อภินันทนาการ

สัญญาเลขที่ R2558C062

สำนักหอสมุด

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

ผลของปริมาณ x ที่มีต่อโครงสร้างเฟสและสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก $(Pb_{0.95}Ba_{0.05})(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$ ที่เตรียมด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง

Effect of x Content on Phase Formation and Electrical Properties of $(Pb_{0.95}Ba_{0.05})(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$ Ceramics Prepared by Solid State Reaction Method

สำนักหอสมุด มหาวิทยาลัยนเรศวร
วันลงทะเบียน 10 ส.ค. 2559
เลขทะเบียน 17017352
เลขเรียกหนังสือ
ว TP 823 ส6225 2558

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ธีระชัย บงการณ์
ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนเรศวร

สนับสนุนโดยกองทุนวิจัยมหาวิทยาลัยนเรศวร

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับการสนับสนุนงบประมาณจากกองทุนวิจัยมหาวิทยาลัยนเรศวร ผู้วิจัยและคณะขอขอบพระคุณ ณ โอกาสนี้

ขอขอบคุณเจ้าหน้าที่ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนเรศวร ทุกท่านซึ่งอำนวยความสะดวกเกี่ยวกับอุปกรณ์เครื่องมือต่างๆ

ขอขอบคุณ Science Lab Center คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนเรศวร ที่สนับสนุนเครื่องมือและอุปกรณ์ในการทำวิจัย

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ธีระชัย บงการณ์ และคณะ

หัวข้อวิจัย ผลของปริมาณ x ที่มีต่อโครงสร้างเฟสและสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก $(Pb_{0.95}Ba_{0.05})(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$ ที่เตรียมด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง

นักวิจัย ผศ.ดร.ธีระชัย บงการณ์

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ศึกษาการเตรียมเซรามิกเลดแบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนต [$(Pb_{0.95}Ba_{0.05})(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$; (PBZT)] ที่ $0 \leq x \leq 0.50$ ระยะห่าง 0.05 ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง โดยแคลไซน์ที่อุณหภูมิระหว่าง 900 - 1000 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง และเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1,200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ศึกษาโครงสร้างเฟส โครงสร้างจุลภาค ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและสมบัติพิโซอิเล็กทริก ด้วยเครื่องเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (XRD) กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) เครื่องวัดแอลซีอาร์ (LCR meter) และเครื่องทดสอบพิโซอิเล็กทริก (d_{33} meter) พบว่าเซรามิก PBZT มีความบริสุทธิ์และมีโครงสร้างเป็นแบบออร์โทรอมบิก เมื่อ $x = 0$ มีโครงสร้างแบบรอมโบฮีดรัล เมื่อ $0.05 \leq x \leq 0.30$ มีโครงสร้างร่วมระหว่างรอมโบฮีดรัลและเททระโกนัล เมื่อ $0.35 \leq x \leq 0.45$ และมีโครงสร้างแบบเททระโกนัล เมื่อ $x = 0.50$ ขนาดอนุภาคเฉลี่ยและเกรนเฉลี่ยอยู่ระหว่าง 0.36 – 0.52 μm และ 1.20 – 2.59 μm ตามลำดับ ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ณ อุณหภูมิคูรีมีค่าไม่สม่ำเสมอ โดยที่ $x = 0.50$ มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงที่สุด คือ 15663 และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกของเซรามิก ณ อุณหภูมิคูรีมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น ที่ $x = 0.40$ เซรามิกมีค่าสัมประสิทธิ์พิโซอิเล็กทริกสูงสุด คือ 129.40 พิโคคูลอมป์ต่อนิวตัน ความหนาแน่นมีค่าใกล้เคียงกัน คือมีค่าอยู่ระหว่าง 7.52 - 7.67 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตรและร้อยละการหดตัวมีค่า 9.14 – 16.16

สารบัญ

บทที่ หน้า

บทที่ 1 บทนำ 1

ที่มาและความสำคัญของการทำวิจัย 1

จุดมุ่งหมายของการศึกษา 2

ขอบเขตงานวิจัย 2

ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ 3

บทที่ 2 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง 4

แอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก (Antiferroelectric) 4

พาราอิเล็กทริก (Paraelectric) 4

เฟอร์โรอิเล็กทริก (Ferroelectric) 5

เฟอร์โรอิเล็กทริกกลุ่มที่มีโครงสร้างแบบเพอร์รอฟสไกต์ 8

เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-Ray Diffractometer) 9

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope) [15] 11

การเตรียมผงผลึกจากปฏิกิริยาสถานะของแข็ง 13

การซินเตอร์ 18

การบดย่อย 21

ระบบผลึก 22

การจัดกลุ่มแลตทิซ 26

การหาความหนาแน่น (Density) 27

ค่าความหดตัวของสารตัวอย่าง (shrikage) 28

ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (Dielectric constant) 29

การตรวจวิเคราะห์ค่าสัมประสิทธิ์พิโซอิเล็กทริก (Piezoelectric coefficient, d_{33}) 31

สารบัญ(ต่อ)

บทที่	หน้า
บทที่ 3 อุปกรณ์และวิธีการทดลอง	32
สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง	32
อุปกรณ์ที่ใช้ในการเตรียมสาร	32
เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์ผลการทดลอง	33
วิธีการทดลอง	33
การเตรียมผงผลึกเลดแบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนต	33
การเตรียมเซรามิกเลดแบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนต	34
บทที่ 4 ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง	36
ผลการวิเคราะห์ผงผลึกเลดแบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนต [$(Pb_{0.95}Ba_{0.05})(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$]	36
ผลการวิเคราะห์โครงสร้างเฟสด้วยรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (XRD)	36
ผลการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)	38
ผลการวิเคราะห์เซรามิกเลดแบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนต [$(Pb_{0.95}Ba_{0.05})(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$]	41
ผลการวิเคราะห์โครงสร้างเฟสด้วยรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (XRD)	41
ผลการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)	43
ผลการวิเคราะห์ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก	48
ผลการวิเคราะห์ค่าสัมประสิทธิ์พิโซอิเล็กทริกด้วยเครื่องทดสอบพิโซอิเล็กทริก (d_{33} meter)	51
บทที่ 5 บทสรุป	53
สรุปผลการวิเคราะห์ผงผลึกเลดแบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนตที่เตรียมได้	53
สรุปผลการตรวจสอบเซรามิกเลดแบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนต	53
บรรณานุกรม	55
ประวัติผู้วิจัย	ผิดพลาด! ไม่ได้กำหนดที่คั่นหน้า

สารบัญตาราง

ตาราง **หน้า**

ตาราง 1 แสดงการจัดกลุ่มแลตทิซ 26

ตาราง 2 โครงสร้างเฟส และขนาดอนุภาคเฉลี่ยของผงผลึก PBZT 40

ตาราง 3 ผลการวิเคราะห์สมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก PBZT ที่ปริมาณ x ต่างๆ 50

ตาราง 4 ผลการวิเคราะห์ขนาดเกรนเฉลี่ย ค่าร้อยละการหดตัว ค่าความหนาแน่น
และค่าสัมประสิทธิ์พิโซอิเล็กทริกของเซรามิก PBZT 52

มหาวิทยาลัยนเรศวร

สารบัญภาพ

ภาพ **หน้า**

ภาพ 1 วงรอบฮิสเทอรีซิสระหว่างโพลาไรเซชันกับสนามไฟฟ้า 5

ภาพ 2 แผนภาพแสดงการแบ่งกลุ่มพิโซอิเล็กทริกและกลุ่มย่อย 6

ภาพ 3 ปรากฏการณ์พิโซอิเล็กทริกในวัสดุ 7

ภาพ 4 ฮีสเทอรีซีสลูปของผลึกชนิดเฟอร์โรอิเล็กทริก 8

ภาพ 5 หน่วยเซลล์ของ ABO_3 ของแบเรียมไททาเนต 9

ภาพ 6 แบบจำลองสำหรับการพิสูจน์กฎของแบรกก์ 11

ภาพ 7 ส่วนประกอบและหลักการทำงานเบื้องต้นของ SEM 13

ภาพ 8 แสดงกลไกการสลายตัวด้วยความร้อนของแมกนีเซียมคาร์บอเนต ($MgCO_3$) 17

ภาพ 9 แสดงแบบจำลองลักษณะการเกิดปฏิกิริยาสถานะของแข็ง 17

ภาพ 10 แสดงพฤติกรรมการซินเตอร์แบบสถานะของแข็ง 19

ภาพ 11 แสดงพัฒนาการของโครงสร้างจุลภาคที่เกิดจากการซินเตอร์แบบสถานะของแข็ง 19

ภาพ 12 ลักษณะการบดแบบเลื่อนหลั่น (cascading) 21

ภาพ 13 ระบบคิวบิก 23

ภาพ 14 ระบบออร์โทรอมบิก 23

ภาพ 15 ระบบผลึกแบบเททระโกนัล 23

ภาพ 16 ระบบผลึกแบบโมโนคลินิก 24

ภาพ 17 ระบบผลึกแบบรอมโบฮีดรัล 24

ภาพ 18 ระบบผลึกแบบไตรคลินิก 24

ภาพ 19 ระบบผลึกแบบเฮกซาโกนัล 25

ภาพ 20 สภาวะมีขั้วไฟฟ้าของไดอิเล็กทริก 29

ภาพ 21 ความต่างเฟสระหว่างกระแสสลับ (I) และศักย์ไฟฟ้า (U) ของวัสดุไดอิเล็กทริก 31

ภาพ 22 การวางเม็ดเซรามิกสำหรับการซินเตอร์ 34

ภาพ 23 แผนผังขั้นตอนการเตรียมเซรามิกเลดแบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนต 35

ภาพ 24 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของผงผลึก PBZT ที่ปริมาณ x ต่างๆ 37

ภาพ 25 ภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของผงผลึก PBZT 39

ภาพ 26 กราฟแสดงขนาดอนุภาคเฉลี่ยของผงผลึก PBZT ที่ x ต่างๆ 40

ภาพ 27 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของเซรามิก PBZT ที่ปริมาณ x ต่างๆ 42

ภาพ 28 ภาพถ่าย SEM ของบริเวณผิวหน้าเซรามิก PBZT 45

บทที่ 1

บทนำ

ที่มาและความสำคัญของการทำวิจัย

ในปัจจุบันเซรามิกถูกนำมาใช้เป็นอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์อย่างแพร่หลาย และมีการพัฒนาอย่างต่อเนื่อง การศึกษาเกี่ยวกับวัสดุและกระบวนการผลิตใหม่ๆเพื่อให้ได้วัสดุที่มีสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์เป็นส่วนหนึ่งของการพัฒนาประสิทธิภาพของอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ให้สูงขึ้น

เซรามิกชนิดเฟอร์โรอิเล็กทริก (ferroelectric) กลุ่มที่มีโครงสร้างแบบเพอร์รอฟสไกต์(perovskite, ABO_3) มีความสำคัญมากที่สุดต่อการประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรมการผลิตตัวเก็บประจุที่มีค่าคงตัวไดอิเล็กทริก (dielectric constant, ε_r) สูง ทรานสดิวเซอร์ (tranducer) โซนาร์ (sonar) ตัวกรองเซ็นเซอร์ (sensor) เป็นต้น วัสดุที่นำมาผลิตเซรามิกประเภทนี้มากที่สุด คือ แบเรียมไททาเนต (barium titanate, BT) เลดเซอร์โคเนตไททาเนต (lead zirconate titanate, PZT) เลดแลนทานัมเซอร์โคเนตไททาเนต (lead lanthanum zirconate titanate, PLZT) เลดไททาเนต (lead titanate, PT) เลดแมกนีเซียมไนโอเบต (lead magnesium niobate, PMN)

เลดแบเรียมเซอร์โคเนต $(Pb_{1-x}Ba_x)ZrO_3$; PBZ เป็นเซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริกตัวหนึ่งที่ได้รับความสนใจ เนื่องจากมีโครงสร้าง แอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกออร์โทรอมบิกที่อุณหภูมิห้อง [1-3] ซึ่งจะมีการเปลี่ยนเฟสจากแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก (AFE) ไปเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริก (FE) เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นค่าหนึ่ง โดยเฉพาะ $(Pb_{0.95}Ba_{0.05})ZrO_3$ เมื่อมีการเปลี่ยนเฟส เซรามิกมีการขยายตัวสูง (ประมาณ 1%) ซึ่งเหมาะที่จะนำไปประยุกต์ใช้เป็นตัวขับเร้า (actuator) ในขณะที่เลดแบเรียมไททาเนต $(Pb_{1-x}Ba_x)TiO_3$; PBT ก็เป็นเซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริกอีกตัวหนึ่งที่ได้รับความสนใจเนื่องจากที่อุณหภูมิห้อง PBT มีโครงสร้างแบบเฟอร์โรอิเล็กทริกเททระโกนัล [4-5] และมีการเปลี่ยนเฟสจากเฟอร์โรอิเล็กทริกไปเป็นพารา-อิเล็กทริก ณ อุณหภูมิคูรี โดยเฉพาะอย่างยิ่งเซรามิก $(Pb_{0.95}Ba_{0.05})TiO_3$ มีอุณหภูมิคูรีสูง [6] (459 องศาเซลเซียส) ทำให้เหมาะสำหรับการประยุกต์ใช้เป็นอุปกรณ์ทางไฟฟ้าและแสง

เลดแบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนต เป็นระบบที่ประกอบด้วยสมบัติแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกของ PBZ และสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกของ PBT ซึ่งมีโครงสร้างเฟสและสมบัติแตกต่างกัน จะเห็นได้ว่าปริมาณของไอออน Zr^{4+} และ Ti^{4+} บนตำแหน่งอะตอม B มีผลต่อโครงสร้างเฟส โครงสร้างจุลภาค ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก และสมบัติพิโซอิเล็กทริกของเซรามิกเลดแบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนต $[(Pb_{0.95}Ba_{0.05})(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$; PBZT] จากงานวิจัยก่อนหน้านี้ที่ได้ศึกษาโครงสร้างเฟสของเซรามิก PBZT เมื่อ x = 0, 0.25, 0.50, 0.75 และ 1 พบว่าที่ x = 0 โครงสร้างเฟสเป็นแบบออร์โทรอมบิก ที่ x = 0.25 โครงสร้างเฟสเป็นแบบรอมโบฮีดรัล และที่ $0.50 \leq x \leq 1$ โครงสร้างเฟสเป็นแบบเททระโกนัล [7] จะเห็นได้ว่าในช่วง $0 \leq x \leq 0.50$ มีการ

เปลี่ยนแปลงโครงสร้างเฟสหลายแบบ ในขณะที่ยังไม่มีงานวิจัยที่ศึกษาการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างเฟสในช่วง $0 \leq x \leq 0.50$ โดยละเอียด ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงมุ่งศึกษาโครงสร้างเฟส โครงสร้างจุลภาค ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและสมบัติพิโซอิเล็กทริกของเซรามิก PBZT ในช่วง $0 \leq x \leq 0.50$ เมื่อ x = 0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25, 0.30, 0.35, 0.40, 0.45 และ 0.50 ที่เตรียมด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง โดยวิเคราะห์โครงสร้างเฟส โครงสร้างจุลภาค ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและสมบัติพิโซอิเล็กทริก ด้วยเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด เครื่องวัดความต้านทาน (LCR meter) และเครื่องทดสอบพิโซอิเล็กทริก

จุดมุ่งหมายของการศึกษา

1. เพื่อเตรียมเซรามิกเลดแบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนต โดยใช้อัตราส่วนของสารตั้งต้นคือ $(Pb_{0.95}Ba_{0.05})(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$ โดยที่ $0 \leq x \leq 0.5$
2. เพื่อศึกษาสมบัติต่างๆ ของเซรามิกเลดแบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนตที่เตรียมได้ เช่น โครงสร้างเฟส โครงสร้างจุลภาค ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและสมบัติพิโซอิเล็กทริก
3. เพื่อศึกษาผลของปริมาณไอออน Zr^{4+} และ Ti^{4+} ที่มีต่อโครงสร้างเฟส โครงสร้างจุลภาค ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและสมบัติพิโซอิเล็กทริกของเซรามิกเลดแบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนต

ขอบเขตงานวิจัย

1. เตรียมผงผลึกเลดแบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนต ในอัตราส่วนของสารตั้งต้นคือ $(Pb_{0.95}Ba_{0.05})(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$ โดยที่ $0 \leq x \leq 0.5$ ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งโดยใช้อุณหภูมิในการแคลไซน์ 900-1000 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 1 ชั่วโมง
2. เตรียมเซรามิกเลดแบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนต ในอัตราส่วนของสารตั้งต้นต่างๆ กันด้วยวิธีการปฏิกิริยาสถานะของแข็งโดยใช้อุณหภูมิในการซินเตอร์ 1200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง
3. ศึกษาสมบัติต่างๆ ของผงผลึกและเซรามิกเลดแบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนต เช่น โครงสร้างเฟส โครงสร้างจุลภาค ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและสมบัติพิโซอิเล็กทริก

ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. สามารถเตรียมผงผลึกและเซรามิกเลดแบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนตโดยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งได้
2. สามารถวิเคราะห์สมบัติต่างๆ ของผงผลึกและเซรามิกเลดแบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนตที่เตรียมได้ เช่น โครงสร้างผลึก โครงสร้างจุลภาค และสมบัติพิโซอิเล็กทริก
3. ทำให้เข้าใจเงื่อนไขของอัตราส่วนของสารตั้งต้นที่มีต่อโครงสร้างเฟส โครงสร้างจุลภาค ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและสมบัติพิโซอิเล็กทริกของผงผลึกและเซรามิกเลดแบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนต

บทที่ 2

เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

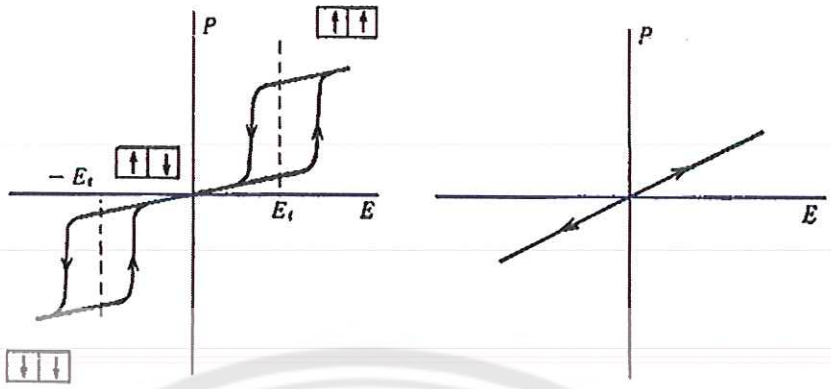
แอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก (Antiferroelectric)

สารแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกเป็นสารที่สามารถเกิดโพลาไรเซชันได้ด้วยตนเอง โดยไม่ต้องได้รับแรงกล เช่นเดียวกับสารเฟอร์โรอิเล็กทริก แต่ทิศทางของโพลาไรเซชันในแต่ละโดเมน (โดเมน คือ บริเวณที่หน่วยเซลล์มีสภาพขั้วเหมือนกัน) จะมีทิศทางตรงกันข้ามจึงเกิดการหักล้างกัน ทำให้ค่าโพลาไรเซชันสุทธิ (net polarization) มีค่าเป็นศูนย์ สารแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกบางชนิดเมื่อถูกเหนี่ยวนำโดยสนามไฟฟ้า สามารถเปลี่ยนเป็นสารเฟอร์โรอิเล็กทริก [8]

ในสนามไฟฟ้าต่ำ สารแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกจะมีค่าโพลาไรเซชันที่ถูกเหนี่ยวนำ(induced polarizations) เป็นสัดส่วนโดยตรงกับสนามไฟฟ้า เมื่อสนามไฟฟ้าที่ใส่เข้าไปมีค่าเกินกว่าค่าสนามไฟฟ้าวิกฤต (critical field, Ecrit) ทำให้ผลึกแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกกลายเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริก และโพลาไรเซชันจะแสดงฮิสเทอรีซิสที่มีความสัมพันธ์กับสนามไฟฟ้า หากหยุดป้อนสนามไฟฟ้าดังกล่าว ผลึกจะกลายเป็นสถานะแอนติโพลาร์ (anti polar state) และโพลาไรเซชันที่เกิดขึ้นได้ด้วยตนเองนั้น จะไม่สามารถเกิดขึ้นได้ในขณะนั้น โดยธรรมชาติของสารแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกจะมีวงรอบฮิสเทอรีซิส 2 วง (double hysteresis curve) ดังภาพ 1 (a)

พาราอิเล็กทริก (Paraelectric)

เฟสพาราอิเล็กทริกเกิดขึ้นที่อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิเฟสเฟอร์โรอิเล็กทริกและเฟสแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก ซึ่งสารพาราอิเล็กทริกจะประพฤติตัวเป็นฉนวนตามปกติ มีโครงสร้างที่สมมาตร จึงไม่สามารถเกิดโพลาไรเซชันได้ด้วยตนเอง เมื่อมีการป้อนสนามไฟฟ้าให้กับสารพาราอิเล็กทริก ทำให้เกิดโพลาไรเซชันขึ้น แต่เมื่อหยุดป้อนสนามไฟฟ้าเข้าไป ผลก็คือไม่มีการเกิดโพลาไรเซชันขึ้นอีก [8] ซึ่งเขียนความสัมพันธ์ได้ดังรูป 1 (b)



(a) (b)

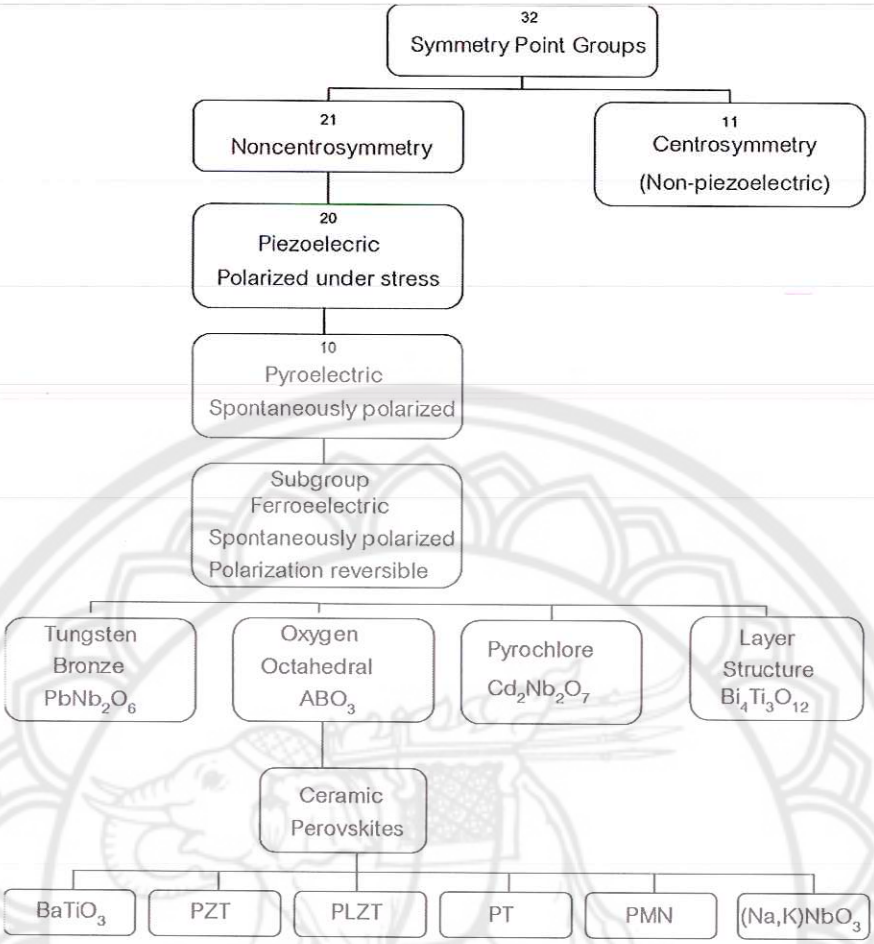
ภาพ 1 วงรอบฮิสเทอรีซิสระหว่างโพลาไรเซชันกับสนามไฟฟ้าใน

