



สัญญาเลขที่ R2562B067



สำนักพิมพ์

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

ลักษณะเฉพาะของเซรามิก KNNS-BNKZ ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการเผาไหม้
Characterization of KNNS-BNKZ ceramics synthesized via
Combustion method



รองศาสตราจารย์ ดร.ธีระชัย บงการณ
ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนเรศวร

สำนักหอสมุด มหาวิทยาลัยนเรศวร
วันลงทะเบียน: 15 ธ.ค. 2562
เลขทะเบียน: 1039987
เลขเรียกหนังสือ: อ TP
823

0699
2562

สนับสนุนโดยงบประมาณแผ่นดินมหาวิทยาลัยนเรศวร
ปีงบประมาณ 2562

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับการสนับสนุนงบประมาณจากงบประมาณแผ่นดินมหาวิทยาลัยนเรศวร
ปีงบประมาณ 2562 ผู้วิจัยและคณะขอขอบพระคุณ ณ โอกาสนี้

ขอขอบคุณเจ้าหน้าที่ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนเรศวร ทุกท่านที่อำนวยความสะดวกเกี่ยวกับอุปกรณ์เครื่องมือต่างๆ

ขอขอบคุณ Science Lab Center คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนเรศวร ที่สนับสนุนเครื่องมือและอุปกรณ์ในการทำวิจัย

รองศาสตราจารย์ ดร.ธีระชัย บงการณ และคณะ



หัวข้อวิจัย

ลักษณะเฉพาะของเซรามิก KNNS-BNKZ ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการ
เผาใหม่

นักวิจัย

รองศาสตราจารย์ ดร. ชีระชัย บงการณ

บทคัดย่อ

เซรามิกชนิดไพโรโซอิลีกทริก $0.96(\text{K}_{0.46}\text{Na}_{0.54})\text{Nb}_{0.95}\text{Sb}_{0.05}\text{O}_3 - 0.04\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.82}\text{K}_{0.18})_{0.5}\text{ZrO}_3$ (KNNS-BNKZ) ที่เตรียมด้วยเทคนิคการเผาใหม่ โดยใช้ไกลซีนเป็นเชื้อเพลิง และศึกษาผลของอุณหภูมิการเผา (ใช้อุณหภูมิแคลไซน์ 650-850 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง และใช้อุณหภูมิซินเตอร์ 1050-1150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง) ที่มีต่อโครงสร้างผลึก โครงสร้างจุลภาคและสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก KNNS-BNKZ ผงผลึกแสดงโครงสร้างแบบเพอรอฟสไกต์ในทุกตัวอย่าง โดยพบว่าผงผลึกมีความบริสุทธิ์ เมื่อแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 850 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โครงสร้างจุลภาคมีลักษณะเป็นเหลี่ยม ขนาดของอนุภาคเฉลี่ยเพิ่มขึ้นจาก 0.414 เป็น 0.534 ไมโครเมตร เมื่ออุณหภูมิแคลไซน์เพิ่มขึ้นจาก 650 เป็น 850 องศาเซลเซียส เซรามิกแสดงโครงสร้างแบบผสมระหว่างเทอร์โกนัลและออร์โธโรมบิกในทุกตัวอย่าง เซรามิกมีขนาดเกรนเฉลี่ยมีค่าเพิ่มขึ้นจาก 1.07 ถึง 2.05 ไมโครเมตร เมื่ออุณหภูมิซินเตอร์เพิ่มขึ้นจาก 1050 ถึง 1150 องศาเซลเซียส ที่อุณหภูมิซินเตอร์ 1125 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เซรามิก KNNS-BNKZ แสดงค่าความหนาแน่นสูงสุดที่ 4.60 g/cm^3 และค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่ $T_c (\epsilon_c)$ เท่ากับ 5000

Research Topic: Characterization of KNNS-BNKZ ceramics synthesized via
Combustion method

Researcher: Assoc. Prof. Dr. Theerachai Bongkarn

Abstract

The piezoelectric ceramics of $0.96(\text{K}_{0.46}\text{Na}_{0.545})\text{Nb}_{0.95}\text{Sb}_{0.05}\text{O}_3 - 0.04\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.82}\text{K}_{0.18})_{0.5}\text{ZrO}_3$ (KNNS-BNKZ) were prepared via combustion method using glycine as fuel. Effect of firing temperatures (calcination temperature of 650-850°C for 2 h and sintering temperature of 1050-1150°C for 2 h) on crystal structure, microstructure and electric properties of KNNS-BNKZ ceramics were studied. The perovskite phase was observed in all samples. KNNS-BNKZ powder at the calcined temperature of 850°C for 2 h showed the pure perovskite phase. The particles morphology exhibited square shape. The average particle size increased from 0.414 to 0.534 μm by increase of calcination temperature from 650°C to 850°C. The KNNS-BNKZ ceramics exhibited a single perovskite structure with coexistence of the tetragonal and orthorhombic phases. The average grain size increased from 1.07 μm to 2.05 μm by increase of sintering temperature from 1050°C to 1150°C. At a sintered temperature of 1125°C for 2 h, KNNS-BNKZ ceramic showed the highest density of 4.60 g/cm^3 and dielectric properties at T_c (ϵ_c) of 5000.

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ที่มาและความสำคัญของปัญหาการวิจัย

เซรามิกพีโซอิเล็กทริก เช่น PZT, PMN เป็นเซรามิกที่นำมาประยุกต์ใช้งานอย่างแพร่หลายในอุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์ เนื่องจากแสดงสมบัติทางไฟฟ้าที่ดีเยี่ยม แต่อย่างไรก็ตามการระเหยของ PbO ในระหว่างกระบวนการสังเคราะห์เซรามิกที่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบหลักก่อให้เกิดมลภาวะต่อสิ่งแวดล้อมและเป็นอันตรายต่อร่างกายของมนุษย์ อีกทั้งการระเหยของ PbO ยังทำให้เกิดความไม่แน่นอนต่อองค์ประกอบทางเคมีของเซรามิก เมื่อไม่นานมานี้มีงานวิจัยจำนวนมากศึกษาเกี่ยวกับเซรามิกพีโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วที่มีสมบัติทางไฟฟ้าที่ดี เพื่อนำมาใช้ทดแทนเซรามิกที่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบหลักเซรามิก $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ (KNN) เป็นวัสดุพีโซอิเล็กทริกชนิดหนึ่งที่มีความสนใจอย่างมากในปัจจุบัน เนื่องจากเซรามิกดังกล่าวมีสมบัติพีโซอิเล็กทริกที่ดี ($d_{33} \sim 160 \text{ pC/N}$) สมบัติเพอร์โรอิเล็กทริกที่ยอดเยี่ยม ($P_r = 33 \mu\text{C/cm}^2$) อีกทั้งมีอุณหภูมิคูรีสูง ($T_c = 420^\circ\text{C}$) แต่การสังเคราะห์เซรามิก KNN ให้มีความหนาแน่นสูงทำได้ยากดังนั้นมี Ting Zheng, Jiagang Wu, Dingquan Xiao และ Jianguo Zhu ปรับปรุงความหนาแน่นและสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก KNN โดยการเจือ Sb แทนที่ Nb ในตำแหน่ง B ของโครงสร้างรวมทั้งเติม $Bi_{0.5}(Na_{0.82}K_{0.18})_{0.5}ZrO_3$ ให้เป็นเซรามิกในระบบสององค์ประกอบโดยพบว่าเซรามิก $0.96(K_{0.46}Na_{0.54})Nb_{0.95}Sb_{0.05}O_3 - 0.04Bi_{0.5}(Na_{0.82}K_{0.18})_{0.5}ZrO_3$ (KNNS-BNKZ) แสดงค่า $d_{33} \sim 496 \text{ pC/N}$ และ $k_p \sim 47\%$ [1-3]

โดยทั่วไปแล้วการเตรียมเซรามิก KNNS-BNKZ สังเคราะห์โดยใช้วิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง ซึ่งวิธีการนี้เป็นวิธีการดั้งเดิมโดยใช้อุณหภูมิในการซินเตอร์สูงและใช้ระยะเวลาในการสังเคราะห์นาน ผลผลิตที่สังเคราะห์ได้ไม่เป็นเนื้อเดียวกัน และอนุภาคมีขนาดใหญ่ ต่อมาวิธีการเผาไหม้เป็นวิธีการใหม่ที่ได้รับ ความสนใจอยู่ในปัจจุบัน โดยสังเคราะห์ผงผลึกจากปฏิกิริยาการคายความร้อนจากเชื้อเพลิงในการเกิดปฏิกิริยาการเผาไหม้ ซึ่งจะส่งผลให้เกิดปฏิกิริยาระหว่างสารเคมีและเชื้อเพลิง (เช่น ยูเรีย, ไกลซีน, กรดซิตริก, อะลานีน หรือ คาร์โบไฮเดรต) ระหว่างกระบวนการการเผาไหม้ ซึ่งเป็นวิธีการที่ประสบผลสำเร็จในการเตรียมเซรามิกที่มีคุณภาพสูง วิธีการนี้มีข้อดีหลายประการเช่น ผลผลิตที่ได้มีความเป็นเนื้อเดียวกัน ขั้นตอนการเตรียมง่าย และอุณหภูมิการเตรียมต่ำและประหยัดเวลา แต่อย่างไรก็ตามการเตรียมผงผลึกและเซรามิก KNNS-BNKZ โดยวิธีการเผาไหม้เป็นวิธีที่ยังไม่ได้รับการศึกษาดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงเตรียมผงผลึกและเซรามิก KNNS-BNKZ โดยวิธีการเผาไหม้และศึกษาผลของอุณหภูมิแคลไซน์และซินเตอร์ที่มีผลต่อ โครงสร้างผลึก โครงสร้างจุลภาค สมบัติทางกายภาพ และสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิกนี้

1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

1. เพื่อศึกษาการเตรียมผงผลึก KNNS-BNKZ ด้วยวิธีการเผาไหม้โดยใช้ไกลซีน (Glycine) เป็นเชื้อเพลิง โดยใช้อุณหภูมิแคลไซน์ระหว่าง 650 ถึง 850 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง
2. เพื่อศึกษาผลของอุณหภูมิซินเตอร์ระหว่าง 1050 ถึง 1150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมงที่มีต่อโครงสร้างผลึก โครงสร้างจุลภาค และสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก KNNS-BNKZ

1.3 ขอบเขตการวิจัย

1. เตรียมเซรามิก KNNS-BNKZ ด้วยวิธีการเผาใหม่
2. ศึกษาโครงสร้างผลึกด้วยเครื่องเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (XRD) ศึกษาโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ศึกษาสมบัติทางกายภาพ เช่น ความหนาแน่น การหดตัว รุพ-run ศึกษาสมบัติไดอิเล็กทริกด้วยเครื่อง LCR สมบัติไพโซอิเล็กทริกด้วยเครื่อง quasistatic d_{33} testing meter และศึกษาสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกด้วยเครื่อง computer-controlled modified sawyer-tower circuit
3. วิเคราะห์ผลที่ได้และสรุป

1.4 ระเบียบวิธีวิจัย

1. ค้นคว้าข้อมูลจากหนังสือ งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง และเตรียมการทดลอง
2. เตรียมผงผลึก KNNS-BNKZ ด้วยเทคนิคการเผาใหม่โดยมีเงื่อนไขของอุณหภูมิแคลไซน์ที่ต่างกัน
3. เตรียมเซรามิก KNNS-BNKZ ด้วยเทคนิคการเผาใหม่โดยมีเงื่อนไขของอุณหภูมิซินเตอร์ที่ต่างกัน
4. ศึกษาโครงสร้างผลึกด้วยเครื่องเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) ศึกษาโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ศึกษาสมบัติทางกายภาพ เช่น ความหนาแน่น การหดตัว รุพ-run รวมถึงศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิกที่เตรียมได้
5. วิเคราะห์ผลที่ได้ สรุปผลการทดลอง
6. ทำรายงานฉบับสมบูรณ์ และเตรียมการนำเสนอ

1.5 ประโยชน์ที่ได้รับจากงานวิจัย

1. ทำให้ทราบอุณหภูมิที่เหมาะสมในการเตรียมผงผลึก KNNS-BNKZ ด้วยวิธีการเผาใหม่โดยใช้ไกลซีน (Glycine) เป็นเชื้อเพลิง
2. ทำให้ทราบผลของอุณหภูมิซินเตอร์ที่มีผลต่อโครงสร้างผลึก โครงสร้างจุลภาค และสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก KNNS-BNKZ

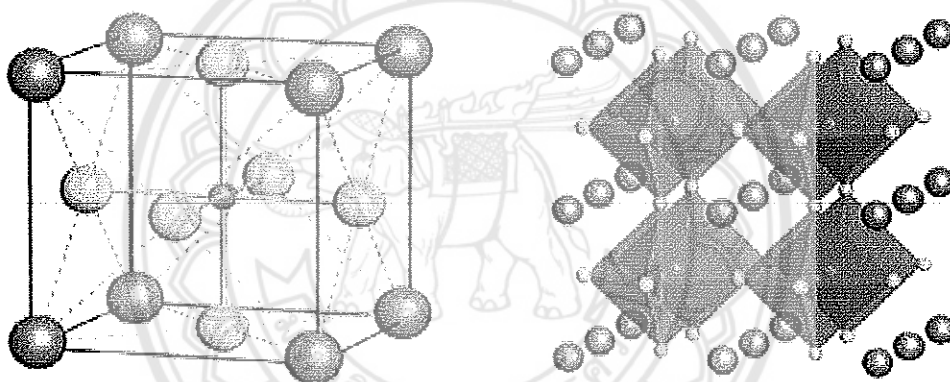
1.6 สมมติฐานของงานวิจัย

1. สามารถเตรียมผงผลึก KNNS-BNKZ ด้วยวิธีการเผาใหม่โดยใช้ไกลซีนเป็นเชื้อเพลิงได้
2. อุณหภูมิซินเตอร์มีผลต่อโครงสร้างผลึก โครงสร้างจุลภาคและสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก KNNS-BNKZ

บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 โครงสร้างเพอโรฟไกต์ (perovskite structure)

โครงสร้างเพอโรฟไกต์มีสูตรทางเคมีคือ ABO_3 ประกอบด้วยอะตอมของไอออนบวกที่มีรัศมีอะตอมขนาดใหญ่วางตัวอยู่ที่ตำแหน่ง A (A-site) ซึ่งอยู่ที่มุมทุกมุมของหน่วยเซลล์ (unit cell) และมีค่าความเป็นประจุไฟฟ้าต่ำกว่าอาทิเช่น K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} และ Pb^{2+} ส่วนที่ตำแหน่ง B (B-site) ซึ่งอยู่ตรงกลางของหน่วยเซลล์จะมีอะตอมของไอออนบวกที่มีรัศมีอะตอมขนาดเล็กและมีค่าความเป็นประจุไฟฟ้าสูงกว่าวางตัวอยู่อาทิเช่น Ta^{5+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} และ Sn^{4+} โดยไอออนบวกนี้จะถูกล้อมรอบด้วยไอออนลบของออกซิเจน 6 ตัวจับตัวกันเป็นรูปออกตะฮีดรอล (octahedral) ดังแสดงในภาพ 1



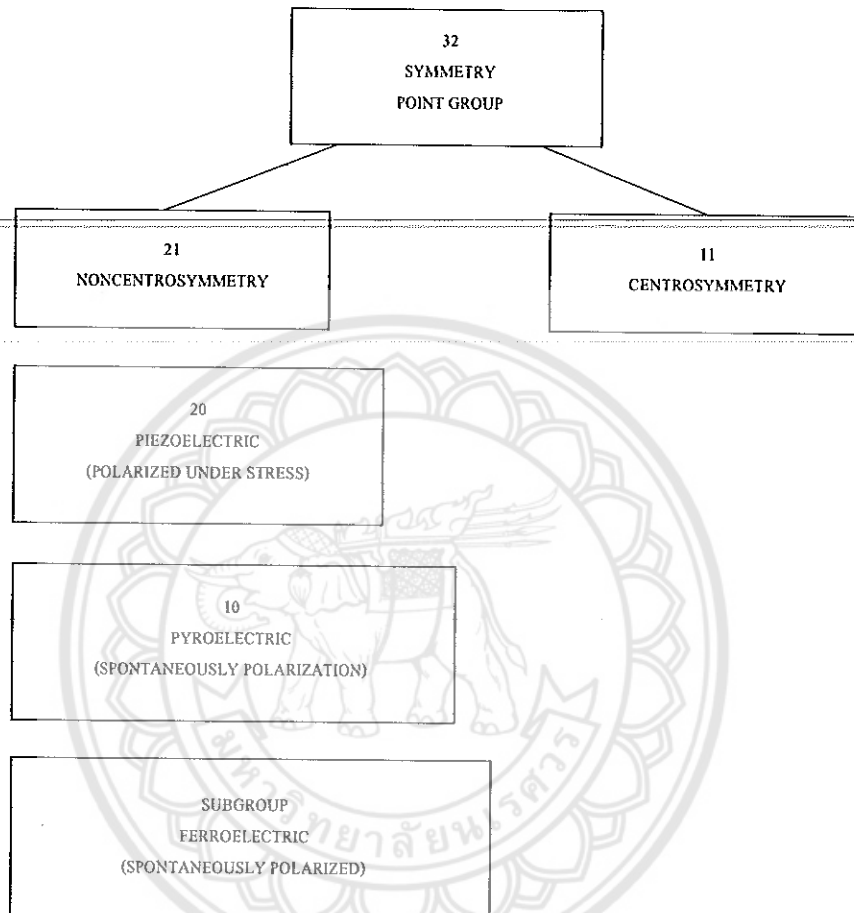
ภาพ 1 โครงสร้างแบบเพอโรฟไกต์ (ABO_3)

