

ผลของตะกั่วส่วนเกินที่มีต่อโครงสร้างเฟสและโครงสร้างจุลภาคของ
ผงผลึกเลดแบเรียมไททานेट
ธีระชัย บงการณ* และ รัตน์ดิพร ลำอังกค์

**Effect of Excess PbO on Phase Formation and Microstructure of
(Pb_{0.975}Ba_{0.025})TiO₃ Powders**

Theerachai Bongkarn* and Rattiphorn Somang

ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนครสวรรค์ จังหวัดพิจิตร 65000

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

บทคัดย่อ

ในงานวิจัยนี้เป็นการศึกษาผลของการเติมตะกั่วส่วนเกินที่มีต่อโครงสร้างเฟสและโครงสร้างจุลภาคของผงผลึกเลดแบเรียมไททานेट [(Pb_{0.975}Ba_{0.025})TiO₃;(PBT2.5)] ซึ่งเตรียมโดยวิธีผสมออกไซด์ด้วยการเติมตะกั่วส่วนเกินปริมาณ -3, 0, 1, 3, 5 และ 10 wt% เพื่อหาค่าที่สูญเสียน้ำในระหว่างการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ทำการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกและโครงสร้างจุลภาคของผงผลึกเลดแบเรียมไททานेटโดยวิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometer) และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope) ตามลำดับ พบว่าผงผลึกเลดแบเรียมไททานेटที่เตรียมได้มีโครงสร้างเป็นแบบเตตระโกนอล นอกจากนี้พบการเกิดเฟสแปลกปลอมของเลดออกไซด์ (PbO), ไททานेटออกไซด์ (TiO), และเลดไดออกไซด์ (PbO₂) ในตัวอย่างที่ปริมาณตะกั่วส่วนเกินมากกว่า 1 wt% อัตราส่วน *c/a* ปริมาตรต่อหน่วยเซลล์มีค่าเพิ่มขึ้น และขนาดอนุภาคเฉลี่ยของผงผลึกมีขนาดใหญ่ขึ้นเมื่อปริมาณตะกั่วส่วนเกินเพิ่มขึ้น

คำสำคัญ : เลดแบเรียมไททานेट เตตระโกนอลลิต์ ผสมออกไซด์ ตะกั่วส่วนเกิน

Abstract

In this work, we studied the effect of excess PbO doping on the lead barium titanate powders [(Pb_{0.975}Ba_{0.025})TiO₃;(PBT2.5)]. PBT2.5 were prepared via mixed oxide method with various

of excess PbO level (-3, 0, 1, 3, 5, 10 wt%). The excess PbO added to compensates loss from evaporation during calcination at 800 °C for 1 h. The crystal structure and microstructure of lead barium titanate powders were analyzed by X-ray diffractometer (XRD) and Scanning Electron Microscope (SEM), respectively. It was found that lead barium titanate powders indexed in tetragonal structure. Furthermore, The impurities phases of lead oxide (PbO), titanium oxide (TiO), and lead dioxide (PbO₂) were detected in the higher than 1 wt% excess PbO samples. The *c/a* ratio, the cell volume were increased and average particle sizes were increased with increasing of excess PbO levels.

Keywords: lead barium titanate, tetragonality, mixed oxide, excess PbO

บทนำ

เซรามิกชนิดเฟอร์โรอิเล็กทริก (Ferroelectric) กลุ่มที่มีโครงสร้างแบบเพอร์รอฟสไกต์ (perovskite, ABO₃) มีความสำคัญมากต่อการประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรมการผลิตตัวเก็บประจุที่มีความค่าคงตัว ไดอิเล็กทริกสูง (dielectric constant, ϵ_r) ทรานสดิวเซอร์ (transducer) โซนาร์ (sonar) ตัวกรองสัญญาณ และเซนเซอร์ (sensor) เป็นต้น วัสดุที่นำมาผลิตเซรามิกประเภทนี้มากที่สุด เช่น แบเรียมไททานเนต (barium titanate, BT) เลดไททานเนต (lead titanate, PT) (Haertling, 1999)

