

## CHẾ TẠO HỆ GỐM KHÔNG CHỈ ĐỊNH HƯỚNG $0,8\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3 - 0,2\text{Bi}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiO}_3$

Lê Đại Vương\*, Đào Anh Quang, Đặng Anh Tuấn, Nguyễn Ngọc Trác, Nguyễn Khánh Quang,  
Võ Thị Thanh Kiều, Đào Duy Hồng Ngọc

Trường Cao đẳng Công nghiệp Huế, 70 Nguyễn Huệ, Huế, Việt Nam

\* Tác giả liên hệ Lê Đại Vương <ledaivuonqgb@gmail.com>

(Ngày nhận bài: 29-7-2019; Ngày chấp nhận đăng: 21-10-2019)

**Tóm tắt.** Trong nghiên cứu này, các khuôn  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  (BiT) được tổng hợp bằng phương pháp muối nóng chảy trong hỗn hợp  $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{K}_2\text{CO}_3$ . Các khuôn BiT hình thành và phát triển tốt tại nhiệt độ nung 1050 °C với hình dạng tấm rõ ràng với kính thước trung bình khoảng 5–20  $\mu\text{m}$  và độ dày khoảng 0,5–1  $\mu\text{m}$ . Từ các khuôn BiT trên, chúng tôi đã nghiên cứu chế tạo gốm không chỉ định hướng  $0,8\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3 - 0,2\text{Bi}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiO}_3$  sử dụng kỹ thuật định hướng. Ảnh hưởng của nhiệt độ thiêu kết đến cấu trúc và độ định hướng của hệ gốm đã được khảo sát. Tất cả các mẫu gốm đều có pha perovskite tinh khiết với cấu trúc pha mặt thoi trong vùng nhiệt độ thiêu kết từ 950 đến 1050 °C. Tại 1050 °C, hệ gốm có tính chất vật lý tốt nhất: khối lượng riêng của gốm là 5,94 g/cm<sup>3</sup> (đạt 98,84% giá trị lý thuyết) và độ định hướng đạt giá trị cao nhất là 65%.

**Từ khóa:**  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ , BNKT,  $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{K}_2\text{CO}_3$ , gốm không chỉ

## Synthesis of textured $0.8\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3 - 0.2\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$ lead-free ceramics

Le Dai Vuong\*, Dao Anh Quang, Dang Anh Tuan, Nguyen Ngoc Trac, Nguyen Khanh Quang,  
Vo Thi Thanh Kieu, Dao Duy Hong Ngoc

Hue Industrial College, 70 Nguyen Hue St., Hue, Vietnam

\* Correspondence to Le Dai Vuong <ledaivuonqgb@gmail.com>

(Received: 29 July 2019; Accepted: 21 October 2019)

**Abstract.** In this study,  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  templates were synthesized using the molten salt method in  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  and  $\text{K}_2\text{CO}_3$  fluxes. The as-prepared  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  templates are composed of plate-like morphologies of lengths 5–20  $\mu\text{m}$  and widths 0.5–1  $\mu\text{m}$  at the heating temperature of 1050 °C. From these  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  templates, we studied the synthesis of textured  $0.8\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3 - 0.2\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$  lead-free ceramics by employing the template grain growth method. The effect of sintering temperature on the structure, microstructure, and degree of orientation of the ceramic materials was investigated. The results show that all the ceramic samples have a pure perovskite phase with a rhombic phase structure in the sintering temperature range from 950 to 1050 °C. At the optimum temperature of 1050 °C, the ceramics exhibit the best physical properties such as density (5.94 g/cm<sup>3</sup>) (the relative density is 98.84% of the theoretical value). The degree of orientation of the synthesized ceramics has the highest values of 65%.

**Keywords:**  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ , BNKT,  $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{K}_2\text{CO}_3$ , lead-free ceramics

## 1 Mở đầu

Hơn 60 năm qua, vật liệu sắt điện được nghiên cứu rộng rãi cả về phương diện nghiên cứu cơ bản lẫn ứng dụng do những hiệu ứng vật lý quan trọng của chúng như tính sắt điện, áp điện, hỏa điện và hiệu ứng quang phi tuyến. Các vật liệu này có khả năng ứng dụng để chế tạo tụ điện, bộ nhớ dung lượng lớn và các biến tử siêu âm công suất [1-5]. Trong số các vật liệu này, vật liệu  $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$  (PZT) được quan tâm hơn cả do nó có các tính chất áp điện tuyệt vời [4-6]. Tuy nhiên, việc sử dụng các vật liệu chứa chì đang gây ra những vấn đề môi trường nghiêm trọng do độc tính của chì. Vì vậy, việc phát triển các hệ vật liệu không chì với các tính chất áp điện tốt để thay thế cho PZT đang được đặt ra bức thiết. Gần đây, các vật liệu không chì đã trở thành đối tượng nghiên cứu chính và đã có nhiều vật liệu được chế tạo bao gồm các sắt điện có cấu trúc perovskite, cấu trúc Wofram bronze, và cấu trúc lớp Bismuth [7-10]. Trong số này, các vật liệu sắt điện perovskite có tính áp điện cao hơn cả, như hệ gốm trên cơ sở  $\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3$  [8],  $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{NbO}_3$  [10-12] và  $\text{BaTiO}_3$  [13, 14]. Về cơ bản, tính chất áp điện của các vật liệu không chì vẫn kém hơn hẳn so với vật liệu chứa chì.

