

สัญญาเลขที่ R2557C063

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

การสังเคราะห์และสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิกเลดแมกนีเซียมไนโอเบต-เลดเซอร์โคเนต  
ที่เตรียมด้วยวิธีการเผาไหม้  
Synthesis and Electrical Properties of 0.65PMN-0.35PZ Ceramics Prepared  
via Combustion Technique



ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. อีระชัย บงการณ  
ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนเรศวร

สนับสนุนโดยกองทุนวิจัยมหาวิทยาลัยนเรศวร

## กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับการสนับสนุนงบประมาณจากกองทุนวิจัยมหาวิทยาลัยนเรศวร ผู้วิจัยและคณะขอขอบพระคุณ ณ โอกาสนี้

ขอขอบคุณเจ้าหน้าที่ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนเรศวรทุกท่านซึ่งอำนวยความสะดวกเกี่ยวกับอุปกรณ์เครื่องมือต่างๆ

ขอขอบคุณ Science Lab Center คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนเรศวร ที่สนับสนุนเครื่องมือและอุปกรณ์ในการทำวิจัย

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ธีระชัย บงการณ และคณะ



**หัวข้อวิจัย** การสังเคราะห์และสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิกเลดแมกนีเซียมไนโอเบต-เลดเซอร์โคเนตที่เตรียมด้วยวิธีการเผาไหม้

**นักวิจัย** ผศ.ดร.ธีระชัย บงการณ

#### บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ศึกษาผลของอุณหภูมิแคลไซน์ (700-1000 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง) และอุณหภูมิซินเตอร์ (1000-1300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง) ที่มีต่อโครงสร้างผลึก โครงสร้างจุลภาคและสมบัติทางไฟฟ้าของผงผลึกและเซรามิก  $0.65\text{PMN}-0.35\text{PZ}$  (PMT-PZ) ที่เตรียมด้วยวิธีการเผาไหม้ ใช้โกลจีนเป็นเชื้อเพลิง ศึกษาเงื่อนไขที่เหมาะสมในการแคลไซน์ด้วยการวิเคราะห์ผลต่างทางความร้อน (DTA) และการสูญเสียน้ำหนักด้วยความร้อน (TG) แล้วศึกษาโครงสร้างผลึก โครงสร้างจุลภาค สมบัติทางกายภาพและสมบัติทางไฟฟ้าของผงผลึกและเซรามิก โครงสร้างเฟสเพอรอฟสไกต์แบบชูดิควิกที่บริสุทธิ์ของผงผลึก PMN-PZ บริสุทธิ์ ได้จากตัวอย่างที่แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 850 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ผลการวิเคราะห์ด้วย XRD สอดคล้องกับผลที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วย DTA-TG ผงผลึก PMN-PZ มีลักษณะค่อนข้างกลม และขนาดเฉลี่ยของอนุภาคผงผลึก PMN-PZ มีค่าเพิ่มขึ้นจาก 0.16 ถึง 1.62 ไมโครเมตร เมื่ออุณหภูมิในการเผาแคลไซน์เพิ่มขึ้นจาก 700 ถึง 1000 องศาเซลเซียส เซรามิก PMN-PZ แสดงโครงสร้างแบบชูดิควิกที่บริสุทธิ์เมื่อซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 1200 องศาเซลเซียส และพบว่ามีเฟสแปลกปลอมของ  $\text{Pb}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  และ  $\text{MgO}$  เมื่อซินเตอร์ที่อุณหภูมิสูงกว่า 1200 องศาเซลเซียส เกรนของเซรามิก PMN-PZ มีลักษณะค่อนข้างกลม เมื่ออุณหภูมิซินเตอร์เพิ่มขึ้น ขนาดเกรนเฉลี่ยมีค่าเพิ่มขึ้นจาก 0.46 เป็น 2.36 ไมโครเมตร ค่าความหนาแน่น ค่าการหดตัวเชิงเส้น และค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิคูรีของเซรามิกมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิซินเตอร์เพิ่มขึ้นจนถึงอุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียส หลังจากนั้นค่าเหล่านี้มีค่าลดลง เซรามิก PMN-PZ ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง มีค่าความหนาแน่นสูงสุด ค่าการหดตัวเชิงเส้นสูงสุด และค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิคูรีสูงสุด โดยมีค่า  $7.76 \text{ g/cm}^3$  11.86% และ 20052 ตามลำดับ และมีค่า  $d_{33}$  เท่ากับ  $95 \text{ pC/N}$  ค่า  $P_r$ ,  $E_c$  และ  $R_{sq}$  (ใช้สนามไฟฟ้า 40 kV) เท่ากับ  $24.27 \text{ } \mu\text{C/cm}^2$   $3.49 \text{ kv/cm}$  และ 0.90 ตามลำดับ

**Research Topic: Synthesis and Electrical Properties of 0.65PMN-0.35PZ Ceramics  
Prepared via Combustion Technique**

**Researcher:** Assist. Prof. Dr.Theerachai Bongkarn

**ABSTRACT**

In this study, the effects of calcinations temperature (700-1000°C for 2 h) and sintering temperature (1000-1300°C for 2 h) on the phase formation, microstructure and electrical properties of the 0.65PMN-0.35PZ (PMT-PZ) ceramics were investigated. These ceramics were prepared by combustion technique. Glycine was used as fuel to reduce the reaction temperature. The differential thermal analysis (DTA) and the thermo gravimetric analysis (TG) were used to evaluate the optimum condition for calcination. The crystal structure, microstructure, density and electrical properties of the powders and ceramics were studied. The pure pseudo-cubic perovskite phase of PMN-PZ powders was obtained by the sample calcined at 850°C for 2 h. The XRD results corresponded with DTA-TG results investigation. The morphology of the PMN-PZ powders showed an almost-spherical shape and the average particle size increased from 0.16 to 1.62 μm when increased calcinations temperature from 700 to 1000°C. The PMN-PZ ceramics exhibited the pure pseudo-cubic perovskite phase in the sample sintered at the temperature lower than 1200°C. The second phases of Pb<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> and MgO were found in the samples sintered at the temperatures higher than 1200°C. The grain morphology of PMN-PZ ceramics exhibited an almost spherical morphology. When sintering increased, the average grain size increased from 0.46 to 2.36 μm. The density, linear shrinkage and maximum dielectric constant of PMN-PZ ceramics increased with increasing sintering temperatures up to 1200°C and then decreased. The sample sintered at 1200°C for 2 h obtained the highest density, highest linear shrinkage and highest dielectric constant at T<sub>c</sub> of 7.76 g/cm<sup>3</sup>, 11.86% and 20052, respectively. The d<sub>33</sub> was 95 pC/N and the P<sub>r</sub>, E<sub>c</sub>, and R<sub>sq</sub> (using electric field at 40 kV) were 24.27 μC/cm<sup>2</sup>, 3.49 kV/cm and 0.90, respectively.

## บทที่ 1

### บทนำ

#### ความเป็นมาของปัญหา

ปัจจุบันเทคโนโลยีด้านอิเล็กทรอนิกส์ได้มีการพัฒนาอย่างรวดเร็ว เพื่อรองรับกับความต้องการในการใช้งานของมนุษย์ในรูปแบบต่างๆ ดังนั้นจึงมีการคิดค้นอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ใหม่ๆ ออกมามากมาย ทำให้การศึกษาและพัฒนาวัสดุที่มีสมบัติทางไฟฟ้าที่ดีมีความจำเป็นอย่างมาก ต่อการผลิตอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ที่มีประสิทธิภาพสูง เซรามิกพีโซอิเล็กทริก 0.65PMN-0.35PZ เป็นวัสดุที่ได้รับความนิยมอย่างมากในการประยุกต์ใช้เป็นอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ [1-4] เนื่องจากมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูง มีค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกต่ำ และใช้อุณหภูมิซินเตอร์ต่ำ เหมาะกับการนำมาประยุกต์ใช้ เป็นตัวเก็บประจุที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (dielectric constant,  $\epsilon$ ) สูง นอกจากนี้ เซรามิกเหล่านี้ยังมีความสำคัญมาก เนื่องจากมีค่าสัมประสิทธิ์พีโซอิเล็กทริก ( $d_{33}$ ) สูง จึงมีความเหมาะสมในการนำมาประยุกต์ใช้เป็นระบบกลไฟฟ้าจุลภาค (Microelectromechanical System: MEMS) ในไมโครแอกชูเอเตอร์ ซึ่งใช้เป็นส่วนควบคุมการทำงานของหัวอ่าน (Read/Write Head) ในฮาร์ดดิสก์ไดรฟ์และยังสามารถนำมาใช้เป็นทรานสดิวเซอร์ (transducer) โซนาร์ (sonar) ตัวกรองสัญญาณ และเซนเซอร์ (sensor) [5-9] อย่างไรก็ตามการเตรียมเซรามิกพีโซอิเล็กทริกที่มี PMN เป็นส่วนประกอบหลัก ให้มีความบริสุทธิ์และมีความหนาแน่นสูงค่อนข้างยาก เนื่องจากมักพบเฟสแปลกปลอม (Pyrochlore) ปะปนกับเฟสของ PMN เสมอ จึงมีงานวิจัยที่พยายามคิดค้นกระบวนการเตรียมเซรามิก PMN หลายหลายวิธี เช่น seeding method, columbite method, solgel, molten salts method และ solid state reaction เป็นต้น [10-18] ซึ่งแต่ละวิธีมีขั้นตอนการเตรียมและความยุ่งยากต่างกันออกไป ทั้งนี้การเตรียมด้วยวิธีดังกล่าวข้างต้นนั้น มักกระทำที่อุณหภูมิสูง เป็นเหตุให้สารตั้งต้นบางตัวที่ใช้ในการผลิตเซรามิกเกิดการสลายตัวไปก่อน เช่น เลดออกไซด์ (PbO) เนื่องจากมีจุดหลอมเหลวต่ำประมาณ 850 องศาเซลเซียส และการซินเตอร์เซรามิกด้วยวิธีดังกล่าวข้างต้น ต้องทำที่อุณหภูมิสูงกว่า 1000 องศาเซลเซียส จึงทำให้เกิดการระเหยของตะกั่ว ส่งผลให้สมบัติต่างๆ ของเซรามิกเปลี่ยนแปลงไป และไม่เหมาะกับการนำไปประยุกต์ใช้ ทำให้นักวิทยาศาสตร์และนักวิจัยพยายามทุ่มเทและพยายาม คิดค้นเทคนิคในการสังเคราะห์เซรามิกดังกล่าวเพื่อให้มีคุณภาพที่ดี และได้สมบัติต่างๆ ตามที่ต้องการ วิธีการเผาไหม้ (combustion technique) เป็นวิธีการเตรียมเซรามิกวิธีหนึ่งที่มีความนิยมอย่างมากในปัจจุบัน [19-30]

เนื่องจากเป็นเทคนิคที่มีความสะดวก ไม่ยุ่งยาก เตรียมสารได้ในปริมาณครั้งละมากๆ และใช้ต้นทุนต่ำ ทั้งนี้วิธีการเผาไหม้ เป็นวิธีที่อาศัยการปลดปล่อยพลังงาน ที่ได้จากการจุดระเบิดซึ่งเกิดขึ้นจากปฏิกิริยาเคมีของเชื้อเพลิง เช่น ยูเรีย (urea) เฮกซะเมทิลเททระมีน (hexamethyltetra-mine) และ ไกลซีน (glycine) เป็นต้น พลังงานที่ได้จากการจุดระเบิดนี้ช่วยให้อุณหภูมิในการเผาสารลดลง จึงทำให้ประหยัดพลังงานอย่างมาก และเทคนิคการเผาไหม้นี้ยังเป็นวิธีเดียว ในการเตรียมผงผลึกที่ทำให้อุณหภูมิสูงขึ้นและเกิดปฏิกิริยาระหว่างสารตั้งต้นในระดับโมเลกุลอย่างรวดเร็ว จึงทำให้ผงผลึกที่ได้มีคุณภาพดี มีองค์ประกอบทางเคมีตามที่ต้องการ และมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยในระดับนาโน

โครงการนี้จึงมุ่งเน้นศึกษาเงื่อนไขที่เหมาะสมในการเตรียมเซรามิกพีโซอิเล็กทริก 0.65PMN-0.35PZ ด้วยวิธีการเผาไหม้ หลังจากนั้นศึกษาโครงสร้างจุลภาค โครงสร้างผลึก การเปลี่ยนแปลงเฟส สมบัติไดอิเล็กทริก และสมบัติไฟฟ้าเชิงกลของเซรามิก เพื่อนำไปประยุกต์ใช้ในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ ต่อไป

#### จุดมุ่งหมายของการวิจัย

1. เพื่อศึกษาการเตรียมผงผลึกและเซรามิก 0.65PMN - 0.35PZ ที่อุณหภูมิต่ำด้วยวิธีการเผาไหม้
2. เพื่อศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างเงื่อนไขการเตรียมและสมบัติต่างๆ ของผงผลึกและเซรามิก 0.65PMN - 0.35PZ ที่เตรียมได้จากข้อ 1

#### ขอบเขตของงานวิจัย

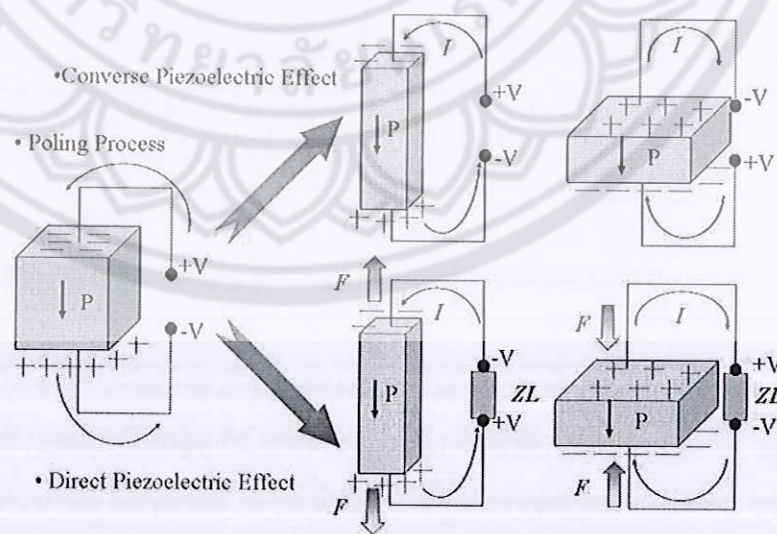
1. เตรียมผงผลึก 0.65PMN-0.35PZ ด้วยวิธีการเผาไหม้ โดยใช้เงื่อนไขการเตรียมต่างๆ
2. ศึกษาโครงสร้างเฟส และศึกษาโครงสร้างจุลภาคของผงผลึกที่เตรียมได้จากข้อ 1
3. เตรียมเซรามิก 0.65PMN-0.35PZ โดยใช้เงื่อนไขการซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่างๆ
4. นำเซรามิกที่เตรียมได้จากข้อ 3 มาตรวจสอบสมบัติ ทางกายภาพ โครงสร้างเฟส โครงสร้างจุลภาค สมบัติทางไฟฟ้า และสมบัติทางไฟฟ้าเชิงกล

## บทที่ 2

### ทฤษฎีบท

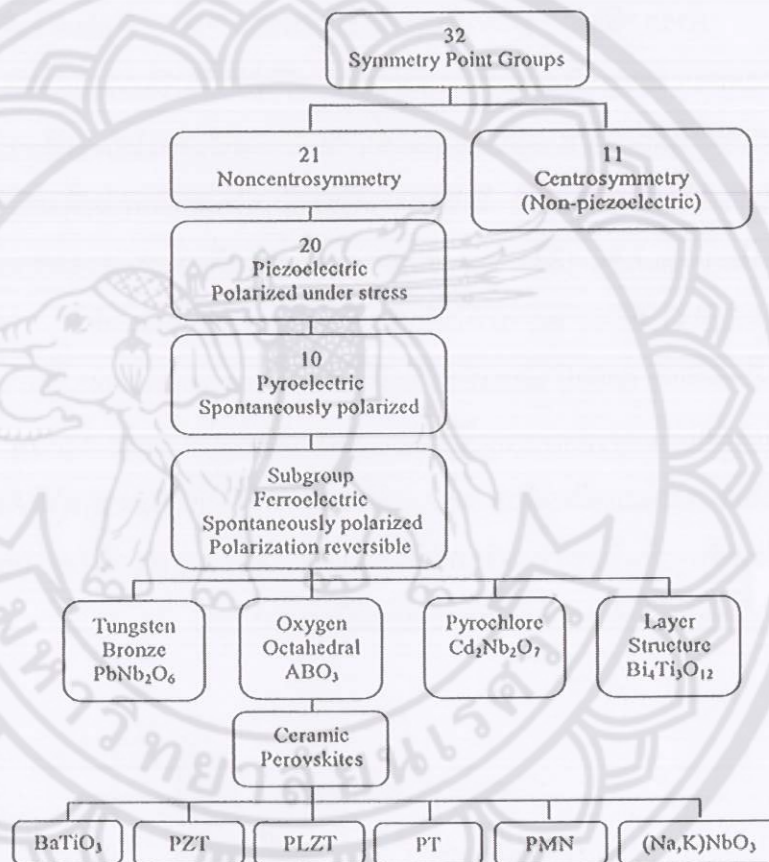
#### สมบัติพิโซอิเล็กทริก (Piezoelectric property)

คำว่า "พิโซ" มาจากภาษากรีก แปลว่า "กด" ดังนั้นพิโซอิเล็กทริก จึงหมายความว่า ความสามารถของวัสดุในการเปลี่ยนแรงกดที่ได้รับให้เป็นกระแสไฟฟ้า ซึ่งแรงกดที่ได้รับเป็นแรงทางกลทำให้เกิดความเครียดในผลึกขึ้น จึงเกิดการเรียงตัวไปทางเดียวกันเรียกว่าการโพลาไรเซชัน และการให้กระแสออกมา โดยสภาพพิโซอิเล็กทริกถูกค้นพบครั้งแรก โดย Jacques และ Pierre เมื่อประมาณ ค.ศ. 1880 ในสารประกอบผลึกเชิงเดี่ยว เช่น ควอทซ์ (quartz) และ Rochelle salt ( $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{H}_2\text{O}$ ) สภาพพิโซอิเล็กทริกสามารถเกิดขึ้นได้ 2 แบบ คือ แบบตรง (direct piezoelectric effect) และแบบผกผันได้ (converse piezoelectric effect) กล่าวคือ สภาพพิโซอิเล็กทริกแบบตรงสามารถเปลี่ยนแรงทางกลให้เป็นไดโพลได้ ดังภาพ 1 ในทำนองกลับกันสภาพพิโซอิเล็กทริกแบบผกผันสามารถเปลี่ยนแรงไฟฟ้าให้เป็นแรงกลได้ ดังภาพ 1 ซึ่งระดับการเกิดโพลาไรเซชันจะขึ้นกับความเครียดที่เกิดจากแรงที่ได้รับ นอกจากนี้ทิศทางของสนามไฟฟ้าที่ให้แก่วัสดุชนิดนี้จะเป็นตัวกำหนดว่าวัสดุจะขยายหรือหดลง [31]



ภาพ 1 ปรากฏการณ์พิโซอิเล็กทริกในวัสดุ [31]

หน่วยเซลล์ (Unit cell) ของโครงสร้างผลึกในวัสดุมีความสำคัญมากต่อสภาพพิโซอิเล็กทริก กล่าวคือ สภาพพิโซอิเล็กทริกจะเกิดขึ้นได้ในวัสดุที่ไม่มีความสมมาตรกับจุดศูนย์กลางของหน่วยเซลล์เท่านั้น ดังนั้น จึงสามารถแบ่งกลุ่มผลึก 32 กลุ่ม เป็น 2 ประเภทใหญ่ ๆ คือประเภทแรกเป็นสารที่มีความสมมาตรกับจุดศูนย์กลางของหน่วยเซลล์มีทั้งหมด 11 กลุ่ม อีกประเภทหนึ่งเป็นสารที่ไม่มีความสมมาตรกับจุดศูนย์กลางของหน่วยเซลล์ มีทั้งหมด 21 กลุ่ม ดังภาพ 2



ภาพ 2 แผนภาพแสดงการแบ่งกลุ่มพิโซอิเล็กทริกและกลุ่มย่อย [31]

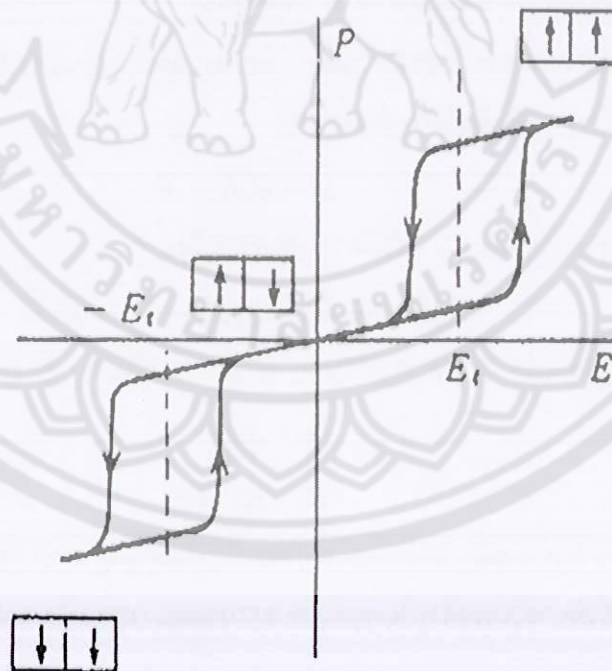
ใน 21 กลุ่ม เป็นสารที่ไม่มีความสมมาตรกับจุดศูนย์กลางของหน่วยเซลล์ดังกล่าวนี้ มี 20 กลุ่ม ที่มีสมบัติเป็นสารพิโซอิเล็กทริก และในสาร 20 กลุ่มนี้มีกลุ่มย่อยที่เป็นสารเฟอร์โรอิเล็กทริก ดังภาพ 2 ซึ่งข้อแตกต่างของวัสดุทั้ง 2 ชนิดนี้ คือความสามารถในการเกิดโพลาไรเซชัน โดยสารพิโซอิเล็กทริกไม่สามารถเกิดโพลาไรเซชันด้วยตนเองได้ แต่จะเกิดเมื่อให้แรงกลต่อผลึกเท่านั้น ในขณะที่สารเฟอร์โรอิเล็กทริกสามารถเกิดโพลาไรเซชันด้วยตนเองได้แม้จะไม่มีแรงกลมากระทำ



### แอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก (Anti ferroelectric)

สารแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกเป็นสารที่สามารถเกิดโพลาไรเซชันได้ด้วยตนเอง โดยไม่ต้องรับแรงกล เช่นเดียวกับสารเฟอร์โรอิเล็กทริก แต่ทิศทางของโพลาไรเซชันในแต่ละโดเมน (โดเมน คือ บริเวณที่หน่วยเซลล์มีสภาพซ้ำเหมือนกัน) จะมีทิศทางตรงกันข้ามกันเกิดการหักล้างกัน ทำให้ค่าโพลาไรเซชันสุทธิ (net polarizations) มีค่าเป็นศูนย์ สารแอนติเฟอร์โรบางชนิดเมื่อถูกเหนี่ยวนำโดยสนามไฟฟ้าสามารถเปลี่ยนเป็นสารเฟอร์โรอิเล็กทริกได้ [32]

ในสนามไฟฟ้าต่ำ สารแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกจะมีค่าโพลาไรเซชันที่ถูกเหนี่ยวนำ (induced polarizations) เป็นสัดส่วนโดยตรงกับสนามไฟฟ้า เมื่อสนามไฟฟ้าที่ใส่เข้าไปมีค่าเกินกว่าสนามไฟฟ้าวิกฤต (critical field,  $E_{crit}$ ) ทำให้ผลึกกลายเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริกและโพลาไรเซชันจะแสดงฮิสเทอรีซิสที่มีความสัมพันธ์กับสนามไฟฟ้า หากหยุดป้อนสนามไฟฟ้าง่ายแล้วผลึกจะกลายเป็นสถานะแอนติโพลาร์ (anti polar state) และโพลาไรเซชันที่เกิดขึ้นได้ด้วยตนเองนั้น จะไม่สามารถเกิดขึ้นได้ในขณะนั้น โดยธรรมชาติของสารแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกจะมีวงรอบฮิสเทอรีซิส 2 วง (double hysteresis curve) ดังภาพ 3



