

อภิธานนาการ

สัญญาเลขที่ R2562B059  
รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์



โครงการ อิทธิพลของการเติมคอปเปอร์ออกไซด์ต่อสมบัติของเซรามิก  
แบบเรียมเซอร์โคเนตไททานเนตที่เตรียมโดยวิธีเกลือหลอมเหลว



สำนักหอสมุด มหาวิทยาลัยนครสวรรค์
วันลงทะเบียน... 2.1 มี.ค. 2565
เลขทะเบียน... 1049767
เลขเรียกหนังสือ... 3 TP

ผู้วิจัย  
ศษ  
๖๑๖๕  
๒๕๖๓

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ชมพูนุช วรางคณากุล

สังกัดภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนครสวรรค์ จังหวัดพิษณุโลก

สนับสนุนโดยงบประมาณแผ่นดิน  
มหาวิทยาลัยนครสวรรค์

### กิตติกรรมประกาศ

โครงการวิจัยนี้ได้รับทุนสนับสนุนงบประมาณแผ่นดินมหาวิทยาลัยนเรศวร ประจำปีงบประมาณ 2562 ผู้ทำวิจัยขอขอบคุณเป็นอย่างสูงยิ่ง ทำให้การทำงานวิจัยสำเร็จลุล่วงไปด้วยดี

ขอขอบพระคุณ ศาสตราจารย์เกียรติคุณ ดร.ทวี ตันขศิริ ที่เล็งอำนาจความสะดวกในด้านสถานที่ อุปกรณ์และเครื่องมือในการทำวิจัย ณ ห้องปฏิบัติการวิจัยอิเล็กทรอนิกส์โทรเซรามิก คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ และขอขอบพระคุณ ศาสตราจารย์ ดร.กอบวุฒิ รุจิจนากุล ภาควิชาฟิสิกส์และวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ ที่ให้คำปรึกษาแนะนำทักษะในการทำงานวิจัย พร้อมให้การสนับสนุนในทุกด้าน จึงทำให้โครงการวิจัยนี้สำเร็จได้ด้วยดี

ขอขอบคุณ เจ้าหน้าที่ทุกท่าน ทั้งบุคคลที่มีส่วนเกี่ยวข้องกับโครงการวิจัยนี้ในห้องปฏิบัติการวิจัยอิเล็กทรอนิกส์โทรเซรามิก มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ และเจ้าหน้าที่ทุกท่านในภาควิชาฟิสิกส์ ในสำนักงานเลขานุการคณะของคณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนเรศวร ที่ช่วยอำนวยความสะดวกในด้านต่างๆ

หากมีข้อผิดพลาดประการใด ผู้วิจัยขออภัย และขอรับคำแนะนำ เพื่อนำไปปรับปรุงการทำงานวิจัยต่อไป

ชมพูนุช วรางคนากุล

สิงหาคม 2563

**บทคัดย่อ**

**รหัสโครงการ :** R2562B059

**ชื่อโครงการ :** อิทธิพลของการเติมคอปเปอร์ออกไซด์ต่อสมบัติของเซรามิกแบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนตที่เตรียมโดยวิธีเกลือหลอมเหลว

**ชื่อนักวิจัย :** ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ชมพูนุช วรวงคณากุล

ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนเรศวร จังหวัดพิษณุโลก

**E-mail Address :** chompoonuchp@nu.ac.th

**ระยะเวลาโครงการ :** 1 ปี (1 ตุลาคม 2561 – 30 กันยายน 2562)

สำหรับงานวิจัยเรื่องอิทธิพลของการเติมคอปเปอร์ออกไซด์ต่อสมบัติของเซรามิกแบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนตที่เตรียมโดยวิธีเกลือหลอมเหลว พบเงื่อนไขที่เหมาะสมในการเตรียมผงผลึกใน  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3$  มีอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์  $1000^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 3 ชั่วโมง นำผงผลึก  $\text{CuO}$  ผสมกับผงผลึก  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3$  โดยมีสัดส่วนเป็น  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3 + (x)\text{mol}\% \text{CuO}$  แปรค่าจำนวนโมลของ หรือ  $x = 0-2.0$  เพาซินเตอร์ ณ อุณหภูมิ  $1200, 1250$  และ  $1300^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ได้ทำการตรวจสอบสมบัติของเซรามิก  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3 + (x)\text{mol}\% \text{CuO}$  พบว่าเซรามิกทั้งหมดแสดงโครงสร้างแบบออร์ธอรอมบิกเพอรอฟสไกท์ เซรามิกที่มีสมบัติเหมาะสมที่จะนำไปประยุกต์ใช้งานมีคือเซรามิก  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3 + 2.0\text{mol}\% \text{CuO}$  เพาซินเตอร์ ณ อุณหภูมิ  $1250^\circ\text{C}$  มีความหนาแน่นมากที่สุด ( $5.57 \text{ g/cm}^3$ ) มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ณ อุณหภูมิห้อง วัดที่ความถี่  $1 \text{ kHz}$  เป็น 2687 ค่า การสูญเสียเนื่องจากความร้อนทางไดอิเล็กทริก  $0.01$  มีค่าความแข็งระดับจุลภาคแบบวิกเกอร์  $9.26 \text{ GPa}$  ซึ่งเป็นเงื่อนไขเหมาะสมที่จะนำมาประยุกต์ใช้งานทางด้านวัสดุไดอิเล็กทริกได้

**คำหลัก :** เซรามิกแบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนต, สารเจือคอปเปอร์ออกไซด์, ความหนาแน่น, สมบัติไดอิเล็กทริก, ความแข็งระดับจุลภาคแบบวิกเกอร์

## Abstract

---

**Project Code:** R2562B059

**Project Title:** Influence of CuO powders on properties of Ba(Zr<sub>0.05</sub>Ti<sub>0.95</sub>)O<sub>3</sub> ceramics prepared by molten salt method

**Researcher:** Assistant Professor Dr. Chompoonuch Warangkanagool

Department of Physics, Faculty of Science, Naresuan University, Phitsanulok

**E-mail Address:** chompoonuchp@nu.ac.th

**Project Period:** 1 Year (1 October 2018 – 30 September 2019)

In this research, influence of CuO powders on properties of Ba(Zr<sub>0.05</sub>Ti<sub>0.95</sub>)O<sub>3</sub> ceramics prepared by molten salt method were investigated. The optimum calcination of Ba(Zr<sub>0.05</sub>Ti<sub>0.95</sub>)O<sub>3</sub> powders was found at 1000°C for 3 h. The additive CuO and Ba(Zr<sub>0.05</sub>Ti<sub>0.95</sub>)O<sub>3</sub> powders were mixed with various molecular weight of CuO or x between 0–2.0 and sintered at 1200, 1250 and 1300°C for 2 h. The properties of Ba(Zr<sub>0.05</sub>Ti<sub>0.95</sub>)O<sub>3</sub> + (x)mol% CuO ceramics were investigated. It was found that, all of ceramics were found the orthorhombic perovskite phase. The optimum condition of ceramics for application present in Ba(Zr<sub>0.05</sub>Ti<sub>0.95</sub>)O<sub>3</sub> + 2.0mol% CuO ceramic sintered at 1250°C. It has the highest density (5.57 g/cm<sup>3</sup>), the dielectric constant is 2687 measured at room temperature and 1 kHz of frequency, the dielectric loss is 0.01 and the Vickers microhardness is 9.26 GPa.

**Keywords :** Ba(Zr<sub>0.05</sub>Ti<sub>0.95</sub>)O<sub>3</sub> ceramics, CuO additive, density, dielectric properties, Vickers microhardness.

## Executive Summary

สำหรับงานวิจัยเรื่องอิทธิพลของการเติมคอปเปอร์ออกไซด์ต่อสมบัติของเซรามิกแบเรียม เซอร์โคเนตไททาเนตที่เตรียมโดยวิธีเกลือหลอมเหลว พบเงื่อนไขที่เหมาะสมในการเตรียมผงผลึกใน  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3$  มีอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์  $1000^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 3 ชั่วโมง นำผงผลึก  $\text{CuO}$  ผสมกับผงผลึก  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3$  โดยมีสัดส่วนเป็น  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3 + (x)\text{mol}\% \text{CuO}$  แปรค่าจำนวนโมลของ หรือ  $x = 0-2.0$  เพาซินเตอร์ ณ อุณหภูมิ  $1200, 1250$  และ  $1300^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ได้ทำการตรวจสอบสมบัติของเซรามิก  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3 + (x)\text{mol}\% \text{CuO}$  พบว่าเซรามิกทั้งหมดแสดงโครงสร้างแบบออร์โธโรมบิกเพอรอฟสไกท์ เซรามิกที่มีสมบัติเหมาะสมที่จะนำไปประยุกต์ใช้งานมีคือเซรามิก  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3 + 2.0\text{mol}\% \text{CuO}$  เพาซินเตอร์ ณ อุณหภูมิ  $1250^\circ\text{C}$  มีความหนาแน่นมากที่สุด ( $5.57 \text{ g/cm}^3$ ) มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ณ อุณหภูมิห้อง วัดที่ความถี่  $1 \text{ kHz}$  เป็น 2687 ค่าการสูญเสียเนื่องจากความร้อนทางไดอิเล็กทริก 0.01 มีค่าความแข็งระดับจุลภาคแบบวิกเกอร์  $9.26 \text{ GPa}$  ซึ่งเป็นเงื่อนไขเหมาะสมที่จะนำมาประยุกต์ใช้งานทางด้านวัสดุไดอิเล็กทริกได้



## สารบัญเรื่อง

บทที่	สารบัญเรื่อง	หน้า
	กิตติกรรมประกาศ	ก
	บทคัดย่อภาษาไทย	ข
	บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ค
	Executive Summary	ง
	สารบัญเรื่อง	จ
	สารบัญตาราง	ช
	สารบัญรูป	ฉ
	คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อที่ใช้ในการวิจัย	ฐ
1	บทนำ	1
	วัตถุประสงค์ของโครงการโครงการวิจัย	2
	ขอบเขตโครงการวิจัย	2
	ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	2
2	ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	3
	2.1 อิเล็กโทรเซรามิก	3
	2.2 พิโซอิเล็กทริก	4
	2.3 เฟอร์โรอิเล็กทริก	6
	2.4 การบดย่อยแบบลูกบด	7
	2.5 แบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนต (Ba(Zr <sub>0.05</sub> Ti <sub>0.95</sub> )O <sub>3</sub> )	9
	2.6 คอปเปอร์ออกไซด์ (copper oxide, CuO)	10
	2.7 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	11
3	วิธีการวิจัย	13
	3.1 สารเคมี	13
	3.2 อุปกรณ์	13
	3.3 กระบวนการเตรียมผงผลึก Ba(Zr <sub>0.05</sub> Ti <sub>0.95</sub> )O <sub>3</sub> โดยวิธีเกลือหลอมเหลว	15
	3.4 กระบวนการเตรียมเซรามิก Ba(Zr <sub>0.05</sub> Ti <sub>0.95</sub> )O <sub>3</sub> + (x)mol% CuO	20
	3.5 การตรวจสอบเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์	26
	3.6 การตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคของเซรามิก Ba(Zr <sub>0.05</sub> Ti <sub>0.95</sub> )O <sub>3</sub> + (x)mol% CuO	28

## สารบัญเรื่อง (ต่อ)

บทที่		หน้า
	3.7 การตรวจสอบค่าความหนาแน่น	30
	3.8 การศึกษาค่าคงที่ไดอิเล็กทริก และการสูญเสียเนื่องจากความร้อนทางไดอิเล็กทริก	31
	3.9 การศึกษาสมบัติเชิงกลของเซรามิก $(1-x)\text{NaCu}_3\text{Ti}_3\text{NbO}_{12}-(x)\text{BaTiO}_3$	33
4	ผลการวิจัย และอภิปรายผลการวิจัย	35
	4.1 ผลการตรวจสอบโครงสร้างเฟสของผงผลึก $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3$ ที่แปรอุณหภูมิการเผาแคลไซน์	35
	4.2 ผลการตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคของผงผลึก $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3$ ที่แปรอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์	36
	4.3 ผลการตรวจสอบโครงสร้างเฟสของเซรามิก $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3 + (x)\text{mol}\% \text{CuO}$	39
	4.4 ผลการตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคของเซรามิก $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3 + (x)\text{mol}\% \text{CuO}$	42
	4.5 ความหนาแน่นของเซรามิก $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3 + (x)\text{mol}\% \text{CuO}$	45
	4.6 ผลการศึกษาค่าคงที่ไดอิเล็กทริก และการสูญเสียเนื่องจากความร้อนทางไดอิเล็กทริกของเซรามิก $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3 + (x)\text{mol}\% \text{CuO}$	50
	4.7 ผลการศึกษาค่าความแข็งระดับจุลภาคแบบวิกเกอร์ของเซรามิก $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3 + (x)\text{mol}\% \text{CuO}$	57
5	สรุปผลการทดลอง และข้อเสนอแนะ	68
	5.1 สรุปผลการทดลอง	65
	5.2 ข้อเสนอแนะ	66
	เอกสารอ้างอิง	67
	Output ที่ได้จากโครงการ	69
	ภาคผนวก	70

## สารบัญตาราง

ตาราง		หน้า
4.1	ความหนาแน่นของเซรามิก $Ba(Zr_{0.05},Ti_{0.95})O_3 + (x)mol\% CuO$ เมื่อ $x = 0-2.0$ เพาซินเตอร์ ณ อุณหภูมิ $1200^{\circ}C$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง	45
4.2	ความหนาแน่นของเซรามิก $Ba(Zr_{0.05},Ti_{0.95})O_3 + (x)mol\% CuO$ เมื่อ $x = 0-2.0$ เพาซินเตอร์ ณ อุณหภูมิ $1250^{\circ}C$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง	46
4.3	ความหนาแน่นของเซรามิก $Ba(Zr_{0.05},Ti_{0.95})O_3 + (x)mol\% CuO$ เมื่อ $x = 0-2.0$ เพาซินเตอร์ ณ อุณหภูมิ $1300^{\circ}C$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง	47
4.4	ความหนาแน่นของเซรามิก $Ba(Zr_{0.05},Ti_{0.95})O_3 + (x)mol\% CuO$ เมื่อ $x = 0-2.0$ เพาซินเตอร์ ณ อุณหภูมิ $1200-1300^{\circ}C$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง	48
4.5	ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ( $\epsilon_r$ ) และค่าการสูญเสียเนื่องจากความร้อนทางไดอิเล็กทริก ( $\tan\delta$ ) ของเซรามิก $Ba(Zr_{0.05},Ti_{0.95})O_3 + (x)mol\% CuO$ เมื่อ $x = 0-2.0$ เพาซินเตอร์ ณ อุณหภูมิ $1200^{\circ}C$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง วัดที่ความถี่ 1 kHz ณ อุณหภูมิห้อง	50
4.6	ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ( $\epsilon_r$ ) และค่าการสูญเสียเนื่องจากความร้อนทางไดอิเล็กทริก ( $\tan\delta$ ) ของเซรามิก $Ba(Zr_{0.05},Ti_{0.95})O_3 + (x)mol\% CuO$ เมื่อ $x = 0-2.0$ เพาซินเตอร์ ณ อุณหภูมิ $1250^{\circ}C$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง วัดที่ความถี่ 1 kHz ณ อุณหภูมิห้อง	52
4.7	ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ( $\epsilon_r$ ) และค่าการสูญเสียเนื่องจากความร้อนทางไดอิเล็กทริก ( $\tan\delta$ ) ของเซรามิก $Ba(Zr_{0.05},Ti_{0.95})O_3 + (x)mol\% CuO$ เมื่อ $x = 0-2.0$ เพาซินเตอร์ ณ อุณหภูมิ $1300^{\circ}C$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง วัดที่ความถี่ 1 kHz ณ อุณหภูมิห้อง	53
4.8	ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ( $\epsilon_r$ ) และค่าการสูญเสียเนื่องจากความร้อนทางไดอิเล็กทริก ( $\tan\delta$ ) ของเซรามิก $Ba(Zr_{0.05},Ti_{0.95})O_3 + (x)mol\% CuO$ เมื่อ $x = 0-2.0$ เพาซินเตอร์ ณ อุณหภูมิ $1200-1300^{\circ}C$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง วัดที่ความถี่ 1 kHz ณ อุณหภูมิห้อง	55
4.9	ค่าความแข็งระดับจุลภาคแบบวิกเกอร์ของเซรามิก $Ba(Zr_{0.05},Ti_{0.95})O_3 + (x)mol\% CuO$ เมื่อ $x = 0-2.0$ เพาซินเตอร์ ณ อุณหภูมิ $1200^{\circ}C$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง	58



## สารบัญตาราง (ต่อ)

ตาราง		หน้า
4.10	ค่าความแข็งระดับจุลภาคแบบวิกเกอร์ของเซรามิก $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3 + (x)\text{mol}\% \text{CuO}$ เมื่อ $x = 0-2.0$ เพาซินเตอร์ ณ อุณหภูมิ $1250^\circ\text{C}$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง	59
4.11	ค่าความแข็งระดับจุลภาคแบบวิกเกอร์ของเซรามิก $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3 + (x)\text{mol}\% \text{CuO}$ เมื่อ $x = 0-2.0$ เพาซินเตอร์ ณ อุณหภูมิ $1300^\circ\text{C}$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง	61
4.12	ค่าความแข็งระดับจุลภาคแบบวิกเกอร์ของเซรามิก $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3 + (x)\text{mol}\% \text{CuO}$ เมื่อ $x = 0-2.0$ เพาซินเตอร์ ณ อุณหภูมิ $1200-1300^\circ\text{C}$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง	62



## สารบัญรูป

รูปที่		หน้า
2.1	การแบ่งกลุ่มของวัสดุใน 32 กลุ่ม	4
2.2	ปรากฏการณ์โพซิทีฟอิเล็กทริกในวัสดุ (ก) แบบตรง (ข) แบบผันกลับ	5
2.3	ความสัมพันธ์ระหว่างโพลาริเซชันและสนามไฟฟ้าของสารเฟอร์โรอิเล็กทริก	7
2.4	ขนาดอนุภาคที่ได้ต่อเวลาในการบด	8
2.5	ลักษณะการหมุนของหม้อบด และการเคลื่อนที่ของลูกบด	8
2.6	สัมประสิทธิ์โพซิทีฟอิเล็กทริก ( $d_{33}$ ) และค่าสัมประสิทธิ์การเปลี่ยนแปลงพลังงานกลเป็นไฟฟ้าและพลังงานไฟฟ้าเป็นกล ( $k_p$ ) ของเซรามิก BZT ที่มีปริมาณ Zr ต่างๆ กัน เฝ้าซินเตอร์ ณ อุณหภูมิ 1400°C	10
3.1	เตาอบไฟฟ้า	16
3.2	เครื่องชั่งสารความละเอียดทศนิยม 4 ตำแหน่ง (0.0001 กรัม)	16
3.3	แท่นหมุนพร้อมมอเตอร์สำหรับหมุนกระป๋อง เพื่อบดย่อยผสมสารแบบ Ball milling	17
3.4	เตาแผ่นให้ความร้อนแบบมีเครื่องคนสารด้วยแม่เหล็ก	17
3.5	เตาไฟฟ้าอุณหภูมิสูงสำหรับเผาแคลไซน์	18
3.6	แผนภาพการเผาแคลไซน์	18
3.7	แผนผังการเตรียมผงผลึก $Ba(Zr_{0.05},Ti_{0.95})O_3$ โดยวิธีเกลือหลอมเหลว แปรค่าอุณหภูมิในการเผา แคลไซน์ ตั้งแต่ 600-1100°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง	19
3.8	แม่พิมพ์โลหะ	20
3.9	เครื่องอัดระบบไฮโดรลิก	21
3.10	การจัดเรียงชิ้นงาน $Ba(Zr_{0.05},Ti_{0.95})O_3 + (x)mol\% CuO$ บนถาดอะลูมินา	21
3.11	แผนผังการเผาเพื่อกำจัด PVA	22
3.12	การจัดเรียงชิ้นงาน $Ba(Zr_{0.05},Ti_{0.95})O_3 + (x)mol\% CuO$ ในถ้วยอะลูมินา สำหรับการเผาซินเตอร์	22
3.13	เตาเผาไฟฟ้าอุณหภูมิสูง สำหรับเผาซินเตอร์	23
3.14	แผนภาพการเผาซินเตอร์	23
3.15	เครื่องอัลตราโซนิก	24
3.16	แผนผังการเตรียมและตรวจสอบสมบัติของเซรามิก $Ba(Zr_{0.05},Ti_{0.95})O_3 + (x)mol\% CuO$	25

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่		หน้า
3.17	การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์จากระนาบของอะตอม	26
3.18	หลักการตรวจสอบเฟสด้วยเทคนิค XRD และตัวอย่างรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์	27
3.19	เครื่อง X-ray diffractometer รุ่น X'Pert บริษัท Philips	28
3.20	เครื่อง Sputter coater รุ่น SC7620	29
3.21	กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด บริษัท LEO รุ่น 1455VP	29
3.22	เครื่องซังดิจิตอลต่อพ่วงกับอุปกรณ์วัดความหนาแน่น	30
3.23	จานหมุนสำหรับขีดสารตัวอย่าง	32
3.24	ดิจิตอลเวอร์เนียร์เนียคาลิเปอร์	32
3.25	แผนภาพการเผาทำซ้ำของชิ้นงานเพื่อให้การเงินติดกับชิ้นงาน	32
3.26	เครื่อง Precision LCR meter รุ่น E 4980 A	33
3.27	เครื่องวัดค่าความแข็งจุลภาค (microhardness tester)	34
4.1	รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงผลึก $Ba(Zr_{0.05},Ti_{0.95})O_3$ ที่ยังไม่เผาแคลไซน์ และที่เผาแคลไซน์ ณ อุณหภูมิ 600–1100°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ด้วยอัตราการให้ความร้อน 5°C/นาที	35
4.2	ภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราดของผงผลึก $Ba(Zr_{0.05},Ti_{0.95})O_3$ ที่ยังไม่เผาแคลไซน์ และที่เผาแคลไซน์ ณ อุณหภูมิ 600–1100°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ด้วยอัตราการให้ความร้อน 5°C/นาที (ก) ยังไม่เผาแคลไซน์ (ข) 600°C (ค) 700°C (ง) 800°C (จ) 900°C (ฉ) 1000°C และ (ช) 1100°C	36
4.3	รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิก $Ba(Zr_{0.05},Ti_{0.95})O_3 + (x)mol\% CuO$ เมื่อ $x = 0-2.0$ เพาซินเตอร์ ณ อุณหภูมิ 1200°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ด้วยอัตราการให้ความร้อน 5°C/นาที	39
4.4	รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิก $Ba(Zr_{0.05},Ti_{0.95})O_3 + (x)mol\% CuO$ เมื่อ $x = 0-2.0$ เพาซินเตอร์ ณ อุณหภูมิ 1250°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ด้วยอัตราการให้ความร้อน 5°C/นาที	40
4.5	รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิก $Ba(Zr_{0.05},Ti_{0.95})O_3 + (x)mol\% CuO$ เมื่อ $x = 0-2.0$ เพาซินเตอร์ ณ อุณหภูมิ 1300°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ด้วยอัตราการให้ความร้อน 5°C/นาที	40

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่		หน้า
4.6	ภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราดของเซรามิก $Ba(Zr_{0.05}Ti_{0.95})O_3 + (x)mol\% CuO$ เพาซินเตอร์ ณ อุณหภูมิ $1200^{\circ}C$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ด้วยอัตราการให้ความร้อน $5^{\circ}C/นาท$ โดยที่ (ก) $x = 0$ (ข) $x = 1.0$ (ค) $x = 1.2$ (ง) $x = 1.4$ และ (จ) $x = 2.0$	42
4.7	ภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราดของเซรามิก $Ba(Zr_{0.05}Ti_{0.95})O_3 + (x)mol\% CuO$ เพาซินเตอร์ ณ อุณหภูมิ $1250^{\circ}C$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ด้วยอัตราการให้ความร้อน $5^{\circ}C/นาท$ โดยที่ (ก) $x = 0$ (ข) $x = 1.0$ (ค) $x = 1.2$ (ง) $x = 1.4$ และ (จ) $x = 2.0$	43
4.8	ภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราดของเซรามิก $Ba(Zr_{0.05}Ti_{0.95})O_3 + (x)mol\% CuO$ เพาซินเตอร์ ณ อุณหภูมิ $1300^{\circ}C$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ด้วยอัตราการให้ความร้อน $5^{\circ}C/นาท$ โดยที่ (ก) $x = 0$ (ข) $x = 1.0$ (ค) $x = 1.2$ (ง) $x = 1.4$ และ (จ) $x = 2.0$	44
4.9	ความหนาแน่นของเซรามิก $Ba(Zr_{0.05}Ti_{0.95})O_3 + (x)mol\% CuO$ เพาซินเตอร์ ณ อุณหภูมิ $1200^{\circ}C$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง	46
4.10	ความหนาแน่นของเซรามิก $Ba(Zr_{0.05}Ti_{0.95})O_3 + (x)mol\% CuO$ เพาซินเตอร์ ณ อุณหภูมิ $1250^{\circ}C$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง	47
4.11	ความหนาแน่นของเซรามิก $Ba(Zr_{0.05}Ti_{0.95})O_3 + (x)mol\% CuO$ เพาซินเตอร์ ณ อุณหภูมิ $1300^{\circ}C$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง	48
4.12	ความหนาแน่นของเซรามิก $Ba(Zr_{0.05}Ti_{0.95})O_3 + (x)mol\% CuO$ เมื่อ $x = 0-2.0$ เพาซินเตอร์ ณ อุณหภูมิ $1200-1300^{\circ}C$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง	49
4.13	ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ( $\epsilon_r$ ) และค่าการสูญเสียเนื่องจากความร้อนทางไดอิเล็กทริก ( $\tan\delta$ ) ของเซรามิก $Ba(Zr_{0.05}Ti_{0.95})O_3 + (x)mol\% CuO$ เมื่อ $x = 0-2.0$ เพาซินเตอร์ ณ อุณหภูมิ $1200^{\circ}C$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง วัดที่ความถี่ 1 kHz ณ อุณหภูมิห้อง	51
4.14	ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ( $\epsilon_r$ ) และค่าการสูญเสียเนื่องจากความร้อนทางไดอิเล็กทริก ( $\tan\delta$ ) ของเซรามิก $Ba(Zr_{0.05}Ti_{0.95})O_3 + (x)mol\% CuO$ เมื่อ $x = 0-2.0$ เพาซินเตอร์ ณ อุณหภูมิ $1250^{\circ}C$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง วัดที่ความถี่ 1 kHz ณ อุณหภูมิห้อง	52

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่		หน้า
4.15	ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ( $\epsilon_r$ ) และค่าการสูญเสียเนื่องจากความร้อนทางไดอิเล็กทริก ( $\tan\delta$ ) ของเซรามิก $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3 + (x)\text{mol}\%$ CuO เมื่อ $x = 0-2.0$ เพาซินเตอร์ ณ อุณหภูมิ $1300^\circ\text{C}$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง วัดที่ความถี่ 1 kHz ณ อุณหภูมิห้อง	54
4.16	ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของเซรามิก $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3 + (x)\text{mol}\%$ CuO เมื่อ $x = 0-2.0$ เพาซินเตอร์ ณ อุณหภูมิ $1200-1300^\circ\text{C}$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง วัดที่ความถี่ 1 kHz ณ อุณหภูมิห้อง	56
4.17	ค่าการสูญเสียเนื่องจากความร้อนทางไดอิเล็กทริกของเซรามิก $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3 + (x)\text{mol}\%$ CuO เมื่อ $x = 0-2.0$ เพาซินเตอร์ ณ อุณหภูมิ $1200-1300^\circ\text{C}$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง วัดที่ความถี่ 1 kHz ณ อุณหภูมิห้อง	56
4.18	ค่าความแข็งระดับจุลภาคแบบวิกเกอร์ของเซรามิก $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3 + (x)\text{mol}\%$ CuO เพาซินเตอร์ ณ อุณหภูมิ $1200^\circ\text{C}$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง	58
4.19	ค่าความแข็งระดับจุลภาคแบบวิกเกอร์ของเซรามิก $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3 + (x)\text{mol}\%$ CuO เพาซินเตอร์ ณ อุณหภูมิ $1250^\circ\text{C}$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง	60
4.20	ค่าความแข็งระดับจุลภาคแบบวิกเกอร์ของเซรามิก $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3 + (x)\text{mol}\%$ CuO เพาซินเตอร์ ณ อุณหภูมิ $1300^\circ\text{C}$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง	61
4.21	ค่าความแข็งระดับจุลภาคแบบวิกเกอร์ของเซรามิก $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3 + (x)\text{mol}\%$ CuO เพาซินเตอร์ ณ อุณหภูมิ $1200-1300^\circ\text{C}$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง	63

### คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อที่ใช้ในงานวิจัย

$\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3$  หรือ BZT คือ สารประกอบเซรามิกแบเรียมเซอร์โคเนตไททานेट

XRD คือ การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์

SEM คือ กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

$\epsilon_r$  คือ ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก

$\tan\delta$  คือ ค่าการสูญเสียเนื่องจากความร้อนทางไดอิเล็กทริก



# บทที่ 1

## บทนำ

ปัจจุบันวัสดุพิโซอิเล็กทริกได้รับความนิยมนำไปประยุกต์ใช้อย่างแพร่หลายในอุตสาหกรรมหลายประเภทเนื่องจากเป็นวัสดุที่มีความโดดเด่น นั่นคือสามารถเปลี่ยนพลังงานกลเป็นพลังงานไฟฟ้า หรือเปลี่ยนพลังงานไฟฟ้าเป็นพลังงานกลได้ เซรามิกพิโซอิเล็กทริกมีอยู่หลายกลุ่มด้วยกันซึ่งกลุ่มที่ได้รับความนิยมนำไปประยุกต์ใช้มากที่สุด ได้แก่กลุ่มที่มีออกไซด์ของตะกั่วเป็นองค์ประกอบหลัก เช่นเซรามิกเลดเซอร์โคเนตไททาเนต ( $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ : PZT) อย่างไรก็ตามการที่มีออกไซด์ของตะกั่วเป็นองค์ประกอบหลักของวัสดุประเภทนี้ก่อให้เกิดปัญหาหลายประการทั้งในการผลิตและการใช้งาน [1] ดังนั้นนักวิทยาศาสตร์จึงมุ่งที่จะวิจัยเซรามิกที่ไม่มีสารตะกั่ว เพื่อลดการสร้างมลภาวะให้แก่สิ่งแวดล้อมทั้งขั้นตอนกระบวนการผลิต และการใช้งาน เซรามิกที่ไร้สารตะกั่วจึงเป็นที่นิยมทำการวิเคราะห์วิจัยกันมากขึ้น เซรามิกที่เป็นตัวพื้นฐานเด่นๆ จึงมี โดย  $\text{BaTiO}_3$  หรือ BT เป็นฐาน [2-4] เนื่องจากแบเรียมไททาเนต (BT) มีสมบัติเป็นสารเฟอร์โรอิเล็กทริกที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูง มีการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกต่ำ มีความสามารถในการกักเก็บประจุสูง เป็นฉนวนทางไฟฟ้า และมีความเสถียรต่อการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ [5]

แบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนต ( $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ : BZT) เป็นวัสดุไดอิเล็กทริกที่มีข้อดี คือปราศจากองค์ประกอบของสารตะกั่วที่เป็นพิษ มีค่าพิโซอิเล็กทริก ( $d_{33}$ ) กับค่าสัมประสิทธิ์การเปลี่ยนพลังงานกลเป็นไฟฟ้า ( $k_p$ ) ที่สูง สำหรับ CuO มีมากในธรรมชาติ ไม่เป็นสารพิษ และมีสภาพการนำไฟฟ้าเป็นได้ทั้งชนิดพีและเอ็น เป็นผลให้มีการนำ CuO มาประยุกต์ใช้งานในด้านต่างๆ เช่นสารกึ่งตัวนำยิ่งยวดที่อุณหภูมิสูง และประยุกต์เป็นขั้วตัวนำไฟฟ้าโปร่งแสงชนิดพี เป็นต้น การเตรียมผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนตโดยวิธีสถานะของแข็งแบบดั้งเดิมนั้นยังมีการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิถึง  $1250^\circ\text{C}$  ซึ่งยังต้องใช้พลังงานที่สูงอยู่ และจากการศึกษาการเตรียมผงผลึกของสารเฟอร์โรอิเล็กทริกโดยวิธีเกลือหลอมเหลว [6] ได้ช่วยลดอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ได้

ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงมุ่งศึกษาการเตรียมเซรามิกของแบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนตที่เติมปริมาณ CuO ลงไป สูตร  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3+(x)\text{mol}\% \text{CuO}$  หรือ  $\text{BZT}+(x)\text{mol}\% \text{CuO}$  โดยใช้วิธีเตรียมผงผลึกแบบเกลือหลอมเหลว เพื่อศึกษาโครงสร้างเฟสและโครงสร้างจุลภาค สมบัติทางกายภาพ สมบัติทางไดอิเล็กทริกและสมบัติเชิงกล

### วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย

1. เพื่อศึกษาวิธีการเตรียมผงผลึก  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3$  โดยวิธีเกลือหลอมเหลว
2. เพื่อศึกษาวิธีการเตรียมเซรามิก  $\text{BZT}+(x)\text{mol}\% \text{CuO}$
3. เพื่อศึกษาโครงสร้างเฟส โครงสร้างจุลภาค สมบัติทางกายภาพ สมบัติทางไดอิเล็กทริกและสมบัติเชิงกลของเซรามิก  $\text{BZT}+(x)\text{mol}\% \text{CuO}$

### ขอบเขตของโครงการวิจัย

1. เตรียมผงผลึก  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3$  ด้วยวิธีเกลือหลอมเหลว พร้อมทั้งหาเงื่อนไขที่เหมาะสมในแคลไซน์
2. เตรียมเซรามิก  $\text{BZT}+(x)\text{mol}\% \text{CuO}$  โดยการแปรค่า  $x = 0-2\text{ mol}\%$  และเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ  $1200-1300^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง
3. ศึกษาโครงสร้างเฟสของผงผลึกและเซรามิกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD)
4. ศึกษาโครงสร้างจุลภาคของผงผลึกเซรามิกด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)
5. ศึกษาสมบัติทางกายภาพของเซรามิก  $\text{BZT}+(x)\text{mol}\% \text{CuO}$
6. ศึกษาสมบัติทางไดอิเล็กทริกของเซรามิก  $\text{BZT}+(x)\text{mol}\% \text{CuO}$
7. ศึกษาสมบัติเชิงกลของเซรามิก  $\text{BZT}+(x)\text{mol}\% \text{CuO}$

### ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. สร้างองค์ความรู้ใหม่ที่เป็นพื้นฐานในการพัฒนาบุคลากร นิสิต และหน่วยงานให้คุ้นเคยและเข้าใจงานวิจัยทางด้าน อิเล็กโทรเซรามิก
2. มีการเผยแพร่ผลงานในวารสารในประเทศ หรือนำเสนอผลงานทั้งระดับชาติและระดับนานาชาติ
3. นำผลการวิจัยที่ได้ สอดแทรกในบทเรียนเพื่อเป็นองค์ความรู้ใหม่ และเป็นพื้นฐานความรู้ให้แก่นิสิตสาขาวิชาฟิสิกส์ประยุกต์ทางด้านวัสดุศาสตร์นำไปต่อยอด เพื่อเป็นแนวทางในการทำวิจัยต่อไป