2.2 ไพโซอิเล็กทริก (Piezoelectric) [4]

คำว่า “ไพโซ (piezo)” มาจากภาษากรีกซึ่งแปลว่า “กด” ดังนั้นสมบัติไพโซอิเล็กทริกคือการเกิดกระแสไฟฟ้าที่เป็นผลมาจากการได้รับแรงกล ปรากฏการณ์ไพโซอิเล็กทริก (piezoelectric) ได้ถูกค้นพบครั้งแรกโดยชองส์และปีแอร์คูรี (Jacques and Pierre Curie) ในปี ค.ศ.1880 ขณะที่ศึกษาผลของความดันต่อประจุไฟฟ้าของผลึกบางประเภทเช่น ควอตซ์ (quartz) ซิงค์เบลน (zincblende) ทัวร์มาลีน (tourmaline) การเกิดกระแสไฟฟ้าที่เป็นผลมาจากการได้รับแรงกดซึ่งเป็นแรงทางกลทำให้เกิดความเครียด (strain) ในผลึกมีผลทำให้เกิดการจัดเรียงตัวของไดโพลโมเมนต์ (dipole moment) ไปในทิศทางเดียวกันเรียกว่าการโพลาไรเซชัน (polarization) และให้กระแสไฟฟ้าออกมาโดยปริมาณและเครื่องหมายของการโพลาไรเซชันจะแปรผันตามความเครียดที่ได้รับและในทางกลับกันเมื่อให้สนามไฟฟ้าแก่สารจะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงขนาดหรือความเครียดขึ้นในสนามไฟฟ้าที่ให้เข้าไป

ความเข้าใจในโครงสร้างภายในของวัสดุนี้เป็นพื้นฐานที่สำคัญในการศึกษาสมบัติไพโซอิเล็กทริกของของแข็งเมื่อทำการพิจารณาวัสดุที่มีผลึกเดี่ยวพบว่าผลึกมีองค์ประกอบทางเคมีคงที่และ

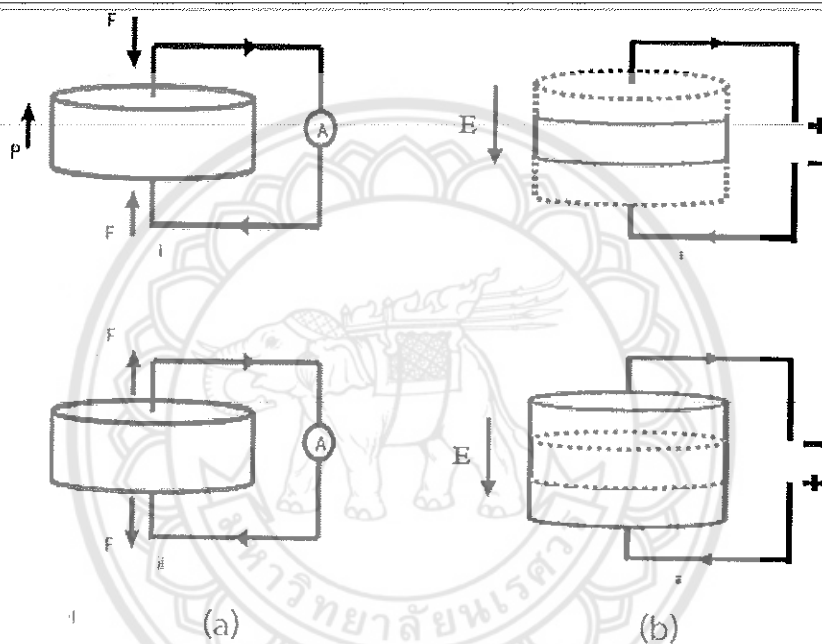
ประกอบด้วยไอออน (อะตอมที่มีประจุ) เรียงตัวกันซ้ำๆต่อกันเป็นเครือข่ายเกิดเป็นระนาบผลึก (lattice) หน่วยที่เล็กที่สุดที่มีความสมมาตรเรียกว่าหน่วยเซลล์ และเป็นตัวบอกความเป็นไปได้ของการมีสมบัติไพเอโซอิเล็กทริกในผลึกเนื่องจากความสามารถของโครงสร้างผลึกภายในถูกสะท้อนด้วยความสมมาตรของสมบัติที่วัสดุนั้นแสดงออก



ภาพ 2 การแบ่งกลุ่มของผลึกของวัสดุใน 32 กลุ่ม

นักผลึกศาสตร์แบ่งผลึกออกเป็น 32 กลุ่มดังแสดงในภาพ 2 จากผลึก 32 กลุ่มดังกล่าวมี 21 กลุ่มที่ไม่มีสมมาตรของศูนย์กลาง (noncentrosymmetric) ซึ่งเป็นลักษณะที่สำคัญที่ทำให้เกิดปรากฏการณ์ไพเอโซอิเล็กทริกซึ่งพบถึง 20 กลุ่ม การไม่มีสมมาตรของศูนย์กลางเป็นสภาวะสำคัญที่ทำให้เกิดสภาพไพเอโซอิเล็กทริกแต่แรงกดที่ให้กับวัสดุเป็นแบบที่มีสมมาตรของศูนย์กลางและไม่สามารถทำให้เกิดการโพลาไรเซชันเช่นการเกิดโพลาไรเซชันแบบเวกเตอร์ (vector-quality-like Polarization) นอกจากนี้ว่าวัสดุนั้นจะมีลักษณะไม่มีสมมาตรของศูนย์กลางอยู่ซึ่งจะทำให้ผลรวมของการเคลื่อนที่ของประจุบวกและลบสามารถสร้างได้โพลไฟฟ้าขึ้นมาหรือที่เรียกว่าเกิดโพลาไรเซชันนั่นเองความแตกต่างของวัสดุที่เป็นไพเอโซอิเล็กทริกกับเฟอร์โรอิเล็กทริกคือวัสดุไพเอโซอิเล็กทริกไม่สามารถเกิดโพลาไรเซชันด้วยตัวมันเองแต่จะเกิดเมื่อให้แรงทางกลต่อผลึกเท่านั้น

สภาพโพธิ์โซอิเล็กทริกเกิดขึ้นได้สองแบบคือแบบที่เป็นเส้นตรง (direct effect) และแบบผกผันได้ (converse effect) ซึ่งแบบแรกเป็นการเปลี่ยนแปลงพลังงานกลเป็นพลังงานไฟฟ้าจะเกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนแปลงโพลาไรเซชันเมื่อสารถูกแรงกลกระทำ (หรือเกิดความเค้น) เรียกปรากฏการณ์นี้ว่าเป็นปรากฏการณ์โพธิ์โซอิเล็กทริกแบบเส้นตรง เช่นเครื่องกำเนิดสัญญาณ (generator) ส่วนอีกแบบหนึ่งเป็นการเปลี่ยนพลังงานไฟฟ้าเป็นพลังงานกลจะเกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนแปลงขนาดและปริมาตร (หรือเกิดความเครียด) ในสนามไฟฟ้าที่ให้เข้าไปเรียกว่าเป็นปรากฏการณ์โพธิ์โซอิเล็กทริกแบบผกผันได้ เช่นมอเตอร์ (motor) ซึ่งกลไกทั้งสองแบบแสดงในภาพ 3 และระดับการเกิดโพลาไรเซชันจะขึ้นกับระดับความเครียดที่เกิดจากแรงที่ได้รับและเครื่องหมายของประจุที่เกิดขึ้นอยู่กับว่าแรงที่ให้เป็นแรงดึงหรือแรงกด



ภาพ 3 แสดงปรากฏการณ์โพธิ์โซอิเล็กทริก (a) แบบเส้นตรง และ (b) แบบผกผันได้ สมบัติดังกล่าวอาจจะพบได้ในเซรามิกโพธิ์โซอิเล็กทริกซึ่งก็คือเฟโรอิเล็กทริกที่ผ่านการสร้างขั้ว (poling) นั้นเองในระหว่างกระบวนการสร้างขั้ววัสดุจะเกิดการขยายตัวตามแนวแกนการสร้างขั้วเล็กน้อยและเกิดการหดตัวในทิศทางที่ตั้งฉากกับทั้งสองทิศทางเล็กน้อยเช่นกันระดับความแรงของสนามที่สร้างขั้วและอุณหภูมิเป็นปัจจัยที่สำคัญในการกำหนดการจัดทิศทางและสมบัติที่ได้ของวัสดุการจัดเรียงตัวไม่มีทางเสรีสมบูรณ์และโครงสร้างผลึกของวัสดุก็เป็นสิ่งที่บอกระดับการสร้างขั้วได้ด้วยเช่นเฟสเทระโกนัลทำได้ถึงร้อยละ 83 เฟสโรมโบฮีดรัลทำได้ถึงร้อยละ 86 และสำหรับเฟสออร์โธโรมบิกมากถึงร้อยละ 91 ซึ่งเป็นค่าที่สูงเมื่อเปรียบเทียบกับค่าที่ได้จากผลึกเดี่ยวหรือโดเมนเดี่ยวกล่าวได้ว่าเซรามิกทุกชนิดที่ผ่านการเผาผนึก (sintering) แล้วจะมีสมบัติเหมือนกันในทุกทิศทาง (isotropic) เมื่อมองโดยรวม และจะต้องผ่านการสร้างขั้วเพื่อทำให้มีสมบัติโพธิ์โซอิเล็กทริก โดยที่วัสดุเหล่านั้นเป็นทั้งสารเฟโรอิเล็กทริกและเป็นโพธิ์โซอิเล็กทริกด้วย กระบวนการสร้างขั้วเป็นกระบวนการหนึ่งที่สำคัญที่จะทำให้เกิดสภาพโพธิ์โซอิเล็กทริกในเซรามิกชนิดเฟโร อิเล็กทริกหากไม่มีการสร้างขั้วเซรามิกจะไม่เปลี่ยนสภาพแม้ว่าแต่ละผลึกจะเป็นโพธิ์โซอิเล็กทริกอยู่แล้วก็ตามเซรามิกที่ผ่านการสร้างขั้วเซรามิกจะไม่เปลี่ยนสภาพแม้ว่าแต่ละผลึกจะเป็น

ไพโอโซอิเล็กทริกอยู่แล้วก็ตาม เซรามิกที่ผ่านการสร้างขั้วมีประโยชน์มากมายเมื่อใช้งานที่อุณหภูมิไม่เกิน อุณหภูมิคูรี (curie temperature: T_C) เพราะเซรามิกจะเสียสภาพโพลาไรเซชันที่เกิดจากการสร้างขั้วที่ อุณหภูมิสูงกว่า T_C

จาก 20 point groups ของผลึกไม่มีสมมาตรที่เป็นไพโอโซอิเล็กทริกจะมีอยู่ 10 point groups ที่มีขั้ว (polar) เกิดไดโพลโมเมนต์ได้ด้วยตนเองแม้ไม่ได้รับสนามไฟฟ้ากระทำ สารกลุ่มนี้เป็นสารที่เกิดโพลาไรเซชันขึ้นเองได้ (Spontaneous Polarization) ผลึกมีขั้วเหล่านี้เป็นไพโอโซอิเล็กทริกอย่างมากและในกรณีที่ให้สนามไฟฟ้าแรงพอที่เข้าไปจะทำให้ทิศทางของเวกเตอร์โพลาไรเซชันเปลี่ยนแปลงได้ซึ่งในสาร point groups นี้เรียกว่าเฟอร์โรอิเล็กทริกนั่นคือสารเฟอร์โรอิเล็กทริกทุกชนิดเป็นสารไพโอโซอิเล็กทริก แต่ไพโอโซอิเล็กทริกไม่จำเป็นต้องเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริก ผลึกเฟอร์โรอิเล็กทริกจะแสดงสมบัติของโมเมนต์คู่ควาบ (dipole-moment) ถึงแม้ว่าเราได้นำสนามไฟฟ้าออกแล้วก็ตามกล่าวว่ามีไดโพลโมเมนต์ถาวรอยู่ในผลึก ในสถานะเฟอร์โรอิเล็กทริกจุดศูนย์กลางของประจุบวกของผลึกไม่ได้อยู่ที่ตำแหน่งเดียวกับประจุลบเมื่อเราเอาสารไดอิเล็กทริกมาวางในสนามไฟฟ้าจะเกิดโพลาไรเซชันขึ้นภายในสารนั้นและเมื่อลดสนามไฟฟ้าที่ให้เป็นศูนย์โพลาไรเซชันในสารไดอิเล็กทริกก็จะกลายเป็นศูนย์ทันทีแต่มีสารบางอย่างเมื่อเราให้สนามไฟฟ้าภายนอกเข้าไปทำให้เกิดมีโพลาไรเซชันและเมื่อเราลดสนามไฟฟ้าลงจนเป็นศูนย์โพลาไรเซชันจะไม่เป็นศูนย์ในสารไดอิเล็กแต่ยังคงเป็นศูนย์เมื่อ $E = -E_C$ แสดงว่าในสารมีโมเมนต์ขั้วคู่ถาวรอยู่แล้วหรืออาจกล่าวได้ว่าสารนั้นแสดงสถานะเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริกและอาจทำให้สารแสดงสถานะเฟอร์โรอิเล็กทริกโดยไม่ต้องใช้สนามไฟฟ้าเลยแต่เราใช้การลดอุณหภูมิแทนโดยปกติสถานะเฟอร์โรอิเล็กทริกจะไม่ปรากฏที่อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิที่แน่นอนค่าหนึ่งซึ่งเรียกว่าอุณหภูมิวิกฤต (T_C) ที่อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิวิกฤตนั้นผลึกจะอยู่ในสถานะพาราอิเล็กทริก (paraelectric)

2.3 เฟอร์โรอิเล็กทริก (Ferroelectric) [5]

สารเฟอร์โรอิเล็กทริกเป็นสารที่ไม่มีความสมมาตรกับจุดศูนย์กลางของหน่วยเซลล์จึงทำให้สามารถสร้างไดโพลขึ้นมาได้โดยไม่ต้องได้รับแรงกลซึ่งสามารถแยกสารเฟอร์โรอิเล็กทริกออกจากวัสดุไดอิเล็กทริกด้วยการตกค้างหรือรีมานนท์โพลาไรเซชัน (remanent polarization: P_r) เมื่อสนามไฟฟ้าที่ใส่เข้าไปมีค่าเป็นศูนย์ โดยปกติโพลาไรเซชัน (P) เป็นผลมาจากสนามไฟฟ้าซึ่งจัดเรียงขั้วคู่อะตอม (atomic dipole) หรือขั้วโมเลกุล (molecular dipole) อย่างเป็นระเบียบในสารหลายชนิดโพลาไรเซชันเป็นสัดส่วนโดยตรงกับสนามไฟฟ้าเมื่อสนามไฟฟ้า E มีความเข้มข้น

$$P = \epsilon_0 \chi_e E \quad (1)$$

เมื่อ χ_e เป็นค่าคงที่เรียกว่าสภาพรับได้ทางไฟฟ้า (electric susceptibility) ของตัวกลางค่าของ χ_e สภาพรับได้ทางไฟฟ้า ขึ้นกับโครงสร้างทางจุลภาค (microscopic structure) ของสารที่พิจารณาและ ϵ_0 เป็นสภาพยอมของสุญญากาศ permittivity of a vacuum มีค่าคงที่ประมาณ 8.854×10^{-12} F/m โปรดสังเกตว่า สนามไฟฟ้าในสมการ (1) นี้เป็นสนามไฟฟ้าทั้งหมดซึ่งอาจเกิดจากส่วนของประจุอิสระและส่วนของโพลาไรเซชันที่สนาม E ผลิตขึ้นเอง χ_e ไม่มีทิศทางและการจัดไฟฟ้า (electric displacement: D) มาจากการกระจายประจุอิสระเท่านั้นซึ่งมีความสัมพันธ์ตามสมการ (2)

$$D = \epsilon_0 E + P \quad (2)$$

จากสมการ (1) และ (2) จะได้ความสัมพันธ์เป็น

$$D = \epsilon_0 E + \epsilon_0 \chi_e E = \epsilon_0 (1 + \chi_e) E \quad (3)$$

ดังนั้นไม่เพียงแต่ P เท่านั้นที่ขึ้นกับ E แต่ D ก็ขึ้นกับ E ด้วยเช่นกัน

$$D = \epsilon E \quad (4)$$

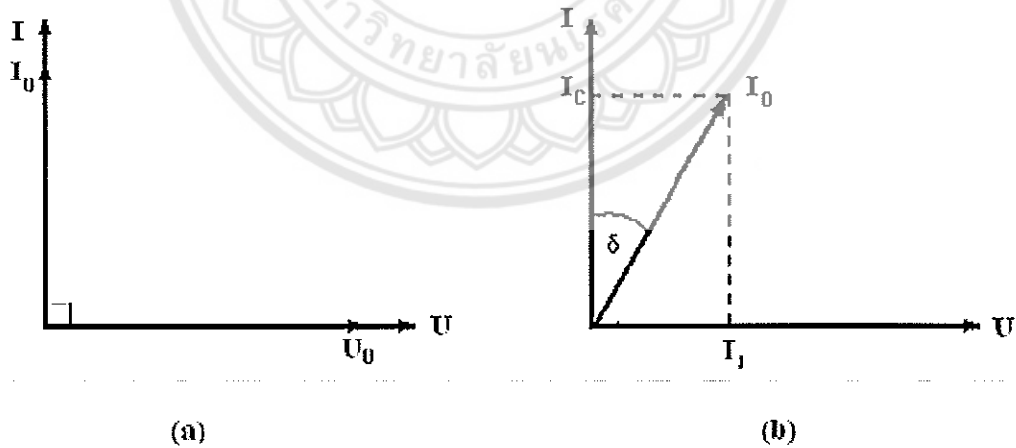
$$\epsilon = \epsilon_0 (1 + \chi_e) \quad (5)$$

