

อภินันทนาการ



สำนักหอสมุด

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

การประดิษฐ์เซรามิกฟิโซอีเล็คทริกบิสมัทโซเดียมไททาเนต-บิสมัทโพแทสเซียมไททาเนต-
แบเรียมไททาเนตแบบสามระบบที่เตรียมด้วยเทคนิคการเผาไหม้
Fabrication of Ternary System Lead-Free Piezoelectric Ceramic Bismuth
Sodium Titanate-Bismuth Potassium Titanate-Barium Titanate Ceramics
Prepared Using the Combustion Technique

รองศาสตราจารย์ อาทิตย์ เหล่าวาณิชวัฒนา
ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ธีระชัย บงการณ

สำนักหอสมุด มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์
- 1 ก.พ. 2559
วันลงทะเบียน..... 16/01/58
เลขทะเบียน.....
เลขเรียกหนังสือ..... ๖ TP

823

๐๕15

2558

ธันวาคม 2558

สัญญาเลขที่ R2558C026

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

การประดิษฐ์เซรามิกพีโซอิเล็กทริกบิสมัทโซเดียมไททาเนต-บิสมัทโพแทสเซียมไททาเนต-
แบเรียมไททาเนตแบบสามระบบที่เตรียมด้วยเทคนิคการเผาไหม้
Fabrication of Ternary System Lead-Free Piezoelectric Ceramic Bismuth
Sodium Titanate-Bismuth Potassium Titanate-Barium Titanate Ceramics
Prepared Using the Combustion Technique

รองศาสตราจารย์ อาทิตย์ เหล่าวาณิชวัฒนา
ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ชีระชัย บงการณ
ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนเรศวร

สนับสนุนโดยกองทุนวิจัยมหาวิทยาลัยนเรศวร

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับการสนับสนุนงบประมาณจากกองทุนวิจัยมหาวิทยาลัยนเรศวร ผู้วิจัยและคณะขอขอบพระคุณ ณ โอกาสนี้

ขอขอบคุณเจ้าหน้าที่ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนเรศวรทุกท่านซึ่งอำนวยความสะดวกเกี่ยวกับอุปกรณ์เครื่องมือต่างๆ

ขอขอบคุณ Science Lab Center คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนเรศวร ที่สนับสนุนเครื่องมือและอุปกรณ์ในการทำวิจัย

รองศาสตราจารย์ อาทิตย์ เหล่าวาณิชวัฒนา และคณะ



หัวข้อวิจัย การประดิษฐ์เซรามิกฟิโซอิเล็กทริกบิสมีทโซเดียมไททานต-บิสมีทโพแทสเซียมไททานต-แบเรียมไททานตแบบสามระบบที่เตรียมด้วยเทคนิคการเผาไหม้

นักวิจัย รศ. อาทิตย์ เหล่าวาณิชวัฒนา
ผศ. ดร.ธีระชัย บงการณ

บทคัดย่อ

ศึกษาผลของอุณหภูมิซินเตอร์ (1050-1200 °C) ที่มีต่อการเกิดเฟส โครงสร้างจุลภาค และสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิกฟิโซอิเล็กทริกที่ไม่มีตะกั่วเป็นส่วนประกอบ 3 ตัว โดยมีบิสมีทโซเดียมไททานต บิสมีทโพแทสเซียมไททานต แบเรียมไททานต เป็นส่วนประกอบ ซึ่งประสบผลสำเร็จในการเตรียมเซรามิก $a[(1-x)\text{BNT}-x\text{BT}]- (1-a)[\text{BNT}-\text{BKT}]$ $x= 0.065$, $a = 0-1$; BNBK65- a ด้วยวิธีการเผาไหม้ โดยศึกษาโครงสร้างผลึก โครงสร้างจุลภาค ความหนาแน่น ขนาดเกรนเฉลี่ย และสมบัติทางไฟฟ้าของตัวอย่างด้วยเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคชัน กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด วิธีของอาร์คิมิดีส วิธีหาค่าเฉลี่ยเชิงเส้น เครื่องวิเคราะห์หิมพ์แดนซ์ เครื่องวัดสมบัติเพอร์โรอิเล็กทริก และเครื่องวัดสมบัติฟิโซอิเล็กทริก ตามลำดับ พบว่าโครงสร้างของตัวอย่าง BNBK65- a อยู่บนบริเวณรอยต่อระหว่างเฟสรวมของรอมโบฮีดรอลและเททรากอนอล (MPB) เมื่อปริมาณของ a มีค่าเพิ่มขึ้น ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ϵ_r อุณหภูมิคูรี (T_c) ค่าโพลาไรเซชัน (P_r) และค่าคงที่ฟิโซอิเล็กทริก (d_{33}) เพิ่มขึ้น ขณะที่แนวโน้มของอุณหภูมิคูรีมีค่าลดลง

Research Topic: Fabrication of Ternary System Lead-Free Piezoelectric Ceramic
Bismuth Sodium Titanate–Bismuth Potassium Titanate-Barium
Titanate Ceramics Prepared Using the Combustion Technique

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

ABSTRACT

The effect of sintering temperatures (1050-1200 °C) on the phase formation, microstructure and dielectric properties of a ternary system lead-free piezoelectric ceramic $a[(1-x)\text{BNT}-x\text{BT}]- (1-a)[\text{BNT}-\text{BKT}]$; $x= 0.065$ and $a = 0-1$; $\text{BNBK}65-a$ was studied. Bismuth sodium titanate–bismuth potassium titanate-barium titanate ceramics were successfully fabricated using the combustion technique. The crystal structure, microstructure, density, average grain sizes and electrical properties of the samples were investigated using X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), the Archimedes method, the mean linear intercept method, a LCR impedance analyzer, a ferroelectric test system and a quasistatic d_{33} meter. It was found that $\text{BNBK}65-a$ samples lie on the rhombohedral-tetragonal morphotropic phase boundary (MPB). The dielectric constant at Curie temperature, remanent polarization, piezoelectric constant increased, while the tendencies of Curie temperature decrease with the increasing of a content.

บทที่ 1

บทนำ

ความเป็นมาของปัญหา

เซรามิกเลดเซอร์โคเนตไททาเนต (lead zirconate titanate, PZT) เป็นเซรามิกเพโรอิเล็กทริกที่มีค่าพิโซอิเล็กทริกที่สูง ($d_{33} \approx 220-650 \text{ pC/N}^1$) [1] เหมาะที่จะนำไปประยุกต์ใช้เป็นทรานสดิวเซอร์ (transducer) โซนาร์ (sonar) ตัวกรองสัญญาณ และเซนเซอร์ (sensor) อย่างไรก็ตามไอระเหยของเลดออกไซด์ (lead oxide) ที่เกิดขึ้นระหว่างกระบวนการผลิตทำให้เกิดมลพิษซึ่งเป็นการทำลายสภาพแวดล้อม ดังนั้นจึงได้มีการคิดค้นเซรามิกเพโรอิเล็กทริกที่ไม่มีตะกั่วเป็นส่วนประกอบ (lead-free ceramics) และมีค่าพิโซอิเล็กทริกสูงพอๆ กับเซรามิกเลดเซอร์โคเนตไททาเนต

เซรามิกบิสมาทไทเดียมไททาเนต ($(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$; BNT) เป็นเซรามิกเพโรอิเล็กทริกที่ไม่มีตะกั่วเป็นส่วนประกอบซึ่งได้รับความสนใจเนื่องจากมีค่าโพลาริเซชันสูงประมาณ $38 \mu\text{C/cm}^2$ มีอุณหภูมิคูรีสูงอยู่ที่ประมาณ 320 องศาเซลเซียส [2, 3, 4, 5] โดยที่อุณหภูมิห้องของ BNT มีโครงสร้างแบบเพอร์รอฟสไกต์เพโรอิเล็กทริกแบบโรมโบฮีดรอล และที่อุณหภูมิประมาณ 230 องศาเซลเซียส (T_c) เกิดการเปลี่ยนเฟสจากเพโรอิเล็กทริกไปเป็นแอนติเพโรอิเล็กทริก [3, 4, 5, 6, 7] ถึงแม้ว่ามวลลึกลับเดี่ยวของบิสมาทไทเดียมไททาเนตมีสมบัติพิโซอิเล็กทริกที่ดี ($\sim 83 \text{ pC/N}$) [8] แต่เซรามิก BNT มีค่าสนามไฟฟ้าลบล้าง (E_c) สูงประมาณ 73 kV/cm ซึ่งทำให้โพลได้ยากและสมบัติพิโซอิเล็กทริกก็ยังมีค่าต่ำกว่าเซรามิกเลดเซอร์โคเนตไททาเนตมาก

ทำให้มีงานวิจัย [1, 10] หลายชิ้นพยายามเพิ่มสมบัติพิโซอิเล็กทริกและลดค่าสนามไฟฟ้าลบล้าง (E_c) ของเซรามิก BNT และได้พบว่าเซรามิกที่มี BNT เป็นส่วนประกอบหลักในระบบ $a[(1-x)(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3]-(1-a)[(1-y)(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3-y(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3]$ โดยที่ $x = 0.06-0.07$, $y = 0.16-0.20$ และ $a = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1$ หรือจะเขียนอีกอย่างได้ว่า $[a(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3-b(\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{TiO}_3-c\text{BaTiO}_3]$; BNBK] เป็นบริเวณรอยต่อระหว่างเฟสโรมโบฮีดรอลกับเฟสเททรากอนอล ซึ่งจะแสดงสมบัติพิโซอิเล็กทริกที่สูง ($\approx 138-295 \text{ pC/N}$) [1, 10] และสามารถโพลได้ง่ายขึ้นเนื่องจากมีค่าสนามไฟฟ้าลบล้างประมาณ 25-32 kV/cm [1] นอกจากนี้ที่ $x = 0.07$ [10], 0.065 [1] และ $y = 0.2$ เซรามิกจะแสดงสมบัติพิโซอิเล็กทริกที่ดีที่สุด คือมีค่า d_{33} เท่ากับ 191 pC/N [10] และ 295 pC/N [1] เซรามิก BNBK สามารถเตรียมโดยวิธีผสมออกไซด์ [1,

10] โดยเผาแคลไซต์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส และซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1170 องศาเซลเซียส [1] และ 1200 องศาเซลเซียส [10] ซึ่งเป็นที่ทราบกันดีว่าการซินเตอร์เซรามิกด้วยวิธีนี้ ต้องทำที่อุณหภูมิสูง จึงทำให้เกิดการระเหยของ Bi^{3+} และ Na^+ [9] ส่งผลทำให้สมบัติต่างๆ ของเซรามิกเปลี่ยนแปลงไป ทำให้ไม่เหมาะกับการนำไปใช้จริงในเชิงอุตสาหกรรม เมื่อไม่นานมานี้เทคนิคการเผาไหม้ (combustion technique) เป็นเทคนิคที่ได้รับความสนใจสำหรับการเตรียมเซรามิกออกไซด์ เช่น BaTiO_3 [11], BaZrO_3 [12], SrZrO_3 [13], CaZrO_3 [14], $(\text{Ba}_{0.25}\text{Sr}_{0.75})(\text{Ti}_{0.25}\text{Zr}_{0.75})\text{O}_3$ [15] และอื่นๆ อีกมากมาย เนื่องจากเทคนิคนี้เป็นเทคนิคที่มีความสะอาด ไม่ยุ่งยาก เตรียมสารได้ในปริมาณครั้งละมากๆ มีต้นทุนต่ำ และสามารถลดอุณหภูมิในการเผาแคลไซต์และซินเตอร์ลงได้ โดยอาศัยการปลดปล่อยพลังงานความร้อนจากการเผาไหม้ที่เกิดจากปฏิกิริยาเคมีของเชื้อเพลิง เช่น ยูเรีย และไกลซีน [16] ที่สำคัญเซรามิกที่เตรียมได้ด้วยวิธีนี้จะมีคุณภาพดีและมีสมบัติต่างๆ ตามต้องการ

ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงมุ่งประหยัดพลังงานในการเตรียม โดยลดอุณหภูมิแคลไซต์ อุณหภูมิซินเตอร์ และเพิ่มความหนาแน่นของเซรามิก โดยการเตรียมเซรามิก $a[(1-x)(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3]-(1-a)[0.8(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3-0.2(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3]$ หรือ $a[(1-x)\text{BNT}-x\text{BT}]- (1-a)[\text{BNT}-\text{BKT}]; \text{BNBKx}-a$ โดยที่ $x= 0.065$ และ $0 \leq a \leq 1$ ด้วยวิธีการเผาไหม้ (combustion technique) แล้วนำผงผลึกและเซรามิกที่ได้มาศึกษาสมบัติทางกายภาพ โครงสร้างผลึก โครงสร้างจุลภาค สมบัติทางไฟฟ้าของผงผลึกและเซรามิกบิสมาทโซเดียมไททานต-บิสมาทโพแทสเซียมไททานต-แบเรียมไททานต-โพแทสเซียมไททานต-แบเรียมไททานต ที่เตรียมด้วยวิธีการดังกล่าว

จุดมุ่งหมายของงานวิจัย

1. เพื่อศึกษาเงื่อนไขที่เหมาะสมในการเตรียมเซรามิกบิสมาทโซเดียมไททานต- บิสมาทโพแทสเซียมไททานต-แบเรียมไททานต $a[(1-x)\text{BNT}-x\text{BT}]- (1-a)[\text{BNT}-\text{BKT}]; \text{BNBKx}-a$ โดยที่ $x= 0.065$ และ $0 \leq a \leq 1$ ที่อุณหภูมิต่ำ ด้วยวิธีการเผาไหม้
2. เพื่อศึกษาผลของเงื่อนไขการเผาแคลไซต์และซินเตอร์ที่มีความสัมพันธ์ต่อสมบัติทางกายภาพ โครงสร้างผลึก โครงสร้างจุลภาค และสมบัติทางไฟฟ้าของผงผลึกและเซรามิกที่เตรียมได้จากข้อ 1
3. เพื่อสร้างองค์ความรู้ใหม่

ขอบเขตของงานวิจัย

1. เตรียมผงผลึกบิสมัทโซเดียมไททาเนต-บิสมัทโพแทสเซียมไททาเนต-แบเรียมไททาเนตด้วยวิธีการเผาไหม้ โดยใช้อุณหภูมิในการแคลไซน์ 700-1200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2-4 ชั่วโมง
2. เตรียมเซรามิกบิสมัทโซเดียมไททาเนต-บิสมัทโพแทสเซียมไททาเนต-แบเรียมไททาเนตโดยใช้อุณหภูมิในการซินเตอร์ 1050-1200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง
3. ศึกษาสมบัติต่างๆ เช่น สมบัติทางกายภาพ โครงสร้างผลึก โครงสร้างจุลภาค และสมบัติทางไฟฟ้าของผงผลึกและเซรามิกบิสมัทโซเดียมไททาเนต-บิสมัทโพแทสเซียมไททาเนต-แบเรียมไททาเนตที่เตรียมได้



บทที่ 2

เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-Ray Diffractometer)

เป็นเครื่องมือวิเคราะห์วัสดุพื้นฐานแบบไม่ทำลาย (non - destructive analysis) เพื่อศึกษาเกี่ยวกับโครงสร้างผลึก [17] การจัดเรียงตัวของอะตอมในโมเลกุลของสารประกอบต่างๆ ทั้งในเชิงคุณภาพและปริมาณ โดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนและการกระเจิงของรังสีเอกซ์และความรู้เกี่ยวกับวิธาระบบโครงสร้างผลึก

รังสีเอกซ์ เป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าซึ่งมีอำนาจการทะลุทะลวงสูง มีความยาวคลื่นสั้นอยู่ในช่วงระหว่าง 0.1 – 100 อังสตรอม การเกิดอันตรกิริยาของรังสีเอกซ์กับสสารนั้นก่อให้เกิดปรากฏการณ์ต่างๆ โดยปรากฏการณ์ดังกล่าวล้วนเป็นลักษณะเฉพาะของสารแต่ละชนิด ซึ่งหลักการดังกล่าวเหล่านี้เราจึงสามารถนำมาใช้วิเคราะห์สารได้ดังนี้

1. ใช้วิเคราะห์หาองค์ประกอบของธาตุต่างๆ ในสารทั้งในเชิงปริมาณและคุณภาพ
2. ใช้ศึกษาหาโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ ซึ่งสามารถให้ข้อมูลเกี่ยวกับการเกิดพันธะเคมี
3. ใช้ศึกษาเกี่ยวกับโครงสร้างผลึก หรือโมเลกุลของสารด้วยการใช้เทคนิคการ เลี้ยวเบน รังสีเอกซ์

รังสีเอกซ์มีทั้งที่เกิดเองตามธรรมชาติจากการสลายตัวของนิวเคลียสธาตุกัมมันตรังสี และที่มนุษย์ผลิตขึ้นจากกลไกทางอิเล็กทรอนิกส์ กล่าวคือ เมื่ออะตอมได้รับการกระตุ้นด้วยอิเล็กตรอนที่มีพลังงานสูงวิ่งชนอะตอม ทำให้เกิดอันตรกิริยา ระดับพลังงานของอิเล็กตรอนชั้นวงโคจรต่างๆ ของอะตอมมีค่าสูงขึ้นเกิดภาวะเข้าสู่ปกติ โดยมวลของอะตอมไม่เปลี่ยนแปลง ปรากฏการณ์ดังกล่าวเป็นกระบวนการปลดปล่อยพลังงานส่วนเกิน ในรูปคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าหรือโฟตอนออกมาในลักษณะพัลส์ (pulse) จากอะตอมทุกครั้งที่ได้รับการกระตุ้น คลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่ปลดปล่อยออกมานี้เรียกว่า "รังสีเอกซ์" ซึ่งแบ่งได้ 2 ชนิด ตามกระบวนการของการปลดปล่อยพลังงานส่วนเกินจากอะตอมบริเวณชั้นโคจรอิเล็กตรอน คือ

1. รังสีเอกซ์เฉพาะตัว มีลักษณะเป็นรังสีเอกซ์ที่มีพลังงานเดียว (monochromatic X-ray) เพราะเกิดจากการลดระดับพลังงานที่แน่นอน ปรากฏการณ์ของการเกิดรังสีเอกซ์ชนิดนี้เกิดขึ้นเมื่ออิเล็กตรอนหรืออนุภาคที่มีประจุชนิดอื่นๆ หรือโฟตอนพลังงานสูงเคลื่อนที่เข้าชนอิเล็กตรอนในวงโคจรชั้นในของอะตอม แล้วถ่ายโอนพลังงานให้อิเล็กตรอน อิเล็กตรอนชั้นในวงโคจรได้รับ

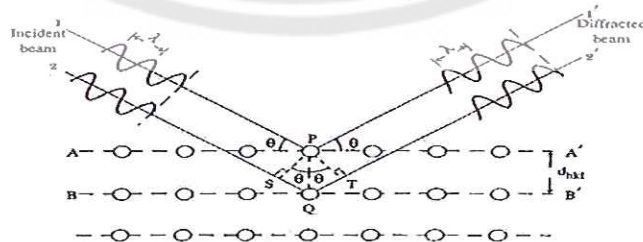
พลังงานเพิ่มสูงขึ้นกว่าพลังงานยึดเหนี่ยวของชั้นวงโคจร ทำให้หลุดจากวงโคจรเกิดที่ว่างของอิเล็กตรอนในชั้นวงโคจรขึ้น ทำให้อะตอมอยู่ในภาวะที่ถูกระตุ้นและจะลดระดับพลังงานลงสู่ภาวะปกติในช่วงระยะเวลาอันสั้น โดยอิเล็กตรอนของวงโคจรในชั้นถัดไปจะลดระดับพลังงานลงมาให้เท่ากับพลังงานยึดเหนี่ยวของวงโคจรชั้นในด้วยการปลดปล่อยพลังงานส่วนเกินออกมาในรูปรังสีเอกซ์ แล้วเข้ามาแทนที่ช่องว่างของวงโคจรชั้นในพลังงานส่วนเกินนี้จะมีค่าเท่ากับความต่างระดับพลังงานยึดเหนี่ยวเฉพาะวงโคจรของอิเล็กตรอน และชนิดของธาตุนั้นๆ จึงมีพลังงานเฉพาะค่า

2. รังสีแบบต่อเนื่อง มีลักษณะเป็นรังสีเอกซ์ที่มีพลังงานต่อเนื่องกระจายจากค่าต่ำสุดถึงสูงสุด ปรัชญาการณของการเกิดรังสีเอกซ์ต่อเนื่องเกิดจากอิเล็กตรอนพลังงานสูงเคลื่อนเข้าสู่สนามคูลอมบ์ (Coulomb field) บริเวณใกล้นิวเคลียส ความหนาแน่นของสนามไฟฟ้าสถิตย์บริเวณดังกล่าวทำให้อิเล็กตรอนสูญเสียพลังงานอย่างรวดเร็วและปล่อยรังสีเอกซ์ออกมา

ก่อนที่อิเล็กตรอนปฐมภูมิจะทำอันตรกิริยากับสนามไฟฟ้าบริเวณใกล้นิวเคลียสที่เกิดจากประจุของอะตอม อิเล็กตรอนจะสูญเสียพลังงานบางส่วน อันเนื่องจากการกระเจิงของอิเล็กตรอน ดังนั้นพลังงานของรังสีเอกซ์ที่เกิดขึ้น จึงมีค่ากระจายต่อเนื่องจากพลังงานต่ำสุดถึงสูงสุดของอิเล็กตรอนปฐมภูมิ ถ้าอิเล็กตรอนปฐมภูมิมีพลังงานสูงพอที่จะกระตุ้นให้อิเล็กตรอนในวงโคจรชั้นในของอะตอมหลุดออกได้ก็จะเกิดรังสีเอกซ์เฉพาะค่าปะปนขึ้นอยู่กับสเปกตรัมของรังสีเอกซ์ต่อเนื่องด้วยเสมอ

การปลดปล่อยรังสีเอกซ์ออกมาที่ความยาวคลื่นใดๆ ขึ้นอยู่กับระดับพลังงานที่คายออกมา ซึ่งความยาวคลื่นที่สั้นที่สุดเกิดจากการที่อิเล็กตรอนคายพลังงานที่ได้รับมาทั้งหมดจากแหล่งกำเนิดโดยไม่ขึ้นกับชนิดของเป้าหมายที่ใช้

เมื่อรังสีเอกซ์ตกกระทบผิวหน้าของผลึกโดยทำมุม θ บางส่วนของรังสีเอกซ์จะเกิดการกระเจิงด้วยชั้นของอะตอมที่ผิวหน้า อีกส่วนหนึ่งของลำรังสีเอกซ์จะผ่านไปยังชั้นที่ 2 ของอะตอมซึ่งบางส่วนจะกระเจิงและส่วนที่เหลือก็จะผ่านเข้าไปยังชั้นที่ 3 ของอะตอมดังภาพ 1



ภาพ 1 แบบจำลองสำหรับการพิสูจน์กฎของแบรกก์ [18]

ถ้าอะตอมในผลึกมีการจัดเรียงตัวอย่างไม่เป็นระเบียบและมีระยะห่างระหว่างอะตอมเท่าๆ กันลำรังสีเอกซ์ที่ผ่านเข้าไปในแต่ละชั้นของอะตอมจะเกิดการเลี้ยวเบนเป็นลำขนานกัน สิ่งสำคัญในการเกิดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ขึ้นอยู่กับภาวะ 2 ประการ คือ

1. รังสีที่ตกกระทบ รังสีเลี้ยวเบน และเส้นตั้งฉากกับผิวหน้าจะต้องอยู่ในระนาบเดียวกัน
2. ระยะห่างระหว่างชั้นของอะตอมควรมีค่าใกล้เคียงกับความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์

เมื่อปี ค.ศ.1912 แบริกก็ได้ยิงลำรังสีเอกซ์แคบๆ กระแทกผิวหน้าผลึกเป็นมุม θ เพื่อให้เกิดการเลี้ยวเบนและการกระเจิงเมื่อเกิดอันตรกิริยากับอะตอม Q, P และ R ถ้า

$$SQ + QT = n\lambda \quad (2.1)$$

เมื่อ n คือ จำนวนเต็ม รังสีที่กระเจิงจะอยู่ในเฟสที่ OCD ผลึกก็จะทำหน้าที่สะท้อนรังสีเอกซ์ จะเห็นว่า

$$SQ = QT = d \sin \theta \quad (2.2)$$

เมื่อ d คือ ระยะห่างระหว่างชั้นของผลึก เขียนสมการใหม่ได้ว่า

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (2.3)$$

เรียกสมการนี้ว่า สมการของแบรกก์ (Bragg's equation) ซึ่งมีประโยชน์มาก สำหรับการศึกษามีโครงสร้างเป็นระเบียบเช่นสารที่มีโครงสร้างเป็นผลึกเดี่ยว (single crystal) และผลึกเชิงซ้อน (polycrystalline) เพราะในสารแต่ละชนิดจะมีรูปแบบการเรียงตัวของอะตอมเป็นลักษณะเฉพาะ เมื่อเราทราบถึงค่ามุมที่เกิดการเลี้ยวเบนไปของรังสีเอกซ์เมื่อชนกับอะตอมของสาร เราจะทราบถึงระยะห่างระหว่างแต่ละอะตอมของสารนั้นๆ จึงเป็นประโยชน์อย่างมากในการวิเคราะห์หาชนิดของสาร (qualitative analysis) รวมไปถึงสมบัติทางกายภาพของสารนั้นๆ อีกด้วย

การคำนวณหาค่าคงที่แลตทิซ a สามารถกระทำได้โดยอาศัยข้อมูลจากเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน [19] และจากสมการที่ (2.4)

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (2.4)$$

ในระบบคิวบิกนั้น ค่าแลตทิซ a มีค่าเท่ากับแลตทิซ b และเท่ากับแลตทิซ c ($a = b = c$) ดังนั้น จากสมการที่ (2.4) เขียนใหม่ได้เป็น

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (2.5)$$

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope)

เนื่องจากกล้องจุลทรรศน์เลนส์ประกอบทั้งแบบใช้แสงธรรมดาและใช้รังสีแบบอื่นๆ มีข้อจำกัดในการขยายภาพ เพราะกำลังขยายและกำลังแยก นอกจากจะขึ้นกับลักษณะของเลนส์แล้วยังขึ้นอยู่กับความยาวคลื่นของแสงที่ใช้อีกด้วย กล้องจุลทรรศน์เลนส์ประกอบสามารถมีกำลังแยกขณะส่องดูวัตถุขนาดเล็กสุดได้เพียง 0.2 ไมโครเมตรเท่านั้น ส่วนกำลังขยายรวมก็ไม่เกิน 2,000 เท่า จึงยังมองเห็นวัตถุภายในที่เล็กเป็นจุด ไม่สามารถแยกรายละเอียดได้ว่าส่วนนั้นเป็นอะไร ต่อมาได้มีการนำเอาอิเล็กตรอนซึ่งมีช่วงคลื่นสั้นกว่าคลื่นของแสงมาก เข้ามาใช้ในกล้องจุลทรรศน์แทนคลื่นแสงและใช้เลนส์แม่เหล็กแทนเลนส์กระจก เรียกกล้องดังกล่าวว่า กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดเป็นกล้องที่ใช้ศึกษาโครงสร้างหรือองค์ประกอบพื้นผิวของเซลล์เนื้อเยื่อและวัตถุได้โดยทำให้องค์ประกอบต่างๆ ของเซลล์หรือวัตถุที่มีความเข้มของเงาแตกต่างกัน [20]

หลักการเกิดภาพของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

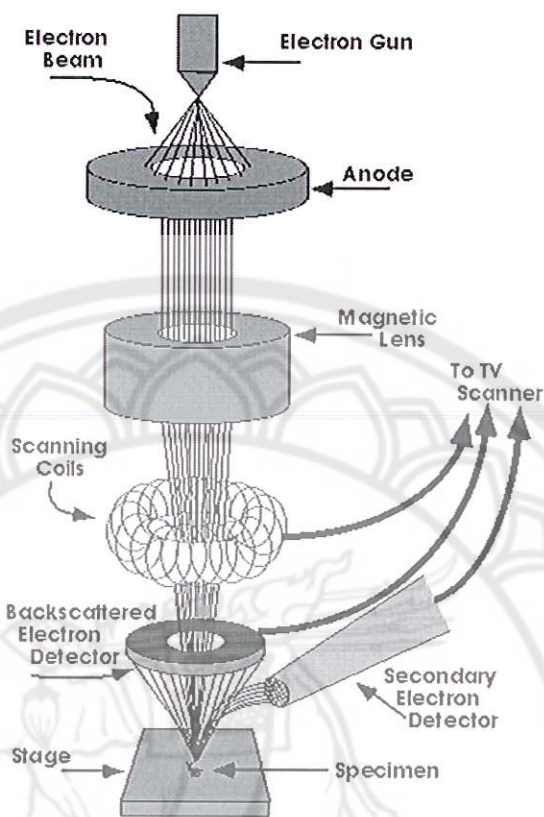
อิเล็กตรอนปฐมภูมิ (primary electron) จากแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน (electron gun) จะถูกเร่งด้วยศักย์ไฟฟ้าสูง (1,000 ถึง 3,000 อิเล็กตรอนโวลท์ หรือมากกว่า) ที่สามารถปรับค่าได้ จากนั้นจึงถูกดึงดูดลงสู่เบี่ยงล่างโดยแผ่นแอนโนด (anode plate) ภายใต้ภาวะความดันสุญญากาศ 10^{-5} - 10^{-7} ทอร์ และมีชุดคอนเดนเซอร์เลนส์ที่จะปรับลำอิเล็กตรอน (electron beam) ให้มีขนาดเล็กลงเพื่อเป็นการเพิ่มความเข้มของลำอิเล็กตรอน จากนั้นลำอิเล็กตรอนจะวิ่งลงสู่เบี่ยงล่างผ่านเลนส์วัตถุซึ่งทำหน้าที่ในการปรับลำอิเล็กตรอนปฐมภูมิให้มีจุดโฟกัสบนผิวตัวอย่างพอดีและลำอิเล็กตรอนที่ตกกระทบผิววัตถุ หรือตัวอย่างจะมีขนาดในช่วง 5 ถึง 200 นาโนเมตร โดยมีชุดลวดควบคุมการส่องกราด (scan coil) ของลำอิเล็กตรอน ทำหน้าที่ในการควบคุมทิศทางการ

