

สัญญาเลขที่ R2562B054

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

ผลของอุณหภูมิซินเตอร์ที่มีต่อโครงสร้างผลึก โครงสร้างจุลภาคและสมบัติทางไฟฟ้า  
ของเซรามิก KNLNTS +0.3wt%Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+0.4wt%Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+0.2wt%CuO ที่เตรียมด้วย  
เทคนิคการเผาไหม้

Effect of sintering temperature on crystal structure, microstructure  
and electrical properties of  
KNLNTS+0.3wt%Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+0.4wt%Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+0.2wt%CuO ceramics prepared via  
combustion technique



ดร.จากรุ จตุมิติก  
ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนครสวรรค์

สำนักหอสมุด มหาวิทยาลัยนครสวรรค์

วันลงทะเบียน.....

เลขทะเบียน..... 1046530

เลขเรียกหนังสือ..... 2 ๐๐

๕๗๘

๕  
๖๖๒๑๖

๒๕๖๒

สนับสนุนโดยงบประมาณแผ่นดินมหาวิทยาลัยนครสวรรค์

ปีงบประมาณ 2562

## กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับการสนับสนุนงบประมาณจากงบประมาณแผ่นดินมหาวิทยาลัยนเรศวร  
ปีงบประมาณ 2562 ผู้วิจัยและคณะขอขอบพระคุณ ณ โอกาสนี้

ขอขอบคุณเจ้าหน้าที่ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนเรศวรทุกท่านที่  
อำนวยความสะดวกเกี่ยวกับอุปกรณ์เครื่องมือต่างๆ

ขอขอบคุณ Science Lab Center คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนเรศวร ที่สนับสนุน  
เครื่องมือและอุปกรณ์ในการทำวิจัย

ดร.จากรุ จตุมุสิก และคณะ



หัวข้อวิจัย

ผลของอุณหภูมิซินเตอร์ที่มีต่อโครงสร้างผลึก โครงสร้างจุลภาคและสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก KNLNTS +0.3wt%Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+0.4wt%Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+0.2wt%CuO ที่เตรียมด้วยเทคนิคการเผาไหม้

นักวิจัย

ดร.จากรุ จุติมุสิก

### บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ศึกษาการเตรียมเซรามิก KNLNTS+0.3wt%Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+0.4wt%Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+0.2wt%CuO ด้วยวิธีการเผาไหม้โดยใช้กลซินเป็นเชื้อเพลิง ผงผลึกแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง และเซรามิกซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1000-1100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ศึกษาโครงสร้างผลึก โครงสร้างจุลภาค สมบัติกายภาพและสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก KNLNTS+0.3wt%Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+0.4wt%Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+0.2wt%CuO พบว่าเซรามิก KNLNTS+0.3wt%Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+0.4wt%Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+0.2wt%CuO แสดงโครงสร้างเฟสแบบผสมระหว่างออร์โทโรมบิกและเทตระโกนัลในทุกตัวอย่าง เมื่ออุณหภูมิซินเตอร์เพิ่มขึ้น ร้อยละของโครงสร้างออร์โทโรมบิกเพิ่มขึ้นในขณะที่ร้อยละของโครงสร้างเทตระโกนัลลดลง ซึ่งยืนยันได้จากการวิเคราะห์โครงสร้าง XRD โดยใช้โปรแกรม Full prof ขนาดเกรนเฉลี่ยมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิซินเตอร์เพิ่มขึ้น อัตราส่วนระหว่าง Amm2:P4bm ของเซรามิก KNLNTS+0.3wt%Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+0.4wt%Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+0.2wt%CuO ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1025°C มีค่าเท่ากับ 46.38:53.62 และเซรามิกแสดงค่าความหนาแน่นสูงสุด (4.70 g/cm<sup>3</sup>) ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูง ( $\epsilon$  at  $T_r=1652$  และ  $\epsilon$  at  $T_m=6745$ ) สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกดี ( $P_r=20.78$   $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  และ  $E_c=10.16$  kV/cm) และค่าความเครียดสูง (0.274%)

**Research Topic:** Effect of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  Doping on Phase Formation, Microstructure, Electric and Magnetic Properties of  $(\text{Ba}_{0.97}\text{Ca}_{0.03})(\text{Ti}_{0.94}\text{Sn}_{0.06})\text{O}_3$  Ceramics Synthesized by Combustion Method

**Researcher:** Dr. Jaru Jutimoosik

### Abstract

In this study, the  $\text{KNLNTS}+0.3\text{wt}\%\text{Bi}_2\text{O}_3+0.4\text{wt}\%\text{Fe}_2\text{O}_3+0.2\text{wt}\%\text{CuO}$  ceramics were prepared via the solid state combustion method with glycine as a fuel. The powders were calcined at the temperature of  $650^\circ\text{C}$  for 2 h. The samples sintered at the temperature range of  $1000\text{--}1100^\circ\text{C}$  for 2 h. The effect of sintering temperature ( $1000^\circ\text{C}\text{--}1100^\circ\text{C}$  for 2 h) on phase formation, microstructure, physical and electric properties of the  $\text{KNLNTS}+0.3\text{wt}\%\text{Bi}_2\text{O}_3+0.4\text{wt}\%\text{Fe}_2\text{O}_3+0.2\text{wt}\%\text{CuO}$  was investigated. The sintered pellets exhibited a pure perovskite phase with the coexistence of orthorhombic ( $\text{Amm}2$ ) and tetragonal ( $\text{P4bm}$ ) phases in all samples. The percentage of  $\text{Amm}2$  increased while the percentage of  $\text{P4bm}$  decreased with increase of sintering temperature which was confirmed by the Full prof program. The average grain sizes tended to increase with increasing sintering temperature. The  $\text{Amm}2:\text{P4bm}$  ratio was about 46.38:53.62 at a sintering temperature of  $1025^\circ\text{C}$ . The highest density ( $4.70\text{ g/cm}^3$ ), high dielectric constant ( $\epsilon$  at  $T_r=1652$  and  $\epsilon$  at  $T_m=6745$ ), good ferroelectric properties ( $P_r=20.78\ \mu\text{C/cm}^2$  and  $E_c=10.16\text{ kV/cm}$ ) and the highest strain (0.274%) were obtained from the sample sintered at  $1025^\circ\text{C}$ .

## บทที่ 1

### บทนำ

#### 1.1 ที่มาและความสำคัญ

เซรามิกไพโซอิเล็กทริกที่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบนิยมใช้กันอย่างแพร่หลายในอุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์ เช่น เลดเซอร์โคเนียมไททาเนต (PZT) เนื่องจากมีสมบัติทางไฟฟ้าที่ดี [1] อย่างไรก็ตาม ในกระบวนการผลิต การใช้งานและการกำจัด เกิดการระเหยของตะกั่วออกไซด์ซึ่งก่อให้เกิดมลพิษต่อสิ่งแวดล้อมและสุขภาพมนุษย์ [2] จึงมีนักวิจัยจำนวนมากสนใจศึกษาวัสดุไพโซอิเล็กทริกที่ปราศจากตะกั่วมาใช้ทดแทน ซึ่งเซรามิกไพโซอิเล็กทริกที่ปราศจากตะกั่ว  $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$  (KNN) เป็นตัวเลือกที่ดีชนิดหนึ่งเนื่องจากมีอุณหภูมิคูรีสูง ( $\sim 420^\circ\text{C}$ ) แต่อย่างไรก็ตามเซรามิก KNN นี้แสดงสัมประสิทธิ์ไพโซอิเล็กทริกและสภาพชั่วคราวต่ำ [3] การปรับปรุงสมบัติไพโซอิเล็กทริกของเซรามิก KNN สามารถทำได้โดยการเจือสารบางชนิด เช่น  $LiTaO_3$  [4],  $LiSbO_3$  [5],  $LiNbO_3$  [6],  $CaTiO_3$  [7] และ  $SrTiO_3$  [8] เป็นต้น

ในปี 2015 ไกรลาศ มาตรมุล และคณะ [9] เตรียมเซรามิก  $(K_{0.44}Na_{0.52}Li_{0.04})(Nb_{0.84}Ta_{0.10}Sb_{0.06})O_3$  (KNLNTS) ด้วยวิธีการเผาไหม้ โดยผงผลึกแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600-800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง และซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1000-1150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบว่าที่อุณหภูมิแคลไซน์ 650 องศาเซลเซียส ผงผลึกแสดงโครงสร้างเฟสแบบเพอร์รอฟสไกต์ที่บริสุทธิ์ ซึ่งสามารถลดอุณหภูมิการเผาไหม้ได้ 200 องศาเซลเซียส เมื่อเปรียบเทียบกับวิธีปฏิบัติมาตรฐานของแข็ง และที่อุณหภูมิซินเตอร์ 1100 องศาเซลเซียส เซรามิกแสดงสมบัติไดอิเล็กทริกสูง ( $\epsilon_r$  at  $T_c \sim 6114$ ) สมบัติเพอร์โรอิเล็กทริกดี ( $P_r \sim 33.54 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  และ  $E_c \sim 10.1 \text{ kV}/\text{cm}$ ) และสมบัติไพโซอิเล็กทริกสูง ( $d_{33} \sim 203 \text{ pC}/\text{N}$ ) แต่อย่างไรก็ตามการเตรียมเซรามิกตระกูล KNN ให้มีความบริสุทธิ์สูงและความหนาแน่นสูงเป็นไปได้ยากเนื่องจากการระเหยของ  $K^+$  และ  $Na^+$  ที่อุณหภูมิสูง [10] เมื่อไม่นานมานี้ได้มีการศึกษาการแทนที่หรือเจือสารประกอบออกไซด์ เช่น คอปเปอร์ออกไซด์ ( $\text{CuO}$ ), เหล็กออกไซด์ ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), ซิงค์ออกไซด์ ( $\text{ZnO}$ ), โบรอนออกไซด์ ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ) และบิสมัทออกไซด์ ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) เป็นต้น เข้าไปในเซรามิก KNN เพื่อลดอุณหภูมิซินเตอร์และปรับปรุงสมบัติทางกายภาพของเซรามิกให้ดีขึ้นได้ โดย Sang-Hoon Shin และคณะ [11] เตรียมเซรามิก  $(1-x)(Na_{0.52}K_{0.44}Li_{0.037})(Nb_{0.883}Sb_{0.08}Ta_{0.037})O_3-x(Sr_{0.95}Ca_{0.05})TiO_3$  ที่ปริมาณ  $x=0-0.025$  และเติม  $\text{CuO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  และ  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  เข้าไปในระหว่างกระบวนการซินเตอร์ ด้วยวิธีผสมออกไซด์ พบว่าเซรามิกแสดงโครงสร้างเฟสแบบผสมระหว่างออร์โธโรมบิกและเทตระโกนัลในทุกตัวอย่างและที่ปริมาณ  $x=0.01$  เซรามิกมีค่าความหนาแน่นสูง ( $4.49 \text{ g}/\text{cm}^3$ ) สมบัติไพโซอิเล็กทริกสูง ( $d_{33} \sim 310 \text{ pC}/\text{N}$ ) และเตรียมเซรามิกได้ที่อุณหภูมิต่ำ ( $1020^\circ\text{C}$ ) ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงมุ่งเตรียมเซรามิก KNLNTS ที่เติม  $\text{CuO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  และ  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  ปริมาณ 0.2, 0.4 และ 0.3wt% ตามลำดับ แล้วศึกษาผลของอุณหภูมิซินเตอร์ที่มีต่อโครงสร้างเฟส โครงสร้างจุลภาค สมบัติทางกายภาพและสมบัติไฟฟ้าของเซรามิกที่เตรียมด้วยวิธีการเผาไหม้

## 1.2 จุดมุ่งหมายของการศึกษา

เพื่อศึกษาผลของอุณหภูมิซินเตอร์ที่มีต่อโครงสร้างเฟส โครงสร้างจุลภาคและสมบัติทางกายภาพของเซรามิก  $\text{KNLNTS}+0.3\text{wt}\%\text{Bi}_2\text{O}_3+0.4\text{wt}\%\text{Fe}_2\text{O}_3+0.2\text{wt}\%\text{CuO}$  ที่เตรียมด้วยวิธีการเผาไหม้

## 1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

1. เตรียมเซรามิก  $(\text{K}_{0.44}\text{Na}_{0.52}\text{Li}_{0.04})(\text{Nb}_{0.84}\text{Ta}_{0.10}\text{Sb}_{0.06})\text{O}_3$  ( $\text{KNLNTS}+0.3\text{wt}\%\text{Bi}_2\text{O}_3+0.4\text{wt}\%\text{Fe}_2\text{O}_3+0.2\text{wt}\%\text{CuO}$ ) ด้วยวิธีการเผาไหม้และใช้โกลจีนเป็นเชื้อเพลิง โดยแคลไซน์ผงผลึกที่อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง และซินเตอร์เซรามิกที่อุณหภูมิ 1025-1125 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง
2. ศึกษาผลของอุณหภูมิซินเตอร์ที่มีต่อโครงสร้างเฟส โครงสร้างจุลภาค สมบัติทางกายภาพ เช่น ร้อยละการหดตัว ความหนาแน่น และ สมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก KNLNTS
3. วิเคราะห์ผลที่ได้และสรุป

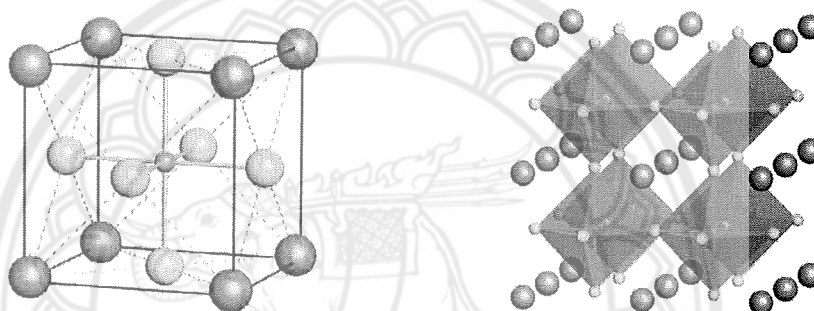
## 1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

ทำให้เข้าใจผลของอุณหภูมิซินเตอร์ที่มีต่อโครงสร้างเฟส โครงสร้างจุลภาคและสมบัติทางกายภาพของเซรามิก  $\text{KNLNTS}+0.3\text{wt}\%\text{Bi}_2\text{O}_3+0.4\text{wt}\%\text{Fe}_2\text{O}_3+0.2\text{wt}\%\text{CuO}$  ที่เตรียมด้วยวิธีการเผาไหม้

## 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) ซึ่งอยู่ตรงกลางของหน่วยเซลล์จะมีอะตอมของไอออนบวกที่มีรัศมีอะตอมขนาดเล็กและมีค่าความเป็นประจุไฟฟ้าสูงกว่า อาทิเช่น  $Ta^{5+}$ ,  $Ti^{4+}$ ,  $Zr^{4+}$  และ  $Sn^{4+}$  โดยไอออนบวกนี้จะถูกล้อมรอบด้วยไอออนลบของออกซิเจน 6 ตัวจับตัวกันเป็นรูปออกตะฮีดรอล (octahedral) ดังแสดงในรูปที่ 1

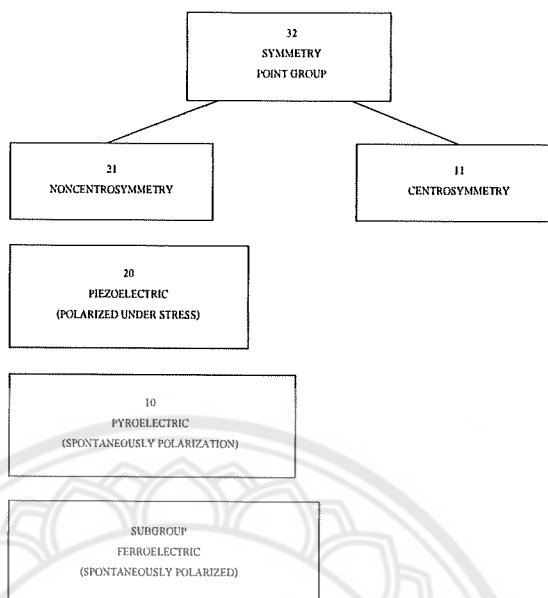


รูปที่ 1 แสดงโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์ ( $ABO_3$ )

### 2.2 ไพเอโซอิเล็กทริก (Piezoelectric) [1]

คำว่า “ไพเอโซ (piezo)” มาจากภาษากรีก ซึ่งแปลว่า “กด” ดังนั้นสมบัติไพเอโซอิเล็กทริก คือ การเกิดกระแสไฟฟ้าที่เป็นผลมาจากการได้รับแรงกล ซึ่งเป็นแรงทางกลปรากฏการณ์ไพเอโซอิเล็กทริก (piezoelectric) ได้ถูกค้นพบครั้งแรกโดย ซองส์ และปีแอร์ คูรี (Jacques and Pierre Curie) ในปี ค.ศ.1880 ขณะที่ศึกษาผลของความดันต่อประจุไฟฟ้าของผลึกบางประเภท เช่น ควอตซ์ (quartz) ซิงค์เบลน (zincblende) ทัวมาลีน (tourmaline) การเกิดกระแสไฟฟ้าที่เป็นผลมาจากการได้รับแรงกดซึ่งเป็นแรงทางกลทำให้เกิดความเครียด (strain) ในผลึก มีผลทำให้เกิดการจัดเรียงตัวของไดโพล โมเมนต์ (dipole moment) ไปในทิศทางเดียวกันเรียกว่า การโพลาริเซชัน (polarization) และให้กระแสไฟฟ้าออกมา โดยปริมาณและเครื่องหมายของการโพลาริเซชันจะแปรผันตามความเครียดที่ได้รับ และในทางกลับกันเมื่อให้สนามไฟฟ้าแก่สารจะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงขนาดหรือความเครียด ขึ้นในสนามไฟฟ้าที่ให้เข้าไป

ความเข้าใจในโครงสร้างภายในของวัสดุนั้น เป็นพื้นฐานที่สำคัญในการศึกษาสมบัติไพเอโซอิเล็กทริกของของแข็ง เมื่อทำการพิจารณาวัสดุที่มีผลึกเดี่ยวพบว่า ผลึกมีองค์ประกอบทางเคมีคงที่ และประกอบด้วยไอออน (อะตอมที่มีประจุ) เรียงตัวกันซ้ำๆ ต่อกันเป็นเครือข่าย เกิดเป็นระนาบผลึก (lattice) หน่วยที่เล็กที่สุดที่มีความสมมาตร เรียกว่า หน่วยเซลล์ (unit cell) และเป็นตัวบอกความเป็นไปได้ของการมีสมบัติไพเอโซอิเล็กทริกในผลึก เนื่องจากความสามารถของโครงสร้างผลึกภายในถูกสะท้อนด้วยความสมมาตรของสมบัตินั้นแสดงออก

