

สำนักหอสมุด

สัญญาเลขที่ R2559C057



สำนักหอสมุด

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

การประดิษฐ์เซรามิกเทอร์โมอิเล็กทริก $Ca_{1-2x}Yb_xBi_xMnO_3$ ด้วยวิธีการเผาไหม้

Fabrication of $Ca_{1-2x}Yb_xBi_xMnO_3$ thermoelectric ceramics by combustion
technique



อ.ธัญญา อุดอ้าย

ผศ.ดร.ธีระชัย บงการณั

ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนเรศวร

สำนักหอสมุด มหาวิทยาลัยนเรศวร

วันที่ลงทะเบียน - 1 ส.ค. 2562

เลขทะเบียน 1021036

เลขเรียกหนังสือ ว 7P

64618

2559

สนับสนุนโดยกองทุนวิจัยมหาวิทยาลัยนเรศวร

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับการสนับสนุนงบประมาณจากกองทุนวิจัยมหาวิทยาลัยนเรศวร ผู้วิจัยและคณะขอขอบพระคุณ ณ โอกาสนี้

ขอขอบคุณเจ้าหน้าที่ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนเรศวร ทุกท่านซึ่งอำนวยความสะดวกเกี่ยวกับอุปกรณ์เครื่องมือต่างๆ

ขอขอบคุณ Science Lab Center คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนเรศวร ที่สนับสนุนเครื่องมือและอุปกรณ์ในการทำวิจัย

อ.ธัญญา อุดอ้าย และคณะ



หัวข้อวิจัย การประดิษฐ์เซรามิกเทอร์โมอิเล็กทริก $Ca_{1-2x}Yb_xBi_xMnO_3$ ด้วยวิธีการเผาใหม่

นักวิจัย อ.ธัญญา อุดอ้าย
ผศ.ดร.ธีระชัย บงการณ

บทคัดย่อ

เซรามิกเทอร์โมอิเล็กทริก $Ca_{1-2x}Yb_xBi_xMnO_3$ ด้วยวิธีการเผาใหม่โดยใช้ไกลซีนเป็นเชื้อเพลิง เพื่อตรวจสอบโครงสร้างผลึกและโครงสร้างจุลภาคของผงผลึก $Ca_{1-2x}Yb_xBi_xMnO_3$ ในการเผาแคลไซน์ ที่อุณหภูมิ 1100-1200 °C เป็นเวลา 2-12 ชั่วโมง ที่ปริมาณ $x=0.02$ มีลักษณะกลมเกาะตัวกันหนาแน่น ขนาดอนุภาคเฉลี่ยอยู่ระหว่าง 150 - 300 นาโนเมตร โดยมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิในการเผาแคลไซน์สูงขึ้น และศึกษาการเจือ Yb ในเซรามิก $Ca_{1-2x}Yb_xBi_xMnO_3$ เมื่อซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1175-1275 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบว่าค่าความหนาแน่นสูงขึ้นเมื่อเจือ Yb ในปริมาณที่มากขึ้น โครงสร้างจุลภาคแสดงลักษณะมีรูพรุนน้อยลง มีการฉีกตัวกันมากขึ้นเมื่ออุณหภูมิในการซินเตอร์เพิ่มขึ้น

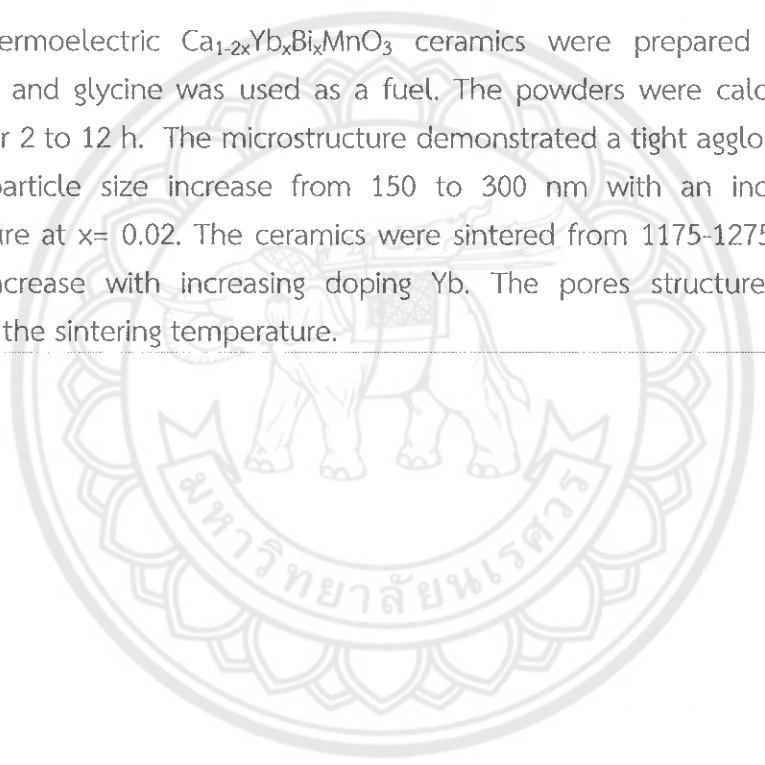


Research Topic: Fabrication of $\text{Ca}_{1-2x}\text{Yb}_x\text{Bi}_x\text{MnO}_3$ thermoelectric ceramics by combustion technique

Researcher: Mrs. Thanya Udeye
Assist.Prof.Dr.Theerachai Bongkarn

ABSTRACT

Thermoelectric $\text{Ca}_{1-2x}\text{Yb}_x\text{Bi}_x\text{MnO}_3$ ceramics were prepared via combustion technique and glycine was used as a fuel. The powders were calcined from 1100-1200 °C for 2 to 12 h. The microstructure demonstrated a tight agglomerated and the average particle size increase from 150 to 300 nm with an increasing calcined temperature at $x= 0.02$. The ceramics were sintered from 1175-1275 °C for 2 h. The density increase with increasing doping Yb. The pores structure reduced when increasing the sintering temperature.



บทที่ 1

บทนำ

1.1 ที่มาและความสำคัญ

ปัจจุบันพลังงานทดแทนเป็นเรื่องที่สำคัญและกำลังได้รับความสนใจอย่างมาก เนื่องจากแหล่งพลังงานหลักที่มนุษย์ใช้อยู่กำลังจะหมดลง เช่น น้ำมัน ก๊าซธรรมชาติ ถ่านหิน รวมทั้งพลังงานไฟฟ้าซึ่งเป็นพลังงานที่จำเป็นอย่างมากต่อการดำรงชีวิตของมนุษย์ ด้วยเหตุนี้ทำให้คณะวิจัยจำนวนมากค้นคว้าหาแหล่งพลังงานใหม่ ที่สะอาดไม่ก่อให้เกิดมลพิษต่อสิ่งแวดล้อมซึ่งมาทดแทน วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกเป็นหนึ่งในทางเลือกสำหรับแหล่งพลังงานทดแทน เพราะวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกเป็นวัสดุที่สามารถผันความร้อนให้เป็นกระแสไฟฟ้า และผันกระแสไฟฟ้าให้เป็นความเย็นได้ด้วยตัวของมันเอง

โดยทั่วไปการประยุกต์ใช้วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก มี 2 ลักษณะ คือ ลักษณะแรกอาศัยปรากฏการณ์ซีเบค (Seebeck effect) เป็นปรากฏการณ์ที่เกิดจากจุดเชื่อมต่อที่ปลายทั้งสองของโลหะต่างชนิด ถูกทำให้มีอุณหภูมิแตกต่างกันทำให้เกิดกระแสไฟฟ้าขึ้น สามารถนำไปประดิษฐ์เป็นเครื่องวัดอุณหภูมิที่เรียกว่า เทอร์โมอิเล็กทริกไพโรมิเตอร์ (thermoelectric pyrometer) และลักษณะที่สองอาศัยปรากฏการณ์เพลเทียร์ (Peltier effect) เมื่อให้ไฟฟ้ากระแสไหลผ่านจุดเชื่อมต่อของโลหะต่างชนิดกันสองชนิด มีผลทำให้จุดเชื่อมต่อระหว่างปลายทั้งสองของโลหะ เกิดความร้อนหรือความเย็นต่างกันของโลหะ โดยขึ้นอยู่กับทิศทางการไหลของกระแสไฟฟ้า ได้แก่ อุปกรณ์ทำความเย็น (cooling) เป็นต้น อีกทั้งได้มีการนำวัสดุเซรามิกมาประยุกต์เป็นคู่ควบแทนโลหะต่างๆ เพราะมีประสิทธิภาพในการผันความร้อนได้ดีกว่าโลหะ วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกแบบดั้งเดิมที่นิยมส่วนใหญ่มีโลหะผสมเป็นองค์ประกอบหลัก เช่น SiGe, Bi₂Te₃ [1,2] และ skutterudite [3] เนื่องจากมีความเสถียรทางเคมี ด้านทานในการเกิดออกซิเดชัน ก่อให้เกิดมลพิษน้อยกว่า และมีราคาถูก อย่างไรก็ตามโลหะออกไซด์ไม่นิยมมาประยุกต์ใช้เป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก เพราะสภาพการเคลื่อนที่ของพาหะต่ำ เมื่อไม่นานมานี้ Terasaki ได้ค้นพบวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกประสิทธิภาพสูงที่มีออกไซด์เป็นองค์ประกอบ คือ NaCo₂O₄, Ca-Co-O [4-7], Na-Co-O [8-10] ถูกนำมาประดิษฐ์เป็นขา p-type [11-13] ในขณะที่ SiTiO₃, ZnO และ เซรามิก CaMnO₃ [14-16] ถูกนำมาประดิษฐ์เป็นขา n-type ในวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก ประสิทธิภาพของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกจะถูกปรับปรุงโดยค่า figure of merit $ZT = \alpha^2 T / (\rho k)$ โดยที่ α , T , ρ และ k คือ สัมประสิทธิ์ซีเบค อุณหภูมิสัมบูรณ์ ความต้านทานไฟฟ้า และสภาพสภาพการนำความร้อน ตามลำดับ

การปรับปรุงสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกของเซรามิก CaMnO₃ โดยการนำธาตุกลุ่มต่างๆ เช่น Bi, Lanthanides และธาตุกลุ่ม rare-earth เจือลงไป ในเซรามิกดังกล่าวได้รับความสนใจอย่างมาก โดยพบว่า การเจือ Bi ลงใน CaMnO₃ ทำให้ค่า ZT สูงขึ้นเป็น 0.1 นอกจากนี้พบว่า การนำธาตุ rare-earth จำพวก Yb หรือ Dy แทนตำแหน่ง Ca-site พบว่าเซรามิก CaMnO₃ มีค่า ZT สูงขึ้นถึง 0.2 ต่อมา Yuanhu Zhu และคณะได้

ศึกษาการเจือ Dy และ Bi แทนที่ Ca-site ในเซรามิก $\text{Ca}_{1-2x}\text{Dy}_x\text{Bi}_x\text{MnO}_3$ ที่ปริมาณ x ต่างๆด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง พบว่าที่ปริมาณ $x = 0.02 \text{ mol\%}$ มีคุณสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกที่ดีขึ้น โดยมีค่า $ZT = 0.21$ ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส แต่การเตรียมเซรามิกดังกล่าวด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งต้องใช้อุณหภูมิในการเตรียมสูงและเวลาในการเผาเซรามิก โดยแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1150 องศาเซลเซียส เวลาในการเผาเซรามิก 10 ชั่วโมง และการซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1300 องศาเซลเซียส เวลาในการเผาเซรามิก 12 ชั่วโมง ซึ่งส่งผลให้สิ้นเปลืองพลังงานในการเตรียมมากและส่งผลให้เกิดการระเหยของสารตั้งต้นบางชนิดทำให้อัตราส่วนของสารผิดเพี้ยนไปส่งผลให้สมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกไม่ดี

ปัจจุบันการเตรียมอิเล็กโทรเซรามิกด้วยวิธีการเผาใหม่ได้รับความสนใจอย่างมาก เนื่องจากเตรียมได้ที่อุณหภูมิต่ำและมีความหนาแน่นสูง ทั้งนี้วิธีการเผาใหม่เป็นวิธีที่อาศัยการปลดปล่อยพลังงานที่ได้จากการจุกุระเปิดซึ่งเกิดขึ้นจากปฏิกิริยาเคมีของเชื้อเพลิง เช่น ยูเรีย(urea) เฮกซะเมทิลเททระมีน (hexamethyltetramine) และ ไกลซีน (glycine) เป็นต้น พลังงานที่ได้จากการจุกุระเปิดนี้ช่วยให้อุณหภูมิในการเผาสารลดลง จึงทำให้ประหยัดพลังงานอย่างมาก และเทคนิคการเผาใหม่นี้ยังเป็นวิธีเดียว ในการเตรียมผลึกที่ทำให้อุณหภูมิสูงขึ้นและเกิดปฏิกิริยาระหว่างสารตั้งต้นในระดับโมเลกุลอย่างรวดเร็ว จึงทำให้ผลึกที่ได้มีคุณภาพดี และมีองค์ประกอบทางเคมีตามที่ต้องการ

ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงมุ่งเน้นการเตรียมเซรามิกเทอร์โมอิเล็กทริก $\text{Ca}_{1-2x}\text{Yb}_x\text{Bi}_x\text{MnO}_3$ ด้วยวิธีการเผาใหม่ ซึ่งน่าจะช่วยปรับปรุงสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกของ CaMnO_3 และศึกษาขอบเขตของการเจือปริมาณ Yb ที่เหมาะสม

1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการ

1. เพื่อสังเคราะห์ผลึกและเซรามิก $\text{Ca}_{1-2x}\text{Yb}_x\text{Bi}_x\text{MnO}_3$ ด้วยวิธีการเผาใหม่
2. เพื่อศึกษาเงื่อนไขการแคลไซน์และซินเตอร์ที่เหมาะสมในการเตรียมเซรามิก $\text{Ca}_{1-2x}\text{Yb}_x\text{Bi}_x\text{MnO}_3$
3. เพื่อศึกษาผลของอุณหภูมิและปริมาณ x ที่มีต่อโครงสร้างเฟส โครงสร้างจุลภาค และสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก $\text{Ca}_{1-2x}\text{Yb}_x\text{Bi}_x\text{MnO}_3$

1.3 ขอบเขตการวิจัย

1. ศึกษาวิธีการสังเคราะห์ผลึกและเซรามิก $\text{Ca}_{1-2x}\text{Yb}_x\text{Bi}_x\text{MnO}_3$ ด้วยวิธีการเผาใหม่
2. ศึกษาเงื่อนไขการแคลไซน์และซินเตอร์เหมาะสม โดยแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1000 1050 1100 1150 และ 1200 °C เป็นเวลา 8 ชั่วโมง และซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1150 1175 1200 1225 และ 1250 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง
3. ศึกษาผลของอุณหภูมิและปริมาณ x ที่มีต่อโครงสร้างเฟส โครงสร้างจุลภาค และสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกของเซรามิก $\text{Ca}_{1-2x}\text{Yb}_x\text{Bi}_x\text{MnO}_3$

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. สามารถเตรียมผงผลึกและเซรามิก $\text{Ca}_{1-2x}\text{Yb}_x\text{Bi}_x\text{MnO}_3$ ด้วยวิธีการเผาไหม้โดยใช้ไกลซีนเป็นเชื้อเพลิงได้
2. ทราบอุณหภูมิที่เหมาะสมในการเผาแคลไซน์และซินเตอร์ของเซรามิก $\text{Ca}_{1-2x}\text{Yb}_x\text{Bi}_x\text{MnO}_3$ ด้วยวิธีการเผาไหม้
3. ทราบสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกของเซรามิก $\text{Ca}_{1-2x}\text{Yb}_x\text{Bi}_x\text{MnO}_3$
4. เข้าใจความสัมพันธ์ระหว่างโครงสร้างเฟส โครงสร้างจุลภาคของผงผลึก $\text{Ca}_{1-2x}\text{Yb}_x\text{Bi}_x\text{MnO}_3$ ที่เตรียม

