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)

3.3.5 การตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้าของแก้วเซรามิก

- การทดสอบค่าสภายอมสัมพัทธ์ (*Relative permittivity, ϵ_r*) และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก (*Dielectric loss, tan δ*) ที่อุณหภูมิห้อง

ในการตรวจสอบค่าสภายอมสัมพัทธ์ และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกนั้น ในการทดลองนี้ ได้ทำการตรวจสอบเบื้องต้นที่อุณหภูมิห้อง คือ ประมาณ 28°C สามารถหาค่าได้โดยใช้เครื่อง LCR HiTESTER รุ่น 3532-50 ดังรูปที่ 3.28 ซึ่งสามารถวัดค่าความจุไฟฟ้า (C) และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก ($\tan\delta$) ในช่วงความถี่ 1 kHz – 20 kHz การเตรียมชิ้นงานทำโดย

1. ขัดด้วยกระดาษทรายเบอร์ 1,000 เพื่อให้ผิวน้ำทั้งสองด้านของชิ้นงานข่านกัน
2. วัดค่าความหนาของชิ้นงาน
3. ทำข้าวไฟฟ้าโดยใช้การเงินแบบแห้ง (air-dry silver paint) ด้านหนึ่งทاให้ทั่ว ส่วนอีกด้านทาเป็นพื้นที่ 2×2 มิลลิเมตร
4. นำชิ้นงานมาทำการวัดค่าความจุ และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก ที่ความถี่ 10 kHz และ 20 kHz ตามลำดับ และวัดค่าความจุไฟฟ้าที่ได้มาทำการคำนวณหาค่าคงที่ไดอิเล็กทริก จากสมการที่ 3.3

$$\epsilon_r = \frac{Cd}{\epsilon_0 A} \quad (3.3)$$

เมื่อ	ϵ_r	คือ ค่าสภายอมสัมพัทธ์ของชิ้นงานตัวอย่าง
	C	คือ ค่าความจุไฟฟ้า มีหน่วยเป็นฟาร์ด (F)
	d	คือ ความหนาของสารไดอิเล็กทริก มีหน่วยเป็นเมตร (m)
	A	คือ พื้นที่ของไดอิเล็กทริก มีหน่วยเป็นตารางเมตร (m ²)
	ϵ_0	คือ ค่าสภายอมของสูญญากาศมีค่าเท่ากับ 8.854×10^{-12} F/m



รูป 3.28 เครื่องวัดค่าทางไฟฟ้า

บทที่ 4

ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผลการทดลอง

ในบทนี้ เป็นการนำเสนอผลการทดลอง จากการศึกษาแก้วชีวภาพที่ประกอบด้วยสาร ไพอโซอิเล็กทริก (piezoelectric bioglass-ceramics) และแก้วเซรามิกระบบเทลลูโรต์ที่มี ผลึกเฟอร์โรอิเล็กทริกของโพแทสเซียมโซเดียมในโอเบต ซึ่งในงานวิจัยมีจุดมุ่งหมายเพื่อศึกษา ขั้นตอน และวิธีการเตรียมแก้วเซรามิก รวมถึงปัจจัยต่างๆ ที่เกี่ยวข้อง ตลอดจนศึกษาสมบัติใน ด้านต่างๆ ของแก้วเซรามิกดังกล่าว เช่น สมบัติทางกายภาพ โครงสร้างทางจุลภาค สมบัติทาง ความร้อน สมบัติทางไฟฟ้า และสมบัติความเข้ากันได้ทางชีวภาพ นอกจากนี้ ยังได้มีการศึกษา ต่อในด้านการเตรียมแบบ และเซรามิก ตลอดจนการวิเคราะห์สมบัติต่างๆ อีกด้วย

โดยในงานวิจัยนี้ได้มีแบ่งผลการทดลองและการวิเคราะห์ผลการทดลองออกเป็น 2 ส่วน หลัก ดังนี้

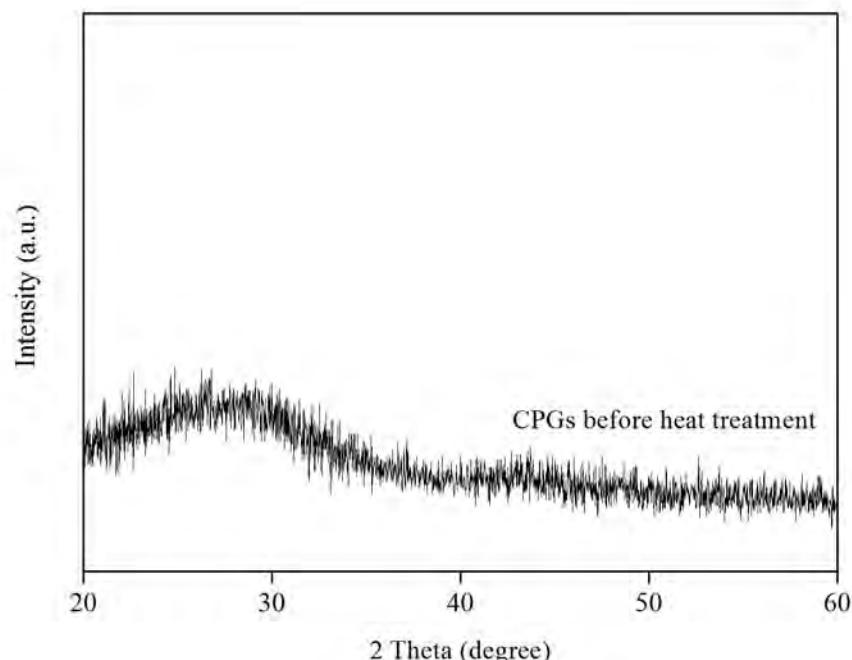
- 4.1 ผลการศึกษาการเตรียมแก้วเซรามิก และเซรามิกชีวภาพที่ประกอบด้วยสารไพอโซอิเล็กทริก
- 4.2 ผลการศึกษาการเตรียมแก้วเซรามิกระบบเทลลูโรต์ที่มีผลึกเฟอร์โรอิเล็กทริกของ โพแทสเซียมโซเดียมในโอเบต

4.1 ผลการศึกษาการเตรียมแก้วเซรามิก และเซรามิกชีวภาพที่ประกอบด้วยสาร ไพอโซอิเล็กทริก

4.1.1 ผลการศึกษาการเตรียมแก้วชีวภาพแคลเซียมฟอสเฟต

4.1.1.1 ผลการตรวจสอบเฟสของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction technique)

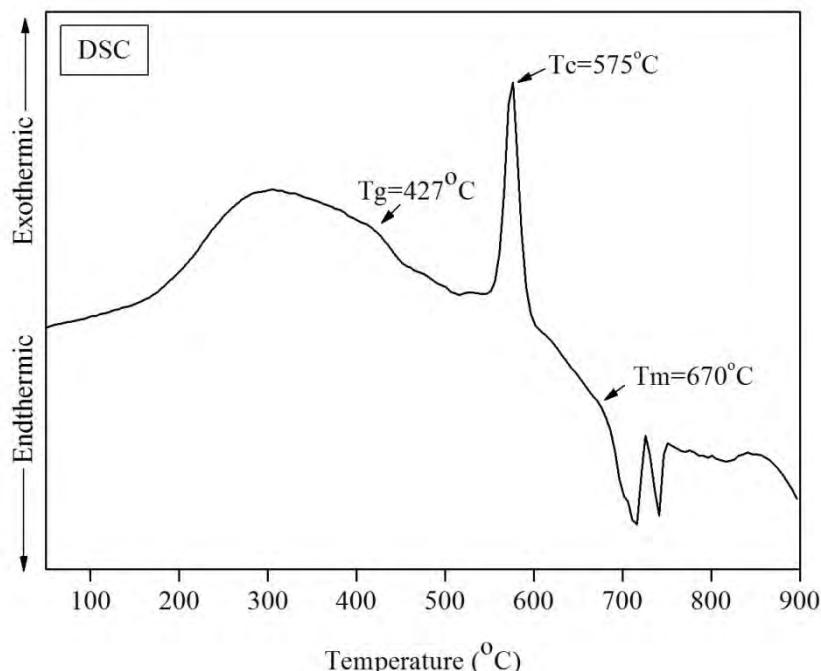
จากการตรวจสอบเฟสของรังสีเอกซ์ ประกอบของแก้วแคลเซียมฟอสเฟตก่อนทำการให้ความร้อน (Heat treatment) ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ พบว่า รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของแก้วชีวภาพแคลเซียมฟอสเฟตก่อนการให้ความร้อน แสดงแค่เฟส อสัณฐาน ซึ่ง อาจเกิดจากแก้วชีวภาพนี้ยังไม่ผ่านการให้ความร้อนที่เหมาะสมสำหรับเกิดการตกผลึก จึงทำให้ แก้วชีวภาพนี้แสดงแค่เฟสอสัณฐาน ดังรูป 4.1



รูป 4.1 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของแก้วแคลเซียมฟอสเฟตก่อนการให้ความร้อน (Heat treatment)

4.1.1.2 ผลการตรวจสอบสมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิคการวิเคราะห์ความร้อน (Differential scanning calorimeter: DSC)

จากการตรวจสอบสมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิคการวิเคราะห์ความร้อน (Differential scanning calorimeter: DSC) ของแก้วชีวภาพแคลเซียมฟอสเฟต เพื่อตรวจสอบหาอุณหภูมิที่เหมาะสมสำหรับการให้ความร้อน (Heat treatment) พบว่า เกิดปฏิกิริยาดูดความร้อน เมื่อจากการเปลี่ยนสถานะแก้วที่อุณหภูมิ 427 องศาเซลเซียส จากนั้นจะพบปฏิกิริยาดายความร้อน เมื่อจากการสลายตัวของสารอินทรีย์ที่อุณหภูมิ 575 องศาเซลเซียส และ 670 องศาเซลเซียส ดังรูป 4.2



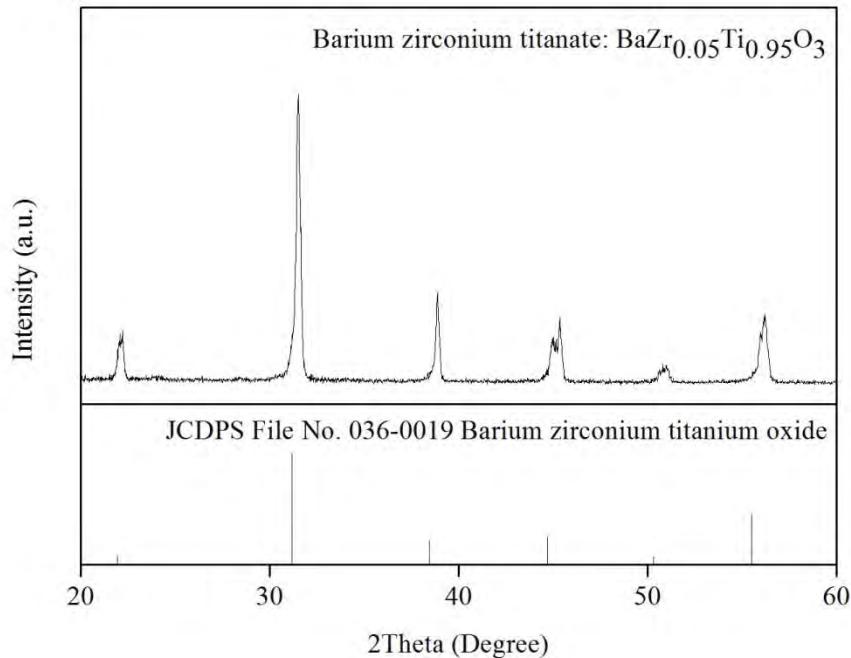
รูป 4.2 การตรวจสอบสมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิคการวิเคราะห์ความร้อน (Differential scanning calorimeter: DSC)

4.1.2 ผลการศึกษาการเตรียมสารโพไซซิอิเล็กทริกแบบเรี่ยมเชอร์โคเนียมไททาเนต

4.1.2.1 ผลการตรวจสอบเฟสสองค์ประกอบของแบบเรี่ยมเชอร์โคเนียมไททาเนต

ระบบ $\text{BaZr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95}\text{O}_3$ ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction technique)

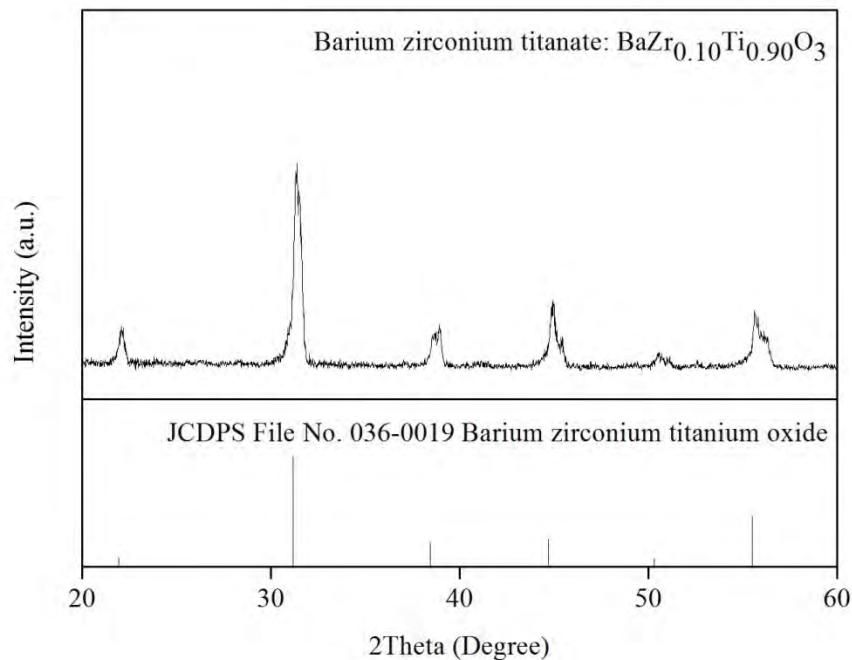
จากการตรวจสอบเฟสสองค์ประกอบของสารแบบเรี่ยมเชอร์โคเนียมไททาเนต ระบบ $\text{BaZr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95}\text{O}_3$ ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ พบว่า รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของสารแบบเรี่ยมเชอร์โคเนียมไททาเนตระบบ $\text{BaZr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95}\text{O}_3$ แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนที่สอดคล้องกับแฟ้มข้อมูลมาตรฐานหมายเลขอ 036-0019 ดังรูป 4.3



รูป 4.3 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของสารแบบเรียมเซอร์โคเนียมไกทานเตระบบ $\text{BaZr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95}\text{O}_3$

4.1.2.2 ผลการตรวจสอบเพื่อสังเคราะห์ประกอบของแบบเรียมเซอร์โคเนียมไกทานเตระบบ $\text{BaZr}_{0.10}\text{Ti}_{0.90}\text{O}_3$ ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction technique)

จากการตรวจสอบเพื่อสังเคราะห์ประกอบของสารแบบเรียมเซอร์โคเนียมไกทานเตระบบ $\text{BaZr}_{0.10}\text{Ti}_{0.90}\text{O}_3$ ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ พบว่า รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของสารแบบเรียมเซอร์โคเนียมไกทานเตระบบ $\text{BaZr}_{0.10}\text{Ti}_{0.90}\text{O}_3$ แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนที่สอดคล้องกับแฟ้มข้อมูลมาตรฐานหมายเลข 036-0019 ดังรูป 4.4

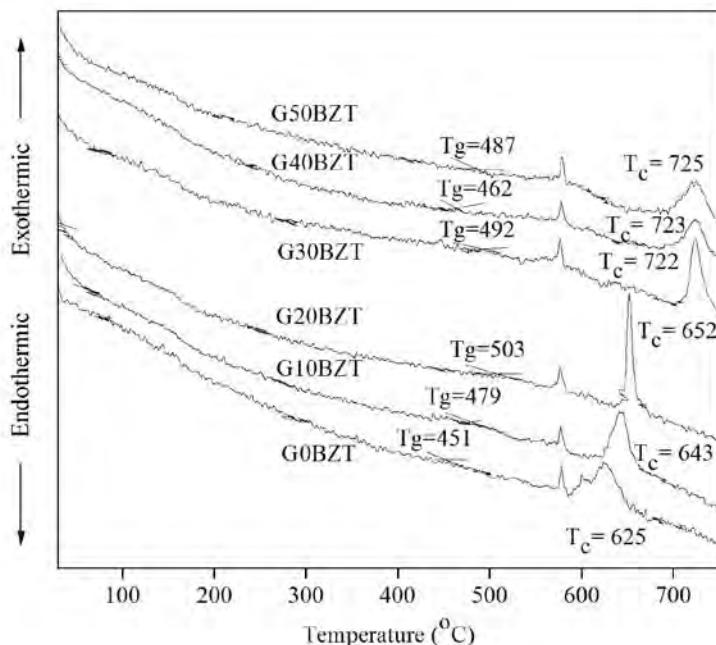


รูป 4.4 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของสารແບເຮີມເຊ່ອຣົໂຄນີ່ຍມໄທທາເນຕະບບ $\text{BaZr}_{0.10}\text{Ti}_{0.90}\text{O}_3$

4.1.3 ผลการศึกษาการเตรียม แก้วเซรามิกชีวภาพแคลเซียมฟอสเฟต ແບເຮີມເຊ່ອຣົໂຄນີ່ຍມໄທທາເນຕ (CPGs/BZT0.05 glass-ceramics)

4.1.3.1 ผลการศึกษาສົມບັດທາງຄວາມຮ້ອນດ້ວຍເຖິກຄວາມຮ້ອນເຊີງອນຸພັນ (Differential thermal analysis: DTA)

จากการศึกษาສົມບັດທາງຄວາມຮ້ອນດ້ວຍເຖິກຄວາມຮ້ອນເຊີງອນຸພັນ (Differential thermal analysis: DTA) ของแก้วเซรามิกชีวภาพກ່ອນການນໍາໄປໃຫ້ຄວາມຮ້ອນ (Heat treatment) ພົບວ່າ ອຸຸນໜູນມີໃນການເກີດຜຶກຂອງແກ້ຈະເກີດໃນຊ່ວງ 625 ກີ່ງ 725 ອົງຄາເໜີຍສ ໂດຍຈະພົບວ່າ ການເຕີມ BZT ໃນປົກມານສູງ ຈະສັງຜລໃຫ້ອຸຸນໜູນມີການເກີດຜຶກຂອງແກ້ຈະສູງຂຶ້ນກວ່າການເຕີມໃນປົກມານນ້ອຍໆ ດັ່ງນັ້ນ ການເພານນຳບັດທີ່ອຸຸນໜູນມີ 550 ອົງຄາເໜີຍສ ຈຶ່ງທຳໄ້ແກ້ວເຊົາມີກໍ່ເຕີມແບເຮີມເຊ່ອຣົໂຄນີ່ຍມໄທທາເນຕໃນປົກມານສູງແສດງເຟສອສັນຫຼານຕ່າງຈາກການເຕີມໃນປົກມານນ້ອຍໆ ດັ່ງແສດງໃນຮູບແບບການເລື່ອງເບັນຂອງຮັງສີເອກົງ

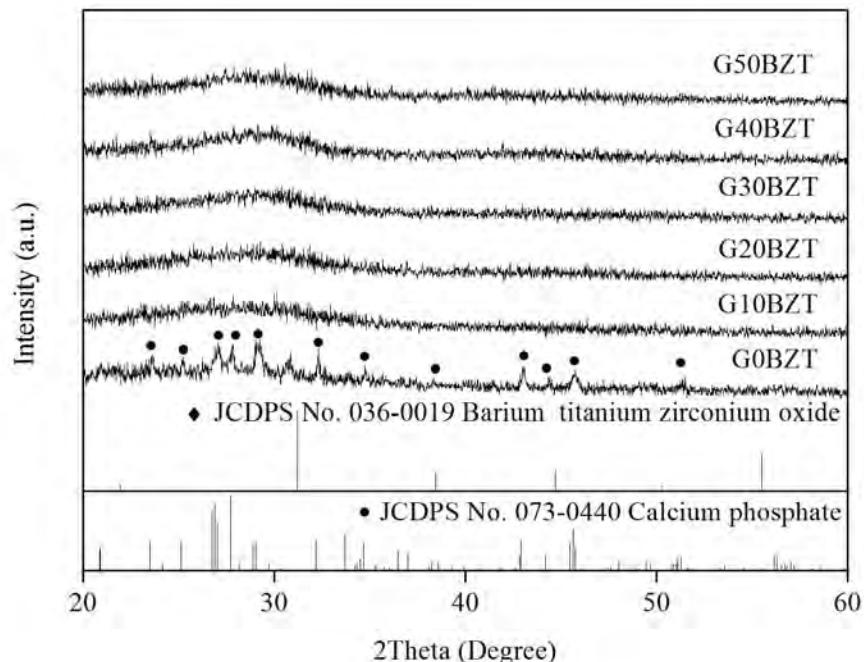


รูป 4.5 ผลการวิเคราะห์สมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิคการวิเคราะห์ความร้อนเชิงอนุพันธ์

4.1.3.2 ผลการตรวจสอบเพื่อทดสอบคุณภาพของแก้วเซรามิกชีวภาพแคลเซียมฟอสเฟต แบบเรียมเซอร์โคเนียมไททาเนต (CPGs/BZT0.05 glass-ceramics) ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-Ray diffraction technique)

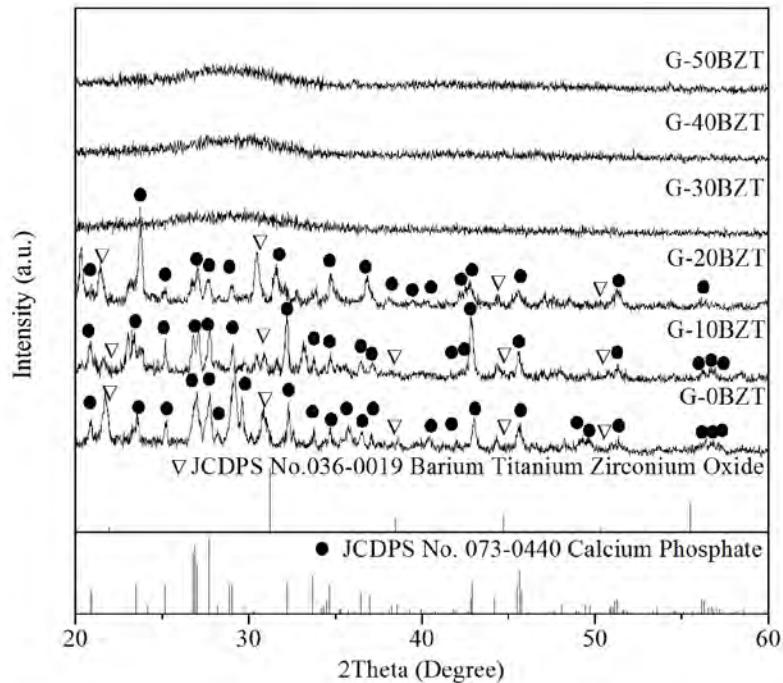
จากการตรวจสอบของคุณภาพของแก้วเซรามิกชีวภาพแคลเซียมฟอสเฟต แบบเรียมเซอร์โคเนียมไททาเนตระบบ $40\text{CaO}-45\text{P}_2\text{O}_5-15\text{Na}_2\text{O}-\text{xBaZr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95}\text{O}_3$ (CPGs/BZT0.05) ที่ผ่านการให้ความร้อน (Heat treatment) ที่อุณหภูมิ 500 และ 550 องศาเซลเซียส เพื่อให้เกิดการตกผลึกในเนื้อแก้ว พบว่า

รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของแก้วเซรามิกชีวภาพที่ผ่านการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ยังคงแสดงแค่เฟสอสัมฐานเป็นส่วนใหญ่ ยกเว้นในแก้วเซรามิกชีวภาพที่ไม่มีการเติมแบบเรียมเซอร์โคเนียมไททาเนต (BZT0.05) ที่แสดงเฟสแคลเซียมฟอสเฟตตรงกับแฟ้มมาตรฐานหมายเลขอ 073-0440 ดังภาพ 4.6



รูป 4.6 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของแก้วเซรามิกชีวภาพระบบ CPGs/BZT0.05 ที่ผ่านการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส

รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของแก้วเซรามิกชีวภาพที่ผ่านการให้ความร้อนที่ 550 องศาเซลเซียส แสดงผลที่แตกต่างกันขึ้นกับส่วนผสมทางเคมีของแต่ละชิ้นงาน โดยแก้วเซรามิกชีวภาพที่ไม่มีการเติมสารແเบรียมเซอร์โคเนียมไททาเนต แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่ตรงกับแฝ้มมาตรฐานแคลเซียมฟอสเฟต (calcium phosphate หรือ $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$) หมายเลข 073-0440 แก้วเซรามิกชีวภาพที่เติมสารແเบรียมเซอร์โคเนียมไททาเนต ในปริมาณร้อยละ 10 และ 20 โดยน้ำหนัก จะแสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนที่ตรงกับแฝ้มมาตรฐานแคลเซียมฟอสเฟต (calcium phosphate หรือ $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$) หมายเลข 073-0440 และแฝ้มมาตรฐานແเบรียมไททาเนียมเซอร์โคเนียมออกไซด์ (barium titanum zirconium oxide phase) หมายเลข 036-0019 ในขณะที่แก้วเซรามิกชีวภาพที่เติมสารແเบรียมเซอร์โคเนียมไททาเนตในปริมาณร้อยละ 30 40 และ 50 โดยน้ำหนัก ยังคงแสดงแค่เฟสอสัมฐาน ดังภาพ 4.7



รูป 4.7 รูปแบบการเลี้ยงเบนของรังสีเอกซ์ของแก้วเซรามิกชีวภาพระบบ CPGs/BZT0.05 ที่ผ่านการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส

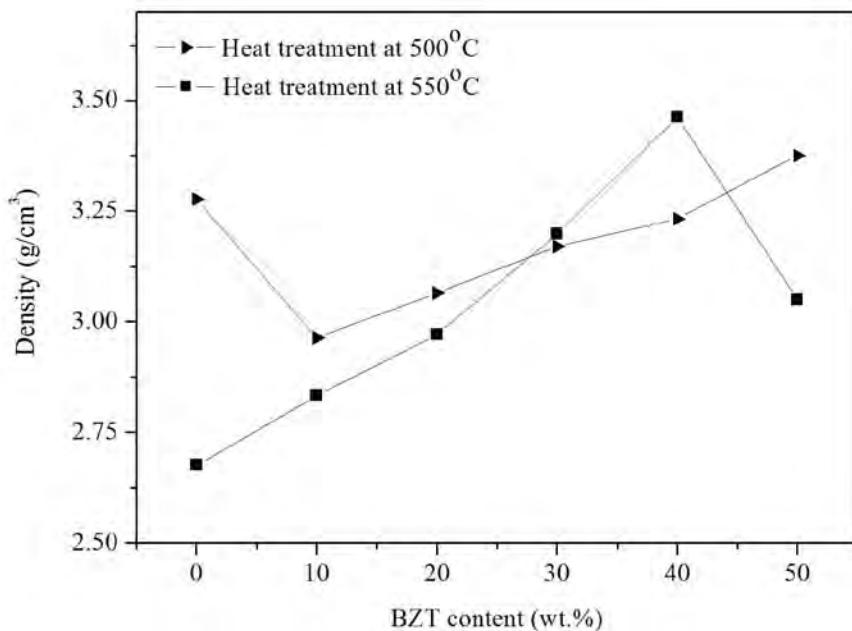
4.1.3.3 ผลการตรวจสอบค่าความหนาแน่น (Density) ของแก้วเซรามิกชีวภาพแคลเซียมฟอสฟेटแบบเรียมเซอร์โคเนียมไททาเนต (CPGs/BZT0.05 glass-ceramics) ด้วยหลักการของอาร์คิเมดีส (Archimedes')

จากการวัดค่าความหนาแน่นของแก้วเซรามิกชีวภาพแคลเซียมฟอสฟे�ตแบบเรียมเซอร์โคเนียมไททาเนต (CPGs/BZT0.05 glass-ceramics) ด้วยหลักการของอาร์คิเมดีส พบว่า

แก้วเซรามิกชีวภาพที่ผ่านการให้ความร้อน (Heat treatment) ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส มีค่าความหนาแน่นอยู่ในช่วง 2.96 ถึง 3.37 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร โดยค่าความหนาแน่นของแก้วเซรามิกชีวภาพ จะมีแนวโน้มลดลงในช่วงแรก จากนั้นจะเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณแบบเรียมเซอร์โคเนียมไททาเนต และมีค่าสูงสุดที่การเติมแบบเรียมเซอร์โคเนียมไททาเนตร้อยละ 50 โดยสำหรับ โดยจะเท่ากับ 3.37 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร

แก้วเซรามิกชีวภาพที่ผ่านการให้ความร้อน (Heat treatment) ที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส จะมีค่าความหนาแน่นอยู่ในช่วง 2.67 ถึง 3.46 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร โดยที่ค่าความหนาแน่นของแก้วเซรามิกชีวภาพนี้ จะมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามการเพิ่มปริมาณการเติม

สารແບບເຮືອມເຊອຣົໂຄນີ້ຍມໄທທາເນັດ ຈົນກະທັ້ງຄົງທີ່ປ່ຽນມາການເຕີມຮ້ອຍລະ 40 ໂດຍນໍ້າໜັກ ແລ້ວ ຈະແນວໂນ້ມທີ່ລົດລົງ ດັ່ງຮູບ 4.8

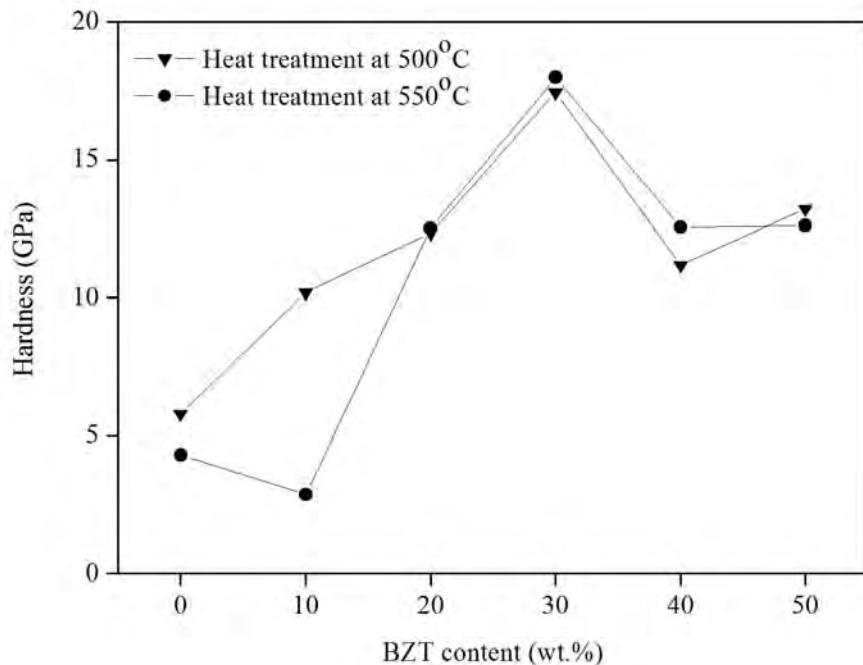


ຮູບ 4.8 ການໂປຣມີການແນ່ນຂອງແກ້ວເຊົາມີກີ່ວາພຣະບນ CPGs/BZT0.05 ທີ່ຜ່ານການໃຫ້ ຄວາມຮ້ອນ (Heat treatment) ທີ່ອຸນຫກຸມີ 500 ແລ້ວ 550 ອົງຄາເຊລເຊີຍສ

4.1.3.4 ພຸດການຕ້ອງການສອບຄ່າຄວາມແຂງ (Hardness) ຂອງແກ້ວເຊົາມີກີ່ວາພຣະບນ ແລ້ວເຊີຍສົມພົມແບບເຮືອມເຊອຣົໂຄນີ້ຍມໄທທາເນັດ (CPGs/BZT0.05 glass-ceramics) ດ້ວຍການວັດຄ່າຄວາມແຂງແບບວິກເກອຣ໌ (vicker's hardness) ຈາກການຕ້ອງການສອບຄ່າຄວາມແຂງຂອງແກ້ວເຊົາມີກີ່ວາພຣະບນ ແລ້ວເຊີຍສົມພົມແບບເຮືອມເຊອຣົໂຄນີ້ຍມໄທທາເນັດ (CPGs/BZT0.05 glass-ceramics) ພບວ່າ

ແກ້ວເຊົາມີກີ່ວາພຣະບນທີ່ຜ່ານການໃຫ້ຄວາມຮ້ອນ (Heat treatment) ທີ່ອຸນຫກຸມີ 500 ອົງຄາເຊລເຊີຍສ ມີຄ່າຄວາມແຂງ (Hardness) ອູ້ໃນຊ່ວງ 5.79 ອື່ງ 17.44 ຈິກກະປາກສຄາຣລ ໂດຍມີ ແນວໂນ້ມເພີ່ມຂຶ້ນຕາມປ່ຽນມາການເຕີມສາຮແບບເຮືອມເຊອຣົໂຄນີ້ຍມໄທທາເນັດ ທີ່ມີຄ່າຄວາມແຂງສູງສຸດ ທີ່ປ່ຽນມາການເຕີມຮ້ອຍລະ 30 ໂດຍນໍ້າໜັກ ຈາກນັ້ນມີແນວໂນ້ມລົດລົງ

ແກ້ວເຊົາມີກີ່ວາພຣະບນທີ່ຜ່ານການໃຫ້ຄວາມຮ້ອນ (Heat treatment) ທີ່ອຸນຫກຸມີ 550 ອົງຄາເຊລເຊີຍສ ມີຄ່າຄວາມແຂງ (Hardness) ອູ້ໃນຊ່ວງ 2.86 ອື່ງ 17.98 ຈິກກະປາກສຄາຣລ ໂດຍມີ ແນວໂນ້ມເພີ່ມຂຶ້ນຕາມປ່ຽນມາການເຕີມສາຮແບບເຮືອມເຊອຣົໂຄນີ້ຍມໄທທາເນັດ ທີ່ມີຄ່າຄວາມແຂງສູງສຸດ ທີ່ປ່ຽນມາການເຕີມຮ້ອຍລະ 30 ໂດຍນໍ້າໜັກ ຈາກນັ້ນມີແນວໂນ້ມລົດລົງ ດັ່ງຮູບ 4.9

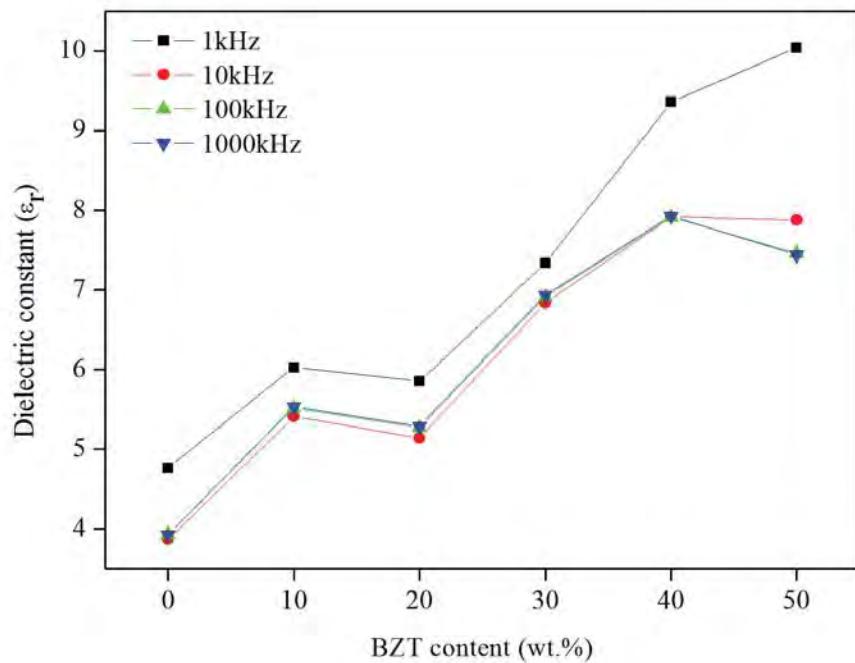


รูป 4.9 กราฟค่าความแข็งของแก้วเซรามิกชีวภาพระบบ CPGs/BZT0.05 ที่ผ่านการให้ความร้อน (Heat treatment) ที่อุณหภูมิ 500 และ 550 องศาเซลเซียส

4.1.3.5 ผลจากการทดสอบค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (Dielectric constant) ของแก้วเซรามิกชีวภาพแคลเซียมฟอสฟे�ตแบบเรียมเซอร์โคเนียมไททาเนต (CPGs/BZT0.05)

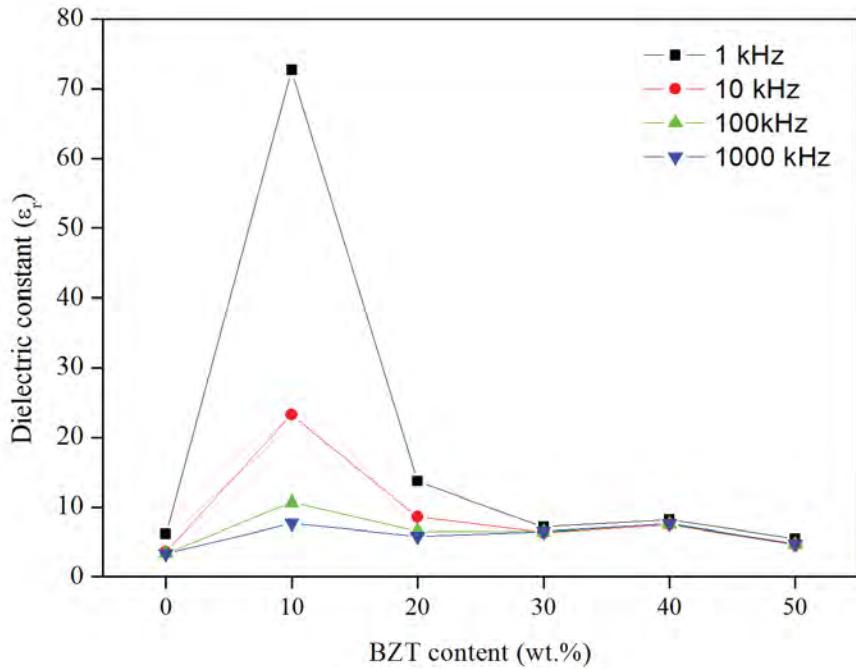
จากการทดสอบค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (Dielectric constant) ที่อุณหภูมิห้อง ของแก้วเซรามิกชีวภาพแคลเซียมฟอสฟे�ตแบบเรียมเซอร์โคเนียมไททาเนต (CPGs/BZT0.05 glass-ceramics) โดยใช้ความถี่ตั้งแต่ 1 ถึง 1000 กิโลเฮิร์ต พบร่วม

แก้วเซรามิกชีวภาพที่ผ่านการให้ความร้อน (Heat treatment) ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามปริมาณการเติมสารแบบเรียมเซอร์โคเนียมไททาเนต และมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสุดในทุกความถี่ที่การเติมสารแบบเรียมเซอร์โคเนียมร้อยละ 50 โดยน้ำหนัก ซึ่งมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเท่ากับ 10.039 ที่ความถี่ 1 กิโลเฮิร์ต ดังรูป 4.10



รูป 4.10 ผลการทดสอบค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) ที่อุณหภูมิห้อง ของแก้วเซรามิกชีวภาพระบบ CPGs/BZT0.05 ที่ผ่านการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส โดยใช้ความถี่ตั้งแต่ 1 ถึง 1000 กิโลเฮิร์ต

แก้วเซรามิกชีวภาพที่ผ่านการให้ความร้อน (Heat treatment) ที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมีแนวโน้มที่จะเพิ่มขึ้นที่ปริมาณการเติมสารແບเรียมเซอร์โคเนียมไทยาเนตต่าๆ จากนั้นมีแนวโน้มที่จะลดลงเมื่อมีการเติมสารແບเรียมเซอร์โคเนียมไทยาเนตที่สูงขึ้น โดยพบว่า แก้วเซรามิกชีวภาพนี้มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสุดในทุกความถี่ที่การเติมสารແບเรียมเซอร์โคเนียมไทยาเนต ปริมาณร้อยละ 10 โดยนำหนัก ซึ่งมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเท่ากับ 72.652 ที่ความถี่ 1 กิโลเฮิร์ต ดังรูป 4.11

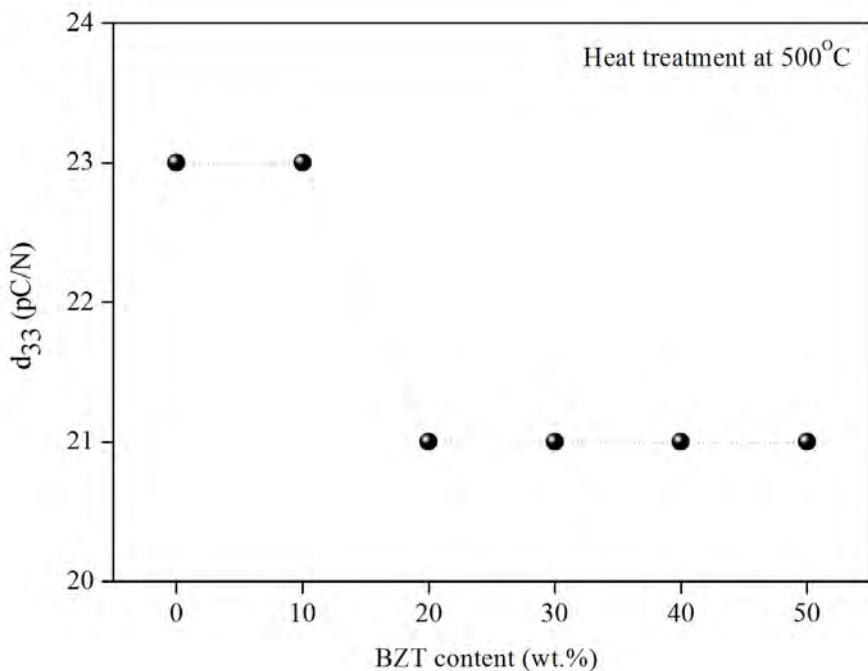


รูป 4.11 ผลการทดสอบค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) ที่อุณหภูมิห้อง ของแก้วเซรามิกชีวภาพระบบ CPGs/BZT0.05 ที่ผ่านการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส โดยใช้ความถี่ตั้งแต่ 1 ถึง 1000 กิโลเฮิรต

4.1.3.6 ผลจากการทดสอบค่าสัมประสิทธิ์เพอิโซอิเล็กทริก (Piezoelectric coefficient: d_{33}) ของแก้วเซรามิกชีวภาพแคลเซียมฟอสเฟตแบบเรียบเซอร์โคเนียมไททาเนต

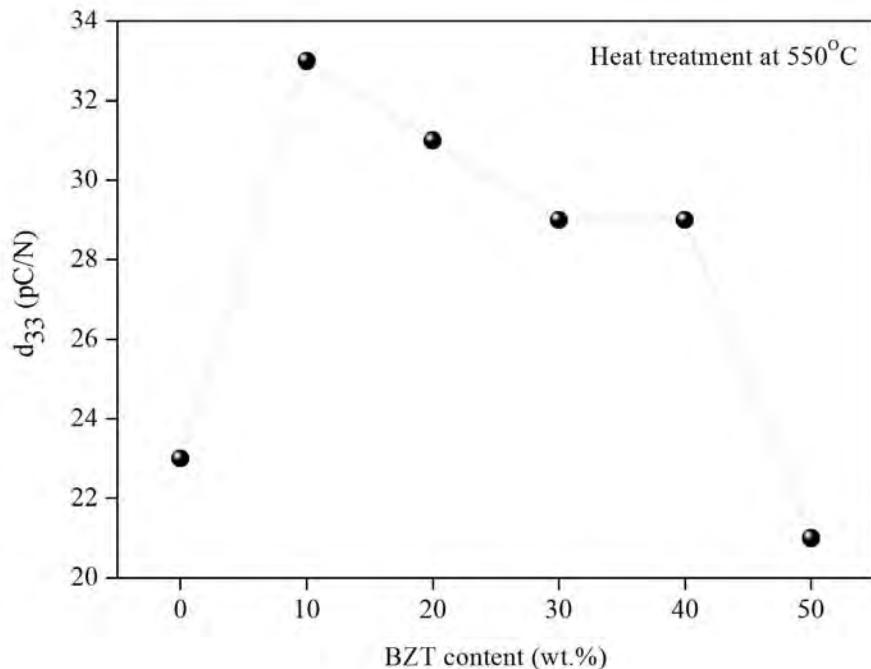
จากการทดสอบค่าสัมประสิทธิ์เพอิโซอิเล็กทริก (piezoelectric coefficient: d_{33}) ของแก้วเซรามิกชีวภาพแคลเซียมฟอสเฟตแบบเรียบเซอร์โคเนียมไททาเนต (CPGs/BZT0.05 glass-ceramics) พบร้า

แก้วเซรามิกชีวภาพที่ผ่านการให้ความร้อน (Heat treatment) ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส แสดงค่าสัมประสิทธิ์เพอิโซอิเล็กทริกในช่วง 21 ถึง 23 พิโคลลอมบ์ต่อนิวตัน โดยที่ค่าสัมประสิทธิ์เพอิโซอิเล็กทริกของแก้วเซรามิกชีวภาพ มีค่าลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณสารแบบเรียบเซอร์โคเนียมไททาเนตที่เติมลงไป โดยคาดว่าอาจสัมพันธ์กับการเกิดเฟสอสัมฐานของแก้วเซรามิกชีวภาพนี้จากการตรวจสอบองค์ประกอบเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยงเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction: XRD) ดังแสดงในข้างต้น



รูป 4.12 ค่าสัมประสิทธิ์เพอิโซอิเล็กทริกของแก้วเซรามิกชีวภาพระบบ CPGs/BZT0.05 ที่ผ่านการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส

แก้วเซรามิกชีวภาพที่ผ่านการให้ความร้อน (Heat treatment) ที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส แสดงค่าสัมประสิทธิ์เพอิโซอิเล็กทริกในช่วง 21 ถึง 33 พิโคลลอมบ์ต่อนิวตัน และมีค่าสัมประสิทธิ์เพอิโซอิเล็กทริกสูงสุดที่การเติมสารแบบเรียมเชอร์โคเนียม/ไททาเนตในปริมาณร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก ดังรูป 4.13 ซึ่งเป็นที่น่าสังเกตว่า การเติมสารแบบเรียมเชอร์โคเนียม/ไททาเนตในปริมาณสูง (ที่ปริมาณร้อยละ 30 ถึง 50 โดยน้ำหนัก) จะแสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและเพอิโซอิเล็กทริกที่ต่ำกว่า ซึ่งอาจเกิดจากที่การเติมปริมาณร้อยละ 30 ถึง 50 โดยน้ำหนัก แสดงเฟสอสัณฐานและไม่ปรากฏเฟสของผลึกเฟร่อร์โรอิเล็กทริกแบบเรียมเชอร์โคเนียม/ไททาเนต ดังผลจากการทดสอบด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-Ray diffraction: XRD) ดังที่ได้กล่าวไว้ในข้างต้น

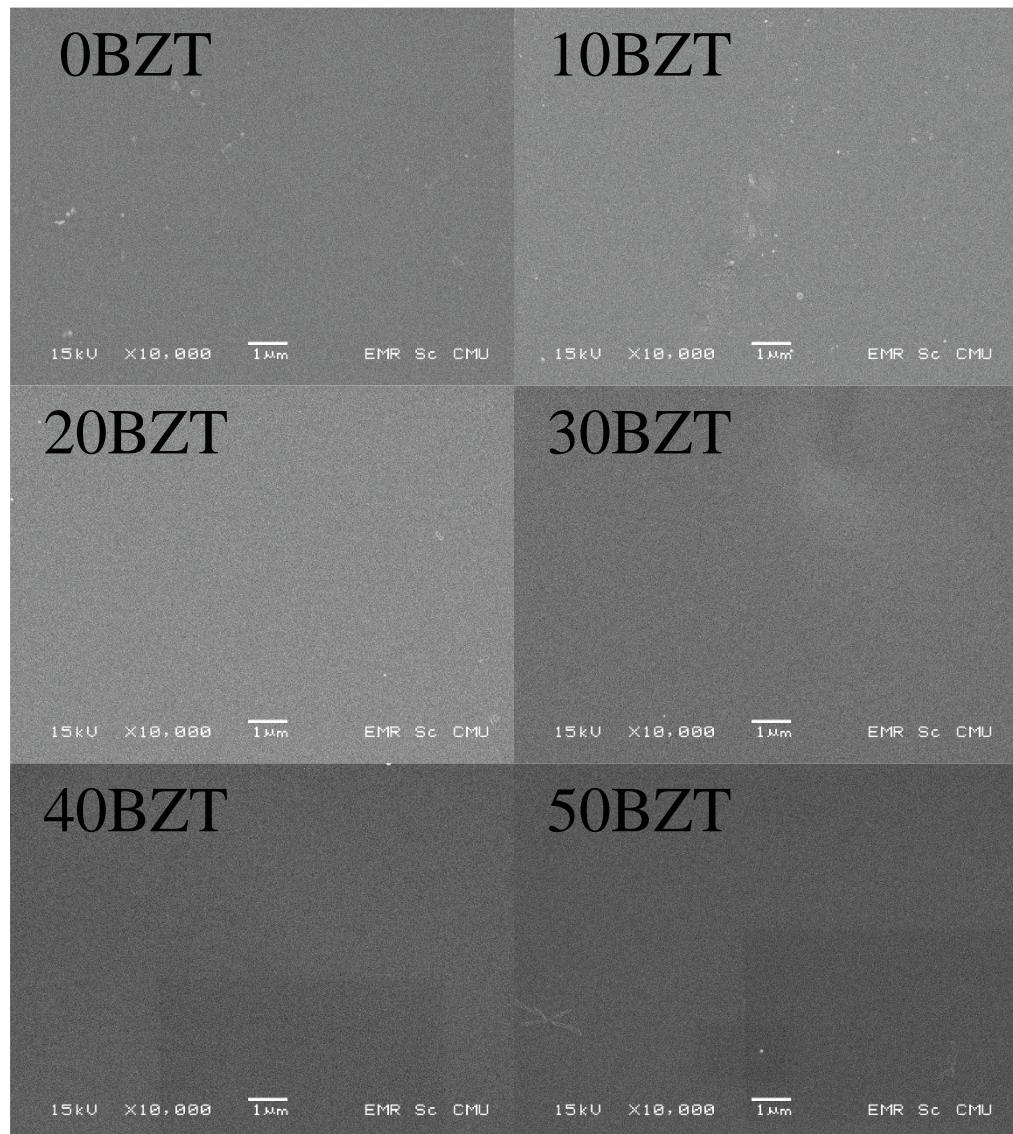


รูป 4.13 ค่าสัมประสิทธิ์โพลิโซอิเล็กทริกของแก้วเซรามิกชีวภาพระบบ CPGs/BZT0.05 ที่ผ่านการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส

4.1.3.7 ผลการศึกษาโครงสร้างทางจุลภาคของแก้วเซรามิกชีวภาพแคลเซียมฟอสเฟตแบบเรียมเซอร์โคเนียมไททาเนตด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope: SEM)

จากการศึกษาโครงสร้างทางจุลภาคของแก้วเซรามิกชีวภาพแคลเซียมฟอสเฟตแบบเรียมเซอร์โคเนียมไททาเนต (CPGs/BZT0.05 glass-ceramics) ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope: SEM) พบว่า

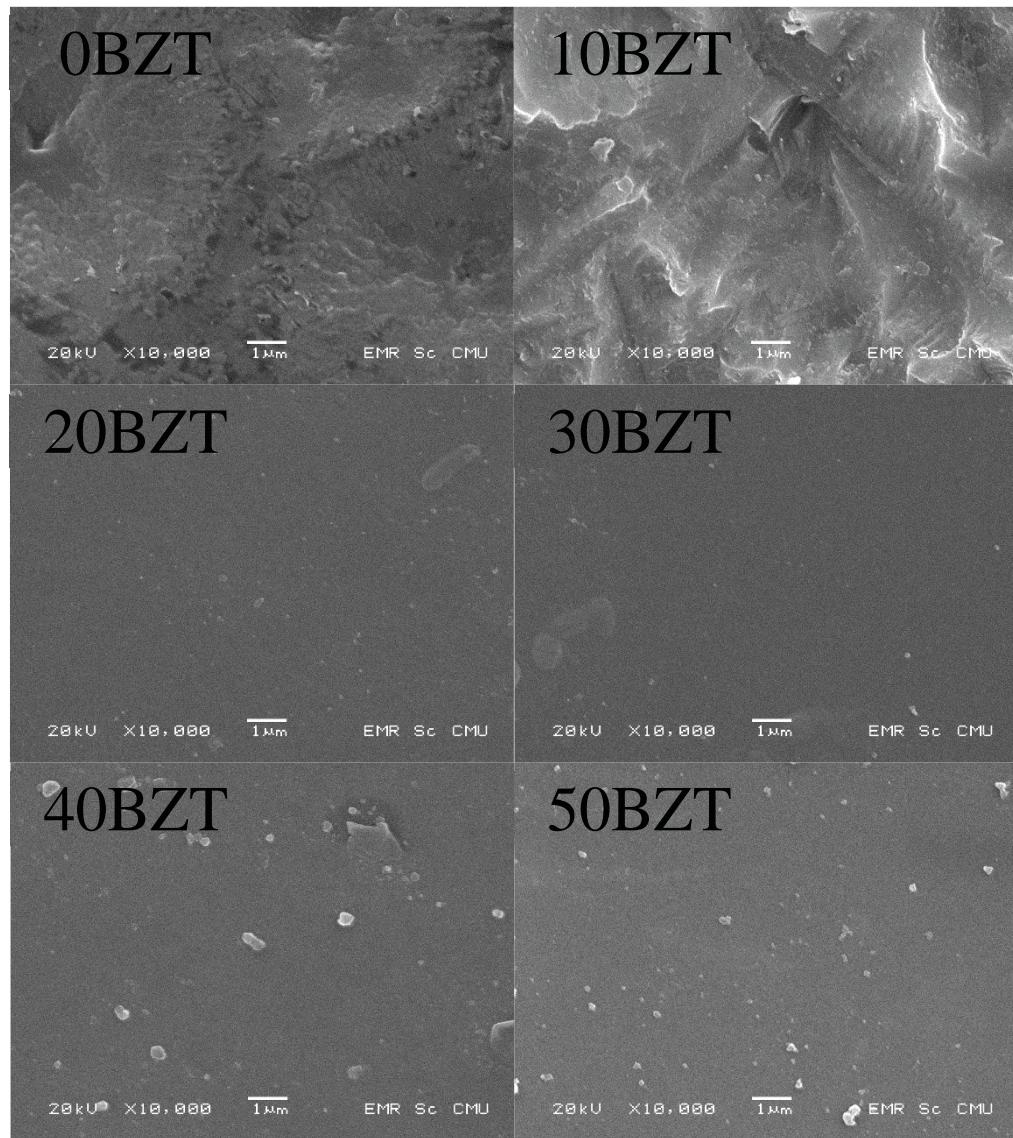
โครงสร้างจุลภาคของแก้วเซรามิกชีวภาพก่อนการให้ความร้อน (Heat treatment) ที่อุณหภูมิต่างๆ มีลักษณะเรียบในทุกอัตราส่วนผสม โดยอาจเกิดจากการที่ยังไม่เกิดการแตกพลีกขึ้นในเนื้อแก้ว ดังรูป 4.14



รูป 4.14 โครงสร้างจุลภาคของแก้วเซรามิกชีวภาพระบบ CPGs/BZT0.05 ก่อนการให้ความร้อน (Heat treatment)

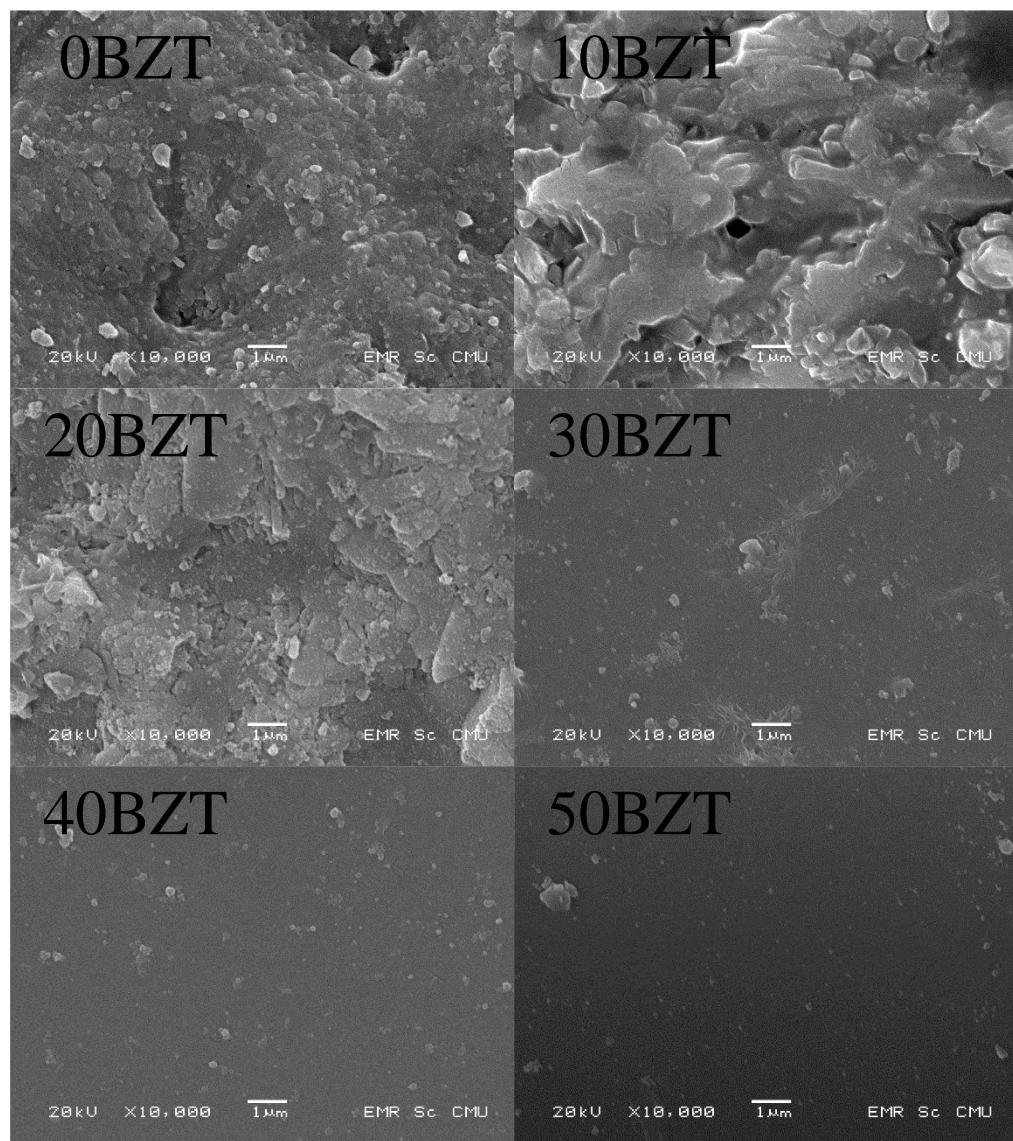
โครงสร้างจุลภาคของแก้วเซรามิกชีวภาพหลังจากการให้ความร้อน (Heat treatment) ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส มีลักษณะที่แตกต่างจากโครงสร้างจุลภาคของแก้วเซรามิกชีวภาพก่อนการให้ความร้อน โดยในแก้วเซรามิกชีวภาพที่ไม่มีการเติมสารแบบเรียมเซอร์โคเนียมไททาเนต และในแก้วเซรามิกชีวภาพที่มีการเติมสารแบบเรียมเซอร์โคเนียมไททาเนตปริมาณร้อยละ 10 โดยน้ำหนักจะมีลักษณะที่เปลี่ยนไปอย่างเห็นได้ชัด โดยมีความพรุนตัวเพิ่มขึ้น ดังรูป 4.15 ซึ่งอาจเกิดจากการแตกผลึกแบบเรียมเซอร์โคเนียมไททาเนตขึ้นใน

แก้วเซรามิกชีวภาพนี้ สอดคล้องกับการตรวจสอบความหนาแน่นด้วยหลักการของอาร์คิมีดิสก์ ในรูป 4.8 ที่มีค่าความหนาแน่นลดลง และสอดคล้องกับการตรวจสอบด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction: XRD)



รูป 4.15 โครงสร้างจุลภาคของแก้วเซรามิกชีวภาพระบบ CPGs/BZT0.05 หลังการให้ความร้อน (Heat treatment) ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส

โครงสร้างจุลภาคของแก้วเซรามิกชีวภาพหลังการให้ความร้อน (Heat treatment) ที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส ในแก้วเซรามิกชีวภาพที่ไม่เติมสารແเบรเยิมเซอร์โคเนียมไททาเนต แก้วเซรามิกชีวภาพที่เติมสารແเบรเยิมเซอร์โคเนียมไททาเนตปริมาณร้อยละ 10 และ 20 โดยน้ำหนัก จะมีรูพรุนมากกว่าในแก้วเซรามิกชีวภาพที่การเติมสารແเบรเยิมเซอร์โคเนียมไททาเนตปริมาณร้อยละ 30 40 และ 50 โดยน้ำหนัก ดังรูป 4.16

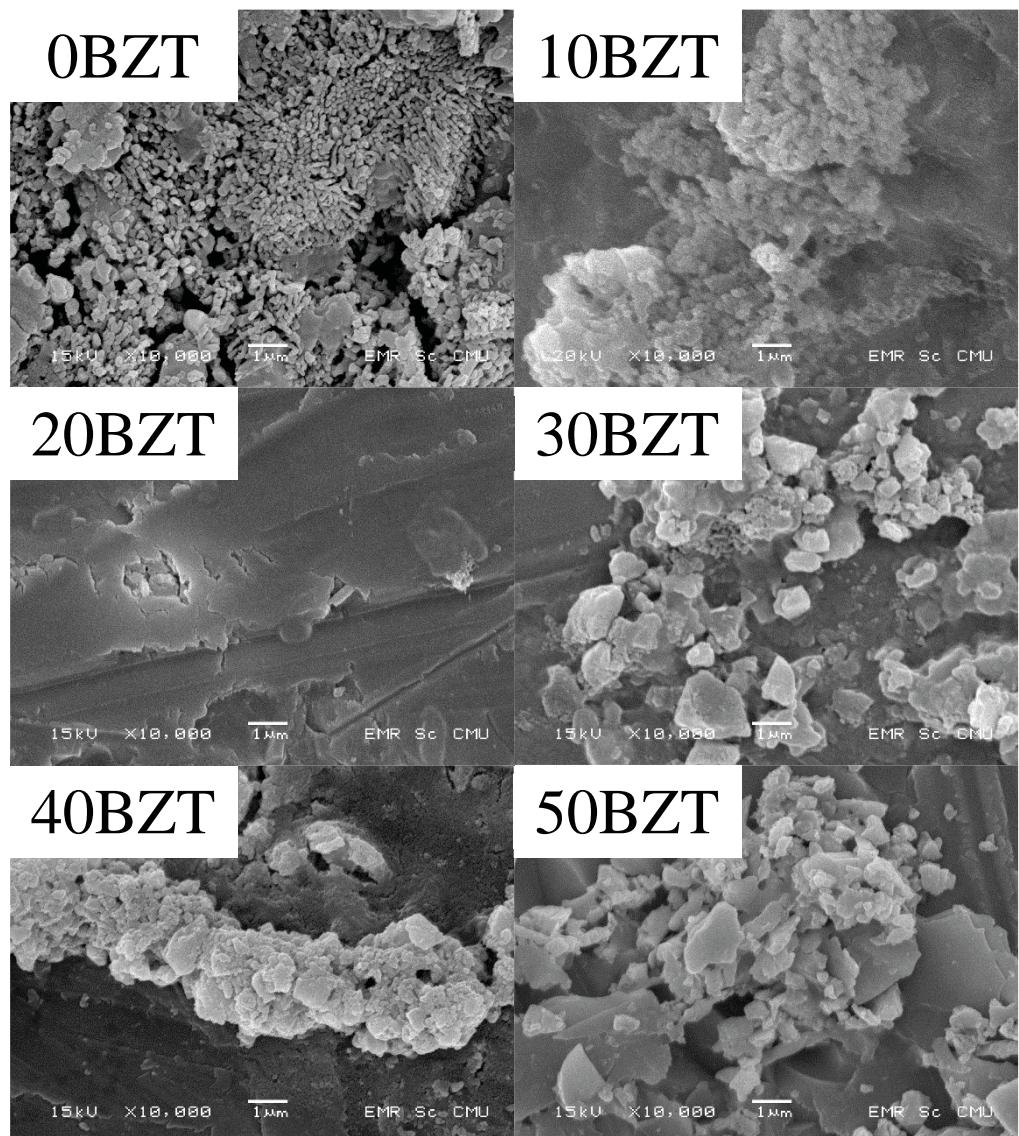


รูป 4.16 โครงสร้างจุลภาคของแก้วเซรามิกชีวภาพระบบ CPGs/BZT0.05 หลังการให้ความร้อน (Heat treatment) ที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส

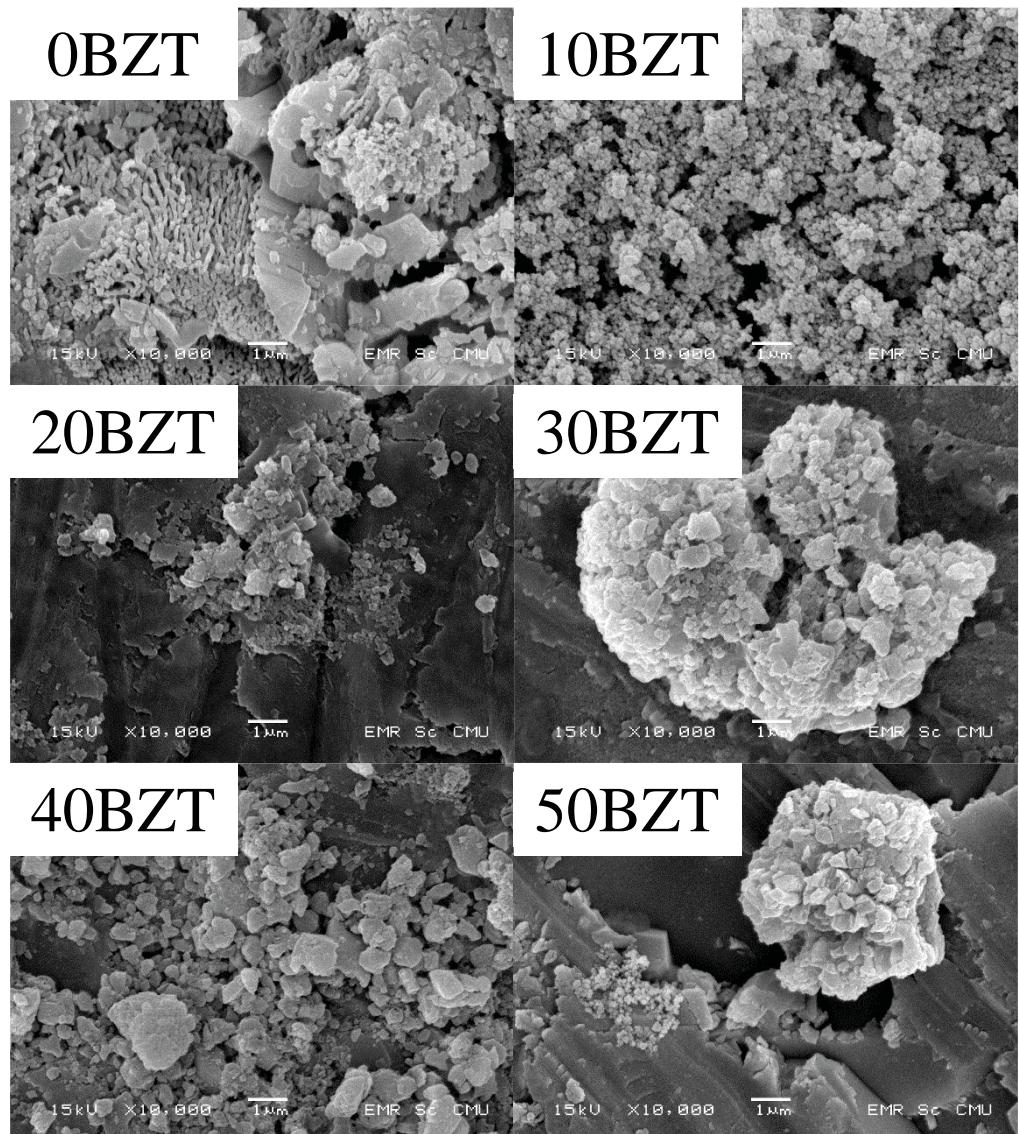
จากผลการทดสอบดังกล่าว สันนิษฐานได้ว่าอาจเกี่ยวกับการตกผลึกของแบบเรียมเซอร์โคเนียมไททาเนตในแก้วเซรามิกชีวภาพนี้ ซึ่งสอดคล้องกับผลจากการตรวจสอบด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction: XRD)

โครงสร้างจุลภาคของแก้วเซรามิกชีวภาพที่ผ่านการให้ความร้อน (Heat treatment) ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส และแช่ในสารละลายน้ำยา ไอโอนพลาสมา เลือดมนุษย์ (stimulated body fluids: SBF) เป็นเวลา 7 วัน แสดงการเกิดชั้นอะพาไทต์ (apatite-like layer) ขึ้นบนผิวของชิ้นงานในทุกอัตราส่วนผสม โดยในแก้วเซรามิกชีวภาพที่ไม่มีการเติมสารแบบเรียมเซอร์โคเนียมไททาเนตจะเกิดชั้นอะพาไทต์ในปริมาณมากกว่าแก้วเซรามิกชีวภาพที่มีการเติมสารแบบเรียมเซอร์โคเนียมไททาเนต ดังรูป 4.17 ซึ่งการเกิดขึ้นของชั้นอะพาไทต์นี้อาจเกิดจากเฟสที่ปรากฏของแก้วเซรามิกชีวภาพนี้ จากการตรวจสอบด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่พบว่าแก้วที่มีการเติมสารแบบเรียมเซอร์โคเนียมไททาเนตแสดงแค่เฟสอสัณฐาน ดังที่ได้แสดงไว้ในข้างต้น

โครงสร้างจุลภาคของแก้วแคลเซียมฟอสเฟตที่ผ่านการให้ความร้อน (Heat treatment) ที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส และแช่ในสารละลายน้ำยา ไอโอนพลาสมา เลือดมนุษย์ (stimulated body fluids: SBF) เป็นเวลา 7 วัน แสดงการเกิดชั้นอะพาไทต์ (apatite-like layer) ขึ้นในทุกชิ้นงาน แต่จะเกิดมากที่สุดในแก้วที่ไม่มีการเติมและมีการเติมสารแบบเรียมเซอร์โคเนียมไททาเนตในปริมาณร้อยละ 10 ถึง 20 โดยหนัก ดังรูป 4.18 ซึ่งการเกิดชั้นอะพาไทต์นี้อาจเกิดจากเฟสที่ปรากฏของแก้วเซรามิกชีวภาพนี้ จากการตรวจสอบด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่พบว่าแก้วที่มีการเติมสารแบบเรียมเซอร์โคเนียมไททาเนตในปริมาณร้อยละ 30 ถึง 50 แสดงแค่เฟสอสัณฐาน ดังที่ได้แสดงไว้ในข้างต้น

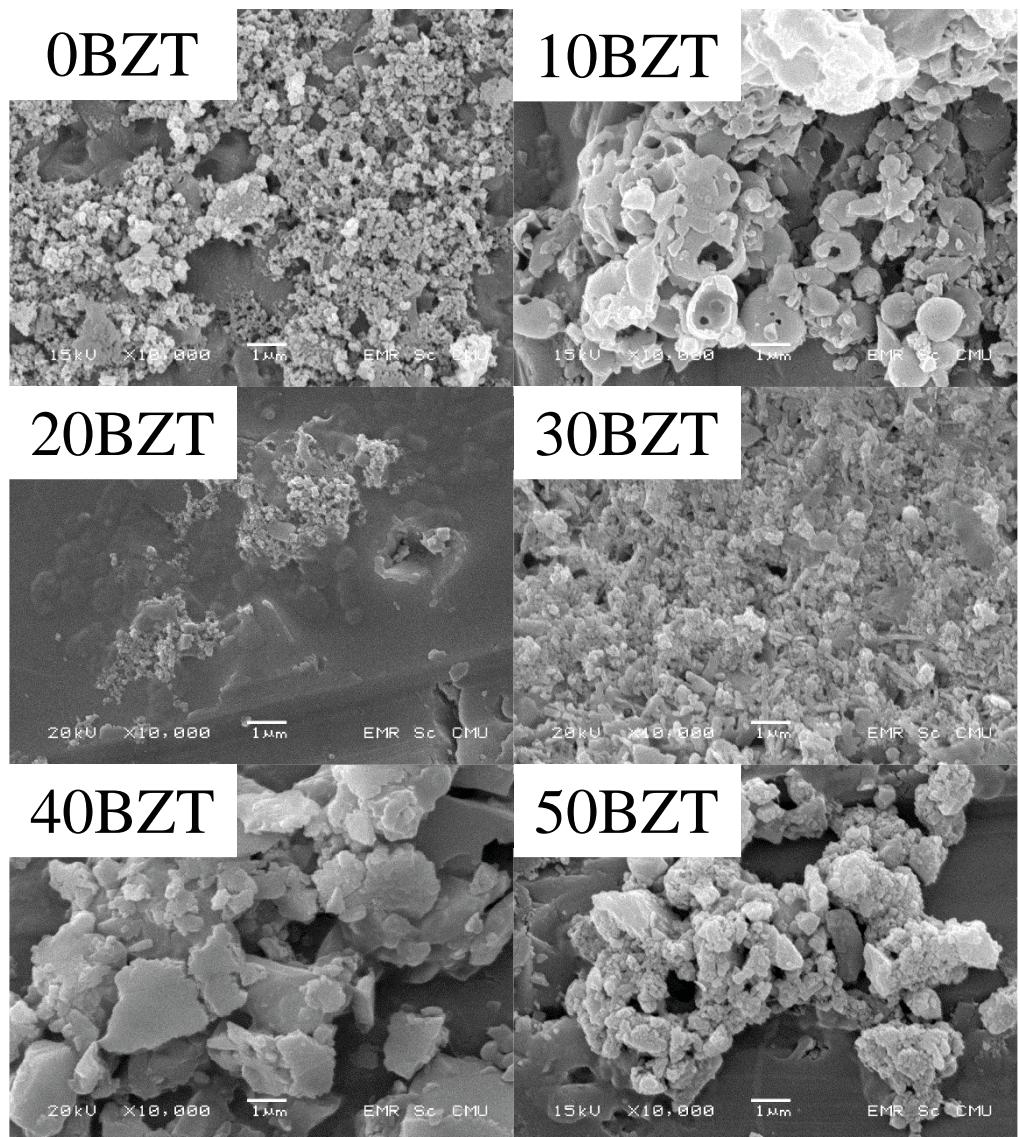


รูป 4.17 โครงสร้างจุลภาคของแก้วเซรามิกชีวภาพระบบ CPGs/BZT0.05 ที่ผ่านการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส และแช่ในสารละลายน้ำดีที่อ่อนพลาสมาร์ก เลือดมนุษย์ (stimulated body fluids: SBF) เป็นเวลา 7 วัน

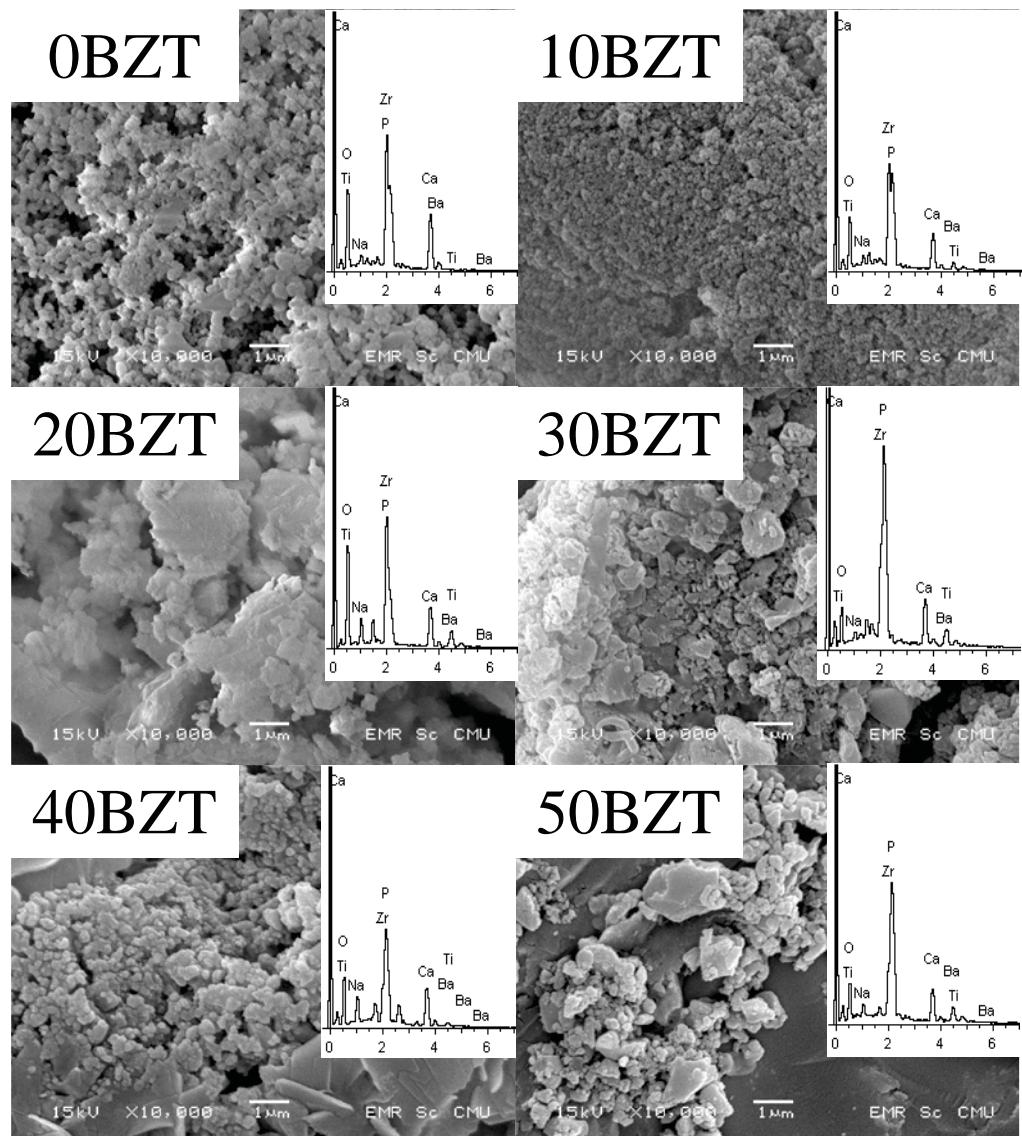


รูป 4.18 โครงสร้างจุลภาคของแก้วเซรามิกชีวภาพระบบ CPGs/BZT0.05 ที่ผ่านการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส และแช่ในสารละลายน้ำยาจัลลงไออกอนพลาสmax ของเลือดมนุษย์ (stimulated body fluids: SBF) เป็นเวลา 7 วัน

โครงสร้างจุลภาคของแก้วแคลเซียมฟอสเฟตที่ผ่านการให้ความร้อน (Heat treatment) ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส และแช่ในสารละลายน้ำยาจัลลงไออกอนพลาสmax เลือดมนุษย์ (stimulated body fluids: SBF) เป็นเวลา 14 วัน ดังรูป 4.19 เกิดชั้นอะพาไทต์บนผิวแก้วเซรามิกชีวภาพเพิ่มขึ้นจากการแช่ในสารละลายน้ำยาจัลลงไออกอนพลาสmax เลือดมนุษย์เป็นเวลา 7 วันในทุกอัตราส่วน โดยจะเกิดมากที่สุดที่ปริมาณการเติมสารแบบเรียมเซอร์โคเนียมที่ทางเนตร้อยละ 30 โดยน้ำหนัก



รูป 4.19 โครงสร้างจุลภาคของแก้วเซรามิกชีวภาพระบบ CPGs/BZT0.05 ที่ผ่านการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส และแช่ในสารละลายน้ำยาจำลองไออกอนพลาสมาร์ของเลือดมนุษย์ (stimulated body fluids: SBF) เป็นเวลา 14 วัน



รูป 4.20 โครงสร้างจุลภาคของแก้วเซรามิกชีวภาพระบบ CPGs/BZT0.05 ที่ผ่านการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส และแช่ในสารละลายน้ำยาล่องไออกอนพลาสmax ของเลือดมนุษย์ (stimulated body fluids: SBF) เป็นเวลา 14 วัน

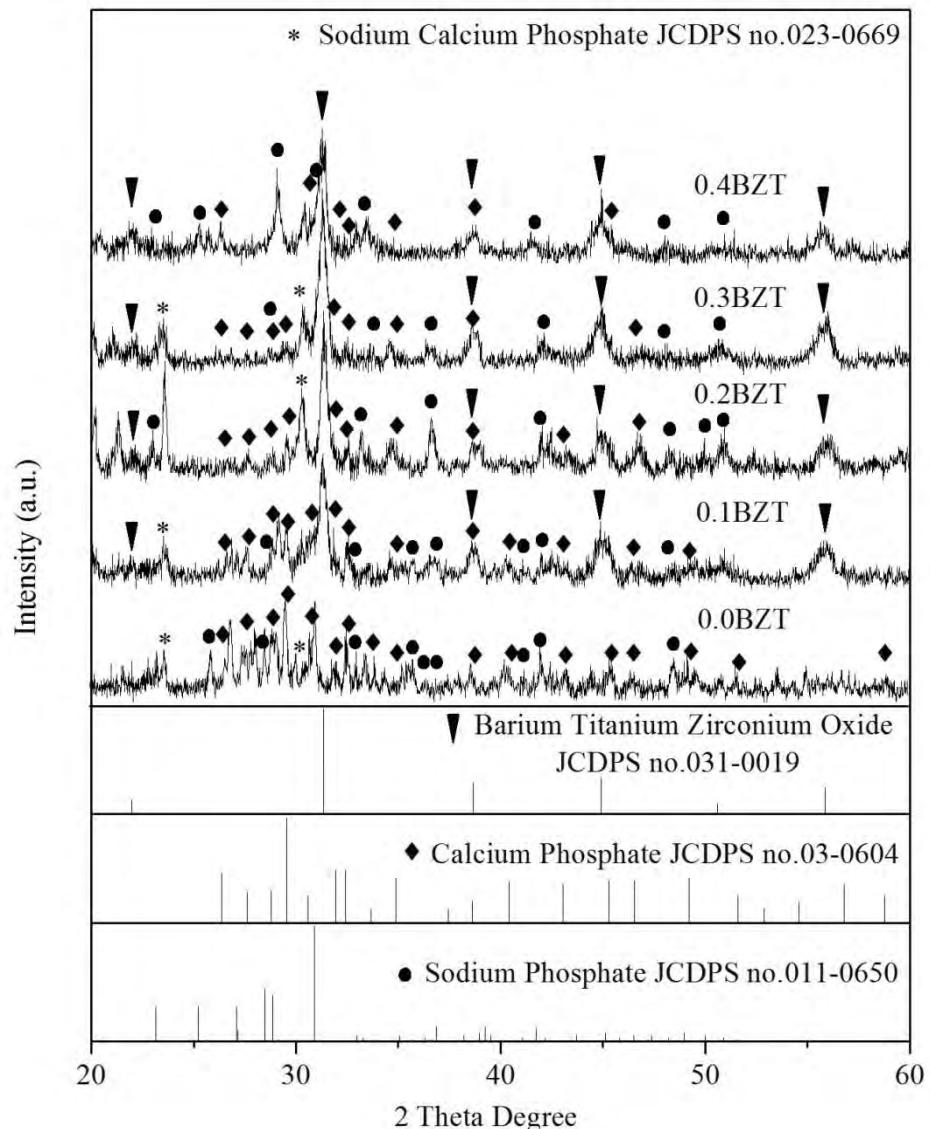
โครงสร้างจุลภาคของแก้วแคลเซียมฟอสฟेटที่ผ่านการให้ความร้อน (Heat treatment) ที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส และแช่ในสารละลายน้ำยาล่องไออกอนพลาสmax ของเลือดมนุษย์ (stimulated body fluids: SBF) เป็นเวลา 14 วัน ดังรูป 4.20 เกิดขึ้นอะพาไทต์บนผิวแก้วเซรามิกชีวภาพเพิ่มขึ้นจากการแช่ในสารละลายน้ำยาล่องไออกอนพลาสmax ของเลือดมนุษย์เป็นเวลา 7 วันในทุกอัตราส่วนและเกิดมากที่สุดสำหรับการเติมสารแบบเรียมเซอร์โคเนียมไไททาเนต ปริมาณร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก จากผลการตรวจสอบนี้ สามารถยืนยันด้วยเทคนิคการวัดการ

กระจายพลังงาน (Energy Dispersive X-ray: EDX) ที่แสดงอัตราส่วนแคลเซียมต่อฟอสฟे�ต (Ca/P) สูงที่สุดที่การเติมสารแบบเรียมเซอร์โคเนียมไททาเนตปริมาณร้อยละ 10 โดยนำหันก เช่นเดียวกัน ซึ่งสามารถสันนิษฐานได้ว่าที่การเติมสารไโพโซอิเล็กทริกแบบเรียมเซอร์โคเนียมไททาเนต (BZT0.05) ในแก้วเซรามิกชีวภาพนี้แสดงความเข้ากันได้ทางชีวภาพที่ดี ทั้งยังแสดงค่าคงที่ไโดอิเล็กทริกและสัมประสิทธิ์ไโพโซอิเล็กทริกที่สูงที่สุดอีกด้วย

4.1.4 ผลการศึกษาการเตรียมเซรามิกชีวภาพแคลเซียมฟอสฟे�ต แบบเรียมเซอร์โคเนียมไททาเนต (CPGs/BZT0.10 ceramics)

4.1.4.1 ผลการศึกษาองค์ประกอบเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (x-ray diffraction: XRD) ของแก้วเซรามิกแคลเซียมฟอสฟे�ตแบบเรียมเซอร์โคเนียมไททาเนต (CPGs/BZT0.10 ceramics)

ผลจากการศึกษาองค์ประกอบเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction: XRD) ของเซรามิกชีวภาพแคลเซียมฟอสฟे�ตแบบเรียมเซอร์โคเนียมไททาเนต (CPGs/BZT0.10 ceramics) ดังรูป 4.21 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของชิ้นงานตัวอย่างทุกอัตราส่วน มีความสอดคล้องกับเฟสของแบบเรียมเซอร์โคเนียมไททาเนต ตรงกับแฟ้มมาตราฐาน (JCDPS file) หมายเลข 031-0019 เฟสของแคลเซียมฟอสฟे�ต หรือ $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ตรงกับแฟ้มมาตราฐานหมายเลข 03-0604 และโซเดียมฟอสฟे�ต หรือ NaPO_3 ตรงกับแฟ้มมาตราฐานหมายเลข 011-0650 โดยจะพบว่าปริมาณเฟสของแบบเรียมเซอร์โคเนียมไททาเนต (BZT) เพิ่มมากขึ้น เมื่อเพิ่มปริมาณของแบบเรียมเซอร์โคเนียมไททาเนต (BZT0.10)

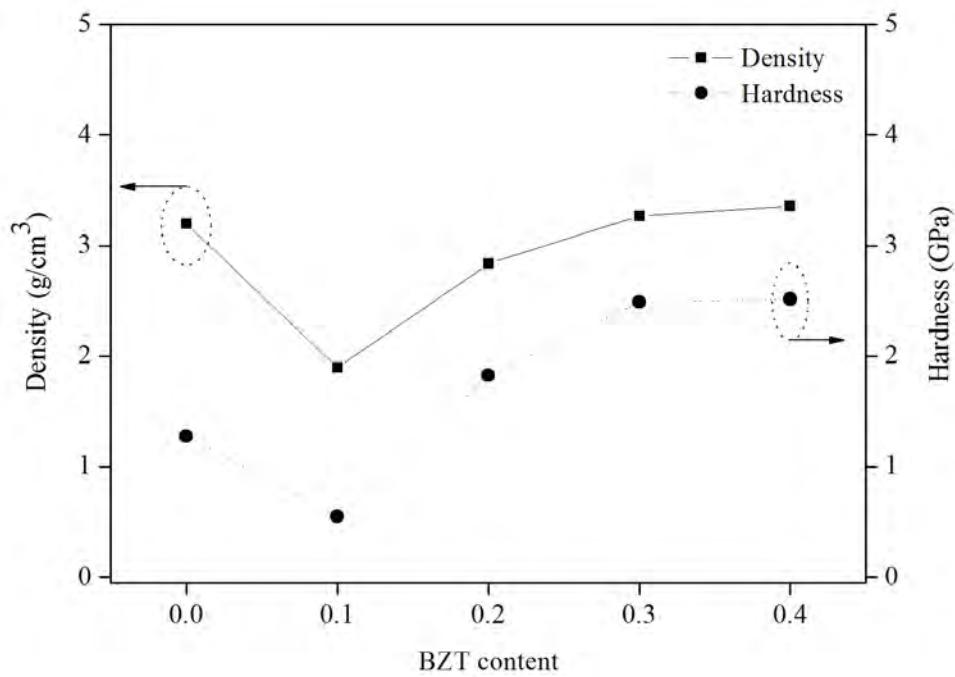


รูป 4.21 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิกชีวภาพระบบ CPGs/BZT0.10

4.1.4.2 ผลการศึกษาค่าความหนาแน่น (Density) ของเซรามิกชีวภาพแคลเซียมฟอสเฟตแบบเรียบเม็ดเซอร์โคเนียมที่ทาเนต (CPGs/BZT0.10 ceramics)

ผลการศึกษาค่าความหนาแน่นของเซรามิกชีวภาพแคลเซียมฟอสเฟตแบบเรียบเม็ดเซอร์โคเนียมที่ทาเนต (CPGs/BZT 0.10) พบว่า ค่าความหนาแน่นของเซรามิกชีวภาพในทุกอัตราส่วน ดังตาราง 4.1 มีแนวโน้มที่เพิ่มขึ้นตามปริมาณการเติมสารแบบเรียบเม็ดเซอร์โคเนียม

ไททาเนต โดยที่ค่าความหนาแน่นของเซรามิกชีวภาพจะอยู่ในช่วง 1.90 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร ถึง 3.36 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร และพบว่าเซรามิกแคลเซียมฟอสเฟตแบบเรียบเซอร์โคเนียมไททาเนตที่การเติมสารแบบเรียบเซอร์โคเนียมไททาเนตปริมาณ 0.4 โมล มีค่าความหนาแน่นสูงที่สุด ดังภาพ 4.22



รูป 4.22 ค่าความหนาแน่นและค่าความแข็งของเซรามิกชีวภาพระบบ CPGs/BZT0.10

ตาราง 4.1 ค่าความแข็ง ค่าความหนาแน่น และค่าสัมประสิทธิ์ไฟอิโซอิเล็กทริกของเซรามิกชีวภาพระบบ CPGs/BZT0.10 ในอัตราส่วนต่างๆ

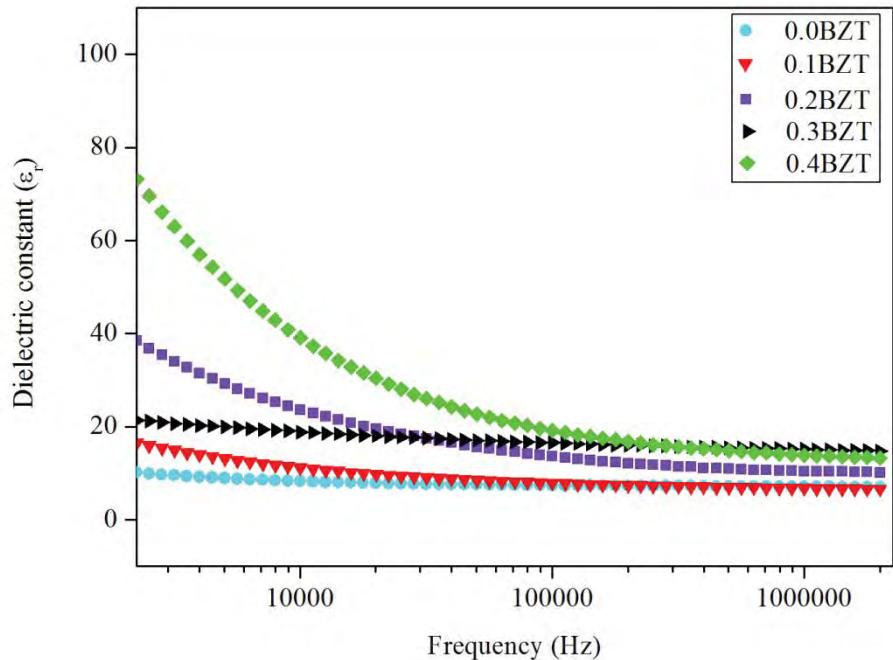
(1-x)CPG-xBZT เมื่อ x เท่ากับ	ค่าความแข็ง (GPa)	ค่าความ หนาแน่น (g/cm³)	ค่าสัมประสิทธิ์ ไฟอิโซอิเล็กทริก (d_{33})
0.0	1.28	3.20	0
0.1	0.55	1.90	0
0.2	1.83	2.84	0
0.3	2.49	3.27	3
0.4	2.52	3.36	7

4.1.4.3 ผลการศึกษาค่าความแข็ง (Hardness) ของเซรามิกชีวภาพแคลเซียมฟอสเฟตแบบเรียมเซอร์โคเนียมไททาเนต (CPGs/BZT0.10 ceramics)

ผลจากการศึกษาค่าความแข็ง (Hardness) ของเซรามิกชีวภาพแคลเซียมฟอสเฟตแบบเรียมเซอร์โคเนียมไททาเนต (CPGs/BZT0.10) พบว่า ค่าความแข็งของเซรามิกชีวภาพมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น เมื่อเพิ่มปริมาณการเติมสารแบบเรียมเซอร์โคเนียมไททาเนต ดังรูป 4.22 โดยค่าความแข็งของเซรามิกชีวภาพนี้จะอยู่ในช่วง 0.55 จิกะปาร์สกาล ถึง 2.52 จิกะปาร์สกาล และมีค่าความแข็งสูงสุดที่การเติมสารแบบเรียมเซอร์โคเนียมไททาเนตที่ 0.4 โมล เช่นเดียวกับผลการศึกษาค่าความหนาแน่น (Density)

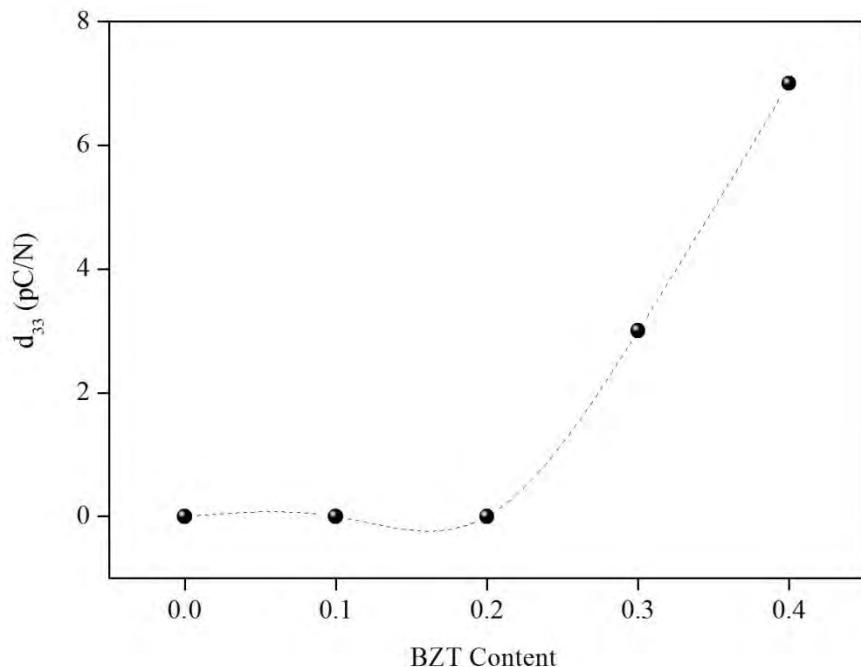
4.1.4.4 ผลการศึกษาค่าไดอิเล็กทริก (Dielectric constant) ของเซรามิกแคลเซียมฟอสเฟตแบบเรียมเซอร์โคเนียมไททาเนต (CPGs/BZT0.10)

จากการศึกษาค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (Dielectric constant) ที่อุณหภูมิห้องของเซรามิกชีวภาพแคลเซียมฟอสเฟตแบบเรียมเซอร์โคเนียมไททาเนต (CPGs/BZT0.10) พบว่า ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของเซรามิกชีวภาพนี้มีค่าสูงสุดที่การเติมสารแบบเรียมเซอร์โคเนียมไททาเนต 0.4 โมล สอดคล้องกับผลจากการศึกษาค่าความหนาแน่น จากราฟความสัมพันธ์ ของค่าความถี่และค่าสภาพย้อมสัมพัทธ์ (ϵ_r) ของเซรามิกชีวภาพ เซรามิกชีวภาพทุกอัตรา ส่วนผสมจะแสดงลักษณะการกระจายตัวของค่าไดอิเล็กทริกที่ความถี่ต่ำ ($f < 10$ kHz) เมื่อปริมาณการเติมสารแบบเรียมเซอร์โคเนียมไททาเนตสูงขึ้น จะส่งผลให้ขนาดสภาพย้อมสัมพัทธ์ (permittivity magnitude) และระดับการกระจายตัวเพิ่มขึ้น ดังรูป 4.23 ซึ่งการกระจายตัวอาจเกิดจากไฟโพลโมเมนต์ของไอออนในเนื้อเซรามิกชีวภาพ



รูป 4.23 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความถี่และค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของเซรามิกชีวภาพระบบ CPGs/BZT0.10

จากการศึกษาค่าสัมประสิทธิ์เพอิโซอิเล็กทริก (Piezoelectric coefficient: d_{33}) ของเซรามิกชีวภาพแคลเซียมฟอสเฟตแบบเรียมเซอร์โคเนียมไททาเนต พบว่า ค่าสัมประสิทธิ์เพอิโซอิเล็กทริกมีแนวโน้มสูงขึ้น เมื่อเพิ่มปริมาณสารแบบเรียมเซอร์โคเนียมไททาเนต ดังภาพ 4.24 ซึ่งอาจเกิดจากการปราศจากฟลูออเรสเซนต์โรอิเล็กทริกของสารแบบเรียมเซอร์โคเนียมไททาเนตในเซรามิกชีวภาพนั้น

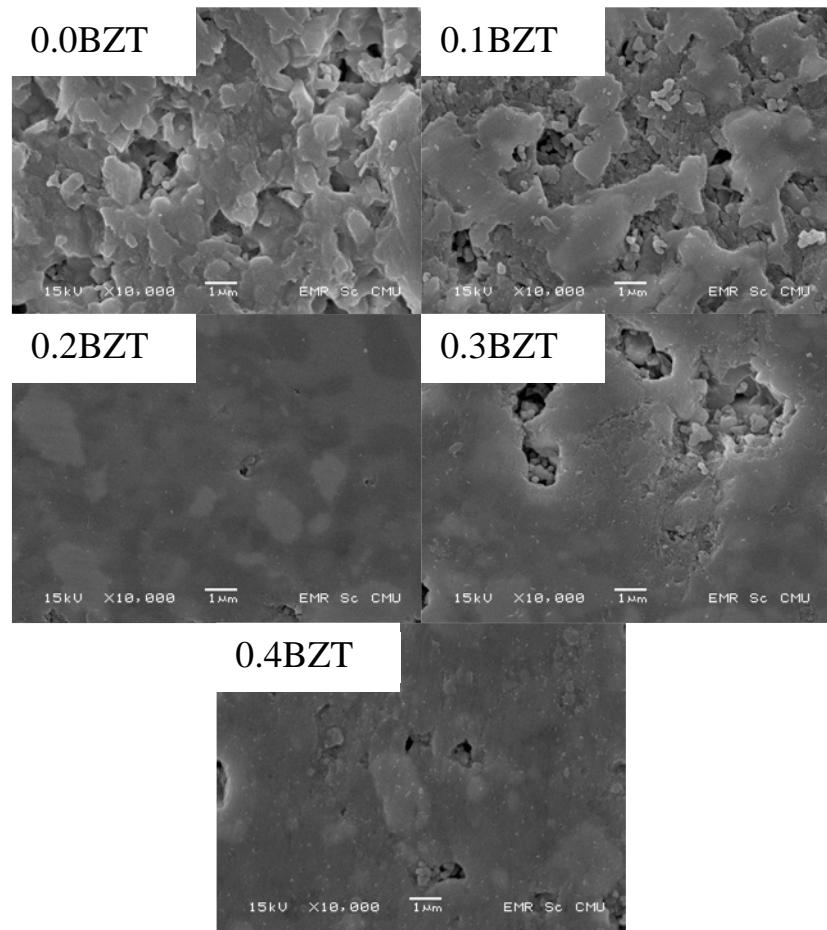


รูป 4.24 ค่าสัมประสิทธิ์เพอโซอิเล็กทริกของเซรามิกชีวภาพในระบบ CPGs/BZT0.10

4.1.4.6 ผลการศึกษาโครงสร้างทางจุลภาคของเซรามิกแคลเซียมฟอสเฟตแบบเรียมเซอร์โคเนียมไททาเนต (CPGs/BZT0.10) ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope: SEM)

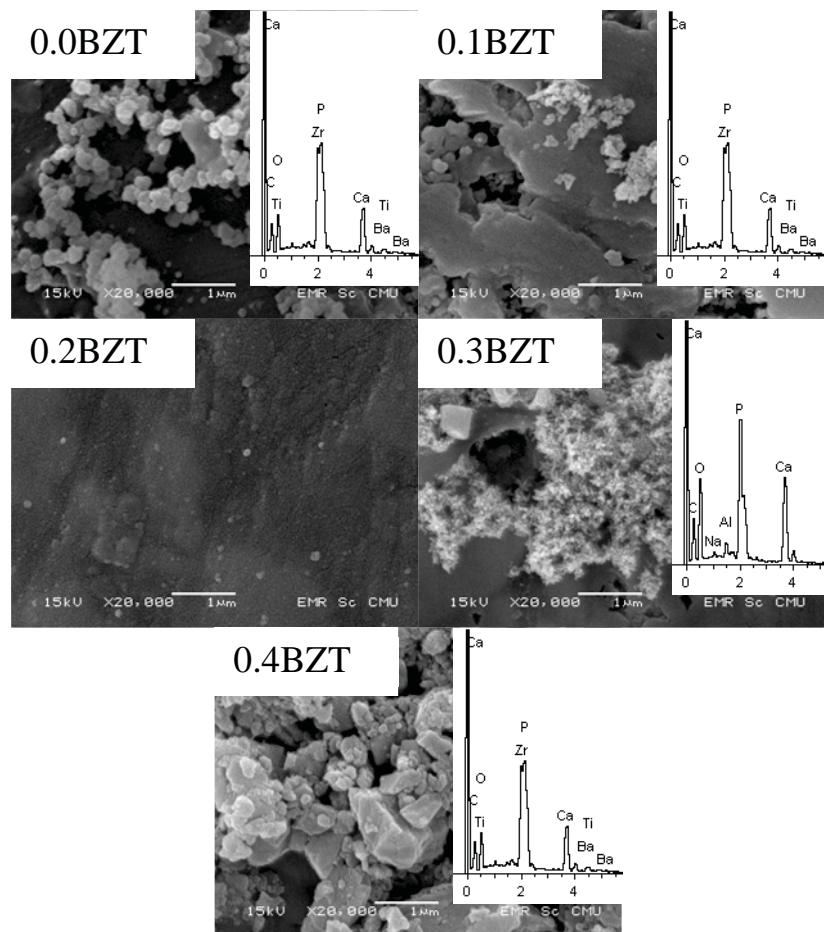
จากการศึกษาโครงสร้างทางจุลภาคของพื้นผิวเซรามิกชีวภาพแคลเซียมฟอสเฟตแบบเรียมเซอร์โคเนียมไททาเนต (CPGs/BZT0.10) ก่อนและหลังการแช่ในสารละลายน้ำยา HCl ที่อ่อนพลาสมาร์ก (stimulated body fluids: SBF) ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope: SEM) พบว่า

โครงสร้างจุลภาคของเซรามิกชีวภาพแคลเซียมฟอสเฟตแบบเรียมเซอร์โคเนียมไททาเนตก่อนการแช่ในสารละลายน้ำยา HCl ที่อ่อนพลาสมาร์ก (stimulated body fluids: SBF) มีความพรุนลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณการเติมสารแบบเรียมเซอร์โคเนียมไททาเนต สอดคล้องกับผลการศึกษาค่าความหนาแน่น



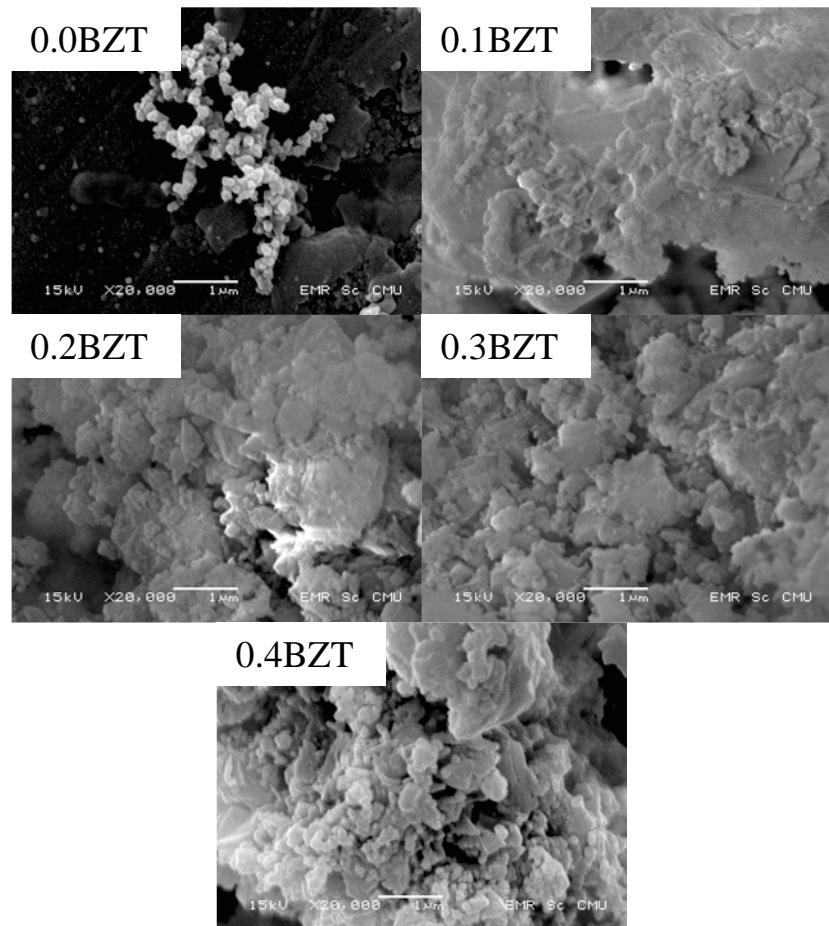
รูป 4.25 โครงสร้างพื้นผิวของเซรามิกชีวภาพระบบ CPGs/BZT0.10

โครงสร้างจุลภาคของเซรามิกชีวภาพแคลเซียมฟอสเฟตแบบเรียมเซอร์โคเนียมในทามาเนตที่ผ่านการแข็งในสารละลายน้ำแข็ง (*stimulated body fluids*: SBF) เป็นเวลา 7 วัน เกิดชั้นอะพาไทต์ก่อตัวบนผิวเซรามิกชีวภาพเกือบทุกชิ้น ยกเว้นเซรามิกชีวภาพที่เติมสารแบบเรียมเซอร์โคเนียมในทามาเนตปริมาณ 0.2 โมล



รูป 4.26 โครงสร้างจุลภาคของเซรามิกชีวภาพระบบ CPGs/BZT0.10 หลังการแช่ในสารละลายน้ำ SBF เป็นเวลา 7 วัน

โครงสร้างทางจุลภาคของแก้วแคลเซียมฟอสเฟตแบบเรียบเซอร์โคเนียมไททาเนตที่ผ่านการแช่ในสารละลายน้ำ SBF เป็นเวลา 14 วัน เกิดชั้นอะพาไทต์บนผิวเซรามิกชีวภาพทุกชนิด แต่จะเกิดน้อยสุดในแก้วที่ไม่มีการเติมสารแบบเรียบเซอร์โคเนียมไททาเนต ซึ่งอาจสันนิษฐานได้ว่าการเติมสารไฟอิโซอิเล็กทริกแบบเรียบเซอร์โคเนียมไททาเนตลงในแก้วชีวภาพแคลเซียมฟอสเฟต อาจช่วยพัฒนาสมบัติทางชีวภาพของแก้วแคลเซียมฟอสเฟตได้



รูป 4.27 โครงสร้างจุลภาคของเซรามิกชีวภาพระบบ CPGs/BZT0.10 หลังการแช่ในสารละลายน้ำ SBF เป็นเวลา 14 วัน

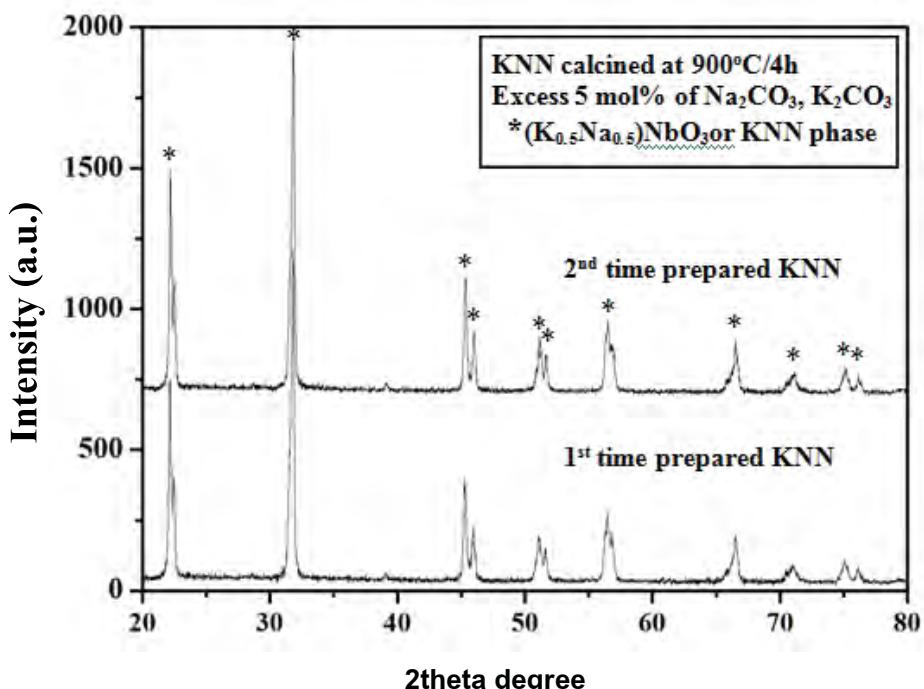
4.2 ผลการศึกษาการเตรียมแก้วเซรามิกระบบเทลลูไรต์ที่มีผลึกเฟริโอเอล็กทริกของโพแทสเซียมโซเดียมในโอเบต

4.2.1 ผลการศึกษาการเตรียมผงโพแทสเซียมโซเดียมในโอเบต

4.2.1.1 ผลการตรวจสอบเพื่อทดสอบคุณภาพด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction technique)

ในขั้นตอนการเตรียมผงโพแทสเซียมโซเดียมในโอเบตที่มีความบริสุทธิ์เริ่มจากการนำสารตั้งต้นโซเดียมคาร์บอเนตหรือ Na_2CO_3 (Riedel-de Haen, 99.9%) โพแทสเซียมคาร์บอเนตหรือ K_2CO_3 (Sigma-Aldrich, 99.9%) และในโอเบตมออกไซด์หรือ Nb_2O_5 (Sigma-Aldrich, 99.9%) มาบดผสมด้วยเทคนิคการบดด้วยลูกบola อะลูมินา (ball milling) เป็นระยะเวลา 24 ชั่วโมง ในสารละลายน้ำซีโตน 以便น้ำมารับให้แห้งเพื่อกำจัด

สารละลายน้ำผงที่แห้งดีแล้วมาบดด้วยโกร่งบดสารแล้วจึงนำไปเผาด้วยกระบวนการเผาผสมแบบดั้งเดิม (conventional mixed oxide method) หรือการเผาแคลไชน์ (calcination process) ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ด้วยอัตราการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิเท่ากับ 1.7 องศาเซลเซียสต่อนาที และอัตราการลดลงของอุณหภูมิเท่ากับ 5 องศาเซลเซียสต่อนาที ร้อนสารด้วยผ้าร้อนขนาดประมาณ 50 ไมโครเมตร แล้วจึงนำไปวิเคราะห์องค์ประกอบเฟสด้วย XRD ผลการวิเคราะห์ที่ได้เป็นไปดังรูป 4.28

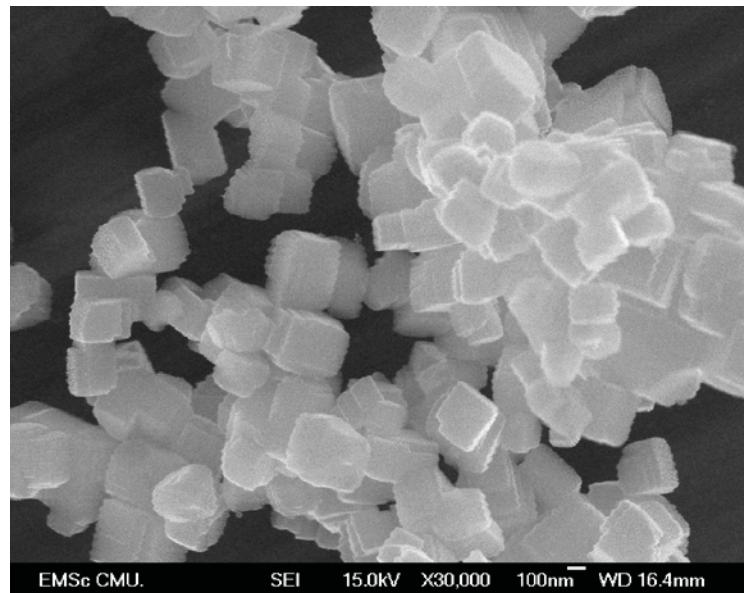


รูป 4.28 แสดงผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ของ KNN จำนวน 2 ครั้ง โดยเติม Na_2CO_3 และ K_2CO_3 เกินในเป็นปริมาณร้อยละ 5 โดยโมล โดยมีสัดส่วนของ Na ต่อ K คือ 1 ต่อ 1 และผ่านการแคลไชน์ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลา 5 ชั่วโมง

4.2.1.1 ผลการตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องการดูดชนิด FE (Field emission scanning electron microscope; FE-SEM)

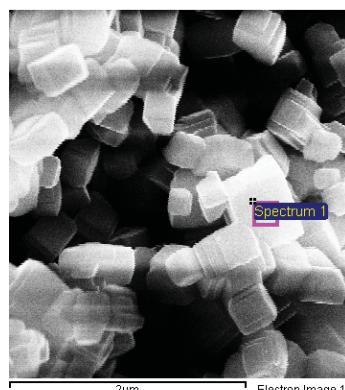
หลังจากนั้นนำผงที่เตรียมได้ไปศึกษาโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องการดูดชนิด FE (Field emission scanning electron microscope; FE-SEM) พบว่าผง KNN ที่ได้มีสัญจารูปแบบคิวบิก มีขนาดประมาณ 100 -200 นาโนเมตร ลักษณะแสดงให้เห็นในรูปที่ 2 และเมื่อทำการวิเคราะห์องค์ประกอบด้วยสเปกตรอสโคปีของการกระจาย

พลังงาน (energy dispersive spectroscopy; EDS) ตรวจพบธาตุองค์ประกอบของผง KNN ที่เตรียมได้ คือธาตุ K, Na, Nb และ O ในตาราง 4.2 ซึ่งแสดงผลเป็นปริมาณร้อยละโดยน้ำหนักตามลำดับและมีอัตราส่วนของ Na และ K เท่ากัน 1 : 1



รูป 4.29 ภาพแสดงสัญญาณวิทยาของผง KNN เฟสเดียวที่ได้จากการแคลไชน์ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียสนาน 5 ชั่วโมง

ตาราง 4.2 ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบของผง KNN ที่ผ่านการแคลไชน์ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียสนาน 5 ชั่วโมง



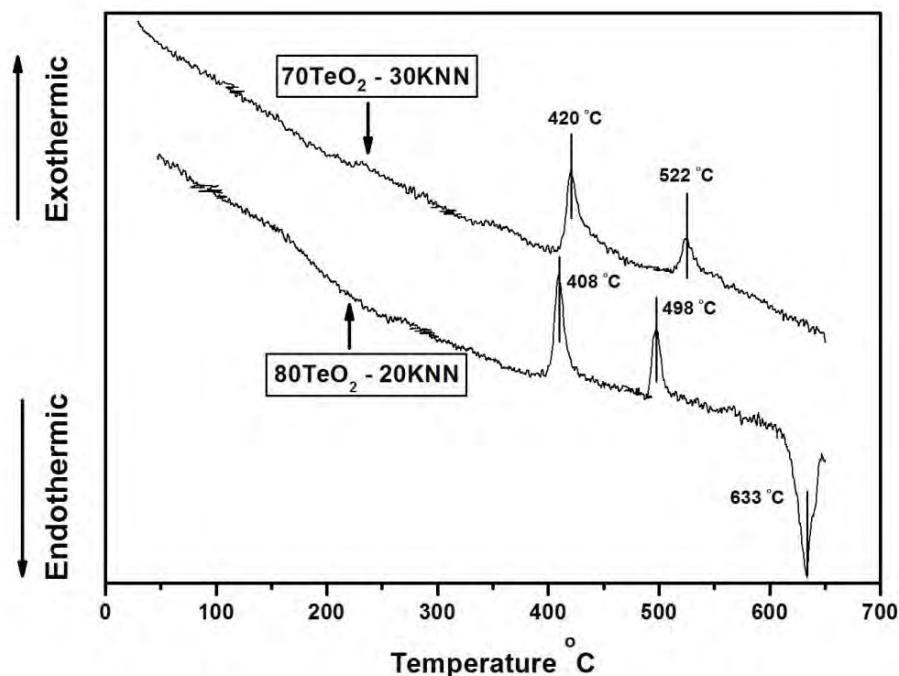
Element	Weight%	Atomic%
O K	41.35	72.88
Na K	6.14	7.53
K K	8.73	6.30
Nb L	43.78	13.29
Totals	100.00	

4.2.2 ผลการศึกษาการเตรียมแก้วโพแทสเซียมโซเดียมในโอบตในระบบแก้วเทลลูเรต

4.2.2.1 ผลการศึกษาสมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิคการวิเคราะห์ทางความ

ร้อนเชิงอนุพันธ์ (Differential thermal analysis: DTA)

เมื่อผงเซรามิกที่เตรียมได้เป็นเฟสของ KNN ที่มีความบริสุทธิ์ดีแล้ว หลังจากนั้นจะนำสารตั้งต้นนี้มาผสานกับสารที่ทำให้เกิดแก้วคือ แทลลูเลียมไดออกไซด์ (Tellurium dioxide; TeO_2) โดยมีอัตราส่วนของ KNN และ TeO_2 คือ 30:70 และ 20:80 โดยเลือกหลอมที่อุณหภูมิประมาณ 800 องศาเซลเซียสเป็นระยะเวลา 15 นาที ด้วยอัตราการเพิ่มของอุณหภูมิ 10 องศาเซลเซียสต่อนาที แล้วทำให้เย็นตัวลงอย่างรวดเร็ว (quenching) ลงบนโลหะสแตนเลสที่มีอุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส แล้วจึงอบอ่อนเป็นระยะเวลา 6 ชั่วโมง ซึ่งเป็นการลดความเครียดในแก้วเพื่อไม่ให้ชิ้นงานแก้วที่ได้แตกหักเนื่องจากความร้อนที่เปลี่ยนแปลงอย่างรวดเร็ว (thermal shock) ลักษณะแก้วที่ได้ป่องใสและมีสีสัน จากนั้นนำแก้วทั้ง 2 เงื่อนไข มาวิเคราะห์เชิงความร้อนด้วยเทคนิค DTA (Differential thermal analysis) เพื่อหาช่วงอุณหภูมิที่เหมาะสมต่อการตกผลึก ผลการวิเคราะห์เชิงความร้อนที่ได้แสดงในรูป 4.30

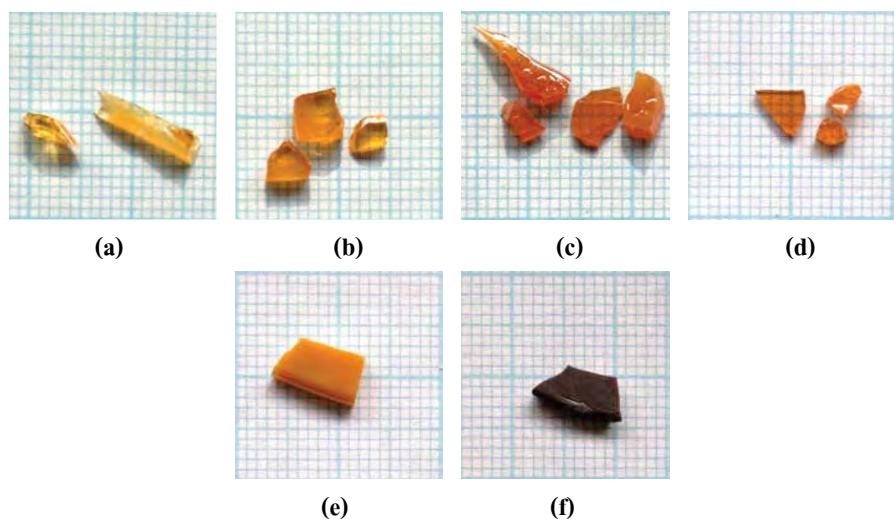


รูป 4.30 กราฟแสดงผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค DTA ของแก้วที่ผ่านการหลอมเหลวที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 15 นาทีของแก้วที่มีอัตราส่วนของ KNN และ TeO_2 คือ ร้อยละ 30:70 และ 20:80 โดยโมล

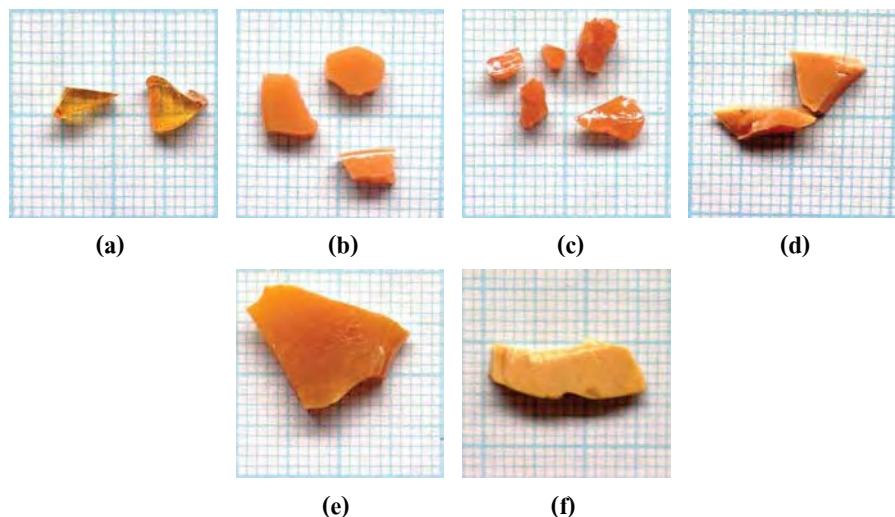
จากรูป 4.30 แสดงให้ทราบว่าแก้ว KNN- TeO_2 ที่มีสัดส่วนร้อยละ 30:70 และ 20:80 โดยมีลักษณะพบอุณหภูมิที่แก้วเกิดการเปลี่ยนเฟส (glass transition temperature; T_g) ที่ประมาณ 420 และ ภาค องศาส泽ลเซียสตามลำดับ และยังพบว่าอุณหภูมิที่แก้วจะเกิดการตกผลึก (crystallization temperature; T_c) อยู่ 2 ช่วงด้วยกัน เรียกเป็น T_{c1} และ T_{c2} ซึ่งแก้ว 30KNN-70 TeO_2 จะมี T_{c1} และ T_{c2} อยู่ในช่วงประมาณ 420 และ 522 องศาเซลเซียสตามลำดับ ส่วนแก้ว 20KNN-80 TeO_2 จะมี T_{c1} และ T_{c2} อยู่ในช่วงประมาณ 408 และ 498 องศาเซลเซียสตามลำดับ จากนั้นนำแก้วที่ได้มาทำการปลูกผลึกที่ช่วงอุณหภูมิต่างๆ (heat treatment; HT) ตามที่วิเคราะห์ได้จากการ DTA ตั้งแต่ T_{c1} และ T_{c2} ไปจนกระทั่งที่อุณหภูมิต่ำพอที่จะทำให้ผลึกเกิดขึ้นในแก้วได้โดยที่แก้วยังคงความใสเช่นเดิมได้ อุณหภูมิที่จะใช้ในการ HT แก้วแสดงดังตารางที่ 4.3 และลักษณะชิ้นงานแก้วเป็นไปดังรูป 4.31 และรูป 4.32

ตาราง 4.3 ตารางแสดงอุณหภูมิที่ใช้ในการปลูกผลึกแก้วหรือ HT ของแก้วแต่ละเงื่อนไข

KNN : TeO_2 (mol%)	ช่วงอุณหภูมิปลูกผลึก HT (องศาเซลเซียส)					
30 : 70	498	408	375	350	325	300
20 : 80	522	420	375	350	325	300



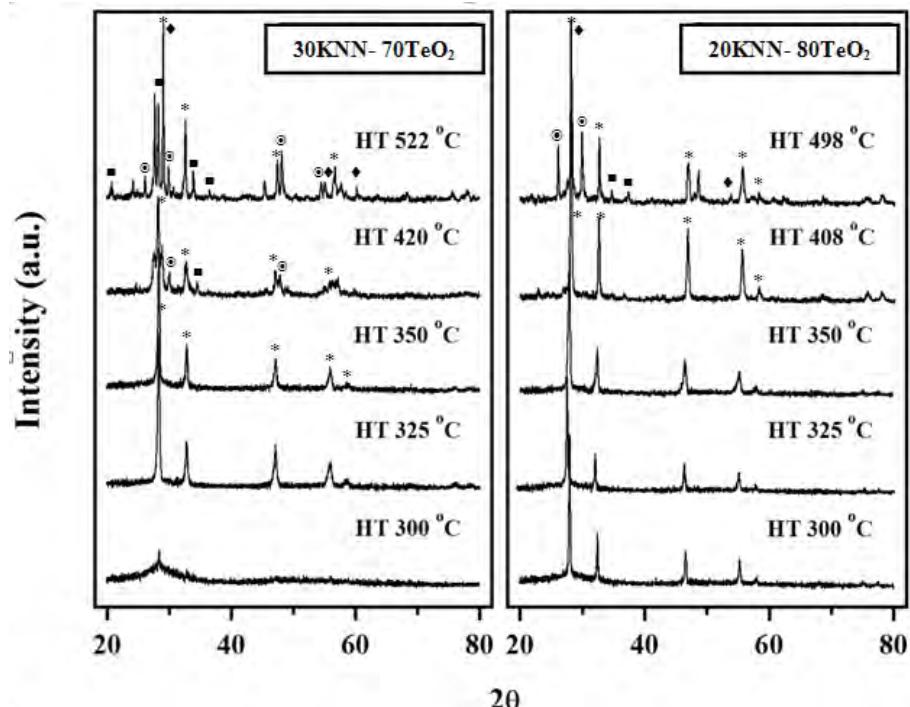
รูป 4.31 ลักษณะชิ้นงานทางกายภาพของแก้วที่มีอัตราส่วนของ KNN และ TeO_2 คือ 30:70 (a) แก้ว HT ที่ $300\text{ }^\circ\text{C}$, (b) แก้ว HT ที่ $325\text{ }^\circ\text{C}$, (c) แก้ว HT ที่ $350\text{ }^\circ\text{C}$, (d) แก้ว HT ที่ $375\text{ }^\circ\text{C}$, (e) แก้ว HT ที่ $420\text{ }^\circ\text{C}$ และ (f) แก้ว HT ที่ $522\text{ }^\circ\text{C}$



รูป 4.32 ลักษณะชิ้นงานทางกายภาพของแก้วที่มีอัตราส่วนของ KNN และ TeO_2 คือ 20:80 (a) แก้ว HT ที่ 300°C , (b) แก้ว HT ที่ 325°C , (c) แก้ว HT ที่ 350°C , (d) แก้ว HT ที่ 375°C , (e) แก้ว HT ที่ 408°C และ (f) แก้ว HT ที่ 498°C

4.2.2.2 ผลการตรวจสอบเพื่อทดสอบคุณภาพด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction technique)

รูป 4.33 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์แสดงให้ทราบถึงองค์ประกอบเฟสของแก้วทั้ง 2 เงื่อนไขที่ผ่านการปัลกผลึกที่อุณหภูมิแตกต่างกัน จากรายงานว่าเฟสของ KNN ที่มีสัดส่วน $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ ไม่ปรากฏในแก้วที่ผ่านการปัลกผลึกทั้ง 2 ชุด ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากค่าความหนืดที่ต่ำมากของแก้ว TeO_2 เมื่อทำการหลอม ทำให้เกิดความไม่แน่นอนขององค์ประกอบในแก้วทั้ง 2 ชุดอย่างไรก็ตามอุณหภูมิที่ใช้ในการปัลกผลึกยังคงแสดงบทบาทที่สำคัญในการควบคุมการเฟสผลึกที่เกิดขึ้นในแก้ว ที่อุณหภูมิการปัลกผลึกช่วง $300 - 350$ องศาเซลเซียส จะพบว่าแก้วเซรามิกทั้ง 2 ชุดจะมีเฟสของผลึกที่คล้ายคลึงกันซึ่งสามารถระบุได้ว่าเป็นโครงสร้างคิวบิกของ $(\text{K},\text{Na})\text{NbO}_3$ ที่มีไอออนของ K และ Na ณ ตำแหน่ง A-site ของหน่วยเซลล์ (unit cell) วางตัวอย่างสุ่ม ซึ่งมีการรายงานผลในลักษณะที่คล้ายคลึงกันในงานของ Jeong et al. ที่ได้ทำการศึกษา $x\text{K}_2\text{O}-(14-x)\text{Na}_2\text{O}-14\text{Nb}_2\text{O}_5-72\text{TeO}_2$ โดยให้ $x = 0-12$ โมลเปอร์เซ็นต์แก้วเซรามิก $30\text{KNN}-70\text{TeO}_2$ ที่ผ่านการปัลกผลึกที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียสจะปรากฏรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์แบบอสัญฐานที่มีผลึกของเฟส $(\text{K},\text{Na})\text{NbO}_3$ โครงสร้างคิวบิกปะปนมาเล็กน้อย



รูป 4.33 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ในแก้วเซรามิกหั้ง 2 เงื่อนไข ซึ่งผ่านการปัลอกผลึกที่อุณหภูมิต่างๆ

สำหรับแก้วเซรามิกชุด 20KNN-80TeO₂ จะปรากฏเฟสโครงสร้างคิวบิกที่ชัดเจนมากขึ้น บ่งบอกถึงความเป็นผลึกที่มากกว่าชุด 30KNN-70TeO₂ และสำหรับเฟสองค์ประกอบของแก้วเซรามิกที่ผ่านการปัลอกผลึกที่อุณหภูมิสูงขึ้น เมื่อได้ทำการศึกษาเพิ่มเติมและหารายงานวิจัยอื่นๆ manyin yann แก้วชุด 30KNN-70TeO₂ ที่ผ่านการปัลอกผลึกที่อุณหภูมิ 420 °C (T_{c1}) จะประกอบได้ด้วยเฟสของสารละลายของแข็ง (K,Na)NbO₃ และปรากฏเฟสอื่นๆ ปะปนมาอีก 2 เฟสคือ KNbTeO₆ (■) และ TeO₂ (◎) ในขณะที่แก้วเซรามิกชุด 20KNN-80TeO₂ ที่ผ่านการปัลอกผลึกที่ T_{c1} จะพบเฟสของสารละลายของแข็ง (K,Na)NbO₃ และไม่พบเฟสเปลกปลอมอื่นปรากฏ แต่เมื่อนำแก้วหั้ง 2 ชุดนิดไปปัลอกผลึกที่ T_{c2} จะพบเฟสใหม่ของ Na₂Nb₄O₁₁ (♦) เกิดขึ้นพร้อมๆ กับ KNbTeO₆ (■) และ TeO₂ (◎) อย่างไรก็ตามในแก้ว 30KNN-70TeO₂ ที่ปัลอกผลึกที่ T_{c2} จะพบปริมาณของเฟสของ KNbTeO₆ สูงกว่าแก้ว 20KNN-80TeO₂ ที่ปัลอกผลึกที่ T_{c2}

ผลวิเคราะห์ DTA ของแก้ว 2 ชุด สามารถใช้บ่งบอกความเสถียรของแก้วได้โดยใช้ความแตกต่างของอุณหภูมิ T_{c1} และ T_g ($T_{c1}-T_g$) พบว่าในแก้วชุด 30KNN-70TeO₂ ($T_{c1}-T_g \approx 120$ °C) มีความเสถียรของแก้วมากกว่าแก้วชุด 20KNN-80TeO₂ ($T_{c1}-T_g \approx 108$ °C) ทำให้ยืนยันผลการวิเคราะห์ XRD ของแก้วชุด 30KNN-70TeO₂ ว่าเป็นเงื่อนไขที่เหมาะสมในการเตรียมมากกว่าแก้วชุด 20KNN-80TeO₂ ซึ่งสอดคล้องกับรายงานของ Jeong et al. เช่นกัน

จากราฟ XRD ในรูป 4.33 ยังทำให้ทราบค่า full width at half maximum (FWHM) จากพีคที่มีความเข้มแสงสูงที่สุด ซึ่งจะสามารถนำไปหาขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของผลึกโดยเฉลี่ยได้ โดยอาศัยสมการของ Scherrer ดังสมการที่ 4.1

$$d = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (4.1)$$

เมื่อ λ คือความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์เรย์โดยมีค่าคงที่เท่ากับ 1.5406 \AA
 β คือค่า FWHM ของพีคที่เลี้ยวเบนที่ความเข้มแสงสูงสุด
 θ คือองศาของพีคที่เลี้ยวเบนที่ความเข้มแสงสูงสุด

ซึ่งปรกตินั้นองศาของพีคที่เลี้ยวเบนมากจะระบุเป็น 2θ จากรูปที่ 4.33 องศาของพีคที่เลี้ยวเบนที่ความเข้มแสงสูงสุดอยู่ที่ $2\theta = 28^\circ$ ขนาดของผลึกเฉลี่ยที่คำนวนได้จากสมการแสดงไว้ในตาราง 4.4

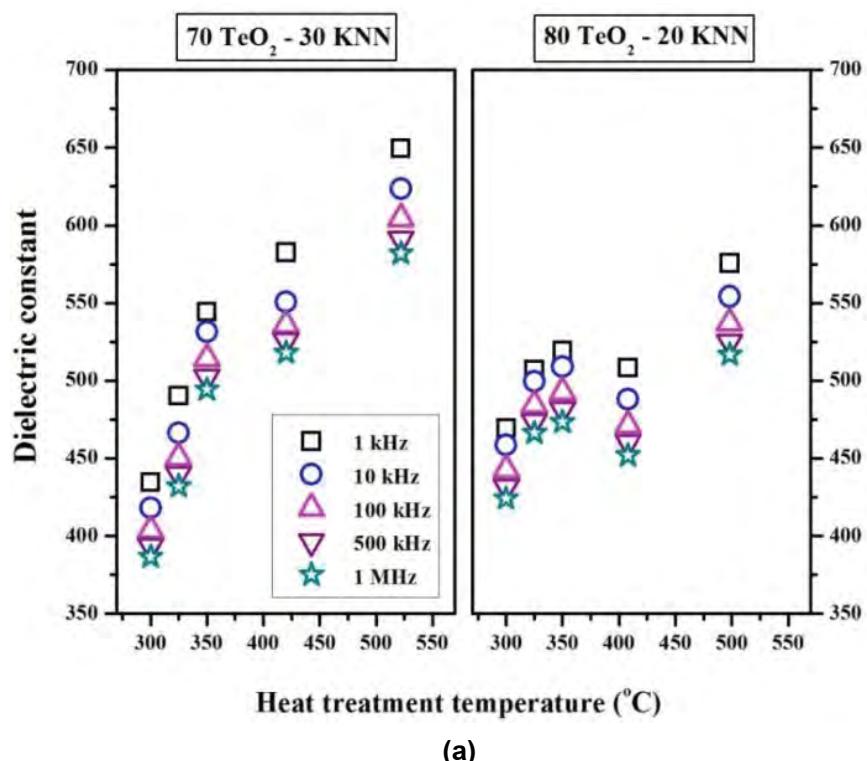
ตาราง 4.4 ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของผลึกโดยเฉลี่ย ที่คำนวนได้จากสมการของ Scherrer

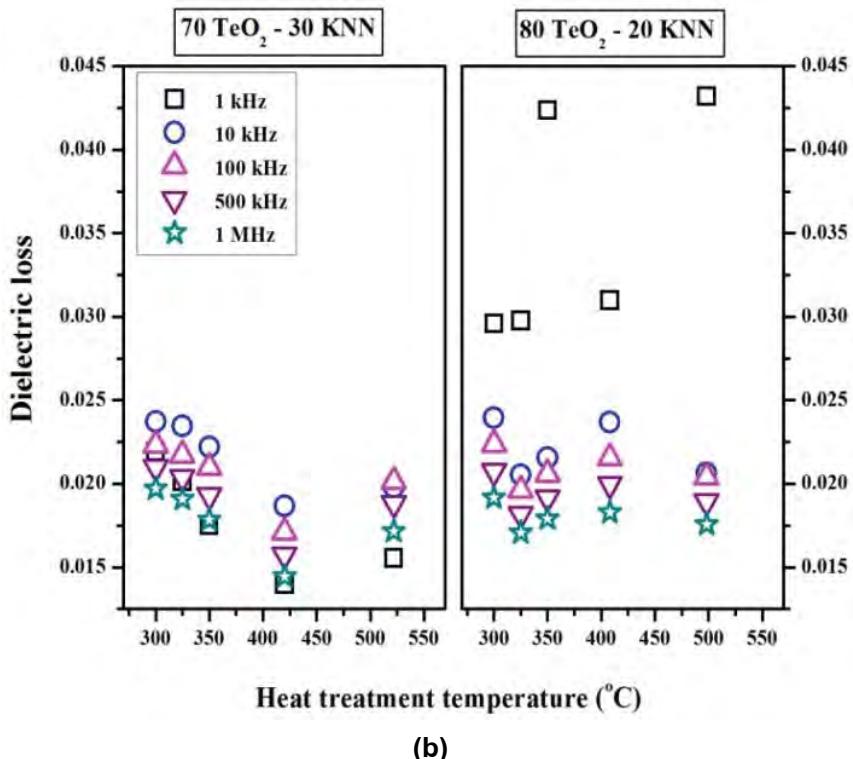
อุณหภูมิปัลลกผลึก ($^{\circ}\text{C}$)	ขนาดของผลึกโดยเฉลี่ย (nm)
แก้วชุด 30KNN-70TeO₂	
300	35
325	62
350	31
420 (T_{c1})	35
522 (T_{c2})	46
แก้วชุด 20KNN-80TeO₂	
300	46
325	111
350	69
408 (T_{c1})	111
498 (T_{c2})	62