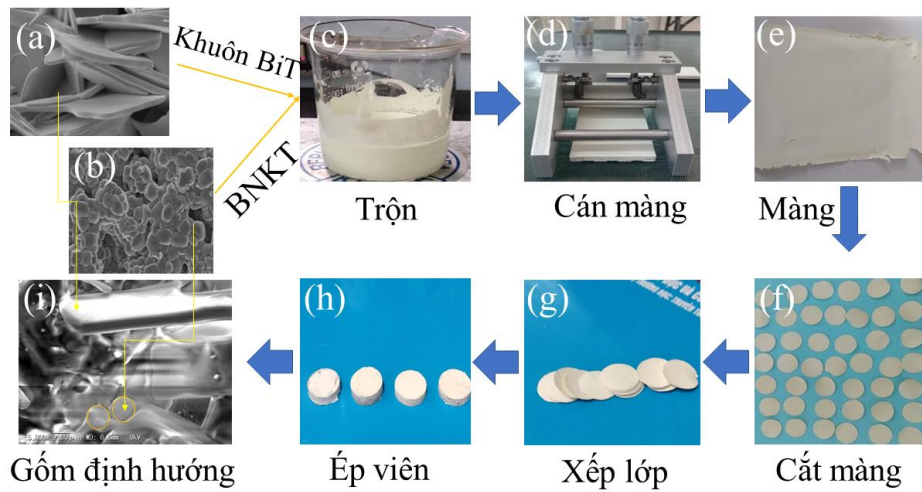
Trong các vật liệu gốm truyền thống, các hạt có định hướng ngẫu nhiên và các tính chất đo được chính là giá trị trung bình của tất cả các hạt. Các tính chất của gốm (đa tinh thể) luôn nhỏ hơn so với của gốm đơn tinh thể. Gần đây, công nghệ được sử dụng để định hướng sự phát triển tinh thể của vật liệu (tức là sự sắp xếp cùng hướng trục tinh thể trong các hạt theo một định hướng xác định) được gọi là kỹ thuật định hướng (texturing engineering). Vì vậy, các tính chất áp điện của chúng lớn hơn so với của gốm truyền thống [8]. Cho đến nay, kỹ thuật định hướng được xem là chìa khóa để nâng cao các hệ số áp điện của các hệ vật liệu không chì [15]. Có nhiều phương pháp được đưa ra nhằm sắp xếp trật tự các hạt trong gốm để từ đó kiểm soát sự phát triển định hướng của chúng. Có thể kể đến là

phương pháp rèn nóng (Hot forge), định hướng bằng từ trường (Magnetic orientation) và kéo tấm (Tape casting) [16]. Ngoài những phương pháp kể trên, phương pháp phát triển hạt trên cơ sở khuôn định hướng được sử dụng nhiều nhất vì nó hiệu quả và không đòi hỏi đầu tư trang thiết bị lớn. Bài báo “Nghiên cứu chế tạo hệ gốm không chì định hướng  $0,8\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3 - 0,2\text{Bi}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiO}_3$ ” sử dụng phương pháp triển hạt trên cơ sở khuôn định hướng  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ .

## 2 Thực nghiệm

Trong nghiên cứu này, các khuôn  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  được tổng hợp từ các oxit  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (Merck, 99%),  $\text{TiO}_2$  (Merck, 99%) bằng phương pháp muối nóng chảy [17] với sự hỗ trợ của hỗn hợp muối  $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{K}_2\text{CO}_3$ . Sơ đồ chế tạo gốm định hướng  $0,8\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3 - 0,2\text{Bi}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiO}_3$  (BNKT) được trình bày trên Hình 1. Bột  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  (Hình 1a) và bột  $0,8\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3 - 0,2\text{Bi}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiO}_3$  đã được xác định trước được trộn với nhau và được nghiền bi trong 20 giờ trong môi trường ethanol. Sau đó, bột được sấy khô và nung sơ bộ ở  $850^\circ\text{C}$  trong 2 giờ để tạo thành hợp chất BNKT (Hình 1b). Chất kết dính (10% khối lượng) được trộn với hỗn hợp trên và khuấy từ trong thời gian 1 giờ (Hình 1c) sao cho tạo ra một dung dịch huyền phù đồng nhất. Sau đó, cán dung dịch trên các tấm gạch men hoặc tấm kính với độ dày khoảng vài trăm micro mét tạo thành những tấm mỏng (Hình 1d). Các màng này được để khô tự nhiên ở nhiệt độ phòng trong 24 giờ (Hình 1e). Sau đó, các màng được cắt hình tròn có đường kính 12 mm (Hình 1f) và được xếp chồng với nhau khoảng 40–45 lớp màng (Hình 1g), sau đó ép tạo thành viên gốm có độ dày khoảng 2 mm với đường kính 12 mm (Hình 1h). Gốm được thiêu kết tại các nhiệt độ 950, 1000, 1050, 1100  $^\circ\text{C}$  trong 3 giờ.