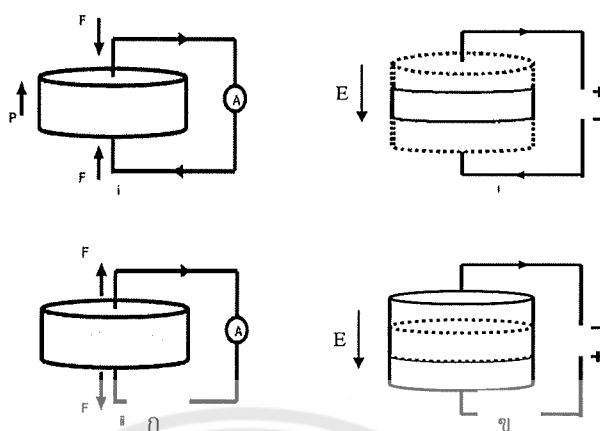


รูปที่ 2 การแบ่งกลุ่มของผลึกของวัสดุใน 32 กลุ่ม

นักผลึกศาสตร์แบ่งผลึกออกเป็น 32 กลุ่ม ดังแสดงในรูป 2 จากผลึก 32 กลุ่ม ดังกล่าวมี 21 กลุ่มที่ไม่มีสมมาตรของศูนย์กลาง (noncentrosymmetric) ซึ่งเป็นลักษณะที่สำคัญที่ทำให้เกิดปรากฏการณ์ไพเอโซอิเล็กทริกซึ่งพบถึง 20 กลุ่ม อีกหนึ่งกลุ่มที่เหลือไม่มีสภาพเป็นไพเอโซอิเล็กทริกแม้จะอยู่ในกลุ่มที่ไม่มีสมมาตรของศูนย์กลางเพราะเกิดปรากฏการณ์พิเศษบางอย่าง การไม่มีสมมาตรของศูนย์กลางเป็นสภาวะสำคัญที่ทำให้เกิดสภาพไพเอโซอิเล็กทริกเนื่องจากแรงกดที่ให้กับวัสดุเป็นแบบที่มีสมมาตรของศูนย์กลาง และไม่สามารถทำให้เกิดการโพลาริเซชัน เช่น การเกิดโพลาริเซชันแบบเวกเตอร์ (vector-quality-like Polarization) นอกจากว่าวัสดุนั้นจะมีลักษณะไม่มีสมมาตรของศูนย์กลางอยู่ ซึ่งจะทำให้ผลรวมของการเคลื่อนที่ของประจุบวกและลบสามารถสร้างไดโพลไฟฟ้าขึ้นมา หรือที่เรียกว่าเกิดโพลาริเซชันนั่นเอง ความแตกต่างของวัสดุที่เป็นไพเอโซอิเล็กทริกกับเฟอร์โรอิเล็กทริกคือ วัสดุไพเอโซอิเล็กทริกไม่สามารถเกิดโพลาริเซชันด้วยตัวมันเอง แต่จะเกิดเมื่อให้แรงทางกลต่อผลึกเท่านั้น

สภาพไพเอโซอิเล็กทริกเกิดขึ้นได้สองแบบ คือ แบบที่เป็นเส้นตรง (direct effect) และแบบผันกลับได้ (converse effect) ซึ่งแบบแรกเป็นการเปลี่ยนแปลงพลังงานกลเป็นพลังงานไฟฟ้า จะเกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนแปลงโพลาริเซชันเมื่อสารถูกแรงกลกระทำ (หรือเกิดความเค้น) เรียกปรากฏการณ์นี้ว่าเป็นปรากฏการณ์ไพเอโซอิเล็กทริกแบบ direct effect เช่น เครื่องกำเนิดสัญญาณ (generator) ส่วนอีกแบบหนึ่งเป็นการเปลี่ยนพลังงานไฟฟ้าเป็นพลังงานกล จะเกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนแปลงขนาดและปริมาตร (หรือเกิดความเครียด) ในสนามไฟฟ้าที่ให้เข้าไป เรียกว่าเป็นปรากฏการณ์ไพเอโซอิเล็กทริกแบบ converse effect เช่น มอเตอร์ (motor) ซึ่งกลไกทั้งสองแบบแสดงในรูปที่ 3 และระดับการเกิดโพลาริเซชันจะขึ้นกับระดับความเครียดที่เกิดจากแรงที่ได้รับ และเครื่องหมายของประจุที่เกิดขึ้นอยู่กับว่าแรงที่ให้เป็นแรงดึงหรือแรงกด





รูปที่ 3 แสดงปรากฏการณ์โพโซอิเล็กทริก (ก) แบบ direct effect (ข) แบบ converse effect

สมบัติดังกล่าวอาจพบได้ในโพโซอิเล็กทริกเซรามิก ซึ่งก็คือ เฟอร์โรอิเล็กทริกที่ผ่านการสร้างขั้ว (poling) นั่นเอง ในระหว่างกระบวนการสร้างขั้ววัสดุจะเกิดการขยายตัวตามแนวแกนการสร้างขั้วเล็กน้อย และเกิดการหดตัวในทิศทางที่ตั้งฉากกับทั้งสองทิศทางเล็กน้อยเช่นกัน ระดับความแรงของสนามที่สร้างขั้วและอุณหภูมิเป็นปัจจัยที่สำคัญในการกำหนดการจัดทิศทางและสมบัติที่ได้ของวัสดุ การจัดเรียงตัวไม่มีทางเสร็จสมบูรณ์และโครงสร้างผลึกของวัสดุก็เป็นสิ่งที่บอกระดับการสร้างขั้วได้ด้วย เช่น เฟสเทอร์โกนัล ทำได้ถึงร้อยละ 83 เฟสโรมโบฮีดรอลทำได้ถึงร้อยละ 86 และสำหรับเฟสออร์โธโรมบิก มากถึงร้อยละ 91 ซึ่งเป็นค่าที่สูง เมื่อเปรียบเทียบกับค่าที่ได้จากผลึกเดี่ยวหรือโดเมนเดี่ยว กล่าวได้ว่าเซรามิกทุกชนิดที่ผ่านการเผาผนึก (sintering) แล้วจะมีสภาพเมื่อมองโดยรวมมี

สมบัติเหมือนกันในทุกทิศทาง (isotropic) และจะต้องผ่านการสร้างขั้วเพื่อทำให้เป็นโพโซอิเล็กทริก โดยที่วัสดุเหล่านั้นเป็นทั้งสารเฟอร์โรอิเล็กทริก และเป็นโพโซอิเล็กทริกด้วย กระบวนการสร้างขั้วเป็นกระบวนการหนึ่งที่สำคัญที่จะทำให้เกิดสภาพโพโซอิเล็กทริกในเซรามิกชนิดเฟอร์โรอิเล็กทริก หากไม่มีการสร้างขั้วเซรามิกจะไม่เปลี่ยนสภาพแม้ว่าแต่ละผลึกจะเป็นโพโซอิเล็กทริกอยู่แล้วก็ตาม เซรามิกที่ผ่านการสร้างขั้วเซรามิกจะไม่เปลี่ยนสภาพแม้ว่าแต่ละผลึกจะเป็นโพโซอิเล็กทริกอยู่แล้วก็ตาม เซรามิกที่ผ่านการสร้างขั้วมีประโยชน์มากมายเมื่อใช้งานที่อุณหภูมิไม่เกินอุณหภูมิคูรี (curie temperature:  $T_c$ ) เพราะเซรามิกจะเสียสภาพโพลาริเซชันที่เกิดจากการสร้างขั้วที่อุณหภูมิสูงกว่า  $T_c$  จาก 20 point groups ของผลึก noncentrosymmetric ที่เป็นโพโซอิเล็กทริกจะมีอยู่ 10 point groups ที่มีขั้ว (polar) เกิดไดโพลโมเมนต์ได้ด้วยตนเอง แม้ไม่ได้รับสนามไฟฟ้ากระทำ เรียกกลุ่มสารพวกนี้ว่า สปอนทาเนียส โพลาริเซชัน (Spontaneous Polarization) ผลึกมีขั้วเหล่านี้เป็นโพโซอิเล็กทริกอย่างมาก และในกรณีที่ให้สนามไฟฟ้าแรงพอที่เข้าไปจะทำให้ทิศทางของเวกเตอร์โพลาริเซชัน เปลี่ยนแปลงได้ ซึ่งในสาร point groups นี้เรียกว่า เฟอร์โรอิเล็กทริก นั่นคือ สารเฟอร์โรอิเล็กทริกทุกชนิดเป็นสารโพโซอิเล็กทริก แต่โพโซอิเล็กทริกไม่จำเป็นต้องเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริก ผลึกเฟอร์โรอิเล็กทริก จะแสดงสมบัติของโมเมนต์คู่ควบ (dipole moment) ถึงแม้ว่าเราได้นำสนามไฟฟ้าออกแล้วก็ตาม กล่าวว่ามี ไดโพลโมเมนต์ถาวรอยู่ในผลึกในสถานะเฟอร์โรอิเล็กทริก จุดศูนย์กลางของประจุบวกของผลึกไม่ได้อยู่ที่ตำแหน่งเดียวกับประจุลบ เมื่อ

เราเอาสารไดอิเล็กทริกมาวางในสนามไฟฟ้าจะเกิดโพลาริเซชัน ขึ้นภายในสารนั้น และเมื่อลดสนามไฟฟ้าที่ให้อันเป็นศูนย์ โพลาริเซชันในสารไดอิเล็กทริกก็จะกลายเป็นศูนย์ทันที แต่มีสารบางอย่างเมื่อเราให้สนามไฟฟ้าภายนอกเข้าไปทำให้เกิดมีโพลาริเซชัน และเมื่อเราลดสนามไฟฟ้าลงจนเป็นศูนย์ โพลาริเซชันจะไม่เป็นศูนย์ในสารไดอิเล็กแต่มักจะเป็นศูนย์เมื่อ  $E = -E_c$  แสดงว่าในสารมีโมเมนต์ขั้วคู่ ถาวรอยู่แล้วหรืออาจกล่าวได้ว่าสารนั้นแสดงสถานะเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริกและอาจทำให้สารแสดงสถานะเฟอร์โรอิเล็กทริกโดยไม่ต้องใช้สนามไฟฟ้าเลย แต่เราใช้การลดอุณหภูมิแทน โดยปกติสถานะเฟอร์โรอิเล็กทริกจะไม่ปรากฏที่อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิที่แน่นอนค่าหนึ่งที่เราเรียกว่าอุณหภูมิวิกฤต ( $T_c$ ) ที่อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิวิกฤตนั้น ผลึกจะอยู่ในสถานะพาราอิเล็กทริก (paraelectric)

### 2.3 เฟอร์โรอิเล็กทริก (Ferroelectric) [12]

สารเฟอร์โรอิเล็กทริกเป็นสารที่ไม่มีความสมมาตรกับจุดศูนย์กลางของหน่วยเซลล์ จึงทำให้สามารถสร้างไดโพลขึ้นมาได้โดยไม่ต้องได้รับแรงกล ซึ่งสามารถแยกสารเฟอร์โรอิเล็กทริกออกจากวัสดุไดอิเล็กทริก ด้วยการตกค้างหรือรีมานนท์ โพลาริเซชัน (remanent polarization:  $P_r$ ) เมื่อสนามไฟฟ้าที่ใส่เข้าไปมีค่าเป็นศูนย์ โดยปกตินั้นโพลาริเซชัน ( $P$ ) เป็นผลมาจากสนามไฟฟ้าซึ่งจัดเรียงขั้วคู่อะตอม (atomic dipole) หรือขั้วโมเลกุล (molecular dipole) อย่างเป็นระเบียบในสารหลายชนิดโพลาริเซชันเป็นส่วนโดยตรงกับสนามไฟฟ้า เมื่อสนามไฟฟ้า  $\vec{E}$  มีความเข้มข้น

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi_e \vec{E} \quad (1)$$

เมื่อ  $\chi_e$  เป็นค่าคงที่เรียกว่าสภาพรับได้ทางไฟฟ้า (electric susceptibility) ของตัวกลาง ค่าของ  $\chi_e$  ขึ้นกับโครงสร้างทางจุลภาค (microscopic structure) ของสารที่พิจารณาและ  $\epsilon_0$  เป็นสภาพยอมของสุญญากาศ (permittivity of a vacuum) มีค่าคงที่ประมาณ  $8.854 \times 10^{-12}$  F/m โปรดสังเกตว่าสนามไฟฟ้า  $\vec{E}$  ในสมการ (1) นี้เป็นสนามไฟฟ้าทั้งหมด ซึ่งอาจเกิดจากส่วนของประจุอิสระและส่วนของโพลาริเซชันที่สนาม  $\vec{E}$  ผลิตขึ้นเอง

$\chi_e$  ไม่มีทิศทาง และการจัดไฟฟ้า (electric displacement:  $D$ ) มาจากการกระจายประจุอิสระเท่านั้น ซึ่งมีความสัมพันธ์ตามสมการ (2)

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

จากสมการ (1) และ (2) จะได้ความสัมพันธ์เป็น

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

ดังนั้นไม่เพียงแต่  $P$  เท่านั้นที่ขึ้นกับ  $\vec{E}$  แต่  $\vec{D}$  ก็ขึ้นกับ  $\vec{E}$  ด้วยเช่นกัน

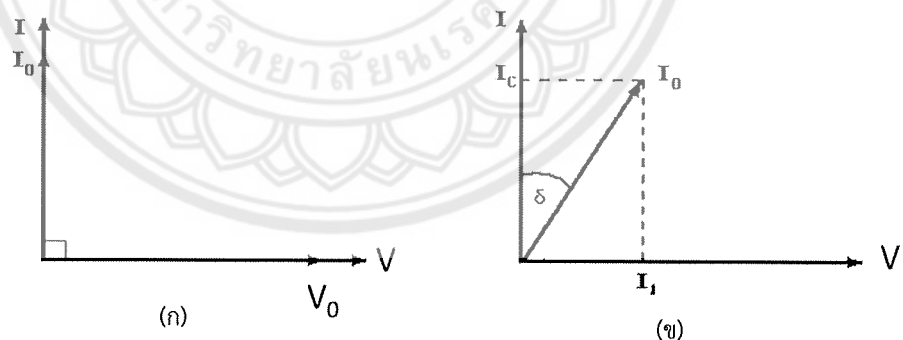
$$\vec{D} = \epsilon \vec{E} \quad (4)$$

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_0(1 + \chi_e) \quad (5)$$

เรียก  $\mathcal{E}$  ว่าสภาพยอม (Permittivity) ของวัสดุในสุญญากาศ ไม่มีสารใดก่อให้เกิดโพลาริเซชัน ดังนั้นสภาพรับไว้ได้ทางไฟฟ้าจึงเป็นศูนย์และสภาพยอม ( $\mathcal{E}$ ) จะมีค่าเท่ากับ  $\mathcal{E}_0$  และจากสมการ (5) จะได้ว่า

$$\mathcal{E}_r = 1 + \chi_e = \frac{\mathcal{E}}{\mathcal{E}_0} \quad (6)$$

เมื่อ  $\mathcal{E}_r$  คือ สภาพยอมสัมพัทธ์ (relative permittivity) หรือ ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกในวัสดุเฟร์โรอิเล็กทริก ส่วนใหญ่ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก  $\mathcal{E}_r$  จะมีค่าสูง ดังนั้น  $\bar{P} \gg \mathcal{E}_0 \bar{E}$  และ  $D \approx P$  เมื่อป้อนไฟฟ้ากระแสสลับให้กับวัสดุไดอิเล็กทริก สนามไฟฟ้าจากแหล่งกำเนิดเป็นเหตุให้เกิดไดโพลภายในวัสดุไดอิเล็กทริก ในกรณีอุดมคติ ไดโพลภายในวัสดุไดอิเล็กทริกสามารถสลับทิศทางได้ตามความถี่ของแหล่งกำเนิด กรณีกระแสสลับ ( $I$ ) และศักย์ไฟฟ้า ( $V$ ) มีความต่างเฟสกันอยู่ 90 องศา ดังรูปที่ 4 (ก) ทำให้ผลคูณสเกลาร์ (scalar product) ของ  $I$  และ  $V$  เท่ากับศูนย์ ดังนั้นจึงไม่มีการสูญเสียพลังงานของวัสดุไดอิเล็กทริก (dielectric loss:  $\tan \delta$ ) เกิดขึ้น แต่ในความเป็นจริงการสลับทิศทางของไดโพลจะก่อให้เกิดความต้านทานภายในเนื้อวัสดุเอง ทำให้เกิดการสูญเสียพลังงานขึ้น ซึ่งกรณีนี้กระแสไฟฟ้ากับศักย์ไฟฟ้ามีความต่างเฟสกันน้อยกว่า 90 องศา ดังรูปที่ 4 (ข) โดยการสูญเสียพลังงานที่เกิดขึ้นนั้น สามารถวัดได้จากการทดลองและเป็นอัตราส่วนโดยตรงกับสภาพยอม

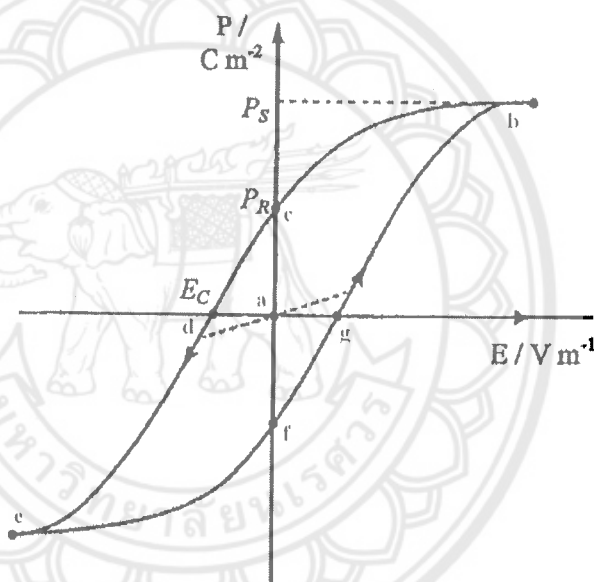


รูปที่ 4 ความต่างเฟสระหว่างกระแสสลับ ( $I$ ) และศักย์ไฟฟ้า ( $V$ ) ของวัสดุไดอิเล็กทริก  
(ก) กรณีไม่มีการสูญเสียพลังงาน (ข) กรณีมีการสูญเสียพลังงาน

ในวัสดุเฟร์โรอิเล็กทริกการสลับทิศทางของไดโพลตามความถี่ของแหล่งกำเนิดได้ความสัมพันธ์ระหว่างการโพลาริเซชันและสนามไฟฟ้า (Polarization versus field) ซึ่งความสัมพันธ์จะพบในภาพของวงรอบฮิสเทอรีซิส (hysteresis loop) ดังภาพ 5 เมื่อให้สนามไฟฟ้าเข้าไปครั้งแรกการเกิดโพลาริเซชันเพิ่มมากขึ้นอย่างรวดเร็ว จนกระทั่งถึงจุดอิ่มตัว (saturation polarization) คือ จุด b ซึ่งการเกิดโพลาริเซชันมีค่ามากที่สุด ไดโพลทั้งหมดจะเรียงตัวขนานกัน และหากเพิ่มสนามไฟฟ้าไปมากกว่านั้น

ก็ไม่มีผลต่อการเกิดโพลาริเซชัน เมื่อสนามไฟฟ้ามีค่าลดลงแทนที่การโพลาริเซชันจะถอยกลับไปตามเส้นทางเดิมเหมือนตอนเริ่มต้น ( $P = 0$ ) แต่กลับไปสู่ทิศทางที่แตกต่างกัน

แม้ว่าไม่มีการให้สนามไฟฟ้า ( $E = 0$ ) แก้วสตุเฟอร์โรอิเล็กทริกก็ตาม แต่ยังคงมีโพลาริเซชันเหลืออยู่ หรือรีมานนท์ โพลาริเซชัน (remanent value:  $P_R$ ) ที่จุด C ถ้าเราต้องการกำจัดโพลาริเซชันที่ยังหลงเหลืออยู่ เราต้องให้สนามไฟฟ้าย้อนกลับทิศทางเดิม (นั่นคือ  $-E$ ) โพลาริเซชันจะลดลงสู่ศูนย์ที่จุด d ซึ่งเรียกจุดนี้ว่าสนามโคเออร์ซีฟ (coercive field:  $E_C$ ) ถ้าเราพยายามให้สนามไฟฟ้าในทิศทางลบนี้สูงขึ้นอีก ในที่สุดก็จะถึงจุดอิมิตัว ที่จุด C ซ้ำโดโพลทั้งหมดชี้ไปทางขวา เมื่อถึงขั้นตอนนี้ ถ้าไม่ป้อนกระแสไฟฟ้าให้กับวัสดุเฟอร์โร อิเล็กทริก แล้วปล่อยให้วัสดุที่มีโพลาริเซชันเพิ่มขึ้นไปทางขวา ยังจุด f เพื่อให้ครบวงจร ต้องป้อนกระแสไฟฟ้าอีกครั้งในทิศทางบวก โพลาริเซชันจะกลับสู่ศูนย์ที่จุด g และในที่สุดก็จะมุ่งไปสู่จุดอิมิตัวที่จุด b