เคลื่อนที่ของลำอิเล็กตรอนบนผิวตัวอย่าง ซึ่งผู้ใช้สามารถกำหนดได้โดยผ่านทางชุดควบคุม (control unit) ขณะที่ลำอิเล็กตรอนกระทบผิวตัวอย่างจะเกิดอันตรกิริยา (interaction) ระหว่างอิเล็กตรอนปฐมภูมิกับอะตอมธาตุในวัตถุ หรือตัวอย่างและเกิดการถ่ายโอนพลังงานที่ขึ้นความลึกจากพื้นผิวที่ระดับต่างๆ ทำให้เกิดการปลดปล่อยสัญญาณอิเล็กตรอน (electron signal) ชนิดต่างๆ ออกมาซึ่งใช้ประโยชน์ในการศึกษาลักษณะผิวของตัวอย่างและวิเคราะห์ธาตุที่มีในตัวอย่างได้ตามลักษณะสัญญาณภาพที่ได้จากสัญญาณอิเล็กตรอนชนิดต่างๆ ที่เกิดขึ้นคือ

1. สัญญาณภาพจากอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary Electron Image, SEI) หรือเป็นอิเล็กตรอนพลังงานต่ำ 3 - 5 อิเล็กตรอนโวลท์ เกิดที่พื้นผิวระดับไมลิก (ไม่เกิน 10 นาโนเมตร) โดยเกิดกับธาตุที่มีแรงยึดเหนี่ยวอิเล็กตรอนที่ผิวต่ำ

2. สัญญาณภาพจากอิเล็กตรอนกระเจิงกลับ (Backscattered Electron Image, BEI) หรือเป็นกลุ่มอิเล็กตรอนที่สูญเสียพลังงานให้กับอะตอมในชั้นบางเพียงบางส่วนและกระเจิงกลับออกมาซึ่งมีพลังงานสูงกว่าอิเล็กตรอนทุติยภูมิ เกิดที่พื้นผิวระดับลึกกว่า 10 นาโนเมตร โดยเกิดได้ดีกับธาตุที่มีเลขอะตอมสูง

3. สัญญาณภาพจากรังสีเอกซ์ (X-Ray Image, XRI) ชนิดที่เป็นรังสีเอกซ์เฉพาะตัวเป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่เกิดจากอิเล็กตรอนในระดับชั้นโคจรต่างๆ (K,L,M,...) ถูกกระตุ้น (excited) หรือได้รับพลังงานมากพอจนหลุดออกจากวงโคจรออกมาทำให้อะตอมต้องรักษาสถิตของโครงสร้างรวมภายในอะตอม โดยการดึงอิเล็กตรอนจากชั้นวงโคจรถัดไปเข้ามาแทนที่และต้องลดพลังงานส่วนเกินออกมาในรูปคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้านี้มีความยาวคลื่นเฉพาะในแต่ละธาตุ ตามระดับพลังงานของตัวอย่างได้ทั้งเชิงปริมาณและคุณภาพสัญญาณภาพจากอิเล็กตรอนเหล่านี้จะถูกเปลี่ยนมาเป็นสัญญาณภาพปรากฏบนจอรับภาพได้โดยต้องเลือกใช้อุปกรณ์ในการวัดให้เหมาะสมกับสัญญาณแต่ละชนิดโดยทั่วไปสัญญาณอิเล็กตรอนทุติยภูมิใช้ตัวตรวจวัดชนิดพลาสติกเรืองแสง (Plastic scintillation detector) สัญญาณภาพจากอิเล็กตรอนกระเจิงกลับจะใช้ตัวตรวจวัดที่เป็นสารกึ่งตัวนำชนิดรอยต่อพีเอ็นหรือตัวตรวจวัดชนิดโรบินสัน (Robinson detector) และในสัญญาณภาพจากรังสีเอกซ์จะใช้หัววัดรังสีชนิดสารกึ่งตัวนำประเภทซิลิคอนลิเทียม (lithium drifted silicon, Si (li)) ทำงานร่วมกับอุปกรณ์ในการวิเคราะห์พลังงานของรังสีเอกซ์เฉพาะตัวซึ่งอุปกรณ์วิเคราะห์นี้มีทั้งแบบช่องเดี่ยว (Single Channel Analyzer, SCA) และอุปกรณ์วิเคราะห์แบบหลายช่อง (Multi Channel Analyzer, MCA)

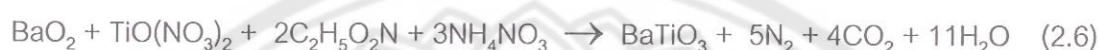


ภาพ 2 ส่วนประกอบและหลักการทำงานเบื้องต้นของ SEM [20]

การเตรียมผลึกด้วยวิธีการเผาไหม้

การใช้ประโยชน์จากการปลดปล่อยพลังงานความร้อนที่ได้จากปฏิกิริยาเคมีในขั้นตอนการผลิต มีการใช้กันมานานแล้วตั้งแต่ศตวรรษที่ผ่านมา เมื่อ Beketov และ Goldshmidt ได้ค้นพบ self-sustaining thermite reaction ซึ่งต่อมาได้ใช้หลักการจุดระเบิดของปฏิกิริยาเคมีในกระบวนการผลิตอย่างมากมาย เช่น ในกระบวนการผลิตเตาหลอมเหล็ก การผลิตเฟอร์โรอัลลอย อย่างไรก็ตามการพัฒนาทฤษฎีการเผาไหม้ (combustion) ยุคใหม่ไม่ได้มีรูปแบบอย่างที่เคยปฏิบัติมา (ในปี ค.ศ.1930-1940 สำหรับแก๊ส และปี ค.ศ.1950-1960 สำหรับของเหลว) ในปี ค.ศ.1967 ได้มีการค้นพบปรากฏการณ์จุดระเบิดของของแข็ง ซึ่งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจะได้ผลผลิตในสถานะของแข็ง และการพัฒนาวิธีการเผาไหม้บนพื้นฐานของ self-propagation-high temperature synthesis ได้กระตุ้นให้เกิดการทดลองและการศึกษาทฤษฎีที่เกี่ยวข้องกับกระบวนการเผาไหม้ของสารประกอบอินทรีย์และวัสดุอื่นๆ ซึ่งผลของข้อมูลที่ได้จากการทดลองได้กลายเป็นพื้นฐานของเทคโนโลยีการเผาไหม้และการประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรม [21, 22, 23, 24, 25, 26]

สำหรับการเตรียมเซรามิกออกไซด์ด้วยเทคนิคการเผาไหม้ จะอาศัยการปลดปล่อยพลังงานความร้อนจากปฏิกิริยาเคมีของเชื้อเพลิง (เช่น ยูเรีย ไกลซีน) ให้กับสารตั้งต้น ในระหว่างกระบวนการเผาไหม้ จะเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ขึ้นระหว่างสารตั้งต้นและเชื้อเพลิง โดยจะมีการแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอนของตัวออกซิไดซ์และตัวรีดิวซ์เกิดขึ้น หลังจากกระบวนการนี้เสร็จสิ้น จะทำให้ได้ผงผลึกที่มีความบริสุทธิ์สูงตามที่ต้องการ [27] ดังสมการ (2.6)



ซึ่งอุณหภูมิหรือความร้อนที่ใช้ในการเผาสารเพื่อจะให้ทำปฏิกิริยาสมบูรณ์จะต่ำมาก (< 500 องศาเซลเซียส) ที่สำคัญใช้เวลาในการเผาสั้นมาก (< 5 นาที) สำหรับการเตรียมผงผลึกและผงผลึกที่ได้มีขนาดเล็กมากอยู่ในระดับนาโน และมีความบริสุทธิ์สูง [16, 27, 28] นอกจากนี้เทคนิคการเผาไหม้เป็นเทคนิคที่ได้รับความสนใจสำหรับการเตรียมเซรามิกออกไซด์ เนื่องจากเทคนิคนี้เป็นเทคนิคที่มีความสะดวก ไม่ยุ่งยาก เตรียมสารได้ในปริมาณครั้งละมากๆ มีต้นทุนต่ำ และสามารถลดอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์และซินเตอร์ลงได้ โดยอาศัยการปลดปล่อยพลังงานความร้อนจากการเผาไหม้ที่เกิดจากปฏิกิริยาเคมีของเชื้อเพลิง เช่น ยูเรีย และไกลซีน [16, 27] ที่สำคัญเซรามิกที่เตรียมได้ด้วยวิธีนี้จะมีคุณภาพดีและมีสมบัติต่างๆ ตามต้องการ

แอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก (Antiferroelectric)

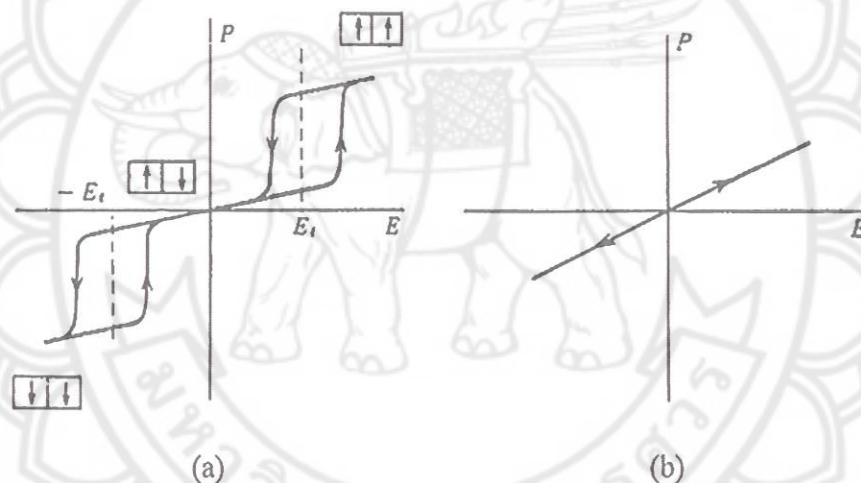
สารแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกเป็นสารที่สามารถเกิดโพลาไรเซชันได้ด้วยตนเอง โดยไม่ต้องได้รับแรงกล เช่นเดียวกับสารเฟอร์โรอิเล็กทริก แต่ทิศทางของโพลาไรเซชันในแต่ละโดเมน (โดเมน คือ บริเวณที่หน่วยเซลล์มีสภาพขั้วเหมือนกัน) จะมีทิศทางตรงกันข้ามจึงเกิดการหักล้างกัน ทำให้ค่าโพลาไรเซชันสุทธิ (net polarization) มีค่าเป็นศูนย์ สารแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกบางชนิดเมื่อถูกเหนี่ยวนำโดยสนามไฟฟ้า สามารถเปลี่ยนเป็นสารเฟอร์โรอิเล็กทริก [29]

ในสนามไฟฟ้าต่ำ สารแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกจะมีค่าโพลาไรเซชันที่ถูกเหนี่ยวนำ (induced polarizations) เป็นสัดส่วนโดยตรงกับสนามไฟฟ้า เมื่อสนามไฟฟ้าที่ใส่เข้าไปมีค่าเกินกว่าค่าสนามไฟฟ้าวิกฤต (critical field, E_{crit}) ทำให้ผลึกแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกกลายเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริก และโพลาไรเซชันจะแสดงฮิสเทอรีซิสที่มีความสัมพันธ์กับสนามไฟฟ้า หากหยุดป้อนสนามไฟฟ้างกล่าว ผลึกจะกลายเป็นสถานะแอนติโพลาร์ (anti polar state) และ

โพลาริเซชันที่เกิดขึ้นได้ด้วยตนเองนั้น จะไม่สามารถเกิดขึ้นได้ในขณะนั้น โดยธรรมชาติของสารแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกจะมีวงรอบฮิสเทอรีซิส 2 วง (double hysteresis curve) ดังภาพ 3 (a)

พาราอิเล็กทริก (Paraelectric)

เฟสพาราอิเล็กทริกเกิดขึ้นที่อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิเฟสเฟอร์โรอิเล็กทริก และเฟสแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก ซึ่งสารพาราอิเล็กทริกจะประพฤติตัวเป็นฉนวนตามปกติ มีโครงสร้างที่สมมาตร จึงไม่สามารถเกิดโพลาริเซชันได้ด้วยตนเอง เมื่อมีการป้อนสนามไฟฟ้าให้กับสารพาราอิเล็กทริก ทำให้เกิดโพลาริเซชันขึ้น แต่เมื่อหยุดป้อนสนามไฟฟ้าเข้าไป ผลก็คือไม่มีการเกิดโพลาริเซชันขึ้นอีก [29] ซึ่งเขียนความสัมพันธ์ได้ดังภาพ 3 (b)

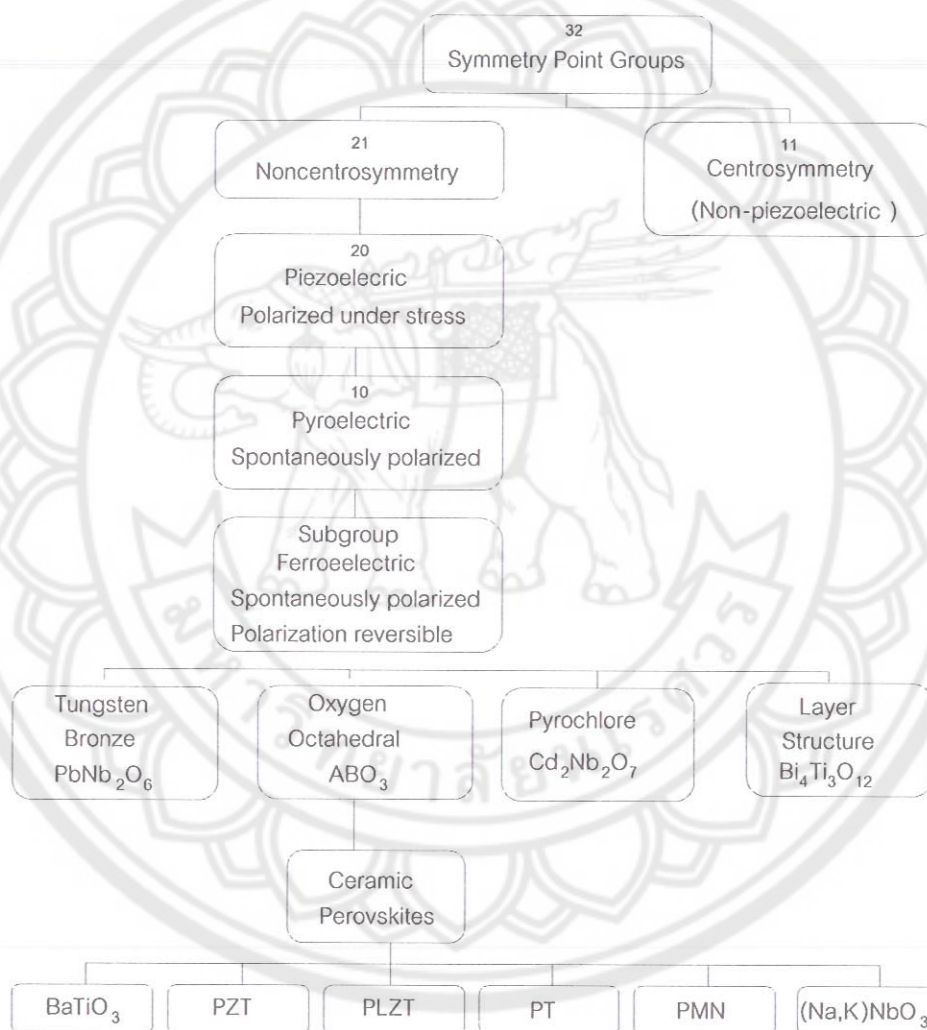


ภาพ 3 วงรอบฮิสเทอรีซิสระหว่างโพลาริเซชันกับสนามไฟฟ้าใน (a) สารแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก (b) สารพาราอิเล็กทริก [30]

เฟอร์โรอิเล็กทริก (Ferroelectric)

ปรากฏการณ์เฟอร์โรอิเล็กทริกถูกค้นพบในปี ค.ศ.1921 [31] ซึ่งวัสดุประเภทเฟอร์โรอิเล็กทริกนี้จะแสดงสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก เช่น เกิดโพลาริเซชันได้เอง (spontaneous polarization) ที่อุณหภูมิต่ำกว่าจุดคูรี (Curie point) เฟอร์โรอิเล็กทริกโดเมน (ferroelectric domains) และเฟอร์โรอิเล็กทริกฮิสเทอรีซิสลูป (ferroelectric hysteresis loop) มีการศึกษาและวิจัยเกี่ยวกับวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกอย่างมากมายในปี ค.ศ.1950 [31] โดยเฉพาะอย่างยิ่งแบเรียมไททาเนต (barium titanate, BT) ซึ่งเป็นวัสดุพื้นฐานที่นำมาประยุกต์ใช้ในการผลิตตัวเก็บประจุชนิดเซรามิกและทรานสดิวเซอร์

(transducer) นอกจากนี้ยังมีเซรามิกชนิดเฟอร์โรอิเล็กทริกอื่นๆ อีกเช่น เลดไททาเนต (lead titanate, PT) เลดเซอร์โคเนตไททาเนต (lead zirconate titanate, PZT) และเลดแลนทานัมเซอร์โคเนตไททาเนต (lead lanthanum zirconate titanate, PLZT) การพัฒนากระบวนการผลิตเซรามิก ทำให้มีการประยุกต์ใช้งานด้านใหม่ๆ แต่ส่วนใหญ่แล้วเซรามิกประเภทเฟอร์โรอิเล็กทริกมักจะนำมาประยุกต์สำหรับตัวเก็บประจุไฟฟ้า



ภาพ 4 แผนภาพแสดงการแบ่งกลุ่มไพโซอิเล็กทริกและกลุ่มย่อย [31]

นักผลึกศาสตร์แบ่งผลึกออกเป็น 32 กลุ่ม ดังภาพ 5 จากผลึก 32 กลุ่ม มี 21 กลุ่มที่ไม่มีสมมาตรของศูนย์กลาง (noncentrosymmetric) ซึ่งเป็นลักษณะสำคัญที่ทำให้เกิดปรากฏการณ์พิโซอิเล็กทริกเนื่องจากแรงกดที่ให้กับวัสดุเป็นแบบที่มีสมมาตรของศูนย์กลางเป็นสภาวะที่ทำให้เกิดสภาพพิโซอิเล็กทริก เนื่องจากแรงกดที่ให้กับวัสดุเป็นแบบที่มีสมมาตรของศูนย์กลางนอกจากว่าวัสดุนั้นมีลักษณะไม่สมมาตรของศูนย์กลางอยู่เอง จึงจะทำให้ผลรวมของการเคลื่อนที่ของประจุบวกและลบสามารถสร้างไดโพลไฟฟ้าขึ้นมา หรือที่เรียกว่าโพลาไรเซชัน (polarization) สภาพพิโซอิเล็กทริกเกิดได้สองแบบคือ ผลทางตรง (direct effect) และผลย้อนกลับ (converse effect) แสดงดังภาพ 5 ผลทางตรงเป็นปรากฏการณ์ที่เกิดประจุไฟฟ้าจากการให้แรงทางกล ส่วนผลย้อนกลับเป็นการทำงานทางกลจะเกิดจากการให้สนามไฟฟ้าเข้าไป [31] ดังสมการ

$$P_i = d_{ijk} \sigma_{jk} \quad (2.7)$$

$$\varepsilon_{ij} = d_{kij} E_k \quad (2.8)$$

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



(ข)

ภาพ 5 ปรากฏการณ์พิโซอิเล็กทริกในวัสดุ (ก) แบบตรง (ข) แบบผันกลับ [32]

จาก 21 กลุ่มผลึกที่แสดงสมบัติไพโรอิเล็กทริก มีเพียง 10 กลุ่มที่มีสภาพมีขั้วถาวรในโครงสร้างและสามารถเกิดโพลาริเซชันได้ด้วยตัวเอง (Spontaneous polarization, P_s) การเกิดโพลาริเซชันนี้จะมีการเปลี่ยนแปลงขึ้นกับอุณหภูมิดังภาพ 6 ซึ่งการเปลี่ยนแปลงที่ขึ้นกับอุณหภูมินี้เรียกว่า ปรากฏการณ์ไพโรอิเล็กทริก (pyroelectric coefficient, π) ดังสมการ 2.9

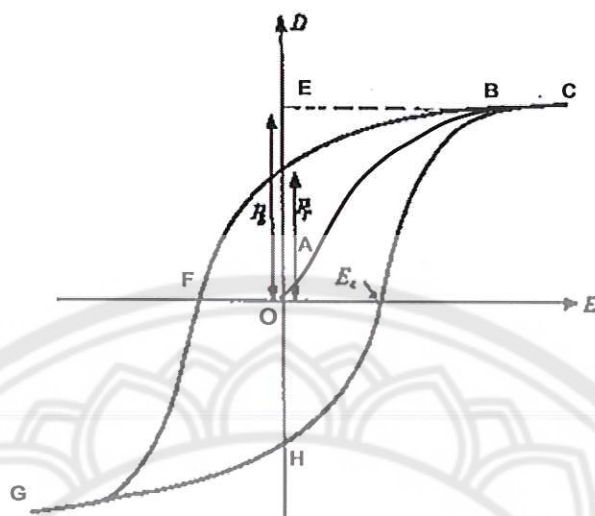
$$\Delta P_s = \pi \cdot \Delta T \quad (2.9)$$

เมื่อ ΔP_s คือ การเปลี่ยนแปลงโพลาริเซชันที่เกิดขึ้นเอง
 ΔT คือ การเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิในช่วงสั้นๆ

ถ้าขนาดและทิศทางของโพลาริเซชันสามารถกลับได้ด้วยสนามไฟฟ้าจากภายนอกแล้ว จะเรียกผลึกที่แสดงสมบัติดังกล่าวว่าเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริก ดังนั้นผลึกที่แสดงพฤติกรรมเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริกจะเป็นไพโรอิเล็กทริกด้วย แต่ผลึกที่เป็นไพโรอิเล็กทริกอาจจะไม่มีสมบัติเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริก

ผลึกเฟอร์โรอิเล็กทริกที่มีโพลาไรเซชันในทิศทางเดียวกันจะเรียกว่าเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริกโดเมน (ferroelectric domain) ภายในหนึ่งโดเมนขั้วไฟฟ้าทั้งหมดจะมีทิศทางเดียวกัน และหลายๆโดเมนในผลึกจะถูกแบ่งแยกด้วยผิวร่วมที่เรียกว่า ผนังโดเมน (domain wall) ในแต่ละผลึกของเฟอร์โรอิเล็กทริกจะมีเฟอร์โรอิเล็กทริกโดเมนอยู่มากมาย ซึ่งสามารถทำให้ผลึกที่ประกอบไปด้วยหลายๆโดเมนมีโพลาริเซชันในทิศทางเดียวกันหรือเป็นโดเมนเดียวกันได้ด้วยสนามไฟฟ้าจากภายนอกโดยสนามไฟฟ้าจะไปกลับทิศของโพลาริเซชันให้อยู่ในทิศทางเดียวกัน

ความแตกต่างระหว่างวัสดุที่เป็นไพโรอิเล็กทริกก็คือ ทิศทางของโพลาริเซชันที่เกิดขึ้นเองในวัสดุประเภทเฟอร์โรอิเล็กทริกโพลาริเซชันสามารถกลับทิศได้ด้วยสนามไฟฟ้าจากภายนอก และการกลับทิศของโพลาริเซชันนี้สามารถอธิบายได้ด้วยเฟอร์โรอิเล็กทริกฮีสเทอรีซิส (ferroelectric hysteresis) แสดงดังภาพ 6



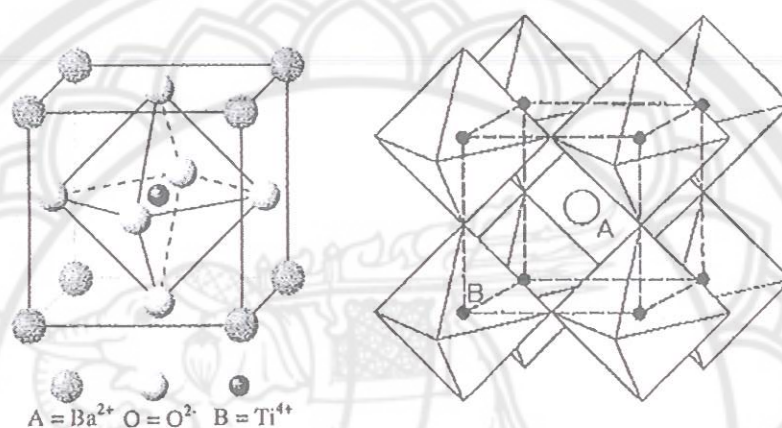
ภาพ 6 วงรอบฮีสเทอรีซิสของผลึกชนิดเฟอร์โรอิเล็กทริก [30]

เมื่อเริ่มให้สนามไฟฟ้า การเกิดโพลาไรเซชันจะเพิ่มมากขึ้นอย่างรวดเร็วตามเส้นทาง OB จนกระทั่งถึงจุดอิ่มตัว ที่จุด B ซึ่งโพลาไรเซชันมีค่ามากที่สุด (saturation polarization, P_{sat}) หากเพิ่มสนามไฟฟ้าไปมากกว่านี้จะมีผลต่อการเกิดโพลาไรเซชัน และเมื่อสนามไฟฟ้ามีค่าลดลง โพลาไรเซชันจะไม่ย้อนกลับไปตามเส้นทางเดิม แม้ว่าจะไม่มีการให้สนามไฟฟ้าก็ตาม แต่ยังคงมีโพลาไรเซชันหลงเหลืออยู่ (remanent polarization: P_r) ที่จุด D และโพลาไรเซชันจะลดลงสู่ศูนย์ที่จุด F เมื่อให้สนามไฟฟ้าในทิศทางลบ (OF) และเรียกสนามไฟฟ้านี้ว่า สนามโคเออร์ซีฟ (coercive field, E_c) ถ้าเราพยายามให้สนามไฟฟ้าในทิศทางลบนี้อีก โปลาไรเซชันจะอิ่มตัวที่จุด G จากนั้นโพลาไรเซชันจะเพิ่มขึ้นทางขวาไปยังจุด H และเมื่อให้สนามไฟฟ้าอีกครั้งในทิศทางบวก โพลาไรเซชันจะกลับสู่ศูนย์และครบรอบที่จุดอิ่มตัว B ซึ่งตำแหน่งที่เส้นสัมผัสโค้ง (CE) ตัดแกนโพลาไรเซชันก็คือ ค่าโพลาไรเซชันที่เกิดขึ้นเอง P_r ของเฟอร์โรอิเล็กทริก [30]

เฟอร์โรอิเล็กทริกกลุ่มที่มีโครงสร้างแบบเพอร์รอฟสไกต์

เซรามิกชนิดเฟอร์โรอิเล็กทริกแบ่งตามโครงสร้างของหน่วยเซลล์ได้เป็น 4 กลุ่ม กลุ่มที่มีความสำคัญที่สุด คือ กลุ่มที่มีโครงสร้างเป็นแบบเพอร์รอฟสไกต์ (perovskite, ABO_3) [31] โครงสร้างของหน่วยเซลล์ ABO_3 สามารถอธิบายด้วยโครงสร้างคิวบิกอย่างง่าย โดยทั่วไปธาตุ A ได้แก่ Pb, Ca, Ba, Sr, Na, K จะเป็นแคตไอออน (cation) ที่มีขนาดใหญ่ที่สุดและอยู่ที่มุมทั้ง 8 ของรูปทรงคิวบิก (cubic) ส่วนธาตุ B ที่อยู่ในใจกลางของรูปออกตะฮีดรอล (octahedral) เป็น

แคตไอออนที่มีขนาดใหญ่ที่สุด ได้แก่ Ti, Zr, Nb, Ta, W ฯลฯ และสุดท้ายคือแอนไอออน (anions) ซึ่งได้แก่ออกซิเจนทั้ง 6 ตัว จะอยู่ที่กึ่งกลางผิวหน้า (face center) ทั้ง 6 ด้าน ของรูปทรงคิวบิก [31, 32] แบเรียมเซอร์โคเนตไททานเต เป็นสารที่มีโครงสร้างเพอรอฟสไกต์มี Ba^{2+} เป็นแคตไอออนขนาดใหญ่อยู่ที่มุมทั้ง 8 ของรูปทรงคิวบิก ส่วนที่กึ่งกลางออกตะฮีดรอลมี Ti^{4+} หรือ Zr^{4+} เป็นแคตไอออนขนาดเล็ก และถูกล้อมด้วยออกซิเจนซึ่งเป็นแอนไอออน อยู่ที่ตำแหน่งกึ่งกลางทั้ง 6 หน้าของออกตะฮีดรอล ดังภาพ 7



ภาพ 7 หน่วยเซลล์ของ ABO_3 ของแบเรียมไททานเต [31]

หากเฟอร์โรอิเล็กทริกได้รับอุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิคูรีของสารนั้นแล้ว สารดังกล่าวจะกลายเป็นพาราอิเล็กทริก โดยผลึกมีความสมมาตรกับจุดศูนย์กลางของหน่วยเซลล์ ผลที่ตามมาคือ จะไม่สามารถเกิดโพลาไรเซชันด้วยตัวเองได้ และเมื่อลดอุณหภูมิให้ต่ำกว่าอุณหภูมิคูรี สารดังกล่าวจะมีการเปลี่ยนสภาพจากพาราอิเล็กทริกไปเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริกเช่นเดิม ทำให้ศูนย์กลางมีการเปลี่ยนตำแหน่ง และโครงสร้างผลึกแบบคิวบิกจะเปลี่ยนเป็นโครงสร้างผลึกที่ไม่มีความสมมาตรกับศูนย์กลางตัวอย่างโครงสร้างดังกล่าวเช่น เทตระโกนัล (tetragonal) รอมโบฮีดรอล (rhombohedral) หรือมอโนคลินิก (monoclinic)

การบดย่อย

การบดย่อย (milling) เป็นหนึ่งในกระบวนการพื้นฐานที่นิยมใช้กันมากในการผสมสารหลายชนิดเข้าด้วยกัน เพื่อให้ได้ขนาดละเอียดพอที่จะนำไปใช้เตรียมเป็นชิ้นงานเซรามิกต่อไปได้ ในกระบวนการบดย่อยนั้น อนุภาคจะได้รับความเค้นเชิงกล (mechanical stresses) เนื่องจากแรงจากการกดอัด (compression) แรงจากการกระทบ (impact) หรือแรงจากการเฉือน (shear) ณ

