

<b>Thesis Title</b>	Phase Transformations in Lead Barium Zirconate	
	Ceramics	
<b>Author</b>	Mr. Theerachai Bongkarn	
<b>Degree</b>	Doctor of Philosophy (Materials Science)	
<b>Thesis Advisory Committee</b>	Assoc. Prof. Dr. Gobwute Rujijanagul	Chairperson
	Prof. Dr. Tawee Tunkasiri	Member
	Assoc. Prof. Dr. Narin Sirikulrat	Member
	Asst. Prof. Dr. Torranin Chairuangstri	Member

### ABSTRACT

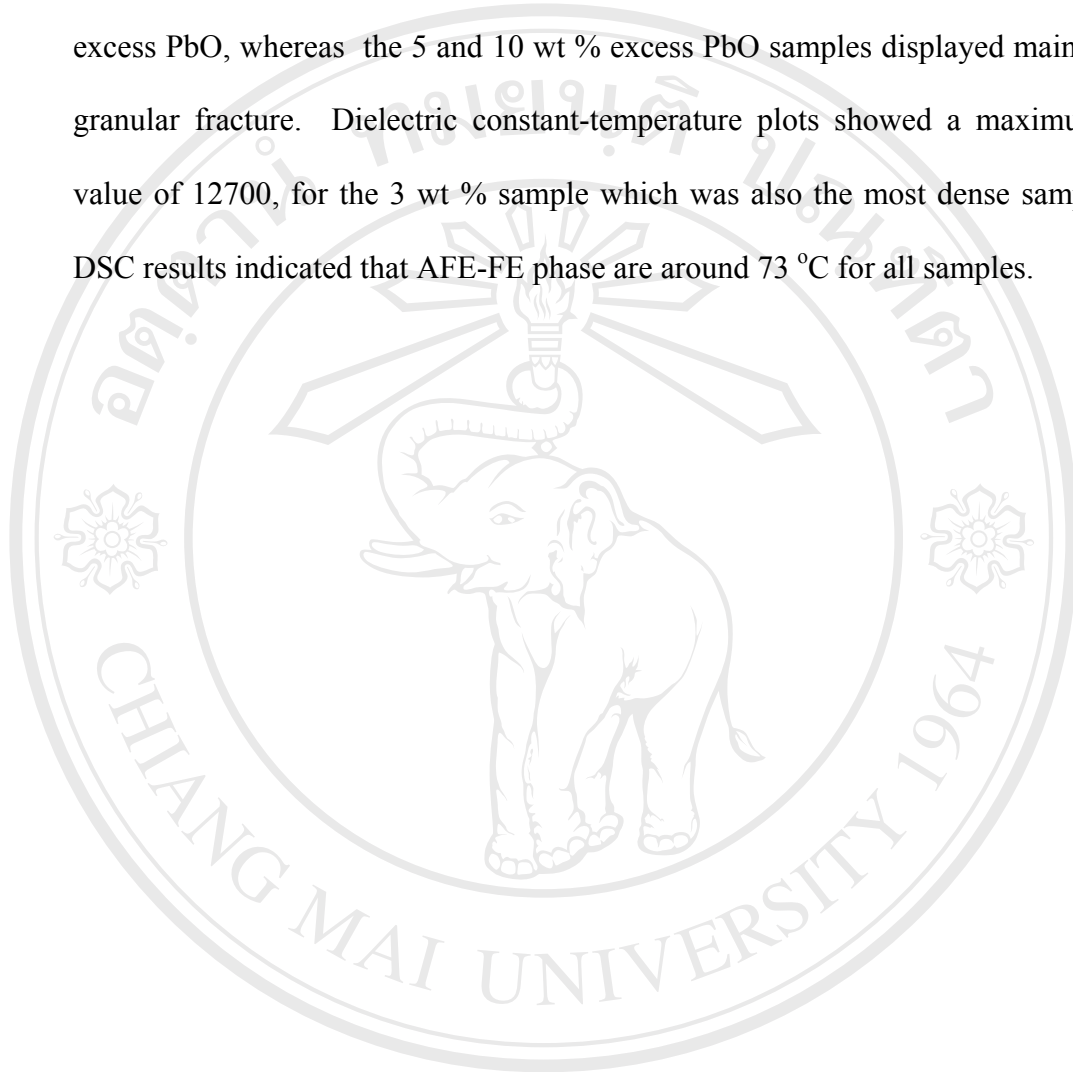
In this study, two major aspects have been carried out in order to study the phase transformation of lead barium zirconate,  $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{ZrO}_3$  ceramics.