ได้

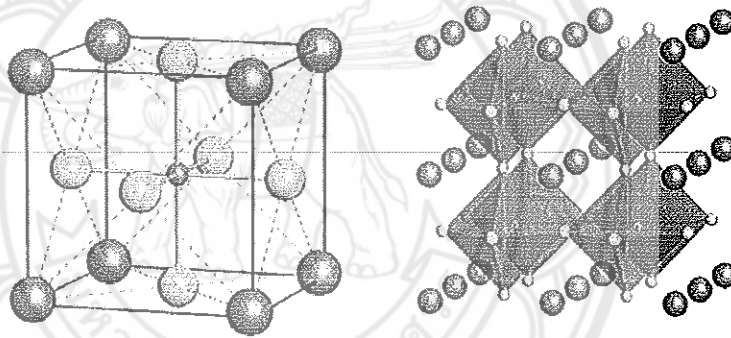


บทที่ 2

ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

2.1 โครงสร้างเพอโรฟสไกต์ (perovskite structure)

โครงสร้างเพอโรฟสไกต์มีสูตรทางเคมี คือ ABO_3 ประกอบด้วยอะตอมของไอออนบวกที่มีรัศมีอะตอมขนาดใหญ่วางตัวอยู่ที่ตำแหน่ง A (A-site) ซึ่งอยู่ที่มุมทุกมุมของหน่วยเซลล์ (unit cell) และมีค่าความเป็นประจุไฟฟ้าต่ำกว่า อาทิเช่น K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} และ Pb^{2+} ส่วนที่ตำแหน่ง B (B-site) ซึ่งอยู่ตรงกลางของหน่วยเซลล์จะมีอะตอมของไอออนบวกที่มีรัศมีอะตอมขนาดเล็กและมีค่าความเป็นประจุไฟฟ้าสูงกว่าวางตัวอยู่ อาทิเช่น Ta^{5+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} และ Sn^{4+} โดยไอออนบวกนี้จะถูกล้อมรอบด้วยไอออนลบของออกซิเจน 6 ตัวจับตัวกันเป็นรูปออกทระฮีดรอล(octahedral) ดังแสดงในรูปที่ 2.1

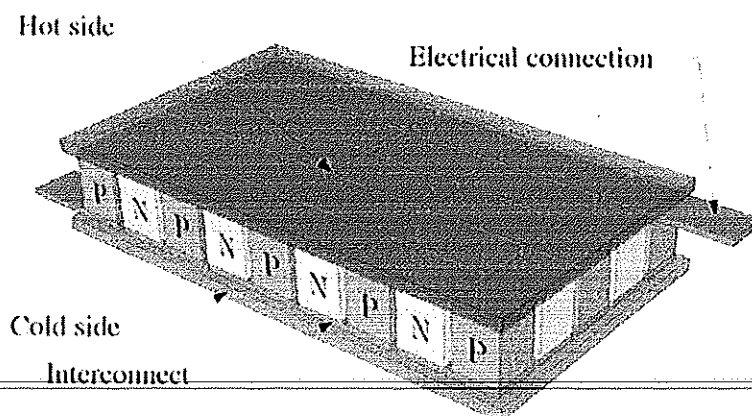


รูปที่ 2.1 แสดงโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์ (ABO_3)

2.2 ปรากฏการณ์เทอร์โมอิเล็กทริก (Thermoelectric Effect)

ปรากฏการณ์เทอร์โมอิเล็กทริก (thermoelectric effect) เป็นปรากฏการณ์การเปลี่ยนรูประหว่างพลังงานความร้อนและพลังงานไฟฟ้า ความรู้เกี่ยวกับปรากฏการณ์เทอร์โมอิเล็กทริกเริ่มต้นขึ้นในปี ค.ศ.1821 โดย Thomas Johann Seebeck นักฟิสิกส์ชาวเยอรมันค้นพบว่า เมื่อเกิดความแตกต่างของอุณหภูมิบริเวณรอยต่อของตัวนำ (Conductor) สองชนิด จะเกิดแรงดันและเกิดกระแสไฟฟ้าไหลขึ้นภายในตัวนำเมื่อเป็นวงจรถบิด ซึ่งเรียกว่าปรากฏการณ์ซีเบค (Seebeck Effect) ต่อมาในปี ค.ศ. 1834 Jean Chales Athanase Peltier นักฟิสิกส์ชาวฝรั่งเศสค้นพบว่า เมื่อนำตัวนำสองชนิดมาต่อกันแล้วทำการจ่ายกระแสให้ไหลผ่านตัวนำ ที่รอยต่อระหว่างตัวนำทั้งสองจะมีความแตกต่างระหว่างอุณหภูมิเกิดขึ้น ซึ่งการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิขึ้นอยู่กับทิศทางกระแสไฟฟ้า เรียกปรากฏการณ์นี้ว่าปรากฏการณ์เพลตีเย (Peltier Effect)

2.2.1 โครงสร้างของเทอร์โมอิเล็กทริก



รูปที่ 2.2 โครงสร้างภายในของเทอร์โมอิเล็กทริก [17]

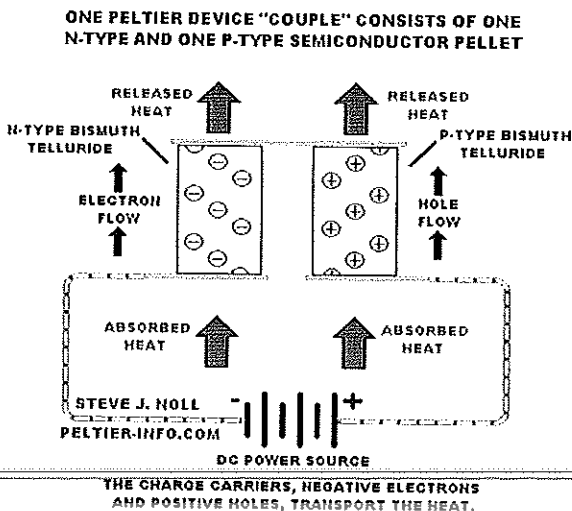
จากรูปที่ 2.2 จะเห็นว่าสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็นและชนิดพีจะอยู่แบบเรียงกันเป็นคูมีโลหะนำไฟฟ้าเป็นจุดเชื่อม(interconnect) ระหว่าง(interconnect)สารกึ่งตัวนำทั้งสองชนิด

2.2.2 หลักการทำงานของเทอร์โมอิเล็กทริก

เทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลนั้นสามารถทำงานได้สองแบบดังนี้

- Thermoelectric cooler(TEC)

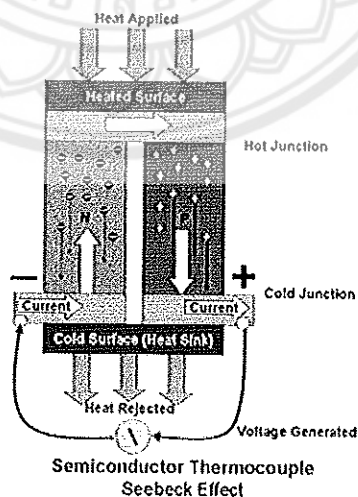
การทำงานของโมดูลนี้พัฒนามาจากปรากฏการณ์เพลทีย์ จากรูปที่ 2.2.2 เมื่อจ่ายไฟฟ้า กระแสตรงให้กับโมดูลซึ่งยกมาอธิบายเพียงหนึ่งคู่พี-เอ็นในลักษณะนี้จะเป็นการลดพลังงานของพาหะข้างมากของสารกึ่งตัวนำทั้งสองชนิด กล่าวคือพาหะข้างมากทั้งชนิดเอ็นและพี จะแพร่จากด้านล่าง (Cool Junction) พร้อมกับดูดความร้อนขึ้นมาด้านบน (Hot Junction) ทำให้ด้านล่างจะมีอุณหภูมิต่ำ และด้านบนจะมีอุณหภูมิสูง โดยที่กระแสจะไหลออกจากขั้วบวกของแหล่งจ่าย ไหลทิศทางเดียวกับพาหะข้างมากในชนิดพีหรือโฮล ผ่านโลหะตัวนำเข้าไปไหลสวนทางกับทิศทาง กับ พาหะข้างมากในชนิดเอ็นหรืออิเล็กตรอน แล้วเข้าขั้วลบแหล่งจ่ายในลักษณะทิศทางวนเข็มนาฬิกา หากกลับข้างแหล่งจ่ายทิศของกระแสจะกลับข้าง ด้านร้อนจะอยู่ด้านล่าง และด้านเย็นจะอยู่ด้านบน



รูปที่ 2.3 การทำงานของเทอร์โมอิเล็กทริกในรูปแบบ TEC [18]

- Thermoelectric generator (TEG)

จะเป็นโหมดที่ใช้ความร้อนไปผลิตกระแสไฟฟ้าจากหลักของปรากฏการณ์ซีเบ็คโหมดนี้จะทำงานเมื่ออุณหภูมิของทั้งสองข้างของโมดูลเกิดความแตกต่างกัน ยกตัวอย่างการทำงาน จากรูปที่ 2.2.3 จะให้ความร้อนความร้อที่ด้านบนและระบายความร้อนออกที่ด้านล่างทำให้เกิดความแตกต่างของอุณหภูมิโดยที่ด้านบนมีอุณหภูมิสูงกว่าจะทำให้พาหะข้างมากบริเวณนั้นมีพลังงานสูงตามไปด้วยพาหะข้างมากจะแพร่ลงมาด้านล่างที่มีอุณหภูมิต่ำกว่า โดยพาหะข้างมากอิเล็กตรอนของชนิดเอ็นจะทำให้เกิดกระแสในทิศสวนทางขึ้น ด้านบน และพาหะโฮลของชนิดพีจะทำให้เกิดกระแสทิศเดียวกันลงด้านล่าง เมื่อสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็นและพีมีโลหะที่นำไฟฟ้ามาเชื่อมเป็นจุดต่อและทำให้เป็นวงจรปิดกระแสจะไหลได้ครบวงจรในทิศตามเข็มนาฬิกา หากทำการสลับข้างด้านที่ให้ความร้อนเป็นด้านล่างและด้านระบายความร้อนเป็นด้านบนจะทำให้กระแสไหลกลับทิศสวนเข็มนาฬิกา



รูปที่ 2.4 การทำงานของเทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลในรูปแบบ TEG [19]

2.2.3 ประสิทธิภาพของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก

จากผลการวิจัยและพัฒนาด้านวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกประเภทสารกึ่งตัวนำ มีการพบว่า ประสิทธิภาพของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกจะต้องมีคุณสมบัติ ดังนี้

- สามารถให้สภาพนำไฟฟ้าสูงแต่เกิดความร้อนเพียงเล็กน้อย (ความร้อนเกิดจากความต้านทานการไหลของกระแสไฟฟ้า)
- สามารถแปลงพลังงานความร้อนเป็นพลังงานไฟฟ้าหรือแปลงพลังงานไฟฟ้าเป็นความเย็นได้มาก
- มีสภาพนำความร้อนต่ำ เพื่อป้องกันการนำความร้อนผ่านวัสดุ

คุณสมบัติทั้ง 3 ประการ มีความสัมพันธ์กันด้วยหลักการทางฟิสิกส์ตามสมการที่ 2.1 สำหรับใช้บ่งชี้คุณสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกของวัสดุ (Z)

$$Z = \frac{S^2 \sigma}{\gamma} \quad (2.1)$$

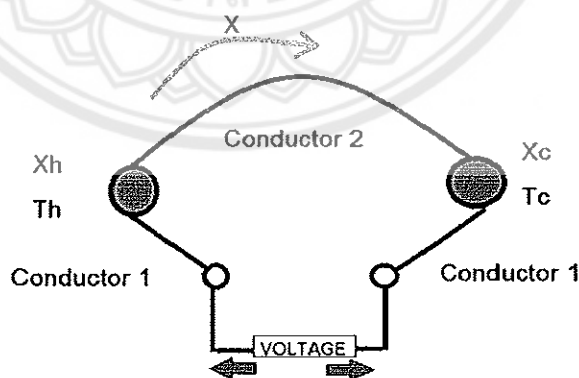
โดยที่ S = สัมประสิทธิ์ซีเบค (Volt/Kelvin)

σ = สภาพนำไฟฟ้าของวัสดุ (Ampere/Volt*meter)

γ = สภาพนำความร้อนของวัสดุ (Watt/meter*Kelvin)

เนื่องจาก Z มีหน่วยต่ออุณหภูมิ แต่ในทางปฏิบัติค่าบ่งชี้ที่เปรียบเทียบกันได้ง่ายควรจะไม่มีการมีหน่วย เรียกว่าค่า figure-of-merit ดังนั้นจึงมีการคูณสมการ 2.1 ด้วย T ได้สมการใหม่เป็น ZT โดยที่ T คือ อุณหภูมิเฉลี่ยขณะทำงาน ค่า ZT จึงเป็นค่า figure-of-merit ที่ใช้บ่งบอกถึงคุณสมบัติการเปลี่ยนความร้อนเป็นพลังงานไฟฟ้าสูงสุด และคุณสมบัติการทำความเย็นสูงสุดของวัสดุที่ใช้ผลิตชิ้นส่วนองค์ประกอบ (Thermo- element) ของอุปกรณ์เทอร์โมอิเล็กทริก

2.3 ปรากฏการณ์ซีเบค (Seebeck Effect)



รูปที่ 2.5 วงจรการเกิดปรากฏการณ์ซีเบค (Seebeck Effect)

จากรูปที่ 2.5 เส้นลวดโลหะสองชนิด (Conductor 1 และ Conductor 2) ถูกเชื่อมต่อโดยจุดเชื่อมต่อ X_h ซึ่งมีอุณหภูมิสูง (T_h) และจุด X_c ซึ่งมีอุณหภูมิต่ำ (T_c) พาหะไฟฟ้า (Carrier) ในตัวนำจะมีทิศทางการแพร่ (diffusion) ไปในทิศทางเดียวกันกับการถ่ายเทอุณหภูมิ (Temperature Gradient) ตามทิศทาง x ที่บริเวณฝั่งด้านร้อนพาหะจะมีพลังงานสูง จึงพยายามแพร่ไปหาด้านที่เย็นกว่าเพื่อลด

พลังงานลงทำให้พาหะไฟฟ้าอยู่ในภาวะสมดุล เนื่องจากลวดตัวนำทั้งสองเป็นโลหะต่างชนิดกัน จึงมีค่าสัมประสิทธิ์การเหนี่ยวนำไฟฟ้าต่ออุณหภูมิ (S) ไม่เท่ากัน และทำให้เกิดแรงดันคร่อมจุดเชื่อมต่อทั้งสอง สมการ 2.2 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิที่ต่างกันของจุดต่อทั้งสองกับแรงดันที่เกิดขึ้น

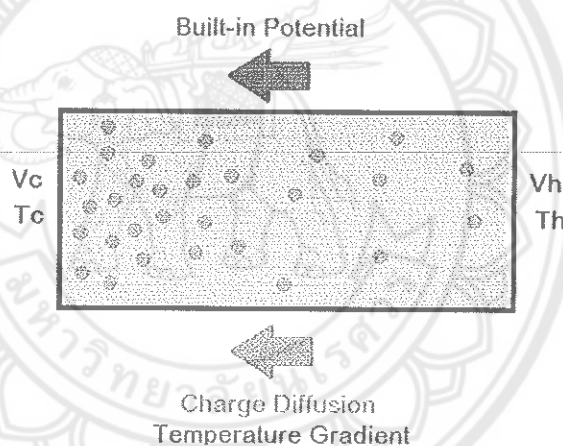
$$S = (S_2 - S_1)\Delta T \quad (2.2)$$

V = แรงดันไฟฟ้าที่เกิดขึ้นระหว่างจุดต่อทั้งสองมี หน่วย V

S = สัมประสิทธิ์ซีเบ็คหรือค่าการเหนี่ยวนำไฟฟ้าต่ออุณหภูมิของโลหะชนิดต่างๆ หน่วย V/K

