

อภินันทนาการ

สัญญาเลขที่ R2558C052



สำนักหอสมุด

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

การสังเคราะห์เซรามิกพีโซอิเล็กทริก KNN-LT-LS ด้วยเทคนิคการเผาไหม้
The Synthesis of Lead-Free KNN-LT-LS Piezoelectric Ceramics via the Combustion
Technique

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. อีระชัย บงการณ
ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนเรศวร

สำนักหอสมุด มหาวิทยาลัยนเรศวร

วันลงทะเบียน... 25 ๓.ค. 2559

เลขทะเบียน... 16909585

เลขเรียกหนังสือ... 0 ๐๐

๓๒๕

๖๖๖๖

๖๖๖๖

สนับสนุนโดยกองทุนวิจัยมหาวิทยาลัยนเรศวร

Research Topic: The Synthesis of Lead-Free KNN-LT-LS Piezoelectric Ceramics via the Combustion Technique

Researcher: Assist. Prof. Dr.Theerachai Bongkarn

ABSTRACT

In this study, lead-free $(K_{0.44}Na_{0.52}Li_{0.04})(Nb_{0.84}Ta_{0.10}Sb_{0.06})O_3$; KNLNTS ceramics were synthesized by the combustion technique. Glycine was used as a fuel to reduce the reaction temperatures. A pure perovskite phase was found in the powders calcined at $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ which was lower than the calcined temperature of conventional solid state sintering method $\sim 200\text{ }^{\circ}\text{C}$. The average particle size increased approximately from 0.35 to $0.41\text{ }\mu\text{m}$ as the calcined temperature increased from 600 to $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 2 h . Pure ceramics were found in the sample sintered at higher $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$. The microstructure exhibited a square and rectangle in shape and the average grain size increased with the increasing of sintering temperatures. The densest ceramic (4.41 g/cm^3), highest dielectric (6114) and ferroelectric properties ($P_r \sim 38.08\text{ }\mu\text{C/cm}^2$ and $E_c \sim 10.65\text{ kV/cm}$ at 40 kV/cm) were discovered in the sample sintered at $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ and this ceramic exhibited piezoelectric constant (d_{33}) of 203 pC/N .

สารบัญภาพ

ภาพ	หน้า
1	ปรากฏการณ์พิโซอิเล็กทริกในวัสดุ.....3
2	แผนภาพแสดงการแบ่งกลุ่มพิโซอิเล็กทริกและกลุ่มย่อย.....4
3	วงรอบฮิสเทอรีซิสระหว่างโพลาไรเซชันกับสนามไฟฟ้าในสารแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก.....5
4	ความต่างเฟสระหว่างกระแสสลับ (I) และศักย์ไฟฟ้า (V) ของวัสดุไดอิเล็กทริก.....6
5	วงรอบฮิสเทอรีซิสระหว่างโพลาไรเซชันกับสนามไฟฟ้าในเฟอร์โรอิเล็กทริก.....7
6	วงรอบฮิสเทอรีซิสระหว่างโพลาไรเซชันกับสนามไฟฟ้าในสารพาราอิเล็กทริก.....8
8	ไดโพลภายในเนื้อสาร.....9
9	ตัวเก็บประจุแผ่นขนาน.....10
10	พฤติกรรมการซินเตอร์แบบสถานะของแข็งต่างๆ ไปในรูปของความสัมพันธ์ระหว่าง ความหนาแน่นกับอุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในการเผา.....13
11	พัฒนาการของโครงสร้างจุลภาคที่เกิดจากการซินเตอร์แบบสถานะของแข็ง.....13
12	รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของผงผลึก KNN และ เซรามิก KNN.....15
13	แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกกับอุณหภูมิและค่าความสูญเสีย ไดอิเล็กทริกกับอุณหภูมิห้อง.....16
14	ฮิสเทอรีซิสลูปของเซรามิกโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบตที่อุณหภูมิห้อง.....16
15	แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของผงผลึก KNN และ KLNN.....17
16	แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกของเซรามิก KNN และ KLNN ที่ความถี่ต่างๆ ณ อุณหภูมิห้อง.....17
17	แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของผงผลึก KNN ที่เติม MnO_2 และ WO_218
18	แสดงค่า Dielectric permittivity ของเซรามิก KNN ที่เติม MnO_2 และ WO_2 ปริมาณ 1wt%.....19
19	แผนผังขั้นตอนการเตรียมผงผลึก KNLNTS.....23

บทที่ 1

บทนำ

ที่มาและความสำคัญของการทำวิจัย

อุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ในปัจจุบันมีการพัฒนาไปอย่างรวดเร็ว เพื่อตอบสนองต่อความสะดวกรวดสบายให้แก่มนุษย์ วัสดุที่นำมาผลิตเป็นอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์จึงเป็นสิ่งสำคัญอย่างมากที่จะได้รับการพัฒนาด้วยเช่นกัน โดยเฉพาะอย่างยิ่งวัสดุที่มีสมบัติพิโซอิเล็กทริก เช่น เซรามิก PT, PZT และ PMN-based ที่มีความนิยมอย่างมากในการประยุกต์ใช้เป็นไมโครแอกชูเอเตอร์และเซนเซอร์ อย่างไรก็ตามในขั้นตอนการผลิตเซรามิกเหล่านี้จะเกิดการระเหยของตะกั่วออกไซด์ในระหว่างกระบวนการผลิตซึ่งเป็นพิษอย่างมากต่อสิ่งแวดล้อม เมื่อไม่นานมานี้เซรามิก พิโซอิเล็กทริกที่ปราศจากสารตะกั่วได้ดึงดูดความสนใจมากตัวอย่าง เช่น โพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบต ($K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$) (KNN) เป็นวัสดุพิโซอิเล็กทริกที่ปราศจากสารตะกั่วชนิดหนึ่งที่มีสำคัญและได้รับความสนใจอย่างมาก เนื่องจากเซรามิก KNN มีโครงสร้างแบบเพอรอฟสไกต์ มีอุณหภูมิคูรีสูง ($T_c=420^\circ C$) มีค่าคงที่พิโซอิเล็กทริกที่สูง ($d_{33}=160$ pC/N) มีสภาพขั้วคงค้างสูง ($P_r=33\mu C/cm^2$) และค่าสัมประสิทธิ์คู่ควบเชิงระนาบ ($K_p=45\%$) [1-4] อย่างไรก็ตามการเตรียมเซรามิก KNN ที่บริสุทธิ์ให้มีความหนาแน่นสูงด้วยวิธีดั้งเดิมเป็นไปได้ยาก เนื่องจากจะเกิดการระเหยของ Na_2O และ K_2O ที่อุณหภูมิสูง [5] เพื่อปรับปรุงความหนาแน่นและสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก KNN เมื่อเร็ว ๆ นี้ได้มีงานวิจัยต่างทำการเจือสารที่มีไอออนบวกเช่น เช่น K^+ Li^+ Sb^{3+} และ Ta^{3+} ลงในเซรามิก KNN [6,7] ซึ่งพบว่าเซรามิก ($K_{0.44}Na_{0.52}Li_{0.04})(Nb_{0.84}Ta_{0.10}Sb_{0.06})O_3$ (KNLNTS) มีอุณหภูมิคูรีที่สูง ($T_c=300$) มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่สูง ($\epsilon_r=8000$) แสดงสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกที่ดี ($P_r=20$ pC/cm² และ $E_c=10$ kV/cm) แต่แสดงค่าสัมประสิทธิ์พิโซอิเล็กทริกที่ต่ำ ($d_{33}=300$) อย่างไรก็ตามกระบวนการเตรียมเซรามิก KNLNTS ให้มีความหนาแน่นสูงเป็นเรื่องยาก เนื่องจากธาตุในกลุ่มแอลคาไลน์มีความผันผวนสูงเมื่อได้รับอุณหภูมิสูงและโพแทสเซียมคาร์บอเนตง่ายต่อการทำปฏิกิริยากับไอน้ำในอากาศ ซึ่งในกระบวนการเตรียมเซรามิกดังกล่าวด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งใช้อุณหภูมิในการสังเคราะห์ผงผลึก KNLNTS ที่สูง (850 องศาเซลเซียส เวลาเผาแช่ 5 ชั่วโมง) และต้องใช้อุณหภูมิสูงถึง 1150 องศาเซลเซียส เวลาเผาแช่ 1 ชั่วโมง ในการเตรียมเซรามิก KNLNTS ทำให้ในขั้นตอนการเตรียมนั้นสิ้นเปลืองพลังงานและเวลาในการเตรียมมาก [8]

เมื่อเร็ว ๆ นี้ เซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริกที่ปราศจากตะกั่วที่มีความหนาแน่นสูง ตัวอย่างเช่น [(Ba Sr)TiO₃] [9], (Ba Ti)O₃ [10], BaZrO₃ [11], (Ba)(Zr Ti)O₃ [12] สามารถสังเคราะห์ได้ด้วยวิธีการเผาไหม้ (combustion technique) โดยใช้อุณหภูมิในเผาแคลไซน์ต่ำและใช้เวลาในการเผาแช่ที่สั้น วิธีการเผาไหม้เป็นเทคนิคที่มีความสะดวก ไม่ยุ่งยาก เตรียมสารได้ในปริมาณครั้งละมากๆ และใช้ต้นทุนต่ำ ทั้งนี้วิธีการ

เผาไหม้ เป็นวิธีที่อาศัยการปลดปล่อยพลังงาน ที่ได้จากการจุดระเบิดซึ่งเกิดขึ้นจากปฏิกิริยาเคมีของเชื้อเพลิง เช่น ยูเรีย (urea) เฮกซะเมททิลเททระมีน (hexamethyltetra-mine) และ ไกลซีน (glycine) เป็นต้น พลังงานที่ได้จากการจุดระเบิดนี้ช่วยให้อุณหภูมิในการเผาลดลง จึงทำให้ประหยัดพลังงานอย่างมาก และเทคนิคการเผาไหม้นี้ยังเป็นวิธีเดียวในการเตรียมผงผลึกที่ทำให้อุณหภูมิสูงขึ้นและเกิดปฏิกิริยาระหว่างสารตั้งต้นในระดับโมเลกุลอย่างรวดเร็ว จึงทำให้ผงผลึกที่ได้มีคุณภาพดี มีองค์ประกอบทางเคมีตามที่ต้องการ และมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยในระดับนาโน [13-17] นอกจากนี้จากการสำรวจเอกสารงานวิจัยที่ผ่านมา นอกจากนี้จากการสำรวจเอกสารงานวิจัยที่ผ่านมา พบว่าการเตรียมเซรามิก KNLNTS โดยเทคนิคการเผาไหม้ ยังไม่ได้รับการทำวิจัยมาก่อน ดังนั้นวัตถุประสงค์ของงานวิจัยนี้มุ่งเน้นการสังเคราะห์ผงผลึกและเซรามิก KNLNTS ด้วยเทคนิคการเผาไหม้และเพื่อศึกษาผลของอุณหภูมิการเตรียมที่มีต่อโครงสร้างเฟส โครงสร้างจุลภาค สมบัติทางกายภาพและคุณสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิกดังกล่าวด้วยวิธีการเผาไหม้

จุดมุ่งหมายของการศึกษา

1. เพื่อเตรียมผงผลึกและเซรามิกโพซิโวลีเททริก KNLNTS ด้วยเทคนิคการเผาไหม้
2. เพื่อศึกษาโครงสร้างผลึก โครงสร้างจุลภาค สมบัติทางกายภาพ และสมบัติทางไฟฟ้าของผงผลึกและเซรามิก KNLNTS ที่เตรียมได้จากข้อ 1
3. เพื่อศึกษาเงื่อนไขการเตรียมที่มีต่อสมบัติต่างๆ ของผงผลึกและเซรามิก KNLNTS ที่เตรียมได้
4. เพื่อสร้างองค์ความรู้ใหม่
5. เพื่อผลิตนักศึกษาระดับบัณฑิตศึกษาให้มีขีดความสามารถในด้านการวิจัยสูงสุด
6. เพื่อนำผลการวิจัยที่ได้ไปตีพิมพ์ในวารสารวิชาการระดับนานาชาติ

ขอบเขตงานวิจัย

1. เตรียมผงผลึก KNLNTS ด้วยวิธีการเผาไหม้ โดยแคลเซินที่อุณหภูมิ 600-800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง
2. เตรียมเซรามิก KNLNTS โดยใช้อุณหภูมิซินเตอร์ 1000-1200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง
3. นำเซรามิกที่ได้จากข้อ 2 ศึกษาสมบัติทางกายภาพ โครงสร้างผลึก ความหนาแน่น โครงสร้างจุลภาค ค่าคงที่ไดอิเล็กตริก สมบัติโพซิโวลีเททริก และ สมบัติเฟอร์โรอิเล็กตริก

ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

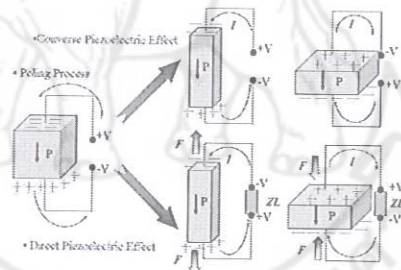
1. สามารถเตรียมผงผลึกและเซรามิก KNLNTS ด้วยวิธีการเผาไหม้ได้
2. สามารถวิเคราะห์สมบัติต่างๆ ของผงผลึกและเซรามิก KNLNTS ที่เตรียมได้ เช่น โครงสร้างผลึก โครงสร้างจุลภาค ค่าคงที่ไดอิเล็กตริก สมบัติโพซิโวลีเททริก และเฟอร์โรอิเล็กตริก

บทที่ 2

เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

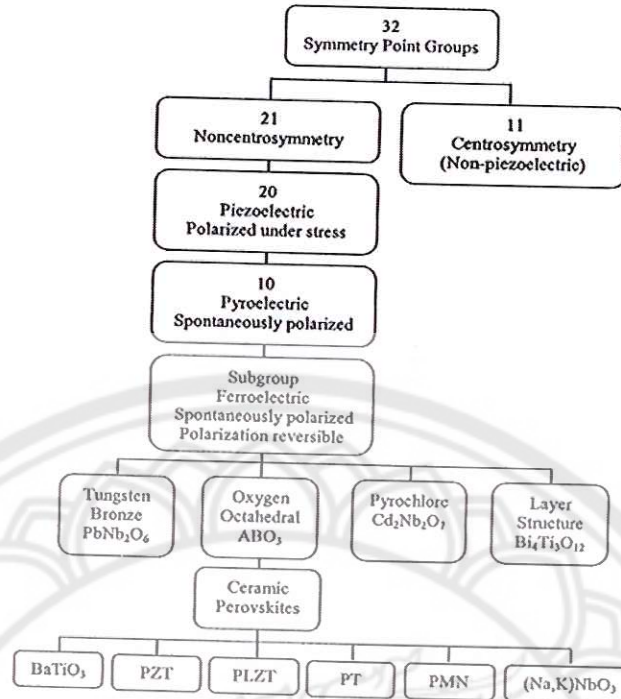
สมบัติพิโซอิเล็กทริก (Piezoelectric property)

