


สัญญาเลขที่ R2557C062

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

การประดิษฐ์เซรามิก KNN-BNT ที่อุณหภูมิต่ำด้วยเทคนิคการเผาไหม้
Low Temperature Fabrication of Lead-Free KNN-BNT Ceramics via the
Combustion Technique



ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ธีระชัย บงการณ
ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนเรศวร

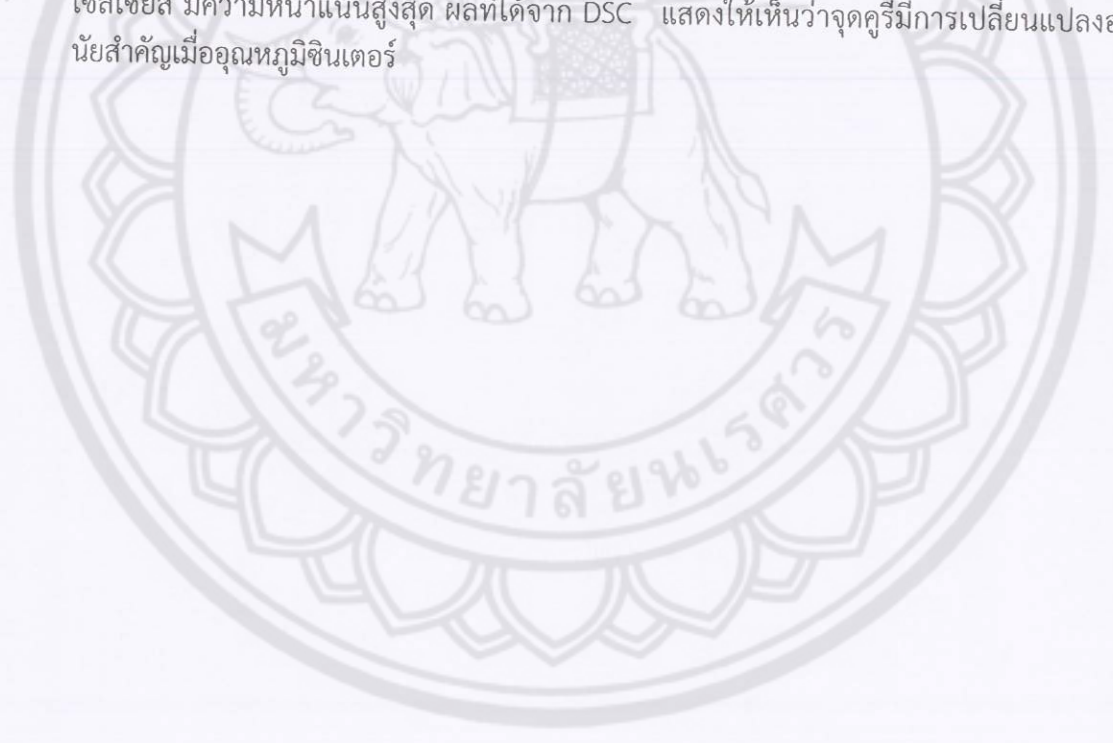
สนับสนุนโดยกองทุนวิจัยมหาวิทยาลัยนเรศวร

หัวข้อวิจัย การประดิษฐ์เซรามิก KNN-BNT ที่อุณหภูมิต่ำด้วยเทคนิคการเผาไหม้

นักวิจัย ผศ.ดร.ธีระชัย บงการณ

บทคัดย่อ

ประดิษฐ์เซรามิกที่ปราศจากตะกั่ว $.97(K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3)-0.03(Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3)$; KNN-BNT ด้วยวิธีการเผาไหม้โดยใช้ยูเรียเป็นเชื้อเพลิง แคลไซน์สารตั้งต้นที่อุณหภูมิ 600-900 องศาเซลเซียส แล้วซินเตอร์ผลึกที่อุณหภูมิ 1000-1100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบเฟสบริสุทธิ์เพอร์รอฟสไกต์ในผลึกที่แคลไซน์เหนืออุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส ซึ่งต่ำกว่าอุณหภูมิแคลไซน์ของวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งประมาณ 200 องศาเซลเซียส เฟสเพอร์รอฟสไกต์บริสุทธิ์พบในเม็ดเซรามิกที่ซินเตอร์ต่ำกว่าอุณหภูมิ 1050 องศาเซลเซียส โครงสร้างจุลภาคของเกรนมีลักษณะเป็นรูปสี่เหลี่ยม ขนาดเกรนเฉลี่ยและการหดตัวเชิงเส้นเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิซินเตอร์เพิ่มขึ้น ตัวอย่างที่ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1050 องศาเซลเซียส มีความหนาแน่นสูงสุด ผลที่ได้จาก DSC แสดงให้เห็นว่าจุดคูรีมีการเปลี่ยนแปลงอย่างมีนัยสำคัญเมื่ออุณหภูมิซินเตอร์



Research Topic: Low Temperature Fabrication of Lead-Free KNN-BNT Ceramics via the Combustion Technique

Researcher: Assist. Prof. Dr.Theerachai Bongkarn

ABSTRACT

A lead-free $0.97(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3)-0.03(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3)$; KNN-BNT ceramic has been fabricated by the combustion technique using urea as a fuel. The precursors were calcined at 600–900°C for 3 h and then sintered at 1000–1100°C for 2 h of dwell time. A pure perovskite phase was found in the powders calcined above 700°C which is lower than the calcination temperature of the solid state reaction method $\sim 200^\circ\text{C}$. The pellets sintered below 1050°C illustrated a 100% of perovskite phase. The microstructure demonstrated a square and rectangular shape of grains. The average grain size and linear shrinkage increased with the increasing of sintering temperatures. The densest ceramic was discovered in the sample sintered at 1050°C. The DSC result indicated that the Curie point significantly changed with various sintering temperatures.

บทที่ 1

บทนำ

1. ที่มาและความสำคัญ

โพแทสเซียมไนโอเบต (KNN) เป็นหนึ่งในสารประกอบที่มีโครงสร้างแบบเพอร์อฟสไกต์ (perovskite) ที่ปราศจากตะกั่วเป็นองค์ประกอบ ที่มีค่าไดอิเล็กทริกที่ดี เทียบเท่ากับเลคเซอร์โคเนตไททาเนต มีค่าพิโซอิเล็กทริกสูง $d_{33} \sim 160$ pC/N และค่าสัมประสิทธิ์ไฟฟ้าเชิงกล $K_p = \sim 45\%$ แต่การเตรียม KNN มีข้อเสียคือ ต้องทำการเผาผลึกที่อุณหภูมิสูง ทำให้ค่าสูญเสียทางไดอิเล็กทริกสูง ความหนาแน่นต่ำ และความแข็งแรงเชิงกลต่ำ

เซรามิกบิสมาทไนโอเบตไททาเนต (BNT) เป็นวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริก ที่ไม่มีตะกั่วเป็นส่วนประกอบจึงทำให้ไม่ก่อให้เกิดมลพิษต่อสิ่งแวดล้อม ที่อุณหภูมิห้อง เซรามิก BNT แสดงสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกและมีโครงสร้างแบบรอมโบฮีดรอล โดยมีค่าริมาแนชโพลาไรเซชัน ($P_r = 38$ $\mu\text{C}/\text{cm}$) เซรามิก BNT จะเปลี่ยนสภาพเป็นแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกโดยมีโครงสร้างเป็นเตตระโกนอล (tetragonal) ที่อุณหภูมิ 320 องศาเซลเซียส และเปลี่ยนสภาพจากแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกเป็นพาราอิเล็กทริกโดยมี โครงสร้างแบบคิวบิกที่อุณหภูมิ 520 องศาเซลเซียส ทำให้เซรามิก BNT มีความเหมาะสมในการประยุกต์ใช้เป็นอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ที่อุณหภูมิสูง แต่มีข้อเสียคือค่าสนามโคเออร์ซีฟสูง ($E_c = 73$ Kv/Cm) ซึ่งทำให้โพลไดยากและสมบัติพิโซอิเล็กทริกก็มีค่าต่ำ

Ruzhong Zuo และคณะ เตรียมเซรามิก $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3-x(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$; KNN-BNT พบว่า บริเวณรอยต่อระหว่างเฟส (MPB) อยู่ระหว่าง $0.02 < x < 0.03$ มีค่า $K_p \sim 93\%$ ค่าพิโซอิเล็กทริก $d_{33} \sim 195$ pC/N และอุณหภูมิคูรี ($T_c = 375$ องศาเซลเซียส) โดยในการเตรียมด้วยวิธีผสมออกไซด์ (mixed oxide method) เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง และเผาซินเตอร์ที่ 1020-1150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ซึ่งเป็นที่ทราบกันดีว่าการเผาซินเตอร์เซรามิกด้วยวิธีนี้ ต้องทำที่อุณหภูมิสูงจึงทำให้เกิดการระเหยของ Bi^{3+} และ Na^+ ส่งผลทำให้สมบัติต่างๆของเซรามิกเปลี่ยนแปลงไปเมื่อไม่นานมานี้เทคนิคการเผาไหม้ (combustion technique) เป็นเทคนิคที่ได้รับความนิยม เนื่องจากเป็นเทคนิคที่มีความสะดวกไม่ยุ่งยาก มีต้นทุนต่ำ และสามารถลดอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์และซินเตอร์ลงได้ โดยอาศัยการปลดปล่อยพลังงานความร้อนจากการเผาไหม้ ที่เกิดจากปฏิกิริยาเคมีของเชื้อเพลิง เช่น ยูเรีย และไกลซีน ที่สำคัญเซรามิกที่เตรียมได้ด้วยวิธีนี้จะที่คุณภาพดีและมีสมบัติต่างๆตามต้องการ

โครงการนี้มุ่งที่จะศึกษาการเตรียมเซรามิกโพแทสเซียมไนโอเบต-บิสมาทไนโอเบตไททาเนต ด้วยวิธีปฏิกิริยาการเผาไหม้ โดยมียูเรียเป็นเชื้อเพลิง จะทำให้ค่าความหนาแน่นสูง รวมทั้งศึกษาโครงสร้างผลึก โครงสร้างจุลภาค ค่าความหนาแน่น ค่าความหดตัว และสมบัติไดอิเล็กทริกที่เตรียมได้

2. วัตถุประสงค์ของการวิจัย

1. เพื่อศึกษาคุณสมบัติที่เหมาะสมในการเผาซินเตอร์ของเซรามิกโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบต-บิส്മัทโซเดียมไททานเต

2. เพื่อศึกษาคุณสมบัติในการซินเตอร์ที่มีผลต่อ โครงสร้างจุลภาค โครงสร้างผลึก ค่าความหนาแน่น วัดค่าความหดตัว และสมบัติไดอิเล็กทริกของโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบต-บิส്മัทโซเดียมไททานเต ที่เตรียมได้

3. ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. ทราบคุณสมบัติที่เหมาะสมในการเผาซินเตอร์เซรามิกโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบต-บิส്മัทโซเดียม

2. เข้าใจความสัมพันธ์ระหว่างโครงสร้างจุลภาค โครงสร้างผลึก สมบัติทางกายภาพของเซรามิกโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบต-บิส്മัทโซเดียมไททานเต

4. ขอบเขตการวิจัย

1. เตรียมเซรามิกโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบต-บิส്മัทโซเดียมไททานเต โดยใช้คุณสมบัติเคลือบ 700 องศาเซลเซียส และอุณหภูมิซินเตอร์ 1000, 1025, 1050, 1075 และ 1100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

2. ศึกษาสมบัติของเซรามิกโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบต-บิส്മัทโซเดียมไททานเตโดยการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคชัน (XRD) โครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) วัดความหนาแน่นด้วยการแทนที่น้ำ วัดค่าความหดตัว และวัดค่าคงที่ไดอิเล็กทริก

3. ศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างโครงสร้างจุลภาค โครงสร้างผลึก ค่าความหนาแน่นค่าความหดตัว และสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิกโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบต-บิส്മัทโซเดียมไททานเต

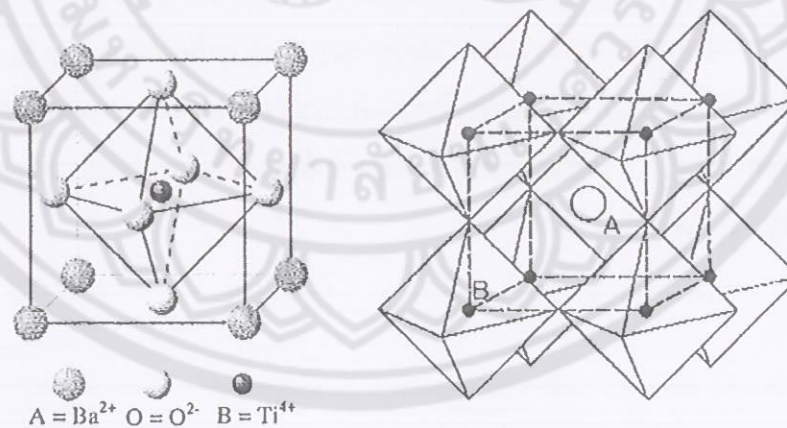
บทที่ 2

ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

2.1 เพอโรฟสไกต์เฟอร์โรอิเล็กทริก (perovskite ferroelectric)