ภาพ 3 วงรอบฮิสเทอรีซิสระหว่างโพลาไรเซชันกับสนามไฟฟ้าในของสารแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก [32]

### เฟอร์โรอิเล็กทริก (Ferroelectric)

สารเฟอร์โรอิเล็กทริกเป็นสารที่ไม่มีความสมมาตรกับจุดศูนย์กลางของหน่วยเซลล์ จึงทำให้สามารถสร้างไดโพลขึ้นมาได้โดยไม่ต้องได้รับแรงกล ซึ่งสามารถแยกสารเฟอร์โรอิเล็กทริกออกจากวัสดุไดอิเล็กทริก ด้วยการตกค้างหรือรีมานนท์ โพลาริเซชัน (remanent polarization:  $P_r$ ) เมื่อสนามไฟฟ้าที่ใส่เข้าไปมีค่าเป็นศูนย์ [33] โดยปกติมันโพลาริเซชัน ( $P$ ) เป็นผลมาจากสนามไฟฟ้า ซึ่งจัดเรียงขั้วคู่อะตอม (atomic dipole) หรือขั้วโมเลกุล (molecular dipole) อย่างเป็นระเบียบ ในสารหลายชนิดโพลาริเซชันเป็นสัดส่วนโดยตรงกับสนามไฟฟ้า เมื่อสนามไฟฟ้า  $\bar{E}$  มีความเข้มข้น

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

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

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

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

จากสมการ (1) และ (2) จะได้ความสัมพันธ์เป็น

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

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

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

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

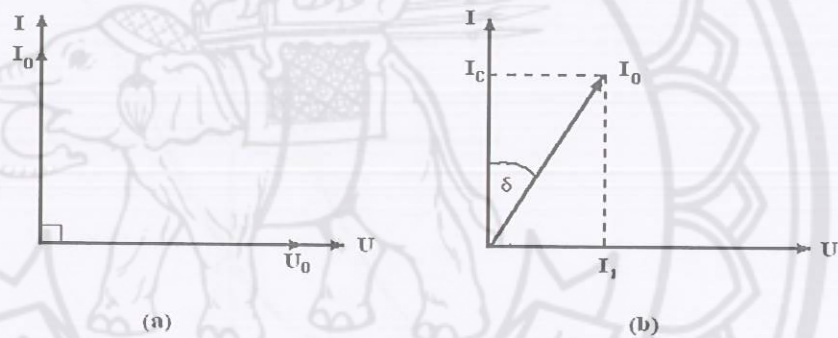
เรียก  $\epsilon$  ว่าสภาพยอม (Permittivity) ของวัสดุในสุญญากาศ ไม่มีสารใดก่อให้เกิดโพลาริเซชัน ดังนั้นสภาพรับได้ทางไฟฟ้าจึงเป็นศูนย์และสภาพยอม ( $\epsilon$ ) จะมีค่าเท่ากับ  $\epsilon_0$  และจากสมการ (5) จะได้

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

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

กระแสสลับให้กับวัสดุไดอิเล็กทริก สนามไฟฟ้าจากแหล่งกำเนิดเป็นเหตุให้เกิดไดโพลภายในวัสดุไดอิเล็กทริก ในกรณีอุดมคติ ไดโพลภายในวัสดุไดอิเล็กทริกสามารถสลับทิศทางได้ตามความถี่ของแหล่งกำเนิด กรณีกระแสสลับ ( $I$ ) และศักย์ไฟฟ้า ( $V$ ) มีความต่างเฟสกันอยู่ 90 องศา ดังภาพ 4(a) ทำให้ผลคูณสเกลาร์ (scalar product) ของ  $I$  และ  $V$  เท่ากับศูนย์ ดังนั้นจึงไม่มีการสูญเสียพลังงานของวัสดุไดอิเล็กทริก (dielectric loss:  $\tan \delta$ ) เกิดขึ้น แต่ในความเป็นจริงการสลับทิศทางของไดโพลจะก่อให้เกิดความต้านทานภายในเนื้อวัสดุเอง ทำให้เกิดการสูญเสียพลังงานขึ้น ซึ่งกรณีนี้กระแสไฟฟ้ากับศักย์ไฟฟ้ามีความต่างเฟสกันน้อยกว่า 90 องศา ดังภาพ 4 (b) โดยการสูญเสียพลังงานที่เกิดขึ้นนั้น สามารถวัดได้จากการทดลองและเป็นอัตราส่วนโดยตรงกับสภาพยอม

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

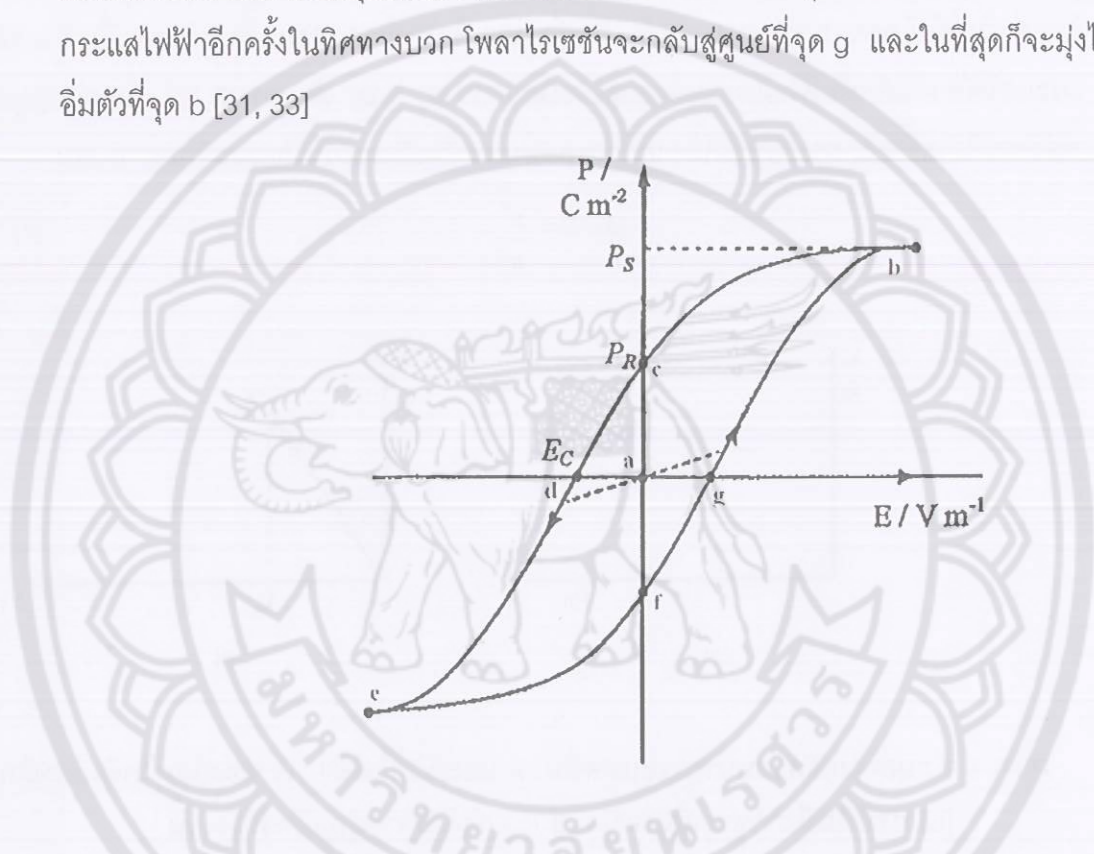


ภาพ 4 ความต่างเฟสระหว่างกระแสสลับ ( $I$ ) และศักย์ไฟฟ้า ( $V$ ) ของวัสดุไดอิเล็กทริก  
(a) กรณีไม่มีการสูญเสียพลังงาน (b) กรณีมีการสูญเสียพลังงาน

ในวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกการสลับทิศทางของไดโพลตามความถี่ของแหล่งกำเนิด ได้ความสัมพันธ์ระหว่างการโพลาไรเซชันและสนามไฟฟ้า (Polarization versus field) ซึ่งความสัมพันธ์จะพบในรูปของวงรอบฮิสเทอรีซิส (hysteresis loop) ดังภาพ 5

เมื่อให้สนามไฟฟ้าเข้าไปครั้งแรกการเกิดโพลาไรเซชันเพิ่มมากขึ้นอย่างรวดเร็ว จนกระทั่งถึงจุดอิ่มตัว (saturation polarization) คือจุด b ซึ่งการเกิดโพลาไรเซชันมีค่ามากที่สุด ไดโพลทั้งหมดจะเรียงตัวขนานกัน และหากเพิ่มสนามไฟฟ้าไปมากกว่านั้น ก็ไม่มีผลต่อการเกิดโพลาไรเซชัน เมื่อสนามไฟฟ้ามีค่าลดลงแทนที่การโพลาไรเซชันจะถอยกลับไปตามเส้นทางเดิมเหมือนตอนเริ่มต้น ( $P = 0$ ) แต่กลับไปสู่ทิศทางที่แตกต่างกัน แม้ว่าไม่มีการให้สนามไฟฟ้า ( $E = 0$ ) แก่วัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกก็ตาม แต่ยังคงมีโพลาไรซ์หลงเหลืออยู่ หรือรีมานนท์ โพลาไรเซชัน (remanent value:

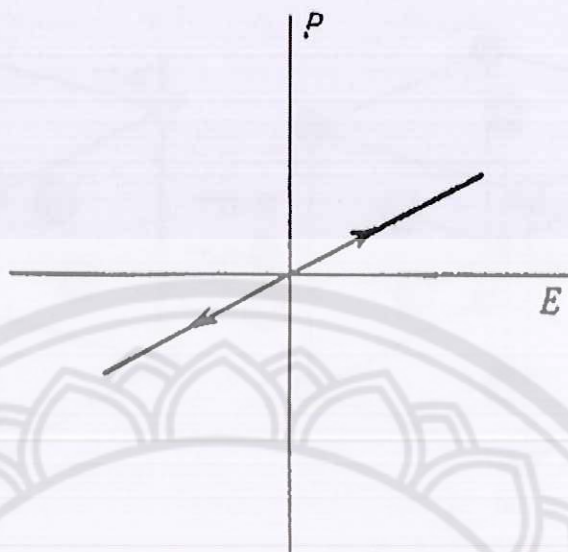
$P_R$ ) ที่จุด C ถ้าเราต้องการกำจัดโพลาริเซชันที่ยังหลงเหลืออยู่ เราต้องให้สนามไฟฟ้าย้อนกลับทิศทางเดิม (นั่นคือ  $-E$ ) โพลาริเซชันจะลดลงสู่ศูนย์ที่จุด d ซึ่งเรียกจุดนี้ว่าสนามโคเออร์ซีฟ (coercive field:  $E_C$ ) ถ้าเราพยายามให้สนามไฟฟ้าในทิศทางลบนี้สูงขึ้นอีก ในที่สุดก็จะถึงจุดอิมิตัวที่จุด C ขั้วไดโพลทั้งหมดชี้ไปทางขวา เมื่อถึงขั้นตอนนี้ ถ้าไม่ป้อนกระแสไฟฟ้าให้กับวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริก แล้วปล่อยให้วัสดุที่มีโพลาริเซชันเพิ่มขึ้นไปทางขวา ยังจุด f เพื่อให้ครบวงจร ต้องป้อนกระแสไฟฟ้าอีกครั้งในทิศทางบวก โพลาริเซชันจะกลับสู่ศูนย์ที่จุด g และในที่สุดก็จะมุ่งไปสู่จุดอิมิตัวที่จุด b [31, 33]



ภาพ 5 วงรอบฮิสเทอรีซิสระหว่างโพลาริเซชันกับสนามไฟฟ้าในสารเฟอร์โรอิเล็กทริก [33]

#### พาราอิเล็กทริก (Paraelectric)

เฟสพาราอิเล็กทริกเกิดขึ้นที่อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิเฟสเฟอร์โรอิเล็กทริกและเฟสแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก [32] ซึ่งสารพาราอิเล็กทริกจะประพฤติตัวเป็นฉนวนตามปกติ มีโครงสร้างที่สมมาตร จึงไม่สามารถเกิดโพลาริเซชันได้ด้วยตนเอง เมื่อมีการป้อนสนามไฟฟ้าให้กับสารพาราอิเล็กทริก ทำให้เกิดโพลาริเซชันขึ้น แต่เมื่อหยุดป้อนสนามไฟฟ้าเข้าไป ผลก็คือไม่มีการเกิดโพลาริเซชันขึ้นอีก ซึ่งเขียนความสัมพันธ์ได้ดังภาพ 6

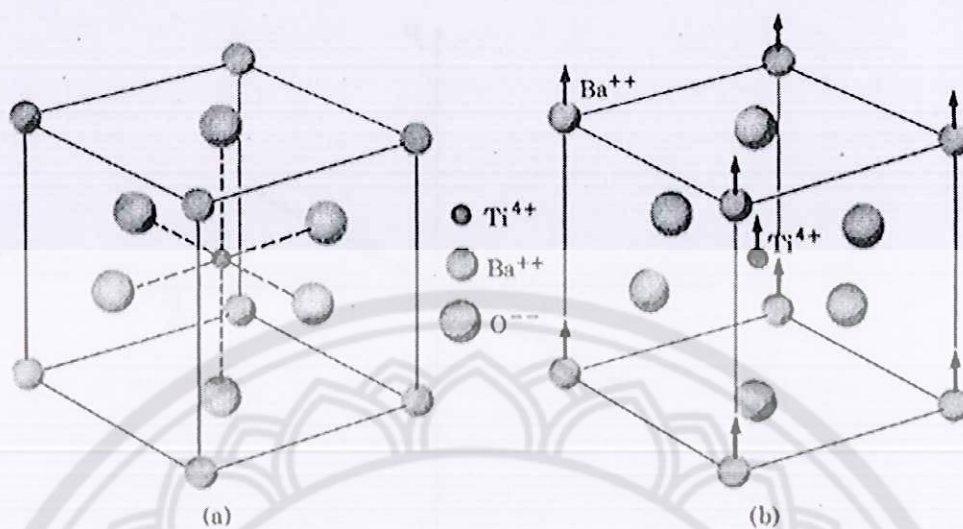


ภาพ 6 วงรอบฮิสเทอรีซิสระหว่างโพลาไรเซชันกับสนามไฟฟ้าในสารพาราอิเล็กทริก [32]

#### เพอโรฟสไกต์เฟอร์โรอิเล็กทริก (perovskite ferroelectric)

เพอโรฟสไกต์เฟอร์โรอิเล็กทริกเป็นกลุ่มใหญ่ที่สุดในบรรดาเฟอร์โรอิเล็กทริกด้วยกันและมีโครงสร้างพื้นฐานเป็นเพอโรฟสไกต์ ซึ่งมีสูตรโครงสร้างว่า " $ABO_3$ " [33] 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) ของออกซิเจนทั้ง 6 ตัวจะอยู่ที่บริเวณกึ่งกลางผิวหน้า (face center) ของด้านรูปทรงคิวบิกทั้ง 6 ด้าน ตัวอย่างสารประกอบที่มีโครงสร้างผลึกแบบเพอโรฟสไกต์ เช่น  $BaTiO_3$ ,  $PbTiO_3$ ,  $PbZrO_3$ ,  $NaNbO_3$  และ  $SrTiO_3$

ในแบบเรียบมโททานต ซึ่งเป็นสารที่มีโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ชนิดแรก มี  $Ba^{2+}$  เป็นแคตไอออนขนาดใหญ่ ตั้งอยู่ที่มุมทั้ง 8 ของกล่อง ส่วนแคตไอออน  $B$  เป็น  $Ti^{2+}$  มีขนาดเล็กที่สุด อยู่ที่ศูนย์กลางของกล่อง และถูกล้อมรอบด้วยแอนไอออนทั้ง 6 ที่อยู่ในตำแหน่งกึ่งกลางผิวหน้าและถูกเชื่อมโยงเป็นทรงออกตะฮีดรอลภายในกล่อง ดังภาพ 7

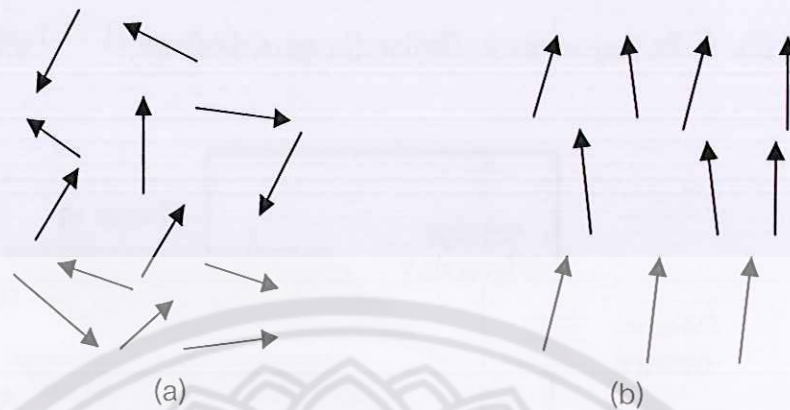


ภาพ 7 หน่วยเซลล์แบบเพอโรฟสไกต์ ( $ABO_3$ ) ของแบเรียมไททาเนต [33]

เป็นที่ทราบกันแล้วว่า หากสารเฟอร์โรอิเล็กทริกได้รับอุณหภูมิมากกว่าอุณหภูมิคูรีของสารนั้นแล้ว สารดังกล่าวจะกลายเป็นพาราอิเล็กทริก โดยผลึกมีความสมมาตรกับจุดศูนย์กลางของหน่วยเซลล์ ผลที่ตามมาคือ สารจะไม่สามารถเกิดโพลาไรเซชันด้วยตนเองได้ และเมื่อลดอุณหภูมิดังกล่าวลงให้ต่ำกว่าอุณหภูมิคูรี สารดังกล่าวจะมีการเปลี่ยนสภาพจากพาราอิเล็กทริกไปเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริกเช่นเดิม ทำให้ที่ตำแหน่งศูนย์กลางมีการเปลี่ยนตำแหน่ง และโครงสร้างผลึกแบบคิวบิกจะเปลี่ยนเป็นโครงสร้างผลึกที่ไม่มีความสมมาตรกับศูนย์กลาง ตัวอย่างโครงสร้างดังกล่าว เช่น เทตระโกนัล (Tetragonal) รอมโบฮีดรอล (rhombohedral) หรือโมนอคลีนิก (monoclinic)

#### โพลาไรเซชัน (Polarization)

เมื่อเราพิจารณาสารเซรามิก ที่ประกอบด้วยผลึกก้อนเล็กๆ ที่มีทิศทางของไดโพลต่างกัน การที่ไดโพลไม่เรียงตัวเป็นระเบียบนี้ ทำให้เซรามิกไม่สามารถวัดค่าพิโซอิเล็กทริกได้ แต่เมื่อมีการให้สนามไฟฟ้าเข้าไปในสารตัวอย่าง หรือการสร้างขั้วให้แก่สาร (poling) นี้จะทำให้เกิดโพลาไรเซชันหรือไดโพลภายในเนื้อสารอยู่ในทิศทางใกล้เคียงกัน หรือทิศทางเดียวกันกับทิศทางของสนามไฟฟ้าที่เข้าไป ดังภาพ 8 เพื่อเพิ่มสมบัติการเป็นพิโซอิเล็กทริก และสมบัติทางไฟฟ้าด้วย [31]



ภาพ 8 โดโพลภายในเนื้อสาร (a) ก่อนทำการ poling และ (b) หลังทำการ poling [31]

#### สมบัติไดอิเล็กทริก (Dielectric property)

วัสดุไดอิเล็กทริก เป็นชนิดหนึ่งของฉนวนซึ่งไม่นำไฟฟ้า และยังสามารถเก็บประจุไฟฟ้าได้อีกด้วย [34] ซึ่งค่าความสามารถในการกักเก็บประจุไฟฟ้าของสารไดอิเล็กทริก เรียกว่า ค่าความจุไฟฟ้า (Capacitance) เมื่อใส่สนามไฟฟ้าแก่สารไดอิเล็กทริก สารไดอิเล็กทริกจะเกิด polarization ขึ้นซึ่งเท่ากับ ค่าผลรวมของโพลาริเซชันต่อหน่วยปริมาตร (net polarization/unit volume) ซึ่งถ้าค่า polarization สูงก็จะส่งผลให้สารไดอิเล็กทริกมีค่า capacitance สูงตามไปด้วย โดยสมบัติทางไดอิเล็กทริกมีพารามิเตอร์ที่เกี่ยวข้องทั้งหมด 3 ตัว คือ ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (relative permittivity:  $\epsilon_r$ ) ความคงทนไดอิเล็กทริก (dielectric strength) และค่าสูญเสียไดอิเล็กทริก (dielectric loss)

#### ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (Relative permittivity: $\epsilon_r$ )

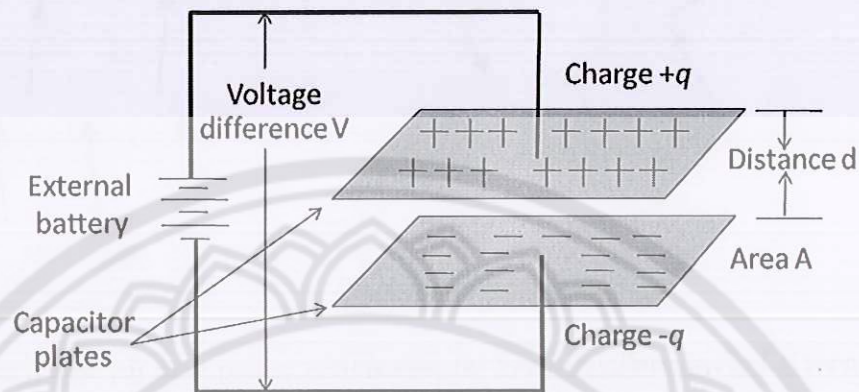
พิจารณาตัวเก็บประจูล่างง่ายคือ แผ่นขนานที่ทำด้วยโลหะโดยวางห่างกันด้วยระยะ  $d$  พื้นที่ของแผ่นเท่ากับ  $A$  ดังแสดงในภาพ 9 ระหว่างแผ่น ขนานเป็นสุญญากาศ เมื่อมีศักย์ไฟฟ้า  $V$  คร่อมแผ่นขนานโดยที่แผ่นโลหะแผ่นประจุ  $+Q$  และอีกแผ่นหนึ่งจะเป็นประจุ  $-Q$  ค่าประจุนี้จะเป็นสัดส่วนกับ  $V$  ดังสมการ 8 [34]

$$Q = CV \quad (8)$$

หรือ

$$C = \frac{Q}{V} \quad (9)$$

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



ภาพ 9 ตัวเก็บประจุแผ่นขนาน [34]

ความจุไฟฟ้าบอกถึงความสามารถในการกักเก็บประจุ ยิ่งมีความจุไฟฟ้ามากเท่าใดยิ่งเก็บประจุได้มากเท่านั้น ถ้าหากตัวเก็บประจุมีขนาดพื้นที่ขนานมากกว่าระยะห่างระหว่างแผ่นขนานมากๆ จะได้ว่าความจุไฟฟ้ามีค่าดังสมการ (10)

$$C = \frac{\epsilon_0 A}{d} \quad (10)$$

$\epsilon_0$  คือ ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (permittivity) ในสุญญากาศ มีค่า

$$8.854 \times 10^{-12} \text{ ฟารัดต่อเมตร } F/m$$

$A$  คือ พื้นที่ของไดอิเล็กทริก มีหน่วยเป็นตารางเมตร ( $m^2$ )

$C$  คือ ค่าความจุไฟฟ้า มีหน่วยเป็นฟารัด ( $F$ )

$d$  คือ ความหนาของสารไดอิเล็กทริก มีหน่วยเป็นเมตร ( $m$ )

ในกรณีที่มีสารไดอิเล็กทริกวางอยู่ระหว่างแผ่นขนาน ความจุไฟฟ้าจะมีค่าเพิ่มขึ้นเป็นจำนวนเท่าซึ่งเท่ากับค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (Relative permittivity) หรือที่เรียกว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (dielectric constant) ของเซรามิก ดังสมการ 11