แบเรียมไททานเนตเป็นวัสดุที่มีค่าคงตัวไดอิเล็กทริกสูง เมื่อให้กระแสไฟฟ้าจากภายนอกที่เรียกว่าการโพลิง (poling) จะสามารถจัดเรียงโดเมนภายในเกรน ซึ่งจะทำได้เซรามิกที่มีสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกและเพียโซอิเล็กทริก (Haertling, 1999) แบเรียมไททานเนตเป็นวัสดุที่มีการศึกษากันมากที่สุด และใช้งานกันอย่างกว้างขวาง ตามปกติที่อุณหภูมิห้องแบเรียมไททานเนตจะมีโครงสร้างเป็นเททระโกนอล ถ้าอุณหภูมิต่ำกว่า 0 องศาเซลเซียส แบเรียมไททานเนตมีโครงสร้างเป็นออโรธอมบิก และถ้าอุณหภูมิต่ำกว่า -90 องศาเซลเซียส แบเรียมไททานเนตจะเปลี่ยนสภาพจาก ออโรธอมบิกเป็น รอมโบฮีดรอล (Park *et al.*, 1998) แบเรียมไททานเนตมีอุณหภูมิคูรีต่ำประมาณ 120 องศาเซลเซียส (Gao *et al.*, 2007) ในขณะที่เลดไททานเนตซึ่งเป็นเซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริกอีกตัวหนึ่งมีอุณหภูมิคูรีสูงประมาณ 490 องศาเซลเซียส (Ikegami *et al.*, 1971) กล่าวคือ ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 490 องศาเซลเซียส สารจะคงสภาพเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริกมีโครงสร้างเป็นเททระโกนอล หากได้รับอุณหภูมิมากกว่า 490 องศาเซลเซียส เลดไททานเนตจะเปลี่ยนสภาพเป็นพาราอิเล็กทริกมีโครงสร้างเป็นลูกบาศก์ ในทางกลับกัน การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างจากลูกบาศก์เป็นเททระโกนอลจะเกิดขึ้นในกระบวนการเตรียมเซรามิกเลดไททานเนต โดยระหว่างที่ทำให้เซรามิกเย็นตัวลงหลังจากที่เผาซินเตอร์เซรามิกที่อุณหภูมิสูง บริเวณ

อุณหภูมิคูรี อัตราส่วน c/a มีการเปลี่ยนแปลงสูงมาก เป็นเหตุให้เซรามิกแตกตัวได้ง่าย (Udomporn and Ananta, 2003)

การเติมไอออนของแบเรียม (Ba^{2+}) ลงแทนที่ตำแหน่งบางส่วนของเลดไอออน (Pb^{2+}) ในผงผลึกเลดไททานเนตทำให้ผงผลึกที่ได้เป็นเลดแบเรียมไททานเนต ทำให้เราสามารถลดอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสและเพิ่มความเสถียรสัมพัทธ์ได้ อย่างไรก็ตามการเตรียมผงผลึกเลดแบเรียมไททานเนตที่อุณหภูมิสูงทำให้เกิดการระเหยของตะกั่วบางส่วนเป็นเหตุทำให้องค์ประกอบของเซรามิกเปลี่ยนไป ด้วยเหตุนี้การเตรียมผงผลึกเลดแบเรียมไททานเนตที่มีความบริสุทธิ์สูงจึงเป็นไปได้ยาก ทำให้งานวิจัยนี้มุ่งเน้นศึกษาผลของการเติมตะกั่วในปริมาณต่างๆ ลงในผงผลึกเลดแบเรียมไททานเนต ($Pb_{0.975}Ba_{0.025}TiO_3$) ที่มีต่อโครงสร้างจุลภาค และโครงสร้างผลึกของผงผลึกเลดแบเรียมไททานเนต เพื่อนำไปเป็นข้อมูลในการขึ้นรูปเป็นเซรามิกต่อไป