จากตาราง 4.4 จะเห็นได้ว่าขนาดของผลึกที่คำนวนได้จากการ XRD ในรูป 4.33 นั้นจะมีขนาดผลึกเฉลี่ยเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิการปัลกผลึกที่เพิ่มขึ้น อย่างไรก็ตามการที่ขนาดของผลึกเฉลี่ยมีความหลายหลายสิบเนื้องมาจากการเกิดเฟสใหม่ขึ้นตามอุณหภูมิปัลกผลึกนั้นเอง

4.2.2.3 ผลการศึกษาค่าไดอิเล็กทริก (Dielectric constant) ของแก้วเซรามิกโพแทสเซียมโซเดียมในโอบেตในระบบแก้วเทลลูโรต์ที่ผ่านการปัลกผลึกที่อุณหภูมิแตกต่างกัน

ค่าไดอิเล็กทริกของแก้วเซรามิกที่ผ่านการปัลกผลึกที่อุณหภูมิแตกต่างกัน ค่าไดอิเล็กทริกที่สูงที่สุดพบในแก้วเซรามิกชุด 30KNN- 70TeO₂ ที่ผ่านการปัลกผลึกที่อุณหภูมิ T_{c2} ดังรูป 4.34 พบร่วมค่าไดอิเล็กทริกสูงถึง 650 ที่ความถี่ 1 kHz และมีค่าไดอิเล็กทริกที่ค่อนข้างต่ำคือประมาณ 0.02 จากรูปจะเห็นได้ว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิการปัลกผลึกที่เพิ่มสูงขึ้น นอกจากนี้รูปยังบ่งชี้ว่าแก้วเซรามิกที่มีปริมาณของ KNN สูงกว่า จะมีค่าไดอิเล็กทริกที่สูงกว่า จึงทำให้แก้วเซรามิกชุด 30KNN- 70TeO₂ น่าจะสามารถปรับปรุงคุณสมบัติทางไดอิเล็กทริกในแก้วเซรามิกได้

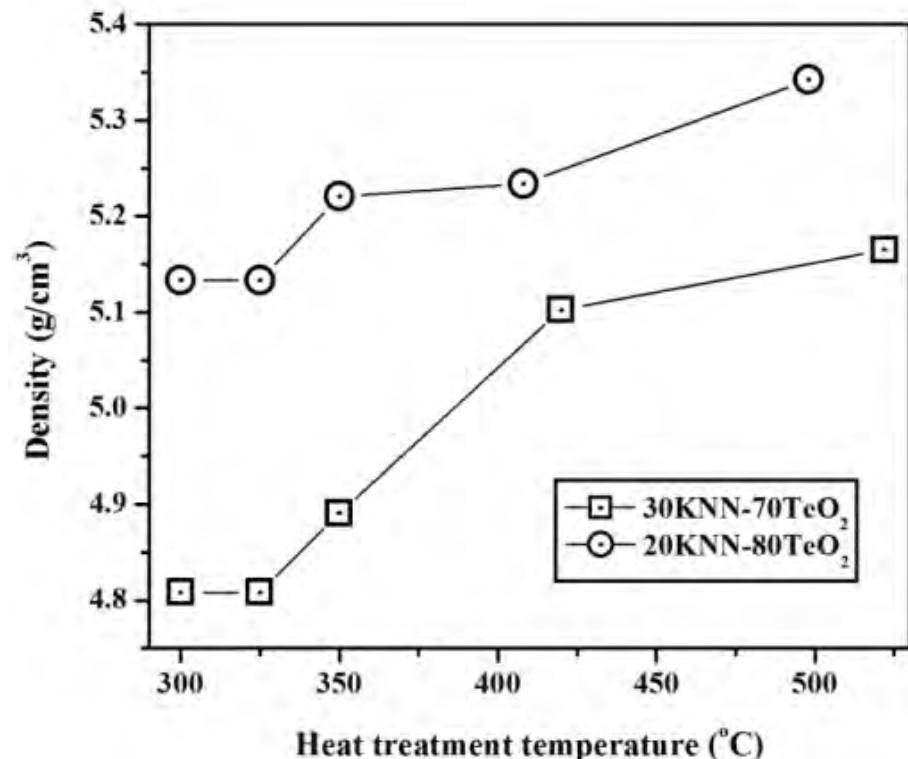




รูป 4.34 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (a) และค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริก (b) ของแก้วเซรามิกหั้ง 2 ชุดที่ผ่านการปัลกพลิกที่อุณหภูมิต่างๆ

4.2.2.4 ผลการศึกษาค่าความหนาแน่นของแก้วเซรามิกโพแทสเซียมโซเดียมในออบตในระบบแก้วเทลลูไรต์ที่ผ่านการปัลกพลิกที่อุณหภูมิแตกต่างกัน

ความหนาแน่นของชิ้นงานแก้วเซรามิกทุกชุดแสดงในรูป 4.35 จากรูปจะเห็นได้ว่าความหนาแน่นมีแนวโน้มที่เพิ่มขึ้นคล้ายคลึงกับค่าไดอิเล็กทริกซึ่งเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิการปัลกพลิกที่เพิ่มสูงขึ้น โดยค่าความหนาแน่นที่สูงที่สุดพบในแก้วเซรามิกชุด 20KNN - 80TeO₂ ทั้งนี้อาจจะมีสาเหตุมาจาก KNN ที่มีความหนาแน่นต่ำ ประมาณ 4.64 g/cm^3 ซึ่งต่ำกว่า TeO₂ ที่มีค่าความหนาแน่นประมาณ 5.67 g/cm^3



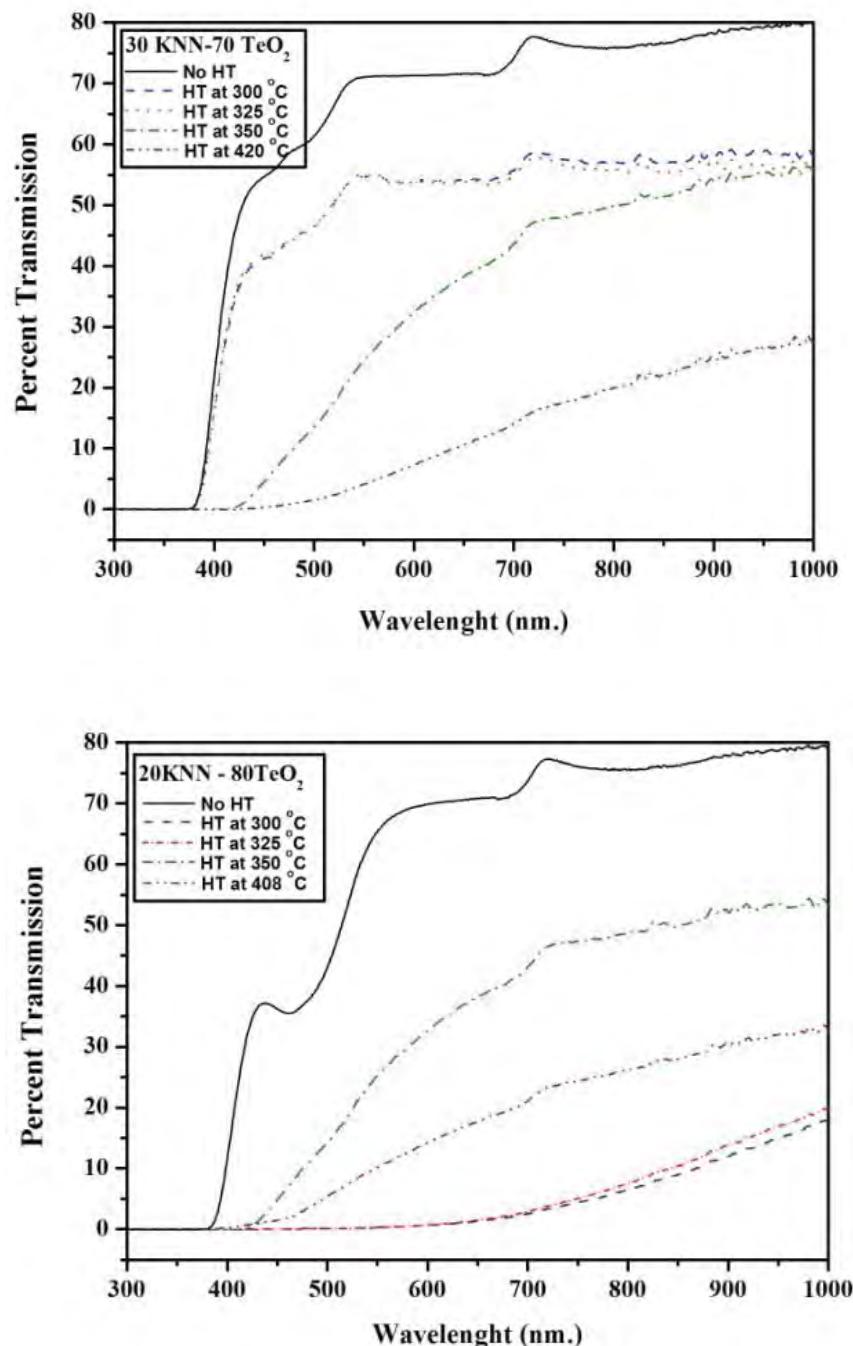
รูป 4.35 ค่าความหนาแน่นของของแก้วเซรามิกทั้ง 2 ชุดเทียบกับอุณหภูมิที่ใช้ในการปัลอกผลึก

4.2.2.5 ผลการศึกษาสมบัติทางแสงของแก้วเซรามิกโพแทสเซียมโซเดียมในโอลิเบตในระบบแก้วเทลลูโรต์ที่ผ่านการปัลอกผลึกที่อุณหภูมิแตกต่างกัน

สมบัติทางแสงของแก้วเซรามิกจะวิเคราะห์จากความสามารถในการส่องผ่านและดัชนีการหักเหของแสง จากรูป 4.36 แสดงความสามารถในการส่องผ่านของแก้วเซรามิก 30KNN-70TeO₂ และ 20KNN-80TeO₂ โดยทำการบันทึกที่อุณหภูมิห้อง จากการทดลองพบว่า เปอร์เซ็นต์การส่องผ่านมีแนวโน้มที่ลดลงตามอุณหภูมิการปัลอกผลึกที่เพิ่มขึ้น ค่าการส่องผ่านของแก้วเซรามิกชุด 20KNN-80TeO₂ ที่ผ่านการปัลอกผลึกที่อุณหภูมิต่ำประมาณ 300-325 องศาเซลเซียสมีค่าที่ต่ำ สอดคล้องกับลักษณะชิ้นงานของแก้วเซรามิกที่ไม่ได้ใสเมื่อมองด้วยตาเปล่า นอกจากนี้แก้วเซรามิกที่ผ่านการปัลอกผลึกที่อุณหภูมิ T_{c2} ในทั้ง 2 ชุดจะมีลักษณะที่เปลี่ยน

ในตาราง 4.5 แสดงค่าดัชนีหักเหของแก้วเซรามิกทั้ง 2 ชุด โดยทำการวัดค่าในชิ้นงานแก้วเซรามิกที่ยังคงความใส จะเห็นได้ว่าค่าดัชนีหักเหแสงในแก้วเซรามิกชุด 30KNN-70TeO₂ โดยรวมจะมีค่าน้อยกว่าในชุด 20KNN-80TeO₂ ผลที่ได้นี้สอดคล้องกับความหนาแน่น

ของชิ้นงานแก้วเซรามิก ซึ่งประกอบด้วย แก้วเซรามิกที่มีความหนาแน่นสูงก็มักจะมีค่าดัชนีการหักเหแสงที่สูงตามไปด้วย



รูป 4.36 แสดงความสามารถในการส่องผ่านแสงของแก้วเซรามิกทั้ง 2 ชุด ที่ผ่านการปลุกผลึกที่อุณหภูมิต่างๆ คิดเป็นเปอร์เซ็นต์

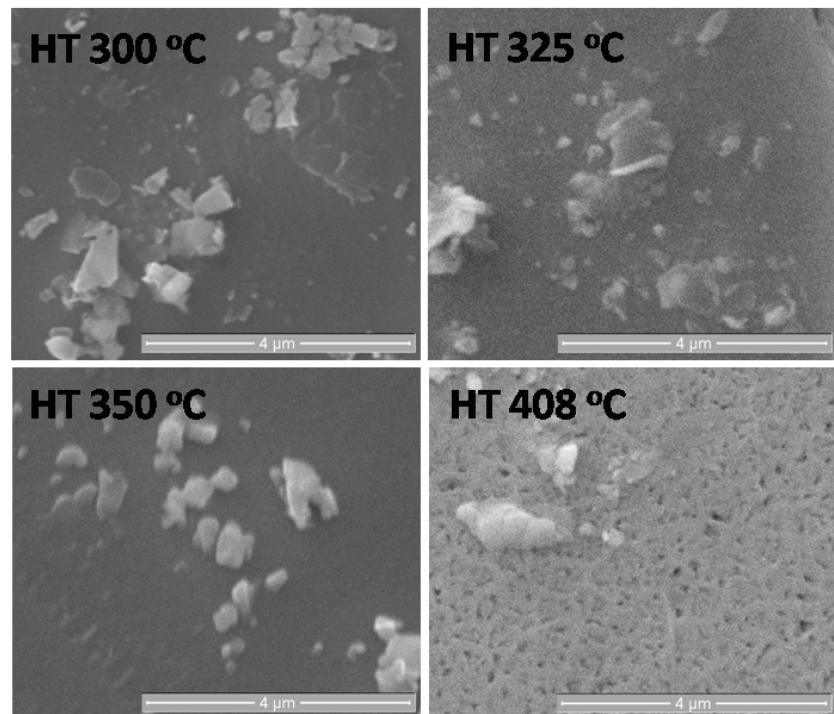
ตาราง 4.5 แสดงค่าดัชนีหักเหของแก้วเซรามิกทั้ง 2 ชุด ที่ผ่านการปัลกผลึกที่อุณหภูมิต่างๆ

อุณหภูมิปัลกผลึก (°C)	ค่าดัชนีหักเหแสง (ที่ความยาวคลื่น 532 nm.)
30KNN-70TeO₂	
300	2.090
325	2.012
350	2.086
420 (T _{c1})	2.154
20KNN-80TeO₂	
300	2.165
325	2.183
350	2.089
408 (T _{c1})	2.177

4.2.2.6 ผลการศึกษาโครงสร้างทางจุลภาคของแก้วเซรามิกโพแทสเซียมโซเดียมในโอบอตในระบบแก้วเทลลูไรต์

อุณหภูมิการปัลกผลึกและเวลาที่ใช้ปัลกจะโดยรวมคุณภาพดี ปริมาณ และขนาดของผลึกในเนื้อแก้ว จึงส่งผลต่อคุณสมบัติทางแสงของแก้วนั้น โดยปกติแก้วเซรามิกที่มีผลึกขนาดเล็กกว่า 200 นาโนเมตรจะทำให้แสงที่ผ่านเข้าไปในเนื้อแก้วไม่เกิดการสะท้อน แก้วเซรามิกที่ได้จึงมีความโปร่งใส ในแก้วเซรามิกชุด 30KNN-70TeO₂ อุณหภูมิของการปัลกผลึกจะเข้ามายืนหนาที่สำคัญต่อขนาดของผลึก และมีผลต่อความโปร่งใสของแก้ว โดยความโปร่งใสของแก้วเซรามิกชุดนี้จะลดลงเมื่อให้อุณหภูมิที่สูงขึ้น สอดคล้องกับผลที่ได้จาก XRD ในรูปที่ 4.33 ที่ความเป็นผลึกของแก้ว (เฟสของ (K,Na)NbO₃) เพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิการปัลกผลึกเพิ่มสูงขึ้น และเมื่อให้อุณหภูมิที่ 420 องศาเซลเซียส ปรากฏเฟสลำดับที่ 2 ของ KNbTeO₆ ซึ่งไปลดความโปร่งแสงของแก้วเซรามิกเป็นอย่างมาก สำหรับแก้วเซรามิกชุด 20KNN-80TeO₂ มีแนวโน้มของความโปร่งใสและอุณหภูมิการปัลกผลึกที่แตกต่างออกไป พิจารณาจากการ XRD ในรูป 4.33 ที่จะปรากฏผลึกของเฟส (K,Na)NbO₃ รูปทรงคิวบิกในทุกๆ ชุดแก้วเซรามิกที่ผ่านการปัลกผลึกที่อุณหภูมิ 300 – 408 องศาเซลเซียส ความเป็นผลึกจะสูงที่สุดในแก้วเซรามิกที่ผ่านการปัลกผลึกที่อุณหภูมิ 408 องศาเซลเซียส สอดคล้องกับรูป 4.37 ภาพถ่ายโครงสร้างทาง

จุลภาคของแก้วเซรามิกชุด 20KNN-80TeO_2 ที่ผลิตที่อุณหภูมิสูงมีขนาดและรูปทรงของผลึกที่ใหญ่ขึ้น และแตกต่างจากผลึกที่อุณหภูมิต่ำ



รูป 4.37 ภาพถ่ายโครงสร้างทางจุลภาคของแก้วเซรามิกชุด 20KNN-80TeO_2 ที่ผ่านการปัลกผลึกที่อุณหภูมิ $300 - 408$ องศาเซลเซียส

บทที่ 5

สรุปผลการทดลอง

ในงานวิจัยนี้ ได้ทำการศึกษาวิธีการเตรียมแก้วเซรามิกชีวภาพแคลเซียมฟอสเฟตที่เติมสารไโพโซอิเล็กทริกแบบเรียมเซอร์โคเนียมไทยาเนต ในระบบ $45P_2O_5-40CaO-15Na_2O/xBaZr_{0.05}Ti_{0.95}O_3$ (CPGs/BZT0.05 bioglass-ceramics) และเซรามิกชีวภาพแคลเซียมฟอสเฟตที่เติมสารไโพโซอิเล็กทริกแบบเรียมเซอร์โคเนียมไทยาเนตระบบ $(1-x)(45P_2O_5-40CaO-15Na_2O)-x(BaZr_{0.10}Ti_{0.90}O_3)$ (CPGs/BZT0.10) ด้วยวิธีการเตรียมแบบแก้วเซรามิก รวมถึงการประดิษฐ์แก้วเซรามิกทางไฟฟ้าในระบบเทลลูไรต์ที่มีผลึกเฟอร์โรอิเล็กทริกของโพแทสเซียมโซเดียมในโอบেต และซึ่งสามารถสรุปผลการทดลองได้ดังนี้

5.1 แก้วเซรามิกชีวภาพ และเซรามิกชีวภาพแคลเซียมฟอสเฟตที่เติมสารไโพโซอิเล็กทริกแบบเรียมเซอร์โคเนียมไทยาเนต

- ระบบ $45P_2O_5-40CaO-15Na_2O/xBaZr_{0.05}Ti_{0.95}O_3$ (CPGs/BZT0.05 bioglass-ceramics)

ในระบบแรก ได้ทำการปลูกผลึกแบบเรียมเซอร์โคเนียมไทยาเนต ($BaZr_{0.05}Ti_{0.95}O_3$, BZT0.05) ซึ่งเป็นสารไโพโซอิเล็กทริกลงในแก้วระบบ $45P_2O_5-40CaO-15Na_2O$ (CPGs) ในอัตราส่วนร้อยละ 100:0 90:10 80:20 70:30 60:40 และ 50:50 โดยนำหันก โดยทำการเตรียมด้วยวิธีการหลอมแบบอินคอบเปอร์เรชั่น จากนั้นจึงนำแก้วที่ได้ไปทำการวิเคราะห์ทางความร้อน ด้วยเทคนิคการวิเคราะห์ความร้อนเชิงอนุพันธ์ (Differential Thermal Analysis, DTA) เพื่อหาเงื่อนไขอุณหภูมิที่เหมาะสมในการปลูกผลึก $BaZr_{0.05}Ti_{0.95}O_3$ (BZT0.05) จากนั้นจึงนำชิ้นงานที่ผ่านการปลูกผลึกแล้ว ไปทำการวิเคราะห์เฟสของค์ที่เกิดขึ้นด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-Ray Diffraction, XRD) และตรวจสอบสมบัติทางกายภาพ สมบัติทางไฟฟ้า โครงสร้างทางจุลภาค ตลอดจนความเข้ากันได้กับร่างกายมนุษย์ ตามลำดับ ซึ่งสามารถสรุปผลการทดลองได้ดังนี้

1. แก้วเซรามิกชีวภาพในระบบ $45P_2O_5-40CaO-15Na_2O/xBaZr_{0.05}Ti_{0.95}O_3$ (CPGs/BZT0.05 bioglass-ceramics) สามารถเตรียมได้โดยวิธีการหลอมแบบอินคอบเปอร์เรชั่น ในปริมาณการเติม BZT0.05 ที่ร้อยละ 0 10 20 30 40 และ 50 โดยนำหันก
2. จากการตรวจสอบด้วยเทคนิคการวิเคราะห์ความร้อนเชิงอนุพันธ์ พบว่า อุณหภูมิที่เหมาะสมต่อการตกผลึก $BaZr_{0.05}Ti_{0.95}O_3$ ได้อย่างสมบูรณ์ คือที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส
3. จากการตรวจสอบเฟสของค์ประกอบด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ พบว่า แก้วเซรามิกชีวภาพ CPG/BZT0.05 ที่ปริมาณการเติม BZT0.05 ร้อยละ 0 จะแสดงแค่เฟส

$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ สอดคล้องกับ JCPDS หมายเลข 073-0440 ส่วนที่ปริมาณการเติม BZT ร้อยละ 10 และ 20 โดยนำหันก จะแสดงเฟส $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ และเฟส BZT0.05 สอดคล้องกับ JCPDS หมายเลข 073-0440 และหมายเลข 036-0019 ตามลำดับ ที่ปริมาณการเติม BZT0.05 ร้อยละ 30 40 และ 50 โดยนำหันก ยังคงแสดงแต่เฟสอสัณฐาน

4. จากการตรวจสอบความหนาแน่น พบร แกวเซรามิกชีวภาพมีความหนาแน่นสูงขึ้น เมื่อเพิ่มปริมาณการเติม BZT0.05 โดยมีความหนาแน่นตั้งแต่ 2.676 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร ถึง 3.463 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร และหนาแน่นสูงสุดที่ร้อยละ 40 โดยนำหันก

5. จากการตรวจสอบค่าความแข็ง พบร ค่าความแข็งของแกว CPGs/BZT0.05 อยุ่ ในช่วงตั้งแต่ 3.717 ถึง 18.330 จิกะปาสคาร์ล และที่การเติม BZT0.05 ในปริมาณร้อยละ 30 โดยนำหันก จะมีค่าความแข็งสูงที่สุด

6. จากการตรวจสอบค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิหอง โดยใช้ความถี่ตั้งแต่ 1 ถึง 1000 กิโลเอร์ต พบร การเติม BZT0.05 ที่ปริมาณร้อยละ 10 โดยนำหันก มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงที่สุดในทุกความถี่ และสูงสุดที่ความถี่ 1 กิโลเอร์ต คือ เท่ากับ 74

7. จากการตรวจสอบค่าสัมประสิทธิ์เพอิโซอิเล็กทริก พบร แกวเซรามิกชีวภาพ CPGs/BZT0.05 มีค่าสัมประสิทธิ์เพอิโซอิเล็กทริกตั้งแต่ 21 ถึง 33 พีโคคูลอมบ์ต่อนิวตันและสูงสุดที่การเติม BZT ในปริมาณร้อยละ 10 โดยนำหันก

8. จากการตรวจสอบผิวชั้นงานที่ผ่านการแข็งในสารละลายจำลอง ไอออนพลาสมารีด มนุษย์เป็นเวลา 14 วัน ด้วยกล้องจุลทรรศนอิเล็กตรอนแบบส่องกราด พบร เกิดชั้นอะพาไทต์บนผิวแกวเซรามิกชีวภาพ CPGs/BZT0.05 ทุกอัตราส่วนและเกิดมากที่สุดสำหรับปริมาณการเติม BZT ที่ร้อยละ 10 โดยนำหันก จากผลการตรวจสอบสามารถยืนยันด้วยเทคนิค EDX ที่แสดงอัตราส่วนแคลเซียมต่อฟอสฟेट (Ca/P) สูงที่สุดที่การเติม BZT ที่ร้อยละ 10 โดยนำหันก

- ระบบ $(1-x)(45\text{P}_2\text{O}_5-40\text{CaO}-15\text{Na}_2\text{O})-x(\text{BaZr}_{0.10}\text{Ti}_{0.90}\text{O}_3)$ (CPGs/BZT0.10)

ในระบบที่สอง ไดศึกษาการเติมสารเพอิโซอิเล็กทริกแบบเรียมเซอร์โคเนียมไททาเนต ($\text{BaZr}_{0.10}\text{Ti}_{0.90}\text{O}_3$: BZT0.10) ที่ส่งผลต่อมบตตต่างๆ ของแกวชีวภาพแคลเซียมฟอสฟेट (CPGs) ในอัตราส่วนการเติม BZT0.10 เท่ากับ 0.00 0.10 0.20 0.30 และ 0.40 โมล ด้วยวิธีการเตรียมแบบปฏิกริยาสถานะของแข็ง และอัดขึ้นรูปเม็ดเซรามิก CPG/BZT0.10 และศึกษาสมบัติทางความร้อนเพื่อหาอุณหภูมิที่เหมาะสมในการเผาชินเตอร์ จากนั้นทำการศึกษาสมบัติทางกายภาพ สมบัติทางไฟฟ้าและความเข้ากันได้ทางชีวภาพกับร่างกายมนุษย์ ซึ่งสามารถสรุปผลการทดลองได้ ดังนี้

1. เซรามิกชีวภาพในระบบ $(1-x)(45\text{P}_2\text{O}_5-40\text{CaO}-15\text{Na}_2\text{O})-x(\text{BaZr}_{0.10}\text{Ti}_{0.90}\text{O}_3)$ (CPGs/BZT0.10) สามารถเตรียมได้ ที่ปริมาณการเติม BZT0.10 เท่ากับ 0.00 0.10 0.20 0.30 และ 0.40 โดยการเตรียมในระบบปฏิกิริยาสถานะของแข็ง

2. จากการตรวจสอบสมบัติทางความร้อนของแก้วชีวภาพ CPGs พบว่า แก้วจะเกิดการเปลี่ยนเฟสและตกผลึกที่อุณหภูมิ 427 และ 575 องศาเซลเซียส ตามลำดับ ทำให้สามารถปรับปรุงอุณหภูมิในการเผาซินเตอร์ในช่วง 550 ถึง 650 องศาเซลเซียส

3. จากการตรวจสอบเฟสของค์ประกอบด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ พบว่า ที่ปริมาณการเติมต่างๆ เกิดเฟส BZT ตรงกับ JCDPS หมายเลข 031-0019 เฟส $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ตรงกับ JCDPS หมายเลข 03-0604 และ NaPO_3 ตรงกับ JCDPS หมายเลข 011-0650 โดยจะเพิ่มเฟสของ BZT เพิ่มขึ้น เมื่อปริมาณการเติมสูงขึ้น

4. จากการตรวจสอบความหนาแน่น พบว่า ความหนาแน่นของเซรามิก CPGs/BZT0.10 จะอยู่ในช่วง 1.90 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร ถึง 3.36 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร และหนาแน่นสูงสุดที่การเติม BZT ที่ 0.40

5. จากการทดสอบความแข็ง พบว่า เซรามิก CPGs/BZT0.10 มีค่าความแข็งอยู่ในช่วง 0.55 จิกะปาร์สคัล ถึง 2.52 จิกะปาร์สคัล และมีค่าความแข็งสูงสุดที่ปริมาณการเติม BZT ที่ 0.4

5.2 แก้วเซรามิกทางไฟฟ้าในระบบเทลลูไรต์ที่มีผลึกเฟอร์โรอิเล็กทริกของโพแทสเซียมโซเดียมในโอดีต

จากการทดลองสรุปได้ว่า แก้วเซรามิก KNN – TeO_2 ป้องไสสามารถเตรียมได้โดยกระบวนการอินโคร์ปอเรชัน จากการศึกษาด้วยเทคนิคต่างๆ พบว่าแก้วเซรามิกที่มีปริมาณ KNN สูง (ร้อยละ 30 โดยโน้ม) จะมีความเสถียรของแก้วสูงขึ้น จากการศึกษาองค์ประกอบเฟส พบว่าแก้วประกอบด้วยสารละลายของแข็งของ KNN และเมื่อแก้วถูกให้ความร้อนในการปลุกผลึกเพิ่มสูงขึ้น สามารถพับเฟสเปลกปลอมอื่นๆ อาทิ $\text{Na}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$, KNbTeO_6 และ เฟสของ TeO_2 โดยปริมาณการเกิดเฟสเปลกปลอมนี้ ยังขึ้นอยู่กับปริมาณของ KNN ที่เติมเข้าไป

เอกสารอ้างอิง

- [1] L.L. Hench, D.E. Day, W. Holand, and V.M. Rheinberger, "Glass and Medicine," *Int. J. Appl. Glass Sci.*, 1 [1] 104-117 (2010).
- [2] ภาครุ่งษ์ จารุภูมิ, "การพัฒนาสมบัติเพียงโซ่อิเล็กทริกของโซเดียมโพแทสเซียมในโอบตเซรามิกไว้สารตะกั่ว", วิทยานิพนธ์วิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต มหาวิทยาลัยเชียงใหม่, 2550
- [3] Hartling,G.H., "Ferroelectric Ceramics: History and Technology" ,*J. A. Ceram . Soc.*, 82 , 1999, pp. 797-818 .
- [4] G.A. Smolenskii , V.A. Isupov , A.I. Agranovskaya and N.N. Krainik., *Sov. Phys. Solid state* , 2 , 2651 1961.
- [5] Moulson, A.J., Herbert, J.M. (2003). *Electroceramics; Material, Properties and application*, 2nd ed. John Willy & Sons, West Sussex.
- [6] 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 Compiegne, 2003.
- [7] I. R. Henderson., *Piezoelectric Ceramics: Principle and Applications*, USA; APC international, Ltd, 2002.
- [8] ณัฐพล พิสิฐพิพัฒน์สิน. (2548). ขอบเขตมอร์ฟโฟรูปิกของสารเพียงโซ่อิเล็กทริกเซรามิกไว้ตะกั่วในระบบบิสมัทโซเดียมและนาัมไทเทเนตและแบบเรียมไทเทเนต. การค้นคว้าแบบอิสระวิทยาศาสตร์บัณฑิต (วัสดุศาสตร์) มหาวิทยาลัยเชียงใหม่.
- [9] ภัตราภรณ์ คงวงศ์. (2543). เซรามิกส์ชนิดเพอร์โซ่อิเล็กทริก. วารสารเทคโนโลยีวัสดุ: ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ: 55-60.
- [10] ณัฐพล พิสิฐพิพัฒน์สิน. (2553). ผลของการเติมฟลักซ์ลงในเซรามิกเพอร์โซ่อิเล็กทริกที่มีตะกั่วเป็นหลัก. วิทยานิพนธ์วิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต, มหาวิทยาลัยเชียงใหม่.
- [11] I.J. McColm, *Dictionary of Ceramic Science and Engineering*, 2nd, 1994, (Plenum Press).
- [12] C.F. Buhrer, *J. Chem. Phys.*, (1962), Vol 36, p.798.

- [13] J. Suchanicz, K. Roleder, A. Kania and J. Handerek, *Ferroelectrics*, (1988), Vol.77, p.107.
- [14] K. Roleder, J. Suchanicz and A. Kania, *Ferroelectrics*, (1989), Vol.89, p.1.
- [15] R.C. Buchanan, *Ceram. Mater. Electros. Proc.*, Properties and Application, 1st ed., (Marcel Dekker).
- [16] T. Takenaka and K. Sakata, *Ferroelectrics*, (1989), Vol.95, p.153.
- [17] T. Takenaka, K. Sakata and K. Toda, *Ferroelectrics*, (1990), Vol.106, p.375.
- [18] T. Takenaka, K. Maruyama and K. Sakata, *Jpn. J. Appl. Phys.*, (1991), Vol.30, No.9B, p.2236.
- [19] T. Takenaka, A. Huzuki, T. Hata and K. Sakata, *Silicates Industries*, (1993), Vol.58, p.136.
- [20] H. Nagata and T. Takenaka, *Jpn. J. Appl. Phys.*, (1997), Vol.36, p.6055.
- [21] A. Sasaki, T. Chiba, Y. Mamiya and E. Otsuki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, (1999), Vol.38, p.5564.
- [22] H. Ishii, H. Nagata and T. Takenaka, *Jpn. J. Appl. Phys.*, (2001), Vol.40, p.5660.
- [23] A.N. Soukhojak, H. Wang, G.W. Farrey, Y.M. Chiang, *J. Phys. Chem. Solids*, (2000), Vol.61, p.301.
- [24] W. D. Callister, *Materials Science and Engineering an Introduction*, 6th ed. John Willy & Sons, 2003.
- [25] L. Egerton and D.M. Dillon, *J. Am. Ceram. Soc.*, **42** (1959), 438-442.
- [26] R. E. Jaeger and L. Egerton, *J. Am. Ceram. Soc.*, **45** (1962), 209-213.
- [27] R. H. Dungan and R. D. Golding, *J. Am. Ceram. Soc.*, **48** (1965), 601.
- [28] G. H. Haertling, Properties of hot-pressed ferroelectric alkali niobate ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.*, **50** (1967), 329-330.
- [29] B. Jaffe, W. R. Cook and H. Jaffe, *Piezoelectric Ceramics*, Academic Press, **82** (1999), 921-926.
- [30] Y. Saito, H. Takao, T. Tani, et al., *Nature.*, **43** (2004), 84-87.

- [31] H. Birol, D. Damjanovic and N. Setter, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **26** (2006), 861-866.
- [32] Thwin M O, Kastenbein E L, Smoke E J and DiVita S. *American Ceramic Society Bulletin*. 1960; **39**: 197.
- [33] Anderson R C and Friedberg A L. *Symposium on Nucleation and Crystallisation in Glasses and Melts*. 1962; 29.
- [34] Allen R E and Herczog A. US patent. 1963; Service Number 3,114,066.
- [35] Laton M M and Herzog A. *Glass Technology*. 1967; **10**: (2) 50.
- [36] Komatsu T, Shioya K and Matusita K. *J. Am. Ceram. Soc.* 1991; **135**: 105.
- [37] Arujo E B, Paiva J A C and Sombra A S B. *J. Phys. Condens. Mat.* 1995; **7**: 9723.
- [38] Singh K and Rokde S. *J. Power Sources*. 1984; **13**: 151.
- [39] Singh K, Gandhi P R and Chaudhari B M. *Solid State Ionics* 1988; **28-30**: 752.
- [40] Varma K B R Shankar M V and Subbanna G N. *Mater. Res. Bull.* 1996; **31**: (5) 475.
- [41] Riebling E G. *Mat. Res. Bull.* 1975; **10**: 23.
- [42] Hasegawa H, Shimada M, Kanamaru F and Koizumi M. *Bull. Chem. Soc. Japan* 1977; **50**: (2) 529.
- [43] Rulmont A and Tarte P. *J. of Solid State Chem.* 1988; **75**: 244.
- [44] Pernice P, Aronne A, Sigaev V N, Sarkisov P D, Molev V I and Stefanovich S Y. *J. Am. Ceram. Soc.* 1999; **82**: 3447.
- [45] Sigaev V N, Sarkisov P D, Stefanovich S Y, Pernice P and Aronne A. *Ferroelectrics* 1999; **233**: (3-4) 165.
- [46] Pengpat K and Holland D. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2003; **23**: 1599.
- [47] Pengpat K and Holland D. *Phys. Chem. Glasses* 2004; **45**: 79.
- [48] D. E. Vernacotola, S. Chatlani, J. E. Shelby, "Ferroelectric Sodium-Potassium-Niobium Silicate Glass-Ceramics", IEEE., 2001.
- [49] Holland, D., 1995, *Hand out in Physical Method of Materials Characterisation*. Physics department, Warwick University, U.K.

- [50] Shelby, J.E., 1997, *Introduction to Glass Science and Technology*, The Royal Society of Chemistry, England. 244 pp.
- [51] American Society for Testing of Materials, 1993, *Designation C 162-92 Standard Terminology of Glass and Glass Products*, Annual Book of ASTM Standards 15.02, Philadelphia: ASTM.
- [52] Doremus, R. H., 1994, *Glass Science*, John Wiley & Sons Inc., USA. 339 pp.
- [53] Vogel, W. 1994, Glass Chemistry, 2nd Edition, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Germany, 464 p.
- [54] Zachariasen, W.J. 1932. J. Am. Ceram. Soc. 54, 3841.
- [55] Warren, B.E. 1933, Z. Krisstallogr. Mineral. Petrogr., 86, 349.
- [56] Smekal, A. 1951, J. Soc. Glass Technol., **35**, 411T.
- [57] Stanworth, J.E. 1950, *Physical Properties of Glass*, Oxford University Press, London., 224 p.
- [58] Sun, K.H. 1947, J. Am. Ceram. Soc., 30, 277.
- [59] Rawson, H. 1967, Inorganic Glass-Forming Systems, Academic Press, London, 329 p.
- [60] Mullin, J.W. 1992, *Crystallization: 3rd edition*, Butterworth-Heinemann, 527p.
- [61] Askeland, D.R. and Phule P.P., 2006, *The Science and Engineering of Materials, International Student Edition*, Thomson Canada Limited, 863p.
- [62] McMillan, P.W., 1979, Glass-Ceramics, Academic Press, London, U.K., 285 pp.
- [63] Stookey S D. Ind. Eng. Chem., 1959; 51: (7) 805.
- [64] L. L. Hench, "Bioceramics", J. Am. Ceram. Soc., 1998, 81 [7], 1705-1728.
- [65] Innvista, "Major elements in the human body" [Online], Available: <http://www.innvista.com/health/anatomy/elements.htm> [2007, June 25].
- [66] E. Uthman, "Elemental composition of the human body" [Online], Available: http://web2.airmail.net/uthman/elements_of_body.html [2007, June 25].
- [67] J. C. Knowles, "Phosphate based glasses for biomedical applications", J. Mater. Chem., 2003, 13, 2395-2401.

- [50] Shelby, J.E., 1997, *Introduction to Glass Science and Technology*, The Royal Society of Chemistry, England. 244 pp.
- [51] American Society for Testing of Materials, 1993, *Designation C 162-92 Standard Terminology of Glass and Glass Products*, Annual Book of ASTM Standards 15.02, Philadelphia: ASTM.
- [52] Doremus, R. H., 1994, *Glass Science*, John Wiley & Sons Inc., USA. 339 pp.
- [53] Vogel, W. 1994, Glass Chemistry, 2nd Edition, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Germany, 464 p.
- [54] Zachariasen, W.J. 1932. J. Am. Ceram. Soc. 54, 3841.
- [55] Warren, B.E. 1933, Z. Krisstallogr. Mineral. Petrogr., 86, 349.
- [56] Smekal, A. 1951, J. Soc. Glass Technol., **35**, 411T.
- [57] Stanworth, J.E. 1950, *Physical Properties of Glass*, Oxford University Press, London., 224 p.
- [58] Sun, K.H. 1947, J. Am. Ceram. Soc., 30, 277.
- [59] Rawson, H. 1967, Inorganic Glass-Forming Systems, Academic Press, London, 329 p.
- [60] Mullin, J.W. 1992, *Crystallization: 3rd edition*, Butterworth-Heinemann, 527p.
- [61] Askeland, D.R. and Phule P.P., 2006, *The Science and Engineering of Materials, International Student Edition*, Thomson Canada Limited, 863p.
- [62] McMillan, P.W., 1979, Glass-Ceramics, Academic Press, London, U.K., 285 pp.
- [63] Stookey S D. Ind. Eng. Chem., 1959; 51: (7) 805.
- [64] L. L. Hench, "Bioceramics", J. Am. Ceram. Soc., 1998, 81 [7], 1705-1728.
- [65] Innvista, "Major elements in the human body" [Online], Available: <http://www.innvista.com/health/anatomy/elements.htm> [2007, June 25].
- [66] E. Uthman, "Elemental composition of the human body" [Online], Available: http://web2.airmail.net/uthman/elements_of_body.html [2007, June 25].
- [67] J. C. Knowles, "Phosphate based glasses for biomedical applications", J. Mater. Chem., 2003, 13, 2395-2401.

- [68] I. Ahmed, M. Lewis, I. Olsen and J. C. Knowles, "Phosphate glasses for tissue engineering: Part 1. Processing and characterisation of a ternary-based P₂O₅-CaO-Na₂O glass system", *Biomaterials*, 2004, 25, 491-499.
- [69] I. Ahmed, M. Lewis, I. Olsen and J. C. Knowles, "Phosphate glasses for tissue engineering: Part 2. Processing and characterisation of a ternary-based P₂O₅-CaO-Na₂O glass fibre system", *Biomaterials*, 2004, 25, 501-507.
- [70] 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% P₂O₅", *J. Biomater. Appl.*, 2005, 20, 65-80.
- [71] D. Carta, J. C. Knowles, M. E. Smith and R. J. Newport, "Synthesis and structure characterization of P₂O₅-CaO-Na₂O sol-gel materials", *J. Non-Cryst. Solids.*, 2007, 353, 1141-1149.
- [72] 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.
- [73] K. Franks, I. Abrahams, G. Georgiou and J. C. Knowles, "Investigation of thermal parameters and crystallization in a ternary CaO-Na₂O-P₂O₅-based glass system", *Biomaterials*, 2001, 22, 497-501.
- [74] M. Uo, M. Mizuno, Y. Kuboki, A. Makishima and F. Watari, "Properties and cytotoxicity of water soluble Na₂O-CaO-P₂O₅ glasses", *Biomaterials*, 1998, 19, 2277-2284.
- [75] Kokubo, T., "Bioceramics and their clinical applications", Woodhead Publishing Limited, 2008, 760.

ผลงานวิจัยที่ได้จากการฯ

ผลงานวิจัยที่ได้จากการ “โครงการวิจัยและพัฒนาอิเล็กโทรเซรามิกไร้สารตะกั่ว แก้วและแก้วเซรามิกชีวภาพเพื่อการประยุกต์ทางอิเล็กทรอนิกส์และการแพทย์” นี้ ตั้งแต่วันที่ 15 มิถุนายน 2554 ถึง 14 มิถุนายน 2557 การตีพิมพ์ผลงานวิชาการในวารสารระดับนานาชาติทั้งหมด 38 เรื่อง และจดสิทธิบัตร 1 เรื่อง

ผ.1 ได้ทำการตีพิมพ์ผลงานวิชาการที่เกี่ยวข้องดังนี้

ผ. 1.1 Tawichai N., Sittiyot W., Eitssayeam S., Pengpat K., Tunkasiri T. Rujijanagul G. Preparation and dielectric properties of barium iron niobate by molten-salt synthesis, **Ceramics International**, **385** (2012) S121-S124. (Impact factor = 1.751)

ผ. 1.2 Onreabroy W., Papato K., Rujijanagul G., **Pengpat K.**, Tunkasiri T. Study of strontium ferrites substituted by lanthanum on the structural and magnetic properties, **Ceramics International**, **385** (2012) S415-S419. (Impact factor = 1.751)

ผ. 1.3 Yongsiri P., Eitssayeam S., Rujijanagul G., Sirisoonthorn S., Tunkasiri T., Pengpat K.* Fabrication of transparent lead-free KNN glass ceramics by incorporation method. **Nanoscale Research Letters**, **7** (2012) 136. (Impact factor = 2.726)

ผ. 1.4 Leenakul W., Pisitpipathsin N., Kantha P., Tawichai N., Tigunta S., Eitssayeam S., Rujijanagul G., Tunkasiri T., **Pengpat K.***, Munpakdee A. Characteristics of 45S5 Bioglass-ceramics Using Natural Raw Materials. **Advanced Materials Research**, **506** (2012) 170-173.

ผ. 1.5 Sutjarittangtham, K., Sanpa, S., Tunkasiri, T., Rachtanapun, P., Chantawannakul, P., Intatha, U., **Pengpat, K.**, Rujijanagul, G., Eitssayeam, S. Preparation of polycaprolactone/ethanolic extract propolis nanofibers films. **Advance Materials Research**, **506** (2012) 226-229.

ผ. 1.6 Panyata S., Eitssayeam S., Rujijanagul, T. Tunkasiri, **Pengpat K.*** Property Development of Hydroxyapatite Ceramics by Two-Step Sintering. **Advanced Materials Research**, **506** (2012) 190-193.

ผ. 1.7 Pisitpipathsin N., Kantha P., Leenakul W., Srirapha P., **Pengpat K.***, Eitssayeam S., Rujijanagul G. Effect of $BaZr_{0.05}Ti_{0.95}O_3$ Addition on Microstructure and Piezoelectric Properties of Hydroxyapatite Bone. **Advanced Materials Research**, **506** (2012) 166-169.

ວ. 1.8 Tigunta S., Leenakul W., Eitssayeam S., Rujijanagul G., Tunkasiri T., **Pengpat K.*** Phase Formation of Hydroxyapatite Particles at Different Calcination Temperatures. **Advanced Materials Research**, **506** (2012) 170-173.

ວ. 1.9 Thonglem S., Eitssayeam S., Rujijanagul, T. Tunkasiri, **Pengpat K.*** Munpakdee A. Fabrication of P_2O_5 -CaO-Na₂O Glasses Doped with Zinc Oxide for Artificial Bone Applications. **Advanced Materials Research**, **506** (2012) 509-512.

ວ. 1.10 Sangthaiyarak, S., Tawichai, N., Pengpat, K., Rujijanagul, G., Tunkasiri, T., Eitssayeam, S. Effect of crystalline morphology on mechanical properties of PPB polymer nanofiber composite. **Advanced Materials Research**, **506** (2012) 262-265.

ວ. 1.11 Saiwanich, P., Pengpat, K., Rujijanagul, G., Intatha, U., Eitssayeam, S. The preparation and morphology of biphasic calcium phosphate ceramics. **Advanced Materials Research**, **506** (2012) 198-201.

ວ. 1.12 Kantha P., Pisitpipathsin N., **Pengpat K.***, Eitssayeam S., Rujijanagul G., Gua R., Bhalla S., Effects of GeO₂ addition on physical and electrical properties of BaFe_{0.5}Nb_{0.5}O₃ ceramic. **Materials Research Bulletin**, **47(10)** (2012) 2867-2870 (Impact factor = 2.105)

ວ. 1.13 Parjansri, P., Intatha, U., Eitssayeam, S., **Pengpat, K.**, Rujijanagul, G., Tunkasiri, T., Effects of Mn and Sr doping on the electrical properties of lead-free 0.92BCZT-0.08BZT ceramics. **Integrated Ferroelectrics**, **139** (2012) 75-82. (Impact factor = 0.300)

ວ. 1.14 Intatha, U., Parjansri, P., **Pengpat, K.**, Rujijanagul, G., Tunkasiri, T., Eitssayeam, S., Phase formation, dielectric and ferroelectric properties of Mn, Al Doped BCZT ceramics by molten salt method. **Integrated Ferroelectrics**, **139** (2012) 83-91. (Impact factor = 0.300)

ວ. 1.15 Kantha, P., Pisitpipathsin, N., **Pengpat, K.**, Bhalla, A.S., Influence of germanium substitution on dielectric and ferroelectric properties of Ba(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O₃ ceramics. **2013 Joint IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectric and Workshop on Piezoresponse Force Microscopy, ISAF/PFM 2013**, 6748694 (2013) 130-133.

ວ. 1.16 Butnoi, P., Pisitpipathsin, N., Kantha, P., Bintachitt, P., **Pengpat, K.***, Phase transition and dielectric properties of PNNZT-BNLT ceramics. **Ferroelectrics**, **452** (2013) 1-6. (Impact factor = 0.391)

ວ. 1.17 Yongsiri, P., Phupradit, N., **Pengpat, K.**, Sirisoonthorn, S., Microstructure and optical properties of Er_2O_3 - Doped potassium sodium niobate-tellurite glass-ceramics. **2013 Joint IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectric and Workshop on Piezoresponse Force Microscopy, ISAF/PFM 2013**, 6748708 (2013) 104-107.

ວ. 1.18 Kruea-In, C., Udsah, W., Eitssayeam, S., **Pengpat, K.**, Rujijanagul, G., Influence of processing temperature on properties of $\text{Sr}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ high dielectric ceramics. **Ferroelectrics**, **456** (2013) 128-133. (Impact factor = 0.391)

ວ. 1.19 Leenakul, W., Kantha, P., Pisitpipathsin, N., Rujijanagul, G., Eitssayeam, S., **Pengpat, K.***, Structural and magnetic properties of $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$ containing $\text{BaO-Fe}_2\text{O}_3$ glass-ceramics. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, **325** (2013) 102-106. (Impact factor = 1.780)

ວ. 1.20 Leenakul, W., Eitssayeam, S., Rujijangul, G., Tunkasiri, T., Tongsiri, N., **Pengpat, K.***, Effects of rice husk as a precursor on crystallization kinetic of glass ceramics derived from 45S5 bioglass®. **Advanced Structured Materials**, **29** (2013) 129-142.

ວ. 1.21 Thonglem, S., Rujijanagul, G., Eitssayeam, S., Tunkasiri, T., **Pengpat, K.***, Fabrication of $\text{P}_2\text{O}_5\text{-CaO-Na}_2\text{O}$ glasses doped with magnesium oxide for artificial bone applications. **Ceramics International**, **39** (2013) S537-S540. (Impact factor = 1.751)

ວ. 1.22 Kantha, P., Pisitpipathsin, N., **Pengpat, K.***, Enhanced electrical properties of lead-free BNLT-BZT ceramics by thermal treatment technique. **Ceramics International**, **39** (2013) S59-S63. (Impact factor = 1.751)

ວ. 1.23 Leenakul, W., Ruangsuriya, J., Jantaratana, P., **Pengpat, K.***, **Ceramics International**, **39** (2013) S201-S205. (Impact factor = 1.751)

ວ. 1.24 Inthong, S., Tunkasiri, T., Eitssayeam, S., **Pengpat, K.**, Rujijanagul, G., Physical properties and bioactivity of nanocrystalline hydroxyapatite synthesized by a co-precipitation route, **Ceramics International**, **39** (2013) S533-S536. (Impact factor = 1.751)

ວ. 1.25 Pisitpipathsin N., Kantha P., **Pengpat K.**, Rujijanagul G., Influence of Ca substitution on microstructure and electrical properties of $\text{Ba}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ ceramics. **Ceramics International**, **39** (2013) S35-S39. (Impact factor = 1.751)

ວ. 1.26 Yongsiri, P., **Pengpat, K.***, Materials characterization of potassium sodium niobate based tellurite glass-ceramics. **Integrated Ferroelectrics**, **141** (2013) 154-166. (Impact factor = 0.300)

ວ. 1.27 Pisitpipathsin, N., Kantha, P., Eitsayeam, S., Rujjanakul, G., Guo, R.d, Bhalla, A.S., **Pengpat, K.**, Effect of BCZT on electrical properties and bioactivity of 45S5 bioglass. **Integrated Ferroelectrics**, **142** (2013) 144-153. (Impact factor = 0.300)

ວ. 1.28 Thonglem, S., Rujjanagul, G., Eitssayeam, S., Tunkasiri, T., **Pengpat, K.***, Effect of camphor addition on mechanical properties and bioactivity of P_2O_5 -CaO-Na₂O bioactive glass. **Integrated Ferroelectrics**, **142** (2013) 135-143. (Impact factor = 0.300)

ວ. 1.29 Kantha, P., Pisitpipathsin, N., **Pengpat, K.**, Microstructure and dielectric properties of bismuth germanate glass-ceramics. **Integrated Ferroelectrics**, **142** (2013) 79-86. (Impact factor = 0.300)

ວ. 1.30 Kruea-In, C., Glansuvarn, T., Eitssayeam, S., **Pengpat, K.**, Rujjanagul, G., Effects of NiO nanoparticles on electrical and magnetoelectric properties of BNT based ceramics. **Electronic Materials Letters**, **9** (2013) 833-836. (Impact factor = 1.819)

ວ. 1.31 Yongsiri, P., Eitssayeam, S., Sirisoonthorn, S., **Pengpat, K.***, Morphology of potassium sodium niobate based silicate glass system. **Electronic Materials Letters**, **9** (2013) 825-827. (Impact factor = 1.819)

ວ. 1.32 Leenakul, W., Intawin, P., Ruangsuriya, J., Jantaratana, P., **Pengpat, K.***, Magnetic bioactive $SrFe_{12}O_{19}$ -SiO₂-CaO- Na₂O- P_2O_5 glass-ceramics for hyperthermia treatment of bone cancer. **Integrated Ferroelectrics**, **148** (2013) 81-89. (Impact factor = 0.300)

ວ. 1.33 Intawin, P., Leenakul, W., Jantaratana, P., **Pengpat, K.***, Fabrication and magnetic properties of P_2O_5 -CaO- Na₂O bioactive glass ceramic containing $BaFe_{12}O_{19}$. **Integrated Ferroelectrics**, **148** (2013) 171-177. (Impact factor = 0.300)

ວ. 1.34 Parjansri, P., **Pengpat, K.**, Rujjanagul, G., Tunkasiri, T., Intatha, U., Eitssayeam, S., Effect of Zn²⁺ and Nb⁵⁺ Co-doping on electrical properties of BCZT ceramics by the seed-induced method. **Ferroelectrics**, **458** (2014) 91-97. (Impact factor = 0.391)

ວ. 1.35 Yongsiri, P., Mhuangthong, P., Munpakdee, A., **Pengpat, K.**, Preparation of potassium sodium niobate in tellurite glass system doped with Er₂O₃. **Ferroelectrics**, **459** (2014) 153-159. (Impact factor = 0.391)

ผ. 1.36 Tigunta, S., Pisitpipathsin, N., Kantha, P., Eitssayeam, S., Rujjanagul, G., Tunkasiri, T., **Pengpat, K.***, Electrical properties of calcium phosphate/BZT bioglass-ceramics prepared by incorporation method, **Ferroelectrics**, **459** (2014) 188-194. (Impact factor = 0.391)

ผ. 1.37 Sutjarittangtham, K., Jaitueng, P., Intatha, U., **Pengpat, K.**, Eitssayeam, S., Sirithunyalug, J., Fabrication of natural tapioca starch fibers by a modified electrospinning technique, **Chiang Mai Journal of Science**, **41** (2014) 213-223. (Impact factor = 0.473)

ผ. 1.38 Kantha, P., Pisitpipathsin, N., **Pengpat, K.**, Eitssayeam, S., Pojprapai, S., Structural and electrical properties of BZT-added BNLT ceramics, **Ceramics International**, **40** (2014) 4251-4256. (Impact factor = 1.751)

* **Corresponding author**

ผ. 2 ได้ทำการจดสิทธิบัตร 1 เรื่อง

ผ. 2.1 แก้วเซรามิกรูพรุนสำหรับใช้เป็นวัสดุชีวภาพ คำขอเลขที่ 1201002747 ยื่นคำขอเมื่อวันที่ 18 พฤษภาคม 2555

Preparation and dielectric properties of barium iron niobate by molten-salt synthesis

Nattaya Tawichai ^{a,b}, Waraporn Sittiyot ^a, Sukum Eitssayeam ^{a,c}, Kamonpan Pengpat ^{a,c},
Tawee Tunkasiri ^{a,b}, Gobwute Rujijanagul ^{a,c,*}

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

^b School of Science, Mae Fah Luang University, Chiang Rai 57100, Thailand

^c Materials Science Research Center Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand

Available online 30 April 2011

Abstract

In this work, barium iron niobate; $\text{BaFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ powder has been successfully synthesized by molten salt method. The powder was characterized by a variety technique. Pure phase perovskite was obtained at relative low calcination temperature of <700 °C. The powder exhibits a fine grain with a relatively uniform particle size and microstructure. In addition, $\text{BaFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ ceramics were prepared and its dielectric properties were investigated. The result suggested that the ceramic prepared from molten-salt synthesis may be has a better properties than that of the ceramics synthesized by a conventional method.

© 2011 Elsevier Ltd and Techna Group S.r.l. All rights reserved.

Keywords: A. Calcination; A. Sintering; C. Dielectric properties; D. Perovskite

1. Introduction

Barium iron niobate: $\text{BaFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ (BFN) is an interesting high dielectric lead free material. This material exhibits a very high value of dielectric constant ($\epsilon_r \sim 10^4$ – 10^5) covering a wide range of temperature [1–8]. BFN was first synthesized via solid state reaction by Saha and Sinha in 2002 [3]. After that, many workers have studied properties of the BFN [4–9]. Rama et al. [10] reported that the structure of BFN is cubic. However, the XRD analysis of Saha and Sinha [7] using a standard computer program (POWD) indicated BFN with a monoclinic type structure. It has been also reported that BFN is a relaxor ferroelectric material characterized by a board dielectric transitions with frequency dependent [7].

In order to achieve a better performance of BFN ceramics, a high quality of starting powder is required. Various approach have been applied to synthesis the BFN powders. The conventional mixed-oxide method has been often used to synthesize BFN

powders; however, it requires a high calcination temperature which cause the particle coarsening and aggregation of the powders. Other chemical routes including sol–gel process and hydrothermal and microwave synthesis have been reported for producing the fine BFN powders [11]. However, the costs of raw materials for these routes are quite high. Further, the yield product that obtained from these methods is so small. Recently, it is reported that molten salt synthesis is one of the simple and practical techniques with low cost for preparing fine powder with the desired composition [9]. In the present work, therefore, the molten salt synthesis was applied to synthesize the BFN powder. The characteristic of BFN powder prepared by the molten salt method was investigated. It is expected that fine particles with a narrow particle size distribution should be obtain this technique. The BFN ceramics were fabricated by using the obtained BFN powder. Properties of the ceramics were also investigated.

2. Experimental procedures

$\text{Ba}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ powder was synthesized by molten salt method. An equal molar ratio of inorganic salt mixtures, NaCl (99.5%, Fluka) and KCl (99.5%, Riedel de Haen) were mixed by hand-grinding for 20 min. The stoichiometric amounts of Ba_2CO_3 (99.0%, Sigma–Aldrich), Fe_2O_5 (99.5%, Riedel de

* Corresponding author at: Department of Physics and Materials Science, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand.
Tel.: +66 53 943376; fax: +66 53 357512.

E-mail address: rujjianagul@yahoo.com (G. Rujijanagul).

Haen), and Nb_2O_5 (99.9%, Aldrich) were mixed in a vibro-mill for 2 h in ethanol medium, and then dried at 110 °C for 12 h. The mixed precursors and mixed salts were weighed into 1:1 ratio. After hand-grinding for 30 min, the obtained powder was heated at temperatures ranging from 700 to 900 °C for 4 h at a heating and cooling rate of 300 °C/h. To determine the calcination temperature of BFN powder, DTA technique was performed at the temperature ranging 30–950 °C (DuPont Instruments, USA). The products were washed with hot deionized water several times until no trace of anion was detected by AgNO_3 aqueous solution. The calcined powders were characterized by a variety technique. Phase formation was determined by XRD analysis (Bruker AXS D8 Advance diffractometer, Germany). The morphologies of particles were examined by FE-Scanning Electron Microscopy (SEM, JEOL JSM6335F, Japan). Chemical analysis was determined by X-ray fluorescence (XRF) technique (JEOL, JSX-3400R, Japan). The obtained powder was pressed into a disc shape and then sintered at 1250 °C for 3 h. For the dielectric investigation, silver paste was painted on both sides of the samples. The samples with silver paste were fired at 650 °C for 15 min. Dielectric measurements were carried out using a dielectric measurement system (Agilent LCR meter, Malaysia) in conjunction with a tube furnace.

3. Results and discussion

DTA thermogram of the mixed starting materials is displayed in Fig. 1. No peak of water evaporation at 100–120 °C was observed due to the mixed powder was dried before the DTA experiment. A sharp endothermic peak was observed at temperature ~630–670 °C. This result suggests that the reaction between the raw materials started at ~630 °C, and then it finished at temperature ~670 °C. Therefore, the calcinations temperature of the BFN powder prepared by the molten salt method should be higher than 670 °C.

In the present work, the mixed raw materials powder was calcined over a temperature range 600–900 °C. The XRD patterns of the obtained powder calcined at various tempera-

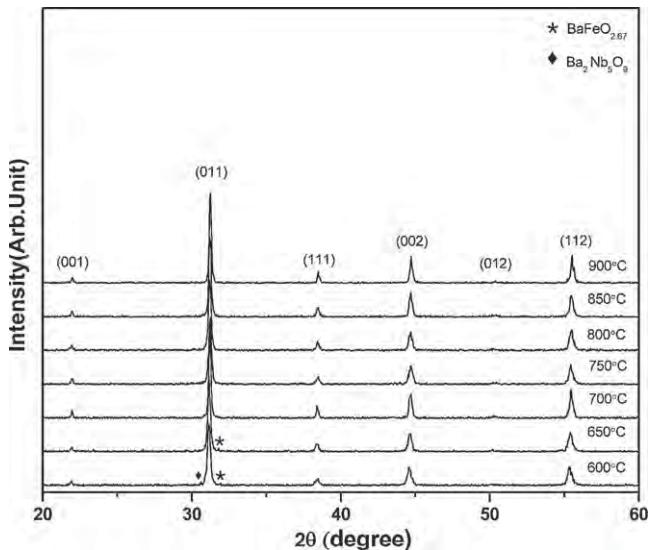


Fig. 2. XRD patterns of the BFN powders calcined at various temperatures.

tures are shown in Fig. 2. The XRD result revealed that all samples exhibited perovskite structure. No impurity other than BFN was detected by XRD except the samples calcined at the temperature lower than 700 °C. In general by using the conventional method, the pure phase of BFN can be obtained at the calcination temperature over 1200 °C [5–8,10,11]. Therefore, the existence of pure phase BFN at 700 °C in the present work, suggests that the molten salt method can reduce the calcination temperature by <500 °C. In addition, the chemical analysis showed that there was no evidence of Na and K impurities in the XRF result because several times of washing were performed. The Fe and Nb ration was determined to be <0.8, suggesting that the obtained powder exhibited a non-stoichiometric composition.

To check the phase formation in the samples, the XRD phase analysis was carried out based on the Inorganic Crystal Structure Database (ICSD). The XRD data is consistent with cubic symmetry (ICSD code 52835 of pure BFN). Our result consists with the work done by Rama et al. [10] whose samples were also prepared by solid state reaction. In addition, no splitting of the diffraction peaks was observed though the calcinations temperature range, implying there was no change in symmetry with increasing in the calcination temperature. It should be note that an increase calcinations temperature resulted in a decrease in width of the diffraction peaks. Generally, full width at half maximum (FWHM), can be related to crystallite size of the powder. In order to investigate the effect of calcination temperature on the crystallite size of the calcined powders, the Scherer formula as seen in Eq. (1) was used [12]

$$B = \frac{k\lambda}{d \cos\theta} \quad (1)$$

where B is FWHM (the broadening due to the crystallite sizes), λ is the wavelength of the X-rays, d is the average crystallite size, θ is the Bragg angle, and k is a constant ($k < 1.0$ in this work). By assume that the instrumental broadening and the broadening due to lattice strains of all powder samples are

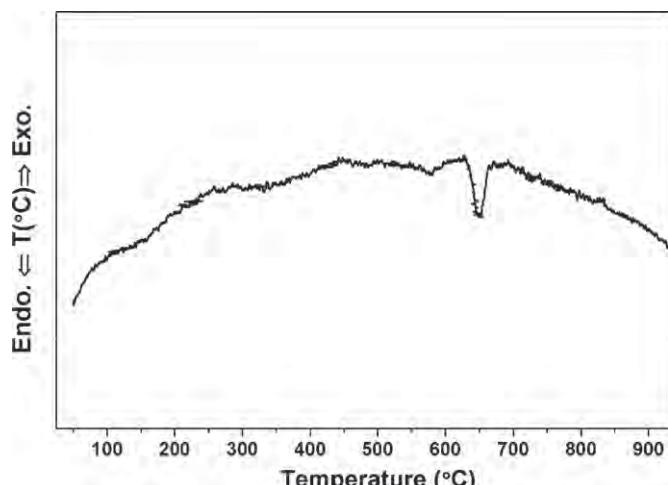


Fig. 1. DTA thermogram of the present powder samples.

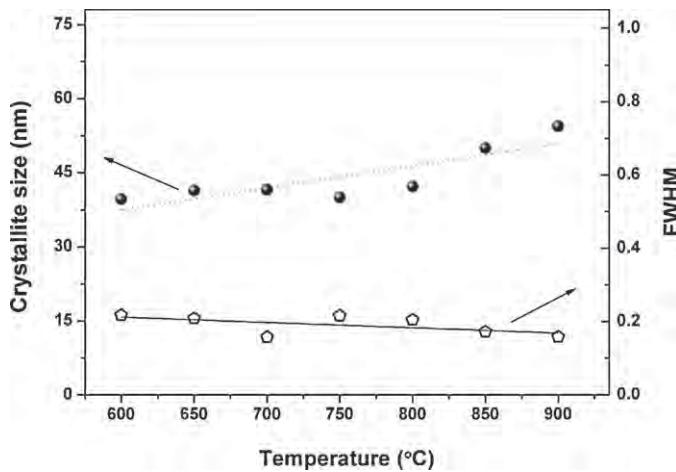


Fig. 3. Crystallite size and FWHM values of BFN as a function of calcination temperature.

similar and small, it can be approximated that B varies linearly to the full width at half maximum (FWHM) of the observed X-ray peak. From Eq. (1), it may be assumed that k , $\cos \theta$, and λ values are constant parameters for the same reflection. Thus, it can be roughly estimated that the FWHM is inversely proportional to the average crystallite size as shown in Eq. (2):

$$\text{FWHM} \propto d^{-1} \quad (2)$$

Plots of FWHM and estimated d for the (0 1 1) reflection from all powder samples were illustrated versus calcination temperature in Fig. 3. The crystallite size increased from 40 nm for the 600 °C sample to 55 nm for the 900 °C sample.

Morphology of BFN powder calcined at 700 °C and 900 °C h is illustrated in Fig. 4(a) and (b). Very fine particles with average diameter of <160 nm were observed for the 700 °C sample. The 900 °C sample showed a slightly increase in particle size (<210 nm). Although the powder exhibited a uniform in particle size, agglomerated particles were observed. This may resulted in the higher value of average particle size (by SEM) comparing to the estimated value from the XRD technique.

In this work, the 700 °C powder was selected to form the BFN ceramics. The sintering was conducted at 1350 °C for 2 h. The dielectric constant of BFN ceramics as a function of frequency at various temperatures up to 300 °C is illustrated in Fig. 5. Very high dielectric >80,000 were observed at 1 kHz and at temperature of 300 °C. This value is higher than that obtained from the conventional method [8]. This may be due to the present ceramics have a higher density (6.12 g/cm³) than that of the ceramics prepared by the conventional method (<4.60 g/cm³) [8]. The dielectric constant also exhibited a nearly frequency dependent, especially at a higher temperature. Inset of Fig. 5 shows plots of loss tangent versus frequency at various temperatures. Values of loss tangent at room temperature were less than 1.5 at frequency 100 Hz. At high temperature, the dielectric constant exhibited a dielectric – frequency independent and the values of loss tangent were less than 1.0. These value are closed agree with the ceramics prepared by conventional method (loss tangent < 1.0) [8].

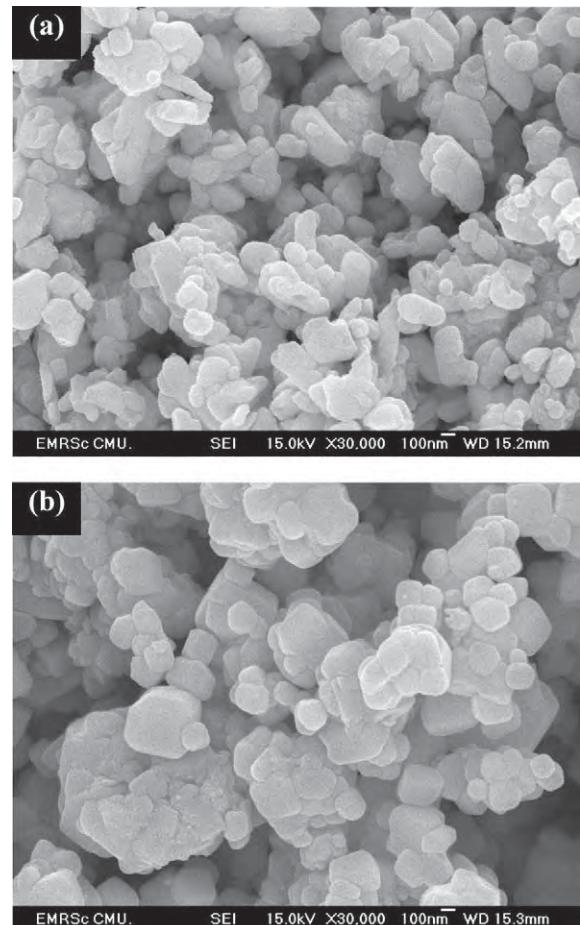


Fig. 4. SEM micrographs of (a) BFN powder calcined at 700 °C and (b) BFN powder calcined at 900 °C.

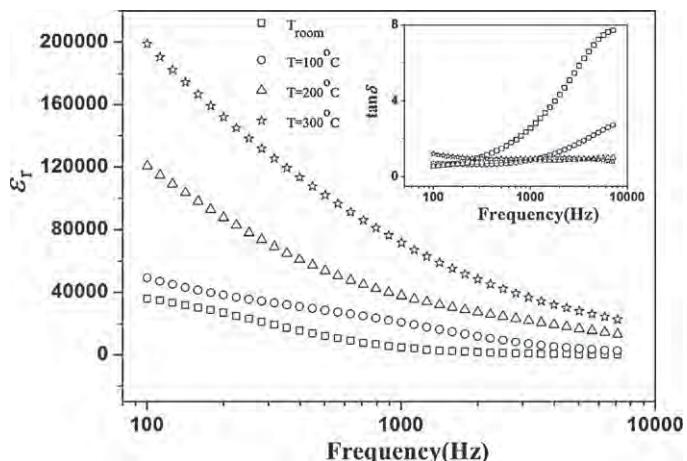


Fig. 5. Dielectric constant and dielectric loss (inset) of BFN ceramic measured at various frequencies over broad temperature range.

4. Conclusions

A molten-salt synthesis was proposed for the preparation of BFN powder for the first time. Pure perovskite phase with cubic symmetry was obtained. The molten-salt method could reduce the calcination temperature to a low temperature. The obtained

BFN powder exhibited very fine particles with a uniform size distribution. The BFN ceramics prepared by the present route exhibited rather high dielectric constant with low loss tangent. Since the molten-salt method shows many advantages for synthesis the lead free electroceramic powder such as BFN, it is interesting to apply it for other lead free materials for future work.

Acknowledgements

The authors would like to thank Office of the Higher Education Commission for supporting by grant fund. This work was also supported by Faculty of Science, Graduate School Chiang Mai University, and The Thailand Research Fund (TRF).

References

- [1] C.C. Homes, T. Vogt, S.M. Shaprio, S. Wakimoto, M.A. Subramanian, A.P. Ramirez, Charge transfer in the high dielectric constant materials $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ and $\text{CdCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, *Physical Review B* 67 (2003) 092106-1–092106-4.
- [2] M.A. Subramanian, D. Li, N. Duan, B.A. Reisner, A.W. Sleight, High dielectric constant in $\text{ACu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ and $\text{ACu}_3\text{Ti}_3\text{FeO}_{12}$ phases, *Journal of Solid State Chemistry* 151 (2000) 323–325.
- [3] S. Saha, T.P. Sinha, Low-temperature scaling behavior of $\text{BaFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$, *Physical Review B* 65 (2002) 134103–134111.
- [4] M. Yokosuka, Dielectric dispersion of the complex perovskite oxide $\text{Ba}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ at low frequencies, *Japanese Journal of Applied Physics* 34 (1995) 5338–5340.
- [5] K. Tezuka, K. Henmi, Y. Hinatsu, Magnetic susceptibility and Mossbauer spectra of perovskites $\text{A}_2\text{-FeNbO}_6$ ($\text{A} = \text{Sr, Ba}$), *Journal of Solid State Chemistry* 154 (2000) 591–597.
- [6] I.P. Raevski, S.A. Prosandeev, A.S. Bogatin, M.A. Malitskay, L. Jastrabik, High dielectric permittivity in $\text{AFe}_{1/2}\text{B}_{1/2}\text{O}_3$ nonferroelectric perovskite ceramics ($\text{A} = \text{Ba, Sr, Ca; B} = \text{Nb, Ta, Sb}$), *Journal of Applied Physics* 93 (2003) 4130–4136.
- [7] S. Saha, T.P. Sinha, Structural and dielectric studies of $\text{BaFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$, *Journal of Physics: Condensed Matter* 14 (2002) 249–258.
- [8] S. Eitssayeam, U. Intatha, K. Pengpat, T. Tunkasiri, Preparation and characterization of barium ironniobate ($\text{BaFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$) ceramics, *Current Applied Physics* 6 (2006) 316–318.
- [9] W. Chen, S. Kume, K. Watari, Molten salt synthesis of $0.94(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3\text{-}0.06\text{BaTiO}_3$ powder, *Materials Letters* 59 (2005) 3238–3240.
- [10] N. Rama, J.B. Philipp, M. Opel, K. Chandrasekaran, R. Gross, M.S. Ramachandra Rao, *Journal of Applied Physics* 95 (2004) 7528–7530.
- [11] N. Charoenthai, R. Traiphol, G. Rujiyanagul, Microwave synthesis of barium iron niobate and dielectric properties, *Materials Letters* 62 (2008) 4446–4448.
- [12] B.D. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction*, second ed., Addison-Wesley Publishing Company Inc., USA, 1978.

Study of strontium ferrites substituted by lanthanum on the structural and magnetic properties

Wandee Onreabroy ^{a,*}, Komane Papato ^a, Gobwute Rujijanagul ^b,
Kamonpan Pengpat ^b, Tawee Tunkasiri ^{b,c}

^a Department of Physics, Faculty of Science, King Mongkut's University of Technology, Thonburi, Bangkok 10140, Thailand

^b Materials Science Research Center, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand

^c School of Science, Mae Fah Luang University, Chiangrai, Thailand

Available online 12 May 2011

Abstract

M-type strontium ferrites, $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ have been synthesized by conventional ceramic process. The effects of lanthanum addition and sintering temperature on microstructures and magnetic properties of $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ and $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ samples were investigated. Microstructural analysis of the $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ and $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ specimens, sintered at different temperatures revealed that average grain sizes of $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ ferrites were larger than that of $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ ferrite and increased with increasing sintering temperature. The X-ray diffraction (XRD) results confirmed the strontium hexagonal ferrite phase of $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ and $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ compounds. A maximum coercivity value of 4850 Oe and maximum saturation magnetization value of 102 emu/g were obtained for the $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ ferrite sintered at 1150 °C and for the $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ and $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ ferrites sintered at 1300 °C, respectively. The remanence (Mr) of $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ sample sintered at 1200 °C possesses the maximum value of 60 emu/g.

© 2011 Elsevier Ltd and Techna Group S.r.l. All rights reserved.

Keywords: A. Sintering; C. Magnetic properties; D. Ferrites; E. Hard magnets

1. Introduction

Magnetic materials are widely used as components in various applications of industrial and medical equipments. A very well-established class of magnetic materials is made from magnetic ceramic materials, or ferrites [1], which are essential in devices for storing energy in a static magnetic field. Major applications involve the conversion of mechanical to electrical energy. The applications of magnetic materials in information technology have been growing continuously [2].

The ferrite materials may be classified into three different classes; spinel ferrites, garnet ferrites and hexagonal ferrites [3]. The magnetic spinel has the general formula of MFe_2O_4 , where M is the divalent metal ion, usually Ni, Co, Mn, or Zn. During the last few years spinel ferrites have drawn a major attention because of their technological importance in magnetic recording, magnetic fluid and catalyst. The garnet ferrites are

the basis of materials for many high-technology devices for magneto-optic, microwave and memory applications [1]. The ferrites used for permanent-magnet purposes are the hexagonal ferrites, also called hard ferrites or M-type ferrites. These are hexagonal compounds of the general formula $\text{MeFe}_{12}\text{O}_{19}$, where $\text{Me} = \text{Ba, Sr, or Pb}$ [2]. M-type strontium ferrites with substitution of Sr^{2+} by rare-earth La^{3+} , according to the formula $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ have been of much interest to be used as permanent magnets since their discovery in the 1950s due to their rather good energy product and the best performance to cost ratio. In addition, they also show promising properties for their use as magnetic and magneto-optic recording media, as well as in microwave devices.

Various processing techniques have been employed for fabrication of the strontium ferrites, including the chemical coprecipitation method, the glass crystallization, the organic resin method, the sol–gel method and the ceramic process. However, the simple ceramic process has been extensively used in industrial manufacturing.

This paper has an attempt to investigate and give further insight about the magnetic properties of strontium ferrite,

* Corresponding author. Tel.: +66 53 943376; fax: +66 53 357512.
E-mail address: tawee@chiangmai.ac.th (T. Tunkasiri).

$\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, and La doped-strontium ferrite, $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$. The investigation covers the study of the effect of La substitution and sintering temperature on the properties of the prepared strontium ferrite ceramics.

2. Experimental

The $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ and $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ ferrites were fabricated by the conventional ceramic process. The powders were milled in distilled water in a steel cylindrical mill with steel balls (SPEX CertiPrep, 8000-D Mixer/MILL) to produce finer and homogenous particles. The resulting slurry was dried and then calcined at $1100\text{ }^\circ\text{C}$ for 2 h. The calcined powders were pressed into a disk shape compact in the presence of magnetic field of 12.5 kOe. The green bodies were sintered in air at temperatures ranging from 1150 to $1300\text{ }^\circ\text{C}$ for 1 h. Phase formation of the powder and ceramic samples was studied by X-ray diffraction technique (XRD). The microstructure of the samples was investigated using a scanning electron microscope (SEM, LEO 1455VP). Average grain sizes of the samples were determined by the intercept method of ASTM E112, which is based on the number of the grain boundary intersections per unit length [4]. Magnetic properties were measured at room temperature on the sintered samples in the applied static

magnetic fields up to 10 kOe employing a vibrating sample magnetometer (VSM, LakeShore 7407).

3. Results and discussion

The microstructures and magnetic properties of undoped ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$) and La doped ($\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$) ferrites prepared at sintering temperatures ranging from 1150 to $1300\text{ }^\circ\text{C}$ for 1 h were studied. XRD patterns of the undoped samples ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$) are shown in Fig. 1. As can be seen in Fig. 1, the diffraction peak (*) of hematite phase ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) was observed in the samples sintered at 1150 – $1250\text{ }^\circ\text{C}$ and the single phase of strontium hexagonal was obtained in the sample sintered at $1300\text{ }^\circ\text{C}$. In case of La doped samples, amount of hematite phase decreased with the increase of sintering temperatures (Fig. 2). It should be noted that the diffraction pattern of the $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ sample (Fig. 1) is similar to that of the $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$. In addition, as in the case of $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$, the intensity of the hematite phase as shown in Fig. 2 is higher than that of $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ (see also Fig. 1) the diffraction peaks of LaFeO_3 were observed at $1150\text{ }^\circ\text{C}$, suggesting that the La doping promoted the formation of second or impurity phases.

The as-sintered bulk surface morphologies of the undoped and doped samples were investigated using scanning electron

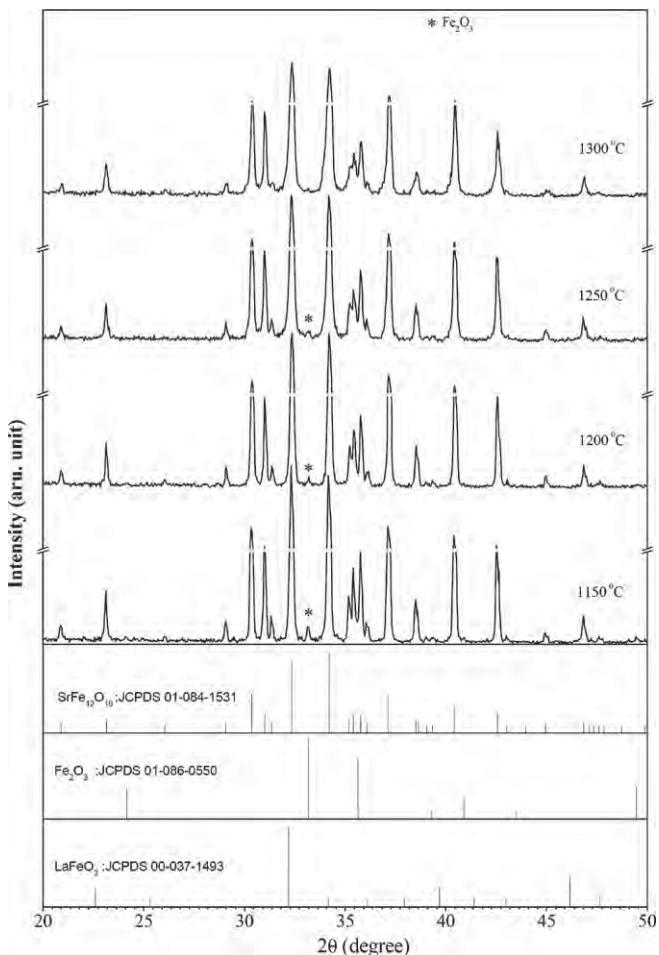


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ ferrites sintered at different sintering temperatures for 1 h.

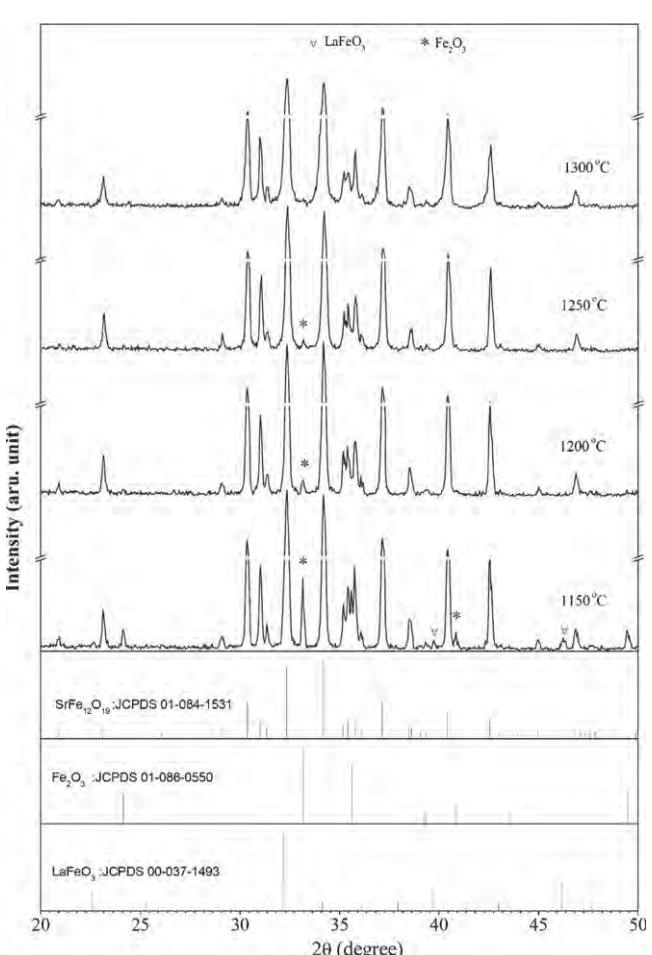


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ ferrites sintered at different sintering temperatures for 1 h.

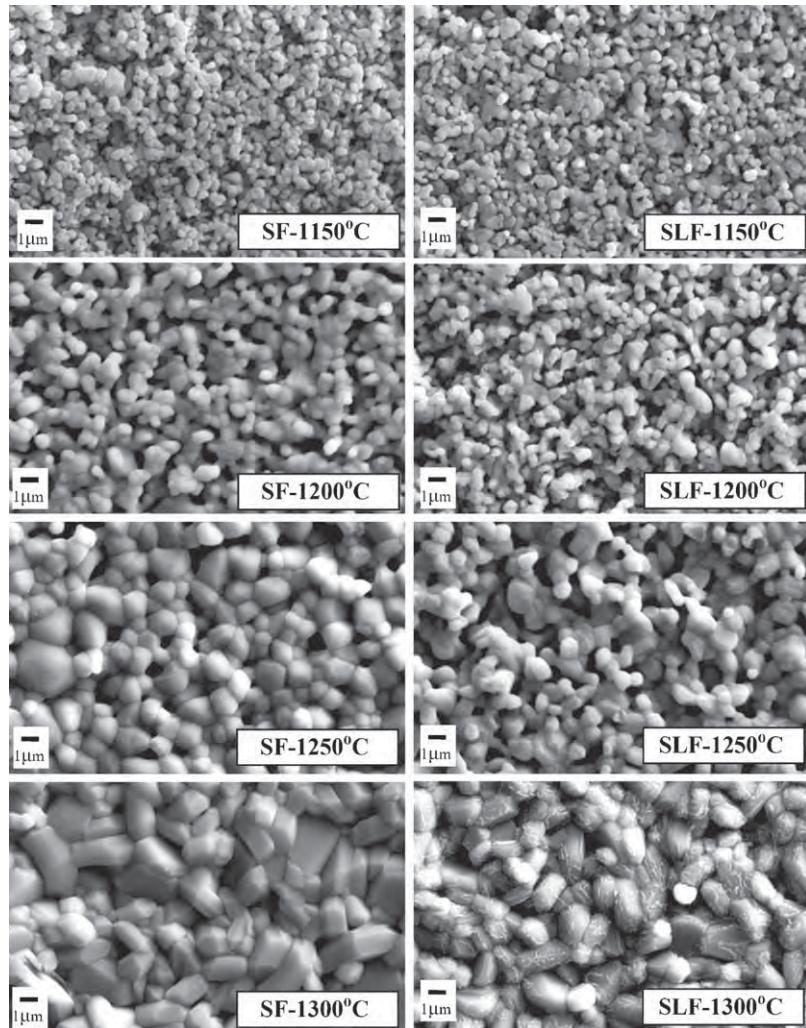


Fig. 3. SEM micrographs of $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ ferrites (SF) and $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ ferrites (SLF) sintered at different sintering temperatures.

microscopy (SEM) and the results are shown in Fig. 3. The average grain sizes with sintering temperature for the undoped and doped samples are shown in Fig. 4. It is seen that the average grain size increased from 0.4 to 2.5 μm and 0.4 to 2.1 μm for the undoped and doped samples, respectively. It may be assumed that adding of La^{3+} into $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ causes the reduction in the average grain sizes of the ceramics. The increase of grain size with

increasing sintering temperature is due to the enhancement of crystallinity in the ceramics at higher sintering temperatures.

The magnetic hysteresis loops of the $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ and $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ ferrites measured at room temperature with magnetic field up to 10 kOe are shown in Figs. 5 and 6, respectively. From these figures, the magnetic properties of the ceramics sintered at different temperatures were deduced,

Table 1

Coercivity (H_c), remanence (Mr) saturation magnetization (Ms) and Mr/Ms ratio for $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ and $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ ferrites sintered at 1150 °C, 1200 °C, 1250 °C, and 1300 °C.

Sample	Sintering temperature (°C)	H_c (Oe)	Ms (emu/g)	Mr (emu/g)	Mr/Ms
$\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$	1150	4850	89	55	0.65
	1200	4353	94	58	0.62
	1250	3393	98	59	0.60
	1300	2273	102	59	0.58
$\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$	1150	4796	87	54	0.62
	1200	4510	96	60	0.63
	1250	3847	67	59	0.88
	1300	1781	102	56	0.55

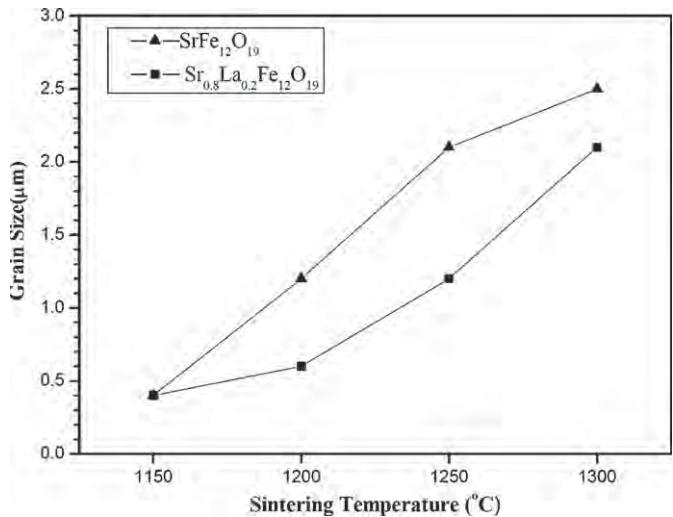


Fig. 4. Average grain sizes of undoped ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$) and doped ($\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$) ferrites with sintering temperatures from 1150 to 1300 °C.

including the values of saturation magnetization (M_s), remanence (M_r), coercivity (H_c), and remanence ratio (M_r/M_s) ratio [5] (Table 1). The variations of coercivity (H_c) and remanence (M_r) with sintering temperatures for $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ and

$\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ ferrites show that the $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ and $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ ferrites possessed the remanence in the range of about 55–60 emu/g for sintering temperatures from 1150 to 1300 °C. The coercivity of the undoped and doped samples decreased with sintering temperatures. It was observed that a maximum coercivity value of 4850 Oe was obtained for the $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ ferrite sintered at 1150 °C. Generally, the H_c of doped and undoped ferrites decreases with increasing grain size. For example, Kools et al. reported that addition of SiO_2 to strontium ferrite (in the right proportion), inhibited grain growth by forming second phase at the grain boundaries, which subsequently reduced grain growth during sintering and gave rise to the increase in the coercivity [6]. Therefore, our result also corresponds to this rule. Further, the $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ ferrites sintered at 1300 °C showed a high M_s value of ~102 emu/g, comparing to that of the previous work (~70 emu/g) [7]. This may be due to a different processing used in this study. In this work the calcined powder was pressed under a magnetic field (12.5 kOe) before sintering. When a magnetic field was exerted, particles will rotate in the direction of the field, meaning that the crystallographic direction (the easy magnetization axis) of the powder will have partial orientation in the applied magnetic direction as a result of the higher M_s for the present ceramics.

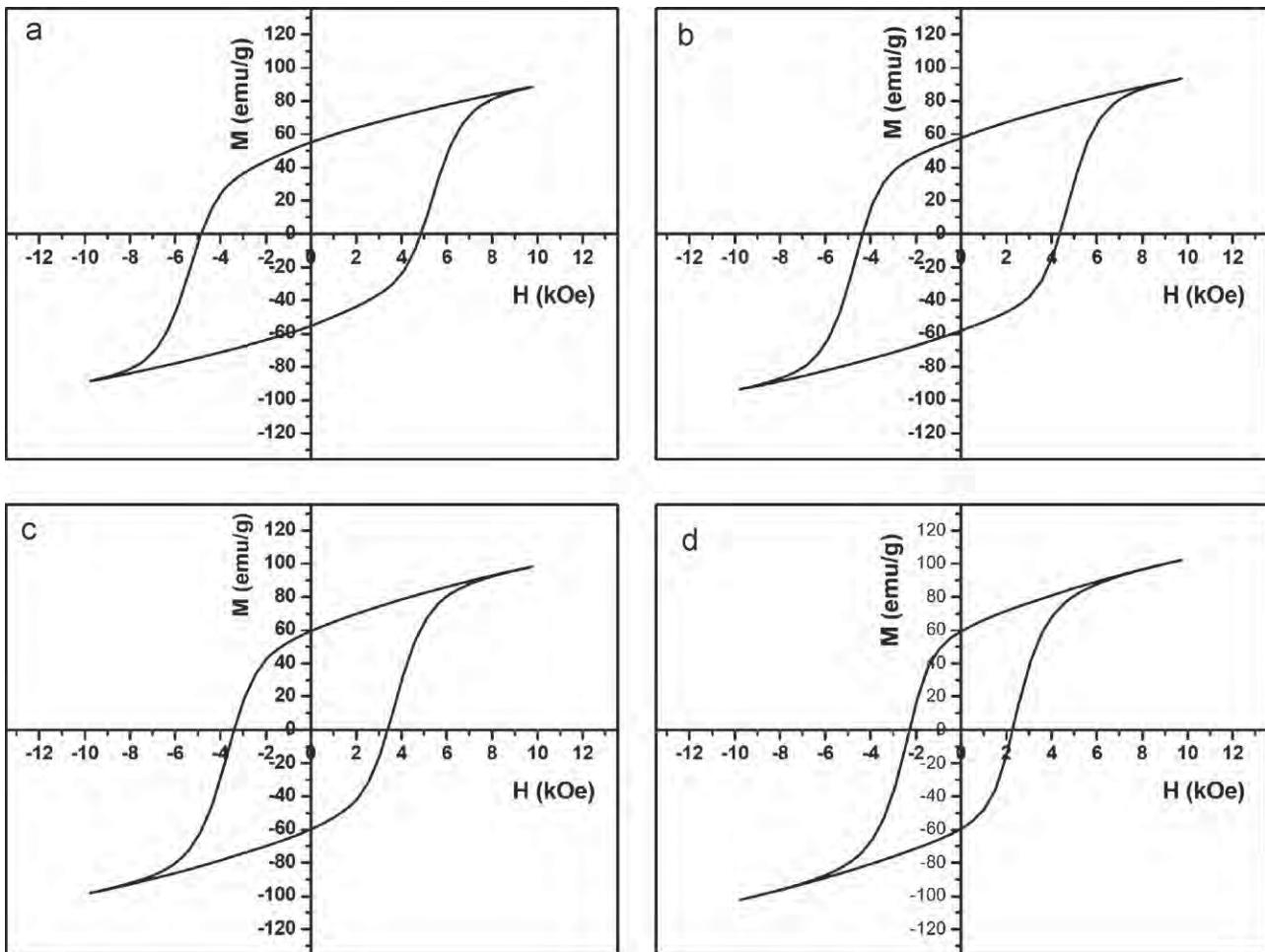


Fig. 5. Hysteresis loops of $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ sintered at (a) 1150 °C, (b) 1200 °C, (c) 1250 °C, and (d) 1300 °C.

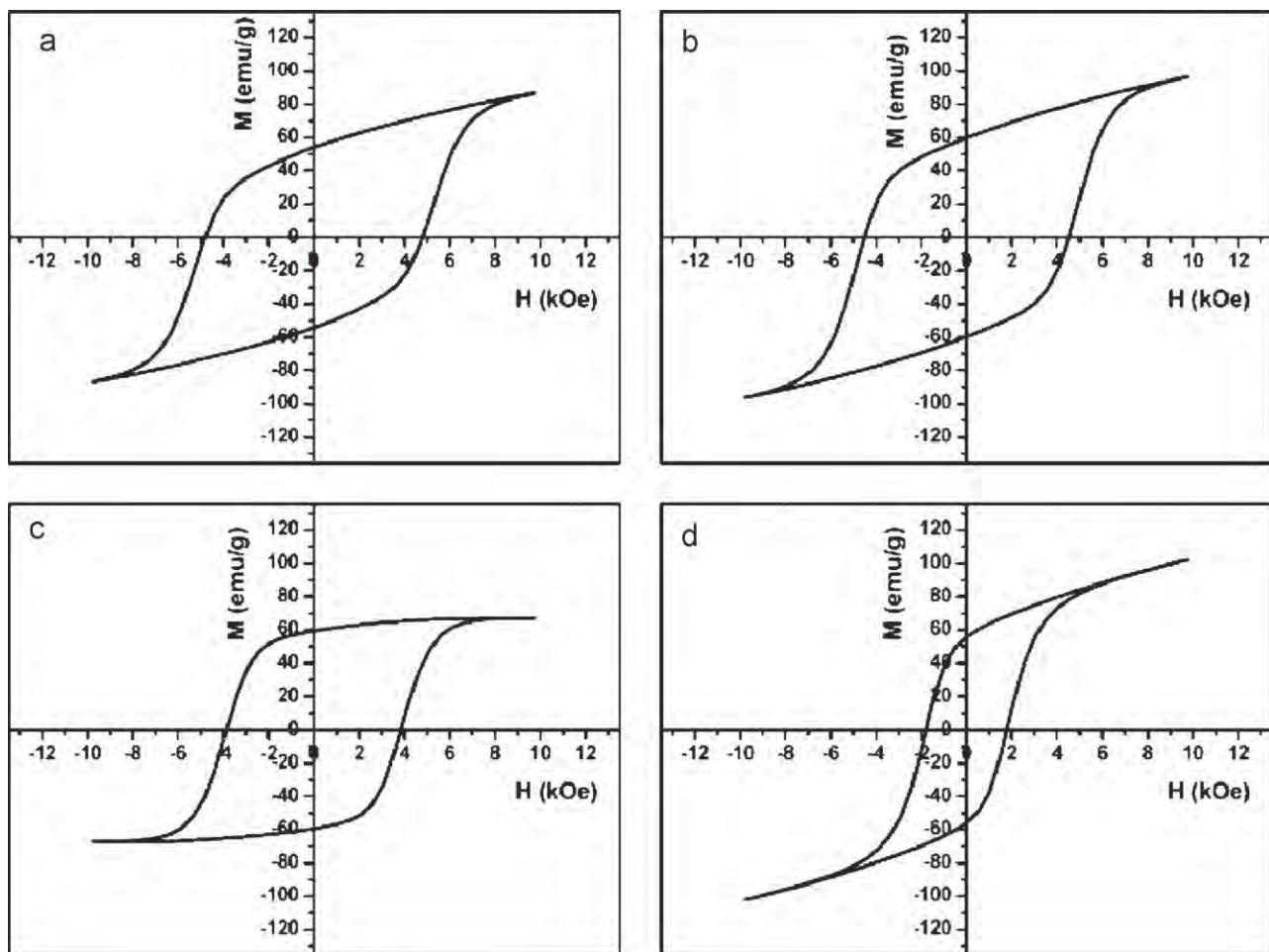


Fig. 6. Hysteresis loops of $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ sintered at (a) 1150 °C, (b) 1200 °C, (c) 1250 °C, and (d) 1300 °C.

4. Conclusions

Strontium ferrite ceramics were synthesized by conventional ceramic process. A single phase of $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ and $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ ferrites formed after the samples were sintered at 1300 °C. A maximum coercivity value of 4850 Oe was obtained for the $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ ferrite sintered at 1150 °C and high saturation magnetization value of 102 emu/g was achieved for the $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ and $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ ferrites sintered at 1300 °C. The results of this experiment show that the $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ and $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ ferrites are promising materials pointing the way to further developments for permanent magnets and high density magnetic recording media.

Acknowledgments

The authors gratefully acknowledge the financial support from the Thailand Research Fund (TRF), the Department of Chemistry, Faculty of Science, Khon Kaen University for VSM facility, and the Department of Physics, Faculty of Science, King Mongkut's University of Technology Thonburi, and

Chiang Mai University for all support. We also wish to thank the national Research University Project under Thailand's Office of the Higher Education Commission for financial support.

References

- [1] R. Valenzuela, *Magnetic Ceramics*, Cambridge University Press, New York, 1994.
- [2] K.H.J. Buschow, F.R. De Boer, *Physics of Magnetism and Magnetic Materials*, Kluwer Academic, Plenum Publishers, London, 2003.
- [3] A. Rafferty, T. Prescott, D. Brabazon, Sintering behaviour of cobalt ferrite ceramic, *Ceramics International* 34 (2008) 15–21.
- [4] M.I. Mendelson, Average grain size in polycrystalline ceramics, *Journal of the American Ceramic Society* 52 (1969) 443–446.
- [5] D.S. Mathew, R. Juang, An overview of the structure and magnetism of spinel ferrite nanoparticles and their synthesis in microemulsions, *Chemical Engineering Journal* 129 (2007) 51–65.
- [6] A. Goldman, *Modern Ferrite Technology*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1990.
- [7] X. Liu, W. Zhong, S. Yang, Z. Yu, B.i. Gu, Y. Du, Influences of La^{3+} substitution on the structure and magnetic properties of M-type strontium ferrites, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 238 (2002) 207–214.

NANO EXPRESS

Open Access

Fabrication of transparent lead-free KNN glass ceramics by incorporation method

Ploypailin Yongsiri¹, Sukum Eitssayeam^{1,2}, Gobwut Rujijanagul^{1,2}, Somnuk Sirisoonthorn³, Tawee Tunkasiri² and Kamonpan Pengpat^{1,2*}

Abstract

The incorporation method was employed to produce potassium sodium niobate [KNN] ($K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$) glass ceramics from the KNN-SiO₂ system. This incorporation method combines a simple mixed-oxide technique for producing KNN powder and a conventional melt-quenching technique to form the resulting glass. KNN was calcined at 800°C and subsequently mixed with SiO₂ in the KNN:SiO₂ ratio of 75:25 (mol%). The successfully produced optically transparent glass was then subjected to a heat treatment schedule at temperatures ranging from 525°C -575°C for crystallization. All glass ceramics of more than 40% transmittance crystallized into KNN nanocrystals that were rectangular in shape and dispersed well throughout the glass matrix. The crystal size and crystallinity were found to increase with increasing heat treatment temperature, which in turn plays an important role in controlling the properties of the glass ceramics, including physical, optical, and dielectric properties. The transparency of the glass samples decreased with increasing crystal size. The maximum room temperature dielectric constant (ϵ_r) was as high as 474 at 10 kHz with an acceptable low loss ($\tan\delta$) around 0.02 at 10 kHz.

Keywords: potassium sodium niobate, nanocrystals, ferroelectric, glass ceramics

Introduction

Potassium sodium niobate [KNN] ($K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$) which has a complex perovskite structure was first reported in 1960 by Egerton and Dillon [1]. It also has a high curie temperature of 420°C, piezoelectric constant (d_{33}) of 80 pC/N, and coupling factor coefficient (k_p) of 0.35. The crystal structure of KNN is dependent on the temperature [2], where an increase from room temperature to 200°C causes an orthorhombic-tetragonal phase transformation, and when the temperature is higher than 420°C, the tetragonal phase changes to a cubic phase or becomes paraelectric.

The phase diagram of (1-x) KNbO₃-xNaNbO₃ by Jaffe et al. [3] shows that the morphotropic phase boundary of this system occurs at an x approximately 0.5, at which the two orthorhombic phases separate. The as-fired ceramics from this system were found to possess the maximum piezoelectric value even though it is still far from that of the lead-based materials, such as PZT.

KNN has recently been subjected to intensive studies as a promising lead-free ferroelectric to replace the toxic PZT.

Ferroelectric glass ceramics were first developed in order to combine the electrical properties of ferroelectric crystals and the transparency of a glass matrix, which makes them suitable for electro-optic applications especially electronic parts, such as electro-optical, high-power lasers, optical integrated circuits, adaptive optics, optical resonator, microwave, and pyroelectric devices [4,5]. KNN ferroelectric glass ceramics have been investigated and attracted much attention since the 1970s [6]. Many research projects have reported that the main problem producing KNN glass ceramics concerns the difficulty in generating the crystallization of the glass ceramics with a pure KNN phase. A secondary phase always occurs in the heat-treated samples.

In this work, the incorporation method was integrated into the glass-ceramic fabrication process. This method modifies the production process by aiming to crystallize only the KNN single phase and reduce the chance of any unwanted second phase which frequently occurred in the conventional method. In this method, starting

* Correspondence: kamonpan.p@cmu.ac.th

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

Full list of author information is available at the end of the article

powders of simple oxides were mixed to form glass batches which could then be subjected to a heat treatment schedule for crystallization, as described in the report of Prapitpongwanich et al. [7]. They also reported that a glass ceramic containing a single LiNbO_3 phase was achieved in the $\text{LiNbO}_3\text{-SiO}_2$ system when using the incorporation method. In addition, they were able to make nanocrystals of LiNbO_3 with improved dielectric property and higher transparency.

In this work, KNN powders were first prepared by calcination, then mixed with SiO_2 in a Pt crucible, and melted at a suitable temperature. The quench and heat treatment processes were then followed by the crystallization of the KNN crystals, respectively. Here, we report on the physical and electrical properties of the prepared KNN glass ceramics generated using silicate glass modified via the incorporation method. Phase identification, thermal analysis, and microstructures of the prepared glass and glass ceramics were also investigated by X-ray

diffraction [XRD], differential thermal analysis [DTA], and scanning electron microscopy [SEM], respectively.

Materials and methods

Figure 1 compared the conventional glass-ceramic method and the incorporation method. In the conventional glass-ceramic method, all simple oxides of a desired composition were melted before being subjected to the heat treatment method for crystallization, while in the incorporation method the calcination or mixed-oxide method was first employed to synthesize the KNN powder before mixing with the glass former oxide which in this case is SiO_2 . To prepare $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3)$ or KNN powder, starting powders (purity > 99%) of K_2CO_3 , Na_2CO_3 , and Nb_2O_5 were first mixed to form the KNN phase. All compositions were mixed for 24 h, using a wet ball-milling method with alumina balls in a polyethylene bottle. Then, the powders were dried for 24 h and calcined at 800°C in ambient pressure for 2 h. The X-ray

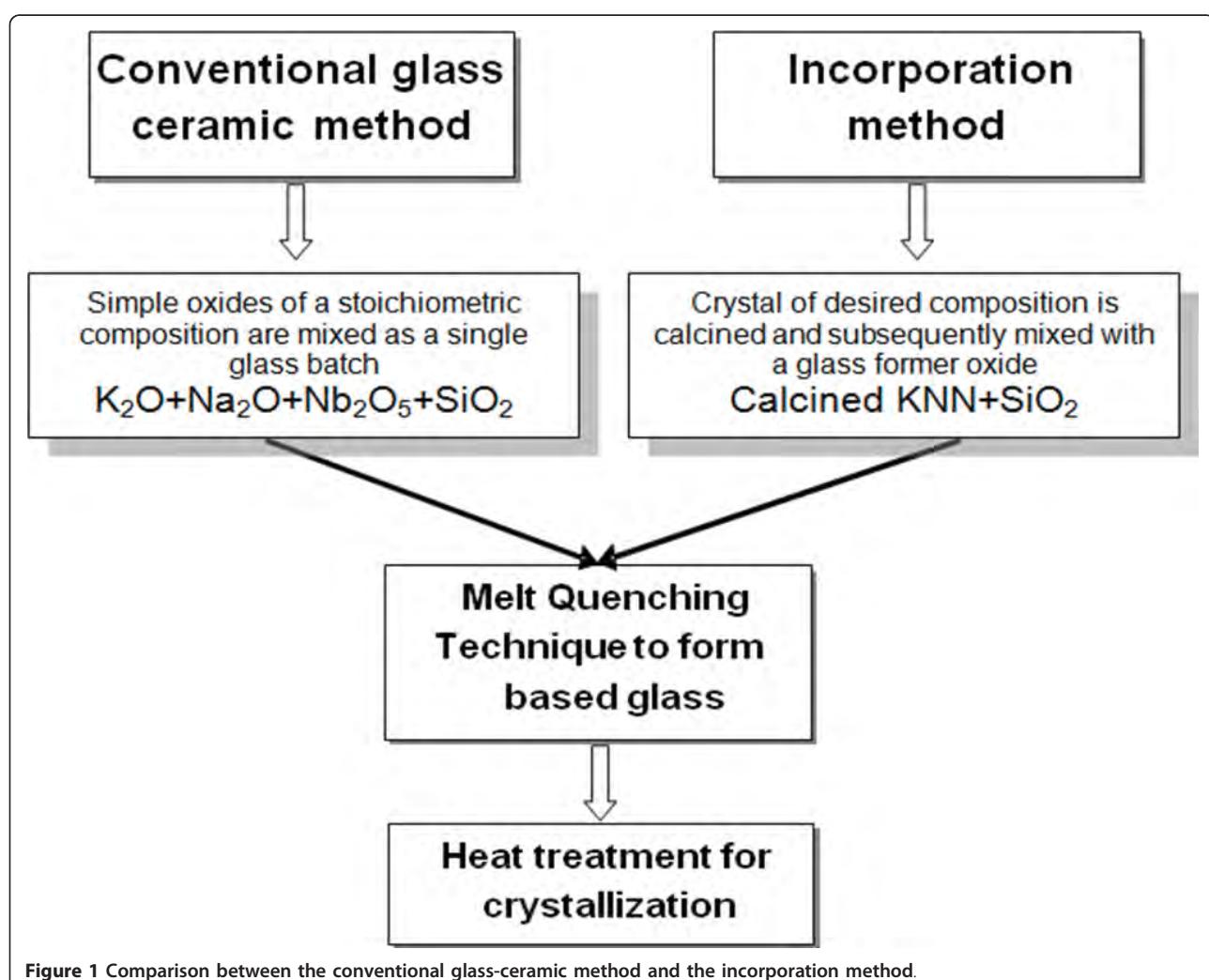


Figure 1 Comparison between the conventional glass-ceramic method and the incorporation method.

diffraction technique was then used to analyze the phase of the calcined powder. Then, the prepared KNN powders were mixed with SiO_2 in a KNN: SiO_2 ratio of 75:25 (mol%) using a mortar. Next, the mixture was melted in an electrical furnace at 1,300°C for 1 h. The melt was then quenched between stainless steel plates at room temperature. The prepared glasses were subjected to a heat treatment schedule at the crystallization temperatures ranging from 525°C to 575°C in order to form the glass ceramics with the desired crystal phase. These crystallization temperatures were determined from the DTA trace (Du Pont Instrument, USA) of the as-quenched glass. The density of the glass and glass-ceramic samples were measured employing Archimedes method. The XRD (D500 type, Siemens, UK) and SEM (JSM 6335F type, JEOL, JP) techniques were used to investigate the phase composition and to observe the microstructure of the glass samples, respectively. Two parallel surfaces of the glass ceramics were polished and sputtered with gold as electrodes for the electrical contact. The room temperature dielectric constant (ϵ_r) and dielectric loss ($\tan\delta$) of the glass ceramics were measured at various frequencies from 10 kHz to 1 MHz using a precision LCZ meter (E4980A type, Agilent Technologies, Malaysia).

Results and discussion

The XRD pattern of a calcined KNN sample (Figure 2) displays the diffraction peaks of the KNN perovskite

phase, together with an unknown phase. The unknown phase here was $\text{K}_2\text{Nb}_8\text{O}_{21}$ (JCPDF 31-1060), which may have occurred from compositional fluctuation during the calcination process. This is in accordance with results reported in the study of Egerton and Dillon and Bomlai et al. [1,8] that the alkaline carbonate precursor was sensitive to moisture, leading to difficulty in obtaining a KNN single phase when using the conventional mixed-oxide technique.

The resulting glass product was light yellow transparent and mechanically robust. To prepare the KNN glass ceramics, many past research projects have used less than 30 mol% of SiO_2 because it produces a suitable ratio to exhibit transparent regions, therefore, 25 mol% SiO_2 was chosen to prepare the glass in this work according to Yongsiri et al. [9]. However, it has also been reported that the KNN glass with a low content of SiO_2 possessed low mechanical strength.

The thermal parameters such as glass transition [T_g] and crystallization [T_c] temperatures of the prepared glass were obtained from the DTA trace as shown in Figure 3. The T_g and T_c in this system were found to be at about 508°C and 648°C, respectively. The KNN glass was then subjected to a heat treatment schedule at various temperatures from 500°C-648°C to study the crystallization behavior of this glass system. It was found that the glass ceramics subjected to the heat treatment at temperatures higher than 575°C were opaque, while

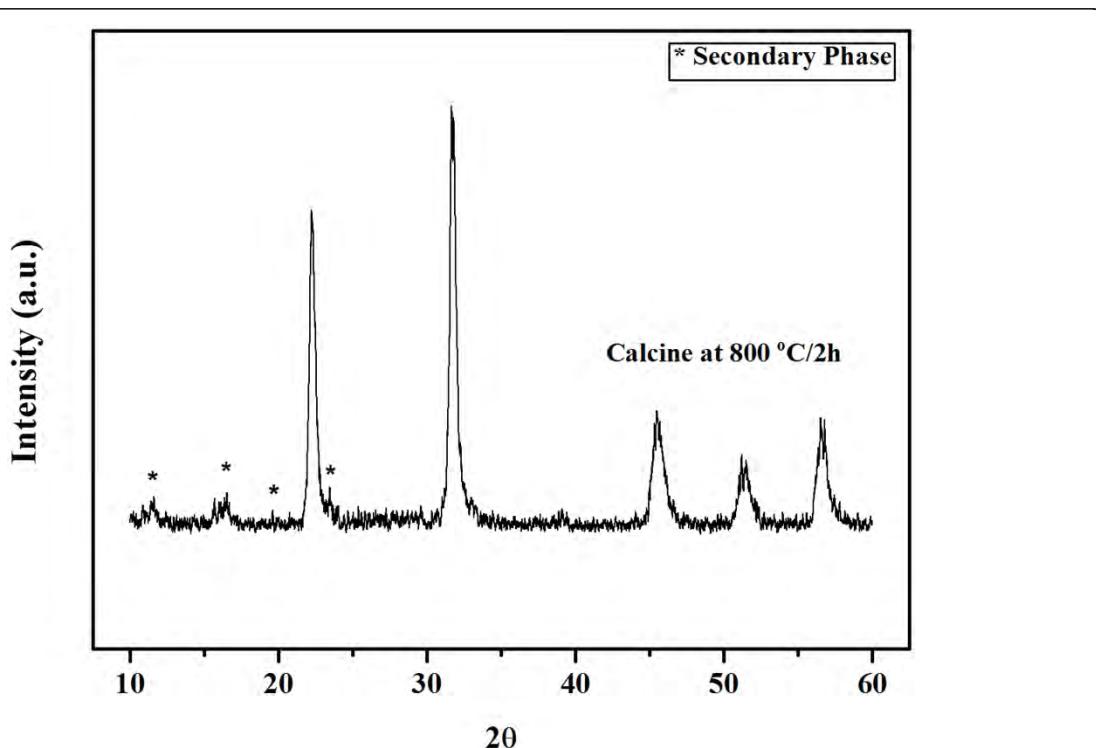
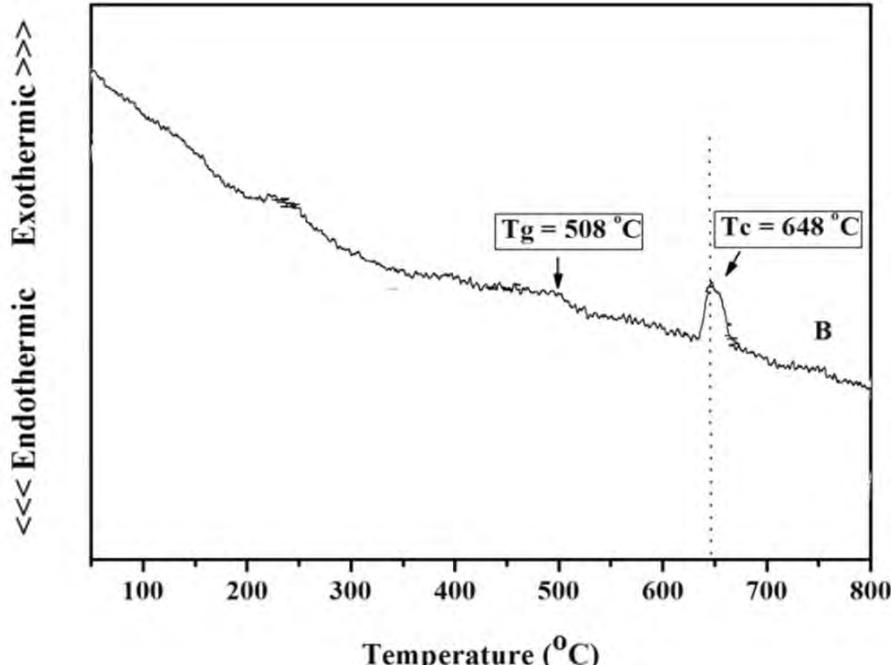


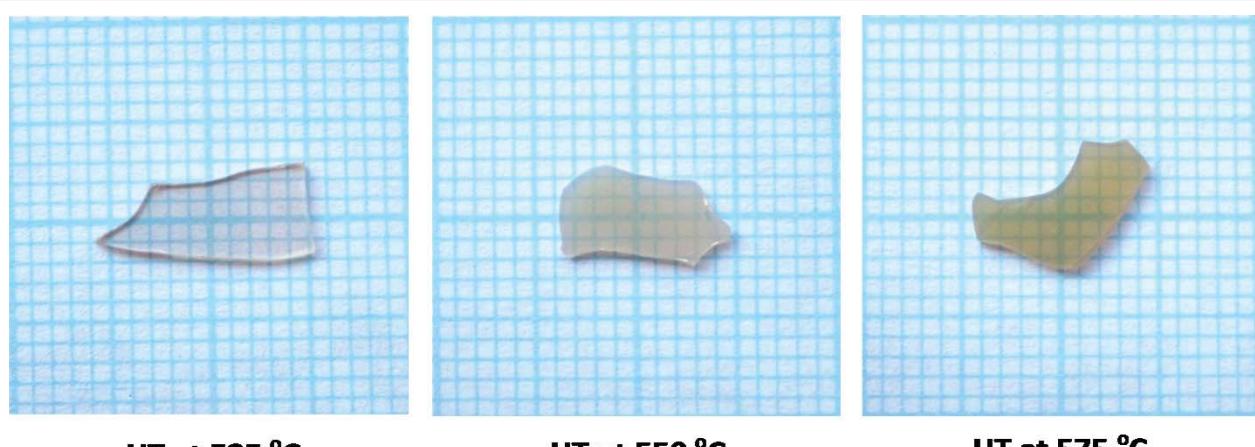
Figure 2 X-ray diffraction pattern of KNN calcined at 800°C for 2 h.



the lower T_c gave highly transparent glass ceramics. Further investigation has mainly concentrated on those transparent glass-ceramic samples heat treated at lower temperatures.

The appearances of the prepared glass ceramics are shown in Figure 4. The transparency was found to decrease with increasing temperature of heat treatment. Figure 5 shows the optical transmission spectra recorded at room temperature of the glass and glass ceramics heat treated from 525°C-575°C. The as-quenched glass is optically transparent with nearly 80% transmittance. The

transmittance of the heat-treated glass ceramics decreased greatly with increasing heat treatment temperature, while the absorption edges were found to shift toward higher wavelengths. This indicates the change in color from light yellow to brownish yellow of the corresponding glass ceramics. The low transmittance of the glass-ceramic samples may be attributed to the light scattering due to the occurrence of crystals in the sample with sizes larger than 200 nm [10]. Considering the refractive index of the as-quenched glass which is approximately 1.65, and the KNN crystal which is in approximately 2.2, this difference is



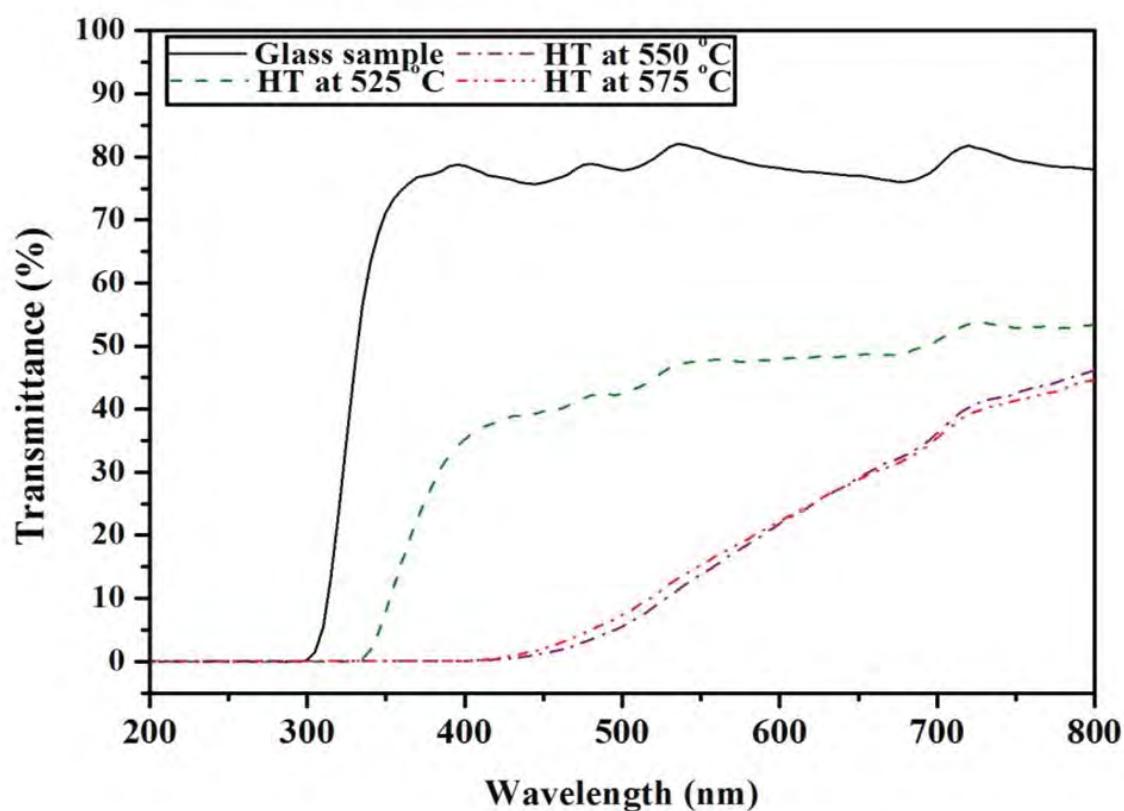


Figure 5 Percent transmittance of glass-ceramic samples at various HT temperatures.

another factor causing the light scattering at the crystal and glass matrix interface, giving rise to the low transparency.

Figures 6 and 7 show the XRD patterns and density values of the resulting glass and glass ceramics. As can be seen from the XRD patterns, the samples heat treated from 500°C to 550°C have an amorphous pattern, while that of the 575°C sample contains diffraction peaks of KNN with a highly amorphous phase, giving rise to the lowest transparency of this sample. In Figure 7, the as-quenched glass had the lowest density of about 3.67 g/cm³, and the heat treatment caused a general increase in density. It can be assumed that the higher density of these glasses ceramic resulted from the growth of the KNN crystals during the crystallization treatment.

SEM micrographs of the glass ceramics are shown in Figure 8. These micrographs show a bulk crystallization of the KNN phase with a rectangular shape occurred in the glass matrices of all heat-treated samples. Even though, the amorphous XRD patterns were observed in the glass-ceramic samples heat treated at temperatures lower than 550°C, it is clear from the SEM result that crystallization of the KNN phase occurred in all temperatures lower than

the observed T_c of 648°C from the DTA trace. It is likely that the incorporation method using 75 mol% of calcined KNN powder melted together with 25 mol% SiO₂ of glass former initially stabilized the KNN nuclei, and then, when this glass was subjected to the further heat treatment process, the additional heat was sufficient to generate the crystal growth of the KNN phase.

The average crystal sizes observed from the SEM micrographs are summarized in Table 1. From the micrographs of the samples heat treated at 525°C and 550°C, the KNN crystals were rectangular in shape and were embedded in the glass matrix with random orientations. The diagonal values (D) of these crystals are approximately 117 ± 8 nm for 525°C and 145 ± 18 nm for 550°C, which is less than 200 nm, and therefore, affected less light scattering than that of the larger crystals from the glass-ceramic samples heat treated at the higher temperature of 575°C. The cross sections of the KNN crystals in the glass-ceramic samples heated at 575°C have a different morphology than other samples. These crystals lost the rectangular shape and had an average size (D) of about 330 nm.

Considering previous works of Petrovskii et al. and Zhilin et al. [11,12] which studied the phase separation

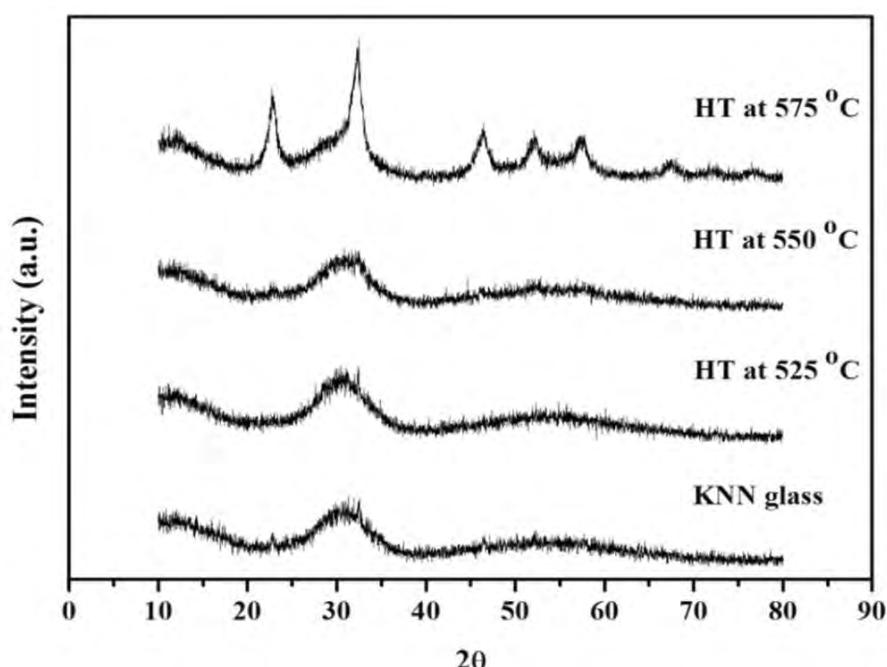


Figure 6 XRD patterns of glass-ceramic samples at various HT temperatures.

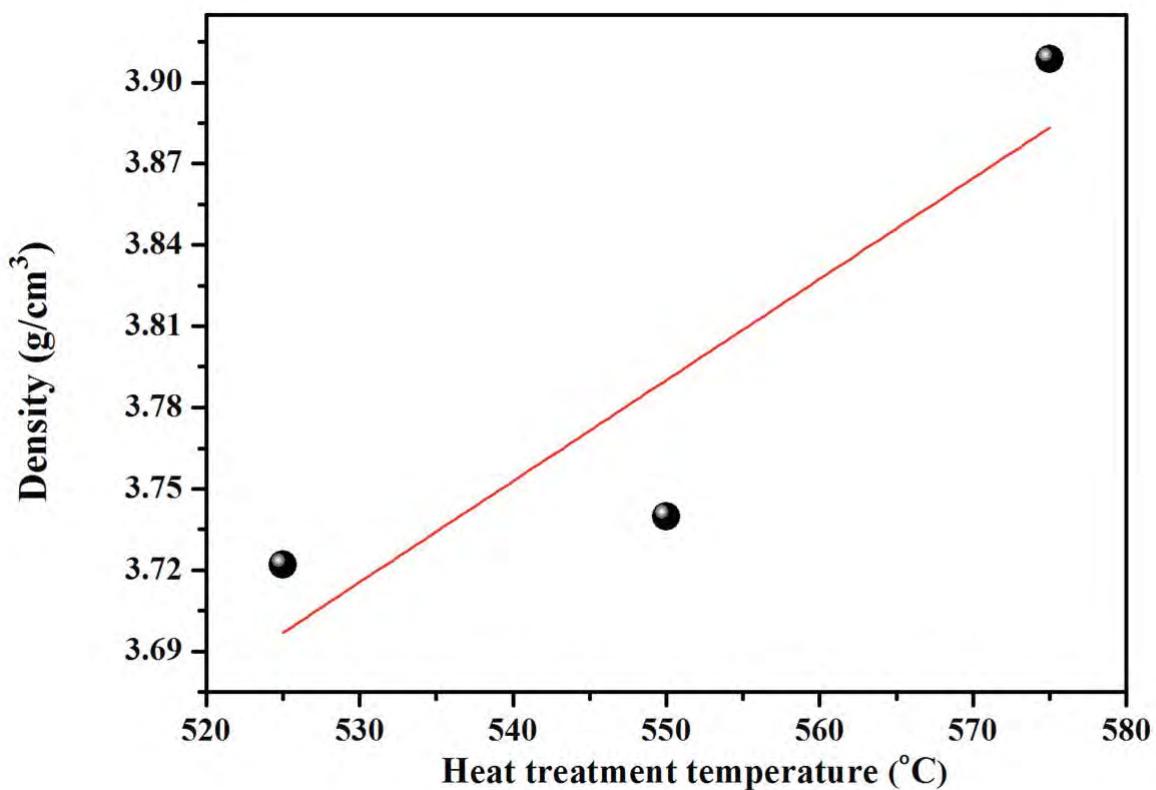


Figure 7 Density of glass and glass ceramics versus HT temperature.

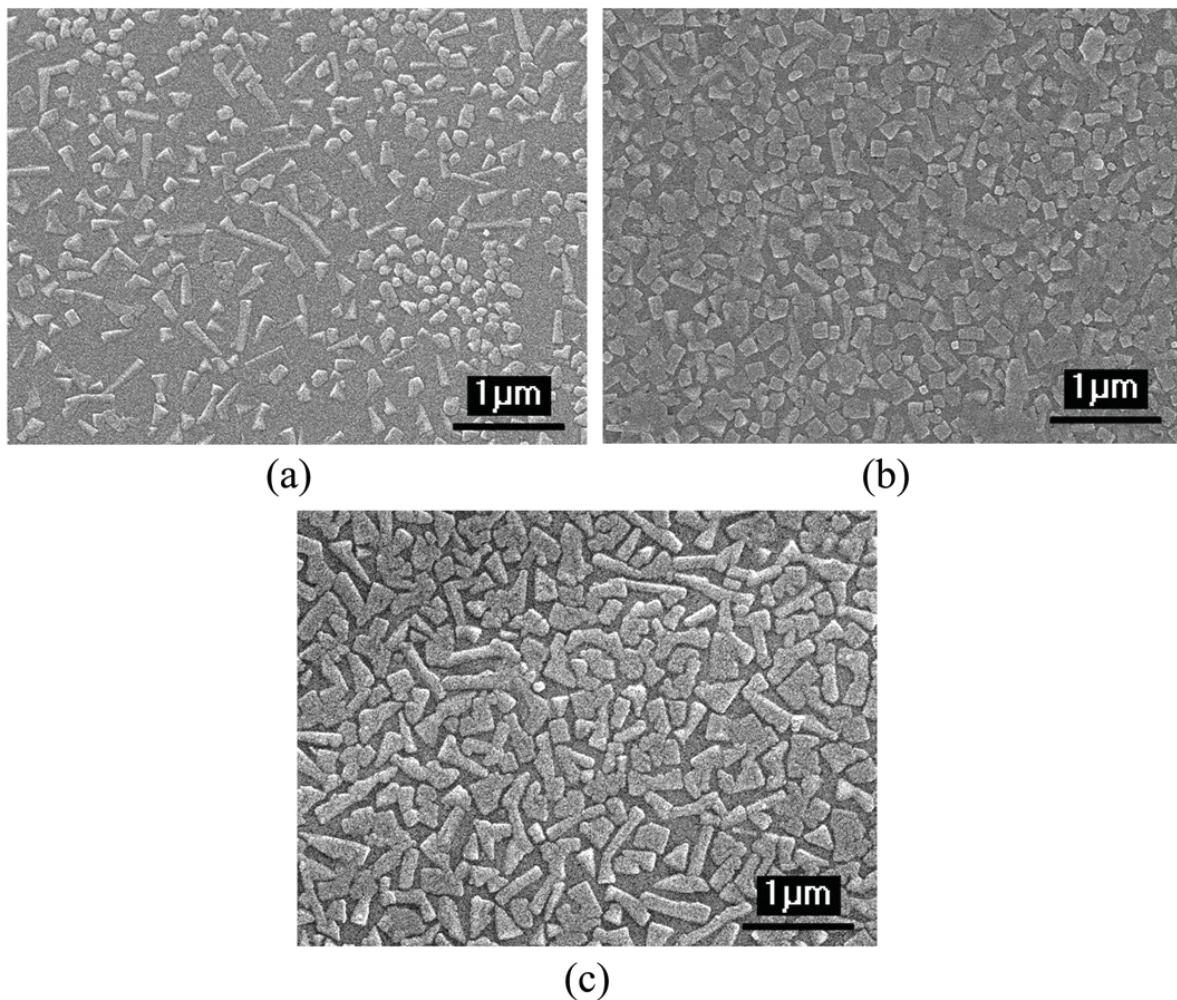


Figure 8 SEM micrographs of glass-ceramic samples at various HT temperatures. (a) at 525°C, (b) at 550°C, (c) 575°C (10,000 \times).

Table 1 Summary of crystal morphology and crystallite sizes

Heat treatment temperature: (°C)	Shape	Average crystalline size (nm)
525	 A diagram of a rectangular crystalline particle. A horizontal double-headed arrow above the rectangle is labeled 'L', representing the length. A diagonal double-headed arrow from the top-left corner to the bottom-right corner is labeled 'D', representing the diagonal value.	$L = 272 \pm 224$ $D = 117 \pm 8$
550	 A diagram of a rectangular crystalline particle. A horizontal double-headed arrow above the rectangle is labeled 'L', representing the length. A diagonal double-headed arrow from the top-left corner to the bottom-right corner is labeled 'D', representing the diagonal value.	$L = 285 \pm 234$ $D = 145 \pm 18$
575	 A diagram of an irregular, rounded crystalline particle. A horizontal double-headed arrow above the particle is labeled 'L', representing the length. A diagonal double-headed arrow from the top-left corner to the bottom-right corner is labeled 'D', representing the diagonal value.	$L = 450 \pm 61$ $D = 330 \pm 28$

D, diagonal values, L, length.

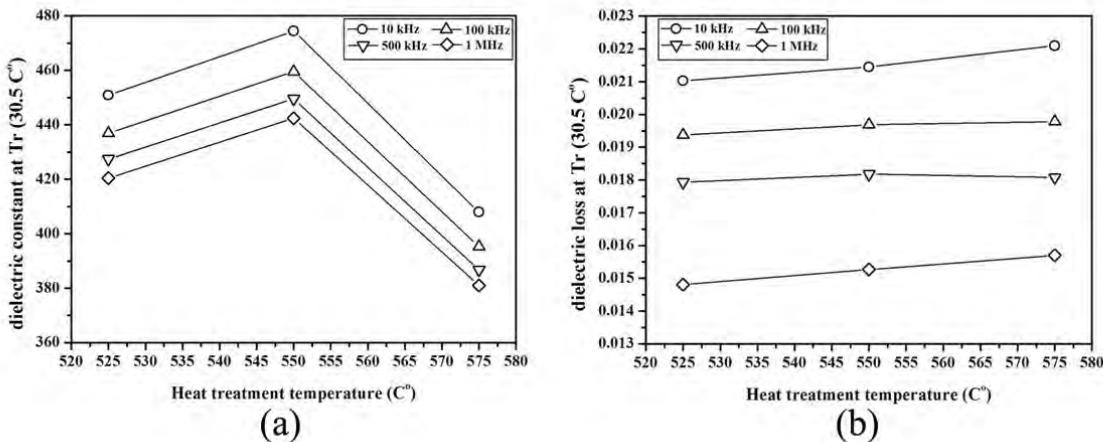


Figure 9 Dielectric constant (a) and dielectric loss (b) of glass-ceramic samples at various HT temperatures.

and crystallization in glasses of the $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ system using the conventional glass-ceramic method, the high temperature of about 700°C was used to precipitate a high-niobate phase which caused small angle light scattering. By using the incorporation method, a lower temperature of 525°C could be used to promote crystallization without any trace of a secondary phase.

The relationship of the dielectric constant (ϵ_r) and dielectric loss ($\tan\delta$) of the glass ceramics with various heat treatment temperatures at 10 kHz to 1 MHz are illustrated in Figure 9ab, respectively. It can be seen that the dielectric constant decreased with increasing heat treatment temperature. The maximum dielectric constant was found in the glass-ceramic sample, heat treated at 550°C , which is as high as 474 at 10 kHz with low value of $\tan\delta = 0.02$. Considering the SEM micrographs from Figure 8, the sample heat treated at 550°C has higher amount and larger size of KNN crystals than that of the sample heat treated at 525°C , leading to a higher value of dielectric constant of this 550°C heat-treated sample. However, heat treatment at higher temperature such as 575°C caused the reduction in dielectric constant. This may be due to the increase in oxygen vacancies in this sample during heat treatment at the temperature near T_c of 648°C , at which the high growth rate of KNN crystals occurred. This may attribute to a high atomic migration in the samples heat treated at 575°C , which in turn generates large amount of oxygen vacancies and voids in this glass-ceramic sample.

The overall dielectric loss values of all glass ceramics were low, between 0.014 and 0.023 depending on the frequency. This KNN glass ceramic is a promising lead-free ferroelectric glass ceramic which may be applied to

many applications replacing other materials, such as LiNbO_3 and BaTiO_3 glass ceramics which have lower dielectric constants. However, further investigation into such properties as the nonlinear optical effects should also be carried out.

Conclusion

This research shows that heat treatment temperature plays a significant role in controlling the microstructure, crystallite sizes, and crystal quantity of the glass ceramics. Highly transparent KNN glass ceramics can be obtained using the incorporation method with a low heat treatment temperature of $525^\circ\text{C}-550^\circ\text{C}$. The dielectric properties of these glass ceramics are improved, while the transparency value dropped with an increase in the heat treatment temperature. The maximum dielectric constant obtained for these samples was 474 with a low loss ($\tan\delta$) of 0.02 from the glass-ceramic sample heat treated at 550°C , however, this sample also had the lowest transparency. The optimum values of the dielectric properties in this work promise a bright future for this KNN glass ceramic in electro-optical applications.

Acknowledgements

The authors would like to express their sincere gratitude to the Thailand Research Fund, National Metal and Materials Technology Center, and Faculty of Science, Chiang Mai University for financial support. We wish to thank the Graduate School Chiang Mai University and The National Research University Project under Thailand's Office of the Higher Education Commission for financial support. P. Yongsiri would like to thank the Thailand Graduate Institute of Science and Technology for her scholarship.

Author details

¹Department of Physics and Materials Science, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai, 50200, Thailand ²Materials Science Research Center, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai, 50200,

Thailand ³National Metal and Materials Technology Center, KlongLuang, Pathumthani, 12120, Thailand

Authors' contributions

The work presented here was carried out in collaboration between all authors. PY, SE, GR, SS, TT, and KP conceive the research theme. PY and KP designed methods and experiments, carried out the laboratory experiments, analyzed the data, interpreted the results, and wrote the paper. SE, GE, SS, and TT co-designed experiments, discussed, and analyzed the results and presentation. All authors have contributed to, seen, and approved the manuscript.

Competing interests

The authors declare that they have no competing interests.

