

อภินันทนาการ



สำนักหอสมุด

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

อิทธิพลของปริมาณสารส่วนเกิน Bi_2O_3 และ K_2CO_3 ที่มีต่อโครงสร้างผลึก โครงสร้างจุลภาค และสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิกบิสมัทโพแทสเซียมไททาเนต

Influences of Excess Bi_2O_3 and K_2CO_3 on Crystal Structure, Microstructure and Dielectric Properties of Bismuth Potassium Titanate Ceramics

รองศาสตราจารย์ อาทิตย์ เหล่าวาณิชวัฒนา และคณะ

สำนักหอสมุด มหาวิทยาลัยนครสวรรค์

วันลงทะเบียน..... 12 ส.ย. 2558

เลขทะเบียน..... 16995093

เลขเรียกหนังสือ..... 3 TP

๑๒๓

๐๖๒๑๕

๒๕๕๙

พฤษภาคม 2557

สัญญาเลขที่ R2557C049

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

อิทธิพลของปริมาณสารส่วนเกิน Bi_2O_3 และ K_2CO_3 ที่มีต่อโครงสร้างผลึก โครงสร้างจุลภาค และสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิกบิสมัทโพแทสเซียมไททาเนต

Influences of Excess Bi_2O_3 and K_2CO_3 on Crystal Structure, Microstructure and Dielectric Properties of Bismuth Potassium Titanate Ceramics

รองศาสตราจารย์ อาทิตย์ เหล่าวาณิชวัฒนา

ผศ. ดร. ธีระชัย บงการณ

ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนเรศวร

16995093

สนับสนุนโดยกองทุนวิจัยมหาวิทยาลัยนเรศวร

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับการสนับสนุนงบประมาณจากกองทุนวิจัยมหาวิทยาลัยนเรศวร ผู้วิจัยและคณะขอขอบพระคุณ ณ โอกาสนี้

ขอขอบคุณเจ้าหน้าที่ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนเรศวร ทุกท่านซึ่งอำนวยความสะดวกเกี่ยวกับอุปกรณ์เครื่องมือต่างๆ

ขอขอบคุณ Science Lab Center คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนเรศวร ที่สนับสนุนเครื่องมือและอุปกรณ์ในการทำวิจัย

รองศาสตราจารย์ อาทิตย์ เหล่าวาณิชวัฒนา และคณะ



หัวข้อวิจัย อิทธิพลของปริมาณสารส่วนเกิน Bi_2O_3 และ K_2CO_3 ที่มีต่อโครงสร้างผลึก โครงสร้างจุลภาค และสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิกบิส്മัทโพแทสเซียมไททานेट

นักวิจัย รศ. อาทิตย์ เหล่าวาณิชวัฒนา
ผศ. ดร.ธีระชัย บงการณ

บทคัดย่อ

เตรียมเซรามิกบิส്മัทโพแทสเซียมไททานेटด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะ ใช้อุณหภูมิแคลไซน์และซินเตอร์เป็น 800 และ 1030 องศาเซลเซียส เพื่อป้องกัน Bi_2O_3 และ K_2CO_3 ระเหยระหว่างขบวนการเผา เติม Bi_2O_3 และ K_2CO_3 ส่วนเกินในอัตราส่วน 1:1 ปริมาณต่างๆกัน (0-10 wt.%) ผล XRD แสดงให้เห็นว่าทุกตัวอย่างมีโครงสร้างแบบเทตระโกนัล แลตทิซพารามิเตอร์ a , c และ c/a มีแนวโน้มลดลงเมื่อปริมาณ Bi_2O_3 และ K_2CO_3 ส่วนเกินเพิ่มขึ้น ขนาดอนุภาคเฉลี่ยเพิ่มขึ้นในขณะที่ขนาดเกรนเฉลี่ยลดลงเมื่อปริมาณ Bi_2O_3 และ K_2CO_3 ส่วนเกินเพิ่มขึ้น ปริมาณรูพรุนลดลงเมื่อเติม Bi_2O_3 และ K_2CO_3 ส่วนเกิน 1 wt.% และค่อยๆเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณ Bi_2O_3 และ K_2CO_3 ส่วนเกิน สามารถปรับปรุงเซรามิกบิส്മัทโพแทสเซียมไททานेटให้มีค่าความหนาแน่น ($\rho=5.75 \text{ g/cm}^3$) ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ($\epsilon_r = 5,584$) และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก ($\tan\delta = 0.76$) ดีขึ้น โดยการเติม เติม Bi_2O_3 และ K_2CO_3 ส่วนเกิน 1 wt.%

Research Topic: Influences of Excess Bi_2O_3 and K_2CO_3 on Crystal Structure, Microstructure and Dielectric Properties of Bismuth Potassium Titanate Ceramics

Researcher: Assoc. Prof. Artid Laowanidwatana
Assist. Prof. Dr.Theerachai Bongkarn

ABSTRACT

Bismuth potassium titanate $[(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3 ; \text{BKT}]$ ceramics were fabricated by the solid state reaction method using calcination and sintering temperatures of $800\text{ }^\circ\text{C}$ and $1030\text{ }^\circ\text{C}$. To prevent Bi_2O_3 and K_2CO_3 evaporation during the firing process, excess Bi_2O_3 and K_2CO_3 in the ratio of 1:1 were added to the samples in varying amounts from 0-10 wt.%. The XRD results of all samples were indexed in a tetragonal structure. The lattice parameters a , c and the c/a ratio tended to decrease with increasing excess Bi_2O_3 and K_2CO_3 . The average particle size increased while the average grain size decreased with increasing amounts of Bi_2O_3 and K_2CO_3 . The porous microstructure slightly decreased with an increasing amount of Bi_2O_3 and K_2CO_3 , up to 1 wt.%, and then slightly increased with higher amount of excess Bi_2O_3 and K_2CO_3 . The density ($\rho=5.75\text{ g/cm}^3$), dielectric constant ($\epsilon_r = 5,584$) and dielectric loss ($\tan\delta = 0.76$) can be improved by adding 1 wt.% of excess Bi_2O_3 and K_2CO_3 .

บทที่ 1

บทนำ

ความเป็นมาของปัญหา

เซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริก (ferroelectric ceramics) กลุ่มที่มีโครงสร้างแบบเพอร์อฟสไกต์ (perovskite, ABO_3) มีความสำคัญมากที่สุดต่อการประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรมการผลิตตัวเก็บประจุที่มีค่าคงตัวไดอิเล็กทริก (dielectric constant, ϵ_r) สูงทรานสดิวเซอร์ (transducer) โซนาร์ (sonar) ตัวกรองสัญญาณ และเซนเซอร์ (sensor) เป็นต้น เนื่องจากสารในกลุ่มนี้ให้ค่าทางไฟฟ้าที่สูงมาก ซึ่งสารเฟอร์โรอิเล็กทริกที่นิยมนำมาประยุกต์ใช้งานดังกล่าวส่วนมากมักจะเป็นสารในกลุ่มที่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบ เช่น เลดเซอร์โคเนตทาเนต (PZT) เลดแมกนีเซียมไนโอเบต (PMN) เลดแลนแทนนัมเซอร์โคเนตไทเทเนต (PLZT) เป็นต้น [1] อย่างไรก็ตามเนื่องจากสารเหล่านี้มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบหลักทำให้เป็นอันตรายต่อสิ่งมีชีวิตและเกิดมลพิษต่อสิ่งแวดล้อม เมื่อพิจารณาสภาพปัญหาที่เกิดขึ้นนี้ ทำให้นักวิจัยจำนวนมากหันมาสนใจศึกษา ค้นคว้า และพัฒนาสารไร้ตะกั่ว (lead-free) เพื่อนำมาทดแทนสารในกลุ่มที่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบ โดยเซรามิกไร้ตะกั่วที่ได้รับความสนใจ ได้แก่ เซรามิกบิสมาทโซเดียมไททาเนต ($(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$; BNT) เป็นเซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริก ที่มีโครงสร้างแบบรอมโบฮีดรอล มีค่าโพลาไรเซชัน (P_r) สูงประมาณ $38 \mu C/cm^2$ และมีอุณหภูมิคูรี (T_c) สูงประมาณ $320^\circ C$ [2] เซรามิกบิสมาทโพแทสเซียมไททาเนต ($(Bi_{0.5}K_{0.5})TiO_3$; BKT) มีโครงสร้างแบบเทตระโกนอล และมีอุณหภูมิคูรี (T_c) สูงประมาณ $380^\circ C$ [3] และเซรามิกโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบต ($(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$; KNN) มีโครงสร้างแบบรอมโบฮีดรอลและมีอุณหภูมิคูรี (T_c) สูงประมาณ $420^\circ C$ [4] เป็นต้น

อย่างไรก็ตามการเตรียมเซรามิกที่มีบิสมาทออกไซด์ (Bi_2O_3) และโพแทสเซียมคาร์บอเนต (K_2CO_3) ซึ่งมีจุดหลอมเหลวต่ำประมาณ $817^\circ C$ และ $891^\circ C$ ตามลำดับ เป็นองค์ประกอบมักเกิดการระเหยในระหว่างกระบวนการเผาที่อุณหภูมิสูง เป็นผลให้สมบัติต่างๆของเซรามิกเปลี่ยนแปลงไป เช่น เซรามิกมีความหนาแน่นต่ำ และสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิกมีค่าลดลง เป็นต้น [5-8] งานวิจัยนี้จึงมุ่งเน้นศึกษาผลของอุณหภูมิในการเผา และปริมาณบิสมาทออกไซด์ (Bi_2O_3) และโพแทสเซียมคาร์บอเนต (K_2CO_3) ส่วนเกิน ที่มีผลต่อโครงสร้างผลึก โครงสร้างจุลภาค ความหนาแน่น สมบัติทางความร้อน และสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิกบิสมาทโพแทสเซียมไททาเนต ($(Bi_{0.5}K_{0.5})TiO_3$) ด้วยวิธีผสมออกไซด์ (mixed oxide)

จุดมุ่งหมายของการวิจัย

1. เพื่อหาอุณหภูมิแคลไซน์ และอุณหภูมิซินเตอร์ที่เหมาะสมในการเตรียมเซรามิก บิส്മัทโพแทสเซียมไททาเนต ($\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$) วิธีผสมออกไซด์
2. เพื่อศึกษาเงื่อนไขของปริมาณบิส്മัทออกไซด์ และโพแทสเซียมคาร์บอเนต ส่วนเกินที่มีต่อโครงสร้างผลึก โครงสร้างจุลภาค ความหนาแน่น สมบัติทางความร้อน และสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิกที่เตรียมได้จากข้อที่ 1
3. เพื่อเปรียบเทียบสมบัติต่างๆ ของเซรามิกบิส്മัทโพแทสเซียมไททาเนต ($\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$) ที่ได้จากการทดลองนี้กับงานวิจัยในอดีต

ขอบเขตของการวิจัย

1. เตรียมเซรามิกบิส്മัทโพแทสเซียม-ไททาเนต ($\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$) ด้วยวิธีผสมออกไซด์ โดยใช้อุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ $750-900\text{ }^\circ\text{C}$ และอุณหภูมิซินเตอร์ $1,000-1,200\text{ }^\circ\text{C}$
2. เตรียมเซรามิกบิส്മัทโพแทสเซียมไททาเนต ($\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$) ที่มีปริมาณบิส്മัทออกไซด์ และโพแทสเซียมคาร์บอเนต ส่วนเกินในปริมาณต่างๆ กัน (0-10 wt%)
3. ศึกษาสมบัติสมบัติทางกายภาพ โครงสร้างผลึก โครงสร้างจุลภาค ความหนาแน่น สมบัติทางความร้อน และค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ของเซรามิก ที่เตรียมได้

บทที่ 2

เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ระบบและโครงสร้างผลึก (Crystal System and Crystal Structure)

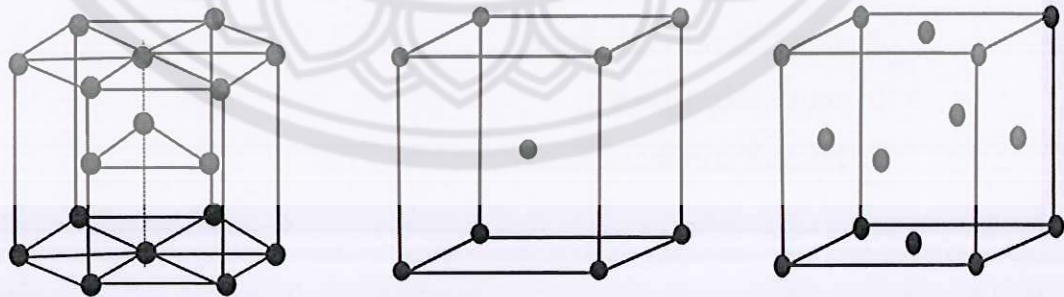
แลตทิซ ผลึกและหน่วยเซลล์

วัสดุต่างๆ มีโครงสร้างภายในแตกต่างกัน ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับรูปแบบการจัดอะตอมหรือไอออนในโครงสร้าง [21] ถ้าอะตอมหรือไอออนมีรูปแบบเฉพาะของการจัดตัวและซ้ำรูปแบบนั้นอย่างสม่ำเสมอทั้ง 3 มิติ ก็จะได้โครงสร้างผลึก (crystal structure)

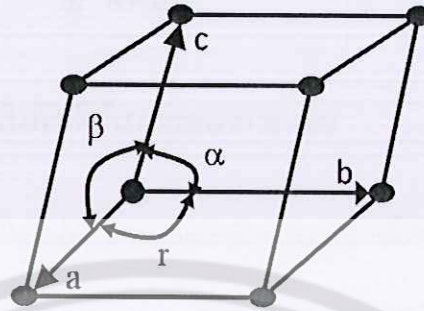
วัสดุที่มีโครงสร้างผลึกได้แก่ เซรามิกส์ โลหะ และโลหะผสมชนิดต่างๆ ในสภาพของแข็ง เป็นต้น ความหมายของผลึกอธิบายโดยง่ายได้ดังนี้

แลตทิซ (lattice) + อะตอมมูลฐาน (basis atom) = ผลึก (crystal)

แลตทิซ คือโครงข่าย 3 มิติ จุดตัดของโครงข่ายเรียกว่า จุดแลตทิซ (lattice point) ลึ่งแวดล้อมรอบจุดแลตทิซทุกจุดจะเหมือนกัน ตำแหน่งที่เป็นจุดแลตทิซ 1 จุด แทนอะตอม 1 อะตอม และเรียกอะตอมทั้งหมดที่อยู่ในโครงข่ายว่าอะตอมมูลฐาน ดังนั้น ผลึก ก็คือแลตทิซที่มีอะตอมเข้าไปอยู่อย่างสม่ำเสมอในรูปแบบใดรูปแบบหนึ่ง การซ้ำกันภายในแลตทิซทำให้สามารถแบ่งแลตทิซออกเป็นหน่วยย่อยได้ หน่วยย่อยที่เล็กที่สุดที่ยังคงมีรูปแบบและสมบัติเช่นเดียวกันกับผลึกเรียกว่า เซลล์หน่วย (unit cell) ดังแสดงในภาพ 1



ภาพ 1 เซลล์หน่วยแบบต่างๆ [9]



ภาพ 2 ค่าคงตัวแลตทิซของเซลล์หน่วย [9]

\bar{a} , \bar{b} และ \bar{c} เป็นมุมระหว่างเวกเตอร์อันได้แก่มุม α , β และ γ เป็นค่าคงตัวแลตทิซ (lattice constant) ของหน่วยเซลล์ ค่าเหล่านี้จะบ่งบอกขนาดและรูปร่างของเซลล์หน่วยนั้นๆ แสดงในภาพ 2

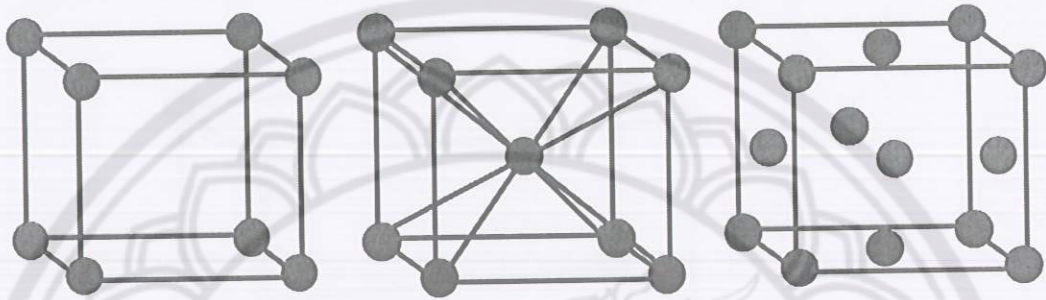
ระบบผลึก

เมื่อพิจารณาถึงหลักเกณฑ์ทางเรขาคณิตของระบบผลึกแล้ว จะสามารถแบ่งผลึกออกเป็น 7 ระบบโดยอาศัยความแตกต่างทางความยาวของแกนผลึกและมุมระหว่างแกน (Interracial Angle) ซึ่งความยาวของแกนผลึกนั้นวัดเป็นหน่วยอังสตรอม (Angstrom = \AA)

1. ระบบผลึกแบบคิวบิก
2. ระบบผลึกแบบออร์โธโรมบิก
3. ระบบผลึกแบบเทตระโกนอล
4. ระบบผลึกแบบโมโนคลีนิก
5. ระบบผลึกแบบรอมโบอีดอล
6. ระบบผลึกแบบไตรคลีนิก
7. ระบบผลึกแบบเฮกซะโกนอล

1. ระบบผลึกแบบคิวบิก

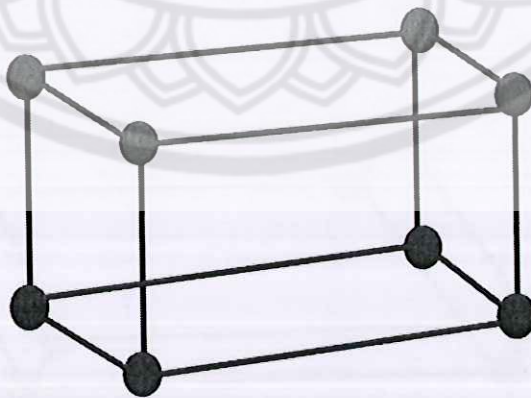
ระบบผลึกแบบนี้มีทั้ง 3 ด้านของหน่วยเซลล์ยาวเท่ากัน และทำมุม 90° ซึ่งกันและกัน (ภาพ 3) เช่น ผลึกของ NaCl, KCl, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, เหล็ก, ทองแดง, ทอง และสารส้ม ซึ่งระบบผลึกแบบนี้จะประกอบไปด้วย Simple Cubic, Body Centered Cubic และ Face Centered Cubic



ภาพ 3 ระบบคิวบิก [9]

2. ระบบผลึกแบบออร์โธโรมบิก

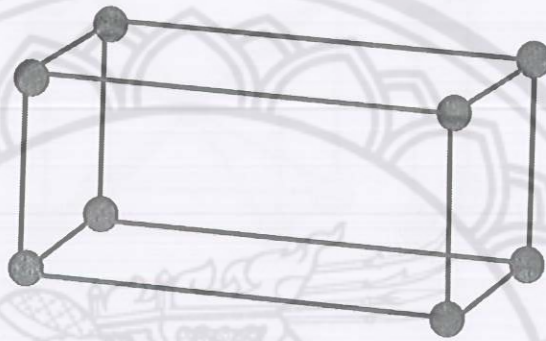
ระบบผลึกแบบนี้ จะมีด้านทั้ง 3 ด้านยาวไม่เท่ากัน แต่จะทำมุม 90° ซึ่งกันและกัน (ภาพ 4) ตัวอย่างเช่น ผลึกของ K_2SO_4 , KNO_3 , KMnO_4 , อะวาทไนต์ (CaCO_3), $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ และไอโอดีนระบบโครงสร้างผลึกแบบนี้จะประกอบไปด้วยผลึก Simple Orthorhombic, Body Centered Orthorhombic, End Centered Orthorhombic และ Face Orthorhombic



ภาพ 4 ระบบออร์โธโรมบิก [9]

3. ระบบผลึกแบบเทตระโกนอล

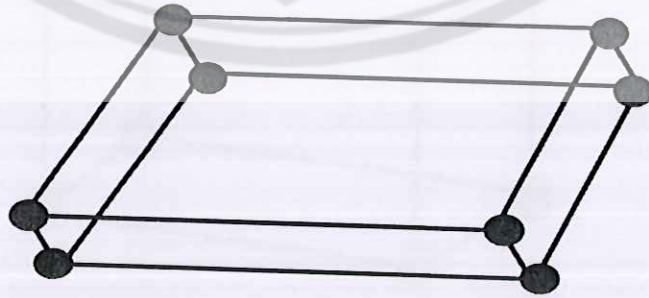
ระบบผลึกแบบนี้มีด้านยาวเท่ากัน 2 ด้าน ส่วนด้านที่ 3 มีความยาวต่างออกไป และทั้ง 3 ด้านทำมุม 90° ซึ่งกันและกัน (ภาพ 5) ตัวอย่างเช่น ผลึกของ NiSO_4 , KH_2PO_4 , เป็นต้น ระบบผลึกแบบนี้จะประกอบด้วยผลึก Simple Tetragonal และ Body Centered Tetragonal



ภาพ 5 ระบบผลึกแบบเทตระโกนอล [9]

4. ระบบผลึกแบบโมโนคลินิก

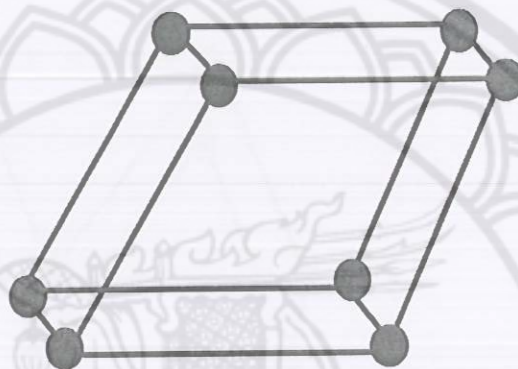
ระบบผลึกแบบนี้จะมีด้านทั้ง 3 ด้านยาวไม่เท่ากัน ด้าน 2 ด้านทำมุมต่อกันมุมหนึ่ง ซึ่งจะไม่เท่ากับ 90° ส่วนด้านที่ 3 ทำมุม 90° กับด้านทั้งสอง (ภาพ 6) ตัวอย่างเช่น ผลึกของยิปซัม ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), บอแรกซ์ ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), KClO_3 และกำมะถันโมโนคลินิก ซึ่งระบบผลึกแบบนี้จะประกอบด้วยผลึก Monoclinic และ End Centered Monoclinic



ภาพ 6 ระบบผลึกแบบโมโนคลินิก [9]

5. ระบบผลึกแบบรอมโบฮีดรอล

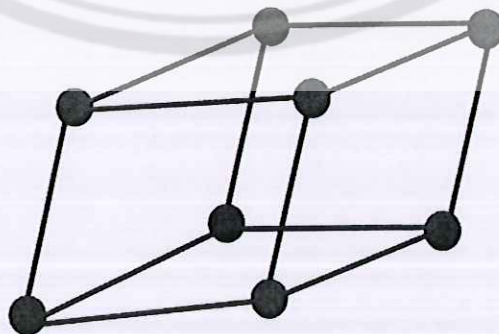
ระบบผลึกแบบนี้จะมีด้านทั้ง 3 ด้านยาวเท่ากัน และทำมุมทั้ง 3 มุมเท่ากันด้วย แต่มุมทั้ง 3 มุมนั้นต่างก็ไม่เท่ากับ 90° (ภาพ 7) ตัวอย่างเช่น ผลึกของ NaNO_3 , แคลไซต์ (CaCO_3), ZnCO_3 , อะเซติก, แอนติโมนีและบิสมีท์ ซึ่งระบบผลึกแบบนี้จะมีเพียงผลึกแบบ Simple Rhombohedral เท่านั้น



ภาพ 7 ระบบผลึกแบบรอมโบฮีดรอล [9]

6. ระบบผลึกแบบไตรคลินิก

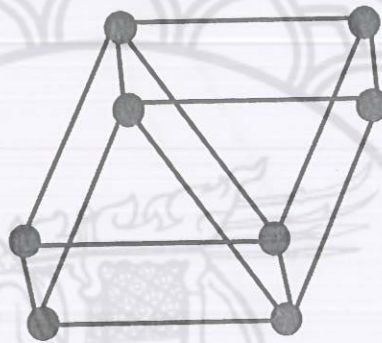
ระบบผลึกแบบนี้จะมีด้านทั้ง 3 ด้านยาวไม่เท่ากัน และยังมีมุมระหว่างด้านทั้ง 3 ไม่เป็นมุมฉากอีกด้วย (ภาพ 8) ตัวอย่างเช่น ผลึกของ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ เป็นต้น ระบบผลึกแบบนี้จะมีเพียง Simple Triclinic เท่านั้น



ภาพ 8 ระบบผลึกแบบไตรคลินิก [9]

7. ระบบผลึกแบบเฮกซะโกนอล

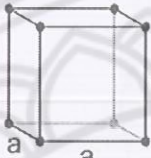
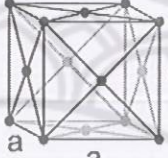


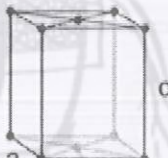

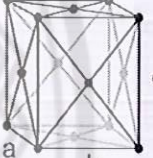
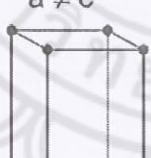
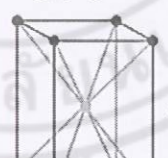
ระบบผลึกแบบนี้จะมีด้านเท่ากัน 2 ด้าน และทำมุม 120° อีกด้านหนึ่งมีความยาวต่างออกไปและทำมุม 90° กับสองด้านนั้น (ภาพ 9) ตัวอย่างเช่น ผลึกของแกรไฟต์, แมกนีเซียม, เบริลเลียมและสังกะสี เป็นต้น ซึ่งระบบผลึกแบบนี้จะมี 2 ชนิด คือ Simple Hexagonal และ Hexagonal Close-Packed



ภาพ 9 ระบบผลึกแบบเฮกซะโกนอล [9]

