



การลดอุณหภูมิในการเตรียมผงผลึกเซรามิก 0.7BT-0.3BNT

ชมพูนุช วรวงคณาภูล

Reducing Temperature for Preparation 0.7BT-0.3BNT Ceramic Powders

Chompoonuch Warangkanagool

ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนเรศวร จังหวัดพิษณุโลก 65000

สถานวิจัยเพื่อความเป็นเลิศทางวิชาการด้านฟิสิกส์ประยุกต์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนเรศวร จังหวัดพิษณุโลก 65000

Department of Physics, Faculty of Science, Naresuan University, Phitsanulok, 65000, Thailand

Research Center for Academic Excellent in Applied Physics, Faculty of Science, Naresuan University, Phitsanulok, 65000, Thailand

Corresponding author. E-mail address: chompoonuchp@nu.ac.th

บทคัดย่อ

ในการศึกษานี้ ได้สนใจถึงโครงสร้างเฟส และโครงสร้างจุลภาคของผงผลึกเซรามิก $(0.7)\text{BaTiO}_3-(0.3)\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ หรือ 0.7BT-0.3BNT ที่เตรียมโดยวิธีมิกซ์ออกไซด์ และวิธีเกลือหลอมเหลว โดยใช้ BaCO_3 , TiO_2 , Bi_2O_3 และ Na_2CO_3 เป็นสารตั้งต้น นำสารตั้งต้นนี้มาบดผสมเปียกกันเป็นเวลา 24 ชั่วโมง โดยใช้เอทานอลเป็นตัวกลางในการผสม นำของผสมนี้ทำให้แห้ง คัดขนาด และทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600-900 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ด้วยอัตราการให้ความร้อน 5 °C/นาที เช่นเดียวกันทั้งสองวิธี ตรวจสอบโครงสร้างเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) พบว่าเงื่อนไขอุณหภูมิที่เหมาะสมสำหรับการเผาแคลไซน์ของผงผลึก 0.7BT-0.3BNT ที่เตรียมโดยวิธีมิกซ์ออกไซด์ และที่เตรียมโดยวิธีเกลือหลอมเหลว คือ ณ อุณหภูมิ 900 °C และ 600 °C ตามลำดับ จะเห็นว่าวิธีเกลือหลอมเหลวนั้นไปช่วยลดอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ได้ ตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) นำไปหาขนาดของอนุภาคพบว่าอนุภาคของผงผลึก 0.7BT-0.3BNT ที่เตรียมทั้งสองวิธีนั้น มีการจับกันเป็นกลุ่มก้อน เมื่อหาขนาดอนุภาคเฉลี่ยของผงผลึกจากภาพถ่าย SEM พบว่าขนาดอนุภาคเฉลี่ยของผงผลึก 0.7BT-0.3BNT ที่อุณหภูมิแคลไซน์ 600-900 °C อยู่ในช่วง 0.2-0.3 μm

คำสำคัญ: $(0.7)\text{BaTiO}_3-(0.3)\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ การเตรียมโดยวิธีมิกซ์ออกไซด์ การเตรียมโดยวิธีเกลือหลอมเหลว

Abstract

In the present study, the phase structure and microstructure of $(0.7)\text{BaTiO}_3-(0.3)\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ or 0.7BT-0.3BNT ceramic powders prepared by mixed oxide and molten salt methods were investigated. Reagent grade BaCO_3 , TiO_2 , Bi_2O_3 and Na_2CO_3 powders were used as starting materials. The mixture of these powders was ground for 24 hrs in ethanol using zirconia grinding media. The suspension was dried, sieved and subsequently calcined at 500-900 °C for 2 hrs with heating rate of 5 °C/min for both methods. The phase structure was examined by x-ray diffraction (XRD). It was found that the optimum calcination temperature of 0.7BT-0.3BNT ceramic powders prepared by mixed oxide method and molten salt method were found at 900 and 600 °C, respectively. It was clear that the molten salt method could reduce the calcination temperature. The microstructure was examined by scanning electron microscopy (SEM) and the average particle sizes was measured from SEM micrographs. The results showed that the particles of 0.7BT-0.3BNT powders with both methods were rounded and agglomerated. The average particle sizes of 0.7BT-0.3BNT powders at 600-900 °C were between 0.2 to 0.3 μm.