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

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

การมีสารไดอิเล็กทริกอยู่ในตัวเก็บประจุจะช่วยเพิ่มพลังงานสะสมในตัวเก็บประจุให้สามารถสร้างตัวเก็บประจุขนาดเล็กแต่ความจุไฟฟ้าสูงได้ ความคงทนไดอิเล็กทริก (Dielectric strength) ความคงทนไดอิเล็กทริก เป็นสมบัติสำคัญอย่างหนึ่งในการประเมินคุณภาพของไดอิเล็กทริกเป็นปริมาณที่บ่งบอกถึงความทนทานต่อความต่างศักย์ของไดอิเล็กทริก ความคงทนไดอิเล็กทริกมีค่าเท่ากับศักย์ไฟฟ้าสูงสุดที่ไดอิเล็กทริกยังคงใช้งานได้ โดยปราศจากความเสียหายต่อความยาวหนึ่งหน่วย ถ้าวัสดุไดอิเล็กทริกถูกป้อนด้วยความต่างศักย์ที่สูงมากๆ อาจจะทำให้แฟกเตอร์สูญเสียพลังงาน (Energy loss factor) ถ้าป้อนความต่างศักย์ไฟฟ้าให้แก่ สารไดอิเล็กทริกที่ไม่มีการสูญเสียพลังงานเลย ศักย์ไฟฟ้าซึ่งมีรูปคลื่นแบบซายน์ แบบเดียวกับไฟฟ้ากระแสสลับ กระแสไฟฟ้าจะนำหน้าศักย์ไฟฟ้าซึ่งมีรูปคลื่นแบบซายน์ แบบเดียวกับไฟฟ้ากระแสสลับ กระแสไฟฟ้าจะนำหน้าศักย์ไฟฟ้าอยู่ 90 องศา แต่ในความเป็นจริงนั้น สำหรับไดอิเล็กทริกทั่วไปมุมต่างเฟสจะน้อยกว่า 90 องศา เสมอ ถ้าให้  $\delta$  คือค่ามุมที่นำไปลบออกจาก 90 องศา ปริมาณ  $\tan \delta$  จะหมายถึง แฟกเตอร์สูญเสียพลังงานในไดอิเล็กทริกของตัวเก็บประจุเมื่อใช้งานกับวงจรไฟฟ้ากระแสสลับ

### การซินเตอร์

การซินเตอร์แบบสถานะของแข็ง

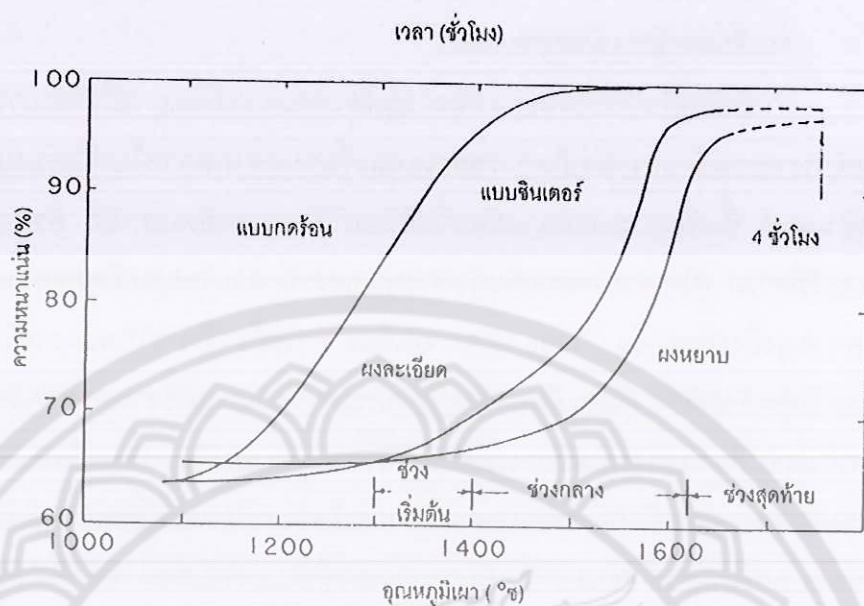
การซินเตอร์ (sintering) คือ การระบวนการทางความร้อนที่ทำให้อนุภาคเกิดการสร้างพันธะกันอย่างสมดุล โดยมีโครงสร้างหลักเป็นของแข็ง ที่พัฒนามาจากการเคลื่อนย้ายมวลลักษณะ ต่าง ๆ ที่มักจะเกิดขึ้นในระดับของอะตอม การเกิดพันธะเชื่อมต่อกันดังกล่าวทำให้ระบบมีความแข็งแรงสูงขึ้นและมีพลังงานลดลง นอกจากนี้ยังอาจจะกล่าวได้ว่าการซินเตอร์นั้น หมายถึง การกำจัดรูพรุนที่อยู่ระหว่างอนุภาคผงเริ่มต้น โดยอาศัยการหดตัวขององค์ประกอบที่เชื่อมอยู่ติดกันแล้วเกิดการเติบโตไปด้วยกัน โดยมีการสร้างพันธะที่แข็งแรงระหว่างอนุภาคที่อยู่ติดกันขึ้นมาจากขั้นตอนที่อยู่ระหว่างการเปลี่ยนสภาพชิ้นงานที่ผ่านการอัดขึ้นรูป ไปเป็นโครงสร้างจุลภาคที่ประกอบด้วยการยึดเกาะกันของเกรนต่าง ๆ ล้วนแต่เป็นส่วนหนึ่งของขั้นตอนการซินเตอร์ทั้งสิ้น

แรงขับเคลื่อนสำหรับการซินเตอร์นั้นได้มาจากการลดพื้นที่ผิวและพลังงานของพื้นผิวด้วยการใช้ของแข็งที่เชื่อมยึดกันโดยมีพลังงานขอบเกรนแบบของแข็ง-ของแข็ง ( $\gamma_{gb}$ ) ที่ค่อนข้างต่ำเข้าไปแทนที่กลุ่มอนุภาคผงที่ยึดกันอยู่อย่างหลวม ๆ ซึ่งจะมีพลังงานพื้นผิวแบบของแข็ง-ไอ ( $\gamma_{sv}$ ) ที่สูงมาก ด้วยเหตุนี้เองการผลิตเซรามิกส่วนใหญ่จึงนิยมเลือกใช้อนุภาคผงตั้งต้นที่มีขนาดอนุภาคเล็ก เนื่องจากอนุภาคผงที่มีขนาดยิ่งเล็กเท่าไรก็จะมีพื้นที่ผิวมากขึ้นเท่านั้น จึงทำให้ระบบมีแรงขับเคลื่อนสำหรับการซินเตอร์ที่สูงขึ้นตามไปด้วย ทำให้ชิ้นงานสามารถเกิดการแน่นตัวได้ดี จึงมีความหนาแน่นสูง หรือทำให้สามารถใช้อุณหภูมิในการเผาที่ต่ำลงได้ [35]

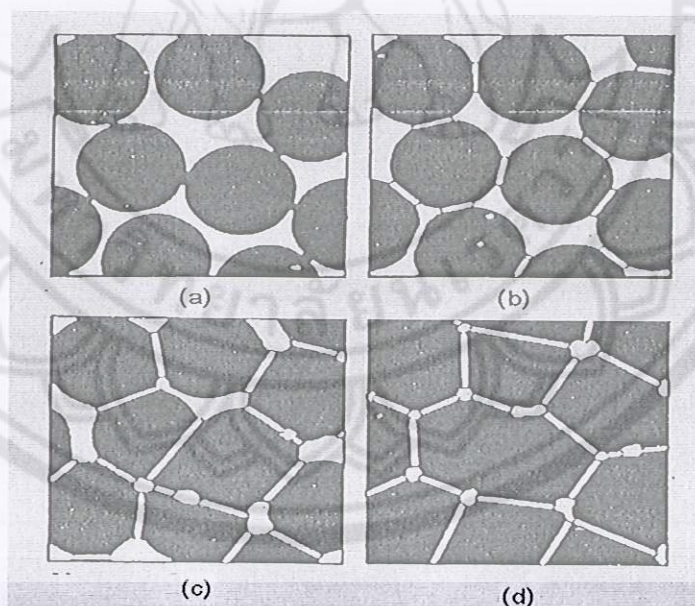
การหดตัวของชิ้นงานเซรามิกขณะที่ทำการซินเตอร์สามารถตรวจสอบได้จากการวัดขนาดหรือหาค่าความหนาแน่นของชิ้นงานขณะที่มีการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิ และเวลาในการเผา ดังเช่น ตัวอย่างของพฤติกรรมกรซินเตอร์แบบสถานะของแข็ง (solid - state sintering ) ที่ว่า ๆ ไปที่แสดงดังภาพ 10 ซึ่งประกอบไปด้วย ขั้นตอนหลักที่มีความคาบเกี่ยวต่อเนื่องกันอยู่คือ

1. การซินเตอร์ช่วงเริ่มต้น (initial sintering) จะเกี่ยวข้องกับการจัดเรียงตัวกันใหม่อีกครั้งหนึ่งของอนุภาคผงภายในชิ้นงานและการเกิดพันธะที่แข็งแรง หรือคอ (neck) ขึ้นมาที่บริเวณจุดสัมผัสระหว่างอนุภาคผง ความหนาแน่นสัมพัทธ์ของชิ้นงานในช่วงนี้อาจจะเพิ่มขึ้นจาก 0.5 ไปถึง 0.6 ได้ส่วนใหญ่ก็เนื่องมาจากการที่อนุภาคผงมีการแพคตัวกันมากยิ่งขึ้นนั่นเอง ภาพ 11 (b) การซินเตอร์ช่วงกลาง (intermediate sintering) เป็นช่วงที่ขนาดของคอเริ่มโตขึ้นและปริมาณของความพรุนในชิ้นงานจะเริ่มลดลงอย่างรวดเร็ว เนื่องจากอนุภาคเริ่มเข้ามาใกล้ชิดติดกันมากยิ่งขึ้น ทำให้ชิ้นงานเกิดการหดตัวลงอย่างชัดเจน เริ่มมีเกรนและขอบเกรนเกิดขึ้นพร้อมกับการเคลื่อนที่ของสิ่งเหล่านี้ ทำให้เกิดการเติบโตของเกรนบางเกรนขึ้น ขั้นตอนนี้จะดำเนินไปเรื่อย ๆ อย่างต่อเนื่อง ในขณะที่ช่องว่างของรูพรุนจะเริ่มเกิดการเชื่อมต่อกัน (พวกรูพรุนเปิด) และจะสิ้นสุดพฤติกรรมนี้ในทันทีเมื่อรูพรุนเกิดการแยกตัวหลุดออกไปอยู่ต่างหาก (พวกรูพรุนปิด) การหดตัวของชิ้นงานจะเกิดขึ้นมากที่สุดในการซินเตอร์ช่วงกลางนี้ และอาจจะทำให้ความหนาแน่นสัมพัทธ์ของชิ้นงานมีค่าสูง(ภาพ 11 (c))

2. การซินเตอร์ช่วงสุดท้าย (final stage sintering) เป็นช่วงที่รูพรุนในชิ้นงานเริ่มปิดตัวเองลงและค่อย ๆ ถูกกำจัดให้หมดไปจากชิ้นงานอย่างช้า ๆ โดยอาศัยกลไกการแพร่ของอากาศจากรูพรุนออกมาตามแนวของขอบเกรน แล้วหลุดออกไปจากผิวของชิ้นงาน ซึ่งจะทำให้ชิ้นงานเกิดการแน่นตัวเพิ่มขึ้นจากเดิมอีกเล็กน้อย ขนาดของเกรนจะเพิ่มขึ้นในการซินเตอร์ช่วงสุดท้ายนี้ ภาพ 12 (d)



ภาพ 10 พฤติกรรมการซินเตอร์แบบสถานะของแข็งต่างๆ ไปในรูปของความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกับอุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในการเผา[35]



ภาพ 11 พัฒนาการของโครงสร้างจุลภาคที่เกิดจากการซินเตอร์แบบสถานะของแข็ง (a) อนุภาคผงยึดกันอยู่แบบหลวมๆ หลังการอัดขึ้นรูป (b) การซินเตอร์ช่วงเริ่มต้น (c) การซินเตอร์ช่วงกลาง และ (d) การซินเตอร์ช่วงสุดท้าย [35]

### การซินเตอร์แบบมีเฟสของเหลว

การซินเตอร์แบบมีเฟสของเหลว (liquid phase sintering) เป็นกระบวนการเผาซินเตอร์ที่มีองค์ประกอบหนึ่งของวัสดุเกิดการหลอมเหลวขึ้นจนกลายเป็นของเหลวในระหว่างที่มีการซินเตอร์ ซึ่งเป็นกระบวนการอันหนึ่งที่นิยมใช้ในการผลิตเซรามิก ด้วยการใช้อุณหภูมิเผาซินเตอร์ที่ต่ำลง เนื่องจากโดยปกติแล้ววัสดุพวกเซรามิกส่วนใหญ่จะมีจุดหลอมเหลวที่สูงมากบางชนิดอาจสูงถึงประมาณ 1300 องศาเซลเซียส ทำให้ต้องมีการใช้พลังงานที่สูงมากในการเผาซินเตอร์ผลิตภัณฑ์เหล่านี้และมีเตาไฟอยู่ไม่กี่ประเภทที่สามารถใช้งานภายใต้เงื่อนไขนี้ได้ นอกจากนี้ยังเป็นความเสี่ยงต่อการเกิดปัญหาเรื่องปฏิกิริยาระหว่างสารในภาชนะที่หลอมตัว กับภาชนะเองได้ง่ายอีกด้วย ดังนั้นจึงมีการพัฒนาเทคนิคการผลิตเซรามิกเหล่านี้ที่อุณหภูมิต่ำลงด้วยการใช้สารช่วยหลอมหรือฟลักซ์ (fluxes) ซึ่งเป็นอนุภาคผงที่เติมลงไปเพื่อทำหน้าที่ช่วยให้ชิ้นงานเกิดการหลอมเหลวที่ต่ำกว่าสารองค์ประกอบหลักของผลิตภัณฑ์มาก จึงเกิดเป็นเฟสที่เป็นของเหลวให้เคลื่อนย้ายได้ในระหว่างการซินเตอร์ได้รวดเร็วยิ่งขึ้น

กระบวนการซินเตอร์แบบมีเฟสของเหลวมีอยู่สองระบบคือ

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

กระบวนการซินเตอร์ที่มีเฟสของเหลวประกอบด้วย 4 ระยะหลักดังนี้

1. ระยะที่อนุภาคมีการจัดเรียงตัวกันใหม่ (particle rearrangement stage) หลังจากที่มีการหลอมเหลวเกิดขึ้นอนุภาคของแข็งจะถูกแรงดันรูเล็กจากของเหลวดึงเข้าหากัน ทำให้ชิ้นงานเกิดมีการหดตัวอย่างรวดเร็ว และมีการกำจัดรูพุนออกไปจากชิ้นงาน
2. ระยะที่อนุภาคมีการแยกออกจากกันแล้วเกิดการตกตะกอนซ้ำ (dissolution reprecipitation stage) มีหลายกรณีที่อนุภาคของแข็งสามารถละลายในเฟสที่เป็นของเหลวได้ในระดับหนึ่ง ซึ่งความโค้งของอนุภาคของแข็งและความดัน ณ จุดสัมผัสระหว่างอนุภาคของแข็งจะช่วยให้เกิดมีการแยกออกจากกันของอนุภาคได้ เมื่อเกิดมีการละลายขึ้น ตัวถูกละลายจะแพร่เข้าสู่จุดที่มีความโค้งตรงกันข้ามภายในโครงสร้างจุลภาค และเกิดการตกตะกอนจนทำให้เกรนบริเวณดังกล่าวมีขนาดโตขึ้นซึ่งตัวที่ตกตะกอนอาจจะไม่ได้เป็นตัวเดียวกันกับอนุภาคของแข็งเริ่มต้นก็ได้

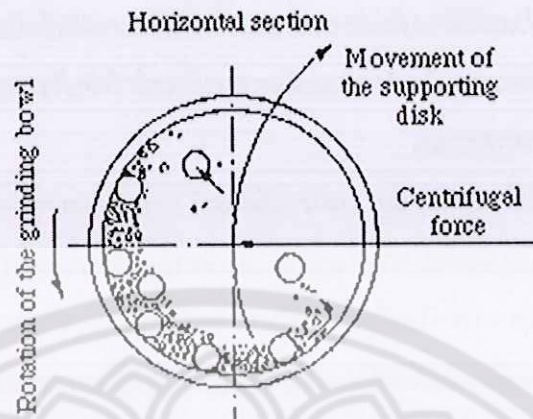
แต่อาจจะเป็นตัวใหม่ที่มีองค์ประกอบของทั้งที่ได้จากเฟสที่เป็นของแข็งและที่เป็นของเหลวอยู่รวมกัน ซึ่งการตกตะกอนในลักษณะดังกล่าวนี้จะทำให้ปริมาณเฟสของเหลวที่เกิดขึ้นในระบบลดลงขณะที่มีการตกตะกอน

3. ระยะที่ของเหลวมีการสมานลักษณะ (liquid assimilation) ในบางกรณีของเหลวจะเข้าไปปะปนอยู่ร่วมกับเฟสที่เป็นของแข็งได้โดยตรงด้วยการเกิดปฏิกิริยาทางเคมีหรืออาจจะเข้าไปแทรกอยู่ด้วยแรงกล จนทำให้เกิดการเป็นของแข็งที่อยู่ในรูปของสารละลายของแข็งที่เกิดจากการดูดซับของเหลวหรือเกิดเฟสใหม่ที่ตกผลึกมาจากสารที่เกิดการหลอม

4. ระยะการเติบโตของเกรนในสถานะของแข็ง (solid state grain growth stage) เมื่อของเหลวถูกรีดออกมาจากอนุภาคที่อัดกันแน่น หรือมีการแพร่ซึมเข้าไปอยู่ภายในของแข็งจะทำให้เกิดมีขอบเกรนปรากฏขึ้นมา ซึ่งถ้าหากระบบยังมีการชินเตอร์อยู่ก็จะมีพฤติกรรมรวมการเติบโตของเกรนเป็นขั้นตอนหลักที่คอยควบคุมพฤติกรรมของการชินเตอร์ต่อไป

#### การบดย่อยด้วยลูกบอล (Ball milling)

เป็นกระบวนการบดย่อยอนุภาคของวัสดุที่อาศัยการหมุนหม้อบด ซึ่งเป็นแท่งกลวงทรงกระบอกที่มีฝาปิด-เปิดได้อยู่ที่ปลายด้านหนึ่ง ในแนวนอน หม้อบดส่วนใหญ่ที่นิยมใช้งานกันในระดับห้องปฏิบัติการ มักจะทำด้วยกระป๋องพลาสติกแบบง่าย ๆ ที่มาสารก้ำจืดเศษพลาสติกที่ปนเปื้อนมากับการบดย่อยได้ด้วยการเผาที่อุณหภูมิต่ำ หรือในบางกรณีก็จะใช้หม้อบดเซรามิกที่ทำด้วยพอร์ซเลน ก่อนที่จะทำการหมุนหม้อบดจะต้องมีการใส่วัสดุที่ที่ต้องการจะลดขนาด หรือที่เรียกกันว่า ประจุ (charge) พร้อมกับลูกบอล (ball) หรือลูกบด (grinding media) และสารเติมแต่งอื่น ๆ เช่น สารเจือ หรือสารช่วยหล่อลื่น เป็นต้น ลงไปในปริมาณที่เหมาะสมกับขนาดของหม้อบด โดยจะต้องพยายามปรับอัตราส่วนขององค์ประกอบเหล่านี้ในหม้อบด ให้ระบบทั้งชุดสามารถเกิดพฤติกรรมบดย่อย กล่าวคือ ลูกบดจะต้องมีการเคลื่อนที่คล้าย ๆ กับตัวอักษร D โดยมีการเคลื่อนที่ไล่เลียงกันจากตำแหน่ง B ขึ้นไปจนถึงตำแหน่ง A แล้วตกลงมากระแทกกับวัสดุด้านล่าง จากนั้นก็มีการหมุนเบียดเสียดกัน และมีการเลื่อนไหลเป็นวัฏจักรเช่นนี้เรื่อยไป ทำให้อนุภาคของวัสดุมีขนาดลดลง เนื่องจากถูกกระแทกด้วยลูกบด ถูกขัดสีระหว่างลูกบด และระหว่างลูกบดกับผนังของหม้อบด ในขณะที่พฤติกรรมต่าง ๆ เหล่านี้สามารถช่วยทำให้ขนาดของอนุภาคลดลง การเกิดสิ่งเจือปนก็อาจจะมีขึ้นในขั้นตอนเหล่านี้เช่นกันไม่ว่าจะเป็นชิ้นส่วนของลูกบด หรือผนังของหม้อบดที่สึกกร่อนหลุดปะปนเข้ามาด้วย [36,37]

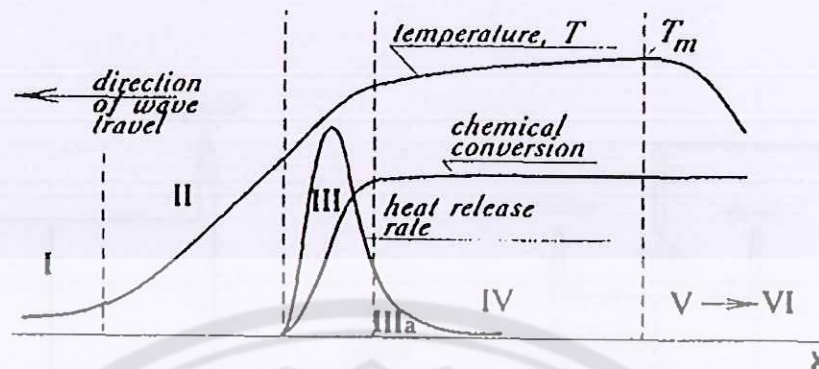


ภาพ 12 ภาพตัดขวางแสดงองค์ประกอบหลักของการบดย่อยด้วยลูกบอลล (ball-milling) และแสดงลักษณะพฤติกรรมของการบดย่อยแบบเลื่อนหล่นกันไป (cascading) [37]

#### การเตรียมเซรามิกด้วยวิธีการเผาไหม้

การใช้ประโยชน์จากการปลดปล่อยพลังงานความร้อนที่ได้จากปฏิกิริยาเคมีในขั้นตอนการผลิต มีการใช้กันมานานแล้วตั้งแต่ศตวรรษที่ผ่านมา เมื่อ Beketov และ Goldshmidt ได้ค้นพบ self-sustaining thermite reaction ซึ่งต่อมาได้ใช้หลักการจุดระเบิดของปฏิกิริยาเคมีในกระบวนการผลิตอย่างมากมาย เช่น ในกระบวนการผลิตเตาหลอมเหล็ก การผลิตเฟอร์โรอัลลอย ฯลฯ อย่างไรก็ตามการพัฒนาทฤษฎีการเผาไหม้ (combustion) ยุคใหม่ไม่ได้มีรูปแบบอย่างที่เคยปฏิบัติมาในปี 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 สำหรับวัสดุชั้นสูงและกระบวนการผลิตเพื่อการประหยัดพลังงาน ในปัจจุบันการควบคุมความเร็วของการจุดระเบิด อุณหภูมิ สัดส่วน และโครงสร้างของผลผลิตทำได้โดยการประยุกต์แนวคิดแผนใหม่ของทฤษฎีการเผาไหม้และโครงสร้างพลศาสตร์มหันภาค ของปฏิกิริยาเคมี ซึ่งสามารถอธิบายกระบวนการทั่วไปของการเผาไหม้ ได้ดังภาพ 13