(a) สารแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก (b) สารพาราอิเล็กทริก [9]

เฟอร์โรอิเล็กทริก (Ferroelectric)

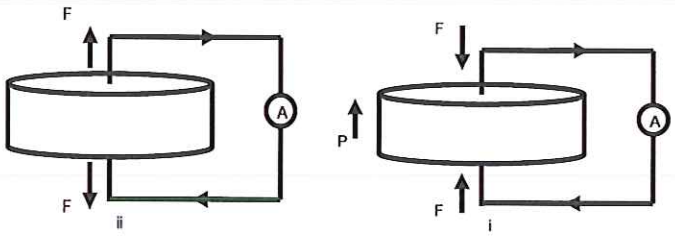
ปรากฏการณ์เฟอร์โรอิเล็กทริกถูกค้นพบในปี ค.ศ. 1921 [10] ซึ่งวัสดุประเภทเฟอร์โรอิเล็กทริกนี้จะแสดงสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก เช่น เกิดโพลาไรเซชั่นได้เอง (spontaneous polarization) ที่อุณหภูมิต่ำกว่าจุดคูรี (Curie point) เฟอร์โรอิเล็กทริกโดเมน (ferroelectric domains) และเฟอร์โรอิเล็กทริกฮีสเทอรีซีสลูป (ferroelectric hysteresis loop) มีการศึกษาและวิจัยเกี่ยวกับวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกอย่างมากมายในปี ค.ศ. 1950 [10] โดยเฉพาะอย่างยิ่งแบเรียมไททาเนต (barium titanate, BT) ซึ่งเป็นวัสดุพื้นฐานที่นำมาประยุกต์ใช้ในการผลิตตัวเก็บประจุชนิดเซรามิกและทรานสดิวเซอร์ (transducer) นอกจากนี้ยังมีเซรามิกชนิดเฟอร์โรอิเล็กทริกอื่น ๆ อีก เช่น เลดไททาเนต (lead titanate, PT) เลดเซอร์โคเนตไททาเนต (lead zirconate titanate, PZT) และเลดแลนทานัมเซอร์โคเนตไททาเนต (lead lanthanum zirconate titanate, PLZT)

การพัฒนากระบวนการผลิตเซรามิกทำให้มีการประยุกต์ใช้งานด้านใหม่ ๆ แต่ส่วนใหญ่แล้วเซรามิกประเภทเฟอร์โรอิเล็กทริกมักจะนำมาประยุกต์สำหรับตัวเก็บประจุไฟฟ้า

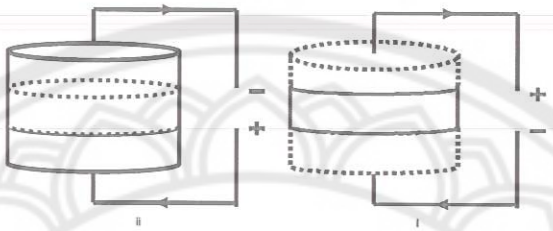


ภาพ 2 แผนภาพแสดงการแบ่งกลุ่มพิโซอิเล็กทริกและกลุ่มย่อย [10]

นักผลึกศาสตร์แบ่งผลึกออกเป็น 32 กลุ่ม ดังภาพ 2 จากผลึก 32 กลุ่ม มี 21 กลุ่มที่ไม่มีสมมาตรของศูนย์กลาง (noncentrosymmetric) ซึ่งเป็นลักษณะสำคัญที่ทำให้เกิดปรากฏการณ์พิโซอิเล็กทริกเนื่องจากแรงกดที่ให้กับวัสดุเป็นแบบที่มีสมมาตรของศูนย์กลางเป็นสภาวะที่ทำให้เกิดสภาพพิโซอิเล็กทริก เนื่องจากแรงกดที่ให้กับวัสดุเป็นแบบที่มีสมมาตรของศูนย์กลางนอกจากว่าวัสดุนั้นจะมีลักษณะไม่สมมาตรของศูนย์กลางอยู่เอง จึงจะทำให้ผลรวมของการเคลื่อนที่ของประจุบวกและลบสามารถสร้างไดโพลไฟฟ้าขึ้นมา หรือที่เรียกว่าโพลาไรเซชัน (polarization) สภาพพิโซอิเล็กทริกเกิดได้สองแบบคือ ผลทางตรง (direct effect) และผลย้อนกลับ (converse effect) แสดงดังภาพ 3 ผลทางตรงเป็นปรากฏการณ์ที่เกิดประจุไฟฟ้าจากการให้แรงทางกล ส่วนผลย้อนกลับเป็นการทำงานทางกลจะเกิดจากการให้สนามไฟฟ้าเข้าไป [10]



(a)



(b)

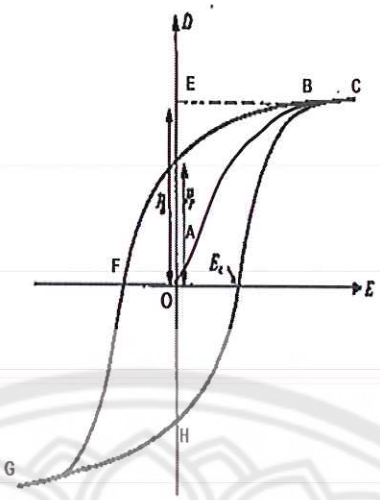
ภาพ 3 ปรากฏการณ์พิโซอิเล็กทริกในวัสดุ (a) แบบตรง (b) แบบผันกลับ [11]

จาก 21 กลุ่มผลึกที่แสดงสมบัติพิโซอิเล็กทริก มีเพียง 10 กลุ่มที่มีสภาพมีขั้วถาวรในโครงสร้างและสามารถเกิดโพลาไรเซชันได้ด้วยตัวเอง (spontaneous polarization, Ps) การเกิดโพลาไรเซชันนี้จะมีการเปลี่ยนแปลงขึ้นกับอุณหภูมิดังภาพ 4 ซึ่งการเปลี่ยนแปลงที่ขึ้นกับอุณหภูมินี้เรียกว่า ปรากฏการณ์ไพโรอิเล็กทริก (pyroelectric coefficient, ¶)

ถ้าขนาดและทิศทางของโพลาไรเซชันสามารถกลับได้ด้วยสนามไฟฟ้าจากภายนอกแล้วจะเรียกผลึกที่แสดงสมบัติดังกล่าวว่าเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริกดังนั้นผลึกที่แสดงพฤติกรรมเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริกจะเป็นไพโรอิเล็กทริกด้วย แต่ผลึกที่เป็นไพโรอิเล็กทริกอาจจะไม่มีสมบัติเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริก

ผลึกเฟอร์โรอิเล็กทริกที่มีโพลาไรเซชันในทิศทางเดียวกันจะเรียกว่าเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริกโดเมน (ferroelectric domain) ภายในหนึ่งโดเมนขั้วไฟฟ้าทั้งหมดจะมีทิศทางเดียวกัน และหลายๆ โดเมนในผลึกจะถูกแบ่งแยกด้วยผิวร่วมที่เรียกว่า ผนังโดเมน (domail wall) ในแต่ละผลึกของเฟอร์โรอิเล็กทริกจะมีเฟอร์โรอิเล็กทริกโดเมนอยู่มากมาย ซึ่งสามารถทำให้ผลึกที่ประกอบไปด้วยหลาย ๆ โดเมนมีโพลาไรเซชันในทิศทางเดียวกันหรือเป็นโดเมนเดียวกันได้ด้วยสนามไฟฟ้าจากภายนอกโดยสนามไฟฟ้าจะไปกลับทิศของโพลาไรเซชันให้อยู่ในทิศทางเดียวกัน

ความแตกต่างระหว่างวัสดุที่เป็นไพโรอิเล็กทริกก็คือ ทิศทางของโพลาไรเซชันที่เกิดขึ้นเองในวัสดุประเภทเฟอร์โรอิเล็กทริกโพลาไรเซชันสามารถกลับทิศได้ด้วยสนามไฟฟ้าจากภายนอก และการกลับทิศของโพลาไรเซชันนี้สามารถอธิบายได้ด้วยเฟอร์โรอิเล็กทริกฮีสเทอรีซีส (ferroelectric hysteresis) แสดงดังภาพ 4



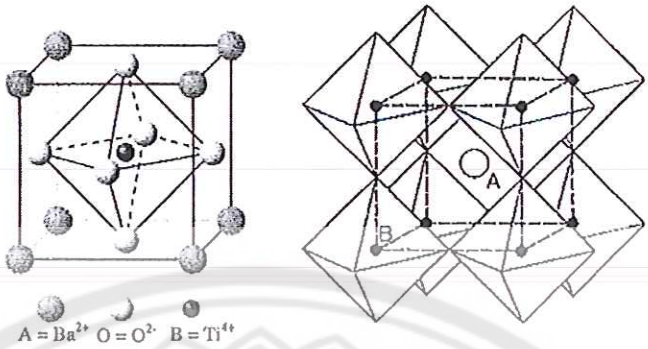
ภาพ 4 ฮีสเทอรีซีสลูปของผลึกชนิดเฟอร์โรอิเล็กทริก [9]

เมื่อเริ่มให้สนามไฟฟ้า การเกิดโพลาไรเซชันจะเพิ่มมากขึ้นอย่างรวดเร็วตามเส้นทาง OB จนกระทั่งถึงจุดอิ่มตัว ที่จุด B ซึ่งโพลาไรเซชันมีค่ามากที่สุด (saturation polarization, P_{sat}) หากเพิ่มสนามไฟฟ้าไปมากกว่านี้จะมีผลต่อการเกิดโพลาไรเซชัน และเมื่อสนามไฟฟ้ามีค่าลดลง โพลาไรเซชันจะไม่ย้อนกลับไปตามเส้นทางเดิม แม้ว่าจะไม่มีการให้สนามไฟฟ้าก็ตาม แต่ยังคงมีโพลาไรเซชันหลงเหลืออยู่ (remanant polarization : P_r) ที่จุด D และโพลาไรเซชันจะลดลงสู่ศูนย์ที่จุด F เมื่อให้สนามไฟฟ้าในทิศทางลบ (OF) และเรียกสนามไฟฟ้านี้ว่า สนามโคเออร์ซีฟ (coercive field, E_c) ถ้าเราพยายามให้สนามฟ้าในทิศทางลบนี้สูงขึ้นอีก โพลาไรเซชันจะอิ่มตัวที่จุด G จากนั้นโพลาไรเซชันจะเพิ่มขึ้นทางขวาไปยังจุด H และเมื่อให้สนามไฟฟ้าอีกครั้งในทิศทางบวก โพลาไรเซชันจะกลับสู่ศูนย์และครบลูปที่จุดอิ่มตัว B ซึ่งตำแหน่งที่เส้นสัมผัสโค้ง (CE) ตัดแกนโพลาไรเซชันก็คือค่า โพลาไรเซชันที่เกิดขึ้นเอง P_s ของเฟอร์โรอิเล็กทริก [9]

เฟอร์โรอิเล็กทริกกลุ่มที่มีโครงสร้างแบบเพอร์รอพสไกต์

เซรามิกชนิดเฟอร์โรอิเล็กทริกแบ่งตามโครงสร้างของหน่วยเซลล์ได้เป็น 4 กลุ่ม กลุ่มที่มีความสำคัญที่สุด คือกลุ่มที่มีโครงสร้างเป็นแบบเพอร์รอพสไกต์ (perovskite, ABO_3) [10] โครงสร้างของหน่วยเซลล์ ABO_3 สามารถอธิบายด้วยโครงสร้างคิวบิกอย่างง่าย โดยทั่วไปธาตุ A ได้แก่ Pb, Ca, Ba, Sr, Na, K จะเป็นแคตไอออน (cation) ที่มีขนาดใหญ่ที่สุดและอยู่ที่มุมทั้ง 8 ของรูปทรงคิวบิก (cubic) ส่วนธาตุ B ที่อยู่ใจกลางของรูปออกตะฮีดรอล (octahedral) เป็นแคตไอออนที่มีขนาดใหญ่ที่สุด ได้แก่ Ti, Zr, Nb, Ta, W ฯลฯ และสุดท้ายคือแอนไอออน (anions) ซึ่งได้แก่ออกซิเจนทั้ง 6 ตัว จะอยู่ที่กึ่งกลางผิวหน้า (face center) ทั้ง 6 ด้าน ของรูปทรงคิวบิก [10,11] แบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนตเป็นสารที่มีโครงสร้างเพอรอพสไกต์มี Ba^{2+} เป็นแคตไอออนขนาดใหญ่อยู่ที่มุมทั้ง 8 ของรูปทรงคิวบิก ส่วนที่กึ่งกลางออกตะฮีดรอลมี Ti^{4+}

หรือ Zr^{4+} เป็นแคตไอออนขนาดเล็ก และถูกล้อมด้วยออกซิเจนซึ่งเป็นแอนไอออน อยู่ที่ตำแหน่งกึ่งกลางทั้ง 6 หน้าของออกตะฮีดรอล ดังภาพ 5



ภาพ 5 หน่วยเซลล์ของ ABO_3 ของแบเรียมไททาเนต [10]

หากเฟอร์โรอิเล็กทริกได้รับอุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิคูรีของสารนั้นแล้ว สารดังกล่าวจะกลายสภาพเป็นพาราอิเล็กทริก โดยผลึกมีความสมมาตรกับจุดศูนย์กลางของหน่วยเซลล์ ผลที่ตามมาคือ จะไม่สามารถเกิดโพลาไรเซชันด้วยตัวเองได้ และเมื่อลดอุณหภูมิให้ต่ำกว่าอุณหภูมิคูรี สารดังกล่าวจะมีการเปลี่ยนสภาพจากพาราอิเล็กทริกไปเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริกเช่นเดิม ทำให้ศูนย์กลางมีการเปลี่ยนตำแหน่งและโครงสร้างผลึกแบบคิวบิกจะเปลี่ยนเป็นโครงสร้างผลึกที่ไม่มีความสมมาตรกับศูนย์กลางตัวอย่างโครงสร้างดังกล่าวเช่น เททระโกนัล (tetragonal) รอมโบฮีดรัล (rhombohedral) หรือมอโนคลินิก (monoclinic)

เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-Ray Diffractometer)

เป็นเครื่องมือวิเคราะห์วัสดุพื้นฐานแบบไม่ทำลาย (non - destructive analysis) เพื่อศึกษาเกี่ยวกับโครงสร้างผลึก [12] การจัดเรียงตัวของอะตอมในโมเลกุลของสารประกอบต่าง ๆ ทั้งในเชิงคุณภาพและปริมาณ โดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนและการกระเจิงของรังสีเอ็กซ์และความรู้เกี่ยวกับวิชาระบบโครงสร้างผลึก

รังสีเอ็กซ์ เป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าซึ่งมีอำนาจการทะลุทะลวงสูง มีความยาวคลื่นสั้นอยู่ในช่วงระหว่าง 0.1 – 100 อังสตรอม การเกิดอันตรกิริยาของรังสีเอ็กซ์กับสสารนั้นก่อให้เกิดปรากฏการณ์ต่าง ๆ โดยปรากฏการณ์ดังกล่าวล้วนเป็นลักษณะเฉพาะของสารแต่ละชนิด ซึ่งหลักการดังกล่าวเหล่านี้เราจึงสามารถนำมาใช้วิเคราะห์สารได้ดังนี้

1. ใช้วิเคราะห์หาองค์ประกอบของธาตุต่างๆ ในสารทั้งในเชิงปริมาณและคุณภาพ
2. ใช้ศึกษาหาโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ ซึ่งสามารถให้ข้อมูลเกี่ยวกับการเกิดพันธะเคมี
3. ใช้ศึกษาเกี่ยวกับโครงสร้างผลึก หรือโมเลกุลของสารด้วยการใช้เทคนิคการ เลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์

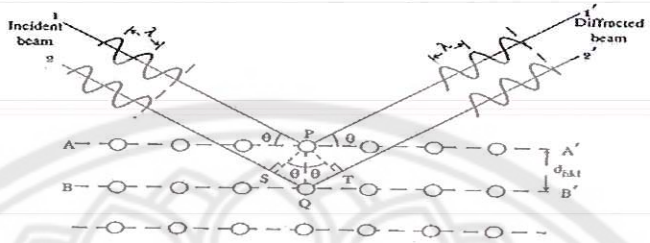
รังสีเอ็กซ์มีทั้งที่เกิดเองตามธรรมชาติจากการสลายตัวของนิวเคลียสธาตุกัมมันตรังสีและที่มนุษย์ผลิตขึ้นจากกลไกทางอิเล็กทรอนิกส์ กล่าวคือ เมื่ออะตอมได้รับการกระตุ้นด้วยอิเล็กตรอนที่มีพลังงานสูงวิ่งชนอะตอม ทำให้เกิดอันตรกิริยา ระดับพลังงานของอิเล็กตรอนชั้นวงโคจรต่าง ๆ ของอะตอมมีค่าสูงขึ้นเกิดภาวะเข้าสู่ปกติ โดยมวลของอะตอมไม่เปลี่ยนแปลงปรากฏการณ์ดังกล่าวเป็นกระบวนการปลดปล่อยพลังงานส่วนเกินในรูปคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าหรือโฟตอนออกมาในลักษณะพัลส์ (pulse) จากอะตอมทุกครั้งที่ได้รับการกระตุ้น คลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่ปลดปล่อยออกมานี้เรียกว่า "รังสีเอ็กซ์" ซึ่งแบ่งได้ 2 ชนิด ตามกระบวนการของการปลดปล่อยพลังงานส่วนเกินจากอะตอมบริเวณชั้นโคจรอิเล็กตรอน คือ

1. รังสีเอ็กซ์เฉพาะตัว มีลักษณะเป็นรังสีเอ็กซ์ที่มีพลังงานเดี่ยว (monochromatic X-ray) เพราะเกิดจากการลดระดับพลังงานที่แน่นอน ปรากฏการณ์ของการเกิดรังสีเอ็กซ์ชนิดนี้เกิดขึ้นเมื่ออิเล็กตรอนหรืออนุภาคที่มีประจุชนิดอื่น ๆ หรือโฟตอนพลังงานสูงเคลื่อนที่เข้าชนอิเล็กตรอนในวงโคจรชั้นในของอะตอม แล้วถ่ายโอนพลังงานให้อิเล็กตรอน อิเล็กตรอนชั้นในวงโคจรได้รับพลังงานเพิ่มสูงขึ้นกว่าพลังงานยึดเหนี่ยวของชั้นวงโคจร ทำให้หลุดจากวงโคจรเกิดที่ว่างของอิเล็กตรอนในชั้นวงโคจรขึ้น ทำให้อะตอมอยู่ในภาวะที่ถูกกระตุ้นและจะลดระดับพลังงานลงสู่ภาวะปกติในช่วงระยะเวลาอันสั้น โดยอิเล็กตรอนของวงโคจรในชั้นถัดไปจะ ลดระดับพลังงานลงมาให้เท่ากับพลังงานยึดเหนี่ยวของวงโคจรชั้นในด้วยการปลดปล่อยพลังงานส่วนเกินออกมาในรูปรังสีเอ็กซ์ แล้วเข้ามาแทนที่ช่องว่างของวงโคจรชั้นใน พลังงานส่วนเกินนี้จะมีค่าเท่ากับความต่างระดับพลังงานยึดเหนี่ยวเฉพาะวงโคจรของอิเล็กตรอน และชนิดของธาตุนั้น ๆ จึงมีพลังงานเฉพาะค่า
2. รังสีแบบต่อเนื่อง มีลักษณะเป็นรังสีเอ็กซ์ที่มีพลังงานต่อเนื่องกระจายจากค่าต่ำสุดถึงสูงสุด ปรากฏการณ์ของการเกิดรังสีเอ็กซ์ต่อเนื่องเกิดจากอิเล็กตรอนพลังงานสูงเคลื่อนเข้าสู่สนามคูลอมบ์ (coulomb field) บริเวณใกล้นิวเคลียส ความหนาแน่นของสนามไฟฟ้าสถิตย์บริเวณดังกล่าวทำให้อิเล็กตรอนสูญเสียพลังงานอย่างรวดเร็วและปล่อยรังสีเอ็กซ์ออกมา

ก่อนที่อิเล็กตรอนปฐมภูมิจะทำอันตรกิริยากับสนามไฟฟ้าบริเวณใกล้นิวเคลียสที่เกิดจากประจุของอะตอม อิเล็กตรอนจะสูญเสียพลังงานบางส่วน อันเนื่องจากการกระเจิงของอิเล็กตรอน ดังนั้นพลังงานของรังสีเอ็กซ์ที่เกิดขึ้น จึงมีค่ากระจายต่อเนื่องจากพลังงานต่ำสุดถึงสูงสุดของอิเล็กตรอนปฐมภูมิ ถ้าอิเล็กตรอนปฐมภูมิมีพลังงานสูงพอที่จะกระตุ้นให้อิเล็กตรอนในวงโคจรชั้นในของอะตอมหลุดออกได้ก็จะเกิดรังสีเอ็กซ์เฉพาะค่าปะปนซ้อนอยู่กับสเปกตรัมของรังสีเอ็กซ์ต่อเนื่องด้วยเสมอ

การปลดปล่อยรังสีเอ็กซ์ออกมาที่ความยาวคลื่นใด ๆ ขึ้นอยู่กับระดับพลังงานที่คายออกมา ซึ่งความยาวคลื่นที่สั้นที่สุดเกิดจากการที่อิเล็กตรอนคายพลังงานที่ได้รับมาทั้งหมดจากแหล่งกำเนิดโดยไม่ขึ้นกับชนิดของเป้าหมายที่ใช้

เมื่อรังสีเอ็กซ์ตกกระทบผิวหน้าของผลึกโดยทำมุม θ บางส่วนของรังสีเอ็กซ์จะเกิดการกระเจิงด้วยชั้นของอะตอมที่ผิวหน้า อีกส่วนหนึ่งของลำรังสีเอ็กซ์จะผ่านไปยังชั้นที่ 2 ของอะตอม ซึ่งบางส่วนจะกระเจิงและส่วนที่เหลือก็จะผ่านเข้าไปยังชั้นที่ 3 ของอะตอมดังภาพ 6



ภาพ 6 แบบจำลองสำหรับการพิสูจน์กฎของแบรกก์ [13]

ถ้าอะตอมในผลึกมีการจัดเรียงตัวอย่างไม่เป็นระเบียบและมีระยะห่างระหว่างอะตอมเท่า ๆ กันลำรังสีเอ็กซ์ที่ผ่านเข้าไปในแต่ละชั้นของอะตอมจะเกิดการเลี้ยวเบนเป็นลำขนานกัน สิ่งสำคัญในการเกิดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ขึ้นอยู่กับภาวะ 2 ประการ คือ

1. รังสีที่ตกกระทบ รังสีเลี้ยวเบน และเส้นตั้งฉากกับผิวหน้าจะต้องอยู่ในระนาบเดียวกัน
2. ระยะห่างระหว่างชั้นของอะตอมควรมีค่าใกล้เคียงกับความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope) [15]

เนื่องจากกล้องจุลทรรศน์เลนส์ประกอบทั้งแบบใช้แสงธรรมดาและใช้รังสีแบบอื่นๆ มีข้อจำกัดในการขยายภาพ เพราะกำลังขยายและกำลังแยก นอกจากจะขึ้นกับลักษณะของเลนส์แล้ว ยังขึ้นอยู่กับความยาวคลื่นของแสงที่ใช้อีกด้วย กล้องจุลทรรศน์เลนส์ประกอบสามารถมีกำลังแยกขณะส่องดูวัตถุขนาดเล็กสุดได้เพียง 0.2 μm เท่านั้น ส่วนกำลังขยายรวมก็ไม่เกิน 2,000 เท่า จึงยังมองเห็นวัตถุภายในที่เล็กเป็นจุด ไม่สามารถแยกรายละเอียดได้ว่าส่วนนั้นเป็นอะไร ต่อมาได้มีการนำเอาอิเล็กตรอนซึ่งมีช่วงคลื่นสั้นกว่าคลื่นของแสงมาก เข้ามาใช้ในกล้องจุลทรรศน์แทนคลื่นแสง และใช้เลนส์แม่เหล็กแทนเลนส์กระจก เรียกกล้องดังกล่าวว่า กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดเป็นกล้องที่ใช้ศึกษาโครงสร้างหรือองค์ประกอบพื้นผิวของเซลล์เนื้อเยื่อและวัตถุได้โดยทำให้องค์ประกอบต่างๆ ของเซลล์หรือวัตถุให้มีความเข้มของเงาแตกต่างกัน