ตำแหน่งที่อนุภาคสัมผัสกับเม็ดบดหรือสัมผัสกับอนุภาคอื่น เมื่อความเค้นเชิงกลมากเกินไป ความแข็งแรงของอนุภาคจะทนได้ ก็จะทำให้อนุภาคแตก [33, 34]

เทคนิคในการบดย่อยที่ใช้กันทั้งในทางอุตสาหกรรมและในห้องปฏิบัติการ ได้แก่ การบดย่อยด้วยลูกบด (ball milling) การบดย่อยแบบสั่นกระแทก (vibratory mill) การบดย่อยแบบสปลิก (attrition mill) และการบดย่อยด้วยพลังงานจากของเหลว (fluid energy mill)



ภาพ 8 ลักษณะการบดแบบเลื่อนหล่น (Cascading) [35]

การเคลื่อนที่ของลูกบดในลักษณะนี้จะทำให้อนุภาคของสารเคลื่อนที่อยู่ระหว่างลูกบดและระหว่างลูกบดกับหม้อบด ทำให้เกิดการขัดสี การกระแทก และการแตกออกเป็นอนุภาคที่มีขนาดเล็กลงในระหว่างที่มีการบดย่อย

ประสิทธิภาพในการบดย่อยจะขึ้นอยู่กับปัจจัยต่อไปนี้

1. ความเร็วและความถี่ในการชนกันของลูกบด ซึ่งจะเพิ่มขึ้นถ้าขนาดของลูกบดที่ใช้เล็กลงแต่อย่างไรก็ตามความเร็วของลูกบดจะถูกจำกัดด้วยแรงเหวี่ยงหนีศูนย์กลาง
2. อัตราการชนกันของลูกบดกับผนัง ต่อการปะทะกันระหว่างลูกบด ซึ่งพบว่าในกรณีที่ลูกบดเป็นทรงกระบอก จะมีอัตราการชนกันของลูกบดกับผนังต่อการปะทะกันเองระหว่างลูกบดสูงกว่ากรณีที่ลูกบดเป็นทรงกลม เนื่องจากรูปร่างแบบทรงกระบอกมีพื้นผิวที่แบนมากกว่าจึงทำให้ยึดจับอนุภาคของสารไว้ที่ผิวของลูกบดได้ดีกว่า
3. อัตราการแตกของอนุภาค ต่อการชนกันของลูกบดกับผนัง พบว่าลูกบดที่มีความถ่วงจำเพาะสูง สามารถทำให้อนุภาคเกิดการลดขนาดได้เร็วกว่า [34]

การบดย่อยด้วยลูกบดสามารถทำได้สองวิธี คือ แบบแห้ง (dry milling) และแบบเปียก (wet milling) สำหรับการบดแบบแห้งอัตราส่วนที่ทำให้เกิดประสิทธิภาพดีในการบดประกอบด้วย ส่วนของลูกบดประมาณร้อยละ 50 ของปริมาตรหม้อบด และเติมอนุภาคของสารประมาณร้อยละ 25 ของปริมาตรหม้อบด ส่วนการบดแบบเปียกจะประกอบด้วยลูกบดประมาณร้อยละ 50 ของ ปริมาตรหม้อบด อนุภาคของสารประมาณร้อยละ 24-40 ของปริมาตรหม้อบด และของเหลว ประมาณร้อยละ 40 ของปริมาตรหม้อบด [36]

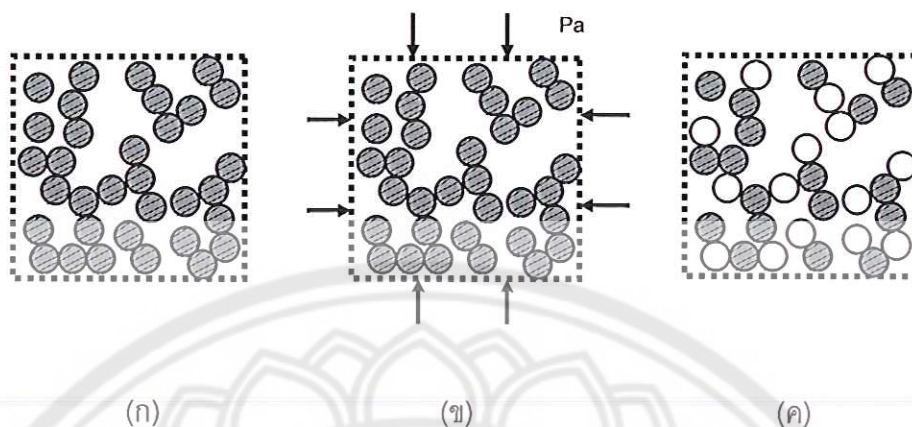
การซินเตอร์

1. การซินเตอร์แบบสถานะของแข็ง

การซินเตอร์ (sintering) คือกระบวนการทางความร้อนที่ทำให้อนุภาคเกิดการสร้าง พันธะกันอย่างสมดุล โดยมีโครงสร้างหลักเป็นของแข็งที่พัฒนามาจากการเคลื่อนย้ายมวล ลักษณะต่างๆ ที่มักเกิดขึ้นในระดับของอะตอม การเกิดพันธะเชื่อมต่อกันดังกล่าวทำให้ระบบมี ความแข็งแรงสูงขึ้น และมีพลังงานลดลง นอกจากนี้ยังอาจจะกล่าวได้ว่าการซินเตอร์นั้นหมายถึง การกำจัดรูพรุนที่อยู่ระหว่างอนุภาคผงเริ่มต้น โดยอาศัยการหดตัวขององค์ประกอบที่เชื่อมอยู่ ติดกันแล้วเกิดการเติบโตไปด้วยกัน โดยมีการสร้างพันธะที่แข็งแรงระหว่างอนุภาคที่อยู่ติดกันขึ้นมา ทุกขั้นตอนที่อยู่ระหว่างการเปลี่ยนสภาพชิ้นงานที่ผ่านการอัดขึ้นรูป ไปเป็นโครงสร้างจุลภาคที่ ประกอบด้วยการยึดเกาะกันของเกรนต่างๆ ล้วนแต่เป็นส่วนหนึ่งของขั้นตอนการซินเตอร์ทั้งสิ้น

แรงขับเคลื่อนสำหรับการซินเตอร์นั้นได้มาจากการลดพื้นที่ผิวและพลังงานของพื้นผิวด้วยการ ใช้ของแข็งที่เชื่อมยึดกันโดยมีพลังงานขอบเกรนแบบของแข็ง-ของแข็ง (γ_{gb}) ที่ค่อนข้างต่ำ เข้าไปแทนที่กลุ่มอนุภาคผงที่ยึดกันอยู่อย่างหลวมๆ ซึ่งจะมีพลังงานพื้นผิวแบบของแข็ง-ไอ (γ_{sv}) ที่ สูงมาก ด้วยเหตุนี้เองการผลิตเซรามิกส่วนใหญ่จึงนิยมเลือกใช้อุณหภูมิตั้งต้นที่มีขนาดอนุภาคเล็ก เนื่องจากอนุภาคผงที่มีขนาดยิ่งเล็กลงก็จะมีพื้นที่ผิวมากขึ้นเท่านั้น จึงทำให้ระบบมีแรงขับเคลื่อน สำหรับการซินเตอร์ที่สูงขึ้นตามไปด้วย ทำให้ชิ้นงานสามารถเกิดการแน่นตัวได้ดี จึงมีความหนาแน่นสูง หรือทำให้สามารถใช้คุณสมบัติในการเผาที่ต่ำลงได้

กระบวนการซินเตอร์เกิดขึ้นได้ด้วยพลังงานขับเคลื่อนสำหรับการซินเตอร์ (driving forces for sintering) และจะเกิดขึ้นควบคู่กับการลดพลังงานอิสระรวมของระบบ ซึ่งประกอบด้วย 3 ส่วน คือ ความโค้งของผิว ความดันจากภายนอก และปฏิกิริยาเคมี ดังแสดงในภาพ 9



พลังงานอิสระที่ผิว

ให้ความดัน

เกิดปฏิกิริยาเคมี

ของแข็งที่มีความหนาแน่นสูง

ภาพ 9 พลังงานขับเคลื่อนสำหรับการซินเตอร์ [40]

ความโค้งของผิวที่จะเป็นพลังงานขับเคลื่อนสำหรับการซินเตอร์เมื่อมีความเค้นจากภายนอก และมีปฏิกิริยาเคมีเกิดขึ้น พิจารณาผงปริมาณ 1 โมล ที่ประกอบด้วยอนุภาคทรงกลมที่มีรัศมี a และมีจำนวนอนุภาครวมเป็น

$$N = \frac{3M}{4\pi a^3 \rho} \tag{2.10}$$

$$N = \frac{3V_m}{4\pi a^3} \tag{2.11}$$

เมื่อ ρ คือ ความหนาแน่นของอนุภาค
 M คือ น้ำหนักโมเลกุล
 V_m คือ ปริมาตรโดยโมล
 a คือ รัศมีของอนุภาค
 และพื้นที่ผิวของอนุภาคในระบบ คือ

$$S_A = 4\pi a^2 N \quad (2.12)$$

รวมสมการ (2.11) และ (2.12) จะได้

$$S_A = \frac{3V_m}{a} \quad (2.13)$$

กำหนดให้ γ_s เป็นแรงตึงผิวของอนุภาค ดังนั้นพลังงานอิสระที่ผิวของอนุภาค คือ

$$E_s = \gamma_s \cdot S_A \quad (2.14)$$

รวมสมการ (2.13) และ (2.14) จะได้

$$E_s = \frac{3\gamma_s V_m}{a} \quad (2.15)$$

ค่า E_s จะบ่งบอกถึงการลดลงของพลังงานอิสระที่ผิวของระบบ ซึ่งพลังงานที่ผิวนี้เอง จะทำให้เกิดการเคลื่อนที่ในการซินเตอร์

ถ้าในระบบใดๆ ไม่มีปฏิกิริยาเคมีเกิดขึ้น ความดันที่ได้จากภายนอกจะเป็นตัวการสำคัญในการให้พลังงานขับเคลื่อนในการซินเตอร์ โดยความดัน จะให้แก่ระบบขณะที่มีการให้ความร้อนไปด้วยสำหรับอนุภาคผงปริมาณ 1 โมล จะให้งานที่เกิดจากความดันมีค่าประมาณ

$$W = p_a V_m \quad (2.16)$$

เมื่อ P_a คือ ความดันที่ให้ มีหน่วยเป็น MPa
 V_m คือ ปริมาตรโดยโมล

ในทางปฏิบัติความดันจะมีความสำคัญต่อพลังงานขับเคลื่อนในการซินเตอร์มากกว่าความโค้งของผิวมากปฏิกิริยาเคมีก็มีผลต่อพลังงานขับเคลื่อนในการซินเตอร์ ซึ่งพลังงานจากปฏิกิริยาเคมีนั้นจะมีค่าสูงกว่าพลังงานขับเคลื่อนที่เกิดจากความโค้งของผิวและความดันจากภายนอกมาก การเปลี่ยนแปลงของพลังงานอิสระที่เกิดขึ้นพร้อมกับปฏิกิริยาเคมี คือ

$$\Delta G_0 = -RT \ln K_{eq} \quad (2.17)$$

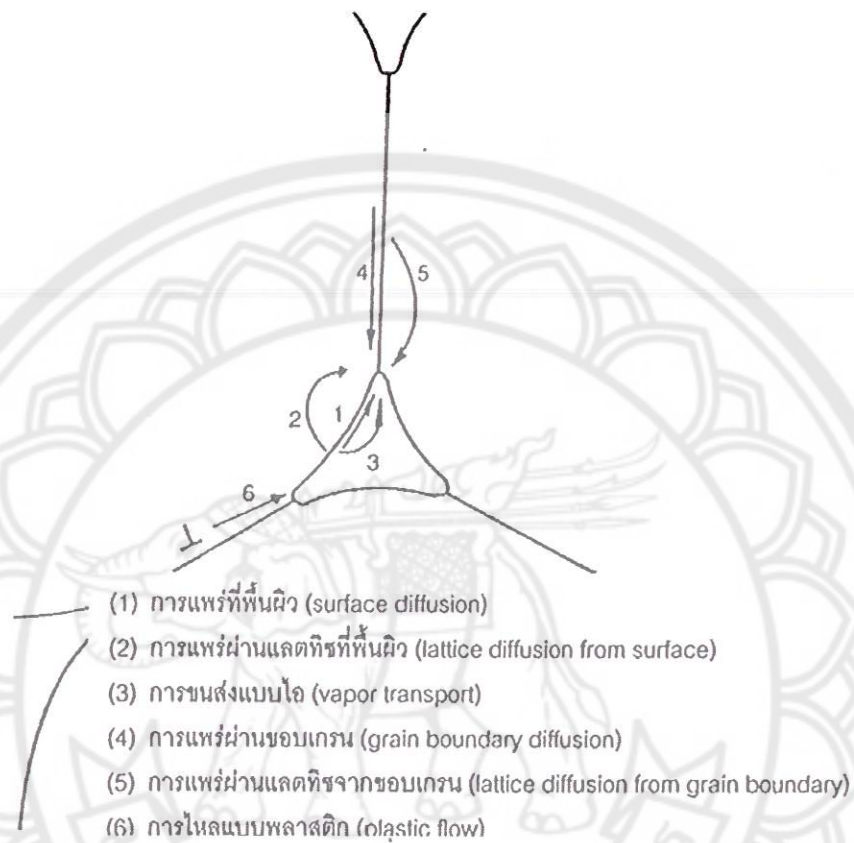
เมื่อ ΔG_0 คือ การเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระ
 R คือ ค่าคงที่ของแก๊ส ซึ่งมีค่าเท่ากับ 8.3 J/mol
 T คือ อุณหภูมิสัมบูรณ์ มีหน่วยเป็น K
 K_{eq} คือ ค่าคงที่สมดุลการเกิดปฏิกิริยา

ถึงแม้การเกิดปฏิกิริยาเคมีจะให้พลังงานขับเคลื่อนสูงมากแต่ค่าพลังงานที่ได้จะไม่ได้ถูกใช้โดยตรงในกระบวนการแน่นตัวของเซรามิกชั้นสูงเนื่องจากการควบคุมโครงสร้างทางจุลภาคทำได้ค่อนข้างยากเมื่อเกิดปฏิกิริยาเคมีขึ้น ดังนั้นพลังงานขับเคลื่อนที่กล่าวมานั้นทำให้เกิดการเคลื่อนที่ในการซินเตอร์แต่การซินเตอร์จะเกิดขึ้นจริงเมื่อมีการถ่ายโอนมวลสารจะเกิดขึ้นได้ด้วยกระบวนการแพร่

การถ่ายโอนมวลสารในวัสดุที่มีโครงสร้างผลึกเชิงซ้อนจะเกิดขึ้นในเส้นทางเฉพาะหนึ่งๆ และจะเป็นตัวกำหนดกลไกการซินเตอร์ การถ่ายโอนมวลสารนั้นจะเกิดขึ้นจากบริเวณที่มีศักย์ทางเคมีสูง หรือที่เรียกว่า แหล่งเริ่มต้นของมวลสาร ไปสู่บริเวณที่มีศักย์ทางเคมีต่ำ ที่เรียกว่า ปลายทางของมวลสาร ซึ่งกลไกการซินเตอร์มีทั้งสิ้น 6 กลไก ดังแสดงในภาพ 10

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

6. การไหลแบบพลาสติก (plastic flow)



ภาพ 10 กลไกที่มีผลต่อการชินเตอร์ของอนุภาคผลึก [28]

โดยกลไกทั้งหมดนี้จะทำให้เกิดการเติบโตของคอระหว่างอนุภาคซึ่งจะทำให้เกิดการเชื่อมต่อระหว่างอนุภาค และทำให้เกิดความแข็งแรงของระบบอนุภาคผง ในกระบวนการชินเตอร์จะมีเพียงบางกลไกเท่านั้นที่จะทำให้เกิดการหดตัว (shrink) และการแน่นตัว (densification) ของอนุภาค ดังแสดงในตาราง 1

ตาราง 1 กลไกการซินเตอร์

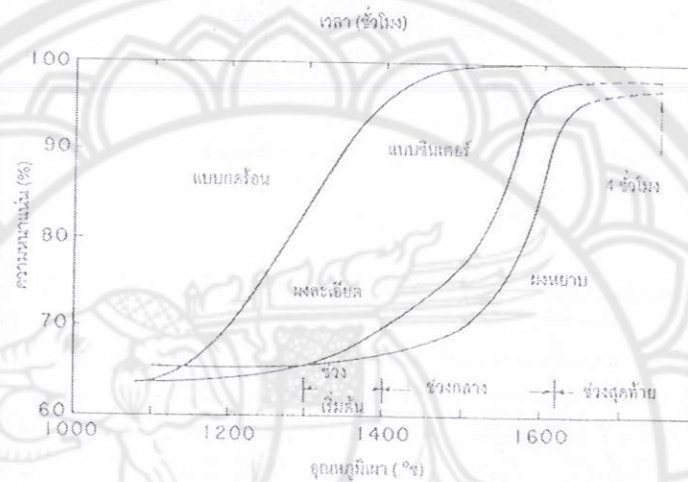
กลไก	แหล่ง เริ่มต้นของ มวลสาร	ปลายทาง ของมวลสาร	เกิดการ แน่นตัว	ไม่เกิดการ แน่นตัว
การแพร่ที่พื้นผิว	พื้นผิว	คอ		/
การแพร่ผ่านแลตทิส	พื้นผิว	คอ		/
การขนส่งแบบไอ	พื้นผิว	คอ		/
การแพร่ผ่านขอบเกรน	ขอบเกรน	คอ	/	
การแพร่ผ่านแลตทิสจากขอบเกรน	ขอบเกรน	คอ	/	
การไหลแบบพลาสติก	ไม่ระบุ	ไม่ระบุ	/	

การหดตัวของชิ้นงานเซรามิกขณะที่ทำการซินเตอร์ สามารถตรวจสอบได้จากการวัดขนาด หรือหาค่าความหนาแน่นของชิ้นงานขณะที่มีการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิ และเวลาในการเผา ดังเช่น ตัวอย่างของพฤติกรรมการณ์การซินเตอร์แบบสถานะของแข็ง (Solid - state sintering) ทั่วๆ ไป ที่แสดงดังภาพ 11 ซึ่งประกอบไปด้วย 3 ขั้นตอนหลักที่มีความคาบเกี่ยวต่อเนื่องกันอยู่คือ

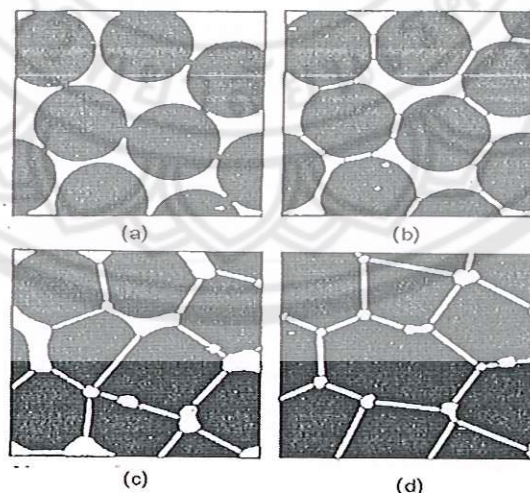
1. การซินเตอร์ช่วงเริ่มต้น (initial sintering) จะเกี่ยวข้องกับการจัดเรียงตัวกันใหม่อีกครั้งหนึ่งของอนุภาคผงภายในชิ้นงานและการเกิดพันธะที่แข็งแรง หรือคอ (neck) ขึ้นมาที่บริเวณจุดสัมผัสระหว่างอนุภาคผง ความหนาแน่นสัมพัทธ์ของชิ้นงานในช่วงนี้อาจจะเพิ่มขึ้นจาก 0.5 ไปถึง 0.6 ได้ ส่วนใหญ่ก็เนื่องมาจากการที่อนุภาคผงมีการแพคตัวกันมากยิ่งขึ้นนั่นเอง (ภาพ 12 (b))

2. การซินเตอร์ช่วงกลาง (intermediate sintering) เป็นช่วงที่ขนาดของคอเริ่มโตขึ้นและปริมาณของความพรุนในชิ้นงานจะเริ่มลดลงอย่างรวดเร็ว เนื่องจากอนุภาคเริ่มเข้ามาใกล้ชิดติดกันมากยิ่งขึ้น ทำให้ชิ้นงานเกิดการหดตัวอย่างชัดเจน เริ่มมีเกรนและขอบเกรนเกิดขึ้นพร้อมกับมีการเคลื่อนที่ของสิ่งเหล่านี้ ทำให้เกิดการเติบโตของเกรนบางเกรนขึ้น ขั้นตอนนี้จะดำเนินไปเรื่อยๆ อย่างต่อเนื่อง ในขณะที่ช่องว่างของรูพรุนจะเริ่มเกิดการเชื่อมต่อกัน (พวงรูพรุนเปิด) และจะสิ้นสุดพฤติกรรมนี้ในทันทีเมื่อรูพรุนเกิดการแยกตัวหลุดออกไปอยู่ต่างหาก (พวงรูพรุนปิด) การหดตัวของชิ้นงานจะเกิดขึ้นมากที่สุดในการซินเตอร์ช่วงกลางนี้ และอาจจะทำให้ความหนาแน่นสัมพัทธ์ของชิ้นงานมีค่าสูงถึงประมาณ 0.9 ได้ (ภาพ 12 (c))

3. การซินเตอร์ช่วงสุดท้าย (final stage sintering) เป็นช่วงที่รูพรุนในชิ้นงานเริ่มปิดตัวเองลงและค่อยๆ ถูกกำจัดให้หมดไปจากชิ้นงานอย่างช้าๆ โดยอาศัยกลไกการแพร่ของอากาศจากรูพรุนออกมาตามแนวของขอบเกรน แล้วหลุดออกไปจากผิวของชิ้นงาน ซึ่งจะทำให้ชิ้นงานเกิดการแน่นตัวเพิ่มขึ้นจากเดิมอีกเพียงเล็กน้อย ขนาดของเกรนจะเพิ่มขึ้นในการซินเตอร์ช่วงสุดท้ายนี้ (ภาพ 12 (d))



ภาพ 11 แสดงพฤติกรรมการซินเตอร์แบบสถานะของแข็งต่างๆ ไปในรูปของความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกับอุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในการเผา



ภาพ 12 แสดงพัฒนาการของโครงสร้างจุลภาคที่เกิดจากการซินเตอร์แบบสถานะของแข็ง (a) อนุภาคผงยึดกันอยู่แบบหลวมๆ หลังการอัดขึ้นรูป (b) การซินเตอร์ช่วงเริ่มต้น (c) การซินเตอร์ช่วงกลาง และ (d) การซินเตอร์ช่วงสุดท้าย

๖
TP
๗3
0๒15
2558



สำนักหอสมุด
-1 ก.พ. 2559

2. การซินเตอร์แบบมีเฟสของเหลว

16916508

การซินเตอร์แบบมีเฟสของเหลว (liquid phase sintering) เป็นกระบวนการเผาซินเตอร์ที่มีองค์ประกอบหนึ่งของวัสดุเกิดการหลอมเหลวขึ้นจนกลายเป็นของเหลวในระหว่างที่มีการซินเตอร์ ซึ่งเป็นกระบวนการอันหนึ่งที่ยอมรับใช้ในการผลิตเซรามิก ด้วยการใช้อุณหภูมิเผาซินเตอร์ที่ต่ำลง เนื่องจากโดยปกติแล้ววัสดุพวกเซรามิกส่วนใหญ่จะมีจุดหลอมเหลวที่สูงมาก บางชนิดอาจสูงถึงประมาณ 3000 องศาเซลเซียส ทำให้ต้องมีการใช้พลังงานที่สูงมากในการเผาซินเตอร์ผลิตภัณฑ์เหล่านี้และมีเตาไฟอยู่ไม่กี่ประเภทที่สามารถใช้งานภายใต้เงื่อนไขได้นอกจากนี้ยังเป็นการเสี่ยงต่อการเกิดปัญหาเรื่องปฏิกิริยาระหว่างสารในภาชนะที่หลอมตัวกับภาชนะเองได้ง่ายอีกด้วย ดังนั้นจึงมีการพัฒนาเทคนิคการผลิตเซรามิกเหล่านี้ที่อุณหภูมิต่ำลง ด้วยการใส่สารช่วยหลอมหรือฟลักซ์ (fluxes) ซึ่งเป็นอนุภาคผงที่เติมลงไปเพื่อทำหน้าที่ช่วยให้ชิ้นงานเกิดการหลอมเหลวที่ต่ำกว่าสารองค์ประกอบหลักของผลิตภัณฑ์มาก จึงเกิดเป็นเฟสที่เป็นของเหลวให้เคลื่อนย้ายที่ในระหว่างการซินเตอร์ได้รวดเร็วยิ่งขึ้น

กระบวนการซินเตอร์แบบมีเฟสของเหลวมีอยู่สองระบบคือ

1. ระบบที่ไม่เป็นเนื้อเดียวกัน เมื่อชิ้นงานได้รับความร้อนจนกระทั่งถึงอุณหภูมิของการซินเตอร์ จะมีเฟสที่เป็นของเหลวเกิดขึ้นและคงสภาพอยู่ตลอดช่วงของการซินเตอร์ และเมื่อชิ้นงานเริ่มเย็นตัวลงเฟสที่เป็นของเหลวนี้จะเกิดการแข็งตัวแยกเฟสอยู่ในชิ้นงาน
2. ระบบที่มีความเป็นเนื้อเดียวกันเมื่อชิ้นงานได้รับความร้อนจนกระทั่งถึงอุณหภูมิของการซินเตอร์ จะมีเฟสที่เป็นของเหลวเกิดขึ้นแล้วค่อยๆ หายไปช้าๆ ด้วยการละลายลงไปอยู่ในเมทริกซ์ของชิ้นงาน

กระบวนการซินเตอร์ที่มีเฟสของเหลวประกอบด้วย 4 ระยะหลักดังนี้

1. ระยะที่อนุภาคมีการจัดเรียงตัวกันใหม่ (particle rearrangement stage) หลังจากที่มีการหลอมเหลวเกิดขึ้นอนุภาคของแข็งจะถูกแรงดันรูเล็กจากของเหลวดึงเข้าหากัน ทำให้ชิ้นงานเกิดการหดตัวอย่างรวดเร็ว และมีการกำจัดรูพรุนออกไปจากชิ้นงาน
2. ระยะที่อนุภาคมีการแยกออกจากกันแล้วเกิดการตกตะกอนซ้ำ (dissolution reprecipitation stage) มีหลายกรณีที่อนุภาคของแข็งสามารถละลายในเฟสที่เป็นของเหลวได้ในระดับหนึ่ง ซึ่งความโค้งของอนุภาคของแข็งและความดัน ณ จุดสัมผัสระหว่างอนุภาคของแข็งจะช่วยทำให้เกิดมีการแยกออกจากกันของอนุภาคได้ เมื่อเกิดการละลายขึ้น ตัวถูกละลายจะแพร่เข้าสู่จุดที่มีความโค้งตรงกันข้ามภายในโครงสร้างจุลภาค และเกิดการตกตะกอนจนทำให้เกรนบริเวณดังกล่าวมีขนาดโตขึ้น ซึ่งตัวที่ตกตะกอนอาจจะไม่ได้เป็นตัวเดียวกันกับอนุภาคของแข็งเริ่มต้นก็ได้ แต่อาจจะเป็นตัวใหม่ที่องค์ประกอบของทั้งที่ได้จากเฟสที่เป็นของแข็งและที่เป็น

ของเหลวอยู่ร่วมกัน ซึ่งการตกตะกอนในลักษณะดังกล่าวนี้จะทำให้ปริมาณเฟสของเหลวที่เกิดขึ้นในระบบลดลงขณะที่มีการตกตะกอน

3. ระยะที่ของเหลวมีการสมานลักษณะ (liquid assimilation) ในบางกรณีของเหลวจะเข้าไปปะปนอยู่ร่วมกับเฟสที่เป็นของแข็งได้โดยตรงด้วยการเกิดปฏิกิริยาทางเคมี หรืออาจจะเข้าไปแทรกอยู่ด้วยแรงกล จนทำให้เกิดการเป็นของแข็งที่อยู่ในรูปของสารละลายของแข็งที่เกิดจากการดูดซับของเหลว หรือเกิดเฟสใหม่ที่ตกผลึกมาจากสารที่เกิดการหลอม

4. ระยะที่มีการเติบโตของเกรนในสถานะของแข็ง (solid state grain growth stage) เมื่อของเหลวถูกรีดออกมาจากอนุภาคที่อัดกันแน่น หรือมีการแพร่ซึมเข้าไปอยู่ภายในของแข็ง จะทำให้เกิดมีขอบเกรนปรากฏขึ้นมา ซึ่งถ้าหากระบบยังมีการขึ้นเตอร้อยู่ก็จะมีพฤติกรรมการเติบโตของเกรนเป็นขั้นตอนหลักที่คอยควบคุมพฤติกรรมของการขึ้นเตอรต่อไป [37]

การหาความหนาแน่น (Density)

ความหนาแน่น หมายถึง ค่ามวลต่อปริมาตรของวัสดุ ณ อุณหภูมิหนึ่งๆ หน่วยของค่าความหนาแน่นสามารถเป็นกรัมต่อมิลลิเมตร, กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร, ปอนด์ต่อลูกบาศก์ฟุต, กิโลกรัมต่อลูกบาศก์เมตร เป็นต้น สำหรับส่วนที่จะได้กล่าวถึงต่อไปนี้จะใช้หน่วยของกรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร ซึ่งมีความสำคัญทางด้านเซรามิกอย่างยิ่งคือ การอาศัยค่าความหนาแน่นเป็นตัวชี้วัดถึงประสิทธิภาพในการอัดแน่นตัวของวัสดุในระหว่างขั้นตอนการขึ้นรูป ซึ่งสูตรที่ใช้ในการคำนวณนั้นยังสามารถนำไปสู่การหาค่าความพรุนของวัสดุได้อีกด้วย [37]