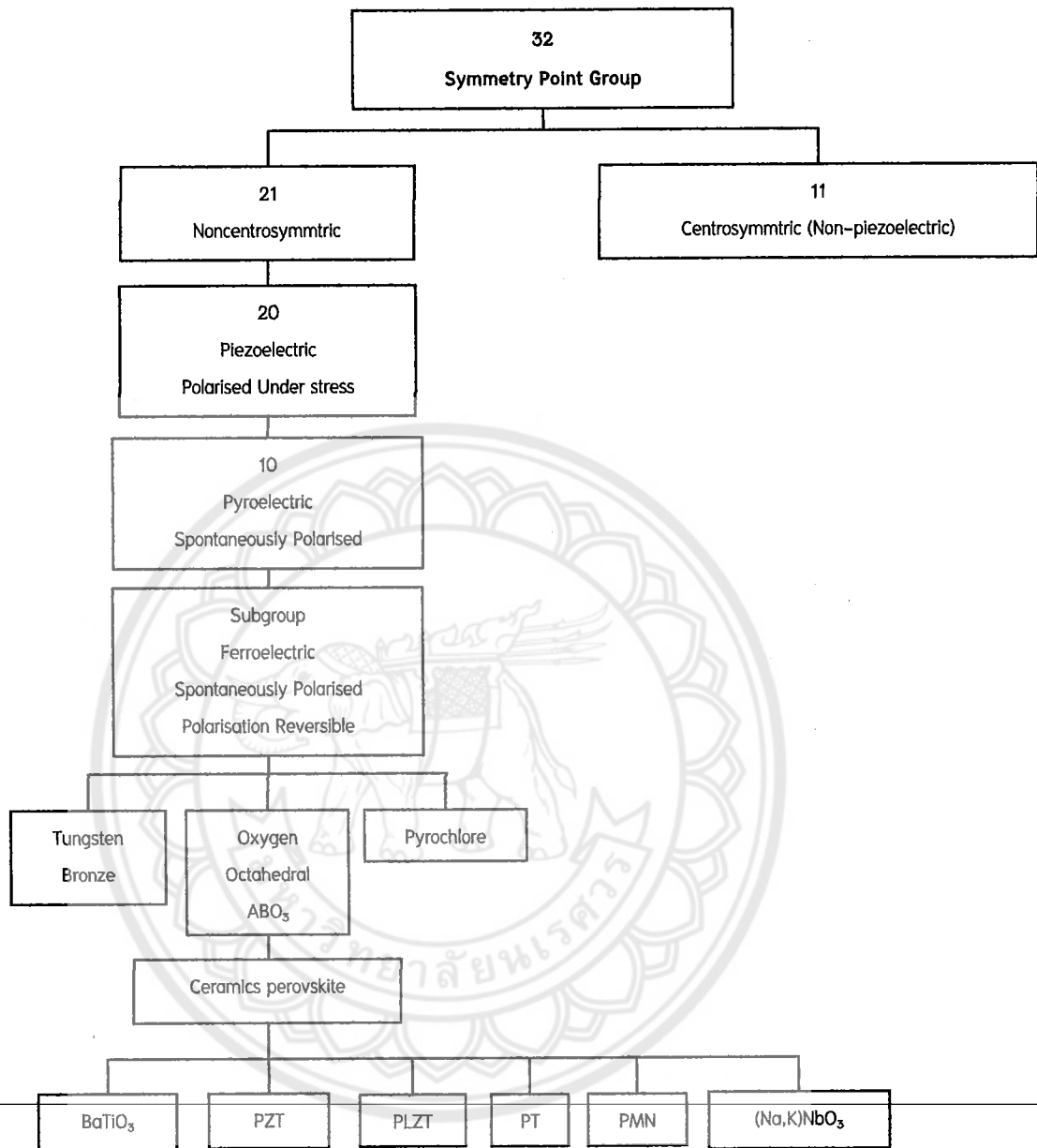
## บทที่ 2

### ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

#### 2.1 อิเล็กโทรเซรามิก (Electroceramics)

อิเล็กโทรเซรามิก เป็นวัสดุที่อยู่ในกลุ่มเซรามิกขั้นสูง (advanced ceramics) ที่มุ่งเน้นเรื่องสมบัติทางไฟฟ้าและแม่เหล็กเป็นหลัก ตัวอย่างเซรามิกในกลุ่มนี้คือเซรามิกพิโซอิเล็กทริก เช่น เซรามิกเลดเซอร์โคเนตไทเทเนต (lead zirconatetitanate,  $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ ) สำหรับใช้ทำอุปกรณ์โซนาร์ใต้น้ำ ทำหน้าเป็นทั้งตัวให้กำเนิดและตรวจจับสัญญาณ เซรามิกไดอิเล็กทริก เช่น แบเรียมไทเทเนต (barium titanate,  $\text{BaTiO}_3$ ) สำหรับใช้ทำตัวเก็บประจุไฟฟ้า และเซรามิกแม่เหล็ก (magnetic ceramics) เช่น เฟอร์ไรต์ (ferrite,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) ซึ่งใช้เป็นวัสดุบันทึกข้อมูลเป็นต้น

ระบบผลึกของวัสดุเป็นปัจจัยกำหนดสมบัติของอิเล็กโทรเซรามิกนักผลึกศาสตร์จึงแบ่งผลึกเป็น 32 กลุ่มแยกออกเป็น 2 ประเภทคือพวกที่มีศูนย์กลางของลักษณะสมมาตร (centrosymmetric) มี 11 กลุ่มและพวกที่ไม่มีสมมาตรของศูนย์กลาง (non centro-symmetric) มี 21 กลุ่ม โดยพบว่ามี 20 กลุ่มเป็นพวกพิโซอิเล็กทริก และมี 10 กลุ่มจาก 20 กลุ่มนี้เป็นพวกไพโรอิเล็กทริก (pyroelectric) ซึ่งวัสดุจะเกิดโพลาไรเซชันแบบถาวรในช่วงอุณหภูมิหนึ่งๆ โดยพบว่าวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกนั้นเป็นกลุ่มย่อยของสารไพโรอิเล็กทริกดังรูป 2.1 เนื่องจากการไม่มีสมมาตรของศูนย์กลางเป็นสภาวะสำคัญทำให้เกิดพิโซอิเล็กทริกเนื่องจากแรงกลที่ให้กับวัสดุเป็นแบบไม่มีสมมาตรของศูนย์กลาง และไม่สามารถทำให้เกิดการโพลาไรเซชัน เช่น การเกิดโพลาไรเซชันแบบเวกเตอร์ (vector-quality-like-polarization) นอกจากนี้ว่าวัสดุนั้นจะไม่มีสมมาตรของศูนย์กลางอยู่เอง ซึ่งทำให้ผลรวมของการเคลื่อนที่ของประจุบวกและลบสามารถสร้างไดโพลไฟฟ้า (electric dipole) หรือที่เรียกว่าเกิดโพลาไรเซชัน (polarization) ในวัสดุไพโรอิเล็กทริกพัฒนาการเกิดโพลาไรเซชันด้วยตัวเอง และทำให้เกิดสภาพมีขั้วถาวรในโครงสร้างการเกิดโพลาไรเซชันนี้มีการเปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิ ดังนั้นจึงเรียกว่าสภาพไพโรอิเล็กทริกซึ่งหมายถึงสภาพที่มีแกนขั้วแบบเฉพาะภายในระบบผลึกค่าไดโพลโมเมนต์ (dipole moment) ทั้งหมดแปรผันกับอุณหภูมิ ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงเครื่องหมายของกระแสที่ได้จากผลึกส่วนวัสดุชนิดเฟอร์โรอิเล็กทริกนั้นจะคล้ายกับวัสดุไพโรอิเล็กทริกในด้านสามารถเกิดขั้วได้เอง ดังนั้นจึงแยกวัสดุไพโรอิเล็กทริกออกจากสารอื่นคือสามารถเกิดโพลาไรเซชันเองได้ และโพลาไรเซชันสามารถสลับทิศทางได้

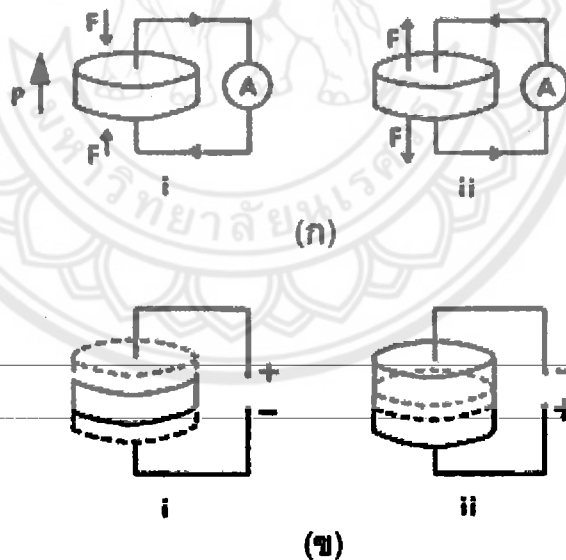


รูป 2.1 การแบ่งกลุ่มของวัสดุใน 32 กลุ่ม [7]

## 2.2 พิโซอิเล็กทริก (Piezoelectric)

ในปี ค.ศ. 1880 ชองส์ และปีแอร์ คูรี (Jacques and Pierre Curie) ได้ค้นพบปรากฏการณ์พิโซอิเล็กทริก (piezoelectric effect) ในผลึกของสารเชิงเดี่ยว (single crystal compound) เช่นควอตซ์ (quartz), ซิงค์เบลน (zincblende) และทัวร์มาลีน (tourmaline) คำว่า “พิโซอิเล็กทริก” มาจากภาษากรีกซึ่งแปลว่ากด ดังนั้นปรากฏการณ์พิโซอิเล็กทริกจึงเป็นปรากฏการณ์ที่แสดงถึงการสร้างประจุไฟฟ้าให้เกิดขึ้นอันเป็นผลมาจากแรงกดอัดเชิงกล

(mechanical force) หรืออีกนัยหนึ่งคือ เป็นปรากฏการณ์ที่ใช้เรียกการเกิดกระบวนการแยก  
 ชั่วไฟฟ้า (electric polarization) ขึ้นในวัสดุเมื่อได้รับความเครียดเชิงกล (mechanical strain) ซึ่ง  
 การแยกชั่วไฟฟ้าที่เกิดขึ้นนี้ จะเป็นสัดส่วนกับความเครียดที่วัสดุนั้นได้รับไม่สามารถเกิดการ  
 โพลาริเซชันได้ด้วยตัวเองเหมือนกับวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริก และโพลาริเซชันที่วัสดุได้รับ  
 ทรานส์เฟอร์ได้ 2 แบบ คือ ถูกแรงกลมากระทำให้เกิดความเค้น (stress) ขึ้น เช่นแรงกดหรือแรงอัด  
 จะส่งผลให้เกิดการแยกชั่วไฟฟ้า และเกิดการสะสมของประจุบวก และลบบนผิวของวัสดุโดย  
 เรียกปรากฏการณ์แบบนี้ว่า ปรากฏการณ์ตรง (direct effect) ส่วนผิวด้านไหนของวัสดุจะมี  
 ประจุบวก หรือลบขึ้นกับแรงเค้นที่ให้เข้าไปกับวัสดุว่าเป็นแบบแรงดึง (tensile stress) หรือแรง  
 กด (compressive stress) ในทำนองกลับกัน เมื่อสารได้รับสนามไฟฟ้าทำให้เกิดการยึดหดตัวคือ  
 ปรากฏการณ์ย้อนกลับ (converse effect) หรือปรากฏการณ์มอเตอร์ (motor effect) ดังรูป 2.2  
 จากปรากฏการณ์ข้างต้นนี้ พบว่าปริมาณของโพลาริเซชันจะขึ้นกับขนาดของความเค้นที่ให้กับ  
 สารและประจุไฟฟ้าที่เกิดขึ้นจะมีค่าขึ้นอยู่กับชนิดของแรงที่กระทำเช่นเป็นแรงกดหรือแรงดึงเป็น  
 ต้น [8, 9]



รูป 2.2 ปรากฏการณ์ไพโซอิเล็กทริกในวัสดุ (ก) แบบตรง (ข) แบบผกผัน

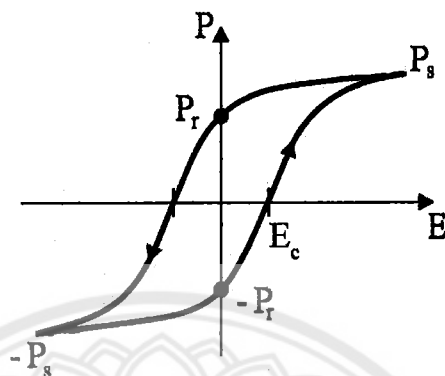
สมบัติดังกล่าวอาจจะพบในสารไพโซอิเล็กทริกเซรามิก ซึ่งก็คือเฟอร์โรอิเล็กทริกที่ผ่าน  
 การทำขั้ว (Poling) คือการให้สนามไฟฟ้ากระแสตรงให้ชั่วไฟฟ้าที่เรียงตัวกันในทิศทางต่างๆ ใน  
 ทหลายๆ เกรนนั้น ให้หันไปในทิศทางเดียวกัน ซึ่งความสมบูรณ์ของการทำขั้วขึ้นอยู่กับโครงสร้าง  
 ของวัสดุได้ด้วย เช่นเฟสเตตระโกนอลทำได้ถึงร้อยละ 83 เฟสโรมโบฮีดรอลร้อยละ 86 และ

สำหรับเฟสออร์โธโรมบิกนั้นมากกว่าร้อยละ 91 ซึ่งเป็นค่าที่สูงเมื่อเทียบกับค่าที่ได้จากผลึกเดี่ยวหรือโดเมนเดี่ยว (single domain) ซึ่งถือว่าเป็นวัสดุให้ค่าทางพิโซอิเล็กทริก และค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่ดีที่สุด กล่าวคือเซรามิกทุกชนิดที่ผ่านกระบวนการเผาซินเตอร์แล้วจะมีสภาพโดยรวมมีสมบัติเหมือนกันทุกทิศทาง (isotropic) เมื่อผ่านการทำซ้ำทำให้วัสดุนั้นเป็นทั้งสารเฟอร์โรอิเล็กทริกและเป็นสารพิโซอิเล็กทริกด้วยเช่นกัน

### 2.3 เฟอร์โรอิเล็กทริก (Ferroelectrics) [8]

สารเฟอร์โรอิเล็กทริก (ferroelectrics) จัดอยู่ในผลึกประเภทพวกที่ไม่มีสมมาตรของศูนย์กลาง (non centro-symmetric) โดยมี 21 กลุ่ม พบว่ามี 20 กลุ่ม เป็นพวกพิโซอิเล็กทริก ดังนั้นจึงกล่าวได้ว่าวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกจะเป็นสารพิโซอิเล็กทริก แต่วัสดุพิโซอิเล็กทริกไม่จำเป็นต้องเป็นสารเฟอร์โรอิเล็กทริก สามารถเกิดโพลาริเซชันเกิดขึ้นได้เอง (spontaneous polarization) ในวัสดุนั้นคือข้อไฟฟ้ามีการจัดเรียงไปในทิศทางเดียวกัน ถึงแม้จะไม่มีสนามมากระทำก็ตาม ทั้งนี้เนื่องจากข้อไฟฟ้าที่เกิดขึ้นภายในวัสดุสามารถส่งแรงที่มีขนาดสูงมากพอที่จะทำให้ข้อไฟฟ้าที่อยู่ใกล้เคียงจัดเรียงในทิศทางเดียวกัน และวัสดุสามารถกลับทิศ (reverse) โดยการให้สนามไฟฟ้าเข้าไปได้โดยที่สนามไฟฟ้านั้นจะต้องไม่มีค่าสูงไปกว่าค่า dielectric breakdown ซึ่งเป็นค่าสนามไฟฟ้าสูงสุดก่อนที่วัสดุนั้นจะกลายเป็นตัวนำไฟฟ้า (electrical conductor) วัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกมีการเปลี่ยนแปลงกับความถี่ของสนามไฟฟ้า และอุณหภูมิอีกด้วย ถือว่าเป็นวัสดุไดอิเล็กทริกที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมากกว่า 1000 เป็นวัสดุที่มีสมบัติพิเศษที่ถูกนำมาใช้งานอย่างกว้างขวาง ในที่นี้จะกล่าวถึงการนำวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกมาใช้ประโยชน์เฉพาะในมุมมองของการเป็นวัสดุไดอิเล็กทริก เช่นแบเรียมไทเทเนต ( $\text{BaTiO}_3$ ) ซึ่งเป็นเซรามิกชนิดแรกที่มีการค้นพบพฤติกรรมเฟอร์โรอิเล็กทริกนำมาใช้งานเป็นตัวเก็บประจุ และถือว่าเป็นแบบจำลองในอุดมคติที่สามารถอธิบายถึงปรากฏการณ์ทางไฟฟ้าจากโครงสร้างผลึกและโครงสร้างทางจุลภาค เมื่อมีการนำสารไดอิเล็กทริกมาวางในสนามไฟฟ้าจะเกิดการโพลาริเซชันขึ้นภายในสารนั้น และเมื่อลดสนามไฟฟ้าที่ให้จนกลายเป็นศูนย์ โพลาริเซชันในสารไดอิเล็กทริกก็จะกลายเป็นศูนย์ทันที แต่มีสารบางอย่างเมื่อเราให้สนามไฟฟ้าภายนอกเข้าไปทำให้เกิดมีการโพลาริเซชัน และเมื่อลดสนามไฟฟ้าลงจนเป็นศูนย์ โพลาริเซชันจะไม่เป็นศูนย์ในสารไดอิเล็กทริก แต่มักจะเป็นศูนย์เมื่อ  $E = -E_c$  (เมื่อ  $-E_c =$  ค่าสนามลบด้านโพลาริเซชัน) ทำให้เกิดวงของฮิสเทอรีซิส (hysteresis loop) ซึ่งเป็นลักษณะของสารเฟอร์โรอิเล็กตริงรูป 2.3 แสดงว่าในสารนั้นมีโมเมนต์คู่ขั้วถาวรอยู่แม้ไม่มีการให้สนามไฟฟ้า ทำให้มีการลดอุณหภูมิแทน โดยปกติสถานะเฟอร์โรอิเล็กทริกไม่ปรากฏที่อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิที่แน่นอนค่าหนึ่ง ที่เรียกว่าอุณหภูมิ

วีกฤต ( $T_C$ ) ณ อุณหภูมิที่สูงกว่าอุณหภูมิวีกฤตนั้น ผลึกจะอยู่ในสถานะพาราอิเล็กทริก (paraelectric)



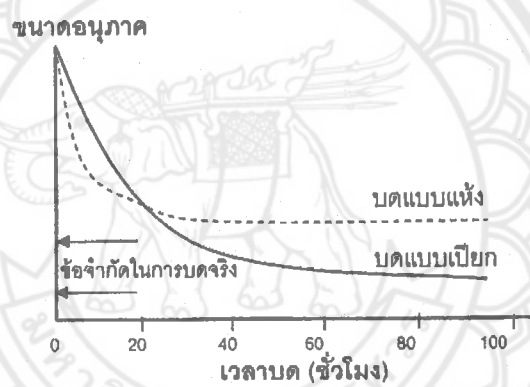
รูป 2.3 ความสัมพันธ์ระหว่างโพลาริเซชันและสนามไฟฟ้าของสารเฟอร์โรอิเล็กทริก [10]

## 2.4 การบดย่อยแบบลูกบอล

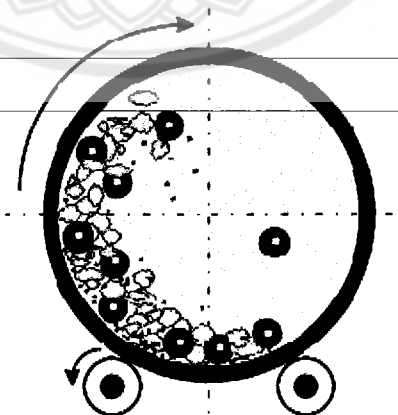
เม็ดบดสามารถบดอนุภาคผงได้ละเอียดน้อยกว่า 10 ไมครอน เทคนิคการบดย่อยแบบนี้ยังไม่เหมาะสมที่จะใช้บดทั้งในสภาวะเปียกและแห้ง กระบวนการบดย่อยด้วยลูกบอลนี้ค่อนข้างจะซับซ้อนที่จะหาทฤษฎีมาอธิบาย อัตราการบดจะขึ้นกับหลายปัจจัย รวมทั้งตัวแปรในการบด เช่น ขนาด ความเร็ว และจำนวนของเม็ดบด ขึ้นกับสมบัติของเม็ดบด เช่น ขนาด ความแข็ง และรูปร่าง และสุดท้ายจะขึ้นกับสมบัติของอนุภาคที่บดด้วย โดยทั่วไปการบดด้วยเม็ดบดที่ใช้ความเร็วต่ำ เนื่องมาจากการใช้เม็ดบดขนาดใหญ่ ทั้งนี้เพราะพลังงานกลที่ให้กับอนุภาคจะอยู่ในรูปของพลังงานศักย์ (potential energy) ในขณะที่การบดที่กระทำที่ความเร็วสูงมาก เนื่องจากเม็ดบดขนาดเล็ก พลังงานที่ให้กับอนุภาคของการบดแบบนี้จะอยู่ในรูปของพลังงานจลน์ (kinetic energy) สำหรับขนาดของเม็ดบดเฉพาะขนาดหนึ่งที่มีมวลเป็นสัดส่วนกับความหนาแน่น เม็ดบดที่ใช้ควรจะทำมาจากวัสดุที่มีความหนาแน่นสูงมากที่สุดเท่าที่จะเป็นไปได้ แต่ในทางปฏิบัติการเลือกใช้เม็ดบดนั้นมักจะถูกจำกัดด้วยราคาที่สูง

นอกจากนี้ขนาดของเม็ดบดก็มีความสำคัญที่จะต้องพิจารณาด้วย โดยปกติแล้วเม็ดบดที่มีขนาดเล็กจะดีกว่าเม็ดบดขนาดใหญ่ เนื่องจากที่ปริมาตรเดียวกันจะได้จำนวนเม็ดบดมากกว่าถ้าเม็ดบดยังมีขนาดเล็กลง ถ้าสมมติให้อัตราการบดขึ้นกับจำนวนจุดสัมผัสระหว่างเม็ดบดกับอนุภาคผง และในขณะที่จำนวนจุดสัมผัสนี้ขึ้นกับพื้นที่ผิวของเม็ดบด ดังนั้นอัตราการบดจะเพิ่มขึ้นเมื่อพื้นที่ผิวเพิ่มขึ้น นั่นก็คือ ขนาดของเม็ดบดเล็กลงนั่นเอง แต่อย่างไรก็ตามเม็ดบดก็ไม่ควรจะมีขนาดเล็กจนเกินไป ทั้งนี้อาจทำให้เม็ดบดไม่มีแรงมากพอที่จะทำให้อนุภาคผง

แตกได้ ยิ่งไปกว่านี้อัตราการบดยังขึ้นกับขนาดของอนุภาคผงด้วย อัตราการบดนี้จะลดลงถ้าอนุภาคมีขนาดเล็กลง ยิ่งถ้าทำการบดไปเรื่อยๆ และอนุภาคยิ่งละเอียดมาก จนมีขนาดประมาณ 1 ไมครอน จะทำให้การบดเป็นไปได้อย่างยิ่งขึ้น ได้มีการวิจัยถึงขีดจำกัดในการบดแสดงดังรูปที่ 2.4 พบว่าขีดจำกัดนี้จะขึ้นกับหลายปัจจัย โดยปัจจัยที่สำคัญ คือ แนวโน้มของการเกิดการเกาะกลุ่มของอนุภาคที่สัมพันธ์กับขนาดอนุภาค การบดจะลดลงเมื่อขนาดของอนุภาคลดลง และตำหนิในอนุภาคมีขนาดเล็กลงและปริมาณลดลงเมื่ออนุภาคเล็กลง ซึ่งจะทำให้อนุภาคมีความแข็งแรงมากขึ้น เพื่อลดข้อจำกัดของขนาดอนุภาคต่อการบด ควรใช้การบดแบบเปียกแทนการบดแบบแห้ง โดยการใช้สารช่วยกระจาย (dispersing agent) ในระหว่างการบด และเมื่อขนาดอนุภาคเล็กลงระดับหนึ่ง อาจจะทำให้การเปลี่ยนเทคนิคการบดย่อย เพื่อให้ได้ขนาดอนุภาคเล็กลงถึงขนาดที่ต้องการได้



รูปที่ 2.4 ขนาดอนุภาคที่ได้ต่อเวลาในการบด

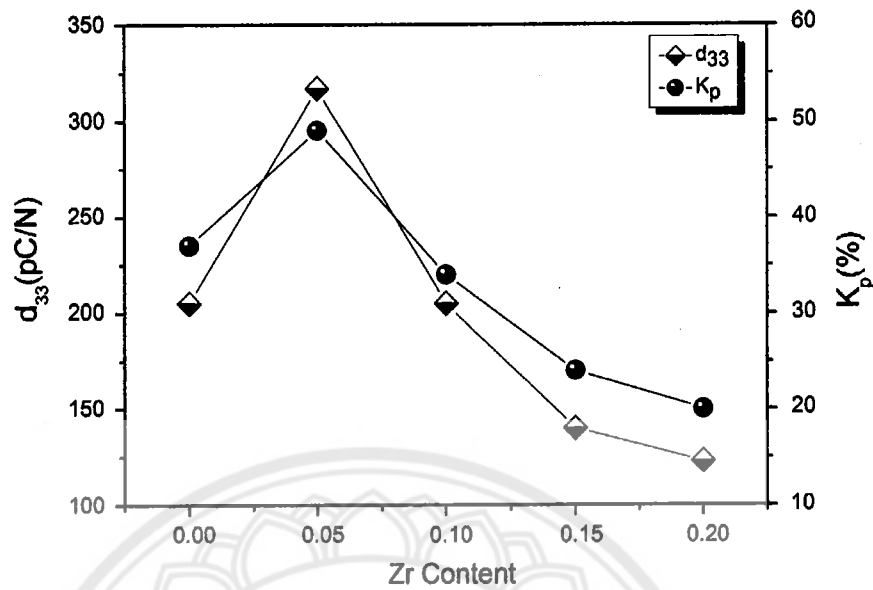


รูปที่ 2.5 ลักษณะการหมุนของหม้อบด และการเคลื่อนที่ของลูกบด [11]

รูปที่ 2.5 แสดงลักษณะการหมุนของหม้อบด ซึ่งหม้อบดจะบรรจุเม็ดบด วัสดุที่ต้องการจะลดขนาด และของเหลวที่ช่วยในการกระจายอนุภาคจะถูกปิดอย่างแน่นหนาและหมุนในแนวขนานบนสายพานที่ขับเคลื่อนด้วยมอเตอร์ ภายในหม้อบดจะถูกบดด้วยยางเพื่อป้องกันการสึกหรอเนื่องจากการกระทบของเม็ดบดกับผนัง คือเม็ดบดจะมีการเคลื่อนที่คล้ายอักษรรูปตัว D โดยจะเคลื่อนที่เลื่อนไล่ไปจากตำแหน่ง B ไปตำแหน่ง A แล้วตกลงมากระทบกับวัสดุด้านล่างและหมุนเวียนด้วยลักษณะเช่นนี้ไปเรื่อยๆจนขนาดอนุภาคเล็กลงจนไม่สามารถบดให้ละเอียดลงไปได้อีก จะเห็นได้ว่าอัตราเร็วการหมุนหม้อบดนี้จะส่งผลต่อแนวการเคลื่อนที่ของเม็ดบด และพลังงานกลที่ให้กับอนุภาคผง โดยต้องการทำให้เม็ดบดเคลื่อนไปยังตำแหน่งบนสุดของเส้นทางการเคลื่อนที่ ทั้งนี้เมื่อเปรียบเทียบการบดแบบเปียก กับการบดแบบแห้ง พบว่าการบดแบบเปียกจะมีข้อดีเหนือกว่าตรงที่พลังงานที่ใช้ในการบดจะมากกว่าประมาณร้อยละ 10-20 แต่ก็มีข้อเสียตรงที่การบดแบบเปียกนี้จะทำให้เกิดการสึกหรอของเม็ดบดได้มากกว่า แต่การบดทั้งสองนี้จะมีข้อเสียหลัก คือการเจือปนของเศษเม็ดบดที่เกิดการสึกหรอหรือแตกในระหว่างการบด ดังนั้นจึงจำเป็นต้องแก้ไข โดยอาจจะเลือกใช้เม็ดบดเซอร์โคเนียที่เชื่อมต่อกับปฏิกิริยาเคมีที่อุณหภูมิเผาซินเตอร์ หรือใช้เม็ดบดเหล็กที่สามารถทำการล้างหรือใช้สนามแม่เหล็กดูดออกจากผงได้ รวมถึงหลีกเลี่ยงการใช้เม็ดบดที่มีความหนาแน่นต่ำ เช่น พอร์ซเลน และอะลูมินา

## 2.5 แบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนต ( $Ba(Zr_{0.05},Ti_{0.95})O_3$ )

แบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนต ( $Ba(Zr_{0.05},Ti_{0.95})O_3$ ) เป็นสารในกลุ่มที่ไม่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบ สำหรับ  $Ba(Zr_{0.05},Ti_{0.95})O_3$  ที่ใช้มีการใช้ Zr ในปริมาณน้อยมากเมื่อเทียบกับ Ti ถ้าไม่มีการใส่ Zr จะเป็นแบเรียมไททาเนต ( $BaTiO_3$ ) โดยที่มีการค้นพบพฤติกรรมเฟร์โรอิเล็กทริก และมีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกเกิดขึ้นทำให้สมบัติไดอิเล็กทริกและโครงสร้างทางจุลภาคมีการเปลี่ยนแปลง  $BaTiO_3$  มีโครงสร้างแบบเพอรอฟสไกต์ที่เหนืออุณหภูมิ คูรี (ประมาณ  $130^{\circ}C$ ) unit cell ของ  $BaTiO_3$  จะเป็นแบบลูกบาศก์ (cubic) ที่มีการจัดเรียงไอออน ที่อุณหภูมิต่ำกว่าจุดคูรีลงมานั้น โครงสร้างของ  $BaTiO_3$  จะเกิดการบิดเบี้ยวขึ้นเล็กน้อย เข้าสู่รูปแบบของเตตระโกนอล (tetragonal) และจะมีโมเมนต์ขั้วคู่เกิดขึ้นมาทิศทางตามแนวแกน c แต่เมื่อใส่ Zr ในปริมาณ 0.05 โมล ทำให้ค่าสัมประสิทธิ์พีโซอิเล็กทริก ( $d_{33}$ ) และค่าสัมประสิทธิ์การเปลี่ยนแปลงพลังงานกลเป็นไฟฟ้าและไฟฟ้าเป็นกล ( $k_p$ ) มีค่าสูงสุดดังกราฟในรูป 2.6



รูปที่ 2.6 สัมประสิทธิ์พีโซอิเล็กทริก ( $d_{33}$ ) และค่าสัมประสิทธิ์การเปลี่ยนพลังงานกลเป็นไฟฟ้าและพลังงานไฟฟ้าเป็นกล ( $K_p$ ) ของเซรามิก BZT ที่มีปริมาณ Zr ต่างๆ กัน เฝ้าซินเตอร์ ณ อุณหภูมิ 1400°C [12]

## 2.6 คอปเปอร์ออกไซด์ (copper oxide, CuO) [13]

คอปเปอร์ (II) ออกไซด์หรือออกไซด์ cupric เป็นสารอนินทรีย์ที่มีสูตร CuO ของแข็งสีดำมันเป็นหนึ่งในสองของออกไซด์ที่เสถียรของทองแดงอีกตัวหนึ่งคือ  $Cu_2O$  หรือ cuprous oxide ในสถานะที่เป็นแร่ธาตุที่เรียกว่า tenorite เป็นผลิตภัณฑ์จากการทำเหมืองแร่ทองแดงและเป็นสารตั้งต้นของผลิตภัณฑ์และสารประกอบทางเคมีอื่นๆ อีกมากมาย

สูตรโมเลกุล: CuO

ปริมาตรเชิงโมล: 79.545 ก./โมล

ความหนาแน่น: 6.31 ก./ลบ.ซม.

จุดหลอมเหลว: 1,326 °C

จุดเดือด: 2,000 °C



## 2.7 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

เริ่มจากปี ค.ศ. 2005 Peng และคณะ [14] ได้ทำการศึกษาการเตรียม และสมบัติของ เซรามิกพิโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่ว ( $\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3\text{-Ba(Ti,Zr)O}_3$ ) โดยวิธีการเตรียมแบบมิกซ์ออกไซด์ ใช้ขั้นตอนการเตรียมเป็นสองขั้นตอน คือ เริ่มต้นจากการเตรียมสาร BNT แคลไซน์ที่อุณหภูมิ  $850^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 3 ชั่วโมง และขั้นตอนที่สอง ทำการเตรียมสาร  $\text{Ba(Ti}_{0.942}\text{,Zr}_{0.058}\text{)O}_3$  ซึ่งเป็นสูตรที่ใกล้เคียงกับบริเวณรอยต่อสัญญาณ (MPB) ของ BZT นำมาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ  $1200^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 3 ชั่วโมง เหตุผลของการเตรียมเซรามิก BNT-BZT แบบสองขั้นตอนเนื่องจากหลีกเลี่ยงการทำปฏิกิริยาระหว่างสารเซอร์โคเนต ( $\text{ZrO}_2$ ) และสารโซเดียมคาร์บอเนต ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) ซึ่งจะทำให้เกิดสารประกอบที่มีจุดหลอมเหลวต่ำ จากนั้นจึงทำการเตรียมเซรามิก  $(1-x)$  BNT- $x$ BZT เมื่อ  $x$  เท่ากับ 0, 3, 6, 9 และ 12 ร้อยละโดยโมล ผ่านการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ  $1180^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 3 ชั่วโมง วิเคราะห์โครงสร้างเฟสจากการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ พบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณ BZT เพิ่มมากขึ้นมีการเปลี่ยนเฟสจากรอมโบอีตรอลเป็นเตตระโกนอล และเซรามิก BNT-BZT เกิดการแน่นตัว มีค่าความหนาแน่นประมาณ 97% ของความหนาแน่นทางทฤษฎี มีค่า  $d_{33}$  สูงถึง 147 pC/N ที่ 9% ของ BZT ซึ่งเป็นเฟสเตตระโกนอล ใกล้บริเวณ MPB

ในปี ค.ศ. 2014 ชมพูนุช วรางคณากุล [6] ในงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาโครงสร้างเฟส และโครงสร้างจุลภาคของผงผลึกเซรามิก 0.7BT-0.3BNT ที่เตรียมด้วยวิธีมิกซ์ออกไซด์และเกลือหลอมเหลวโดยใช้  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_5$  และ  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  เป็นสารตั้งต้นนำสารตั้งต้นมาบดผสม เบียดกันเป็นเวลา 24 ชั่วโมง โดยใช้เอทานอลเป็นตัวกลางในการผสม จากนั้นทำให้แห้ง คัดขนาด และทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ  $600\text{-}900^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ด้วยอัตราการให้ความร้อน  $5^\circ\text{C}/\text{นาท}$  เช่นเดียวกันทั้งสองวิธี ตรวจสอบโครงสร้างเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) พบว่าเงื่อนไขอุณหภูมิที่เหมาะสมสำหรับการเผาแคลไซน์ของผงผลึกที่เตรียมโดยวิธีมิกซ์ออกไซด์ ที่เตรียมเกลือหลอมเหลว คือ ณ อุณหภูมิ 900 และ  $600^\circ\text{C}$  ตามลำดับ จะเห็นว่าวิธีเกลือหลอมเหลวนี้ไปช่วยลดอุณหภูมิในการแคลไซน์ได้ ตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) นำไปหาขนาดอนุภาค พบว่าอนุภาคของผงผลึก ที่เตรียมทั้งสองวิธีนั้น มีการจับกันเป็นกลุ่มก้อน เมื่อขนาดอนุภาคเฉลี่ยของผงผลึกจากภาพถ่าย SEM พบว่าขนาดอนุภาคเฉลี่ยของผงผลึก 0.7BT-0.3BNT ที่อุณหภูมิแคลไซน์  $600\text{-}900^\circ\text{C}$  อยู่ในช่วง  $0.2\text{-}0.3\ \mu\text{m}$

ในปี ค.ศ. 2014 Liang และคณะ [12] ได้ทำการศึกษาผงผลึกเซรามิก  $\text{Ba(Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95}\text{)O}_3$  (หรือ BZT) ที่มีการเติม CuO ถูกเตรียมด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง เพื่อศึกษาโครงสร้าง และสมบัติทางไฟฟ้าพบว่า การเติม CuO ในปริมาณเล็กน้อยสามารถลดอุณหภูมิในการเผาซิน

เตอร์และทำให้โครงสร้างของเซรามิก BZT ที่มีการเติม CuO มีความหนาแน่นมากกว่าโครงสร้างของ BZT บริสุทธิ์ เซรามิกที่เติม CuO ในปริมาณ 1.2 ร้อยละโดยโมล เผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1250°C มีสมบัติพีโซอิเล็กทริกที่ดีโดยมีค่าสัมประสิทธิ์พีโซอิเล็กทริก ( $d_{33}$ ) ประมาณ 320 pC/N และสัมประสิทธิ์การเปลี่ยนพลังงานกลเป็นไฟฟ้า ( $k_p$ ) เป็น 44% ในการเผาซินเตอร์เซรามิก BZT ที่มีการเติม CuO ในปริมาณ 1.2 ร้อยละโดยโมล จะใช้อุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาซินเตอร์เซรามิก BZT บริสุทธิ์อยู่ 150°C ซึ่งสมบัติพีโซอิเล็กทริกของ เซรามิกทั้งสองจะแสดงสมบัติเหมือนกันนอกจากนี้ยังมีการศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิที่ใช้สำหรับเผาซินเตอร์เซรามิก BZT ที่เติม CuO เป็นปริมาณ 1.2 ร้อยละโดยโมล ขณะที่อุณหภูมิการเผาซินเตอร์เปลี่ยนไปพบว่ารูปแบบการโตของผลึกเซรามิก BZT ที่มีการเติม CuO มีความแตกต่างกันเมื่ออุณหภูมิการเผาซินเตอร์เพิ่มขึ้นจาก 1200–1350°C ทำให้มีการเปลี่ยนรูปแบบการโตของเกรนจากปกติเป็นผิดปกติแล้วกลับเป็นปกติอีกครั้ง

ซึ่งจะเห็นว่ากำลังมีการเตรียมเซรามิกที่มี BZT เป็นองค์ประกอบฐาน หรือเป็นองค์ประกอบหลักอย่างหลากหลายองค์ประกอบ เพื่อพยายามหาเงื่อนไขที่เหมาะสมในการเตรียมผงผลึกและเซรามิก ที่มีสมบัติที่เหมาะสมนำมาประยุกต์ในการใช้งาน สำหรับงานวิจัยนี้ ผู้วิจัยจึงมีแนวคิดในการเตรียมผงผลึกและเซรามิกในระบบ  $Ba(Zr_{0.05}Ti_{0.95})O_3$  โดยวิธีเกลือหลอมเหลว และศึกษาสมบัติของเซรามิก เพื่อหาเงื่อนไขที่เหมาะสมที่สามารถนำมาประยุกต์ใช้งานได้

## บทที่ 3

### วิธีการวิจัย

#### 3.1 สารเคมี

- 3.1.1 แบเรียมคาร์บอเนต ( $\text{BaCO}_3$ ) ความบริสุทธิ์ 99% ผลิตโดยบริษัท Merck
- 3.1.2 เซอร์โคเนียมไดออกไซด์ ( $\text{ZrO}_2$ ) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.0 บริษัท Riedel-de Haen
- 3.1.3 ไททาเนียมไดออกไซด์ ( $\text{TiO}_2$ ) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.0 ผลิตโดยบริษัท Sigma-Aldrich
- 3.1.4 คอปเปอร์ออกไซด์ ( $\text{CuO}$ ) ความบริสุทธิ์มากกว่าเท่ากับร้อยละ 99 ผลิตโดยบริษัท Fluka
- 3.1.5 โพแทสเซียมคลอไรด์ ( $\text{KCl}$ ) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.5 บริษัท Merck
- 3.1.6 โซเดียมคลอไรด์ ( $\text{NaCl}$ ) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.0 บริษัท RCI Labscan
- 3.1.7 สารละลายซิลเวอร์ไนเตรต ( $\text{AgNO}_3$ )
- 3.1.8 เอทิลแอลกอฮอล์ (Ethyl alcohol) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.8 บริษัท Liquor Distillery Organization Excise Department
- 3.1.9 น้ำกลั่น
- 3.1.10 น้ำปราศจากไอออน
- 3.1.11 โพลีไวนิลแอลกอฮอล์ (Polyvinyl alcohol: PVA) ผลิตโดยบริษัท Fluka
- 3.1.12 กาวเงิน ผลิตโดยบริษัท SPI Supplies Division of STRUCTURE PROBE
- 3.1.13 อะซีโตน
- 3.1.14 น้ำยาล้างจาน
- 3.1.15 ผงขัดเพชร ขนาด 6, 3 และ 1 ไมโครเมตร (สำหรับขัดเม็ดเซรามิก)