Keywords: $(0.7)\text{BaTiO}_3-(0.3)\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ powder, Mixed oxide method, Molten salt method

บทนำ

แบเรียมไททานเนต (BT) และบิสมีทโซเดียมไททานเนต (BNT) เป็นวัสดุปราศจากสารตะกั่วสองชนิดที่น่าสนใจ

เป็นวัสดุที่ได้รับการคัดเลือกให้นำมาใช้แทนวัสดุที่มีโครงสร้างแบบเพอร์รอฟสไกต์ที่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบ เนื่องจากสามารถหลีกเลี่ยงมลพิษของตะกั่วในขั้นตอนการผลิตได้ BT เป็นวัสดุเพอร์โรอิเล็กทริกทั่วไปที่มี



โครงสร้างแบบเพอร์รอฟสไกต์ มีสมบัติโพซิทีฟและเพอร์โรอิเล็กทริกที่ดี แต่มีอุณหภูมิคูรีที่ต่ำคือประมาณ 120°C ตามด้วยการเปลี่ยนเฟสครั้งที่สองประมาณที่อุณหภูมิ 5°C ซึ่งนำไปสู่การเสถียรที่อุณหภูมิต่ำ (Miyake, & Ueda, 1984, p. 709; Merz, 1949, pp. 1221-1225; Moulson, & Herbert, 2003) การนำวัสดุเพอร์โรอิเล็กทริก BT ที่ไม่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบมาใช้งานจึงจำเป็นต้องเพิ่มอุณหภูมิคูรี และเลื่อนอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสครั้งที่สองให้สูงขึ้น สำหรับ BNT เป็นวัสดุเพอร์โรอิเล็กทริกซึ่งมีอุณหภูมิคูรีที่ค่อนข้างสูงประมาณ 320°C มีโพลาไรเซชันคงค้างที่สูง 38 mC/cm² และมีสนามไฟฟ้าลบข้าง 73 kV/cm อุณหภูมิห้อง (Smolenskii, Isupov, Agranovskaya, & Krainik, 1961, pp. 2651-2654) อย่างไรก็ตาม การจัดเรียงชั้นใน BNT บริสุทธิ์นั้นทำได้ยาก เพราะมีค่าสนามไฟฟ้าลบข้างมาก และสมบัติการนำไฟฟ้าค่อนข้างสูง การพัฒนาสมบัติด้านนี้จึงมีผู้ศึกษาโดยการเติมสารประกอบของแข็งหลายๆ ประเภทเข้าไปใน BNT เช่นเติม SrTiO₃ (Sakata, & Masuda, 1974, pp. 347-349) เติม La₂(TiO₃)₃ (Herabut, & Safari, 1997, pp. 2954-2958) เติม NaNbO₃ (Li, Feng, & Yao, 2004, pp. 1194-1198) หรือเติม BaTiO₃ (Takenaka, Maruyama, & Sakata, 1991) ในระบบที่มี BNT เป็นองค์ประกอบพื้นฐาน จะมี (1-x)BNT-(x)BT มีรอยต่อเฟสฐาน (MPB) ที่ x = 0.06-0.07 ซึ่งสารในระบบนี้จะแสดงสมบัติโพซิทีฟและสมบัติไดอิเล็กทริกที่โดดเด่น (Takenaka, Maruyama, & Sakata, 1991, pp. 2236-2239) จึงมีงานวิจัยจำนวนมากที่มุ่งไปยังองค์ประกอบที่ใกล้ MPB (Takenaka, Huzumi, Hata, & Sakata, 1993, pp. 136-142; Hosono, Harada, & Yamashita, 2001, pp. 5722-5726; Chu, Chen, Li, & Yin, 2002, pp.