รูปที่ 5 วงรอบฮิสเทอรีซิสระหว่างโพลาริเซชันกับสนามไฟฟ้าในสารเฟอร์โรอิเล็กทริก

#### 2.4 สมบัติไดอิเล็กทริก (Dielectric property) [13]

วัสดุไดอิเล็กทริก เป็นชนิดหนึ่งของฉนวนซึ่งไม่นำไฟฟ้า และยังสามารถเก็บประจุไฟฟ้าได้อีกด้วย ซึ่งค่าความสามารถในการกักเก็บประจุไฟฟ้าของสารไดอิเล็กทริก เรียกว่า ค่าความจุไฟฟ้า (capacitance) เมื่อใส่สนามไฟฟ้าแก่สารไดอิเล็กทริก สารไดอิเล็กทริกจะเกิด polarization ขึ้นซึ่งเท่ากับ ค่าผลรวมของโพลาริเซชันต่อหน่วยปริมาตร (net polarization/unit volume) ซึ่งถ้าค่า polarization สูงก็จะส่งผลให้สารไดอิเล็กทริกมีค่า capacitance สูงตามไปด้วย โดยสมบัติทางไดอิเล็กทริกมีพารามิเตอร์ที่เกี่ยวข้องทั้งหมด 3 ตัว คือค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (relative permittivity:  $\epsilon_r$ ) ความคงทนไดอิเล็กทริก (dielectric strength) และค่าสูญเสียไดอิเล็กทริก (dielectric loss) ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (Relative permittivity: )

พิจารณาตัวเก็บประจุอย่างง่ายคือ แผ่นขนานที่ทำด้วยโลหะโดยวางห่างกันด้วยระยะ  $d$  พื้นที่ของแผ่นเท่ากับ  $A$  ดังแสดงในรูปที่ 6 ระหว่างแผ่นขนานเป็นสุญญากาศ เมื่อมีศักย์ไฟฟ้า  $V$  คร่อมแผ่น

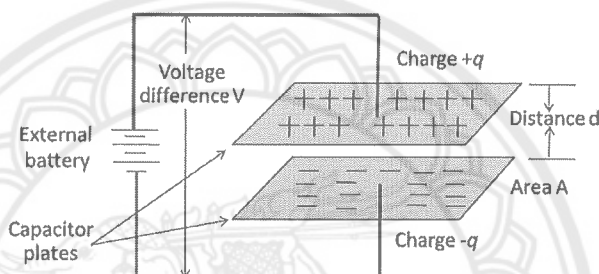
ขนานโดยที่แผ่นโลหะแผ่นประจุ +Q และอีกแผ่นหนึ่งจะเป็นประจุ -Q ค่าประจุนี้จะเป็นสัดส่วนกับ V ดังสมการ 7

$$Q = CV \quad (7)$$

หรือ

$$C = \frac{Q}{V}$$

เมื่อ C คือ (capacitance) มีหน่วยเป็น คูลอมบ์ต่อโวลต์ (C/V) หรือ ฟารัด (F)



รูปที่ 6 แสดงตัวเก็บประจุแผ่นขนาน

ความจุไฟฟ้าบอกถึงความสามารถในการกักเก็บประจุ ยิ่งมีความจุไฟฟ้ามากเท่าใดยิ่งเก็บประจุได้มากเท่านั้น ถ้าหากตัวเก็บประจุมีขนาดพื้นที่ขนานมากกว่าระยะห่างระหว่างแผ่นขนานมาก ๆ จะได้ว่าความจุไฟฟ้ามีค่าดังสมการ (8)

$$C = \frac{\epsilon_0 A}{d} \quad (8)$$

$\epsilon_r$  คือ ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (permittivity) ในสุญญากาศ มีค่า  $8.854 \times 10^{-12}$  ฟารัดต่อเมตร (F/m)

A คือ พื้นที่ของไดอิเล็กทริก มีหน่วยเป็นตารางเมตร ( $m^2$ )

C คือ ค่าความจุไฟฟ้า มีหน่วยเป็นฟารัด (F)

d คือ ความหนาของสารไดอิเล็กทริก มีหน่วยเป็นเมตร (m)

ในกรณีที่มีสารไดอิเล็กทริกวางอยู่ระหว่างแผ่นขนาน ความจุไฟฟ้าจะมีค่าเพิ่มขึ้นเป็นจำนวนเท่าซึ่งเท่ากับค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (relative permittivity) หรือที่เรียกว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (dielectric constant) ของเซรามิก ดังสมการ 9

$$C = \frac{\epsilon_r \epsilon_0 A}{d} \quad (9)$$

เมื่อ  $\epsilon_0$  คือ ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (Permittivity) ในสุญญากาศ โดยมีค่าประมาณ  $8.854 \times 10^{-12}$  ฟารัดต่อเมตร F/m

การมีสารไดอิเล็กทริกอยู่ในตัวเก็บประจุจะช่วยให้เพิ่มพลังงานสะสมในตัวเก็บประจุให้สามารถสร้างตัวเก็บประจุขนาดเล็กแต่ความจุไฟฟ้าสูงได้ ความคงทนไดอิเล็กทริก (Dielectric strength) ความคงทนไดอิเล็กทริก เป็นสมบัติสำคัญอย่างหนึ่งในการประเมินคุณภาพของไดอิเล็กทริกเป็นปริมาณที่บ่งบอกถึงความทนทานต่อความต่างศักย์ของไดอิเล็กทริก ความคงทนไดอิเล็กทริกมีค่าเท่ากับศักย์ไฟฟ้าสูงสุดที่ไดอิเล็กทริกยังคงใช้งานได้ โดยปราศจากความเสียหายต่อความยาวหนึ่งหน่วย ถ้าวัสดุไดอิเล็กทริกถูกป้อนด้วยค่าความต่างศักย์ที่สูงมากๆ อาจจะทำให้แพ็คเกจสูญเสียพลังงาน (Energy loss factor) ถ้าป้อนความต่างศักย์ไฟฟ้าให้แก่ สารไดอิเล็กทริกที่ไม่มีการสูญเสียพลังงานเลย ศักย์ไฟฟ้าซึ่งมีรูปคลื่นแบบซายน์ แบบเดียวกับไฟฟ้ากระแสสลับ กระแสไฟฟ้าจะนำหน้าศักย์ไฟฟ้าซึ่งมีรูปคลื่นแบบซายน์ แบบเดียวกับไฟฟ้ากระแสสลับ กระแสไฟฟ้าจะนำหน้าศักย์ไฟฟ้าอยู่ 90 องศา แต่ในความเป็นจริงนั้น สำหรับไดอิเล็กทริกทั่วไป มุมต่างเฟสจะน้อยกว่า 90 องศา เสมอ ถ้าให้  $\delta$  คือค่ามุมที่นำไปลบออกจาก 90 องศา ปริมาณ  $\tan \delta$  จะหมายถึง แพ็คเกจสูญเสียพลังงานในไดอิเล็กทริกของตัวเก็บประจุเมื่อใช้งานกับวงจรไฟฟ้ากระแสสลับ

## 2.5 การซินเตอร์

การซินเตอร์ (sintering) คือการระบวมการทางความร้อนที่ทำให้อนุภาคเกิดการสร้างพันธะกันอย่างสมดุล โดยมีโครงสร้างหลักเป็นของแข็งที่พัฒนามาจากการเคลื่อนย้ายมวลลักษณะต่าง ๆ ที่มักจะเกิดขึ้นในระดับของอะตอม การเกิดพันธะเชื่อมต่อกันดังกล่าวทำให้ระบบมีความแข็งแรงสูงขึ้น และมีพลังงานลดลง นอกจากนี้ยังอาจจะกล่าวได้ว่าการซินเตอร์นั้นหมายถึงการกำจัดรูพรุนที่อยู่ระหว่างอนุภาคผงเริ่มต้น โดยอาศัยการหดตัวขององค์ประกอบที่เชื่อมอยู่ติดกันแล้วเกิดการเติบโตไปด้วยกัน โดยมีการสร้างพันธะที่แข็งแรงระหว่างอนุภาคที่อยู่ติดกันขึ้นมาทุกชั้นตอนที่อยู่ระหว่างการเปลี่ยนสภาพชิ้นงานที่ผ่านการอัดขึ้นรูป ไปเป็นโครงสร้างจุลภาคที่ประกอบด้วยการยึดเกาะกันของเกรนต่าง ๆ ล้วนแต่เป็นส่วนหนึ่งของขั้นตอนการซินเตอร์ทั้งสิ้น แรงขับเคลื่อนสำหรับการซินเตอร์นั้นได้มาจากการลดพื้นที่ผิวและพลังงานของพื้นผิวด้วยการใช้ของ แข็งที่เชื่อมยึดกันโดยมีพลังงานขอบเกรนแบบของแข็ง-ของแข็ง ( $\gamma_{gb}$ ) ที่ค่อนข้างต่ำเข้าไปแทนที่กลุ่มอนุภาคผงที่ยึดกันอยู่อย่างหลวมๆ ซึ่งจะมีพลังงานพื้นผิวแบบของแข็ง-ไอ ( $\gamma_{sv}$ ) ที่สูงมากด้วยเหตุนี้เองการผลิตเซรามิกส่วนใหญ่จึงนิยมเลือกใช้อุณหภูมิตั้งต้นที่มีขนาดอนุภาคเล็ก เนื่องจากอนุภาคผงที่มีขนาดยิ่งเล็กลงก็จะมีพื้นที่ผิวมากขึ้นเท่านั้น จึงทำให้ระบบมีแรงขับเคลื่อนสำหรับการซินเตอร์ที่สูงขึ้นตามไปด้วย ทำให้ชิ้นงานสามารถเกิดการแน่นตัวได้ดี จึงมีความหนาแน่นสูง หรือทำให้สามารถใช้อุณหภูมิในการเผาที่ต่ำลงได้ [14]

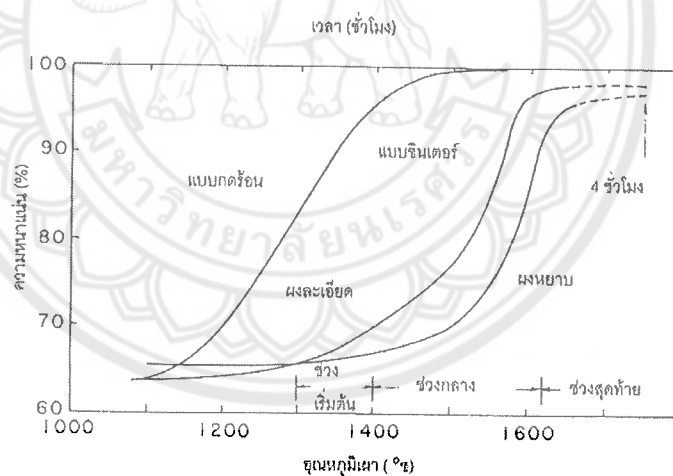
การหดตัวของชิ้นงานเซรามิกขณะที่ทำการซินเตอร์สามารถตรวจสอบได้จากการวัดขนาดหรือหาค่าความหนาแน่นของชิ้นงานขณะที่มีการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิ และเวลาในการเผา ดังเช่นตัวอย่างของพฤติกรรมการณ์การซินเตอร์แบบสถานะของแข็ง (solid - state sintering) ที่แสดงดังรูปที่ 7 ซึ่งประกอบไปด้วย ขั้นตอนหลักที่มีความคาบเกี่ยวต่อเนื่องกันอยู่คือ

1. การซินเตอร์ช่วงเริ่มต้น (initial sintering) จะเกี่ยวข้องกับการจัดเรียงตัวกันใหม่อีกครั้งหนึ่งของอนุภาคผงภายในชิ้นงานและการเกิดพันธะที่แข็งแรง หรือคอ (neck) ขึ้นมาที่บริเวณจุดสัมผัส

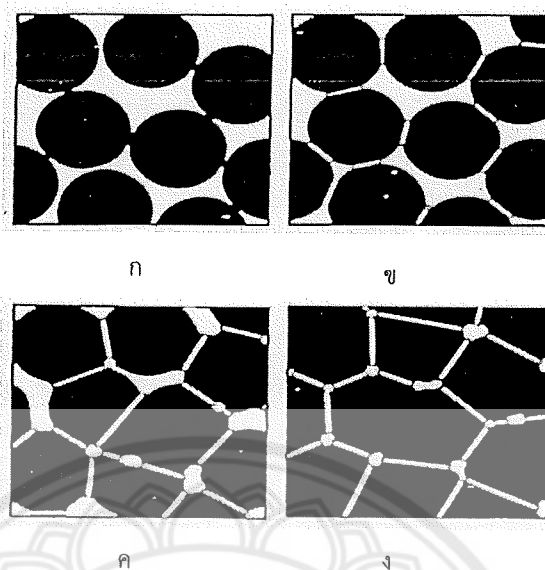
ระหว่างอนุภาคผง ความหนาแน่นสัมพัทธ์ของชิ้นงานในช่วงนี้อาจจะเพิ่มขึ้นจาก 0.5 ไปถึง 0.6 ได้ ส่วนใหญ่ก็เนื่องมาจากการที่อนุภาคผงมีการแตกตัวกันมากยิ่งขึ้นนั่นเอง รูปที่ 8 (ข)

2. การซินเตอร์ช่วงกลาง (intermediate sintering) เป็นช่วงที่ขนาดของคอเริ่มโตขึ้นและปริมาณของความพรุนในชิ้นงานจะเริ่มลดลงอย่างรวดเร็ว เนื่องจากอนุภาคเริ่มเข้ามาใกล้ชิดติดกันมากยิ่งขึ้น ทำให้ชิ้นงานเกิดการหดตัวอย่างชัดเจน เริ่มมีเกรนและขอบเกรนเกิดขึ้นพร้อมกับมีการเคลื่อนที่ของสิ่งเหล่านี้ ทำให้เกิดการเติบโตของเกรนบางเกรนขึ้น ขั้นตอนนี้จะดำเนินไปเรื่อย ๆ อย่างต่อเนื่องในขณะที่ช่องว่างของรูพรุนจะเริ่มเกิดการเชื่อมต่อกัน (พวกรูพรุนเปิด) และจะสิ้นสุดพฤติกรรมนี้ในทันทีเมื่อรูพรุนเกิดการแยกตัวหลุดออกไปอยู่ต่างหาก (พวกรูพรุนปิด) การหดตัวของชิ้นงานจะเกิดขึ้นมากที่สุดในการซินเตอร์ช่วงกลางนี้ และอาจจะทำให้ความหนาแน่นสัมพัทธ์ของชิ้นงานมีค่าสูงถึงประมาณ

3. การซินเตอร์ช่วงสุดท้าย (final stage sintering) เป็นช่วงที่รูพรุนในชิ้นงานเริ่มปิดตัวเองลงและค่อย ๆ ถูกกำจัดให้หมดไปจากชิ้นงานอย่างช้า ๆ โดยอาศัยกลไกการแพร่ของอากาศจากรูพรุนออกมาตามแนวของขอบเกรน แล้วหลุดออกไปจากผิวของชิ้นงาน ซึ่งจะทำให้ชิ้นงานเกิดการแน่นตัวเพิ่มขึ้นจากเดิมอีกเพียงเล็กน้อย ขนาดของเกรนจะเพิ่มขึ้นในการซินเตอร์ช่วงสุดท้ายนี้ รูปที่ 8 (ง)



รูปที่ 7 แสดงพฤติกรรมกรซินเตอร์แบบสถานะของแข็งทั่ว ๆ ไปในรูปของความสัมพันธระหว่างความหนาแน่นกับอุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในการเผา



รูปที่ 8 แสดงพัฒนาการของโครงสร้างจุลภาคที่เกิดจากการซินเตอร์แบบสถานะของแข็ง (ก) อนุภาคผงยึดกันอยู่แบบหลวมๆ หลังการอัดขึ้นรูป (ข) การซินเตอร์ช่วงเริ่มต้น (ค) การซินเตอร์ช่วงกลางและ (ง) การซินเตอร์ช่วงสุดท้าย

#### การซินเตอร์แบบมีเฟสของเหลว

การซินเตอร์แบบมีเฟสของเหลว (liquid phase sintering) เป็นกระบวนการเผาซินเตอร์ที่มีองค์ประกอบหนึ่งของวัสดุเกิดการหลอมเหลวขึ้นจนกลายเป็นของเหลวในระหว่างที่มีการซินเตอร์ ซึ่งเป็นกระบวนการอันหนึ่งที่ยิยมใช้ในการผลิตเซรามิกด้วยการใช้อุณหภูมิเผาซินเตอร์ที่ต่ำลง เนื่องจากโดยปกติแล้ววัสดุพวกเซรามิกส่วนใหญ่จะมีจุดหลอมเหลวที่สูงมากบางชนิดอาจสูงถึงประมาณ 300 องศาเซลเซียส ทำให้ต้องมีการใช้พลังงานที่สูงมากในการเผาซินเตอร์ผลิตภัณฑ์เหล่านี้ และมีเตาไฟอยู่ไม่กี่ประเภทที่สามารถใช้งานภายใต้เงื่อนไขนี้ได้ นอกจากนี้ นี่ยังเป็นการเสี่ยงต่อการเกิดปัญหาเรื่องปฏิกิริยาระหว่างสารในภาชนะที่หลอมตัวกับภาชนะเองได้ง่ายอีกด้วย ดังนั้นจึงมีการพัฒนาเทคนิคการผลิตเซรามิกเหล่านี้ที่อุณหภูมิต่ำลงด้วยการใช้สารช่วยหลอมหรือฟลักซ์ (fluxes) ซึ่งเป็นอนุภาคผงที่เติมลงไปเพื่อทำหน้าที่ช่วยให้ชิ้นงานเกิดการหลอมเหลวที่ต่ำกว่าสารองค์ประกอบหลักของผลิตภัณฑ์มาก จึงเกิดเป็นเฟสที่เป็นของเหลวให้เคลื่อนย้ายได้ในระหว่างการซินเตอร์ได้รวดเร็วยิ่งขึ้น

#### กระบวนการซินเตอร์แบบมีเฟสของเหลวมีอยู่สองระบบคือ

1. ระบบที่ไม่เป็นเนื้อเดียวกัน เมื่อชิ้นงานได้รับความร้อนจนกระทั่งถึงอุณหภูมิของการซินเตอร์จะมีเฟสที่เป็นของเหลวเกิดขึ้นและคงสภาพอยู่ตลอดช่วงของการซินเตอร์และเมื่อชิ้นงานเริ่ม เย็นตัวลงเฟสที่เป็นของเหลวนี้จะเกิดการแข็ง ตัวแยกเฟสอยู่ในชิ้นงาน
2. ระบบที่มีความเป็นเนื้อเดียวกันเมื่อชิ้นงานได้รับความร้อนจนกระทั่งถึงอุณหภูมิของการซินเตอร์จะมีเฟสที่เป็นของเหลวเกิดขึ้นแล้วค่อย ๆ หายไปช้า ๆ ด้วยการละลายลงไปอยู่ในเมทริกซ์ของชิ้นงาน



กระบวนการซินเตอร์ที่มีเฟสของเหลวประกอบด้วย 4 ระยะหลักดังนี้

1. ระยะที่อนุภาคมีการจัดเรียงตัวกันใหม่ (particle rearrangement stage) หลังจากที่มีการหลอมเหลวเกิดขึ้นอนุภาคของแข็งจะถูกแรงดันรูเล็กจากของเหลวดึงเข้าหากัน ทำให้ชิ้นงานเกิดการหดตัวอย่างรวดเร็ว และมีการกำจัดรูพรุนออกไปจากชิ้นงาน
2. ระยะที่อนุภาคมีการแยกออกจากกันแล้วเกิดการตกตะกอนซ้ำ (dissolution reprecipitation stage) มีหลายกรณีที่อนุภาคของแข็งสามารถละลายในเฟสที่เป็นของเหลวได้ในระดับหนึ่ง ซึ่งความโค้งของอนุภาคของแข็งและความดัน ณ จุดสัมผัสระหว่างอนุภาคของแข็งจะช่วยให้เกิดการแยกออกจากกันของอนุภาคได้ เมื่อเกิดการละลายขึ้น ตัวถูกละลายจะแพร่เข้าสู่จุดที่มีความโค้งตรงกันข้ามภายในโครงสร้างจุลภาค และเกิดการตกตะกอนจนทำให้เกรนบริเวณดังกล่าวมีขนาดโตขึ้นซึ่งตัวที่ตกตะกอนอาจจะไม่ได้เป็นตัวเดียวกันกับอนุภาคของแข็งเริ่มต้นก็ได้แต่อาจจะเป็นตัวใหม่