การหาค่าความหนาแน่นของชิ้นงานนั้นอาศัยหลักการของอาร์คิมิดีสที่กล่าวไว้ว่า "เมื่อจุ่มของแข็งลงในของเหลวจะมีแรงพยุงเกิดขึ้นบนของแข็งนั้น โดยแรงพยุงที่เกิดขึ้นจะมีค่าเท่ากับน้ำหนักของของเหลวที่ถูกแทนที่ด้วยปริมาตรของของแข็ง" วิธีการนี้ทำได้โดยการหาค่ามวลของวัตถุในอากาศและขณะที่จุ่มอยู่ในน้ำ

$$\rho = \frac{W_a}{W_a - W_f} \cdot \rho_f \quad (2.18)$$

- เมื่อ ρ คือ ค่าความหนาแน่นของชิ้นงาน มีหน่วยเป็นกรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร
 ρ_f คือ ค่าความหนาแน่นของของเหลว มีหน่วยเป็นกรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร
 W_a คือ น้ำหนักแห้งของชิ้นงาน มีหน่วยเป็นกรัม
 W_f คือ น้ำหนักของชิ้นงานในของเหลว มีหน่วยเป็นกรัม

ส่วนการหาความหนาแน่นของของเหลวในกรณีที่ทราบปริมาตรที่แน่นอนของของแข็งลงไป สามารถหาได้จาก

$$\rho_{fl} = G/V \quad (2.19)$$

โดยที่ G คือ แรงพุงที่เกิดขึ้นกับของแข็ง (หน่วยเป็นกรัม) หาได้จากน้ำหนักของชิ้นงาน ในอวกาศลดด้วยน้ำหนักของชิ้นงานในของเหลว

V คือ ปริมาตรของของแข็งที่จุ่มลงในของเหลว มีหน่วยเป็นลูกบาศก์เซนติเมตร สำหรับการหาความหนาแน่นสัมพัทธ์ (Relative density: ρ_r) นั้น [23] สามารถคำนวณหาได้ตามสมการที่ (2.18)

$$\rho_r (\%) = \left(\frac{\rho_b}{\rho_{lh}} \right) \times 100 \quad (2.20)$$

เมื่อ ρ_r คือ ค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ มีหน่วยเป็นเปอร์เซ็นต์
 ρ_b คือ ค่าความหนาแน่นของชิ้นงานมีหน่วยเป็นกรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร
 ρ_{lh} คือ ค่าความหนาแน่นในทฤษฎีของสาร มีหน่วยเป็นกรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร

ค่าความหดตัว (Shrinkage) ของสารตัวอย่าง

ค่าความหดตัวในแนวเชิงเส้น ตามแนวเส้นผ่านศูนย์กลางชิ้นงานหลังจากการเผาซินเตอร์โดยการให้สมการที่ (2.20) [37]

$$A = \frac{\Phi_i - \Phi_f}{\Phi_i} \times 100\% \quad (2.21)$$

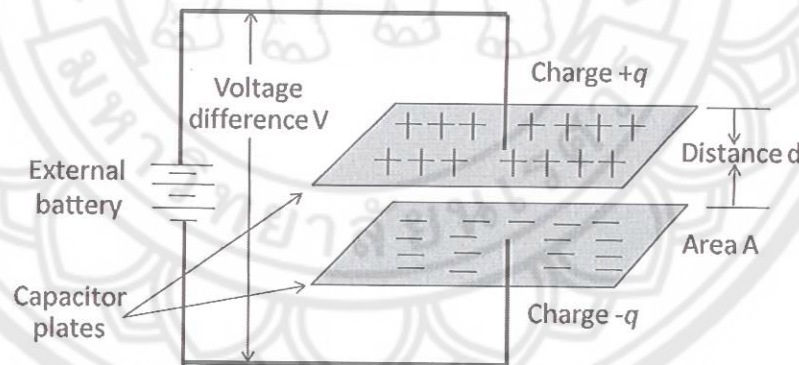
เมื่อ A คือ ค่าความหดตัวตามแนวเส้นผ่านศูนย์กลาง
 Φ_i คือ ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยก่อนการเผาซินเตอร์
 Φ_f คือ ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยหลังการเผาซินเตอร์

สมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก (Electric Properties)

วัสดุเซรามิกได้ถูกนำมาประยุกต์ใช้ในงานวิศวกรรมทางไฟฟ้า [41] และอิเล็กทรอนิกส์เป็นจำนวนมาก กล่าวคือ มีวัสดุเซรามิกหลายชนิดที่ถูกใช้เป็นฉนวนไฟฟ้าที่ความต่างศักย์ทางไฟฟ้าทั้งต่ำและสูง และยังได้นำมาใช้เป็นตัวเก็บประจุไฟฟ้า (capacitors) ชนิดต่างๆ ที่มีขนาดเล็ก นอกจากนี้เซรามิกบางชนิดยังมีสมบัติพิเศษที่สามารถเปลี่ยนสัญญาณแรงดันทางกลไปเป็นสัญญาณทางไฟฟ้า หรือในทางกลับกันก็สามารถเปลี่ยนสัญญาณทางไฟฟ้าเป็นสัญญาณแรงดันทางกลได้เช่นกัน ซึ่งวัสดุเซรามิกที่มีสมบัติเช่นนี้จะถูกเรียกว่าวัสดุพิโซอิเล็กทริก

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

1. ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (dielectric constant) เราลองพิจารณาตัวเก็บประจุชนิดแผ่นขนาน (parallel – plate capacitor) ที่ประกอบด้วยแผ่นโลหะที่มีพื้นที่ A และแยกห่างกันเป็นระยะ d ดังแสดงในภาพ 13



ภาพ 13 ตัวเก็บประจุชนิดแผ่นขนาน (Parallel-plate Capacitor) แบบธรรมดา [41]

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

$$q = cv \text{ หรือ } q = \frac{c}{v} \quad (2.22)$$

เมื่อ c เป็นค่าคงที่ซึ่งถูกเรียกว่าความจุ (Capacitance) ของตัวเก็บประจุ หน่วยในระบบ SI ของความจุคือ coulomb/volt (CV) หรือ farad (F) ดังนั้น $1 \text{ farad} = 1 \text{ coulomb/volt}$ เนื่องจากหน่วยของความจุจะมีค่าน้อยมาก เพราะฉะนั้นจึงมักจะใช้เป็น picofarad ($1 \text{ pF} = 10^{-12} \text{ F}$) หรือ microfarad ($1 \mu\text{F} = 10^{-6} \text{ F}$)

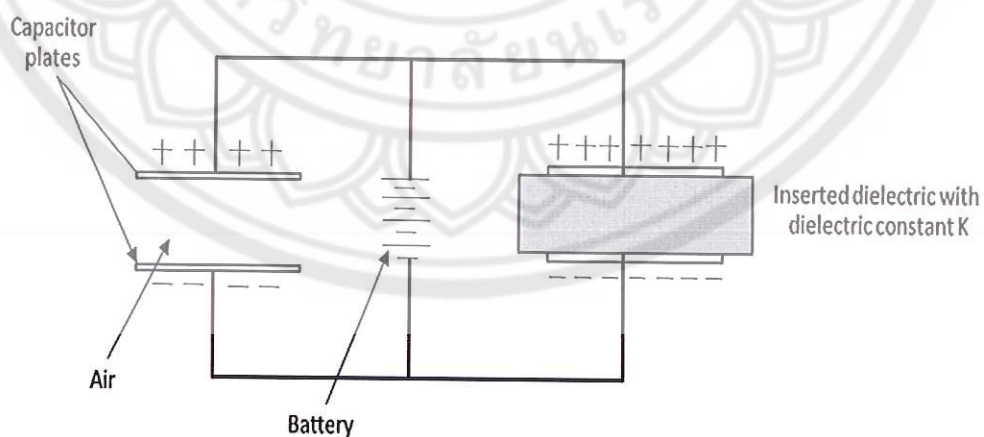
ค่าความจุของตัวเก็บประจุเป็นค่าวัดความสามารถในการเก็บประจุไฟฟ้า กล่าวคือ ถ้าค่าความจุมีค่าสูงประจุที่ถูกเก็บไว้ในแผ่นโลหะก็จะมากด้วย ค่าความจุ c จะสัมพันธ์กับพื้นที่ของแผ่นโลหะและระยะห่างระหว่างแผ่นโลหะดังนี้

$$c = \frac{\epsilon_0 A}{d} \quad (2.23)$$

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

ถ้าช่องว่างระหว่างแผ่นโลหะถูกโลหะถูกใส่ด้วยวัสดุไดอิเล็กทริก (ดังแสดงในภาพ 14) ค่าความจุของตัวเก็บประจุจะมีค่าเพิ่มขึ้นด้วยตัวคูณ ϵ_r ซึ่งเรียกว่า ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (dielectric constant) ของวัสดุไดอิเล็กทริกดังนี้

$$c = \frac{\epsilon_r \epsilon_0 A}{d} \quad (2.24)$$



ภาพ 14 ตัวเก็บประจุชนิดแผ่นขนาน (Parallel-plate Capacitor) 2 ตัว ที่ถูกให้ความต่างศักย์เหมือนกัน [41]

พลังงานที่ถูกเก็บสะสมในตัวเก็บประจุในปริมาตรที่กำหนดที่ค่าความต่างศักย์ค่าหนึ่ง จะเพิ่มขึ้นโดยค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเมื่อมีวัสดุไดอิเล็กทริกอยู่ และถ้าใช้วัสดุที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูง จะสามารถผลิตตัวเก็บประจุที่มีขนาดเล็กลงได้

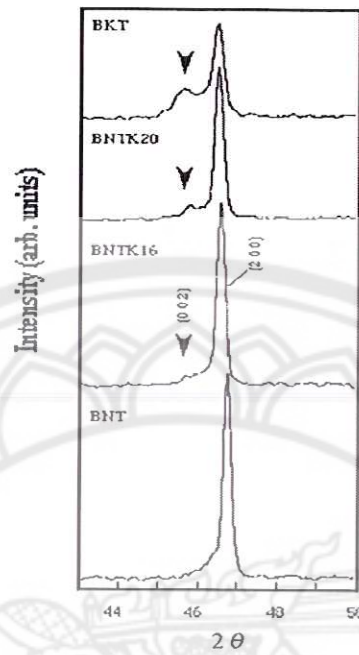
2. ค่าความแข็งแรงต่อการพังทลายของไดอิเล็กทริก (dielectric breakdown strength) เป็นปริมาณที่บอกถึงความสามารถของวัสดุในการที่จะเก็บพลังงานไว้ได้ที่ความต่างศักย์สูงๆ ซึ่งถูกนิยามไว้เป็น volt ต่อหน่วยความยาว หรือกล่าวอีกนัยหนึ่งได้ว่า คือค่าที่บอกปริมาณ สนามไฟฟ้าสูงสุดที่วัสดุยังคงรักษาความเป็นฉนวนไว้ได้

โดยทั่วไป ค่าความแข็งแรงของไดอิเล็กทริก จะมีหน่วยเป็น V/mil (1 mil = 0.001 นิ้ว) หรือ kV/mm ถ้าวัสดุไดอิเล็กทริกถูกป้อนด้วยความศักย์ที่สูงๆ มากอาจทำให้ความเข้มของอิเล็กตรอนหรือไอออน ที่จะพยายามไหลผ่านวัสดุไดอิเล็กทริกมีค่าเกินกว่า ค่าความแข็งแรงของไดอิเล็กทริก และถ้ามีค่าเกินกว่าค่าความแข็งแรงของไดอิเล็กทริกวัสดุไดอิเล็กทริก จะถูกทำลายและทำให้เกิดการไหลของกระแสไฟฟ้าขึ้น

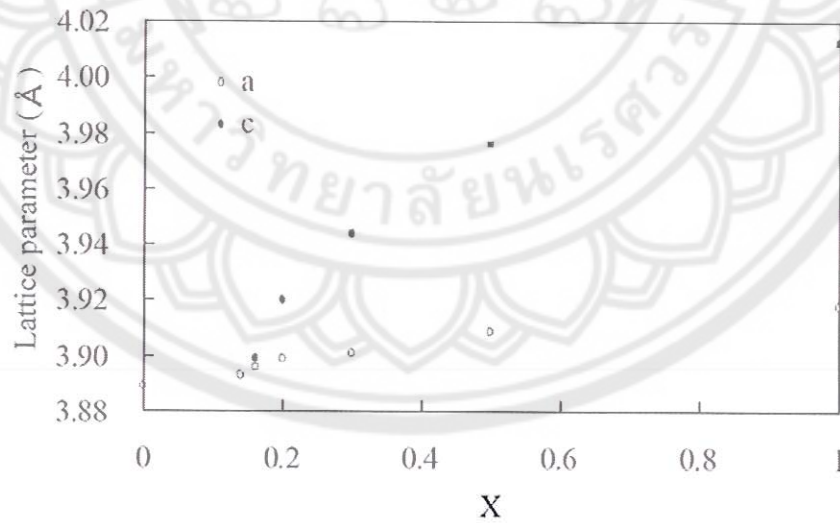
3. ค่าการสูญเสีย (loss factor) โดยปกติถ้าความต่างศักย์ที่ใช้ในการรักษาประจุในตัวเก็บประจุมีรูปร่างสัญญาณเป็นลักษณะรูปไซน์ (sinusoidal) เช่น ความต่างศักย์จากกระแสไฟฟ้าสลับ กระแสไฟฟ้าจะอยู่นำหน้าความต่างศักย์ 90° เสมอ เมื่อไม่มีการสูญเสียพลังงานระหว่างแผ่นโลหะ แต่โดยความเป็นจริงแล้ว กระแสไฟฟ้าจะนำหน้าความต่างศักย์ $90^\circ - \delta$ ซึ่ง δ คือ dielectric loss angle และผลคูณของ $\epsilon_r \tan \delta$ คือ ปัจจัยที่ทำให้เกิดการสูญเสีย ซึ่งเป็นค่าปริมาณที่บอกถึง พลังงานที่สูญเสียไปในรูปแบบพลังงานความร้อนของตัวเก็บประจุในวงจรกระแสไฟสลับ

งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

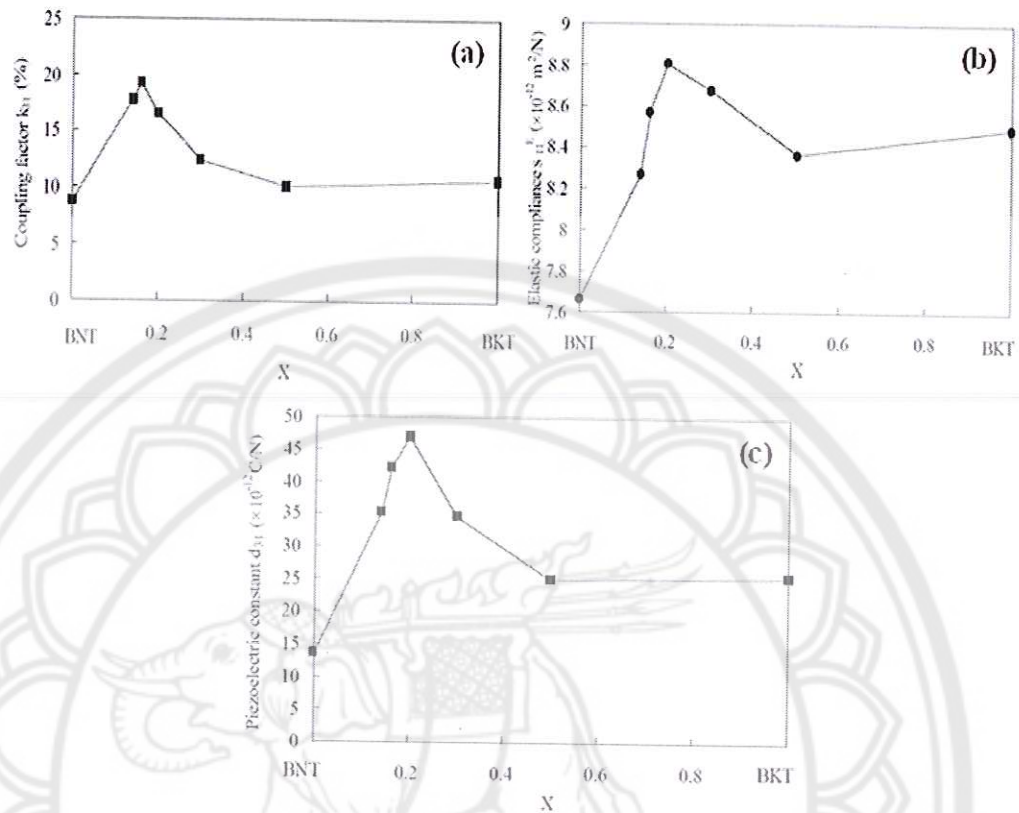
Atsushi Sasaki, et al. [7] เตรียมเซรามิกบิสมาทโซเดียมโพแทสเซียมไททาเนต ($\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)_{0.5}\text{TiO}_3$; BNKT ที่ $x = 0, 0.14, 0.16, 0.20, 0.30, 0.50, 1.00$ ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง โดยเผาแคลไซต์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส และเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1100-1200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบว่าเกิดเฟสร่วมระหว่างรอมโบอีตรอลกับเทตระโกนอลขึ้น ในช่วงที่ $x = 0.16-0.20$ ดังแสดงในภาพ 15 ค่าแลตทิซพารามิเตอร์ a และ c มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อ x เพิ่มขึ้นดังแสดงในภาพ 16 ส่วนค่าสัมประสิทธิ์เชิงกล (k_3) สภาพความยืดหยุ่น (S_{31}^E) และค่าคงที่พีโซอิเล็กทริก (d_{31}) มีค่าสูงสุดที่ $x=0.2$ ซึ่งเป็นบริเวณที่เกิดเฟสร่วม ดังแสดงในภาพ 17



ภาพ 15 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของ $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$, BNKT16, BNKT20 และ BKT ที่มุม 2θ ระหว่าง 44-50 องศา [7]

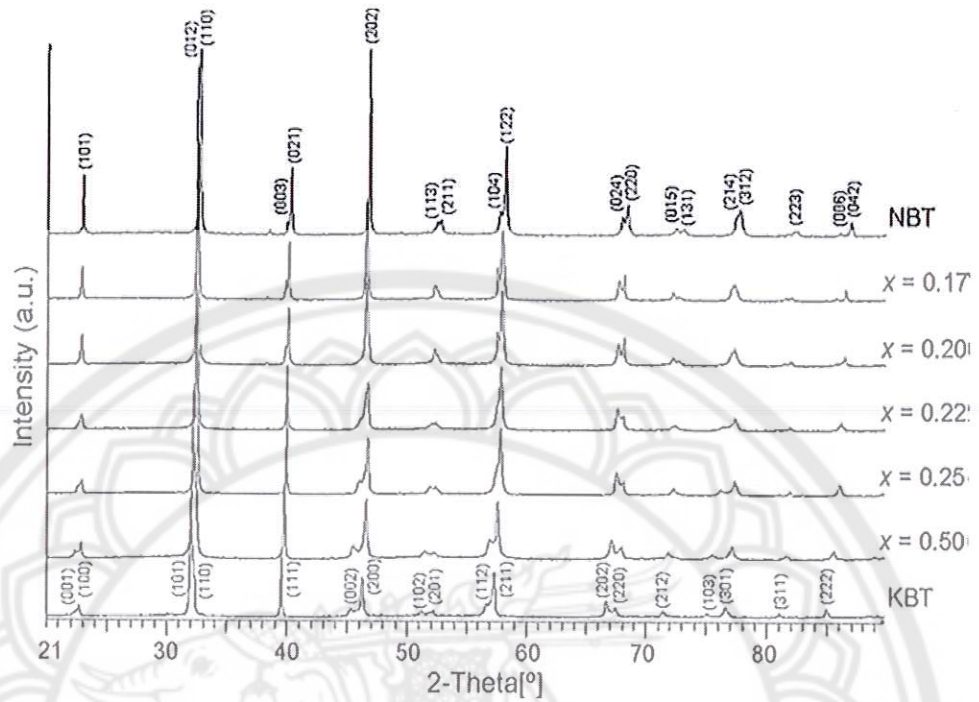


ภาพ 16 แลตทิซพารามิเตอร์ของเซรามิกบิสมาทโซเดียมโพแทสเซียมไททานเตต [7]

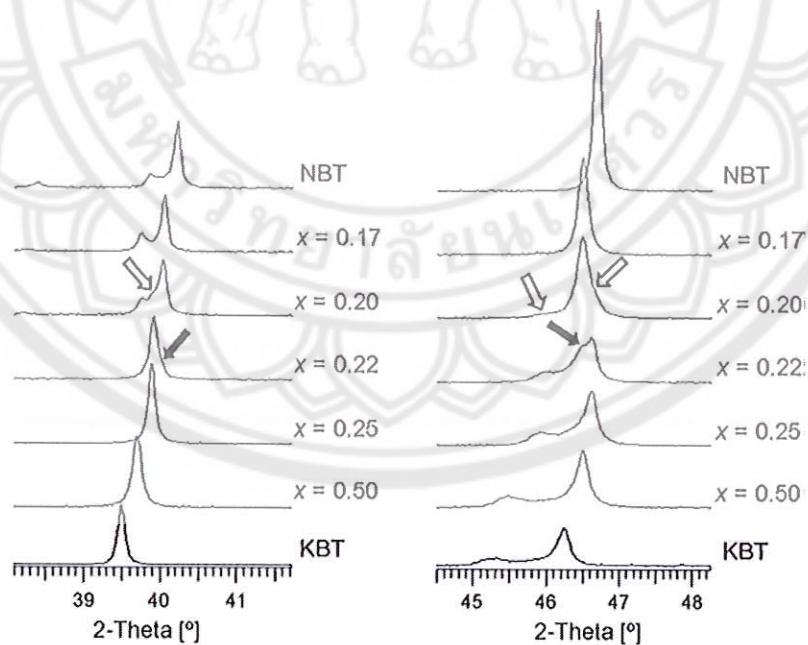


ภาพ 17 (a) ค่าสัมประสิทธิ์เชิงกล (k_{31}) (b) สภาพความยืดหยุ่น (s_{11}^E) (c) ค่าคงที่พิโซอิเล็กทริก (d_{31}) ของเซรามิก $(\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)_{0.5})\text{TiO}_3$ [7]

M. Otonicar, et al. [38] เตรียมเซรามิกบิสมาทโซเดียมโพแทสเซียมไททานเตต $(1-x)\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$; BNKT โดยที่ $x = 0, 0.1, 0.15, 0.17, 0.20, 0.22, 0.25, 0.30, 0.50, 1.00$ ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง โดยเผาแคลไซน์สองครั้งซึ่งครั้งแรกเผาที่อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 ชั่วโมง ครั้งที่สองเผาที่อุณหภูมิ 850 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 ชั่วโมง และเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1030-1200 องศาเซลเซียส พบว่าบริเวณรอยต่อระหว่างเฟสรวมโบฮีตรอลกับเทอร์โกนอล เกิดขึ้นที่ช่วง $x = 0.17-0.25$ ขณะที่โครงสร้างแบบรวมโบฮีตรอลเกิดขึ้นที่ $x = 0-0.17$ และโครงสร้างแบบเทอร์โกนอลเกิดขึ้นที่ $x = 0.25-1$ ดังแสดงในภาพ 18 และ 19

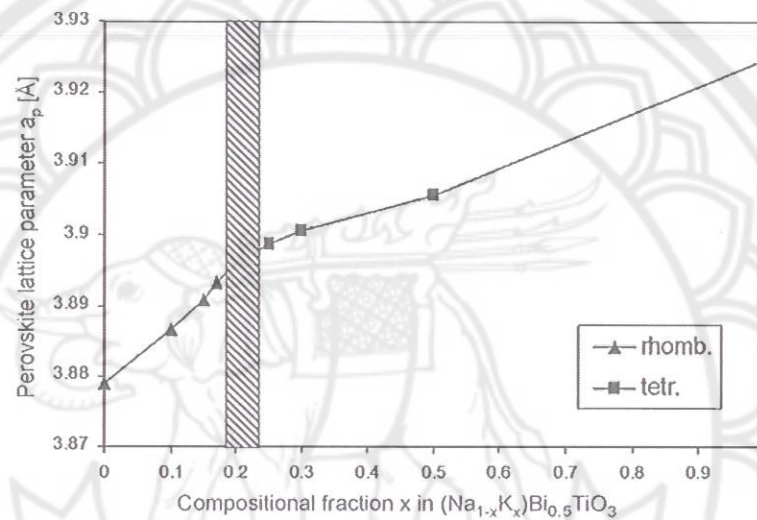


ภาพ 18 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของตัวอย่าง BNKT ซึ่ง x อยู่ระหว่าง 0 ถึง 1 [38]

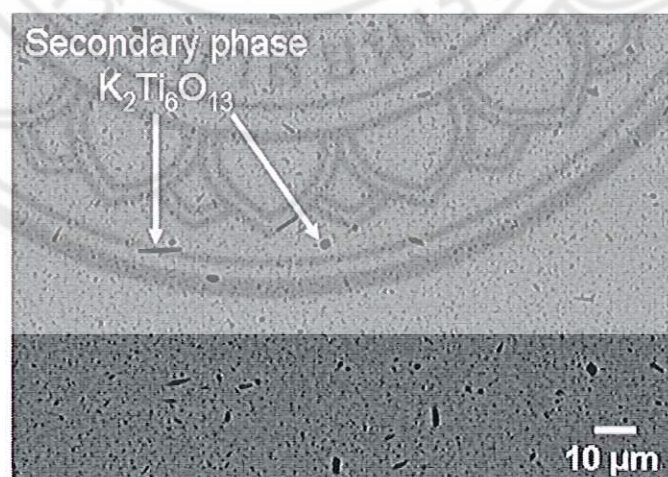


ภาพ 19 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของตัวอย่าง BNKT ที่ปริมาณของ x ต่างๆ โดยขยายที่มุม 2θ ประมาณ 40 องศาและ 46 องศา [38]

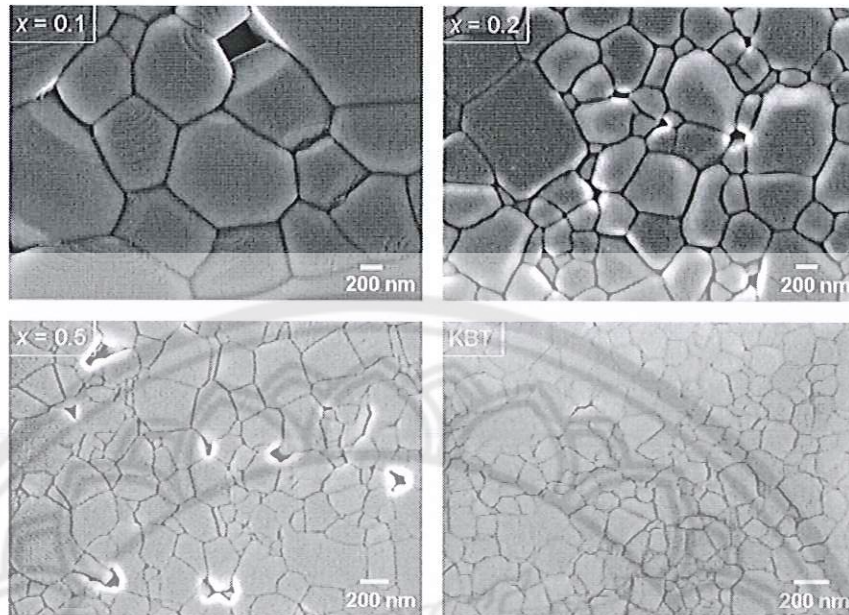
ค่าแลตทิซพารามิเตอร์ a มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณของ x มีค่าเพิ่มขึ้นดังแสดงในภาพ 20 และพบเฟสแปลกปลอมของ $K_2Ti_6O_{13}$ เกิดขึ้น ซึ่งสังเกตได้จากภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ดังแสดงในภาพ 21 ส่วนขนาดเกรนมีค่าลดลงเมื่อปริมาณของ x เพิ่มขึ้นซึ่งมีค่าอยู่ระหว่าง 0.13-7.8 ไมโครเมตร ดังแสดงในภาพ 22 และที่ $x=0.20$ ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ค่าโพลาไรเซชัน และค่าพิโซอิเล็กทริกมีค่าสูงสุด ซึ่งมีค่าเท่ากับ 1140 40 $\mu C/cm^2$ และ 134 pC/N ตามลำดับ ดังแสดงในภาพ 23 และตาราง 2



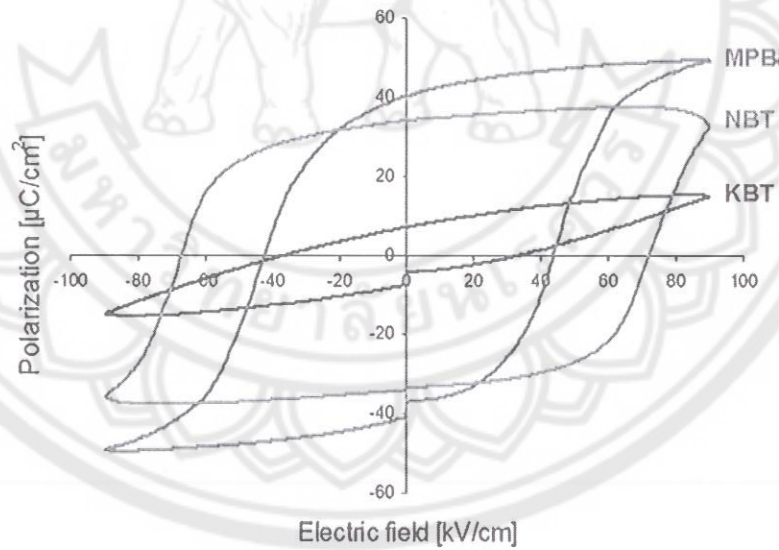
ภาพ 20 แลตทิซพารามิเตอร์ a ของ $(Na_{1-x}K_x)Bi_{0.5}TiO_3$ ที่ x ต่างๆ [38]



ภาพ 21 พื้นผิวขัดของตัวอย่าง 80NBT-20KBT ที่แสดงเฟสแปลกปลอมของ $K_2Ti_6O_{13}$ [38]



ภาพ 22 พื้นผิวของเซรามิก $(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ โดยที่ $x = 0.1, 0.2, 0.5$ และ 1.0 [38]