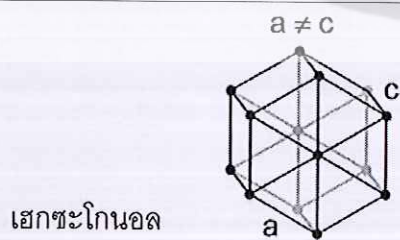
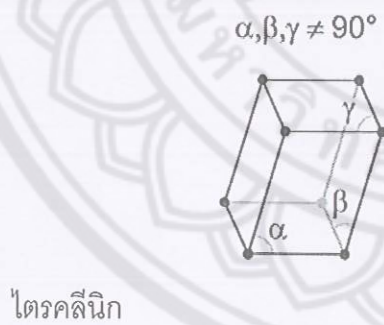
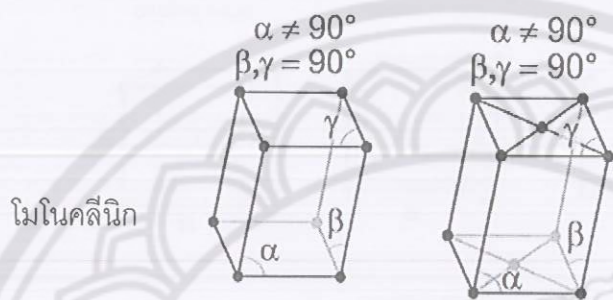
การจัดกลุ่มแลตทิซ (The Arrangement of lattice)

ตาราง 1 การจัดกลุ่มแลตทิซ [10]

ระบบผลึก	แลตทิซ			
คิวบิก	simple	body-centered	face-centered	
				
	a	a	a	
ออร์โธโรมบิก	Simple	base-centered	$a \neq b \neq c$	$a \neq b \neq c$
				
	a	a	b	c
			body-centered	face-centered
เทตระโกนอล	simple	body-centered		
				
	a	a	c	

ตาราง 1 (ต่อ)

ระบบผลึก	แลตทิซ
	Simple body-centered



สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก (Ferroelectric Properties)

สารเฟอร์โรอิเล็กทริกเป็นสารที่ไม่มีความสมมาตรกับจุดศูนย์กลางของหน่วยเซลล์ ทำให้ผลรวมของการเคลื่อนตัวของประจุบวกและลบ จึงทำให้สามารถสร้างไดโพลขึ้นมาได้ โดยไม่ต้องได้รับแรงกล ซึ่งสามารถแยกสารเฟอร์โรอิเล็กทริกออกจากวัสดุไดอิเล็กทริก ด้วยการตกค้างหรือรีมานนท์โพลาไรเซชัน (remanent polarization: P_r) เมื่อสนามไฟฟ้าที่ใส่เข้าไปมีค่าเป็นศูนย์ [11]

โดยปกติโพลาไรเซชัน (P) เป็นผลมาจากสนามไฟฟ้า ซึ่งจัดเรียงขั้วคู่อะตอม (atomic dipole) หรือขั้วโมเลกุล (molecular dipole) อย่างเป็นระเบียบ ในสารหลายชนิดโพลาไรเซชันเป็นสัดส่วนโดยตรงกับสนามไฟฟ้า เมื่อสนามไฟฟ้า \vec{E} มีความเข้มน้อย

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

เมื่อ x_e เป็นค่าคงที่เรียกว่าสภาพรับได้ทางไฟฟ้า (electric susceptibility) ของตัวกลาง ค่าของ x_e ขึ้นกับโครงสร้างจุลภาค (microscopic structure) ของสารที่พิจารณาและ ϵ_0 เป็นสภาพยอมของสุญญากาศ (permittivity of a vacuum) มีค่าคงที่ประมาณ $8.854 \times 10^{-12} \text{ F/m}$

โปรดสังเกตว่าสนามไฟฟ้า E ในสมการ (1) นี้เป็นสนามไฟฟ้าทั้งหมด ซึ่งอาจก่อให้เกิดจากส่วนของประจุอิสระและส่วนของโพลาไรเซชันที่สนาม \vec{E} ผลิตขึ้นเอง

x_e ไม่มีทิศทาง และการกระจัดไฟฟ้า (electric displacement: D) มาจากการกระจายประจุอิสระเท่านั้น ซึ่งมีความสัมพันธ์ตามสมการ (2)

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

จากสมการ (1) และ (2) จะได้ความสัมพันธ์เป็น

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

ดังนั้นไม่เพียงแต่ P เท่านั้นที่ขึ้นกับ \vec{E} แต่ \vec{D} ก็ขึ้นกับ \vec{E} ด้วย

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

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

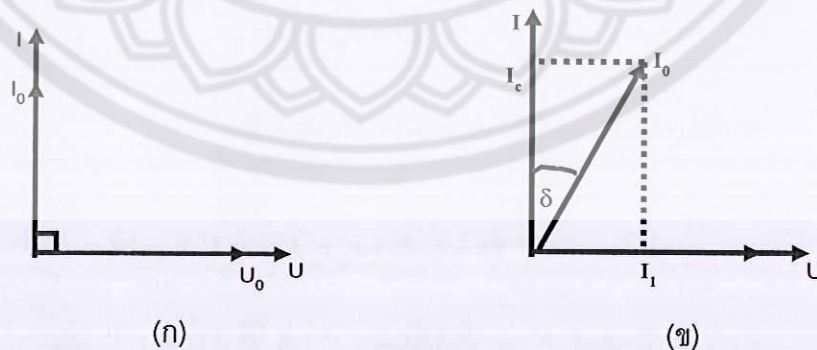
เรียก ϵ ว่าค่าสภาพยอม (permittivity) ของวัสดุในสุญญากาศ ไม่มีสารใดก่อให้เกิดโพลาไรซ์ ดังนั้นสภาพรับไว้ได้ทางไฟฟ้าจึงเป็นศูนย์และสภาพยอม (ϵ) จะมีค่าเท่ากับ ϵ_0 และจากสมการ (5) จะได้

$$\epsilon_r = 1 + x_e = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} \quad (6)$$

เมื่อ (ϵ_r) คือสภาพยอมสัมพัทธ์ (relative permittivity) หรือค่าคงที่ไดอิเล็กทริกในวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริก ส่วนใหญ่ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ϵ_r จะมีค่าสูง ดังนั้น $\bar{P} \gg \epsilon_0 \bar{E}$ และ $D \approx P$

เมื่อป้อนไฟฟ้ากระแสสลับให้กับวัสดุไดอิเล็กทริก สนามไฟฟ้าจากแหล่งกำเนิดเป็นเหตุเกิดไดโพลภายในวัสดุไดอิเล็กทริก ในกรณีอุดมคติ ไดโพลภายในวัสดุไดอิเล็กทริกสามารถสลับทิศทางได้ตามความถี่ของแหล่งกำเนิด กรณีนี้กระแสสลับ (I) ศักย์ไฟฟ้า (V) มีความต่างเฟสกันอยู่ 90° ดังแสดงในภาพ 10 (ก) ทำให้ผลคูณสเกลาร์ (scalar product) ของ I และ V เท่ากับศูนย์ ดังนั้นจึงไม่มีการสูญเสียพลังงานของวัสดุไดอิเล็กทริก (dielectric loss: $\tan \delta$) เกิดขึ้น แต่ในความเป็นจริง การสลับทิศทางของไดโพลจะก่อให้เกิดความต้านทานภายในเนื้อวัสดุเอง ทำให้เกิดการสูญเสียพลังงานเกิดขึ้น ซึ่งในกรณีนี้กระแสไฟฟ้ากับศักย์ไฟฟ้ามีความต่างเฟสกันน้อยกว่า 90° ดังแสดงในภาพ 10 (ข) โดยค่าสูญเสียพลังงานที่เกิดขึ้นนั้น สามารถวัดได้จากการทดลองและเป็นอัตราส่วนของสภาพยอมจินตภาพ (imaginary permittivity: ϵ'') และสภาพยอมจริง (real permittivity: ϵ') ดังสมการที่ 7

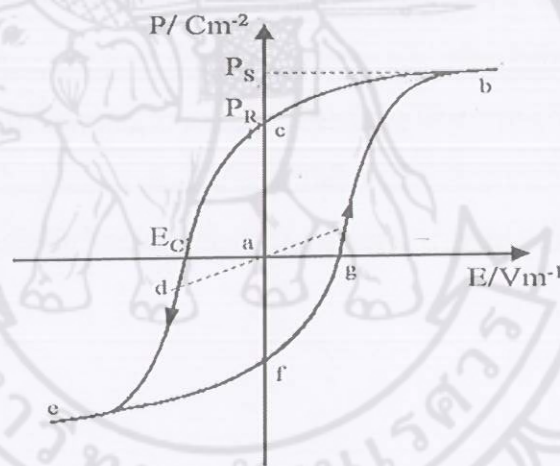
$$\tan \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad (7)$$



ภาพ 10 ความต่างเฟสระหว่างกระแสสลับ (I) และศักย์ไฟฟ้า (V) ของวัสดุไดอิเล็กทริก

(ก) กรณีไม่มีการสูญเสียพลังงาน (ข) กรณีมีการสูญเสียพลังงาน

ในวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกการสลับทิศทางของไดโพลตามความถี่ของแหล่งกำเนิด ได้ความสัมพันธ์ระหว่างการโพลาไรเซชันและสนามไฟฟ้า (polarization versus field) ซึ่งความสัมพันธ์จะพบในรูปของฮิสเทอรีซิส (hysteresis loop) ดังแสดงในภาพ 11 เมื่อให้สนามไฟฟ้าเข้าไปครั้งแรกการเกิดโพลาไรเซชันเพิ่มมากขึ้นอย่างรวดเร็ว จนกระทั่งถึงจุดอิ่มตัว (saturation polarization) คือจุด *b* ซึ่งการโพลาไรเซชันมีค่ามากที่สุด ไดโพลทั้งหมดจะเรียงตัวขนานกัน และหากเพิ่มสนามไฟฟ้าไปมากกว่านั้น ก็ไม่มีผลต่อการเกิดโพลาไรเซชัน เมื่อสนามไฟฟ้ามีค่าลดลงแทนที่การโพลาไรเซชันจะถอยกลับไปตามเส้นทางเดิมเหมือนตอนเริ่มต้น ($P = 0$) แต่กลับไปสู่ทิศทางที่แตกต่างกัน แม้ว่าไม่มีการให้สนามไฟฟ้า ($E = 0$) แก้ววัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกก็ตามแต่ยังคงมีโพลาไรเซชันหลงเหลืออยู่ หรือรีมานนท์ โพลาริเซชัน (remanent value: P_r) ที่จุด *c*



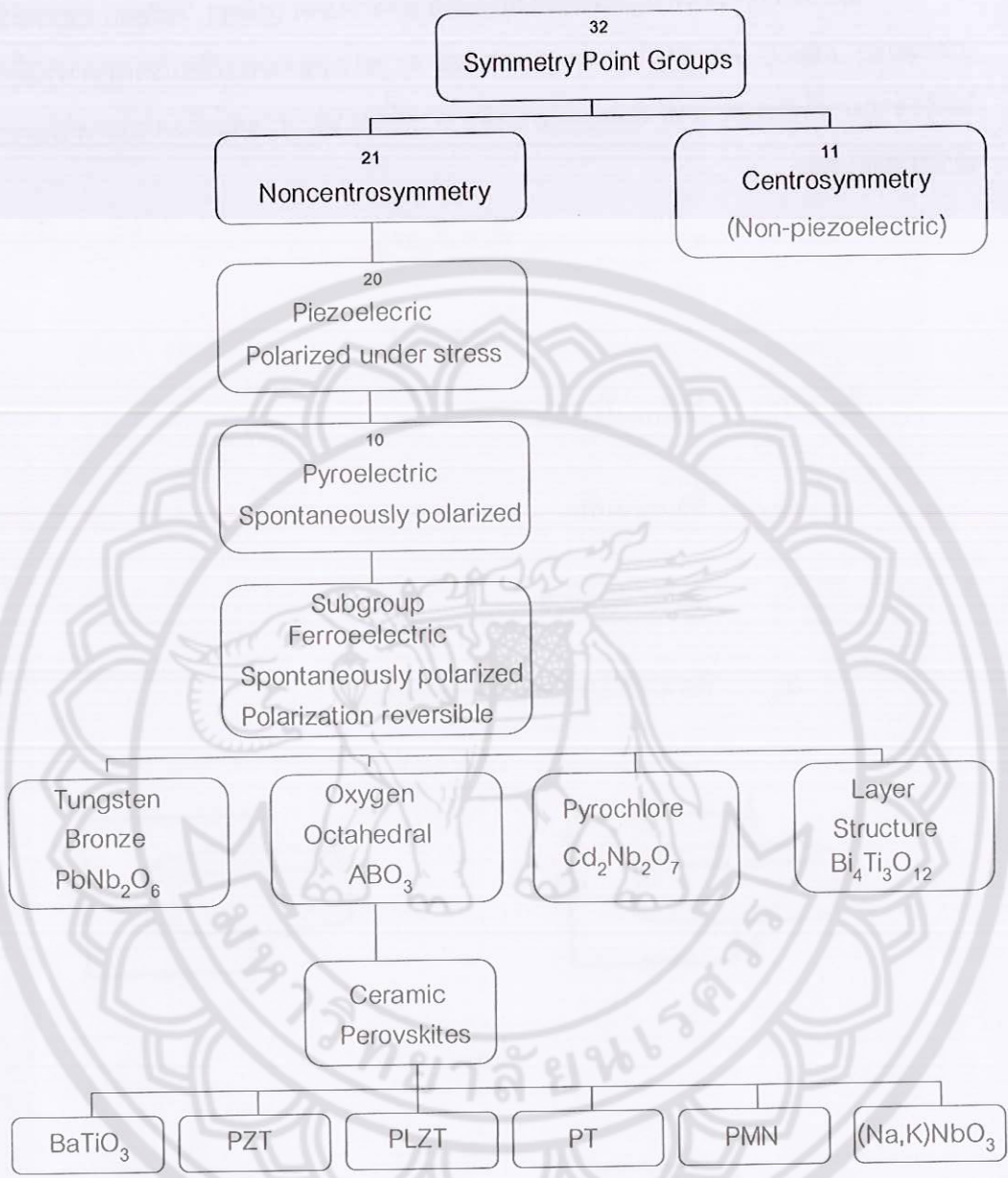
ภาพ 11 วงรอบฮิสเทอรีซิสระหว่างโพลาไรเซชันกับสนามไฟฟ้าในสารเฟอร์โรอิเล็กทริก [12]

ถ้าเราต้องการกำจัดโพลาไรเซชันที่ยังหลงเหลืออยู่ เราต้องให้สนามไฟฟ้าย้อนกลับทิศทางเดิม (นั่นคือ $-E$) โพลาไรเซชันจะลดลงสู่ศูนย์ที่จุด *d* ซึ่งเรียกจุดนี้ว่าสนามโคเออร์ซีฟ (coercive field: E_c) ถ้าเราพยายามให้สนามไฟฟ้าในทิศทางลบนี้สูงขึ้นอีก ในที่สุดก็จะถึงจุดอิ่มตัวที่จุด *e* ขั้วไดโพลทั้งหมดชี้ไปทางขวา เมื่อถึงขั้นตอนนี้ ถ้าไม่ป้อนกระแสไฟฟ้าให้กับวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริก แล้วปล่อยให้วัสดุที่มีโพลาไรเซชันเพิ่มขึ้นไปทางขวายังจุด *f* เพื่อให้ครบวงจร ต้องป้อนกระแสไฟฟ้าอีกครั้งในทิศทางบวก โพลาไรเซชันจะกลับสู่ศูนย์ที่จุด *g* และในที่สุดก็จะมุ่งไปสู่จุดอิ่มตัวที่จุด *b*

สมบัติพิโซอิเล็กทริก (Piezoelectric Properties)

คำว่า "พิโซ" มาจากภาษากรีก แปลว่า "กด" ดังนั้น สมบัติพิโซอิเล็กทริก จึงหมายความว่าความสามารถของวัสดุในการเปลี่ยนแรงกดที่ได้รับให้เป็นกระแสไฟฟ้า ซึ่งแรงกดที่ได้รับเป็นแรงทางกล ปรากฏการณ์พิโซอิเล็กทริก ถูกค้นพบครั้งแรก โดย Jacques และ Pierre ในปี ค.ศ.1880 [23] ขณะที่กำลังทำการศึกษาถึงผลของความดันต่อประจุไฟฟ้าของผลึกบางประเภท เช่น ควอตซ์ (quartz) ซิงค์เบลน (zincblende) ทัวมาลีน (tourmaline) การเกิดกระแสไฟฟ้าที่เป็นผลมาจากการได้รับแรงกดซึ่งเป็นแรงทางกลทำให้เกิดความเครียด (strain) ในผลึก มีผลทำให้เกิดการจัดเรียงตัวของไดโพลโมเมนต์ (dipole moment) ไปในทิศทางเดียวกัน เรียกว่า การโพลาไรเซชัน (polarization) และให้กระแสไฟฟ้าออกมา

นักผลึกศาสตร์แบ่งผลึกออกเป็น 32 กลุ่ม ดังแสดงในภาพ 12 จากผลึก 32 กลุ่มมี 21 กลุ่มที่ไม่มีสมมาตรของศูนย์กลาง (noncentrosymmetric) ซึ่งเป็นลักษณะสำคัญที่ทำให้เกิดปรากฏการณ์พิโซอิเล็กทริก เนื่องจากแรงกดที่ให้กับวัสดุเป็นแบบที่มีสมมาตรของศูนย์กลางเป็นสภาวะที่ทำให้เกิดสภาพพิโซอิเล็กทริก เนื่องจากแรงกดที่ให้กับวัสดุเป็นแบบที่มีสมมาตรของศูนย์กลางนอกจากว่าวัสดุนั้นจะมีลักษณะไม่สมมาตรของศูนย์กลางอยู่เอง จึงจะทำให้ผลรวมของการเคลื่อนที่ของประจุบวกและลบสามารถสร้างไดโพลไฟฟ้าขึ้นมา หรือที่เรียกว่าโพลาไรเซชัน (polarization)



ภาพ 12 แผนภาพการแบ่งกลุ่มพิโซอิเล็กทริกและกลุ่มย่อย [11]

สภาพพิโซอิเล็กทริกเกิดได้สองแบบคือ ผลทางตรง (direct effect) และผลย้อนกลับ (converse effect) ดังแสดงในภาพ 13 (ก) และ 4 (ข) ผลทางตรงเป็นปรากฏการณ์ที่เกิดประจุไฟฟ้าจากการให้แรงทางกล ส่วนผลย้อนกลับ การทำงานทางกลจะเกิดจากการให้สนามไฟฟ้าเข้าไป ดังสมการ

$$P_i = d_{ijk} \sigma_{jk} \tag{8}$$

$$\epsilon_{ij} = d_{kij} E_k \tag{9}$$

เมื่อ P_i คือ โพลาริเซชัน
 σ_{jk} คือ ความดัน
 ϵ_{ij} คือ ความเครียด
 d_{kij} คือ ค่าสัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริก



(ก)



(ข)

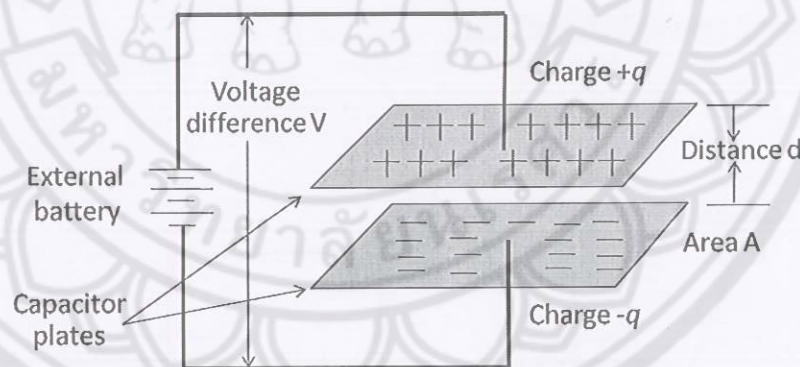
ภาพ 13 ปรากฏการณ์พิโซอิเล็กทริกในวัสดุ (ก) แบบตรง (ข) แบบย้อนกลับ [11]

สมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก (Electric Properties)

วัสดุเซรามิกได้ถูกนำมาประยุกต์ใช้ในงานวิศวกรรมทางไฟฟ้า [13] และอิเล็กทรอนิกส์เป็นจำนวนมาก กล่าวคือ มีวัสดุเซรามิกหลายชนิดที่ถูกใช้เป็นฉนวนไฟฟ้าที่ความต่างศักย์ทางไฟฟ้าทั้งต่ำและสูง และยังได้นำมาใช้เป็นตัวเก็บประจุไฟฟ้า (capacitors) ชนิดต่างๆ ที่มีขนาดเล็ก นอกจากนี้เซรามิกบางชนิดยังมีสมบัติพิเศษที่สามารถเปลี่ยนสัญญาณแรงดันทางกลไปเป็นสัญญาณทางไฟฟ้า หรือในทางกลับกันก็สามารถเปลี่ยนสัญญาณทางไฟฟ้าเป็นสัญญาณแรงดันทางกลได้เช่นกัน ซึ่งวัสดุเซรามิกที่มีสมบัติเช่นนี้จะถูกเรียกว่าวัสดุพิโซอิเล็กทริก

ก่อนที่จะกล่าวถึงสมบัติทางไฟฟ้าต่างๆ ของวัสดุเซรามิกชนิดต่างๆ จะขอกล่าวถึงสมบัติพื้นฐานบางชนิดของฉนวน หรือวัสดุไดอิเล็กทริก ดังนี้คือ 1. ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (dielectric constant) 2. ค่าความแข็งแรงต่อการพังทลายของไดอิเล็กทริก (dielectric breakdown strength) 3. ค่าการสูญเสีย (loss factor)

1. ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (dielectric constant) เราลองพิจารณาตัวเก็บประจุนิตแผ่นขนาน (parallel – plate capacitor) ที่ประกอบด้วยแผ่นโลหะที่มีพื้นที่ A และแยกห่างกันเป็นระยะ d ดังแสดงในภาพ 14



ภาพ 14 ตัวเก็บประจุนิตแผ่นขนาน (parallel-plate capacitor) แบบธรรมดา [13]

ในกรณีที่ช่องว่างระหว่างแผ่นโลหะเป็นสุญญากาศ เมื่อใส่ความต่างศักย์ v ให้กับแผ่นโลหะที่แผ่นโลหะแผ่นหนึ่งจะมีประจุสุทธิเป็น $+q$ และอีกแผ่นโลหะแผ่นหนึ่งจะมีประจุสุทธิเป็น q จะเป็นสัดส่วนโดยตรงกับความต่างศักย์ v ดังนี้คือ

$$q = cv \text{ หรือ } q = \frac{c}{v} \quad (10)$$

เมื่อ c เป็นค่าคงที่ซึ่งถูกเรียกว่าความจุ (capacitance) ของตัวเก็บประจุ หน่วยในระบบ SI ของความจุคือ coulomb/volt (C/V) หรือ farad (F) ดังนั้น $1 \text{ farad} = 1 \text{ coulomb/volt}$

เนื่องจากหน่วยของความจุจะมีค่าน้อยมาก เพราะฉะนั้นจึงมักจะใช้เป็น picofarad ($1 \text{ pF} = 10^{-12} \text{ F}$) หรือ microfarad ($1 \mu\text{F} = 10^{-6} \text{ F}$)

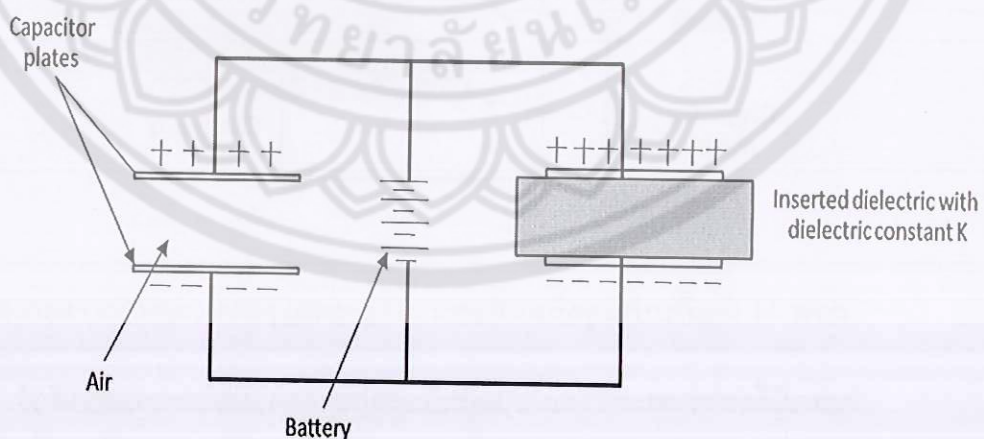
ค่าความจุของตัวเก็บประจุเป็นค่าวัดความสามารถในการเก็บประจุไฟฟ้า กล่าวคือ ถ้าค่าความจุมีค่าสูงประจุที่ถูกเก็บไว้ในแผ่นโลหะก็จะมากด้วย ค่าความจุ c จะสัมพันธ์กับพื้นที่ของแผ่นโลหะและระยะห่างระหว่างแผ่นโลหะดังนี้

$$c = \frac{\epsilon_0 A}{d} \quad (11)$$

เมื่อ ϵ_0 คือ สภาพยอมของสุญญากาศ $8.854 \times 10^{-12} \text{ F/m}$

ถ้าช่องว่างระหว่างแผ่นโลหะถูกโลหะถูกใส่ด้วยวัสดุไดอิเล็กทริก (ดังแสดงในภาพ 15) ค่าความจุของตัวเก็บประจุจะมีค่าเพิ่มขึ้นด้วยตัวคูณ ϵ_r ซึ่งเรียกว่า ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (dielectric constant) ของวัสดุไดอิเล็กทริกดังนี้

$$c = \frac{\epsilon_r \epsilon_0 A}{d} \quad (12)$$



ภาพ 15 ตัวเก็บประจุชนิดแผ่นขนาน (parallel-plate capacitors) 2 ตัว ที่ถูกให้ความต่างศักย์เหมือนกัน [13]

พลังงานที่ถูกเก็บสะสมในตัวเก็บประจุในปริมาตรที่กำหนดที่ค่าความต่างศักย์ค่าหนึ่ง จะเพิ่มขึ้นโดยค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเมื่อมีวัสดุไดอิเล็กทริกอยู่ และถ้าใช้วัสดุที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงจะสามารถผลิตตัวเก็บประจุที่มีขนาดเล็กลงได้