2115-2121; Li, et al., 2004, pp. 5-9) มีงานวิจัยเพียงไม่กี่งานที่รายงานในช่วงที่ไม่ใกล้กับ MPB การเตรียมสารในระบบเดียวกันด้วยวิธีที่แตกต่างกันจะทำให้ได้สารที่มีสมบัติแตกต่างกัน สำหรับงานวิจัยนี้ได้ทำการเตรียมผงผลึกของเซรามิก 0.7BT-0.3BNT ด้วยวิธีมิกซ์ออกไซด์ และวิธีเกลือหลอมเหลว เปรียบเทียบกันเพื่อลดอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์

วัสดุอุปกรณ์และวิธีการ

ผสมสารตั้งต้นโดยการนำสารตั้งต้นได้แก่ BaCO₃, TiO₂, Bi₂O₃, และ Na₂CO₃ โดยคำนวณและไปชั่งในตามปริมาณสารสัมพันธ์ นำไปบดผสมเปียกโดยใช้เอทานอลเป็นตัวกลาง นาน 24 ชั่วโมง จากนั้นทำแห้งและคัตขนาด นำผงผสมที่ได้แบ่งออกเป็น 2 ส่วน ส่วนแรกจะนำไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500-900°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ด้วยอัตราการให้ความร้อน 5°C/นาที เรียกว่าการเตรียมด้วยวิธีมิกซ์ออกไซด์ ส่วนที่ 2 นำผงผสมที่ทำแห้งและคัตขนาดแล้วไปผสมกับผงเกลือผสม (ที่เตรียมโดยการบดผสม NaCl และ KCl ในสัดส่วน 1:1 โดยโมล ในครกหยก) จากนั้นบดผสมผงเกลือและผงผสมสารตั้งต้นในสัดส่วน 1:1 โดยน้ำหนัก นำไปเผาแคลไซน์ด้วยเงื่อนไขเดียวกันกับการเตรียมโดยวิธีมิกซ์ออกไซด์ หลังการเผาแคลไซน์ทำการแยกเกลือออกจากสารด้วยการล้างด้วยน้ำร้อนที่ปราศจากไอออนจนจนคลอไรด์ไอออนหมดแล้วทำให้แห้ง เรียกวิธีการนี้ว่าการเตรียมโดยวิธีเกลือหลอมเหลว นำผงผลึกเซรามิกที่เตรียมได้ทั้งสองวิธี ตรวจสอบโครงสร้างเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) นำข้อมูลที่ได้ไปคำนวณหาค่าความบริสุทธิ์ของผงผลึกที่ได้โดยใช้สมการที่ (1) (Swart, & Shroud, 1982, pp. 1245-1250)

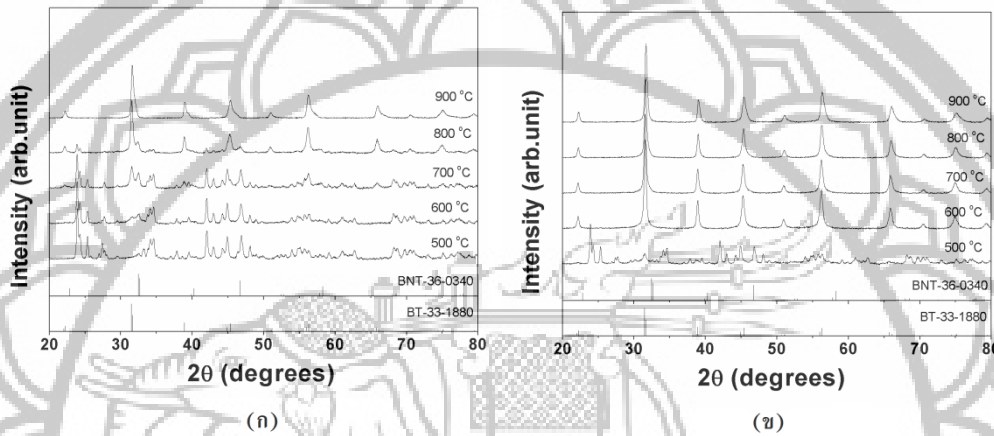
$$\text{ร้อยละความบริสุทธิ์ (\%)} = \frac{I_p}{(I_p + I_l)} \times 100 \quad (1)$$