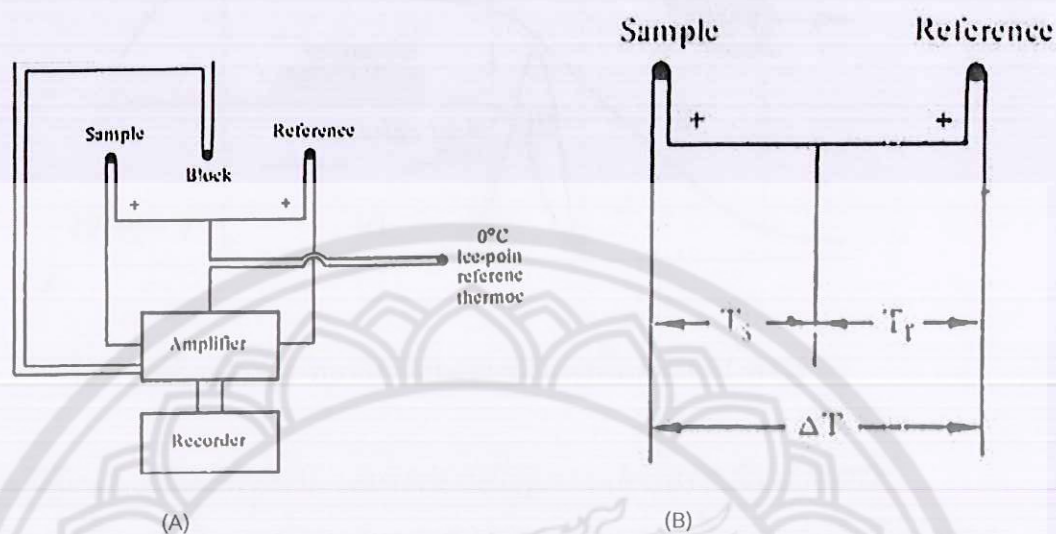


ภาพ 13 การเปลี่ยนแปลงของกระบวนการเผาไหม้ [38]

ช่วงที่หนึ่ง เป็นช่วงเริ่มต้นของปฏิกิริยา ช่วงที่สอง เป็นช่วงก่อนที่จะเกิดปฏิกิริยา ซึ่งช่วงนี้ จะยังไม่มีปฏิกิริยาเกิดขึ้น แต่จะมีการถ่ายเทความร้อนเพิ่มมากขึ้น ช่วงที่สาม เป็นช่วงที่มีความสำคัญต่อโครงสร้างของวัสดุ โดยจะมีการปลดปล่อยพลังงานความร้อนออกมาเมื่อเกิดการจุดระเบิด และความร้อนที่ปลดปล่อยออกมานี้จะแพร่ไปสู่ช่วงต้นของช่วงที่สี่ คือ ช่วงการเปลี่ยนแปลงทางเคมี (chemical conversion) ส่วนที่กว้างที่สุดของช่วงนี้ คือ ส่วนที่มีการเปลี่ยนแปลงเฟสและโครงสร้างของวัสดุ ซึ่งขั้นตอนนี้จะเป็นตัวกำหนดโครงสร้างสุดท้ายและมีบทบาทสำคัญต่อสมบัติของวัสดุ ในช่วงที่ห้าของกระบวนการ เป็นช่วงที่วัสดุเกิดการเย็นตัว และในช่วงนี้อาจมีผลกระทบต่อโครงสร้างของวัสดุ ถ้าการเย็นตัวเกิดขึ้นอย่างช้าๆจะทำให้ได้โครงสร้างของวัสดุที่สมดุล ดังนั้นในกระบวนการเผาไหม้ อัตราการให้ความร้อนจะเป็นตัวกำหนดรูปแบบของการปลดปล่อยความร้อนและถ่ายเทความร้อนไปสู่ช่วงการเปลี่ยนแปลงทางเคมี ส่วนคุณลักษณะของวัสดุที่ได้จะขึ้นอยู่กับเฟส โครงสร้าง เงื่อนไข และอัตราการเย็นตัวของวัสดุ [38-40]

การวิเคราะห์เชิงความร้อนด้วยเครื่อง Differential Thermal Analysis (DTA)

DTA เป็นเครื่องมือวิเคราะห์เชิงความร้อน โดยวัดออกมาในรูปของอุณหภูมิที่ต่างกัน ระหว่างสารตัวอย่างกับสารอ้างอิงในระหว่างให้ความร้อนอุณหภูมิของตัวอย่างเปลี่ยนแปลงในลักษณะการดูด (Endothermic) หรือการคายความร้อน (Exothermic) เนื่องจากการเปลี่ยนแปลงระดับพลังงานภายใน (Enthalpy transition) เช่น จากการเปลี่ยนเฟส การละลาย การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึก การเดือด การเผาไหม้ การระเหย การคายน้ำ การแตกตัว กระบวนการ Oxidation Reduction และปฏิกิริยาเคมีต่าง ๆ การเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิจะถูกตรวจวัด (ดังภาพ 14(A), 14(B)) ค่าความแตกต่างของอุณหภูมิของตัวอย่าง ( $T_s$ ) และวัสดุอ้างอิง ( $T_r$ ) จะถูกบันทึกเป็นกราฟดังตัวอย่างแสดงในภาพ 14 [41]

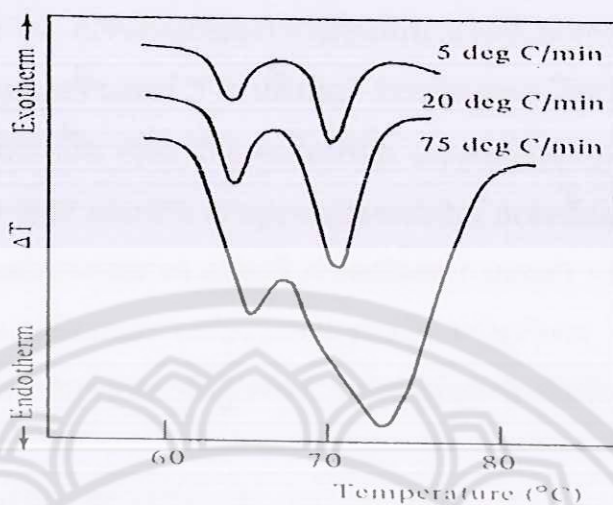


ภาพ 14 วงจรของเครื่อง DTA [41]

DTA ประกอบด้วย

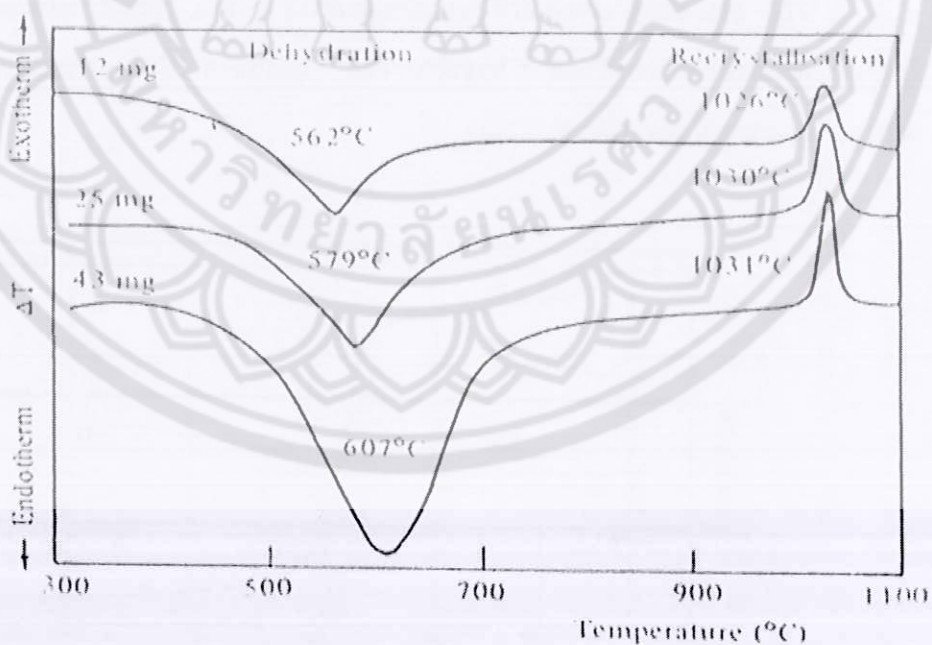
1. เครื่องวัดอุณหภูมิ (Thermocouple) นิยมใช้ Pt – Pt / Rh หรือ Ni – Ni / Cr เส้นผ่านศูนย์กลาง 0.1 – 0.3 mm.
2. ถ้วยใส่ตัวอย่าง และสารอ้างอิง ทำ จากวัสดุที่มีสมบัติเฉื่อยต่อการเปลี่ยนแปลงในช่วงอุณหภูมิที่ทดลอง และมีค่า Thermal Conductivity สูงเพื่อให้สามารถนำ ความร้อนสู่ตัวอย่างหรือสารอ้างอิงได้ดี
3. ห้องควบคุมบรรยากาศในการทดลองปัจจัยที่มีผลต่อการวิเคราะห์ ได้แก่
  - 3.1 อัตราการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ ที่ใช้ในการทดลองมักอยู่ในช่วง 2 – 20 °C/นาที การเพิ่มอัตราการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิจะลด Resolution แต่จะเพิ่มพื้นที่ของกราฟ (Peak) ดังตัวอย่างแสดงในภาพ 8 ส่วนการลดอัตราในการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ จะลดพื้นที่ของกราฟ





ภาพ 15 ผลของการเปลี่ยนแปลงอัตราการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิต่อกราฟ [41]

3.2 ปริมาณและสภาพของตัวอย่างที่ใช้ในการทดลองของ DTA การเปลี่ยนแปลงปริมาณของตัวอย่างที่ใช้ในการทดลอง จะมีผลต่อการเกิดปฏิกิริยาทางเคมี และปฏิกิริยาทางฟิสิกส์แตกต่างกัน ตัวอย่างแสดงดังภาพ 15



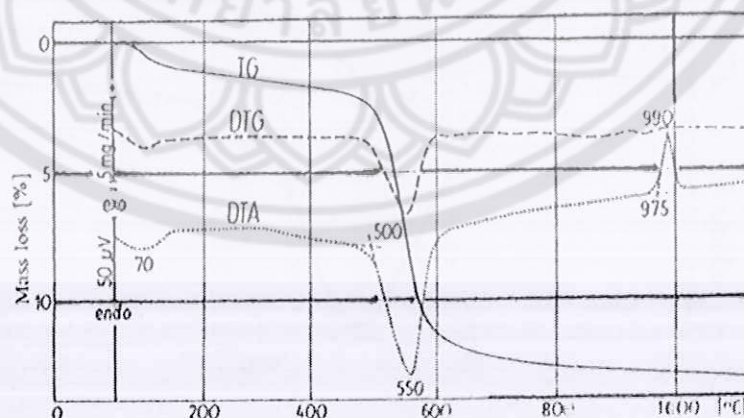
ภาพ 16 ผลของการเปลี่ยนแปลงปริมาณของตัวอย่างต่อกราฟ [41]

จากภาพจะเห็นว่า การเพิ่มปริมาณของตัวอย่างจาก 12 mg เป็น 43 mg อุณหภูมิ การเกิดปฏิกิริยาเคมี (Dehydration) จะเพิ่มขึ้น  $45^{\circ}\text{C}$  ในขณะที่อุณหภูมิที่เกิดจากการเปลี่ยนแปลง ทางฟิสิกส์ ( Recrystallisation) เพิ่มขึ้นเพียง  $5^{\circ}\text{C}$  นอกจากนี้การเพิ่มปริมาณของตัวอย่างทำให้ พื้นที่ใต้กราฟเพิ่มขึ้นด้วย ในส่วนของขนาดอนุภาค (Particle Size) การอัดแน่น (Packing ) และ ความหนาแน่น ( Density ) ของตัวอย่าง มีผลต่อ ความสามารถในการนำ ความร้อน (Thermal Conductivity) ของตัวอย่าง หรือความสามารถในการแลกเปลี่ยนความร้อนระหว่างตัวอย่างกับ สภาพแวดล้อมซึ่งเป็นปัจจัยสำคัญในการเกิดปฏิกิริยาระหว่างของแข็งและแก๊ส (Solid – Gas Reaction)

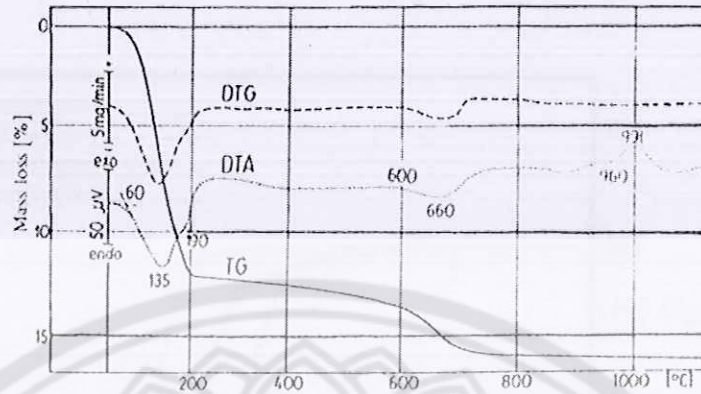
3.3 การเลือกสารอ้างอิงสารอ้างอิงควรมีสมบัติทางด้านความร้อน ( Specific heat Conductivity) ใกล้เคียงกับ สารตัวอย่าง และควรเป็นสารเฉื่อยในทุกช่วงอุณหภูมิของการทดลอง การเลือกสารอ้างอิงผิดประเภทนำไปสู่ความคลาดเคลื่อนของ Base line อะลูมินา ( Alumina ) เป็นวัสดุที่นิยมใช้เป็นสารอ้างอิง นอกจากนี้ยังมี fused quartz , glass beads หรือ liquid paraffin สารอ้างอิง ที่เป็นของเหลวจะใช้เมื่อตัวอย่างเป็นของเหลว

การใช้ประโยชน์ของเครื่อง DTA

DTA สามารถใช้วิเคราะห์เพื่อวัตถุประสงค์ต่าง ๆ เช่น ใช้วิเคราะห์หาส่วนประกอบของ ตัวอย่าง ความบริสุทธิ์ของตัวอย่าง การสร้าง Plan Diagrams เป็นต้น ตัวอย่างผลวิเคราะห์จาก เครื่อง DTA แสดงเป็นกราฟภาพ 17 และ 18



ภาพ 17 ผลวิเคราะห์แสดงค่าเป็นกราฟ DTA, TG, DTG ของดิน Kaolin [41]



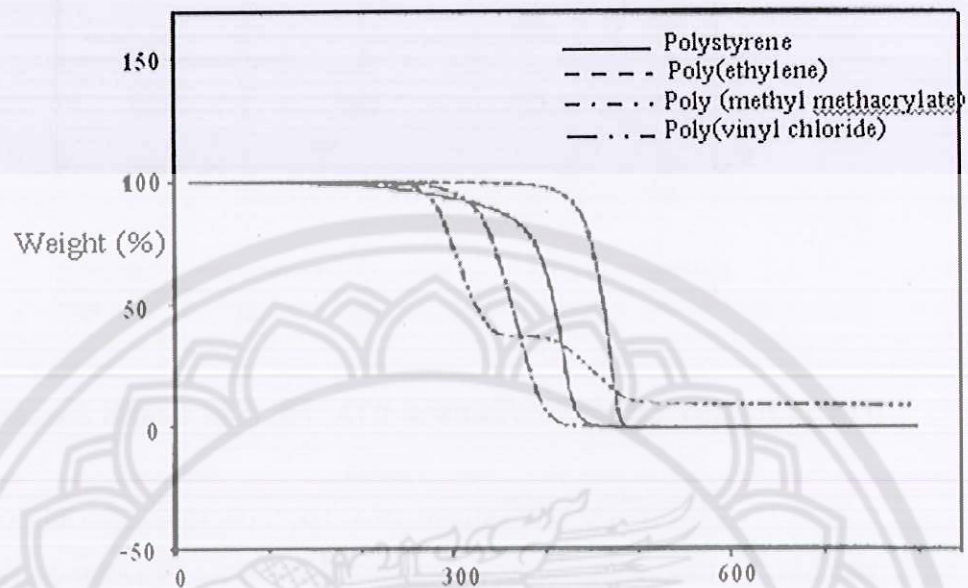
ภาพ 18 ผลวิเคราะห์แสดงค่าเป็นกราฟ DTA, TG, DTG ของดิน Bentonite [41]

ภาพ 17 แสดงผลวิเคราะห์เป็นกราฟ DTA, TG, DTG ของดิน Kaolin Peak ที่อุณหภูมิ 70 °C และ 550 °C แสดงกระบวนการดูดความร้อน เนื่องจากความชื้นระเหยออกไปและสูญเสีย น้ำในโครงสร้างผลึก น้ำหนักที่หายไปสามารถนำมาคำนวณหาปริมาณแร่และปริมาณน้ำ เมื่อโครงสร้างผลึกสูญเสียน้ำจะเปลี่ยนเป็น Metakaolinite และที่อุณหภูมิ 980 °C เกิดกระบวนการคายความร้อนเนื่องจากเกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึก Spinel และ ภาพ 18 แสดงผลวิเคราะห์ของ Bentonite การสูญเสียน้ำที่อยู่ระหว่างชั้นจะปรากฏที่อุณหภูมิ 135 °C และ 190 °C การสูญเสีย น้ำในโครงสร้างจะปรากฏที่อุณหภูมิ 500 - 730 °C และกระบวนการคายความร้อนของการเกิดผลึก Spinel ที่อุณหภูมิ 990 °C

หมายเหตุ DTG อัตราการสูญเสียน้ำหนักที่อุณหภูมิต่างๆ  
TG น้ำหนักของสารตัวอย่างที่อุณหภูมิต่างๆ

#### Thermo gravimetric Analysis (TGA)

TGA เป็นวิธีเบื้องต้นในการวิเคราะห์ความเสถียรของพอลิเมอร์เมื่อได้รับความร้อน โดยใช้พื้นฐานการวัดน้ำหนักอย่างต่อเนื่องด้วยเครื่องชั่งที่มีความไวสูง (thermo balance) ในระหว่างการวิเคราะห์ อุณหภูมิของตัวอย่างซึ่งอยู่ในบรรยากาศปกติ หรือก๊าซเฉื่อยจะถูกทำให้เพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่อง ข้อมูลการวิเคราะห์จะถูกบันทึกเป็นเทอร์โมแกรมที่แสดงการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของตัวอย่าง และอุณหภูมิ ดังภาพ 19 การสูญเสียน้ำหนักในช่วงแรกของการวิเคราะห์ หรือที่อุณหภูมิต่ำอาจเกิดจากการระเหยของน้ำหรือตัวทำละลาย แต่ที่อุณหภูมิสูงมักเกิดจากการสลายตัวของพอลิเมอร์ ข้อมูลเหล่านี้ทำให้ทราบเกี่ยวกับความเสถียรต่ออุณหภูมิของพอลิเมอร์ เทคนิคนี้ยังมีประโยชน์มากในการวิเคราะห์หาสารที่ระเหย หรือสารเติมแต่งที่ใส่ลงไปในพอลิเมอร์อีกด้วย [41]



ภาพ 19 เทอร์โมแกรมที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วย TGA [41]

#### เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-Ray Diffractometer)

เป็นเครื่องมือวิเคราะห์วัสดุพื้นฐานแบบไม่ทำลาย (non-destructive analysis) เพื่อศึกษาเกี่ยวกับโครงสร้างผลึก การจัดเรียงตัวของอะตอมในโมเลกุลของสารประกอบต่าง ๆ ทั้งในเชิงคุณภาพและปริมาณ โดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนและการกระเจิงของรังสีเอกซ์และความรู้เกี่ยวกับวิธาระบบโครงสร้างผลึก รังสีเอกซ์ เป็นคลื่นแม่เหล็กแม่เหล็กไฟฟ้าซึ่งมีอำนาจทะลุทะลวงสูง มีความยาวคลื่นสั้นอยู่ในช่วงระหว่าง 0.1 – 100 อังสตรอม การเกิดอันตรกิริยาของรังสีเอกซ์กับสสารนั้นก่อให้เกิดปรากฏการณ์ต่าง ๆ โดยปรากฏการณ์ดังกล่าวล้วนเป็นลักษณะเฉพาะของสารแต่ละชนิด ซึ่งหลักการดังกล่าวเหล่านี้เราจึงสามารถนำมาใช้วิเคราะห์สารได้ดังนี้ [42]

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

รังสีเอกซ์มีทั้งที่เกิดเองตามธรรมชาติจากการสลายตัวของนิวเคลียสธาตุกัมมันตรังสีและที่มนุษย์ผลิตขึ้นจากกลไกทางอิเล็กทรอนิกส์ กล่าวคือ เมื่ออะตอมได้รับการกระตุ้นด้วยอิเล็กตรอนที่มีพลังงานสูงวิ่งชนอะตอม ทำให้เกิดอันตรกิริยา ระดับพลังงานของอิเล็กตรอนชั้นวงโคจรต่าง ๆ



ของอะตอมมีค่าสูงขึ้นเกิดภาวะเข้าสู่ปกติ โดยมวลของอะตอมไม่เปลี่ยนแปลงปรากฏการณ์ดังกล่าวเป็นกระบวนการปลดปล่อยพลังงานส่วนเกิน ในรูปคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าหรือโฟตอนออกมาในลักษณะพัลส์ (Pulse) จากอะตอมทุกครั้งที่ได้รับการกระตุ้น คลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่ปลดปล่อยออกมานี้เรียกว่า "รังสีเอกซ์" ซึ่งแบ่งได้ ๒ ชนิด ตามกระบวนการของการปลดปล่อยพลังงานส่วนเกินจากอะตอมบริเวณชั้นโคจรอิเล็กตรอน คือ

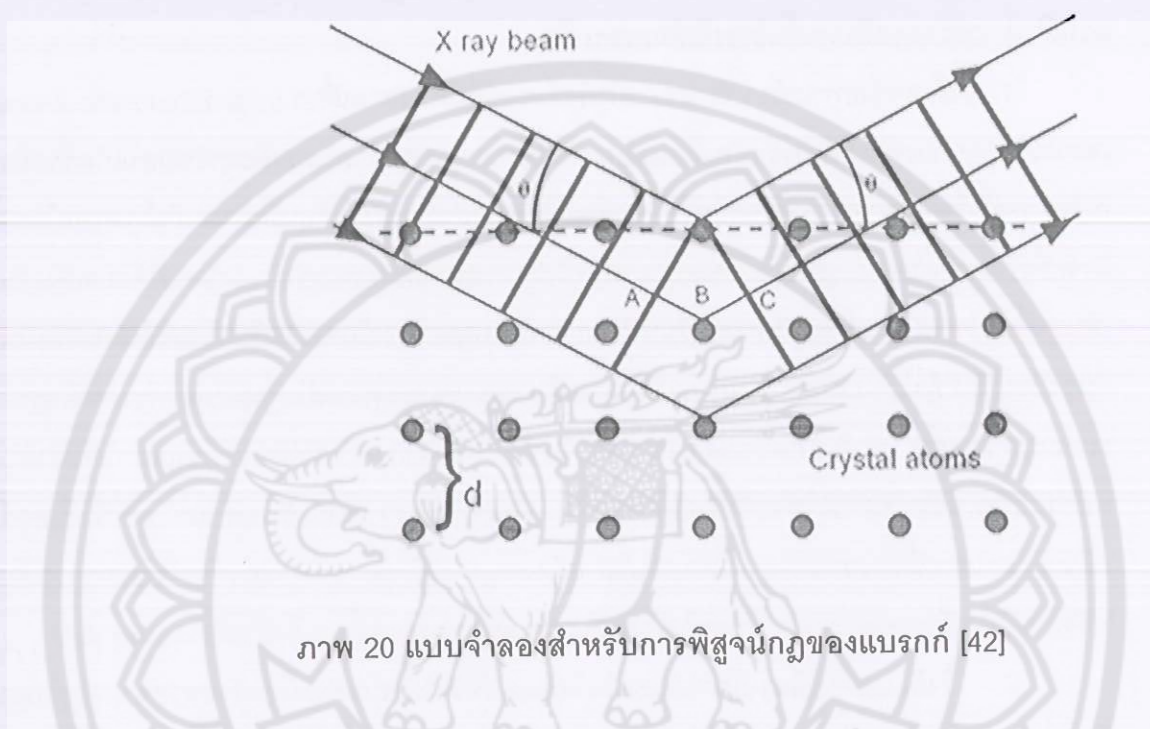
๑. รังสีเอกซ์เฉพาะตัว มีลักษณะเป็นรังสีเอกซ์ที่มีพลังงานเดียว (monochromatic X-ray) เพราะเกิดจากการลดระดับพลังงานที่แน่นอน ปรากฏการณ์ของการเกิดรังสีเอกซ์ชนิดนี้เกิดขึ้นเมื่ออิเล็กตรอนหรืออนุภาคที่มีประจุชนิดอื่น ๆ หรือโฟตอนพลังงานสูงเคลื่อนที่เข้าชนอิเล็กตรอนในวงโคจรชั้นในของอะตอม แล้วถ่ายโอนพลังงานให้อิเล็กตรอน อิเล็กตรอนชั้นในวงโคจรได้รับพลังงานเพิ่มสูงขึ้นกว่าพลังงานยึดเหนี่ยวของชั้นวงโคจร ทำให้หลุดจากวงโคจรเกิดที่ว่างของอิเล็กตรอนในชั้นวงโคจรชั้นใน ทำให้อะตอมอยู่ในภาวะที่ถูกกระตุ้นและจะลดระดับพลังงานลงสู่ภาวะปกติในช่วงระยะเวลาอันสั้น โดยอิเล็กตรอนของวงโคจรในชั้นถัดไปจะลดระดับพลังงานลงมาให้เท่ากับพลังงานยึดเหนี่ยวของวงโคจรชั้นในด้วยการปลดปล่อยพลังงานส่วนเกินออกมาในรูปรังสีเอกซ์แล้วเข้ามาแทนที่ช่องว่างของวงโคจรชั้นใน พลังงานส่วนเกินนี้จะมีค่าเท่ากับความต่างระดับพลังงานยึดเหนี่ยวเฉพาะวงโคจรของอิเล็กตรอน และชนิดของธาตุนั้น ๆ จึงมีพลังงานเฉพาะค่า