2. ค่าความแข็งแรงต่อการพังทลายของไดอิเล็กทริก (dielectric breakdown strength) เป็นปริมาณที่บอกถึงความสามารถของวัสดุในการที่จะเก็บพลังงานไว้ได้ที่ความต่างศักย์สูงๆ ซึ่งถูกนิยามไว้เป็น volt ต่อหน่วยความยาว หรือกล่าวอีกนัยหนึ่งได้ว่า คือค่าที่บอกปริมาณสนามไฟฟ้าสูงสุดที่วัสดุยังคงรักษาความเป็นฉนวนไว้ได้

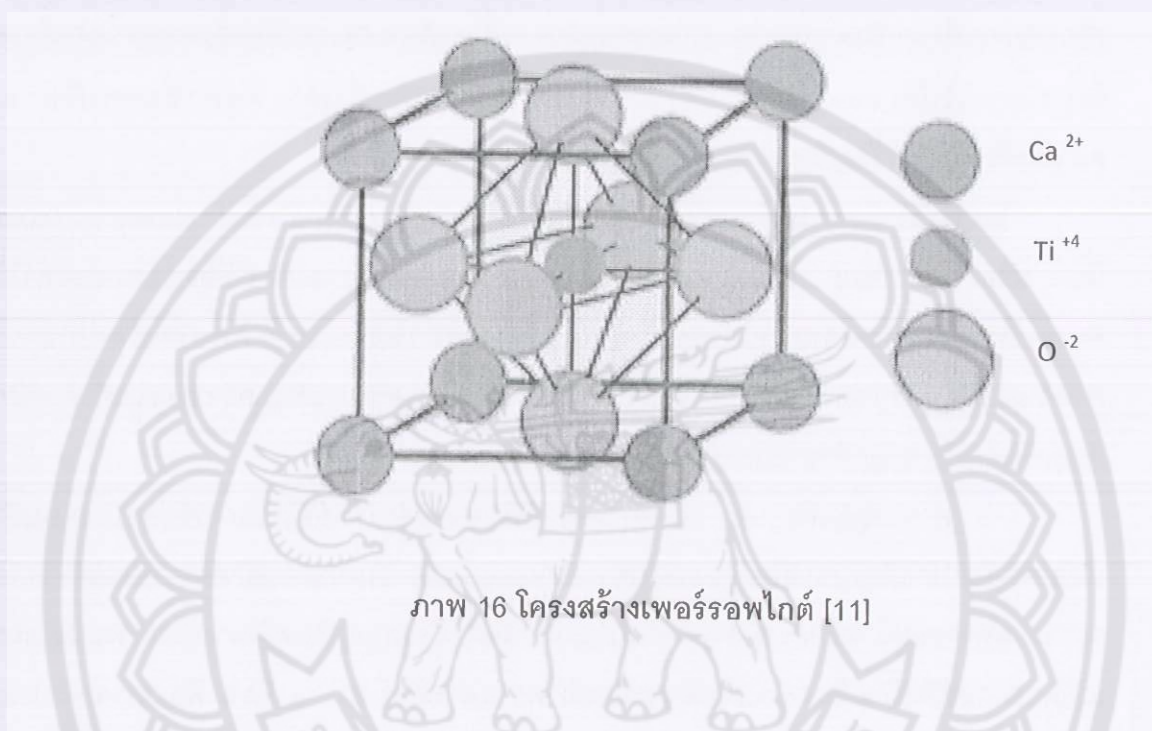
โดยทั่วไป ค่าความแข็งแรงของไดอิเล็กทริก จะมีหน่วยเป็น V/mil ($1\ mil = 0.001$ นิ้ว) หรือ kV/mm ถ้าวัสดุไดอิเล็กทริกถูกป้อนด้วยความศักย์ที่สูงๆ มากอาจทำให้ความเข้มของอิเล็กตรอนหรือไอออน ที่จะพยายามไหลผ่านวัสดุไดอิเล็กทริกมีค่าเกินกว่าค่าความแข็งแรงของไดอิเล็กทริก และถ้ามีค่าเกินกว่าค่าความแข็งแรงของไดอิเล็กทริก วัสดุไดอิเล็กทริกจะถูกทำลายและทำให้เกิดการไหลของกระแสไฟฟ้าขึ้น

3. ค่าการสูญเสีย (loss factor) โดยปกติถ้าความต่างศักย์ที่ใช้ในการรักษาประจุบนตัวเก็บประจุมีรูปร่างสัญญาณเป็นลักษณะรูปไซน์ (sinusoidal) เช่นความต่างศักย์จากกระแสไฟฟ้าสลับ กระแสไฟฟ้าจะอยู่นำหน้าความต่างศักย์ 90° เสมอ เมื่อไม่มีการสูญเสียพลังงานระหว่างแผ่นโลหะ แต่โดยความเป็นจริงแล้ว กระแสไฟฟ้าจะนำหน้าความต่างศักย์ $90^\circ - \delta$ ซึ่ง δ คือ dielectric loss angle และผลคูณของ $\epsilon_r \tan \delta$ คือ ปัจจัยที่ทำให้เกิดการสูญเสีย ซึ่งเป็นค่าปริมาณที่บอกถึงพลังงานที่สูญเสียไปในรูปแบบพลังงานความร้อนของตัวเก็บประจุในวงจรกระแสไฟสลับ

โครงสร้างแบบเพอร์รอฟสไกต์ (Perovskite Structure)

โครงสร้างแบบเพอร์รอฟสไกต์ [11, 12] โครงสร้างออกไซด์ต่างๆ ที่กล่าวมาแล้ว พื้นฐานส่วนใหญ่ เกิดจากอนุมูลลบ อัดตัวกันแน่นหนาแต่เพอร์รอฟสไกต์ แคลเซียมไททานเตด ($CaTiO_3$) ดังแสดงในภาพ 16 มีโครงสร้างแตกต่างออกไปคือ อนุมูลบวก สามารถจัดเรียงตัวอัดกันแน่นหนา ร่วมกันไปกับอนุมูลของออกซิเจน คือ Ca^{2+} และ O^{2-} อยู่กันเป็นโครงสร้างที่หนาแน่น และมี Ti^{+4} ซึ่งมีขนาดเล็ก แต่มีประจุมาแทรกอยู่ในช่องว่างออกเตฮีดรอล O^{2-} แต่ละตัว จะมี Ca^{2+} จำนวน 4 ตัวและ O^{2-} จำนวน 8 ตัวล้อมรอบ Ca^{2+} แต่ละตัวจะมี O^{2-} จำนวน 12 ตัว ล้อมรอบที่ศูนย์กลางของ FCC จะมี Ti^{+4} บรรจุอยู่และมี O^{2-} จำนวน 6 ตัว เรียงตัวอยู่โดยรอบในรูปออกเตฮีดรอล (ดังแสดงในภาพ 17) ตามกฎของ Pauling ความแข็งแรงของพันธะระหว่าง $Ti - O$ มีค่า $4/6$ หรือ $2/3$, $Ca - O = 2/12 = 1/6 O^{2-}$ แต่ละตัวจะจับกับ $2 Ti^{+4}$ และ $4 Ca^{2+}$

เพราะฉะนั้นความแข็งแรงของพันธะ $2(2/3) + 4(1/6) = 2$ ซึ่งเท่ากับวาเลนซ์ของ O_2 สารประกอบที่มีโครงสร้างเช่นนี้ ได้แก่ $CaTiO_3$, $BaTiO_3$, $SrTiO_3$, $SrSnO_3$, $CaZrO_3$, $KNbO_3$, $LaAlO_3$, $YAlO_3$, $KMgF_3$ และ $NaNbO_3$



ภาพ 16 โครงสร้างเพอร์รอฟไกต์ [11]

การบดย่อย (milling)

การบดย่อย เป็นหนึ่งในกระบวนการพื้นฐานที่นิยมใช้กันมากในการผสมสารหลายชนิดเข้าด้วยกัน เพื่อให้ได้ขนาดละเอียดพอที่จะนำไปใช้เตรียมเป็นชิ้นงานเซรามิกต่อไปได้ ในกระบวนการบดย่อยนั้น อนุภาคจะได้รับความเค้นเชิงกล (mechanical stresses) เนื่องจากแรงจากการกดอัด (compression) แรงจากการกระแทก (impact) หรือแรงจากการเฉือน (shear) ณ ตำแหน่งที่อนุภาคสัมผัสกับเม็ดบดหรือสัมผัสกับอนุภาคอื่น เมื่อความเค้นเชิงกลมากเกินไป ความแข็งแรงของอนุภาคจะทนได้ ก็จะทำให้อนุภาคแตก [14, 15]

เทคนิคในการบดย่อยที่ใช้กันทั้งในทางอุตสาหกรรมและในห้องปฏิบัติการ ได้แก่ การบดย่อยด้วยลูกบอล (ball milling) การบดย่อยแบบสั่นกระแทก (vibratory mill) การบดย่อยแบบสับสีก (attrition mill) และการบดย่อยด้วยพลังงานจากของเหลว (fluid energy mill) สำหรับงานวิจัยนี้เลือกใช้เทคนิคการบดย่อยด้วยลูกบอล เนื่องจากต้นทุนต่ำ ไม่ยุ่งยาก และเหมาะกับการนำไปใช้จริงในอุตสาหกรรม

การบดย่อยด้วยลูกบอลเป็นกระบวนการบดย่อยอนุภาคสารโดยอาศัยการหมุนของหม้อบดซึ่งเป็นภาชนะทรงกระบอก ที่บรรจุสารที่จะทำการลดขนาด ลูกบด และของเหลวต่างๆ หมุนบนแกนหมุนของเครื่องบดในแนวนอน อนุภาคของสารจะถูกบดย่อยจากการเคลื่อนที่ของลูกบดในลักษณะเลื้อนหลั่นกันไป (cascading) ดังภาพ 17



ภาพ 17 ลักษณะการบดแบบเลื้อนหลั่น (cascading) [16]

การเคลื่อนที่ของลูกบดในลักษณะนี้จะทำให้อนุภาคของสารเคลื่อนที่อยู่ระหว่างลูกบดและระหว่างลูกบดกับหม้อบด ทำให้เกิดการขัดสี การกระแทก และการแตกออกเป็นอนุภาคที่มีขนาดเล็กลงในระหว่างที่มีการบดย่อย ดังแสดงในภาพ 17

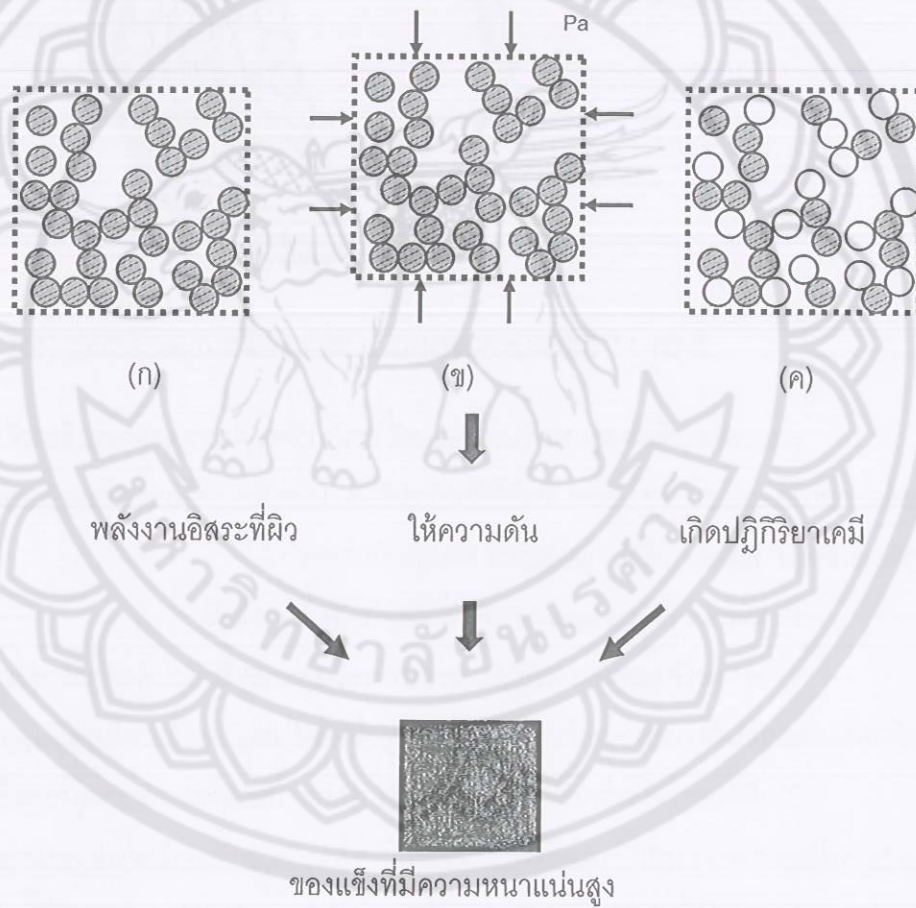
ประสิทธิภาพในการบดย่อยจะขึ้นอยู่กับปัจจัยต่อไปนี้

1. ความเร็วและความถี่ในการชนกันของลูกบด ซึ่งจะเพิ่มขึ้นถ้าขนาดของลูกบดที่ใช้เล็กลงแต่อย่างไรก็ตามความเร็วของลูกบดจะถูกจำกัดด้วยแรงเหวี่ยงหนีศูนย์กลาง
2. อัตราการชนกันของลูกบดกับผนัง ต่อการปะทะกันระหว่างลูกบด ซึ่งพบว่าในกรณีที่ลูกบดเป็นทรงกระบอก จะมีอัตราการชนกันของลูกบดกับผนังต่อการปะทะกันเองระหว่างลูกบด สูงกว่ากรณีที่ลูกบดเป็นทรงกลม เนื่องจากรูปร่างแบบทรงกระบอกมีพื้นผิวที่แบนมากกว่า จึงทำให้ยึดจับอนุภาคของสารไว้ที่ผิวของลูกบดได้ดีกว่า
3. อัตราการแตกของอนุภาค ต่อการชนกันของลูกบดกับผนัง พบว่าลูกบดที่มีความถ่วงจำเพาะสูง สามารถทำให้อนุภาคเกิดการลดขนาดได้เร็วกว่า

การซินเตอร์เซรามิก (Sintering)

การซินเตอร์เซรามิกเป็นกระบวนการที่สำคัญอย่างยิ่งในการผลิตเซรามิก เซรามิกจะถูกเผาที่อุณหภูมิสูงเพื่อให้ได้โครงสร้างทางจุลภาค (microstructure) ตามที่ต้องการ ซึ่งจะส่งผลให้ได้คุณสมบัติต่างๆ ตามที่ต้องการด้วย

กระบวนการซินเตอร์เกิดขึ้นได้ด้วยพลังงานขับเคลื่อนสำหรับการซินเตอร์ (driving forces for sintering) และจะเกิดขึ้นควบคู่กับการลดพลังงานอิสระรวมของระบบ ซึ่งประกอบด้วย 3 ส่วนคือ ความโค้งของผิว ความดันจากภายนอก และปฏิกิริยาเคมี ดังแสดงในภาพ 18



ภาพ 18 พลังงานขับเคลื่อนสำหรับการซินเตอร์ [16]

ความโค้งของผิวที่จะเป็นพลังงานขับเคลื่อนสำหรับการขึ้นเตอรืเมื่อมีความเค้นจากภายนอก และมีปฏิกิริยาเคมีเกิดขึ้น พิจารณามงปริมาณ 1 โมล ที่ประกอบด้วยอนุภาคทรงกลมที่มีรัศมี a และมีจำนวนอนุภาครวมเป็น

$$N = \frac{3M}{4\pi a^3 \rho} \quad (13)$$

$$N = \frac{3V_m}{4\pi a^3} \quad (14)$$

เมื่อ ρ คือ ความหนาแน่นของอนุภาค

M คือ น้ำหนักโมเลกุล

V_m คือ ปริมาตรโดยโมล

a คือ รัศมีของอนุภาค

และพื้นที่ผิวของอนุภาคในระบบ คือ

$$S_A = 4\pi a^2 N \quad (15)$$

รวมสมการ (14) และ (15) จะได้

$$S_A = \frac{3V_m}{a} \quad (16)$$

กำหนดให้ γ_s เป็นแรงตึงผิวของอนุภาค ดังนั้นพลังงานอิสระที่ผิวของอนุภาค คือ

$$E_s = \gamma_s \cdot S_A \quad (17)$$

รวมสมการ (16) และ (17) จะได้

$$E_s = \frac{3\gamma_s V_m}{a} \quad (18)$$

ค่า E_s จะบ่งบอกถึงการลดลงของพลังงานอิสระที่ผิวของระบบ ซึ่งพลังงานที่ผิวนี้เอง จะทำให้เกิดการเคลื่อนที่ในการซินเตอร์

ถ้าในระบบใดๆ ไม่มีปฏิกิริยาเคมีเกิดขึ้น ความดันที่ได้จากภายนอกจะเป็นตัวการสำคัญ ในการให้พลังงานขับเคลื่อนในการซินเตอร์ โดยความดัน จะให้แก่ระบบขณะที่มีการให้ความร้อนไปด้วย สำหรับอนุภาคผงปริมาณ 1 โมล จะให้งานที่เกิดจากความดันมีค่าประมาณ

$$W = p_a V_m \quad (19)$$

เมื่อ P_a คือ ความดันที่ให้ มีหน่วยเป็น MPa
 V_m คือ ปริมาตรโดยโมล

ในทางปฏิบัติความดันจะมีความสำคัญต่อพลังงานขับเคลื่อนในการซินเตอร์มากกว่าความโค้งของผิวมาก ปฏิกิริยาเคมีก็มีผลต่อพลังงานขับเคลื่อนในการซินเตอร์ ซึ่งพลังงานจากปฏิกิริยาเคมีนั้นจะมีค่าสูงกว่าพลังงานขับเคลื่อนที่เกิดจากความโค้งของผิวและความดันจากภายนอกมาก การเปลี่ยนแปลงของพลังงานอิสระที่เกิดขึ้นพร้อมกับปฏิกิริยาเคมี คือ

$$\Delta G_0 = -RT \ln K_{eq} \quad (20)$$

เมื่อ ΔG_0 คือ การเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระ
 R คือ ค่าคงที่ของแก๊ส ซึ่งมีค่าเท่ากับ 8.3 J/mol
 T คือ อุณหภูมิสัมบูรณ์ มีหน่วยเป็น K
 K_{eq} คือ ค่าคงที่สมดุลการเกิดปฏิกิริยา

ถึงแม้การเกิดปฏิกิริยาเคมีจะให้พลังงานขับเคลื่อนสูงมากแต่ค่าพลังงานที่ได้จะไม่ได้ถูกใช้โดยตรงในกระบวนการแน่นตัวของเซรามิกชั้นสูงเนื่องจากการควบคุมโครงสร้างทางจุลภาคทำได้ค่อนข้างยากเมื่อเกิดปฏิกิริยาเคมีขึ้น ดังนั้นพลังงานขับเคลื่อนที่กล่าวมานั้นทำให้เกิดการเคลื่อนที่ในการซินเตอร์แต่การซินเตอร์จะเกิดขึ้นจริงเมื่อมีการถ่ายโอนมวลสารจะเกิดขึ้นได้ด้วยกระบวนการแพร่

๑ TP
๘๒๓
๐๖๒๑๕
๒๕๕๔

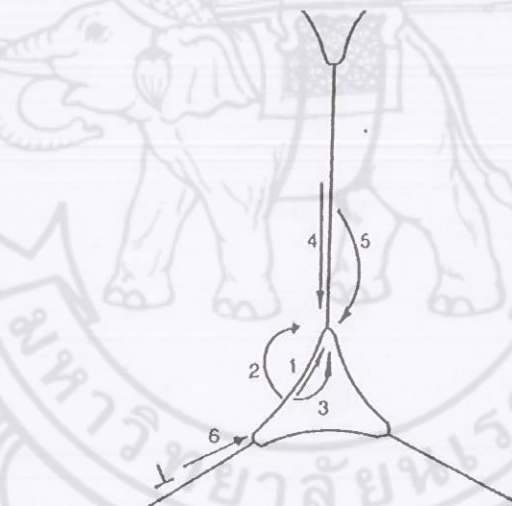
16995093

12 ส.ย. 2558



การถ่ายโอนมวลสารในวัสดุที่มีโครงสร้างผลึกเชิงซ้อนจะเกิดขึ้นในเส้นทางเฉพาะหนึ่งๆ และจะเป็นตัวกำหนดกลไกการขึ้นเตอร การถ่ายโอนมวลสารนั้นจะเกิดขึ้นจากบริเวณที่มีศักย์ทางเคมีสูง หรือที่เรียกว่า แหล่งเริ่มต้นของมวลสาร ไปสู่บริเวณที่มีศักย์ทางเคมีต่ำ ที่เรียกว่า ปลายทางของมวลสาร ซึ่งกลไกการขึ้นเตอรมีทั้งสิ้น 6 กลไก ดังแสดงในภาพ 19

1. การแพร่ที่พื้นผิว (surface diffusion)
2. การแพร่ผ่านแลตทิซที่พื้นผิว (lattice diffusion from surface)
3. การขนส่งแบบไอ (vapor transport)
4. การแพร่ผ่านขอบเกรน (grain boundary diffusion)
5. การแพร่ผ่านแลตทิซจากขอบเกรน (lattice diffusion from grain boundary)
6. การไหลแบบพลาสติก (plastic flow)



- (1) การแพร่ที่พื้นผิว (surface diffusion)
- (2) การแพร่ผ่านแลตทิซที่พื้นผิว (lattice diffusion from surface)
- (3) การขนส่งแบบไอ (vapor transport)
- (4) การแพร่ผ่านขอบเกรน (grain boundary diffusion)
- (5) การแพร่ผ่านแลตทิซจากขอบเกรน (lattice diffusion from grain boundary)
- (6) การไหลแบบพลาสติก (plastic flow)

ภาพ 19 กลไกที่มีผลต่อการขึ้นเตอรของอนุภาคผลึก [16]

โดยกลไกทั้งหมดนี้จะทำให้เกิดการเติบโตของคอระหว่างอนุภาคซึ่งจะทำให้เกิดการเชื่อมต่อระหว่างอนุภาค และทำให้เกิดความแข็งแรงของระบบอนุภาคผง ในกระบวนการซินเตอร์จะมีเพียงบางกลไกเท่านั้นที่จะทำให้เกิดการหดตัว (shrink) และการแน่นตัว (densification) ของอนุภาค ดังแสดงในตาราง 2

ตาราง 2 กลไกการซินเตอร์

กลไก	แหล่งเริ่มต้นของมวลสาร	ปลายทางของมวลสาร	เกิดการแน่นตัว	ไม่เกิดการแน่นตัว
การแพร่ที่พื้นผิว	พื้นผิว	คอ	/	/
การแพร่ผ่านแลตทิส	พื้นผิว	คอ	/	/
การขนส่งแบบไอ	พื้นผิว	คอ	/	/
การแพร่ผ่านขอบเกรน	ขอบเกรน	คอ	/	/
การแพร่ผ่านแลตทิสจากขอบเกรน	ขอบเกรน	คอ	/	/
การไหลแบบพลาสติก	ไม่ระบุ	ไม่ระบุ	/	/

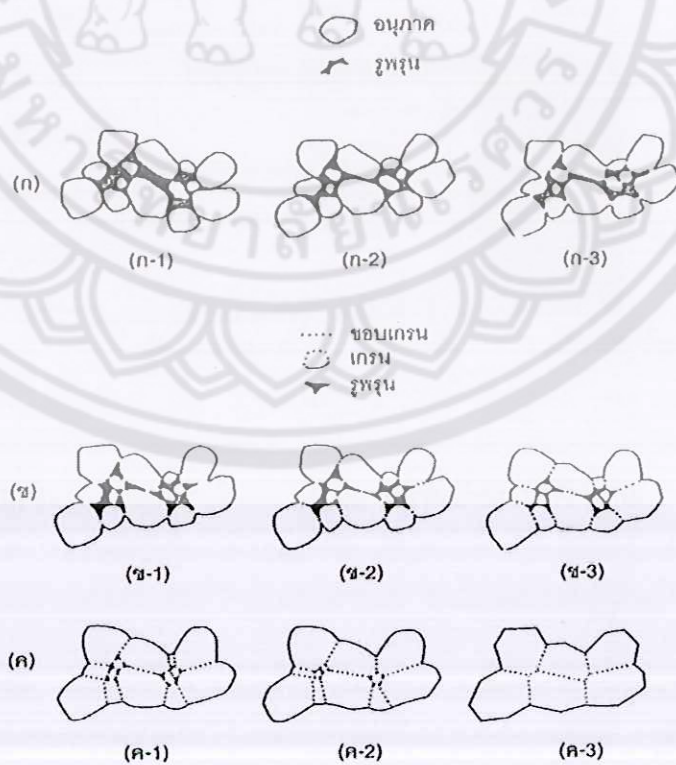
การซินเตอร์เป็นกระบวนการที่ต่อเนื่อง โครงสร้างทางจุลภาคของผงที่ถูกอัดจะสามารถเปลี่ยนแปลงได้อย่างรวดเร็วในระหว่างการซินเตอร์ ซึ่งจะผ่านขั้นตอนสำคัญ 3 ช่วง คือ การซินเตอร์ช่วงเริ่มต้น (initial stage of sintering) การซินเตอร์ช่วงกลาง (intermediate stage of sintering) และการซินเตอร์ช่วงสุดท้าย (final stage of sintering) การแบ่งช่วงการซินเตอร์จะพิจารณาจากการเปลี่ยนแปลงทางกายภาพของอนุภาคที่มาเชื่อมต่อและการหายไปของรูพรุน ดังแสดงในภาพ 20

การซินเตอร์ช่วงเริ่มต้นจะเกิดจากการจัดเรียงตัวใหม่ของอนุภาค และการเติบโตของบริเวณระหว่างอนุภาค ที่เรียกว่า "คอ" อย่างรวดเร็ว โดยการเติบโตนี้จะเกิดจากการแพร่การขนส่งแบบไอ การไหลแบบพลาสติก สำหรับระบบผงที่ประกอบด้วยอนุภาคทรงกลมจะมีการแน่นตัวเกิดขึ้นพร้อมกับการเติบโตของคอ ซึ่งมีผลทำให้ความแตกต่างของความโค้งที่ผิวหายไป

การซินเตอร์ในช่วงนี้จะเกิดขึ้นจนกระทั่งรัศมีของค้อมีค่าประมาณ 0.5-0.6 เท่าของความหนาแน่นทางทฤษฎี จะมีความหนาแน่นเพิ่มขึ้นประมาณ 0.65 เท่าของความหนาแน่นทางทฤษฎี