คำว่า "พิโซ" มาจากภาษากรีก แปลว่า "กด" ดังนั้นพิโซอิเล็กทริก จึงหมายความว่าความสามารถของวัสดุในการเปลี่ยนแรงกดที่ได้รับให้เป็นกระแสไฟฟ้า ซึ่งแรงกดที่ได้รับเป็นแรงทางกลทำให้เกิดความเครียดในผลึกขึ้น จึงเกิดการเรียงตัวไปทางเดียวกันเรียกว่าการโพลาไรเซชัน และการให้กระแสออกมา โดยสภาพพิโซอิเล็กทริกถูกค้นพบครั้งแรก โดย Jacques และ Pierre เมื่อประมาณ ค.ศ. 1880 ในสารประกอบผลึกเชิงเดี่ยว เช่น ควอตซ์ (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 สภาพพิโซ อิเล็กทริกแบบตรงสามารถเปลี่ยนแรงทางกลให้เป็นไดโพลได้ ดังภาพ 1 ในทำนองกลับกันสภาพ พิโซอิเล็กทริกแบบผกผันสามารถเปลี่ยนแรงไฟฟ้าให้เป็นแรงกลได้ ดังภาพ 1 ซึ่งระดับการเกิดโพลาไรเซชันจะขึ้นกับความเครียดที่เกิดจากแรงที่ได้รับ นอกจากนี้ทิศทางของสนามไฟฟ้าที่ให้แก่วัสดุชนิดนี้จะเป็นตัวกำหนดว่าวัสดุจะขยายหรือหดลง [19]



ภาพ 1 ปรากฏการณ์พิโซอิเล็กทริกในวัสดุ [18]

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 [18]

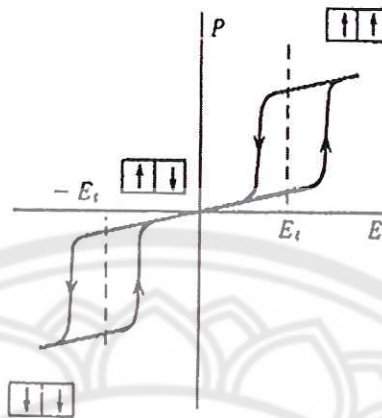
ใน 21 กลุ่ม เป็นสารที่ไม่มีควมสมมาตรกับจุดศูนย์กลางของหน่วยเซลล์ดังกล่าว นั้น มี 20 กลุ่ม ที่มีสมบัติเป็นสารพิโซอิเล็กทริก และในสาร 20 กลุ่มนี้มีกลุ่มย่อยที่เป็นสารเฟอร์โรอิเล็กทริก ดังภาพ 2 ซึ่งข้อแตกต่างของวัสดุทั้ง 2 ชนิดนี้ คือความสามารถในการเกิดโพลาริเซชัน โดยสารพิโซอิเล็กทริกไม่สามารถเกิดโพลาริเซชันด้วยตนเองได้ แต่จะเกิดเมื่อให้แรงกลต่อผลึกเท่านั้น ในขณะที่สารเฟอร์โรอิเล็กทริกสามารถเกิดโพลาริเซชันด้วยตนเองได้แม้จะไม่มีแรงกลมากระทำ

แอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก (Anti ferroelectric)

สารแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกเป็นสารที่สามารถเกิดโพลาริเซชันได้ด้วยตนเอง โดยไม่ต้องรับแรงกล เช่นเดียวกับสารเฟอร์โรอิเล็กทริก แต่ทิศทางของโพลาริเซชันในแต่ละโดเมน (โดเมน คือ บริเวณที่หน่วยเซลล์มีสภาพเหมือนกัน) จะมีทิศทางตรงกันข้ามกันเกิดการหักล้างกัน ทำให้ค่าโพลาริเซชันสุทธิ (net polarizations) มีค่าเป็นศูนย์ สารแอนติเฟอร์โรบางชนิดเมื่อถูกเหนี่ยวนำโดยสนามไฟฟ้าสามารถเปลี่ยนเป็นสารเฟอร์โรอิเล็กทริกได้ [20]

ในสนามไฟฟ้าต่ำ สารแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกจะมีค่าโพลาริเซชันที่ถูกเหนี่ยวนำ (induced polarizations) เป็นสัดส่วนโดยตรงกับสนามไฟฟ้า เมื่อสนามไฟฟ้าที่ใส่เข้าไปมีค่าเกินกว่าสนามไฟฟ้าวิกฤต (critical field, E_{crit}) ทำให้ผลึกกลายเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริกและโพลาริเซชันจะแสดงฮิสเทอรีซิสที่มีความสัมพันธ์กับสนามไฟฟ้า หากหยุดป้อนสนามไฟฟ้าง่ายจะกลายเป็นสถานะแอนติโพลาริ

(anti polar state) และโพลาริเซชันที่เกิดขึ้นได้ด้วยตนเองนั้น จะไม่สามารถเกิดขึ้นได้ในขณะนั้น โดยธรรมชาติของสารแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกจะมีวงรอบฮิสเทอรีซิส 2 วง (double hysteresis curve) ดังภาพ 3



ภาพ 3 วงรอบฮิสเทอรีซิสระหว่างโพลาริเซชันกับสนามไฟฟ้าในสารแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก [19]

เฟอร์โรอิเล็กทริก (Ferroelectric)

สารเฟอร์โรอิเล็กทริกเป็นสารที่ไม่มีความสมมาตรกับจุดศูนย์กลางของหน่วยเซลล์ จึงทำให้สามารถสร้างไดโพลขึ้นมาได้โดยไม่ต้องได้รับแรงกล ซึ่งสามารถแยกสารเฟอร์โรอิเล็กทริกออกจากวัสดุไดอิเล็กทริกด้วยการตกค้างหรือรีมานนท์ โพลาริเซชัน (remanent polarization: P_R) เมื่อสนามไฟฟ้าที่ใส่เข้าไปมีค่าเป็นศูนย์ [19] โดยปกตินั้นโพลาริเซชัน (P) เป็นผลมาจากสนามไฟฟ้าซึ่งจัดเรียงขั้วคู่อะตอม (atomic dipole) หรือขั้วโมเลกุล (molecular dipole) อย่างเป็นระเบียบ ในสารหลายชนิดโพลาริเซชันเป็นสัดส่วนโดยตรงกับสนามไฟฟ้า เมื่อสนามไฟฟ้า \bar{E} มีความเข้มข้น

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

เมื่อ χ_e เป็นค่าคงที่ที่เรียกว่าสภาพรับได้ทางไฟฟ้า (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 (1) นี้เป็นสนามไฟฟ้าทั้งหมด ซึ่งอาจเกิดจากส่วนของประจุอิสระและส่วนของโพลาริเซชันที่สนาม \bar{E} ผลิตขึ้นเอง

χ_e ไม่มีทิศทาง และการขจัดไฟฟ้า (electric displacement: D) มาจากการกระจายประจุอิสระเท่านั้น ซึ่งมีความสัมพันธ์ตามสมการ (2)

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

จากสมการ (1) และ (2) จะได้ความสัมพันธ์เป็น

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

(3)

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

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

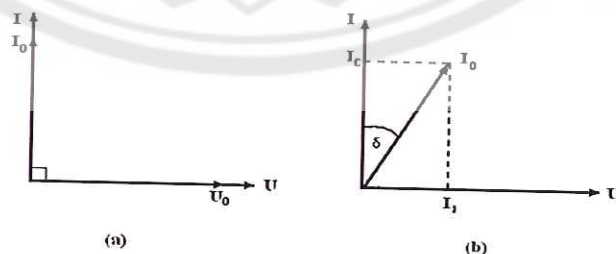
$$\epsilon = \epsilon_0 (1 + \chi_e) \quad (5)$$

เรียก ϵ ว่าสภาพยอม (Permittivity) ของวัสดุในสุญญากาศ ไม่มีสารใดก่อให้เกิดโพลาไรซ์ ดังนั้นสภาพรับไว้ได้ทางไฟฟ้าจึงเป็นศูนย์และสภาพยอม (ϵ) จะมีค่าเท่ากับ ϵ_0 และจากสมการ (5) จะได้

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

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

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

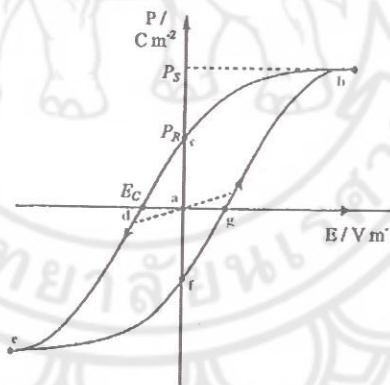


ภาพ 4 ความต่างเฟสระหว่างกระแสสลับ (I) และศักย์ไฟฟ้า (V) ของวัสดุไดอิเล็กทริก

(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 แม้ว่าจะไม่มีการให้สนามไฟฟ้า ($E = 0$) แก้ววัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกก็ตาม แต่ยังคงมีโพลาไรซ์หลงเหลืออยู่ หรือรีมาเนนท์ โพลาไรเซชัน (remanent value: P_R) ที่จุด c ถ้าเราต้องการกำจัดโพลาไรเซชันที่ยังหลงเหลืออยู่ เราต้องให้สนามไฟฟ้าย้อนกลับทิศทางเดิม (นั่นคือ $-E$) โพลาไรเซชันจะลดลงสู่ศูนย์ที่จุด d ซึ่งเรียกจุดนี้ว่าสนามโคเออร์ซีฟ (coercive field: E_C) ถ้าเราพยายามให้สนามไฟฟ้าในทิศทางลบนี้สูงขึ้นอีก ในที่สุดก็จะถึงจุดอิ่มตัว ที่จุด c ขั้วไดโพลทั้งหมดชี้ไปทางขวา เมื่อถึงขั้นตอนนี้ ถ้าไม่ป้อนกระแสไฟฟ้าให้กับวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริก แล้วปล่อยให้วัสดุที่มีโพลาไรเซชันเพิ่มขึ้นไปทางขวา ยังจุด f เพื่อให้ครบวงจร ต้องป้อนกระแสไฟฟ้าอีกครั้งในทิศทางบวก โพลาไรเซชันจะกลับสู่ศูนย์ที่จุด g และในที่สุดก็จะมุ่งไปสู่จุดอิ่มตัวที่จุด b [19, 20]

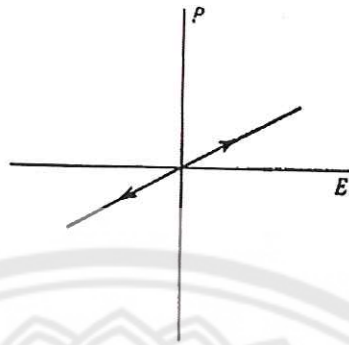


ภาพ 5 วงรอบฮิสเทอรีซิสระหว่างโพลาไรเซชันกับสนามไฟฟ้าในสารเฟอร์โรอิเล็กทริก [20]

พาราอิเล็กทริก (Paraelectric)

เฟสพาราอิเล็กทริกเกิดขึ้นที่อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิเฟสเฟอร์โรอิเล็กทริกและเฟสแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก [17] ซึ่งสารพาราอิเล็กทริกจะประพฤติตัวเป็นฉนวนตามปกติ มีโครงสร้างที่สมมาตร จึงไม่สามารถเกิดโพลาไรเซชันได้ด้วยตนเอง เมื่อมีการป้อนสนามไฟฟ้าให้กับสารพาราอิเล็กทริก ทำให้เกิดโพลา

ไรเซชันขึ้น แต่เมื่อหยุดป้อนสนามไฟฟ้าเข้าไป ผลก็คือไม่มีการเกิดโพลาริเซชันขึ้นอีก ซึ่งเขียนความสัมพันธ์ได้ดังภาพ 6

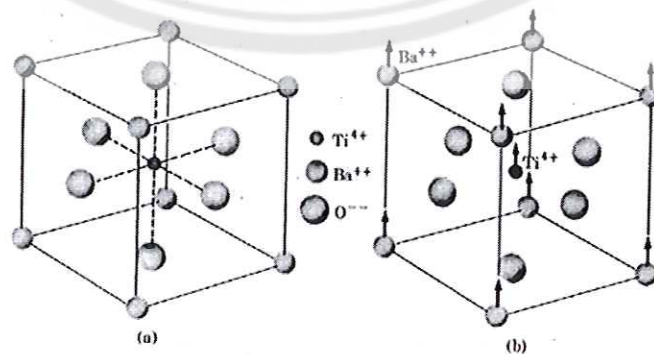


ภาพ 6 วงรอบฮิสเทอรีซิสระหว่างโพลาริเซชันกับสนามไฟฟ้าในสารพาราอิเล็กทริก [19]

เพอโรพสไกต์เฟอร์โรอิเล็กทริก (perovskite ferroelectric)

เพอโรพสไกต์เฟอร์โรอิเล็กทริกเป็นกลุ่มใหญ่ที่สุดในบรรดาเฟอร์โรอิเล็กทริกด้วยกันและมีโครงสร้างพื้นฐานเป็นเพอโรพสไกต์ 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 ตัวอย่างสารประกอบที่มีโครงสร้างผลึกแบบเพอโรพสไกต์ เช่น $BaTiO_3$, $PbTiO_3$, $PbZrO_3$, $NaNbO_3$ และ $SrTiO_3$

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



ภาพ 7 หน่วยเซลล์แบบเพอรอฟสไกต์ (ABO_3) ของแบเรียมไททาเนต [20]

เป็นที่ทราบกันแล้วว่า หากสารเฟอร์โรอิเล็กทริกได้รับอุณหภูมิมากกว่าอุณหภูมิคูรีของสารนั้นแล้ว สารดังกล่าวจะกลายเป็นพาราอิเล็กทริก โดยผลึกมีความสมมาตรกับจุดศูนย์กลางของหน่วยเซลล์ ผลที่ตามมาคือ สารจะไม่สามารถเกิดโพลาไรเซชันด้วยตนเองได้ และเมื่อลดอุณหภูมิดังกล่าวลงให้ต่ำกว่า อุณหภูมิคูรี สารดังกล่าวจะมีการเปลี่ยนสภาพจากพาราอิเล็กทริกไปเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริกเช่นเดิม ทำให้ที่ ตำแหน่งศูนย์กลางมีการเปลี่ยนตำแหน่ง และโครงสร้างผลึกแบบคิวบิกจะเปลี่ยนเป็นโครงสร้างผลึกที่ไม่มีความสมมาตรกับศูนย์กลาง ตัวอย่างโครงสร้างดังกล่าว เช่น เทตระโกนัล (Tetragonal) รมอบโธอีดรอล (rhombohedral) หรือโมนอคลีนิค (monoclinic)

โพลาไรเซชัน (Polarization)

เมื่อเราพิจารณาสารเซรามิก ที่ประกอบด้วยผลึกก้อนเล็กๆ ที่มีทิศทางของไดโพลต่างกัน การที่ไดโพลไม่เรียงตัวเป็นระเบียบนี้ ทำให้เซรามิกไม่สามารถวัดค่าพิโซอิเล็กทริกได้แต่เมื่อมีการให้สนามไฟฟ้าเข้าไปในสารตัวอย่าง หรือการสร้างขั้วให้แก่สาร (poling) นี้จะทำให้เกิดโพลาไรเซชัน หรือไดโพลภายในเนื้อสารอยู่ในทิศทางใกล้เคียงกัน หรือทิศทางเดียวกันกับทิศทางของสนามไฟฟ้าที่เข้าไป ดังภาพ 8 เพื่อเพิ่มสมบัติการเป็นพิโซอิเล็กทริก และสมบัติทางไฟฟ้าด้วย [20]