Received: 21 September 2011 Accepted: 16 February 2012

Published: 16 February 2012

References

1. Egerton L, Dillon DM: Piezoelectric and dielectric properties of ceramics in the system potassium-sodium niobate. *J Am Ceram Soc* 1959, **42**:438-442.
2. Hartling GH: *Ferroelectric Ceramics: History and Technology*. *J A Ceram Soc* 1999, **82**:797-818.
3. Jaffe B, Cook WR, Jaffe H: *Piezoelectric ceramics*. Academic Press, London. *JCPDS* 71-2171 1971.
4. Feinberg J: *Photorefractive Nonlinear Optics*. *Phys Today* 1988, **41**:46-52.
5. Giuliano CR: *Applications of Optical Phase Conjugation*. *Phys Today* 1981, **34**:27-35.
6. Borrelli NF, Layton MM: Electrooptic properties of transparent ferroelectric glass-ceramic system. *Trans Electron Device* 1969, **6**:511-514.
7. Prapitpongwanich P, Harizanova R, Pengpat K, Rüssel C: Nanocrystallization of ferroelectric lithium niobate in $\text{LiNbO}_3\text{-SiO}_2$ glasses. *Mater Lett* 2009, **63**:1027-1029.
8. Bomlai P, Wichianrat P, Muensit S, Milne SJ: Effect of calcination and excess alkali carbonate on the phase formation and particle morphology of $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ powders. *J Am Ceram Soc* 2007, **90**:1650-1655.
9. Yongsiri P, Ettsayeam S, Inthata U, Rujjanagul G, Sirisoonthorn S, Tunkasiri T, Pengpat K: 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. *Ferroelectrics* 2011, **416**:144-150.
10. Hayashi H, Tanabe S, Hanada T: 1.4 μm band emission properties of Tm^{3+} ions in transparent glass ceramics containing PbF_2 nanocrystals for S-band amplifier. *J Appl Phys* 2001, **89**:1041.
11. Petrovskii GT, Golubkov VV, Dymshits OS, Zhilin AA, Shepilov MP: Phase separation and crystallization in glasses of the $\text{Na}_2\text{O}\text{-K}_2\text{O}\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ system. *Glass Phys Chem* 2003, **29**:243-253.
12. Zhilin AA, Petrovskii GT, Golubkov VV, Lipovskii AA, Tagantsev DK, Tatarintsev BV, Shepilov MP: Phase transformations in $\text{Na}_2\text{O}\text{-K}_2\text{O}\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ glasses. *J Non-crystalline Solids* 2004, **345**(346):182-186.

doi:10.1186/1556-276X-7-136

Cite this article as: Yongsiri et al.: Fabrication of transparent lead-free KNN glass ceramics by incorporation method. *Nanoscale Research Letters* 2012 **7**:136.

Submit your manuscript to a SpringerOpen® journal and benefit from:

- Convenient online submission
- Rigorous peer review
- Immediate publication on acceptance
- Open access: articles freely available online
- High visibility within the field
- Retaining the copyright to your article

Submit your next manuscript at ► springeropen.com

Characteristics of 45S5 Bioglass-ceramics Using Natural Raw Materials

W. Leenakul^{1,a}, N. Pisisipathsin^{1,b}, P. Kantha¹, N. Tawichai¹, S. Tigunta¹,
S. Eitssayeam^{1,2}, G. Rujjanagul^{1,2}, K. Pengpat^{1,2,c}, A. Munpakdee³

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

²Material science Research center, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand

³Department of General Science, Faculty of Science, Srinakharinwirot University, Bangkok 10110, Thailand

^amangobowbo@hotmail.com, ^bbom_sep@hotmail.com, ^ckpengpat@gmail.com

Keywords: 45S5 Bioglass, bioactive, sintering temperature, mechanical properties, physical properties

Abstract. The aim of this work was to analyze the effect of using rice husk ash (RHA) and bovine bone as raw materials of glass-ceramics based on the $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}\text{-CaO}\text{-P}_2\text{O}_5$ system on their physical, mechanical properties and bioactivity. All of the investigated compositions were prepared by melting the glass mixtures at 1300°C for 3 h. The resulting glass samples were heated at different temperatures ranging from 600 to 1000°C with fixed dwell-time for 2 h for crystallization. Phase identification of the prepared glass ceramics was carried out by X-Ray diffraction (XRD) and scanning electron microscope (SEM) techniques. In addition, in vitro test was carried out in stimulated body fluid (SBF). Differential thermal analysis (DTA) showed that the glass transition occurred at 505°C and crystallization at 700°C. The main crystalline phase form in most glass ceramics is a sodium calcium silicate. The optimum heat treatment temperature, at which the maximum mechanical value (620 HV) could be obtained, is around 1000°C. After incubation in SBF for 7 days, all of the samples show good bioactivity in vitro, as evident by the formation of bone like apatite phase.

Introduction

Bioactive material has attracted considerable interest for clinical application because of its excellent osteoconductive, biodegradability characteristics and bioactive properties [1-3]. The most popular bioactive material that have been developed for application in bone implantation and used as bone replacement is bioglass 45S5. Bioglass 45S5 was discovered by Hench in 1971 [4] having chemical composition of 45 wt.% SiO_2 , 24.5 wt.% CaO , 24.5 wt.% Na_2O and 6 wt.% P_2O_5 . Nevertheless, to produce such bioglasses with reagent grade precursors are expensive, then bovine bone and rice husk have been considered as potential alternative raw materials. Rice husk has high silica content (SiO_2), and also is available in great amount, especially in Thailand. While bovine bone contains calcium oxide (CaO) and phosphorous penta oxide (P_2O_5) which can be extracted easily to fabricate bioglass.

The aims of this work are to synthesis 45S5 bioglass by using RHA and bovine bone as raw materials and report the physical properties, mechanical properties and in vitro bioactivity of the prepared bioglasses and glass-ceramics.

Experimental Procedure

-Preparation of Raw materials

The silica powder was derived from extracted rice husk. It was washed with distilled water to remove adhering solid and dust. The rice husk samples were fired at 1000°C for 4 h in an electrical furnace. The result product was milled in a ball mill pot for 24 h. The rice husk particles were dried in an oven at 100°C overnight. Quantitative chemical analysis of as-prepared powder was accomplished by X-ray fluorescence (XRF). The CaO and P₂O₅ powders were derived from natural bovine bone by a sequence of thermal processes. The bone of the cow was cut and boiled in distilled water for 8 h then dried in an oven at 200°C. The deproteinized bone was calcined at 800°C for 3 h. After that, the bovine bone was ball milled for 24 h as a powder.

- Preparation of bioglass

The glass with composition of SiO₂ 45 wt. %, Na₂O 24.5 wt. %, CaO 24.5 wt. % and P₂O₅ 6 wt.% was prepared by melt-quenching method. 50 g of powder mixtures of these compositions were prepared from reagent grade Na₂CO₃ (with purity >99.9%) powders, CaO, NH₄H₂PO₄ from bovine bone, and SiO₂ from rice husk. The powders were mixed and melted in an alumina crucible for 3 h at 1300°C. The melt was quenched between stainless steel plates at the room temperature. After that, the sample was subjected to sintered schedules resulting in crystallization at various temperatures (900-1050°C) with heating rate of 5°C min⁻¹ and with dwell time of 2 h.

- Materials characterization

The glass transition temperature (T_g) and crystallization temperature (T_c) of sample were estimated by differential thermal analysis (DTA: 1600 DTA, Du Pont Instrument). The phase identification of the samples was carried out by X-Ray diffraction (XRD: Siemen D-500). The mechanical properties were evaluated by Vickers microhardness measuring (Buehler Lake Bluff microhardness tester, USA), using load of 100 gf for 15s. The mean values were estimated by measurement of five samples. In vitro test was carried out by soaking in SBF. The SBF was buffered at pH 7.4 and maintained at 37.5°C in order to simulate the near physiological condition for 7 days. After that, the formation of apatite layers was investigated by using scanning electron microscope (SEM Model JEOL JSM-5910LV).

Results and Discussion

The DTA analysis of as-received bioglass is shown in Fig. 1. The graph shows an endothermic peak at 505°C which corresponds to its glass transition. The observed second peak at around T=605°C is an indicative of the softening temperature. While the crystallization onset begins to appear at 630°C which corresponds to crystallization of sodium calcium phosphate as identified later by XRD. These events agree well with the related research [5-7]. In addition at T=760°C, the second glass transition is observed, followed by an exothermic graph of crystallization at T_{c2}=1000°C.

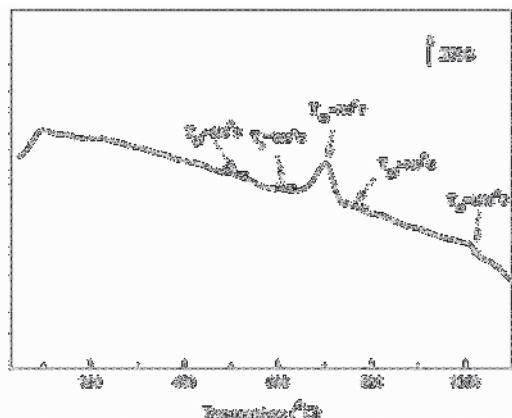


Fig. 1 DTA trace of Bioglass

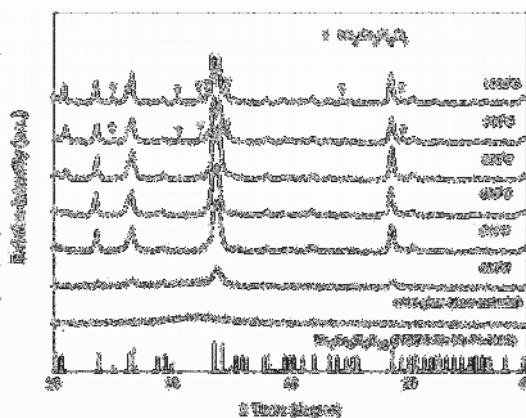


Fig. 2 XRD patterns of samples at various temperatures

The X-ray diffraction patterns of glass-ceramic samples are shown in Fig. 2. Before subjecting to heat treatment process, the glass sample was in amorphous state. It can be seen that the crystallization begins to appear after heat treatment at 640°C for 2 h. The crystalline phase is identified as sodium calcium silicate phase ($\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$) and increased continuously with increasing the temperature. This result is consistent with the DTA traces where the onset of T_c is around 740°C. In addition, the secondary phase of sodium calcium silicate ($\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_7$) appears at 900°C. This behavior was also observed for Nayak [8] when bioglass-ceramic was heated at 700°C. The intensity of $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ characterized peaks gradually increased when the heat treatment temperature was raised.

Fig. 3 shows the microhardness and bulk density of glass-ceramics samples heated at various temperatures. Samples were subjected to heat treatment schedules with the temperature ranging from 695-1000°C, based on the observed T_c from the DTA trace. The result showed that the value of hardness tends to increase with increasing heat treatment temperature. The maximum value of 620 HV was achieved after heated at 1000°C. This may be due to particle rearrangement, mass diffusion, and grain growth taking place at high temperature [9]. As expected, presence of $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ phase in these glass-ceramics can influence the value of the hardness, while the density value has slightly changed with temperature. The result shows that the maximum density value of all samples is approximately 2.75 g/cm³.

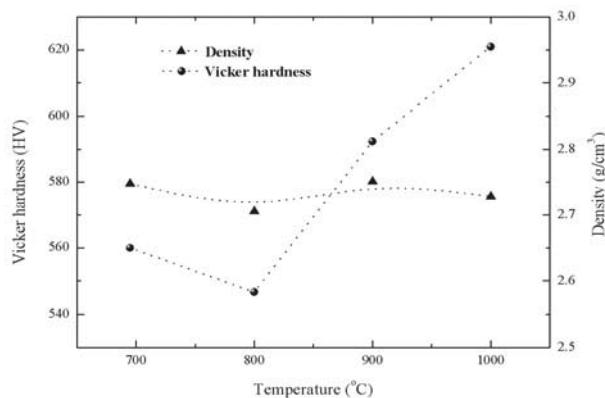


Fig. 3 Physical and mechanical properties of samples at various heat treatment temperatures.

Table 1 Mechanical properties of glass-ceramic 45S5 (Bioglass[®]) and 45S5 (Natural raw materials).

Materials	Young's Modulus (GPa)	Density (g/cm ³)	Hardness (HV)	Ref.
Glass-Ceramic 45S5 (Bioglass [®])	35	2.70	458 ± 9.4	L.L. Hench [10]
45S5 (Natural raw materials)	-	2.62	620	This study

The hardness and density values of the specimens in present study were closed to those of the 45S5 bioglass[®] commercial which developed by Hench [4]. The 45S5 Bioglass[®] synthesized by Hench has the value of hardness and density of 458 ± 9.4 HV and 2.70 g/cm³, respectively, that is much lower than the present study as shown in Table 1. The better mechanical properties could be attributed to the development of $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ in the sample.

Fig. 4 shows the surface morphology of the glass-ceramic samples at various heat treatment temperatures after incubating in SBF for 7 days. Apatite formation is observed for all sample surfaces, however, considerable differences can also be observed. After incubated for 7 days, the surface of sample heat treated at 695°C was fully covered with spherical apatite particles. However, at higher temperature, 900°C and 1000°C, They did not cover the surface completely.

The SEM photographs show that the apatite formation decreased with increasing the heat treatment temperatures. This may be due to the formation of crystalline phase occurred in the heat treated samples at high temperatures restricted the formation of apatite layer.

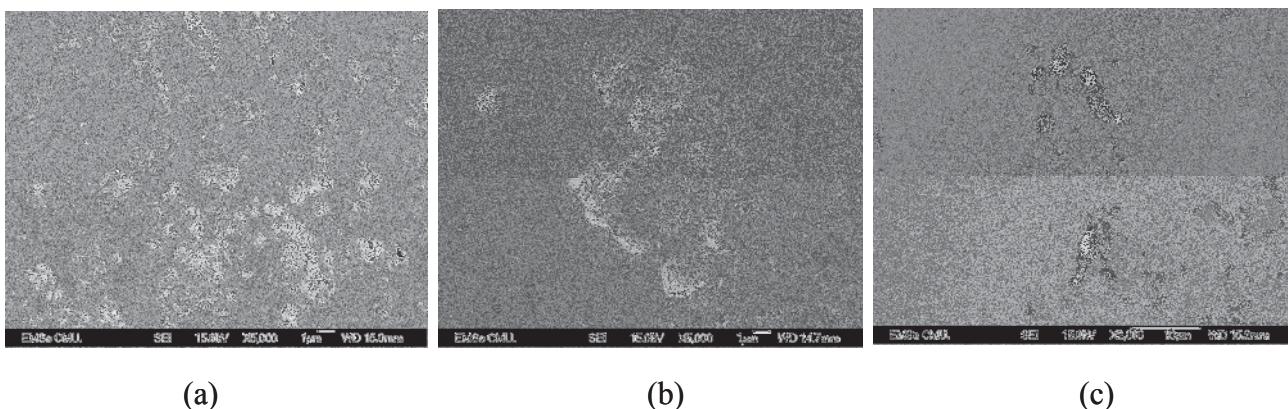


Fig. 4 SEM micrographs of samples sintered at (a) 695°C, (b) 900°C, (c) 1000°C after 7 days in SBF

Conclusions

Bioglass 45S5 using natural raw material shows very similar mechanical properties to that of the commercial bioglass 45S5. After heat treatment, the samples mainly contains $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$ crystalline phase. The samples heat treated at 1000°C showed the maximum physical and mechanical properties. In addition, the positive bioactive property was obtained from the sample heat treated at 695°C and at higher temperatures the samples possessed less bioactivity.

Acknowledgements

The authors would like to thank the Thailand Research Fund (TRF), National Metal and Materials Technology Center (MTEC), Office of Higher Education Commission (OHEC). Faculty of Science and the Graduate School, Chiang Mai University, Thailand for financial support. W. Leenakul would like to express her thanks to financial supports from the Royal Golden Jubilee Ph.D. Program.

References

- [1] L.L. Hench. Curr. Orthop., 14 (2000), p. 7.
- [2] J. Wilson and S.B. Low. J. Appl. Biomater., 3 (1992), p. 123.
- [3] M. Vallet-Regi, C.V. Ragel and A.J. Salinas. Eur. J. Inorg. Chem., 6(2003), p. 1029.
- [4] L.L. Hench, R.J. Splinter, W.C. Allen and T.K. Greenlee. J. Biomed. Mater. Res. Symp., 2 Part 1 (1971), pp. 117.
- [5] H.E. Bata, M Azooz , E. Khalil, A.M. Soltan, Y. Hamdy. Mater Chem Phys., 80(2003), p. 599.
- [6] D. Clupper, L.L. Hench. Biomaterials., 318(2003), p. 43.
- [7] G.A El, E. Hamazawy, A. Yehia. J Biomed Mater Res., 55(2001), p. 387.
- [8] J.P. Nayak, S. Kumar and J. Bera. J. Non-Cryst. Solids, 356 (2010), p.1447.
- [9] J.P. Nayak and J. Bera. J. App Surf. 257 (2010), p.458.
- [10] L.L. Hench and J. Wilson. J. Surf-act biomats. Science., 266(1984), p.630.

Preparation of Polycaprolactone/ Ethanolic Extract Propolis Nanofibers Films

K. Sutjarittangtham¹, S. Sanpa³, T. Tunkasiri^{1, 2}, P. Rachtanapun^{4, 2},
P. Chantawannakul^{3, 2}, U. Intatha^{5, 2}, K. Pengpat^{1, 2}, G. Rujijanagul^{1, 2},
S. Eitssayeam^{1, 2}

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

²Materials Science Research Center, Faculty of Science, Chiang Mai University, 50200, Thailand

³Department of Biology, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand

⁴Division of Packaging Technology, Faculty of Agro-Industry, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand

⁵School of Science, Mae Fah Luang University, Chiang Rai 57100, Thailand

Keywords: Polycaprolactone, Propolis, Nanofibers films

Abstract. Recent years, propolis has plenty of biological and pharmacological properties and its mechanisms of action have been widely investigated. There is a substantive database on the biological activity and toxicity of propolis indicating it may have many antibiotic, antifungal, antiviral and antitumor properties, among other attributes. The one-step incorporation of propolis into nanofibrous mats of polycaprolactone (PCL) by electrospinning was demonstrated. In this research, the preparation of the PCL nanofibers films added ethanolic extract propolis (EEP) by electrospinning technique was studied. The EEP content was varied from 0, 2, 4, 6, 8 and 10%. The morphology was observed by a scanning electron microscope (SEM). The functional group was investigated by FT-IR

Introduction

PCL is a biocompatible and biodegradable material; it has been widely used in many applications, such as tissue engineering, suture fibers, scaffolds and food packaging etc. [1-4]. It has many reports about the fibers preparation by electrospinning technique [5-6]. These fibers were used for medical application.

Propolis is a product from plant, honeybees (*Apis mellifera, L.*) collected. It is widely used in medicine and pharmacological activities. Propolis is a natural product; it has biological activities, such as anticancer, antibacterial, antifungal, anti-microbial, antioxidant, antiviral and antibiotic effects [7-9]. So propolis is important for medical and pharmaceutical applications, for example of food packaging, N. Duran and coworkers [10] prepared the microencapsulation of poly (ϵ -caprolactone) containing propolis and studied the antibacterial activity by agar diffusion method, poly (ϵ -caprolactone) microencapsulate can inhibit *Streptococcus mutans* (GS5). Erika Mascheroni and co-workers [11] study about the diffusivity of propolis compounds in polylactic acid polymer for the development of anti-microbial packaging films.

Electrospinning is a technique of polymers fibers processing [12]. This technique needs high voltage to induce polymer solution or polymer melt, which can produce down to microscale and nanoscale [13-15]. The fibers are generally used for biomedical, pharmaceutical or tissue engineering applications [16-19].

In this research, we prepare the propolis added PLA nanofibers by electrospinning technique, and study the morphology, structure, thermal property and anti-bacterial properties.

Experimental Procedure

Preparation of PCL/ ethanolic extract propolis solution

The PCL ($M_n = 70,000-90,000$) and propolis were obtained from Aldrich chemistry (USA) and Brazil, respectively. Acetic acid was purchased from Merck. PCL, was dissolved in acetic acid (95 v%) at room-temperature for 5 hours, the concentration of 16% (w/v). Ethanolic extract of Brazil propolis sample was used throughout this work. Sample was ground and homogenized using liquid nitrogen. Thirty grams of propolis powder was dissolved in 300 ml of 70% ethanol and were further analyzed. For extraction, the samples treated with ultrasound for 30 min below 40°C were filtrated through a Whatman No.1 filter paper. Propolis extracts were lyophilized and measured its dry weight. After that, PCL solution were added to the EEP and stirred at room-temperature for 10 hours. Various EEP (0.0, 2.0, 4.0, 6.0 and 8.0% (w/v)) were used in this work.

Electrospinning of PCL/ ethanolic extract propolis fibers films

The electrospinning technique was used to prepare the PCL/EEP fibers films. The PCL/EEP solutions were fed into a 25 ml-hypodermic syringe, the inner diameter of the hypodermic needle is 0.9 mm. In this process we used the aluminium foil as the target. The distance from the tips to the target was 15cm, the feed rate of 0.4 ml/hour and electric field of 15 kV were used. The spinning process was done at room-temperature.

The morphology

The morphology of the PCL/EEP nanofibers films were observed by scanning electron microscope (SEM); Focus Ion Beam; FIB Quanta 200 3D, FEI Company, USA. The diameter was determined. The samples were arranged on metal stub, using carbon adhesive tape and coated with gold under vacuum before observation.

The FT-IR analysis

FT-IR was used to characterize the functional groups of the PCL/EEP nanofibers films. The FTIR spectra were collected at a resolution of 2cm^{-1} on a Nicolet 6700 FT-IR, Thermo Electron Scientific Instrument, LLC (USA).

Result and discussion

Fig 1 shows the morphology of PCL/EEP at 0.0% of EEP, the fibers were smooth with a few beads around. When the concentration of EEP was 2.0%, the fibers are not smooth with decrease of beads. The range of fibers diameter at 0.0 and 2.0% was 140-190 nm, after added EEP to 4.0 % the fibers was smaller than the fibers at the concentration of 0.0 and 2.0%. Their diameters are between 60-70 nm. The fibers showed combining when EEP adding up to 6.0% and 8.0%. The diameter range of fibers at 6.0 and 8.0% were 100-250 nm respectively.

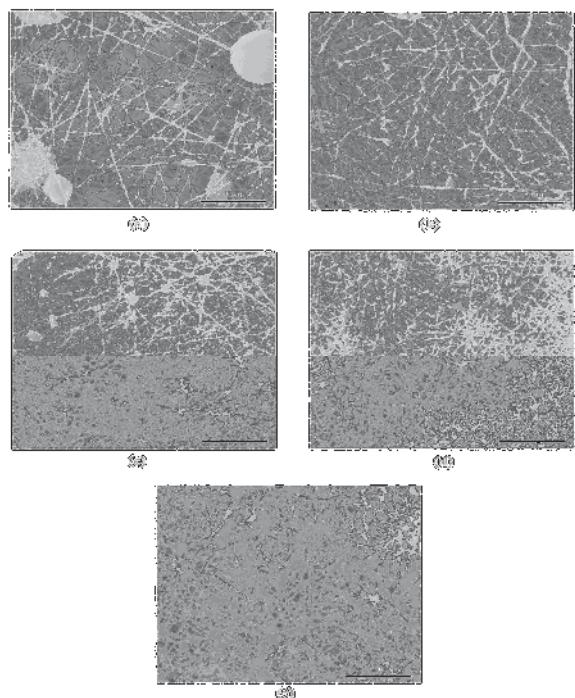


Fig.1. The morphology of the PCL/EEP nanofibers films varied the EEP content, (a) 0.0%, (b) 2.0%, (c) 4.0%, (d) 6.0% and (e) 8.0% (w/v)

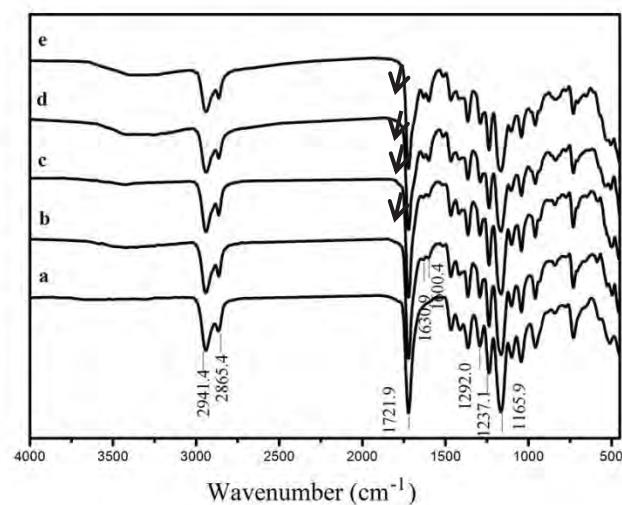


Fig.2. FT-IR spectra of the PCL/EEP nanofibers films, (a) 0.0%, (b) 2.0%, (c) 4.0%, (d) 6.0% and (e) 8.0% (w/v) of EEP contains.

The Fig. 2 is shown FT-IR spectra of PCL/EEP nanofibers films. From the FT-IR spectra, at the 2941.4 cm^{-1} is the asymmetric CH_2 stretching and 2865.4 cm^{-1} asymmetric CH_2 stretching of PCL [20]. The peak at 1721.9 cm^{-1} is assigned to the crystalline C=O (carbonyl) stretch [21-22]. The stretching in the crystalline PCL; C-C, C-O is shown at 1292.0 cm^{-1} , in this region shows the decrease of the % transmittance when EEP increasing, so the crystallinity of the PCL is decreasing [20, 23-24]. At 1237.1cm^{-1} is the asymmetric COC stretching [20]. When we increased the EEP, the peak at 1630.9 cm^{-1} and 1600.4 cm^{-1} showed increasing. At the 1600.4 cm^{-1} is the transmittance of aromatic ring deformation. It is the effect of the EEP, because propolis is the resin from the plant source.

Conclusion

The preparation of PCL/EEP by electrospinning technique was successful. At 0.0% of EEP the fibers were together with a few beads. At the concentration of EEP of 2.0%, the beads appeared decreasing, after added EEP to 4.0 % the fibers was smaller than that obtained from all conditions. Their diameters are between 60-70 nm. The fibers showed combining when EEP adding to 6.0% and more, The FT-IR spectra shown the strong peak at the 2941.4 cm^{-1} is the asymmetric CH_2 stretching and 2865.4 cm^{-1} asymmetric CH_2 stretching of PCL. The peak at 1721.9 is assigned to the crystalline C=O stretch. The stretching in the crystalline PCL; C-C, C-O is shown at 1292.0 cm^{-1} , in this region shows the decrease of the % transmittance when the EEP increasing. This effect attributes to the decreasing of the PCL crystallinity. When increase the EEP, the peak at 1630.9 cm^{-1} and 1600.4 cm^{-1} were increasing. At the 1600.4 cm^{-1} is the transmittance of aromatic ring deformation. It is the effect of the EEP, because propolis is the resin from the plant source.

ACKNOWLEDGEMENT

We acknowledge Faculty of Science and Graduate School Chiang Mai University, Office of the Higher Education Commission (OHEC) Thailand, The Thailand Research Fund (TRF) and we wish to thank the National Research University Project under Thailand's Office of the Higher Education Commission (OHEC) for their financial support.

References

- [1] D.H. Reneker, W. Kataphinan, A. Theron, E. Zussman and A.L. Yarin, *Polymers* 43, (2002) 6785-6794.
- [2] J. Venugopal, L.L. Ma, T. Yong and S. Ramakrishna, *Cell Biology International* 29, (2005) 861-867.
- [3] Ida Vaskova, Pavol Alexy, Peter Bugaj, Anna Nahalkova, Jozef Feranc and Tomas Mlynsky, *Acta Chimica Slovaca*, Vol. 1, No. 1, 2008, 301-308.
- [4] Jeremy Gaumer, Aakrit Prasad, David Lee and John Lannutti, *Acta Biomaterialia* 5, (2009) 1552-1561.
- [5] Audrey Frenot and Ioannis S. Chronakis, *Current Opinion in Colloid and Interface Science* 8, (2003) 64–75.
- [6] Jeremy Gaumer, Aakrit Prasad, David Lee and John Lannutti, *Acta Biomaterialia* 5, (2009) 1552-1561.
- [7] G. A. BURDOCK, *Food and Chemical Toxicology* 36, (1998) 347-363.
- [8] Syamsudin, Sudjaswadi Wiryowidagdo, Partomuan Simanjuntak and Wan Lelly Heffen, *American Journal of Biochemistry and Biotechnology* 5 (4), 180-183 2009.
- [9] Vassya Bankova, *Journal of Ethnopharmacology* 100, (2005) 114-117.
- [10] N. Duran, P. D. Marcato, C. M. S. Buffo, M. M. M. De Azevedo and E. Esposito, *Pharmazie* 62, 2007 287-290.
- [11] Erika Mascheroni, Valerie Guillard, Federico Nalin, Luigi Mora and Luciano Piergiovanni, *Journal of Food Engineering* 98, 2010 294-301.
- [12] Kuen Yong Lee, Lim Jeong, Yun Ok Kang, Seung Jin Lee and Won Ho Park, *Advanced Drug Delivery Review* 61, 2009 1020-1032.
- [13] Dan Li and Younan Xia, *Adv. Mater.* 14, 2004 1151-1169.
- [14] Paul D. Dalton, Dirk Grafahrend, Kristina Klinkhammer, Doris Klee and Martin Moller, *Polymer* 48, 2007 6823-6833.
- [15] Jeremy Gaumer, Aakrit Prasad, David Lee and John Lannutti, *Acta Biomaterialia* 5, 2009 1552-1561.
- [16] H. Yoshimoto, Y.M. Shin, H. Terai and J.P. Vacanti, *Biomaterials* 24, 2003 2077-2082.
- [17] Seema Agarwal, Joachim H. Wendorff and Andreas Greiner, *Polymer* 49, 2008 5603-5621.
- [18] El-Refaie Kenawy, Fouad I. Abdel-Hay, Mohamed H. El-Newehy and Gary E. Wnek, *Materials Chemistry and Physics* 113, 2009 296-302.
- [19] Molamma P. Prabhakaran, J. Venugopal and S. Ramakrishna, *Acta Biomaterialia* 5, 2009 2884-2893.
- [20] Laleh Ghasemi-Mobarakeh, Molamma P. Prabhakaran, Mohammad Morshed, Mohammad Hossein Nasr-Esfahani and S.Ramakrishna, *Materials Science and Engineering C* 30, (2010) 1129-1136.
- [21] Jian Wang, Man Ken Cheung and Yougli Mi, *Polymer* 43, (2002) 1357-1364.
- [22] Jie Han, Christopher J. Branford-White and Li-Min Zhu, *Carbohydrate Polymers* 79, (2010) 214-218.
- [23] Tamara Elzein, Mohamad Nasser-Eddine, Christelle Delaite, Sophie Bistac and Philippe Dumas, *Journal of Colloid and Interface Science* 273, (2004) 381-387.
- [24] L.H. Chan-Chan, R. Solis-Correa, R.F. Vargas-Coronado, J.M. Cervantes-Uc, J.V. Cauich-Rodriguez, P. Quintana and P. Bartolo-Perez, *Acta Biomateria* 6, (2010) 2035-2044.

Property Development of Hydroxyapatite Ceramics by Two-Step Sintering

S. Panyata¹, S. Eitssayeam^{1,2}, G. Rujjanagul^{1,2}, T. Tunkasiri^{1,2},
and K. Pengpat^{1,2*}

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

²Materials Science Research Center, Faculty of Science, Chiang Mai, 50200, Thailand

email: kamonpan@chiangmai.ac.th

Keywords: Hydroxyapatite, Two-step sintering, Ceramics

Abstract. In this research, the two-step sintering method was employed to develop the physical properties of Hydroxyapatite (HA) ceramics. HA powder was extracted from bovine bone and vibro-milling method was used to make the fine particles. For the two-step sintering process, the samples were heated up to the first step temperature ($T_1=1200^\circ\text{C}$) for 6 min then the temperature was lowered down to second step temperatures ($T_2=1150^\circ\text{C}$ and 1100°C) for 5, 10 and 15 h. Another set of samples were heated up to the first step temperature ($T_1=1250^\circ\text{C}$) for 6 min then the temperature was lowered down to second step temperature ($T_2=1150^\circ\text{C}$) for 5, 10 and 15 h. X-ray diffraction (XRD) was carried out for investigating the phase formation in the prepared ceramics. Physical properties of the prepared ceramics were studied such as porosity, density by Archimedes's principle. It is found that most of the samples exhibit $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ phase with JCPDS number 09-0432. The first step temperature plays the most roles on controlling the density of HA ceramics than T_2 and dwell times. Microstructures of the HA powder and ceramics were characterized using scanning electron microscope (SEM). The feasibility in using the prepared ceramics for bone replacement applications was discussed.

Introduction

Hydroxyapatite ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$), is a material showing an excellent biocompatibility and bioactivity with the human body. Chemical properties of HA are close to the mineral constituent of human bone and the stoichiometric Ca/P ratio was 1.67^[1]. Thus, this material is a most attractive material for the medical applications. Although HA shows very good biological properties, the physical properties of synthetic HA are rather poor compared to the natural human bone which restricts their applications at high load-bearing areas. So, much attention has paid on the improvement of the physical properties of this material for the reliability in practical biomedical application. The aim of the present work was to demonstrate an improvement of the physical properties of HA ceramic which fabricated from bovine bone hydroxyapatite by using two-step sintering method. Effect of sintering temperature on physical properties of the prepared HA ceramics were investigated and discussed.

Experimental Procedure

Bovine hydroxyapatite powder preparation

The hydroxyapatite powder was derived from natural bovine bone by sequence thermally processes. The fresh bones were cut into smaller pieces and cleaned well to remove macroscopic adhering impurities. The bone samples were boiling in distilled water for 8 h in order to remove the bone marrow and tendons. After that the bone has been deproteinized by continued boiling in water. The boiling treated bone samples were dried overnight at a temperature of 200 °C. The deproteinized bone was calcined at 800 °C for 3 h, with in this temperature no poison any disease-causing agents can survive. The resulting product was crushed into small pieces and milled in a ball mill pot for 24 h. The 25 g of dried powders were reground by vibro-milling method with milling time of 4 h.

The HA powder was uniaxially pressed at 120 MPa into pellets using a 10 mm cylindrical dies. For two step sintering method, the green pellets were heated up to the first step temperature ($T_1=1200$ °C) for 6 min then the temperature was lowered down to second step temperatures ($T_2=1150$ °C and 1100 °C) for 5, 10 and 15 h. Another set of samples were heated up to the first step temperature ($T_1=1250$ °C) for 6 min then the temperature was lowered down to second step temperature ($T_2=1150$ °C) for 5, 10 and 15 h.

The linear shrinkage of the sintered body was determined by comparing the difference in the diameter of green body and sintered body. The bulk density of the sintered samples was determined by Archimedes' method. The relative density was determined by taking the theoretical density of hydroxyapatite which is 3.156 g/cm³. The phase formation present in the samples were identified by X-ray diffraction technique (XRD: Philip X'pert) in reference to standard JCPDS file available in the system software. For the microstructure analysis, the sintered samples were examined using scanning electron microscopy (SEM: JSM-6335F).

Result and discussion

All of the ceramics sintered by two step method showed no evidence of other phase rather than hydroxyapatite (JCPDS file no. 09-0432) similar to the chemical component of the bovine bone. Fig. 1 shows the examples of the XRD patterns of the HA ceramics sintered by two step where $T_1 = 1200^\circ\text{C}$ and $T_2 = 1100^\circ\text{C}$, other results are similar and not shown.

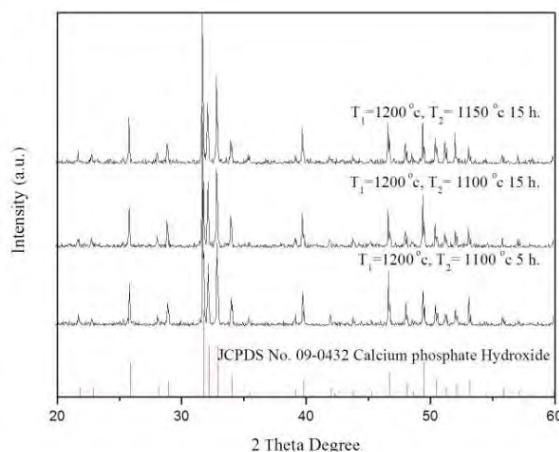


Fig. 1 X-ray diffraction patterns of the sintered HA ceramics by two step method

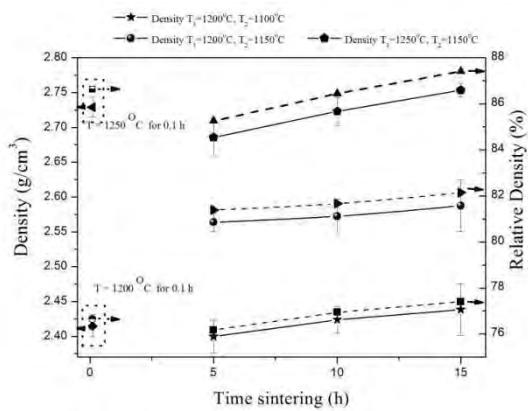


Fig. 2 The effect of sintering temperatures on the relative density of HA ceramic.

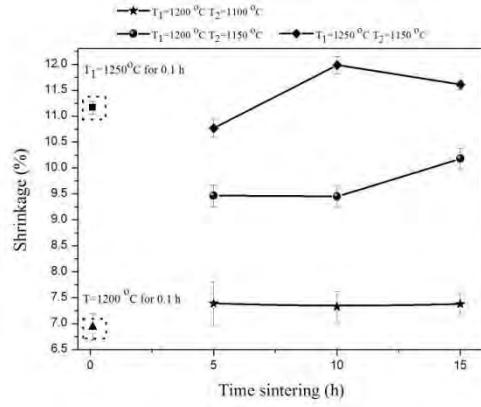
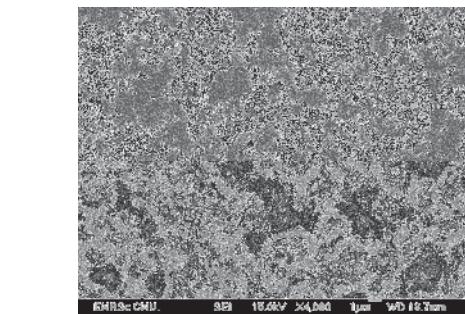
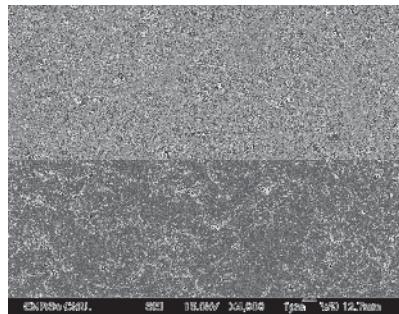


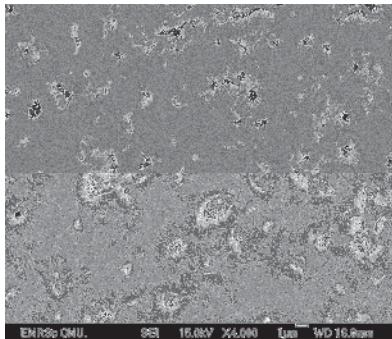
Fig. 3 The effect of sintering temperatures on the linear shrinkage of HA ceramics.



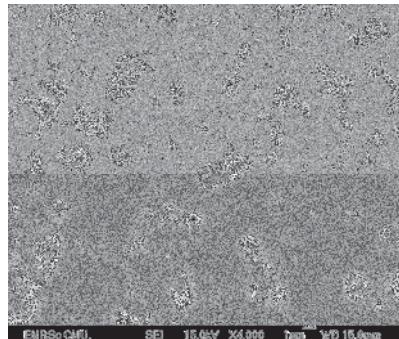
(a) $T_1=1200\text{ }^\circ\text{C}$ 6 min, $T_2=1100\text{ }^\circ\text{C}$ 5 h



(b) $T_1=1200\text{ }^\circ\text{C}$ 6 min, $T_2=1100\text{ }^\circ\text{C}$ 15 h



(c) $T_1=1200\text{ }^\circ\text{C}$ 6 min, $T_2=1150\text{ }^\circ\text{C}$ 15 h



(d) $T_1=1250\text{ }^\circ\text{C}$ 6 min, $T_2=1100\text{ }^\circ\text{C}$ 15 h

Fig. 4 SEM micrographs of polished HA surfaces sintered at various temperatures and dwell-time

The effects of sintering temperatures on the relative density and linear shrinkage of the HA ceramics are shown in Fig. 2 and Fig. 3, respectively. It was found that the linear shrinkage increased from 7.39% at $T_1=1200\text{ }^\circ\text{C}$ 6 min, $T_2=1100\text{ }^\circ\text{C}$ 5 h to 11.61% at $T_1=1250\text{ }^\circ\text{C}$ 6 min, $T_2=1150\text{ }^\circ\text{C}$ 15 h with maximum shrinkage of 11.99% occurring at $T_1=1250\text{ }^\circ\text{C}$ 6 min, $T_2=1150\text{ }^\circ\text{C}$ 10 h. The relative density plot which showed an increase in measured density from 76.18% (sintered at $T_1=1200\text{ }^\circ\text{C}$ 6 min, $T_2=1100\text{ }^\circ\text{C}$ 5 h) to 87.41% (sintered at $T_1=1250\text{ }^\circ\text{C}$ 6 min, $T_2=1150\text{ }^\circ\text{C}$ 15 h) also exhibited a similar trend. The maximum density of >85% was measured for samples sintered $T_1=1250\text{ }^\circ\text{C}$ 6 min, $T_2=1150\text{ }^\circ\text{C}$ 5, 10 and 15 h. These measured densities are similar to some of the values presented by M.K. Herliansyah et al.^[2]. They reported that the densities of their sintered HA ceramic was increased together with increasing sintering temperature. The relative density approximately of 87% was measured for samples sintered at 1300 °C. Although the relative density of the HA ceramic from this research continuing increased up to 87.41% but the density value is lower than that reported by Ruys et al.^[3], Muralithran and Ramesh^[4] and Gibson et al.^[5]

Ruys et al.^[3] reported that the relative density of HA ceramics (commercial HA) could reach 95% when sintered at 1200 °C. Muralithran and Ramesh^[4] have reported the presence of relative density of HA ceramic estimated to be >99% for samples sinter at 1250 °C. Gibson et al.^[5] presented that the relative density of HA ceramics (Lab HA) approximately 97-98% for samples sinter at 1200 °C. However, these HA powders are chemically synthetic.

It can be noted from Fig. 3 that the first step temperature plays the important roles on controlling the density of HA ceramics than the second step temperature (T_2) and dwell times.

Scanning electron micrographs (SEM) of the sintered samples are shown in Fig. 4. The sintered samples exhibited highly porous surfaces with pores distributed all over the surface area, it lead to low bulk density of samples. However, the increase of sintering temperature and dwell-time caused a gradual decrease in the amount of pores. Samples sintered at $T_1=1250$ °C 6 min, $T_2=1150$ °C 15 h gave a porosity level of less than 8%.

Conclusion

Effects of two-step sintering on the physical properties of HA ceramics, which sintered at various temperatures, were investigated. In the present study, the results show that the two-step sintering temperature has significant effect on the change in density and sintered microstructure of BHA ceramics, the first step temperature plays the most roles on controlling the density of HA ceramics than second step temperature (T_2) and dwell times. The optimum sintering conditions were found to be $T_1=1250$ °C 6 min, $T_2=1100$ °C 15 h, give to the maximum relative density of 87.41%. It had been shown in the present work that the two-step sintering method can help to improve the physical properties of HA ceramics, with the acceptable value of density for practical use.

Acknowledgements

The authors would like to thank the Thailand Research Fund (TRF), Office of the Higher Education Commission (OHEC) Thailand, National Metal and Materials Technology Center (MTEC), Faculty of Science and the Graduate School, Chiang Mai University for financial support. S. Panyata would like to express his thanks to the Thailand Graduate Institute of Science and Technology for financial support.

References

- [1] R.A. Felicity, J. Rose, and O.C. Richard. Biochem. Biophysic. Res. Com. (2002); 292(1): 1-7
- [2] M.K. Herliansyah, M. Hamdi, A. Ide – Ektessabi, M.W. Wilidan, J.A. Toque, Mater. Sci. Engi. C (2009); 29:1674-1680
- [3] A.J. Ruys, M. Wei, C.C. Sorrell, M.R. Dickson, A. Branwood and B.K. Milthorpe, Biomater. (1995); 16: 409-415
- [4] G. Muralitharan, S. Ramesh, ceram. Inter. (2000) 26; 221-230
- [5] I. R. Gibson, S. Ke, S. M. Best, W. Bonfield, Mater. In Med. (2001); 12: 163-171

Effect of $\text{BaZr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95}\text{O}_3$ Addition on Microstructure and Piezoelectric Properties of Hydroxyapatite Bone

N. Pisitpipathsin^{1,a}, P. Kantha^{1,b}, W. Leenakul¹, P. Sriprapha¹, K. Pengpat^{1,d,*},
S. Eitssayeam¹, G. Rujijanagul¹

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

^abom_sep@hotmail.com, ^bjoonjanz_462@hotmail.com, ^ckamonpan@chiangmai.ac.th

Keywords: Piezoelectric, biomaterials, bone, Hydroxyapatite, Microstructure, BZT

Abstract. The aim of this study was to investigate the effect of $\text{BaZr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95}\text{O}_3$ (BZT) addition on the microstructure, physical, dielectric and piezoelectric properties of hydroxyapatite (HA), and develop new biomaterials which have potential applications in the support for cellular growth and in the system for bone regeneration. In this case the $\text{BaZr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95}\text{O}_3$ - HA composites (HABZT) were prepared by conventional sintering method. The BZT were added to HA with ratio 0, 10, 20 and 30 %wt. Then the mixed powders were pressed and subsequently sintered at the temperature ranging from 1150 to 1350°C. The result showed that the dielectric and piezoelectric properties were improved by the addition of BZT. Moreover, the bioactivity of the HA improved with addition of BZT especially at 10% as evident by the formation of bone like apatite layers on the surface of all BCZT composites after soaking in simulated body fluid (SBF) for 15 days. The results confirmed the possibility of using these bioactive composites for treatment within the human body.

Introduction

Calcium phosphate based bioceramics, mainly in the form of hydroxyapatite (HA), have been in use in medicine and dentistry for the last 20 years. Applications include coatings of orthopedic and dental implants, alveolar ridge augmentation, maxillofacial surgery, otolaryngology, and scaffolds for bone growth and as powders in total hip and knee surgery [1]. The scope of biomaterials for repairing bone defects has been broadened by the addition of lead-free piezoelectric ceramics, such as alkaline niobate and barium titanate based, because their stable piezoelectricity and biocompatibility [2]. Stress-generated potentials produced by piezoelectric ceramics may stimulate bone regeneration in situ [3]; for example: barium titanate implants may promote osteogenesis [4]. However, the piezoelectric behavior of BT was scarcely observed. Yu et al. [5] have reported that Zr-doped BaTiO_3 (BZT) ceramics with 5% Zr content showed fairly satisfactory piezoelectric response, with the piezoelectric constant value of 236 pC/N at room temperature, which is higher than that of BT. In this work, the fabrication of the composites from addition BZT in HA at 0, 10, 20 and 30%wt, has been carried out, in order to study phase evolution and the relationship of electrical properties and bioactivity of HABZT composites and find out the optimum conditions for obtaining the new biomaterials which have potential applications in the support for cellular growth and in the system for bone regeneration.

Experimental Procedure

The $\text{BaZr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95}\text{O}_3$ - hydroxyapatite composites (HABZT) were prepared by conventional sintering method. The BZT were added to HA at 0, 10, 20 and 30%wt. The mix powders were milled for 24 h in alcohol media. After drying, the mixed powders were presses into disk-shaped pellets with a diameter of 10.0 mm and subsequently sintered at the temperature ranging from 1150 to 1350°C for 3 h in air. Phase identification of the samples was carried out by X-Ray diffractometer (XRD: Siemen D-500). Scanning electron microscope (SEM: JSM-6335F) was used to observe the microstructures of the prepared BCZT composites. Temperature dependent of dielectric constant and dielectric loss ($\tan\delta$) of sample were observed at 1 kHz by using LCR meter (HIOKI3532-50). Piezoelectric properties were measured by a piezoelectric- d_{33} -meter (Model 8000, Penne baker) at room temperature. In Vitro test was carried out by soaking in simulated body fluid (SBF). The SBF was buffered at pH 7.4 and maintained at 37.5 °C in order to simulate the near physiological condition for 15 days. After that, the formation of apatite layers was investigated by using scanning electron microscope based on energy dispersive X-ray spectrometer.

Results and Discussion

The X-ray diffraction patterns of all HABZT composites at various contents of BZT are illustrated in Fig. 1. The main diffraction peaks of all ceramics are corresponding to the crystal structure of HA phase (JCPDS0090432) and no second phases are observed. For variation of BZT contents, the structure of the ceramic started to change at BZT = 10%wt. The relative intensity of HA phase was found to decrease increasing in BZT content.

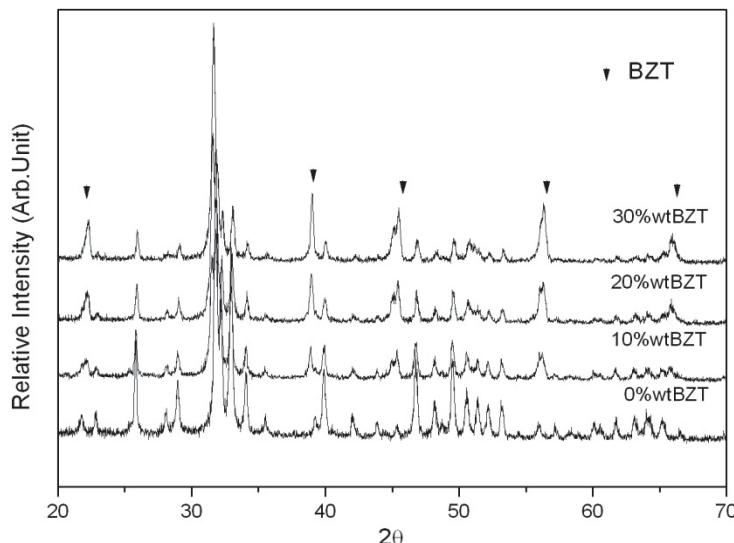


Fig. 1. The X-ray diffraction patterns of all HABZT composites at various contents of BZT

Table 1 Physical properties of HABZT composites.

	0 %wt.BZT	10 %wt.BZT	20 %wt.BZT	30 %wt.BZT
Density (g/cm ³)	2.96	3.32	3.10	3.06
Porosity (%)	1.38	1.36	1.35	2.81

The density and porosity of composites from addition BZT in HA with the ratio of BZT at 0, 10, 20 and 30%wt. are shown in table 1. The maximum density can be observed at composition 10%wt.BZT. Moreover, the rich additions of BZT display the reducing of density and increasing of porosity.

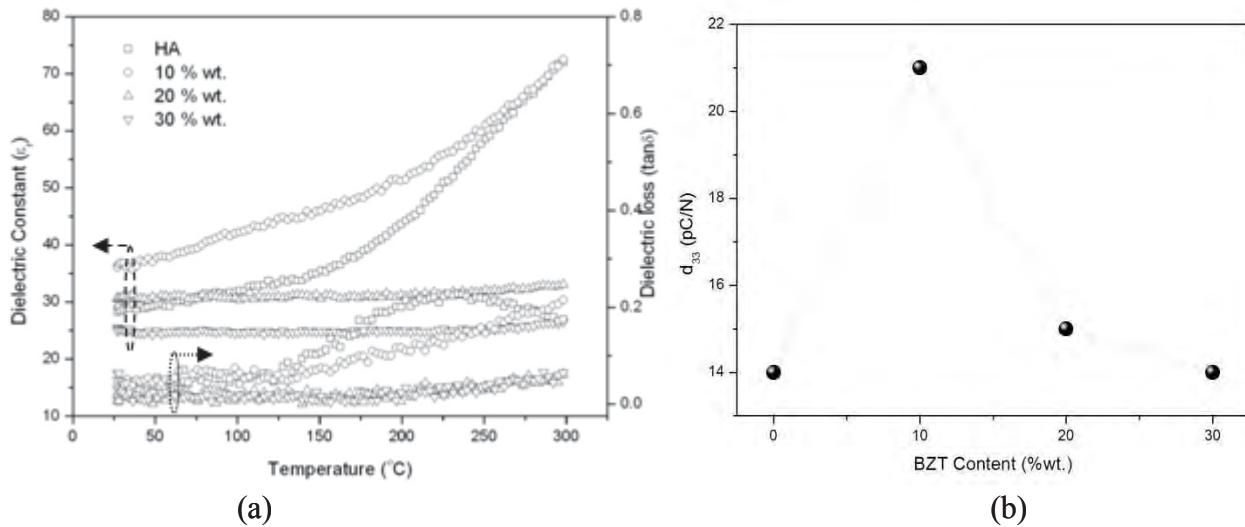


Fig. 2. The electrical properties of HABZT composites, (a) Temperature dependent of dielectric constants and dielectric loss at 1 kHz., (b) Piezoelectric constant (d_{33}) as a function of BZT content.

Fig. 2a shows the temperature dependent of dielectric constants and dielectric loss of HABZT composites at 1 kHz. The highest dielectric constant is obtained for the HABZT composites at 10%wt.BZT. However, the dielectric was decreased when increasing the BZT content. The piezoelectric coefficient (d_{33}) is the polarization generated per unit of mechanical stress. Fig. 2b shows that BZT content reaches a limit in increasing the d_{33} value at 10%wt.BZT at which the maximum d_{33} value is about 21 pC/N. After that, the increasing in BZT phase lowers the d_{33} value of the composites, reducing it to as low as 14 pC/N in the 30%wt.BZT sample. This may be attributed to the decrease in density of high BZT content samples.

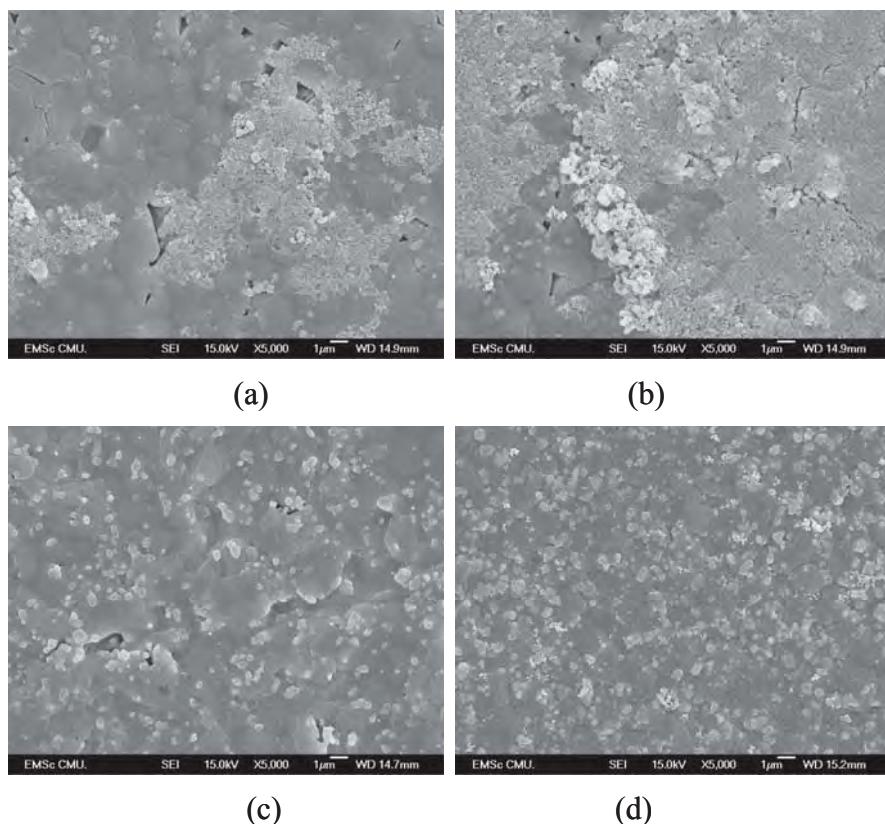


Fig. 3 SEM micrographs of BCZT composite samples (a) 0%wt.BZT, (b) 10%wt.BZT, (c) 20%wt.BZT, (d) 30%wt.BZT after 15 days in SBF

Fig.3 shows the SEM images of the HABZT composite samples at various BZT contents after incubating in SBF for 15 days. It was found that the bioactivity of the pure HA ceramic was improved with addition of BZT phase, especially at 10%wt. as evident by the highest formation of bone like apatite layers on its surface. It may be assumed that the osteogenesis is enhanced by the maximum piezoelectric property. Fundamentally, new bone formation is mediated by pressure-generated electrical current and surface electronic charges [3]. Furthermore, new bone formation depends on the piezoelectric constant [6]. In living beings, polar materials like collagen, ions and active cells grow in a definite direction. Cells are more active on negative polarized surfaces than on unpolarized ones because of the electronic cellular reaction between osteoblasts and the electric domain both on the surface and inside the pores. However, the formation of apatite layer decreases with increasing BZT content. The range, in which cells exhibit their best behavior for osteogenesis, is still unknown. Long-term animal studies are also needed to verify the osteoinductive properties and *in vivo* status of the new lead-free piezoelectric ceramics.

Conclusions

The HABZT ceramics were prepared by solid state reaction technique. XRD displays the structure of the ceramic started to change where BZT = 10%wt. The relative intensity of HA phase was found to decrease with the increase of BZT contents. The maximum dielectric and piezoelectric properties of $\epsilon_r = 36.4$ and $d_{33} = 21$ pC/N, respectively are obtained from the sample of BZT = 10%wt. The bioactivity of the HA was improved with addition of 10%wt BZT as evident by the formation of bone like apatite layers on its surface after soaking in SBF for 15 days. These properties designate that this system have potential applications in the support for cellular growth and in the system for bone regeneration.

Acknowledgements

The authors would like to thank the Thailand Research Fund (TRF), National Metal and Materials Technology Center (MTEC), Office of the Higher Education Commission (OHEC), the Royal Golden Jubilee Ph.D. Program, the Graduate School Chiang Mai University and Faculty of Science, Chiang Mai University, Thailand for financial support.

References

- [1] L.L. Hench: J. Am. Ceram. Soc. Vol.81 (7) (1998), p.1705-1728
- [2] P. Wang, Y.L. Qu, K. Tian, Q. Li, L. Niu, Y. Man, Y.M. Ye, Z.Q. Chen, J.G. Zhu, Q. Chen: J. Wuhan Univ. Technol. Vol.30 (2005), p.108-111
- [3] M. Braden, A. Bairstow, I. Beider, B. Ritter: Nature Vol.212 (1966), p.1565-566
- [4] J.B. Park, B.J. Kelly, G.H. Kenner, A.F. von Recum: J. Bio. Mater. Res. Vol.15 (1981), p.103-111
- [5] C. Peng, J.F. Li, W. Gong, Mater. Lett. Vol.59 (2005), p.1576-1580
- [6] H. Zhang, J. Li, B. Zhang: Acta Mater Vol.55(1) (2007), p.171-181

Phase Formation of Hydroxyapatite Particles at Different Calcination Temperatures

S. Tigunta¹, W. Leenakul¹, S. Eitssayeam^{1,2}, G. Rujijanagul^{1,2},
T. Tunkasiri^{1,2} and K. Pengpat^{1,2*}

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

²Materials Science Research Center, Faculty of Science, Chiang Mai, 50200, Thailand

* Corresponding author: kamonpan@chiangmai.ac.th

Keywords: Hydroxyapatite, Bovine bone, Phase formation

Abstract. Hydroxyapatite (HA) is classified as one of the important bioceramics, which has been used in orthopedics, medical and dental applications. It has bioactivity and good biocompatibility with the human organism, which is suitable in medical applications as an implant or coating on prostheses such as metal. In this study, the effects of calcinations temperatures on phase formation and physical properties of HA particles were investigated. The HA particles synthesized from bovine bone were cleaned and fired at 800 °C and subsequently ball milled for 24 h. Then received HA particles were divided into two parts. The first one was calcined at various temperatures from 900 to 1400°C and the second one was vibratory milled for 4 h and subsequently calcined at various temperatures from 900 to 1400°C. The calcined HA particles were characterized by X-ray diffraction (XRD) for their crystal structure and particle size analysis. Scanning electron microscope (SEM) was used for microstructural.

Introduction

Hydroxyapatite (HA) is classified as one of calcium phosphate-based bioceramics and widely used in medical and dental applications[1]. The chemical composition of HA is $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ and it has Ca/P molar ratio of 1.67. HA ceramics are currently used as biomaterials for many applications in medicine, dentistry and orthopedics because it is the main inorganic constituent of human bone and teeth[2]. In addition, HA is an excellent biocompatibility material with hard tissue and exhibits osteoconductive properties, non-toxic, non-immunogenic behavior [1,4]. So, synthetic HA has a wide range of biomedical applications because it is bioactive and biocompatible [2,5].

Normally, HA can be synthesized by several methods, such as sol-gel synthesis, co-precipitation, hydrothermal reaction, microemulsion synthesis and mechanochemical synthesis [1,3,5].

Mechanochemical powder synthesis is a solid-state synthesis method. The equipment used for mechanochemical synthesis are generally prepared by traditional milling, for examples: ball mills and vibratory mills. These methods have major advantages of low cost, high productive and uncomplicated, which make them as important methods for industrial and medical production of HA powder [5,6].

The aim of this research is to investigate the effect of calcination temperatures on phase formation and physical properties of HA particles.

Experimental procedures

Sample preparation: The Hydroxyapatite powder was derived from natural bovine bone by a sequence of thermal processes. The fresh bones in all parts of one cow were cut into small pieces and cleaned well to remove macroscopic adhering impurities. The bone samples were boiled in

distilled water for 8 h for easy removal of the bone marrow and tendons. After that the bones has been deproteinized by continued boiling in water. The boiled bone samples were dried over-night at a temperature of 200 °C. The deproteinized bone was calcined at 800 °C for 3 h, a temperature at which no prions or any disease-causing agents can survive. The resulting product was crushed into small pieces and milled in a ball mill pot for 24 h. And then the products were divided into two parts. The first one was calcined at six different temperatures ranging from 900 to 1400 °C and the second one was vibratory milled (McCrone Micronizing Mill) using ethanol as a milling media and milling time for 4 h and subsequently calcined at six different temperatures ranging from 900 to 1400 °C.

Sample characterization : The crystal structure of the calcined HA powders were analyzed by X-ray diffraction (XRD: D500; siemen company, US) with CuK_α radiation $\lambda=0.15406$ nm at accelerating voltage 40 kV and current of 30 mA. Data were collected over the 2θ range 20-60° with a step size of 0.04 and a count time of 0.5 s. Phase identification was performed with reference to the database supplied by the Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) card. For microstructural analysis, microstrain was assumed to be negligible and all diffraction peak broadening attributed to crystalline size (τ). In this expansion, λ is the wave length of the radiation; θ is the Bragg angle and B , the line broadening at full width of half maximum (FWHM) of the selected peak in the diffractogram. The [1 1 1] reflection of the sample was used for determining the FWHM data.

$$\tau = \frac{K\lambda}{B \cos \theta} \quad (1)$$

Results and Discussion

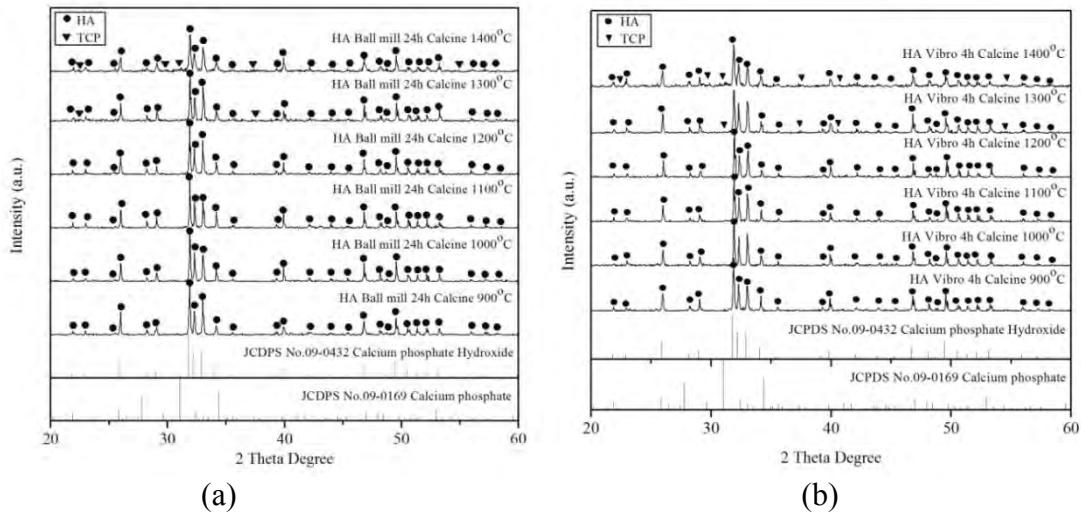


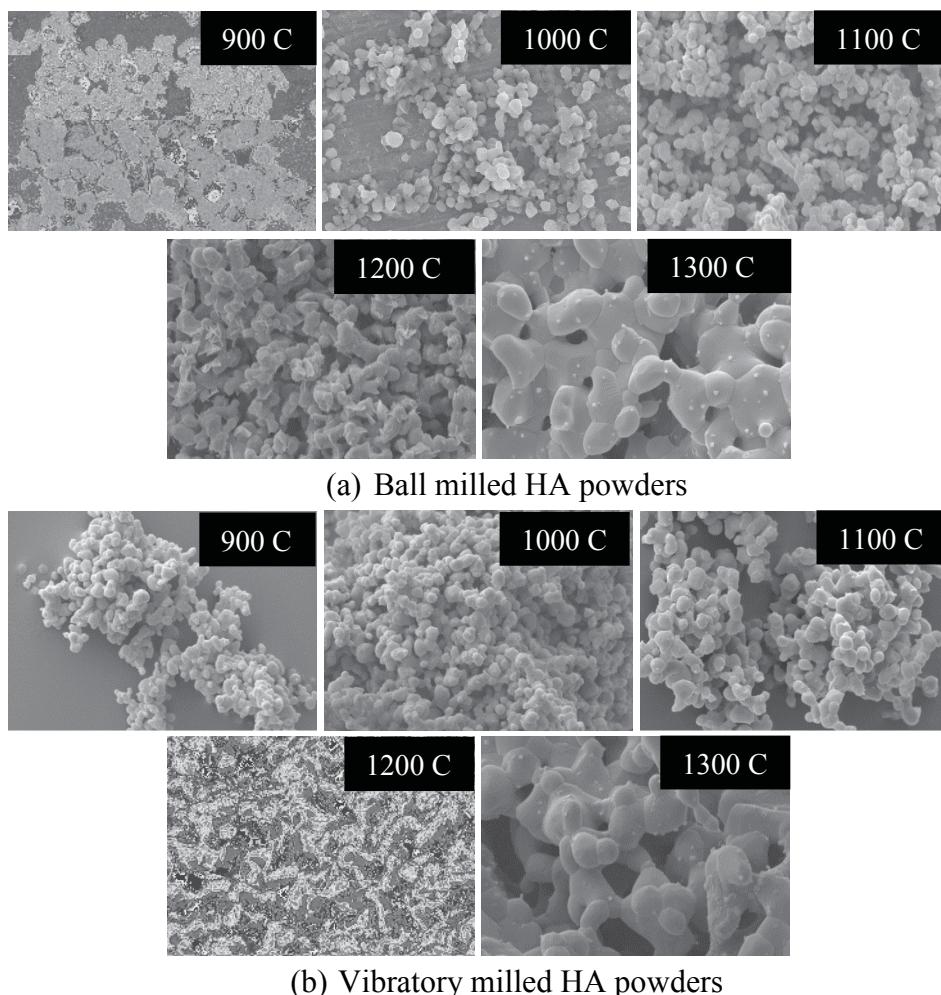
Figure 1. XRD patterns of Hydroxyapatite powders calcined at 900 °C-1400 °C
(a) Ball milled HA (b) Vibratory milled HA

X-ray Diffraction : The XRD spectra of HA powders calcined at 900-1400 °C were shown in Figure 1. At calcination temperatures in the range of 900-1200 °C, the diffraction peaks only corresponded to hydroxyapatite phase (HA JCPDS File No.09-0432) without the observation of any second phase for instance tricalcium phosphate (TCP: JCPDS File No.09-0169), which was found at the calcined HA powder at 1300 °C, due to the partial thermal decomposition of HA into TCP. In order to study the effect of calcinations temperatures on the crystalline size of the HA Ball milled powder and HA Vibratory milled powder, the Scherrer equation in the Eq. (1) was used. The evaluated crystallite sizes of all samples are given in the Table 1.

Table 1. The average crystallite sizes of ball milled HA and vibratory milled HA

Calcinations Temperature	HA Ball milled	HA Vibratory milled
900 °C	78.2 nm	80.7 nm
1000 °C	83.5 nm	84.9 nm
1100 °C	85.3 nm	87.2 nm
1200 °C	80.8 nm	69.9 nm
1300 °C	81.2 nm	83.5 nm
1400 °C	66.0 nm	68.5 nm

It can be noted that the crystallite size of the HA crystals increased with increasing temperature up to 1100 °C after that the size decreased with increasing temperature. This may be due to the occurrence of some decomposition of HA phase and the formation of TCP phase which finally detected at the calcined powders at 1300 °C and 1400 °C as confirmed by the XRD results.

**Figure 2.** SEM micrographs of HA powders, calcined at 900 °C-1300 °C

Scanning electron microscope: The SEM micrographs of ball milled and vibratory milled HA powders, calcined at 900-1300 °C are shown in Figure 2. As would be expected, the increase in calcination temperature caused the increase in size and agglomeration of particles. It can be noticed that the particle sizes of the vibratory milled powders are slightly smaller than that of the ball milled powders, however, the higher agglomeration was found in the vibratory milled powders. The powders calcined at 1300 °C and 1400 °C exhibited the liquid sintering microstructure which may be due to the decomposition of HA to TCP phase. The lower in crystallinity of HA crystals were clearly revealed in the XRD patterns of the calcined powders both from ball milling and vibratory milling in Figure 1.

Conclusions

The present study compares the phase formation and properties of bovine bone derived hydroxyapatite (HA) powders from ball milling and vibratory milling techniques at various calcination temperatures. The increase in calcination temperature caused the increase in crystallite size of the HA particles but no change in phase occurred until at the calcination temperature of more than 1300 °C, where tricalcium phosphate started to occur. The difference in milling method showed no obvious change in the phase formation of the corresponding HA powders but slightly smaller sizes of the vibratory milled powders were obtained with higher agglomeration as observed by SEM technique.

Acknowledgements

The authors would like to thank the Thailand Research Fund (TRF), National Metal and Materials Technology Center (MTEC), Office of Higher Education Commission (OHEC), Faculty of Science and the Graduate School, Chiang Mai University, Thailand for financial support.

References

- [1] A.Ruksujarit, K.Pengpat, G.Rujijanagul, T.Tunkasiri, Current applied physics 8 (2008) 270-272.
- [2] J. Song, Y. Liu, Y. Zhang, L. Jiao, Materials Science and Engineering A 528 (2011) 5421–5427.
- [3] B.D. Ratner, A.S. Hoffman, F.J. Schoen, J.E. Lemons, Biomaterials Science 2: 166.
- [4] M. Figueiredo, A. Fernando, G. Martins, J. Freitas, F. Judas, H. Figueiedo, Ceramics International 36 (2010) 2383-2393.
- [5] N.Y. Mostafa, Materials Chemistry and Physics 94 (2005) 333-341.
- [6] N. Monmaturapoj, C. Yathongchai, W.Soodsawang, KKU Res J 13(6): July 2008.

Biomaterials and Applications

10.4028/www.scientific.net/AMR.506

Phase Formation of Hydroxyapatite Particles at Different Calcination Temperatures

10.4028/www.scientific.net/AMR.506.170

Fabrication of P_2O_5 -CaO-Na₂O Glasses Doped with Zinc Oxide for Artificial Bone Applications

S. Thonglem^{1,a}, S. Eitssayeam^{1,2,b}, G. Rujijanagul^{1,2,c},
T. Tunkasiri^{1,2,d}, K. Pengpat^{1,2,e}, A. Munpakdee³

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

²Materials Science Research Center, Faculty of Science, Chiang Mai University,

³Department of General Science, Faculty of Science, Srinakharinwirot University, Bangkok 10110, Thailand

^asthonglem@gmail.com, ^bsukum99@yahoo.com, ^crujjianagul@yahoo.com, ^dtawee@chiangmai.ac.th,
^ekpengpat@gmail.com

Keywords: zinc oxide, phosphate network, apatite cells.

Abstract. The purpose of this work was to study the effect of ZnO on properties of P_2O_5 -CaO-Na₂O glass system for bone substituting applications. The glass formula used in this study is 45P₂O₅ - (30-x)CaO - 25Na₂O - xZnO where x = 0, 1, 3, and 5 mol%. The corresponding glasses were prepared by conventional glass melting technique at 1000 °C for 1 h. Thermal parameters of each glass were studied by differential thermal analysis (DTA). These glasses were investigated in terms of infrared spectra and in vitro bioactivity. DTA results gave the glass transition temperatures in a range 227-280°C and crystallization temperatures in the range 521-529°C. Form FTIR results, the infrared spectra of all glass samples showed vibrations of phosphate network and the transmittance intensity of glass systems decreased with increasing ZnO content. All glass samples were exhibited the growth of apatite cells at the surface after immersed in SBF for 7 days. The optimum composition was found for the glass samples containing 5 mol% ZnO which contained the most apatite layer formation.

Introduction

Phosphate glass is a representative material for bone substitute because of its chemical similarities with inorganic phase of natural bone and it has unique properties, such as low processing temperature and good biocompatibility [1-2]. The structure unit of phosphate glass is the PO₄³⁻ group, which can be attached to maximum of three neighbor PO₄³⁻ groups to produce a cross-linked structure such as Ca²⁺ and Na⁺ [3].

Calcium phosphate glasses from a ternary P₂O₅ - CaO - Na₂O system are one of the interesting glass systems of phosphate glass group. The suitable composition of this glass system was found in the samples containing 45 mol% P₂O₅. These glasses offered a low melting temperature and good bioactivity [3] and are made up of an inorganic phosphate network in their main structure. The modifications of the network can be imposed by the addition of other oxides, such as TiO₂, K₂O and ZnO [4-6].

In the study, effect of ZnO content on the thermal parameter, infrared spectra, mechanical properties and in vitro bioactivity of the 45P₂O₅ - (30-x)CaO - 25Na₂O - xZnO glasses was investigated. Zinc oxide was selected to control the reactivity since zinc is an essential trace element that has stimulatory effect on bone formation and can be used to control the interfacial reactions on vitro, therefore zinc ions released from the glasses may enhance bone regeneration [7-8].

Experimental Procedure

The glasses formula used in this study is $45\text{P}_2\text{O}_5 - (30-x)\text{CaO} - 25\text{Na}_2\text{O} - x\text{ZnO}$ where $x = 0, 1, 3$, and 5 mol\% . The batches of $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, CaCO_3 , Na_2CO_3 and ZnO with the nominal compositions as shown in Table 1, were weighted and melted at 1000°C for 1 h in alumina crucible. The melts were cast into a stainless mold in air. The glass powders were subsequently examined by differential thermal analysis (DTA: Stanton redcroft DTA model 673-4) using Al_2O_3 as reference. Infrared spectra were measured by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR). In vitro bioactivity was assessed in simulated body fluid (SBF), which was buffered to pH 7.4. The glasses were soaked in SBF and indicated for 7 days at 37°C . The morphology of glasses that immersed in SBF were investigated by scanning electron microscopy (SEM: JSM-6335F) and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX) for chemical analysis.

Table 1 Sample codes, glass compositions and melting conditions of prepared glasses.

Sample codes	Content (mol%)				Melting temperature and time (°C/h)
	P_2O_5	CaO	Na_2O	ZnO	
$\text{P}_{45}\text{C}_{30}\text{N}_{25}$	45	30	25	-	1000/1
$\text{P}_{45}\text{C}_{29}\text{N}_{25}\text{Z}_1$	45	29	25	1	1000/1
$\text{P}_{45}\text{C}_{27}\text{N}_{25}\text{Z}_3$	45	27	25	3	1000/1
$\text{P}_{45}\text{C}_{25}\text{N}_{25}\text{Z}_5$	45	25	25	5	1000/1

Results and Discussion

Thermal parameters of glasses. DTA traces of the glass samples are shown in Fig 1. The thermal analysis of DTA reveals endothermic peak and exothermic peak in the temperature range of 200 - 600°C . The endothermic peaks appeared in the range of 227 - 280°C can be ascribed to the glass transition temperature (T_g). It is also noticed that this T_g decreases with increasing ZnO content. The exothermic signals in the range 521 - 529°C can be ascribed to the crystallization temperature (T_c). These peaks are indicative of crystallization occurring in the glasses at elevated temperature.

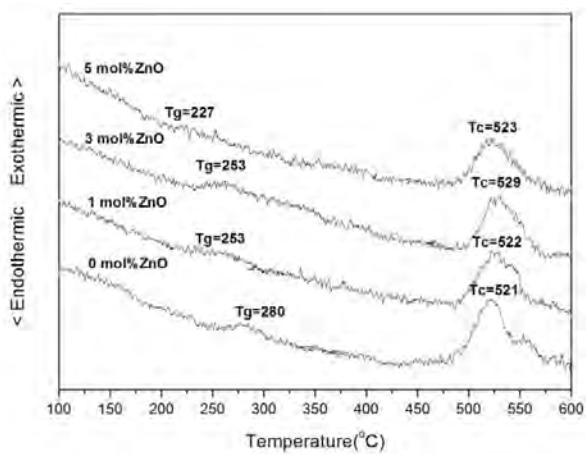


Fig. 1 DTA traces of glass samples.

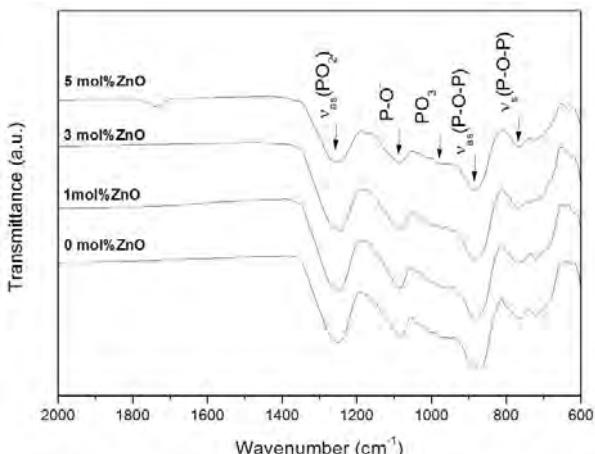


Fig. 2 Infrared spectra of glass samples.

Infrared spectra. The infrared spectra of the all glass samples are shown in Fig 2. The infrared spectra of all glass samples showed vibrations of phosphate network. The bands arising from the vibrations of phosphate in symmetric and asymmetric stretching are observed in these spectra in the

wavenumber ranging from 1400-600 cm^{-1} which are characteristic of Q¹ and Q² group [6,9]. In the region between 1400-1150 cm^{-1} corresponds to the characteristic of vibration of non-bridging PO₂ groups. In Fig. 2, PO₂ groups at about 1250 cm^{-1} can be assigned to asymmetric stretching modes, $\nu_{\text{as}}(\text{PO}_2)$, of the two non-bridging oxygen atoms bonded to a phosphorous atom in a Q² phosphate tetrahedral [6,9]. The vibrational bands around 1150-900 cm^{-1} are characteristic of terminal P-O⁻ and PO₃ groups which can be observed at about 1085 and 1025 cm^{-1} , respectively. The region between 900-700 cm^{-1} is characteristic of vibration of bridging P-O-P groups. The bands $\nu_{\text{as}}(\text{P-O-P})$ and $\nu_{\text{s}}(\text{P-O-P})$ can be observed at about 884 and 767 cm^{-1} which are assigned to the symmetric and asymmetric stretching of the bridging oxygen atoms bonded to a phosphorous atom in Q² phosphate tetrahedron [6,9]. It can be noticed that the infrared spectra of these glass samples show a decrease in transmittance intensity with increasing ZnO content.

Assessment of bioactive *in vitro*. Formation of apatite cell experiments of glass samples recorded after immersion in SBF solution for 7 days (Fig. 3.) was also evaluated by investigation of surface morphology by SEM and the chemical composition of apatite cells were detected by EDX. The apatite cells were found on the surfaces of all glass samples and typical spectra of layer containing P, Ca, O and Na atoms. The apatite formation mechanism may be explained by initial dissolution of sodium, calcium and zinc ions of glass samples which accelerates the apatite nucleation on surface of samples [6,10]. Addition of ZnO in glasses samples about 1-3 mol% results in a decrease in the growth rate of apatite formation in SBF by the nature properties of ZnO. Because the chemical durability of the glass samples is improved by the addition of ZnO, this is an amphoteric oxide and shows very low solubility in SBF [7]. However the glass samples containing ZnO up to 5 mol%, the formation of the apatite cells occurred higher as compared to sample having 1-3 mol% ZnO because the glass samples enhance apatite formation through the release of zinc ions when they have an appropriate amount of ZnO [8]. In study of K.Sharma et al [8], they reported that sample at 5 mol% ZnO have better bioactive properties than the sample having lower ZnO content which are similar to our study.

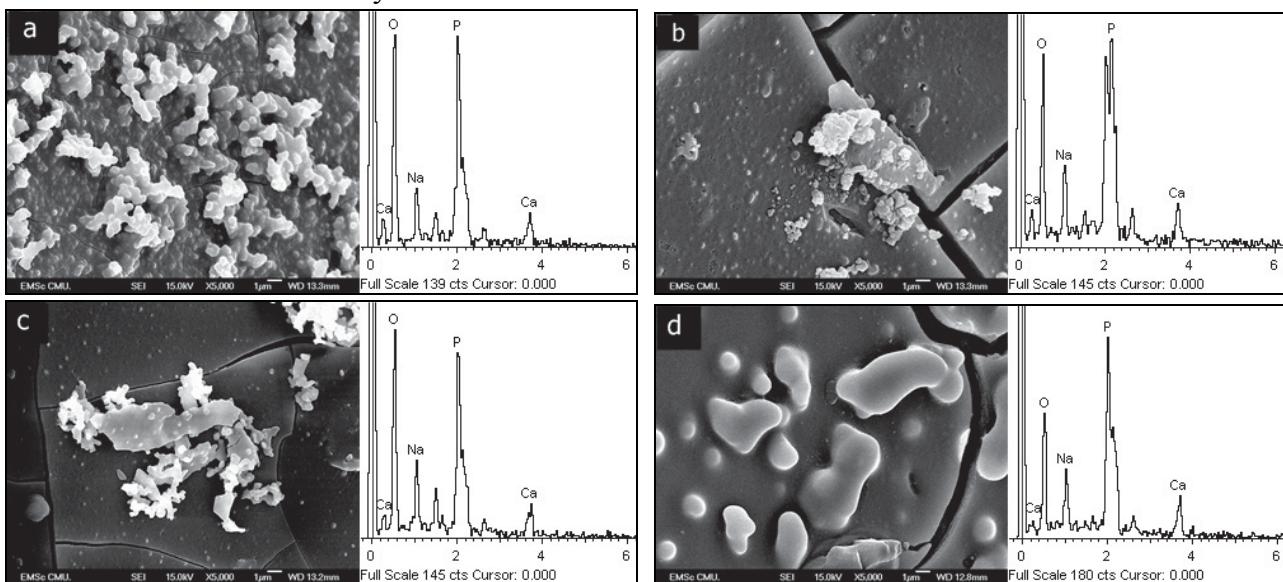


Fig. 3 Mictrostructures and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX) of porous ceramics after immersion in SBF solution for 7 days: (a) 0 mol%ZnO, (b) 1 mol%ZnO, (c) 3 mol%ZnO, and (d) 5 mol% ZnO glass samples

Conclusions

Glasses from P_2O_5 - CaO - Na_2O - ZnO system were successfully produced. DTA results suggested that the glass transition temperature of glass samples increased with increasing ZnO content in a range of 227-280°C. The crystallization temperatures can be found in the range of 521-529°C. The infrared spectra of all glass samples show vibrations of phosphate network and transmittance intensity of phosphate network decreased with increasing ZnO content. All glass samples have good bioactivity evident by the growth apatite cells at their surfaces after immersed in SBF for 7 days. The glass samples containing up to 5 mol% ZnO possessed the best bioactive response than the sample having 1-3 mol% ZnO

Acknowledgements

The authors would like to thank the Thailand Research Fund (TRF), Office of the Higher Education Commission (OHEC) Thailand, National Metal and Materials Technology Center (MTEC), Faculty of Science and Graduate School Chiang Mai University for financial support.

References

- [1] K. Franks, I. Abrahams, G. Georgiou, J.C. Knowles: *Biomaterials*. Vol. 22 (2001), p.497
- [2] I. Ahmed, M. Lewis, I. Olsen, J.C. Knowles: *Biomaterials*. Vol. 25 (2004), p.491
- [3] M. Uo, M. Mizuno, Y. Kuboki, A. Makishima, F. Watari: *Biomaterials*. Vol. 9 (1998), p.2277
- [4] V. Rajendran, A.V.G. Devi, M. Azooz, F.H. El-Batal: *J. Non-Cryst. Solids*. Vol. 353 (2007), p.77
- [5] A. Marikani, A. Maheswaran, M. Premanathan, L. Amalraj: *J. Non-Cryst. Solids*. Vol. 354 (2008), p.3929
- [6] S. Cai, W.J. Zhang, G.H. Xu, J.Y. Li, D.M. Wang, W. Jiang: *J. Non-Cryst. Solids*. Vol. 355 (2009), p.273
- [7] M. Kamitakahara, C. Ohtsuki, H. Inada, M. Tanihara, T. Miyazaki: *Acta.Biomat.* Vol 2(2006), p.467
- [8] K. Sharma, A. Dixit, S. Bhattacharya, Jagannath, M.N. Deo, G.P. Kothiyal: *Appl. Surf. Sci.* Vol. 256 (2010), p.3107
- [9] D. Carta, J.C. Knowles, M.E. Smith, R.J. Newport: *J. Non-Cryst. Solids*. Vol. 353 (2007), p.1141
- [10] Y. Zhang, J.D. Santos: *J. Eur. Ceram. Soc.* Vol.21 (2001), p.169

Biomaterials and Applications

10.4028/www.scientific.net/AMR.506

Fabrication of $P_{2}O_5$ -CaO-Na₂O Glasses

Doped with Zinc Oxide for Artificial Bone Applications

10.4028/www.scientific.net/AMR.506.509

Effect of Crystalline Morphology on Mechanical Properties of PPB Polymer Nanofiber Composite

S. Sangthaiyarak^{1, a}, N. Tawichai^{2, b}, K. Pengpat^{1, c}, G. Rujijanagul^{1, d},
T. Tunkasiri^{1, e}, S. Eitssayeam^{1, f}

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

²School of Science, Mae Fah Luang University, Chiang Rai, Thailand

^amamamayz@hotmail.com, ^bn_tawichai@hotmail.com, ^ckpengpat@gmail.com,
^drujjianagul@yahoo.com, ^etawee@chiangmai.ac.th and ^fS. Eitssayem@yahoo.com

Keywords: Nanofiber, mechanical properties, composite

Abstract: In this work, the effects of crystalline morphology on the mechanical properties of polycaprolactone/polyvinyl alcohol/ butterfly pea extract (PPB) nanofiber composite were investigated. Biopolymer nanofiber composite of PPB was fabricated by electrospinning technique using polycaprolactone concentration and distance of nozzle to ground collector of 7 wt% and 20 cm, respectively. The influence of applied voltage (vary from 15-25 kV) on the stress-strain curves was also observed. The structure and morphology of electrospun PPB nanofibers were investigated by x-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). It was found that, the degree of crystallinity increased with applied voltage and the mechanical properties was affected by the morphology of PPB nanofiber.

1. Introduction

Nowadays, polymer nanofiber composites have an important role for biomaterials. They have been developed and becoming popular among many researchers^[1]. Polycaprolactone (PCL) is one of the polymers with a high degree of crystallinity and hydrophobicity. ^[2]It is highly compatible with skin and suitable for many biomaterial applications^[3]. However, it exhibited low tensile strength and brittle. Then, polyvinyl alcohol (PVA) was chosen to mixed with PCL for forming nanofiber composite due to its high tensile strength and flexibility^[4]. In this work, PCL/PVA mixed with butterfly pea extract polymer nanofiber composites were fabricated using electrospinning technique. The influences of applied voltage on fiber diameter and crystalline structures were reported. Further, the relation between fibers morphology and mechanical properties was also studied.

2. Experimental procedure

2.1 Fabrication of PPB polymer solution

Polycaprolactone(PCL): $[O(CH_2)CO]_n$, $[M_w=80,000 \text{ g/mol}]$, (Aldrich)at concentration of 7wt% was dissolved in acetone (Merck) by stirring at 50°C for 24 h. Solution of 8 wt% polyvinyl alcohol (PVA): $[C_2H_4O]_n$, $[M_w=100,000 \text{ g/mol}]$, (Fluka) was dissolved in the extracted butterfly pea solution by stirring the solvent and particulate polymer at 50 °C for 3 h, After that, bothsolutions were left at room temperature until the solid was fully dissolved.

2.2 *Electrospun PPB nanofiber*

The electrospinning apparatus consisting of a high-voltage source (SPELMAN SL600) and two 60 ml glass syringes with stainless capillary nozzles of diameter 0.9 mm and length 10 mm were used. These nozzles were replaced diagonally with rotating collector 45°C. Fibers were collected on PVC collector of diameter 30 mm covered with an aluminium foil, rotating speed 12 rpm. Distance between the nozzle tips to the rotating collector was 20 cm. The spinning electric potential were 15, 20 and 25 kV. The PPB electrospun fibers (PCL and PVA-Butterfly pea) were deposited on to the rotating collector simultaneously. The electrospinning nozzle was connected by high-voltage supply of positive polarity and the collector was grounded. Electrospun PPB nanofibers composite were produced using 60 ml/24 h solution flow rate, rotating collector speed was 12 rpm. Electrospun nanofiber composites were collected using deposit time of 24 h at room temperature. After deposition, the electrospun nanofiber composite were placed in desiccators for 24 h.

3. Characterization of PPB polymer nanofiber composite

3.1 *Scanning electron microscopy (SEM)*

The morphology of the electrospun PPB nanofiber composites were observed under a JEOL JSM-6335F scanning electron microscope. Specimens for SEM analysis are mounted on the copper stub using carbon coated double sided adhesive tapes. The surface was coated with gold using a sputtering coater in an argon atmosphere.

3.2 *X-ray diffraction (XRD) and degree of crystallinity*

X-ray diffraction (XRD) patterns were obtained using a Rigaku Mini Flex II diffractometer operated in parallel beam mode. The X-ray source using Cu K_α radiation and both incident and diffracted beam monochromators were used. Electrospun PPB nanofibers composite specimens were mounted on a Si-glass sample holder. The 2θ scanning step was 0.04°; the range ranging from 10° to 30° and the integration time at each step of 1.5 s. The degree of crystallinity (L_{hkl}) of PPB nanofiber was calculated as $\lambda/\beta\cos\theta$, where λ is wavelength, 1.54°, β is the peak width at half maximum and θ is Bragg's angle.

3.3 *Tensile tests*

Tensile test specimens using an Instron 5566 at 10 mm/min. Ultra-sensitive testing equipment was used to measure the load vs. strain for PPB polymer nanofiber composite. The specimens were tested using static load cell 1 kN with a load resolution of 50 nm and extension resolution of 35 nm. Tensile test specimens were cut using cutting blade with a gauge length of 2 cm and a width of 2.4 cm in aligned directions.

4. Results and Discussions

4.1 *Applied voltage on microstructure and morphology*

Fig. 1 shows the SEM micrograph and morphology of PPB electrospun polymer nanofiber composite at different applied voltages. It was found that, PPB electrospun polymer nanofiber composite at applied voltage of 15 kV shows the largest diameter (15.94 nm) as shown in Fig. 1 (a). And the diameter were similar for nanofiber composite at applied voltages of 20 kV (9.08 nm) and 25 kV (9.5 nm) as shown in Fig. 1(b) and 1(c), respectively.

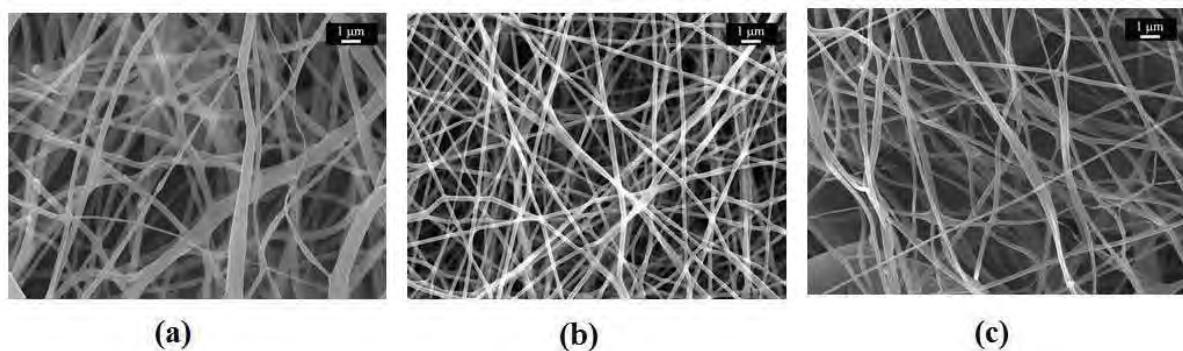


Fig. 1 SEM micrograph and morphology of PPB electrospun polymer nanofiber composite at different applied voltages (a) 15 kV, (b) 20 kV and (c) 25 kV.

4.2 Phase formation and degree of crystallinity

The XRD patterns of PPBnanofiber composite were shown in Fig.2. It was found that the high intensity broad peaks at 22° and 24° were observed for all samples. Moreover, the intensity of the peaks increased with increasing applied voltage. These may be due to the applied voltage to accelerate and stretch the polymer jet overcome surface tension of polymer solution. Then, the suitable applied voltage for this condition is 20 kV.

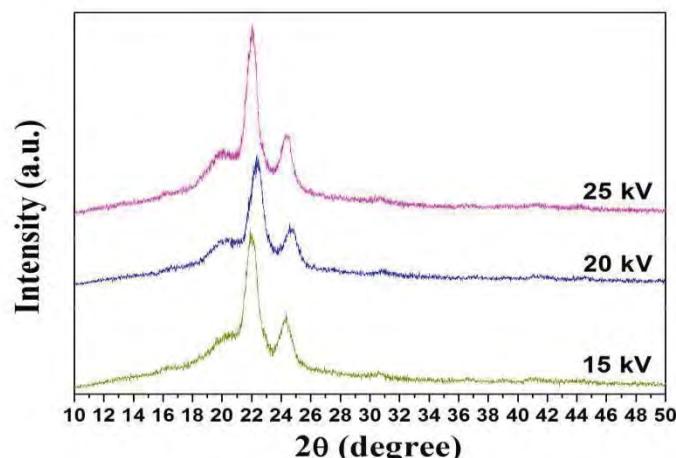


Fig.2 The XRD profiles of PPB nanofiber composite were show.

4.3 Effect of applied voltage on mechanical properties of spun PPB

The stress-strain curves of PPB nanofiber composite at difference applied voltage are plotted in Fig.2. It is clearly seen that all samples exhibited no yield point and have a plastic deformation behavior. The plateua stage was the longest at the lowest applied voltage; whereas, nanofiber produced from 25 kV does not exhibit the presence of a plateau. It can be deduced from the stress-strain curves that nanofiber ductility decreases as applied voltage increases, indicating that crystalline morphology of nanofiber are different when produced from different applied voltage. This is supported by XRD and degree of crystallinity result. The modulus and tensile strength of PPB nanofiber composite at 20 and 25 kV are superior 15 kV. The elastic modulus for 20 and 25 kV were 132.98 MPa and 1179.68 MPa, respectively. For 15 kV the value of elastic modulus was 91.6 MPa.

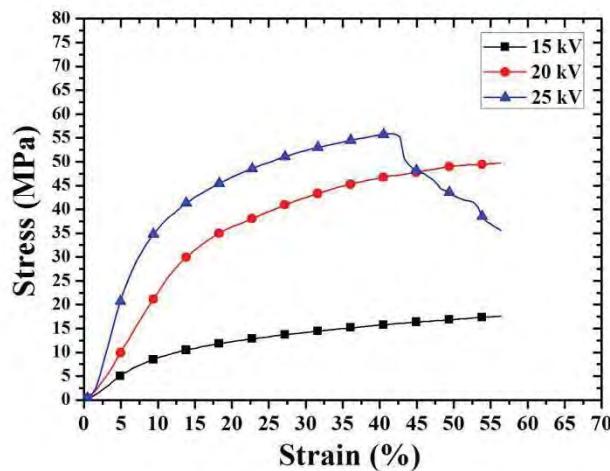


Fig.3. Stress-strain curves of PPB nanofiber composite at difference applied voltage

Conclusions

In conclusion, PPB polymer nanofiber composite with small diameters was successfully produced using lower applied voltage. Nanofiber diameter and degree of crystallinity are influenced by applied voltage. The ductility of PPB polymer nanofiber composite decreased with applied voltage.

Acknowledgements

The authors would like to thank the Thailand Research Fund (TRF), Office of the Higher Education Commission (OHEC) Thailand, National Metal and Materials Technology Center (MTEC), Faculty of Science and Graduate school, Chiang Mai University for financial supports.

References

- [1] V. Romeo, Fondosocialeuropeo, programmaoperativonazionale 2000/2006.
- [2] D.H. Reneker, W. Kataphinan, A. Theron, E. Zussman, A.L. Yarin, *Polymer*, 43 (2002) 6785-6794
- [3] Wikipedia, the free encyclopedia. Polycaprolactone.
- [4] Wikipedia, the free encyclopedia. Polyvinyl alcohol.

The Preparation and Morphology of Biphasic Calcium Phosphate Ceramics

P. Saiwanich¹, K. Pengpat^{1,2}, G. Rujijanagul^{1,2}, U. Intatha³
and S. Eitssayeam^{1,2*}

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

²Materials Science Research Center, Faculty of Science, Chiang Mai, 50200, Thailand

³School of Science, Mae Fah Luang University, Chiang Rai, 57100 Thailand

* Corresponding author: sukum99@yahoo.com

Keywords: Biphasic calcium phosphate; Hydroxyapatite; Beta-tricalcium phosphate; Sol Gel

Abstract. In this work, the preparation and morphology of biphasic calcium phosphate (BCP) have been studied. The biphasic calcium phosphate (BCP) ceramics were prepared by mixing between hydroxyapatite (HA) and Beta-tricalcium phosphate (β -TCP) powder by ball milling technique with different ratios (100:0, 80:20, 60:40, 50:50, 40:60, 20:80 and 0:100). After that the mixtures were formed by Gel casting method and then sintered at 1200°C, respectively. The phase formation of the biphasic calcium phosphate ceramics were studied by X-ray diffraction (XRD) and their ceramic microstructure, shrinkage and density were investigated.

Introduction

Calcium phosphate materials such as hydroxyapatite ($(Ca_{10}PO_4)_6(OH)_2$, HAP) and beta-tricalcium phosphate (β -Ca₃(PO₄)₂, β -TCP) have been widely used for bone substitution due to close similarity of their composition to inorganic phase of natural bone and high biocompatibility with natural bone [1-2]. Hydroxyapatite ($(Ca_{10}PO_4)_6(OH)_2$, HAP) is one of the bio-ceramic materials that are the most favorite compound used in medical applications because of their biocompatibility, bioactivity and osteoconductivity properties [3]. The porous hydroxyapatite can enhance their ability to adhere the surface of the material between cells and induce bone formation [4]. The synchronization rate and the amount of bone emerging depend on the porosity, pore size and path of pore connectivity [5]. However, hydroxyapatite is non-resorbable and high in inertia material.

Many researchers are studying on the combination of HAP and TCP so called biphasic calcium phosphate (BCP). Biphasic tricalcium phosphate can increase bone formation as well by accelerating the creation of a new bone while maintaining the stability and mechanical strength [6]. Decomposition of tricalcium phosphate in biphasic calcium phosphate is a release of calcium ion (Ca²⁺) and phosphate ion (PO₄)³⁻, flowing into the biological agents in the body and their reaction is the same as that of the bone formation [7-8].

This work aims to study the preparation and morphology of biphasic tricalcium phosphate with various ratios of HAP:TCP of by the gel casting method.

Experimental Procedure

The pure hydroxyapatite powder was prepared from natural bovine bone by a sequence of thermal processes. The fresh bones were cut into smaller pieces and cleaned to remove macroscopic adhering impurities. The bone samples were boiled in distilled water for 8 h for removal of the bone marrow and tendons. Then the bone was deproteinized by continuously boiling in water. The boiled

bone samples were dried over night at a temperature of 200°C. The deproteinized bones were calcined at 800°C for 3 h. The calcined bones were crushed into small pieces and milled in a ball mill pot for 24 h using ethanol as a milling media to obtain the hydroxyapatite powder.

The pure beta-tricalcium phosphate powder was prepared from mixing precursor Calcium carbonate (CaCO_3) and Diammonium Phosphate ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$). The mixture was ball-milled employing the same process that mentioned earlier. Then the mixture was dried at 80 °C and calcined at 1000°C with the heating/cooling rate of 10°C/min. Then the mixture was dried at 80°C. Gel casting has significant advantages over other technique in term of dimensional accuracy and complex shaping capabilities, and moreover, the uniform structure and high strength. Therefor, in this work, the BCP powder was formed by gel casting using gelatin as binder mixed with an anti precipitation agent. After that green bodies were sintered at 1200°C. The phase identification powders were examined via X-ray diffraction (XRD: Philip X'pert) techniques. For the micro structural analysis, the ceramics were mounted on stubs, gold-coated and viewed under scanning electron microscope (SEM: JEOL JSM 5910LV -7274).

Result and Discussion

Powder XRD patterns of the biphasic calcium phosphate (BCP) ceramics are shown in Fig.1.

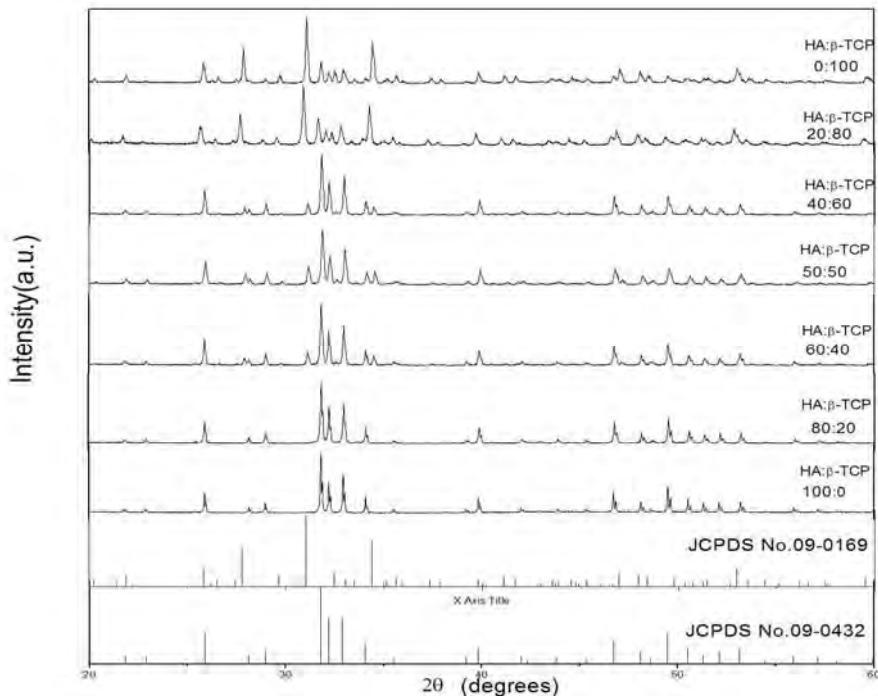


Fig.1. X-ray diffraction patterns of the ceramics after sintering at 1200 °C

The XRD results of hydroxyapatite (HA:β-TCP, 100:0) and Beta-tricalcium phosphate (HA:β-TCP, 0:100) ceramics show that the pure hydroxyapatite and pure Beta-tricalcium phosphate phase. Analysis was done according to JCPDS No.09-0432 and JCPDS No.09-0169, respectively. For the other compositions of BCP ceramics, the phase formation of HA phase shows decrease with decrease HA composition. The shrinkage and densities of the biphasic calcium phosphate (BCP) ceramics are shown in Fig.2. The shrinkage of BCP ceramics was found is depend on the ratio of HAP:β-TCP, water and gelatin during gel casting process. The shrinkage of BCP ceramics increased with increasing of β-TCP content until 60% and then decreased dramatically.

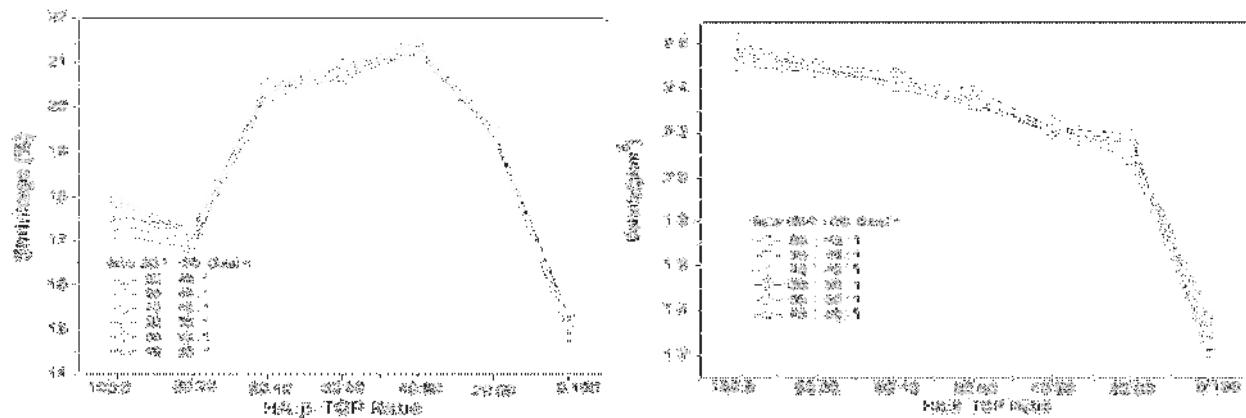


Fig.2 . Shrinkage and density of BCP ceramics after sintering at 1200 °C

The maximum shrinkage being recorded for a 40HA:60 β -TCP ceramic is ~21%. The densities of BCP ceramics depended on the ratio of HA: β -TCP. The densities decrease with increasing β -TCP content. It is known that the density is the most important factor for a mechanical properties since the strength of ceramics are in good correlation with density.

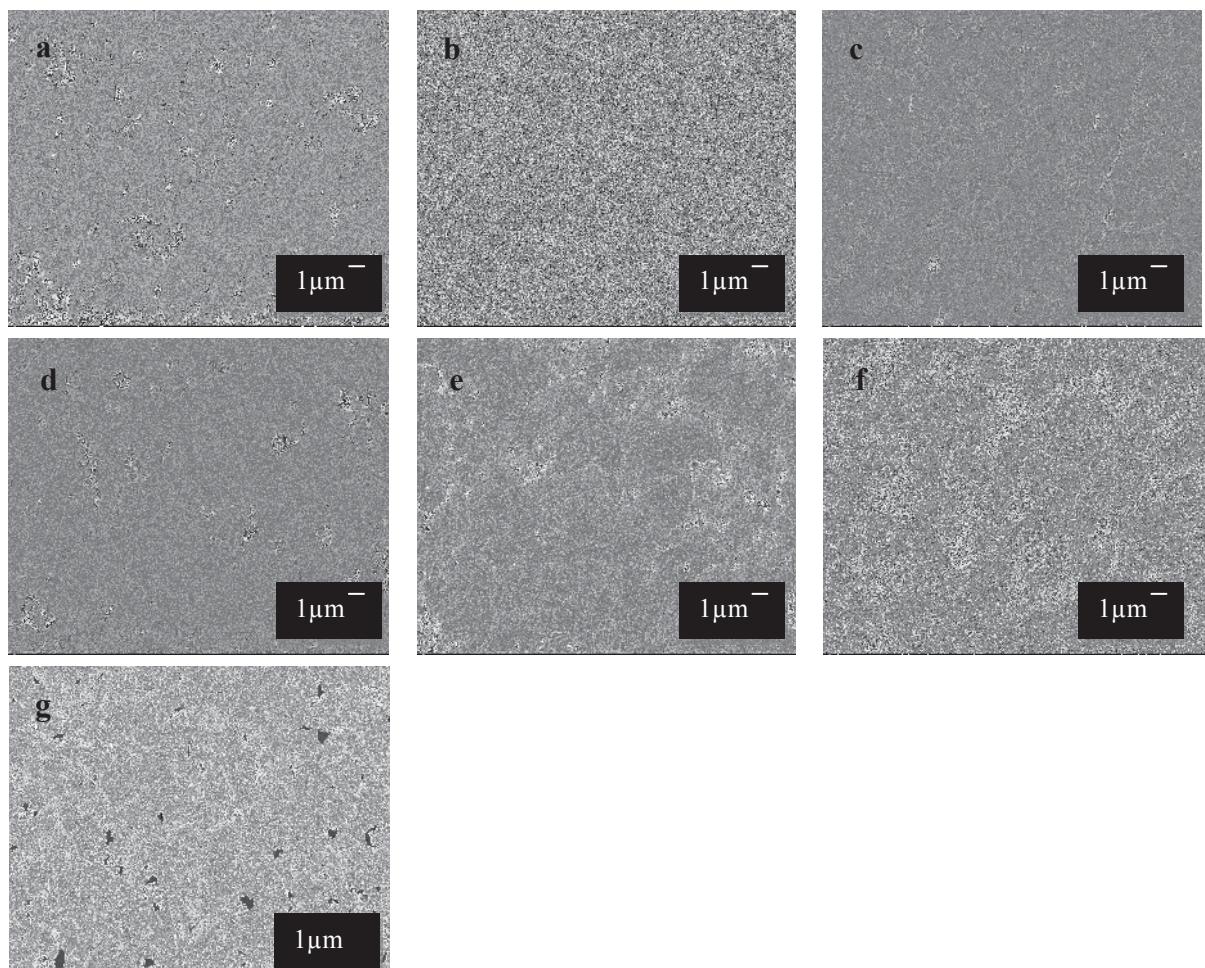


Fig.3. SEM micrographs of BCP scaffold at various ratio HA: β -TCP, (a) 100:0, (b) 80:20, (c) 60:40, (d) 50:50, (e) 40:60, (f) 20:80, (g) 0:100

The morphology of BCP ceramics are shown in Fig.3. The morphology of pure HA (Fig.3 (a)) showed as the needle-like shape on the surface and the grains are clearly connected together, resulting in low porosity. The grain size increases with increasing β -TCP contents. However, the pure β -TCP (Fig.3(g)) exhibited the highest porosity.

Conclusion

The biphasic calcium phosphate(BCP) ceramics were prepared by mixing between hydroxyapatite (HAP) and beta-tricalcium phosphate(β -TCP) powder with different ratios of (100:0, 80:20, 60:40, 50:50, 40:60, 20:80 and 0:100). ball-milling technique was employed followed by sintering of 1200 °C. The phase formation of BCP ceramics are consisted of hydroxyapatite (HA) and Beta-tricalcium phosphate(β -TCP) phase. The shrinkage of BCP ceramics increased with increasing of β -TCP content until 60% and then decreased dramatically. The densities decrease with increasing β -TCP content. The grain size of the biphasic calcium phosphate ceramics increased with the increasing β -TCP content.

Acknowledgement

The authors would like to express their sincere gratitude to the Thailand Research Fund (TRF), and the Graduate School and Faculty of Science, Chiang Mai University, Thailand for their financial supports. We wish to thank the National Research University Project under Thailand's Office of the Higher Education Commission for financial support.

References

- [1] S.Kannan,S.I. Vieira,S.M. Olhero,P.M.C. Torres,S. Pina,O.A.B. da Cruz e Silva,J.M.F Ferreira, *Acta Biomaterialia*7,(2011),p.1835
- [2] ANBALAGAN BARAMURUGAN,Ceramics-Silikáty50(1),(2006),p.27
- [3] Joon B.Park,Joseph D. Bronzino, *Bioceramics properties Characterization and Applications*, (2008),p.184-201.
- [4] D. Tadic,F.Beckmann,K.Schwarz,M.Epple, *Biomaterials* 25,(2004),p.3335-3340.
- [5] I.Mamjubala, A.Woesz, C.Pilz, M.Rumpler, N.Fratzl-Zelman, P.Roschger, J.Stampfl, P.Fratzl, *J.Mater. Sci.:Mater.Med.*16,(2005),p.1111-1119.
- [6] Y. Xie, D. Chopin, C. Morin, P. Hardouin, Z. Zhu, J. Tang, J. Lu, *Biomaterials* 27,(2006),p.2761-2767.
- [7] G. Daculsi, *Biomaterials* Vol.19,(1998), p.1473-1478.
- [8] G. Daculsi, R.Z. Legeros, E. Nery, K. Lynch, B. Kerebel, *J. Biomed. Mat. Res.* 23, (1989),p.883-894.



Effects of GeO_2 addition on physical and electrical properties of $\text{BaFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ ceramic

P. Kantha ^a, N. Pisitpipathsin ^a, K. Pengpat ^{a,*}, S. Eitssayeam ^a, G. Rujijanagul ^a, R. Gua ^b, Amar S. Bhalla ^b

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

^bDepartment of Electrical and Computer Engineering, College of Engineering, University of Texas at San Antonio (UTSA), San Antonio, TX 78256, USA

ARTICLE INFO

Article history:

Available online 25 April 2012

Keywords:

A. Ceramics
D. Crystal structure
D. Dielectric properties
D. Electrical properties

ABSTRACT

This paper presents the effect of GeO_2 glass former on the physical and electrical properties of $\text{BaFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ (BFN) perovskite ceramics. The BFN powder was prepared by a conventional mixed-oxide method and the GeO_2 contents, ranging from 1 to 5 wt.%, were subsequently added to the calcined BFN powder. The mixtures were pressed and sintered to form dense ceramics. We showed that, with the addition of GeO_2 , the maximum density was achieved at lower sintering temperature, approximately 200–225 °C lower than those required by the pure BFN ceramic. However, the densities of these GeO_2 doped BFN ceramics were slightly lower than those of pure BFN due to the occurrence of pores. We also found that the addition of GeO_2 reduces the dielectric loss at room temperature from 4.29 to 0.39–0.79 but the dielectric constant at room temperature decreased with the increased GeO_2 concentrations. With small amount of added GeO_2 , ferroelectric property of BFN ceramics was also obtained, as confirmed by their hysteresis loops.

© 2012 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Barium iron niobate: $\text{BaFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ (BFN), due to its giant dielectric constant, has been receiving increasing attention for applications in electroceramic components such as high dielectric ceramic capacitors [1–5]. It is also one of the perovskite ceramics with a relaxor-like ferroelectric behavior. However, in order to achieve the required densification, sintering temperatures used in the preparations of BFN ceramics are very high, often in the range of 1350–1400 °C as reported by Eitssayeam et al. [6]. Lower sintering temperature of BFN is highly desirable especially for multilayer capacitor fabrication. This is because the BFN ceramics are often required to be co-fired with an internal Ag/Pd alloy electrode. Over firing could lead to the formation of interfacial micro defects and electrode loss.

Much research has been done in order to reduce the sintering temperature of the BFN ceramics. The lower temperature fabrication of BFN perovskite ceramics could be achieved by using fluxing agents as sintering aids. Several fluxing agents including B_2O_3 , LiF and Bi_2O_3 have been reported to reduce the sintering temperature [7,8]. However, with the fluxing agents, the dielectric loss ($\tan \delta$) of the resulting BFN ceramics are higher than that of perovskite ceramics. They are often too high to be used in

multilayer capacitor applications. In order to achieve lower sintering BFN ceramics with sufficiently low dielectric loss, we have considered another sintering aid.

This study focused on effects of GeO_2 -glass former addition on physical and electrical properties of BFN ceramics. This glass former has a complete polymerized 3-D tetrahedral structure with Ge in fourfold coordination (Ge^{4+}). It has been reported that Ge^{4+} cations like to segregate along the grain boundary, resulting in the reduction of the jump of mobile ions. As reported by Secco et al. [10], a lower ionic hopping frequency is obtained which in turn caused the decrease in conductivity of the ceramics.

2. Experimental procedure

Pure BFN powder with cubic structure was prepared by solid-state reaction method. The reagent powders of BaCO_3 , Fe_2O_3 and Nb_2O_5 were used as starting materials. The mixtures were ball-milled together in ethanol media for 24 h with zirconia balls and dried at 120 °C. After drying, the mixed powder was calcined at 1200 °C with 4 h soaking time and at 5 °C/min heating/cooling rate. GeO_2 glass former was then added into the calcined BFN powder with varying concentrations ranging from 1 to 5 wt.%. Each batch was mixed by vibro-milling for 30 min in ethanol. The as-received slurries were dried and uniaxially pressed into 10 mm diameter pellets at the pressure of 1 ton. These pellets were subsequently sintered at various temperatures in the range of 1075–1175 °C at room atmospheric pressure with 4 h soaking time.

* Corresponding author.

E-mail addresses: joonjanz_462@hotmail.com (P. Kantha), kamonpan.p@cmu.ac.th (K. Pengpat).

An X-ray diffractometer and a Scanning Electron Microscope (SEM) coupled with EDS were used to investigate the phase formation and identify the phases present. Their densities were measured by Archimedes' principle. The mean linear intercept method was used to determine the grain size. For the electrical measurements, two circular areas on the surface of each pellet were polished and coated with silver paste. The dielectric measurements at 1 kHz with variation of temperatures between room temperature and 250 °C were carried out using LCR meter. The ferroelectric hysteresis loops were measured at room temperature by using a ferroelectric tester at 1.0 kV/cm.

3. Results and discussion

3.1. Density and sintering behavior

The maximum density values of GeO₂ doped BFN with GeO₂ added between 1 and 5 wt.% were in a range of 5.53–5.93 g/cm³ as shown in Fig. 1. It was reported in [6] that the pure BFN ceramic produced by the mixed oxide method obtained its maximum density of approximately 6.00 g/cm³ by using sintering temperature as high as 1350 °C. In this work, the maximum density was obtained at a lower sintering temperature with the addition of GeO₂. To obtain such density the sintering temperatures of the GeO₂ added ceramics were 1125–1150 °C, approximately 200–225 °C lower compared to that of the pure BFN. The density values of the GeO₂ added ceramics decrease almost linearly with GeO₂ concentrations. Since the melting point of GeO₂ is 1115 °C, the presence of molten GeO₂ in the liquid phase during sintering process [11] may lead to the formation of pores in the GeO₂ added ceramics. Similar results were obtained by Pollet and Marinel [9] and Intatha et al. [7], who reported that the porous microstructures caused the reduction of the bulk density in their ceramic samples.

3.2. Phase formation

The XRD patterns of all BFN ceramics with various GeO₂ contents (Fig. 2) show that the main peaks were matched with the perovskite BaFe_{0.5}Nb_{0.5}O₃ phase with monoclinic structure similar to that of the pure BFN ceramics studied by Chung et al. [8]. However, the weak extra diffraction peaks were found to coexist with the BFN main peaks of all GeO₂ doped samples, indicating the presence of secondary phases. These peaks could be indexed as Ba₃Fe₂Ge₄O₁₄, BaGeO₃ and BaGe₂O₅ phases and they were found to increase gradually with increasing amount of GeO₂ glass former. This may indicate that the small Ge⁴⁺ ions moved into grain boundaries during sintering process and formed the secondary

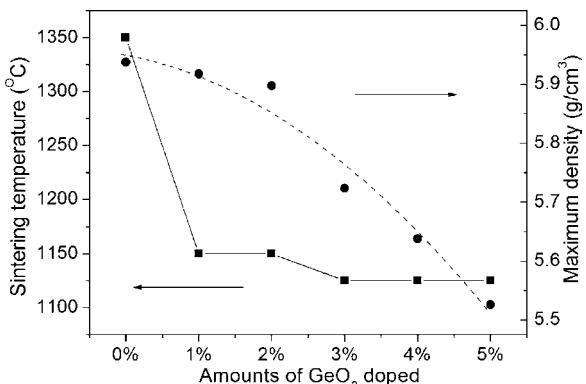


Fig. 1. Plot of optimum sintering temperatures and maximum densities as amounts of GeO₂ doped BFN ceramics.

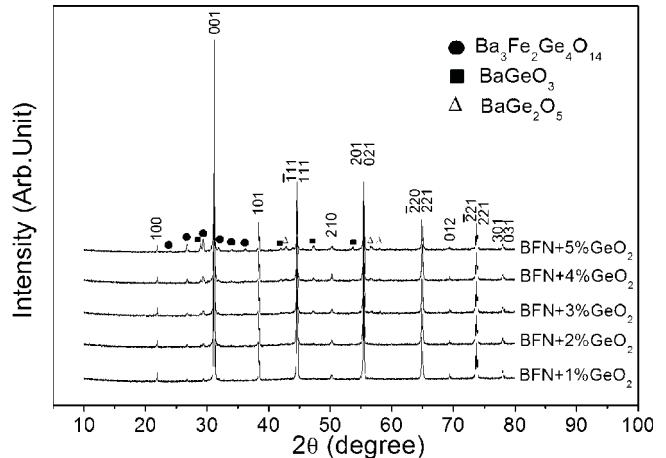


Fig. 2. XRD patterns of GeO₂ doped BFN ceramics.

phase by replacing Nb⁵⁺, leading to the change in crystal structure from cubic to monoclinic phase.

3.3. Microstructures

The microstructure of the pure BFN ceramic [Fig. 3(a)] contains few pores at the grain boundaries with the average grain size of approximately 7.93 μm. This value is approximately five times larger than that found in the microstructures of the GeO₂ added BFN ceramics which have the average grain size between 1.51 and 1.64 μm. Fig. 3(b) shows the example of their microstructure. The inhibition of grain growth which occurred in the BFN ceramics with GeO₂ addition might be attributable to the occurrence of liquid phase occurred during sintering similar to result as found in [11]. Since high amount of liquid in the ceramics lead to the reduction of the rate of grain growth, this confirmed the existence of diffusion-controlled growth mechanism in this system. Similar results were demonstrated by Kim et al. [12]. Fig. 4 illustrates the evidence of long needle-shaped crystals found around the grain boundaries of the GeO₂ added ceramic. This could imply that the liquid phase formed during sintering at elevated temperature subsequently crystallized into the second phase while the ceramics were cooled to room temperature. The EDS analysis was employed to identify the atoms in the second phase crystals. The EDS data revealed significant amount of Ge atoms (1.78 wt.%) presented in the crystal phase. This confirms the formation of the GeO₂ based second phase compounds in the GeO₂ added ceramics which is consistent with the XRD result.

3.4. Dielectric properties

The dielectric constant of the GeO₂ doped BFN ceramics increases gradually with increasing temperature as can be seen in Fig. 5. The ceramic samples with 1 wt.% GeO₂ content exhibited the maximum dielectric constant (ϵ_r) between 3500 and 5500 over a wide temperature range from room temperature to 250 °C. However, more amount of GeO₂ causes the dramatic drop in ϵ_r . This reduction of ϵ_r which occurred in higher GeO₂ doped BFN ceramics might be due to the low-dielectric-constant additive dilution effect of GeO₂ glass former. In addition, the Ge⁴⁺ cations (low resistivity) segregation surrounded grain boundary may lead to increase the large difference conductivity between insulating grains of BFN and semiconducting grains of GeO₂, resulting in the enhance resistivity at grain boundary which in turn caused the decrease in ϵ_r of GeO₂ doped BFN ceramics. This structure can be modeled as an equivalent electrical circuit consisting of a series of two parallel

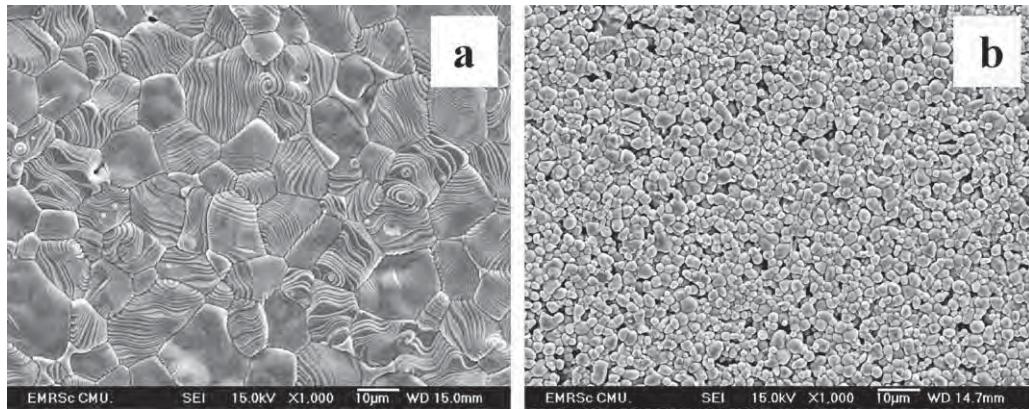
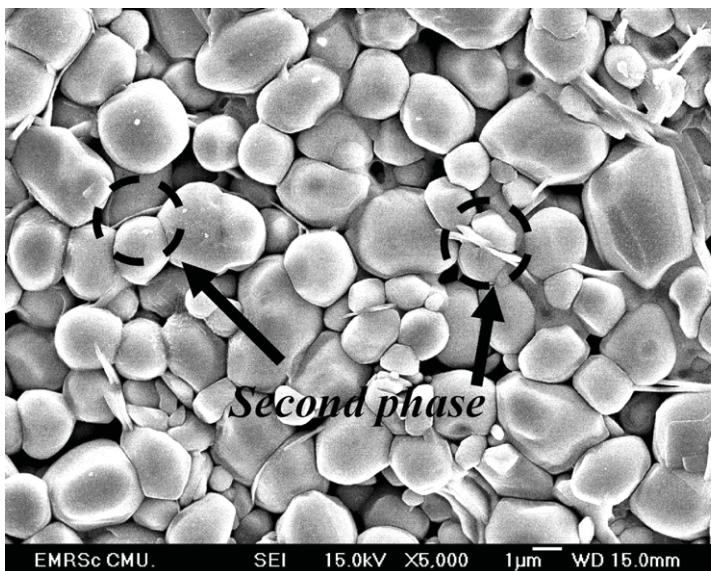


Fig. 3. SEM surface micrographs of (a) BFN and (b) BFN doped with GeO₂ contents.



Element	Weight %	Atomic %
O K	14.22	52.88
Fe K	4.48	4.77
Ge K	1.78	1.46
Nb L	31.09	19.91
Ba L	48.44	20.98
Totals	100.00	100.00

Fig. 4. SEM micrographs and EDS results of second phases in 5 wt.% GeO₂ doped BFN ceramics.

circuits of a resistance and a capacitor [13], one parallel circuit representing the grain effects (high resistive component) and the other the grain boundaries (low resistive component). The temperature dependence dielectric loss ($\tan \delta$) of all samples exhibits opposite trends to that of the ε_r . The increase in temperature causes the gradual reduction in $\tan \delta$. However, $\tan \delta$

changed were insignificance with the GeO₂ addition. The values were between 0.2 and 0.8 in all our samples.

In order to compare the dielectric properties of the GeO₂ added BFN ceramics to that of the pure BFN, the dielectric parameters with various temperatures are tabulated in Table 1. In our previous work [7], the ε_r of pure BFN ceramic was approximately 5000 at room temperature and increased to 132,800 at 200 °C, while $\tan \delta$ were 4.29 at room temperature and decreased with the rising of the temperature to 200 °C. The ε_r at high temperature was lower compare to that of our previous work, while the overall $\tan \delta$ values

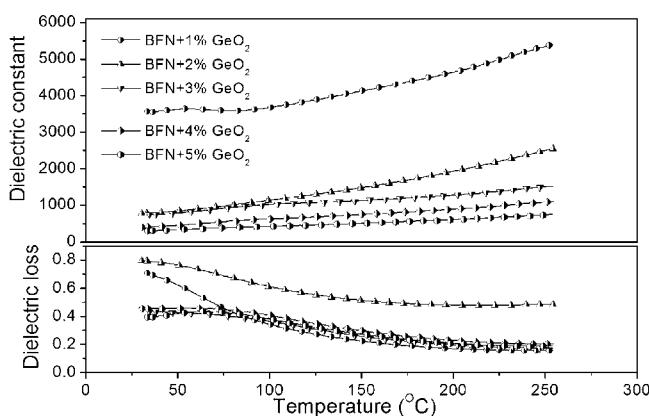


Fig. 5. Dependence of ε_r and $\tan \delta$ on temperature for GeO₂ doped BFN ceramics.

Table 1

Temperature dependence of dielectric properties at 1 kHz for BFN and GeO₂ containing BFN ceramics.

Sample	Sintering temperature (°C)	Room temperature		100 °C		200 °C	
		ε_r	$\tan \delta$	ε_r	$\tan \delta$	ε_r	$\tan \delta$
BFN [7]	1350	5023	4.29	64,811	0.96	132,755	0.35
1% GeO ₂	1150	3564	0.71	3679	0.34	4642	0.16
2% GeO ₂	1150	772	0.79	1137	0.61	1940	0.47
3% GeO ₂	1125	747	0.43	1019	0.36	1272	0.19
4% GeO ₂	1125	409	0.45	623	0.40	882	0.23
5% GeO ₂	1125	305	0.39	425	0.38	607	0.21

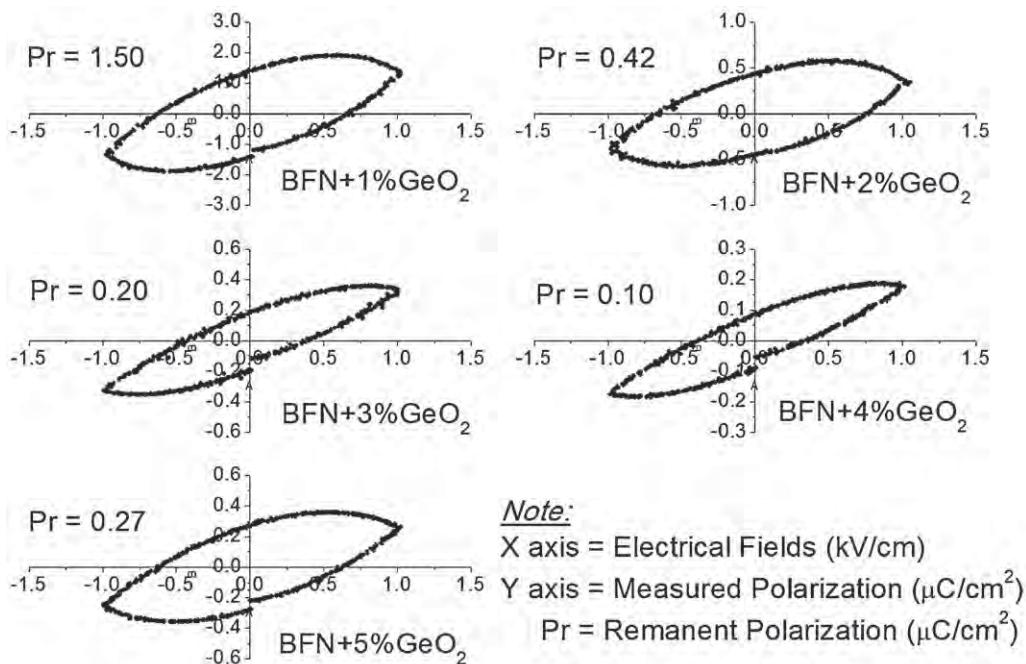


Fig. 6. Ferroelectric hysteresis loops of doped BFN ceramics at various GeO_2 contents.

in our work are lower. This may be attributed to the existence of the GeO_2 based second phases and the difference in grain size of the GeO_2 added ceramics. Besides sintering conditions, the dielectric properties of BFN ceramic are strongly dependents on doping elements and its microstructure as reported in [7,9].

3.5. Ferroelectric behavior

The ferroelectric property of the GeO_2 added BFN ceramics was studied by a typical Sawyer–Tower circuit, and the results are shown in Fig. 6. The polarization behavior exhibited by all ceramic samples may be classified as a very high loss capacitor typed loop, meaning that those samples have high conductivity. However, the remanent polarization (P_r) of all our samples is very low, approximately $1.50 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ for the 1 wt.% GeO_2 added sample and they were found to decreases with increasing GeO_2 content. Therefore, we concluded that the P–E loop of the GeO_2 added BFN ceramic might not be the feature of truly ferroelectric; this may be due to the effect of space-charge instead of dipoles between high resistivity grains and low resistivity grain boundaries in these ceramic as can be explained by using Maxwell–Wagner theory, which often occurs in the heterogeneous systems in which the component dielectrics have different conductivities [14].

4. Conclusion

The BFN ceramics with GeO_2 glass former addition were studied. The liquid phase occurred during sintering plays an important role in controlling the densification and microstructure of the GeO_2 added BFN ceramics. The maximum density of the GeO_2 added ceramic can be achieved by using sintering temperatures in the range of 1125 – 1150 °C, lower than that of the pure BFN ceramic which normally uses 1350 °C to sinter the densest ceramic bulk piece. The grain size, porosity and second phases present in the GeO_2 added samples affect the dielectric and

ferroelectric properties. The optimum property of broad dielectric curve over a wide temperature with the value between 3500 and 5500 , and the $\tan \delta$ value of about 0.2 – 0.8 is obtained from the 1 wt.% GeO_2 added ceramic. This promises a good candidate for applications in electroceramic components such as low loss capacitor for using at wide range of temperature and/or multi-layers capacitor.

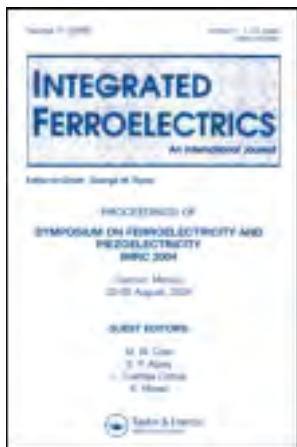
Acknowledgments

The authors would like to express their sincere gratitude to the Thailand Research Fund (TRF), the Royal Golden Jubilee Ph.D. Program, Office of the Higher Education Commission (OHEC), the Graduate School and Faculty of Science, Chiang Mai University, Thailand for their financial supports. P. Kantha is also thankful for his stay at the UTSA under the NSF/INAMM program.

References

- [1] S. Saha, T.P. Sinha, Phys. Rev. B 65 (2002) 134103.
- [2] S. Saha, T.P. Sinha, J. Phys.: Condens. Matter 14 (2002) 249.
- [3] M. Yokosuka, Jpn. J. Appl. Phys. 34 (1995) 5338.
- [4] K. Tezuka, K. Henmi, Y. Hinatsu, N.M. Masaki, J. Solid State Chem. 154 (2000) 591.
- [5] I.P. Raevskii, S.A. Prosandeev, A.S. Bogatin, M.A. Malitskaya, L. Jastrabik, J. Appl. Phys. 93 (2003) 4130.
- [6] S. Eitssayeam, U. Intatha, K. Pengpat, T. Tunkasiri, Curr. Appl. Phys. 6 (2006) 316.
- [7] U. Intatha, S. Eitssayeam, K. Pengpat, K.J.D. MacKenzie, T. Tunkasiri, Mater. Lett. 61 (2007) 196.
- [8] C.Y. Chung, Y.S. Chang, G.J. Chen, C.C. Chung, T.W. Huang, J. Solid State Commun. 145 (2008) 212.
- [9] M. Pollet, S. Marinelli, J. Eur. Ceram. Soc. 23 (2003) 1925.
- [10] R.A. Secco, K.M. Ault, J. Non-Cryst. Solids 238 (1998) 244.
- [11] F. Amaral, C.P.L. Rubinger, M.A. Valente, L.C. Costa, R.L. Moreira, J. Appl. Phys. 105 (2009) 34109.
- [12] Y.W. Kim, M. Mitomo, G.D. Zhan, J. Mater. Res. 14 (1999) 4291.
- [13] D.C. Sinclair, T.B. Adams, F.D. Morrison, A.R. West, Appl. Phys. Lett. 80 (2002) 2153.
- [14] J. Liu, C.G. Duan, W.G. Yin, W.N. Mei, R.W. Smith, J.R. Hardy, Phys. Rev. B 70 (2004) 144106.

This article was downloaded by: [Chiang Mai University]
On: 28 April 2014, At: 00:22
Publisher: Taylor & Francis
Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered
office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Integrated Ferroelectrics: An International Journal

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

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

Effects of Mn and Sr Doping on the Electrical Properties of Lead-Free 0.92BCZT-0.08BZT Ceramics

Piewpan Parjansri ^a, Uraiwan Intatha ^b, Sukum Eitssayeam ^a,
Kamonpan Pengpat ^{a c}, Gobwute Rujijanagul ^{a c} & Tawee Tunkasiri ^a
^c

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

^b School of Science, Mae Fah Luang University, Chiang Rai, 57100, Thailand

^c Materials Science Research Center, Faculty of Science, Chiang Mai University, 50200, Thailand

Published online: 19 Dec 2012.

To cite this article: Piewpan Parjansri, Uraiwan Intatha, Sukum Eitssayeam, Kamonpan Pengpat, Gobwute Rujijanagul & Tawee Tunkasiri (2012) Effects of Mn and Sr Doping on the Electrical Properties of Lead-Free 0.92BCZT-0.08BZT Ceramics, *Integrated Ferroelectrics: An International Journal*, 139:1, 75-82, DOI: [10.1080/10584587.2012.737225](https://doi.org/10.1080/10584587.2012.737225)

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/10584587.2012.737225>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

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

This article may be used for research, teaching, and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, redistribution, reselling, loan, sub-licensing,

systematic supply, or distribution in any form to anyone is expressly forbidden. Terms & Conditions of access and use can be found at <http://www.tandfonline.com/page/terms-and-conditions>

Effects of Mn and Sr Doping on the Electrical Properties of Lead-Free 0.92BCZT-0.08BZT Ceramics

PIEW PAN PARJANSRI,¹ URAIWAN INTATHA,² SUKUM EITSSAYEAM,^{1,*} KAMONPAN PENGPAT,^{1,3} GOBWUTE RUJIJANAGUL,^{1,3} AND TAWEE TUNKASIRI^{1,3}

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

²School of Science, Mae Fah Luang University, Chiang Rai 57100, Thailand

³Materials Science Research Center, Faculty of Science, Chiang Mai University, 50200, Thailand

The effects of Mn and Sr doping on the electrical properties of lead-free 0.92[(Ba_{0.85}Ca_{0.15}Zr_{0.1}Ti_{0.9})O₃]-0.08[(BiZn_{0.5}Ti_{0.5})O₃] ceramics have been studied. A-site and B-site doping with 0.00–0.05 mol% of SrCO₃ and 0–0.25 mol% of MnO₂ was performed. The ceramics were prepared using the solid state reaction technique. The powder was ball-milled for 24 h, then calcined at 1,000°C for 4 h and sintering at 1,300°C for 2 h. Phase formation and microstructure of ceramics were examined using an x-ray diffractometer (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). All samples have a single phase of perovskite structure. Grain size and density value were in the range of 3.43–4.07 μm and 5.78–5.83 g/cm³, respectively. The electrical properties of the ceramics were investigated as a function of Mn and Sr doping. It was found that the dielectric constant, activation energy and ac conductivity change with the dopant. Moreover, Mn and Sr doping lead to a decrease of dielectric loss, lower than 0.003 for all samples (at 1 kHz).

Keywords Lead Free Ceramics; Phase Formations; Solid State Reaction; Dielectric Properties; Perovskite Structure

1. Introduction

For many years, Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O₃ (PZT) was reported to exhibit exceptionally high dielectric and piezoelectric properties. These ceramics are very important for many electronic applications, including multilayer capacitors, sensors, transducers and actuators [1–3]. However, PZT ceramics are not environment friendly because of the toxicity of lead oxide and especially its high vapor during the sintering process at high temperature. Therefore, non-lead base ferroelectric ceramics such as modified BaTiO₃ have been widely investigated due to the phase transition temperature of BaTiO₃ which can be altered by doping the A-site or B-site [4]. The substitution of Ba²⁺ with Ca²⁺ does not strongly affect the Curie temperature

Received June 30, 2012; in final form September 29, 2012.

*Corresponding author. E-mail: sukum99@yahoo.com

[4, 5]. In the case of doping of BaTiO_3 ceramics such as $(\text{Ba}_{(1-x)}\text{Ca}_x)(\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1})\text{O}_3$, these show excellent dielectric constant and piezoelectric properties [6, 7]. Highest piezoelectric value was observed for a composition of $x \sim 0.15$ [6, 7]. Moreover, lead-free BCZT doped with Ho, CeO_2 or Pr_2O_3 improved the electrical properties [8–10].

