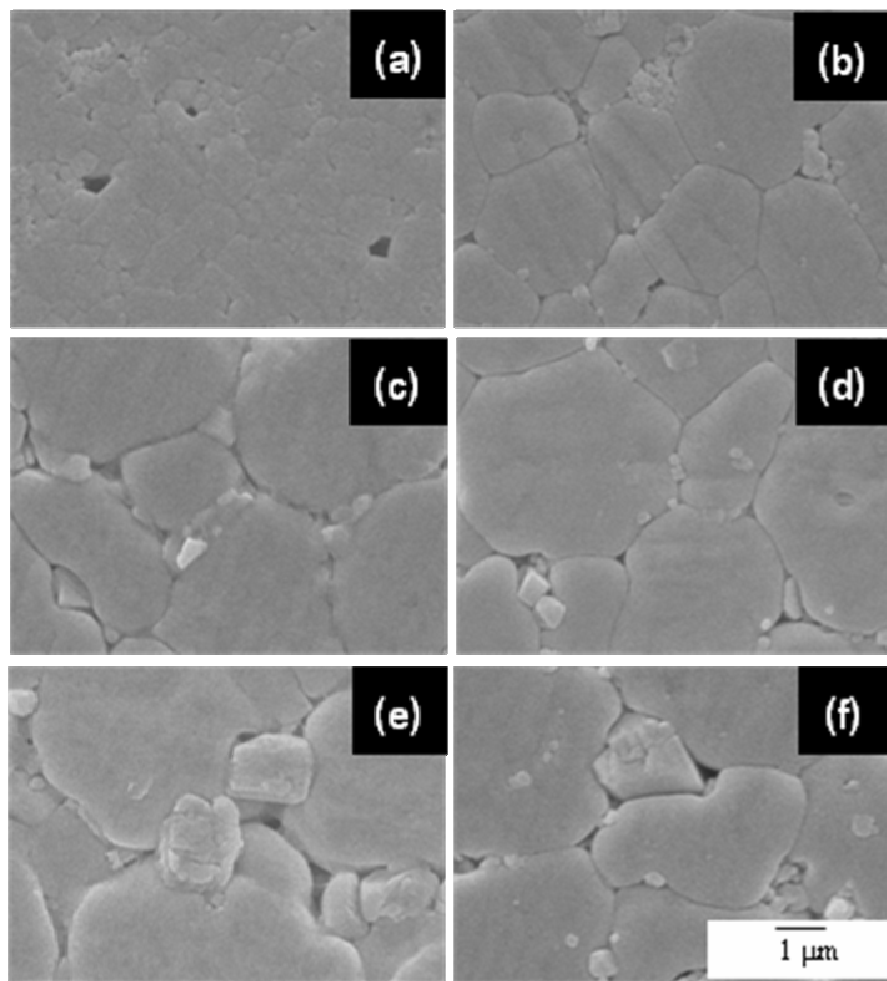
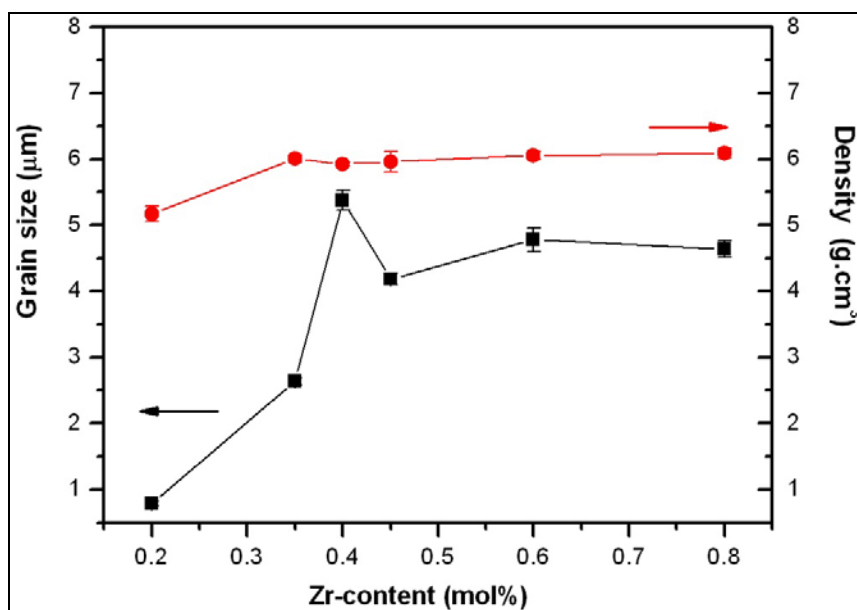




รูป 4.14 โครงสร้างทางจุลภาคของเซรามิก BNTZ ที่ปริมาณ Zr ตั้งแต่ (a) 0.20, (b) 0.35 (c) 0.40, (d) 0.45, (e) 0.60 และ 0.80 เศษส่วนโดยโมล เผาซินเทอร์ที่อุณหภูมิ 900 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

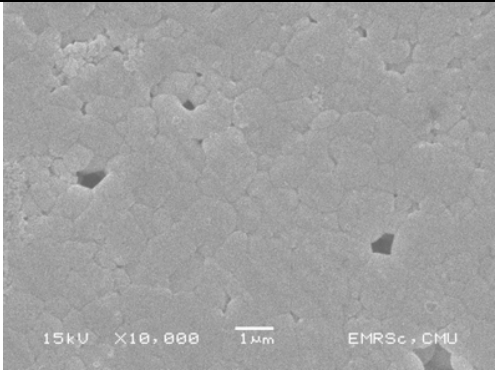
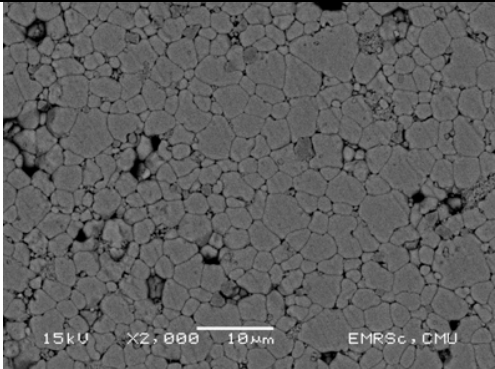
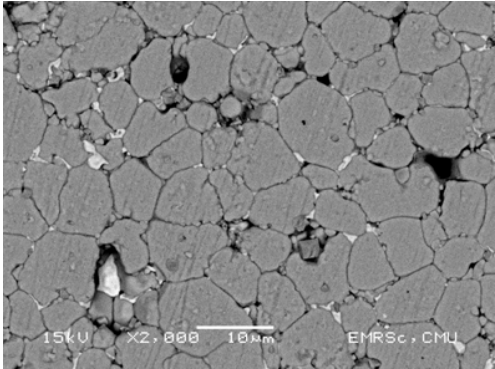
ขนาดของเกรน

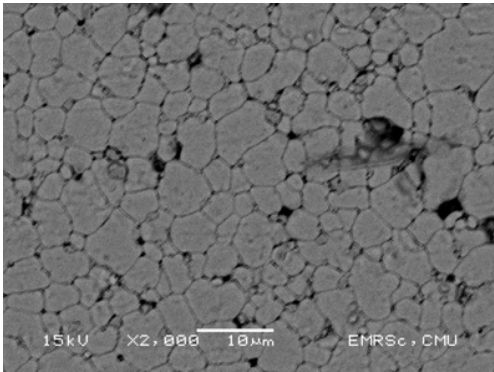
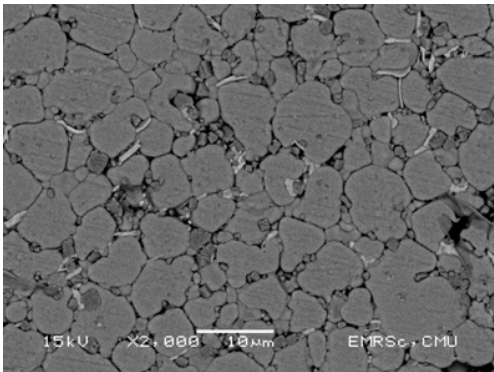
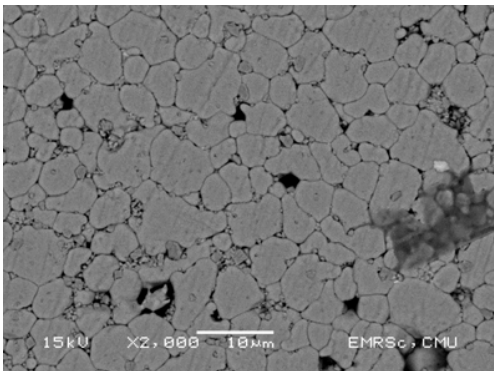
เมื่อทำการตรวจสอบโครงสร้างทางจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแล้ว ภาพถ่าย SEM แบบ backscattering electron ที่กำลังขยาย 2000 เท่า ดังตาราง 4.4 (ยกเว้นที่ปริมาณ Zr ร้อยละ 0.20 โดยโมล ถ่ายที่กำลังขยาย 2000 เท่า ไม่สามารถมองเห็นได้เกรนเนื่องจากมีขนาดเล็ก จึงนำภาพถ่าย SEM ชนิด secondary electron ที่กำลังขยาย 10000 เท่า มาหาค่าขนาดเกรนแทน) แล้วนำหาขนาดเกรนของเซรามิก BNTZ โดยใช้วิธีการแบบจุดตัดเกรนเฉลี่ย (mean linear intercept) โดยลากเส้นตรงแบบสุ่มผ่านเกรนอย่างน้อย 10 เส้นตรง เพื่อได้ค่าขนาดเกรนเฉลี่ยที่มีถูกต้องและความคลาดเคลื่อนน้อย จากผลการทดลองพบว่าขนาดเกรนเฉลี่ยของเซรามิก BNTZ ดังกราฟรูป 4.15 จะเห็นว่าเมื่อเพิ่มปริมาณ Zr มากขึ้น ขนาดเกรนมีแนวโน้มเพิ่มมากขึ้นด้วย ยกเว้นที่ปริมาณ Zr ร้อยละ 0.40 โดยโมล มีขนาดเกรนเฉลี่ยสูงถึง 5.37 ไมครอน อาจเกิดจากการแทนที่ของ Zr^{4+} ภายในเมทริกซ์ในปริมาณที่เหมาะสมจึงทำให้เกรนมีขนาดใหญ่กว่าการเติมปริมาณ Zr ที่อัตราส่วนอื่นในเซรามิก BNTZ



รูป 4.15 ความสัมพันธ์ระหว่างขนาดเกรน และ ความหนาแน่นกับ ปริมาณการเติม Zr ของ เซรามิก BNTZ ที่ร้อยละ (a) 0.20, (b) 0.35 (c) 0.40, (d) 0.45, (e) 0.60 c และ 0.80 โดย โมล เผาอุณหภูมิ 900 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

ตาราง 4.4 ขนาดเกรนและภาพถ่าย SEM ของเซรามิก BNTZ

$\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$	ขนาดเกรน (μm)	ภาพถ่าย SEM
0.20	0.78 ± 0.10	
0.35	2.63 ± 0.17	
0.40	5.37 ± 0.15	

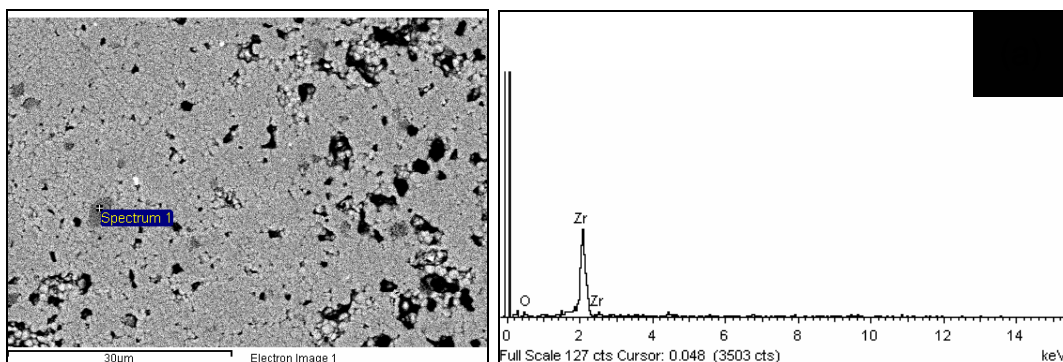
$\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$	ขนาดเกรน (μm)	ภาพถ่าย SEM
0.45	4.18 ± 0.29	
0.60	4.77 ± 0.52	
0.80	4.63 ± 0.38	

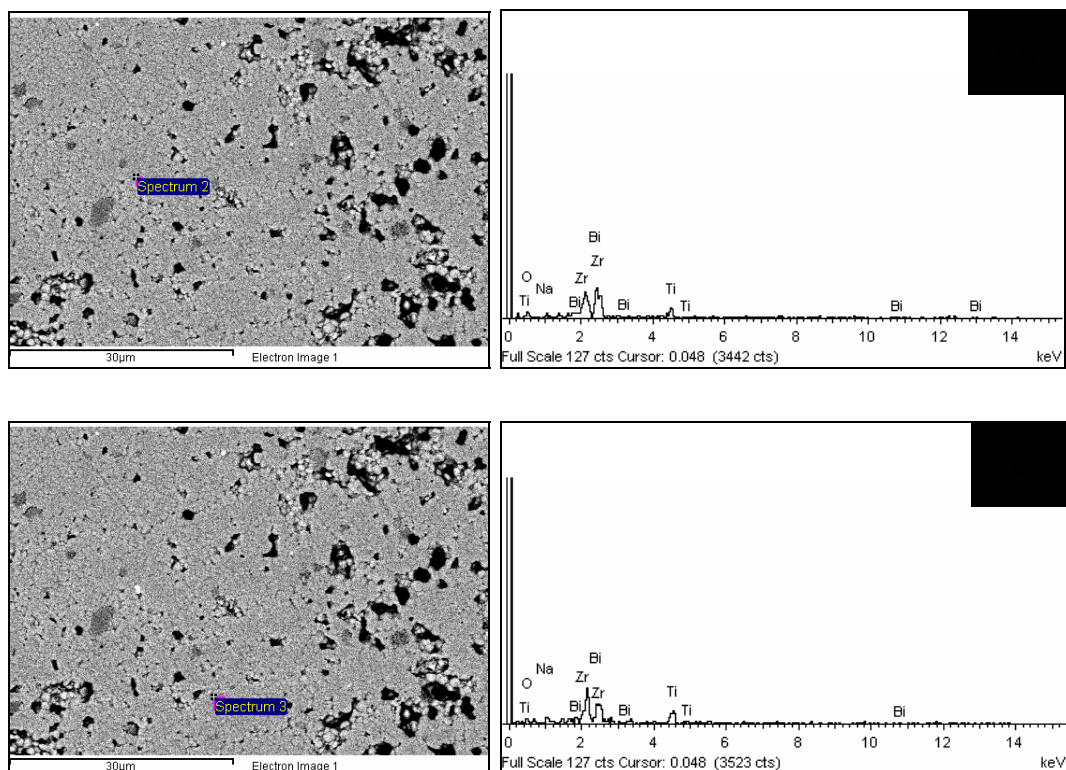
4.2.2.4 ผลการตรวจสอบองค์ประกอบทางเคมี

เมื่อถ่ายภาพ SEM เซรามิก BNTZ แล้วนำมาตรวจสอบองค์ประกอบทางเคมีด้วยเทคนิคการกระจายของรังสีเอกซ์ (EDX) ทำการทดลองถ่ายภาพในโหมด BEI เพื่อสังเกตลักษณะความเข้มสีที่แตกต่างกัน (contrast) ของภาพพบว่าทั้งบริเวณสีเทาและสีดำ ซึ่งจะบ่งบอกถึงธาตุที่มีเลขอะตอมต่ำและสูงในเซรามิก BNTZ ประกอบด้วยธาตุ Bi, Na, Ti, Zr และ O ซึ่งมีเลขอะตอม 83, 11, 22, 40 และ 8 ตามลำดับ จึงเลือกบริเวณที่สนใจนั้นมาวิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุต่อไป พบว่าเซรามิก BNTZ ทุกปริมาณการเติม Zr โดยส่วนใหญ่เกิดเฟสหลัก (single phase) บริเวณเมทริกซ์มีความเป็นเดียวกัน แต่ที่บริเวณขอบเกรนปรากฏเฟสรอง (secondary phase) ของสารประกอบเชิงซ้อน เกิดชัดเจนที่ปริมาณ Zr เท่ากับ 0.60 และ 0.80 เศษส่วนโดยโมล สามารถยืนยันการพบการเกิดเฟสรองจากรูปแบบการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอกซ์ ผลการวิเคราะห์ EDX ของเซรามิก BNTZ ที่เติมปริมาณ Zr ร้อยละ 0.20, 0.35, 0.40, 0.45, 0.60 และ 0.80 โดยโมล จึงจะอธิบายรายละเอียดการเลือกพื้นที่ที่ทำวิเคราะห์ และตรวจสอบองค์ประกอบของธาตุต่อไปนี้

ผลวิเคราะห์ EDX ของเซรามิก BNTZ ปริมาณ Zr ที่ 0.20 เศษส่วนโดยโมล

ในการวิเคราะห์ EDX ของเซรามิก BNTZ ปริมาณ Zr ที่ 0.20 เศษส่วนโดยโมล ผิวชิ้นงานมีรูพรุนค่อนข้างมาก ได้เลือกพิจารณาสามบริเวณ คือ บริเวณเฟสสีเทา (Spectrum 1) บริเวณขอบเกรน (Spectrum 2) และ ภายในเกรน (Spectrum 3) นั้นบริเวณพื้นผิวมีความเป็นเฟสเดียวกัน มีบริเวณเป็นเฟสอื่นจากการวิเคราะห์ที่ spectrum 1 พบว่า เป็นมีปริมาณของธาตุ Zr สูงขึ้น คาดว่าเป็นเฟสของเซอร์โคเนีย (ZrO_2) จาก spectrum 2 และ 3 นั้นพบองค์ประกอบธาตุสารตั้งต้นของเซรามิก BNTZ นั้นเอง





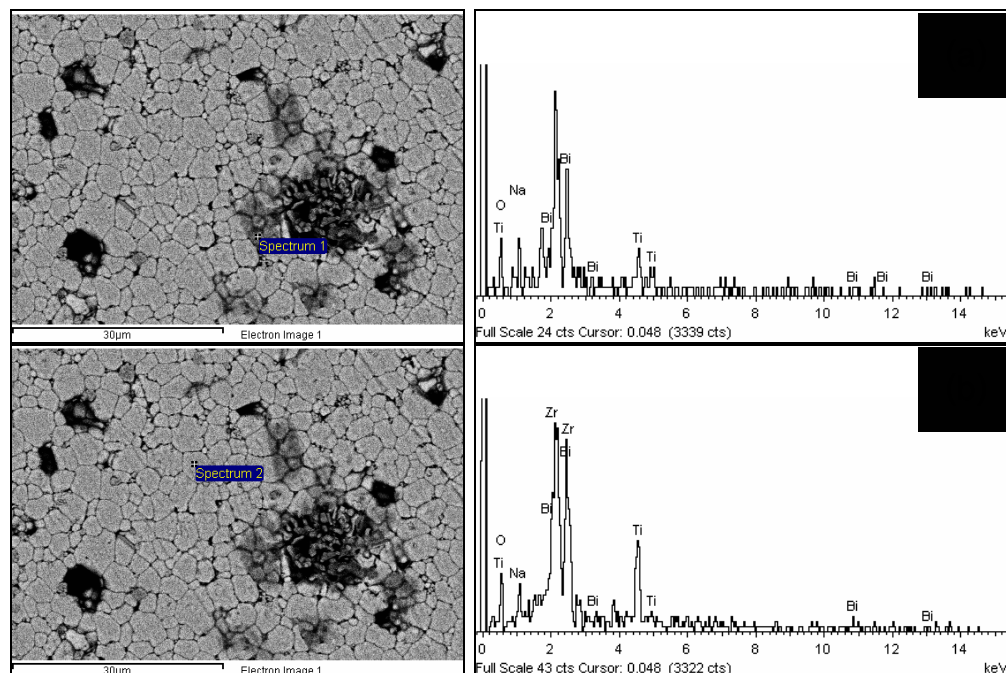
รูป 4.16 ภาพถ่าย SEM และการวิเคราะห์ EDX บริเวณ (a) Spectrum 1 (b) Spectrum 2 และ (c) Spectrum 3 ของเซรามิก BNTZ ที่ปริมาณ Zr เท่ากับ 0.20 เศษส่วนโดยโมล