การซินเตอร์ช่วงกลางจะเริ่มต้นเมื่อรูพรุนมีรูปร่างสมดุลง การเปลี่ยนแปลงทางกายภาพของอนุภาคในช่วงกลางนี้จะเห็นว่าขนาดคอบจะมีขนาดใหญ่ขึ้น ปริมาตรรูพรุนน้อยลงสัมพันธ์กับการหดตัวของอนุภาค จุดศูนย์กลางของอนุภาคจะเข้ามาใกล้กันมากขึ้น และขอบเกรนเริ่มเคลื่อนทำให้อนุภาคหนึ่งๆ ที่เรียกว่า เกรน เริ่มโตและเกรนที่อยู่ข้างเคียงเริ่มหายไป ในเกรนดังกล่าวซึ่งจะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงรูปทรงเรขาคณิตของเกรน คอบ และรูพรุน จนกว่ารูพรุนจะมาเชื่อมต่อกันและสิ้นสุดเมื่อรูพรุนเริ่มแยกตัวออกจากกัน เป็นรูพรุนเดี่ยวๆ (isolated pores) ทำให้การซินเตอร์ในช่วงนี้ใช้เวลาานที่สุดและเกิดการหดตัวมากกว่าช่วงอื่นๆ มีผลทำให้ความหนาแน่นมีค่าประมาณ 0.9 เท่าของความหนาแน่นทางทฤษฎี

ในการซินเตอร์ช่วงสุดท้ายรูพรุน ที่อยู่ใกล้กับขอบเกรนจะถูกกำจัดออกจากระบบโดยการแพร่ ซึ่งจะทำให้เกิดการเคลื่อนที่ของขอบเกรนและควบคุมการเติบโตของเกรน ถ้าการเติบโตของเกรนเกิดขึ้นรวดเร็วเกินไป ขอบเกรนจะเคลื่อนที่เร็วกว่ารูพรุน จะส่งผลให้รูพรุนแยกตัวไปอยู่ในเกรนซึ่งจะกำจัดรูพรุนออกไปได้ยาก ดังนั้นจะต้องควบคุมการเติบโตของเกรนเป็นอย่า่งดี เพื่อให้การกำจัดรูพรุนเป็นไปได้อย่างมากที่สุด

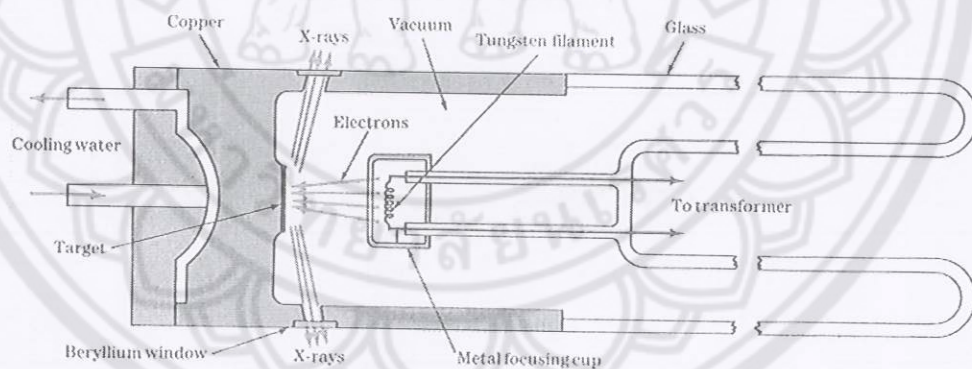


ภาพ 20 การเปลี่ยนแปลงที่เกิดขณะซินเตอร์ [16]

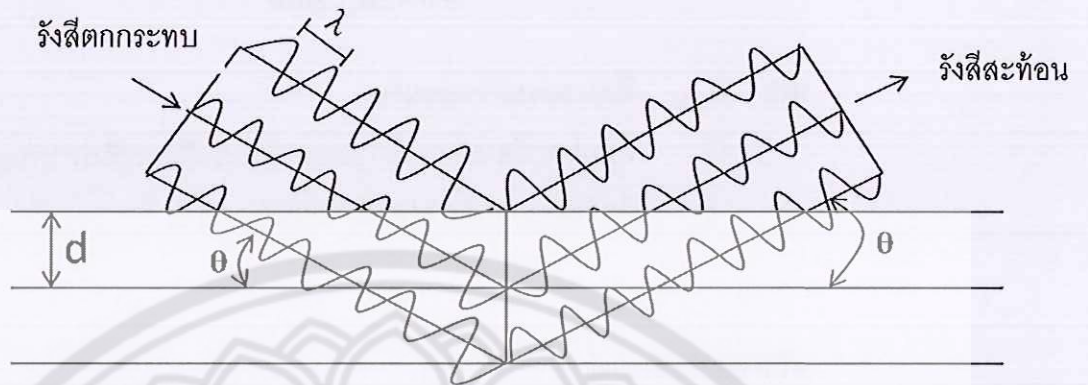
การศึกษาโครงสร้างผลึกจากการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD)

การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์

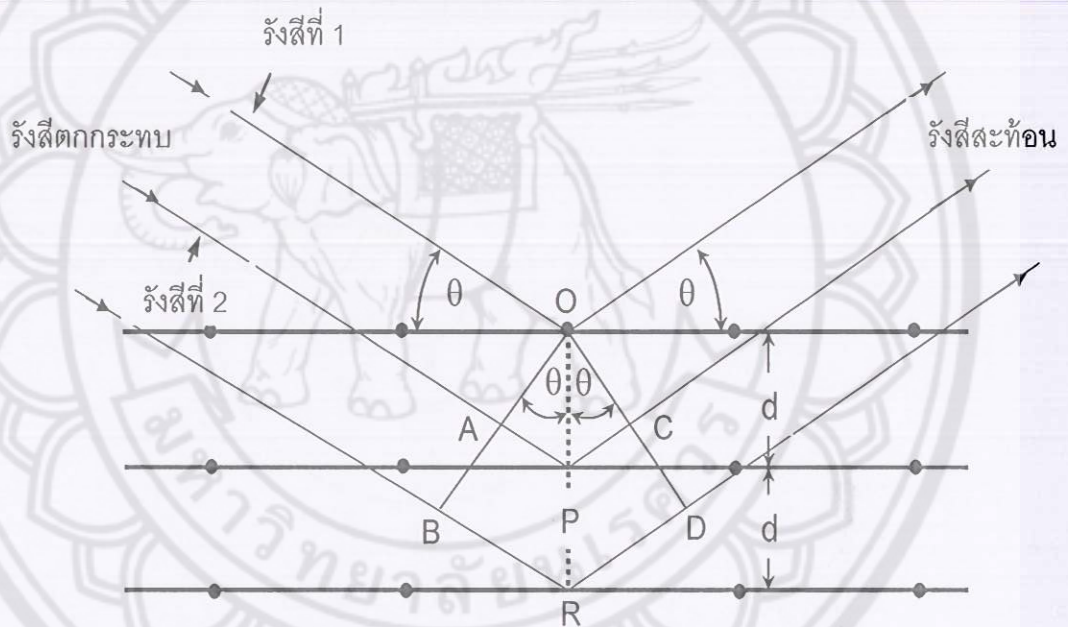
รังสีเอกซ์เป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่มีพลังงานสูงและมีความยาวคลื่นระหว่าง $0.05 - 0.25 \text{ nm}$ รังสีเอกซ์เกิดจากการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนที่ถูกเร่งในสนามไฟฟ้าให้มีพลังงานสูงมาก วิ่งชนเป้าซึ่งทำด้วยโลหะหนัก (ดังแสดงในภาพ 21) ผลของการชนก่อให้เกิดรังสีเอกซ์ 2 ชนิด คือ รังสีเอกซ์ต่อเนื่อง (continuous x-ray) กับรังสีเอกซ์เฉพาะตัว (characteristic x-ray) รังสีเอกซ์จะแสดงสมบัติเชิงคลื่นคือเกิดการเลี้ยวเบน (diffraction) เมื่อผ่านช่องว่างระหว่างอะตอมในผลึกและหลังจากคลื่นผ่านโครงสร้างผลึกออกมาจะเกิดการแทรกสอด (interference) ทั้งแบบเสริมและหักล้างกัน ถ้าหากพิจารณาเฉพาะบริเวณที่รังสีเอกซ์ตกกระทบอะตอม รังสีเอกซ์จะแสดงสมบัติเชิงอนุภาคคือกระเจิงออกทุกทิศทุกทางแบรกก์ (Bragg) ซึ่งเป็นนักฟิสิกส์ชาวอังกฤษได้ตัวกฎของรังสีเอกซ์ไว้ว่า รังสีเอกซ์จะแทรกสอดกันแบบเสริมมากที่สุดเมื่อมีการกระเจิงออกจากแต่ละระนาบด้วยความยาวคลื่นที่แตกต่างกันเป็นจำนวนเท่าของความยาวคลื่นรังสีเอกซ์ เรียกกฎนี้ว่า กฎของแบรกก์ (Bragg's law) ดังแสดงในภาพ 22 (ก)



ภาพ 21 ภาคตัดขวาง (cross section) ของหลอดรังสีเอกซ์ [13]



(ก)



(ข)

ภาพ 22 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (ก) การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (ข) ทางเดินรังสีเอกซ์ [10]

จากภาพ 22 (ข) รังสีเอกซ์ที่ 1 ร่วมเฟส (in phase) กันกับรังสีเอกซ์ที่ 2 แต่รังสีที่ 2 มีทางเดินรังสียาวกว่าทางเดินของรังสีที่ 1 เป็นระยะทาง $AP + PC$ จากกฎของแบรกก์ผลต่างทางเดินนี้ต้องมีค่าเท่ากับ $n\lambda$ โดยที่ n หมายถึงจำนวนเท่าและ λ คือความยาวคลื่น นอกจากนี้ จะเห็นว่า ระยะ AP และ PC ต่างมีค่าเท่ากับ $d_{hkl} \sin \theta$ ดังนั้น

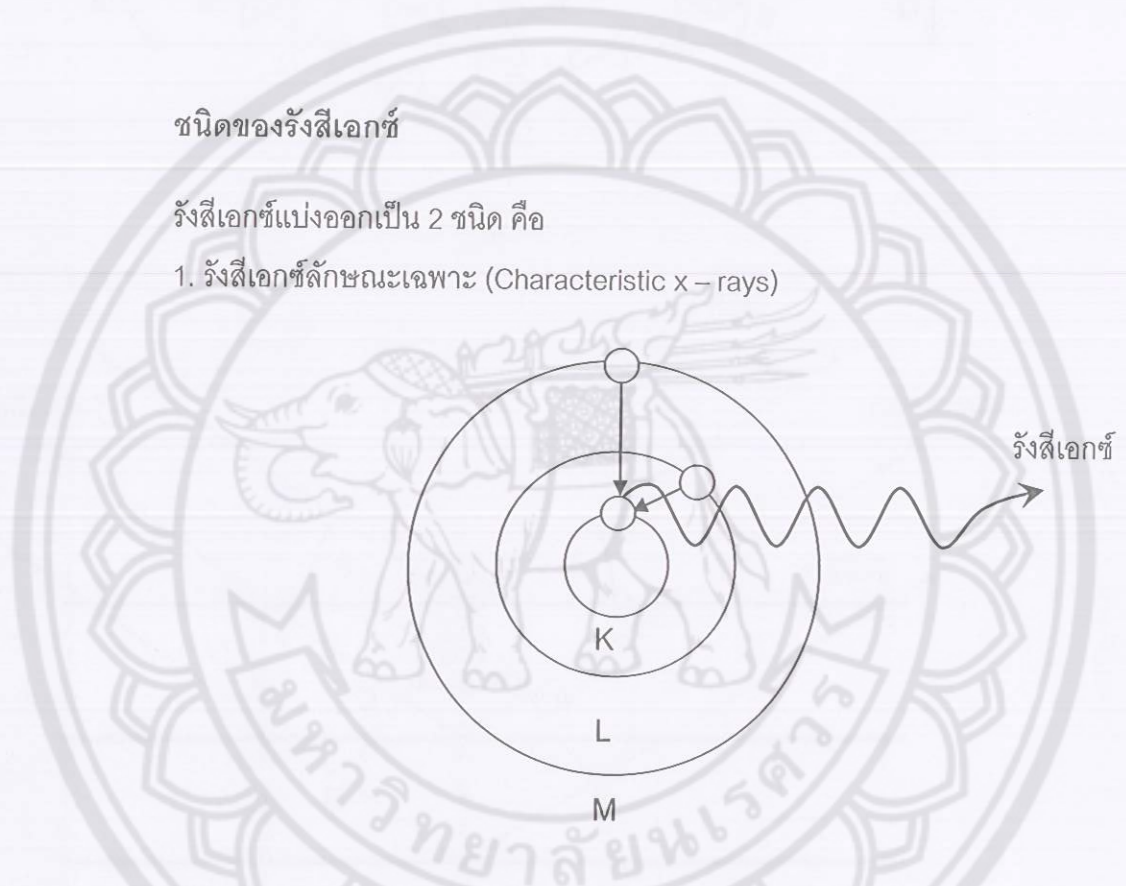
$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (21)$$

- เมื่อ d_{hkl} คือระยะระหว่างระนาบ
 θ คือมุมสะท้อนจากระนาบแบรกก์ของรังสีเอกซ์ซึ่งเท่ากับมุมตกกระทบ
 n คืออันดับการเลี้ยวเบน มีค่าตั้งแต่ 1, 2, 3,...

ชนิดของรังสีเอกซ์

รังสีเอกซ์แบ่งออกเป็น 2 ชนิด คือ

1. รังสีเอกซ์ลักษณะเฉพาะ (Characteristic x-rays)



ภาพ 23 การเกิดสเปกตรัมรังสีเอกซ์ลักษณะเฉพาะ [9]

ภาพ 23 อิเล็กตรอนที่มีพลังงานจลน์เข้าชนอิเล็กตรอนในชั้น K ของอะตอมหลุดออก อิเล็กตรอนในชั้นที่อยู่ถัดไปเข้ามาแทนที่ การเปลี่ยนระดับพลังงานอิเล็กตรอนในชั้นต่างๆ ของอะตอมทำให้เกิดสเปกตรัมลักษณะเฉพาะเมื่ออิเล็กตรอนวิ่งเข้าชนเป้าทั้งสแตน ก็เกิดการชนกับอิเล็กตรอนที่อยู่วงโคจรในของเป้า ถ้าพลังงานของอิเล็กตรอนตัวที่วิ่งชน มีพลังงานมากกว่าพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนที่อยู่วงโคจรในของเป้า ก็จะทำให้อิเล็กตรอนวงนั้นหลุดออกจากอะตอม อิเล็กตรอนจากวงโคจรอื่นที่อยู่ห่าง

ถ้าพิจารณาถึงการเปลี่ยนระดับพลังงานของอิเล็กตรอนในชั้น L ไปชั้น M จะมีการคายพลังงานเป็นโฟตอนของรังสีเอกซ์ลักษณะเฉพาะเส้น K_L คือ จากนิวเคลียสมากกว่าจะวิ่งเข้าไปแทนที่ พร้อมทั้งคายพลังงานออกมาในรูปรังสีเอกซ์ลักษณะเฉพาะ

$$E_L - E_K = hv_{KL} = \frac{hc}{\lambda_{KL}} \quad (22)$$

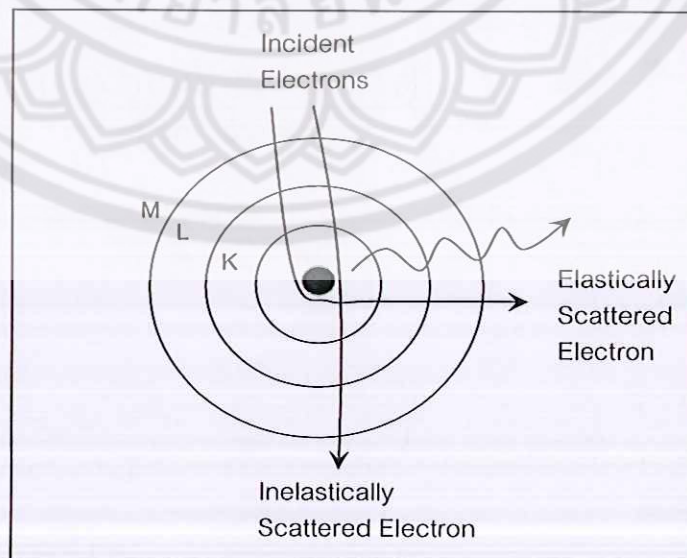
เมื่อ E_K, E_L เป็นค่าระดับพลังงานของอิเล็กตรอนในชั้น K และชั้น L ของอะตอม
 λ_{KL} เป็นความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ลักษณะเฉพาะเส้น KL

$$E_{KL} = 10.2(Z - 1)^2 \quad (23)$$

เมื่อ E_{KL} คือค่าพลังงานของรังสีเอกซ์ลักษณะเฉพาะเส้น KL ในหน่วย eV
 Z คือเลขอะตอมของธาตุต่าง ๆ

2. รังสีเอกซ์จากการถูกหน่วง (Bremsstrahlung)

รังสีเอกซ์ชนิดนี้เกิดขึ้นเมื่ออิเล็กตรอนพลังงานสูง วิ่งด้วยความเร็วเข้าใกล้นิวเคลียส ซึ่งมีประจุบวกทำให้อิเล็กตรอนเปลี่ยนทิศทาง หรือมีการเปลี่ยนแปลงความเร็วในลักษณะที่พลังงานจลน์ของอิเล็กตรอนลดลง เป็นเหตุให้มีการแผ่พลังงานออกมาในรูปของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าหรือโฟตอนเป็นรังสีเอกซ์จากการถูกหน่วง (Bremsstrahlung) ดังแสดงในภาพ 24



ภาพ 24 การเกิดรังสีเอกซ์จากการถูกหน่วง [9]

เนื่องจากจำนวนอิเล็กตรอนที่ชนเป้ามีมากมายและแต่ละตัวสูญเสียพลังงานค่าต่างๆ กัน ดังนั้นรังสีเอกซ์ที่แผ่ออกมาจะมีสเปกตรัมต่อเนื่อง ส่วนอะตอมของเป้าที่จะรับพลังงานบางส่วนเข้าไปทำให้เกิดการสั่นสะเทือน ผลก็คือโลหะที่เป็นเป้าร้อนขึ้น อิเล็กตรอนบางตัวอาจชนกับอะตอมของเป้าโดยตรงและหยุดลง ในกรณีนี้พลังงานจลน์ทั้งหมดของอิเล็กตรอนจะเปลี่ยนเป็นพลังงานคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า ซึ่งอยู่ในรูปของรังสีเอกซ์ที่มีความถี่ สูงสุด จากกฎการอนุรักษ์พลังงานจะเห็นว่า รังสีเอกซ์ที่มีความถี่สูงสุดจะมีพลังงานสูงสุดเท่ากับพลังงานจลน์สูงสุดของอิเล็กตรอน ซึ่งพลังงานจลน์สูงสุดของอิเล็กตรอนนั้นได้จากการเร่งด้วยความต่างศักย์ V นั่นคือ

$$E_k = hv_{\max} = eV \quad (24)$$

โดยที่ $V_{\max} = \frac{c}{\lambda_{\min}}$ เมื่อแทนค่า V_{\max} จะได้ว่า

$$h \frac{c}{\lambda_{\min}} = eV \quad (25)$$

$$\lambda_{\min} = \frac{hc}{eV} \quad (26)$$

เมื่อ V คือความต่างศักย์ไฟฟ้าระหว่างขั้วหลอด และเมื่อแทนค่า h , c และ e ลงในสมการที่ (26) จะได้

$$\lambda_{\min} = \frac{(6.63 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s})(3 \times 10^8 \text{ m/s})}{(1.6 \times 10^{-19} \text{ C})(V)} \quad (27)$$

$$\lambda_{\min} = \frac{1.24 \times 10^{-6}}{V} \quad (28)$$

การหาความหนาแน่น (Density)

ความหนาแน่น หมายถึง ค่ามวลต่อปริมาตรของวัสดุ ณ อุณหภูมิหนึ่งๆ หน่วยของค่าความหนาแน่นสามารถเป็น g/ml , g/cm^2 , ปอนด์ต่อลูกบาศก์ฟุต, kg/m^3 เป็นต้น สำหรับส่วนที่จะได้กล่าวถึงต่อไปนี้จะใช้หน่วยของกรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร ซึ่งมีความสำคัญทางด้านเซรามิกอย่างยิ่งคือ การอาศัยค่าความหนาแน่นเป็นตัวชี้วัดถึงประสิทธิภาพในการอัดแน่นตัวของวัสดุในระหว่างขั้นตอนการขึ้นรูป ซึ่งสูตรที่ใช้ในการคำนวณนั้นยังสามารถนำไปสู่การหาค่าความพรุนของวัสดุได้อีกด้วย [17]

การหาค่าความหนาแน่นของชิ้นงานนั้นอาศัยหลักการของอาร์คิมิดีสที่กล่าวไว้ว่า “เมื่อจุ่มของแข็งลงในของเหลวจะมีแรงพยุงเกิดขึ้นบนของแข็งนั้น โดยแรงพยุงที่เกิดขึ้นจะมีค่าเท่ากับน้ำหนักของของเหลวที่ถูกแทนที่ด้วยปริมาตรของของแข็ง” วิธีการนี้ทำได้โดยการหาค่ามวลของวัตถุในอากาศและขณะที่จุ่มอยู่ในน้ำ

$$\text{ความหนาแน่น} \quad \rho = \frac{W_a}{W_a - W_f} \cdot \rho_f \quad (29)$$

เมื่อ	ρ	คือ	ค่าความหนาแน่นของชิ้นงาน มีหน่วยเป็น g/cm^3
	ρ_f	คือ	ค่าความหนาแน่นของของเหลว มีหน่วยเป็น g/cm^3
	W_a	คือ	น้ำหนักแห้งของชิ้นงาน มีหน่วยเป็น g
	W_f	คือ	น้ำหนักของชิ้นงานในของเหลว มีหน่วยเป็น g

ส่วนการหาความหนาแน่นของของเหลวในกรณีที่เราทราบปริมาตรที่แน่นอนของของแข็งลงไป สามารถหาได้จาก

$$\rho_f = G/V \quad (30)$$

เมื่อ	G	คือ	แรงพยุงที่เกิดขึ้นกับของแข็ง (หน่วยเป็นกรัม) หาได้จากน้ำหนักของชิ้นงานในอากาศลบด้วยน้ำหนักของชิ้นงานในของเหลว
	V	คือ	ปริมาตรของของแข็งที่จุ่มลงในของเหลว มีหน่วยเป็นลูกบาศก์ เซนติเมตร

สำหรับการหาความหนาแน่นสัมพัทธ์ (relative density : ρ_r) นั้น [17] สามารถคำนวณหาได้ตามสมการที่ (31)

$$\rho_r = \left(\frac{\rho_b}{\rho_{th}} \right) \times 100(\%) \quad (31)$$

เมื่อ	ρ_r	คือ	ค่าร้อยละความหนาแน่นสัมพัทธ์
	ρ_b	คือ	ค่าความหนาแน่นของชิ้นงาน มีหน่วยเป็น g/cm^3
	ρ_{th}	คือ	ค่าความหนาแน่นในทฤษฎีของสาร มีหน่วยเป็น g/cm^3

ค่าร้อยละการหดตัวเชิงเส้นของสารตัวอย่าง (Percentage Linear Shrinkage)