ภาพ 8 ไดโพลภายในเนื้อสาร (a) ก่อนทำการ poling และ (b) หลังทำการ poling [20]

สมบัติไดอิเล็กทริก (Dielectric property)

วัสดุไดอิเล็กทริก เป็นชนิดหนึ่งของฉนวนซึ่งไม่นำไฟฟ้า และยังสามารถเก็บประจุไฟฟ้าได้อีกด้วย [20] ซึ่งค่าความสามารถในการกักเก็บประจุไฟฟ้าของสารไดอิเล็กทริก เรียกว่า ค่าความจุไฟฟ้า (Capacitance) เมื่อใส่สนามไฟฟ้าแก่สารไดอิเล็กทริก สารไดอิเล็กทริกจะเกิด polarization ขึ้นซึ่งเท่ากับ ค่าผลรวมของโพลาไรเซชันต่อหน่วยปริมาตร (net polarization/unit volume) ซึ่งถ้าค่า polarization สูงก็ จะส่งผลให้สารไดอิเล็กทริกมีค่า capacitance สูงตามไปด้วย โดยสมบัติทางไดอิเล็กทริกมีพารามิเตอร์ที่

เกี่ยวข้องทั้งหมด 3 ตัว คือ ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (relative permittivity: ϵ_r) ความคงทนไดอิเล็กทริก (dielectric strength) และค่าสูญเสียไดอิเล็กทริก (dielectric loss)

ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (Relative permittivity: ϵ_r)

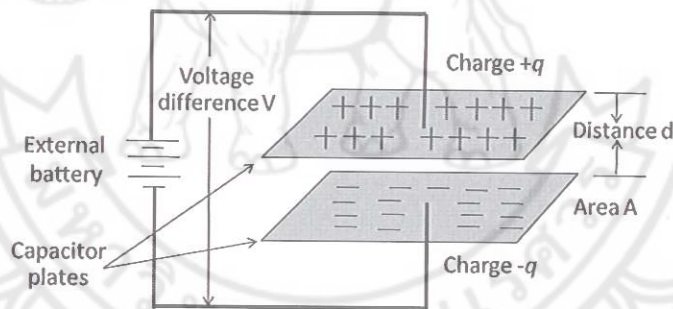
พิจารณาตัวเก็บประจุอย่างง่ายคือ แผ่นขนานที่ทำด้วยโลหะโดยวางห่างกันด้วยระยะ d พื้นที่ของแผ่นเท่ากับ A ดังแสดงในภาพ 9 ระหว่างแผ่น ขนนานเป็นสุญญากาศ เมื่อมีศักย์ไฟฟ้า V คร่อมแผ่นขนาน โดยที่แผ่นโลหะแผ่นประจุ $+Q$ และอีกแผ่นหนึ่งจะเป็นประจุ $-Q$ ค่าประจุนี้จะเป็นสัดส่วนกับ V ดังสมการ 8 [21]

$$Q = CV \tag{8}$$

หรือ

$$C = \frac{Q}{V} \tag{9}$$

เมื่อ C คือ (capacitance) มีหน่วยเป็น คูლობต่อโวลต์ (C/V) หรือ ฟาร์ด (F)



ภาพ 9 ตัวเก็บประจุแผ่นขนาน [21]

ความจุไฟฟ้าบอกถึงความสามารถในการกักเก็บประจุ ยิ่งมีความจุไฟฟ้ามากเท่าใดยิ่งเก็บประจุได้มากเท่านั้น ถ้าหากตัวเก็บประจุมีขนาดพื้นที่ขนานมากกว่าระยะห่างระหว่างแผ่นขนานมากๆ จะได้ว่าความจุไฟฟ้ามีค่าดังสมการ (10)

$$C = \frac{\epsilon_0 A}{d} \tag{10}$$

ϵ_0 คือ ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (permittivity) ในสุญญากาศ

มีค่า 8.854×10^{-12} ฟาร์ดต่อเมตร 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 ϵ_0 คือ ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (Permittivity) ในสุญญากาศ โดยมีค่าประมาณ 8.854×10^{-12} ฟารัดต่อเมตร F/m

การมีสารไดอิเล็กทริกอยู่ในตัวเก็บประจุจะช่วยเพิ่มพลังงานสะสมในตัวเก็บประจุให้สามารถสร้างตัวเก็บประจุขนาดเล็กแต่ความจุไฟฟ้าสูงได้ ความคงทนไดอิเล็กทริก (Dielectric strength) ความคงทนไดอิเล็กทริก เป็นสมบัติสำคัญอย่างหนึ่งในการประเมินคุณภาพของไดอิเล็กทริกเป็นปริมาณที่บ่งบอกถึงความทนทานต่อความต่างศักย์ของไดอิเล็กทริก ความคงทนไดอิเล็กทริกมีค่าเท่ากับศักย์ไฟฟ้าสูงสุดที่ไดอิเล็กทริกยังคงใช้งานได้ โดยปราศจากความเสียหายต่อความยาวหนึ่งหน่วย ถ้าวัสดุไดอิเล็กทริกถูกบ่อนด้วยค่าความต่างศักย์ที่สูงมากๆ อาจจะทำให้แฟกเตอร์สูญเสียพลังงาน (Energy loss factor) ถ้าบ่อนความต่างศักย์ไฟฟ้าให้แก่ สารไดอิเล็กทริกที่ไม่มีการสูญเสียพลังงานเลย ศักย์ไฟฟ้าซึ่งมีรูปคลื่นแบบซายน์แบบเดียวกับไฟฟ้ากระแสสลับ กระแสไฟฟ้าจะนำหน้าศักย์ไฟฟ้าซึ่งมีรูปคลื่นแบบซายน์แบบเดียวกับไฟฟ้ากระแสสลับ กระแสไฟฟ้าจะนำหน้าศักย์ไฟฟ้าอยู่ 90 องศา แต่ในความเป็นจริงนั้น สำหรับไดอิเล็กทริกทั่วไป มุมต่างเฟสจะน้อยกว่า 90 องศา เสมอ ถ้าให้ δ คือค่ามุมที่นำไปลบออกจาก 90 องศา ปริมาณ $\tan \delta$ จะหมายถึง แฟกเตอร์สูญเสียพลังงานในไดอิเล็กทริกของตัวเก็บประจุเมื่อใช้งานกับวงจรไฟฟ้ากระแสสลับ

การซินเตอร์

การซินเตอร์แบบสถานะของแข็ง

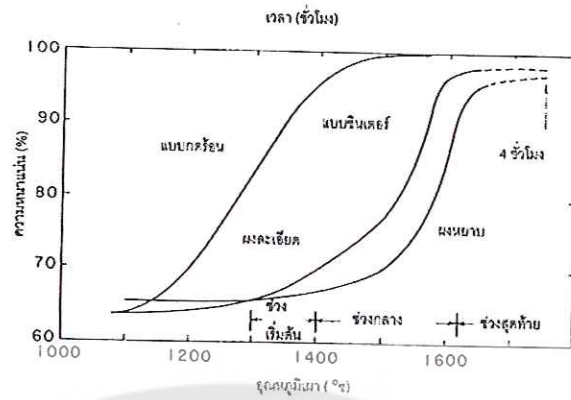
การซินเตอร์ (sintering) คือ การระบวมการทางความร้อนที่ทำให้อนุภาคเกิดการสร้างพันธะกันอย่างสมดุล โดยมีโครงสร้างหลักเป็นของแข็ง ที่พัฒนามาจากการเคลื่อนย้ายมวลลักษณะ ต่าง ๆ ที่มักจะเกิดขึ้นในระดับของอะตอม การเกิดพันธะเชื่อมต่อกันดังกล่าวทำให้ระบบมีความแข็งแรงสูงขึ้นและมีพลังงานลดลง นอกจากนี้ยังอาจจะกล่าวได้ว่าการซินเตอร์นั้น หมายถึงการกำจัดรูพรุนที่อยู่ระหว่างอนุภาค

ผงเริ่มต้น โดยอาศัยการหดตัวขององค์ประกอบที่เชื่อมอยู่ติดกันแล้วเกิดการเติบโตไปด้วยกัน โดยมีการสร้างพันธะที่แข็งแรงระหว่างอนุภาคที่อยู่ติดกันขึ้นมาทุกชั้นตอนที่อยู่ระหว่างการเปลี่ยนสภาพชิ้นงานที่ผ่านการอัดขึ้นรูป ไปเป็นโครงสร้างจุลภาคที่ประกอบด้วยการยึดเกาะกันของเกรนต่าง ๆ ล้วนแต่เป็นส่วนหนึ่งของชั้นตอนการซินเตอร์ทั้งสิ้น แรงขับเคลื่อนสำหรับการซินเตอร์นั้นได้มาจากการลดพื้นที่ผิวและพลังงานของพื้นผิวดูดซับการใช้ของแข็งที่เชื่อมยึดกันโดยมีพลังงานขอบเกรนแบบของแข็ง-ของแข็ง (Ygb) ที่ค่อนข้างต่ำเข้าไปแทนที่กลุ่มอนุภาคผงที่ยึดกันอยู่อย่างหลวม ๆ ซึ่งจะมีพลังงานพื้นผิวแบบของแข็ง-ไอ (Ysv) ที่สูงมาก ด้วยเหตุนี้เองการผลิตเซรามิกส่วนใหญ่จึงนิยมเลือกใช้อุณหภูมิตั้งต้นที่มีขนาดอนุภาคเล็ก เนื่องจากอนุภาคผงที่มีขนาดยิ่งเล็กลงเท่าไรก็จะมีพื้นที่ผิวมากขึ้นเท่านั้น จึงทำให้ระบบมีแรงขับเคลื่อนสำหรับการซินเตอร์ที่สูงขึ้นตามไปด้วย ทำให้ชิ้นงานสามารถเกิดการแน่นตัวได้ดี จึงมีความหนาแน่นสูง หรือทำให้สามารถใช้คุณสมบัติในการเผาที่ต่ำลงได้ [20]

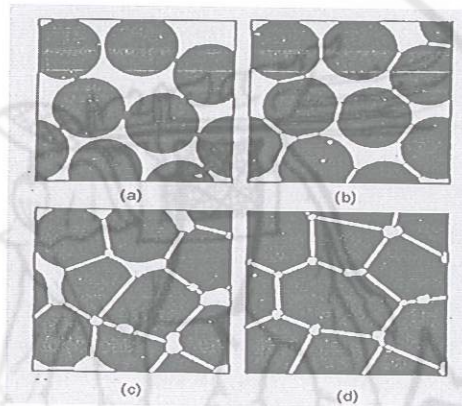
การหดตัวของชิ้นงานเซรามิกขณะที่ทำการซินเตอร์สามารถตรวจสอบได้จากการวัดขนาดหรือหาค่าความหนาแน่นของชิ้นงานขณะที่มีการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิ และเวลาในการเผา ดังเช่น ตัวอย่างของพฤติกรรมซินเตอร์แบบสถานะของแข็ง (solid - state sintering) ทั่ว ๆ ไป ที่แสดงดังภาพ 10 ซึ่งประกอบไปด้วย ชั้นตอนหลักที่มีความคาบเกี่ยวต่อเนื่องกันอยู่คือ

1. การซินเตอร์ช่วงเริ่มต้น (initial sintering) จะเกี่ยวข้องกับการจัดเรียงตัวกันใหม่อีกครั้งหนึ่งของอนุภาคผงภายในชิ้นงานและการเกิดพันธะที่แข็งแรง หรือคอ (neck) ขึ้นมาที่บริเวณจุดสัมผัสระหว่างอนุภาคผง ความหนาแน่นสัมพัทธ์ของชิ้นงานในช่วงนี้อาจจะเพิ่มขึ้นจาก 0.5 ไปถึง 0.6 ได้ส่วนใหญ่ก็เนื่องมาจากการที่อนุภาคผงมีการแพคตัวกันมากยิ่งขึ้นนั่นเอง ภาพ 11 (b) การซินเตอร์ช่วงกลาง (intermediate sintering) เป็นช่วงที่ขนาดของคอเริ่มโตขึ้นและปริมาณของความพรุนในชิ้นงานจะเริ่มลดลงอย่างรวดเร็ว เนื่องจากอนุภาคเริ่มเข้ามาใกล้ชิดติดกันมากยิ่งขึ้น ทำให้ชิ้นงานเกิดการหดตัวลงอย่างชัดเจน เริ่มมีเกรนและขอบเกรนเกิดขึ้นพร้อมกับมีการเคลื่อนที่ของสิ่งเหล่านี้ ทำให้เกิดการเติบโตของเกรนบางเกรนขึ้น ชั้นตอนนี้จะดำเนินไปเรื่อย ๆ อย่างต่อเนื่องในขณะที่ช่องว่างของรูพรุนจะเริ่มเกิดการเชื่อมต่อกัน (พวงรูพรุนเปิด) และจะสิ้นสุดพฤติกรรมนี้ในทันทีเมื่อรูพรุนเกิดการแยกตัวหลุดออกไปอยู่ต่างหาก (พวงรูพรุนปิด) การหดตัวของชิ้นงานจะเกิดขึ้นมากที่สุดในการซินเตอร์ช่วงกลางนี้ และอาจจะทำให้ความหนาแน่นสัมพัทธ์ของชิ้นงานมีค่าสูง (ภาพ 11 (c))

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



ภาพ 10 พฤติกรรมการซินเตอร์แบบสถานะของแข็งทั่วๆ ไปในรูปของความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกับอุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในการเผา [22]



ภาพ 11 พัฒนาการของโครงสร้างจุลภาคที่เกิดจากการซินเตอร์แบบสถานะของแข็ง (a) อนุภาคฝังยึดกันอยู่แบบหลวมๆ หลังการอัดขึ้นรูป (b) การซินเตอร์ช่วงเริ่มต้น (c) การซินเตอร์ช่วงกลาง และ (d) การซินเตอร์ช่วงสุดท้าย [22]

การซินเตอร์แบบมีเฟสของเหลว

การซินเตอร์แบบมีเฟสของเหลว (liquid phase sintering) เป็นกระบวนการเผาซินเตอร์ที่มีองค์ประกอบหนึ่งของวัสดุเกิดการหลอมเหลวขึ้นจนกลายเป็นของเหลวในระหว่างที่มีการซินเตอร์ ซึ่งเป็นกระบวนการอันหนึ่งที่ยอมรับใช้ในการผลิตเซรามิก ด้วยการใช้อุณหภูมิเผาซินเตอร์ที่ต่ำลง เนื่องจากโดยปกติแล้ววัสดุพวกเซรามิกส่วนใหญ่จะมีจุดหลอมเหลวที่สูงมากบางชนิดอาจสูงถึงประมาณ 1300 องศาเซลเซียส ทำให้ต้องมีการใช้พลังงานที่สูงมากในการเผาซินเตอร์ผลิตภัณฑ์เหล่านี้และมีเตาไฟอยู่ไม่กี่ประเภทที่สามารถใช้งานภายใต้เงื่อนไขนี้ได้ นอกจากนี้ นี่ยังเป็นการเลี่ยงต่อการเกิดปัญหาเรื่องปฏิกิริยาระหว่างสารในภาชนะที่หลอมตัว กับภาชนะเองได้ง่ายอีกด้วย ดังนั้นจึงมีการพัฒนาเทคนิคการผลิตเซรามิกเหล่านี้ที่อุณหภูมิต่ำลงด้วยการใช้สารช่วยหลอมหรือฟลักซ์ (fluxes) ซึ่งเป็นอนุภาคผงที่เติมลงไปเพื่อทำ