โดยที่ I_p แทนค่าความเข้มสูงสุดของพีค X-ray ของเฟสหลัก
 I_l แทนค่าความเข้มสูงสุดของพีค X-ray ของเฟสแปลกปลอม

ตรวจสอบลักษณะรูปร่าง หรือโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) นำข้อมูลที่ได้จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดมาคำนวณหาขนาดของอนุภาคเฉลี่ยด้วยโปรแกรมอิมเมจเจ

นำผงผลึก 0.7BT-0.3BNT ที่เตรียมโดยวิธีมิกซ์ออกไซด์ และวิธีเกลือหลอมเหลว เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500-900°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง มาวิเคราะห์การก่อเกิดเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ได้ผลดังรูปที่ 1(ก) และ 1(ข) ตามลำดับ

ผลการวิจัย และการอภิปรายผล



รูปที่ 1 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงผลึกเซรามิก 0.7BT-0.3BNT ที่เผาแคลไซน์ ณ อุณหภูมิ 500-900°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ด้วยวิธีการเตรียม (ก) มิกซ์ออกไซด์ (ข) เกลือหลอมเหลว

จากรูปที่ 1 จะเห็นได้ชัดว่า การเตรียมผงผลึกเซรามิก 0.7BT-0.3BNT ด้วยวิธีมิกซ์ออกไซด์ตามรูป (ก) นั้น ต้องใช้อุณหภูมิในการเผาแคลไซน์สูงถึง 900°C จึงจะทำให้ผงผลึกเซรามิกที่ได้มีความบริสุทธิ์ ในขณะที่การเตรียมผงผลึกเซรามิกชนิดเดียวกันด้วยวิธีเกลือหลอมเหลวตามรูป (ข) นั้น ใช้อุณหภูมิในการเผาแคลไซน์เพียง 600°C ก็ได้ผงผลึกเซรามิกที่บริสุทธิ์แล้ว จึงกล่าวได้ว่าเกลือผสมที่ใส่ลงไปนั้นไปช่วยลดอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ หรือเกลือทำหน้าที่เป็นฟลักซ์ (flux) โดยเกลือผสมที่ใส่ลงไปนั้นในผงผสมนั้นมีจุดหลอมเหลวที่

ต่ำกว่าผงผสม 0.7BT-0.3BNT มาก เมื่อจะได้รับความร้อนจะทำให้เกิดการละลายกลายเป็นของเหลว และปลดปล่อยความร้อนให้แก่ผงผสม 0.7BT-0.3BNT ทำให้ผงผสมดังกล่าวได้รับความร้อนมากกว่าความร้อนที่ได้จากการเผาแคลไซน์ จึงทำให้ผงผสม 0.7BT-0.3BNT มีความบริสุทธิ์โดยใช้อุณหภูมิแคลไซน์ต่ำกว่าวิธีมิกซ์ออกไซด์ ดังนั้นวิธีเกลือหลอมเหลวนี้นี้จึงช่วยประหยัดพลังงานในการเผาแคลไซน์ เมื่อคำนวณหาความบริสุทธิ์ของผงผลึกเซรามิก 0.7BT-0.3BNT จากการเตรียมทั้งสองวิธี จะได้ร้อยละความบริสุทธิ์ ดังตารางที่ 1