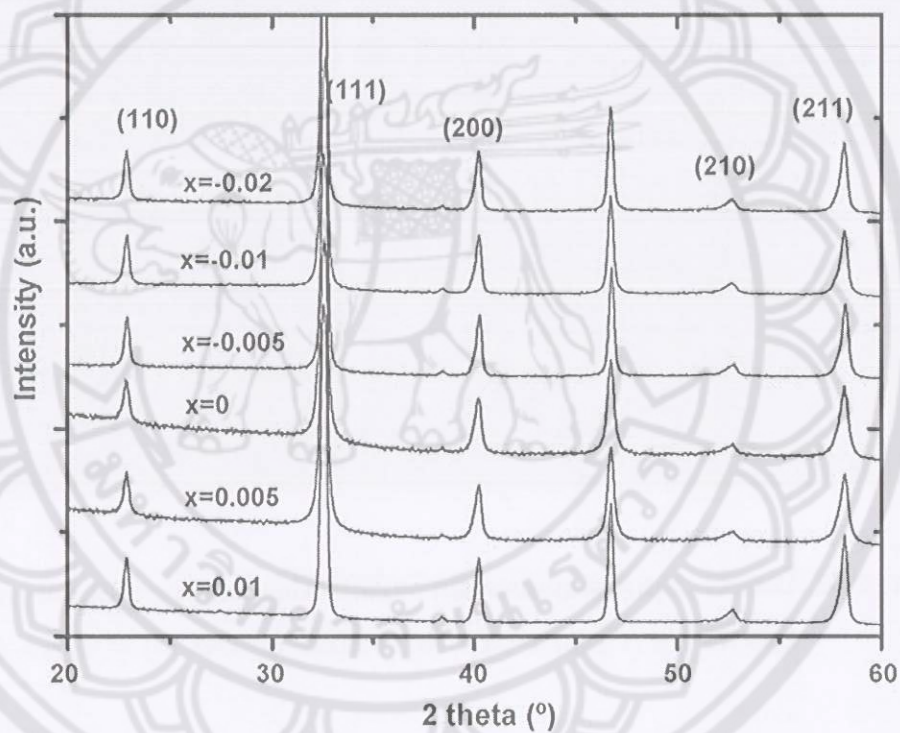
ค่าร้อยละการหดตัวในแนวเชิงเส้น [18] ตามแนวเส้นผ่านศูนย์กลางชิ้นงานหลังจากการเผาซินเตอร์โดยการใช้สมการที่ (32)

$$A = \frac{\Phi_i - \Phi_f}{\Phi_i} \times 100\% \quad (32)$$

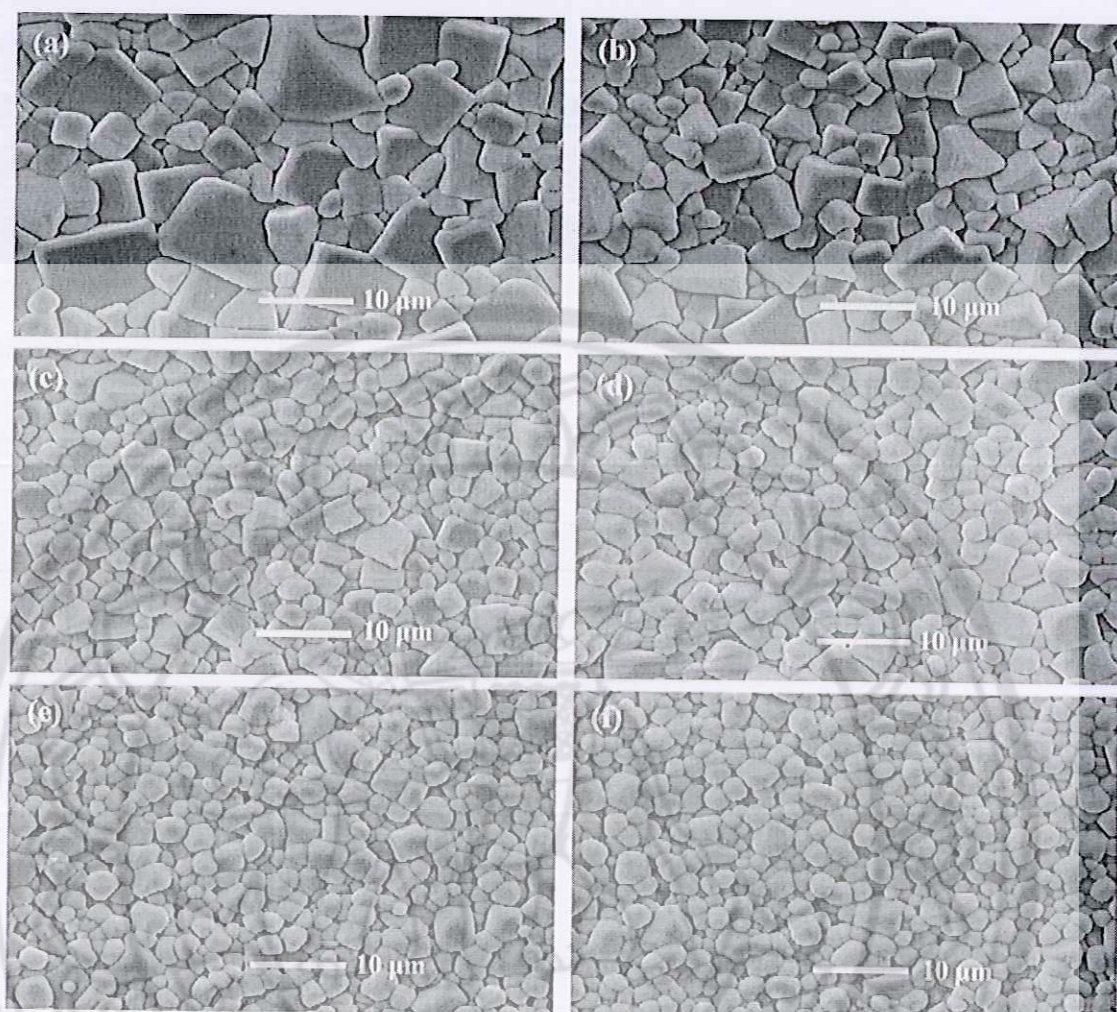
เมื่อ	A	คือ	ร้อยละการความหดตัวตามแนวเส้นผ่านศูนย์กลาง
	Φ_i	คือ	ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยก่อนการเผาซินเตอร์
	Φ_f	คือ	ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยหลังการเผาซินเตอร์

งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

R. Zuo และคณะ [19] เตรียมเซรามิกบิส്മัทโซเดียมไททาเนต ($\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}$) $_{1+x}\text{TiO}_3$ โดยที่ $x = -0.02, -0.01, -0.005, 0, 0.005, 0.01$ ด้วยวิธีผสมออกไซด์ ทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 820°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง และเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ $1000\text{--}1120^\circ\text{C}$ เป็นเวลา 2-4 ชั่วโมง พบว่าเซรามิกบิส്മัทโซเดียมไททาเนตมีโครงสร้างเป็นแบบรอมโบฮีดรอล เมื่อมีการเปลี่ยนแปลงปริมาณสารก็จะทำให้โครงสร้างไม่เสถียรภาพ โดยสังเกตได้จากพีค (200) จะเลื่อนไปทางมุมสูง เมื่อปริมาณ x เพิ่มขึ้น ดังแสดงในภาพ 25 นอกจากนี้ขนาดอนุภาคจะเพิ่มขึ้น เมื่อปริมาณ x เพิ่มขึ้น โดยมีขนาดอยู่ระหว่าง $3\text{--}8\ \mu\text{m}$ ดังภาพ 26

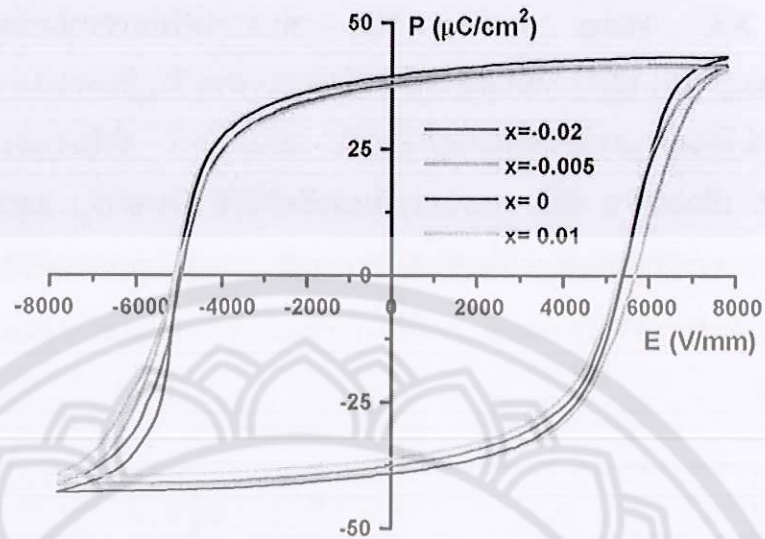


ภาพ 25 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิกบิส്മัทโซเดียมไททาเนต $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1+x}\text{TiO}_3$

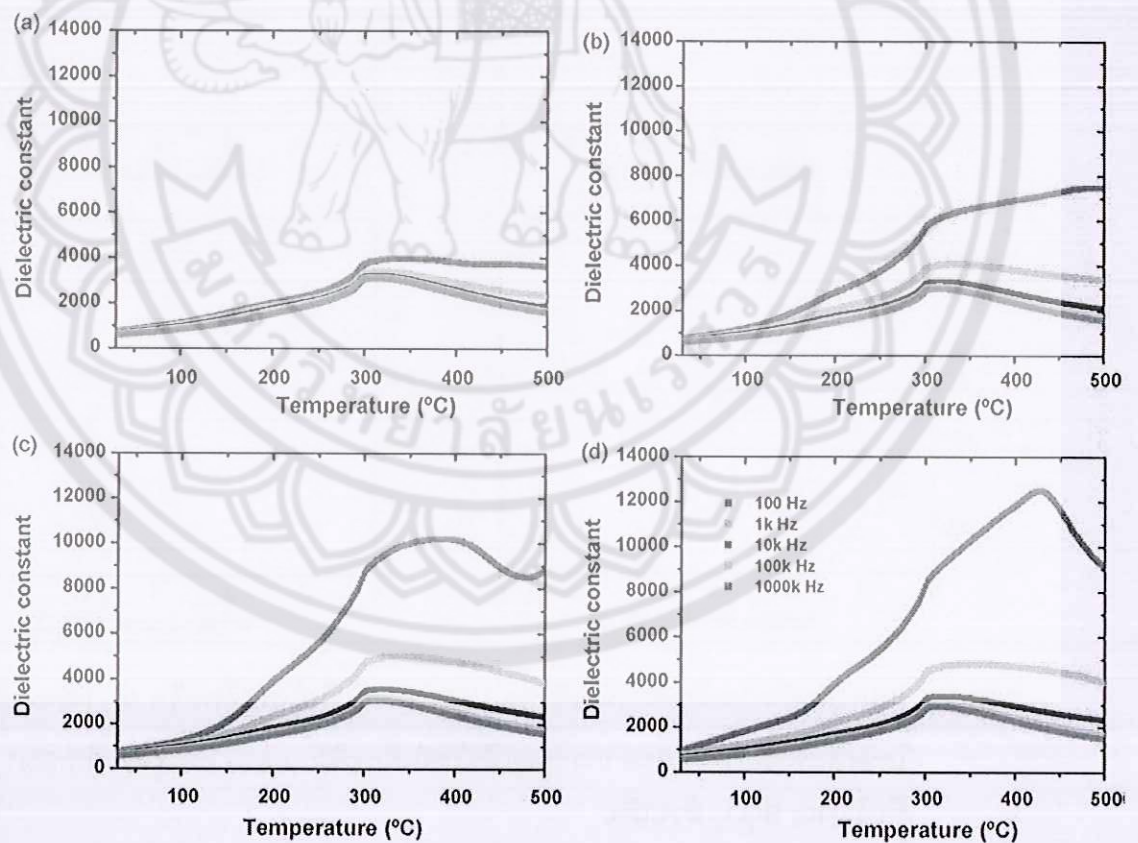


ภาพ 26 โครงสร้างจุลภาคของเซรามิกบิสมาทโซเดียมไททาเนต $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-x}\text{TiO}_3$ ที่ ปริมาณ x ต่างๆ (a) $x=0.01$, (b) $x=0.005$, (c) $x=0$, (d) $x=-0.005$, (e) $x=-0.01$

ภาพ 27 แสดงค่าฮีสเทอรีซิสลูปของเซรามิกบิสมาทโซเดียมไททาเนต $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-x}\text{TiO}_3$ ที่ปริมาณ x ต่างๆ โดยค่าริมานเนสซีโพลาไรเซชัน (P_r) ของเซรามิกทุกตัวมีค่า เกือบเท่ากันที่ $38 \mu\text{C cm}^{-2}$ และสนามไฟฟ้าลบด้าง (E_0) มีค่า 5.1 kV mm^{-1} ส่วนค่าคงที่ ไดอิเล็กทริกของเซรามิก เปลี่ยนแปลงตามความถี่ แต่อย่างไรก็ตามที่อุณหภูมิต่ำกว่าจุดคูรี ค่าคงที่ ไดอิเล็กทริกจะไม่ขึ้นกับความถี่จะเห็นได้ชัดเจนในเซรามิกที่ปริมาณ $x=0.01$ ซึ่งที่ความถี่ต่ำจะ พบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมีค่าสูง ดังแสดงในภาพ 28

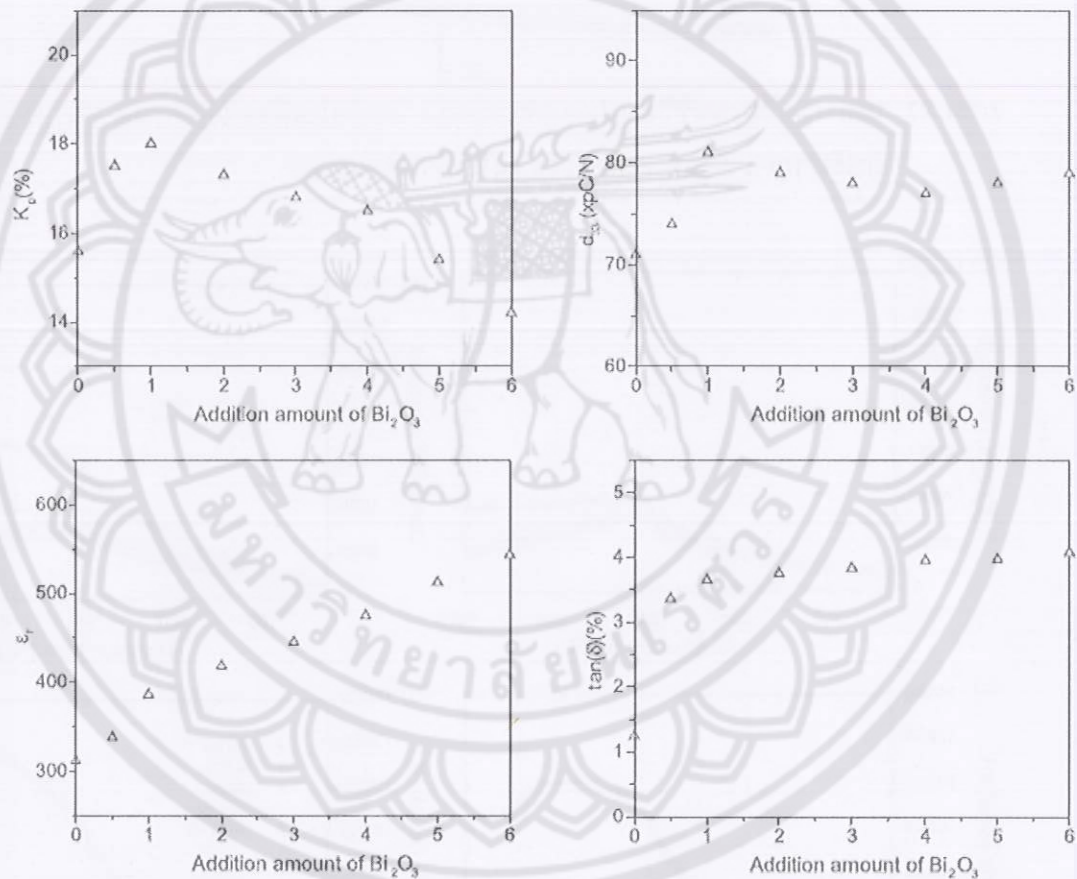


ภาพ 27 แสดงค่าฮีสเทอรีซิสลูปของเซรามิกบิสมาท์โซเดียมไททานเนต $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1+x}\text{TiO}_3$ ที่ปริมาณ x ต่างๆ ภายใต้สนามไฟฟ้า 300 mHz



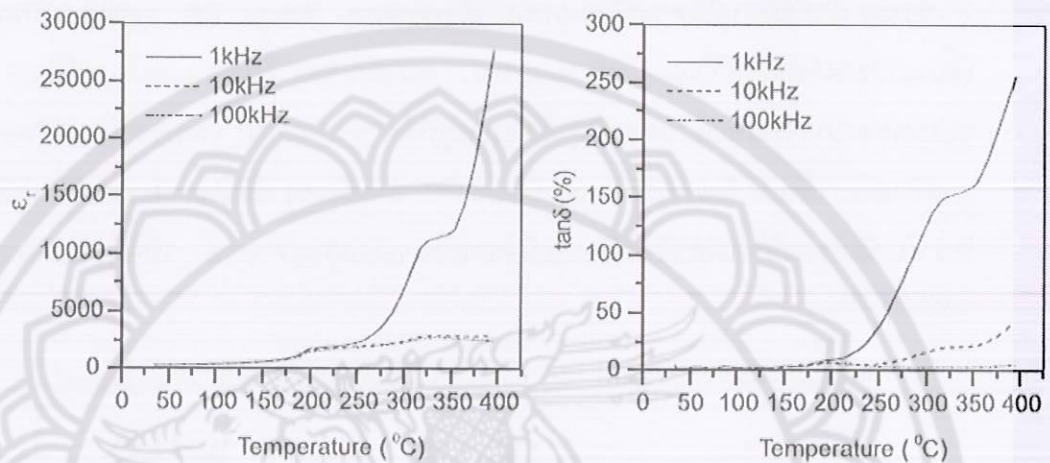
ภาพ 28 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของเซรามิกบิสมาท์โซเดียมไททานเนต $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1+x}\text{TiO}_3$ ที่อุณหภูมิซินเตอร์ 1100°C : (a) $x=0.01$, (b) $x=0.005$, (c) $x=0$, (d) $x=-0.005$, (e) $x=-0.01$

X.X. Wang และคณะ [20] ทำการเตรียมเซรามิกบิสมาท์ไทเดียมไททานต [(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO₃; BNT] ที่มีบิสมาท์ออกไซด์ (Bi₂O₃) ส่วนเกินปริมาณ 0-6 mol% ด้วยวิธีการผสมออกไซด์ โดยเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง และเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1130°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบว่าค่าสัมประสิทธิ์ไฟฟ้าเชิงกล (k_p) และค่าคงที่เพียโซอิเล็กทริก (d_{33}) ของเซรามิก มีค่าสูงสุดเมื่อเติมบิสมาท์ส่วนเกิน 1 mol% ส่วนค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก ($\tan\delta$) จะมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อมีปริมาณบิสมาท์ส่วนเกินเพิ่มขึ้น ดังแสดงในภาพ 29

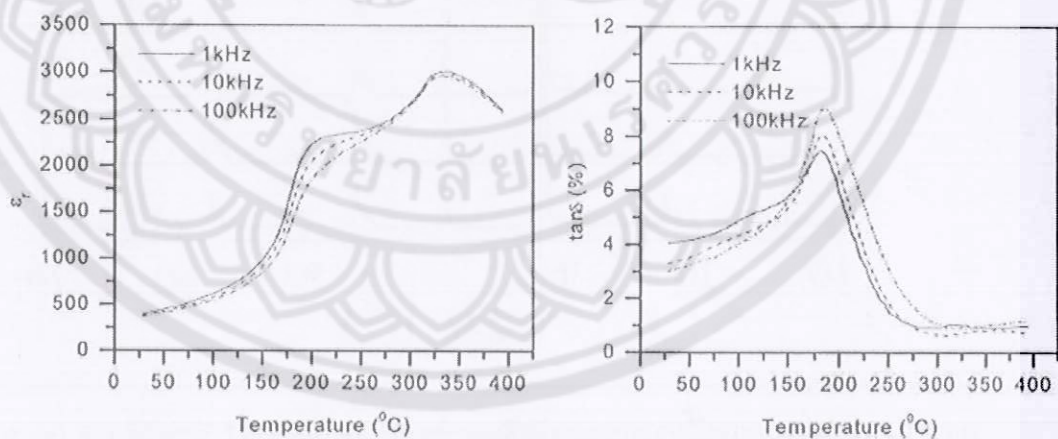


ภาพ 29 แสดงค่าสัมประสิทธิ์ไฟฟ้าเชิงกล (k_p) ค่าคงที่เพียโซอิเล็กทริก (d_{33}) ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก ($\tan\delta$) ของเซรามิก BNT ที่ปริมาณ Bi₂O₃ ส่วนเกิน

การเติมบิสมาทออกไซด์ (Bi_2O_3) ส่วนเกินลงในเซรามิก BNT เนื่องจากในระหว่างกระบวนการเผาที่อุณหภูมิสูง Bi^{3+} จะเกิดการระเหยออกทำให้เกิดช่องว่างในแลตทิซ นอกจากนี้ยังช่วยปรับปรุงสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก โดยเมื่อเติม Bi_2O_3 ส่วนเกินลงไปจะทำให้การรื้อไหลของกระแสลดลงดังแสดงในภาพ 30 และ 31

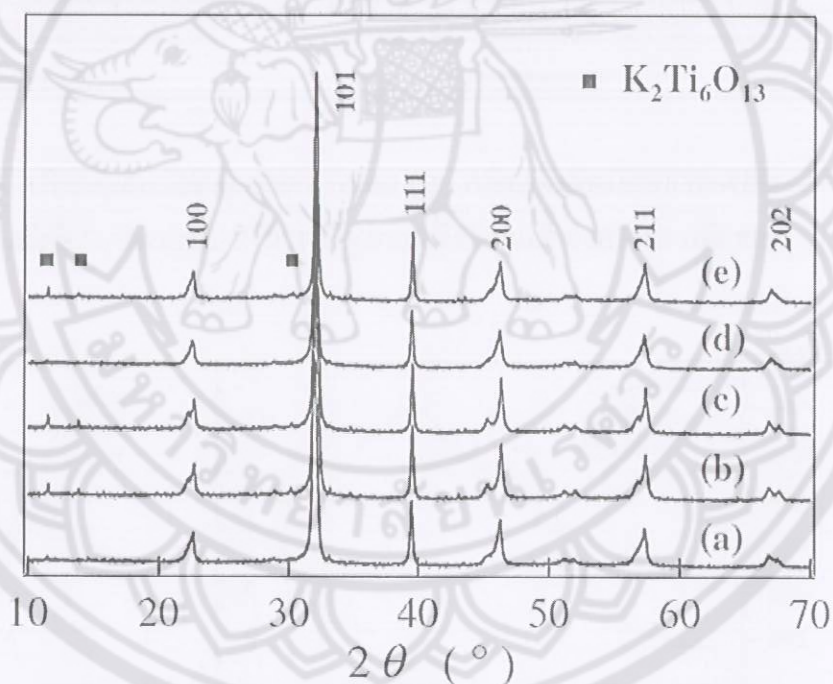


ภาพ 30 แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ') และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก ($\tan\delta$) ของเซรามิก BNTBI-0 ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1130°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

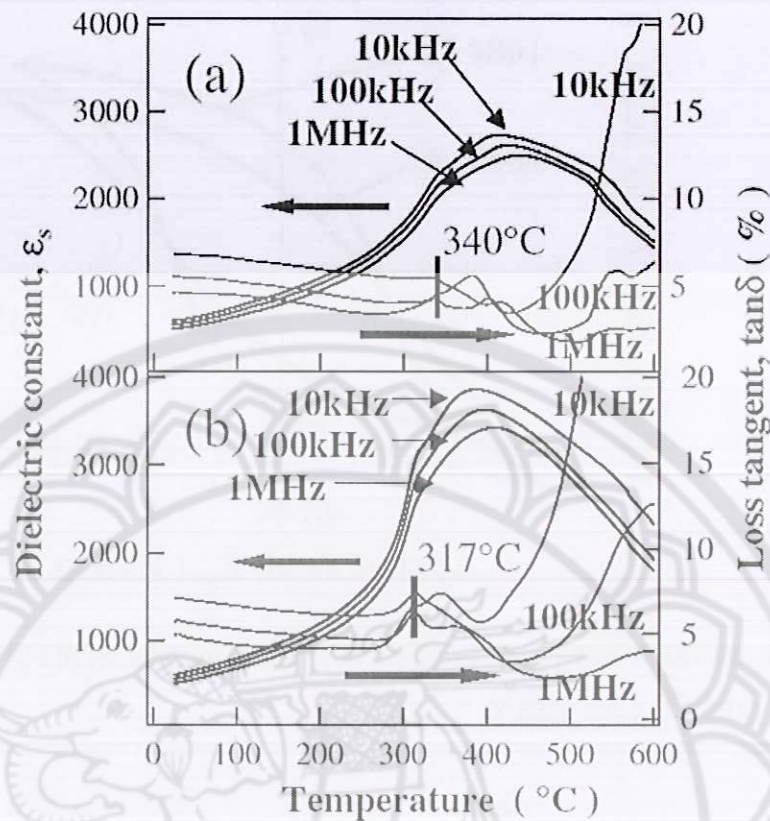


ภาพ 31 แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ') และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก ($\tan\delta$) ของเซรามิก BNTBI-1 ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1130°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

Y. Hiruma และคณะ [21] ได้ทำการเตรียมเซรามิกบิสมาทโพแทสเซียมไททานเตด $[(\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{TiO}_3; \text{BKT}]$ โดยทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง และที่อุณหภูมิ 950°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ $1060\text{-}1080^\circ\text{C}$ เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ด้วยวิธีการกดแบบอัดความร้อน (hot pressing; HP method) และที่อุณหภูมิ $1000\text{-}1070^\circ\text{C}$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ด้วยวิธีการให้ความร้อนแบบปกติ (ordinary firing; OF method) จากรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่แสดงในภาพ 32 พบว่า เซรามิก BKT ที่เผาซินเตอร์ด้วยวิธี OF มีโครงสร้างแบบเทอร์โกนอลและเป็นเฟสบริสุทธิ์ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 1030°C โดยเซรามิกจะมีความหนาแน่นสูงสุด 93% เมื่อเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1060°C สำหรับเซรามิกที่เผาซินเตอร์ด้วยวิธี HP พบว่า เซรามิกมีโครงสร้างเฟสบริสุทธิ์ และมีความหนาแน่นสูงสุด 97% เมื่อเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1060°C



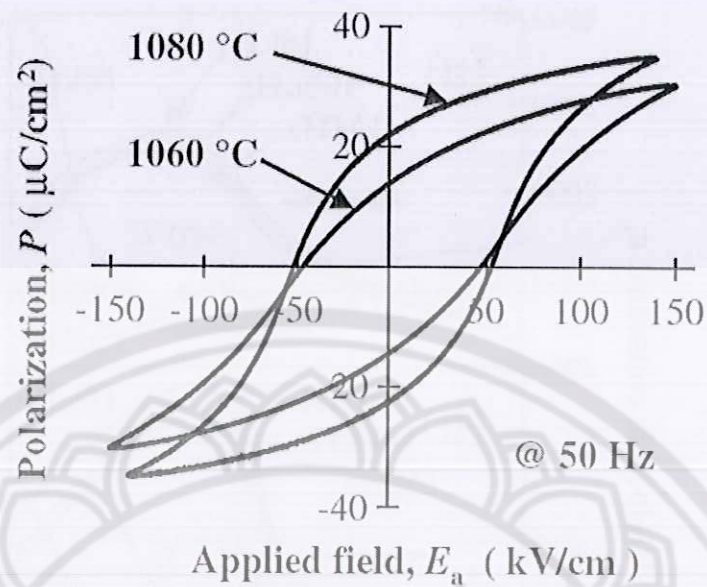
ภาพ 32 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิก BKT ด้วยวิธี OF (a) 1030°C , (b) 1050°C , (c) 1060°C และด้วยวิธี HP (d) 1060°C , (e) 1080°C