ตาราง 4.5 องค์ประกอบของธาตุในเซรามิก BNTZ เมื่อ Zr เท่ากับ 0.20 เศษส่วนโดยโมล

Element	Spectrum 1		Spectrum 2		Spectrum 3	
	%Wt	At%	%Wt	At%	%Wt	At%
Bi M	-	-	64.81	20.76	45.65	11.49
Na K	-	-	1.87	5.44	6.57	15.03
Ti K	-	-	14.08	19.68	25.86	28.39
Zr L	98.42	91.60	7.66	5.62	9.96	5.74
O K	1.58	8.40	11.59	48.50	11.97	39.36

ผลวิเคราะห์ EDX ของเซรามิก BNTZ ที่ปริมาณ Zr เท่ากับ 0.35 เศษส่วนโดยโมล

ในการวิเคราะห์ EDX ของเซรามิก BNTZ ปริมาณ Zr เท่ากับ 0.35 โดยโมล จากภาพ SEM พบว่าโดยรวมเฟสหลัก คือ องค์ประกอบของสาร BNTZ บริเวณภายในเกรน (Spectrum 2) และเกิดสารประกอบเชิงซ้อนขึ้นจาก Spectrum 1 สันนิษฐานว่าเป็นสารประกอบบิสมาทไทเตียมไทเทเนต (BNT) ที่ปฏิกิริยาไม่สมบูรณ์ของระบบ หรือเกิดจากอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาซินเทอร์



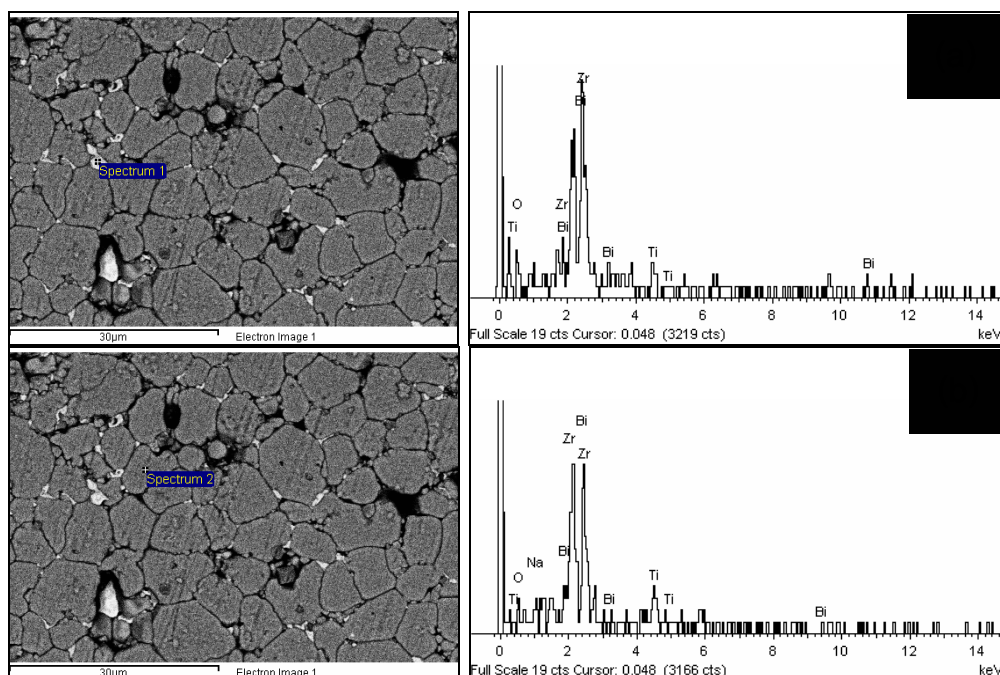
รูป 4.17 ภาพถ่าย SEM และการวิเคราะห์ EDX บริเวณ (a) Spectrum 1 และ (b) Spectrum 2 ของเซรามิก BNTZ ที่ปริมาณ Zr เท่ากับ 0.35 เศษส่วนโดยโมล

ตาราง 4.6 องค์ประกอบของธาตุในเซรามิก BNTZ เมื่อ Zr เท่ากับ 0.35 เศษส่วนโดยโมล

Element	Spectrum 1		Spectrum 2	
	%Wt	At%	%Wt	At%
Bi M	54.22	10.78	51.24	12.56
Na K	9.14	16.52	2.84	6.33
Ti K	12.99	11.27	18.67	19.97
Zr L	-	-	9.91	5.57
O K	23.65	61.43	17.35	55.57

ผลวิเคราะห์ EDX ของ BNTZ เซรามิก ที่ปริมาณ Zr เท่ากับ 0.40 เศษส่วนโดยโมล

ในการวิเคราะห์ EDX ของ BNTZ เซรามิก ที่ปริมาณ Zr เท่ากับ 0.40 เศษส่วนโดยโมล จากภาพถ่าย SEM พบว่าจาก Spectrum 1 เลือกววิเคราะห์เฟสสีขาวแทรกตัวขึ้นบริเวณขอบเกรนของเฟสหลัก สันนิษฐานว่าเป็นเฟสที่มีส่วนประกอบของธาตุ Bi, Ti, Zr และ O ส่วน Spectrum 2 วิเคราะห์บริเวณภายในเกรนซึ่งถือว่าเป็นเฟสหลัก และมีองค์ประกอบของธาตุเป็น BNTZ



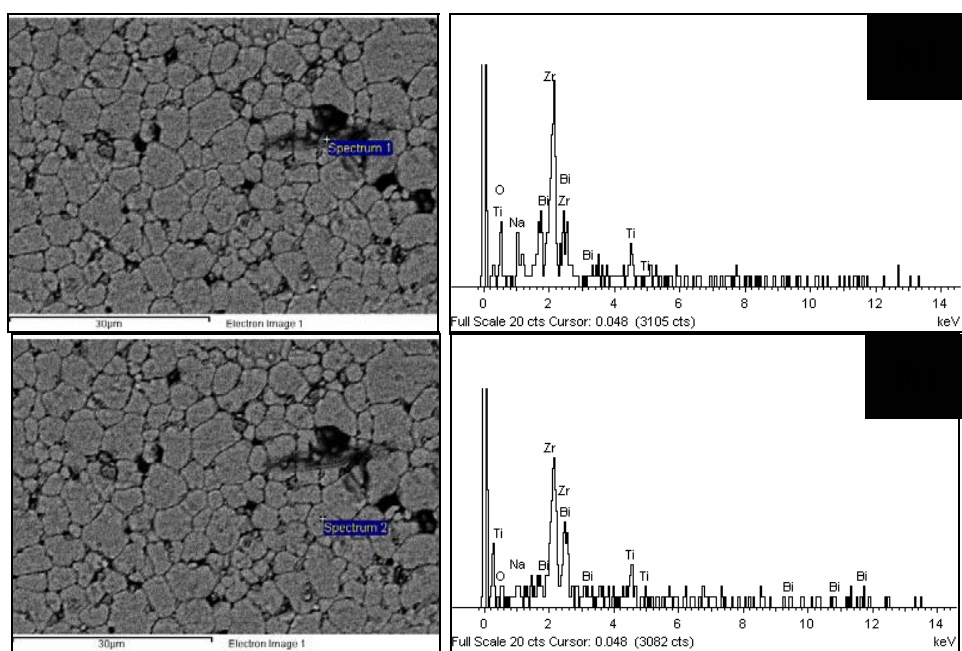
รูป 4.18 ภาพถ่าย SEM และการวิเคราะห์ EDX บริเวณ (a) Spectrum 1 และ (b) Spectrum 2 ของ BNTZ ที่ปริมาณ Zr เท่ากับ 0.40 เศษส่วนโดยโมล

ตาราง 4.7 องค์ประกอบของธาตุในเซรามิก BNTZ เมื่อ Zr เท่ากับ 0.40 เศษส่วนโดยโมล

Element	Spectrum 1		Spectrum 2	
	%Wt	At%	%Wt	At%
Bi M	71.40	23.12	59.00	15.70
Na K	-	-	3.38	8.19
Ti K	6.20	8.76	9.34	10.84
Zr L	7.64	5.67	11.51	7.02
O K	14.77	62.46	16.76	58.25

ผลวิเคราะห์ EDX ของ BNTZ เซรามิก ที่ปริมาณ Zr เท่ากับ 0.45 เศษส่วนโดยโมล

ในการวิเคราะห์ EDX ของ BNTZ เซรามิก ที่ปริมาณ Zr เท่ากับ 0.45 เศษส่วนโดยโมล จากภาพถ่าย SEM พบว่าตำแหน่ง Spectrum 1 เลือกวิเคราะห์เฟสสี่เหลี่ยมที่เกิดขึ้นบริเวณขอบเกรน และตำแหน่ง Spectrum 2 วิเคราะห์บริเวณภายในเกรนซึ่งถือว่าเป็นเฟสหลัก พบว่าทั้งสองบริเวณมีองค์ประกอบของธาตุเป็นสาร BNTZ จากโครงสร้างทางจุลภาคพบว่าส่วนใหญ่มีความเป็นเนื้อเดียวกัน



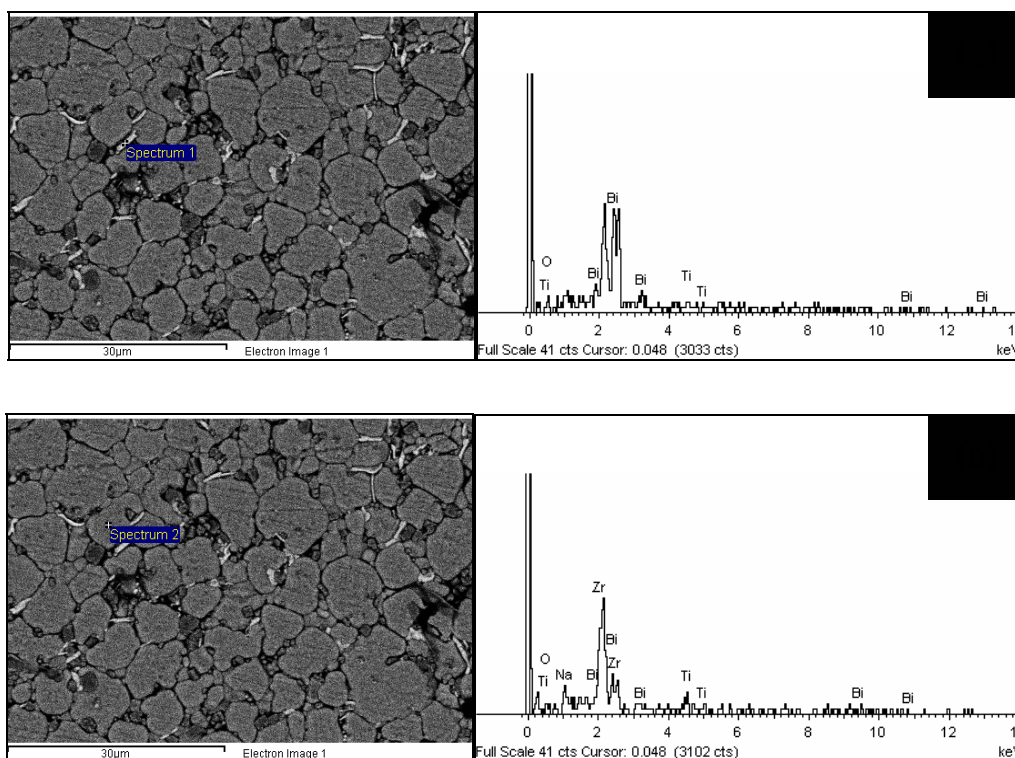
รูป 4.19 ภาพถ่าย SEM และการวิเคราะห์ EDX บริเวณ (a) Spectrum 1 และ (b) Spectrum 2 ของเซรามิก BNTZ ที่ปริมาณ Zr เท่ากับ 0.45 เศษส่วนโดยโมล

ตาราง 4.8 องค์ประกอบของธาตุในเซรามิก BNTZ เมื่อ Zr เท่ากับ 0.45 เศษส่วนโดยโมล

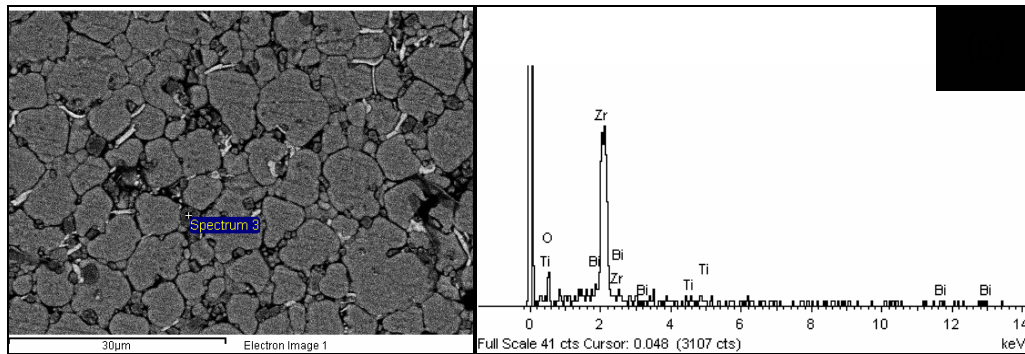
Element	Spectrum 1		Spectrum 2	
	%Wt	At%	%Wt	At%
Bi M	39.23	7.00	53.44	13.60
Na K	7.58	12.30	0.29	0.67
Ti K	10.38	8.08	13.59	15.09
Zr L	14.12	5.77	13.86	8.08
O K	28.68	66.85	18.82	62.56

ผลวิเคราะห์ EDX ของเซรามิก BNTZ ที่ปริมาณ Zr เท่ากับ 0.60 เศษส่วนโดยโมล

ในการวิเคราะห์ EDX ของ BNTZ เซรามิก ที่ปริมาณ Zr เท่ากับ 0.60 เศษส่วนโดยโมล จากภาพ SEM ดังรูป 4.20 พบว่าโครงสร้างทางจุลภาคเกิดธาตุหลายชนิด (heterogeneous microstructure) ในเฟสหลัก จาก Spectrum 2 พบว่ามีองค์ประกอบของธาตุเป็นสาร BNTZ ส่วน Spectrum 1 และ Spectrum 3 สันนิษฐานว่าเป็นเฟสฝังใน (inclusion) ที่มีส่วนประกอบของธาตุที่ไม่ทำปฏิกิริยากับเฟสหลัก ถ้าเฟสฝังในมีขนาดเล็กจะเคลื่อนที่ได้ดีไปตามขอบเกรน พบในเฟสสีขาวมีองค์ประกอบของธาตุ Bi, Ti และ O ส่วนเฟสฝังในขนาดใหญ่ไม่ค่อยเคลื่อนที่และถูกตรึงอยู่บริเวณขอบเกรน ดังเกรนขนาดเล็กสีดำซึ่งมีองค์ประกอบของธาตุ Bi, Ti, Zr และ O



รูป 4.20 ภาพถ่าย SEM และการวิเคราะห์ EDX บริเวณ (a) Spectrum 1 (b) Spectrum 2 ของ BNTZ ที่ปริมาณ Zr เท่ากับ 0.60 เศษส่วนโดยโมล



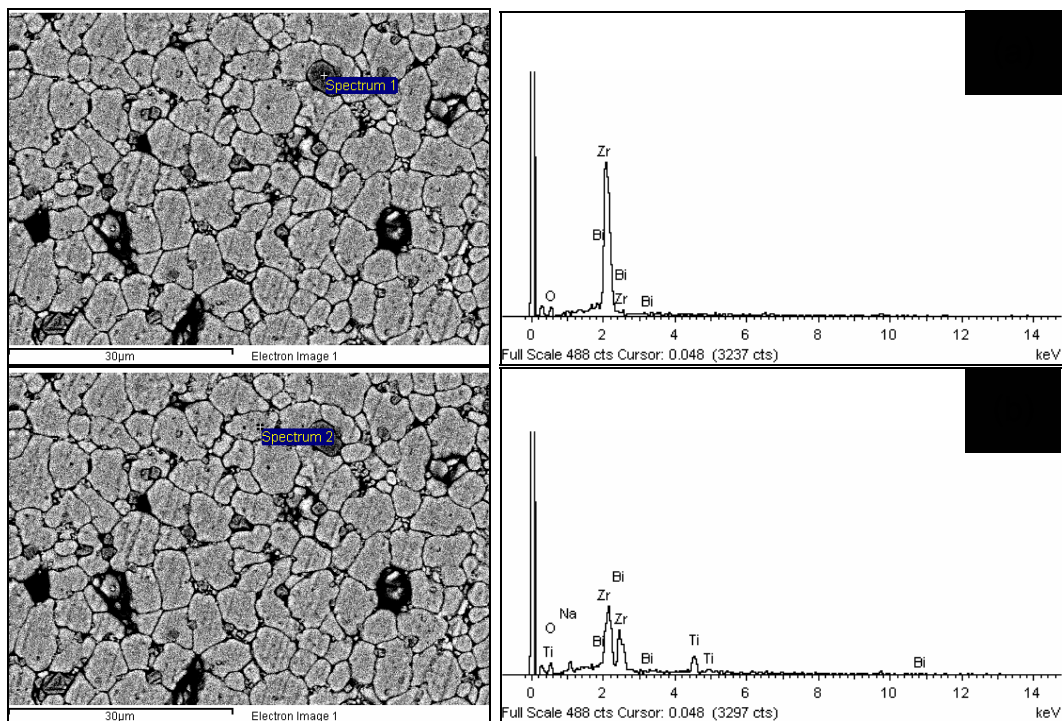
รูป 4.21 ภาพถ่าย SEM และการวิเคราะห์ EDX บริเวณ(a) Spectrum 1 (b) Spectrum 2 และ(c) Spectrum 3 ของเซรามิก BNTZ ที่ปริมาณ Zr เท่ากับ 0.60 เศษส่วนโดยโมล

ตาราง 4.9 องค์ประกอบของธาตุของเซรามิก BNTZ เมื่อ Zr เท่ากับ 0.60 เศษส่วนโดยโมล

Element	Spectrum 1		Spectrum 2		Spectrum 3	
	%Wt	At%	%Wt	At%	%Wt	At%
Bi M	88.56	41.04	45.65	16.38	2.47	0.46
Na K	-	-	5.62	18.34	-	-
Ti K	2.55	5.15	11.99	18.77	0.22	0.18
Zr L	-	-	32.52	26.73	69.00	29.76
O K	8.89	53.81	4.22	19.78	28.31	69.60

ผลวิเคราะห์ EDX ของเซรามิก BNTZ ปริมาณ Zr เท่ากับ 0.80 เศษส่วนโดยโมล

ในการวิเคราะห์ EDX ของเซรามิก BNTZ ปริมาณ Zr เท่ากับ 0.80 เศษส่วนโดยโมล ภาพ SEM ที่ Spectrum 1 เลือกวิเคราะห์เกรนขนาดเล็กสีดำซึ่งเป็นเฟสฝังในที่ตึงบริเวณขอบเกรน คล้ายกับการเติมปริมาณ Zr เท่ากับ 0.60 เศษส่วนโดยโมล แต่องค์ประกอบของธาตุเป็น Bi, Zr และ O จึงคาดว่าเป็นสารบิสมาทเซอร์โคเนียมออกไซด์ ส่วน Spectrum 2 วิเคราะห์บริเวณภายในเกรนซึ่งถือว่าเป็นเฟสหลักซึ่งมีองค์ประกอบของธาตุเป็นสาร BNTZ



รูป 4.22 ภาพถ่าย SEM และการวิเคราะห์ EDX บริเวณ (a) Spectrum 1 และ (3) Spectrum 2 ของเซรามิก BNTZ ที่ปริมาณ Zr เท่ากับ 0.80 เศษส่วนโดยโมล

ตาราง 4.10 องค์ประกอบของธาตุในเซรามิก BNTZ เมื่อ Zr เท่ากับ 0.80 เศษส่วนโดยโมล

Element	Spectrum 1		Spectrum 2	
	%Wt	At%	%Wt	At%
Bi M	6.24	1.71	54.10	15.73
Na K	-	-	2.88	7.61
Ti K	-	-	15.14	19.21
Zr L	80.51	50.70	15.46	10.30
O K	13.25	47.59	12.42	47.15