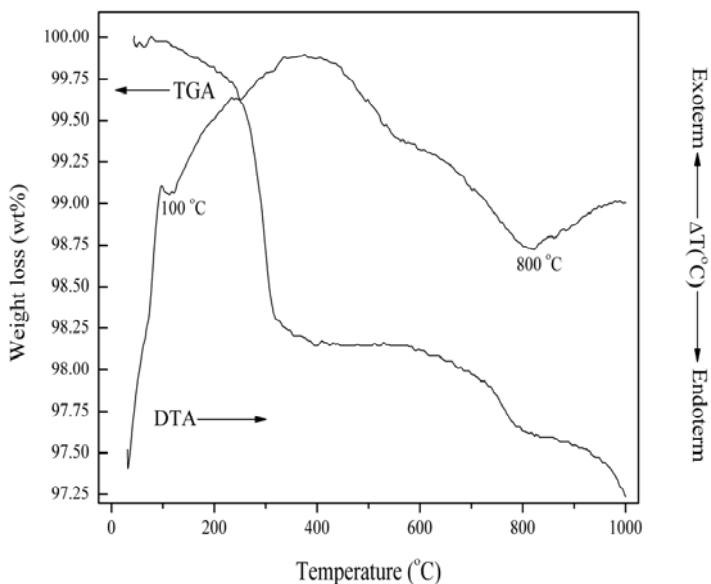
วัสดุ อุปกรณ์และวิธีการ

เตรียมผงผลึกเลดแบเรียมไททานเนตด้วยวิธีการผสมออกไซด์ เริ่มต้นจากการชั่งสารคือ เลดออกไซด์ (PbO) แบเรียมคาร์บอเนต ($BaCO_3$) และไททานเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) ที่ได้จากการคำนวณโดยใช้วิธีการทางปริมาณสารสัมพันธ์ นำสารตั้งต้นที่ชั่งได้มาผสมกันในกระป๋องพลาสติกที่มีลูกบิดทรงกลมขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 10 มิลลิเมตร เติมตะกั่วส่วนเกินในปริมาณต่างๆ คือ -3, 0, 1, 3, 5 และ 10 wt% ก่อนที่จะนำไปบดขยี้แบบลูกบด เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นนำไปอบที่อุณหภูมิ 120 องศา เป็นเวลา 6 ชั่วโมง นำสารที่แห้งแล้วมาบดอย่างหยาบ ๆ โดยใช้ครกหยก (agate) จากนั้นนำผงที่ได้มาทำการคัดขนาด (sieving) เพื่อให้ได้ขนาดอนุภาคที่มีความสม่ำเสมอ นำสารที่บดได้ใส่ในถ้วยอะลูมินา ปิดฝานำไปเผาแคลไซน์ในเตา ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง โดยอัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิเป็น 5 องศาเซลเซียสต่อนาที นำผงผลึกเลดแบเรียมไททานเนตที่ได้ตรวจสอบโครงสร้างผลึกและโครงสร้างจุลภาคด้วยวิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) จากนั้นคำนวณหาขนาดของอนุภาค และอัตราส่วน c/a นอกจากนี้ นำผงผสมของสารตั้งต้นก่อนที่จะแคลไซน์มาศึกษาสภาพทางความร้อนที่เหมาะสมด้วยเครื่องวิเคราะห์โดยใช้ผลต่างของความร้อน (DTA) และเครื่องวิเคราะห์การสูญเสียน้ำหนักโดยใช้ความร้อน (TGA)

ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

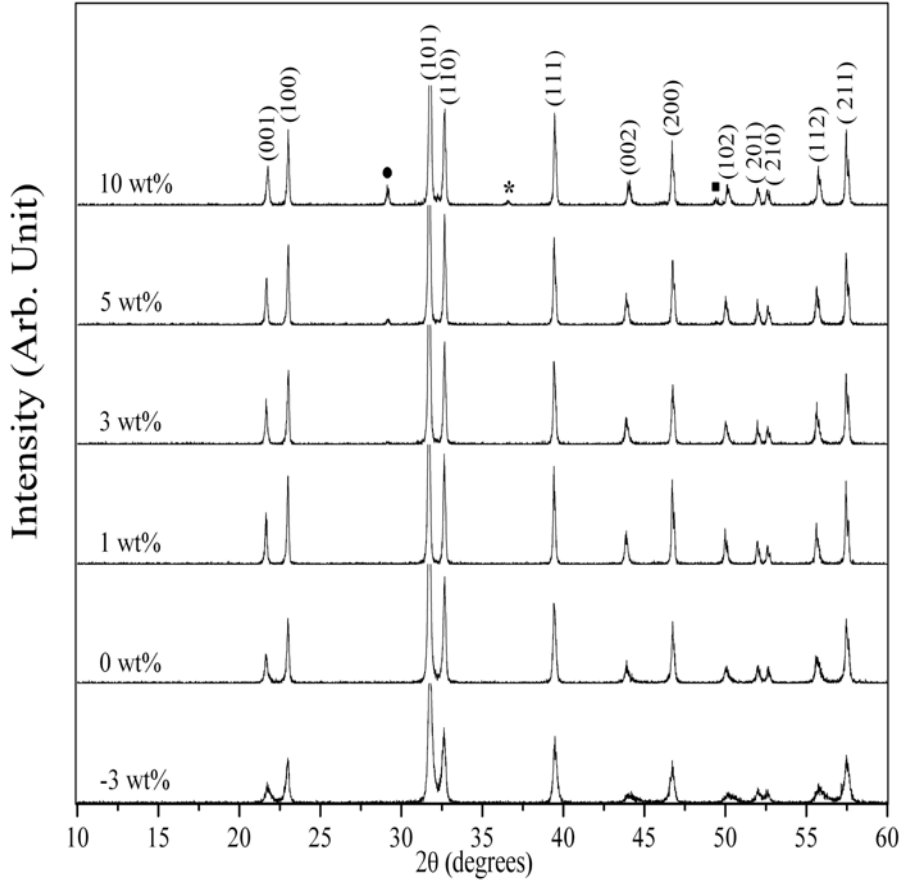
ตรวจสอบผงผสมของสารตั้งต้นระหว่างเลดออกไซด์, แบเรียมคาร์บอเนต และไททานเนียมไดออกไซด์ ด้วยวิธีการวิเคราะห์เชิงความร้อน (DTA-TGA) รูป 1 แสดงการสูญเสียน้ำหนักของผงผลึกเลดแบเรียมไททานเนต พบว่าในช่วงแรกเกิดระหว่างอุณหภูมิ 271-330 องศาเซลเซียส ซึ่งเกิดจาก

กระบวนการกำจัดพลาสติกที่ตกค้างอยู่ในกระบวนการบดย่อยแบบบด การสูญเสียในช่วงที่สองเริ่มเกิดที่อุณหภูมิ 693 องศาเซลเซียส ซึ่งสัมพันธ์กับการเปลี่ยนแปลงพีคของการเกิดปฏิกิริยาระหว่างสารตั้งต้นซึ่งเป็นปฏิกิริยาคูดความร้อน ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ซึ่งคาดว่าเกิดจากการทำปฏิกิริยาของสารตั้งต้น ดังนั้นจึงทำการเผาแคลไซน์ผงผลิตภัณฑ์แบบเตรียมไททานเนต ด้วยอุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส



รูป 1 กราฟแสดงผล DTA และ TGA ของผงผสมของสารตั้งต้น PbO, BaCO₃ และ TiO₂

รูป 2 แสดงการตรวจวิเคราะห์เฟสด้วยวิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่มีตะกั่วส่วนเกินปริมาณต่าง ๆ ของผงผลิตภัณฑ์แบบเตรียมไททานเนตที่แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง พบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ของผงผลิตภัณฑ์แบบเตรียมไททานเนตที่ตะกั่วส่วนเกินปริมาณต่าง ๆ มีตำแหน่งการเกิดพีคหลักทั้ง 12 พีคตรงกับที่ปรากฏในแฟ้มข้อมูล JCPDS หมายเลข 06-0452 (Powder Diffraction File, 2000) นอกจากนี้พบเฟสแปลกปลอมของ เลดออกไซด์ (PbO), ไททานเนตออกไซด์ (TiO), และเลดไดออกไซด์ (PbO₂) ที่ปริมาณตะกั่วส่วนเกินมากกว่า 1 wt%