#### 3.2 อุปกรณ์

- 3.2.1 เครื่องชั่งดิจิตอลความละเอียดทศนิยม 4 ตำแหน่ง บริษัท OHAUS รุ่น PA-214 สหรัฐอเมริกา
- 3.2.2 ครอบพลาสติกพร้อมฝาปิด
- 3.2.3 ลูกบดอิตีเยียม-เซอร์โคเนีย ( $\text{Y-ZrO}_2$ )
- 3.2.4 แท่งแม่เหล็กสำหรับกวนสาร (magnetic bar)
- 3.2.5 แท่นหมุนพร้อมมอเตอร์สำหรับหมุนกระป๋องเพื่อบดย่อยผสมสารแบบ ball-milling
- 3.2.6 ปีกเกอร์ขนาด 250, 600 และ 1000 มิลลิลิตร

- 3.2.7 กระดาษฟอยล์ (foil)
- 3.2.8 กระดาษรองชั่งสาร (weighing paper) บริษัท Whiteman
- 3.2.9 ตะแกรงร่อนสาร
- 3.2.10 ครกบดสาร (agate)
- 3.2.11 ช้อนตักสาร
- 3.2.12 คีมจับชิ้นงาน
- 3.2.13 ไดรเป้าผสม สำหรับเป่าอุปกรณ์หรือชิ้นงานหลังทำความสะอาด
- 3.2.14 แปรงล้างขวด
- 3.2.15 ถ้วยอะลูมินา (alumina crucible)
- 3.2.16 เทปกาวคาร์บอน
- 3.2.17 แม่พิมพ์โลหะสำหรับอัดขึ้นรูปขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 10 มิลลิเมตร
- 3.2.18 เครื่องอัดระบบไฮดรอลิก ยี่ห้อ Carvert รุ่น C #3912
- 3.2.19 เตาแผ่นให้ความร้อนพร้อมเครื่องคนสารด้วยแม่เหล็ก (hot plate & magnetic stir) ยี่ห้อ IKA รุ่น C-MAG HS7 ประเทศเยอรมัน
- 3.2.20 เตาอบไฟฟ้า ยี่ห้อ HOUSE WORTH รุ่น HW-8085
- 3.2.21 เตาไฟฟ้าอุณหภูมิสูงสำหรับเผาสาร ผลิตโดยบริษัท ชวโชติ จำกัด อุณหภูมิสูงสุด 1200 °C รุ่น L9/12P ประเทศไทย
- 3.2.22 ดิจิตอลเวอร์เนียร์คาลิเปอร์ ยี่ห้อ CORAL ประเทศญี่ปุ่น
- 3.2.23 ดิจิตอลมัลติมิเตอร์ ยี่ห้อ YUGO รุ่น M920
- 3.2.24 ดิจิตอลเทอร์โมมิเตอร์ ยี่ห้อ OAKTON
- 3.2.25 เครื่องตรวจสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometer) รุ่น X'Pert บริษัท Philips
- 3.2.26 เครื่อง Sputter Coater บริษัท The Polaron รุ่น SC7620
- 3.2.27 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope) บริษัท LEO รุ่น 1455VP
- 3.2.28 จานหมุนสำหรับขีดสาร ยี่ห้อ Struers รุ่น LaboPol -1
- 3.2.29 เครื่องวัดความแข็งระดับจุลภาค (Microhardness tester) ยี่ห้อ Jinan Testin Equipment IE Corporation รุ่น HV - 1000 หัวกดแบบวิกเกอร์ (Vickers) ประเทศจีน
- 3.2.30 กล้องจุลทรรศน์แบบแสง ยี่ห้อ OPTO-EDU รุ่น A13.0205

- 3.2.31 กล้องดิจิทัลต่อกับเลนส์ตา (Digital camera for Eyepiece) รุ่น DCM – PW1 บริษัท Pro.way optits&Electronics ประเทศเยอรมัน ต่อพ่วงกับคอมพิวเตอร์ USB PC Camera 301P ใช้โปรแกรม T.DN – 2 Microscopy Image Processing System
- 3.2.32 กระจกทรายเบอร์ 150, 240, 360, 400, 600, 800 และ 1000 ทรายผงแน่นอน
- 3.2.33 เครื่อง Precision LCR meter รุ่น E 4980 A, 20 Hz – 2 MHz บริษัท Agilent
- 3.2.34 กระจกขัด Microcloth บริษัท Buehler ประเทศสหรัฐอเมริกา

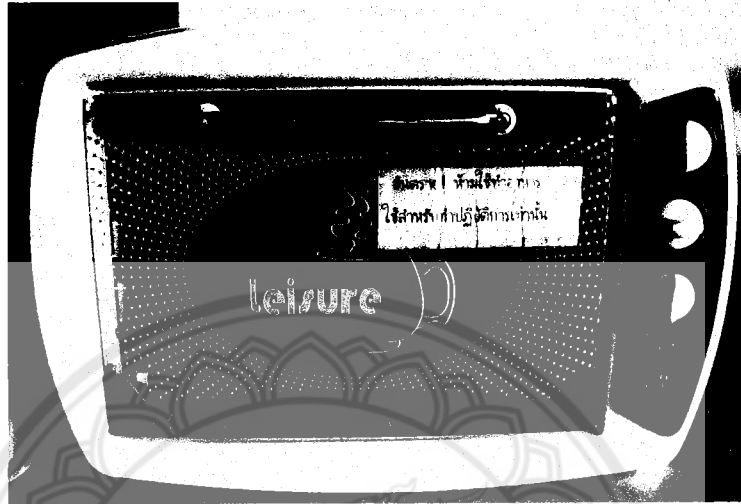
### 3.3 กระบวนการเตรียมผงผลึก $Ba(Zr_{0.05}, Ti_{0.95})O_3$ โดยวิธีเกลือหลอมเหลว

เตรียมผงผลึก  $Ba(Zr_{0.05}, Ti_{0.95})O_3$  หรือ BZT ด้วยวิธีเกลือหลอมเหลว โดยนำสารตั้งต้น  $BaCO_3$ ,  $ZrO_2$  และ  $TiO_2$  ที่จะใช้ไปทำการอบด้วยเตาอบตามรูป 3.1 ทำการชั่งสารตั้งต้น  $BaCO_3$ ,  $ZrO_2$  และ  $TiO_2$  ที่อบแล้วตามสมการที่ดุลสมการเคมีตามสมการ (3.1) จากนั้นชั่งสารตามปริมาณที่คำนวณโดยใช้เครื่องชั่งที่มีความละเอียด 0.0001 กรัม ดังรูป 3.2 การดุลสมการเคมีเป็นดังสมการข้างล่างนี้

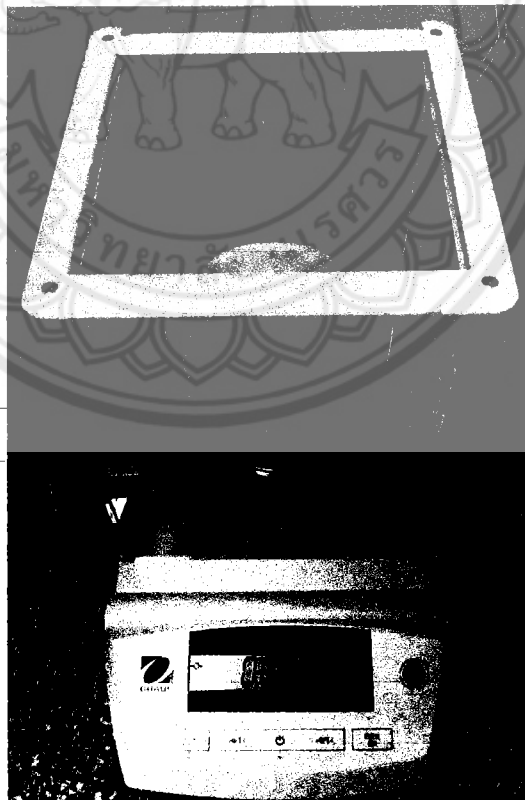


นำสารตั้งต้นมาใส่ในกระป๋องพลาสติกที่บรรจุลูกบดอียะ-เซอร์โคเนียแล้วเติมเอทิลแอลกอฮอล์ลงไปด้วยเพื่อเป็นตัวช่วยในการหล่อลื่นปิดฝาให้สนิทแล้วนำไปวางบนแท่นหมุนพร้อมมอเตอร์สำหรับหมุนกระป๋องเพื่อบดย่อยผสมสารแบบ ball-milling ตามรูป 3.3 ทำการบดย่อยผสมเป็นเวลา 24 ชั่วโมง แล้วกรองเอาของเหลวที่ผสมแล้วใส่ปีกเกอร์ นำไปทำให้แห้งโดยใช้เตาแห้งให้ความร้อนแบบมีเครื่องคนสารด้วยแม่เหล็กดังรูป 3.4 ให้ความร้อนประมาณ  $120-130^\circ C$  เมื่อของเหลวแห้งแล้ว นำไปอบอีกครั้งเพื่อให้แห้งสนิทเป็นเวลาอย่างน้อย 2 ชั่วโมง ทำการร่อนผงผสมด้วยตะแกรงร่อน ฟักไว้เรียกส่วนนี้ว่าสารผสม เพื่อผสมกับเกลือผสม ซึ่งเป็นการเตรียมผงผลึกด้วยวิธีเกลือหลอมเหลว โดยจะเตรียมเกลือผสมดังนี้ ทำการเตรียมผงเกลือโดยนำเกลือ 2 ชนิด ได้แก่ NaCl และ KCl อบด้วยเตาอบตามรูป 3.1 เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ทำการชั่งสารตั้งต้น NaCl และ KCl ที่อบแล้วตามสัดส่วนจำนวนโมล NaCl:KCl เป็น 1:1 บดเกลือทั้งสองผสมกันในครกหยกเป็นเวลา 10 นาที จากนั้นนำเกลือที่ผสมได้นี้ไปบดผสมกับสารผสมที่ฟักไว้ในสัดส่วน 1:1 โดยน้ำหนัก [15–17] นำผงผสมที่ผสมกับเกลือผสมแล้วที่ได้ใส่ด้วยอะลูมินาปิดฝาแล้วนำไปเผาแคลไซน์ด้วยเตาไฟฟ้า (รูป 3.5) โดยแปรค่าอุณหภูมิใน

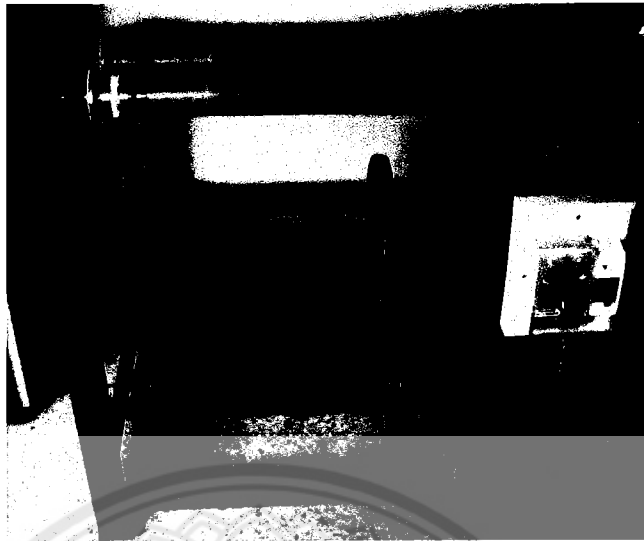
การเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600, 700, 800, 900, 1000 และ 1100 °C เป็นเวลานาน 3 ชั่วโมง ด้วยอัตราการให้ความร้อน 5 °C/นาที แผนภาพการเผาแคลไซน์แสดงดังรูป 3.6



รูป 3.1 เตาอบสาร



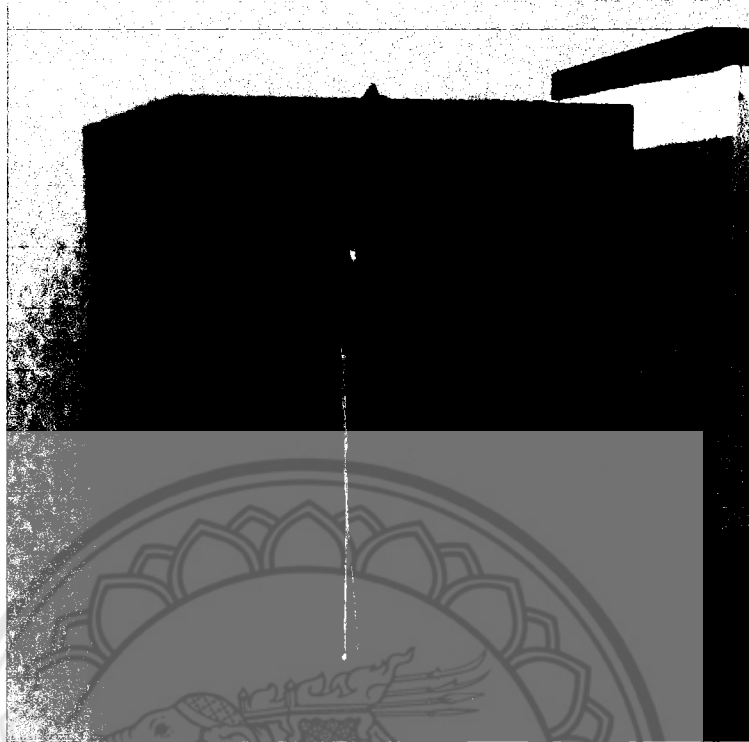
รูป 3.2 เครื่องชั่งสารความละเอียดทศนิยม 4 ตำแหน่ง (0.0001 กรัม)



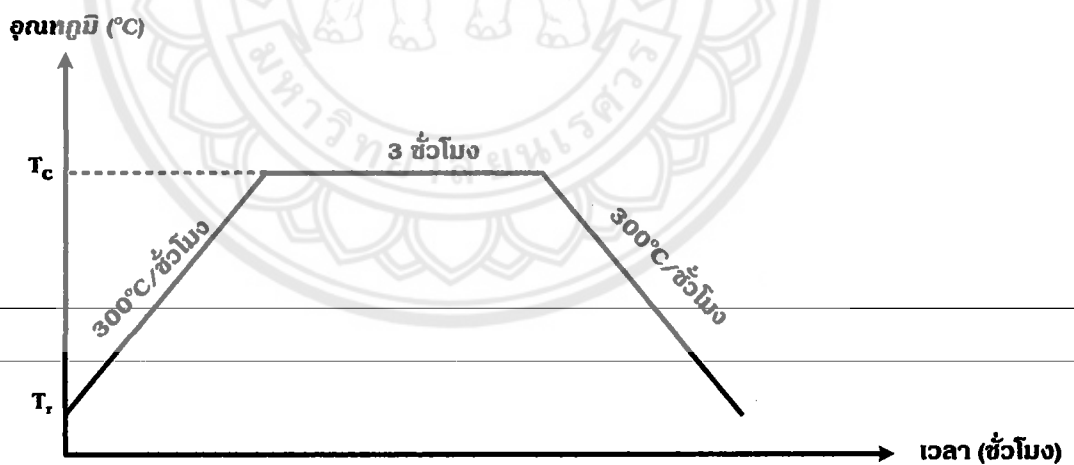
รูป 3.3 แท่นหมุนพร้อมมอเตอร์สำหรับหมุนกระป๋องเพื่อบดย่อยผสมสารแบบ Ball milling



รูป 3.4 เตาแผ่นให้ความร้อนแบบมีเครื่องคนสารด้วยแม่เหล็ก



รูป 3.5 เต้าเผาไฟฟ้าอุณหภูมิสูง สำหรับเผาแคลไซน์



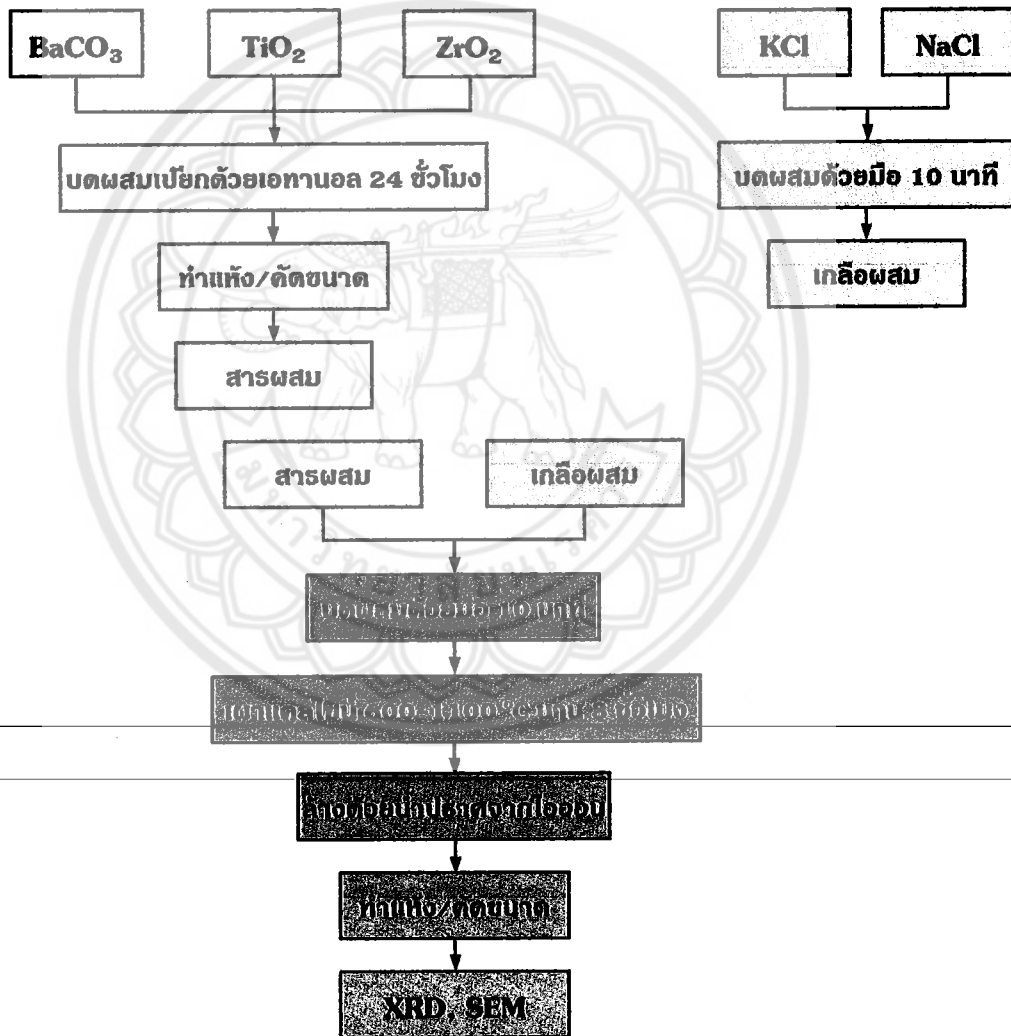
รูป 3.6 แผนภาพการเผาแคลไซน์ (โดย  $T_c$  คือ อุณหภูมิที่ใช้ในการเผาแคลไซน์ และ  $T_r$  คืออุณหภูมิห้อง)

นำผงผลึกที่ได้จากการเผาแคลไซน์แล้ว ณ อุณหภูมิ  $600\text{--}1100^{\circ}\text{C}$  ไปแยกเกลือออก โดยการล้างด้วยน้ำที่ปราศจากไอออนที่ต้มจนร้อน จนกระทั่งคลอไรด์ไอออนอิสระหมดไป โดยการทดสอบว่ายังมีคลอไรด์ไอออนเหลืออยู่หรือไม่ด้วยการหยดสารละลายซิลเวอร์ไนเตรตลงในน้ำทิ้งที่ล้างเกลือออกจากผงผลึก (ซึ่งควรทำการล้างเกลือออกก่อนทดสอบประมาณ 3-4 รอบก่อน จึงทดสอบน้ำทิ้งในรอบท้ายๆ) ถ้ายังมีตะกอนขาวขุ่น ซึ่งเป็นตะกอนของ  $\text{AgCl}$  แสดงว่ายัง



ล้างเกลือออกจากผงผลึกไม่หมด ทำการล้างจนกระทั่งไม่มีเกลือเหลืออยู่แล้ว จึงทำแห้งได้ผงผลึก BZT นำผงผลึก BZT ที่เตรียมได้จากวิธีเกลือหลอมเหลว ทุกอุณหภูมิแคลไซน์ ไปวิเคราะห์การก่อเกิดเฟสที่เกิดขึ้นด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ และตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคของผงผลึกที่ได้โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด แผนผังแสดงขั้นตอนการเตรียมและตรวจสอบผงผลึก BZT แสดงดังแผนผังในรูป 3.7

ขั้นตอนการเตรียมผงผลึก BZT โดยวิธีเกลือหลอมเหลว โดยการแปรค่าอุณหภูมิการเผาแคลไซน์



รูป 3.7 แผนผังการเตรียมผงผลึก  $Ba(Zr_{0.05}Ti_{0.95})O_3$  โดยวิธีเกลือหลอมเหลว แปรค่าอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ ตั้งแต่  $600-1100^{\circ}C$  เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

### 3.4 กระบวนการเตรียมเซรามิก $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3 + (x)\text{mol}\% \text{CuO}$

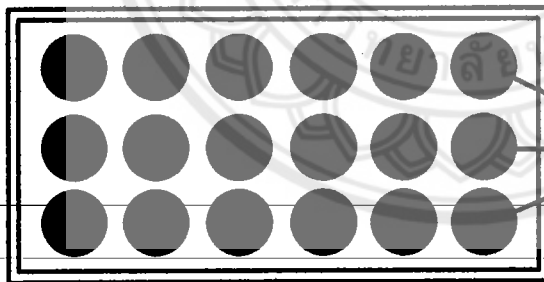
นำผงผลึก BZT ที่เลือกเงื่อนไขการเผาแคลไซน์ที่เหมาะสมได้แล้วจากหัวข้อ 3.3 มาผสมกับผงผลึก CuO ซึ่งเป็นการเจือภายนอก โดยการแปรปริมาณ CuO ตั้งแต่ 0, 1.0, 1.2, 1.4 และ 2.0 mol% โดยเติม PVA ที่มีความเข้มข้น 3% (ตัวช่วยในการประสาน) ในอัตราส่วน 1 หยด ต่อผงผลึก 1 กรัม นำมาบดผสมเปียกตามขั้นตอนเดิมเป็นเวลา 12 ชั่วโมง ทำแห้งและคัดขนาด จากนั้นนำผงผลึกผสมระหว่าง BZT กับ CuO ตามสัดส่วนต่างๆ มาอัดขึ้นรูปครึ่งละ 1 กรัม ซึ่งชิ้นงานที่ได้จะมีลักษณะเป็นแผ่นกลม (Disk) ที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 10 มิลลิเมตร โดยทำการอัดในแม่พิมพ์โลหะ ดังรูป 3.8 ด้วยเครื่องอัดระบบไฮดรอลิก ดังรูป 3.9 ด้วยความดัน 0.6 ตัน เป็นเวลานาน 25–30 วินาที เมื่อได้ชิ้นงานที่ผ่านการอัดขึ้นรูป (green body) แล้ว จึงนำมาจัดเรียงในถาดอะลูมินา ดังรูป 3.10 นำไปเผาทำจัดตัวประสานออกที่อุณหภูมิ 550 °C โดยให้อัตราความร้อนอย่างช้าๆ 1 °C/นาที ดังแผนภาพในรูป 3.11



รูป 3.8 แม่พิมพ์โลหะ



รูป 3.9 เครื่องอัดระบบไฮดรอลิก

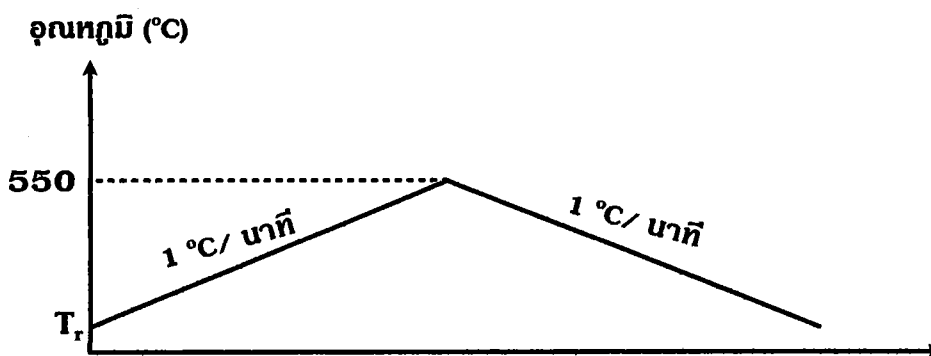


green body

$\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3 + x \text{ mol\% CuO}$

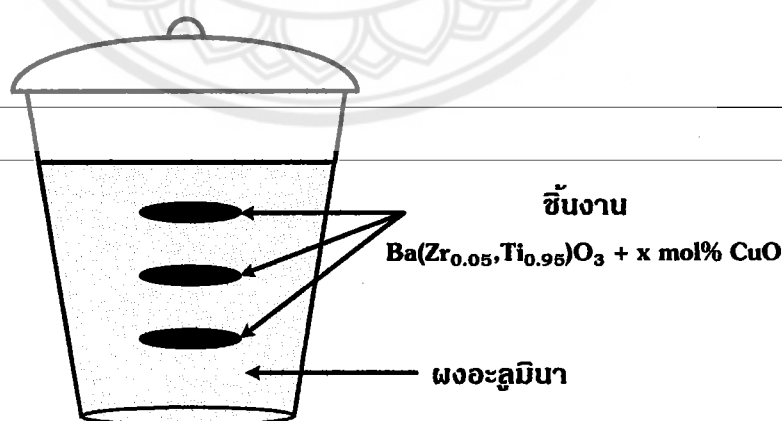
ภาดอะลูมินา

รูป 3.10 การจัดเรียงชิ้นงาน  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3 + (x)\text{mol\% CuO}$  บนภาดอะลูมินา



รูป 3.11 แผนผังการเผาเพื่อกำจัด PVA ( $T_r$  คืออุณหภูมิห้อง)

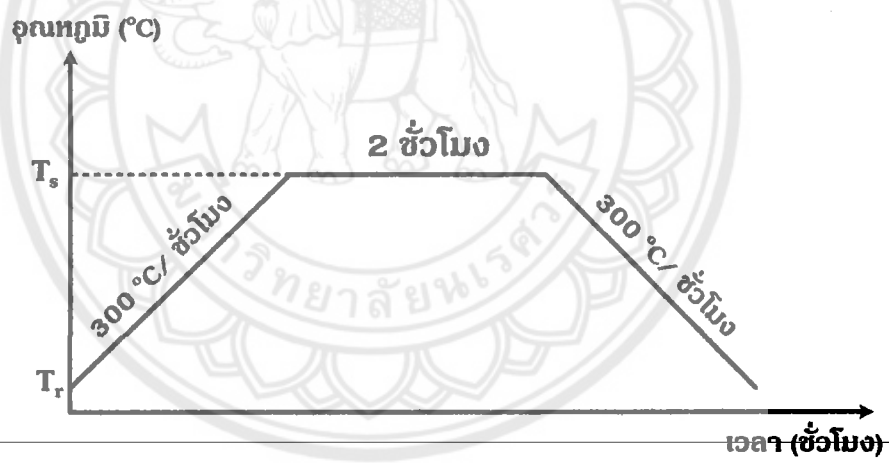
หลังจากทำการกำจัด PVA แล้ว นำเม็ดชิ้นงานมาเรียงลงในถ้วยอะลูมินาที่รองกันและกบด้วยผงอะลูมินา ดังรูป 3.12 เพื่อป้องกันไม่ให้เกิดการหลอมตัวของผิวหน้าของชิ้นงานระหว่างการซินเตอร์ติดภาชนะ และเป็นการป้องกันความร้อนออกจากชิ้นงานในระหว่างที่ทำการเผาซินเตอร์ จากนั้นปิดฝาให้สนิทแล้วนำไปเผาซินเตอร์โดยใช้เตาไฟฟ้า ดังรูป 3.13 ณ อุณหภูมิ 1200–1300 °C เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง โดยมีอัตราการให้ความร้อน 5 °C/นาที แผนภาพการเผาซินเตอร์เป็นดังรูป 3.14 เมื่อเผาซินเตอร์ตามเงื่อนไขต่างๆ แล้ว นำเซรามิกที่ได้ไปล้างและทำความสะอาดชิ้นงานอีกครั้งด้วยเครื่องอัลตราโซนิค ดังรูป 3.15 นำเซรามิกที่ล้างทำความสะอาดแล้วอบด้วยเตาอบไฟฟ้างดังรูป 3.1 เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ขั้นตอนการเตรียมและตรวจสอบสมบัติของเซรามิก  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3 + (x)\text{mol}\% \text{C}$  แสดงดังแผนผังในรูป 3.16



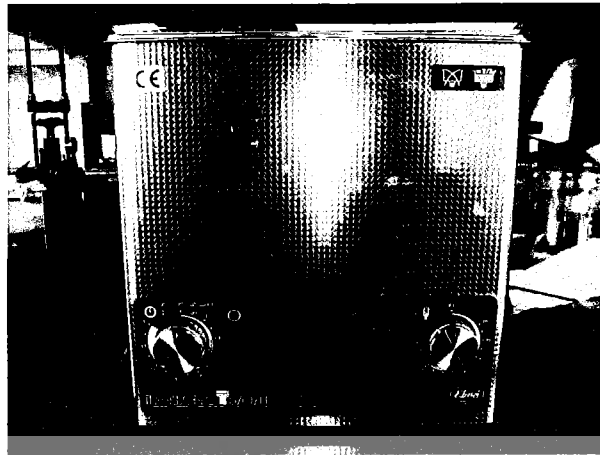
รูป 3.12 การจัดเรียงชิ้นงาน  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3 + (x)\text{mol}\% \text{CuO}$  ในถ้วยอะลูมินาสำหรับการเผาซินเตอร์



รูป 3.13 เตาเผาไฟฟ้าอุณหภูมิสูง สำหรับเผาซินเตอร์



รูป 3.14 แผนภาพการเผาซินเตอร์ (โดย  $T_s$  คือ อุณหภูมิที่ใช้ในการเผาซินเตอร์ และ  $T_r$  คืออุณหภูมิห้อง)



รูป 3.15 เครื่องอัลตราโซนิก



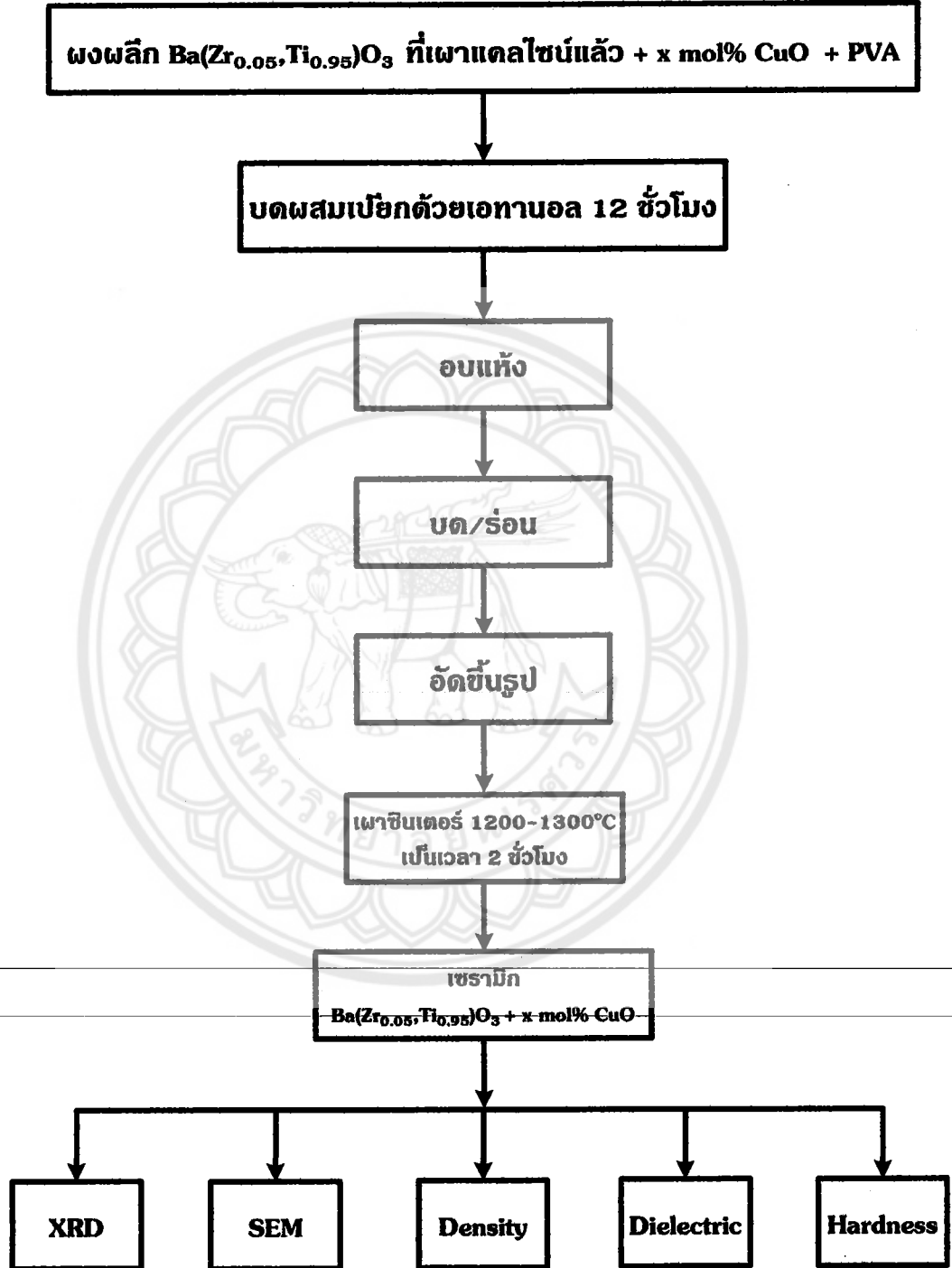
๖ TP  
๒๕  
.๐๘  
๖๖๖  
1๐49967



สำนักหอสมุด

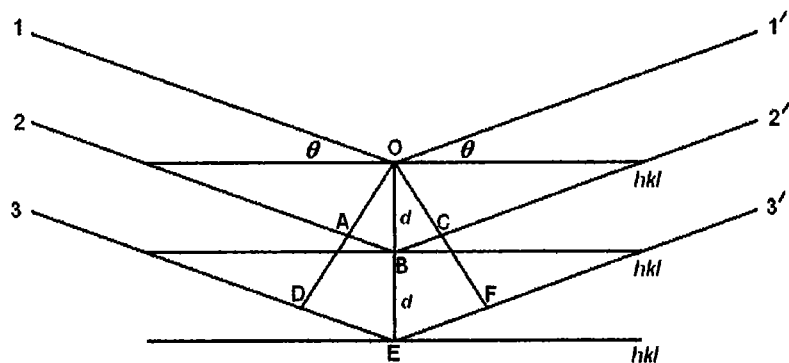
ขั้นตอนการเตรียมและตรวจสอบสมบัติของเซรามิก  $Ba(Zr_{0.05},Ti_{0.95})O_3 + (x)mol\% CuO$

21 มี.ค. 2565



รูป 3.16 แผนผังการเตรียมและตรวจสอบสมบัติของเซรามิก  $Ba(Zr_{0.05},Ti_{0.95})O_3 + (x)mol\% CuO$

### 3.5 การตรวจสอบเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์



รูป 3.17 การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์จากระนาบของอะตอม [17]

ผลึกที่มีการวางเรียงตัวของอะตอมอย่างเป็นระเบียบเป็นชั้นๆ บนชุดระนาบ (hkl) ดังรูป 3.17 เมื่อเกิดการกระเจิงของรังสีเอกซ์จากชั้นอะตอมเหล่านี้ ณ มุม  $\theta$  ถ้าคลื่นที่เลี้ยวเบนออกมามีเฟสเดียวกัน จะเกิดการรวมกันแบบเสริมกันได้ นั่นจะต้องมีระยะทางเดินของคลื่นต่างกันอยู่เป็นจำนวนเท่าของความยาวคลื่น ซึ่งสามารถเขียนได้ดังสมการ (3.2) โดยเรียกสมการนี้ว่ากฎของแบรกก์ (Bragg's law)