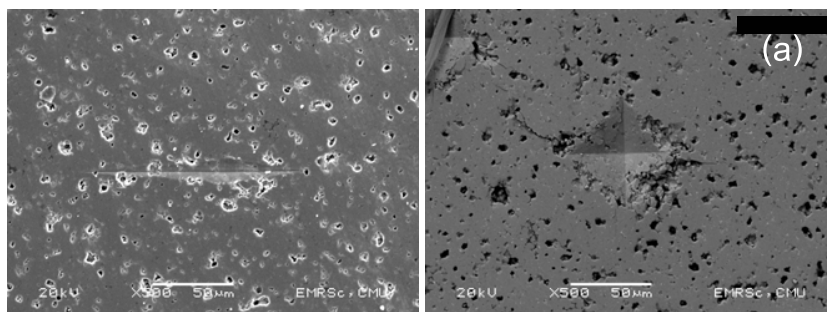
4.2.3 การศึกษาสมบัติของเซรามิก $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ ($0 < x < 1$)

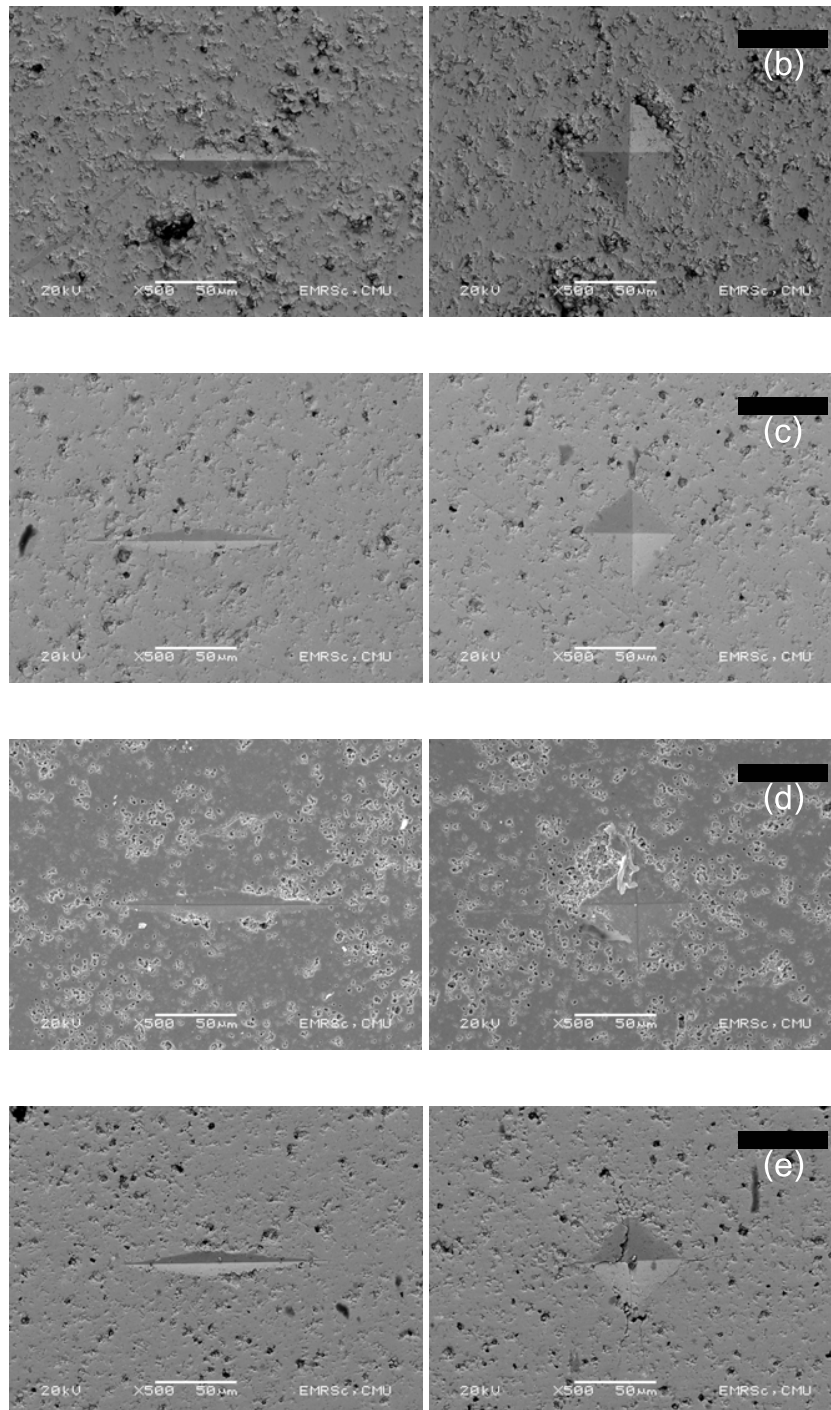
4.2.3.1 ผลการตรวจสอบสมบัติเชิงกลของเซรามิก

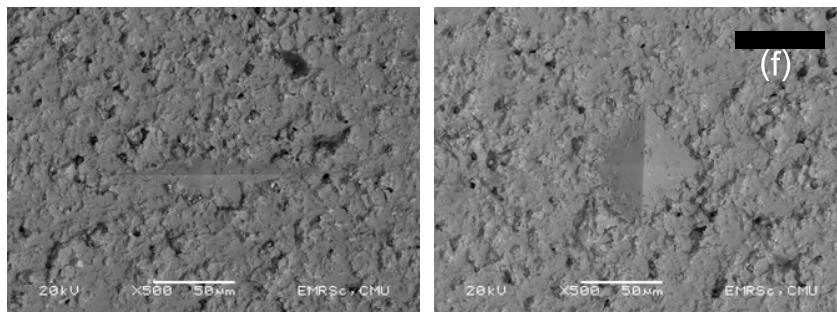
ผลการศึกษาสมบัติเชิงกลของเซรามิก BNTZ ด้วยเทคนิคการทดสอบแบบไม่ทำลายชิ้นงาน (nondestructive testing) คือ การทดสอบความแข็งด้วยการหักกดแบบนูน และวิกเกอร์ส (Knoop and Vickers hardness) ทำให้ทราบขนาดของรอยกด จึงสามารถคำนวณหาค่าความแข็งแบบนูน (HK) ค่าความแข็งแบบวิกเกอร์ส (HV) ค่ามอดูลัสของยัง (Young's modulus; E) และค่าความต้านทานต่อรอยแตก (fracture toughness; K_{IC}) ซึ่งได้ผลการทดลองดังต่อไปนี้

ค่าความแข็งแบบนูนและวิกเกอร์ส

เมื่อนำชิ้นงานเซรามิก BNTZ มาทดสอบความแข็งระดับจุลภาคแบบนูนและวิกเกอร์สโดยใช้แรงกด 500 กรัม และ 1000 กรัม ตามลำดับ ทำให้ได้รอยกดดังรูป 4.23 โดยมีรูปร่างแบบสี่เหลี่ยมขนมเปียกปูนและพีระมิดฐานสี่เหลี่ยมตามลำดับ พบว่ารอยกดของเซรามิก BNTZ บางอัตราส่วนรูปร่างของรอยกดไม่สมบูรณ์ดังรูปร่างมาตรฐานที่ควรจะเป็น เนื่องจากหลายปัจจัย เช่น การขีดพื้นผิวชิ้นงานไม่เรียบให้ได้ระนาบ รูปทรงบนผิวชิ้นงาน และน้ำหนัก (load) ที่กดลงบนชิ้นงานไม่เหมาะสมในการทดลองเมื่อให้แรงกดบนผิวชิ้นงาน พบว่ารอยกดที่ปรากฏนั้นเมื่อมองผ่านกล้องจุลทรรศน์แสง (OM) นั้นไม่สามารถมองเห็นขอบรอยกดได้ชัดเจน จึงกำหนดขอบเขตของรอยกดไม่ถูกต้องแม่นยำ ทำให้ค่าสมบัติเชิงกลที่ได้อาจจะเกิดความผิดพลาดสูง (ตาราง 4.11) ดังนั้นในงานวิจัยนี้ใช้ผลการทดลองสมบัติเชิงกล โดยการหาขนาดรอยกดจากภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน (SEM) (ตาราง 4.11)

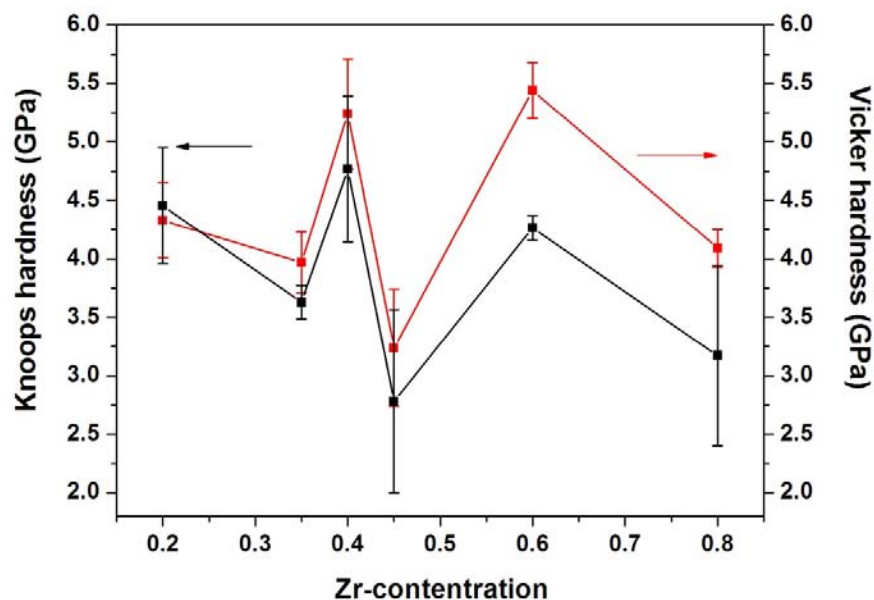






รูป 4.23 รอยกดแบบรูปและวิกเกอร์สของเซรามิก BNTZ เมื่อปริมาณการเติม Zr ตั้งแต่ (a) 0.20, (b) 0.35, (c) 0.40, (d) 0.45, (e) 0.60 และ (f) 0.80 เศษส่วนโดยโมล

จากผลการทดลองดังรูป 4.24 เป็นกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าความแข็งและปริมาณการเติม Zr ของเซรามิก BNTZ สังเกตว่าค่าความแข็งแบบรูปและแบบวิกเกอร์สมีแนวโน้มในทิศทางเดียวกัน ที่ไม่ขึ้นกับปริมาณการเติม Zr โดยค่าความแข็งแบบรูปมีค่าในช่วง 2.78 – 4.76 GPa ส่วนค่าความแข็งแบบวิกเกอร์มีค่าในช่วง 3.24 – 5.24 GPa ค่าโดยมีค่าความแข็งต่ำสุดและค่าความแข็งสูงสุดที่ปริมาณการเติม Zr เท่ากับ 0.45 และ 0.40 เศษส่วนโดยโมล ตามลำดับ ซึ่งปัจจัยที่ทำให้ค่าความแข็งของเซรามิก BNTZ ต่างกัน คือ รูพรุนที่หลงเหลืออยู่ (residual porosity) ซึ่งเป็นข้อบกพร่องที่เกิดขึ้นระหว่างการเผาซินเทอร์ของชิ้นงาน หรือเกิดขึ้นจากช่องว่างระหว่างอนุภาค (particle) ตอนขึ้นรูปผง สังเกตได้ชัดเจนจากภาพถ่าย SEM ดังรูป 4.23 (d) พื้นผิวของเซรามิก BNTZ ที่ปริมาณการเติม Zr เท่ากับ 0.45 เศษส่วนโดยโมลจะเกิดรูพรุนมากทั้งบริเวณขอบเกรนและภายในเกรน จึงทำให้มีค่าความแข็งต่ำสุด แต่ในทางกลับกันจากภาพถ่าย SEM ดังรูป 4.23 (c) พบว่าผิวของเซรามิก BNTZ ที่ปริมาณการเติม Zr เท่ากับ 0.40 เศษส่วนโดยโมลจะเกิดรูพรุนน้อย สันนิษฐานว่าปริมาณเติม Zr ในอัตราส่วนนี้มีความเหมาะสมที่ทำให้เกรนมีขนาดใหญ่และมีค่าความแข็งสูงสุด

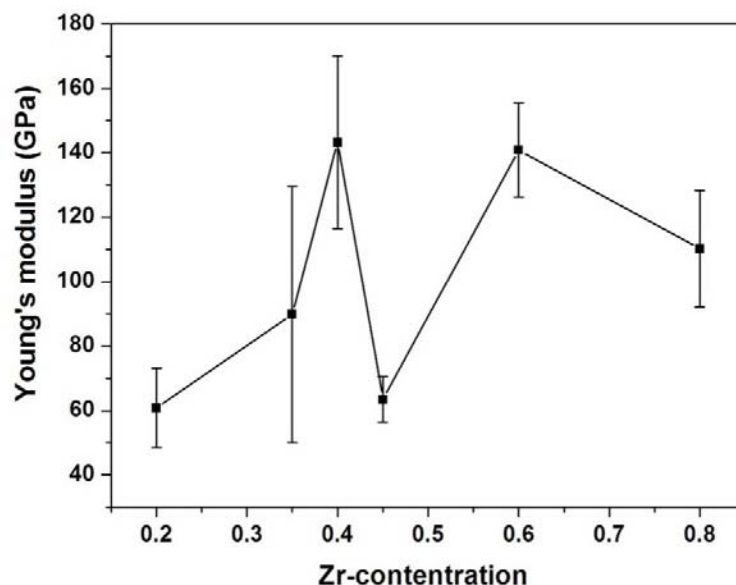


รูป 4.24 ค่าความแข็งแบบนู๊ป และแบบวิกเกอร์สของเซรามิก BNTZ

ค่ามอดูลัสของยัง

เมื่อทำการทดสอบค่าความแข็งแบบนู๊ปด้วยน้ำหนัก 500 กรัม เกิดรอยกดรูปร่างสี่เหลี่ยมขนมเปียกปูนขึ้น จึงหาอัตราส่วนระหว่างเส้นทะแยงมุมของหัวกดด้านสั้นกับด้านยาว (b'/a') ของรอยกดเซรามิก BNTZ มาเปรียบเทียบกับอัตราส่วนระหว่างเส้นทะแยงมุมของหัวกดด้านสั้นกับด้านยาวของหัวกดนู๊ป ($b/a = 0.1406$) แล้วนำค่าความแข็งแบบนู๊ป แทนค่าในสมการเพื่อหาค่ามอดูลัสของยัง จากผลการทดลองดังรูป 2.23 พบว่าแนวโน้มค่ามอดูลัสของยังไม่ขึ้นกับปริมาณ Zr ที่เพิ่มขึ้น โดยมีค่าอยู่ระหว่าง 60-143 GPa ที่ปริมาณ Zr เท่ากับ 0.40 เศษส่วนโดยโมล เป็นค่ามอดูลัสของยังที่สูงที่สุด และค่ามอดูลัสต่ำสุดที่ปริมาณ Zr เท่ากับ 0.20 เศษส่วนโดยโมล เนื่องจากค่ามอดูลัสของยังนั้นขึ้นกับค่าความแข็งแบบนู๊ป (HK) และอัตราส่วนระหว่างเส้นทะแยงมุมของหัวกดด้านสั้นกับด้านยาว (b'/a') ทำให้ค่ามอดูลัสของยังมีแนวโน้มเช่นเดียวกับค่าความแข็งของนู๊ป ในการทดลองนี้รอยกดแบบนู๊ปของเซรามิก BNTZ มีลักษณะไม่สมมาตร จึงทำให้อัตราส่วน b'/a' บางค่ามีค่ามากกว่าอัตราส่วน b/a ของหัวกดนู๊ป เกิดจากความหนาแน่น และปริมาณรูปทรงของชิ้นงาน ทำให้ค่ามอดูลัสของยังที่ได้จากการ

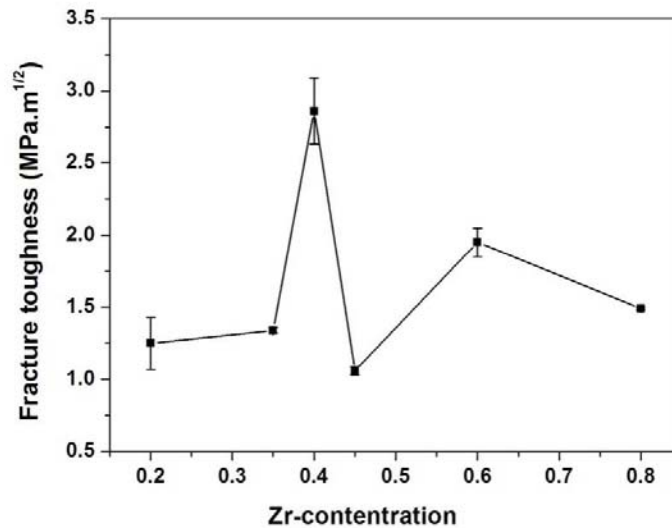
ทดลองมีค่าความคลาดเคลื่อนสูง ควรทำการทดลองกวดหลายบริเวณบนพื้นผิวชิ้นงาน และเลือกพื้นผิวที่เรียบไม่มีรูพรุนหรือเกิดรูพรุนน้อย เพื่อความถูกต้องแม่นยำของผลการทดลองที่ได้



รูป 4.25 ค่ามอดูลัสของยังเซรามิก BNTZ

ค่าความต้านทานต่อการแตกหัก

เมื่อทำการทดสอบค่าความแข็งแบบวิกเกอร์ด้วยน้ำหนัก 1000 กรัมแล้ว เกิดรอยกดลักษณะพีระมิดฐานสี่เหลี่ยมขึ้น เมื่อน้ำหนักที่ให้มากพอเข้าไปที่จะทำให้เกิดรอยแตกบริเวณมุมของรอยกด วัดค่าความยาวของรอยแตก แล้วนำค่าความแข็งแบบวิกเกอร์ค่ามอดูลัสของยัง และความยาวรอยแตกแทนค่าในสมการ ผลการทดลองพบว่า ค่าความต้านทานต่อการแตกหักของเซรามิก BNTZ ดังรูป 4.26 มีแนวโน้มไม่ขึ้นกับปริมาณ Zr ที่เพิ่มขึ้น โดยมีค่าอยู่ในช่วง $1.34\text{--}2.86 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ที่ปริมาณ Zr เท่ากับ 0.40 เฉพาะส่วนโดยโมล มีค่าความต้านทานต่อการแตกหักสูงสุด และที่ปริมาณ Zr ร้อยละ 0.45 มีค่าความต้านทานต่อการแตกหักต่ำที่สุด



รูป 4.26 ค่าความต้านทานต่อแตกหักของเซรามิก BNTZ

สมบัติเชิงกลของเซรามิก BNTZ ไม่ว่าจะเป็นค่าความแข็งแบบฮาร์ดเนสและวิกเกอร์ส ค่ามอดูลัสของยัง และค่าความต้านทานต่อการแตกหักนั้นขึ้นกับค่าความหนาแน่น ขนาดของเกรน หรือข้อบกพร่อง (defect) ที่เกิดขึ้นภายใน ซึ่งจะแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าความหนาแน่น และขนาดเกรน ที่มีผลต่อสมบัติเชิงกล ในตาราง 4.12 ซึ่งสามารถสังเกตความสัมพันธ์เซรามิก BNTZ พบว่ามีความสัมพันธ์กันอย่างชัดเจน เช่นที่ปริมาณ Zr ร้อยละ 0.40 โดยโมลนั้น ค่าความหนาแน่นสูง เกรนมีขนาดใหญ่ ทำให้สมบัติเชิงกลมีค่าสูงสุดอย่างเด่นชัด

จากการวิจัยสมบัติเชิงกลของวัสดุเพียโซอิเล็กทริกที่นำมาใช้งาน อย่างเซรามิก PZT และ PLZT นั้นพบว่า มีค่าความแข็ง และความต้านทานต่อรอยแตกประมาณ 3-5 GPa และ 1.0-1.5 MPa^{1/2} ตามลำดับ เมื่อเปรียบเทียบจึงถือได้ว่าเซรามิก BNTZ เป็นเซรามิกที่มีคุณสมบัติเชิงกลที่ดี และสามารถการประยุกต์นำไปใช้งานได้เช่นกัน