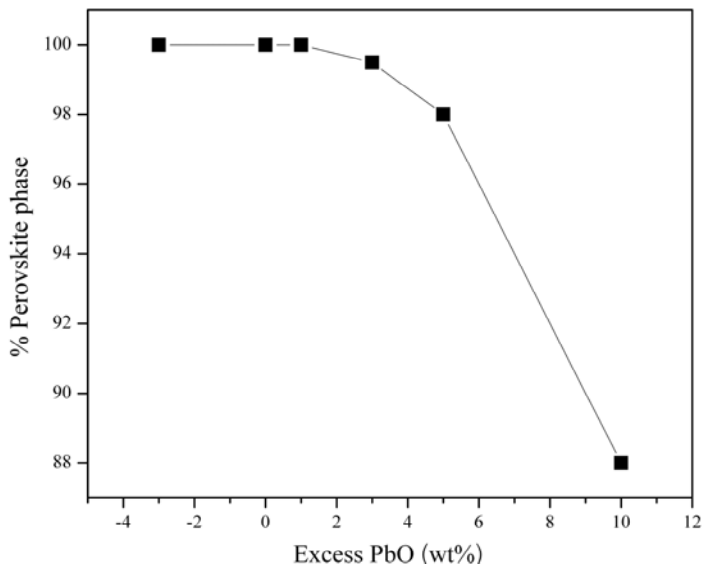
รูป 2 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงผลึกเลดแบเรียมไททานเนตที่มีตะกั่วส่วนเกิน ปริมาณต่างๆ : (●) เลดออกไซด์, (*) ไททานเนตออกไซด์ และ (■) เลดไดออกไซด์

รูป 3 แสดงค่าร้อยละความบริสุทธิ์ของผงผลึกเลดแบเรียมไททานเนต โดยใช้สมการที่ (1)

$$\% \text{ perovskite phase} = \left(\frac{I_{\text{perov}}}{I_{\text{perov}} + I_{\text{PbO}} + I_{\text{TiO}} + I_{\text{PbO}_2}} \right) \times 100 \quad (1)$$

สมการนี้ขียนนำมาใช้หาความบริสุทธิ์ของสารที่มีโครงสร้างเป็นแบบเพอโรฟสไกต์เชิงซ้อน โดย I_{perov} , I_{PbO} , I_{TiO} และ I_{PbO_2} เป็นความเข้มของพีค (101), PbO, TiO และ PbO₂ ตามลำดับ

พบว่าที่มีปริมาณตะกั่วส่วนเกิน -3, 0, 1 wt% มีความบริสุทธิ์ร้อยละ 100 และเมื่อตะกั่วส่วนเกินเพิ่มขึ้นมากกว่า 1 wt% ร้อยละความบริสุทธิ์จะมีค่าลดลง



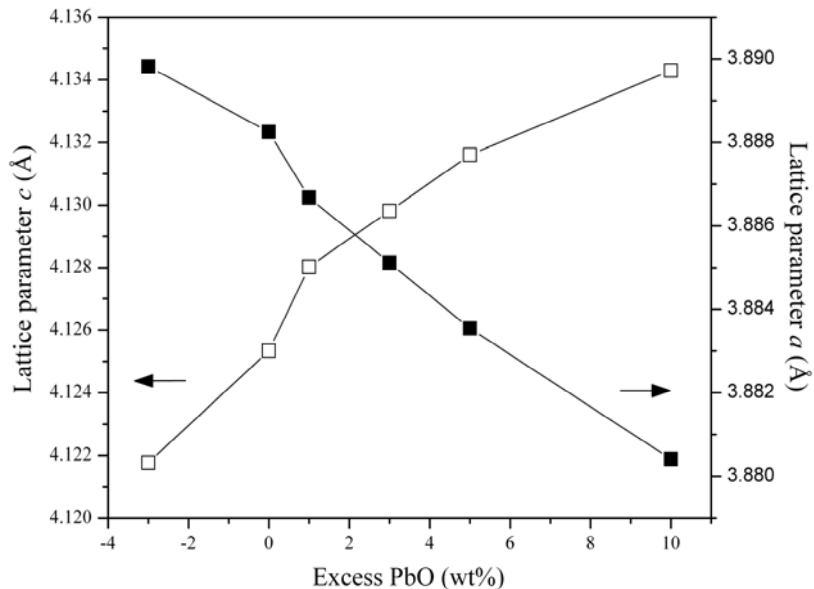
รูป 3 ร้อยละความบริสุทธิ์ของผลึกเลดแบเรียมไททานเนต ($\text{Pb}_{0.975}\text{Ba}_{0.025}\text{TiO}_3$) ที่มีตะกั่วส่วนเกินปริมาณต่างๆ