ΔT = คือผลต่างของอุณหภูมิที่จุดต่อทั้งสอง หน่วย K

ค่า S จะขึ้นอยู่กับปัจจัยต่างๆ คือ อุณหภูมิ โครงสร้างอะตอม และชนิดของตัวนำ ซึ่งหากใช้ตัวนำต่างชนิดจะได้ค่า S ไม่เท่ากันทำให้ V ที่ได้จะมีค่าไม่เป็นศูนย์อุปกรณ์เทอร์โมอิเล็กทริกในยุคปัจจุบันจะใช้สารกึ่งตัวนำ (Semiconductor) มาผ่านกระบวนการเจือ (Doping) เพื่อให้ได้เป็นสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น (N-type) คือสารกึ่งตัวนำที่มีอิเล็กตรอน (ประจุลบ) เป็นพาหะข้างมาก และชนิดพี (P-type) คือสารกึ่งตัวนำที่มีโฮล (ประจุบวก) เป็นพาหะข้างมาก



รูปที่ 2.6 แสดงภาพการเคลื่อนที่ของพาหะข้างมากในสารกึ่งตัวนำที่มีอุณหภูมิสองด้านไม่เท่ากัน

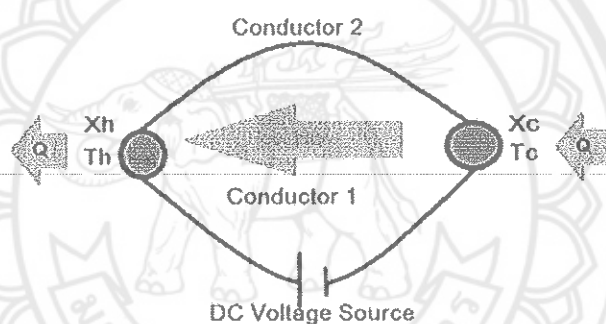
พาหะข้างมากของสารกึ่งตัวนำทั้งสองชนิดจะมีทิศทางการแพร่ (diffusion) เป็นไปตาม รูปที่ 2.5 คือพาหะมีการไหลตามทิศทางการถ่ายเทอุณหภูมิจากอุณหภูมิสูงไปยังอุณหภูมิต่ำ การแพร่ของพาหะข้างมากก็จะเกิดการไหลของกระแสกรณีพาหะข้างมากเป็นอิเล็กตรอนกระแสก็จะไหลในทิศสวนทางกับการแพร่ ในรูปที่ 2.6 ไหลจากซ้ายไปขวา และถ้าหากพาหะข้างมากเป็นโฮลกระแสที่เกิดขึ้น จะไหลทิศทางเดียวกันกับทางแพร่ ในรูปที่ 2.6 จะไหลจากขวาไปซ้าย และแรงดัน (Built-in potential) ที่เกิดขึ้นระหว่างด้านทั้งสองที่มีอุณหภูมิแตกต่างกันสามารถอธิบายเป็นความสัมพันธ์ได้ดังนี้

$$S = -\Delta V/\Delta T = -(V_h - V_c)/(T_h - T_c) \quad (2.3)$$

S = Seebeck Coefficient หน่วย V/K
 V_h = แรงดันไฟฟ้าที่วัดได้จากด้านร้อน หน่วย V
 V_c = แรงดันไฟฟ้าที่วัดได้จากด้านเย็น หน่วย V
 T_h = อุณหภูมิด้านร้อน หน่วย K
 T_c = อุณหภูมิด้านเย็น หน่วย K

2.4 ปรากฏการณ์เพลทียเอ (Peltier Effect)

เป็นปรากฏการณ์การแปลงพลังงานไฟฟ้าเป็นพลังงานความร้อน ซึ่งตรงกันข้ามกับปรากฏการณ์ซีเบ็ค ปรากฏการณ์เพลทียเอจะเกิดขึ้นเมื่อมีการจ่ายกระแสไฟฟ้ากระแสตรงให้กับตัวนำสองชนิดที่ทำการเชื่อมต่อทางไฟฟ้าโดยพาหะในตัวนำจะทำการเคลื่อนที่ซึ่งในขณะเดียวกันพาหะจะทำการแพร่ความร้อนไปด้วย ดังแสดงในภาพที่ 2.7 DC Voltage Source ทำให้เกิดการแพร่ของพาหะจากจุด X_c ไปยังจุด X_h ทำให้อุณหภูมิที่จุด X_c มีค่าลดลงเท่ากับ T_c และทำให้อุณหภูมิที่จุด X_h มีค่าเพิ่มขึ้นเท่ากับ T_h



รูปที่ 2.7 วงจรการเกิดปรากฏการณ์เพลทียเอ (Peltier Effect)

การเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิขึ้นอยู่กับทิศทางการไหลของกระแส ซึ่งขึ้นอยู่กับชนิดของพาหะ สมการ 2.4 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความร้อนที่ดูดซึมทางด้านเย็นกับกระแสไฟฟ้าได้ดังนี้

$$Q_{\text{absorb}} = (\Pi_1 - \Pi_2) \times I \quad (2.4)$$

Q_{absorb} = ความร้อนที่พาหะตัวนำสามารถพาไปได้ หน่วย W

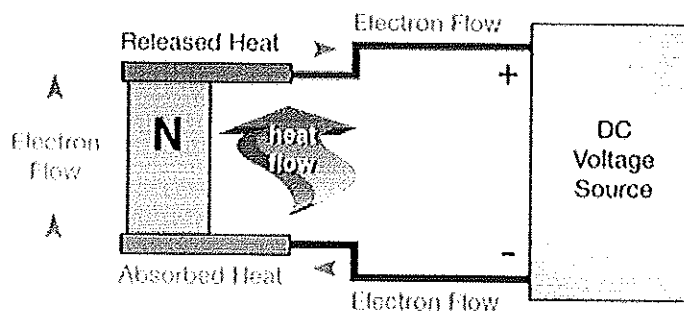
Π = ค่าสัมประสิทธิ์เพลทียเอ หรือ พลังงานความร้อนที่ประจุไฟฟ้า 1 ประจุสามารถพาไปได้ หน่วย V

I = กระแสที่ไหลอยู่ในตัวนำ หน่วย A

สำหรับสารกึ่งตัวนำนั้นชนิดเอ็นและชนิดพีจะมีทิศทางการเทความร้อนต่างกันดังนี้

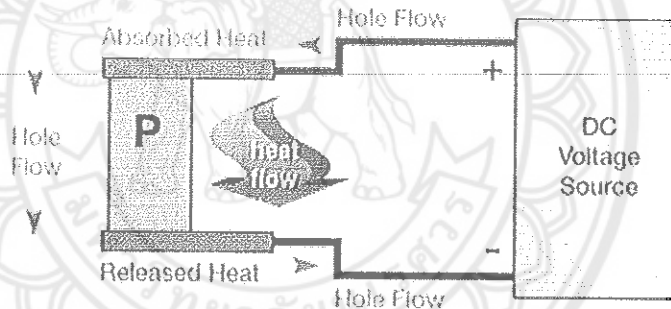
- สารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น (n-type) มีอิเล็กตรอนเป็นพาหะข้างมากมีประจุเป็นลบจากรูปที่ 2.8 เมื่อต่อแหล่งจ่ายไฟฟ้ากระแสตรงขั้วลบซึ่งอยู่ด้านล่างเสมือนเป็นการเพิ่มพลังงานให้กับอิเล็กตรอนที่อยู่

ด้านล่างอิเล็กตรอนบริเวณนั้นมีพลังงานสูงและจะพยายามแพร่ไปด้านบนเพื่อให้อยู่ในสภาวะสมดุล ระหว่างที่อิเล็กตรอนแพร่ขึ้นไปด้านบนนั้นก็จะมีนำเอาความร้อนที่ถูกดูดเข้ามาบริเวณด้านเย็นขึ้นไปปล่อยออกบริเวณด้านร้อน



รูปที่ 2.8 แสดงการเกิดปรากฏการณ์เพลทิเยกับสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น [20]

- สารกึ่งตัวนำชนิดพี (p-type) มีโฮลเป็นพาหะข้างมากมีประจุเป็นบวก จากรูปที่ 2.9 เมื่อต่อแหล่งจ่ายไฟฟ้ากระแสตรงขั้วบวกซึ่ง จะอยู่ข้างบนเสมือนเป็นการเพิ่มพลังงานให้กับโฮลที่อยู่ด้านบน โฮลบริเวณนั้นจะมีพลังงานสูงและพยายามเคลื่อนที่ลงด้านล่างเพื่อให้อยู่ในสภาวะสมดุล พลังงานความร้อนที่ดูดซึมมาจากสิ่งแวดล้อมจะถูกโฮลพาลงมาปล่อยออกที่ด้านร้อน

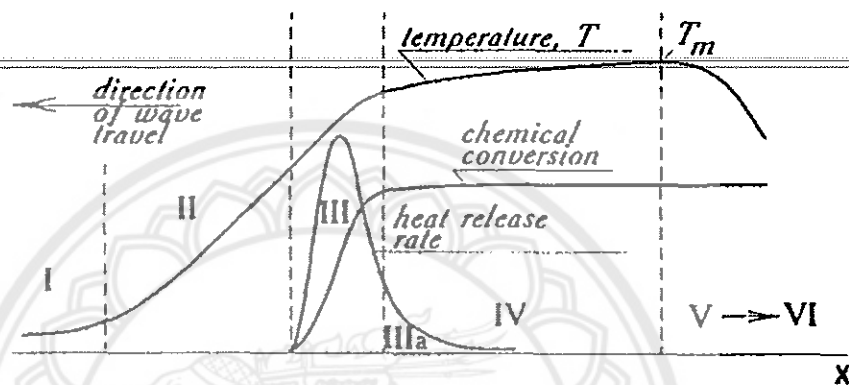


รูปที่ 2.9 แสดงการเกิดปรากฏการณ์เพลทิเยกับสารกึ่งตัวนำชนิดพี [21]

2.5 เทคนิคการเผาไหม้

การเตรียมผงด้วยวิธีการเผาไหม้ เป็นการใช้ประโยชน์จากการปลดปล่อยพลังงานความร้อนที่ได้จากปฏิกิริยาเคมีในขั้นตอนการผลิต มีการใช้กันมานานแล้วตั้งแต่ศตวรรษที่ผ่านมา เมื่อ Beketov และ Goldshmidt ได้ค้นพบ self-sustaining thermite reaction ซึ่งต่อมาได้ใช้หลักการจุดระเบิดของปฏิกิริยาเคมีในกระบวนการผลิตอย่างมากมาย เช่น ในกระบวนการผลิตเตาหลอมเหล็ก การผลิตเพอร์โรอัลลอย ฯลฯ อย่างไรก็ตามการพัฒนาทฤษฎีการเผาไหม้ (combustion) ยุคใหม่ไม่ได้มีรูปแบบอย่างที่เคยปฏิบัติมา (ในปี ค.ศ.1930-1940 สำหรับแก๊ส และปี ค.ศ.1950-1960 สำหรับของเหลว) ในปี ค.ศ.1967 ได้มีการค้นพบปรากฏการณ์จุดระเบิดของของแข็ง ซึ่งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจะได้ผลผลิตในสถานะของแข็ง และการพัฒนาวิธีการเผาไหม้บนพื้นฐานของ self-propagation high-temperature (SHS) ได้กระตุ้นให้เกิดการทดลองและการศึกษาทฤษฎีที่เกี่ยวข้องกับกระบวนการเผาไหม้ของ

สารประกอบอินทรีย์และวัสดุอย่างกว้างขวาง ซึ่งผลของข้อมูลที่ได้จากการทดลองได้กลายเป็นพื้นฐานของเทคโนโลยีการเผาไหม้และการประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรมกระบวนการเผาไหม้มีการใช้งานกันอย่างกว้างขวาง สำหรับวัสดุชั้นสูงและกระบวนการผลิตเพื่อการประหยัดพลังงาน ในปัจจุบันการควบคุมความเร็วของการจุดระเบิด อุณหภูมิ สัดส่วน และโครงสร้างของผลผลิตทำได้โดยการประยุกต์แนวคิดแผนใหม่ของทฤษฎีการเผาไหม้และโครงสร้างจลนพลศาสตร์มหัพภาค ของปฏิกิริยาเคมี ซึ่งสามารถอธิบายกระบวนการทั่วไปของการเผาไหม้ ได้ดังรูปที่ 2.10



รูปที่ 2.10 แสดงการเปลี่ยนแปลงของกระบวนการการเผาไหม้

ช่วงที่หนึ่ง เป็นช่วงเริ่มต้นของปฏิกิริยา ช่วงที่สอง เป็นช่วงก่อนที่จะเกิดปฏิกิริยา ซึ่งช่วงนี้จะยังไม่มีปฏิกิริยาเกิดขึ้น แต่จะมีการถ่ายเทความร้อนเพิ่มมากขึ้น ช่วงที่สาม เป็นช่วงที่มีความสำคัญต่อโครงสร้างของวัสดุ โดยจะมีการปลดปล่อยพลังงานความร้อนออกมาเมื่อเกิดการจุดระเบิด และความร้อนที่ปลดปล่อยออกมานี้จะแพร่ไปสู่ช่วงต้นของช่วงที่สี่ คือ ช่วงการเปลี่ยนแปลงทางเคมี (chemical conversion) ส่วนที่กว้างที่สุดของช่วงนี้ คือ ส่วนที่มีการเปลี่ยนแปลงเฟสและโครงสร้างของวัสดุ ซึ่งขั้นตอนนี้จะเป็นตัวกำหนดโครงสร้างสุดท้ายและมีบทบาทสำคัญต่อสมบัติของวัสดุ ในช่วงที่ห้าของกระบวนการ เป็นช่วงที่วัสดุเกิดการเย็นตัว และในช่วงนี้อาจมีผลกระทบต่อโครงสร้างของวัสดุ ถ้าการเย็นตัวเกิดขึ้นอย่างช้าๆจะทำให้ได้โครงสร้างของวัสดุที่สมดุล ดังนั้นในกระบวนการเผาไหม้ อัตราการให้ความร้อนจะเป็นตัวกำหนดรูปแบบของการปลดปล่อยความร้อนและถ่ายเทความร้อนไปสู่ช่วงการเปลี่ยนแปลงทางเคมี ส่วนคุณลักษณะของวัสดุที่ได้จะขึ้นอยู่กับเฟส โครงสร้าง เนื้อเยื่อ และอัตราการเย็นตัวของวัสดุ

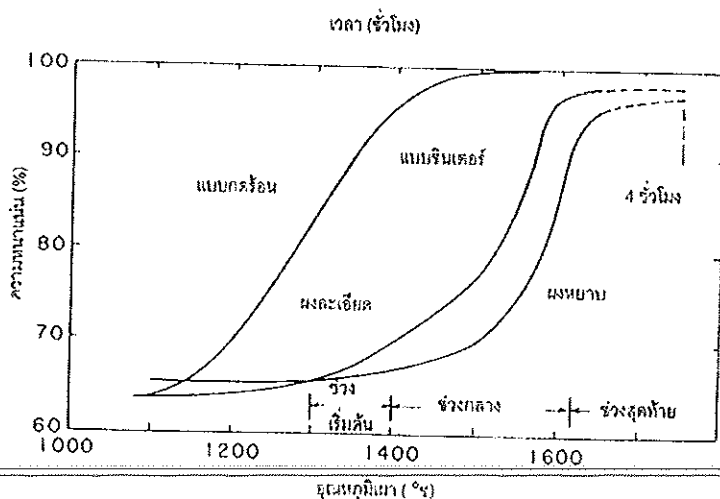
2.6 การซินเตอร์ (sintering)