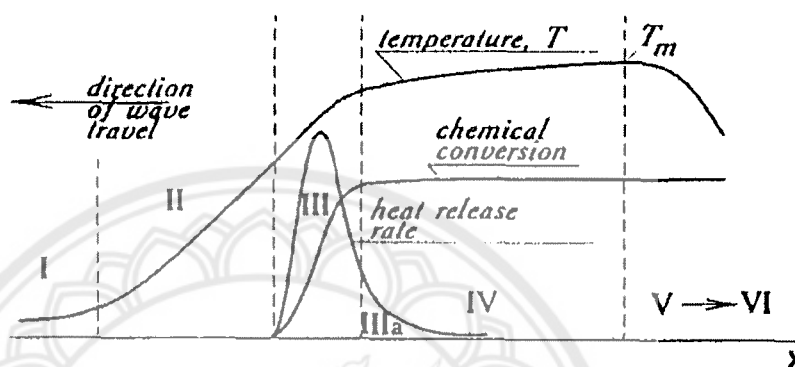
ที่มีองค์ประกอบของทั้งที่ได้จากเฟสที่เป็นของแข็งและที่เป็นของเหลวอยู่ร่วมกัน ซึ่งการตกตะกอนในลักษณะดังกล่าวนี้จะทำให้ปริมาณเฟสของเหลวที่เกิดขึ้นในระบบลดลงขณะที่มีการตกตะกอน

3. ระยะที่ของเหลวมีการสมานลักษณะ (liquid assimilation) ในบางกรณีของเหลวจะเข้าไปปะปนอยู่ร่วมกับเฟสที่เป็นของแข็งได้โดยตรงด้วยการเกิดปฏิกิริยาทางเคมีหรืออาจจะเข้าไปแทรกอยู่ด้วยแรงกล จนทำให้เกิดการเป็นของแข็งที่อยู่ในรูปของสารละลายของแข็งที่เกิดจากการดูดซับของเหลวหรือเกิดเฟสใหม่ที่ตกผลึกมาจากสารที่เกิดการหลอม
4. ระยะที่มีการเติบโตของเกรนในสถานะของแข็ง (solid state grain growth stage) เมื่อของเหลวถูกรีดออกมาจากอนุภาคที่อัดกันแน่น หรือมีการแพร่ซึมเข้าไปอยู่ภายในของแข็งจะทำให้เกิดมีขอบเกรนปรากฏขึ้นมา ซึ่งถ้าหากระบบยังมีการซินเตอร์อยู่ก็จะมีพฤติกรรมการเติบโตของเกรนเป็นขั้นตอนหลักที่คอยควบคุมพฤติกรรมของการซินเตอร์ต่อไป

## 2.6 เทคนิคการเผาไหม้ [15]

การเตรียมผงผลึกด้วยวิธีการการเผาไหม้ เป็นการใช้ประโยชน์จากการปลดปล่อยพลังงานความร้อนที่ได้จากปฏิกิริยาเคมีในขั้นตอนการผลิต มีการใช้กันมานานแล้วตั้งแต่ศตวรรษที่ผ่านมา เมื่อ Beketov และ Goldshmidt ได้ค้นพบ self-sustaining thermite reaction ซึ่งต่อมาได้ใช้หลักการจุดระเบิดของปฏิกิริยาเคมีในกระบวนการผลิตอย่างมากมาย เช่น ในกระบวนการผลิตเตาหลอมเหล็ก การผลิตเฟอร์โรอัลลอย 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) ได้กระตุ้นให้เกิดการทดลองและการศึกษาทฤษฎีที่เกี่ยวข้องกับกระบวนการเผาไหม้ของสารประกอบอนินทรีย์และวัสดุอย่างกว้างขวาง ซึ่งผลของข้อมูลที่ได้จากการทดลองได้กลายเป็นพื้นฐานของเทคโนโลยีการเผาไหม้และการประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรมกระบวนการเผาไหม้มี

การใช้งานกันอย่างกว้างขวาง สำหรับวัสดุชั้นสูงและกระบวนการผลิตเพื่อการประหยัดพลังงาน ในปัจจุบันการควบคุมความเร็วของการจุดระเบิด อุณหภูมิ สัดส่วน และโครงสร้างของผลผลิตทำได้โดยการประยุกต์แนวคิดแผนใหม่ของทฤษฎีการเผาไหม้และโครงสร้างจลนพลศาสตร์พื้นภาค ของปฏิกิริยาเคมี ซึ่งสามารถอธิบายกระบวนการทั่วไปของการเผาไหม้ ได้ดังรูป 9



รูปที่ 9 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 เนื้อใย และอัตราการเย็นตัวของวัสดุ

## 2.7 เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-Ray Diffractometer) [16]

เป็นเครื่องมือวิเคราะห์วัสดุพื้นฐานแบบไม่ทำลาย (Non-destructive analysis) เพื่อศึกษาเกี่ยวกับโครงสร้างผลึก การจัดเรียงตัวของอะตอมในโมเลกุลของสารประกอบต่าง ๆ ทั้งในเชิงคุณภาพและปริมาณ โดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนและการกระเจิงของรังสีเอกซ์และความรู้เกี่ยวกับวิชาการบบโครงสร้างผลึก

รังสีเอกซ์เป็นคลื่นแม่เหล็กแม่เหล็กไฟฟ้าซึ่งมีอำนาจการทะลุทะลวงสูง มีความยาวคลื่นสั้นอยู่ในช่วงระหว่าง 0.1 – 100 อังสตรอม การเกิดอันตรกิริยาของรังสีเอกซ์กับสารนั้นก่อให้เกิดปรากฏการณ์ต่าง ๆ โดยปรากฏการณ์ดังกล่าวล้วนเป็นลักษณะเฉพาะของสารแต่ละชนิด ซึ่งหลักการดังกล่าวเหล่านี้เราจึงสามารถนำมาใช้วิเคราะห์สารได้ดังนี้

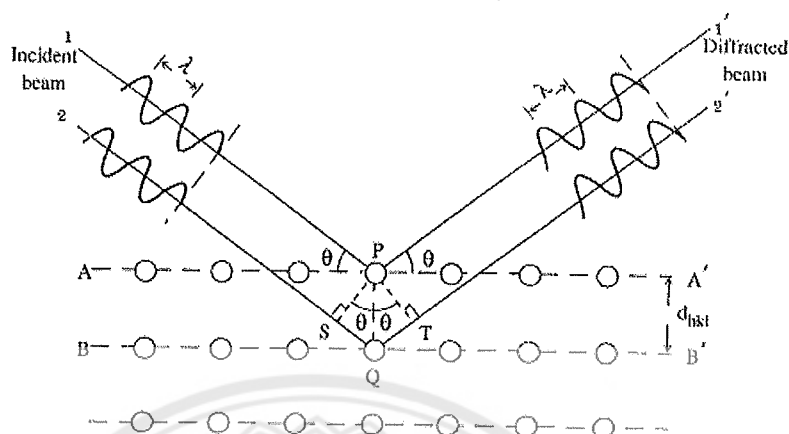
1. ใช้วิเคราะห์หาค่าประกอบของธาตุต่าง ๆ ในสารทั้งในเชิงปริมาณและคุณภาพ
2. ใช้ศึกษาหาโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ ซึ่งสามารถให้ข้อมูลเกี่ยวกับการเกิดพันธะเคมี
3. ใช้ศึกษาเกี่ยวกับโครงสร้างผลึก หรือโมเลกุลของสารด้วยการใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์

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

(1) รังสีเอกซ์เฉพาะตัว มีลักษณะเป็นรังสีเอกซ์ที่มีพลังงานเดียว (monochromatic X-ray) เพราะเกิดจากการลดระดับพลังงานที่แน่นอน ปรากฏการณ์ของการเกิดรังสีเอกซ์ชนิดนี้เกิดขึ้นเมื่ออิเล็กตรอนหรืออนุภาคที่มีประจุชนิดอื่น ๆ หรือโฟตอนพลังงานสูงเคลื่อนที่เข้าชนอิเล็กตรอนในวงโคจรชั้นในของอะตอม แล้วถ่ายโอนพลังงานให้อิเล็กตรอน อิเล็กตรอนชั้นในวงโคจรได้รับพลังงานเพิ่มสูงขึ้นกว่าพลังงานยึดเหนี่ยวของชั้นวงโคจร ทำให้หลุดจากวงโคจรเกิดที่ว่างของอิเล็กตรอนในชั้นวงโคจรชั้น ทำให้อะตอมอยู่ในภาวะที่ถูกกระตุ้นและจะลดระดับพลังงานลงสู่ภาวะปกติในช่วงระยะเวลาอันสั้น โดยอิเล็กตรอนของวงโคจรในชั้นถัดไปจะลดระดับพลังงานลงมาให้เท่ากับพลังงานยึดเหนี่ยวของวงโคจรชั้นในด้วยการปลดปล่อยพลังงานส่วนเกินออกมาในรูปรังสีเอกซ์ แล้วเข้ามาแทนที่ช่องว่างของวงโคจรชั้นใน พลังงานส่วนเกินนี้จะมีค่าเท่ากับความต่างระดับพลังงานยึดเหนี่ยวเฉพาะวงโคจรของอิเล็กตรอน และชนิดของธาตุนั้น ๆ จึงมีพลังงานเฉพาะค่า

(2) รังสีแบบต่อเนื่อง มีลักษณะเป็นรังสีเอกซ์ที่มีพลังงานต่อเนื่องกระจายจากค่าต่ำสุดถึงสูงสุด ปรากฏการณ์ของการเกิดรังสีเอกซ์ต่อเนื่องเกิดจากอิเล็กตรอนพลังงานสูงเคลื่อนเข้าสู่สนามคูลอมบ์ (coulomb field) บริเวณใกล้นิวเคลียส ความหนาแน่นของสนามไฟฟ้าสถิตย์บริเวณดังกล่าวทำให้อิเล็กตรอนสูญเสียพลังงานอย่างรวดเร็วและปล่อยรังสีเอกซ์ออกมาก่อนที่อิเล็กตรอนปฐมภูมิจะทำอันตรกิริยากับสนามไฟฟ้าบริเวณใกล้นิวเคลียสที่เกิดจากประจุของอะตอม อิเล็กตรอนจะสูญเสียพลังงานบางส่วน อันเนื่องจากการกระเจิงของอิเล็กตรอน ดังนั้นพลังงานของรังสีเอกซ์ที่เกิดขึ้น จึงมีค่ากระจายต่อเนื่องจากพลังงานต่ำสุดถึงสูงสุดของอิเล็กตรอนปฐมภูมิ ถ้าอิเล็กตรอนปฐมภูมิมียุทธศาสตร์สูงพอที่จะกระตุ้นให้อิเล็กตรอนในวงโคจรชั้นในของอะตอมหลุดออกได้ก็จะเกิดรังสีเอกซ์เฉพาะค่าปะปนซ้อนอยู่กับสเปกตรัมของรังสีเอกซ์ต่อเนื่องด้วยเสมอ การปลดปล่อยรังสีเอกซ์ออกมาที่ความยาว

คลื่นใด ๆ ขึ้นอยู่กับระดับพลังงานที่คายออกมา ซึ่งความยาวคลื่นที่สั้นที่สุดเกิดจากการที่อิเล็กตรอนคายพลังงานที่ได้รับมาทั้งหมดจากแหล่งกำเนิดโดยไม่ขึ้นกับชนิดของเป้าหมายที่ใช้เมื่อรังสีเอกซ์ตกกระทบผิวหน้าของผลึกโดยทำมุม  $\theta$  บางส่วนของรังสีเอกซ์จะเกิดการกระเจิงด้วยชั้นของอะตอมที่ผิวหน้า อีกส่วนหนึ่งของลำรังสีเอกซ์จะผ่านไปยังชั้นที่ 2 ของอะตอม ซึ่งบางส่วนจะกระเจิงและส่วนที่เหลือก็จะผ่านเข้าไปยังชั้นที่ 3 ของอะตอมดังรูปที่ 10



รูปที่ 10 แบบจำลองสำหรับการพิสูจน์กฎของแบรกก์

ถ้าอะตอมในผลึกมีการจัดเรียงตัวอย่างไม่เป็นระเบียบและมีระยะห่างระหว่างอะตอมเท่า ๆ กันลำรังสีเอกซ์ที่ผ่านเข้าไปในแต่ละชั้นของอะตอมจะเกิดการเลี้ยวเบนเป็นลำขนานกัน สิ่งสำคัญในการเกิดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ขึ้นอยู่กับภาวะ 2 ประการ คือ

1. รังสีที่ตกกระทบ รังสีเลี้ยวเบน และเส้นตั้งฉากกับผิวหน้าจะต้องอยู่ในระนาบเดียวกัน
2. ระยะห่างระหว่างชั้นของอะตอมควรมีค่าใกล้เคียงกับความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์

เมื่อปี ค.ศ. 1912 แบรกก์ได้ยิงลำรังสีเอกซ์แคบ ๆ กระทบผิวหน้าผลึกเป็นมุม  $\theta$  เพื่อให้เกิดการเลี้ยวเบนและการกระเจิงเมื่อเกิดอันตรกิริยากับอะตอม O, P และ R ถ้า

$$SQ + QT = n\lambda \quad (10)$$

เมื่อ  $n$  คือ จำนวนเต็ม รังสีที่กระเจิงจะอยู่ในเฟสที่ OCD ผลึกก็จะทำหน้าที่สะท้อนรังสีเอกซ์จะเห็นว่า

$$SQ = QT = d \sin \theta \quad (11)$$

เมื่อ  $d$  คือ ระยะห่างระหว่างชั้นของผลึก เขียนสมการใหม่ได้ว่า

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (12)$$

เรียกสมการนี้ว่า สมการของแบรกก์ (Bragg's equation) ซึ่งมีประโยชน์มาก สำหรับการศึกษามีโครงสร้างเป็นระเบียบ เช่น สารที่มีโครงสร้างเป็นผลึกเดี่ยว (single crystal) และผลึกเชิงซ้อน (polycrystalline) เพราะในสารแต่ละชนิดจะมีรูปแบบการเรียงตัวของอะตอมเป็นลักษณะเฉพาะ เมื่อเราทราบถึงค่ามุมที่เกิดการเลี้ยวเบนไปของรังสีเอกซ์เมื่อชนกับอะตอมของสาร

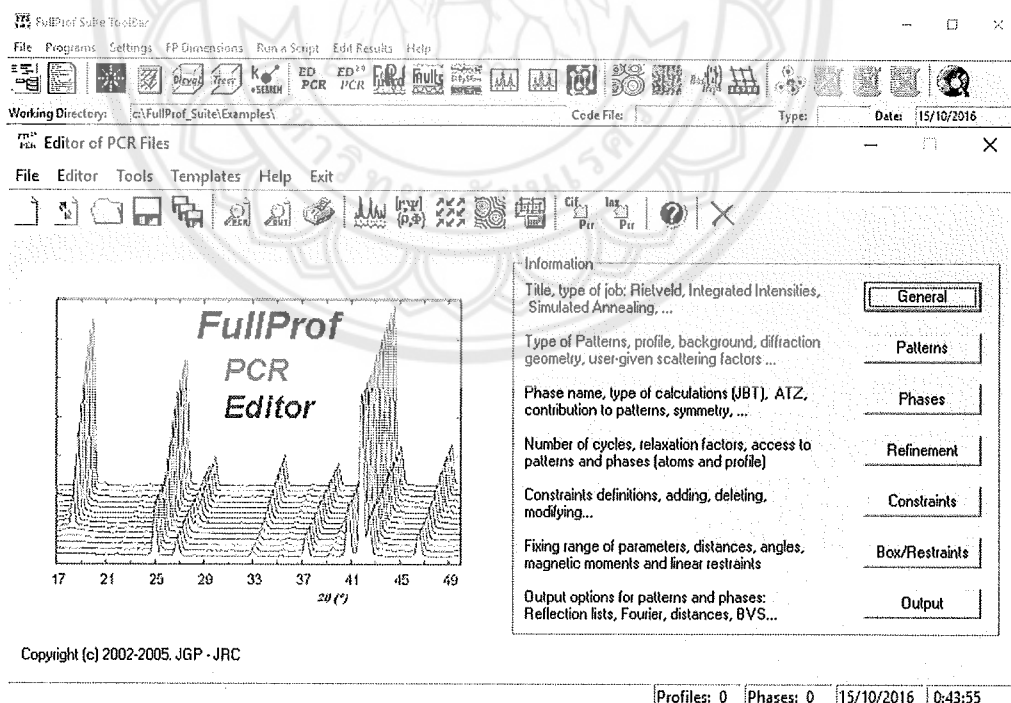
เราจะทราบถึงระยะห่างระหว่างแต่ละอะตอมของสารนั้น ๆ จึงเป็นประโยชน์อย่างมากในการวิเคราะห์หาชนิดของสาร (qualitative analysis) รวมไปถึงสมบัติทางกายภาพของสารนั้นๆ อีกด้วย การคำนวณหาค่าคงที่แลตทิซ  $c$ ,  $a$  และค่าอัตราส่วน  $c/a$  สามารถกระทำได้โดยอาศัยข้อมูลจากเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน และจากสมการที่ (13)

$$\frac{1}{d} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (13)$$

ในระบบคิวบิกนั้น ค่าแลตทิซ  $a$  มีค่าเท่ากับแลตทิซ  $b$  และ  $c$  จากสมการที่ (13) เขียนใหม่ได้เป็น

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (14)$$

จากนั้นนำข้อมูลสเปกตรัมที่ได้จากเครื่องเอกซเรย์เพื่อใช้ในการหาค่าคงตัวของหน่วยเซลล์และกลุ่มปริภูมิของสารด้วยโปรแกรมฟูลพรอฟ (fullprof) โดยโปรแกรมฟูลพรอฟมีลักษณะโปรแกรมดังภาพ 12

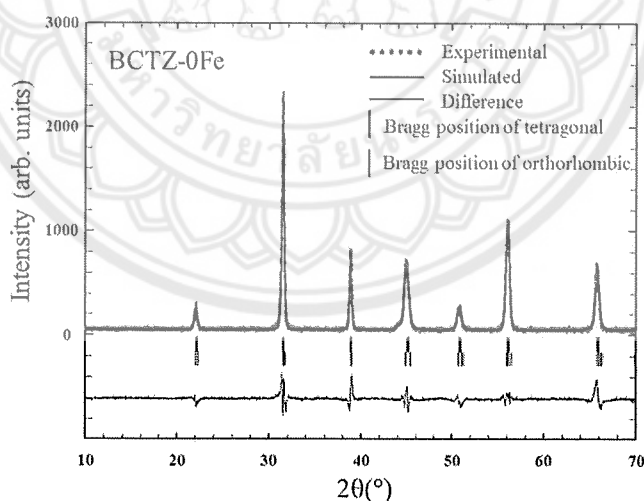


ภาพ 12 โปรแกรม full prof

กระบวนการวิเคราะห์ด้วยโปรแกรมฟูลพรอฟ (Rodriguez, 2000, p.1) เป็นโปรแกรมที่ใช้ในการเปรียบเทียบระหว่างผลการวิเคราะห์โครงสร้างที่ได้จากการทดลองกับแบบจำลองโครงสร้างที่ถูกกำหนดขึ้น ทำให้สามารถเข้าใจโครงสร้างของสารและสามารถหาค่าคงตัวของหน่วยเซลล์ ตำแหน่งอะตอม โดยในการจำลองรูปแบบของโครงสร้างจะต้องมีการใส่ค่าตัวแปรเริ่มต้นดังนี้