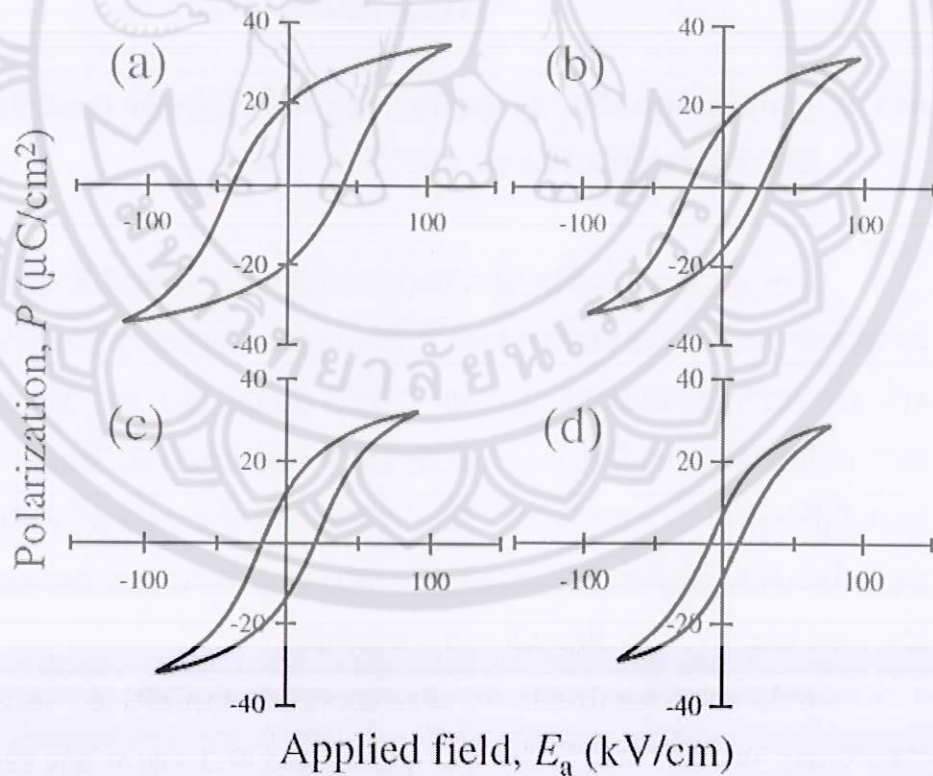
ภาพ 33 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_s) และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก ($\tan\delta$) ของเซรามิก BKT ที่อุณหภูมิซินเตอร์ (a) 1060°C , (b) 1080°C

ภาพ 33 แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_s) และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก ($\tan\delta$) ของเซรามิก BKT-HP 1060°C และ BKT-HP 1080°C ที่อุณหภูมิห้องถึง 600°C โดยอุณหภูมิคูรี (T_c) มีค่า 415, 425, 437°C สำหรับเซรามิก BKT-HP 1060°C และมีค่า 387, 397, 410°C สำหรับเซรามิก BKT-HP 1080°C ที่ความถี่ 10 kHz, 100kHz และ 1 MHz ตามลำดับ ซึ่งการกระจายตัวของค่าอุณหภูมิคูรีแสดงให้เห็นว่าเซรามิก BKT มีสมบัติเป็นรีแลกเซอร์ โดยค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิห้องของเซรามิก BKT-HP 1060°C และ BKT-HP 1080°C มีค่า 524, 6.8% และ 517, 7.1% ที่ความถี่ 1 MHz ตามลำดับ

ค่าริมาแนนซ์โพลาไรเซชัน (P_r) และค่าสนามไฟฟ้าบีบบังคับ (E_c) ของเซรามิก BKT-HP 1060°C และ BKT-HP 1080°C มีค่า $14.2 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ และ $47.3 \text{ kV}/\text{cm}$ และ $22.2 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ และ $52.5 \text{ kV}/\text{cm}$ ตามลำดับ ดังแสดงในภาพ 34 นอกจากนี้ค่า P_r และค่า E_c ของเซรามิกจะค่อยๆ ลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นและมีค่าฮิสเทอรีซิสลูปที่สมบูรณ์ดีที่สุดที่อุณหภูมิ 260°C ดังแสดงในภาพ 35

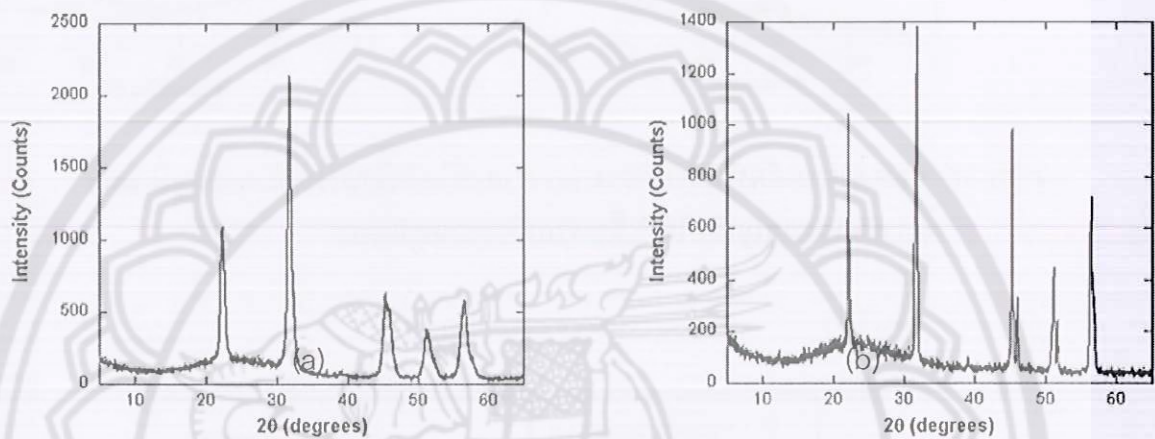


ภาพ 34 ค่าฮีสเทอรีซิสลูปของเซรามิก BKT ที่เผาซินเตอร์ด้วยวิธี HP ที่อุณหภูมิต่างๆ ; 1060°C และ 1080°C



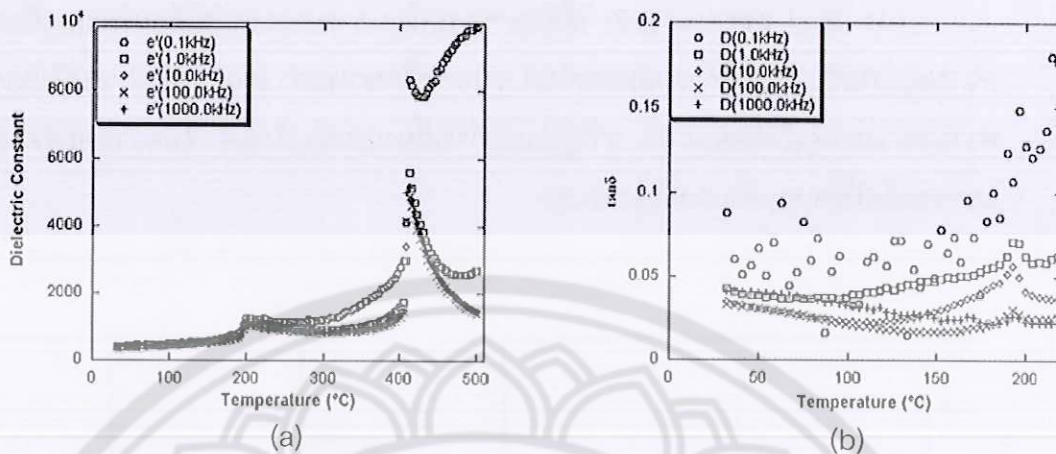
ภาพ 35 ค่าฮีสเทอรีซิสลูปของเซรามิก BKT ที่เผาซินเตอร์ด้วยวิธี HP ที่อุณหภูมิ 1080°C และวัดที่อุณหภูมิต่างๆ (a) 100°C, (b) 200°C, (c) 240°C, (d) 260°

H. Birol และคณะ [22] ได้ศึกษาการเตรียมสารประกอบโซเดียมโพแทสเซียมไนโอเบต ($K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$) ด้วยวิธีการผสมออกไซด์ จากการศึกษาพบว่า สามารถทำการเตรียมเซรามิกที่มีความหนาแน่นสูงถึงร้อยละ 95 จากรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์มีความคมชัดและเกิดการแยกของพีคที่ชัดเจน ดังแสดงในภาพ 36

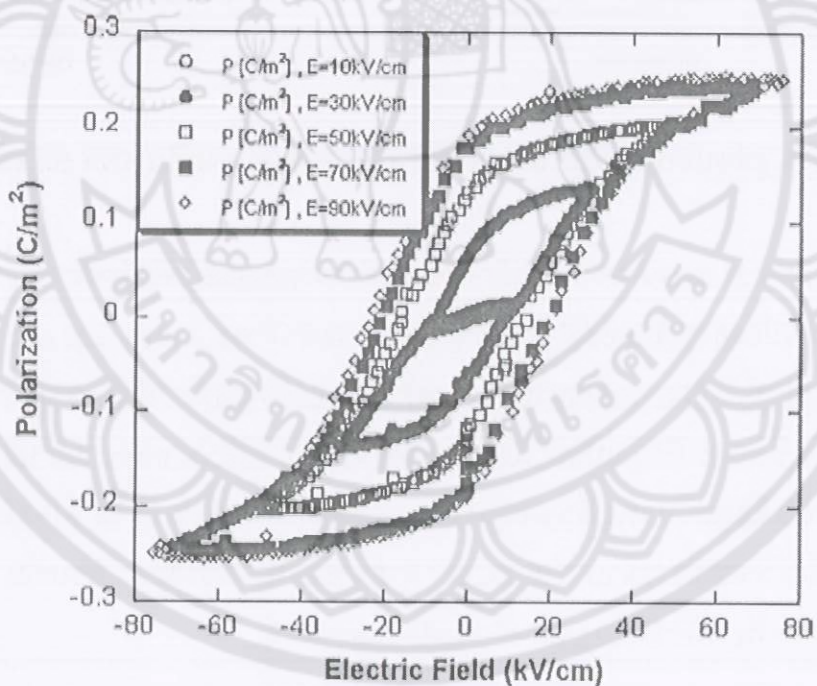


ภาพ 36 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของ (a) ผงผลึก KNN (b) เซรามิก KNN

ภาพ 37 แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าความสูญเสียไดอิเล็กทริก ($\tan\delta$) จะเห็นว่าเกิดการเปลี่ยนแปลงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่ชัดเจนและรวดเร็วในช่วงอุณหภูมิ 200 และ 420°C ซึ่งน่าจะเป็นช่วงอุณหภูมิที่เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างจากออร์โธโรมบิกไปเป็นเตตระโกนอล และคิวบิกตามลำดับ ซึ่งการเปลี่ยนแปลงนี้มีผลต่อค่าคงที่ไดอิเล็กทริกในทุกความถี่ นอกจากนี้ลักษณะของฮิสเทอรีซิสลูปมีการเปลี่ยนแปลงไปตามสนามไฟฟ้าที่ให้เข้าไป ซึ่งจะมีค่าสัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริกอยู่ที่ประมาณ 100 pC/N ค่าสนามไฟฟ้าลบล้างมีค่าประมาณ 20 kV/cm และค่าริมาเนนซ์ไพโรไรเซชัน $20 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ดังแสดงในภาพ 38



ภาพ 37 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง (a) ค่าคงที่ได้ไอเล็กทริกกับอุณหภูมิ และ (b) ค่าความสูญเสียไดอิเล็กทริกกับอุณหภูมิห้อง



ภาพ 38 ฮิสเทอรีซิสลูปของเซรามิกโซเดียมโพแทสเซียมไนโอเบต (KNN) ที่อุณหภูมิห้อง

บทที่ 3

วิธีดำเนินงานวิจัย

สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

1. บิสมัทออกไซด์ (Bi_2O_3) ความบริสุทธิ์ 99%
2. โพแทสเซียมคาร์บอเนต (K_2CO_3) ความบริสุทธิ์ 99%
3. ไททาเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) ความบริสุทธิ์ 99%
4. เอทิลแอลกอฮอล์ (Ethanol absolute) ความบริสุทธิ์ 99.7%

อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง

1. เครื่องชั่งสารแบบละเอียด satorius AG GOTTINGEN type Fabr-Nr (ควบคุมการทำงานด้วยวงจรรอิเล็กทรอนิกส์) ใช้ชั่งมวลได้มากที่สุดไม่เกิน 310 กรัม โดยมีความละเอียดถึง 0.001 กรัม
2. ตู้อบสารของยี่ห้อ memmert D06057 Model 100 อุณหภูมิที่สูงที่สุดในการอบสาร 200 องศาเซลเซียส
3. กระป๋องพลาสติกที่ใช้ผสมสารทำด้วยพอลิเมอร์มีฝาปิดสนิท โดยมีเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 10 เซนติเมตร ความสูงประมาณ 10.7 เซนติเมตร
4. ลูกบดรูปทรงกลมที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 7 มิลลิเมตร (ใช้จำนวน 200)
5. เครื่องผสมแบบบดย่อยแบบลูกบอล (Ball milling) มีลักษณะเป็นแกนเหล็ก 2 แกน วางตามแนวราบใช้มอเตอร์ประเภท single phase induction motor
6. Hot plate สำหรับทำให้สารระเหยออก
7. Magnetic stirrer สำหรับทำให้สารระเหยออก
8. ช้อนตักสาร
9. ปีกเกอร์ขนาด 1000 ซีซี
10. กระดาษฟอยล์ (Foil)
11. แม่พิมพ์ (Punch and die) ใช้ในการอัดสาร
12. เครื่องอัดไฮดรอลิก ใช้สำหรับขึ้นรูปสาร อัดแรงดันได้สูงสุด 1000 Kg/cm^3
13. เตาเผา Eurotherm อุณหภูมิสูงที่สุดในการเผา 1700 องศาเซลเซียส

14. เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometer)
15. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)
16. เครื่องวัดค่าไดอิเล็กทริก (Aligent LCR Meter)
17. เครื่องวัดวงฮีสเทอรีซิส

วิธีการทดลอง

ตอนที่ 1 การเตรียมเซรามิกบิสมีทโพแทสเซียมไททานเตด ($\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$)

1. ชั่งสารตั้งต้น บิสมีทออกไซด์ โพแทสเซียมคาร์บอเนต ไททาเนียมไดออกไซด์ ตามอัตราส่วนโดยโมลที่ได้จากการคำนวณ
2. นำสารที่ชั่งได้ในข้อ 1) มาทำการผสมกันในกระป๋องพลาสติกที่มีลูกบดทรงกลมขนาด 7 มิลลิเมตร จำนวน 200 เม็ด โดยเติมเอทานอลในปริมาณ 200 มิลลิลิตร ซึ่งจะช่วยให้สารทั้งสองเข้ากันได้ดีขึ้น ปิดฝาให้สนิท เสร็จแล้วนำไปวางบนเครื่องบดย่อยแบบลูกบดเป็นเวลา 12 ชั่วโมง
3. เมื่อครบ 12 ชั่วโมงแล้วเทสารลงบนตะแกรงลวดที่วางอยู่บนบีกเกอร์ เพื่อล้างแยกของผสมออกจากเม็ดบด แล้วจึงนำ Magnetic stirrer ใส่ลงสำหรับคนสารให้เข้ากัน แล้วนำกระดาษฟอยล์ที่ทำการเจาะรูมาปิดก่อนจะนำไปตั้งที่เครื่อง Hot plate เพื่อทำการแยกเอทานอลออกจากสาร
4. เมื่อทำการแยกเอทานอลออกจากสารแล้วจึงทำการอบที่ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง
5. นำสารที่แห้งแล้วมาบดอย่างหยาบๆโดยใช้ครกหยก (Agate) จากนั้นนำผงสารที่ได้มาทำการคัดขนาด(Sieving) เพื่อให้ได้ขนาดอนุภาคที่มีความสม่ำเสมอ
6. นำสารที่บดได้ใส่ใน Crucible ปิดฝาแล้วนำไปเผาแคลไซต์ที่อุณหภูมิ 650-900 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ใช้อัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิเป็น 5 องศาเซลเซียสต่อนาที
7. นำผงผลึกที่ได้ไปตรวจสอบโครงสร้างผลึก โครงสร้างจุลภาค ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด
8. นำผงผลึกมาใส่ลงในกระป๋องพลาสติกที่มีลูกบดทรงกลมขนาด 7 มิลลิเมตร จำนวน 200 เม็ด หลังจากนั้นเติมเอทานอลในปริมาณ 200 มิลลิลิตร และผสมสาร binder ลงไปร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก ปิดฝาให้สนิทเสร็จแล้วนำไปวางบนเครื่องบดย่อยแบบลูกบดเป็นเวลา 24 ชั่วโมง
9. เมื่อครบ 24 ชั่วโมงแล้วเทสารลงบนตะแกรงลวดที่วางอยู่บนบีกเกอร์ เพื่อล้างแยกของผสมออกจากเม็ดบด แล้วจึงนำ Magnetic stirrer ใส่ลงสำหรับคนสารให้เข้ากันแล้วนำ

กระดาษฟอยล์ที่ทำการเจาะรูมาปิดก่อนจะนำไปตั้งที่เครื่อง Hot plate เพื่อทำการแยกเอทานอลออก

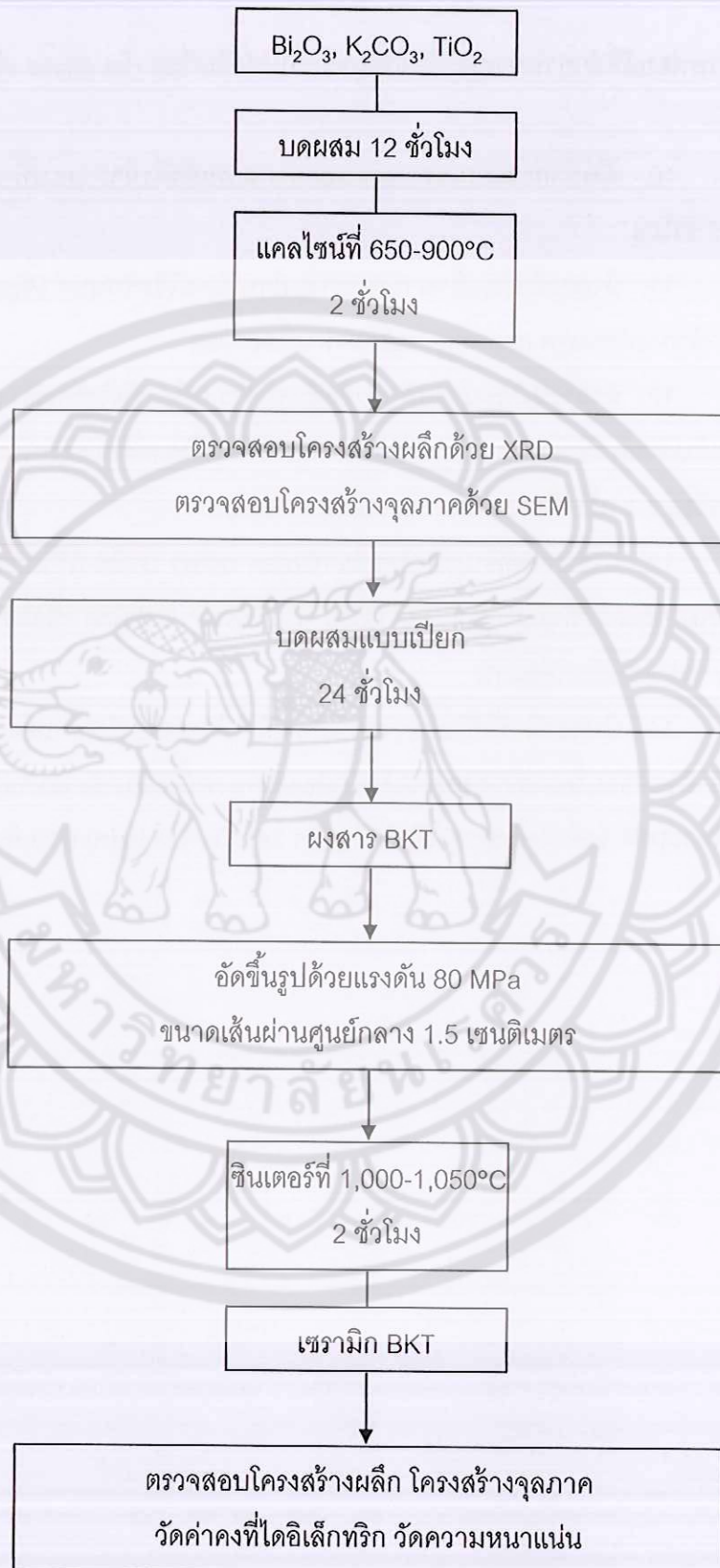
10. เมื่อทำการแยกเอทานอลออกจากสารแล้วจึงทำการอบที่ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง

11. นำสารที่แห้งแล้วมาบดอย่างหยาบๆโดยใช้ครกหยก (Agate) จากนั้นนำผงสารที่ได้มาทำการคัดขนาด (Sieving) จนได้ผงสารที่ละเอียด

12. นำสารที่คัดขนาดแล้วมาอัดขึ้นรูปด้วยเครื่องอัดไฮโดรลิก และใช้แม่พิมพ์โลหะที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 1.5 เซนติเมตร โดยใช้ผงผลึกบิสมัทโซเดียมไททาเนต 1.2 กรัมต่อการขึ้นรูป 1 ครั้ง อัดด้วยแรงดันประมาณ 80 MPa

13. นำชิ้นงานที่ขึ้นรูปเสร็จแล้ว (Green body) มาเรียงไว้ในถัวยอุณหภูมิที่มีฝาปิด แล้วทำการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1,000-1,050 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ใช้อัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิเป็น 5 องศาเซลเซียสต่อนาที

14. นำเซรามิกที่ได้ไปตรวจสอบโครงสร้างด้วยเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) ตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าโดยการวัดค่าคงที่ไดอิเล็กทริก และวัดค่าความหนาแน่นด้วยวิธีการแทนที่น้ำ



ภาพ 39 แสดงขั้นตอนการเตรียมเซรามิก BKT

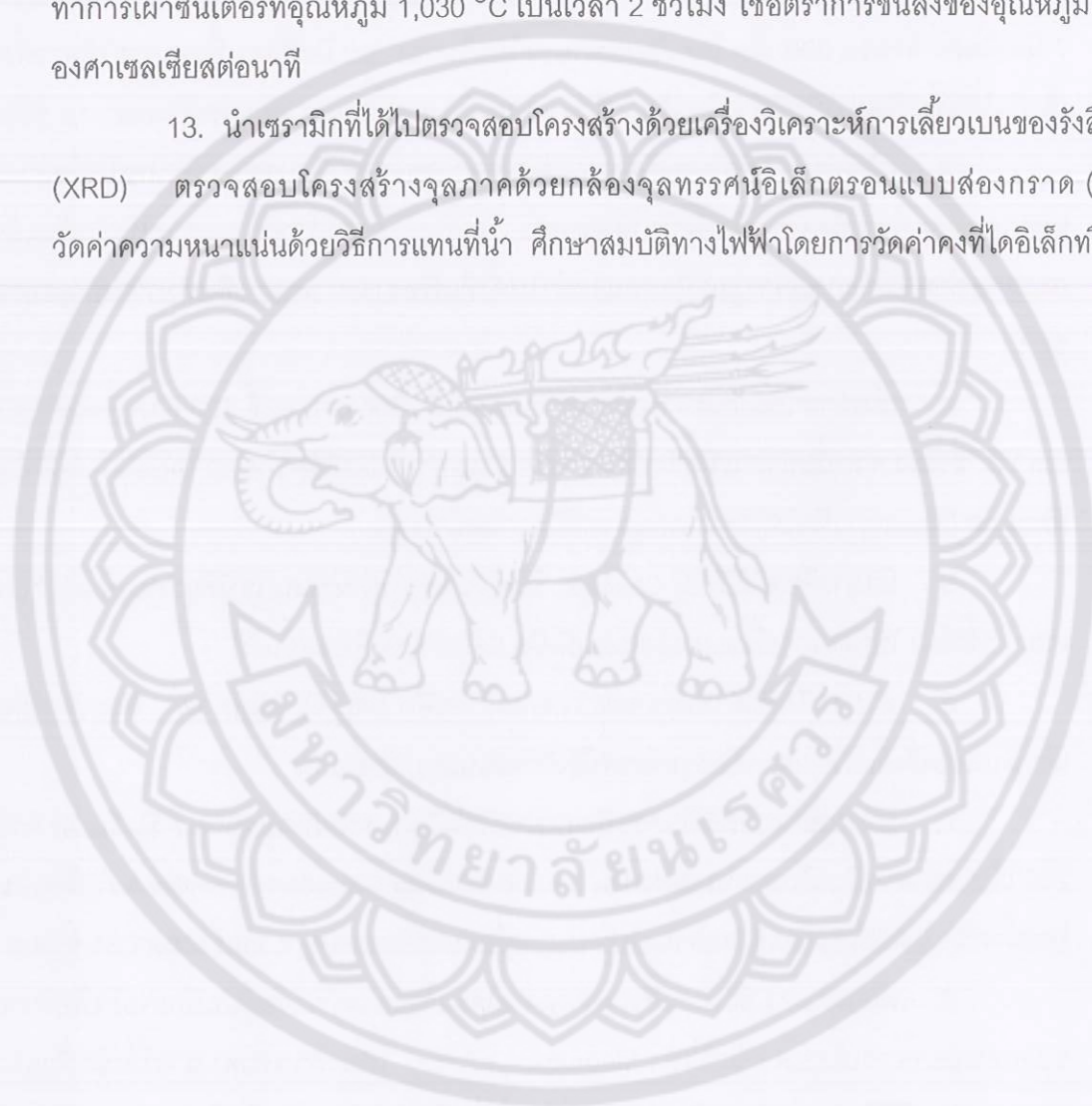
ตอนที่ 2 การเตรียมเซรามิก (Bi_{0.5}K_{0.5})TiO₃ โดยเติมบิสมาท์ออกไซด์ และโพแทสเซียมคาร์บอเนต ส่วนเกินในปริมาณต่างๆ