ตาราง 4.11 ความสัมพันธ์ระหว่าง ความหนาแน่น และขนาดเกรนที่มีผลต่อสมบัติเชิงกลจากกล้องจุลทรรศน์แสง (OM)

$\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$	Density (g/cm^3)	Grain size (μm)	Mechanical property			
			H_K	H_V	E (GPa)	K_{IC} ($\text{MPa m}^{1/2}$)
0.20	5.17±0.04	0.78 ± 0.10	4.13 ±0.54	4.55 ± 0.18	186	2.00
0.35	6.01±0.02	2.63 ± 0.17	3.57 ± 0.54	5.31 ± 0.66	125	1.70
0.40	5.92±0.02	5.37 ± 0.47	4.18 ± 0.19	5.62 ± 0.07	209	2.24
0.45	5.96±0.05	4.18 ± 0.29	2.74 ± 0.55	3.13 ± 0.31	86	1.23
0.60	6.06±0.02	4.77 ± 0.52	4.28 ± 0.40	5.26 ± 0.19	152	1.88
0.80	6.09±0.02	4.63 ± 0.38	2.48 ± 0.49	3.70 ± 0.47	71	1.16

ตาราง 4.12 ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่น และขนาดเกรนที่มีผลต่อสมบัติเชิงกลจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)

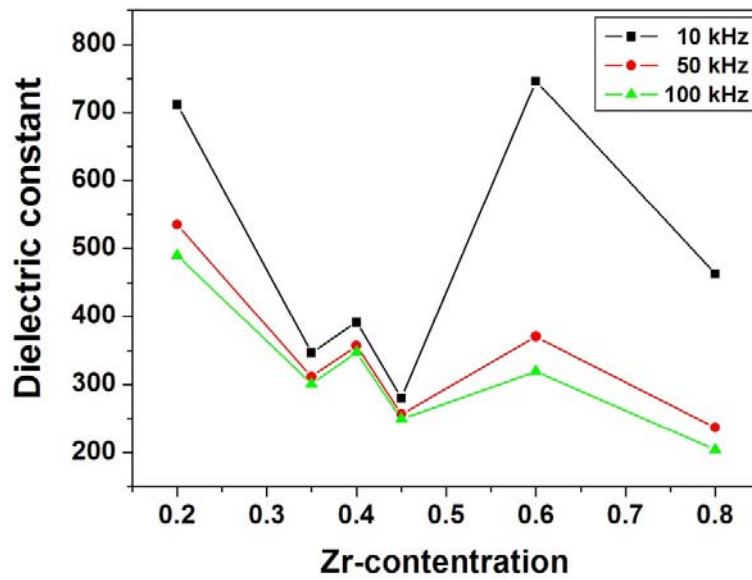
$\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$	Density (g/cm^3)	Grain size (μm)	Mechanical property			
			H_K	H_V	E(GPa)	K_{IC} ($\text{MPa.m}^{1/2}$)
0.20	5.17±0.04	0.78 ± 0.10	4.45 ± 0.49	4.33 ± 0.32	60	1.25
0.35	6.01±0.02	2.63 ± 0.17	3.63 ± 0.14	3.97 ± 0.26	89	1.34
0.40	5.92±0.02	5.37 ± 0.47	4.76 ± 0.62	5.24 ± 0.47	143	2.86
0.45	5.96±0.05	4.18 ± 0.29	2.78 ± 0.78	3.24 ± 0.50	63	1.06
0.60	6.06±0.02	4.77 ± 0.52	4.26 ± 0.10	5.44 ± 0.24	140	1.95
0.80	6.09±0.02	4.63 ± 0.38	3.17 ± 0.76	4.09 ± 0.16	110	1.49

4.2.3.2 การศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ ($0 < x < 1$)

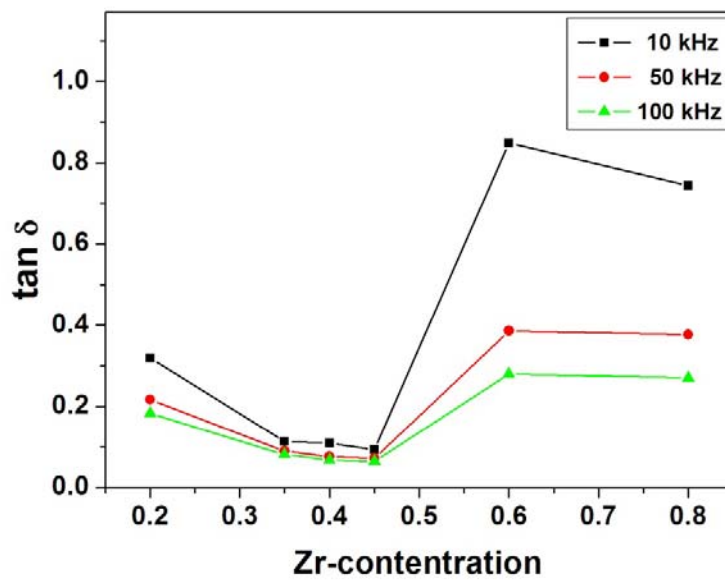
เมื่อนำเซรามิก BNTZ เมื่อ $x = 0.20, 0.35, 0.40, 0.45, 0.60$ และ 0.80 เศษส่วนโดยโมล ที่ผ่านการขัดเม็ดด้วยกระดาษทรายให้เป็นระนาบเรียบ มาตรวจสอบสมบัติไดอิเล็กทริก และสมบัติการนำไฟฟ้า และสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกได้ผลการทดลองต่อไปนี้

สมบัติไดอิเล็กทริก

เมื่อทดลองหาค่าสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก BNTZ ที่อุณหภูมิห้อง ด้วยความถี่ 10, 50 และ 100 kHz ตามลำดับ จากผลการทดลองดังรูป 4.27 เมื่อพิจารณาความสัมพันธ์ระหว่างค่าความถี่และค่าคงที่ไดอิเล็กทริก พบว่าความถี่สูงขึ้นมีผลทำให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกลดลง เนื่องจากที่ความถี่สูงๆ จะเกิดการตอบสนองได้อย่างเด่นชัด โดยเฉพาะสารเฟอร์โรอิเล็กทริกที่มีเกรนขนาดใหญ่ ส่วนเมื่อพิจารณาความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริก และการเติมปริมาณ Zr ที่เพิ่มขึ้น พบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมีแนวโน้มไม่ขึ้นกับปริมาณ Zr โดยที่ปริมาณ Zr ร้อยละ 0.45 โดยโมล มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกต่ำสุด และค่าแฟกเตอร์การสูญเสียไดอิเล็กทริกต่ำ ส่วนที่ปริมาณ Zr เท่ากับ 0.60 เศษส่วนโดยโมล มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสุด และค่าแฟกเตอร์การสูญเสียไดอิเล็กทริกสูงมากด้วย ซึ่งค่าแฟกเตอร์การสูญเสียไดอิเล็กทริกที่สูงนี้น่าเป็นผลมาจากปริมาณรูพรุนในเนื้อเซรามิกที่เพิ่มมากขึ้น จึงเป็นผลให้เซรามิกมีลักษณะของความเป็นตัวนำไฟฟ้ามากขึ้นเกิดการสูญเสียประจุไฟฟ้าที่ให้เข้าไปมากขึ้น ทำให้ความสามารถในการเก็บประจุไฟฟ้าลดลงตามไปด้วย จึงไม่เป็นผลดีในการที่จะนำเซรามิกที่มีค่าแฟกเตอร์การสูญเสียทางไดอิเล็กทริกที่สูงไปใช้งาน โดยเมื่อพิจารณารูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ภาพถ่ายโครงสร้างทางจุลภาค และองค์ประกอบของธาตุของเซรามิก BNTZ ที่ปริมาณ Zr เท่ากับ 0.60 เศษส่วนโดยโมล เกิดขึ้นสันนิษฐานว่าเกิดจากเฟสรองของสารประกอบเชิงซ้อน ระหว่างขอบเกรนส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของค่าคงที่ไดอิเล็กทริก และค่าแฟกเตอร์การสูญเสียไดอิเล็กทริก



(a)



(b)

รูป 4.27 ความสัมพันธ์ระหว่าง (a) ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก และ (b) ค่าแฟกเตอร์การสูญเสียไดอิเล็กทริกกับปริมาณการเติม Zr ในเซรามิก BNTZ

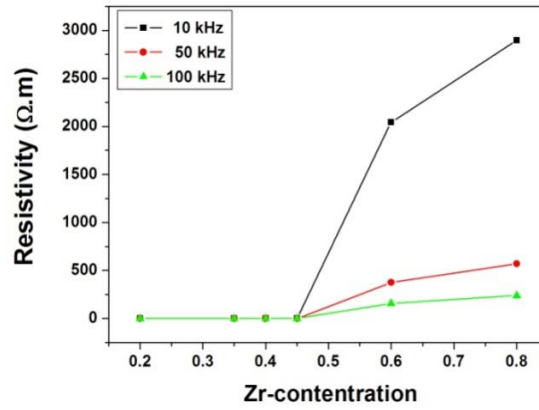
ตาราง 4.13 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก และค่าแฟกเตอร์การสูญเสียทางไดอิเล็กทริกของเซรามิก BNTZ ณ อุณหภูมิห้อง

Frequency (kHz)	Zr content (% mol)	Dielectric constant (ϵ_r)	Dielectric constant ($\tan\delta$)
10	0.20	711.2132	0.3190
	0.35	346.7381	0.1136
	0.40	391.3345	0.1104
	0.45	279.9807	0.0935
	0.60	745.9804	0.8481
	0.80	462.4834	0.7444
50	0.20	535.1314	0.2173
	0.35	311.5834	0.0902
	0.40	357.1906	0.0767
	0.45	256.6278	0.0724
	0.60	370.3942	0.3861
	0.80	236.9968	0.3764
100	0.20	490.0243	0.1836
	0.35	300.8048	0.0813
	0.40	347.4640	0.0682
	0.45	249.7375	0.0653
	0.60	319.5125	0.2803
	0.80	204.2582	0.2709

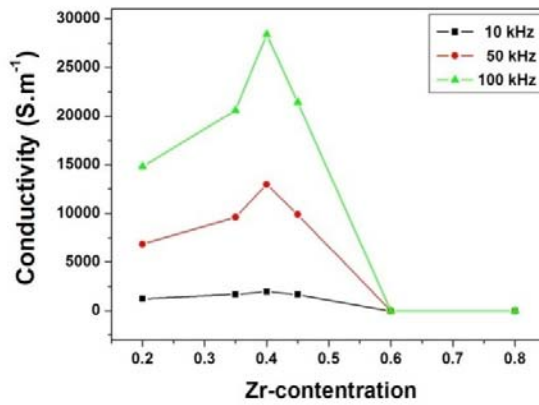
สมบัติการนำไฟฟ้า

เมื่อทดลองหาค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าของเซรามิก BNTZ ที่อุณหภูมิห้อง ด้วยความถี่ 10, 50 และ 100 kHz ตามลำดับ จากนั้นจึงมาคำนวณหาค่าสัมประสิทธิ์การนำไฟฟ้า (Electrical conductivity; σ) เนื่องจากวัสดุเซรามิกเป็นฉนวนทางไฟฟ้า งานวิจัยของวัสดุเซรามิกส่วนใหญ่จะนำเสนอผลของสัมประสิทธิ์การนำไฟฟ้าต่อการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิ หรือนำเสนอกราฟแบบ Arrhenius ที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\log \sigma$ (S.m^{-1}) และ $1/T$ เพื่อศึกษาระดับค่าสัมประสิทธิ์การนำไฟฟ้า (order of magnitude) ที่ทำให้พลังงานกระตุ้น (activation energy; E_a) มีพลังงานสูงพอที่ข้ามผ่านช่องว่างระหว่างแถบ (band gap) ให้เกิดความสามารถในการนำไฟฟ้า ด้วยข้อจำกัดของอุปกรณ์การทดลอง ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงนำเสนอเฉพาะความสัมพันธ์ระหว่างค่าสภาพต้านทานไฟฟ้า และค่าสัมประสิทธิ์การนำไฟฟ้ากับการเพิ่มปริมาณ Zr เท่านั้น

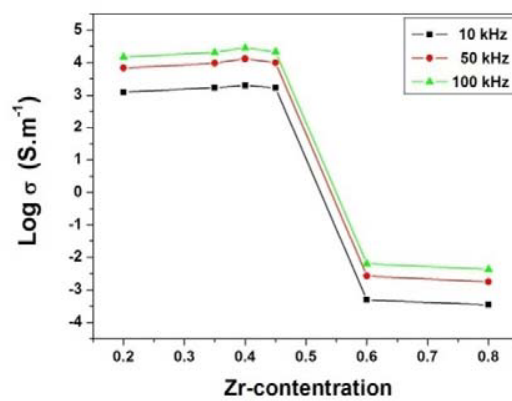
จากผลการทดลอง ดังรูป 4.28 มีแนวโน้มสัมประสิทธิ์การนำไฟฟ้าของเซรามิก BNTZ ไม่ขึ้นตามปริมาณ Zr อย่างชัดเจน พบว่าที่การเติมปริมาณ Zr ตั้งแต่ 0.20, 0.35 และ 0.40 เศษส่วนโดยโมลมีสัมประสิทธิ์การนำไฟฟ้าเพิ่มสูงขึ้น ตามปริมาณการเติม Zr แต่เมื่อปริมาณ Zr เพิ่มขึ้นตั้งแต่ 0.45, 0.60 และ 0.80 เศษส่วนโดยโมล ทำให้ค่าสัมประสิทธิ์การนำไฟฟ้าลดต่ำลงอย่างรวดเร็ว สังเกตได้ชัดเจนที่ปริมาณ Zr เท่ากับ 0.40 เศษส่วนโดยโมล ณ ความถี่ 10 kHz มีค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าเท่ากับ $5 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ มีค่าสัมประสิทธิ์การนำไฟฟ้าเท่ากับ $1.9 \times 10^3 \text{ S.m}^{-1}$ และมีระดับสัมประสิทธิ์การนำไฟฟ้าอยู่ที่ 3 (รูป 4.28(c)) จากการผลการวิจัยของเซรามิก BNT ที่บริสุทธิ์มีค่าสภาพความต้านทานไฟฟ้าเท่ากับ $3.1 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ และ BNT ที่มีการเจือ Mn^{4+} , Nb^{5+} และ Fe^{3+} ส่งผลให้ค่าสภาพความต้านทานไฟฟ้าสูงขึ้นโดยมีค่าเท่ากับ 8×10^{14} , 1×10^{16} และ $2 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ ตามลำดับ [43] ณ อุณหภูมิ 40°C โดยปกติเซรามิก BNT ที่ไม่เติมสารเจือจะแสดงสัมประสิทธิ์การนำไฟฟ้าชนิดพี (p-type conductivity) เช่นเดียวกับเซรามิก PZT เมื่อพิจารณาถึงช่องว่างของออกซิเจน (oxygen vacancies) ในสาร BNT ที่ถูกแทนที่ด้วยไอออนของ Mn^{4+} และ Nb^{5+} ส่วนการเติมสารเจือ Fe^{3+} นั้นทำให้เกิดช่องว่างของออกซิเจนขึ้นในโครงสร้าง ด้วยเหตุผลดังนี้จึงให้การเติมสารเจือในสาร BNT มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงสภาพต้านทานไฟฟ้าอย่างชัดเจน ในอนาคตจึงสนใจทำการศึกษาค่าผลของอุณหภูมิที่เพิ่มสูงขึ้น ที่มีต่อค่าสัมประสิทธิ์การนำไฟฟ้าของเซรามิก BNTZ ซึ่งทำให้มีค่าสัมประสิทธิ์การนำไฟฟ้าสูงกว่าค่านี้ จนสามารถนำไปใช้งานเป็นวัสดุนำไฟฟ้าที่ดีต่อไป



(a)



(b)



(c)

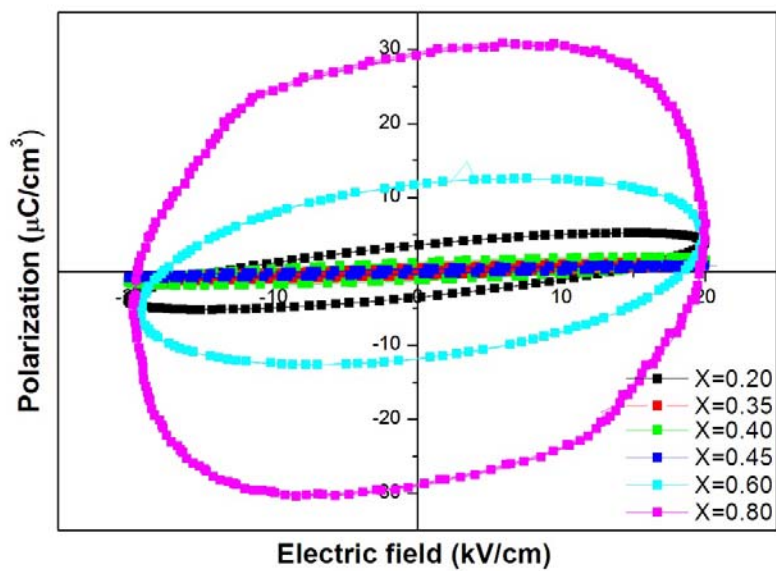
รูป 4.28 สมบัติทางไฟฟ้าเซรามิก BNTZ ได้แก่ (a) สภาพต้านทานไฟฟ้า สัมประสิทธิ์การนำไฟฟ้า (b) ในสเกลธรรมดา และ (c) ในสเกล log

ตาราง 4.14 สภาพต้านทานไฟฟ้า และค่าสัมประสิทธิ์การนำไฟฟ้าของเซรามิก BNTZ

Frequency (kHz)	Zr content (% mol)	Resistivity ($\Omega.m$)	Conductivity ($S.m^{-1}$)
10	0.20	8.0×10^{-4}	1.2×10^3
	0.35	5.8×10^{-4}	1.7×10^3
	0.40	5.0×10^{-4}	1.9×10^3
	0.45	5.9×10^{-4}	1.6×10^3
	0.60	2.0×10^3	4.9×10^{-4}
	0.80	2.8×10^3	3.4×10^{-4}
50	0.20	1.4×10^{-3}	6.8×10^3
	0.35	1.0×10^{-4}	9.6×10^3
	0.40	7.7×10^{-5}	1.3×10^4
	0.45	1.0×10^{-4}	9.9×10^3
	0.60	3.7×10^2	2.6×10^{-3}
	0.80	5.7×10^2	1.7×10^{-3}
100	0.20	6.7×10^{-5}	1.4×10^4
	0.35	4.8×10^{-5}	2.0×10^4
	0.40	3.5×10^{-5}	2.8×10^4
	0.45	4.0×10^{-4}	2.1×10^4
	0.60	1.5×10^2	6.3×10^{-3}
	0.80	2.4×10^2	4.2×10^{-3}

สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก

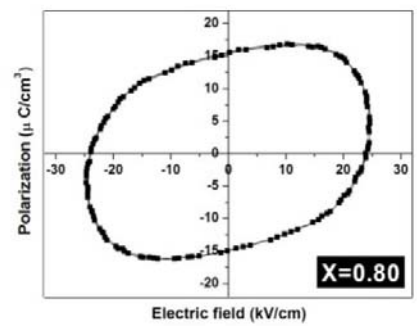
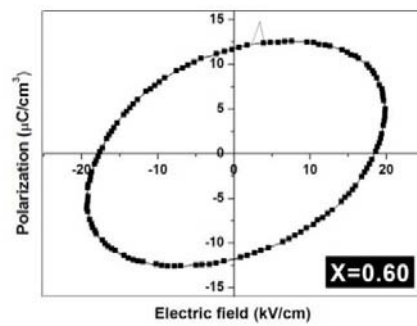
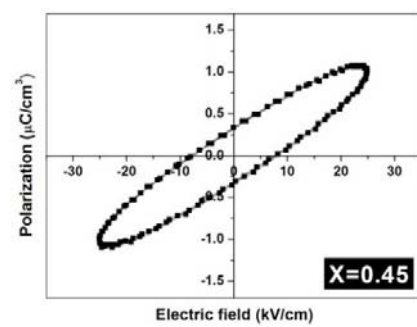
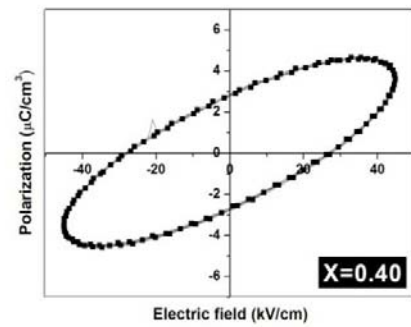
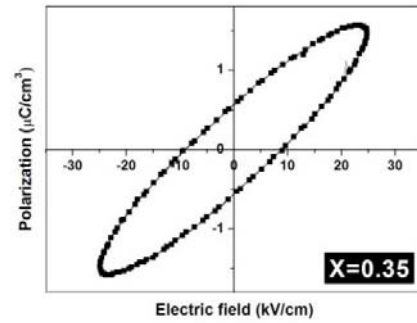
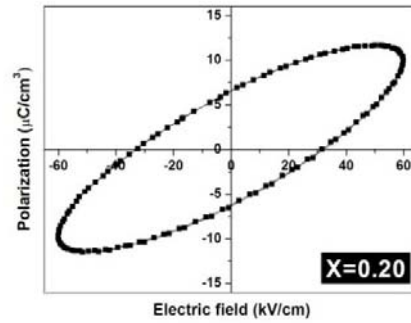
จากผลการศึกษาสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกด้วยเครื่องมือ Sawyer-Tower circuit ที่ความถี่ 50 kHz ได้ผลการทดลองดังแสดงในรูป 4.29 ลักษณะของวงวนฮีสเทรีซิสของเซรามิก BNTZ ทุกอัตราส่วนการเติมปริมาณ Zr นั้นยังไม่อิ่มตัวที่สนามไฟฟ้าเท่ากับ 20 กิโลโวลต์ และมีความเป็นเหลี่ยมของวงวนฮีสเทรีซิสต่ำ คาดว่าเกิดจากค่าสนามไฟฟ้าที่ให้แก่เซรามิก BNTZ ที่ปริมาณ Zr ตั้งแต่ 0.20, 0.35, 0.40 มีการไหลผ่านแล้วทำให้เกิดการนำไฟฟ้าในวัสดุขึ้น แต่ที่ปริมาณ Zr ตั้งแต่ 0.45, 0.60 และ 0.80 เศษส่วนโดยโมลนั้น สังเกตว่าเกิดการเปลี่ยนแปลงขนาดของวงวนความเป็นเหลี่ยมของวงวนฮีสเทรีซิสที่ใหญ่ขึ้น สันนิษฐานว่าเริ่มเกิดการโพลาริเซชันของผนังโดเมนขึ้นได้บ้าง เพราะค่าการนำไฟฟ้าของเซรามิก BNTZ มีลดต่ำลง หรือเนื่องจากสนามไฟฟ้าที่ให้ไม่เพียงพอที่จะทำให้เกิดการโพลาริเซชันขึ้นที่อาจจะมิชข้อบกพร่องภายในของโครงสร้างผลึก จึงทำให้สารไม่แสดงลักษณะเฟอร์โรอิเล็กทริก (ferroelectric) ในวงวนฮีสเทรีซิสของเซรามิก BNTZ ที่ปริมาณ Zr ตั้งแต่ 0.20, 0.35, 0.40, 0.45, 0.60 และ 0.80 เศษส่วนโดยโมล (รูป 4.29) เมื่อให้ค่าสนามไฟฟ้าค่าหนึ่ง ก่อนเกิดการ beak down (รูป 4.19) และนอกจากนี้เมื่อพิจารณาค่าสภาพคงเหลือของโพลาริเซชัน (P_r) และค่าโพลาริเซชันสูงสุด (P_M) จากตาราง 4.15 พบว่าเซรามิก BNTZ นั้นมีค่าโพลาริเซชันที่หลงเหลือ (P_r) และมีค่าสนามลบไล้งโพลาริเซชัน (E_c) ต่ำมาก ซึ่งจากงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่าเซรามิก BNT ที่มีบริสุทธิ์มีค่าสนามไฟฟ้าลบไล้ง (coercive field) สูงถึง 73 kV/cm และค่าโพลาริเซชันที่หลงเหลือ (remanent polarization) เท่ากับ $38 (\mu\text{C}/\text{cm}^2)$ และเมื่อพิจารณาค่าความเป็นเหลี่ยมของวงวนฮีสเทรีซิสดังแสดงในตาราง 4.15 พบว่าเมื่อปริมาณ Zr เพิ่มขึ้น ไม่สามารถหาค่าได้ เนื่องจากลักษณะของความ เป็นเหลี่ยมของวงวนฮีสเทรีซิสต่ำมาก จึงสันนิษฐานว่าถ้าสนามไฟฟ้าที่ให้มามีปริมาณมากพอ อาจจะแสดงลักษณะเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบแข็ง (hard ferroelectric) เมื่อเพิ่มปริมาณ Zr เพิ่มขึ้น ซึ่งเมื่อพิจารณาพร้อมกับรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิก BNTZ ที่แสดงการเปลี่ยนแปลงของโครงสร้าง อาจจะเกิดเฟสของโครงสร้างแบบรอมโบอีดรอล ร่วมกับเฟสของโครงสร้างแบบแบบเตตระโกนอล ซึ่งอยู่ในช่วง Morphotropic Phase Boundary (MPB) เช่นเดียวกับเซรามิก $\text{Ba}(\text{Ti,Zr})\text{O}_3$ และ $\text{Pb}(\text{Ti,Zr})\text{O}_3$



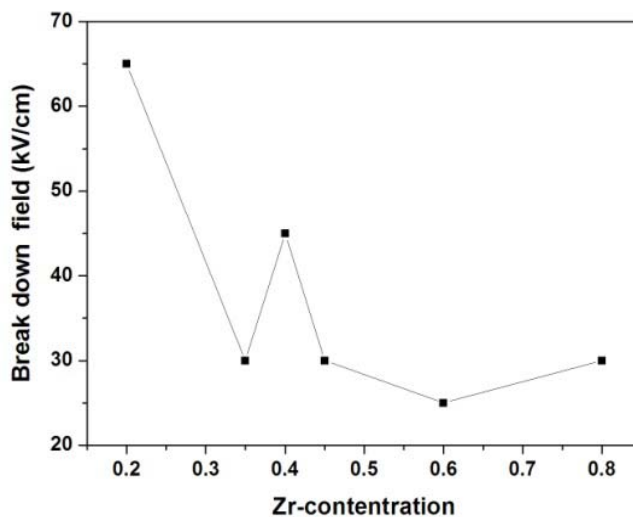
รูป 4.29 วงวนฮิสเทอรีซิสของเซรามิก BNTZ ร้อยละ 0.20, 0.35, 0.40, 0.45, 0.60 และ 0.80 โดยโมล โดยวัดที่ค่าสนามไฟฟ้าประมาณ 20 กิโลโวลต์ โดยใช้ความถี่ 50 เฮิร์ตซ์

ตาราง 4.15 ค่าคงที่ที่เกี่ยวข้องกับสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกของเซรามิก BNTZ เมื่อ $x = 0.20, 0.35, 0.40, 0.45, 0.60$ และ 0.80 เฉพาะส่วนโดยโมล

Zr-content (mol fraction)	P_r ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	P_M ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	E_c (kV/cm)	$P_r/P_{\max}$	$E_c/E_{\max}$	R_{sq}
0.20	3.69	3.86	13.27	0.955	0.66	1.08
0.35	0.45	1.22	7.86	0.36	0.39	0.41
0.40	1.28	1.68	12.5	0.76	0.62	0.81
0.45	0.35	0.86	6.99	0.40	0.34	0.43
0.60	11.588	4.99	18.50	-	0.92	-
0.80	29.34	25.33	19.57	-	0.97	-



รูป 4.30 ลักษณะวงวนฮิสเทอรีซิส ก่อนเกิดการ break down เมื่อให้ค่าสนามไฟฟ้าค่าหนึ่ง โดยใช้ความถี่ 50 เฮิรตซ์



รูป 4.31 ค่า break down field ของเซรามิก BNTZ เมื่อปริมาณ Zr ตั้งแต่ 0.20, 0.35, 0.40, 0.45, 0.60 และ 0.80 เศษส่วนโดยโมล

4.2.3.3 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของผง BNTZ โดยวิธีเรียทเวลด์

การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกโดยวิธี Rietveld เริ่มจากการสร้างแบบจำลอง (model) โครงสร้างผลึก โดยอาศัยข้อมูลที่ได้จากงานวิจัยก่อนหน้านี้ ซึ่งพบว่าวัสดุ BNT มีโครงสร้างผลึก เป็นแบบ Rhombohedral ดังนั้น การเติม Zr ลงใน BNT จึงอาจจะคาดเดาได้ก่อนว่ามีโครงสร้าง ผลึกที่ คล้ายคลึงกันแต่อาจจะมีการเปลี่ยนแปลงในเรื่องของขนาดของหน่วยเซลล์ (unit cell) รูป 4.32 แสดง โครงสร้างผลึกตั้งต้นสำหรับการทำ Rietveld refinement

จากการอาศัยแบบจำลองตั้งต้นดังกล่าว และใช้โปรแกรม Powder Cell [41] ในการทดสอบ fit แผนภาพเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ดังแสดงในรูป ถึงรูป โดยสัญลักษณ์ + ซึ่งเป็นสีแดงแสดงถึงข้อมูลจริงที่ได้จากเครื่อง X-ray diffractometer ส่วนเส้นทึบสีดำเป็นกราฟที่สร้างขึ้นเพื่อเลียนแบบข้อมูลจริง โดยในการเลียนแบบนี้ ได้มีการปรับตัวแปร (parameter) ต่างๆ เช่น ความยาวแลตทิซ (lattice parameter) มุมระหว่างแกน ความกว้างของพีค รูปร่างของพีคและตำแหน่งของอะตอม เป็นต้น โดย ตัวแปรเหล่านี้ จะมีการเปลี่ยนแปลงทุกครั้งที่มีการใช้โปรแกรมและเปลี่ยนตัวแปรอย่างน้อยหนึ่งตัว สำหรับกราฟจากแบบจำลองที่ได้ในการวิจัยนี้ ได้มีการปรับตัวแปรจนกระทั่งมี ความแตกต่างระหว่าง

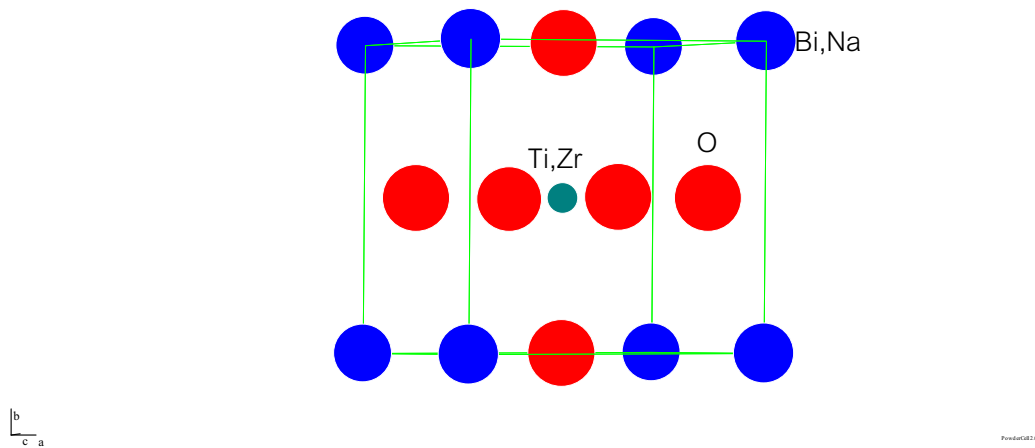
แบบจำลองและข้อมูลจริงน้อยที่สุด ซึ่งในรูปได้ถูกแสดงโดยกราฟสี่เหลี่ยมซึ่ง แสดงให้เห็นความแตกต่างดังกล่าว นอกจากนี้ ความใกล้เคียงในการ fit ได้ถูกแสดงไว้โดยค่า R_p ซึ่งแสดงในตาราง 4.16 พร้อมทั้งค่าความยาวแกนและมุมระหว่างแกนของโครงสร้างผลึกของสารประกอบ BNTZ ที่ปริมาณ Zr ต่างๆกัน

ตาราง 4.16 สรุปผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกโดยวิธี Rietveld โดยใช้ Space group R3m ของผง $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$

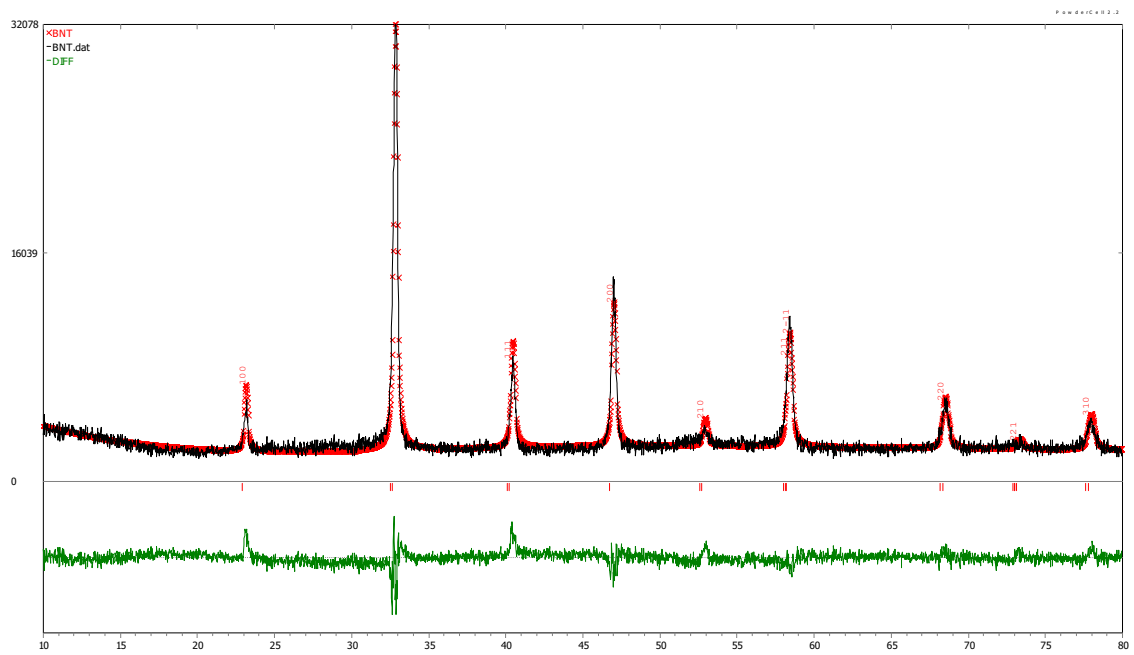
x	R_p (%)	$\alpha=\beta=\gamma$ (°)	a=b=c (Å)
0.00	9.89	89.8806	3.8835
0.20	9.46	89.8797	3.9205
0.35	9.89	89.9095	3.9501
0.40	9.27	89.9054	3.9712
0.45	10.07	89.8837	3.9663
0.60	10.01	90.1389	3.9920
0.80	11.01	90.0977	3.9663

จากตารางและรูปที่เกี่ยวข้อง แสดงให้เห็นว่าเมื่อปริมาณของ Zr เพิ่มขึ้น สิ่งหนึ่งที่สังเกตเห็นได้ชัดเจนคือขนาดของหน่วยเซลล์เพิ่มขึ้น ดังที่ แกน a, b, c มีค่าสูงขึ้น ส่วนมุมระหว่างแกน มีค่าสูงขึ้นจนกระทั่งเข้าใกล้โครงสร้างของ Cubic และที่ปริมาณ Zr เท่ากับ 0.6 และ 0.8 เศษส่วนโดยโมล พบว่าค่ามุมมีค่าสูงกว่า 90 องศา ซึ่งในความน่าจะเป็นที่โครงสร้างแบบ Rhombohedral จะมีแกนที่ทำมุมกันเกิน 90 องศา มีความเป็นไปได้น้อย โดยในกรณีนี้ อาจจะเป็นไปได้ว่าโครงสร้างของสาร BNTZ สองตัวนี้ อาจจะมีโครงสร้างผลึกเป็นแบบอื่น ซึ่งการสร้างแบบจำลองโครงสร้างผลึกตั้งต้นใหม่ ควรเป็นสิ่งที่ต้องทำ ในส่วนของค่า R_p ที่อยู่ในตาราง 4.16 นั้น ยังถือว่าเป็นค่าที่สูงอยู่ เนื่องจากการ fit แผนภาพเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์โดยวิธี Rietveld นั้น ที่ถือว่ามีคุณภาพ สูงนั้นควรจะให้ค่า R_p ประมาณ 5% หรือต่ำกว่า สำหรับในงานวิจัยนี้ เนื่องจากโปรแกรม Powder Cell เป็นโปรแกรมเบื้องต้น ซึ่งมีตัวแปรให้เลือกค่อนข้างจำกัด ดังนั้น รายละเอียดของโปรแกรม อาจจะไม่สามารถ fit ได้

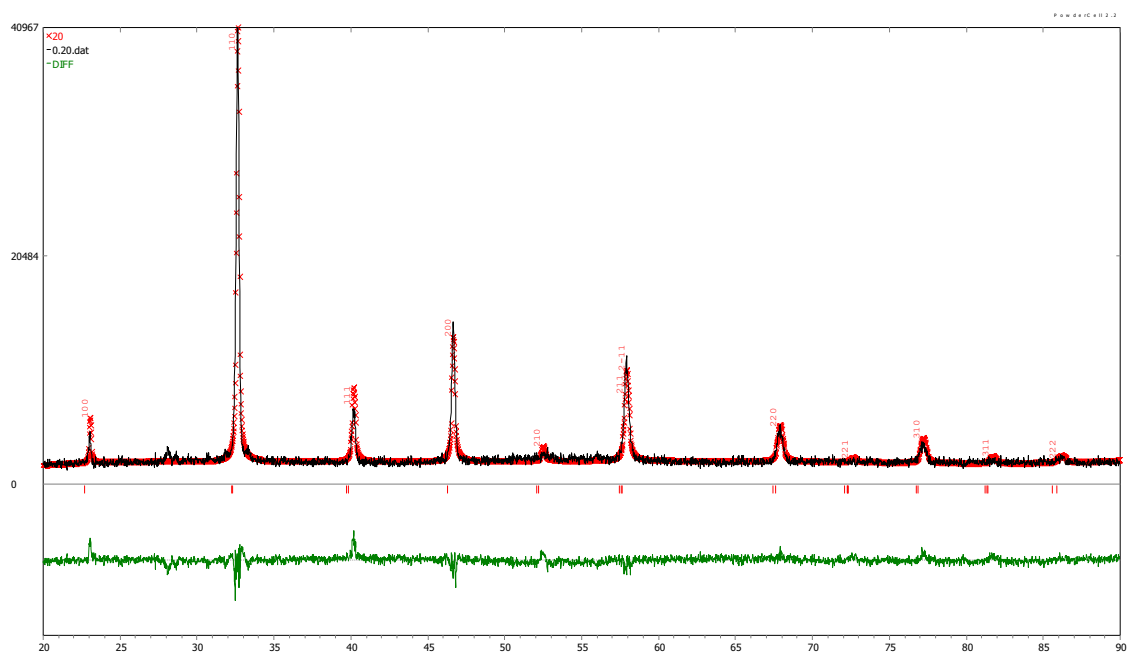
ดีกว่านี้ ดังนั้นในการวิจัยถัดไปจะเริ่มทำการ fit ข้อมูล โดยใช้ โปรแกรม GSAS ซึ่งถือว่าเป็นโปรแกรมมาตรฐานที่นักวิจัยส่วนมากใช้ในการวิเคราะห์โครงสร้างผลึก นอกจากนี้ อาจจะต้องมีการเก็บข้อมูลใหม่ โดยการใช้เครื่อง BNTZ โดยใช้เครื่อง X-ray diffractometer ที่มีระดับ background noise ที่ต่ำ และจะมีการปรับรายละเอียดในการเก็บข้อมูล เพื่อให้ได้แผนภาพเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่มีคุณภาพสูงขึ้น