หน้าที่ช่วยให้ชิ้นงานเกิดการหลอมเหลวที่ต่ำกว่าสารองค์ประกอบหลักของผลิตภัณฑ์มาก จึงเกิดเป็นเฟสที่เป็นของเหลวให้เคลื่อนย้ายได้ในระหว่างการขึ้นเตอร์ได้รวดเร็วยิ่งขึ้น

กระบวนการขึ้นเตอร์แบบมีเฟสของเหลวมีอยู่สองระบบคือ

1. ระบบที่ไม่เป็นเนื้อเดียวกัน เมื่อชิ้นงานได้รับความร้อนจนกระทั่งถึงอุณหภูมิของการขึ้นเตอร์ จะมีเฟสที่เป็นของเหลวเกิดขึ้นและคงสภาพอยู่ตลอดช่วงของการขึ้นเตอร์และเมื่อชิ้นงานเริ่ม เย็นตัวลงเฟสที่เป็นของเหลวนี้จะเกิดการแข็ง ตัวแยกเฟสอยู่ในชิ้นงาน

2. ระบบที่มีความเป็นเนื้อเดียวกันเมื่อชิ้นงานได้รับความร้อนจนกระทั่งถึงอุณหภูมิของการขึ้นเตอร์จะมีเฟสที่เป็นของเหลวเกิดขึ้นแล้วค่อย ๆ หายไปช้า ๆ ด้วยการละลายลงไปอยู่ในเมทริกซ์ของชิ้นงาน

กระบวนการขึ้นเตอร์ที่มีเฟสของเหลวประกอบด้วย 4 ระยะหลักดังนี้

1. ระยะที่อนุภาคมีการจัดเรียงตัวกันใหม่ (particle rearrangement stage) หลังจากที่มีการหลอมเหลวเกิดขึ้นอนุภาคของแข็งจะถูกแรงดันรูเล็กจากของเหลวดึงเข้าหากัน ทำให้ชิ้นงานเกิดมีการหดตัวอย่างรวดเร็ว และมีการกำจัดรูพุนออกไปจากชิ้นงาน

2. ระยะที่อนุภาคมีการแยกออกจากกันแล้วเกิดการตกตะกอนซ้ำ (dissolution reprecipitation stage) มีหลายกรณีที่อนุภาคของแข็งสามารถละลายในเฟสที่เป็นของเหลวได้ในระดับหนึ่ง ซึ่งความโค้งของอนุภาคของแข็งและความดัน ณ จุดสัมผัสระหว่างอนุภาคของแข็งจะช่วยทำให้เกิดมีการแยกออกจากกันของอนุภาคได้ เมื่อเกิดมีการละลายขึ้น ตัวถูกละลายจะแพร่เข้าสู่จุดที่มีความโค้งตรงกันข้ามภายในโครงสร้างจุลภาค และเกิดการตกตะกอนจนทำให้เกรนบริเวณดังกล่าวมีขนาดโตขึ้นซึ่งตัวที่ตกตะกอนอาจจะไม่ได้เป็นตัวเดียวกับกับอนุภาคของแข็งเริ่มต้นก็ได้แต่อาจจะเป็นตัวใหม่ที่มีองค์ประกอบของทั้งที่ได้จากเฟสที่เป็นของแข็งและที่เป็นของเหลวอยู่ร่วมกัน ซึ่งการตกตะกอนในลักษณะดังกล่าวนี้จะทำให้ปริมาณเฟสของเหลวที่เกิดขึ้นในระบบลดลงขณะที่มีการตกตะกอน

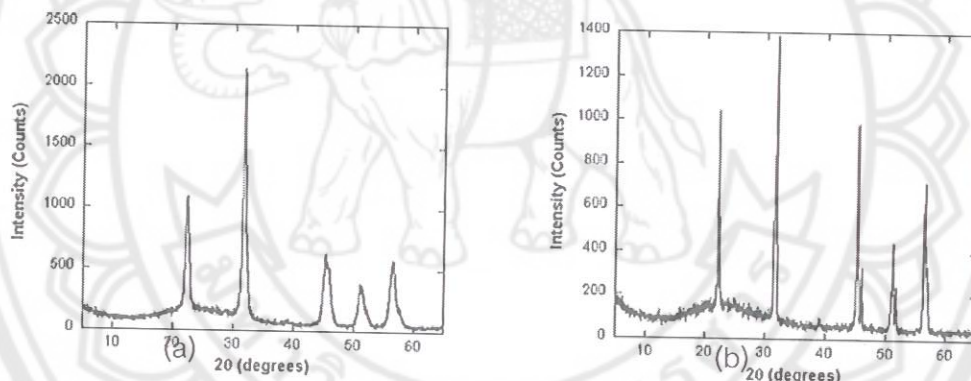
3. ระยะที่ของเหลวมีการสมานลักษณะ (liquid assimilation) ในบางกรณีของเหลวจะเข้าไปปะปนอยู่ร่วมกับเฟสที่เป็นของแข็งได้โดยตรงด้วยการเกิดปฏิกิริยาทางเคมีหรืออาจจะเข้าไปแทรกอยู่ด้วยแรงกล จนทำให้เกิดการเป็นของแข็งที่อยู่ในรูปของสารละลายของแข็งที่เกิดจากการดูดซับของเหลวหรือเกิดเฟสใหม่ที่ตกผลึกมาจากสารที่เกิดการหลอม

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

งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

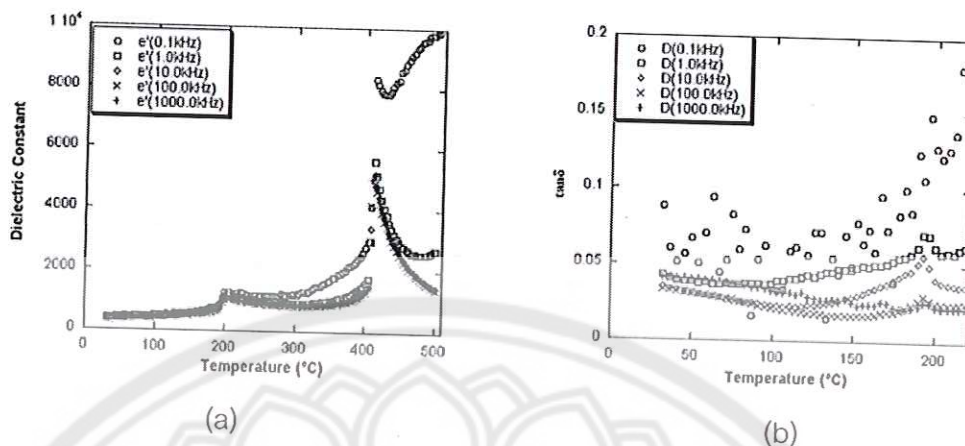
H. yang และคณะ [4] สังเคราะห์และศึกษาสมบัติทางกายภาพและสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก KNN โดยวิธี Polymerized complex โดยละลายสารตั้งต้น K_2CO_3 และ N_2CO_3 ในสารละลายซีเตรตที่มีค่า pH =7 แล้วค่อยๆหยด ethylene glycol ลงในสารละลายเพื่อให้ได้เป็น Polymeric sol จากนั้นนำไปทำแห้ง แล้วนำไปแคลไซน์และซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 800 และ 1100°C พบว่าเซรามิกที่ได้มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิห้องคือ 407 ค่าคงที่พิโซอิเล็กทริก $d_{33}=125$ pC/N สัมประสิทธิ์คู่อุปสรรคเชิงระนาบ $k_p=0.4$ ค่าโพลาริเซชันคงค้าง (P_r) = $4.1 \mu C/cm^2$ และค่าสนามลบล้าง (E_c) = 13.2 kV/cm

H. Birol และคณะ [5] ศึกษาลักษณะเฉพาะของเซรามิก $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ (KNN) ที่เตรียมโดยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง พบว่าผงผลึก KNN บริสุทธิ์เตรียมโดยใช้อุณหภูมิแคลไซน์ที่ 825°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง เซรามิก KNN ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1114°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เซรามิกมีความหนาแน่นทางทฤษฎี $\geq 95\%$ ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของเซรามิก KNN มีค่า 5700 และจากรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์มีความคมชัดและเกิดการแยกของพีคที่ชัดเจน ดังแสดงในภาพ 12

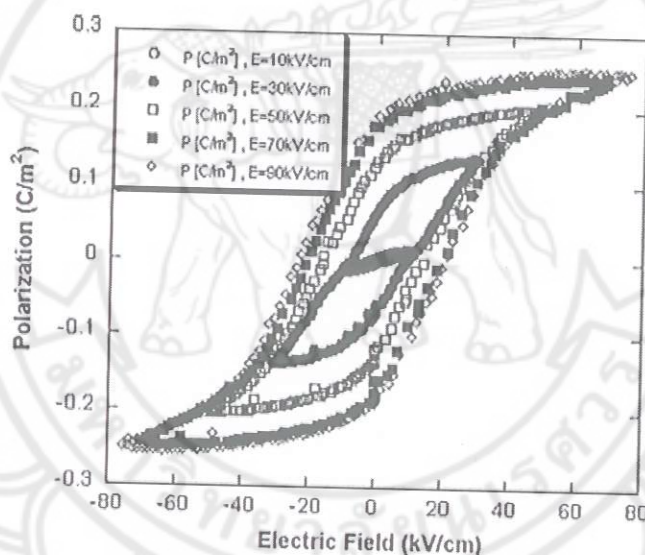


ภาพ 12 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของ (a) ผงผลึก KNN (b) เซรามิก KNN

ภาพ 13 แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าความสูญเสียไดอิเล็กทริก ($\tan\delta$) ของเซรามิก KNN พบว่าเกิดการเปลี่ยนแปลงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่ชัดเจนและรวดเร็วในช่วงอุณหภูมิ 200 และ 420°C ซึ่งน่าจะเป็นช่วงอุณหภูมิที่เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างจากออร์โธโรมบิกไปเป็นเททระโกนอล และคิวบิกตามลำดับ ซึ่งการเปลี่ยนแปลงนี้มีผลต่อค่าคงที่ไดอิเล็กทริกในทุกความถี่ นอกจากนี้ลักษณะของฮิสเทอรีซิสลูปมีการเปลี่ยนแปลงไปตามสนามไฟฟ้าที่ให้เข้าไป ค่าสัมประสิทธิ์พิโซอิเล็กทริกอยู่ที่ประมาณ 100 pC/N ค่าสนามไฟฟ้าลบล้างมีค่าประมาณ 20 kV/cm และค่าโพลาริเซชันคงค้างมีค่า $20 \mu C/cm^2$ ดังแสดงในภาพ 14

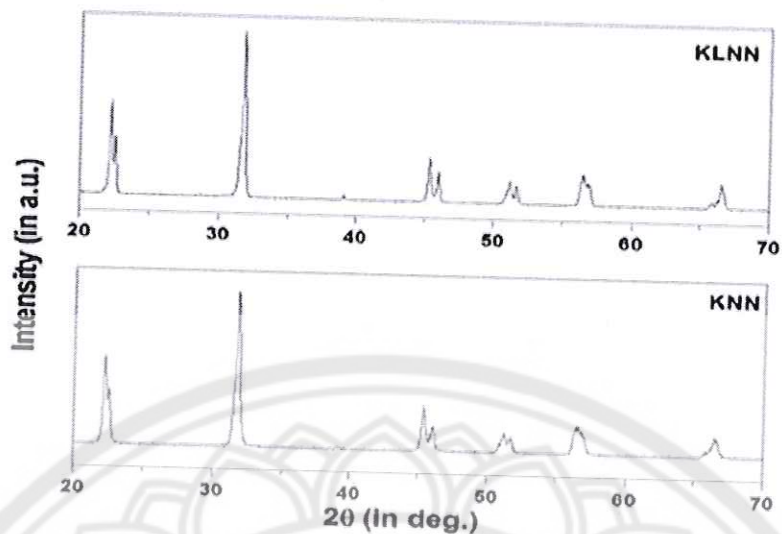


ภาพ 13 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง (a) ค่าคงที่ได้อิเล็กทริกกับอุณหภูมิ และ (b) ค่าความสูญเสียไดอิเล็กทริกกับอุณหภูมิห้อง

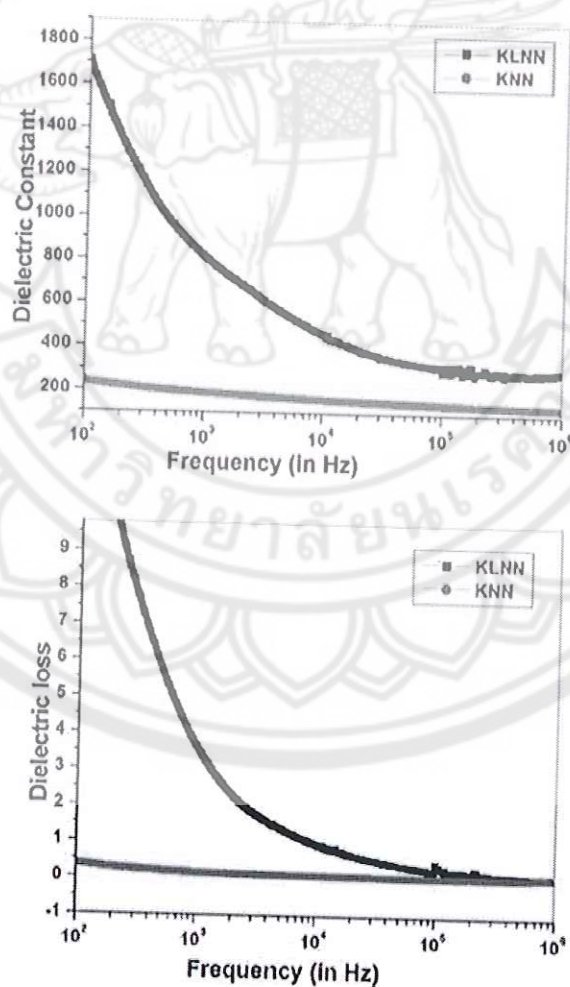


ภาพ 14 ฮิสเทอรีซิสลูปของเซรามิกโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบต (KNN) ที่อุณหภูมิห้อง