การซินเตอร์ (sintering) คือการกระบวนการทางความร้อนที่ทำให้อนุภาคเกิดการสร้างพันธะกันอย่างสมดุล โดยมีโครงสร้างหลักเป็นของแข็งที่พัฒนามาจากการเคลื่อนย้ายมวลลักษณะต่าง ๆ ที่มักจะเกิดขึ้นในระดับของอะตอม การเกิดพันธะเชื่อมต่อกันดังกล่าวทำให้ระบบมีความแข็งแรงสูงขึ้นและมี

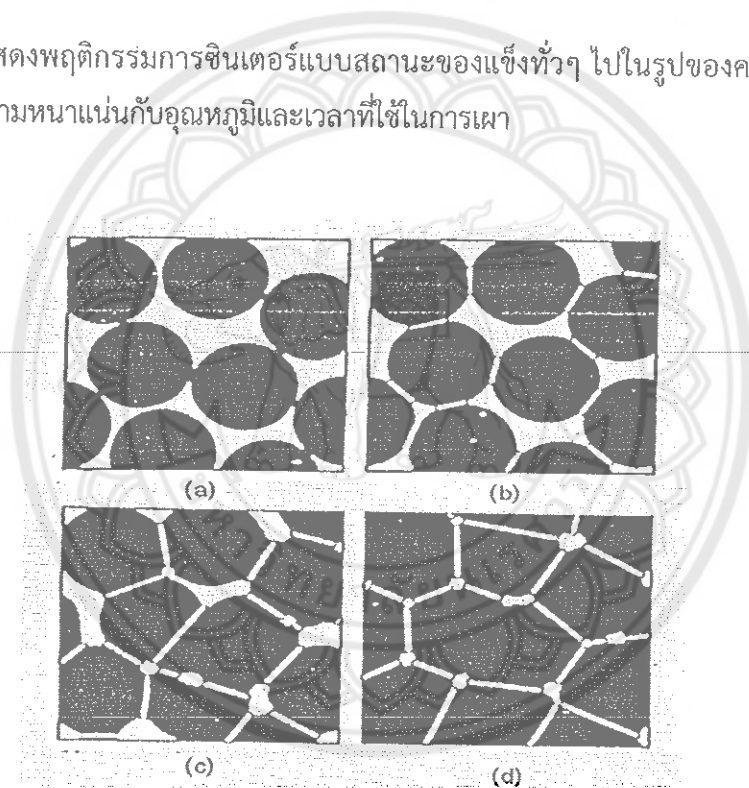
พลังงานลดลง นอกจากนี้ยังอาจจะกล่าวได้ว่าการซินเตอร์นั้นหมายถึงการกำจัดรูพรุนที่อยู่ระหว่างอนุภาคผงเริ่มต้น โดยอาศัยการหดตัวขององค์ประกอบที่เชื่อมอยู่ติดกันแล้วเกิดการเติบโตไปด้วยกัน โดยมีการสร้างพันธะที่แข็งแรงระหว่างอนุภาคที่อยู่ติดกันขึ้นมาทุกขั้นตอนที่อยู่ระหว่างการเปลี่ยนสภาพชิ้นงานที่ผ่านการอัดขึ้นรูป ไปเป็นโครงสร้างจุลภาคที่ประกอบด้วยการยึดเกาะกันของเกรนต่าง ๆ ล้วนแต่เป็นส่วนหนึ่งของขั้นตอนการซินเตอร์ทั้งสิ้น แรงขับเคลื่อนสำหรับการซินเตอร์นั้นได้มาจากการลดพื้นที่ผิวและพลังงานของพื้นผิวด้วยการใช้ของ แข็งที่เชื่อมยึดกันโดยมีพลังงานขอบเกรนแบบของแข็ง-ของแข็ง (γ_{sb}) ที่ค่อนข้างต่ำเข้าไปแทนที่กลุ่มอนุภาคผงที่ยึดกันอยู่อย่างหลวม ๆ ซึ่งจะมีพลังงานพื้นผิวแบบของแข็ง-ไอ (γ_{sv}) ที่สูงมาก ด้วยเหตุนี้เองการผลิตเซรามิกส่วนใหญ่จึงนิยมเลือกใช้อนุภาคผงตั้งต้นที่มีขนาดอนุภาคเล็ก เนื่องจากอนุภาคผงที่มีขนาดยิ่งเล็กลงเท่าไรก็จะมีพื้นที่ผิวมากขึ้นเท่านั้น จึงทำให้ระบบมีแรงขับเคลื่อนสำหรับการซินเตอร์ที่สูงขึ้นตามไปด้วย ทำให้ชิ้นงานสามารถเกิดการแน่นตัวได้ดี จึงมีความหนาแน่นสูง หรือทำให้สามารถใช้อุณหภูมิในการเผาที่ต่ำลงได้ [22]

การหดตัวของชิ้นงานเซรามิกขณะที่ทำการซินเตอร์สามารถตรวจสอบได้จากการวัดขนาดหรือหาค่าความหนาแน่นของชิ้นงานขณะที่มีการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิ และเวลาในการเผา ดังเช่น ตัวอย่างของพฤติกรรมการณ์การซินเตอร์แบบสถานะของแข็ง (solid - state sintering) ทั่วไป ที่แสดงดังรูปที่ 2.11 ซึ่งประกอบไปด้วย ขั้นตอนหลักที่มีความคาบเกี่ยวต่อเนื่องกันอยู่คือ

1. การซินเตอร์ช่วงเริ่มต้น (initial sintering) จะเกี่ยวข้องกับการจัดเรียงตัวกันใหม่อีกครั้งหนึ่งของอนุภาคผงภายในชิ้นงานและการเกิดพันธะที่แข็งแรง หรือคอ (neck) ขึ้นมาที่บริเวณจุดสัมผัสระหว่างอนุภาคผง ความหนาแน่นสัมพัทธ์ของชิ้นงานในช่วงนี้อาจจะเพิ่มขึ้นจาก 0.5 ไปถึง 0.6 ได้ส่วนใหญ่ก็เนื่องมาจากการที่อนุภาคผงมีการแพคตัวกันมากยิ่งขึ้นนั่นเอง
2. การซินเตอร์ช่วงกลาง (intermediate sintering) เป็นช่วงที่ขนาดของคอเริ่มโตขึ้นและปริมาณของความพรุนในชิ้นงานจะเริ่มลดลงอย่างรวดเร็ว เนื่องจากอนุภาคเริ่มเข้ามาใกล้ชิดติดกันมากยิ่งขึ้น ทำให้ชิ้นงานเกิดการหดตัวอย่างชัดเจน เริ่มมีเกรนและขอบเกรนเกิดขึ้นพร้อมกับการเคลื่อนที่ของสิ่งเหล่านี้ ทำให้เกิดการเติบโตของเกรนบางเกรนขึ้น ขั้นตอนนี้จะดำเนินไปเรื่อยๆ อย่างต่อเนื่องในขณะที่ช่องว่างของรูพรุนจะเริ่มเกิดการเชื่อมต่อกัน (พวก รูพรุนเปิด) และจะสิ้นสุดพฤติกรรมนี้ในทันทีเมื่อรูพรุนเกิดการแยกตัวหลุดออกไปอยู่ต่างหาก (พวกรูพรุนปิด) การหดตัวของชิ้นงานจะเกิดขึ้นมากที่สุดในการซินเตอร์ช่วงกลางนี้ และอาจจะทำให้ความหนาแน่นสัมพัทธ์ของชิ้นงานมีค่าสูงถึงประมาณ
3. การซินเตอร์ช่วงสุดท้าย (final stage sintering) เป็นช่วงที่รูพรุนในชิ้นงานเริ่มปิดตัวเองลงและค่อยๆ ถูกกำจัดให้หมดไปจากชิ้นงานอย่างช้าๆ โดยอาศัยกลไกการแพร่ของอากาศจาก รูพรุนออกมาตามแนวของขอบเกรน แล้วหลุดออกไปจากผิวของชิ้นงาน ซึ่งจะทำให้ชิ้นงานเกิดการแน่นตัวเพิ่มขึ้นจากเดิมอีกเพียงเล็กน้อย ขนาดของเกรนจะเพิ่มขึ้นในการซินเตอร์ช่วงสุดท้ายนี้ รูปที่ 2.12 (d)



รูปที่ 2.11 แสดงพฤติกรรมการซินเตอร์แบบสถานะของแข็งต่างๆ ไปในรูปของความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกับอุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในการเผา



รูปที่ 2.12 แสดงพัฒนาการของโครงสร้างจุลภาคที่เกิดจากการซินเตอร์แบบสถานะของแข็ง
 (a) อนุภาคผงยึดกันอยู่แบบหลวมๆ หลังการอัดขึ้นรูป (b) การซินเตอร์ช่วงเริ่มต้น
 (c) การซินเตอร์ช่วงกลาง และ (d) การซินเตอร์ช่วงสุดท้าย

การซินเตอร์แบบมีเฟสของเหลว

การซินเตอร์แบบมีเฟสของเหลว (liquid phase sintering) เป็นกระบวนการเผาซินเตอร์ที่มีองค์ประกอบหนึ่งของวัสดุเกิดการหลอมเหลวขึ้นจนกลายเป็นของเหลวในระหว่างที่มีการซิน

เตอร์ ซึ่งเป็นกระบวนการอันหนึ่งที่นิยมใช้ในการผลิตเซรามิกด้วยการใช้อุณหภูมิเผาซินเตอร์ที่ต่ำลง เนื่องจากโดยปกติแล้ววัสดุพวกเซรามิกส่วนใหญ่จะมีจุดหลอมเหลวที่สูงมากบางชนิดอาจสูงถึงประมาณ 300 °C ทำให้ต้องมีการใช้พลังงานที่สูงมากในการเผาซินเตอร์ผลิตภัณฑ์เหล่านี้และมีเตาไฟอยู่ไม่กี่ประเภทที่สามารถใช้งานภายใต้เงื่อนไขนี้ได้ นอกจากนี้ นี่ยังเป็นการเสี่ยงต่อการเกิดปัญหาเรื่องปฏิกิริยาระหว่างสารในภาชนะที่หลอมตัว กับภาชนะเองได้ง่ายอีกด้วย ดังนั้นจึงมีการพัฒนาเทคนิคการผลิตเซรามิกเหล่านี้ที่อุณหภูมิต่ำลงด้วยการใช้สารช่วยหลอมหรือฟลักซ์ (fluxes) ซึ่งเป็นอนุภาคผงที่เติมลงไปเพื่อทำหน้าที่ช่วยให้ชิ้นงานเกิดการหลอมเหลวที่ต่ำกว่าสารประกอบหลักของผลิตภัณฑ์มาก จึงเกิดเป็นเฟสที่เป็นของเหลวให้เคลื่อนย้ายได้ในระหว่างการซินเตอร์ได้รวดเร็วยิ่งขึ้น

กระบวนการซินเตอร์แบบมีเฟสของเหลวมีอยู่สองระบบคือ

1. ระบบที่ไม่เป็นเนื้อเดียวกัน เมื่อชิ้นงานได้รับความร้อนจนกระทั่งถึงอุณหภูมิของการซินเตอร์จะมีเฟสที่เป็นของเหลวเกิดขึ้นและคงสภาพอยู่ตลอดช่วงของการซินเตอร์และเมื่อชิ้นงานเริ่ม เย็นตัวลงเฟสที่เป็นของเหลวนี้จะเกิดการแข็ง ตัวแยกเฟสอยู่ในชิ้นงาน
2. ระบบที่มีความเป็นเนื้อเดียวกันเมื่อชิ้นงานได้รับความร้อนจนกระทั่งถึงอุณหภูมิของการซินเตอร์จะมีเฟสที่เป็นของเหลวเกิดขึ้นแล้วค่อยๆ หายไปช้าๆ ด้วยการละลายลงไปอยู่ในเมทริกซ์ของชิ้นงาน

กระบวนการซินเตอร์ที่มีเฟสของเหลวประกอบด้วย 4 ระยะหลักดังนี้

1. ระยะที่อนุภาคมีการจัดเรียงตัวกันใหม่ (particle rearrangement stage) หลังจากที่มีการหลอมเหลวเกิดขึ้นอนุภาคของแข็งจะถูกแรงดันรูเล็กจากของเหลวดึงเข้าหากัน ทำให้ชิ้นงานเกิดมีการหดตัวอย่างรวดเร็ว และมีการกำจัดพอรุนออกไปจากชิ้นงาน
2. ระยะที่อนุภาคมีการแยกออกจากกันแล้วเกิดการตกตะกอนซ้ำ(dissolution reprecipitation stage) มีหลายกรณีที่อนุภาคของแข็งสามารถละลายในเฟสที่เป็นของเหลวได้ในระดับหนึ่ง ซึ่งความโค้งของอนุภาคของแข็งและความดัน ณ จุดสัมผัสระหว่างอนุภาคของแข็งจะช่วยทำให้เกิดมีการแยกออกจากกันของอนุภาคได้ เมื่อเกิดมีการละลายขึ้น ตัวถูกละลายจะแพร่เข้าสู่จุดที่มีความโค้งตรงกันข้ามภายในโครงสร้างจุลภาค และเกิดการตกตะกอนจนทำให้เกรนบริเวณดังกล่าวมีขนาดโตขึ้นซึ่งตัวที่ตกตะกอนอาจจะไม่ได้เป็นตัวเดียวกันกับอนุภาคของแข็งเริ่มต้นก็ได้แต่อาจจะเป็นตัวใหม่ที่มีองค์ประกอบของทั้งที่ได้จากเฟสที่เป็นของแข็งและที่เป็นของเหลวอยู่ร่วมกัน ซึ่งการตกตะกอนในลักษณะดังกล่าวนี้จะทำให้ปริมาณเฟสของเหลวที่เกิดขึ้นในระบบลดลงขณะที่มีการตกตะกอน
3. ระยะที่ของเหลวมีการสมานลักษณะ (liquid assimilation) ในบางกรณีของเหลวจะเข้าไปปะปนอยู่ร่วมกับเฟสที่เป็นของแข็งได้โดยตรงด้วยการเกิดปฏิกิริยาทางเคมีหรืออาจจะเข้าไปแทรกอยู่ด้วยแรงกล จนทำให้เกิดการเป็นของแข็งที่อยู่ในรูปของสารละลายของแข็งที่เกิดจากการดูดซับของเหลวหรือเกิดเฟสใหม่ที่ตกผลึกมาจากสารที่เกิดการหลอม

4. ระยะที่มีการเติบโตของเกรนในสถานะของแข็ง (solid state grain growth stage) เมื่อของเหลวถูกรีดออกมาจากอนุภาคที่อัดกันแน่น หรือมีการแพร่ซึมเข้าไปอยู่ภายในของแข็งจะทำให้เกิดมีขอบเกรนปรากฏขึ้นมา ซึ่งถ้าหากระบบยังมีการซินเตอร์อยู่ก็จะมีพฤติกรรมการเติบโตของเกรนเป็นขั้นตอนหลักที่คอยควบคุมพฤติกรรมของการซินเตอร์ต่อไป

2.7 การบดย่อย ด้วยลูกบอล (ball milling)