1. การปรับค่าเป็นศูนย์ (Zero shift)
2. สัญญาณพื้นหลัง (Background)
3. พารามิเตอร์หน่วยเซลล์ (Unit cell parameter)
4. ความกว้างของพีคที่ตำแหน่งครึ่งหนึ่งของความเข้มของรังสีเอกซ์สูงสุด (FWHM parameter)
5. ลักษณะของกราฟแบบเกาส์เซียนหรือลอเรนเซียน (Pseudo-Voigt factor)
6. ความไม่สมมาตรของโครงสร้าง (asymmetry)

หลักการทำงานของโปรแกรม เป็นการวิเคราะห์ปริมาณสองปริมาณโดยจะต้องทำให้เส้นกราฟ (สีดำ) ที่เกิดจากการคำนวณไปทับซ้อนกับข้อมูลที่ได้จากการทดลอง (เส้นสีแดง) ให้มากที่สุด แสดงดังภาพ 13



ภาพ 13 หลักการทำงานของโปรแกรม full prof

และพารามิเตอร์ในการคำนวณเพื่อสร้างแบบจำลองดังนี้

1. ข้อมูลแสดงลักษณะเฉพาะ (Profile factor)

$$R_p = 100 \frac{\sum_i |y_{oi} - y_{ci}|}{\sum_i y_{oi}} \quad (18)$$

## 2. แฟกเตอร์ของข้อมูลโดยน้ำหนัก (Weighted profile factor)

$$R_{wp} = 100 \left[ \frac{\sum_i w_i y_{oi} - y_{ci}^2}{\sum_i w_i y_{oi}^2} \right]^{1/2} \quad (19)$$

## 3. แฟกเตอร์ค่าคาดหวัง (Expected factor)

$$R_{exp} = 100 \left[ \frac{n-p}{\sum_i w_i y_{oi}} \right]^{1/2} \quad (20)$$

## 4. ค่าความถูกต้อง (Goodness)

$$\chi^2 = \left[ \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right]^2 \quad (21)$$

เมื่อ  $R_p$  คือ ค่าที่น้อยที่สุดที่ได้จากสมการกำลังสองน้อยสุด (least-square)

$R_{wp}$  คือ ค่าเฉลี่ยถ่วงน้ำหนักของความสูงพีกที่อยู่เหนือสัญญาณพื้นหลัง

$R_{exp}$  คือ ค่าประมาณที่ดีที่สุดสำหรับชุดข้อมูล

$n$  คือ จำนวนของข้อมูลทั้งหมด

$p$  คือ จำนวนพารามิเตอร์ที่ปรับแต่ง

$\chi^2$  คือ ค่าความถูกต้อง

$y_{oi}$  คือ รูปแบบของกราฟจากการทดลอง

$y_{ci}$  คือ รูปแบบของกราฟจากการจำลองโครงสร้างขึ้นมาจากการทดลอง

$w_i$  คือ ค่าเฉลี่ยถ่วงน้ำหนักที่ได้จากการทดลอง

โดยการเปรียบเทียบของกระบวนการทั้งหมดที่ได้จะดูจากค่า  $R$  โดยค่า  $R$  เหล่านี้ควรจะ มีค่าน้อยกว่า 15% จึงเป็นค่าที่ดี ส่วนคุณภาพของกระบวนการจำลองโครงสร้างดูได้จาก  $\chi^2$  ซึ่ง ควรจะมีค่าอยู่ระหว่าง 1 ถึง 4 จึงจะดี แต่ถ้ามีค่าน้อยกว่า 1 นี้หมายความว่ามีความเป็นไปได้บางอย่าง ผิดพลาดไป

## 2.8 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope) [17]

เนื่องจากกล้องจุลทรรศน์เลนส์ประกอบทั้งแบบใช้แสงธรรมดาและใช้รังสีแบบอื่นๆ มีข้อจำกัด ในการขยายภาพ เพราะกำลังขยายและกำลังแยกนอกจากจะขึ้นกับลักษณะของเลนส์แล้ว ยังขึ้นอยู่กับ ความยาวคลื่นของแสงที่ใช้อีกด้วย กล้องจุลทรรศน์เลนส์ประกอบสามารถมีกำลังแยกขณะขณะ ส่องดูวัตถุขนาดเล็กสุดได้เพียง 0.2 ไมโครเมตรเท่านั้น ส่วนกำลังขยายรวมก็ไม่เกิน 2,000 เท่า จึงยัง

มองเห็นวัตถุภายในเซลล์ที่มีขนาดเล็กเป็นจุด ไม่สามารถแยกรายละเอียดได้ว่าส่วนนั้นเป็นอะไร ต่อมาได้มีการนำเอาอิเล็กทรอนิกส์ซึ่งมีวงคลื่นสั้นกว่าคลื่นของแสงมาก เข้ามาใช้ในกล้องจุลทรรศน์ แทนคลื่นแสง และใช้เลนส์แม่เหล็กแทนเลนส์กระจก เรียกกล้องดังกล่าวว่า กล้องจุลทรรศน์ อิเล็กตรอน

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดเป็นกล้องที่ใช้ศึกษาโครงสร้างหรือองค์ประกอบ พื้นผิวของเซลล์เนื้อเยื่อและวัตถุได้ โดยทำให้องค์ประกอบต่างๆ ของเซลล์หรือวัตถุที่มีความเข้มของเงาแตกต่างกัน

หลักการเกิดภาพของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

อิเล็กตรอนปฐมภูมิ (primary electron) จากแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน (electron gun) จะถูกเร่งด้วยศักย์ไฟฟ้าสูง (1,000 ถึง 3,000 อิเล็กตรอนโวลต์ หรือมากกว่า) ที่สามารถปรับค่าได้ จากนั้นจึงถูกดึงดูดลงสู่เบี่ยงล่างโดยแผ่นแอนอด (anode plate) ภายใต้ภาวะความดันสุญญากาศ  $10^{-5} - 10^{-7}$  ทอร์ และมีชุดคอนเดนเซอร์เลนส์ที่จะปรับลำอิเล็กตรอน (electron beam) ให้มีขนาดเล็กลงเพื่อเป็นการเพิ่มความเข้มของลำอิเล็กตรอน จากนั้นลำอิเล็กตรอนจะวิ่งลงสู่เบี่ยงล่างผ่านเลนส์วัตถุ ซึ่งทำหน้าที่ในการปรับลำอิเล็กตรอนปฐมภูมิให้มีจุดโฟกัสบนผิวตัวอย่างพอดี และลำอิเล็กตรอนที่ตกกระทบผิววัตถุ หรือตัวอย่างจะมีขนาดในช่วง 5 ถึง 200 นาโนเมตร โดยมีชุดขดลวดควบคุมการส่องกราด (scan coil) ของลำอิเล็กตรอนทำหน้าที่ในการควบคุมทิศทางเคลื่อนที่ของลำอิเล็กตรอนบนผิวตัวอย่าง ซึ่งผู้ใช้สามารถกำหนดได้โดยผ่านทางชุดควบคุม (control unit) ขณะที่ลำอิเล็กตรอนกระทบผิวตัวอย่างจะเกิดอันตรกิริยา (interaction) ระหว่างอิเล็กตรอนปฐมภูมิกับอะตอมธาตุในวัตถุหรือตัวอย่างและเกิดการถ่ายโอนพลังงานที่ขึ้นความลึกจากพื้นผิวที่ระดับต่างๆ ทำให้เกิดการปลดปล่อยสัญญาณอิเล็กตรอน (electron signal) ชนิดต่าง ๆ ออกมา ซึ่งใช้ประโยชน์ในการศึกษาลักษณะผิวของตัวอย่างและวิเคราะห์ธาตุที่มีในตัวอย่างได้ตามลักษณะสัญญาณภาพที่ได้จากสัญญาณอิเล็กตรอนชนิดต่างๆ ที่เกิดขึ้น คือ

(1) สัญญาณภาพจากอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary Electron Image, SEI) หรือเป็นอิเล็กตรอนพลังงานต่ำ 3-5 อิเล็กตรอนโวลต์ เกิดที่พื้นผิวระดับไมลิก (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 ทำให้อะตอมต้องรักษาสถิตของโครงสร้างรวมภายในอะตอม โดยการดึงอิเล็กตรอนจากชั้นวงโคจรถัดไปเข้ามาแทนที่และต้องลดพลังงานส่วนเกินออกมาในรูปคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าเพื่อทำให้ตัวเองมีพลังงานเท่ากับชั้นโคจรที่ไปแทนที่ ซึ่งคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้านี้มีความยาวคลื่นเฉพาะในแต่ละธาตุตามระดับพลังงานของตัวอย่างได้ทั้งเชิงปริมาณและคุณภาพ

สัญญาณภาพจากอิเล็กตรอนเหล่านี้จะถูกเปลี่ยนมาเป็นสัญญาณภาพปรากฏบนจอรับภาพได้ โดยต้องเลือกใช้อุปกรณ์ในการวัดให้เหมาะสมกับสัญญาณแต่ละชนิด โดยทั่วไปสัญญาณอิเล็กตรอน



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

## 2.9 การหาความหนาแน่น (Density)

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

การหาค่าความหนาแน่นของชิ้นงานนั้นอาศัยหลักการของอาร์คิมิดีสที่กล่าวไว้ว่า “เมื่อจุ่มของแข็งลงในของเหลวจะมีแรงพยุงเกิดขึ้นบนของแข็งนั้น โดยแรงพยุงที่เกิดขึ้นจะมีค่าเท่ากับน้ำหนักของของเหลวที่ถูกแทนที่ด้วยปริมาตรของของแข็ง” วิธีการนี้ทำได้โดยการหาค่ามวลของวัตถุในอากาศและขณะที่จุ่มอยู่ใน

$$\text{ความหนาแน่น } \rho = \frac{W_a}{W_a - W_f} \cdot \rho_f \quad (15)$$

เมื่อ  $\rho$  คือ ค่าความหนาแน่นของชิ้นงาน มีหน่วยเป็นกรัมต่อลูกบาศก์ เซนติเมตร

$\rho_f$  คือ ค่าความหนาแน่นของของเหลว มีหน่วยเป็นกรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร

$W_a$  คือ น้ำหนักแห้งของชิ้นงาน มีหน่วยเป็นกรัม

$W_f$  คือ น้ำหนักแห้งของชิ้นงานในของเหลว มีหน่วยเป็นกรัม

ส่วนการหาความหนาแน่นของของเหลวในกรณีที่เราทราบปริมาตรที่แน่นอนของของแข็งลงไปสามารถหาได้จาก

$$\rho_f = G/V \quad (16)$$

โดยที่  $G$  คือ แรงพยุงที่เกิดขึ้นกับของแข็ง หน่วยเป็นกรัม (หาได้จากน้ำหนัก

ของ) ชิ้นงานในอากาศลบด้วยน้ำหนักของชิ้นงานในของของเหลว

$V$  คือ ปริมาตรของของแข็งที่จุ่มลงในของเหลว มีหน่วยเป็นลูกบาศก์เซนติเมตร

สำหรับการหาความหนาแน่นสัมพัทธ์ (relative density):  $\rho_r$  นั้น สามารถคำนวณหาได้ตามสมการที่ (17)

$$\rho_r(\%) = \left( \frac{\rho_b}{\rho_h} \right) \times 100 \quad (17)$$

เมื่อ  $\rho_r$  คือ ค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ มีหน่วยเป็นเปอร์เซ็นต์

$\rho_b$  คือ ค่าความหนาแน่นของชิ้นงาน มีหน่วยเป็นกรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร

$\rho_h$  คือ ค่าความหนาแน่นในทฤษฎีของสาร มีหน่วยเป็นกรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร



1046530

บทที่ 3  
วิธีดำเนินการวิจัย

๑ ๐๐  
๖๗๘  
.5  
๖๖๒1๖  
๒56๒

3.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

1. โพแทสเซียมคาร์บอเนต  $\text{KHCO}_3$
2. โซเดียมไนเตรต  $\text{NaNO}_3$
3. ลิเทียมคาร์บอเนต  $\text{Li}_2\text{CO}_3$
4. แทนทาลัมออกไซด์  $\text{Ta}_2\text{O}_5$
5. ไนโอเบียมออกไซด์  $\text{Nb}_2\text{O}_3$
6. แอนติโมนีออกไซด์  $\text{Sb}_2\text{O}_3$
7. คอปเปอร์  $\text{CuO}$
8. เหล็ก  $\text{Fe}_2\text{O}_3$
9. บิสมัท  $\text{Bi}_2\text{O}_3$
10. ไกลซีน ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ )
11. สารละลายเอทานอล (Ethanol absolute)

3.2 อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

1. เครื่องชั่งแบบละเอียด Satorius AG GOTTINGEN type Fabr-Nr (ควบคุมการทำงานด้วยวงจรรอิเล็กทรอนิกส์) ใช้ชั่งมวลได้มากที่สุดไม่เกิน 310 กรัม โดยมีความละเอียด 0.001 กรัม
2. ตู้อบสาร ยี่ห้อ Memmert D06057 Model 100 อุณหภูมิในการอบสูงสุด 200 องศาเซลเซียส
3. ครอบพลาสติกที่ใช้ในการผสมสารทำด้วยโพลีเมอร์และมีฝาปิดสนิท โดยมีเส้นผ่านศูนย์กลาง 10 เซนติเมตร ความสูง 10.7 เซนติเมตร
4. เม็ดบดย่อยทรงกลมมีเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 7 มิลลิเมตร (ใช้จำนวน 250 เม็ด)
5. เครื่องผสมแบบบดย่อยแบบลูกบอล (Ball milling)
6. Hot plate สำหรับใช้ในการทำให้สารระเหยออก
7. Magnetic stirrer สำหรับคนสารให้เข้ากัน
8. ช้อนตักสาร
9. ปีกเกอร์ขนาด 250 ซีซี
10. ปีกเกอร์ขนาด 1000 ซีซี

11. แม่พิมพ์ (Punch and die) ใช้ในการขึ้นรูปเซรามิก
12. กระดาษฟอยล์ (Foil)
13. เครื่องอัดไฮดรอลิกสำหรับขึ้นรูปเซรามิก อัดแรงดันได้สูงสุด  $1000 \text{ kgf/cm}^3$
14. เตาเผาสาร
15. เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometer)
16. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)
17. เครื่อง LCR สำหรับวัดสมบัติไดอิเล็กทริก
18. เครื่อง Computer controlled modified sawyer tower circuit principle สำหรับวัดสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก
19. เครื่องวัดสมบัติไพโซอิเล็กทริก (quasi-static d33-meter (Sinocera, YE2730A))

### 3.3 วิธีการทดลอง

ขั้นตอนการเตรียมผงผลึกและเซรามิก KNLNTS มีรายละเอียดดังต่อไปนี้

ตอนที่ 1 การเตรียมผงผลึก KNLNTS

1. ชั่งสารตั้งต้น  $\text{KHCO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  โดยใช้วิธีทางปริมาณสารสัมพันธ์
2. นำสารที่ได้มาผสมกันในกระป๋องพลาสติกที่มีลูกบิด ( $\text{ZrO}_2$ ) ทรงกลมที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 5 มิลลิเมตร โดยเติมเอทานอลลงไปให้ท่วมสารซึ่งช่วยให้สารผสมเข้ากันได้ดียิ่งขึ้น ปิดฝาให้สนิท เสร็จแล้วนำไปวางบนเครื่องบดย่อยแบบลูกบอลเป็นเวลา 24 ชั่วโมง
3. เมื่อครบ 24 ชั่วโมงแล้วเทสารลงบนตะแกรงลวดที่วางอยู่บนปิกเกอร์เพื่อล้างแยกของผสมออกจากเม็ดบด แล้วจึงนำ magnetic stirrer สำหรับคนสารให้เข้ากันใส่ลงในปิกเกอร์แล้วนำกระดาษฟอยล์ที่เจาะรูมาปิดก่อนจะนำไปตั้งบนแผ่นให้ความร้อน hot plate เพื่อระเหยเอทานอลออก โดยปรับให้ร้อนประมาณ 150 องศาเซลเซียส
4. เมื่อทำให้เอทานอลระเหยออกจากสารไปหมดแล้ว จึงนำสารไปทำการอบโดยใช้ อุณหภูมิ 130 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง หรือจนกว่าสารจะแห้ง
5. นำสารที่แห้งแล้วมาบดโดยใช้ครกหยก (agate) จากนั้นนำผงสารที่ได้คัดขนาด (sieving) เพื่อให้ได้ขนาดที่สม่ำเสมอ
6. นำสารที่ได้ใส่ในถ้วยอลูมินา นำไปแคลไซน์ในเตาเผา ที่อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

ตอนที่ 2 การเตรียมเซรามิก  $\text{KNLNTS}+0.3\text{wt}\%\text{Bi}_2\text{O}_3+0.4\text{wt}\%\text{Fe}_2\text{O}_3+0.2\text{wt}\%\text{CuO}$

1. นำผงผลึก KNLNTS ที่เผาแคลไซน์ในตอน 1 มาเติม  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO}$  ที่ปริมาณ 0.3wt% , 0.4wt% , 0.2wt% ตามลำดับแล้วนำมาใส่ตัวประสาน PVA 3% ผสมในกระป๋องพลาสติกที่มีลูกบิด ( $\text{ZrO}_2$ ) รูปทรงกลมที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 5 มิลลิเมตร ใช้จำนวน 400 เม็ด โดยเติมเอทานอลให้ท่วมสาร จากนั้นจึงนำกระป๋องพลาสติกวางบนเครื่องบดย่อยแบบลูกบอลเป็นเวลา 12 ชั่วโมง

2. เทสารลงบนตะแกรงลวดที่วางอยู่บนปิกเกอร์ที่มีแท่งเหล็กอยู่ข้างใน เพื่อล้างแยกของผสมออกจากเม็ดบอล แล้วนำสารที่ได้ไปตั้งไว้บนแผ่นให้ความร้อนโดยปรับความร้อนประมาณ 150 องศาเซลเซียส จนเอทานอลระเหยไปหมด จากนั้นนำสารไปอบที่อุณหภูมิ 130 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง หรือจนกว่าสารจะแห้ง

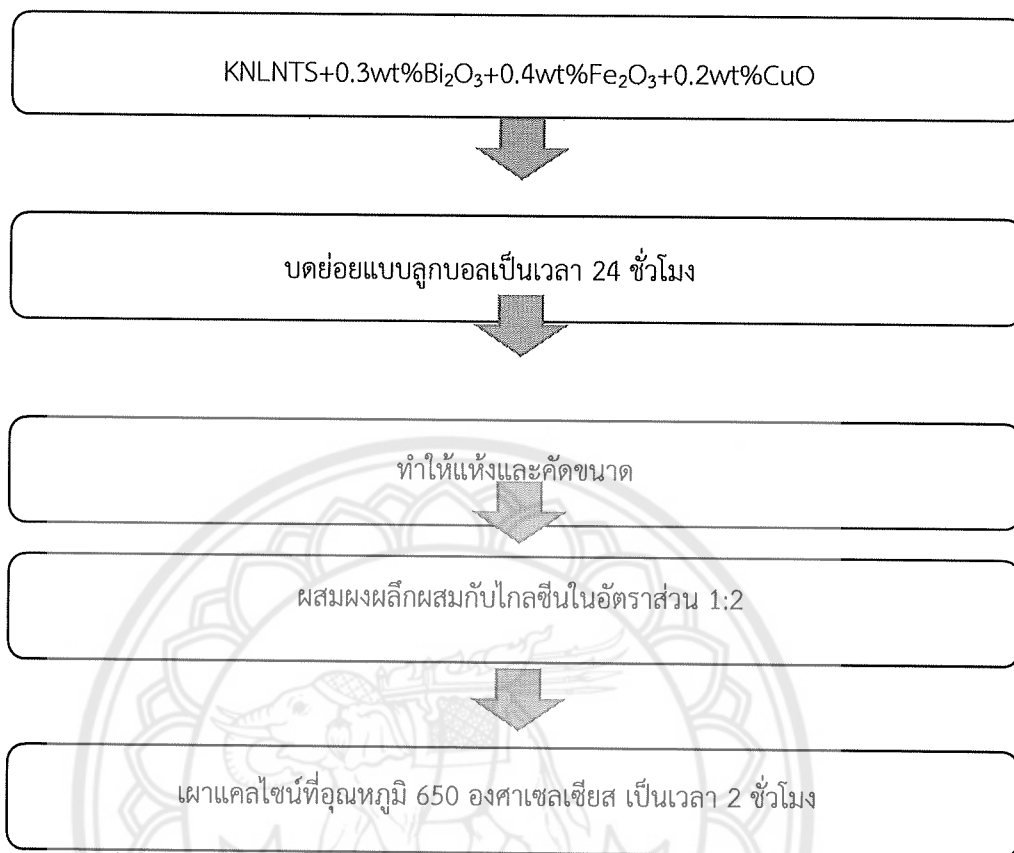
3. นำสารที่ได้มาบดโดยใช้ครกหยก (agate) จากนั้นนำผงสารที่ได้มาคัดขนาด (sieving) จนได้ผงสารที่ละเอียด