รูป 4 แสดงค่าคงที่แลตทิซ c และ a ของผลึกเลดแบเรียมไททานเนตที่คำนวณได้จากสมการที่ (2) โดยอาศัยข้อมูลจากการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์

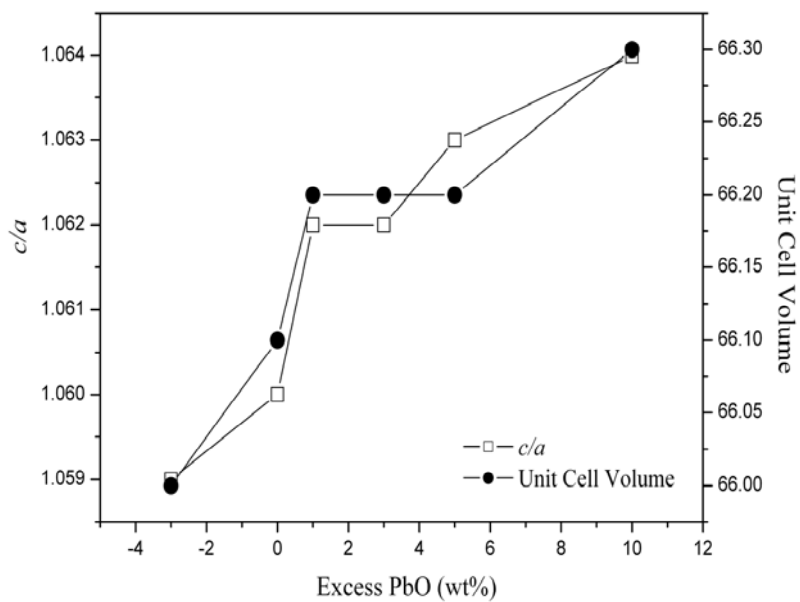
$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \tag{2}$$

สมการนี้นิยมใช้หาระยะห่างระหว่างระนาบสำหรับผลึกในระบบเตตระโกนอล (tetragonal) ซึ่งมีค่าแลตทิซ $a = b \neq c$ โดยค่า a หาได้จากพีค (100) และ (200) สำหรับค่า c หาได้จากพีค (001) และ (002)

พบว่าเมื่อปริมาณตะกั่วส่วนเกินเพิ่มขึ้น ค่าคงที่แลตทิซ c เพิ่มขึ้น ในขณะที่ ค่าคงที่แลตทิซ a ลดลง และเมื่อคำนวณหาอัตราส่วน c/a และปริมาตรของหน่วยเซลล์พบว่า ที่ปริมาณตะกั่วส่วนเกินเพิ่มขึ้นอัตราส่วน c/a และปริมาตรของหน่วยเซลล์จะมีค่าเพิ่มขึ้น ดังแสดงในรูป 5 ค่าคงที่แลตทิซ c , a และค่าเตตระโกนอลลิตีมีผลโดยตรงต่ออุณหภูมิคูรีและสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกของเซรามิกเลดแบเรียมไททานเนต (Xing *et al.*, 2003) ทั้งนี้ผู้วิจัยจะได้ศึกษากรณีดังกล่าว หลังจากนำผลึกไปขึ้นรูปเป็นเซรามิกเรียบร้อยแล้ว โดยจะรายงานความก้าวหน้าในการตีพิมพ์ครั้งต่อไป

