

Thesis Title Fabrication and Mechanical and Electrical Properties of
Bismuth Sodium Zirconate-based Compounds

Author Mr. Panupong Jaiban

Degree Doctor of Philosophy (Materials Science)

Thesis Advisory Committee

Asst. Prof. Dr. Anucha Watcharapasorn Advisor

Assoc. Prof. Dr. Sukanda Jiansirisomboon Co-advisor

Dr. Manoch Naksata Co-advisor

ABSTRACT

In this research, a powder and ceramic fabrications of lead-free bismuth sodium zirconate $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{ZrO}_3$ (BNZ) were investigated. Initially, BNZ powder was prepared using a mixed oxide method. The mixed powder was subsequently calcined at different conditions including the temperature range from 700 to 850°C for 2 h and 800°C for 2, 4, 6 and 8 h with heating/cooling rate 5°C/min. From the results, it was found that calcined BNZ powder consisted of secondary phases of Bi_2O_3 and ZrO_2 . In order to approach the single phase of the powder, the effect of adding excess Bi_2O_3 , Na_2CO_3 and ZrO_2 was studied. It was found that Na_2CO_3 addition could decrease the secondary non-perovskite phases. As seen in this study, the optimized condition for BNZ powder preparation was BNZ/10wt% Na_2CO_3 composition calcined at 800°C for 2 h. After that, phase characterization and crystal structure determination of the

powder were carried out employing X-ray diffraction technique and Powder Cell software, respectively. The results revealed that BNZ material possessed an orthorhombic perovskite structure. Powder morphologies showed a broad particle size distribution and an energy dispersive X-ray analysis indicated the main elements in the powder were Bi, Na, Zr and O.

For BNZ ceramics, the samples were fabricated using a conventional solid-state sintering technique at 800-1,100°C for 2 h and at 900°C for 2, 4, 6 and 8 h with heating/cooling rate of 5°C/min. It was observed that BNZ ceramics had a porous microstructure and low relative density. Thus, the influence of the particle characteristics and ball milling time was examined and the study showed that the ball milling time of 72 h produced powder with a narrow size distribution, which in turn decreased the porosity, average grain size and enhanced the densification rate of ceramic. However, the relative density value of the ceramics was still rather low as compared with general ceramics ($\geq 95\%$). Sintering aids i.e. Bi_2O_3 and Na_2CO_3 were therefore added to BNZ ceramics in concentration of 1, 4, 7 and 10 wt% to improve the densification of BNZ. For sample fabrication, Bi_2O_3 - and Na_2CO_3 -doped pellets were sintered at 800-900°C for 2 h. It was found that the relative density of BNZ/4wt% Bi_2O_3 ceramic reached the typical value of the dense ceramics. Hence, the dense ceramic of BNZ compound could be prepared with the optimized condition being BNZ/4wt% Bi_2O_3 sintered milled for 72 h and at 850°C for 2 h.

Phase identification, microstructure and mechanical properties of BNZ ceramics would be discussed together with Ti ion substitution at B-site of Zr ions within the lattice $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ (BNZT) where $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$ and 0.6 mole fraction. X-ray diffraction data revealed a phase transition region due to Ti addition.

This included a single phase of orthorhombic structure for the compositions $0 \leq x \leq 0.2$, a mixed phase of orthorhombic and rhombohedral structure for $0.3 \leq x \leq 0.4$ and a single phase of rhombohedral structure for Ti-rich compositions. Besides, an inhomogeneous area in the samples could be observed by SEM images. According to the mechanical properties, BNZT ceramics showed the values not much different from those of typical ceramics and they did not depend on Ti modification. Thermal expansion results suggested that the Curie temperature of ceramics ranged about 100-150°C and decreased with increasing Ti content.

For dielectric properties at room temperature of BNZT ceramics, it was found that the relative permittivity increased when Ti concentration increased due to the phase transformation from orthorhombic to rhombohedral lattice. As for the dielectric properties as a function of the temperature, the dielectric constant values increased with temperature increment. Moreover, the phase transition temperatures observed from this result were correlated well with that of thermal expansion data. For *P-E* hysteresis loops, the data implied a rather high conductivity of BNZT ceramics. Nevertheless, their dielectric properties at low- and high electric field indicated a single domain response on applied external electric field.

In conclusion, BNZ-based ceramics could be fabricated and dielectric properties were enhanced using Ti addition. BNZT ceramic investigation has brought new knowledge in many aspects of electroceramics. In the near future, this information may be useful for further research and advanced electronic device production.