A. Dahiya, et al. [26] ศึกษาผลของการเติม Li ลงในเซรามิก $(K_{0.5}Na_{0.5})_{1-x}Li_xNbO_3$ เมื่อ $x = 0$ และ 0.02 (KNN, KLNN) โดยเตรียมเซรามิกด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ $850^{\circ}C$ และเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ $1050^{\circ}C$ แล้วนำไปตรวจสอบโครงสร้างผลึก ด้วยรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ พบว่าเซรามิก KNN และ KLNN มีเฟสบริสุทธิ์ และมีโครงสร้างเป็นแบบออร์โทโรมบิก ดังแสดงในภาพ 15 แล้ววัดค่าคงที่ได้อิเล็กทริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกของเซรามิกที่ความถี่ต่างๆ พบว่า ค่าคงที่ได้อิเล็กทริกมีค่าสูงสุดที่ความถี่ต่ำ ดังแสดงในภาพ 16

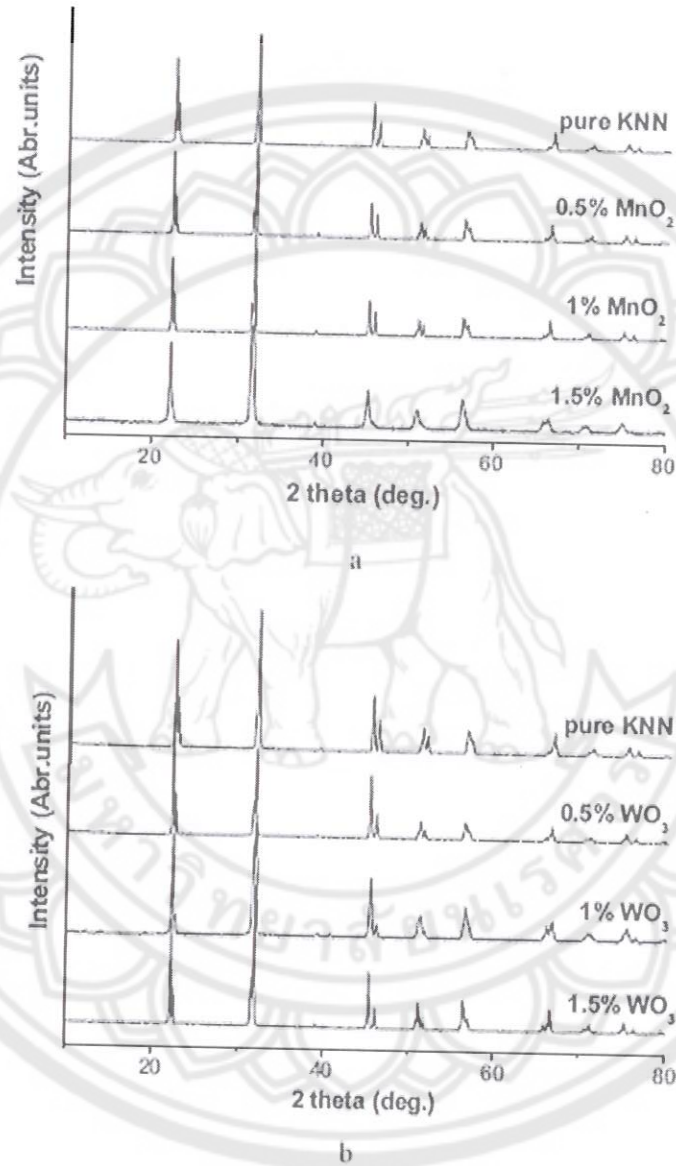


ภาพ 15 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงผลึก KNN และ KLNN

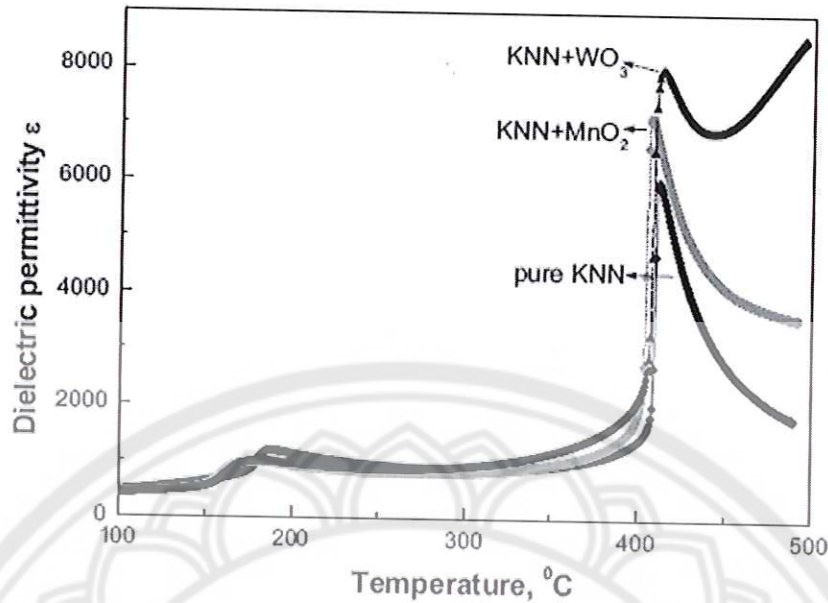


ภาพ 16 แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกของเซรามิก KNN และ KLNN ที่ความถี่ต่างๆ ณ อุณหภูมิห้อง

I. Smeltere, et al. [27] เตรียมเซรามิก $((K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3; KNN)$ ด้วยวิธีผสมออกไซด์ โดยเติม MnO_2 และ WO_3 ในปริมาณ 0.5-1.5 wt% เผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1080-1180°C พบว่าเซรามิกที่ได้มีโครงสร้างเป็นแบบโมโนคลินิก ดังแสดงในภาพ 17 แล้ววัดค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของเซรามิกที่ความถี่ 1 kHz จากพีคที่เกิดขึ้น พบว่าเกิดการเปลี่ยนแปลงเฟสสองครั้งที่อุณหภูมิประมาณ 200°C และประมาณ 400°C โดยเปลี่ยนจากเฟสออร์โธโรมบิกไปเป็นเทตระโกนอล และจากเทตระโกนอลไปเป็นคิวบิก ดังแสดงในภาพ 18



ภาพ 17 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิก KNN ที่เติม
(a) MnO_2 (b) WO_3



ภาพ 18 แสดงค่า Dielectric permittivity (ϵ) ของเซรามิก KNN ที่เติม MnO_2 และ WO_3 ปริมาณ 1 wt%

C. Liu และคณะ [6] ประดิษฐ์เซรามิก $(0.94-x) \text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3-0.06\text{LiSbO}_3-x\text{BiNiO}_3$ (KNN-LS-BN) ด้วยปฏิกิริยาสถานะของแข็ง โดยผงผลึก KNN-LS-BN เตรียมโดยใช้อุณหภูมิแคลไซน์ที่ 850 องศาเซลเซียสเวลา 6 ชั่วโมง บริเวณเฟสร่วม (MPB) ของเซรามิก KNN-LS-BN พบที่ปริมาณ $x = 0.002$ ซึ่งแสดงสมบัติไพโซอิเล็กทริกและค่าสัมประสิทธิ์คู่ควบเชิงระนาบสูงสุด ($d_{33} = 240 \text{ pC/N}$, $K_p = 0.42$)

Minhong และคณะ [7] เตรียมเซรามิก $0.996(0.95\text{KNN}_{0.05}\text{LiSbO}_3)-0.004\text{BiFeO}_3$ ที่มีความหนาแน่นสูง ($\rho=96\%$) ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งโดยใช้อุณหภูมิซินเตอร์ที่ 1,100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง พบว่าเซรามิกมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริก อุณหภูมิคูรี ค่าคงที่ไพโซอิเล็กทริก d_{33} และค่าสัมประสิทธิ์คู่ควบเชิงระนาบ (k_p) มีค่าเป็น 5,600, 260 pC/N และ 0.52 ตามลำดับ

A. safari และคณะ [23] เตรียมเซรามิก $(\text{K}_{0.44}\text{Na}_{0.52}\text{Li}_{0.04})(\text{Nb}_{0.84}\text{Ta}_{0.10}\text{Sb}_{0.06})\text{O}_3$ (KNN-LT-LS) ด้วยวิธีปฏิกิริยาของสถานะของแข็ง โดยแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800°C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง และซินเตอร์ที่ 1150°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง พบว่าเซรามิกมีอุณหภูมิคูรีที่สูง ($T_c=300$) มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่สูง ($\epsilon_r=8000$) แสดงสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกที่ดี ($P_r=20 \text{ pC/cm}^2$ และ $E_c= 10 \text{ kV/cm}$) และแสดงค่าสัมประสิทธิ์ไพโซอิเล็กทริก ($d_{33}=300 \text{ pC/N}$)

C. Wattanawikkam และคณะ [24] เตรียมเซรามิกไพโซอิเล็กทริกปราศจากสารตะกั่ว $0.992(0.95\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3-0.05\text{LiSbO}_3)-0.008\text{BiScO}_3$ (KNN-LS-BS) ด้วยวิธีการเผาไหม้ พบว่าผงผลึก KNN-LS-BS แสดงโครงสร้างเฟสแบบ ออร์โธโรมบิกในทุกตัวอย่าง โดยค่าร้อยละความบริสุทธิ์สูงสุด พบในตัวอย่างแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง เซรามิก KNN-LS-BS แสดงโครงสร้างเฟสเพ

ออร์ฟอสเฟตแบบเทอร์โกโนลที่บริสุทธิ์ที่อุณหภูมิซินเตอร์ระหว่าง 1025 และ 1100°C โครงสร้างจุลภาคของเซรามิก KNN-LS-BS พบว่าเกรนมีลักษณะเป็นสี่เหลี่ยมและขนาดเกรนเฉลี่ยเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิซินเตอร์เพิ่มขึ้น ค่าความหนาแน่นสูงสุดของเซรามิก KNN-LS-BS เท่ากับ 97.5% ได้รับจากตัวอย่างซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1075°C เซรามิกที่มีค่าความหนาแน่นสูงสุดแสดงสมบัติทางไฟฟ้าที่ดีเยี่ยมโดยมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่อุณหภูมิคูรี=6600 ค่าสภาพสูญเสียไดอิเล็กตริกที่อุณหภูมิคูรี=0.4 ค่าโพลาริเซชันคงค้าง (P_r) = 19.4 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ และค่าสนามลบค้าง (E_c) = 24.1 kV/cm

P. Julphunthong [25] และคณะเตรียมเซรามิก Ba ($\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}$) O_3 (BZT) ความหนาแน่นสูงด้วยเทคนิคการเผาไหม้ โดยใช้ $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ เป็นเชื้อเพลิงเพื่อลดอุณหภูมิในการแคลไซน์ พบว่าเฟสเพอรอฟสไกต์ที่บริสุทธิ์ของผลึก BZT เตรียมโดยใช้เงื่อนไขการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1000C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง อนุภาคของผลึกมีการเกาะกลุ่มหนาแน่นโดยขนาดอนุภาคเฉลี่ย 139-369 nm เซรามิก BZT แสดงโครงสร้างเฟสเพอรอฟสไกต์ที่บริสุทธิ์ในทุกตัวอย่าง เกรนของเซรามิกมีขนาดเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิซินเตอร์เพิ่มขึ้น ค่าความหนาแน่น และค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่อุณหภูมิคูรีของเซรามิกมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิซินเตอร์เพิ่มขึ้นจนถึงอุณหภูมิ 1400°C หลังจากนั้นค่าเหล่านี้มีค่าลดลง เซรามิก BZT ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1400 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง มีค่าความหนาแน่นทางทฤษฎีสูงสุดและค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่อุณหภูมิคูรีสูงสุด โดยมีค่าประมาณ 97% และ 16500 ตามลำดับ

บทที่ 3

อุปกรณ์และวิธีการทดลอง

สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

1. โพแทสเซียมไบคาร์บอเนต (KHCO_3) ความบริสุทธิ์ 99.00%
2. โซเดียมไนเตรต (NaNO_3) ความบริสุทธิ์ 99.00%
3. ลิเทียมคาร์บอเนต (Li_2CO_3) ความบริสุทธิ์ 99.00%
4. ไนโอเบียมเพนตะออกไซด์ (Nb_2O_5) ความบริสุทธิ์ 99.00%
5. แอนติโมนีไตรออกไซด์ (Sb_2O_3) ความบริสุทธิ์ 99.00%
6. แทนทาลัมเพนตะออกไซด์ (Ta_2O_5) ความบริสุทธิ์ 99.00%
7. เอทิลแอลกอฮอล์บริสุทธิ์ (Absolute Ethanol) ความบริสุทธิ์ 99.70%
8. ไกลซีน (Glycine)

อุปกรณ์ที่ใช้ในการเตรียมสาร

1. เครื่องชั่งสารแบบละเอียด satorius AG GOTTINGEN type Fabr-Nr (ควบคุมการทำงานด้วยวงจรวินิลอิเล็คทรอนิกส์) ใช้ชั่งได้มวลมากที่สุดไม่เกิน 310 กรัม โดยมีความละเอียด 0.0001 กรัม
2. ตู้อบสารยี่ห้อ memmert D06057 Model 100 อุณหภูมิที่สูงสุดในการอบ 200 องศาเซลเซียส
3. บีกเกอร์ขนาด 500, 1000 ซีซี
4. กระจกป้องพลาสติกผสมสาร ทำด้วยพอลิเมอร์มีฝาปิดสนิท เส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 9 เซนติเมตร ความสูงประมาณ 19.5 เซนติเมตร
5. ลูกบิดทรงกลมเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 7 มิลลิเมตร จำนวน 250 เม็ด
6. ถ้วยอลูมินา (alumina crucible)
7. แท่งแม่เหล็กสำหรับคนสาร (magnetic stirrer bar)
8. กระจกฟอยล์
9. ครอบบดสารที่ทำด้วย agate
10. แผ่นให้ความร้อน (hot plate)
11. เครื่องผสมสารแบบบดย่อยแบบลูกบอล (Ball milling)
12. เตาเผาสาร Eurotherm อุณหภูมิสูงที่สุดในการเผา 1700 องศาเซลเซียส
13. เครื่องอัดไฮดรอลิก ใช้สำหรับขึ้นรูปสาร อัดแรงดันได้สูงสุด 1000 kg/cm³
14. ช้อนตักสาร

เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์ผลการทดลอง

1. เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffractometer; XRD)
2. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy; SEM)
3. เครื่องวัดค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (Aligent LCR Meter)
3. เครื่องทดสอบพิโซอิเล็กทริก (d_{33} meter)
4. เครื่องวัดวงฮีสเทอรีซิส