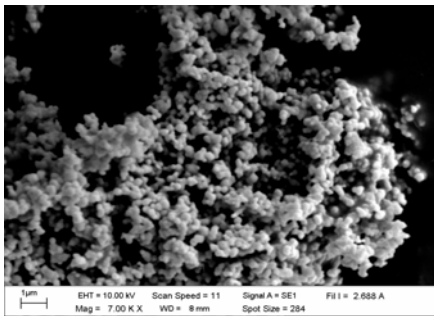


รูป 4 ค่าคงที่แลตทิซ c และ a ของผงสลิคเลดแบเรียมไททานेट ($\text{Pb}_{0.975}\text{Ba}_{0.025}\text{TiO}_3$) ที่มีตะกั่วส่วนเกินปริมาณต่าง ๆ

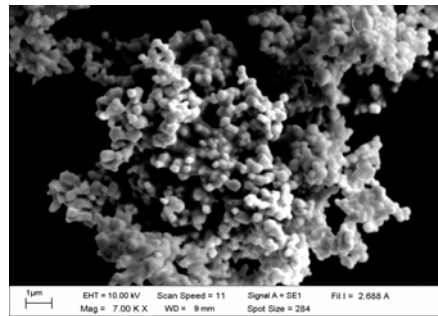


รูป 5 อัตราส่วน c/a และปริมาตรต่อหน่วยเซลล์ของผงสลิคเลดแบเรียมไททานेट ($\text{Pb}_{0.975}\text{Ba}_{0.025}\text{TiO}_3$) ที่มีตะกั่วส่วนเกินปริมาณต่าง ๆ

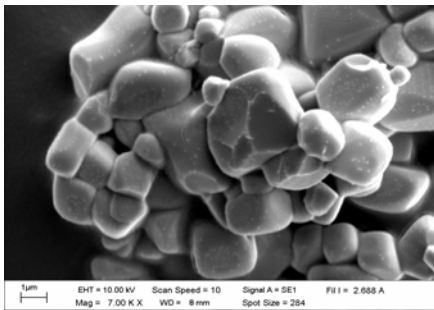
จากการศึกษาผลึกเลดแบเรียมไททานตด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดพบว่า ขนาดอนุภาคเฉลี่ยมีค่าเพิ่มขึ้น โดยมีขนาด 0.7, 0.9, 2.7, 4.0, 6.2 และ 10.8 เมื่อเติมปริมาณตะกั่วส่วนเกิน -3, 0, 1, 3, 5, และ 10 wt% ตามลำดับ อนุภาคมีการเกาะกลุ่มในลักษณะที่หลอมรวมกันมากขึ้นเมื่อเติมตะกั่วส่วนเกินปริมาณมากขึ้น ดังแสดงในรูป 6 จากการศึกษาของ Kuscer และคณะพบว่า การเติมตะกั่วส่วนเกินทำให้อุณหภูมิในการซินเตอร์ลดลง แสดงให้เห็นอย่างชัดเจนว่าเกิดการซินเตอร์ของผลึกระหว่างขบวนการแคลไซน์ในตัวอย่างที่มีตะกั่วส่วนเกิน (Kuscer *et al.*, 2007)



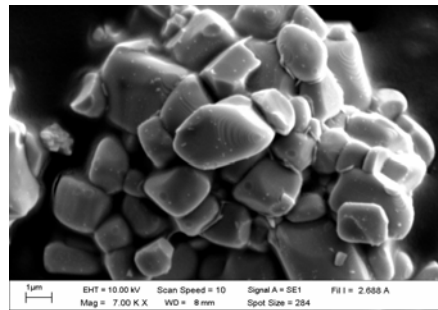
(ก)



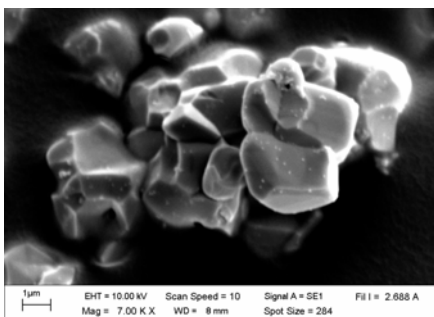
(ข)