ชื่อเรื่องวิทยานิพนธ์	การประดิษฐ์และสมบัติเชิงกลและเชิงไฟฟ้าของสารประกอบที่มีบิสมัทไชเดียมเซอร์โคเนตเป็นหลัก	
ผู้เขียน	นายภาณุพงศ์ ใจบาล	
ปริญญา	วิทยาศาสตรดุษฎีบัณฑิต (วัสดุศาสตร์)	
คณะกรรมการที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์	ผศ. ดร. อนุชา วัชรภาสกร	อาจารย์ที่ปรึกษาหลัก
	รศ. ดร. สุกานดา เจริญศิริสมบูรณ์	อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม
	อ. ดร. มาโนช นาคสาทา	อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ศึกษาการสังเคราะห์ผง และการเตรียมเซรามิกไร้สารตะกั่วระบบบิสมัทไชเดียมเซอร์โคเนต $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{ZrO}_3$ (BNZ) เริ่มต้นจากการเตรียมผง BNZ โดยใช้เทคนิคการผสมออกไซด์แบบง่ายผ่านกระบวนการบดย่อยละเอียด แล้วทำการเผาแคลไซน์ด้วยอัตราขึ้นลงของอุณหภูมิเป็น 5 องศาเซลเซียส/นาที ในสภาวะแตกต่างกัน ดังต่อไปนี้ เผาที่ช่วงอุณหภูมิ 700 – 850 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เผาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2, 4, 6 และ 8 ชั่วโมง จากผลการศึกษาพบว่า ผง BNZ ยังคงประกอบด้วยเฟสปนเปื้อนของ บิสมัท และเซอร์โคเนียมออกไซด์ ดังนั้น อิทธิพลปริมาณของสารตั้งต้นที่มากเกินไป Bi_2O_3 , Na_2CO_3 และ ZrO_2 ที่มีต่อความบริสุทธิ์ของผง BNZ จึงถูกศึกษาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบว่า การเติม Na_2CO_3 ช่วยให้ผง BNZ ปราศจากการปนเปื้อนของเฟส Bi_2O_3 และ ZrO_2 จากการศึกษาดังกล่าว สภาวะที่เหมาะสมสำหรับการสังเคราะห์ คือ BNZ/10wt% Na_2CO_3 เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นตรวจสอบลักษณะเฟส และโครงสร้างผลึกโดยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์และโปรแกรม Powder Cell พบว่า ผง BNZ มีโครงสร้างผลึกเป็นแบบออร์โธโรมบิก ผลการตรวจสอบลักษณะพื้นฐานด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน และองค์ประกอบทางเคมีด้วยเทคนิคการกระจายของรังสีเอกซ์แสดงให้เห็น การกระจายตัวค่อนข้างกว้างของขนาดอนุภาคผง และมีธาตุที่เป็นองค์ประกอบหลักคือ บิสมัท ไชเดียมเซอร์โคเนียม และออกซิเจน

สำหรับการเตรียมเซรามิก BNZ โดยเทคนิคการเผาผนึกแบบดั้งเดิม ที่ช่วงอุณหภูมิ 850 – 1100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง และที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2, 4, 6 และ 8 ชั่วโมง ด้วยอัตราขึ้นลงของอุณหภูมิเป็น 5 องศาเซลเซียส/นาที พบว่า โครงสร้างทางจุลภาคของเซรามิก BNZ ประกอบด้วยรูพรุน และมีความหนาแน่นต่ำ ดังนั้น อิทธิพลลักษณะการกระจายตัวของขนาดอนุภาคขึ้นอยู่กับเวลาการบดย่อยละเอียด จึงถูกศึกษา และพบว่า ตัวอย่างผง BNZ บดย่อยละเอียดเป็นเวลา 72 ชั่วโมง มีลักษณะการกระจายตัวของขนาดอนุภาคเริ่มต้นแคบ ทำให้ขนาดรูพรุนของเซรามิกเล็กลง ขนาดเกรนเฉลี่ยลดลง และความหนาแน่นสูงสุด อย่างไรก็ตาม ความหนาแน่นเซรามิกยังต่ำ เมื่อเทียบกับเซรามิกทั่วไป จากนั้นตัวช่วยในการแน่นตัวเซรามิกระหว่างการเผาผนึก Bi_2O_3 และ Na_2CO_3 ถูกเพิ่มในเซรามิก BNZ ที่ผ่านการบดละเอียดเป็นเวลา 72 ชั่วโมง ในอัตราส่วนเป็น 1, 4, 7 และ 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เผาที่ช่วงอุณหภูมิ 800 – 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบว่าเซรามิก BNZ ที่ถูกเจือด้วย Bi_2O_3 ในปริมาณ 4 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก มีความหนาแน่นใกล้เคียงกับตัวอย่างเซรามิกทั่วไป คือ ร้อยละ 95 เปอร์เซ็นต์ ดังนั้น การเตรียมเซรามิกของสารประกอบ BNZ สามารถเตรียมได้ที่เงื่อนไข BNZ72/4wt% Bi_2O_3 เผาที่อุณหภูมิ 850 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