Firstly,  $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{ZrO}_3$  ceramics for the composition range  $0 \leq x \leq 0.30$  were prepared by mixed oxide solid state reaction method with calcination temperature 1000 °C for 1 h and sintering temperature 1300 °C for 3 h. Phase formation, densification, microstructure, piezoelectric and mechanical properties were studied as a function of compositions  $x$ . Permittivity, dilatometric and calorimetric measurements were used for studying the details of AFE-FE and FE-PE phases transitions. It was found that the density of the ceramics decreases with increasing amount of  $\text{Ba}^{2+}$ , whilst the average grain sizes are between 1 to 2.3  $\mu\text{m}$ . The structure

of as-calcined powder revealed that the fraction of the orthorhombic phase is decreasing with increasing  $\text{Ba}^{2+}$  content. The  $d_{33}$  values of the samples increases from  $\sim 0$  to 87 pC/N with increasing  $\text{Ba}^{2+}$  concentration from  $x = 0$  to 0.30. The mechanical properties of the ceramics were studied by Vickers and Knoop microhardness testers. The values of Vickers and Knoop hardness are in the range of 4.10 - 6.48 and 4.15 - 5.67 GPa, respectively. The AFE-FE and FE-PE phase transition temperatures progressively decreases with continuously increasing  $\text{Ba}^{2+}$  concentration. The AFE-FE phase transition is detected for compositions  $0.00 \leq x \leq 0.10$ . The maximum dielectric constant gradually increases with increasing of compositions  $x$  up to 0.20. For higher  $\text{Ba}^{2+}$  concentration, the lowering of maximum dielectric values is accompanied by progressive broadening of the permittivity peak. The linear thermal expansion curve transforms from the AE-FE phase accompanied by a large volume expansion, and further transforms to the PE phase accompanied by small volume contraction. The enthalpy obtained by DSC method indicated that the proportion of FE:PE phase in samples gradually decrease with increasing of  $\text{Ba}^{2+}$  content.

Secondly, polycrystalline samples of  $(\text{Pb}_{0.90}\text{Ba}_{0.10})\text{ZrO}_3$  (PBZ10) were prepared by a mixed oxide, solid-state reaction method. Excess PbO (-1.5, 0, 1, 3, 5 or 10 wt %) was introduced prior to powder calcination to compensate for any PbO that may have been lost from the samples due to volatilisation during heat treatments. X-ray diffraction revealed that, compared to samples made from stoichiometric starting mixtures, a starting excess of PbO of  $\geq 1$  wt % increased the proportion of the rhombohedral PBZ10 phase which coexisted with the antiferroelectric orthorhombic phase. Microstructurally, excess PbO produced an increase in average grain size,

from  $\sim 1 \mu\text{m}$  for no excess to  $\sim 3.6 \mu\text{m}$  for 1 wt % excess PbO. The fractured surfaces indicated predominantly intra-granular fracture in samples with lower 3 wt % excess PbO, whereas the 5 and 10 wt % excess PbO samples displayed mainly inter-granular fracture. Dielectric constant-temperature plots showed a maximum peak value of 12700, for the 3 wt % sample which was also the most dense sample. The DSC results indicated that AFE-FE phase are around  $73 \text{ }^\circ\text{C}$  for all samples.



ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่  
Copyright © by Chiang Mai University  
All rights reserved

ชื่อเรื่องวิทยานิพนธ์

การเปลี่ยนวัฏภาคในเซรามิกเลดแบเรียมเซอร์โคเนต

ผู้เขียน

นายธีระชัย บงการณ

ปริญญา

วิทยาศาสตรดุษฎีบัณฑิต(วัสดุศาสตร์)