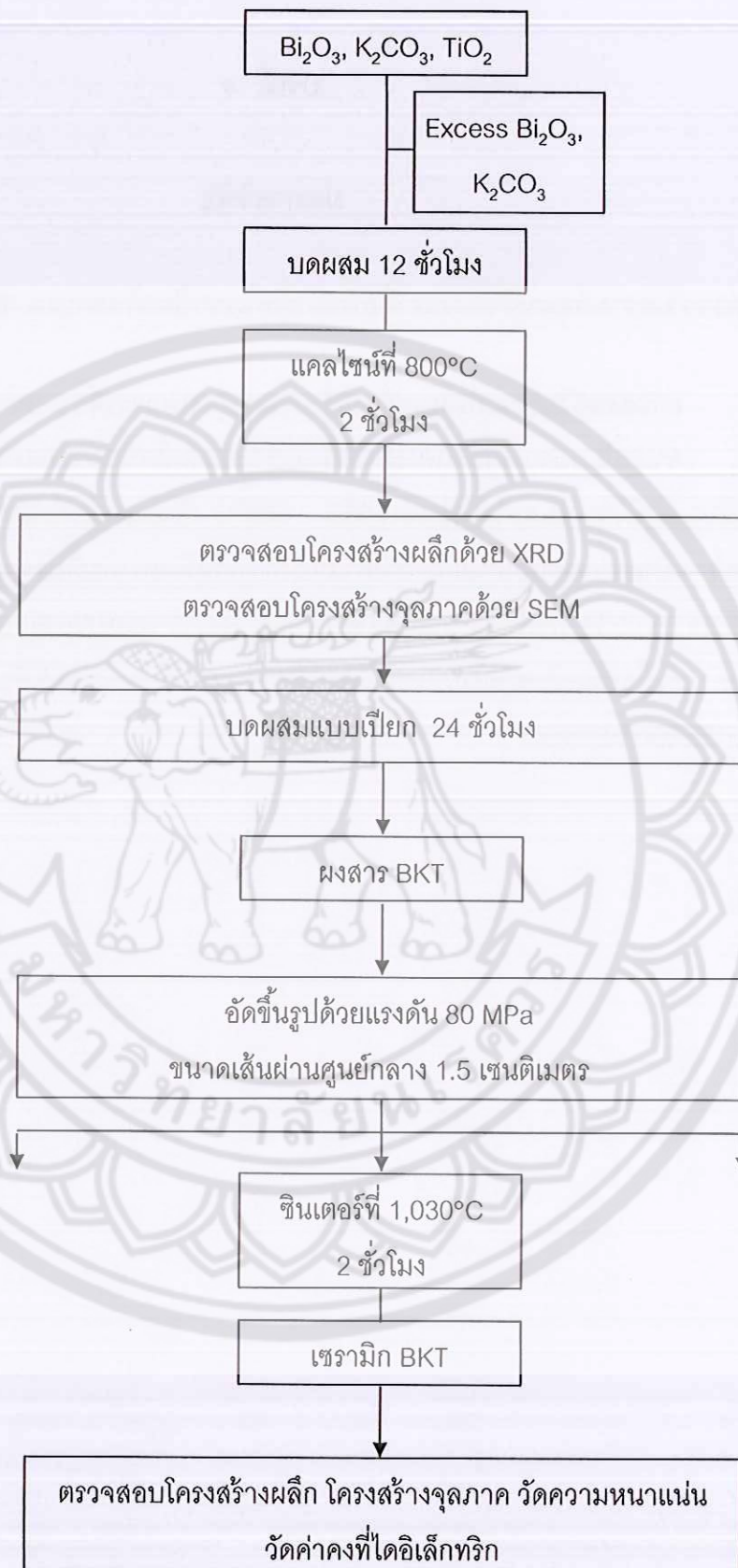
1. ชั่งสารตั้งต้นตามขั้นตอนที่ 1 โดยเติมบิสมาท์ออกไซด์ และโพแทสเซียมคาร์บอเนต ส่วนเกินปริมาณต่างๆ คือ 0, 1, 2, 3, 4, 5 และ 10 wt%
2. นำสารที่ชั่งได้มาทำการผสมกันในกระป๋องพลาสติกที่มีลูกบดทรงกลมขนาด 7 มิลลิเมตร จำนวน 200 เม็ด โดยเติมเอทานอลในปริมาณ 200 มิลลิลิตร ซึ่งจะช่วยให้สารทั้งสองเข้ากันได้ดีขึ้น ปิดฝาให้สนิท เสร็จแล้วนำไปวางบนเครื่องบดย่อยแบบลูกบดเป็นเวลา 12 ชั่วโมง
3. เมื่อครบ 12 ชั่วโมงแล้วเทสารลงบนตะแกรงลวดที่วางอยู่บนบีกเกอร์ เพื่อล้างแยกของผสมออกจากเม็ดบด แล้วจึงนำ Magnetic stirrer ใส่ลงสำหรับคนสารให้เข้ากันแล้วนำกระดาษฟอยล์ที่ทำการเจาะรูมาปิดก่อนจะนำไปตั้งที่เครื่อง Hot plate เพื่อทำการแยกเอทานอลออก
4. เมื่อทำการแยกเอทานอลออกจากสารแล้วจึงทำการอบที่ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง จากนั้นนำสารที่แห้งแล้วมาบดอย่างหยาบๆโดยใช้ครกหยก (Agate) แล้วทำการคัดขนาด (Sieving) เพื่อให้ได้ขนาดอนุภาคที่มีความสม่ำเสมอ
5. นำสารที่บดได้ใส่ใน Crucible ปิดฝาแล้วนำไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ใช้อัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิเป็น 5 องศาเซลเซียสต่อนาที
6. นำผงผลึกที่ได้ไปตรวจสอบโครงสร้างผลึก โครงสร้างจุลภาค ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด
7. นำผงผลึกมาใส่ลงในกระป๋องพลาสติกที่มีลูกบดทรงกลมขนาด 7 มิลลิเมตร จำนวน 200 เม็ด หลังจากนั้นเติมเอทานอลในปริมาณ 200 มิลลิลิตร และผสมสาร binder ลงไปร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก ปิดฝาให้สนิทเสร็จแล้วนำไปวางบนเครื่องบดย่อยแบบลูกบดเป็นเวลา 24 ชั่วโมง
8. เมื่อครบ 24 ชั่วโมงแล้วเทสารลงบนตะแกรงลวดที่วางอยู่บนบีกเกอร์ เพื่อล้างแยกของผสมออกจากเม็ดบด แล้วจึงนำ Magnetic stirrer ใส่ลงสำหรับคนสารให้เข้ากันแล้วนำกระดาษฟอยล์ที่ทำการเจาะรูมาปิดก่อนจะนำไปตั้งที่เครื่อง Hot plate เพื่อทำการแยกเอทานอล
9. เมื่อทำการแยกเอทานอลออกจากสารแล้วจึงทำการอบที่ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง
10. นำสารที่แห้งแล้วมาบดอย่างหยาบๆโดยใช้ครกหยก (Agate) จากนั้นนำผงสารที่ได้มาทำการคัดขนาด (Sieving) จนได้ผงสารที่ละเอียด

11. นำสารที่คัดขนาดแล้วมาอัดขึ้นรูปด้วยเครื่องอัดไฮดรอลิก และใช้แม่พิมพ์โลหะที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 1.5 เซนติเมตร โดยใช้ผงผลึกบิสมาทไธเดียมไททาเนต 1.2 กรัม ต่อการขึ้นรูป 1 ครั้ง อัดด้วยแรงดันประมาณ 80 MPa

12. นำชิ้นงานที่ขึ้นรูปเสร็จแล้ว (Green body) มาเรียงไว้ในถ้ำยอลูมินาที่มีฝาปิด แล้วทำการเผาขึ้นเตอร์ที่อุณหภูมิ 1,030 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ใช้อัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิเป็น 5 องศาเซลเซียสต่อนาที

13. นำเซรามิกที่ได้ไปตรวจสอบโครงสร้างด้วยเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) ตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) วัดค่าความหนาแน่นด้วยวิธีการแทนที่น้ำ ศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าโดยการวัดค่าคงที่ไดอิเล็กทริก





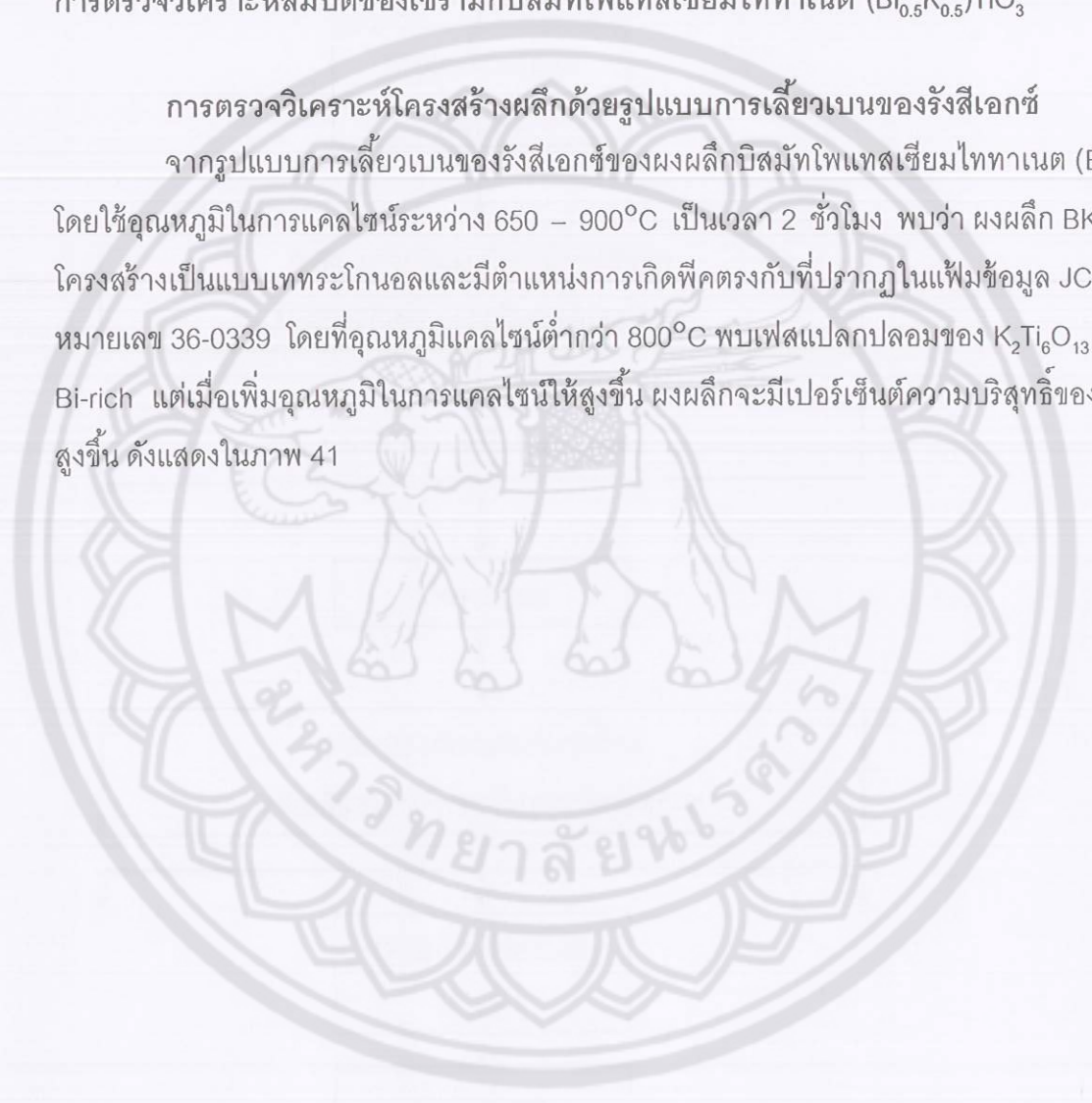
ภาพ 40 แสดงขั้นตอนการเตรียมเซรามิก BKT โดยเติม Bi_2O_3 , K_2CO_3 ส่วนเกินในปริมาณต่าง ๆ

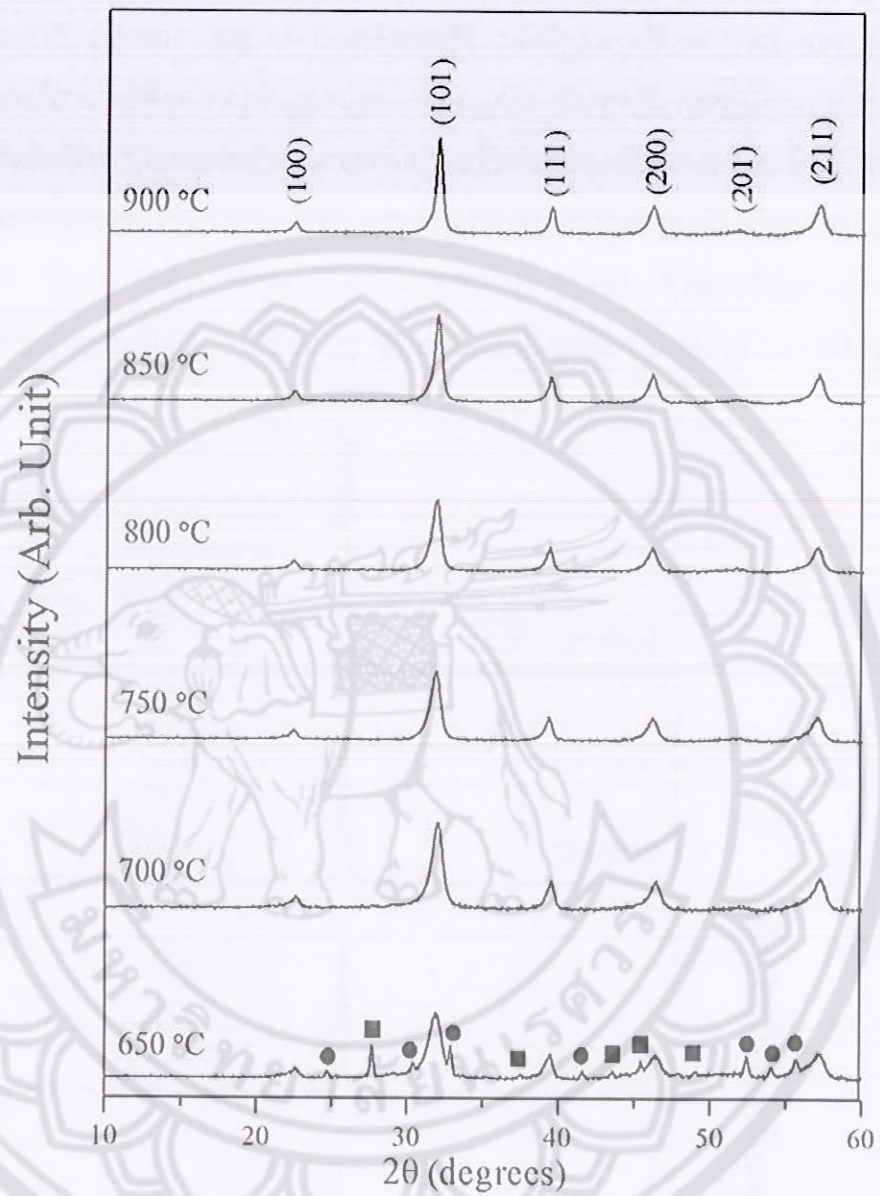
บทที่ 4

ผลการวิจัย

การตรวจวิเคราะห์สมบัติของเซรามิกบิส്മัทโพแทสเซียมไททาเนต ($\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$)

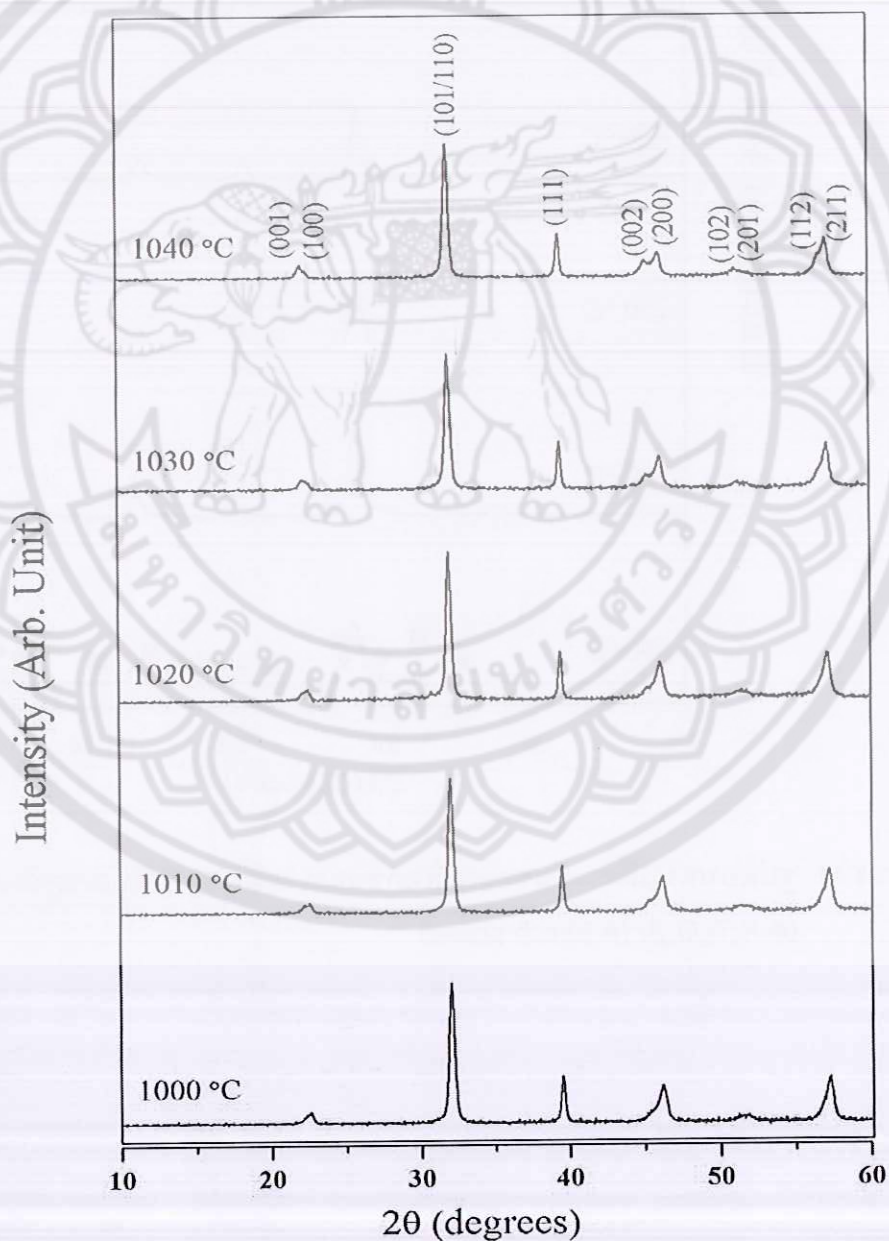
การตรวจวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ จากรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงผลึกบิส്മัทโพแทสเซียมไททาเนต (BKT) โดยใช้อุณหภูมิในการแคลไซน์ระหว่าง $650 - 900^\circ\text{C}$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบว่า ผงผลึก BKT มีโครงสร้างเป็นแบบเทระโกนอลและมีตำแหน่งการเกิดฟีดตรงกับที่ปรากฏในแฟ้มข้อมูล JCPDS หมายเลข 36-0339 โดยที่อุณหภูมิแคลไซน์ต่ำกว่า 800°C พบเฟสแปลกปลอมของ $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ และ Bi-rich แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการแคลไซน์ให้สูงขึ้น ผงผลึกจะมีเปอร์เซ็นต์ความบริสุทธิ์ของเฟสสูงขึ้น ดังแสดงในภาพ 41





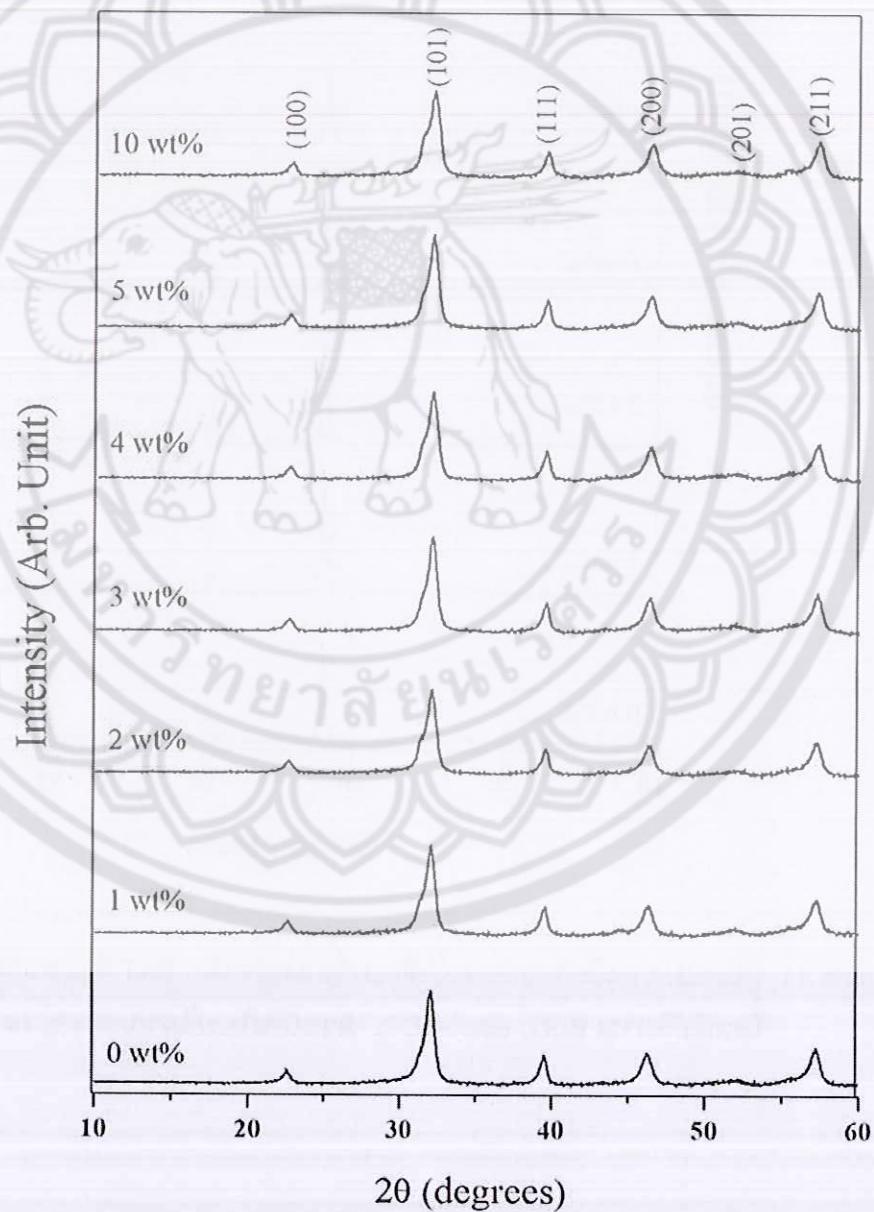
ภาพ 41 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงผลึก BKT ที่อุณหภูมิแคลไซน์ต่างๆ;
 (■ $K_2Ti_6O_{13}$), (● Bi-rich phase)

ภาพ 42 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิกบิสมาทโพแทสเซียมไททาเนต (BKT) โดยใช้อุณหภูมิในการซินเตอร์ระหว่าง $1000 - 1040^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบว่าที่ทุกอุณหภูมิตัวอย่างมีโครงสร้างเป็นแบบเทตระโกนอล ซึ่งค่าแลตทิซพารามิเตอร์ c/a ของเซรามิกมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิซินเตอร์เพิ่มขึ้น ส่วนค่าความหนาแน่นและค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของเซรามิกจะมีค่าเพิ่มขึ้น เมื่ออุณหภูมิซินเตอร์เพิ่มขึ้นจาก $1000-1030^{\circ}\text{C}$ หลังจากนั้นจะลดลง ซึ่งเซรามิกที่เผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1030°C จะมีค่าความหนาแน่นสูงสุด 5.569 g/cm^3 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ) มีค่า 5,113 และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก ($\tan\delta$) มีค่า 1.30 ดังแสดงในตารางที่ 3

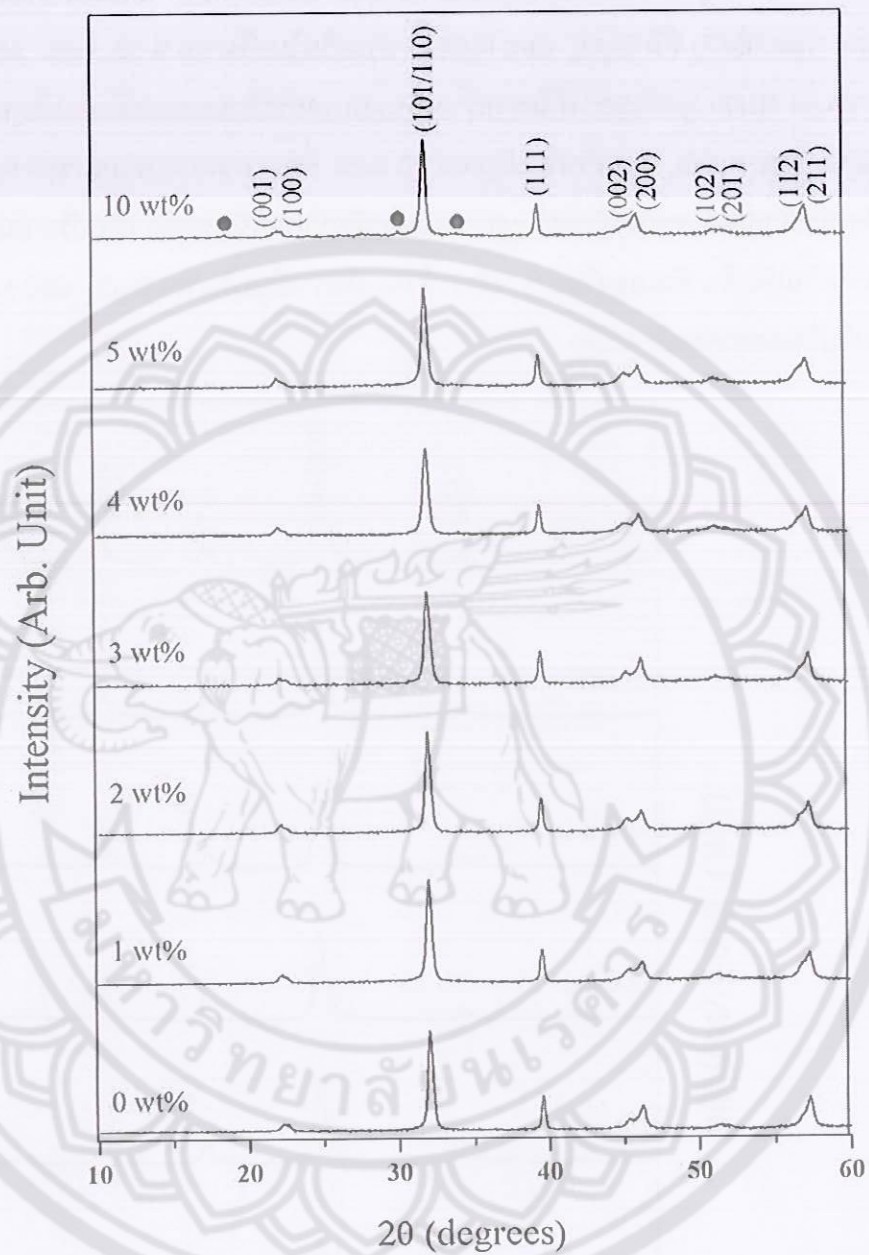


ภาพ 42 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิก BKT ที่อุณหภูมิซินเตอร์ต่างๆ

รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงผลึกและเซรามิกบิสมาทโพแทสเซียม-ไททานเนต (BKT) ที่มี Bi_2O_3 และ K_2CO_3 ส่วนเกินในปริมาณ 0-10 wt% แสดงในภาพ 43 และภาพ 44 พบว่า ทุกตัวอย่างมีโครงสร้างเป็นแบบเทตระโกนอลและมีเฟสบริสุทธิ์ ยกเว้นเซรามิกที่มี Bi_2O_3 และ K_2CO_3 ส่วนเกินในปริมาณ 10 wt% ที่พบเฟสแปลกปลอมของ $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ และ Bi-rich สำหรับค่าแลตทิซพารามิเตอร์ c/a ของเซรามิกมีแนวโน้มลดลง เมื่อปริมาณ Bi_2O_3 และ K_2CO_3 ส่วนเกินเพิ่มขึ้น ดังแสดงในตารางที่ 4 ซึ่งจะเห็นว่าเมื่อปริมาณ Bi_2O_3 และ K_2CO_3 ส่วนเกินที่เติมลงไปมีผลต่อโครงสร้างผลึก



ภาพ 43 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงผลึก BKT แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800°C โดยมีปริมาณ Bi_2O_3 และ K_2CO_3 ส่วนเกินในปริมาณต่างๆ



ภาพ 44 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิก BKT ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1030°C โดยมีปริมาณ Bi₂O₃ และ K₂CO₃ ส่วนเกินในปริมาณต่างๆ; (● Bi-rich phase)

ตาราง 3 แสดงแลตทิซพารามิเตอร์ a , c , c/a ค่าความหนาแน่น และสมบัติไดอิเล็กทริก
ของเซรามิก BKT ที่อุณหภูมิต่างๆ

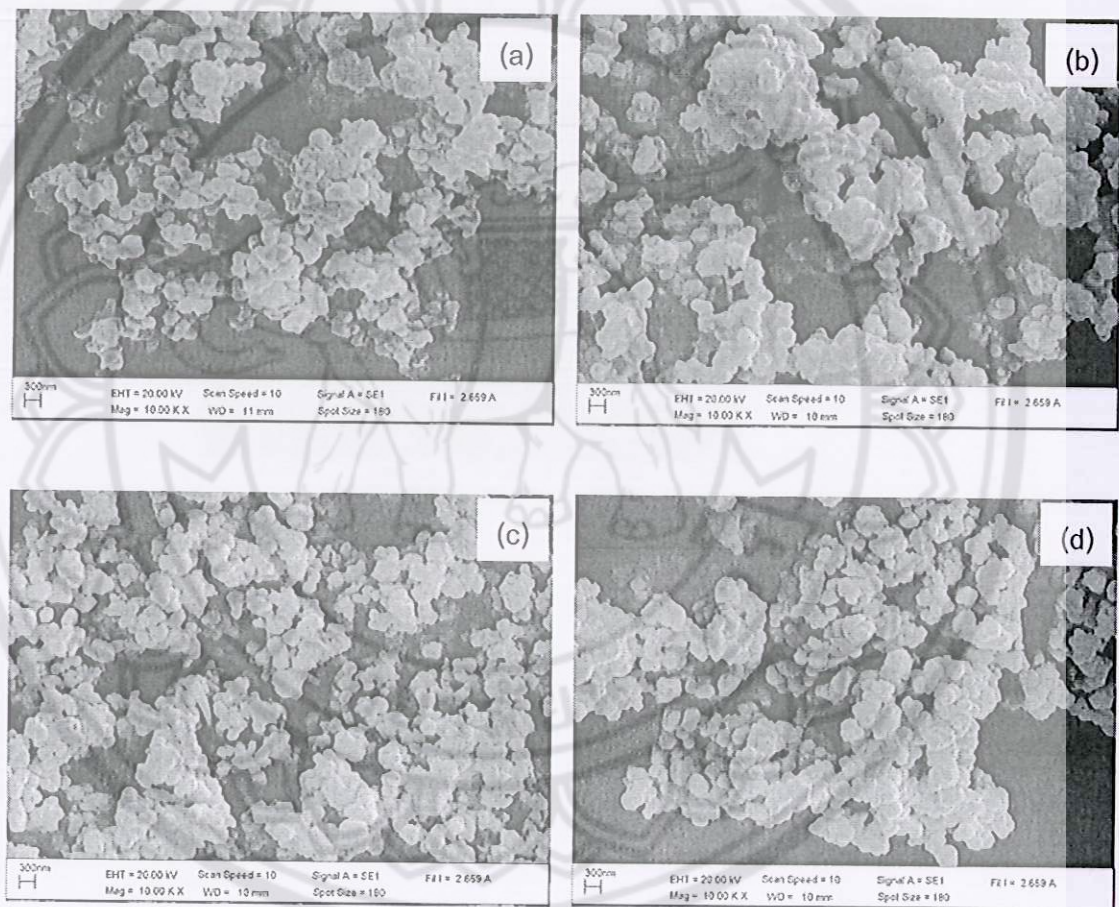
Sintering Temperature (°C)	Lattice parameter (Å)			Measured density (g/cm ³)	ϵ_r (at T_c)	$\tan \delta$ (at T_c)
	a	c	c/a			
4.0029	3.9234	1.0202	5.5690	93.9	5113	1.30
4.0009	3.9224	1.0200	5.7520	96.9	5584	0.76
4.0009	3.9224	1.0200	5.7095	96.2	4870	1.15
4.0009	3.9224	1.0200	5.6526	95.3	4924	1.21
3.9989	3.9214	1.0197	5.6367	95.0	5156	1.74

ตาราง 4 แสดงผลดักซ์พารามิเตอร์ ขนาดอนุภาค ขนาดเกรน ความหนาแน่น สมบัติไดอิเล็กทริก และอุณหภูมิคูรีของเซรามิก BKT ที่มี Bi_2O_3 และ K_2CO_3 ส่วนเกินในปริมาณต่างๆ

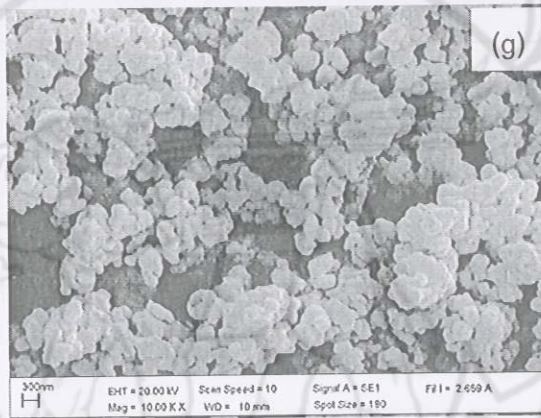
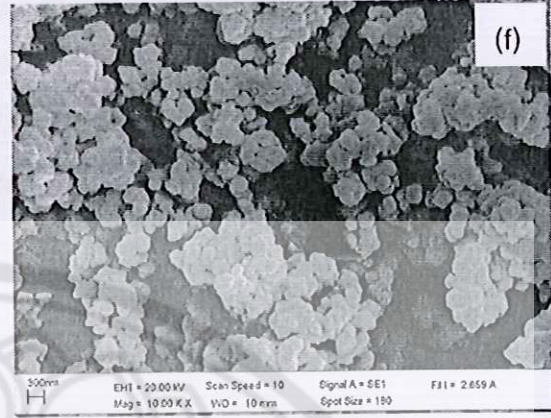
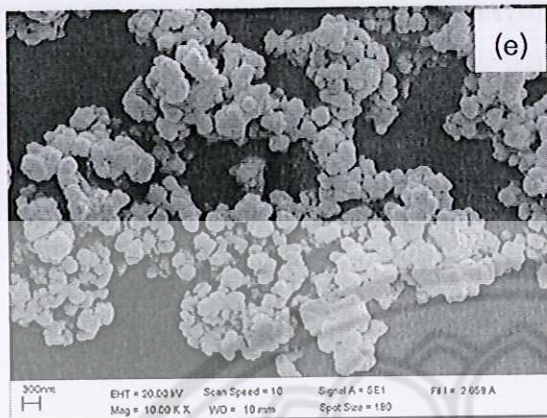
Excess of Bi_2O_3 and K_2CO_3 (wt%)	Calcined powder			Sintered ceramics						
	Average particle size (μm)	Lattice parameter c (\AA)	Lattice parameter a (\AA)	c/a	Average grain size (μm)	Density (g/cm^3)	Relative Density (%)	ϵ_r (at T_c)	$\tan \delta$ (at T_c)	T_c
0	0.23	4.0029	3.9234	1.0202	0.23	5.5690	93.9	5113	1.30	312
1	0.24	4.0009	3.9224	1.0200	0.21	5.7520	96.9	5584	0.76	340
2	0.25	4.0009	3.9224	1.0200	0.20	5.7095	96.2	4870	1.15	356
3	0.25	4.0009	3.9224	1.0200	0.19	5.6526	95.3	4924	1.21	395
4	0.26	3.9989	3.9214	1.0197	0.19	5.6367	95.0	5156	1.74	413
5	0.28	3.9979	3.9214	1.0195	0.19	5.6094	94.6	4800	1.10	422
10	0.29	3.9949	3.9195	1.0192	0.16	5.4261	91.5	-	-	-

การตรวจวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

ภาพ 45 (a-g) แสดงภาพถ่ายบริเวณผิวหน้าจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของผงผลึกบิสเมทโทแทนเตียมไททานเตต (BKT) ที่มี Bi_2O_3 และ K_2CO_3 ส่วนเกินในปริมาณต่างๆ พบว่าอนุภาคมีลักษณะรูปร่างเกือบเป็นทรงกลมและจับกันเป็นก้อน โดยอนุภาคมีขนาดเฉลี่ยอยู่ระหว่าง $0.23\text{-}0.29\ \mu\text{m}$ ซึ่งเพิ่มขึ้นเล็กน้อยตามปริมาณ Bi_2O_3 และ K_2CO_3 ส่วนเกินที่เพิ่มขึ้น ดังแสดงในตารางที่ 4

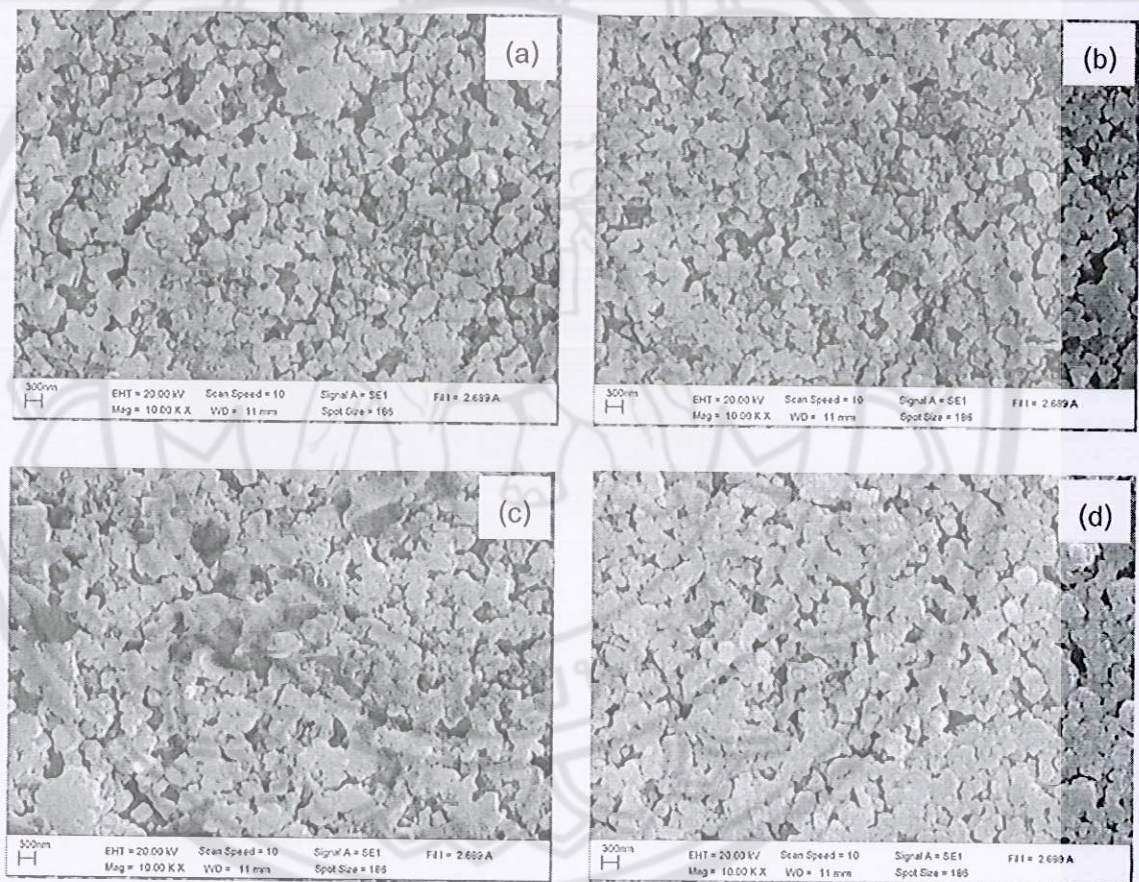


ภาพ 45 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของผงผลึก BKT ที่มี Bi_2O_3 และ K_2CO_3 ส่วนเกินในปริมาณต่างๆ; (a) 0 wt%, (b) 1 wt%, (c) 2 wt%, (d) 3 wt%, (e) 4 wt%, (f) 5 wt%, (g) 10 wt%

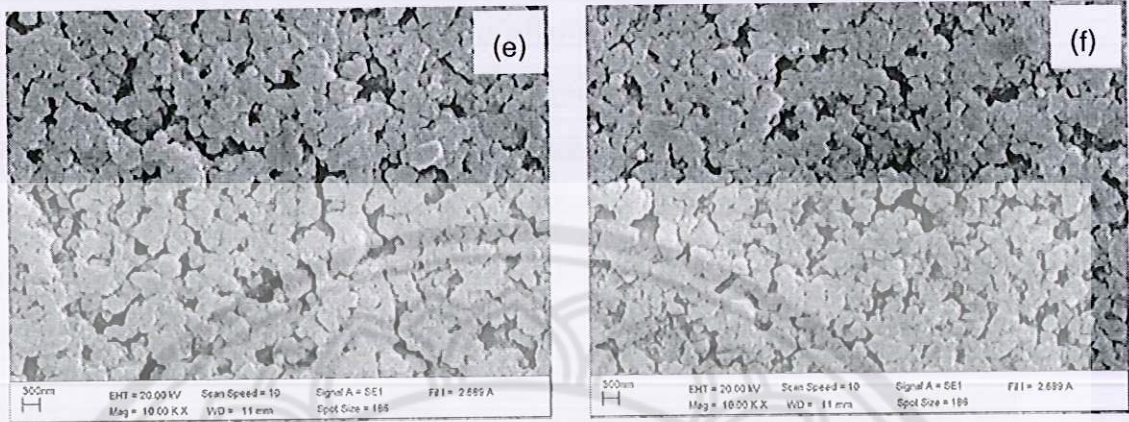


ภาพ 45 (ต่อ)

ภาพ 46 (a-g)) แสดงภาพถ่ายบริเวณผิวหน้าจากกล้องอิเล็กตรอนแบบส่องกราดของเซรามิก BKT ที่มี Bi_2O_3 และ K_2CO_3 ส่วนเกินในปริมาณต่างๆ พบว่าขนาดเกรนเฉลี่ยมีขนาดลดลงจาก 0.43 เหลือประมาณ 0.38 μm เมื่อปริมาณ Bi_2O_3 และ K_2CO_3 ส่วนเกินเพิ่มขึ้น โดยจะพบรูพรุนบริเวณผิวหน้าของเซรามิก ซึ่งเมื่อเติม Bi_2O_3 และ K_2CO_3 ส่วนเกินลงไป 1 wt% ความพรุนของเซรามิกจะลดลงเนื่องจากเกิดการรวมตัวภายในเกรน นอกจากนี้เซรามิกจะมีค่าความหนาแน่นสูงสุด 5.75 g/cm^3 เมื่อเติม Bi_2O_3 และ K_2CO_3 ส่วนเกินปริมาณ 1 wt% หลังจากนั้นค่าความหนาแน่นจะลดลงเรื่อยๆ เมื่อปริมาณ Bi_2O_3 และ K_2CO_3 ส่วนเกินเพิ่มขึ้น ดังแสดงในตารางที่ 4

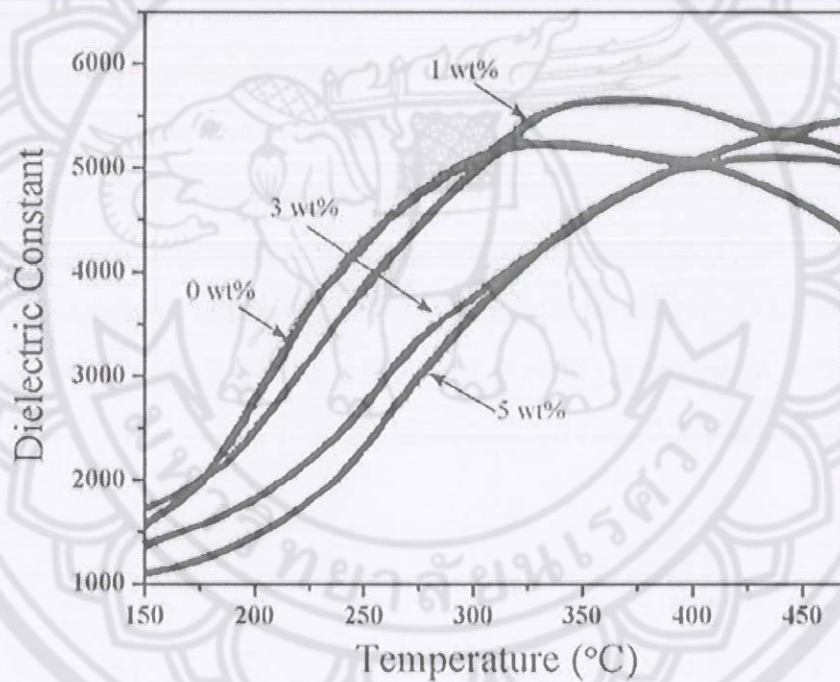


ภาพ 46 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของเซรามิก BKT ที่มี Bi_2O_3 และ K_2CO_3 ส่วนเกินในปริมาณต่างๆ; (a) 0 wt%, (b) 1 wt%, (c) 2 wt%, (d) 3 wt%, (e) 4 wt%, (f) 5 wt%, (g) 10 wt%



ภาพ 46 (ต่อ)

ภาพ 47 แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ') ของเซรามิก BKT ที่มี Bi_2O_3 และ K_2CO_3 ส่วนเกินในปริมาณต่างๆ (ที่ 1 kHz) พบว่าเซรามิกที่ไม่มีการเติมปริมาณ Bi_2O_3 และ K_2CO_3 ส่วนเกิน เฟสจะเกิดการเปลี่ยนแปลงจากโครงสร้างเฟสเฟอร์โรอิเล็กทริก (FE) แบบเพอโรไทต์ไปเป็นโครงสร้างเฟสปาราอิเล็กทริก (PE) แบบคิวบิก ที่อุณหภูมิประมาณ 312°C และอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสจะค่อยๆสูงขึ้นเป็น 422°C เมื่อปริมาณ Bi_2O_3 และ K_2CO_3 ส่วนเกินเพิ่มขึ้น โดยที่ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกจะมีค่าสูงสุด เมื่อเติม Bi_2O_3 และ K_2CO_3 ส่วนเกินในปริมาณ 1 wt% หลังจากนั้นจะมีค่าลดลง ดังแสดงในตารางที่ 4 ส่วนค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกมีแนวโน้มลดลงจาก 1.30 เหลือ 0.76 เมื่อเติม Bi_2O_3 และ K_2CO_3 ส่วนเกินในปริมาณ 1 wt% หลังจากนั้นก็มีค่าเพิ่มขึ้น



ภาพ 47 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ') ของเซรามิก BKT ที่มี Bi_2O_3 และ K_2CO_3 ส่วนเกินในปริมาณต่างๆ (ที่ 1 kHz)

บทสรุป

สรุปผลการวิจัย

สรุปผลการตรวจวิเคราะห์สมบัติของเซรามิกบิส്മัทโพแทสเซียมไททานेट ($\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$)

เตรียมเซรามิกบิส്മัทโพแทสเซียมไททานेट (BKT) ที่มี Bi_2O_3 และ K_2CO_3 ส่วนเกินในปริมาณ 0-10 wt% ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง โดยเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800°C และ เผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1030°C แล้วตรวจสอบโครงสร้างผลึก โครงสร้างจุลภาค ความหนาแน่น สมบัติทางไฟฟ้า และอุณหภูมิคูรีของเซรามิก พบว่า แลตทิซพารามิเตอร์ a , c และ c/a มีค่าลดลง ขนาดอนุภาคเฉลี่ยมีค่าเพิ่มขึ้น ขณะที่ขนาดเกรนเฉลี่ยมีค่าลดลง และเกิดการเลื่อนของเฟสที่อุณหภูมิสูงเมื่อปริมาณ Bi_2O_3 และ K_2CO_3 ส่วนเกินเพิ่มขึ้น จำนวนรูพรุนของเซรามิกจะค่อยๆลดลง เมื่อเติม Bi_2O_3 และ K_2CO_3 ส่วนเกินลงไปปริมาณ 1 wt% หลังจากนั้นจะค่อยๆเพิ่มขึ้น เมื่อปริมาณ Bi_2O_3 และ K_2CO_3 ส่วนเกินเพิ่มขึ้น ค่าความหนาแน่นของเซรามิก มีค่าสูงสุด 5.75 g/cm^3 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) ที่อุณหภูมิคูรีมีค่า 5,584 และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก ($\tan\delta$) มีค่า 0.76 สำหรับเซรามิกที่เติม Bi_2O_3 และ K_2CO_3 ส่วนเกินปริมาณ 1 wt%

บรรณานุกรม

- [1] Haertling, G. H. (1999). *Journal American Ceramic Societies*. 82, 797.
- [2] Takenaka, T., Maruyama, K. and Sakata K. (1991). *Japanese Journal Applied Physics*. 30(9B), 2236-9.
- [3] Smolenskii, G. A. (1959). *Soviet Physics Solid state*. 1, 1562
- [4] Egerton, L. and Dillon, D.M. (1959). Piezoelectric and dielectric properties of the ceramics in the system potassium sodium niobate. *American Ceramic Society*. 42, 438-442.
- [5] Zuoa, R., Sua, S., Wua, Y., Fua, J., Wanga, M. and Li, L. (2008). *Materials Chemistry and Physics*. 110, 311.
- [6] Shan, D., Qu, Y. and Song, J. (2005). *Materials Science and Engineering*. 121, 148.
- [7] Xiao, D., Yan, H., Yu, P., Zhu, J., Lin, D. and Li, G. (2005). *Material & Design*. 26, 474.
- [8] Wolny, W.W. (2004). *Ceramic International*. 30, 1079-1083.
- [9] ศุภสรโรห หมีนสิทธิ์. (2535). *ฟิสิกส์ของวัสดุ*. กรุงเทพฯ: ศูนย์สื่อเสริมกรุงเทพ.
- [10] Hammond, C. (2003). *The basics of crystallography and diffraction second edition*. New York: Oxford University Press.
- [11] Haertling, G.H. (1999). *Ferroelectric ceramics: history and technology*. *Journal American Ceramic Societies*, 82, 797-799.

- [12] Moulson, A.J. and Herbert, J.M. (2003). *Electroceramics: materials, properties, applications*. England: West Sussex PO19 8SQ.
- [13] แม้น อมรสิทธิ์ และสมชัย อัครทิวา. (1998). *วัสดุวิศวกรรม*. กรุงเทพฯ: แมคกรอ-ฮิล.
- [14] Reed, J.S. (1996). *Introduction to the principles of ceramic processing*. New York: CRC Press.
- [15] Schwartz, M. (1992). *Ceramics process*. New York: Mcgrawhill.
- [16] สุกานดา เจียรศิริสมบุญ. (1992). กระบวนการประดิษฐ์สำหรับเซรามิกขั้นสูง. ใน เอกสารประกอบการสอนรายวิชา ว.วศ. 210443. เชียงใหม่: ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่.
- [17] วีระศักดิ์ อุดมกิจเดชา. (2543). *เครื่องมือวิจัยทางวิทยาศาสตร์: ทฤษฎีและหลักการทำงานเบื้องต้น*. กรุงเทพฯ: โรงพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- [18] Kang, D.H. Kim, J.H. Park, J.H. and Yoon, K.H. (2001). Characteristics of $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{TiO}_3$ thin film prepared by a chemical solution processing. *Materials Research Bulletin*. 36, 265-276.
- [19] Ruzhong, Z., Shi, S., Yang, W., Jian, F., Min, W. and Longtu, L. (2008). Influence of A-site nonstoichiometry on sintering, microstructure and electrical properties of $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ ceramics. *Materials Chemistry and Physics*. 110, 311-315.
- [20] Wang, X.X., Tang, X.G., Kwok, K.W., Chan, H.L.W. and Choy, C.L. (2005). Effect of excess Bi_2O_3 on the electrical properties and microstructure of $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ ceramics. *Applied Physics A*. 80, 1071-1075.
- [21] Yuji, H., Rintaro, A., Hajime, N. and Tadashi, T. (2005). Ferroelectric and Piezoelectric Properties of $(\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{TiO}_3$ ceramics. *Japanese Journal Applied Physics*. 44, 5040-5044.

- [22] Hansu, B., Dragan, D. and Nava, S. (2006). Preparation and characterization of $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ ceramics. *European Ceramics Society*. 26, 861-866.