เพอโรฟสไกต์เฟอร์โรอิเล็กทริกเป็นกลุ่มใหญ่ที่สุดในบรรดาเฟอร์โรอิเล็กทริกด้วยกันและมีโครงสร้างพื้นฐานเป็นเพอโรฟสไกต์ ซึ่งมีสูตรโครงสร้างว่า "ABO₃" ซึ่งโครงสร้างนี้สามารถอธิบายด้วยโครงสร้างคิวบิกอย่างง่ายได้ โดยธาตุ A ซึ่งเป็นแคตไอออน (cation) ที่มีขนาดใหญ่ที่สุด จะอยู่ที่ตั้งอยู่ที่มุมของ 8 ของรูปทรงคิวบิก ตัวอย่างเช่น Pb, Ca, Ba, Sr, Na และ K เป็นต้น ส่วนธาตุ B อยู่ที่ใจกลางของรูปออกตะฮีดรอล (octahedral) เป็นแคตไอออนที่มีขนาดเล็กที่สุด ได้แก่ Ti, Zr, Nb, Ta, W ฯลฯ และสุดท้ายแอนไอออน (anions) ออกซิเจนทั้ง 6 ตัวจะอยู่ที่บริเวณกลางผิวหน้า (face center) ของด้านรูปทรงคิวบิกทั้ง 6 ด้าน ตัวอย่างสารประกอบที่มีโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ เช่น BaTiO₃, PbTiO₃, PbZrO₃, NaNbO₃ และ SrTiO₃

ในแบเรียมไททานเต ซึ่งเป็นสารที่มีโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ชนิดแรก มี Ba²⁺ เป็นแคตไอออนขนาดใหญ่ ตั้งอยู่ที่มุมทั้ง 8 ของกล่อง ส่วนแคตไอออน B เป็น Ti⁴⁺ มีขนาดเล็กที่สุด อยู่ที่ศูนย์กลางของกล่อง และถูกล้อมรอบด้วยแอนไอออนทั้ง 6 ที่อยู่ในตำแหน่งกลางผิวหน้าและถูกเชื่อมโยงเป็นทรงออกตะฮีดรอลภายในกล่อง ภาพ 2.1



ภาพ 2.1 หน่วยเซลล์แบบเพอโรฟสไกต์ (ABO₃) ของแบเรียมไททานเต

[<http://www.physics.ohiostate.edu/~trivedi/groupresearchb.html>]

เป็นที่ทราบกันแล้วว่า หากสารเฟอร์โรอิเล็กทริกได้รับอุณหภูมิมากกว่าอุณหภูมิคูรีของสารนั้นแล้ว สารดังกล่าวจะกลายเป็นพาราอิเล็กทริก โดยผลึกมีความสมมาตรกับจุดศูนย์กลางของหน่วยเซลล์

ผลที่ตามมาคือสารจะไม่สามารถเกิดโพลาริเซชันด้วยตนเองได้ และเมื่อลดอุณหภูมิดังกล่าวลงให้ต่ำกว่าอุณหภูมิคูรี สารดังกล่าวจะมีการเปลี่ยนสภาพจากพาราอิเล็กทริกไปเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริกเช่นเดิม ทำให้ที่ตำแหน่งศูนย์กลางมีการเปลี่ยนตำแหน่ง และโครงสร้างผลึกแบบคิวบิกจะเปลี่ยนเป็นโครงสร้างผลึกที่ไม่มีความสมมาตรกับศูนย์กลาง ตัวอย่างโครงสร้างดังกล่าว เช่น เทตระโกนัล (Tetragonal) รอมโบฮีดรอล (rhombohedral) หรือโมนอคลีนิก (monoclinic)

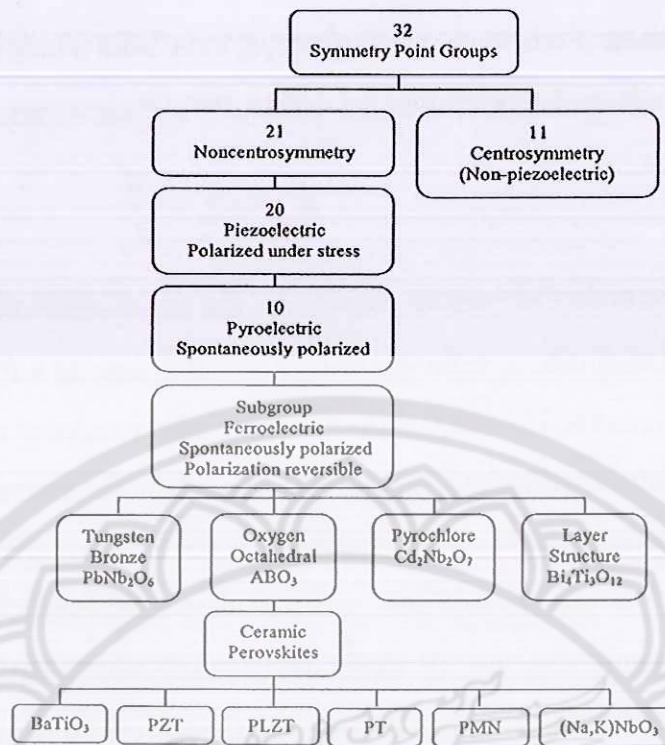
2.2 เฟอร์โรอิเล็กทริก (Ferroelectric)

สารเฟอร์โรอิเล็กทริกเป็นสารที่ไม่มีความสมมาตรกับจุดศูนย์กลางของหน่วยเซลล์ทำให้ผลรวมของการเคลื่อนตัวของประจุบวกและลบ จึงทำให้สามารถสร้างไดโพลขึ้นมาได้โดยไม่ต้องได้รับแรงกล ซึ่งสามารถแยกสารเฟอร์โรอิเล็กทริกออกจากวัสดุไดอิเล็กทริก ด้วยการตกค้างหรือรีมานนท์ โพลาริเซชัน (remanent polarization: P_R) เมื่อสนามไฟฟ้าที่ใส่เข้าไปมีค่าเป็นศูนย์

โดยปกตินั้นโพลาริเซชัน (P) เป็นผลมาจากสนามไฟฟ้าซึ่งจัดเรียงขั้วคู่อะตอม (atomic dipole) หรือขั้วโมเลกุล (molecular dipole) อย่างเป็นระเบียบ ในสารหลายชนิดโพลาริเซชันเป็นสัดส่วนโดยตรงกับสนามไฟฟ้า เมื่อสนามไฟฟ้า \vec{E} มีความเข้มข้น

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi_e \vec{E} \quad (2.1)$$

เมื่อ χ_e เป็นค่าคงที่เรียกว่าสภาพรับได้ทางไฟฟ้า (electric susceptibility) ของตัวกลาง ค่าของ χ_e ขึ้นกับโครงสร้างทางจุลภาค (microscopic structure) ของสารที่พิจารณาและ ϵ_0 เป็นสภาพยอมของสุญญากาศ (permittivity of a vacuum) มีค่าคงที่ประมาณ 8.854×10^{-12} F/m โปรดสังเกตว่าสนามไฟฟ้า E ในสมการ (2.1) นี้เป็นสนามไฟฟ้าทั้งหมด ซึ่งอาจเกิดจากส่วนของประจุอิสระและส่วนของโพลาริเซชันที่สนาม \vec{E} ผลิตขึ้น



ภาพ 2.2 แผนภาพแสดงการแบ่งกลุ่มฟิสิกส์อิเล็กทริกและกลุ่มย่อย

[วิลเลียมดี, คาลิสเตอร์. เจ อาร์. (2548) 73. วัสดุและวิศวกรรมวัสดุพื้นฐาน: การแบ่งกลุ่มฟิสิกส์อิเล็กทริก.

กรุงเทพฯ: สำนักพิมพ์ท็อป]

χ_e ไม่มีทิศทาง และการกระจายไฟฟ้า (electric displacement: D) มาจากการกระจายประจุอิสระเท่านั้น ซึ่งมีความสัมพันธ์ตามสมการ (1.2)

$$\bar{D} = \epsilon_0 \bar{E} + P \quad (2.2)$$

จากสมการ (2.1) และ (2.2) จะได้ความสัมพันธ์เป็น

$$\bar{D} = \epsilon_0 \bar{E} + \epsilon_0 \chi_e \bar{E} = \epsilon_0 (1 + \chi_e) \bar{E} \quad (2.3)$$

ดังนั้นไม่เพียงแต่ P เท่านั้นที่ขึ้นกับ \bar{E} แต่ \bar{D} ก็ขึ้นกับ \bar{E} ด้วยเช่นกัน

$$\bar{D} = \epsilon \bar{E} \quad (2.4)$$

$$\epsilon = \epsilon_0 (1 + \chi_e) \quad (2.5)$$

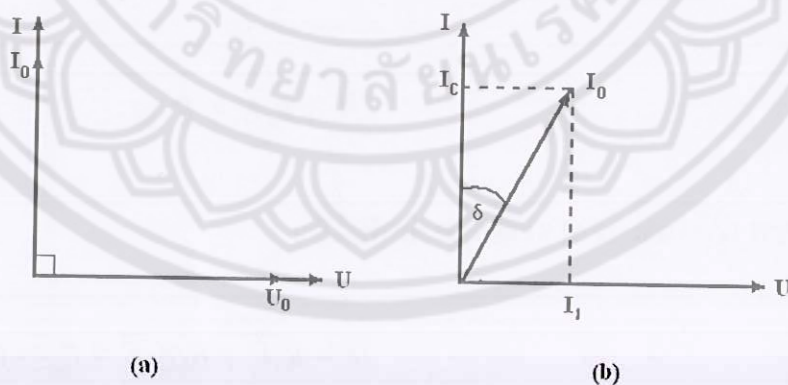
เรียก ϵ ว่าสภาพยอม (Permittivity) ของวัสดุในสุญญากาศ ไม่มีสารใดก่อให้เกิดโพลาไรซ์ ดังนั้นสภาพรับไว้ได้ทางไฟฟ้าจึงเป็นศูนย์และสภาพยอม (ϵ) จะมีค่าเท่ากับ ϵ_0 และจากสมการ (2.5) จะได้

$$\epsilon_r = 1 + \chi_e = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} \quad (2.6)$$

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

เมื่อป้อนไฟฟ้ากระแสสลับให้กับวัสดุไดอิเล็กทริก สนามไฟฟ้าจากแหล่งกำเนิดเป็นเหตุให้เกิดไดโพลภายในวัสดุไดอิเล็กทริก ในกรณีอุดมคติ ไดโพลภายในวัสดุไดอิเล็กทริกสามารถสลับทิศทางได้ตามความถี่ของแหล่งกำเนิด กรณีกระแสสลับ (I) และศักย์ไฟฟ้า (V) มีความต่างเฟสกันอยู่ 90 องศา ดังภาพ 2.3 (a) ทำให้ผลคูณสเกลาร์ (scalar product) ของ I และ V เท่ากับศูนย์ ดังนั้นจึงไม่มีการสูญเสียพลังงานของวัสดุไดอิเล็กทริก (dielectric loss: $\tan \delta$) เกิดขึ้น แต่ในความเป็นจริงการสลับทิศทางของไดโพลจะก่อให้เกิดความต้านทานภายในเนื้อวัสดุเอง ทำให้เกิดการสูญเสียพลังงานขึ้น ซึ่งกรณีนี้กระแสไฟฟ้ากับศักย์ไฟฟ้ามีความต่างเฟสกันน้อยกว่า 90 องศา ดังภาพ 2.3 (b) โดยการสูญเสียพลังงานที่เกิดขึ้นนั้นสามารถวัดได้จากการทดลองและเป็นอัตราส่วนของสภาพยอมจินตภาพ (imaginary permittivity: ϵ'') และสภาพยอมจริง (real permittivity: ϵ') ดังสมการที่ (2.7)

$$\tan \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad (2.7)$$



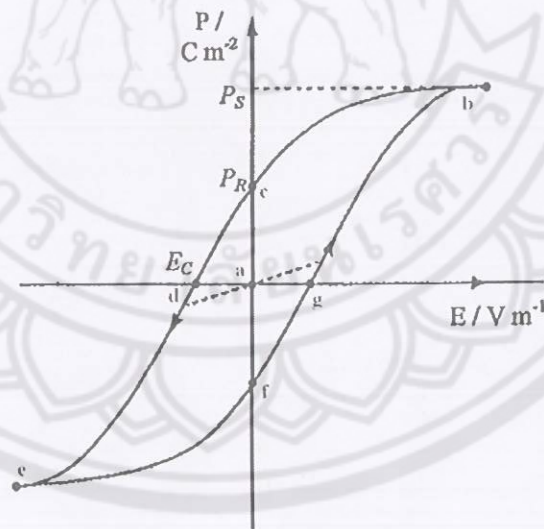
ภาพ 2.3 ความต่างเฟสระหว่างกระแสสลับ (I) และศักย์ไฟฟ้า (V) ของวัสดุไดอิเล็กทริก
(a) กรณีไม่มีการสูญเสียพลังงาน (b) กรณีมีการสูญเสียพลังงาน

[รองศาสตราจารย์ ดร. สุจิตรา วงศ์เกษมจิตต์.(2552).39. วิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี

"กระแสไฟฟ้ากับศักย์ไฟฟ้า" โรงพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.]

ในวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกการสลับการสลับทิศทางของไดโพลตามความถี่ของแหล่งกำเนิด ได้ ความสัมพันธ์ระหว่างการโพลาไรเซชันและสนามไฟฟ้า (polarization versus field) ซึ่งความสัมพันธ์จะพบ ในรูปของวงรอบฮิสเทอรีซิส (hysteresis loop) ดังภาพ 2.4 เมื่อให้สนามไฟฟ้าเข้าไประลอกแรกการเกิดโพลาไรเซชันเพิ่มมากขึ้นอย่างรวดเร็ว จนกระทั่งถึงจุดอิ่มตัว (saturation polarization) คือจุด b ซึ่งการเกิดโพลาไรเซชันมีค่ามากที่สุด ไดโพลทั้งหมดจะเรียงตัวขนานกัน และหากเพิ่มสนามไฟฟ้าไปมากกว่านั้น ก็ไม่มีผล ต่อการเกิดโพลาไรเซชัน เมื่อสนามไฟฟ้ามีค่าลดลงแทนที่การโพลาไรเซชันจะถอยกลับไปตามเส้นทางเดิม เหมือนตอนเริ่มต้น ($P = 0$) แต่กลับไปสู่ทิศทางที่แตกต่างกัน แม้ว่าไม่มีการให้สนามไฟฟ้า ($E = 0$) แก้ววัสดุ เฟอร์โรอิเล็กทริกก็ตาม แต่ยังคงมีโพลาไรซ์หลงเหลืออยู่ หรือรีมาเนนท์ โพลาไรเซชัน (remanent value: P_R) ที่จุด c

ถ้าเราต้องการกำจัดโพลาไรเซชันที่ยังหลงเหลืออยู่ เราต้องให้สนามไฟฟ้าย้อนกลับทิศทางเดิม (นั่นคือ $-E$) โพลาไรเซชันจะลดลงสู่ศูนย์ที่จุด d ซึ่งเรียกจุดนี้ว่าสนามโคเออร์ซีฟ (coercive field: E_C) ถ้า เราพยายามให้สนามไฟฟ้าในทิศทางลบนี้สูงขึ้นอีก ในที่สุดก็จะถึงจุดอิ่มตัว ที่จุด c ขั้วไดโพลทั้งหมดชี้ไป ทางขวา เมื่อถึงขั้นตอนนี้ ถ้าไม่ป้อนกระแสไฟฟ้าให้กับวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริก แล้วปล่อยให้วัสดุที่มีโพลาไรเซชันเพิ่มขึ้นไปทางขวายังจุด f เพื่อให้ครบวงจร ต้องป้อนกระแสไฟฟ้าอีกครั้งในทิศทางบวก โพลาไรเซชันจะ กลับสู่ศูนย์ที่จุด g และในที่สุดก็จะมุ่งไปสู่จุดอิ่มตัวที่จุด b



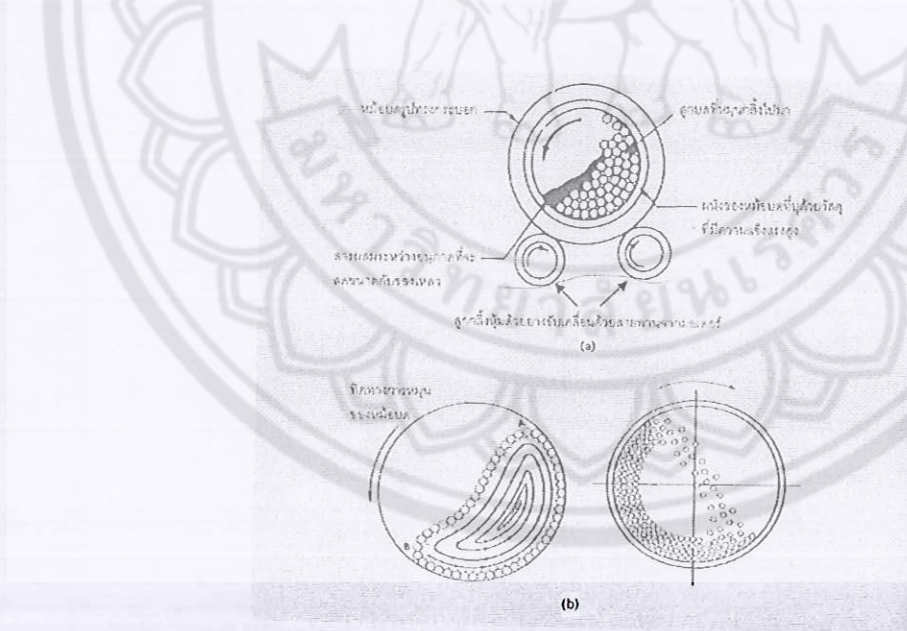
ภาพ 2.4 วงรอบฮิสเทอรีซิสระหว่างโพลาไรเซชันกับสนามไฟฟ้าในสารเฟอร์โรอิเล็กทริก

[http://www.scisoc.or.th/stt/28/web/content/P_16/P39.htm]

2.3 การบดย่อยด้วยลูกบอลล (Ball milling)

เป็นกระบวนการบดย่อยอนุภาคของวัสดุที่อาศัยการหมุนหม้อบด ซึ่งเป็นแท่งกลวงทรงกระบอกที่มีฝาปิด-เปิดได้อยู่ที่ปลายด้านหนึ่ง ในแนวนอน หม้อบดส่วนใหญ่ที่นิยมใช้งานกันในระดับห้องปฏิบัติการ มักจะทำด้วยกระป๋องพลาสติกแบบง่าย ๆ ที่มาสารกักจัดเศษพลาสติกที่ปนเปื้อนมากับการบดย่อยได้ด้วยการเผาที่อุณหภูมิต่ำ หรือในบางกรณีก็จะใช้หม้อบดเซรามิกที่ทำด้วยพอร์ซเลน

ก่อนที่จะทำการหมุนหม้อบดจะต้องมีการใส่วัสดุที่บดที่ต้องการจะลดขนาด หรือที่เรียกกันว่า ประจุ (charge) พร้อมกับลูกบอล (ball) หรือลูกบด (grinding media) และสารเติมแต่งอื่น ๆ เช่น สารเจือ หรือ สารช่วยหล่อลื่น เป็นต้น ลงไปในปริมาณที่เหมาะสมกับขนาดของหม้อบดโดยจะต้องพยายามปรับอัตราส่วนขององค์ประกอบเหล่านี้ในหม้อบด ให้ระบบทั้งหมดสามารถเกิดพฤติกรรมการบดย่อย กล่าวคือ ลูกบดจะต้องมีการเคลื่อนที่คล้าย ๆ กับตัวอักษร D โดยมีการเคลื่อนที่ไล่เลียงกันจากตำแหน่ง B ขึ้นไปจนถึงตำแหน่ง A แล้วตกลงมากระทบกับวัสดุด้านล่าง จากนั้นก็มีการหมุนเบียดเสียดกัน และมีการเลื่อนไหลเป็นวัฏจักรเช่นนี้เรื่อยไป ทำให้อนุภาคของวัสดุที่มีขนาดลดลง เนื่องจากถูกกระทบด้วยลูกบด ถูกขัดสีระหว่างลูกบด และระหว่างลูกบดกับผนังของหม้อบด ในขณะที่พฤติกรรมต่าง ๆ เหล่านี้สามารถช่วยทำให้ขนาดของอนุภาคลดลง การเกิดสิ่งเจือปนก็อาจจะมีขึ้นในขั้นตอนเหล่านี้เช่นกันไม่ว่าจะเป็นชิ้นส่วนของลูกบด หรือผนังของหม้อบดที่สึกกร่อนหลุดปะปนเข้ามาด้วย



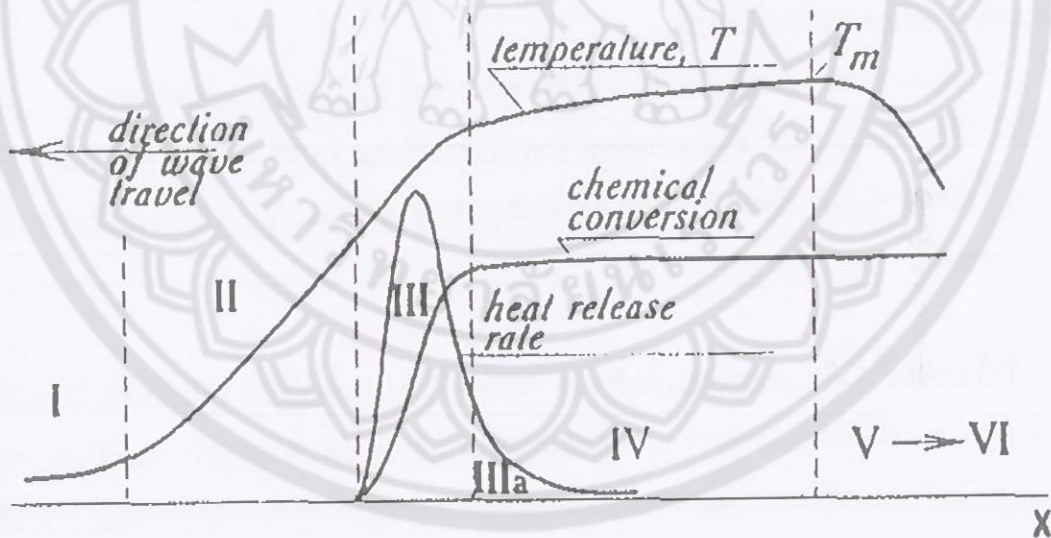
ภาพ 2.5 (a) ภาพตัดขวางแสดงองค์ประกอบหลักของการบดย่อยด้วยลูกบอล (ball-milling)

(b) แสดงลักษณะพฤติกรรมการบดย่อยแบบไล่เลียงกัน (cascading)

2.4 การเตรียมเซรามิกด้วยวิธีการเผาไหม้

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

กระบวนการเผาไหม้มีการใช้งานกันอย่างกว้างขวาง สำหรับวัสดุขั้นสูงและกระบวนการผลิตเพื่อการประหยัดพลังงาน ในปัจจุบันการควบคุมความเร็วของการจุดระเบิด อุณหภูมิ สัดส่วน และโครงสร้างของผลผลิตทำได้โดยการประยุกต์แนวคิดแผนใหม่ของทฤษฎีการเผาไหม้และโครงสร้างจุลผลศาสตร์มหันภาค ของปฏิกิริยาเคมี ซึ่งสามารถอธิบายกระบวนการทั่วไปของการเผาไหม้ ได้ดังภาพ 2.6



ภาพ 2.6 การเปลี่ยนแปลงของกระบวนการการเผาไหม้

ช่วงที่หนึ่ง เป็นช่วงเริ่มต้นของปฏิกิริยา ช่วงที่สอง เป็นช่วงก่อนที่จะเกิดปฏิกิริยา ซึ่งช่วงนี้จะยังไม่มีปฏิกิริยาเกิดขึ้น แต่จะมีการถ่ายเทความร้อนเพิ่มมากขึ้น ช่วงที่สาม เป็นช่วงที่มีความสำคัญต่อโครงสร้างของวัสดุ โดยจะมีการปลดปล่อยพลังงานความร้อนออกมาเมื่อเกิดการจุดระเบิด และความร้อนที่

ปลดปล่อยออกมานี้จะแพร่ไปสู่ช่วงต้นของช่วงที่สี่ คือ ช่วงการเปลี่ยนแปลงทางเคมี (chemical conversion) ส่วนที่กว้างที่สุดของช่วงนี้ คือ ส่วนที่มีการเปลี่ยนแปลงเฟสและโครงสร้างของวัสดุ ซึ่งขั้นตอนนี้จะเป็นตัวกำหนดโครงสร้างสุดท้ายและมีบทบาทสำคัญต่อสมบัติของวัสดุ ในช่วงที่ห้าของกระบวนการ เป็นช่วงที่วัสดุเกิดการเย็นตัว และในช่วงนี้อาจมีผลกระทบต่อโครงสร้างของวัสดุ ถ้าการเย็นตัวเกิดขึ้นอย่างช้าๆจะทำให้ได้โครงสร้างของวัสดุที่สมดุล ดังนั้นในกระบวนการเผาไหม้ อัตราการให้ความร้อนจะเป็นตัวกำหนดรูปแบบของการปลดปล่อยความร้อนและถ่ายเทความร้อนไปสู่ช่วงการเปลี่ยนแปลงทางเคมี ส่วนคุณลักษณะของวัสดุที่ได้จะขึ้นอยู่กับเฟส โครงสร้าง เนื้อไอ และอัตราการเย็นตัวของวัสดุ

2.5 เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-Ray Diffractometer)

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

รังสีเอกซ์ เป็นคลื่นแม่เหล็กแม่เหล็กไฟฟ้าซึ่งมีอำนาจการทะลุทะลวงสูง มีความยาวคลื่นสั้นอยู่ในช่วงระหว่าง 0.1–100 อังสตรอม การเกิดอันตรกิริยาของรังสีเอกซ์กับสสารนั้นก่อให้เกิดปรากฏการณ์ต่าง ๆ โดยปรากฏการณ์ดังกล่าวล้วนเป็นลักษณะเฉพาะของสารแต่ละชนิด ซึ่งหลักการดังกล่าวเหล่านี้เราจึงสามารถนำมาใช้วิเคราะห์สารได้ดังนี้

1. ใช้วิเคราะห์หาองค์ประกอบของธาตุต่าง ๆ ในสารทั้งในเชิงปริมาณและคุณภาพ
2. ใช้ศึกษาหาโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ ซึ่งสามารถให้ข้อมูลเกี่ยวกับการเกิดพันธะเคมี
3. ใช้ศึกษาเกี่ยวกับโครงสร้างผลึก หรือโมเลกุลของสารด้วยการใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์