คณะกรรมการที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์

รศ. ดร. กอบวุฒิ รุจินากุล

ประธานกรรมการ

ศ. ดร. ทวี ตันขศิริ

กรรมการ

รศ. ดร. นรินทร์ สิริกุลรัตน์

กรรมการ

ผศ. ดร. ชรณินทร์ ไชยเรืองศรี

กรรมการ

บทคัดย่อ

ในงานวิจัยนี้ได้มุ่งความสนใจในการศึกษาไปที่ 2 ประเด็นหลักเพื่อศึกษาการเปลี่ยนวัฏภาคในเซรามิกเลดแบเรียมเซอร์โคเนต ( $\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x\text{ZrO}_3$  (PBZ) โดยประเด็นแรกได้ศึกษาการเปลี่ยนวัฏภาคของ PBZ ที่มีปริมาณแบเรียมต่างกัน ตั้งแต่ 0 ถึง 0.30 โมล เติรมเซรามิกด้วยวิธีปฏิกิริยาของแข็งผลสมออกไซด์ เผาแคลไซต์ที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส นาน 1 ชั่วโมง และ เผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1300 องศาเซลเซียส นาน 3 ชั่วโมง จากนั้นศึกษาผลของปริมาณแบเรียมในเซรามิกที่มีต่อการเปลี่ยนวัฏภาค ความหนาแน่น โครงสร้างจุลภาค สมบัติเพียโซอิเล็กทริก และสมบัติเชิงกล ศึกษาการเปลี่ยนวัฏภาคจากแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก-เฟอร์โรอิเล็กทริก (AFE-FE) และจากเฟอร์โรอิเล็กทริก-พาราอิเล็กทริก (FE-PE) ด้วยการวัดสภาพยอมสัมพัทธ์ การขยายตัวทางความร้อน และการเปลี่ยนแปลงของเอนทัลปี พบว่าความหนาแน่นของเซรามิกลดลงเมื่อปริมาณของแบเรียมเพิ่มขึ้น ในขณะที่ขนาดเกรนเฉลี่ยอยู่ระหว่าง 1 ถึง 2.3 ไมโครเมตร ผง PBZ ที่ได้จากการเผาแคลไซต์ จะมีอัตราส่วนของวัฏภาคออโรโธรมบิกลดลงเมื่อปริมาณแบเรียมเพิ่มขึ้น ค่า  $d_{33}$  เพิ่มขึ้นจาก 0 ถึง 87 pC/N เมื่อปริมาณแบเรียมเพิ่มจาก 0 ถึง 0.30 โมล ความแข็งแบบวิกเกอร์และแบบนูป ซึ่งวัดค่าโดยใช้เครื่องวัดความแข็งแบบวิกเกอร์และแบบนูป อยู่ในช่วง 4.10-6.48 และ 4.15-5.67 GPa ตามลำดับ ส่วนอุณหภูมิของการเปลี่ยนวัฏภาคของ AFE-FE และ FE-PE เพิ่มขึ้น

อย่างต่อเนื่องเมื่อปริมาณของแบเรียมเพิ่มขึ้น โดยที่การเปลี่ยนวัฏภาคจาก AFE-FE จะพบใน เซรามิกที่มีปริมาณแบเรียมอยู่ระหว่าง 0 ถึง 0.10 โมล และพบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กตริกมากที่สุด เพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณแบเรียมจนถึง 0.20 โมล แล้วลดลงเมื่อปริมาณแบเรียมมากกว่านี้ การเปลี่ยนวัฏภาคจาก AFE-FE ทำให้เกิดการขยายตัวทางความร้อน ในขณะที่การเปลี่ยนวัฏภาค จาก FE-PE ทำให้เกิดการหดตัวทางความร้อน และจากผลการวัดค่าความเปลี่ยนแปลงของเอนทัลปี พบว่าสัดส่วนของวัฏภาค FE ต่อวัฏภาค PE ค่อยๆลดลงเมื่อปริมาณแบเรียมเพิ่มขึ้น

ประเด็นที่สองได้ศึกษาการเปลี่ยนวัฏภาคเซรามิก  $(\text{Pb}_{0.90}\text{Ba}_{0.10})\text{ZrO}_3$  (PBZ10) ซึ่งเตรียม ด้วยวิธีปฏิกิริยาของแข็ง เพื่อทดแทนปริมาณตะกั่วที่สูญเสียระหว่างการเผาแคลไซน์และซินเตอร์ ก่อนที่จะเผาแคลไซน์ ได้เพิ่มปริมาณเติมตะกั่วส่วนเกินร้อยละ -1.5, 0, 1, 3, 5 และ 10 โดยน้ำหนัก จากผลการตรวจสอบวัฏภาคด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) พบว่าเซรามิกมี โครงสร้างร่วมกันระหว่างอโรธอมบิกและรอมโบฮีดรอล และด้วยการเพิ่มปริมาณตะกั่วส่วนเกิน ร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก จะทำให้อัตราส่วนของวัฏภาครอมโบฮีดรอลเพิ่มมากขึ้น นอกจากนี้เมื่อเพิ่ม ปริมาณตะกั่วส่วนเกินร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก ยังพบว่าขนาดเกรนเฉลี่ยเพิ่มขึ้นจาก 1 ไมโครเมตร เป็น 3.6 ไมโครเมตร ผิวรอยหักของเซรามิกที่มีปริมาณตะกั่วส่วนเกินน้อยกว่า 3 เปอร์เซ็นต์โดย น้ำหนัก จะมีผิวรอยหักผ่าเกรน ในขณะที่ผิวรอยหักของเซรามิกที่มีปริมาณตะกั่วส่วนเกินมากกว่า 5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก จะมีผิวรอยหักผ่านตามขอบเกรน เซรามิกที่มีปริมาณตะกั่วส่วนเกินเป็น ร้อยละ 3 โดยน้ำหนัก จะมีค่าความหนาแน่นมากที่สุด และยังพบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กตริกมีค่าสูงที่สุด เป็น 12700 ส่วนการศึกษาการเปลี่ยนแปลงของเอนทัลปีพบว่าการเปลี่ยนวัฏภาคจาก AFE-FE จะ เกิดขึ้นที่อุณหภูมิประมาณ 73 องศาเซลเซียส ในทุกชิ้นงาน