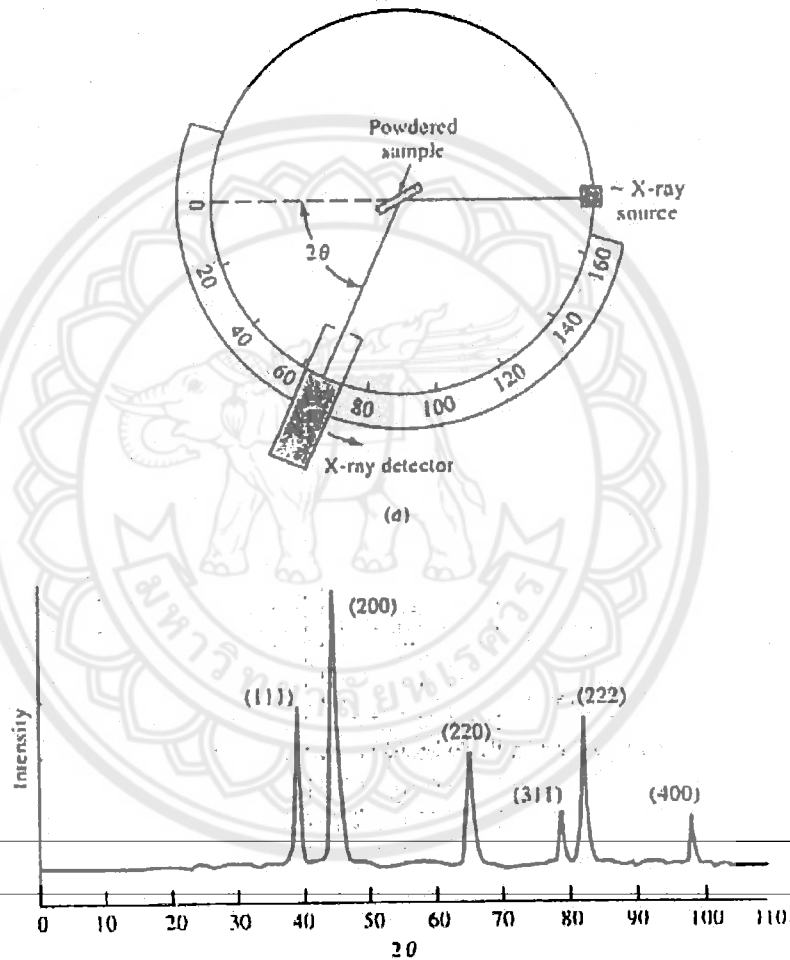
$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (3.2)$$

- เมื่อ  $d$  เป็นระยะห่างระหว่างระนาบของผลึก (h k l)  
 $\theta$  เป็นมุมระหว่างรังสีตกกระทบกับระนาบของผลึก  
 $n$  เป็นเลขจำนวนเต็มใดๆ = 1, 2, 3, ...  
 $\lambda$  เป็นความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์

ผลึกแต่ละชนิดจะมีขนาดและการจัดเรียงตัวของอะตอมภายในที่แตกต่างกัน เมื่อนำมาตรวจสอบด้วยวิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ จะได้รูปแบบการเลี้ยวเบนที่แตกต่างกัน โดยที่รูปแบบของการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของวัสดุแต่ละชนิดนั้นก็จะมีเฉพาะเจาะจงสำหรับวัสดุนั้นๆ ดังนั้นเมื่อนำเครื่องมือสำหรับตรวจวัด (detector) มารองรับรังสีเอกซ์ที่กระเจิงออกมาจากวัสดุในตำแหน่งต่างๆ ก็จะสามารถตรวจสอบได้ว่าวัสดุนั้นเป็นวัสดุหรือสารชนิดใด โดยพิจารณาจากข้อมูลของความสัมพันธ์ระหว่างค่ามุมของแบรกก์ (Bragg's angle) และความเข้มของพีครังสีเอกซ์ของรูปแบบการเลี้ยวเบนที่ปรากฏ (รูป 3.18) ซึ่งดังที่ได้กล่าวมาแล้วว่าสารแต่ละชนิดจะมีรูปแบบของการเลี้ยวเบนที่เป็นลักษณะเฉพาะแตกต่างกันไป จึงสามารถนำรูปแบบของการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่ตรวจสอบได้มาเปรียบเทียบกับข้อมูลของสารชนิดต่างๆ ที่มีอยู่



ในฐานข้อมูลมาตรฐาน (JCPDS files) เพื่อตรวจสอบชนิดของเฟสที่เกิดขึ้นได้ โดยเริ่มจากการนำผงและชิ้นงานเซรามิกที่เตรียมได้มาแพคใส่ใน holder จากนั้นนำไปวางที่บริเวณช่องสำหรับวางชิ้นงานในเครื่อง X-ray diffractometer (รูป 3.19) แล้วจึงเดินเครื่องโดยใช้เป้าทองแดง ( $\text{CuK}\alpha$ ) ที่ให้รังสีเอกซ์ค่าความยาวคลื่นประมาณ  $1.540562 \text{ \AA}$  ออกมาด้วย step ประมาณ  $0.01$  องศาต่อวินาที จากค่ามุม  $2\theta$  ที่  $20$  องศา ไปจนถึงที่ค่ามุม  $2\theta$  ที่  $80$  องศา



รูป 3.18 หลักการตรวจสอบเฟสด้วยเทคนิค XRD และตัวอย่างรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์



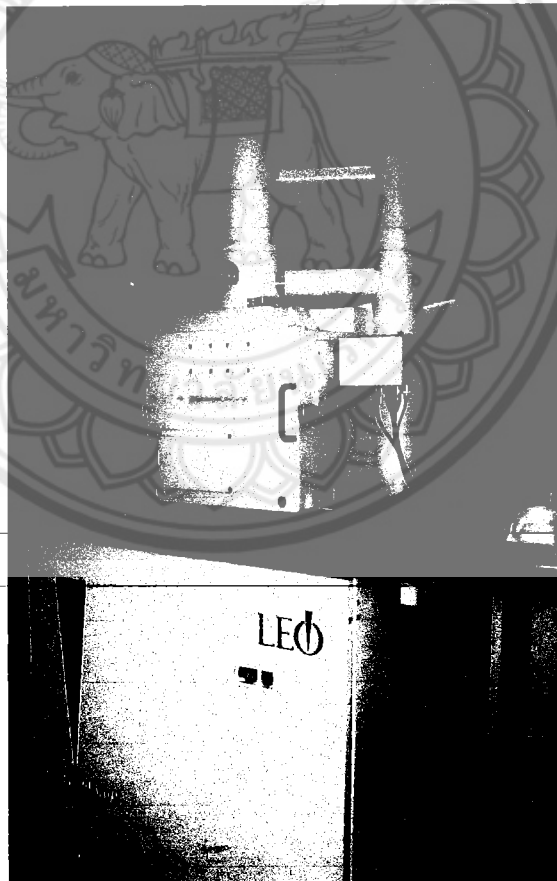
รูป 3.19 เครื่อง X-ray diffractometer รุ่น X'Pert บริษัท Philips

### 3.6 การตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคของเซรามิก $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3 + (x)\text{mol}\% \text{CuO}$

นำเซรามิก  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3 + (x)\text{mol}\% \text{CuO}$  เมื่อ  $x = 0, 1.0, 1.2, 1.4, 2.0$  ที่เผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1200, 1250, 1300, 1350 และ 1400°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง มาทำการตรวจสอบลักษณะของโครงสร้างจุลภาค ผิวหน้าและรอยหักของเซรามิก โดยนำชิ้นงานเซรามิก  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3 + x \text{ mol}\% \text{CuO}$  ทุกเงื่อนไขมาทำความสะอาดผิวด้วยเครื่องอัลตราโซนิค เป็นเวลานาน 15–30 นาที เพื่อกำจัดสิ่งสกปรกออกไปจากผิวหน้าชิ้นงาน จากนั้นนำไปอบให้แห้ง แล้วจึงหักชิ้นงานออกเป็นชิ้นเล็กๆ นำแต่ละชิ้นไปติดบนฐานวางสารตัวอย่าง ที่ติดด้วยเทปกาวยคาร์บอนเช่นกัน โดยจัดให้ผิวหน้า (surface) วางตัวอยู่ในแนวที่เหมาะสมต่อการสำรวจด้วยเทคนิค SEM แล้วทำการเคลือบผิวของชิ้นงานด้วยทองคำโดยใช้เทคนิค sputtering ด้วยเครื่อง Sputter Coater ดังรูป 3.20 จากนั้นจึงนำไปทำการตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ดังรูป 3.21



รูป 3.20 เครื่อง Sputter coater รุ่น SC7620



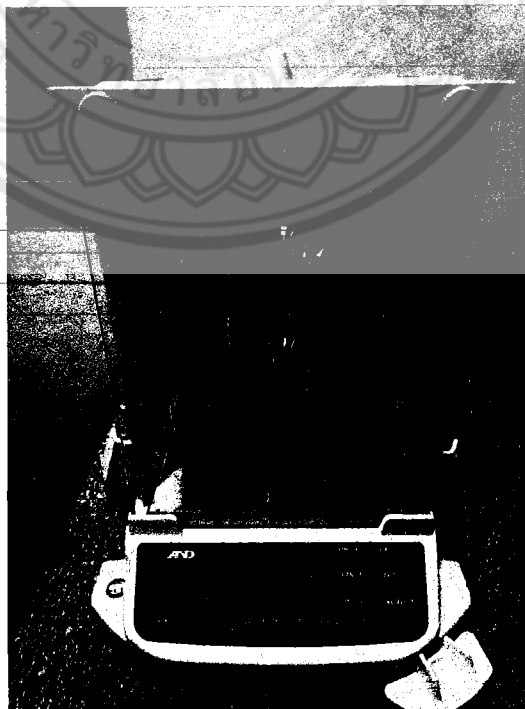
รูป 3.21 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบสองกราด บริษัท LEO รุ่น 1455VP

### 3.7 การตรวจสอบค่าความหนาแน่น (Density)

การหาค่าความหนาแน่นของเซรามิก  $(1-x)\text{NCTNO}-(x)\text{BT}$  ทุกเงื่อนไขของการซินเตอร์ ที่เตรียมได้โดยอาศัยหลักการแทนที่น้ำของอาร์คิมิดีส (Archimedes) [18] เริ่มจากนำเซรามิกที่ต้องการทราบค่ามาต้มในน้ำกลั่นเป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง ทิ้งไว้ให้เย็นในอากาศ และทิ้งให้อิ่มตัวด้วยน้ำเป็นเวลา 1 คืน จากนั้นจึงนำมาชั่งในน้ำ ( $W_3$ ) ซึ่งขณะเปียก ( $W_2$ ) และนำไปอบในเตาอบไฟฟ้าเป็นเวลา 1 คืน เพื่อนำมาชั่งมวลขณะแห้ง ( $W_1$ ) โดยใช้เครื่องชั่งดิจิตอลต่อพ่วงกับอุปกรณ์วัดความหนาแน่นความละเอียด 0.0001 กรัม ดังรูป 3.22 แล้วจึงนำค่าที่ได้มาคำนวณหาความหนาแน่น ดังสมการ (3.3)

$$\rho_c = \left( \frac{W_1}{W_2 - W_3} \right) \times \rho_{H_2O} \quad (3.3)$$

- เมื่อ  $\rho_c$  คือ ความหนาแน่นของเซรามิก  
 $\rho_{H_2O}$  คือ ความหนาแน่นของน้ำที่อุณหภูมิขณะทำการทดลอง  
 $W_1$  คือ น้ำหนักของเซรามิกที่ชั่งในอากาศขณะแห้ง (มวลแห้ง)  
 $W_2$  คือ น้ำหนักของเซรามิกที่ชั่งในขณะเปียก (มวลหมาด)  
 $W_3$  คือ น้ำหนักของเซรามิกที่ชั่งในขณะอยู่ในน้ำ (มวลเปียก)



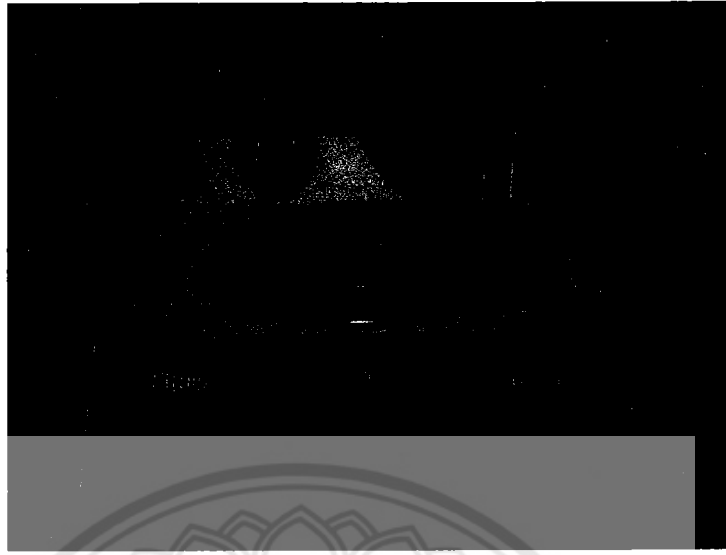
รูป 3.22 เครื่องชั่งดิจิตอลต่อพ่วงกับอุปกรณ์วัดความหนาแน่น

### 3.8 การศึกษาค่าคงที่ไดอิเล็กทริก และการสูญเสียเนื่องจากความร้อนทางไดอิเล็กทริก

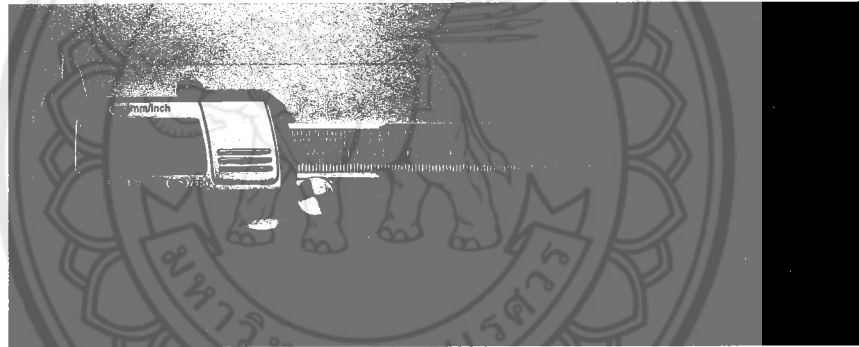
ทำการเตรียมชิ้นงานเซรามิก  $Ba(Zr_{0.05},Ti_{0.95})O_3 + (x)\text{mol\% CuO}$  ทุกเงื่อนไขของการซินเทอส์ สำหรับการทดสอบวัดหาค่าคงที่ไดอิเล็กทริก และการสูญเสียเนื่องจากความร้อนทางไดอิเล็กทริก โดยการขัดผิวหน้าของชิ้นงานเซรามิกด้วยกระดาษทรายเบอร์ 200, 400, 600, 800 และ 1000 ตามลำดับ โดยใช้จานหมุนสำหรับขัดสาร ดังรูป 3.23 เพื่อให้ผิวทั้งสองด้านของเซรามิกอยู่ในแนวระนาบและเรียบสม่ำเสมอ นำชิ้นงานไปล้างทำความสะอาดผิวด้วยน้ำที่มีส่วนผสมน้ำยาล้างจานเพียงเล็กน้อยเพื่อกำจัดสิ่งสกปรกที่หลุดออกมาในขณะที่ทำการขัดผิวหน้าของเซรามิก จากนั้นนำไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิประมาณ  $120^{\circ}\text{C}$  โดยใช้เตาอบ นำมาวัดขนาดความหนาและเส้นผ่านศูนย์กลางของชิ้นงานก่อนการทำขั้วด้วยเวอร์เนียคาลิเปอร์แบบดิจิตอล (รูป 3.24) ทำการทากาวเงินเพื่อทำขั้วโดยทากาวเงินที่ละด้านของชิ้นงานแล้วนำชิ้นงานไปอบเพื่อให้กาวเงินแห้งจนครบทั้งสองด้าน เมื่อชิ้นงานแห้งนำไปทำความสะอาดขอบข้างของชิ้นงานด้วยอะซิโตนเพื่อป้องกันการซ้อตถึงกันของผิวหน้า จากนั้นนำชิ้นงานที่ได้ไปเผาให้กาวเงินที่อุณหภูมิ  $600^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 15 นาที ใช้อัตราการขึ้น/ลง อุณหภูมิเป็น  $5^{\circ}\text{C}/\text{นาที}$  ดังแผนภาพรูป 3.25 ตรวจสอบขั้วที่ทำได้ว่าติดกันตลอดทั้งหน้าของชิ้นงานหรือไม่ด้วยโอห์มมิเตอร์ ระวังอย่าให้ทั้งสองด้านของผิวหน้าซ้อตถึงกัน นำชิ้นงานที่ได้มาทำการวัดค่าความจุไฟฟ้า (C) และการสูญเสียเนื่องจากความร้อนทางไดอิเล็กทริก ( $\tan\delta$ ) โดยใช้เครื่อง LCZ meter (เครื่อง Precision LCR meter รุ่น E 4980 A) ดังรูป 3.26 วัดที่ความถี่ 1 kHz ที่อุณหภูมิห้อง ค่าความจุที่วัดได้นั้นสามารถนำมาคำนวณหาค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์) ได้จากสมการ (3.4)

$$\epsilon_r = \frac{tC}{\epsilon_0 A} \quad (3.4)$$

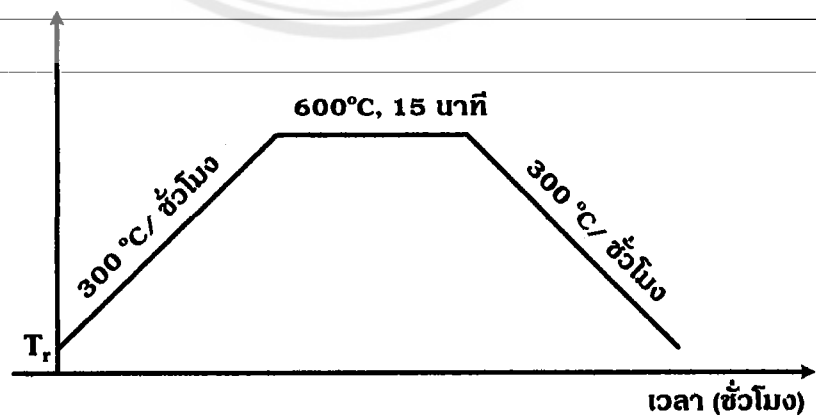
- เมื่อ  $\epsilon_r$  คือ ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก หรือค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ของชิ้นงาน  
 $\epsilon_0$  คือ ค่าสภาพยอมของสุญญากาศมีค่าประมาณ  $8.854 \times 10^{-15}$  F/mm  
 C คือ ค่าความจุไฟฟ้า  
 t คือ ความหนาของชิ้นงาน  
 A คือ พื้นที่หน้าตัดของชิ้นงาน



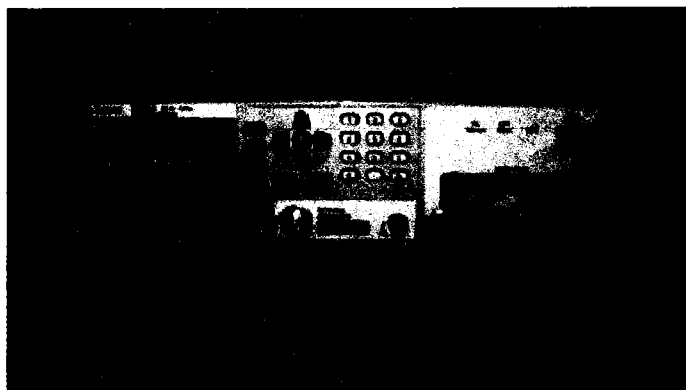
รูป 3.23 จานหมุนสำหรับขีดสารตัวอย่าง



รูป 3.24 ดิจิตอลเวอร์เนียคาลิเปอร์



รูป 3.25 แผนภาพการเผาทำช้าของชิ้นงานเพื่อให้กาเงินติดกับชิ้นงาน (โดย  $T_r$  คืออุณหภูมิห้อง)



รูป 3.26 เครื่อง Precision LCR meter รุ่น E 4980 A

### 3.9 การศึกษาสมบัติเชิงกลของเซรามิก $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3 + (x)\text{mol}\% \text{CuO}$

การศึกษาสมบัติเชิงกลของเซรามิกในระบบ  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3 + (x)\text{mol}\% \text{CuO}$  ที่แปรค่า  $x$  และแปรค่าอุณหภูมิในการเผาซินเตอร์นี้ จะใช้วิธีตรวจสอบหาค่าความแข็งระดับจุลภาคแบบวิกเกอร์ (Vickers micro-hardness)

ทำการเตรียมชิ้นงานโดยนำเซรามิก  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3 + (x)\text{mol}\% \text{CuO}$  ทุกเงื่อนไข มาทำการขัดเพื่อให้ได้ระนาบ และทำการขัดให้เงาเป็นกระจก โดยใช้กระดาษทรายเบอร์ 150, 240, 360, 600, 800, 1000 และใช้สเปรย์ผงขัดเพชรขนาดอนุภาค 6  $\mu\text{m}$ , 3  $\mu\text{m}$  และ 1  $\mu\text{m}$  ฟันบนกระดาษขัด DP-Dac, DP-Pan, Microcloth เพื่อขัดเงาเม็ดเซรามิก โดยใช้จานหมุนสำหรับขัดสาร ดังรูป 3.23 ช่วยในการขัดผิวหน้าของชิ้นงาน เมื่อผิวหน้าเงาเป็นกระจกแล้ว นำชิ้นงานมาล้างทำความสะอาด อบให้แห้ง แล้วนำไปทดสอบค่าความแข็งระดับจุลภาคแบบวิกเกอร์ด้วยเครื่องทดสอบความแข็งระดับจุลภาค ที่ใช้ทำการทดสอบด้วยหัวกดแบบวิกเกอร์ ดังรูป 3.27 โดยการกดด้วยโหลดขนาด 300 กรัม แซ่หัวกดเป็นเวลา 15 วินาที ตัวอย่างละ 10 จุด แล้วนำมาหาค่าเฉลี่ย



รูป 3.27 เครื่องวัดค่าความแข็งจุลภาค (microhardness tester)

การหาค่าความแข็งแบบวิกเกอร์ สามารถคำนวณได้จากสมการที่ (3.5) [19]

$$H_v = 1854.4 \left( \frac{P}{d^2} \right) \quad (3.5)$$

- เมื่อ  $H_v$  คือค่าความแข็งในหน่วยของวิกเกอร์ (GPa)  
 $P$  คือโหลดที่ให้แก่หัวกด (N)  
 $d$  คือค่าความยาวเฉลี่ยของเส้นทแยงมุมของรอยกด ( $\mu\text{m}$ )

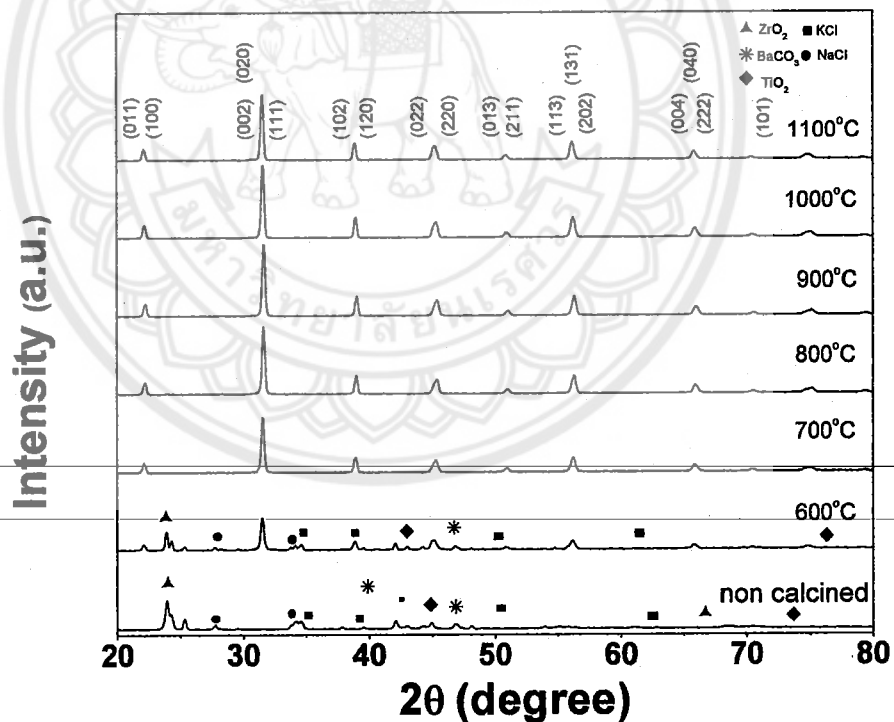


## บทที่ 4

### ผลการวิจัย และการอภิปรายผล

#### 4.1 ผลการตรวจสอบโครงสร้างเฟสของผงผลึก $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3$ ที่แปรอุณหภูมิการเผาแคลไซน์

จากการเตรียมผงผลึก  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3$  โดยวิธีเกลือหลอมเหลว ได้ทำการแปรค่าอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ที่ 600, 700, 800, 900, 1000 และ 1100°C เป็นเวลานาน 3 ชั่วโมง ด้วยอัตราการให้ความร้อน 5°C/นาที นำมาวิเคราะห์การก่อเกิดเฟสโดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) เพื่อหาเงื่อนไขที่เหมาะสมในการเผาแคลไซน์แล้วให้ได้เฟสบริสุทธิ์ของผงผลึก รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงผลึก  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3$  ที่เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ แสดงได้ดังรูป 4.1

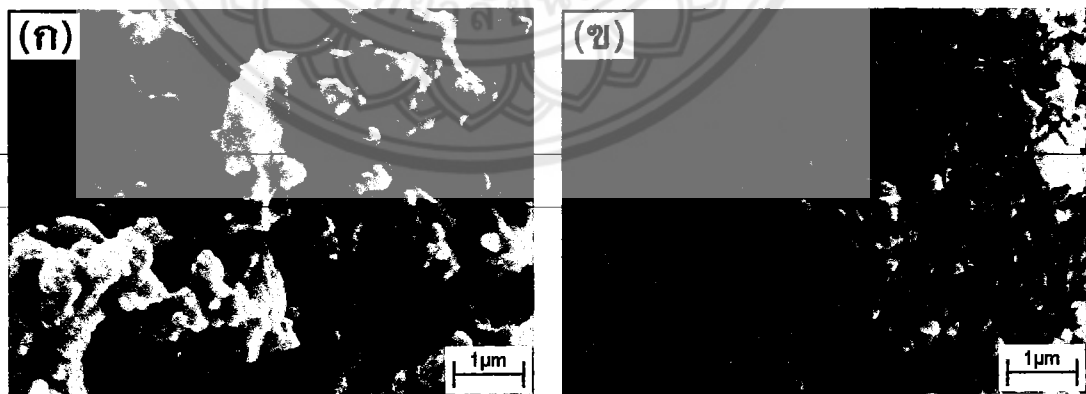


รูป 4.1 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงผลึก  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3$  ที่ยังไม่เผาแคลไซน์ และที่เผาแคลไซน์ ณ อุณหภูมิ 600-1100°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ด้วยอัตราการให้ความร้อน 5°C/นาที

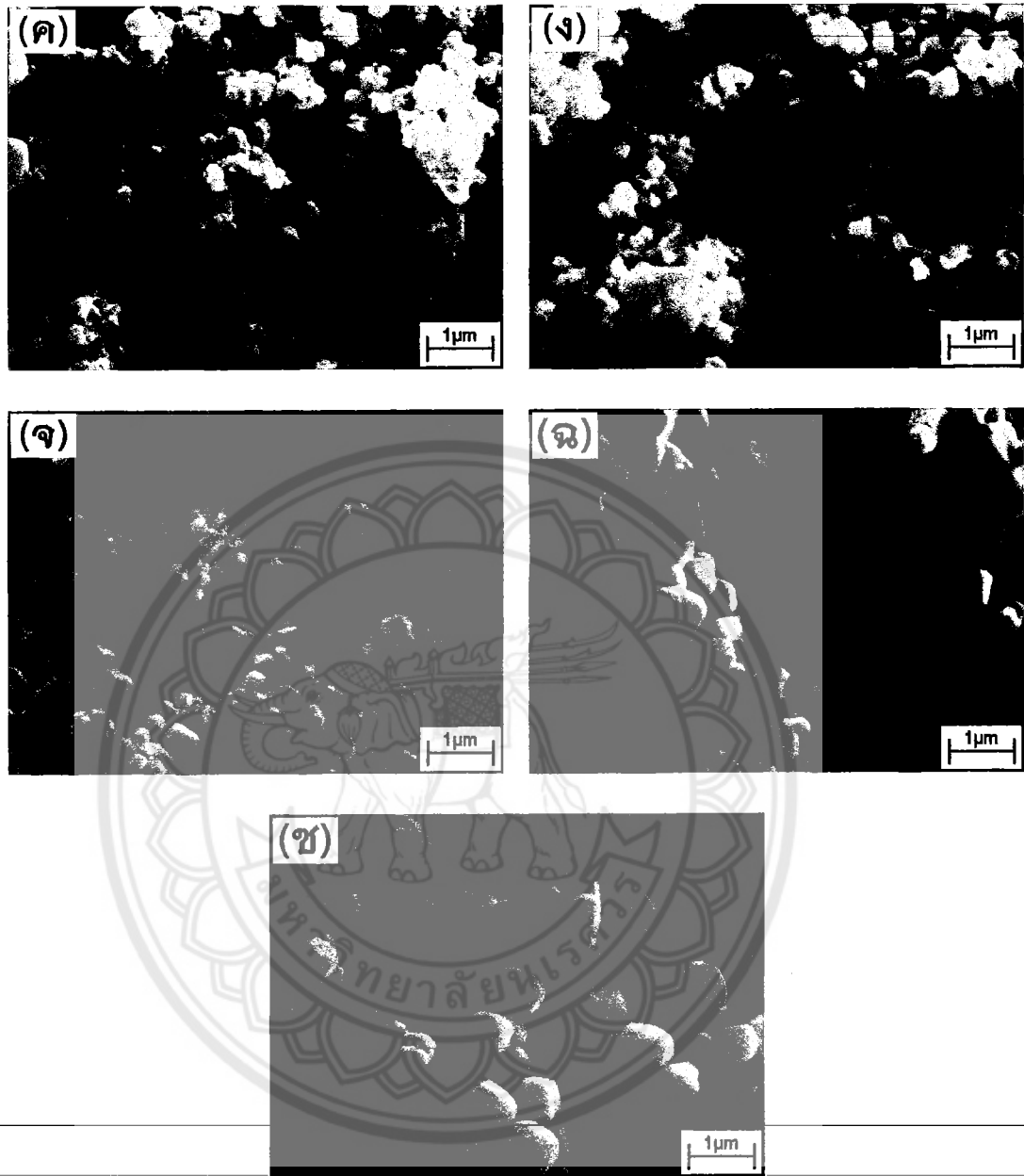
จากรูป 4.1 พบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงผลึก  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3$  ที่ทำการเผาแคลไซน์ ณ อุณหภูมิ  $600^\circ\text{C}$  นั้น พบว่ายังไม่เป็นเฟสบริสุทธิ์และยังมีเฟสของสารตั้งต้นเหลืออยู่โดยการเปรียบเทียบกับรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของสารที่ยังไม่เผาแคลไซน์ และเมื่ออุณหภูมิแคลไซน์เพิ่มขึ้นเป็น  $700\text{--}1100^\circ\text{C}$  พบว่ามีการฟอร์มตัวเป็นเฟสบริสุทธิ์ของผงผลึก  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3$  แล้ว ตามรายงานของ Liang และคณะ [12] จากนั้นจะตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคของผงผลึก  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3$  ที่ได้เพื่อประกอบการเลือกเงื่อนไขที่เหมาะสมในการเผาแคลไซน์ของผงผลึกนี้

#### 4.2 ผลการตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคของผงผลึก $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3$ ที่แปรอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์

จากการเตรียมผงผลึก  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3$  โดยวิธีเกลือหลอมเหลว ได้ทำการแปรค่าอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ที่  $600, 700, 800, 900, 1000$  และ  $1100^\circ\text{C}$  เป็นเวลานาน 3 ชั่วโมง ด้วยอัตราการให้ความร้อน  $5^\circ\text{C}/\text{นาที่}$  ไปทำการถ่ายภาพด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) เพื่อดูลักษณะรูปร่างของผงผลึกที่ได้ ประกอบกันกับข้อมูลที่ได้จากการวิเคราะห์ผลจากการ XRD เพื่อนำไปเลือกเงื่อนไขที่เหมาะสมในการเผาแคลไซน์ต่อไป ผลการตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราดของผงผลึก  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3$  ที่เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ แสดงได้ดังรูป 4.2



รูป 4.2 ภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราดของผงผลึก  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3$  ที่ยังไม่เผาแคลไซน์ และที่เผาแคลไซน์ ณ อุณหภูมิ  $600\text{--}1100^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ด้วยอัตราการให้ความร้อน  $5^\circ\text{C}/\text{นาที่}$  (ก) ยังไม่เผาแคลไซน์ (ข)  $600^\circ\text{C}$  (ค)  $700^\circ\text{C}$  (ง)  $800^\circ\text{C}$  (จ)  $900^\circ\text{C}$  (ฉ)  $1000^\circ\text{C}$  และ (ช)  $1100^\circ\text{C}$



รูป 4.2 (ต่อ)

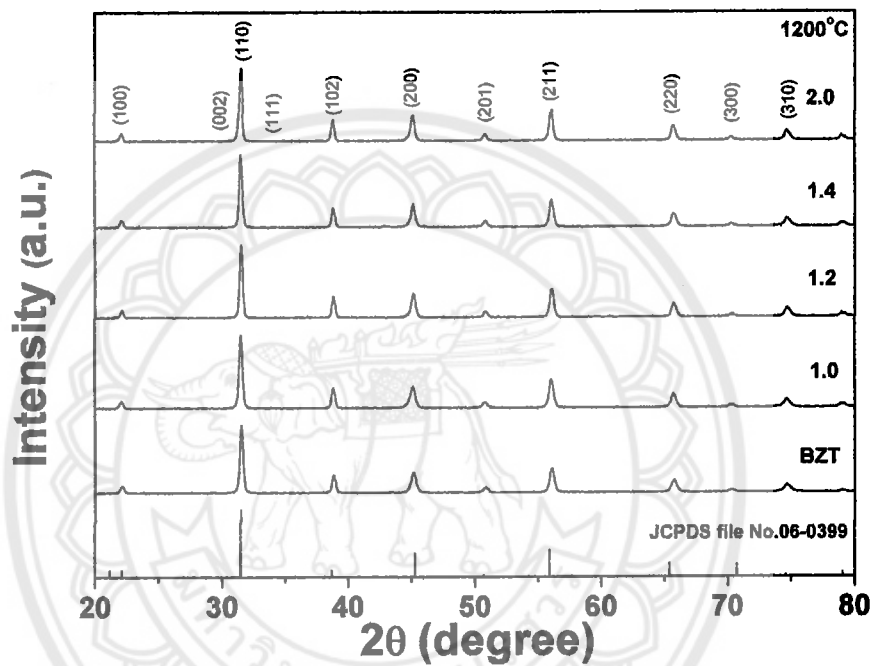
จากรูป 4.2 เป็นภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ของผงผลึก  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3$  ที่ยังไม่เผาแคลไซน์และที่เผาแคลไซน์ ณ อุณหภูมิ 600, 700, 800, 900, 1000 และ  $1100^\circ\text{C}$  ตามลำดับ จะเห็นว่าภาพถ่ายลักษณะของอนุภาคของผงผลึก  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3$  ที่ยังไม่เผาแคลไซน์นั้นมีลักษณะเป็นสารหลายชนิดมาผสมกัน ดังรูป 4.2 (ก) เมื่อเผาแคลไซน์ ณ อุณหภูมิ 600 และ  $700^\circ\text{C}$  ผงผลึกที่ได้ยังมีลักษณะไม่สม่ำเสมอ ดังรูป 4.2 (ข) และ (ค) ซึ่งจะสอดคล้องกับข้อมูลที่ได้จากรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์เฉพาะที่

อุณหภูมิการเผาแคลไซน์เป็น  $600^{\circ}\text{C}$  ที่ยังเห็นว่าฟีดที่ได้ยังมีสารตั้งต้นเหลืออยู่มาก แต่ที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ตั้งแต่  $700-1100^{\circ}\text{C}$  นั้น ข้อมูลจากการ XRD พบว่ามีการฟอร์มตัวเป็นเฟสบริสุทธิ์ของผงผลึก  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3$  แล้ว แต่จากภาพถ่ายด้วย SEM พบว่า ณ อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ที่  $700^{\circ}\text{C}$  ลักษณะของอนุภาคยังดูไม่สม่ำเสมอ ดังรูป 4.2 (ค) เมื่อเพิ่มอุณหภูมิการเผาแคลไซน์เป็น  $800^{\circ}\text{C}$  อนุภาคของผงผลึกมีความเป็นเนื้อเดียวกัน แต่ยังมีขนาดอนุภาคไม่สม่ำเสมอมีขนาดเล็กและใหญ่ปนกันให้เห็น ดังรูป 4.2 (ง) เมื่ออุณหภูมิการเผาแคลไซน์เป็น  $900^{\circ}\text{C}$  อนุภาคของผงผลึกมีความเป็นเนื้อเดียวกัน มีขนาดเล็กและขนาดใหญ่ปนกันน้อยลง ดังรูป 4.2 (จ) กระทั่งอุณหภูมิการเผาแคลไซน์เป็น  $1000$  และ  $1100^{\circ}\text{C}$  พบว่าผงผลึกที่ได้มีเป็นความเนื้อเดียวกัน และมีขนาดสม่ำเสมอ ดังรูป 4.2 (ฉ) และ (ช) เมื่อพิจารณาประกอบกันกับรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงผลึก  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3$  ที่ได้ จึงเลือกอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ของผงผลึก  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3$  เป็น  $1000^{\circ}\text{C}$