Khối lượng riêng gốm của các mẫu được xác định bằng phương pháp Archimedes. Sự hình thành pha của vật liệu được nghiên cứu bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (D8 ADVANCE), vi



**Hình 1.** Sơ đồ chế tạo gốm  $0,8\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3 - 0,2\text{Bi}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiO}_3$  định hướng

cấu trúc của các mẫu được chụp bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM, HITACHI S-4800).

Để xác định mức độ định hướng của gốm ở các nhiệt độ thiêu kết khác nhau, hệ số định hướng ( $f$ ) [18] đã được tính toán bằng phương trình (1) và sử dụng phổ nhiễu xạ tia X trong phạm vi  $2\theta = 20\div 70^\circ$ .

$$f = \frac{P - P_0}{1 - P_0} \quad (1)$$

trong đó  $P = \frac{\sum I(00l)}{\sum I(hkl)}$ ,  $P_0 = \frac{\sum I(00l)}{\sum I(hkl)}$  trong khi  $\sum I(00l)$  và  $\sum I(hkl)$  là tổng của cường độ định nhiễu xạ (00l) và (hkl), và  $P_0$  là giá trị của  $P$  đối với mẫu gốm không định hướng được chế tạo theo phương pháp gốm truyền thống.

### 3 Kết quả và thảo luận

#### 3.1 Chế tạo khuôn $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$

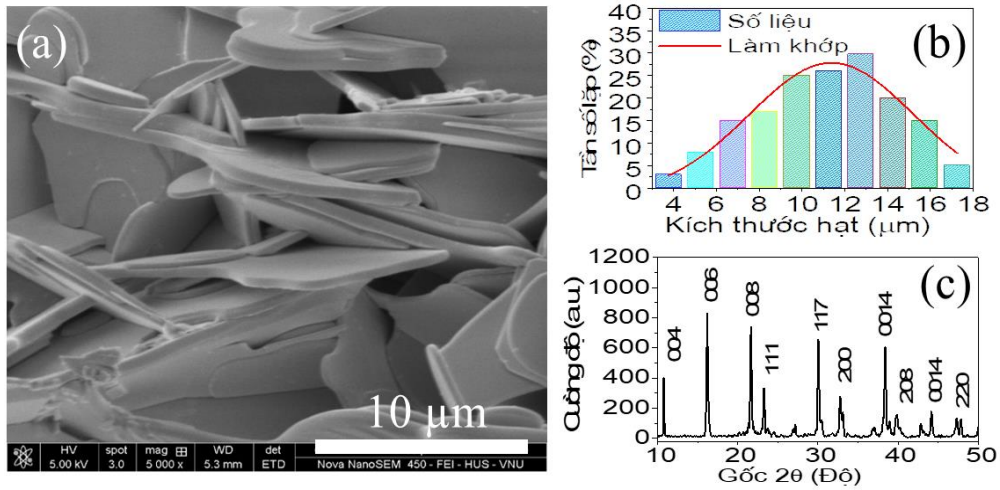
Hình 2 là ảnh SEM và giản đồ nhiễu xạ tia X của khuôn  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  (BiT) được nung tại  $1050^\circ\text{C}$ . Như có thể thấy trên Hình 2a, hình ảnh vi cấu trúc của khuôn  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  hình thành và phát triển tốt tại nhiệt độ nung  $1050^\circ\text{C}$  có dạng giống như tấm, kính thước trung bình khoảng  $5\text{--}20\ \mu\text{m}$  và độ dày khoảng  $0,5\text{--}1\ \mu\text{m}$  (Hình 2b). Sự kết tinh và hình thành pha của mẫu  $\text{Bi}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  thiêu kết tại  $1050^\circ\text{C}$  được đánh giá bằng nhiễu xạ tia X (Hình 2c). Nghiên cứu cho thấy

rõ ràng mẫu  $\text{Bi}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  có cấu trúc perovskite mặt thoi và không có tạp chất và sự có mặt của các đỉnh ở các  $2\theta$   $10,78^\circ$ ;  $16,18^\circ$ ;  $21,65^\circ$ ;  $23,27^\circ$ ;  $30,05^\circ$ ;  $32,75^\circ$ ;  $38,39^\circ$ ;  $47,27^\circ$ ;  $51,47^\circ$  và  $56,96^\circ$ , tương ứng với các đỉnh nhiễu xạ (004), (006), (008), (111), (117), (200), (0014), (208), (2014) và (371) của  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  [19, 20].