The development of new lead free bismuth ferroelectric materials, e.g., $\text{Bi}(\text{Zn}^{2+}, \text{Ti}^{4+})\text{O}_3$ have been widely investigated experimentally [11, 12]. Because of the relative small size of Bi^{3+} , $\text{Bi}(\text{M})\text{O}_3$ (where M is: Fe^{3+} , Sc^{3+} , $\text{Ni}_{1/2}\text{Ti}_{1/2}$, $\text{Zn}_{1/2}\text{Ti}_{1/2}$, etc.) compounds are not stable in the perovskite form. However, the smaller tolerance factor and the highly polarizable Bi^{+3} ion can enhance the transition temperature in BZT-containing solid solutions with PbTiO_3 , BaTiO_3 or $\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2}\text{TiO}_3$ and show clearly relaxor ferroelectric behavior with increasing BZT content [11, 12]. However, doping of ABO_3 -BZT ceramics has not been investigated. Previously, we studied the $(1-x)\text{BCZT}-x\text{BZT}$ ceramic systems and found that $0.92\text{BCZT}-0.08\text{BZT}$ exhibits the highest density value. Moreover, the doping with MnO_2 has been reported to improve the densification of ceramics [13] and the substitution of SrCO_3 in BaCO_3 ionic site can improve the dielectric constant of BZT ceramics [14]. In the present work, the effect of SrCO_3 and MnO_2 doping on the electrical properties of $(1-x)\text{BCZT}-x\text{BZT}$ ceramics for the composition of $x = 0.08$ was studied.

2. Experimental

2.1 Materials and Ceramics Preparation

The $0.92\text{BCZT}-0.08\text{BZT}$ ceramics doped with x mol% of SrCO_3 at the BCZT site and MnO_2 at the BZT site were prepared by using the solid state reaction method with composition of ceramic systems as shown in Table 1. Oxide powders were weighed according to stoichiometric formulae and mixed in ethanol for 24 h using zirconia grinding media. Then the slurry was dried on a hotplate and calcined in crucibles at 1000°C for 4 h. After that, the dried powders were mixed with organic binder (6 wt% PVA). The powders were pressed into cylindrical pellets 10 mm in diameter and 1 mm in thickness isostatically at 1 ton. The pellets were then sintered at 1300°C for 2 h with a heating/cooling rate of $5^\circ\text{C}/\text{min}$ after the PVA binder was burned out at 500°C for 1 h.

2.2 Characterization

Phase formation and microstructure of the samples were studied by an X-ray diffraction (XRD) technique and scanning electron microscopy (SEM), respectively. The density of

Table 1
The compositions of BCZT-0.08BZT dope with SrCO_3 and MnO_2 .

Sample	SrCO_3 (%mol)	MnO_2 (mol%)
M1	0.00	0.00
M2	0.01	0.05
M3	0.02	0.10
M4	0.03	0.15
M5	0.04	0.20
M6	0.05	0.25

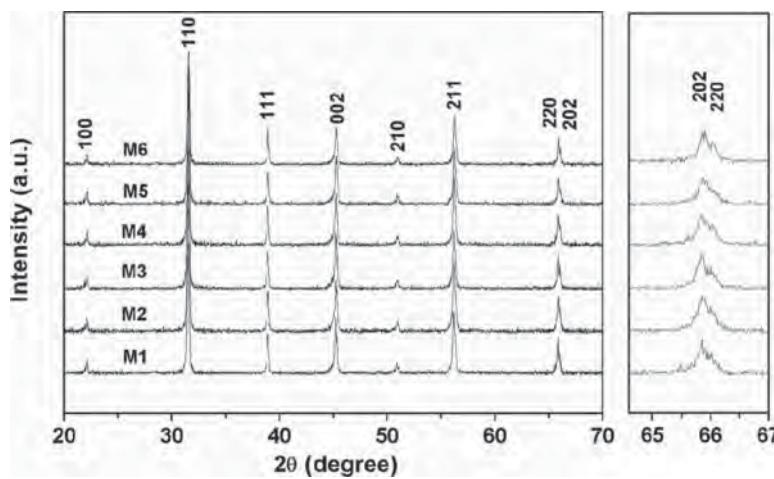


Figure 1. XRD diffraction patterns of the sintered ceramics.

sintered samples was determined by Archimedes method with distilled water as the fluid medium. For electrical properties characterization, the sintered samples were ground to obtain parallel faces, and the faces then coated with silver as electrodes. The dielectric properties of the sintered ceramics were measured as a function of frequency and temperature with an automated dielectric measurement system.

3. Result and Discussions

3.1 XRD, SEM and Density Analysis

The X-ray diffraction patterns of the ceramics as a function of mol% Mn and Sr for BCZT-BZT ceramics are illustrated in Fig. 1. It can be seen that the samples exhibited pure perovskite phase for all concentrations. At room temperature, all samples exhibited the rhombohedral phase, observed by single (200) peak at 2θ of 45° and splitting of the (220)/(202) peaks at 2θ of $65\text{--}66^\circ$ [6, 15]. Figure 2 illustrates SEM micrographs of the sintered ceramics. The grain size and density values of the ceramics increased with increasing dopant content for M1–M3 samples, then decreased with dopant content (Table 2). The highest density value and grain size were found for the M3 sample (5.83 g/cm^3)

Table 2
The grain size and density of Mn and Sr doping for BCZT-BZT ceramics.

Sample	Grain size (μm)	Density (g/cm^3)
M1	3.43	5.82
M2	3.75	5.80
M3	4.07	5.83
M4	3.84	5.81
M5	3.95	5.80
M6	3.91	5.78

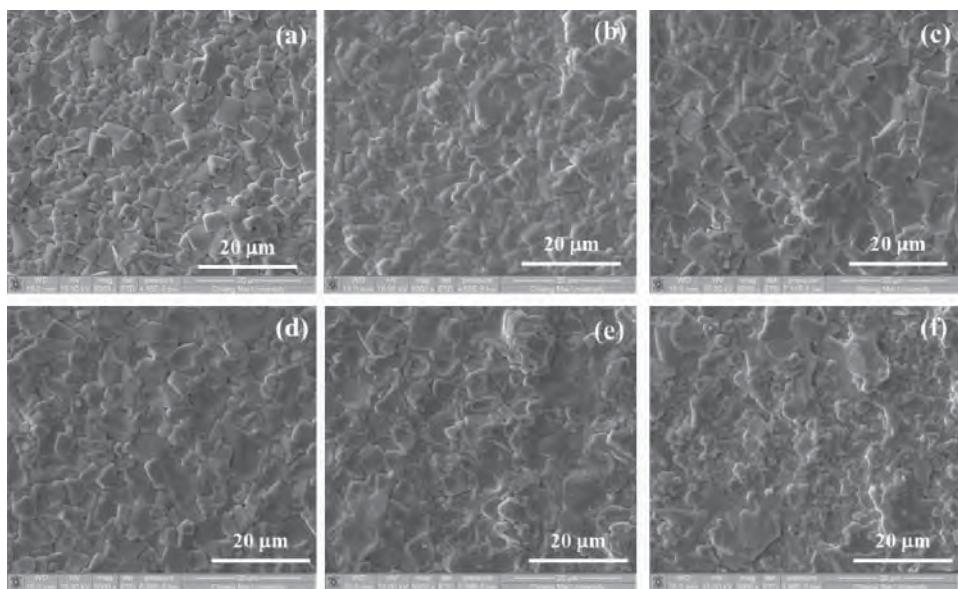


Figure 2. SEM micrograph of surface 0.92BCZT-0.08BZT ceramics: a (M1), b (M2), c (M3), d (M4), e (M5) and f (M6).

and $4.07\text{ }\mu\text{m}$, respectively). It result suggests that the addition with 0.02 mol% Sr and 0.10 mol% Mn enhanced the density and grain growth of BCZT-BZT ceramics.

3.2 Dielectric Properties Analysis

Figure 3 shows the dielectric constant and dielectric loss of the ceramics as a function of frequency. The dielectric constants decreased with increasing x mol% of MnO_2 and SrCO_3 and decreased with increasing frequency for all samples. The dielectric loss for ceramics in frequency range of 1–100 kHz showed the lowest value less than 0.02.

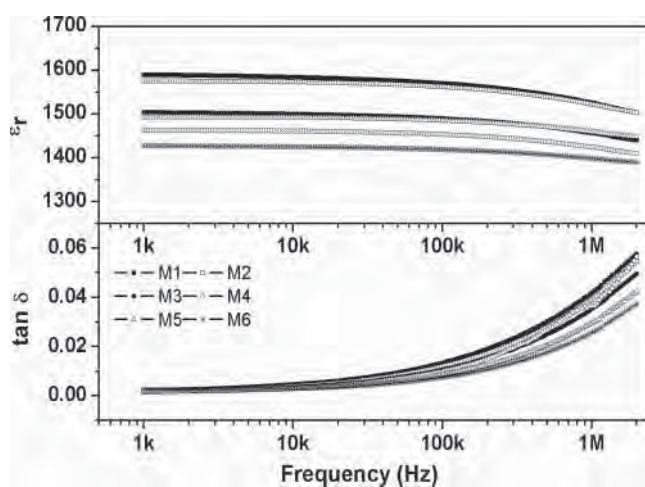


Figure 3. Dielectric constant and dielectric loss as function of frequency at room temperature.

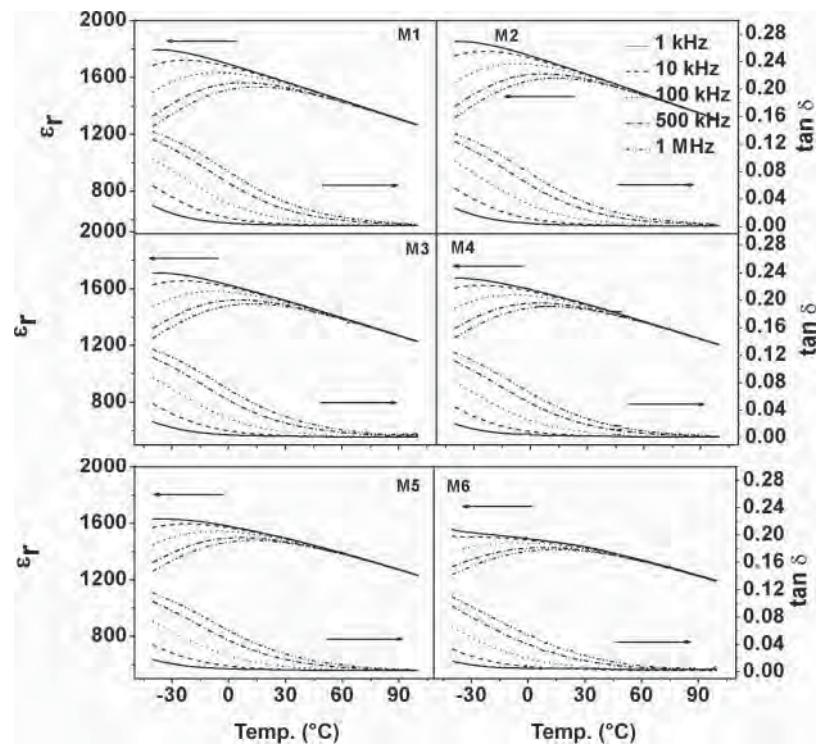


Figure 4. Dielectric constant and dielectric loss as functions of temperature for Mn and Sr dope content for BCZT-BZT ceramics.

Dielectric properties as a function of temperature for mol% Mn and Sr doped for BCZT-BZT ceramics are shown in Fig. 4. It can be seen that the dielectric constant and dielectric loss depend on the frequency when the temperature is below T_{\max} (Curie maximum temperature). These observations suggest a transition from a normal ferroelectric to a relaxor ferroelectric for all conditions of the ceramics. The clear signature of relaxor behavior is observed by a broadening in the diffuse phase transition for the Curie maximum temperature (T_{\max}) and strong dispersion of the dielectric constant and dielectric loss with frequency [16]. It appears that the dielectric constant at T_{\max} tends to decrease with increasing mol% Mn and Sr dopant for BCZT-BZT ceramics. The dielectric loss values gradually decreased with increasing temperature and doping content, with the loss values lower than 0.02 for all samples. It can be noted that Mn and Sr doping decreased the dielectric loss values for BCZT-BZT ceramics. This result may be consistent with a decrease of defects in the structure of ceramics and is considered to be an important factor to change the balance of long range and short range forces which describe the relaxor state. Figure 5 illustrates the plot of $\ln \omega$ ($\omega = 2\pi f$) as a function of $1000/T_m$ of the samples. These values were calculated by the following expression was used to calculate activation energies;

$$f = f_0 \exp \left(\frac{-E_a}{kT_m} \right) \quad (1)$$

where f_0 is the pre-exponential factor, E_a is the activation energy for the relaxation, k is Boltzmann's constant, f is the applied frequency and T_m is the temperature where the

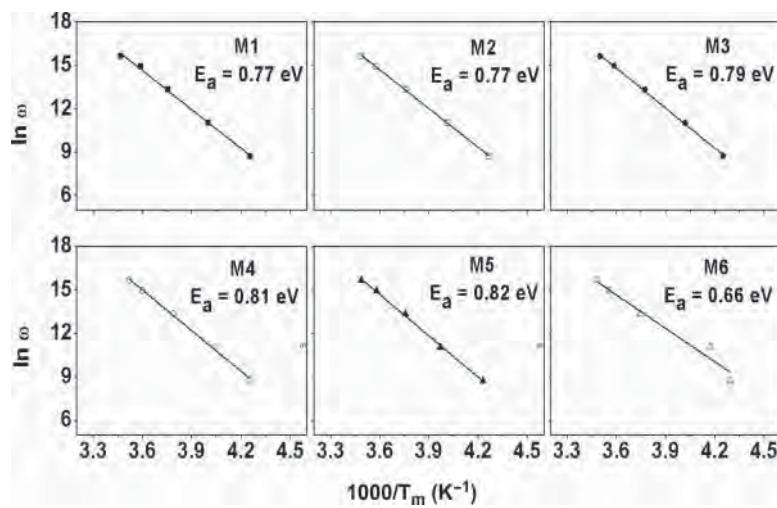


Figure 5. Plot of $\ln(\omega)$ as a function of $1000/T_m$ for the sample of BCZT-BZT ceramic dope with mol% Mn and Sr (symbols: experimental data; solid line: Eq. 1 fits).

dielectric constant is the maximum. The activation energy can be considered to be typical of a hopping process of localized charge carriers [17, 18]. From Fig. 5 it can be observed that the activation energy increases with increasing mol% Mn and Sr doped BCZT-BZT samples for compositions of M1-M5 samples ($E_a = 0.77\text{--}0.82\text{ eV}$). Thus, it should be noted that the charge carrier hopping between ions in the structure of BCZT-BZT ceramics increases with increasing ion substitution. Further, the increase in E_a with dopant concentration is similar to work done by Wu et al. [19]. Moreover, these activation energies help support the description of relaxor behavior of dielectric materials.

The ac conductivity (σ_{ac}) of BCZT-BZT doped with mol% Mn and Sr was measured at room temperature and is shown in Fig. 6. The ac conductivity (σ_{ac}) can be defined as

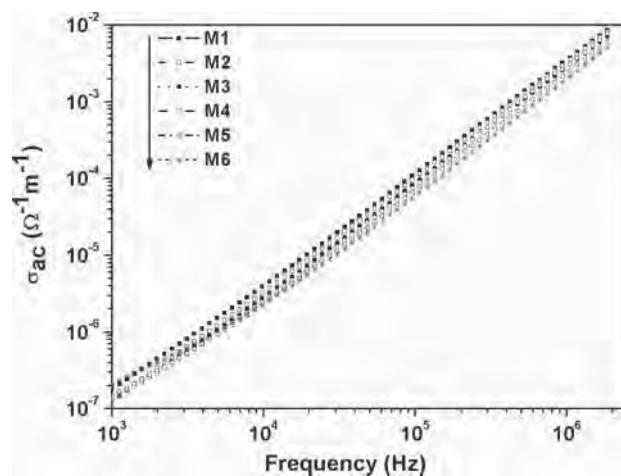


Figure 6. The plot of log ac conductivity with log frequency of mol% Mn and Sr dope for BCZT-BZT ceramics.

following equation:

$$\sigma_{ac} = \omega \varepsilon_r \varepsilon_0 \tan \delta \quad (2)$$

where ω is angular frequency ($\omega = 2\pi f$), f is frequency, ε_0 and ε_r are the permittivity of vacuum and dielectric constant and $\tan \delta$ is dielectric loss, respectively. The ac conductivity shows great frequency dependence as observed from the sloped line of σ_{ac} with increasing frequency. The σ_{ac} values tend to increase with increasing frequency. Note that increasing σ_{ac} values correspond to decreasing resistance. The dependence of ac conductivity with frequency is a mechanism for the low temperature region which results from charge carriers, space-charge polarization in structure or with extrinsic dipoles of impurities [20, 21]. Moreover, the σ_{ac} decreased with increasing dopant content. This might be caused from the presence of defects or impurities in the ceramics.

3. Conclusions

In the present work, we report the effects of Mn and Sr doping on the electrical properties of lead-free (1-x)BCZT-xBZT ceramics. The ceramics were prepared via a solid state reaction method. XRD patterns showed pure perovskite phase for all conditions. Highest density was obtained for the M3 (0.02 mol% Sr and 0.10 mol% Mn) sample with a value of 5.83 g/cm³. BCZT-BZT doped with Mn and Sr lead to a decrease of dielectric loss, lower than 0.003 for all samples (at 1 kHz). The dielectric constant, dielectric loss, activation energy and ac conductivity change with the dopant concentrations.

Acknowledgments

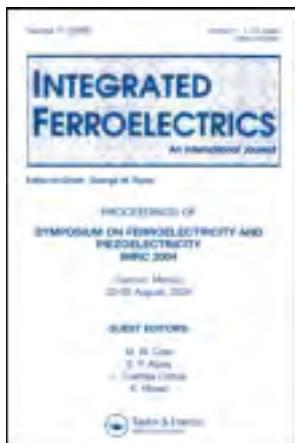
The authors would like to express their sincere gratitude to the Thailand Research Fund (TRF) the Royal Golden Jubilee Ph.D. program, the Graduate School and Faculty of Science, Chiang Mai University and Mae Fah Luang University, Thailand for their financial support. We wish to thank the National Research University (NRU) Project under Thailand's Office of the Higher Education Commission for financial support.

References

1. Y. Fuda, K. Kumasaka, M. Katsuno, H. Sato, and Y. Ino, Piezoelectric transformer for cold cathode fluorescent lamp inverter. *Jpn. J. Appl. Phys.* **36**, 3050–3052 (1997).
2. N. Wakiya, J. K. Wang, A. Saiki, K. Shinozaki, and N. Mizutani, Synthesis and dielectric properties of $\text{Ba}_{1-x}\text{R}_{2x/3}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (R: rare earth) with tetragonal tungsten bronze structure. *J. Eur. Ceram. Soc.* **19**(6–7), 1071–1075 (1999).
3. B. Jaffe, W. R. Cook, and H. Jaffe, *Piezoelectric Ceramic*, R.A.N. Publishers, 1971.
4. O. P. Thakur, C. Prakash, and A. R. James, Enhanced dielectric properties in modified barium titanate ceramics through improved processing. *J. Alloys Compd.* **470**, 548–551 (2009).
5. L. Zhang, X. Wang, H. Liu, and X. Yao, Structural and dielectric properties of $\text{BaTiO}_3\text{-CaTiO}_3\text{-SrTiO}_3$ ternary system ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* **93**, 1049–1088 (2010).
6. W. Liu and X. Ren, Large piezoelectric effect in Pb-free ceramics. *Phys. Rev Lett.* **103**, 257602 (2009).
7. P. Wang, Y. Li, and Y. Lu, Enhanced piezoelectric properties of $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1})\text{O}_3$ lead-free ceramics by optimizing calcinations and sintering temperature. *J. Eur. Ceram. Soc.* **31**, 2005–2012 (2011).

8. Y. Cui, X. Liu, M. Jiang, X. Zhao, X. Shan, W. Li, C. Yuan, and C. Zhou, Lead-free $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1})\text{O}_3$ – CeO_2 ceramics with high piezoelectric coefficient obtained by low-temperature sintering. *Ceram. Int.* **38**, 4761–4764 (2012).
9. C. Han, J. Wu, C. Pu, S. Qiao, B. Wu, J. Zhu, and D. Xiao, High piezoelectric coefficient of Pr_2O_3 -doped $\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Ti}_{0.90}\text{Zr}_{0.10}\text{O}_3$ ceramics. *Ceram. Int.* **I**, III–III (III).
10. W. Li, Z. Xu, R. Chu, P. Fu, and P. An, Effect of Ho doping on piezoelectric properties of BCZT ceramics. *Ceram. Int.* **38**, 4353–4355 (2012).
11. R. E. Eitel, C. A. Randall, T. R. Shrout, P. W. Rehrig, W. Hacken-berger, and S. E. Park, New high temperature morphotropic phase boundary piezoelectrics based on $\text{Bi}(\text{Me})\text{O}_3$ – PbTiO_3 ceramics. *Jpn. J. Appl. Phys.* **40**, 5999–6002 (2001).
12. M. R. Suchomel, A. M. Fogg, M. Allix, H. Niu, J. B. Claridge, and M. J. Rosseinsky, $\text{Bi}_2\text{ZnTiO}_6$: A lead-free closed-shell polar perovskite with a calculated ionic polarization of $150 \mu\text{C cm}^{-2}$. *Chem. Mater.* **18**, 4987–4989 (2006).
13. H. E. Mghemere, R. P. Herber, and G. A. Schneider, Effect of MnO_2 on the dielectric and piezoelectric properties of Alkaline Niobate based lead free piezoelectric ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.* **29**, 1729–1733 (2009).
14. S. Bhaskar Reddy, K. Prasad Rao, and M. S. Ramachandra Rao, Structural and dielectric characterization of Sr substituted $\text{Ba}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ base functional materials. *Appl. Phys. A* **89**, 1011–1015 (2007).
15. P. S. Dobal, a. Dixit, R. S. Katiyar, Z. Yu, R. Guo, and A. S. Bhalla, Micro-Raman scattering and dielectric investigations of phase transition behavior in BaTiO_3 – BaZrO_3 system. *J. Appl. Phys.* **89**, 8085–8011 (2001).
16. L.E. Cross, Relaxor ferroelectrics. *Ferroelectrics* **76**, 241–267 (1987).
17. J. M. Costantini, J. P. Salbetat, and F. Brisard, Dielectric and transport properties of magnetic insulators irradiated with GeV heavy ions. *J. Appl. Phys.* **82**, 5063–5071 (1997).
18. Y. J. Wu, Y. Gao, X. M. Chen, S. Y. Wu, and Z. C. Xu, Dielectric relaxations in $\text{Tb}_{0.91}\text{Yb}_{1.38}\text{Bi}_{0.71}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ceramics. *Phys. Lett. A* **373**, 1089–1092 (2009).
19. Y. J. Wu, C. Yu, X. M. Chen, and J. Li, Magneto dielectric effects of $\text{Y}_3\text{Fe}_{5-x}\text{Ti}_x\text{O}_{12+x/2}$ ceramics. *Appl. Phys. Lett.* **100**, 052902 (2012).
20. V. M. Jali, S. Aparna, G. Sanjeev, and S. B. Krupanidhi, ac conductivity studies on the electron irradiated BaZrO_3 ceramic. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* **257**, 505–509 (2007).
21. J. C. Chen and J. M. Wu, Dielectric properties and ac conductivities of dense single-phased BiFeO_3 ceramics. *Appl. Phys. Lett.* **91**, 182903 (2007).

This article was downloaded by: [Chiang Mai University]
On: 27 April 2014, At: 22:08
Publisher: Taylor & Francis
Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered
office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Integrated Ferroelectrics: An International Journal

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

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

Phase Formation, Dielectric and Ferroelectric Properties of Mn, Al Doped BCZT Ceramics by Molten Salt Method

Uraiwan Intatha ^a , Piewpan Parjansri ^b , Kamonpan Pengpat ^{b c} , Gobwute Rujijanagul ^{b c} , Tawee Tunkasiri ^{b c} & Sukum Eitssayeam ^b

^a School of Science , Mae Fah Luang University , Chiang Rai , 57100 , Thailand

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

^c Materials Science Research Center, Faculty of Science , Chiang Mai University , 50200 , Thailand

Published online: 19 Dec 2012.

To cite this article: Uraiwan Intatha , Piewpan Parjansri , Kamonpan Pengpat , Gobwute Rujijanagul , Tawee Tunkasiri & Sukum Eitssayeam (2012) Phase Formation, Dielectric and Ferroelectric Properties of Mn, Al Doped BCZT Ceramics by Molten Salt Method, Integrated Ferroelectrics: An International Journal, 139:1, 83-91, DOI: [10.1080/10584587.2012.737229](http://dx.doi.org/10.1080/10584587.2012.737229)

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/10584587.2012.737229>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

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

This article may be used for research, teaching, and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, redistribution, reselling, loan, sub-licensing, systematic supply, or distribution in any form to anyone is expressly forbidden. Terms &

Conditions of access and use can be found at <http://www.tandfonline.com/page/terms-and-conditions>

Phase Formation, Dielectric and Ferroelectric Properties of Mn, Al Doped BCZT Ceramics by Molten Salt Method

URAIWAN INTATHA,¹ PIEWPAN PARJANSRI,² KAMONPAN PENGPAT,^{2,3} GOBWUTE RUJJANAGUL,^{2,3} TAWEE TUNKASIRI,^{2,3} AND SUKUM EITSSAYEAM^{2,*}

¹School of Science, Mae Fah Luang University, Chiang Rai, 57100, Thailand

²Department of Physics and Materials Science, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai, 50200, Thailand

³Materials Science Research Center, Faculty of Science, Chiang Mai University, 50200, Thailand

Lead-free $Ba_{(1-x)}Ca_xZr_{0.1}Ti_{0.9}O_3$ ($x = 0.15$) ceramics doped with 0.00–0.20 mol% MnO_2 and Al_2O_3 were prepared by the molten salt method. The powder was ball-milled for 24 h and then calcined at 1000°C for 4 h and sintered at 1300°C for 2 h. The phase formation and dielectric properties of the ceramic systems were analyzed by X-ray Diffraction (XRD) and electrical measurement. The phase of the samples showed pure perovskite structure for all conditions. The BCZT ceramics doped with MnO_2 and Al_2O_3 exhibited a dielectric properties. BCZT doped with Mn has a higher dielectric constant than BCZT doped with Al. The loss tangent values at 1 kHz were lower than 0.02 of all samples. The ceramic systems indicate ferroelectric behavior for all samples ($P_r \sim 1.25$ – $2.26 \mu C/cm^2$ and $E_c \sim 3.10$ – $4.25 kV/cm$).

Keyword Molten salt method; perovskite phase; dielectric properties

1. Introduction

Recently, research has been carried out on improving of dielectric and piezoelectric properties of lead-free materials to replace the lead base piezoelectric systems especially PZT. PZT ceramics are not environment ally friendly because of the toxicity of lead oxide and its high vapor at high temperature during the sintering process. Work on lead-free materials has been focused on $BaTiO_3$ -based ceramics due to the phase transition temperature of $BaTiO_3$ which can be modified by A-site or B-site substitutions [1, 2]. Recently, the discovery of lead-free BCZT ceramics by Liu and Ren has attracted great attention [3, 5]. They reported typical relaxor ferroelectric and excellent piezoelectric properties ($d_{33} = 500$ – $620 \mu C/N$ for samples sintered at 1500–1540°C) [6, 7]. Unfortunately, the BCZT powder preparation via solid state reaction for pure perovskite phase structure employs very high calcination temperatures (about of 1300–1350°C). Many researchers have reported that the molten salt synthesis is one of the simplest and most practical techniques having low cost and low

Received June 30, 2012; in final form September 29, 2012.

*Corresponding author. E-mail: sukum99@yahoo.com

calcination temperature (lower than the calcine temperature $\sim 200\text{--}300^\circ\text{C}$) for preparing fine powder with the desired composition [8, 10]. The density values of ceramics prepared by the molten salt method also show low values. The doping with MnO_2 and Al_2O_3 has been reported to improve the densification of ceramics and decreased the dielectric loss in BST base ceramics [11, 14]. Thus, in this work we studied the preparation of BCZT dope with MnO_2 and Al_2O_3 ceramics via the molten-salt method. KCl and NaCl were use as the flux for lowering calcination temperatures. Phase structures, microstructures and electrical properties of the resulting ceramics were investigated.

2. Experimental

2.1 Synthesis

$\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}$ ceramics and doped ceramics were prepared by the molten salt method. Reagent grade BaCO_3 , CaCO_3 , ZrO_2 and TiO_2 were weighed and mixed in a plastic bottle for 24 h with ethanol and zirconia grinding media. Then, the slurry was dried and sieved. The powders were mixed with KCl - NaCl salt in 1:1 ratio and calcined at 1000°C for 4 h. The powders were then washed with hot deionized water until no Cl^- was detected by using AgNO_3 solution and dried in an oven at 120°C . Calcined powders with x mol% of MnO_2 and Al_2O_3 ($x = 0.00\text{--}0.20$) were obtained via solid state reaction method. The calcined powder was mixed with organic binder (4wt% PVA). Cylindrical pellets 15 mm in diameter were isostatically pressed at 1 ton. The pellets were then sintered at $1,250^\circ\text{C}$ for 2 h with a heating/cooling rate of $5^\circ\text{C}/\text{min}$.

2.2 Characterization

Phase formation of the samples was studied by an X-ray diffraction technique (XRD). The densities of sintered samples were determined by Archimedes method with distilled water as the fluid medium. For electrical properties characterization, the sintered pellets were ground to obtain parallel faces and the faces were then coated with silver as electrodes. The dielectric constants and dielectric loss of the sintered ceramics were measured as a function of frequency and temperature with an automated dielectric measurement system.

3. Results and Discussions

3.1 XRD Diffraction and Density Analysis

The XRD patterns of pure and modified BCZT ceramic are shown in Fig. 1. From XRD patterns it can be seen that both pure and doped BCZT ceramics showed pure perovskite phase for all conditions corresponding to the perovskite peaks of (100), (110), (002)/(200) and (210). Figure 2 illustrates the density as a function of mol% of Mn and Al. It can be seen that the density values of the both BCZT doped with Mn and Al tend to increase with increasing dopant content from 0.00 to 0.05 mol%, and from 0.00 to 0.10 mol% of Al doped and Mn doped, respectively. The highest density value of $5.50\text{ g}/\text{cm}^3$ was found at 0.10 mol% Mn samples.

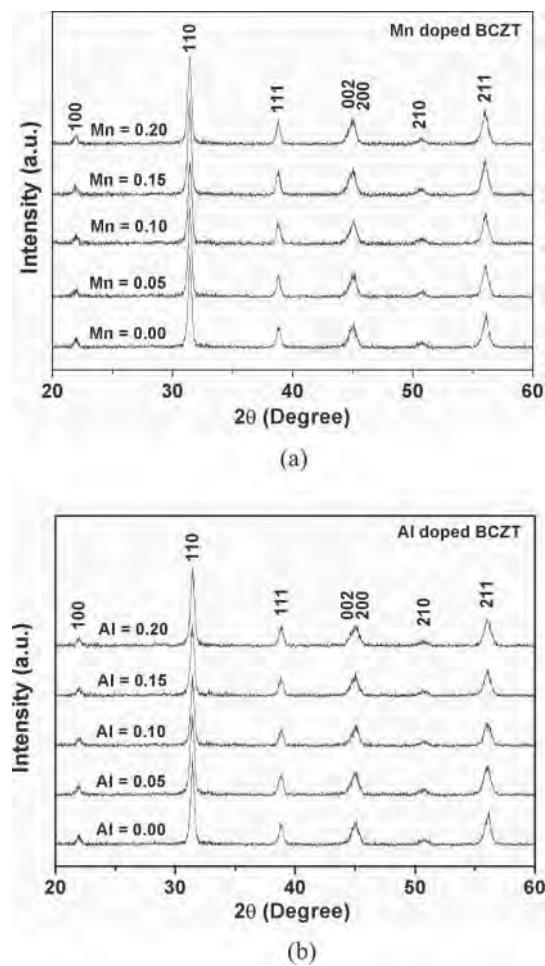


Figure 1. The XRD patterns of BCZT doped with x mol% Mn (a) and Al (b).

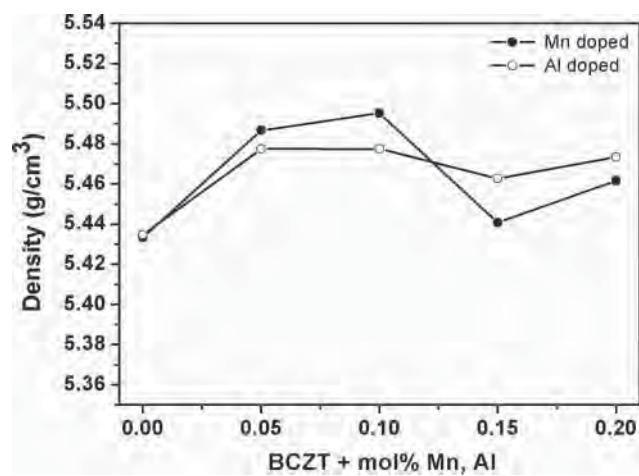


Figure 2. Density of BCZT doped with mol% Mn and Al.

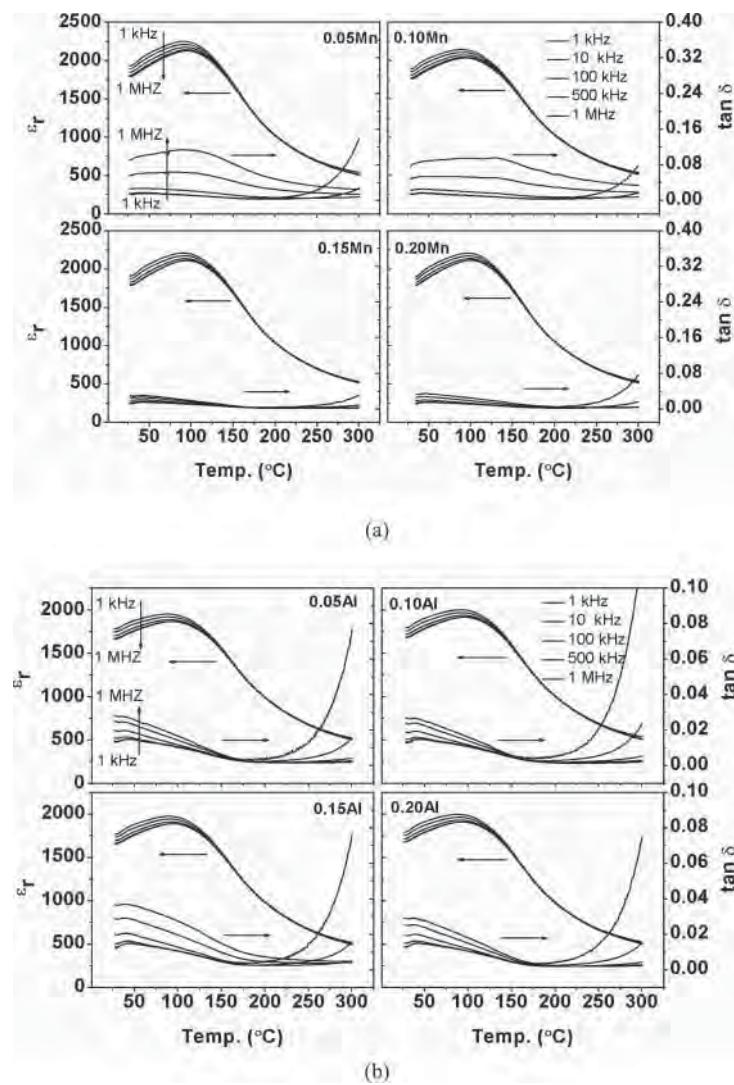


Figure 3. Dielectric constant, ϵ_r and dielectric loss, $\tan \delta$ as a function of temperature for BCZT with 0.05–0.20 mol% Mn (a) and Al (b).

3.2 Dielectric Properties

Dielectric constant and dielectric loss as a function of temperature for BCZT doped ceramics with Mn and Al (0.05–0.20 mol% Mn, Al) are displayed in Fig. 3. It can be seen that there is broadening of the diffuse phase transition about Curie maxima (T_{\max}) for all ceramic conditions. The broadening in dielectric peaks may be due to the substitutional fluctuation and diffuseness of the phase transition. Besides, it seems that the dielectric constant at T_{\max} of BCZT + x mol% Mn, Al ceramics are dependent response with frequency as a function of temperature. The dielectric properties are shown in Table 1. The dielectric constant and dielectric loss (at T_m) tend to decrease with increase of both Mn and Al doping. The dielectric constant for BCZT doped with Mn is higher than that for BCZT doped with Al in all dopant conditions as shown in Fig. 4. Moreover, the loss tangent values at 1 kHz were

Table 1
Dielectric properties of BCZT + mol% of Mn and Al at 1 kHz.

sample	T _m	ε _m	ε _r (30 °C)	Tanδ (T _m)	tanδ (30 °C)	γ	δ
BCZT	96.4	2970	2227	0.3174	0.2472	1.88	46.18
0.05Mn	92.2	2248	1937	0.0121	0.0140	1.91	60.18
0.10Mn	88.4	2142	1892	0.0119	0.0138	2.08	97.61
0.15Mn	91.4	2208	1914	0.0113	0.0122	1.98	70.71
0.20Mn	97.5	2205	1898	0.0113	0.0118	1.94	64.49
0.05Al	86.0	1949	1784	0.0120	0.0135	2.09	99.88
0.10Al	92.9	2001	1794	0.0116	0.0132	1.90	64.49
0.15Al	91.5	1973	1769	0.0114	0.0124	1.94	70.71
0.20Al	89.6	1995	1764	0.0117	0.0129	1.95	74.04

lower than 0.02 for all samples in the transition phase position. It should be noted that the Mn and Al doping improved the dielectric loss values.

To further understand the dielectric behavior of the ceramic systems, the permittivity of a first-order normal ferroelectric can be described by the Curie–Weiss law and a second-order relaxor ferroelectric can be described by a simple quadratic law. A modified Curie–Weiss law was proposed to describe the diffuseness of the ferroelectric phase transition as the relative dielectric constant can be derived via using the following equation [12, 13];

$$\frac{\varepsilon_m}{\varepsilon(f, T)} = 1 + \frac{(T - T_m(f))^\gamma}{2\delta^2} \quad (1)$$

where ε_m is the maximum value of the dielectric constant at $T = T_m(f)$. The value of γ is the expression of the degree of dielectric relaxation, while δ is used to measure the degree of diffuseness of the phase transition. When $\gamma = 1$ is a normal Curie–Weiss behavior, whereas $\gamma = 2$ is identical to the quadratic relationship (a complete diffuse phase transition). The

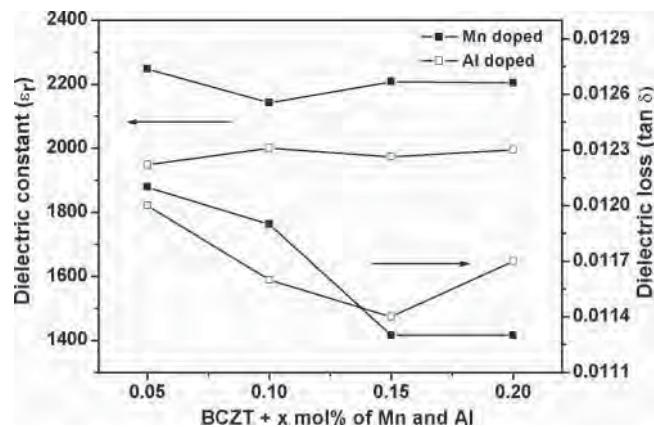


Figure 4. The Maximum dielectric constant and dielectric loss for BCZT + x mol% of Mn, Al at 1 kHz.

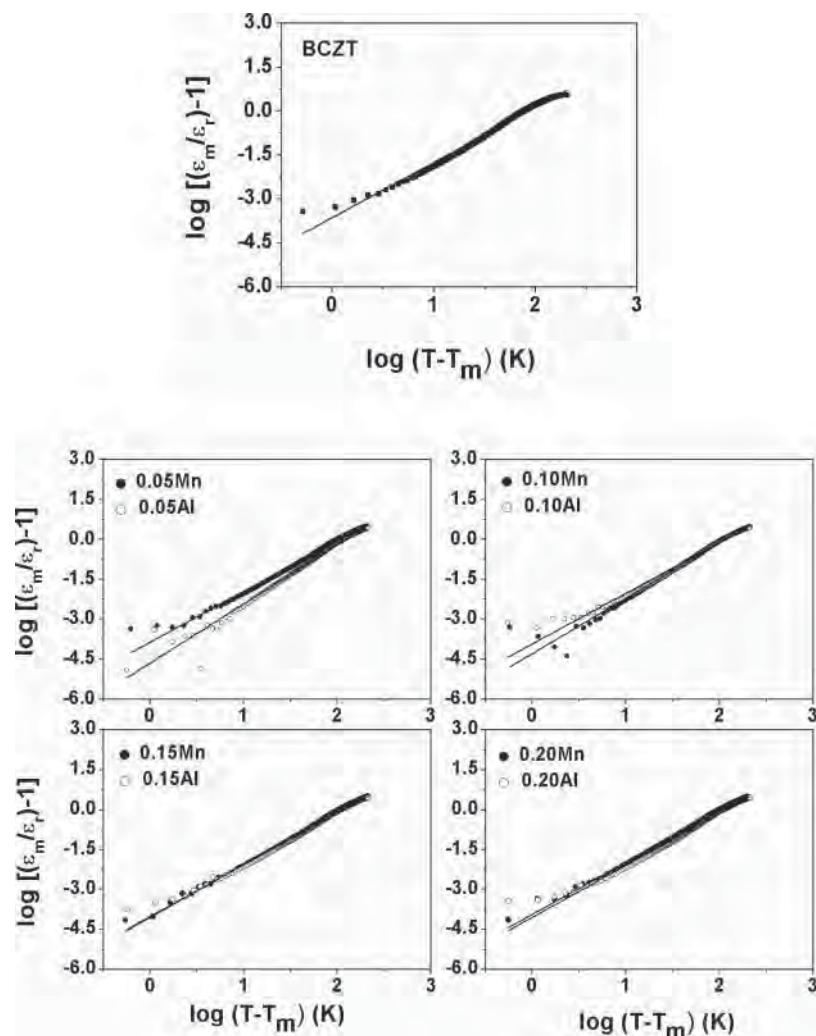


Figure 5. The plot of $\log [(\epsilon_m/\epsilon_r)-1]$ vs $\log (T-T_m)$ (K) for BCZT with x mol% of Mn, Al.

plots of $\log [(\epsilon_m/\epsilon_r)-1]$ vs $\log (T-T_m)$ (K) for BCZT + x mol% of Mn, Al doping shown in Fig. 5. The slope of the fitting curves using Eq. 1 is used determine the γ value and the δ value can be determined from the slope of ϵ_m/ϵ_r versus $(T-T_m)^2$. Both the diffuseness γ and δ values are listed in Table 1. It was found that the diffuseness γ and δ value depending on the composition and structure of the BCZT dope with Mn and Al, which confirms that diffuse phase transition occurs in this system. Figure 6 shows the P-E hysteresis loop of BCZT with different Mn, Al content measured at room temperature and 3 kV. It can be observed that the all samples show ferroelectric behavior and that the loops became slimmer with increase of both Mn and Al content. The remanent polarization (P_r) and coercive field (E_c) of Mn, Al doped BCZT ceramic are shown in Fig. 7. It was found that the P_r and E_c decrease as Mn and Al content increases ($P_r \sim 2.26\text{--}1.25 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ and $E_c 4.25\text{--}3.10 \text{kV}/\text{cm}$) and the Mn doped BCZT exhibited higher P_r and E_c values more than the Al doped BCZT for all conditions which is due to be the formation of mechanical barriers at the domain

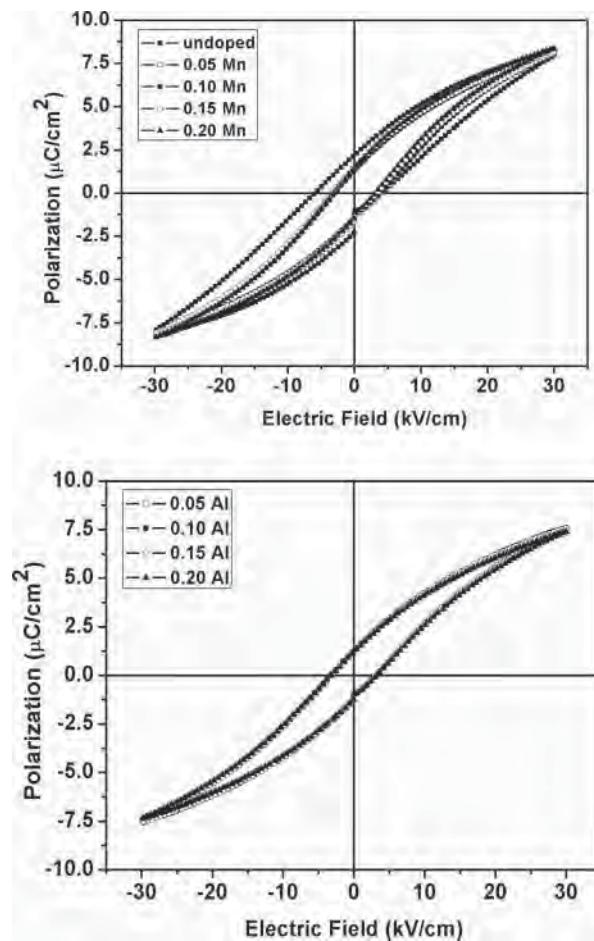


Figure 6. P-E hysteresis loop of BCZT + x mol% of Mn, Al (Mn: top and Al: below)

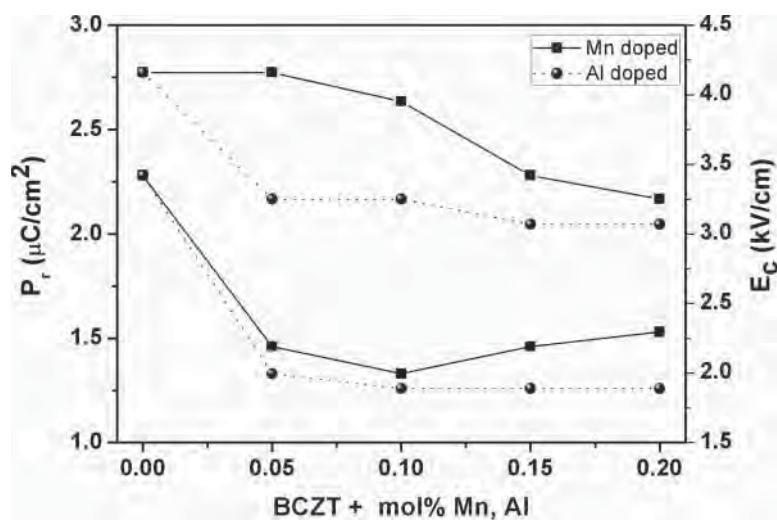


Figure 7. Variation of remnant polarization, P_r and coercive field, E_c of BCZT + x mol% Mn, Al.

walls by oxygen vacancies, so called domain wall pinning [14]. The addition of Mn can decrease the oxygen vacancies concentration so domain wall pinning is reduced, domain wall moves easily so that the E_c decreases.

4. Conclusions

Phase formation and dielectric properties of Mn and Al doped BCZT ceramics were prepared by molten salt method were investigated. The perovskite phase as observed in all conditions. Density values of ceramics were in the range of 5.42–5.51 g/cm³ with the highest density values for 0.10 mol% of Mn. The molten-salt method reduced the calcination temperature to a low temperature (\sim 200–300 °C). The dielectric loss decreased with increasing dopant concentration and at 1 kHz was lower than 0.02 for all samples in the range of room temperature to 250° C. BCZT doped with Mn or Al have obvious ferroelectric character, the Pr and E_c decrease as Mn and Al content increases ($Pr = 2.26$ – $1.25 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ and $E_c = 4.25$ – $3.10 \text{kV}/\text{cm}$) and Mn doped BCZT has higher Pr and E_c values than the Al doped BCZT for all conditions.

Acknowledgments

The authors would like to express their sincere gratitude to the Thailand Research Fund (TRF), the Graduate School and Faculty of Science, Chiang Mai University and Mae Fah Luang University, Thailand for their financial support. We wish to thank the National Research University (NRU) Project under Thailand's Office of the Higher Education Commission for financial support.

References

1. O. P. Thakur, C. Prakash, and A. R. James, Enhanced dielectric properties in modified barium titanate ceramics through improved processing. *J. Alloys Compd.* **470**, 548–551 (2009).
2. L. Zhang, X. Wang, H. Liu, and X. Yao, Structural and dielectric properties of BaTiO₃-CaTiO₃-SrTiO₃ ternary system ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* **93**, 1049–1088 (2010).
3. W. Li, Z. Xu, R. Chu, P. Fu, and G. Zang, Piezoelectric and dielectric properties of (Ba_{1-x}Ca_x)(Ti_{0.95}Zr_{0.05})O₃ lead-free ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* **93** (10), 2942–2944 (2010).
4. W. Li, Z. Xu, R. Chu, P. Fu, and G. Zang, High piezoelectric d_{33} coefficient in (Ba_{1-x}Ca_x)(Ti_{0.98}Zr_{0.02})O₃ lead-free ceramics with relative high Curie temperature. *Mater. Lett.* **64** (21), 2325–2327 (2010).
5. W. Li, Z. Xu, R. Chu, P. Fu, and G. Zang, Polymorphic phase transition and piezoelectric properties of (Ba_{1-x}Ca_x)(Ti_{0.9}Zr_{0.1})O₃ lead-free ceramics. *Physica B: Condensed Matter* **405** (21), 4513–4516 (2010).
6. W. Liu and X. Ren, Large piezoelectric effect in Pb-free ceramics. *Phys. Rev Lett.* **103**, 257602 (2009).
7. P. Wang, Y. Li, and Y. Lu, Enhanced piezoelectric properties of (Ba_{0.85}Ca_{0.15})(Ti_{0.9}Zr_{0.1})O₃ lead-free ceramics by optimizing calcinations and sintering temperature. *J. Eur. Ceram. Soc.* **31**, 2005–2012 (2011).
8. W. Chen, S. Kume, and K. Watari, Molten salt synthesis of 0.94(Na_{1/2}Bi_{1/2})TiO₃–0.06BaTiO₃ powder. *Mater. Lett.* **59**, 3238–3240 (2005).
9. H. Ge, Y. Hou, C. Xia, M. Zhu, H. Wang, and H. Yan, Preparation and Piezoelectricity of NaNbO₃ High-Density Ceramics by Molten Salt Synthesis. *J. Am. Ceram. Soc.* **94**(12), 4329–4334 (2011).
10. N. Tawichai, W. Sittiyot, S. Eitssayeama, K. Pengpat, T. Tunkasiri, and G. Rujijanagul, Preparation and dielectric properties of barium iron niobate by molten-salt synthesis. *Ceram. Int.* **38S**, S121–S124 (2012).

11. X.F. Liang, W.B. Wu, and Z.Y. Meng, Dielectric and tunable characteristics of barium strontium titanate modified with Al_2O_3 addition. *Mater. Sci. Eng. B Solid.* **99**, 366–369 (2003).
12. K. Uchino and S. Nomura, Critical Exponents of the Dielectric Constants in Diffused Phase Transition Crystals. *Ferroelectr. Lett. Sect.* **44**, 55–61 (1982).
13. N. Vittayakorn, G. Rujijanagul, X. Tan, M. A. Marquardt, and D.P. Cann, The morphotropic phase boundary and dielectric properties of the $x\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3-(1-x)\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ perovskite solid solution. *J. Appl. Phys.* **96**, 5103–5109 (2004).
14. W. Cai, C. Fu, J. Gao, and X. Deng, Effect of Mn doping on the dielectric properties of $\text{BaZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$ ceramics. *J Mater Sci: Mater Electron* 317–325 (2010).

Influence of Germanium Substitution on Dielectric and Ferroelectric Properties of $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ Ceramics

P. Kantha, N. Pisitpipathsin, K. Pengpat*
Department of Physics and Materials Science
Faculty of Science, Chiang Mai University
Chiang Mai 50200, Thailand
E-mail: kpengpat@gmail.com

A.S. Bhalla
Department of Electrical and Computer Engineering
College of Engineering, University of Texas at San Antonio
Texas 78256, USA

Abstract—In this work, the influence of Ge^{4+} substitution on dielectric and ferroelectric properties of high dielectric $\text{BaFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ ceramics was studied. The BGFN powders with a formula $\text{BaGe}_x(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})_{1-x}\text{O}_3$ where $x = 0.01, 0.015, 0.02$ and 0.025 were produced via mixed-oxide method and subsequently calcined at $1100\text{-}1200^\circ\text{C}$ for 4 h. To form the BGFN ceramics, the resulting powders were pressed into pellets and sintered at various temperatures from 1200 to 1350°C for 4 h in order to obtain the ceramic with maximum density under each condition. The phase formation, microstructure and electrical properties of these ceramics were investigated. It was found that the Ge^{4+} substitution played an important role on the change of crystal structures and the phase formation of the BFN ceramics. The appearance of peak shift and peak split in XRD patterns confirmed the structural change from cubic to monoclinic in the ceramic samples at higher Ge^{4+} content. The ceramics with $x \geq 0.015$ contained three phases of BGFN, $\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ and BaGeO_3 . The amount of each phase was depended on the concentration of Ge^{4+} where the $\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ and BaGeO_3 phases were found to increase with increasing x content. It was also found that the higher porosity and smaller grain sizes were found in the BGFN ceramics with higher level of Ge^{4+} addition. This in turn affected their dielectric properties where dielectric constant was substantially decreased while the dielectric loss was greatly improved. The optimum composition for this system was found to be $x = 0.015$, where the maximum dielectric constant (~ 12282) with lower dielectric loss at room temperature were obtained.

Keywords—BFN; germanium; dielectric properties; ferroelectric properties; mixed-oxide method

I. INTRODUCTION

The urgent demand of lead-free ceramics with improved electrical properties has brought about many new interesting materials, in that $\text{BaFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ (BFN) is of particular interest as a result of its high value of dielectric constant in a very wide temperature range. The BFN crystal has a perovskite structure and shows a ferroelectric-like behavior due to the disorder in the distribution of the B-site cations in the unit cell. Moreover, it is becoming increasingly attractive due to its giant dielectric constant at low frequency without any pollution releasing to the environment [1-4].

In order to enhance the electrical properties of these lead-free ceramics, many researchers have been focusing on the improvement of the dielectric constant and dielectric loss by adding some cations, such as Bi^{2+} , La^{3+} and Co^{3+} into A-site or B-site of BFN unit cell to form a complex perovskite structure [5-7]. Additionally, the solid solution and annealing methods are also other effective ways to improve the material performance in these electroceramics as reported in [8-9].

To produce the BFN ceramics with high densification, high sintering temperatures (1400°C) are needed. Some research work has attempted to lower the sintering temperature by adding fluxing agent, such as ZrO_2 , B_2O_3 and LiF etc. into the BFN [10-11]. However, these oxide ions are normally mobile and can move along the electric field, leading to the increase in conduction of the BFN ceramics. The GeO_2 was chosen for this purpose instead of the other fluxing agent due to it has a completely polymerized 3-D tetrahedral structure with Ge in four-fold coordination and likes to segregate along the grain boundary of the ceramics, causing the reduction in the jump directions of mobile ion and lower ionic hopping frequency. This in turn decreases the conductivity of both grain interior and grain boundary as reported by Secco et al. [12]. The reduction of the dielectric loss is then achieved.

In this work, various amounts of Ge^{4+} cations were added to the $\text{BaGe}_x(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})_{1-x}\text{O}_3$ solid solution compound in order to form the complex perovskite structure ceramics, using solid state sintering method. Effect of the added Ge concentration on dielectric and ferroelectric properties of these ceramics was studied and discussed.

II. EXPERIMENT PROCEDURE

The $\text{BaGe}_x(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})_{1-x}\text{O}_3$: BGFN ceramics were prepared via solid state reaction method. The high purity ($> 99.0\%$) powders of BaCO_3 , Fe_2O_3 , Nb_2O_5 and GeO_2 were used as starting materials. The BGFN powders with $x = 0.01, 0.015, 0.02$ and 0.025 were mixed in ethanol for 24 h and dried at 120°C . After that, the mixed powders were calcined at $1100\text{-}1200^\circ\text{C}$ for 4 h in order to produce highly pure powders. The calcined powders were made into pellet of 10 mm in diameter by uniaxial pressing and then sintered at $1200\text{-}1350^\circ\text{C}$ in air

atmosphere with a soaking time of 4 h under controlled heating and cooling rate of 5°C/min.

The phase identification was investigated by using X-ray diffraction. Scanning electron microscope was used to observe the surface microstructures of ceramic. Two circular surfaces of BGFN pellet were polished and coated with silver paste as electrodes for electrical measurements. The dielectric constant (ϵ_r) and dielectric loss ($\tan\delta$) of all ceramic samples were measured at 1, 10 and 100 kHz and at various temperatures from room temperature to 400°C by using LCZ meter. The ferroelectric hysteresis loops as a function of electric field were measured at room temperature by using a ferroelectric tester at 1.0 kV/cm. The parameters of ferroelectric properties such as the maximum polarization (P_{max}), the remanent polarization (P_r) and the coercive field (E_c) from the loops were obtained. The value of loop squareness (R_{sq}) was then calculated by the following (1):

$$R_{sq} = (P_r / P_{max}) + (P_{1.1E_c} / P_r) \quad (1)$$

III. RESULTS AND DISCUSSION

The XRD patterns of BGFN ceramics where $x = 0.01$, 0.015 , 0.02 and 0.025 are illustrated in Fig. 1(a). Main diffraction peaks of all BGFN ceramics are corresponding to the perovskite structure of the $\text{BaFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$: BFN cubic phase. The extra diffraction peaks of secondary phase ($\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{Ge}_3\text{O}_{14}$ and BaGeO_3) were also detected when $x \geq 0.015$. The main diffraction peaks in BGFN ceramics are slightly shifted from that of the pure BFN phase. This indicates that the lattice parameter of the BGFN ceramics was changed with the addition of Ge content. The extended XRD patterns of corresponding ceramics at 2θ between 43 and 46° as shown in Fig. 1(b), confirmed the change of crystal structure from cubic in the $x = 0.01$ sample to monoclinic, as can be clearly seen from the splitting of the $(\bar{1}11)$ and (111) reflections in the samples with $x \geq 0.015$. This result is similar to that of the previous work reported by Chung et al. [5-6]. This is attributed to the smaller ionic radius of Ge^{4+} (53 pm) compared to that of Nb^{5+} (64 pm).

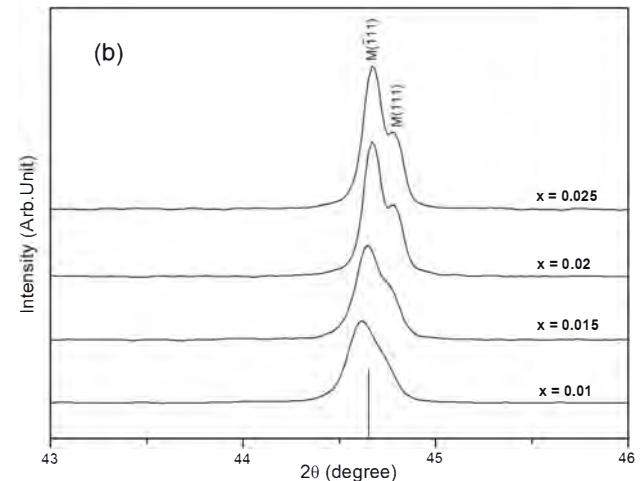
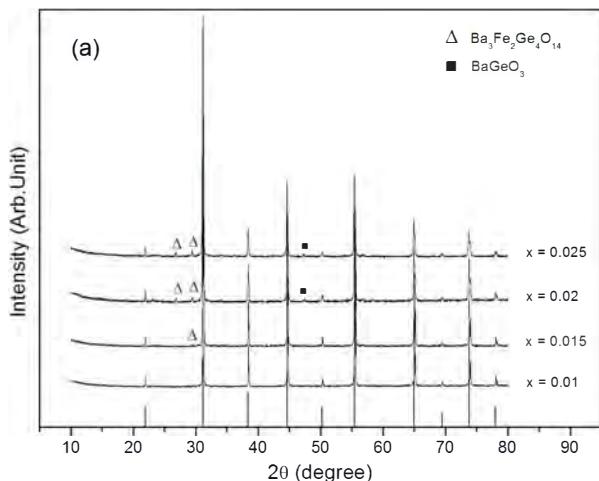


Figure 1. XRD patterns of BGFN ceramics with; (a) Ge content (x) = 0.01, 0.015, 0.02 and 0.025, respectively and (b) the splitting ($\bar{1}11$) and (111) peak profile of monoclinic structure with various Ge contents.

The SEM micrographs of BGFN ceramic are illustrated in Fig. 2. The pure BFN ($x = 0.0$) ceramic shows the dense structure without any pore observed at the grain boundary as clearly seen in Fig. 2(a). By adding Ge^{4+} ions in to BFN, the grain size became smaller as seen in Fig. 2(b)-(c). The Ge^{4+} is not only affected on the reduction of the grain sizes but also altered their morphology. At higher Ge content, the agglomeration of round shape grains was observed. This is probably due to aggregation of Ge^{4+} atoms which form the secondary phase on a very small scale at the grain boundaries as similar results were found in [13-15]. This resists the grain boundary movement during the sintering process, leading to the reduction of grain size.

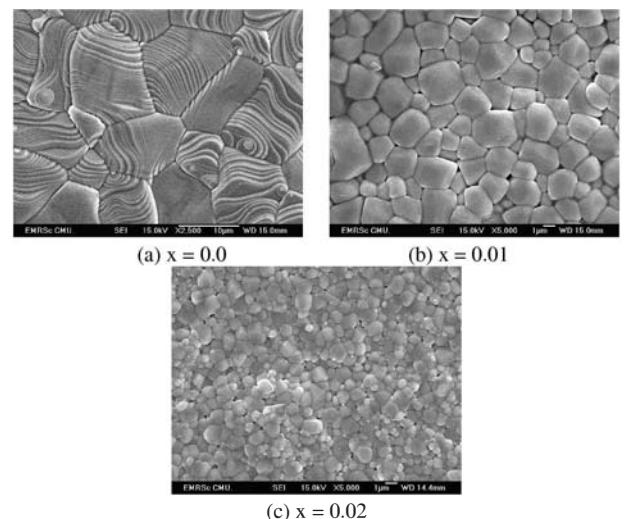


Figure 2. SEM surface micrographs of (a) BFN ($\times 2500$) and (b-c) BGFN ceramics with $x = 0.01$ and 0.02 ($\times 5000$), respectively.

TABLE I. ROOM TEMPERATURE DIELECTRIC PROPERTIES AT VARIOUS FREQUENCIES OF BGFN CERAMICS.

Sample	1k		10k		100k				
	x	ϵ_r	$\tan\delta$	x	ϵ_r	$\tan\delta$	x	ϵ_r	$\tan\delta$
0.0	39403	1.87	1085	9.65	128	8.61			
0.01	11470	0.23	3575	1.33	190	4.34			
0.015	12282	0.15	6124	0.89	339	4.08			
0.02	10453	0.13	6635	0.59	711	2.61			
0.025	5024	0.04	4789	0.11	2845	0.76			

The temperature dependence of the dielectric constant and loss of the BGFN ceramics with fixed frequencies at 1 kHz are displayed in Fig. 3. The overall dielectric constant and loss of all BGFN ceramics is found to increase with increasing temperature. For variation of Ge contents, the dielectric constant tends to drop from 39403 for $x = 0.0$ sample down to 11470, 12282, 10453 and 5024 for $x = 0.01$ -0.025 samples, respectively. The reason for the lower dielectric constant may attributed to a significant contribution of the intrinsic factors related to chemical substitution, because the BaGeO_3 phase with low dielectric constant appearing in the sample when $x \geq 0.015$. Similar results were obtained by Köferstein et al. [16], who reported that the addition of BaGeO_3 lead to a reduction of the maximum dielectric permittivity in BaTiO_3 . The dielectric constant is also directly proportional to the grain size of the ceramic; smallest grain size offered its lowest dielectric constant, according to the Maxwell-Wagner theory of extrinsic factors [7].

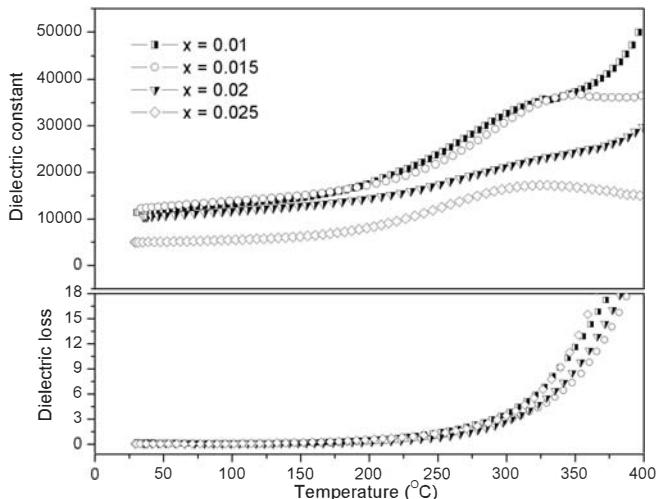


Figure 3. Dependence of dielectric constant and loss on temperature for BGFN ceramics.

The dielectric loss value of these ceramics greatly decreases at higher Ge content. The low dielectric loss at high level of Ge content might be due to the increase in grain boundary resistivity of ceramic. Moreover, the ϵ_r and $\tan\delta$ of BGFN ceramics with various frequencies at room temperature were measured and listed in Table I.

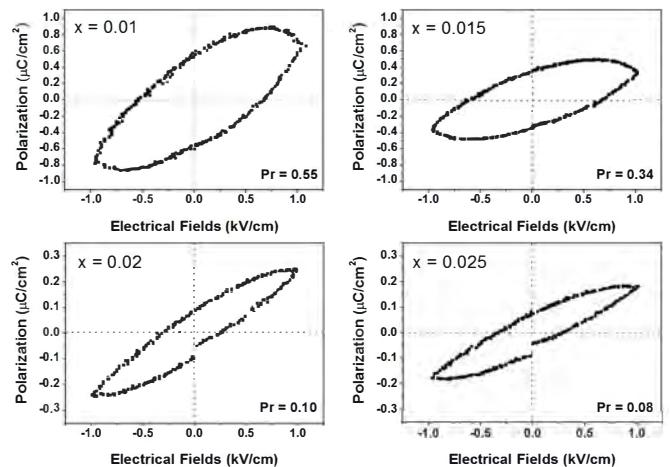


Figure 4. Ferroelectric hysteresis loops of BGFN ceramics.

The ferroelectric hysteresis (P-E) loops of the BGFN ceramics were performed at room temperature using a Sawyer-Tower circuit and then plotted in Fig. 4. P-E loop of the BFN ($x = 0.0$) sample was not measurable, due to its cubic symmetry structure and high dielectric loss. The small addition of Ge produced the P-E loop with low P_r and E_c . It can be clearly indicated that the Ge content has strong influence on the occurring of hysteresis loop when compared with the BFN. This may be due to the change in crystal structure from cubic to monoclinic [4, 17]. For the Ge content variation, the slimmer P-E loop occurred when the Ge content increases. The values of P_r decreased from $0.55 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ for $x = 0.01$ sample to $0.08 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ for $x = 0.025$ samples. To assess the effect of Ge content on ferroelectric characteristics of the BGFN ceramics, the ferroelectric parameters have been extracted from the experimental data as summarized in Table II. The reduction of ferroelectric parameters may be attributed to the effect of the grain size reduction, secondary phases and porosity in these ceramics. The ferroelectric characteristics can be assessed with the hysteresis loop squareness (R_{sq}), which can be calculated by the relation $R_{sq} = (P_r/P_{\max}) + (P_{1.1E_c}/P_r)$ where P_{\max} is the maximum polarization obtained at some finite field strength below the dielectric breakdown and $P_{1.1E_c}$ is the polarization at the field equal to $1.1E_c$. The loop squareness (R_{sq}) of the BGFN ceramics increases to 2.17 when $x = 0.01$. The large R_{sq} value could be due to easy polarization rotation in crystal structure of the cubic and monoclinic phase coexist in these ceramics.

TABLE II. FERROELECTRIC PARAMETERS OF BGFN CERAMICS AT ROOM TEMPERATURE.

Sample x	Ferroelectric properties				
	P_r ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	P_{\max} ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	E_c (kV/cm)	E_{\max} (kV/cm)	R_{sq}
0.0	-	-	-	-	-
0.01	0.55	0.88	0.65	0.72	2.17
0.015	0.34	0.50	0.64	0.70	1.92
0.02	0.10	0.25	0.26	0.29	2.00
0.025	0.08	0.19	0.28	0.31	2.05

IV. CONCLUSIONS

The $\text{BaGe}_x(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})_{1-x}\text{O}_3$ ceramic where $x = 0.01, 0.015, 0.02$ and 0.025 have been prepared by solid state mixed-oxide method. The Ge content promotes an important change of the crystal structure and phase formation of the BGFN ceramics. The change in crystal structure from BFN cubic phase to BGFN monoclinic phase was found in the samples where $x \geq 0.015$. Furthermore, the Ge content altered their microstructures and electrical properties. The dielectric constant and loss of these ceramics were greatly decreased while the ferroelectric hysteresis loops were improved considerably with small Ge addition. However, the ferroelectric behavior is degraded at higher Ge content. The $x = 0.01$ and $x = 0.015$ samples, presented the maximum values of remanent polarization and the dielectric constant at room temperature are $0.55 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ and 12282 , respectively. These results may be useful for the development of a new lead-free candidate material using in dielectric capacitors.

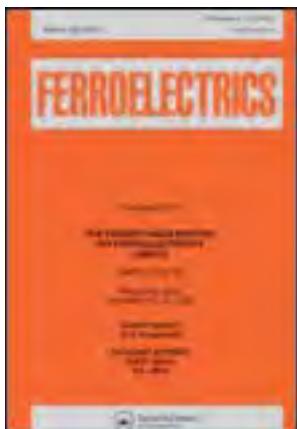
ACKNOWLEDGMENT

The authors would like to express their sincere thanks to financial supports from the Thailand Research Fund (TRF), the Royal Golden Jubilee Ph.D. Program, Graduate School and Faculty of Science, Chiang Mai University, Thailand. P. Kantha also acknowledges the NSF/INAMM and UTSA for hosting him in the program.

REFERENCES

- [1] S. Saha and T.P. Sinha, "Low-temperature scaling behavior of $\text{BaFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ ", *Phys Rev. B.*, vol. 65, p. 134103, 2002.
- [2] S. Saha and T.P. Sinha, "Structural and dielectric studies of $\text{BaFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ ", *J. Phys.: Condens. Matter.*, vol. 14, p. 249, 2002.
- [3] M. Yokosuka, "Dielectric dispersion of the complex perovskite oxide $\text{Ba}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ at low frequencies", *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 34, pp. 5338-5340, 1995.
- [4] I.P. Raevski, S.A. Prosandeev, A.S. Bogatin, M.A. Malitskaya and L. Jastrabik, "High dielectric permittivity in $\text{AFe}_{1/2}\text{B}_{1/2}\text{O}_3$ nonferroelectric perovskite ceramics (A=Ba, Sr, Ca; B=Nb, Ta, Sb)", *J. Appl. Phys.*, vol. 93, pp. 4130-4136, 2003.
- [5] C.Y. Chung, Y.S. Chang, G.J. Chen, C.C. Chung and T.W. Huang, "Effects of bismuth doping on the dielectric properties of $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ ceramic", *J. Solid State Comm.*, vol. 145, pp. 212-217, 2008.
- [6] C.Y. Chung, Y.H. Chang and G.J. Chen, "Effects of lanthanum doping on the dielectric properties of $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ ceramic", *J. Appl. Phys.*, vol. 96, pp. 6624-6628, 2004.
- [7] D.D. Shah, P.K. Mehta, M.S. Desai and C.J. Panchal, "Origin of giant dielectric constant in $\text{Ba}[(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{1/2}\text{Nb}_{1/2}]\text{O}_3$ ", *J. Alloys and Compounds.*, vol. 509, pp. 1800-1808, 2011.
- [8] P. Kantha, K. Pengpat, P. Jarupoom, U. Intatha, G. Rujijanagul and T. Tunkasiri, "Phase formation and electrical properties of BNLT-BZT lead-free piezoelectric ceramic system", *Curr. Appl. Phys.*, vol. 9, pp. 460-466, 2009.
- [9] P. Kantha, N. Pisitpipathsin and K. Pengpat, "Enhanced electrical properties of lead-free BNLT-BZT ceramics by thermal treatment technique", *Ceram. Int.*, vol. 39 supplement 1, pp. S59-S63, 2013.
- [10] U. Intatha, S. Eitssayeam, K. Pengpat, G. Rujijanagul and T. Tunkasiri, "Effect of Zr doping in barium iron niobate ceramics", *Smartmat'-08 & IWOFM-2 Conference Proceedings*, p. 392, 2008.
- [11] U. Intatha, S. Eitssayeam, K. Pengpat, K.J.D. MacKenzie and T. Tunkasiri, "Dielectric properties of low temperature sintered LiF doped $\text{BaFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ ", *Mater. Lett.*, vol. 61, pp. 196-200, 2007.
- [12] R.A. Secco and K.M. Ault, "Ionic transport and structure in high pressure $\text{Na}_2\text{O}:\text{GeO}_2$ glasses", *J. Non-Cryst. Solids.*, vol. 238, pp. 244-252, 1998.
- [13] F. Amaral, C.P.L. Rubinger, M.A. Valente, L.C. Costa and R.L. Moreira, "Enhanced dielectric response of GeO_2 -doped $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics", *J. Appl. Phys.*, vol. 105, p. 34109, 2009.
- [14] P. Kantha, N. Pisitpipathsin, K. Pengpat, G. Rujijanagul, R. Guo and Amar S. Bhalla, "Microstructure and electrical properties of $\text{BaFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ doped with GeO_2 (1-5 wt.%)", *Ferroelectrics*, vol. 425, pp. 27-38, 2011.
- [15] P. Kantha, N. Pisitpipathsin, K. Pengpat, S. Eitssayeam, G. Rujijanagul, R. Guo and Amar S. Bhalla, "Effects of GeO_2 addition on physical and electrical properties of $\text{BaFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ ceramic", *Mater. Res. Bull.*, vol. 47, pp. 2867-2870, 2012.
- [16] R. Köferstein, L. Jäger, M. Zenkner and S.G. Ebbinghaus, "Phase transition and dielectric properties of BaTiO_3 ceramics containing 10 mol% BaGeO_3 ", *Mater. Chem. Phys.*, vol. 119, pp. 118-122, 2010.
- [17] Z. Wang, X.M. Chen, L. Ni and X.Q. Liu, "Dielectric abnormalities of complex perovskite $\text{Ba}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ ceramics over broad temperature and frequency range", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 90, p. 022904, 2007.

This article was downloaded by: [Chiang Mai University]
On: 27 April 2014, At: 22:01
Publisher: Taylor & Francis
Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered
office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Ferroelectrics

Publication details, including instructions for authors and
subscription information:
<http://www.tandfonline.com/loi/gfer20>

Phase Transition and Dielectric Properties of PNNZT-BNLT Ceramics

Pichitchai Butnoi ^a , Nuttapon Pisitpipathsin ^a , Puripat Kantha ^b ,
Patamas Bintachitt ^c & Kamonpan Pengpat ^a

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

^b School of Ceramic Engineering, Institute of Engineering , Suranaree
University of Technology , Nakhon Ratchasima , 30000 , Thailand

^c Department of Physics, Faculty of Science , Srinakharinwirot
University , Sukhumvit , Bangkok , 10110 , Thailand

Published online: 10 Dec 2013.

To cite this article: Pichitchai Butnoi , Nuttapon Pisitpipathsin , Puripat Kantha , Patamas Bintachitt & Kamonpan Pengpat (2013) Phase Transition and Dielectric Properties of PNNZT-BNLT Ceramics, Ferroelectrics, 452:1, 1-6, DOI: [10.1080/00150193.2013.839293](https://doi.org/10.1080/00150193.2013.839293)

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/00150193.2013.839293>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

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

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

Phase Transition and Dielectric Properties of PNNZT-BNLT Ceramics

PICHITCHAI BUTNOI,¹ NUTTAPON PISITPIPATHSIN,¹
PURIPAT KANTHA,² PATAMAS BINTACHITT,³
AND KAMONPAN PENGPAT^{1,*}

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

²School of Ceramic Engineering, Institute of Engineering, Suranaree University of Technology, Nakhon Ratchasima, 30000, Thailand

³Department of Physics, Faculty of Science, Srinakharinwirot University, Sukhumvit, Bangkok 10110, Thailand

The $(1-x)Pb(Ni_{0.33}Nb_{0.67})_{0.5}Ti_{0.35}Zr_{0.15}O_3$ [PNNZT] – $xBi_{0.4871}Na_{0.4871}La_{0.0172}TiO_3$ [BNLT] ceramics ($x = 0, 0.03, 0.06, 0.09, 0.12$ and 0.15) were prepared by a two steps mixed-oxide method. XRD patterns of all ceramic samples exhibited a complete perovskite phase without pyroclore and no second phase. The BNLT addition has a significant effect on the grain growth inhibition of PNNZT-BNLT ceramics. The dielectric studies indicated that the phase transition behavior of the ceramic compositions becomes more diffuse with increasing BNLT content. The addition of BNLT content caused the increase in T_m , for example: about 16% for the 0.03 mol% BNLT sample while $\tan\delta$ was reduced to about 60% compared with that of pure PNNZT sample.

Keywords Phase transition; dielectric; PNNZT; BNLT

I. Introduction

Piezoelectric and ferroelectric materials are widely used in electronic devices, including multilayer capacitors, sensors, transducers and actuators [1]. The PNN-PZT system was first studied in detail by Buyanova et al. [2]. They confirmed that the highest value of piezoelectric coefficient (d_{33}) could be obtained from the 0.5PNN-0.35PT-0.15PZ composition. It also possesses excellent response characteristics of strain. Therefore, new piezoelectric devices were developed for newly electronic components [2].

BNT is one of the lead-free piezoelectric materials which discovered by Smolenskii et al. [3]. It has excellent electrical, dielectric and piezoelectric properties. However, many researchers have tried to improve the electrical properties of BNT by the addition of modifier cations, such as La^{3+} and K^+ into the lattice of the BNT unit cell. Herabut and Safari [4] reported that the addition of 1.72% La_2O_3 into the BNT enhanced the piezoelectric constant (d_{33}) and dielectric constant (ϵ_r) of the ceramics. The modification of the processing

Received December 11, 2012; in final form March 15, 2013.

*Corresponding author. E-mail: kamonpan.p@cmu.ac.th

technique in the cationic substitutions at A and B sites in ABO_3 perovskite is considered as one of the successful methods. For examples, previous works [5, 6] have reported that a two step mixed-oxide method, where BNLT and BZT powders were calcined separately before the sintering step, has enhanced the electrical properties of the BNLT–BZT ceramics, overcoming the conventional mixed-oxide method. In this research, PNNZT/BNLT ceramics were fabricated by two step mixed oxide and sintering methods. The powder mixture of $(1-x)\text{PNNZT}-x\text{BNLT}$ with $x = 0, 0.03, 0.06, 0.09, 0.12$ and 0.15 mol were prepared by solid state sintering method. Effects of added BNLT contents on density, phase evolution, microstructure, phase transition and dielectric properties of PNNZT ceramics were revealed and discussed.

II. Experimental

The $(1-x)\text{Pb}(\text{Ni}_{0.33}\text{Nb}_{0.67})_{0.5}\text{Ti}_{0.35}\text{Zr}_{0.15}\text{O}_3$ [PNNZT] – $x\text{Bi}_{0.4871}\text{Na}_{0.4871}\text{La}_{0.0172}\text{TiO}_3$ [BNLT] ceramics ($x = 0, 0.03, 0.06, 0.09, 0.12$ and 0.15) were synthesized by a solid state reaction technique. The starting materials used in this work were high purity (purity $>98.0\%$) powders of PbO , NiO , Nb_2O_5 , TiO_2 , ZrO_2 , Bi_2O_3 , Na_2CO_3 and La_2O_3 . Stoichiometric amount of starting powders were weighed and mixed by ball-milling method for 24 h. Then both mixtures of PNNZT and BNLT were dried and calcined separately at 850°C for 3 h and then at 1100°C for 3 h and 900°C for 2 h, respectively for producing highly pure powder of both phases. The PNNZT powder was then mixed with 0, 3, 6, 9, 12 and 15 mol% of BNLT powder by ball-milling for 24 h with ethanol as a milling media. After dried and sieved, the resulting powder was mixed with 5 wt% PVA and uniaxially pressed into 10 mm diameter pellets. After that, pellets were burned out of binder at 500°C for 1 h and subsequently sintered at various temperatures between 1100°C and 1300°C at PbO -rich atmosphere under controlled heating and cooling rate of $10^\circ\text{C}/\text{min}$ with soaking time for 2 h.

The phase formation was identified using X-ray diffraction. Scanning electron microscopy (SEM, JEOL JSM5910LV) was used to investigate microstructure. Grain size was measured by a mean linear intercept method from SEM micrographs. The two circular surfaces of the sintered ceramics were polished and coated with silver paste as electrodes for electrical contact. The dielectric constant (ϵ_r) and dielectric loss ($\tan\delta$) of ceramics were measured at 10 kHz using an LCZ meter (HP4276 A).

III. Results and Discussion

The phase formation of the $(1-x)\text{PNNZT}-x\text{BNLT}$ with $x = 0.0-0.15$ ceramics prepared by a two-step mixed oxide method was studied by XRD and their diffraction patterns are illustrated in Figure 1. All PNNZT-BNLT ceramic samples exhibited a single perovskite phase with high purity according to the detection limit of the equipment and no secondary phase was detected. For $x = 0.0$ (PNNZT) sample, the diffraction peaks were matched with the pure perovskite PNN phase with only cubic structure while at higher BNLT content ($x > 0$), two phases of cubic and rhombohedral structures were found to exist in the XRD patterns. Moreover, the amount of rhombohedral phase started to increase with increasing BNLT content. This can be confirmed by the appearing of peak splits around $2\theta \sim 45-46^\circ$. It is also noticed that the PNNZT-BNLT ceramic samples posses a mixture of cubic and rhombohedral phase. Figure 2 shows the SEM micrographs of fracture surface of $(1-x)$ PNNZT- x BNLT ceramics. Pure PNNZT ceramics show a dense structure with the equiaxed grains as clearly seen in Fig. 2(a). The microstructure of PNNZT-BNLT ceramics has insignificantly changed by increasing amount of BNLT. However, the 3 mol% of BNLT

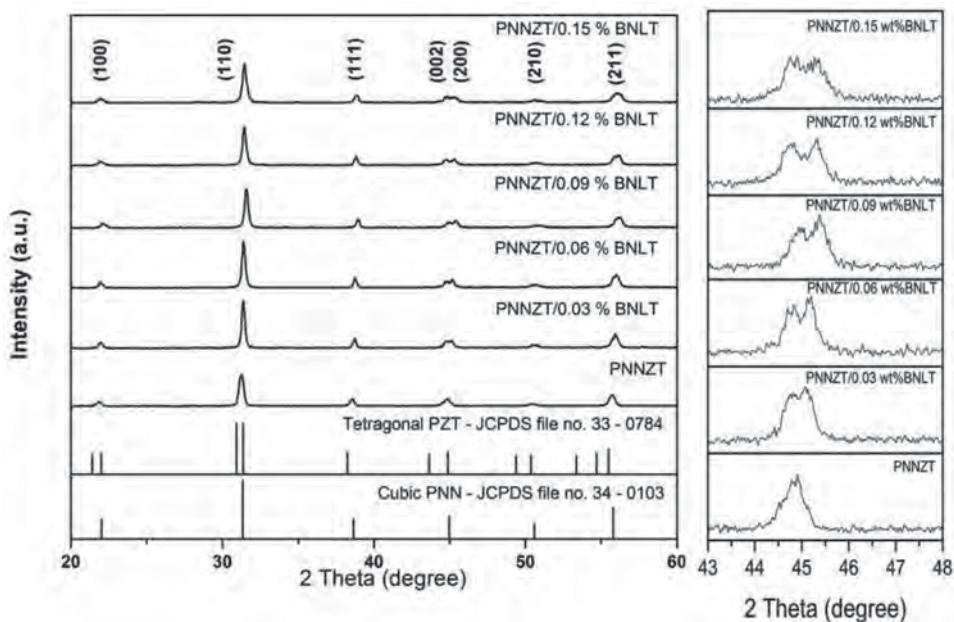


Figure 1. X-ray diffraction patterns of $(1-x)$ PNNZT- x BNLT ceramics.

addition produced a notable decrease in grain size. Small equiaxed grains and some pores were found in microstructure of this sample as seen in Fig. 2(b). Similar microstructures were found in the 6–15 mol% BNLT samples, where the grain size as measured by a linear intercept method, changed slightly with increasing amounts of BNLT. The average grain size and density values of all PNNZT-BNLT ceramics are tabulated in Table 1.

The average grain size of PNNZT-BNLT with $x = 0$ ceramics was $\approx 2.68 \mu\text{m}$ then decreased to $\approx 1.12 \mu\text{m}$ with the addition of 3 mol% BNLT. However, the average grain size of PNNZT-BNLT ceramic turned to slightly increase when BNLT content was higher than 3% mol. ($x > 0.03$).

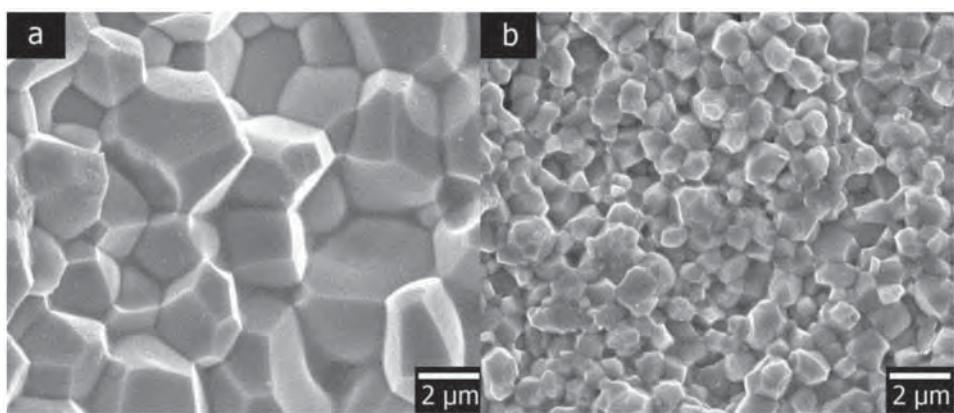


Figure 2. SEM micrographs of $(1-x)$ PNNZT- x BNLT ceramics where (a) $x = 0$, (b) $x = 0.03$.

Table 1
Physical and electrical properties of $(1-x)$ PNNZT-x BNLT ceramics

Sample	Density (g/cm ³)	Grain size (μm)	Dielectric properties at T_c (10 kHz)		
			T_{\max} (°C)	$\varepsilon_{r,\max}$	$\tan\delta_{\max}$
X = 0.00	7.65	2.68	139.03	24291.99	0.0369
X = 0.03	7.89	1.12	161.21	7170.29	0.0152
X = 0.06	7.9	1.19	155.98	4523.04	0.0164
X = 0.09	7.87	1.41	155.92	4483.86	0.0191
X = 0.12	7.77	1.51	152.67	5163.96	0.0158
X = 0.15	7.76	1.27	160.98	3590.14	0.0197

The dielectric constant (ε_r) and dielectric loss ($\tan\delta$) of PNNZT-BNLT ceramics as a function of temperature at 10 kHz are displayed in Figure 3. The addition of BNLT has a significant effect on the dielectric constant. The temperature at the dielectric peak showed the ferroelectric to paraelectric phase transition temperature (T_m). The T_m and ε_r values as a function of BNLT content are presented in Table 1. It can be found that the T_m value increases with increasing BNLT content. The maximum of T_m of 161.21°C was recorded for the 0.03 mol% BNLT sample, which is ~16% higher than that of PNNZT sample. Moreover, the $\tan\delta$ value of this composition decreased about 60% compared to that of no-added BNLT content (pure PNNZT). However, the dielectric maximum values decrease with increasing BNLT content.

As described above, a combination of PNNZT with BNLT introduces dielectric peak broadening. The dielectric diffusivity can be clearly found in most of the BNLT substituted PNNZT ceramics. The diffuseness of the phase transition can be determined from the

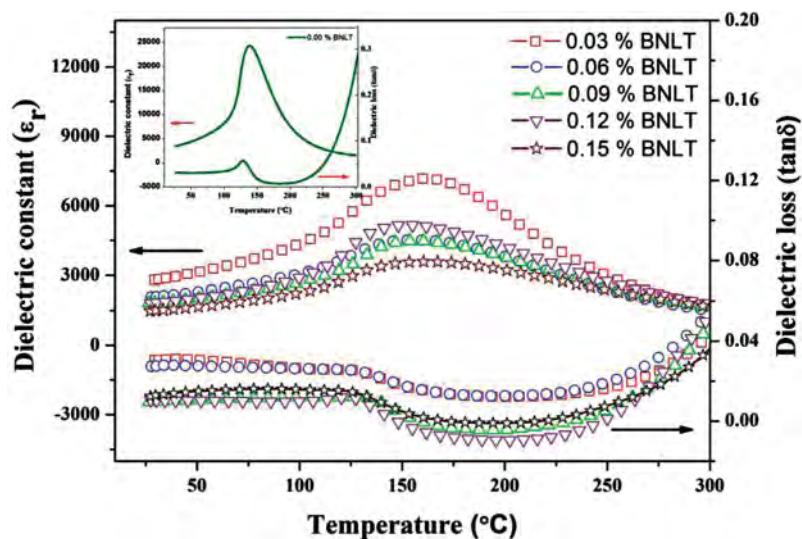


Figure 3. Temperature dependence of dielectric constant and dielectric loss of PNNZT-BNLT ceramics. (Color figure available online.)

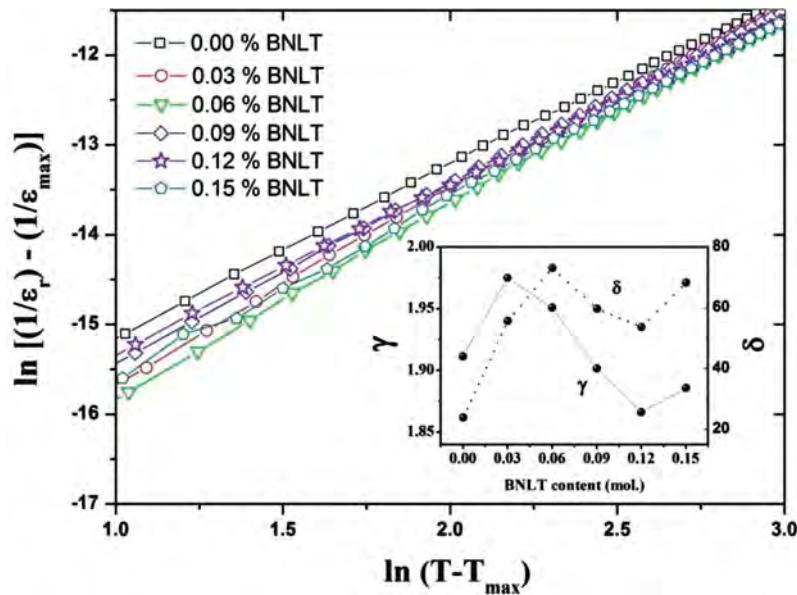


Figure 4. The Diffusivity and Diffuseness parameters of $(1-x)$ PNNZT- x BNLT ceramics. (Color figure available online.)

Curie-Weiss law. For a normal ferroelectric such as PZT, above the Curie temperature the dielectric constant follows the Curie-Weiss law as in equation (1) [7, 8]:

$$\varepsilon = \frac{C}{T - T_0} \quad (1)$$

where C is the Curie constant and T_0 is the Curie-Weiss temperature. For a ferroelectric with a diffuse phase transition (board peak), the following equation (2) is determined.

$$\frac{1}{\varepsilon} = (T - T_m)^2 \quad (2)$$

This equation has been displayed to be valid over a wide temperature range instead of the normal Curie-Weiss law in equation 1. In equation 2, T_m is the temperature at which the dielectric constant is at maximum value. The local Curie temperature distribution is Gaussian, where the reciprocal permittivity can be rewritten as in equation (3)

$$\frac{1}{\varepsilon_r} = \frac{1}{\varepsilon_{\max}} + \frac{(T - T_m)^\gamma}{2\varepsilon_{\max}\delta^2} \quad (3)$$

where ε_{\max} is maximum dielectric constant, T_m is the phase transition temperature and ε_r is the dielectric constant of sample. For the PNNZT-BNLT compositions, the diffusivity and diffuseness parameters can be estimated from the slope and intercept of the dielectric data displayed in Figure 4, showing linear trend. The values of γ and δ are both material constants depending on the structure and composition of the materials. The parameter γ gives information on the characteristic phase transition. For $\gamma = 1$, a material exhibits a normal Curie-Weiss law and for $\gamma = 2$, a material is an ideal relaxor ferroelectric [9]. While the parameter δ is used to measure the degree of diffuseness of the phase transition.

The γ values of the prepared PNNZT-BNLT were found to vary between 1.86 and 1.97, which confirms the occurrence of the diffuse phase transition. The diffuseness parameter increased significantly with increasing of BNLT content. A similar trend was also observed for substitution with alkali-earth metals in lead-based perovskite [10–11].

IV. Conclusion

PNNZT-BNLT ceramics have been prepared by a two step mixed oxide method and conventional sintering process. Densification increases with the addition of BNLT concentration while the grain growth is inhibited, which in turns results in the modification of dielectric properties of PNNZT-BNLT ceramics. The maximum dielectric constant decreases and the transition temperature increases with increasing BNLT content. The dielectric studies indicated that the phase transition behavior of the ceramic compositions becomes more diffuse with the addition of BNLT content.

Acknowledgments

The authors would like to express their sincere gratitude to the Thailand Research Fund (TRF), the Royal Golden Jubilee Ph.D. Program, the Graduate School and Faculty of Science, Chiang Mai University, Thailand for their financial supports. We wish to thank the National Research University Project under Thailand's Office of the Higher Education Commission for financial support.

References

1. K. Uchino, *Introduction to Piezoelectric Actuators and Transducers*. International Center for Actuators and Transducers, Penn State University, University Park, PA 16802.
2. S. Mahajan, O. P Thakur, and C. Prakash, Effect of Sintering Temperature on Structural and Piezoelectric Properties of PNN-PZT Ceramics Solid State. *Phys. Lab.* 23–28 (2007).
3. G. A. Smolenskii, V. A. Isupov, A. I. Agranovskaya, and N. N Krainik, New Ferroelectrics of Complex Composition. *Sov. Phys. Solid. State.* 2651–54 (1961).
4. A. Herabut, and A. Safari, Processing and electromechanical properties of $(Bi_{0.5}Na_{0.5}) (1-1.5x)La_xTiO_3$ ceramics. *J. AM. Ceram.Soc.* **80**, 2954–2958 (1997).
5. N. Pisitpipathsin, K. Pengpat, P. Kantha, W. Leenakul, S. Eitsayeam, G. Rujijanakul, T. Tunkasiri, Dielectric properties of lead-free solid solution of $Bi_{0.487}Na_{0.487}La_{0.017}TiO_3$ and $BaTiO_3$. *Phase. Transit.* **83**, 875–883 (2010).
6. P. Kantha, N. Pisitpipathsin, K. Pengpat, Enhanced electrical properties of lead-free BNLT–BZT ceramics by thermal treatment technique. *Ceram. Int.* Article in press.
7. R. Zuo, Y. Liu, S. Su, X. Chu, and X. Wang, Phase Transformation Behavior and Electrical Properties of $Pb(Zr_{0.56}Ti_{0.44})O_3$ – $Bi(Zn_{0.5}Ti_{0.5})O_3$ Solid Solution Ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* **94**, 12: 4340–4344 (2011).
8. W. Chaisan, R. Yimirun, S. Ananta, DP Cannb, Phase development and dielectric properties of $(1-x)Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ – $xBaTiO_3$ ceramics, *Mater. Sci. Eng.B* **132**, 300–306 (2006).
9. N. Pisitpipathsin, P. Kantha, K. Pengpat, and G. Rujijanagul, Influence of Ca substitution on microstructure and electrical properties of $Ba(Zr,Ti)O_3$ ceramics. *Ceram. Int.*, in press (2012).
10. B. Y. Ahn, and N. K. Kim, Effects of Barium Substitution on Perovskite formation Dielectric Properties, and Diffuseness Characteristics of Lead Zinc Niobate Ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* **83**, 1720–26 (2000).
11. S. J Butcher, and N. W. Thomas, Ferroelectricity in the system $Pb_{1-x}Ba_x(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$. *J. Phys. Chem. Solids.* **52** (4): 595–601 (1991).

Microstructure and Optical Properties of Er_2O_3 -Doped Potassium Sodium Niobate-Tellurite Glass-ceramics

Ploypailin Yongsiri, Naphatsorn Phupradit and
Kamonpan Pengpat*

Department of Physics and Materials Science
Faculty of Science, Chiang Mai University
Chiang Mai, 50200, Thailand
*kpengpat@gmail.com

Somnuk Sirisoonthorn
National Metal and Materials Technology Center
Thailand Science Park
Klong Luang
Pathumthani, 12120, Thailand

Abstract— In this work, transparent glasses of erbium oxide (Er_2O_3)-doped KNN-tellurite were successfully prepared by using the incorporation method. Experiments started with the preparation of KNN powder by simple mixed oxide method using calcination temperature of 900°C for 5 h. Then, the calcined KNN powder was mixed with TeO_2 and 0.5-1 mol% Er_2O_3 dopant. Each batch was subsequently melted at 800°C for 15 min in a platinum crucible using an electric furnace. The quenched glasses were then subjected to heat treatment at various temperatures for 4 h in order to form glass-ceramics with the desired crystal phases. XRD results showed that KNN solid solution distributed over the glass-ceramic samples. Scanning electron microscopy SEM revealed that nano-crystals of KNN and some secondary crystals precipitated in the glass-ceramics. Crystal sizes increased with increasing heat treatment temperatures. The optical and physical properties of the prepared glass-ceramics were measured. The values of refractive index ranged between 1.99 and 2.15, while that of density ranged between 4.64-5.18 g/cm³. Energy band gap from the transmission cut-off wavelength (E_g) was measured as 2.89-3.20 eV.

Keywords—Glass-ceramic; Incorporation method; Potassium sodium niobate; Tellurite glasses

I. INTRODUCTION

Ferroelectric glass-ceramics have been extensively studied because the combination of ferroelectric crystals and glass matrix provides transparent materials having ferroelectric properties from the embedded crystals [1]. Non-centrosymmetric structure of the ferroelectric crystals in glass-ceramics is of great interest for non-linear optical effects [2]. In this work, potassium sodium niobate (KNN) crystals were precipitated in tellurite (TeO_2) based glass matrix via incorporation method. TeO_2 as a pure substance cannot form glasses readily on its own as it needs a small amount of other oxide such as alkali or alkaline earth oxide to form a glass network. The benefit of TeO_2 based glasses for ferroelectric glass ceramics is their high refractive indices which are closely similar to those of ferroelectric crystals, leading to extremely small scattering losses of incident light between the glass matrices and crystals [3-4]. Here, we have also included the rare earth element erbium (Er) in order to the increase

optical properties of this ferroelectric glass-ceramic [4]. Thus, KNN- TeO_2 glass-ceramics doped with a small amount of erbium oxide (Er_2O_3) were prepared using incorporation method. The crystallization of the KNN crystals in the glass was accomplished by heat treatment processes which were also used to control the shape and size of the KNN crystals. The physical, thermal, electrical and optical properties of the prepared doped KNN glass-ceramics are reported in this study.

II. EXPERIMENTAL

The glass of 30KNN-70 TeO_2 (mol%) doped with 0.5mol% of Er_2O_3 was prepared using incorporation method. KNN powder was firstly prepared by conventional mixed oxide method according to our previous work [3]. For incorporation method, the prepared KNN ceramic powder was then mixed with TeO_2 , in order to form transparent based glass. The components were mixed in a platinum crucible and subsequently melted at 800°C-900°C for 15, 30 and 60 min and then quenched between stainless steel plates. The quenched glass was immediately annealed at 250°C for 2 hours to release their stress. Thermal properties of as-received glass were measured to find the glass transition temperature (T_g) and crystallization temperature (T_c) by using DTA [Differential thermal analysis; Du Pont Instrument, USA]. Then, annealed glass was subjected to heat treatment (HT) at temperatures ranging between 300 to 560°C, depending upon the T_g and T_c of each glass, for 4 hours.

To analyze the glass and glass-ceramic properties, various techniques were employed. XRD [X-ray diffractometer; D500 type, Siemens, UK] and FE-SEM [scanning electron microscope; JSM 6335F type, JEOL, JP] techniques were used to investigate the phase composition and to observe the microstructure of the glass and glass-ceramic samples. The room temperature dielectric constant (ϵ_r) and dielectric loss ($\tan\delta$) of the glass-ceramics were measured at 100 kHz and 1 MHz using a precision LCZ meter [E4980A type, Agilent Technologies, Malaysia]. The density were measured by Archimedes method. The transmission and refractive index values were measured by a UV-Vis-NIR Spectrophotometer

[VARIAN Cary 50, USA; $\lambda = 190\text{--}1100\text{ nm}$] and ellipsometer [J.A. Woollam Co., Inc. series α -SETM ,USA] respectively.

III. RESULTS AND DISCUSSION

The density values of samples of all glass compositions are shown in Table I. The density values of KNN and tellurite precursors were about 4.51 g/cm^3 and 5.67 g/cm^3 , respectively [5,4]. Thus, the value of 4.77 g/cm^3 for the un-doped 70KNN-30TeO₂ is reasonably in the range of KNN and TeO₂ densities. The small amount of rare earth erbium oxide (Er₂O₃) plays an insignificant role in controlling glass density, however it has a significant effect on the glass stability. The glass stability is the ability of the crystallization in glass-ceramics which can be estimated from $T_{c1} - T_g = \Delta T$ (T_{c1} is at an onset of the crystallization peak from the DTA trace). From Table I, the glass stability factor decreased with increasing Er₂O₃ concentration. This may result from the large molecular mass of Er₂O₃ which is accommodated in the open structure of the TeO₂ glassy state. This may reduce the ability of a compact glass structure and lead to the lower stability of the Er₂O₃ doped-glasses [4]. We then chose the optimum condition of 30KNN-70TeO₂ doped with 0.5 Er₂O₃ melted at 800°C for 15 min (series a.) and 30 min (series b.) for subjecting to the annealing schedule to form glass-ceramics as it had the maximum glass stability factor (68°C) among the Er₂O₃-doped glasses.

TABLE I. Density and thermal profile data of all glass samples

Melting temperature (°C/min)	Density (g/cm ³)	Density (g/cm ³)	DTA				
			Quench	Anneal	T _g	T _{c1}	T _{c2}
30KNN-70TeO₂							
800°C/ 30 min	4.77	4.78			325	423	523
800°C/ 15 min	4.64	4.70			347	424	540
800°C/ 30 min	4.82	4.85			349	426	531
30KNN-70TeO₂ doped 0.5 Er₂O₃							
800°C/ 30 min	4.64	4.70			347	424	540
800°C/ 30 min	4.82	4.85			349	426	531
30KNN-70TeO₂ doped 1.0 Er₂O₃							
800°C/ 30 min	4.82	4.84			378	432	530
800°C/ 60 min	4.87	5.06			382	430	531
900°C/ 30 min	4.80	4.81			375	432	539
900°C/ 60 min	4.75	5.05			388	436	545

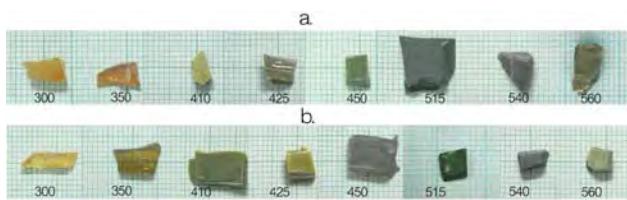


Fig. 1. The appearances of glass 30KNN-70TeO₂ doped 0.5 Er₂O₃ after heat treatment (HT), at different temperature for 4 hours, (a.) glass melted at 800°C/ 15min (b.) glass melted at 800°C/ 30min.

The selected glasses were then heat treated at 300, 350, 410 (T_{c1} onset), 425 (T_{c1}), 450 (T_{c1} terminate), 515 (T_{c2} onset), 540 (T_{c2}) and 560 (T_{c2} terminate) °C with heating rate of 5°C/min for 4 hours based on their thermal profile from the DTA analysis.

Heat treatment process was performed to study the evolution of phase formation in glass-ceramics. Samples of glasses and glass-ceramics are displayed in Fig. 1. The transparency was found to decrease with increasing heat treatment temperature. The density of heat treated glass increased with increasing heat treatment temperature as shown in Fig.2. This corresponds to the volume of crystallization during the heat treatment process.

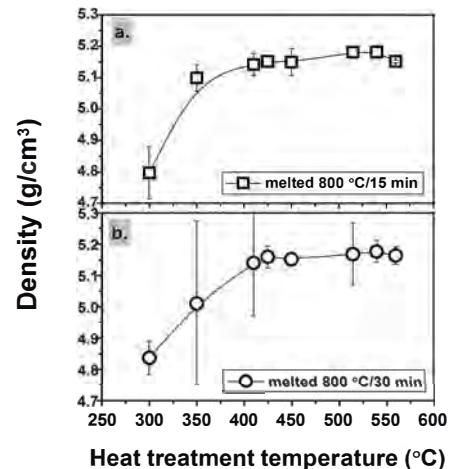


Fig.2. Density of glass-ceramics after different heat treatment temperatures, (a.) glass melted at 800°C/ 15min (b.) glass melted at 800°C/ 30min.

XRD results show in fig.3, phase composition of all heat-treated glass-ceramics. The heat treatment temperature and dwell time are an important factors for type, size and shape of crystals. Glass was heat-treated at temperatures based on DTA result as mentioned in Table I. From Fig.3, the as-received glass which was annealed at 250°C for 2 hours showed an amorphous nature pattern. At a low heat treatment temperature of 300°C, the resulting glass-ceramics showed nearly amorphous patterns with a very small trace of crystalline peaks of cubic (K,Na)NbO₃ phase. When heat-treated at 350°C, glass-ceramics exhibited obvious crystalline peaks, which may be identified as the typical cubic (K,Na)NbO₃ phase with random variation of K and Na ions in the A-site of the unit cell [6]. After heat-treated at higher temperatures than 350°C, the resulting glass-ceramics exhibited similar diffraction patterns, which contain no KNN; (K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃ crystal phase. This may be due to the relatively low melting point (732°C) of TeO₂ oxide, therefore it was easily evaporated and resulted in the slight change in glass compositions during melting at elevated temperatures [7]. Furthermore, the very low viscosity of telluride melt may give rise to compositional fluctuation. Thus, these glass-ceramics contains (K,Na)Nb₂O₃ cubic structure (●), TeO₁₁ orthorhombic structure (*), KNbTeO₆ (♦), TeO₂ (◊), Na₂Nb₄O₁₁ (●) and NaNbO₃ (○) phases. It can be also seen that the glass-ceramics heat-treated around T_{c1} and T_{c2} have differences in degree of crystallinity.

SEM micrographs of the glass ceramics are shown in Fig.4. These micrographs show a bulk crystallization of the KNN phase with a different shapes observed for the glass matrices of all heat-treated samples. At 425°C, the rod crystal shape was

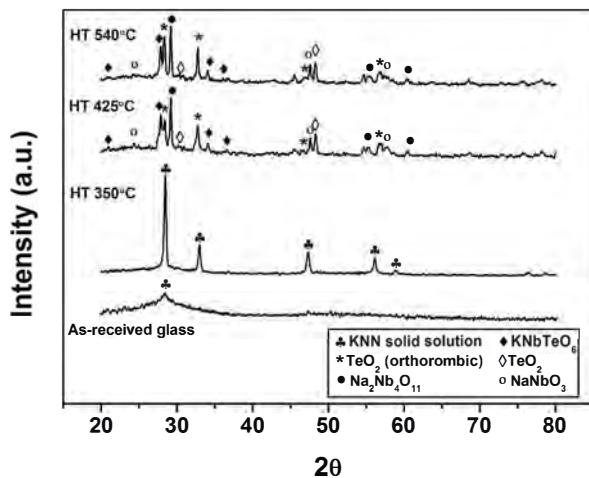


Fig.3. XRD patterns of glass-ceramic series a. samples after various HT temperatures

observed and gradually changed to rectangular shape around 540°C. Then at 560°C, crystals changed to cubic shape. The average crystal sizes observed from the SEM micro-graphs are summarized in Table II. It can be seen that all of the glass-ceramics have crystal size lower than 1 μm , but still too large (>200 nm.) to be transparent, giving rise to opaque bulk glass-ceramics. This is consistent with the XRD result. The crystallinity of the solid solution of (K,Na)NbO₃ crystals increased with increasing HT temperature. The highest degree of crystallinity (with diagonal value of 664 \pm 468 nm.) was found in the glass-ceramic sample melted at 800°C for 15min and HT at 540°C.

TABLE II. Summary of crystal morphology and crystallite sizes

Condition (mol%) 70KNN-30TeO ₂ doped 0.5 Er ₂ O ₃	Heat treatment temperature (°C)	Average crystal size (nm.)	
		L ^a	D ^b
800 C/ 15 min	425	147 \pm 17	-
	540	406 \pm 95	664 \pm 468
	560	474 \pm 43	157 \pm 17
800 C/ 30 min	425	107 \pm 7	-
	540	791 \pm 75	375 \pm 33
	560	-	433 \pm 22

^a L, length. ^b D, diagonal values

Dielectric constants of the glass-ceramics from the two glass series (a.) melted at 800°C for 15min and (b.) melted at 800°C for 30min at various heat treatment temperatures are shown in Fig. 5. The maximum dielectric constant of about 625 at 100 kHz was found in the glass-ceramics from the glass series 1. It can be also observed that overall values of dielectric constant of the glass-ceramics form the glass series 1 are higher than those of the glass series 2. It may then be assumed that the longer dwell time of 30min had significant effect on dielectric properties. This long dwell time caused more compositional fluctuation of glass series 2. From the dielectric result, it was found that, the lower heat treatment temperatures of 300 and 350°C offered the transparent (from fig.2.) glass-ceramics from the series 2 glass with high dielectric constant.

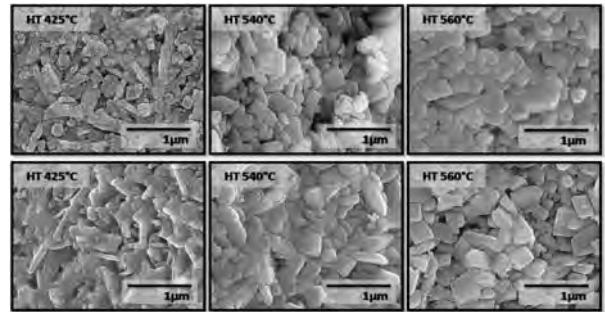


Fig. 4. SEM micrographs of glass-ceramic a. (first roll) and b.(second roll) samples after various HT temperatures.

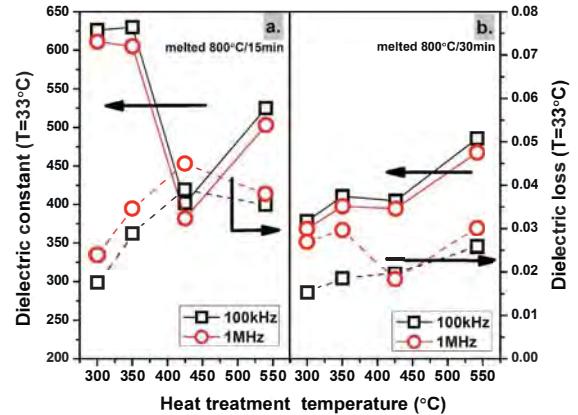


Fig. 5. Dielectric constant and dielectric loss of 2 glass-ceramic conditions after various HT temperatures.

Glass and glass-ceramics UV-Vis transmission (%T) is shown in Fig.6. It can be seen that the maximum %T of about 70% was found in as-received glass and then %T decreased with increasing heat treatment temperatures until light cannot get through glass-ceramics heat-treated at higher temperature (T_{c1} and T_{c2}). The effect of HT temperature on the transparency of glass originates from the type and size of crystals precipitated in the glass matrix. For visible light, samples containing crystals larger than 200 nm cause light scattering and hence the respective samples should be opaque. Transparent samples should contain crystals lower than 200 nm and also a small crystal size distribution. From Fig. 6, the absorption of 0.5 mol% Er₂O₃ doped glass and glass-ceramics display strong absorption edges below 350 nm and show the distinct erbium absorption peaks which are similar to previous work in silicate and tellurite glasses [8-9]. All of the absorption peaks corresponded to that of Carnall's conversion as $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^2\text{G}_{9/2}$ (365 nm), $^4\text{G}_{11/2}$ (377 nm), $^2\text{H}_{9/2}$ (406 nm), $^4\text{F}_{5/2} + ^4\text{F}_{3/2}$ (450 nm), $^4\text{F}_{7/2}$ (488 nm), $^2\text{H}_{11/2}$ (521 nm), $^4\text{S}_{3/2}$ (544 nm), $^4\text{F}_{9/2}$ (651 nm), $^4\text{I}_{9/2}$ (799 nm) and $^4\text{I}_{11/2}$ (978 nm) [10]. This indicate that the laser active Er³⁺ ions have entered into the (K,Na)NbO₃ crystalline phase. Similar results were reported recently [8,11].

Refractive index (n) and Energy band gap from the transmission cut-off wavelength (Eg) was shown in Table III. The optical band gap was obtained by plotting $(\alpha h\nu)^2$ versus $h\nu$ (where α is the absorption coefficient

and $h\nu$ is the photon energy), which is described by equation 1 [12].

$$\alpha h\nu = (h\nu - E_g)^{1/2} \quad (1)$$

Where α is the absorption coefficient, h is Planck's constant, ν is the photon frequency, and E_g is the band gap energy. The absorption coefficient α is obtained from Beer's law equation 2.

$$\alpha = -(\ln T)/t \quad (2)$$

where t is the thickness of the measured sample and T its transmittance. The optical band gap, E_g of selected glass and glass-ceramics, varied between 2.89 and 3.20 eV, as listed in Table III.

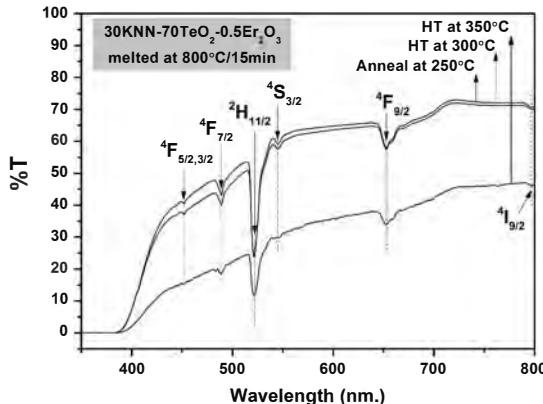


Fig. 6. Percent transmittance of glass-ceramic from a series samples after various heat treatment temperatures.

TABLE III. Refractive Index and energy band gap of glass-ceramic samples

Condition (mol%) 70KNN-30TeO ₂ doped 0.5 Er ₂ O ₃	Heat treatment temperature (°C)	Refractive index (n) (532 nm.)	Energy band gap (Eg)
800°C / 15 min	As-received	2.07	3.20
	300	2.06	3.18
	350	2.05	3.15
800°C / 30 min	As-received	2.06	3.18
	300	2.05	3.16
	350	2.00	2.89

IV. CONCLUSIONS

In this research, transparent KNN-TeO₂ glass-ceramics doped Er₂O₃ have been successfully prepared by incorporation method. SEM micrographs show that bulk crystals with different shape of KNN solid solution occurred in the glass matrix. Crystal size increased with increasing heat treatment temperature. The larger crystallite size of more than 200 nm. (crystallite size $> \lambda$) gave rise to translucent to opaque samples. It was indicated that heat treatment temperature plays a significant role in controlling the microstructure, crystallite

sizes, and crystal quantity of the glass ceramics. The maximum dielectric constant of about 625 at 100 kHz with a low $\tan\delta$ of 0.03 obtained from the glass-ceramic sample melted at 800°C/15min and heat treated at 350°C. From optical study, the small amount of rare earth Er₂O₃ oxide play insignificant role in controlling glass density in this work but helped to improve the energy state by increasing energy band gap in the glass-ceramics. The transparency value dropped with an increase in the heat treatment temperature.

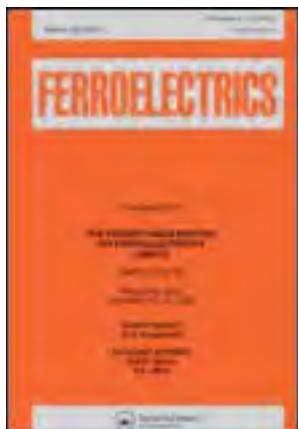
ACKNOWLEDGMENT

The authors would like to express their sincere gratitude to the Thailand Research Fund, National Metal and Materials Technology Center, and Faculty of Science, Chiang Mai University for financial support. We wish to thank the Graduate School Chiang Mai University and The National Research University Project under Thailand's Office of the Higher Education Commission for financial support. P. Yongsiri would like to thank the Thailand Graduate Institute of Science and Technology for her scholarship.

REFERENCES

- [1] H. Jain, "Transparent Ferroelectric Glass-Ceramics," *Ferroelectrics*, vol. 306, pp. 111-127, 2004.
- [2] A. Tarafder and K. Basudeb, "Nanostructured LiTaO₃ and KNbO₃ Ferroelectric Transparent Glass-Ceramics for Applications in Optoelectronics," *Ferroelectrics-Material Aspects*, InTech, Croatia, pp. 389-412, 2011.
- [3] T. Komatsu, K. Shioya and K. Matusita, "Fabrication of Transparent Tellurite Glasses Containing Potassium Niobate Crystals by an Incorporation Method," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 76, pp. 2923-2926, 1993.
- [4] R.A.H. El-Mallawany, *Tellurite Glasses Hand Book : Physical Properties and Data*, 2nd ed., CRC Press: Taylor and Francis group, USA, 2011.
- [5] R.E. Jaeger. and L. Egerton, "Hot Pressing of Potassium-Sodium Niobates," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 45, pp. 209-213, 1962.
- [6] E. D. Jeong, M. G. Ha, H. K. Pak, B. K. Ryu, P. H. Borse, J. S. Lee, T. Komatsu, H. J. Kim, and H. G. Kim, "Thermal Stabilities, Physical and Optical Properties of K₂O-Na₂O-Nb₂O₅-TeO₂ Glasses," *J. Ind. Eng. Chem.*, Vol. 12, No. 6, pp. 926-931, 2009.
- [7] D. Zhu, C.S. Ray, W. Zhou and D.E. Day, "On Glass Formation for a Na₂O•4TeO₂ Melt: Effect of Melting Temperature, Time, and Raw Material," *J. Mater. Sci.*, vol. 39, pp. 7351-7357, 2004.
- [8] R.S. Chaliha, K. Annapurna, A. Tarafder, V.S. Tiwari, P.K. Gupta, B. Karmakar, "Optical and Dielectric Properties of Isothermally Crystallized Nano-KNbO³ in Er³⁺-Doped K₂O-Nb₂O₅-SiO₂ Glasses," *Spectrochim. Acta A*, vol. 75, pp. 243-250, 2010.
- [9] H. Lin, G. Meredith, S. Jiang, X. Peng, T. Luo, N. Peyghambarian and E.Y.B. Pun, "Optical Transitions and Visible Upconversion in Er³⁺ Doped Niobic Tellurite Glass," *J. Appl. Phys.* vol. 93, pp. 186-191, 2003.
- [10] W.T. Carnall, P.R. Fields and K. Rajnak, "Electronic Energy Levels in the Trivalent Lanthanide Aquo Ions. I. Pr³⁺, Nd³⁺, Pm³⁺, Sm³⁺, Dy³⁺, Ho³⁺, Er³⁺, and Tm³⁺," *J. Chem. Phys.*, vol. 49, pp. 4424-4442, 1968.
- [11] R.S. Chaliha, K. Annapurna, A. Tarafder, V.S. Tiwari, P.K. Gupta, B. Karmakar, "Luminescence and dielectric properties of nano-structured Eu³⁺:K₂O-Nb₂O₅-SiO₂ glass-ceramics," *Solid State Sci.*, vol. 11, pp. 1325-1332, 2009.
- [12] K.L. Chopra, S. Major and D.K. Pandya, "Transparent conductors: A status review," *Thin Solid Films*, vol. 102, pp. 1-46, 1983.

This article was downloaded by: [Chiang Mai University]
On: 27 April 2014, At: 20:04
Publisher: Taylor & Francis
Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered
office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Ferroelectrics

Publication details, including instructions for authors and
subscription information:
<http://www.tandfonline.com/loi/gfer20>

Influence of Processing Temperature on Properties of $\text{Sr}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ High Dielectric Ceramics

Chatchai Kruea-In^a, Watcharapong Udsah^b, Sukum Eitssayeam^b,
Kamonpan Pengpat^b & Gobwute Rujijanagul^{b,c}

^a Faculty of Science and Technology, Chiang Mai Rajabhat
University, Chiang Mai, 50300, Thailand

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

^c Materials Science Research Center, Faculty of Science, Chiang Mai
University, Chiang Mai, 50200, Thailand

Published online: 09 Dec 2013.

To cite this article: Chatchai Kruea-In, Watcharapong Udsah, Sukum Eitssayeam, Kamonpan Pengpat & Gobwute Rujijanagul (2013) Influence of Processing Temperature on Properties of $\text{Sr}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ High Dielectric Ceramics, *Ferroelectrics*, 456:1, 128-133, DOI: [10.1080/00150193.2013.846709](https://doi.org/10.1080/00150193.2013.846709)

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/00150193.2013.846709>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

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

This article may be used for research, teaching, and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, redistribution, reselling, loan, sub-licensing, systematic supply, or distribution in any form to anyone is expressly forbidden. Terms &

Conditions of access and use can be found at <http://www.tandfonline.com/page/terms-and-conditions>

Influence of Processing Temperature on Properties of $\text{Sr}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ High Dielectric Ceramics

CHATCHAI KRUEA-IN,¹ WATCHARAPONG UDSAH,²
SUKUM EITSSAYEAM,² KAMONPAN PENGPAT,²
AND GOBWUTE RUJJIANAGUL^{2,3,*}

¹Faculty of Science and Technology, Chiang Mai Rajabhat University, Chiang Mai 50300, Thailand

²Department of Physics and Materials Science, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand

³Materials Science Research Center, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand

Influence of processing parameters, calcination and sintering temperatures, on the properties of $\text{Sr}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ samples were investigated. The $\text{Sr}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ ceramics were fabricated by a solid-state reaction method. X-ray diffraction analysis revealed that pure perovskite phase of SFN powders was observed for the calcination temperatures $\geq 1000^\circ\text{C}$. However, all SFN ceramics showed the pure perovskite phase. Average grain size increased with increasing sintering temperature, where the hardness value was related with grain size. The dielectric properties examination indicated that increase of the sintering temperature is effective in improving dielectric constant of the SFN ceramics.

Keywords Dielectric properties; high dielectric ceramics; mechanical property

1. Introduction

Recently, there is intense research on developments of lead free dielectric materials due to the environmental concern and potential use in electronic devices. For high- k capacitance applications, the giant dielectric constant materials including $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ and some complex perovskite materials containing Fe have been attracted great attention from many researchers [1, 2]. The synthesized giant dielectric constant materials such as $\text{BaFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ (BFN), $\text{BaFe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$ (BFT), and $\text{SrFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ (SFN) [3–5] have been widely investigated due to their properties which are suitable for technological applications. Among these materials, SFN has attracted considerable interest due to its high dielectric constant (10^3 – 10^4) over a broad temperature, and high dielectric relaxation response [6]. However, it is known that the properties of many ceramics are also influenced by processing parameter such as heat treatment conditions. Therefore, various fabrication techniques and processing parameters have been proposed such as rapid-rate sintering, rate-controlled sintering and optimized dwell time etc. [7, 8]. The optimized sintering temperature is one of important

Received December 11, 2012; in final form March 14, 2013.

*Corresponding author. E-mail: rujjanagul@yahoo.com

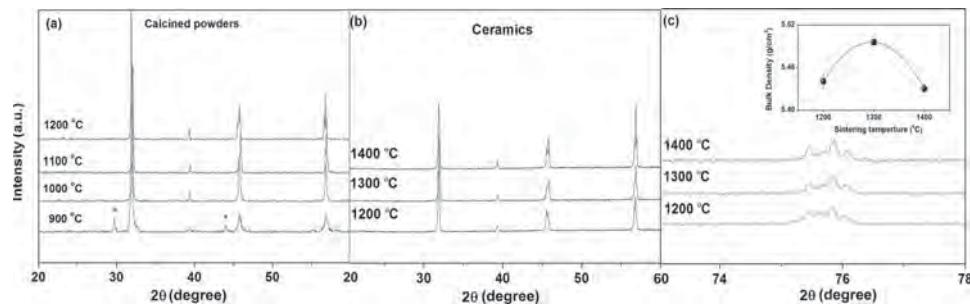


Figure 1. (a, b) X-ray diffraction patterns of SFN powders and ceramics, (c) X-ray diffraction patterns of SFN ceramics at 72° - 78° and the inset is ceramic density vs. sintering temperature.

processing parameter since it can produce a high ceramic density and homogeneous grain growth which result in good electrical and mechanical properties. In present work, we report our study on the influence of processing temperature such as calcination and sintering temperature on properties of $\text{Sr}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ high dielectric ceramics.

2. Experimental

Polycrystalline of SFN ceramics were prepared via the conventional mixed oxide method. High purity metal oxides of Sr_2CO_3 , Fe_2O_3 , and Nb_2O_5 were weighed following stoichiometric formula of $\text{Sr}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$. The starting powders were then mixed and ball-milled in isopropanol for 24 h using yttria stabilized zirconia ball as a grinding media. After mixing, the slurry was dried, sieved and calcined at 3 h for 1100 °C. An organic binder, polyvinyl alcohol, was added into the calcined SFN powders and then ball-milled in isopropanol for 24 h. This slurry was dried and sieved to form a homogeneous powder and then was pressed at 150 MPa into 10 mm diameter pellets by uniaxial pressing using a stainless steel die. The obtained pellets were sintered between 1200 °C and 1400 °C in an electric furnace under air atmosphere for 3 h. The density of the sintered samples was measured by Archimedes method using distilled water as a fluid medium. Phase formation of the sintered samples was characterized using the X-ray diffraction (XRD) technique. The morphology of the samples was investigated using a scanning electron microscope (SEM). For the electrical measurement, silver paste electrode was applied to both sides of the samples. The dielectric properties were determined with various frequency and temperatures using a LCR meter. Vickers hardness measurement was performed on polished surface using a microhardness tester.

3. Results and Discussion

XRD patterns of the calcined powders are illustrated in Fig. 1. A perovskite phase was observed for all powder samples. However at a lower calcination temperature (such as 900 °C), peaks of second phase were found (as indicated by “*” in the Fig. 1(a)). The second phase was determined as $\text{Sr}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$, according to JCPDF No. 01-083-0132. In this work, the 1000 °C powder was selected for the sintering. XRD patterns of the SFN ceramics sintered at different temperatures are shown in Fig. 1(b). All ceramics showed a pure phase perovskite. Further, splitting of XRD peaks such as (332), (240), and (116)

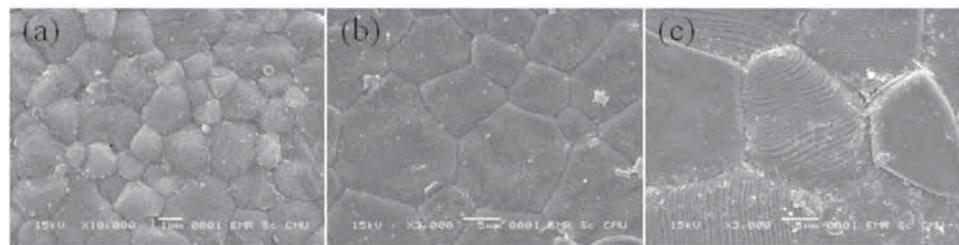


Figure 2. SEM micrographs of SFN ceramics sintered at (a) 1200, (b) 1300, and (c) 1400°C.

peaks at $2\theta \sim 75\text{--}77^\circ$ were clearly found (Fig. 1(c)). This result indicates that the samples exhibited an orthorhombic symmetry. The XRD analysis was carried based on JCPDS file No. 01-070-5965. The orthorhombic symmetry in SFN was also reported by Liu *et al.* [6].

Density as a function of sintering temperature is shown in the inset of Fig. 1(c). The density increased with increasing sintering temperature up to 1300°C and then decreased for higher sintering temperature. The decrease in density value for the 1400°C sample may be due to a formation of close pores in the sample after sintering at high temperature. Further, sintering at higher temperature may produce many defects in the ceramics. Fig. 2 displays surfaces of the SFN ceramics sintered at different sintering temperatures. All samples look quite dense. The higher sintering temperature produced a notable increase in grain size (Fig. 2 and 5). Average grain size, as calculated by an intercept method, increased with increasing sintering temperature. This increasing can be explained by the

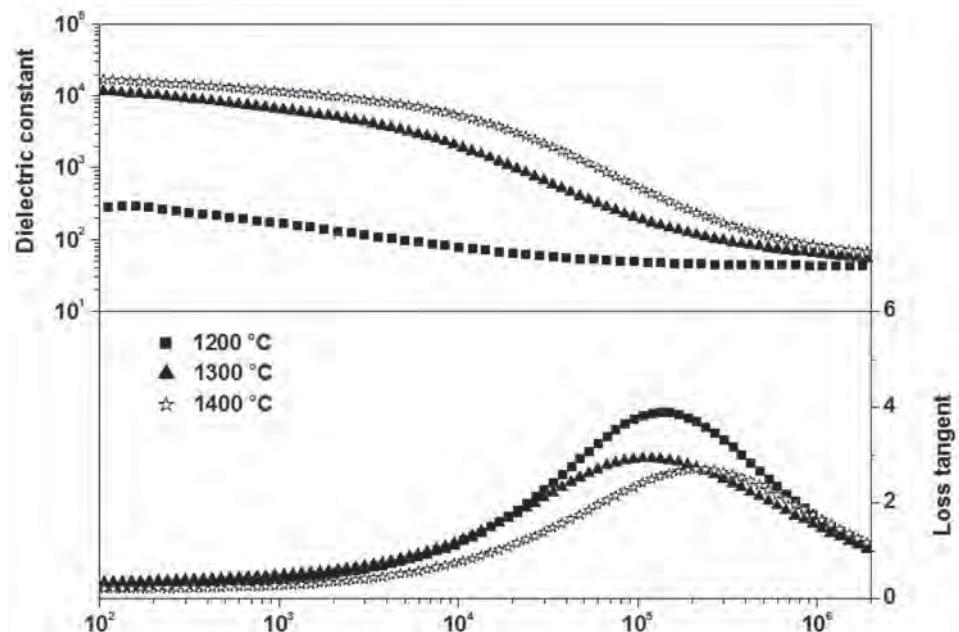


Figure 3. Frequency dependence of dielectric constant and loss tangent for the SFN ceramics measured at room temperature.

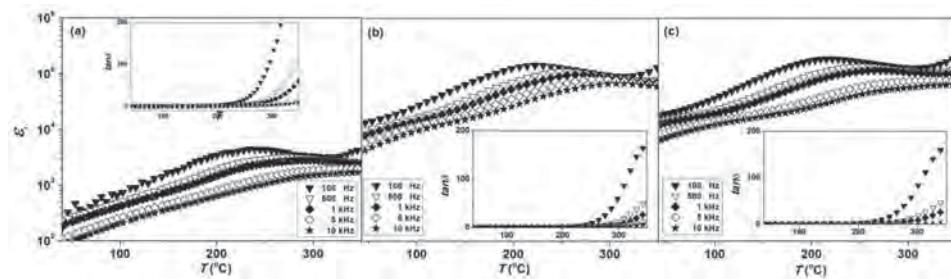


Figure 4. Dielectric constant (ϵ_r) and dielectric loss ($\tan \delta$) versus temperature for the SFN ceramics sintered with different sintering temperatures. Inset shows loss tangent versus temperature for the SFN ceramics.

phenomenological kinetic grain growth equation expressed as

$$\log G = \frac{1}{n} \log t + \frac{1}{n} \left[\log K_0 - 0.434 \frac{Q}{RT} \right] \quad (1)$$

where G is the average grain size at the time, n is the kinetic grain growth exponent, K_0 is a constant, Q is the activation energy, R is the gas constant, and T is the absolute temperature. In the present work, rapid grain growth was observed for the samples sintered with temperatures $> 1200^\circ\text{C}$.

Figure 3 illustrates the dielectric constant as a function of frequency for the SEN ceramic samples. All samples exhibited a dielectric-frequency dependent. The samples also exhibited higher dielectric constants at lower frequencies due to the presence of different types of polarizations, such as interfacial, dipolar, atomic, ionic, electronic contribution in the material. However, the dielectric constant of the samples decreased with increasing frequency. This may be due to some polarizations as suggested above may have less contribution. Fig. 3 also shows dielectric loss as a function frequency. The dielectric loss result exhibits a frequency-dependent behavior. This may relate with the concentration of charge carriers that respond to this evident is not constant [9]. The temperature dependence of the dielectric constant for all ceramics is presented in Fig. 4. Although the density of the ceramics was observed to decrease for a higher temperature sample (such as the 1400°C sample), the dielectric constants were improved by increasing the sintering temperature. The high dielectric constants for higher sintering temperature SFN ceramics may be due to the existence of Fe^{2+} in sintered SFN ceramics, as proposed by Ananta and Thomas [10]. The present of Fe^{2+} and Fe^{3+} ions on equivalent crystallographic sites can result in an electron-hopping conduction mechanism [9]. Further, the concentration of Fe^{2+} ions is very sensitive to temperature, and it increases with increasing the sintering temperature [11].

Figure 5 illustrates the Vicker hardness value as a function sintering temperature. The hardness decrease value of the SFN ceramics decreased with increasing sintering temperature. Generally, for ceramic materials, the finer grain ceramics exhibits higher hardness value. Therefore, our result is consistent with this rule. Further, the lower hardness value for higher temperature sample (1400°C) can be linked with the lower measured density.

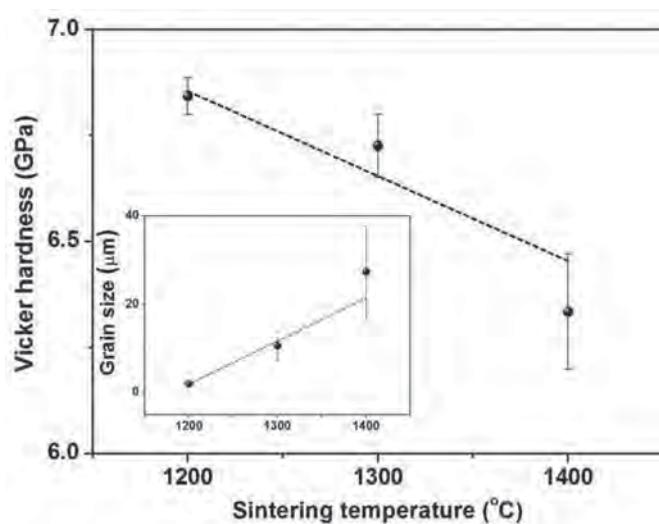


Figure 5. Vicker hardness values as a function sintering temperature of the SFN ceramics Inset shows a plot of average grain size value versus sintering temperature.

4. Conclusion

Properties of SFN calcined powders and ceramics, prepared by a conventional technique with different calcination and sintering temperatures, were investigated. Increasing sintering temperature enhances the grain growth and dielectric constant where the 1300°C sample exhibited the highest ceramic density. The sintering temperature also affected the hardness value where the hardness value was linked with the value of grain size.

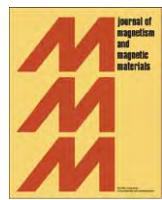
Acknowledgments

The authors appreciate Faculty of Science and Technology, Chiang Mai Rajabhat University, Faculty of Science Chiang Mai University, The Thailand Research Fund (TRF), and Office of the Higher Education Commission (OHEC) Thailand.

References

1. A. Onodera and M. Takesada, Anomalous dielectric behavior in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ at high temperatures. *Ferroelectrics* **379**, 15–21 (2009).
2. I. P. Raevski, S. A. Prosandeev, A. S. Bogatin, M. A. Malitskaya, and L. Jastrabik, High dielectric permittivity in $\text{AFe}_{1/2}\text{B}_{1/2}\text{O}_3$ nonferroelectric perovskite ceramics ($\text{A} = \text{Ba, Sr, Ca}$; $\text{B} = \text{Nb, Ta, Sb}$). *J. Appl. Phys.* **93**, 4131–4136 (2003).
3. Z. Wang, X. M. Chen, L. Ni, and X. Q. Liu, Dielectric abnormalities of complex perovskite $\text{Ba}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ ceramics over broad temperature and frequency range. *Appl. Phys. Lett.* **90**, 022904 (2007).
4. Z. Wang, X. M. Chen, L. Ni, Y. Y. Liu, and X. Q. Liu, Dielectric relaxation on $\text{Ba}(\text{Fe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$ giant dielectric constant ceramics. *Appl. Phys. Lett.* **90**, 102905 (2007).
5. S. Saha and T. P. Sinha, Dielectric relaxation in $\text{SrFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$. *J. Appl. Phys.* **99**, 014109 (2006).

6. Y. Y. Liu, X. M. Chen, X. Q. Liu, and L. Li, Giant dielectric response and relaxor behaviors induced by charge and defect ordering in $\text{Sr}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ ceramics. *Appl. Phys. Lett.* **90**, 192905 (2007).
7. A. Eugene, Olevsky: Theory of sintering: from discrete to continuum. *Mater. Sci. Eng.* **R23**, 41–100 (1998).
8. W. Liang, D. Xiao, W. Wu, X. Li, Y. Sun, and J. Zhu, Effect of sintering temperature on phase transitions, properties and temperature stability of $(\text{K}_{0.465}\text{Na}_{0.465}\text{Li}_{0.07})(\text{Nb}_{0.95}\text{Sb}_{0.05})\text{O}_3$ lead-free piezoelectric ceramics. *Curr. Appl. Phys.* **11**, S138–S142 (2011).
9. U. Intatha, S. Eitssayeam, J. Wang, and T. Tunkasiri, Impedance study of giant dielectric permittivity in $\text{BaFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ perovskite ceramic. *Curr. Appl. Phys.* **10**, 21–25 (2010).
10. S. Ananta and N. W. Thomas, A modified two-stage mixed oxide synthetic route to lead magnesium niobate and lead iron niobate. *J. Euro. Ceramic. Soc.* **19**, 155–163 (1999).
11. K. Singh, S. A. Band, and W. K. Kinge, Effect of sintering temperature on dielectric properties of $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ perovskite material ferroelectrics. *Ferroelectrics* **306**, 179–185 (2004).