วิธีการทดลอง

การเตรียมผงผลึก KNLNTS

1. ซังสารตั้งต้น คือ โพแทสเซียมไบคาร์บอเนต โซเดียมไนเตรต ลิเทียมคาร์บอเนต ไนโอเบียมเพนตะออกไซด์ แอนติโมนีไดรอกไซด์ และ แทนทาลัมเพนตะออกไซด์ ตามอัตราส่วนโดยโมลที่ได้จากการคำนวณโดยวิธีการทางปริมาณสารสัมพันธ์
2. ผสมสารตั้งต้นที่ซังได้ในกระป๋องพลาสติกที่บรรจุลูกบดทรงกลม จำนวน 250 เม็ด และเติมเอทานอลในปริมาณ 200 มิลลิลิตร ซึ่งจะทำให้สารตั้งต้นเข้ากันได้ดี จากนั้นปิดฝาให้สนิทแล้วนำไปวางบนเครื่องบดย่อยและทำการบดย่อยแบบลูกบดเป็นเวลา 24 ชั่วโมง
3. เมื่อครบ 24 ชั่วโมงแล้ว ล้างแยกสารผสมออกจากลูกบดโดยการเทสารลงบนตะแกรงลวดที่วางบนบีกเกอร์ แล้วนำแท่งแม่เหล็กสำหรับคนสาร (magnetic stirrer) ใส่ลงไปเพื่อคนสารให้เข้ากันและคลุมปากบีกเกอร์ด้วยกระดาษฟอยล์ที่เจาะรูเอาไว้แล้ว จากนั้นนำไปตั้งไว้บนแผ่นให้ความร้อน (hot plate) เพื่อทำการแยกเอทานอลออก
4. เมื่อทำการแยกเอทานอลออกจากสารแล้ว นำมาอบในเตาอบโดยใช้อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง
5. นำสารที่ผ่านการอบแห้งแล้วมาทำการบดอย่างหยาบโดยใช้ครกหยก agate จากนั้นนำผงผสมที่ได้ไปคัดขนาดเพื่อให้ได้ขนาดอนุภาคที่มีความสม่ำเสมอ
6. นำผงผสมที่ผ่านการบดคัดขนาดมาบดผสมโกลซีน ด้วยอัตราส่วน 1:2
7. นำผงผสมที่บดผสมโกลซีนมาใส่ในถ้วยอลูมินา (alumina crucible) เปิดฝาแล้วนำไปแคลไซน์ ที่อุณหภูมิระหว่าง 600-800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยอัตราการเพิ่มลดของอุณหภูมิเป็น 5 องศาเซลเซียสต่อนาที
8. นำผง KNLNTS ที่ได้ไปวิเคราะห์โครงสร้างเฟสและโครงสร้างจุลภาค ด้วยเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (XRD) และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)

โพแทสเซียมไบคาร์บอเนต (KHCO_3) + โซเดียมไนเตรต (NaNO_3) + ลิเทียมคาร์บอเนต (Li_2CO_3) + ไนโอเบียมเพนตะออกไซด์ (Nb_2O_5) + แอนติโมนีไดรอกไซด์ (Sb_2O_3) และ แทนทาลัมเพนตะออกไซด์

บดย่อยแบบลูกบอลเป็นเวลา 24 ชั่วโมง

ทำให้แห้งและคัดขนาด

ผสมผงผลึก uncalcined กับไกลซิน ในอัตราส่วน

แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600-800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

ตรวจวิเคราะห์ผลด้วยเครื่อง XRD และ SEM

ภาพ 19 แผนผังขั้นตอนการเตรียมผงผลึก KNLNTS

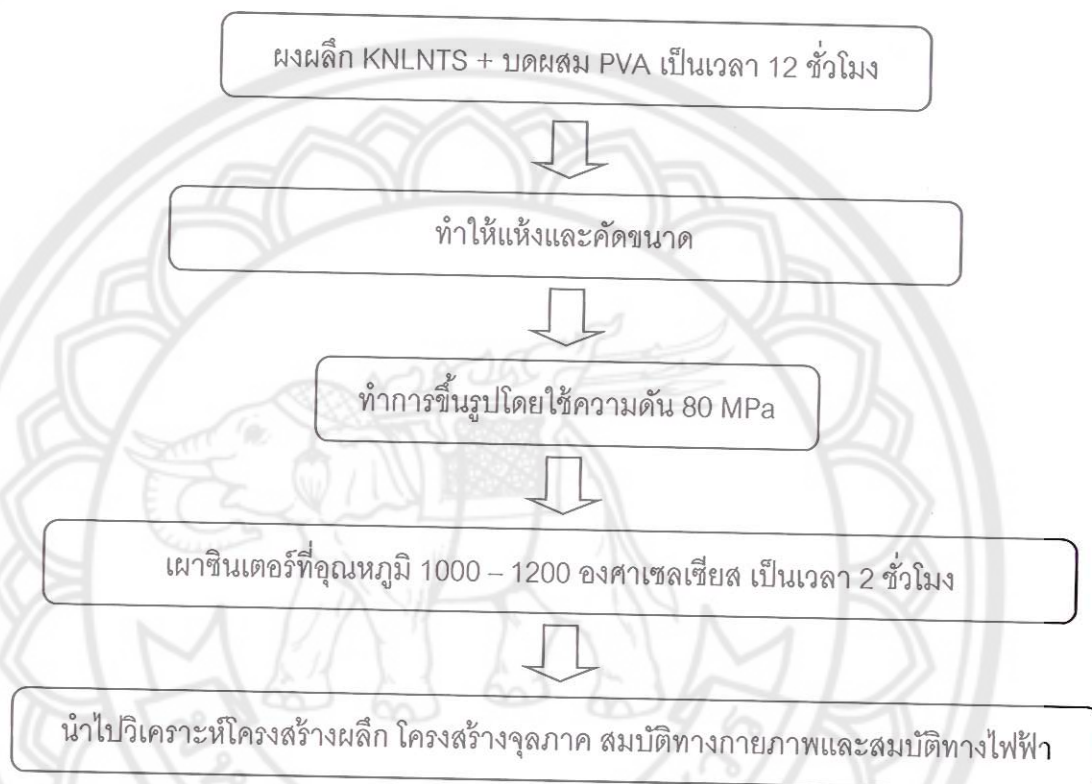
การเตรียมเซรามิก KNLNTS

- นำผงผลึกที่ได้จากการเผาแคลไซน์มาผสมกับสาร binder ในกระป๋องพลาสติกที่บรรจุลูกบดทรงกลมเพื่อทำการบดย่อยแบบลูกบอลเป็นเวลา 24 ชั่วโมง
- ล้างแยกสารผสมออกจากลูกบดโดยการเทสารลงบนตะแกรงลวดที่วางบนบีกเกอร์ แล้วนำแท่งแม่เหล็กสำหรับคนสาร (magnetic stirrer) ใส่ลงไปเพื่อคนสารให้เข้ากันแล้วคลุมปากบีกเกอร์ด้วยกระดาษฟอยล์ที่เจาะรูเอาไว้แล้ว และนำไปตั้งไว้บนแผ่นให้ความร้อน (hot plate) เพื่อให้เอทานอลระเหยออก
- นำสารที่แห้งแล้วมาบดโดยใช้ครกอลูมินา จากนั้นนำผงผสมที่ได้ไปคัดขนาดเพื่อให้ได้ขนาดอนุภาคที่มีความสม่ำเสมอ
- ทำการเตรียมเซรามิก KNLNTS โดยนำผงผลึกที่ได้มาอัดขึ้นรูปให้เป็นรูปเหรียญทรงกระบอกโดยใช้แม่พิมพ์โลหะที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 1.5 เซนติเมตร โดยใช้ผง 1.5 กรัม ต่อกการขึ้นรูป 1 ครั้ง อัดด้วยความดัน 80 เมกะปาสคาล
- นำชิ้นงานที่ขึ้นรูปแล้วมาจัดเรียงในถ้วยอลูมินาที่มีฝาปิด โดยทำการจัดเรียงเป็นชั้นๆ ซึ่งแต่ละ

ชั้นจะมีผงอลูมินาค้นอยู่

6. ซินเตอร์ที่อุณหภูมิระหว่าง 1000-1200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยอัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิเป็น 5 องศาเซลเซียสต่อนาที

7. นำเซรามิกที่ได้ไปทำการศึกษาโครงสร้างผลึก โครงสร้างจุลภาคสมบัติทางกายภาพและสมบัติทางไฟฟ้า



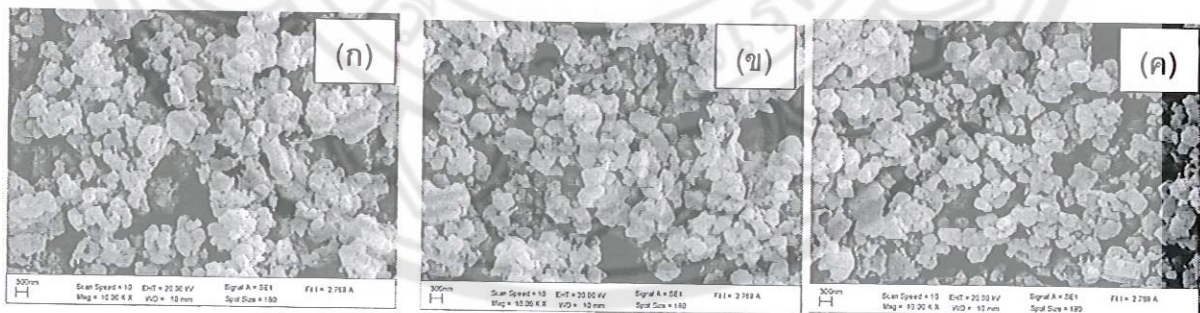
ภาพ 20 แผนผังขั้นตอนการเตรียมเซรามิก KNLNTS

ตาราง 1 ร้อยละความบริสุทธิ์ของผงผลึก KNLNTS ที่เงื่อนไขอุณหภูมิแคลไซน์ต่าง ๆ

อุณหภูมิแคลไซน์ (°C)	ร้อยละความบริสุทธิ์ (%)
600	92.6
650	100
700	100
750	100
800	100

ผลการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคของผงผลึก KNLNTS

จากการตรวจวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคของผงผลึก KNLNTS ที่เตรียมด้วยวิธีการเผาไหม้ (combustion method) โดยใช้ไกลซีนเป็นเชื้อเพลิงในอัตราส่วนของสารตั้งต้นต่อเชื้อเพลิง 1:2 และใช้ อุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ตั้งแต่ 600-800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง อัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิ 5 องศาเซลเซียสต่ออนาที ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope: SEM) ได้ผลดังแสดงดังภาพ 22 พบว่าผงผลึก KNLNTS มีลักษณะค่อนข้างกลมและอนุภาค ของผงผลึกมีการรวมตัวเกาะกันเป็นกลุ่มก้อนอย่างหนาแน่น จากภาพจะเห็นได้ว่าขนาดของผงผลึก KNLNTS มีขนาดไม่ค่อนข่ม่าเสมอและจากการหาขนาดเฉลี่ยของอนุภาคพบว่ามีค่าประมาณ 0.35 – 0.41 ไมโครเมตร ขนาดเฉลี่ยของผงผลึก KNLNTS มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิในการเผาแคลไซน์เพิ่มขึ้นดังแสดง ในตาราง 2



ภาพ 22 ภาพถ่ายบริเวณผิวหน้าของผงผลึก KNLNTS ที่เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ (ก) 600 (ข) 650 และ (ค) 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

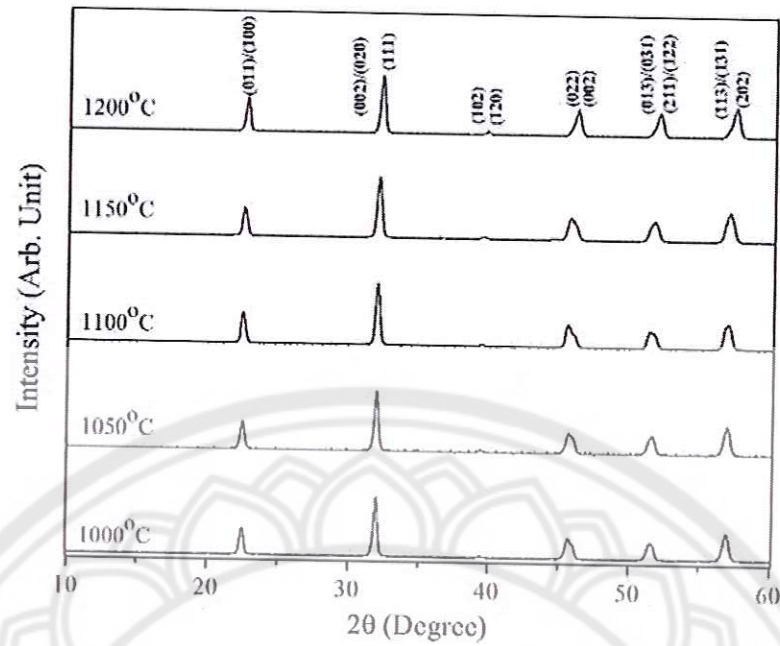
ตาราง 2 ขนาดอนุภาคเฉลี่ยของผงผลึก KNLNTS ที่เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิระหว่าง 600-800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

อุณหภูมิแคลไซน์ (°C)	ขนาดอนุภาคเฉลี่ย (μm)
600	0.35
650	0.39
700	0.39
750	0.41
800	0.41

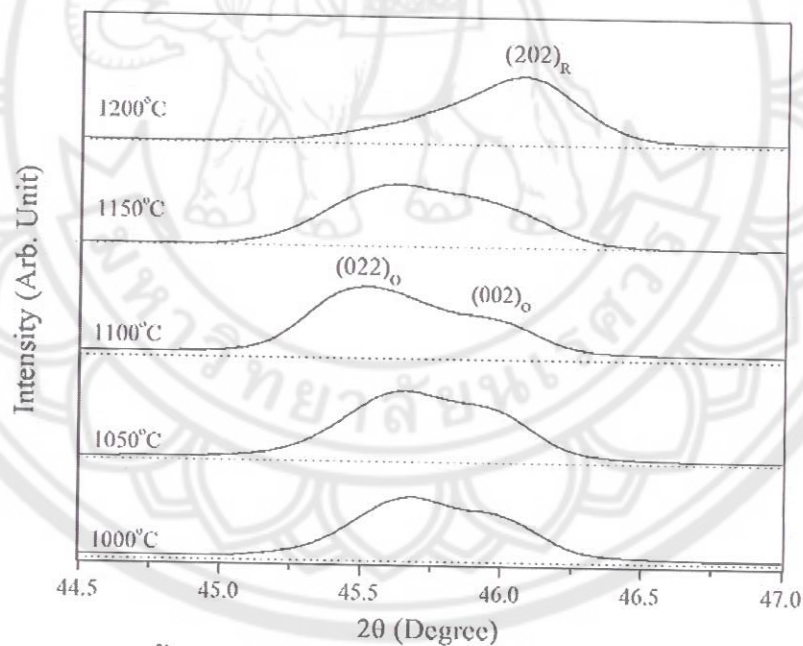
ผลการวิเคราะห์เซรามิก KNLNTS

ผลการวิเคราะห์โครงสร้างเฟสของ เซรามิก KNLNTS

หลังจากเตรียมผงผลึก KNLNTS ให้เงื่อนไขในการเตรียมโดยเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600-800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง แล้วจากนั้นนำผงผลึกที่มีความบริสุทธิ์ทำการขึ้นรูปผงดังกล่าวด้วยการอัดขึ้นรูปเป็นเม็ดและทำการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิระหว่าง 1000-1200 องศาเซลเซียส หลังจากนั้นทำการตรวจวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของเซรามิกที่เตรียมได้ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray Diffractometer; XRD) แสดงผลดังภาพ 23 พบว่าเซรามิกมีโครงสร้างเฟสเพอรอฟสไกต์แบบผสมระหว่างโครงสร้างแบบออร์โธโรมบิกกับโครงสร้างแบบรอมโบฮีดรอล โดยที่อุณหภูมิเผาซินเตอร์ 1000-1100 องศาเซลเซียส เซรามิกแสดงโครงสร้างแบบออร์โธโรมบิก (orthorhombic) เมื่ออุณหภูมิในการซินเตอร์สูงกว่า 1100 องศาเซลเซียส พบว่าเซรามิกได้มีการเปลี่ยนโครงสร้างจากออร์โธโรมบิกเปลี่ยนเป็นรอมโบฮีดรอล โดยจะเห็นได้จากพีคกราฟที่ตำแหน่ง 2θ ประมาณ 45-46 องศา พบว่าที่อุณหภูมิเผาซินเตอร์ 1000-1100 องศาเซลเซียส กราฟแสดงพีคสองพีค คือ ระนาบการเลี้ยวเบน (022) และ (002) ซึ่งสอดคล้องกับโครงสร้างออร์โธโรมบิก เมื่ออุณหภูมิเผาซินเตอร์สูงกว่า 1100 องศาเซลเซียส พบว่าพีคคู่เริ่มที่จะรวมเข้าด้วยกันเป็นพีคเดี่ยว คือ ระนาบ (202) ซึ่งสอดคล้องกับโครงสร้างรอมโบฮีดรอล ดังแสดงในภาพ 24