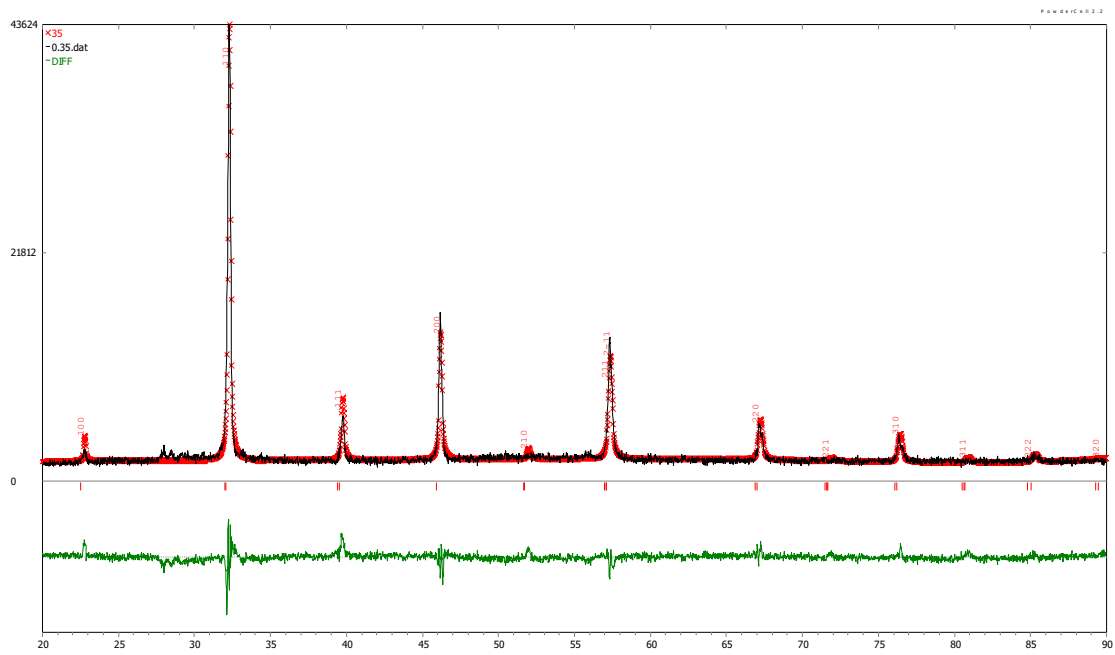
รูป 4.32 โครงสร้างผลึกจำลองตั้งต้นในระบบ rhombohedral



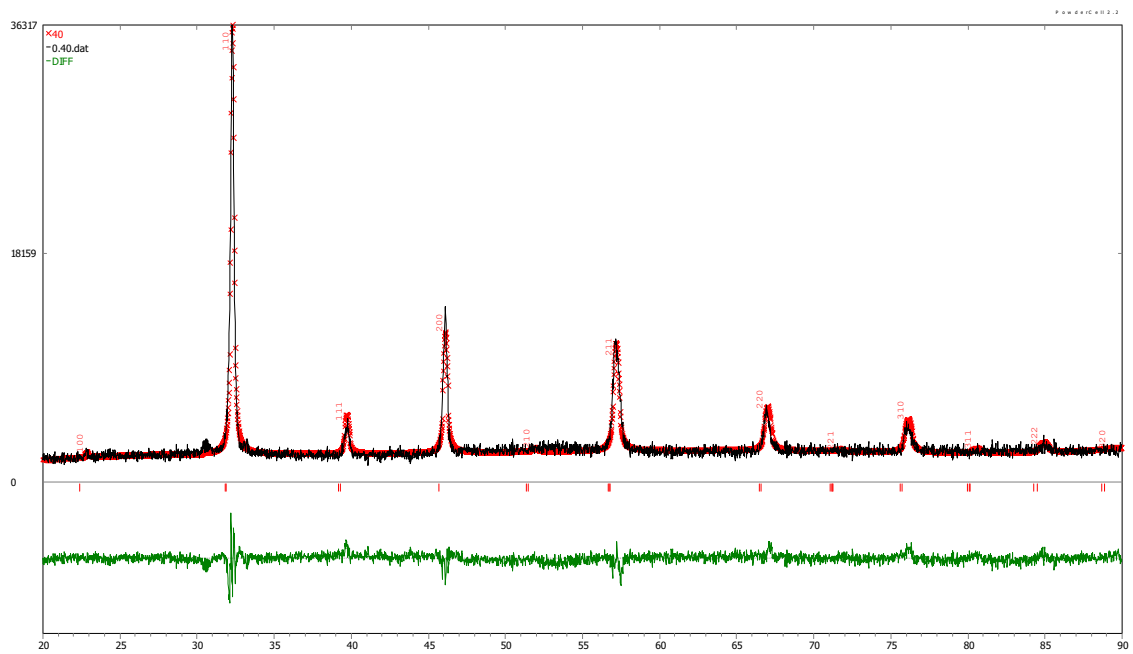
รูป 4.33 Rietveld refinement ของผง $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$



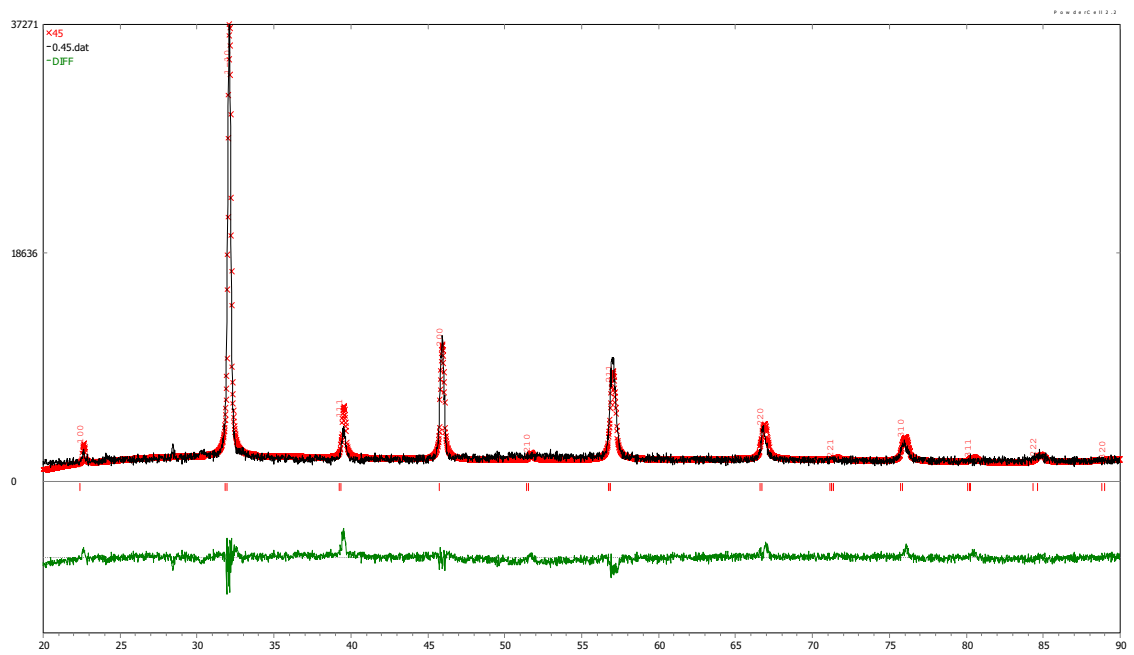
รูป 4.34 Rietveld refinement ของผง $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_3$



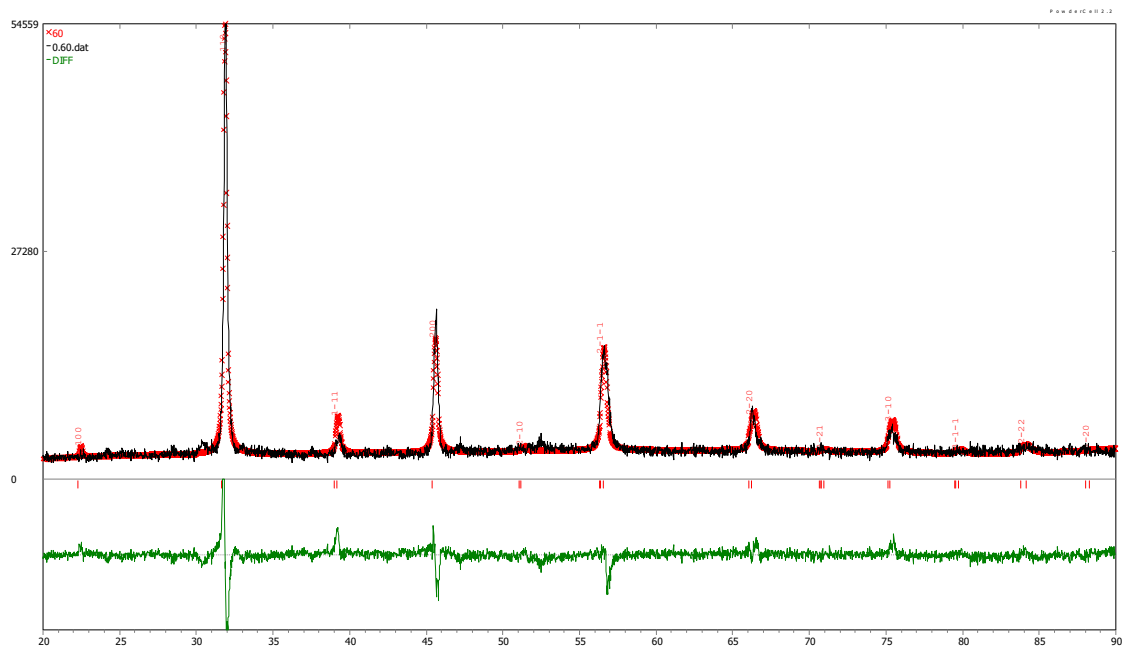
รูป 4.35 Rietveld refinement ของผง $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Ti}_{0.65}\text{Zr}_{0.35}\text{O}_3$



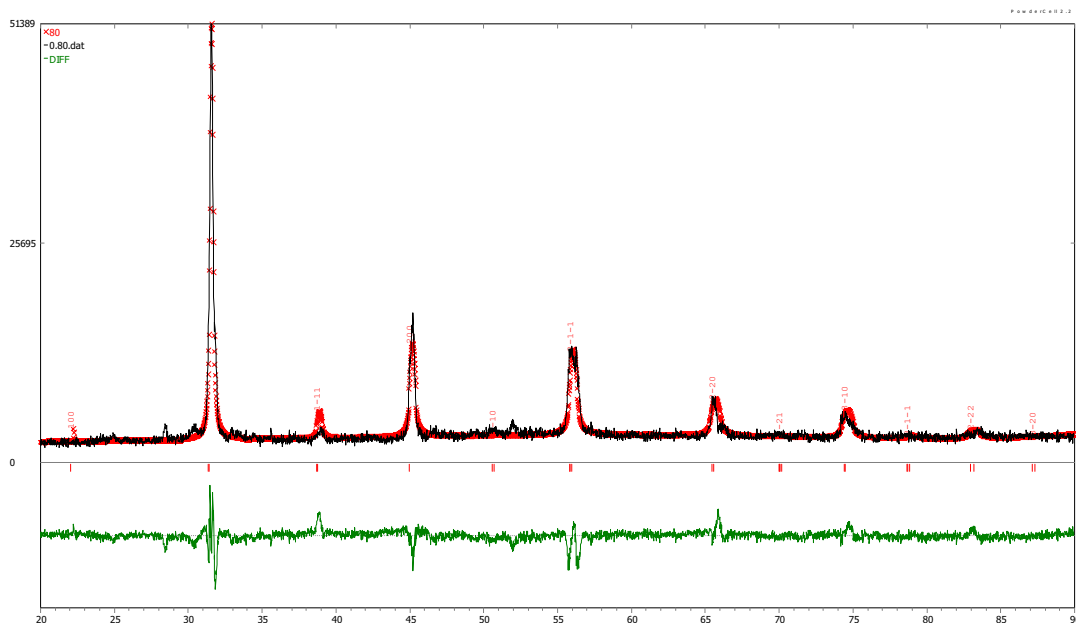
รูป 4.36 Rietveld refinement ของผง $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Ti}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_3$



รูป 4.37 Rietveld refinement ของผง $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Ti}_{0.56}\text{Zr}_{0.45}\text{O}_3$



รูป 4.38 Rietveld refinement ของผง $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Ti}_{0.4}\text{Zr}_{0.6}\text{O}_3$

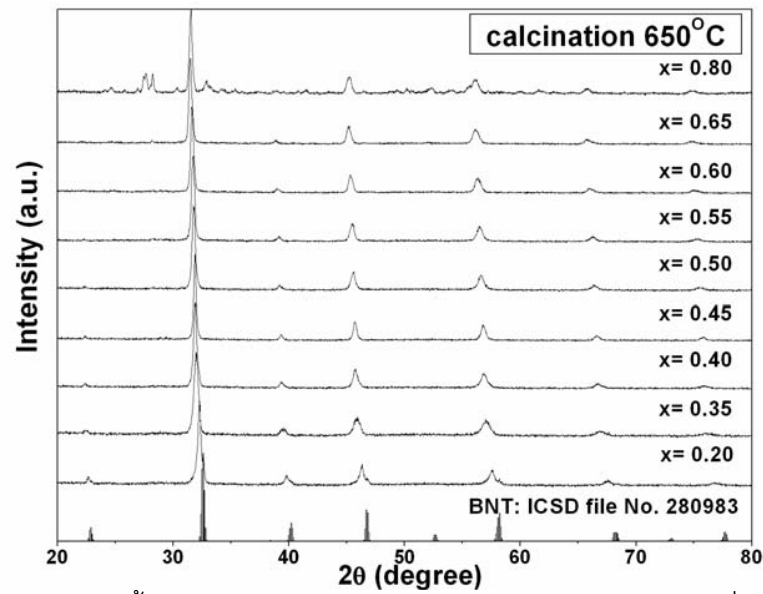


รูป 4.39 Rietveld refinement ของผง $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$

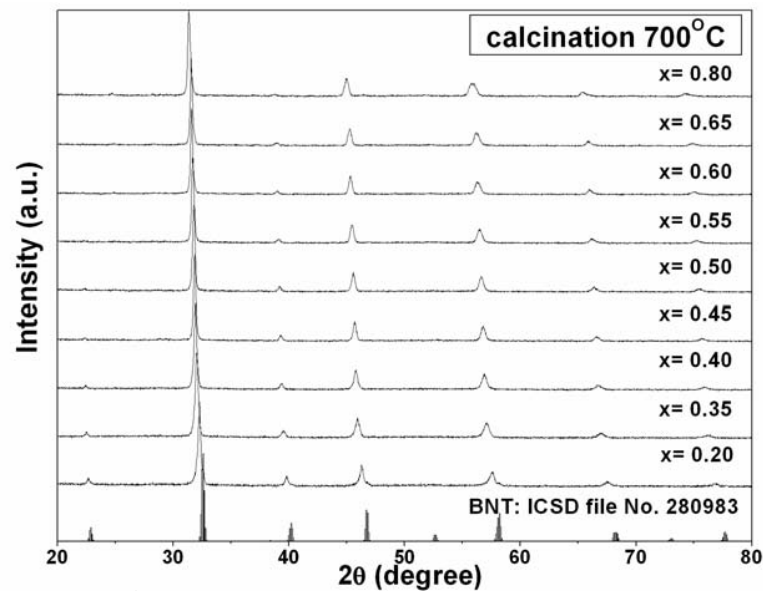
การเตรียมผง $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ เพื่อการวิเคราะห์โครงสร้างผลึก

จากวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยโปรแกรม Powder cell เบื้องต้นที่กล่าวมานั้น มีค่า R_p ที่สูง อาจเกิดเนื่องจากรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผง $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ ($0 < x < 1$) ที่ปริมาณการเติม Zr สูงตั้งแต่ 0.60 และ 0.80 เศษส่วนโดยโมล ยังมีเฟสรองปนอยู่ปริมาณมุ่ม $2\theta \sim 20^\circ\text{-}30^\circ$ จึงคาดว่าเฟสรองบริเวณนี้มีผลต่อการวิเคราะห์โครงสร้างผลึก ดังนั้นจึงทำการปรับปรุงคุณภาพของผง $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ ($0 < x < 1$) โดยการนำสารตั้งต้นอบที่อุณหภูมิ 150°C ก่อนทำการเตรียม เพื่อได้ความชื้นออกจากสารตั้งต้น เนื่องจากพบว่าสารตั้งต้นบางตัวเช่น สาร Na_2CO_3 นั้นสามารถทำปฏิกิริยาความชื้นในอากาศได้ง่าย จึงอาจจะทำให้ปริมาณสารตั้งต้นที่ใช้ในการเตรียมมีความคลาดเคลื่อนไปจากปริมาณสารที่ควรเป็นตามสมการเคมีไม่มากนักน้อย จากนั้นเตรียมผง $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ ($0 < x < 1$) ทดสอบหาอุณหภูมิแคลไซต์ที่เหมาะสม โดยใช้อุณหภูมิตั้งแต่ 650, 700, 750 และ 800°C และตรวจความบริสุทธิ์ของเฟส พบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ตั้งแต่ รูป 4.40 ถึง รูป 4.43 อุณหภูมิแคลไซต์ที่เหมาะสมคือ 800°C นั้น คือให้ผง $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ ($0 < x < 1$) มีคุณภาพ

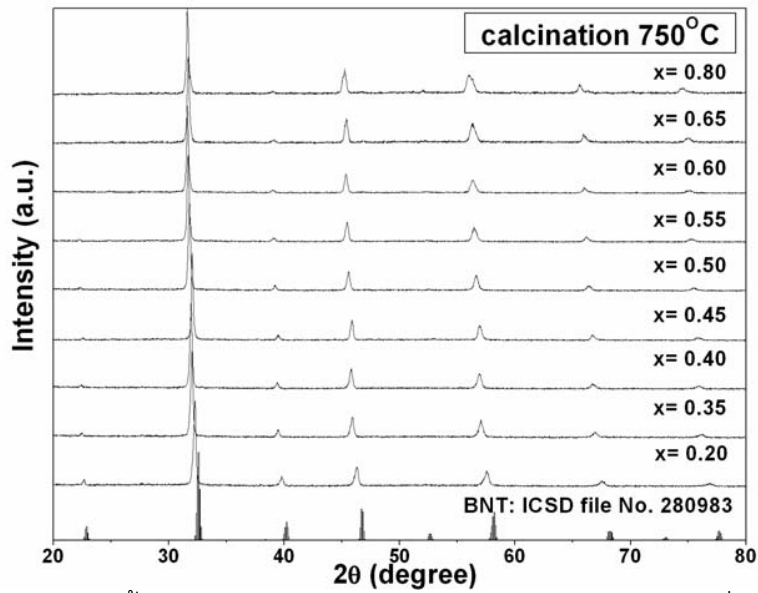
ดี ซึ่งไม่มีเฟสรองปรากฏอยู่เลย มีความเป็นเฟสเดียวที่มีความบริสุทธิ์สูง สามารถนำไปวิเคราะห์โครงสร้างผลึกโดยวิธีเรย์ทเวลดต่อไป



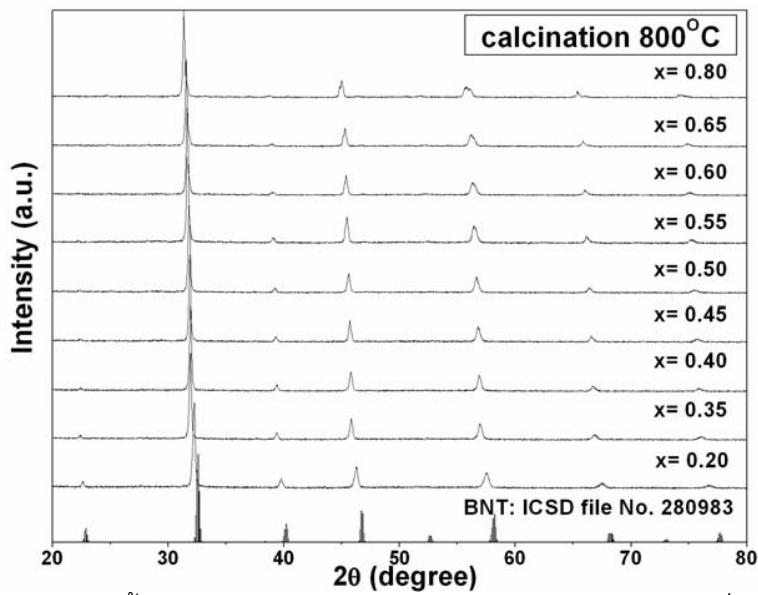
รูป 4.40 รูปแบบการเลี้ยวเบนของสารละลายของแข็งระบบ BNTZ แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 650 °C