เป็นการบดวัสดุที่ผ่านการบดหยาบมาแล้ว ให้มีขนาดของอนุภาคเล็กลงจนถึงขั้นละเอียดมาก (Pulverization) โดยใช้การกระทบ, กระทบ และการเสียดสีกันระหว่างวัสดุบด วัสดุบด (Grinding Media) และตัวบุผนังของหม้อบด (Lining) การที่เรารู้จะเป็นที่จะต้องบดอนุภาคของวัสดุบดให้มีขนาดละเอียดมาก (ต่ำกว่า 60 ไมครอนลงไป) ก็เพื่อที่จะช่วยให้การเกิดปฏิกิริยาระหว่างการเผาของวัสดุบดต่างๆ ที่อยู่ในสูตรของผลิตภัณฑ์เซรามิก เร็วขึ้น สมบูรณ์ขึ้น เพื่อให้ได้คุณสมบัติต่าง ๆ เช่น ความแข็งแรงหลังเผา, เปอร์เซ็นต์การดูดซึมน้ำ, ค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวเนื่องจากความร้อน, ปริมาณเนื้อแก้ว (glassy phase) ได้ตามที่เรากำลังต้องการ

Ball Mill ที่ใช้สำหรับบดวัสดุบดให้มีความละเอียดนั้นสามารถแบ่งอย่างกว้างๆได้เป็นสองประเภทคือ แบบ Batch Mill และแบบ Continuous Mill Batch mill เป็นการบดโดยใช้ Ball mill โดยการเติมวัสดุ และ Medium เช่น น้ำ, อัลกอฮอล์, โพลีเอธิลีน และ Additive ต่าง ๆ เช่น ตัวช่วยการกระจายลอยตัว (Deflocculant) ลงไปใน Ball Mill แล้วทำการปิดฝา Ball Mill และจึงเริ่มดำเนินการบด จนกระทั่งได้ความละเอียดหรือเวลาตามที่ต้องการจึงทำการถ่ายน้ำสลิบ ออกมา ซึ่งเป็นการผลิตแบบไม่ต่อเนื่อง การบดแบบ Batch Mill นี้ สิ่งสำคัญที่จะต้องคำนึงถึงก็คือ คุณภาพของน้ำสลิบ หรือสีเคลือบที่สม่ำเสมอในแต่ละ batch, ต้นทุนในการผลิตและ ประสิทธิภาพในการบด

การบดโดยใช้ Batch Mill นั้น สามารถบดได้ทั้งแบบแข็ง และแบบเปื่อย โดยวัสดุบดที่ต้องการบดนั้น สามารถบดแยกส่วนระหว่างพวกวัสดุบดที่มีความแข็งมาก (Hard Material) อย่างเดียว โดยมีการเติมดินลงไปบางส่วน เพื่อช่วยในการกระจายลอยตัว แล้วจึงนำสลิบที่ได้ไปผสมรวมกันกับพวกวัสดุบดที่ไม่แข็ง แต่มีการจับตัวกันอย่างอ่อนๆ (Soft Material) ให้ครบสูตรต่อไป สำหรับในการบดแห้งโดยใช้ Ball Mill นั้น มักจะเป็นการบดวัสดุบด เช่น หินปูน (Limestone), หินฟ้าม้า (Feldspar) ทราโย หรือควอทซ์ (SiO₂) เป็นต้น เพื่อให้มีความละเอียดสูง สำหรับนำไปใช้เป็นวัสดุบดในเนื้อดิน หรือในน้ำยาเคลือบ โดยที่ผู้ใช้งานไม่จำเป็นต้องไปบดเพิ่ม หรืออาจมีการบดบ้าง เพื่อให้วัสดุบดต่างๆ เข้ากันเป็นเนื้อเดียว ในการบดแห้งนั้นจำเป็นต้องใช้ลมเป็นตัวช่วยพาวัสดุบดที่บดละเอียดแล้วออกมาจาก Ball Mill

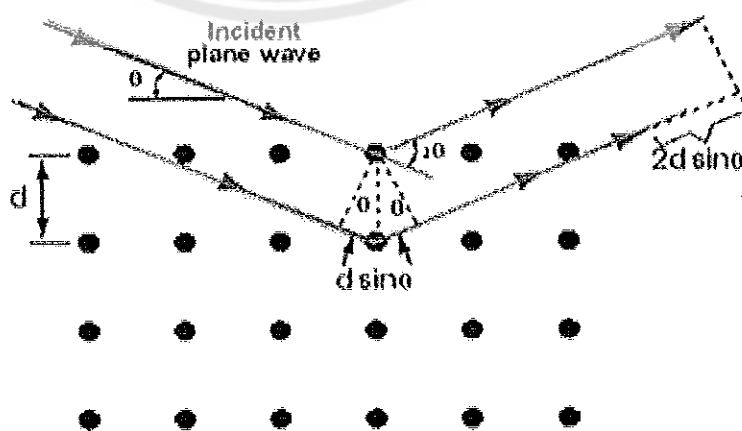
ในการบดเพื่อให้ได้ประสิทธิภาพที่ดีนั้น มีปัจจัยที่จะต้องควบคุมดังต่อไปนี้

1. ปริมาณของลูกบดที่ใช้ในหม้อบด
2. ขนาดของลูกบดและสัดส่วนในแต่ละขนาดที่เติมลงในหม้อบด
3. ชนิดของลูกบด (Type of Grinding Media)
4. ชนิดของตัวกรูหม้อบด (Liner)
5. ความเร็วในการหมุนของหม้อบด (Critical Speed)
6. ปริมาณของวัตถุดิบที่เติมและปริมาณของ Medium ที่เติม
7. ความสม่ำเสมอของวัตถุดิบ และความแข็ง (Hardness) ของวัตถุดิบ
8. ความละเอียดของวัตถุดิบ
9. ความหนืด (Viscosity) และความหนาแน่น (Density) ของน้ำดินหรือสีเคลือบ
10. ปริมาณการเติม Deflocculant และชนิดของ Deflocculant
11. วิธีการเติมวัตถุดิบและตัวช่วยปรับปรุงคุณภาพ (Additive)

2.8 เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffractometer)

เป็นเครื่องมือที่ใช้ในการตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ที่ไม่ทำลายสารตัวอย่าง (Non-destructive method) โดยใช้หลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่ตกกระทบหน้าผลึก ของสารตัวอย่างที่มุมต่างๆกัน ผลการวิเคราะห์ที่ได้จะถูกนำไปเปรียบเทียบกับฐานข้อมูลมาตรฐาน เพื่อระบุวิฤภาคองค์ประกอบของสารตัวอย่าง

การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) เป็นเทคนิคที่มีการใช้กันแพร่หลายในการวิเคราะห์วัสดุต่างๆ โดยสามารถใช้ในการวิเคราะห์ทดสอบชนิดปริมาณคุณภาพของสารประกอบแบบผลึกต่างๆในชิ้นงานได้ โดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์เมื่อลำรังสีตกกระทบวัตถุหรืออนุภาคจะเกิดการหักเหของลำรังสีสะท้อนออกมาทำมุมกับระนาบของอนุภาคเท่ากับมุมของลำรังสีตกกระทบดังรูป



รูปที่ 2.13 การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ในผลึก

จากรูปที่ 2.13 สามารถอธิบายความสัมพันธ์ได้จากสมการของ Bragg 's Law คือ

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda$$

โดยที่ λ แทน ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์

n แทน ลำดับการสะท้อน

d_{hkl} แทน ระยะห่างระหว่างระนาบ

ในการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของสารประกอบและแร่สามารถแยกแยะประเภทและชนิดของวัสดุที่พบในธรรมชาติว่ามีรูปแบบโครงสร้างผลึกแบบใดหรือจำแนกได้ว่าวัสดุที่พบเห็นนั้นเป็นธาตุชนิดใดโดยทำการวัดค่าความเข้มของรังสีที่สะท้อนออกมาที่มุมต่างๆเปรียบเทียบกับข้อมูลมาตรฐานที่ทำการตรวจวัด

โดยองค์การ JCPDs (Joint Committee on Powder Diffraction Standard) เนื่องจากสารประกอบแต่ละชนิดมีรูปแบบโครงสร้างผลึกแตกต่างกันและระยะห่างระหว่างระนาบของอะตอมที่จัดเรียงกันอย่างเป็นระเบียบก็แตกต่างกันไปขึ้นอยู่กับขนาดและประจุของอะตอมสารประกอบแต่ละชนิดจะมีรูปแบบ (XRD pattern) เฉพาะตัวเปรียบเช่นเดียวกับลายนิ้วมือของคนที่แตกต่างกันจากหลักการทำงานของXRD มีการนำมาใช้ประโยชน์ในการวิเคราะห์วัสดุที่มีสูตรโครงสร้างทางเคมีเหมือนกันแต่มีโครงสร้างผลึกต่างกัน

2.9 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope)

เนื่องจากกล้องจุลทรรศน์เลนส์ประกอบทั้งแบบใช้แสงธรรมดาและใช้รังสีแบบอื่นๆ มีข้อจำกัดในการขยายภาพ เพราะกำลังขยายและกำลังแยก นอกจากจะขึ้นกับลักษณะของเลนส์แล้ว ยังขึ้นอยู่กับความยาวคลื่นของแสงที่ใช้อีกด้วย กล้องจุลทรรศน์เลนส์ประกอบสามารถมีกำลังแยกขณะส่องดูวัตถุขนาดเล็กสุดได้เพียง 0.2 ไมโครเมตรเท่านั้น ส่วนกำลังขยายรวมก็ไม่เกิน 2,000 เท่า จึงยังมองเห็นวัตถุภายในที่เล็กเป็นจุด ไม่สามารถแยกรายละเอียดได้ว่าส่วนนั้นเป็นอะไร ต่อมาได้มีการนำเอาอิเล็กตรอนซึ่งมีช่วงคลื่นสั้นกว่าคลื่นของแสงมาก เข้ามาใช้ในกล้องจุลทรรศน์แทนคลื่นแสง และใช้เลนส์แม่เหล็กแทนเลนส์กระจก เรียกกล้องดังกล่าวว่า กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดเป็นกล้องที่ใช้ศึกษาโครงสร้างหรือองค์ประกอบพื้นผิวของเซลล์เนื้อเยื่อและวัตถุได้โดยทำให้องค์ประกอบต่างๆ ของเซลล์หรือวัตถุให้มีความเข้มของเงาแตกต่างกัน

หลักการเกิดภาพของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

อิเล็กตรอนปฐมภูมิ (primary electron) จากแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน (electron gun) จะถูกเร่งด้วยศักย์ไฟฟ้าสูง (1,000 ถึง 3,000 อิเล็กตรอนโวลต์ หรือมากกว่า) ที่สามารถปรับค่าได้จากนั้น จึงถูกดึงดูดลงสู่เบื้องล่างโดยแผ่นอานอด (anode plate) ภายใต้ภาวะความดันสุญญากาศ 10^{-5} - 10^{-7} ทอร์ และมีชุดคอนเดนเซอร์เลนส์ที่จะปรับลำอิเล็กตรอน (electron beam) ให้มีขนาดเล็กลงเพื่อเป็นการเพิ่มความเข้มของลำอิเล็กตรอน จากนั้นลำอิเล็กตรอนจะวิ่งลงสู่เบื้องล่างผ่านเลนส์วัตถุ ซึ่งทำหน้าที่ในการปรับลำอิเล็กตรอนปฐมภูมิให้มีจุดโฟกัสบนผิวตัวอย่างพอดีและลำอิเล็กตรอนที่ตกกระทบผิววัตถุ หรือตัวอย่างจะมีขนาดในช่วง 5 ถึง 200 นาโนเมตร โดยมีชุดขดลวดควบคุมการส่องกราด (scan coil) ของลำอิเล็กตรอน ทำหน้าที่ในการควบคุมทิศทางการเคลื่อนที่ของลำอิเล็กตรอนบนผิวตัวอย่าง ซึ่งผู้ใช้สามารถกำหนดได้โดยผ่านทางชุดควบคุม (control unit) ขณะที่ลำอิเล็กตรอนกระทบผิวตัวอย่างจะเกิดอันตรกิริยา (interaction) ระหว่างอิเล็กตรอนปฐมภูมิกับอะตอมธาตุในวัตถุ หรือตัวอย่างและเกิดการถ่ายโอนพลังงานที่ชั้นความลึกจากพื้นผิวที่ระดับต่างๆ ทำให้เกิดการปลดปล่อยสัญญาณอิเล็กตรอน (electron signal) ชนิดต่างๆ ออกมาซึ่งใช้ประโยชน์ในการศึกษาลักษณะผิวของตัวอย่างและวิเคราะห์ธาตุที่มีในตัวอย่างได้ตามลักษณะสัญญาณภาพที่ได้จากสัญญาณอิเล็กตรอนชนิดต่างๆ ที่เกิดขึ้นคือ

1. สัญญาณภาพจากอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary Electron Image , SEI) หรือเป็นอิเล็กตรอนพลังงานต่ำ 3 - 5 อิเล็กตรอนโวลต์ เกิดที่พื้นผิวระดับไม่ลึก (ไม่เกิน 10 นาโนเมตร) โดยเกิดกับธาตุที่มีแรงยึดเหนี่ยวอิเล็กตรอนที่ผิวต่ำ
2. สัญญาณภาพจากอิเล็กตรอนกระเจิงกลับ (Backscattered Electron Image, BEI) หรือเป็นกลุ่มอิเล็กตรอนที่สูญเสียพลังงานให้กับอะตอมในชิ้นงานเพียงบางส่วนและกระเจิงกลับออกมาซึ่งมีพลังงานสูงกว่าอิเล็กตรอนทุติยภูมิ เกิดที่พื้นผิวระดับลึกกว่า 10 นาโนเมตร โดยเกิดได้ดีกับธาตุที่มีเลขอะตอมสูง
3. สัญญาณภาพจากรังสีเอกซ์ (X-Ray Image, XRI) ชนิดที่เป็นรังสีเอกซ์เฉพาะตัวเป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่เกิดจากอิเล็กตรอนในระดับชั้นโคจรต่างๆ (K,L,M,...) ถูกกระตุ้น (excited) หรือได้รับพลังงานมากพอจนหลุดออกจากวงโคจรออกมาทำให้อะตอมต้องรักษาสสมดุลของโครงสร้างรวมภายในอะตอม โดยการดึงอิเล็กตรอนจากชั้นวงโคจรถัดไปเข้ามาแทนที่และต้องลดพลังงานส่วนเกินออกมาในรูปคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้านี้มีความยาวคลื่นเฉพาะในแต่ละธาตุ ตามระดับพลังงานของตัวอย่างได้ทั้งเชิงปริมาณและคุณภาพสัญญาณภาพจากอิเล็กตรอนเหล่านี้จะถูกเปลี่ยนมาเป็นสัญญาณภาพปรากฏบนจอรับภาพได้โดยต้องเลือกใช้อุปกรณ์ในการวัดให้เหมาะสมกับสัญญาณแต่ละชนิดโดยทั่วไปสัญญาณอิเล็กตรอนทุติยภูมิใช้ตัวตรวจวัดชนิดพลาสติกเรืองแสง (Plastic scintillation detector) สัญญาณภาพจากอิเล็กตรอนกระเจิงกลับจะใช้ตัวตรวจวัดที่เป็นสารกึ่งตัวนำชนิดรอยต่อพีเอ็นหรือตัวตรวจวัด

ชนิดโรบินสัน (Robinson detector) และในสัญญาณภาพจากรังสีเอกซ์จะใช้หัววัดรังสีชนิดสารกึ่งตัวนำประเภทซิลิคอนลิเทียม (lithium drifted silicon, Si (li)) ทำงานร่วมกับอุปกรณ์ในการวิเคราะห์พลังงานของรังสีเอกซ์เฉพาะตัวซึ่งอุปกรณ์วิเคราะห์นั้นมีทั้งแบบช่องเดี่ยว (Single Channel Analyzer, SCA) และอุปกรณ์วิเคราะห์แบบหลายช่อง (Multi Channel Analyzer, MCA)

2.10 การหาความหนาแน่น (Density)