รังสีเอกซ์มีทั้งที่เกิดเองตามธรรมชาติจากการสลายตัวของนิวเคลียสธาตุกัมมันตรังสีและที่มนุษย์ผลิตขึ้นจากกลไกทางอิเล็กทรอนิกส์ กล่าวคือ เมื่ออะตอมได้รับการกระตุ้นด้วยอิเล็กตรอนที่มีพลังงานสูงวิ่งชนอะตอม ทำให้เกิดอันตรกิริยา ระดับพลังงานของอิเล็กตรอนชั้นวงโคจรต่าง ๆ ของอะตอมมีค่าสูงขึ้นเกิดภาวะเข้าสู่ปกติ โดยมวลของอะตอมไม่เปลี่ยนแปลงปรากฏการณ์ดังกล่าวเป็นกระบวนการปลดปล่อยพลังงานส่วนเกิน ในรูปคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าหรือโฟตอนออกมาในลักษณะพัลส์ (pulse) จากอะตอมทุกครั้งที่ได้รับการกระตุ้น คลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่ปลดปล่อยออกมาเรียกว่า "รังสีเอกซ์" ซึ่งแบ่งได้ 2 ชนิด ตามกระบวนการของการปลดปล่อยพลังงานส่วนเกินจากอะตอมบริเวณชั้นโคจรอิเล็กตรอน คือ

รังสีเอกซ์เฉพาะตัว มีลักษณะเป็นรังสีเอกซ์ที่มีพลังงานเดียว (monochromatic X-ray) เพราะเกิดจากการลดระดับพลังงานที่แน่นอน ปรากฏการณ์ของการเกิดรังสีเอกซ์ชนิดนี้เกิดขึ้นเมื่ออิเล็กตรอนหรือ

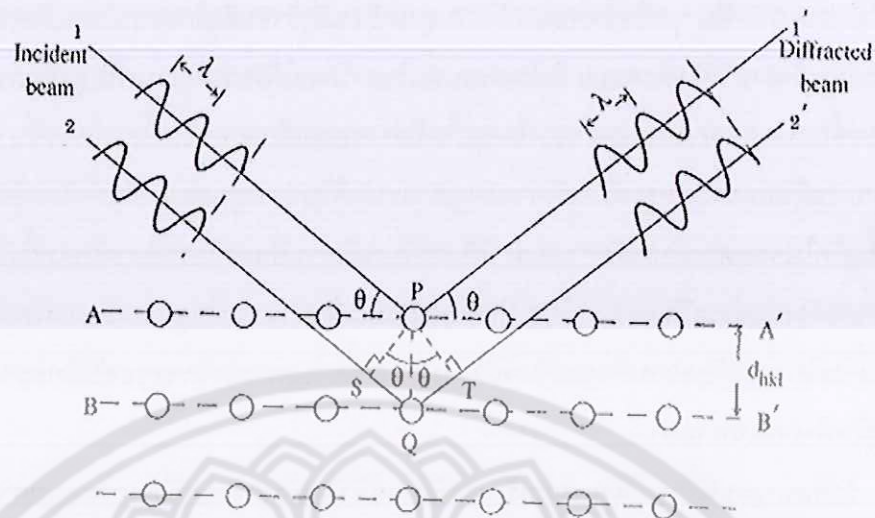
อนุภาคที่มีประจุชนิดอื่น ๆ หรือโฟตอนพลังงานสูงเคลื่อนที่เข้าชนอิเล็กตรอนในวงโคจรชั้นในของอะตอม แล้วถ่ายโอนพลังงานให้อิเล็กตรอน อิเล็กตรอนชั้นในวงโคจรได้รับพลังงานเพิ่มสูงขึ้นกว่าพลังงานยึดเหนี่ยวของชั้นวงโคจร ทำให้หลุดจากวงโคจรเกิดที่ว่างของอิเล็กตรอนในชั้นวงโคจรชั้นใน ทำให้อะตอมอยู่ในภาวะที่ถูกระตุ้นและจะลดระดับพลังงานลงสู่ภาวะปกติในช่วงระยะเวลาอันสั้นโดยอิเล็กตรอนของวงโคจรในชั้นถัดไปจะลดระดับพลังงานลงมาให้เท่ากับพลังงานยึดเหนี่ยวของวงโคจรชั้นในด้วยการปลดปล่อยพลังงานส่วนเกินออกมาในรูปรังสีเอกซ์ แล้วเข้ามาแทนที่ช่องว่างของวงโคจรชั้นใน พลังงานส่วนเกินนี้จะมีค่าเท่ากับความต่างระดับพลังงานยึดเหนี่ยวเฉพาะวงโคจรของอิเล็กตรอน และชนิดของธาตุนั้น ๆ จึงมีพลังงานเฉพาะค่า

รังสีแบบต่อเนื่อง มีลักษณะเป็นรังสีเอกซ์ที่มีพลังงานต่อเนื่องกระจายจากค่าต่ำสุดถึงสูงสุด ปรัชญาการเกิดรังสีเอกซ์ต่อเนื่องเกิดจากอิเล็กตรอนพลังงานสูงเคลื่อนเข้าสู่สนามคูลอมบ์ (coulomb field) บริเวณใกล้นิวเคลียส ความหนาแน่นของสนามไฟฟ้าสถิตย์บริเวณดังกล่าวทำให้อิเล็กตรอนสูญเสียพลังงานอย่างรวดเร็วและปล่อยรังสีเอกซ์ออกมา

ก่อนที่อิเล็กตรอนปฐมภูมิจะทำอันตรกิริยากับสนามไฟฟ้าบริเวณใกล้นิวเคลียสที่เกิดจากประจุของอะตอม อิเล็กตรอนจะสูญเสียพลังงานบางส่วน อันเนื่องจากการกระเจิงของอิเล็กตรอน ดังนั้นพลังงานของรังสีเอกซ์ที่เกิดขึ้น จึงมีค่ากระจายต่อเนื่องจากพลังงานต่ำสุดถึงสูงสุดของอิเล็กตรอนปฐมภูมิ ถ้าอิเล็กตรอนปฐมภูมิมีพลังงานสูงพอที่จะกระตุ้นให้อิเล็กตรอนในวงโคจรชั้นในของอะตอมหลุดออกได้ก็จะเกิดรังสีเอกซ์เฉพาะค่าปะปนซ้อนอยู่กับสเปกตรัมของรังสีเอกซ์ต่อเนื่องด้วยเสมอ

การปลดปล่อยรังสีเอกซ์ออกมาที่ความยาวคลื่นใด ๆ ขึ้นอยู่กับระดับพลังงานที่คายออกมา ซึ่งความยาวคลื่นที่สั้นที่สุดเกิดจากการที่อิเล็กตรอนคายพลังงานที่ได้รับมาทั้งหมดจากแหล่งกำเนิดโดยไม่ขึ้นกับชนิดของเป้าหมายที่ใช้

เมื่อรังสีเอกซ์ตกกระทบผิวหน้าของผลึกโดยทำมุม θ บางส่วนของรังสีเอกซ์จะเกิดการกระเจิงด้วยชั้นของอะตอมที่ผิวหน้า อีกส่วนหนึ่งของลำรังสีเอกซ์จะผ่านไปยังชั้นที่ 2 ของอะตอม ซึ่งบางส่วนของกระเจิงและส่วนที่เหลือก็จะผ่านเข้าไปยังชั้นที่ 3 ของอะตอมดังภาพ 2.7



ภาพ 2.7 แบบจำลองสำหรับการพิสูจน์กฎของแบรกก์

[วศ.แม่น อมรสิทธิ์ และคณะ.(2552).499.หลักการและเทคนิคการวิเคราะห์เชิงเครื่องมือ :การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์.บริษัท ชวนพิมพ์ 50 กาจัด]

ถ้าอะตอมในผลึกมีการจัดเรียงตัวอย่างไม่เป็นระเบียบและมีระยะห่างระหว่างอะตอมเท่า ๆ กันลำรังสีเอกซ์ที่ผ่านเข้าไปในแต่ละชั้นของอะตอมจะเกิดการเลี้ยวเบนเป็นลำขนานกัน สิ่งสำคัญในการเกิดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ขึ้นอยู่กับภาวะ 2 ประการ คือ

1. รังสีที่ตกกระทบ รังสีเลี้ยวเบน และเส้นตั้งฉากกับผิวหน้าจะต้องอยู่ในระนาบเดียวกัน
2. ระยะห่างระหว่างชั้นของอะตอมควรมีค่าใกล้เคียงกับความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์

เมื่อปี ค.ศ. 1912 แบรกก์ได้ยิงลำรังสีเอกซ์แคบ ๆ กระทบผิวหน้าผลึกเป็นมุม θ เพื่อให้เกิดการเลี้ยวเบนและการกระเจิงเมื่อเกิดอันตรกิริยากับอะตอม O, P และ R ถ้า

$$SQ + QT = n\lambda \quad (2.8)$$

เมื่อ n คือ จำนวนเต็ม รังสีที่กระเจิงจะอยู่ในเฟสที่ OCD ผลึกก็จะทำหน้าที่สะท้อนรังสีเอกซ์ จะเห็นว่า

$$SQ = QT = d \sin \theta \quad (2.9)$$

เมื่อ d คือ ระยะห่างระหว่างชั้นของผลึก เขียนสมการใหม่ได้ว่า

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (2.10)$$

เรียกสมการนี้ว่า สมการของแบรกก์ (Bragg's equation) ซึ่งมีประโยชน์มาก สำหรับการศึกษามีโครงสร้างเป็นระเบียบ เช่น สารที่มีโครงสร้างเป็นผลึกเดี่ยว (single crystal) และผลึกเชิงซ้อน (polycrystalline) เพราะในสารแต่ละชนิดจะมีรูปแบบการเรียงตัวของอะตอมเป็นลักษณะเฉพาะ เมื่อเราทราบถึงค่ามุมที่เกิดการเลี้ยวเบนไปของรังสีเอกซ์เมื่อชนกับอะตอมของสาร เราจะทราบถึงระยะห่างระหว่างแต่ละอะตอมของสารนั้นๆ จึงเป็นประโยชน์อย่างมากในการวิเคราะห์หาชนิดของสาร (qualitative analysis) รวมไปถึงสมบัติทางกายภาพของสารนั้น ๆ อีกด้วย

2.6 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope)

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

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดเป็นกล้องที่ใช้ศึกษาโครงสร้างหรือองค์ประกอบพื้นผิวของเซลล์เนื้อเยื่อและวัตถุได้ โดยทำให้องค์ประกอบต่าง ๆ ของเซลล์หรือวัตถุให้มีความเข้มของเงาแตกต่างกัน

หลักการเกิดภาพของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

อิเล็กตรอนปฐมภูมิ (primary electron) จากแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน (electron gun) จะถูกเร่งด้วยศักย์ไฟฟ้าสูง (1,000 ถึง 3,000 อิเล็กตรอนโวลท์ หรือมากกว่า) ที่สามารถปรับค่าได้ จากนั้นจึงถูกดึงดูดลงสู่เบื้องล่างโดยแผ่นอานอด (anode plate) ภายใต้ภาวะความดันสุญญากาศ 10^{-5} – 10^{-7} ทอร์ และมีชุดคอนเดนเซอร์เลนส์ที่จะปรับลำอิเล็กตรอน (electron beam) ให้มีขนาดเล็กลงเพื่อเป็นการเพิ่มความเข้มของลำอิเล็กตรอน จากนั้นลำอิเล็กตรอนจะวิ่งลงสู่เบื้องล่างผ่านเลนส์วัตถุ ซึ่งทำหน้าที่ในการปรับลำอิเล็กตรอนปฐมภูมิให้มีจุดโฟกัสบนผิวตัวอย่างพอดี และลำอิเล็กตรอนที่ตกกระทบผิววัตถุ หรือตัวอย่างจะมีขนาดในช่วง 5 ถึง 200 นาโนเมตร โดยมีชุดขดลวดควบคุมการส่องกราด (scan coil) ของลำอิเล็กตรอน

ทำหน้าที่ในการควบคุมทิศทางการเคลื่อนที่ของลำอิเล็กตรอนบนผิวตัวอย่าง ซึ่งผู้ใช้สามารถกำหนดได้โดยผ่านทางชุดควบคุม (control unit) ขณะที่ลำอิเล็กตรอนกระทบผิวตัวอย่างจะเกิดอันตรกิริยา (interaction) ระหว่างอิเล็กตรอนปฐมภูมิกับอะตอมธาตุในวัตถุหรือตัวอย่างและเกิดการถ่ายโอนพลังงานที่ชั้นความลึกจากพื้นผิวที่ระดับต่าง ๆ ทำให้เกิดการปลดปล่อยสัญญาณอิเล็กตรอน (electron signal) ชนิดต่าง ๆ ออกมา ซึ่งใช้ประโยชน์ในการศึกษาลักษณะผิวของตัวอย่างและวิเคราะห์ธาตุที่มีในตัวอย่างได้ตามลักษณะสัญญาณภาพที่ได้จากสัญญาณอิเล็กตรอนชนิดต่าง ๆ ที่เกิดขึ้น คือ

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

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

2.7 การหาความหนาแน่น (Density)

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

การหาค่าความหนาแน่นของชิ้นงานนั้นอาศัยหลักการของอาร์คิมิดีสที่กล่าวไว้ว่า "เมื่อจุ่มของแข็งลงในของเหลวจะมีแรงพยุงเกิดขึ้นบนของแข็งนั้น โดยแรงพยุงที่เกิดขึ้นจะมีค่าเท่ากับน้ำหนักของของเหลวที่ถูกแทนที่ด้วยปริมาตรของของแข็ง" วิธีการนี้ทำได้โดยการหาค่ามวลของวัตถุในอากาศและขณะที่จุ่มอยู่ในน้ำ

$$\text{ความหนาแน่น } \rho = \frac{W_a}{W_a - W_f} \cdot \rho_f \quad (2.11)$$

เมื่อ ρ คือค่าความหนาแน่นของชิ้นงาน มีหน่วยเป็นกรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร

ρ_f คือ ค่าความหนาแน่นของของเหลว มีหน่วยเป็นกรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร

W_a คือ น้ำหนักแห้งของชิ้นงาน มีหน่วยเป็นกรัม

W_f คือ น้ำหนักแห้งของชิ้นงานในของเหลว มีหน่วยเป็นกรัม

สำหรับการหาความหนาแน่นสัมพัทธ์ (relative density : ρ_r) นั้นสามารถคำนวณหาได้ตามสมการที่ (2.12)

$$\rho_r(\%) = \left(\frac{\rho_b}{\rho_{th}} \right) \times 100 \quad (2.12)$$

เมื่อ ρ_r คือ ค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ มีหน่วยเป็นเปอร์เซ็นต์

ρ_b คือ ค่าความหนาแน่นของชิ้นงาน มีหน่วยเป็นกรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร

ρ_{th} คือ ค่าความหนาแน่นในทฤษฎีของสาร มีหน่วยเป็นกรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร

2.8 ค่าความหดตัว (shrinkage) ของสารตัวอย่าง

ค่าความหดตัวในแนวเชิงเส้นตามแนวเส้นผ่านศูนย์กลางชิ้นงานหลังจากการเผาซินเตอร์โดยใช้สมการที่ (2.13)

$$A = \frac{\Phi_i - \Phi_f}{\Phi_i} \times 100\% \quad (2.13)$$

เมื่อ A คือ ค่าความหดตัวตามแนวเส้นผ่านศูนย์กลาง
 Φ_i คือ ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยก่อนการเผาซินเตอร์
 Φ_f คือ ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยหลังการเผาซินเตอร์

2.9 การซินเตอร์

การซินเตอร์แบบสถานะของแข็ง

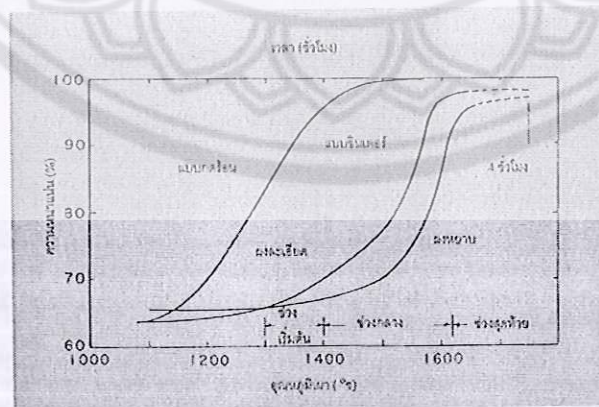
การซินเตอร์ (sintering) คือการระบวนการทางความร้อนที่ทำให้อนุภาคเกิดการสร้างพันธะกันอย่างสมดุล โดยมีโครงสร้างหลักเป็นของแข็งที่พัฒนามาจากการเคลื่อนย้ายมวลลักษณะต่าง ๆ ที่มักจะเกิดขึ้นในระดับของอะตอม การเกิดพันธะเชื่อมต่อกันดังกล่าวทำให้ระบบมีความแข็งแรงสูงขึ้นและมีพลังงานลดลง นอกจากนี้ยังอาจจะกล่าวได้ว่าการซินเตอร์นั้นหมายถึงการกำจัดรูพรุนที่อยู่ระหว่างอนุภาคผงเริ่มต้น โดยอาศัยการหดตัวขององค์ประกอบที่เชื่อมอยู่ติดกันแล้วเกิดการเติบโตไปด้วยกัน โดยมีการสร้างพันธะที่แข็งแรงระหว่างอนุภาคที่อยู่ติดกันขึ้นมาทุกชั้นตอนที่อยู่ระหว่างการเปลี่ยนสภาพชิ้นงานที่ผ่านการอัดขึ้นรูป ไปเป็นโครงสร้างจุลภาคที่ประกอบด้วยการยึดเกาะกันของเกรนต่าง ๆ ล้วนแต่เป็นส่วนหนึ่งของขั้นตอนการซินเตอร์ทั้งสิ้น

แรงขับเคลื่อนสำหรับการซินเตอร์นั้นได้มาจากการลดพื้นที่ผิวและพลังงานของพื้นผิวด้วยการใช้ของแข็งที่เชื่อมยึดกันโดยมีพลังงานขอบเกรนแบบของแข็ง-ของแข็ง (γ_{gb}) ที่ค่อนข้างต่ำเข้าไปแทนที่กลุ่มอนุภาคผงที่ยึดกันอยู่อย่างหลวม ๆ ซึ่งจะมีพลังงานพื้นผิวแบบของแข็ง-ไอ (γ_{sv}) ที่สูงมาก ด้วยเหตุนี้เอง การผลิตเซรามิกส่วนใหญ่จึงนิยมเลือกใช้อนุภาคผงตั้งต้นที่มีขนาดอนุภาคเล็ก เนื่องจากอนุภาคผงที่มีขนาดยิ่งเล็กลงเท่าไรก็จะมีพื้นที่ผิวมากขึ้นเท่านั้น จึงทำให้ระบบมีแรงขับเคลื่อนสำหรับการซินเตอร์ที่สูงขึ้นตามไปด้วย ทำให้ชิ้นงานสามารถเกิดการแน่นตัวได้ดี จึงมีความหนาแน่นสูง หรือทำให้สามารถใช้อุณหภูมิในการเผาที่ต่ำลงได้

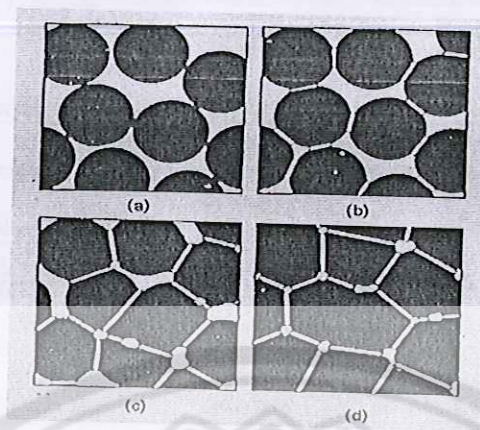
การหดตัวของชิ้นงานเซรามิกขณะที่ทำการซินเตอร์สามารถตรวจสอบได้จากการวัดขนาดหรือหาค่าความหนาแน่นของชิ้นงานขณะที่มีการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิ และเวลาในการเผา ดังเช่น ตัวอย่าง

ของพฤติกรรมการซินเตอร์แบบสถานะของแข็ง (solid-state sintering) ทั่ว ๆ ไป ที่แสดงดังภาพ 2.8 ซึ่งประกอบไปด้วย 3 ขั้นตอนหลักที่มีความคาบเกี่ยวต่อเนื่องกันอยู่คือ

1. การซินเตอร์ช่วงเริ่มต้น (initial sintering) จะเกี่ยวข้องกับการจัดเรียงตัวกันใหม่อีกครั้งหนึ่งของอนุภาคผงภายในชิ้นงานและการเกิดพันธะที่แข็งแรง หรือคอ (neck) ขึ้นมาที่บริเวณจุดสัมผัสระหว่างอนุภาคผง ความหนาแน่นสัมพัทธ์ของชิ้นงานในช่วงนี้อาจจะเพิ่มขึ้นจาก 0.5 ไปถึง 0.6 ได้ ส่วนใหญ่ก็เนื่องมาจากการที่อนุภาคผงมีการแตกตัวกันมากยิ่งขึ้นนั่นเอง (ภาพ 2.9 (b))
2. การซินเตอร์ช่วงกลาง (intermediate sintering) เป็นช่วงที่ขนาดของคอเริ่มโตขึ้นและปริมาณของความพรุนในชิ้นงานจะเริ่มลดลงอย่างรวดเร็ว เนื่องจากอนุภาคเริ่มเข้ามาใกล้ชิดติดกันมากยิ่งขึ้น ทำให้ชิ้นงานเกิดการหดตัวลงอย่างชัดเจน เริ่มมีเกรนและขอบเกรนเกิดขึ้นพร้อมๆ กับการเคลื่อนที่ของสิ่งเหล่านี้ ทำให้เกิดการเติบโตของเกรนบางเกรนขึ้น ขั้นตอนนี้จะดำเนินไปเรื่อย ๆ อย่างต่อเนื่องในขณะที่ช่องว่างของรูพรุนจะเริ่มเกิดการเชื่อมต่อกัน (พวงรูพรุนเปิด) และจะสิ้นสุดพฤติกรรมนี้ในทันทีเมื่อรูพรุนเกิดการแยกตัวหลุดออกไปอยู่ต่างหาก (พวงรูพรุนปิด) การหดตัวของชิ้นงานจะเกิดขึ้นมากที่สุดในการซินเตอร์ช่วงกลางนี้ และอาจจะทำให้ความหนาแน่นสัมพัทธ์ของชิ้นงานมีค่าสูงถึงประมาณ 0.9 ได้ (ภาพ 2.9 (c))
3. การซินเตอร์ช่วงสุดท้าย (final stage sintering) เป็นช่วงที่รูพรุนในชิ้นงานเริ่มปิดตัวเองลงและค่อย ๆ ถูกกำจัดให้หมดไปจากชิ้นงานอย่างช้า ๆ โดยอาศัยกลไกการแพร่ของอากาศจากรูพรุนออกมาตามแนวของขอบเกรน แล้วหลุดออกไปจากผิวของชิ้นงาน ซึ่งจะทำให้ชิ้นงานเกิดการแน่นตัวเพิ่มขึ้นจากเดิมอีกเพียงเล็กน้อย ขนาดของเกรนจะเพิ่มขึ้นในการซินเตอร์ช่วงสุดท้ายนี้ (ภาพ 2.9 (d))



ภาพ 2.8 แสดงพฤติกรรมการซินเตอร์แบบสถานะของแข็งทั่ว ๆ ไป ในรูปของความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกับอุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในการเผา



ภาพ 2.9 แสดงพัฒนาการของโครงสร้างจุลภาคที่เกิดจากการซินเตอร์แบบสถานะของแข็ง
 (a) อนุภาคคงยึดกันอยู่แบบหลวมๆ หลังการอัดขึ้นรูป (b) การซินเตอร์ช่วงเริ่มต้น
 (c) การซินเตอร์ช่วงกลาง และ (d) การซินเตอร์ช่วงสุดท้าย

การซินเตอร์แบบมีเฟสของเหลว

การซินเตอร์แบบมีเฟสของเหลว (liquid phase sintering) เป็นกระบวนการเผาซินเตอร์ที่มีองค์ประกอบหนึ่งของวัสดุเกิดการหลอมเหลวขึ้นจนกลายเป็นของเหลวในระหว่างที่มีการซินเตอร์ ซึ่งเป็นกระบวนการอันหนึ่งที่นิยมใช้ในการผลิตเซรามิก ด้วยการใช้อุณหภูมิเผาซินเตอร์ที่ต่ำลง เนื่องจากโดยปกติแล้ววัสดุพวกเซรามิกส่วนใหญ่จะมีจุดหลอมเหลวที่สูงมากบางชนิดอาจสูงถึงประมาณ 3000 องศาเซลเซียส ทำให้ต้องมีการใช้พลังงานที่สูงมากในการเผาซินเตอร์ผลิตภัณฑ์เหล่านี้และมีเตาไฟอยู่ไม่กี่ประเภทที่สามารถใช้งานภายใต้เงื่อนไขนี้ได้ นอกจากนี้ นี่ยังเป็นการเลี่ยงต่อการเกิดปัญหาเรื่องปฏิกิริยาระหว่างสารในภาชนะที่หลอมตัว กับภาชนะเองได้ง่ายอีกด้วย ดังนั้นจึงมีการพัฒนาเทคนิคการผลิตเซรามิกเหล่านี้ที่อุณหภูมิต่ำลงด้วยการใช้สารช่วยหลอมหรือฟลักซ์ (fluxes) ซึ่งเป็นอนุภาคผงที่เติมลงไปเพื่อทำหน้าที่ช่วยให้ชิ้นงานเกิดการหลอมเหลวที่ต่ำกว่าสารองค์ประกอบหลักของผลิตภัณฑ์มาก จึงเกิดเป็นเฟสที่เป็นของเหลวให้เคลื่อนย้ายที่ในระหว่างการซินเตอร์ได้รวดเร็วยิ่งขึ้น