Structural and magnetic properties of $\text{SiO}_2\text{--CaO--Na}_2\text{O--P}_2\text{O}_5$ containing $\text{BaO--Fe}_2\text{O}_3$ glass-ceramics

W. Leenakul ^a, P. Kantha ^a, N. Pisitpipathsin ^a, G. Rujijanagul ^{a,b}, S. Eitssayeam ^{a,b}, K. Pengpat ^{a,b,*}

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

^b Materials Science Research Center, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand

ARTICLE INFO

Article history:

Received 8 September 2011

Received in revised form

24 March 2012

Available online 16 August 2012

Keywords:

Incorporation method

Ferrimagnetic

Heat treatment

Magnetic property

Hyperthermia treatment

ABSTRACT

The incorporation method was employed to produce bioactive glass-ceramics from the $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}\text{--SiO}_2\text{--CaO--Na}_2\text{O--P}_2\text{O}_5$ glass system. The ferrimagnetic $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ was first prepared using a simple mixed oxide method, where the oxide precursors of 45S5 bioglass were initially mixed and then melted to form glass. The devitrification of $\text{Na}_3\text{Ca}_6(\text{PO}_4)_5$ and Fe_3O_4 was observed in all of the quenched glass samples. The glass samples were then subjected to a heat treatment schedule for further crystallization. It was found that the small traces of $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ phases started to crystallize in high BF content samples of 20 and 40 wt%. These samples also exhibited good magnetic properties comparable to that of other magnetic glass-ceramics. The bioactivity of the BF glass-ceramics improved with increasing BF content as was evident by the formation of bone-like apatite layers on the surface of all of the glass-ceramics after soaking in SBF for 14 days. The results support the use of these bioactive glass-ceramics for hyperthermia treatment within the human body.

© 2012 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The use of ferrimagnetic materials is of particular interest in hyperthermia treatment as an alternative way to destroy cancer cells, especially deep-seated cancers such as bone tumors [1–3]. When granular seeds of glass-ceramics are implanted around tumors and then subjected to alternating magnetic fields, heat is generated from magnetic loss killing the tumors. Generally, such tumors are effectively heated and destroyed at temperatures around 42–45 °C, without normal tissue damage [4,5].

The development of bioactive ferrimagnetic glass-ceramics has attracted much interest as such a biological property is needed for formation of active bone-like apatite between surfaces of the implanted glass-ceramic thermoseeds and tumor tissues [6,7]. Bretcanu et al. [8] found that a ferrimagnetic material containing 45 wt% of magnetite was a beneficial bioactive material with a saturation magnetization of $34 \text{ A m}^2 \text{ kg}^{-1}$, coercive value of $0.68 \times 10^4 \text{ A m}^{-1}$ and heat loss of 25 W/g after applying a magnetic field of $4 \times 10^4 \text{ A m}^{-1}$. In addition, this material exhibited bioactive behavior after 14 days of incubation in a stimulated body fluid (SBF). However, some glass-ceramics such as CaO--SiO_2 based glass-ceramics containing 36% magnetite (Fe_3O_4) showed ferromagnetic properties without bioactivity [9]. Therefore, additional research projects have been

undertaken in order to develop bioactive glass-ceramics containing ferrimagnetic materials with optimum properties to increasing their potential uses in hyperthermia treatment [10–14].

Magnetite is a common magnetic phase found in ferromagnetic materials, while other ferrite phases, such as (Li, Mn) ferrite, Mg ferrite and zinc-iron ferrite (ZnFe_2O_4), have only recently been investigated [13–15]. However, the Ba ferrite phase which also has good magnetic properties, has not yet been used for this type of application. The present work, therefore, attempted to fabricate a $\text{SiO}_2\text{--CaO--Na}_2\text{O--P}_2\text{O}_5$ bioactive glass-ceramics containing the Ba ferrite (BF) phase using the incorporation method. In this method, BF crystals were first produced using the solid-state reaction technique and then added to the glass precursors as a glass batch, which was then further melted to form the glass. The prepared glass was then subjected to heat treatment to induce crystallization. The effects of BF incorporation on the structural and magnetic properties of the prepared glass-ceramics were studied and the bioactive properties of these materials were investigated. We expected that the BF phase should easily recrystallize compared to the conventional method of preparing glass-ceramics, where simple oxides of BaO , Fe_2O_3 , SiO_2 , CaO , Na_2O and P_2O_5 are melted to form the glass mixtures.

2. Experiment procedure

2.1. Preparation of materials

The samples were obtained using the incorporation method. BF powder was produced starting from a mixture of Fe_2O_3

* Corresponding author at: Chiang Mai University, Department of Physics and Materials Science, Faculty of Science Huay-Kaew Road, T. Suthep Maung, Chiang Mai 50200, Thailand. Tel.: +66 81 884 1859; fax: +66 53 357 512.

E-mail address: kamonpan.p@cmu.ac.th (K. Pengpat).

and BaCO_3 by keeping the proportion at a ratio of 6:1. The mixture was then ball milled and calcined at 1100 °C for 3 h at ambient atmospheric pressure in an electric furnace (heating rate 5 °C/min).

Glass samples with a composition of SiO_2 45 wt%, Na_2O 24.5 wt%, CaO 24.5 wt% and P_2O_5 6 wt% (Merck, India) were mixed with various amounts of the prepared BF powder of 5, 10, 20 and 40 wt% and the batches were melted in a platinum crucible for 2 h at 1450 °C. The samples were labeled as 5BF, 10BF, 20BF and 40 BF following the amount of BF used. The melted glass samples were then quenched between copper plates at room temperature. After that, the glass samples were subjected to heat treatment schedules at their crystallization temperature (T_c) with a heating rate of 5 °C/min and a dwell time of 2 h.

2.2. Materials characterization

The glass transition temperature (T_g) and crystallization temperature (T_c) of the crushed and ground glass powders for each composition were estimated using a differential thermal analysis (DTA: 1600 DTA, Du Pont Instrument) and the phase identification of the samples was carried out with an X-Ray diffractometer (XRD: Siemen D-500). Then a scanning electron microscope (SEM: JSM-6335 F) was used to observe the microstructures of the prepared glass-ceramics. The magnetic properties were measured using a vibrating sample magnetometer (VSM: LakeShore Model 7404) at room temperature. An in vitro test was then carried out by soaking in SBF. The SBF was buffered at pH 7.4 and maintained at 37.5 °C in order to simulate near physiological conditions for 14 days. After that, the formation of apatite layers were investigated using a scanning electron microscope based energy dispersive X-ray spectrometer.

3. Results and discussion

3.1. Thermal parameters

The thermal parameters (T_g and T_c) of each glass composition were plotted against the BF content as is shown in Fig. 1. These parameters were deduced from the DTA traces (Fig. 2) of each glass powder with a heating rate of 5 °C/min. It can be seen that

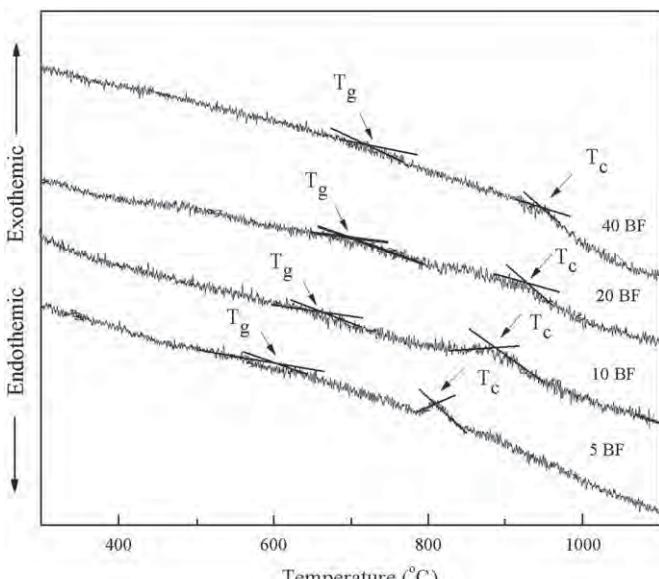


Fig. 1. DTA traces.

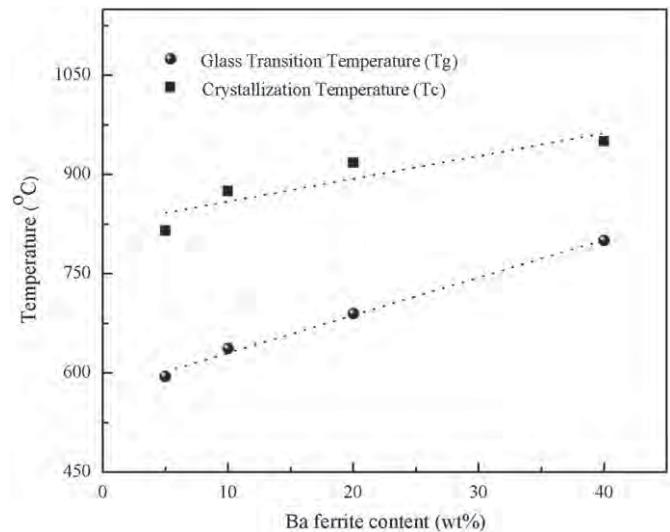


Fig. 2. T_g and T_c of quenched glasses versus BF content.

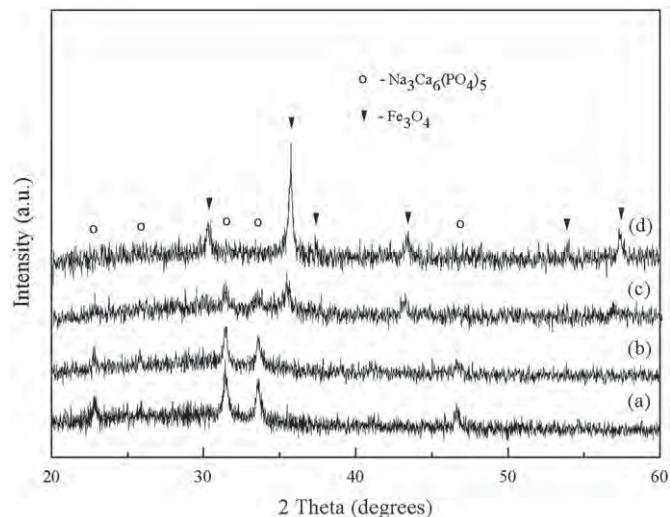


Fig. 3. XRD patterns of the quenched glass samples (a) 5 BF, (b) 10 BF, (c) 20 BF, (d) 40 BF.

both T_g and T_c increased with increasing BF content up to 40 wt%. As would be expected, the increasing trends of T_g and T_c with BF content were observed because BF (4.32 g/cm³) has a much higher density than that of normal 45S5 glass (2.7 g/cm³). Generally, a change in T_g and T_c with composition reflects a structural evolution in the glass network, and both linear trends observed in this study confirm that no changes in the glass networks occurred in the 45S5 bioactive glass samples with the addition of BF compounds. The presence of BF in the glass samples only increased the crystallization temperature and the melt viscosity of the glass samples [13].

3.2. Phase formation

The XRD patterns of the as quenched glass samples (Fig. 3) revealed the presence of an $\text{Na}_3\text{Ca}_6(\text{PO}_4)_5$ phase which occurred in the low BF content glass-ceramic samples. The amount of this phase decreased with increasing BF content. The second phase started to occur in the 20BF sample (indexed as Fe_3O_4) and was found to coexist with the $\text{Na}_3\text{Ca}_6(\text{PO}_4)_5$ phase. Moreover, the amount of the Fe_3O_4 phase increased with the addition of BF up to

40 wt%. The desired BF phase was not found in every quenched sample, instead it was found to decompose during melting at elevated temperatures (1450 °C) and the devitrification of Fe_3O_4 and $\text{Na}_3\text{Ca}_6(\text{PO}_4)_5$ occurred during the cooling of the melts.

The heat treatment process was employed to all quenched glass samples at their $T_c(s)$ in order to study the crystallization mechanism. Fig. 4 shows the XRD patterns of the glass–ceramic samples after being subjected to the heat treatment schedule. During the heat treatment process at 5BF with a constant heating rate (5 °C/min), the development of five crystalline phases were detected: sodium calcium silicate ($\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_{16}$), barium phosphate ($\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$), iron oxide (Fe_2O_3), wallastonite (CaSiO_3) and sodium calcium phosphate ($\text{Na}_3\text{Ca}_6(\text{PO}_4)_5$). The intensity of the $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_{16}$, CaSiO_3 and $\text{Na}_3\text{Ca}_6(\text{PO}_4)_5$ signals decreased while the intensity of the ($\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$) and Fe_2O_3 signal increased with increasing BF content. It was also observed that the samples with higher BF values greater than 5 wt% showed a small amount of

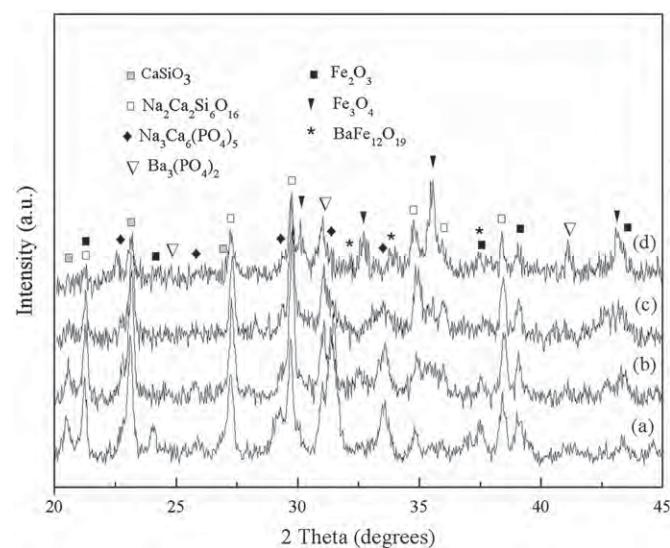


Fig. 4. XRD patterns of the glass–ceramic samples after heat treatment at their crystallization temperatures (T_c) (a) 5 BF, (b) 10 BF, (c) 20 BF, (d) 40 BF.

the magnetite (Fe_3O_4) phase which slightly increased with increasing BF content. It should be noted that the magnetic properties of these glass samples improved due to the increase in quantity of the magnetite phase. The XRD pattern of the 20BF sample showed a small trace of the wanted BF ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$) phase which could easily be observed for the higher BF samples such as the 40BF sample.

3.3. Magnetic properties

The magnetization hysteresis loops for the heat treated glass–ceramic samples at their $T_c(s)$ collected at $8 \times 10^5 \text{ A m}^{-1}$ are shown in Fig. 5. All samples exhibited similar magnetic behaviors with a narrow hysteresis loop and very low coercivity (H_c) close to those of typical soft magnetic materials.

The magnetic properties of the heat treated glass–ceramic samples are summarized in Table 1. It can be seen that the coercivity (H_c) and the remanence magnetization (M_r) were found to occur 0.67×10^4 – $1.74 \times 10^4 \text{ A m}^{-1}$ and 0.15 – $3.37 \text{ A m}^2 \text{ kg}^{-1}$, respectively. It can also be noted that the remanence magnetization of the samples increased with increasing BF content.

The enhancement of the magnetic property is a consequence of the crystallization process. The higher BF content samples from 10 wt% contain the magnetite Fe_3O_4 phase which plays an important role in the enhancement of the magnetic properties of the glass–ceramics. This is especially true for the 20BF and 40BF samples for which small traces of ferrimagnetic BF were observed resulting in a further improvement of the magnetic properties.

Table 1
Magnetic properties evaluated from hysteresis loops.

Magnetic and structural parameters	Condition (wt% Ba Ferrite)			
	5BF	10 BF	20BF	40BF
Coercivity H_c ($\times 10^4 \text{ A m}^{-1}$)	1.516	0.661	0.633	1.741
Remanence magnetization M_r ($\text{A m}^2 \text{ kg}^{-1}$)	0.150	0.943	1.274	3.773
Interpolated hysteresis area $\pm (8 \times 10^5 \text{ A m}^{-1})$	4.467	7.701	10.183	19.589
Interpolated hysteresis area $\pm (4 \times 10^4 \text{ A m}^{-1})$	0.324	0.490	10.524	22.022

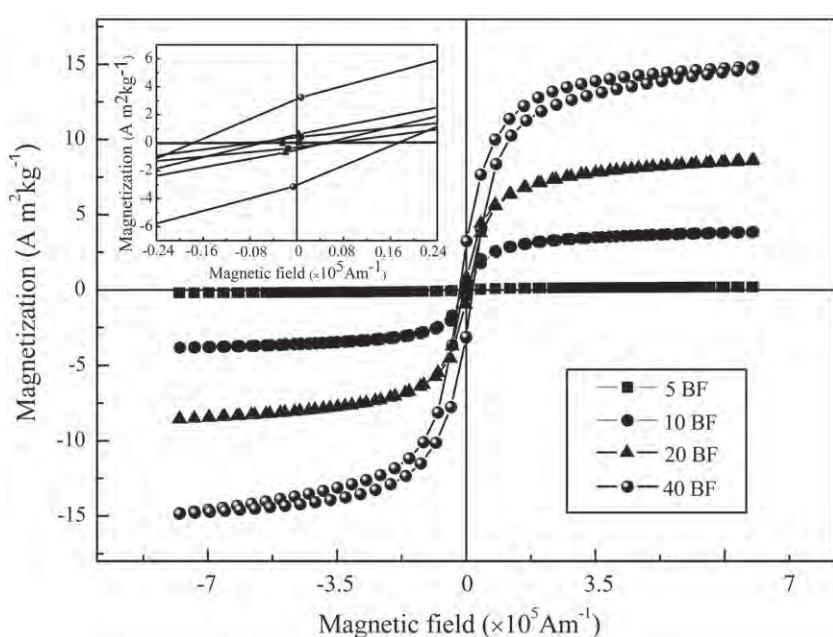


Fig. 5. Room temperature hysteresis loops up to $8 \times 10^5 \text{ A m}^{-1}$ of glass–ceramic samples with various BF contents.

Generally, losses in magnetic materials are calculated by measuring the area of the corresponding hysteresis loop. The loss values of all samples are reported in Table 1, where it can be observed that for an applied field of $8 \times 10^5 \text{ A m}^{-1}$, the area of the hysteresis loop increased with increasing content of barium ferrite from 5 wt% to 40 wt%. However, such a high magnetic field of $8 \times 10^5 \text{ A m}^{-1}$ is difficult to use in a clinical laboratory. Therefore, the hysteresis loops were also measured at a lower magnetic field ($4 \times 10^4 \text{ A m}^{-1}$). The magnetic hysteresis loops of the glass-ceramic samples measured at $4 \times 10^4 \text{ A m}^{-1}$ are shown in Fig. 6. The integrated loop area obtained from the applied magnetic field of $4 \times 10^4 \text{ A m}^{-1}$ shows the same trend as that of the $8 \times 10^5 \text{ A m}^{-1}$ measurements. The maximum area was obtained for the 40BF glass-ceramic sample which exhibited the highest magnetic content and the highest saturation magnetization.

3.4. Bioactivity *in vitro*

Fig. 7 shows the SEM images of the glass-ceramic samples at various BF contents after incubating in SBF for 14 days. It is

evident that the surfaces of all samples were covered with spherical particles which were found to cover an increased surface area of the glass-ceramics with increasing BF content. The EDS analysis revealed that the spherical particles which occurred on the surfaces of the samples had much higher concentrations of P and Ca, indicating the formation of an apatite layer. It should be noted that all of the samples were found to be bioactive. The EDS results also illustrate the remarkable increase of Ca and P (apatite) contents while Si content decreased with increasing concentration of BF. These changes in ion concentrations may be associated with the glass crystallization. For the XRD results of the heat treated glass-ceramics (Fig. 4), the higher BF content samples in particular the 40BF sample had lower crystallinity values than that of the lower BF samples. This can also be clearly seen by the decrease of intensity of the $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_{16}$ and $\text{Ba}_3\text{Si}_5\text{O}_{13}$ XRD peaks with increasing BF content. This higher glassy amorphous phase also has a positive effect on the bioactivity behavior of the samples because the appearance of a crystalline phase had the effect of hindering ion exchange and delaying the formation of the apatite layer therefore decreasing the apatite.

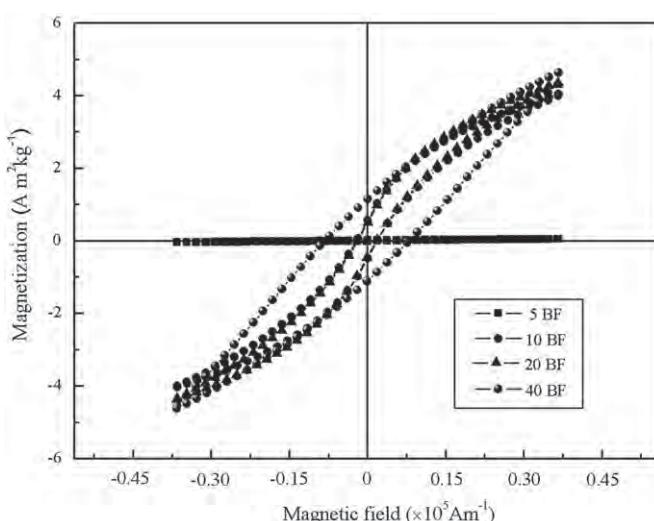


Fig. 6. Room temperature hysteresis loops up to $0.4 \times 10^5 \text{ A m}^{-1}$ of glass-ceramic samples with various BF contents.

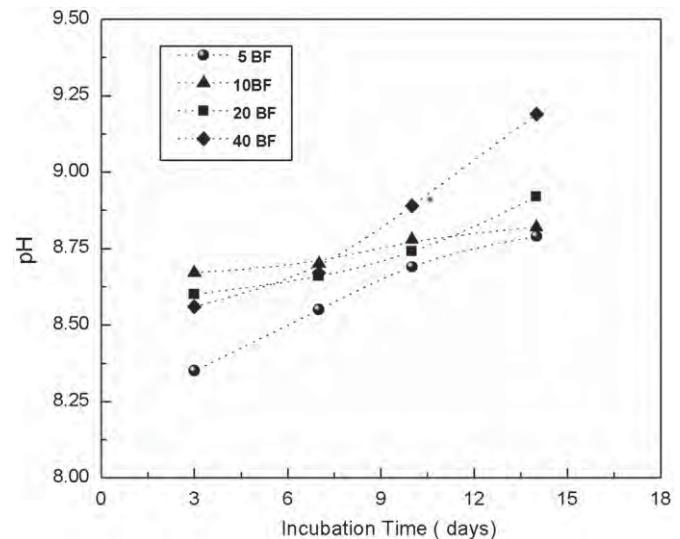


Fig. 8. pH of the SBF media with incubation time.

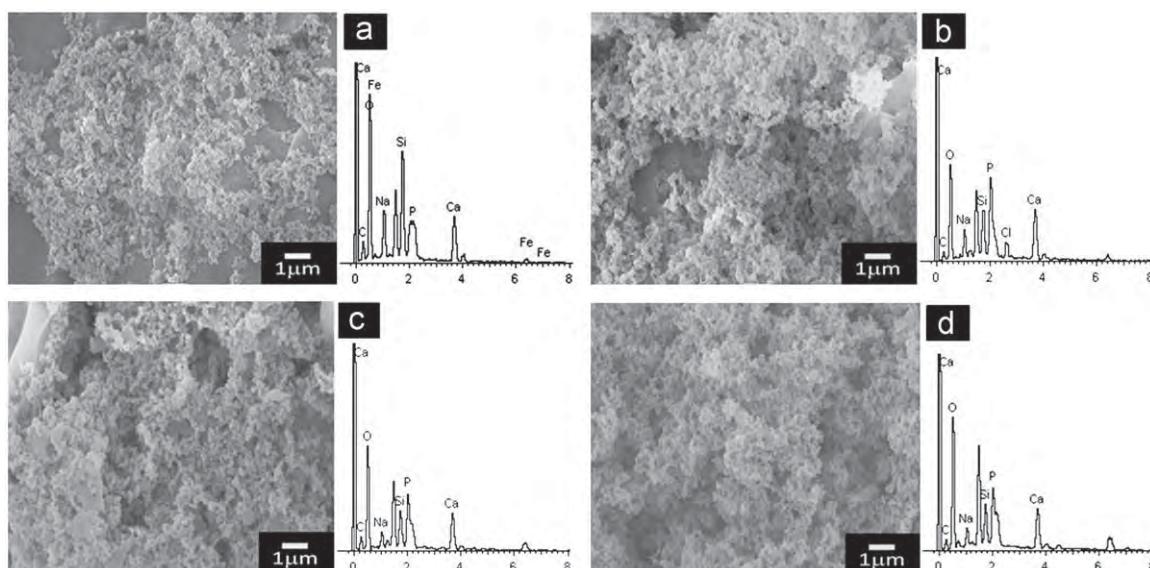


Fig. 7. SEM micrographs and EDS analysis of glass-ceramic samples (a) 5 BF, (b) 10 BF, (c) 20 BF, (d) 40 BF after 14 days in SBF.

The apatite formation ability was also evaluated with respect to the pH value in the SBF. From Fig. 8, 14 days after incubation, the pH values were measured and it was noted that the pH values increased with increasing incubation time. Moreover, the glass-ceramic samples with a high amount of BF, such as 20BF and 40BF, showed an increasing trend up to 14 days with high pH values of 8.75–9.25. This may be due to the high dissolution rate of Na^+ and Ca^{2+} ions in the solution occurring for the high BF content glass-ceramics. These glass-ceramics are highly amorphous compared to other bioactive glass samples, as mentioned above. The release of Na^+ and Ca^{2+} ions also helps to accelerate the apatite nucleation by increasing ionic activity product of apatite in the SBF fluid [16], leading to a higher bioactivity of the high BF content glass-ceramics. This is consistent with the work done by Singh et al. [17] who reported that the apatite formation increased when the iron oxide content increased as the replacement of SiO_2 with Fe_2O_3 did not disturb the formation of CaO and P_2O_5 . The composition variation tended to aid the apatite forming ability on the surface of their glass samples. It is generally assumed that the addition of the magnetite phase does not inhibit bioactivity.

4. Conclusion

New ferrimagnetic glass-ceramics from the $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ –45S5 glass system were successfully prepared using the incorporation method. Even though the $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ phase was found to decompose during melting, the Fe_3O_4 phase was found to remain in the quenched glass samples and is known to play an important role in the magnetic properties of glass-ceramics. It was found that after applying a magnetic field of $8 \times 10^5 \text{ A m}^{-1}$, all glass-ceramic samples exhibited soft magnetic properties. All of the glass-ceramics showed good bioactivity in vitro, as is evident by the formation of a bone like apatite phase. The addition of BF content to bioglass 45S5 can improve both the magnetic properties and the bioactivity of these glass materials.

Acknowledgments

The authors would like to thank the Thailand Research Fund (TRF), National Metal and Materials Technology Center (MTEC), the Commission on Higher Education (CHE) and Faculty of Science, Chiang Mai University, Thailand for financial support. W. Leenakul would like to express her thanks to financial supports from the Graduate School Chiang Mai University.

References

- [1] Y. Ebisawa, F. Miyaji, T. Kokubo, K. Ohura, T. Nakamura, *Biomaterials* 18 (1997) 1277–1284.
- [2] P. Moroz, S.K. Jones, B.N. Gray, *Journal of Surgical Oncology* 77 (2001) 259–269.
- [3] T. Leventouri, A.C. Kis, J.R. Thompson, I.M. Anderson, *Biomaterials* 26 (2005) 4924–4931.
- [4] Y.K. Lee, S.B. Lee, Y.-U. Kim, K.N. Kim, S.-Y. Choi, K.H. Lee, I.B. Shim, C.-S. Kim, *Journal of Materials Science* 38 (2003) 4221–4233.
- [5] T. Sugihara, Gan-to-Tataku-Hyperthermia, Kinpoudou, Kyoto (1986) 37–48 (in Japanese).
- [6] G.D. Li, D.L. Zhou, Y. Lin, T.H. Pan, G.S. Chen, *Materials Science and Engineering C* 30 (2010) 148–153.
- [7] T. Kokubo, Y. Ebisawa, Y. Sugimoto, M. Kiyama, K. Ohura, T. Yamamuro, M. Hirooka, M. Abe, *Bioceramics* 5 (1992) 213–224.
- [8] O. Bretcanu, S. Sprano, C.V. Brovarone, E. Verné, *Journal of Materials Science* 41 (2006) 1029–1037.
- [9] Y. Ebisawa, Y. Sugimoto, T. Hayashi, T. Kokubo, K. Ohura, T. Yamamuro, *Seramikkusu Ronbunshi* 1 (1991) 7–13.
- [10] S.A.M. Abdel-Hameed, M.M. Hessien, M.A. Azooz, *Ceramics International* 35 (2009) 1539–1544.
- [11] Saqlain A. Shah, M.U. Hashmi, S. Alam, A. Shamim, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 322 (2010) 375–381.
- [12] R.K. Singh, A. Srinivasan, *Ceramics International* 36 (2010) 283–290.
- [13] G.D. Li, D.L. Zhou, Y. Lin, T.H. Pan, G.S. Chen, Q.D. Yin, *Materials Science and Engineering C* 30 (2010) 148–163.
- [14] R.K. Kumar, A. Srinivasan, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 323 (2011) 330–333.
- [15] C.S. His, H.Z. Cheng, H.J. Hsu, Y.S. Chen, M.C. Wang, *Journal of the European Ceramic Society* 27 (2007) 3171–3179.
- [16] J.P. Nayak, S. Kumar, J. Bera, *Journal of Non-Crystalline Solids* 356 (2010) 1447–1451.
- [17] R.K. Singh, G.P. Kothiyal, A. Srinivasan, *Applied Surface Science* 255 (2009) 6827–6831.

ODYSSEY |

Call #: R857.M3 C468 2013
Location:
ANDERSON/GENERAL
COLL IN LIBRARY

ILL Number: 112826578



Journal Title: Characterization and development of biosystems and biomaterials /

Volume: 29 Issue: N/A
Month/Year: 2013 Pages: 129-142

Article Author:

Article Title: Effects of Rice Husk as a Precursor on Crystallization Kinetic of Glass Ceramics Derived from 45S5 Bioglass®

Patron: Pakawanit, Phakhananan

NOTES:

Thank You for Using Our Services!



Interlibrary Loan
University of Houston
114 University Libraries
Houston, TX 77204-2000

SHIP TO:

IAI - MILNER LIBRARY - ILL
ILLINOIS STATE UNIVERSITY
2010N SCHOOL ST
NORMAL, IL 61761

NW

1/15/2014 9:02:25 AM
(Please update within 24 hours.)

ILLiad TN: 801083



Borrower: IAI

MILNER LIBRARY - ILL

ODYSSEY : HOMER.LIB.ILSTU.EDU

EMAIL: LIBILLS@ILSTU.EDU

Lending String: TEU,*TXH,LRU,COA

University of Houston

ILL Office Hours: Monday - Friday, 8 a.m. - 5 p.m.

Phone: (713) 743-9720

E-Mail: ill@uh.edu

<http://info.lib.uh.edu/p/ill>

NOTICE :

This material may be protected by
copyright law
(Title 17, U.S. Code).

For more information, visit
<http://www.copyright.gov>.

This material is to be provided directly to the patron for research purposes and must not be archived by the borrowing institution beyond the time required to complete a normal transaction.

TN: 801083
Date sent: 1/15/2014

From: Location # : 49/HOU
OCLC Symbol: TXH



To Location # :

Hub City:

ATTENTION:

Effects of Rice Husk as a Precursor on Crystallization Kinetic of Glass Ceramics Derived from 45S5 Bioglass®

Wilaiwan Leenakul, Sukum Eitssayeam, Gobwute Rujijangul,
Tawee Tunkasiri, Natee Tongsiri and Kamonpan Pengpat

Abstract The crystallization kinetic of glass ceramics derived from 45S5 Bioglass® made from rice husk ash was studied. In order to investigate and control the sintering process of these samples, the crystallization kinetic of the major phase was studied by differential scanning calorimetry (DSC) in the range of 700–800 °C and temperature-time-transformation (TTT) curves were established. Differential thermal analysis (DTA) was performed to investigate the thermal parameters of the prepared glasses. Phase evolution of the glass–ceramics sintered at temperatures ranging between 600 and 900 °C was investigated by Scanning electron microscope (SEM) and X-ray diffraction (XRD) techniques. All thermal parameters (the first glass transition temperature; T_{g1} , the softening point; T_s , the crystallization temperature; T_c and the second glass transition temperature; T_{g2}) of

W. Leenakul · S. Eitssayeam · G. Rujijangul · K. Pengpat (✉)
Department of Physics and Materials Science, Chiang Mai University,
Chiang Mai 50200, Thailand
e-mail: kamonpan.p@cmu.ac.th

W. Leenakul
e-mail: leenakulw@gmail.com

S. Eitssayeam
e-mail: sukum.e@cmu.ac.th

G. Rujijangul
e-mail: gobwute.ruchi@cmu.ac.th

W. Leenakul · S. Eitssayeam · G. Rujijangul · T. Tunkasiri · K. Pengpat
Materials Science Research Center, Chiang Mai University,
Chiang Mai 50200, Thailand
e-mail: tawee.tun@cmu.ac.th

N. Tongsiri
Department of Mathematics, Faculty of Science, Chiang Mai University,
Chiang Mai 50200, Thailand
e-mail: natee.t@cmu.ac.th

the prepared glass containing rice husk precursor were found to be lower than that of the controlled glass. It was found that the major crystalline phase in all sintered samples was $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$.

Keywords Crystallization kinetic • Bioactive glass-ceramics • Differential scanning calorimetry • Temperature-time-transformation • Rice husk precursor

1 Introduction

45S5 Bioglass®, first reported by Hench [1], has been commercially available for bone replacement applications for a few decades. Similar to bioactive glasses, it can be bonded with natural bone through the formation of a biologically active carbonate apatite (CHAp) layer. Its chemical composition is 45 wt% SiO_2 , 24.5 wt% Na_2O , 24.5 wt% CaO and 6 wt% P_2O_5 , having silica (SiO_2) as a major raw material. Silica powder can be extracted from rice husk ash (RHA) which is a by-product of rice and relatively cheap to produce. The main constituent of RHA is amorphous silica with some minor other metal impurities [2]. Thus, it can be used as a precursor for producing not only conventional glass, ceramics and cement but also 45S5 bioglass [3].

The main disadvantage of bioglass is its relatively poor mechanical properties. Recent approach to enhance its mechanical strength is by transforming bioactive glass into glass-ceramics. Glass-ceramics have the added advantage of better mechanical strength than glass. To achieve this enhanced mechanical property, it is important to ensure that the nucleation of the crystallization process occurs within the body of the glass [4]. The control of the crystallization processes is of equally important for converting wider range of glass compositions into glass ceramics.

Previous studies have shown that the transformation of 45S5 bioglass when heat-treated above 600 °C results in the formation of $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$ as the main crystalline phase [5–9]. The secondary phase ($\text{Na}_2\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{SiO}_4$) was found when the temperature was increased to 800 °C for a prolonged period. This leads to the development of a calcium phosphate phase with a structural composition which is similar to hydroxyapatite [10]. Lin et al. [11] showed that the bioglass 45S5 crystallizes principally in the $\text{Na}_2\text{CaSi}_2\text{O}_6$ phase rather than $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$ in the 600–700 °C range. Moreover, Nayak et al. [3] prepared bioglass 45S5 by the sol gel process using rice husk as a silica source; showing that sodium-calcium-silicate phase were crystallized above 700 °C. Two phases: combeite-I, $\text{Na}_6\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_{18}$ and $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ were crystallized respectively. The major phase was combeite-I. However, when heat treated at 900 °C some amount of combeite-II, $\text{Na}_4\text{Ca}_4\text{Si}_6\text{O}_{18}$ was also detected also in the specimen [4].

In an effort to understand the crystallization kinetic of the 45S5 bioglass, Lefebvre et al. [12] investigated Avrami crystallization kinetics and reported

the Avrami exponent (n) of about 1, indicating a predominant slow nucleation on the surface of their bioactive glass. This work, therefore, is aimed at investigating the crystallization kinetic of the 45S5 bioglass, having rice husk ash (RHA) as a precursor at various crystallization temperatures, deduced from its differential scanning calorimetric (DSC) trace. Temperature-time-transformation (TTT) curves were also plotted in order to understand the transformation processes occurring during thermal treatment. The results were compared with that of 45S5 bioglass, using commercial SiO_2 as a raw material.

2 Experiment Procedure

2.1 Preparation of Silica

The Silica powder was derived from extracted rice husk. It was washed with distilled water to remove adhering solid and dust. The rice husk samples were fired at 1,000 °C for 4 h in an electrical furnace. The resulting product was milled in a ball mill pot for 24 h. The rice husk particles were dried in an oven at 100 °C overnight.

2.2 Preparation of Bioglass

The glass system with a composition of SiO_2 45 wt%, Na_2O 24.5 wt%, CaO 24.5 wt% and P_2O_5 6 wt% was prepared by the melt-quenching method. 50 g of powder mixtures of these compositions were prepared from reagent grade Na_2CO_3 , CaCO_3 , and $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (with purity >99.9 %). The powder was mixed and melted in an alumina crucible for 3 h at 1,300 °C. The melt was quenched between stainless steel plates at room temperature. After that, the sample was subjected to sintered schedules resulting in crystallization at various temperatures (650–900 °C) with heating rate of 5 °C min^{-1} and with dwell time of 2 h.

2.3 Crystallization Kinetic (TTT Curves)

The differential scanning calorimetry (DSC) was used to analyze the crystallization kinetics of the major phases. The temperature ranges of 700–750 °C were investigated for all samples. The samples were heated to the required temperatures with a heating rate of 20 °C min^{-1} . After that, the glass-ceramic powder was held for 90 min at the isothermal temperature. The total area of exothermic crystallization peaks of crystallization was evaluated for each temperature. The values of degree of transformation (α_T) were calculated from the area under each exothermic

curve for a given temperatures divided by the total area, which is expressed as in Eq. (1):

$$\alpha_T(t) = \left(\frac{\int_0^t H_f(t).dt}{\int_0^{t_f} H_f(t).dt} \right)_T \quad (1)$$

where H_f is the heat flow, t is the time and t_f is the duration of the soaking time at a given temperature (90 min).

2.4 Materials Characterization

The phases present in the bioglass samples were analyzed using XRD (XRD: Siemen D-500) with a monochromatic $\text{CuK}\alpha$ radiation. The crystal size of the major phase (Sodium calcium silicate) at different sintering temperatures was evaluated by Scherrer's equation 2 [13]:

$$\beta = \frac{k \cdot \lambda}{\varsigma \cdot \cos \theta} \quad (2)$$

where β is the full width at half maximum of the peak, which was obtained by using computational analysis based on a Gaussian fit. λ is the wavelength of the $\text{Cu K}\alpha$ (1.5406×10^{-10} m), ς is the crystal size in meters and k is the Sherrer constant ($= 0.89$). A scanning electron microscope (SEM: JSM-6335F) was used to observe the microstructures of bioglass ceramic samples.

3 Results and Discussion

3.1 Phase Transformation

Representative DSC traces of two 45S5 bioglasses having different silica sources of commercial silica and rice husk ash (RHA) as raw materials are illustrated in Fig. 1. All thermal parameters, including the first glass transition temperature (T_{g1}), the crystallization temperature (T_c), the softening point (T_s) and the second glass transition temperature (T_{g2}) are listed in Table 1. It can be clearly seen that using rice husk ash as a precursor reduces the overall thermal parameters, which may result from the small amount of impurities such as K_2O and MgO which are normally found in RHA. This may affect the sintering behavior and phase formation of the 45S5 bioglass made from RHA.

The low sintering temperature of 550°C , which is approximately the glass transition temperature of both bioglasses made from different precursors (Table 1), causes no crystallization in the samples. Glass-in-glass phase separation occurred

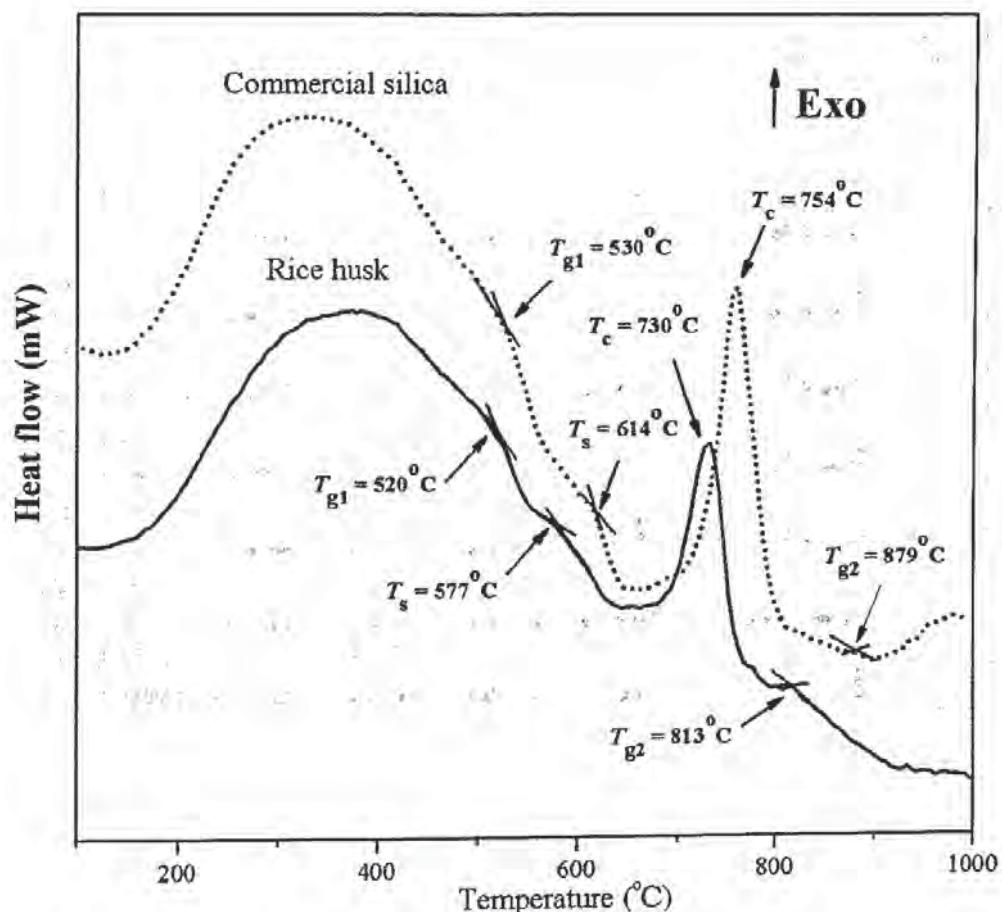


Fig. 1 DSC traces of two 45S5 bioglasses with different silica precursors

Table 1 Thermal parameters from DSC traces of two 45S5 bioglasses with different silica precursors

Raw material	DTA parameters			
	T _{g1} (°C)	T _s (°C)	T _c (°C)	T _{g2} (°C)
Silica	530	614	754	880
Rice husk ash	520	577	730	813

at the softening temperatures which were found to be at 577 °C for RHA bioglass and 614 °C for commercial silica bioglass. It was previously reported by Lefebvre et al. in [12] that this phase separation can occur in a glass, containing two high valence ions such as Si⁴⁺ and P⁵⁺. This in turn has a catalytic effect on the nucleation of the major crystalline phase of Na₂Ca₂Si₃O₉ at T_{c1} of each bioglass.

The XRD patterns of the prepared bioglass ceramics (Fig. 2) reveal that most of the bioglass ceramics sintered from 650 to 900 °C contain Na₂Ca₂Si₃O₉ as a major phase. This finding is consistent with the DSC traces where the onset of T_c is around 706 and 684 °C for the bioglasses made from commercial silica and RHA, respectively. The bioglass ceramic made from RHA precursor sintered at 650 °C

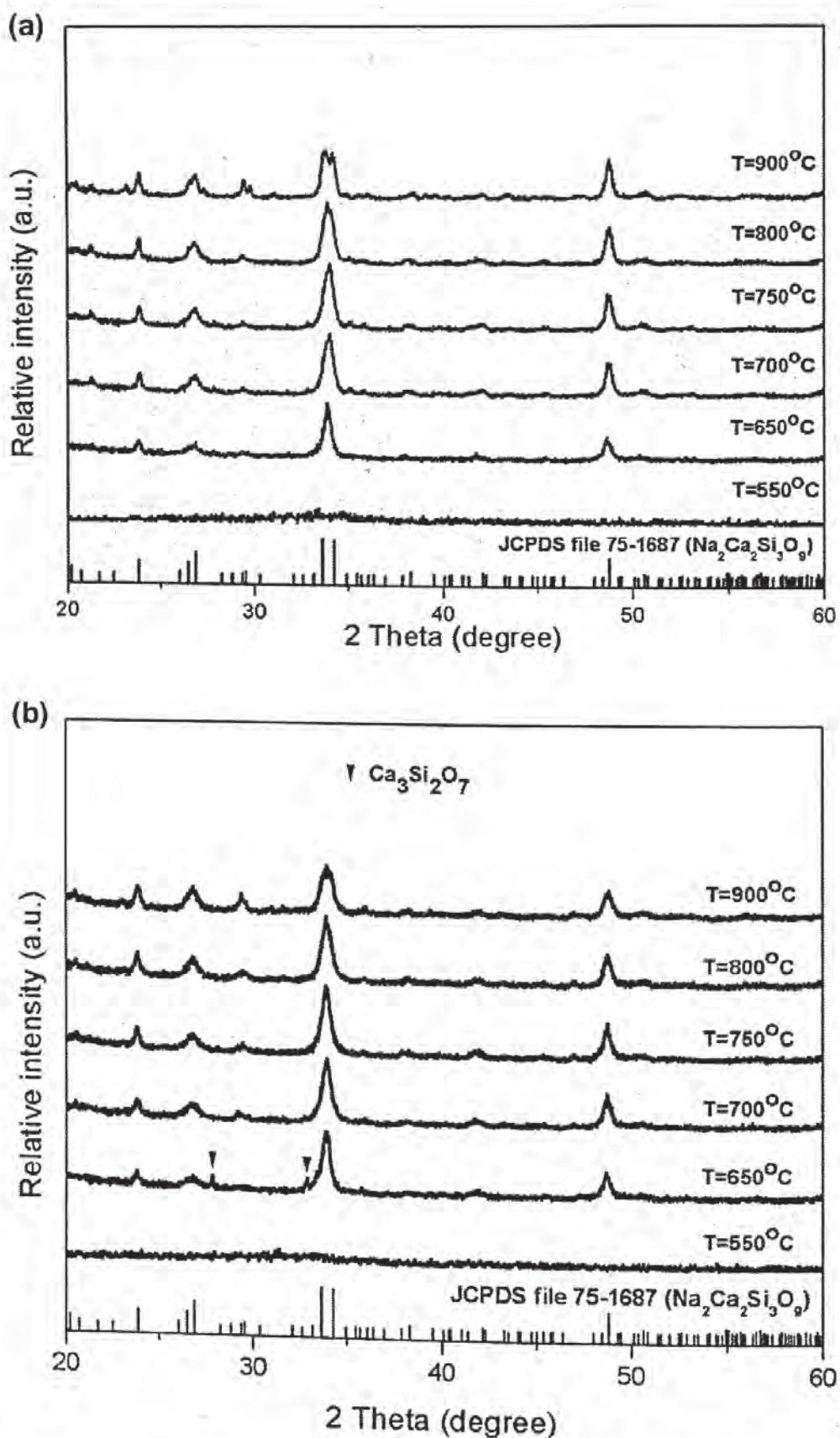


Fig. 2 XRD patterns of 45S5 bioglass-ceramics subjected to various sintering temperatures from 550 to 900 °C. **a** Using commercial silica as a precursor. **b** Using RHA as a precursor

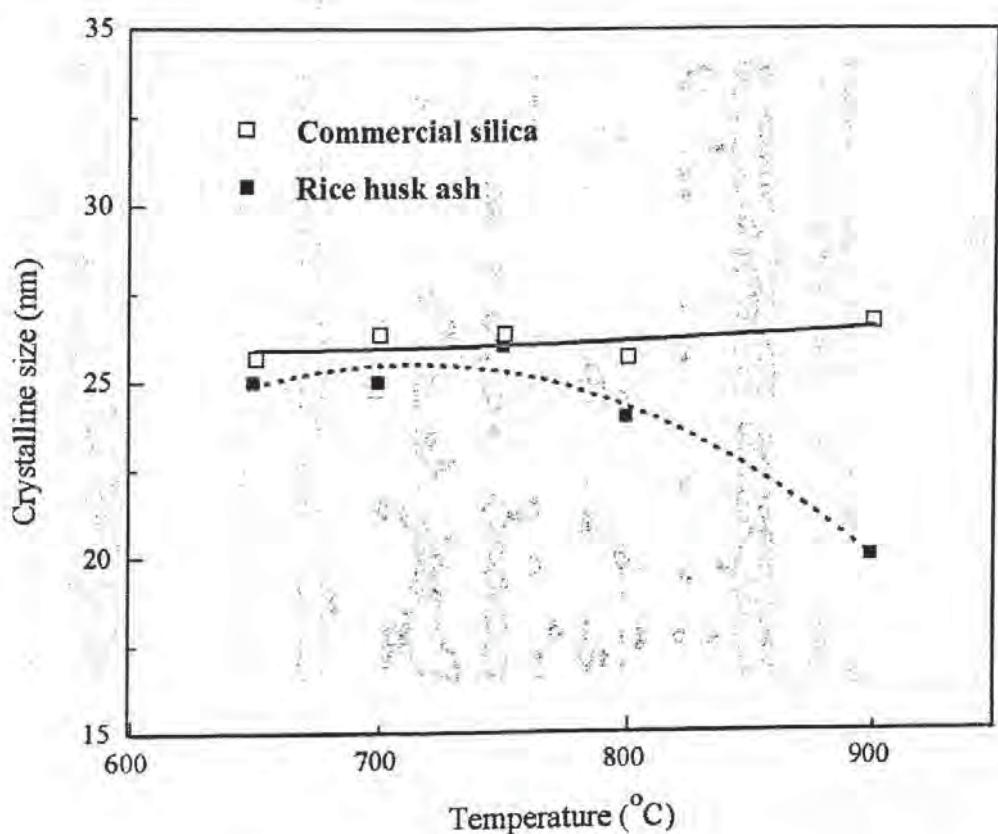


Fig. 3 The crystallite sizes versus sintering temperature of two 45S5 bioglasses with different silica precursors

shows the occurrence of a secondary phase of a $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$. This may be attributed to the small degree of compositional fluctuation caused by the impurity in RHA, however, this secondary phase disappeared after sintering from 700 °C or higher. This may also explains that the $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ phase is a metastable form at 650 °C and could not be retained at higher temperature.

By using Scherrer's equation, the crystallite size of each sintering temperature can be calculated using XRD data and is graphically plotted in Fig. 3. We have observed that crystallite sizes for the bioglass ceramics made from commercial silica are almost independent of the sintering temperature, having values that lie between 26 and 28 nm. However, the overall crystallite sizes of bioglass ceramics made from RHA has different trend, they became smaller as the temperature increased. Additionally, the $T_{\text{g}2}$ of the bioglass made from RHA is found to be approximately 813 °C, lower than 880 °C of the bioglass made from commercial silica, shown in Table 1. Together with the decrease in crystallite size which starts to occur from around 800 °C and above, we hypothesis that this may have been caused by the viscoelasticity at $T_{\text{g}2}$ which increases the dissolution rate of atoms in the pre-existing $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$ crystals and leads to the reduction of their crystallite sizes.

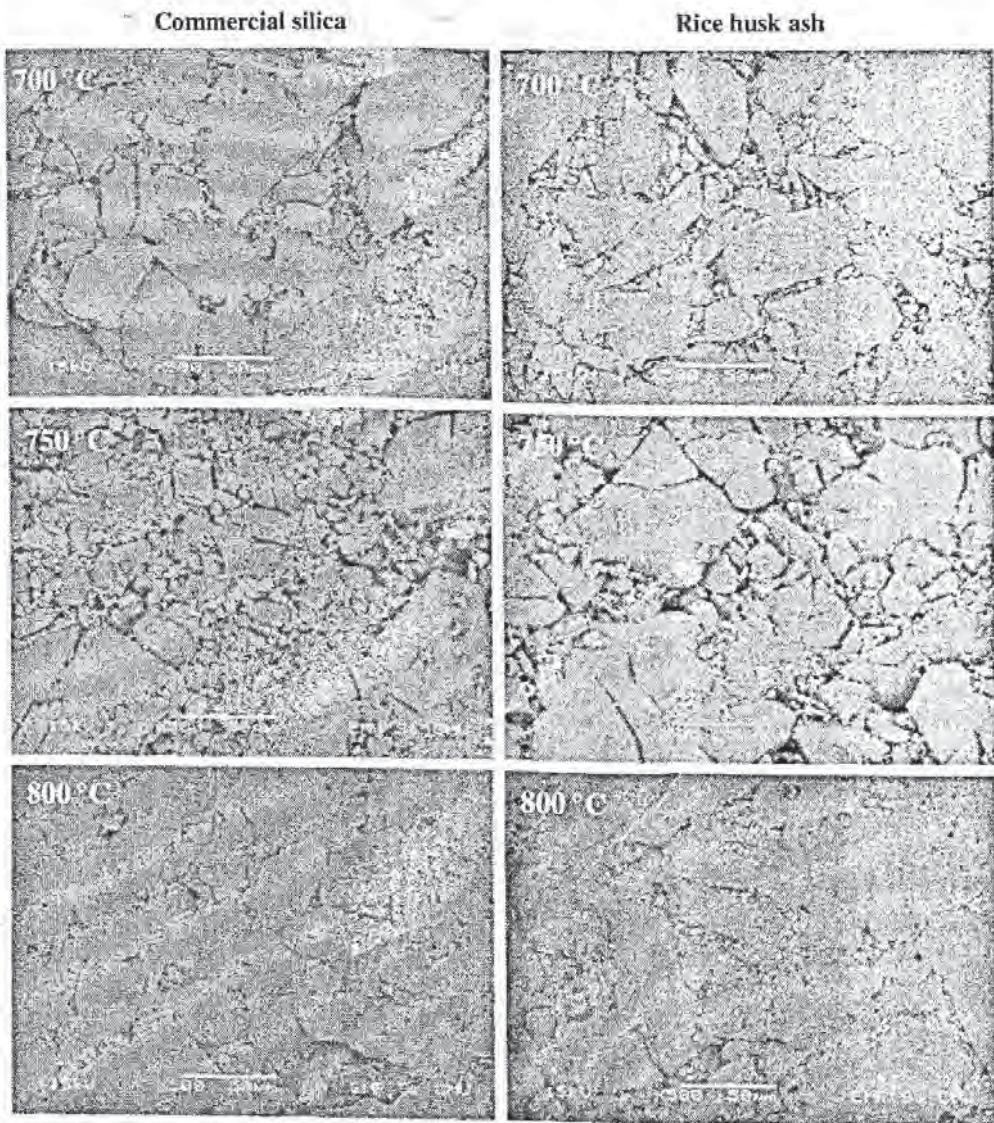


Fig. 4 SEM micrographs of two 45S5 bioglasses with different silica precursors at various sintering temperatures

The SEM micrographs of the sintered bioglass ceramics made from the commercial silica were compared with that made from RHA with various sintering temperatures in Fig. 4. It can be seen that the bioglass ceramics made from both commercial silica and RHA sintered at 750 °C have the highest porosity. This temperature (750 °C) is close to the crystallization peaks of both bioglasses (Table 1), at which all particle surfaces crystallize. This in turn stops the sintering process by viscous flow, which resulted in a fully or partially crystallized porous body [14]. Interestingly, the sintered bioglasses at 700 °C seems to have higher densification than that sintered at 750 °C. At 700 °C, the glass-in-glass phase separation may dominantly control the sintering behavior of the bioglass samples, leading to the hardening of the surface of the bioglass particles, as mentioned in a previous work [15]. The further densification of the remaining glassy phase has taken place when the bioglasses are close to their $T_{g2}(s)$.

3.2 Crystallization Kinetics: TTT Curves

Crystallization isotherm tests were conducted at the temperature in the range of 720–750 °C for bioglass made from commercial silica and at a slightly lower range of 700–730 °C for samples made from RHA. These ranges of temperature were chosen according to the T_{c1} of each glass. The plots of $\alpha_T(t)$ versus time obtained from DSC curves at each T_{c1} are shown in Fig. 5a for commercial silica made bioglass ceramics and Fig. 5b for RHA made bioglass ceramics. From Eq. 1, TTT curve showing the degree of transformation ($\alpha_T(t)$) calculated at given times and temperature, are illustrated in Fig. 6a for commercial silica made bioglass ceramics and Fig. 6b for RHA made bioglass ceramics. As would be expected, the crystallization processes at higher temperatures, which are close to the peak of T_c (754 °C for commercial silica made glass ceramics and 730 °C for RHA made glass ceramics) are complete in a shorter time than that at a lower temperature.

By using the Avrami Eq. (3) [6]

$$\alpha_T(t) = 1 - e^{-(bt)^n} \quad (3)$$

where n is the Avrami exponent and b is given by the Arrhenius relation in Eq. (4):

$$b = b_0 \cdot e^{-\frac{Q}{RT}}, \quad (4)$$

where b_0 is a constant, Q is the activation energy and R the gas constant, the Avrami exponent of each bioglass ceramic sintered at different temperatures was obtained and plotted in Fig. 7.

It can be clearly seen that the values lie within a range of 2.25–3. This may imply that the crystallization mechanism of these bioglass ceramics is categorized as an intermediate case between bulk or three dimensional ($n = 3$) and two dimensional ($n = 2$). We would like to point out that the obtained Avrami exponent values are different from other previous works [6, 12] which reported n values close to 1, indicating the one-dimensional or surface crystallization in their 45S5 bioglass ceramics. This may be related to the difference in temperature range as in this work we chose the range that is close to the crystallization peak while those of previous works are around the onset of crystallization isotherms. Our n values are, however, closely similar to the work done by Kashyap et al. [16] as their n value is about 3, indicative of bulk crystallization, even though they used glass disc samples instead of compact powder of bioglass subjected to heat treatment processes.

The calculated activation energy (Q) values of two bioglass ceramics were estimated from the plots of $\ln b$ versus $1/T$, as shown in Fig. 8. The commercial silica made bioglass ceramics posses a lower value of $Q = 59 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ than that of the RHA made bioglass ceramics ($74 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). This may be attributed to the lower T_c of the RHA made bioglass.

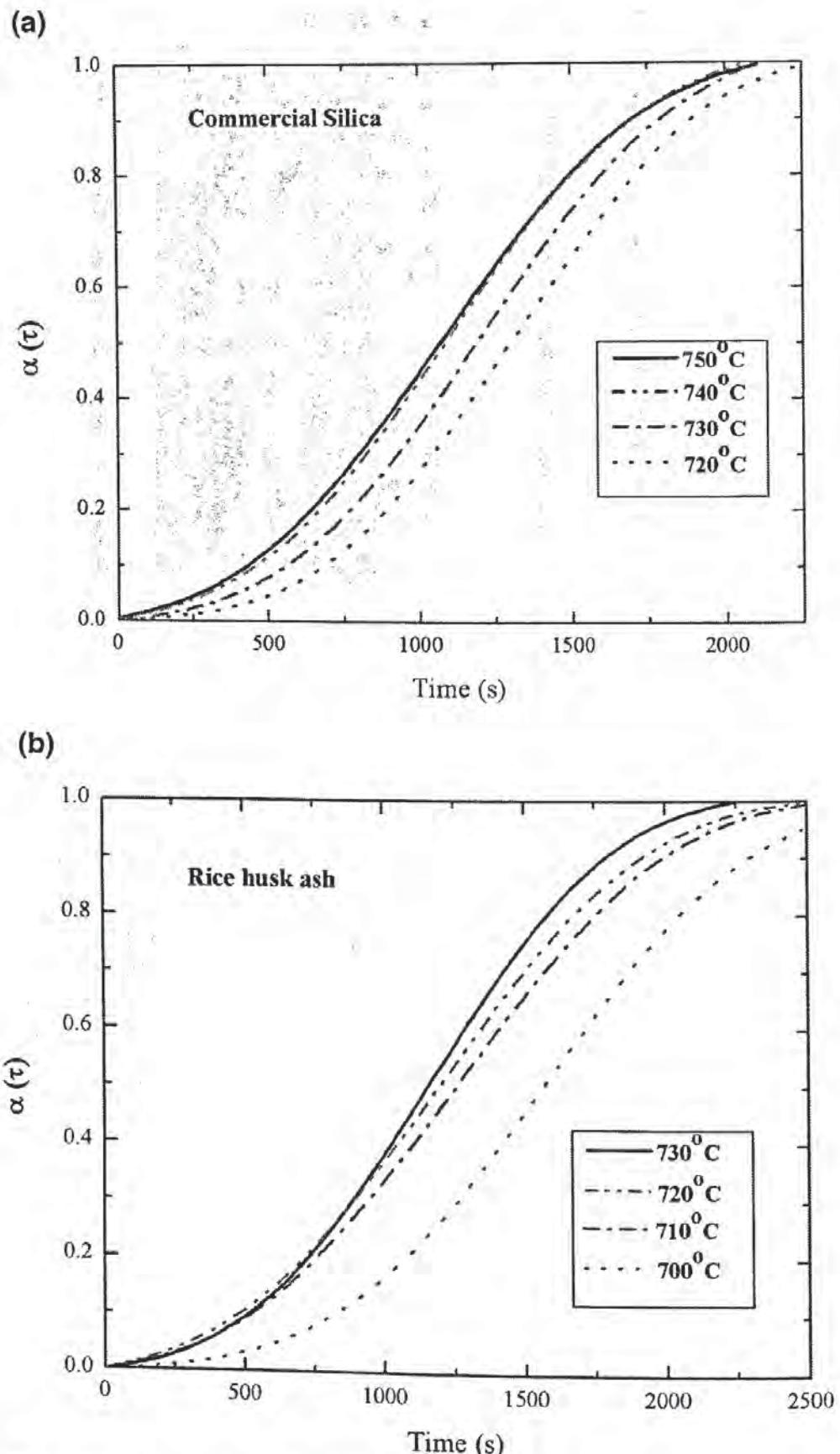


Fig. 5 Plots of $\alpha_r(t)$ versus time of two 45S5 bioglasses with different silica precursors at various sintering temperatures. **a** Using commercial silica as a precursor. **b** Using RHA as a precursor

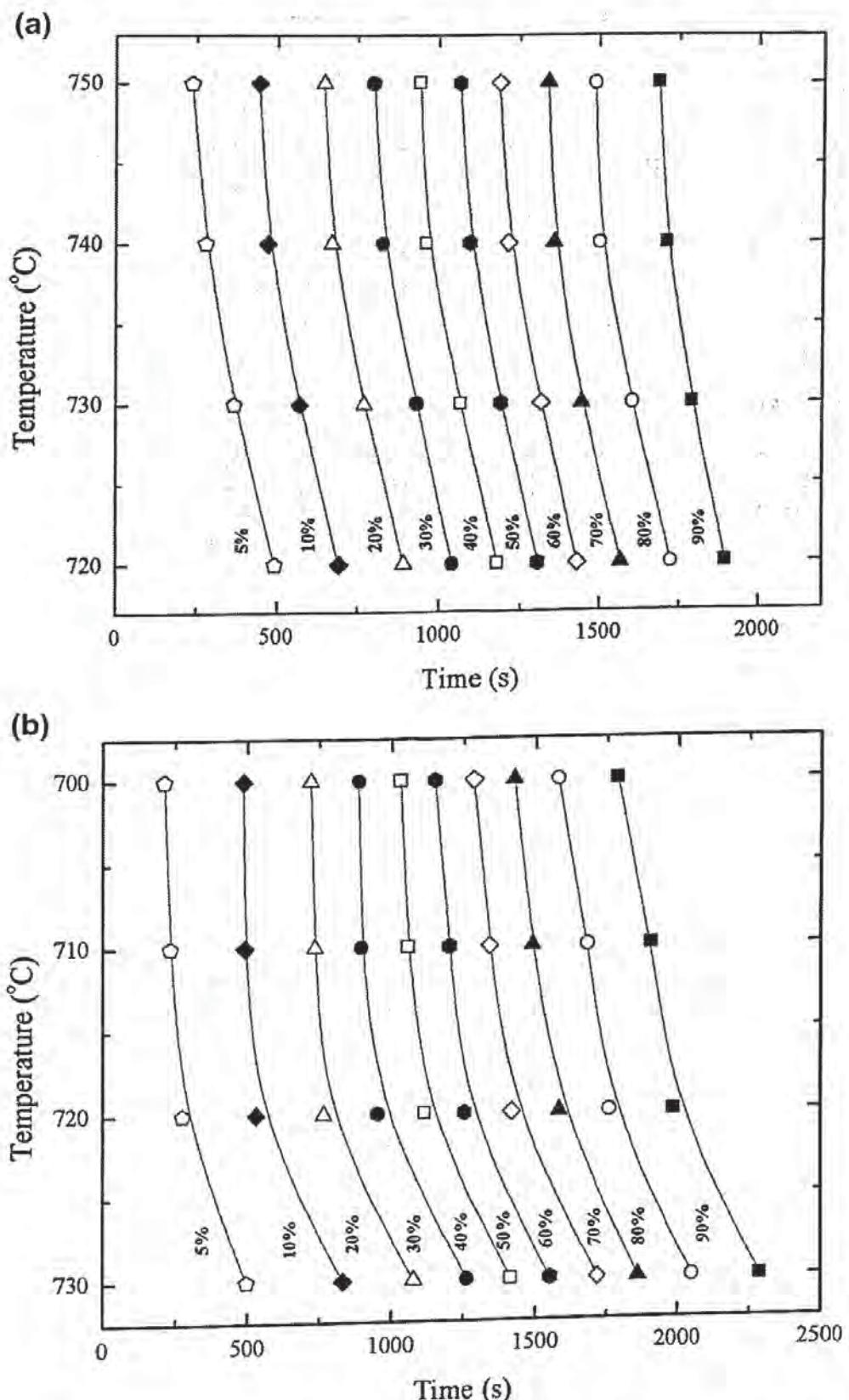


Fig. 6 The temperature-time-transformation (TTT) curves of two 45S5 bioglasses with different silica precursors. **a** Using commercial silica as a precursor. **b** Using RHA as a precursor

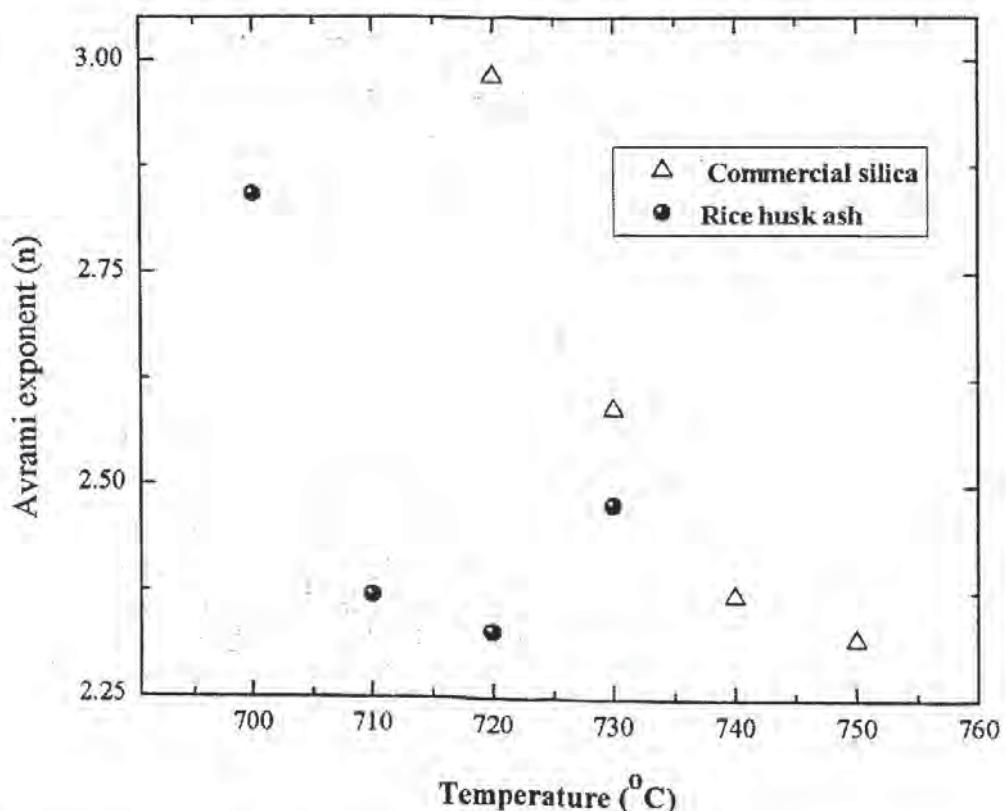


Fig. 7 Avrami exponent values of two 45S5 bioglasses with different silica precursors at various sintering temperatures

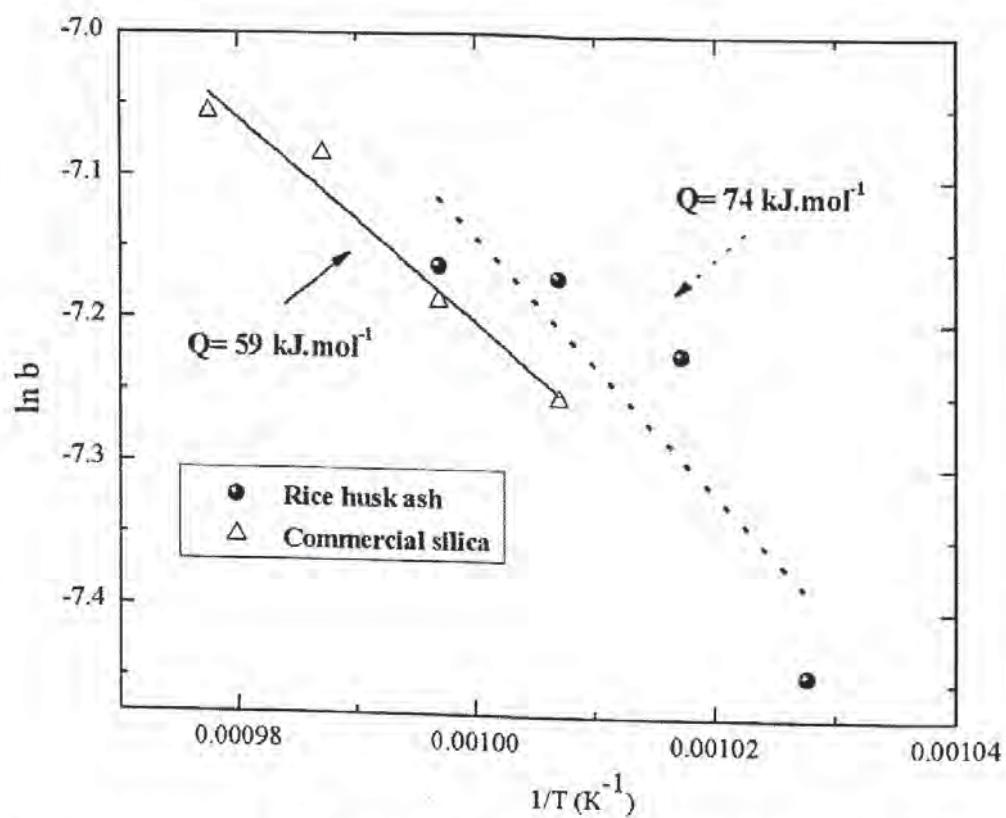


Fig. 8 Plots of $\ln b$ versus $1/T$ for determining the activation energy Q of two 45S5 bioglasses with different silica precursors at various sintering temperatures

4 Conclusion

The crystallization kinetic of 45S5 bioglass ceramics, having RHA as a precursor, was studied and compared with that of bioglass ceramics using commercial silica. All thermal parameters of the 45S5 bioglass made from RHA are lower than that found in the bioglass made from commercial silica. This has insignificant effect on the phase transformation and morphology of the sintered bioglass ceramics but has some effect on the crystallite size of the RHA made bioglass ceramics. The crystallization of $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$ occurs in all bioglass ceramics made from both commercial silica and RHA. The Avrami exponent, n of each bioglasses lies between 2.25 and 3, indicative of the bulk crystallization mechanism rather than surface crystallization.

Acknowledgments We would like to express their sincere gratitude to the Thailand Research Fund (TRF) and the Graduate School and Faculty of Science, Chiang Mai University, Thailand for their financial supports. We wish to thank the National Research University Project under Thailand's Office of the Higher Education Commission for financial support.

References

1. Hench, L.L.: Bioceramics: From concept to clinic. *J. Am. Ceram. Soc.* **74**, 1487–1510 (1991)
2. Nayak, J.P., Bera, J.: Effect of sintering temperature on mechanical behaviour and bioactivity of sol-gel synthesized bioglass-ceramics using rice husk ash as a silica source. *J. Appl. Surf. Sci.* **257**, 458–462 (2010)
3. Nayak, J.P., Kumar, S., Bera, J.: Sol-gel synthesis of bioglass-ceramics using rice husk ash as a source for silica and its characterization. *J. Non-Cryst. Solids* **356**, 1447–1451 (2010)
4. Goel, A., Shaaban, E.R., Melo, F.C.L., et al.: Non-isothermal crystallization kinetic studies on $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{TiO}_2$ glass. *J. Non-Cryst. Solids* **353**, 2383–2391 (2007)
5. ElBatal, E.A., Abooz, M.A., Khalil, E.M.A., et al.: Characterization of some bioglass-ceramics. *Master Chem. Phys.* **80**, 599–609 (2003)
6. Clupper, D.C., Hench, L.L.: Crystallization kinetics of tape cast bioactive glass 45S5. *Biomaterials* **318**, 43–48 (2003)
7. Peitl, O., LaTorre, G.P., Hench, L.L.: Effect of crystallisation on apatite-layer formation of bioactive glass 45S5. *J. Biomed. Mater. Res.* **30**, 509–514 (1996)
8. Gomez-Vega, J.M., Saiz, E., Tomsia, A.P., et al.: Bioactive glass coating with hydroxyapatite and Bioglass particles on Ti-based implants. I. Processing. *Biomater* **21**, 105–111 (2000)
9. El Ghannam, A., Hamazawy, E., Yehia, A.: Effect of thermal treatment on bioactive glass microstructure, corrosion behavior, potential and protein adsorption. *J. Biomed. Mater. Res.* **55**, 387–398 (2001)
10. Chatzistavrou, X., Zorba, T., Kontonasaki, E. et al.: Following bioactive glass behavior beyond melting temperature by thermal and optical methods. *Phys stat sol (a)* **201944-951** (2004)
11. Lin, C.C., Huang, L.C., Shen, P.: $\text{Na}_2\text{CaSi}_2\text{O}_6-\text{P}_2\text{O}_5$ based bioactive glasses. Part 1: Elasticity and structure. *J. Non-Cryst. Solids* **351**, 3195–3203 (2005)
12. Lefebvre, L., Chevalier, J., Gremillard, L., et al.: Structural transformations of bioactive glass 45S5 with thermal treatments. *Acta. Mat.* **55**, 3305–3313 (2007)
13. Scherrer, P.: *Kolloidchemie* by Zsigmondy. Leipzig, Otto Spamer (3^a ed) (1920)

14. Scherer, G.W.: Sintering of Sol-gel films. *J. Sol-Gel. Sci. Technol.* **8**, 353–363 (1997)
15. Lefebvre, L., Gremillard, L., Chevalier, J.: Sintering behaviour of 45Ss bioactive glass. *Acta Biomater.* **4**, 1894–1903 (2008)
16. Kashyap, S., Griep, K., Nychka, J.A.: Crystallization kinetics, mineralization and crack propagation in partially crystallized bioactive glass 45S5. *Mat. Sci. Eng. C* **31**, 762–769 (2011)

Fabrication of P_2O_5 –CaO–Na₂O glasses doped with magnesium oxide for artificial bone applications

Sutatip Thonglem^a, Gubwute Rujijanagul^{a,b}, Sukum Eitssayeam^{a,b}, Tawee Tunkasiri^{a,b},
Kamonpan Pengpat^{a,b,*}

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

^bMaterials Science Research Center, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand

Available online 16 October 2012

Abstract

Effects of MgO doping on properties of P_2O_5 –CaO–Na₂O glass system were investigated. The glass samples were prepared by conventional glass melting technique at 1000 °C for 1 h. Thermal parameter of each glass sample were studied by differential thermal analysis (DTA). The glass samples were annealed at crystallization temperature to form glass ceramics. The glass ceramics were investigated in terms of phase formations by XRD, microstructure by SEM and in vitro bioactivity. The phases formed in all glass ceramics are calcium phosphate ($Ca_2P_2O_7$ file no. 09-0346), sodium phosphate ($NaPO_3$ file no. 11-0650) and sodium calcium phosphate ($Na_{1.8}Ca_{1.1}P_6O_{17}$ file no. 47-0863) as detected by XRD. The 5–10 mol% MgO glass ceramics having well separated two crystallization peaks (T_{x1} and T_{x2}) within the temperature range of 557–590 °C contained additional sodium magnesium phosphate ($NaMg(PO_3)_3$ file no. 72-2341). Large porosity was found in all glass ceramics due to free volume and void formation during the crystallized phase. The in vitro study revealed that all glass ceramic samples exhibited apatite cell growth at the surface after immersed in simulated body fluid (SBF) for 7 days. The results suggested that these glass ceramics were appropriate for biomedical application.

© 2012 Elsevier Ltd and Techna Group S.r.l. All rights reserved.

Keywords: B. Porosity; C. Thermal properties; D. MgO; E. Biomedical applications

1. Introduction

Bioactive glasses and ceramics, such as hydroxyapatite, β -tricalcium phosphate, 45S5 bioglass[®], calcium phosphate glass and A-W glass ceramics are biomaterials, which when implanted into bone defects, form spontaneously a layer of bonelike apatite on the surface that induces chemical integration of bone cells [1–5]. Recently, many researchers have attempted to improve these bioactive materials for bonelike apatite growth capability.

Trace ions, such as Na^+ , Mg^{2+} , K^+ and F^- are prevalent in the organic part of bone. It was found that of hydroxyapatite doped with some of these metallic ions had improvement in osteoblast adhesion and the increase in intracellular alkaline phosphates activity [6]. These

modified hydroxylapatite also showed excellent cell attachment and cell spreading of a modified human osteoblast (HOB) cells lining on the matrices. Calcium phosphate glasses containing silica, non-silica phosphate glasses and other oxides such as Na_2O , MgO , ZnO , TiO_2 , K_2O and Fe_2O_3 , [7–9] have also attracted a lot of interest for biomaterial application. Calcium phosphate glasses containing silica, indicated toxicity on mice [10]. However, non-silica calcium phosphate glasses have shown to be non-toxic because of their chemical composition is closely similar to that of natural bone. They also have bioresorbable property that enable these glasses to be dissolved in human fluids, so it can be slowly replaced by regenerated tissue [11–12].

The ternary P_2O_5 –CaO–Na₂O glasses are one of the interesting calcium phosphate glass systems without silica group. These glasses can be dissolved in water, simulated body fluid (SBF) and body fluid, which is replaced by regenerated tissue as these glasses have shown good biodegradable and biocompatibility in vitro and in vivo

*Corresponding author at: Department of Physics and Materials Science, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand. Tel.: +66 5394 3376; fax: +66 5335 7512.

E-mail address: kpengpat@gmail.com (K. Pengpat).

tests [5,7,13–16]. In addition, these glass systems were found to exhibit thermal parameters at low temperature, which can be easily melted and casted [13,17,18]. Previous works showed that the P_2O_5 –CaO–Na₂O glass with fixed P_2O_5 content of 45 mol% gave a good range of glasses, which are easily processed and good biocompatibility [13,19]. This work, therefore has attempted to modify these glasses by substituting CaO by MgO from 2.5 mol% to 10 mol% with fixed amount of P_2O_5 and Na₂O of 45 mol% and 25 mol%, respectively.

2. Experimental

2.1. Glass preparation

The glasses were prepared using (NH₄)₂HPO₄, CaCO₃, Na₂CO₃ and Mg(OH)₂ as starting materials and the formula used in this study is 45P₂O₅–(30– x)CaO–25Na₂O– x MgO where x =0, 2.5, 5, 7.5 and 10 mol%. The mixing materials were melted at 1000 °C for 1 h in alumina crucible and the melts were quenched between stainless steel plated in air. The glasses were subsequently examined by differential thermal analysis (DTA: Stanton redcroft DTA model 673-4) using Al₂O₃ as reference.

2.2. Glass ceramic preparation

The glasses were annealed at their corresponding crystalline temperature (T_x) for 5 h with heating and cooling rate of 5 °C/min. Phase formation of the prepared glass ceramics were investigated by X-ray diffraction (XRD: Rigaku Mini Flex II). In vitro bioactivity was assessed in SBF, which was buffered to pH 7.4. The glass ceramic samples were soaked in SBF and indicated for 7 days at 36.5 °C. The microstructures of glass ceramics before and after immersed in SBF were investigated by scanning electron microscopy (SEM: JSM-5910). Energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) was employed for chemical analysis of the glass ceramics after immersed in SBF.

3. Results and discussion

Thermal properties of all glasses examined by DTA are shown in Fig. 1. The glass transition temperature (T_g) appeared in the range of 411–417 °C as tabulated in Table 1. The increase of MgO content did not significantly affect the change in T_g . For the dopant of MgO at 0–2.5 mol%, the first and the second peaks of crystallization temperatures (T_{x1} and T_{x2}) overlapped in the range of 525–555 °C. The 5–10 mol% MgO glasses have shown clearer splitting of T_{x1} and T_{x2} in the range of 557–590 °C. This may be attributed to the addition of MgO, which subsequently altered the CaO/ P_2O_5 molar ratio of the glass network. As it is known that Ca²⁺ ions form the stronger cross-link of groups than that of Na⁺ ions [13,19].

The XRD patterns of the glass ceramics annealed at their corresponding T_{x2} are shown in Fig. 2. The main

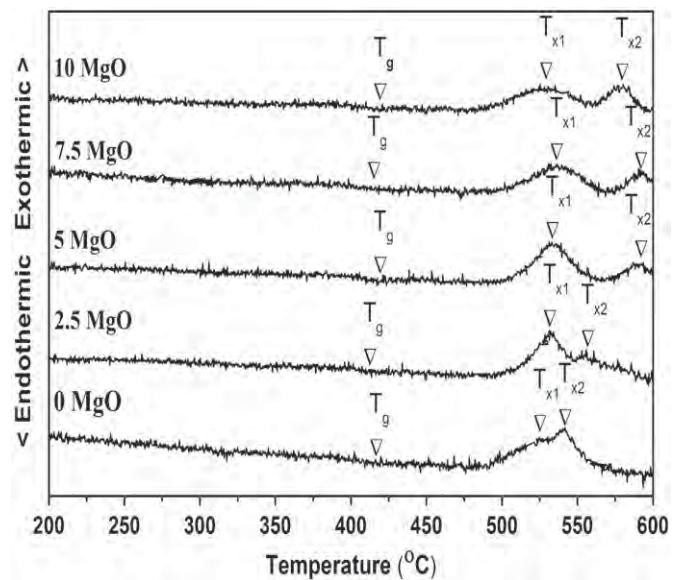


Fig. 1. DTA trace of all glass samples.

Table 1
Codes and thermal parameter of P₂O₅–CaO–Na₂O–MgO glasses.

Code	Thermal parameter (°C)		
	T_g	T_{x1}	T_{x2}
45P30C25N	415	525	541
45P27.5C25N2.5M	411	532	554
45P25C25N5M	417	533	590
45P22.5C25N7.5M	413	534	590
45P20C25N10M	417	527	578

phase found in all glass ceramics are calcium phosphate (Ca₂P₂O₇ file no. 09-0346), sodium phosphate (NaPO₃ file no. 11-0650) and sodium calcium phosphate (Na_{1.8}Ca_{1.1}P₆O₁₇ file no. 47-0863) phases. Moreover the glass ceramic samples with 5–10 mol% MgO contained the additional sodium magnesium phosphate (NaMg(PO₃)₃ file no. 72-2341) phase, which may correspond to well split T_{x1} and T_{x2} (Fig. 1) at higher temperatures comparing to that of lower MgO content samples (0–2.5 mol% MgO).

Large pores with the size ranging from 100 nm to 200 nm are illustrated in Fig. 3(a) for undoped sample, which may be due to mass transport of many atoms and ions during crystallization at T_{x2} . This may be in turn beneficial to cell growth as described in previous works [20,21]. Fig. 3(b) and (c) shows the denser structure of the 7.5% doped glass ceramic containing well distributed crystals which were formed similarly in all doped samples after annealing. It may be noted that the MgO doped samples tend to have better mechanical robust than that of the undoped one. However, nano indentation may be needed for precise assumption.

For the in vitro bioactive test the apatite cells were found on the surface of all glass ceramics as shown in SEM microstructures (Fig. 4). The chemical compositions of the

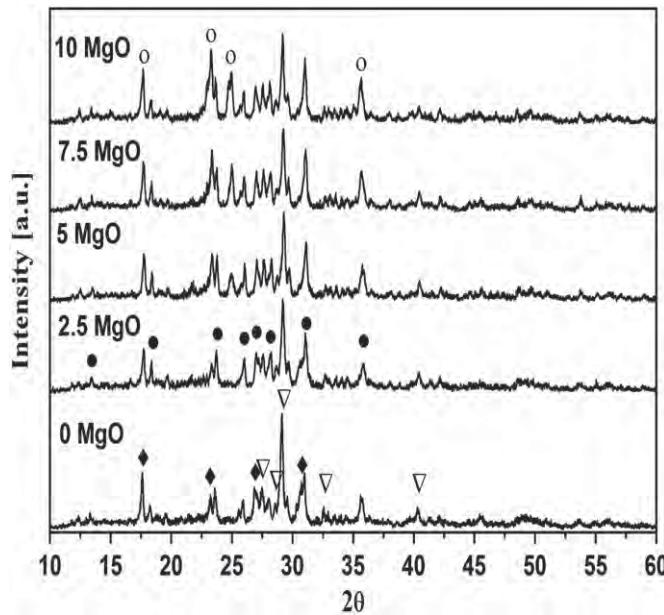


Fig. 2. XRD patterns of the glass ceramics after annealed at their corresponding T_{x2} : $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ file no. 09-0346 (▽), NaPO_3 file no. 11-0650 (◆), $\text{Na}_{1.8}\text{Ca}_{1.1}\text{P}_6\text{O}_{17}$ file no. 47-0863 (●) and $\text{NaMg}(\text{PO}_3)_3$ file no. 72-2341 (○).

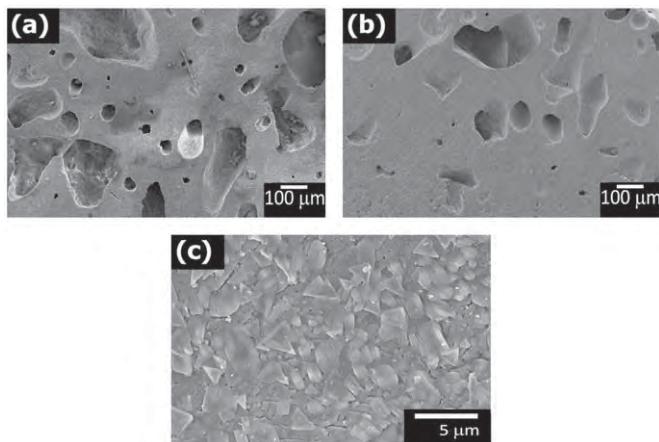


Fig. 3. Microstructures of glass ceramic samples after annealing at T_{x2} : (a) 100 \times of undoped sample, (b) 100 \times and (c) 5000 \times of 7.5% MgO doped sample.

cells were detected by EDX (Fig. 5). On each surface, the formation of individual apatite grains with spherical in shape with diameter in nanosize range are clearly revealed. The typical spectra of apatite cells in 0 mol% MgO sample contains P, Ca, and O atoms while in that of 2.5–10 mol% samples are P, Ca, Na, Mg and O. The apatite formation mechanism in non MgO samples explained by dissolution of Ca^{2+} and Na^+ while for MgO added samples explained by dissolution of Ca^{2+} , Mg^{2+} and Na^+ . The results suggested that these glass ceramics were appropriated glass ceramics for biomedical application.

It can be noted that after immersion in SBF solution for 7 days, the glass ceramics surfaces show some degree of

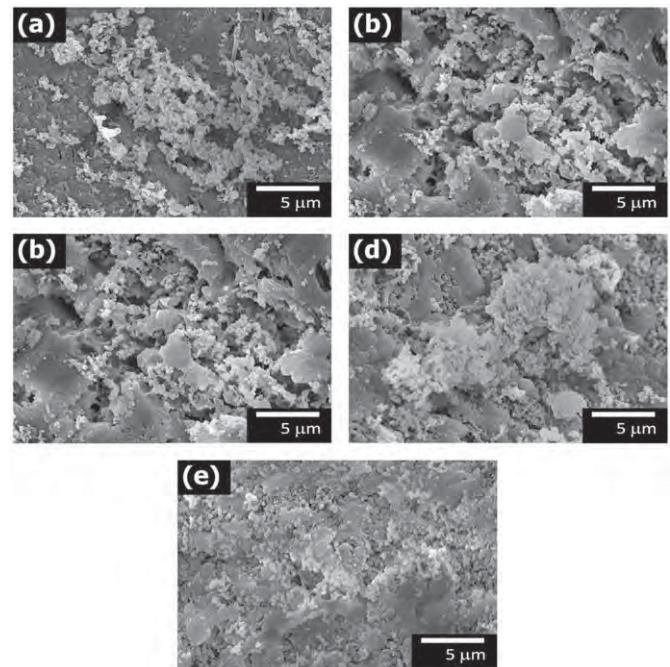


Fig. 4. Microstructures of glass ceramics after immersions in SBF solution for 7 days: (a) 0 mol%, (b) 2.5 mol%, (c) 5 mol%, (d) 7.5 mol% and (e) 10 mol%.

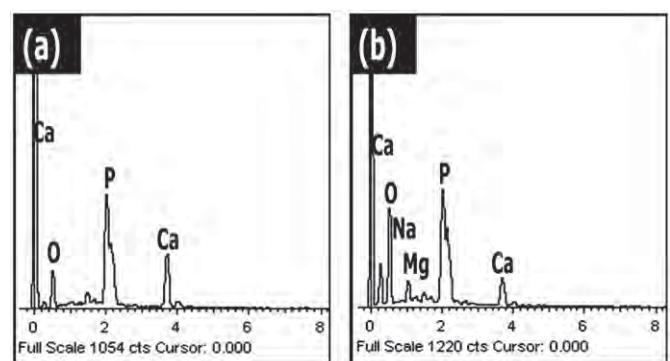


Fig. 5. The EDS spectra of apatite cells on surface of glass ceramics recorded after immersion in SBF solution for 7 days: (a) 0 mol% MgO and (b) 2.5–10 mol%.

wearing out by comparing with the surface of the glass ceramic before immersion in SBF. (Fig. 3(b)). The degree of wearing out was found to increase with increasing MgO content to 5 mol% and decrease with increasing MgO content of more than 5 mol%. This result is consistent with the work done by Frank et al. [22] that the solubility of ions was found to be inhibited when MgO was used to substitute CaO in glass network.

4. Conclusions

The phase found in all glass ceramics are calcium phosphate ($\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ file no. 09-0346), sodium phosphate (NaPO_3 file no. 11-0650) and sodium calcium phosphate

($\text{Na}_{1.8}\text{Ca}_{1.1}\text{P}_6\text{O}_{17}$ file no. 47-0863) phases. The dopant of 5–10 mol% MgO resulted in another magnesium phosphate phase, crystallizing at T_{x2} . The glass ceramics contained high because free volume and pores generate during crystal phase formation. For in vitro study, all glass ceramics exhibited apatite cells growth at their surface after immersed in SBF for 7 days. The results suggested that these glass ceramics were appropriated glass ceramics for biomedical application.

Acknowledgements

The authors would like to thank the Thailand Research Fund (TRF), National Research University (NRU), Office of Higher Education Commission, National Metal and Materials Technology Center (MTEC), Faculty of Science and Graduate School Chiang Mai University for financial support.

References

- [1] F. Rahimi, B.T. Maurer, M.G. Enzweiler, Coralline hydroxyapatite: a bone graft alternative in foot and ankle surgery, *Journal of Foot and Ankle Surgery* 36 (1997) 192–203.
- [2] S.-C. Liou, S.-Y. Chen, Transformation mechanism of different chemically precipitated apatitic precursors into β -tricalcium phosphate upon calcination, *Biomaterials* 23 (2002) 4541–4547.
- [3] Q.Z. Chen, I.D. Thompson, A.R. Boccaccini, 45S5 bioglass[®]-derived glass-ceramic scaffolds for bone tissue engineering, *Biomaterials* 27 (2006) 2414–2425.
- [4] X. Miao, L.-P. Tan, L.-S. Tan, X. Huang, Porous calcium phosphate ceramics modified with PLGA-bioactive glass, *Materials Science and Engineering C* 27 (2007) 274–279.
- [5] S. Abiraman, H.K. Varma, T.V. Kumari, P.R. Umashankar, A. Joha, Preliminary in vitro and in vivo characterizations of a sol-gel derived bioactive glass-ceramic system, *Bulletin of Materials Science* 25 (2002) 419–429.
- [6] S.J. Kalita, D. Rokusek, S. Bose, H.L. Hosick, A. Bandyopadhyay, Effects of MgO – CaO – P_2O_5 – Na_2O -based additives on mechanical and biological properties of hydroxyapatite, *Journal of Biomedical Materials Research Part A* 71 (2004) 35–44.
- [7] A.S. Monem, H.A. ElBatal, E.M.A. Khalil, M.A. Azooz, Y.M. Hamdy, In vivo behaviour of bioactive phosphate glass-ceramics from the system P_2O_5 – Na_2O – CaO containing TiO_2 , *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* 19 (2008) 1097–1108.
- [8] R.K. Singh, A. Srinivasan, Bioactivity of ferromagnetic MgO – CaO – SiO_2 – P_2O_5 – Fe_2O_3 glass-ceramics, *Ceramics International* 36 (2010) 283–290.
- [9] K. Sharma, A. Dixit, S. Bhattacharya, Jagannath, M.N. Deo, G.P. Kothiyal, Effect of ZnO on phase emergence, microstructure and surface modifications of calcium phosphosilicate glass/glass-ceramics having iron oxide, *Applied Surface Science* 256 (2010) 3107–3115.
- [10] M. Nagase, Y. Abe, M. Chigira, E. Udagawa, Toxicity of silica-containing calcium phosphate glasses demonstrated in mice, *Biomaterials* 13 (1992) 172–175.
- [11] Z.M. Da Costa, W.M. Pontuschka, J.M. Giehl, C.R. Da Costa, ESR dosimeter based on P_2O_5 – CaO – Na_2O glass system, *Journal of Non-Crystalline Solids* 352 (2006) 3663–3667.
- [12] D. Carta, J.C. Knowles, M.E. Smith, R.J. Newport, Synthesis and structure characterization of P_2O_5 – CaO – Na_2O sol-gel materials, *Journal of Non-Crystalline Solids* 535 (2007) 1141–1149.
- [13] M. Uo, M. Mizuno, Y. Kuboki, A. Makishima, F. Watari, Properties and cytotoxicity of water soluble Na_2O – CaO – P_2O_5 glasses, *Biomaterials* 19 (1998) 2277–2284.
- [14] S.J. Kalita, S. Bose, H.L. Hosick, A. Bandyopadhyay, CaO – P_2O_5 – Na_2O -based sintering additives for hydroxyapatite (HAp) ceramics, *Biomaterials* 25 (2004) 2331–2339.
- [15] A. Marikani, A. Maheswaran, M. Premanathan, L. Amalraj, Synthesis and characterization of calcium phosphate based bioactive quaternary P_2O_5 – CaO – Na_2O – K_2O glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids* 354 (2008) 3929–3934.
- [16] S. Cai, W.J. Zhang, G.H. Xu, J.Y. Li, D.M. Wang, W. Jiang, Microstructure characteristics and crystallization of CaO – P_2O_5 – Na_2O – ZnO glass ceramics prepared by sol-gel method, *Journal of Non-Crystalline Solids* 355 (2009) 273–279.
- [17] I. Ahmed, M. Lewis, I. Olsen, 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* 25 (2004) 491–499.
- [18] I. Ahmed, M. Lewis, I. Olsen, J.C. Knowles, Phosphate glasses for tissue engineering: Part 1. Processing and characterisation of a ternary-based P_2O_5 – CaO – Na_2O glass fiber system, *Biomaterials* 25 (2004) 501–507.
- [19] K. Franks, I. Abrahams, G. Georgiou, J.C. Knowles, Investigation of thermal parameters and crystallisation in ternary CaO – Na_2O – P_2O_5 -based glass system, *Biomaterials* 22 (2001) 497–501.
- [20] I. Sopyan, M. Mel, S. Ramesh, K.A. Khalid, Porous hydroxyapatite for artificial bone applications, *Science and Technology Advanced Material* 8 (2007) 116–123.
- [21] J. Sundaram, T.D. Durance, R. Wang, Porous scaffold of gelatin-starch with nanohydroxyapatite composite processed via novel microwave vacuum drying, *Acta Biomaterialia* 4 (2008) 932–942.
- [22] K. Franks, V. Salih, J.C. Knowles, The effect of MgO on the solubility behaviour and cell proliferation in quaternary soluble phosphate based glass system, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* 13 (2002) 549–556.

Enhanced electrical properties of lead-free BNLT–BZT ceramics by thermal treatment technique

Puripat Kantha*, Nuttapon Pisitpipathsin, Kamonpan Pengpat

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

Available online 13 October 2012

Abstract

Electrical properties of lead-free solid solution ceramics from the $\text{Bi}_{0.4871}\text{Na}_{0.4871}\text{La}_{0.0172}\text{TiO}_3$ (BNLT) and $\text{BaZr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95}\text{O}_3$ (BZT) system have been improved by a thermal treatment technique. A modified two step mixed-oxide method was employed for the preparation of the $(1-x)\text{BNLT}-x\text{BZT}$ ceramics, where $x=0.06, 0.09, 0.12$ and 0.20 . After sintering at 1125°C for 4 h , the BNLT–BZT ceramics were annealed at $825, 925$ and 1025°C . The annealing treatment caused an increase in dielectric constant of BNLT–BZT ceramics with $x \leq 0.09\text{ mol\%}$ and with x higher than 0.09 mol\% the dielectric value dropped considerably. The ferroelectric properties of all annealed ceramic samples tend to decrease with increasing annealing temperature as confirmed by the slimmer P – E loops. The piezoelectric coefficient (d_{33}) increased with annealing temperatures and a maximum value of $\sim 170\text{ pC/N}$ was obtained from the ceramic samples annealed at 1025°C with $x=0.02$.

© 2012 Elsevier Ltd and Techna Group S.r.l. All rights reserved.

Keywords: C. Dielectric properties; C. Ferroelectric properties; C. Piezoelectric properties; D. Perovskites

1. Introduction

Bismuth sodium titanate ($\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$:BNT)–barium titanate (BaTiO_3 :BT) and BNT–BZT based ceramics, as lead-free ABO_3 perovskite ceramics, have been of great interest among researchers lately, due to the awareness of lead pollution during processing [1–4]. However, the electrical properties of BNT–BZT ceramics compared to that of typical BNT or BT ceramics particularly piezoelectric properties are not comparable with those found in the Pb-based ceramics. Thus, the development of these BNT–BZT ceramics in terms of improving their electrical properties to replace the toxic Pb-based has been carried out.

In general, the cationic substitutions at A and B sites in ABO_3 perovskite is considered to be one of the best solutions for improving electrical properties of a typical piezoelectric ceramic [5]. We reported that the addition of $1.72\%\text{La}_2\text{O}_3$ into the BNT–BZT and BNT–BT ceramics [6–7], enhanced the piezoelectric constant (d_{33}) and dielectric constant (ϵ_r) of the ceramics. Chen and Hu [8] studied the

$(1-x)\text{BNBT}-x\text{BZT}$ ceramics and found that the doping of A-site ion, Bi^{3+} enhanced their piezoelectric properties.

The modification of the processing technique in the cationic substitutions at A and B sites in ABO_3 perovskite is considered as one of the successful methods. For example, our previous work [6] reported that two step mixed-oxide method, where BNLT and BZT powders were calcined separately before the sintering step, has enhanced the electrical properties of the BNLT–BZT ceramics, overcoming the conventional mixed-oxide method.

The thermal annealing method is also of particular interest as it is an effective way to improve the electrical properties of some lead-free ferroelectric materials such as the B_2O_3 -doped BZT ceramics and Bi_2GeO_5 glass ceramics [9–10]. The treatment helps to improve the heterogeneity in composition and microstructure of the ceramics after sintering [9–10].

In this work, the annealing treatment at various temperatures was employed to the $(1-x)\text{BNLT}-x\text{BZT}$ ceramics. The range of x values was chosen near the morphotropic phase boundary (MPB) of the BNLT–BZT system ($x=0.06, 0.09, 0.12$ and 0.20). Effects of annealing temperature on physical and electrical properties of the BNLT–BZT ceramics were investigated.

*Corresponding author. Tel.: +66 5394 3376; fax: +66 5335 7512.

E-mail address: joonjanz_462@hotmail.com (P. Kantha).

2. Experiment procedure

A modified two step mixed-oxide method was employed to fabricate the lead-free ceramics with compositions of $(1-x)(\text{Bi}_{0.4871}\text{Na}_{0.4871}\text{La}_{0.0172}\text{TiO}_3)-x(\text{BaZr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95}\text{O}_3)$ where $x=0.06, 0.09, 0.12$ and 0.20 . High purity ($>99.0\%$) powders of Bi_2O_3 , Na_2CO_3 , La_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 and BaCO_3 were used as starting materials. The BNLT and BZT powders were separately calcined at $900\text{ }^\circ\text{C}$ and $1250\text{ }^\circ\text{C}$ for 2 h, respectively in order to produce highly pure powders of both phases. Both powders were then combined and mixed again corresponding to the above formula by wet ball-milling. After drying, the resulting powders were made into pellets by uniaxially pressed in a stainless steel mould, using the pressure applied at 1 t for 10 s and subsequently sintered at $1125\text{ }^\circ\text{C}$ in normal atmospheric pressure for 4 h with constant heating and cooling rate of $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. This sintering condition was chosen according to our previous work [6] as the resulting samples showed maximum density with no trace of any second phase and abnormal grain growth. After that, the sintered ceramic samples were thermally annealed at $825, 925$ and $1025\text{ }^\circ\text{C}$ in an electric furnace with constant heating and cooling rate of $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ and with a dwell time of 4 h.

The bulk density and phase formation of the annealed BNLT–BZT ceramic samples were measured by Archimedes' method and an XRD technique, respectively. For electrical property characterizations, two circular surfaces of all annealed ceramics were ground to obtain parallel faces and then coated with silver paste as electrodes for electrical contact. The room temperature dielectric constant and dielectric loss of the annealed samples were measured at 1 kHz using an LCZ meter (HP4276A). The ferroelectric hysteresis (P – E) loops were also measured at room temperature by using a ferroelectric tester with controlled modified Sawyer–Tower circuit. Prior to piezoelectric measurements, the ceramic samples were poled at $50\text{ }^\circ\text{C}$ in a silicone oil bath by applying a DC electric field of 4.0 kV/mm for 15 min. The piezoelectric coefficient of the samples was measured using a piezo d_{33} -meter.

3. Results and discussion

The density and porosity of the BNLT–BZT ceramics annealed under various annealing temperatures are shown in Fig. 1. It can be clearly seen that the annealing treatment slightly enhances the bulk density of the annealed samples having BZT content ($x\leq 0.09\text{ mol\%}$), while those density of the annealed ceramics of $x>0.09\text{ mol\%}$ decreases with increasing annealing temperature. The opposite trend is found in the porosity of the annealed samples which is consistent with the bulk density data. The porosity rates (porosity (%)/annealing temperature ($^\circ\text{C}$)) of the annealed samples with $x\leq 0.09\text{ mol\%}$ are negative while those of the samples with $x>0.09$ are positive. The porosity rate of the higher BZT content ($x>0.09$) samples was found to be higher than that of the lower BZT content

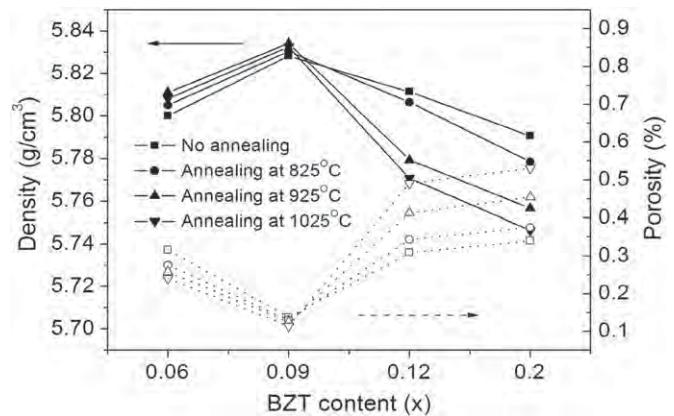


Fig. 1. Density and porosity of the annealed ceramics.

samples. It is interesting that the annealed ceramics with $x=0.09$, which is a composition at MPB, exhibit a nearly constant porosity rate, while after this point the porosity rate is positive.

The decreasing trend in the bulk density or positive porosity rate of higher BZT content ($x>0.09\text{ mol\%}$) samples may be due to the excess amount of Zr^{4+} ion, which may react with oxygen in the atmosphere during annealing treatment and form a ZrO_2 phase. This in turn leads to a large amount of oxygen vacancies and free volumes left in the bulk ceramic, giving rise to the decrease in density of these ceramics where $x=0.12$ and 0.2 mol\% . This hypothesis is confirmed by the SEM micrographs of the 0.12 mol\% sample surface annealed at $1025\text{ }^\circ\text{C}$, as seen in the inset of Fig. 2b, showing the white long needle like shape of ZrO_2 crystals. Moreover, the related XRD patterns of this 0.12 mol\% sample at various annealing temperatures show the existence of ZrO_2 peaks at $2\theta=28^\circ$ along with the major peaks of perovskite phase.

To investigate phase formation, the XRD technique was employed to examine ground samples at room temperature. The XRD patterns of the annealed samples with $x\leq 0.09\text{ mol\%}$ exhibit a pure perovskite phase as shown in Fig. 2a while a small amount of a secondary ZrO_2 phase occurs in the annealed samples with $x\geq 0.12\text{ mol\%}$ (Fig. 2b). Moreover, the amount of secondary ZrO_2 phase increases with increasing annealing temperature.

We believe that the high BZT contents $x>0.09\text{ mol\%}$ of MPB composition lead to the high degree of heterogeneity in the BNLT–BZT composition especially at grain boundaries. Therefore, it is highly possible that these annealed samples may have more defects than those of the lower BZT content samples; therefore, they may decompose easily to form ZrO_2 crystals at grain boundaries as previously discussed. This observed result corresponds to the density data, where the density decreases considerably at higher annealing temperature for the annealed samples with higher x content.

The dielectric properties at room temperature of the annealed BNLT–BZT ceramics with various annealing temperatures are graphically presented in Fig. 3. It can

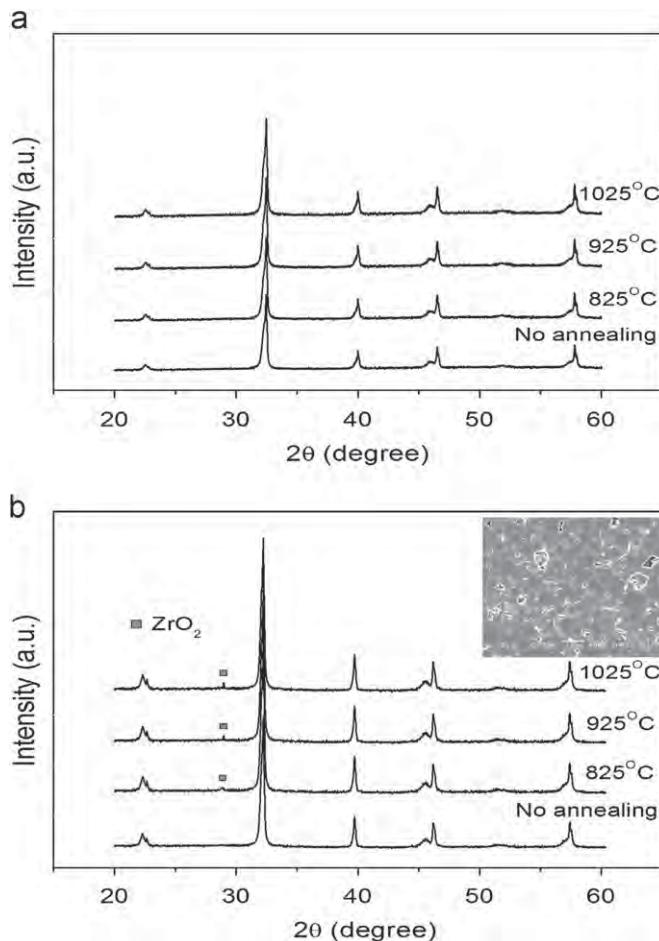


Fig. 2. XRD patterns of ceramics with (a) 0.09 mol% and (b) 0.12 mol% BZT content annealed at different temperatures.

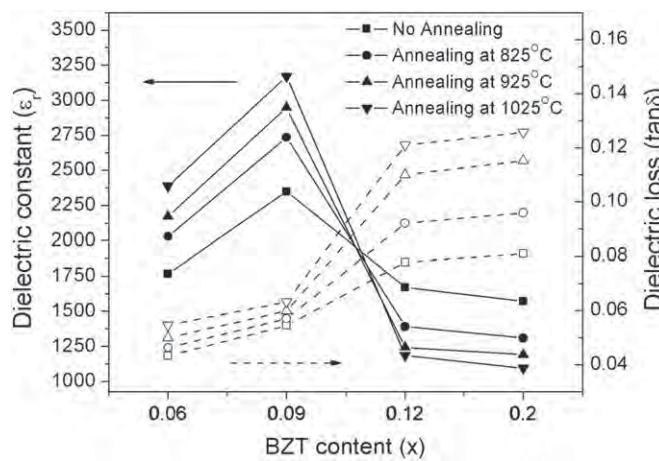


Fig. 3. Dielectric constant and loss at room temperature of the annealed BNLT-BZT ceramics.

be clearly seen that the annealing treatment enhances the dielectric constant (ϵ_r) for only the ceramic samples with BZT content ≤ 0.09 mol%. For the higher BZT content samples (≥ 0.12 mol%), higher the annealing temperature, the lower is the dielectric constant obtained. This finding is consistent with the density result, thus it can be assumed

that the change in ϵ_r of the annealed samples is related to their densities.

However, the dielectric loss ($\tan \delta$) of all annealed samples increases with increasing annealing temperature. The increasing loss rate in samples with high BZT content (≥ 0.12 mol%) is found to be higher than those of the lower content. This may be a result of the increasing amount of secondary phase ZrO_2 in the high BZT content ceramics with increasing annealing temperature. We suspect that in these high impurity samples, the occurrence of oxygen vacancies and pores may generate more mobile ions, which in turns gives rise to the high dielectric loss.

The plots of the polarization versus electric field ($P-E$) loops at room temperature of the un-annealed and annealed BNLT-BZT ceramics are shown in Fig. 4. In general, the BNLT-based ceramics have a strong ferroelectric property with large remnant polarization (P_r) at room temperature [7]. Therefore, it should be noticed that the $P-E$ loops of un-annealed ceramic samples with $x \leq 0.09$ mol% were not fully saturated due to the limitation of our measurement system while those of un-annealed ceramics with $x > 0.09$ mol% were saturated under an applied electric field of 15 kV/cm.

For the annealed BNLT-BZT ceramics, the $P-E$ loops change to the slimmer loops with increasing annealing temperature. We suspect that during annealing, the homogeneity of these compositions was enhanced at the atomic scale, giving rise to alteration of the domain switching in these ceramics. However, their $P-E$ loop area decreased with increasing annealing temperature which may be due to the formation of ZrO_2 and oxygen vacancies, occurring in the higher annealing temperature samples as confirmed by the XRD result.

The piezoelectric coefficients (d_{33}) of all annealed ceramics are graphically plotted in Fig. 5. The d_{33} values of the un-annealed ceramics where $x=0.06, 0.09, 0.12$ and 0.20 are $97, 126, 117$ and 138 pC/N respectively, which are consistent with the values reported in the previous work [6]. We would like to point out that a significant improvement in the piezoelectric coefficient was achieved by thermal annealing treatment, as the d_{33} values increase significantly with increasing annealing temperature. It is known that easier reorientation of ferroelectric domains during the poling process results in a lower coercive field (E_c) [11]. Therefore, the increase in d_{33} value in this work may be due to the lower E_c which enables the ease in poling the BNLT-BZT ceramics.

4. Conclusions

The effect of thermal annealing temperature on the electrical properties of BNLT-BZT ceramics, which have been fabricated by a modified two step mixed-oxide method, was investigated. Based on our experimental results, it can be clearly seen that the annealing temperature has significant effects on the density and phase formation of ceramics, leading to alteration in their

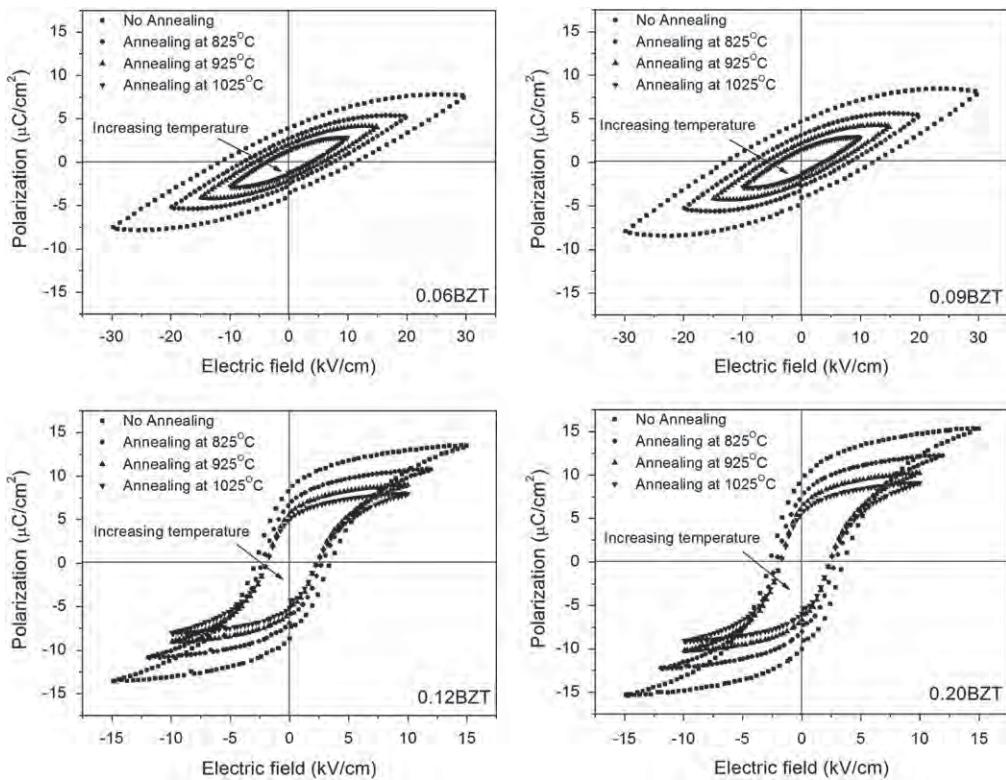


Fig. 4. Polarization versus electric field of the annealed BNLT–BZT ceramics.

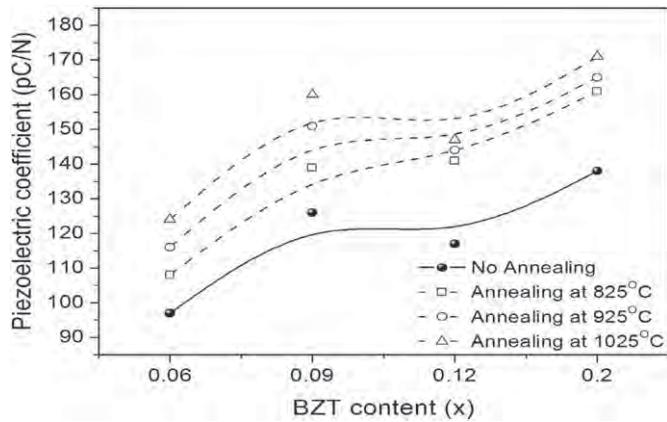


Fig. 5. The d_{33} of the annealed BNLT–BZT ceramics.

electrical properties. The dielectric properties noticeably increase with increasing annealing temperature for the samples with $x \leq 0.09$ mol% while the dielectric values decrease for samples with x higher than 0.09 mol%. The ferroelectric properties of all annealed ceramics decreased with increasing annealing temperature. The piezoelectric coefficient (d_{33}) of all annealed ceramic samples was improved by the thermal annealing method.

Acknowledgments

The authors would like to express their sincere gratitude to the Thailand Research Fund (TRF), the Royal Golden

Jubilee Ph.D. Program, the Graduate School and Faculty of Science, Chiang Mai University, Thailand for their financial supports. We wish to thank the National Research University (NRU) Project under Thailand's Office of the Higher Education Commission for financial support.

References

- [1] T. Takenaka, K. Maruyama, K. Sakata, $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ – BaTiO_3 system for lead-free piezoelectric ceramics, *Japanese Journal of Applied Physics* 30 (1991) 2236–2239.
- [2] L. Gao, Y. Huang, Y. Hu, H. Du, Dielectric and ferroelectric properties of $(1-x)\text{BaTiO}_3$ – $x\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ ceramics, *Ceramics International* 33 (2007) 1041–1046.
- [3] C. Peng, J.F. Li, W. Gong, Preparation and properties of $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ – $\text{Ba}(\text{Ti},\text{Zr})\text{O}_3$ lead-free piezoelectric ceramics, *Materials Letters* 59 (2005) 1576–1580.
- [4] Z. Chen, A. Shui, Z. Lu, P. Liu, Piezoelectric and dielectric properties of $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ – $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.04}\text{Ti}_{0.96})\text{O}_3$ lead-free piezoelectric ceramics, *Journal of the Ceramic Society of Japan* 114 (2006) 857–860.
- [5] A. Herabut, A. Safari, Processing and electromechanical properties of $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{(1-1.5x)}\text{La}_x\text{TiO}_3$ ceramics, *Journal of the American Ceramic Society* 80 (1997) 2954–2958.
- [6] P. Kantha, K. Pengpat, P. Jarupoom, U. Intatha, G. Rujjanagul, T. Tunkasiri, Phase formation and electrical properties of BNLT–BZT lead-free piezoelectric ceramics system, *Current Applied Physics* 9 (2009) 460–466.
- [7] N. Pisitpipatpisin, K. Pengpat, P. Kantha, W. Leenakul, S. Eitssayeam, G. Rujjanagul, T. Tunkasiri, Dielectric properties of lead-free solid solution of $\text{Bi}_{0.487}\text{Na}_{0.487}\text{La}_{0.017}\text{TiO}_3$ – BaTiO_3 , *Phase Transitions* 83 (2010) 875–883.

- [8] Z. Chen, J. Hu, Piezoelectric and dielectric properties of $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3\text{--Ba}(\text{Zr}_{0.04}\text{Ti}_{0.96})\text{O}_3$ lead-free piezoelectric ceramics, *Ceramics International* 35 (2009) 111–115.
- [9] P. Jarupoom, T. Tunkasiri, K. Pengpat, S. Eitssayeam, G. Rujijanagul, Effects of annealing time on ferroelectric and piezoelectric properties of B_2O_3 doped $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.07}\text{Ti}_{0.93})\text{O}_3$ ceramics, *Ferroelectrics* 415 (2011) 88–93.
- [10] P. Kantha, N. Pisitpipathsin, W. Leenakul, S. Eitssayeam, G. Rujijanagul, S. Sirisoonthorn, K. Pengpat, Enhanced electrical properties of lead-free Bi_2GeO_5 ferroelectric glass ceramics by thermal annealing, *Ferroelectrics* 416 (2011) 158–167.
- [11] Q. Xu, X. Chen, W. Chen, S. Chen, B. Kim, J. Lee, Synthesis, ferroelectric and piezoelectric properties of some $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ system compositions, *Materials Letters* 59 (2005) 2437–2441.

Fabrication and characterization of ferrimagnetic bioactive glass-ceramic containing $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$

Wilaiwan Leenakul^a, Jetsada Ruangsuriya^b, Pongsakorn Jantaratana^c,
Kamonpan Pengpat^{a,b,*}

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

^bDepartment of Biochemistry, Faculty of Medicine, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand

^cMagnetic Materials Speciality Research Unit, Department of Physics, Kasetsart University, Bangkok 10900, Thailand

Available online 17 October 2012

Abstract

Bioactivity of ferrimagnetic glass-ceramics is useful as thermo seeds for hyperthermia treatment of cancer. Ferrimagnetic glass-ceramics were prepared from the $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}(\text{BF})-\text{SiO}_2-\text{CaO}-\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ system using the incorporation method. The mixture was then further sintered at 800 °C to form the glass-ceramic samples. The structure and microstructure of the samples were characterized by X-ray diffraction, energy dispersive X-ray analysis (EDXA) and scanning electron microscopy. Magnetic hysteresis loops of the glass-ceramic samples were obtained with maximum field of 10 kOe, in order to evaluate the potential of these samples for hyperthermia treatment of cancer. *In vitro* bioactivity was investigated in simulated body fluid (SBF) for 14 days. The results showed that $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$ and $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ were the main phases in the glass-ceramic samples. Apatite was formed on the surface layers of the glass-ceramics, confirming their biocompatibility. It was found that the bioactivity increased with an increase in BF contents.

© 2012 Elsevier Ltd and Techna Group S.r.l. All rights reserved.

Keywords: A. Sintering; Glass-ceramic; Ferrimagnetic

1. Introduction

Since the discovery of Bioglass® by Hench in 1970s [1], a variety of bioactive glasses and glass ceramics have been developed for clinical applications due to their good bioactivity [2,3]. Recently, development of bioglass-ceramics with good bioactivity containing magnetic properties has received much attention as a thermo-seed in hyperthermia treatment of cancer, especially deep seated bone tumors [2]. When granular seeds of glass-ceramics are implanted around tumors and then subjected to alternating magnetic fields, heat is generated from magnetic loss, killing the tumors. Generally, such tumors are effectively heated and destroyed at temperatures around 42–45 °C, without the damage of normal tissue. Ferrimagnetic

glass-ceramics are potential candidates for magnetic induction hyperthermia [3,4].

Since bioactive ferrimagnetic glass-ceramics possess both bioactivity and magnetic properties having good prospect in hyperthermia, various kinds of such materials have been widely investigated. Abdel-Hameed [5] prepared glass-ceramics containing magnetite phase in a matrix of $\text{SiO}_2-\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Na}_2\text{O}$ based glass which showed ferrimagnetism and good bioactivity after soaking in SBF for 1 week. Another interesting work [6] revealed that the dopant of Mg ferrite to wallastonite-fluorapatite bioglass-ceramics led to the development of magnetic properties but decreased the bioactivity of the materials. However, the Ba ferrite phase, which also has good magnetic properties, has been scarcely used for this type of application. As known, Fe can react with P and Si easily at high temperature to form non-magnetic phase [6]. In order to solve this problem, the present work, therefore attempted to synthesize $\text{SiO}_2-\text{CaO}-\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ bioactive glass-ceramics containing the Ba ferrite (BF) phase using the incorporation method. In this method, BF crystals were

*Corresponding author at: Department of Physics and Materials Science, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand. Tel.: +66 5394 3376; fax: +66 533 57512.

E-mail address: kamonpan.p@cmu.ac.th (K. Pengpat).

firstly produced using the solid-state reaction technique and then added to the glass precursors as a glass batch, which was then further mixed and sintered to form the glass-ceramic. The influence of BF addition on the structural and magnetic properties of the prepared glass-ceramic was studied and the bioactive properties of these materials were analyzed.

2. Experimental procedures

Firstly, barium ferrite ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$) powder was produced by solid-state reaction technique using Fe_2O_3 and BaCO_3 as starting materials with ratio of 6:1. The mixture was ball-milled and calcined at 1100 °C for 3 h.

Secondly, 45S5 bioglass was produced by melting appropriate combinations of SiO_2 45 wt%, Na_2O 24.5 wt%, CaO 24.5 wt% and P_2O_5 6 wt% in an alumina crucible. The mixture was melted at 1300 °C for 2 h and quenched in water. The glass was crushed and ground into powder which was then mixed with the calcined barium ferrite $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ at 5, 10, 20, and 40 wt%. The samples were labelled as 5BF, 10BF, 20BF, and 40BF, correspondingly. The green bodies were sintered at 800 °C for 2 h.

The glass transition temperature (T_g) and crystallization temperature (T_c) were estimated using a differential thermal analysis (DTA: 1600 DTA, Du Pont Instrument) and the phase identification of the samples was carried out with an X-ray diffractometer (XRD: Siemen D-500). Then, a scanning electron microscope (SEM: JSM-6335F) was used to observe the microstructures of the prepared glass-ceramics. The magnetic properties were measured using a vibrating sample magnetometer (VSM: LakeShore 7404) at room temperature. *In vitro* test was carried out by soaking in SBF [7]. The SBF was buffered at pH 7.4 and maintained at 37 °C for 14 days. After that, the glass-ceramic samples were analysed for the apatite formation by using a scanning electron microscope based energy dispersive X-ray spectrometer (EDS).

3. Results and discussion

The DTA traces of the investigated glass samples are presented in Fig. 1. It is shown that both T_g and T_c increase when the level of BF increases from 5 to 40 wt %. The increasing trends of T_g and T_c with BF content are attributed to the higher density of BF (4.32 g/cm³) compared to normal 45S5 glass (2.7 g/cm³). Generally, the change in T_g with composition reflects a structural evolution in the glass network, and linear trend observed in this work (the inset in Fig. 1) confirms that there is no change in the glass networks of the 45S5 samples with the addition of BF compounds. The sample with 5 wt% BF however exhibits two T_c values at 594 °C and 664 °C, while the higher BF content samples show only one T_c . This may be due to the occurrence of phase separation in the 5 wt% BF glass.

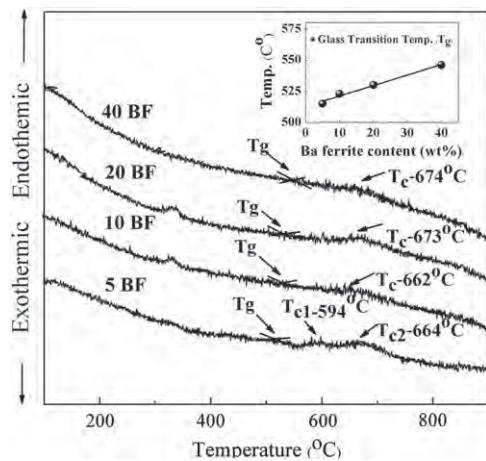


Fig. 1. DTA traces.

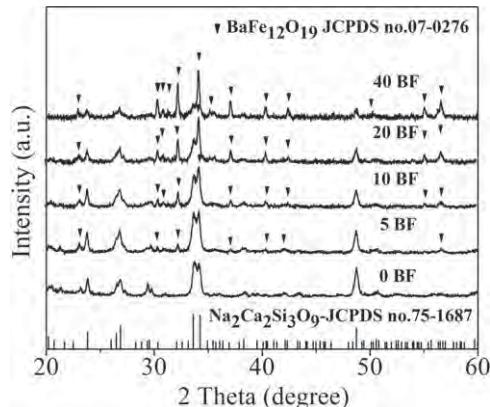


Fig. 2. XRD patterns of the glass ceramic samples sintered at 800 °C.

The X-ray diffraction patterns of the samples sintered at 800 °C are shown in Fig. 2. Two major phases, sodium calcium silicate ($\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$) and barium iron oxide ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$), were identified in all of the sintered samples containing BF. Sodium calcium silicate is nontoxic and its presence indicates the biocompatible nature of the glass-ceramics [8]. By increasing the BF content, the intensity of $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ increases whereas the intensity of $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$ decreases.

Magnetic hysteresis loops of glass-ceramic samples are shown in Fig. 3. All of the bioglass-ceramic samples display similar magnetic behaviours [5,6]. The results are summarized in Fig. 4. The remanence (M_r) and maximum magnetization increase with an increase in BF contents. It is well known that the saturation magnetization (M_s) depends on the concentration of magnetic phase. With increasing BF contents, the magnetic response of the samples increases. The 40BF sample has the highest magnetic phase with the highest value of saturation magnetization as shown in the inset of Fig. 3. On the other hand, the coercivity changed from 4.4 kOe in 5BF to 2.9 kOe in 40BF. It can be noted that the coercivity of the samples decreases with a rise in BF levels present in the

samples as indicated in the inset of Fig. 3 showing the plot of coercivity versus $1/d$.

This result is consistent with the finding that crystallite size depends on the coercivity [7]. In consideration of the multi-domain structure, coercivity decreases with increasing crystallite size because the domain walls can rotate easily along the magnetic field [9]. In contrast, for the pseudo-single domain structure, the coercivity increases with increasing crystallite size [9]. From the result, it may be assumed that the $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ crystals growing in the glass matrices have a multi-domain structure because the coercivity values decrease with an increase in crystallite size.

The magnetic loss of the materials can be calculated and presented in Fig. 4. It is clearly shown that, for an applied field of ± 10 kOe, the area of the hysteresis loop increased with increasing content of barium ferrite from 5 wt% to 40 wt%. The maximum area was obtained from the 40BF glass ceramic sample exhibiting the highest magnetization content and the highest magnetization.

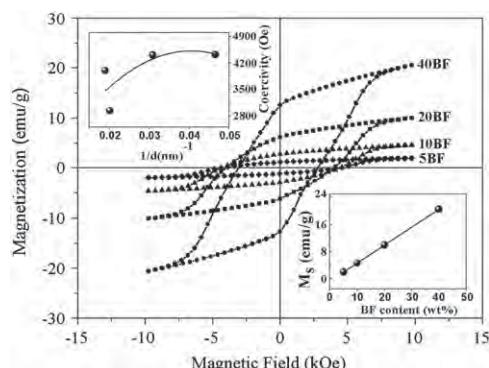


Fig. 3. Hysteresis loops of different glass-ceramic samples containing different BF concentrations.

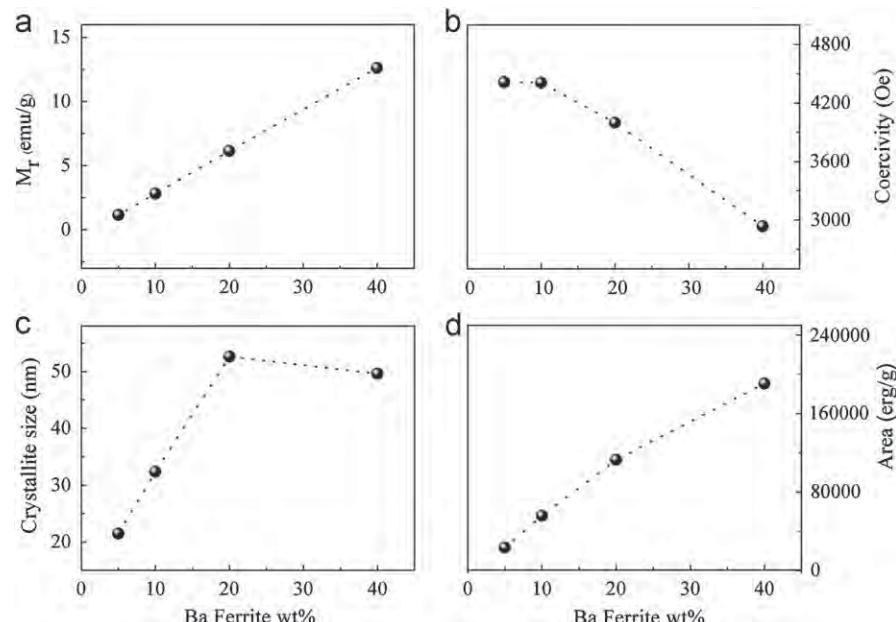


Fig. 4. Magnetic properties evaluated from hysteresis loops.

Fig. 5 shows the SEM micrographs of all samples sintered at 800 °C before incubating in SBF. The micrographs reveal the small granular crystals distributed on the glass ceramic fracture surface. EDS analysis indicated that these granular crystals (bright areas) contained high concentration of Fe, O, and Ba. It may be assumed that these crystals are $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ phase. The dark areas illustrate glass matrix after sintering at 800 °C (Si, O, Na and Ca). Moreover, the uniform distribution of $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ crystals increased with increasing BF content while their grain size decreased.

Fig. 6 shows the SEM photographs of all sintered samples after soaking in SBF for 14 days. New layers covering the surface of all samples after incubating in SBF are revealed. EDS analyses showed that the layers contained P and Ca, indicating the formation of apatite layers, confirming that all samples are bioactive. The surface of 5BF sample was plentifully covered by apatite layers with numerous spherical particles. In higher BF samples (10BF and 20BF), the particle sizes of the apatite phase were slightly increased. In addition, EDS analysis confirmed the increase in Ca and P concentrations with simultaneous decrease in Si, Fe, and Ba ions. Especially, the samples having higher BF content exhibited better apatite cell growth. The sharp increase in P concentration is due to the migration of Ca^{2+} and PO_4^{3-} from the solution to the surface whereas the decrease in Si from the surface to the solution resulted in the formation of Si-OH [8]. This is consistent with pH value of SBF solution as shown in Fig. 7. The pH of the initial SBF solution increased due to the ionic exchange between the species H^+ of SBF solution with Ca^{2+} and Na^{+} from sample, and the continuous formation of Si-OH layers. However, in the 40BF sample the spherical particle did not continue to fill the surface layer, with some localized coagulation of the particle (Fig. 6(d)).

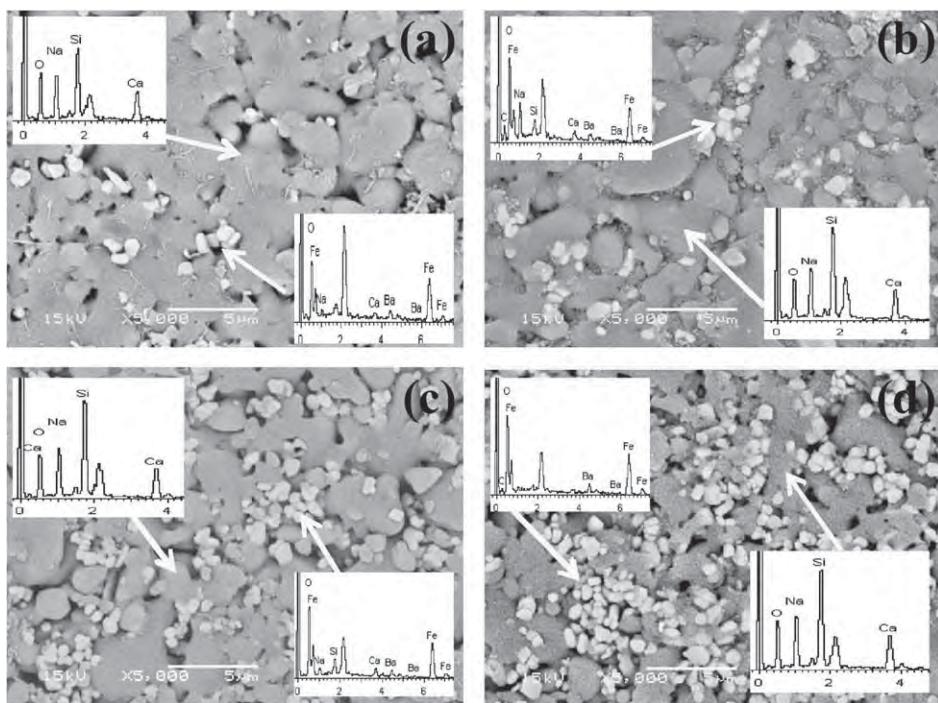


Fig. 5. SEM micrographs and EDS analyses of glass-ceramics: (a) 5BF, (b) 10BF, (c) 20BF and (d) 40BF.

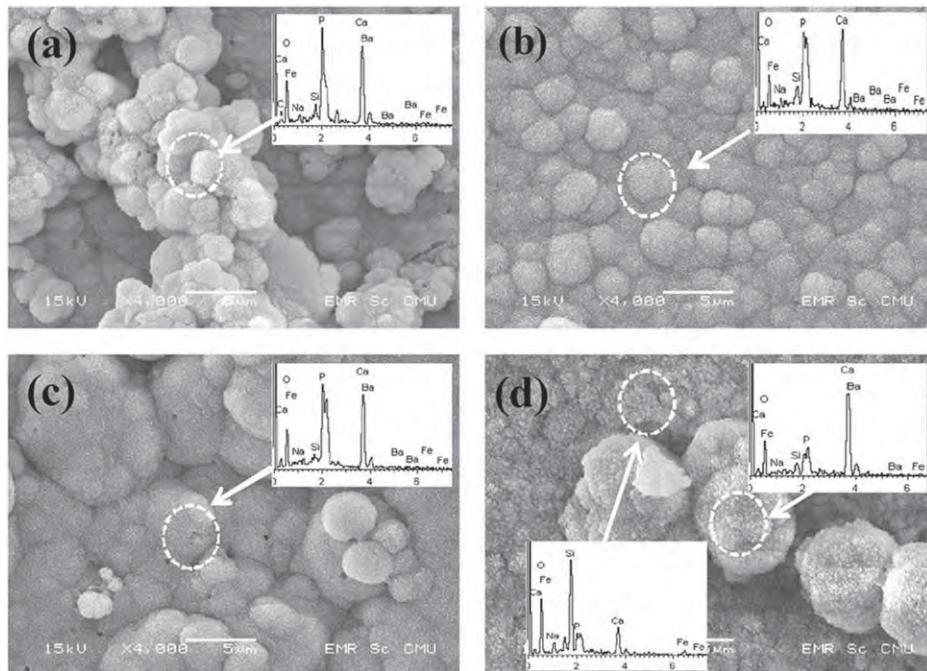


Fig. 6. SEM micrographs and EDS analyses of glass-ceramic samples: (a) 5BF, (b) 10BF, (c) 20BF and (d) 40BF after 14 days in SBF.

EDS analysis showed lower Ca and P than that of the lower BF samples whereas Si ions were higher. These changes in ion concentrations may be associated with the crystallization in glass matrices.

For the XRD results of the sintered samples (Fig. 2), the higher BF content samples, in particular the 20BF sample, had lower crystallinity ($\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$) those that of the

lower BF samples. This can be clearly observed by the decrease in intensity of the corresponding XRD peaks of $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$ phase with increasing BF content. This higher glassy amorphous phase also has a positive effect on the bioactivity behavior of the samples because the appearance of a crystal phase has an effect on hindering ion exchange and delaying the formation of the apatite layer resulting in

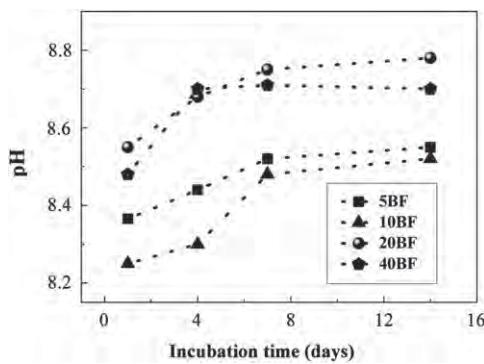


Fig. 7. The pH of the SBF media with incubation time.

reduction of the apatite formation. This is consistent with the work done by Sinsh and Srinivasan. [7] reporting that the apatite formation increased when the iron oxide contents increased because SiO_2 with Fe_2O_3 did not disturb the formation of Ca and P on the material surface. It is confirmed that the addition of the magnetite phase does not inhibit bioactivity. However, for the 40BF, sample apatite cell growth decreased dramatically. This might be because the amount of $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$ phase which has predominant effect on bioactivity behavior is less in this sample, resulting in the inhibition of apatite cell growth.

4. Conclusion

New ferrimagnetic glass-ceramics from the $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ (BF)-45S5 system were successfully prepared using the two-step mixed oxide method. Two major phases, sodium calcium silicate and barium iron oxide, were obtained and developed in all sintered samples. The saturation magnetization and hysteresis area increase when BF content increases. The BF crystallite has a multi-domain structure. All of the glass ceramics possess good bioactivity *in vitro* with the formation of a bone-like apatite phase. Hence, the addition of BF into bioglass 45S5 can improve both the magnetic properties and bioactivity of the glass materials.