4. นำสารมาอัดขึ้นรูปโดยใช้ความดันที่ 80 MPa เป็นเวลา 30 วินาที โดยเม็ดเซรามิกมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 15 มิลลิเมตร

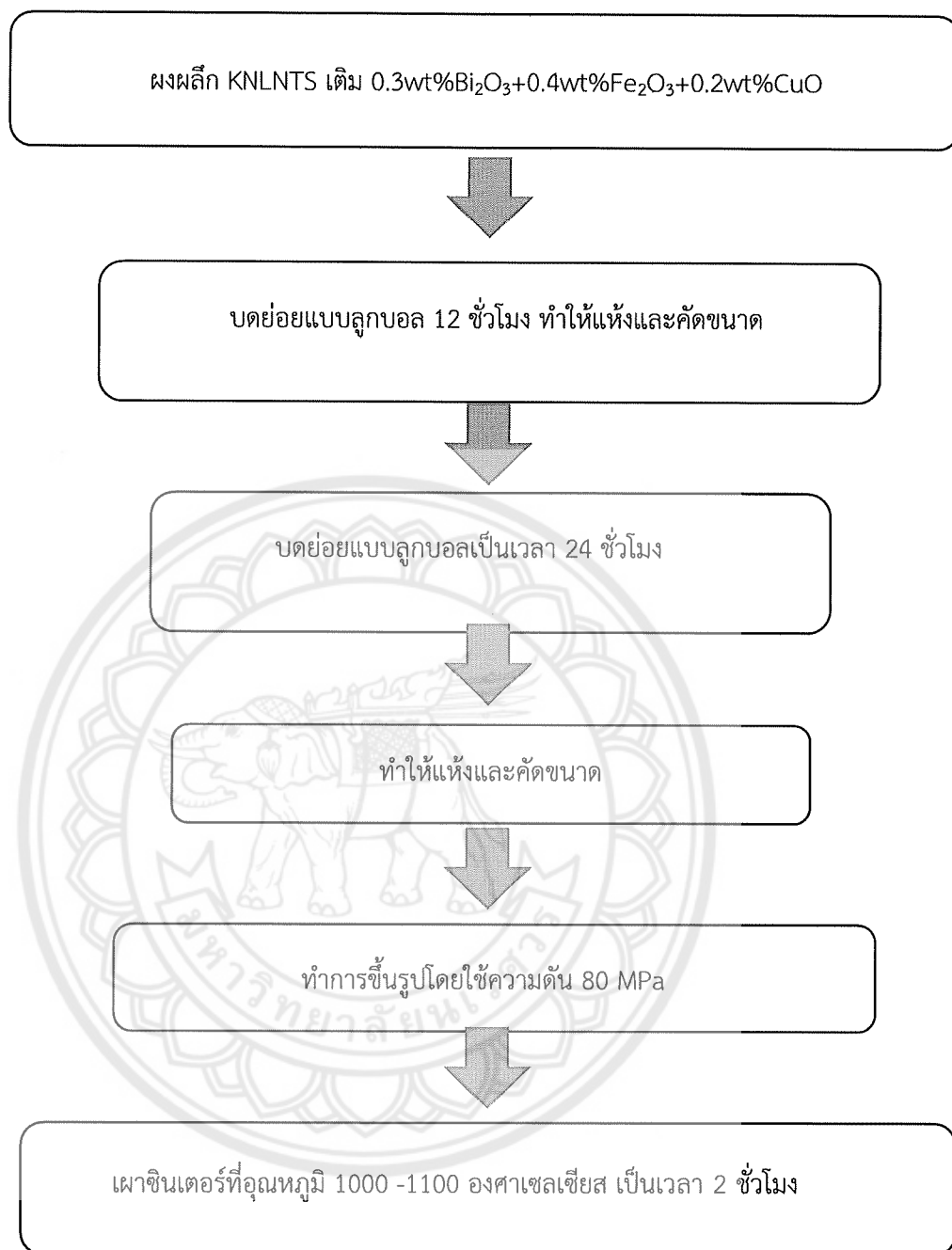
5. นำชิ้นงาน KNLNTS+0.3wt%Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+0.4wt%Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+0.2wt% CuO ที่ขึ้นรูปแล้ว มาจัดเรียงไว้ในถ้วยอลูมินาที่มีฝาปิดโดยจัดเรียงเป็นชั้นๆซึ่งแต่ละชั้นจะใส่ผงอะลูมินามาคั่นไว้

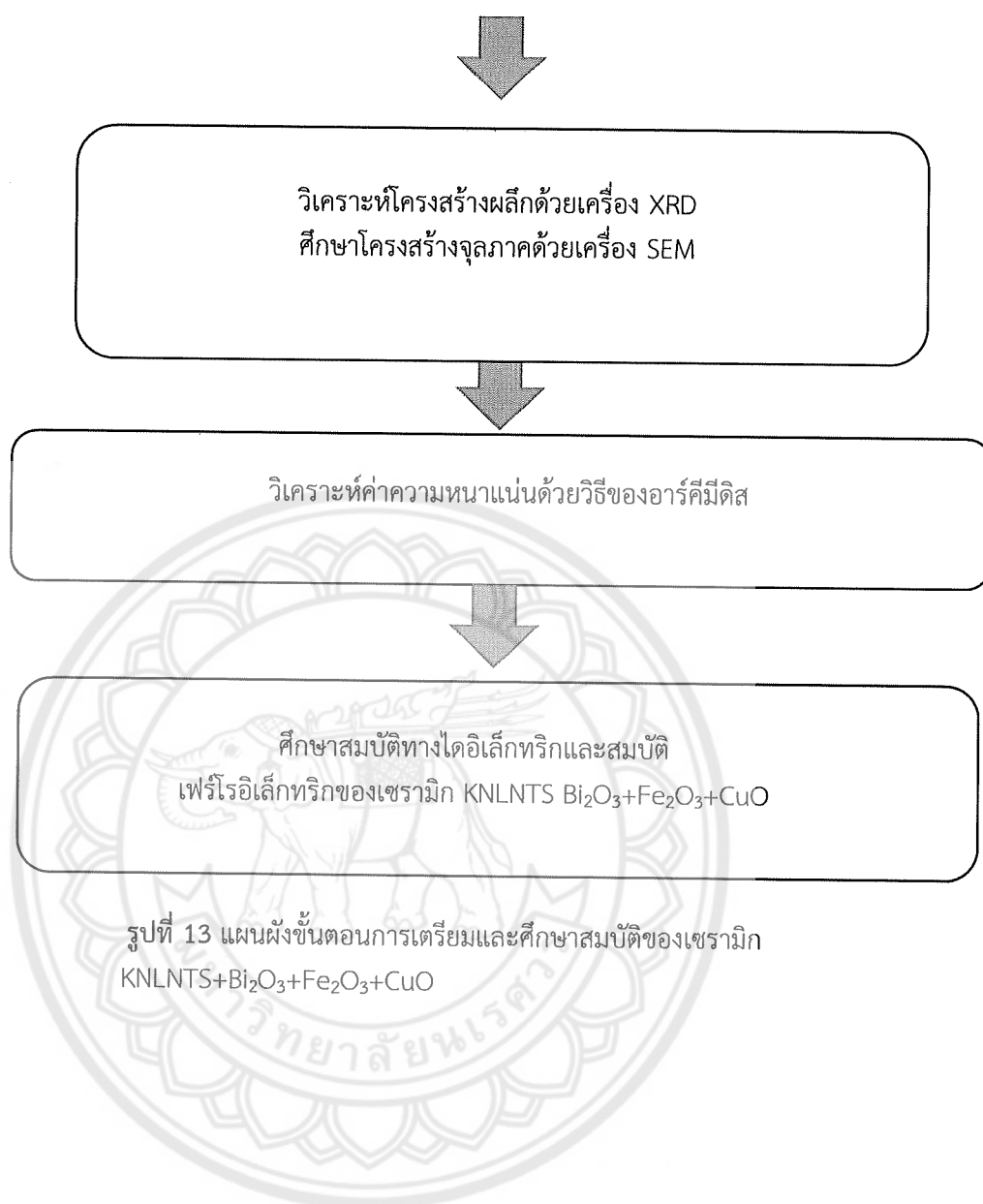
6. นำ KNLNTS +0.3wt%Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+0.4wt%Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+0.2wt% CuO ไปเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1000-1100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

7. หลังจากการเผาซินเตอร์แล้ว นำเม็ดเซรามิกที่ได้มาตรวจสอบโครงสร้างผลึกด้วยเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD) โครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ตรวจสอบสมบัติไดอิเล็กทริกด้วยเครื่อง LCR เครื่องวัดสมบัติไพเอโซอิเล็กทริก (quasi-static d33-meter (Sinocera, YE2730A)) และเครื่องวัดวงฮิสเทอรีซิส (computer-controlled modified Sawyer-Tower circuit (Radiant, PLC2-1014346))



รูปที่ 11 แผนผังขั้นตอนการเตรียมผงผลึก KNLNTS



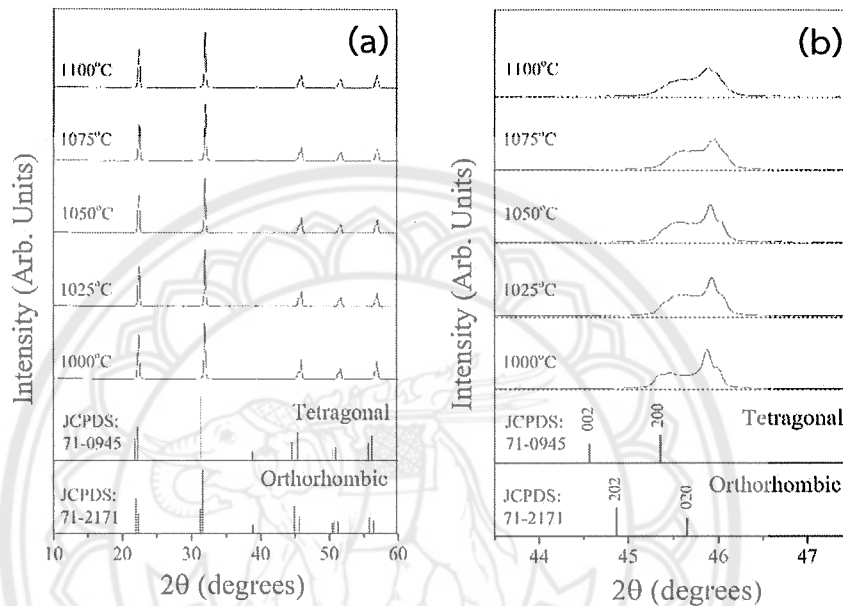




## บทที่ 4

### ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง

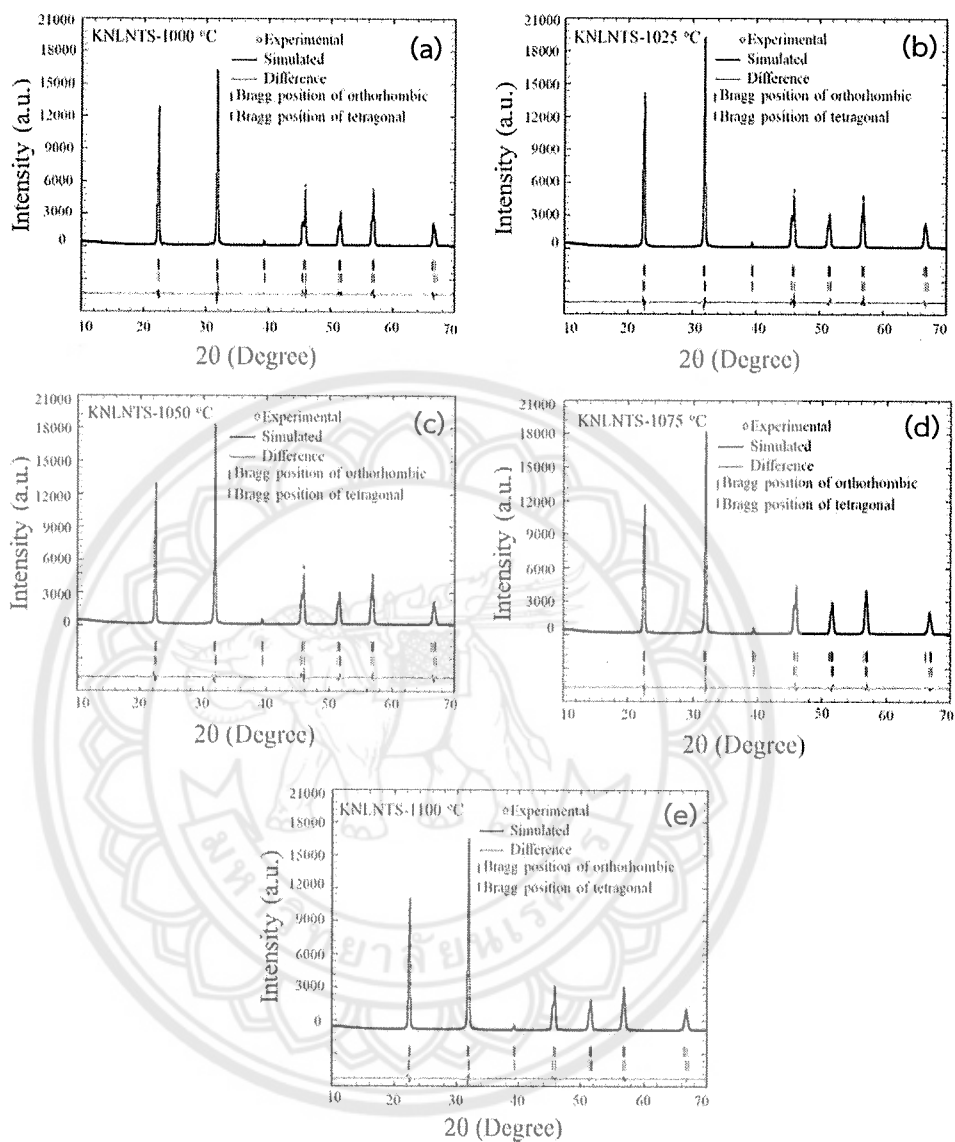
4.1 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD) ของเซรามิก KNLNTS+0.3wt%Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+0.4wt%Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+0.2wt%CuO ซินเตอร์ที่อุณหภูมิระหว่าง 1000°C – 1100°C



รูปที่ 1 แบบรูปการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD) ของเซรามิก KNLNTS+0.3wt%Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+0.4wt%Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+0.2wt%CuO ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1000°C – 1100°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ที่มุม (a) 10 – 60° และ (b) 43.5 – 47.5°

รูปที่ 1 แสดงแบบรูปการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD) ของเซรามิก KNLNTS+0.3wt%Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+0.4wt%Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+0.2wt%CuO ซินเตอร์ที่อุณหภูมิระหว่าง 1000°C – 1100°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบว่าเซรามิกแสดงโครงสร้างแบบเพอรอฟสไกต์ที่บริสุทธิ์ในทุกตัวอย่าง ซึ่งสอดคล้องกับแฟ้มข้อมูลมาตรฐาน (JCPDS) หมายเลข 71-2171 (โครงสร้างออร์โธโรมบิก) และแฟ้มข้อมูลมาตรฐาน หมายเลข 71-0945 (โครงสร้างเทตระโกนัล) (ดังแสดงในรูปที่ 1 (a)) โดยทั่วไปแล้วโครงสร้างเทตระโกนัล (JCPDS หมายเลข 71-0945) จะแสดงพีคคู่ของการเลี้ยวเบน (002)<sub>T</sub>/(200)<sub>T</sub> ที่มุม ~45° ในขณะที่โครงสร้างออร์โธโรมบิก (JCPDS หมายเลข 71-2171) จะแสดงพีคคู่ของการเลี้ยวเบน (020)<sub>T</sub>/(020)<sub>T</sub> ที่มุม ~45° จากการขยายแบบรูปการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่มุม 43.5-47.5° (รูปที่ 1 (b)) ของเซรามิก KNLNTS+0.3wt%Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+0.4wt%Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+0.2wt%CuO ลักษณะของพีคยากต่อการวิเคราะห์โครงสร้างของเซรามิก เพื่อเป็นการยืนยันโครงสร้างเฟสระหว่างออร์โธโรมบิกและเทตระโกนัลของเซรามิก KNLNTS+0.3wt%Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+0.4wt%Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+0.2wt%CuO ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1000°C - 1100°C ผู้วิจัยจึงใช้โปรแกรม Full prof มาใช้ในการวิเคราะห์โครงสร้างเซรามิก KNLNTS

+0.3wt%Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+0.4wt%Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+0.2wt%CuO ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1000°C - 1100°C โดยข้อมูลที่นำมาวิเคราะห์ได้แก่ พื้นหลัง (background) ค่าพารามิเตอร์แสดงความกว้างของพีคที่ตำแหน่งความเข้มครึ่งหนึ่งของรังสีเอกซ์สูงสุด (profile half-width parameter (u, v และ w)) นอกจากนี้ยังใช้โครงสร้างออร์โทโรมบิก (Amm2) และโครงสร้างเทตระโกนัล (P4bm) ซึ่งมีแลตทิซพารามิเตอร์ (a,b,c) มุมระหว่าง a, b และ c และตำแหน่งของอะตอมในโครงสร้าง แสดงดังตารางที่ 1 ปรับแต่งพื้นหลังโดยใช้ฟังก์ชัน Chebyshev polynomial และ fitted สปกตรัมของเซรามิก KNLNTS+0.3wt%Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+0.4wt%Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+0.2wt%CuO ที่อุณหภูมิ 1000°C - 1100°C ที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วย XRD โดยใช้ฟังก์ Pseudo-Voigt ผลการวิเคราะห์โครงสร้างของเซรามิก KNLNTS+0.3wt%Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+0.4wt%Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+0.2wt%CuO ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1000°C - 1100°C  $R_p \leq 10.6$ ,  $R_{wp} \leq 12.0$ ,  $R_{exp} \leq 6.66$  และ  $\chi^2 \leq 3.51$  ซึ่งเป็นค่าที่ยอมรับได้แสดงดังตารางที่ 1 ผลการวิเคราะห์แสดงร้อยละของโครงสร้างเฟสออร์โทโรมบิก (Amm2) และโครงสร้างเฟสเทตระโกนัล (P4bm) ของเซรามิก KNLNTS+0.3wt%Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+0.4wt%Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+0.2wt%CuO ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1000 °C เป็น 19.22:80.77 เมื่ออุณหภูมิซินเตอร์เพิ่มขึ้นจาก 1025°C เป็น 1100°C ร้อยละของโครงสร้างออร์โทโรมบิกเพิ่มขึ้น ในขณะที่โครงสร้างเทตระโกนัลลดลง และแลตทิซพารามิเตอร์ของโครงสร้างออร์โทโรมบิกและเทตระโกนัลแสดงดังตารางที่ 1 ซึ่งเซรามิก KNLNTS+0.3wt%Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+0.4wt%Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+0.2wt%CuO ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1025°C แสดงร้อยละของโครงสร้างเฟสออร์โทโรมบิกและโครงสร้างเฟสเทตระโกนัล เป็น 46.38:53.62