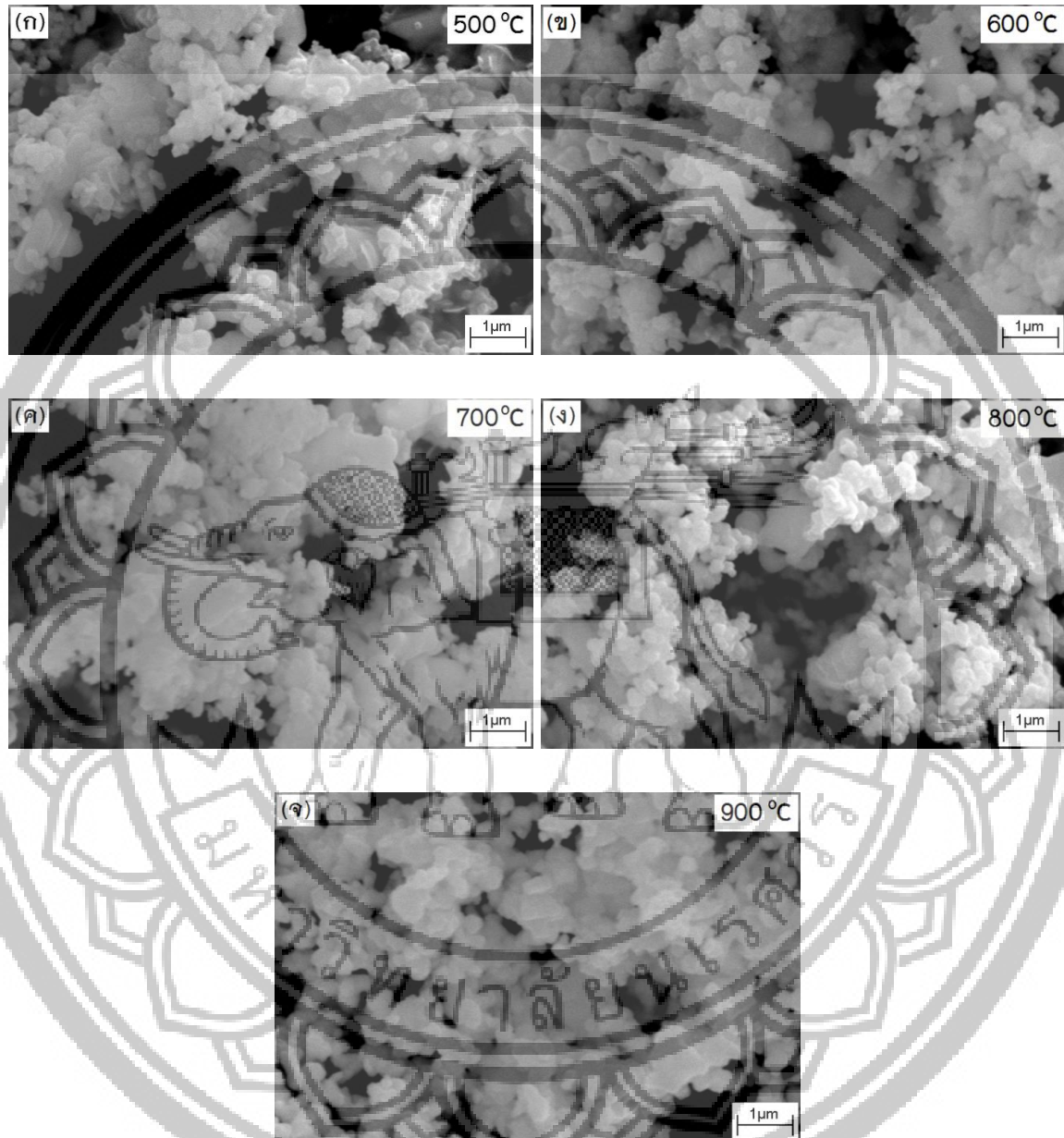
ตารางที่ 1 ร้อยละความบริสุทธิ์ของผงผลึกเซรามิกที่เตรียมโดยวิธีมิกซ์ออกไซด์ เทียบกับวิธีเกลือหลอมเหลว