Acknowledgments

The authors would like to thank the Thailand Research Fund (TRF) and the National Research University (NRU), Office of Higher Education Commission and Faculty of Science, Chiang Mai University, Thailand, for financial support. Also, W. Leenakul would like to express her thanks to financial support from the Graduate School Chiang Mai University.

References

- [1] L.L. Hence, R.J. Splinter, W.C. Allen, T.K. Greenlee, Bonding mechanisms at the interface of ceramic prosthetic materials, *Journal of Biomedical Materials Research* 2 (1971) 117.
- [2] Y. Ebisawa, F. Miyaji, T. Kokubo, K. Ohura, T. Nakamura, Bioactivity of ferromagnetic glass-ceramics in the system $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{CaO}-\text{SiO}_2$, *Biomaterials* 18 (1997) 1277.
- [3] D. Arcos, R.P. Del Real, M. Vallet-Regi, Biphasic materials for bone grafting and hyperthermia treatment of cancer, *Journal of Biomaterials and Research* 65A (2003) 71.
- [4] O. Bretcanu, S. Spriano, E. Verne, M. Coisson, P. Tiberto, P. Allia, The influence of crystallized Fe_3O_4 on the magnetic properties of coprecipitation-derived ferrimagnetic glass-ceramics, *Acta Biomaterialia* 1 (2005) 421.
- [5] S.A.M. Abdel-Hameed, M.M. Hessien, M.A. Azooz, Preparation and characterization of some ferromagnetic glass-ceramics contains high quantity of magnetite, *Ceramics International* 35 (2009) 1539.
- [6] D.L. Guang, L.Z. Da, L. Yun, H.P. Tao, S.C. Guo, D.Y. Qiu, Synthesis and characterization of magnetic bioactive glass-ceramics containing Mg ferrite for hyperthermia, *Materials Science and Engineering C* 30 (2010) 148.
- [7] R.K. Singh, A. Srinivasan, Bioactivity of ferrimagnetic $\text{MgO}-\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Fe}_2\text{O}_3$ glass ceramics, *Ceramics International* 36 (2010) 283.
- [8] J.P. Nayak, S. Kumar, J. Bera, Sol-gel synthesis of bioglass-ceramics using rice husk ash as a source for silica and its characterization, *Journal of Non-Crystalline Solids* 356 (2010) 1447.
- [9] A.S. Saqlain, M.U. Hashmi, S. Alam, A. Shamim, Magnetic and bioactivity evalution of ferrimagnetic ZnFe_2O_4 containing glass ceramics for the hyperthermiatreatment of cancer, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 322 (2010) 375.

Physical properties and bioactivity of nanocrystalline hydroxyapatite synthesized by a co-precipitation route

Suchittra Inthong, Tawee Tunkasiri*, Sukum Eitssayeam, Kamonpan Pengpat,
Gobwute Rujijanagul

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

Available online 16 October 2012

Abstract

In the present work, the hydroxyapatite (HA) fine powders were synthesized through the co-precipitation in conjunction with ultrasonic vibration with various pH. The effects of solution pH on the formation and morphology of the HA powders were investigated. The obtained powders and sintered samples were characterized using various techniques. The bioactivity test was also examined by using stimulate body fluid (SBF). Pure HA was obtained without any calcination process. The formation and particle morphology of pure HA powders varied with the pH of the solution, changing from needle like to round shape as the pH increased from 5 to 11. The pH 11 ceramic sample exhibited high thermal stability, while pure phase HA was still present after sintering at 1300 °C. The pH level also affected the properties of the studied ceramics. The bioactivity test revealed that the pH 8 sample showed a higher amount apatite layer on the surface than the other samples.

© 2012 Elsevier Ltd and Techna Group S.r.l. All rights reserved.

Keywords: D. Apatite; E. Biomedical applications; Precipitation

1. Introduction

Hydroxyapatite $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2]$; HA is one of the most widely employed bioceramics since it can be used for human body part replacement. They can be used to replace bone and teeth because HA ceramics are inert to body fluids and have a high compressive strength. The HA may also be employed in the form of powders, porous blocks or beads to fill bone defects or voids. These defects may arise when large sections of bone have been removed (e.g., bone cancers) or when bone augmentations are required (e.g., maxillofacial reconstructions or dental applications) [1]. Recently, HA materials have been applied to drug delivery systems including the delivery of anti-tumor agents and antibodies for the treatment of osteomyelitis [2]. Synthetic hydroxyapatite has also been widely used for repairing hard tissues due to its chemical and structural similarity to the mineral phase of bone and tooth. Different clinical applications of hydroxyapatite involve the repair of bone

defects, bone augmentation, as well as coatings for human body metallic implants [3]. Several different HA synthesis techniques have been developed in recent years such as direct precipitation from aqueous solutions [4], sol-gel procedures [5] and hydrothermal synthesis [6]. The generation of homogeneous and high purity nano-size powders is one of the main objectives of HA preparation. The control of the pH of the solution was found to be an important parameter for the synthesis of the HA powders [7]. In this work we present a preparation of HA nanopowders created using the co-precipitation method in conjunction with ultrasonics. The reason why this technique was used, is less time consuming synthesis and cheaper expense for processing. The effect of varying the pH of the solution was studied. Properties of ceramics prepared from the synthesized powder were investigated.

2. Experimental

The HA powders were prepared using the co-precipitation technique. Initially the diammonium hydrogen phosphate solution was slowly dropped into a calcium nitrate solution.

*Corresponding author. Tel.: +6653943376; fax: +6653357512.
E-mail address: tawee.tun@cmu.ac.th (T. Tunkasiri).

The pH of the mixture was then varied from 4 to 11, by adding the ammonium hydroxide solution. The ultrasonic finger was put into the solution and the temperature of the solution was maintained at 48 °C throughout the precipitation process. After completion of the reaction, the slurry was formed in the solution. It was separated by filtration and thoroughly washed with deionized water to remove the NO_3^- and NH_4^+ ions before a final wash with ethanol.

The obtained powders were dried and pressed into discs of 15 mm in diameter and 2 mm in thickness using the uniaxial pressing technique. Then the green discs were sintered at 1300 °C for 2 h under normal air atmosphere. The densities of all ceramics were determined after sintering using the Archimedes method. The phase purity and crystal structure of the obtained powders were examined by X-ray diffraction technique (XRD, Rigaku Mini Flex II) with $\text{Cu}-K_\alpha$ radiation (λ) 1.5406 Å, employing a scanning rate of 0.020 s⁻¹ in the 2θ range from 20° to 60°. The morphology of the HA nanoparticles and ceramic surfaces were examined by scanning electron microscope (SEM, JEOL JSM-6335F) using a field emission SEM (FE-SEM). For mechanical examination, the Vickers hardness test was performed on the polished surface of the samples using a microhardness tester. For biological testing, the obtained ceramics were soaked into a simulated body fluid (SBF) at 37 °C for 14 days. Morphology of the soaked samples was examined by SEM.

3. Result and discussion

The XRD patterns of precipitated powders prepared at different pH are displayed in Fig. 1. The diffractograms revealed that all samples except the pH=4 sample showed pure HA phase. The analysis was carried out based on the JCPDS 09-0432. It should be noted that precipitation through

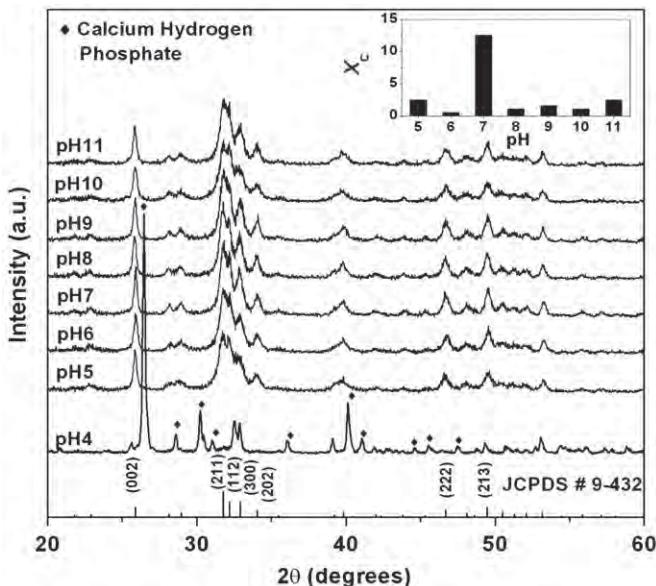


Fig. 1. X-ray diffraction pattern of as-dried HA. Inset shows degree of crystallinity of HA at various pH values.

the ultrasonic process can produce pure HA powder without any calcinations process. In addition, the XRD peak positions of all samples remained unchanged, suggesting that the lattice parameters of the precipitated HA powder remained the same. Further, the XRD peaks exhibit a low intensity, indicating that the samples had low degree of crystallinity. To check the effect of pH on the degree of crystallinity (X_c) [8], the X_c was estimated using the expression

$$B_{0.02} \sqrt[3]{X_c} = K \quad (1)$$

where $B_{0.02}$ is full width at half maximum (FWHM) of peak (0 0 2) plane XRD reflection and K is a constant (~ 0.24). In the inset of Fig. 1, it can be seen that there is no relation between X_c and pH, however the values of X_c indicated that the pH=7 samples exhibited the highest degree of crystallinity.

SEM images of the synthesized powders are displayed in Fig. 2. All powders exhibited a very fine grain structure (nano-particles) and pH had an effect on particle morphology. Further, the powder exhibited higher agglomeration with increased pH levels. For the pH 5 sample, the particles of obtained powder showed a plate like shape (Fig. 2(a)). The average thickness of the plate was 20 nm and 500 nm in average length. The shape of particles became rounded with increasing pH. For example, the pH 7 sample had about 300 nm long spikes (Fig. 2(b)) while the pH 11 sample showed rather round grain with the average diameter of 100 nm (Fig. 2(c)).

Fig. 3 shows XRD patterns of sintered pellets prepared with different pH levels. The main phase of the sintered pellets is HA, but second phase such as α -tricalcium phosphate still occurred for most samples. However, it should be noted that pure phase of HA was present for the pH 11 samples, while previous works reported that the second phase only occurred at lower sintering temperature (≤ 1150 °C). The same results were also obtained by Mostafa [9] and Raksujarit et al. [10]. This result indicates that the pH affected the phase of the prepared samples.

Selected SEM images of fracture surface of the ceramics are displayed in Fig. 4. The porosity levels in the SEM images of fracture surfaces are consistent with the trend in measured density values (Table 1). The micro structural analysis also showed that change in pH resulted in a change in grain size. Average values of grain size, as calculated by the linear intercept method, were in a range of ~ 1.6 – 6.8 μm , but the pH 9 samples showed the highest value of 6.8 μm (Table 1).

It is known that mechanical hardness property is important for biomaterial applications. In the present work, the Vickers hardness test was chosen for the hardness examination. The Vickers hardness value as a function pH is listed in Table 1. It seems that there is no direct trend between pH and hardness value, but the pH 9 sample showed the maximum Vickers hardness value of 6.1 GPa. The higher hardness values of the samples could be linked to the density data where the high density was found for pH 9–11 samples.

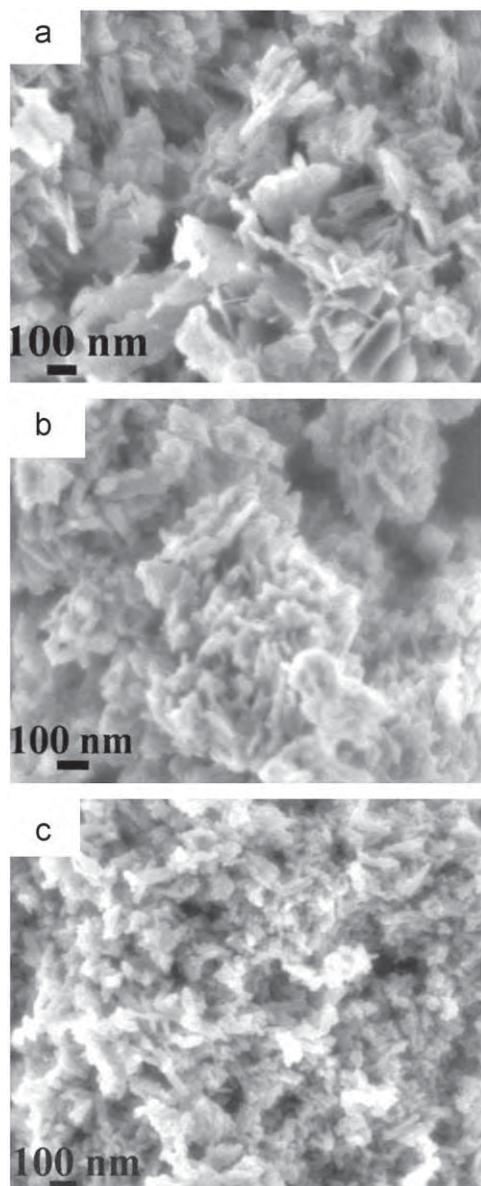


Fig. 2. Selected SEM images of hydroxyapatite powders prepared with different pHs: (a) pH 5, (b) pH 7, (c) pH 11.

For bioactivity test the samples were immersed in SBF at 37 °C for 14 days. Tiny flakes or apatite layer were observed on the surface of all the tested samples (Fig. 5). This microstructure is similar to that observed in previous works [11]. However, the pH 8 sample showed higher amount of the flake structure (Fig. 5(b)). The Ca/P value has been determined by EDS at many areas of surfaces and it was in a range of 1.46–1.78. These values suggested a variation of apatite composition at the surface of the tested samples.

4. Conclusions

This work demonstrated that the co-precipitation method when associated with ultrasonic vibration could produce pure homogeneous and fine hydroxyapatite

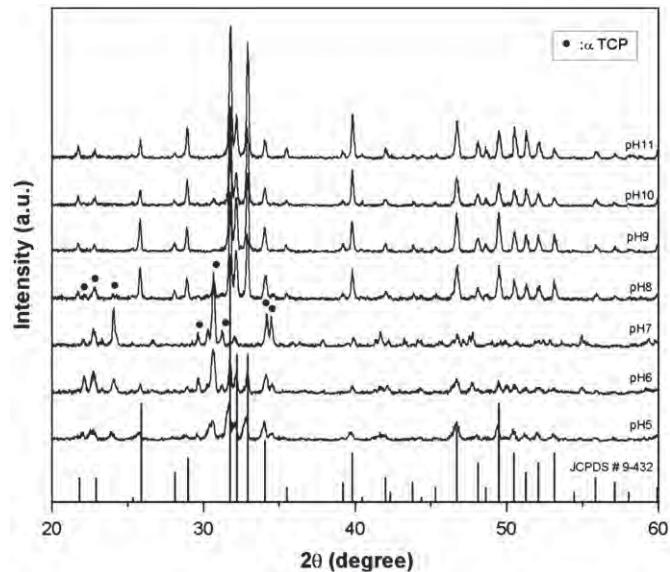


Fig. 3. X-ray diffraction pattern of the sintered pellets prepared with different pH levels and sintered at 1300 °C (●=α-tricalcium phosphate).

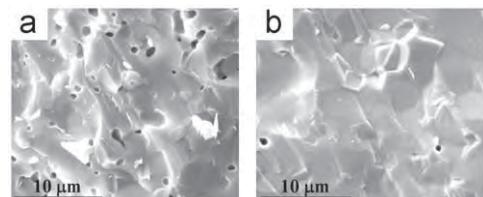


Fig. 4. SEM images of fracture surface for the ceramics prepared at: (a) pH 5 and (b) pH 11.

Table 1
Properties of HA ceramics prepared with different pH levels.

pH	Density (g/cm ³)	Grain size (μm)	Hardness (GPa)
5	2.75 ± 0.10	2.19 ± 0.74	3.12 ± 0.28
6	2.82 ± 0.14	1.64 ± 0.66	3.39 ± 0.29
7	2.83 ± 0.14	1.72 ± 0.81	3.50 ± 0.30
8	3.00 ± 0.10	5.97 ± 1.52	4.63 ± 0.24
9	3.04 ± 0.08	6.81 ± 1.48	6.06 ± 0.25
10	2.98 ± 0.15	4.34 ± 1.26	4.68 ± 0.23
11	3.02 ± 0.12	2.38 ± 1.06	4.67 ± 0.21

particles. The formation and morphology of the particles were found to depend on the pH (from 4 to 11) of the solution. The particles changed from plate like to round shapes with increases in pH level. However, the pH ≤ 4 samples showed impure phase while the pH 7 sample had the highest crystallinity. Properties of ceramic samples prepared from the obtained powder were found to have no direction trend with the pH level. However, the pH 9 sample exhibited higher hardness value. In addition, the pH 8 samples showed a good response for the bioactivity testing.

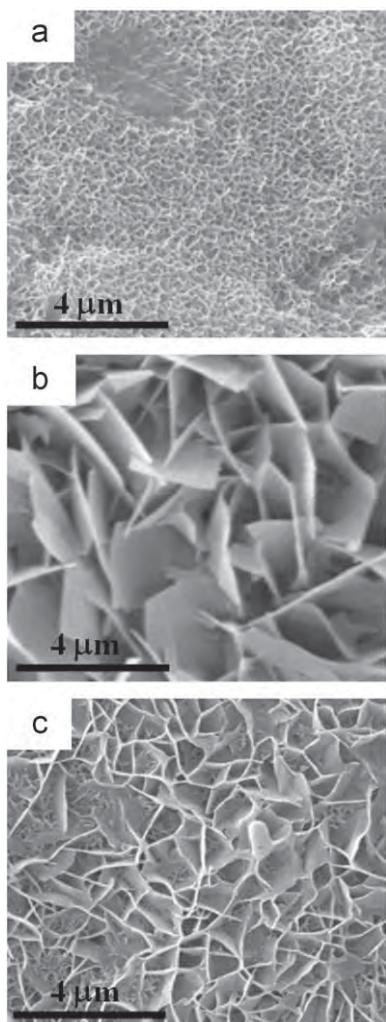


Fig. 5. Microstructure of the samples soaked in SBF solution: (a) pH 5, (b) pH 8, and (c) pH 11.

Acknowledgments

This work was supported by National Research University (NRU), Office of Higher Education Commission (OHEC), the Faculty of Science and the Graduate School of Chiang Mai University.

References

- [1] J.B. Park, J.D. Bronzino, *Metallic Biomaterials: Biomaterials Principles and Applications*, Washington D.C., 2003.
- [2] Y. Li, W. Tjandra, K.C. Tam, Synthesis and characterization of nanoporous hydroxyapatite using cationic surfactants as templates, *Materials Research Bulletin* 43 (2008) 2318–2326.
- [3] L.L. Hench, J. Wilson, *Hydroxyapatite coating an introduction to bioceramics*, World Scientific, Singapore, 1993.
- [4] I. Mobasherpour, M. Soulati Heshajin, A. Kazemzadeh, M. Zakeri, Synthesis of nanocrystalline hydroxyapatite by using precipitation method, *Journal of Alloys and Compounds* 430 (2007) 330–333.
- [5] S.K. Padmanabhana, A. Balakrishnana, M.C. Chu, Y.J. Lee, T.N. Kim, S.J. Cho, Sol–gel synthesis and characterization of hydroxyapatite nanorod, *Particuology* 7 (2009) 466–470.
- [6] X. Guo, P. Xiao, Effects of solvents on properties of nanocrystalline hydroxyapatite produced from hydrothermal process, *Journal of the European Ceramic Society* 26 (2006) 3383–3391.
- [7] D.M. Liu, T. Troczynski, W.J. Tseng, Water-based sol–gel synthesis of hydroxyapatite: process development, *Biomatters* 22 (2001) 1721.
- [8] A. Bianco, I. Cacciotti, M. Lombardi, L. Montanaro, E. Bemporad, M. Sebastiani, F-substituted hydroxyapatite nanopowders: thermal stability, sintering behaviour and mechanical properties, *Ceramics International* 36 (2010) 313–322.
- [9] N.Y. Mostafa, Characterization thermal stability and sintering of hydroxyapatite powders prepared by different routes, *Materials Chemistry and Physics* 94 (2005) 333–341.
- [10] A. Raksujarit, K. Pengpat, G. Rujjanagu, T. Tunkasiri, Processing and properties of nanoporous hydroxyapatite, *ceramics, Materials and Design* 31 (2010) 1658–1660.
- [11] T. Kokubo, H. Takadama, How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity, *Biomatters* 27 (2006) 2907–2915.

Influence of Ca substitution on microstructure and electrical properties of Ba(Zr,Ti)O₃ ceramics

Nuttapon Pisitpipathsin^a, Puripat Kantha^a, Kamonpan Pengpat^{a,b,*}, Gobwute Rujijanagul^{a,b}

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

^bMaterials Science Research Center, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand

Available online 16 October 2012

Abstract

In the present work, lead-free $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Zr}_{0.04}\text{Ti}_{0.96})\text{O}_3$ ($x=0.00\text{--}0.09$) ceramics were fabricated via a solid-state reaction method. The microstructure and electrical properties of the ceramics were investigated. The microstructure of the BCZT ceramics showed a core shell structure at compositions of $x=0.03$ and 0.06 . The substitution of small amount of Ba^{2+} by Ca^{2+} resulted in an improvement of the piezoelectric, dielectric and ferroelectric properties of the ceramics. The orthorhombic–tetragonal phase transition was found in the composition of $x \leq 0.03$. Piezoelectric coefficient of $d_{33} \sim 392 \text{ pC/N}$ and lowest $E_c \sim 3.3 \text{ kV/cm}$ with highest $P_r \sim 14.1 \mu\text{C/cm}^2$ were obtained for the composition of $x=0.03$ while its Curie temperature (T_C) was as high as 125°C . However, the ferroelectric to paraelectric transition temperature had slightly shifted towards room temperature with increasing Ca^{2+} concentration.

© 2012 Elsevier Ltd and Techna Group S.r.l. All rights reserved.

Keywords: C. Dielectric properties; C. Diffusion; C. Piezoelectric properties

1. Introduction

For a half century, Pb-based piezoelectric ceramics, such as lead zirconium titanate [$\text{PbTiO}_3\text{--PbZrO}_3$ (PZT)], have dominated the field of piezoelectric ceramics worldwide. However, the volatilization of PbO during processing and the waste products containing Pb cause a series of environmental problems. For this reason, numerous researchers have been developing a number of lead-free piezoelectric ceramics to substitute the Pb-based ceramics.

Ferroelectric, dielectric and piezoelectric properties of barium zirconium titanate, $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ (BZT), a classical perovskite-type compound, has been extensively studied fundamentally and as a material for applications in electronic devices.

Recently, many researchers have reported that the substitution of Ca^{2+} to replace Ba^{2+} in $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ solid solutions can cause a slight change in T_C , but has strongly lowered the orthorhombic to tetragonal $T_{\text{O-T}}$ transition temperature, which is of great value in improving the temperature stability of piezoelectric materials for many

practical applications [1,2]. Liu et al. [3] reported that a high piezoelectric coefficient (d_{33} about $300\text{--}600 \text{ pC/N}$) was achieved in Ca doped BZT ceramics. Unfortunately, their optimal composition with high d_{33} values exhibited a low T_C (93 K), which limited their use in real applications.

In order to obtain excellent piezoelectric properties and a high T_C , we redesigned the $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Zr}_{0.04}\text{Ti}_{0.96})\text{O}_3$ (BCZT) system. The effect of Ca doping on the structure, microstructure, dielectric, piezoelectric and ferroelectric properties of the BCZT lead-free ceramics were systematically studied.

2. Experimental procedure

The $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Zr}_{0.04}\text{Ti}_{0.96})\text{O}_3$ (BCZT) ceramics for $x=0.00, 0.03, 0.06$ and 0.09 were prepared via a solid state reaction method. High purity ($> 99.0\%$) powders of BaCO_3 , CaCO_3 , ZrO_2 and TiO_2 were mixed, dried and calcined at 1200°C for 4 h. After that, the calcined powders were pressed into pellets of 10 mm diameter and the pellets were sintered between 1300 and 1450°C for 4 h. The phase identification and density of the BCZT ceramic samples were investigated using X-ray diffraction (XRD)

*Corresponding author. Tel.: +66 5394 3376; fax: +66 5335 7512.

E-mail address: kamonpan.p@cmu.ac.th (K. Pengpat).

and Archimedes' method. Scanning electron microscope (SEM) and energy dispersive spectroscopy (EDS) were used to observe the surface microstructures and quantitative element analysis of selected sintered ceramics with maximum density. The linear intercept method was used to estimate the grain size of ceramics. The dielectric constant (ϵ_r) and dielectric loss ($\tan \delta$) of the samples were measured at 1 kHz for various temperatures from room temperature to 250 °C using a LCZ meter. Polarization and strain were measured as a function of electric field by using a Sawyer–Tower circuit. The ceramic samples were polsed in a silicone oil bath at 40 °C at 3 kV/cm for 20 min and the piezoelectric properties were measured at room temperature by using a piezoelectric- d_{33} -meter.

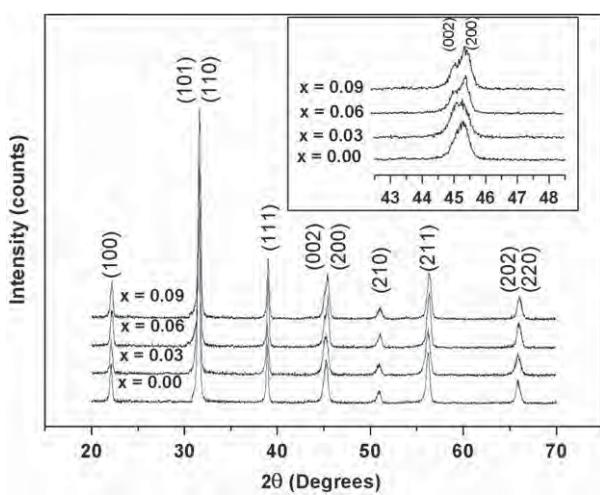


Fig. 1. XRD patterns at 2θ ranging from 20°–70° and inset: a reduced range for 43°–48° of BCZT ceramics.

3. Results and discussion

The XRD patterns for 2θ ranging from 20°–70° and smaller range of 43°–48° for the BCZT ceramics with different compositions are shown in Fig. 1. All of the ceramics show patterns suggesting that Ca and Zr diffuse into the BaTiO_3 lattices during sintering to form a solid solution of highly pure perovskite structure. At room temperature, the BCZT ceramic for $x=0.00$ possessed orthorhombic structure seen as a single peak of the (200) between 2θ of 43°–48°. It is also noticed that ceramics with $x=0.03$ possess a mixture of orthorhombic and tetragonal structure. When Ca was added ≥ 0.06 , BCZT ceramics showed a tetragonal structure, with splitting of (002)/(200) peaks between 2θ of 43°–48°.

The SEM micrographs of the BCZT ceramics are shown in Fig. 2. As can be seen here, samples with a high density and low porosity are obtained from solid state reaction method. However, it was found that the core-shell could be observed at compositions of $x=0.03$ and 0.06. Also, the addition of Ca inhibited grain growth as shown in Fig. 2b and c for the SEM and EDS of the BCZT ceramics with $x=0.03$ and 0.06. The Zr-rich phase with a trace of Ca noticeably occurred at the grain boundary as confirmed by EDS, which led this phase to form the core-shell structure. However, the XRD could not detect the phase of these core shells which may be due to the very small amount of this phase in the ceramic samples.

Fig. 3 shows the temperature dependence of the dielectric constant and dielectric loss for the BCZT ceramics at 1 kHz. The BCZT ceramics for $0.00 \leq x \leq 0.03$ display two obvious polymorphic phase transitions corresponding to the orthorhombic to tetragonal (T_{O-T}) and tetragonal to

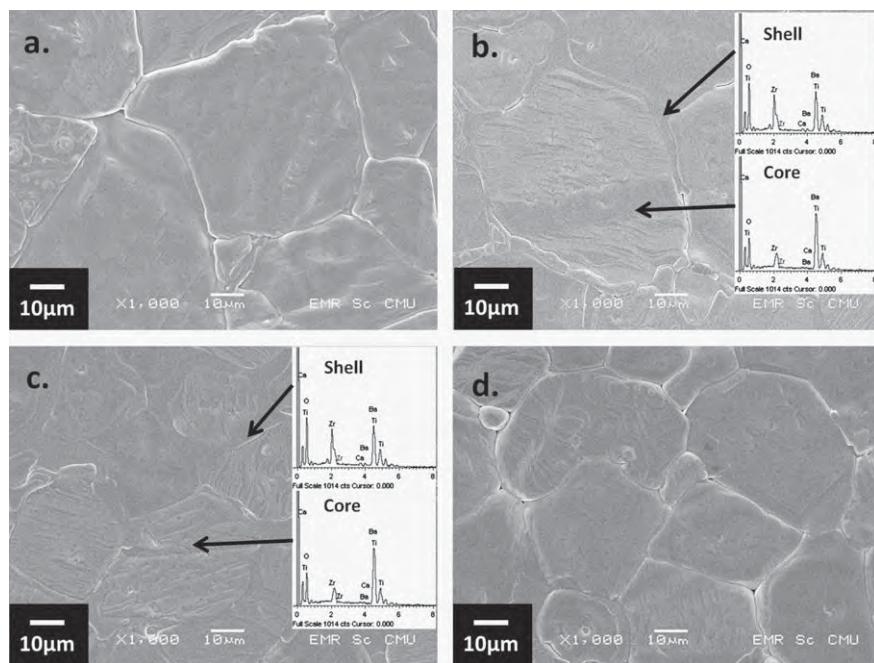


Fig. 2. The SEM and EDS of the BCZT ceramics: (a) $x=0.0$, (b) $x=0.03$, (c) $x=0.06$, and (d) $x=0.09$.

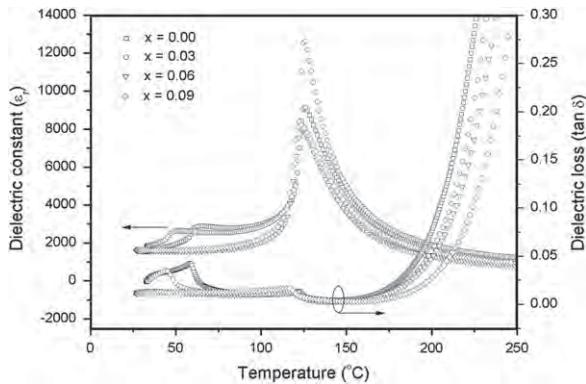


Fig. 3. Temperature dependence of dielectric constants (ϵ_r) and dielectric loss ($\tan \delta$) of BCZT ceramics at 1 kHz.

Table 1
Physical and electrical properties of BCZT ceramics.

X (mol)	0.00	0.03	0.06	0.09
Density	5.93	5.98	5.81	5.73
Porosity	1.51	0.27	0.60	1.18
ϵ_{max}	9122.0	12716.1	7882.7	8239.6
T_m (°C)	126.0	125.4	123.9	123.0
T_{O-T}	62.3	49.0	—	—
P_r ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	13.2	14.1	12.3	11.5
P_{max} ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	22.0	22.0	21.5	21.2
E_c (kV/cm)	5.2	3.3	6.9	7.3
d_{33}	262	392	158	232
Grain size (μm)	38.9	36.1	23.8	24.1

cubic phase (T_m or T_C). The T_{O-T} transition peaks shifted towards lower temperatures with the Ca addition. Moreover, it can be clearly seen that the ϵ_r maximum ($\epsilon_{r,max}$) increased with the addition of Ca at $x=0.03$ ($\epsilon_{r,max} \sim 12716$) which is $\sim 40\%$ higher than that of the undoped sample. However, a slight decrease of T_m of $x=0.03$ was detected at 125 °C. The considerable increase in ϵ_r values for $x=0.03$ may be due to the coexistence of orthorhombic and tetragonal phases near room temperature and their core shell structure. Furthermore, the density and microstructure may play a role in controlling the ϵ_r of these ceramics. The average density and grain size values of the BCZT ceramics are shown in Table 1. It can also be noticed that the ϵ_r of the $x=0.06$ sample is lower than that of the $x=0.03$ sample, which may be attributed to the reduction of its grain diameter as it is well known that ferroelectric materials like the BT ceramics have a grain size dependence on the ferroelectricity [4,5]. The decrease in ϵ_r with decreasing grain diameter was also observed in Reference [6].

The core shell structure in the $x=0.06$ sample seems to have insignificant effect on the improvement of ϵ_r which is in contrast to that of the $x=0.03$ sample. The core-shell ceramics were generally considered to be especially difficult to possess high ϵ_r in fine grain ceramics such as the $x=0.06$ sample [7]. Moreover, the grain growth was inhibited during sintering as in the core-shell ceramics. The inhibition

of grain growth results in large stresses in the grains and thus the $\epsilon_{r,max}$ at the Curie temperature is reduced by surface stress of the grains [8].

Dielectric diffusivity can be clearly found in most Ca content BCZT ceramics. The diffuseness of the phase transition can be determined from the modified Curie-Weiss law, using the following expression [9]:

$$\frac{1}{\epsilon_r} = \frac{1}{\epsilon_{max}} + \frac{(T - T_m)^\gamma}{2\epsilon_{max}\delta^2} \quad (1)$$

where ϵ_{max} is the maximum dielectric constant, T_m is the phase transition temperature and ϵ_r is the dielectric constant of the sample. For BCZT compositions, the diffusivity and diffuseness parameters can be assessed from the slope and intercept of the dielectric data displayed in Fig. 4, which should be linear. The values of γ and δ are both material constants depending on the composition and structure of the materials. The value of γ is the degree of dielectric relaxation, which normally ranges from 1 for a normal ferroelectric to 2 for an ideal relaxor ferroelectric, while the parameter δ is used to measure the degree of diffuseness of the phase transition. The value of γ of the prepared BCZT ceramics was found to vary between 1.28 and 1.52, which confirms the occurrence of the diffuse phase transition. It was also found that the value of δ increased with increasing Ca content ($x \geq 0.06$), confirming that the addition of Ca promoted the diffuse phase transition of the BCZT ceramics.

Fig. 5 shows the plots of the $P-E$ loops at room temperature for the four tested compositions of BCZT ceramics. These results display the most prominent features, which is slightly changed with increasing Ca content. The values of coercive field E_c and the remnant polarization P_r of BCZT ceramics are shown in Table 1. The value E_c reduced with the addition Ca at $x=0.03$; however, it then increased with increasing Ca content for $x \geq 0.06$. The value of P_r of BCZT ceramics was maximum at $x=0.03$ and then decreased with increasing Ca content for $x \geq 0.06$.

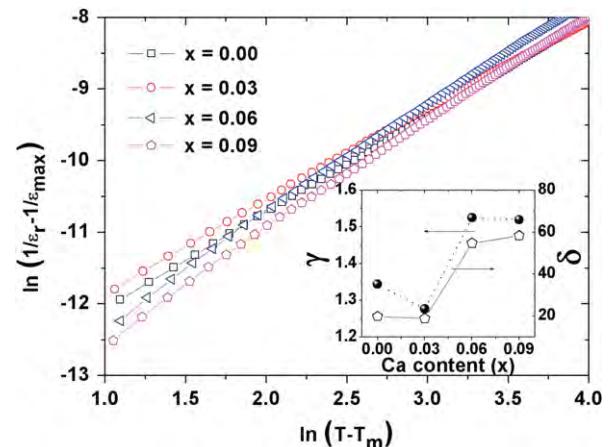


Fig. 4. Variation of $\ln(1/\epsilon_r - 1/\epsilon_{max})$ vs $\ln(T - T_m)$ of samples at 1 kHz as function of Ca content.

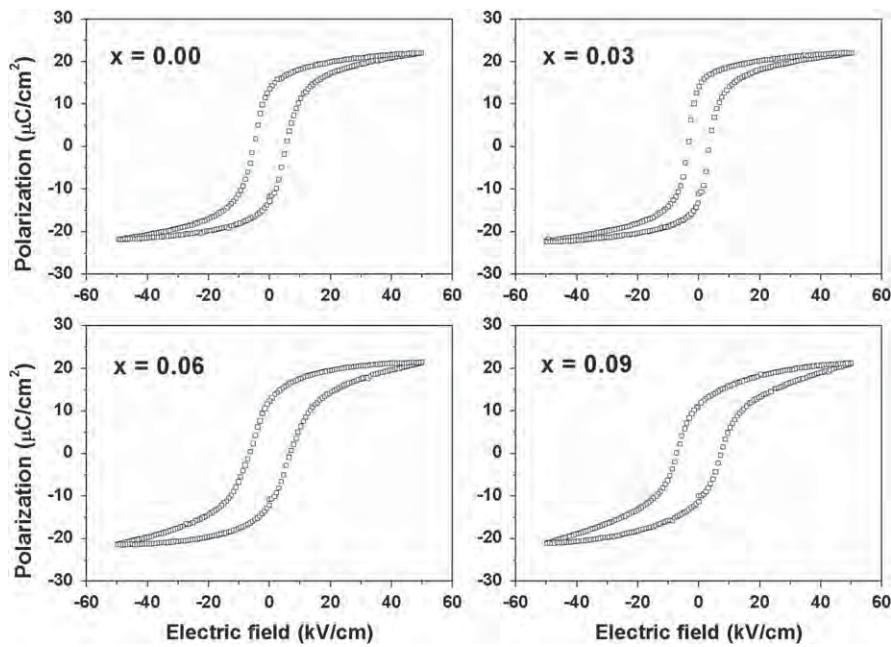


Fig. 5. P – E loops for BCZT ceramics at room temperature at frequency 1 kHz.

The unipolar electric field-induced strain curves of the BCZT ceramics with various x contents at room temperature are shown in Fig. 6. The normalized strain ($d_{33}^* = S_{max}/E_{max}$) of the BCZT ceramics for all studied compositions is summarized in the inset of Fig. 6 and was calculated from the maximum strain (S_{max}) to the maximum electric field (E_{max}) [10]. The values of d_{33}^* for the compositions $x=0.00, 0.03, 0.06$ and 0.09 are $332, 416, 383$ and 513 pm/V, respectively. These values indicate that Ca doping has improved the normalized strain of the ceramics.

d_{33} of the undoped sample is 262 pC/N. With increasing Ca content ($x=0.03$), d_{33} of these ceramics reached the maximum average value of 392 pC/N. The maximum value of d_{33} of the BCZT ceramic at $x=0.03$ could be attributed to the high P_r of 14.1 μ C/cm 2 and relative low E_c of 3.3 kV/cm, which indicate an improvement in the poling process. Furthermore, the improved piezoelectric properties are considered to be reasonably consistent with the occurrence of both tetragonal and orthorhombic phase near room temperature. The composition of the induced orthorhombic–tetragonal phase transition results in instability in the polarization state, therefore the polarization direction can be easily rotated by external stress or electric field, thus resulting in a high piezoelectricity [11].

4. Conclusions

Ceramics with compositions of $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Zr}_{0.04}\text{Ti}_{0.96})\text{O}_3$ ceramics were prepared using solid state reaction technique. The coexistence of orthorhombic and tetragonal phases at room temperature of the composition $x=0.03$ leads to the most extreme increase in the dielectric and piezoelectric properties of $\varepsilon_{max}=12716$ and $d_{33}=392$ pC/N. The core shell

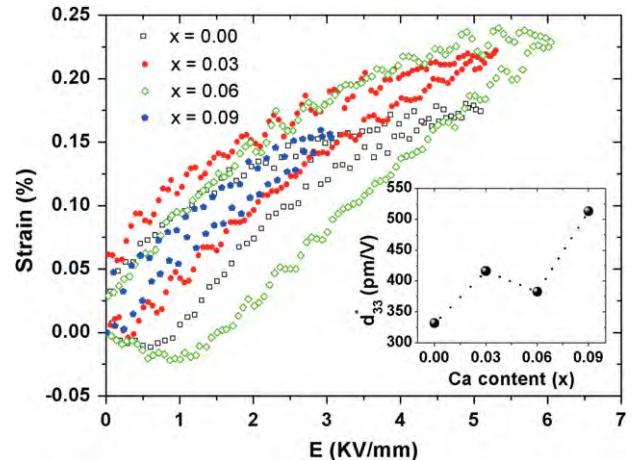


Fig. 6. Unipolar S – E loops and normalized strain (d_{33}^*) of the BCZT ceramics.

structure found in the compositions of $x=0.03$ and 0.06 had accounted for the reduction of dielectric and piezoelectric properties of the BCZT ceramics. However, further development of this system may be a future candidate for lead free piezoelectric materials.

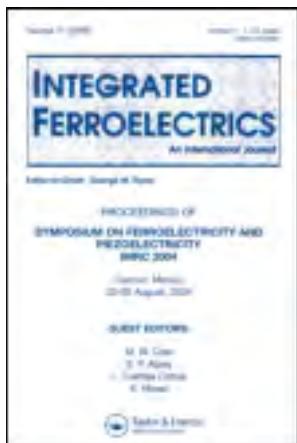
Acknowledgments

The authors would like to thank the Thailand Research Fund (TRF), the Royal Golden Jubilee Ph.D. Program, Office of the Higher Education Commission (OHEC), the Graduate School Chiang Mai University and Faculty of Science, Chiang Mai University, Thailand for financial support.

References

- [1] X. Wang, H. Yamada, C.N. Xu, Large electrostriction near the solubility limit in BaTiO_3 – CaTiO_3 ceramics, *Applied Physics Letters* 86 (2005) 022905.
- [2] A. Purwanto, D. Hidayat, Y. Terashi, K. Okuyama, Synthesis of monophasic $\text{Ca}_x\text{Ba}_{(1-x)}\text{TiO}_3$ nanoparticles with high Ca content ($x > 23\%$) and their photoluminescence properties, *Chemistry of Materials* 20 (2008) 7440–7446.
- [3] W. Liu, X. Ren, Large piezoelectric effect in Pb-free ceramics, *Physical Review Letters* 103 (2009) 257602.
- [4] G. Arlt, D. Hennings, G.D. With, Dielectric properties of fine-grained barium titanate ceramics, *Journal of Applied Physics* 58 (4) (1985) 1619–1625.
- [5] K. Uchino, E. Sadanaga, T. Hirose, Dependence of the crystal structure on particle size in barium titanate, *Journal of the American Ceramic Society* 72 (1989) 1555–1558.
- [6] K. Uchino, E. Sadanaga, K. Oohashi, T. Morohashi, H. Yamamura, Particle/grain size dependent of ferroelectricity, in: H.C. Ling, M.F. Yan, AT&T Bell Laboratories (Eds.), *Ceramic Transaction*, *Journal of the American Ceramic Society* 8 (1989) 107–115.
- [7] Y. Sakabe, N. Wada, J. Ikeda, Y. Hamaji, Ceramics for ultra-thin dielectric layer of multilayer ceramic capacitors, in: *Proceedings of the 11th IEEE International Symposium on Application of Ferroelectrics (ISAF)*, 1998, pp. 565–569.
- [8] N. Wada, T. Hiramatsu, T. Tamura, Y. Sakabe, Investigation of grain boundaries influence on dielectric properties in fine-grained BaTiO_3 ceramics without the core-shell structure, *Japanese Journal of Applied Physics* 35 (1996) 5141–5144.
- [9] J.C. Bruno, A.A. Cavalheiro, M.A. Zaghe, J.A. Varela, Study of potassium additive on the phase formation and ferroelectric properties of 0.9PMN–0.1PT ceramics, *Ceramics International* 32 (2006) 189–194.
- [10] A. Hussain, C.W. Ahn, A. Ullah, J.S. Lee, I.W. Kim, Dielectric, ferroelectric and field-induced strain behavior of $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ modified $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.78}\text{K}_{0.22})_{0.5}\text{TiO}_3$ lead-free ceramics, *Ceramics International* 38 (2012) 4143–4149.
- [11] H. Fu, R.E. Cohen, Polarization rotation mechanism for ultrahigh electromechanical response in single crystal piezoelectrics, *Nature* 403 (2000) 281–283.

This article was downloaded by: [Chiang Mai University]
On: 27 April 2014, At: 03:49
Publisher: Taylor & Francis
Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered
office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Integrated Ferroelectrics: An International Journal

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

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

Materials Characterization of Potassium Sodium Niobate based Tellurite Glass-Ceramics

Ploypailin Yongsiri ^a & Kamonpan Pengpat ^{a b}

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

^b Materials Science Research Center, Faculty of Science, Chiang Mai, 50200, Thailand

Published online: 09 May 2013.

To cite this article: Ploypailin Yongsiri & Kamonpan Pengpat (2013) Materials Characterization of Potassium Sodium Niobate based Tellurite Glass-Ceramics, Integrated Ferroelectrics: An International Journal, 141:1, 154-166, DOI: [10.1080/10584587.2013.787778](https://doi.org/10.1080/10584587.2013.787778)

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/10584587.2013.787778>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

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

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

Materials Characterization of Potassium Sodium Niobate based Tellurite Glass-Ceramics

PLOYPAILIN YONGSIRI^{1,*} AND KAMONPAN PENGPAT^{1,2}

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

²Materials Science Research Center, Faculty of Science, Chiang Mai 50200, Thailand

In this research, materials characterization of transparent glass-ceramics containing ferroelectric potassium sodium niobate ($K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ (KNN) crystals in a tellurite glass system were studied. The samples were prepared via an incorporation method. Glass-ceramics containing KNN crystals were successfully fabricated by mixing KNN calcined powder with TeO_2 of about 70 and 80 mol% and melting at 800°C for 15 min in a platinum crucible. The prepared glasses were then subjected to heat treatment at 350–550°C. The optical properties of the samples were characterized by UV-Vis-NIR and ellipsometer. It was found that heat treatment temperature had significantly affected the optical properties. XRD patterns of the glass-ceramics revealed an amorphous-like structure with different degrees of crystallinity. SEM results confirmed the XRD data, where the degree of crystallinity increased with increasing heat treatment temperature.

Keywords Potassium sodium niobate; Glass-ceramics; Tellurium dioxide

1. Introduction

Glass-ceramics containing ferroelectric crystals, such as $BaTiO_3:BT$, ($K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$:KNN and $LiNbO_3$ have been studied extensively as they possesses the properties of non-porous glasses and solid crystals, giving rise to novel materials that have the good mechanical properties of glass and the electro-optical properties of ferroelectric crystals [1–2]. Among these crystals, KNN is of particular interest due to its good electrical and non-linear optical properties [3]. Moreover, KNN contains no toxic lead oxide, which can easily evaporate and accumulate in the human body. Thus, the KNN crystal has the potential benefit of reducing the use of lead-based materials which have been used for many decades in electrical industries worldwide [4].

Tellurium oxide (TeO_2), one of the glass forming oxides, is used for producing glasses with high refractive index (n_2). Moreover, its IR transmission range is up to 6 μm and it possesses a large third order non-linear optical susceptibility ($\chi^{(3)}$) [5–6]. These unique optical and electrical properties make tellurite glass a potential candidate material for IR windows, all-optical switching devices and laser hosts [7].

In our previous work [8], we prepared glass ceramic KNN- SiO_2 which contained KNN single phase by the incorporation method. The resulting glass-ceramics have high

Received June 30, 2012; in final form October 16, 2012.

*Corresponding author. E-mail: kamonpan.p@cmu.ac.th

transmission and high dielectric constant. The crystal size and crystallinity were found to increase with increasing heat treatment temperature, which then plays an important role in controlling the properties of the glass-ceramics, including physical, optical, and dielectric properties. The transparency of the glass samples, however, decreased with increasing crystal size. The maximum room temperature dielectric constant (ϵ_r) was 474 at 10 kHz with a low loss ($\tan\delta$) of around 0.02 at 10 kHz.

In this work, KNN powders were firstly prepared by a mixed oxide method and subsequently mixed with TeO_2 in a Pt crucible, and the well mixed powder melted at a suitable temperature to form a glass. The crystallization of the KNN crystals in the glass was accomplished by heat treatment processes which were also used to control the KNN crystal shape and size. Here, we report the physical, electrical and optical properties of the prepared KNN glass-ceramics generated using TeO_2 and a modified incorporation method. Phase identification, thermal analysis, percent transmission and microstructures of the prepared glass and glass-ceramics were investigated by X-ray diffraction [XRD], differential thermal analysis [DTA], UV visible spectroscopy and scanning electron microscopy [SEM], respectively.

2. Experimental

From our previous work, it was found that the incorporation method was a suitable way to prepare glass-ceramics containing KNN single phase [8]. In the incorporation method [9–10], KNN precursor was first prepared by using Na_2CO_3 (Riedel-de Haen, 99.9%), K_2CO_3 (Sigma-Aldrich, 99.9%) and Nb_2O_5 (Sigma-Aldrich, 99.9%) powders. From a related study [11], KNN single phase was successfully prepared by excess Na_2CO_3 and K_2CO_3 of about 5 mol% with ratio 1:1 in order to achieve the pure phase. The starting powders were mixed by a ball milling technique for 24 hours in a polyethylene bottle using zirconia balls and acetone as grinding and liquid media respectively. Well mixed powder was dried by using a magnetic stirring hot plate at 40–60°C for 24 hours and the sample was kept in an oven for 24 hours at the same temperature. Then, the dried powder was calcined in an electric furnace at 900°C for 5 hours with a heating rate of 1.67°C/min and a cooling rate of 5°C/min. The prepared KNN powder was agglomerated and therefore, was sieved to separate the fine powder. To identify some phase of this KNN powder, XRD [X-ray diffractometer; D500 type, Siemens, UK], FE-SEM [scanning electron microscope; JSM 6335F type, JEOL, JP] and EDS [energy dispersive spectroscopy] were employed. The KNN powders were then mixed with the glass forming substance; TeO_2 at a composition of 70 and 80 mol%, in order to form transparent glass-ceramics. The components were mixed in a platinum crucible and subsequently melted at 800°C for 15 min and then quenched between stainless steel plates. The quenched glass was immediately annealed in another electric furnace for 6 hours to release their stress. Thermal properties of as-received glass were measured to find the glass transition temperature (T_g) and crystallization temperature (T_c) by using DTA [Differential thermal analysis; Du Pont Instrument, USA]. Then, as-received glass was subjected to heat treatment (HT) at temperatures ranging between 300 to 550°C depending upon the T_g and T_c of each glass, for 4 hours. Heating rate of 5°C/min and cooling rate of 10°C/min was employed.

To analyze the glass and glass-ceramic properties, various techniques were employed. XRD and SEM techniques were used to investigate the phase composition and to observe the microstructure of the glass and glass-ceramic samples. The room temperature dielectric constant (ϵ_r) and dielectric loss ($\tan\delta$) of the glass-ceramics were measured at various frequencies from 10 kHz to 1 MHz using a precision LCZ meter [E4980A type, Agilent

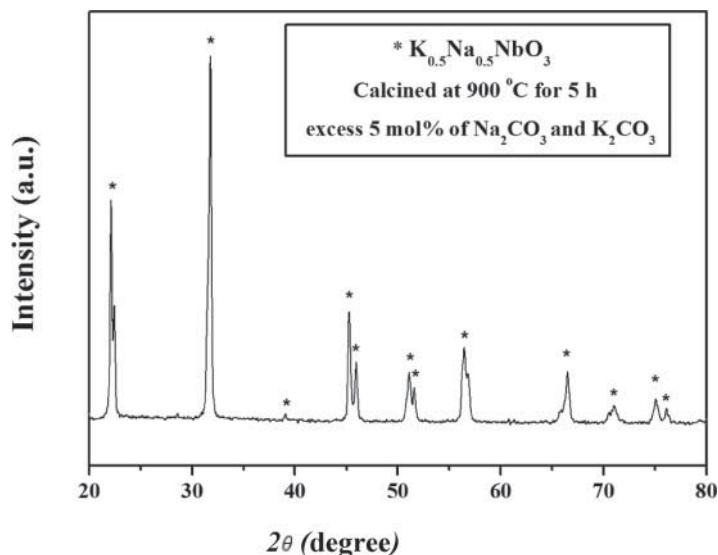


Figure 1. X-ray diffraction patterns of KNN with 5 mol% of Na_2CO_3 and K_2CO_3 in ratio 1:1 and calcined at 900°C for 5 h (* $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ phase)

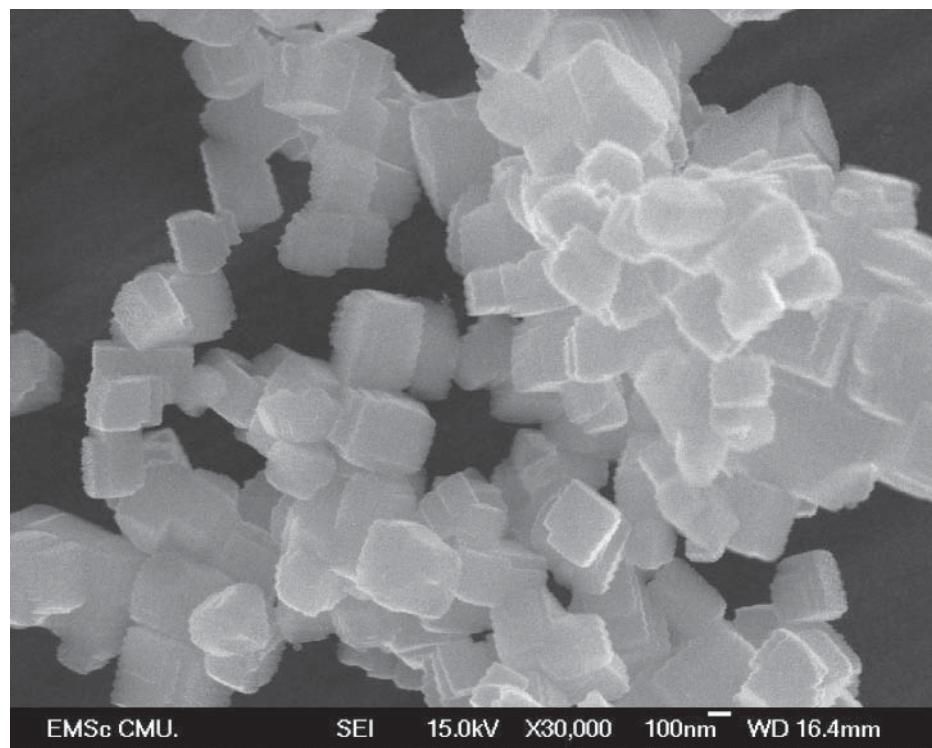


Figure 2. The SEM image of KNN powder obtained cubic crystal sizes 100–200 nm at 900°C for 5 hours

Technologies, Malaysia]. The transmission and refractive index values were measured by UV-Vis-NIR Spectrophotometer [VARIAN Cary 50, USA; $\lambda = 190\text{--}1100\text{ nm}$.] and Ellipsometer [J.A. Woollam Co., Inc. series α -SETM, USA].

3. Result and Discussion

Powder Characterization

Generally, to prepare the single phase of KNN powder by conventional mixed oxide method is rather difficult. Many studies have revealed that the alkaline carbonate precursor was sensitive to moisture, leading to difficulty in obtaining the KNN single phase [4]. Bomlai et al. [11] reported that an excess of 1, 3 and 5 mol% of Na_2CO_3 and K_2CO_3 with ratio 1:1 resulted in the ease of formation of KNN single phase. We therefore have chosen to prepare KNN powder with an excess of 5 mol% Na_2CO_3 and K_2CO_3 (ratio 1:1). XRD result of the calcined powders is shown in Fig. 1.

From Fig. 1, it is clearly seen that the KNN single phase can be achieved by the excess of 5 mol% Na_2CO_3 and K_2CO_3 . To confirm single phase, data was compared with JCPDS file number 77-0038.

It can be assumed that by using stoichiometric compositions of Na_2CO_3 , K_2CO_3 and Nb_2O_5 to prepare the KNN powder, the incomplete reaction via calcination method is likely to occur because of the compositional fluctuation from easily volatile precursors such as Na_2CO_3 and K_2CO_3 at high temperature [3].

The FE-SEM micrograph in Fig. 2 shows the morphology of the prepared KNN crystals with cubic shape and size ranging from 100-200 nanometers. The EDS study (Table 1) also confirms the composition of the prepared powder which has the weight and atomic ratio of Na:K close to 1:1 as expected.

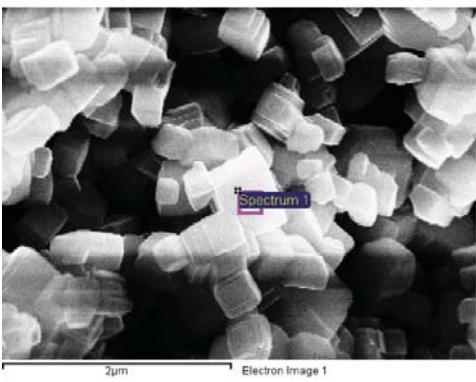
Glass Preparation and Properties

Transparent KNN glasses were obtained after melting and quenching of KNN and TeO_2 powder with weight ratio 30:70 and 20:80 mol%. As-received glasses were orange in color

Table 1

Quantitative analysis of calcined KNN powder at 900°C for 5 hours by EDS technique.

Element	Weight%	Atomic%
O K	41.35	72.88
Na K	6.14	7.53
K K	8.73	6.30
Nb L	43.78	13.29
Totals	100.00	



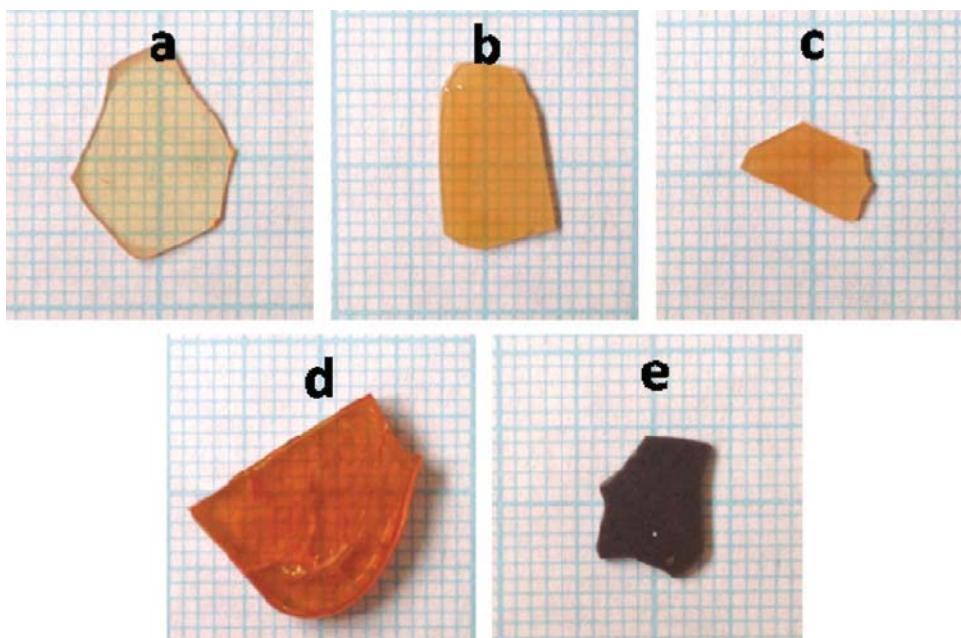


Figure 3. Physical appearances of 30KNN-70TeO₂ glass-ceramics after various heat treatment (HT) temperatures **a)** 300°C **b)** 325°C **c)** 350°C **d)** 420°C and **e)** 522°C.

and had low mechanical strength as shown in Fig. 3 and 4. Thus, annealing is an important process which was employed to reduce stress in the quenched glass. Annealing temperature for the glass were decided from the DTA traces of the two glasses and were chosen near their T_g points. DTA traces are shown in Fig. 5.

Fig. 5 shows that 30KNN-70TeO₂ and 20KNN-80TeO₂ glasses have T_g around 300°C. Crystallization temperatures of the two glass compositions were different. For the 30KNN-70TeO₂ glass, T_{c1} and T_{c2} at 420°C and 522°C were observed while for 20KNN-80TeO₂ glass, T_{c1} and T_{c2} were at 408°C and 498°C. Small differences between these thermal parameters may arise from the difference in TeO₂ concentration. It may be assumed by considering the difference between T_{c1} and T_g (T_{c1}-T_g) of each glass that the 30KNN-70TeO₂ (T_{c1}-T_g ≈ 120°C) is more stable than that of the 20KNN-80TeO₂ (with T_{c1}-T_g ≈ 108°C).

The heat treatment process was employed in order to crystallize KNN crystals in the glass matrix with the desired crystal size. The glasses were subjected to a heat treatment schedule at 300°C, 325°C, 350°C and at their T_{c1} and T_{c2}. The heat treatment near T_g in the range of 300–350°C was performed to achieve transparent glass-ceramics, while the heat treatment at T_{c1} and T_{c2} was for checking formation of crystal phases at their crystallization temperatures. The appearances of all glass-ceramics are displayed in Fig. 3 and Fig. 4.

Glass-Ceramics Properties

The XRD results in Fig. 6 of the heat treated glass-ceramics revealed that KNN; (K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃ was not retained by the incorporation method. This may be due to the very

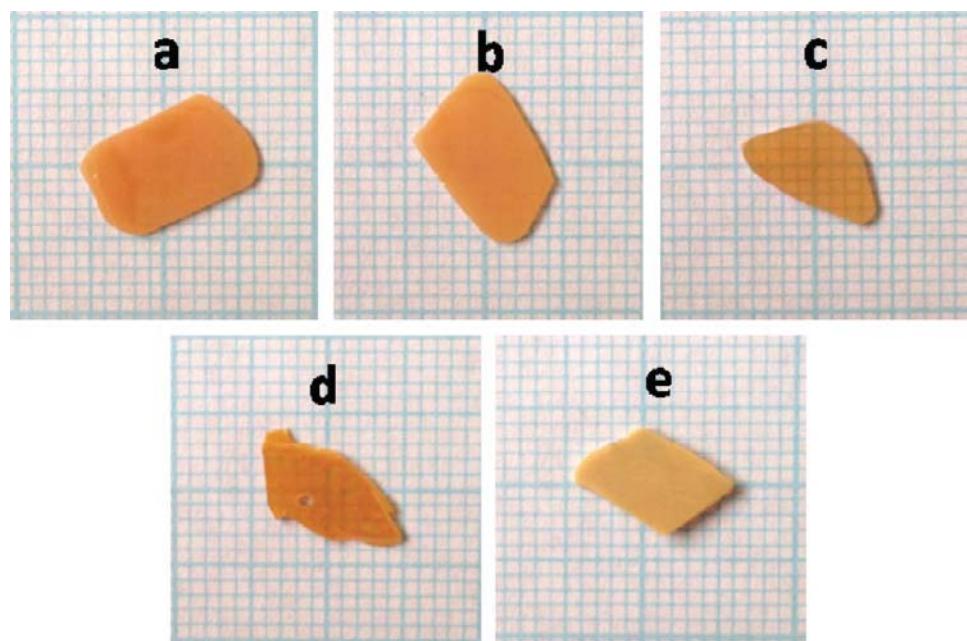


Figure 4. Physical appearances of 20KNN-80TeO₂ glass-ceramics at various heat treatment (HT) temperatures **a)** 300°C **b)** 325°C **c)** 350°C **d)** 408°C and **e)** 498°C.

low viscosity of telluride glasses at their melting temperatures, giving rise to compositional fluctuation in these glasses [5–7]. However, the heat treatment temperature plays an important role in controlling the crystal phase in these glass-ceramics. At low HT from 300°C to 350°C, the resulting glass-ceramics for both compositions, contained similar crystal phase,

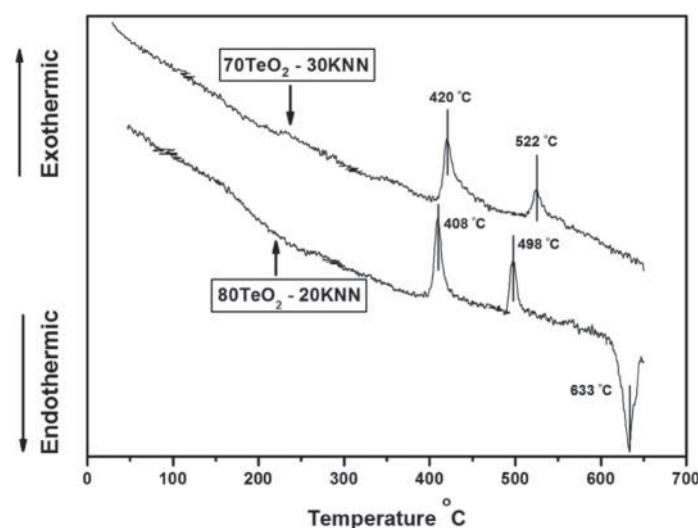


Figure 5. Thermal analysis (DTA) of KNN-TeO₂ glasses which were melted at 900°C for 15 minutes and quenched between stainless steel plates at room temperature.

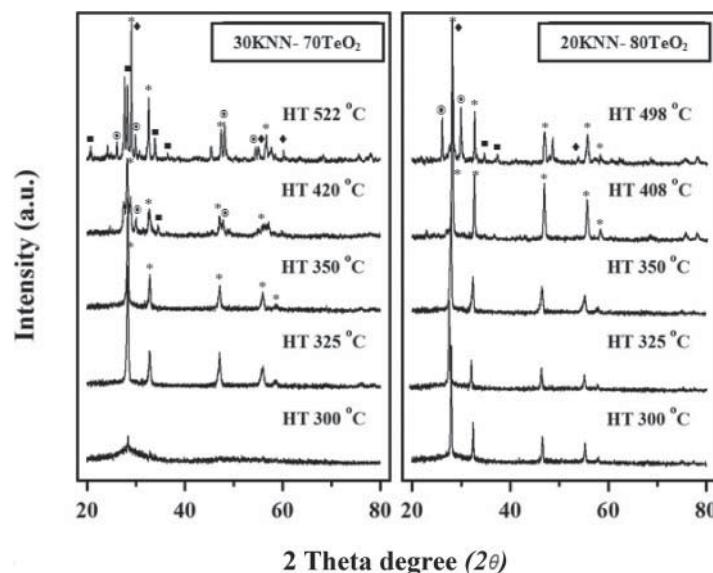


Figure 6. XRD patterns of two series of glass-ceramics after various HT temperatures. (■ KNbTeO₆ peaks, ⊙ Te₆O₂ peaks and ♦ Na₂Nb₄O₁₁ peaks)

which may be identified as the typical cubic structure of (K,Na)NbO₃ with random variation of K and Na ions in the A-site of the unit cell. This result is consistent with the work done by Jeong et al. [10] who studied the glasses of xK₂O-(14-x)Na₂O-14Nb₂O₅-72TeO₂ where x = 0~12 mol%. For HT at 300°C, the glass-ceramics sample for the 30KNN-70TeO₂ glass series exhibited slightly amorphous patterns with a trace at crystalline peaks of the same cubic (K,Na)NbO₃ phase. For the 20KNN-80TeO₂ series, the crystalline peaks of the cubic phase were more revealed, indicating a higher degree of crystallinity. This is more evidence of greater glass stability of the 30KNN-70TeO₂ glass series over that of

Table 2
The calculated average crystallite sizes in two glass compositions.

Heat treatment temperature (°C)	Crystallite size (nm)
300	35
325	62
350	31
420 (T _{c1})	35
522 (T _{c2})	46
300	46
325	111
350	69
408 (T _{c1})	111
498 (T _{c2})	62

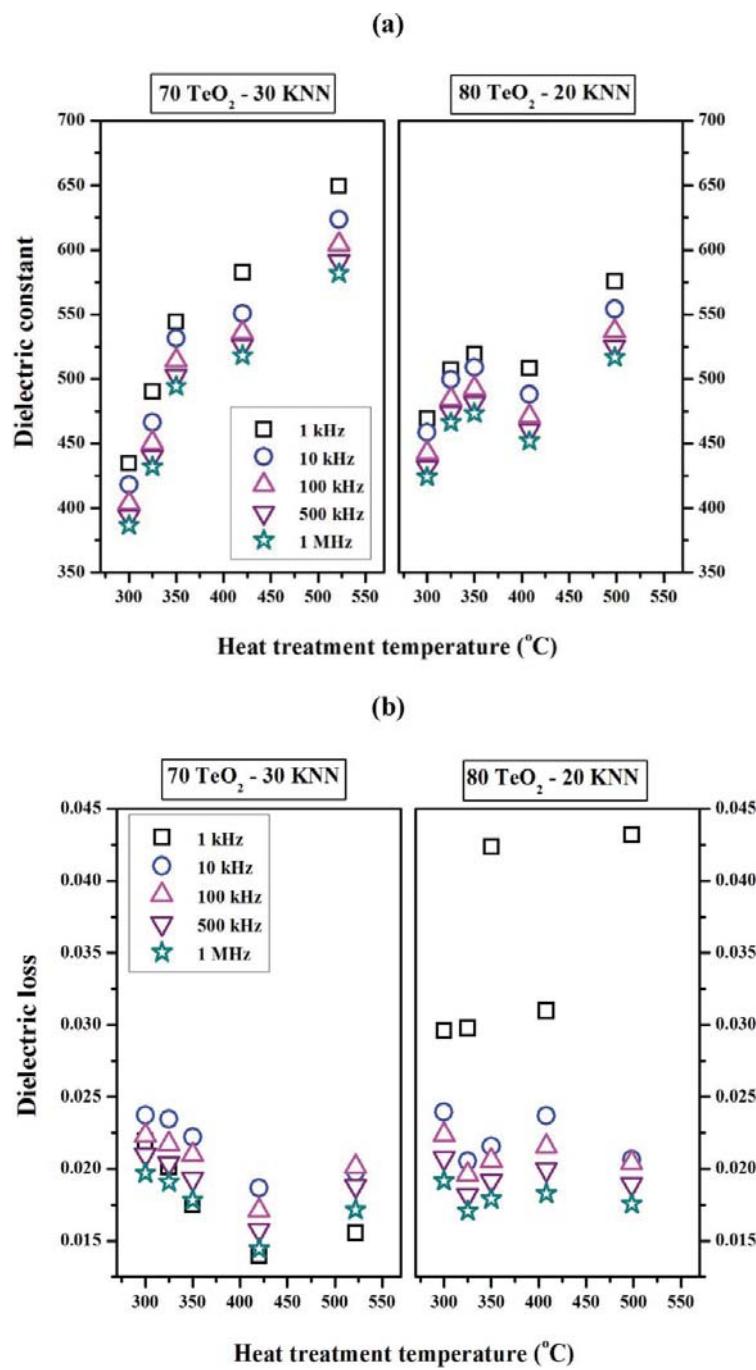


Figure 7. Dielectric constant (a) and dielectric loss (b) of two series of glass-ceramics at various HT temperatures and frequencies (Color figure available online).

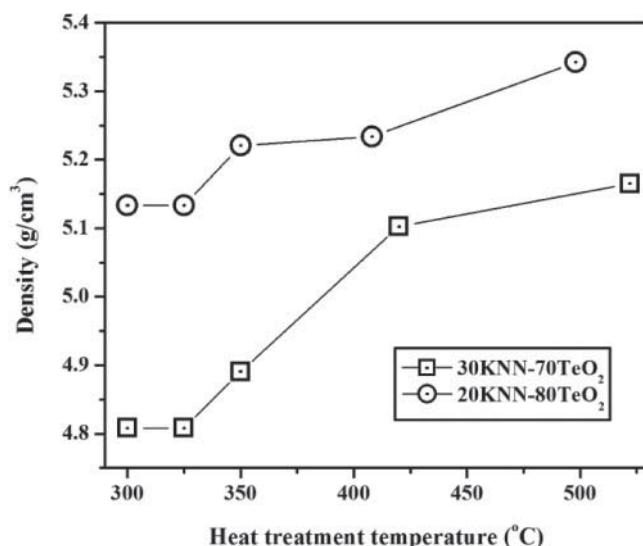


Figure 8. Density of glass and glass-ceramics versus HT temperature.

the 20KNN-80TeO₂, confirming the DTA result as mentioned before. Moreover, this also affirms the previous work done by Jeong et al. [10].

The glass-ceramics heat treated at T_{c1} and T_{c2} for each glass series are also illustrated in Fig 6. It can be seen that the 30KNN-70TeO₂ glass ceramic with HT = 420°C (T_{c1}) contained two other phases apart from the cubic (K,Na)NbO₃ phase, which may be identified as KNbTeO₆ (■) and TeO₂ (○), while that of the 20KNN-80TeO₂ glass ceramic had no trace of any other phase apart from the (K,Na)NbO₃. At T_{c2} for both glass series, the additional Na₂Nb₄O₁₁ (◆) phase was clearly revealed, together with two phases of KNbTeO₆ (■) and TeO₂ (○). However, the amount of KNbTeO₆ phase of the 30KNN-70TeO₂ (HT at T_{c2} = 522°C) was greater than that found in the 20 KNN-80TeO₂ (HT at T_{c2} = 498°C).

From the full width at half maximum (FWHM) values of the most intense diffraction peak detected from XRD patterns, the average crystallite sizes (diameter, *d*) were calculated by conventional procedure using the Scherrer's equation.

$$d = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta}$$

where, λ is the wavelength of X-ray radiation (CuK α = 1.5406 Å), β is the FWHM of the reflection peak that has the maximum intensity in the diffraction pattern. The diffraction peak located at $2\theta = 28^\circ$ (2θ = maximum intensity peak) has been considered for this estimation. The calculated average crystallite sizes are summarized in Table 2. It can be seen that the crystallite size analyzed from XRD increased with increasing heat treatment temperature. The crystallite sizes are varied after different heat treatment glasses because of the occurrence of new phases at high heat treatment temperatures.

Fig. 7 shows the dielectric properties of the heat treated glass-ceramics at various temperatures. The maximum dielectric constant was found in 30KNN-70TeO₂ glass-ceramic heat treated at T_{c2}, which was as high as 650 at 1 kHz and the dielectric loss was rather low about 0.02. It can be seen that the dielectric constant increased with increasing heat

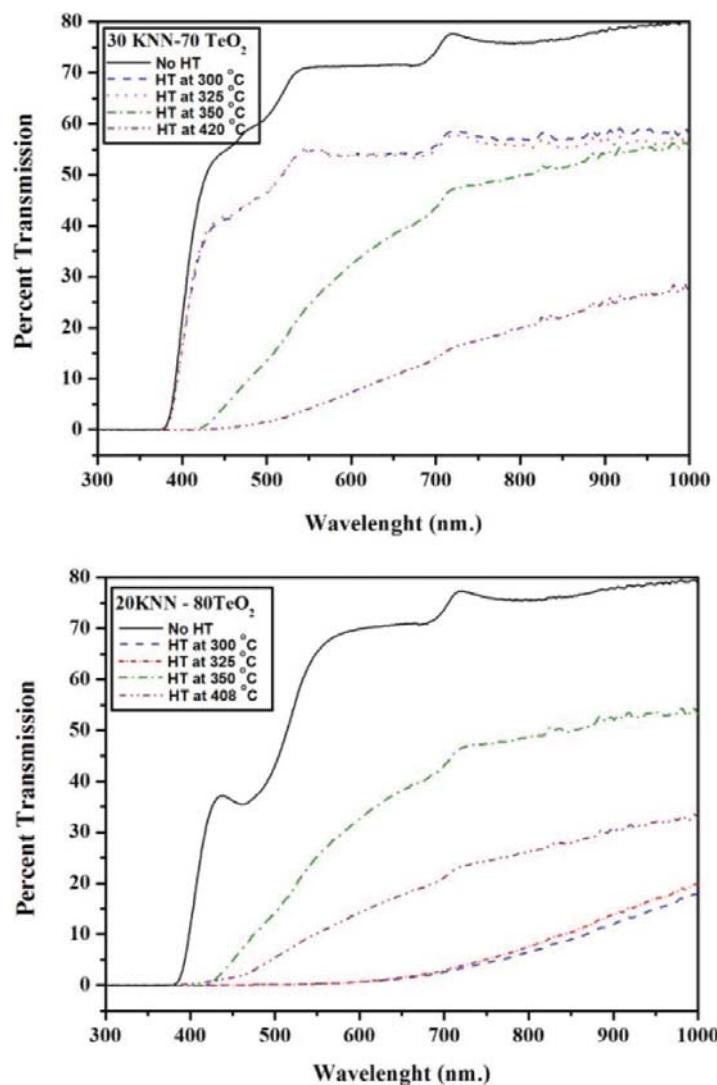


Figure 9. The percent transparent of glass-ceramic which heat treated at various temperatures.

treatment temperature. The overall dielectric values of both glass-ceramics indicate that the higher amount of KNN addition in such a series of 30KNN-70TeO₂ glass-ceramics could improve their dielectric properties.

Densities as a function of HT temperature of the prepared glass-ceramics are shown in Fig. 8. The density variation was consistent with the dielectric trend which was found to increase with increasing HT temperature. Higher values were found in the series of 20KNN-80TeO₂ glass-ceramics. This may be due to the lower value of density of KNN (4.64 g/cm³) than that of TeO₂ (5.67 g/cm³)

Fig. 9, shows optical transmission spectra of the quenched and heat treated samples of the 30KNN-70TeO₂ and 20KNN-80TeO₂ glass-ceramics. All optical transmission spectra were recorded at room temperature. The percent transmission of all glass-ceramics tends

to decrease with increasing HT temperature. The low transmission in glass-ceramics of 20KNN-80TeO₂ series heat treated at 300–325°C confirms the appearance of glass-ceramics as shown in Fig. 3 and 4, having low transparency. The 30KNN-70TeO₂ and 20KNN-80TeO₂ samples heat treated at their T_{c2} are opaque. The effect of HT temperature on the transparency of glass originates from the type and size of crystals precipitated in the glass matrix. For visible light, samples possessing crystals larger than 200 nm should show light scattering and hence the respective samples should be opaque. Transparent samples should contain crystals \ll 200 nm and also a small crystal size distribution. For 30KNN-70TeO₂ glass-ceramics, the crystal size may play an important role in the transparency of the glass-ceramics as the increase in HT temperature caused the decrease in transparency up to the HT 350°C. This is consistent with the XRD result where the crystallinity of the (K,Na)NbO₃ crystals increased with increasing HT temperature. When the HT temperature was 420°C, a secondary phase of KNbTeO₆ occurred and reduced the transparency of the glass ceramic greatly. For the 20KNN-80TeO₂ glass-ceramics, there is no good tendency between transparency and HT temperature. Considering their corresponding XRD patterns, only one crystal phase of cubic (K,Na)NbO₃ was observed in all glass-ceramics with HT temperature from 300°C–408°C. The highest degree of crystallinity was found in the glass-ceramic sample with HT of 408°C, while other lower HT temperature samples (300–350°C) posses similar crystallinity. It may be assumed that the crystal sizes in these 20KNN-80TeO₂ glass ceramic series may come from the inhomogeneous distribution of the cubic (K,Na)NbO₃ in the glass matrices. The corresponding SEM micrographs of these glass-ceramics are shown in Fig 10. It can be clearly seen from the micrographs that, some large crystals (bright phase) were inhomogeneously dispersed in the glass matrices.

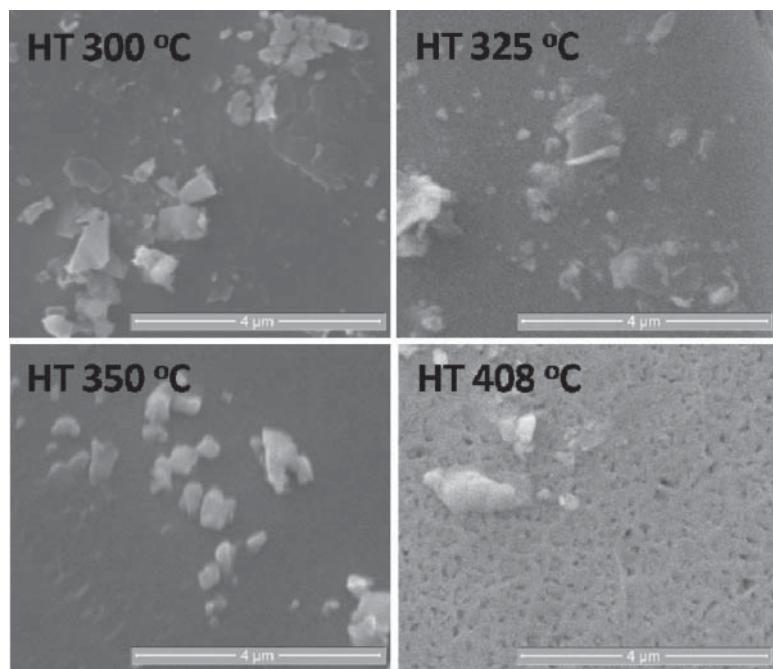


Figure 10. SEM photographs of 20KNN-80TeO₂ glass ceramic heat treated at HT of 300°C–408°C.

Table 3
Refractive indices of various heat treatment temperature glass-ceramics samples of two glass composition.

Heat treatment temperature (°C)	Refractive index of various HT glasses (at 532 nm.)
30KNN- 70TeO ₂	
300	2.090
325	2.012
350	2.086
420 (T _{c1})	2.154
20KNN- 80TeO ₂	
300	2.165
325	2.183
350	2.089
408 (T _{c1})	2.177

Table 3 shows the refractive indices of the heat treated glass-ceramics at various temperatures. It can be noted that the overall refractive indices of 30KNN-70TeO₂ glass-ceramics are lower than that of 20KNN-80TeO₂. This consistent with the density result, as in general the higher density of glass is, the greater refractive index is obtained.

4. Conclusion

Various materials characterization techniques were performed to study the effect of heat treatment temperature on physical, phase, dielectric and optical properties of KNN-TeO₂ glass-ceramics prepared via incorporation method. It was found that the amount of KNN in glass controlled the thermal stability of glass where a higher amount of KNN (30 mol%) promotes the stability of the glass. The XRD revealed similar crystals phase of cubic (K,Na)NbO₃ in all glass-ceramics with low HT temperature of 300°C–350°C. The glass-ceramics heat treated at T_{c1} and T_{c2} of each glass composition contained additional Na₂Nb₄O₁₁, KNbTeO₆ and TeO₂ with amount depending on the added KNN content. The crystal phases and their sizes in turn play the most important role in controlling physical, appearance, density, dielectric and optical properties of the heat treated glass-ceramics. It was found that the larger amount of KNN (30 mol%) gave improved properties of the glass-ceramic, as a glass-ceramic with high transparency, good mechanical and high dielectric constant could be obtained. Further studies should add for more understand KNN-TeO₂ phenomena.

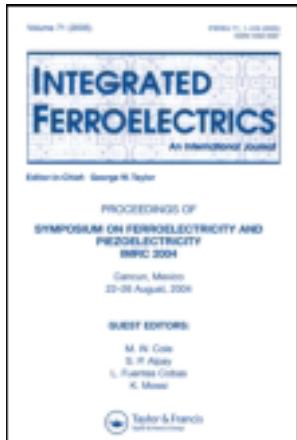
Acknowledgments

The authors would like to express their sincere gratitude to the Thailand Research Fund, National Metal and Materials Technology Center, and Faculty of Science, Chiang Mai University for financial support. We wish to thank the Graduate School Chiang Mai University and The National Research University Project under Thailand's Office of the Higher Education Commission for financial support. P. Yongsiri would like to thank the Thailand Graduate Institute of Science and Technology for her scholarship.

References

1. G. H. Hartling, Ferroelectric Ceramics: History and Technology. *J A Ceram Soc* **82**, 797–818 (1999).
2. B. Jaffe, W. R. Cook, H. Jaffe, *Piezoelectric ceramics*. Academic Press, London. JCPDS 71-2171, 1971.
3. N. F. Borrelli, M. M. Layton, Electrooptic properties of transparent ferroelectric glass-ceramic system. *Trans Electron Device* **6**, 511–514 (1969).
4. L. Egerton, D. M. Dillon, Piezoelectric and dielectric properties of ceramics in the system potassium-sodium niobate. *J Am Ceram Soc* **42**, 438–442 (1959).
5. H. Nasu, O. Matsushita, K. Kamiya, H. Kobayashi and K. Kubodera, “Third harmonic generation from $\text{Li}_2\text{O}-\text{TiO}_2-\text{TeO}_2$ glasses”, *J Non-Cryst Solids* **124**, 275–277 (1990).
6. S. H. Kim, T. Yoko, S. Sakka, *J Am Ceram Soc* **76**, 2486–2490 (1993).
7. A. H. El-Mallawany Raouf “*Tellurite glasses handbook : physical properties and data*”, CRC Press LLC, USA, 2002.
8. P. Yongsiri, S. Eitssayeam, G. Rujjanagul, S. Sirisoothorn, T. Tunkasiri and K. Pengpat “Fabrication of transparent lead-free KNN glass-ceramics by incorporation method”, *Nanoscale Research Letters* **7**, 136 (2012).
9. K. Pengpat, D. Holland, “Glass-ceramics containing ferroelectric bismuth germinate (Bi_2GeO_5)”, *J. Eur. Ceram. Soc.* **23**, 1599 (2003).
10. P. Prapitpongwanich, R. Harizanova, K. Pengpatand, C. Rüssel, “Nanocrystallization of ferroelectric lithium niobate in $\text{LiNbO}_3-\text{SiO}_2$ glasses”, *Materials Letters* **63**, 1027–1029 (2009).
11. P. Bomlai, P. Wichianrat, S. Muensit, S. J. Milne, “Effect of calcination and excess alkali carbonate on the phase formation and particle morphology of $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ powders”, *J Am Ceram Soc* **90**, 1650–1655 (2007).
12. E. D. Jeong, M. G. Ha, H. K. Pak, B. K. Ryu, P. H. Borse, J. S. Lee, T. Komatsu, H. J. Kim, and H. G. Kim, “Thermal Stabilities, Physical and Optical Properties of $\text{K}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{TeO}_2$ Glasses”, *J. Ind. Eng. Chem.* Vol. **12**, No. 6, 926–931 (2009).

This article was downloaded by: [Chiang Mai University]
On: 27 April 2014, At: 03:39
Publisher: Taylor & Francis
Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered
office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Integrated Ferroelectrics: An International Journal

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

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

Effect of BCZT on Electrical Properties and Bioactivity of 45S5 Bioglass

Nuttapon Pisitpipathsin^a, Puripat Kantha^c, Sukum Eitsayeam^{a b}, Gobwut Rujijanakul^{a b}, Ruyan Guo^d, Amar S. Bhalla^d & Kamonpan Pengpat^{a b}

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

^b Materials Science Research Center, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai, 50200, Thailand

^c School of Ceramic Engineering, Institute of Engineering, Suranaree University of Technology, Nakhon Ratchasima, 30000, Thailand

^d ECE/COE, University of Texas at San Antonio, San Antonio, TX, 78256, USA

Published online: 30 May 2013.

To cite this article: Nuttapon Pisitpipathsin, Puripat Kantha, Sukum Eitsayeam, Gobwut Rujijanakul, Ruyan Guo, Amar S. Bhalla & Kamonpan Pengpat (2013) Effect of BCZT on Electrical Properties and Bioactivity of 45S5 Bioglass, *Integrated Ferroelectrics: An International Journal*, 142:1, 144-153, DOI: [10.1080/10584587.2013.780574](https://doi.org/10.1080/10584587.2013.780574)

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/10584587.2013.780574>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

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

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

Effect of BCZT on Electrical Properties and Bioactivity of 45S5 Bioglass

NUTTAPON PISITPIPATHSIN,^{1,2} PURIPAT KANTHA,³
SUKUM EITSAYEAM,^{1,2} GOBWUT RUJJANAKUL,^{1,2} RUYAN
GUO,⁴ AMAR S. BHALLA,⁴ AND KAMONPAN PENGPAT^{1,2,*}

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

²Materials Science Research Center, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand

³School of Ceramic Engineering, Institute of Engineering, Suranaree University of Technology, Nakhon Ratchasima 30000, Thailand

⁴ECE/COE, University of Texas at San Antonio, San Antonio TX 78256, USA

In this work, ferroelectric $Ba_{0.92}Ca_{0.08}Zr_{0.05}Ti_{0.95}O_3$ /45S5 bioglass composite or (BCZT/45S5 composite) has been produced for orthopedic applications. The BCZT concentrations ranged from 0–15 wt.%. The BCZT/45S5 composite was prepared by conventional melting method at 1300°C for 1 h following by heat treatment schedule at the crystallization temperatures of glass. The effects of BCZT addition on the dielectric and piezoelectric properties and the biocompatibility of BCZT/45S5 composites were investigated. It was found that, the addition of BCZT improved the hardness and dielectric properties of materials, which may be caused by the presence of the BCZT. Moreover, the bioactivity of the 45S5 bioglass was improved with addition of BCZT phase as evident by the formation of bone like apatite layers on the surface of all BCZT/45S5 composites after soaking in simulated body fluid (SBF).

Keywords 45S5 Bioglass; Barium Calcium Zirconium Titanate; Ferroelectric; Piezoelectric

1. Introduction

Due to the disadvantages related with bone grafting and bone replacement procedures using autograft and allograft, the development of synthetic bone replacement materials has continuously augmented. The materials, having biomechanical properties matching that of bone and sufficient bioactivity to form a bond with living bone and soft tissues, are of particular interest in the biomaterials field [1].

45S5 bioglass is a commercially available inorganic material which has been used as bone replacement for more than 20 years. This bioactive glass was firstly developed by Hench *et al.* in 1969 [2]. The chemical composition of this bioglass composites of 45 wt.% SiO_2 , 24.5 wt.% Na_2O , 24.5 wt.% CaO and 6 wt.% P_2O_5 . The bioactivity of this glass resulted from the formation of a hydroxycarbonate apatite (HCAp) layer on its surface.

Received June 30, 2012; in final form October 24, 2012.

*Corresponding author. E-mail: kamonpan.p@cmu.ac.th

This layer is chemically similar to the mineral part of bone. The rate of HCap formation has a significant effect on the tissue bonding rate, following a sequence of reactions between the implanted material and the physiologic fluids and surrounding tissue [3].

Many researchers have found the improvement in osteobonding and bone growth on the surface of polarized hydroxyapatite (HA) due to the generation of a permanent surface charge on the materials *in vitro*. Nagamura *et al.* [4] found that apatite crystal growth on HA was accelerated by the negatively charged surface. Moreover, it is known that bone displays intrinsic piezoelectric behavior and possesses a charge under the application of a mechanical stress. It has been hypothesized that stress-induced potentials in bone affect the activity of osseous formation [5].

Ferroelectric materials have attracted some interest in medical applications. Feng *et al.* prepared HA-BaTiO₃ composites with piezoelectric coefficient (d_{33}) of 6 pC/N, which promoted osteogenesis in the jaw bones of dogs [6]. N. Pisitpipathsin *et al.* studied HA-BaZr_{0.05}Ti_{0.95}O₃ composites, and found that the bioactivity of the HA composites was improved with 10 wt.% BaZr_{0.05}Ti_{0.95}O₃ after soaking in simulated body fluid (SBF) for 15 days [7].

In this work, the fabrication of BCZT/45S5 composites with the amount of BCZT being 0, 5, 10 and 15 wt.%, was carried out in order to study phase evolution and the mechanical and electrical properties and bioactivity of BCZT/45S5 composites. The selected Ba_{0.92}Ca_{0.08}Zr_{0.05}Ti_{0.95}O₃ (BCZT) phase has a high piezoelectric coefficient (d_{33}) of about 365 pC/N [8].

2. Experimental

2.1 Materials Preparation

The BCZT/45S5 composites with Ba_{0.92}Ca_{0.08}Zr_{0.05}Ti_{0.95}O₃ (BCZT) concentrations 0, 5, 10 and 15 wt.% were prepared by melt-quenching method. The mixed powders of these compositions were prepared from reagent grade Na₂CO₃, CaO, NH₄H₂PO₄, SiO₂ and Ba_{0.92}Ca_{0.08}Zr_{0.05}Ti_{0.95}O₃ powders. The powders were mixed and melted in Pt crucibles for 1 h at 1300°C. Each melt was quenched between stainless steel plates at room temperature. The thermal properties of the selected samples were investigated using difference thermal analysis (DTA). The resulting glasses were subjected to heat treatment schedules for crystallization at temperature of 750°C with heating/cooling rates of 5/10°C/min, respectively and with 4 h dwell time.

2.2 Materials Characterization

X-ray diffraction (XRD: Siemen D-500) technique was employed to investigate the phase composition in the prepared BCZT/45S5 bioglass composites. Well-polished surfaces were subjected to Vickers indentation (Galileo Microscan, LTF S.p.a., Antegnate, Italy) for hardness (H_v) determination. The room temperature dielectric constant (ϵ_r) and loss ($\tan\delta$) of BCZT/45S5 bioglasses was measured using LCZ meter (Model 4276A, Hewlett Packard) at 100 Hz to 2 MHz. The dielectric constant was calculated from the capacitance by the following equation [9]:

$$\epsilon_r = \frac{Cd}{\epsilon_0 A} \quad (1)$$

where C is the capacitance (farads), ϵ_0 is the free space dielectric constant value ($8.854 \times 10^{-12} \text{ Fm}^{-1}$), A is the capacitor area (m^2) and d is the thickness (m) of the BCZT/45S5 composites. In vitro test was carried out by soaking in SBF. The SBF was buffered at pH 7.4 and maintained at 37°C in order to simulate near physiological condition for 7 days. After that, the formation of apatite layers was investigated by using scanning electron microscope (SEM Model JEOL JSM-5910LV). The piezoelectric properties were measured at room temperature by using a piezoelectric-d₃₃-meter (S5865 d₃₃ METER).

3. Result and Discussions

In this study, the heat treatment temperature (750°C) was determined from thermal parameters, such as, glass transition temperature (T_g) and crystallization temperature (T_c), measured from the DTA trace of the 45S5 bioglass (0 wt.% BCZT) as shown in Figure 1. From the trace, two exothermic peaks at 759°C and 916°C were observed, which corresponds to two crystallization temperatures T_{c1} and T_{c2} , respectively. The softening temperature (T_s) was found at 689°C while two glass transition (T_g) temperatures observed in the DTA trace were calculated to be at 560°C (T_{g1}) and 844°C (T_{g2}).

Consequently, the heat treatment temperature of 750°C as mentioned earlier, was chosen between T_s (689°C) and T_{c1} (759°C) of the 45S5 bioglass (0 wt.% BCZT), to avoid the crystallization peak of T_{c1} (759°C), which also applied to other higher BCZT content samples. Generally at the peak of T_c , the crystallization occurs at the highest rate, leading to a high migration rate of atoms or molecules. Thus, a porous body of the BCZT/45S5 composites may be obtained after the chosen heat treatment process.

The increasing trend of density data of the BCZT/45S5 composites with increasing BCZT content is illustrated in Figure 2. However, the SEM micrographs of the BCZT/45S5 composites (Fig. 3.), show interesting result as the highest porosity sample was obtained

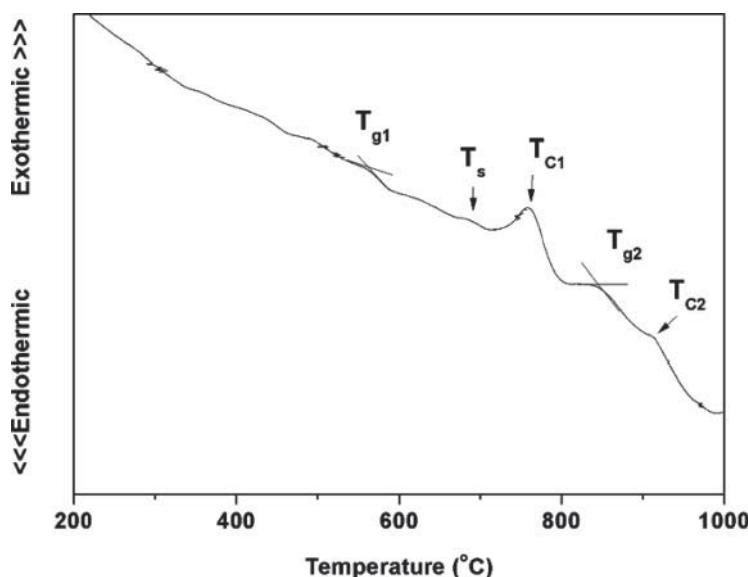


Figure 1. DTA trace of 45S5 bioglass.

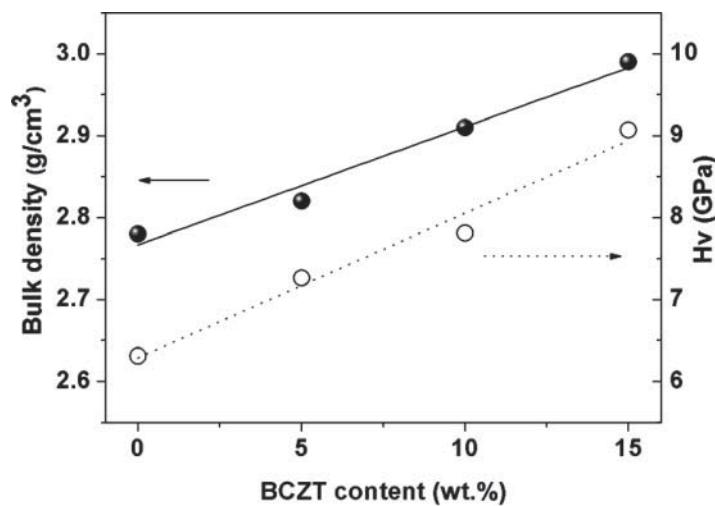


Figure 2. The density and Vicker hardness value of the BCZT/45S5 composites for various BCZT contents.

from the highest BCZT content sample (15 wt.%). This may result from the higher density of BCZT ($\sim 5.70 \text{ g/cm}^3$) than compound with of 45S5 bioglass ($\sim 2.78 \text{ g/cm}^3$).

The linearly increasing trend of hardness (Hv) versus BCZT content, similar to the density trend, was also obtained as illustrated in Figure 2. This is believed to be contributed

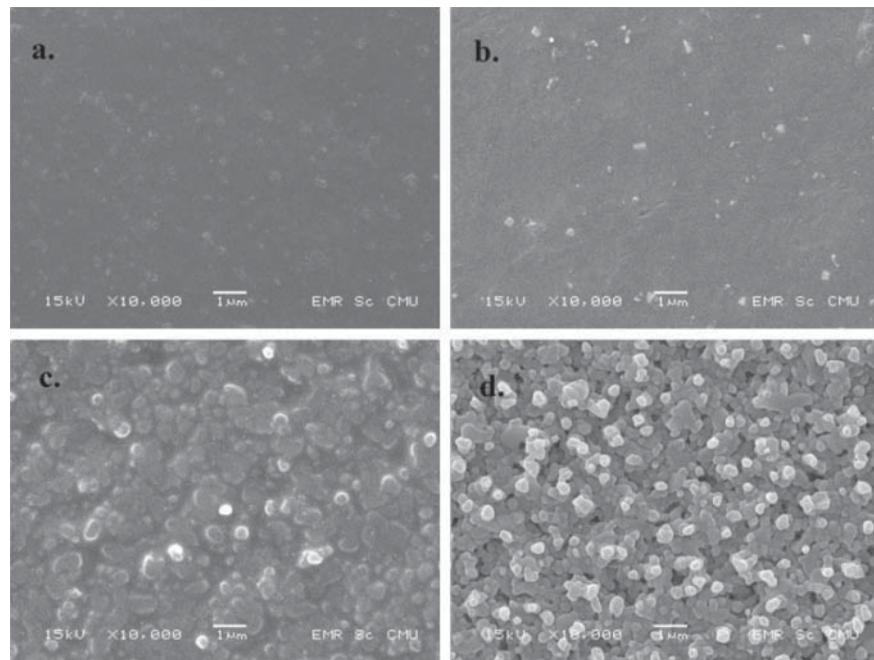


Figure 3. SEM micrographs of the BCZT/45S5 composites; (a.) 0 wt.% of BCZT, (b.) 5 wt.% of BCZT, (c.)10 wt.% of BCZT, (d.)15 wt.% of BCZT.

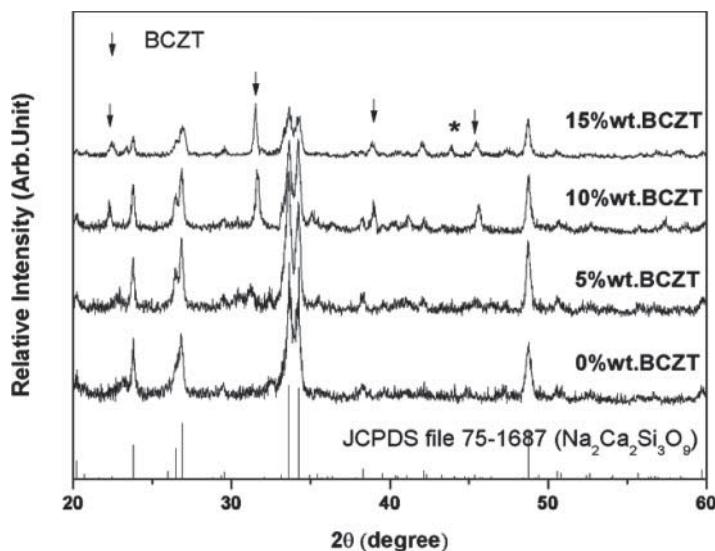


Figure 4. XRD patterns of BCZT/45S5 composites for 2θ between 20° and 60° .

by the occurrence of grains in these composites. Grain boundaries are known as stress concentration sites, which acted as effective obstacles to dislocation pile-up in the adjacent grains, leading to harder materials [10]. This was the reason that the highest BCZT content sample (15 wt.%), has the smallest grain size, possessed the highest hardness value compared to those with larger grain or no grain boundary as in the lower BCZT content samples (0–10 wt.%). As can be seen in Fig. 3, the higher grain boundary was obtained from the higher BCZT content samples.

The XRD profiles of heat treatment BCZT/45S5 composites for 2θ between 20° and 60° are presented in Figure 4. The main diffraction peaks of all ceramics corresponded to the crystal structure of the sodium calcium silicate ($\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$) (JCPDS0075-1687). The BCZT peaks are clearly observed for the high BCZT content samples of 10 and 15 wt.%. The relative intensity of the $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$ phase was found to decrease with increasing BCZT content. This may be due to the decomposition of $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$ to from a trace of unknown secondary phase (*), at the high BCZT content of 15 wt.% samples.

The frequency dependence of the relative permittivity (ε_r) is presented in Figure 5. Results indicated that all BCZT/45S5 samples showed a degree of dielectric dispersion at low frequency ($f < 1$ kHz). The permittivity magnitude and degree of dispersion increased with increasing BCZT content, which may be caused by the presence of the added ferroelectric BCZT phase [11]. The dispersions of the BCZT/45S5 composites may result from the dipole moment of ions and the presence of some dc conductivity in these materials [12, 13]. The dielectric loss ($\tan\delta$) of the BCZT/45S5 composites is presented in the inset of Figure 5. It can be seen that the $\tan\delta$ values of the BCZT/45S5 composites were between 0.1–0.4 at 1 kHz.

The ac conductivity (σ) of the BCZT/45S5 composites was investigated at different frequencies as shown in Figure 6. The ac electrical conductivity of the BCZT/45S5 samples was calculated from the following equation [14]:

$$\sigma_{ac} = \omega \varepsilon_0 \varepsilon_r \tan \delta \quad (2)$$

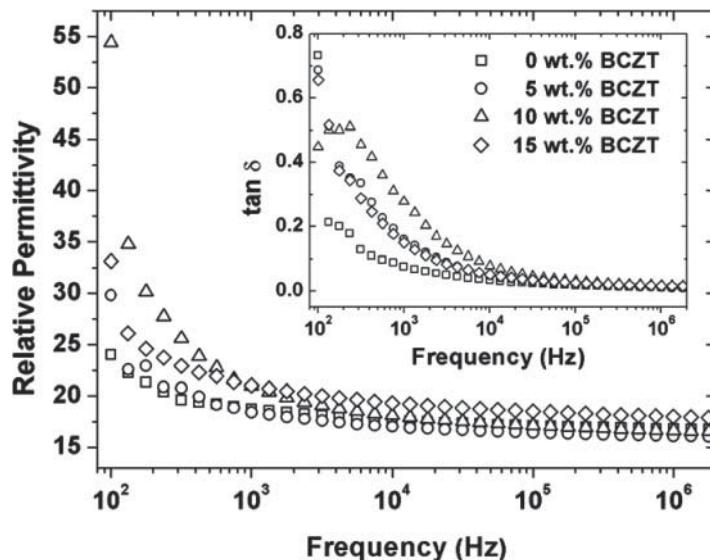


Figure 5. The frequency dependence of relative permittivity and dielectric loss ($\tan \delta$) of BCZT/45S5 composites.

where ε_0 is the vacuum dielectric permittivity and ω is the angular frequency ($2\pi f$). At low frequency (<0.3 kHz), the conductivity showed insignificant changes with varying in frequency. However, at higher frequencies (>0.3 kHz) the conductivity increased almost linearly with frequency (f) following the universal power law behavior [15] such that $\sigma(\omega) \propto \omega^n$ where n is $0.58 < n < 0.70$. Moreover, the ac conductivity at a particular frequency increased with increasing BCZT content. It can be assumed that all BCZT/45S5

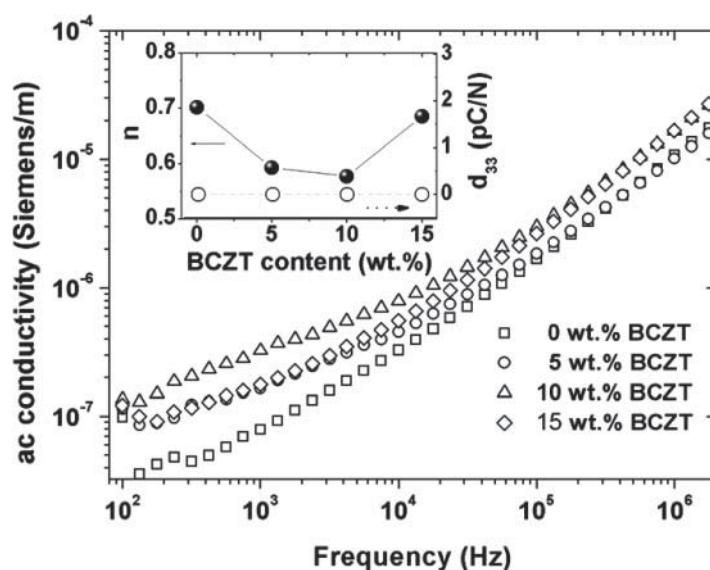


Figure 6. The frequency dependence of ac conductivity of BCZT/45S5 composites.

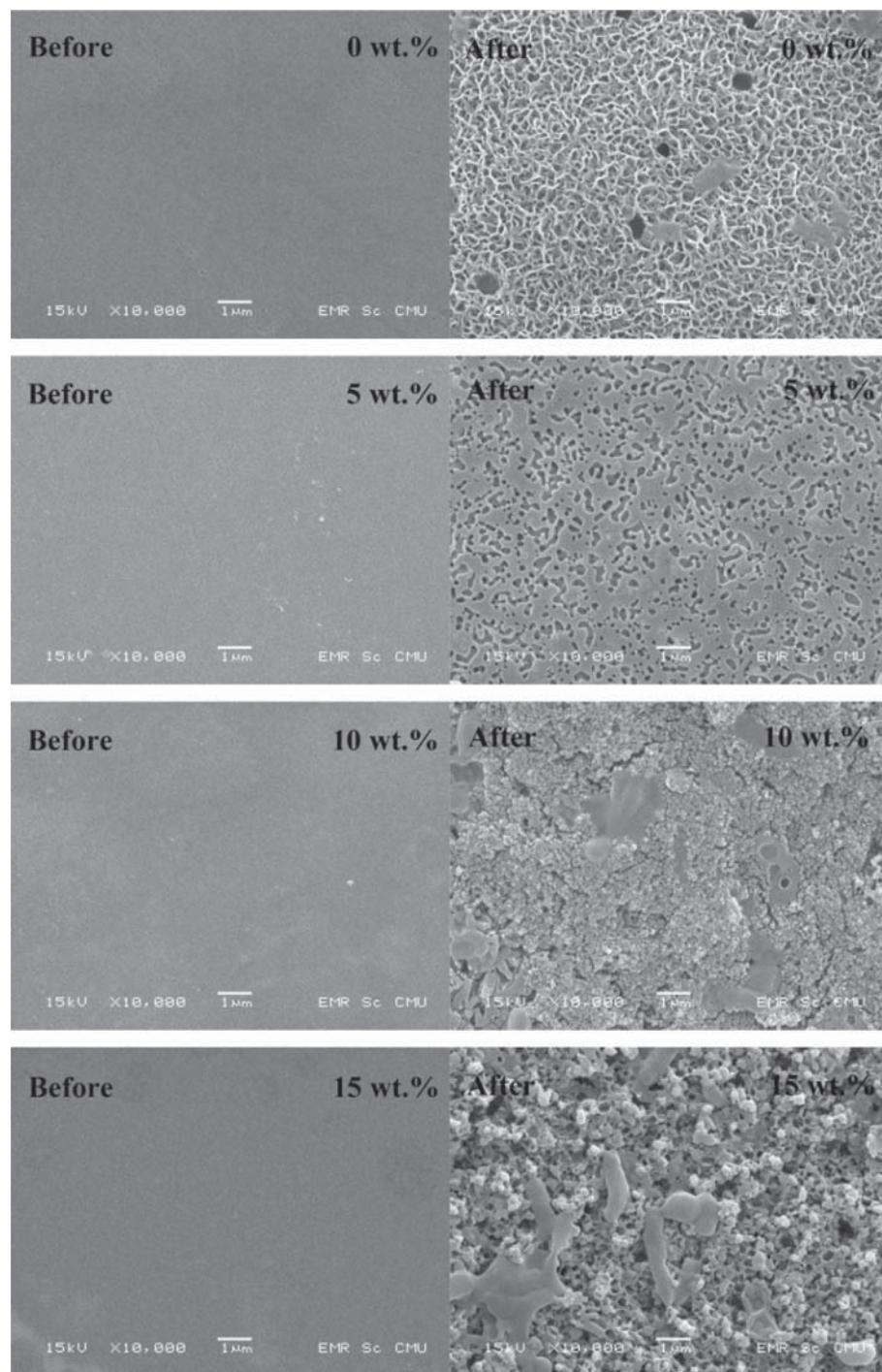


Figure 7. SEM micrographs of the BCZT/45S5 composites before and after 7 days in SBF.

composites exhibited the ac conductivity of the insulating phases [13], as $\omega\epsilon_0\epsilon_0$, contributes to the conductivity in the power law region.

The variation of the piezoelectric coefficient (d_{33}) as the function of BCZT content is plotted in the inset of Figure 6. All BCZT/45S5 composites exhibited no piezoelectric effect ($d_{33} = 0$ pC/N). In polymer-piezoelectric composites the polymer can mechanically possess the piezoelectric and prevent it from developing a strain during the poling process. This can lead to mechanical depolarization and loss of piezoelectric properties of composites [16]. For the case of these BCZT/45S5 composites the volume fraction of the glass matrices is much longer than that of the BCZT phase, leading to overall zero value of d_{33} . Thus, in order to improve the piezoelectric properties of these materials, a higher amount of BCZT phase of >20 wt.% should be considered.

SEM micrographs of the BCZT/45S5 composites for various BCZT contents before and after incubating in SBF for 7 days are presented in Figure 7. Apatite formation was observed on the surface for all samples. However, the morphology of the formed apatite layers varied with the different BCZT content in the composites. After incubation for 7 days, the surface of 0 wt.% BCZT sample was fully covered by one apatite layer, and this layer was composed of fiber-like apatite. For the sample containing 5 wt.% BCZT, the newly formed apatite layer was slightly compact. However, for the 10 wt.% BCZT samples, the surface was composed of two different zones of numerous small spherical particles and was a compact layer. Also for the 15 wt.% BCZT samples, different morphologies of the apatite layers were clearly observed. Furthermore, for the 0 and 15 wt.% of BCZT sample surfaces many pores were observed after soaking in SBF, which may be due to the dissolution of crystal phase during soaking in SBF [17]. Apatite formation upon the surface of BCZT/45S5 composites when in contact with physiologic fluids is speculated to progress by the following mechanism. The BCZT/45S5 composites release Na^+ and Ca^{2+} ions from the glass which exchange with the H^+ and H_3O^+ ions from SBF to form hydrated silica ($\text{Si}-\text{OH}$) groups on the glass surface. Apatite nucleation was induced by the $\text{Si}-\text{OH}$ groups through the formation of calcium phosphate and amorphous calcium

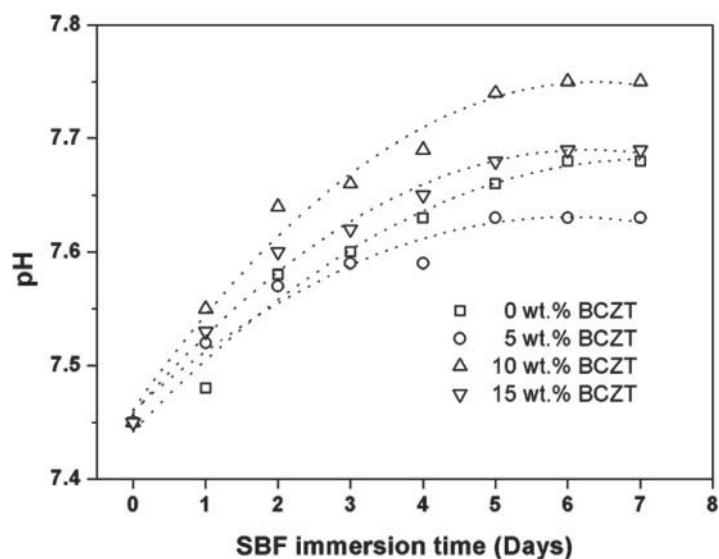


Figure 8. The pH as a function of immersion time in SBF for BCZT/45S5 composites.

silicate. Once nucleated, the apatite can grow spontaneously as the SBF fluid is highly supersaturated under normal condition. The Na^+ and Ca^{2+} ions released from the surface of the composite also accelerate apatite nucleation by increasing the ionic activity product of apatite in the SBF fluid. The dissolution of BCZT/45S5 composite is dependent on Na^+ and Ca^{2+} within it [18, 19].

The pH as a function of BCZT/45S5 composites immersion time in the SBF medium during 7 days is shown in Figure 8. Ions were leached out from the composites, and then exchanged with H^+ and H_3O^+ ions from the SBF solution. It was apparent that the pH of the SBF solution increased by the dissolution [20]. The dissolution rate as well as pH increment decreased after about 5 days due to the decrease of Na^+ and Ca^{2+} ionic concentration in surface. The BCZT/45S5 composite samples with high BCZT content of more than 10 wt.% possessed the highest rate of dissolution. This may affect the formation of the apatite layer, especially their morphologies as can be seen in the corresponding SEM micrographs in Fig 6.

4. Conclusions

Bioactive ferroelectric $\text{Ba}_{0.92}\text{Ca}_{0.08}\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95}\text{O}_3$ /45S5 composites (BCZT/45S5 composites) for orthopedic applications were successfully formed by conventional melt quenching and heat treatment techniques. The addition of BCZT improved the Vickers hardness and dielectric property of materials, which may be attributed to the presence of the ferroelectric phase. The frequency dependence of ac conductivity and permittivity trends of all composites are typical of insulating component materials. Moreover, the bioactivity of a 45S5 composite was improved with addition of BCZT content as evident by the formation of bone like apatite layers on the surface of all BCZT/45S5 composites after soaking in simulated body fluid (SBF).

Acknowledgments

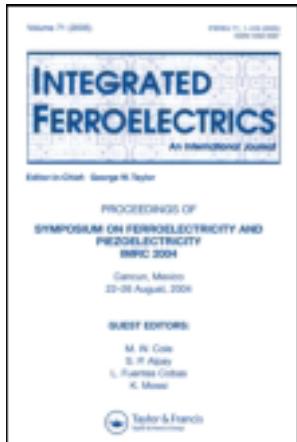
The authors would like to thank the Thailand Research Fund (TRF), the National Research University Project under Thailand's Office of the Higher Education Commission, the Royal Golden Jubilee Ph.D. Program, the Graduate School Chiang Mai University and Faculty of Science, Chiang Mai University, Thailand for financial support. Also the UTSA acknowledges the support of NSF/INAMM GRANT #0844081.

References

1. O. Peitl, E. D. Zanotto, F. C. Serbena, and L. L. Hench, Compositional and microstructural design of highly bioactive $\text{P}_2\text{O}_5\text{-Na}_2\text{O}\text{-CaO}\text{-SiO}_2$ glass-ceramics. *Acta Biomaterialia*, **8**, 321–332 (2012).
2. O. Bretcanu, X. Chatzistavrou, K. Paraskevopoulos, R. Conradt, I. Thompson, and A. R. Boccaccini, Sintering and crystallisation of 45S5 bioglass powder. *Journal of the European Ceramic Society*, **29**, 3299–3306 (2009).
3. L. Lefebvre, J. Chevalier, L. Gremillard, R. Zenati, G. Thollet, D. Bernache-Assolant, and A. Govin, Structural transformations of bioactive glass 45S5 with thermal treatments. *Acta Materialia*, **55**, 3305–3313 (2007).
4. S. Nakamura, T. Kobayashi, and K. Yamachita, Enhanced osteobonding by negative surface charges of electrically polarized hydroxyapatite. *Journal of Biomedical Materials Research*, **57**, 477–484 (2001).

5. N. C. Teng, S. Nakamura, Y. Takagi, Y. Yamachita, M. Ohgaki, and K. Yamachita, A new approach to enhancement of bone formation by electrically polarized hydroxyapatite. *Journal of Dental Research*, **80**, 1925–1929 (2001).
6. J. Q. Feng, H. P. Yuan, and X. D. Zhang, Promotion of osteogenesis by a piezoelectric biological ceramics. *Biomaterials*, **18**, 1531–1534 (1997).
7. N. Pisitpipathsin, P. Kantha, W. Leenakul, P. Sriprapha, K. Pengpat, S. Eitssayeam, and G. Rujijanagul, Effect of BaZr_{0.05}Ti_{0.95}O₃ addition on microstructure and piezoelectric properties of hydroxyapatite bone. *Advanced Materials Research*, **506**, 166–169 (2012).
8. W. Li, Z. Xu, R. Chu, P. Fu, and G. Zang, Piezoelectric and dielectric properties of (Ba_{1-x}Ca_x)(Ti_{0.95}Zr_{0.05})O₃ lead-free ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, **93**(10), 2942–2944 (2010).
9. C. Fu, H. Chen, X. Deng, W. Cai, L. Zhou, and Z. Liu, Microstructure and ferroelectric properties of BaZr_{0.2}Ti_{0.8}O₃ films prepared by sol-gel. *Integrated Ferroelectrics*, **107**, 24–30 (2009).
10. M. Promsawat, A. Watcharapasorn, and S. Jiansirisomboon, Effects of ZnO nanoparticulate addition on the properties of PMNT ceramics. *Nanoscale Research Letters*, **7:65**, 1–7 (2012).
11. N. Pisitpipathsin, P. Kantha, U. Inthata, S. Eitssayeam, G. Rujijanagul, D. Holland, and K. Pengpat, The Influence of Heat Treatment Condition on Electrical Properties of Glass-Ceramics Containing Ferroelectric Lead Bismuth Germanate ((Pb₃Bi₂(GeO₄)₃). *Ferroelectrics*, **416**, 151–157 (2011).
12. B. Harihara, B. Venkataraman, and K. B. R. Varma, Frequency-dependent dielectric characteristics of ferroelectric SrBi₂Nb₂O₉ ceramics. *Solid State Ionics*, **167**, 197–202 (2004).
13. D. P. Almond, C. R. Bowen, and D. A. S. Rees, Composite dielectrics and conductors: simulation, characterization and design. *Journal of Physics D: Applied Physics*, **39**, 1295–1304 (2006).
14. A. Prasad, A. Basu, and M. Mahata, Impedance and conductivity analysis of Li₂SiO₃ ceramic. *Chalcogenide Letters*, **8**(8), 505–510 (2012).
15. A. K. Jonscher, The ‘universal’ dielectric response. *Nature*, **267**, 673–679 (1977).
16. T. Hauke, R. Steinhause, W. Seifert, H. Beige, and M. Kamlah, Modeling of poling behavior of ferroelectric 1–3 composites. *Journal of Applied Physics*, **89**(9), 5040–5047 (2001).
17. J. Ma, C. Z. Chen, D. G. Wang, X. G. Meng, and J. Z. Shi, Influence of the sintering temperature on the structural feature and bioactivity of sol-gel derived SiO₂-CaO-P₂O₅ bioglass. *Ceramics International*, **36**, 1911–1916 (2010).
18. M. G. Cerruti, D. Greenspan, and K. Powers, An analytical model for the dissolution of different particle size samples of Bioglass ((R)) in TRIS-buffered solution. *Biomaterials*, **26**(24), 4903–4911 (2005).
19. D. A. Cortés, A. Medina, J. C. Escobedo, S. Escobedo, and M. A. López, “Effect of wollastonite ceramics and bioactive glass on the formation of a bonelike apatite layer on a cobalt base alloy. *Journal of Biomedical Materials Research part A*, **70**, 341–346 (2004).
20. J. P. Nayak, S. Kumar, and J. Bera, Sol-gel synthesis of bioglass-ceramics using rice husk as source for silica and its characterization. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **356**, 1447–1451 (2010).

This article was downloaded by: [Chiang Mai University]
On: 27 April 2014, At: 03:45
Publisher: Taylor & Francis
Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered
office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Integrated Ferroelectrics: An International Journal

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

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

Effect of Camphor Addition on Mechanical Properties and Bioactivity of P_2O_5 -CaO-Na₂O Bioactive Glass

Sutatip Thonglem ^a, Gobwute Rujijanagul ^{a b}, Sukum Eitssayeam ^{a b},
Tawee Tunkasiri ^b & Kamonpan Pengpat ^{a b}

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

^b Materials Science Research Center, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai, 50200, Thailand

Published online: 30 May 2013.

To cite this article: Sutatip Thonglem, Gobwute Rujijanagul, Sukum Eitssayeam, Tawee Tunkasiri & Kamonpan Pengpat (2013) Effect of Camphor Addition on Mechanical Properties and Bioactivity of P_2O_5 -CaO-Na₂O Bioactive Glass, *Integrated Ferroelectrics: An International Journal*, 142:1, 135-143, DOI: [10.1080/10584587.2013.780550](https://doi.org/10.1080/10584587.2013.780550)

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/10584587.2013.780550>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

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

This article may be used for research, teaching, and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, redistribution, reselling, loan, sub-licensing, systematic supply, or distribution in any form to anyone is expressly forbidden. Terms &

Conditions of access and use can be found at <http://www.tandfonline.com/page/terms-and-conditions>

Effect of Camphor Addition on Mechanical Properties and Bioactivity of P_2O_5 -CaO-Na₂O Bioactive Glass

SUTATIP THONGLEM,¹ GOBWUTE RUJJANAGUL,^{1,2}
SUKUM EITSSAYEAM,^{1,2} TAWEE TUNKASIRI,²
AND KAMONPAN PENGPAT^{1,2,*}

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

²Materials Science Research Center, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand

In this work, we have studied the effects of camphor addition on the properties of porous ceramics of P_2O_5 -CaO-Na₂O glass for biomedical applications. Mixed powders were formed into pellets and subsequently sintered at the temperatures ranging between 550 and 650°C. The sintered ceramics were investigated in terms of pore characteristics, phase formation, and in vitro bioactivity. The pore sizes of the structures were observed by SEM to be in the range of 150–400 μm. XRD results revealed that calcium phosphate and sodium phosphate phases were formed in the porous ceramics. In vitro bioactivity was assessed in SBF solution and the results confirm the formation of apatite like cells on the surface of all glass ceramic compositions.

Keywords P_2O_5 -CaO-Na₂O glass; Porous ceramics; Calcium phosphate

1. Introduction

Bioactive ceramics such as hydroxyapatite, β -tricalcium phosphate, silicate based glass and phosphate based glass have been of much interest for biomedical applications [1–7], particularly, phosphate based glass, as it has greater osteoblastic activity comparing to hydroxyapatite [8, 9]. P_2O_5 -CaO-Na₂O glass is one of the bioactive phosphate based glasses, which has already played a vital role in areas of clinical medicine [9–13].

P_2O_5 -CaO-Na₂O glasses were found to exhibit low thermal parameters (glass transition temperature (T_g), crystallization temperature (T_x) and melting point (T_m)), depending on the amount of CaO content in glass composition [9–12]. CaO also has a strong effect in reducing the CaO dissolution rate in distilled water and simulated body fluid [SBF]. The thermal parameters increased and dissolution rate decreased with increasing CaO content as the network of cross-linked PO_4^{3-} groups with Ca^{2+} are stronger than that of the chain structure of PO_4^{3-} groups with Na^+ [9, 13]. The suitable composition of this glass system was found for samples where the amount of P_2O_5 was more than 40 mol% especially for the 45 mol% sample which also possessed good biocompatibility [9, 10]. Phosphate phases

Received June 30, 2012; in final form October 15, 2012.

*Corresponding author. E-mail: kamonpan.p@cmu.ac.th

which are essential in controlling biocompatibility can be formed in this P_2O_5 -CaO-Na₂O glass system [11].

Porosity also plays an important role in bone substitute applications for bone tissue regeneration, cell increment and drug delivery. Dimension, morphology and distribution of pores are important factors to control bone tissue regeneration and a pore size range of 100–400 μm has been accepted as a suitable condition for cell in growth. Moreover, interconnectivity of pores in substitute bone is equally important for bone tissue regeneration, which allows penetration of the osteoblast-like cells [14, 15]. Porous structure was formed by including volatile materials which are burnt out during sintering. The volatile materials used were organic compounds such as paraffin, naphthalene, carbon, starch, flour, hydrogen peroxide and polymers. The pores characteristics (fraction, size, morphology and distribution) were controlled by the type, amount and properties of the volatile materials and the evaporation and sublimation mechanisms of the volatile materials during the burn out process [14, 15]. In addition, Ramay and Zhang [16] prepared porous hydroxyapatite scaffolds by a combination of gel-casting and polymer sponge methods. Their results showed that the scaffolds prepared have an open, uniform and interconnected porous structure with a pore size range of 200–400 μm . Due to the low sintering temperatures of P_2O_5 -CaO-Na₂O glass production, low boiling point volatile materials should be considered.

In this study, camphor ($C_{10}H_{16}O$) was chosen as a suitable volatile material for forming P_2O_5 -CaO-Na₂O porous ceramics because the evaporation process of camphor can be completed at its boiling point as low as 204°C (Materials Safety Data Sheets: (MSDS)). The influence of camphor addition on the porosity of the prepared ceramics with various compositions of P_2O_5 -CaO-Na₂O glasses and a comparison of their properties with that of natural bone were reported.

2. Experimental

2.1 Glass Preparation

Three glasses were prepared from $(NH_4)_2HPO_4$, CaCO₃ and Na₂CO₃ with nominal compositions as shown in Table 1. The precursors were weighed and melted in an alumina crucible at 1200°C for 1 hour in an electric furnace. The homogeneous melts were quenched to room temperature onto a stainless steel mold and the quenched melts was subsequently pressed by another stainless steel plate to avoid crystallization. An automatic milling machine was employed for grinding the prepared glasses into a fine glass powder of about 2 μm in size.

Table 1
Nominal glass compositions, thermal parameters and sample codes used.

Code	Content (mol%)			Thermal Parameter (°C) [17]		
	P ₂ O ₅	CaO	Na ₂ O	T _g	T _{x1}	T _{x2}
P ₄₅ C ₃₂ N ₂₃	45	32	23	440	578	—
P ₄₅ C ₃₆ N ₁₉	45	36	19	446	564	593
P ₄₅ C ₄₀ N ₁₅	45	40	15	455	606	625

2.2 Preparation of Porous Ceramics Using Camphor

The three glass powders (70 wt%) were mixed with camphor (30 wt%) and the batches were pressed into pellets. The pellets were sintered in an electric furnace using a 3-stage schedule, including heating from room temperature to 204°C (boiling point of camphor) with heating rate of 5°C/min for 1 h (to burn off the camphor), afterward heating to the sintering temperature with heating rate of 5°C/min for 2 h, and finally cooling down to room temperature at a cooling rate of 5°C/min. Sintering temperatures, ranging between 550 to 650°C were employed as they are in the range of the crystallization temperatures of this P_2O_5 -CaO-Na₂O glass system as shown in Table 1 [17].

2.3 Characterization of the Porous Ceramics

The density and apparent porosity analysis of the porous ceramics were measured at room temperature via ASTM C20-00 (2010) Standard test methods. The shape and size of pores were investigated by scanning electron microscopy (SEM: JSM-6335F). Strength was measured using a universal testing machine (Instron model 55R4502) in compressive stress mode. The crystal structures of the porous ceramics were identified by X-ray diffraction (XRD: Bruker AXS D8 ADVANCE) and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX). Microstructures of the prepared ceramics were investigated by scanning electron microscopy (SEM: JSM-6335F).

2.4 In Vitro Bioactivity

Simulated body fluid (SBF) is an acellular solution with ion concentration similar to those of blood plasma, in order to reproduce formation of apatite on bioactive materials *in vitro* [18]. The SBF was prepared by dissolving reagent-grade chemicals in deionized water. The reagent-grade chemicals consisted of sodium chloride (NaCl), sodium hydrogen carbonate (NaHCO₃), potassium chloride (KCl), di-potassium hydrogen phosphate trihydrate ($K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$), magnesium chloride hexahydrate ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$), calcium chloride ($CaCl_2$) and sodium sulfate (Na_2SO_4). The solution was buffered to pH standards with Tris-hydroxymethylaminomethane ((HOCH₂)₃CNH₂)(Tris)) and hydrochloric acid (HCl) [19]. In vitro studies showed that when hydroxyapatite [20], silicate-based glass [6, 21] and phosphate-based glass [22–23] were immersed in SBF, apatite formation could be reproduced on their surfaces. These apatite layers are chemically and structurally equivalent to the mineral phase in bone.

In this study, the samples were immersed separately in solutions of SBF under a static regime [24] and stored with constant volume in the incubation apparatus for 7 days at a temperature of 37°C. After being immersed, the ceramics were rinsed with deionized water and dried in desiccators at room temperature [21]. The ceramics were then analyzed using SEM and energy dispersive spectroscopy (EDX) to investigate apatite formation.

3. Results and discussion

3.1 Phase Formation

The XRD patterns of all porous ceramics after sintering are shown in Fig. 1. The crystalline phase precipitated in sintered ceramics could be clearly assigned to four phases comprising two calcium phosphate phases and two sodium phosphate phases (with the same composition). The calcium phosphate phases were $Ca_2P_2O_7$ (JCPDS file no. 73-0440) and

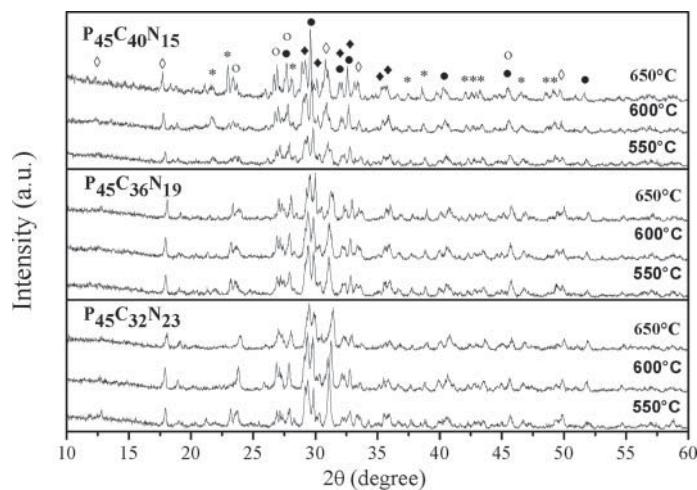


Figure 1. XRD patterns of all ceramics and of β -Ca₂P₂O₇ phase file no. 03-0604 (●), Ca₂P₂O₇ phase file no. 73-0440 (○), NaPO₃ phase file no. 76-0788 (◆), NaPO₃ phase file no. 11-0650 (◇) and unknown (*).

β -Ca₂P₂O₇ (JCPDS file no. 03-0604) while sodium phosphate phases were NaPO₃ compounds with different JCPDS file no. of 11-0650 and 76-0788. The sodium phosphate phases increased with increasing sintering temperature to near crystallization temperature at T_{x1} and decreased with increasing sintering temperature above T_{x1} . Calcium phosphate phases were formed at the sintering temperature near crystallization temperature at T_{x2} . The $P_{45}C_{40}N_{15}$ sample that was sintered at 650°C contained the highest amount of β -Ca₂P₂O₇ phase, which is considered to be suitable for bioactive applications [8, 9].

3.2 Compressive Stress and Density

Fig. 2 shows the results of density and compressive stress of porous ceramics at various sintering temperatures. For the high Na₂O content glasses of $P_{45}C_{32}N_{23}$ and $P_{45}C_{36}N_{19}$,

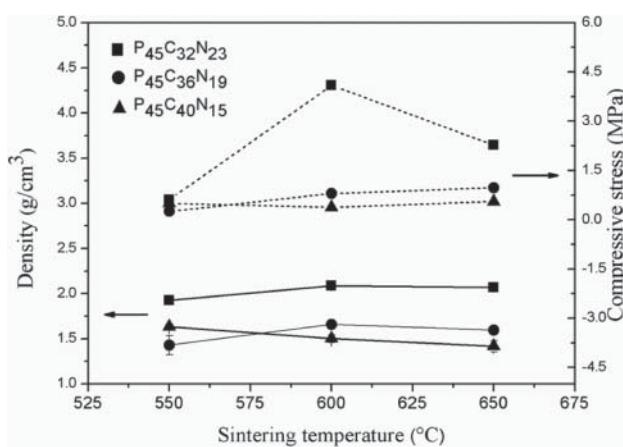


Figure 2. Relationship between compressive stress and density of porous ceramics.

the increase in sintering temperature from 500 to 600°C improve the compressive stress and density of the porous ceramics, while further increasing of the sintering temperature up to 650°C decreased both values. For the lowest Na₂O content glass of P₄₅C₄₀N₁₅, both compressive stress and density decreased with increasing sintering temperature.

3.3 Porosity

Fig. 3(a) shows apparent porosity of the three glass sample series. As expected, opposite trends between porosity and density were observed. It can be seen that the P₄₅C₃₂N₂₃ samples have lowest porosity ranging between 20–35%, while those of P₄₅C₃₆N₁₉ and P₄₅C₄₀N₁₅ were between 40–50%. Pore morphologies of all prepared porous ceramics are closely similar as shown in Fig. 4, showing fracture images of the three ceramics sintered at the temperature of 650°C. The average pore size shown in Fig. 3(b) revealed the similar trends for all samples with sizes ranging between 150–400 μm, which is suitable for cell growth as described in previous works [14, 15]. However, poorly interconnect pores were formed by the evaporation process of camphor.

The changes in density and compressive strength depend very much on the structure of the glass network. In general, the basic building blocks in the P₂O₅-CaO-Na₂O glass consist of chain structures of PO₄³⁻ tetrahedral structural units while the modifier ions of Ca²⁺ and Na⁺ act as charge compensators. The divalent cations Ca²⁺ can form cross-links between non-bridging oxygen atoms of two different PO₄³⁻ tetrahedral chains, leading to the strengthening of phosphate glass network [9, 13]. The density data of the porous sodium calcium phosphate glasses in Fig. 2, shows the lower density values of high CaO samples (P₄₅C₃₆N₁₉ and P₄₅C₄₀N₁₅), which may be attributed to the crystallization of some crystal phases during sintering. Sodium phosphate and calcium phosphate phases are distributed throughout the glass matrices as can be seen in the larger magnification micrographs in Fig. 5 as investigated by EDS. It is interesting to mention that the high Na₂O content samples (P₄₅C₃₂N₂₃ and P₄₅C₃₆N₁₉) contain the highest amount of NaPO₃ phases especially at low sintering temperatures (550 and 600°C). The surface crystallization of these crystal phases with needle like shape occurred as shown in Fig. 5, or the bright spots in the lower magnification micrographs in Fig. 4(a) and (b) of the ceramic fracture surfaces. This may reduce the pores and enhance the densification in the glass matrix by

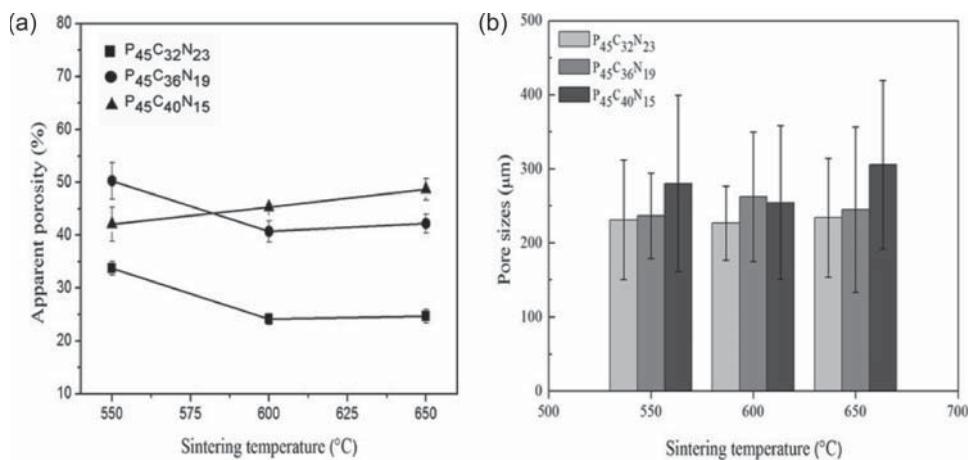


Figure 3. (a) Percentage of apparent porosity and (b) pore size of porous ceramics.

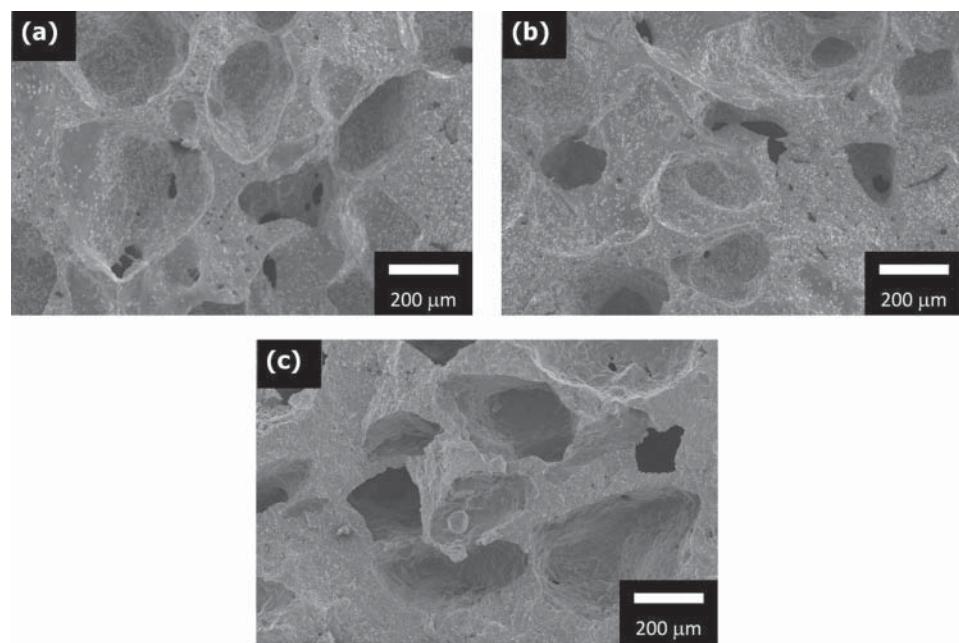


Figure 4. The fracture images of porous ceramics sintered at 650°C: (a) $P_{45}C_{32}N_{23}$, (b) $P_{45}C_{36}N_{19}$ and (c) $P_{45}C_{40}N_{15}$.