เรียก ϵ ว่าสภาพยอม (Permittivity) ของวัสดุในสุญญากาศ ไม่มีสารใดก่อให้เกิดโพลาไรซ์ ดังนั้นสภาพรับไว้ได้ทางไฟฟ้าจึงเป็นศูนย์และสภาพยอม (ϵ) จะมีค่าเท่ากับ ϵ_0 และจากสมการ (5) จะได้

$$\epsilon_r = (1 + \chi_e) = \epsilon / \epsilon_0 \quad (6)$$

เมื่อ ϵ_r คือสภาพยอมสัมพัทธ์ (relative permittivity) หรือค่าคงที่ไดอิเล็กทริก

ในวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกส่วนใหญ่ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ϵ_r จะมีค่าสูงดังนั้น $P \gg \epsilon_0 E$ และ $D \approx P$ เมื่อป้อนไฟฟ้ากระแสสลับให้กับวัสดุไดอิเล็กทริกสนามไฟฟ้าจากแหล่งกำเนิดเป็นเหตุให้เกิดไดโพลภายในวัสดุไดอิเล็กทริกในกรณีอุดมคติไดโพลภายในวัสดุไดอิเล็กทริกสามารถสลับทิศทางได้ตามความถี่ของแหล่งกำเนิดกรณีกระแสสลับ (I) และศักย์ไฟฟ้า (V) มีความต่างเฟสกันอยู่ 90 องศา ดังภาพ 4 (ก) ทำให้ผลคูณสเกลาร์ (scalar product) ของ I และ V เท่ากับศูนย์ดังนั้นจึงไม่มีการสูญเสียพลังงานของวัสดุไดอิเล็กทริก (dielectric loss: $\tan \delta$) เกิดขึ้น แต่ในความเป็นจริงการสลับทิศทางของไดโพลจะก่อให้เกิดความต้านทานภายในเนื้อวัสดุเองทำให้เกิดการสูญเสียพลังงานขึ้นซึ่งกรณีนี้กระแสไฟฟ้ากับศักย์ไฟฟ้ามีความต่างเฟสกันน้อยกว่า 90 องศา ดังภาพ 4 (ข) โดยการสูญเสียพลังงานที่เกิดขึ้นนั้นสามารถวัดได้จากการทดลองและเป็นอัตราส่วนโดยตรงกับสภาพยอม

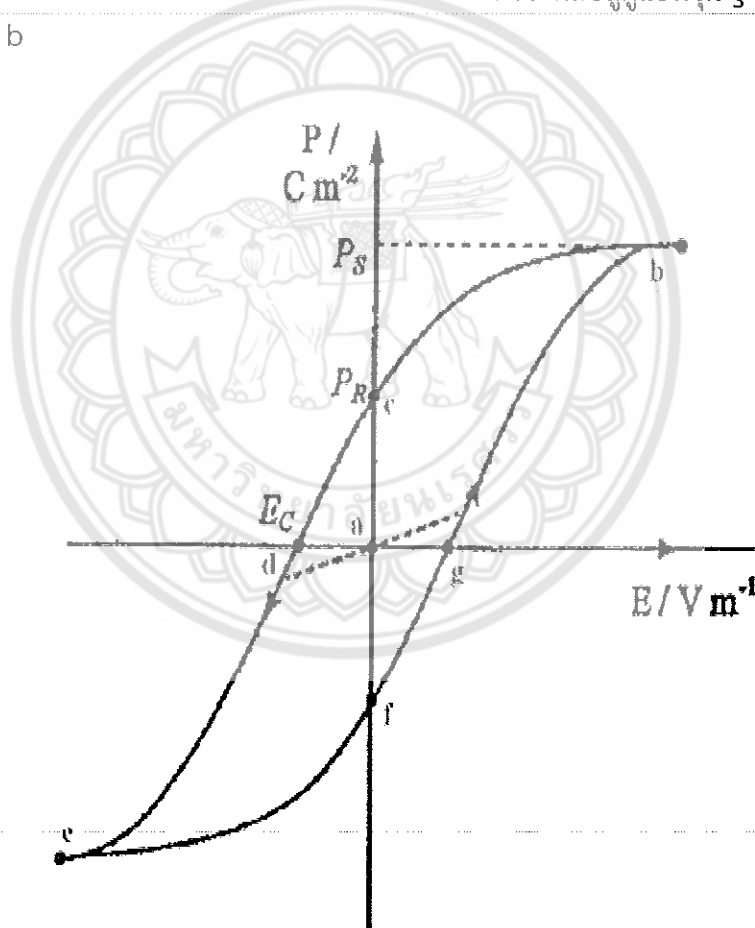


ภาพ 4 ความต่างเฟสระหว่างกระแสสลับ (I) และศักย์ไฟฟ้า (V) ของวัสดุไดอิเล็กทริก

(ก) กรณีไม่มีการสูญเสียพลังงาน (ข) กรณีมีการสูญเสียพลังงาน

ในวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกการสลับทิศทางของไดโพลตามความถี่ของแหล่งกำเนิดได้ความสัมพันธ์ระหว่างโพลาไรเซชันและสนามไฟฟ้า (Polarization versus field) ซึ่งความสัมพันธ์จะพบในรูปของวงรอบฮิสเทอรีซิส (hysteresis loop) ดังภาพ 5

เมื่อให้สนามไฟฟ้าเข้าไปครั้งแรกการเกิดโพลาไรเซชันเพิ่มมากขึ้นอย่างรวดเร็วจนกระทั่งถึงจุดอิ่มตัว (saturation polarization) คือจุด b ซึ่งการเกิดโพลาไรเซชันมีค่ามากที่สุดได้โพลาทั้งหมดจะเรียงตัวขนานกันและหากเพิ่มสนามไฟฟ้าไปมากกว่านั้นก็ไม่มีผลต่อการเกิดโพลาไรเซชันเมื่อสนามไฟฟ้ามีค่าลดลงแทนที่การโพลาไรเซชันจะถอยกลับไปตามเส้นทางเดิมเหมือนตอนเริ่มต้น ($P = 0$) แต่กลับไปสู่ทิศทางที่แตกต่างกันแม้ว่าไม่มีการให้สนามไฟฟ้า ($E = 0$) แก้วสฟุเพโรอิเล็กทริกก็ตามแต่ยังคงมีโพลาไรซ์หลงเหลืออยู่หรือรีมานนท์โพลาไรเซชัน (remanent value: P_R) ที่จุด c ถ้าเราต้องการกำจัดโพลาไรเซชันที่ยังหลงเหลืออยู่เราต้องให้สนามไฟฟ้าย้อนกลับทิศทางเดิม (นั่นคือ $-E$) โพลาไรเซชันจะลดลงสู่ศูนย์ที่จุด d ซึ่งเรียกจุดนี้ว่าสนามโคเออร์ซีฟ (coercive field: E_C) ถ้าเราพยายามให้สนามไฟฟ้าในทิศทางลบนี้สูงขึ้นอีกในที่สุดก็จะถึงจุดอิ่มตัวที่จุด e ขั้วใดโพลาทั้งหมดชี้ไปทางขวาเมื่อถึงขั้นตอนนี้ถ้าไม่ป้อนกระแสไฟฟ้าให้กับวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกแล้วปล่อยให้วัสดุที่มีโพลาไรเซชันเพิ่มขึ้นไปทางซ้ายยังจุด f เพื่อให้ครบวงจรต้องป้อนกระแสไฟฟ้าอีกครั้งในทิศทางบวกโพลาไรเซชันจะกลับสู่ศูนย์ที่จุด g และในที่สุดก็จะมุ่งไปสู่จุดอิ่มตัวที่จุด b



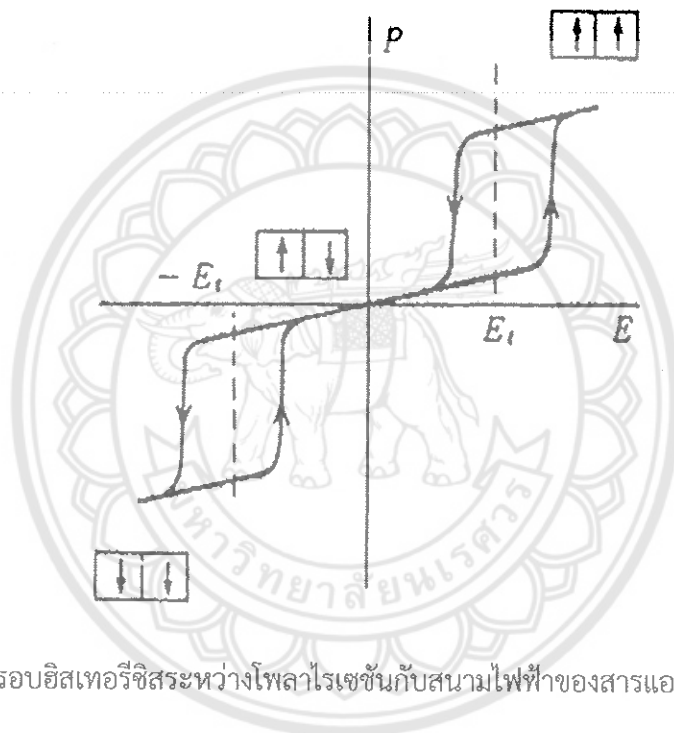
ภาพ 5 วงรอบฮิสเทอรีซิสระหว่างโพลาไรเซชันกับสนามไฟฟ้าในสารเฟอร์โรอิเล็กทริก

2.4 แอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก (Anti ferroelectric) [6]

สารแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกเป็นสารที่สามารถเกิดโพลาไรเซชันได้ด้วยตนเอง โดยไม่ต้องรับแรงกล เช่นเดียวกับสารเฟอร์โรอิเล็กทริก แต่ทิศทางของโพลาไรเซชันในแต่ละโดเมน (โดเมน คือ บริเวณที่หน่วย

1039987

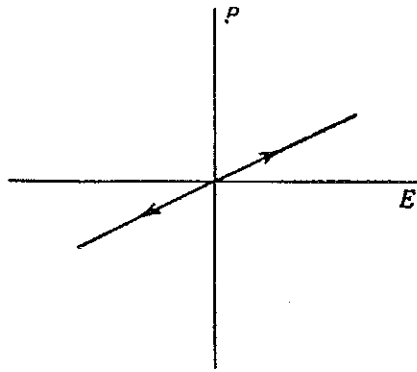
เซลล์มีสภาพขั้วเหมือนกัน) จะมีทิศทางตรงกันข้ามกันเกิดการหักล้างกัน ทำให้ค่าโพลาริเซชันสุทธิ (net polarizations) มีค่าเป็นศูนย์สารแอนติเฟอร์โรไบวาเจนิตเมื่อถูกเหนี่ยวนำโดยสนามไฟฟ้าสามารถเปลี่ยนเป็นสารเฟอร์โรอิเล็กทริกได้ในสนามไฟฟ้าต่ำ สารแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกจะมีค่าโพลาริเซชันที่ถูกเหนี่ยวนำ (induced polarizations) เป็นสัดส่วนโดยตรงกับสนามไฟฟ้า เมื่อสนามไฟฟ้าที่ใส่เข้าไปมีค่าเกินกว่าสนามไฟฟ้าวิกฤต (critical field, E_{crit}) ทำให้ผลึกกลายเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริกและโพลาริเซชันจะแสดงฮิสเทอรีซิสที่มีความสัมพันธ์กับสนามไฟฟ้า หากหยุดป้อนสนามไฟฟ้างดกล่าวผลึกจะกลายเป็นสถานะแอนติโพลาร์ (anti polar state) และโพลาริเซชันที่เกิดขึ้นได้ด้วยตนเองนั้น จะไม่สามารถเกิดขึ้นได้ในขณะนั้น โดยธรรมชาติของสารแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกจะมีวงรอบฮิสเทอรีซิส 2 วง (double hysteresis curve) ดังภาพ 6



ภาพ 6 วงรอบฮิสเทอรีซิสระหว่างโพลาริเซชันกับสนามไฟฟ้าของสารแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก

2.5 พาราอิเล็กทริก (Paraelectric) [6]

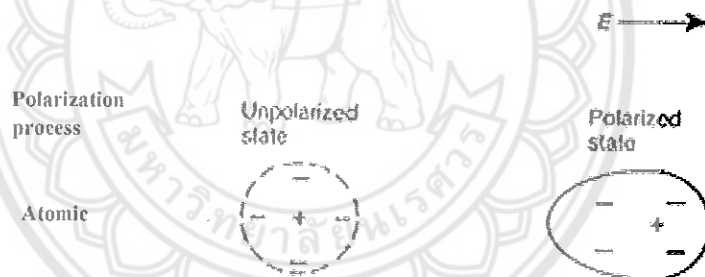
เฟสพาราอิเล็กทริกเกิดขึ้นที่อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิเฟสเฟอร์โรอิเล็กทริกและเฟสแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก ซึ่งสารพาราอิเล็กทริกจะประพฤติตัวเป็นฉนวนตามปกติ มีโครงสร้างที่สมมาตร จึงไม่สามารถเกิดโพลาริเซชันได้ด้วยตนเอง เมื่อมีการป้อนสนามไฟฟ้าให้กับสารพาราอิเล็กทริก ทำให้เกิดโพลาริเซชันขึ้น แต่เมื่อหยุดป้อนสนามไฟฟ้าเข้าไป ผลก็คือไม่มีการเกิดโพลาริเซชันขึ้นอีก ซึ่งเขียนความสัมพันธ์ได้ดังภาพ 7



ภาพ 7 วงรอบฮิสเทอรีซิสระหว่างโพลาริเซชันกับสนามไฟฟ้าในสารพาราอิเล็กทริก

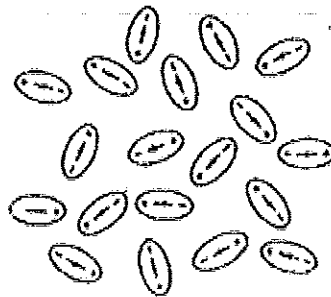
2.6 สมบัติไดอิเล็กทริก (Dielectric properties) [7]

สมบัติไดอิเล็กทริก คือ สมบัติของการเป็นฉนวนไฟฟ้าในวัสดุ เมื่ออยู่ในสภาวะปกติจะประกอบไปด้วยโมเลกุลที่มีจุดศูนย์กลางมวลร่วมกับระหว่างโปรตอน และกลุ่มอิเล็กตรอน ที่อยู่ภายใต้แรงยึดของโมเลกุล และแรงยึดของอะตอม ภายในเนื้อสารจึงไม่มีประจุไฟฟ้าอิสระ แต่เมื่อมีสนามไฟฟ้าผ่านเข้าไปในสารดังกล่าวจะทำให้โมเลกุลเกิดแรงทางไฟฟ้า เนื่องจากสนามไฟฟ้ากระทำกับโมเลกุลจะทำให้กลุ่มประจุบวกถูกผลักไปในทิศทางของสนาม และกลุ่มประจุลบจะเคลื่อนที่ไปในทิศทางตรงกันข้าม ทำให้โมเลกุลของสารเกิดเป็นโมเมนต์ขั้วคู่ (dipole moment) ขึ้นมา ดังแสดงในภาพ 8



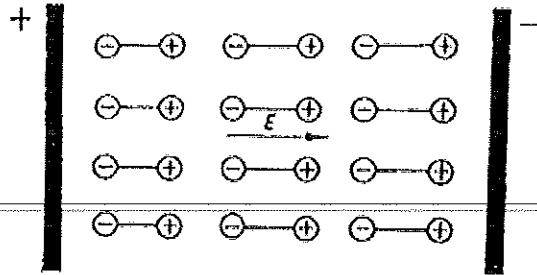
ภาพ 8 แสดงการเกิดโพลาริเซชันของอะตอม

นอกจากนี้ยังมีกรณีของสารไดอิเล็กทริกที่โมเลกุลมีความเป็นขั้วคู่อยู่ก่อนแล้ว เพียงแต่ทิศทางของขั้วคู่มีความไม่เป็นระเบียบดังแสดงในภาพ 9