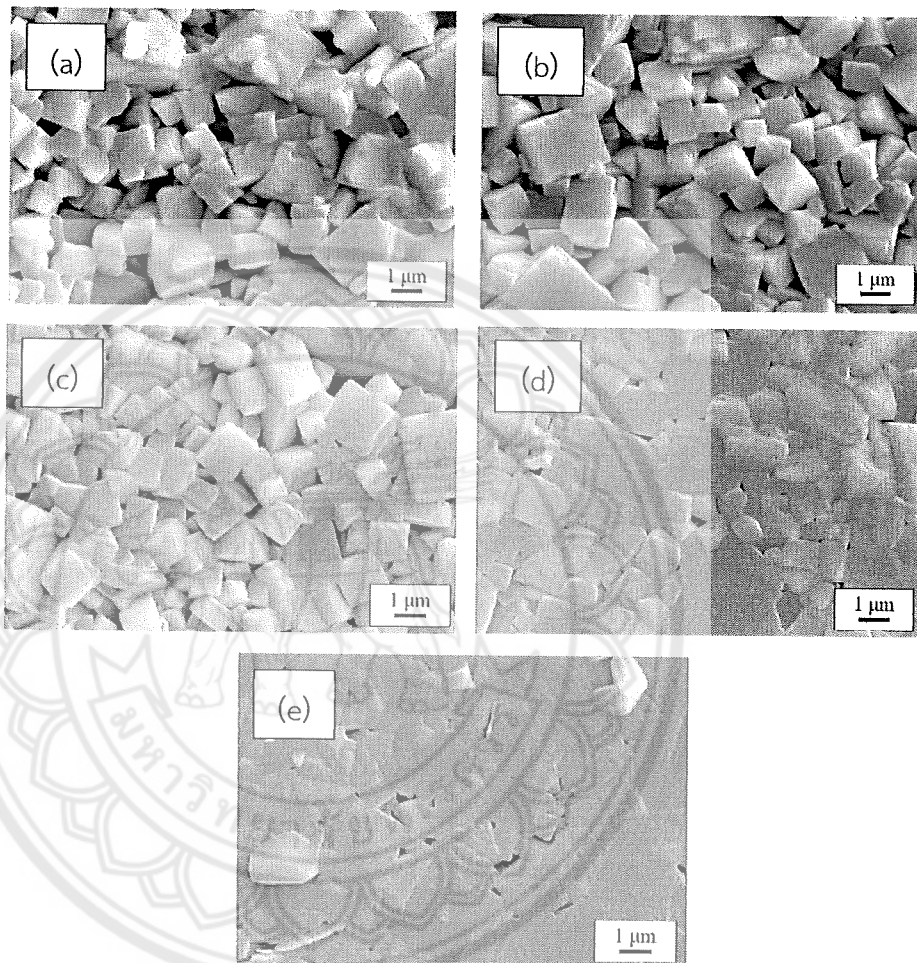


รูปที่ 2 โครงสร้างการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของเซรามิก KNLNTS+0.3wt%Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+0.4wt%Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+0.2wt%CuO ซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่ำ (a) 1000°C (b) 1025°C (c) 1050°C (d) 1075°C และ (e) 1100°C วิเคราะห์ด้วยโปรแกรม Full prof

ตารางที่ 1 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างเซรามิก KNLNtS+0.3wt%Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+0.4wt%Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+0.2wt%CuO ด้วยโปรแกรม Full prof

Sinter temperature (°C)	$\chi^2$	R <sub>p</sub>	R <sub>wp</sub>	R <sub>exp</sub>	Lattice parameters		Phase fraction (%)	
					orthorhombic	tetragonal	Orthorhombic	tetragonal
1000	2.91	10.6	11.4	6.66	a=3.956 Å b=5.609 Å c=5.641 Å	a=3.954 Å c=3.997 Å	19.23	80.77
1025	2.96	9.67	10.7	6.23	a=3.950 Å b=5.606 Å c=5.635 Å	a=3.950 Å c=3.991 Å	46.38	53.62
1050	3.51	10.5	12.0	6.41	a=3.952 Å b=5.609 Å c=5.637 Å	a=3.951 Å c=3.992 Å	60.67	39.33
1075	2.75	9.95	11.0	6.62	a=3.945 Å b=5.597 Å c=5.660 Å	a=3.953 Å c=3.981 Å	71.92	28.08
1100	2.58	9.12	10.6	6.60	a=3.951 Å b=5.606 Å c=5.637 Å	a=3.953 Å c=3.990 Å	80.31	19.69

4.2 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ของเซรามิก  $\text{KNLNTS}+0.3\text{wt}\%\text{Bi}_2\text{O}_3+0.4\text{wt}\%\text{Fe}_2\text{O}_3+0.2\text{wt}\%\text{CuO}$  ซินเตอร์ที่อุณหภูมิระหว่าง  $1000^\circ\text{C} - 1100^\circ\text{C}$



รูปที่ 3 ภาพถ่าย SEM ของเซรามิก  $\text{KNLNTS}+0.3\text{wt}\%\text{Bi}_2\text{O}_3+0.4\text{wt}\%\text{Fe}_2\text{O}_3+0.2\text{wt}\%\text{CuO}$  ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ (a)  $1000^\circ\text{C}$  (b)  $1025^\circ\text{C}$  (c)  $1050^\circ\text{C}$  (d)  $1075^\circ\text{C}$  และ (e)  $1100^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

ตารางที่ 2 ขนาดเกรนเฉลี่ย ความหนาแน่นและความหนาแน่นสัมพัทธ์ของเซรามิก

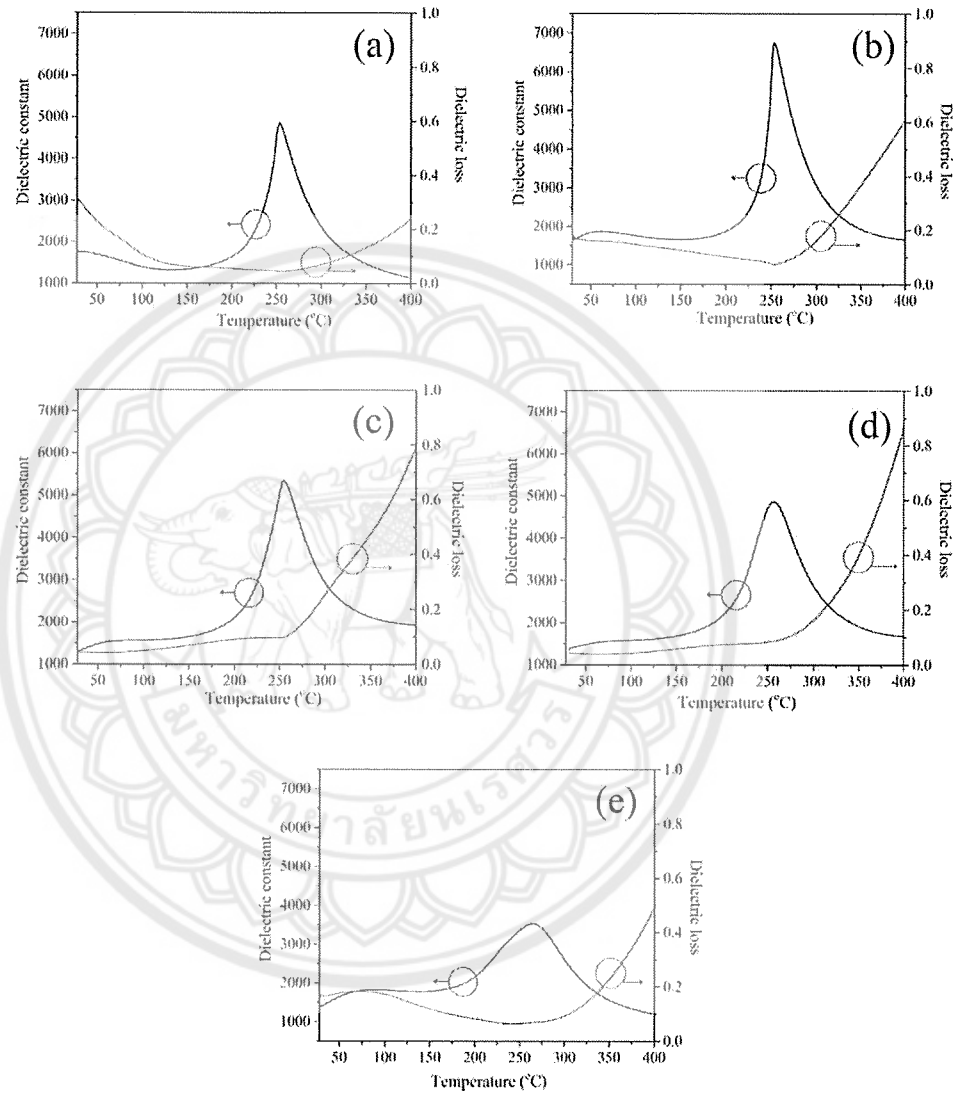
KNLNTS+0.3wt%Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+0.4wt%Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+0.2wt%CuO ซินเตอร์ที่อุณหภูมิระหว่าง 1000°C ถึง 1100°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

อุณหภูมิซินเตอร์ (°C)	ขนาดเกรนเฉลี่ย (µm)	ความหนาแน่น (g/cm <sup>3</sup> )	ความหนาแน่นสัมพัทธ์ (%)
1000	1.30	4.62	97.74
1025	1.36	4.70	99.61
1050	1.27	4.66	98.63
1075	1.59	4.63	97.86
1100	2.29	4.57	96.84

จากการตรวจวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ของเซรามิก KNLNTS+0.3wt%Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+0.4wt%Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+0.2wt%CuO ที่เตรียมด้วยวิธีการเผาใหม่ โดยซินเตอร์ที่อุณหภูมิตั้งแต่ 1000°C-1100°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง แสดงดังรูปที่ 3 (a)-(e) พบว่าเกรนเซรามิกมีลักษณะค่อนข้างเหลี่ยมในทุกตัวอย่าง ที่อุณหภูมิซินเตอร์ต่ำ (1000°C) พบรูพรุนขนาดใหญ่เกิดขึ้นบนผิวหน้าของเกรนเซรามิกและเกรนมีขนาดเล็ก (รูปที่ 3 (a)) เมื่ออุณหภูมิซินเตอร์เพิ่มขึ้นจาก 1025°C เป็น 1050°C เกรนเซรามิกมีการเจริญเติบโตที่ดีและรูพรุนลดลง (รูปที่ 3 (b)-(c)) เมื่ออุณหภูมิซินเตอร์สูงมากกว่า 1075°C พบว่าเซรามิกแสดงรูพรุนที่บริเวณขอบเกรน ดังรูปที่ 3 (d)-(e) ขนาดเกรนเฉลี่ยของเซรามิก KNLNTS+0.3wt%Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+0.4wt%Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+0.2wt%CuO มีขนาดเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิซินเตอร์เพิ่มขึ้น ดังแสดงในตารางที่ 2 ความหนาแน่นของเซรามิกซินเตอร์ KNLNTS+0.3wt%Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+0.4wt%Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+0.2wt%CuO เพิ่มขึ้นอย่างมีนัยสำคัญจาก 4.62 เป็น 4.70 g/cm<sup>3</sup> เมื่ออุณหภูมิซินเตอร์เพิ่มขึ้นจาก 1000°C เป็น 1025°C และค่าความหนาแน่นลดลงเมื่ออุณหภูมิซินเตอร์เพิ่มขึ้นมากกว่า 1050°C (ตารางที่ 2) การลดลงของค่าความหนาแน่นอาจเกิดจากอุณหภูมิซินเตอร์ที่สูงเกินไปทำให้เกิดการระเหยของธาตุบางชนิด เช่น Na<sup>+</sup> K<sup>+</sup> และ Li<sup>+</sup> ซึ่งมีจุดหลอมเหลวต่ำทำให้เกิดหลุมและช่องว่างบนผิวหน้าของเซรามิก

#### 4.3 ผลการวิเคราะห์สมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก

KNLNTS+0.3wt%Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+0.4wt%Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+0.2wt%CuO ซินเตอร์ที่อุณหภูมิระหว่าง 1000°C – 1100°C



รูปที่ 4 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกของเซรามิก KNLNTS+0.3wt%Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+0.4wt%Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+0.2wt%CuO ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ (a) 1000°C (b) 1025°C (c) 1050°C (d) 1075°C และ (e) 1100°C

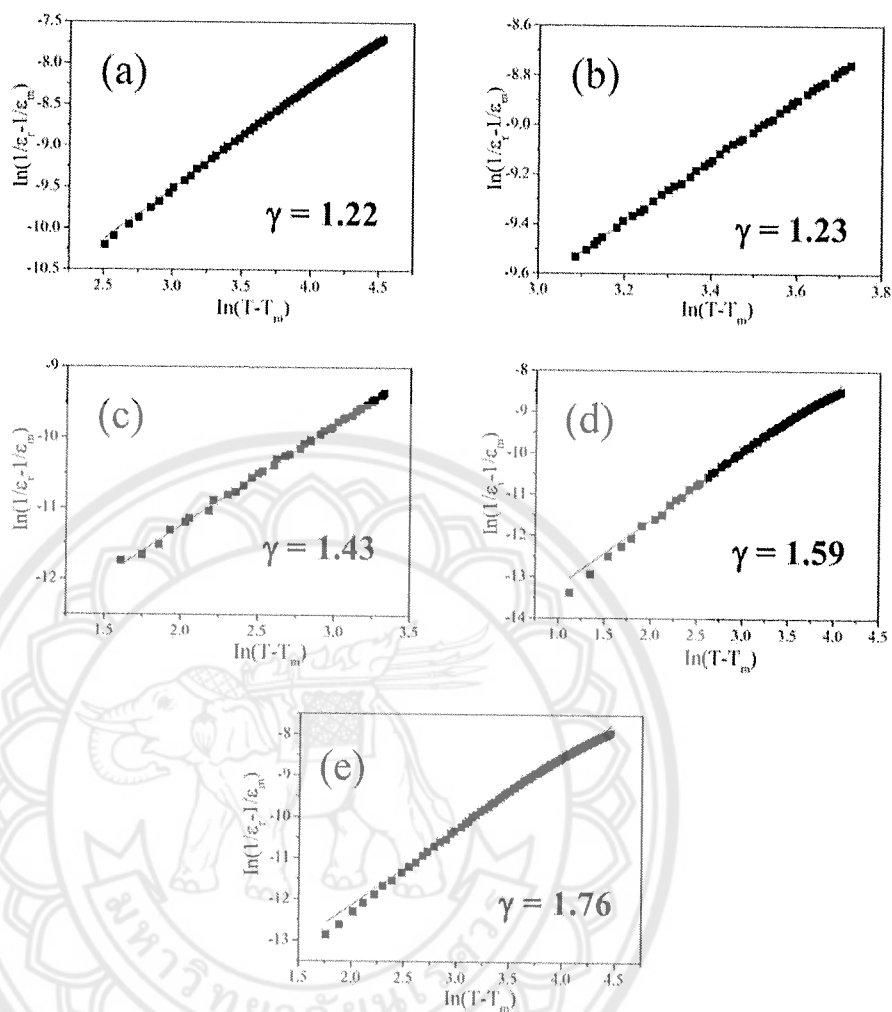
ตารางที่ 3 สมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก KNLNTS+0.3wt%Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+0.4wt%Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+0.2wt%CuO

อุณหภูมิซินเตอร์ (°C)	T <sub>o-t</sub> (°C)	ε <sub>r</sub>	tan δ at T <sub>r</sub>	T <sub>c</sub> (°C)	ε <sub>c</sub>	tan δ at T <sub>c</sub>
1000	38	1761	0.30727	253.41	4854	0.04426
1025	57	1652	0.1760	253.62	6745	0.07345
1050	59	1313	0.04436	254.62	5349	0.09784
1075	68	1350	0.04244	256.58	4867	0.08662
1100	85	1406	0.166	264.48	3532	0.06826

ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ( $\epsilon$ ) และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก ( $\tan \delta$ ) ของเซรามิก KNLNTS+0.3wt%Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+0.4wt%Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+0.2wt%CuO ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1000°C ถึง 1100°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ที่ความถี่ 1 kHz แสดงดังรูปที่ 4 กราฟค่าคงที่ไดอิเล็กทริกแสดงพีค 2 พีค ในเซรามิก KNLNTS พีคแรกเกิดที่อุณหภูมิ ~60 ซึ่งสอดคล้องกับการเปลี่ยนเฟสจากออร์โทโรมบิกเฟโรอิเล็กทริกไปเป็นเทตระโกนัลเฟโรอิเล็กทริก พีคที่สองเกิดที่อุณหภูมิ ~250 ซึ่งสอดคล้องกับการเปลี่ยนเฟสจากเทตระโกนัลเฟโรอิเล็กทริกไปเป็นคิวบิกพาราอิเล็กทริก (T<sub>o-t</sub> ที่อุณหภูมิต่ำและ T<sub>c</sub> ที่อุณหภูมิสูง) พบว่าค่า T<sub>o-t</sub> และ T<sub>c</sub> ของเซรามิก KNLNTS+0.3wt%Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+0.4wt%Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+0.2wt%CuO มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิซินเตอร์เพิ่มขึ้น แสดงดังตารางที่ 3 ซึ่งอาจเกิดจากการบิดเบี้ยวของแลตทิซในโครงสร้างผลึกและการเพิ่มขึ้นของโครงสร้างออร์โทโรมบิกซึ่งสอดคล้องกับการเกิดการเปลี่ยนแปลงเฟสจากการวิเคราะห์ XRD [18]

ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิห้อง ( $\epsilon_r$ ) ของเซรามิก KNLNTS+0.3wt%Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+0.4wt%Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+0.2wt%CuO มีค่าอยู่ในช่วง 1313-1761 (ตารางที่ 3) สำหรับค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิ T<sub>c</sub> ( $\epsilon_c$ ) ของเซรามิก KNLNTS+0.3wt%Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+0.4wt%Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+0.2wt%CuO พบว่าค่า  $\epsilon_c$  เพิ่มขึ้นจาก 4854 เป็น 6745 เมื่ออุณหภูมิซินเตอร์เพิ่มขึ้นจาก 1000°C เป็น 1025°C จากนั้นลดลงอย่างต่อเนื่องเมื่ออุณหภูมิซินเตอร์เพิ่มขึ้นสูงกว่า 1050°C การลดลงของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสามารถอธิบายได้จากการเกิดขึ้นของรูพรุนบริเวณรอยต่อเกรนซึ่งสอดคล้องกับรูปภาพ SEM ค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิ T<sub>r</sub> และ T<sub>c</sub> แสดงดังตารางที่ 3





รูปที่ 5 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง  $\ln(1/\epsilon_r - 1/\epsilon_\infty)$  กับ  $\ln(T - T_c)$  ของเซรามิก KNLNTS+0.3wt%Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+0.4wt%Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+0.2wt%CuO ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ (a) 1000°C (b) 1025°C (c) 1050°C (d) 1075°C และ (e) 1100°C

ความกว้างของพีคไดโพลีเทรคและค่าคงที่ไดโพลีเทรคที่ขึ้นกับความถี่เป็นลักษณะเฉพาะของสมบัติรีแลกเซอร์เฟอโรอิเล็กทริก (relaxor ferroelectric) จากรูปที่ 5 เมื่ออุณหภูมิซินเตอร์เพิ่มขึ้น กราฟค่าคงที่ไดโพลีเทรคมีความกว้างของพีคมากขึ้น สันนิฐานได้ว่าเกิดจากการแพร่เฟสและอธิบายได้ตามกฎของคูรี-ไวสส์ (Curie-Weiss) ดังแสดงในสมการที่ (4)