รูป 4.41 รูปแบบการเลี้ยวเบนของสารละลายของแข็งระบบ BNTZ แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700 °C



รูป 4.42 รูปแบบการเลี้ยวเบนของสารละลายของแข็งระบบ BNTZ แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 750 °C

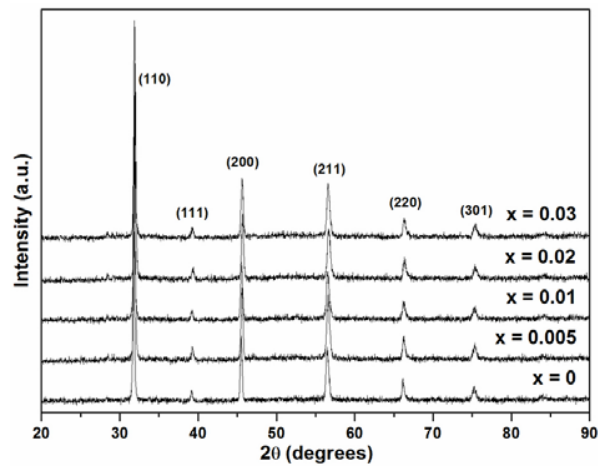


รูป 4.43 รูปแบบการเลี้ยวเบนของสารละลายของแข็งระบบ BNTZ แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 °C

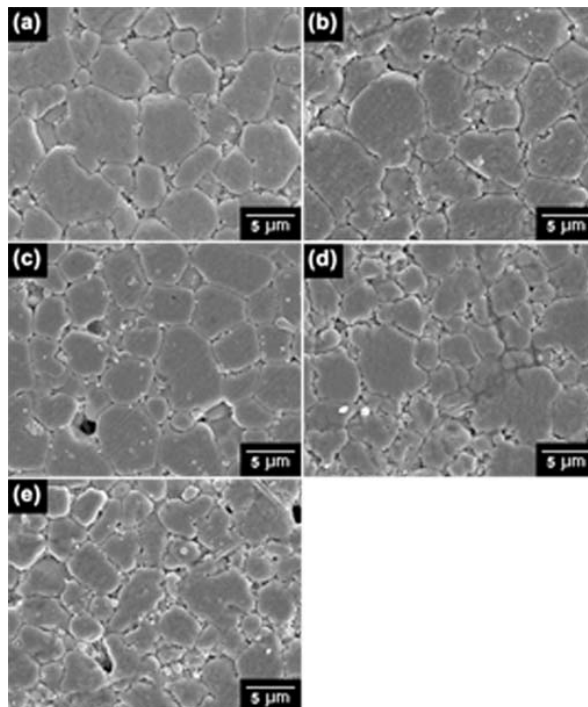
4.2.4 สารประกอบโซเดียมไททานเตเซอร์โคเนตเจือแลนทานัม $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-1.5x}\text{La}_x\text{Ti}_{0.41}\text{Zr}_{0.59}\text{O}_3$

รูป 4.44 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของเซรามิกบีสมัทโซเดียมไททานเตเซอร์โคเนตเจือด้วยแลนทานัม $((\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-1.5x}\text{La}_x\text{Ti}_{0.41}\text{Zr}_{0.59}\text{O}_3; \text{BNLTZ})$ เมื่อ x เท่ากับ 0, 0.005, 0.01, 0.02 และ 0.03 เศษส่วนโดยโมล เห็นได้ว่า เซรามิก BNLTZ ทุกปริมาณการเจือ มีรูปแบบการเลี้ยวเบนไม่แตกต่างจากเซรามิก BNZT เนื่องจากปริมาณการเจือค่อนข้างน้อยของแลนทานัม (La) และขนาดรัศมีไอออนของ La^{3+} (1.16 Å) [42] มีค่าใกล้เคียงกับไอออนของ Bi^{3+} (1.17 Å) [42] และ Na^+ (1.18 Å) [42] ชี้นำงานทั้งหมดมีโครงสร้างผลึกเป็นแบบ rhombohedral หรือ pseudo-cubic รูป 4.45 แสดงโครงสร้างทางจุลภาคของตัวอย่าง BNTZ และ BNLTZ เห็นได้ว่า โครงสร้างทางจุลภาคของ BNTZ ประกอบด้วยเกรนขนาดเล็กจำนวนน้อย และมีขนาดเกรนโดยเฉลี่ยประมาณ 5.9 μm ในกรณีของเซรามิก BNLTZ พบว่า ขนาดเกรนลดลงเมื่อปริมาณการเจือ La เพิ่มขึ้น คาดว่า การเติม La ช่วยปรับปรุงความโครงสร้างทางจุลภาคของเซรามิก BNTZ นำไปสู่ความหนาแน่นที่เพิ่มขึ้น โดยค่าความหนาแน่น และขนาดเกรนของตัวอย่างทั้งหมดแสดงในตาราง 4.17 ผลการปรับปรุงนี้เหมือนกับเซรามิกระบบอื่นที่เจือด้วย La เช่น BaTiO_3 [44, 45] และ $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{13}$ [46, 47]. รูป 4.46 แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (dielectric constant) และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก (dielectric loss) ที่อุณหภูมิห้องของเซรามิก BNTZ และ BNLTZ พบว่า dielectric constant ของเซรามิก BNTZ มีค่าต่ำสุด และมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามปริมาณการเติม La ที่เพิ่มขึ้น คาดว่า เป็นผลมาจากความหนาแน่นของเซรามิกที่เพิ่มขึ้น และการแทนที่ของไอออนที่มีประจุสูงกว่า (La^{3+}) กับไอออนที่มีประจุต่ำกว่า (Na^+ และ Bi^{3+}) ณ ตำแหน่ง A ในโครงสร้าง (donor doping) พฤติกรรมนี้ทำให้เกิดช่องว่าง ณ ตำแหน่ง A (A-site vacancies) นำไปสู่การเคลื่อนที่ของขอบโดเมน (domain wall motion) เพิ่มขึ้น ผลทำให้ dielectric constant มีค่าสูงขึ้นด้วย Chopra และคณะ [48] ได้รายงานการเกิดช่องว่าง ณ ตำแหน่ง A เนื่องจากผลของการเจือแบบตัวให้ (donor doping) ด้วย สำหรับค่า dielectric loss ของชิ้นงานทั้งหมดดูเหมือนมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น ผลนี้สอดคล้องกับค่า dielectric constant ที่เพิ่มขึ้น ซึ่งเป็นผลจากการเคลื่อนที่ของขอบโดเมน รูป 4.47 แสดงวงวนเพอโรอิเล็กทริกของเซรามิกทั้งหมด เห็นได้ว่า มีลักษณะเป็นวงรี ไม่อ้อมตัว เนื่องจากเซรามิกเกิดการแตกหักก่อนเมื่อเพิ่มสนามไฟฟ้า สำหรับค่าโพลาริเซชันคงค้างของเซรามิกทั้งหมดค่อนข้างต่ำแสดงในตาราง 4.17เมื่อเทียบกับเซรามิก BNT ($P_r \sim 8.3 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ [49]) คาดว่า เซรามิก BNTZ และ BNLTZ ค่อนข้างนำไฟฟ้าสูง ทำให้การรักษาโพลาริเซชันทำได้ยาก นอกจากนี้ลักษณะวงวนที่

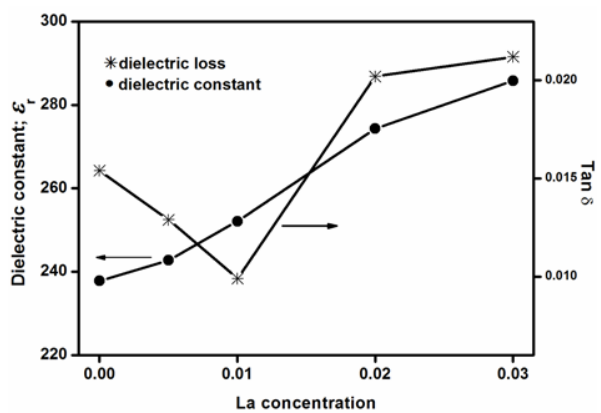
ค่อนข้างเร็ว อาจเนื่องจากโครงสร้างที่คล้ายกับควิวิกด้วย ในกรณีค่าสนามไฟฟ้าลบ (coercive field) เห็นได้ว่า ค่าดังกล่าวมีค่าลดลง สอดคล้องกับการเคลื่อนที่ของโดเมนดังกล่าวมาแล้ว



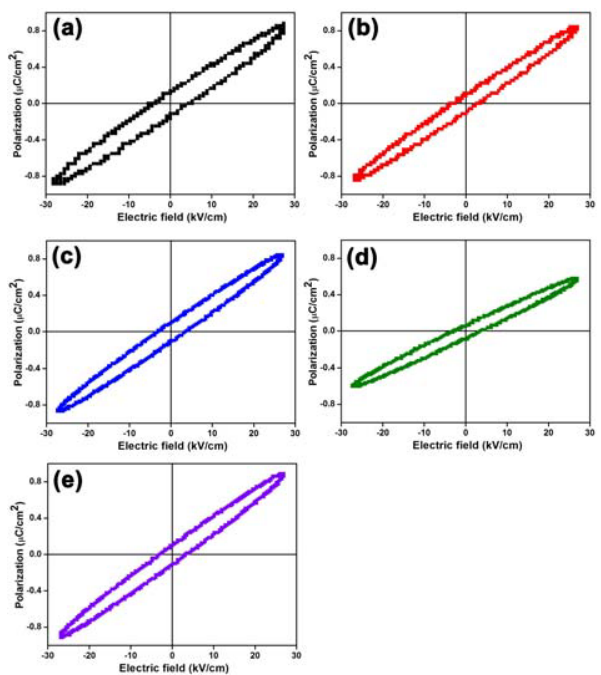
รูป 4.44 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของเซรามิก $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-1.5x}\text{La}_x\text{Ti}_{0.41}\text{Zr}_{0.59}\text{O}_3$



รูป 4.45 โครงสร้างทางจุลภาคของเซรามิก $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-1.5x}\text{La}_x\text{Ti}_{0.41}\text{Zr}_{0.59}\text{O}_3$



รูป 4.46 สมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-1.5x}\text{La}_x\text{Ti}_{0.41}\text{Zr}_{0.59}\text{O}_3$



รูป 4.47 Hysteresis loops ของเซรามิก $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-1.5x}\text{La}_x\text{Ti}_{0.41}\text{Zr}_{0.59}\text{O}_3$

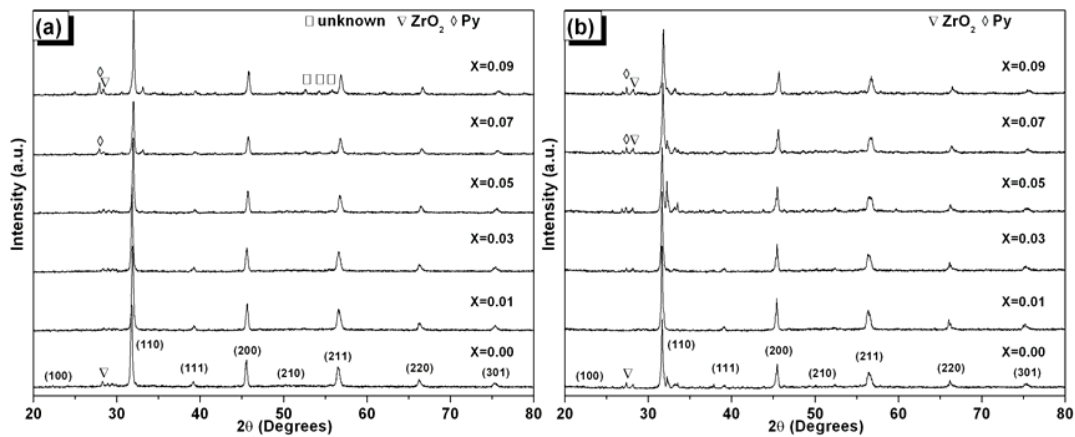
ตาราง 4.17 แสดงลักษณะทางกายภาพ และสมบัติไฟฟ้าของเซรามิก BNLTZ

La content (at%)	Relative Density (%)	Grain size (μm)	ϵ_r^a	$\tan\delta^a$	P_r ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	E_c (kV/cm)	R_{sq}
0	91	5.91 ± 1.94	238	0.0154	0.11	4.93	0.42
0.005	92	5.79 ± 1.31	243	0.0129	0.11	3.75	0.40
0.01	94	5.68 ± 1.06	254	0.0099	0.10	3.43	0.19
0.02	96	3.93 ± 0.85	274	0.0202	0.07	3.36	0.18
0.03	97	3.85 ± 0.73	285	0.0212	0.10	3.21	0.26

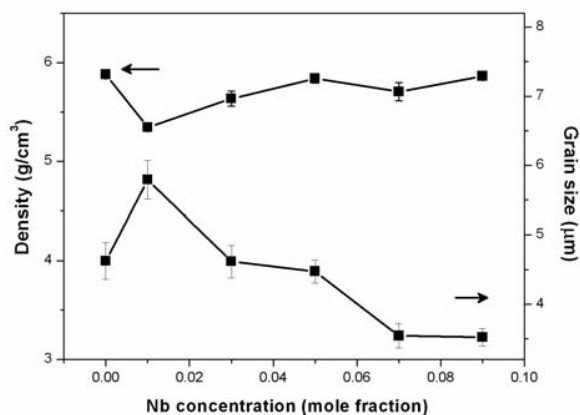
4.2.5 สารบิสมาทโซเดียมไทเทเนตเซอร์โคเนตเจือไนโอเบียม ($[\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}]_{1-x/2}[\text{Ti}_{0.41}\text{Zr}_{0.59}]_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$)

ผลจากการศึกษาอิทธิพลของการเจือไนโอเบียมในสารละลายของแข็ง $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}[\text{Ti}_{0.41}\text{Zr}_{0.59}]\text{O}_3$ ที่ปริมาณการเติมเท่ากับ 0, 0.01, 0.03, 0.05, 0.07 และ 0.09 เศษส่วนโดยโมล อุณหภูมิที่เหมาะสมในการแคลไซน์คือ 700°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง และเผาซินเทอร์ที่อุณหภูมิ 900°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงและเซรามิก $[\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}]_{1-x/2}[\text{Ti}_{0.41}\text{Zr}_{0.59}]_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ ดังรูป 4.48 พบว่ามีโครงสร้างผลึกแบบรอมโบฮีดรอล เนื่องจากเกิดการเลื่อนตำแหน่งไปทางด้านขวา แสดงถึงขนาดของเซลล์หน่วยที่ลดลงเล็กน้อย ซึ่งสอดคล้องกับข้อมูลขนาดไอออนของไนโอเบียม (Nb^{5+} ($r = 0.64 \text{ \AA}$ [42])) ที่มีขนาดใหญ่กว่าไอออนของไทเทเนียม Ti^{4+} ($r = 0.605 \text{ \AA}$ [42]) แต่มีขนาดเล็กกว่าขนาดไอออนของเซอร์โคเนียม (Zr^{4+} ($r = 0.72 \text{ \AA}$ [42])) ซึ่งทำให้เกิด Nb^{5+} แทนที่ Zr^{4+} จึงทำให้เกิดการหดตัวของเซลล์หน่วย ในกรณีของเซรามิก เมื่อเพิ่มปริมาณ Nb ตั้งแต่ 0.07 และ 0.09 เศษส่วนโดยโมล ปรากฏเฟสของไพโรคลอร์ เซอร์โคเนียม และเฟสของสารประกอบใหม่ขึ้น อาจเกิดจากการตกตะกอนระหว่างการซินเทอร์ ซึ่งคล้ายถึงกับกรณีของการเจือ Nb ในสาร PZT [50] ค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ของเซรามิกมีค่าอยู่ระหว่าง 92-96 % เมื่อเทียบกับความหนาแน่นทางทฤษฎี แสดงดังรูป 4.49 ขณะเดียวกัน ขนาดเกรนนั้นเมื่อเพิ่มปริมาณ Nb สูงขึ้นทำให้ขนาดเกรนมีแนวโน้มลดลงอย่างเห็นได้ชัดเจมมีขนาดลดลงจาก $5.79 \mu\text{m}$ ของเซรามิก BNTZ ถึง $3.52 \mu\text{m}$ ของเซรามิก BNTZ/0.09Nb ดังรูป 4.50 ซึ่งเกิดขึ้นจากการเติมสารเจือชนิดตัวให้ (donor dopant) เช่นเดียวกับ

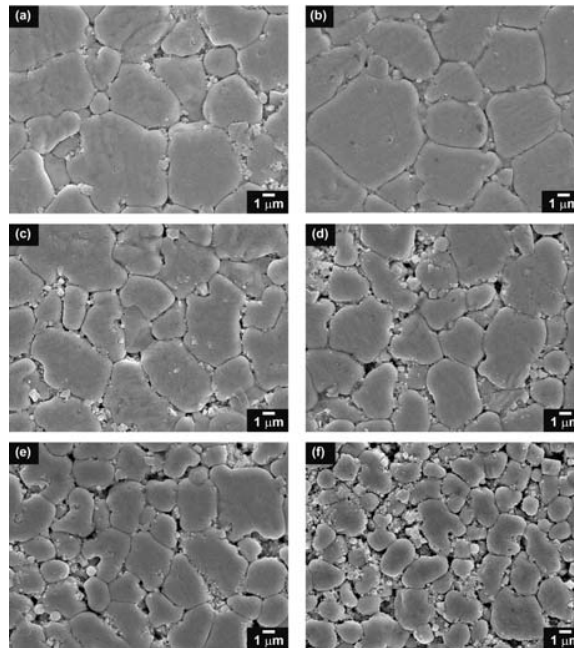
กรณีของสาร BaTiO₃ เจือ Nb [51] และสาร PZT เจือ Nb จากรูป 4.51 พบว่าค่าความต้านทานมีแนวโน้มลดต่ำลงอย่างเห็นได้ชัดเจน เมื่อเพิ่มปริมาณ Nb สูงขึ้น ซึ่งมีค่าอยู่ในระดับ $\sim 10^8 \Omega\cdot\text{m}$ ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับสารในระบบ BNT-BT [52] ที่ใช้ในการทำวัสดุไดอิเล็กทริก ส่วนค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิห้อง และค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกดังรูป 4.52 พบว่ามีค่าลดลงในช่วงปริมาณการเติม Nb ตั้งแต่ 0.01 และ 0.03 เศษส่วนโดยโมล ซึ่งอาจจะเกิดจากค่าความหนาแน่นที่ลดต่ำลง และมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณ Nb สูงขึ้น อาจจะเกิดเนื่องจากการเคลื่อนที่ของผนังโดเมนที่ง่ายขึ้นเมื่อเติมสารเจือที่เป็นตัวให้ (donor dopant) ซึ่งมีความสัมพันธ์กับขนาดของเกรนที่ลดต่ำลง ซึ่งปริมาณการเจือ Nb ที่ 0.05-0.07 นั้นทำให้เป็นบริเวณที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงที่สุด



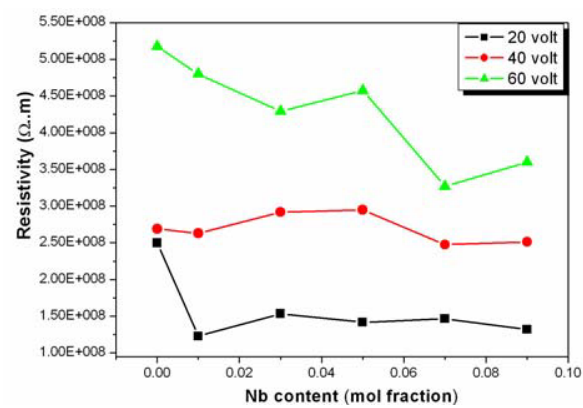
รูป 4.48 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของ (a) ผงและ (b) เซรามิก $[\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}]_{1-x/2}[\text{Ti}_{0.41}\text{Zr}_{0.59}]_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$