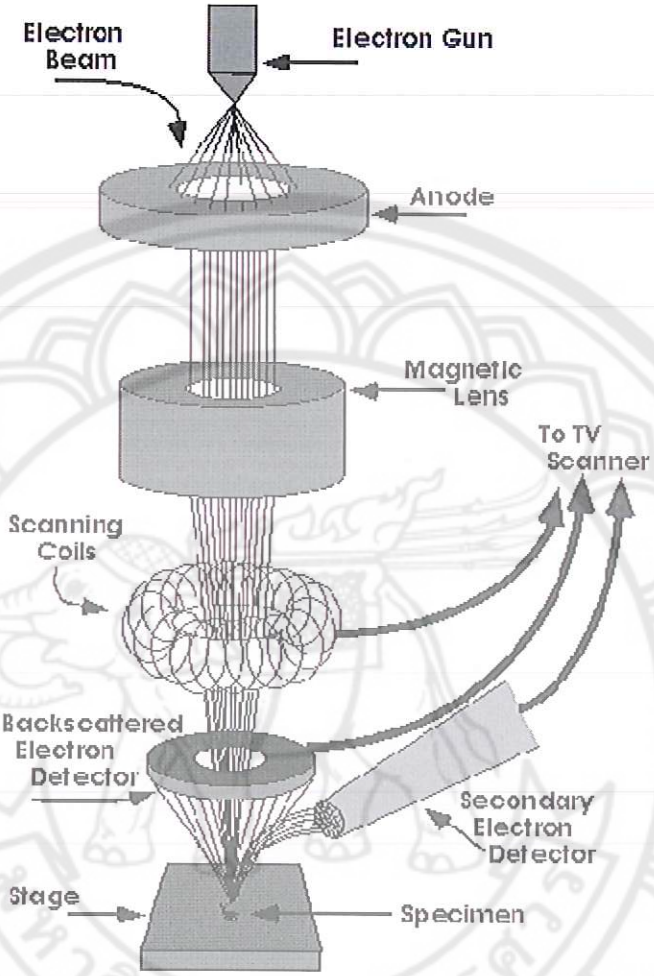
หลักการเกิดภาพของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

อิเล็กตรอนปฐมภูมิ (primary electron) จากแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน (electron gun) จะถูกเร่งด้วยศักย์ไฟฟ้าสูง (1,000 ถึง 3,000 อิเล็กตรอนโวลท์ หรือมากกว่า) ที่สามารถปรับค่าได้จากนั้นจึงถูกดึงดูดลงสู่เบื้องล่างโดยแผ่นอาโนด (anode plate) ภายใต้ภาวะความดันสุญญากาศ 10-5-10-7 ทอร์ และมีชุดคอนเดนเซอร์เลนส์ที่จะปรับลำอิเล็กตรอน (electron beam) ให้มีขนาดเล็กลงเพื่อเป็นการเพิ่มความเข้มของลำอิเล็กตรอน จากนั้นลำอิเล็กตรอนจะวิ่งลงสู่เบื้องล่างผ่านเลนส์วัตถุ ซึ่งทำหน้าที่ในการปรับลำอิเล็กตรอนปฐมภูมิให้มีจุดโฟกัสบนผิวตัวอย่างพอดีและลำอิเล็กตรอนที่ตกกระทบผิววัตถุ หรือตัวอย่างจะมีขนาดในช่วง 5 ถึง 200 นาโนเมตร โดยมีชุดขดลวดควบคุมการส่องกราด (scan coil) ของลำอิเล็กตรอนทำหน้าที่ในการควบคุมทิศทางการเคลื่อนที่ของลำอิเล็กตรอนบนผิวตัวอย่าง ซึ่งผู้ใช้สามารถกำหนดได้โดยผ่านทางชุดควบคุม (control unit) ขณะที่ลำอิเล็กตรอนกระทบผิวตัวอย่างจะเกิดอันตรกิริยา (interaction) ระหว่างอิเล็กตรอนปฐมภูมิกับอะตอมธาตุในวัตถุ หรือตัวอย่างและเกิดการถ่ายโอนพลังงานที่ชั้นความลึกจากพื้นผิวที่ระดับต่างๆ ทำให้เกิดการปลดปล่อยสัญญาณอิเล็กตรอน (electron signal) ชนิดต่างๆ ออกมาซึ่งใช้ประโยชน์ในการศึกษาลักษณะผิวของตัวอย่างและวิเคราะห์ธาตุที่มีในตัวอย่างได้ตามลักษณะสัญญาณภาพที่ได้จากสัญญาณอิเล็กตรอนชนิดต่างๆ ที่เกิดขึ้นคือ สัญญาณภาพจากอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary Electron Image, SEI) หรือเป็นอิเล็กตรอนพลังงานต่ำ 3 - 5 อิเล็กตรอนโวลท์ เกิดที่พื้นผิวระดับไม่ลึก (ไม่เกิน 10 นาโนเมตร) โดยเกิดกับธาตุที่มีแรงยึดเหนี่ยวอิเล็กตรอนที่ผิวต่ำ

สัญญาณภาพจากอิเล็กตรอนกระเจิงกลับ (Backscattered Electron Image, BEI) หรือเป็นกลุ่มอิเล็กตรอนที่สูญเสียพลังงานให้กับอะตอมในชิ้นงานเพียงบางส่วนและกระเจิงกลับออก มาซึ่งมีพลังงานสูงกว่าอิเล็กตรอนทุติยภูมิ เกิดที่พื้นผิวระดับลึกกว่า 10 นาโนเมตร โดยเกิดได้ดีกับธาตุที่มีเลขอะตอมสูง

สัญญาณภาพจากรังสีเอ็กซ์ (X-Ray Image, XRI) ชนิดที่เป็นรังสีเอ็กซ์เฉพาะตัวเป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่เกิดจากอิเล็กตรอนในระดับชั้นโคจรต่าง ๆ (K,L,M,...) ถูกกระตุ้น (excited) หรือได้รับพลังงานมากพอจนหลุดออกจากวงโคจรออกมาทำให้อะตอมต้องรักษาสมดุลของโครงสร้างรวมภายในอะตอม โดยการดึงอิเล็กตรอนจากชั้นวงโคจรถัดไปเข้ามาแทนที่และต้องลดพลังงานส่วนเกินออกมาในรูปคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้านี้มีความยาวคลื่นเฉพาะในแต่ละธาตุ ตามระดับพลังงานของตัวอย่างได้ทั้งเชิงปริมาณและคุณภาพสัญญาณภาพจากอิเล็กตรอนเหล่านี้จะถูกเปลี่ยนมาเป็นสัญญาณภาพปรากฏบนจอรับภาพได้โดยต้องเลือกใช้อุปกรณ์ในการวัดให้เหมาะสมกับสัญญาณแต่ละชนิดโดยทั่วไปสัญญาณอิเล็กตรอนทุติยภูมิใช้ตัวตรวจวัดชนิดพลาสติกเรืองแสง (Plastic scintillation detector) สัญญาณภาพจากอิเล็กตรอนกระเจิงกลับจะใช้ตัวตรวจวัดที่เป็นสารกึ่งตัวนำชนิดรอยต่อพีเอ็นหรือตัวตรวจวัดชนิดโรบินสัน (Robinson detector) และในสัญญาณภาพจากรังสีเอ็กซ์จะใช้หัววัดรังสีชนิดสารกึ่งตัวนำประเภทซิลิคอนลิเทียม (lithium drifted silicon, Si (li)) ทำงานร่วมกับอุปกรณ์ในการวิเคราะห์พลังงานของรังสี

เอ็กซ์เฉพาะตัวซึ่งอุปกรณ์วิเคราะห์นั้นมีทั้งแบบช่องเดี่ยว (Single Channel Analyzer, SCA) และอุปกรณ์วิเคราะห์แบบหลายช่อง (Multi Channel Analyzer, MCA)



ภาพ 7 ส่วนประกอบและหลักการทำงานเบื้องต้นของ SEM

การเตรียมผงผลึกจากปฏิกิริยาสถานะของแข็ง

การเกิดปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (solid state reaction) จะอาศัยการสลายตัวทางเคมีของตัวทำปฏิกิริยาสถานะของแข็งหลังจากได้รับความร้อนเพื่อทำให้เกิดเป็นของแข็งชนิดใหม่และแก๊ส วิธีการนี้นิยมใช้ในการเตรียมผงสารประกอบออกไซด์ง่าย ๆ จากสารพวกคาร์บอเนตไฮดรอกไซด์ ไนเตรท ซัลเฟต แอซิเตท ออกซาเลต แอลคอกไซด์ และเกลือของโลหะต่าง ๆ ตัวอย่างแสดงการเกิดปฏิกิริยาสถานะของแข็งจากการสลายตัวของแมกนีเซียมคาร์บอเนต เพื่อผลิตสารประกอบแมกนีเซียมออกไซด์ และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์แสดงดังสมการต่อไปนี้ [10]

$$MgCO_3(s) \longrightarrow MgO(s) + CO_2(g) \qquad (2.1)$$

ส่วนปฏิกิริยาเคมีระหว่างสารตั้งต้นที่เป็นของแข็งในรูปของผงผสม จะใช้ในการเตรียมผงของสารประกอบออกไซด์ที่ซับซ้อน เช่น ไททาเนต เฟอร์ไรต์ และซิลิเกต โดยการทำปฏิกิริยาจะประกอบด้วยพวกสสารออกไซด์ คาร์บอเนต ไนเตรท ซัลเฟต แอซิเทต หรือออกซาเลตแบบง่าย ๆ ตัวอย่างแสดงการเกิดปฏิกิริยาสถานะของแข็งระหว่างแบเรียมคาร์บอเนต และไททาเนียมออกไซด์ เพื่อผลิตผงแบเรียมไททาเนตแสดงดังสมการ ซึ่งปฏิกิริยานี้จะเกี่ยวข้องกับการสลายตัวของของแข็งหรือปฏิกิริยาเคมีระหว่างของแข็งด้วยกันเอง เรียกว่า การแคลไซด์ (calcinations)

$$BaCO_3(s) + TiO_2(s) \longrightarrow BaTiO_3(s) + CO_2(g) \qquad (2.2)$$

ถ้าพิจารณาการสลายตัวของ $MgCO_3$ ตามสมการ พบว่าจะต้องใช้ความร้อนของการเกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 298 เคลวิน เท่ากับ 105 กิโลจูลต่อโมล ปฏิกิริยานี้จะเป็นแบบดูดกลืนความร้อน (endothermic) นั่นคือจะต้องให้ความร้อนแก่ตัวทำปฏิกิริยาอย่างเพียงพอ เพื่อให้เกิด ปฏิกิริยาการสลายตัวนั่นเอง นอกจากนี้จะต้องพิจารณาสมดุลความดันย่อย (equilibrium partial pressure) ของ $CO_2(PCO_2)$ ที่มีต่อ $MgCO_3$ ที่ทุกอุณหภูมิประกอบด้วย จากข้อมูลพลังงานอิสระ (free energy) มาตรฐานในการเกิดปฏิกิริยาจะทำให้ทราบอุณหภูมิที่ให้ PCO_2 เท่ากับความดันย่อยของแก๊ส CO_2 ในบรรยากาศ 30 ปาสคาล ซึ่งก็คืออุณหภูมิการสลายตัวของ $MgCO_3$ ในอากาศที่ 480 เคลวินนั่นเอง แต่ในความเป็นจริงแล้ว $MgCO_3$ ไม่สามารถสลายตัวได้ที่ 480 เคลวินได้ จึงเป็นการแสดงให้ทราบว่า การสลายตัวนี้จะเกิดขึ้นพร้อมกับปัจจัยทางจลนพลศาสตร์แทนที่จะเป็นปัจจัยทางเทอร์โมไดนามิกส์

พลังงานจลน์ในการสลายตัวจะขึ้นกับธรรมชาติทางเคมีของตัวทำปฏิกิริยาและอุณหภูมิที่ใช้ ซึ่งสามารถควบคุมได้ด้วยวิธีการใดวิธีการหนึ่งใน 3 วิธีดังต่อไปนี้ (1) ปฏิกิริยาที่ผิว (2) การถ่ายโอนความร้อนไปที่ผิว และ (3) การแพร่ของแก๊สหรือการซึมผ่านของปฏิกิริยาที่ผิวผ่านชั้นผลิตภัณฑ์ที่พรุน แสดงดังภาพ 8 ได้มีการพัฒนาสมการเพื่อทำนายอัตราการเกิดปฏิกิริยา ซึ่งจะขึ้นกับลักษณะทางเรขาคณิตของอนุภาคและทิศทางในการเกิดปฏิกิริยาเป็นหลัก ถ้าสมมุติให้อุณหภูมิคงที่ และอนุภาคของตัวทำปฏิกิริยาเป็นทรงกลม และการเกิดปฏิกิริยาเกิดขึ้นที่ผิวและเคลื่อนที่ไปข้างหน้าด้วยอัตราคงที่สามารถเขียนสมการทำนายปฏิกิริยาจลน์ที่เกิดขึ้นได้เป็น

$$1 - (1 - \alpha)1/3 = Kt \qquad (2.3)$$

เมื่อ α คือ สัดส่วนของตัวทำปฏิกิริยาที่สลายตัวหลังจากเวลา t และ K คือ ค่าคงที่ของอัตราการกระตุ้นทางความร้อนตามความสัมพันธ์ของอาร์รีเนียส (Arrhenius) ลักษณะเฉพาะของผงที่ผลิตได้จากกระบวนการสลายตัวนี้ จะขึ้นกับปัจจัยที่เกี่ยวข้องกับทั้งวัสดุและกระบวนการ รวมถึงธรรมชาติทางเคมี ขนาดเบื้องต้นของตัวทำปฏิกิริยา สภาวะของบรรยากาศ อุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในการสลายตัว การสลายตัวนี้จะทำให้เกิดอนุภาคที่ละเอียดมาจากตัวทำปฏิกิริยาที่หยาบ ในกรณีของการผลิตผง MgO จากการสลายในสุญญากาศของ $MgCO_3$ หรือ $Mg(OH)_2$ จะให้ขนาดอนุภาคของ MgO เล็กกว่า 2-3 นาโน

เมตร การสลายตัวนี้ในบางครั้งยังคงขนาดและรูปร่างเดิมของตัวทำปฏิกิริยาเบื้องต้นไว้ ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่ประกอบด้วยการเกาะกลุ่มของอนุภาคละเอียดที่แยกกันด้วยรูพรุน ส่วนพื้นที่ผิวของ MgO ที่เกิดจากการสลายตัวของ $MgCO_3$ หรือ $Mg(OH)_2$ จะลดลงเมื่อขนาดอนุภาคตั้งต้นของตัวทำปฏิกิริยาลดลงโดยปกติการสลายตัวสามารถเกิดในบรรยากาศได้ แต่ในกรณีของการเตรียม MgO จาก $MgCO_3$ หรือ $Mg(OH)_2$ ในบรรยากาศธรรมดาจะไม่สามารถให้อนุภาคที่ละเอียดและมีพื้นที่ผิวมากได้เหมือนการเตรียมในระบบสุญญากาศ ทั้งนี้เนื่องจากไอน้ำในบรรยากาศจะส่งเสริมให้เกิดการเกาะกันของอนุภาคเป็นกลุ่ม สำหรับการสลายตัวที่อุณหภูมิสูงและใช้เวลานานจะทำให้เกิดการซินเตอร์ของอนุภาคและเกาะกลุ่มกัน ทำให้ได้ผงที่มีพื้นที่ผิวต่ำ ในกรณีการเกิดปฏิกิริยาเคมีระหว่างของแข็งด้วยกัน ปฏิกิริยาจะเกี่ยวข้องกับหลายปัจจัยมากกว่าการทำปฏิกิริยาของสสารผลึกเดี่ยว สำหรับปฏิกิริยาสถานะของแข็งระหว่างผลึกเดี่ยว 2 ผลึกแสดงดังภาพ 9 (a) ซึ่งปฏิกิริยาจะถูกควบคุมโดยการแพร่ ตราบใดที่การเกิดปฏิกิริยายังเป็นไปตามกฎอัตราพาราโบลิก (parabolic rate low) ดังสมการ

$$X = K't1/2 \qquad (2.4)$$

เมื่อ X คือ ความหนาของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาหลังจากเวลา t และ K' คือ ค่าคงที่ ที่อุณหภูมิเฉพาะค่าหนึ่งซึ่งเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิตามความสัมพันธ์อาร์รีเนียส ถ้าสมมุติให้ผลิตภัณฑ์ที่ได้ก่อตัวบนผิวของอนุภาคตัวทำปฏิกิริยาอย่างแนบชิดและสม่ำเสมอ ดังภาพ 9 (b) และอนุภาคเป็นทรงกลมและมีขนาดเท่ากันหมด ดังนั้นปริมาตรของวัสดุที่ไม่ถูกทำปฏิกิริยาที่เวลา t จะได้

$$V = (4/3)\ \pi\ (R - y)\ 3 \qquad (2.5)$$

เมื่อ R คือ รัศมีของอนุภาคตั้งต้น และ y คือ ความหนาของชั้นปฏิกิริยา ดังนั้นปริมาตรของวัสดุที่ไม่ถูกทำปฏิกิริยา คือ

$$V = (4/3)\ \pi R3\ (1 - \alpha\ ) \qquad (2.6)$$

เมื่อ α คือ สัดส่วนของปริมาตรที่ถูกทำปฏิกิริยาแล้ว เมื่อรวมสมการ 2.5 และ 2.6 จะได้

$$y = R\ [1 - (1 - \alpha\ )1/3\ ] \qquad (2.7)$$

ให้ y มีขนาดใหญ่ขึ้นตามความสัมพันธ์พาราโบลิก ตามสมการ 2.7 ดังนั้นอัตราการเกิดปฏิกิริยาคือ

$$[1 - (1 - \alpha\ )1/3\ ]\ 2 = Kt\ /\ R2 \qquad (2.8)$$

หลายงานวิจัยได้รายงานเกี่ยวกับอัตราการเกิดปฏิกิริยาแบบพาราโบลิก ในช่วงเริ่มต้นของปฏิกิริยาการเกิดผง ซึ่งจะถูกควบคุมด้วยการแพร่เป็นหลัก แต่ในบางปฏิกิริยาการเกิดผงจะค่อนข้างซับซ้อนเนื่องจากมีปัจจัยที่เกี่ยวข้องมากขึ้น เช่น ปฏิกิริยาระหว่าง ZnO และ Al_2O_3 เพื่อผลิตผง $ZnAl_2O_3$ [17] จะ

ซับซ้อนและแตกต่างจากปฏิกิริยาการเกิด MgO ตรงที่กลไกการเกิดจะเกี่ยวข้องกับการถ่ายโอนไอของ ZnO ส่งผลให้เกิดการเติบโตของอนุภาคเป็นไปตามกฎพาราโบลิกในช่วงเริ่มต้นของการเกิดปฏิกิริยา

ปัจจัยที่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยา ได้แก่ ธรรมชาติทางเคมีของตัวทำปฏิกิริยาและผลิตภัณฑ์ ขนาดอนุภาคและการกระจายของขนาดอนุภาค ขนาดของผงผสม ความสม่ำเสมอของผงผสม บรรยากาศ อุณหภูมิและเวลาในการเกิดปฏิกิริยา โดยที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะลดลงเมื่อขนาดของตัวทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น เนื่องจากระยะทางของการแพร่มากขึ้น และอัตราการเกิดปฏิกิริยาจะเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นตามความสัมพันธ์ของอาร์รีเนียส ในกรณีที่มีแก๊สเกิดขึ้นในระหว่างการทำปฏิกิริยา บรรยากาศจะมีผลต่อพลังงานจลน์ของการเกิดปฏิกิริยาเป็นอย่างมาก เช่น การเกิด $BaTiO_3$ จะขึ้นกับความดันย่อยของแก๊ส CO_2 นอกจากนี้ความสม่ำเสมอของสารผสมจะส่งผลต่อระยะการแพร่และจำนวนของจุดสัมผัสระหว่างตัวทำปฏิกิริยา

ข้อดีของผงที่เตรียมด้วยปฏิกิริยาสถานะของแข็ง คือ มีค่าใช้จ่ายน้อย แต่ปัญหาสำคัญ คือ การเกาะกลุ่มของอนุภาคผง ทำให้ต้องใช้กระบวนการบดย่อยด้วยลูกบอลมาช่วยในการลดขนาด ซึ่งจะส่งผลให้เกิดสิ่งเจือปนเนื่องจากเศษของเม็ดบดหรือผนังของหม้อบดปะปนมาเสมอนอกจากนี้การควบคุมขนาดของอนุภาคเนื่องจากการบดก็ไม่เป็นการง่ายด้วย

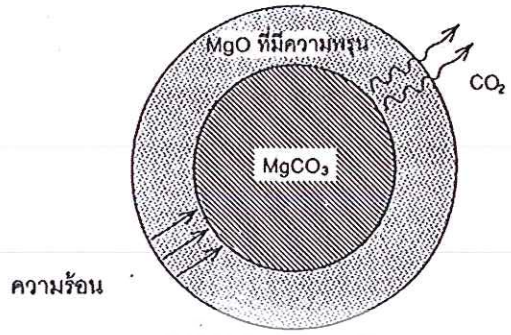
อีกหนึ่งตัวอย่างของการเกิดปฏิกิริยาระหว่างของแข็งที่น่าสนใจ คือ ปฏิกิริยาการเกิดผง SiC เนื่องจากผง SiO_2 (ทราย) และ คาร์บอน (ถ่าน) หรือ เรียกว่า กระบวนการอาร์คีสัน (Acheson process) แสดงดังสมการต่อไปนี้

$$SiO_2 + 3C \longrightarrow SiC + 2CO \qquad (2.9)$$

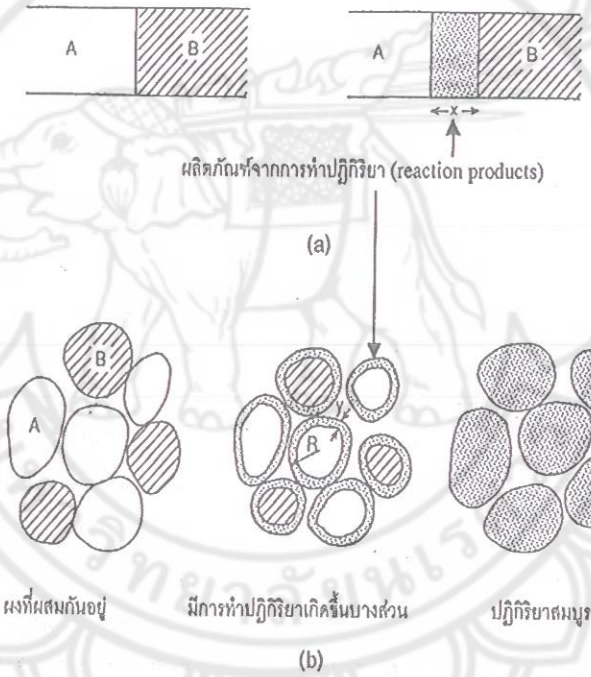
ปฏิกิริยานี้สามารถเกิดที่อุณหภูมิประมาณ 1,500 °c แต่โดยปกติจะเกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิประมาณ 2,500 °c ซึ่งทำให้ SiO_2 กลายเป็นของเหลว นอกจากผลิตภัณฑ์ตามสมการ แล้วยังเกิดผลิตภัณฑ์อื่นตามมา คือ

$$SiO_2\,(l) + C\,(s) \longrightarrow SiO\,(g) + CO(g) \qquad (2.10)$$

ผลิตภัณฑ์ที่ได้หลังการเกิดปฏิกิริยาแล้วหลายวัน จะเป็นผลึกผสมสีดำหรือเขียว ซึ่งต้องผ่านการบดหยาบ ล้าง บดละเอียด และจำแนกเป็นขนาดอนุภาคตามที่ต้องการ ผงที่ได้จากกระบวนการอาร์คีสัน จะมีคุณภาพค่อนข้างต่ำและไม่เหมาะต่อการเตรียมเป็นเซรามิกทางโครงสร้างขั้นสูง