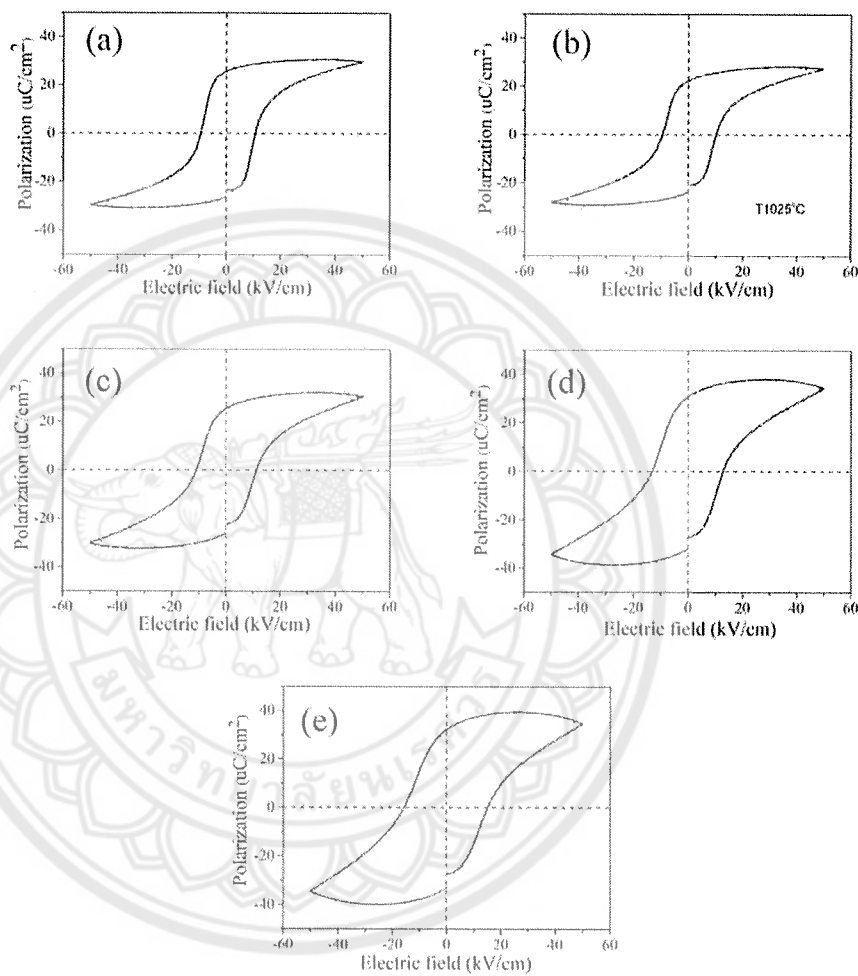
$$\frac{1}{\varepsilon} - \frac{1}{\varepsilon_c} = (T - T_c)^\gamma / C \quad (4)$$

เมื่อ  $\gamma$  คือค่าคงที่การแพร่,  $C$  คือค่าคงที่ และ  $\varepsilon_c$  คือค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสุดที่อุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส ( $T_c$ ) โดยที่ค่า  $\gamma$  อยู่ระหว่าง 1 (พฤติกรรมเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติ) และ 2 (พฤติกรรมเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบรีแลกเซอร์) [19] รูปที่ 4 แสดงกราฟของ  $\ln(1/\varepsilon - 1/\varepsilon_c)$  กับ  $\ln(T - T_c)$  ที่ความถี่ 1 kHz ในทุกตัวอย่าง โดยที่ค่า  $\gamma$  หาได้จากค่าความชันของกราฟ  $\ln(1/\varepsilon - 1/\varepsilon_c)$  กับ  $\ln(T - T_c)$  จากการคำนวณพบว่าค่า  $\gamma$  ของเซรามิกมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิซินเตอร์เพิ่มขึ้น (รูปที่ 5 (a)-(e)) ซึ่งอธิบายได้จากการเกิดความผันผวนและความไม่เป็นระเบียบของประจุบวกในตำแหน่ง A-site ส่งผลให้เซรามิกแสดงพฤติกรรมเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบรีแลกเซอร์

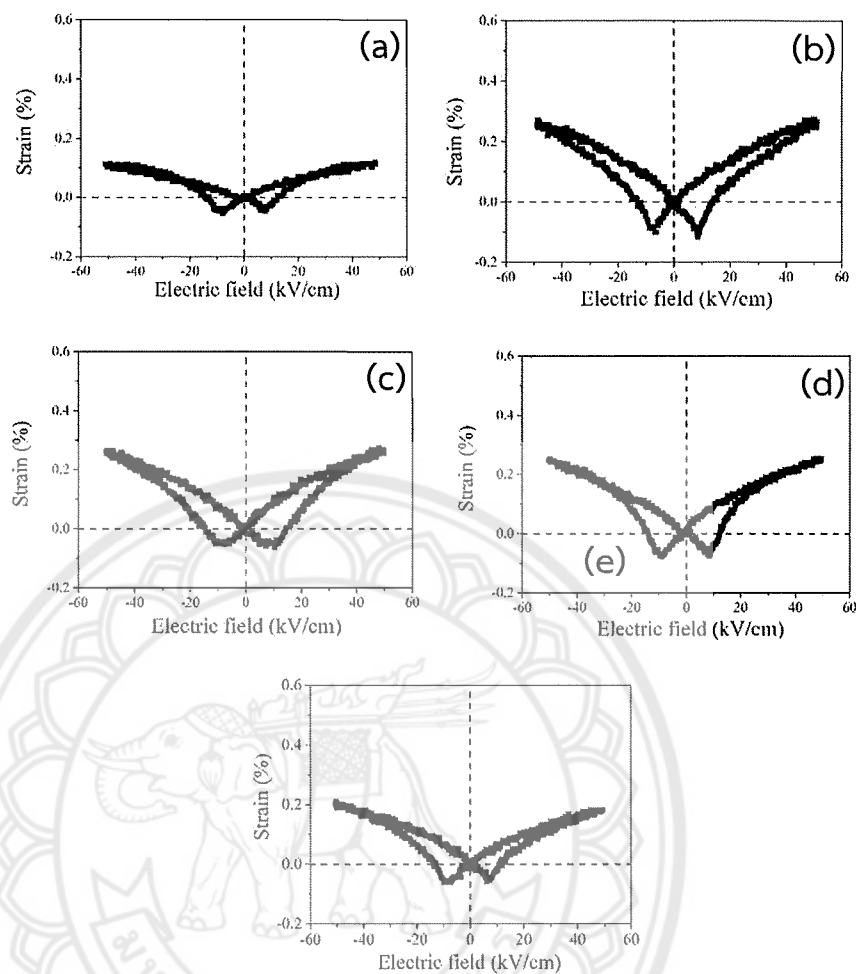


#### 4.4 ผลการวิเคราะห์สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกของเซรามิก

KNLN<sub>0.95</sub>Ts<sub>0.05</sub>S<sub>0.05</sub>+0.3wt%Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+0.4wt%Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+0.2wt%CuO ซินเตอร์ที่อุณหภูมิระหว่าง 1000°C – 1100°C



รูปที่ 6 วงวนฮิสเทอรีซิสของเซรามิก KNLN<sub>0.95</sub>Ts<sub>0.05</sub>S<sub>0.05</sub>+0.3wt%Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+0.4wt%Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+0.2wt%CuO ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ (a) 1000°C (b) 1025°C (c) 1050°C (d) 1075°C และ (e) 1100°C



รูปที่ 7 วงวนรูปปีกผีเสื้อของเซรามิก KNLNTS+0.3wt%Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+0.4wt%Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+0.2wt%CuO ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ (a) 1000°C (b) 1025°C (c) 1050°C (d) 1075°C และ (e) 1100°C

ตารางที่ 4 สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกของเซรามิก KNLNTS+0.3wt%Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+0.4wt%Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+0.2wt%CuO

อุณหภูมิซินเตอร์ (°C)	สภาพชั่วคราว (P) ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )	สนามไฟฟ้าลบ (E <sub>c</sub> ) (kV/cm)	ความเครียด (%)	$d_{33}^*$ (pm/V)
1000	23.31	10.82	0.119	238
1025	20.78	10.16	0.274	548
1050	22.10	11.12	0.268	536
1075	26.95	12.89	0.253	506
1100	27.30	15.02	0.181	362

รูปที่ 6 แสดงวงวนฮีสเทอรีซิส P-E ของเซรามิก KNLNTS+0.3wt%Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+0.4wt%Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+0.2wt%CuO ภายใต้สนามไฟฟ้า 50 kV/cm พบว่าที่อุณหภูมิซินเตอร์ 1000°C-1050°C วงวนฮีสเทอรีซิสมีลักษณะอ้อมตัว เมื่ออุณหภูมิซินเตอร์เพิ่มขึ้นมากกว่า 1050°C วงวนฮีสเทอรีซิสมีลักษณะกว้างและไม่อ้อมตัว ซึ่งเกิดจากการรั่วไหลของกระแสไฟฟ้า [20] จากการวิเคราะห์ค่าสภาพขั้วคงค้างของโพลาริเซชัน (remnant polarization; P<sub>r</sub>) พบว่าค่า P<sub>r</sub> มีค่าอยู่ในช่วง 20.78-27.30 μC/cm<sup>2</sup> สำหรับค่าสนามไฟฟ้าลบถ่วง (E<sub>c</sub>) มีค่าลดลงจาก 10.82 เป็น 10.16 kV/cm เมื่ออุณหภูมิซินเตอร์เพิ่มขึ้นจาก 1000°C เป็น 1025°C จากนั้นมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิซินเตอร์เพิ่มขึ้นมากกว่า 1050°C แสดงดังตารางที่ 4 ที่อุณหภูมิซินเตอร์ 1025°C เซรามิก KNLNTS+0.3wt%Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+0.4 wt%Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+0.2wt%CuO แสดงค่า P<sub>r</sub> สูงเท่ากับ 20.78 μC/cm<sup>2</sup> และค่า E<sub>c</sub> ต่ำสุดเท่ากับ 10.16 kV/cm ซึ่งอาจเป็นผลจากการเกิดบริเวณเฟสรวม (Morphotropic phase boundary : MPB) ระหว่าง Amm2 และ P4bm และมีอัตราส่วนเป็น 46.38:53.62 มีโครงสร้างจุลภาคดีและมีความหนาแน่นสูง ทำให้ space charge บริเวณขอบเกรนลดลง เหนี่ยวนำให้โดเมนเกิดการหมุนได้ง่าย [21] ซึ่งปัจจัยเหล่านี้ส่งผลให้ค่า P<sub>r</sub> สูง

วงวนรูปปึกผีเสื้อ (electric field induce strain) ของเซรามิก KNLNTS+0.3wt%Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+0.4wt%Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+0.2wt%CuO ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1000°C-1100°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยใช้สนามไฟฟ้าในการวัด 50 kV/cm แสดงดังรูปที่ 7 (a)-(e) พบว่าวงวนรูปปึกผีเสื้อของเซรามิก KNLNTS+0.3wt%Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+0.4wt%Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+0.2wt%CuO แสดงลักษณะเฟร์โรอิเล็กทริกแบบปกติ และลักษณะของวงวนรูปปึกผีเสื้อมีลักษณะอ้อมตัวในทุกตัวอย่าง จากการวิเคราะห์ค่าความเครียดและ d<sub>33</sub><sup>\*</sup> ของเซรามิก KNLNTS+0.3wt%Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+0.4wt%Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+0.2wt%CuO มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิซินเตอร์เพิ่มขึ้นไปจนถึง 1025°C จากนั้นมีค่าลดลงอย่างต่อเนื่องเมื่ออุณหภูมิซินเตอร์เพิ่มขึ้นมากกว่า 1025°C แสดงดังตารางที่ 4

## บทที่ 5

### บทสรุปผลการวิจัย

ในงานวิจัยนี้ศึกษาผลของอุณหภูมิซินเตอร์มีต่อการก่อเกิดเฟส โครงสร้างจุลภาคและสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก  $\text{KNTNTS}+0.3\text{wt}\%\text{Bi}_2\text{O}_3+0.4\text{wt}\%\text{Fe}_2\text{O}_3+0.2\text{wt}\%\text{CuO}$  เตรียมด้วยวิธีการเผาไหม้ จากการวิเคราะห์โครงสร้างเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ พบว่าเซรามิกแสดงโครงสร้างเฟสแบบผสมระหว่างออร์โทโรมบิก และเททระโกนัลในทุกตัวอย่าง ศึกษาร้อยละของโครงสร้างโดยโปรแกรม fullprof พบว่าร้อยละของ  $\text{Amm}2$  เพิ่มขึ้นในขณะที่ร้อยละของ  $\text{p}4\text{bm}$  ลดลง เมื่ออุณหภูมิซินเตอร์เพิ่มขึ้น ขนาดเกรนเฉลี่ยมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิซินเตอร์เพิ่มขึ้น ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของเซรามิก  $\text{KNLNTS}+0.3\text{wt}\%\text{Bi}_2\text{O}_3+0.4\text{wt}\%\text{Fe}_2\text{O}_3+0.2\text{wt}\%\text{CuO}$  เพิ่มขึ้นจาก 4854 เป็น 6745 เมื่ออุณหภูมิซินเตอร์เพิ่มจาก  $1000^\circ\text{C}$  เป็น  $1025^\circ\text{C}$  จากนั้นลดลงอย่างต่อเนื่องเมื่ออุณหภูมิซินเตอร์เพิ่มขึ้นมากกว่า  $1025^\circ\text{C}$  ที่อุณหภูมิซินเตอร์  $1025^\circ\text{C}$  เซรามิกแสดงอัตราส่วนระหว่าง  $\text{Amm}2:\text{P}4\text{bm}$  เป็น 46.38:53.62 ซึ่งเป็นอัตราส่วนที่เหมาะสม โครงสร้างจุลภาคที่ดี และความหนาแน่นสูงสุด ( $4.70 \text{ g/cm}^3$ ) ทำให้ตัวอย่างแสดงสมบัติทางไฟฟ้าสูง เช่น ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูง ( $\epsilon$  at  $T_r=1652$  และ  $\epsilon$  at  $T_m=6745$ ) สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกดี ( $\text{Pr}=20.78 \mu\text{C/cm}^2$  และ  $\text{Ec}=10.16 \text{ kV/cm}$ ) และค่าความเครียดสูง (0.274%)

### บรรณานุกรม

- [1] B. Jaffe, W.R. Cook and H. Jaffe, *Piezoelectric Ceramics*. New York: Academic, 185-212 (1971).
- [2] E. Ringgaard and T. Wurlitzer, Lead-free piezoceramics based on alkali niobates. *J. Eur. Ceram. Soc.* 25 (2005) 2701.
- [3] R. Sumang, C. Wichanrat, T. Bongkarn and S. Maensiri, High densification and dielectric properties of lead-free  $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$  piezoelectric ceramics with optimum excess  $Na_2O$  and  $K_2O$  contents. *Ceram. Int.* 41, S136-142 (2015).
- [4] E. Hollenstein, M. Davis, D. Damjanovic and N. Setter, Piezoelectric properties of Li- and Ta-modified  $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$  ceramics. *Appl. Phys. Lett.* 87, 182905-182910 (2005).
- [5] J. Wu, Y.Wang, D. Xiao, J. Zhu, P. Yu, L. Wu and W.Wu, Piezoelectric Properties of  $LiSbO_3$ -Modified  $(K_{0.48}Na_{0.52})NbO_3$  Lead-Free Ceramics. *Jpn. J. Appl. Phys.* 46, 7375-7377 (2007).
- [6] H.L. Dua, F.S. Tang and D.J. Liu, The microstructure and ferroelectric properties of  $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ - $LiNbO_3$  lead-free piezoelectric ceramics. *Mater. Sci. Eng. B* 136, 165-169 (2007).
- [7] L. Ramajo, R. Parra, M.A. Ramirez and M.S. Castro, Electrical and microstructural properties of  $CaTiO_3$ -doped  $K_{1/2}Na_{1/2}NbO_3$ -lead free ceramics. *Bull. Mater. Sci.* 34, 1213-1217 (2011).
- [8] M. Kosec, V. Bobnar, M. Hrovat, J. Bernard, B. Malic and J. Holc, New lead-free relaxors based on the  $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ - $SrTiO_3$  solid solution. *J. Mater. Res.* 19, 1849-1854 (2004).
- [9] K. Mathrmool, T. Udeye, A. Laowanidwatana, and T. Bongkarn. Low Temperature Fabrication of Lead-Free Piezoelectric KNLNTS Ceramics by the Solid State Combustion Technique. [PhD dissertation]. Naresuan University (2015)
- [10] S.H. Shin, C. MinRa and J. Yoo, Piezoelectric and dielectric properties of low temperature sintering  $(Na_{0.52}K_{0.443}Li_{0.037})(Nb_{0.883}Sb_{0.08}Ta_{0.037})O_3$  ceramics substituted with  $(Sr_{0.95}Ca_{0.05})TiO_3$ . *Materials Lett.* 178, 166-170 (2016).
- [11] T. Takennaka, K. Maruyama and K. Sakata,  $(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO_3$ - $BaTiO_3$  System for Lead-Free Piezoelectric Ceramics, *Jpn. J. Appl. Phys.* 30 (1991) 2236.
- [12] G.H. Haertling, "Ferroelectric ceramics: History and technology", *J. Am. Ceram. Soc.*, 82(1999)797-818
- [13] J. M. Herbert, "Ceramics dielectric and capacitors" London: Gordon and Breach Scienc publishers, (1985).

- [14] สุกานดา เจียรศิริสมบุรณ์, “กระบวนการประดิษฐ์สำหรับเซรามิกชั้นสูง” ใน เอกสารประกอบการสอน รายวิชา ว. วศ. 210443. เชียงใหม่: ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่. (1992)
- [15] K. C. Patil, S. T. Aruna, and T. Mirmani, “Combustion synthesis: an update” *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, 6(2002)507-512.
- [16] สุรินทร์ ลิ้มปนาท, และ ศรีโฉน ขุนทน “เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน” ใน เครื่องมือวิจัยทางวัสดุ: ทฤษฎี และการทำงานเบื้องต้น. กรุงเทพฯ: สำนักพิมพ์จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย. (2543)
- [17] กฤษณ ศิวเลิศกมล, “กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและอุปกรณ์วิเคราะห์ธาตุรังสีเอกซ์” ใน เครื่องมือวิจัยทางวัสดุ: ทฤษฎีและการทำงานเบื้องต้น. กรุงเทพฯ: สำนักพิมพ์จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย. (2545)
- [18] P. Ketsuwan, A. Prasatkhetragn, N. Triamnuk, C.C. Huang, A. Ngamjarrojana, A. Ananta, D. P. Cann, R. Yimnirun, “Electrical conductivity and dielectric chromium doped lead zirconate titanate ceramic” *Ferroelectrics*, 382(1) (2009) 49-55.
- [19] C. Ciomaga, M. Viviani, M.T. Buscaglia, V. Buscaglia, L. Mitoseriu, A. Stancu, P. Nanni “Preparation and characterization of the Ba(Zr,Ti)O<sub>3</sub> ceramics with relaxor properties”. *J Eur Ceram soc*, 27(2007) 4061.
- [20] Chen, K., Xu, G., Yang, D., Wang, X., & Li, J. Dielectric and piezoelectric properties of lead-free 0.95(K<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>)NbO<sub>3</sub>-0.005LiNbO<sub>3</sub> crystals grown by the Bridgman method. *J Appl Phys*, 101, (2007) 044103.
- [21] Wei YX, Jin CG, Zeng YM, Wang XT, Xu G, Wang XL. Polar order evolutions near The rhombohedral to pseudocubic and tetragonal to pseudocubic phase boundaries of the BiFeO<sub>3</sub>-BaTiO<sub>3</sub> system. *Materials*. 2015;8:8355-65.