อุณหภูมิแคลไซน์ (°C)	ร้อยละความบริสุทธิ์ของผงผลึก 0.7BT-0.3BNT	
	วิธีมิกซ์ออกไซด์	วิธีเกลือหลอมเหลว
500	7.32	8.54
600	9.69	100
700	20.82	100
800	51.69	100
900	100	100

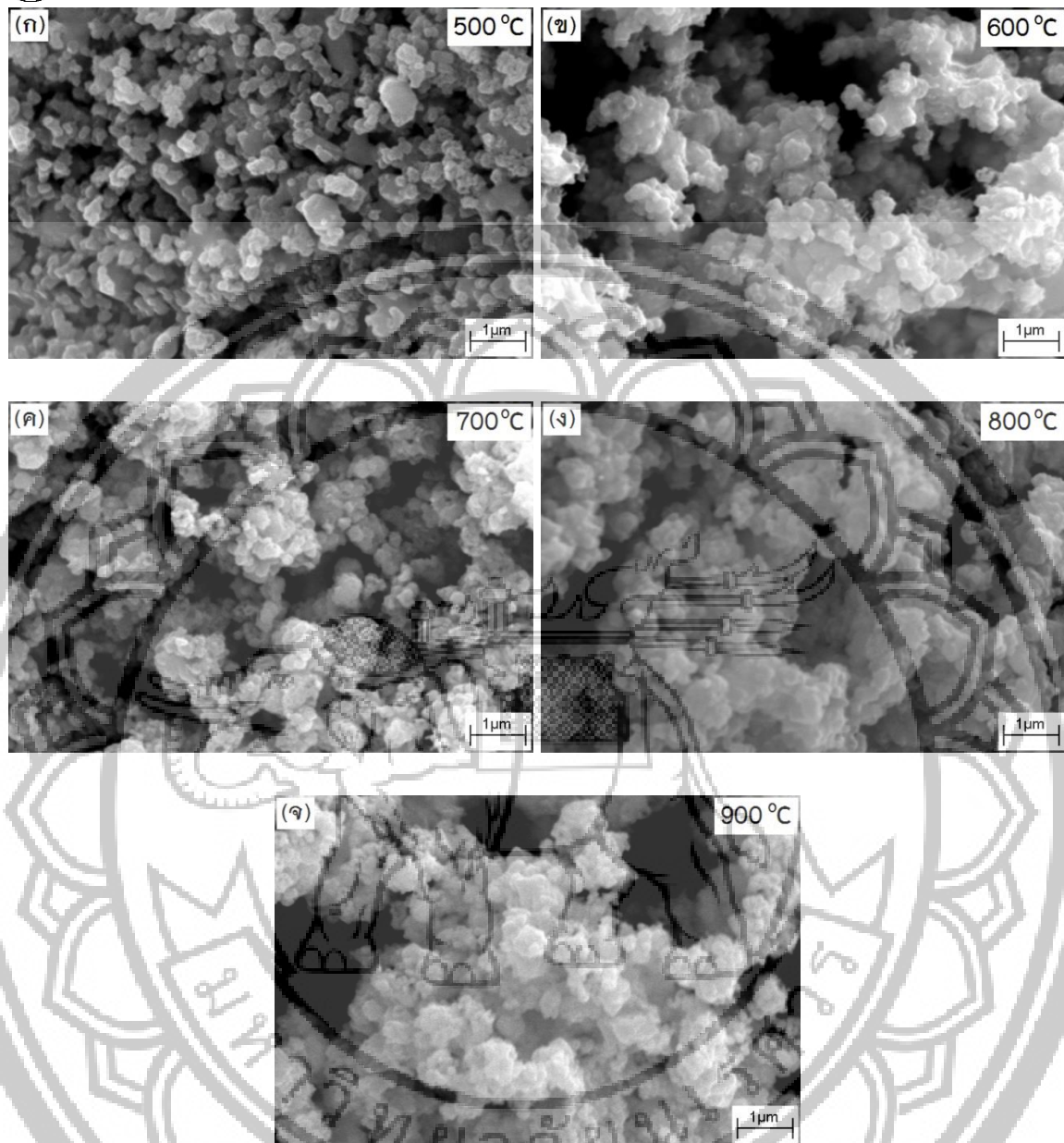


นำผงผลึก 0.7BT-0.3BNT ที่เตรียมได้ทั้ง 2 วิธี มาศึกษาลักษณะรูปร่าง หรือโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้อง

จุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ได้ผลดังรูปที่ 2 และรูปที่ 3



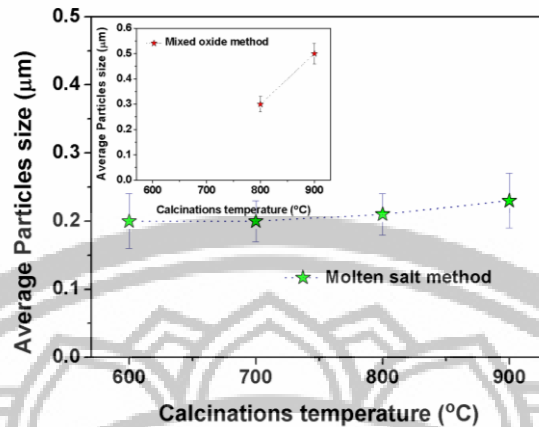
รูปที่ 2 ภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราดของผงผลึกเซรามิก 0.7BT-0.3BNT ที่เผาแคลไซน์ ณ อุณหภูมิ 500-900 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ด้วยวิธีการเตรียมแบบมิกซ์ออกไซด์



รูปที่ 3 ภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราดของผงผลึกเซรามิก 0.7BT-0.3BNT ที่เผาแคลไซน์ ณ อุณหภูมิ 500–900 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ด้วยวิธีการเตรียมแบบเกลือหลอมเหลว

จากรูปที่ 2 และ 3 พบว่าผงผลึกเซรามิก 0.7BT-0.3BNT ที่เตรียมทั้งสองวิธีมีรูปร่างลักษณะค่อนข้างกลม เกะกันเป็นกลุ่มก้อน โดยการเตรียมโดยวิธีเกลือหลอมเหลว ก็ให้ผงผลึกที่มีความเป็นเนื้อเดียวกัน ตั้งแต่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ตั้งแต่ 600 °C ขึ้นไป สอดคล้องกับผลการตรวจสอบความบริสุทธิ์ของผงผลึกของเซรามิกดังกล่าว เมื่อนำภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนของผงผลึกเซรามิก 0.7BT-0.3BNT ที่เตรียมได้ทั้งสอง

วิธี ไปหาขนาดอนุภาคเฉลี่ยของผงผลึกเซรามิกดังกล่าว โดยใช้โปรแกรมอิมเมจ พบว่าขนาดอนุภาคเฉลี่ยของผงผลึกเซรามิก 0.7BT-0.3BNT ที่เตรียมโดยวิธีเกลือหลอมเหลว เผาแคลไซน์ ณ อุณหภูมิ 600–900 °C มีขนาดใกล้เคียงกันอยู่ในช่วง 2–3 μm ในขณะที่ขนาดอนุภาคเฉลี่ยของผงผลึกเซรามิกดังกล่าวที่เตรียมโดยวิธีมิกซ์ออกไซด์มีขนาดใหญ่กว่า ดังรูปที่ 4



รูปที่ 4 ขนาดอนุภาคเฉลี่ยของผงผลึกเซรามิก 0.7BT-0.3BNT ที่เผาแคลไซน์ ณ อุณหภูมิ 500-900°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ด้วยวิธีการเตรียมแบบเกลือหลอมเหลว และในภาพเล็กเป็นวิธีการเตรียมแบบมิกซ์ออกไซด์