Theo Ebrahimi [21], phương pháp tổng hợp muối nóng chảy có thể trải qua bốn quá trình sau: phản ứng rắn và tạo mầm hình thành tấm, hình thành cấu trúc như các hạt giống tấm, khuếch tán và tạo góc mầm, khuếch tán và sự phát triển epitaxy. Kimura [22] đã chế tạo các hạt giống tấm  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  theo phương pháp tổng hợp muối nóng chảy. Các tác giả trên cho rằng các tấm hình thành theo hai giai đoạn: phản ứng và hạt tăng trưởng. Trong giai đoạn phản ứng, các hạt phản ứng hòa tan trong muối nóng chảy và các nền mầm hình thành. Khi các hạt phản ứng hết, giai đoạn phát triển tấm bắt đầu. Các oxit  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  và  $\text{TiO}_2$  có thể phản ứng để tạo thành các hạt giống tấm  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  khi nhiệt độ nung  $800^\circ\text{C}$  cao hơn so với nhiệt độ Eutectic của hỗn hợp muối. Chính vì vậy, hỗn hợp ban đầu dễ dàng phản ứng trong hỗn hợp muối [21] theo phương trình:



Theo Kimura và cộng sự [23],  $\text{Bi}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  hình thành khi hai chất phản ứng có tốc độ hòa tan



Hình 2. Ảnh SEM và giản đồ nhiễu xạ tia X của khuôn  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  được nung tại  $1050^\circ\text{C}$  trong 2 giờ

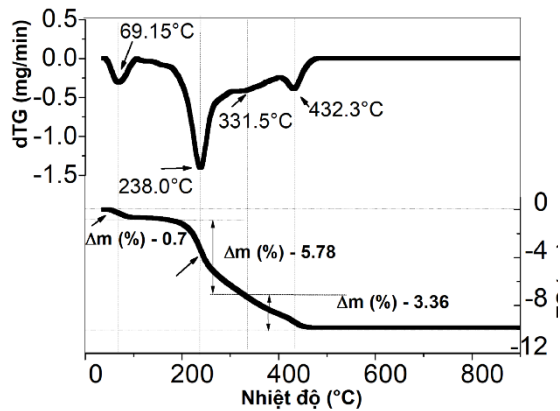
tương đương trong muối nóng chảy. Do đó, khi bắt đầu phản ứng, tùy thuộc vào mức độ tương tác giữa  $\text{Bi}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  và muối nóng chảy,  $\text{Bi}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  hình thành và tinh thể của nó phát triển dọc theo mặt phẳng (00l).

### 3.2 Chế tạo gốm không chì định hướng $0,8\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3 - 0,2\text{Bi}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiO}_3$ sử dụng khuôn $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$

Như đã trình bày ở Hình 1 về sơ đồ chế tạo hệ gốm không chì định hướng  $0,8\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3 - 0,2\text{Bi}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiO}_3$ , chúng tôi đã sử dụng khuôn  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  và bột BNKT ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ) làm nguyên liệu ban đầu. Các hạt  $0,8\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3 - 0,2\text{Bi}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiO}_3$  sẽ lấp đầy khoảng trống giữa khuôn mẫu  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  và ngăn chặn sự sắp xếp sát lại của các hạt BiT, tức là tránh sự tiếp xúc trực tiếp giữa các hạt BiT với nhau [24]. Trong quy trình này cần lưu ý là việc bổ sung các chất liên kết để cán màng là cần thiết, nhưng sự tồn tại chúng trong gốm ảnh hưởng đến cấu trúc, vì cấu trúc và các tính chất của gốm. Do đó, trong quá trình nung thiêu kết cần loại bỏ nó ra khỏi gốm.

Theo giản đồ phân tích nhiệt DTA và TGA của màng BNKT (Hình 3), đường cong DTA có các đỉnh hấp thụ nhiệt tại  $69,15^\circ\text{C}$ , tương ứng với sự bay hơi nước (loại bỏ các phân tử nước) trong mẫu [25], khối lượng của mẫu giảm khoảng 0,7%. Vùng chuyển tiếp thứ hai ở khoảng  $238^\circ\text{C}$ , có thể liên

quan đến việc giải phóng các nhóm acetyl [26], tổng khối lượng giảm tương ứng với giai đoạn này khoảng 5,78%. Đỉnh tỏa nhiệt thứ ba tại  $331,51^\circ\text{C}$ , do sự suy giảm cấu trúc các lớp màng [27]. Ở giai đoạn cuối, các lớp màng phân hủy thành oxit carbon và hydrocarbon dễ bay hơi ở nhiệt độ trên  $360^\circ\text{C}$  với đỉnh tỏa nhiệt ở  $432,3^\circ\text{C}$ . Trong thực tế, việc sử dụng nhiệt độ khử chất hữu cơ tại  $432,3^\circ\text{C}$  và ủ trong 2 giờ sẽ không cho mẫu có các tính chất như mong muốn. Vấn đề này có thể do khi phân tích DTA và TGA, nhiệt độ được tăng đều với tốc độ  $10^\circ\text{C}/\text{phút}$  và không có thời gian lưu nhiệt, vì vậy với một khối lượng mẫu nhỏ, trong thời gian này phản ứng tạo pha đã xảy ra. Tuy nhiên, đối với



Hình 3. Giản đồ phân tích nhiệt DTA và TGA của màng BNKT

khối lượng mẫu lớn và nhiệt độ nung sơ bộ 432,3 °C thì 2 giờ là không đủ để loại bỏ các chất kết dính hữu cơ trong các mẫu. Vì vậy, để có mẫu gốm với chất lượng tốt thường chọn nhiệt độ khử các chất kết dính hữu cơ trong các mẫu là 550 °C và lưu trong 2 giờ.