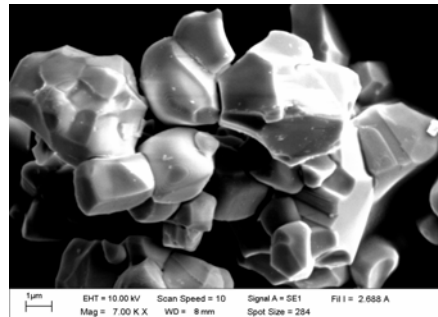
(ค)



(ง)



(จ)



(ฉ)

รูป 6 ภาพถ่ายของผง $(\text{Pb}_{0.975}\text{Ba}_{0.025})\text{TiO}_3$ เมื่อเติมปริมาณตะกั่วส่วนเกิน
(ก) -3 wt% (ข) 0 wt% (ค) 1 wt% (ง) 3 wt% (จ) 5 wt% (ฉ) 10 wt%

สรุปผลการทดลอง

จากการทดลองเตรียมผงผลึกเลดแบเรียมไททานเตที่ตะกั่วส่วนเกินปริมาณต่างๆ ด้วยวิธีการผสมออกไซด์ พบว่าโครงสร้างผลึกเป็นแบบเตตระโกนอล อัตราส่วน c/a และปริมาตรต่อหน่วยเซลล์มีค่าเพิ่มขึ้น เมื่อปริมาณตะกั่วส่วนเกินเพิ่ม อนุภาคเฉลี่ยมีขนาดเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณตะกั่วส่วนเกินเพิ่มขึ้น นอกจากนี้ยังพบการขึ้นเต๋อเกิดขึ้นระหว่างการแคลไซน์ผงผลึกในตัวอย่างที่มีตะกั่วส่วนเกิน ซึ่งจะได้ใช้เป็นแนวทางในการลดอุณหภูมิของการขึ้นเต๋อต่อไป

กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.) สำนักงานคณะกรรมการอุดมศึกษา (สกอ.) ที่สนับสนุนทุนวิจัย ขอขอบคุณภาควิชาฟิสิกส์ และ Science lab center คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนครสวรรค์ ที่สนับสนุนเครื่องมือและอุปกรณ์ในการทำวิจัย

เอกสารอ้างอิง

- Gao, L., Huang, Y., Hu, Y. and Du, H. (2007). 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, 1041 - 1046
- Haertling, G.H. (1999). Ferroelectric Ceramics: History and Technology. *Journal of the American Ceramic Society*, 82, 797 - 818
- Ikegami, S., Ueda, I. and Nagata, T. (1971). Electromechanical Properties of PbTiO_3 Ceramics Containing La and Mn. *Journal of the Acoustical Society of America*, 50, 1060 - 1066
- Kuscer, D., Korzekwa, J., Kosec, M. and Skulski, R. (2007). A- and B-compensated PLZT $x/90/10$: Sintering and Microstructural analysis. *Journal of the European Ceramic Society*. (Inpress)
- Park, Y., Cho, K. and Kim, H.G. (1998). Effect of Internal Stress on Physical Temperature Characteristics of Cerium-Doped and Gadolinium-Doped Barium Titanate Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 81(7), 1893 - 1899.
- Powder Diffraction File, Card No. 06-0452. (2000). Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) PDF-4, International Center for Diffraction Data (ICDD).
- Udomporn, A. and Ananta, S. (2003). Effect of Calcination Condition on Phase Formation and Particle Size of Lead Titanate Powders Synthesized by the Solid-State Reaction. *Material Letters*, 58, 1154 - 1159.
- Xing, X., Deng, J., Zhu, Z. and Liu, G. (2003). Solid Solution $(\text{Ba}_{1-x}\text{Pb}_x)\text{TiO}_3$ and its Thermal Expansion. *Journal of Alloys and Compounds*, 355, 1 - 3.