สำหรับลักษณะเฟส โครงสร้างทางจุลภาค และสมบัติเชิงกลของเซรามิก BNZ ในการศึกษานี้ได้อธิบายเกี่ยวกับการเจือไอออนของไททานเนียม (Ti^{4+}) ณ ตำแหน่ง B ของไอออนของเซอร์โคเนียม (Zr^{4+}) ภายในโครงโครงสร้าง $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ (BNZT) เมื่อ x มีค่าเท่ากับ 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5 และ 0.6 เศษส่วนโดยโมล รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิก BNZT แสดงให้เห็นช่วงการเปลี่ยนเฟสในช่วงต่างๆ ดังนี้ เฟสเดี่ยวของโครงสร้างออร์โธโรมบิกที่อัตราส่วน $0 \leq x \leq 0.2$, เฟสรวมกันของโครงสร้างออร์โธโรมบิกและรอมโบฮีดรอลที่อัตราส่วน $0.3 \leq x \leq 0.4$ และเฟสเดี่ยวของโครงสร้างรอมโบฮีดรอล $0.5 \leq x \leq 0.6$ นอกจากนี้ ความไม่เป็นเนื้อเดียวกันของเซรามิก BNZT ในบางบริเวณสามารถสังเกตเห็นด้วยภาพถ่ายโครงสร้างทางจุลภาคจากการศึกษาสมบัติเชิงกล พบว่า เซรามิก BNZT มีค่าสมบัติเชิงกลใกล้เคียงกับเซรามิกทั่วไป และไม่ขึ้นอยู่กับปริมาณการเจือ Ti^{4+} การศึกษาการขยายตัวทางความร้อนของเซรามิก BNZT พบว่า อุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสจากเฟอโรอิเล็กทริกเป็นพาราอิเล็กทริกของเซรามิก BNZT อยู่ในช่วง 100 ถึง 150 องศาเซลเซียส และมีแนวโน้มลดลงตามปริมาณการเจือ Ti^{4+}

ผลการศึกษาสมบัติไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิห้อง พบว่า ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเพิ่มขึ้นตามปริมาณการเจือ Ti^{4+} เนื่องจากการเปลี่ยนเฟสจากอโรธิมบิกเป็นรอมโบฮีดรอล จากการศึกษาสมบัติไดอิเล็กทริกเทียบกับอุณหภูมิ พบว่า ค่าไดอิเล็กทริกและการสูญเสียไดอิเล็กทริกเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น นอกจากนี้ อุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสจากเฟอโรอิเล็กทริกเป็นพาราอิเล็กทริกของเซรามิก BNZT ที่ได้จากการวัดสมบัติไดอิเล็กทริกสอดคล้องกับช่วงอุณหภูมิที่พบในการศึกษาการขยายตัวทางความร้อน เซรามิก BNZT ทุกอัตราส่วน แสดงลักษณะวงวนฮิสเทอรีซิสเป็นวงรีชี้ให้เห็นสภาพการนำไฟฟ้าสูงในชิ้นงาน อย่างไรก็ตาม สมบัติไดอิเล็กทริกในสนามไฟฟ้าต่ำและสูง แสดงให้เห็น การตอบสนองของโดเมนเดี่ยวๆ ของเซรามิกต่อสนามไฟฟ้าภายนอก

จากงานวิจัยนี้จึงสรุปได้ว่า สามารถผลิตเซรามิกระบบที่มีบีสมัทโซเดียมเซอร์โคเนตเป็นฐาน และสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิกถูกปรับปรุงด้วยการเจือไอออนของไททานเนียม ดังนั้นการศึกษาเซรามิกในระบบใหม่นี้ถือเป็นการสร้างองค์ความรู้ใหม่เพื่อเป็นพื้นฐาน และแนวทางในการศึกษาวิจัย และพัฒนาต่อยอดเพื่อเป็นประโยชน์ในการพัฒนาการผลิตอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ต่อไป