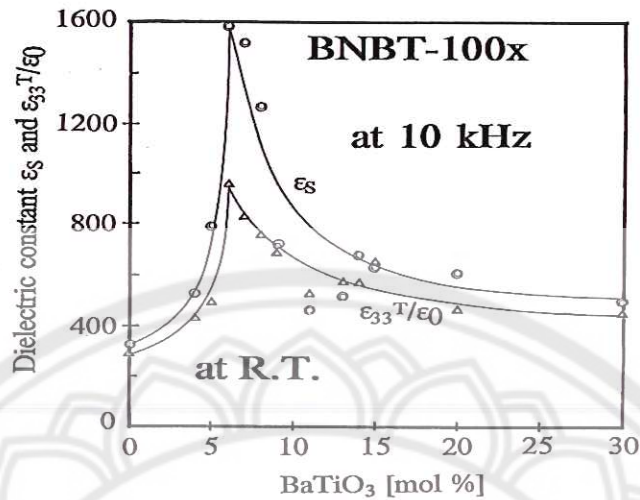


ภาพ 23 วงรอบฮิสเทอรีซิสระหว่างค่าโพลาไรเซชันกับสนามไฟฟ้าในตัวอย่างของ $(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ โดยที่ $x = 0.0, 0.2$ และ 1.0 [38]

ตาราง 2 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก(ϵ_r) ค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก ($\tan\delta$) โพลาริเซชัน (P_r) สนามไฟฟ้าลบล้าง (E_c) และค่าคงที่พีโซอิเล็กทริก (d_{33}) ของเซรามิก $(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ [38]

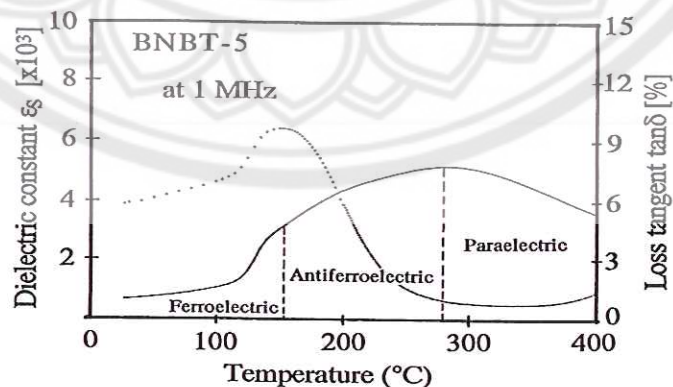
x	ϵ_r	$\tan \delta$	P_r [$\mu\text{C}/\text{cm}^2$]	E_c [kV/cm]	d_{33} [pC/N]
0.00	536	0.0490	34	72	68
0.10	555	0.0504	40	56	102
0.15	695	0.0537	40	48	108
0.17	725	0.0554	40	46	112
0.20	1140	0.0765	40	44	134
0.22	1015	0.0757	35	35	126
0.25	965	0.0755	28	36	107
0.30	805	0.0727	24	37	100
0.50	640	0.0541	20	44	90
1.00	530	0.0720	7	33	24

T. Takenaka [6] เตรียมเซรามิกบิสมาทโซเดียมไททานต-แบเรียมไททานต $[(1-x)(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3; \text{BNT-BT}]$ โดยที่ $0 \leq x \leq 0.3$ ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง โดยเผาแคลไซต์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส และเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบว่า เซรามิกมีความหนาแน่นประมาณร้อยละ 90 และบริเวณรอยต่อเฟสระหว่างรอมโบอีดรอลกับเทตระโกนอล เกิดขึ้นที่ $x = 0.06-0.07$ ซึ่งปริมาณของ x ในช่วงนี้จะแสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสุด และตัวอย่างที่โพลจะมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกลดลงเมื่อเปรียบเทียบกับตัวอย่างที่ไม่ได้โพล ดังแสดงในภาพ 24

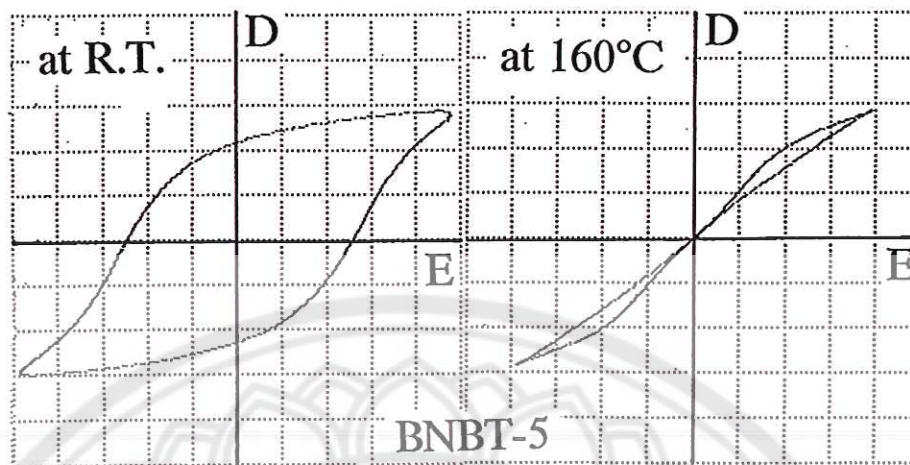


ภาพ 24 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของเซรามิก BNBT ที่โพล (ϵ_{33}^T) และไม่โพล (ϵ_s) [6]

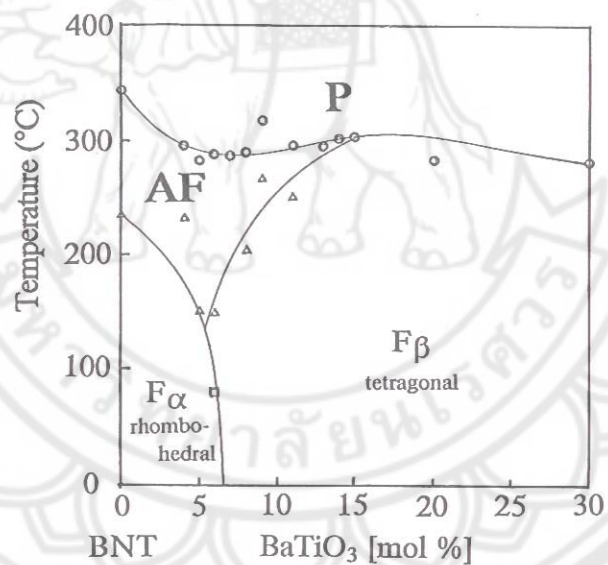
เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นเซรามิก BNBT-5 ($x = 0.05$) จะมีการเปลี่ยนเฟสจากเฟอร์โรอิเล็กทริกไปเป็นแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกที่อุณหภูมิประมาณ 160 องศาเซลเซียส และจากแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกไปเป็นพาราอิเล็กทริกที่อุณหภูมิประมาณ 285 องศาเซลเซียส ดังแสดงในภาพ 25 ซึ่งสัมพันธ์กับผลของวงรอบฮิสเทอรีซิส ดังแสดงในภาพ 26 นอกจากนี้ยังพบว่าปริมาณของ x และอุณหภูมิเป็นปัจจัยที่สำคัญต่อการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างเฟส ดังแสดงในภาพ 27 และตัวอย่าง BNBT-6 ($x = 0.06$) มีค่าคงที่พิโซอิเล็กทริกสูงสุดเท่ากับ 125 pC/N สัมประสิทธิ์เชิงกลเท่ากับ 55 และอุณหภูมิคูรีอยู่ที่ประมาณ 288 องศาเซลเซียส



ภาพ 25 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกของเซรามิก BNBT-5 [6]

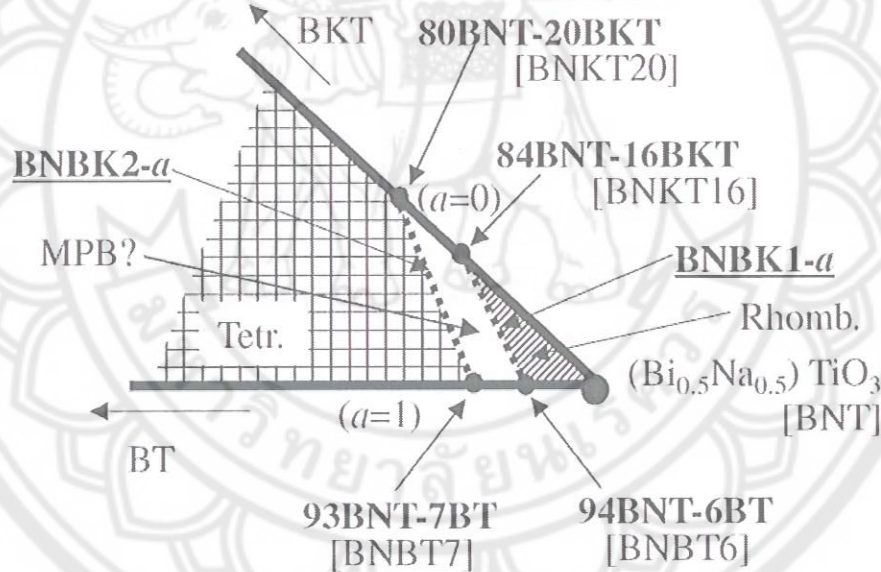


ภาพ 26 วงรอบฮิสเทอรีซิสของเซรามิก BNBT-5 (a) ที่อุณหภูมิห้อง
(b) ที่อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส [6]

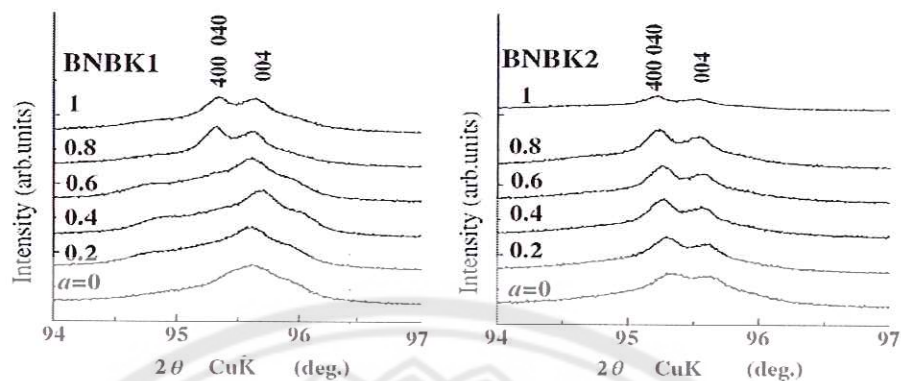


ภาพ 27 ความสัมพันธ์ของปริมาณ $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ และ BaTiO_3 ในระบบ $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$ โดยที่ F_α คือ เฟสเฟอร์โรอิเล็กทริกที่มีโครงสร้างแบบรอมโบฮีดรอล F_β คือ เฟสเฟอร์โรอิเล็กทริกที่มีโครงสร้างแบบเททระโกนอล AF คือ เฟสแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกที่มีโครงสร้างแบบรอมโบฮีดรอล P คือ เฟสปาราอิเล็กทริก [6]

เพื่อที่จะปรับปรุงสมบัติพีโซอิเล็กทริกของเซรามิกที่มี BNT เป็นส่วนประกอบหลัก ได้มีหลายงานวิจัยได้ศึกษาและรวมระบบของ $(1-x)\text{BNT}-x\text{BKT}$ และ $(1-y)\text{BNT}-y\text{BT}$ เข้าด้วยกันให้เป็นระบบของ BNT- BKT- BT ซึ่ง Hajime Nagata, et al. [12] เตรียมเซรามิก $a(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3 - b\text{BaTiO}_3 - c(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3$ [BNBK(100a/100b/100c)] หรือจะเขียนในอีกรูปแบบได้ว่า $a[(1-x)(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3 - x\text{BaTiO}_3] - (1-a)[(1-y)(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3 - y(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3]$ โดยที่ $x = 0.06-0.07$, $y = 0.16-0.20$ และ $a = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1$ [$a(\text{BNBT6}) - (1-a)(\text{BNKT16})$; BNBK1 และ $a(\text{BNBT7}) - (1-a)(\text{BNKT20})$; BNBK2] ด้วยวิธีปฏิบัติมาตรฐานของแข็ง โดยเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียส พบว่าเซรามิกมีความหนาแน่นสูงประมาณร้อยละ 95 บริเวณรอยต่อระหว่างเฟสรวมไบอิตรอลกับเทอร์โกนอลอยู่ในช่วงปริมาณของ BNBK1 และ BNBK 2 ซึ่งผลที่ได้สอดคล้องกับงานวิจัยที่ได้ศึกษาในระบบ 2 ตัว [6, 7, 38] ดังแสดงในภาพ 28 และ 29

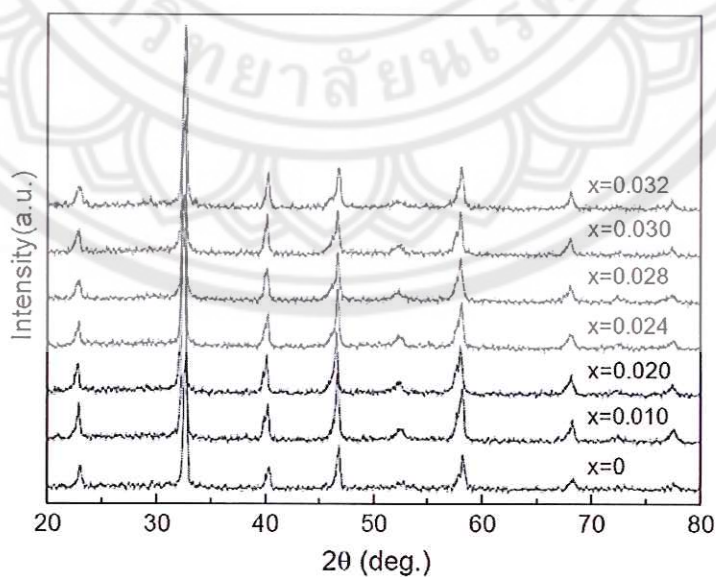


ภาพ 28 บริเวณรอยต่อระหว่างเฟสร่วมของรอมไบอิตรอลและเทอร์โกนอลของระบบ $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3 - \text{BaTiO}_3 - (\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3$ [12]

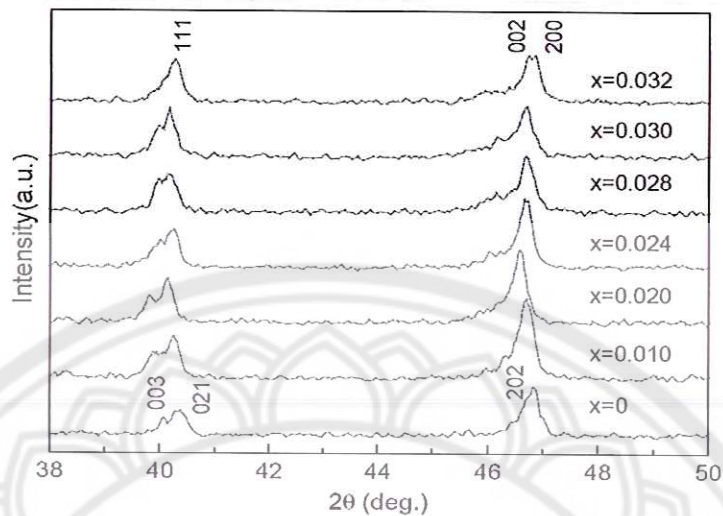


ภาพ 29 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของ BNBK1 และ BNBK2 โดยที่ $a = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ และ 1 ในช่วงมุม 2θ ระหว่าง 94 ถึง 97 องศา [12]

Yueming Li, et al. [39] ศึกษาและเตรียมเซรามิก $(1-5x)\text{NBT}-4x\text{KBT}-x\text{BT}$ โดยที่ $x = 0, 0.010, 0.020, 0.024, 0.028, 0.030, 0.032$ ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง โดยเผาแคลไซน์ผงผลึกที่อุณหภูมิ $900-950$ องศาเซลเซียส และเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ $1150-1200$ องศาเซลเซียส พบว่าเกิดเฟสร่วมกันขึ้นระหว่างรอมโบอีดรอลกับเทตระโกนอลที่ $x = 0.024-0.030$ แต่ถ้า $x \leq 0.020$ จะมีโครงสร้างแบบรอมโบอีดรอล และ $x \geq 0.032$ จะมีโครงสร้างแบบเทตระโกนอล ดังแสดงในภาพ 30 และ 31

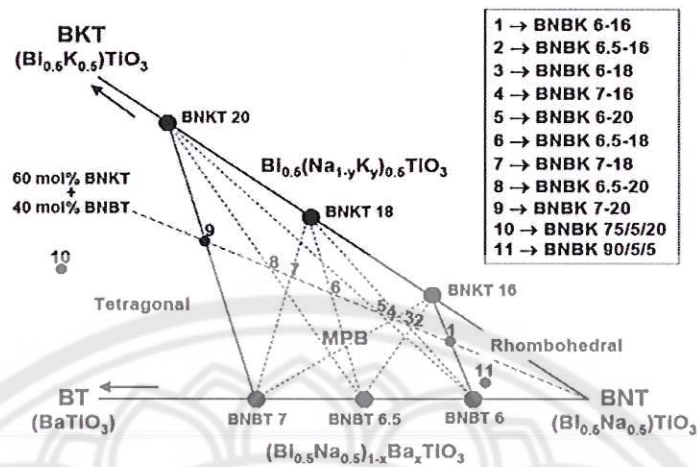


ภาพ 30 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของเซรามิกระบบ $(1-5x)\text{NBT}-4x\text{KBT}-x\text{BT}$ [39]

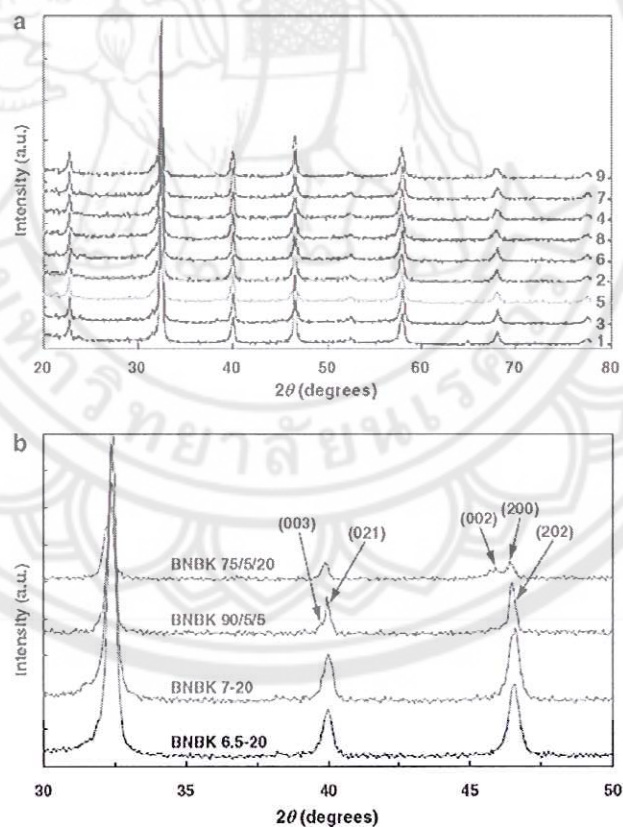


ภาพ 31 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของเซรามิกระบบ $(1-5x)\text{NBT}-4x\text{KBT}-x\text{BT}$ ในช่วงมุม 2θ ระหว่าง 38-50 องศา [39]

J. Shieh, et al. [1] ศึกษาสัดส่วนปริมาณต่างๆ ของเซรามิก $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3-\text{BaTiO}_3-$ $(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3$; (BNBK) ที่อยู่ภายในและภายนอกบริเวณที่เกิดเฟสรวม ซึ่งเตรียมด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง โดยเผาแคลไซน์ผงผลึกที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง และเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1170 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบว่าบริเวณรอยต่อระหว่างเฟสรวมโบฮีตโรลและเทอร์โกนอลเกิดขึ้นในช่วงเดียวกันกับงานวิจัยของ Hajime Nagata, et al. [12] สอดคล้องกับงานวิจัยที่ได้ศึกษาในระบบ 2 ตัวคือ $y(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3-(1-y)(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3$ โดยที่ $y=0.16-0.20$ และ $x(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3-(1-x)\text{BaTiO}_3$ โดยที่ $x=0.06-0.07$ [6, 7, 38] ซึ่งเมื่อรวมเป็นระบบ 3 ตัว จะมีความสัมพันธ์ดังแสดงในภาพ 32 ส่วนภาพ 33 (a) และ (b) จะแสดงให้เห็นว่าสัดส่วนที่อยู่ภายนอกบริเวณรอยต่อจะมีเฟสเดี่ยวเกิดขึ้นและจะเกิดเฟสรวมขึ้นเมื่อสัดส่วนอยู่ภายในบริเวณรอยต่อระหว่างเฟส

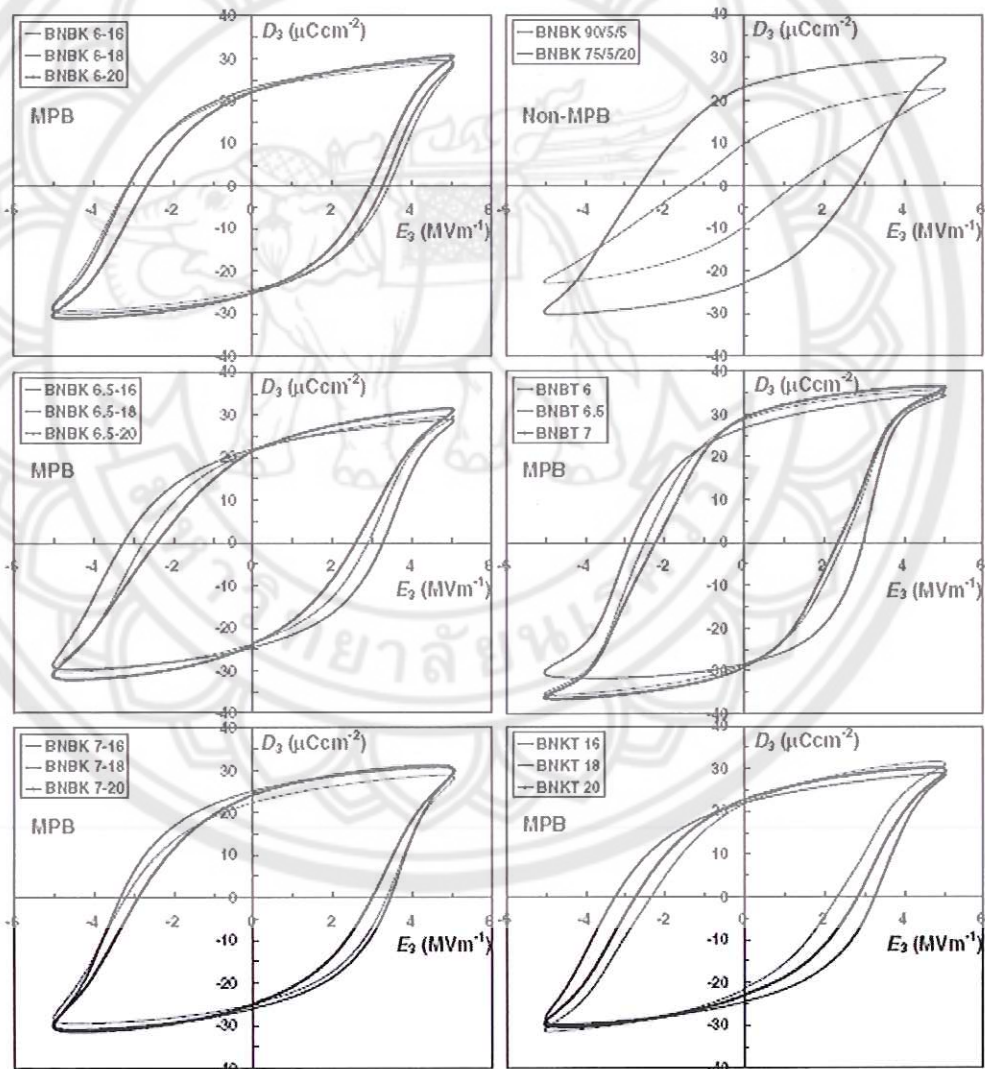


ภาพ 32 ตำแหน่งในแต่ละสัดส่วนของ BNBK ที่อยู่ภายในและภายนอก บริเวณรอยต่อระหว่างเฟส [1]



ภาพ 33 (a) รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของ BNBK ในแต่ละสัดส่วนที่บริเวณรอยต่อระหว่างเฟส (b) รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของ BNBK ภายในและภายนอก บริเวณรอยต่อระหว่างเฟส [1]

สำหรับในทุกสัดส่วนของ BNBK รูปร่างของวงรอบฮิสเทอรีซิสมีลักษณะคล้ายๆ กัน และค่าโพลาริเซชันก็มีค่าใกล้เคียงกันมากอยู่ที่ช่วงประมาณ $22.5\text{-}29.1 \mu\text{C cm}^{-2}$ และค่าสนามไฟฟ้าลบล่างอยู่ในช่วง $2.3\text{-}3.3 \text{ MVm}^{-1}$ ยกเว้นในสัดส่วนของ BNBK75/5/20 ที่มีค่าต่ำที่สุด ($P_r = 9.5 \mu\text{C cm}^{-2}$, $E_c = 1.3 \text{ MV m}^{-1}$) ดังแสดงในภาพ 34 และตาราง 3 ในตัวอย่างของ BNBT6.5 มีค่าคงที่พีโซอิเล็กทริกและค่าความเครียดเชิงไฟฟ้าสูงสุดเท่ากับ 361 pC N^{-1} และ 0.198% ตามลำดับ ดังแสดงในตาราง 4 จากผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าค่าโพลาริเซชันมีความสัมพันธ์ต่อค่าคงที่พีโซอิเล็กทริกและค่าความเครียดเชิงไฟฟ้า



ภาพ 34 วงรอบฮิสเทอรีซิสของเซรามิก BNBK BNBT และ BNKT [1]

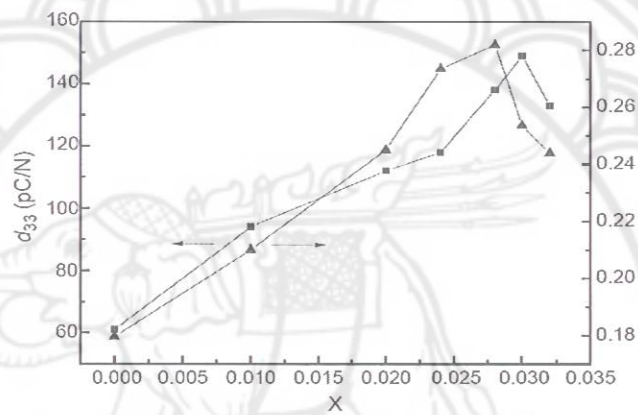
ตาราง 3 ค่าสนามไฟฟ้าลบข้าง ค่าโพลาริเซชันของเซรามิก BNBK BNBT และ BNKT ใน สัดส่วนต่างๆ [1]

สัดส่วน	P_r ($\mu\text{C cm}^{-2}$)	E_c (MV m^{-1})	สัดส่วน	P_r ($\mu\text{C cm}^{-2}$)	E_c (MV m^{-1})
BNBK					
6-16	24.0	3.2	BNBK90/5/5	22.8	2.7
6-18	23.3	3.3	BNBK75/5/20	9.5	1.3
6-20	23.4	2.8			
6.5-16	23.3	3.3	BNBT6	27.4	2.9
6.5-18	22.5	2.8	BNBT6.5	28.5	2.5
6.5-20	22.5	2.5	BNBT7	29.1	2.3
7-16	25.5	3.4	BNKT16	23.3	3.3
7-18	23.6	3.3	BNKT18	21.6	2.3
7-20	24.5	3.0	BNKT20	22.8	2.8

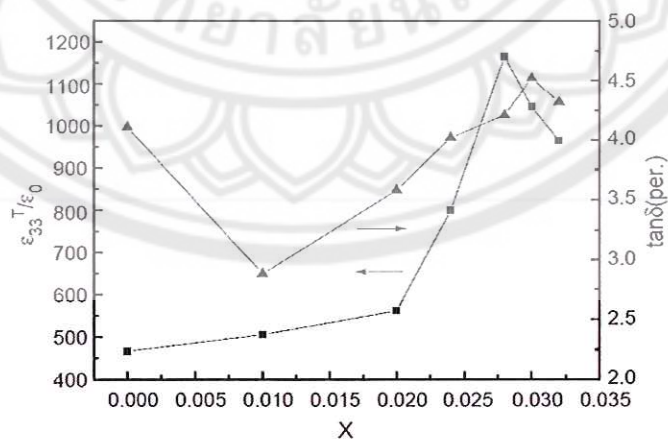
ตาราง 4 ค่าความเครียดเชิงไฟฟ้า ค่าคงที่พิโซอิเล็กทริก ของเซรามิก BNBK BNBT และ BNKT [1]

สัดส่วน BNBK	โครงสร้างผลึก	$\epsilon_{33, \text{total}}$ (%)	ค่าคงที่พิโซอิเล็กทริก (pC N^{-1})
75/5/20	เทตระโกนอล	0.052	76
7-20	เทตระโกนอล/MPB	0.064	121
6.5-20	MPB	0.140	295
6.5-18	MPB	0.126	216
6-20	MPB	0.114	209
90/5/5	รวมโบฮีตโรล	0.107	205
สัดส่วนอื่นๆ			
BNBT6.5	MPB	0.198	361
BNKT20	เทตระโกนอล/MPB	0.054	97