๒. รังสีแบบต่อเนื่อง มีลักษณะเป็นรังสีเอกซ์ที่มีพลังงานต่อเนื่องกระจายจากค่าต่ำสุดถึงสูงสุด ปรากฏการณ์ของการเกิดรังสีเอกซ์ต่อเนื่องเกิดจากอิเล็กตรอนพลังงานสูงเคลื่อนที่เข้าสู่สนามคูลอมบ์ (Coulomb field) บริเวณใกล้นิวเคลียส ความหนาแน่นของสนามไฟฟ้าสถิตย์บริเวณดังกล่าวทำให้อิเล็กตรอนสูญเสียพลังงานอย่างรวดเร็วและปล่อยรังสีเอกซ์ออกมา

ก่อนที่อิเล็กตรอนปฐมภูมิจะทำอันตรกิริยากับสนามไฟฟ้าบริเวณใกล้นิวเคลียสที่เกิดจากประจุของอะตอม อิเล็กตรอนจะสูญเสียพลังงานบางส่วน อันเนื่องจากการกระเจิงของอิเล็กตรอน ดังนั้นพลังงานของรังสีเอกซ์ที่เกิดขึ้น จึงมีค่ากระจายต่อเนื่องจากพลังงานต่ำสุดถึงสูงสุดของอิเล็กตรอนปฐมภูมิ ถ้าอิเล็กตรอนปฐมภูมิมีพลังงานสูงพอที่จะกระตุ้นให้อิเล็กตรอนในวงโคจรชั้นในของอะตอมหลุดออกได้ก็จะเกิดรังสีเอกซ์เฉพาะค่าปะปนซ้อนอยู่กับสเปกตรัมของรังสีเอกซ์ต่อเนื่องด้วยเสมอ

การปลดปล่อยรังสีเอกซ์ออกมาที่ความยาวคลื่นใด ๆ ขึ้นอยู่กับระดับพลังงานที่คายออกมา ซึ่งความยาวคลื่นที่สั้นที่สุดเกิดจากการที่อิเล็กตรอนคายพลังงานที่ได้รับมาทั้งหมดจากแหล่งกำเนิดโดยไม่ขึ้นกับชนิดของเป้าหมายที่ใช้

เมื่อรังสีเอกซ์ตกกระทบผิวหน้าของผลึกโดยทำมุม  $\theta$  บางส่วนของรังสีเอกซ์จะเกิดการกระเจิงด้วยชั้นของอะตอมที่ผิวหน้า อีกส่วนหนึ่งของลำรังสีเอกซ์จะผ่านไปยังชั้นที่ 2 ของอะตอม ซึ่งบางส่วนจะกระเจิงและส่วนที่เหลือก็จะผ่านเข้าไปยังชั้นที่ 3 ของอะตอมดังภาพ 20



ภาพ 20 แบบจำลองสำหรับการพิสูจน์กฎของแบรกก์ [42]

ถ้าอะตอมในผลึกมีการจัดเรียงตัวอย่างไม่เป็นระเบียบและมีระยะห่างระหว่างอะตอมเท่าๆ กันลำรังสีเอกซ์ที่ผ่านเข้าไปในแต่ละชั้นของอะตอมจะเกิดการเลี้ยวเบนเป็นลำขนานกัน สิ่งสำคัญในการเกิดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ขึ้นอยู่กับภาวะ 2 ประการ คือ

1. รังสีที่ตกกระทบ รังสีเลี้ยวเบน และเส้นตั้งฉากกับผิวหน้าจะต้องอยู่ในระนาบเดียวกัน
2. ระยะห่างระหว่างชั้นของอะตอมควรมีค่าใกล้เคียงกับความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์

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

$$SQ + QT = n\lambda \quad (12)$$

เมื่อ  $n$  คือ จำนวนเต็ม รังสีที่กระเจิงจะอยู่ในเฟสที่ OCD ผลึกก็จะทำหน้าที่สะท้อนรังสีเอกซ์ จะเห็นว่า

$$SQ = QT = d \sin\theta \quad (13)$$

เมื่อ  $d$  คือ ระยะห่างระหว่างชั้นของผลึก เขียนสมการใหม่ได้ว่า

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (14)$$

เรียกสมการนี้ว่า สมการของแบรกก์ (Bragg's equation) ซึ่งมีประโยชน์มาก สำหรับการศึกษาที่มีโครงสร้างเป็นระเบียบ เช่น สารที่มีโครงสร้างเป็นผลึกเดี่ยว (single crystal) และผลึกเชิงซ้อน (polycrystalline) เพราะในสารแต่ละชนิดจะมีรูปแบบการเรียงตัวของอะตอมเป็นลักษณะเฉพาะ เมื่อเราทราบถึงค่ามุมที่เกิดการเลี้ยวเบนไปของรังสีเอกซ์เมื่อชนกับอะตอมของสาร เราจะทราบถึงระยะห่างระหว่างแต่ละอะตอมของสารนั้น ๆ จึงเป็นประโยชน์อย่างมากในการวิเคราะห์หาชนิดของสาร (qualitative analysis) รวมไปถึงสมบัติทางกายภาพของสารนั้น ๆ อีกด้วย การคำนวณหาค่าคงที่แลตทิซ  $c$ ,  $a$  และค่าอัตราส่วน  $c/a$  สามารถทำได้โดยอาศัยข้อมูลจากเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคชัน และจากสมการที่ (15)

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (15)$$

ในระบบเททระโกนัลนั้น ค่าแลตทิซ  $a$  มีค่าเท่ากับแลตทิซ  $b$  แต่ไม่เท่ากับแลตทิซ  $c$  ( $a = b \neq c$ ) ดังนั้น จากสมการที่ (15) เขียนใหม่ได้เป็น

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (16)$$

หรือ

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = (h^2 + k^2) + \frac{l^2}{(c/a)^2} \quad (17)$$

สำหรับเลดไททาเนตสามารถคำนวณหาค่าอัตราส่วน  $c/a$  ได้โดยนำค่า  $d$ -spacing  $d_{002}$  และ  $d_{200}$  มาคำนวณตามสมการ (18)

$$c/a = \frac{d_{002}}{d_{200}} \quad (18)$$

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope)

เนื่องจากกล้องจุลทรรศน์เลนส์ประกอบทั้งแบบใช้แสงธรรมดาและใช้รังสีแบบอื่น ๆ มีข้อจำกัดในการขยายภาพ เพราะกำลังขยายและกำลังแยกนอกจากจะขึ้นกับลักษณะของเลนส์แล้วยังขึ้นอยู่กับความยาวคลื่นของแสงที่ใช้อีกด้วย กล้องจุลทรรศน์เลนส์ประกอบสามารถมีกำลังแยกขณะส่องดูวัตถุขนาดเล็กสุดได้เพียง 0.2 ไมโครเมตรเท่านั้น ส่วนกำลังขยายรวมก็ไม่เกิน 2,000 เท่า จึงยังมองเห็นวัตถุภายในเซลล์ที่มีขนาดเล็กเป็นจุด ไม่สามารถแยกรายละเอียดได้ว่าส่วนนั้นเป็นอะไร ต่อมาได้มีการนำเอาอิเล็กตรอนซึ่งมีช่วงคลื่นสั้นกว่าคลื่นของแสงมาก เข้ามาใช้ในกล้องจุลทรรศน์แทนคลื่นแสง และใช้เลนส์แม่เหล็กแทนเลนส์กระจก เรียกกล้องดังกล่าวว่า กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดเป็นกล้องที่ใช้ศึกษาโครงสร้างหรือองค์ประกอบพื้นผิวของเซลล์เนื้อเยื่อและวัตถุได้ โดยทำให้องค์ประกอบต่าง ๆ ของเซลล์หรือวัตถุให้มีความเข้มของเงาแตกต่างกัน [43]

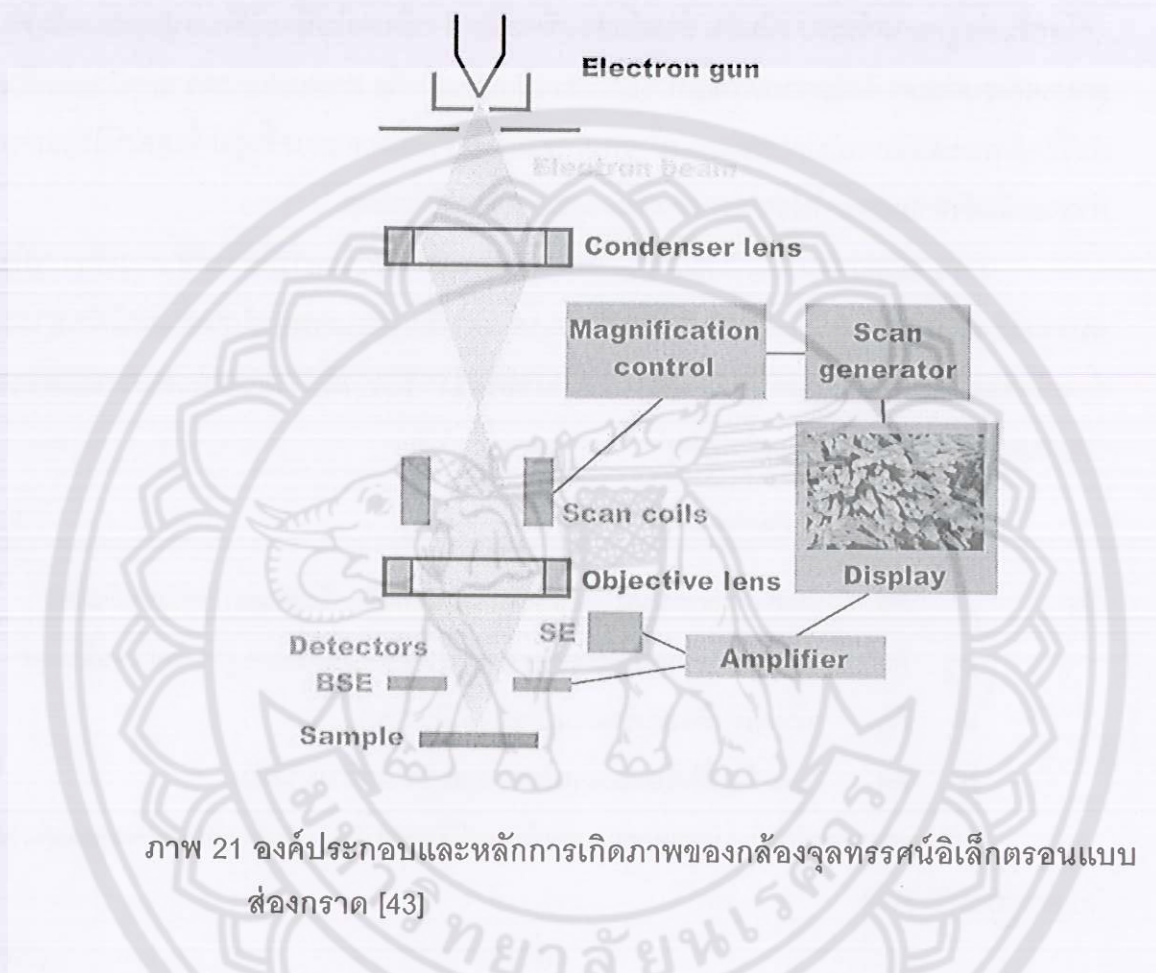
หลักการเกิดภาพของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

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

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



พลังงานส่วนเกินออกมาในรูปคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า เพื่อให้ตัวเองมีพลังงานเท่ากับชั้นโคจรที่ไปแทนที่ ซึ่งคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้านี้มีความยาวคลื่นเฉพาะในแต่ละธาตุตามระดับพลังงานของตัวอย่างได้ทั้งเชิงปริมาณและคุณภาพ



ภาพ 21 องค์ประกอบและหลักการเกิดภาพของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด [43]

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

### การหาความหนาแน่น (Density)

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

การหาค่าความหนาแน่นของชิ้นงานนั้นอาศัยหลักการของอาร์คิมิดีสที่กล่าวไว้ว่า "เมื่อจุ่มของแข็งลงในของเหลวจะมีแรงพยุงเกิดขึ้นบนของแข็งนั้น โดยแรงพยุงที่เกิดขึ้นจะมีค่าเท่ากับน้ำหนักของของเหลวที่ถูกแทนที่ด้วยปริมาตรของของแข็ง" วิธีการนี้ทำได้โดยการหาค่ามวลของวัตถุในอากาศและขณะที่จุ่มอยู่ใน [44]

$$\text{ความหนาแน่น } \rho = \frac{W_a}{W_a - W_{fl}} \cdot \rho_{fl} \quad (19)$$

เมื่อ  $\rho$  คือ ค่าความหนาแน่นของชิ้นงาน มีหน่วยเป็นกรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร

$\rho_{fl}$  คือ ค่าความหนาแน่นของของเหลว มีหน่วยเป็นกรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร

$W_a$  คือ น้ำหนักแห้งของชิ้นงาน มีหน่วยเป็นกรัม

$W_{fl}$  คือ น้ำหนักแห้งของชิ้นงานในของเหลว มีหน่วยเป็นกรัม

ส่วนการหาความหนาแน่นของของเหลวในกรณีที่เราทราบปริมาตรที่แน่นอนของของแข็งลงไป สามารถหาได้จาก

$$\rho_{fl} = G/V \quad (20)$$

โดยที่  $G$  คือ แรงพยุงที่เกิดขึ้นกับของแข็ง (หน่วยเป็นกรัม) หาได้จากน้ำหนักของชิ้นงานในอากาศลบด้วยน้ำหนักของชิ้นงานในของของเหลว

$V$  คือ ปริมาตรของของแข็งที่จุ่มลงในของเหลว มีหน่วยเป็นลูกบาศก์เซนติเมตร

สำหรับการหาความหนาแน่นสัมพัทธ์ (relative density):  $\rho_r$  นั้น สามารถคำนวณหาได้ตามสมการที่ (21)

$$\rho_r (\%) = \left( \frac{\rho_b}{\rho_{th}} \right) \times 100 \quad (21)$$

เมื่อ  $\rho_r$  คือ ค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ มีหน่วยเป็นเปอร์เซ็นต์

$\rho_b$  คือ ค่าความหนาแน่นของชิ้นงาน มีหน่วยเป็นกรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร

$\rho_{th}$  คือ ค่าความหนาแน่นทฤษฎีมีหน่วยเป็นกรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร

### บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย

#### สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

1. เลดออกไซด์ (PbO) ความบริสุทธิ์ 99%
1. แมกนีเซียมไนเตรด ( $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ) ความบริสุทธิ์ 99%
2. ไนโอเบียมออกไซด์ ( $Nb_2O_5$ ) ความบริสุทธิ์ 99%
3. เซอร์โคเนียมไดออกไซด์ ( $ZrO_2$ ) ความบริสุทธิ์ 99%
4. ไกลซีน ( $C_2H_5NO_2$ )
5. สารละลายเอทานอล (Ethanol absolution) ความบริสุทธิ์ 99.7%

#### อุปกรณ์ที่ใช้ในการเตรียมสาร

1. เครื่องชั่งแบบละเอียด satorius AG GOTTINGEN type Fabr-Nr (ควบคุมการทำงานด้วยวงจรวจรอิเล็กทรอนิกส์) ใช้ชั่งมวลได้มากที่สุดไม่เกิน 310 กรัม โดยมีความละเอียด 0.001 กรัม
2. ตู้อบสารของยี่ห้อ Memmert D06057 Model 100 อุณหภูมิในการอบสูงสุด 200 องศาเซลเซียส
3. กระจ่างพลาสติกที่ใช้ในการผสมสารทำด้วยโพลีเมอร์และมีฝาปิดสนิท โดยมีเส้นผ่านศูนย์กลาง 10 เซนติเมตร ความสูง 10.7 เซนติเมตร
4. เม็ดบดย่อยทรงกลมมีเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 7 มิลลิเมตร (ใช้ในจำนวน 250 เม็ด)
5. เครื่องผสมแบบบดย่อยแบบลูกบอล (Ball milling)
6. Hot plate สำหรับใช้ในการทำให้สารระเหยออก
7. Magnetic stirrer สำหรับคนสารให้เข้ากัน
8. ช้อนตักสาร
9. ปีกเกอร์ขนาด 1000 ซีซี
10. แม่พิมพ์ (Punch and die) ใช้ในการขึ้นรูปเซรามิก
11. กระดาษฟอยล์ (Foil)
12. เครื่องอัดไฮดรอลิกสำหรับขึ้นรูปเซรามิก อัดแรงดันได้สูงสุด  $1000 \text{ Kg/cm}^3$

13. เตาเผา Eurotherm อุณหภูมิสูงสุดในการเผา 1700 องศาเซลเซียส
14. เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometer)
15. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)
16. เครื่องวัดค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (Aligent LCR Meter)
17. เครื่องวัดวงออสซิลโลสโคป

#### วิธีการทดลอง

ขั้นตอนการเตรียมผงผลึกและเซรามิก PMN-PZ แสดงดังภาพ 40, 41, 42, 43 และ 44 โดยมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

##### ตอนที่ 1 การเตรียมผงผลึก 0.65PMN-0.35PZ

1. ชั่งสารตั้งต้นคือ เลดออกไซด์ แมกนีเซียมไนเตรต ไนโอเบียมออกไซด์ เซอร์โคเนียมไดออกไซด์ และไททานเนียมไดออกไซด์ ซึ่งตามอัตราส่วนโดยมวลที่ได้จากการคำนวณ
2. นำสารที่ผ่านการชั่งจากข้อ 1 มาทำการผสมตามชนิดของผงผลึกที่ต้องการในกระป๋องพลาสติกที่มีเม็ดบอลขนาด 7 มิลลิเมตร จำนวน 250 เม็ด โดยเติมเอทานอลในปริมาณ 200 มิลลิลิตร ซึ่งจะช่วยในการผสมสารให้ผสมกันดียิ่งขึ้น จากนั้นนำไปบดย่อยบนเครื่องบดเป็นเวลา 24 ชั่วโมง
3. เมื่อครบ 24 ชั่วโมงแล้ว จากนั้นนำสารที่อยู่ในกระป๋องบอลแต่ละกระป๋องทำการเทลงในตะแกรงลวดที่วางอยู่บนบีกเกอร์เพื่อแยกของที่ผสมออกจากเม็ดบอล โดยการแยกนี้จะทำเป็นชุดตามชนิดของสาร แล้วจึงนำสารแต่ละชุดทำการแยกเอาเอทานอลออกโดยใช้ Hot plate
4. เมื่อทำการแยกเอทานอลออกจากสารแล้วจึงทำการอบในเตาอบโดยใช้อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 6 ชั่วโมง
5. นำสารของ 0.65PMN-0.35PZ ที่ผ่านการอบแห้งแล้วมาทำการบดอย่างหยาบโดยใช้ครกหยก (Agate) เพื่อคัดขนาดและเพื่อให้ได้ผงผลึกที่มีขนาดที่สม่ำเสมอ
6. นำผงผลึกที่ผ่านการบดคัดขนาดในแต่ละชนิดมาบดผสมไล่ขึ้น โดยใช้อัตราส่วน
7. สารตั้งต้น: เชื้อเพลิง นำผงส่วนหนึ่งไปตรวจสอบด้วยเครื่อง DTA-TG
8. นำสารที่บดผสมไล่ขึ้นแต่ละชนิดนำมาใส่ใน Crucible เปิดฝาจากรุ่นนำไปเผาแคลไซต์ในเตาโดยใช้อุณหภูมิ 700-1000 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง อัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิ 5 องศาเซลเซียสต่อนาที

9. นำผงผลึก 0.65PMN-0.35PZ ที่ผ่านการแคลไซน์ ไปตรวจสอบโครงสร้างผลึกและโครงสร้างจุลภาค ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

## ตอนที่ 2 การเตรียมเซรามิก PMN-PZ

1. ทำการเตรียมเซรามิก 0.65PMN-0.35PZ โดยการนำผงผลึก 0.65PMN-0.35PZ ที่ได้จากการเผาแคลไซน์จากตอนที่ 1 มาใส่กระป๋องพลาสติกที่มีเม็ดบอลลขนาด 7 มิลลิเมตร โดยเติมเอทานอลในปริมาณ 200 มิลลิลิตร และผสม PVA ลงไปเป็นปริมาณร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก จากนั้นทำการปิดฝาให้สนิทแล้วนำไปบดย่อยบนเครื่องบดเป็นเวลา 24 ชั่วโมง

2. เมื่อครบ 24 ชั่วโมงแล้ว จากนั้นนำสารที่อยู่ในกระป๋องบดแต่ละกระป๋อง ทำการเทลงในตะแกรงลวดที่วางอยู่บนบีกเกอร์เพื่อแยกของที่ผสมออกจากเม็ดบด โดยการแยกนี้จะทำเป็นชุดตามชนิดของสาร แล้วจึงนำสารละชุดทำการแยกเอาเอทานอลออกโดยใช้ Hot plate และนำไปอบที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง

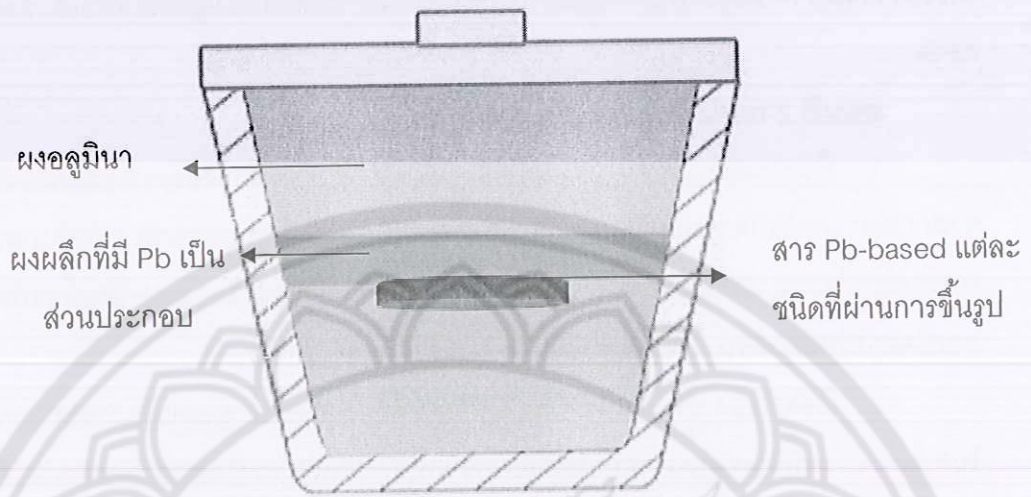
3. นำสารที่อบเสร็จในแต่ละชนิดมาบดย่อยอย่างหยาบโดยใช้ครกหยก (Agate) เพื่อคัดขนาดเพื่อให้ได้ผงผลึกที่มีขนาดที่สม่ำเสมอ