ภาพ 8 แสดงกลไกการสลายตัวด้วยความร้อนของแมกนีเซียมคาร์บอเนต ($MgCO_3$)



ภาพ 9 แสดงแบบจำลองลักษณะการเกิดปฏิกิริยาสถานะของแข็งใน

(a) สารผลึกเดี่ยว และ (b) ผงผสม [16]

การซินเตอร์

1. การซินเตอร์แบบสถานะของแข็ง

การซินเตอร์ (sintering) คือกระบวนการทางความร้อนที่ทำให้อนุภาคเกิดการสร้างพันธะกันอย่างสมดุล โดยมีโครงสร้างหลักเป็นของแข็งที่พัฒนามาจากการเคลื่อนย้ายมวลลักษณะต่าง ๆ ที่มักจะเกิดขึ้นในระดับของอะตอม การเกิดพันธะเชื่อมต่อกันดังกล่าวทำให้ระบบมีความแข็งแรงสูงขึ้น และมีพลังงานลดลง นอกจากนี้ยังอาจจะกล่าวได้ว่าการซินเตอร์นั้นหมายถึงการกำจัดรูพรุนที่อยู่ระหว่างอนุภาคผงเริ่มต้น โดยอาศัยการหดตัวขององค์ประกอบที่เชื่อมอยู่ติดกันแล้วเกิดการเติบโตไปด้วยกัน โดยมีการสร้างพันธะที่แข็งแรงระหว่างอนุภาคที่อยู่ติดกันขึ้นมาทุกขั้นตอนที่อยู่ระหว่างการเปลี่ยนสภาพชิ้นงานที่ผ่านการอัดขึ้นรูป ไปเป็นโครงสร้างจุลภาคที่ประกอบด้วยการยึดเกาะกันของเกรนต่างๆ ล้วนแต่เป็นส่วนหนึ่งของขั้นตอนการซินเตอร์ทั้งสิ้น

แรงขับดันสำหรับการซินเตอร์นั้นได้มาจากการลดพื้นที่ผิวและพลังงานของพื้นผิวด้วยการใช้ของแข็งที่เชื่อมยึดกันโดยมีพลังงานขอบเกรนแบบของแข็ง-ของแข็ง (γgb) ที่ค่อนข้างต่ำเข้าไปแทนที่กลุ่มอนุภาคผงที่ยึดกันอยู่อย่างหลวม ๆ ซึ่งจะมีพลังงานพื้นผิวแบบของแข็ง-ไอ (γsv) ที่สูงมาก ด้วยเหตุนี้เองการผลิตเซรามิกส่วนใหญ่จึงนิยมเลือกใช้อนุภาคผงตั้งต้นที่มีขนาดอนุภาคเล็ก เนื่องจากอนุภาคผงที่มีขนาดยิ่งเล็กเท่าไรก็จะยิ่งมีพื้นที่ผิวมากขึ้นเท่านั้น จึงทำให้ระบบมีแรงขับดันสำหรับการซินเตอร์ที่สูงขึ้นตามไปด้วย ทำให้ชิ้นงานสามารถเกิดการแน่นตัวได้ดี จึงมีความหนาแน่นสูง หรือทำให้สามารถใช้อุณหภูมิในการเผาที่ต่ำลงได้

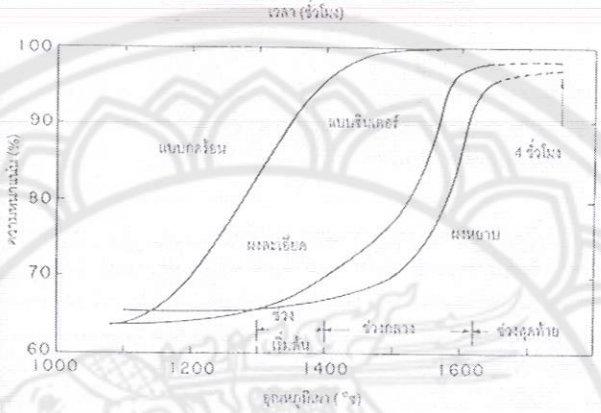
การหดตัวของชิ้นงานเซรามิกขณะที่ทำการซินเตอร์ สามารถตรวจสอบได้จากการวัดขนาด หรือหาค่าความหนาแน่นของชิ้นงานขณะที่มีการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิ และเวลาในการเผา ดังเช่น ตัวอย่างของพฤติกรรมการซินเตอร์แบบสถานะของแข็ง (solid - state sintering) ทั่ว ๆ ไป ที่แสดงดังภาพ 11 ซึ่งประกอบไปด้วย 3 ขั้นตอนหลักที่มีความคาบเกี่ยวต่อเนื่องกันอยู่คือ

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

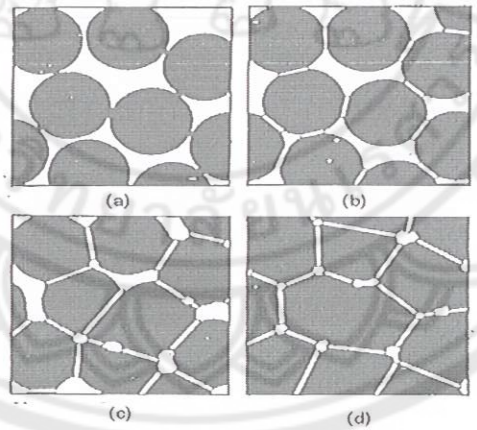
การซินเตอร์ช่วงกลาง (intermediate sintering) เป็นช่วงที่ขนาดของคอเริ่มโตขึ้นและปริมาณของความพรุนในชิ้นงานจะเริ่มลดลงอย่างรวดเร็ว เนื่องจากอนุภาคเริ่มเข้ามาใกล้ชิดติดกันมากยิ่งขึ้น ทำให้ชิ้นงานเกิดมีการหดตัวลงอย่างชัดเจน เริ่มมีเกรนและขอบเกรนเกิดขึ้นพร้อมกับมีการเคลื่อนที่ของสิ่งเหล่านี้ทำให้เกิดมีการเติบโตของเกรนบางเกรนขึ้น ขั้นตอนนี้จะดำเนินไปเรื่อย ๆ อย่างต่อเนื่องในขณะที่ช่องว่างของรูพรุนจะเริ่มเกิดการเชื่อมต่อกัน (พวกรูพรุนเปิด) และจะสิ้นสุดพฤติกรรมนี้ในทันทีเมื่อรูพรุนเกิดมีการ

แยกตัวหลุดออกไปอยู่ต่างหาก (พวกรูพรุนปิด) การหดตัวของชิ้นงานจะเกิดขึ้นมากที่สุดในการซินเตอร์ช่วงกลางนี้ และอาจจะทำให้ความหนาแน่นสัมพัทธ์ของชิ้นงานมีค่าสูงถึงประมาณ 0.9 ได้ (ภาพ 12 (c))

การซินเตอร์ช่วงสุดท้าย (final stage sintering) เป็นช่วงที่รูพรุนในชิ้นงานเริ่มปิดตัวเองลงและค่อย ๆ ถูกกำจัดให้หมดไปจากชิ้นงานอย่างช้า ๆ โดยอาศัยกลไกการแพร่ของอากาศจากรูพรุนออกมาตามแนวของขอบเกรน แล้วหลุดออกไปจากผิวของชิ้นงาน ซึ่งจะทำให้ชิ้นงานเกิดการแน่นตัวเพิ่มขึ้นจากเดิมอีกเพียบเล็กน้อย ขนาดของเกรนจะเพิ่มขึ้นในการซินเตอร์ช่วงสุดท้ายนี้ (ภาพ 12 (d))



ภาพ 10 แสดงพฤติกรรมการซินเตอร์แบบสถานะของแข็งทั่ว ๆ ไปในรูปของความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกับอุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในการเผา



ภาพ 11 แสดงพัฒนาการของโครงสร้างจุลภาคที่เกิดจากการซินเตอร์แบบสถานะของแข็ง (a) อนุภาคผงยึดกันอยู่แบบหลวม ๆ หลังการอัดขึ้นรูป (b) การซินเตอร์ช่วงเริ่มต้น (c) การซินเตอร์ช่วงกลาง และ (d) การซินเตอร์ช่วงสุดท้าย

2. การซินเตอร์แบบมีเฟสของเหลว

การซินเตอร์แบบมีเฟสของเหลว (liquid phase sintering) เป็นกระบวนการเผาซินเตอร์ที่มีองค์ประกอบหนึ่งของวัสดุเกิดการหลอมเหลวขึ้นจนกลายสภาพไปเป็นของเหลวในระหว่างที่มีการซินเตอร์ ซึ่งเป็นกระบวนการอันหนึ่งที่นิยมใช้ในการผลิตเซรามิก ด้วยการใช้อุณหภูมิซินเตอร์ที่ต่ำลง เนื่องจากโดยปกติแล้ววัสดุพวกเซรามิกส่วนใหญ่จะมีจุดหลอมเหลวที่สูงมากบางชนิดอาจสูงถึงประมาณ 3000 องศาเซลเซียส ทำให้ต้องมีการใช้พลังงานที่สูงมากในการซินเตอร์ผลิตภัณฑ์เหล่านี้และมีเตาไฟอยู่ไม่กี่ประเภทที่สามารถใช้งานภายใต้เงื่อนไขนี้ได้ นอกจากนี้ยังเป็นการเสี่ยงต่อการเกิดปัญหาเรื่องปฏิกิริยาระหว่างสารในภาชนะที่หลอมตัวกับภาชนะเองได้ง่ายอีกด้วย ดังนั้นจึงมีการพัฒนาเทคนิคการผลิตเซรามิกเหล่านี้ที่อุณหภูมิต่ำลงด้วยการใช้สารช่วยหลอมหรือฟลักซ์ (fluxes) ซึ่งเป็นอนุภาคผงที่เติมลงไปเพื่อทำหน้าที่ช่วยให้ชิ้นงานเกิดการหลอมเหลวที่ต่ำกว่าสารองค์ประกอบหลักของผลิตภัณฑ์มาก จึงเกิดเป็นเฟสที่เป็นของเหลวให้เคลื่อนย้ายที่ในระหว่างการซินเตอร์ได้รวดเร็วยิ่งขึ้น

กระบวนการซินเตอร์แบบมีเฟสของเหลวมีอยู่สองระบบคือ

1. ระบบที่ไม่เป็นเนื้อเดียวกัน เมื่อชิ้นงานได้รับความร้อนจนกระทั่งถึงอุณหภูมิของการซินเตอร์จะมีเฟสที่เป็นของเหลวเกิดขึ้นและคงสภาพอยู่ตลอดช่วงของการซินเตอร์และเมื่อชิ้นงานเริ่มเย็นตัวลงเฟสที่เป็นของเหลวนี้จะเกิดการแข็ง ตัวแยกเฟสอยู่ในชิ้นงาน
2. ระบบที่มีความเป็นเนื้อเดียวกันเมื่อชิ้นงานได้รับความร้อนจนกระทั่งถึงอุณหภูมิของการซินเตอร์จะมีเฟสที่เป็นของเหลวเกิดขึ้นแล้วค่อยๆ หายไปช้าๆ ด้วยการละลายลงไปอยู่ในเมทริกซ์ของชิ้นงาน

กระบวนการซินเตอร์ที่มีเฟสของเหลวประกอบด้วย 4 ระยะหลักดังนี้

1. ระยะที่อนุภาคมีการจัดเรียงตัวกันใหม่ (particle rearrangement stage) หลังจากที่มีการหลอมเหลวเกิดขึ้นอนุภาคของแข็งจะถูกแรงดันรูเล็กจากของเหลวดึงเข้าการกัน ทำให้ชิ้นงานเกิดมีการหดตัวอย่างรวดเร็ว และมีการกำจัดรูพรุนออกไปจากชิ้นงาน
2. ระยะที่อนุภาคมีการแยกออกจากกันแล้วเกิดการตกตะกอนซ้ำ (dissolution reprecipitation stage) มีหลายกรณีที่อนุภาคของแข็งสามารถละลายในเฟสที่เป็นของเหลวได้ในระดับหนึ่ง ซึ่งความโค้งของอนุภาคของแข็งและความดัน ณ จุดสัมผัสระหว่างอนุภาคของแข็งจะช่วยทำให้เกิดมีการแยกออกจากกันของอนุภาคได้ เมื่อเกิดมีการละลายขึ้น ตัวถูกละลายจะแพร่เข้าสู่จุดที่มีความโค้งตรงกันข้ามภายในโครงสร้างจุลภาค และเกิดการตกตะกอนจนทำให้เกรนบริเวณดังกล่าวมีขนาดโตขึ้น ซึ่งตัวที่ตกตะกอนอาจจะไม่ได้เป็นตัวเดียวกันกับอนุภาคของแข็งเริ่มต้นก็ได้ แต่อาจจะเป็นตัวใหม่ที่มีองค์ประกอบของทั้งที่ได้จากเฟสที่เป็นของแข็ง

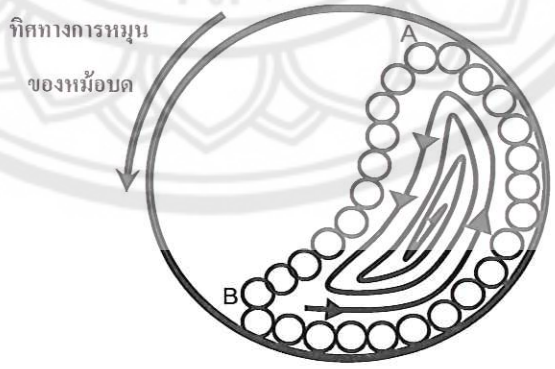
และที่เป็นของเหลวอยู่รวมกัน ซึ่งการตกตะกอนในลักษณะดังกล่าวนี้จะทำให้ปริมาณเฟสของเหลวที่เกิดขึ้นในระบบลดลงขณะที่มีการตกตะกอน

3. ระยะที่ของเหลวมีการสมานลักษณ์ (liquid assimilation) ในบางกรณีของเหลวจะเข้าไปปะปนอยู่ร่วมกับเฟสที่เป็นของแข็งได้โดยตรงด้วยการเกิดปฏิกิริยาทางเคมี หรืออาจจะเข้าไปแทรกอยู่ด้วยแรงกล จนทำให้เกิดการเป็นของแข็งที่อยู่ในรูปของสารละลายของแข็งที่เกิดจากการดูดซับของเหลว หรือเกิดเฟสใหม่ที่ตกผลึกมาจากสารที่เกิดการหลอม
4. ระยะที่มีการเติบโตของเกรนในสถานะของแข็ง (solid state grain growth stage) เมื่อของเหลวถูกรีดออกมาจากอนุภาคที่อัดกันแน่น หรือมีการแพร่ซึมเข้าไปอยู่ภายในของแข็งจะทำให้เกิดมีขอบเกรนปรากฏขึ้นมา ซึ่งถ้าหากระบบยังมีการซินเตอร์อยู่ก็จะมีพฤติกรรมการเติบโตของเกรนเป็นขั้นตอนหลักที่คอยควบคุมพฤติกรรมของการซินเตอร์ต่อไป

การบดย่อย

การบดย่อย (milling) เป็นหนึ่งในกระบวนการพื้นฐานที่นิยมใช้กันมากในการผสมสารหลายชนิดเข้าด้วยกัน เพื่อให้ได้ขนาดละเอียดพอที่จะนำไปใช้เตรียมเป็นชิ้นงานเซรามิกต่อไปได้ ในกระบวนการบดย่อยนั้น อนุภาคจะได้รับความเค้นเชิงกล (mechanical stresses) เนื่องจากแรงจากการกดอัด (compression) แรงจากการกระแทก (impact) หรือแรงจากการเฉือน (shear) ณ ตำแหน่งที่อนุภาคสัมผัสกับเม็ดบดหรือสัมผัสกับอนุภาคอื่น เมื่อความเค้นเชิงกลมากเกินความแข็งแรงของอนุภาคจะทนได้ ก็จะทำให้อนุภาคแตก [20,21]

เทคนิคในการบดย่อยที่ใช้กันทั้งในทางอุตสาหกรรมและในห้องปฏิบัติการ ได้แก่ การบดย่อยด้วยลูกบอล (ball milling) การบดย่อยแบบสั่นกระแทก (vibratory mill) การบดย่อยแบบสบสีก (attrion mill) และการบดย่อยด้วยพลังงานจากของเหลว (fluid energy mill)



ภาพ 12 ลักษณะการบดแบบเลื่อนหลั่น (cascading) [22]

การเคลื่อนที่ของลูกบดในลักษณะนี้จะทำให้อนุภาคของสารเคลื่อนที่อยู่ระหว่างลูกบดและระหว่างลูกบดกับหม้อบด ทำให้เกิดการขัดสี การกระแทก และการแตกออกเป็นอนุภาคที่มีขนาดเล็กลงในระหว่างที่มีการบดย่อย

ประสิทธิภาพในการบดย่อยจะขึ้นอยู่กับปัจจัยต่อไปนี้

1. ความเร็วและความถี่ในการชนกันของลูกบด ซึ่งจะเพิ่มขึ้นถ้าขนาดของลูกบดที่ใช้เล็กลงแต่อย่างไรก็ตามความเร็วของลูกบดจะถูกจำกัดด้วยแรงเหวี่ยงหนีศูนย์กลาง
2. อัตราการชนกันของลูกบดกับผนัง ต่อการปะทะกันระหว่างลูกบด ซึ่งพบว่าในกรณีที่ลูกบดเป็นทรงกระบอก จะมีอัตราการชนกันของลูกบดกับผนังต่อการปะทะกันเองระหว่างลูกบดสูงกว่ากรณีที่ลูกบดเป็นทรงกลม เนื่องจากรูปร่างแบบทรงกระบอกมีพื้นผิวที่แบนมากกว่าจึงทำให้ยึดจับอนุภาคของสารไว้ที่ผิวของลูกบดได้ดีกว่า
3. อัตราการแตกของอนุภาค ต่อการชนกันของลูกบดกับผนัง พบว่าลูกบดที่มีความถ่วงจำเพาะสูง สามารถทำให้อนุภาคเกิดการลดขนาดได้เร็วกว่า [21]

การบดย่อยด้วยลูกบอลสามารถทำได้สองวิธี คือ แบบแห้ง (dry milling) และแบบเปียก (wet milling) สำหรับการบดแบบแห้งอัตราส่วนที่ทำให้เกิดประสิทธิภาพดีในการบดประกอบด้วยส่วนของลูกบดประมาณร้อยละ 50 ของปริมาตรหม้อบด และเติมอนุภาคของสารประมาณร้อยละ 25 ของปริมาณหม้อบด ส่วนการบดแบบเปียกจะประกอบด้วยลูกบดประมาณร้อยละ 50 ของปริมาตรหม้อบด อนุภาคของสารประมาณร้อยละ 24-40 ของปริมาตรหม้อบด และของเหลวประมาณร้อยละ 40 ของปริมาตรหม้อบด [23]

ระบบผลึก [24]

เมื่อพิจารณาถึงหลักเกณฑ์ทางเรขาคณิตของระบบผลึกแล้ว จะสามารถแบ่งผลึกออกเป็น 7 ระบบ โดยอาศัยความแตกต่างทางความยาวของแกนผลึกและมุมระหว่างแกน (Interaxial Angle) ซึ่งความยาวของแกนผลึกนั้นวัดเป็นหน่วยอังสตรอม (Angstrom = Aº)

1. ระบบผลึกแบบ Cubic
2. ระบบผลึกแบบ Orthorhombic
3. ระบบผลึกแบบ Tetragonal
4. ระบบผลึกแบบ Monoclinic
5. ระบบผลึกแบบ Rhombohedral
6. ระบบผลึกแบบ Triclinic
7. ระบบผลึกแบบ Hexagonal

1. ระบบผลึกแบบ Cubic

ระบบผลึกแบบนี้มีทั้ง 3 ด้านของหน่วยเซลล์ยาวเท่ากัน และทำมุม 90 องศา ซึ่งกันและกัน เช่น ผลึกของ NaCl, KCl, $Pb(NO_3)_2$, เหล็ก, ทองแดง, ทองและสารส้ม ซึ่งระบบผลึกแบบนี้จะประกอบไปด้วย Simple Cubic, Body Centered Cubic และ Face Centered Cubic

ภาพ 13 ระบบคิวบิก

2. ระบบผลึกแบบ Orthorhombic

ระบบผลึกแบบนี้ จะมีด้านทั้ง 3 ด้านยาวไม่เท่ากัน แต่จะทำมุม 90 องศา ซึ่งกันและกัน ตัวอย่างเช่น ผลึกของ K_2SO_4, KNO_3, $KMnO_4$, อะราโกไนต์ ($CaCO_3$), $MgSO_4$, $7H_2O$ และไอโอดีน ระบบโครงสร้างผลึกแบบนี้จะประกอบไปด้วยผลึก Simple Orthorhombic, Body Centered Orthorhombic, End Centered Orthorhombic และ Face Orthorhombic

ภาพ 14 ระบบออร์โทรอมบิก

3. ระบบผลึกแบบ Tetragonal

ระบบผลึกแบบนี้มีด้านยาวเท่ากัน 2 ด้าน ส่วนด้านที่ 3 มีความยาวต่างออกไป และทั้ง 3 ด้านทำมุม 90 องศา ซึ่งกันและกัน ตัวอย่างเช่น ผลึกของ $NiSO_4$, KH_2PO_4, เป็นต้น ระบบผลึกแบบนี้จะประกอบด้วยผลึก Simple Tetragonal และ Body Centered Tetragonal

ภาพ 15 ระบบผลึกแบบเททระโกนัล

4. ระบบผลึกแบบ Monoclinic

ระบบผลึกแบบนี้จะมีด้านทั้ง 3 ด้านยาวไม่เท่ากัน ด้าน 2 ด้านทำมุมต่อกันมุมหนึ่งซึ่งจะไม่เท่ากับ 90 องศา ส่วนด้านที่ 3 ทำมุม 90 องศา กับด้านทั้ง 2 ตัวอย่างเช่น ผลึกของยิปซัม ($CaSO_4.2H_2O$), บอแรกซ์ ($Na_2B_4O_7.10H_2O$), $KClO_3$ และกำมะถันโมโนคลิลิก ซึ่งระบบผลึกแบบนี้จะประกอบด้วยผลึก Monoclinic และ End Centered Monoclinic

ภาพ 16 ระบบผลึกแบบโมโนคลินิก

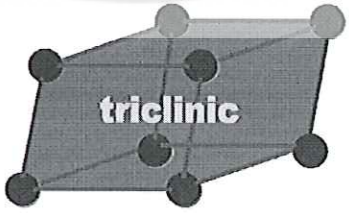
5. ระบบผลึกแบบ Rhombohedral

ระบบผลึกแบบนี้จะมีด้านทั้ง 3 ด้านยาวเท่ากัน และทำมุมทั้ง 3 มุมเท่ากันด้วย แต่มุมทั้ง 3 มุมนั้นต่างก็ไม่เท่ากับ 90 องศา ตัวอย่างเช่น ผลึกของ $NaNO_3$, แคลไซต์ ($CaCO_3$), $ZnCO_3$, อะเซติก, แอนติโมนี และบิสมัท ซึ่งระบบผลึกแบบนี้จะมีเพียงผลึกแบบ Simple Rhombohedral เท่านั้น

ภาพ 17 ระบบผลึกแบบรอมโบฮีดรัล

6. ระบบผลึกแบบ Triclinic

ระบบผลึกแบบนี้จะมีด้านทั้ง 3 ด้านยาวไม่เท่ากัน และยังมีมุมระหว่างด้านทั้ง 3 ไม่เป็นมุมฉาก (90องศา) อีกด้วย ตัวอย่างเช่น ผลึกของ $K_2Cr_2O_7$ เป็นต้น ระบบผลึกแบบนี้จะมีเพียง Simple Triclinic