Hầu hết các tính chất vật lý của gốm như cấu trúc, vi cấu trúc, mật độ gốm, tính chất điện môi, sắt điện và áp điện đều phụ thuộc rất nhiều vào nhiệt độ thiêu kết [28]. Vì vậy, trong nghiên cứu này, chúng tôi đã nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ thiêu kết đến một vài tính chất vật lý của hệ gốm  $0,8\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3 - 0,2\text{Bi}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiO}_3$ . Bảng 1 biểu diễn hệ số nén chặt của gốm ở các nhiệt độ khác nhau bằng cách sử dụng công thức [29]. Hệ số nén chặt tăng khi nhiệt độ thiêu kết tăng và đạt giá trị cao nhất là 0,97 tại nhiệt độ thiêu kết 1050 °C, sau đó giảm dần. Hệ số này là nguyên nhân làm cho khối lượng riêng của gốm tại nhiệt độ thiêu kết 1050 °C có giá trị lớn nhất là 5,94 g/cm<sup>3</sup> (khối lượng riêng tương đối 98,84% giá trị lý thuyết, khối lượng riêng lý thuyết 6,01 g/cm<sup>3</sup>) như trình bày trong Bảng 1. Điều này là kết quả của các cơ chế gia tăng khối lượng riêng và là kết quả của sự co lại do nhiệt [30]. Bảng 1 cũng cho thấy rằng tỷ lệ co ngót của gốm  $0,8\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3 - 0,2\text{Bi}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiO}_3$  phụ thuộc vào nhiệt độ thiêu kết. Độ co ngót của gốm tăng dần từ 12,0% lên 14,83% khi nhiệt độ thiêu kết tăng lên đến 1100 °C. Trên nhiệt độ đó, độ co ngót của gốm giảm nhẹ. Sự gia tăng khối lượng riêng của gốm theo nhiệt độ thiêu kết có thể được giải thích dựa trên quan điểm khiếm khuyết hóa học và sự hình thành các vùng trống oxy [31]. Nói cách khác, sự có mặt của các vùng trống oxy trong vật liệu có lợi cho việc vận chuyển vật chất khi thiêu kết gốm.

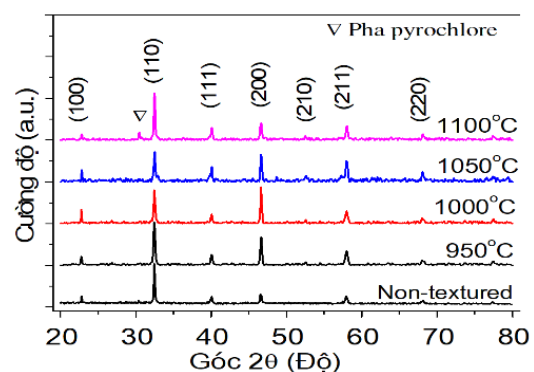
Hình 4 trình bày giản đồ nhiễu xạ tia X của gốm  $0,8\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3 - 0,2\text{Bi}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiO}_3$  thiêu kết tại các nhiệt độ khác nhau. Kết quả cho thấy khi nhiệt độ thiêu kết tăng từ 950 đến 1050 °C, gốm có cấu trúc đơn pha, không phát hiện pha thứ hai. Tuy nhiên, khi tăng nhiệt độ thiêu kết lên 1100 °C, trong mẫu xuất hiện pha thứ hai không mong muốn

(Pyrochlore) có thể là do sự bay hơi của Bi, Na và K [2].

Như mô tả trên Hình 5, mức độ định hướng tăng lên khi tăng nhiệt độ thiêu kết và độ định hướng cao nhất ( $f = 0,65$ ) tại nhiệt độ thiêu kết 1050 °C và sau đó giảm. Jing và cộng sự [32] cho rằng độ định hướng của gốm  $\text{Bi}_{0,5}(\text{Na}_{0,85}\text{K}_{0,15})_{0,5}\text{TiO}_3$  lớn hơn 70% khi sử dụng các khuôn BiT bằng phương pháp cán. Độ định hướng của gốm  $0,8\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3 - 0,2\text{Bi}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiO}_3$  tăng lên theo nhiệt độ thiêu kết là do sự phát triển tinh thể của gốm định hướng theo khuôn BiT [33]. Quá trình sắp xếp lại có thể đóng một vai trò quan trọng trong quá trình thiêu kết mẫu.