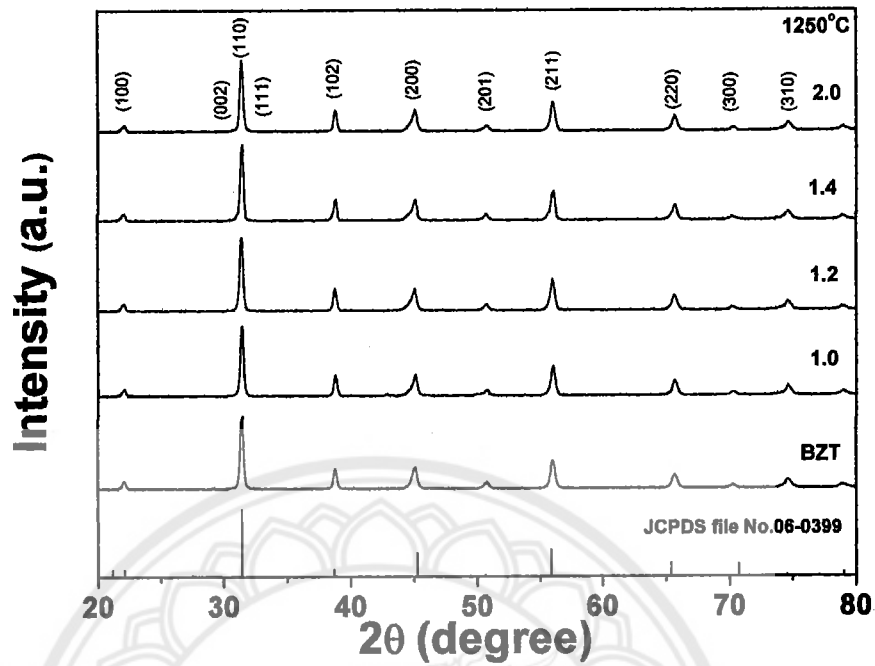


#### 4.3 ผลการตรวจสอบโครงสร้างเฟสของเซรามิก $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3 + (x)\text{mol}\% \text{CuO}$

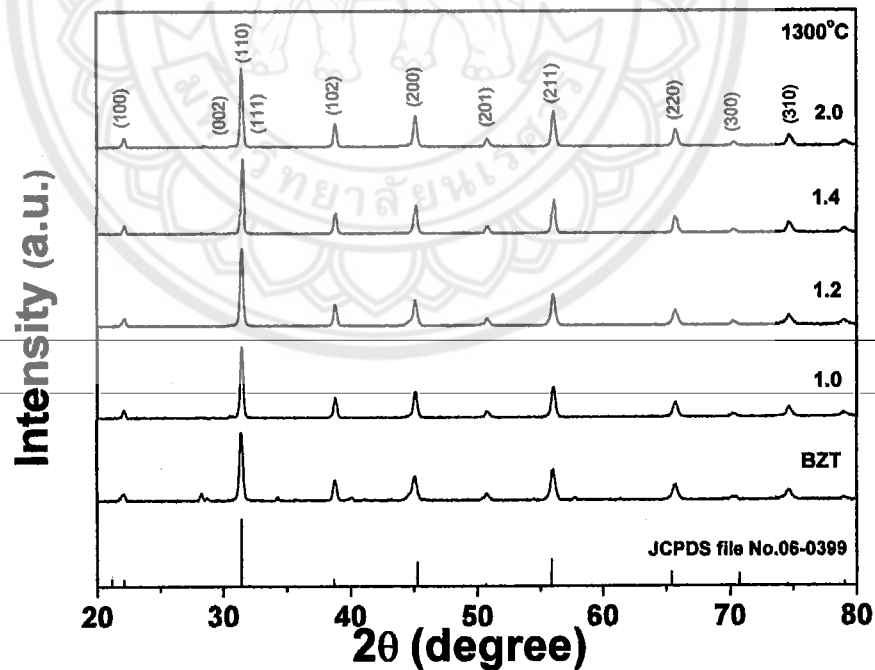
นำเซรามิก  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3 + (x)\text{mol}\% \text{CuO}$  หรือต่อไปนี้จะเรียกย่อๆ ว่า เซรามิก BZT + (x)mol% CuO ที่เผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ  $1200-1300^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ตรวจสอบโครงสร้างเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ พบรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์เป็นดังรูป 4.3-4.5



รูป 4.3 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิก  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3 + (x)\text{mol}\% \text{CuO}$  เมื่อ  $x = 0-2.0$  เพาซินเตอร์ ณ อุณหภูมิ  $1200^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ด้วยอัตราการให้ความร้อน  $5^\circ\text{C}/\text{นาที}$



รูป 4.4 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิก  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3 + (x)\text{mol}\% \text{CuO}$  เมื่อ  $x = 0-2.0$  เพาซินเตอร์ ณ อุณหภูมิ  $1250^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ด้วยอัตราการให้ความร้อน  $5^\circ\text{C}/\text{นาที}$



รูป 4.5 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิก  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3 + (x)\text{mol}\% \text{CuO}$  เมื่อ  $x = 0-2.0$  เพาซินเตอร์ ณ อุณหภูมิ  $1300^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ด้วยอัตราการให้ความร้อน  $5^\circ\text{C}/\text{นาที}$

จากรูป 4.3-4.5 เป็นรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิก  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3 + (x)\text{mol}\% \text{CuO}$  เมื่อ  $x = 0-2.0$  เคาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ  $1200-1300^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบว่าเซรามิกทั้งหมดแสดงโครงสร้างแบบออร์โธโรมบิกเพอรอฟสไกต์ เทียบกับฐานข้อมูล หมายเลข 06-0399 [20] และจากการตรวจสอบไม่พบเฟสรองเนื่องจากมีการเติม CuO ใน ปริมาณที่น้อย

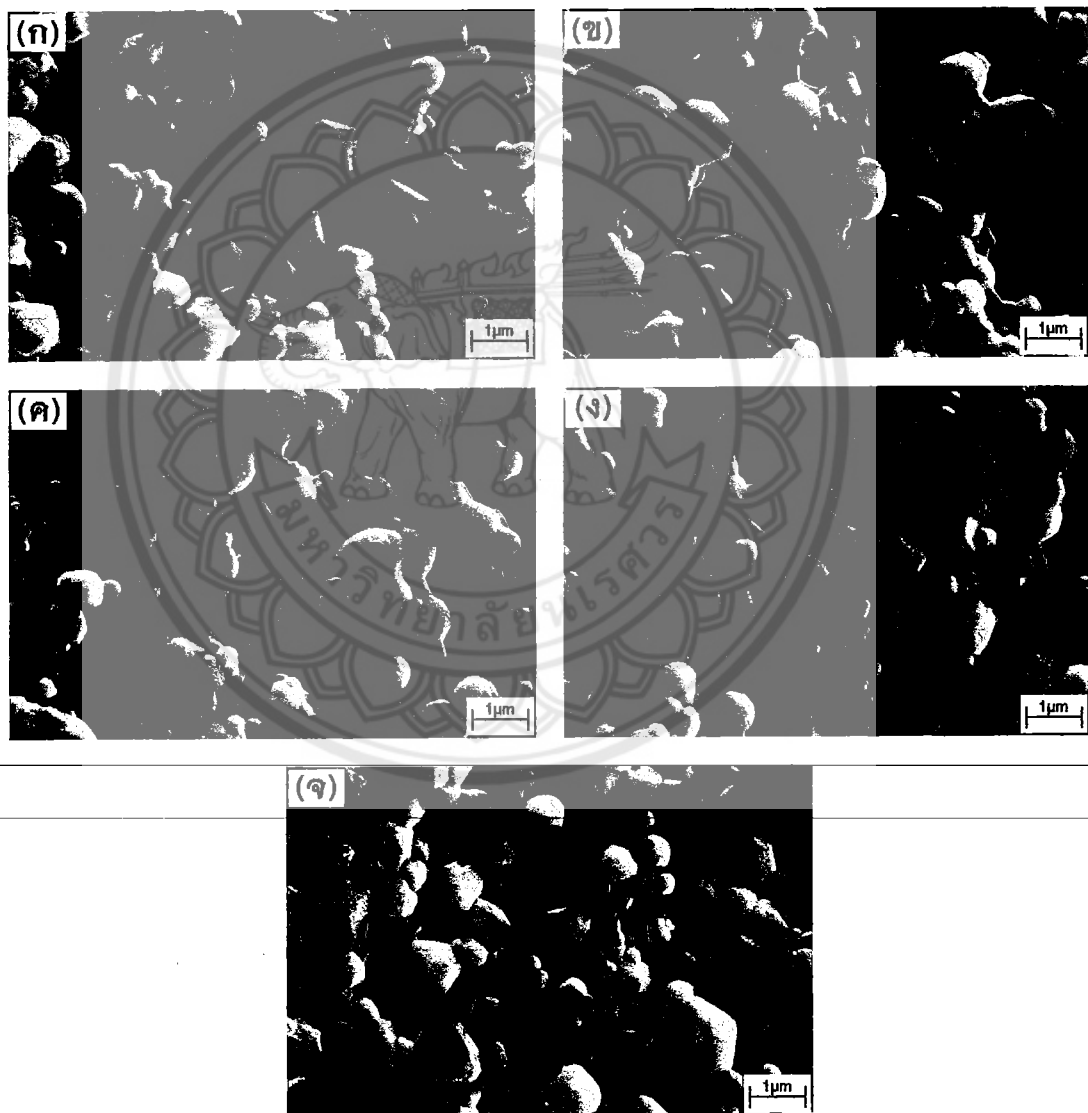
จากนี้จะตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคของเซรามิก  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3 + (x)\text{mol}\% \text{CuO}$  เมื่อ  $x = 0-2.0$  เคาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ  $1200-1300^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ที่ได้เพื่อประกอบ การศึกษาสมบัติของเซรามิกนี้ต่อไป



#### 4.4 ผลการตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคของเซรามิก $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3 + (x)\text{mol}\% \text{CuO}$

นำเซรามิก  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3 + (x)\text{mol}\% \text{CuO}$  เมื่อ  $x = 0-2.0$  เพาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ  $1200-1300^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ทำการถ่ายภาพด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) เพื่อตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคของเซรามิก พบลักษณะรูปร่างของเซรามิกเป็นดังรูป 4.6-4.8

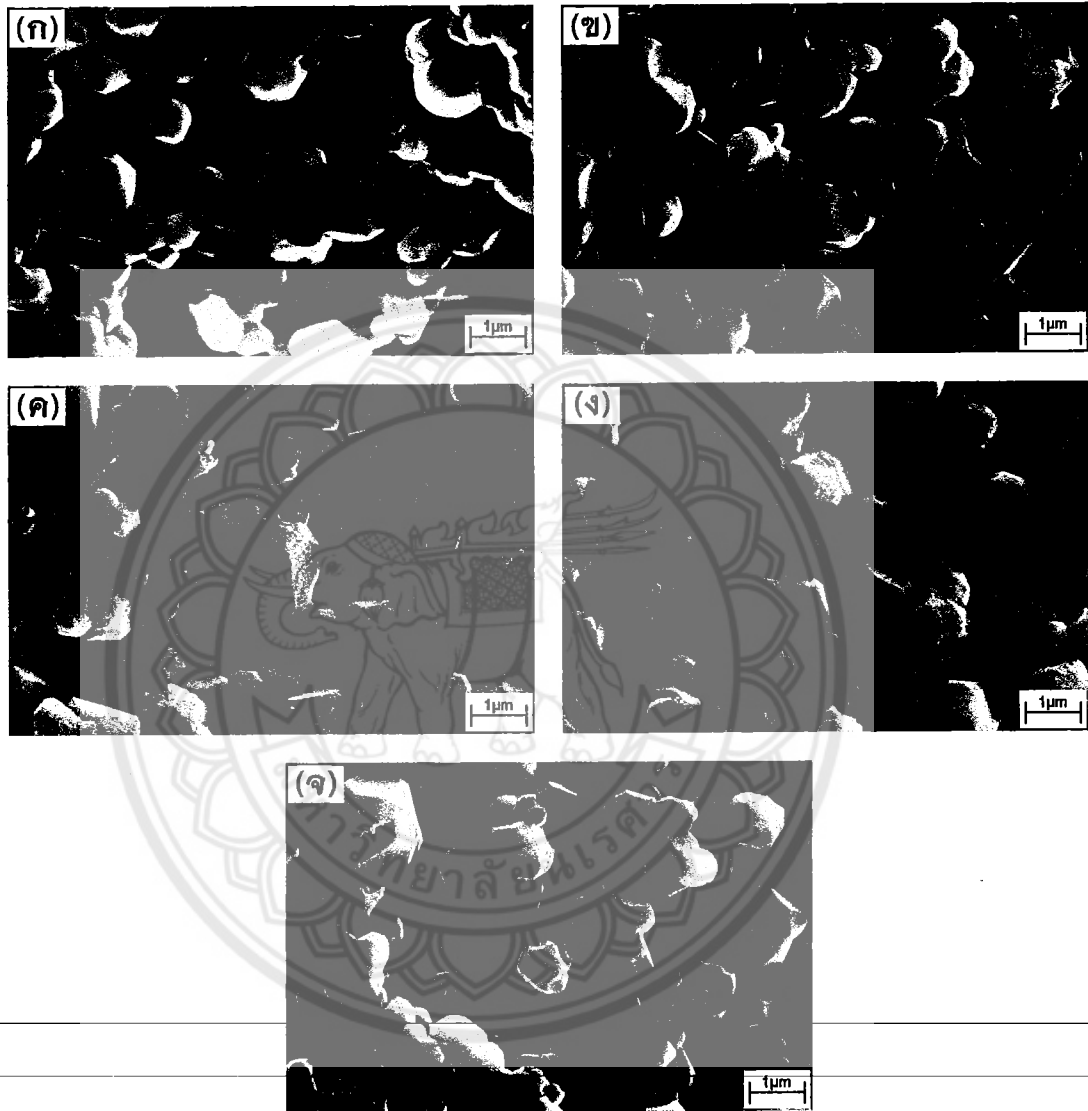
เซรามิก  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3 + (x)\text{mol}\% \text{CuO}$  เมื่อ  $x = 0-2.0$  เพาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ  $1200^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง



รูป 4.6 ภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราดของเซรามิก  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3 + (x)\text{mol}\% \text{CuO}$  เพาซินเตอร์ ณ อุณหภูมิ  $1200^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ด้วยอัตราการให้ความร้อน  $5^\circ\text{C}/\text{นาที}$  โดยที่ (ก)  $x = 0$  (ข)  $x = 1.0$  (ค)  $x = 1.2$  (ง)  $x = 1.4$  และ (จ)  $x = 2.0$

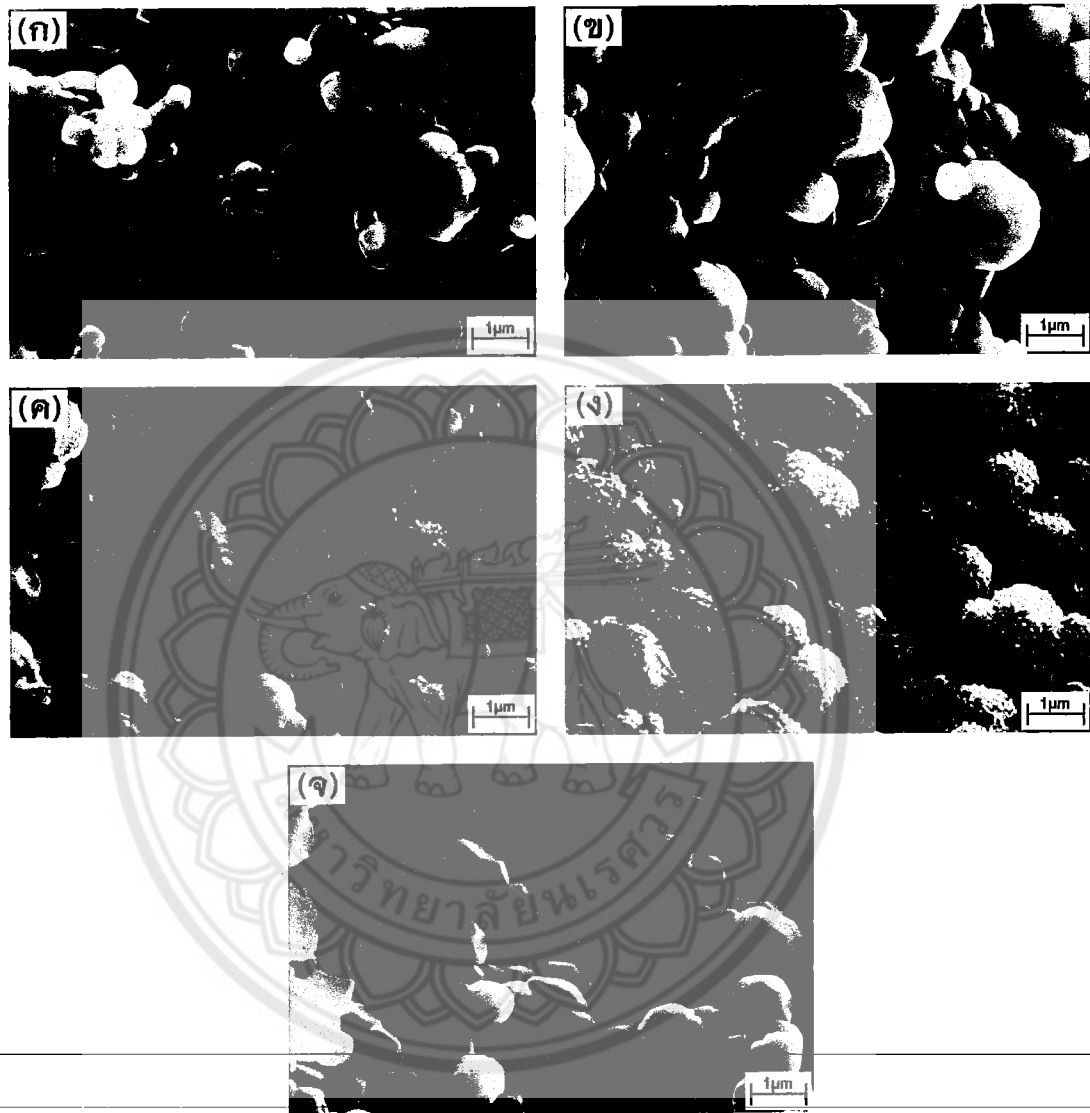


เซรามิก  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3 + (x)\text{mol}\% \text{CuO}$  เมื่อ  $x = 0-2.0$  เผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ  $1250^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง



รูป 4.7 ภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราดของเซรามิก  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3 + (x)\text{mol}\% \text{CuO}$  เผาซินเตอร์ ณ อุณหภูมิ  $1250^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ด้วยอัตราการให้ความร้อน  $5^\circ\text{C}/\text{นาที}$  โดยที่ (ก)  $x = 0$  (ข)  $x = 1.0$  (ค)  $x = 1.2$  (ง)  $x = 1.4$  และ (จ)  $x = 2.0$

เซรามิก  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3 + (x)\text{mol}\% \text{CuO}$  เมื่อ  $x = 0-2.0$  เพาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ  $1300^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง



รูป 4.8 ภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราดของเซรามิก  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3 + (x)\text{mol}\% \text{CuO}$  เพาซินเตอร์ ณ อุณหภูมิ  $1300^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ด้วยอัตราการให้ความร้อน  $5^\circ\text{C}/\text{นาที}$  โดยที่ (ก)  $x = 0$  (ข)  $x = 1.0$  (ค)  $x = 1.2$  (ง)  $x = 1.4$  และ (จ)  $x = 2.0$

จากรูป 4.6–4.8 พบว่าเมื่ออุณหภูมิในการเผาซินเตอร์สูงขึ้นทำให้ขนาดเกรนเฉลี่ยของเซรามิก  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3 + (x)\text{mol}\%$   $\text{CuO}$  มีขนาดใหญ่ขึ้นเล็กน้อย และเมื่อปริมาณ  $\text{CuO}$  เพิ่มขึ้นยังไม่ค่อยเห็นการเปลี่ยนแปลงขนาดของเกรนมากนัก แต่ที่เห็นชัดเจนคือความแน่นตัวของเกรนของเซรามิก ซึ่งพบว่าเมื่อเติม  $\text{CuO}$  ลงในเซรามิก BZT เซรามิกมีความแน่นตัวมากขึ้น แต่เมื่อปริมาณ  $\text{CuO}$  มากขึ้นระดับหนึ่ง การแน่นตัวของเซรามิกจะเริ่มลดลง แสดงว่าปริมาณ  $\text{CuO}$  ที่เหมาะสมค่าหนึ่งเท่านั้นที่จะทำให้เซรามิก BZT มีความแน่นตัวมากที่สุด จึงทำการศึกษาความหนาแน่นของเซรามิกนี้  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3 + (x)\text{mol}\%$   $\text{CuO}$  ต่อไป

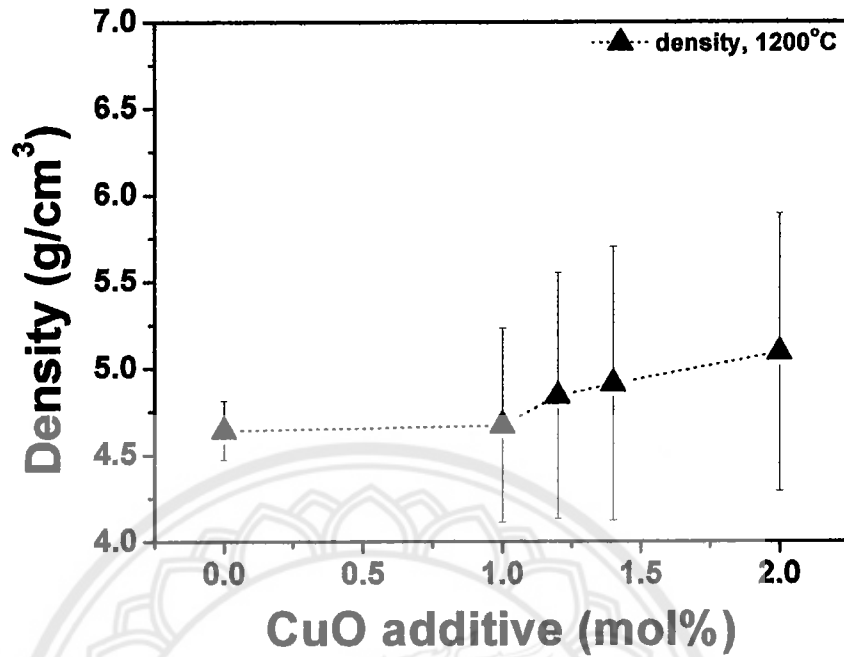
#### 4.5 ความหนาแน่นของเซรามิก $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3 + (x)\text{mol}\%$ $\text{CuO}$

นำเซรามิก  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3 + (x)\text{mol}\%$   $\text{CuO}$  เมื่อ  $x = 0-2.0$  เผาซินเตอร์ ณ อุณหภูมิ  $1200-1300^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง มาทำการทดสอบหาค่าความหนาแน่นด้วยวิธีอาร์คิมิดีส และนำมาคำนวณหาค่าความหนาแน่นตามสมการที่ (3.3)

เซรามิก  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3 + (x)\text{mol}\%$   $\text{CuO}$  เมื่อ  $x = 0-2.0$  เผาซินเตอร์ ณ อุณหภูมิ  $1200^\circ\text{C}$  มีค่าความหนาแน่นตามดังตาราง 4.1 และดังรูป 4.9

**ตาราง 4.1** ความหนาแน่นของเซรามิก  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3 + (x)\text{mol}\%$   $\text{CuO}$  เมื่อ  $x = 0-2.0$  เผาซินเตอร์ ณ อุณหภูมิ  $1200^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

$\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3 + (x)\text{mol}\%$ $\text{CuO}$ , $1200^\circ\text{C}$	
x	ความหนาแน่น ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )
0	$4.64 \pm 0.17$
1.0	$4.67 \pm 0.56$
1.2	$4.84 \pm 0.71$
1.4	$4.91 \pm 0.79$
2.0	$5.09 \pm 0.80$

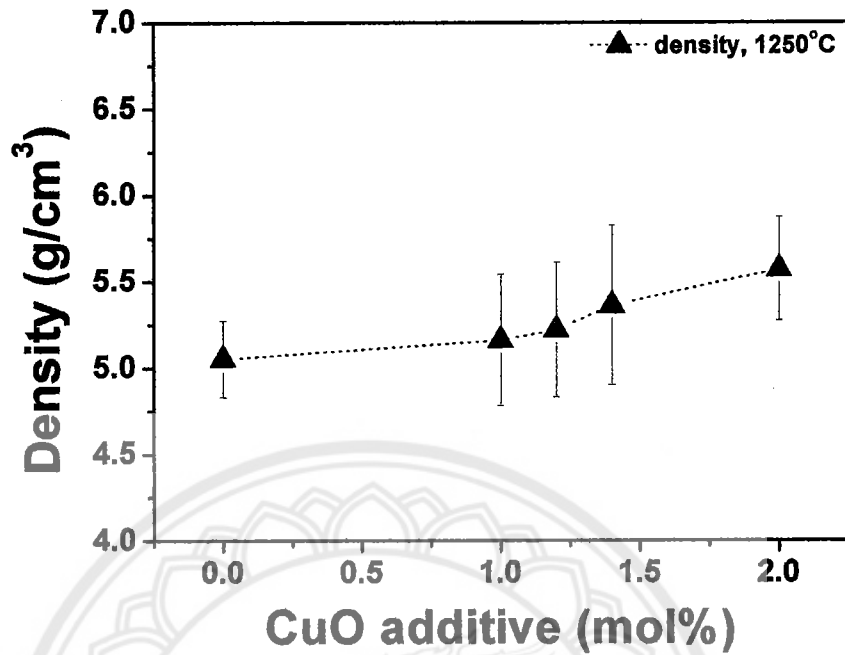


**รูป 4.9** ความหนาแน่นของเซรามิก  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}, \text{Ti}_{0.95})\text{O}_3 + (x)\text{mol}\% \text{CuO}$  เผาซินเตอร์ ณ อุณหภูมิ  $1200^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

เซรามิก  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}, \text{Ti}_{0.95})\text{O}_3 + (x)\text{mol}\% \text{CuO}$  เมื่อ  $x = 0-2.0$  เผาซินเตอร์ ณ อุณหภูมิ  $1250^\circ\text{C}$  มีค่าความหนาแน่นตามดังตาราง 4.2 และดังรูป 4.9

**ตาราง 4.2** ความหนาแน่นของเซรามิก  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}, \text{Ti}_{0.95})\text{O}_3 + (x)\text{mol}\% \text{CuO}$  เมื่อ  $x = 0-2.0$  เผาซินเตอร์ ณ อุณหภูมิ  $1250^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

$\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}, \text{Ti}_{0.95})\text{O}_3 + (x)\text{mol}\% \text{CuO}, 1250^\circ\text{C}$	
x	ความหนาแน่น ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )
0	$5.05 \pm 0.22$
1.0	$5.16 \pm 0.68$
1.2	$5.22 \pm 0.69$
1.4	$5.36 \pm 0.76$
2.0	$5.57 \pm 0.30$

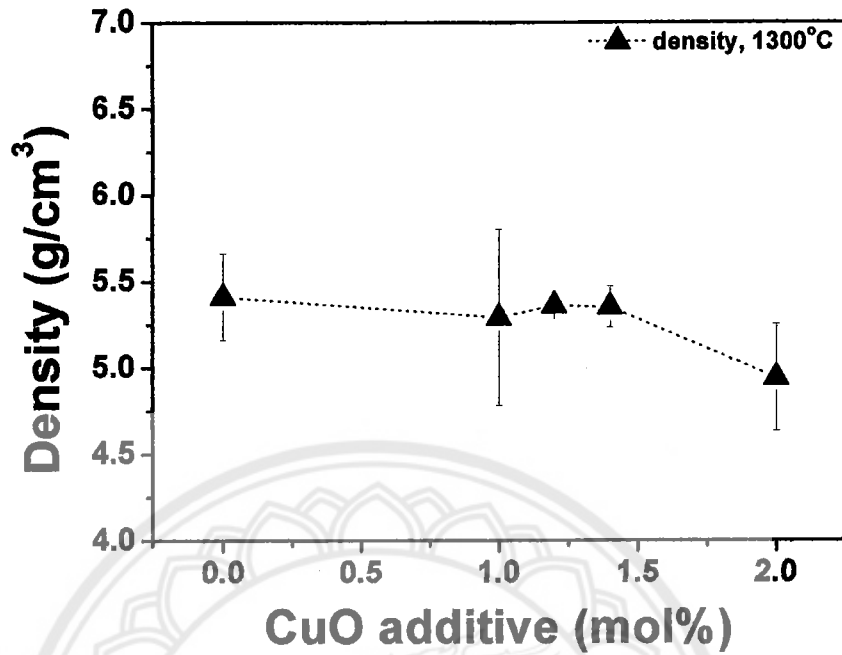


รูป 4.10 ความหนาแน่นของเซรามิก  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3 + (x)\text{mol}\%$  CuO เผาซินเตอร์ ณ อุณหภูมิ  $1250^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

เซรามิก  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3 + (x)\text{mol}\%$  CuO เมื่อ  $x = 0-2.0$  เผาซินเตอร์ ณ อุณหภูมิ  $1300^\circ\text{C}$  มีค่าความหนาแน่นตามดังตาราง 4.3 และดังรูป 4.10

ตาราง 4.3 ความหนาแน่นของเซรามิก  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3 + (x)\text{mol}\%$  CuO เมื่อ  $x = 0-2.0$  เผาซินเตอร์ ณ อุณหภูมิ  $1300^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

$\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3 + (x)\text{mol}\%$ CuO, $1300^\circ\text{C}$	
x	ความหนาแน่น ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )
0	$5.41 \pm 0.25$
1.0	$5.29 \pm 0.51$
1.2	$5.36 \pm 0.04$
1.4	$5.35 \pm 0.12$
2.0	$4.94 \pm 0.31$

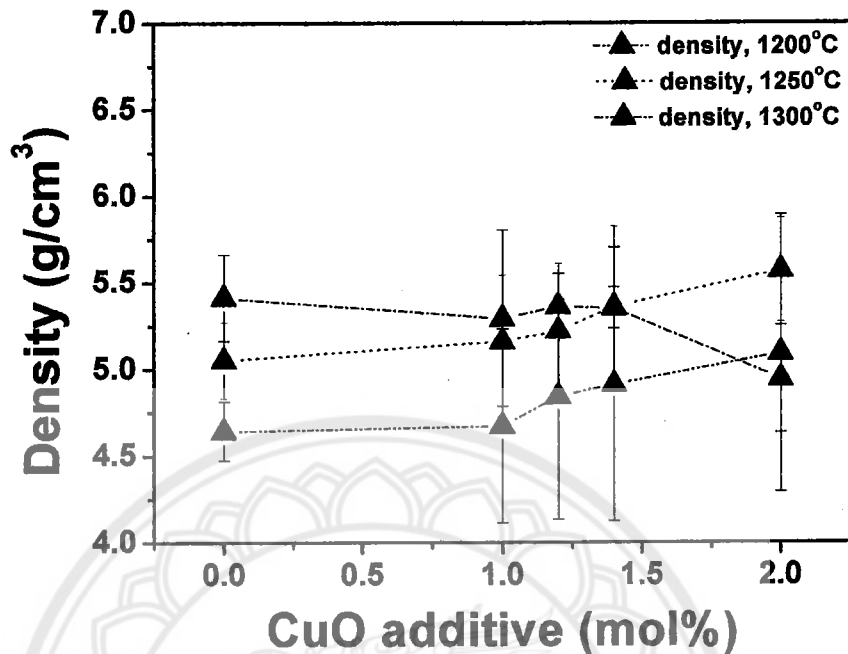


รูป 4.11 ความหนาแน่นของเซรามิก  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3 + (x)\text{mol}\% \text{CuO}$  เผาซินเตอร์ ณ อุณหภูมิ  $1300^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

เมื่อนำความหนาแน่นของเซรามิก  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3 + (x)\text{mol}\% \text{CuO}$  เมื่อ  $x = 0-2.0$  เผาซินเตอร์ ณ อุณหภูมิ  $1200-1300^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง มาเขียนรวมจะมีค่าตามตาราง 4.4 และดังรูป 4.12

ตาราง 4.4 ความหนาแน่นของเซรามิก  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3 + (x)\text{mol}\% \text{CuO}$  เมื่อ  $x = 0-2.0$  เผาซินเตอร์ ณ อุณหภูมิ  $1200-1300^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

$\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3 + (x)\text{mol}\% \text{CuO}$			
ปริมาณ x	ความหนาแน่น ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) เมื่อซินเตอร์ ณ อุณหภูมิ		
	$1200^\circ\text{C}$	$1250^\circ\text{C}$	$1300^\circ\text{C}$
0	$4.64 \pm 0.17$	$5.05 \pm 0.22$	$5.41 \pm 0.25$
1.0	$4.67 \pm 0.56$	$5.16 \pm 0.68$	$5.29 \pm 0.51$
1.2	$4.84 \pm 0.71$	$5.22 \pm 0.69$	$5.36 \pm 0.04$
1.4	$4.91 \pm 0.79$	$5.36 \pm 0.76$	$5.35 \pm 0.12$
2.0	$5.09 \pm 0.80$	$5.57 \pm 0.30$	$4.94 \pm 0.31$



รูป 4.12 ความหนาแน่นของเซรามิก  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3 + (x)\text{mol}\% \text{CuO}$  เมื่อ  $x = 0-2.0$  เฝ้าซินเตอร์ ณ อุณหภูมิ 1200–1300°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

จากข้อมูลความหนาแน่นของเซรามิก  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3 + (x)\text{mol}\% \text{CuO}$  เมื่อแปรค่า  $x = 0-2.0$  เฝ้าซินเตอร์ ณ อุณหภูมิ 1200–1300°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบว่าเมื่อยังไม่เติม CuO เซรามิก  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3$  มีค่าสูงขึ้นตามอุณหภูมิซินเตอร์ เมื่อเติม CuO ลงในเซรามิก พบว่าเซรามิก  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3 + (x)\text{mol}\% \text{CuO}$  ที่เฝ้าซินเตอร์ ณ อุณหภูมิ 1200 และ 1250°C มีความหนาแน่นเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณการเติม CuO สูงขึ้น แต่เซรามิกที่ซินเตอร์ ณ อุณหภูมิ 1200°C มีความหนาแน่นต่ำที่สุด อาจเนื่องมาจากอุณหภูมิในการเฝ้าซินเตอร์ยังไม่เพียงพอพิจารณาเซรามิก  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3 + (x)\text{mol}\% \text{CuO}$  ที่เฝ้าซินเตอร์ ณ อุณหภูมิ 1250 กับ 1300°C เมื่อเติม CuO ในปริมาณร้อยละ 1.0 และ 1.2 โดยโมล เซรามิก  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3 + (x)\text{mol}\% \text{CuO}$  ที่เฝ้าซินเตอร์ ณ อุณหภูมิ 1250°C มีค่าความหนาแน่นเกือบเท่ากับเซรามิกเดียวกันที่เฝ้าซินเตอร์ ณ อุณหภูมิ 1300°C และเมื่อเติม CuO เป็นปริมาณร้อยละ 1.4 โดยโมล พบว่าเซรามิกที่เฝ้า ณ อุณหภูมิ 1250 กับ 1300°C มีค่าความหนาแน่นเท่ากัน และเมื่อการเติม CuO ในปริมาณร้อยละ 2.0 โดยโมล เซรามิก  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3$  เฝ้าซินเตอร์ ณ อุณหภูมิ 1250°C มีค่าความหนาแน่นสูงสุด

#### 4.6 ผลการศึกษาค่าคงที่ไดอิเล็กทริก และการสูญเสียเนื่องจากความร้อนทางไดอิเล็กทริกของเซรามิก $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3 + (x)\text{mol}\% \text{CuO}$

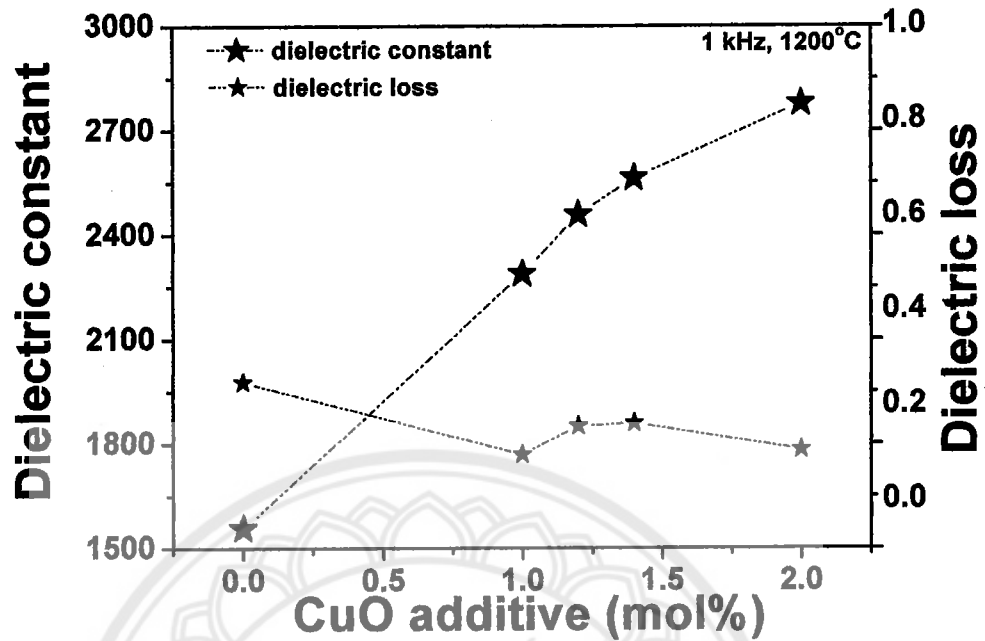
นำเซรามิก  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3 + (x)\text{mol}\% \text{CuO}$  เมื่อ  $x = 0-2.0$  เพาซินเตอร์ ณ อุณหภูมิ  $1200-1300^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 20 ชั่วโมง มาขัดผิวหน้าของเซรามิกทั้งสองข้างให้ได้ระนาบด้วยกระดาษทรายเบอร์ 200, 400, 600, 800 และ 1000 ตามลำดับ ล้างและอบให้แห้ง วัดขนาดของเส้นผ่านศูนย์กลางและความหนาของเซรามิกที่ขัดแล้ว จากนั้นทำขั้วด้วยกาวเงินนำไปวัดค่าความจุไฟฟ้า และการสูญเสียเนื่องจากความร้อนทางไดอิเล็กทริก (Dielectric loss) โดยใช้ความถี่ในการวัด 1 kHz ณ อุณหภูมิห้อง แล้วทำการคำนวณหาค่าคงที่ไดอิเล็กทริกตามสมการ (3.4)