ภาพ 18 ระบบผลึกแบบไตรคลินิก

ว TP
ข23
ส6225
2559
19 ส.ค. 2559
17017352
สำนักหอสมุด

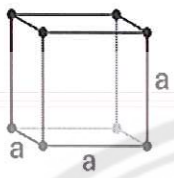
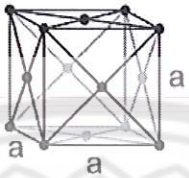
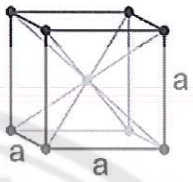
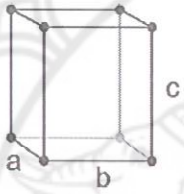
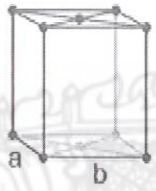
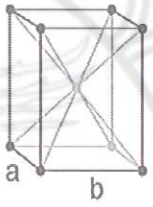
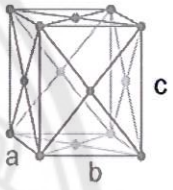
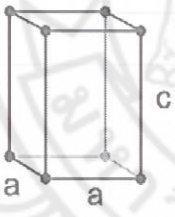
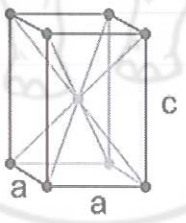
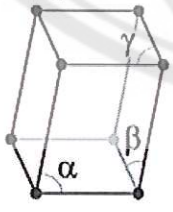
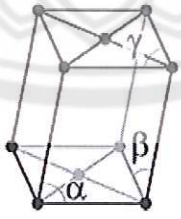
7. ระบบผลึกแบบ Hexagonal

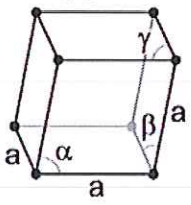
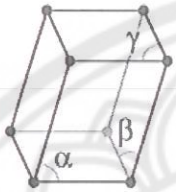
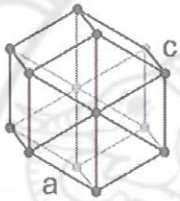
ระบบผลึกแบบนี้จะมีด้านเท่ากัน 2 ด้าน และทำมุม 120 องศา อีกด้านหนึ่งมีความยาวต่างออกไป และทำมุม 90 องศา กับ 2 ด้านนั้น ตัวอย่างเช่น ผลึกของแกรไฟต์, แมกนีเซียม, เบริลเลียมและสังกะสี เป็นต้น ซึ่งระบบผลึกแบบนี้จะมี 2 ชนิด คือ Simple Hexagonal และ Hexagonal Close-Packed

ภาพ 19 ระบบผลึกแบบเฮกซาโกนัล

การจัดกลุ่มแลตทิซ

ตาราง 1 แสดงการจัดกลุ่มแลตทิซ [25]

ระบบผลึก	แลคทิซ			
คิวบิก (cubic)	simple 	body-centered 	face-centered 	
ออร์โทรอมบิก (orthorhombic)	simple $a \neq b \neq c$ 	base-centered $a \neq b \neq c$ 	body-centered $a \neq b \neq c$ 	face-centered $a \neq b \neq c$ 
เททระโกนัล (tetragonal)	simple $a \neq c$ 	body-centered $a \neq c$ 		
โมโนคลินิก (monoclinic)	simple $\alpha \neq 90°$ $\beta,\gamma = 90°$ 	body-centered $\alpha \neq 90°$ $\beta,\gamma = 90°$ 		

ระบบผลึก	แลคทิซ			
รอมโบฮีดรัล (rhombohedral)	$\alpha,\beta,\gamma \neq 90°$ 			
ไตรคลินิก (triclinic)	$\alpha,\beta,\gamma \neq 90°$ 			
เฮกซาโกนัล (hexagonal)	$a \neq c$ 			

การหาความหนาแน่น (Density)

ความหนาแน่น หมายถึง ค่ามวลต่อปริมาตรของวัสดุ ณ อุณหภูมิหนึ่ง ๆ หน่วยของค่าความหนาแน่นสามารถเป็นกรัมต่อมิลลิลิตร, กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร, ปอนด์ต่อลูกบาศก์ฟุต และกิโลกรัมต่อลูกบาศก์เมตร เป็นต้น สำหรับส่วนที่จะได้กล่าวถึงต่อไปนี้จะใช้หน่วยของกรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร ซึ่งมีความสำคัญทางด้านเซรามิกอย่างยิ่งคือ การอาศัยค่าความหนาแน่นเป็นตัวชี้วัดถึงประสิทธิภาพในการอัดแน่นตัวของวัสดุในระหว่างขั้นตอนการขึ้นรูป ซึ่งสูตรที่ใช้ในการคำนวณนั้นยังสามารถนำไปสู่การหาค่าความพรุนของวัสดุได้อีกด้วย [26]

การหาค่าความหนาแน่นของชิ้นงานนั้นอาศัยหลักการของอาร์คิมีดีสที่กล่าวไว้ว่า "เมื่อจุ่มของแข็งลงในของเหลวจะมีแรงพยุงเกิดขึ้นบนของแข็งนั้น โดยแรงพยุงที่เกิดขึ้นจะมีค่าเท่ากับน้ำหนักของของเหลวที่ถูกแทนที่ด้วยปริมาตรของของแข็ง" วิธีการนี้ทำได้โดยการหาค่ามวลของวัตถุในอากาศและขณะที่จุ่มอยู่ในน้ำ

$$\rho = \frac{W_a}{W_a - W_{fl}} \cdot \rho_{fl} \qquad (2.11)$$

เมื่อ ρ คือ ค่าความหนาแน่นของชิ้นงาน มีหน่วยเป็นกรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร

ρ_{fl} คือ ค่าความหนาแน่นของของเหลว มีหน่วยเป็นกรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร

W_a คือ น้ำหนักแห้งของชิ้นงาน มีหน่วยเป็นกรัม

W_{fl} คือ น้ำหนักของชิ้นงานในของเหลว มีหน่วยเป็นกรัม

ส่วนการหาความหนาแน่นของของเหลวในกรณีที่ทราบปริมาตรที่แน่นอนของของแข็งลงไป สามารถหาได้จาก

$$\rho_{fl} = G/V \tag{2.12}$$

เมื่อ G คือ แรงพยุงที่เกิดขึ้นกับของแข็ง (หน่วยเป็นกรัม) หาได้จากน้ำหนักของชิ้นงานในอากาศลบด้วยน้ำหนักของชิ้นงานในของเหลว

V คือ ปริมาตรของของแข็งที่จุ่มลงในของเหลว มีหน่วยเป็นลูกบาศก์เซนติเมตร

สำหรับการหาความหนาแน่นสัมพัทธ์ (relative density: ρ_r) นั้น [14] สามารถคำนวณหาได้ตามสมการที่ (2.20)

$$\rho_r(\%) = \left(\frac{\rho_b}{\rho_{th}}\right) \times 100 \tag{2.13}$$

เมื่อ ρ_r คือ ค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ มีหน่วยเป็นเปอร์เซ็นต์

ρ_b คือ ค่าความหนาแน่นของชิ้นงานมีหน่วยเป็นกรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร

ρ_{th} คือ ค่าความหนาแน่นในทฤษฎีของสาร มีหน่วยเป็นกรัมต่อลูกบาศก์

ค่าความหดตัวของสารตัวอย่าง (shrikage)

ค่าความหดตัวในแนวเชิงเส้น ตามแนวเส้นผ่านศูนย์กลางชิ้นงานหลังจากการเผาซินเตอร์โดยการใช้สมการที่ (2.22) [26]

$$A = \frac{\Phi_i - \Phi_f}{\Phi_i} \times 100\% \tag{2.14}$$

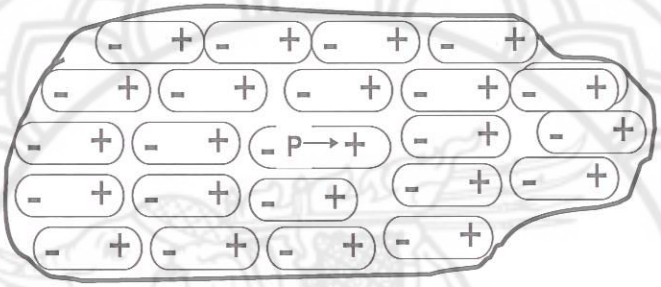
เมื่อ A คือ ค่าความหดตัวตามแนวเส้นผ่านศูนย์กลาง

Φ_i คือ ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยก่อนการเผาซินเตอร์

Φ_f คือ ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยหลังการเผาซินเตอร์

ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (Dielectric constant)

สารไดอิเล็กทริกในอุดมคติ คือ สารที่ไม่มีประจุอิสระ แต่เนื่องจากสสารทั้งหมดประกอบขึ้นด้วยโมเลกุล โดยที่โมเลกุลเหล่านี้ประกอบขึ้นด้วยชิ้นส่วนที่มีประจุไฟฟ้า เมื่อเราให้สนามไฟฟ้าแก่ตัวกลาง สนามไฟฟ้าจะทำให้มีแรงกระทำต่ออนุภาคที่มีประจุ สำหรับประจุบวกจะได้รับแรงในทิศทางเดียวกับสนามส่วนประจุลบนั้นจะถูกแรงกระทำในทิศทางตรงกันข้ามเกิดเป็นไดโพล (dipole) ดังภาพ 20 ไดอิเล็กทริกที่ถูกทำให้มีขั้วลักษณะเช่นนี้เราเรียกว่าโพลาไรเซชัน (polarization, $\vec{P}$)



ภาพ 20 สภาวะมีขั้วไฟฟ้าของไดอิเล็กทริก [30]

โพลาไรเซชันที่เกิดขึ้นไม่ได้ขึ้นอยู่กับสนามไฟฟ้าจากภายนอกเพียงอย่างเดียว แต่จะขึ้นอยู่กับสมบัติของโมเลกุลที่ประกอบขึ้นเป็นไดอิเล็กทริกด้วย โพลาไรเซชันจะเป็นสัดส่วนโดยตรงกับสนามไฟฟ้าและมีทิศทางเดียวกับสนามไฟฟ้า และสามารถเขียนได้ด้วยสมการ

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \chi_e \vec{E} \qquad (2.15)$$

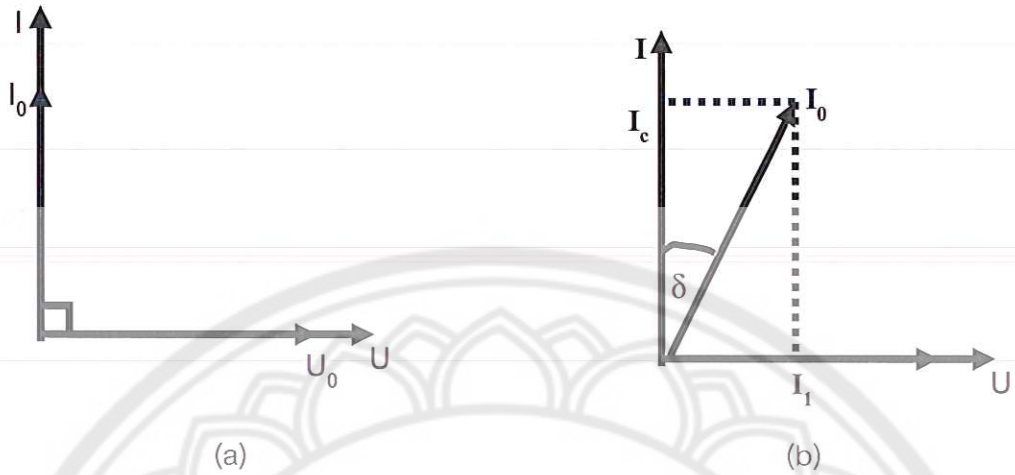
เมื่อ χ_e คือ สภาพรับได้ทางไฟฟ้า (electric susceptibility) ของตัวกลาง

ε_o คือ สภาพยอมของสุญญากาศ (permittivity of a vacuum) มีค่าคงที่ประมาณ 8.854×10^{-12} F/m

สนามไฟฟ้าในสมการ (2.15) เป็นสนามไฟฟ้าทั้งหมด ที่เกิดจากประจุอิสระและจากโพลาไรเซชัน ดังนั้นปริมาณการกระจัดทางไฟฟ้า (electric displacement, $\vec{D}$) จึงเขียนได้เป็น

$$\vec{D} = \varepsilon_o E + \vec{P} \qquad (2.16)$$

$$\tan\delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \qquad (2.21)$$



ภาพ 21 ความต่างเฟสระหว่างกระแสสลับ (I) และศักย์ไฟฟ้า (U) ของวัสดุไดอิเล็กทริก

(a) กรณีไม่มีการสูญเสียพลังงาน (b) กรณีมีการสูญเสียพลังงาน [32]

การตรวจวิเคราะห์ค่าสัมประสิทธิ์พิโซอิเล็กทริก (Piezoelectric coefficient, d_{33})

ในการตรวจสอบค่าสัมประสิทธิ์พิโซอิเล็กทริกของเซรามิก การนำชิ้นงานตัวอย่างที่ผ่านการทำขั้วไฟฟ้าโดยใช้กาวเงินชนิดแห้งได้ในอากาศทั้งสองด้านของชิ้นงาน และผ่านการตรวจสอบขอบของชิ้นงานเพื่อป้องกันการลัดวงจรจากการให้สนามไฟฟ้าที่มีความต่างศักย์สูงเข้าไป มาทำการการโพลลิง (poling) สารเซรามิก เพื่อให้เกิดการจัดเรียงตัวของไดโพลโมเมนต์ และทำให้สารเซรามิกสามารถแสดงพฤติกรรมการเกิดสมบัติพิโซอิเล็กทริก โดยทำการโพลลิงในซิลิโคนซึ่งเป็นตัวกลางในการทำความร้อนจากอุปกรณ์ควบคุมอุณหภูมิ และเพื่อป้องกันการลัดวงจรของสนามไฟฟ้าระหว่างขั้วชิ้นงาน [19] ที่ความต่างศักย์ 3 kV/mm ณ อุณหภูมิ 120 °C และแช่ทิ้งไว้ที่ความต่างศักย์คงที่นาน 30 นาที จากนั้นนำชิ้นงานตัวอย่างที่ผ่านการโพลลิงมาแล้ว ออกมาและทิ้งไว้ 24 ชั่วโมง ก่อนนำมาวัดค่าสัมประสิทธิ์พิโซอิเล็กทริกของเซรามิกด้วยเครื่องทดสอบพิโซอิเล็กทริก d_{33} meter (APC Part number : 90-2030)

บทที่ 3

อุปกรณ์และวิธีการทดลอง

สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

1. Lead (II) oxide yellow (OPb) ความบริสุทธิ์ 99.00%
2. Barium carbonate ($BaCO_3$) ความบริสุทธิ์ 99.00%
3. Zirconium oxide (ZrO_2) ความบริสุทธิ์ 99.00%
4. Titanium (IV) oxide (TiO_3) ความบริสุทธิ์ 99.00%
5. สารละลายเอทานอล (Absolute Ethanol) ความบริสุทธิ์ 99.80%

อุปกรณ์ที่ใช้ในการเตรียมสาร

1. บีกเกอร์ขนาด 500, 1000 ซีซี
2. ช้อนตักสาร
3. กระป๋องพลาสติกผสมสาร ทำด้วยพอลิเมอร์มีฝาปิดสนิท เส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 9 เซนติเมตร ความสูงประมาณ 19.5 เซนติเมตร
4. ลูกบดทรงกลมเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 5 มิลลิเมตร จำนวน 450 เม็ด
5. ถ้วยอลูมินา (alumina crucible)
6. แท่งแม่เหล็กสำหรับคนสาร (magnetic stirrer bar)
7. ตะแกรงลวด
8. กระดาษฟอยล์
9. ครกบดสารที่ทำด้วย agate
10. แผ่นให้ความร้อน (hot plate)
11. แม่พิมพ์อัดสาร (punch and die)
12. เครื่องผสมสารแบบบดย่อย แบบลูกบอล
13. เครื่องชั่งสารแบบละเอียด satorius AG GOTTINGEN type Fabr-Nr (ควบคุมการทำงานด้วยวงจรอิเล็กทรอนิกส์) ใช้ชั่งได้มวลมากที่สุดไม่เกิน 310 กรัม โดยมีความละเอียด 0.0001 กรัม
14. เตาเผาสาร
15. เครื่องอัดไฮโดรลิก ใช้สำหรับขึ้นรูปสาร อัดแรงดันได้สูงสุด 1000 kg/cm3
16. ตู้อบสารยี่ห้อ memmert D06057 Model 100 อุณหภูมิที่สูงสุดในการอบ 200 °c

เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์ผลการทดลอง

1. เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffractrometer; XRD)
2. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy; SEM)
3. เครื่องวัดความต้านทาน (LCR meter)
3. เครื่องทดสอบพิโซอิเล็กทริก (d_{33} meter)

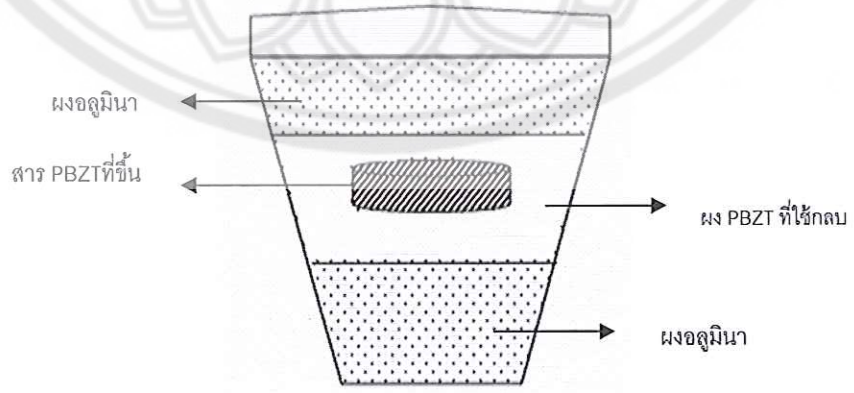
วิธีการทดลอง

การเตรียมผงผลึกเลดแบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนต

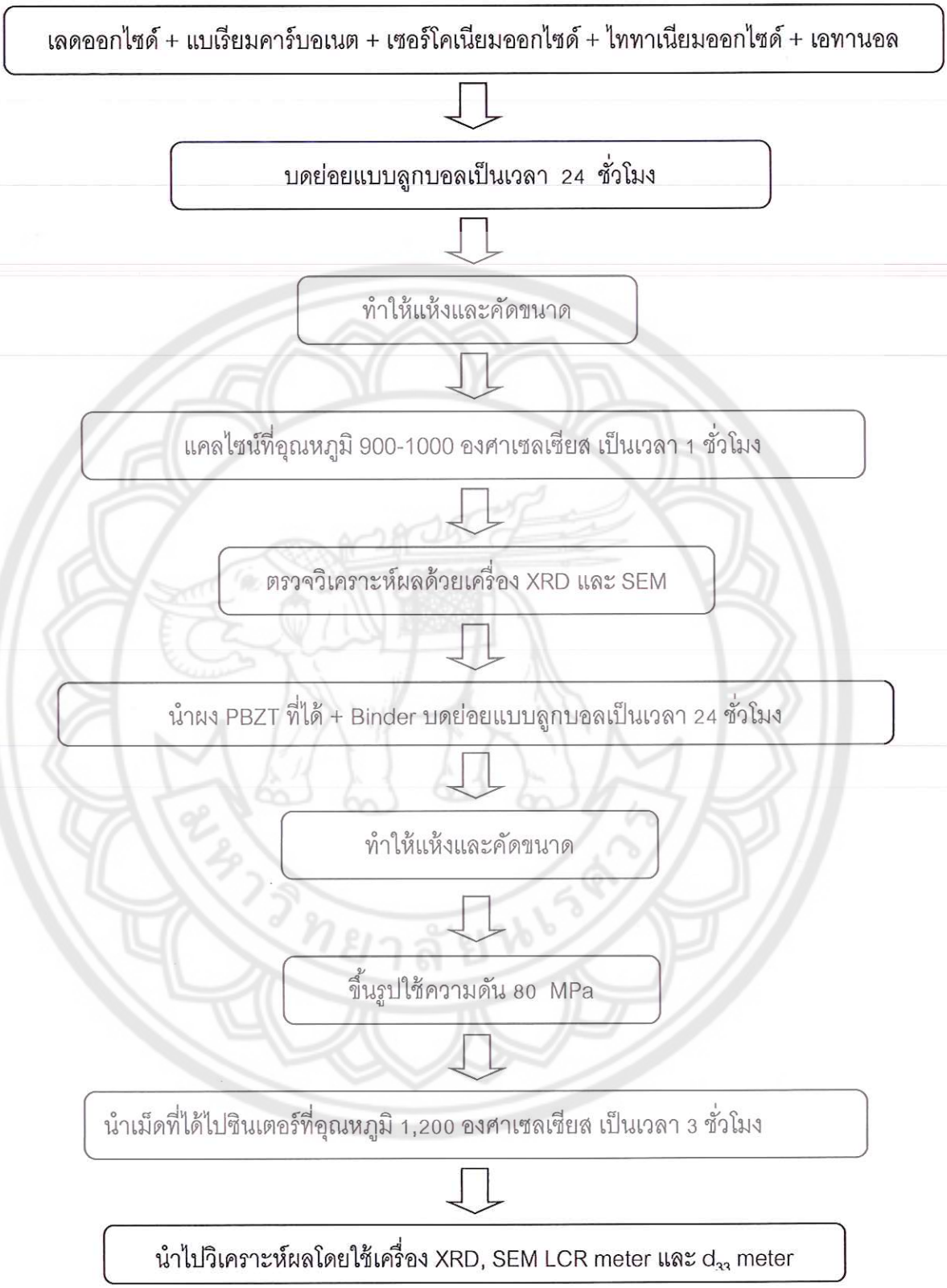
1. ชั่งสารตั้งต้น คือ เลดออกไซด์ แบเรียมคาร์บอเนต เซอร์โคเนียมออกไซด์ และไททาเนียมออกไซด์ ตามอัตราส่วนโดยโมลที่ได้จากการคำนวณโดยวิธีการทางปริมาณสารสัมพันธ์
2. ผสมสารตั้งต้นที่ชั่งได้ในกระป๋องพลาสติกที่บรรจุลูกบดทรงกลม จำนวน 450 เม็ด และเติมเอทานอลในปริมาณ 200 มิลลิลิตร ซึ่งจะทำให้สารตั้งต้นเข้ากันได้ดี จากนั้นปิดฝาให้สนิท แล้วนำไปวางบนเครื่องบดย่อยและทำการบดย่อยแบบลูกบอลเป็นเวลา 24 ชั่วโมง
3. ล้างแยกสารผสมออกจากลูกบดโดยการเทสารลงบนตะแกรงลวดที่วางบนบีกเกอร์ แล้วนำแท่งแม่เหล็กสำหรับคนสาร (magnetic stirrer) ใส่ลงไปเพื่อคนสารให้เข้ากันและคลุมปากบีกเกอร์ด้วยกระดาษฟอยล์ที่เจาะรูเอาไว้แล้ว จากนั้นนำไปตั้งไว้บนแผ่นให้ความร้อน (hot plate) เพื่อทำการแยกเอทานอลออก
4. นำสารที่ทำการแยกเอทานอลออกแล้วมาบดโดยใช้ครกบดสารที่ทำด้วย agate จากนั้นนำผงผสมที่ได้ไปคัดขนาดเพื่อให้ได้ขนาดอนุภาคที่มีความสม่ำเสมอ
5. นำผงผสมที่คัดขนาดแล้วมาใส่ในถ้วยอลูมินา (alumina crucible) ปิดฝาแล้วนำไปแคลไซน์ที่อุณหภูมิระหว่าง 900-1000 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง โดยอัตราการเพิ่มลดของอุณหภูมิเป็น 5 องศาเซลเซียสต่อนาที
6. นำผงผลึกเลดแบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนตที่ได้ไปวิเคราะห์โครงสร้างเฟสและโครงสร้างจุลภาค ด้วยเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (XRD) และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่งกราด (SEM)

การเตรียมเซรามิกเลดแบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนต

1. นำผงผลึกที่ได้จากการเผาแคลไซน์มาผสมกับสาร binder ในกระป๋องพลาสติกที่บรรจุลูกบด ทรงกลมเพื่อทำการบดย่อยแบบลูกบอลเป็นเวลา 24 ชั่วโมง
2. ล้างแยกสารผสมออกจากลูกบดโดยการเทสารลงบนตะแกรงลวดที่วางบนบีกเกอร์ แล้วนำแท่งแม่เหล็กสำหรับคนสาร (magnetic stirrer) ใส่ลงไปเพื่อคนสารให้เข้ากันแล้วคลุมปากบีกเกอร์ด้วยกระดาษฟอยล์ที่เจาะรูเอาไว้แล้ว และนำไปตั้งไว้บนแผ่นให้ความร้อน (hot plate) เพื่อให้เอทานอลระเหยออก
3. นำสารที่แห้งแล้วมาบดโดยใช้ครกอลูมินา จากนั้นนำผงผสมที่ได้ไปคัดขนาดเพื่อให้ได้ขนาดอนุภาคที่มีความสม่ำเสมอ
4. ทำการเตรียมเซรามิกเลดแบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนต โดยนำผงผลึกที่ได้มาอัดขึ้นรูปให้เป็นรูปเหรียญทรงกระบอก โดยใช้แม่พิมพ์โลหะที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 1.5 เซนติเมตร โดยใช้ผงเลดแบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนต 1.5 กรัม ต่อการขึ้นรูป 1 ครั้ง อัดด้วยความดัน 80 เมกะปาสคาล
5. นำชิ้นงานที่ขึ้นรูปแล้วมาจัดเรียงในถ้วยอลูมินาที่มีฝาปิดโดยทำการจัดเรียงเป็นชั้นๆ ซึ่งแต่ละชั้นจะมีผงอลูมินาคั่นอยู่ ดังภาพ 22
6. ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง โดยอัตราการเพิ่มลดของอุณหภูมิเป็น 5 องศาเซลเซียสต่อนาที
7. นำเซรามิกที่ได้ไปวิเคราะห์โครงสร้างเฟส โครงสร้างจุลภาค ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าสัมประสิทธิ์พิโซอิเล็กทริก ด้วยเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (XRD) กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) เครื่องวัดความต้านทาน (LCR meter) และเครื่องทดสอบพิโซอิเล็กทริก (d_{33} meter) วัดค่าความหนาแน่น และร้อยละการหดตัว



ภาพ 22 การวางเม็ดเซรามิกสำหรับการซินเตอร์



ภาพ 23 แผนผังขั้นตอนการเตรียมเซรามิกเลดแบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนต

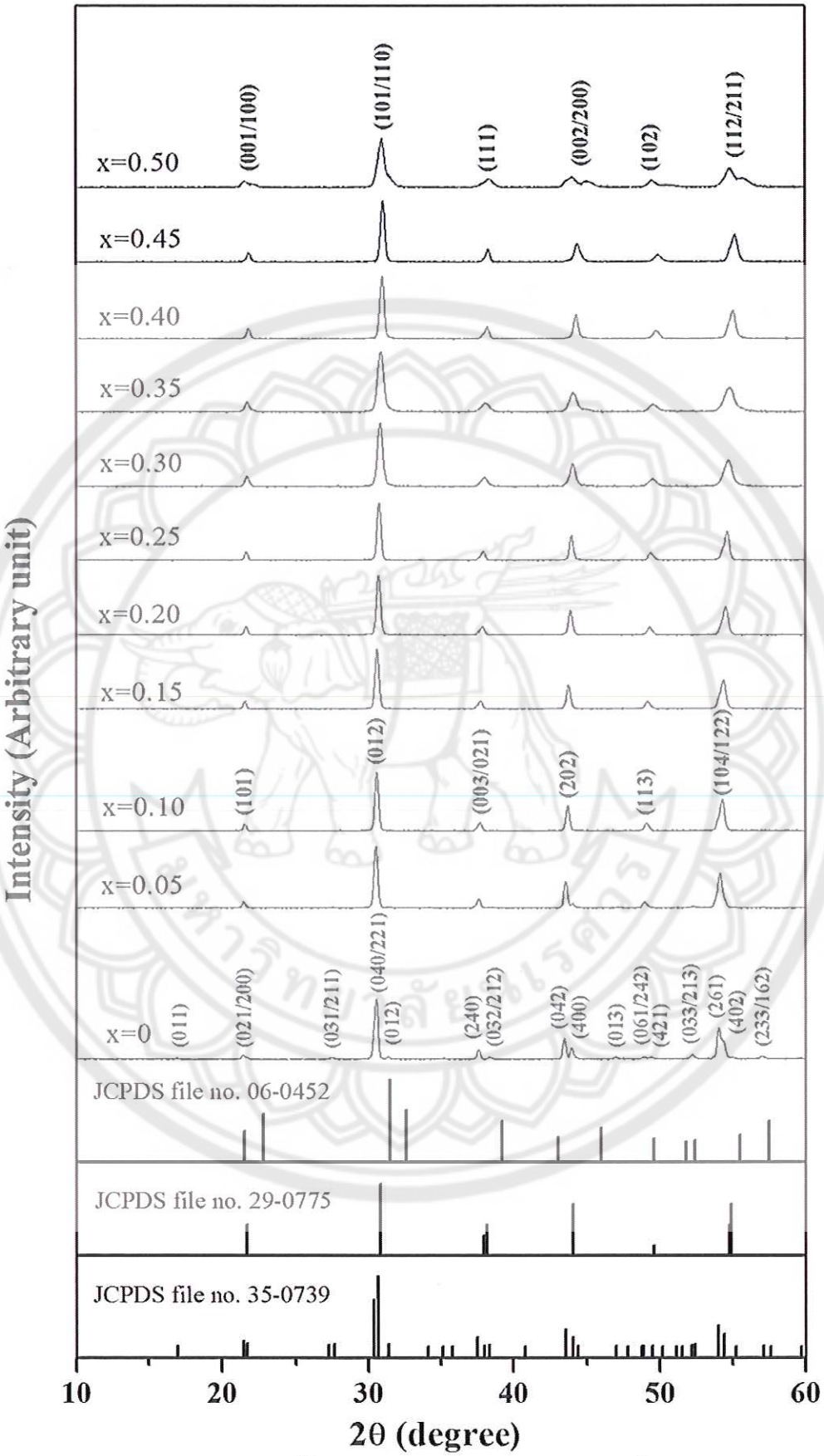
บทที่ 4

ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง

ผลการวิเคราะห์ผงผลึกเลดแบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนต $[(Pb_{0.95}Ba_{0.05})(Zr_{1-x}Ti_x)O_3]$

ผลการวิเคราะห์โครงสร้างเฟสด้วยรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffraction; XRD)

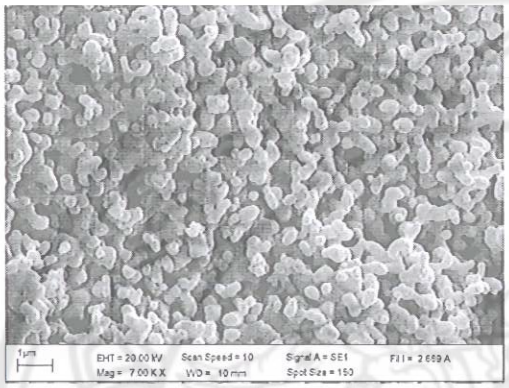
ภาพ 24 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของผงผลึกเลดแบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนต ที่ปริมาณ x = 0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25, 0.30, 0.35, 0.40, 0.45, 0.50 โดยใช้อุณหภูมิการแคลไซน์ที่ 900 – 1000 องศาเซลเซียส ไม่พบพีคของสารแปลกปลอมใดๆ จึงสรุปได้ว่าผงผลึกมีความบริสุทธิ์สูง และพบว่าที่ $0 \leq x \leq 0.05$ ผงผลึกมีโครงสร้างเป็นแบบออร์โทรอมบิก สัมพันธ์กับแฟ้มข้อมูลของ JCPDS หมายเลข 35-0739 ที่ $0.10 \leq x \leq 0.30$ ผงผลึกมีโครงสร้างเป็นแบบรอมโบฮีดรัล สัมพันธ์กับแฟ้มข้อมูลของ JCPDS หมายเลข 29-0775 ที่ $x = 0.50$ ผงผลึกมีโครงสร้างเป็นแบบเททระโกนัล สัมพันธ์กับแฟ้มข้อมูลของ JCPDS หมายเลข 06-0452 โดยทั่วไปแล้วที่มุมระหว่าง 37-39 และ 43-45 องศา โครงสร้างแบบรอมโบฮีดรัลแสดงพีคคู่ของ (003/021) และพีคเดี่ยวของ (202) ในขณะที่โครงสร้างแบบเททระโกนัลแสดงพีคเดี่ยวของ (111) และพีคคู่ของ (002/200) ตามลำดับ ที่ $0.35 \leq x \leq 0.45$ พบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ระหว่างมุม 37-39 องศา แสดงพีคคู่ของ (003/021) แบบรอมโบฮีดรัล โดยความเป็นพีคคู่ค่อยๆ ลดลงเพื่อเข้าสู่ความเป็นพีคเดี่ยวของ (111) แบบเททระโกนัล และระหว่างมุม 43-45 องศา แสดงพีคเดี่ยวของ (202) แบบรอมโบฮีดรัล โดยความเป็นพีคเดี่ยวค่อยๆลดลงเพื่อเข้าสู่ความเป็นพีคคู่ของ (002/200) แบบเททระโกนัล เมื่อปริมาณ x เพิ่มขึ้น ระบุได้ว่าที่ $0.35 \leq x \leq 0.45$ ผงผลึกมีโครงสร้างเฟสร่วมกันระหว่างรอมโบฮีดรัลและเททระโกนัล โดยความเป็นเททระโกนัลเพิ่มขึ้น เมื่อปริมาณ x เพิ่มขึ้น



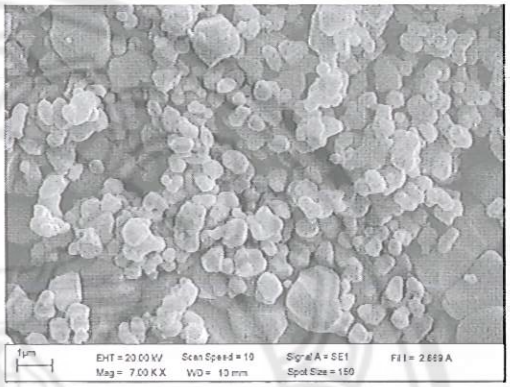
ภาพ 24 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของผงผลึก PBZT ที่ปริมาณ x ต่างๆ

ผลการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope; SEM)

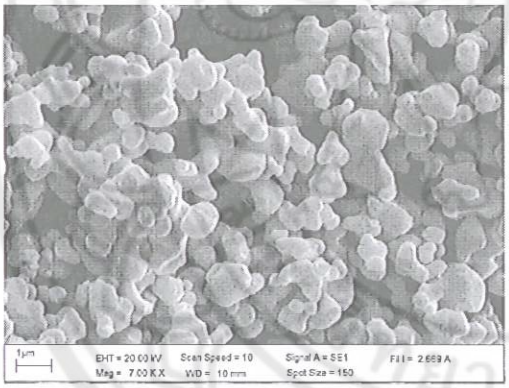
ภาพ 25 แสดงภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของผงผลึกเลดแบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนต พบว่าอนุภาคมีลักษณะค่อนข้างกลมและเกาะกลุ่มกันอย่างหนาแน่น ขนาดอนุภาคเฉลี่ยใกล้เคียงกัน มีขนาดอยู่ระหว่าง 0.36 – 0.52 μm ดังแสดงในภาพ 26 และตาราง 2 โดยที่ x = 0 มีขนาดอนุภาคเฉลี่ยเล็กที่สุด และ x = 0.10 มีขนาดอนุภาคเฉลี่ยใหญ่ที่สุด



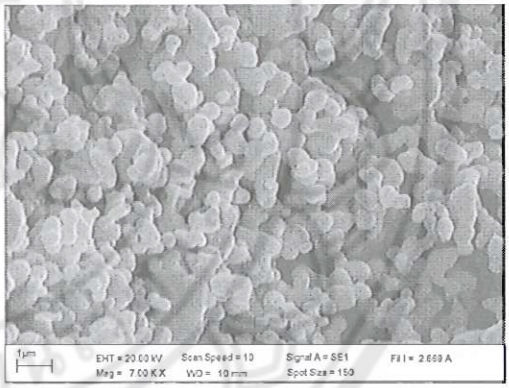
x = 0



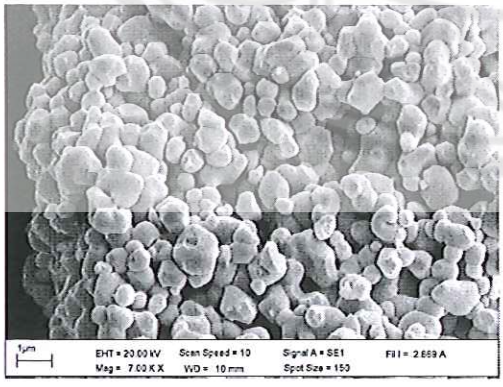
x = 0.05



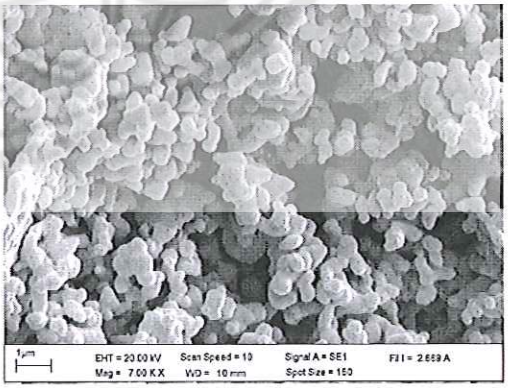
x = 0.10



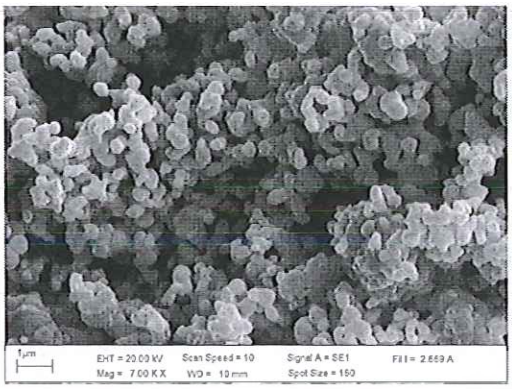
x = 0.15



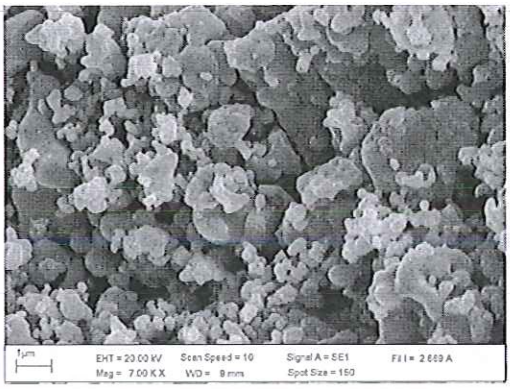
x = 0.20



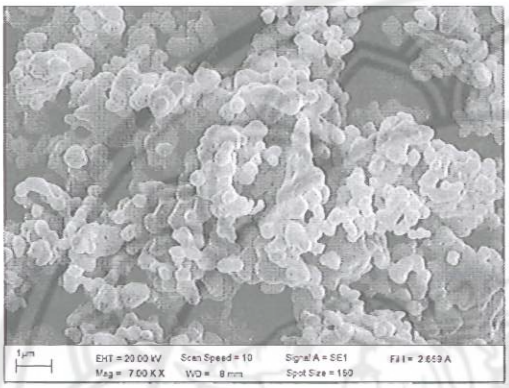
x = 0.25



x = 0.30

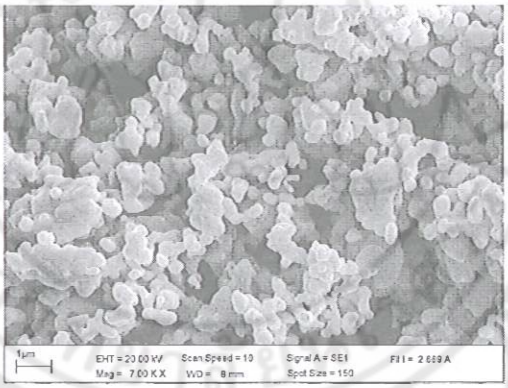


x = 0.35



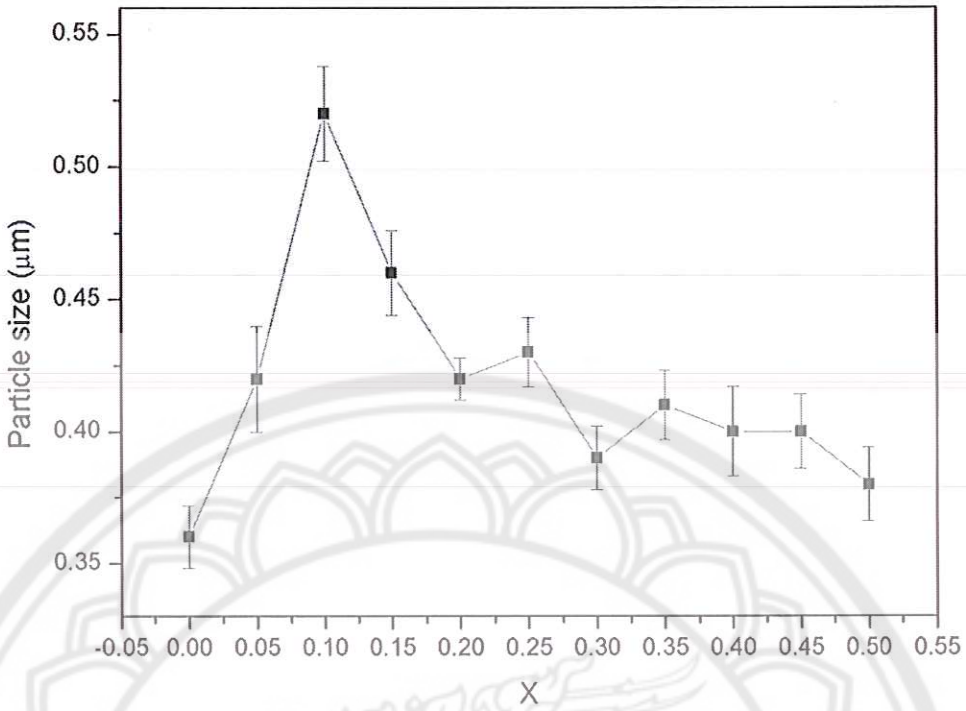
x = 0.40

x = 0.45



x = 0.50

ภาพ 25 ภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของผงผลึก PBZT ที่ปริมาณ x ต่างๆ



ภาพ 26 กราฟแสดงขนาดอนุภาคเฉลี่ยของผงผลึก PBZT ที่ x ต่างๆ

ตาราง 2 โครงสร้างเฟส และขนาดอนุภาคเฉลี่ยของผงผลึก PBZT

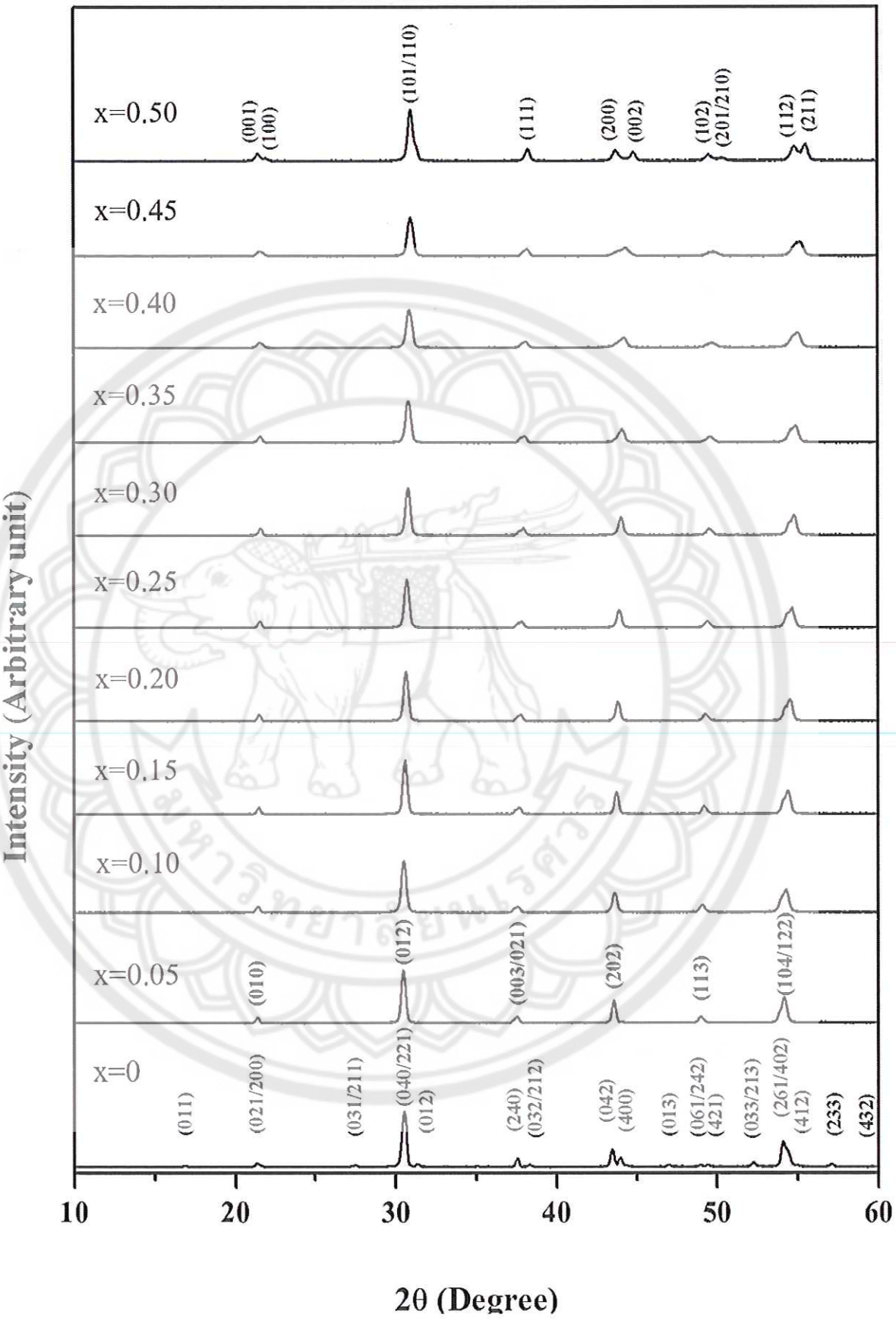
x	โครงสร้างเฟส	ขนาดอนุภาคเฉลี่ย (μm)
0	Orthorhombic	0.36 ± 0.012
0.05	Orthorhombic	0.42 ± 0.020
0.10	Rhombohedral	0.52 ± 0.018
0.15	Rhombohedral	0.46 ± 0.016
0.20	Rhombohedral	0.42 ± 0.008
0.25	Rhombohedral	0.43 ± 0.013
0.30	Rhombohedral	0.39 ± 0.012
0.35	Rhombohedral + Tetragonal	0.41 ± 0.013
0.40	Rhombohedral + Tetragonal	0.40 ± 0.017
0.45	Rhombohedral + Tetragonal	0.40 ± 0.014
0.50	Tetragonal	0.38 ± 0.014

ผลการวิเคราะห์เซรามิกเลดแบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนต $[(Pb_{0.95}Ba_{0.05})(Zr_{1-x}Ti_x)O_3]$

ผลการวิเคราะห์โครงสร้างเฟสด้วยรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffraction; XRD)

ภาพ 27 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของเซรามิกเลดแบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนต ที่ปริมาณ $0 \leq x \leq 0.50$ โดยใช้อุณหภูมิการซินเตอร์ที่ 1200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ไม่พบพีคของสารแปลกปลอมใดๆ ของสารตั้งต้น และพบว่าที่ $x = 0$ เซรามิกมีโครงสร้างเป็นแบบออร์โทรอมบิก สัมพันธ์กับแฟ้มข้อมูลของ JCPDS หมายเลข 35-0739 ที่ $0.05 \leq x \leq 0.30$ เซรามิกมีโครงสร้างเป็นแบบรอมโบฮีดรัล สัมพันธ์กับแฟ้มข้อมูลของ JCPDS หมายเลข 29-0775 ที่ $x = 0.50$ เซรามิกมีโครงสร้างเป็นแบบเททระโกนัล สัมพันธ์กับแฟ้มข้อมูลของ JCPDS หมายเลข 06-0452