ความหนาแน่น หมายถึง ค่ามวลต่อปริมาตรของวัสดุ ณ อุณหภูมิหนึ่งๆ หน่วยของค่าความหนาแน่นสามารถเป็นกรัมต่อมิลลิลิตร, กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร, ปอนด์ต่อลูกบาศก์ฟุต, กิโลกรัมต่อลูกบาศก์เมตร เป็นต้น สำหรับส่วนที่จะได้กล่าวถึงต่อไปนี้จะใช้ในหน่วยของกรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร ซึ่งมีความสำคัญทางด้านเซรามิกอย่างยิ่งคือ การอาศัยค่าความหนาแน่นเป็นตัวชี้วัดถึงประสิทธิภาพในการอัดแน่นตัวของวัสดุในระหว่างขั้นตอนการขึ้นรูป ซึ่งสูตรที่ใช้ในการคำนวณนั้นยังสามารถนำไปสู่การหาค่าความพรุนของวัสดุได้อีกด้วย

การหาค่าความหนาแน่นของชิ้นงานนั้นอาศัยหลักการของอาร์คิมิดีสที่กล่าวไว้ว่า “เมื่อจุ่มของแข็งลงในของเหลวจะมีแรงพยุงเกิดขึ้นบนของแข็งนั้น โดยแรงพยุงที่เกิดขึ้นจะมีค่าเท่ากับน้ำหนักของของเหลวที่ถูกแทนที่ด้วยปริมาตรของของแข็ง” วิธีการนี้ทำได้โดยการหาค่ามวลของวัตถุในอากาศและขณะที่จุ่มอยู่ใน

$$\text{ความหนาแน่น } \rho = \frac{W_a}{W_a - W_f} \cdot \rho_f \quad (2.13)$$

เมื่อ ρ คือ ค่าความหนาแน่นของชิ้นงาน มีหน่วยเป็นกรัมต่อลูกบาศก์ เซนติเมตร

ρ_f คือ ค่าความหนาแน่นของของเหลว มีหน่วยเป็นกรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร

W_a คือ น้ำหนักแห้งของชิ้นงาน มีหน่วยเป็นกรัม

W_f คือ น้ำหนักแห้งของชิ้นงานในของเหลว มีหน่วยเป็นกรัม

ส่วนการหาความหนาแน่นของของเหลวในกรณีที่ทราบปริมาตรที่แน่นอนของของแข็งลงไปสามารถหาได้จาก

$$\rho_f = G/V \quad (2.14)$$

โดยที่ G คือ แรงพยุงที่เกิดขึ้นกับของแข็ง หน่วยเป็นกรัม (หาได้จากน้ำหนักของชิ้นงานในอากาศลบด้วยน้ำหนักของชิ้นงานในของเหลว)

V คือ ปริมาตรของของแข็งที่จุ่มลงในของเหลว มีหน่วยเป็นลูกบาศก์เซนติเมตร
 สำหรับการหาความหนาแน่นสัมพัทธ์ (relative density): ρ_r นั้น สามารถคำนวณได้ตามสมการที่
 (2.15)

$$\rho_r(\%) = \left(\frac{\rho_b}{\rho_{th}} \right) \times 100 \quad (2.15)$$

เมื่อ ρ_r คือ ค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ มีหน่วยเป็นเปอร์เซ็นต์

ρ_b คือ ค่าความหนาแน่นของชิ้นงาน มีหน่วยเป็นกรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร

ρ_{th} คือ ค่าความหนาแน่นในทฤษฎีของสาร มีหน่วยเป็นกรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร



บทที่ 3

วิธีดำเนินงานวิจัย

3.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

1. บิสมัทไตรออกไซด์ (Bismuth Trioxide: Bi_2O_3) ความบริสุทธิ์ 99.5 %
2. แมงกานีส (II) คาร์บอเนต (Manganese(II) carbonate : MnO_2) ความบริสุทธิ์ 99.9 %
3. แคลเซียมไนเตรต (Calcium nitrate : $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) ความบริสุทธิ์ 99.0 %
4. อิตเทอร์เบียม (Ytterbium : Yb_2O_3) ความบริสุทธิ์ 99.99 %
5. สารละลายเอทานอล (Ethanal absolute)
6. ไกลซีน (Glycine)

3.2 อุปกรณ์ที่ใช้ในการเตรียมสาร

1. เครื่องชั่งสารแบบละเอียด
2. กระดาษฟอยล์ (Foil)
3. ช้อนตักสาร
4. ครอบพลาสติกที่ใช้ผสมสารทำด้วยพอลิเมอร์มีฝาปิดสนิท
5. ลูกบด (ZrO_2) รูปทรงกลมที่มีเส้นผ่าศูนย์กลางประมาณ 5 มิลลิเมตร
7. เครื่องบดสารแบบบดย่อยแบบลูกบอล (Ball milling)
8. ปีกเกอร์ขนาด 1000 ซีซี
9. ตู้อบสารอุณหภูมิที่สูงสุดที่ใช้ในการอบสาร 130 องศาเซลเซียส
10. ครกหยกบดสารทำด้วย Agate
11. ถ้วย Alumina Crucible พร้อมฝาปิด
12. เตาเผาสาร
13. Hot plate
14. ตะแกรงลวดมีเส้นผ่าศูนย์กลางเซนติเมตร
15. Magnetic stirrer สำหรับคนสารให้เข้ากัน
16. เครื่องกำเนิดรังสีเอ็กซ์ (X-rays diffractometer)
17. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)

3.3 วิธีการทดลอง

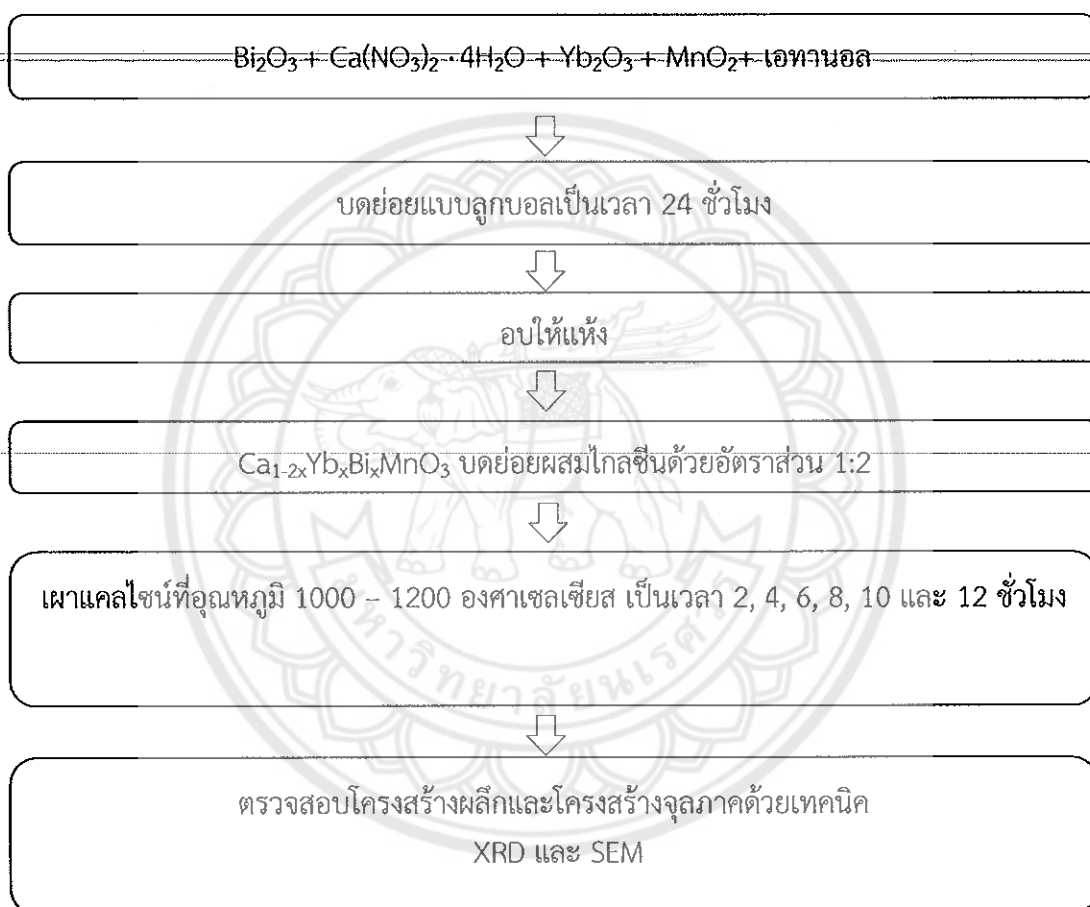
ตอนที่ 1 การเตรียมผงผลึก $\text{Ca}_{1-2x}\text{Yb}_x\text{Bi}_x\text{MnO}_3$

1. ชั่งสารตั้งต้นคือ แคลเซียมไนเตรท อิตเทอร์เบียม(III)ออกไซด์ บิสมัทไตรออกไซด์ และแมงกานีส(II)คาร์บอเนต ตามอัตราส่วนโดยโมลที่ได้จากการคำนวณโดยใช้วิธีการทางปริมาณสารสัมพันธ์
2. นำสารที่ได้มาทำการผสมกันในกระป๋องพลาสติกที่มีลูกบิด (ZrO_2) รูปทรงกลมที่มีเส้นผ่าศูนย์กลางประมาณ 5 มิลลิเมตร ใช้จำนวน 300 เม็ด โดยเติมเอทานอลให้ท่วมสาร ซึ่งจะช่วยให้สารผสมเข้ากันได้ดียิ่งขึ้น ปิดฝาให้สนิท จากนั้นจึงนำกระป๋องพลาสติกวางบนเครื่องบดย่อยแบบลูกบอล เป็นเวลา 24 ชั่วโมง
3. เมื่อครบ 24 ชั่วโมงแล้วเทสารลงบนตะแกรงลวดที่วางอยู่บนปีกเกอร์เพื่อล้างแยกของผสมออกจากเม็ดบด แล้วจึงนำ Magnetic stirrer ใส่ลงในปีกเกอร์สำหรับคนสารให้เข้ากันแล้วนำกระดาษฟอยล์ที่ทำการเจาะรูมาปิดก่อนจะนำไปตั้งบนเครื่อง hot plate เพื่อทำการระเหยเอทานอลโดยปรับให้ร้อนประมาณ 250 องศาเซลเซียส
4. เมื่อทำให้เอทานอลระเหยออกจากสารไปหมดแล้วจึงนำสารไปทำการอบโดยใช้อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมงหรือจนกว่าสารจะแห้ง
5. นำสารที่แห้งแล้วมาทำการบดผสมเกล็ดขึ้นด้วยครกหยกบดสารทำด้วย Agate ในอัตราส่วน 1:2
6. นำสารที่ได้มาใส่ในถ้วย Alumina Crucible แล้วนำไปเผาแคลไซต์ที่อุณหภูมิ 1000-1200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2, 4, 6, 8, 10 และ 12 ชั่วโมง โดยใช้อัตราชั้นลงของอุณหภูมิเป็น 5 องศาเซลเซียส ต่อนาที
7. นำผงผลึก $\text{Ca}_{1-2x}\text{Yb}_x\text{Bi}_x\text{MnO}_3$ ที่ผ่านการแคลไซน์ ไปตรวจสอบโครงสร้างผลึกและโครงสร้างจุลภาคด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)

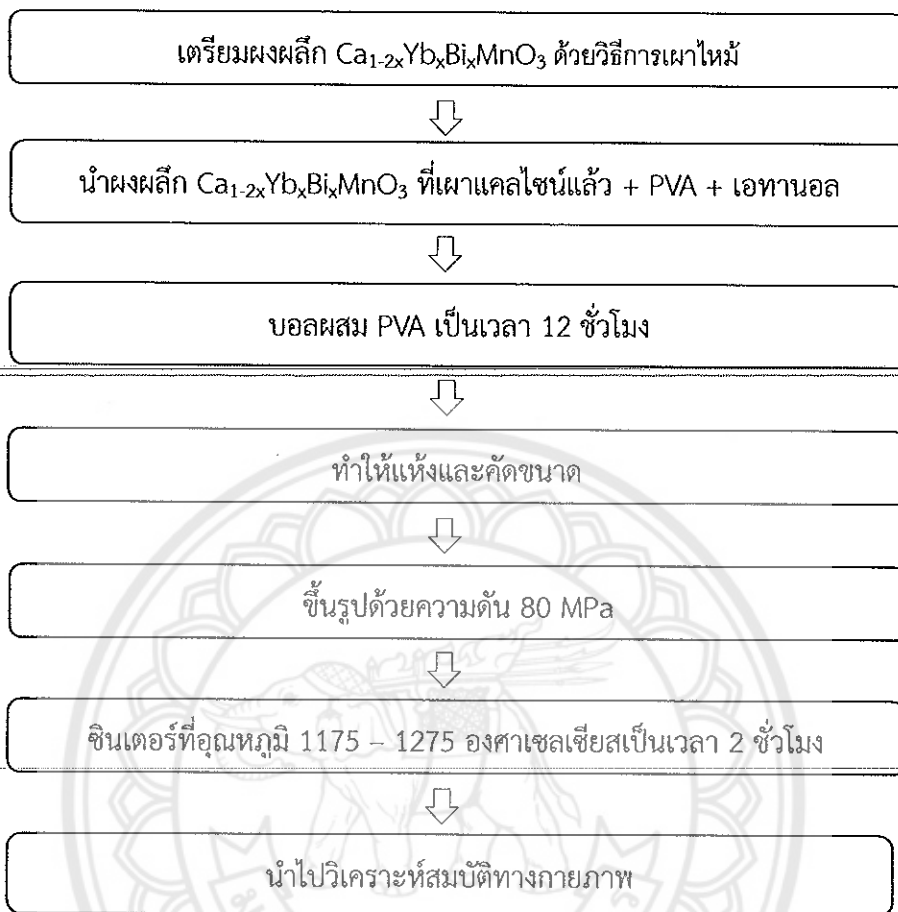
ตอนที่ 2 การเตรียมเซรามิก $\text{Ca}_{1-2x}\text{Yb}_x\text{Bi}_x\text{MnO}_3$

1. นำผงผลึก $\text{Ca}_{1-2x}\text{Yb}_x\text{Bi}_x\text{MnO}_3$ ที่ได้จากการเผาแคลไซน์จากตอนที่ 1 มาใส่กระป๋องพลาสติกที่มีเม็ดบอลขนาด 5 มิลลิเมตร โดยเติมเอทานอลในปริมาณ 200 มิลลิลิตร และผสม PVA ลงไปเป็นปริมาณร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก จากนั้นทำการปิดฝาให้สนิทแล้วนำไปบดย่อยบนเครื่องบอลเป็นเวลา 12 ชั่วโมง
2. เมื่อครบ 12 ชั่วโมงแล้ว จากนั้นนำสารที่อยู่ในกระป๋องบอลเทลงในตะแกรงลวดที่วางอยู่บนปีกเกอร์เพื่อแยกของที่ผสมออกจากเม็ดบอล ทำการแยกเอาเอทานอลออกโดยใช้ Hot plate และนำไปอบที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง
3. นำสารที่อบเสร็จในแต่ละชนิดมาบดย่อยอย่างหยาบโดยใช้ครกหยกบดสารทำด้วย Agate เพื่อคัดขนาดเพื่อให้ได้ผงผลึกที่มีขนาดที่สม่ำเสมอ