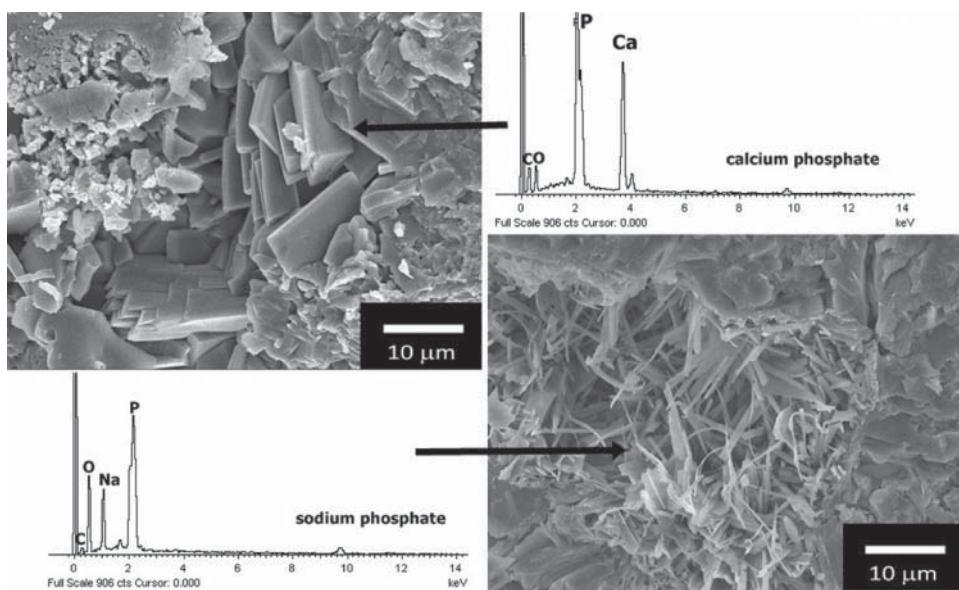


Figure 5. Energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX) of calcium phosphate and sodium phosphate phases formed on porous ceramics after sintering at 650°C.

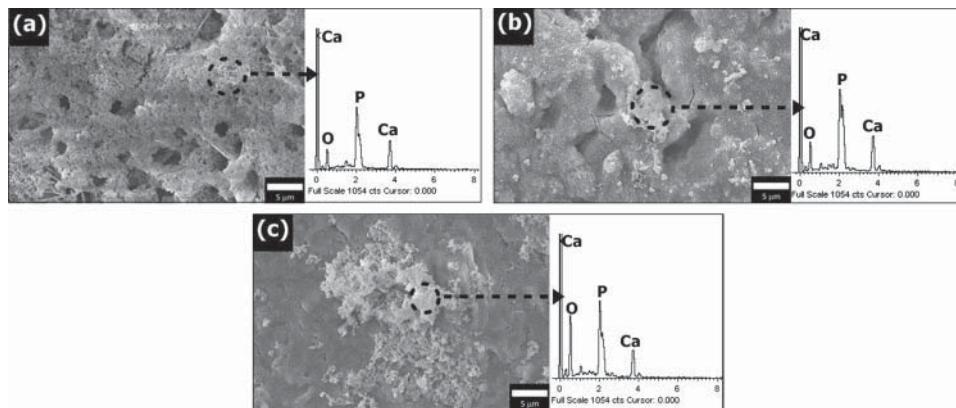


Figure 6. Microstructures and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX) of porous ceramics after sintering at 650° after immersion in SBF solution for 7 days: (a) $P_{45}C_{32}N_{23}$, (b) $P_{45}C_{36}N_{19}$, (c) $P_{45}C_{40}N_{15}$ samples.

pulling in the glass particles to be closely attached to each other during sintering. This may result in the highest compressive stress and density values and lowest porosity values of the $P_{45}C_{32}N_{23}$ ceramics.

3.4 Assessment of Bioactive in Vitro

The bioactivity of porous ceramics was assessed in vitro using SBF solution for 7 days and the results are shown in Fig. 6. Formation of bone like apatite layers during bioactivity experiments was evaluated by the investigation of surface morphology. SEM and EDX were used to detect chemical composition of this apatite layer. Apatite-like layers were found to form on the surface of all calcium phosphate porous ceramics, confirmed by EDS spectra where phosphorus (P), calcium (Ca) and oxygen (O) atoms were detected in the apatite layer. On each surface, the formation of individual apatite grains like spherical balls, with diameters in the range of nanometers are clearly revealed. Apatite cell growth increases with increasing Na_2O content [19–20]. Samples having sodium phosphate crystals as a major phase exhibit better apatite cell growth.

The mechanism of apatite cells formation may be explained by initial dissolution of Na^+ and Ca^{2+} ions from the surface of ceramics which accelerate apatite nucleation in SBF solution [19, 22]. The dissolution rates of calcium phosphate phases are lower than that of sodium phosphate phases as the network structure of PO_4^{3-} groups forming cross-links with Ca^{2+} is stronger than that of PO_4^{3-} groups forming chain structure with Na^+ [9, 13]. Therefore, the $P_{45}C_{32}N_{23}$ sample series (Fig. 4(a)) with highest Na_2O content and containing $NaPO_3$ as a major phase possesses the optimum bioactivity as compared to the other samples.

4. Conclusion

Porous ceramics from the P_2O_5 - CaO - Na_2O glass system were successfully produced by camphor addition. Changes in CaO/Na_2O ratio played an important role in controlling the densification and phase formation of the ceramics. The pore sizes formed by burnt out camphor were in a range of 150–400 μm for all sample conditions, and are suitable for cell

growth. The crystalline phases precipitated in sintered ceramics could be clearly assigned to calcium phosphate and sodium phosphate phases. In vitro study revealed the formation of apatite layers for all porous ceramics with the maximum apatite cell growth found in the $P_{45}C_{32}N_{23}$ sample series with the highest content of Na_2O and containing sodium phosphate as a major phase.

Acknowledgments

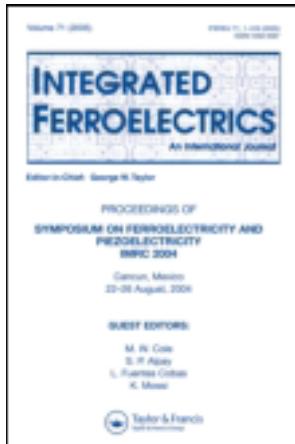
We wish to thank the National Research University Project under Thailand's Office of the Higher Education Commission (OHEC) for financial support. The authors would also like to thank the Thailand Research Fund (TRF), Faculty of Science and the Graduate School Chiang Mai University for financial support.

Reference

1. F. Rahimi, B. T. Maurer, and M. G. Enzweiler, Coralline hydroxyapatite: A bone graft alternative in foot and ankle surgery, *J. Foot. Ankle. Surg.*, **36** 192–203 (1997).
2. S. H. Rhee, Synthesis of hydroxyapatite via mechanochemical treatment. *Biomaterials*, **23** 1147–1152 (2002).
3. F-H. Lin, C-J. Liao, K-S. Chen, J-S. Sun, and C-P. Lin, Petal-like apatite formed on the surface of tricalcium phosphate ceramic after soaking in distilled water. *Biomaterials*, **22** 2981–2992 (2001).
4. S-C. Liou and S-Y. Chen, Structural characterization of nano-sized calcium deficient apatite powders. *Biomaterials*, **23** 4541–4547 (2002).
5. D. C. Clupper, J. J MecholskyJr, G. P. LaTorre, and D. C. Greenspan, Bioactivity of tape cast and sintered bioactive glass-ceramic in simulated body fluid. *Biomaterials*, **23** 2599–2606 (2002).
6. R. K. Singh, G. P. Kothiyal, and A. Srinivasan, Bioactivity of SiO_2 – CaO – P_2O_5 – Na_2O glasses containing zinc–iron oxide. *Appl. Surf. Sci.*, **255** 6827–6831 (2009).
7. V. Rajendran, A. V. G. Devi, M. Azooz, and F. H. El-Batal, Physicochemical studies of phosphate based P_2O_5 – Na_2O – CaO – TiO_2 glasses for biomedical applications. *J. Non-Cryst. Solids*, **353** 77–84 (2007).
8. W. C. A. Vrouwenvelder, C. G. Groot, and K. de Groot, Histological and biochemical evaluation of osteoblasts cultured on bioactive glass, hydroxyapatite, titanium alloy, and stainless steel. *J. Biomed. Mater. Res.*, **27** 465–475 (1993).
9. Hin, T. W., Engineering Materials for Biomedical Applications, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd (2004).
10. K. Franks, I. Abrahams, G. Georgiou, and J. C. Knowles, Investigation of thermal parameters and crystallisation in a ternary CaO – Na_2O – P_2O_5 -based glass system. *Biomaterials*, **22** 497–501 (2001).
11. 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*, **25** 491–499 (2004).
12. 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*, **25** 501–507 (2004).
13. Z. M. Da Costa, W. M. Pontuschka, J. M. Giehl, and C. R. Da Costa, ESR dosimeter based on P_2O_5 – CaO – Na_2O glass system. *J. Non-Cryst. Solids*, **352** 3663–3667 (2006).
14. I. Sopyan, M. Mel, S. Ramesh, and K. A. Khalid, Porous hydroxyapatite for artificial bone applications. *Sci. Techol. Adv. Mater.*, **8** 116–123 (2007).
15. J. Sundaram, T. D. Durance, and R. Wang, Porous scaffold of gelatin–starch with nanohydroxyapatite composite processed via novel microwave vacuum drying. *Acta.Biomat.*, **4** 932–942 (2008).

16. H. R. Ramay and M. Zhang, Preparation of porous hydroxyapatite scaffolds by combination of the gel-casting and polymer sponge methods. *Biomaterials*, **24** 3293–3302 (2003).
17. S. Thonglem, K. Pengpat, G. Rujijanagul, S. Eitssayeam, S. Punyanitya, and T. Tunkasiri, Effects of CaO on Properties of P_2O_5 –CaO–Na₂O Glasses and Glass Ceramics, *Journal of Metals. Materials and Minerals*, **20** 173–177 (2010).
18. Y. Zhang and J. D. Santos, Microstructural characterization and in vitro apatite formation in CaO–P₂O₅–TiO₂–MgO–Na₂O glass-ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **21** 169–175 (2001).
19. T. Kokubo and H. Takadama, How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity?. *Biomaterials*, **27** 2907–2915 (2006).
20. H-H. Kim, T. Himeno, T. Kokubo, and T. Nakamura, Process and kinetics of bonelike apatite formation on sintered hydroxyapatite in a simulated body fluid. *Biomaterials*, **26** 4366–4373 (2005).
21. J. P. Nayak and K. J. Bera, Sol–gel synthesis of bioglass-ceramics using rice husk ash as a source for silica and its characterization. *J. Non-Cryst. Solids*, **356** 1447–1451 (2010).
22. A. Arvidsson, V. Franke-Stenport, M. Arvidsson, P. Kjellin, Y-T. Sul, and A. Wennerberg, Formation of calcium phosphates on titanium implants with four different bioactive surface preparations. An in vitro study. *J. Mater Sci: Mater Med*, **18** 1945–1954 (2007).
23. A. S. Monem, H. A. ElBatal, E. M. A. Khalil, M. A. Azooz, and Y. M. Hamdy, In vivo behavior of bioactive phosphate glass-ceramics from the system P_2O_5 –Na₂O–CaO containing TiO₂. *J. Mater Sci: Mater Med*, **19** 1097–1108 (2008).
24. G. Lutišanová, E. Kuzielová, M. T. Palou, and J. Kozánková, Static and dynamic in vitro test of bioactivity of glass ceramics. *Ceramics-Silikáty* **55** 106–113 (2011).

This article was downloaded by: [Chiang Mai University]
On: 27 April 2014, At: 03:42
Publisher: Taylor & Francis
Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered
office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Integrated Ferroelectrics: An International Journal

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

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

Microstructure and Dielectric Properties of Bismuth Germanate Glass-Ceramics

Puripat Kantha ^a , Nuttapon Pisitpipathsin ^a & Kamonpan Pengpat ^a

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

Published online: 30 May 2013.

To cite this article: Puripat Kantha , Nuttapon Pisitpipathsin & Kamonpan Pengpat (2013) Microstructure and Dielectric Properties of Bismuth Germanate Glass-Ceramics, Integrated Ferroelectrics: An International Journal, 142:1, 79-86, DOI: 10.1080/10584587.2013.780406

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/10584587.2013.780406>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

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

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

Microstructure and Dielectric Properties of Bismuth Germanate Glass-Ceramics

PURIPAT KANTHA, NUTTAPON PISITPIPATHSIN,
AND KAMONPAN PENGPAT*

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

Bismuth germanate composites containing Bi_2GeO_5 - $Bi_4Ge_3O_{12}$ phases were prepared by glass ceramic method and sintering techniques. The existences of three bismuth germanate crystals of Bi_2GeO_5 , $Bi_4Ge_3O_{12}$ and $BiBO_3$ were found in XRD patterns. The amount of each phase depended mostly on the sintering temperature where the $Bi_4Ge_3O_{12}$ phase was found to increase with increasing sintering temperature. The mixing of round and pyramidal shape crystals was observed in the sample sintered at 650°C. This gave rise to the improvement in its dielectric properties where the ϵ_r was found to increase from ~78 to ~395 for the sample sintered at 500°C and 650°C, respectively. Moreover, the $\tan\delta$ was found to decrease greatly with increasing sintering temperature. Thus, this Bi_2GeO_5 - $Bi_4Ge_3O_{12}$ composite may be considered as a promising candidate of microwave dielectric materials.

Keywords Bismuth germanate; glass-ceramics; dielectric properties

1. Introduction

Glass ceramics, having properties between glass and crystal, have shown a great potential in electroceramic design, preparation and application. Thus many glass ceramic compositions are being intensively studied and developed. A glass ceramic embedded with Bi_2GeO_5 crystals is one of particular interest as it is an environmentally friendly material and it was found to exhibit ferroelectric properties as first reported by Pengpat and Holland [1, 2]. After that, our work has been on the fabrication of these glass ceramics and we reported that it has a large dielectric constant (ϵ_r) of 77 with a low dielectric loss ($\tan\delta$) of about 0.005 which suits the requirements for use in microwave devices [3, 4]. The ϵ_r of Bi_2GeO_5 glass ceramics was found to increase up to 246 with a low $\tan\delta$ after being annealed at 375°C for 12 h, due to the enhanced crystallinity of the glass ceramics [5]. However, these Bi_2GeO_5 crystals, having needle like shape, were crystallized near the surface and distributed heterogeneously within the bulk glass matrix. This non-uniform distribution together with the large amount of residual glass left in the glass matrix may cause the reduction in dielectric constant of the overall bulk glass ceramics. In order to enhance the electrical properties of these glass ceramics, the amount of Bi_2GeO_5 crystals should be increased and distributed homogenously in the samples.

Received June 29, 2012; in final form October 15, 2012.

*Corresponding author. E-mail: kamonpan.p@cmu.ac.th

In general, to produce materials for use in microwave devices, the conventional sintering method has been utilized due to its low cost and easier preparation in comparison to other methods of production. However, the Bi_2GeO_5 phase cannot be prepared by this method due to the metastable form of the Bi_2GeO_5 phase [1–2], thus making it difficult to synthesis by the conventional mixed-oxide method. Therefore, the glass ceramic route was chosen to prepare the pure Bi_2GeO_5 phase before the sintering method.

In this work, pure Bi_2GeO_5 glass ceramic was reground and pressed into pellets in order to enhance the surface area of the Bi_2GeO_5 crystals. This action may help to homogeneously distribute the ground Bi_2GeO_5 crystals within the pressed glass ceramic pellets or compacts. The pressed compacts were then subjected to the sintering method at different temperatures in order to recrystallize and form dense body of glass ceramic samples with mixed phases between Bi_2GeO_5 and $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$. The cubic phase of $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (non-ferroelectric phase) is actually one of most interest for bismuth germanate phases from the Bi_2O_3 - GeO_2 glass system, as it possesses valuable electrical properties [6–9]. Therefore, we assume that mixing between $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ and Bi_2GeO_5 phases may help to improve the dielectric properties of these composites as similar results were reported by other studies of binary systems of BNLT-BZT [10] and BNLT-BT ceramics [11]. Phase formation and microstructure of the as-sintered samples were then investigated using X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) techniques. The physical and electrical properties of the sintered glass ceramics were finally characterized and discussed.

2. Experiments

2.1. Glass-ceramics Preparation

The glass ceramic route was employed for growing pure bismuth germanate (Bi_2GeO_5) crystals in the glass matrix following procedures from our previous work [1–5]. Bismuth oxynitrate ($\text{BiONO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), reagent grade germanium dioxide (GeO_2) and boron oxide (B_2O_3) were used as starting materials and weighed according to the composition of 60 mol% $\text{BiO}_{1.5}$: 20 mol% GeO_2 : 20 mol% $\text{BO}_{1.5}$. The mixed powders were melted in a Pt crucible at 1075°C for 15 min and splat-quenched on a stainless steel plate at room temperature to form glass. The as-received glasses were subjected to a heat treatment schedule, in order to form pure Bi_2GeO_5 phase, of 18 h at 475°C using heating and cooling rates of 5 and 10°C/min respectively. After that, all samples were ground and made into pellets of 10 mm diameter using uniaxial pressing. The pellets were subsequently sintered between 500°C and 650°C in an electric furnace under a controlled heating and cooling rate of 5°C/min with a dwell time of 4 h to recrystallize and achieved a dense body for the Bi_2GeO_5 - $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ glass ceramic samples.

2.2. Glass-ceramics Characterization

After sintering, X-ray diffraction with $\text{CuK}\alpha$ radiation and scanning electron microscopy (SEM) were used to investigate the phase formation and microstructure of Bi_2GeO_5 - $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ glass ceramic samples. For dielectric measurements, two flat circular surfaces of the selected glass ceramic samples were polished and coated with silver paste as electrodes for electrical contact. The capacitance and loss tangent ($\tan\delta$) with variation of temperature between room temperature and 500°C were measured using a LCR meter over a frequency range of 1–100 kHz. The dielectric constant (ϵ_r) was calculated from the capacitance by

the following equation [12]:

$$\varepsilon_r = Cd/\varepsilon_0 A \quad (1)$$

where C is the capacitance (farads; F), ε_0 is the free space dielectric constant value (8.854×10^{-12} F/m), A is the electrode area (m^2) and d is the thickness (m) of the glass-ceramic sample.

3. Results and Discussion

3.1. Phase Formation

Phase formation investigation of the bismuth germanate glass ceramics sintered at various temperatures was carried out by XRD and their diffraction peaks are illustrated in Fig. 1. The main diffraction peaks of all recrystallized glass ceramic samples contained Bi_2GeO_5 phase with orthorhombic structure (JCPDS file no. 036-0289) after being sintered at 500°C , similar to that of non-recrystallized Bi_2GeO_5 glass ceramics as reported by Pengpat and Kantha [1–5]. The diffraction peaks of the interested bismuth germanate phase: cubic $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (JCPDS file no. 034-0416) were also found to coexist with the main phase for all sintered samples. The $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ phase increased gradually with increasing sintering temperature and then started to be the dominant phase with a smaller amount of Bi_2GeO_5 phase in the glass ceramic samples sintered at temperatures from 600°C and higher. This is consistent with the results reported in [1–2] as the $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ phase preferred to crystallize in the glass matrix after heat-treatment above 545°C . However, a phase of BiBO_3

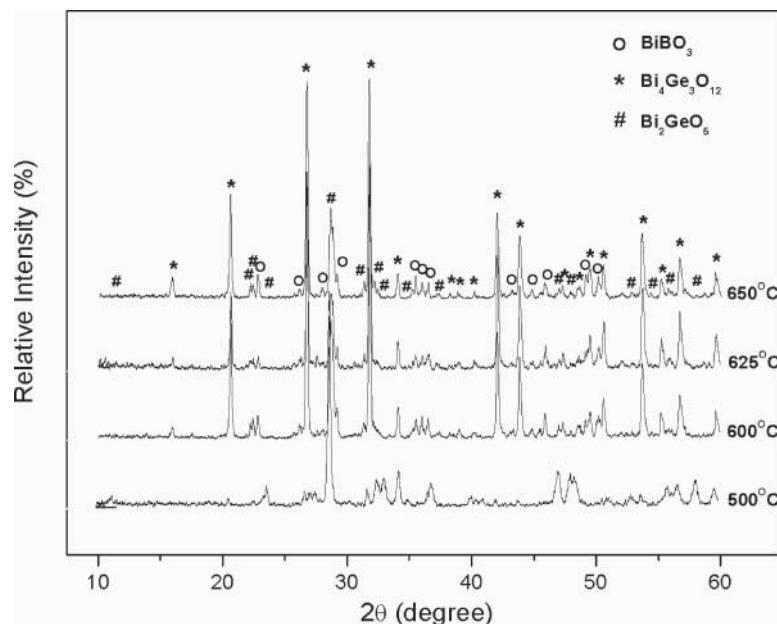


Figure 1. XRD patterns of bismuth germanate glass ceramics recrystallized at various sintering temperatures.

(JCPDS file no. 27-320) was also observed in those glass ceramic samples which may be due to compositional fluctuation during sintering.

3.2. Density and Surface Morphology

Figure 2 shows the SEM micrographs of the as-sintered surfaces of all bismuth germanate glass ceramics. It can be clearly seen that at the higher sintering temperature, lower amounts of pores were observed in the surface of the glass ceramic samples. This agrees well with the density data where the density value increased at higher sintering temperature as shown in Fig.3. From the SEM micrographs in Fig. 2, not only the reduction of porosity was found but also an alteration of morphology was observed with increasing the sintering temperature. At lower sintering temperature, an agglomeration of round shape crystals was revealed while two different types of round and pyramidal shape crystals were observed in the glass ceramic sample sintered at the highest temperature of 650°C. These pyramidal crystals may be $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ phase, similar to the work done by Souza [7] who studied the $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ glass ceramic of the $\text{BiO}_{1.5}\text{-BO}_{1.5}\text{-GeO}_2$ system. However, Bi_2GeO_5 and BiBO_3 phases were not obviously distinguished from the corresponding SEM micrographs.

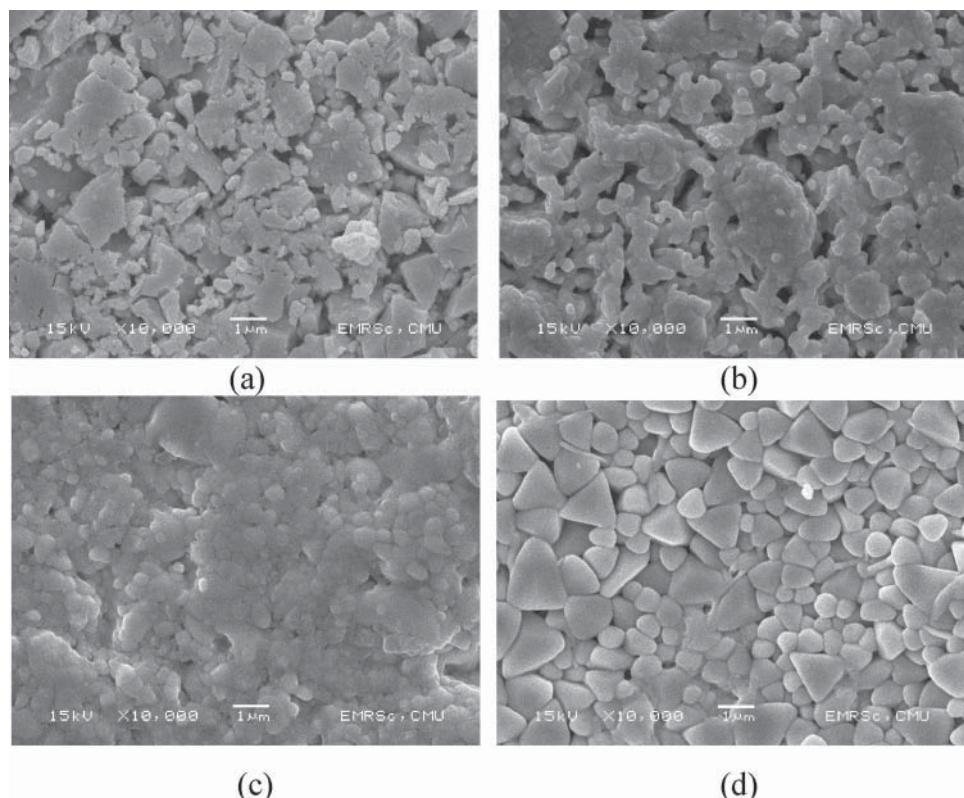


Figure 2. SEM micrographs of bismuth germanate glass ceramics subjected to various sintering temperatures: (a) 500°C, (b) 600°C, (c) 625°C and (d) 650°C.

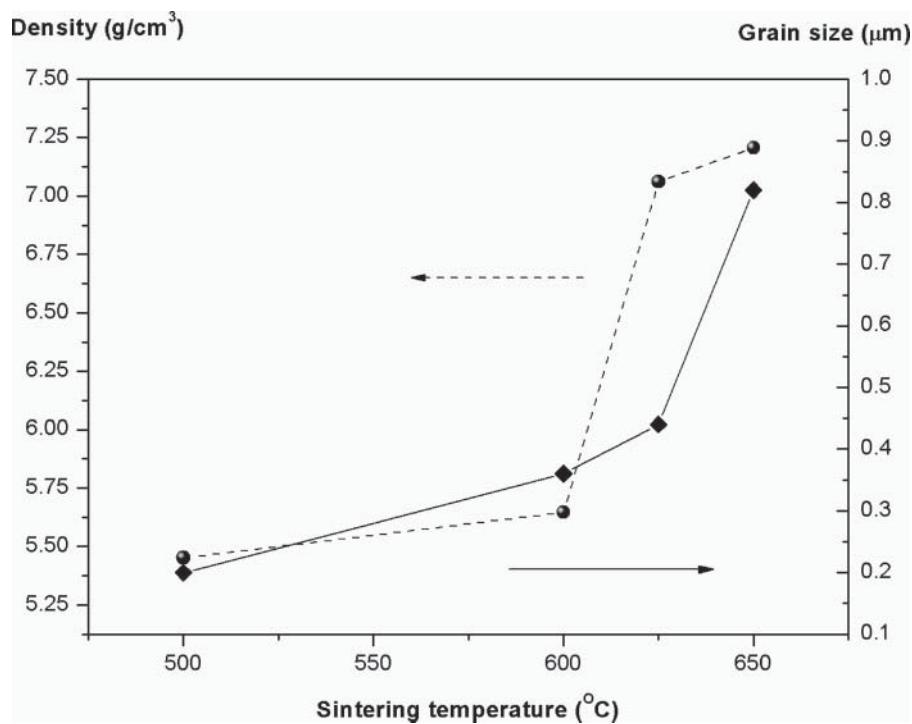


Figure 3. Density and average grain size of bismuth germanate glass ceramics sintered at different temperatures.

3.3. Dielectric Properties

Figure 4 shows the temperature dependence of the dielectric constant (ε_r) and dielectric loss ($\tan\delta$) of sintered bismuth germanate ($\text{Bi}_2\text{GeO}_5\text{-Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$) glass ceramics measured at different frequencies. All recrystallized bismuth germanate glass ceramics exhibited a higher dielectric constant with increasing temperature (from room temperature to 500°C) with dielectric constant decreasing with increasing frequency. This behavior is consistent with that of relaxor-like ferroelectrics [13]. Higher values of ε_r at lower frequencies could be due to the contribution from many different types of polarizations (i.e., interfacial, dipolar, atomic, ionic or electronic contribution) in the material, with some of that polarization having less contribution to ε_r at high frequency [13]. Not only that, dielectric anomalies, indicating some phase transition (T_x) at around 200–400°C, were found in $\text{Bi}_2\text{GeO}_5\text{-Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ glass ceramic samples sintered at 600 to 650°C, while the sample sintered at 500°C showed no transition in both ε_r and $\tan\delta$ curves. The glass ceramic sample sintered at 500°C contained Bi_2GeO_5 as the major phase, therefore the phase transition may not be observed for this sample as the Bi_2GeO_5 single crystal has a high phase transition temperature of more than 527°C [1]. For the samples sintered at higher temperatures (600–650°C), the phase transition T_x may be attributed to some structural change of the $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, which was found to be a major phase in those high sintering temperature ceramics, as confirmed by the XRD patterns in Fig. 1. Moreover, the higher the sintering temperature, the more profound relaxor behavior was obtained.

Considering the dielectric loss ($\tan\delta$) of $\text{Bi}_2\text{GeO}_5\text{-Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ glass ceramics, it was found that the $\tan\delta$ of all sintered glass ceramics exhibited a strong dependence with both

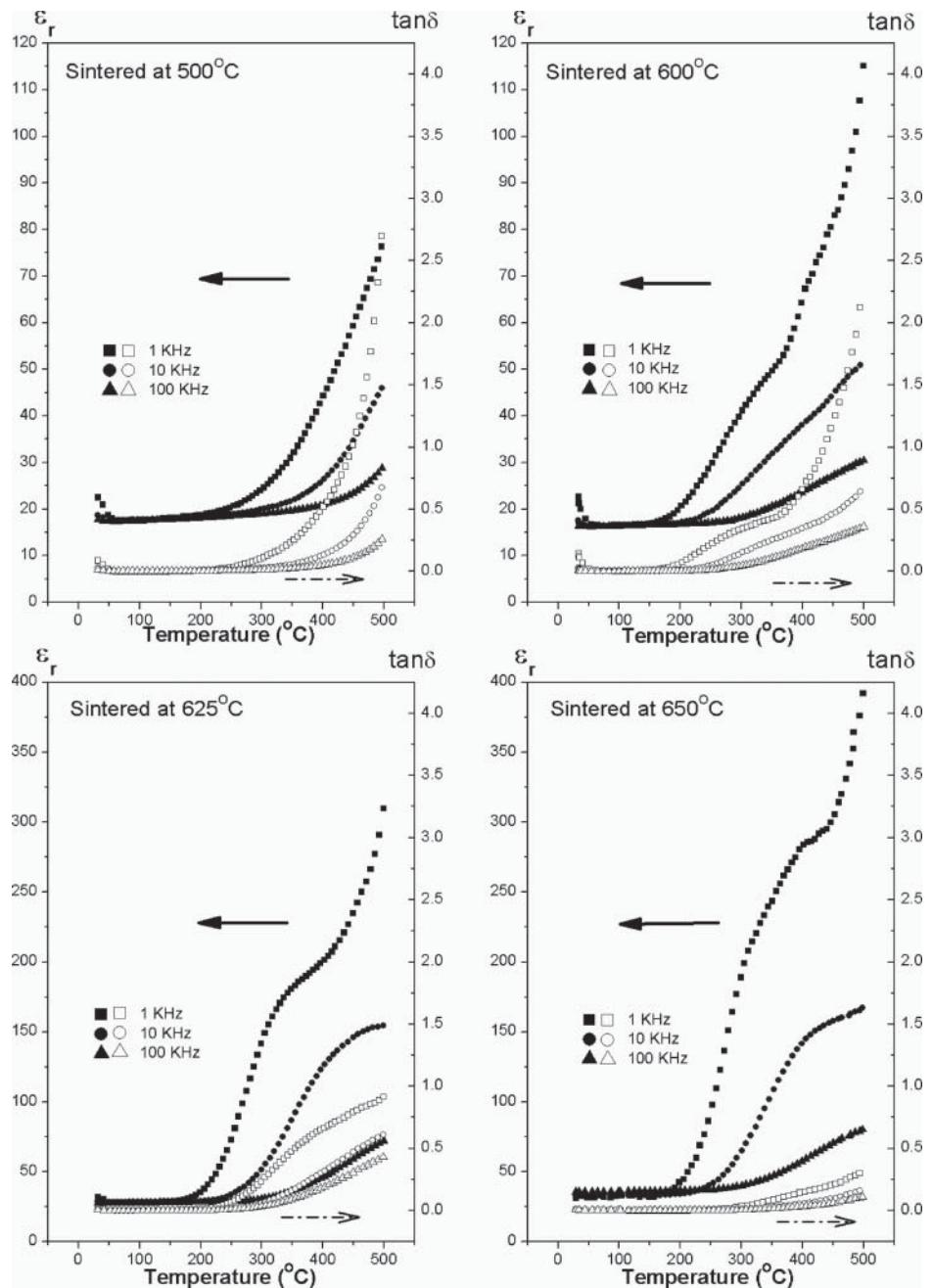


Figure 4. Temperature and frequency dependence of the dielectric constant (ϵ_r) and dielectric loss ($\tan\delta$) of sintered bismuth germanate glass ceramics.

temperature and frequency. The samples sintered at higher temperatures had lower dielectric loss for all frequencies. This may be attributed to the reduction of porosity and increase in density of the samples sintered at higher temperatures as confirmed by SEM micrograph (Fig. 2) and density data (Fig. 3). The dielectric loss values of these ceramics dramatically

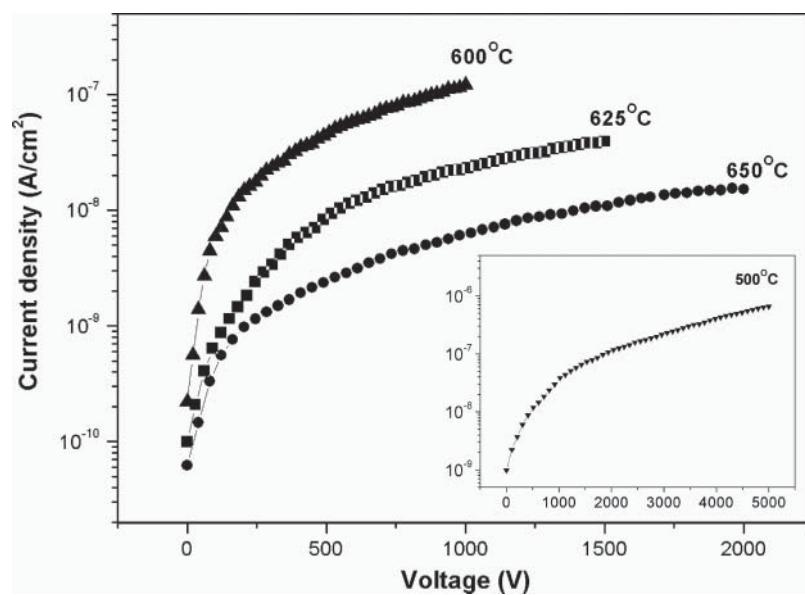


Figure 5. Leakage current density of sintered bismuth germanate glass ceramics at different voltages.

decreased at high frequency (100 kHz), which may be useful for microwave applications where low loss is particularly needed at high frequency.

The leakage current density of all recrystallized glass ceramic samples was measured and plotted versus applied voltage as shown in Fig. 5. Higher leakage current densities were observed for the ceramic sintered at 500°C which also exhibited the highest dielectric loss. As sintering temperature increased, the leakage current density was found to drop to the range of 10^{-8} to 10^{-7} A/cm². This confirmed that the high temperature sintered samples have lower conductivity.

4. Conclusions

To homogeneously distribute Bi₂GeO₅ crystals formed by the glass ceramic method, they were reground and sintered from 500 to 650°C to re-grow Bi₂GeO₅ crystals and form dense bismuth germanate glass ceramic bodies. The Bi₂GeO₅ phase only remained as a major phase in samples at 500°C while Bi₄Ge₃O₁₂ phase started to be the dominant phase in samples sintered at 600°C and above. The sintering temperature also altered their density, microstructures as well as their dielectric properties. The maximum density with well-defined microstructures was achieved for the sample sintered at 650°C. This sample also provided the highest dielectric constant of 395 with the lowest dielectric loss of 0.29 at the measured temperature of 500°C, compared to that found in the other sintered samples. This may have further applications as microwave dielectric materials.

Acknowledgments

The authors would like to express their sincere gratitude to the Thailand Research Fund (TRF) and Faculty of Science, Chiang Mai University for their financial support. P.Kantha

is also thankful for his financial support from the Royal Golden Jubilee Ph.D. Program and the Graduate School of Chiang Mai University.

References

1. K. Pengpat, and D. Holland, Glass-ceramics containing ferroelectric bismuth germanate (Bi_2GeO_5). *Journal of the European Ceramic Society*, **23**, 1599–1607 (2003).
2. K. Pengpat, and D. Holland, Ferroelectric glass ceramics based on the bismuth germanate system. *Physics and Chemistry of Glasses*, **45**, 79–82 (2004).
3. P. Kantha, S. Sirisoonthorn, and K. Pengpat, The effect of processing parameters on properties of Bi_2GeO_5 glass ceramics. *Advanced Materials Research*, **55–57**, 437–440 (2008).
4. 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. *AIP Conference Proceedings*, **1151**, 166–168 (2009).
5. P. Kantha, N. Pisitpipathsin, W. Leenakul, S. Eitssayeam, G. Rujijanagul, S. Sirisoonthorn, and K. Pengpat, Enhanced electrical properties of lead-free Bi_2GeO_5 ferroelectric glass ceramics by thermal annealing. *Ferroelectrics*, **416**, 158–167 (2011).
6. V. V. Zyryanov, V. I. Smirnov, and M. I. Ivanovskaya, Mechanochemical synthesis of crystalline compounds in the $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ system. *Inorganic Materials*, **41**, 618–626 (2005).
7. N. C. Souza, R. Lebrellenger, M. C. C. Custodio, and A. C. Hernandes, $\text{BiO}_{1.5}\text{-BO}_{1.5}\text{-GeO}_2$ glass system and crystallization of $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ phase. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **273**, 94–99 (2000).
8. F. A. A. Jesus, R. S. Silva, and Z. S. Macedo, Synthesis of $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ ceramic scintillators by the polymeric precursor method. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **100**, 537–541 (2009).
9. V. Trnovcova, I. Furar, and D. Schultze, Electrical properties of bismuth phosphate and bismuth germanate single crystals. *Solid State Ionics*, **179**, 131–134 (2008).
10. P. Kantha, K. Pengpat, P. Jarupoom, U. Intatha, G. Rujijanagul, and T. Tunkasiri, Phase formation and electrical properties of BNLT-BZT lead-free piezoelectric ceramic system. *Current Applied Physics*, **9**, 460–466 (2009).
11. N. Pisitpipathsin, K. Pengpat, P. Kantha, W. Leenakul, S. Eitssayeam, G. Rujijanagul, and T. Tunkasiri, Dielectric properties of lead-free solid solution of $\text{Bi}_{0.487}\text{Na}_{0.487}\text{La}_{0.017}\text{TiO}_3$ and BaTiO_3 . *Phase Transitions*, **83**, 875–883 (2010).
12. C. Fu, H. Chen, X. Deng, W. Cai, L. Zhou, and Z. Liu, Microstructure and ferroelectric properties of $\text{BaZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$ films prepared by sol-gel. *Integrated Ferroelectrics*, **107**, 24–30 (2009).
13. P. Kantha, N. Pisitpipathsin, K. Pengpat, G. Rujijanagul, R. Guo, and Amar S. Bhalla, Microstructure and electrical properties of $\text{BaFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ doped with GeO_2 (1–5 wt.%). *Ferroelectrics*, **425**, 27–38 (2011).

Effects of NiO Nanoparticles on Electrical and Magnetoelectric Properties of BNT Based Ceramics

Chatchai Kruea-In,¹ Thitima Glansuvarn,² Sukum Eitssayeam,² Kamonpan Pengpat,² and Gobwute Rujianagul^{2,*}

¹Faculty of Science and Technology, Chiang Mai Rajabhat University, Chiang Mai 50300, Thailand

²Department of Physics and Materials Science, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai, 50200, Thailand

(received date: 15 October 2012 / accepted date: 9 January 2013 / published date: 10 November 2013)

The properties of 0.94BNT-0.06BT/xNiO lead-free nanocomposites were investigated. The NiO additive influenced dielectric properties as well as the phase transition behavior of the samples. Dielectric properties under applied magnetic fields were also measured. After addition of the additive, the loss tangent could be controlled by an applied magnetic field. Furthermore, the P - E hysteresis loop changed from a normal hysteresis loop for the unmodified sample to a constricted loop for the $x = 0.5$ and 1.0 vol. % samples, and then became a lossy capacitor hysteresis loop for the $x = 2.0$ vol. % sample. These results suggest that NiO nanoparticles have a strong influence on the properties of the composites.

Keywords: magnetocapacitance, ferroelectric, nanocomposites

1. INTRODUCTION

Due to environmental concerns, many lead free electro-ceramics have been investigated, such as bismuth sodium titanate ($(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$, BNT), barium titanate (BaTiO_3 , BT), and potassium bismuth titanate ($(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$, KBT) based materials.^[1-7] Among them, BNT is an interesting lead free piezoelectric material with a perovskite structure. It has Bi^{3+} and Na^+ on the A-site of the ABO_3 perovskite structure with a rhombohedral symmetry.^[3] BNT has recently been considered to be a promising lead-free piezoelectric material to replace the widely used lead based materials, due to its high remnant polarization at room temperature. However, the large coercive field of BNT ceramics makes them hard to pole as a result of their weak piezoelectric properties. To overcome this problem, many BNT-based solid solutions have been fabricated to improve the properties. Among these solid solutions, $(1-y)\text{BNT}-y\text{BaTiO}_3$ (BNT-BT) ceramics have been intensively investigated by many authors after Xu *et al.* proposed that their BNT-BT ceramics had a morphotropic phase boundary (MPB) for $0.06 < y < 0.10$, and the $y = 0.06$ sample exhibited high piezoelectric properties.^[8]

Recently, magnetoelectric (ME) ceramics have attracted considerable attention for their impact on basic science and electronic applications. The properties of these MEs are thought to be induced by the interaction between electrical

and magnetic dipoles. Unfortunately, single phase materials which exhibit a large ME at room temperature are very rare. Therefore, researching large ME materials has been an interesting topic of research in recent years. Recently, significant ME values have been found in some multiphase materials, such as composites of BT/CoFe₂O₄ and lead zirconate titanate (PZT)/nickel ferrite.^[9,10] However, the nanocomposites which show the ME effect have not been widely investigated. Furthermore, many authors have reported that nanocomposites show other interesting properties compared to ordinary composites, such as the enhanced mechanical properties of PZT/Al₂O₃ nanocomposites.^[11] In the present work, we report on our investigation of a new nanocomposite of BNT-BT/xNiO. BNT-BT (at a composition of $y = 0.06$) ceramics and NiO nanoparticles were used as the matrix and dispersed phases of the nanocomposites, respectively.

2. EXPERIMENTAL PROCEDURE

$0.94\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-0.06\text{BaTiO}_3$ powders were prepared using the conventional solid-state mixed oxide method. The mixed raw metal oxide powders were calcined at temperatures ranging from 800°C to 900°C for 2 h. The high purity perovskite phase obtained using powders at the optimum calcination temperatures were then combined with NiO ($x = 0.5, 1.0$ and 2.0 vol. %) nanoparticles (average particles size less than 100 nm) and sintered at 1100°C for 2 h. Phase formation was determined using the x-ray diffraction

*Corresponding author: rujianagul@yahoo.com
©KIM and Springer

technique (XRD). The dielectric properties were determined at various temperatures and magnetic fields by using an LCR meter (Model 4276A, Hewlett Packard). The P - E hysteresis loop was measured at room temperature using a ferroelectric tester (Radiant Technologies Inc.).

3. RESULTS AND DISCUSSION

The phase formation of the studied samples was determined using the XRD technique at room temperature. The XRD patterns in Fig. 1 indicate that all samples exhibited a pure phase with rhombohedral symmetry. Peaks of secondary phases, such as $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ and $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, were not observed in the XRD patterns. This result is consistent with that reported in previous works.^[12] Furthermore, no peak was observed for the NiO phase in any of the XRD patterns. This may be due to the low level of NiO additive which was too little to be detected at the sensitivity level of the XRD instrument. In addition, intensities of the XRD peaks decreased, and their XRD peak widths decreased, with increasing NiO concentrations. These results indicate that the NiO additive produced a lower degree of crystallinity. Furthermore, structural and chemical composition heterogeneity may have occurred in higher NiO content samples due to the unintentional reaction between the matrix phase and the

nanoparticles and/or the partial interdiffusion between BNT-BT and NiO .^[13,14]

Figure 2 displays plots of the dielectric constant and loss tangent versus temperature for various NiO concentrations. All samples showed a weak frequency dispersion of the dielectric constant. However, the additive produced a higher dielectric constant-temperature stability, especially for the 0.5 and 1.0 vol. % samples. Two phase transition peaks in the dielectric curve were observed for the BNT-BT ceramic. These peaks correspond to the rhombohedral to tetragonal ($T_d \sim 100^\circ\text{C} - 180^\circ\text{C}$) and tetragonal to cubic ($T_m \sim 300^\circ\text{C} - 340^\circ\text{C}$) phase transitions. The characteristics of the permittivity curves for the BNT-BT ceramics agreed well with the work done by Xu *et al.*^[8] After addition of the additive, however, a variation in T_d and T_m was observed, i.e. there was no trend observed for these temperatures. Furthermore, the two phase transition peaks merged into a single diffuse phase transition at higher NiO contents ($x = 2.0$ vol. % sample). These behaviors may be due to heterogeneity of the structures of the composites. Figure 2 also shows the loss tangent as a function of temperature for various frequencies. The loss tangent tended to decrease with NiO content for the $x \leq 1.0$ samples, but it increased with further NiO content ($x = 2.0$ vol. % sample). The increase in loss tangent for the $x = 2.0$ vol. % sample implies that the $x = 2.0$ vol. % sample had higher electrical conductivities.

To determine the degree of the diffuse phase transition after adding the additive, the diffuseness parameter (δ_γ) was determined, using the following expression:^[15]

$$\varepsilon_{r,\max}/\varepsilon_r = \exp((T - T_m)^2/2\delta_\gamma^2) \quad (1)$$

where $\varepsilon_{r,\max}$ is a dielectric constant at T_m . The value of δ_γ was calculated from a plot of $\ln(\varepsilon_{r,\max}/\varepsilon_r)$ versus the $(T - T_m)^2$. Figure 3 illustrates the values of δ_γ as a function of NiO content. The parameter δ_γ increased from 141 K for the unmodified

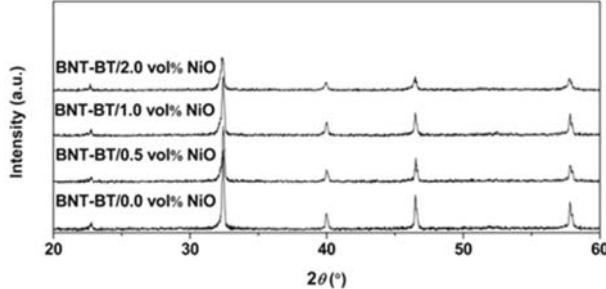


Fig. 1. XRD patterns of BNT-BT/xNiO nanocomposites.

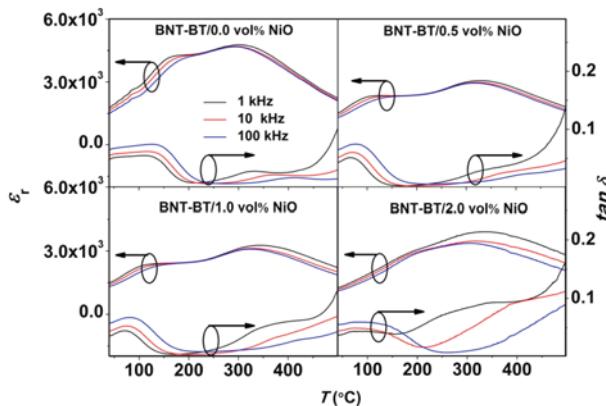


Fig. 2. Dielectric constant (ε_r) and loss tangent ($\tan \delta$) as a function of temperature for the nanocomposites.

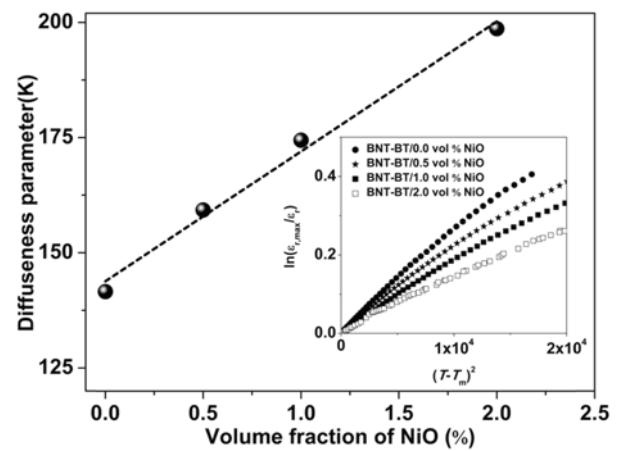


Fig. 3. Diffuseness parameter as a function of NiO content. Inset shows $\ln(\varepsilon_{r,\max}/\varepsilon_r)$ versus $(T - T_m)^2$ of the samples.

fied sample to 198 K for the $x = 2.0$ vol. % sample, confirming that the addition of NiO promoted the diffuse phase transition in the composites.

Figure 4(a) illustrates the variation of magnetocapacitance as a function of applied magnetic field at a 1 kHz frequency. The magnetocapacitance decreased with increasing magnetic field for all samples. The rate of change in the magnetocapacitance increased with increasing NiO content, i.e. the 2.0 vol. % sample showed a larger change in dielectric constant than the 1.0 and 0.5 vol. % samples, respectively. Figure 4(b) displays the magnetoloss as a function of the applied magnetic field at 1 kHz. The samples showed a large change in magnetoloss. The magnetoloss increased with the applied magnetic field, where a higher NiO content sample showed a higher rate of change of the magnetoloss value. This result suggests that the loss tangent can be controlled or tuned by the applied magnetic fields.

Figure 5 presents the ferroelectric hysteresis loops of the studied samples. The pure BNT-BT ceramics exhibited a

normal ferroelectric behavior, characterized by a square shaped hysteresis loop. The ferroelectric behavior in this work is similar to the work done by Xu *et al.*^[8] For samples with higher NiO contents, the hysteresis loop became a slim and constricted loop. The reason for the presence of the constricted loop in this work may be due to charged defects and/or defect complexes which occurred in the samples due to partial interdiffusion at the interfaces of the BNT-BT and NiO phases.^[14] These defects may act as pinning points for the domain rotation which resulted in low polarization values.^[14,16,17] Furthermore, it has been suggested that the formation of complex defects can reduce the coercive field, compared with the defect-free case.^[14,18] In the case of the $x = 2.0$ vol. % sample, a lossy capacitor hysteresis loop was observed, indicating that this sample had a high conductivity. Plots of current density versus electric field of the samples at room temperature are illustrated in the insets of Fig. 5. The current densities at 13.3 kV/cm were 20.1, 2.8, 3.9 and 9.8 mA/cm² for the 0.0, 0.5, 1.0, and 2.0 vol. % samples, respectively. The reduction in current density for the 0.5 and 1.0 vol. % samples is consistent with the decrease in loss tangent at room temperature. However, the 2.0 vol. % sample exhibited a breakdown at an applied electric field of 13.3 kV/cm. The electric breakdown confirms that the 2.0 vol. % sample had high conductivity.

4. CONCLUSIONS

In the present work, lead-free BNT-BT/xNiO nanocomposites were fabricated for the first time. The additive did have an influence on dielectric behavior. Obvious changes in ferroelectric properties were observed after adding small amounts of the additive. The additive also produced a large change in loss tangent value under an applied magnetic field suggesting that the loss tangent of this material can be tuned by the magnetic field. Based on these data, the nanocomposites of BNT-BT/xNiO showed many interesting behaviors as compared with BNT-BT ceramics.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was supported by The Thailand Research Fund (TRF), Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai Rajabhat University, and Office of the Higher Education Commission (OCHE) Thailand.

REFERENCES

1. H. E. Kim, S. M. Choi, S. Y. Lee, Y. W. Hong, and S. I. Yoo, *Electron. Mater. Lett.* **9**, 325 (2013).
2. O. H. Kwon, B. K. Kim, Y. H. Jo, P. G. Sankar, Y. G. Jung, T. S. Jung, J. W. Lee, and Y. S. Cho, *Electron. Mater. Lett.* **7**, 337 (2011).

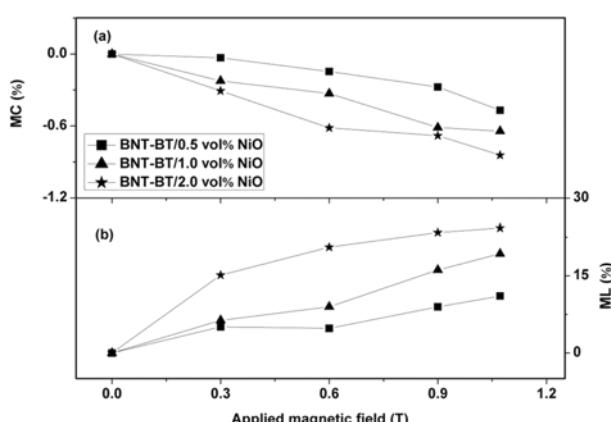


Fig. 4. (a) Magnetocapacitance (MC) and (b) magnetoloss (ML) as a function of applied magnetic field of the samples.

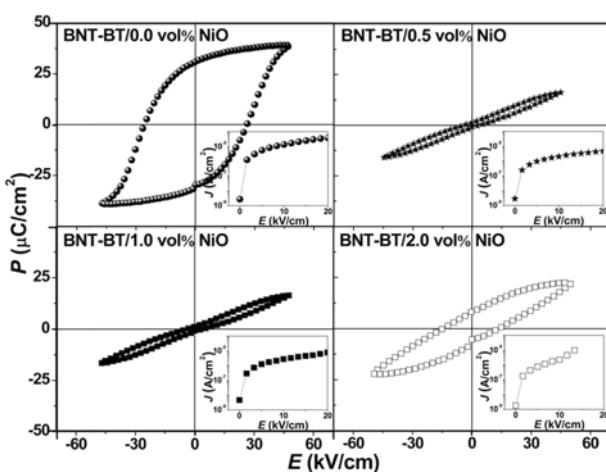


Fig. 5. Polarization (P) versus electric field (E) of the samples. Insets show current density (J) versus E .

3. G. A. Smolenski and A. I. Aganovskaya, *J. Sov. Phys. Solid Stat.* **2**, 2651 (1961).
4. J. Kim, D. Kim, J. Kim, Y. N. Kim, K. N. Hui, and H. Lee, *Electron. Mater. Lett.* **7**, 155 (2011).
5. J. B. Lim, S. Zhang, and T. R. Shrout, *Electron. Mater. Lett.* **7**, 71 (2011).
6. C. C. Diao, C. F. Yang, and J. J. Lin, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **11**, 10562 (2011).
7. G. Rujijanagul and C. Kruea-In, *Electron. Mater. Lett.* **9**, 455 (2013).
8. C. Xu, D. Lin, and K. W. Kwok, *Solid State Sci.* **10**, 934 (2008).
9. G. Srinivasan, E. T. Rasmussen, B. J. Levin, and R. Hayes, *Phys. Rev. B* **65**, 134402 (2002).
10. C. W. Nan, *Phys. Rev. B* **50**, 6082 (1994).
11. C. Puchmark, G. Rujijanagul, S. Jiansirisomboon, T. Tun-kasiri, N. Vittayakorn, T. Comyn, and S. J. Milne, *Curr. Appl. Phys.* **6**, 323 (2006).
12. B. H. Kim, S. J. Han, J. H. Kim, J. H. Lee, B. K. Ahn, and Q. Xu, *Ceram. Int.* **33**, 447 (2007).
13. C. Puchmark, G. Rujijanagul, and S. J. Milne, *Phase Transit.* **83**, 868 (2010).
14. W. Bai, X. Meng, J. Yang, T. Lin, Q. Zhang, J. Ma, J. Sun, and J. Chu, *J. Phys. D Appl. Phys.* **42**, 145008 (2009).
15. S. M. Pilgrim, A. E. Sutherland, and S. R. Winzer, *J. Am. Ceram. Soc.* **73**, 3122 (1990).
16. M. H. Lente and J. A. Eiras, *J. Phys.: Condens. Matter* **12**, 5939 (2000).
17. S. Takahashi, *Ferroelectrics* **41**, 143 (1982).
18. R. Ahluwalia and W. Cao, *Phys. Rev. B* **63**, 012103 (2001).

Morphology of Potassium Sodium Niobate based Silicate Glass System

Ploypailin Yongsiri,¹ Sukum Eitssayeam,^{1,2} Somnuk Sirisoonthorn,³ and Kamonpan Pengpat^{1,2,*}

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

²Materials Science Research Center, Faculty of Science, Chiang Mai, 50200, Thailand

³National Metal and Materials Technology Center, Klong Luang, Pathumthani 12120, Thailand

(Received date: 14 October 2012 / Accepted date: 9 January 2013 / Published date: 10 November 2013)

In this research, the fabrication of lead-free ferroelectric glass-ceramics from the $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ system via incorporation method was carried out. For the incorporation method, calcined KNN was added into glass batches as a heterogeneous nucleating agent. Glass-ceramics KNNs were prepared from two compositions of KNN- SiO_2 with a ratio of 75 : 25 (C1) and 80 : 20 (C2) mol. %. Thermal properties resulting from DTA showed samples C1 and C2 having glass transition temperatures of 532°C and 520°C and crystallization temperatures of 645°C and 620°C, respectively. The prepared glasses were subsequently subjected to a heat treatment schedule in a temperature range of 500°C - 575°C for crystallization. XRD results showed that the KNN phase occurred in C1. The C2 glass-ceramic samples contained unidentified phases together with the KNN phase. From SEM observation, it was found that bulk crystals with an equiaxed shape of KNN phase dispersed well in all glass-ceramic matrices. Crystal sizes increased with increasing heat treatment temperatures. In C2 glass-ceramics, unidentified phases were found together with the KNN phase.

Keywords: transparent glass-ceramics, KNN, incorporation method

1. INTRODUCTION

Glass ceramics containing $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ [KNN] ferroelectric crystals have been studied extensively since the 1970s^[1] as they possess the properties of non-porous glasses and solid crystals, which have given rise to novel materials that have the good mechanical properties of glass and the electro-optical properties of ferroelectric crystals.^[1-3] This makes them suitable for electro-optical applications such as electronic parts.^[4-6] Moreover, KNN is a lead-free ferroelectric material, making it environmentally friendly.

In this work, in order to reduce the chances of any unwanted second phase that frequently occurs in the conventional glass ceramic method,^[7,8] the incorporation method was used to prepare glass-ceramics with KNN as the single crystal phase.

2. EXPERIMENTAL PROCEDURE

Glass ceramics containing KNN crystals were prepared from the incorporation method by using pure KNN powder mixed with SiO_2 and then melted by using conventional melting techniques. Similar to our previous work, for preparing powder and glass, KNN powder was calcined at 900°C for 4 hours. Then, the prepared KNN powder was mixed with

SiO_2 in a composition of 75 : 25 mol. % (C1 system) and 80 : 20 mol. % (C2 system). The KNN- SiO_2 batches were melted at 1300°C for 15 min, and then quenched at room temperature. The quenched glasses were subjected to heat treatment schedules in order to study the effect of subsequent heat treatment temperature on phase formation.

The glass-ceramics were characterized in terms of thermal, physical, optical and electrical properties by DTA [Differential thermal analysis; Du Pont Instrument, USA], Archimedes method, XRD [X-ray diffraction; D500 type, Siemens, UK] and SEM [Scanning electron microscope; JSM 6335F type, JEOL, JP], respectively.

3. RESULTS AND DISCUSSION

The as-quenched glasses were transparent and light yellowish. The DTA traces of the C1 and C2 KNN glasses are shown in Fig. 1.

The endothermic peaks and exothermic peaks correspond to the glass transition [T_c] and crystallization temperature [T_g]. The glass thermal stability factor ($D = T_c - T_g$) was found to be approximately 100°C for the C1 system and 110°C for the C2 system, meaning that the C2 glass has slightly better stability than that of C1 glass. The high thermal stability factor specifies the ability of glass to form nano-structured glass-ceramics that controlled heat-treatment.^[10] The two glass systems were then subjected to heat treatment

*Corresponding author: kamonpan.p@cmu.ac.th
©KIM and Springer

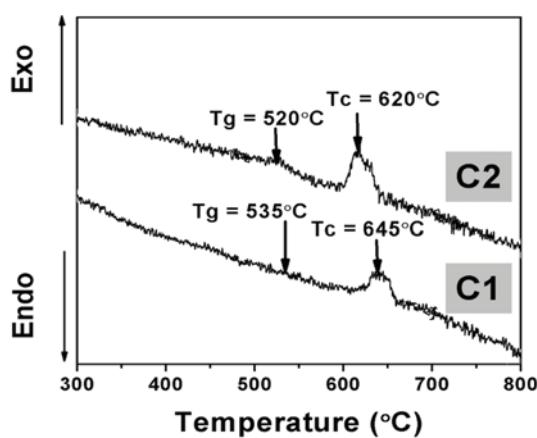


Fig. 1. DTA traces of the as-quenched glasses.

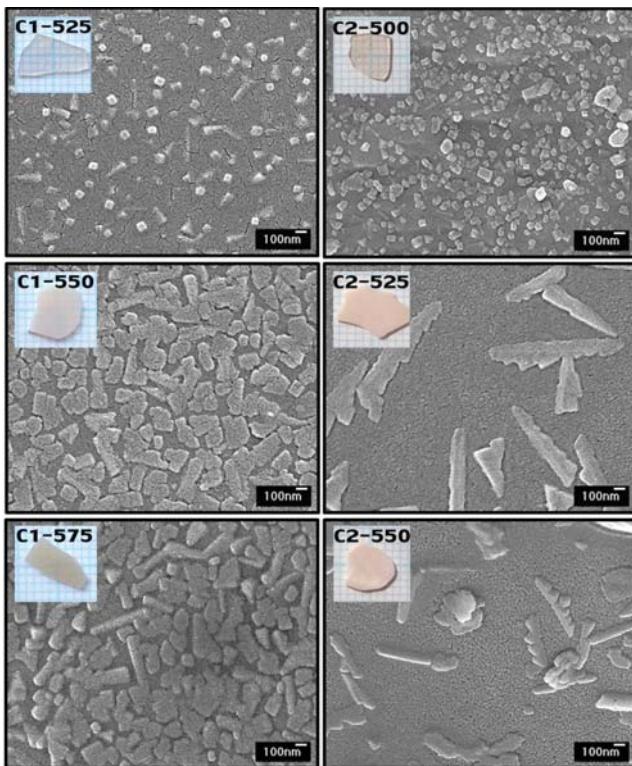


Fig. 2. SEM micrographs of glass-ceramic samples after heat treatment at various temperatures.

schedules depending on their T_g and T_c . The glass appearance is shown in Fig. 2 compared with their microstructure.

The SEM micrographs in Fig. 2 show a bulk crystallization of the KNN crystals with a rectangular shape occurring at the lowest heat treatment samples for both C1 and C2. After a higher heat treatment, an irregular shape of crystals is revealed. The increments in the size of crystals embedded in the glass matrix caused degradation with the glass transparency due to light scattering from the glass sample that has a crystallite size larger than 200 nm.^[11] The crystals of all

Table 1. Physical properties data of C1 and C2 glass systems.

Heat treatment temperature	Density (g/cm ³)	Average crystallite size (nm)		Dielectric properties (1 kHz)	
		L	D	ϵ_r	$\tan \delta$
C1-quenched	3.61	-	-	-	-
C1-525°C	3.62	219.30 ± 16	108.94 ± 3	111	0.005
C1-550°C	3.77	294.74 ± 22	188.82 ± 15	153	0.042
C1-575°C	3.91	444.24 ± 35	266.45 ± 18	278	0.001
C2-quenched	3.70	-	-	-	-
C2-500°C	3.74	116.45 ± 10	109.32 ± 8	17	0.037
C2-525°C	3.77	886.84 ± 57	157.23 ± 10	134	0.068
C2-550°C	3.90	478.38 ± 31	175.75 ± 27	698	0.043

*L, length, D, diagonal values.

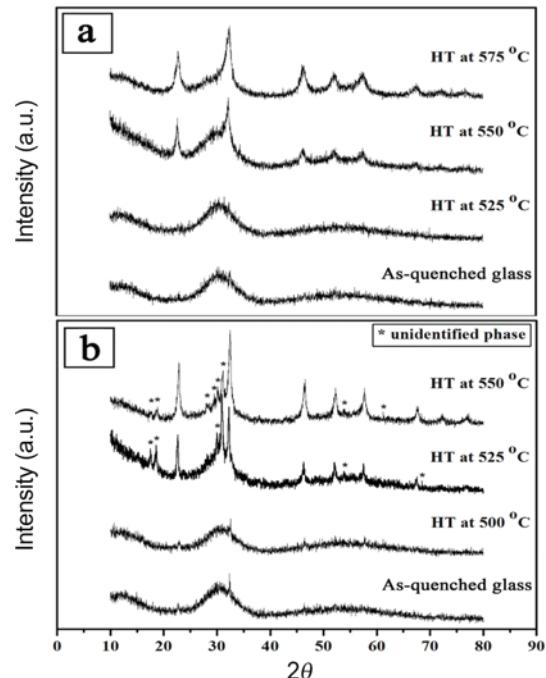


Fig. 3. XRD patterns of glass-ceramic samples at various temperatures. (a) C1 system, (b) C2 system.

samples were homogeneously embedded throughout the glass matrix with random orientations. The average crystal sizes were observed from the SEM micrographs and are summarized in Table 1.

It can be seen from Table 1 that the crystallite size of two glass-ceramic compositions increased with an increasing heat treatment temperature. At the lowest temperature, the crystallite size was smaller than 200 nm and may give less light scattering than the larger crystals. C2 glass-ceramic samples heated at 525°C and 550°C show a different morphology than other samples. This may be due to the occurrence of secondary phases as confirmed by XRD

results shown in Fig. 3. The density of the as-quenched glass was the lowest, and the heat treatment caused a general increase in density, as well as their dielectric constant (ϵ_r). It can be assumed that the higher density and ϵ_r of these glass ceramics resulted from the growth of the KNN crystals during the crystallization process.

The XRD patterns in Fig. 3 show diffraction peaks of the as-quenched glass and glass-ceramics. In both the C1 and C2 systems, the XRD patterns of the as-quenched glass and heat treated glass at 525°C and 500°C contain only a broad peak around the diffraction angle of $2\theta = 30$, which indicates a highly amorphous nature. The samples heat treated at higher temperatures (C1; HT > 525°C, C2; HT > 500°C) have diffraction peaks around $2\theta = 23^\circ, 32^\circ, 46^\circ, 52^\circ$ and 57° , which confirms the existence of crystalline phases in the amorphous matrix. These crystalline phases were assigned to the potassium sodium niobate crystal phase (JCPDS number 77-0038). However, in the C2 glass system, other additional diffraction peaks occurred, which were marked as unidentified phases. (*)

4. CONCLUSIONS

The ferroelectric glass-ceramics from the KNN-SiO₂ system were successfully prepared via the incorporation method. The heat treatment temperature played a significant role in controlling the microstructure, crystallite sizes, and crystal quantity of the glass ceramics. Nano-crystals of KNN with a crystallite size lower than 200 nm were precipitated in a heat treatment temperature around 500°C (C2 system) and 525°C (C1 system). The results from XRD and SEM confirmed the formation of KNN nano-crystallite in the glass matrix. The crystallite sizes estimated from FE-SEM are in nanometer to micrometer scales depending on heat treatment temperature.

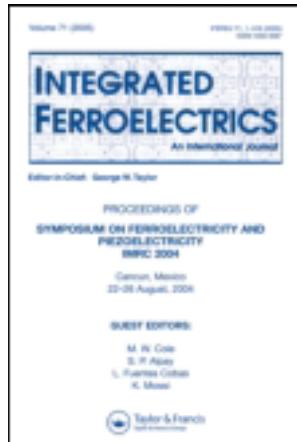
ACKNOWLEDGMENTS

The authors would like to express their sincere gratitude to the TRF, MTEC, and Faculty of Science of Chiang Mai University for financial support. We wish to thank the Graduate School of Chiang Mai University and the NRU under OHEC for financial support. P. Yongsiri would like to thank the TGIST for her scholarship.

REFERENCES

1. L. Egerton and D. M. Dillon, *J. Am. Ceram. Soc.* **42**, 438 (1959).
2. M. N. Ahamad and K. B. R. Varma, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **9**, 4910 (2009).
3. N. F. Borrelli and M. M. Layton, *Trans Electron Device* **6**, 511 (1969).
4. G. T. Petrovskii, V. V. Golubkov, O. S. Dymshits, A. A. Zhilin, and M. P. Shepilov, *Glass Phys. Chem.* **29**, 243 (2003).
5. A. A. Zhilin, G. T. Petrovskii, V. V. Golubkov, A. A. Lipovskii, D. K. Tagantsev, B. V. Tatarintsev, and M. P. Shepilov, *J. Non-crystalline Solids* **345**, 182 (2004).
6. T. Prakash, *Electron. Mater. Lett.* **8**, 231 (2012).
7. P. Yongsiri, S. Eitssayeam, U. Inthata, G. Rujijanagul, S. Sirisoothorn, T. Tunkasiri, and K. Pengpat, *Ferroelectrics* **416**, 144 (2011).
8. C. Karthik and K. B. R. Varma, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **7**, 1006 (2007).
9. P. Yongsiri, S. Eitssayeam, G. Rujijanagul, S. Sirisoothorn, T. Tunkasiri, and K. Pengpat, *Nanoscale. Res. Lett.* **7**, 136 (2012).
10. Y. S. Kim, K. H. Lee, T. H. Kim, Y. J. Jung, and B. K. Ryu, *Electron. Mater. Lett.* **4**, 1 (2008).
11. R. S. Chaliha, V. S. Tiwari, P. K. Gupta, K. Annapurna, A. Tarafder, and B. Karmakar, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **7**, 728 (2011).

This article was downloaded by: [Chiang Mai University]
On: 27 April 2014, At: 03:24
Publisher: Taylor & Francis
Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered
office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Integrated Ferroelectrics: An International Journal

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

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

Magnetic Bioactive $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}\text{-SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$ Glass-Ceramics for Hyperthermia Treatment of Bone Cancer

W. Leenakul ^a, P. Intawin ^a, J. Ruangsuriya ^b, P. Jantaratana ^c & K. Pengpat ^a

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

^b Department of Biochemistry, Faculty of Medicine, Chiang Mai University, Chiang Mai, 50200, Thailand

^c Magnetic Materials Speciality Research Unit, Department of Physics, Faculty of Science, Kasetsart University, Bangkok, 10900, Thailand

Published online: 07 Dec 2013.

To cite this article: W. Leenakul, P. Intawin, J. Ruangsuriya, P. Jantaratana & K. Pengpat (2013) Magnetic Bioactive $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}\text{-SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$ Glass-Ceramics for Hyperthermia Treatment of Bone Cancer, *Integrated Ferroelectrics: An International Journal*, 148:1, 81-89, DOI: [10.1080/10584587.2013.852034](https://doi.org/10.1080/10584587.2013.852034)

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/10584587.2013.852034>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

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

This article may be used for research, teaching, and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, redistribution, reselling, loan, sub-licensing,

systematic supply, or distribution in any form to anyone is expressly forbidden. Terms & Conditions of access and use can be found at <http://www.tandfonline.com/page/terms-and-conditions>

Magnetic Bioactive **SrFe₁₂O₁₉-SiO₂-CaO-Na₂O-P₂O₅** Glass-Ceramics for Hyperthermia Treatment of Bone Cancer

W. LEENAKUL,¹ P. INTAWIN,¹ J. RUANGSURIYA,²
P. JANTARATANA,³ AND K. PENGPAT^{1,*}

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

²Department of Biochemistry, Faculty of Medicine, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand

³Magnetic Materials Speciality Research Unit, Department of Physics, Faculty of Science, Kasetsart University, Bangkok 10900, Thailand

The magnetic bioglass-ceramics were introduced for hyperthermia treatment of bone cancer. The aim of this work was to study the magnetic properties of ferrimagnetic glass-ceramics from SrFe₁₂O₁₉(SF)-SiO₂-CaO-Na₂O-P₂O₅ system by using the modified solid-state sintering method. The results showed that sodium calcium silicate (Na₄Ca₄Si₆O₁₈), strontium iron oxide (SrFe₁₂O₁₉) and iron oxide (Fe₂O₃) were precipitated in all samples. The saturation magnetization (M_s), remanence (M_r) and coercivity (H_c) increased by the addition of SF in the bioglass. The samples were soaked in simulated body fluid (SBF) for 14 days in order to investigate the bioactivity of the samples in vitro. The apatite layer was found on the surface of all bioglass-ceramics confirming their biocompatibility and it increased with increasing strontium ferrite content.

Keywords 45S5 bioglass; ferrimagnetic; solid-state sintering; biocompatibility

Introduction

Bioglass® 45S5, firstly discovered by Hench et al. [1], is one of the commercially available bioactive materials used extensively in medical applications. After his discovery, many researchers have focused on studying and developing this bioglass for a variety of medical applications [2, 3]. Recently, development of bioglass-ceramics with good bioactivity and possessing magnetic properties has received much attention as a thermo-seed in hyperthermia treatment of cancer, especially deep seated bone tumors. When glass-ceramic granules are implanted around tumors and then subjected to alternating magnetic field, heat is generated from the magnetic loss killing the tumors. In order to evaluate the materials for hyperthermia applications, room temperature hysteresis cycles were performed at much lower field amplitudes, for example about ± 500 Oe. Generally [4], such tumors are effectively destroyed at temperatures around 42–45°C, without damaging of normal tissue. For this purpose, ferrimagnetic bioactive glass-ceramic is one of the potential candidates and

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

*Corresponding author. E-mail: kamonpan.p@cmu.ac.th

is being developed. Shah *et al.* [2] reported the ferromagnetic $ZnFe_2O_4$ containing bioactive glass-ceramic system $xZnO:25Fe_2O_3:(40-x):SiO_2:CaO:7P_2O_5:3Na_2O$ ($x = 4, 6, 8, 10$). Results showed that the saturation magnetization, coercivity and hence hysteresis area increased with increasing ZnO content. The $Li_2O-MnO_2-CaO-P_2O_5-SiO_2-Fe_2O_3$ glass system containing Li and Mn ferrite phase also shows high bioactivity [3]. Li *et al.* [4] reported the doping of Mn ferrite in $CaO-SiO_2-P_2O_5-MgO-CaF_2$ bioglass-ceramics, resulted in the development of magnetic properties. However this dopant reduced the bioactivity of the materials. Nevertheless, to the best of our knowledge, bioactive glass-ceramics containing strontium ferrite (Sr) as the magnetic phase has not been yet reported.

The motivation for the addition of Sr ferrite is due to its good biological properties and magnetic properties [5]. Researchers have shown that ion release from Sr doped silicate glass enhanced bone cell activity. Moreover, these Sr -doped glasses promoted osteoblast proliferation and alkaline phosphatase (ALP) activity when directly applied in contact with cells as solid bioglass-discs.

The present work, therefore, attempted to fabricate the $SiO_2-CaO-Na_2O-P_2O_5$ bioactive glass-ceramics containing $SrFe_{12}O_{19}$ (SrF) using the modified solid-state sintering method. In this method, SrF crystals were firstly produced using the solid-state sintering technique and then added to 45S5 bioglass powder, which was then further mixed and sintered to form the glass-ceramics. The influence of SrF addition on the structural and magnetic properties of the prepared glass-ceramics was studied and the bioactive properties of these materials were also investigated *in vitro*.

2. Experimental

2.1 Preparation of Materials

The samples were obtained using the modified sintering method. Firstly, strontium ferrite was produced starting from a mixture of Fe_2O_3 and $SrCO_3$, keeping the proportional ratio of 6:1. The mixture was calcined at $900^\circ C$ for 6 h.

Secondly, 45S5 bioglass was produced by melting appropriate combinations of 45 wt.% SiO_2 , 24.5 wt.% Na_2O , 24.5 wt.% CaO and 6 wt.% P_2O_5 in an alumina crucible. The mixture was melted at $1300^\circ C$ for 2h. The glass was crushed and ground into powder which was then mixed with the calcined strontium ferrite $SrFe_{12}O_{19}$ at 5, 10, 20, and 40 wt.%. The respective samples were labeled with code names: 5SrF, 10SrF, 20SrF, and 40SrF. The green bodies were then sintered at $800^\circ C$ for 2 h.

2.2 Materials Characterization

Thermal parameters (the glass transition temperature; T_g and crystallization temperature; T_c) of each samples were measured using differential thermal analysis (DTA). The phase structure was detected by X-ray diffractometer (XRD). Magnetic properties were measured by a vibrating sample magnetometer (VSM) at room temperature. Scanning electron microscopy (SEM) was used to characterize the microstructures of the magnetic bioglass-ceramics. In vitro test was carried out by soaking in simulated body fluid (SBF) for 14 days. The variation of ion concentrations in the SBF solution after soaking the sample was monitored by using inductive coupled plasma model (ICP). The changes in pH of the SBF solution as a function of time were measured using a pH meter.

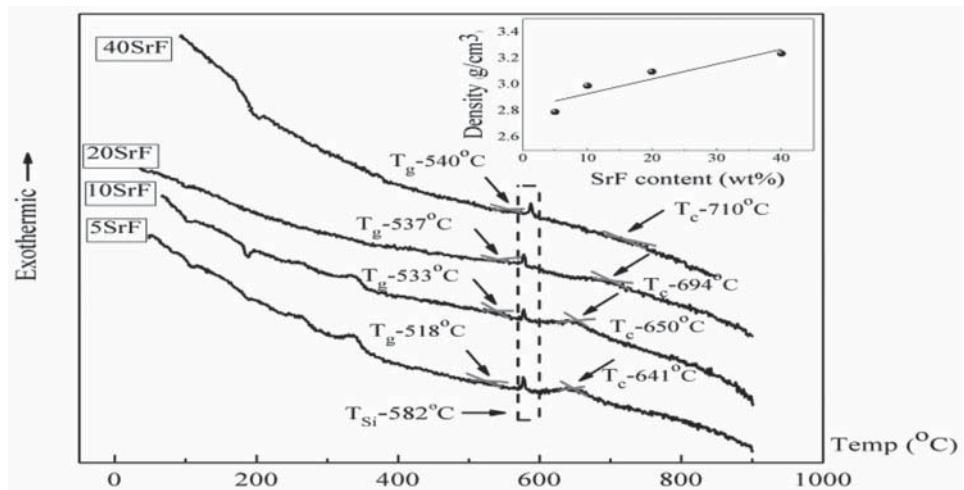


Figure 1. DTA traces and densities of glass samples. (Color figure available online.)

2.3 Cytotoxicity Measurement

Human osteoblast cell line (hFOB) cells were plated in each well of a 96-well plate at the density of 10000 cell/cm² in the total volume of 100 μ l and the plate was incubated for 24 hours to let the cells attach on the surface of the well plate. Then, 150 μ l of the fresh medium was replaced and UV-sterilised materials discs (size 0.06 g) were added onto the cell layer in each well. The cells were cultured with the materials for 4 days and the methyl-thiazolyl-tetrazolium (MTT) assay was then performed.

MTT assay was performed by removing the culture medium from each well and 150 μ l of working MTT solution was added into each well. The plate was then incubated for 4 hours with the MTT solution and the solution was discarded. Each well had 100 μ l DMSO added and then shaken on a shaker for 5 minutes. The materials were carefully removed from the well and the solution was determined by the light absorption at 540 nm.

3. Results and Discussion

The inclusion of SrF content was found to affect the thermal parameters (T_g and T_c), as shown in the DTA traces (Fig. 1). The trend of increasing density with SrF content was observed as 45S5 has a lower density (2.7 g/cm³) than that of the SrF crystal (5.1 g/cm³) as illustrated in the inset of Fig. 1. Generally, changes in thermal parameters with composition reflect a structural evolution in the glass network, and the linear trend of density value observed in this study confirms that no change in glass network occurred in the 45S5 bioactive glass samples with the addition of SrF compounds.

The phase formation behavior during the sintering process of the samples was investigated by XRD (Fig. 2). During the sintering process of 5SrF-20SrF with constant heating rate (5°C/min), the developments of three crystalline phases were obtained, including sodium calcium silicate ($Na_4Ca_4Si_6O_{18}$), strontium iron oxide ($SrFe_{12}O_{19}$) and iron oxide (Fe_2O_3). The intensity of the $SrFe_{12}O_{19}$ and Fe_2O_3 signal increased while the intensity of $Na_4Ca_4Si_6O_{18}$ signals decreased with increasing strontium ferrite content (5–20 SrF). However, the intensity of Fe_2O_3 phase was found to disappear in the 40SrF sample. These

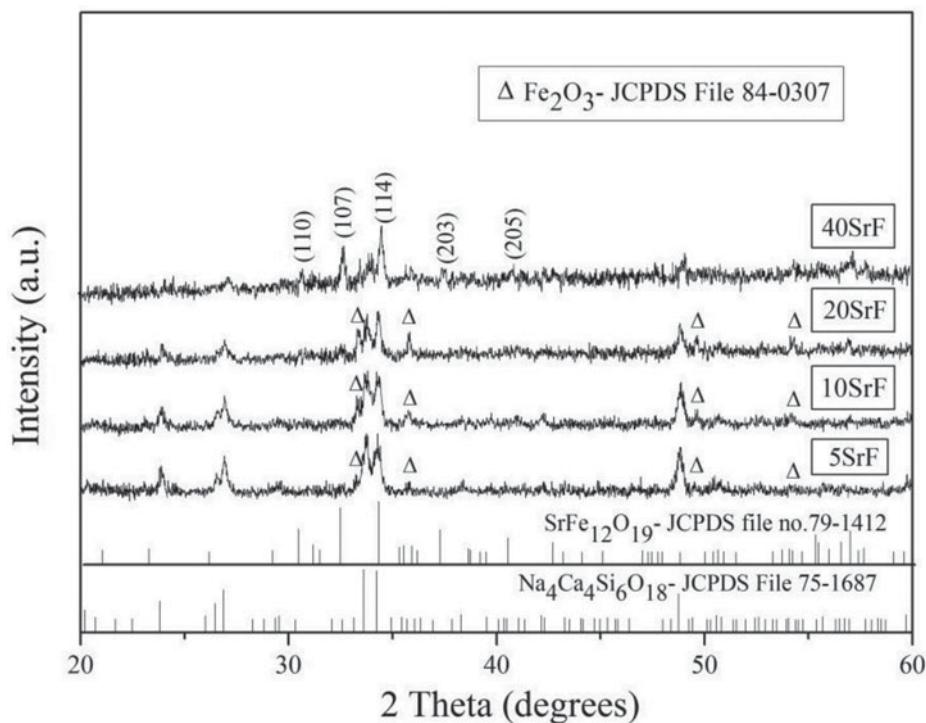


Figure 2. XRD patterns of the glass-ceramic samples.

samples were sintered at the same temperature of 800°C, however, their T_c (s) are different as can be seen from the DTA result (Fig. 1). These T_c (s) correspond to the crystallization of the $\text{Na}_4\text{Ca}_4\text{Si}_6\text{O}_{18}$ phase, which was faster for the lower T_c samples (5–20 SrF). The remaining heating may cause the decomposition of $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, giving rise to the Fe_2O_3 phase in these samples. The higher amount of SrF in the 40SrF sample with high T_c , provided higher stability of the SrF phase.

The Hysteresis loops of all samples (Fig. 3) exhibit similar magnetic behavior, showing a wide hysteresis loop and high coercive field which confirms the characteristic of a hard magnetic material. Magnetic properties were strongly dependent on the added SrF content. The saturation magnetization (M_s), remanence (M_r) and coercivity increased with increasing SrF content as shown in the inset of Fig. 3. The 40 SrF sample had the highest magnetic phase with the highest value of saturation magnetization.

In addition, magnetic loss of materials can be calculated and is presented in the inset of Fig. 3. It is clearly seen that, for an applied field of ± 10 kOe, the area of the hysteresis loop increased with increasing content of SrF. The maximum area was obtained from the 40SrF glass ceramic sample exhibiting the highest magnetic phase content.

The enhancement of this magnetic property was a consequence of the crystallization process. The lower SrF content samples (5–20 wt.%) contained the magnetite Fe_2O_3 phase which played an important role in the enhancement of magnetic properties of the glass ceramics. Moreover, the XRD pattern of the 20SrF sample showed a small trace of the wanted SrF ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$) phase which could easily be obtained for the higher SrF samples such as the 40 SrF samples.

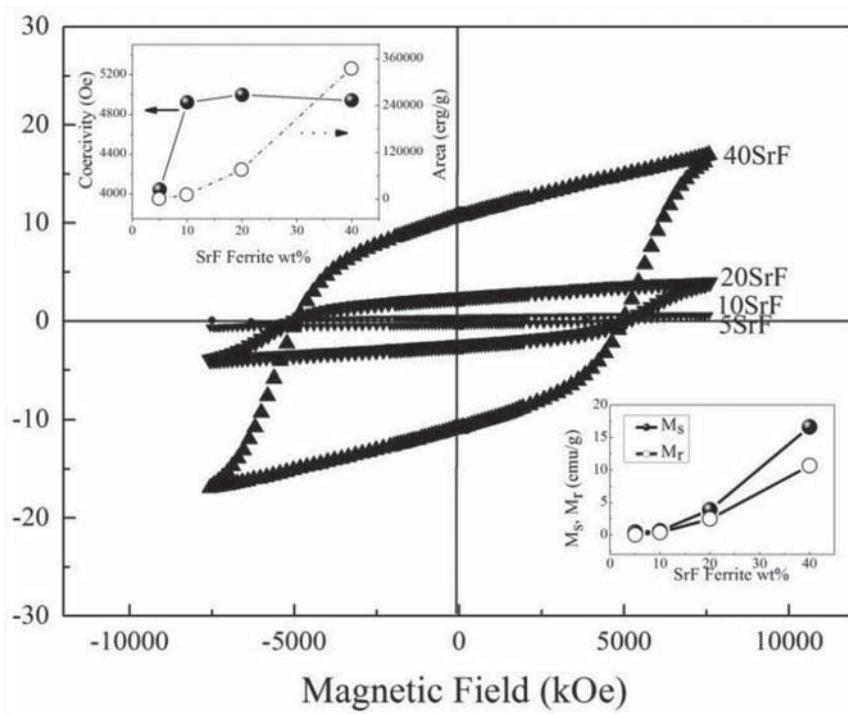


Figure 3. Hysteresis loops and magnetic properties of the glass-ceramic samples.

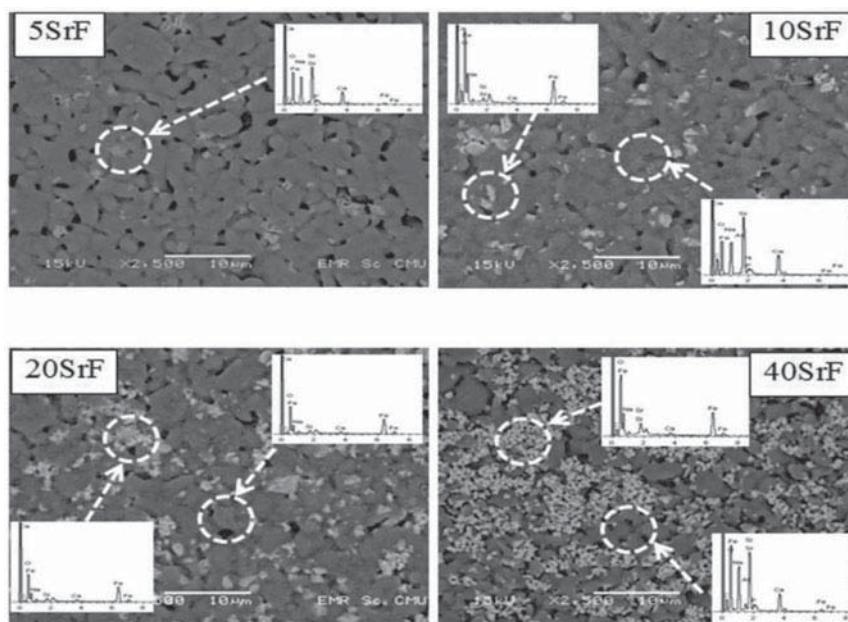


Figure 4. Backscattered images and EDS analyses of glass-ceramics.

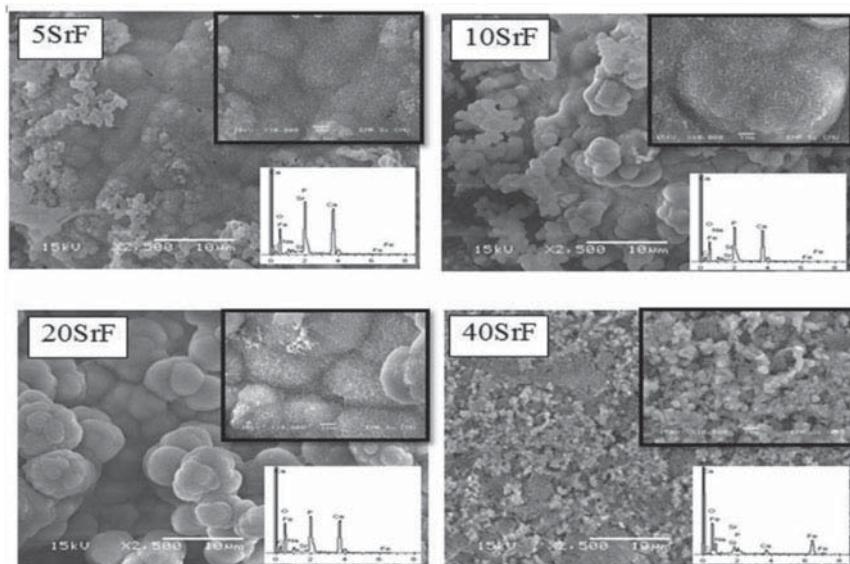


Figure 5. SEM micrographs and EDS analyses of glass-ceramic samples after 14 days in SBF.

Figure 4 illustrates the backscattered micrographs of all samples sintered at 800°C before incubating in SBF. The micrographs reveal small granular crystals distributed in the glass ceramic fracture surface. EDS analysis indicated that these granular crystals (bright areas) contained high concentration of Fe, O, and Sr. It may be assumed that these crystals are $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ phase. The matrices (dark area) of all samples consisted of Si, O, Na and Ca atoms as shown in the corresponding EDS spectra. Therefore, $\text{Na}_4\text{Ca}_4\text{Si}_6\text{O}_{18}$ crystals may be embedded in these matrices. However, the difference in atomic number of the glass matrix and $\text{Na}_4\text{Ca}_4\text{Si}_6\text{O}_{18}$ crystal may be too low to show the atomic contrast image of these two phases using backscattered mode.

Figure 5 shows SEM images of the sintered samples for various SrF content after being incubated in SBF for 14 days. The surfaces of all samples were covered by a newly formed layer of numerous spherical particles. EDS analysis revealed that these spherical particles contained very high concentrations of P and Ca, indicating the formation of a hydroxyl carbonate apatite (CHAp) layer. This could mean that all of the samples were bioactive. With increasing SrF content, the particle sizes of CHAp slightly increased. Also, the samples having higher strontium ferrite contents (20SrF) exhibited better apatite cell growth. EDS results also showed a remarkable increase in Sr content, while Si content decreased with increasing SrF content. This may be attributed to the substitution of some Ca sites of the hydroxyl carbonate apatite layer by Sr ions to form $(\text{Ca},\text{Sr})_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ phase as also reported in [7]. Pina *et al.* also reported that the Sr-substituted Ca-P layer is expected to produce enhanced biological and chemical responses in the body [8]. These results confirm that the addition of the SrF magnetite phase does not inhibit bioactivity.

Figure 6 shows the variation of Ca and P ion concentrations as well as pH values in the SBF 14 days. In the first 3 days, P and Ca ions increased with increasing SrF content in all samples. This can be explained by the rapid ion exchange mechanism between the glass network modifiers (Na^+ and Ca^{2+}) with H^+ (or H_3O^+) ions in the SBF solution. The

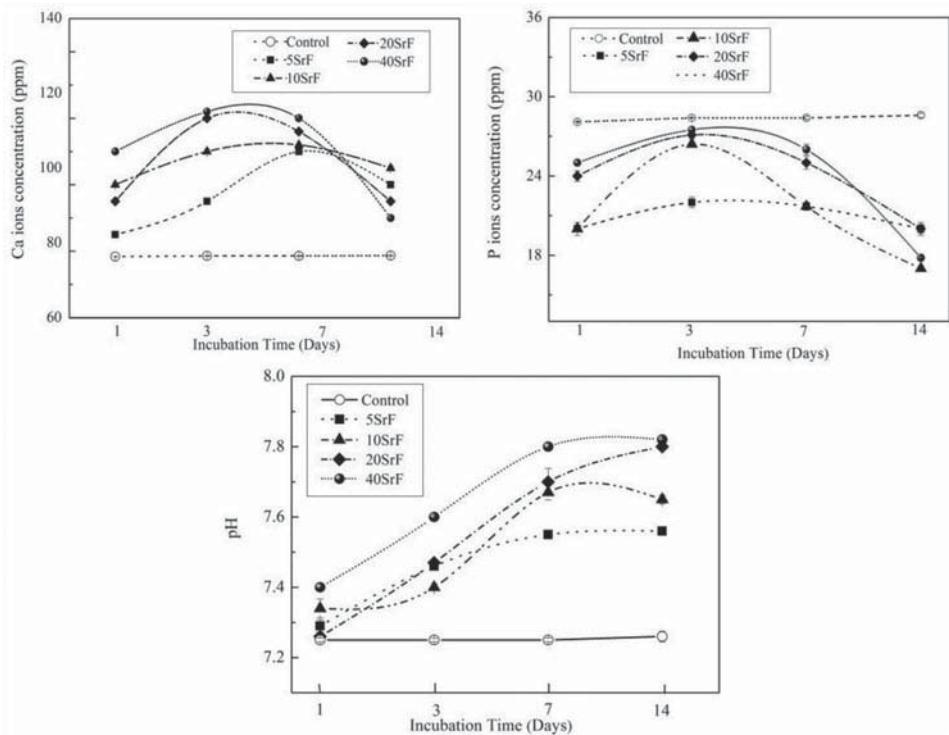


Figure 6. Ion concentrations and pH value of SBF after incubating for various times.

pH value in the first 3 days also increased due to the consumption of H⁺ ions from the SBF solution and the continuous formation of Si-OH layers. After 3 days, the concentrations of calcium and phosphorus slightly dropped, especially for the 40SrF sample. The decrease in Ca and P ion concentrations may be associated with the migration of Ca²⁺ and PO₄³⁻ to the silica-rich surface which caused the rapid growth of the carbonated hydroxyapatite (HCA) layer [9].

The results shown in Fig. 6 confirm that the apatite formation observed with SEM and EDS (Fig. 5) was a result of reprecipitation of the ions dissolved from the materials. Both calcium and phosphate concentration was subsequently drop in the late time point becoming carbonated hydroxyapatite covering the surface of the materials. Consistently, the pH of the material dissolution remained high to support the apatite layer formation. The formation of the apatite layer implies biocompatibility of the materials to bone.

The cytotoxicity test by MTT assay, using hFOB as a model, indicated that the studied glass-ceramic samples were non-toxic to the cells when the samples have an increasing SrF contents ranging from 5–40 wt.% (Fig. 7). A significant increase in metabolic activity of the cells incubated with the materials was observed when the SrF content increased. Especially, the samples with the highest SrF contents (40 wt.%) exhibited better living cellular activity. This finding has a good consistency with the SEM results, ion concentration and pH after the materials were incubated in SBF for 14 days. This evidence shows that hFOB cell activity could be improved by the presence of SrF content in the glass-ceramic samples. This result confirmed that all of the tested materials are biocompatible and bioactive.

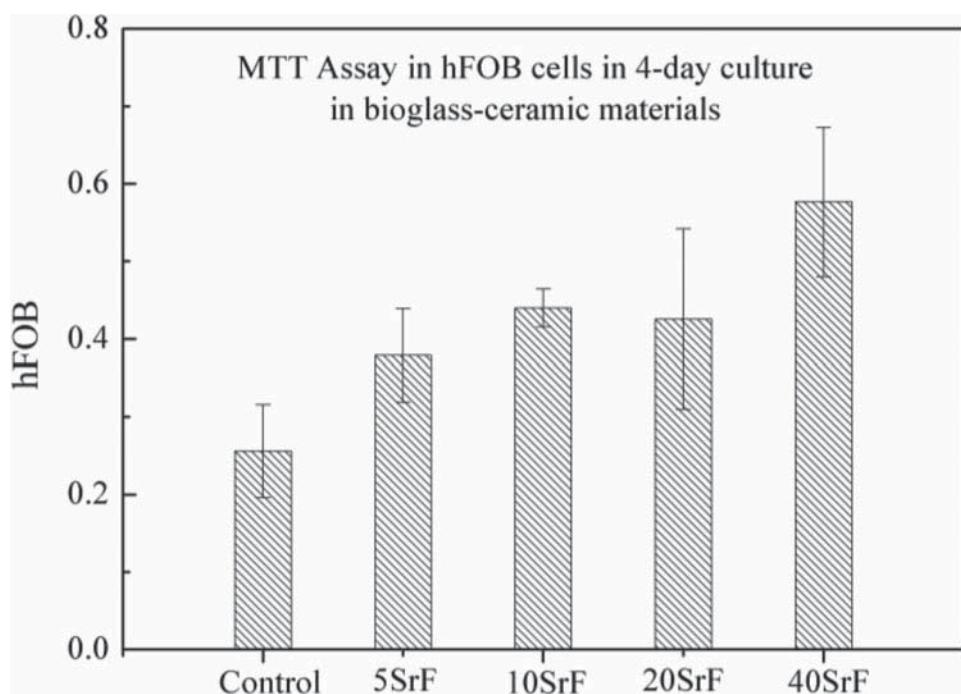


Figure 7. MTT Assay in hFOB in 4-days culture in glass-ceramic materials.

To confirm that the materials are biocompatible to the bone cells, MTT assay was employed and it was clearly shown that the cellular activity was higher when the percentage of SrF increased. It was shown that the materials are highly biocompatible.

4. Conclusion

Magnetic glass-ceramics of the glass-ceramics system $\text{SrF-SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$ were obtained by modified sintering method. These glass-ceramics contained $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, Fe_2O_3 and $\text{Na}_4\text{Ca}_4\text{Si}_6\text{O}_{18}$ phases. Characteristic of a hard magnetic material were found for all samples as confirmed by their hysteresis loops. The addition of SrF not only improves the magnetic properties of the glass-ceramics, but also enhances the bioactivity of the samples especially for the highest BF content sample (40SrF).

Acknowledgments

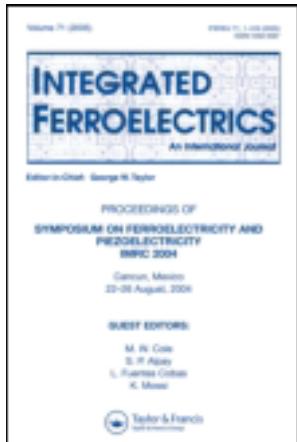
The authors would like to thank the Thailand Research Fund (TRF) and the National Research University (NRU), Office of Higher Education Commission and Faculty of Science, Chiang Mai University and Graduate School Chiang Mai University, Thailand, for financial support

References

1. L. L. Hence, R. J. Splinter, W. C. Allen, and T. K. Greenlee, Bonding mechanisms at the interface of ceramic prosthetic materials. *J. biomed. Mater. res* **2**, 117–141 (1971).

2. S. A. Shah, M. U. Hashmi, S. Alam, and A Shamim, Magnetic and bioactivity evaluation of ferrimagnetic ZnFe₂O₄ containing glass ceramics for the hyperthermia treatment of cancer. *J. Magn. Magn. Mater.* **322**, 375–381 (2010).
3. C. S. Hsi, H. Z. Cheng, H. J. Hsu, *et al.*, Crystallization kinetics and magnetic properties of iron oxide contained 25Li₂O–8MnO₂–20CaO–2P₂O₅–45SiO₂ glasses. *J. Eur. Ceram. Soc.* **27**(10), 3171–3176 (2007).
4. G. D. Li, S. Feng, and D. Zhou, Magnetic bioactive glass ceramic in the system CaO-P₂O₅-SiO₂-MgO-CaF₂-MnO₂-Fe₂O₃ for hyperthermia treatment of bone tumor. *J. Mater. Sci: Mater. Med.* **22**, 2197–2206 (2001).
5. E. Gentleman, Y. C. Fredholm, G. Jell, N. Lotfibakhshaiesh, *et al.*, The effects of strontium-substituted bioactive glasses on osteoblasts and osteoclasts in vitro. *Biomaterials*. **31**(14), 3949–3956 (2010).
6. S. Hesaraki, M. Alizadeh, H. Nazarian, and D. Sharifi, Physico-chemical and in vitro biological evaluation of strontium/calcium silicophosphate glass. *J. Mater. Sci: Mater. Med.* **21**(2), 695–705 (2010).
7. S. M. Salman, S. N. Salama, and H. A. Abo-Mosallam, The role of strontium and potassium on crystallization and bioactivity of Na₂O-CaO-P₂O₅-SiO₂ glasses. *Ceram. Inter.* **38**, 55–63 (2010).
8. S. Pina, P. M. Torres, F. Goetz-Neunhoeffer, J. Neubauer, and J. M. F. Ferreira, Newly developed Sr-substituted a-TCP bone cements. *Acta. Biomater.* **6**, 928–935 (2010).
9. H. Yan, K. Zhang, C. F. Blanford, L. F. Francis, and A. Stein, In Vitro Hydroxycarbonate Apatite Mineralization of CaO–SiO₂ Sol–Gel Glasses with a Three-Dimensionally Ordered Macroporous Structure. *Chem. Mater.* **13**, 1374–1382 (2001).

This article was downloaded by: [Chiang Mai University]
On: 27 April 2014, At: 03:27
Publisher: Taylor & Francis
Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered
office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Integrated Ferroelectrics: An International Journal

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

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

Fabrication and Magnetic Properties of P_2O_5 -CaO-Na₂O Bioactive Glass Ceramic Containing BaFe₁₂O₁₉

Pratthana Intawin ^a, Wilaiwan Leenakul ^a, Pongsakorn Jantaratana ^c & Kamonpan Pengpat ^{a b}

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

^b Materials Science Research Center, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai, 50200, Thailand

^c Magnetic Materials Speciality Research Unit, Department of Physics, Faculty of Science, Kasetsart University, Bangkok, 10900, Thailand

Published online: 07 Dec 2013.

To cite this article: Pratthana Intawin, Wilaiwan Leenakul, Pongsakorn Jantaratana & Kamonpan Pengpat (2013) Fabrication and Magnetic Properties of P_2O_5 -CaO-Na₂O Bioactive Glass Ceramic Containing BaFe₁₂O₁₉, *Integrated Ferroelectrics: An International Journal*, 148:1, 171-177, DOI: [10.1080/10584587.2013.852458](https://doi.org/10.1080/10584587.2013.852458)

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/10584587.2013.852458>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

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

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

Fabrication and Magnetic Properties of P_2O_5 -CaO-Na₂O Bioactive Glass Ceramic Containing BaFe₁₂O₁₉

PRATTHANA INTAWIN,¹ WILAIWAN LEENAKUL,¹
PONGSAKORN JANTARATANA,³ AND KAMONPAN
PENGPAT^{1,2,*}

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

²Materials Science Research Center, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand

³Magnetic Materials Speciality Research Unit, Department of Physics, Faculty of Science, Kasetsart University, Bangkok 10900, Thailand

The fabrication of bioactive glass ceramics containing BaFe₁₂O₁₉ (BF) crystals has been carried out for the application in hyperthermia treatment. The BaFe₁₂O₁₉ powder was firstly prepared and subsequently mixed with the non-silicate P₂O₅-CaO-Na₂O bioactive glass with various BF concentrations. After that, the glass ceramics were produced via a sintering method at 600°C and their crystal phases were examined by XRD and in vitro test was carried out by soaking in simulated body fluid. Remanence and saturation magnetization and coercivity were deduced from magnetic measurement. It was found that the samples exhibited magnetic behavior which is similar to hard magnetic materials.

Keywords Ferrimagnetic; hyperthermia treatment; non-silicate bioglasses; sintering; glass-ceramic method

1. Introduction

Non-silicate glasses of the CaO-P₂O₅ system have a potential use as bone substituting applications, because their chemical composition is closely similar to that of natural bone. They have bioresorbable property which enables these glasses to be dissolved in physical fluids. The implant glass can be slowly replaced by regenerated tissue and has good biocompatibility and non-toxicity [1–2]. Recently, development of bioactive glass-ceramic containing magnetic properties has received much attention as thermoseed in hyperthermia treatment of cancer, especially effective in treating the deep seated tumors [3–4]. When granular seeds of glass-ceramics are implanted around tumors and then subjected to alternating magnetic fields, heat is generated from magnetic loss killing the tumors.

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

*Corresponding author. E-mail: kamonpan.p@cmu.ac.th

Several materials that generate heat by hysteresis loss and contain bioactivity behavior have been investigated. Singh et al. [8-9] showed the structural and magnetic properties of ferrimagnetic bioglass ceramics in the system $[0.45(\text{CaO}, \text{P}_2\text{O}_5)(0.52-x)\text{SiO}_2 \times \text{Fe}_2\text{O}_3 0.03\text{Na}_2\text{O}]$, $x = 0.25, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$ and heat-treated in the temperature range of $600\text{--}1100^\circ\text{C}$. Moreover Bretcanu et al. prepared ferrimagnetic glass-ceramics with the composition in the $\text{SiO}_2\text{--}\text{Na}_2\text{O}\text{--}\text{CaO}\text{--}\text{P}_2\text{O}_5\text{--}\text{FeO}\text{--}\text{Fe}_2\text{O}_3$ system, as a function of the melting temperature. These materials were obtained by melting of commercial reagents in the temperature range of $1400\text{--}1550^\circ\text{C}$ [5-7].

The present work, therefore, attempted to fabricate bioactive glass-ceramics containing Ba-ferrite phase from $\text{P}_2\text{O}_5\text{--}\text{CaO}\text{--}\text{Na}_2\text{O}$ system by a modified sintering method. Effects of BF addition on the magnetic properties and bioactivity of the prepared bioglass-ceramics were observed.

2. Experiments

2.1 Preparation of Glass Ceramics

Barium ferrite ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$: BF) powder was produced by solid-state reaction technique using Fe_2O_3 and BaCO_3 as starting materials with a ratio of 6:1. The mixture was ball milled and calcined at 1100°C for 3 h in ambient atmospheric pressure using an electric furnace and a heating rate of $5^\circ\text{C}/\text{min}$.

The reagent grade Na_2CO_3 , CaCO_3 and $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ powders of 40CaO-15Na₂O-45P₂O₅ (in wt.%) bioglass composition were mixed with the calcined barium ferrite ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$: BF) by 5, 10, 20 and 40 wt.%. The mixtures were then melted at 1000°C for 1 h and quenched between stainless steel plates to form bioglass. The quenched bioglass was ground into fine powder and subsequently dry-pressed into pellets in a steel die at 16 Mpa. The green bodies were sintered at 600 for 2 h in an electric furnace (heating rate $5^\circ\text{C}/\text{min}$).

2.2 Characterization of Glass Ceramics

Differential thermal analysis (DTA) was performed on finely powdered glass using 1600 DTA, Du Pont Instrument with a heating rate of $10^\circ\text{C}/\text{min}$ and with alumina as the reference material. The glass transition temperature (T_g) and crystallization temperature (T_x) were identified from the DTA traces. X-ray diffraction (XRD: Siemen D-500) was used to investigate the phase composition of the glass ceramics using a Philips powder diffractometer with $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$) radiation. The phases formed were identified by comparing the experimental diffraction patterns with the diffraction database. Magnetic measurements of glass ceramic samples were performed at room temperature. The glass ceramics were investigated using the vibrating sample magnetometer (VSM) at 8 kOe. Hysteresis loops were obtained in terms of M-H curves. The scanning electron microscope (SEM: JSM-6335F) was used to record images of the microstructure of the glass-ceramics and energy dispersive X-ray spectrometer (EDS) was used for compositional analysis of the bulk and of individual features. The glass ceramic samples were investigated for bioactivity by immersing in simulated body fluid (SBF). The SBF was buffered at pH 7.4 and maintained at 37°C for 7 days. After that, the glass ceramic samples were analysed for the apatite formation by using a scanning electron microscope based energy dispersive X-ray spectrometer.

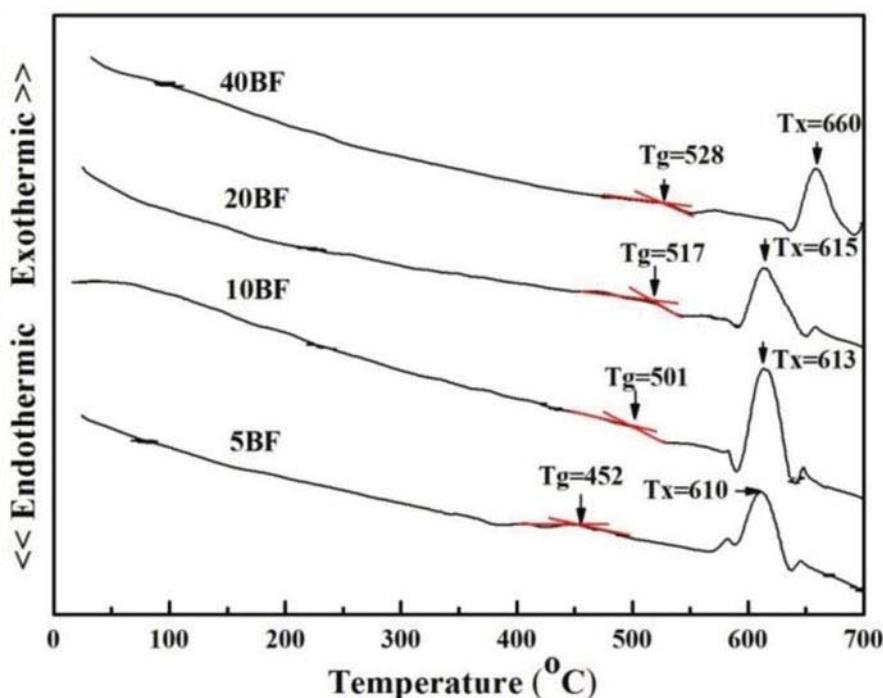


Figure 1. DTA traces. (Color figure available online.)

3. Results and Discussion

3.1 DTA Analysis

The DTA traces of glass samples are shown in Fig. 1 and are annotated with the glass transition temperatures (T_g) and crystallization temperatures (T_x) which are then graphically plotted in Fig. 2. It is shown that both T_g and T_x increase when the level of BF increases from 5 to 40 wt. %. Generally, a change in T_g and T_x with composition reflects a structural evolution in the glass network, and both linear trends observed in this study confirm that the presence of BF in the glass samples only increased the melt viscosity and the crystallization temperature of the glass samples, without affecting the structural continuity of the parent glass matrix.

3.2 XRD Analysis

The phase formation behavior of the samples after sintering process was investigated by XRD. Fig. 3 shows the XRD patterns of glass-ceramic samples with different BF content after sintering at 600°C. The patterns demonstrate the presence of four prominent crystalline phases: barium ferrite ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$) (JCPDS 27-1029), sodium calcium phosphate ($\text{Na}_{1.8}\text{Ca}_{1.1}\text{P}_6\text{O}_{17}$) (JCPDS 47-0863), calcium hydrogen phosphate ($\text{CaH}_2\text{P}_2\text{O}_7$) (JCPDS 51-0200) and calcium phosphate ($\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$) (JCPDS 71-2123). The peak intensity of barium ferrite increases with increasing BF content, indicating an increase in the amount of

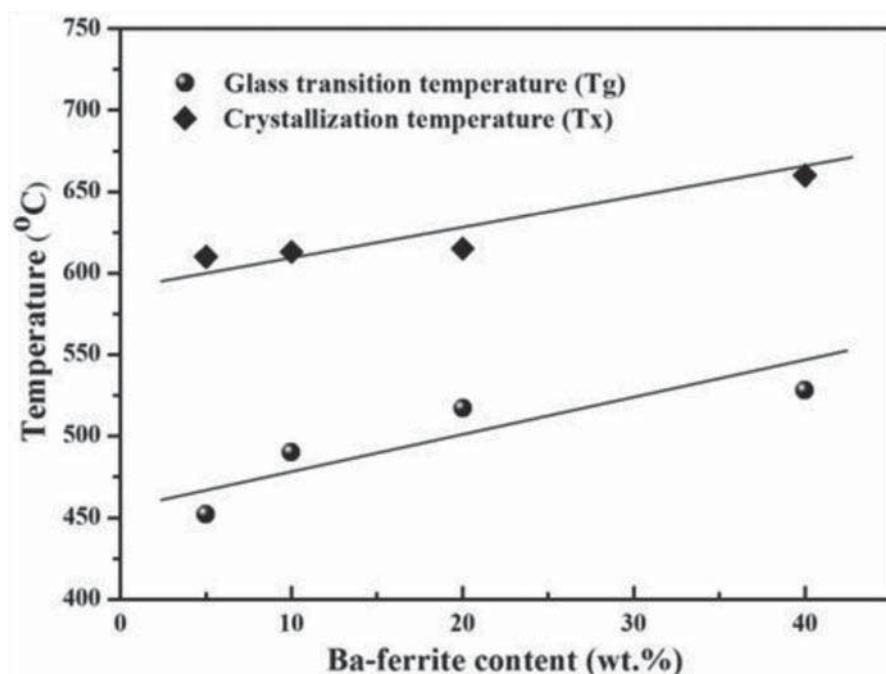


Figure 2. T_g and T_x of quenched glasses versus BF content.

barium ferrite phase in the glass ceramics, which shows its growing crystallization due to the increase of $\text{BaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ interactions.

3.3 VSM Analysis

The magnetic properties were measured at room temperature using the Vibrating Sample Magnetometer (VSM). The applied magnetic field (H) was swept from 8 to - 8 kOe with both field alignment in-plane and out-plane sample orientation. Fig. 4 shows the VSM hysteresis graphs of glass ceramic samples. It can be found that the remanence magnetization (M_r) and coercivity (H_c) increase with increasing BF content as shown in the insets of Fig. 4. It may be assumed that the number of magnetic domains and hence the saturation magnetization are proportional to the crystallized $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ content. $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ is a ferrimagnetic phase and contributes to lower the saturation magnetization. Magnetic properties of the materials i.e. remanence magnetization (M_r), saturation magnetization (M_s), coercivity (H_c) and hysteresis area are also listed in Table 1. Crystallization of ferrimagnetic $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ increases with the increase in BF content. Accordingly, the increase in saturation magnetization is in good agreement with the crystallized $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ content in the XRD results.

3.4 In Vitro Analysis

Figure 5 shows the SEM micrographs of glass ceramic samples at various BF contents after immersion in SBF for 7 days. It is evident that the surfaces of all samples were covered with spherical Ca-P particles, which can be presumed to be an apatite layer. EDS

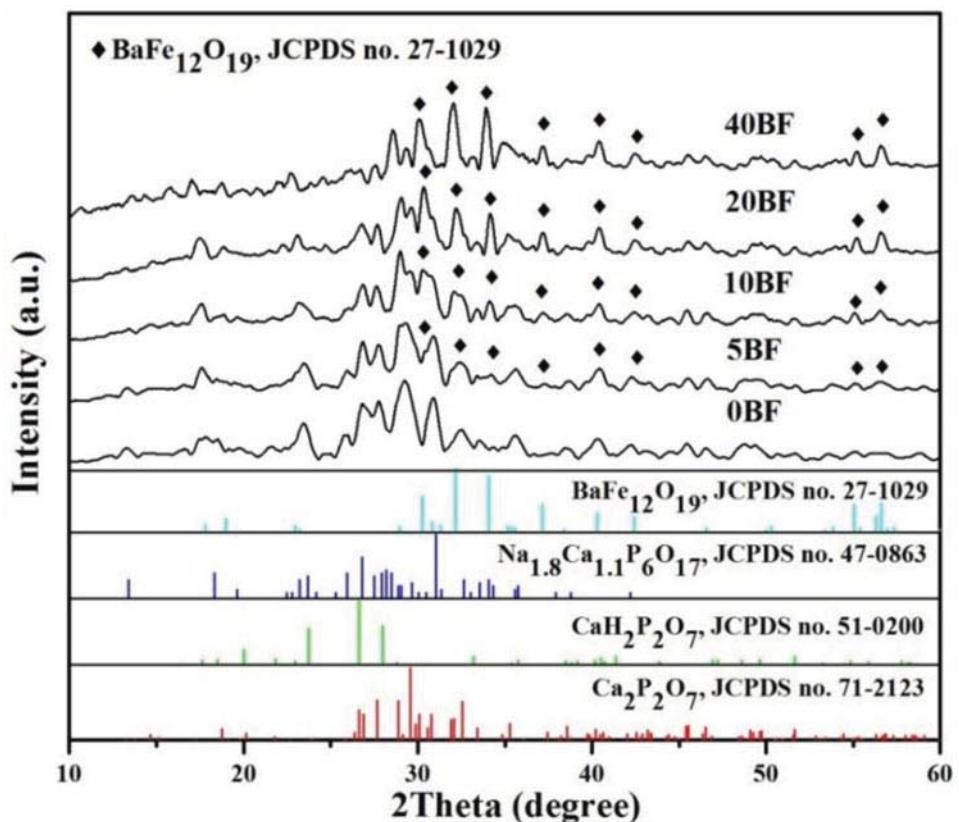


Figure 3. XRD patterns of the glass-ceramic samples sintered at 600°C. (Color figure available online.)

shows the Ca-P concentration changed in SBF during the in vitro assay. The concentration of Ca and P were found to increase with increasing BF content. These changes in ion concentration may be associated with the crystallization of apatite phase. The addition of BaFe₁₂O₁₉ to CaO-P₂O₅-Na₂O composition activated the apatite formation on the surface of the glass-ceramics, confirming their bioactivity.

Table 1
Magnetic parameters of glass-ceramics

Magnetic parameters	5BF	10BF	20BF	40BF
Saturation magnetization Ms (emu/g)	1.54	3.13	7.7	14.82
Coercive force Hc (Oe)	4386	4466	4545	4641
Remanence magnetization Mr (emu/g)	0.97	1.91	4.8	9.11
Interpolated hysteresis area (erg/g) \pm 8 kOe	31467.24	63277.19	152175.65	291241.24

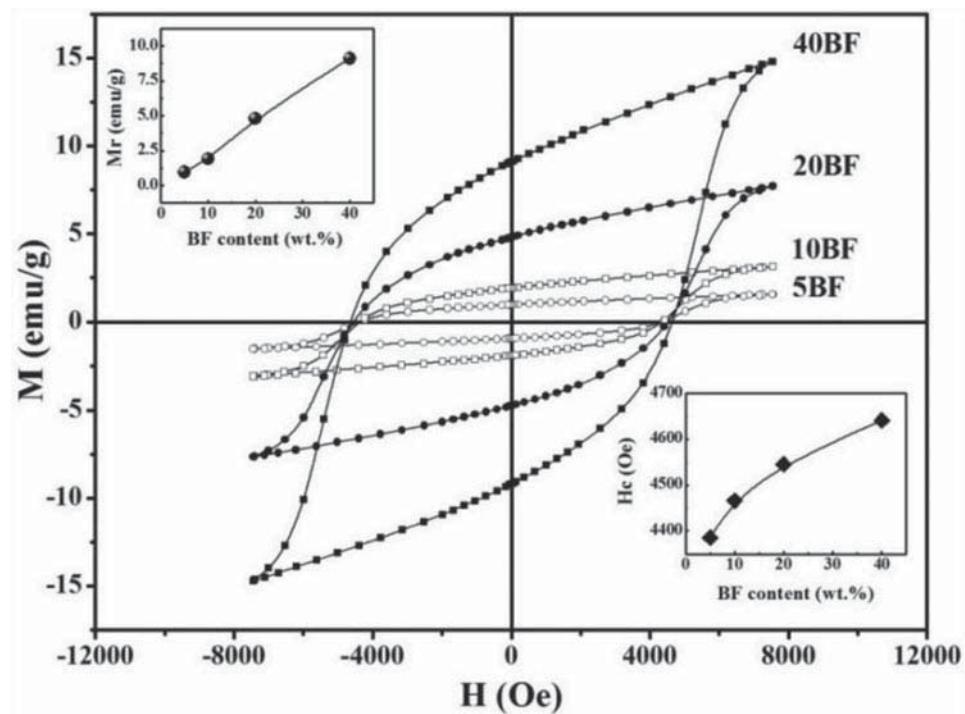


Figure 4. VSM hysteresis loops of samples 5BF, 10BF, 20BF and 40BF at 8 kOe.

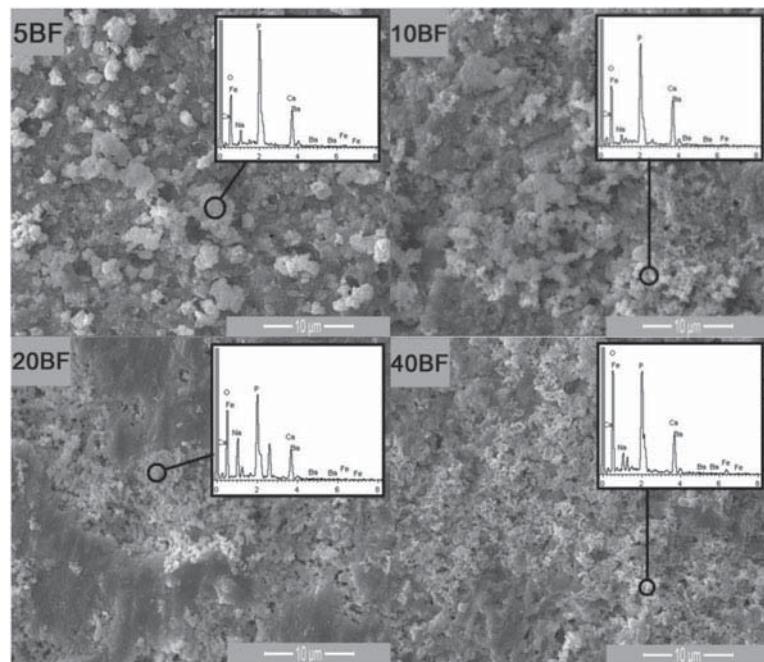


Figure 5. SEM micrographs of glass ceramic samples after 7 days of immersion in SBF

4. Conclusion

Bioactive glass ceramics with barium ferrite content (BF) varied from 5 - 40 wt.% were fabricated. The (BaFe₁₂O₁₉), (Na_{1.8}Ca_{1.1}P₆O₁₇), (CaH₂P₂O₇), (Ca₂P₂O₇) and (NaFe(P₂O₇)) phases were detected in the XRD patterns of the prepared glass-ceramics. Vibrating sample magnetometer (VSM) data at 8 kOe showed that remanence magnetization, coercivity and hence hysteresis area increased with the increase in BF content. In vitro tests have been conducted on the glass ceramics samples by examining their apatite-forming ability in SBF. SEM studies revealed an increase in apatite-forming ability with an increase in BF content in the prepared glass-ceramics.

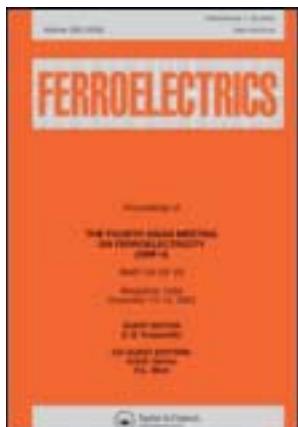
Acknowledgments

The authors would like to thank the Thailand Research Fund (TRF), National Metal and Materials Technology Center (MTEC), the National Research University (NRU) and Faculty of Science, Chiang Mai University, Thailand for financial support. P. Intawin would like to express her thanks to financial support from the Graduate School, Chiang Mai University.

References

1. Z. M. Da Cost, W. M. Pontuschka, J. M. Giehl, and C. R. Da Costa, ESR dosimeter based on P₂O₅-CaO-Na₂O glass system. *J. Non-Cryst. Solids.* **352**(32–35), 3663–3667 (2008).
2. D. Carta, J. C. Knowles, M. E. Smith, and R. J. Newport, Synthesis and structural characterization of P₂O₅-CaO-Na₂O sol-gel materials. *J. Non-Cryst. Solids.* **353**(11–12), 1141–1149 (2007).
3. P. Wust, B. Hildebrandt, G. Sreenivasa, B. Rau, J. Gellermann, H. Riess, R. Felix, P. M. Schlag, Hyperthermia in combined treatment of cancer. *Lancet Oncol.* **3**(8), 487–497 (2002).
4. A. Dupraz, T. P. Nguyen, M. Richard, *et al.*, Influence of a cellulosic ether carrier on the structure of biphasic calcium phosphate ceramic particles in an injectable composite material. *Biomaterials.* **20**(7), 663–673 (1999).
5. O. Bretcanu, S. Spriano, E. Verne, M. Coisson, P. Tiberto, P. Allia, and P. Acta, The influence of crystallised Fe₃O₄ on the magnetic properties of coprecipitation-derived ferrimagnetic glass-ceramics. *Biomaterials.* **1**(4), 421–429 (2005).
6. O. Bretcanu, E. Verne, M. Coisson, P. Tiberto, and P. Allia, Temperature effect on the magnetic properties of the coprecipitation derived ferrimagnetic glass-ceramics. *J. Magn. Magn. Mater.* **300**(2), 412–417 (2006).
7. O. Bretcanu, E. Verne, M. Coisson, P. Tiberto, P. Allia, Magnetic properties of the ferrimagnetic glass-ceramics for hyperthermia. *J. Magn. Magn. Mater.* **305**(2), 529–533 (2006).
8. R. K Singh and A. Srinivasan, Apatite-forming ability and magnetic properties of glass-ceramics containing zinc ferrite and calcium sodium phosphate phases. *Mat. Sci. Eng. C-Biomim.* **30**(8), 1100–1106 (2010).
9. R. K Singh, A. Srinivasan, EPR and magnetic properties of MgO–CaO–SiO₂–P₂O₅–CaF₂–Fe₂O₃ glass-ceramics. *J. Magn. Magn. Mater.* **312**(18), 2749–2752 (2009).

This article was downloaded by: [Chiang Mai University]
On: 27 April 2014, At: 03:14
Publisher: Taylor & Francis
Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered
office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Ferroelectrics

Publication details, including instructions for authors and
subscription information:
<http://www.tandfonline.com/loi/gfer20>

Effect of Zn^{2+} and Nb^{5+} Co-Doping on Electrical Properties of BCZT Ceramics by the Seed-Induced Method

Piewpan Parjansri ^a , Kamonpan Pengpat ^a , Gobwute Rujijanagul ^a ,
Tawee Tunkasiri ^a , Uraiwan Intatha ^b & Sukum Eitssayeam ^a

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

^b School of Science , Mae Fah Luang University , Chiang Rai , 57100 ,
Thailand

Published online: 17 Jan 2014.

To cite this article: Piewpan Parjansri , Kamonpan Pengpat , Gobwute Rujijanagul , Tawee Tunkasiri , Uraiwan Intatha & Sukum Eitssayeam (2014) Effect of Zn^{2+} and Nb^{5+} Co-Doping on Electrical Properties of BCZT Ceramics by the Seed-Induced Method, *Ferroelectrics*, 458:1, 91-97, DOI: [10.1080/00150193.2013.850015](https://doi.org/10.1080/00150193.2013.850015)

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/00150193.2013.850015>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

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

This article may be used for research, teaching, and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, redistribution, reselling, loan, sub-licensing, systematic supply, or distribution in any form to anyone is expressly forbidden. Terms &

Conditions of access and use can be found at <http://www.tandfonline.com/page/terms-and-conditions>

Effect of Zn²⁺ and Nb⁵⁺ Co-Doping on Electrical Properties of BCZT Ceramics by the Seed-Induced Method

PIEW PAN PARJANSRI,¹ KAMON PAN PENGPAT,¹
GOBWUTE RUJIJANAGUL,¹ TAWEE TUNKASIRI,¹
URAIWAN INTATHA,² AND SUKUM EITSSAYEAM^{1,*}

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

²School of Science, Mae Fah Luang University, Chiang Rai 57100, Thailand

The effects of Zn²⁺ and Nb⁵⁺ co-doping (x mol%ZN) on the electrical properties of lead-free Ba_{0.90}Ca_{0.10}Zr_{0.10}Ti_{0.90}O₃-Seed ceramic systems, where $x = 0.0\text{--}1.0$ mol% have been studied. The ceramics were prepared using the solid state reaction technique. The phase of the samples showed pure perovskite structure. The density values of the ceramics were in the range of 4.86–5.78 g/cm³. The maximum dielectric constant was 40893 for 0.8 mol% ZN. The highest values of $P_r \sim 5.85 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, $d_{33} \sim 381 \text{ pC}/\text{N}$ and $k_p \sim 38\%$ were obtained for the sample of 0.4 mol% ZN.

Keywords Lead free ceramics; phase formation; piezoelectric properties; perovskite structure

1. Introduction

In recent years, lead-free materials have received considerable attention because of their good piezoelectric properties and high curie temperatures and they have great potential for use in piezoelectric devices [1–3]. Work on lead free materials has been focused on modified BaTiO₃-base ceramics because of the phase transition temperature of BT which can be modified by A-site or B-site substitutions such as by the addition of calcium (Ca) into the barium (Ba) site or zirconium (Zr) into the titanium (Ti) site [4]. Lead free (Ba_{1-x}Ca_x)(Zr_yTi_{1-y})O₃ (BCZT) ceramic is one of the modified barium titanates which attracts considerable attention because of its high piezoelectric properties, good dielectric properties and large tunability [5–6]. From previous reports, these properties are found for Ba_{0.85}Ca_{0.15}Zr_{0.1}Ti_{0.9} and it can be easily sintered because no volatile composition exists for this system [5–6]. However, these ceramics require very high calcining and sintering temperatures of about 1300–1350 °C and 1500–1540 °C, respectively for forming pure perovskite phase. Recently, the doping of various elements in BCZT ceramics (such as CeO or ZnO) has been widely reported due to their denser microstructure with lower calcining and sintering temperatures which results in improved electrical properties [7–8]. In addition, the Nb₂O₅ doping was reported to help promote domain wall motion, enhancing

Received December 11, 2012; in final form March 14, 2013.

*Corresponding authors. E-mail: sukum99@yahoo.com, sukum99@me.com

the densification and resistivity of piezoelectric ceramics [9–10]. However, BCZT doped with ZnO and Nb₂O₅ co-doping has not been reported. In the present work, we studied the effect of Zn²⁺ and Nb⁵⁺ co-doping on the properties of Ba_{0.9}Ca_{0.1}Zr_{0.1}Ti_{0.9} ceramic systems by seed-induced method. Using seed compound to induce formation of the perovskite phase at low temperature because the energetic barrier of phase formation was decreased [11].

2. Experimental

Ba_{0.9}Ca_{0.1}Zr_{0.1}Ti_{0.9}O₃ (BCZT)-Seed ceramics doped with x mol% of Zn²⁺ and Nb⁵⁺ were prepared by the solid state reaction technique. BCZT seed was synthesized from Ba_{0.9}Ca_{0.1}Zr_{0.1}Ti_{0.9}O₃ powder by the molten-salt route. Reagent grade metal oxide powders were ball-mill for 24 h in ethanol with zirconia grinding media. The powders were then mixed with KCl-NaCl salt (1:1) and calcined at 1000°C for 2 h.

The powders were then washed with hot deionized water and dried in an oven at 120°C. Then, 5 mol% of the BCZT seed powders were mixed with BCZT and x mol% of Zn-Nb (x = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 and 1.0). The slurry was dried and calcined in crucibles at 1200°C for 2 h. The dried powders were then mixed with organic binder (3 wt% PVA) and pressed into cylindrical pellets 10 mm in diameter and 1 mm in thickness using a force of 1 ton. The pellets were sintered at 1400°C for 2 h (after the PVA binder was burned out at 500°C for 1 h). Phase formation and microstructure of the samples was studied via X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). For electrical properties characterization, the sintered ceramics were ground to obtain parallel faces and the faces were then coated with silver as electrodes. The dielectric constants and dielectric loss of the sintered ceramics were measured as a function of frequency and temperature with an automated dielectric measurement system. The ferroelectric properties were measured using a Sawyer Tower circuit. The electrode specimens were poled in a silicone oil bath at 28°C by applying a DC field of 3 kV/mm for 30 min. Then, the poled samples were characterized for piezoelectric properties using a KCF S5865 d₃₃ meter. The electromechanical coupling coefficient k_p of poled samples was investigated by a resonance and anti-resonance method with using an impedance analyzer.

3. Results and Discussions

The XRD patterns of the ceramic samples as a function of x mol% Zn-Nb for BCZT-seed ceramics are illustrated in Fig. 1(a). The samples exhibited pure perovskite phase for all conditions. All samples exhibited coexistence between the orthorhombic phase and tetragonal phase. The existence of tetragonal phase in ceramics is confirmed by the splitting of the (002)/(200) peaks at 2θ of 44–46° [5, 12–13]. Fig. 1(b) shows grain size and density values of the samples. It was observed that as the ZN content increased from 0.0–0.4 mol% the grain size increased. As the ZN content increased from 0.6 to 1.0 mol% it was found that the grain size decreased. The sample of 0.4 mol% ZN showed the largest grain size of 13.5 μm. (Grain size was measured by the line intercept method from SEM micrographs). The increasing grain size was found to have an effect on the density of ceramics. However, for these conditions there is very little change in density value.

Figure 2 indicates the dielectric constant (a) and dielectric loss values (b) as a function of frequency at room temperature. The graph is expanded for the frequency range of 1–100 kHz (as shown in Fig. 2(a1) and (b1)). The results show that the dielectric constant (ε_r) and dielectric loss (tan δ) values of samples at 0.0–0.6 mol% ZN change with frequency

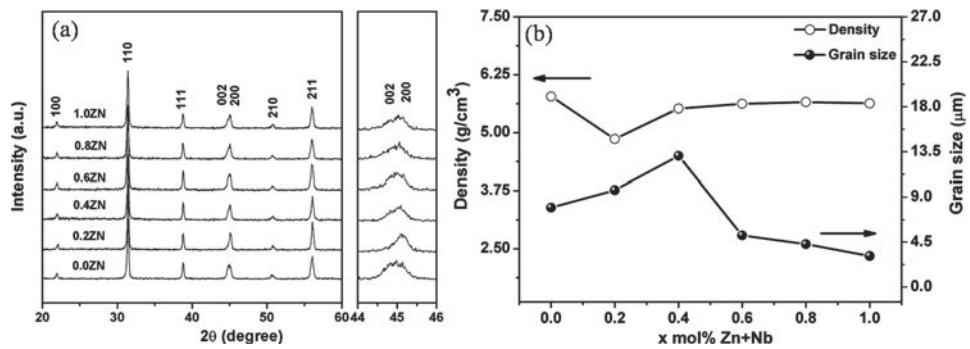


Figure 1. (a) XRD diffraction patterns and (b) density and grain size values of the sintered BCZT-seed-mol% ZN ceramic samples.

and significantly change with ZN content of 0.8–1.0 mol%. The ε_r of ceramic were in the range of 1500–45000 (measured at 1 kHz) with the highest value found for 0.8 mol% ZN content. The high dielectric constant can be due to the densification and mechanisms of domain wall mobility when Zn-Nb dope the ceramics [14]. Dielectric loss for ceramics showed significant change with frequency because the concentration of charge carriers was not constant [15].

Moreover, the $\tan \delta$ values in the frequency range of 1–100 kHz were less than 0.04 for the samples of 0.0–0.6 mol% ZN.

The relationship between dielectric properties and temperature is displayed in Fig. 3. From the figure, the ceramics exhibit two phase transitions corresponding to the orthorhombic-tetragonal (T_{O-T}) at ~ 50 °C and tetragonal-cubic (T_c) phase transitions were observed for the samples with mol% ZN = 0.0–0.4 [12]. With increased ZN content

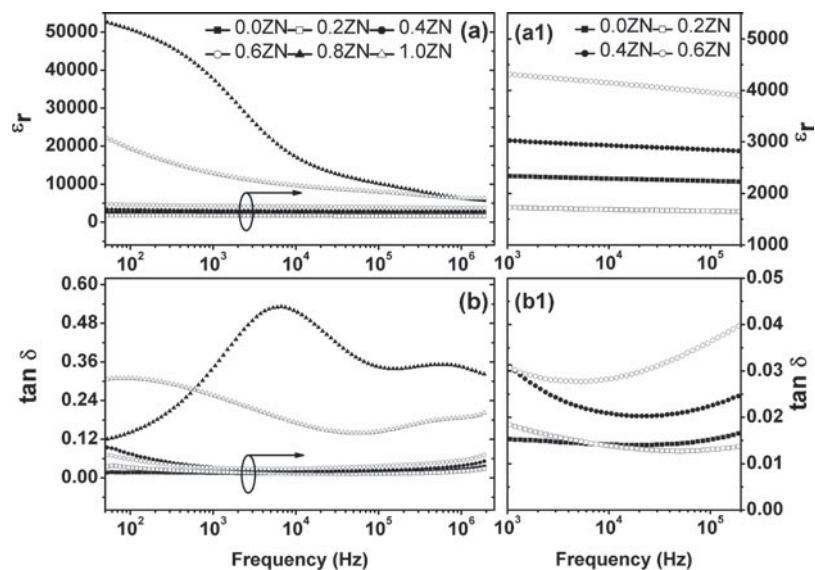


Figure 2. Dielectric constant (a) and dielectric loss (b) as a function of frequency at room temperature.

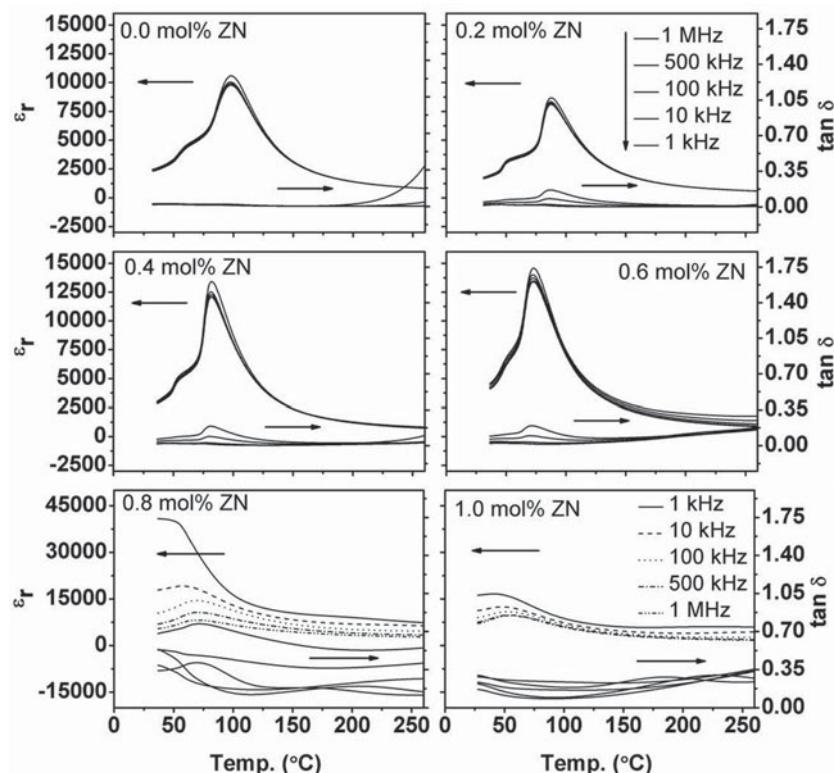


Figure 3. Dielectric constant (ϵ_r) and dielectric loss ($\tan \delta$) as a function of temperature and frequency for BCZT-*seed*-*x* mol% ZN ceramic samples.

(ZN = 0.8–1.0 mol%) the transition of orthorhombic to tetragonal phase at room temperature was not observed. The tetragonal-cubic (T_c) phase transitions temperature was reduced from 100°C to 40°C with increased ZN content. These results suggest that the Curie temperature decreased because the substitutions of Zn^{2+} and Nb^{5+} ions lead to deformation of the ABO_3 lattice [5]. Thus, the increasing ZN content had an effect on the phase formation from tetragonal to cubic phase at lower temperatures [7]. Also, the dielectric peak at T_c becomes broader with temperature for samples of 0.8–1.0 mol% ZN which may be the diffuseness of the phase transition in BCZT ceramics [16]. In addition, the maximum dielectric constant (dielectric constant at T_c) tended to increase with increase of ZN content from 0.0–0.8 mol% ZN and then decrease at 1.0 mol% ZN. The highest dielectric constant of 40893 was found for the 0.8 mol% ZN sample. The dielectric loss shows similar behavior as the dielectric constant behavior. Hence ZN co-doping improved the dielectric properties of BCZT ceramics.