โดยทั่วไปแล้วที่มุมระหว่าง 37-39 องศาและ 43-45 องศา โครงสร้างแบบรอมโบฮีดรัลแสดงพีคคู่ของ (003/021) และพีคเดี่ยวของ (202) ในขณะที่โครงสร้างแบบเททระโกนัลแสดงพีคเดี่ยวของ (111) และพีคคู่ของ (002/200) ตามลำดับ ที่ $0.35 \leq x \leq 0.45$ พบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ระหว่างมุม 37-39 องศา แสดงพีคคู่ของ (003/021) แบบรอมโบฮีดรัล โดยความเป็นพีคคู่ค่อยๆ ลดลงเพื่อเข้าสู่ความเป็นพีคเดี่ยวของ (111) แบบเททระโกนัล และระหว่างมุม 43-45 องศา แสดงพีคเดี่ยวของ (202) แบบรอมโบฮีดรัล โดยความเป็นพีคเดี่ยวค่อยๆลดลงเพื่อเข้าสู่ความเป็นพีคคู่ของ (002/200) แบบเททระโกนัล เมื่อปริมาณ x เพิ่มขึ้น ระบุได้ว่าที่ $0.35 \leq x \leq 0.45$ เซรามิกมีโครงสร้างเฟสร่วมกันระหว่างรอมโบฮีดรัลและเททระโกนัล โดยความเป็นเททระโกนัลเพิ่มขึ้น เมื่อปริมาณ x เพิ่มขึ้น

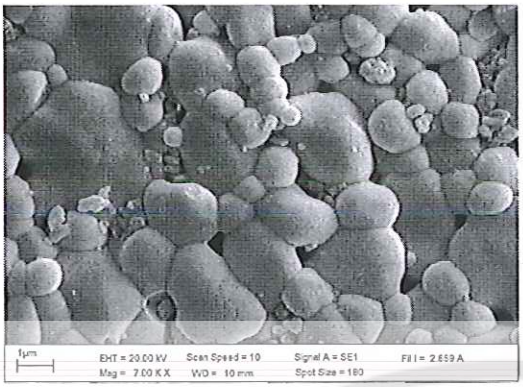


ภาพ 27 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของเซรามิก PBZT ที่ปริมาณ x ต่างๆ

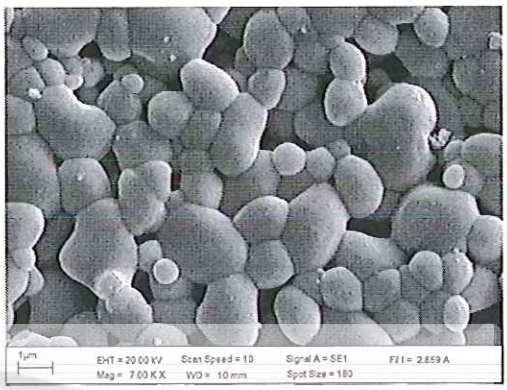
ผลการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope; SEM)

ภาพ 28 แสดงภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของเซรามิกเลดแบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนต พบว่าเกรนของเซรามิก PBZT มีลักษณะค่อนข้างกลม ขนาดเกรนไม่สม่ำเสมอ ที่ค่า x น้อยๆ ($0 \leq x \leq 0.05$) เซรามิกมีรูพรุนซึ่งอาจเกิดจากการที่เกรนเจริญเติบโตไม่เต็มที่หรือไอออนตะกั่วเกิดการระเหยระหว่างการซินเตอร์ ที่ $x = 0.10$ เกรนเจริญเติบโตได้ดีมากขึ้น แต่ยังมีรูพรุนอยู่บ้าง ที่ $0.15 \leq x \leq 0.25$ เกรนมีการเจริญเติบโตอย่างต่อเนื่อง ขอบเกรนขยายตัวจนแทบไม่มีรูพรุน สามารถมองเห็นขอบเกรนได้อย่างชัดเจน และที่ $0.30 \leq x \leq 0.50$ ขอบเกรนเริ่มไม่คมชัดและมีการขยายตัวของรูพรุนบริเวณขอบเกรน ขนาดเกรนเฉลี่ยแสดงในตาราง 3 และภาพ 30

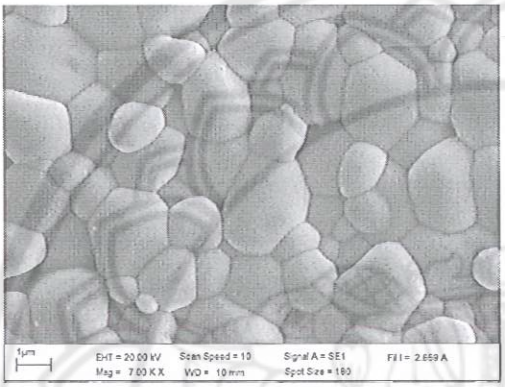
ภาพ 29 แสดงภาพถ่ายบริเวณรอยหักของเซรามิกเลดแบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนต พบว่าเซรามิกมีรอยหักผ่านตามขอบเกรนและมีรอยหักผ่าเกรนบ้างเล็กน้อย เนื่องจากภายในเกรนมีความแข็งแรงน้อยกว่าบริเวณขอบเกรน ในขณะที่ $x = 0.35, 0.40, 0.50$ ผิวรอยหักจะมีลักษณะแบบผ่าเกรน เนื่องจากบริเวณขอบเกรนมีความอ่อนแอกว่าภายในเกรน



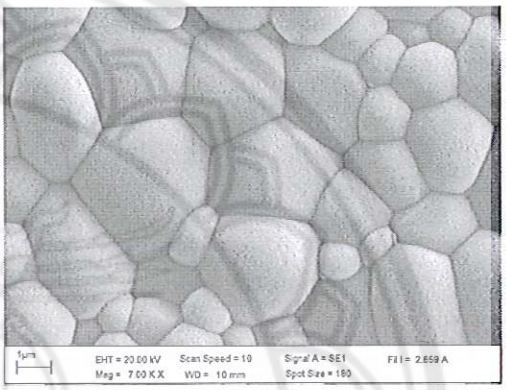
x = 0



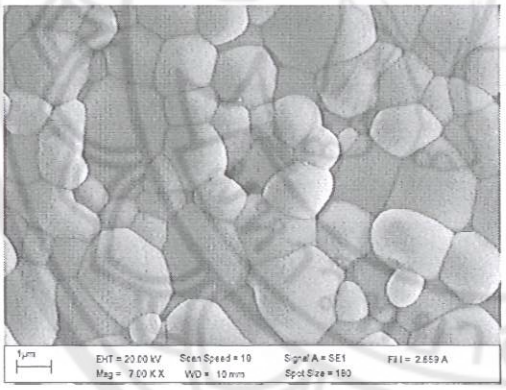
x = 0.05



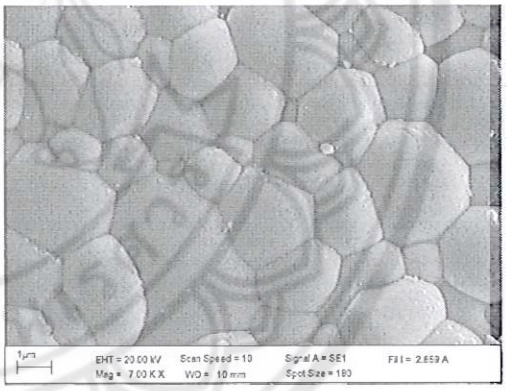
x = 0.10



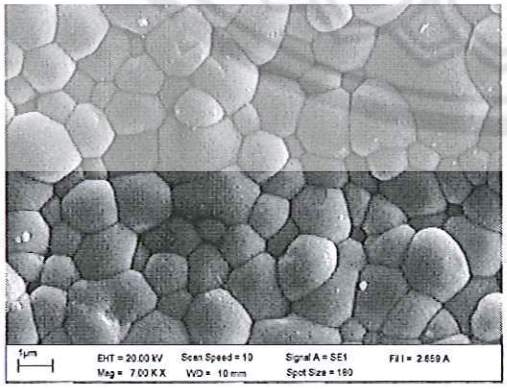
x = 0.15



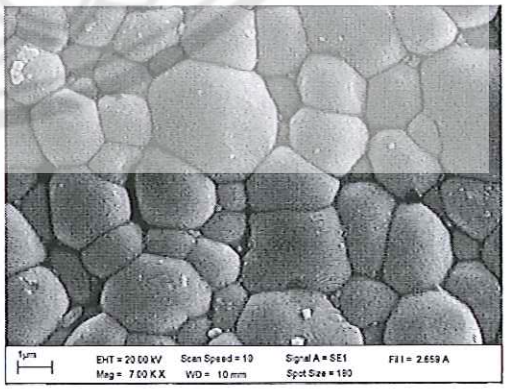
x = 0.20



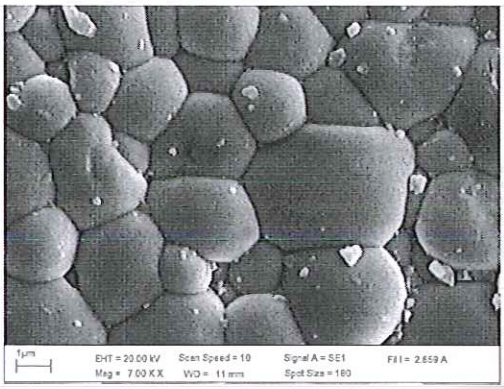
x = 0.25



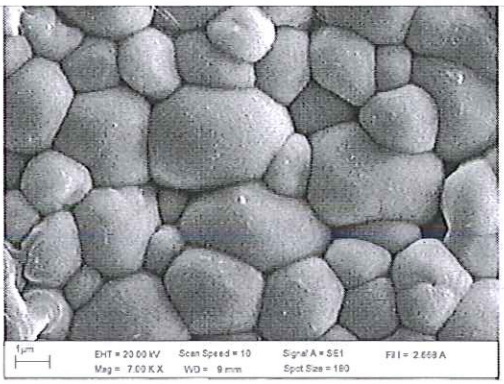
x = 0.30



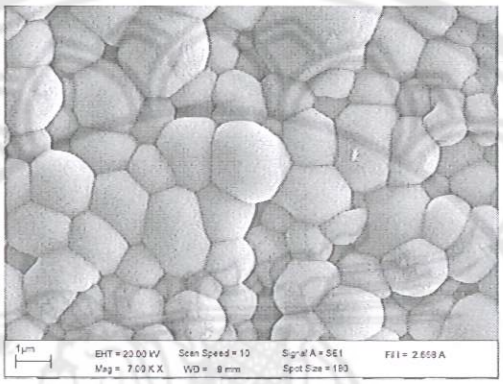
x = 0.35



x = 0.40

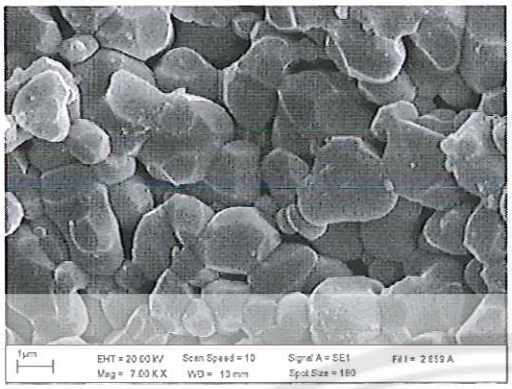


x = 0.45

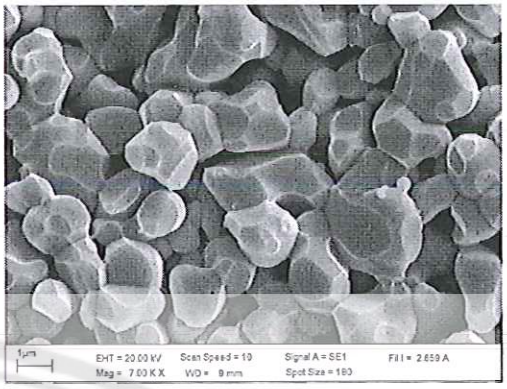


x = 0.50

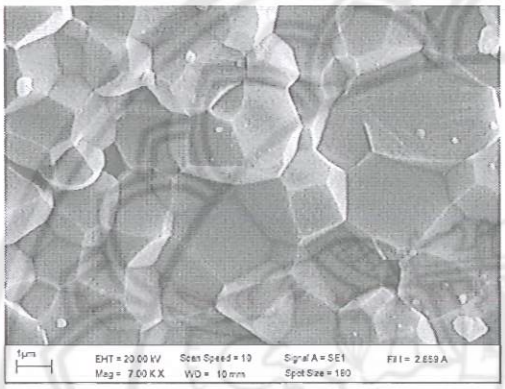
ภาพ 28 ภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของบริเวณผิวหน้าเซรามิก PBZT ที่ปริมาณ x ต่างๆ



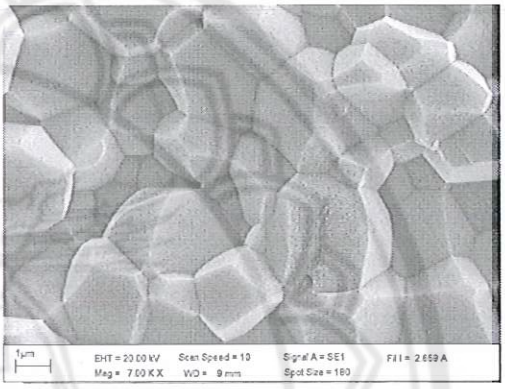
x = 0



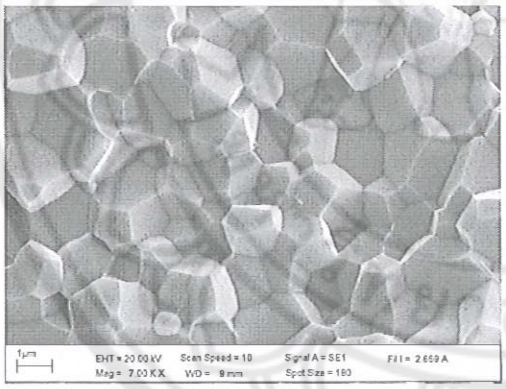
x = 0.05



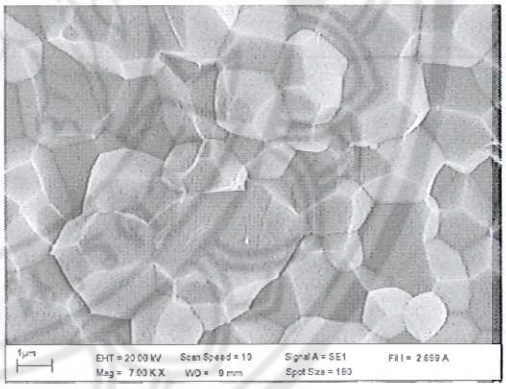
x = 0.10



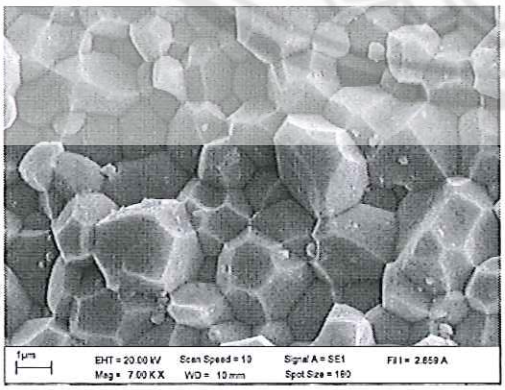
x = 0.15



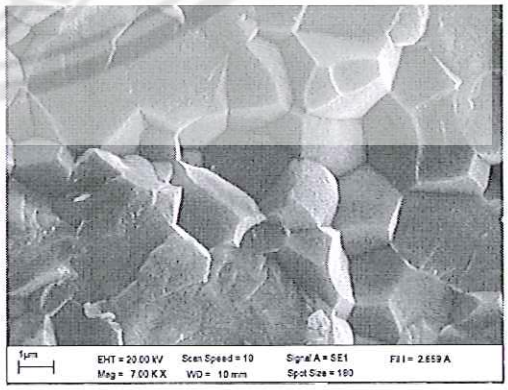
x = 0.20



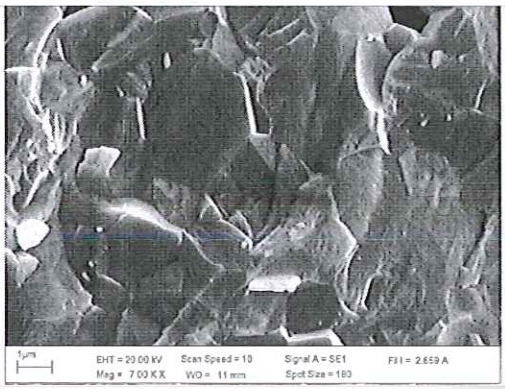
x = 0.25



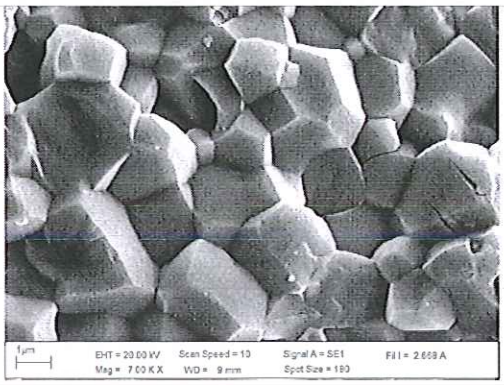
x = 0.30



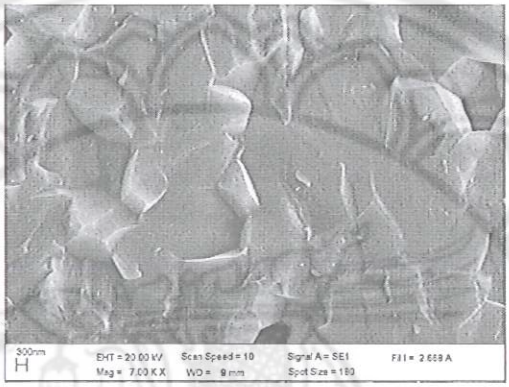
x = 0.35



x = 0.40

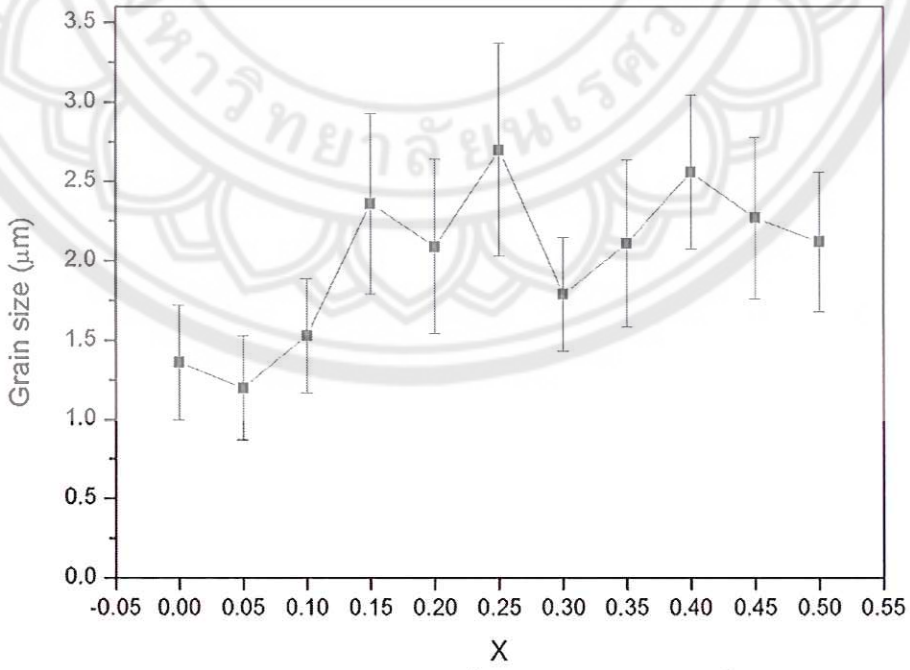


x = 0.45



x = 0.50

ภาพ 29 ภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของบริเวณรอยหักเซรามิก PBZT ที่ปริมาณ x ต่างๆ



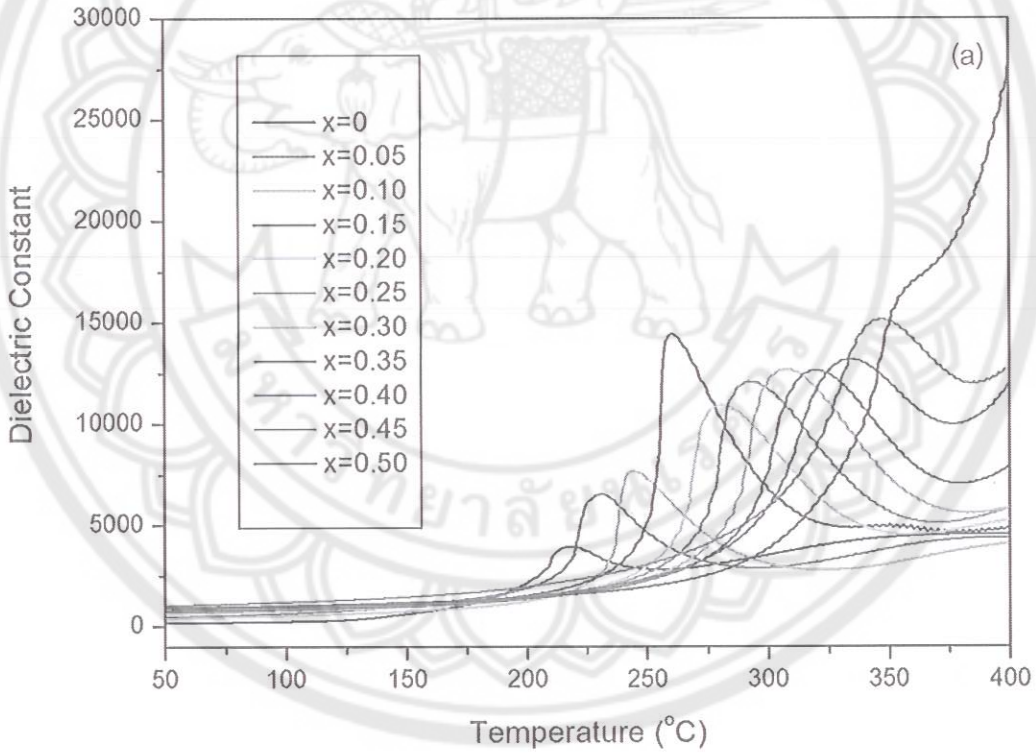
ภาพ 30 กราฟแสดงขนาดเกรนเฉลี่ยของเซรามิก PBZT ที่ x ต่างๆ