4. จากนั้นนำผงผลึก 0.65PMN-0.35PZ ที่ผสม PVA และผ่านการบดย่อยเพื่อคัดขนาดมาทำการอัดขึ้นรูปให้เป็นรูปเหรียญทรงกระบอกโดยใช้แม่พิมพ์โลหะที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 1.5 เซนติเมตร โดยใช้ผงผลึก PMN-PZ ในปริมาณ 1.5 กรัม ในการอัดขึ้นรูป 1 ครั้งต่อหนึ่งชนิดของสาร โดยใช้ค่าความดันในการอัดขึ้นรูป 80 MPa

5. นำชิ้นงานแต่ละชนิดที่ผ่านการขึ้นรูปมาเรียงไว้ในถ้วยอะลูมินาที่มีฝาปิด โดยทำการจัดเรียงเป็นชั้นๆ ในแต่ละชั้นจะมีการนำสารตั้งต้นที่มีตะกั่วเป็นส่วนประกอบ กบบนเม็ดเซรามิกเพื่อสร้างบรรยากาศของตะกั่วล้อมรอบเม็ดเพื่อลดการระเหยของตะกั่ว จากนั้นจะนำผงอะลูมินากบทับอีกครั้ง ดังแสดงในภาพ 22

6. ทำการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1000-1250 องศาเซลเซียสโดยอัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิเป็น 5 องศาเซลเซียสต่อนาที

7. นำเซรามิก 0.65PMN-0.35PZ ที่ผ่านการเผาซินเตอร์ไปทำการศึกษาสมบัติทางกายภาพและสมบัติทางไฟฟ้า



ภาพ 22 ขั้นตอนการขึ้นเตอร์เซรามิก PMN-PZ

เลดออกไซด์ + แมกนีเซียมไนเตรต + ไนโอเบียมออกไซด์ + เซอร์โคเนียมออกไซด์



บดย่อยแบบลูกบอลเป็นเวลา 24 ชั่วโมง



ทำแห้งและตัดขนาด



นำสารตั้งต้นบดผสมโกลจีน ในอัตราส่วน 1:1.66

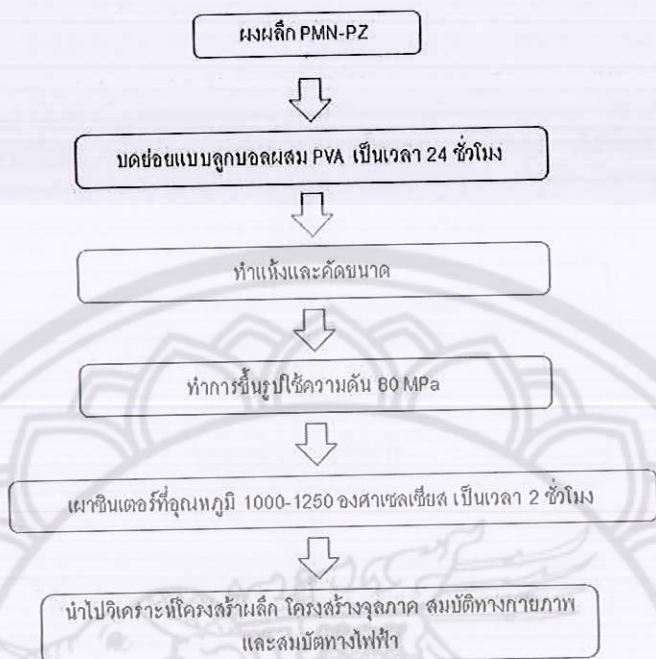


เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700-1000 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง



นำไปวิเคราะห์โครงสร้างผลึกและโครงสร้างจุลภาค

ภาพ 23 แผนผังขั้นตอนการเตรียมผงผลึก 0.65PMN-0.35PZ



ภาพ 24 แผนผังขั้นตอนการเตรียมเซรามิก 0.65PMN-0.35PZ



## ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง

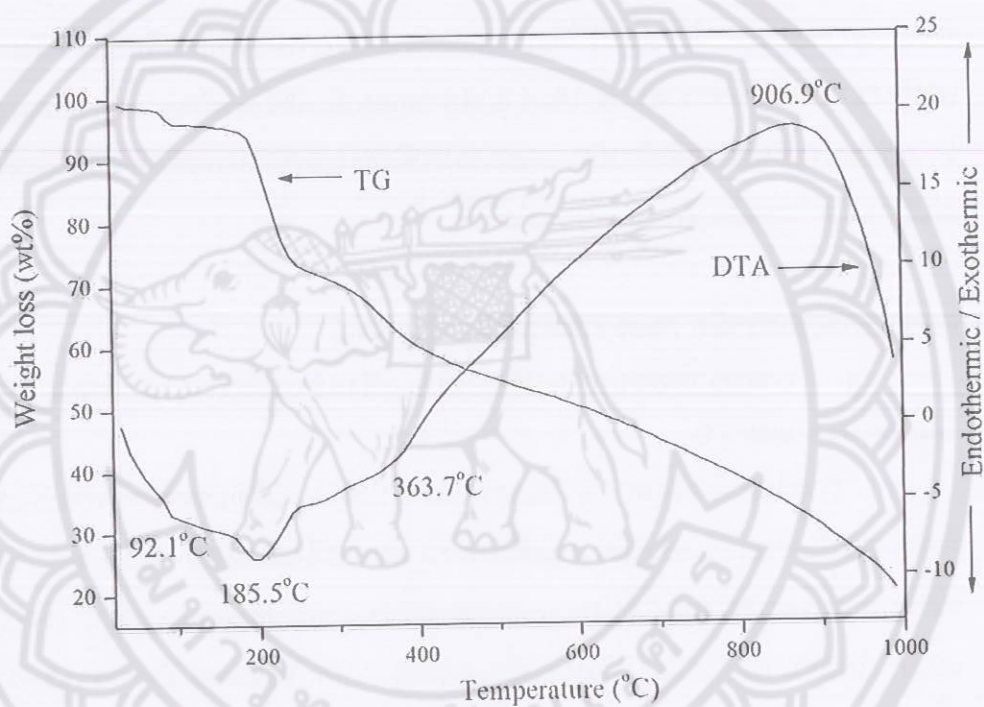
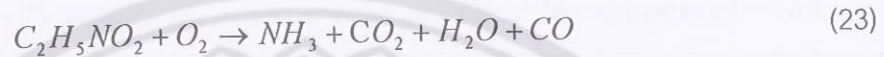
บทนี้จะเป็นการนำเสนอในส่วนของผลการทดลองการเตรียมผงผลึกและเซรามิก PMN-PZ ผลการตรวจสอบโครงสร้างผลึก โครงสร้างจุลภาค ของผงผลึกเหล่านี้ ภายใต้เงื่อนไขการเผาแคลไซน์ต่างๆ และแสดงผลการตรวจสอบพฤติกรรมของโครงสร้างผลึก โครงสร้างจุลภาค และสมบัติทางกายภาพของเซรามิกเหล่านี้ ได้แก่ ความหนาแน่น การหดตัวเชิงปริมาตร หลังการเผาซินเตอร์ และวิเคราะห์สมบัติทางไฟฟ้าซึ่งได้แก่ ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ ค่าตัวประกอบการสูญเสียไดอิเล็กทริก ค่าสัมประสิทธิ์พีโซอิเล็กทริก และค่าสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกของเซรามิกที่เตรียมได้ พร้อมอภิปรายผลการทดลองตามลำดับ ดังต่อไปนี้

### ผลการเตรียมเซรามิก PMN-PZ ด้วยวิธีการเผาใหม่

#### 1. การตรวจสอบการเปลี่ยนแปลงเชิงความร้อนของสารผสม PMN-PZ ด้วยเทคนิค DTA และ TG

การศึกษาในขั้นตอนนี้ เป็นการวิเคราะห์เชิงความร้อนของสาร เพื่อเลือกช่วงอุณหภูมิที่เหมาะสมในการเผาแคลไซน์ของผงตัวอย่าง PMN-PZ ซึ่งแสดงในภาพ 25 จากการตรวจสอบผลของสารผสมของ PMN-PZ ที่ประกอบด้วยสารตั้งต้น  $PbO$ ,  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ,  $Nb_2O_5$  และ  $ZrO_2$  ผสมกับไกลซีน ( $C_2H_5NO_2$ ) ที่ใช้เป็นเชื้อเพลิงในการเผาใหม่โดยมีอัตราส่วนของสารตั้งต้นต่อเชื้อเพลิง 1:1.66 จากการพิจารณากราฟ TG ซึ่งแสดงร้อยละการสูญเสียน้ำหนักของสาร พบว่าเส้นกราฟมีการเปลี่ยนแปลงความชันเป็น 4 ช่วง โดยช่วงแรกเกิดการเปลี่ยนแปลงที่ช่วงอุณหภูมิ 30-100 องศาเซลเซียส ซึ่งเกิดการสูญเสียน้ำหนักเนื่องจากการระเหยของน้ำเนื่องจากความชื้นในสารผสม ซึ่งสอดคล้องกับปฏิกิริยาการดูดความร้อนที่อุณหภูมิประมาณ 92.1 องศาเซลเซียส ของกราฟ DTA การเปลี่ยนแปลงความชันในช่วงที่สองและช่วงที่สามของกราฟ TG เกิดขึ้นที่ช่วงอุณหภูมิ 100-200 องศาเซลเซียส และที่อุณหภูมิมากกว่า 200 แต่น้อยกว่า 400 องศาเซลเซียส เกิดการสูญเสียน้ำหนักเนื่องจากการหลอมเหลวของไกลซีนและการระเหยของน้ำและก๊าซที่เกิดจากการสลายตัวของไกลซีนแสดงในสมการที่ 4.2 ซึ่งสอดคล้องกับปฏิกิริยาดูดความร้อน (endothermic) ของกราฟ DTA ที่อุณหภูมิประมาณ 185.5 และ 363.7 องศาเซลเซียส และการเปลี่ยนแปลงความชันของกราฟ TG ในช่วงสุดท้ายที่ช่วงอุณหภูมิมากกว่า 400 องศาเซลเซียส ซึ่งแสดงการสูญเสียน้ำหนักอย่างต่อเนื่อง พบว่าสอดคล้องกับกระบวนการคลายความร้อน

(exothermic) ของกราฟ DTA ที่อุณหภูมิ ประมาณ 906.9 องศาเซลเซียส ซึ่งอาจเกิดจากการเปลี่ยนแปลงหรือการเกิดปฏิกิริยาเคมีของสารผสม ดังนั้นเพื่อตรวจสอบสาเหตุดังกล่าวนี้จึงนำสารผสมไปเผาแคลไซน์ในช่วงอุณหภูมิ 700-1000 องศาเซลเซียส หลังจากนั้นทำการตรวจสอบการก่อเกิดเฟสที่ปรากฏด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์

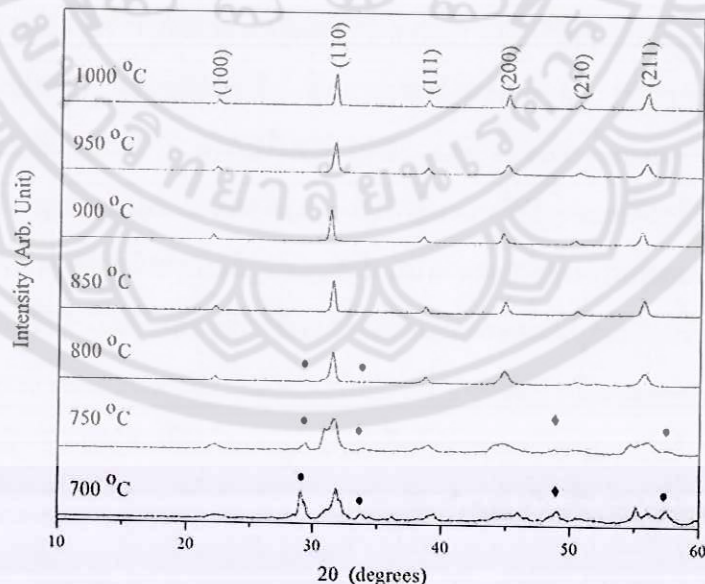


ภาพ 25 กราฟ DTA และ TG ของสารผสม PMN-PZ กับไกลซีนที่ใช้อัตราส่วนลดลงของอุณหภูมิในการวิเคราะห์ 10 องศาเซลเซียสต่อนาที

## 2. การตรวจวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของผงผลึก PMN-PZ

การเตรียมผงผลึก PMN-PZ ด้วยวิธีการเผาไหม้ (combustion method) โดยใช้ไกลซีนเป็นเชื้อเพลิงในอัตราส่วนของสารตั้งต้นต่อเชื้อเพลิง 1:1.66 และใช้อุณหภูมิแคลไซน์ตั้งแต่ 700-1000 องศาเซลเซียส จากการตรวจสอบโครงสร้างผลึกของผงผลึก PMN-PZ ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray Diffractometer; XRD) ผลการวิเคราะห์แสดงดังภาพ 26 จากภาพจะเห็นว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงผลึก PMN-PZ แสดงโครงสร้างผลึกเป็นแบบซูดิวบิก (pseudo-cubic) [45] และเมื่อพิจารณาพีคกราฟของรังสีเอกซ์ที่อุณหภูมิแคลไซน์ต่ำกว่า

850 องศาเซลเซียส พบว่ามีพีคแปลกปลอมเกิดขึ้นที่ตำแหน่ง  $2\theta$  ประมาณ 29 33 และ 57 องศา ซึ่งพีคแปลกปลอมเหล่านี้สอดคล้องกับพีคของผลึกไพโรคลออร์ (pyrochlore) ที่มีสูตรทางเคมีคือ  $Pb_2Nb_2O_7$  ในแฟ้มข้อมูลมาตรฐานหมายเลข JCPDS 30-711 ซึ่งแสดงโครงสร้างเป็นแบบโมโนคลินิก (monoclinic) และที่ตำแหน่ง  $2\theta$  ประมาณ 48 องศา พบว่าพีคแปลกปลอมที่ตำแหน่งนี้สอดคล้องกับพีคของผลึก MgO ในแฟ้มข้อมูลมาตรฐานหมายเลข JCPDS 01-1235 ที่มีโครงสร้างเป็นแบบคิวบิก (cubic) จากการคำนวณหาค่าร้อยละความบริสุทธิ์ของผงผลึก PMN-PZ โดยคำนวณจากข้อมูลของการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงผลึก PMN-PZ ที่เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ และจากผลการคำนวณพบว่า เมื่ออุณหภูมิในการเผาแคลไซน์เพิ่มขึ้น ส่งผลให้ปริมาณของเฟสแปลกปลอมของ  $Pb_2Nb_2O_7$  และ MgO มีปริมาณลดลง เนื่องจากผงผลึก PMN-PZ มีค่าความบริสุทธิ์ที่เพิ่มขึ้นดังแสดงในตารางที่ 1 จากผลการวิเคราะห์จะเห็นได้ว่าเงื่อนไขที่เหมาะสมที่สุดในการเตรียมผงผลึก PMN-PZ คือ ใช้อุณหภูมิ 850 องศาเซลเซียส ใช้เวลาเผา 2 ชั่วโมง อัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิ 5 องศาเซลเซียสต่อนาที ซึ่งผงผลึก PMN-PZ ที่เตรียมด้วยเงื่อนไขดังกล่าวนี้ ผงผลึกแสดงค่าร้อยละความบริสุทธิ์สูงที่สุด คือ 100 เปอร์เซ็นต์ จากการวิเคราะห์ผลโครงสร้างผลึกโดยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ พบว่าเงื่อนไขในการเตรียมผงผลึก PMN-PZ ที่บริสุทธิ์สอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ด้วย DTA-TG



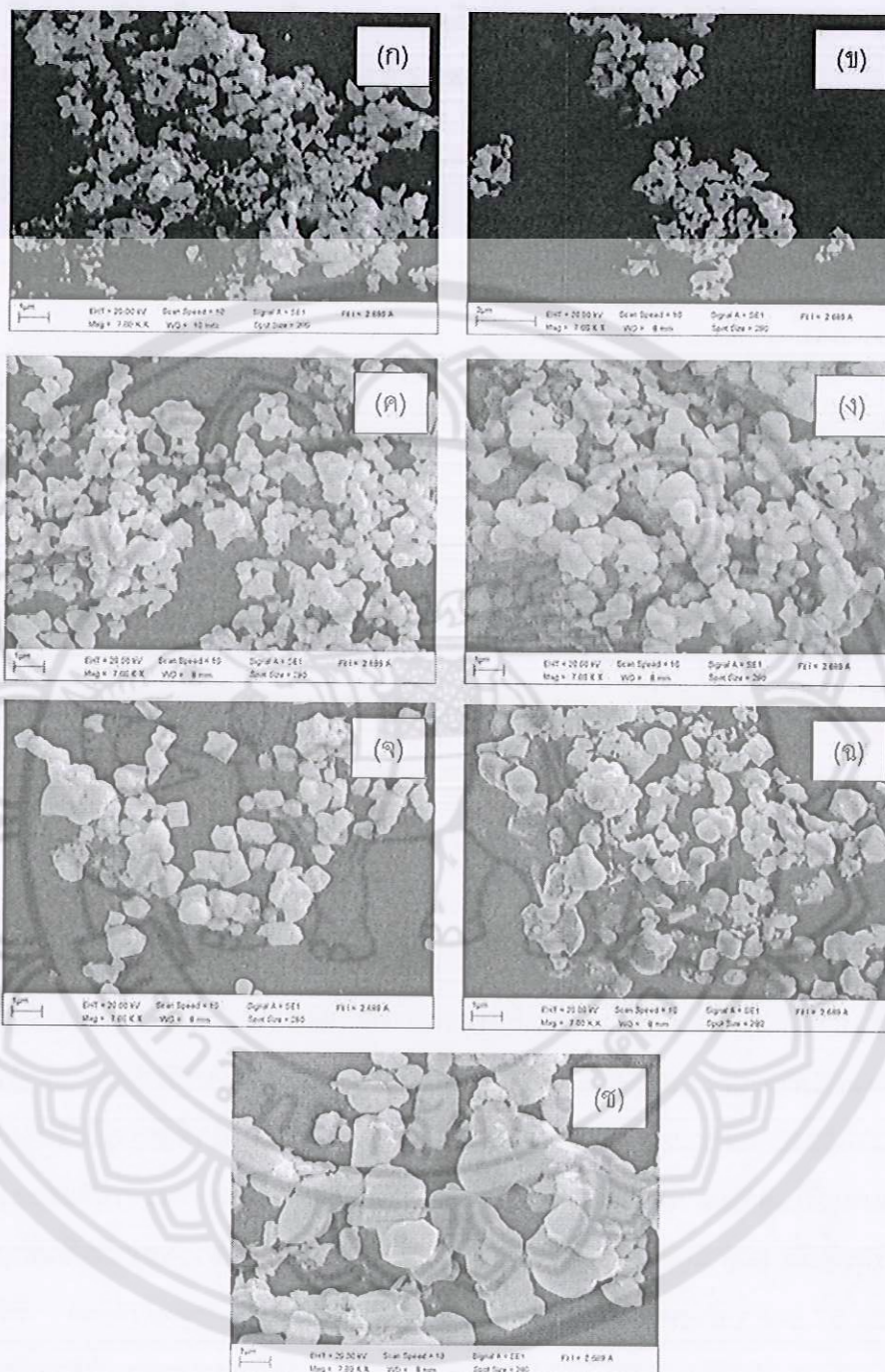
ภาพ 26 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงผลึก PMN-PZ เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิระหว่าง 700-1000 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง อัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิ 5 องศาเซลเซียสต่อนาที โดย (●)  $Pb_2Nb_2O_7$ , and (◆) MgO

ตาราง 1 ค่าร้อยละความบริสุทธิ์ของผงผลึก PMN-PZ ที่เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ ระหว่าง 700-1000 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

อุณหภูมิแคลไซน์ (°C)	ร้อยละความบริสุทธิ์ (%)
700	52.70
750	80.20
800	98.40
850	100.0
900	100.0
950	100.0
1000	100.0

### 3. การตรวจวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคของผงผลึก PMN-PZ

การตรวจวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคของผงผลึก PMN-PZ ที่เตรียมด้วยวิธีการเผาไหม้ (combustion method) โดยใช้ไกลซีนเป็นเชื้อเพลิงในอัตราส่วนของสารตั้งต้นต่อเชื้อเพลิง 1:1.66 และใช้อุณหภูมิแคลไซน์ที่ 700-1000 องศาเซลเซียส ระยะเวลาในการเผา 2 ชั่วโมง อัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิ 5 องศาเซลเซียสต่อนาที ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope: SEM) แสดงในภาพ 27 จากการวิเคราะห์พบว่าผงผลึก PMN-PZ เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่ำ ผงผลึกมีลักษณะค่อนข้างกลมและอนุภาคของผงผลึกมีการรวมตัวเกาะกันเป็นกลุ่มก้อนอย่างหนาแน่น เมื่ออุณหภูมิแคลไซน์สูงขึ้นพบว่าผงผลึกมีลักษณะที่เป็นเหลี่ยมเกิดขึ้นและอนุภาคของผงผลึกเริ่มมีการเชื่อมติดกันกับอนุภาคข้างเคียง และจากภาพจะเห็นได้ว่าขนาดของผงผลึก PMN-PZ มีขนาดไม่ค่อนข่มสม่ำเสมอโดยมีขนาดเฉลี่ยของอนุภาคประมาณ 0.16-1.62 ไมโครเมตร โดยขนาดเฉลี่ยของอนุภาคผงผลึก PMN-PZ มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิในการเผาแคลไซน์เพิ่มขึ้นดังแสดงในตาราง 2



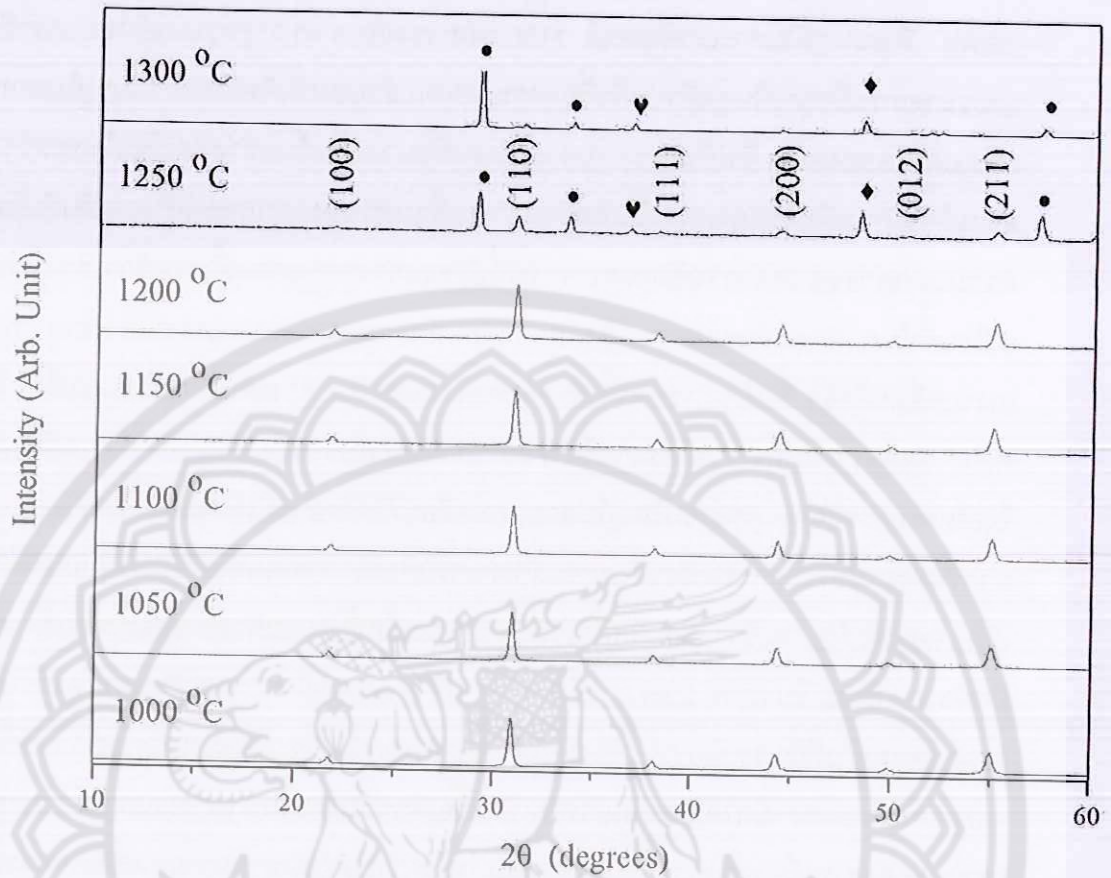
ภาพ 27 ภาพถ่ายบริเวณผิวหน้าของผงผลึก PMN-PZ ที่เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ (ก) 700 (ข) 750 (ค) 850 (ง) 900 (จ) 950 และ (ฉ) 1000 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง อัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิ 5 องศาเซลเซียสต่อนาที