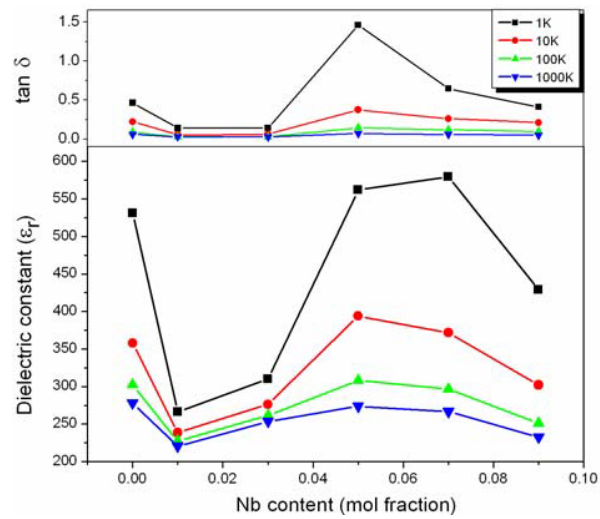
รูป 4.49 ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่น ขนาดของเกรน และปริมาณการเจือ Nb ในเซรามิก $[\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}]_{1-x/2}[\text{Ti}_{0.41}\text{Zr}_{0.59}]_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$



รูป 4.50 โครงสร้างทางจุลภาคของเซรามิก $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}[\text{Ti}_{0.41}\text{Zr}_{0.59}]\text{O}_3$ เจือไนโอเบียม



รูป 4.51 ความสัมพันธ์ระหว่างความต้านทาน ความต่างศักย์ และปริมาณการเจือไนโอเบียม
ในเซรามิก $[\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5-1-x/2}[\text{Ti}_{0.41}\text{Zr}_{0.59}]_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3]$

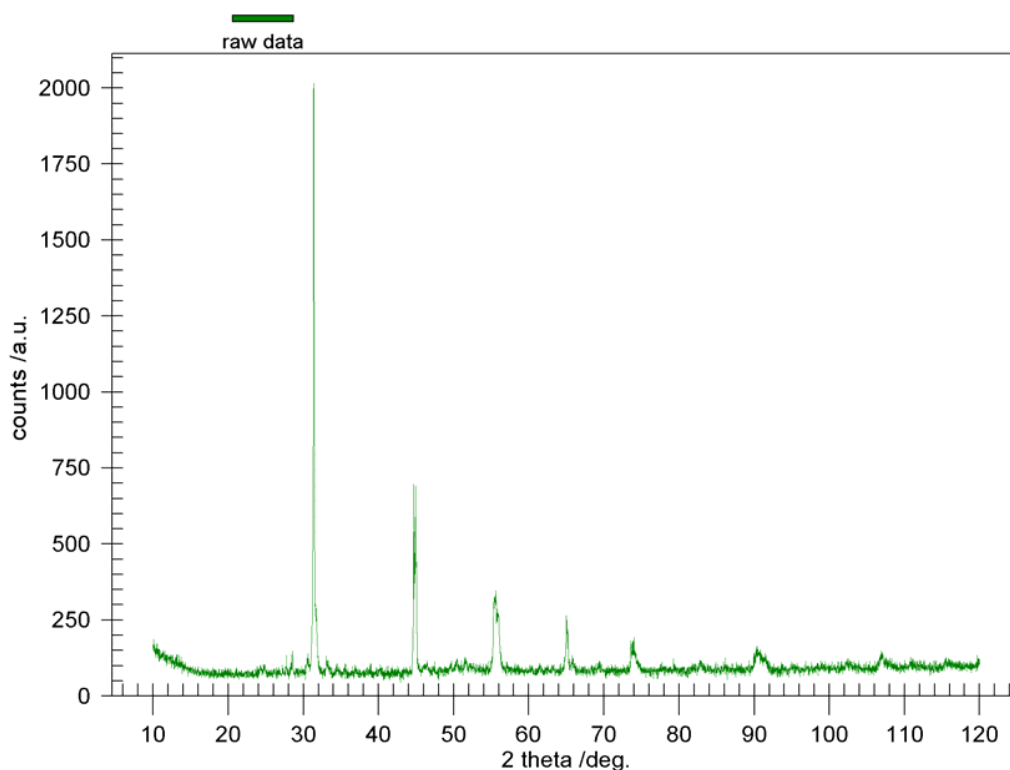


รูป 4.51 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก ค่าความถี่ และ ปริมาณการเจือไนโอเบียมในเซรามิก $[\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}]_{1-x/2}[\text{Ti}_{0.41}\text{Zr}_{0.59}]_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$

4.3 สารบิสมัทโซเดียมเซอร์โคเนต ($\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{ZrO}_3$)

4.3.1 ผลการเตรียมผงบิสมัทโซเดียมเซอร์โคเนต $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{ZrO}_3$

จากการวิจัย พบว่าสามารถเตรียมผง $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{ZrO}_3$ ที่มีความบริสุทธิ์สูงได้ โดยการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง อย่างไรก็ตาม จากข้อมูลที่มีอยู่ในขณะนี้ สารนี้อาจจะมีโครงสร้างผลึกเป็นแบบ Tetragonal หรือ Orthorhombic ซึ่งสารที่เตรียมได้ในการทดลองนี้ มีการเกิดแยกฟิสิกซ์ขึ้น ซึ่งแสดงให้เห็นถึงว่ามีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างอย่างชัดเจน อย่างไรก็ตาม ในงานวิจัยนี้ จะได้มีการวิเคราะห์เฟสและโครงสร้างผลึกโดยละเอียด แต่ต้องมีการเตรียมสาร ให้มีความบริสุทธิ์ที่สูงที่สุดเสียก่อน ในช่วงปีที่ผ่านมา ได้มีการศึกษาปัจจัยในการเตรียม เช่น อุณหภูมิสังเคราะห์ ชนิดและปริมาณของสารเจือเพิ่มเติม เช่น Bi_2O_3 , ZrO_2 และ Na_2CO_3 รวมทั้ง จำนวนครั้งที่ใช้ในการสังเคราะห์ ในเบื้องต้นพบว่า การเติม Na_2CO_3 และการเผาแคลไซน์สองครั้ง มีผลทำให้ปริมาณเฟสปนเปื้อนน้อยลงมาก และในขณะนี้ กำลังทำการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของสารนี้อยู่



รูป 4.52 แผนภาพเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผง $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{ZrO}_3$

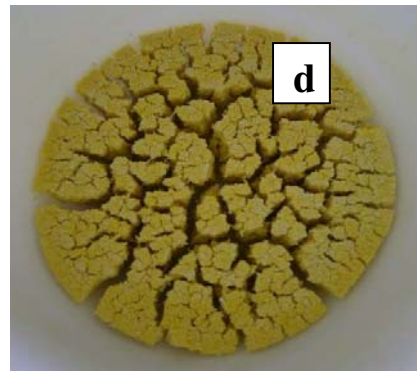
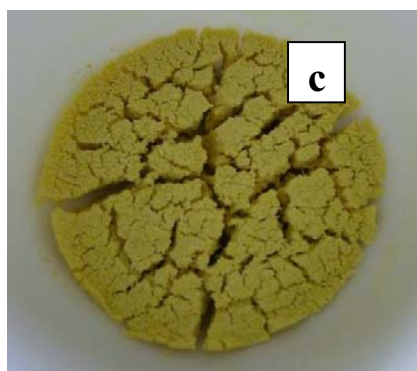
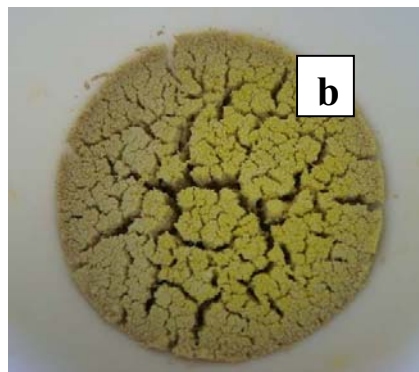
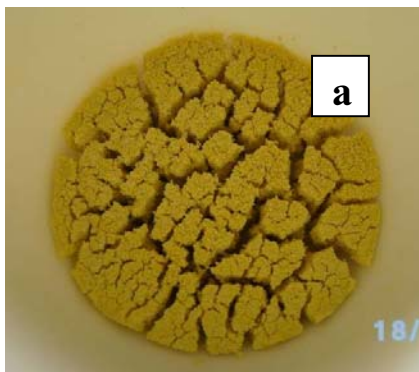
อิทธิพลของตัวแปรต่างๆต่อการสังเคราะห์ผง BNZ

4.3.1.1 การสังเคราะห์ผงเซรามิก BNZ โดยการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิในช่วง 700 – 800 °C

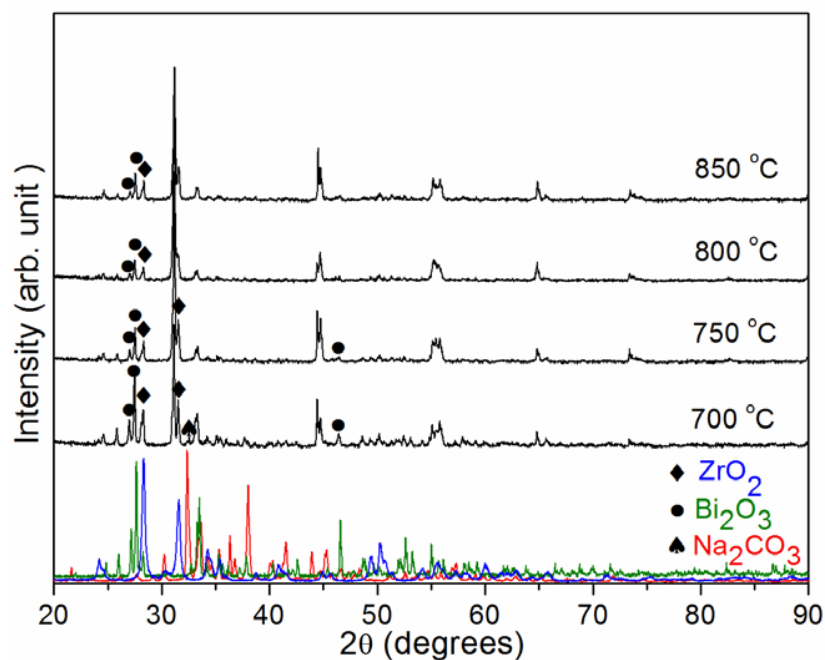
รูป 4.53 และตาราง 4.18 แสดงข้อมูลน้ำหนักที่หายไประหว่างการเตรียม และลักษณะทางกายภาพของผงเซรามิกบิสมาทโชเดียมเซอร์โคเนต เห็นได้ว่า ผงมีสีเหลือง โดยความเข้มสีมีแนวโน้มลดลงเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น รูป 4.54 แสดงการเปรียบเทียบรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงตั้งต้น และผงเซรามิกบิสมาทโชเดียมเซอร์โคเนตเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700, 750, 800 และ 850 °C ตามลำดับ พบว่าผงเผาที่ 700 °C ประกอบด้วยเฟสของผงตั้งต้นทั้งหมดคือ Bi_2O_3 , Na_2CO_3 และ ZrO_2 เนื่องจากพลังงานที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาแคลไซน์ที่อุณหภูมินี้ต่ำ ทำให้การเกิดปฏิกิริยาไม่สมบูรณ์ ผงเซรามิกเผาที่อุณหภูมิดังกล่าว จึงมีเฟสของผงตั้งต้นทั้งสามชนิดเหลืออยู่ สำหรับผงเผาที่อุณหภูมิ 750 และ 800 °C ประกอบด้วยเฟสของ Bi_2O_3 และ ZrO_2 โดยผงเซรามิกเผาที่ 800 °C มีปริมาณเฟสบนเป็อนทั้งสองชนิดน้อยกว่าผงเผาที่ 750 °C จากข้อมูลดังกล่าว คาดว่า ที่อุณหภูมิสูงขึ้นอาจมีพลังงานที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาเพียงพอสำหรับการเกิดเป็นสารประกอบเซรามิกบิสมาทโชเดียมเซอร์โคเนต อย่างไรก็ตาม ในกรณีของผงเผาที่อุณหภูมิสูง 850 °C พบว่า เฟสของ Bi_2O_3 และ ZrO_2 ยังคงปรากฏอยู่ และมีสีเหลืองติดอยู่บนถ้วยอะลูมินาจำนวนมากด้วย จากผลดังกล่าว คาดว่า ปฏิกิริยาแคลไซน์ยังไม่สมบูรณ์ และมีการหลอมละลายของ Bi_2O_3 ซึ่งเป็นองค์ประกอบหลักในสารผสมบิสมาทโชเดียมเซอร์โคเนตเกิดขึ้น เนื่องจากลักษณะสีของสารออกไซด์นี้มีสีเหลือง และเกิดการหลอมเหลวที่อุณหภูมิสูงกว่า 825 °C [53] ดังนั้น การเผาที่อุณหภูมิ 850 °C จึงยังไม่สามารถทำให้ผงเซรามิก BNZ มีเฟสบริสุทธิ์ได้ และยังทำให้ส่วนผสมตั้งต้น Bi_2O_3 เกิดการหลอมละลายด้วย จากหลักฐานเฟสของผงเซรามิก BNZ เผาในช่วงอุณหภูมิ 700 - 850 °C เชื่อว่า ที่อุณหภูมิแคลไซน์ 800 °C เหมาะสมที่สุดสำหรับการเตรียมผงเซรามิกระบบใหม่นี้ เนื่องจากมีปริมาณเฟสเจือปนต่ำ และไม่เกิดการหลอมของส่วนผสมเริ่มต้น สำหรับการปรากฏของเฟสสารตั้งต้น Bi_2O_3 และ ZrO_2 ในผงเผาที่อุณหภูมินี้ คาดว่าปัจจัยของปริมาณสารตั้งต้น Na_2CO_3 ที่ไม่เพียงพอสำหรับการเกิดปฏิกิริยา ดูเหมือนมีผลกระทบต่อ การเกิดเฟสของ Bi_2O_3 และ ZrO_2 ในผงเซรามิกด้วย จากสมมุติฐานดังกล่าว จึงได้ทำการศึกษาสภาวะการเตรียมถัดไป โดยเพิ่มปริมาณของผงตั้งต้นทั้งสามชนิดในช่วงปริมาณ 5 – 15 wt% เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

ตาราง 4.18 ข้อมูลน้ำหนักที่หายไประหว่างการเตรียมและการเผาแคลไซน์ระหว่างการเตรียม

สาร	อุณหภูมิ (องศา)	น้ำหนักหายไปหลังบดผสม	น้ำหนักหายไปหลังเผาแคลไซน์
BNZ	700	0.0124	0.8137
BNZ	750	0.0044	1.4113
BNZ	800	0.0340	1.3326
BNZ	850	0.1035	1.4190



รูป 4.53 ภาพถ่าย BNZ หลังการเผาที่อุณหภูมิต่างๆ เมื่อ a-d คือ ที่เผาที่อุณหภูมิ 700, 750, 800 และ 850 องศา ตามลำดับ



รูป 4.54 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงตั้งต้น และผงเซรามิกแคลไซต์ที่อุณหภูมิต่างๆ

4.3.1.2 การสังเคราะห์ผงเซรามิก BNZ โดยการเปลี่ยนแปลงปริมาณสารตั้งต้น

รูป 4.55 และตาราง 4.19 แสดงข้อมูลน้ำหนักที่หายไประหว่างการเตรียม และลักษณะทางกายภาพของผงเซรามิกบิสมาทไบไซด์เซอโรโคเนตโดยการเปลี่ยนแปลงปริมาณ Bi₂O₃ และ ตาราง 4.20 แสดงข้อมูลน้ำหนักที่หายไประหว่างการเตรียม และลักษณะทางกายภาพของผงเซรามิก BNZ โดยการเปลี่ยนแปลงปริมาณ ZrO₂ เห็นได้ว่า ผงมีสีเหลือง เช่นเดียวกับผง BNZ แคลไซต์ที่อุณหภูมิต่างกันรูป 4.48 และ 4.49 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผง BNZ/xBi₂O₃ และ BNZ/xZrO₂ เมื่อ x เท่ากับ 0, 5, 10, 15 ตามลำดับ เห็นได้ว่า เห็นได้ว่าความเข้มพีคของเฟสผงตั้งต้น Bi₂O₃ และ ZrO₂ มีแนวโน้มเพิ่มขึ้น เมื่อปริมาณการเติมผงตั้งต้นสูงขึ้น จากผลดังกล่าว คาดว่า ปริมาณของ Bi₂O₃ และ ZrO₂ มีมากเกินไปสำหรับการเกิดปฏิกิริยาภายในระบบผง BNZ ทำให้ปริมาณเฟสของผงทั้งสองดังกล่าวในสารประกอบนี้มากขึ้น อย่างไรก็ตาม รูป 4.56 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงเซรามิก BNZ/xNa₂CO₃ ที่ปริมาณ x เท่ากับ 0, 5, 10 และ 15 ตามลำดับ พบว่า แนวโน้มของปริมาณเฟส Bi₂O₃ และ ZrO₂ ลดลง เมื่อปริมาณ Na₂CO₃ เพิ่มขึ้น คาดว่า ปริมาณ Na₂CO₃ ที่ถูกเจือลงไป ช่วยให้ความแปรปรวนอัตราส่วนทางเคมีของส่วนผสมในสารประกอบลดลง ทำให้การเกิดปฏิกิริยาสมบูรณ์ยิ่งขึ้น ผงเซรามิกจึงมีความเป็นเนื้อเดียวกันมากขึ้น หลักฐานนี้

สอดคล้องกับสมมุติฐานที่ได้กล่าวข้างบน ว่า ปริมาณ Na_2CO_3 ที่ไม่เพียงพอระหว่างการเกิดปฏิกิริยา นำไปสู่การเกิดเฟสของ Bi_2O_3 และ ZrO_2 ในผงเซรามิกระบบใหม่นี้ นอกจากนี้ ผลดังกล่าวยังคล้ายกับการศึกษา P. Bomlai และคณะ ที่รายงานว่า ปริมาณ Na_2CO_3 มีผลต่อการพัฒนาการเกิดเฟสผงเซรามิกโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบต ($\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}$) NbO_3 [54] อย่างไรก็ตาม ผง BNZ ที่เติม Na_2CO_3 ยังคงมีเฟสของผงตั้งต้นปนอยู่ รูป 4.57, 4.58 และตาราง 4.21 แสดงรูปแบบการเลี้ยวรังสีเอกซ์, ลักษณะทางกายภาพ และข้อมูลน้ำหนักที่หายไประหว่างการเตรียมของผงเซรามิก BNZ ที่ช่วงปริมาณ Na_2CO_3 เท่ากับ 0 – 30 wt% พบว่า ปริมาณเฟสของผงตั้งต้นดูเหมือนมีแนวโน้มลดลง แต่ไม่มากนัก เมื่อเทียบกับปริมาณ Na_2CO_3 ที่เพิ่มขึ้น คาดว่า ปริมาณการเติม Na_2CO_3 มีผลต่อเฟสของผงตั้งต้นมากสุดในช่วงการเติม 0 -15wt% ดังนั้นในช่วงการเติมนี้ ได้นำไปศึกษาต่อไป จากข้อสังเกตในเรื่องอนุภาคผงพบว่า ผงเซรามิกชนิดใหม่นี้มีอนุภาคค่อนข้างใหญ่ และแข็งปนอยู่ คาดว่า ขนาด และลักษณะผงเซรามิกดูเหมือนมีผลกระทบต่อความเป็นเนื้อเดียวกันของผงระบบใหม่ด้วย ดังนั้น การนำผง BNZ/ Na_2CO_3 มาบดให้ละเอียด เพื่อเพิ่มพื้นที่การทำปฏิกิริยา และเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมงอีกครั้ง จึงได้ทำการศึกษาในสภาวะการเตรียมถัดไป

ตาราง 4.19 ข้อมูลน้ำหนักที่หายไประหว่างการเตรียมและการเผาแคลไซน์โดยเปลี่ยนแปลง Bi_2O_3

สาร	อุณหภูมิ	น้ำหนักหายไปหลังบดผสม	น้ำหนักหายไปหลังเผาแคลไซน์
BNZ	800	0.0340	1.3326
BNZ/5wt Bi_2O_3	800	0.7111	1.1809
BNZ/10wt Bi_2O_3	800	0.0600	1.1418
BNZ/15wt Bi_2O_3	800	0.1033	1.1290