ภาพ 9 ลักษณะของขั้วคู่ที่วางทิศทางอย่างไม่เป็นระเบียบ

เมื่อมีสนามไฟฟ้าภายนอกกระทำ จะทำให้ขั้วคู่เล็กๆ เหล่านี้เกิดการเรียงตัวในทิศทางเดียวกัน
 อย่างเป็นระเบียบ เมื่อพิจารณามวลสารทั้งหมดของสารไดอิเล็กทริก จะเห็นว่าประจุบวกทั้งหมดเคลื่อน
 ห่างออกจากประจุลบ ปรากฏการณ์นี้เรียกว่า สารไดอิเล็กทริกนั้นถูกโพลาไรซ์ (polarized) ดังแสดงใน
 ภาพ 10

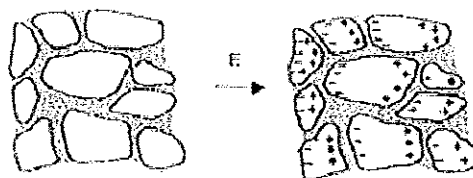


ภาพ 10 การเกิดโพลาไรซ์ของสารไดอิเล็กทริก

นอกจากกระบวนการ atomic polarizations และ dipole polarizations ที่ได้กล่าวมาแล้วใน
 ข้างต้น ยังมีกระบวนการ ionic polarizations และ space charge polarizations ที่สามารถทำให้เกิด
 โมเมนต์ขั้วคู่ได้เช่นกัน โดยกระบวนการ ionic polarization จะเกิดขึ้นกับวัสดุที่มีพันธะไอออนิกที่เกิด
 การเลื่อนตำแหน่งของไอออนบวกและไอออนลบไปจากสมดุลของแลตทิซพาราเมเตอร์ในโครงสร้างผลึก
 เนื่องจากมีสนามไฟฟ้าภายนอกเข้ามาเหนี่ยวนำทำให้มีขั้วคู่ สำหรับกรณีกระบวนการ space charge
 polarization นั้น จะเกิดขึ้นกับวัสดุที่มีขอบเกรน เนื่องจากสนามไฟฟ้าภายนอกมาเหนี่ยวนำทำให้ประจุที่
 อยู่ในสถานะสมดุล เกิดการเคลื่อนที่จากตำแหน่งเดิมไปอยู่ที่บริเวณขอบเกรน ทำให้เกิดขั้วคู่ขึ้น แสดงดัง
 ภาพ 11



(ก)



(ข)

ภาพ 11 แสดงกระบวนการเกิดโพลาไรเซชันแบบ (ก) ionic (ข) space charge

2.7 การซินเตอร์ (sintering)

การซินเตอร์ (sintering) คือ กระบวนการทางความร้อนที่ทำให้อนุภาคเกิดการสร้างพันธะกันอย่างสมดุลโดยมีโครงสร้างหลักเป็นของแข็งที่พัฒนามาจากการเคลื่อนย้ายมวลลักษณะต่างๆ ที่มักจะเกิดขึ้นในระดับของอะตอม การเกิดพันธะเชื่อมต่อกันดังกล่าวทำให้ระบบมีความแข็งแรงสูงขึ้นและมีพลังงานลดลง นอกจากนี้ยังอาจจะกล่าวได้ว่าการซินเตอร์นั้นหมายถึงการกำจัดรูพรุนที่อยู่ระหว่างอนุภาคผงเริ่มต้น โดยอาศัยการหดตัวขององค์ประกอบที่เชื่อมอยู่ติดกันแล้วเกิดการเติบโตไปด้วยกัน โดยมีการสร้างพันธะที่แข็งแรงระหว่างอนุภาคที่อยู่ติดกันขึ้นมาทุกชั้นตอนที่อยู่ระหว่างการเปลี่ยนสภาพชิ้นงานที่ผ่านการอัดขึ้นรูป ไปเป็นโครงสร้างจุลภาคที่ประกอบด้วยรอยเชื่อมติดกันของเกรนต่างๆ ล้วนแต่เป็นส่วนหนึ่งของขั้นตอนการซินเตอร์ทั้งสิ้น แรงขับเคลื่อนสำหรับการซินเตอร์นั้นได้มาจากการลดพื้นที่ผิวและพลังงานของพื้นผิวด้วยการใช้ของแข็งที่เชื่อมติดกันโดยมีพลังงานขอบเกรนแบบของแข็ง-ของแข็ง (γ_{gb}) ที่ค่อนข้างต่ำเข้าไปแทนที่กลุ่มอนุภาคผงที่ยึดกันอยู่อย่างหลวมๆ ซึ่งจะมีพลังงานพื้นผิวแบบของแข็ง-ไอ (γ_{sv}) ที่สูงมาก ด้วยเหตุนี้เองการผลิตเซรามิกส่วนใหญ่จึงนิยมเลือกใช้อุณหภูมิตั้งต้นที่มีขนาดอนุภาคเล็กเนื่องจากอนุภาคผงที่มีขนาดเล็กเท่าไรก็จะมีพื้นที่ผิวมากขึ้นเท่านั้นจึงทำให้ระบบมีแรงขับเคลื่อนสำหรับการซินเตอร์ที่สูงขึ้นตามไปด้วย ทำให้ชิ้นงานสามารถเกิดการแน่นตัวได้ดี จึงมีความหนาแน่นสูง หรือทำให้สามารถใช้อุณหภูมิในการเผาที่ต่ำลงได้ [8]

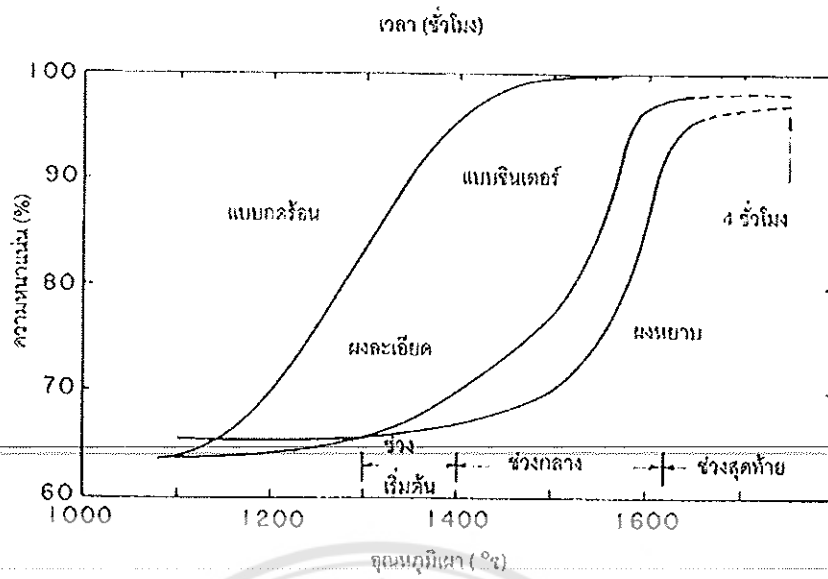
การหดตัวของชิ้นงานเซรามิกขณะที่ทำการซินเตอร์สามารถตรวจสอบได้จากการวัดขนาดหรือหาค่าความหนาแน่นของชิ้นงานขณะที่มีการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิและเวลาในการเผา ดังเช่น ตัวอย่างของพฤติกรรมการณ์การซินเตอร์แบบสถานะของแข็ง (solid - state sintering) ทั่วๆ ไป ที่แสดงดังภาพ 12 ซึ่งประกอบไปด้วยขั้นตอนหลักที่มีความคาบเกี่ยวต่อเนื่องกันอยู่คือ

1. การซินเตอร์ช่วงเริ่มต้น (initial sintering) จะเกี่ยวข้องกับการจัดเรียงตัวกันใหม่อีกครั้งหนึ่งของอนุภาคผงภายในชิ้นงานและการเกิดพันธะที่แข็งแรง หรือคอ (neck) ขึ้นมาที่บริเวณจุดสัมผัสระหว่างอนุภาคผงความหนาแน่นสัมพัทธ์ของชิ้นงานในช่วงนี้อาจจะเพิ่มขึ้นจาก 0.5 ไปถึง 0.6 ได้ส่วนใหญ่ก็เนื่องมาจากการที่อนุภาคผงมีการแทรกตัวกันมากยิ่งขึ้นนั่นเอง

2. การซินเตอร์ช่วงกลาง (intermediate sintering) เป็นช่วงที่ขนาดของคอเริ่มโตขึ้นและปริมาณของความพรุนในชิ้นงานจะเริ่มลดลงอย่างรวดเร็ว เนื่องจากอนุภาคเริ่มเข้ามาใกล้ชิดติดกันมากยิ่งขึ้น ทำให้ชิ้นงานเกิดการหดตัวอย่างชัดเจน เริ่มมีเกรนและขอบเกรนเกิดขึ้นพร้อมกับมีการเคลื่อนที่ของสิ่งเหล่านี้ ทำให้เกิดมีการเติบโตของเกรนบางเกรนขึ้น ขั้นตอนนี้จะดำเนินไปเรื่อยๆ อย่างต่อเนื่องในขณะที่ช่องว่างของรูพรุนจะเริ่มเกิดการเชื่อมต่อกัน (พวกรูพรุนเปิด) และจะสิ้นสุดพฤติกรรมนี้ในทันทีเมื่อรูพรุนเกิดการแยกตัวหลุดออกไปอยู่ต่างหาก (พวกรูพรุนปิด) การหดตัวของชิ้นงานจะเกิดขึ้นมากที่สุดในการซินเตอร์ช่วงกลางนี้ และอาจจะทำให้ความหนาแน่นสัมพัทธ์ของชิ้นงานมีค่าสูงถึงประมาณ

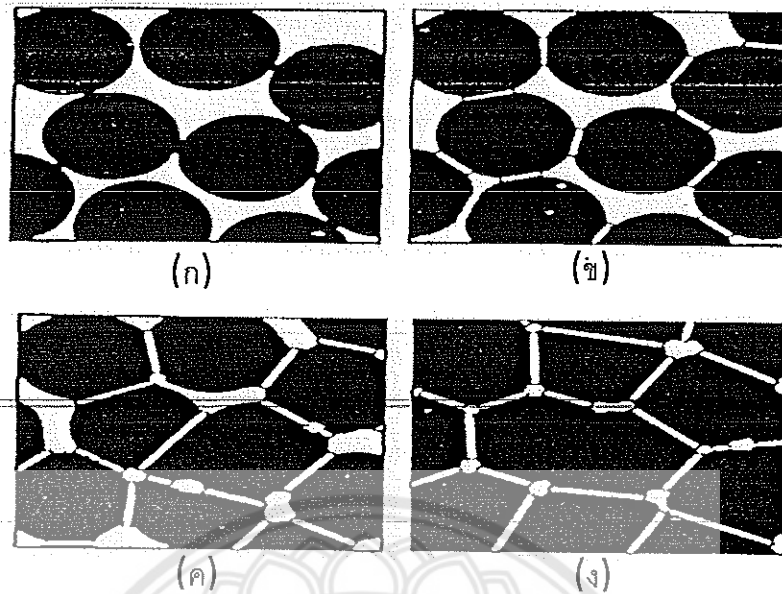
3. การซินเตอร์ช่วงสุดท้าย (final stage sintering) เป็นช่วงที่รูพรุนในชิ้นงานเริ่มปิดตัวเองลงและค่อยๆ ถูกกำจัดให้หมดไปจากชิ้นงานอย่างช้าๆ โดยอาศัยกลไกการแพร่ของอากาศจาก รูพรุนออกมาตามแนวของขอบเกรน แล้วหลุดออกไปจากผิวของชิ้นงาน ซึ่งจะทำให้ชิ้นงานเกิดการแน่นตัวเพิ่มขึ้นจากเดิมอีกเพียงเล็กน้อย ขนาดของเกรนจะเพิ่มขึ้นในการซินเตอร์ช่วงสุดท้ายนี้ ภาพ 13 (ง)

ว.ท.พ
๕๒๓
๕๕๖๓๕
๑๕๖๔



ภาพ 12 พฤติกรรมกราฟซินเตอร์แบบสถานะของแข็งต่างๆ ไปในรูปของความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกับอุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในการเผา

การซินเตอร์แบบมีเฟสของเหลว (liquid phase sintering) เป็นกระบวนการเผาซินเตอร์ที่มีองค์ประกอบหนึ่งของวัสดุเกิดการหลอมเหลวขึ้นจนกลายเป็นของเหลวในระหว่างที่มีการซินเตอร์ ซึ่งเป็นกระบวนการอันหนึ่งที่นิยมใช้ในการผลิตเซรามิกด้วยการใช้อุณหภูมิเผาซินเตอร์ที่ต่ำลง เนื่องจากโดยปกติแล้ววัสดุพวกเซรามิกส่วนใหญ่จะมีจุดหลอมเหลวที่สูงมากบางชนิดอาจสูงถึงประมาณ 300 °C ทำให้ต้องมีการใช้พลังงานที่สูงมากในการเผาซินเตอร์ผลิตภัณฑ์เหล่านี้และมีเตาไฟอยู่ไม่กี่ประเภทที่สามารถใช้งานภายใต้เงื่อนไขนี้ได้ นอกจากนี้ นี่ยังเป็นการเลี่ยงต่อการเกิดปัญหาเรื่องปฏิกิริยาระหว่างสารในภาชนะที่หลอมตัว กับภาชนะเองได้ง่ายอีกด้วย ดังนั้นจึงมีการพัฒนาเทคนิคการผลิตเซรามิกเหล่านี้ที่อุณหภูมิต่ำลงด้วยการใช้สารช่วยหลอมหรือฟลักซ์ (fluxes) ซึ่งเป็นอนุภาคผงที่เติมลงไปเพื่อทำหน้าที่ช่วยให้ชิ้นงานเกิดการหลอมเหลวที่ต่ำกว่าสารองค์ประกอบหลักของผลิตภัณฑ์มากจึงเกิดเป็นเฟสที่เป็นของเหลวให้เคลื่อนย้ายที่ในระหว่างการซินเตอร์ได้รวดเร็วยิ่งขึ้น



ภาพ 13 พัฒนาการของโครงสร้างจุลภาคที่เกิดจากการซินเตอร์แบบสถานะของแข็ง
 (ก) อนุภาคฝังยึดกันอยู่แบบหลวมๆ หลังการอัดขึ้นรูป (ข) การซินเตอร์ช่วงเริ่มต้น
 (ค) การซินเตอร์ช่วงกลาง (ง) การซินเตอร์ช่วงสุดท้าย

กระบวนการซินเตอร์แบบมีเฟสของเหลวมีอยู่สองระบบคือ

1. ระบบที่ไม่เป็นเนื้อเดียวกัน เมื่อชิ้นงานได้รับความร้อนจนถึงอุณหภูมิของการซินเตอร์จะมีเฟสที่เป็นของเหลวเกิดขึ้นและคงสภาพอยู่ตลอดช่วงของการซินเตอร์และเมื่อชิ้นงานเริ่ม เย็นตัวลงเฟสที่เป็นของเหลวนี้จะเกิดการแข็ง ตัวแยกเฟสอยู่ในชิ้นงาน
2. ระบบระบบที่มีความเป็นเนื้อเดียวกันเมื่อชิ้นงานได้รับความร้อนจนถึงอุณหภูมิของการซินเตอร์จะมีเฟสที่เป็นของเหลวเกิดขึ้นแล้วค่อยๆ หายไปซ้ำๆ ด้วยการละลายลงไปอยู่ในเมทริกซ์ของชิ้นงาน

กระบวนการซินเตอร์ที่มีเฟสของเหลวประกอบด้วย 4 ระยะหลักดังนี้

1. ระยะที่อนุภาคมีการจัดเรียงตัวกันใหม่ (particle rearrangement stage) หลังจากที่มีการหลอมเหลวเกิดขึ้นอนุภาคของแข็งจะถูกแรงดันรูเล็กจากของเหลวดึงเข้าหากัน ทำให้ชิ้นงานเกิดการหดตัวอย่างรวดเร็ว และมีการกำจัดรูพรุนออกไปจากชิ้นงาน

2. ระยะที่อนุภาคมีการแยกออกจากกันแล้วเกิดการตกตะกอนซ้ำ (dissolution reprecipitation stage) มีหลายกรณีที่อนุภาคของแข็งสามารถละลายในเฟสที่เป็นของเหลวได้ในระดับหนึ่ง ซึ่งความโค้งของอนุภาคของแข็งและความดัน ณ จุดสัมผัสระหว่างอนุภาคของแข็งจะช่วยทำให้เกิดมีการแยกออกจากกันของอนุภาคได้ เมื่อเกิดการละลายขึ้น ตัวถูกละลายจะแพร่เข้าสู่จุดที่มีความโค้งตรงกันข้ามภายในโครงสร้างจุลภาค และเกิดการตกตะกอนจนทำให้เกรนบริเวณดังกล่าวมีขนาดโตขึ้นซึ่งตัวที่ตกตะกอนอาจจะไม่ได้เป็นตัวเดียวกับกับอนุภาคของแข็งเริ่มต้นก็ได้แต่อาจจะเป็นตัวใหม่ที่มีองค์ประกอบของทั้งที่ได้จากเฟสที่เป็นของแข็งและที่เป็นของเหลวอยู่ร่วมกัน ซึ่งการตกตะกอนในลักษณะดังกล่าวนี้จะทำให้ปริมาณเฟสของเหลวที่เกิดขึ้นในระบบลดลงขณะที่มีการตกตะกอน