ตาราง 2 ขนาดอนุภาคเฉลี่ยของผงผลึก PMN-PZ ที่เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ ระหว่าง 700-1000 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

อุณหภูมิแคลไซน์ (°C)	ขนาดอนุภาคเฉลี่ย ( $\mu\text{m}$ )
700	0.16
750	0.27
800	0.50
850	0.67
900	0.97
950	1.52
1000	1.62

#### 4. การตรวจวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของเซรามิก PMN-PZ

เมื่อเตรียมผงผลึก PMN-PZ ที่มีความบริสุทธิ์โดยใช้เงื่อนไขการเตรียมแคลไซน์ที่ 850 องศาเซลเซียส จากนั้นทำการขึ้นรูปด้วยอัดเป็นเม็ดและทำการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิระหว่าง 1000-1300 องศาเซลเซียส ระยะเวลาการเผา 2 ชั่วโมง เมื่อได้เม็ดเซรามิกที่ผ่านการซินเตอร์แล้ว ทำการตรวจสอบโครงสร้างผลึกของเซรามิก PMN-PZ ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray Diffractometer; XRD) ที่แสดงผลดังภาพ 57 พบว่าเซรามิกเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิระหว่าง 1000-1200 องศาเซลเซียส แสดงโครงสร้างเฟสเพอโรฟ สไกต์แบบซูโดคิวบิกที่บริสุทธิ์ และเมื่ออุณหภูมิในการเผาซินเตอร์สูงกว่า 1200 องศาเซลเซียส พบว่าเซรามิกแสดงโครงสร้างเฟสที่ไม่บริสุทธิ์เนื่องจากเกิดฟีดแบลคปลอมจำนวนมาก ซึ่งฟีดแบลคปลอมเกิดขึ้นที่มุมประมาณ 29 31 และ 57 องศา นั้นสอดคล้องกับฟีดของผลึกไพโรคลออร์ (pyrochlore) ที่มีสูตรทางเคมีคือ  $\text{Pb}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  ส่วนฟีดแบลคปลอมที่มุมประมาณ 36 องศา ไม่สามารถระบุได้ว่าเป็นโครงสร้างชนิดใด และที่มุมประมาณ 48 องศาพบว่าฟีดแบลคปลอมสอดคล้องกับฟีดของผลึก  $\text{MgO}$  ซึ่งการเกิดเฟสแบลคปลอมดังที่กล่าวมานั้น สาเหตุเนื่องมาจากการระเหยของตะกั่วและแมกนีเซียมซึ่งมีจุดหลอมเหลวที่ต่ำ ส่งผลให้เมื่ออุณหภูมิการเผาซินเตอร์สูงทำให้สารเหล่านี้ระเหย ทำให้อัตราส่วนของสารประกอบในเซรามิกเกิดการผิดเพี้ยนจึงทำให้โครงสร้างของเซรามิกเปลี่ยนไป และจากการคำนวณหาค่าร้อยละความบริสุทธิ์ของเซรามิก พบว่าค่าร้อยละความบริสุทธิ์ของเซรามิกที่ซินเตอร์ที่อุณหภูมิสูงมีค่าต่ำมากดังแสดงในตาราง 3 [46]



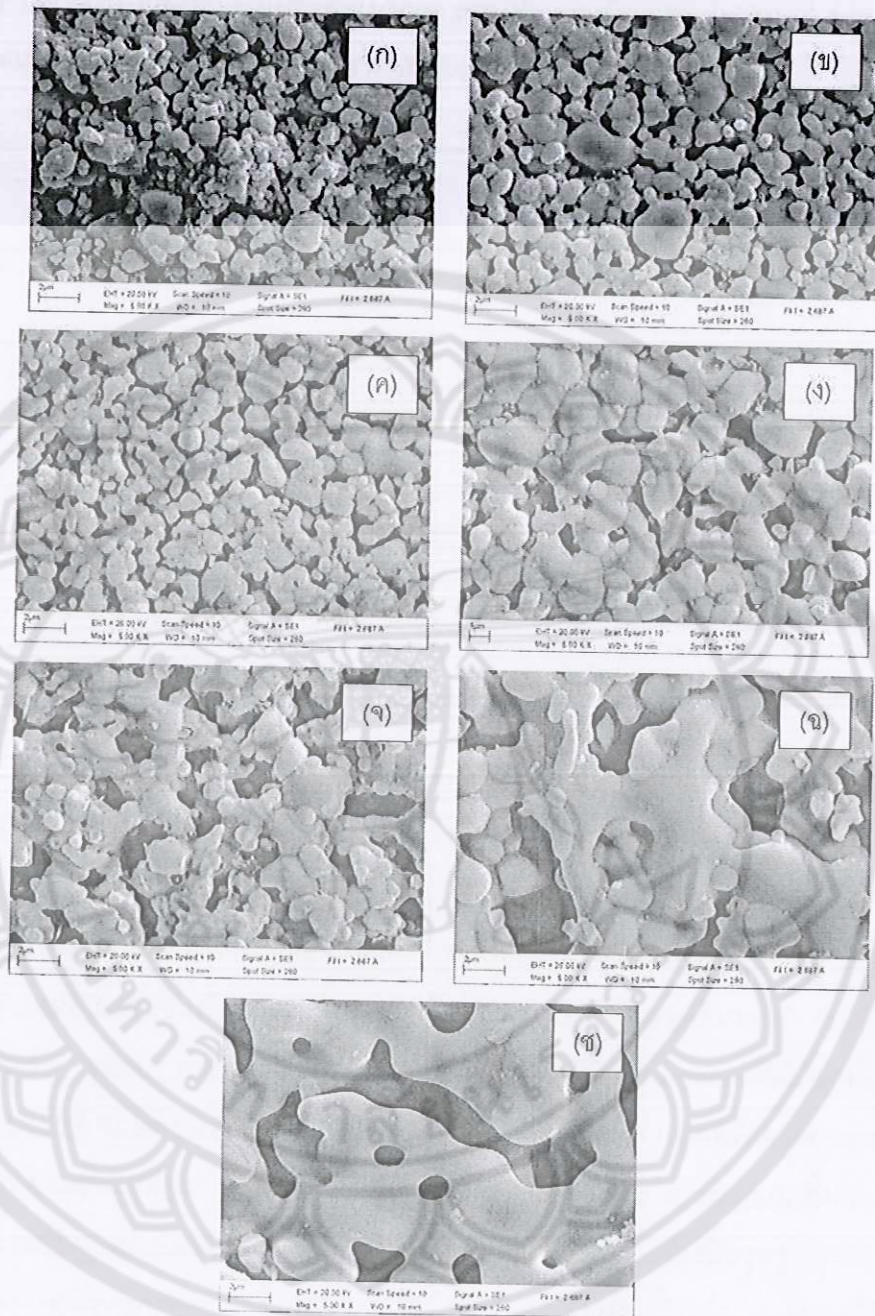
ภาพ 28 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิก PMN-PZ เฝ้าซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1000-1300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง อัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิ 5 องศาเซลเซียสต่อนาที โดย (●)  $Pb_2Nb_2O_7$  (♥) unknown และ (◆) MgO.

##### 5. การตรวจวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคของเซรามิก PMN-PZ

การตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคของเซรามิก PMN-PZ เฝ้าซินเตอร์ที่อุณหภูมิระหว่าง 1000-1300 องศาเซลเซียส ระยะเวลาในการเผา 2 ชั่วโมง ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope: SEM) พบว่าเกรนของเซรามิกมีลักษณะค่อนข้างกลมดังแสดงในภาพ 29 และพบว่าที่อุณหภูมิซินเตอร์ 1000 องศาเซลเซียส อนุภาคผงผลึกมีการผิวด้านน้อยมาก อนุภาคผงผลึกยังคงเกาะกันเป็นกลุ่มก้อนและมีรูพรุนจำนวนมาก (ภาพ 29(ก)) เมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการซินเตอร์ที่ระหว่าง 1050-1100 องศาเซลเซียส พบว่าอนุภาคของผงผลึกภายในเนื้อเซรามิกยังแตกตัวกันไม่หนาแน่นมากนักเพราะจุดสัมผัสระหว่างอนุภาคยังมีน้อยส่งผลให้เซรามิกประกอบไปด้วยรูพรุนจำนวนมากและเกิดช่องว่างระหว่างอนุภาคจำนวนมาก (ภาพ 29

(ข)(ค) ที่อุณหภูมิในการเผาซินเตอร์ 1150 องศาเซลเซียส พบว่ารูพรุนบนผิวของเซรามิกลดลง และขนาดเกรนมีขนาดใหญ่เล็กปนกันขึ้น (ภาพ 29(ค)) ลักษณะที่เกิดดังกล่าวนั้นอยู่ในระหว่างการเจริญเติบโตของเกรน ซึ่งเป็นกระบวนการที่เกรนมีขนาดเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่องในระหว่างการให้ความร้อน การเติบโตของเกรนนั้นเกิดจากการเคลื่อนตัวของขอบเกรนที่รับแรงขับเคลื่อนที่เกิดจากความแตกต่างของพลังงานอิสระของเกรนที่อยู่ระหว่างขอบเกรนทั้งสองข้าง ทำให้ขอบเกรนเคลื่อนที่เข้าหาจุดศูนย์กลางความโค้ง โดยอาศัยหลักการแพร่ผ่านแนวความโค้งเข้ามา ทำให้ขอบเกรนเคลื่อนที่เข้า ซึ่งเป็นการลดพื้นที่ของขอบเกรนลงด้วยการเติบโตของเกรนเพื่อให้ระบบมีพลังงานลดลงและมีความเสถียรมากขึ้น จากภาพ 29(ง) พบว่าเกรนบ้างเกรนที่มีการเติบโตผิดปกติซึ่งเกิดจากการที่ขอบเกรนส่วนใหญ่ไม่สามารถเคลื่อนที่ได้โดยจะมีเพียงเกรนที่โตที่มีขอบเกรนโค้งมากที่สุดเท่านั้นที่เกิดการเคลื่อนที่และจะเห็นว่าเกรนเริ่มมีการหลอมตัวบริเวณขอบเกรนทำให้เกรนเกิดการรวมตัวกับเกรนข้างเคียง อีกทั้งยังเริ่มเกิดหลุมเล็กที่บริเวณผิวเกรนและรูพรุนที่ผิวหน้าเซรามิกมีขนาดที่ใหญ่ขึ้น (ภาพ 29(จ)) เนื่องจากการที่ใช้อุณหภูมิในการเผาซินเตอร์สูงทำให้เกิดการระเหยของตะกั่วที่ผิวเซรามิก [22,23] เมื่อเผาซินเตอร์เซรามิกที่อุณหภูมิ 1250-1300 องศาเซลเซียส พบว่าเกรนของเซรามิกได้มีหลอมตัวรวมเป็นเนื้อเดียวกันโดยไม่สามารถแยกออกในแต่ละเกรน (ภาพ 29(ฉ)(ช)) เนื่องจากการที่ใช้อุณหภูมิในการเผาซินเตอร์สูงมากกว่าจุดหลอมเหลวของสารตั้งต้นจึงส่งผลให้มีเฟสที่หลอมเหลวมากทำให้เกิดการรวมกันของเกรนและทำให้เกิดหลุมและช่องว่างเกิดขึ้นบนผิวหน้าของเกรนเซรามิกซึ่งจะส่งผลทางลบต่อสมบัติของเซรามิกได้ [45] จากภาพถ่าย SEM ที่แสดงบริเวณผิวของเซรามิก PMN-PZ สามารถคำนวณหาขนาดเกรนเฉลี่ยของเซรามิก PMN-PZ พบว่าเซรามิกมีขนาดเกรนเฉลี่ยอยู่ที่ประมาณ 0.46-2.36 ไมโครเมตร โดยขนาดเกรนเฉลี่ยมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิเผาซินเตอร์สูงขึ้นดังแสดงในตารางที่ 12 โดยที่อุณหภูมิซินเตอร์สูงกว่า 1200 องศา เกรนของเซรามิกได้หลอมละลายรวมเป็นเนื้อเดียวกันจึงทำให้ไม่สามารถที่จะคำนวณหาขนาดเกรนเฉลี่ยได้





ภาพ 29 ภาพถ่ายบริเวณผิวหน้าของเซรามิก PMN-PZ ที่เผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ (ก)1000 (ข) 1050 (ค) 1100 (ง) 1150 (จ) 1200 (ฉ) 1250 และ (ช) 1300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง อัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิ 5 องศาเซลเซียสต่ออนาที

ตาราง 3 ขนาดเกรนเฉลี่ยและร้อยละความบริสุทธิ์ของเซรามิก PMN-PZ ที่เผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ ระหว่าง 1000-1300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

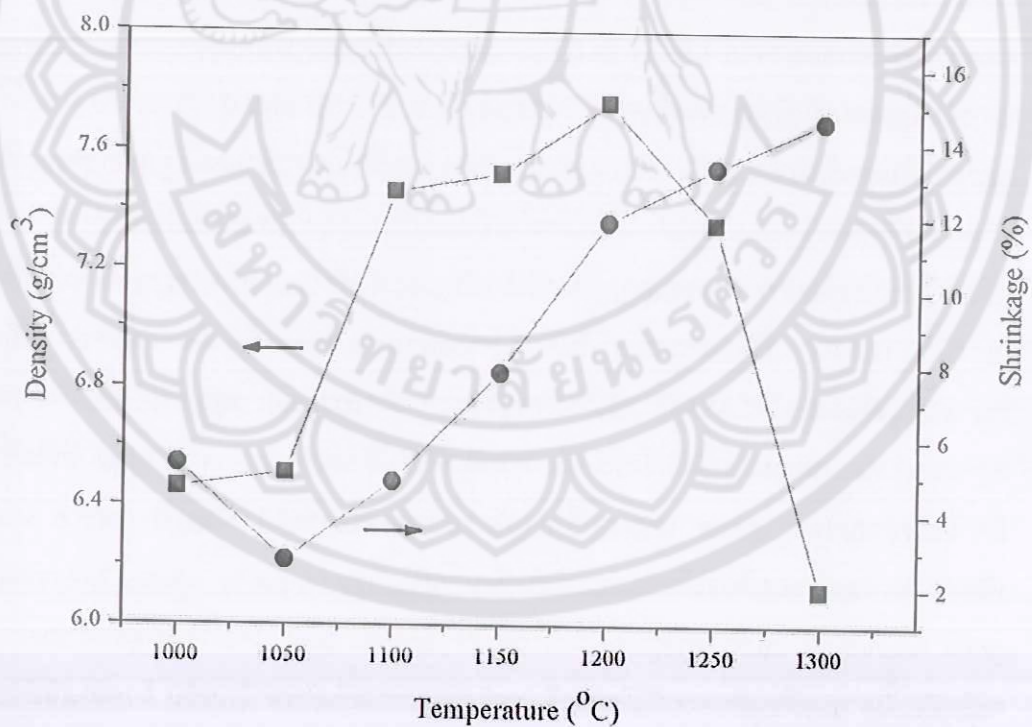
อุณหภูมิเผาซินเตอร์	ขนาดเกรนเฉลี่ย	ร้อยละความบริสุทธิ์
(°C)	( $\mu\text{m}$ )	(%)
1000	0.46	100
1050	0.97	100
1100	1.11	100
1150	2.14	100
1200	2.36	100
1250	-	31.04
1300	-	28.28

#### 6. สมบัติทางกายภาพของเซรามิก PMN-PZ

หลังจากการเผาซินเตอร์เซรามิก PMN-PZ จากนั้นตัวอย่างทั้งหมดนำมาศึกษาสมบัติทางกายภาพในส่วนของคุณสมบัติความหนาแน่นและการหดตัวเชิงปริมาตรของเซรามิก ผลการวิเคราะห์แสดงในตารางที่ 4 พบว่าเมื่ออุณหภูมิซินเตอร์สูงขึ้นค่าความหนาแน่นของเซรามิกมีค่าสูงขึ้นเนื่องจากรูพรุนที่อยู่ระหว่างอนุภาคผงผลึกเริ่มถูกกำจัดออกไป ซึ่งกระบวนการซินเตอร์ในระยะแรกนั้นก่อให้เกิดการจัดเรียงตัวใหม่ของอนุภาคและมีการเกิดคอ (neck) บริเวณจุดสัมผัสระหว่างอนุภาค ทำให้อนุภาคผงผลึกมีการผนึกตัวกันแน่นมากขึ้น เพื่อลดพื้นที่และพลังงานของพื้นผิว จากนั้นเกรนและขอบเกรนจะมีการเคลื่อนที่ก่อให้เกิดการเติบโตของเกรน ส่งผลให้ช่องว่างที่เกิดจากรูพรุนเริ่มเกิดการเชื่อมติดกัน ในช่วงระยะสุดท้ายรูพรุนจะเริ่มถูกปิดลงและค่อยๆ ถูกกำจัดให้หมดไปจากเนื้อเซรามิก โดยอาศัยในการแพร่ของอากาศจากรูพรุนออกมาที่ขอบเกรนเซรามิก เมื่ออุณหภูมิซินเตอร์ 1200 องศาเซลเซียส พบว่าเซรามิกมีค่าความหนาแน่นสูงที่สุดโดยมีค่าประมาณ 7.76 กรัม/ลบ. ซม. และพบว่าค่าความหดตัวเชิงเส้นของเซรามิก PMN-PZ มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิซินเตอร์เพิ่มขึ้นดังภาพ 30 และเมื่ออุณหภูมิในการเผาซินเตอร์สูงขึ้น พบว่าค่าความหนาแน่นมีค่าลดลง ซึ่งมีสาเหตุเนื่องมาจากการระเหยของตะกั่วในเซรามิกที่ส่งผลให้เกิดรูพรุนในเนื้อเซรามิกมากขึ้น [22, 23] จากการเปรียบเทียบค่าความหนาแน่นของเซรามิก PMN-PZ ที่เตรียมได้กับความหนาแน่นทางทฤษฎีพบว่าค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์มีค่าอยู่ในช่วง 79.1-95.2%

ตาราง 4 สมบัติทางกายภาพของเซรามิก PMN-PZ ซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่างๆ

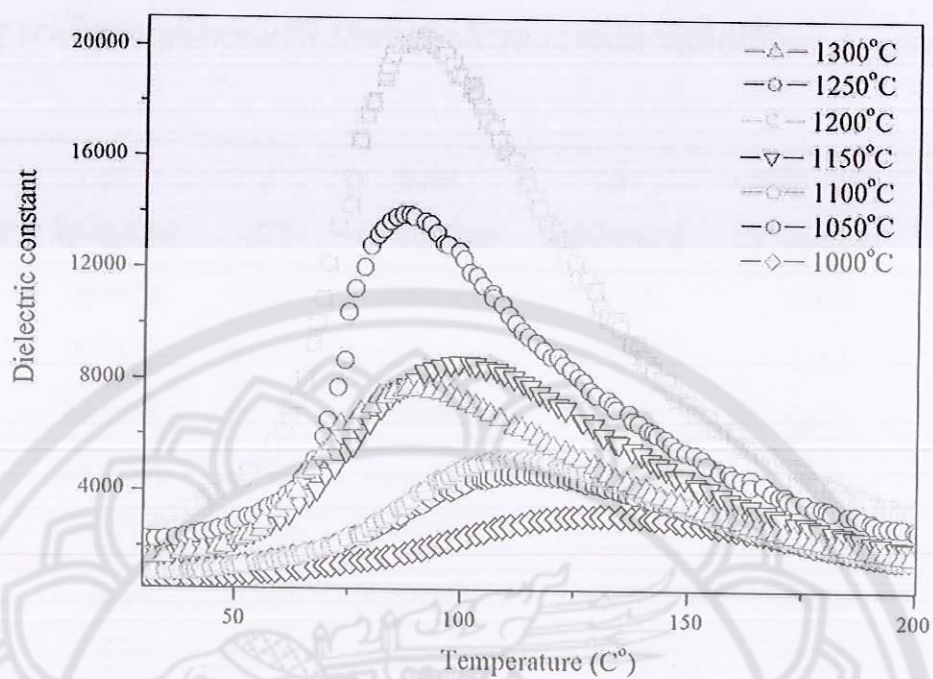
อุณหภูมิเผาซินเตอร์ (°C)	ค่าความหนาแน่น (g/cm <sup>3</sup> )	ค่าความหนาแน่น สัมพัทธ์ (%)	ร้อยละของการ หดตัว (%)
1000	6.46	79.1	5.33
1050	6.51	79.7	2.73
1100	7.46	91.4	4.86
1150	7.52	92.1	7.80
1200	7.76	95.2	11.86
1250	7.35	90.1	13.33
1300	6.12	75.0	14.60



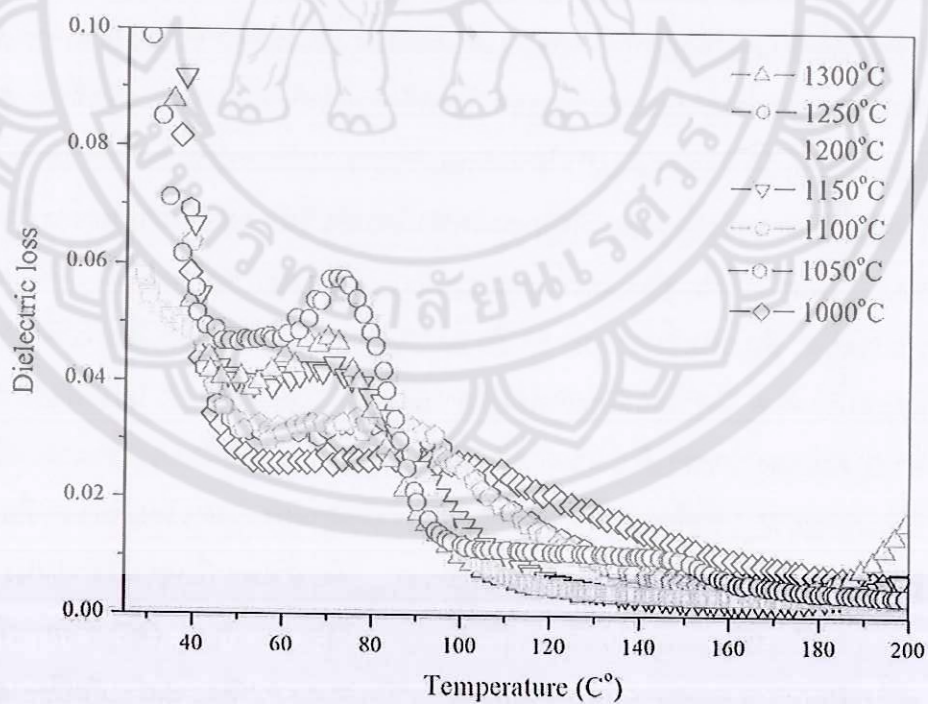
ภาพ 30 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าความหนาแน่นและการหดตัวเชิงปริมาตรของเซรามิก PMN-PZ เผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่างๆ