ภาพ 23 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิก KNLNTs ที่เผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิระหว่าง 1000-1200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง อัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิ 5 องศาเซลเซียสต่อนาที



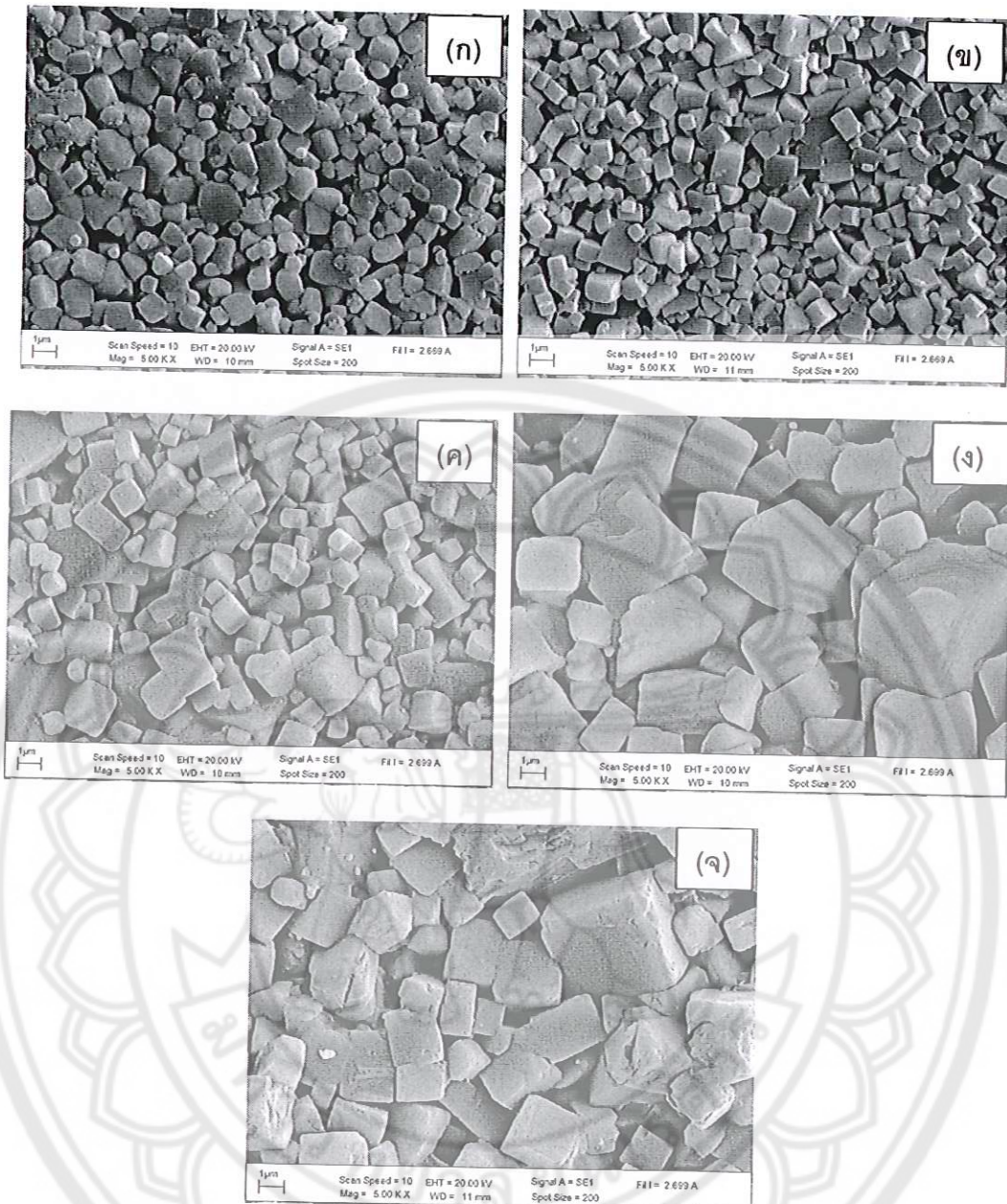
ภาพ 24 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่มุม 45-46 องศา ของเซรามิก KNLNTs ที่เผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิระหว่าง 1000-1200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง อัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิ 5 องศาเซลเซียสต่อนาที

ผลการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาค ของเซรามิก KNLNTS

การตรวจวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคของเซรามิก KNLNTS ที่เผาซินเตอร์ช่วงอุณหภูมิระหว่าง 1000-1200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง อัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิ 5 องศาเซลเซียสต่อนาที ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope: SEM) พบว่าเกรนของเซรามิกแสดงลักษณะออกเป็นสองลักษณะ คือ ที่อุณหภูมิซินเตอร์ต่ำเกรนมีลักษณะค่อนข้างกลมและที่อุณหภูมิซินเตอร์สูงเกรนเซรามิกมีลักษณะเป็นรูปทรงหลายเหลี่ยม และพบว่าขนาดเกรนมีขนาดที่ใหญ่ขึ้นเมื่ออุณหภูมิในการเผาซินเตอร์สูงขึ้น และจากการคำนวณหาขนาดเกรนเฉลี่ยพบว่าเซรามิกมีขนาดเกรนเฉลี่ยอยู่ที่ประมาณ 0.76-2.32 ไมโครเมตร โดยขนาดเกรนเฉลี่ยมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิเผาซินเตอร์สูงขึ้นดังแสดงในตาราง 3 จากภาพถ่าย SEM ที่แสดงบริเวณผิวของเซรามิก KNLNTS แสดงในภาพ 25 ที่อุณหภูมิซินเตอร์ต่ำ (ภาพ 25 (ก)) พบว่าที่ผิวของเซรามิกประกอบไปด้วยรูพรุน เนื่องจากอนุภาคของผงผลึกภายในเนื้อเซรามิกยังแพคตัวกันไม่หนาแน่นมากนักและจุดสัมผัสระหว่างอนุภาคยังมีน้อย ส่งผลให้เกิดช่องว่างระหว่างอนุภาคมาก เมื่ออุณหภูมิในการเผาซินเตอร์สูงขึ้นพบว่าเกรนมีรูปร่างเป็นสี่เหลี่ยมมุมฉากซึ่งเป็นธรรมชาติของเซรามิกกลุ่ม KNN เป็นองค์ประกอบหลัก และได้ผลคล้ายกับงานวิจัยในอดีต [24] รูพรุนบนผิวของเซรามิกลดลงและเกรนมีขนาดใหญ่ขึ้น (ภาพ 25 (ข)(ค)) ซึ่งเกรนลักษณะดังกล่าวนั้นอยู่ในระหว่างการเจริญเติบโต และจากภาพ (ภาพ 25 (ง)(จ)) จะเห็นว่ามีการเติบโตผิดปกติและมีการบิดเบี้ยวและหลอมละลายบริเวณขอบ

ตาราง 3 ขนาดเกรนเฉลี่ยของเซรามิก KNLNTS ที่เผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ ระหว่าง 1000-1200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

อุณหภูมิเผาซินเตอร์ (°C)	ขนาดเกรนเฉลี่ย (μm)
1,000	0.76
1,050	0.85
1,100	1.19
1,150	2.32
1,200	2.34



ภาพ 25 ภาพถ่ายบริเวณผิวหน้าของเซรามิก KNLNTS ที่เผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ (ก) 1000 (ข) 1050 (ค) 1100 (ง) 1150 และ (จ) 1200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง อัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิ 5 องศาเซลเซียสต่อนาที

ผลของสมบัติทางกายภาพ

เมื่อนำเซรามิก KNLNTS ที่ผ่านการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่างๆ มาทำการศึกษสมบัติทางกายภาพ ได้แก่ ค่าความหนาแน่น ความหนาแน่นสัมพัทธ์ และการหดตัวเชิงเส้น ผลการวิเคราะห์แสดงในตาราง 4 จากการวิเคราะห์พบว่าเมื่ออุณหภูมิซินเตอร์สูงขึ้นค่าความหนาแน่นของเซรามิกมีค่าสูงขึ้น เนื่องจากรูพรุนที่อยู่ระหว่างอนุภาคของผงผลึกเริ่มต้นถูกกำจัด โดยกระบวนการซินเตอร์ในช่วงแรกจะเกิดการจับเรียงตัวใหม่ของอนุภาคและมีการเกิดคอ (neck) บริเวณจุดสัมผัสระหว่างอนุภาคของผงผลึก ส่งผล

ให้อุณหภูมิผงผลึกมีการแพคตัวกันแน่นมากยิ่งขึ้นเพื่อลดพื้นที่ผิวและพลังงานของพื้นผิว จากนั้นจะมีการเคลื่อนที่ของเกรนและขอบเกรนก่อให้เกิดการการเติบโตของเกรนและทำให้ช่องว่างที่เกิดจากรูพรุนเริ่มเกิดการเชื่อมติดกัน และในช่วงสุดท้ายรูพรุนจะเริ่มถูกปิดและค่อยๆ ถูกกำจัดให้หมดไปจากเนื้อเซรามิก โดยอาศัยการแพร่ของอากาศจากรูพรุนออกมาตามขอบเกรนแล้วหลุดออกไปจากเนื้อเซรามิก โดยที่อุณหภูมิซินเตอร์ 1100 องศาเซลเซียส เซรามิกมีค่าความหนาแน่นสูงที่สุดมีค่าประมาณ 4.41 กรัม/ลบ.ซม. และสอดคล้องกับค่าความหดตัวเชิงเส้นของเซรามิกที่มีค่ามากที่สุดเช่นกัน

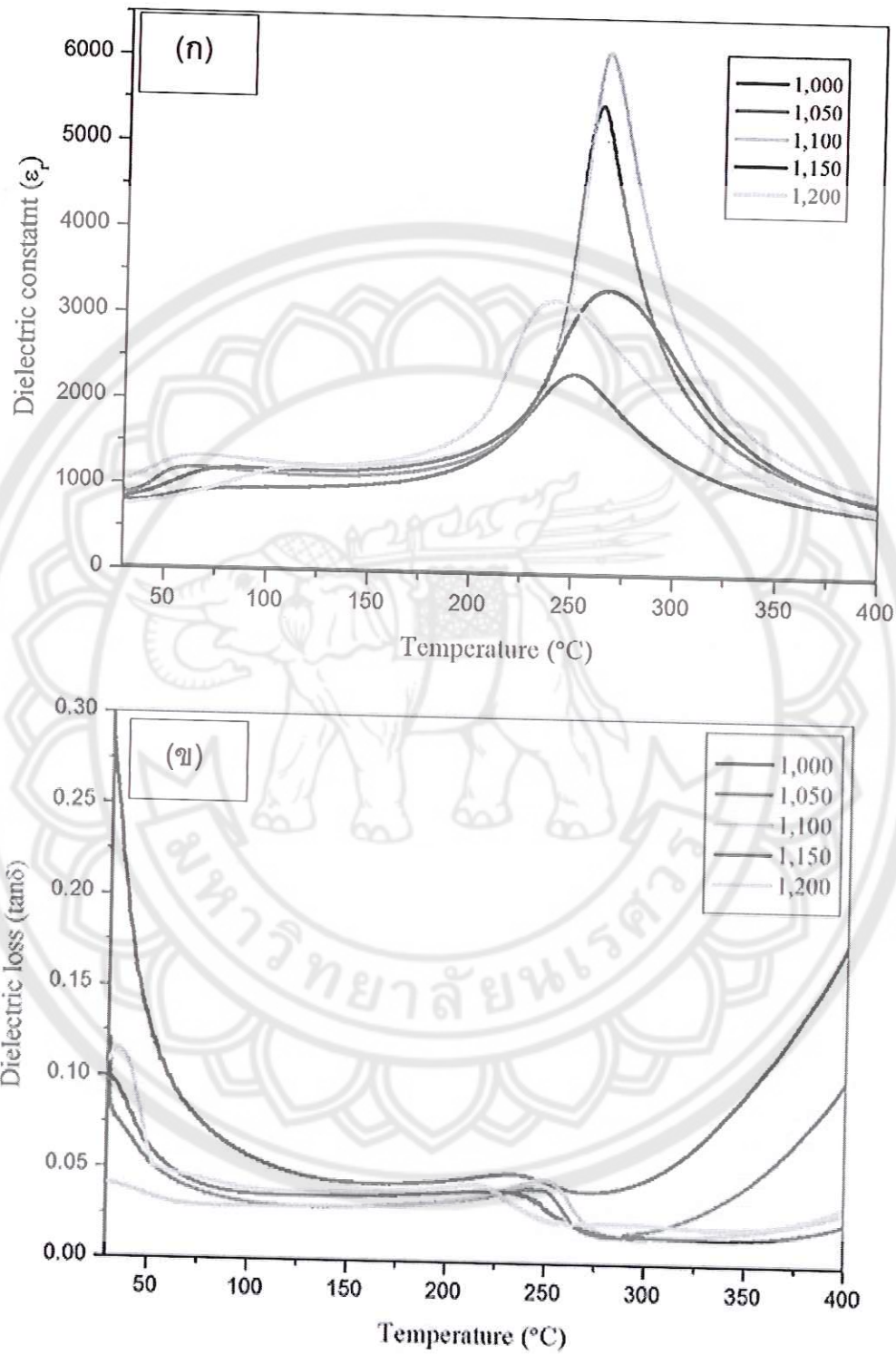
ตาราง 4 สมบัติทางกายภาพของเซรามิก KNLNTS ซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่างๆ

อุณหภูมิเผาซินเตอร์ (°C)	ค่าความหนาแน่น (g/cm ³)	ร้อยละการหดตัวเชิงเส้น (%)
1000	3.90	9.73
1050	4.26	10.73
1100	4.41	13.20
1150	4.24	11.60
1200	4.22	12.42