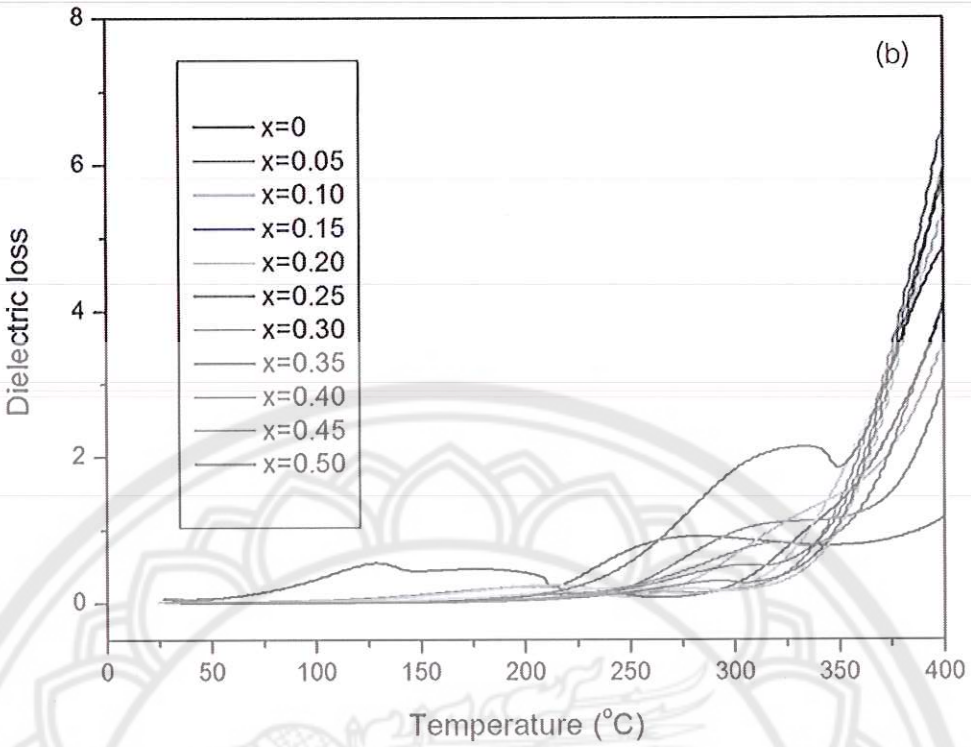
ผลการวิเคราะห์ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก

ภาพ 31 แสดงผลการวิเคราะห์ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก ด้วยเครื่องวัดความต้านทาน (LCR meter) ที่ความถี่ 1 กิโลเฮิร์ต พบว่า ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ณ อุณหภูมิคูรีมีค่าไม่สม่ำเสมอ โดยที่ x = 0.50 มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงที่สุด คือ 15663 และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกของเซรามิก ณ อุณหภูมิคูรีมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น ณ อุณหภูมิห้อง ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก มีแนวโน้มเพิ่มขึ้น ในขณะที่ค่าการสูญเสียไดอิเล็ก ทริกมีค่าใกล้เคียงกันและมีแนวโน้มลดลง ดังแสดงในภาพ 31 และตาราง 3

ที่ x = 0 เซรามิกมีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างเฟสจากออร์โทรอมบิกเป็นรอมโบฮีดรัลที่อุณหภูมิ 151 °C มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเท่ากับ 630 และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกเท่ากับ 0.44

ที่ x = 0.5 พบว่า เมื่ออุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิคูรี ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมีค่าสูงขึ้นและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกมีค่าสูงขึ้นอย่างมาก ซึ่งอาจเกิดจากการมีตำแหน่งว่างของอะตอมออกซิเจน (oxygen vacancy) ทำให้เกิดจุดบกพร่อง (defect) ในลักษณะที่เป็นตำแหน่งว่าง (vacancy) ของอะตอมในผลึก





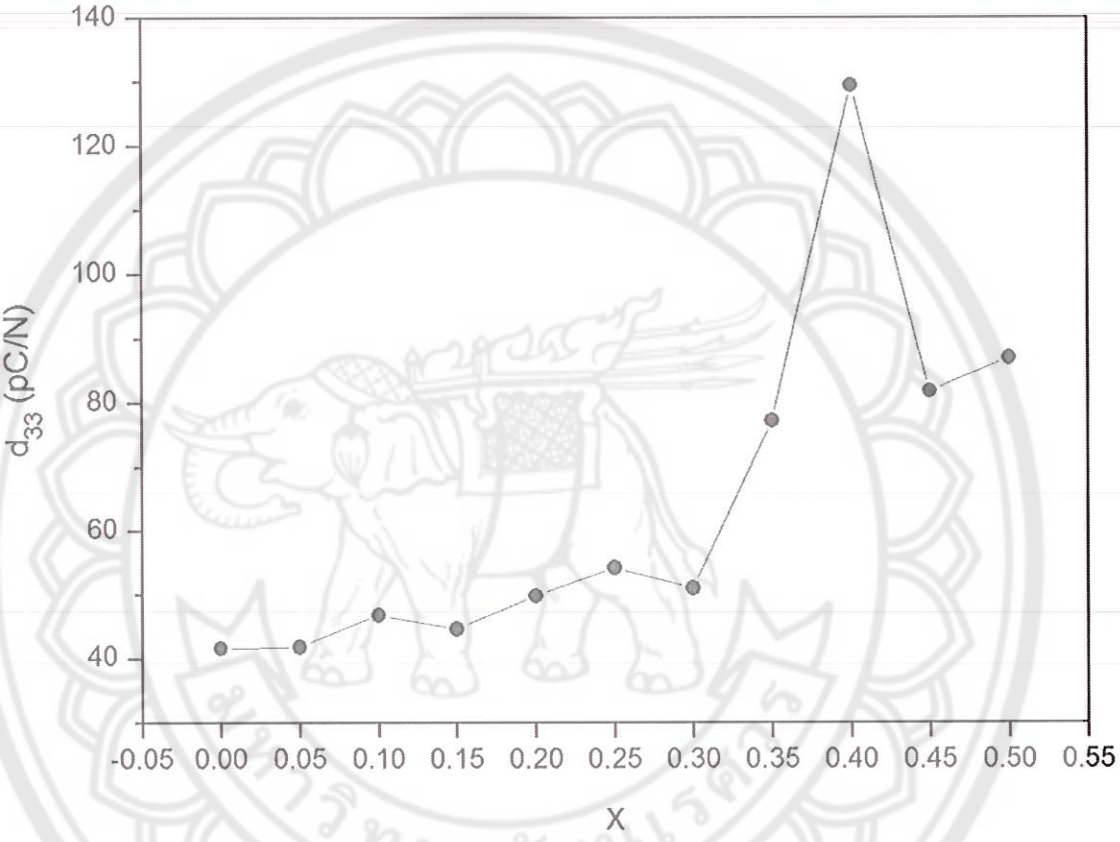
ภาพ 31 แสดงผลการวิเคราะห์ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกของเซรามิก PBZT ที่ปริมาณ x ต่างๆ (a) แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (b) แสดงค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก

ตาราง 3 ผลการวิเคราะห์สมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก PBZT ที่ปริมาณ x ต่างๆ

X	อุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส (°C)		สมบัติไดอิเล็กทริก					
			T_{room}		T_{o-r}		T_c	
	T_{o-r}	T_c	ε_r	tan δ	ε_r	tan δ	ε_r	tan δ
0	151	218	173	0.05	630	0.44	3943	0.26
0.05	-	231	419	0.07	-	-	6536	0.09
0.10	-	244	372	0.02	-	-	7675	0.08
0.15	-	261	583	0.01	-	-	14416	0.08
0.20	-	280	565	0.01	-	-	10930	0.13
0.25	-	292	631	0.01	-	-	12076	0.16
0.30	-	309	675	0.02	-	-	12681	0.19
0.35	-	320	644	0.01	-	-	12632	0.34
0.40	-	334	656	0.02	-	-	13188	0.71
0.45	-	347	939	0.01	-	-	15145	0.91
0.50	-	352	916	0.01	-	-	15663	1.88

ผลการวิเคราะห์ค่าสัมประสิทธิ์พิโซอิเล็กทริกด้วยเครื่องทดสอบพิโซอิเล็กทริก (d_{33} meter)

จากผลการวิเคราะห์ค่าสัมประสิทธิ์พิโซอิเล็กทริก ด้วยเครื่องทดสอบพิโซอิเล็กทริก (d_{33} meter) พบว่า ค่าสัมประสิทธิ์พิโซอิเล็กทริกที่ $0 \leq x \leq 0.30$ มีค่าน้อยและใกล้เคียงกัน เมื่อค่า x เพิ่มขึ้น ค่าสัมประสิทธิ์พิโซอิเล็กทริกมีค่าสูงขึ้นอย่างชัดเจน โดยค่าสัมประสิทธิ์พิโซอิเล็กทริกที่ x = 0.40 มีค่าสูงที่สุด คือ 129.40



ภาพ 32 กราฟแสดงค่าสัมประสิทธิ์พิโซอิเล็กทริกของเซรามิก PBZT ที่ปริมาณ x ต่างๆ

ตาราง 4 ผลการวิเคราะห์ขนาดเกรนเฉลี่ย ค่าร้อยละการหดตัว ค่าความหนาแน่น และค่าสัมประสิทธิ์พิโซอิเล็กทริกของเซรามิก PBZT

X	ขนาดเกรนเฉลี่ย (μm)	ร้อยละการหดตัว (%)	ความหนาแน่นของชิ้นงาน (g/cm^3)	ความหนาแน่นสัมพัทธ์ (%)	d_{33}
0	1.36 ± 0.362	9.96	7.67	95.78	41.6
0.05	1.20 ± 0.329	9.14	7.64	95.86	41.8
0.10	1.53 ± 0.359	14.17	7.52	94.01	46.8
0.15	2.36 ± 0.569	15.81	7.61	95.40	44.6
0.20	2.09 ± 0.549	14.55	7.58	95.00	49.8
0.25	2.70 ± 0.669	15.90	7.56	94.75	54.2
0.30	1.79 ± 0.358	16.16	7.58	95.47	51.0
0.35	2.11 ± 0.524	15.76	7.57	95.82	77.2
0.40	2.56 ± 0.484	14.44	7.59	94.25	129.4
0.45	2.27 ± 0.507	14.47	7.54	94.71	81.8
0.50	2.12 ± 0.440	16.13	7.57	95.27	87.0

บทที่ 5

บทสรุป

สรุปผลการวิเคราะห์ผงผลึกเลดแบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนตที่เตรียมได้

จากการวิเคราะห์โครงสร้างเฟสด้วยรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ พบว่าผงผลึกเลดแบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนต $(Pb_{0.95}Ba_{0.05})(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$ เมื่อ $0 \leq x \leq 0.50$ ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง ที่ $0 \leq x \leq 0.05$ ผงผลึกมีโครงสร้างเป็นแบบออร์โทรอมบิก ที่ $0.10 \leq x \leq 0.30$ ผงผลึกมีโครงสร้างเป็นแบบรอมโบฮีดรัล ที่ $0.35 \leq x \leq 0.45$ ผงผลึกมีโครงสร้างร่วมกันระหว่างรอมโบฮีดรัลและเททระโกนัล และที่ $x = 0.50$ ผงผลึกมีโครงสร้างเป็นแบบเททระโกนัล

จากการตรวจวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคของผงผลึกด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด พบว่าอนุภาคมีลักษณะค่อนข้างกลมและเกาะกลุ่มกันอย่างหนาแน่น ขนาดอนุภาคเฉลี่ยใกล้เคียงกัน มีขนาดอยู่ระหว่าง 0.36 – 0.52 μm

สรุปผลการตรวจสอบเซรามิกเลดแบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนต

จากการวิเคราะห์โครงสร้างเฟสของเซรามิกเลดแบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนตที่เตรียมด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง โดยวิเคราะห์รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ พบว่าที่ $x = 0$ ผงผลึกมีโครงสร้างเป็นแบบออร์โทรอมบิก ที่ $0.05 \leq x \leq 0.30$ ผงผลึกมีโครงสร้างเป็นแบบรอมโบฮีดรัล ที่ $0.35 \leq x \leq 0.45$ ผงผลึกมีโครงสร้างร่วมกันระหว่างรอมโบฮีดรัลและเททระโกนัล และที่ $x = 0.50$ ผงผลึกมีโครงสร้างเป็นแบบเททระโกนัล

จากการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคของเซรามิกด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด พบว่าในทุกสัดส่วนของ x ขนาดของเกรนไม่สม่ำเสมอ โดยขนาดเกรนเฉลี่ยมีค่าอยู่ระหว่าง 1.20–2.56 μm ที่ $0 \leq x \leq 0.05$ เซรามิกมีรูพรุนซึ่งอาจเกิดจากการที่เกรนเจริญเติบโตไม่เต็มที่หรือไอออนตะกั่วเกิดการระเหยระหว่างการซินเตอร์ ที่ $x = 0.10$ เกรนเจริญเติบโตได้ดีมากขึ้น แต่ยังมีรูพรุนอยู่บ้าง ที่ $0.15 \leq x \leq 0.25$ เกรนมีการเจริญเติบโตอย่างต่อเนื่อง ขอบเกรนขยายตัวจนแทบไม่มีรูพรุน สามารถมองเห็นขอบเกรนได้อย่างชัดเจน และที่ $0.30 \leq x \leq 0.50$ ขอบเกรนเริ่มไม่คมชัดและมีการขยายตัวของรูพรุนบริเวณขอบเกรน

จากการวิเคราะห์ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกด้วยเครื่องวัดความต้านทาน (LCR meter) พบว่า ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ณ อุณหภูมิคูรีมีค่าไม่สม่ำเสมอ โดยที่ $x = 0.50$ มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงที่สุด คือ 15663 และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกของเซรามิก ณ อุณหภูมิคูรีมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น ณ

อุณหภูมิห้อง ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก มีแนวโน้มเพิ่มขึ้น ในขณะที่ค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกมีค่าใกล้เคียงกัน และมีแนวโน้มลดลง ที่ x = 0 เซรามิกมีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างเฟสจากออร์โทรอมบิกเป็นรอมโบฮีดรัล ที่อุณหภูมิ 151 °C มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเท่ากับ 630 และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกเท่ากับ 0.44

จากการวิเคราะห์สมบัติพิโซอิเล็กทริกด้วยเครื่องทดสอบพิโซอิเล็กทริก พบว่า ที่ $0 \leq x \leq 0.30$ ค่าสัมประสิทธิ์พิโซเล็กทริกมีค่าน้อยและใกล้เคียงกัน ที่ $0.35 \leq x \leq 0.50$ ค่าสัมประสิทธิ์พิโซอิเล็กทริกมีค่าสูง โดยที่ x = 0.40 มีค่าสัมประสิทธิ์พิโซอิเล็กทริกสูงสุด คือ 129.40 พิโคคูลอมป์ต่อนิวตัน

จากการวิเคราะห์ค่าความหนาแน่นและร้อยละความหดตัวของเซรามิกเลดแบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนตพบว่า เซรามิกมีความหนาแน่นใกล้เคียงกัน มีค่าอยู่ระหว่าง 7.52 - 7.67 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร และร้อยละการหดตัวมีค่าอยู่ระหว่างร้อยละ 9.14 – 16.16 โดยที่ x = 0.30 มีค่ามากที่สุด คือ ร้อยละ 16.16

จากการทดลองพบว่า ปริมาณไอออน Zr^{4+} และ Ti^{4+} มีผลต่อโครงสร้างเฟส โครงสร้างจุลภาค ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและสมบัติพิโซอิเล็กทริกของเซรามิกเลดแบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนต (PBZT) ที่เตรียมด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง

บรรณานุกรม

[1] Bongkarn, T., Rujijanagul, G. (2006). Effect of excess PbO on microstructure and mechanical properties of $(Pb_{0.975}Ba_{0.025})ZrO_3$ ceramics. *Current Applied Physics*, 6, 319-322.

[2] Rujijanagul, G., Rittidech, A. and Bongkarn, T. (2006). Phase formation, piezoelectric, dielectric and mechanical properties of $(Pb_{1-x}Ba_x)ZrO_3$ ceramics. *Materials Science and Engineering A*, 438–440, 360–363.

[3] Rujijanagul, G., Vittayakorn, N. and Bongkarn, T. (2007). Effect of Barium Substitutions and Properties of Perovskite Lead Barium Zirconate Ceramics. *Ferroelectrics*, 358, 84-89.

[4] Wright, J.S., Francis, L.F. (1993). Phase Development in Si Modified Sol-Gel Derived Lead Titanate. *Journal of Materials Research*, 8, 1712-20.

[5] Xing, X., Deng, J., Zhu, Z., Lui, G. (2003). Solid solution $Ba_{1-x}Pb_xTiO_3$ and its thermal expansion. *Journal of Alloys and Compounds*, 353, 1-4.

[6] Panya, P., Ramaneepikool, S. and Bongkarn, T. (2010). Dependence of Firing Temperatures on Phase Formation, Microstructure and Phase Transition of $(Pb_{1-x}Ba_x)TiO_3$ Ceramics. *Ferroelectrics*, 403, 204-212.

[7] Thongtha, A., Wattanawikkam, C. and Bongkarn, T. (2011). Phase formation and dielectric properties of $(Pb_{0.925}Ba_{0.075})(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$ ceramics prepared by the solid-state reaction method. *Phase Transitions*, 84, 952-959.

[8] Comyn, T. (1998). Ph.D. Thesis, Department of Materials, University of Leeds, U. K.

[9] Uchino, K. (1996). Piezoelectric actyators/Utrasonic motors. London: Kluwer Acadermic Publishers.

[10] Haertling, G.H. (1999). J. Am. Ceram. Soc. (82) : 797.

[11] Moulson, A. J. and. Herbert, J. M. (2003). Electro ceramics. (Second Edition).

[12] สุรินทร ลิ่มปนาท และศรีไฉล ขุนทน. (2543). **เครื่องเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรกชัน, เครื่องมือวิจัยทางวัสดุศาสตร์: ทฤษฎีและการทำงานเบื้องต้น**. (หน้า 309 – 322). กรุงเทพฯ: สำนักพิมพ์จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.

[13] บัญชา ธนบุญสมบัติ. (2544). **การศึกษาวัสดุโดยเทคนิคดิฟแฟรกชัน**, (หน้า 19–26). กรุงเทพฯ : สมาคมส่งเสริมเทคโนโลยี.

[14] Cullity, B. C. (1956). X–ray diffraction. USA: Addison–Wesley Publishing Company.

[15] กฤษณา ศิวเลิศมุกุล. (2545). **กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและอุปกรณ์วิเคราะห์ธาตุรังสีเอ็กซ์, เครื่องมือวิจัยทางวัสดุศาสตร์ : ทฤษฎีและการทำงานเบื้องต้น,** (หน้า 289 – 305). กรุงเทพฯ : สำนักพิมพ์จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.

[16] สุกานดา เจียรศิริสมบูรณ์. **กระบวนการประดิษฐ์สำหรับเซรามิกขั้นสูง, เอกสารประกอบการเรียนการสอนรายวิชา ว. วศ. 210443.** ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่.

[17] John, R. (1973). Foundation of Electromagnetic Theory. (Sixty printing). Addison Wesley publishing company.

[18] Merzhanov, A.G., Borovinskaya, I.P. and Shkiro, V.M. (1972). Pat. France. n.p. : n.p.

[19] กฤช โกยวาณิชย์. **"สมบัติพิโซอิเล็กทริกของเซรามิกเซอร์โคเนตไททาเนตโดพด้วยออกไซด์ของธาตุแรร์เอิร์ต : La_2O_3, Dy_2O_3 หรือ Pr_6O_{11}."** วิทยานิพนธ์วิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต (ฟิสิกส์) มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์, 2548.

[20] Reed, J.S. (1996). Introduction to the principles of ceramic processing, New york: Wiley.

[21] Hart, L.D., Hudson, L.K. (1994). Am. Ceram. Soc. Bull. 43, pp. 13.

[22] Subramanian, K. and Kopp, R.N. (1991). Engineering Materials handbook (Vol. 4). OH.: ASM Internationnal Materials Park.

[23] Schwartz, M. (1992). Ceramic process, handbook of Strutural Ceramic.

[24] http://www.rmutphysics.com/CHARUD/scibook/metalswu/lesson2-35.htm

[25] http://th.wikipedia.org/wiki/

[26] ปราณี รัตนวลีดิโรจน์. (2543). **การหาความหนาแน่นด้วยเครื่องชั่งไฟฟ้า, เครื่องมือวิจัยทางวัสดุศาสตร์: ทฤษฎีและการทำงานเบื้องต้น.** กรุงเทพฯ : สำนักพิมพ์จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.

[27] Powders Diffraction File no. 35-0739. (2003): International Centre for Diffraction Data, Newton Square, PA.

[28] Powders Diffraction File no. 29-0775. (2003): International Centre for Diffraction Data, Newton Square, PA.

[29] Powders Diffraction File no. 06-0452. (2003): International Centre for Diffraction Data, Newton Square, PA.

[30] Safari, A., Panda, R.K. and Janas, V.F.(1996). Key. Eng. Mater. (122) : 35.

[31] John, R., Foundation of Electromagnetic Theory, Addison Wesley publishing company. Sixty printing, 1973.

[32] Bongkarn, T. 2005. Ph. D. Thesis, Chiang Mai University, Chiang Mai.

[33] Okasaki, K. and Nagata, K. (1973). Effect grain size and porosity on electrical and optical properties of PLZT ceramics. Journal of the American Ceramic Society, 56, 82-86.

[34] รัตน์ติพร สำอางค์. **"ผลของตะกั่วส่วนเกินที่มีต่อโครงสร้างผลึก โครงสร้างจุลภาค และสมบัติของเซรามิกเลดสตรอนเซียมไททาเนต."** วิทยานิพนธ์วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต (ฟิสิกส์ประยุกต์) มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์, 2548.

กองกลาง สำนักงานอธิการบดี
เลขรับ 02315
วันที่ 28 พ.ค. 2558
เวลา 16.00

"R2558C062"
R2558C062

คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนเรศวร
เลขรับ 6356
วันที่ 25 พ.ค. 2558
เวลา 11.00

บันทึกข้อความ

ส่วนราชการ คณะวิทยาศาสตร์ ภาควิชา ฟิสิกส์ โทร. 3505

ที่ ศธ 0527.04.01(7)/394 **วันที่** 25 พ.ค. 2558

เรื่อง ขอปิดโครงการวิจัยและส่งผลงานตามตัวชี้วัด

กองบริหารการวิจัย
วันที่ 025.3
วันที่ 26 พ.ค. 2558
เวลา 17.09 น.

(1) เรียน อธิการบดี

ตามที่ มหาวิทยาลัยอนุมัติให้ทุนอุดหนุนการวิจัยจากงบงบประมาณรายได้ กองทุนวิจัย มหาวิทยาลัยนเรศวร ประจำปีงบประมาณ พ.ศ. 2558 สัญญาเลขที่ R2558C062 เรื่อง ผลของปริมาณ x ที่มีต่อโครงสร้างเฟสและสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก (Pb0.95Ba0.05) (Zr1-xTix)O3 ที่เตรียมด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง ในวงเงิน 180,000.00 บาท (หนึ่งแสนแปดหมื่นบาทถ้วน) โดยมี ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ธีระชัย บงการณ์ สังกัดคณะ คณะวิทยาศาสตร์ เป็นหัวหน้าโครงการ นั้น

ขณะนี้ได้ดำเนินการมาเป็นระยะเวลา 7 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 และหากมีผลงานวิจัยเกิดขึ้นภายหลังจักนำแจ้งให้มหาวิทยาลัยทราบทันที

จึงเรียนมาเพื่อโปรดพิจารณาอนุมัติ

งานธุรการ (หน่วยสัญญา)
☑ ตรวจสอบและคุมยอด 28 พ.ค. 2558
☐ ระบบบริหารโครงการวิจัย.....
☐ ระบบ NRPM.....

.....
ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ธีระชัย บงการณ์
หัวหน้าโครงการวิจัย

(2) เรียน อธิการบดี
เห็นควรอนุมัติ และให้ดำเนินการบันทึกข้อมูล

ลงชื่อ .....
(นางสาวสุขีลา พุ่มอยู่)
หัวหน้าสำนักงานวิจัยและบริหารวิชาการ
ผู้ประสานงานวิจัยคณะ
(วันที่ 25 พ.ค. 2558)

(4) เรียน อธิการบดี
(✓) เห็นควรอนุมัติ ( ) เห็นควรไม่อนุมัติ

ลงชื่อ .....
(นางสาวสิริกร ชูแก้ว)
ผอ.กองบริหารการวิจัย
(วันที่ 28/พ.ค./58)

(3) เรียน อธิการบดี
เห็นควรอนุมัติ

ลงชื่อ .....
(ศาสตราจารย์ ดร.สมยา พลับเที่ยง)
รองคณบดีฝ่ายวิจัย/คณบดีคณะวิทยาศาสตร์
(วันที่ 25/พ.ค./2558)

(5) เรียน อธิการบดี
(✓) อนุมัติ ( ) ไม่อนุมัติ

ลงชื่อ .....
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ภูพงษ์ พงษ์เจริญ)
รองอธิการบดีฝ่ายวิจัย
(วันที่ 29/ ... /58)

28 พ.ค. 2558