## 7. สมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก PMN-PZ

ผลการวัดค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าตัวประกอบการสูญเสียไดอิเล็กทริกของเซรามิก PMN-PZ เผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1000-1300 องศาเซลเซียส ความถี่ที่ใช้ในการวัด 1 กิโลเฮิร์ต แสดงในภาพ 31 และ 32 จากภาพจะเห็นว่าความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกกับอุณหภูมิ แสดงลักษณะเป็นเส้นกราฟที่มีค่าสูงสุดเพียงค่าเดียว จากการวิเคราะห์ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่ อุณหภูมิห้อง ( $\epsilon$ ) พบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมีค่าเพิ่มขึ้น เมื่ออุณหภูมิในการซินเตอร์เพิ่มขึ้นจนถึงที่ อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียส และเมื่ออุณหภูมิสูงกว่า 1200 องศาเซลเซียส ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมี ค่ามีค่าลดลง ในส่วนของค่าตัวประกอบการสูญเสียไดอิเล็กทริก ( $\tan \delta$ ) ที่อุณหภูมิห้องมีค่าลดลง เมื่ออุณหภูมิซินเตอร์ลดลงจนถึง 1200 องศาเซลเซียส หลังจากนั้นค่าตัวประกอบการสูญเสียไดอิ เล็กทริกมีค่าเพิ่มขึ้นดังแสดงในตาราง 5 โดยค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิห้องมีค่าสูงสุดประมาณ 2772.24 ที่ตัวอย่างซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียส ซึ่งสอดคล้องกับค่าความหนาแน่น ผล ของการวิเคราะห์อุณหภูมิคูรี ( $T_c$ ) ของเซรามิก PMN-PZ ซึ่งเป็นอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสจากเฟร์ โรอิไดอิเล็กทริกเป็นพาราไดอิเล็กทริกของเซรามิก PMN-PZ และพบว่าเมื่ออุณหภูมิซินเตอร์เพิ่มขึ้น อุณหภูมิคูรีมีค่าลดลงจาก 135.34 ถึง 86.29 และค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและประกอบการสูญเสียไดอิ เล็กทริกที่อุณหภูมิคูรีมีค่าเพิ่มขึ้นจาก 3169.98 ถึง 20052.19 และ 0.027-0.058 ตามลำดับ เมื่อ อุณหภูมิซินเตอร์เพิ่มขึ้นจนถึง 1200 องศาเซลเซียส และที่อุณหภูมิซินเตอร์สูงกว่าอุณหภูมิดังกล่าว ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและสูญเสียไดอิเล็กทริกมีแนวโน้มลดลง ดังแสดงในตาราง 5 จากผลการ ทดลองสามารถวิเคราะห์ผลของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าตัวประกอบการสูญเสียไดอิเล็กทริกของ เซรามิก PMN-PZ มีค่าสอดคล้องกับค่าความหนาแน่น ดังจะเห็นได้จากตัวอย่างที่มีค่าความ หนาแน่นสูงซึ่งส่งผลให้มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงและค่าตัวประกอบการสูญเสียไดอิเล็กทริกต่ำ ซึ่งค่า ความหนาแน่นและสมบัติไดอิเล็กทริกมีความสัมพันธ์ เนื่องจาก space charge ที่เกิดขึ้นในเซรา มิก ซึ่งปริมาณของ space charge ขึ้นอยู่กับระยะห่างของช่องว่างในผลึก (lattice vacancies) หรือความบริสุทธิ์ของพันธะในอะตอมที่เกิดขึ้นภายในเกรน (impurity atoms bounding inside grain boundary) และการก่อรูปของผนังโดเมน (domain wall) โดยการเกิดของ space charge จะไปยับยั้งการเคลื่อนที่ของผนังโดเมนซึ่งจะขัดขวางการเกิดโพลาริเซชัน ด้วยเหตุนี้ตัวอย่างเซรา มิกที่มีค่าความหนาแน่นสูงจะมีประมาณของ space charge ในปริมาณน้อย เนื่องจาก space charge ที่อยู่บริเวณขอบเกรนถูกกำจัดออกไปเพราะเกรนมีการเติบโตทำให้เกรนชิดกันมากขึ้นที่ อุณหภูมิในการซินเตอร์ที่เหมาะสมและเมื่ออุณหภูมิการซินเตอร์สูงเกินไป ส่งผลทำให้ตะกั่วเกิดการ ระเหยทำให้เซรามิกเกิดรูพรุนและพบว่าค่าความหนาแน่นลดลง ทำให้สมบัติไดอิเล็กทริกลดลง



ภาพ 31 ค่าคงที่ได้อิเล็กทริกของเซรามิก PMN-PZ ที่อุณหภูมิซินเตอร์ต่างๆ



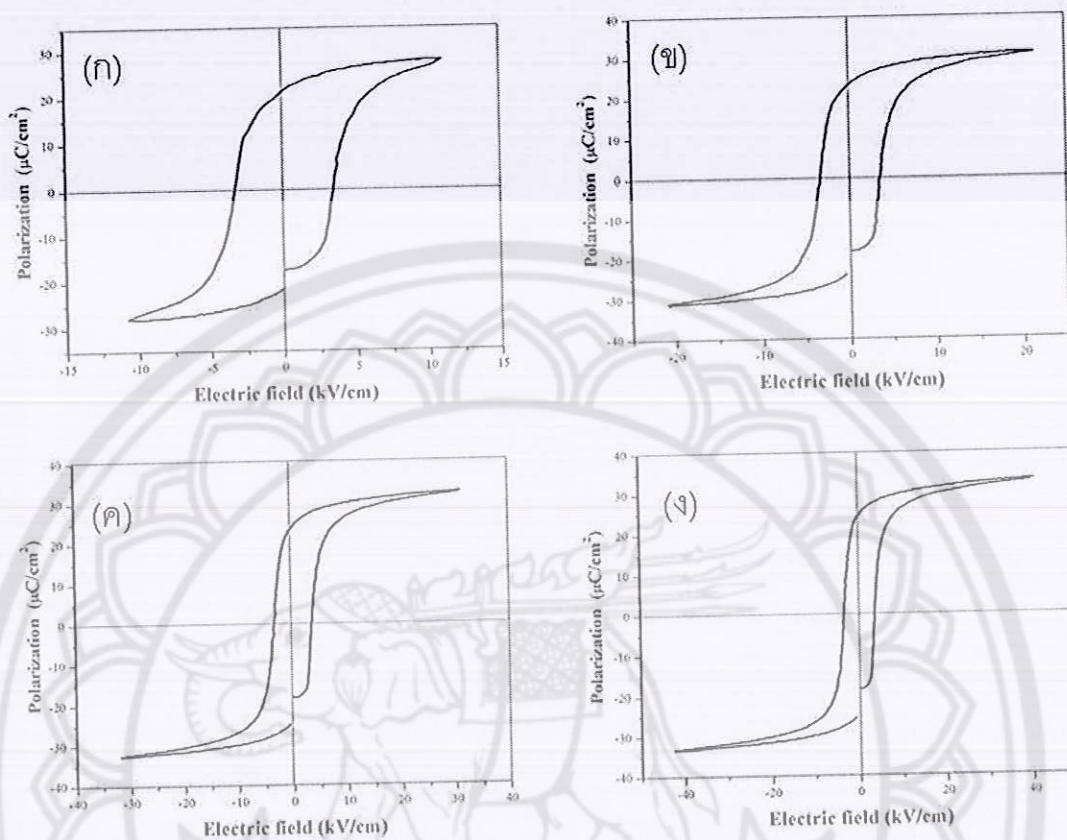
ภาพ 32 ค่าตัวประกอบการสูญเสียไดอิเล็กทริกของเซรามิก PMN-PZ ที่อุณหภูมิซินเตอร์ต่างๆ

ตาราง 5 สมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก PMN-PZ ที่ซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่างๆ

อุณหภูมิเผา ซินเตอร์(°C)	$\epsilon_r$ อุณหภูมิห้อง	$\tan \delta$ อุณหภูมิห้อง	$T_c$ (°C)	$\epsilon_r$ อุณหภูมิคูรี	$\tan \delta$ อุณหภูมิคูรี
1000	802.21	1.178820	135.34	3169.98	0.0272
1050	1241.95	0.116573	132.87	4191.90	0.0329
1100	1274.54	0.920245	131.33	4559.14	0.0373
1150	2220.60	0.867590	96.79	8612.83	0.0441
1200	2772.24	0.054757	89.83	20052.19	0.0584
1250	2355.08	0.264629	87.59	13933.10	0.0518
1300	1684.21	0.333235	86.29	7672.21	0.0407

#### 8. สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกและสมบัติไพโซอิเล็กทริกของเซรามิก PMN-PZ

จากการตรวจสอบสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกของเซรามิก PMN-PZ โดยเงื่อนไขในการเตรียม คือ ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เนื่องจากเซรามิกที่เงื่อนไขดังกล่าวแสดงค่าความหนาแน่นสูงสุด โดยใช้สนามไฟฟ้าในการตรวจวัดที่ 10-40 กิโลโวลต์ ดังแสดงในภาพ 33 จากภาพจะเห็นได้ว่าลักษณะของวงวนฮิสเทอรีซิสของเซรามิกมีลักษณะที่ต่างกัน โดยวงวนมีลักษณะที่แคบลงเมื่อสนามไฟฟ้ามีค่าเพิ่มขึ้น และจากการวิเคราะห์ค่าสภาพคงเหลือของ โพลาริเซชัน (remanent polarization;  $P_r$ ) และค่าสนามลบล้าง (coercive field;  $E_c$ ) พบว่าค่า  $P_r$  มีค่าเพิ่มขึ้นจาก 21.37 ถึง 24.27  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  เมื่อสนามไฟฟ้าเพิ่มขึ้นจาก 10 ถึง 40 kV และพบว่าค่า  $E_c$  มีค่าใกล้เคียงกันโดยมีค่าประมาณ 3.45-3.49 kV โดยที่สนามไฟฟ้าไม่ส่งผลต่อค่า  $E_c$  ดังแสดงในตารางที่ 6 จากการคำนวณหาค่าความเป็นเหลี่ยมของวงวนฮิสเทอรีซิส (loop squarness;  $R_{sq}$ ) ซึ่งคำนวณจากสมการ  $R_{sq} = (P_r/P_s) + (P_{1.1E_c}/P_s)$  โดยที่ค่า  $P_s$  คือ ค่าโพลาริเซชันอิมิตัว (spontaneous Polarization) และค่า  $P_{1.1E_c}$  คือ ค่าโพลาริเซชันที่ตำแหน่ง  $1.1E_c$  [45] และค่าความเป็นเหลี่ยมของวงวนฮิสเทอรีซิสในอุดมคติมีค่าเท่ากับ 2 [46] จากการคำนวณพบว่าค่าความเป็นเหลี่ยมของวงวนฮิสเทอรีซิสของเซรามิก PMN-PZ ที่ความต่างศักย์ของสนามไฟฟ้าต่างๆ พบว่าค่า  $R_{sq}$  มีค่าลดลงจาก 1.11-0.9 เมื่อความศักย์ไฟฟ้าเพิ่มขึ้นจาก 10 ถึง 40 กิโลโวลต์ ดังแสดงในตาราง 6 จากการวัดค่าสัมประสิทธิ์ พิโซอิเล็กทริก  $d_{33}$  ของเซรามิก PMN-PZ ที่ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1200°C พบว่าเซรามิกแสดงค่าสัมประสิทธิ์พิโซอิเล็กทริก  $d_{33}$  เท่ากับ 95 pC/N



ภาพ 33 ลักษณะวงวนฮิสเทอริซิสของเซรามิก PMN-PZ ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1200°C และใช้ความต่างศักย์ของสนามไฟฟ้าในการตรวจวัดที่ (ก) 10 (ข) 20 (ค) 30 และ (ง) 40 กิโลโวลต์ต่อเซนติเมตร

ตาราง 6 สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกของเซรามิก PMN-PZ ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1200°C ตรวจสอบด้วยความต่างศักย์ของสนามไฟฟ้าต่างๆ

ค่าสนามไฟฟ้า	$P_r$	$E_c$	$P_s$	$R_{sq}$
kV/cm	$\mu\text{C}/\text{cm}^2$	kV/cm	$\mu\text{C}/\text{cm}^2$	
10	21.37	3.45	27.76	1.11
20	23.19	3.40	30.94	0.98
30	23.69	3.49	32.48	0.96
40	24.27	3.49	33.16	0.90

## บทที่ 5

### บทสรุป

เตรียมเซรามิก PMN-PZ ด้วยวิธีการเผาใหม่ โดยใช้โกลเด้นเป็นเชื้อเพลิง เผาแคลไซต์ที่อุณหภูมิ 700-1000 องศาเซลเซียส ระยะเวลาในการเผาแช่ 2 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิ 5 องศาเซลเซียสต่อนาที พบว่าผงผลึก PMN-PZ มีโครงสร้างผลึกแบบซูโดคิวบิก โดยพบว่าที่อุณหภูมิในการแคลไซต์ที่ 850 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เป็นเงื่อนไขในการแคลไซต์ที่ดีที่สุดเนื่องจากผงผลึกแสดงค่าร้อยละความบริสุทธิ์เป็น 100 อนุภาคผงผลึกมีลักษณะค่อนข้างกลมเมื่อแคลไซต์ที่อุณหภูมิต่ำและมีลักษณะเป็นรูปหลายเหลี่ยมเมื่ออุณหภูมิแคลไซต์สูง โดยอนุภาคผงผลึกมีการเกาะกลุ่มหนาแน่น และขนาดอนุภาคเฉลี่ยมีค่าระหว่าง 0.16-1.65 ไมโครเมตร โดยขนาดอนุภาคเฉลี่ยมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิแคลไซต์เพิ่มขึ้น และเมื่อทำการอัดขึ้นรูปและเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1000-1300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง อัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิ 5 องศาเซลเซียสต่อนาที พบว่าเซรามิกแสดงโครงสร้างผลึกแบบซูโดคิวบิกที่บริสุทธิ์ที่สุดที่อุณหภูมิซินเตอร์ต่ำกว่า 1200 องศาเซลเซียส และที่อุณหภูมิซินเตอร์สูงกว่า 1200 องศาเซลเซียส พบว่าเกิดเฟสปลอมของ  $Pb_2Nb_2O_7$  และ  $MgO$  ขึ้นเนื่องจากการระเหยของสารตั้งต้น เกรนของเซรามิก PMN-PZ มีขนาดใหญ่ขึ้นเมื่ออุณหภูมิในการซินเตอร์สูงขึ้น โดยมีขนาดเกรนเฉลี่ยที่ประมาณ 1.87-10.54 ไมโครเมตร และพบว่าเงื่อนไขที่ดีที่สุดในการเตรียมเซรามิก PMN-PZ คือ ใช้อุณหภูมิซินเตอร์ 1200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เนื่องจากเซรามิกแสดงค่าความหนาแน่นและค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมีค่าสูงที่สุด โดยมีค่าเท่ากับ  $7.76 \text{ g/cm}^3$ , 13.2 % และ 20052 ตามลำดับ และเซรามิกยังแสดงสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกที่ดี แต่พบว่าค่าคงที่พิโซอิเล็กทริกของเซรามิกมีค่าค่อนข้างต่ำ





## บรรณานุกรม

- [1] Tokuyama, M. and Soga, J. (2001). Development of a  $\Phi$ -shaped actuated suspension for 100-kTPI hard disk drives. *IEEE Transactions on Magnetics*, 37, 1884-1886.
- [2] Guo, L. and Martin, D. (1999). Dual-stage actuator control for high density disk drives. In *Proceedings International Conference on Advanced Intelligent Mechatronics*. United states: IEEE/ASME
- [3] Oboe R. and Murari, B. (2000). Modeling and control of dual-stage actuator hard disk drive with MEMS-based secondary actuator. In *Proceedings 6th International Workshop on Advanced Motion Control*. Italy: Dipartimento di elettronica e informatica, Padova University.
- [4] Samba, T., Hirano, T., Hong, J. and Fan, L. S. (1999). Dual-stage servo controller for HDD using MEMS microactuator. *IEEE Transactions on Magnetics*, 25, 2271-2273.
- [5] Sun, J. and Zhong, Z. W. (2002). Finite element analysis of a IBM suspension integrated with a PZT micro actuator. *Sensors and Actuators A*, 100, 257-263,
- [6] Niu, Y. M., Guo, W.G., Guo, X., Ong, E. H., Sivadasan, K. K. and Huang, T. (2000). "A PZT micro-actuated suspension for high TPI hard disk sero systems," *IEEE Transactions on Magnetics*, 36, 2241-2243.
- [7] Zhao, S., Li, Q., Feng, Y. and Nan, C.(2009). Microstructure and dielectric properties of PMN-PT ceramics prepared by molten salts method. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 70, 639-644.
- [8] Gupta, S. M., Pandit, P., Patro, P., R Kulkarni, A. and Wadhawan, V. K. (2005). A comparative dielectric relaxation study of PMN-PT and PMN-PZ ceramics using impedance spectroscopy. *Materials Science and Engineering B*, 120, 194-198
- [9] Xia, Z. and Li, Q. (2007). Phase transformation in  $(0.90 - x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - x\text{PbTiO}_3 - 0.10\text{PbZrO}_3$  piezoelectricceramic: X-ray diffraction and Raman investigation. *Solid State Communications*, 142, 323-328.

- [10] Zeng, T., Dong, X., Mao, C., Chen, S. and Chen, H. (2006) Preparation and properties of porous PMN–PZT ceramics doped with strontium. *Materials Science and Engineering B*, 135 , 50–54.
- [11] Moetakef, P. and Nemati, Z. A. (2009). Study of microstructure and dielectric properties of PMN–PZT ceramics via a mixed powder method including sol–gel precursor. *Journal of Alloys and Compounds*, 476, 791–796.
- [12] Ghasemifard, M., S.M.Hosseini, Bagheri-Mohagheghi, M.M. and Shahtahmasbi, N. (2009). Structure comparison of PMN–PT and PMN–PZT nano crystals prepared by gel-combustion method at optimized temperatures. *Physical E*, 41, 1701–1706.
- [13] Ghasemifard, M., Hosseini, S.M. and Khorrami, Gh.H. (2009). Synthesis and structure of PMN–PT ceramic nano powderfree from pyrochlore phase. *Ceramics International*, 35 , 2899–2905.
- [14] Wang, L., Li, Q., Xia, Z. and Yan, W. (2009). Compositional dependence of structural and electrical properties in (1-x)[PMN–PT(65/35)]–xPZ solid solutions. *Journal of Materials Science*, 44, 244–249.
- [15] Hall, A., Allahverdi, M., Akdogan, E.K. and Safari, A. (2005). Piezoelectric/electrostrictive multimaterial PMN-PT monomorph actuators. *Journal of the European Ceramic Society*, 25, 2991–2997.
- [16] Yamada, H. (1999). Pressureless Sintering of PMN-PT Ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 19 ,1053-1056
- [17] Kusumoto, K. and Sekiya, T. (1998). Processing and properties of (1-x)Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-xPbTiO<sub>3</sub> solid solutions from PbO-and MgO-excess compositions. *Materials Research Bulletin*, 33(9), 1367–1375.
- [18] Lejeune, M. and Boilot, J.P. (1986). Optimization of dielectric properties of lead magnesium niobate ceramics. *American Ceramic Society Bulletin*, 65 (4), 679–682.
- [19] Bongkarn, T. and Wicheanrat, C. (2008). Preparation of Barium strontium Ceramics via Combustion Method. *Advanced Materials Research*, 55-57, 185-188.

- [20] Bongkarn, T. and Wattanawikkam, C. (2009). The Influence of Calcination Temperature on Phase and Morphology of  $\text{Ba}(\text{Sn}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3$  Powders Synthesized via Solid State Reaction Method and Combustion Technique. *Ferroelectrics*, 382, 142-48.
- [21] Bongkarn, T. and Watanawikkan, C. (2008). Fabrication of Barium stannate Titanate Ceramics via Combustion Method. *Advanced Materials Research*, 55, 173-176.
- [22] Bongkarn, T. and Tangkawsakul, W. (2009). Low temperature preparation of antiferroelectric PZ and PBZ powder Using the Combustion technique. *Ferroelectrics*, 383, 50-56.
- [23] Laowanidwatana, A., Tangkawsakul, W. and Bongkarn, T. (2010). Fabrication of  $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{ZrO}_3$  Ceramics via the Combustion Technique, *Ferroelectrics*, 403, 196-203.
- [24] Bongkarn, T. and Panya, P. (2009). Fabrication of perovskite Barium Titanate Ceramics using the Combustion route. *Ferroelectrics*, 383, 102-110.
- [25] Bongkarn, T. and Thongtha, A. (2008). Effect of calcination Temperatures on phase and morphology evolution of  $(\text{Ba}_{0.25}\text{Sr}_{0.75})(\text{Zr}_{0.75}\text{Ti}_{0.25})\text{O}_3$  powder synthesized via solid state reaction and combustion Technique. *Advanced Materials Research*, 55-57, 197-200.
- [26] Bongkarn, T. and Thongtha, A. (2009). Phase formation and microstructure of Barium Zirconate ceramics using prepared the combustion technique. *Ferroelectrics*, 383, 33-39.
- [27] Phungjitt, N., Panya, P., Vittayakorn, N. and Bongkarn, T. (2009). The Structural Phase and Microstructure of Perovskite  $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$  Ceramics Using the Combustion Route. *Functional Materials Letters*, 2(4), 169-174.
- [28] Phungjitt, N., Panya, P., Vittayakorn, P. N. and Bongkarn, T. (2010). Use of the Combustion Technique for the Preparation of  $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.70}\text{Zr}_{0.30})\text{O}_3$  Ceramics. *Ferroelectrics*, 403, 142-149

- [29] Thongtha, A. and Bongkarn, T. (2010). Fabrication and Characterization of Perovskite SrZrO<sub>3</sub> Ceramics through a Combustion Technique. *Key Engineering Materials*, 421, 223-226.
- [30] Thongtha A. and Bongkarn, T. (2010). Effect of Firing Temperatures on Phase and Morphology Evolution of CaZrO<sub>3</sub> Ceramics Synthesized using the Combustion Technique. *Ferroelectrics*, 430, 3-10.
- [31] Jaffe, B., Cook, W.R. and Jaffe, H. (1971). *Piezoelectric Ceramics*. London: Academic Press.
- [32] Comyn, T. (1998). The role of employers in the development of employability skills in novice workers. Doctoral dissertation, Ph.D., University of Leeds, U. K.
- [33] Haertling, G.H. (1999). Ferroelectric ceramics: History and technology. *Journal of the American Ceramic Society*, 82, 797-818.
- [34] Herbert, J.M. (1985). *Ceramics Dielectric and Capacitors*. London: Gordon and Breach Science publishers.
- [35] สุกานดา เจียรศิริสมบุญ. (1992). กระบวนการประดิษฐ์สำหรับเซรามิกขั้นสูง. ใน เอกสารการประกอบการสอนรายวิชา ว. ๖๓. 210443. เชียงใหม่: ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่.
- [36] Reed, J.S. (1996). *Introduction to the principles of ceramic processing*, New York: Wiley.
- [37] Hart, L.D. and Hudson, L.K. (1994). *American Ceramic Society Bulletin*, 43, 13-15.
- [38] Patil, K.C., Aruna, S.T. and Mirmani, T. (2002). Combustion synthesis: an update. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 6, 507-512.
- [39] Merzhanov, A.G. and Borovinskaya, I.P. (1985). *Combustion Science and Technology*, 43, 127,165.
- [40] Merzhanov, A.G. (1990). *Combustion and Plasma Synthesis of High Temperature Materials*, New York: VCH Publication.
- [41] Wiley, J. (1986). *Thermal analysis*. Canada: Sumuitancously.

- [42] สุรินทร์ ลิ้มปนาท และศรีไชน ชุนทน. (2543). เครื่องเอกซ์เรย์ดิฟแฟรกชัน. ในเครื่องมือวิจัยทางวัสดุ: ทฤษฎีและการทำงานเบื้องต้น. (หน้า 309-322). กรุงเทพฯ: สำนักพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- [43] กฤษณ ศิวเลิศกมล (2545). กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและอุปกรณ์วิเคราะห์ธาตุรังสีเอกซ์, ในเครื่องมือวิจัยทางวัสดุ: ทฤษฎีและการทำงานเบื้องต้น. (หน้า 289-305). กรุงเทพฯ: สำนักพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- [44] ปราณี รัตนวลิตโรจน์. (2543). การหาความหนาแน่นด้วยเครื่องชั่งไฟฟ้า, ในเครื่องมือวิจัยทางวัสดุ: ทฤษฎีและการทำงานเบื้องต้น. (หน้า 158-166) กรุงเทพฯ: สำนักพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- [45] Moulson, A. J. and Herbert, J. M. (1990). *Electroceramics*. The university Press, Cambridge.
- [46] Alberta, E. F. and Bhalla, A. S. (2002). Low-temperature property investigation of the lead indium-niobate-lead nickel-niobate solid solution. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 63,1759–1769.