ผลการตรวจสอบค่าคงที่ไดอิเล็กทริก และค่าการสูญเสียเนื่องจากความร้อนทางไดอิเล็กทริกของเซรามิก  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3 + (x)\text{mol}\% \text{CuO}$  เมื่อ  $x = 0-2.0$  เพาซินเตอร์ ณ อุณหภูมิ  $1200^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เป็นดังตาราง 4.5 และดังกราฟในรูป 4.13

ตาราง 4.5 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ( $\epsilon_r$ ) และค่าการสูญเสียเนื่องจากความร้อนทางไดอิเล็กทริก ( $\tan\delta$ ) ของเซรามิก  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3 + (x)\text{mol}\% \text{CuO}$  เมื่อ  $x = 0-2.0$  เพาซินเตอร์ ณ อุณหภูมิ  $1200^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง วัดที่ความถี่ 1 kHz ณ อุณหภูมิห้อง

$\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3 + (x)\text{mol}\% \text{CuO}, 1200^\circ\text{C}$		
x	$\epsilon_r$	$\tan\delta$
0	1556	0.25
1.0	2288	0.10
1.2	2458	0.16
1.4	2563	0.16
2.0	2776	0.11





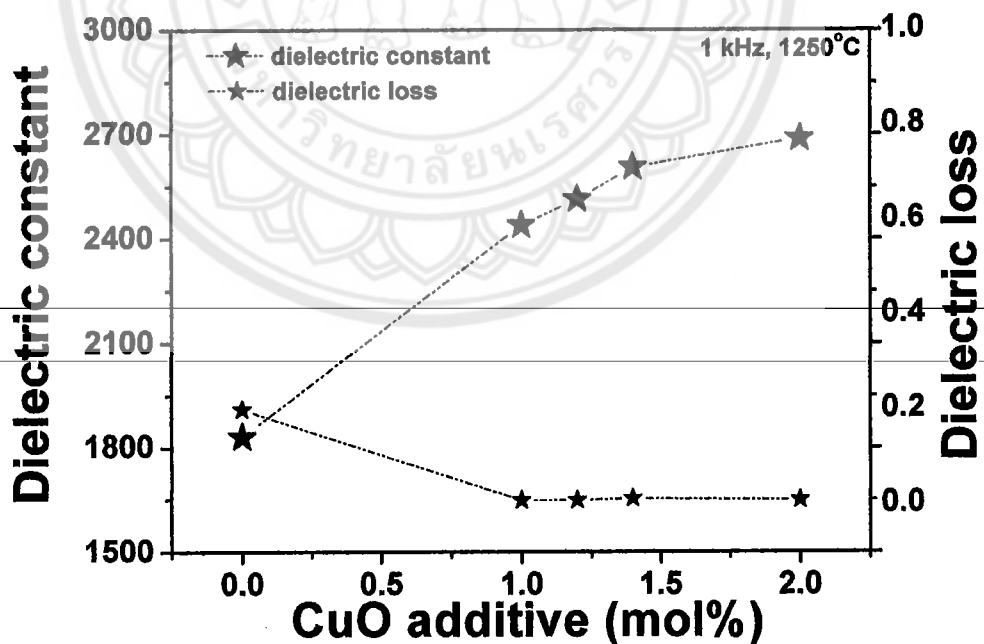
รูป 4.13 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ( $\epsilon_r$ ) และค่าการสูญเสียเนื่องจากความร้อนทางไดอิเล็กทริก ( $\tan\delta$ ) ของเซรามิก  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3 + (x)\text{mol}\% \text{CuO}$  เมื่อ  $x = 0-2.0$  เพาซินเตอร์ ณ อุณหภูมิ  $1200^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง วัดที่ความถี่ 1 kHz ณ อุณหภูมิห้อง

จากตาราง 4.5 และกราฟในรูป 4.13 พบว่าเซรามิก  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3 + (x)\text{mol}\% \text{CuO}$  เมื่อ  $x = 0-2.0$  เพาซินเตอร์ ณ อุณหภูมิ  $1200^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง วัดที่ความถี่ 1 kHz ณ อุณหภูมิห้อง พบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเพิ่มขึ้น เมื่อมีการเติม CuO และเมื่อปริมาณ CuO เพิ่มขึ้นค่าคงที่ไดอิเล็กทริกก็สูงขึ้นด้วย จาก 1556-2776 และเมื่อเติม CuO ทำให้ค่าการสูญเสียเนื่องจากความร้อนทางไดอิเล็กทริกของเซรามิกนี้มีค่าลดลง อยู่ในช่วง 0.25-0.10 แต่ก็ยังมีค่าสูงไม่เหมาะสมที่จะนำมาประยุกต์ใช้งาน ทั้งนี้สอดคล้องกับค่าความหนาแน่นของเซรามิกที่เงื่อนไขเดียวกันนี้

ผลการตรวจสอบค่าคงที่ไดอิเล็กทริก และค่าการสูญเสียเนื่องจากความร้อนทางไดอิเล็กทริกของเซรามิก  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3 + (x)\text{mol}\% \text{CuO}$  เมื่อ  $x = 0-2.0$  เพาซินเตอร์ ณ อุณหภูมิ  $1250^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เป็นดังตาราง 4.6 และดังกราฟในรูป 4.14

ตาราง 4.6 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ( $\epsilon_r$ ) และค่าการสูญเสียเนื่องจากความร้อนทางไดอิเล็กทริก ( $\tan\delta$ ) ของเซรามิก  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3 + (x)\text{mol}\% \text{CuO}$  เมื่อ  $x = 0-2.0$  เพาซินเตอร์ ณ อุณหภูมิ  $1250^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง วัดที่ความถี่ 1 kHz ณ อุณหภูมิห้อง

$\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3 + (x)\text{mol}\% \text{CuO}, 1250^\circ\text{C}$		
x	$\epsilon_r$	$\tan\delta$
0	1803	0.20
1.0	2439	0.01
1.2	2513	0.01
1.4	2605	0.01
2.0	2687	0.01



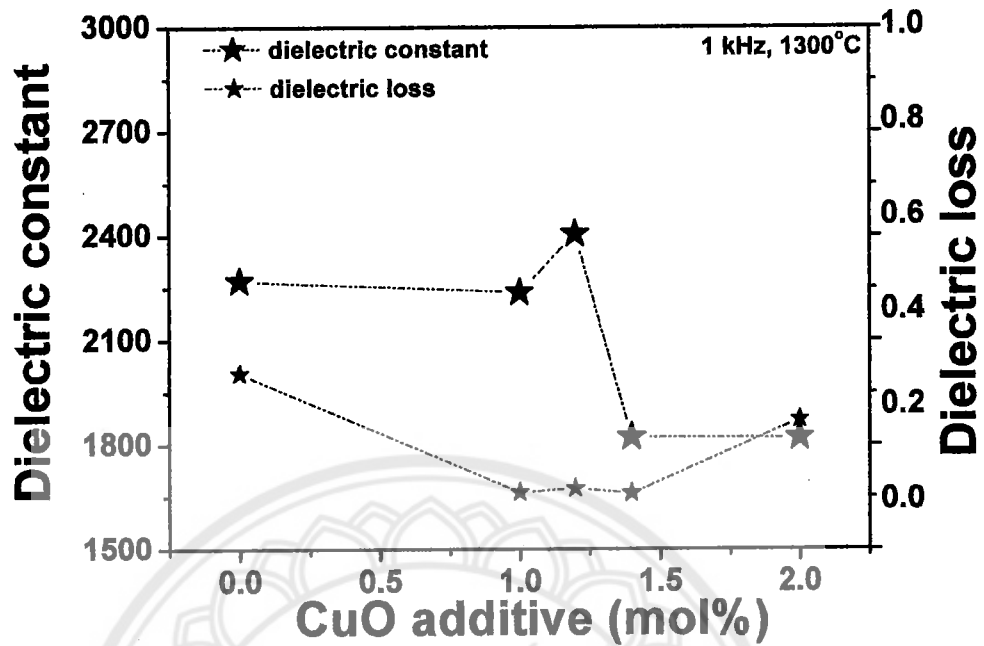
รูป 4.14 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ( $\epsilon_r$ ) และค่าการสูญเสียเนื่องจากความร้อนทางไดอิเล็กทริก ( $\tan\delta$ ) ของเซรามิก  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3 + (x)\text{mol}\% \text{CuO}$  เมื่อ  $x = 0-2.0$  เพาซินเตอร์ ณ อุณหภูมิ  $1250^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง วัดที่ความถี่ 1 kHz ณ อุณหภูมิห้อง

จากตาราง 4.6 และกราฟในรูป 4.14 พบว่าเซรามิก  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3 + (x)\text{mol}\% \text{CuO}$  เมื่อ  $x = 0-2.0$  เพาซินเตอร์ ณ อุณหภูมิ  $1250^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง วัดที่ความถี่ 1 kHz ณ อุณหภูมิห้อง พบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเพิ่มขึ้น เมื่อมีการเติม  $\text{CuO}$  และเมื่อปริมาณ  $\text{CuO}$  เพิ่มขึ้นค่าคงที่ไดอิเล็กทริกก็สูงขึ้นด้วย จาก 1803-2687 และเมื่อเติม  $\text{CuO}$  ทำให้ค่าการสูญเสียเนื่องจากความร้อนทางไดอิเล็กทริกของเซรามิกนี้มีค่าลดลง จากที่ไม่เติม  $\text{CuO}$  เซรามิกมีค่าการสูญเสียเนื่องจากความร้อนทางไดอิเล็กทริก 0.20 แต่เมื่อเติม  $\text{CuO}$  ในทุกปริมาณการเติม ให้ค่าการสูญเสียเนื่องจากความร้อนทางไดอิเล็กทริกเหลือเพียง 0.01 ซึ่งเหมาะสมที่จะนำมาประยุกต์ใช้งาน ทั้งนี้สอดคล้องกับค่าความหนาแน่นของเซรามิกที่เงื่อนไขเดียวกันนี้

ผลการตรวจสอบค่าคงที่ไดอิเล็กทริก และค่าการสูญเสียเนื่องจากความร้อนทางไดอิเล็กทริกของเซรามิก  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3 + (x)\text{mol}\% \text{CuO}$  เมื่อ  $x = 0-2.0$  เพาซินเตอร์ ณ อุณหภูมิ  $1300^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เป็นดังตาราง 4.7 และดังกราฟในรูป 4.15

ตาราง 4.7 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ( $\epsilon_r$ ) และค่าการสูญเสียเนื่องจากความร้อนทางไดอิเล็กทริก ( $\tan\delta$ ) ของเซรามิก  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3 + (x)\text{mol}\% \text{CuO}$  เมื่อ  $x = 0-2.0$  เพาซินเตอร์ ณ อุณหภูมิ  $1300^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง วัดที่ความถี่ 1 kHz ณ อุณหภูมิห้อง

$\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3 + (x)\text{mol}\% \text{CuO}, 1300^\circ\text{C}$		
x	$\epsilon_r$	$\tan\delta$
0	2270	0.27
1.0	2237	0.02
1.2	2405	0.03
1.4	1822	0.02
2.0	1820	0.17



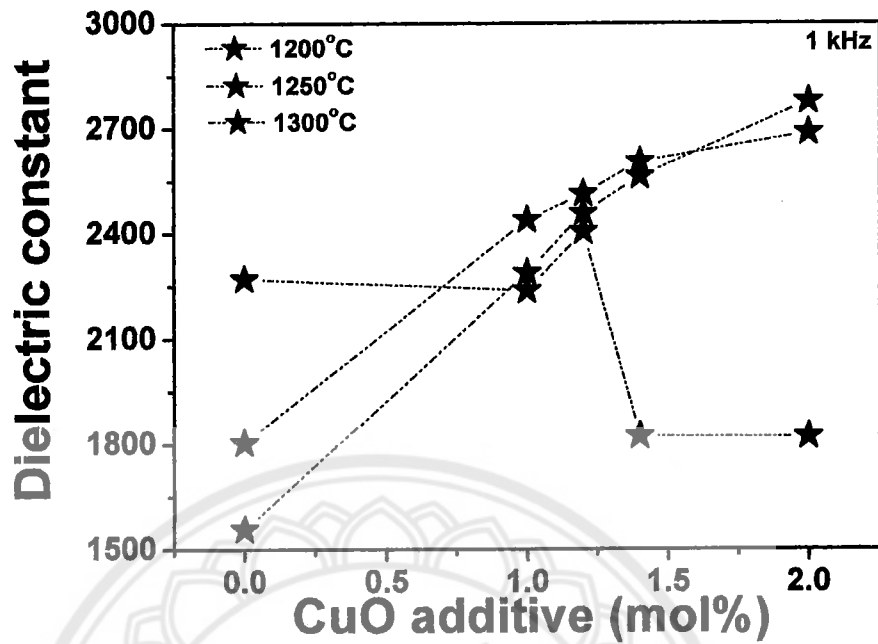
รูป 4.15 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ( $\epsilon$ ) และค่าการสูญเสียเนื่องจากความร้อนทางไดอิเล็กทริก ( $\tan\delta$ ) ของเซรามิก  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3 + (x)\text{mol}\% \text{CuO}$  เมื่อ  $x = 0-2.0$  เฟาซินเตอร์ ณ อุณหภูมิ  $1300^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง วัดที่ความถี่ 1 kHz ณ อุณหภูมิห้อง

จากตาราง 4.7 และกราฟในรูป 4.15 พบว่าเซรามิก  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3 + (x)\text{mol}\% \text{CuO}$  เมื่อ  $x = 0-2.0$  เฟาซินเตอร์ ณ อุณหภูมิ  $1300^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง วัดที่ความถี่ 1 kHz ณ อุณหภูมิห้อง พบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมีค่าไม่แน่นอน เพิ่มขึ้นบ้างและลดลงบ้าง ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกอยู่ในช่วง 2405-1820 สำหรับค่าการสูญเสียเนื่องจากความร้อนทางไดอิเล็กทริกของเซรามิกนี้ก็มีค่าแน่นอนเช่นกัน โดยมีค่าอยู่ในช่วง 0.27-0.02 ซึ่งถือว่าค่ายังสูงไม่เหมาะที่จะนำมาประยุกต์ใช้งานเมื่อเทียบกับค่าการสูญเสียเนื่องจากความร้อนทางไดอิเล็กทริกของเซรามิกที่เฟา ณ อุณหภูมิ  $1250^\circ\text{C}$

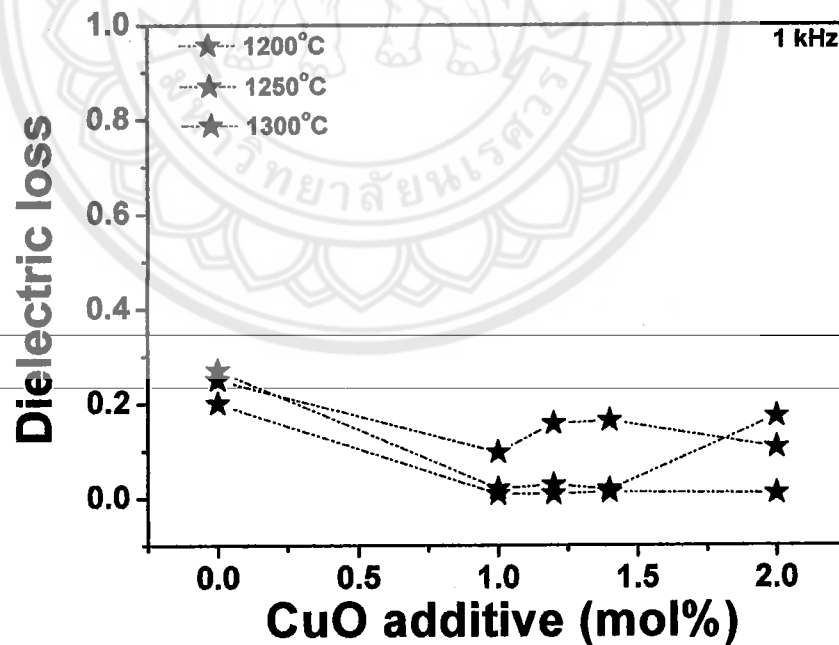
เมื่อนำค่าคงที่ไดอิเล็กทริก และค่าการสูญเสียเนื่องจากความร้อนทางไดอิเล็กทริกของ เซรามิก  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3 + (x)\text{mol}\% \text{CuO}$  เมื่อ  $x = 0-2.0$  เพาซินเตอร์ ณ อุณหภูมิ 1200-1300°C วัดที่ความถี่ 1 kHz ณ อุณหภูมิห้อง มาเขียนรวมจะมีค่าตามตาราง 4.8 และดังรูป 4.16-4.17

ตาราง 4.8 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ( $\epsilon_r$ ) และค่าการสูญเสียเนื่องจากความร้อนทางไดอิเล็กทริก ( $\tan\delta$ ) ของเซรามิก  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3 + (x)\text{mol}\% \text{CuO}$  เมื่อ  $x = 0-2.0$  เพาซินเตอร์ ณ อุณหภูมิ 1200-1300°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง วัดที่ความถี่ 1 kHz ณ อุณหภูมิห้อง

$\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3 + (x)\text{mol}\% \text{CuO}$						
ปริมาณ x	1200°C		1250°C		1300°C	
	$\epsilon_r$	$\tan\delta$	$\epsilon_r$	$\tan\delta$	$\epsilon_r$	$\tan\delta$
0	1556	0.25	1803	0.20	2270	0.27
1.0	2288	0.10	2439	0.01	2237	0.02
1.2	2458	0.16	2513	0.01	2405	0.03
1.4	2563	0.16	2605	0.01	1822	0.02
2.0	2776	0.11	2687	0.01	1820	0.17



รูป 4.16 ค่าคงที่ได้ขี้เหล็กทริกของเซรามิก  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3 + (x)\text{mol}\% \text{CuO}$  เมื่อ  $x = 0-2.0$  เพาซินเตอร์ ณ อุณหภูมิ 1200-1300°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง วัดที่ความถี่ 1 kHz ณ อุณหภูมิห้อง



รูป 4.17 ค่าการสูญเสียเนื่องจากความร้อนทางไดอิเล็กทริกของเซรามิก  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3 + (x)\text{mol}\% \text{CuO}$  เมื่อ  $x = 0-2.0$  เพาซินเตอร์ ณ อุณหภูมิ 1200-1300°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง วัดที่ความถี่ 1 kHz ณ อุณหภูมิห้อง

จากตาราง 4.8 และกราฟในรูป 4.16–4.17 พบว่าเซรามิก  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3 + (x)\text{mol}\% \text{CuO}$  เมื่อ  $x = 0-2.0$  เพาซินเตอร์ ณ อุณหภูมิ 1200–1300°C วัดที่ความถี่ 1 kHz ณ อุณหภูมิห้องนั้น ทำให้เห็นภาพรวมของค่าคงที่ไดอิเล็กทริก และค่าการสูญเสียเนื่องจากความร้อนทางไดอิเล็กทริกของเซรามิก พบว่า  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3 + (x)\text{mol}\% \text{CuO}$  เมื่อ  $x = 0-2.0$  เพาซินเตอร์ ณ อุณหภูมิ 1200 และ 1250°C มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเพิ่มขึ้นเมื่อมีการเติม CuO และค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงขึ้นตามปริมาณการเติม CuO โดยค่าสูงสุดเป็น 2776 ซึ่งเป็นของเซรามิก  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3 + 2.0 \text{ mol}\% \text{CuO}$  เพาซินเตอร์ ณ อุณหภูมิ 1200°C และรองลงมา มีค่าเป็น 2687 ซึ่งเป็นของเซรามิก  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3 + 2.0 \text{ mol}\% \text{CuO}$  เพาซินเตอร์ ณ อุณหภูมิ 1250°C ส่วนเซรามิกที่เพาซินเตอร์ ณ อุณหภูมิ 1300°C นั้นมีค่าไม่แน่นอน และเมื่อเติม CuO แล้วค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมีค่าน้อยกว่าเซรามิกเดียวกันที่เพาซินเตอร์ ณ อุณหภูมิ 1200 และ 1250°C เมื่อพิจารณา ค่าการสูญเสียเนื่องจากความร้อนทางไดอิเล็กทริกของเซรามิกประกอบด้วย พบว่าเซรามิก  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3 + 2.0 \text{ mol}\% \text{CuO}$  เพาซินเตอร์ ณ อุณหภูมิ 1250°C มีค่าเพียง 0.01 เหมาะสมที่นำไปประยุกต์ใช้งาน ขณะที่เซรามิก  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3 + 2.0 \text{ mol}\% \text{CuO}$  เพาซินเตอร์ ณ อุณหภูมิ 1200°C มีค่า 0.11 ซึ่งเป็นค่าสูงไม่เหมาะสมที่จะนำมาประยุกต์ใช้งาน ทั้งนี้สอดคล้องกับค่าความหนาแน่นของเซรามิกที่เงื่อนไขเดียวกันนี้ที่มีความหนาแน่นสูงทั้ง 2 เงื่อนไข สอดคล้องกับงานวิจัยก่อนหน้านี้ที่เมื่อความหนาแน่นของเซรามิกสูงขึ้นจะทำให้สมบัติทางไดอิเล็กทริกดีขึ้น [21–23]

#### 4.7 ผลการศึกษาค่าความแข็งระดับจุลภาคแบบวิกเกอร์ของเซรามิก

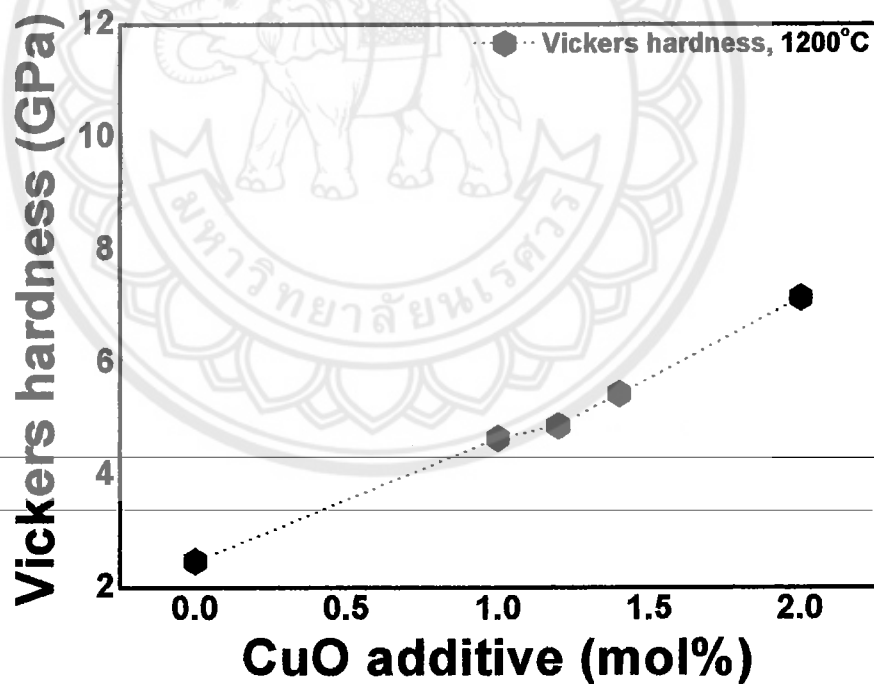


นำเซรามิก  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3 + (x)\text{mol}\% \text{CuO}$  เมื่อ  $x = 0-2.0$  เพาซินเตอร์ ณ อุณหภูมิ 1200–1300°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง มาทำการขัดด้วยกระดาษทรายเบอร์ 150, 240, 360, 600, 800 และ 1000 เพื่อให้มีผิวหน้าเรียบได้ระนาบ และขัดเงาด้วยสเปรย์ผงขัดเพชรที่มีอนุภาค 6  $\mu\text{m}$ , 3  $\mu\text{m}$  และ 1  $\mu\text{m}$  จนผิวหน้าของชิ้นงานมีความเงาเป็นกระจก จึงนำชิ้นงานนี้ ล้าง อบ และทดสอบค่าความแข็งแบบวิกเกอร์ ด้วยเครื่องทดสอบค่าความแข็งระดับจุลภาคแบบวิกเกอร์ นำรอยกดที่ได้ไปวัดค่ารอยกดและคำนวณค่าความแข็งแบบวิกเกอร์ตามสมการ (3.5)

ผลที่ได้จากการวัดค่าความแข็งระดับจุลภาคแบบวิกเกอร์ของเซรามิก  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3 + (x)\text{mol}\% \text{CuO}$  เมื่อ  $x = 0-2.0$  เพาซินเตอร์ ณ อุณหภูมิ 1200°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เป็นดังตาราง 4.9 และดังกราฟในรูป 4.18

ตาราง 4.9 ค่าความแข็งระดับจุลภาคแบบวิกเกอร์ของเซรามิก  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3 + (x)\text{mol}\%$  CuO เมื่อ  $x = 0-2.0$  เพาซินเตอร์ ณ อุณหภูมิ  $1200^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

$\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3 + (x)\text{mol}\%$ CuO, $1200^\circ\text{C}$	
x	ค่าความแข็งแบบวิกเกอร์ (GPa)
0	$2.47 \pm 0.04$
1.0	$4.65 \pm 0.14$
1.2	$4.87 \pm 0.09$
1.4	$5.44 \pm 0.19$
2.0	$7.14 \pm 0.21$



รูป 4.18 ค่าความแข็งระดับจุลภาคแบบวิกเกอร์ของเซรามิก  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3 + (x)\text{mol}\%$  CuO เพาซินเตอร์ ณ อุณหภูมิ  $1200^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

จากกราฟในรูป 4.18 และจากตาราง 4.9 จะเห็นว่าค่าความแข็งระดับจุลภาคแบบวิกเกอร์ของเซรามิก  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3 + (x)\text{mol}\%$  CuO เมื่อ  $x = 0-2.0$  เพาซินเตอร์ ณ อุณหภูมิ  $1200^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบว่าเซรามิก  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3$  มีค่าความแข็งระดับจุลภาคแบบ

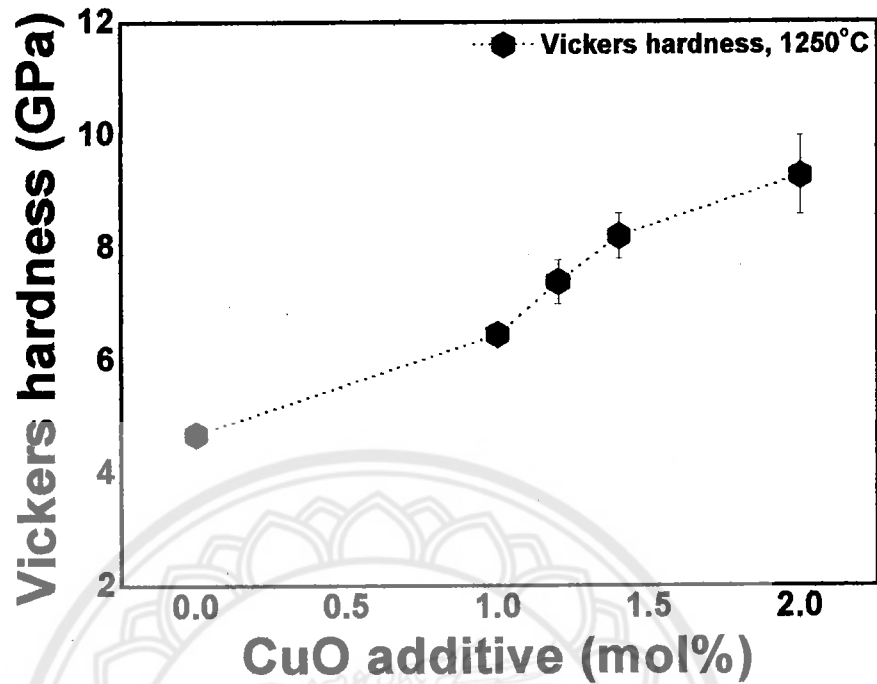


วิกเกอร์ต่ำมาก เพียง 2.47 GPa แต่เมื่อเติม CuO ลงไป ทำให้ค่าความแข็งระดับจุลภาคแบบวิกเกอร์ของเซรามิกนี้มีค่าเพิ่มขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับค่าความหนาแน่นของเซรามิก เมื่อเติม CuO ลงไปทำให้เซรามิกมีความแน่นตัวสูงขึ้น จึงได้ค่าความแข็งระดับจุลภาคแบบวิกเกอร์สูงขึ้น แต่อย่างไรก็ตามค่าความแข็งระดับวิกเกอร์ของเซรามิก  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3 + (x)\text{mol}\% \text{CuO}$  เมื่อ  $x = 0-2.0$  เพาซินเตอร์ ณ อุณหภูมิ  $1200^\circ\text{C}$  ยังมีค่าต่ำ

ผลที่ได้จากการวัดค่าความแข็งระดับจุลภาคแบบวิกเกอร์ของเซรามิก  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3 + (x)\text{mol}\% \text{CuO}$  เมื่อ  $x = 0-2.0$  เพาซินเตอร์ ณ อุณหภูมิ  $1250^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เป็นดังตาราง 4.10 และดังกราฟในรูป 4.19

**ตาราง 4.10** ค่าความแข็งระดับจุลภาคแบบวิกเกอร์ของเซรามิก  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3 + (x)\text{mol}\% \text{CuO}$  เมื่อ  $x = 0-2.0$  เพาซินเตอร์ ณ อุณหภูมิ  $1250^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

$\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3 + (x)\text{mol}\% \text{CuO}, 1250^\circ\text{C}$	
x	ค่าความแข็งแบบวิกเกอร์ (GPa)
0	$4.68 \pm 0.08$
1.0	$6.45 \pm 0.11$
1.2	$7.38 \pm 0.39$
1.4	$8.19 \pm 0.4$
2.0	$9.26 \pm 0.7$



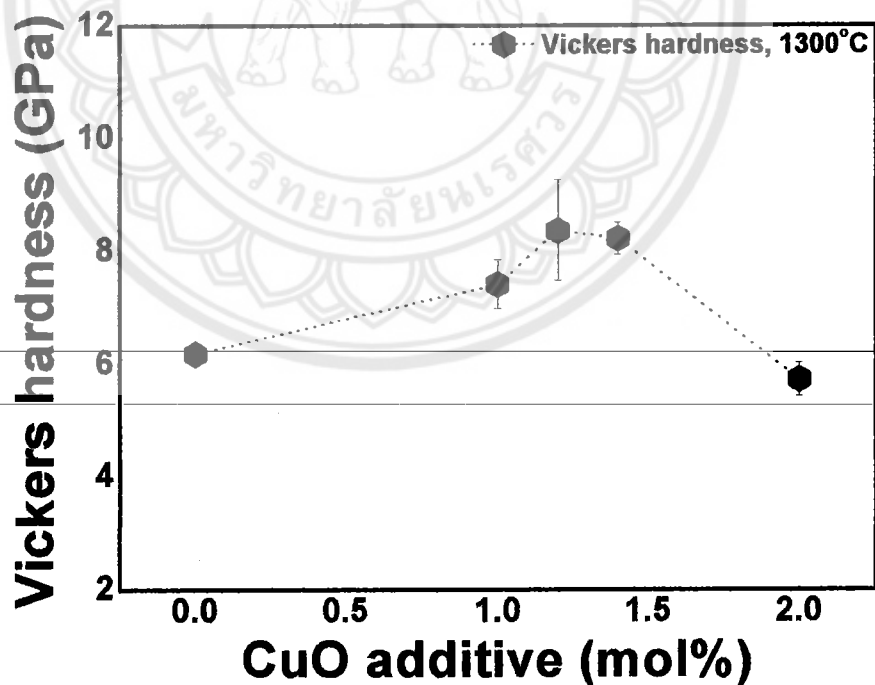
**รูป 4.19** ค่าความแข็งระดับจุลภาคแบบวิกเกอร์ของเซรามิก  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3 + (x)\text{mol}\%$  CuO เผาซินเตอร์ ณ อุณหภูมิ  $1250^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

จากกราฟในรูป 4.19 และจากตาราง 4.10 จะเห็นว่าค่าความแข็งระดับจุลภาคแบบวิกเกอร์ของเซรามิก  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3 + (x)\text{mol}\%$  CuO เมื่อ  $x = 0-2.0$  เผาซินเตอร์ ณ อุณหภูมิ  $1250^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง มีค่าความแข็งสูงกว่าของเซรามิกเดียวกันเมื่อเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ  $1200^\circ\text{C}$  ในทุกเงื่อนไขของการเติม CuO และค่าความแข็งที่ได้ก็ยังมีค่าสูงสุดเมื่อเติม CuO ในปริมาณ 2.0 mol% สอดคล้องกับค่าความหนาแน่นของเซรามิก

ผลที่ได้จากการวัดค่าความแข็งระดับจุลภาคแบบวิกเกอร์ของเซรามิก  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3 + (x)\text{mol}\% \text{CuO}$  เมื่อ  $x = 0-2.0$  เพาซินเตอร์ ณ อุณหภูมิ  $1300^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เป็นดังตาราง 4.11และดังกราฟในรูป 4.20

ตาราง 4.11 ค่าความแข็งระดับจุลภาคแบบวิกเกอร์ของเซรามิก  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3 + (x)\text{mol}\% \text{CuO}$  เมื่อ  $x = 0-2.0$  เพาซินเตอร์ ณ อุณหภูมิ  $1300^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

$\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3 + (x)\text{mol}\% \text{CuO}, 1300^\circ\text{C}$	
x	ค่าความแข็งแบบวิกเกอร์ (GPa)
0	$6.18 \pm 0.13$
1.0	$7.41 \pm 0.44$
1.2	$8.36 \pm 0.89$
1.4	$8.22 \pm 0.28$
2.0	$5.72 \pm 0.29$



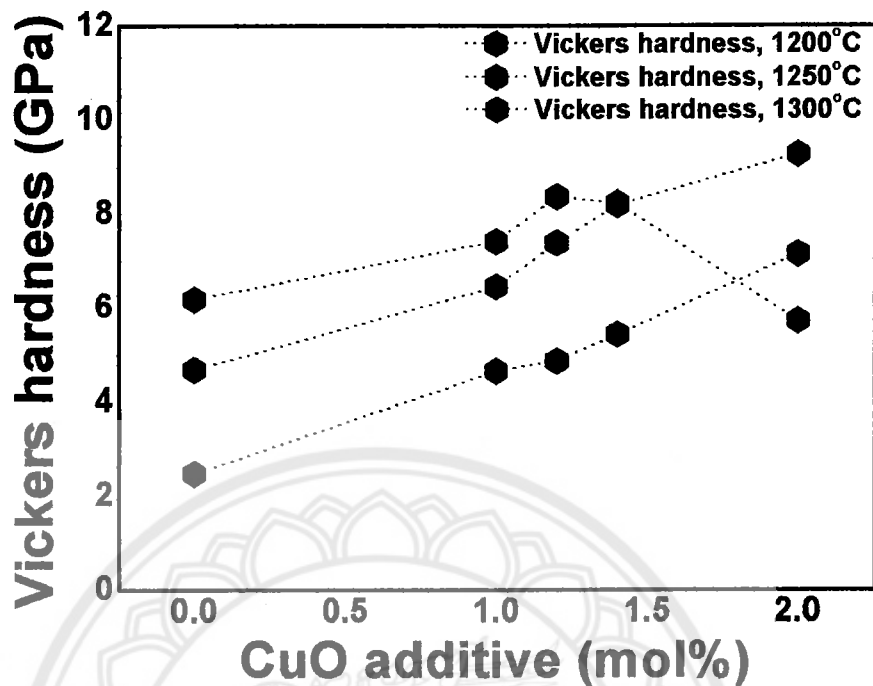
รูป 4.20 ค่าความแข็งระดับจุลภาคแบบวิกเกอร์ของเซรามิก  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3 + (x)\text{mol}\% \text{CuO}$  เพาซินเตอร์ ณ อุณหภูมิ  $1300^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

จากกราฟในรูป 4.20 และจากตาราง 4.11 จะเห็นว่าค่าความแข็งระดับจุลภาคแบบวิกเกอร์ของเซรามิก  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3 + (x)\text{mol}\% \text{CuO}$  เมื่อ  $x = 0-2.0$  เพาซินเตอร์ ณ อุณหภูมิ  $1200-1300^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบว่า เมื่อยังไม่เติม  $\text{CuO}$  เซรามิก  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3$  มีค่าความแข็งสูงกว่าของเซรามิกเดียวกันเมื่อเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ  $1200^\circ\text{C}$  และ  $1250^\circ\text{C}$  แต่เมื่อเติม  $\text{CuO}$  ในปริมาณ 1.0 และ 1.2 mol% พบว่าความความแข็งแบบวิกเกอร์ของเซรามิกสูงขึ้นเมื่อปริมาณ  $\text{CuO}$  เป็น 1.4 และ 2.0 mol% ค่าความแข็งแบบวิกเกอร์ของเซรามิกกลับลดลงทั้งนี้สอดคล้องกับค่าความหนาแน่นของเซรามิกในเงื่อนไขเดียวกัน

เมื่อนำค่าความแข็งระดับจุลภาคแบบวิกเกอร์ของเซรามิก  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3 + (x)\text{mol}\% \text{CuO}$  เมื่อ  $x = 0-2.0$  เพาซินเตอร์ ณ อุณหภูมิ  $1200-1300^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง มาเขียนรวมจะมีค่าตามตาราง 4.12 และดังรูป 4.21

**ตาราง 4.12** ค่าความแข็งระดับจุลภาคแบบวิกเกอร์ของเซรามิก  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3 + (x)\text{mol}\% \text{CuO}$  เมื่อ  $x = 0-2.0$  เพาซินเตอร์ ณ อุณหภูมิ  $1200-1300^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