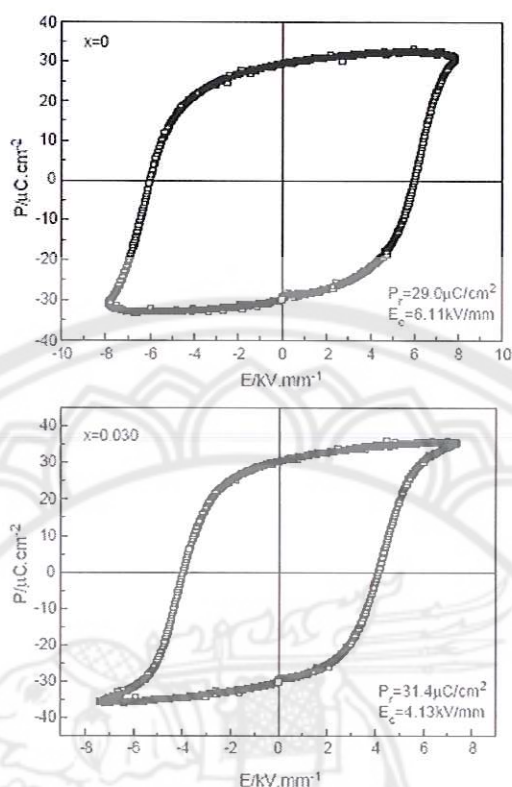
สมบัติทางไฟฟ้าในงานวิจัยของ Yueming Li, et al. [39] พบว่าสัดส่วนในระบบ (1-5x)NBT-4xKBT-xBT ของตัวอย่างที่อยู่ในบริเวณที่เกิดเฟสร่วมจะมีค่าคงที่พิโซอิเล็กทริก (d_{33}) ค่าสัมประสิทธิ์ไฟฟ้าเชิงกล (k_p) และค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_{33}^T) สูงสุดเท่ากับ 149 pC/N 0.282 และ 1160 ที่ $x=0.030$ 0.028 และ 0.028 ตามลำดับ ดังแสดงในภาพ 35 และ 36 ในทุกสัดส่วนของ x ที่อุณหภูมิห้องเซรามิกจะแสดงสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก ดังแสดงให้เห็นจากวงรอบฮิสเทอรีซิส ในภาพ 37 ซึ่งที่ $x=0$ และ 0.030 มีค่าโพลาริเซชันเท่ากับ 29.0 และ 31.4 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ และค่าสนามไฟฟ้าลบข้างเท่ากับ 6.11 และ 4.13 kV/mm ตามลำดับ



ภาพ 35 ค่าคงที่พิโซอิเล็กทริกและค่าสัมประสิทธิ์ไฟฟ้าเชิงกลของเซรามิก (1-5x)NBT-4xKBT-xBT ที่ x ต่างๆ [39]

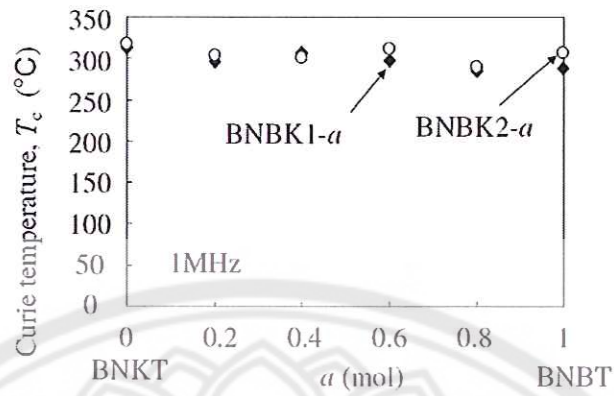


ภาพ 36 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกของเซรามิก (1-5x)NBT- 4xKBT- xBT ที่ x ต่างๆ [39]

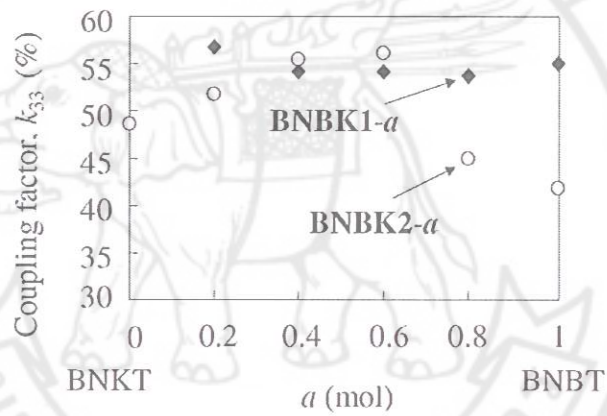


ภาพ 37 วงรอบฮิสเทอรีซิสของ $x = 0$ และ 0.030 ของเซรามิก $(1-5x)\text{NBT}-4x\text{KBT}-x\text{BT}$ [39]

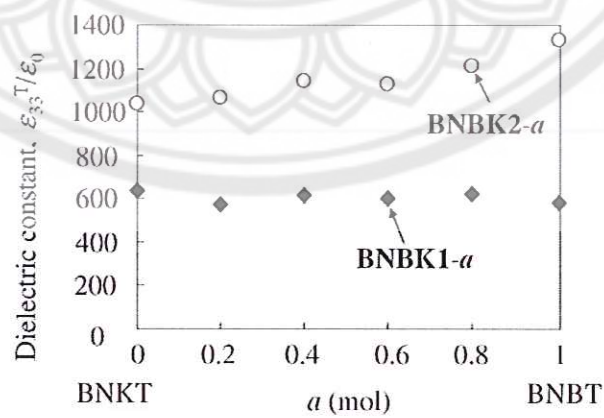
ในขณะที่เดียวกันงานวิจัยของ Hajime Nagata, et al. [12] พบว่าในทุกสัดส่วนของเซรามิก BNBK1 และ BNBK2 ส่วนใหญ่มีอุณหภูมิคูรีอยู่ที่ประมาณ 300 องศาเซลเซียส ดังแสดงในภาพ 38 ค่าสัมประสิทธิ์ไฟฟ้าเชิงกลของเซรามิก BNBK1 มีค่าประมาณ 0.55 ขณะที่เซรามิก BNBK2 มีเพียงสัดส่วนของ $a=0.4$ และ 0.6 ที่มีค่าสูงกว่า 0.55 ดังแสดงในภาพ 39 แต่ว่าตัวอย่างของเซรามิก BNBK2 มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงกว่า BNBK1 ในทุกตัวอย่าง ดังแสดงในภาพ 40 ส่งผลทำให้ค่าคงที่พิโซอิเล็กทริกของเซรามิก BNBK2 มีค่าสูงกว่า BNBK1 ในทุกตัวอย่าง ดังแสดงในภาพ 41



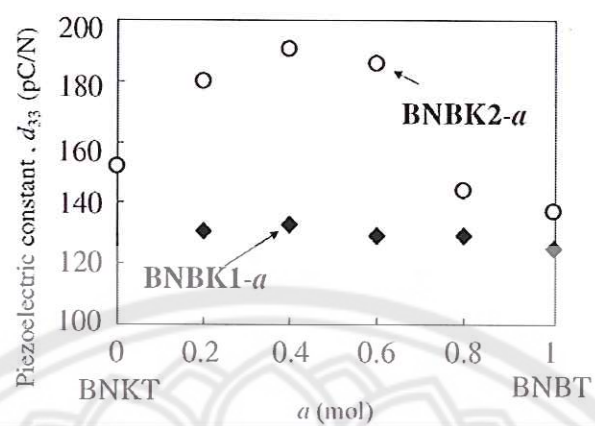
ภาพ 38 อุณหภูมิคูรีของเซรามิก BNBK1 และ BNBK2 [12]



ภาพ 39 ค่าสัมประสิทธิ์ไฟฟ้าเชิงกลของเซรามิก BNBK1 และ BNBK2 [12]



ภาพ 40 ค่าคงที่ได้อิเล็กทริก (ϵ_{33}^T) ของตัวอย่างที่โพล [12]



ภาพ 41 ค่าคงที่ไพโซอิเล็กทริก (d_{33}) ของเซรามิก BNBK1 และ BNBK2 [12]



บทที่ 3

วิธีดำเนินงานวิจัย

สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

1. ไททาเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) ความบริสุทธิ์ 99 %
2. แบเรียมคาร์บอเนต (BaCO_3) ความบริสุทธิ์ 99%
3. โซเดียมคาร์บอเนต (Na_2CO_3) ความบริสุทธิ์ 99.5%
4. บิสมัทออกไซด์ (Bi_2O_3) ความบริสุทธิ์ 99.5%
5. โพแทสเซียมคาร์บอเนต (K_2CO_3) ความบริสุทธิ์ 98%
6. สารละลายเอทานอล (Ethanol absolute) ความบริสุทธิ์ 99.7%
7. ยูเรีย
8. ไกลซีน

อุปกรณ์ที่ใช้ในการเตรียมสาร

1. กระจกพลาสติกใช้ผสมสาร ทำด้วยพอลิเมอร์มีฝาปิดสนิท โดยมีเส้นผ่าศูนย์กลางประมาณ 10 cm ความสูงประมาณ 19.5 cm
2. ลูกบดทรงกลมที่มีเส้นผ่าศูนย์กลางประมาณ 5 mm
3. Magnetic stirrer bar
4. บีกเกอร์ขนาด 1000 cc
5. กระจกฟอยล์
6. ช้อนตักสาร
7. ตะแกรงลวด
8. ถ้วย Crucible

เครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง

1. เครื่องชั่งสารแบบละเอียด ผลิตโดยบริษัท AND รุ่น HM-330
2. เครื่องอัดไฮดรอลิก ใช้สำหรับขึ้นรูปสาร อัดแรงดันได้สูงสุด 1000 kgf/cm^3
3. เครื่องผสมสารแบบบดย่อย แบบลูกบด (ball milling)
4. เตาเผา Eurotherm อุณหภูมิสูงที่สุดในการเผา 1700 องศาเซลเซียส

5. เครื่อง Hot plate
6. ตู้อบสารยี่ห้อ memmert D06057 Model 100 อุณหภูมิที่ใช้ในการอบประมาณ 200 °C
7. แม่พิมพ์ (Punch and die) ใช้ในการอัดสาร
8. ครกบดสารทำด้วย Agate

เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์ผลการทดลอง

1. เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometer; Philip PW3040/60 X'Pert Pro)
2. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy; LEO 1455 VP)
3. เครื่องวัดวงฮิสเทอรีซิส (Radiant Technologies, Inc.)
4. เครื่อง LCR Meter (Agilent 4263B)
5. เครื่องวัดค่าพิไซโคลทริก d_{33} (Berlincourt, Model CADT)

วิธีการทดลอง

ขั้นตอนการเตรียมผงผลึกและเซรามิกบิสมาทโซเดียมไททานต-บิสมาทโพแทสเซียมไททานต-แบเรียมไททานต แสดงดังภาพ 43, 44, 45 และ 46 โดยมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

ตอนที่ 1 การเตรียมผงผลึกแบเรียมไททานต

1. ชั่งสารตั้งต้นคือ แบเรียมคาร์บอเนต และไททานเนียมไดออกไซด์ตามอัตราส่วนโดยโมลที่ได้จากการคำนวณ

2. นำสารที่ชั่งได้ในข้อ 1) มาทำการผสมกันในกระป๋องพลาสติกที่มีลูกบดทรงกลม ขนาด 10 มิลลิเมตร จำนวน 200 เม็ด โดยเติมเอทานอลในปริมาณ 200 มิลลิลิตร ซึ่งจะช่วยให้อ่างทั้งสองเข้ากันได้ดีขึ้น ปิดฝาให้สนิท เสร็จแล้วนำไปวางบนเครื่องบดย่อยแบบลูกบอลเป็นเวลา 24 ชั่วโมง

3. เมื่อครบ 24 ชั่วโมงแล้วเทสารลงบนตะแกรงลวดที่วางอยู่บนบีกเกอร์ เพื่อล้างแยกของผสมออกจากเม็ดบด แล้วจึงนำ Magnetic stirrer ใส่ลงสำหรับคนสารให้เข้ากันแล้วนำกระดาษฟอยล์ที่ทำการเจาะรูมาปิดก่อนจะนำไปตั้งที่เครื่อง Hot plate เพื่อทำการแยกเอทานอลออก

4. เมื่อทำการแยกเอทานอลออกจากสารแล้วจึงทำการอบที่ 120 องศา เป็นเวลา 6 ชั่วโมง

5. นำสารที่แห้งแล้วมาบดอย่างหยาบๆ โดยใช้ครกหยก (Agate) จากนั้นนำผงสารที่ได้มาทำการคัดขนาด (Sieving) เพื่อให้ได้ขนาดอนุภาคที่มีความสม่ำเสมอ

6. นำสารมาบดผสมกับยูเรีย โดยใช้อัตราส่วน 1:2 จากนั้นนำผงสารที่ได้มาทำการคัดขนาดอีกครั้งหนึ่ง

7. นำสารที่บดได้ใส่ใน Crucible เปิดฝานำไปเผาแคลไซม์ในเตาที่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง โดยอัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิเป็น 5 องศาเซลเซียสต่อนาที

8. นำผงผลึกแบเรียมไททาเนตที่ได้ไปตรวจสอบโครงสร้างเฟสและโครงสร้างจุลภาคด้วยเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

ตอนที่ 2 การเตรียมผงผลึกบิสมาทโซเดียมไททาเนต

1. ซังสารตั้งต้นคือ โซเดียมคาร์บอเนต บิสมาทออกไซด์ และไททาเนียมไดออกไซด์ตามอัตราส่วนโดยโมลที่ได้จากการคำนวณ

2. นำสารที่ซังได้ในข้อ 1) มาทำการผสมกันในกระป๋องพลาสติกที่มีลูกบดทรงกลม ขนาด 10 มิลลิเมตร จำนวน 200 เม็ด โดยเติมเอทานอลในปริมาณ 200 มิลลิลิตร ซึ่งจะช่วยให้อาหารทั้งสองเข้ากันได้ดีขึ้น ปิดฝาให้สนิท เสร็จแล้วนำไปวางบนเครื่องบดย่อยแบบลูกบอลเป็นเวลา 24 ชั่วโมง

3. เมื่อครบ 24 ชั่วโมงแล้วเทสารลงบนตะแกรงลวดที่วางอยู่บนบีกเกอร์ เพื่อล้างแยกของผสมออกจากเม็ดบด แล้วจึงนำ Magnetic stirrer ใส่ลงสำหรับคนสารให้เข้ากันแล้วนำกระดาษฟอยล์ที่ทำการเจาะรูมาปิดก่อนจะนำไปตั้งที่เครื่อง Hot plate เพื่อทำการแยกเอทานอลออก

4. เมื่อทำการแยกเอทานอลออกจากสารแล้วจึงทำการอบที่ 120 องศา เป็นเวลา 6 ชั่วโมง

5. นำสารที่แห้งแล้วมาบดอย่างหยาบๆ โดยใช้ครกหยก (Agate) จากนั้นนำผงสารที่ได้มาทำการคัดขนาด (Sieving) เพื่อให้ได้ขนาดอนุภาคที่มีความสม่ำเสมอ

6. นำสารมาบดผสมกับไกลซีน โดยใช้อัตราส่วน 1:2 จากนั้นนำผงสารที่ได้มาทำการคัดขนาดอีกครั้งหนึ่ง

7. นำสารที่บดได้ใส่ใน Crucible เปิดฝานำไปเผาแคลไซม์ในเตาที่อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยอัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิเป็น 5 องศาเซลเซียสต่อนาที

8. นำผงผลึกบิสมาทโซเดียมไททาเนตที่ได้ไปตรวจสอบโครงสร้างเฟสและโครงสร้างจุลภาคด้วยเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

ตอนที่ 3 การเตรียมผงผลึกบิสมาท์โพแทสเซียมไททาเนต

1. ชั่งสารตั้งต้นคือ โพแทสเซียมคาร์บอเนต บิสมาท์ออกไซด์ และไททาเนียมไดออกไซด์ ตามอัตราส่วนโดยโมลที่ได้จากการคำนวณ

2. นำสารที่ชั่งได้ในข้อ 1) มาทำการผสมกันในกระป๋องพลาสติกที่มีลูกบดทรงกลม ขนาด 7 มิลลิเมตร จำนวน 200 เม็ด โดยเติมเอทานอลในปริมาณ 200 มิลลิลิตร ซึ่งจะช่วยให้อ่างทั้งสอง เข้ากันได้ดีขึ้น ปิดฝาให้สนิท เสร็จแล้วนำไปวางบนเครื่องบดย่อยแบบลูกบอลเป็นเวลา 24 ชั่วโมง

3. เมื่อครบ 24 ชั่วโมงแล้วเทสารลงบนตะแกรงลวดที่วางอยู่บนบีกเกอร์ เพื่อล้างแยกของ ผสมออกจากเม็ดบด แล้วจึงนำ Magnetic stirrer ใส่ลงสำหรับคนสารให้เข้ากันแล้วนำกระดาษ ฟูยล์ที่ทำการเจาะรูมาปิดก่อนจะนำไปตั้งที่เครื่อง Hot plate เพื่อทำการแยกเอทานอลออก

4. เมื่อทำการแยกเอทานอลออกจากสารแล้วจึงทำการอบที่ 120 องศา เป็นเวลา 6 ชั่วโมง

5. นำสารที่แห้งแล้วมาบดอย่างหยาบๆ โดยใช้ครกหยก (Agate) จากนั้นนำผงสารที่ได้ มาทำการคัดขนาด (Sieving) เพื่อให้ได้ขนาดอนุภาคที่มีความสม่ำเสมอ

6. นำสารมาบดผสมกับไกลซีน โดยใช้อัตราส่วน 1:2 จากนั้นนำผงสารที่ได้มาทำการคัด ขนาดอีกครั้งหนึ่ง

7. นำสารที่บดได้ใส่ใน Crucible เปิดฝานำไปเผาแคลไซน์ในเตาที่อุณหภูมิ 850 องศา เซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยอัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิเป็น 5 องศาเซลเซียสต่อนาที

8. นำผงผลึกบิสมาท์โพแทสเซียมไททาเนตที่ได้ ไปตรวจสอบโครงสร้างเฟสและโครงสร้าง จุลภาคด้วยเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่อง กราด

ตอนที่ 4 การเตรียมเซรามิกบิสมาท์โซเดียมไททาเนต-บิสมาท์โพแทสเซียมไททาเนต-แบเรียมไททาเนต

1. ทำการเตรียมเซรามิกบิสมาท์โซเดียมไททาเนต-บิสมาท์โพแทสเซียมไททาเนต-แบเรียมไททาเนต โดยการนำผงผลึกที่ได้จากการเผาแคลไซน์จากตอนที่ 1, 2 และ 3 มาผสมกันตามสัดส่วน สมการทางเคมีดังนี้ $a(1-x)(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3-(1-a)[0.8(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3-0.2(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3]$ หรือ $a[(1-x)\text{BNT}-x\text{BT}]- (1-a)[\text{BNT}-\text{BKT}]$; $\text{BNBKx}-a$ โดยที่ $x = 0.065$ และ $0 \leq a \leq 1$ แล้วนำผง ผลึกผสมที่ได้มาใส่ลงในกระป๋องพลาสติกที่มีลูกบดทรงกลมขนาด 7 มิลลิเมตร จำนวน 200 เม็ด หลังจากนั้นเติมเอทานอลในปริมาณ 200 มิลลิลิตร และผสมสาร binder ลงไปร้อยละ 2 โดย น้ำหนัก ปิดฝาให้สนิทเสร็จแล้วนำไปวางบนเครื่องบดย่อยด้วยลูกบอล เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

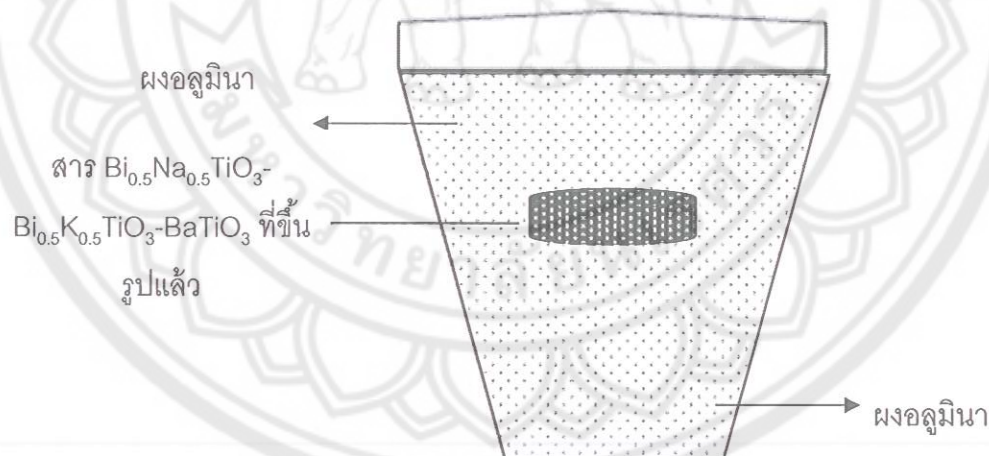
2. เมื่อครบ 24 ชั่วโมงแล้ว เทสารลงบนตะแกรงลวดที่วางอยู่บนปีกเกอร์ เพื่อล้างแยกของผสมออกจากเม็ดบดเสร็จแล้ว นำสารที่ได้ไปทำการระเหยเอทานอลด้วยเครื่อง Hot plate หลังจากนั้นนำไปอบที่อุณหภูมิ 120 องศาเป็นเวลา 6 ชั่วโมง

3. นำสารที่อบเสร็จแล้วมาบดอย่างหยาบโดยใช้ครกหยก (Agate) จากนั้นนำผงสารที่ได้มาทำการคัดขนาด (sieving) จนได้ผงสารที่ละเอียด

4. ทำการเตรียมเซรามิกบิส്മัทโซเดียมไททาเนต-บิส്മัทโพแทสเซียมไททาเนต-แบเรียมไททาเนต โดยนำผงผลึกที่ผสมกับ binder ที่เตรียมได้จากการบดย่อยด้วยลูกบอล มาทำการอัดขึ้นรูปให้เป็นรูปเหรียญทรงกระบอกโดยใช้แม่พิมพ์โลหะที่มีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางประมาณ 1.5 เซนติเมตร โดยใช้ผงผสมบิส്മัทโซเดียมไททาเนต-บิส്മัทโพแทสเซียมไททาเนต-แบเรียมไททาเนต 1.2 กรัม ต่อการขึ้นรูป 1 ครั้ง อัดด้วยแรงดันประมาณ 80 MPa

5. นำชิ้นงานที่ขึ้นรูปเสร็จแล้ว (Green body) มาเรียงไว้ในถ้วยอลูมินาที่มีฝาปิดโดยทำการจัดเรียงเป็นชั้นๆ ซึ่งในแต่ละชั้นจะใส่ผงอลูมินา ดังแสดงในภาพ 42

6. ทำการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1050-1200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยอัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิเป็น 5 องศาเซลเซียสต่อนาที



ภาพ 42 แสดงขั้นตอนการซินเตอร์เซรามิกบิส്മัทโซเดียมไททาเนต-บิส്മัทโพแทสเซียมไททาเนต-แบเรียมไททาเนต

แบเรียมคาร์บอเนต + ไททาเนียมไดออกไซด์ + เอทานอล



บดย่อยแบบลูกบอลลเป็นเวลา 24 ชั่วโมง



ทำให้แห้งและคัดขนาด



ผสมผง uncalcined กับยูเรีย ในอัตราส่วน 1:2



เผาแคลไซต์ที่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง



นำไปวิเคราะห์ผลโดยใช้เครื่อง XRD และ SEM

ภาพ 43 แผนผังขั้นตอนการเตรียมผงผลึกแบเรียมไททาเนต



ภาพ 44 แผนผังขั้นตอนการเตรียมผงผลึกบิสมีทโซเดียมไททานต

บิสมัทออกไซด์ + โพแทสเซียมคาร์บอเนต + ไททานเนียมไดออกไซด์ + เอทานอล



บดย่อยแบบลูกบอลลเป็นเวลา 24 ชั่วโมง



ทำให้แห้งและคัดขนาด



ผสมผง uncalcined กับไกลซีน ในอัตราส่วน 1:2



เผาแคลไซต์ที่อุณหภูมิ 850 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง



นำไปวิเคราะห์ผลโดยใช้เครื่อง XRD และ SEM

ภาพ 45 แผนผังขั้นตอนการเตรียมผงผลึกบิสมัทโพแทสเซียมไททานเตต

นำผงผลึก $\text{BaTiO}_3 + \text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3 + \text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$ ผสมตามสัดส่วนโดยโมล
 $a[(1-x)\text{BNT}-x\text{BT}]- (1-a)[\text{BNT}-\text{BKT}]$; BNBKx-a โดยที่ $x = 0.065, 0.07$ และ $0 \leq a \leq 1$
 + เอทานอล + binder



บดย่อยแบบลูกบอลเป็นเวลา 24 ชั่วโมง



ทำให้แห้งและคัดขนาด



ทำการขึ้นรูปใช้ความดัน 80 MPa



เผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1050-1200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง



นำเซรามิกที่ได้ไปวิเคราะห์โครงสร้างเฟส โครงสร้างจุลภาค
 สมบัติทางกายภาพ และสมบัติทางไฟฟ้า

ภาพ 46 แผนผังขั้นตอนการเตรียมเซรามิกบิสมีทโซเดียมไททาเนต-บิสมีทโพแทสเซียม
 ไททาเนต-แบเรียมไททาเนต

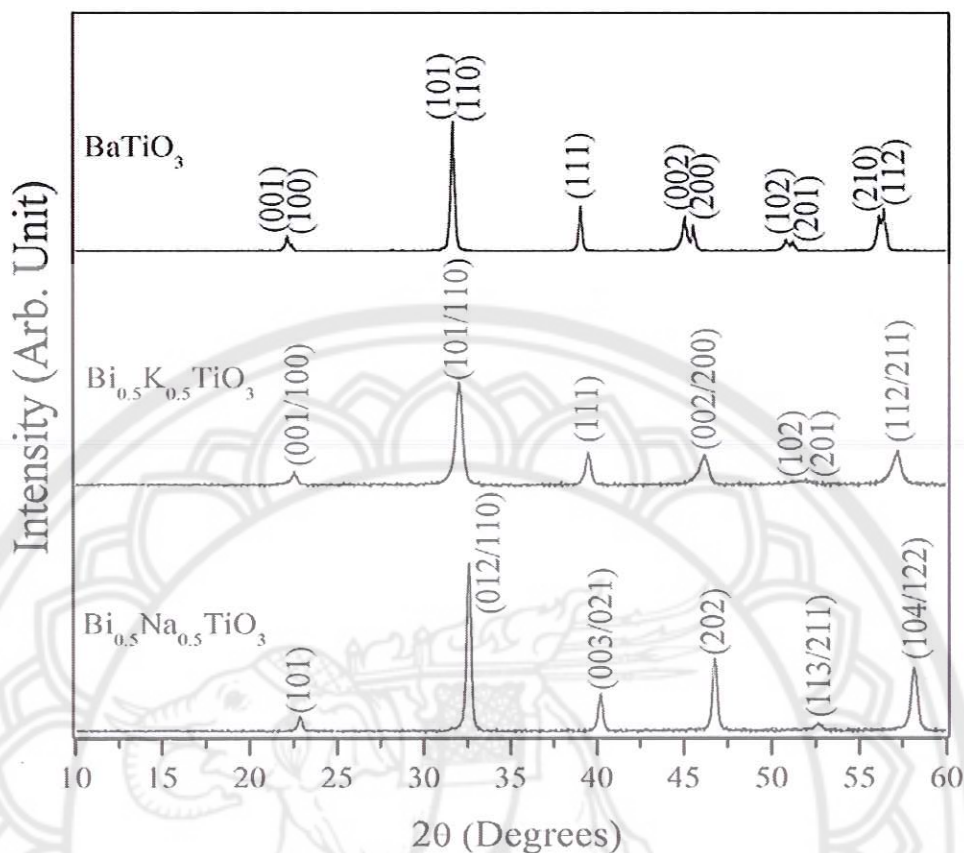
บทที่ 4

ผลการวิจัย

ผลการตรวจสอบลักษณะเฉพาะของผงผลิตภัณฑ์โซเดียมไททาเนต ผงผลิตภัณฑ์โพแทสเซียมไททาเนต และผงผลิตภัณฑ์แบเรียมไททาเนต

1. ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยวิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงผลิตภัณฑ์

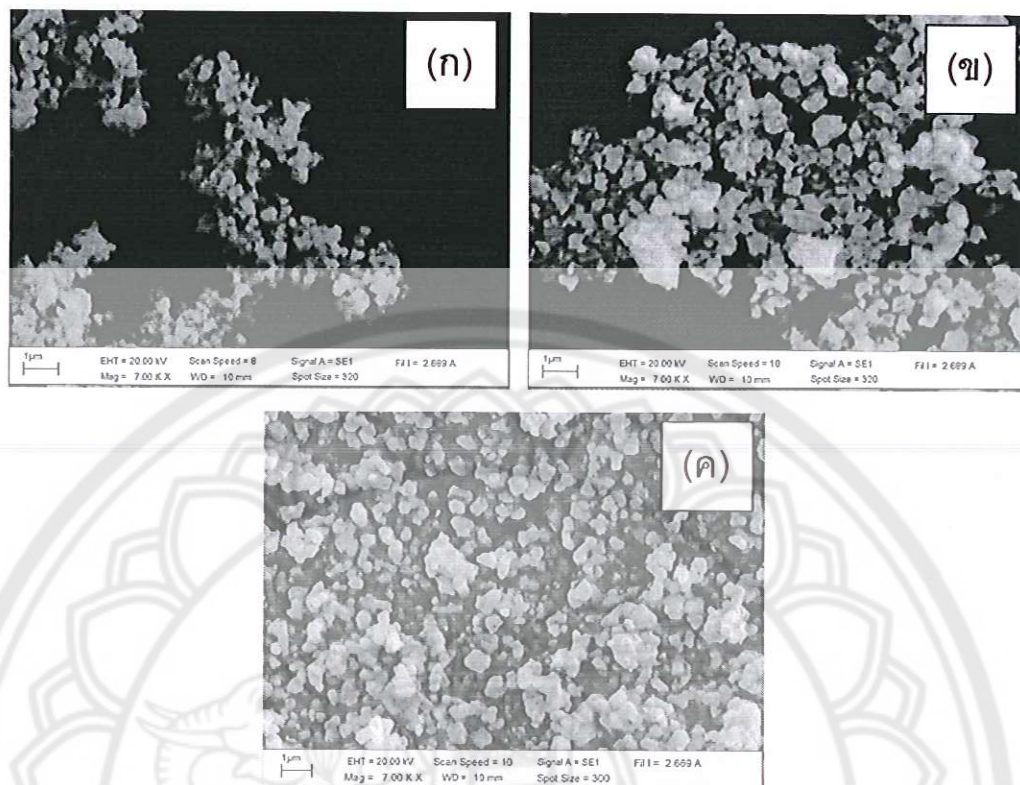
การตรวจวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงผลิตภัณฑ์โซเดียมไททาเนต (BNT) ผงผลิตภัณฑ์โพแทสเซียมไททาเนต (BKT) และผงผลิตภัณฑ์แบเรียมไททาเนต (BT) แสดงดังภาพ 47 พบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนของผงผลิตภัณฑ์ BNT ที่เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง มีโครงสร้างเป็นแบบรอมโบฮีดรอลและตรงกับเพิ่มข้อมูลของ JCPDS หมายเลข 36-0340 และไม่พบพีคที่บ่งบอกถึงสารเจือปนใดๆ ส่วนรูปแบบการเลี้ยวเบนของผงผลิตภัณฑ์ BKT และ BT ที่เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 850 และ 1200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 และ 4 ชั่วโมง มีโครงสร้างเป็นแบบเทตระโกนอลและพีคที่ปรากฏตรงกับเพิ่มข้อมูลของ JCPDS หมายเลข 36-0339 และ 05-0626 ตามลำดับ และไม่พบเฟสแปลกปลอมของสารเจือปนใดๆ