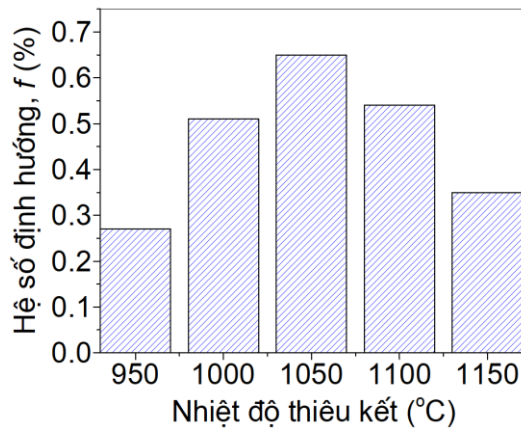
**Bảng 1.** Ảnh hưởng của nhiệt độ thiêu kết đến hành vi thiêu kết gốm

Nhiệt độ thiêu kết (°C)	Khối lượng riêng gốm (g/cm <sup>3</sup> )	Khối lượng riêng tương đối (%)	Hệ số nén chặt	Độ co ngót (%)
950	4,72	78,54	0,51	12,00
1000	5,63	93,68	0,85	13,83
1050	5,94	98,84	0,97	14,58
1100	5,74	95,51	0,90	14,73
1150	5,35	89,02	0,75	14,15



**Hình 4.** Giản đồ nhiễu xạ tia X của gốm thiêu kết tại các nhiệt độ khác nhau: 950, 1000, 1050 và 1100 °C

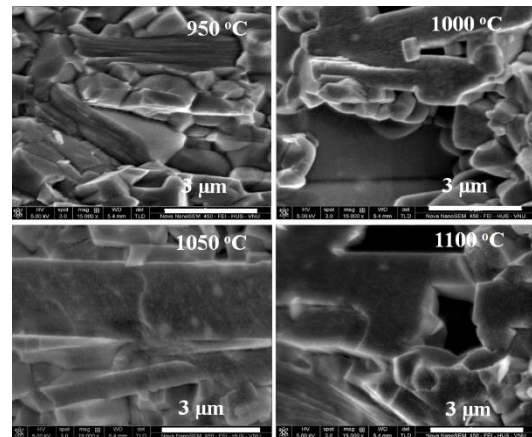




**Hình 5.** Độ định hướng của gốm tại các nhiệt độ thiêu kết khác nhau

Theo Wu và cộng sự [34], độ định hướng của gốm ( $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{Ba}_{0,06}\text{TiO}_3$ ) là 62% khi thiêu kết tại 1180 °C trong 30 phút. Nghiên cứu tương tự của Zhao và cộng sự [35] trên hệ gốm  $0,94\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3 - 0,06\text{BaTiO}_3$  có độ định hướng 70%. Các kết quả nghiên cứu trên phù hợp với ảnh vi cấu trúc của gốm (Hình 6).

Hình 6 trình bày ảnh vi cấu trúc của gốm  $0,8\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3 - 0,2\text{Bi}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiO}_3$  chế tạo bằng phương pháp định hướng (SEM). Kết quả cho thấy các hạt gốm phát triển trên các khuôn BiT tạo nên sự định hướng của gốm  $0,8\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3 - 0,2\text{Bi}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiO}_3$ . Có thể thấy rằng các lớp hạt BNKT hình thành trên mặt (100) của các khuôn  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ . Nói cách khác, hệ gốm  $0,8\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3 - 0,2\text{Bi}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiO}_3$  định hướng được tạo thành hoàn toàn từ sự hình thành hạt BNKT xung quanh các khuôn định hướng  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ , tương tự như nghiên cứu của Chang và cộng sự trên gốm  $\text{Sr}_{0,61}\text{Ba}_{0,39}\text{Nb}_2\text{O}_6$  [36]. Cơ chế hình thành hạt gốm định hướng được lý giải theo cơ chế phát triển hạt lan dần trong quá trình phản ứng pha rắn, sự phát triển hạt tuân theo định hướng của các khuôn BiT ban đầu [37]. Mẫu thiêu kết ở 1050 °C có hình ảnh vi cấu trúc tốt nhất, phù hợp với kết quả tính toán độ định hướng của vật liệu.



**Hình 6.** Vi cấu trúc của hệ gốm tại các nhiệt độ thiêu kết khác nhau

## 4 Kết luận

Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã chế tạo hệ gốm không chì định hướng  $0,8\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3 - 0,2\text{Bi}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiO}_3$  sử dụng phương pháp phát triển hạt trên cơ sở khuôn định hướng  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ . Ảnh hưởng của nhiệt độ thiêu kết đến cấu trúc và độ định hướng của hệ gốm đã được khảo sát. Kết quả thực nghiệm cho thấy rằng tất cả các mẫu đều có pha perovskite tinh khiết với cấu trúc pha mặt thoi. Tại nhiệt độ thiêu kết là 1050 °C, hệ gốm có tính chất vật lý tốt nhất: khối lượng riêng 5,94 g/cm<sup>3</sup> (đạt 98,84% giá trị lý thuyết), độ định hướng đạt giá trị cao nhất là 65%.

## Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển khoa học và công nghệ Quốc gia (NAFOSTED) trong đề tài mã số 103.02-2017.308.

## Tài liệu tham khảo

- Vuong LD, Gio PD, Tho NT, Chuong TV. Relaxor ferroelectric properties of PZT-PZN-PMnN Ceramics, Indian Journal of Engineering & Materials Sciences. 2013;20:555-560.
- Vuong LD, Tho NT. The sintering behavior and physical properties of  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ -doped  $\text{Bi}_{0,5}(\text{Na}_{0,8}\text{K}_{0,2})_{0,5}$

- TiO<sub>3</sub> lead-free ceramics, *International Journal of Materials Research*. 2017; 108(3):222-227.
- Vuong LD, Gio PD. Structure and Electrical Properties of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Doped PZT-PZN-PMnN Ceramics. *Journal of Modern Physics*. 2014; 5(14): 1258-1263.
  - Vuong LD, Gio PD. Structure and Electrical Properties of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Doped PZT-PZN-PMnN Ceramics, *Journal of Modern Physics*. 2014; 5(14): 1258.
  - Gió PĐ, Vương LD. Ảnh hưởng của nồng độ PMnN đến cấu trúc và tính chất áp điện cầu hệ gốm PZT-PZN-PMnN, *Hue University Journal of Science*. 2013;65(2).
  - Vuong LD, Gio PD, Quang NDV, Dai Hieu T, Nam TP. Development of 0.8Pb(Zr<sub>0.48</sub>Ti<sub>0.52</sub>)O<sub>3</sub>-0.2Pb[(Zn<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)<sub>0.625</sub>(Mn<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)<sub>0.375</sub>]O<sub>3</sub> ceramics for high-intensity ultrasound applications. *Journal of Electronic Materials*. 2018;47(10):5944-5951.
  - Smolenskii G. New Ferroelectrics of Complex Composition IV. *Fiz. Tverd. Tela*. 1960;2:2906.
  - Watanabe H, Kimura T, Yamaguchi T. Sintering of platelike bismuth titanate powder compacts with preferred orientation. *Journal of the American Ceramic Society*. 1991; 74(1):139-147.
  - Gio PD, Hong NVD, Vuong LD. Effect of excess Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content on the structure and dielectric, piezoelectric properties of Bi<sub>0.5</sub>(Na<sub>0.8</sub>K<sub>0.2</sub>)<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> lead free ceramics. *Advanced Porous Materials*. 2015; 3(1):29-32.
  - Gio PD, Viet HQ, Vuong LD, Low-temperature sintering of 0.96(K<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>)NbO<sub>3</sub>-0.04LiNbO<sub>3</sub> lead-free piezoelectric ceramics modified with CuO, *International Journal of Materials Research*. 2018; 109(11):1071-1076.
  - Saito Y, Takao H, Tani T, Nonoyama T, Takatori K, Homma T, Nakamura MJN. Lead-free piezoceramics. 2004; 432(7013):84.
  - Gio PD, D. VL. Effect of Sintering Temperature on Microstructure and Physical Properties of CuO-doped 0.96(K<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>)NbO<sub>3</sub>-0.04LiNbO<sub>3</sub> Lead-Free Piezoelectric Ceramics, *Advanced Science, Engineering and Medicine*. 2019; 11(6):499–503.
  - Tuan DA, Tung VT, Vuong LD, Yen NH, Tu LTU. Investigation of phase formation and poling conditions of lead-free 0.48Ba(Zr<sub>0.2</sub>Ti<sub>0.8</sub>)O<sub>3</sub>-0.52(Ba<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>)TiO<sub>3</sub> ceramic. *Journal of Elec Materi*. 2018;47(10):6297–6301.
  - Tuan DA, Vuong LD, Tung VT, Tuan NN, Duong NT. Dielectric and ferroelectric characteristics of doped BZT-BCT ceramics sintered at low temperature. *Journal of Ceramic Processing Research*. 2018;19(1):32-36.
  - Alkoy S, Dursun S. Processing and properties of textured potassium strontium niobate (KSr<sub>2</sub>Nb<sub>5</sub>O<sub>15</sub>) ceramic fibers–texture development. *Journal of the American Ceramic Society*. 2012;95(3):937-945.
  - Amorín H, Uršič H, Ramos P, Holc J, Moreno R, Chateigner D, Alguero M, Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub> textured ceramics with high piezoelectric response by a novel templated grain growth approach. *Journal of the American Ceramic Society*. 2014; 97(2):420-426.
  - Čontala A, Kržmanc MM, Suvorov DJaCS. Plate-Like Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> Particles and their Topochemical Conversion to SrTiO<sub>3</sub> Under Hydrothermal Conditions. 2018;65(3):630-637.
  - Lotgering F. Topotactical reactions with ferrimagnetic oxides having hexagonal crystal structures—I, *Journal of Inorganic Nuclear Chemistry*. 1959;9(2):113-123.
  - Ng SH, Xue J, Wang J. Bismuth titanate from mechanical activation of a chemically coprecipitated precursor, *Journal of the American Ceramic Society*. 2002;85(11):2660-2665.
  - Furushima R, Tanaka S, Kato Z, Uematsu K. Orientation distribution–Lotgering factor relationship in a polycrystalline material—as an example of bismuth titanate prepared by a magnetic field. *Journal of the Ceramic Society of Japan*. 2010; 118(1382):921-926.
  - Ebrahimi ME, Allahverdi M, Safari A. Synthesis of high aspect ratio platelet SrTiO<sub>3</sub>, *Journal of the American Ceramic Society*. 2005;88(8):2129-2132.
  - Kimura T, Yamaguchi T. Fused salt synthesis of Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>, *Ceramics International*, 1983;9(1):13-17.
  - Kimura T, Yamaguchi T, Morphology control of electronic ceramic powders by molten salt synthesis, *Advances in Ceramics*. 1987;21:169.
  - Kimura T, Takahashi T, Tani T, Saito Y. Preparation of crystallographically textured Bi<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub>-BaTiO<sub>3</sub> ceramics by reactive-templated grain growth method. *Ceramics International*. 2004;30(7):1161-1167.
  - Gonçalves RP, Da Silva FF, Picciani PH, Dias ML. Morphology and thermal properties of core-shell PVA/PLA ultrafine fibers produced by coaxial electrospinning. *Materials Sciences Applications*. 2015;6(02):189.
  - Peresin MS, Habibi Y, Zoppe JO, Pawlak JJ, Rojas O. Nanofiber composites of polyvinyl alcohol and cellulose