3. ระยะที่ของเหลวมีการสมานลักษณะ (liquid assimilation) ในบางกรณีของเหลวจะเข้าไปปะปนอยู่ร่วมกับเฟสที่เป็นของแข็งได้โดยตรงด้วยการเกิดปฏิกิริยาทางเคมีหรืออาจจะเข้าไปแทรกอยู่ด้วยแรงกล จนทำให้เกิดการเป็นของแข็งที่อยู่ในรูปของสารละลายของแข็งที่เกิดจากการดูดซับของเหลวหรือเกิดเฟสใหม่ที่ตกผลึกมาจากสารที่เกิดการหลอมระยะที่มีการเติบโตของเกรนในสถานะของแข็ง (solid state grain growth stage) เมื่อของเหลวถูกรีดออกมาจากอนุภาคที่อัดกันแน่น หรือมีการแพร่ซึมเข้าไปอยู่ภายในของแข็งจะทำให้เกิดมีขอบเกรนปรากฏขึ้นมา ซึ่งถ้าหากระบบยังมีการชินเตอร์อยู่ก็จะมีพฤติกรรมการเติบโตของเกรนเป็นขั้นตอนหลักที่คอยควบคุมพฤติกรรมของการชินเตอร์ต่อไป

2.8 เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-Ray Diffractometer)

เป็นเครื่องมือวิเคราะห์วัสดุพื้นฐานแบบไม่ทำลาย (non-destructive analysis) เพื่อศึกษาเกี่ยวกับโครงสร้างผลึก การจัดเรียงตัวของอะตอมในโมเลกุลของสารประกอบต่าง ๆ ทั้งในเชิงคุณภาพและปริมาณ โดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนและการกระเจิงของรังสีเอกซ์และความรู้เกี่ยวกับวิจาระบบโครงสร้างผลึก[9]

รังสีเอกซ์เป็นคลื่นแม่เหล็กแม่เหล็กไฟฟ้าซึ่งมีอำนาจทะลุทะลวงสูง มีความยาวคลื่นสั้นอยู่ในช่วงระหว่าง 0.1 – 100 อังสตรอม การเกิดอันตรกิริยาของรังสีเอกซ์กับสสารนั้นก่อให้เกิดปรากฏการณ์ต่าง ๆ โดยปรากฏการณ์ดังกล่าวล้วนเป็นลักษณะเฉพาะของสารแต่ละชนิด ซึ่งหลักการดังกล่าวเหล่านี้เราจึงสามารถนำมาใช้วิเคราะห์สารได้ดังนี้

1. ใช้วิเคราะห์หาลักษณะประกอบของธาตุต่าง ๆ ในสารทั้งในเชิงปริมาณและคุณภาพ
2. ใช้ศึกษาหาโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ ซึ่งสามารถให้ข้อมูลเกี่ยวกับการเกิดพันธะเคมี
3. ใช้ศึกษาเกี่ยวกับโครงสร้างผลึก หรือโมเลกุลของสารด้วยการใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์

รังสีเอกซ์มีทั้งที่เกิดเองตามธรรมชาติจากการสลายตัวของนิวเคลียสธาตุกัมมันตรังสีและที่มนุษย์ผลิตขึ้นจากกลไกทางอิเล็กทรอนิกส์ กล่าวคือ เมื่ออะตอมได้รับการกระตุ้นด้วยอิเล็กตรอนที่มีพลังงานสูงวิ่งชนอะตอม ทำให้เกิดอันตรกิริยา ระดับพลังงานของอิเล็กตรอนชั้นวงโคจรต่าง ๆ ของอะตอมมีค่าสูงขึ้นเกิดภาวะเข้าสู่ปกติ โดยมวลของอะตอมไม่เปลี่ยนแปลงปรากฏการณ์ดังกล่าวเป็นกระบวนการปลดปล่อยพลังงานส่วนเกิน ในรูปคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าหรือโฟตอนออกมาในลักษณะพัลส์ (Pulse) จากอะตอมทุกครั้งที่ได้รับการกระตุ้น คลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่ปลดปล่อยออกมานี้เรียกว่า “รังสีเอกซ์” ซึ่งแบ่งได้ 2 ชนิด ตามกระบวนการของการปลดปล่อยพลังงานส่วนเกินจากอะตอมบริเวณชั้นโคจรอิเล็กตรอน คือ

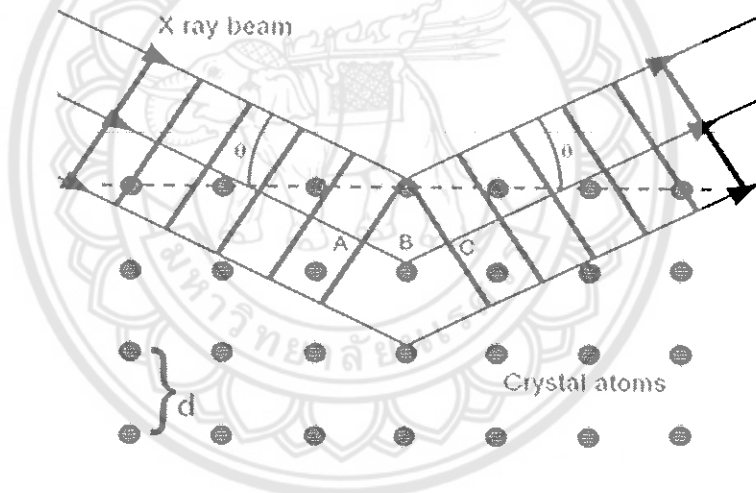
1. รังสีเอกซ์เฉพาะตัว มีลักษณะเป็นรังสีเอกซ์ที่มีพลังงานเดียว (monochromatic X-ray) เพราะเกิดจากการลดระดับพลังงานที่แน่นอน ปรากฏการณ์ของการเกิดรังสีเอกซ์ชนิดนี้เกิดขึ้นเมื่ออิเล็กตรอนหรืออนุภาคที่มีประจุชนิดอื่น ๆ หรือโฟตอนพลังงานสูงเคลื่อนที่เข้าชนอิเล็กตรอนในวงโคจรชั้นในของอะตอม แล้วถ่ายโอนพลังงานให้อิเล็กตรอน อิเล็กตรอนชั้นในวงโคจรได้รับพลังงานเพิ่มสูงขึ้นกว่าพลังงานยึดเหนี่ยวของชั้นวงโคจร ทำให้หลุดจากวงโคจรเกิดที่ว่างของอิเล็กตรอนในชั้นวงโคจรชั้นใน ทำให้อะตอมอยู่ในภาวะที่ถูกกระตุ้นและจะลดระดับพลังงานลงสู่ภาวะปกติในช่วงระยะเวลาอันสั้น โดยอิเล็กตรอนของวงโคจรในชั้นถัดไปจะลดระดับพลังงานลงมาให้เท่ากับพลังงานยึดเหนี่ยวของวงโคจรชั้นในด้วยการปลดปล่อยพลังงานส่วนเกินออกมาในรูปรังสีเอกซ์ แล้วเข้ามาแทนที่ช่องว่างของวงโคจรชั้นใน พลังงานส่วนเกินนี้จะมีค่าเท่ากับความต่างระดับพลังงานยึดเหนี่ยวเฉพาะวงโคจรของอิเล็กตรอนและชนิดของธาตุนั้นๆจึงมีพลังงานเฉพาะค่า

2. รังสีแบบต่อเนื่อง มีลักษณะเป็นรังสีเอกซ์ที่มีพลังงานต่อเนื่องกระจายจากค่าต่ำสุดถึงสูงสุด ปฏิกิริยาของการเกิดรังสีเอกซ์ต่อเนื่องเกิดจากอิเล็กตรอนพลังงานสูงเคลื่อนเข้าสู่สนามคูลอมบ์ (Coulomb field) บริเวณใกล้นิวเคลียส ความหนาแน่นของสนามไฟฟ้าสถิตย์บริเวณดังกล่าวทำให้อิเล็กตรอนสูญเสียพลังงานอย่างรวดเร็วและปล่อยรังสีเอกซ์ออกมา

ก่อนที่อิเล็กตรอนปฐมภูมิจะทำอันตรกิริยากับสนามไฟฟ้าบริเวณใกล้นิวเคลียสที่เกิดจากประจุของอะตอม อิเล็กตรอนจะสูญเสียพลังงานบางส่วน อันเนื่องจากการกระเจิงของอิเล็กตรอน ดังนั้นพลังงานของรังสีเอกซ์ที่เกิดขึ้น จึงมีค่ากระจายต่อเนื่องจากพลังงานต่ำสุดถึงสูงสุดของอิเล็กตรอนปฐมภูมิ ถ้าอิเล็กตรอนปฐมภูมิมีพลังงานสูงพอที่จะกระตุ้นให้อิเล็กตรอนในวงโคจรชั้นในของอะตอมหลุดออกได้ก็จะเกิดรังสีเอกซ์เฉพาะค่าปะปนซ้อนอยู่กับสเปกตรัมของรังสีเอกซ์ต่อเนื่องด้วยเสมอ

การปลดปล่อยรังสีเอกซ์ออกมาที่ความยาวคลื่นใด ๆ ขึ้นอยู่กับระดับพลังงานที่คายออกมา ซึ่งความยาวคลื่นที่สั้นที่สุดเกิดจากการที่อิเล็กตรอนคายพลังงานที่ได้รับมาทั้งหมดจากแหล่งกำเนิดโดยไม่ขึ้นกับชนิดของเป้าหมายที่ใช้

เมื่อรังสีเอกซ์ตกกระทบผิวหน้าของผลึกโดยทำมุม θ บางส่วนของรังสีเอกซ์จะเกิดการกระเจิงด้วยชั้นของอะตอมที่ผิวหน้า อีกส่วนหนึ่งของลำรังสีเอกซ์จะผ่านไปยังชั้นที่ 2 ของอะตอม ซึ่งบางส่วนของกระเจิงและส่วนที่เหลือก็จะผ่านเข้าไปยังชั้นที่ 3 ของอะตอมแสดงในภาพ 14



ภาพ 14 แบบจำลองสำหรับการพิสูจน์กฎของแบรกก์

ถ้าอะตอมในผลึกมีการจัดเรียงตัวอย่างไม่เป็นระเบียบและมีระยะห่างระหว่างอะตอมเท่าๆ กันลำรังสีเอกซ์ที่ผ่านเข้าไปในแต่ละชั้นของอะตอมจะเกิดการเลี้ยวเบนเป็นลำขนานกัน สิ่งสำคัญในการเกิดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ขึ้นอยู่กับภาวะ 2 ประการ คือ

1. รังสีที่ตกกระทบ รังสีเลี้ยวเบน และเส้นตั้งฉากกับผิวหน้าจะต้องอยู่ในระนาบเดียวกัน
2. ระยะห่างระหว่างชั้นของอะตอมควรมีค่าใกล้เคียงกับความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์

เมื่อปี ค.ศ. 1912 แบรกก์ได้ยึกลำรังสีเอกซ์แคบ ๆ กระแทกผิวหน้าผลึกเป็นมุม θ เพื่อให้เกิดการเลี้ยวเบนและการกระเจิงเมื่อเกิดอันตรกิริยากับอะตอม O, P และ R ถ้า

$$SQ+QT = n\lambda$$

เมื่อ n คือ จำนวนเต็ม รังสีที่กระเจิงจะอยู่ในเฟสที่ OCD ผลึกก็จะทำหน้าที่สะท้อนรังสีเอกซ์จะเห็นว่า

$$SQ = QT = d \sin \theta \quad (8)$$

เมื่อ d คือ ระยะห่างระหว่างชั้นของผลึก เขียนสมการใหม่ได้ว่า

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (9)$$

เรียกสมการนี้ว่า สมการของแบรกก์ (Bragg's equation) ซึ่งมีประโยชน์มาก สำหรับการศึกษามีโครงสร้างเป็นระเบียบ เช่น สารที่มีโครงสร้างเป็นผลึกเดี่ยว (single crystal) และผลึกเชิงซ้อน (polycrystalline) เพราะในสารแต่ละชนิดจะมีรูปแบบการเรียงตัวของอะตอมเป็นลักษณะเฉพาะ เมื่อเราทราบถึงค่ามุมที่เกิดการเลี้ยวเบนไปของรังสีเอกซ์เมื่อชนกับอะตอมของสาร เราจะทราบถึงระยะห่างระหว่างแต่ละอะตอมของสารนั้น ๆ จึงเป็นประโยชน์อย่างมากในการวิเคราะห์หาชนิดของสาร (qualitative analysis) รวมไปถึงสมบัติทางกายภาพของสารนั้น ๆ อีกด้วยการคำนวณหาค่าคงที่แลตทิซ c , a และค่าอัตราส่วน c/a สามารถกระทำได้โดยอาศัยข้อมูลจากเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน และจากสมการที่ (9)

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (10)$$

ในระบบเทตระโกนัลนั้น ค่าแลตทิซ a มีค่าเท่ากับแลตทิซ b แต่ไม่เท่ากับแลตทิซ c ($a = b \neq c$) ดังนั้น จากสมการที่ (10) เขียนใหม่ได้เป็น

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (11)$$

หรือ

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = (h^2 + k^2) + \frac{l^2}{(c/a)^2} \quad (12)$$

สำหรับเลดไททาเนตสามารถคำนวณหาค่าอัตราส่วน c/a ได้โดยนำค่า d -spacing d_{002} และ d_{200} มาคำนวณตามสมการ (13)

$$c/a = \frac{d_{002}}{d_{200}} \quad (13)$$

2.9 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope) [10]

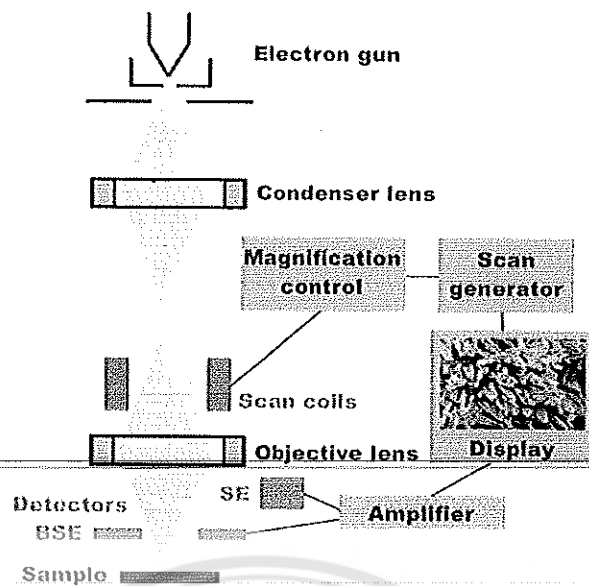
เนื่องจากกล้องจุลทรรศน์เลนส์ประกอบทั้งแบบใช้แสงธรรมดาและใช้รังสีแบบอื่น ๆ มีข้อจำกัดในการขยายภาพ เพราะกำลังขยายและกำลังแยกนอกจากจะขึ้นกับลักษณะของเลนส์แล้ว ยังขึ้นอยู่กับความยาวคลื่นของแสงที่ใช้อีกด้วย กล้องจุลทรรศน์เลนส์ประกอบสามารถมีกำลังแยกขณะขณะส่องดูวัตถุขนาดเล็กที่สุดได้เพียง 0.2 ไมโครเมตรเท่านั้น ส่วนกำลังขยายรวมก็ไม่เกิน 2,000 เท่า จึงยังมองเห็นวัตถุภายในเซลล์ที่มีขนาดเล็กเป็นจุด ไม่สามารถแยกรายละเอียดได้ว่าส่วนนั้นเป็นอะไร ต่อมาได้มีการนำเอาอิเล็กตรอนซึ่งมีช่วงคลื่นสั้นกว่าคลื่นของแสงมาก เข้ามาใช้ในกล้องจุลทรรศน์แทนคลื่นแสง และใช้เลนส์แม่เหล็กแทนเลนส์กระจก เรียกกล้องดังกล่าวว่า กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดเป็นกล้องที่ใช้ศึกษาโครงสร้างหรือองค์ประกอบพื้นผิวของเซลล์เนื้อเยื่อและวัตถุได้ โดยทำให้องค์ประกอบต่าง ๆ ของเซลล์หรือวัตถุมีความเข้มของเงาแตกต่างกัน

หลักการเกิดภาพของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

อิเล็กตรอนปฐมภูมิ (primary electron) จากแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน (electron gun) จะถูกเร่งด้วยศักย์ไฟฟ้าสูง (1,000 ถึง 3,000 อิเล็กตรอนโวลต์ หรือมากกว่า) ที่สามารถปรับค่าได้ จากนั้นจึงถูกดึงดูดลงสู่เบื้องล่างโดยแผ่นแอโนด (anode plate) ภายใต้ภาวะความดันสุญญากาศ 10^{-5} – 10^{-7} ทอร์ และมีชุดคอนเดนเซอร์เลนส์ที่จะปรับลำอิเล็กตรอน (electron beam) ให้มีขนาดเล็กลงเพื่อเป็นการเพิ่มความเข้มของลำอิเล็กตรอน จากนั้นลำอิเล็กตรอนจะวิ่งลงสู่เบื้องล่างผ่านเลนส์วัตถุ ซึ่งทำหน้าที่ในการปรับลำอิเล็กตรอนปฐมภูมิให้มีจุดโฟกัสบนผิวตัวอย่างพอดี และลำอิเล็กตรอนที่ตกกระทบผิววัตถุ หรือตัวอย่างจะมีขนาดในช่วง 5 ถึง 200 นาโนเมตร โดยมีชุดขดลวดควบคุมการส่องกราด (scan coil) ของลำอิเล็กตรอนทำหน้าที่ในการควบคุมทิศทางการเคลื่อนที่ของลำอิเล็กตรอนบนผิวตัวอย่าง ซึ่งผู้ใช้สามารถกำหนดได้โดยผ่านทางชุดควบคุม (control unit) ขณะที่ลำอิเล็กตรอนกระทบผิวตัวอย่างจะเกิดอันตรกิริยา (interaction) ระหว่างอิเล็กตรอนปฐมภูมิกับอะตอมธาตุในวัตถุหรือตัวอย่างและเกิดการถ่ายโอนพลังงานที่ชั้นความลึกจากพื้นผิวที่ระดับต่าง ๆ ทำให้เกิดการปลดปล่อยสัญญาณอิเล็กตรอน (electron signal) ชนิดต่าง ๆ ออกมา ซึ่งใช้ประโยชน์ในการศึกษาลักษณะผิวของตัวอย่างและวิเคราะห์ธาตุที่มีในตัวอย่างได้ตามลักษณะสัญญาณภาพที่ได้จากสัญญาณอิเล็กตรอนชนิดต่างๆที่เกิดขึ้นคือ

1. สัญญาณภาพจากอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary Electron Image, SEI) หรือเป็นอิเล็กตรอนพลังงานต่ำ 3-5 อิเล็กตรอนโวลต์ เกิดที่พื้นผิวระดับไม่ลึก (ไม่เกิน 10 นาโนเมตร) โดยเกิดกับธาตุที่มีแรงยึดเหนี่ยวอิเล็กตรอนที่ผิวต่ำ
2. สัญญาณภาพจากอิเล็กตรอนกระเจิงกลับ (Backscattered Electron Image, BEI) หรือเป็นกลุ่มอิเล็กตรอนที่สูญเสียพลังงานให้กับอะตอมในชิ้นงานเพียงบางส่วนและกระเจิงกลับออกมา ซึ่งมีพลังงานสูงกว่าอิเล็กตรอนทุติยภูมิ เกิดที่พื้นผิวระดับลึกกว่า 10 นาโนเมตร โดยเกิดได้ดีกับธาตุที่มีเลขอะตอมสูง
3. สัญญาณภาพจากรังสีเอกซ์ (X-Ray Image, XRI) ชนิดที่เป็นรังสีเอกซ์เฉพาะตัวเป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่เกิดจากอิเล็กตรอนในระดับชั้นโคจรต่าง ๆ (K, L, M,...) ถูกกระตุ้น (excited) หรือได้รับพลังงานมากพอจนหลุดออกจากวงโคจรออกมา ทำให้อะตอมต้องรักษาสสมดุลของโครงสร้างรวมภายในอะตอม โดยการดึงอิเล็กตรอนจากชั้นวงโคจรถัดไปเข้ามาแทนที่และต้องลดพลังงานส่วนเกินออกมาในรูปคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า เพื่อให้ตัวเองมีพลังงานเท่ากับชั้นโคจรที่ไปแทนที่ ซึ่งคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้านี้มีความยาวคลื่นเฉพาะในแต่ละธาตุตามระดับพลังงานของตัวอย่างได้ทั้งเชิงปริมาณและคุณภาพ



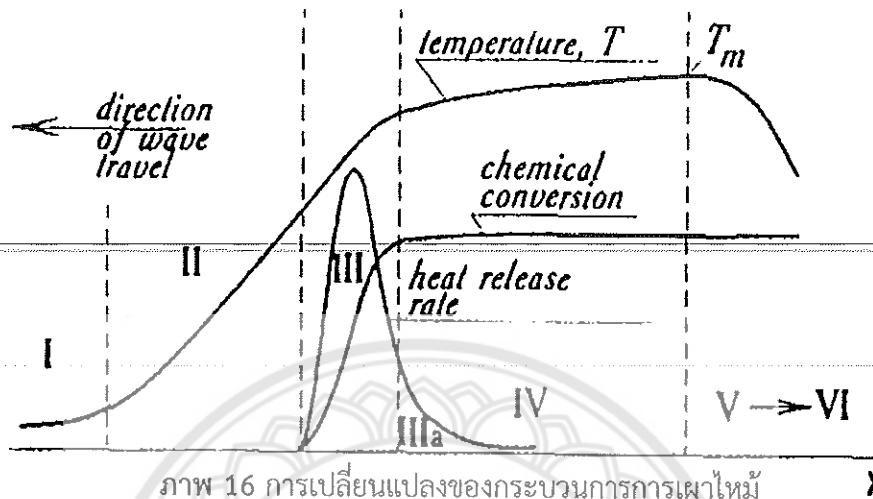
ภาพ 15 องค์ประกอบและหลักการเกิดภาพของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

สัญญาณภาพจากอิเล็กตรอนเหล่านี้จะถูกเปลี่ยนมาเป็นสัญญาณภาพปรากฏบนจอรับภาพได้โดยต้องเลือกใช้อุปกรณ์ในการวัดให้เหมาะสมกับสัญญาณแต่ละชนิด โดยทั่วไปสัญญาณอิเล็กตรอนทุติยภูมิใช้ตัวตรวจวัดชนิดพลาสติกเรืองแสง (Plastic scintillation detector) สัญญาณภาพจากอิเล็กตรอนกระเจิงกลับจะใช้ตัวตรวจวัดที่เป็นสารกึ่งตัวนำชนิดรอยต่อพีเอ็น (PN junction detector) หรือตัวตรวจวัดชนิดโรบินสัน (Robinson detector) และในสัญญาณภาพจากรังสีเอกซ์จะใช้หัววัดรังสีชนิดสารกึ่งตัวนำประเภทซิลิคอนลิเทียม (lithium drifted silicon, Si(Li)) ทำงานร่วมกับอุปกรณ์ในการวิเคราะห์พลังงานของรังสีเอกซ์เฉพาะตัวซึ่งอุปกรณ์วิเคราะห์นั้นมีทั้งแบบช่องเดี่ยว (Single Channel Analyzer, SCA) และอุปกรณ์วิเคราะห์แบบหลายช่อง (Multi Channel Analyzer, MCA)

2.10 เทคนิคการเผาไหม้ [11]

การเตรียมผงด้วยวิธีการการเผาไหม้ (combustion) เป็นการใช้ประโยชน์จากการปลดปล่อยพลังงานความร้อนที่ได้จากปฏิกิริยาเคมีในขั้นตอนการผลิต มีการใช้กันมานานแล้วตั้งแต่ศตวรรษที่ผ่านมา เมื่อ Beketov และ Goldshmidt ได้ค้นพบ self-sustaining thermite reaction ซึ่งต่อมาได้ใช้หลักการจุดระเบิดของปฏิกิริยาเคมีในกระบวนการผลิตอย่างมากมาย เช่น ในกระบวนการผลิตเตาหลอมเหล็ก การผลิตเฟอร์โรอัลลอย ฯลฯ อย่างไรก็ตามการพัฒนาทฤษฎีการเผาไหม้ 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) ได้กระตุ้นให้เกิดการทดลองและการศึกษาทฤษฎีที่เกี่ยวข้องกับกระบวนการเผาไหม้ของสารประกอบอินทรีย์และวัสดุอย่างกว้างขวาง ซึ่งผลของข้อมูลที่ได้จากการทดลองได้กลายเป็นพื้นฐานของเทคโนโลยีการเผาไหม้และการประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรมกระบวนการเผาไหม้มีการใช้งานกันอย่างกว้างขวาง สำหรับวัสดุขั้นสูงและกระบวนการผลิตเพื่อการประหยัดพลังงาน ในปัจจุบันการควบคุมความเร็วของการจุดระเบิด อุณหภูมิ

สัดส่วน และโครงสร้างของผลผลิตทำได้โดยการประยุกต์แนวคิดแผนใหม่ของทฤษฎีการเผาไหม้และโครงสร้างจลนพลศาสตร์มหัพภาค ของปฏิกิริยาเคมี ซึ่งสามารถอธิบายกระบวนการทั่วไปของการเผาไหม้ได้ดังภาพ 16



ภาพ 16 การเปลี่ยนแปลงของกระบวนการการเผาไหม้

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

2.11 การหาความหนาแน่น (Density)

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

การหาค่าความหนาแน่นของชิ้นงานนั้นอาศัยหลักการของอาร์คิมิดีสที่กล่าวไว้ว่า “เมื่อจุ่มของแข็งลงในของเหลวจะมีแรงพยุงเกิดขึ้นบนของแข็งนั้น โดยแรงพยุงที่เกิดขึ้นจะมีค่าเท่ากับน้ำหนักของ

ของเหลวที่ถูกแทนที่ด้วยปริมาตรของของแข็ง” วิธีการนี้ทำได้โดยการหาค่ามวลของวัตถุในอากาศและขณะที่จุ่มอยู่ในความหนาแน่น

$$\rho = \frac{W_a}{W_a - W_f} \cdot \rho_f \quad (14)$$

เมื่อ ρ คือ ค่าความหนาแน่นของชิ้นงาน มีหน่วยเป็นกรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร

ρ_f คือ ค่าความหนาแน่นของของเหลว มีหน่วยเป็นกรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร

W_a คือ น้ำหนักแห้งของชิ้นงาน มีหน่วยเป็นกรัม

W_f คือ น้ำหนักแห้งของชิ้นงานในของเหลว มีหน่วยเป็นกรัม

ส่วนการหาความหนาแน่นของของเหลวในกรณีที่ทราบปริมาตรที่แน่นอนของของแข็งลงไป

สามารถหาได้จาก

$$\rho_f = G/V \quad (15)$$

โดยที่ G คือ แรงพยุงที่เกิดขึ้นกับของแข็ง (หน่วยเป็นกรัม) หาได้จากน้ำหนักของชิ้นงานในอากาศลบด้วยน้ำหนักของชิ้นงานในของเหลว

V คือ ปริมาตรของของแข็งที่จุ่มลงในของเหลว มีหน่วยเป็นลูกบาศก์เซนติเมตร

สำหรับการหาความหนาแน่นสัมพัทธ์ (relative density): ρ_r นั้น สามารถคำนวณหาได้ตามสมการที่ (16)

$$\rho_r (\%) = \left(\frac{\rho_b}{\rho_{th}} \right) \times 100 \quad (16)$$

เมื่อ ρ_r คือ ค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ มีหน่วยเป็นเปอร์เซ็นต์

ρ_b คือ ค่าความหนาแน่นของชิ้นงาน มีหน่วยเป็นกรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร

ρ_{th} คือ ค่าความหนาแน่นทฤษฎีมีหน่วยเป็นกรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร

บทที่ 3

ขั้นตอนการดำเนินการ

3.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

1. โซเดียมไฮโดรเจนคาร์บอเนต (Sodium hydrogen carbonate: KHCO_3) ความบริสุทธิ์ 99.7%
2. โซเดียมไนเตรท (Sodium nitrate: NaNO_3) ความบริสุทธิ์ >99.0%
3. ไนโอเบียมเพนตะออกไซด์ (Niobium pentoxide: Nb_2O_5) ความบริสุทธิ์ 99.95%
4. แอนติโมนีไตรออกไซด์ (Antimony trioxide; Sb_2O_3) ความบริสุทธิ์ 99.0%
5. บิสมัทออกไซด์ (Bismuth oxide: Bi_2O_3) ความบริสุทธิ์ 99.5%
6. เซอร์โคเนียมออกไซด์ (Zirconium oxide: ZrO_3) ความบริสุทธิ์ 99.0%
7. ไกลซีน (Glycine: $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$) ความบริสุทธิ์ 98.5%

3.2 อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

1. กระจกฟอยล์
2. ซ้อนตักสาร
3. กระจ่างพลาสติกที่ใช้ผสมสารทำด้วยพอลิเมอร์แบบมีฝาปิดสนิทเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 10 เซนติเมตร ความสูง 10.7 เซนติเมตร
4. ลูกบดรูปทรงกลมคละขนาด มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 5-10 มิลลิเมตร
5. บีกเกอร์ขนาด 2000 ซีซี
6. ตะแกรงลวดสำหรับกรองเม็ดบดออกจากสารละลาย
7. ถ้วยอะลูมินา พร้อมฝาปิด
8. พู่กันเบอร์ 7 และจานผสมสี

3.3 เครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง

1. เครื่องชั่งสารแบบละเอียด ผลิตโดยบริษัท AND รุ่น HM-330
2. เครื่องอัดไฮดรอลิกใช้สำหรับขึ้นรูปสาร อัดแรงดันได้สูงสุด 1000 kgf/cm^3
3. เครื่องบดผสมสารแบบบดย่อยด้วยลูกบอล (ball milling)
4. เตาเผาสาร CARBOLITE model STF 15/75/450 อุณหภูมิสูงที่สุดในการเผา 1500 องศาเซลเซียส
5. แผ่นทำความร้อน (Hot plate)
6. ตู้อบสารยี่ห้อ memmert D06057 model 100 อุณหภูมิที่ใช้ในการอบประมาณ 130 องศาเซลเซียส
7. แม่พิมพ์สำหรับสร้างรูปทรงที่ต้องการ
8. ครกหยกบดสาร

3.4 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์ผลการทดลอง

1. เครื่องเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometer)
2. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) และติดตั้งอุปกรณ์พิเศษ (EDAX) เพื่อตรวจสอบหาธาตุในตัวอย่าง
3. เครื่องวัดสมบัติไพโซโซอิเล็กทริก (Piezo d₃₃ test system model:YE2730)
4. เครื่องวัดสมบัติไดอิเล็กทริก (Agilent 4263B LCR meter)
5. เครื่องวัดสมบัติเฟร์โรอิเล็กทริก (a computer controlled modified sawyer-tower circuit)

3.5 ขั้นตอนการทดลอง

ตอนที่ 1 การเตรียมผงผลึก KNNS-BNKZ

คำนวณและชั่งสารตั้งต้นโดยใช้หลักปริมาณสารสัมพันธ์ บอลในกระป๋องพลาสติกที่บรรจุเม็ดบอลเต็มเอทานอลลงไป ปิดฝาแล้ววางบนเครื่องบดย่อยเป็นเวลา 24 ชั่วโมง เมื่อบดย่อยเสร็จแล้วเทลงบนตะแกรงกรองพร้อมกับนำบีกเกอร์มารองสาร นำสารที่ได้ตั้งบนแผ่นความร้อนที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส นำสารอบให้แห้งด้วยตู้อบความร้อนโดยใช้อุณหภูมิประมาณ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง นำมาบดด้วยครกหยก เพื่อให้ขนาดอนุภาคมีขนาดสม่ำเสมอ แล้วนำผงที่ได้มาบดผสมกับไกลซินในอัตราส่วน 1 : 2 (สาร : ไกลซิน) นำสารที่บดกับไกลซินแล้วมาใส่ถ้วยอะลูมินา แล้วนำไปแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 650 - 850 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยใช้อัตราขึ้นของอุณหภูมิ 3 องศาเซลเซียสต่อนาทีจนถึง 300 องศาเซลเซียส แข็งไว้ 15 นาที จากนั้นใช้อัตราขึ้นลง 5 องศาเซลเซียสต่อนาที นำผงที่ได้มาบดอีกครั้งแล้วนำไปศึกษาโครงสร้างผลึกโดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) ศึกษาโครงสร้างจุลภาคโดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)

ตอนที่ 2 การเตรียมเซรามิก KNNS-BNKZ

นำผงผลึกจากตอนที่ 1 มาใส่กระป๋องพลาสติกที่บรรจุเม็ดบอลอยู่ เต็มเอทานอลลง ไปจากนั้นเติมตัวเชื่อมประสาน (binder) ลงไป 3% โดยน้ำหนัก ปิดฝาให้สนิท นำไปวางบนเครื่องบดย่อย แบบลูกบอลเป็นเวลา 12 ชั่วโมง นำสารที่ได้ตั้งบนแผ่นความร้อนที่อุณหภูมิประมาณ 120 องศาเซลเซียส นำสารอบให้แห้งด้วยตู้อบความร้อนโดยใช้อุณหภูมิประมาณ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง บดด้วยครกหยกเพื่อคัดขนาดอนุภาคให้มีความสม่ำเสมอแล้วอัดขึ้นรูปให้เป็นรูปเหรียญทรงกระบอกโดยใช้แม่พิมพ์เหล็กที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 1.5 เซนติเมตร โดยใช้ผงผลึก 1.2 กรัมต่อการอัดขึ้นรูป 1 ครั้ง ใช้แรงดันในการอัดขึ้นรูปประมาณ 80 เมกะปาสคาล นำชิ้นงานที่อัดขึ้นรูปมาเรียงในถ้วยอะลูมินาที่มีฝาปิดโดยทำการจัดเรียงเป็นชั้นๆ ซึ่งแต่ละชั้นจะใส่ผงอะลูมินา แล้วทำการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1050-1150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมงโดยใช้อัตราขึ้นลงของอุณหภูมิ 5 องศาเซลเซียสต่อนาที ศึกษาศึกษาโครงสร้างเฟสและโครงสร้างจุลภาคของเซรามิกโดยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) หาความหนาแน่นด้วยวิธีการแทนที่น้ำโดยอาศัยหลักการของอาร์คิมิดีส ศึกษาสมบัติไดอิเล็กทริกด้วยเครื่อง LCR (ในช่วงอุณหภูมิ 100 ถึง 450 องศาเซลเซียส) แล้ววิเคราะห์ผลและอภิปรายผล