ภาพ 47 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงผลึกบิสมาทไททาเนต ผงผลึกบิสมาทโพแทสเซียมไททาเนต และผงผลึกแบเรียมไททาเนต

2. ผลการวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope: SEM)

ศึกษาโครงสร้างจุลภาคของผงผลึกบิสมาทไททาเนต ผงผลึกบิสมาทโพแทสเซียมไททาเนต และผงผลึกแบเรียมไททาเนต ดังแสดงในภาพ 48 พบว่าผงผลึกบิสมาทไททาเนต ผงผลึกบิสมาทโพแทสเซียมไททาเนต และผงผลึกแบเรียมไททาเนตที่ได้จากการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700, 850 และ 1200 องศาเซลเซียส มีขนาดอนุภาคเฉลี่ยประมาณ 225 ± 55 , 172 ± 49 และ 321 ± 112 นาโนเมตร ตามลำดับ โดยอนุภาคส่วนใหญ่ของผงผลึกทั้ง 3 ชนิด มีลักษณะคล้ายเป็นทรงกลมและมีการเกาะกลุ่มกัน



ภาพ 48 ภาพถ่ายบริเวณผิวหน้าของผงผลึกต่างๆ โดยที่ (ก) ผงผลึกบิสมันท์โซเดียมไททานาเนต (ข) ผงผลึกบิสมันท์โพแทสเซียมไททานาเนต และ (ค) ผงผลึกแบเรียมไททานาเนต

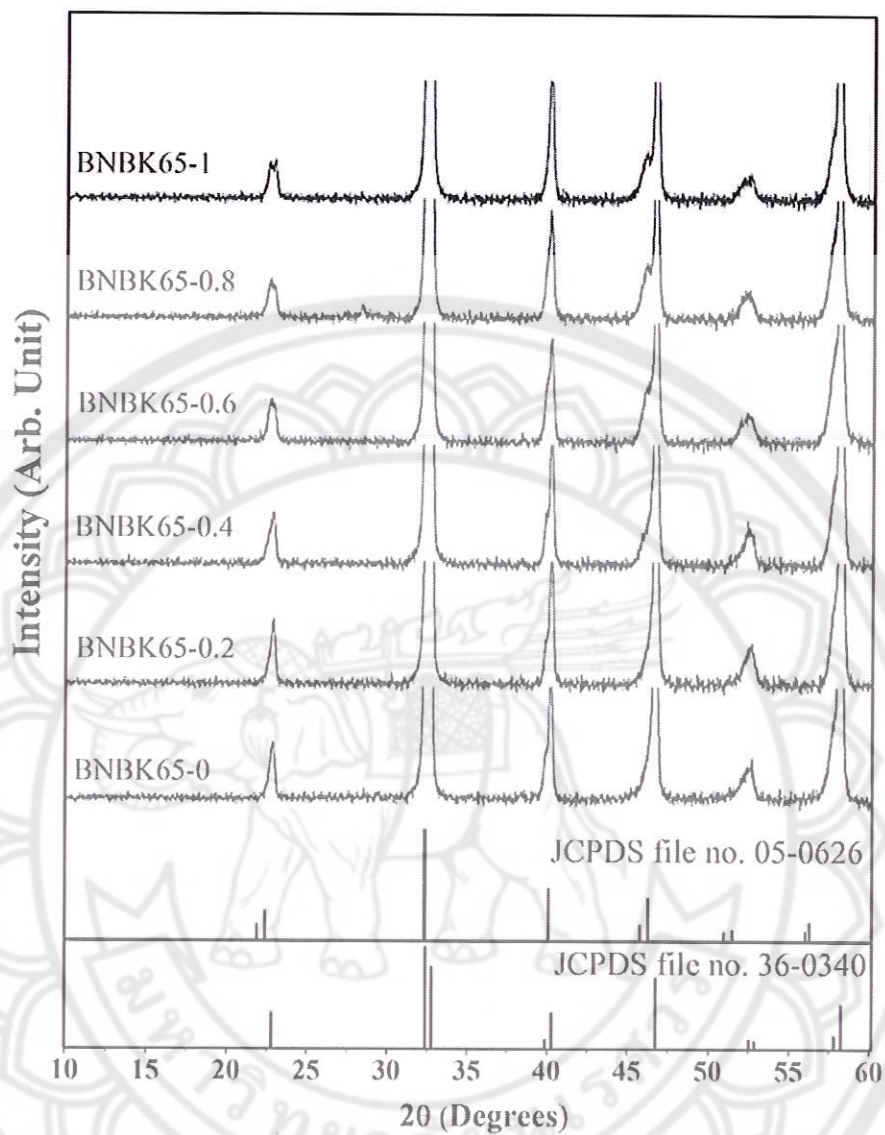
ผลการตรวจสอบลักษณะเฉพาะของเซรามิกบิส്മัทโซเดียมไททานेट-บิส്മัทโพแทสเซียมไททานेट-แบเรียมไททานेट (BNBK65-a)

1. ผลการตรวจวิเคราะห์เฟสด้วยวิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิกบิส്മัทโซเดียมไททานेट-บิส്മัทโพแทสเซียมไททานेट-แบเรียมไททานेट (BNBK65-a)

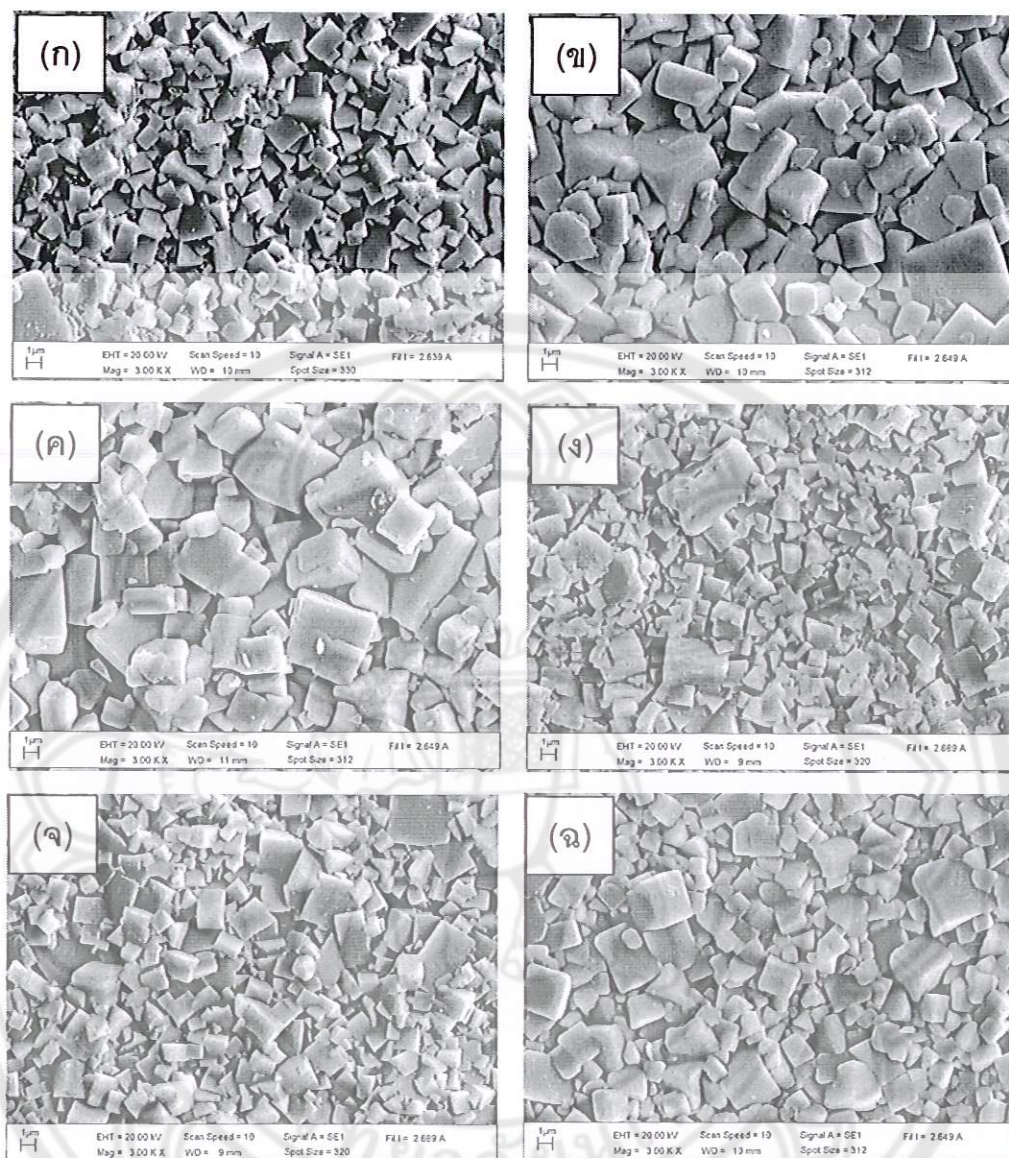
จากเงื่อนไขการเตรียมเซรามิก BNBK70-a ที่ปริมาณ a ต่างๆ พบว่าส่วนใหญ่เซรามิก BNBK70 เผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1150 องศาเซลเซียสมีค่าความหนาแน่นสูงสุด ดังนั้นจึงใช้เงื่อนไขอุณหภูมิซินเตอร์นี้ เตรียมเซรามิก BNBK65-a ที่สัดส่วน a ต่างๆ จากการศึกษาการตรวจวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิก BNBK65-0, BNBK65-0.2, BNBK65-0.4, BNBK65-0.6, BNBK65-0.8 และ BNBK65-1 พบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนของเซรามิก BNBK65-a อยู่บนรอยต่อระหว่างเฟสของเทอร์โกนอลและรวมโบฮีตโรล โดยสังเกตจากพีคของ (002)/(200) ที่มุมระหว่าง 45-48 องศา และพีคของ (003)/(021) ที่มุมระหว่าง 39-41 องศา ตามลำดับ ซึ่งโดยทั่วไปโครงสร้างรวมโบฮีตโรลจะมีพีคคู่ของ (003)/(021) เกิดขึ้นที่มุมระหว่าง 38-42 องศา และมีพีคเดี่ยวของ (202) เกิดขึ้นที่มุมระหว่าง 45-48 องศา [1, 38, 39, 42] แต่ขณะที่โครงสร้างเทอร์โกนอลมีพีคเดี่ยวของ (111) เกิดขึ้นที่มุมระหว่าง 38-42 องศา และมีพีคคู่ของ (002)/(200) เกิดขึ้นที่มุมระหว่าง 45-48 องศา [1, 38, 39, 42]

2. ผลการตรวจสอบลักษณะโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

ศึกษาโครงสร้างจุลภาคของเซรามิก BNBK65-0, BNBK65-0.2, BNBK65-0.4, BNBK65-0.6, BNBK65-0.8 และ BNBK65-1 ที่เผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1150 องศาเซลเซียส โดยถ่ายภาพบริเวณผิวหน้า (surface) ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ดังแสดงในภาพ 85 พบว่ารูปร่างเกรนส่วนใหญ่ของเซรามิกมีลักษณะคล้ายเป็นทรงสี่เหลี่ยมมุมฉาก และขนาดเกรนเฉลี่ยมีค่าอยู่ระหว่าง 1.18-2.56 μm เมื่อสัดส่วนของ a มีค่าอยู่ระหว่าง 0-1 ดังแสดงในตาราง 9



ภาพ 49 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิก BNBK65 ที่ปริมาณของ x ต่างๆ



ภาพ 50 ภาพถ่ายบริเวณผิวหน้าของเซรามิก (ก) BNBK65-0 (ข) BNBK65-0.2 (ค) BNBK65-0.4 (ง) BNBK65-0.6 (จ) BNBK65-0.8 (ฉ) BNBK65-1 ที่ปริมาณ a ต่างๆ โดยเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1150°C

3. ผลการคำนวณหาค่าความหนาแน่นและร้อยละความหดตัว

ค่าความหนาแน่นและค่าร้อยละการหดตัวของเซรามิก BNBK65 ที่สัดส่วนของ a ต่างๆ จากตัวอย่างที่เผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1150 องศาเซลเซียส พบว่าค่าความหนาแน่นของเซรามิก BNBK65-0, BNBK65-0.2, BNBK65-0.4, BNBK65-0.6, BNBK65-0.8 และ BNBK65-1 มีค่าอยู่ระหว่าง 5.65 - 5.76 g/cm³ หรือประมาณร้อยละ 94.5 - 96.1 ตามทฤษฎี ส่วนค่าร้อยละการหดตัวของเซรามิกมีค่าใกล้เคียงกันอยู่ระหว่างร้อยละ 17.61 - 18.43 ดังแสดงในตาราง 9

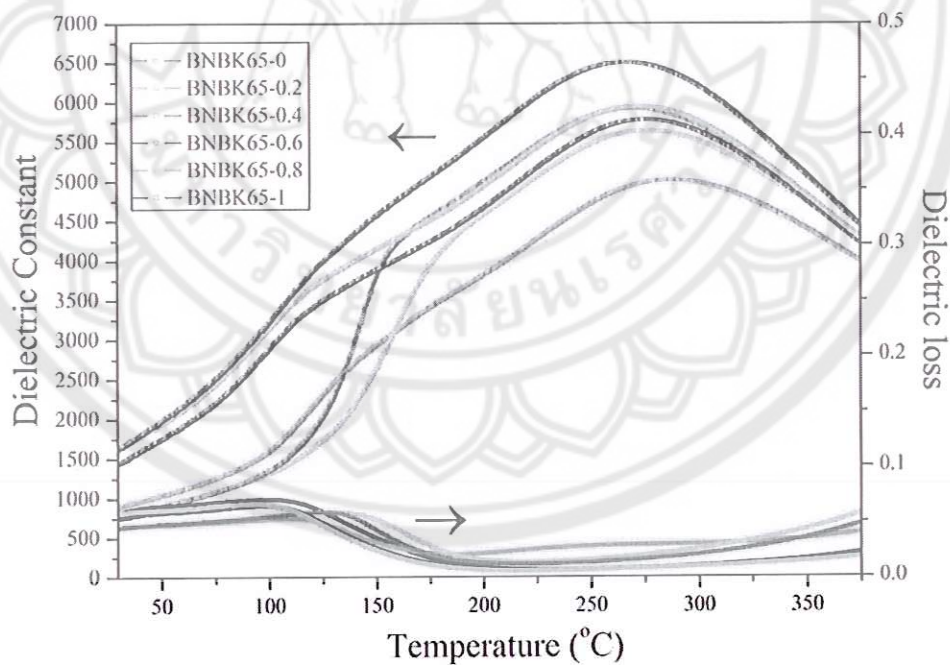
4. ผลที่ได้จากการวัดค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าสูญเสียไดอิเล็กทริก

ศึกษาผลจากการวัดค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าสูญเสียไดอิเล็กทริกของเซรามิก BNBK65-0, BNBK65-0.2, BNBK65-0.4, BNBK65-0.6, BNBK65-0.8 และ BNBK65-1 ที่เผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1150 องศาเซลเซียส โดยใช้ความถี่ 10 kHz ดังแสดงในภาพ 86 พบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของเซรามิก BNBK65 ที่ปริมาณ a ต่างๆ มีพีคเกิดขึ้น 2 พีค โดยพีคแรกเกิดขึ้นในช่วงอุณหภูมิ 90-213 องศาเซลเซียส ซึ่งเกิดจากการเปลี่ยนเฟสจากเฟอร์โรอิเล็กทริกไปเป็นแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก [6] และพีคที่สองเกิดขึ้นที่อุณหภูมิสูงกว่า 266 องศาเซลเซียส ดังแสดงในตาราง 8 ซึ่งเกิดจากการเปลี่ยนเฟสจากแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกเป็นพาราอิเล็กทริก (T_c) ซึ่งการเปลี่ยนเฟสดังกล่าวได้มีการศึกษาจากงานวิจัยของ T. Takenaka [6] นอกจากนี้ยังพบว่าเมื่อปริมาณของ a มีค่าเพิ่มขึ้น ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของเซรามิก BNBK65 ที่อุณหภูมิคูรี (T_c) มีค่าเพิ่มขึ้น ขณะที่อุณหภูมิคูรีและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกของเซรามิก BNBK65 มีค่าลดลง ดังแสดงในภาพ 86 และตาราง 10

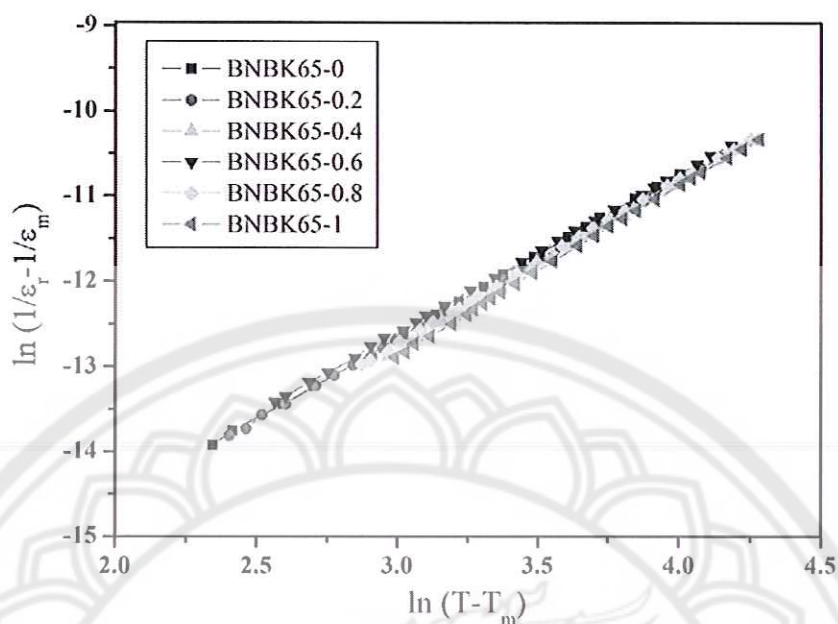
กราฟระหว่าง $\ln(1/\epsilon_r - 1/\epsilon_m)$ กับ $\ln(T-T_m)$ ของเซรามิก BNBK65-0, BNBK65-0.2, BNBK65-0.4, BNBK65-0.6, BNBK65-0.8 และ BNBK65-1 ที่เผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1150 องศาเซลเซียส พบว่า ค่าคงที่ของ γ ที่ได้จากความชันของกราฟมีค่าอยู่ระหว่าง 1.86-1.99 ดังแสดงในตาราง 10 ซึ่งบ่งบอกว่าเซรามิก BNBK65 ที่ปริมาณ a ต่างๆ มีการเปลี่ยนเฟสแบบการแพร่ (diffuse phase transition) และอะตอมมีการจัดเรียงตัวกันอย่างไม่เป็นระเบียบ [57, 58]

ตาราง 5 ความหนาแน่น ร้อยละความหดตัว และขนาดเกรนเฉลี่ยของเซรามิก BNBK65 ที่ สัดส่วนของ a ต่างๆ

เซรามิก	ความหนาแน่น		ร้อยละความหดตัว (%)	ขนาดเกรนเฉลี่ย (μm)
	จากการทดลอง (g/cm^3)	สัมพัทธ์ทฤษฎี (%)		
BNBK65-0	5.65	94.5	17.75	1.18 ± 0.18
BNBK65-0.2	5.70	95.4	17.79	1.99 ± 0.30
BNBK65-0.4	5.72	95.7	17.95	2.56 ± 0.38
BNBK65-0.6	5.69	95.1	17.80	1.20 ± 0.21
BNBK65-0.8	5.74	95.8	17.61	1.30 ± 0.18
BNBK65-1	5.76	96.1	18.43	1.49 ± 0.27



ภาพ 51 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกของเซรามิก BNBK65 ที่ ปริมาณ a ต่างๆ



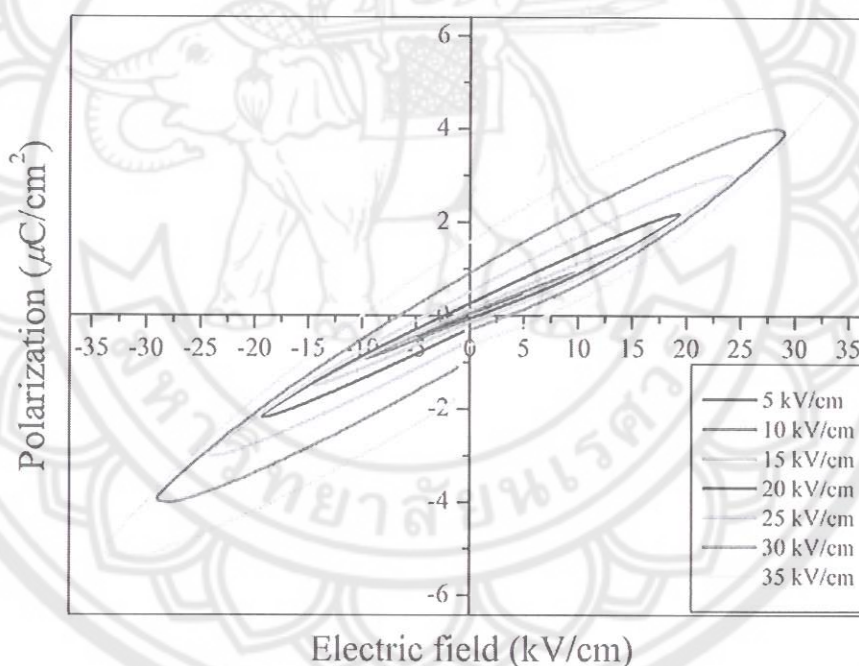
ภาพ 52 เส้นความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln(1/\epsilon_r - 1/\epsilon_m)$ และ $\ln(T - T_m)$ ของเซรามิก BNBK65 ที่ปริมาณ a ต่างๆ

5. ผลการวัดค่าโพลาริเซชัน (P_r) และค่าคงที่พีโซอิเล็กทริก (d_{33})

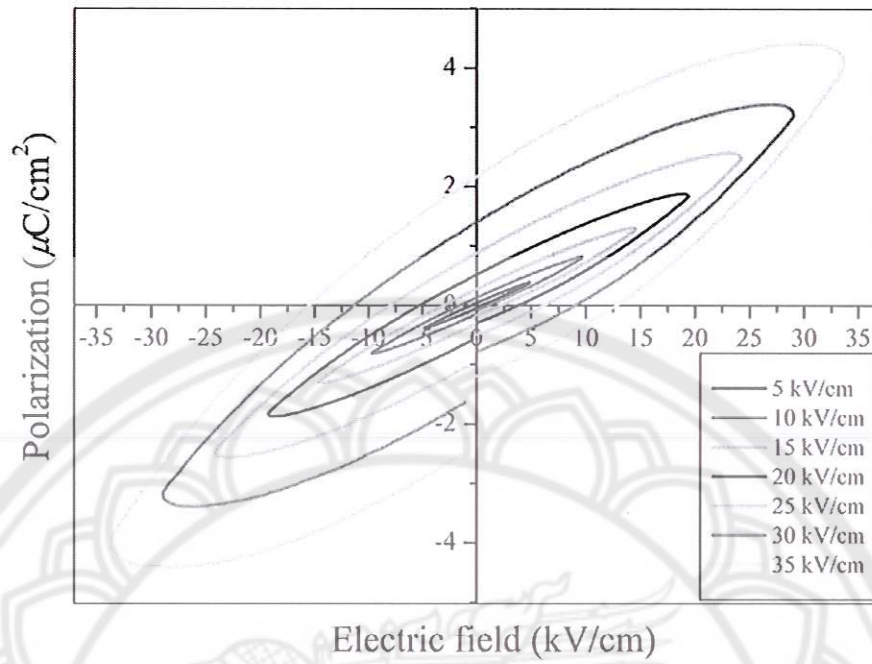
ศึกษาสมบัติเพอร์โรอิเล็กทริกและพีโซอิเล็กทริกของเซรามิก BNBK65-0, BNBK65-0.2, BNBK65-0.4, BNBK65-0.6, BNBK65-0.8 และ BNBK65-1 ที่เผาขึ้นเตอร์ที่อุณหภูมิ 1150 องศาเซลเซียส สำหรับสมบัติเพอร์โรอิเล็กทริกของเซรามิก BNBK65 ที่ปริมาณ a ต่างๆ จะสังเกตจากวงรอบฮิสเทอรีซิสมีค่าสนามไฟฟ้าแตกต่างกัน ดังแสดงในภาพ 88, 89, 90, 91, 92 และ 93 ตามลำดับ จะมีผลทำให้รูปร่างของวงรอบฮิสเทอรีซิสมีความแตกต่างกัน โดยที่สนามไฟฟ้า 5 kV/cm วงรอบฮิสเทอรีซิสมีความสัมพันธ์เชิงเส้นระหว่างค่าโพลาริเซชันและค่าสนามไฟฟ้า ซึ่งอาจจะเกิดจากค่าสนามไฟฟ้ามีค่าไม่สูงพอที่จะเปลี่ยนทิศทางการจัดเรียงตัวของบางโดเมนได้ และสามารถปรับปรุงวงรอบฮิสเทอรีซิสได้ เมื่อเพิ่มค่าสนามไฟฟ้าทั้งในบริเวณทิศบวกและลบของสนามไฟฟ้า ซึ่งเกิดจากค่าของสนามไฟฟ้ามีค่าสูงพอที่จะบังคับทิศทางการจัดเรียงตัวของบางโดเมนได้ โดยให้มีการจัดเรียงทิศทางตามทิศทางของสนามไฟฟ้าที่ให้เข้าไป และค่าโพลาริเซชันที่มีค่าสูงสุดของเซรามิก BNBK65-0, BNBK65-0.2, BNBK65-0.4, BNBK65-0.6, BNBK65-0.8 และ BNBK65-1 ได้รับจากค่าสนามไฟฟ้า 35 kV/cm ซึ่งมีค่าโพลาริเซชัน (P_r) เท่ากับ 1.6, 2.2, 8.4, 4.1, 10.4 และ 15.4 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ โดยมีค่าสนามไฟฟ้าลบต่ำเท่ากับ 10.1, 15.6, 29.5, 17.7, 14.9 และ 20.1 kV/cm ตามลำดับ นอกจากนี้พบว่าแนวโน้มของค่า

โพลาริเซชันมีค่าเพิ่มขึ้น เมื่อปริมาณของ a มีค่าเพิ่มขึ้น ดังแสดงในภาพ 94 และตาราง 10 อย่างไรก็ตามค่าโพลาริเซชันสูงสุดที่ได้รับจากสนามไฟฟ้า 35 kV/cm ยังไม่ใช่ค่าสูงสุดที่แท้จริงของเซรามิก BNBK65 นี้ เนื่องจากเครื่องมือที่ใช้ทำการศึกษามีขีดจำกัดในการวัดค่า ทำให้ไม่สามารถนำข้อมูลที่ได้จากการศึกษาครั้งนี้เปรียบเทียบกับงานวิจัยที่เคยศึกษามาก่อนหน้านี้ได้ [1, 39]

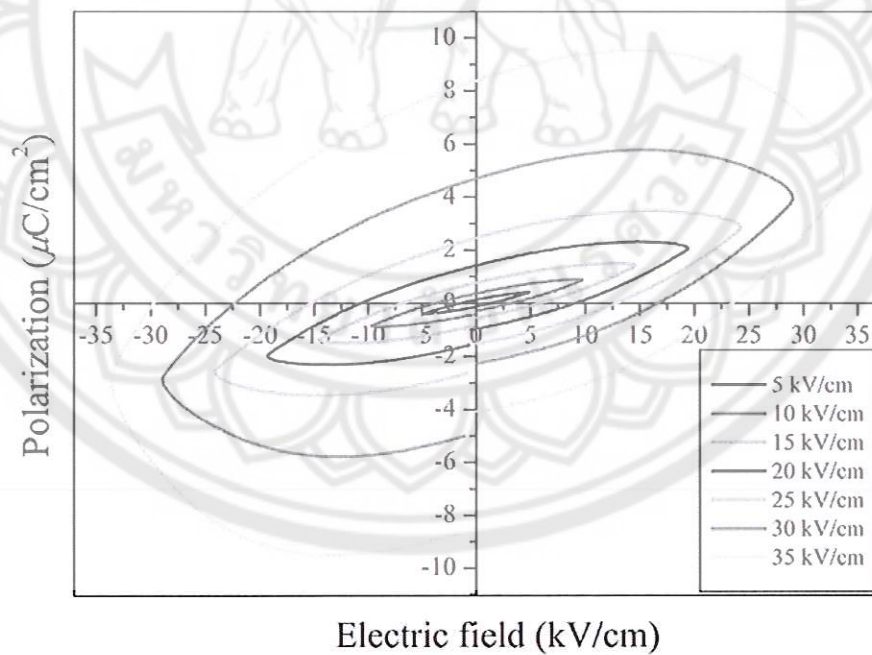
สำหรับการศึกษาสมบัติพีโซอิเล็กทริกของเซรามิก BNBK65-0, BNBK65-0.2, BNBK65-0.4, BNBK65-0.6, BNBK65-0.8 และ BNBK65-1 พบว่าค่าพีโซอิเล็กทริก (d_{33}) ของเซรามิก BNBK65 ที่ปริมาณ a ต่างๆ มีค่าเท่ากับ 109, 114, 118, 196, 157 และ 289 pC/N ตามลำดับ โดยสังเกตเห็นว่าแนวโน้มของค่าพีโซอิเล็กทริก (d_{33}) ของเซรามิก BNBK65 มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณของ a มีค่าเพิ่มขึ้น ดังแสดงในตาราง 8