- nanocrystals: manufacture and characterization. *Biomacromolecules*. 2010; 11(3): 674-681.
27. Rianjanu A, Kusumaatmaja A, Suyono EA, Triyana K. Solvent vapor treatment improves mechanical strength of electrospun polyvinyl alcohol nanofibers. *Heliyon*. 2018;4(4):e00592.
  28. Liu L, Fan H, Ke S, Chen X. Effect of sintering temperature on the structure and properties of cerium-doped  $0.94(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3 - 0.06\text{BaTiO}_3$  piezoelectric ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*. 2008;458(1-2):504-508.
  29. Alkathy MS, Hezam A, Manoja K, Wang J, Cheng C, Byrappa K, Raju KJ. Effect of sintering temperature on structural, electrical, and ferroelectric properties of lanthanum and sodium co-substituted barium titanate ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*. 2018;762:49-61.
  30. Naceur H, Megriche A, El Maaoui M. Effect of sintering temperature on microstructure and electrical properties of  $\text{Sr}_{1-x}(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_x\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$  solid solutions. *Journal of Advanced Ceramics*. 2014;3(1):17-30.
  31. Ullah A, Ahn CW, Hussain A, Kim IW. The effects of sintering temperatures on dielectric, ferroelectric and electric field-induced strain of lead-free  $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.78}\text{K}_{0.22})_{0.5}\text{TiO}_3$  piezoelectric ceramics synthesized by the sol-gel technique. *Current Applied Physics*. 2010;10(6):1367-1371.
  32. Jing X, Li Y, Yang Q, Zeng J, Yin Q. Influence of different templates on the textured  $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)_{0.5}\text{TiO}_3$  piezoelectric ceramics by the reactive templated grain growth process, *Ceramics international*. 2004;30(7):1889-1893.
  33. Fuse K, Kimura TJJOTaCS. Effect of particle sizes of starting materials on microstructure development in textured  $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{0.5}\text{TiO}_3$ . 2006;89(6):1957-1964.
  34. Wu M, Li Y, Wang D, Zeng J, Yin Q. ABS-064: Grain oriented  $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$  piezoceramics prepared by the screen-printing multilayer grain growth technique. *Journal of Electroceramics*. 2007; 22(1-3):131-135.
  35. Zhao J, Wang F, Li W, Li H, Zhou D, Gong S, Hu Y, Fu Q. Grain-oriented sodium bismuth titanate-based lead-free piezoelectric ceramics prepared using the pulsed strong magnetic field and template grain growth. *Journal of Applied Physics*. 2010; 108(7):073535.
  36. Chang Y, Lee S, Poterala S, Randall CA, Messing GL. A critical evaluation of reactive templated grain growth (RTGG) mechanisms in highly [001] textured  $\text{Sr}_{0.61}\text{Ba}_{0.39}\text{Nb}_2\text{O}_6$  ferroelectric-thermoelectrics. *Journal of Materials Research*. 2011;26(24):3044-3050.
  37. Wei D-D, Yuan Q-B, Zhang G-Q, Wang H. Templated grain growth and piezoelectric properties of <001>-textured PIN-PMN-PT ceramics, *Journal of Materials Research*. 2015; 30(14):2144-2150.