ผลการวิเคราะห์ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก

ผลจากการวัดค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าตัวประกอบการสูญเสียไดอิเล็กทริกของเซรามิก KNLNTS ซินเตอร์ที่อุณหภูมิระหว่าง 1000-1200 องศาเซลเซียส โดยใช้ความถี่ในการวัด 1 กิโลเฮิร์ต ดังแสดงในภาพ 26 จากภาพจะเห็นว่าเส้นกราฟระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกกับอุณหภูมิ มีลักษณะเป็นพีคที่มีค่าสูงสุดเพียงค่าเดียว จากการวิเคราะห์ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) ที่อุณหภูมิห้องพบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมีค่าเพิ่มขึ้น เมื่ออุณหภูมิซินเตอร์เพิ่มขึ้นจนถึงที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส และเมื่ออุณหภูมิซินเตอร์สูงกว่า 1100 องศาเซลเซียส พบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมีค่าลดลง ในขณะที่ค่าตัวประกอบการสูญเสียไดอิเล็กทริก ($\tan \delta$) มีค่าลดลงดังแสดงในตาราง 5 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิห้องมีค่าสูงสุดประมาณ 1038 ที่ตัวอย่างซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส ซึ่งสอดคล้องกับค่าความหนาแน่น จากการวิเคราะห์อุณหภูมิคูรี (T_c) คือ อุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสจากเฟอร์โรอิเล็กทริกเป็นพาราอิเล็กทริกของเซรามิก KNLNTS พบว่าเมื่ออุณหภูมิซินเตอร์เพิ่มขึ้นจาก 1000 จนถึง 1150 องศาเซลเซียส อุณหภูมิคูรีมีค่าเพิ่มขึ้นจาก 249 ถึง 267 ในส่วนของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิคูรี พบว่ามีค่าเพิ่มขึ้นจาก 249 ถึง 265 เมื่ออุณหภูมิซินเตอร์เพิ่มขึ้น 1000 จนถึง 1100 องศาเซลเซียส และเมื่ออุณหภูมิซินเตอร์สูงกว่า 1100

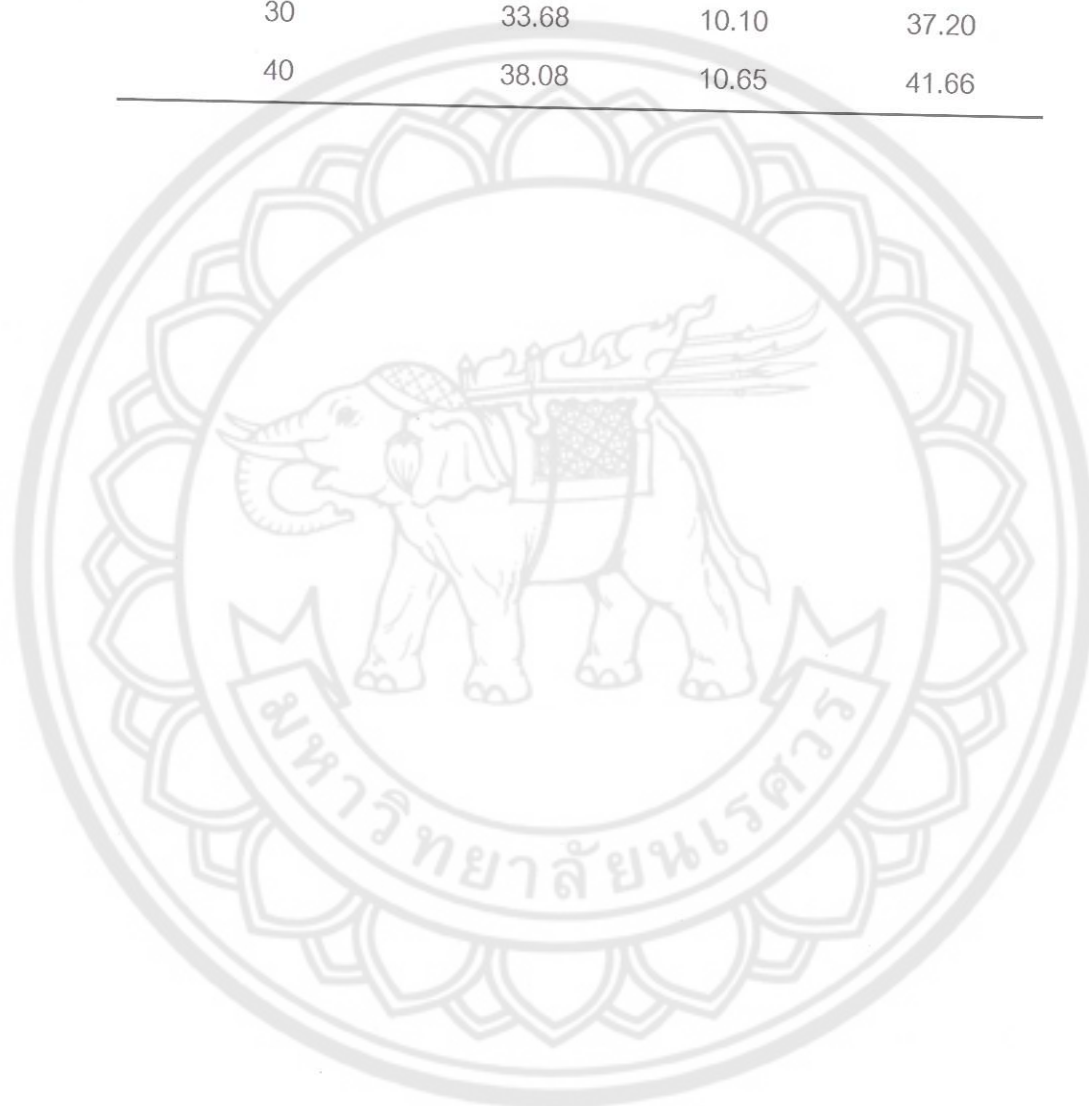
องศาเซลเซียส ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมีแนวโน้มลดลง ในขณะที่ค่าตัวประกอบการสูญเสียไดอิเล็กทริกมีค่าลดลงเมื่ออุณหภูมิขึ้นเตอรืเพิ่มขึ้นดังแสดงในตาราง 5



ภาพ 26 ผลการวิเคราะห์ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกของเซรามิก KNLNTS ที่อุณหภูมิต่างๆ (ก) แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ข) แสดงค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก

ตาราง 6 สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกของเซรามิก KNLNTS ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1100 °C

ค่าสนามไฟฟ้า kV/cm	P_r $\mu\text{C}/\text{cm}^2$	E_c kV/cm	P_s $\mu\text{C}/\text{cm}^2$
10	12.41	5.79	15.55
20	26.92	8.92	30.30
30	33.68	10.10	37.20
40	38.08	10.65	41.66



บทที่ 5

บทสรุป

สรุปผลการทดลองการเตรียมเซรามิก KNLNTS

เตรียมเซรามิก KNLNTS ด้วยวิธีการเผาไหม้ โดยใช้ไกลซีนเป็นเชื้อเพลิง เผาแคลไซต์ที่อุณหภูมิ 600-800 องศาเซลเซียส ระยะเวลาในการเผาแช่ 2 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิ 5 องศาเซลเซียสต่อนาที พบว่าผงผลึก KNLNTS มีโครงสร้างผลึกแบบออร์โทโรมบิก โดยพบว่าเงื่อนไขในการแคลไซต์ที่ดีที่สุดใช้อุณหภูมิในการแคลไซต์ที่ 650 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เนื่องจากผงผลึกแสดงค่าร้อยละความบริสุทธิ์ 100 เปอร์เซ็นต์ อนุภาคผงผลึกมีลักษณะค่อนข้างกลมและมีการเกาะกลุ่มหน้าแน่น ขนาดของอนุภาคเฉลี่ยมีขนาดระหว่าง 0.35-0.41 ไมโครเมตร โดยขนาดอนุภาคเฉลี่ยมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิแคลไซต์เพิ่มขึ้น และเมื่อทำการอัดขึ้นรูปและเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1000-1200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง อัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิ 5 องศาเซลเซียสต่อนาที พบว่าเซรามิกแสดงโครงสร้างผลึกสองลักษณะคือ ที่อุณหภูมิซินเตอร์ต่ำกว่า 1100 องศาเซลเซียส เซรามิกแสดงโครงสร้างผลึกแบบออร์โทโรมบิกและเมื่ออุณหภูมิซินเตอร์สูงกว่า 1100 องศาเซลเซียส เซรามิกได้มีการเปลี่ยนโครงสร้างจากออร์โทโรมบิกเป็นรอมโบอีดรอล โดยมีขนาดเกรนเฉลี่ยที่ประมาณ 0.76-2.34 ไมโครเมตร พบว่าที่อุณหภูมิซินเตอร์ 1100 องศาเซลเซียส เป็นเงื่อนไขที่ดีที่สุดในการเตรียมเซรามิก KNLNTS เนื่องจากมีค่าความหนาแน่นค่าความหดตัวเชิงปริมาตร และค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมีค่าสูงที่สุด โดยมีค่าเท่ากับ 4.41 g/cm^3 , 15.33% และ 6114 ตามลำดับ และเซรามิกยังแสดงสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกที่ดี แต่ค่าคงที่พิโซอิเล็กทริกของเซรามิกมีค่าค่อนข้างต่ำเมื่อเทียบกับงานวิจัย [23] ที่เตรียมได้สูงถึง 300 pC/N

บรรณานุกรม

- [1] Y. Saito, H. Takao, T. Tani, T. Nonoyama, K. Takatori, T. Homma, T. Nagaya and M. Nagamura, Lead-free piezoceramics. *Nature*. 432, 84 (2004).
- [2] E. Ringgaard and T. Wurlitzer, Lead-free piezoceramics based on alkali niobates. *J. Eur. Ceram. Soc.* 25, 2701 (2005).
- [3] W.W. Wolny, European approach to development of new environmentally sustainable electroceramics. *Ceram. Int.* 30, 1079 (2004).
- [4] H. Birol, D. Damjanovic and N. Setter, Preparation and characterization of $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.* 26, 861 (2006).
- [5] H. Yang, H. Lin, Y. Wang and H. Luo, Chemical Synthesis of $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ ceramic and electrical properties. *Mater. Manuf. process.* 23, 489-498 (2008)
- [6] C. Liu, X. Liu, M. Jiang and J. Ma, Microstructure and piezoelectric properties of $Na_{0.5}K_{0.5}NbO_3$ - $BiNiO_3$ - $LiSbO_3$ lead-free ceramics. *J Alloys Comp.* 503, 209 (2010).
- [7] M. Jiang, X. Liu and G. Chen, Phase structures and electrical properties of new lead-free $Na_{0.5}K_{0.5}NbO_3$ - $LiSbO_3$ - $BiFeO_3$ ceramics. *Scripta. Materialia.* 60, 909 (2009).
- [8] H. Du, F. Tang, Z. Li, W. Zhou, S. Qu and Z. Pei, Effect of poling condition on piezoelectric properties of $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ ceramics. *Tran. Nonferrous. Soc. China.* 16, s462 (2006).
- [9] C. Wattanawikkam and T. Bongkarn, The influence of calcinations temperature on phase and morphology of BST powders synthesis via solid state reaction method and combustion technique. *Ferroelectrics.* 382, 42-48 (2009).
- [10] P. Panya and T. Bongkarn, Fabrication of perovskite barium titanate ceramics using combustion route. *Ferroelectrics,* 383, 102-110 (2009).
- [11] A. Thongtha and T. Bongkarn, Phase formation and microstructure of barium zirconate ceramic prepared using the combustion technique. *Ferroelectrics.* 383, 33-39 (2009).
- [12] N. Phungjit, P. Panya, T. Bongkarn and N. Vittayakarn, The structure phase and microstructure of perovskite $Ba(Ti_{1-x}Zr_x)O_3$ ceramics using a combustion route. *Func. Matter. Lett.* 4, 169-174 (2009).
- [13] P. Sittiketkorn, S. Ramaneeepikool and T. Bongkarn, The effects of firing temperature on phase formation and microstructure of $Pb_{0.975}Sr_{0.025}TiO_3$ ceramics synthesized via the combustion technique, *Ferroelectrics,* 403, 158-165 (2010).

- [14] A. Thongtha, A. Laowanidwatana and T. Bongkarn, Effect of firing temperatures on phase and morphology evolution of CaZrO_3 ceramics synthesized using the combustion technique. *Ferroelectrics*. 403, 3-10 (2010).
- [15] C. Kornphom and T. Bongkarn, Fabrication and characterization of $0.67\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - 0.33PbTiO_3 ceramics prepared via combustion technique. *Adv. Sci. Lett.* 19, 685-689 (2013).
- [16] W. Tangkawsakul and T. Bongkarn, Low temperature preparation of antiferroelectric PZ and PBZ powders using the combustion technique. *Ferroelectrics*. 383, 50 (2009).
- [17] K.C. Patil, S.T. Aruna and S. Ekambaram, Combustion synthesis. *Curr. Opin. Solid. St. M.* 2, 156 (1997).
- [18] B. Jaffe, W.R. Cook, and H. Jaffe, *Piezoelectric Ceramics*. London: Academic Press, (1971).
- [19] T. Comyn, The role of employers in the development of employability skills in novice workers. Doctoral dissertation, Ph.D., University of Leeds, U. K., (1998).
- [20] G.H. Haertling, Ferroelectric ceramics: History and technology. *J. Amer. Ceram. Soc.* 82, 797-818, (1999).
- [21] J.M. Herbert, *Ceramics Dielectric and Capacitors*. London: Gordon and Breach Scienc publishers, (1985).
- [22] สุกานดา เจียรศิริสมบุญ. กระบวนการประดิษฐ์สำหรับเซรามิกขั้นสูง. ใน เอกสารการประกอบการสอนรายวิชา ว. วศ. 210443. เชียงใหม่: ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ (1992).
- [23] A. safari, M. abazari, K. Kerman, N. Marandian-Hagh, and E. Koray akdoğan, $(\text{K}_{0.44}\text{Na}_{0.52}\text{Li}_{0.04})(\text{Nb}_{0.84}\text{Ta}_{0.10}\text{Sb}_{0.06})\text{O}_3$ Ferroelectric Ceramics, *IEEE Transaction on Ultrasonic Ferroelectrics and Frequency control*, 56, 1586-1594 (2009).
- [24] C. Wattanawikkam, Naratip Vittayakorn, Theerachai Bongkarn, Low temperature fabrication of lead-free KNN-LS-BS ceramics via the combustion method. *Ceram. Int.* 39, S399-S403 (2013).
- [25] P.Julphunthong and Theerachai Bongkarn, Phase Formation, Microstructure and Dielectric Properties of $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9})\text{O}_3$ Ceramics Prepared via the Combustion Technique. *Curr. Appl. Phys.* 11, S60-S65 (2011).

- [26] Dahiya, A., Thakur, O.P. (2008). Electrical Properties of A-site Substituted Lead-free Potassium Sodium Niobate Ceramics. *International Journal of Engineering and Innovative Technology*, 3, 176-178.
- [27] Ilze, S., Maiji, A., Anna, K., Oskars, G. and Maris, L. (2011). The Effect of Dopants on Sintering and Microstructure of Lead-free KNN Ceramics. *Materials Science*, 17, 62-64.