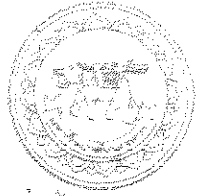
4. จากนั้นนำผงผลึก $\text{Ca}_{1-2x}\text{Yb}_x\text{Bi}_x\text{MnO}_3$ ที่ผสม PVA และผ่านการบดย่อยเพื่อคัดขนาด มาทำการอัดขึ้นรูปให้เป็นรูปเหรียญทรงกระบอกโดยใช้แม่พิมพ์โลหะที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 1.5 เซนติเมตร โดยใช้ผงผลึก $\text{Ca}_{1-2x}\text{Yb}_x\text{Bi}_x\text{MnO}_3$ ในปริมาณ 1.5 กรัม โดยใช้ค่าความดันในการอัดขึ้นรูป 80 MPa ในการอัดขึ้นรูป 1 ครั้ง
5. นำชิ้นงานแต่ละชนิดที่ผ่านการขึ้นรูปมาเรียงไว้ในถาดอะลูมินาที่มีฝาปิด โดยทำให้อะลูมินาด้านล่างแล้วจึงวางชิ้นงานจากนั้นจะนำผงอะลูมินากบที่บีกครั้ง ทำการซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 11750-1275 องศาเซลเซียสโดยอัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิเป็น 5 องศาเซลเซียสต่ออนาที
6. นำเซรามิก $\text{Ca}_{1-2x}\text{Yb}_x\text{Bi}_x\text{MnO}_3$ ที่ผ่านการเผาซินเตอร์ไปทำการศึกษาสมบัติทางกายภาพ



รูปที่ 3.1 แสดงแผนผังขั้นตอนการเตรียมผงผลึก $\text{Ca}_{1-2x}\text{Yb}_x\text{Bi}_x\text{MnO}_3$ ผสมกับโกลซินอัตราส่วน 1:2

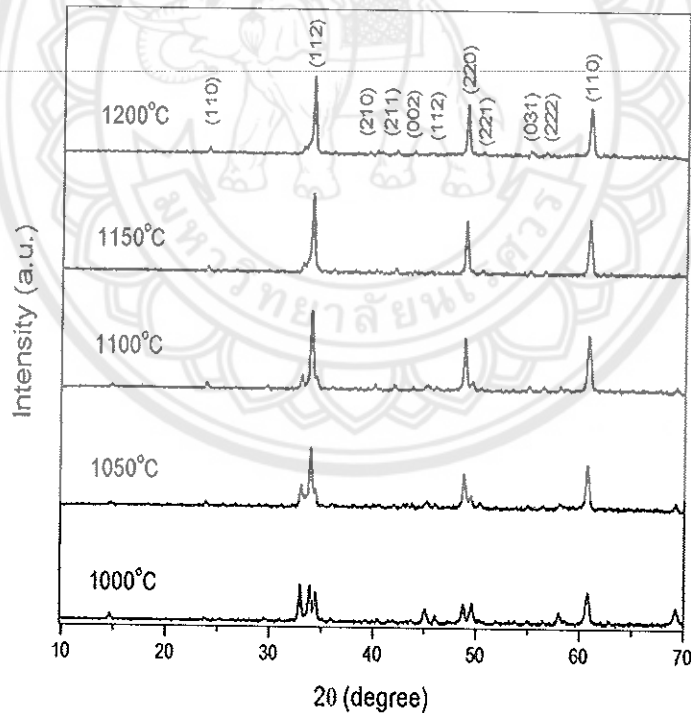


รูปที่ 3.2 แสดงแผนผังขั้นตอนการเตรียมเซรามิก $\text{Ca}_{1-2x}\text{Yb}_x\text{Bi}_x\text{MnO}_3$



4.1 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffractometer : XRD) ของผงผลึกและเซรามิก $Ca_{1-2x}Yb_xBi_xMnO_3$ ที่ปริมาณ $x = 0.2$

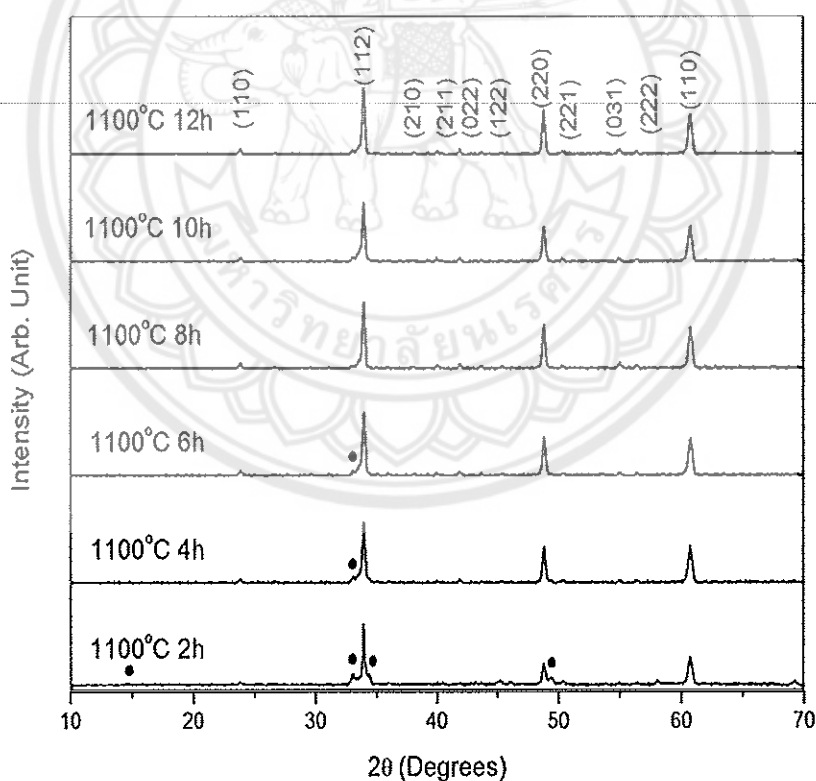
รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของผงผลึก $Ca_{1-2x}Yb_xBi_xMnO_3$ ที่ผสมไกลซีน ในสัดส่วนของสาร 1:2 โดยใช้อุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ 1000, 1050, 1100, 1150, และ 1200 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง แสดงในรูปที่ 4.1 พบว่าในการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส มีความบริสุทธิ์สูง ดังตารางที่ 4.1 จึงศึกษาเพิ่มเติมโดยใช้เวลาในการเผาแช่ 4, 6, 8, 10 และ 12 ชั่วโมง ดังแสดงในรูปที่ 4.2 พบว่าผงผลึก $Ca_{1-2x}Yb_xBi_xMnO_3$ แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2, 4 และ 6 ชั่วโมง พบว่าผงผลึกมีพีคแปลกปลอมเกิดขึ้น จากการคำนวณค่าร้อยละความบริสุทธิ์ของผงผลึก $Ca_{1-2x}Yb_xBi_xMnO_3$ พบว่ามีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อเวลาในการเผาแช่เพิ่มขึ้นและมีความบริสุทธิ์สูงสุดในการเผาแคลไซน์ 1100 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 8 ชั่วโมง อุณหภูมิที่แสดงในตารางที่ 4.2 โดยที่เวลาในการเผาแช่สูงขึ้นค่าเปอร์เซ็นต์ความบริสุทธิ์จะมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น และพบว่าที่อุณหภูมิแคลไซน์ 1100 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 8 ชั่วโมง ผงผลึก $Ca_{1-2x}Yb_xBi_xMnO_3$ มีค่าความบริสุทธิ์ 100 เปอร์เซ็นต์



รูปที่ 4.1 XRD pattern ของผงผลึก $Ca_{1-2x}Yb_xBi_xMnO_3$ ผสมกับไกลซีนในสัดส่วน 1:2 โดยการเผาแคลไซน์ ที่อุณหภูมิ 1000 - 1200 °C

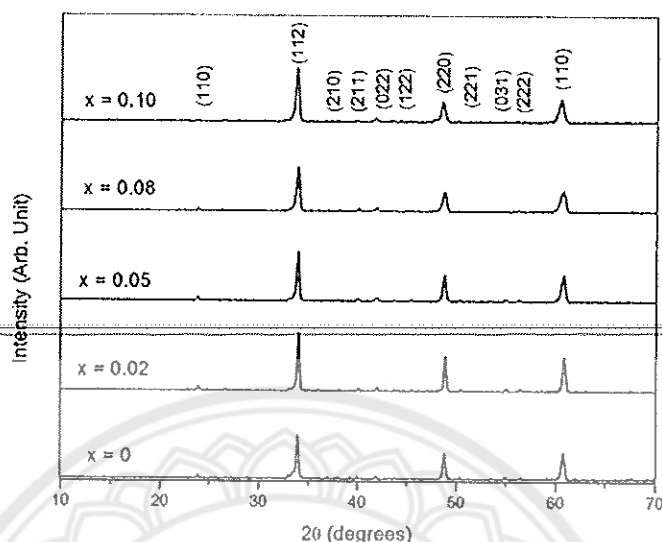
ตารางที่ 4.1 ร้อยละความบริสุทธิ์และขนาดอนุภาคเฉลี่ยของผงผลึก $\text{Ca}_{1-2x}\text{Yb}_x\text{Bi}_x\text{MnO}_3$ ที่เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ ที่ปริมาณ $x = 0.02$

อุณหภูมิแคลไซน์ (°C)	ร้อยละเฟสเพอร์อฟสไกต์ %	ขนาดอนุภาคเฉลี่ย (nm)
1000	50	153
1050	71	206
1100	89	260
1150	71	305
1200	86	-



รูปที่ 4.2 XRD pattern ของผงผลึก $\text{Ca}_{1-2x}\text{Yb}_x\text{Bi}_x\text{MnO}_3$ ผสมกับไกลซีนในสัดส่วน 1:2 โดยการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส เวลาในการเผาแ่ 2, 4, 6, 8, 10 และ 12 ชั่วโมง

รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของผงผลึก $\text{Ca}_{1-2x}\text{Yb}_x\text{Bi}_x\text{MnO}_3$ ที่ปริมาณ $x = 0, 0.02, 0.05, 0.08$ และ 0.10 เฟอร์เซ็นต์ ในการเผาแสดงในรูปที่ 4.3 มีโครงสร้างแบบรอมโบอีดรัลซึ่งตรงกับแฟ้มข้อมูลมาตรฐาน (JCPDS) หมายเลข 24-1194 และสอดคล้องกับงานวิจัยในอดีต

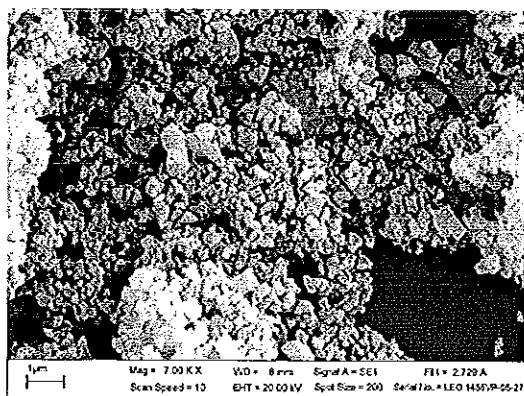


รูปที่ 4.3 XRD pattern ของผงผลึก $\text{Ca}_{1-2x}\text{Yb}_x\text{Bi}_x\text{MnO}_3$ ในการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส เวลาในการเผาแช่ 8 ชั่วโมง โดยปริมาณ $x = 0, 0.02, 0.05, 0.08$ และ 0.10

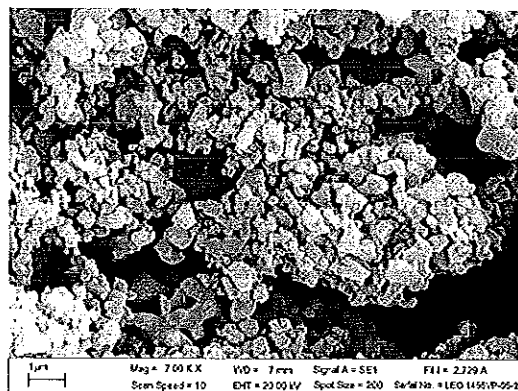
รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของเซรามิก $\text{Ca}_{1-2x}\text{Yb}_x\text{Bi}_x\text{MnO}_3$ โดยใช้อุณหภูมิซินเตอร์ที่ 1175-1275 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง แสดงในรูป 4.4 พบเฟสเดี่ยวรอมโบอีดรัลในทุกตัวอย่าง

4.2 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคของผงผลึกบิสมัทโซเดียมไททานเตดด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope) ของผงผลึก $\text{Ca}_{1-2x}\text{b}_x\text{Bi}_x\text{MnO}_3$ ที่ $x = 0.2$

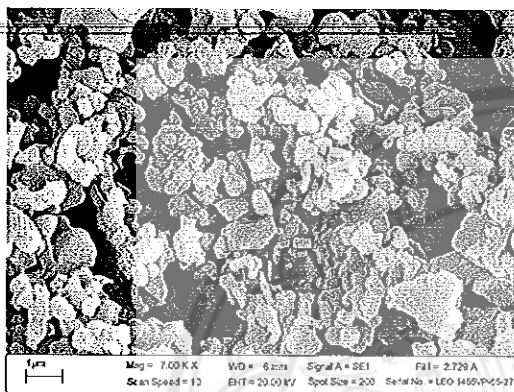
รูปถ่ายด้วยกล้องอิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ของผงผลึก $\text{Ca}_{1-2x}\text{b}_x\text{Bi}_x\text{MnO}_3$ ที่เตรียมด้วยวิธีการเผาไหม้ โดยใช้ไกลซีนเป็นเชื้อเพลิงในสัดส่วนของสาร 1:2 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1000, 1050, 1100, 1150 และ 1200 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง ดังแสดงในภาพ 4.5 (ก-จ) จากการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคของผงผลึก $\text{Ca}_{1-2x}\text{Yb}_x\text{Bi}_x\text{MnO}_3$ พบว่าผงผลึก $\text{Ca}_{1-2x}\text{Yb}_x\text{Bi}_x\text{MnO}_3$ เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1000, 1050, 1100 และ 1150 องศาเซลเซียสมีลักษณะกลมเกาะตัวกันหนาแน่น ขนาดอนุภาคเฉลี่ยอยู่ระหว่าง 150 - 300 นาโนเมตร โดยขนาดอนุภาคเฉลี่ยมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิในการเผาแคลไซน์สูงขึ้น และที่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียสลักษณะเป็นรูปหลายเหลี่ยมมีการผนึกตัวคล้ายกับเซรามิก



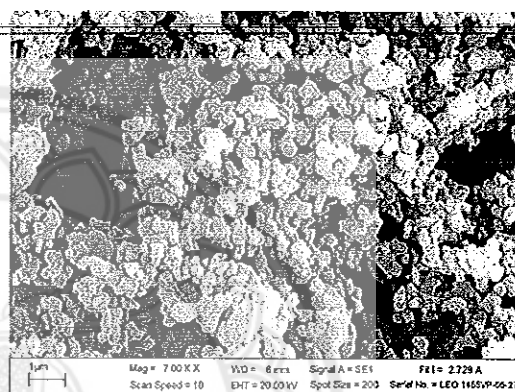
(น)



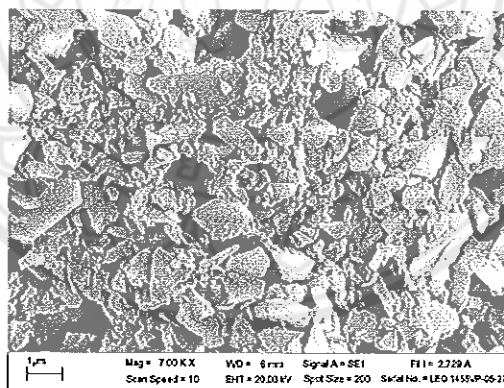
(ข)



(ค)