วิจารณ์และสรุปผลการศึกษา

ผงผลึก 0.7BT-0.3BNT ที่เตรียมโดยวิธีเกลือหลอมเหลว จะใช้อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ 600°C ต่ำกว่าที่เตรียมโดยวิธีมิกซ์ออกไซด์ ประมาณ 300°C ลักษณะผงผลึกที่ได้ทั้ง 2 วิธีมีรูปร่างค่อนข้างกลม แต่ขนาดอนุภาคเฉลี่ยของผงผลึก 0.7BT-0.3BNT ที่เตรียมโดยวิธีเกลือหลอมเหลวมีขนาดเล็กกว่าอนุภาคเฉลี่ยของผงผลึกเดียวกันที่เตรียมโดยวิธีมิกซ์ออกไซด์

กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยขอขอบคุณมหาวิทยาลัยนเรศวร ที่ได้อุดหนุนทุนวิจัย ปีงบประมาณ 2557 ขอพระคุณศาสตราจารย์เกียรติคุณ ดร.ทวี ต้นขศิริ ภาควิชาฟิสิกส์และวัสดุศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ ที่อำนวยความสะดวกในการใช้อุปกรณ์ในห้องปฏิบัติการ และภาควิชาฟิสิกส์ มหาวิทยาลัยนเรศวร ที่อำนวยความสะดวกในการใช้อุปกรณ์ในห้องปฏิบัติการเช่นกัน

เอกสารอ้างอิง

Chu, B. J., Chen, D. R., Li, G. R., & Yin, Q. R. (2002). Electrical properties of $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ -

BaTiO_3 ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 22, 2115-2121.

Herabut, A., & Safari, A. (1997). 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(11), 2954-2958.

Hosono, Y., Harada, K., & Yamashita, Y. (2001). Crystal growth and electrical properties of lead-free piezoelectric material $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3$ - BaTiO_3 . *Japanese Journal Applied Physics*, 40(9B), 5722-5726.

Li, H. D., Feng, C. D., & Yao, W. L. (2004). Some effects of different additives on dielectric and piezoelectric properties of $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ - BaTiO_3 morphotropic-phase-boundary composition. *Materials Letters*, 58, 1194-1198.

Li, Y., Chen, W., Zhou, J., Xu, Q., Sun, H., & Xu, R. (2004). Dielectric and piezoelectric properties of lead-free $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ - NaNbO_3 ceramics. *Materials Science Engineering B*, 112, 5-9.



- Merz, W. J. (1949). The electric and optical behavior of BaTiO_3 single-domain crystals. *Physical Review*, 76, 1221–1225.
- Miyake, S., & Ueda, R. (1948). On transitional region in phase change of barium titanate. *Journal of Physical Society of Japan*, 6, 709.
- Moulson, A. J., & Herbert, J. M. (2003). *Electroceramics: Material, Properties and Applications* (2nd ed.). London: Chapman & Hall.
- Sakata, K., & Masuda, Y. (1974). Ferroelectric and antiferroelectric properties of $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ - SrTiO_3 solid solution ceramics. *Ferroelectric*, 7, 347–349.
- Smolenskii, G. A., Isupov, V. A., Agranovskaya, A. I., & Krainik, N. N. (1961). New ferroelectrics of complex composition. *Soviet Physics – Solid State*, 2(11), 2651–2654.
- Swart, S. L., & Shrout, T. R. (1982). Fabrication of Perovskite Lead Magnesium Niobate. *Materials Research Bulletin*, 17, 1245–1250.
- Takenaka, T., Huzumi, A., Hata, T., & Sakata, K. (1993). Mechanical properties of $(\text{BiNa})_{1/2}\text{TiO}_3$ -based piezoelectric ceramics. *Silicates Industriels*, 7(8), 136–142.
- Takenaka, T., Maruyama, K.-I., & Sakata, K. (1991). $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ system for lead-free piezoelectric ceramics. *Japanese Journal Applied Physics*, 30(9B), 2236–2239.