บทที่ 4

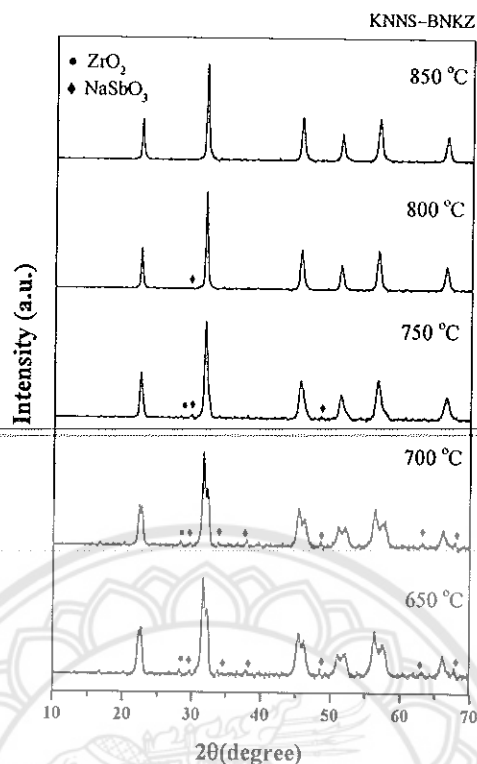
ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง

4.1 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometer: XRD) ของผงผลึก $0.96(\text{K}_{0.46}\text{Na}_{0.545})\text{Nb}_{0.95}\text{Sb}_{0.05}\text{O}_3 - 0.04\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.82}\text{K}_{0.18})_{0.5}\text{ZrO}_3$ (KNNS-BNKZ)

แบบรูปการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงผลึก KNNS-BNKZ ที่เตรียมด้วยวิธีการเผาไหม้ โดยใช้ ไกลซีนเป็นเชื้อเพลิง ในอัตราส่วน 1 : 2 โดยน้ำหนักและใช้อุณหภูมิในการแคลไซน์ระหว่าง 650 ถึง 850 องศาเซลเซียส ระยะเวลาในการเผา 2 ชั่วโมง โดยมีอัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิเป็น 5 องศาเซลเซียส ต่อนาที โดยแสดงการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่มุม 2θ ระหว่าง 10 ถึง 70 องศา แสดงในภาพ 17 พบว่าผงผลึก KNNS-BNKZ แสดงโครงสร้างหลักเพอโรฟสไกต์ ABO_3 เมื่อแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 650 ถึง 800 องศาเซลเซียส พบว่าผงผลึก KNNS-BNKZ ยังเกิดการเผาไหม้ได้ไม่สมบูรณ์ เนื่องจากพบเฟสแปลกปลอมของ ZrO_2 ที่ตำแหน่งมุม 2θ เท่ากับ 28.2 องศา (111) ซึ่งตรงกับแฟ้มข้อมูลมาตรฐาน (JCPDS) หมายเลข 00-007-0343 และเฟสแปลกปลอมของ NaSbO_3 เกิดขึ้นที่ตำแหน่งมุม 2θ เท่ากับ 29.6 องศา (104), 33.8 องศา (006), 37.9 องศา (113), 48.5 องศา (11-6), 63.1 องศา (11-9) และ 67.9 องศา (12-7) ตามแฟ้มข้อมูลมาตรฐาน (JCPDS) หมายเลข 01-082-2253 เมื่ออุณหภูมิแคลไซน์เพิ่มขึ้นเท่ากับ 850 องศาเซลเซียส ส่งผลให้ปริมาณเฟสแปลกปลอมลดลงและความบริสุทธิ์เพิ่มขึ้นดังแสดงในตาราง 1 พบว่าเงื่อนไขที่เหมาะสมที่สุดในการเตรียมผงผลึก KNNS-BNKZ คือใช้อุณหภูมิแคลไซน์ 850 องศาเซลเซียส ระยะเวลาในการเผา 2 ชั่วโมง และใช้อัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิเป็น 5 องศาเซลเซียสต่อนาที เนื่องจากเงื่อนไขดังกล่าวผงผลึกมีความบริสุทธิ์สูงสุดเท่ากับ 100 ซึ่งร้อยละความบริสุทธิ์สามารถหาได้จากสมการที่ 17

$$\text{ร้อยละความบริสุทธิ์ของผงผลึก} = \frac{I_{\text{perovskite}}}{I_{\text{perovskite}} + I_{\text{impurity}}} \times 100 \quad (17)$$

เมื่อ $I_{\text{perovskite}}$ คือ ความเข้มสูงสุดของพีคเพอโรฟสไกต์ (ในที่นี้หมายถึง KNNS-BNKZ)
 I_{impurity} คือ ความเข้มสูงสุดของพีคเฟสแปลกปลอม (ในที่นี้หมายถึง $\text{ZrO}_2 + \text{NaSbO}_3$)



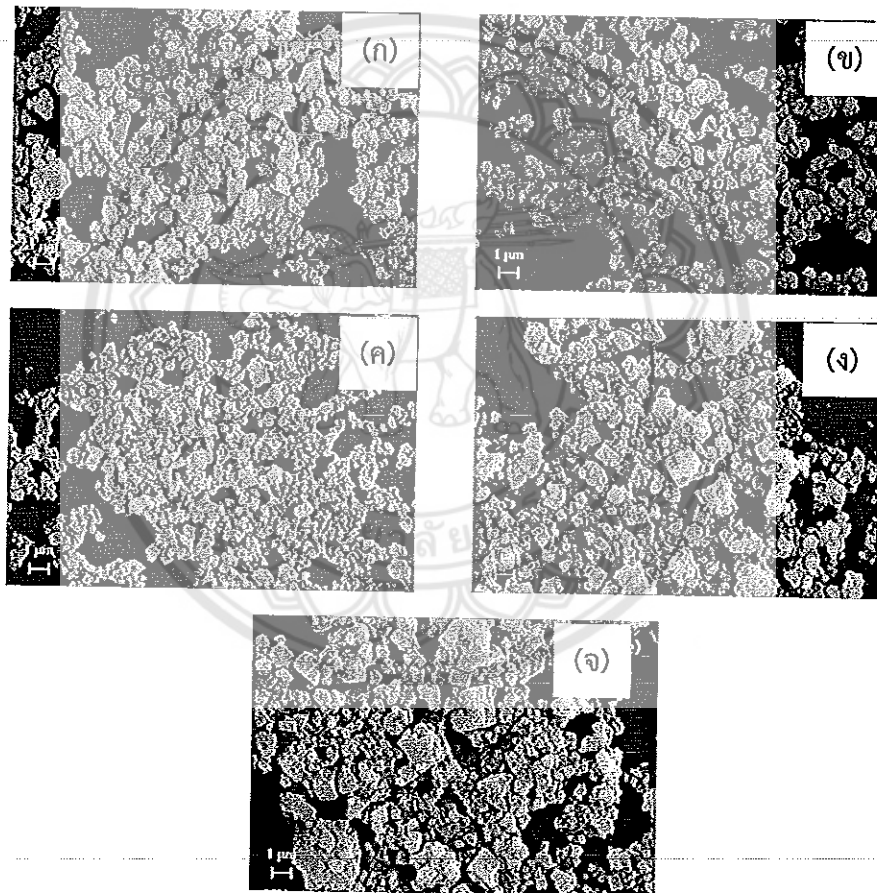
ภาพ 17 แบบรูปการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของผงผลึก KNNS-BNKZ แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 650 ถึง 850 องศาเซลเซียส ระยะเวลาในการเผาแช่ 2 ชั่วโมง โดยมีอัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิเป็น 5 องศาเซลเซียสต่อนาที โดยที่ (●) คือ NaSbO_3 , (◆) คือ ZrO_2

ตาราง 1 ร้อยละความบริสุทธิ์ของผงผลึก KNNS-BNKZ แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 650 ถึง 850 องศาเซลเซียส ระยะเวลาในการเผาแช่ 2 ชั่วโมง

อุณหภูมิแคลไซน์ (°C)	ระยะเวลาในการเผาแช่ (ชั่วโมง)	ร้อยละความบริสุทธิ์ (%)
650	2	89.46
700	2	90.81
750	2	94.88
800	2	96.44
850	2	100

4.2 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคของผงผลึก KNNS-BNKZ ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope: SEM)

จากการตรวจวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคของผงผลึก KNNS-BNKZ ที่แคลไซน์ระหว่าง 650-850 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมงด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ได้ผลการทดลองดังแสดงในภาพ 18 (ก)-(จ) พบว่าอนุภาคของผงผลึก KNNS-BNKZ เมื่อแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่ำ (650-750 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง) มีลักษณะค่อนข้างกลมกระจายตัว สังเกตได้จากภาพ 19 (ก)-(ค) จากนั้น เมื่อแคลไซน์ผงผลึกที่อุณหภูมิสูงขึ้นตั้งแต่ 800-850 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง (ภาพ 19 (ง)-(จ)) ผงผลึก KNNS-BNKZ เริ่มมีลักษณะค่อนข้างเหลี่ยม โดยอนุภาคเฉลี่ยของผงผลึก KNNS-BNKZ มีขนาดใหญ่ขึ้นเมื่ออุณหภูมิแคลไซน์สูงขึ้นและมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยอยู่ระหว่าง 0.414-0.534 ไมโครเมตร ดังแสดงในตาราง 2



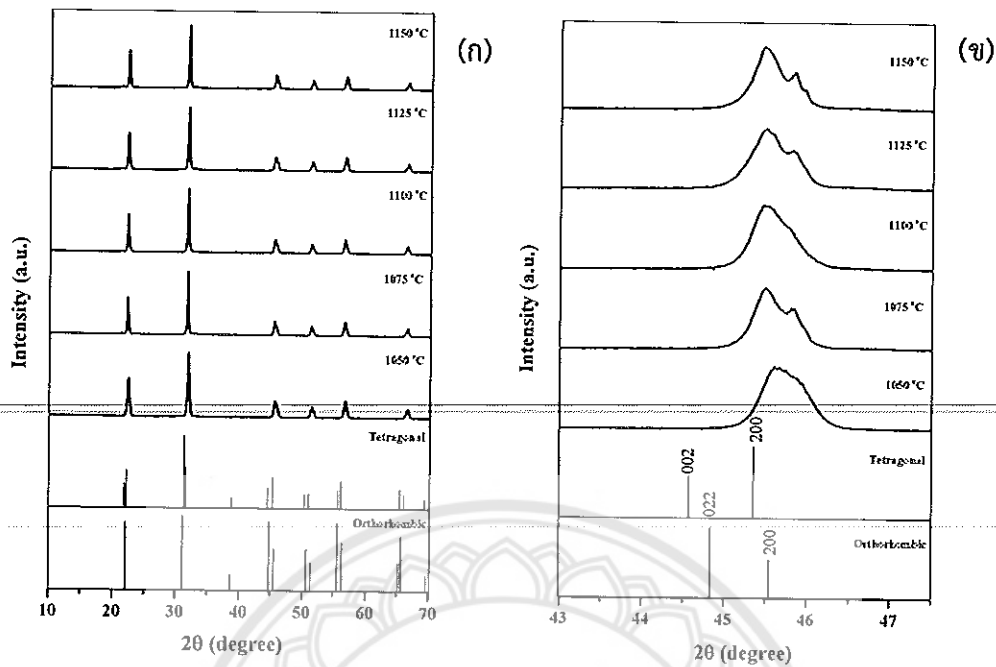
ภาพ 18 ภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาคของผงผลึก KNNS-BNKZ แคลไซน์ที่อุณหภูมิ (ก) 650 (ข) 700 (ค) 750 (ง) 800 และ (จ) 850 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิเป็น 5 องศาเซลเซียสต่อนาที

ตาราง 2 ขนาดอนุภาคเฉลี่ยของผงผลึก KNNS-BNKZ แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 650 - 850 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

อุณหภูมิแคลไซน์ (°C)	ระยะเวลาในการเผาแช่ (ชั่วโมง)	ขนาดอนุภาคเฉลี่ย (μm)
650	2	0.414
700	2	0.424
750	2	0.425
800	2	0.495
850	2	0.534

4.3 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometer: XRD) ของเซรามิก KNNS-BNKZ

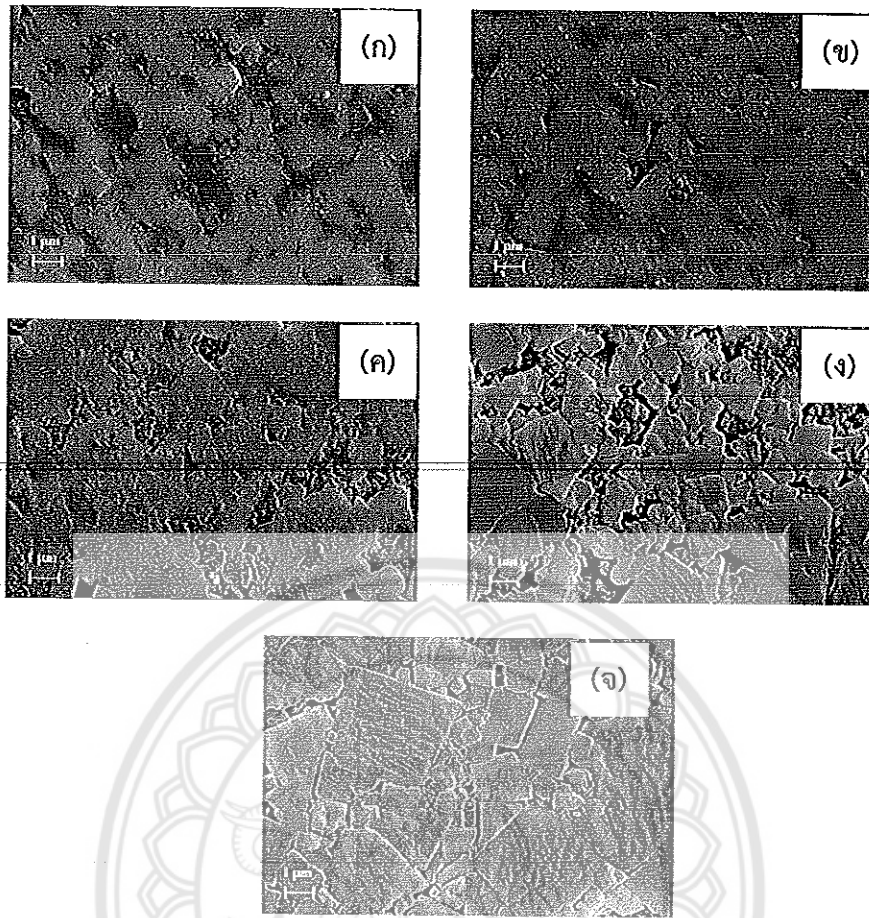
นำผงผลึก KNNS-BNKZ ที่มีความบริสุทธิ์ 100 % โดยใช้เงื่อนไขการแคลไซน์ที่ 850 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง มาอัดขึ้นรูปเป็นเม็ดขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 1.5 เซนติเมตร และเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิระหว่าง 1050 ถึง 1150 องศาเซลเซียส ใช้อัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิ 5 องศาเซลเซียสต่อนาที เป็นเวลา 2 ชั่วโมง หลังจากนั้นนำเซรามิกที่ผ่านการซินเตอร์มาตรวจสอบโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ พบว่าเซรามิก KNNS-BNKZ แสดงโครงสร้างเฟสแบบเพอโรฟสไกต์ในทุกตัวอย่าง ดังแสดงในภาพ 19(ก) โดยทั่วไปลักษณะเฉพาะของโครงสร้างแบบเทระโกนัลแสดงพีคคู่ของระนาบการเลี้ยวเบน (002)/(200)_r ที่มุมประมาณ 45.5° และออร์โธโรมบิกแสดงพีคคู่ของระนาบการเลี้ยวเบน (022)/(200)_o ที่มุมประมาณ 45° จากการขยายแบบรูปของการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่มุมประมาณ 45° ดังแสดงในภาพ 19(ข) พบว่าเซรามิก KNNS-BNKZ ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1050-1150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง แสดงพีคคู่ของการเลี้ยวเบนที่มุมประมาณ 45° ซึ่งสันนิษฐานว่าเซรามิกเป็นโครงสร้างแบบผสมระหว่างเทระโกนัลกับออร์โธโรมบิก เมื่ออุณหภูมิซินเตอร์สูงขึ้นพีคคู่เริ่มแยกกันอย่างชัดเจน โดยตำแหน่งพีคมุมต่ำของพีคคู่ มีความสูงมากกว่าพีคมุมสูง แสดงให้เห็นว่าเซรามิกมีความเป็นออร์โธโรมบิกเพิ่มขึ้น



ภาพ 19 แบบรูปการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของเซรามิก KNNS-BNKZ ที่ซินเตอร์ระหว่าง 1050-1150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง อัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิเป็น 5 องศาเซลเซียสต่อนาที

4.4 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคของเซรามิก KNNS-BNKZ ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope: SEM)

การตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคของเซรามิก KNNS-BNKZ ซินเตอร์ที่อุณหภูมิระหว่าง 1050 ถึง 1150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) พบว่าเกรนเซรามิกมีลักษณะเป็นเหลี่ยมในทุกตัวอย่าง ที่อุณหภูมิซินเตอร์ 1050-1100 องศาเซลเซียส เซรามิกมีรูพรุนจำนวนมาก อนุภาคยังเป็นเหลี่ยมได้ไม่สม่ำเสมอเนื่องจากอนุภาคภายในผลึกยังเกิดการชนกันไม่หนาแน่นมากนัก (ภาพ 20 (ง)-(จ)) เมื่อเพิ่มอุณหภูมิซินเตอร์สูงขึ้น 1125-1150 องศาเซลเซียส พบว่าปริมาณรูพรุนของผิวเซรามิกลดลงอย่างเห็นได้ชัด เกรนของเซรามิกมีการผนึกตัวที่ดีและมีการเติบโตมากขึ้น ซึ่งกระบวนการที่ขนาดเกรนเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่องในระหว่างที่มีการให้ความร้อนนั้น เกิดจากการเคลื่อนตัวของขอบเกรนที่ได้รับแรงขับเคลื่อน (driving force) จากความแตกต่างของพลังงานอิสระของเกรนที่อยู่ระหว่างขอบเกรนทั้งสอง จากการหาค่าขนาดเกรนเฉลี่ยของเซรามิก KNNS-BNKZ พบว่าขนาดเกรนเฉลี่ยมีค่าเพิ่มขึ้นตั้งแต่ 1.07- 2.05 ไมโครเมตร เมื่ออุณหภูมิซินเตอร์เพิ่มขึ้นดังแสดงในตาราง 3



ภาพ 20 ภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาคของเซรามิก KNNS-BNKZ ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ (ก) 1050, (ข) 1075, (ค) 1100, (ง) 1125 และ (จ) 1150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง อัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิเป็น 5 องศาเซลเซียสต่อนาที

ตาราง 3 ขนาดเกรนเฉลี่ยของเซรามิก KNNS-BNKZ ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1100 ถึง 1175 องศาเซลเซียส ระยะเวลาในการเผาแช่ 2 ชั่วโมง

อุณหภูมิซินเตอร์ (°C)	ระยะเวลาในการเผาแช่ (ชั่วโมง)	ขนาดเกรนเฉลี่ย (μm)
1100	2	1.07
1125	2	1.10
1150	2	1.13
1160	2	1.48
1175	2	2.05

4.5 ผลการวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพของเซรามิก KNNS-BNKZ

นำเซรามิก KNNS-BNKZ ที่ซินเตอร์อุณหภูมิต่างๆมาศึกษาสมบัติทางกายภาพ ความหนาแน่น ผลการวิเคราะห์แสดงในตาราง 4 พบว่าเมื่ออุณหภูมิซินเตอร์สูงขึ้นค่าความหนาแน่นของเซรามิกจะมีค่าเพิ่มขึ้น เนื่องจากรูพรุนที่อยู่ระหว่างอนุภาคของโครงสร้างผลึกเริ่มถูกกำจัด โดยในระหว่างกระบวนการซินเตอร์จะมีการจัดเรียงตัวใหม่ของอนุภาค ส่งผลให้อนุภาคของผลึกมีการชนกันที่แน่นมากยิ่งขึ้น มีการเคลื่อนของขอบเกรนและทำให้ช่องว่างของรูพรุนเริ่มเกิดการเชื่อมติดกันและถูกกำจัดออกโดยการแพร่ของอากาศจากรูพรุนออกมาตามขอบของเกรนแล้วหลุดออกจากเนื้อเซรามิก โดยความหนาแน่นของเซรามิกมีค่าสูงสุดประมาณ 4.60 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร ดังแสดงในตาราง 4

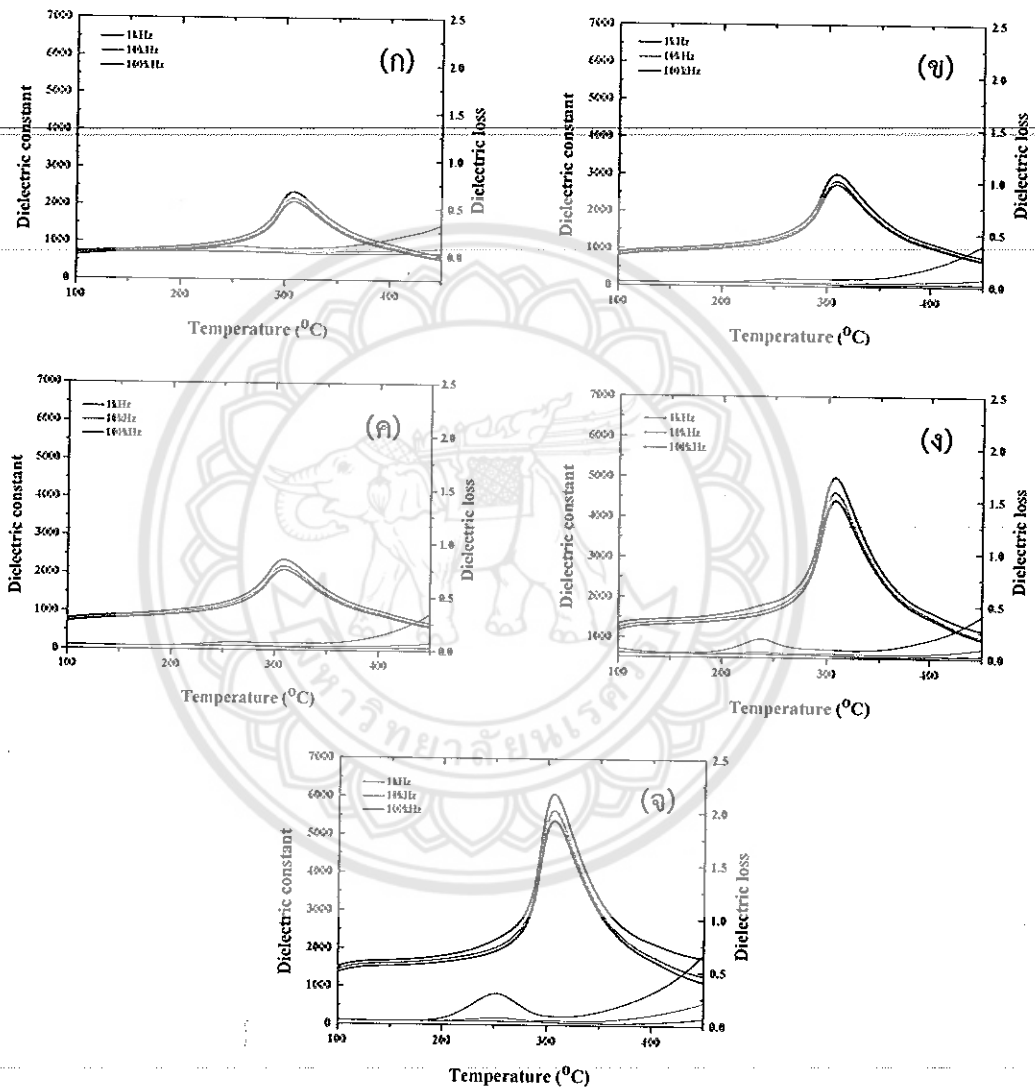
ตาราง 4 ความหนาแน่นและการหดตัวเชิงเส้นของเซรามิก KNNS-BNKZ ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1050 ถึง 1150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

อุณหภูมิที่ซินเตอร์ (°C)	ความหนาแน่น (g/cm ³)
1050	4.48
1075	4.51
1100	4.54
1125	4.60
1150	4.44

4.6 สมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก KNNS-BNKZ ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1050-1150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

สมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก KNNS-BNKZ ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1050-1150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ที่ไม่ผ่านการให้สนามของเซรามิก KNNS-BNKZ วัด 3 ความถี่ โดยใช้ความถี่ 1, 10 และ 100 กิโลเฮิร์ต (kHz) ตามลำดับ แสดงดังภาพ 21 (ก)-(จ) ซินเตอร์อุณหภูมิต่างๆ โดยที่ (ก)= 1050, (ข)= 1075, (ค)= 1100, (ง)= 1125 และ (จ)= 1150 องศาเซลเซียสตามลำดับ จากภาพจะเห็นว่าเส้นกราฟระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกกับอุณหภูมิของตัวอย่าง มีการเปลี่ยนแปลงความโค้งในทุกความถี่ โดยตำแหน่งสูงสุดของเส้นโค้งคืออุณหภูมิที่ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมีค่าสูงที่สุด (maximum temperature : T_c) โดยเซรามิก KNNS-BNKZ มีค่า T_c ประมาณ 310 องศาเซลเซียส แนวโน้มของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมีค่าสูงขึ้น และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกเมื่อพิจารณาจากกราฟเห็นได้ว่ามีแนวโน้มลดลงเมื่อพิจารณาจากอุณหภูมิห้อง เนื่องจากเกิดการเปลี่ยนแปลงเฟสของผลึกโครงสร้างภายในของเซรามิกที่สอดคล้องกับโครงสร้างจุลภาคและความหนาแน่นของผลึก ซึ่งเซรามิกมีความหนาแน่นสูงนั้นจะมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่สูงและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกต่ำ สมบัติไดอิเล็กทริกและความหนาแน่นมีความสัมพันธ์กัน

เนื่องจากปริมาณของ space charge ที่เกิดขึ้นในเซรามิก ขึ้นอยู่กับระยะห่างของช่องว่างผลึก (lattice vacancies) หรือความบริสุทธิ์ของพันธะในอะตอมที่เกิดขึ้นภายในเกรน (impurity atoms bonding inside grain boundary) และการก่อรูปของผนังโดเมนซึ่งจะขัดขวางการเกิดโพลาริเซชัน ด้วยเหตุนี้ ตัวอย่างที่มีความหนาแน่นสูงจะมีปริมาณ space charge ที่น้อย เนื่องจากเกรนมีขนาดใหญ่ทำให้เกรนชิดกันมากขึ้น ซึ่งส่งผลให้ space charge ที่บริเวณขอบเกรนถูกกำจัดออกไป



ภาพ 21 สมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก KNNS-BNKZ ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ (ก) 1050 (ข) 1075 (ค) 1100 (ง) 1125 และ (จ) 1150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

บทที่ 5 สรุปผลการวิจัย

5.1 สรุปผลการวิจัย

เตรียมเซรามิก KNNS-BNKZ ด้วยวิธีการเผาไหม้ โดยใช้ไกลซีนเป็นเชื้อเพลิง เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 650-850 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิ 5 องศาเซลเซียสต่อนาที พบว่าเมื่อเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 650-800 องศาเซลเซียส ผงผลึกแสดงโครงสร้างเฟสเพอโรฟสไกต์ พบเฟสแปลกปลอมของ NaSbO_3 และ ZrO_2 เนื่องจากการเกิดปฏิกิริยายังเกิดได้ไม่สมบูรณ์ เมื่อเพิ่มอุณหภูมิแคลไซน์ 850 องศาเซลเซียส พบว่าผงผลึกมีความบริสุทธิ์ 100 เปอร์เซ็นต์ อนุภาคของผงผลึกเมื่อแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่ำ (650-750 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง) มีลักษณะค่อนข้างกลมกระจายตัวกันค่อนข้างสม่ำเสมอ เมื่อแคลไซน์ผงผลึกที่อุณหภูมิสูงขึ้นตั้งแต่ 800-850 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ผงผลึกเริ่มมีลักษณะค่อนข้างเหลี่ยม โดยอนุภาคเฉลี่ยของผงผลึก มีขนาดใหญ่ขึ้นเมื่ออุณหภูมิแคลไซน์เพิ่มขึ้น โดยเงื่อนไขการเตรียมผงผลึกที่ 850 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง เป็นเงื่อนไขในการแคลไซน์ที่ดีที่สุด และเมื่อทำการอัดขึ้นรูปและเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1050-1150 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง อัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิ 5 องศาเซลเซียสต่อนาที พบว่าเซรามิกแสดงโครงสร้างเฟสแบบผสมระหว่างเทอร์โกนัลและออร์โธโรมบิก เกรนของเซรามิกมีลักษณะเป็นเหลี่ยมในทุกตัวอย่าง ขนาดเกรนเฉลี่ยเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิซินเตอร์เพิ่มขึ้น และพบว่าเงื่อนไขการซินเตอร์ที่ดีที่สุดในการเตรียมเซรามิก BSZT คือ ใช้อุณหภูมิซินเตอร์ 1125 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เนื่องจากเซรามิกแสดงความหนาแน่นสูงสุด 4.60 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_c) 5000 ที่อุณหภูมิคูรี (T_c) 310 องศาเซลเซียส

บรรณานุกรม

- [1] Ting Zheng ,Jiagang Wu ,Dingquan Xiao & Jianguo Zhu (2015). "Giant d_{33} in nonstoichiometric (K,Na)NbO₃-based lead-free ceramics". *Scripta Materialia*. 94.25-27
- [2] C. wattanawikkam, N. Vittayakron, BongKarn T.(2012). "Low temperature fabrication of lead-free KNN-LS-BS ceramics via the combustion method". *Ceramics International* 39(2013) s399-s403.
- [3] R. Sumang, C. Wicheanrat, T. Bongkarn, S. Maensiri.(2014). "High densification and properties of lead-free (K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃ piezoelectric ceramics with optimum excess Na₂O and K₂O contents" *Ceramics international*.(2015)s136-142.
- [4] Jaffe, B., Cook, W. R., & Jaffe, H. (1971). *Piezoelectric Ceramic*. *Academic Press*, 3, 221- 224.
- [5] Haertling, G. H. (1999). Ferroelectric ceramics: History and technology. *Journal of the American Ceramic Society*, 82, 797-818.
- [6] สุปรีย์ พิณจสุนทร. (2558). *วัสดุแม่เหล็ก*. ขอนแก่น: โรงพิมพ์มหาวิทยาลัยขอนแก่น.
- [7] Herbert, J. M. (1985). *Ceramics dielectric and capacitors*. London: Gordon and Breach Scienc publishers.
- [8] สุกานดา เจียรศิริสมบุรณ์. (1992). กระบวนการประดิษฐ์สำหรับเซรามิกขั้นสูง. ใน *เอกสารประกอบการสอนรายวิชา ว. วศ. 210443*. เชียงใหม่: ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่.
- [9] สุรินทร์ ลิ่มปนาท, และศรีโฉน ขุนทน. (2543). เครื่องเอกซ์เรย์ดิฟแฟรกชัน, ใน *เครื่องมือวิจัยทางวัสดุ: ทฤษฎีและการทำงานเบื้องต้น*. กรุงเทพฯ: สำนักพิมพ์จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- [10] กฤษณ ศิวเลิศกมล. (2545). กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและอุปกรณ์วิเคราะห์ธาตุรังสีเอกซ์, ใน *เครื่องมือวิจัยทางวัสดุ: ทฤษฎีและการทำงานเบื้องต้น*. กรุงเทพฯ: สำนักพิมพ์จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- [11] Patil, K. C., Aruna, S. T., & Mirmani, T. (2002). Combustion synthesis: an update. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 6, 507-512.
- [12] Zhao, Z., Li, X., Ji, H., Dai, Y., & Li, T. (2015). Microstructure and electrical properties in Zn-doped Ba_{0.85}Ca_{0.15}Ti_{0.90}Zr_{0.10}O₃ piezoelectric ceramics. *J Alloy Compd*, 637, 291-296.
- [13] Cha, S. H., & Han, Y. H. (2006). Effects of oxygen vacancies on relaxation behavior of Mg-doped BaTiO₃. *J Appl Phys*, 45, 7797-7800.
- [14] Sun, H., Zhang, Y., Liu, X., Liu, Y., & Chen, W. (2015). Effects of CuO additive on structure and electrical properties of low-temperature sintered Ba_{0.98}Ca_{0.02}Zr_{0.02}Ti_{0.98}O₃ lead-free ceramics. *Ceram Int*, 41, 555-565.

- [15] Cai, W., Gao, J., Fu, C., & Tang, L. (2009) Dielectric properties, microstructure and diffuse transition of Ni-doped $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$ ceramics. *J Alloy Compd*, 487, 668-674.
- [16] Dai, H., Chen, Z., Xue, R., Li, T., Chen, J., & Xiang, H. (2013). Structural and electric properties of polycrystalline $\text{Bi}_{1-x}\text{Er}_x\text{FeO}_3$ ceramics. *Ceram Int*, 39, 5373-5378.
- [17] Uchino, K., & Nomura, S. (1982). Critical exponents of the dielectric constants in diffused-phase-transition crystals. *Ferroelectrics*, 44, 55-61.
- [18] Ding, S. H., Chen, T., & Song, T. X. (2009). Dielectric properties of $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.91}\text{Zr}_{0.09})\text{O}_3$ ceramics doped with CuO . *Ferroelectrics*, 383, 159-165.
- [19] Ciomaga, C., Viviani, M., Buscaglia, M. T., Buscaglia, V., Mitoseriu, L., Stancu, A., & Nanni, P. (2007). Preparation and characterization of the $\text{Ba}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ ceramics with relaxor properties. *J Eur Ceram Soc*, 27, 4061.
- [20] Cha, S. H., & Han, Y. H. (2006). Effects of oxygen vacancies on relaxation behavior of Mg-doped BaTiO_3 . *J Appl Phys*, 45, 7797-7800.