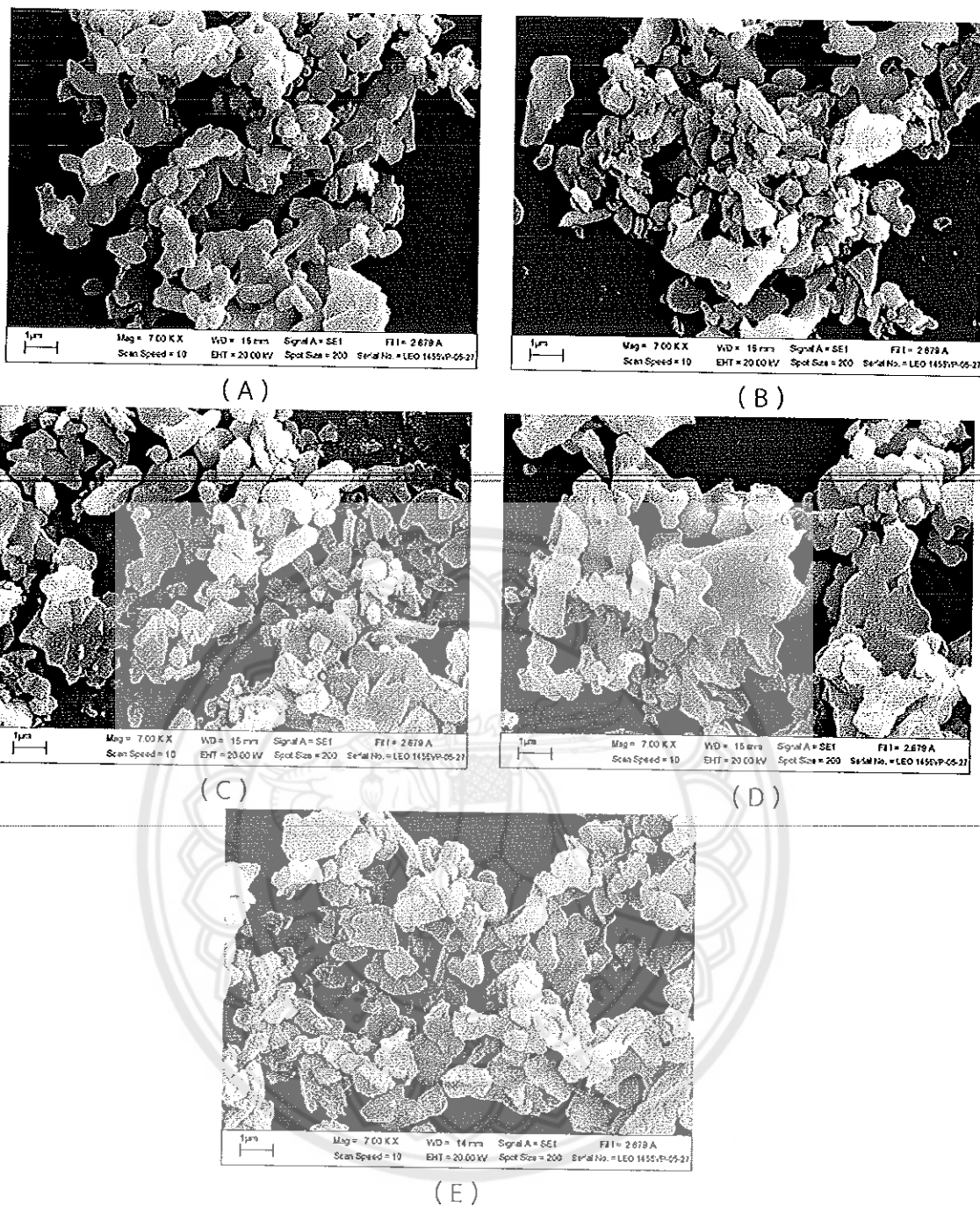
(ง)



(จ)

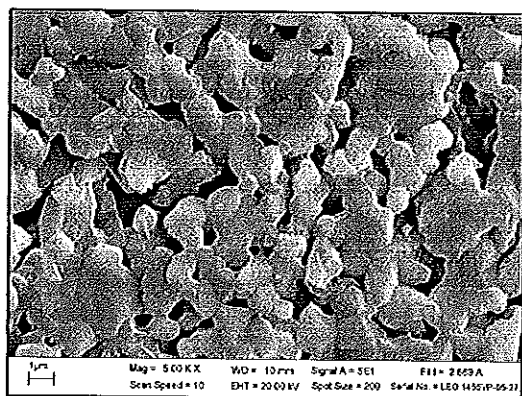
รูปที่ 4.5 ภาพถ่ายโครงสร้างจุภาคของผงผลึก $\text{Ca}_{1-2x}\text{Yb}_x\text{Bi}_x\text{MnO}_3$ ที่อุณหภูมิเผาแคลไซน์ (ก) 1000, (ข) 1050, (ค) 1100, (ง) 1150 และ (จ) 1200 องศาเซลเซียส

รูปถ่ายด้วยกล้องอิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ของผงผลึก $\text{Ca}_{1-2x}\text{Yb}_x\text{Bi}_x\text{MnO}_3$ ที่เตรียมด้วยวิธีการเผาไหม้ โดยใช้ไกลซีนเป็นเชื้อเพลิงในสัดส่วนของสาร 1 : 2 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2, 4, 6, 8, 10 และ 12 ชั่วโมง ดังแสดงในภาพ 4.6 (A-F) มีลักษณะหลอมเข้าด้วยกัน

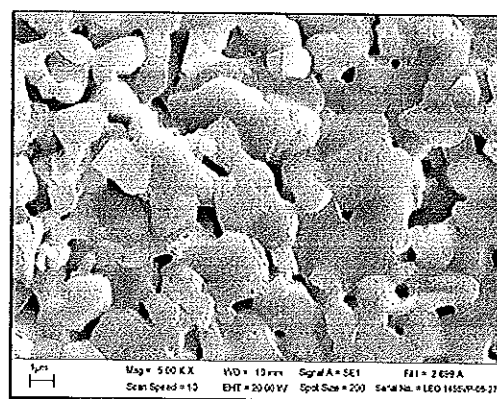


รูปที่ 4.6 ภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาคของผงผลึก $\text{Ca}_{1-2x}\text{Yb}_x\text{Bi}_x\text{MnO}_3$ ในการเผาเผาเคลือบที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส เวลาในการเผา (A) 4 ชั่วโมง, (B) 6 ชั่วโมง, (C) 8 ชั่วโมง, (D) 10 ชั่วโมง และ (E) 12 ชั่วโมง

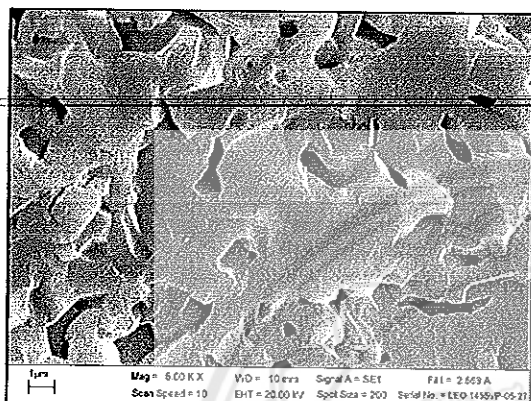
รูปถ่ายด้วยกล้องอิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ของเซรามิก $\text{Ca}_{1-2x}\text{Yb}_x\text{Bi}_x\text{MnO}_3$ ที่เตรียมด้วยวิธีการเผาไหม้ โดยซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1175, 1200, 1225, 1250 และ 1275 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง ดังแสดงในภาพ 4.7 (a-e) จากการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคของเซรามิก พบว่าเซรามิกลักษณะมีรูพรุนน้อยลง มีการผนึกตัวกันมากขึ้นเมื่ออุณหภูมิในการซินเตอร์เพิ่มขึ้น



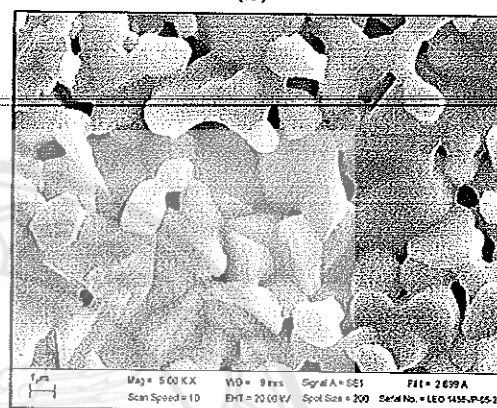
(a)



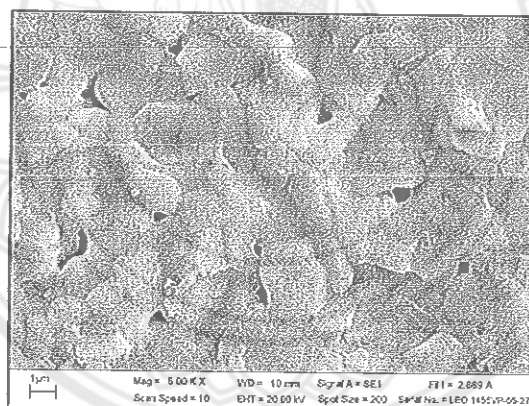
(b)



(c)



(d)



(e)

รูปที่ 4.7 ภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาคของเซรามิก $\text{Ca}_{1-2x}\text{Yb}_x\text{Bi}_x\text{MnO}_3$ ในการซินเตอร์ (a) 1175°C , (b) 1200°C , (c) 1225°C , (d) 1250°C และ (e) 1250°C

ตารางที่ 4.2 แสดงค่าความหนาแน่น และค่าความหดตัวของเซรามิก $\text{Ca}_{1-2x}\text{Yb}_x\text{Bi}_x\text{MnO}_3$ ที่ปริมาณ $x=0.02$ ในการซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1175, 1200, 1225, 1250 และ 1275 องศาเซลเซียส

อุณหภูมิซินเตอร์ (°C)	ความหนาแน่น (g/cm ³)	ความหดตัว (%)
1175	4.50	10.50
1200	4.52	11.53
1225	4.58	13.56
1250	4.60	14.20
1275	4.71	16.03

ตารางที่ 4.4 แสดงค่าความหนาแน่น และค่าความหดตัวของเซรามิก $\text{Ca}_{1-2x}\text{Yb}_x\text{Bi}_x\text{MnO}_3$ ที่ปริมาณ $x = 0, 0.02, 0.05, 0.08$ และ 0.10 ในการซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1250 องศาเซลเซียส

ปริมาณ X (%)	ความหนาแน่น (g/cm ³)	ความหดตัว (%)
0	4.23	13.73
0.02	4.33	14.27
0.05	4.62	11.93
0.08	4.76	10.07
0.10	5.02	15.67

บทที่ 5 สรุปผลการวิจัย

เซรามิกเทอร์โมอิเล็กทริก $\text{Ca}_{1-2x}\text{Yb}_x\text{Bi}_x\text{MnO}_3$ ที่เตรียมด้วยวิธีการเผาไหม้โดยใช้ไกลซีนเป็นเชื้อเพลิง ตรวจสอบโครงสร้างผลึกและโครงสร้างจุลภาค ผลึก $\text{Ca}_{1-2x}\text{Yb}_x\text{Bi}_x\text{MnO}_3$ เผาแคลไซต์ที่อุณหภูมิ 1100-1200 °C เป็นเวลา 2-12 ชั่วโมง ที่ปริมาณ $x=0.02$ มีลักษณะกลมเกาะตัวกันหนาแน่น ขนาดอนุภาคเฉลี่ยอยู่ระหว่าง 150 - 300 นาโนเมตร โดยมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิในการเผาแคลไซต์สูงขึ้น และศึกษาการเจือ Yb ในเซรามิก $\text{Ca}_{1-2x}\text{Yb}_x\text{Bi}_x\text{MnO}_3$ เมื่อซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1175-1275 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบว่าค่าความหนาแน่นสูงขึ้นเมื่อเจือ Yb ในปริมาณที่มากขึ้น โครงสร้างจุลภาคแสดงลักษณะมีรูพรุนน้อยลง มีการผนึกตัวกันมากขึ้นเมื่ออุณหภูมิในการซินเตอร์เพิ่มขึ้น



บรรณานุกรม

- [1] T.M. Tritt, Science 283 (1999) 804.
- [2] D.Y. Chung, T. Hogan, P. Brazis, M. Rocci-Lane, C. Kannewurf, M. Bastea, C. Uher, M.G. Kanatzidis, Science 287 (2000) 1024.
- [3] X. Shi, J. Yang, J.R. Salvador, M.F. Chi, J.Y. Cho, H. Wang, S.Q. Bai, J.H. Yang, W.Q. Zhang, L.D. Chen, J. Am. Chem. Soc. 133 (2011) 7837.
- [4] S. Li, R. Funahashi, I. Matsubara, K. Ueno, H. Yamada, J. Mater. Chem. 9 (1999) 1659.
- [5] A. Masset, C. Michel, A. Maignan, M. Hervieu, O. Toulemonde, F. Studer, B. Raveau, J. Hejtmanek, Phys. Rev. B 62 (2000) 166.
- [6] Ying Songa, Qiu Sun, Lirong Zhao, Fuping Wang, Zhaohua Jiang, Mater. Chem. Phys. 113 (2e3) (2009) 645.
- [7] F. Delorme, D. Ovono, P. Marudhachalam, C. Fernandez Martin, O. Fraboulet, Mater. Res. Bull. 47 (2012) 1169.
- [8] Chia-Jyi Liu, Shu-Yo Chen, Long-Jiann Shih, Hsueh-Jung Huang, Mater. Chem. Phys. 119 (3) (2010) 424.
- [9] K. Takahata, Y. Iguchi, D. Tanaka, T. Itoh, I. Terasaki, Phys. Rev. B 61 (2000) 12551.
- [10] P.H. Tsai, S. Li, Y.Y. Tay, Z.D. Chen, J. Am. Ceram. Soc. 90 (2007) 1908.
- [11] I. Matsubara, R. Funahashi, T. Takeuchi, S. Sodeoka, T. Shimizu, K. Ueno, Appl. Phys. Lett. 78 (2001) 3627.
- [12] R. Funahashi, S. Urata, K. Mizuno, T. Kouuchi, M. Mikami, Appl. Phys. Lett. 85 (2004) 1036.
- [13] L. Han, Y. Jiang, S.Y. Li, H.M. Su, X.Z. Lan, K.X. Qin, T.T. Han, H.H. Zhong, L. Chen, D.B. Yu, J. Alloys Compd. 509 (2011) 8970.
- [14] Y. Sun, C.L. Wang, H.C. Wang, H. Peng, F.Q. Guo, W.B. Su, J. Liu, J.C. Li, L.M. Mei, J. Mater. Sci. 46 (2011) 5278.
- [15] H.Q. Wang, X. Dong, S.J. Peng, L. Dong, Y. Wang, J. Alloys Compd. 527 (2012) 204.
- [16] A. Kosuga, Y.F. Wang, K. Yubuta, K. Koumoto, R. Funahashi, Jpn. J. Appl. Phys. 49 (2010) 071101.
- [17] Peltier Figure 2 [image]. Retrieved on September 9, 2012, from: <http://www.tellurex.com/technology/peltier-faq.php>
- [18] Michbich (Author). (2010). Peltier Element [image], Retrieved on September 9, 2012, from: http://en.wikipedia.org/wiki/Thermoelectric_cooling
- [19] Peltier Effect Thermoelectric Cooler Diagram [image], Retrieved on September 9, 2012, from: <http://www.peltier-info.com/photos.html>

- [20] Introduction to Thermoelectrics & Design Manual. Retrieved on January 1, 2013
from: <http://www.tellurex.com/technology/design-manual.php>
- [21] Peltier Figure 1 [image]. Retrieved on September 9, 2012, from:
from: <http://www.tellurex.com/technology/peltier-faq.php>
- [22] สุกานดา เจียรศิริสมบูรณ์. (1992). กระบวนการประดิษฐ์สำหรับเซรามิกชั้นสูง. ใน เอกสารประกอบการ
สอนรายวิชา ว. วศ. 210443. เชียงใหม่: ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่.