$\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3 + (x)\text{mol}\% \text{CuO}$			
ปริมาณ x	ค่าความแข็งแบบวิกเกอร์ (GPa) เมื่อซินเตอร์ ณ อุณหภูมิ		
	$1200^\circ\text{C}$	$1250^\circ\text{C}$	$1300^\circ\text{C}$
0	$2.47 \pm 0.04$	$4.68 \pm 0.08$	$6.18 \pm 0.13$
1.0	$4.65 \pm 0.14$	$6.45 \pm 0.11$	$7.41 \pm 0.44$
1.2	$4.87 \pm 0.09$	$7.38 \pm 0.39$	$8.36 \pm 0.89$
1.4	$5.44 \pm 0.19$	$8.19 \pm 0.4$	$8.22 \pm 0.28$
2.0	$7.14 \pm 0.21$	$9.26 \pm 0.7$	$5.72 \pm 0.29$



รูป 4.21 ค่าความแข็งระดับจุลภาคแบบวิกเกอร์ของเซรามิก  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3 + (x)\text{mol}\% \text{CuO}$  เพาซินเตอร์ ณ อุณหภูมิ 1200–1300°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

จากกราฟในรูป 4.21 และจากตาราง 4.12 แสดงค่าความแข็งระดับจุลภาคแบบวิกเกอร์ของเซรามิกของเซรามิก  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3 + (x)\text{mol}\% \text{CuO}$  เมื่อแปรค่า  $x = 0-2.0$  เพาซินเตอร์ ณ อุณหภูมิ 1200–1300°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบว่าเมื่อยังไม่เติม CuO ค่าความแข็งระดับจุลภาคแบบวิกเกอร์ของเซรามิก  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3$  มีค่าสูงขึ้นตามอุณหภูมิซินเตอร์ เมื่อเติม CuO ลงในเซรามิก พบว่าเซรามิก  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3 + (x)\text{mol}\% \text{CuO}$  ที่เพาซินเตอร์ ณ อุณหภูมิ 1200 และ 1250°C มีความแข็งระดับจุลภาคแบบวิกเกอร์เพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณการเติม CuO สูงขึ้น แต่เซรามิกที่ซินเตอร์ ณ อุณหภูมิ 1200°C มีความแข็งระดับจุลภาคแบบวิกเกอร์ต่ำที่สุด อาจเนื่องมาจากอุณหภูมิในการเพาซินเตอร์ยังไม่เพียงพอ พิจารณาเซรามิก  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3 + (x)\text{mol}\% \text{CuO}$  ที่เพาซินเตอร์ ณ อุณหภูมิ 1250 กับ 1300°C เมื่อเติม CuO ในปริมาณ 1.0 mol% พบว่าเซรามิก  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3 + (x)\text{mol}\% \text{CuO}$  ที่เพาซินเตอร์ ณ อุณหภูมิ 1250°C มีค่าความแข็งระดับจุลภาคแบบวิกเกอร์ใกล้เคียงกับเซรามิกเดียวกันที่เพาซินเตอร์ ณ อุณหภูมิ 1300°C สำหรับเซรามิก  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3 + (x)\text{mol}\% \text{CuO}$  ที่เพาซินเตอร์ ณ อุณหภูมิ 1250°C มีค่าความแข็งระดับจุลภาคแบบวิกเกอร์เพิ่มขึ้นตามปริมาณการเติม CuO ส่วนเซรามิก  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3 + (x)\text{mol}\% \text{CuO}$  ที่เพาซินเตอร์ ณ อุณหภูมิ 1300°C มีความแข็งระดับจุลภาคแบบวิกเกอร์ไม่แน่นอน โดยเมื่อเติมปริมาณ CuO ในปริมาณ 1.0 และ 1.2

mol% ค่าความแข็งระดับจุลภาคแบบวิกเกอร์ของเซรามิกเพิ่มขึ้น แต่เมื่อเติม CuO เป็นปริมาณ 1.4 และ 2.0 mol% ทำให้ค่าความแข็งระดับจุลภาคแบบวิกเกอร์ของเซรามิกลดลง ทั้งนี้มีแนวโน้มเดียวกันกับค่าความหนาแน่นของเซรามิกที่เงื่อนไขเดียวกัน ดังนั้นเซรามิก ผก  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3 + 2.0 \text{ mol\% CuO}$  ที่เฟาซินเตอร์ ณ อุณหภูมิ  $1250^\circ\text{C}$  มีค่าความแข็งระดับจุลภาคแบบวิกเกอร์สูงสุด



## บทที่ 5

### สรุปผลการทดลอง และข้อเสนอแนะ

#### 5.1 สรุปผลการทดลอง

สำหรับงานวิจัยเรื่องอิทธิพลของการเติมคอปเปอร์ออกไซด์ต่อสมบัติของเซรามิกแบบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนตที่เตรียมโดยวิธีเกลือหลอมเหลว เงื่อนไขที่เหมาะสมในการเตรียมผงผลึก  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3$  หรือเรียกว่าผงผลึก BZT โดยใช้อุณหภูมิในการเผาแคลไซน์  $1000^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

เมื่อนำผงผลึก CuO เติมลงในผงผลึก  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3$  โดยมีสัดส่วนจำนวนโมลเป็นดังนี้  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3 + (x)\text{mol}\%$  CuO เมื่อ  $x = 0-2.0$  ขึ้นรูปและเผาซินเตอร์ ณ อุณหภูมิ 1200, 1250 และ  $1300^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง สามารถสรุปได้ดังนี้

1. เซรามิก  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3 + (x)\text{mol}\%$  CuO เมื่อ  $x = 0-2.0$  เผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ  $1200-1300^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบว่าเซรามิกทั้งหมดแสดงโครงสร้างแบบออร์โธรอมบิกเพอรอฟสไกท์ เทียบกับฐานข้อมูลหมายเลข 06-0399 และจากการตรวจสอบไม่พบเฟสรองเนื่องจากมีการเติม CuO ในปริมาณที่น้อย
2. พบว่าโครงสร้างจุลภาคของเซรามิก  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3 + (x)\text{mol}\%$  CuO ทุกเงื่อนไขของการแปรค่าจำนวนโมลของ BT และทุกอุณหภูมิซินเตอร์ มีขนาดของเกรนใหญ่ขึ้นเล็กน้อยเมื่ออุณหภูมิซินเตอร์สูงขึ้น โดยที่อุณหภูมิซินเตอร์  $1250^\circ\text{C}$  พบว่าลักษณะของเกรนมีการแน่นตัวมากกว่าที่อุณหภูมิซินเตอร์อื่น
3. ความหนาแน่นของเซรามิกเซรามิก  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3 + (x)\text{mol}\%$  CuO ที่มีความหนาแน่นมากที่สุดได้แก่เซรามิก เซรามิก  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3 + 2.0\text{mol}\%$  CuO เผาซินเตอร์ ณ อุณหภูมิ  $1250^\circ\text{C}$  รองลงมาคือเซรามิก  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3 + 1.4\text{mol}\%$  CuO เผาซินเตอร์ ณ อุณหภูมิเดียวกัน และเซรามิก  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3 + 1.2\text{mol}\%$  CuO เผาซินเตอร์ ณ อุณหภูมิ  $1300^\circ\text{C}$
4. สมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3 + (x)\text{mol}\%$  CuO ทั้งค่าคงที่ไดอิเล็กทริก และค่าการสูญเสียความร้อนทางไดอิเล็กทริก วัดที่ความถี่ 1 kHz และวัดที่อุณหภูมิห้อง พบว่าเซรามิก  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3 + 2.0\text{mol}\%$  CuO เผาซินเตอร์ ณ อุณหภูมิ  $1250^\circ\text{C}$  มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริก 2687 และมีค่าการสูญเสียเนื่องจากความร้อนทางไดอิเล็กทริกเพียง 0.01 ในขณะที่เซรามิก  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3 + 2.0\text{mol}\%$

CuO เพาซินเตอร์ ณ อุณหภูมิ 1200°C มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสุด 2776 แต่มีค่าการสูญเสียเนื่องจากความร้อนทางไดอิเล็กทริก 0.11 ซึ่งทำให้เซรามิกที่เผา ณ อุณหภูมิ 1250°C เหมาะสมที่จะนำมาประยุกต์ใช้งานทางด้านวัสดุไดอิเล็กทริก

5. สมบัติเชิงกลของเซรามิก  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3 + (x)\text{mol}\% \text{CuO}$  ในงานวิจัยใช้ค่าความแข็งในระดับจุลภาคแบบวิกเกอร์ ซึ่งพบว่าเซรามิก  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3 + 2.0\text{mol}\% \text{CuO}$  เพาซินเตอร์ ณ อุณหภูมิ 1250°C มีค่าความแข็ง 9.26 GPa ซึ่งเป็นค่าความแข็งที่สูงสุด

โดยภาพรวมสามารถเลือกเงื่อนไขที่เหมาะสมในการเตรียมเซรามิก  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3 + (x)\text{mol}\% \text{CuO}$  เพาซินเตอร์ ณ อุณหภูมิ 1250°C เพื่อนำไปประยุกต์ใช้งานได้ควรเป็นเซรามิกที่เติม CuO ในปริมาณ 1.2, 1.4 และ 2.0 mol% แต่ถ้าเพาซินเตอร์ ณ อุณหภูมิสูงกว่านี้ควรเติมปริมาณ CuO ให้ลดลง

## 5.2 ข้อเสนอแนะ

จากงานวิจัยนี้ได้พบว่าเตรียมผงผลึกโดยวิธีเกลือหลอมเหลว ช่วยลดอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ได้ และอิทธิพลการเติม CuO ทำให้เซรามิกมีการแน่นตัวมากขึ้น ช่วยให้เซรามิกมีความหนาแน่นสูงขึ้น และมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงขึ้น ทำให้สมบัติทางกลของเซรามิกสูงขึ้น ดังนั้นในการเตรียมผงผลึกเพื่อทำเป็นเซรามิกที่ใช้งานทางไฟฟ้ายังมีอีกหลากหลายรูปแบบสามารถนำมาเปรียบเทียบกันได้เพื่อให้ได้วิธีการเตรียมผงผลึกและเซรามิกที่ง่าย ช่วยลดต้นทุนในการผลิต และได้ผลผลิตที่มีประสิทธิภาพดี ซึ่งอยู่ที่ความละเอียดในกระบวนการเตรียม



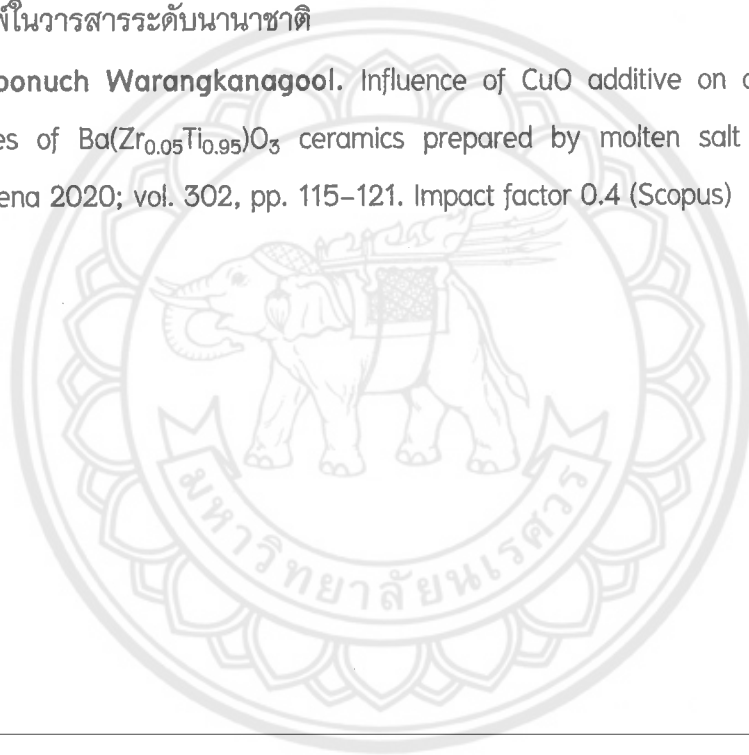
## เอกสารอ้างอิง

- [1] Y. Saito, H. Takao, I. Tani, T. Nonoyama, K. Takatori, T. Homma, T. Nagaya and M. Nakamura, "Lead-free piezoceramics", NATURE, 432, (2004) 84–87.
- [2] W. Li, J.X. Zhi, Q.C. Rui, F. Peng and Z.Z. Guo, "Enhanced ferroelectric properties in  $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ti}_{0.94}\text{Sn}_{0.06})\text{O}_3$  lead-free ceramics", J. Eur. Ceram. Soc. 32 (2012) 517–520.
- [3] J.G. Wu, D.Q. Xiao, W.J. Wu, J.G. Zhu and J. Wang, "Effect of dwell time during sintering on piezoelectric properties of  $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Ti}_{0.90}\text{Zr}_{0.10})\text{O}_3$  lead-free ceramics", J. Alloys Compd. 509 (2011) L359–L361.
- [4] M. Tanmoy, R. Guo and A.S. Bhalla, "Structure-property phase diagram of  $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  system", J. Am. Ceram. Soc. 91 (2008) 1769–1780.
- [5] Moulson. A.J. and Herbert, J.M. (2003). *Electroceramics: Material, Properties and Application* (2<sup>nd</sup> ed.). West Sussex: Chichester, John Wiley & Sons.
- [6] C. Warangkanagool, "Reducing temperature for preparation 0.7BT–0.3BNT ceramic powders", Naresuan University Journal: Science and Technology, 23(2), (2015) 79–85.
- [7] D.L. Hankey and J.V. Biggers, "Solid-State Reaction in the System  $\text{PbO-TiO}_2\text{-ZrO}_2$ ", J. Am. Ceram. Soc., 64: c172–c173, 1981.
- [8] A.J. Moulson and J.M. Herrbert. *Electroceramics: Material, Properties and Applications*, 2003; (2<sup>nd</sup> ed.), John Wiley and Sons Ltd, West Sussex, England.
- [9] รัตติกร ยี่มนิรัญ, เอกสารประกอบการสอนวิชาคุณลักษณะเฉพาะและสมบัติของวัสดุ, 2545, มหาวิทยาลัยเชียงใหม่: เชียงใหม่.
- [10] Ferroelectric-materials, สืบค้นเมื่อ 25 มิถุนายน 2563 สืบค้นจาก <https://www.electrical4u.com/ferroelectric-materials/>
- [11] การบดละเอียด, สืบค้นเมื่อ 25 มิถุนายน 2563 สืบค้นจาก [http://www.thaiceramicsociety.com/pc\\_pre\\_grindmore.php](http://www.thaiceramicsociety.com/pc_pre_grindmore.php)
- [12] D. Liang, X. Zhun, J. Zhu, J. Zhu and D. Xiao, "Effects of CuO addition on the structure and electrical properties of low temperature sintered  $\text{Ba}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$  lead-free piezoelectric ceramics", Ceramics International, 40, (2014) 2585–2592.

- [13] คอปเปอร์ (II) ออกไซด์ ค้นเมื่อ 25 มิถุนายน 2563 ค้นจาก  
[https://gammaco.com/gammaco/CuO-คอปเปอร์-II-ออกไซด์\\_3091255.html](https://gammaco.com/gammaco/CuO-คอปเปอร์-II-ออกไซด์_3091255.html)
- [14] C. Peng, J.F. Li and W. Gong. "Preparation and properties of  $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ - $\text{Ba}(\text{Ti,Zr})\text{O}_3$  lead-free piezoelectric ceramics", *Materials Letters*, 59(12), (2005), 1576-1580.
- [15] W. Somphan, N. Sangwong, T. Yamwong and P. Thongbai, "Giant dielectric and electrical properties of sodium yttrium copper titanate:  $\text{Na}_{1/2}\text{Y}_{1/2}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ", *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 23: 1229-1234, 2012.
- [16] Y. Liu, W. Wang, J. Huang, F. Tang, C. Zhu and Y. Cao, "Dielectric properties of giant permittivity  $\text{NaCu}_3\text{Ti}_3\text{NbO}_{12}$  ceramics", *Ceramics International*, 39: 9201-9206, 2013.
- [17] E.J. Kramer, P. Haasen and R. Cahn, *Materials Science and Technology*. New York: VCH, 1992.
- [18] วีระศักดิ์ อุดมกิจเดชา และคณะ, เครื่องมือวิจัยทางวัสดุศาสตร์: ทฤษฎีและหลักการดำเนินงานเบื้องต้น, กรุงเทพฯ, จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2543.
- [19] Instructure Manual, Microhardness Tester MXT-  $\alpha 3$ , MXT-  $\alpha 7$ , MXT-  $\alpha 3e$ , MXT-  $\alpha 7e$ , Matsuzawa Seiki Co.,LTD.
- [20] Powder Diffraction File, Card No. 06-0399. Joint Committee for Powder Diffraction Standards (JCPDS) PDF-4. International Centre for Diffraction Data (ICDD), 2000.
- [21] H.I. Hsiang, C.S. Hsi, C.C. Huang and S.L. Fu, "Sintering behavior and dielectric properties of  $\text{BaTiO}_3$  ceramics with glass addition for internal capacitor of LTCC", *J Alloy Compd.*, 459, 307-310, 2008.
- [22] V.A. Chaudhari and G.K. Bichile, "Synthesis, structural, and electrical properties of pure  $\text{PbTiO}_3$  ferroelectric ceramics", *Smart Materials Research*; Article ID 147524, 9 pages, 2013.
- [23] S. Pattipaka, P. Mahesh and D. Pamu, "Structural and dielectric properties of lead free  $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$  ceramics", *AIP Conference Proceedings*; 1728(1), 10.1063/1.4946403, 2016.

## Output ที่ได้จากโครงการ

1. ตีพิมพ์ใน Proceedings การประชุมวิชาการระดับชาติ พะเยาวิจัยครั้งที่ 8  
**ชมพูนุช วรangkanagul.** การลดอุณหภูมิแคลไซน์ของการสังเคราะห์ผงผลึก  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3$ . Proceeding Phayao Research Conference, 24–25 มกราคม 2562, มหาวิทยาลัยพะเยา จ.พะเยา, หน้า 289–296.
2. ตีพิมพ์ในวารสารระดับนานาชาติ  
**Chompoonuch Warangkanagul.** Influence of CuO additive on density and dielectric properties of  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3$  ceramics prepared by molten salt method. Solid State Phenomena 2020; vol. 302, pp. 115–121. Impact factor 0.4 (Scopus)





# PROCEEDING

**พะเยาวิจัย**

**PHAYAO RESEARCH  
CONFERENCE**

**24-25 มกราคม 2562**  
ณ มหาวิทยาลัยพะเยา จังหวัดพะเยา

# 8

**ISBN: 978-616-7820-81-1**




**การลดอุณหภูมิแคลไซน์ของการสังเคราะห์ผงผลึก  $Ba(Zr_{0.05}Ti_{0.95})O_3$** 
**Reducing calcination temperature for synthesis  $Ba(Zr_{0.05}Ti_{0.95})O_3$  powders**

 ชมพูนุช วรangkanากูล<sup>1,2\*</sup>

 Chompoonuch Warangkanagool<sup>1\*,2</sup>
**บทคัดย่อ**

ในงานวิจัยนี้ศึกษาโครงสร้างเฟส และโครงสร้างจุลภาคของผงผลึก  $Ba(Zr_{0.05}Ti_{0.95})O_3$  หรือเรียกย่อๆ ว่า BZT เมื่อสังเคราะห์ด้วยวิธีมิกซ์ออกไซด์แบบดั้งเดิม เทียบกับการสังเคราะห์ด้วยวิธีเกลือหลอมเหลว โดยการแปรค่าอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ ณ อุณหภูมิ 600–1100 องศาเซลเซียส นาน 3 ชั่วโมง ตรวจสอบโครงสร้างเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) พบว่าอุณหภูมิที่เหมาะสมสำหรับการเผาแคลไซน์ที่ทำให้ผงผลึก BZT ที่สังเคราะห์โดยวิธีมิกซ์ออกไซด์แบบดั้งเดิม คือ ณ อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส และที่สังเคราะห์โดยวิธีเกลือหลอมเหลวคือ 800 องศาเซลเซียส การสังเคราะห์ผงผลึก BZT ด้วยวิธีเกลือหลอมเหลวลดอุณหภูมิการเผาแคลไซน์ได้ถึง 300 องศาเซลเซียส ตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) นำไปหาขนาดของอนุภาคเฉลี่ยจากภาพถ่าย SEM พบว่าอนุภาคของผงผลึก BZT ที่เตรียมได้ทั้งสองวิธีนั้น มีลักษณะจับตัวกันเป็นกลุ่มก้อน ขนาดอนุภาคเฉลี่ยของผงผลึก BZT ที่บริสุทธิ์ทั้งสองวิธีมีขนาด 0.27 ไมโครเมตร

**คำสำคัญ:** การสังเคราะห์ ผงผลึก BZT วิธีเกลือหลอมเหลว วิธีมิกซ์ออกไซด์แบบดั้งเดิม

**Abstract**

In this research, the phase structure and microstructure of  $Ba(Zr_{0.05}Ti_{0.95})O_3$  or BZT powders synthesized by conventional mixed oxide method compared with molten salt methods were investigated. These powders were calcined at different temperatures from 600 to 1100 oC for 3h. The phase structure was examined by x-ray diffraction (XRD). It was found that, the optimum calcination temperature of BZT powders synthesis by conventional mixed oxide method and molten salt were found to be 1100 and 800 oC, respectively. The BZT powders were synthesized by molten salt method to reduce the calcination temperature by up to 300 oC. The microstructure was determined by scanning electron microscopy (SEM) and determined the average particles size from SEM micrographs. The results showed that the morphology of calcined BZT powders with both methods are agglomerated and average particles size was about 0.27  $\mu$ m.

**Keywords:** synthesis, BZT powders, molten salt method, conventional mixed oxide

<sup>1</sup>ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนครสวรรค์ จังหวัดพิษณุโลก 65000

<sup>2</sup>สถานวิจัยเพื่อความเป็นเลิศทางวิชาการด้านฟิสิกส์ประยุกต์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนครสวรรค์ จังหวัดพิษณุโลก 65000

<sup>1</sup>Department of Physics, Faculty of Science, Naresuan University, Phitsanulok Province, 65000

<sup>2</sup>Research Center for Academic Excellent in Applied Physics, Faculty of Science, Naresuan University, Phitsanulok Province.

\*Corresponding author e-mail : chompoonuchp@nu.ac.th



## บทนำ

ปัจจุบันนักวิจัยมุ่งที่จะวิจัยเซรามิกที่ไม่มีสารตะกั่ว เพื่อลดการสร้างมลภาวะให้แก่สิ่งแวดล้อมทั้งขั้นตอนกระบวนการผลิต และการใช้งาน เซรามิกที่ไร้สารตะกั่วจึงเป็นที่นิยมทำการวิเคราะห์วิจัยกันมากขึ้น เซรามิกที่เป็นตัวพื้นฐานเด่น ๆ จึงมีโดย BaTiO<sub>3</sub> หรือ BT เป็นฐาน [1-3] ซึ่งเซรามิก BT เองเป็นเซรามิกที่มีโครงสร้างแบบเพอร์รอฟสไกต์ (perovskite, ABO<sub>3</sub>) และได้ทำดัดแปลงโดยการเติมสารตัวอื่น ๆ เข้าไปในตำแหน่ง A หรือตำแหน่ง B ทำให้ค่าพิโซอิเล็กทริกเปลี่ยนแปลงไป จากการศึกษาของ Liang และคณะ [4] ได้เลือกที่จะใช้ Ba(Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub> โดยใช้ปริมาณ Zr เพียง 0.05 โมลแทนที่ในตำแหน่ง A ทำให้เซรามิก Ba(Zr<sub>0.05</sub>Ti<sub>0.95</sub>)O<sub>3</sub> หรือ BZT มีค่าพิโซอิเล็กทริก (d<sub>33</sub>) กับค่าสัมประสิทธิ์ไฟฟ้าเชิงกลคู่ควบ (k<sub>p</sub>) ที่สูง แต่การเตรียมผงผลึก Ba(Zr<sub>0.05</sub>Ti<sub>0.95</sub>)O<sub>3</sub> โดยวิธีสถานะของแข็งแบบดั้งเดิมนั้นยังมีการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิถึง 1250 องศาเซลเซียส ซึ่งยังต้องใช้พลังงานที่สูงอยู่ และจากการศึกษาการเตรียมผงผลึกของสารเพโรอิเล็กทริกโดยวิธีเกลือหลอมเหลว [5] สามารถช่วยลดอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ได้ ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงมุ่งที่จะลดอุณหภูมิในการสังเคราะห์ผงผลึก Ba(Zr<sub>0.05</sub>Ti<sub>0.95</sub>)O<sub>3</sub> หรือ BZT โดยเปรียบเทียบการสังเคราะห์ผงผลึกด้วยวิธีการสกัดแบบดั้งเดิมเทียบกับวิธีเกลือหลอมเหลว เพื่อหาเงื่อนไขที่เหมาะสมในการเผาแคลไซน์ให้ได้ผงผลึก BZT ที่มีความบริสุทธิ์สูง เป็นผงผลึกตัวฐานในการทำเซรามิกต่อไป

## วัสดุอุปกรณ์และวิธีการศึกษา

นำสารตั้งต้นแบเรียมคาร์บอเนต (BaCO<sub>3</sub>) เซอร์โคเนียมออกไซด์ (ZrO<sub>2</sub>) และไททาเนียมไดออกไซด์ (TiO<sub>2</sub>) โดยคำนวณตามสัดส่วนจำนวนโมล Ba:Zr:Ti เท่ากับ 1:0.05:0.95 ตามลำดับ ตามสมการที่ (1)



ทำการบดผสมเปียกโดยใช้ลูกบดหินเทียบ-เซอร์โคเนียมเป็นตัวบด และใช้เอทิลแอลกอฮอล์เป็นตัวช่วยกระจายตัวของอนุภาค เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นทำแห้งและคัดขนาด เรียกผงที่ได้ใหม่นี้ว่าผงผสม BZT นำผงผสม BZT ที่ได้แบ่งออกเป็น 2 ส่วน ส่วนแรกนำผงผสม BZT ที่ทำแห้งและคัดขนาดแล้ว นำไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 ถึง 1100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ด้วยอัตราการเพิ่มขึ้น/ลดลงความร้อน 5 องศาเซลเซียส/นาที เรียกการเตรียมผงผลึกส่วนนี้ว่าการเตรียมด้วยวิธีสกัดแบบดั้งเดิม ส่วนที่สอง นำไปผสมกับผงเกลือผสม (ผงเกลือผสมเตรียมโดยการบดผสมเกลือ NaCl และ เกลือ KCl ในสัดส่วน 1:1 โดยโมล) จากนั้นบดผสมผงเกลือผสมและผงผสม BZT ในสัดส่วน 1:1 โดยน้ำหนัก นำไปเผาแคลไซน์ ณ อุณหภูมิเดียวกันกับส่วนแรก หลังการเผาแคลไซน์ทำการแยกเกลือออกจากผงผลึก BZT ด้วยการล้างด้วยน้ำร้อนที่ปราศจากไอออน เหนือที่ล้างเกลือออก แล้วล้างซ้ำด้วยน้ำร้อนที่ปราศจากไอออนอีกจนตลอดไรต์ไอออนหมด (ทดสอบว่าไม่มีคลอไรด์ไอออนเหลืออยู่ โดยการหยดสารละลายซิลเวอร์ไนเตรดลงในน้ำที่ล้างเกลือที่เททิ้ง จนกระทั่งสารละลายซิลเวอร์ไนเตรดไม่ทำปฏิกิริยากับน้ำล้างเกลือที่เททิ้งแล้ว จึงแน่ใจว่าไม่มีคลอไรด์ไอออนเหลืออยู่) แล้วทำให้แห้ง เรียกวิธีการนี้ว่าการเตรียมโดยวิธีเกลือหลอมเหลว นำผงผลึก BZT ที่เตรียมได้ทั้งสองวิธี ตรวจสอบโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) นำข้อมูลที่ได้ไปคำนวณหาค่าความบริสุทธิ์ของผงผลึกที่ได้โดยใช้สมการที่ (2) [6]

$$\text{ร้อยละความบริสุทธิ์ (\%)} = \frac{I_p}{(I_p + I_i)} \times 100 \quad (2)$$

โดยที่

I<sub>p</sub> แทนค่าความเข้มสูงสุดของพีค X-ray ของเฟสหลัก

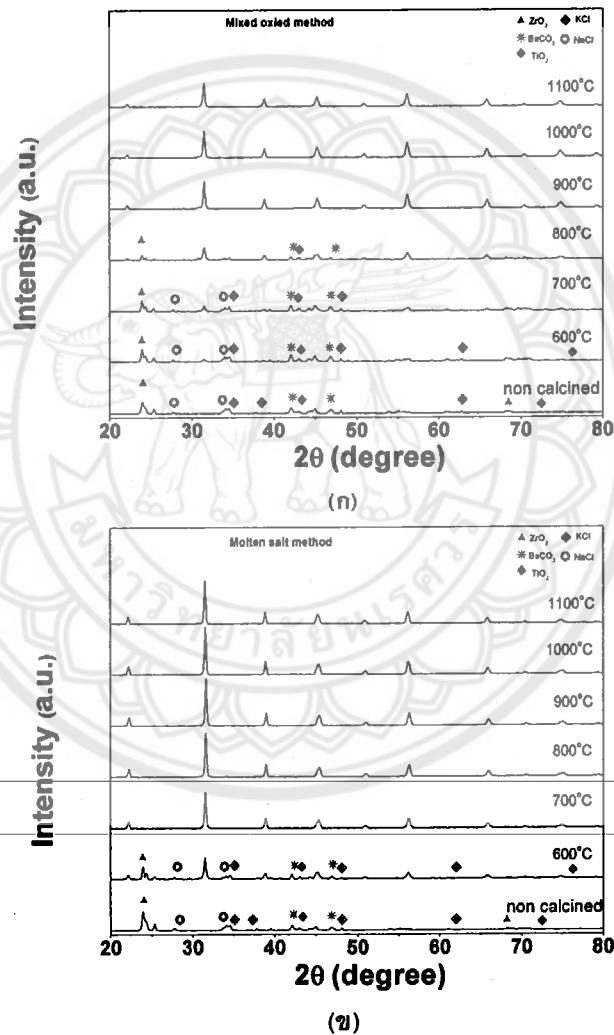
I<sub>i</sub> แทนค่าความเข้มสูงสุดของพีค X-ray ของเฟสแปลกปลอม



นำผงผลึก BZT ที่สังเคราะห์ได้จากทั้งสองวิธี ตรวจสอบลักษณะรูปร่าง หรือโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) นำข้อมูลที่ได้จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดมาคำนวณหาขนาดของอนุภาคเฉลี่ยด้วยโปรแกรมอิมเมจ (image J)

### ผลการศึกษา

นำผงผลึก BZT ที่สังเคราะห์โดยวิธีมิกซ์ออกไซด์แบบดั้งเดิม และวิธีเกลือหลอมเหลว ที่เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 ถึง 1100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง มาวิเคราะห์การก่อเกิดเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ได้ผลดังภาพที่ 1



ภาพที่ 1 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงผลึก  $Ba(Zr_{0.05}Ti_{0.95})O_3$  เเผาแคลไซน์ ณ อุณหภูมิ 600–1100 องศาเซลเซียส นาน 3 ชั่วโมง (ก) เมื่อสังเคราะห์ด้วยวิธีมิกซ์ออกไซด์แบบดั้งเดิม (ข) เมื่อสังเคราะห์ด้วยวิธีเกลือหลอมเหลว





จากภาพที่ 1 การสังเคราะห์ผงผลึก BZT โดยวิธีมิกซ์ออกไซด์แบบดั้งเดิม พบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงผลึก BZT ที่ทำการเผาแคลไซน์ ณ อุณหภูมิ 600 และ 700 องศาเซลเซียส นั้น ยังไม่เป็นเฟสบริสุทธิ์เมื่อเทียบกับผงผลึก BZT ที่ยังไม่ได้เผาแคลไซน์ และเมื่ออุณหภูมิแคลไซน์เพิ่มขึ้นเป็น 800 ถึง 1000 องศาเซลเซียส พบว่ามีการก่อตัวเป็นเฟสบริสุทธิ์ของผงผลึก BZT มากขึ้น จนกระทั่งอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์เป็น 1100 องศาเซลเซียส พบว่าผงผลึก BZT มีเฟสบริสุทธิ์ทั้งหมด และจากการสังเคราะห์ผงผลึก BZT โดยวิธีเกลือหลอมเหลว (Molten salt) พบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงผลึก BZT ที่ทำการเผาแคลไซน์ ณ อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส นั้น ยังไม่เป็นเฟสบริสุทธิ์เมื่อเทียบกับผงผลึก BZT ที่ยังไม่ได้เผาแคลไซน์ และเมื่ออุณหภูมิแคลไซน์เพิ่มขึ้นเป็น 700 องศาเซลเซียส พบว่ามีการก่อตัวเป็นเฟสบริสุทธิ์ของผงผลึก BZT มากขึ้น จนกระทั่งอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์เป็น 800 องศาเซลเซียส พบว่าผงผลึก BZT มีเฟสบริสุทธิ์ทั้งหมด

จะเห็นว่า การสังเคราะห์ผงผลึก BZT ด้วยวิธีเกลือหลอมเหลวนั้น ช่วยลดอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ได้ถึง 300 องศาเซลเซียส เมื่อเทียบกับการสังเคราะห์ผงผลึกชนิดเดียวกันด้วยวิธีมิกซ์ออกไซด์แบบดั้งเดิม ทั้งนี้เป็นเพราะเกลือผสมทำหน้าที่เป็นฟลักซ์ (flux) โดยเกลือผสมที่ใส่ในผงผลึกนั้นมีจุดหลอมเหลวที่ต่ำกว่าผงผลึก BZT มาก เมื่อได้รับความร้อนทำให้เกิดเกิดการหลอมเหลว เกลือที่หลอมเหลวผสมอยู่กับผงผลึก BZT เมื่อได้รับความร้อนเพิ่มขึ้นก็ปลดปล่อยความร้อนให้แก่ผงผลึก BZT ทำให้ผงผลึกดังกล่าวได้รับความร้อนทั้งจากเกลือหลอมเหลว และทั้งจากความร้อนที่ได้จากเตาเผา ทำให้ความร้อนที่ผงผลึก BZT ได้รับมากกว่าความร้อนที่ได้จากการเผาแคลไซน์อย่างเดียว จึงทำให้ได้ผงผลึก BZT ที่เตรียมโดยวิธีเกลือหลอมเหลวสามารถช่วยลดอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ได้ เมื่อคำนวณหาความบริสุทธิ์ของผงผลึก BZT ตามสมการที่ (2) โดยวิธีของ Swart และ Shroat [6] จากการเตรียมทั้งสองวิธี จะได้ร้อยละความบริสุทธิ์ ดังตารางที่ 1

ตารางที่ 1 ร้อยละความบริสุทธิ์ของผงผลึก BZT ที่สังเคราะห์โดยวิธีมิกซ์ออกไซด์ เทียบกับวิธีเกลือหลอมเหลว

อุณหภูมิแคลไซน์ (องศาเซลเซียส)	ร้อยละความบริสุทธิ์ของผงผลึก BCT-NBT (%)	
	วิธีมิกซ์ออกไซด์แบบดั้งเดิม	วิธีเกลือหลอมเหลว
600	20.2	67.4
700	34.7	98.5
800	55.6	100
900	96.2	100
1000	99.1	100
1100	100	100

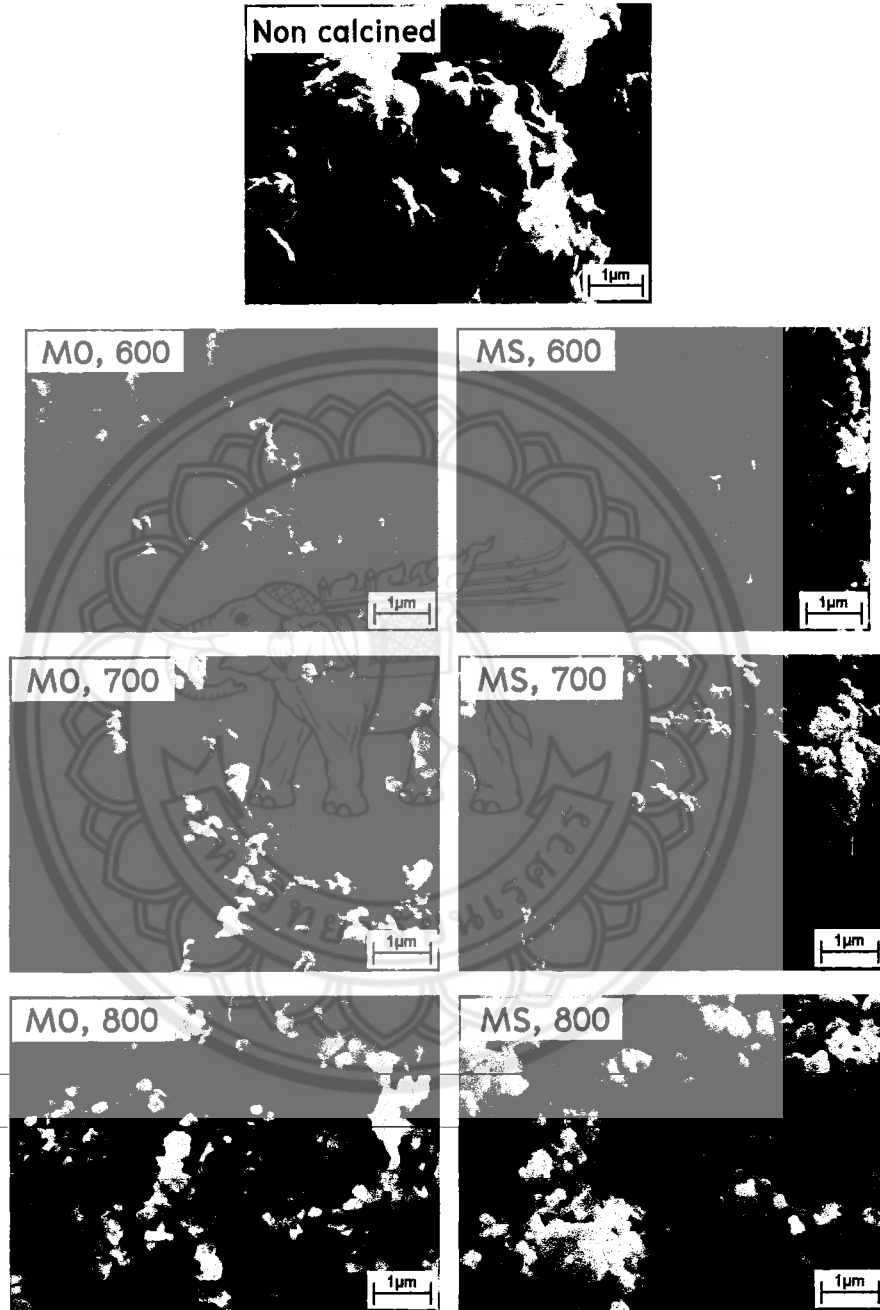
นำผงผลึก BZT ที่เตรียมได้ทั้ง 2 วิธี มาศึกษาลักษณะรูปร่าง หรือโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ได้ผลดังภาพที่ 2 เมื่อหาขนาดเฉลี่ยของอนุภาคของผงผลึกทั้งสองวิธี จะได้ดังตารางที่ 2