กระบวนการซินเตอร์แบบมีเฟสของเหลวมีอยู่สองระบบคือ

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

กระบวนการขึ้นเตอรืที่มีเฟสของเหลวประกอบด้วย 4 ระยะหลักดังนี้

1. ระยะที่อนุภาคมีการจัดเรียงตัวกันใหม่ (particle rearrangement stage) หลังจากที่มีการหลอมเหลวเกิดขึ้นอนุภาคของแข็งจะถูกแรงดันรูเล็กจากของเหลวดึงเข้าหากัน ทำให้ชิ้นงานเกิดการหดตัวอย่างรวดเร็ว และมีการกำจัดฟรอนออกไปจากชิ้นงาน
2. ระยะที่อนุภาคมีการแยกออกจากกันแล้วเกิดการตกตะกอนซ้ำ (dissolution reprecipitation stage) มีหลายกรณีที่อนุภาคของแข็งสามารถละลายในเฟสที่เป็นของเหลวได้ในระดับหนึ่ง ซึ่งความโค้งของอนุภาคของแข็งและความดัน ณ จุดสัมผัสระหว่างอนุภาคของแข็งจะช่วยทำให้เกิดมีการแยกออกจากกันของอนุภาคได้ เมื่อเกิดการละลายขึ้น ตัวถูกละลายจะแพร่เข้าสู่จุดที่มีความโค้งตรงกันข้ามภายในโครงสร้างจุลภาค และเกิดการตกตะกอนจนทำให้เกรนบริเวณดังกล่าวมีขนาดโตขึ้นซึ่งตัวที่ตกตะกอนอาจจะไม่ได้เป็นตัวเดียวกันกับอนุภาคของแข็งเริ่มต้นก็ได้แต่อาจจะเป็นตัวใหม่ที่มีองค์ประกอบของทั้งที่ได้จากเฟสที่เป็นของแข็งและที่เป็นของเหลวอยู่รวมกัน ซึ่งการตกตะกอนในลักษณะดังกล่าวนี้จะทำให้ปริมาณเฟสของเหลวที่เกิดขึ้นในระบบลดลงขณะที่มีการตกตะกอน
3. ระยะที่ของเหลวมีการสมานลักษณะ (liquid assimilation) ในบางกรณีของเหลวจะเข้าไปปะปนอยู่ร่วมกับเฟสที่เป็นของแข็งได้โดยตรงด้วยการเกิดปฏิกิริยาทางเคมีหรืออาจจะเข้าไปแทรกอยู่ด้วยแรงกล จนทำให้เกิดการเป็นของแข็งที่อยู่ในรูปของสารละลายของแข็งที่เกิดจากการดูดซับของเหลวหรือเกิดเฟสใหม่ที่ตกผลึกมาจากสารที่เกิดการหลอม
4. ระยะที่มีการเติบโตของเกรนในสถานะของแข็ง (solid state grain growth stage) เมื่อของเหลวถูกรีดออกมาจากอนุภาคที่อัดกันแน่น หรือมีการแพร่ซึมเข้าไปอยู่ภายในของแข็งจะทำให้เกิดมีขอบเกรนปรากฏขึ้นมา ซึ่งถ้าหากระบบยังมีการขึ้นเตอรือยู่ก็จะมีพฤติกรรมการเติบโตของเกรนเป็นขั้นตอนหลักที่คอยควบคุมพฤติกรรมของการขึ้นเตอรืต่อไป

บทที่ 3

วิธีดำเนินงานวิจัย

3.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

- 3.1.1 ไนโอเบียมออกไซด์ (Nb_2O_5) ความบริสุทธิ์ 99% (บริษัท Eleps)
- 3.1.2 โซเดียมคาร์บอเนต (Na_2CO_3) ความบริสุทธิ์ 99% (บริษัท Gmbh-de Haen)
- 3.1.3 โพแทสเซียมคาร์บอเนต (K_2CO_3) ความบริสุทธิ์ 99% (บริษัท Riedel-de haeh)
- 3.1.4 ไททาเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) ความบริสุทธิ์ 99% (บริษัท Sigma-Aidrich)
- 3.1.5 บิสมีทออกไซด์ (Bi_2O_3) ความบริสุทธิ์ 99% (บริษัท Qrec)
- 3.1.6 สารละลายเอทานอล (Ethanal absolute) ความบริสุทธิ์ 99.7%

3.2 อุปกรณ์ที่ใช้ในการเตรียมสาร

- 3.2.1 เครื่องชั่งสารแบบละเอียด satorius Ag GOTTINGEN type Fabr-Nr (ควบคุมการทำงานด้วยวงจรวจรอิเล็กทรอนิกส์) ใช้ชั่งมวลได้มากที่สุดไม่เกิน 310 กรัม โดยมีความละเอียดถึง 0.001 กรัม
- 3.2.2 ตู้อบสารยี่ห้อ memmert D06057 Model 100 อุณหภูมิที่สูงที่สุดในการอบ 200 องศาเซลเซียส
- 3.2.3 ครอบป้องกันไฟที่ใช้ผสมสาร ทำด้วยพอลิเมอร์ มีฝาปิดสนิท โดยมีเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 10 เซนติเมตร ความสูงประมาณ 10.7 เซนติเมตร
- 3.2.4 ลูกบด (ZrO_2) รูปทรงกลมที่มีเส้นผ่าศูนย์กลางประมาณ 5 มิลลิเมตร (จำนวน 200 ลูก)
- 3.2.5 แท่งแม่เหล็ก (magnetic stirrer) สำหรับกวนให้สารระเหยออก
- 3.2.6 ช้อนตักสาร
- 3.2.7 เครื่องผสมแบบบดย่อยแบบลูกบอล (Ball milling) มีลักษณะเป็นแกนเหล็ก 2 แกน วางตามแนวราบใช้มอเตอร์ประเภท single phase induction motor
- 3.2.8 ปีกเกอร์ขนาด 200, 500 และ 1000 ซีซี
- 3.2.9 แม่พิมพ์ (Punch and Die) ในการอัดสาร
- 3.2.10 ครกหยาบบดสารทำด้วย Agate
- 3.2.11 ถ้วย Alumina Crucible พร้อมฝาปิด
- 3.2.12 เตาให้ความร้อนสำหรับทำให้สารระเหย
- 3.2.13 กระดาษฟอยล์

3.2.14 เครื่องอัดไฮโดรลิก ใช้สำหรับขึ้นรูปสาร อัดด้วยแรงดันได้สูงสุด 1000 กิโลกรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร

3.2.15 เตาเผาสาร Eurotherm อุณหภูมิสูงที่สุดในการเผา 1200 องศาเซลเซียส

3.2.16 เครื่องกำเนิดรังสีเอ็กซ์ (X-rays diffractometer) รุ่น X'Pert ผลิตโดยบริษัท Philips ประเทศเนเธอร์แลนด์

3.2.17 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) รุ่น LEO 1455VP ผลิตโดยบริษัท JOEL ประเทศอังกฤษ

3.2.18 เครื่องวัดค่าไดอิเล็กทริก (Aligent LCR Meter)

3.3 วิธีการทดลองการเตรียมเซรามิกโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบต – บิสมาทโซเดียมไททานेट

3.3.1 คำนวณและชั่งสารตั้งต้น ตามอัตราส่วนโดยมวลที่ได้จากการคำนวณโดยวิธีการทางปริมาณสารสัมพันธ์

3.3.2 นำสารที่ชั่งมาผสมในกระป๋องพลาสติกที่มีลูกบิด (ZrO_2) รูปทรง กลมที่มีเส้นผ่าศูนย์กลางประมาณ 12.1 มิลลิเมตร ใช้จำนวน 300 เม็ด โดยเติมเอทานอลให้ท่วมสาร จากนั้นจึงนำกระป๋องพลาสติกวางบนเครื่องบดย่อยแบบลูกบอล เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

3.3.3 เมื่อครบ 24 ชั่วโมงแล้วเทสารลงบนตะแกรงลวดที่วางอยู่บนบีกเกอร์เพื่อล้างแยกของผสมออกจากเม็ดบด จากนั้นใส่แท่งแม่เหล็กลงไปและปิดฝาด้วยกระดาษฟอยล์โดยเจาะรูระบายความร้อนที่ด้านบน แล้วจึงนำไปตั้งบนเตาที่มีอุณหภูมิ 250-280 องศาเซลเซียส เพื่อให้เอทานอลระเหย

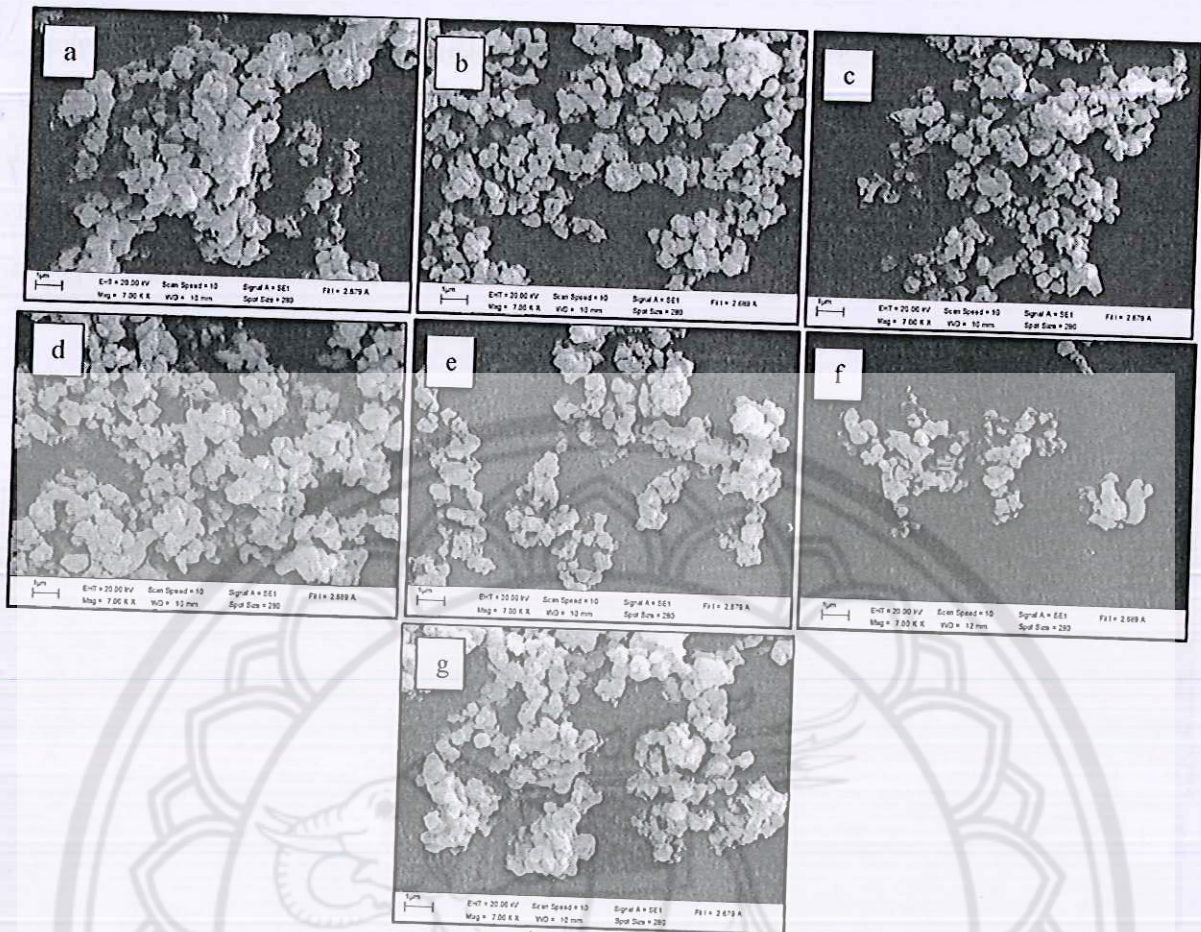
3.3.4 เมื่อเอทานอลระเหยออกหมดแล้วนำไปอบในตู้อบ โดยใช้อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง จากนั้นนำมาบดด้วยครกหยกเพื่อคัดขนาดของอนุภาคให้มีความสม่ำเสมอ

3.3.5 นำผงผสมมาบดผสมกับเชื้อเพลิงคือยูเรีย ในอัตราส่วน 1:2 จากนั้นนำสารมาคัดขนาดอีกครั้ง

3.3.6 นำสารที่คัดขนาดเรียบร้อยแล้วใส่ในถ้วยอลูมินา แล้วนำไปเผาแคลไซน์ 700 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ด้วยอัตราขึ้นลงของอุณหภูมิ 5 องศาเซลเซียสต่อนาที

3.3.7 นำผงผลึกโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบต-บิสมาทโซเดียมไททานेटที่ได้มาใส่ลงในกระป๋องพลาสติกที่มีลูกบิด (ZrO_2) แล้วเติมเอทานอลลงไปปริมาณ 200 มิลลิลิตร และตัวประสาน (binder) ลงไป 3 % โดยน้ำหนัก จากนั้นปิดฝาให้สนิทแล้วนำไปบดย่อยแบบลูกบอลเป็นเวลา 12 ชั่วโมง

3.3.8 เมื่อครบ 12 ชั่วโมงแล้วเทสารลงบนตะแกรงลวดที่วางอยู่บนบีกเกอร์เพื่อล้างแยกของผสมออกจากเม็ดบด จากนั้นใส่แท่งแม่เหล็กลงไปและปิดฝาด้วยกระดาษฟอยล์โดยเจาะรูระบายความร้อนที่ด้านบน แล้วนำไปตั้งบนเตาที่มีอุณหภูมิประมาณ 250-280 องศาเซลเซียส เพื่อให้เอทานอลระเหย



ภาพ 4.4 ขนาดอนุภาคเฉลี่ยของผงผลึก KNN-BNT ผสมโกลเด้น ที่อุณหภูมิเผาแคลไซน์ (a) 600, (b) 650, (c) 700, (d) 750, (e) 800, (f) 850 และ (g) 900 องศาเซลเซียส

ตาราง 1 เปอร์เซนต์เพอร์รอฟสไกต์ และขนาดอนุภาคเฉลี่ยของผงผลึกโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบต-บิสมาทโซเดียมไททานเต ผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ

ชื่อเพลิง	อุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ (°C)	เปอร์เซนต์เพอร์รอฟสไกต์	ขนาดอนุภาคเฉลี่ย (µm)
ยูเรีย	600	98.17	0.43
	650	98.81	0.79
	700	100	0.67
	750	100	0.75
	800	100	0.82
	850	100	0.84
	900	100	0.87
ไกลซีน	600	96.85	0.63
	650	94.21	0.44
	700	72.48	0.50
	750	90.64	0.71
	800	70.88	0.52
	850	95.02	0.38
	900	82.28	0.77

4.3 ผลการตรวจวิเคราะห์โครงสร้างผลึกและโครงสร้างจุลภาคของเซรามิกโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบต-บิสมาทโซเดียมไททานเต

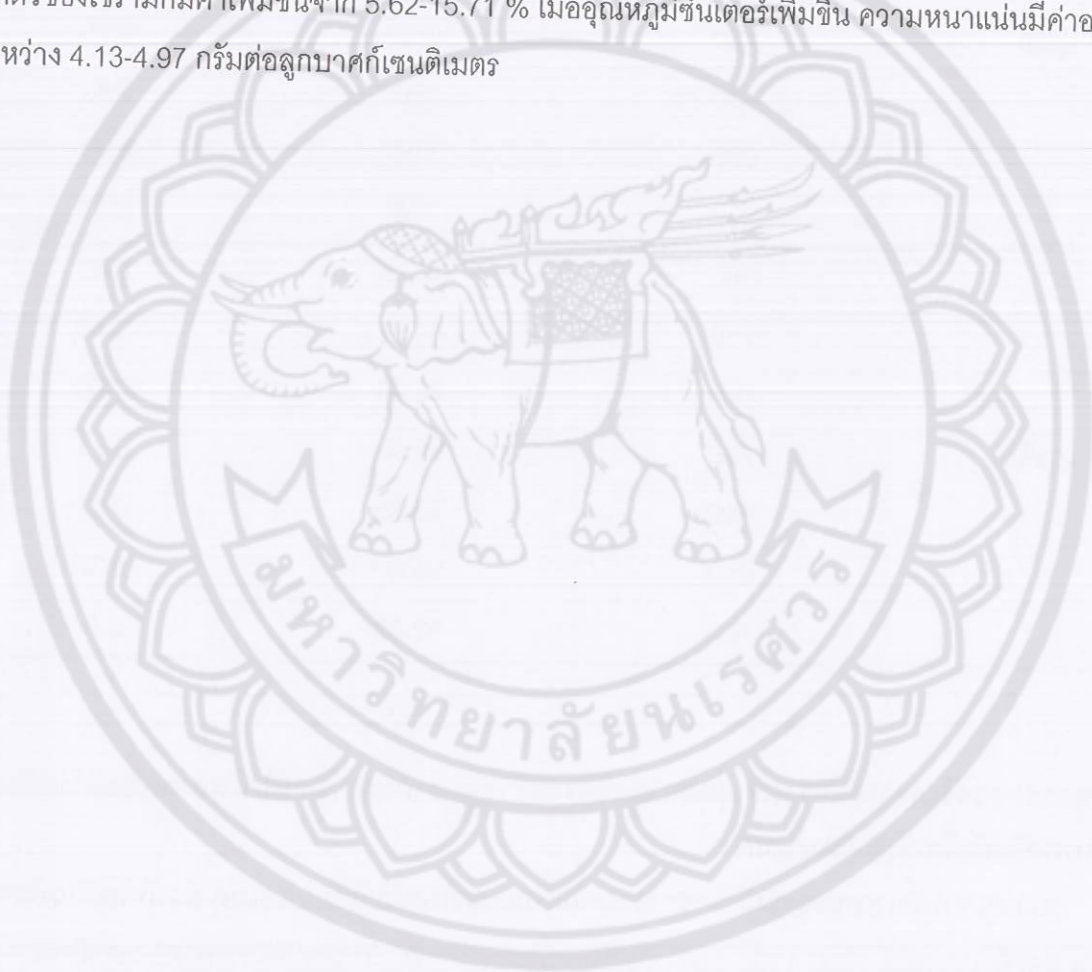
รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของเซรามิกโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบต-บิสมาทโซเดียมไททานเต ซินเตอร์ที่อุณหภูมิที่ 1000-1100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง แสดงดังภาพ 4.5 เซรามิกมีโครงสร้างแบบเตตระโกนอลเพอร์รอฟสไกต์บริสุทธิ์เมื่อซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 1075 องศาเซลเซียส ในขณะที่พบเฟสแปลกปลอมของสารตั้งต้น เมื่อซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1075 และ 1100 องศาเซลเซียสทั้งนี้อาจเกิดจากการระเหยของ Na_2O และ K_2O ที่อุณหภูมิสูง

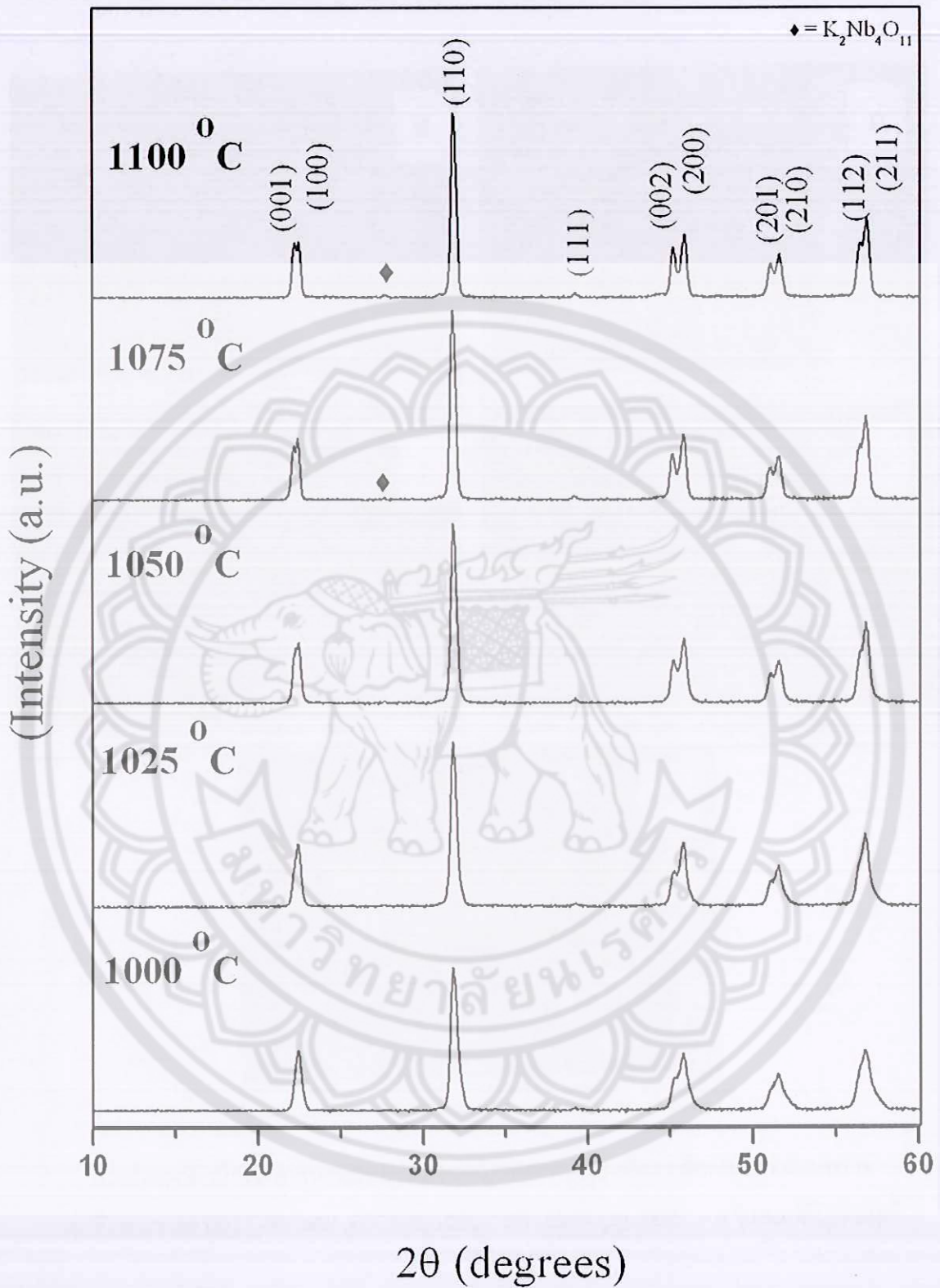
ภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดบริเวณผิวหน้าของเซรามิกโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบต-บิสมาทโซเดียมไททานเต แสดงดังภาพ 4.6 พบว่าเกรนมีลักษณะเป็นรูปสี่เหลี่ยม เมื่อซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่ำ (ภาพ 4.6 (ก) และ (ข)) พบรูพรุนเกิดขึ้นเป็นจำนวนมาก เมื่อเพิ่มอุณหภูมิซินเตอร์เป็น

1050 องศาเซลเซียส (ภาพ 4.6 (ค)) เซรามิกมีความพรุนลดลงอย่างเห็นได้ชัดและขนาดเกรนเฉลี่ยมีค่าเพิ่มขึ้นเล็กน้อย ที่อุณหภูมิซินเตอร์ 1075 องศาเซลเซียส (ภาพ 4.6 (ง)) เกรนที่มีขนาดเล็กเกิดการหลอมทำให้เกรนมีขนาดใหญ่ขึ้น เมื่ออุณหภูมิซินเตอร์เพิ่มจนถึง 1100 องศาเซลเซียส (ภาพ 4.6 (จ)) เกรนมีขนาดใหญ่ขึ้นอย่างเห็นได้ชัด เมื่อคำนวณหาขนาดเกรนเฉลี่ยของเซรามิกโดยวิธีเชิงเส้นพบว่า มีค่าเพิ่มขึ้นจาก 0.76-1.28 ไมโครเมตร เมื่ออุณหภูมิซินเตอร์เพิ่มจาก 1000-1100 องศาเซลเซียส

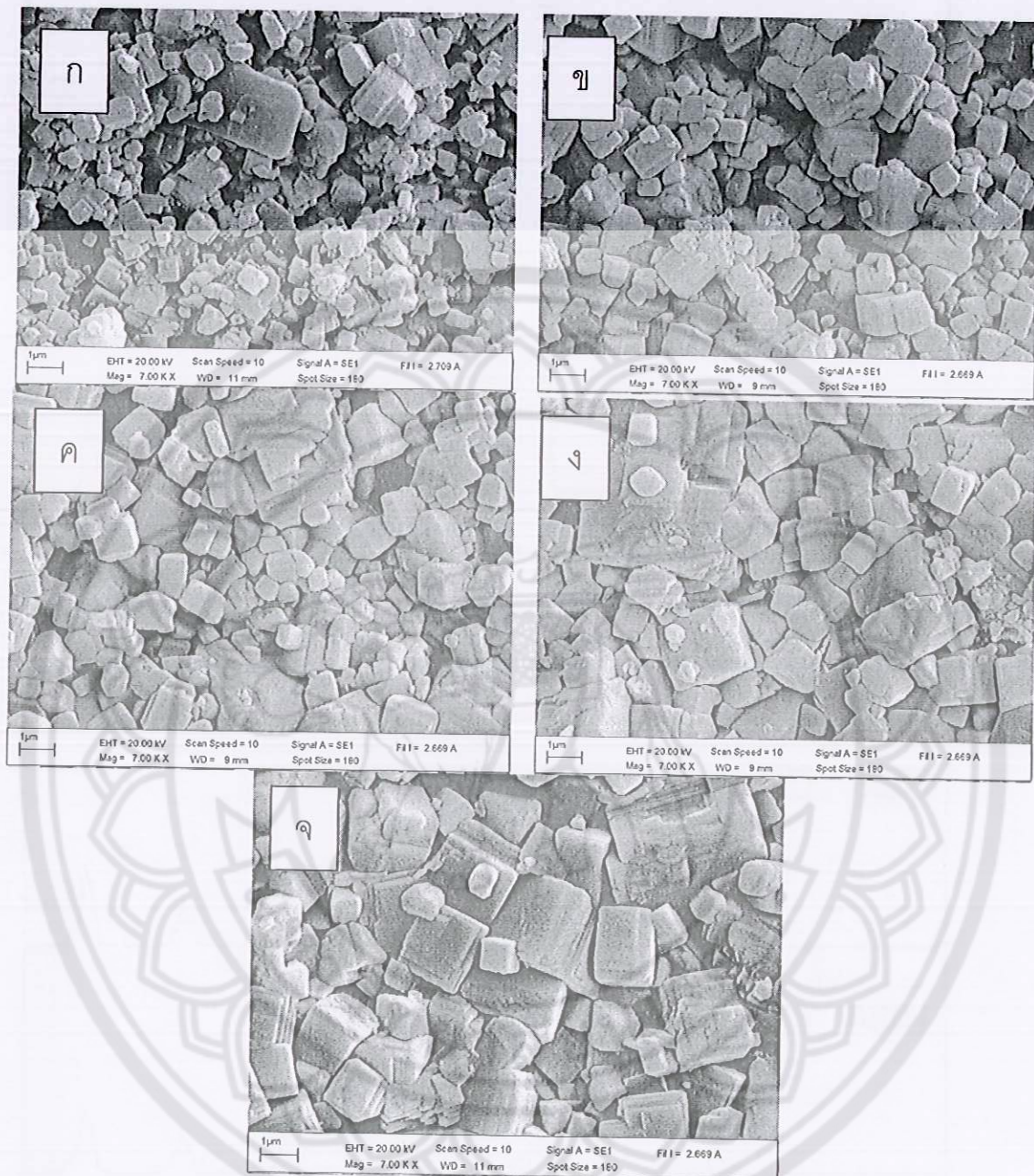
แสดงดังตาราง 4.2

ร้อยละความหดตัวเชิงเส้น ความหนาแน่นของเซรามิกโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบต-บิสมาทโซเดียมไททานेट ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1000-1100 องศาเซลเซียส แสดงดังตาราง 4.2 โดยร้อยละความหดตัวของเซรามิกมีค่าเพิ่มขึ้นจาก 5.62-15.71 % เมื่ออุณหภูมิซินเตอร์เพิ่มขึ้น ความหนาแน่นมีค่าอยู่ระหว่าง 4.13-4.97 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร





ภาพ 4.5 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของเซรามิก KNN-BNT ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1000-1100 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง



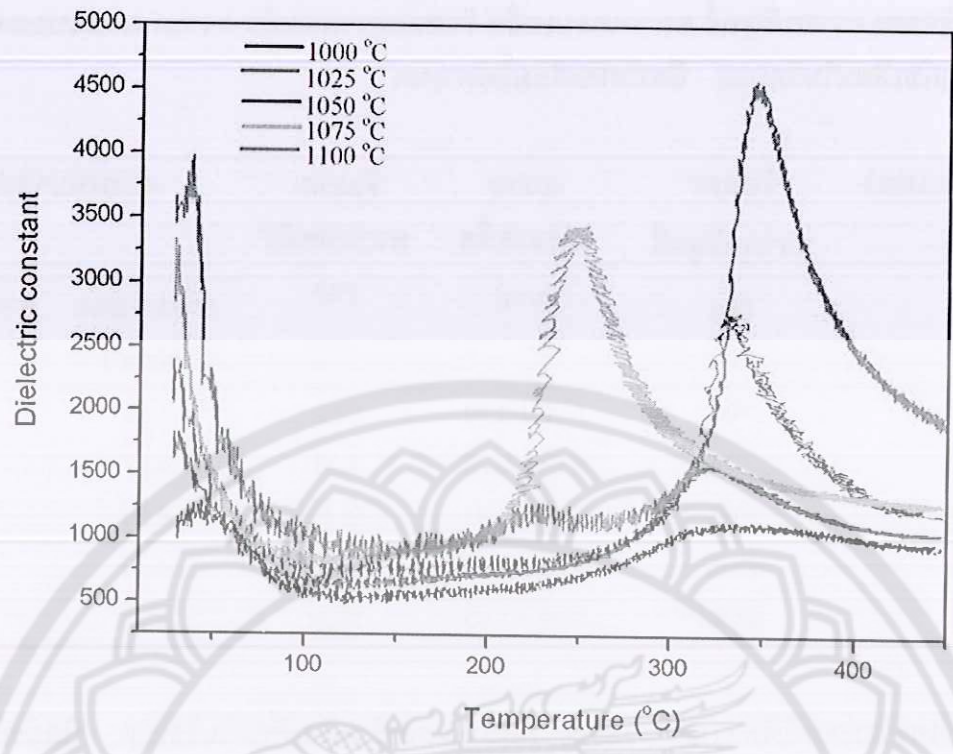
ภาพ 4.6 ภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดเซรามิก KNN-BNT ที่อุณหภูมิซินเตอร์ (ก) 1000, (ข) 1025, (ค) 1050, (ง) 1075, และ (จ) 1100 องศาเซลเซียส

ตาราง 4.2 ร้อยละความบริสุทธิ์ ขนาดเกรนเฉลี่ย ร้อยละความหดตัว ความหนาแน่นของเซรามิก โพลีเอทิลีนไโซเดียมไนโอเบต - บิสมัทไโซเดียมไททาเนต

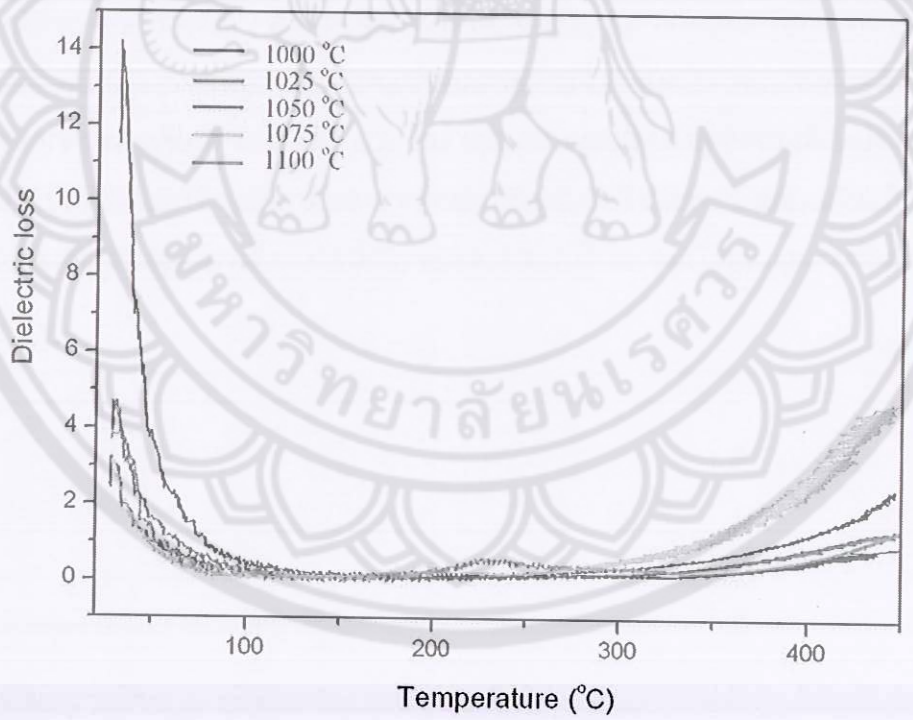
อุณหภูมิซินเตอร์ (°C)	ร้อยละ ความบริสุทธิ์ (%)	ขนาด เกรนเฉลี่ย (μm)	ร้อยละ ความหดตัว (%)	ความหนาแน่น	
				การทดลอง (g/cm^3)	ทางทฤษฎี (%)
1000	100	0.76 ± 3.49	5.62	4.60	
1025	100	0.77 ± 2.79	7.23	4.97	
1050	100	0.81 ± 2.93	10.93	4.25	
1075	98.07	1.18 ± 3.26	13.53	4.43	
1100	97.42	1.28 ± 1.93	15.71	4.13	

4.4 ผลการวิเคราะห์สมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิกโพลีเอทิลีนไโซเดียมไนโอเบต - บิสมัทไโซเดียมไททาเนต

ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกวัดที่ความถี่ 1 กิโลเฮิร์ตของเซรามิก โพลีเอทิลีนไโซเดียมไนโอเบต - บิสมัทไโซเดียมไททาเนต ซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่างๆ แสดงดังภาพ 4.3 พบว่า เส้นกราฟค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิประมาณ 200 และ 320 แสดงถึงการเปลี่ยนเฟสจากอโรธอมบิก เฟอร์โรอิเล็กทริกไปเป็นเทตระโกนอลเฟอร์โรอิเล็กทริก และจากเทตระโกนอลเฟอร์โรอิเล็กทริกไปเป็นคิวบิกเฟอร์โรอิเล็กทริก ตามลำดับ อุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสของเซรามิกมีค่ามากขึ้น เมื่ออุณหภูมิซินเตอร์เพิ่มมากขึ้น



(ก)



(ข)

ภาพ 4.7 (ก) ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก และ (ข) ค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก ของเซรามิกโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบต - บิสมาทโซเดียมไททานต

สรุปผลงานวิจัย

เตรียมผงผลึกโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบต-บิสมาทโซเดียมไททานเตต $[0.97(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3-0.03(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3 ; KNN-BNT]$ ด้วยวิธีการเผาไหม้ ที่ผสมยูเรียและไกลซีน ในสัดส่วนของสาร 1:2 โดยใช้อุณหภูมิในการแคลไซน์ 600, 650, 700, 750, 800, 850 และ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ศึกษาโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) พบว่าผงผลึก KNN-BNT มีโครงสร้างเป็นเฟสร่วมระหว่างออโรอิมบิคและเตตระโกนอล ผงผลึก KNN-BNT ที่ผสมกับยูเรียมีความบริสุทธิ์อยู่ที่ 700 องศาเซลเซียส ขณะที่อุณหภูมิต่ำกว่า 700 องศาเซลเซียสและผงผลึกของ KNN-BNT ที่ผสมกับไกลซีนยังเป็นโครงสร้างที่ไม่สมบูรณ์ เนื่องจากยังเกิดฟิสิกส์ส่วนเกินของสารตั้งต้นอยู่ ซึ่งอุณหภูมิแคลไซน์ของผงผลึกบริสุทธิ์ KNN-BNT ในการทดลองนี้ น้อยกว่าที่เตรียมด้วยวิธีผสมออกไซด์ ประมาณ 200 องศาเซลเซียส จากการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) พบว่าขนาดอนุภาคของผงผลึก KNN-BNT มีขนาดไม่สม่ำเสมอ เพราะอนุภาคมีการจับตัวกันเป็นก้อน โดยผงผลึกของ KNN-BNT ที่ผสมยูเรีย มีขนาดอยู่ระหว่าง 0.43 – 0.87 ไมโครเมตร และผงผลึก KNN-BNT ที่ผสมไกลซีน มีขนาดอยู่ระหว่าง 0.38 – 0.77 ไมโครเมตร

เตรียมเซรามิกโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบต-บิสมาทโซเดียมไททานเตต $[0.97(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3-0.03(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3 ; KNN-BNT]$ ด้วยวิธีการเผาไหม้ ที่ผสมยูเรียในสัดส่วนของสาร 1:2 โดยใช้อุณหภูมิในการแคลไซน์ 700 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง และอุณหภูมิซินเตอร์ที่ 1000-1100 องศาเซลเซียส เซรามิกมีโครงสร้างแบบเตตระโกนอลเพอรอฟสไกต์บริสุทธิ์ เมื่อซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 1075 องศาเซลเซียส ในขณะที่พบเฟสแปลกปลอมของ $K_2Nb_4O_{11}$ เมื่อซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1075 และ 1100 องศาเซลเซียสทั้งนี้อาจเกิดจากการระเหยของ Na_2O และ K_2O ที่อุณหภูมิสูง และจากการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคของเซรามิก KNN-BNT พบว่าเกรนมีลักษณะเป็นรูปสี่เหลี่ยม ขนาดเกรนเฉลี่ยมีขนาดเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิในการซินเตอร์สูงขึ้น พบรูพรุนเกิดขึ้นที่อุณหภูมิต่ำและค่อยๆ ลดลงเมื่ออุณหภูมิสูง ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกในทุกอุณหภูมิซินเตอร์แสดงพีค 2 พีคที่อุณหภูมิต่ำและอุณหภูมิสูงแสดงถึงการเปลี่ยนเฟสจากออโรอิมบิคเฟร์โรอิเล็กทริกไปเป็นเตตระโกนอลเฟร์โรอิเล็กทริก และจากเตตระโกนอลเฟร์โรอิเล็กทริกไปเป็นคิวบิกเฟร์โรอิเล็กทริก ตามลำดับ อุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสของเซรามิกมีค่ามากขึ้น เมื่ออุณหภูมิซินเตอร์เพิ่มมากขึ้น

บรรณานุกรม

- [1] R. Zuo, X. Fang, C. Ye, Phase structures and electric properties of new lead $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ - $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ ceramics, Appl. Phys. Lett. 90 (2007) 092904-92911-3.
- [2] P. Laoratanakul, R. Yimnirun, S. Wongsanmai, Formation and dielectric properties of bismuth sodium titanate – potassium sodium niobate ceramics, Current Applied Physics xxx (2011) 1-6.
- [3] G.A. Smolenskii, V.A. Isupob, A.I. Agranovskaya, N.N. Kainik, New ferroelectrics of Complex composition, IV, Sov. Phys. Solid State (Engl. Transl. 2 (11)(1961) 2651-2654.
- [4] S.T. Zhang, A.B. Koungga, E. Aulbach, Giant strain in lead-free piezoelectrics $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ - BaTiO_3 - $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ system, Appl. Phys. Lett. 91 (2007) 112906-112909.
- [5] B. Jaffe, W.R. Cook, H. Jaffe, Piezoelectric Ceramics, Academic Press, New York, 1971.
- [6] A.J. Moulson, J.M. Herbert, Electroceramics, Chapman & Hall, New York, 1990.
- [7] R.C. Buchanan, Ceramic Materials for Electronics, Marcel Dekker, New York, 1991.
- [8] G.H. Haertling, J. Am. Ceram. Soc. 82 (1999) 797.
- [9] T.R. Shrout, P. Papet, S. Kim, G.S. Lee, J. Am. Ceram. Soc. 73 (1990) 1862.
- [10] B.V. Hiremath, A.I. Kingon, J.V. Biggers, J. Am. Ceram. Soc. 66 (1983) 790.
- [11] สรินทร ลิ้มปนาท และ ศรีไฉล ขุนทอน. 2543. เครื่องมือวิจัยทางวัสดุศาสตร์ : ทฤษฎีและการทำงานเบื้องต้น. กรุงเทพฯ : สำนักพิมพ์จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.