The samples of 0.0–0.6 mol% ZN content were selected for investigation of the ferroelectric and piezoelectric properties because these samples exhibited low dielectric loss at 1 kHz (lower than 0.03). The hysteresis loops (P-E loop) of the samples for 0.0–0.6 mol% ZN are shown in Fig. 4(a). It can be seen that all samples indicated ferroelectric behavior with a slim loop. The remanent polarization (P_r) of the ceramics tended to increase with increasing ZN content (as shown in Fig. 4(b)). Maximum $P_r \sim 5.85 \mu C/cm^2$ was obtained for sample with 0.4 mol% ZN and the coercive field (E_c) value decreased with increasing

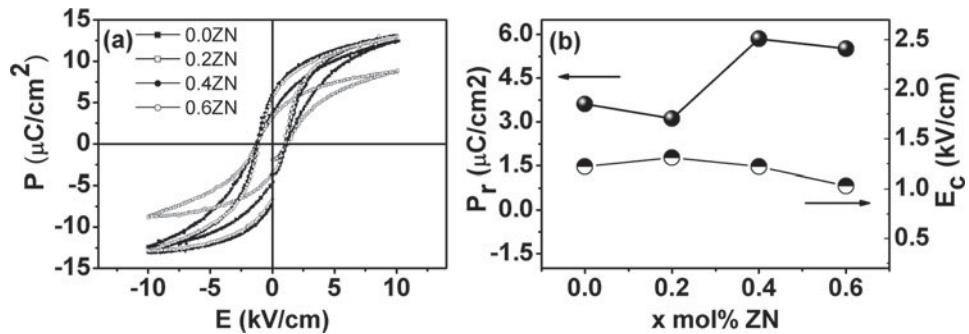


Figure 4. (a) Polarization vs electric field hysteresis loops and (b) P_r and E_c values for BCZT-seed-mol% ZN ceramic samples.

ZN content. The decrease of E_c for ceramics may be because the Nb⁵⁺ doped BCZT can promote domain wall motion in ceramics [10]. The 0.4 mol% ZN sample showed highest P_r which suggests that this sample should have better piezoelectric properties [17]. Fig. 5 illustrates the piezoelectric coefficient d_{33} , voltage piezoelectric coefficient g_{33} and planar mode electromechanical coupling coefficient k_p of ceramics as a function of mol% ZN. The coefficient g_{33} was calculated by the equation [18]. It can be observed that ZN co-doping has a large effect on the d_{33} , k_p and g_{33} values.

The value of d_{33} and k_p tended to increase with increased ZN content for 0.0–0.4 mol% and then decrease for sample of 0.6 mol% ZN (maximum values of d_{33} and k_p were 381 pC/N and 38%, respectively). The value of g_{33} increases from $10 \times 10^{-3} \text{ Vm}/\text{N}$ for 0.0 mol% ZN to $23 \times 10^{-3} \text{ Vm}/\text{N}$ for 0.2 mol% ZN and then gradually decreased with increasing ZN content. The highest values of d_{33} and k_p for BCZT ceramics may be attributed to the coexistence of orthorhombic phase and tetragonal phase near room temperature [5, 19]. The large P_r and low E_c values for sample of 0.4 mol% ZN may result in enhanced piezoelectric properties because these values indicate improvement of the poling process [20]. Moreover, it was found that the piezoelectric properties were associated with grain size of BCZT ceramics. The decreased d_{33} and k_p values of 0.6 mol% ZN may be due to the decreased domain size (grain size decreases) which constrain the movement of the domain walls in polarization process [21].

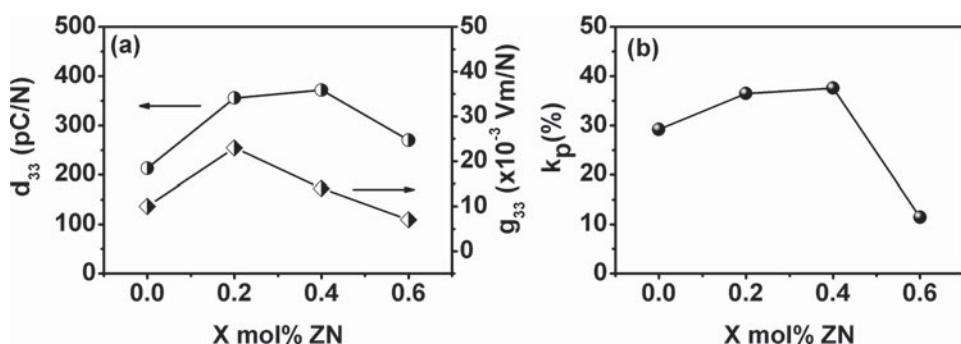


Figure 5. (a) Piezoelectric coefficient (d_{33}), piezoelectric voltage coefficient (g_{33}) and (b) electromechanical coupling coefficient (k_p) for BCZT-seed-mol% ZN ceramics.

4. Conclusion

The effect of Zn-Nb co-doping on the electrical properties of BCZT ceramics produced by seed-induce method were investigated. It was found that the seed induce method reduced the calcination temperature to a lower temperature (by ~ 100 – 150 °C). All ceramics indicated existence of orthorhombic phase and tetragonal phase. The ZN co-doping demonstrated enhancement of the dielectric constant ($\varepsilon_{\max} \sim 40893$). The highest values of $P_r \sim 5.85 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, $d_{33} \sim 381 \text{ pC}/\text{N}$ and $k_p \sim 38\%$ were obtained for the sample of 0.4 mol% ZN.

Acknowledgments

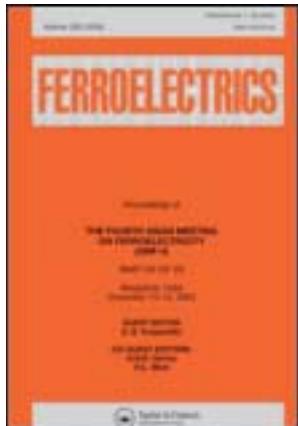
The authors would like to thank the Thailand Research Fund (TRF) for financial support, including the support given through the Royal Golden Jubilee Ph.D. Program, Office of the Higher Education Commission, Thailand, National Metal and Materials Technology center (MTEC), Faculty of Science Chiang Mai University, and Graduate School Chiang Mai University.

References

1. R. C. Chang, C. Yuan, Y. P. Wong, Y. F. Lin, and C. S. Hong, Properties of $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ – SrTiO_3 based lead-free ceramics and surface acoustic wave devices. *Sensors and Actuators. A* **136**, 267–272 (2007).
2. J. Yoo, J. Hong, H. Lee, Y. Jeong, B. Lee, H. Song, and J. Kwon, Piezoelectric and dielectric properties of La_2O_3 added $\text{Bi}(\text{Na},\text{K})\text{TiO}_3$ – SrTiO_3 ceramics for pressure sensor application. *Sensors and Actuators. A* **126**, 41–47 (2006).
3. D. Wu, B. Xiao, B. Wu, W. Wu, J. Zhu, Z. Yang, and J. Wang, Sintering temperature induced electrical properties of $(\text{Ba}_{0.90}\text{Ca}_{0.10})(\text{Ti}_{0.85}\text{Zr}_{0.15})\text{O}_3$ lead-free ceramics. *Mater Res Bull.* **47**, 1281–1284 (2012).
4. O. P. Thakur, C. Prakash, and A. R. James, Enhanced dielectric properties in modified barium titanate ceramics through improved processing. *J Alloys Compd.* **470**, 548–551 (2009).
5. W. Liu and X. Ren, Large piezoelectric effect in Pb-free ceramics. *Phys Rev Lett.* **103**, 257602–4 (2009).
6. P. Wang, Y. Li, and Y. Lu, Enhanced piezoelectric properties of $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1})\text{O}_3$ lead-free ceramics by optimizing calcinations and sintering temperature. *J Eur Ceram Soc.* **31**, 2005–2012 (2011).
7. Y. Cui, X. Liu, M. Jiang, X. Zhao, X. Shan, W. Li, C. Yuan, and C. Zhou, Lead-free $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1})\text{O}_3$ – CeO_2 ceramics with high piezoelectric coefficient obtained by low-temperature sintering. *Ceram Int.* **38**, 4761–4764 (2012).
8. J. Wu, D. Xiao, W. Wu, Q. Chen, J. Zhu, Z. Yang, and J. Wang, Role of room-temperature phase transition in the electrical properties of $(\text{Ba}, \text{Ca})(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$ ceramics. *Scripta Mater.* **65**, 771–774 (2011).
9. H. Zheng, I. M. Reaney, W. E. Lee, N. Jones, and H. Thomas, Effect on strontium substitution in Nb-doped PZT ceramics. *J Eur Ceram Soc.* **21**, 1371–1378 (2001).
10. M. Pereira, A. G. Peixoto, and M. J. M. Gomes, Effect of Nb on the microstructural and electrical properties of PZT ceramic. *J Eur Ceram Soc.* **21**, 1353–1356 (2001).
11. Z. Li, A. Wu, and P. M. Vilarinho, Perovskite phase stabilization of $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ ceramics induced by PbTiO_3 seeds. *Chem Mater.* **16**, 717–723 (2004).
12. W. Li, Z. J. Xu, R. Q. Chu, P. Fu, and G. Z. Zang, High piezoelectric d_{33} coefficient in $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ti}_{0.98}\text{Zr}_{0.02})\text{O}_3$ lead-free ceramics with relative high Curie temperature. *Mater Lett.* **64**, 2325–2327 (2010).

13. P. Z. Zhang, M. R. Shen, L. Fang, F. G. Zhang, X. L. Wu, J. C. Shen, and H. T. Chen, Pr³⁺photoluminescence in ferroelectric (Ba_{0.77}Ca_{0.23})TiO₃ ceramics: sensitive to polarization and phase transitions. *Appl Phys Lett.* **92**(22), 222908 (2008).
14. A. Banerjee, A. Bandyopadhyay, and S. Bose, Influence of La₂O₃, SrO, and ZnO addition on PZT. *J Am Ceram Soc.* **89**(5), 1594–1600 (2006).
15. U. Intatha, S. Eitssyeam, J. Wang, and T. Tunkasiri, Impedance study of giant dielectric permittivity in BaFe0.5Nb0.5O₃ perovskite ceramics. *Curr Appl Phys.* **10**, 21–25 (2010).
16. W. Li, Z. Xu, R. Chu, P. Fu, and G. Zang, Structural and dielectric properties in the (Ba_{1-x}Ca_x)(Ti_{0.95}Zr_{0.05})O₃ ceramics, *Curr Appl Phys.* **12**, 748–751 (2012).
17. P. Parjansri, S. Inthong, K. Sutjarittangtham, G. Rujjanagul, T. Tunkasiri, U. Intatha, P. Pengpad, and S. Eitssyeam, Effects of B-site doping on piezoelectric and ferroelectric properties of Pb_{0.88}Sr_{0.12}(Zr_{0.54}Ti_{0.44}Sb_{0.02})_(1-y)–(Zn_{1/3}Nb_{2/3})_yO₃ ceramics, *Ferroelectrics.* **415**, 29–34 (2011).
18. A. J. Moulson and J. M. Herbert, *Electroceramics Materials, Properties, Applications, second ed.* New York: J. Wiley and Sons, 2003.
19. S. Zhang, Ru. Xia, T. R. Shrout, G. Zang, and J. Wang: Piezoelectric properties in perovskite 0.948(K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃–0.052LiSbO₃ lead-free ceramics. *J Appl Phys.* **100**, 104108–6 (2006).
20. Q. Xu, X. L. Chen, W. Chen, S. T. Chen, B. Kim, and J. Lee, Synthesis, ferroelectric and piezoelectric properties of some (Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO₃ system compositions. *Mater Lett.* **59**, 2437–2441 (2005).
21. J. Hao, W. Bai, W. Li, and J. Zhai, Correlation between the microstructure and electrical properties in high-performance (Ba_{0.85}Ca_{0.15})(Zr_{0.1}Ti_{0.9})O₃ lead-free piezoelectric ceramics. *J Am Ceram Soc.* **95**(6) 1998–2006 (2012).

This article was downloaded by: [Chiang Mai University]
On: 27 April 2014, At: 02:58
Publisher: Taylor & Francis
Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered
office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Ferroelectrics

Publication details, including instructions for authors and
subscription information:
<http://www.tandfonline.com/loi/gfer20>

Preparation of Potassium Sodium Niobate in Tellurite Glass System Doped with Er_2O_3

Ploypailin Yongsiri ^a, Phiangkhwan Mhuangthong ^a, Anocha Munpakdee ^b & Kamonpan Pengpat ^{a c}

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

^b Department of General Science, Faculty of Science, Srinakharinwirot University, Sukhumvit, Bangkok, 10110, Thailand

^c Materials Science Research Center, Faculty of Science, Chiang Mai, 50200, Thailand

Published online: 24 Jan 2014.

To cite this article: Ploypailin Yongsiri, Phiangkhwan Mhuangthong, Anocha Munpakdee & Kamonpan Pengpat (2014) Preparation of Potassium Sodium Niobate in Tellurite Glass System Doped with Er_2O_3 , *Ferroelectrics*, 459:1, 153-159, DOI: [10.1080/00150193.2013.849512](https://doi.org/10.1080/00150193.2013.849512)

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/00150193.2013.849512>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

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

This article may be used for research, teaching, and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, redistribution, reselling, loan, sub-licensing, systematic supply, or distribution in any form to anyone is expressly forbidden. Terms &

Conditions of access and use can be found at <http://www.tandfonline.com/page/terms-and-conditions>

Preparation of Potassium Sodium Niobate in Tellurite Glass System Doped with Er_2O_3

PLOYPAILIN YONGSIRI,¹ PHIANGKHWAN MUANGTHONG,¹ ANOCHA MUNPAKDEE,² AND KAMONPAN PENGPAT^{1,3,*}

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

²Department of General Science, Faculty of Science, Srinakharinwirot University, Sukhumvit, Bangkok, 10110, Thailand

³Materials Science Research Center, Faculty of Science, Chiang Mai, 50200, Thailand

In the present study, potassium sodium niobate (KNN) doped with Er_2O_3 in TeO_2 glasses were successfully prepared using melting-quenching method. The glass composition of 70KNN-30 TeO_2 mol% doped with 1 mol% of Er_2O_3 has been chosen. A batch was subsequently melted at 800°C and 900°C for 30–60 min and heated at the temperature ranging between 300–530°C in order to form the glass ceramics with desired crystal phases. XRD results showed that KNN crystals distributed over the glass-ceramic samples. From SEM observation, it was found that nano-crystals of several phases were precipitated in all glass-ceramic matrices. Dielectric constant increased with increasing heat treatment temperature.

Keywords Potassium sodium niobate; glass-ceramics; tellurite glass; incorporation method

1. Introduction

Ferroelectric glass-ceramics have been studied extensively as they possess the properties of non-porous glasses and solid crystals [1–2]. $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$: KNN is one of ferroelectric materials and shows an interesting electro-optical property [3–5]. In this study, we have produced the glasses based on this KNN phase using tellurium oxide as a glass former and doped with Er_2O_3 for achieving glasses and glass-ceramics with desired opto-electrical property. Tellurium oxide (TeO_2), one of good glass forming oxides, has a high refractive index ($n > 2$). Its IR transmission range is up to 6 μm and possesses a large third order non-linear optical susceptibility (χ^3) [6–7]. Moreover, many researchers have been interested in glass-ceramics doped with rare earth (RE) ions, such as Er^{3+} , Eu^{3+} , Yb^{3+} , and Pr^{3+} , because these RE ions promoted a good luminescence media via energy transfer which are able to generate an amplifier [8–9].

In this work, KNN- TeO_2 glass-ceramics containing KNN crystals with small amount of (1 mol%) Er_2O_3 were prepared using incorporation method. In the incorporation method,

Received December 11, 2012; in final form March 13, 2013.

*Corresponding author. E-mail: kamonpan.p@cmu.ac.th

a simple mixed-oxide technique was firstly employed to synthesize the KNN single phase powder before mixing with the glass former oxide and dopant of TeO_2 and Er_2O_3 , respectively and then the mixture were melted-quenched to form glass. The crystallization of the KNN crystals in the glass was accomplished by heat treatment processes which were also used to control the KNN crystal shape and size. Here, we report the physical, thermal and electrical properties of the prepared KNN glass-ceramics.

2. Experimental

The glass of 30KNN-70 TeO_2 (mol%) doped with 1 mol% of Er_2O_3 was prepared using incorporation method. KNN powder was firstly prepared by high purity Na_2CO_3 (Riedel-de Haën, 99.9%), K_2CO_3 (Sigma-Aldrich, 99.9%) and Nb_2O_5 (Sigma-Aldrich, 99.9%) powders. High purity of KNN powder was prepared by excess Na_2CO_3 and K_2CO_3 of 5mol% with ratio 1:1. For incorporation method, the prepared KNN powder was then mixed with the glass forming substance; TeO_2 , in order to form transparent glass-ceramics. The components were mixed in a platinum crucible and subsequently melted at 800°C for 30 min (A), 800°C for 60 min (B), 900°C for 30 min (C) and 900°C for 60 min (D) and then quenched between stainless steel plates. The quenched glass was immediately annealed in another electric furnace for 2 hours to release their stress. Thermal properties of as-received glass were measured to find the glass transition temperature (T_g) and crystallization temperature (T_c) by using DTA (differential thermal analysis; Du Pont Instrument, USA). Then, as-received glass was subjected to heat treatment (HT) at temperatures ranging between 300 to 550°C depending upon the T_g and T_c of each glass, for 4 hours. Heating rate of 5°C/min and cooling rate of 10°C/min were employed.

To analyze the glass and glass-ceramic properties, various techniques were employed. XRD (X-ray diffractometer; D500 type, Siemens, UK) and FE-SEM (scanning electron microscope; JSM 6335F type, JEOL, JP) techniques were used to investigate the phase composition and to observe the microstructure of the glass and glass-ceramic samples. The room temperature dielectric constant (ϵ_r) and dielectric loss ($\tan\delta$) of the glass-ceramics were measured at various frequencies from 10 kHz to 1 MHz using a precision LCZ meter (E4980A type, Agilent Technologies, Malaysia).

3. Results and Discussions

3.1. Thermal and Physical Properties

The DTA curves were recorded for the precursor glass powders and the results are shown in Fig. 1. All glass conditions (A-D) exhibits glass transition in the temperature ranging between 375–388°C (T_g) followed by two exothermic peaks around 430°C (T_{c1}) and around 530–540°C (T_{c2}), corresponding to their crystallization. Silica (SiO_2) was used as standard reference and showed the reference peak around 580°C. From the DTA data, the glass thermal stability factor ($T_{c1}-T_g$) has been determined and it was found that glass A with 30 min dwell time has better stability than that of glass B with 60 min dwell time, both were melted at 800°C. The most stable glass is glass C using the melting temperature and dwell time of 900°C and 30 min, respectively, with the stability factor of approximately 57°C. The glass stability factors of all glass samples are indicated in Fig 1. The high thermal stability factor identifies the ability of glass to form nano-structured glass-ceramics which

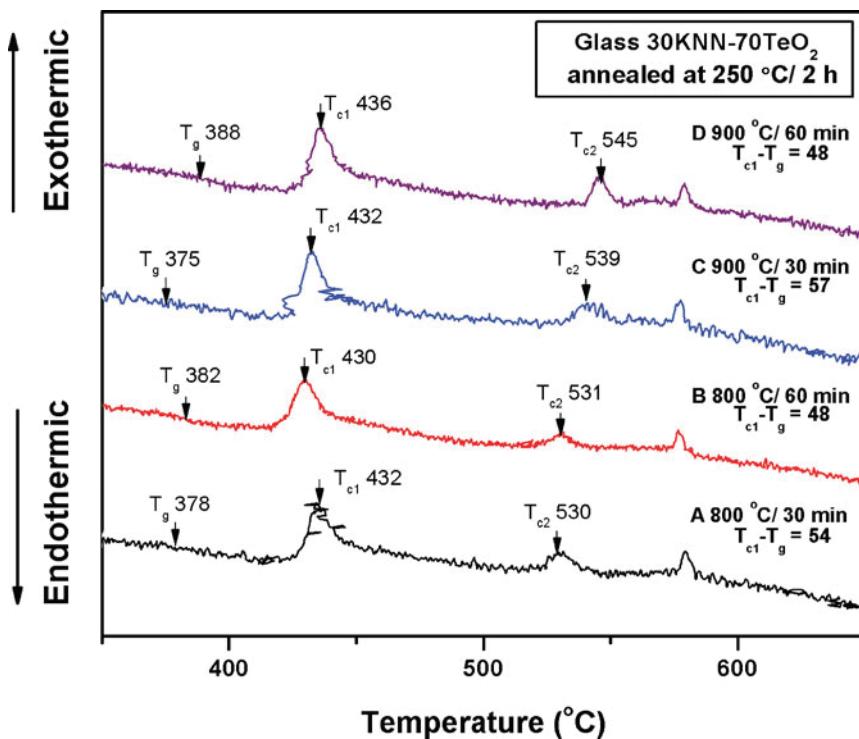


Figure 1. DTA curves of as-received glass powders at two different melting temperatures of 800°C and 900°C and 30 and 60 min dwell times. (Color figure available online.)

can be controlled by heat-treatment process. Then, these glasses were subjected to heat treatment schedules depending on their thermal profiles.

3.2. XRD Characterization

In Fig. 2, the XRD results of the heat treated glass-ceramics contains no KNN; $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ crystal phase. This may be due to two reasons, first, the very low viscosity of telluride glasses at their melting temperatures; 800°C and 900°C, giving rise to compositional fluctuation. Another one is, because the melting temperature of TeO_2 is relatively low (732°C), therefore it is easily evaporated resulted in the slightly change in glass compositions during melting at elevated temperature [11]. The heat treatment temperature also plays an important role in controlling the crystal phase in the glass-ceramics. As-received A. glass sample exhibits amorphous pattern with very small trace of crystalline peaks of cubic KNN phase, while that of other B.-D. glasses contained clearer crystalline peaks of the cubic KNN. When all A.-D. glass samples were heat-treated at 325°C, they exhibit similar crystalline phases, which may be identified as the typical cubic $(\text{K},\text{Na})\text{NbO}_3$ phase with random variation of K and Na ions in the A-site of the unit cell [12]. The heat treated samples at T_{c1} and T_{c2} for each glass composition are also illustrated in Fig 3. Glass ceramics heat treated at $= 430^\circ\text{C}$ (T_{c1}) contained two other phases apart from the cubic $(\text{K},\text{Na})\text{NbO}_3$ phase, which may be identified as KNbTeO_6 (●) and TeO_2 (◎). At T_{c2} , the additional $\text{Na}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$ (◆) phase was clearly revealed in all glass ceramics, together

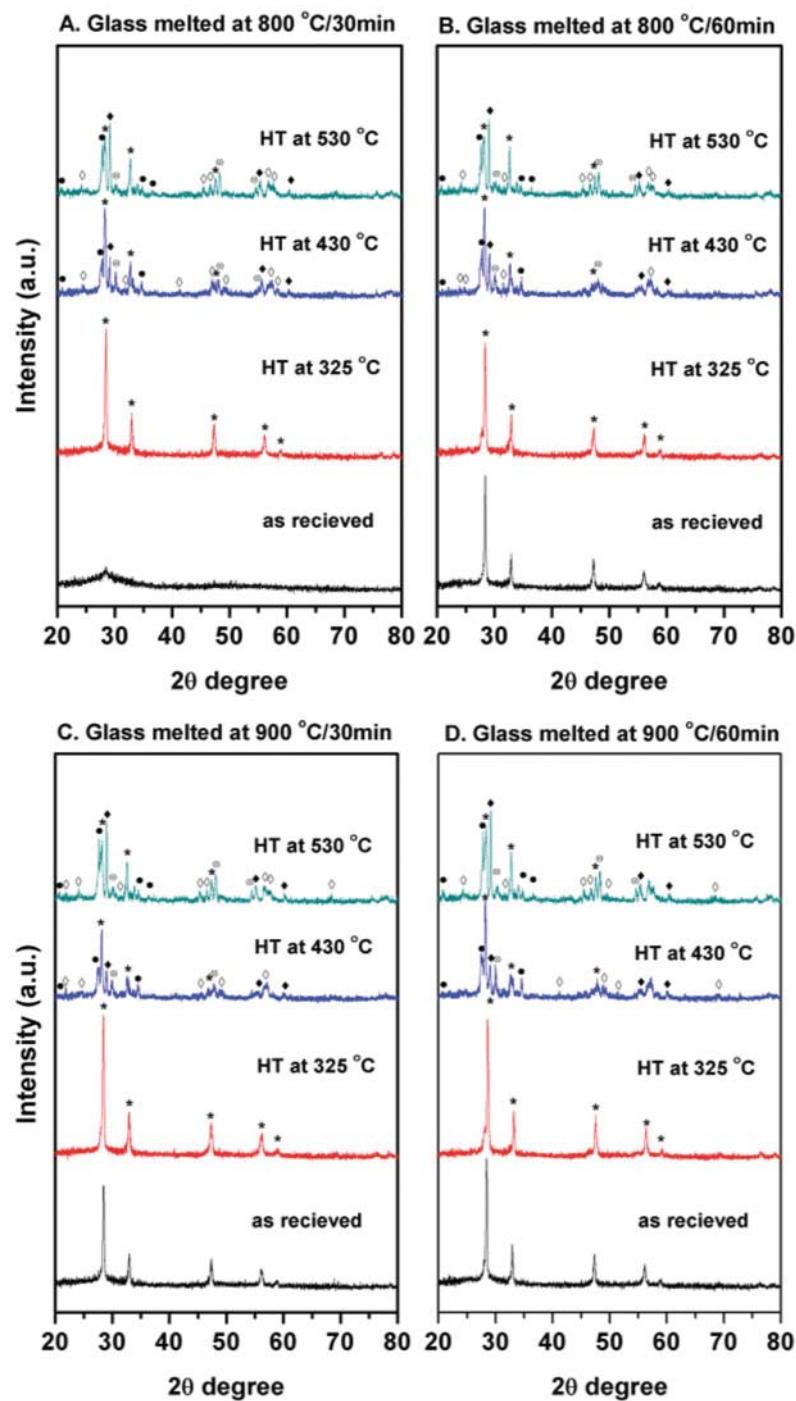


Figure 2. XRD patterns of all glasses and glass-ceramics produced from different conditions. (Color figure available online.)

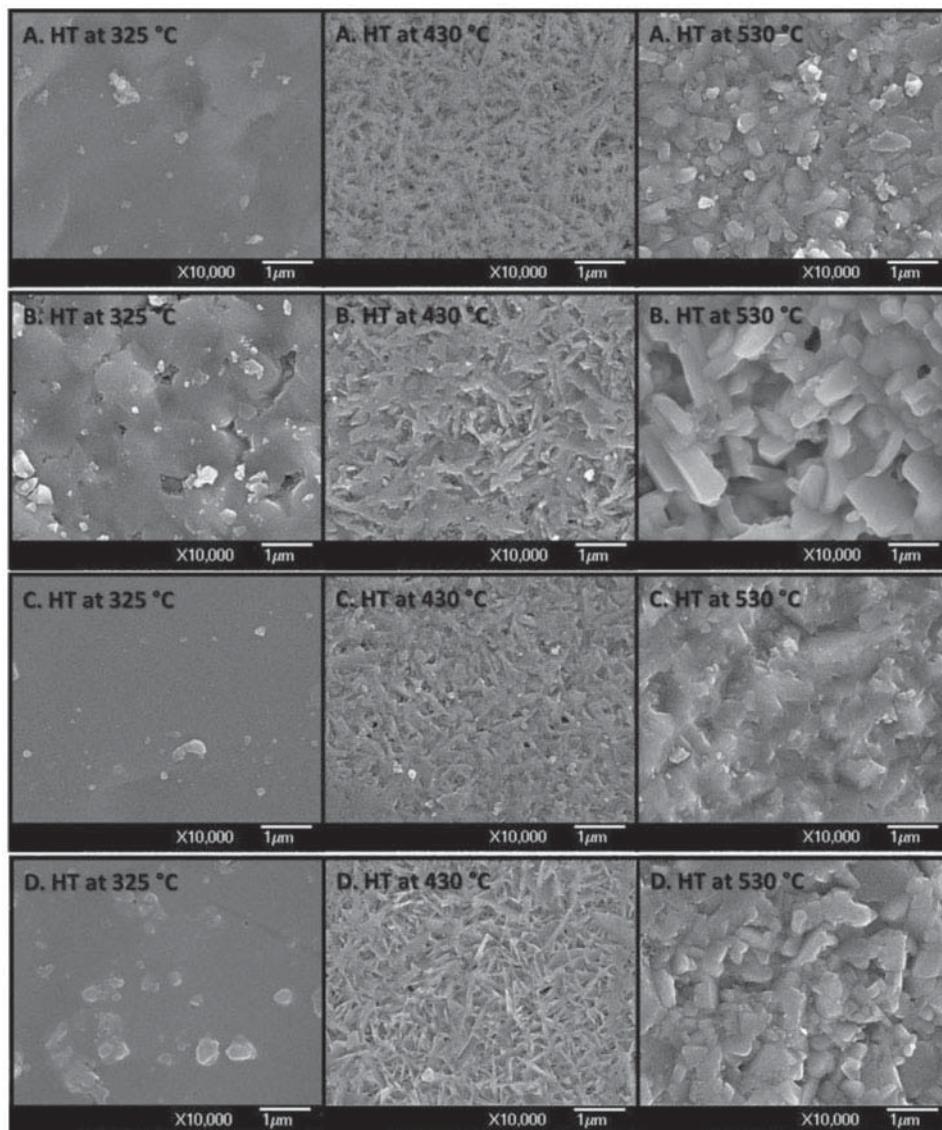


Figure 3. SEM micrographs of heat treated samples.

with two phases of KNbTeO_6 (●) and TeO_2 (◎). It may be assumed that the intensity of glass melted for 60min was not different from glass melted for 30min, meaning that the melting time has slight effect on the crystallization in glass-ceramics. This may be due to the slightly different in stability factors of these glasses which lie between 48–57°C.

3.3. SEM Observation

FE-SEM was used to investigate the morphology and crystallite size in the prepared glass-ceramics as shown in Fig. 3. At lowest heat treatment temperature of 325°C, no crystalline evidence is clearly revealed by using secondary electron image (SEI) mode except in D.

glass. This may be caused by the difference in crystallite size of the cubic $(\text{K},\text{Na})\text{NbO}_3$ phase in this glass-ceramics, however, the careful study such as Scherrer equation should be performed to confirm this assumption. The small bulk crystals of the KNN phase with rectangular shape occurred in all glass-ceramic samples subjected to the heat treatment at 430°C. For higher heat treatment temperature at 530°C, irregular shape of crystals is revealed. The crystals of all samples are homogeneously embedded throughout the glass matrix with random orientations. However, by using SEI mode the atomic contrast between the cubic KNN phase and other co-precipitated phases could not be revealed.

3.4. Dielectrics Property

Figure 4 shows the dielectric properties of the heat treated glass-ceramics at various temperatures. The maximum dielectric constant was found in C. glass ceramic heat treated at T_{c2} , which was as high as 675 at 10 kHz and the dielectric loss was rather low about 0.01. It

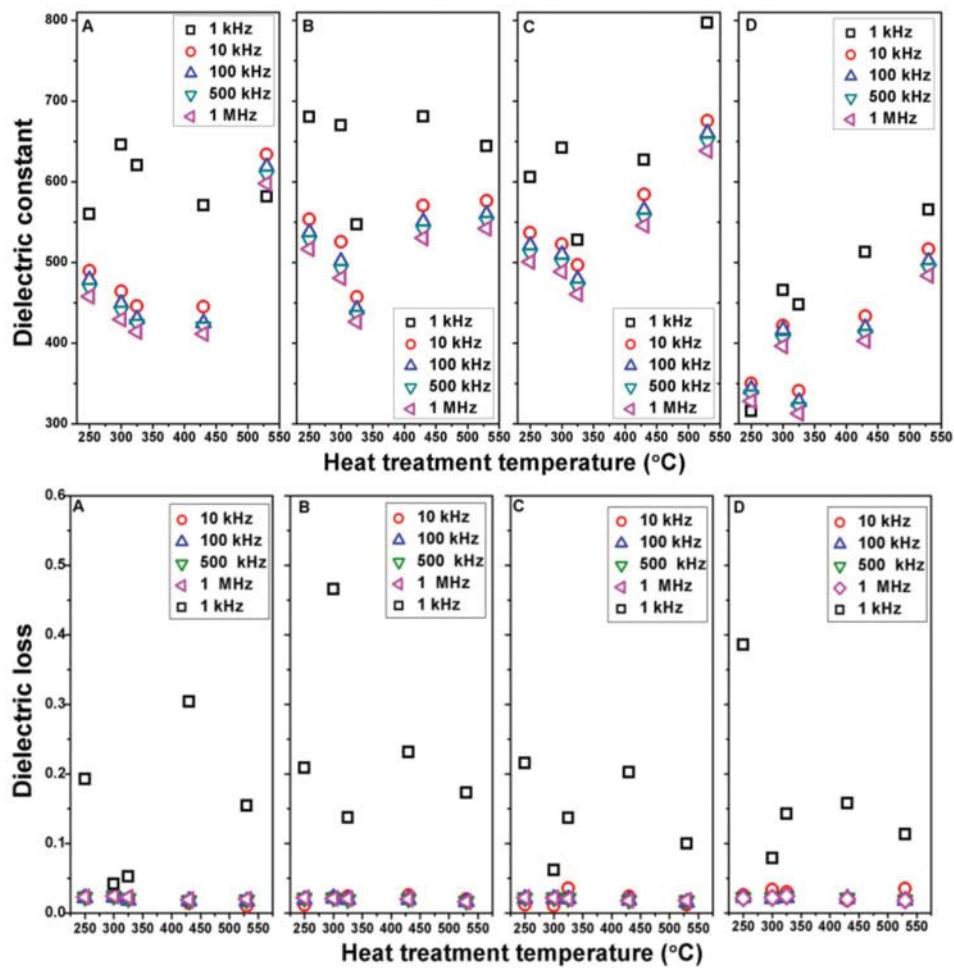


Figure 4. Dielectric constant and dielectric loss of all glass-ceramics at various heat treatment temperatures and frequencies. (Color figure available online.)

can be seen that the dielectric constant decreased when increasing dwell time. This may be due to the fluctuation of glass composition which is evidenced by the difference in stability factor of each glass condition.

4. Conclusion

The ferroelectric glass-ceramics from KNN- TeO_2 doped Er_2O_3 system have been successfully prepared via the incorporation method. The melting temperature and dwell time did not play a significant role for the type of crystalline phase in the glass ceramics. Dielectric properties of these glasses and glass-ceramics are high compared with another KNN containing glass-ceramic system. By the way, these glass ceramics possesses poor mechanical robust and low transparency. The more detail studies in terms of mechanical and optical properties, therefore, are needed in future works.

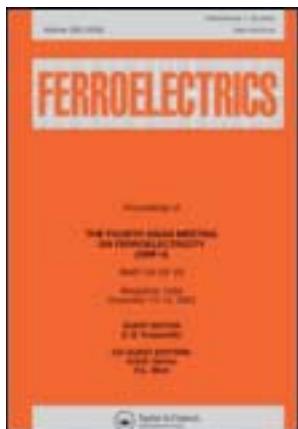
Acknowledgments

The authors would like to express their sincere gratitude to the Thailand Research Fund, National Metal and Materials Technology Center, and Faculty of Science, Chiang Mai University for financial support. We wish to thank the Graduate School Chiang Mai University and The National Research University Project under Thailand's Office of the Higher Education Commission for financial support. P. Yongsiri would like to thank the Thailand Graduate Institute of Science and Technology for her scholarship.

References

1. N. F. Borrelli, and M. M. Layton, Electrooptic properties of transparent ferroelectric glass-ceramic system. *Trans Electron Device*. **6**, 511–514 (1969).
2. H. Jain, Transparent ferroelectric glass-ceramics. *Ferroelectrics*. **306**, 1, 111–127 (2004).
3. L. Egerton, and D. M. Dillon, Piezoelectric and dielectric properties of ceramics in the system potassium-sodium niobate. *J. Am. Ceram. Soc.* **42**, 438–442 (1959).
4. B. Jaffe, W. R. Cook, and H. Jaffe, *Piezoelectric ceramics*. Academic Press. London. JCPDS 71–2171. 1971.
5. P. Yongsiri, S. Eitsayeam, G. Rujjanagul, S. Sirisoonthorn, T. Tunkasiri, and K. Pengpat, Fabrication of transparent lead-free KNN glass-ceramics by incorporation method. *Nanoscale Research Letters*. **7**, 136 (2012).
6. Raouf AH El-Mallawany, *Tellurite glasses handbook: physical properties and data*. USA: CRC Press LLC; 2002.
7. E. D. Jeong, M. G. Ha, H. K. Pak, B. K. Ryu, P. H. Borse, J. S. Lee, T. Komatsu, H. J. Kim, and H. G. Kim, Thermal stabilities, physical and optical properties of $\text{K}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{TeO}_2$ glasses. *J. Ind. Eng. Chem.* **12**, No 6, 926–931.
8. B. S. Richard, Luminescent layers for enhanced silicon solar cell performance: Down-conversion. *Sol. Energ. Mat. Sol. C*. **90**, 1189–1207 (2006).
9. R. S. Chaliha, K. Annapurna, A. Tarafder, V. S. Tiwari, P. K. Gupta, and B. Karmakar, Optical and dielectric properties of isothermally crystallized nano- KNbO_3 in Er^{3+} -doped $\text{K}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ glasses. *Spectrochim Acta A*. **75**, 243–250 (2010).
10. L. M. Sharaf El-Deen, M. S. Al Salhi, and Meawad M. Elkholi, IR and UV spectral studies for rare earths-doped tellurite glasses. *J. Alloy. Compd.* **465**, 333–339 (2008).
11. D. Zhu, C. S. Ray, W. Zhou, and D. E. Day, On glass formation for a $\text{Na}_2\text{O}\bullet 4\text{TeO}_2$ melt: Effect of melting temperature, time, and raw material. *J. Mater. Sci.* **39**, 7351–7357 (2004).

This article was downloaded by: [Chiang Mai University]
On: 27 April 2014, At: 03:05
Publisher: Taylor & Francis
Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered
office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Ferroelectrics

Publication details, including instructions for authors and
subscription information:
<http://www.tandfonline.com/loi/gfer20>

Electrical Properties of Calcium Phosphate/BZT Bioglass-Ceramics Prepared by Incorporation Method

Siriporn Tigunta ^a, Nuttapon Pisitpipathsin ^a, Puripat Kantha ^b,
Sukum Eitssayeam ^a, Gobwut Rujijanagul ^a, Tawee Tunkasiri ^a &
Kamonpan Pengpat ^a

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

^b School of Ceramic Engineering, Institute of Engineering , Suranaree
University of Technology , Nakhon , Ratchasima , 30000 , Thailand

Published online: 24 Jan 2014.

To cite this article: Siriporn Tigunta , Nuttapon Pisitpipathsin , Puripat Kantha , Sukum Eitssayeam ,
Gobwut Rujijanagul , Tawee Tunkasiri & Kamonpan Pengpat (2014) Electrical Properties of Calcium
Phosphate/BZT Bioglass-Ceramics Prepared by Incorporation Method, *Ferroelectrics*, 459:1, 188-194,
DOI: [10.1080/00150193.2013.849527](https://doi.org/10.1080/00150193.2013.849527)

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/00150193.2013.849527>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

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

This article may be used for research, teaching, and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, redistribution, reselling, loan, sub-licensing, systematic supply, or distribution in any form to anyone is expressly forbidden. Terms &

Conditions of access and use can be found at <http://www.tandfonline.com/page/terms-and-conditions>

Electrical Properties of Calcium Phosphate/BZT Bioglass-Ceramics Prepared by Incorporation Method

SIRIPORN TIGUNTA,¹ NUTTAPON PISITPIPATHSIN,¹
PURIPAT KANCHA,² SUKUM EITSSAYEAM,¹
GOBWUT RUJJIANAGUL,¹ TAWEE TUNKASIRI,¹
AND KAMONPAN PENGPAT^{1,*}

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

²School of Ceramic Engineering, Institute of Engineering, Suranaree University of Technology, Nakhon Ratchasima 30000, Thailand

Electrically active bioglass has received much attention as artificial bone graft material. In this study, the dielectric and piezoelectric properties of calcium phosphate-barium zirconium titanate bioglass-ceramics (CPGs-BZT bioglass-ceramics) were investigated as a function of BZT content. The $BaZr_{0.05}Ti_{0.95}O_3$ -40CaO-45P₂O₅-15Na₂O bioglass (CPGs/xBZT where $x = 0, 10, 20, 30, 40, 50$ wt.%) was prepared by an incorporation method. Crystallization temperature of each glass was measured by differential thermal analysis (DTA). XRD and SEM techniques were also used to characterize the phase formation and microstructure. The results showed that the BZT content caused an increase in dielectric and piezoelectric properties. The bioactivity of BZT/CPGs bioglass-ceramics was found to be higher than that of the pure CPGs after soaking in SBF for 14 days.

Keywords Bioglass; calcium phosphate; barium zirconium titanate; piezoelectric

1. Introduction

In recent years, researchers have paid attention to the development of new types of materials that stimulate a biochemical response from living tissue in order to obtain a strong chemical bond with biological fixation between the prosthesis and surrounding tissues [1,2]. Several glass compositions have been developed which have been revealed to be bioactive as they possess a property that causes the formation of a hydroxyapatite (HA) layer on their surfaces upon immersion in relevant physiological fluids [3]. The groups of materials that exhibit most potential uses are calcium phosphate-based glasses (CPGs), for the reason that they are easily degradable, and their degradation rate can be tailored to suit the end application [4]. Furthermore, CPGs have high potential for using as biomaterials in bone substituting applications and reconstruction of bone as their chemical compositions are closely similar to that of hard tissue, such as bone [5]. They also have good biocompatibility. Moreover,

Received December 11, 2012; in final form March 15, 2013.

*Corresponding author. E-mail: kamonpan.p@cmu.ac.th

they are able to dissolve after time to fill the defect with new bone and without toxicity [6]. The initial network former of these glasses is phosphorous pentoxide (P_2O_5) and sodium oxide (Na_2O) as well as calcium oxide (CaO) as network modifiers [4].

Unfortunately, in various situations, bone substitution by biomaterials has not been completely successful as there is a problem in reconstructive surgery, mainly due to the poor quality of the bone growth around implants [7]. Many researchers have found improvement in osteobonding and bone growth on the surface of polarized hydroxyl apatite (HA) due to the generation of a permanent surface charge on the materials *in vitro*. Nagamura *et al.* [8] found that apatite crystal growth on HA was accelerated by a negatively charged surface. Basset *et al.* [9, 10] independently showed in the sixties that bones produce electrical charges when deformed and found a relationship between piezoelectricity and callus formation. They also proposed that stress-induced bioelectric potentials control both bone cell activity and the orientation of their molecular bioproduct. Some research has attempted to combine the bioactive properties of HA with a piezoelectric and high permittivity ferroelectric material, such as $BaTiO_3$. Feng *et al.* [11] prepared HA- $BaTiO_3$ composites, which promoted osteogenesis in the jawbones of dogs. No reaction phases between the two phases were observed from X-ray diffraction analysis and the composites exhibited a d_{33} piezoelectric charge coefficient of 6 pC/N. There was, however, no indication of the precise composition of the composites. N. Pisitpipathsin *et al.* [12] studied HA- $BaZr_{0.05}Ti_{0.95}O_3$ composites, and found that the bioactivity of the HA composites was improved with 10 wt.% $BaZr_{0.05}Ti_{0.95}O_3$ after soaking in simulated body fluid (SBF) for 14 days.

In this work, the physical and electrical properties and biocompatibility of 40CaO-45 P_2O_5 -15 Na_2O -x $BaZr_{0.05}Ti_{0.95}O_3$ bioglasses for orthopedic applications have been investigated by the addition of $BaZr_{0.05}Ti_{0.95}O_3$ in 40CaO-45 P_2O_5 -15 Na_2O bioglass, where x ranged from 0 to 50 wt.%. The electric and biocompatibility of the prepared BZT/CPGs bioglass-ceramic samples were also investigated.

2. Experimental Procedure

Calcium phosphate glasses (CPGs) with the weight composition of 45 P_2O_5 -40CaO-15 Na_2O were prepared from $(NH_4)_2HPO_4$, $CaCO_3$ and Na_2O powders by conventional melt quenching method. The starting materials were mixed together and melted in alumina crucibles at 1000°C for 1 h. The melt was quickly poured into water for quenching and then the quenched CPGs were ground. Subsequently, barium zirconium titanate ($Ba(Zr_{0.05}Ti_{0.95})O_3$, BZT) powder was added to the prepared CPGs powder at 0, 10, 20, 30, 40, 50 wt.% and melted at 1000°C for 0.5 h. The melted CPGs-BZT bioglasses were placed onto a stainless-steel plate which had been preheated to 450°C and quickly pressed by another stainless steel plate. After that, the CPGs-BZT bioglass were placed back into the furnace for annealing at 450°C for 8 h. Differential thermal analysis (Stanton Redcroft DTA model 673-4) was used to find the proper heat treatment temperatures for crystallization in order to change the bioglasses into bioglass-ceramics. The CPGs-BZT bioglasses were subjected to heat treatment schedule at 550°C (according to the DTA result) for 2 h and cut into samples with the size of 5 × 5 × 1.5 mm. The respective bioglass-ceramic samples were denoted as G0BZT, G10BZT, G20BZT, G30BZT, G40BZT, and G50BZT following the added wt.% BZT content.

The microstructures of all CPGs-BZT bioglass-ceramics were observed by a scanning electron microscope (SEM) equipped with an energy dispersive X-ray analyzer (EDX). All

bioglass-ceramic surfaces were sputter coated with gold for electrical contacts. Micrographs were used to study the distribution of BZT particles and morphology of the phases occurring in each bioglass-ceramic. To identify the crystalline phases that precipitated during the heat treatment, the CPGs-BZT bioglass-ceramics were ground and analyzed using an X-ray diffractometer (XRD) with $\text{CuK}\alpha$ (1.54\AA) radiation. The data were recorded over the 2Θ range of 20° to 60° . The X-ray diffraction patterns were identified according to standard JCPDS card to monitor the peak positions and their corresponding intensity data. The bioactivity of CPGs-BZT bioglass-ceramics was studied by soaking the bioglasses samples in approximate 15 ml of simulated body fluid (SBF). The SBF solution had ion concentrations and pH nearly equal to those of human blood plasma. The glass samples were immersed in SBF solution for 14 days at $37 \pm 0.5^\circ\text{C}$.

3. Results and Discussions

Phase formation study of CPGs-BZT bioglass-ceramics after being subjected to heat treatment at 550°C was carried out by X-Ray Diffraction. It can be noted that the samples subjected to heat treatment above 550°C were deformed. Therefore, in this work, we show only the result of the samples heat treated at 550°C . The XRD patterns of all bioglass-ceramics are presented in Figure 1. It can be seen that, using the same heat treatment temperature of 550°C , the resulting samples exhibited fully crystalline, partly crystalline and non-crystalline structure depending on their compositions. The bioglasses having lower BZT content (G0BZT, G10BZT, G20BZT) contained calcium phosphate phase of $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (JCDPS File no. 073-0440) and barium titanium zirconium oxide phase (JCDPS File No.

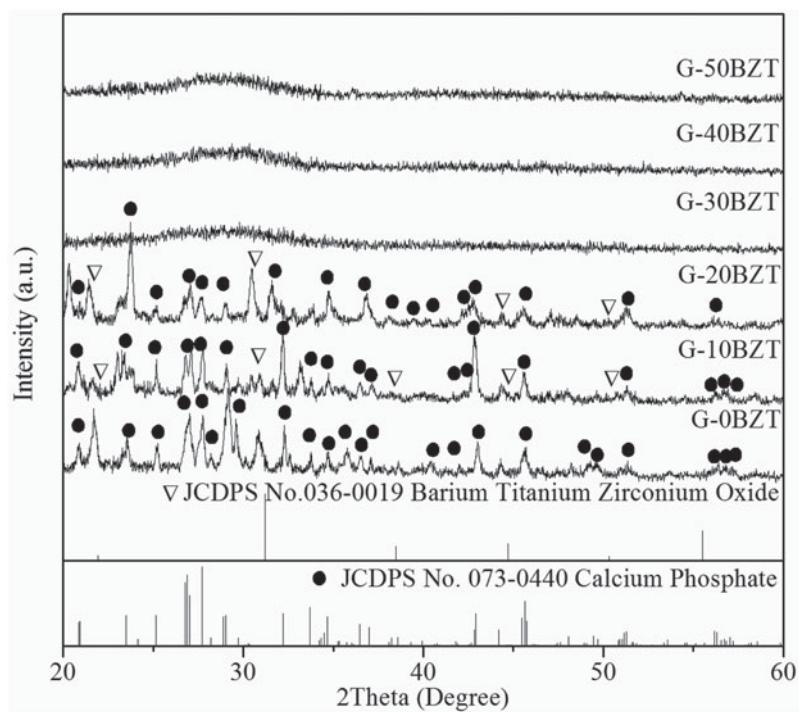


Figure 1. The XRD patterns of all CPGs-BZT bioglass-ceramic samples.

Table 1
Density, porosity, microhardness, glass crystalline temperature (T_c) and piezoelectric coefficient (d_{33}) of CPGs-BZT bioglass

Sample	Density (g cm^{-3})	Porosity (%)	Micro hardness (GPa)	Crystallization temperature ($^{\circ}\text{C}$)	Piezoelectric coefficient (d_{33})
G0BZT	2.676	1.676	3.717	625	23
G10BZT	2.834	3.329	6.047	643	33
G20BZT	2.971	0.459	16.001	652	31
G30BZT	3.199	0.092	18.330	722	29
G40BZT	3.463	0.091	12.744	723	29
G50BZT	3.050	0.996	7.697	725	21

036–0019), while the bioglasses with high BZT content (G30BZT, G40BZT, G50BZT) remained mainly amorphous.

It is generally accepted that the controlled heat treatment of glasses above the glass transition temperature (T_g) and crystallization temperature (T_c) leads to the transformation of the glasses into their corresponding polycrystalline glass-ceramics. The thermal heat treatment of calcium phosphate glasses results in the release of stresses from the glasses and the possible formation of crystalline phase along with the residual glassy phase [13]. The crystalline temperatures (T_c) deduced from the DTA analysis are presented in Table 1.

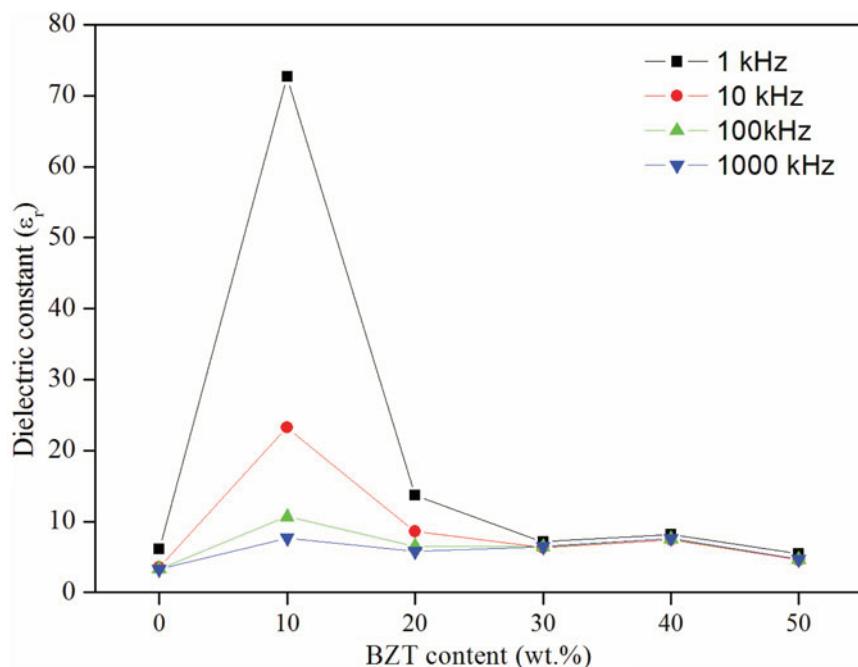


Figure 2. Room temperature dielectric constant (ϵ_r) vs BZT content at various frequencies from 1 kHz to 1000 kHz. (Color figure available online.)

The T_c (s) of the CPGs range from 625–725°C. Therefore, the amorphous like XRD patterns of the high BZT content from 30–50 wt.% were obtained at a low heat treatment temperature (550°C), as they have higher T_c than those of low BZT content samples.

The density of CPGs-BZT bioglass-ceramics varied from 2.676 gcm^{-3} to 3.463 gcm^{-3} , while the porosity between 0.091 and 3.329% as shown in Table 1. The density of CPGs-BZT samples increased with increasing BZT content up to 40 wt.% and then decreased at 50 wt.%. It was observed that addition of BZT resulted in creation of ionic

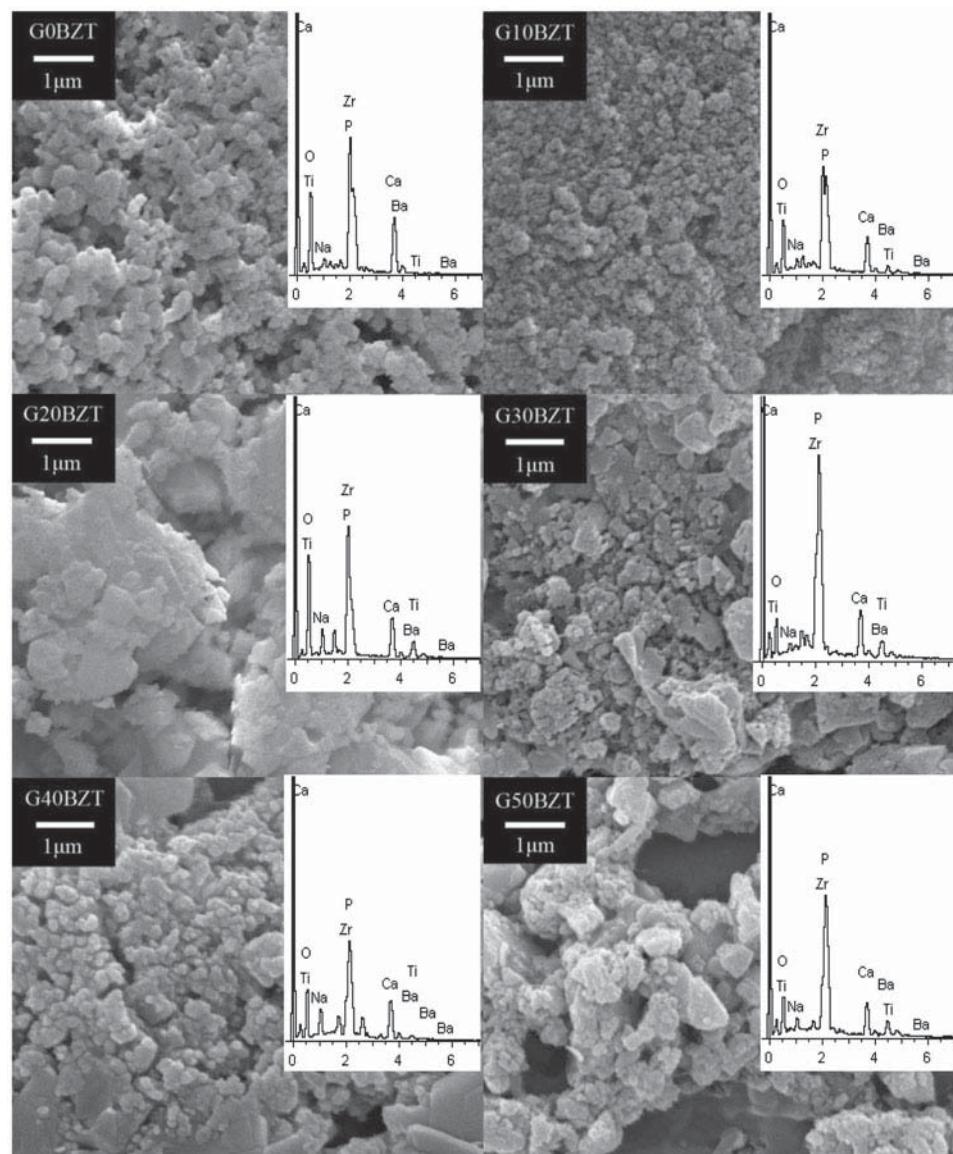


Figure 3. SEM micrographs of CPGs-BZT bioglasses after immersion in stimulated body fluid (SBF) for 14 days. (original magnification: $\times 10000$)

cross linking between non-bridging oxygen of two different phosphate chains. The maximum density was observed for G40BZT sample which also possessed the lowest porosity. The microhardness value varied from 3.717 to 18.330 GPa as presented in Table 1. The maximum microhardness of CPGs-BZT bioglass-ceramic samples can be observed for G30BZT bioglass. As expected, high values of piezoelectric coefficient (d_{33}) were obtained from these CPGs-BZT samples with a range of 21–33 pC/N, compared to other previous work.

Figure 2 shows the room temperature dielectric constant (ϵ_r) at various frequencies from 1 kHz to 1000 kHz and BZT contents. The highest dielectric constant was obtained for the G10BZT sample at all frequencies. This sample also possesses the highest value of d_{33} (33 pC/N). Moreover, it can be seen that the higher BZT content samples (G30BZT to G50BZT) have low values of dielectric constant. This may be due to the amorphous nature of these samples with no trace of ferroelectric BZT crystals as confirmed by the XRD result.

The scanning electron micrographs of all CPGs-BZT bioglass-ceramics after immersed in stimulated body fluid (SBF) for 14 days are illustrated in Fig. 3. SEM observation revealed a layer of hydroxyl-carbonated apatite on the surfaces of all CPGs-BZT bioglasses and greatest for G10BZT sample, confirmed by the EDS analysis with highest Ca/P ratio in the inset of Fig. 3. It may be assumed that the 10BZT sample possesses the optimum amount of BZT in this bioglass-ceramic series, as it shows bioactivity, appropriate dielectric constant and the d_{33} value of about 33 pC/N.

4. Conclusion

Biocompatible piezoelectric $40\text{CaO}-45\text{P}_2\text{O}_5-15\text{Na}_2\text{O}-x\text{BaZr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95}\text{O}_3$ bioglasses for orthopedic applications have been produced by addition of $\text{BaZr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95}\text{O}_3$ in $40\text{CaO}-45\text{P}_2\text{O}_5-15\text{Na}_2\text{O}$ bioglass, where x ranges from 0 to 50 wt.%. The results showed that the main phases identified from XRD analysis were $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ and $\text{Ba}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$. In terms of biocompatibility, all of the CPGs-BZT bioglass-ceramics revealed good bioactivity by in-vitro evaluation in SBF due to the formation of apatite-like layers at the reaction surface. Biocompatibility of bioglasses can be controlled by optimizing the design of bioglass composition and BZT phase. The addition of 10 wt.%BZT resulted in optimum in this study.

Acknowledgments

The authors would like to express their sincere gratitude to the Thailand Research Fund (TRF), the Royal Golden Jubilee Ph.D. Program, the Graduate School and Faculty of Science, Chiang Mai University, Thailand for their financial supports. We wish to thank the National Research University Project under Thailand's Office of the Higher Education Commission for financial support.

References

1. W. Liang, M. N. Rahaman, D. E. Day, N. W. Marion, G. C. Riley, and J. J. Mao, Bioactive borate glass scaffold for bone tissue engineering. *Non-Crystal. Solids. A* **354**, 1690–1696 (2008).
2. C. R. Mariappan, D. M. Yunos, A. R. Boccaccini, and B. Roling, Bioactivity of electro-thermally poled bioactive silicate glass. *Acta Biomaterial. A* **5**(4), 1274–1283 (2009).
3. S. R. Moosvi, and R. M. Day, Bioactive glass modulation of intestinal epithelial cell restitution. *Acta Bio-materials. A* **5**(1), 76–83 (2009).

4. 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 . *Biomaterials Applications. A* **20**, (2005).
5. T. Kasuga, Bioactive calcium pyrophosphate glasses and glass-ceramics. *Acta Biomaterial. A* **1**, 55–64 (2005).
6. A. A. El-Kheshen, F. A. Khalifa, E. A. Saad, and R. L. Elwan, Effect of Al_2O_3 addition on bioactivity, thermal and mechanical properties of some bioactive glasses. *Ceramics International. A* **34**, 1667–1673 (2008).
7. B. Miara, E. Rohan, M. Zidic, and B. Labat, Piezomaterial for bone regeneration design-homogenization approach. *The Mechanics and Physics of Solid. A* **53**, 2529–2556 (2005).
8. S. Nakamura, T. Kobayashi, and K. Yamachita: Enhanced osteobonding by negative surface charges of electrically polarized hydroxyapatite. *Biomedical Materials Research. A* **57**, 477–484 (2001).
9. C. A. L. Basset, Review: biological significance of piezoelectricity. *Calcified Tissue Research. A* **1**, 252–272 (1968).
10. C. A. L. Basset, R. J. Pawluk, and R. O. Becker: Effects of electrical current in bone in vivo. *Nature. A* **204**, 652–654 (1965).
11. J. Q. Feng, H. P. Yuan, and X. D. Zhang, Promotion of osteogenesis by a piezoelectric biological ceramic. *Biomaterials. A* **18**(23), 1531–1534 (1997).
12. N. Pisitpipathsin, P. Kantha, W. Leenakul, P. Sriprapa, K. Pengpat, S. Eitssayeam, and G. Ru-jijanagul, Effect of $BaZr_{0.05}Ti_{0.95}O_3$ addition on microstructure and piezoelectric properties of Hydroxyapatite bone. *Advanced materials research. A* **56**, 166–169 (2012).
13. H. A. El-Batal, E. M. A. Khalil, and Y. M. Hamdy, In vitro behavior of bioactive phosphate glass-ceramics from the system P_2O_5 – Na_2O – CaO containing titania. *Ceramics International. A* **35**, 1195–1204 (2008).



Chiang Mai J. Sci. 2014; 41(1) : 213-223
<http://epg.science.cmu.ac.th/ejournal/>
Contributed Paper

Fabrication of Natural Tapioca Starch Fibers by a Modified Electrospinning Technique

**Krit Sutjarittangtham [a], Patthanakorn Jaiturong [b], Uriwan Intatha [c],
Kamonpan Pengpat [a], Sukum Eitssayeam*[a] and Jakkapan Sirithunyalug [b]**

[a] Department of Physics and Materials Science, Faculty of Science, Chiang Mai University,
Chiang Mai 50200, Thailand.

[b] Department of Pharmaceutical Science, Faculty of Pharmacy, Chiang Mai University,
Chiang Mai 50200, Thailand.

[c] School of Science, Mae Fah Luang University, Chiang Rai 57100, Thailand.

*Author for correspondence; e-mail: sukum99@yahoo.com

Received: 13 October 2012

Accepted: 19 March 2013

ABSTRACT

We report the fabrication of high purity natural tapioca starch (NTS) fibers by using a modified electrospinning technique with a dehydration process using a -20°C ethanol collector bath to complement the conventional electrospinning technique. Electrospun fibers with diameters of 1.3-14.5 μm were generated from a simple solution of starch in deionized water with starting concentrations of 3.0 to 5.0 wt%. X-ray diffraction and FTIR analyses were employed to study the phase and functional groups occurring in the prepared NTS fibers. X-ray diffraction revealed an A crystalline type structure of the starting NTS and FTIR confirmed that the functional group of the NTS electrospun fibers remained unchanged, indicating unmodified NTS fiber products. The water swelling ratio was 148 % for the electrospun NTS at solution concentration of 4.5 wt% and 78% for 3 wt%. It has been found that using NTS fiber as a disintegrating excipient in tablet form for pharmaceutical applications was not comparable with a superdisintegrant. However, by using a combination of NTS powders and NTS fibers, in particular in lower percentages, there were good results, with a disintegrating time of about one and half minute. These fibers were found to enhance swelling which shows that this fiber is a promising candidate for drug release applications.

Keywords: electrospinning, tapioca starch, electrospun fibers, starch fibers

1. INTRODUCTION

Natural starch has been compounded with other polymers to produce modified fibers using the electrospinning technique for applications in the field of controlled drug release [1]. These starches are biodegradable polymers with excellent biocompatibility and

non-toxicity but often present difficulty when being formed. Additional polymers, for example synthetic polymers of Poly(lactide); PLA, Poly(caprolactone); PCL and Poly(vinyl alcohol); PVA or natural polymers of chitosan and alginate, are added to starch solutions to

improve the forming properties [1]. The need for high purity natural starch fibers without any additional added polymers requires the use of an improved electrospinning technique. In this modified process, a simple starch in deionized water solution is modified by use of an ethanol bath collector at -20°C.

In general, starch is the main energy storage resource for all higher plants and has gained much attention as a naturally occurring constituent of biodegradable thermoplastic materials [1-2]. Such materials are known as natural biopolymers, and have been widely used for the entrapment of food ingredients, fillers, binders, and disintegrants in the pharmaceutical field as they are cost effective, non-toxic, biodegradable, edible, and can be metabolized by the human body [1-3].

Two main components of biopolymers are amylose and amylopectin [4]. Three crystal structures (A, B, C) have been described, depending on the starch region and the type of processing of the starch products [4]. Differences between these polymorphs are found in the hydrogen-bonding pattern, the water content, and in the conformation of the polysaccharide chain. A-starches are usually found in grains while B-starches are found in tuberous plants. C-starches are rarer and found mainly in a few plant sources including the pea. Single helical V-type structures have also been observed when amylose crystals are prepared from complexes [4].

Starches and their derivatives play an important role in drug delivery as a form of adjuvants in tablet and capsule formulation [5]. In recent years, polymers based on starches have shown potential applications in matrix construction, such as matrix tablets for drug delivery applications and have been used widely because of the simple and low-cost manufacturing process [6, 7].

Natural tapioca starch (NTS) is of

particular interest among commercial starches due to a lower amylase content than most starches, low levels of residual materials and high molecular weights of amylose and amylopectin which enable this starch to be directly used as a native starch substitute in industrial applications as well as a starting material for physical and chemical modification [8]. The use of tapioca starch is also of much interest in Thailand since Thailand is one of the world leaders in tapioca product exports.

The electrospinning technique is composed of two distinct process, electrospray and spinning (electro+spinning), which can produce fibers on the microscale to the nanoscale from a wide range of natural and synthetic polymers [9]. For the basic electrospinning set up, a high electric field is applied to droplets of a polymer solution (or melt), coming out from the tip of a die, which acts as one of the electrodes. The theory is based on the assumption that when a high voltage, usually in a range of 1 to 30 kV, is applied to the polymer melt or solution, it will experience two major types of electrostatic and coulombic forces. The first electrostatic force originates from the repulsion between the surface charges while the second is generated by an external electric field [9-10]. These electrostatic interactions cause the droplet to accelerate, undergo jet bending instability and split into micro or nanofibers as a non-woven mat on the grounded collector [9-12]. It has been found that microfibrous and nanofibrous structures from the electrospinning technique possess large surface area to volume ratios [13].

The initially generated mats then need to be separated and structured using an electrospinning technique to generate processed fibers which have modified properties including different diameters, composition, structure, morphology and

orientation depending on the fiber spinning method [14]. Modification of the setup for electrospinning can be done in by modifying the collector and spinneret. Reneker et al. produced a fluffy columnar network of fibers called a “garland”, which slowly moved in large loops and long curves and provided relatively uniform mats [14-16]. Ultra-thin fibers with high productivity were successfully fabricated using an array of multiple hollow needles as the spinneret as reported by Chu et al. [14, 17]. Many researchers have used spinnerets consisting of two coaxial capillaries, resulting in electrospun composite nanofibers with core/sheath or hollow structures [14, 18-20]. With these approaches the structure and morphology of the electrospun fibers can be carefully controlled.

In addition, the morphology and properties of the electrospun fibers are highly tunable by modifying any number of fabrication parameters, including the concentration of polymer solution, the voltage between the nozzle and collector, humidity in the chamber, temperature, and solvents [12, 21]. The choice of solvent is also critical as to whether fibers are capable of forming and can also influence fiber porosity. To allow for sufficient solvent evaporation to occur in the time between the capillary tip and the collector, a volatile solvent must be used. Phase separation may also occur during the fiber jet trajectory through the atmosphere toward the collector before the solid polymer fibers are deposited. This process is greatly influenced by the volatility of the solvent.

The traditional electrospinning technique requires starch fibers to dehydrate in the short traveling time between the nozzle and collector. This is particularly difficult for starches such as pure Tapioca starch fibers since they can become quite swollen and be difficult to dehydrate. Thus, an innovative

method capable of fabricating electrospun tapioca starch is required. The research described here examines the fabrication of highly pure Tapioca starch fibers, using a modified electrospinning setup with the addition of an ethanol collector bath cooled at -20°C in order to increase the dehydration speed of the swollen electrospun tapioca fibers. The processing parameters include such intrinsic properties of the polymer solution as concentration and viscosity and operation conditions such as the strength of the applied electric field, the distance between the nozzle and collector, and the flow rate. The prepared NTS fiber properties such as size, structure, morphology, water swelling ratio and disintegration properties [22-23] were then investigated.

2. MATERIALS AND METHODS

2.1 Preparation of Natural Tapioca Starch Solutions

NTS was purchased from E.T.C. International Trading Co., Ltd. (Thailand) and deionized water was supplied by Electroceramics Research, Physics and Material Science, Chiang Mai University, Thailand. They were mixed in concentrations of NTS of 3, 3.5, 4, 4.5 and 5 wt% and the mixtures were then stirred for 20 min at 75°C in order to fully dissolve the starch. After that, the prepared solutions were cooled to room temperature to be ready to be electrospun.

2.2 Electrospinning of Tapioca Starch Solution

Electrospinning is a process adapted from electrospraying where droplets of solid polymer are formed instead of fibers. In electrospinning, a number of processing parameters are, carefully controlled in order to generate the polymer fibers with the desired formation and structure as opposed

to just droplets. Three important parameters; the applied voltage, polymer flow rate and capillary-collector distance, are normally optimized. In this work, to form the required NTS fiber structure, these three parameters were first varied and then kept at optimum values of 20 kV for the applied voltage, 10 ml/h for the polymer flow rate, 0.9 mm diameter of the tip and 15 cm for the capillary-collector distance.

Figure 1 shows the experimental setup for the modified electrospinning technique. The ethanol bath at -20°C (Ethanol of 99.9%

purity from Merck), was added to a typical syringe pump electrospinning system in order to enhance the rate of dehydration of the electrospun tapioca starch fibers. A metal grid was used as a target immersed within the ethanol bath. Tapioca starch pastes of various concentrations were forced through the needle using a syringe pump and then were electrospun directly to the metal target in the -20°C cooled ethanol bath. After that, water and ethanol stored within the electrospun tapioca starch fibers were removed using a vacuum pump.

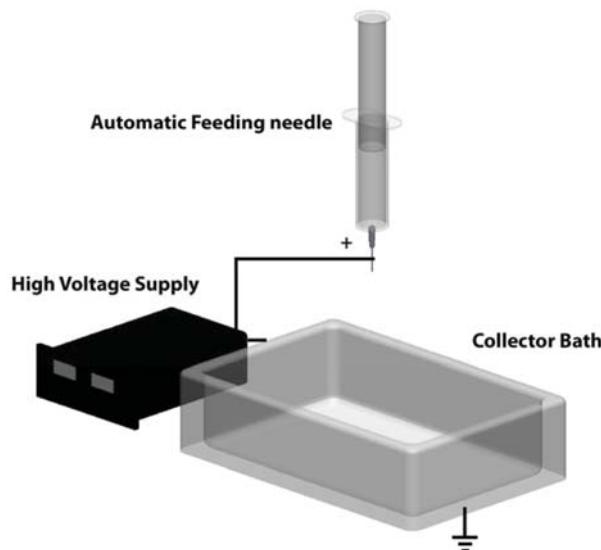


Figure 1. The modified electrospinning setup with -20°C ethanol bath.

2.3 Structure Characterization

FT-IR analysis was used to qualitatively characterize the functional groups of the tapioca starch powder and the electrospun fibers. The FTIR spectra were collected at a resolution of 2 cm⁻¹ on a Nicolet 6700 FT-IR, from Thermo Electron Scientific Instrument, LLC (USA). The X-ray diffraction (XRD) patterns of the tapioca starch powder and fibers were investigated using an X-ray diffractometer (X' Pert Pro MTD, PANalytical) with Nickel-filtered Cu K α radiation at 40 kV and 50 mA in the 2 θ range of 5°- 60°.

2.4 Morphology Observations

The morphology of the tapioca starch fibers was examined using a scanning electron microscope (SEM; SNE-3000M, Nanoeye) to determine the pore and diameter characteristics. The samples were arranged on a metal stub using carbon adhesive tape and coated with gold under vacuum before observation.

2.5 Water Swelling Ratio

NTS fibers were left in a hot air oven; redLINE (BINDER, Germany) at 30±0.5°C for 2 days. The water swelling ratio (WSR)

of the electrospun tapioca starch fibers was calculated using the following equation:

$$WSR = \frac{W_1 - W_0}{W_0} \times 100\%$$

where W_0 is the weight of the tapioca starch fiber which was dried at 60°C until a constant weight was achieved and W_1 is the weight of the fully swollen fiber after being centrifuged at 4000 rev/min for 10 min. All the experiments were performed in triplicate [24-26].

2.6 Disintegration Properties

In this test, the electrospun NTS fibers at 4.5 wt% of NTS solution were compared with NTS powders. NTS fibers of 4.5 wt% were used as a disintegrating excipient in tablet form with concentrations of 1, 2.5, 5, 7.5 and 10 wt% in dibasic calcium phosphate dihydrate, compared with the same amount of tapioca starch, and the effects of both excipients on disintegration were studied. A direct compression dibasic calcium phosphate dihydrate (Sudeep Pharma Ltd., India) was tumble-mixed for 5 minutes in a plastic bag with the starch. Subsequently the homogeneous powder was thoroughly combined with magnesium stearate as lubricant, in the amount of 0.5 percent by weight, for one minute. The mixed powder was then compressed on a single stroke tablet-making machine (Hanseaten Exacta E1, Germany) using a compression force of 1800 kg. The tablets so obtained have a round shape and a flat surface, with a diameter of 10 mm, and a weight of 500 mg per tablet. The tablets were checked for hardness by hardness tester (Erweka, TBA-100, Germany). The tablet is placed between two jaws that crush the tablet. The machine measures the force applied to the tablet and detects when it fractures. And disintegration time was measured by disintegration apparatus

(Pharmatest, PTZ-AUTO, Germany) in distilled water at 37°C, following USP 32/NF 27.

3. RESULT AND DISCUSSION

3.1 Structure and Morphology Characterization

3.1.1 FT-IR analysis

Figure 2 shows the FT-IR spectra of the native tapioca starch powders and electrospun tapioca starch fibers. It can be seen that the FTIR spectra of the native tapioca starch powders have three main peaks with maximum absorbance at 1149 cm⁻¹, 1077 cm⁻¹ and 995 cm⁻¹. The bands at 1149 cm⁻¹ and 1077 cm⁻¹ are associated with the ordered structures of starch, whereas, the band at 995 cm⁻¹ is indicative of amorphous structured starch [27]. Other characteristic bands at 1210 cm⁻¹ and 1720 cm⁻¹ can be attributed to the bending and stretching vibration of the C-O bond while the broad 3423 cm⁻¹ band corresponds to the stretching vibration of the O-H bond [28].

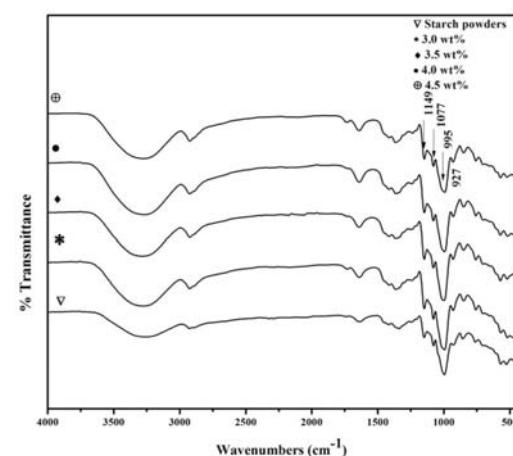


Figure 2. The FT-IR spectra of NTS powders and NTS fibers.

It can be seen that the intensity of the 995 cm^{-1} band of the electrospun NTS fibers increased between the NTS fibers with concentrations of 3.0 wt% and 3.5 wt%. These results suggest that the ordered structure of the native starch was disrupted which may occur during the preparation of the tapioca starch solution at 75°C to dissolve the starch in deionized water. The heat required during this process may disrupt the structure of the starch, resulting in a more amorphous structure of the electrospun fibers. For the NTS fibers prepared by NTS solution concentrations up to 4.0 wt% and 4.5 wt%, the 995 cm^{-1} band were decreasing. This is indicative of the increase in crystallinity of the fibers containing higher concentrations of tapioca starch due to the retrogradation of starch [27].

It is also interesting to note that the native starch has a prominent band at 927 cm^{-1} . This is a water sensitive band characteristic of hydrophilicity in starches [29]. Considering the FT-IR spectra of all electrospun fibers, the intensity of this band slightly increased compared to that of native tapioca

starch powder, suggesting an increase in hydrophilicity. This may be related to the enhancement of the amorphous nature in the electrospun starch samples with a concomitant decrease in their ordered structure [24].

3.1.2 X-ray diffraction studies

The X-ray diffraction patterns of the NTS powder and electrospun NTS fibers are shown in Figure 3. From the XRD patterns of the NTS powders there are diffraction peaks at 2θ of 15.2, 17.2, 19.9, 23.3 and 26.5 degrees, which are characteristic of an A-type starch [30]. All of the XRD patterns of the NTS fibers illustrate an amorphous type pattern showing a very broad pattern. For the electrospun fibers with 4.5 wt% of NTS concentration there is a noticeable diffraction peak at around $2\theta = 13^\circ$. This may be attributed to increase in crystallinity of this 4.5 wt% electrospun fiber. This result agrees well with FT-IR spectra as an increase in the crystallinity of the electrospun NTS was observed in these high concentration samples.

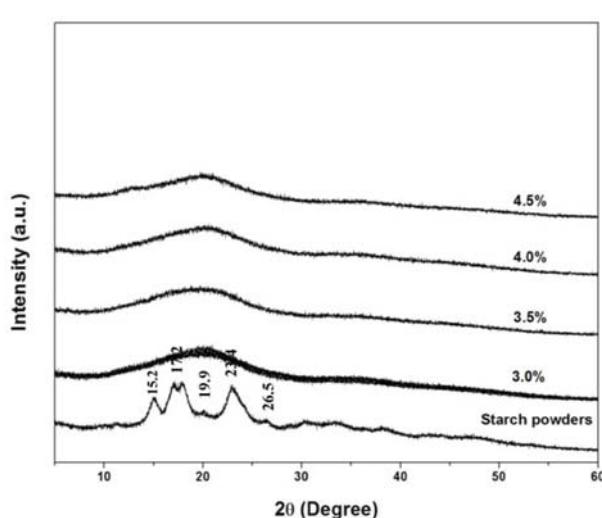


Figure 3. XRD patterns of NTS powder and the electrospun NTS fibers with starch concentrations of 3.0 wt%, 3.5 wt%, 4.0 wt%, and 4.5 wt%.

3.1.3 Morphology observations

The morphology of the NTS fibers was observed using a Scanning Electron Microscope and is shown in Figure 4. The electrospun NTS fibers have diameters of 1.3-14.5 μm . All formed well defined mats except for that of the 3 wt% sample, which showed a large connected area. This may be due to the incomplete dehydration process

of the 3 wt% electrospun fibers where the remaining water may later dissolve some fibers resulting in a large connected area. It can be also noticed that the increase in NTS concentration gave rise to smoothness in the electrospun fibers with an optimum value of 4.5 wt%. The 5 wt% solution caused the block up of the spinneret tip as a result of its high viscosity.

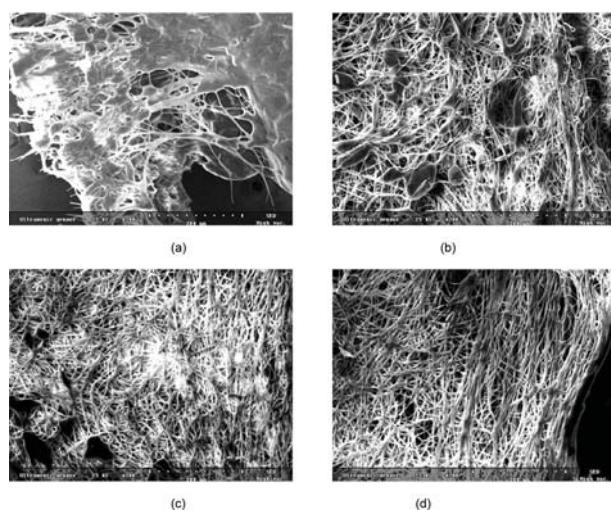


Figure 4. The morphology of the electrospun NTS fibers with starch concentrations of (a) 3 wt%, (b) 3.5 wt%, (c) 4 wt% and (d) 4.5 wt%.

3.2 Water Swelling Ratio

The tablet disintegration process is the beginning of the drug release process. If the tablet has rapid disintegration time this results in fast release. Swelling is the main mechanisms of the disintegration process. Normally, swelling agents absorb amounts of water and generate driving forces to disintegrate the tablet into small pieces before the dissolution process [31]. For drug-release application purposes, the water swelling ratios (WSR) of each of the electrospun NTS fiber mats were measured. Figure 5 shows the relationship between the

WSR of the electrospun NTS fibers and their concentrations. It can be clearly seen that the WSR of the NTS fibers increased as the concentration of the NTS solution increased. Considering the morphology of the NTS fibers (Figure 4), the increase in NTS concentration not only affected the smoothness of the fibers but also increased the surface area of the fiber mats, leading to an increase in their WSR. This result is consistent with the FT-IR result as an increase in hydrophilicity of the electrospun NTS fibers was also observed with increasing starch concentration.

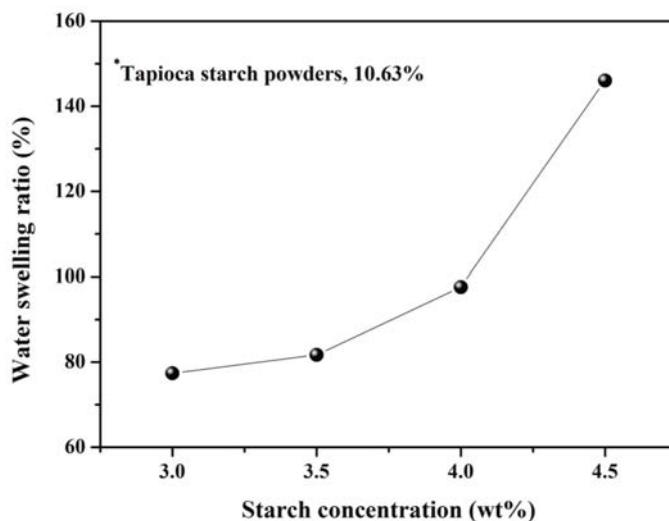


Figure 5. The relationship between the starch concentration and water swelling ratio.

3.3 Disintegrating Properties

The average disintegration times of tablets which contain 4.5 wt% NTS fiber (table 1) in percentages of 1, 2.5 and 5 wt% were 284, 241 and 223 seconds respectively. In comparison with NTS powder of the same amount, it was found that the disintegration times of tablets using NTS powder as disintegrate were more than 10 minutes longer than that of NTS fiber. For higher content, i.e. 7.5 and 10 wt%, the NTS powder showed lower values of 55 and 80 seconds disintegration time, while NTS fiber took 234 and 462 seconds. With higher content of NTS fiber, it was possible to prevent water uptake by the tablet surface thus also delaying disintegration because of its high swelling property, leading to blocking

the water. From the results obtained, it can be concluded that NTS fiber can be used in much smaller amounts than NTS powder to promote tablet disintegration. This research controls the hardness in the range of 5-7 kgf for comparable disintegration times of NTS powders and NTS fibers. When 2.5 or 5.0 wt% each of NTS fiber and NTS powder were used in combination in tablet, it was evident that there were synergistic effects leading to a shorter tablet disintegration time, i.e. 95 and 84 seconds, compared with using a single component with the same amounts. To find other possible applications in pharmaceutical formulations of this new NTS fiber, further studies will be conducted.

Table 1. The disintegration times of tablets which contain NTS fibers and NTS powder.

No.	Emcompress	Disintegrations times (sec.)									
		NTS fibers (wt%)					NTS powders (wt%)				
		1	2.5	5	7.5	10	1	2.5	5	7.5	10
1	> 900	276	251	217	213	490	> 900	> 900	> 900	67	80
2	> 900	248	251	243	229	400	> 900	> 900	> 900	55	69
3	> 900	274	241	202	232	508	> 900	> 900	> 900	46	111
4	> 900	258	267	260	228	486	> 900	> 900	> 900	39	90
5	> 900	330	225	204	253	539	> 900	> 900	527	63	76
6	> 900	318	213	215	249	354	> 900	> 900	698	59	51
x	-	284.0	241.3	223.5	234.0	462.8	-	-	-	54.8	79.5
SD	-	32.9	19.6	23.1	14.8	70.6	-	-	-	10.6	20.2

4. CONCLUSION

An electrospinning technique with the addition of a cooled collecting bath of ethanol at -20°C was employed successfully for the fabrication of highly pure electrospun NTS fibers. Starch concentration of 4.5 wt% in deionized water gave rise to electrospun fiber mats with a smooth and homogeneous fiber surface. The largest surface area was also obtained for the 4.5 wt% sample which resulted in the highest value of the water swelling ratio. The structural studies in both FT-IR and XRD revealed an increase in the amorphous nature of all electrospun NTS fibers compared to that of NTS powder. This electrospun high purity NTS fiber mat may be of particular interest in drug-release applications. The use of NTS fiber and NTS powder in combination with a lower amount as disintegrant for each tablet, rendered good disintegrating times of about one and a half minutes. NTS fiber itself, however, cannot be compared with a superdisintegrant. To ensure the safe use of this product, further experiment in biocompatibility should be conducted.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors would like to express their sincere gratitude to the Thailand Research

Fund (TRF), the Royal Golden Jubilee Ph.D. Program, Office of the Higher Education Commission (OHEC) and the Graduate School and Faculty of Science, Chiang Mai University, Thailand for their financial support. We also wish to thank the National Research University Project under Thailand's Office of the Higher Education Commission for financial support. The authors would like to thank Dr. Denis Russell Sweatman for checking the manuscript.

REFERENCES

- [1] Elvira C., Mano J.F., Roman J.S. and Reis R.L., Starch-based biodegradable hydrogels with potential biomedical applications as drug delivery systems, *Biomaterials*, 2002; **23**: 1955-1966.
- [2] Ahmed J.M. AK. and Ali H.R. AD., Preparation and using of acrylamide grafted starch as polymer drug carrier, *Carbohydr. Polym.*, 2010; **79**: 769-774.
- [3] Biswas N., Dey S. and Agarwal A., Study of mucoadhesive microspheres of metoprolol tartarate based on crosslinked tapioca starch as new carrier for drug delivery, *Int. J. Contemp. Res. Rev.*, 2010; **1**: 1-9.

[4] Jeroen J.G.S., Hubertus T., Dick W. and Johannes F.G.V., Short-range structure in (partially) crystalline potato starch determined with attenuated total reflectance Fourier-transform IR spectroscopy, *Carbohydr. Res.*, 1995; **279**: 201-214.

[5] Lidia E., Ann-Charlotte E. and Marie W., Changes in starch structure during manufacturing of starch microspheres for use in parenteral drug formulations: Effects of temperature treatment, *Carbohydr. Polym.*, 2009; **75**: 157-165.

[6] Marta C., Carmen F. and Jimenez-Castelled R.M., Graft tapioca starch copolymers as novel excipients for controlled-release matrix tablets, *Carbohydr. Polym.*, 2010; **80**: 71-77.

[7] Ferrero C. and Jimenez-Castellanos M.R., The influence of carbohydrate nature and drying methods on the compaction properties and pore structure of new methyl methacrylate copolymer, *Int. J. Pharmaceut.*, 2002; **248**: 157-171.

[8] Casas M., Strusi O.L., Jimenez-Castellanos M.R. and Colombo P., Tapioca starch graft copolymer and Dome Matrix modules assembling technology, Part I. Effect of module shape on drug release, *Eur. J. Pharmaceut. Biopharmaceut.*, 2010; **75**: 42-47.

[9] Agarwal S., Wendorff J.H. and Greiner A., Use of electrospinning technique for biomedical applications, *Polymer*, 2008; **49**: 5603-5621.

[10] Chen J.W., Tseng K.F., Delimartin S., Lee C.K. and Ho M.H., Preparation of biocompatible membranes by electrospinning, *Desalination*, 2008; **233**: 45-54.

[11] Lee K.Y., Jeong L., Kang Y.O., Lee S.J. and Park W.H., Electrospinning of polysaccharides for regenerative medicine, *Adv. Drug Delivery Rev.*, 2009; **61**: 1020-1032.

[12] Lu C., Chen P., Li J. and Zhang Y., Computer simulation of electrospinning, Part I. Effect of solvent in electrospinning, *Polymer*, 2006; **47**: 915-921.

[13] Changsarn S., Mendez J.D., Weder C., Srikririn T. and Supaphol P., Electrospinning of light-emitting fibers from a tertiary blend solution of an inert polymer and two conjugated polymers, *Chiang Mai J. Sci.*, 2011; **38**: 193-302.

[14] Li D. and Xia Y., Electrospinning of nanofibers: Reinventing the wheel?, *Adv. Mater.*, 2004; **16**: 1151-1169.

[15] Kim J.S. and Reneker D.H., Polybenzimidazole nanofiber produced by electrospinning, *Polym. Eng. Sci.*, 1999; **39**: 849-854.

[16] Reneker D.H., Kataphinan W., Theron A., Zussman E. and Yarin A.L., Nanofiber garlands of polycaprolactone by electrospinning, *Polymer*, 2002; **43**: 6785-6794.

[17] Fang D., Hsiao B.S. and Chu B., Multiple-jet electrospinning of nonwoven nanofiber, *Polym. Prepr.* 2003; **44**: 59-66.

[18] Gupta P. and Wilkes G.L., Some investigations on the fiber formation by utilizing a side-by-side bicomponent electrospinning approach, *Polymer*, 2003; **44**: 6353-6359.

[19] Sun Z., Zussman E., Yarin A.L., Wendorff J.H. and Greiner A., Compound core-shell polymer nanofibers by co-electrospinning, *Adv. Mater.*, 2003; **15**: 1929-1932.

[20] Larsen G., Spretz R. and Velarde-Ortz R., Use of coaxial gas jackets to stabilize taylor cones of volatile solutions and to induce particle-to-fiber transitions, *Adv. Mater.*, 2004; **16**: 166-169.

[21] Thompson C.J., Chase G.G., Yarin A.L. and Reneker D.H., Effects of parameters on nanofiber diameter determined from electrospinning model, *Polymer*, 2007; **48**: 6913-6922.

[22] Medina M.L.R. and Kumar V., Evaluation of cellulose II poeders as a potential multifunctional excipient in tablet formulations, *Int. J. Pharmaceut.*, 2006; **322**: 31-35.

[23] Yamamoto Y., Fujii M., Watanabe K., Tsukamoto M., Shibata Y., Kondoh M. and Watanabe Y., Effect of powder characteristics on oral tablets disintegration, *Int. J. Pharmaceut.*, 2009; **365**: 116-120.

[24] Sevenou O., Hill S.E., Farhat I.A. and Mitchell J.R., Organization of the external region of the starch granules as determined by infrared spectroscopy, *Int. J. Biol. Macromol.*, 2002; **31**: 79-85.

[25] Al-Karawi A.J.M. and Ali H.R. A.D., Preparation and using of acrylamide grafted starch as polymer drug carrier, *Carbohydr. Polym.*, 2010; **79**: 769-774.

[26] Wang Q., Zhang N., Hu X., Yang J. and Du Y., Chitosan/starch blend fibers and their properties for drug controlled release, *Carbohydr. Polym.*, 2010; **82**: 842-847.

[27] Dupuy N., Wojciechowski C., Ta C.D., Huvenne J.P. and Legrand P., Midinfrared spectroscopy and chemometrics in corn starch classification, *J. Mol. Struct.*, 1997; **410-411**: 551-554.

[28] Wang Q., Hu X., Du Y. and Kennedy J.F., Alginate/starch blend fibers and their properties for drug controlled release, *Carbohydr. Polym.*, 2010; **82**: 842-847.

[29] Alexander R.J., Maltodextrins: Production properties and applications; in Scenck F.W., Hebeda R.A., eds., *Starch Hydrolysis Products, Worldwide Technology Production and Applications*, 1992; 233-276.

[30] Bos C.E., Native starch in tablet formulations: Properties on compaction, *Pharm. Weekly Sci.*, 1987; **9**: 274-282.

[31] Omidian H. and Park K., Swelling agents and devices in oral drug delivery, *J. Drug Deliv. Sci. Technol.*, 2008; **18**: 83-93.



Available online at www.sciencedirect.com

ScienceDirect

Ceramics International 40 (2014) 4251–4256

CERAMICS
INTERNATIONAL

www.elsevier.com/locate/ceramint

Structural and electrical properties of BZT-added BNLT ceramics

P. Kantha^a, N. Pisitpipathsin^b, K. Pengpat^b, S. Eitssayeam^b, S. Pojprapai^{a,*}

^aSchool of Ceramic Engineering, Institute of Engineering, Suranaree University of Technology, Nakhon Ratchasima 30000, Thailand

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

Received 7 August 2013; accepted 21 August 2013

Available online 29 August 2013

Abstract

Lead free piezoelectric ceramics $(1-x)\text{BNLT}-x\text{BZT}$ with $x=0.00, 0.06, 0.09$ and 0.12 were prepared using a two-step mixed oxide method. Dielectric, ferroelectric and piezoelectric properties of the ceramics were improved by the addition of the BZT. XRD results show tetragonal symmetry structure of the BNLT–BZT ceramics. It was found that the tetragonality increases with increasing BZT content. The optimum composition is $x=0.09$, where the maximum values of the piezoelectric constant d_{33} (~ 126 pC/N) and dielectric constant (~ 2400) were obtained at room temperature. This BNLT–BZT system can be a promising candidate for lead-free piezoelectric ceramics.

© 2013 Elsevier Ltd and Techna Group S.r.l. All rights reserved.

Keywords: C. Dielectric properties; C. Piezoelectric properties; D. Perovskites; D. BaTiO_3 and titanates

1. Introduction

Lead-based piezoelectric materials are a source of pollution in electronic industrial applications and mostly come from the production of $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ (PZT), PbTiO_3 (PT) and $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PMN) compounds. Many researchers have focused on finding alternative piezoelectric materials containing no lead [1–6]. Bismuth sodium titanate (BNT: $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$) based materials have been of particular interest in the field of piezoelectric materials and devices for the past few decades [7–9]. BNT crystals have a perovskite structure with rhombohedral symmetry at room temperature and two phase transitions at T_2 (~ 220 °C) and T_m (~ 320 °C) where ferroelectric (FE) rhombohedral changes to antiferroelectric (AF) tetragonal, and AF tetragonal changes to paraelectric (PA) cubic, respectively. However, the drawback of BNT ceramics is the difficulty in poling due to high conductivity. This may be attributed to mobile ions (Na^+ , Bi^{3+}) which diffuse easily in the material when an electric field is applied during the poling process, especially at elevated temperatures. Consequently, the dipole moments cannot be completely aligned along the direction of the applied electric field. This results in less the

polarization of the material and poor piezoelectric and ferroelectric properties. This problem can be solved by doping A-site and B-site cations in BNT crystals. Recently, many works showed the improvement of piezoelectric and ferroelectric properties due to the effect of dopants in BNT-based materials such as BNLT [10], BNT–BT [11–13], BNT–BZT [14,15], BNT–KN [1,16] and BNT–BT–KNN [17]. In addition to BNT-based ceramics, barium zirconium titanate ($\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$; BZT) solid solution has been investigated to develop high-quality lead-free ceramics because of its high dielectric constant and low loss [18]. The substitution of Zr^{4+} ions by the Ti^{4+} ions in BaTiO_3 significantly improves the overall electrical properties of the material due to its better chemical stability [19]. It is known that the ferroelectric phase transition temperature of BZT changes with Zr^{4+} content. If x content is more than 10 mol%, BZT ceramics exhibit relaxor behavior [20] while the x content is less than 10 mol%, the BZT ceramics exhibit normal ferroelectric behavior [21]. Recently, Yu et al. reported that $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3$ exhibited relatively high piezoelectric and ferroelectric properties (e.g. 236 pC/N) compared to other lead-free ferroelectric materials [22]. In this present work, we aim to study the ferroelectric, piezoelectric and dielectric properties of $(1-x)\text{BNLT}-x\text{BZT}$ with $x=0.00, 0.06, 0.09$ and 0.12 . To improve the electrical properties of BNLT–BZT ceramics, the ceramics were prepared by using

*Corresponding author. Tel.: +66 44 224542.

E-mail address: soodkhet@sut.ac.th (S. Pojprapai).

the two-step mixed oxide method. The comparison between electrical properties of BNLT–BZT and that of BNT–BZT obtained from previous works was reported.

2. Experimental

The starting chemicals for producing the $(1-x)(\text{Bi}_{0.4871}\text{Na}_{0.4871}\text{La}_{0.0172}\text{TiO}_3: \text{BNLT})-x(\text{BaZr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95}\text{O}_3: \text{BZT})$ ceramics, where $x=0.0, 0.06, 0.09$ and 0.12 , were high purity ($>99.0\%$) powders of bismuth oxide: Bi_2O_3 (Fluka), sodium carbonate: Na_2CO_3 (Riedel-de Haën), lanthanum oxide: La_2O_3 (Fluka), titanium dioxide: TiO_2 (Riedel-de Haën), barium carbonate: BaCO_3 (Fluka) and zirconium dioxide: ZrO_2 (Riedel-de Haën). BNLT and BZT powders were prepared separately by calcination at $900\text{ }^\circ\text{C}$ and $1250\text{ }^\circ\text{C}$ for 2 h, respectively and they were then mixed corresponding to the above formula using the ball-milling method for 24 h with ethanol as a milling media. The dried powders were then sieved to prepare pellets of 10 mm in diameter, which were subsequently sintered between $1075\text{ }^\circ\text{C}$ and $1500\text{ }^\circ\text{C}$ in an electric furnace and air atmosphere under controlled heating and cooling rates of $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ for 4 h. Phase identification and microstructure of the resulting ceramics were performed by using an X-ray diffractometer (XRD: Philip X'pert) with Cu K_α radiation and scanning electron microscope (SEM, JEOL JSM5910LV). The mean linear intercept method was used to determine the grain size of each sintered sample. Two circular surfaces of the sintered ceramics were polished and coated with silver paste as electrodes. The room temperature dielectric constant (ϵ_r) and dielectric loss ($\tan \delta$) of the ceramics were measured at 1–100 kHz using an LCZ meter (HP4276A). After the samples were poled for 15 min at 3.0 and 4.0 kV/mm, the piezoelectric charge constant (d_{33}) was measured by using a piezoelectric- d_{33} -meter (APC product inc. S5865). A Sawyer-Tower circuit was used to measure the hysteresis loop of the ceramic samples at room temperature under an electric field of 7 kV/mm.

3. Results and discussion

The phase formation study of $(1-x)\text{BNLT}-x\text{BZT}$ ceramics where $x=0.00\text{--}0.12$ was carried out by XRD (see Fig. 1). It is found that each XRD pattern exhibited a pure perovskite phase and no second phases. All diffraction peaks were matched with the perovskite $\text{Bi}_{0.4871}\text{Na}_{0.4871}\text{La}_{0.0172}\text{TiO}_3$ phase with rhombohedral structure similar to that of the pure BNLT ceramics found in our previous works [2,3,5]. Slight shift in d-spacing and splitting of the peak was observed around 46.5° . This implies that there was a change in the lattice parameters and c/a ratio of these ceramics. The lattice parameters were then calculated by using JADE software (version 6.5). Lattice constants (\AA) as a function of BZT content are shown in Fig. 2. From the results, it implies that the fraction of the BZT content affects the crystal structure, tetragonality (c/a ratio) of the BNLT–BZT ceramics (e.g. tetragonality increases with increasing BZT content). This phenomenon can be caused by the substitution of Ba^{2+} , and Zr^{4+} into BNLT crystals. The ionic radii of Bi^{3+} , La^{3+} and Na^+ in the 12 fold coordination

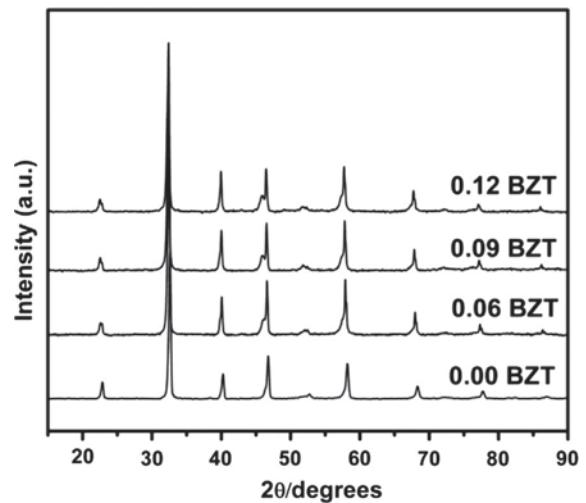


Fig. 1. X-ray diffraction pattern of $(1-x)\text{BNLT}-x\text{BZT}$ ceramics where $x=0.0\text{--}0.12$.

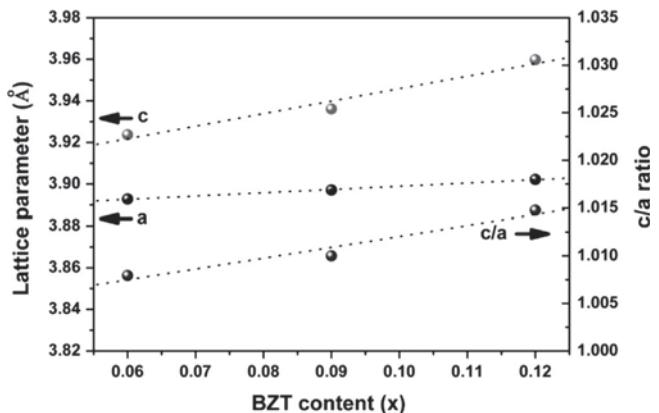


Fig. 2. Lattice parameters and c/a ratio of $(1-x)\text{BNLT}-x\text{BZT}$ ceramics where $x=0.0\text{--}0.12$.

site and Ti^{4+} in the 6 coordination site for $\text{Bi}_{0.4871}\text{Na}_{0.4871}\text{La}_{0.0172}\text{TiO}_3$ perovskite structure were 1.400 \AA , 1.360 \AA , 1.390 \AA and 0.605 \AA , respectively. The larger ionic radius Ba^{2+} (1.610 \AA) for the 12 fold coordination site and Zr^{4+} (0.720 \AA) for the 6 coordination site enter the $\text{Bi}_{0.4871}\text{Na}_{0.4871}\text{La}_{0.0172}\text{TiO}_3$ perovskite structure and substitute for the Bi^{3+} , La^{3+} , Na^+ and Ti^{4+} ions, having smaller ionic radii, resulting in the elongation of the crystal structure. Therefore, it can imply that the substitution of Ba^{2+} into the Bi^{3+} , La^{3+} , Na^+ sites and Zr^{4+} into the Ti^{4+} site lead to deformation in lattice parameters and increasing tetragonality. The rhombohedral structure of BNLT ceramics changed continuously into a tetragonal one when the BZT content increased [23].

Fig. 3 shows the as-sintered surface of the $(1-x)\text{BNLT}-x\text{BZT}$ ceramics. The microstructure results agree well with the XRD results, as no impurities were observed in the sintered pellets, which exhibited dense microstructures without abnormal grains. Round grains were observed in the pure BNLT ($x=0.0$) and rectangular grains were found in the BNLT–BZT samples. These results indicate that the addition of BZT content has an effect on the morphology of the

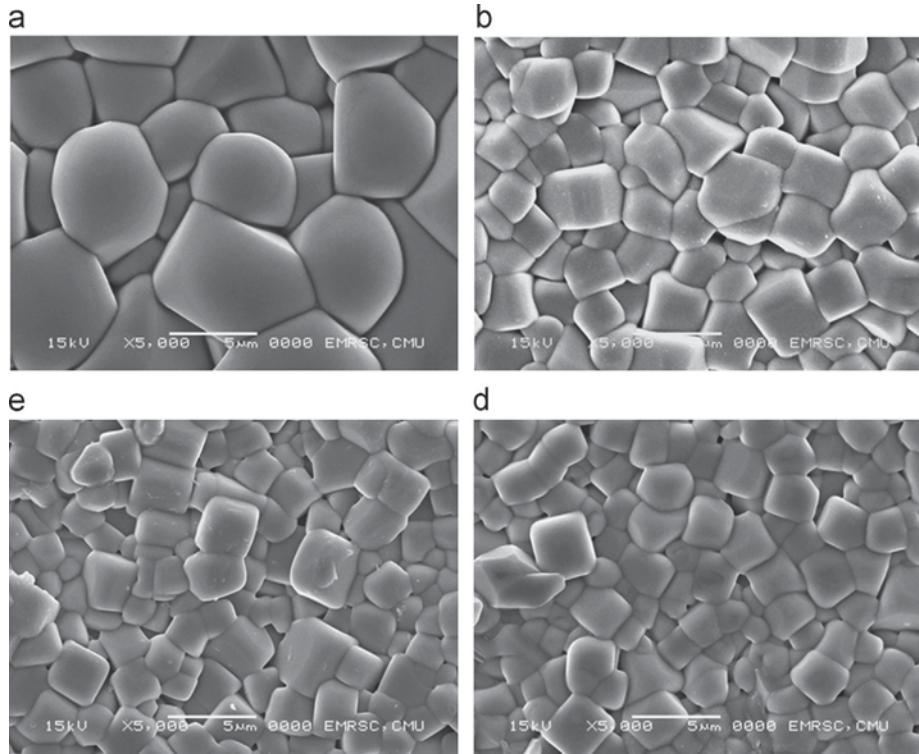


Fig. 3. SEM micrograph of $(1-x)$ BNLT $-x$ BZT ceramics where (a) $x=0.0$ (BNLT), (b) $x=0.06$, (c) $x=0.09$ and (d) $x=0.12$.

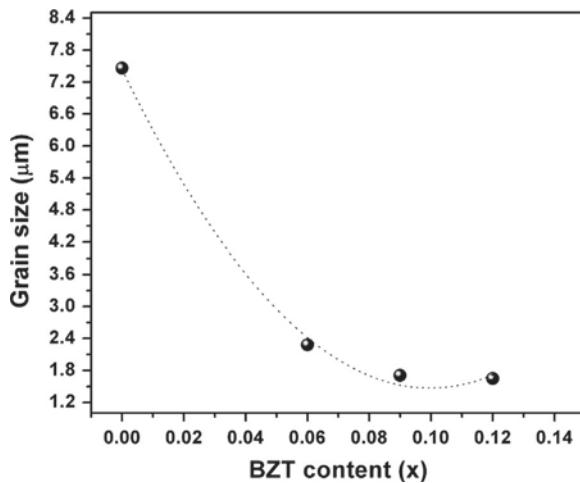


Fig. 4. The relationship between grain size and BZT content of the $(1-x)$ BNLT $-x$ BZT ceramics.

microstructure. From microstructural analysis, it was revealed that BZT addition causes a notable decrease in grain size as shown in Fig. 4. The average values of grain sizes, measured by the linear intercept method, decreased from ~ 7.4 μm for pure BNLT to ~ 1.5 μm for the $x=0.12$ sample. This is consistent with our previous work [24,25] where the substitution of larger A-site cations Ba^{2+} into the Bi^{3+} site, which possessed a smaller ionic radius, contributed to the inhibition of grain growth.

The dielectric constant (ϵ_r) of the $(1-x)$ BNLT $-x$ BZT samples with various frequencies at room temperature is

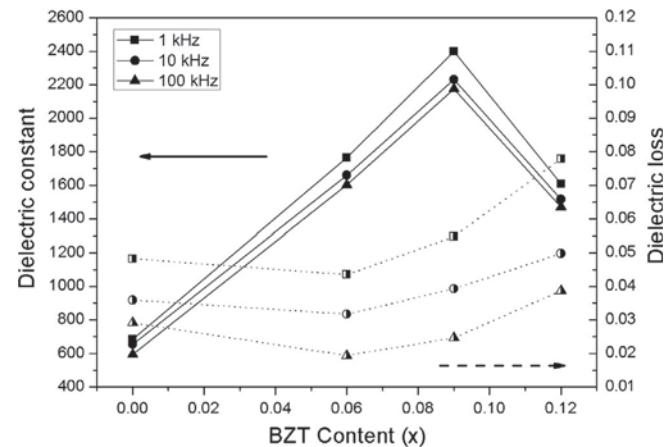


Fig. 5. The dielectric constant and dielectric loss at room temperature as a function of BZT content in $(1-x)$ BNLT $-x$ BZT system.

shown in Fig. 5. It can be seen that the BZT addition enhances the dielectric constant of BNLT ceramics. The dielectric constant at 1 kHz was approximately 685 for pure BNLT ($x=0.0$) and increase up to ~ 2400 at $x=0.09$, then decrease with further BZT addition. These results were partly attributed to ion substitution. In A site, when BZT is added into BNLT, the Ba^{2+} ions replace Na^+ and act as donor ions. Then, A-site vacancies are created. Chopra et al. [26] reported that if the vacancies were in the lattice, the transfer of atoms would be easier than that in a perfect lattice and the domain wall motion could be induced by a smaller electric field. Thus, the increasing dielectric constant of ceramics was also attributed

to the increment in the magnitude of dipole moment due to the creation of cation vacancies in BNLT–BZT ceramics. However, the decreasing of dielectric constant at $x=0.12$ may be due to the excess of Ba^{2+} ions which replace the La^{3+} and/or Bi^{3+} sites, leading to oxygen vacancies. It is known that oxygen vacancies are the main cause of domain wall clamping which leads to the reduction of dielectric constant [27]. In the other hand, the substitution of Ti^{4+} site by Zr^{4+} ions improves the dielectric constant [14,22]. Low dielectric loss was observed for all samples. These properties may be useful for applications where low loss is particularly needed such as in capacitors and insulators.

The hysteresis loops of the BNLT–BZT ceramics, measured at room temperature using a Sawyer-Tower circuit, are illustrated in Fig. 6. The relevant remanent polarization (P_r) versus the BZT content was then plotted in Fig. 7. For the $x=0.00$ sample (pure BNLT), the hysteresis loop exhibits a typical ferroelectric P–E loop with high remanent polarization while slim hysteresis loops with small remanent polarization were observed for the BZT added samples ($x=0.06$). For $x \geq 0.06$, we observed double hysteresis loops. When BZT content increased, the hysteresis loop became an antiferroelectric-like shape. These results are closely similar to that of our previous study [3] as it was found that double P–E loops are observed in BNLT ceramics with added $\text{BT} \geq 6$ mol%. This result implies that the anomalies in P–E loops resulted from the transition to an antiferroelectric phase at low temperature after adding BT and/or the electro-mechanical interaction between the polar and non-polar regions, which co-existed in the ceramics [28]. The addition of BZT causes a decrease in the remanent polarization. The same trend was also

observed for the value of E_c as shown in Fig. 7. Good ferroelectric properties are generally shown in the sample with high value of the P_r and low value of the E_c . From Fig. 7, the BZT addition in BNLT ceramic with $x=0.06$ caused the reduction of E_c while high P_r was maintained. Therefore, it may be assumed that the 0.94BNLT–0.06BZT system has good ferroelectric properties with a high value of remanent polarization of $30.0 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ and a coercive electric field of $20.8 \text{ kV}/\text{cm}$. The low E_c of these samples indicates that the sample can be poled easily because the ferroelectric domains can be reoriented by the low applied field. In addition to P_r and E_c , the characteristics of ferroelectric properties can be qualified by the hysteresis loop squareness (R_{sq}). The R_{sq}

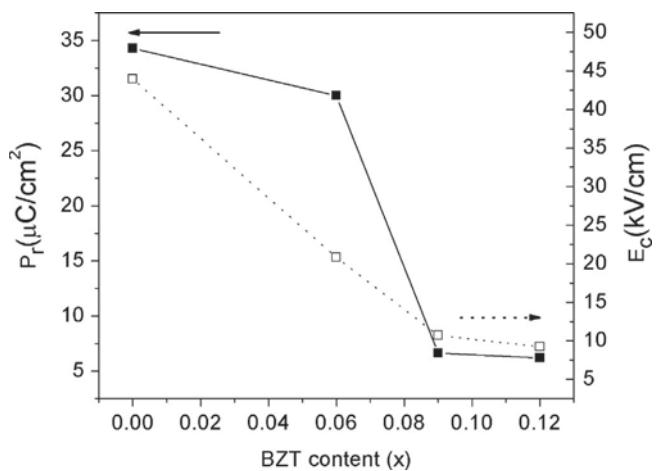


Fig. 7. Room-temperature remanent polarization (P_r) and coercive field (E_c) as a function of BZT content (x).

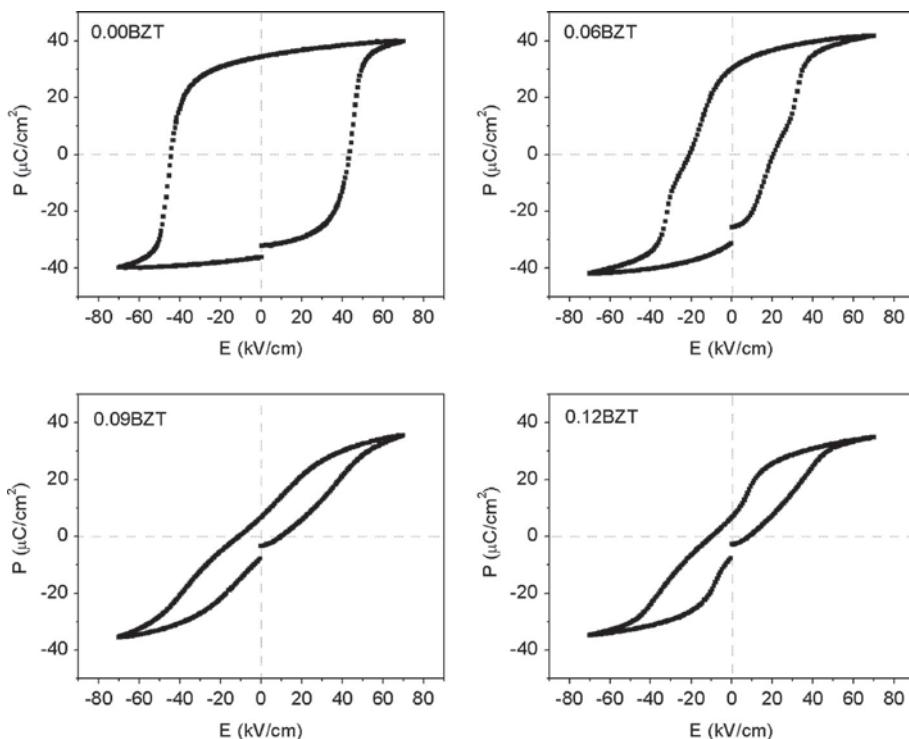


Fig. 6. Hysteresis loop of $(1-x)\text{BNLT} - x\text{BZT}$ ceramics at room temperature.

coefficient can be calculate with the equation below [29].

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

where P_s is the saturated polarization obtained at some finite field strength below the dielectric breakdown. $P_{1.1E_c}$ is the polarization at the field equal to 1.1E_c. It is known that the ideal square loop, R_{sq} is equal to 2.00 [3]. As listed in Table 1, the loop squareness parameters R_{sq} values of ceramic samples were in the range from 0.26 to 1.55.

To study the piezoelectric property of the samples, the d_{33} piezoelectric coefficient was measured at room temperature using a d_{33} -meter. Two conditions of poling were used in the present work, the samples were poled at 3 kV/mm and 4 kV/mm at 50 °C for 15 min. The measured piezoelectric coefficient as a function of BZT content is shown in Fig. 8. It is seen that the electric field for poling has a strong effect for the d_{33} piezoelectric values, where the higher field gives rise to the higher d_{33} values. In addition, d_{33} values increase with increasing BZT content. For 3 kV/mm poling, the d_{33} value was increased from 71 pC/N for pure BNLT to 76 pC/N for the $x=0.09$ sample, followed by a reduction of d_{33} value to 73 pC/N for the $x=0.12$ sample. The reduction of the d_{33} value for higher BZT content may be due to the difficulty in poling as suggested above.

In case of poling at 4 kV/mm, the d_{33} and piezoelectric voltage coefficient (g_{33}) of the poled $(1-x)$ BNLT–xBZT ceramics as a function of BZT content are tabulated in Table 1.

Table 1
The electrical properties of the $(1-x)$ BNLT–xBZT samples.

Composition (X)	ϵ_r (at 1 kHz)	R_{sq}	d_{33}^a (pC/N)	g_{33}^a ($\times 10^{-3}$ Vm/N)
0.00	685	1.55	98	16.2
0.06	1762	0.83	98	6.28
0.09	2400	0.26	126	5.93
0.12	1600	0.29	118	8.33

^aPoled at 4 kV/mm.

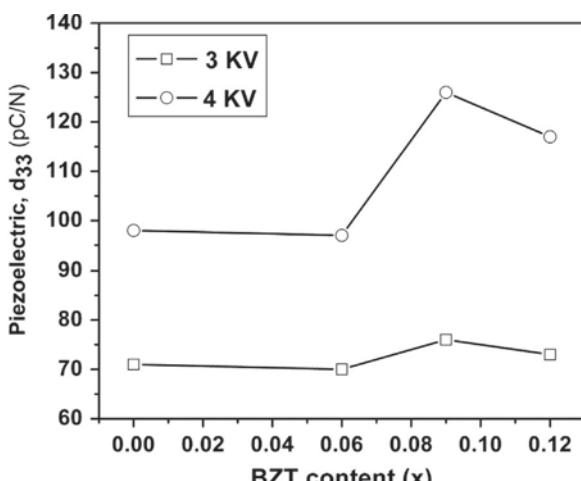


Fig. 8. Piezoelectric coefficient (d_{33}) at 3 and 4 kV of BNLT–BZT ceramics.

Table 2

The important dielectric and piezoelectric properties of the BNLT and 0.91BNLT–0.09BZT samples compared to that of previous works.

Samples	ϵ_r^a (T_{room})	$\tan \delta^a$ (T_{room})	d_{33} (pC/N)
BNLT (this work)	685 (1 kHz)	0.05 (1 kHz)	98
0.91BNLT–0.09BZT (this work)	2400 (1 kHz)	0.05 (1 kHz)	126
BNLT [10]	550 (1 kHz)	0.04 (1 kHz)	91
0.94BNLT–0.06BT [12]	950 (10 kHz)	0.01 (10 kHz)	125
0.91BNLT–0.09BZT [14]	~880 (1 kHz)	0.03 (1 kHz)	147

^aFrequency at 1 kHz.

The coefficient g_{33} was calculated via [30]:

$$g_{33} = \frac{d_{33}}{\epsilon_0 \epsilon_r} \quad (2)$$

where ϵ_0 is the permittivity of free space and ϵ_r is the relative permittivity. The ϵ_r was measured at room temperature and shown in Table 1. The significant effect of the d_{33} piezoelectric coefficient was found. The highest piezoelectric constants d_{33} were 126 pC/N and 118 pC/N for 0.91BNLT–0.09BZT and 0.88BNLT–0.12BZT samples, respectively (poled at 4 kV/mm) as compared with that of pure BNLT sample (98 pC/N). The improvement of piezoelectric properties is attributed to the deformation of the BNLT lattice caused by the incorporation of Ba^{2+} ions, which probable substitute Bi^{3+} , Na^+ or La^{3+} ions at A-sites and/or Zr^{4+} ions, which substitute Ti^{4+} at B-sites of a BNLT perovskite structure. The difference in diameter of replacement ions induced a geometrical deformation of the BNLT lattice. This can lead to greater domain mobility, and therefore the piezoelectric properties are significantly enhanced [31,32].

Some electrical properties of the present work and results from other research groups are listed in Table 2. It should be noted that most of electrical properties of the present samples were enhanced by BZT addition. The optimum properties were observed at $x=0.09$ sample. Although the d_{33} value (126 pC/N) in this work is less than that found by Peng et al. [14] (147 pC/N), dielectric constant of our sample (~2400) was much greater than that found in the previous work (~880). Therefore, the $x=0.09$ sample was selected as the composition with optimum properties for this non-lead based system which offers a wide temperature range to use in electronic applications as an environmentally friendly piezoelectric material.

4. Conclusion

In the present work, $(1-x)$ BNLT–xBZT ceramics with $x=0.00$, 0.06, 0.09 and 0.12 were prepared using a two-step mixed oxide method and a normal sintering technique. A perovskite phase with the mixing of rhombohedral and tetragonal symmetries was observed in all of the BNLT–BZT samples. BZT addition enhanced dielectric constant (ϵ_r) of BNLT ceramics while low dielectric loss ($\tan \delta$) remained. Furthermore, the d_{33} piezoelectric coefficient was improved by the BZT addition. Hysteresis loop of BNLT ceramics exhibited

a typical ferroelectric P–E loop and then deformed to antiferroelectric-like shape with increasing BZT content. The optimum composition for lead-free ferroelectric ceramics is $x=0.06$ because it has good ferroelectric properties with a high value of remanent polarization of $30.0\text{ }\mu\text{C}/\text{cm}^2$ and a low coercive electric field of $20.8\text{ kV}/\text{cm}$. However, the optimum composition for the lead-free piezoelectric ceramics is $x=0.09$, where the maximum values of the piezoelectric constant ($d_{33}\sim 126\text{ pC/N}$) and dielectric constant ($\epsilon_r\sim 2400$ at 1 kHz) at room temperature were obtained.

Acknowledgments

The authors are thankful to financial support from SUT Research and Development Fund, Suranaree University of Technology.

References

- [1] N. Pisitpipathsin, W. Koontasing, S. Eitssayeam, U. Intatha, G. Rujijanagul, K. Pengpat, T. Tunkasiri, Morphotropic phase boundary of lead-free piezoelectric ceramics from BNT–KN system, *Advanced Materials Research* 55–57 (2008) 225–228.
- [2] P. Kantha, K. Pengpat, P. Jarupoom, U. Intatha, G. Rujijanagul, T. Tunkasiri, Phase formation and electrical properties of BNLT–BZT lead-free piezoelectric ceramics system, *Current Applied Physics* 9 (2009) 460–466.
- [3] N. Pisitpipathsin, K. Pengpat, P. Kantha, W. Leenakul, S. Eitssayeam, G. Rujijanagul, T. Tunkasiri, Dielectric properties of lead-free solid solution of $\text{Bi}_{0.487}\text{Na}_{0.487}\text{La}_{0.017}\text{TiO}_3\text{--BaTiO}_3$, *Phase Transitions* 83 (2010) 875–883.
- [4] N. Pisitpipathsin, P. Kantha, K. Pengpat, G. Rujijanagul, Influence of Ca substitution on microstructure and electrical properties of $\text{Ba}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ ceramics, *Ceramics International* 39 (Suppl. 1) (2013) S35–S39.
- [5] P. Kantha, N. Pisitpipathsin, K. Pengpat, Enhanced electrical properties of lead-free BNLT–BZT ceramics by thermal treatment technique, *Ceramics International* 39 (Suppl. 1) (2013) S59–S63.
- [6] J. Rodel, W. Jo, K.T.P. Seifert, E.M. Anton, T. Granzow, Perspective on the development of lead-free piezoceramics, *Journal of the American Ceramic Society* 92 (2009) 1153–1177.
- [7] Q. Xu, X. Chen, W. Chen, S. Chen, B. Kim, J. Lee, Synthesis, ferroelectric and piezoelectric properties of some $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ system compositions, *Materials Letters* 59 (2005) 2437–2441.
- [8] D.Z. Jin, X.M. Chen, Z.C. Xu, Influence of dispersed coarse grains on mechanical and piezoelectric properties in $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ ceramics, *Materials Letters* 58 (2004) 1701–1705.
- [9] H. Nagata, T. Takenaka, Additive effects on electrical properties of $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ ferroelectric ceramics, *Journal of the European Ceramic Society* 21 (2001) 1299–1302.
- [10] A. Herabut, A. Safari, Processing and electromechanical properties of $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{(1-1.5x)}\text{La}_x\text{TiO}_3$ ceramics, *Journal of the American Ceramic Society* 80 (1997) 2954–2958.
- [11] T. Takenaka, K. Sakata, K. Toda, Acoustic wave characteristics of lead-free $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})_{0.99}\text{Ca}_{0.01}\text{TiO}_3$ piezoelectric ceramic, *Japanese Journal of Applied Physics* (Suppl. 28-2) (1989) 59–62.
- [12] T. Takenaka, K. Maruyama, K. Sakata, $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3\text{--BaTiO}_3$ system for lead-free piezoelectric ceramics, *Japanese Journal of Applied Physics* 30 (1991) 2236–2239.
- [13] R. Dittmer, K.G. Webber, E. Aulbach, W. Jo, X. Tan, J. Rodel, Electric-field-induced polarization and strain in $0.94(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3\text{--}0.06\text{BaTiO}_3$ under uniaxial stress, *Acta Materialia* 61 (2013) 1350–1358.
- [14] C. Peng, J.F. Li, W. Gong, Preparation and properties of $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3\text{--Ba}(\text{Ti},\text{Zr})\text{O}_3$ lead-free piezoelectric ceramics, *Materials Letters* 59 (2005) 1576–1580.
- [15] B. Parija, T. Badapanda, S.K. Rout, L.S. Cavalcante, S. Panigrahi, E. Longo, N.C. Batista, T.P. Sinha, Morphotropic phase boundary and electrical properties of $1-x[\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}]\text{TiO}_3-x\text{Ba}[\text{Zr}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}]\text{O}_3$ Lead-free piezoelectric ceramics, *Ceramics International* 39 (2013) 4877–4886.
- [16] H. Ishii, H. Nagata, T. Takenaka, Morphotropic phase boundary and electrical properties of bismuth sodium titanate–potassium niobate solid-solution ceramics, *Japanese Journal of Applied Physics* 40 (2001) 5660–5663.
- [17] J.E. Daniels, W. Jo, J. Rodel, V. Honkimaki, J.L. Jones, Electric-field-induced phase-change behavior in $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3\text{--BaTiO}_3\text{--}(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$: a combinatorial investigation, *Acta Materialia* 58 (2010) 2103–2111.
- [18] S. Mahajan, O.P. Thakur, D.K. Bhattacharya, K. Sreenivas, A comparative study of $\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{Zr}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_3$ relaxor ceramics prepared by conventional and microwave sintering techniques, *Materials Chemistry and Physics* 112 (2008) 858–862.
- [19] Y. Zhi, A. Chen, R. Guo, A.S. Bhalla, Dielectric properties and high tunability of $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.7}\text{Zr}_{0.3})\text{O}_3$ ceramics under dc electric field, *Applied Physics Letters* 81 (2002) 1285–1287.
- [20] P. Kumar, S. Singh, J.K. Juneja, C. Prakash, K.K. Raina, Influence of calcium substitution on structural and electrical properties of substituted barium titanate, *Ceramics International* 37 (2011) 1697–1700.
- [21] F. Moura, A.Z. Simoes, B.D. Stojanovic, M.A. Zagrete, E. Longo J.A. Varela, Dielectric and ferroelectric characteristics of barium zirconate titanate ceramics prepared from mixed oxide method, *Journal of Alloys and Compounds* 462 (2008) 129–134.
- [22] Z. Yu, C. Ang, R. Guo, A.S. Bhalla, Piezoelectric and strain properties of $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$ ceramics, *Journal of Applied Physics* 92 (2002) 1489–1493.
- [23] R.D. Shannon, Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta Crystallographica Section A* 32 (1976) 751–767.
- [24] S. Eitssayeam, U. Intatha, G. Rujijanagul, K. Pengpat, T. Tunkasiri, Structural and electrical properties characterization of $(1-x)\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3-x\text{BaFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ system, *Applied Physics A* 83 (2006) 295–299.
- [25] P. Jarupoom, K. Pengpat, N. Pisitpipathsin, S. Eitssayeam, U. Intatha, G. Rujijanagul, T. Tunkasiri, 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.
- [26] S. Chopra, S. Sharma, T.C. Goel, R.G. Mendiratta, Structural, dielectric and ferroelectric properties of La doped PbTiO_3 sol–gel derived thin films, *Ferroelectrics* 327 (2005) 97–101.
- [27] Y. Xu, *Ferroelectric Materials and their Application*, Elsevier Science Publishing Company, Inc., New York, 1991.
- [28] J. Suchanicz, Behavior of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ ceramics in the A.C. electric field, *Ferroelectrics* 209 (1998) 561–568.
- [29] A. Prasatkhetragarn, N. Vittayakorn, S. Ananta, R. Yimmiran, D.P. Cann, Synthesis and dielectric and ferroelectric properties of ceramics in $(1-x)\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3-(x)\text{Pb}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ system, *Japanese Journal of Applied Physics* 47 (2008) 998–1002.
- [30] A.J. Moulson, J.M. Herbert, *Electrocermics Materials, Properties, Applications*, second ed., J. Wiley and Sons, New York, 2003.
- [31] X.Y. Zhou, H.S. Gu, Y. Wang, W.Y. Li, T.S. Zhou, Piezoelectric properties of Mn-doped $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.92}\text{Ba}_{0.08}\text{TiO}_3$ ceramics, *Materials Letters* 59 (2005) 1649–1652.
- [32] T. Takenaka, T. Okuda, K. Takegahara, Lead-free piezoelectric ceramics based on $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3\text{--NaNbO}_3$, *Ferroelectrics* 196 (1997) 495–498.

สำเนา

หน้า 1 ของจำนวน 3 หน้า



คำขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตร

การประดิษฐ์
 การออกแบบผลิตภัณฑ์
 อนุสิทธิบัตร

ข้าพเจ้าผู้ดังลายมือชื่อในคำขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตรนี้
 ขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตร ตามพระราชบัญญัติสิทธิบัตร พ.ศ 2522
 แก้ไขเพิ่มเติมโดยพระราชบัญญัติสิทธิบัตร (ฉบับที่ 2) พ.ศ 2535
 และ พระราชบัญญัติสิทธิบัตร (ฉบับที่ 3) พ.ศ 2542

สำหรับเจ้าหน้าที่

วันรับคำขอ ๑๘ ส.ค. ๒๕๕๙

เลขที่คำขอ

1201000747

สัญลักษณ์สำเนาเอกสารประดิษฐ์ระหว่างประเทศ

ใช้กันแบบผลิตภัณฑ์

ประเภทผลิตภัณฑ์

วันประกาศโฉนด

เลขที่ประกาศโฉนด

วันออกสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตร

เลขที่สิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตร

ลายมือชื่อเจ้าหน้าที่

1. ชื่อที่แสดงถึงการประดิษฐ์/การออกแบบผลิตภัณฑ์
 เก้าอี้รามิกกูรพุรุนสำหรับใช้เป็นวัสดุชีวภาพ

2. คำขอรับสิทธิบัตรการออกแบบผลิตภัณฑ์เป็นคำขอสำหรับแบบผลิตภัณฑ์อ่างเคลือบกันและเป็นคำขอลำดับที่
 ในจำนวน คำขอ ที่ยื่นในคราวเดียวกัน -

3. ผู้ขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตร และที่อยู่ (เลขที่ ถนน ประเทศไทย)
 มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
 เลขที่ 239 ถ.ห้วยแก้ว ต.สุเทพ อ.เมือง
 จ.เชียงใหม่ 50200 ประเทศไทย

3.1 สัญชาติ -

3.2 โทรศัพท์ 053-210731-2

3.3 โทรสาร 053-210733

3.4 อีเมล -

4. สิทธิในการขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตร

ผู้ประดิษฐ์/ผู้ออกแบบ ผู้รับโอน ผู้ขอรับสิทธิโดยเหตุอื่น

5. ตัวแทน(ถ้ามี)/ที่อยู่ (เลขที่ ถนน จังหวัด รหัสไปรษณีย์)
 นางสาวกานุวรรณ จันทรรัตน์
 หน่วยจัดการทรัพย์สินทางปัญญาและถ่ายทอดเทคโนโลยี
 มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
 239 ถนนห้วยแก้ว ตำบลสุเทพ อำเภอเมือง จังหวัดเชียงใหม่ 50200

5.1 ตัวแทนเลขที่ 1320

5.2 โทรศัพท์ 053-210731-2

5.3 โทรสาร 053-210733

5.4 อีเมล panuwan@gmail.com

6. ผู้ประดิษฐ์/ผู้ออกแบบผลิตภัณฑ์ และที่อยู่ (เลขที่ ถนน ประเทศไทย)

- พ.ศ.คร.กมลพรรณ เพ็งพัด ที่อยู่ 171/126 หมู่ 7 ต.ไชยสถาน อ.สารภี จ.เชียงใหม่ 50140 ประเทศไทย
- ศ.เกียรติคุณ ดร.ทวี ดันมศรี ที่อยู่ 155/3 หมู่ 2 ต.ช้างเผือก อ.เมือง จ.เชียงใหม่ 50300 ประเทศไทย
- รศ.ดร.กอบกุล รุจิราภรณ์ ที่อยู่ 244/155 หมู่ 4 ต.หนองควาย อ.หนองคาย จ.เชียงใหม่ 50230 ประเทศไทย

7. คำขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตรนี้แยกจากหรือเกี่ยวข้องกับคำขอเดิม

ผู้ขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตร ขอให้ถือว่าได้ยื่นคำขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตรนี้ ในวันเดียวกับคำขอรับสิทธิบัตร
 เลขที่ - วันยื่น - เพราะคำขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตรนี้แยกจากหรือเกี่ยวข้องกับคำขอเดิมเพียง

คำขอเดิมมีการประดิษฐ์หลายอย่าง ถูกคัดค้านเนื่องจากผู้ขอไม่มีสิทธิ ขอเปลี่ยนแปลงประเภทของสิทธิ

หมายเหตุ ใบกรอฟที่ไม่อ้างระบุรายละเอียดได้ครบถ้วน ให้จัดทำเป็นเอกสารแนบท้ายแบบพิมพ์นี้โดยระบุหมายเลขที่คำขอเดิมเพื่อ
 เพิ่มเติมดังกล่าวด้วย

หน้า 2 ของจำนวน 3 หน้า

8. การยื่นคำขอนอกราชอาณาจักร				
วันยื่นคำขอ	เลขที่คำขอ	ประเทศ	สัญลักษณ์จำแนกการประดิษฐ์ระหว่างประเทศ	สถานะคำขอ
8.1				
8.2				
8.3				
<p>8.4 <input type="checkbox"/> ผู้ขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตรขอสิทธิให้ถือว่าได้ยื่นคำขอนี้ในวันที่ได้ยื่นคำขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตรในต่างประเทศเป็นครั้งแรกโดย</p> <p><input type="checkbox"/> ได้ยื่นเอกสารหลักฐานพร้อมคำขอนี้ <input type="checkbox"/> ขอรับเอกสารหลักฐานหลังจากวันยื่นคำขอนี้</p>				
9. การแสดงการประดิษฐ์ หรือการออกแบบผลิตภัณฑ์ ผู้ขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตร ได้แสดงการประดิษฐ์ที่หน่วยงานของรัฐเป็นผู้จัด				
วันแสดง	วันเปิดงานแสดง	ผู้จัด		
10. การประดิษฐ์เกี่ยวกับจุลชีพ				
10.1 เลขทะเบียนฝาเก็บ	10.2 วันที่ฝาเก็บ		10.3 สถานที่ฝาเก็บ/ประเทศ	
<p>11. ผู้ขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตร ขอรับเอกสารภาษาต่างประเทศก่อนในวันยื่นคำขอนี้ และจะจัดยื่นคำขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตรนี้ที่จัดทำเป็นภาษาไทยภายใน 90 วัน นับจากวันยื่นคำขอนี้ โดยขออีกเป็นภาษา</p> <p><input type="checkbox"/> อังกฤษ <input type="checkbox"/> ฝรั่งเศส <input type="checkbox"/> เมอร์มัน <input type="checkbox"/> ญี่ปุ่น <input type="checkbox"/> อื่นๆ</p>				
<p>12. ผู้ขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตร ขอให้ห้องดีประกาศโฆษณาคำขอรับสิทธิบัตร หรือรับจดทะเบียน และประกาศโฆษณาอนุสิทธิบัตรนี้ หลังจากวันที่ เดือน พ.ศ</p> <p><input type="checkbox"/> ผู้ขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตรขอให้ใช้รูปเขียนหมายเลขอ้างอิงในการประกาศโฆษณา</p>				
<p>13. คำขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตรนี้ประกอบด้วย</p> <p>ก. แบบพิมพ์คำขอ 3 หน้า</p> <p>ข. รายละเอียดการประดิษฐ์ หรือคำพรรณนาแบบผลิตภัณฑ์ 6 หน้า</p> <p>ค. ข้อถือสิทธิ 1 หน้า</p> <p>ง. รูปเขียน 6 รูป 3 หน้า</p> <p>จ. ภาพแสดงแบบผลิตภัณฑ์</p> <p><input type="checkbox"/> รูปเขียน รูป - หน้า</p> <p><input type="checkbox"/> ภาพถ่าย รูป - หน้า</p> <p>ฉ. บทสรุปการประดิษฐ์ 1 หน้า</p>			<p>14. เอกสารประกอบคำขอ</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> เอกสารแสดงสิทธิในการขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตร</p> <p><input type="checkbox"/> หนังสือรับรองการแสดงการประดิษฐ์/การออกแบบ ผลิตภัณฑ์</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> หนังสือมอบอำนาจ</p> <p><input type="checkbox"/> เอกสารรายละเอียดเกี่ยวกับจุลชีพ</p> <p><input type="checkbox"/> เอกสารการขอันวันยื่นคำขอในต่างประเทศเป็นวันยื่นคำขอในประเทศไทย</p> <p><input type="checkbox"/> เอกสารขอเปลี่ยนแปลงประเภทของสิทธิ</p> <p><input type="checkbox"/> เอกสารอื่น ๆ</p>	
<p>15. ข้อพิจารณารับรองว่า</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> การประดิษฐ์นี้ไม่เคยยื่นขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตรมาก่อน</p> <p><input type="checkbox"/> การประดิษฐ์นี้ได้พัฒนาปรับปรุงมาจาก.....</p>				
<p>16. ลายมือชื่อ (<input type="checkbox"/> ผู้ขอรับสิทธิบัตร / อนุสิทธิบัตร; <input checked="" type="checkbox"/> ตัวแทน)</p> <p> (นางสาวภาณุวรรณ ขันทวรรณกุล) ตัวแทนผู้รับมอบอำนาจ</p>				

หน้า 3 ของจำนวน 3 หน้า

6.ผู้ประคิมชู/ผู้ออกแบบผลิตภัณฑ์ และที่อยู่ (เลขที่ ถนน ประเทศ) (ต่อ)

4. อ.ดร.สุขุม อิสสิเสงี่ยม ที่อยู่ 100 ช. 7 (ถนนช้างเผือก) ต.ศรีภูมิ อ.เมือง จ.เชียงใหม่ 50200 ประเทศไทย

5. น.ส.สุชาติพิชัย ทองเลิ่ม ที่อยู่ 1/13 ม. 4 ต.ฝายหลวง อ.ลับแล จ.อุตรดิตถ์ 53130 ประเทศไทย



(นางสาวกานุวรรณ จันทร์ราษฎร์)
ตัวแทนผู้รับมอบอำนาจ