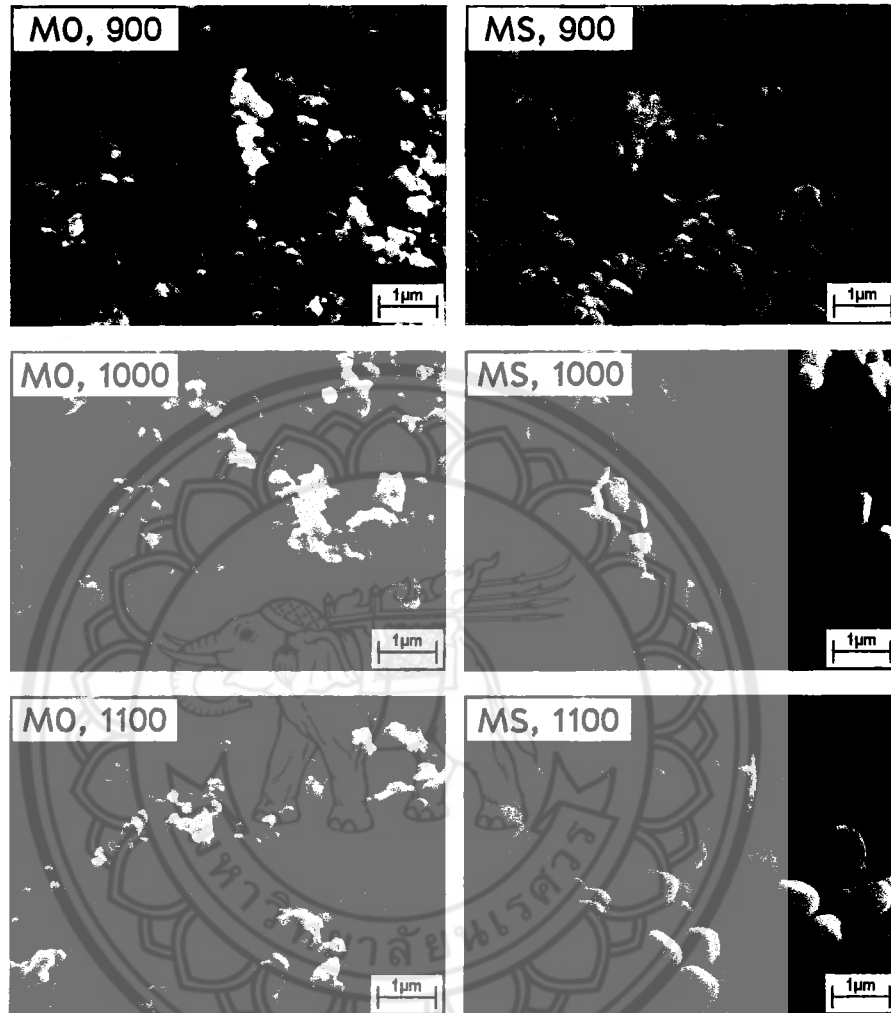
ตารางที่ 2 ขนาดอนุภาคเฉลี่ยของผงผลึก BZT ที่สังเคราะห์โดยวิธีมิกซ์ออกไซด์ เทียบกับวิธีเกลือหลอมเหลว

อุณหภูมิแคลไซน์ (องศาเซลเซียส)	ขนาดอนุภาคเฉลี่ยของผงผลึก BZT (ไมโครเมตร)	
	วิธีมิกซ์ออกไซด์แบบดั้งเดิม	วิธีเกลือหลอมเหลว
600	-	-
700	-	-
800	-	0.27 ± 0.09
900	0.25 ± 0.10	0.56 ± 0.07
1000	0.26 ± 0.10	0.61 ± 0.08
1100	0.27 ± 0.10	0.85 ± 0.06

จากภาพที่ 2 เป็นภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ของผงผสม BZT ที่ยังไม่เผาแคลไซน์ (Non calcined) และผงผลึก BZT ที่สังเคราะห์โดยวิธีมิกซ์ออกไซด์แบบดั้งเดิม (MO) แถวซ้ายมือ เทียบกับการสังเคราะห์โดยวิธีเกลือหลอมเหลว (MS) แถวขวามือ เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 ถึง 1100 องศาเซลเซียส จะเห็นว่าภาพถ่ายลักษณะของอนุภาคของผงผสม BZT ที่ยังไม่เผาแคลไซน์มีลักษณะไม่เป็นเนื้อเดียวกัน สำหรับผงผลึก BZT ที่สังเคราะห์โดยวิธีมิกซ์ออกไซด์เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 ถึง 800 องศาเซลเซียส ยังมีลักษณะไม่เป็นเนื้อเดียวกัน ซึ่งสังเกตเห็นมีลักษณะเป็นก้อนกลมเล็กผสมก้อนใหญ่ที่มีลักษณะเป็นแผ่นซึ่งมีรูปร่างไม่เหมือนกันผสมกันอยู่ เนื่องจากความร้อนที่ใช้ในการเผาแคลไซน์นั้นยังสูงไม่เพียงพอที่จะทำให้ผงผสมนั้นเกิดปฏิกิริยาที่สมบูรณ์ เมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการแคลไซน์เป็น 900 ถึง 1100 องศาเซลเซียสขึ้นไป จะเห็นว่าลักษณะของผงผลึกนั้นเริ่มมีความเป็นเนื้อเดียวกัน ลักษณะเป็นก้อนค่อนข้างกลม ขนาดของผงผลึก ณ อุณหภูมิดังกล่าวใกล้เคียงกัน อยู่ระหว่าง 0.25-0.27 ไมโครเมตร สำหรับผงผลึก BZT ที่สังเคราะห์โดยวิธีเกลือหลอมเหลว เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 และ 700 องศาเซลเซียส ยังมีลักษณะไม่เป็นเนื้อเดียวกันซึ่งสังเกตเห็นมีลักษณะเป็นก้อนกลมเล็กผสมก้อนใหญ่ที่มีลักษณะเป็นแผ่นซึ่งมีรูปร่างไม่เหมือนกันผสมกันอยู่ เมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการแคลไซน์เป็น 800 องศาเซลเซียส ผงผลึกที่ได้มีลักษณะเป็นเนื้อเดียวกัน ลักษณะเป็นก้อนค่อนข้างเหลี่ยม ขนาดของผงผลึก ณ อุณหภูมินี้เป็น 0.27 ไมโครเมตร แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ พบว่าขนาดของผงผลึกใหญ่ขึ้นเรื่อยๆ ตามอุณหภูมิ ทั้งนี้เนื่องจากเกิดปฏิกิริยาที่สมบูรณ์แล้วตั้งแต่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ 800 องศาเซลเซียส เมื่ออุณหภูมิการเผาแคลไซน์สูงขึ้นผงผลึกจึงมีขนาดใหญ่ขึ้น ดังตารางที่ 2 สอดคล้องกับข้อมูลที่ได้ในการวิเคราะห์โดยการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์



ภาพที่ 2 ภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราดของผงผลึก  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3$  เฝ้าแคลไซน์ ณ อุณหภูมิ 600–1100 องศาเซลเซียส นาน 3 ชั่วโมง เมื่อสังเคราะห์ด้วยวิธีมิกซ์ออกไซด์แบบดั้งเดิม (MO) (ด้านซ้าย) เทียบกับการสังเคราะห์ด้วยวิธีเกลือหลอมเหลว (MS) (ด้านขวา) ตัวเลขที่อยู่ด้านหลัง MO และ MS คืออุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ในหน่วยองศาเซลเซียส



**ภาพที่ 2** ภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราดของผงผลึก  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3$  เฝ้าแคลไซน์ ณ อุณหภูมิ 600–1100 องศาเซลเซียส นาน 3 ชั่วโมง เมื่อสังเคราะห์ด้วยวิธีมิกซ์ออกไซด์แบบดั้งเดิม (MO) (ด้านซ้าย) เทียบกับการสังเคราะห์ด้วยวิธีเกลือหลอมเหลว (MS) (ด้านขวา) ตัวเลขที่อยู่ด้านหลัง MO และ MS คืออุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ในหน่วยองศาเซลเซียส (ต่อ)

จากข้อมูล XRD ในภาพที่ 1 และข้อมูล SEM ในภาพที่ 2 พบว่าผงผลึก BZT ที่สังเคราะห์โดยวิธีมิกซ์ออกไซด์แบบดั้งเดิม และวิธีเกลือหลอมเหลว สามารถหาอุณหภูมิที่เหมาะสมในการเผาแคลไซน์ผงผลึก BZT ได้เป็น 1100 และ 800 องศาเซลเซียส ตามลำดับ ซึ่งการสังเคราะห์ผงผลึกนี้โดยวิธีเกลือหลอมเหลวสามารถลดอุณหภูมิการเผาแคลไซน์ได้ถึง 300 องศาเซลเซียส และเมื่อเทียบกับผลการศึกษาของ Liang และคณะ [13] ที่ได้ทำการแคลไซน์ผงผลึก BZT ในสูตรเดียวกัน



### วิจารณ์และสรุปผล

สามารถลดอุณหภูมิในการสังเคราะห์ผงผลึก BZT ได้ด้วยวิธีเกลือหลอมเหลว เมื่อเปรียบเทียบกับ การสังเคราะห์ด้วยวิธีมิกซ์ออกไซด์แบบดั้งเดิมถึง 300 องศาเซลเซียส และเมื่อเทียบกับการศึกษาของ Liang และคณะ [4] ลดได้ถึง 450 องศาเซลเซียส ทั้งนี้เพราะเกลือหลอมเหลวทำหน้าที่เป็นฟลักซ์ โดยเกลือผสมที่ใส่ในผงผสมนั้น มีจุดหลอมเหลวที่ต่ำกว่าผงผสม BZT มาก เมื่อได้รับความร้อนทำให้เกิดการละลายกลายเป็นของเหลว และปลดปล่อยความร้อนให้แก่ผงผสม BZT ทำให้ผงผสมดังกล่าวได้รับความร้อนมากกว่าความร้อนที่ได้จากการเผาแคลไซน์ จึงทำให้ได้ผงผลึก BZT ที่เตรียมโดยวิธีเกลือหลอมเหลวมีความบริสุทธิ์ที่อุณหภูมิแคลไซน์ต่ำลง ซึ่งการศึกษาวิธีการสังเคราะห์ผงผลึกด้วยวิธีเกลือหลอมเหลวนี้สามารถเพิ่มอัตราการทำปฏิกิริยา ลดอุณหภูมิการเผาเพื่อทำปฏิกิริยา และทำให้ผงผลึกที่ได้มีความสม่ำเสมอ [7]

### กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยขอขอบคุณมหาวิทยาลัยนเรศวร ที่ได้อุดหนุนทุนวิจัย ปีงบประมาณแผ่นดิน 2562 ขอพระคุณศาสตราจารย์เกียรติคุณ ดร. ทวี ต้นขศิริ และศาสตราจารย์ ดร.กอบบุฒิ รุจิจนากุล ภาควิชาฟิสิกส์และวัสดุศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ ที่อำนวยความสะดวกในการใช้อุปกรณ์ในห้องปฏิบัติการ และภาควิชาฟิสิกส์ มหาวิทยาลัยนเรศวร ที่อำนวยความสะดวกในการใช้อุปกรณ์ในห้องปฏิบัติการเช่นกัน

### เอกสารอ้างอิง

1. Li W., Zhi J.X., Rui Q.C., Peng F. and Guo Z.Z. (2012). Enhanced ferroelectric properties in  $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ti}_{0.94}\text{Sn}_{0.06})\text{O}_3$  lead-free ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 32, 517–520.
2. Wu J.G., Xiao D.Q., Wu W.J., Zhu J.G. and Wang J. (2011). Effect of dwell time during sintering on piezoelectric properties of  $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Ti}_{0.90}\text{Zr}_{0.10})\text{O}_3$  lead-free ceramics. *J. Alloys Compd.*, 509, L359–L361.
3. Tanmoy M., Guo R. and Bhalla A.S. (2008). Structure–property phase diagram of  $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  system. *J. Am. Ceram. Soc.*, 91, 1769–1780.
4. Liang D., Zhu X., Zhu J., Zhu J. and Xiao D. (2014). Effects of CuO addition on the structure and electrical properties of low temperature sintered  $\text{Ba}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$  lead-free piezoelectric ceramics. *Ceramics International*, 40, 2585–2592.
5. Warangkanagool C. (2015). Reducing temperature for preparation 0.7BT–0.3BNT ceramic powders. *Naresuan University Journal: Science and Technology*, 23(2), 79–85.
6. Swart, S.L., Shroud T.R. (1982). Fabrication of perovskite lead magnesium niobate. *Mater Res Bull.*, 17, 1245–50.
7. Rahaman M.N. (2003). *Ceramic Processing and Sintering* (2<sup>nd</sup> edition), Marcel Dekker, 0–82470–988–8 York, USA.

## Influence of CuO Additive on Density and Dielectric Properties of Ba(Zr<sub>0.05</sub>Ti<sub>0.95</sub>)O<sub>3</sub> Ceramics Prepared by Molten Salt Method

Chompoonuch Warangkanagool<sup>1,2,a\*</sup>

<sup>1</sup>Department of Physics, Faculty of Science, Naresuan University, Phitsanulok, Thailand

<sup>2</sup>Research Center for Academic Excellent in Applied Physics, Faculty of Science, Naresuan University, Phitsanulok, 65000, Thailand

\*chompoonuchp@nu.ac.th

**Keywords:** Ba(Zr<sub>0.05</sub>Ti<sub>0.95</sub>)O<sub>3</sub> ceramics; molten salt method; dielectric properties.

**Abstract.** In this research, the Ba(Zr<sub>0.05</sub>Ti<sub>0.95</sub>)O<sub>3</sub> powders were prepared by molten salt method. The powders were calcined at 600-1100°C for 3 h with heating rate of 5°C/min. The BZT powders were synthesized by molten salt method to reduce the calcination temperature by up to 300°C. The sintering procedure was carried out at 1250°C for 2 h with a heating/cooling rate of 5°C/min. Phase formation and microstructure were examined by XRD and SEM, respectively. The influence of the CuO additive on density and dielectric properties were investigated. The density of the sintered samples was measured by Archimedes method with distilled water as the fluid medium. Dielectric properties were examined by LCR meter. The BZT+2.0 mol% CuO ceramic sintered at 1250°C showed the highest density of 5.76 g/cm<sup>3</sup>, and the room temperature dielectric constant and dielectric loss at 1 kHz were 2687 and 0.01, respectively.

### Introduction

Ba(Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub> or BZT solid solution has attracted considerable attention for its special characteristics. Through modifying the Ti<sup>4+</sup>/Zr<sup>4+</sup> ratio of the BZT material, it has been shown that piezoelectricity, dielectric relaxation and tunability can be developed with specific zirconium content, resulting in a wide use for various device applications, such as piezoelectric transducers, tunable microwave devices, dynamic random access memories, and so on [1-4]. However, the homogeneous and densification of microstructure is quite difficult to obtain in the BZT ceramics and the sintering temperature must be as high as 1400-1500°C. These disadvantages severely limit their applications [5-9].

In this work, CuO was used as an additive in BZT ceramics system to improve the density and dielectric properties. BZT in formula Ba(Zr<sub>0.05</sub>Ti<sub>0.95</sub>)O<sub>3</sub> has excellent piezoelectric performance [10] and relatively high Curie temperature, it was therefore chosen as the matrix material. The molten salt method was used to prepare the BZT powder because of its high reaction rate and lower reaction temperature, and it can improve the degree of homogeneous [11]. The effects of CuO additive content on the microstructure and dielectric properties of the ceramics prepared by molten salt method were systematically investigated.

### Experimental

Ba(Zr<sub>0.05</sub>Ti<sub>0.95</sub>)O<sub>3</sub> or BZT powders were prepared by the molten salt method. Fig.1(a) showed mixture powders preparation. The starting raw materials of BaCO<sub>3</sub> (~99.0%), ZrO<sub>2</sub> (~99.0%), and TiO<sub>2</sub> (~99.0%) were mixed in ethanol medium for 24 h. The slurry was dried and ground into powders. Fig. 1(b) showed mixture salt preparation, the raw materials of NaCl (~99.5%) and KCl (~99.0%) in a molar ratio of 1:1 mixed by hand-grinding for 20 min. The mixture powders and mixture salts were mixed by hand-grinding at a 1:1 weight ratio and calcined at 600-1100°C for 3 h with heating rate of 5°C/min. The product was washed with distilled water many times. The remaining salt was washed with hot de-ionized water until no free chloride ions were detected by silver nitrate solution. X-ray diffraction analysis of the powders was performed using a

diffractometer with Cu K $\alpha$  for finding the optimum temperature for calcination powders in this research. The calcined powders of the BZT and x mol% CuO with  $x = 0, 1.0, 1.2, 1.4$  and  $2.0$  were ball milled with 1% PVA in ethanol for 12 h using the same method as mentioned earlier. The slurry was dried, sieved and pressed into a disc shape and sintered at 1250°C for 2 h with heating rate of 5°C/min (Fig. 1(c)). The sintered pellets were checked for phase formation by X-ray diffraction. The microstructure was examined by scanning electron microscopy. Bulk densities of the sintered ceramics were measured by the Archimedes method with distilled water as the fluid medium. Silver electrodes were fired on the top and bottom surfaces of the samples for subsequent measurement of dielectric properties. Dielectric properties at 1 kHz frequency were measured at room temperature by an LCR meter.

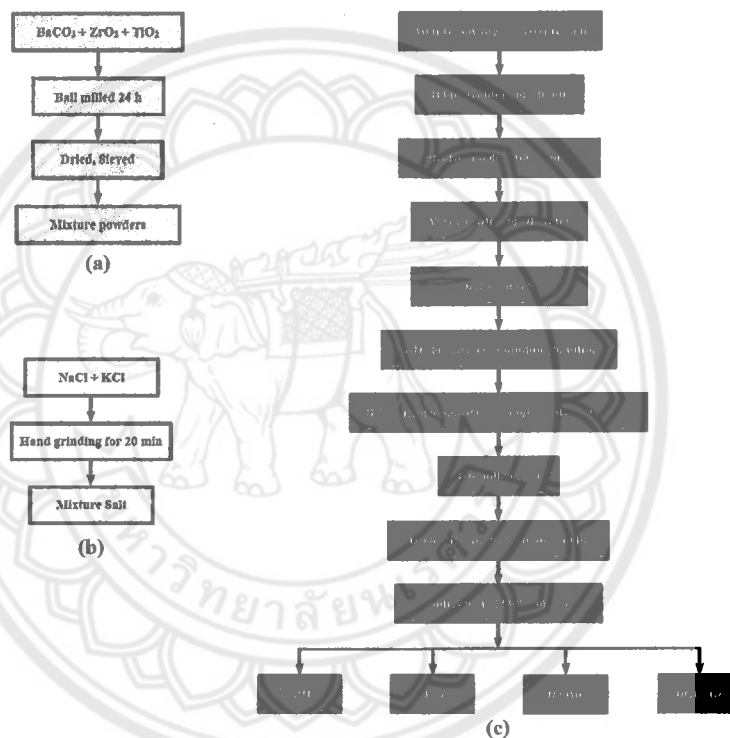


Fig. 1 Illustration of synthesizing process for BZT ceramics with x mol% of CuO

### Results and Discussion

Fig. 2 shows XRD patterns of non-calcined and calcined BZT powders with calcination temperatures from 600–1100°C for 3 h with heating rate of 5°C/min. Precursor material phases were observed at calcinations temperature below 700°C compared with the XRD pattern of non-calcined BZT powder. The XRD patterns of calcined powders showed pure phase from 800°C on. This data is in agreement with the report by Liang *et al.* [10] in which the BZT powders were calcined at 1250°C. In this research, the BZT powders synthesized by molten salt method can reduce the calcination temperature by up to 450°C.

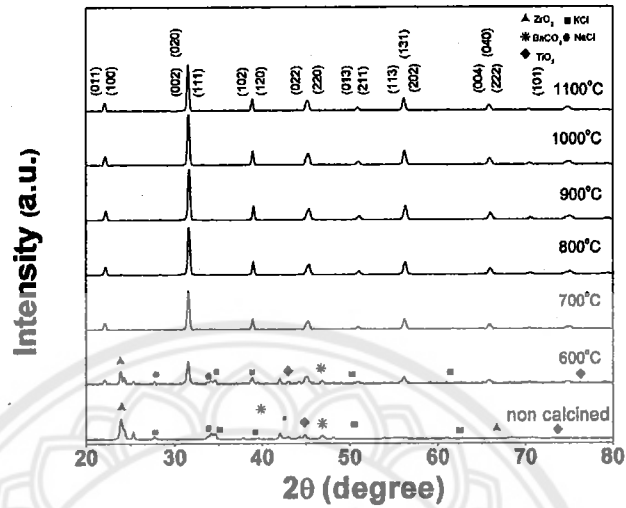


Fig. 2 XRD patterns of BZT powders calcined at 600-1100°C for 3 h

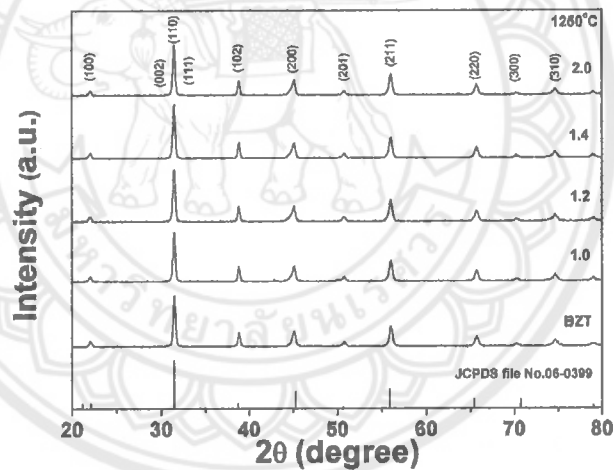


Fig. 3 XRD patterns of BZT+x mol% CuO ceramics sintered at 1250°C for 2 h

Fig. 3 shows XRD patterns of the pure BZT and BZT+x mol% CuO ceramics sintered at 1250°C. The XRD data in this study were compared with BaTiO<sub>3</sub> phase (Joint Committee on Powder Diffraction Standard (JCPDS) data file number 06-0399 [12]) because the Ba(Zr<sub>0.05</sub>Ti<sub>0.95</sub>)O<sub>3</sub> in this research has only a small amount of Zr. It can be seen that the single-phase perovskite structure of Ba(Zr<sub>0.05</sub>Ti<sub>0.95</sub>)O<sub>3</sub> was found for all samples. No trace of the CuO phase was detected. The amount of CuO in the compounds may be too small to be detected by the XRD [4, 13-14].



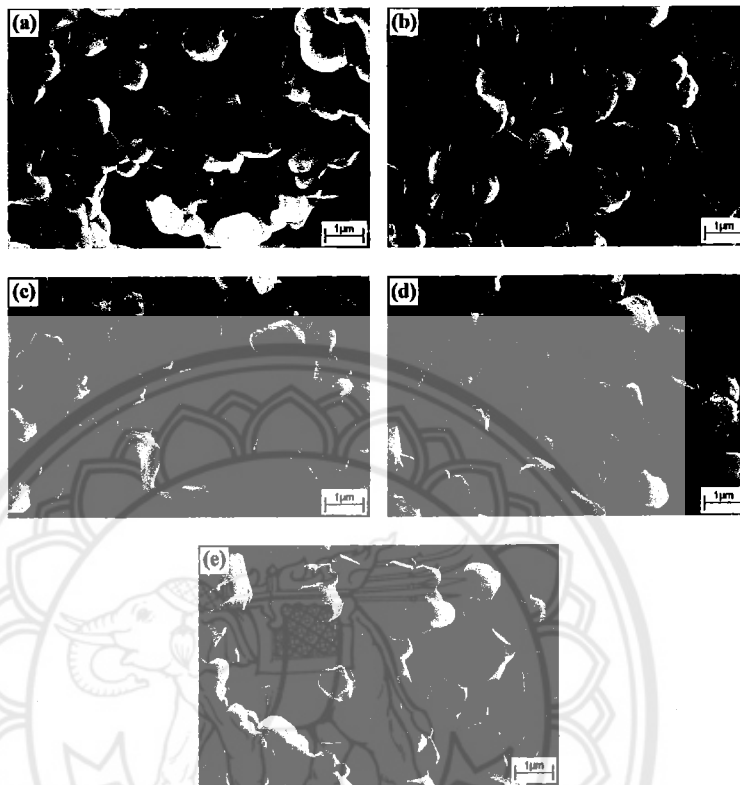


Fig. 4 SEM surface photographs of BZT+x mol% CuO ceramics sintered at 1250°C for 2 h, with x: (a) 0, (b) 1.0, (c) 1.2, (d) 1.4 and (e) 2.0 mol%

Fig. 4 shows the SEM surface micrographs of the BZT+x mol% CuO ceramics ( $x = 0, 1.0, 1.2, 1.4$  and  $2.0$ ) sintered at 1250°C for 2 h. It was found that the microstructures of the pure BZT ceramic showed a porous surface morphology as shown in Fig.(a). The porosity decreased with increasing CuO additive content and the microstructure of the ceramics becomes denser (Fig. 4 (b), (c), (d) and (e)) and their grain morphologies are more homogeneous. CuO, as an additive, may result in liquid phase sintering in ceramics, thereby significantly promoting the densification and lowering the sintering temperature. This result agrees well with the studies of  $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ ,  $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3\text{-(K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ ,  $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ ,  $(\text{K,Na,Li})\text{NbO}_3$ ,  $0.95(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3\text{-0.05BaTiO}_3$ , where the increased density and lowering the sintering temperature were also found when CuO content increased [14-19].

Fig. 5. shows the density of BZT+x mol% CuO ceramics sintered at 1250°C. The density of the BZT+x mol% CuO ceramics were plotted as a function of CuO additive content. The density of BZT+x mol% CuO sintered at 1250°C were increased with amount of CuO additive doping [20-21]. The highest density was found in the BZT+2.0 mol% CuO ceramic was  $5.76 \text{ g/cm}^3$ , which corresponds well to the SEM results (Fig. 4 (e)) in which a highly dense grain-packing was observed.

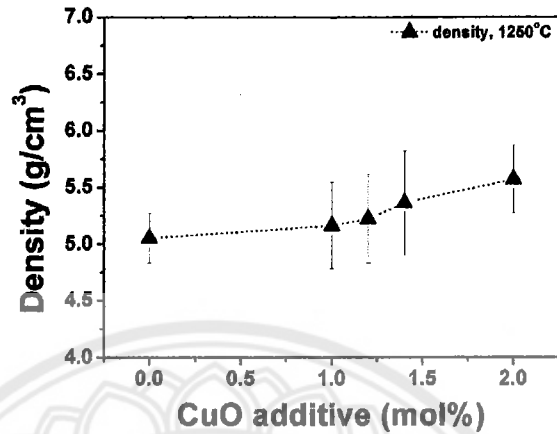


Fig. 5 Density of BZT+x mol% CuO ceramics sintered at 1250°C

The dielectric constant and dielectric loss of the BZT+x mol% CuO ceramics sintered at 1250 °C measured at a frequency of 1 kHz, room temperature, were studied as shown in Table I and Fig. 6. The optimum dielectric properties were found in BZT+2.0 mol% with the highest dielectric constant and low dielectric loss of 2687 and 0.01, respectively. This could be attributed to a higher density and lower porosity of ceramics sintered at this sintering temperature. It can be noted that the dielectric results at the room temperature corresponded well with the density results. Generally, higher density samples give rise to improved dielectric properties [22-24].

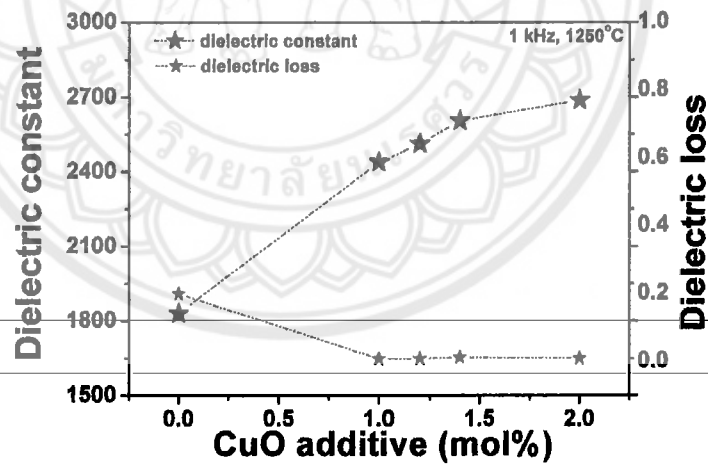


Fig. 6 Plots of dielectric constant and dielectric loss as a function of CuO additives of BZT+x mol% CuO ceramics measured at 1 kHz and room temperature

**Table 1** Density and dielectric properties of BZT+x mol% CuO ceramics sintered at 1250°C measured at 1 kHz and room temperature

x content	Density (g/cm <sup>3</sup> )	Dielectric constant	Dielectric loss
0	5.05±0.22	1803	0.20
1.0	5.16±0.38	2439	0.01
1.2	5.22±0.39	2513	0.01
1.4	5.36±0.46	2605	0.01
2.0	5.57±0.30	2687	0.01

### Summary

BZT+x mol% CuO ceramics prepared by the molten salt method at various CuO additives were investigated in this study. The ceramic powders were calcined at 800°C which were reduced by up to 450°C compared with the reported data of BZT from Liang *et al.*, in which the mixed-oxide method was used. The single-phase perovskite structure of Ba(Zr<sub>0.05</sub>Ti<sub>0.95</sub>)O<sub>3</sub> was found in all samples. The porosity of surface microstructure of these ceramics decreased with increasing CuO additive content, resulting in denser ceramics and a more homogeneous grain morphologies. The BZT ceramics with 2.0 mol% CuO content sintered at 1250°C showed the optimum density and dielectric properties with the highest dielectric constant of 2687 and low dielectric loss of 0.01, respectively.

### Acknowledgments

This work was supported by National Research Council of Thailand (NRCT), Department of Physics, Faculty of Science, Naresuan University. The author would like to thank Prof. Dr. Tawee Tunkasiri for his help in many facilities [Materials Science Research Laboratory (MSRL), Department of Physics and Materials Science, Chiang Mai University].

### References

- [1] W.Q. Cao, J.W. Xiong, J.P. Sun, Dielectric behavior of Nb-doped Ba(Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub>, *Mater. Chem. Phys.*, Vol. 106 (2007) 338-342.
- [2] X.G. Tang, J. Wang, X.X. Wang, H.L.W. Chan, Effects of grain size on the dielectric properties and tunabilities of sol-gel derived Ba(Zr<sub>0.2</sub>Ti<sub>0.8</sub>)O<sub>3</sub> ceramics, *Solid State Commun.*, Vol. 131 (2004) 163-168.
- [3] Y.L. Wang, L.T. Li, J.Q. Qi, Z.L. Gui, Ferroelectric characteristics of ytterbium-doped barium zirconium titanate ceramics, *Ceram. Int.*, Vol. 28 (2002) 657-661.
- [4] P. Zheng, J.L. Zhang, H.B. Qin, K.X. Song, J. Wu, Z.H. Ying, L. Zheng, J.X. Deng, MnO<sub>2</sub>-modified Ba(Ti,Zr)O<sub>3</sub> ceramics with high Qm and good thermal stability, *J. Electron. Mater.*, Vol. 42 (2013) 1154-1157.
- [5] M. Tanmoy, R. Guo, A.S. Bhalla, Structure-property phase diagram of BaZr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub> system, *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 91 (2008) 1769-1780.
- [6] F. Mouraa, A.Z. Simoes, B.D. Stojanovic, M.A. Zaghete, E. Longoa, J.A. Varela, Dielectric and ferroelectric characteristics of barium zirconate titanate ceramics prepared from mixed oxide method, *J. Alloys Compd.*, Vol. 462 (2008) 129-134.
- [7] W. Li, Z.J. Xu, R.Q. Chu, P. Fu, G.Z. Zang, Dielectric and piezoelectric properties of Ba(Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub> lead-free ceramics, *Braz. J. Phys.*, Vol. 40 (2010) 353-356.

- [8] N. Nanakorn, P. Jalupoom, N. Vaneesorn, A. Thanaboonsombut, Dielectric and ferroelectric properties of  $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  ceramics, *Ceram. Int.*, Vol. 34 (2008) 779-782.
- [9] S.J. Kuang, X.G. Tang, L.Y. Li, Y.P. Jiang, Q.X. Liu, Influence of Zr dopant on the dielectric properties and Curie temperatures of  $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  ( $0 \leq x \leq 0.12$ ) ceramics, *Scr. Mater.*, Vol. 61 (2009) 68-71.
- [10] D. Liang, X. Zhun, J. Zhu, J. Zhu, D. Xiao, Effects of CuO addition on the structure and electrical properties of low temperature sintered  $\text{Ba}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$  lead-free piezoelectric ceramics, *Ceram. Int.*, Vol. 40 (2014) 2585-2592.
- [11] M.N. Rahaman, *Ceramic Processing and Sintering* (2<sup>nd</sup> edition), Marcel Dekker, 0-82470-988-8 York, USA. (2003).
- [12] Powder Diffraction File, Card No. 06-0399, Joint Committee for Powder Diffraction Standards (JCPDS) PDF-4, International Centre for Diffraction Data (ICDD) (2000).
- [13] N. Binhayeeniyi, P. Sukvisut, C. Thanachayanont, S. Muensit, Physical and electromechanical properties of barium zirconium titanate synthesized at low-sintering temperature, *Mater. Lett.*, Vol. 64 (2010) 305-308.
- [14] P. Zheng, K.X. Song, H.B. Qin, L. Zheng, L.M. Zheng, Piezoelectric activities and domain patterns of orthorhombic  $\text{Ba}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$  ceramics, *Curr. Appl. Phys.*, Vol. 13 (2013) 1064-1068.
- [15] C.-S. Chou, C.-L. Liu, C.-M. Hsiung, R.-Y. Yang, Preparation and characterization of the lead-free piezoelectric ceramic of  $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$  doped with CuO, *Powder Technol.*, Vol. 210 (2011) 212-219.
- [16] W. Jo, J.-B. Ollagnier, J.-L. Park, E.-M. Anton, O.-J. Kwon, C. Park, H.-H. Seo, J.-S. Lee, E. Erdem, R.-A. Eichel, J. Rödel, CuO as a sintering additive for  $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ - $\text{BaTiO}_3$ - $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$  lead-free piezoceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.*, Vol. 31 (2011) 2107-2117.
- [17] H.-Y. Park, J.-Y. Choi, M.-K. Choi, K.-H. Cho, S. Nahmw, Effect of CuO on the sintering temperature and piezoelectric properties of  $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$  lead-free piezoelectric ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 91 (2008) 2374-2377.
- [18] F. Azough, M. Wegrzyn, R. Freer, S. Sharma, D. Hall, Microstructure and piezoelectric properties of CuO added  $(\text{K,Na,Li})\text{NbO}_3$  lead-free piezoelectric ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.*, Vol. 31 (2011) 569-576.
- [19] H.-Y. Park, C.-W. Ahn, K.-H. Cho, S. Nahmw, Low-temperature sintering and piezoelectric properties of CuO-added  $0.95(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ - $0.05\text{BaTiO}_3$  ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 90 (2007) 4066-4069.
- [20] S. Ramesh, K.L. Aw, C.H. Ting, C.Y. Tan, I. Sopyan, W.D. Teng, Effect of copper oxide on the sintering of alumina ceramics, *Adv. Mater. Res.*, Vol. 47-50 (2008) 801-804.
- [21] C-F. Lee, C-F. Wu, J-H. Jean, Effects of CuO on constrained sintering of a polycrystalline  $\text{TiO}_2$  ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 102 (2019) 158-166.
- [22] V.A. Chaudhari, G.K. Bichile, Synthesis, structural, and electrical properties of pure  $\text{PbTiO}_3$  ferroelectric ceramics, *Smart Materials Research Article ID 147524* (2013) 9 pages.
- [23] H.I. Hsiang, C.S. Hsi, C.C. Huang, S.L. Fu, Sintering behavior and dielectric properties of  $\text{BaTiO}_3$  ceramics with glass addition for internal capacitor of LTCC, *J. Alloy. Compd.*, Vol. 459 (2008) 307-310.
- [24] S. Pattipaka, P. Mahesh, D. Pamu, Structural and dielectric properties of lead free  $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$  ceramics, *AIP Conference Proceedings* 1728 (2016) 10.1063/1.4946403.