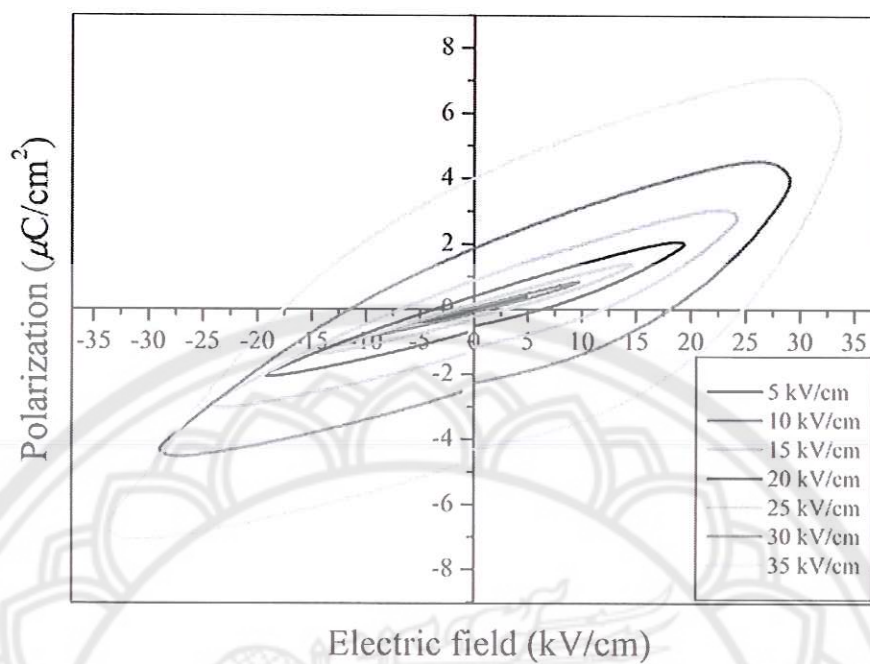
ภาพ 53 วงรอบฮิสเทอรีซิสของเซรามิก BNBK65-0 ที่ค่าสนามไฟฟ้าต่างๆ



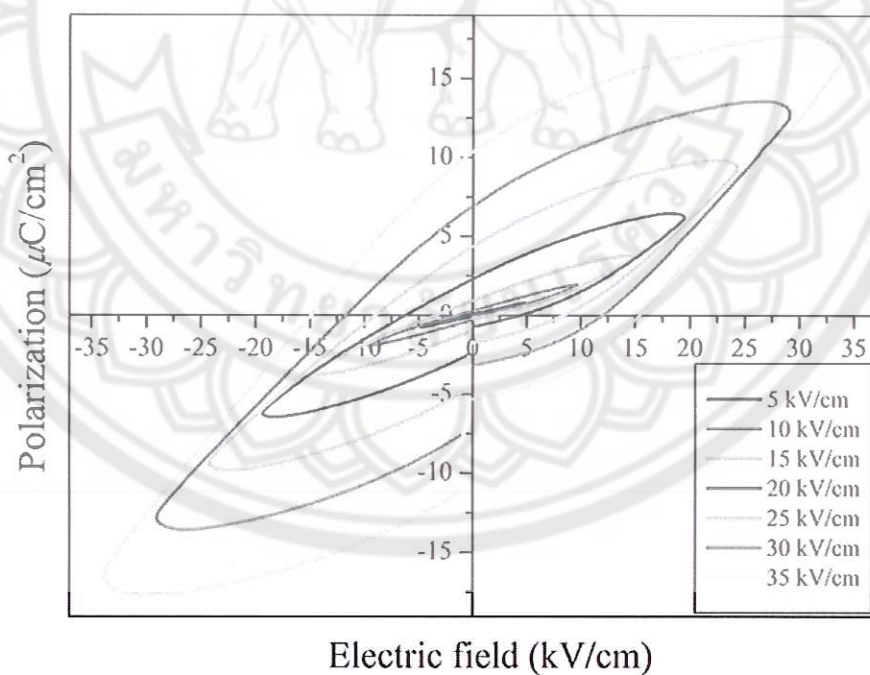
ภาพ 54 วงรอบฮิสเทอริซิสของเซรามิก BNBK65-0.2 ที่ค่าสนามไฟฟ้าต่างๆ



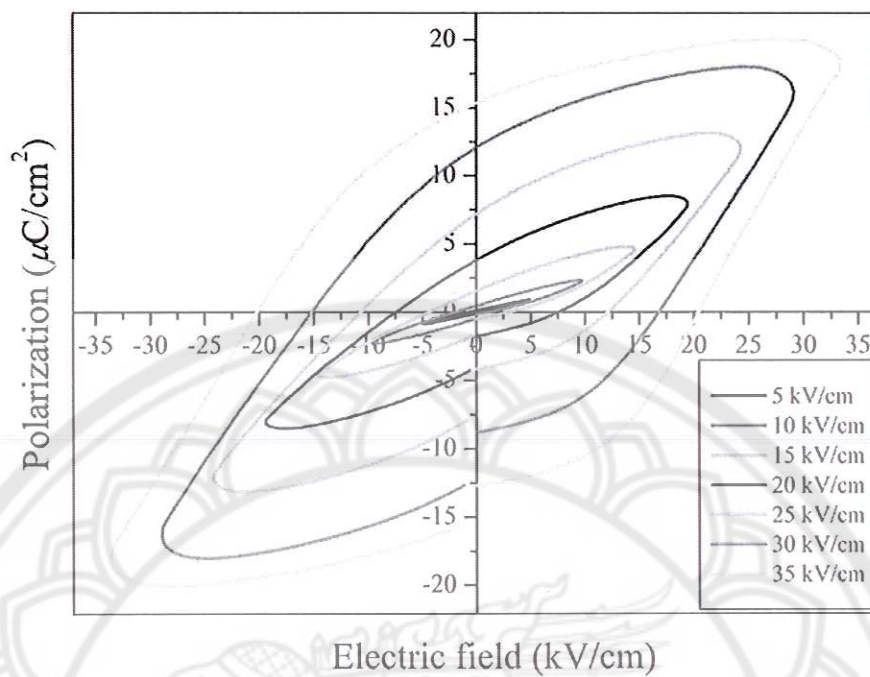
ภาพ 55 วงรอบฮิสเทอริซิสของเซรามิก BNBK65-0.4 ที่ค่าสนามไฟฟ้าต่างๆ



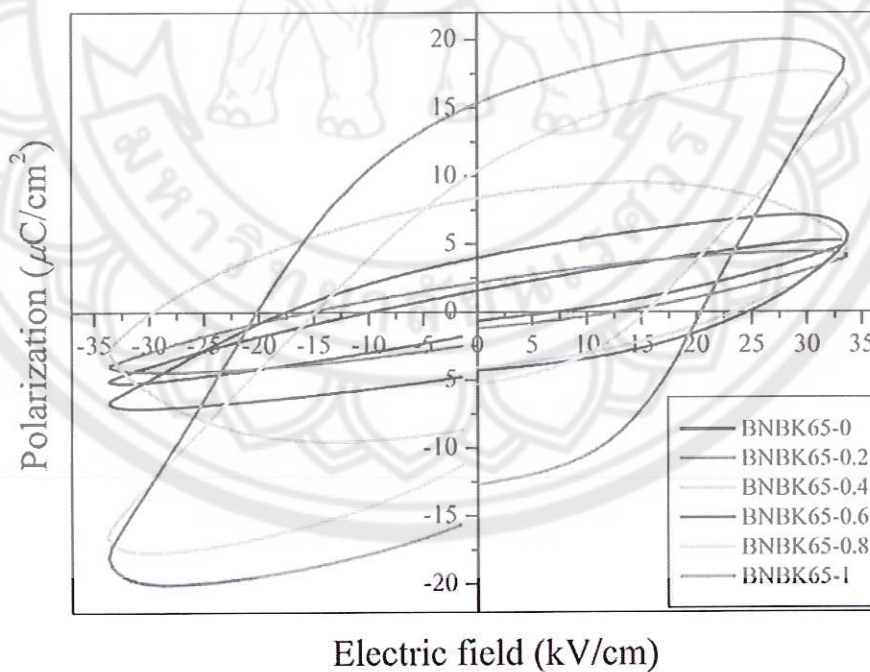
ภาพ 56 วงรอบฮิสเทอรีซิสของเซรามิก BNBK65-0.6 ที่ค่าสนามไฟฟ้าต่างๆ



ภาพ 57 วงรอบฮิสเทอรีซิสของเซรามิก BNBK65-0.8 ที่ค่าสนามไฟฟ้าต่างๆ



ภาพ 58 วงรอบฮิสเทอรีซิสของเซรามิก BNBK65-1 ที่ค่าสนามไฟฟ้าต่างๆ



ภาพ 59 วงรอบฮิสเทอรีซิสของเซรามิก BNBK65 ที่ค่าสนามไฟฟ้า 35 kV/cm

ตาราง 6 ช่วงอุณหภูมิ depolarization (T_d) อุณหภูมิคูรี (T_c) ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ($\tan \delta$) ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ($\tan \delta$) ค่าคงที่ประสิทธิผลการแพร์ (γ) โพลาริเซชัน (P_r) สนามไฟฟ้าลบข้าง (E_c) และค่าคงที่โพลาไรเซชัน (d_{33}) ของเซรามิก BNBK65 ที่สัดส่วน a ต่าง ๆ

เซรามิก	ช่วงอุณหภูมิ depolarization ($^{\circ}\text{C}$)	อุณหภูมิคูรี ($^{\circ}\text{C}$)	ϵ_r ณ T_c	$\tan \delta$ ณ T_c	γ	โพลาริเซชัน ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	สนามไฟฟ้าลบข้าง (kV/cm)	d_{33} (pC/N)
BNBK65-0	108-182	287	5014	0.0293	1.92	1.6	10.1	109
BNBK65-0.2	128-213	277	5639	0.0199	1.87	2.2	15.6	114
BNBK65-0.4	124-210	274	5925	0.0150	1.92	8.4	29.5	118
BNBK65-0.6	100-198	273	5781	0.0078	1.86	4.1	17.7	196
BNBK65-0.8	90-197	272	5948	0.0074	1.92	10.4	14.9	157
BNBK65-1	96-196	266	6503	0.0072	1.99	15.4	20.1	289

บทที่ 5

บทสรุป

สรุปผลการวิจัย

สรุปการตรวจสอบผงผลึกบิสมาท์โซเดียมไททาเนต ผงผลึกบิสมาท์โพแทสเซียมไททาเนต และผงผลึกแบเรียมไททาเนต

จากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงผลึกบิสมาท์โซเดียมไททาเนต ผงผลึกบิสมาท์โพแทสเซียมไททาเนต และผงผลึกแบเรียมไททาเนต โดยเผาแคลไซต์ที่อุณหภูมิ 700, 850 และ 1200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2, 2 และ 4 ชั่วโมง ตามลำดับ พบว่าสามารถเตรียมผงผลึกบิสมาท์โซเดียมไททาเนต ผงผลึกบิสมาท์โพแทสเซียมไททาเนต และผงผลึกแบเรียมไททาเนตที่มีความบริสุทธิ์สูงและไม่พบเฟสแปลกปลอมของสารเจือปนใดๆ

ผลการตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคของผงผลึกบิสมาท์โซเดียมไททาเนต ผงผลึกบิสมาท์โพแทสเซียมไททาเนต และผงผลึกแบเรียมไททาเนต พบว่าอนุภาคส่วนใหญ่ของผงผลึกทั้ง 3 ชนิดมีลักษณะรูปร่างคล้ายเป็นทรงกลมและมีการเกาะกลุ่มกัน

สรุปการตรวจสอบเซรามิกบิสมาท์โซเดียมไททาเนต-บิสมาท์โพแทสเซียมไททาเนต-แบเรียมไททาเนต (BNBK65-a)

จากเงื่อนไขการเตรียมเซรามิก BNBK70-a ที่ปริมาณ a ต่างๆ พบว่าส่วนใหญ่เซรามิก BNBK70-a เผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1150 องศาเซลเซียสมีความหนาแน่นสูงสุด ดังนั้นจึงใช้อุณหภูมิซินเตอร์นี้ เตรียมเซรามิก BNBK65-a ที่สัดส่วน a ต่างๆ ซึ่งจากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของเซรามิก BNBK65-0, BNBK65-0.2, BNBK65-0.4, BNBK65-0.6, BNBK65-0.8 และ BNBK65-1 พบว่า มีโครงสร้างอยู่บนรอยต่อระหว่างเฟสของเทอร์โกนอลและรวมโบฮีดรอล และผลจากการตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคพบว่ารูปร่างเกรนส่วนใหญ่ของเซรามิกมีลักษณะคล้ายเป็นทรงสี่เหลี่ยมมุมฉาก เมื่อสัดส่วน a มีค่าเพิ่มขึ้น ขนาดเกรนเฉลี่ยมีค่าไม่คงที่, ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ϵ , อุณหภูมิคูรี, ค่าโพลาริเซชัน (P) และค่าคงที่พิโซอิเล็กทริก (d_{33}) เพิ่มขึ้น แต่ที่แนวโน้มของอุณหภูมิคูรีลดลง ส่วนการเปลี่ยนเฟสของเซรามิก BNBK65-a; $a= 0-1$ ณ อุณหภูมิคูรี มีการเปลี่ยนเฟสแบบการแพร่ (diffuse phase transition) ซึ่งบ่งบอกว่าอะตอมของเซรามิกมีการจัดเรียงตัวอย่างไม่เป็นระเบียบเกิดขึ้น



บรรณานุกรม

- [1] Shieh, J., Wu, K.C. and Chen, C.S. (2007). Switching characteristics of MPB compositions of $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ - BaTiO_3 - $(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3$ lead-free ferroelectric ceramics. *Acta Materialia*, 55, 3081-3087.
- [2] Qu, Y., Shan, D. and Song, J. (2005). Effect of A-site substitution on crystal component and dielectric properties in $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ ceramics. *Materials Science and Engineering B*, 121, 148-151.
- [3] Smolenskii, G. A., Isupov, V. A., Agranovskaya, A. I. and Krainik, N. N., (1961). New ferroelectrics of complex composition. *Soviet Physics-Solid State*, 2, 2651-2654.
- [4] Suchanicz, J., Roleder, K., Kania, A. and Handerek, J. (1988). Electrostrictive strain and pyroeffect in the region of phase coexistence in $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$. *Ferroelectrics*, 77, 107-110.
- [5] Hagiyevev, M. S., Ismaizade, I. H. and Abiyev, A. K. (1984). Ceramic Processing Research. *Ferroelectrics*, 56, 215-217.
- [6] Takenaka, T., Maruyama, K. and Sakata, K. (1991). $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ - BaTiO_3 system for lead-free piezoelectric ceramics. *Japanese Journal of Applied Physics*, 30(9), 2236-2239.
- [7] Sasaki, A., Chiba, T., Mamiya, Y. and Otsuki, E. (1999). Dielectric and piezoelectric properties of $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ - $(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3$ systems. *Japanese Journal of Applied Physics*, 38, 5564-5567.
- [8] Park, S.-E., Chung, S.-J. and Kim, I.T. (1996). Ferroic phase transitions in $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3$ crystals. *Journal of the American Ceramic Society*, 79, 1290-1296.
- [9] Takenaka, T., Nagata, H. and Hiruma, Y. (2008). Current Developments and Prospective of Lead-Free Piezoelectric Ceramics. *Japanese Journal of Applied Physics*, 47, 3787-3801.

- [10] Nagata, H., Yoshida, M., Makiuchi, Y. and Takenaka, T. (2003). Large Piezoelectric Constant and High Curie Temperature of Lead-Free Piezoelectric Ceramic Ternary System Based on Bismuth Sodium Titanate-Bismuth Potassium Titanate-Barium Titanate near the Morphotropic Phase Boundary. *Japanese Journal of Applied Physics*, 42, 7401-7403.
- [11] Panya, P. and Bongkarn, T. (2009). Fabrication of Perovskite Barium Titanate Ceramics via Combustion Route. *Ferroelectrics*, 383, 102-110.
- [12] Thongtha, A. and Bongkarn, T. (2009). Phase Formation and Microstructure of Barium Zirconate Ceramics Prepared Using the Combustion Technique. *Ferroelectrics*, 383, 33-39.
- [13] Thongtha, A. and Bongkarn, T. (2010). Fabrication and Characterization of Perovskite SrZrO₃ Ceramics through a Combustion Technique. *Key Engineering Materials*, 421, 223-226.
- [14] Thongtha, A. and Bongkarn, T. (2010). Effect of Firing Temperatures on Phase and Morphology Evolution of CaZrO₃ Ceramics Synthesized using the Combustion Technique. *Ferroelectrics*, 403, 3-10.
- [15] Thongtha, A., Angsukased, K. and Bongkarn, T. (2008). Effects of calcination temperatures on phase and morphology evolution of (Ba_{0.25}Sr_{0.75})(Zr_{0.75}Ti_{0.25})O₃ powders synthesized via solid-state reaction and combustion technique. *Advanced Materials Research*, 55, 197-200.
- [16] Patil, K. C., Aruna, S. T. and Ekambaram, S. (1997). Combustion synthesis. *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, 2, 158-165.
- [17] สุรินทร์ ลิมปนาท และศรีใจล ชุนทน. (2543). เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน. ใน เครื่องมือวิจัยทางวัสดุศาสตร์: ทฤษฎีและการทำงานเบื้องต้น (หน้า 309–322). กรุงเทพฯ: สำนักพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- [18] บัญชา ธนบุญสมบัติ. (2544). การศึกษาวัสดุโดยเทคนิคดิฟแฟรกชัน (หน้า 19–26). กรุงเทพฯ: สมาคมส่งเสริมเทคโนโลยี.
- [19] Cullity, B. C. (1956). X-ray diffraction. USA: Addison-Wesley Publishing Company.

- [20] กฤษณา ศิวเลิศมุกด. (2545). กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและอุปกรณ์วิเคราะห์ธาตุรังสีเอกซ์. ใน เครื่องมือวิจัยทางวัสดุศาสตร์ : ทฤษฎีและการทำงานเบื้องต้น (หน้า 289 – 305). กรุงเทพฯ: สำนักพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- [21] Merzhanov, A.G., Borovinskaya, I.P. and Shkiro, V.M. (1967). *Synthesis of refractory Inorganic Compounds*. N.P.: n.p.
- [22] Naiborodenko, Yu. S. and Itin, V. I. (1975) Gasless combustion of metal-powder mixtures. *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, 11, 293-300.
- [23] Merzhanov, A. G. and Khaikin, B. I. (1988). Theory of combustion waves in homogeneous media. *Progress in Energy and Combustion Science*, 14, 1-98.
- [24] Merzhanov, A.G., Borovinskaya, I.P. and Nauk, D.A. (1972). Self-propagating high-temperature synthesis of refractory inorganic compounds. N.P.: n.p.
- [25] Merzhanov, A.G. and Borovinskaya, I.P. (1985). Self-propagating high-temperature synthesis. *Combustion science and technology*, 43, 127-165.
- [26] Merzhanov, A.G. (1990). *Combustion and plasma synthesis of high-temperature materials*. New York: VCH Publ.
- [27] Anuradha, T.V., Ranganathan, S., Mimani, T. and Patil, K.C. (2001). Combustion synthesis of nanostructured barium titanate. *Scripta Materialia*, 44, 2237-2241.
- [28] Moore, J.J. and Feng, H.J. (1995). Combustion synthesis of advanced materials: part I. Reaction parameters. *Progress in Materials Science*, 39, 243-273.
- [29] Comyn, T. (1998). Piezoelectric PZT-based ceramics for shear mode applications. Thesis Ph.D., Department of Materials, University of Leeds, Leeds.
- [30] Uchino, K. (1996). *Piezoelectric actuators/Ultrasonic motors*. London: Kluwer Academic Publishers.
- [31] Haertling, G.H. (1999). Ferroelectric ceramics: history and technology. *Journal of the American Ceramic Society*, 82, 797-818.
- [32] Moulson, A. J. and Herbert, J. M. (2003). *Electroceramics: materials, properties, applications*. England: West Sussex PO19 8SQ.
- [33] Reed, J.S. (1996). *Introduction to the principles of ceramic processing*. New York: Wiley.

- [34] Hart, L.D. and Hudson, L.K. (1994). American ceramic society bulletin, N.P.: n.p.
- [35] Subramanian, K. and Kopp, R.N. (1991). Engineering Materials handbook Vol. 4. N.P.: ASM International Materials Park.
- [36] Schwartz, M. (1992). Ceramic process handbook of Structural Ceramic. New York: Mcgrawhill.
- [37] ปราณี รัตนวดีโรจน์. (2543). การหาความหนาแน่นด้วยเครื่องชั่งไฟฟ้า. ใน เครื่องมือวิจัยทางวัสดุศาสตร์: ทฤษฎีและการทำงานเบื้องต้น. กรุงเทพฯ: สำนักพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- [38] Otonicar, M., Skapin, S.D., Spreitzer, M. and Suvorov, D. (2010). Compositional range and electrical properties of the morphotropic phase boundary in the $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ system. Journal of the European Ceramic Society, 30, 971-979.
- [39] Li, Y., Chen, W., Xu, Q. Zhou, J. and Gu, X. (2005). Piezoelectric and ferroelectric properties of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ piezoelectric ceramics. Materials Letters, 59, 1361-1364.
- [40] สุกานดา เจียรศิริสมบุญ. (2535). กระบวนการประดิษฐ์สำหรับเซรามิกชั้นสูง. ใน เอกสารประกอบการสอนรายวิชา ว.วศ. 210443. เชียงใหม่: ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่.
- [41] แม้น อมรสิทธิ์ และสมชัย อัครทิวา. (2541). วัสดุวิศวกรรม. กรุงเทพฯ: แมคกรอ-ฮิล.
- [42] Chen, M., Xu, Q., Kim, B.H., Ahn, B.K., Ko, J.H., Kang, W.J., et al. (2008). Structure and electrical properties of $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$ piezoelectric ceramics. Journal of the European Ceramic Society, 28, 843-849.
- [43] Ullah, A., Ahn, C. W., Hussain, A. and Kim, I. W. (2010). The effects of sintering temperatures on dielectric, ferroelectric and electric field-induced strain of lead-free $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.78}\text{K}_{0.22})_{0.5}\text{TiO}_3$ piezoelectric ceramics synthesized by the sol-gel technique. Current Applied Physics, 10, 1367-1371.
- [44] German, R. M. (1996). Sintering theory and practice. New York: Wiley.

- [45] Guillaume, B., Boschini, F., Cano, I.C., Rulmont, A., Cloots, R. and Ausloos, M. (2005). Optimization of BaZrO₃ Sintering by Control of the Initial Powder Size Distribution; a Factorial Design Statistical Analysis. *Journal of the European Ceramic Society*, 25, 3593-3604.
- [46] Thongtha, A., Angsukased, K. and Bongkarn, T. (2010). Fabrication of (Ba_{1-x}Sr_x)(Zr_xTi_{1-x})O₃ ceramics prepared using the combustion technique. *Smart Materials and structures*, 19, 124001.
- [47] Chu, S.Y., Chen, T.Y. and Tsai, I.T. (2003). Effects of sintering temperature on the dielectric and piezoelectric properties of Nb-doped PZT ceramics and their applications. *Integrated Ferroelectrics*, 58, 1293-1303.
- [48] Yimnirun, R., Tipakontitikul, R. and Ananta, S. (2006). Effect of sintering temperature on densification and dielectric properties of Pb(Zr_{0.44}Ti_{0.56})O₃ ceramics. *International Journal of Modern Physics B*, 20, 2415-2424.
- [49] Chaisan, W., Yimnirun, R., Ananta, S. and Cann, D.P. (2007). Dielectric and ferroelectric properties of lead zirconate titanate-barium titanate ceramics prepared by a modified mixed-oxide method. *Materials Chemistry and Physics*, 104, 113-118.
- [50] Chaisan, W., Yimniran, R., Ananta, S. and Cann, D.P. (2006). Phase development and dielectric properties of (1-x)Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃-xBaTiO₃ ceramics. *Materials Science and Engineering B*, 132, 300-306.
- [51] Udornporn, A., Pengpat, K. and Ananta, S. (2004). Highly dense lead titanate ceramics from refined processing. *Journal of the European Ceramic Society*, 24, 185-188.
- [52] Garg, A. and Agrawal, D.C. (1999). Effect of net PbO content on mechanical and electromechanical properties of lead zirconate titanate ceramics. *Materials Science and Engineering B*, 56, 46-50.

- [53] Zeng, T., Dong, X.L., Chen, H. and Wang, Y.L. (2006). The effects of sintering behavior on piezoelectric properties of porous PZT ceramics for hydrophone application. *Materials Science and Engineering B*, 131, 181-185.
- [54] Kang, B.S., Choi, D.G. and Choi, S.K. (1998). Effects of grain size on pyroelectric and dielectric properties of $\text{Pb}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{TiO}_3$ ceramics. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 9, 139-144.
- [55] Okazaki, K. and Nagata, K. (1973). Effects of grain size and porosity on electrical and optical properties of PLZT ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 56, 82-86.
- [56] Tang, X.G., Chew, K.H. and Chan, H.L.W. (2004). Diffuse phase transition and dielectric tunability of $\text{Ba}(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})\text{O}_3$ relaxor ferroelectric ceramics. *Acta Materialia*, 52, 5177-5183.
- [57] Stenger, C. G. F. and Buggraaf, A. I. (1980). Study of phase transitions and properties of tetragonal $(\text{Pb,L a})(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ ceramics. II. diffuse phase transitions and thermodynamics. *Journal of the Physics and Chemistry of Solids*, 41, 25-30.
- [58] Cross, L. E. (1987). Relaxor ferroelectrics. *Ferroelectrics*, 76, 241-267.



กองกลาง สำนักงานอธิการบดี
เลขรับ..... 22569
วันที่..... 11 ส.ค. 2558
เวลา..... 10.47 น. **บันทึกข้อความ**

R2558C026
R 2558C026

คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนครสวรรค์
เลขรับ..... 15044
วันที่..... 8 ส.ค. 2558
เวลา..... 10.30

ส่วนราชการ คณะวิทยาศาสตร์ ภาควิชา ฟิสิกส์ โทร. 3501
ที่ ศส 0527.ร4.ร(คท)/1010 วันที่ 8 ธันวาคม 2558
เรื่อง ขอบปิดโครงการวิจัยและส่งผลงานตามตัวชี้วัด

กองบริหารการวิจัย
วันที่..... 9 ธ.ค. 2558
เวลา..... 14.47 น.

1) เรียน อธิการบดี

ตามที่ มหาวิทยาลัยอนุมัติให้ทุนอุดหนุนการวิจัยจากงบประมาณรายได้ กองทุนวิจัย มหาวิทยาลัยนครสวรรค์ ประจำปีงบประมาณ พ.ศ. 2558 สัญญาเลขที่ R2558C026 เรื่อง การประดิษฐ์เซรามิกฟิโซอิลีทริกบิสมีท์โซเดียมไททานเตต-บิสมีท์โทแทลเซียมไททานเตต-แบเรียมไททานเตตแบบสามระบบที่เตรียมด้วยเทคนิคการเผาไหม้ ในวงเงิน 180,000.00 บาท (หนึ่งแสนแปดหมื่นบาทถ้วน) โดยมี ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ธีระชัย บงการณีสังกัดคณะ คณะวิทยาศาสตร์ เป็นหัวหน้าโครงการ นั้น

ขณะนี้ได้ดำเนินการมาเป็นระยะเวลา 1 ปี 3 เดือน และมีผลงานวิจัยตามตัวชี้วัดความสำเร็จของโครงการวิจัย (รายละเอียดดังเอกสารที่แนบมาพร้อมนี้) และเพื่อให้ผลงานทางวิชาการของข้าพเจ้าเป็นประโยชน์ต่อการศึกษาและสาธารณชน ข้าพเจ้าอนุญาตให้กองบริหารการวิจัยและสำนักหอสมุดเผยแพร่ผลงานวิจัยฉบับสมบูรณ์และบทคัดย่อ ในระบบสารสนเทศ ดังนี้

- ระบบผลงานวิจัยฉบับสมบูรณ์ (<http://dra-is.research.nu.ac.th/dra-elibrary/>)
- ฐานข้อมูล NU Digital Repository (<http://obj.lib.nu.ac.th/media>)
- ไม่ยินยอม เนื่องจาก.....

ดังนั้นผู้วิจัยจึงขอปิดโครงการวิจัยดังกล่าว และหากมีผลงานวิจัยเกิดขึ้นภายหลังจกนำแจ้งให้มหาวิทยาลัยทราบทันที

จึงเรียนมาเพื่อโปรดพิจารณาอนุมัติ
งานธุรการ (หน่วยสัญญา) 9 ส.ค. 2558
 ตรวจสอบและคุมยอด..... 14 ส.ค. 2558
 ระบบบริหารโครงการวิจัย.....
 ระบบ NRP.....

[Signature]
ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ธีระชัย บงการณีส
หัวหน้าโครงการวิจัย

2) เรียน อธิการบดี
เห็นควรอนุมัติ และให้ดำเนินการบันทึกข้อมูล

4) เรียน อธิการบดี
() เห็นควรอนุมัติ () เห็นควรไม่อนุมัติ

ลงชื่อ *[Signature]*
(นางสาวสปีลา ฟูมอยู่)
หัวหน้าศูนย์วิจัยและบริหารวิชาการ
(วันที่..... 9 ส.ค. 2558)

ลงชื่อ *[Signature]*
(นางสาวสิริกร ชูแก้ว)
ผอ.กองบริหารการวิจัย
(วันที่..... 11 ส.ค. 2558)

3) เรียน อธิการบดี
เห็นควรอนุมัติ
ลงชื่อ *[Signature]*
(ศาสตราจารย์ ดร.สมยศ พลับเพ็ียง)
รองคณบดีฝ่ายวิจัย/คณบดีคณะ
(วันที่..... 9 ส.ค. 2558)

5) เรียน อธิการบดี
() อนุมัติ () ไม่อนุมัติ
ลงชื่อ *[Signature]*
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ภูพงษ์ พงษ์เจริญ)
รองอธิการบดีฝ่ายวิจัย
(วันที่..... 11/12/58)
9 ส.ค. 2558
11 ส.ค. 2558