



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ การศึกษาสมบัติเชิงกลของสารเฟอร์โรอิเล็กทริกเซรามิก
ในระบบเลดแมกนีเซียมไนโอเบต (PMN) เลดเซอร์โคเนตติตาเนต (PZT)
และเลดแมกนีเซียมไนโอเบต-เลดเซอร์โคเนตติตาเนต (PMN-PZT)
(The Mechanical Study of Ferroelectric Ceramics in PMN, PZT
and PMN-PZT systems)

โดย อาจารย์ ดร. สุกานดา เจียรศิริสมบูรณ์ และคณะ

มิถุนายน 2547

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ การศึกษาสมบัติเชิงกลของสารเฟอร์โรอิเล็กทริกเซรามิก
ในระบบเลดแมกนีเซียมไนโอเบต (PMN) เลดเซอร์โคเนตติตนาเนต (PZT)
และเลดแมกนีเซียมไนโอเบต-เลดเซอร์โคเนตติตนาเนต (PMN-PZT)
(The Mechanical Study of Ferroelectric Ceramics in PMN, PZT
and PMN-PZT systems)

คณะผู้วิจัย

อาจารย์ ดร. สุกานดา เจียรศิริสมบูรณ์

ศาสตราจารย์เกียรติคุณ ดร. ทวี ตันพิศิริ

มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

สนับสนุนโดยสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย

(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย สกว. ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยใคร่ขอกราบขอบพระคุณสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.) สำหรับงบประมาณสนับสนุนทั้งหมดจากทุนส่งเสริมนักวิจัยรุ่นใหม่ ประจำปี 2545 ในการทำการวิจัยในครั้งนี้

ขอกราบขอบพระคุณ ศาสตราจารย์เกียรติคุณ ดร. ทวี ตันมศิริ ในฐานะนักวิจัยที่ปรึกษาที่ได้ให้คำชี้แนะที่เป็นประโยชน์อย่างยิ่งต่อผู้วิจัย ทั้งด้านแนวความคิดในการทำงานวิจัยและจริยธรรมในการเป็นนักวิจัยที่ดี และมีคุณภาพ จนทำให้งานวิจัยชิ้นนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี และทำให้ผู้วิจัยได้เรียนรู้ประสบการณ์ที่มีค่า และมีความมั่นใจที่จะวางแผนเพื่อทำวิจัยอื่นๆ ต่อไปในอนาคต

ขอขอบคุณคณะวิทยาศาสตร์ และภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ สำหรับสถานที่ ครุภัณฑ์ และอุปกรณ์เครื่องมือที่ใช้ในการทำการวิจัย และขอขอบคุณนักศึกษาทั้งระดับปริญญาตรีและโท คณาจารย์ เจ้าหน้าที่ และข้าราชการประจำภาควิชาฟิสิกส์ทุกท่านที่ให้ความช่วยเหลืองานวิจัยชิ้นนี้สำเร็จลุล่วงไปได้

สุดท้ายนี้ขอขอบพระคุณครอบครัวของผู้วิจัย เพื่อนร่วมงานและเจ้าหน้าที่ทุกท่าน ณ ห้องวิจัย อิเล็กโตรเคมี ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ ที่ได้ส่งเสริมสนับสนุนและเป็นกำลังใจตลอดมา หากงานวิจัยฉบับนี้มีสิ่งใดขาดตกบกพร่อง ผู้วิจัยต้องขออภัยเป็นอย่างสูง และหวังว่างานวิจัยฉบับนี้จะเป็นประโยชน์สำหรับผู้สนใจในงานด้านนี้ต่อไปไม่มากนัก

อาจารย์ ดร. สุกานดา เจียรศิริสมบุญ
(หัวหน้าโครงการ)

บทคัดย่อ

รหัสโครงการ : TRG4580096
ชื่อโครงการ : การศึกษาสมบัติเชิงกลของสารเฟอร์โรอิเล็กทริกเซรามิกในระบบเลดแมกนีเซียมไนโอเบต (PMN) เลดเซอร์โคเนตติตนาเนต (PZT) และเลดแมกนีเซียมไนโอเบต-เลดเซอร์โคเนตติตนาเนต (PMN-PZT)
ชื่อนักวิจัย : อาจารย์ ดร. สุกานดา เจียรศิริสมบุรณ์
E-mail Address : sukanda@chiangmai.ac.th
ระยะเวลาโครงการ : 2 ปี

งานวิจัยนี้แบ่งการวิจัยได้เป็น 2 ส่วนหลัก คือ (1) การเตรียมเซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริก PMN จากสารตั้งต้นต่างชนิดกัน และ (2) การศึกษาสมบัติเชิงกลของเซรามิก PMN, PZT และ PMN-PZT

งานวิจัยส่วนที่แรก จะศึกษาการเตรียมเซรามิก PMN จารตั้งต้นต่างชนิดกันโดยการผสมออกไซด์แบบสองขั้นตอน หรือที่รู้จักกันดีในนามของวิธีโคลัมไบต์ เพื่อให้ได้ผง PMN ที่มีความบริสุทธิ์สูง จึงมีความจำเป็นอย่างยิ่งที่จะต้องเตรียมจากผงแมกนีเซียมไนโอเบต (MN) ที่มีความบริสุทธิ์เช่นกัน ผง MN ถูกเตรียมโดยวิธีการผสมออกไซด์จากสาร 2 กลุ่ม คือ กลุ่มที่ (MN1) ประกอบด้วยแมกนีเซียมออกไซด์และไนโอเบียมออกไซด์ ส่วนกลุ่มที่ 2 (MN2) จะใช้แมกนีเซียมคาร์บอเนตไฮดรอกไซด์เพนตะไฮเดรตแทนแมกนีเซียมออกไซด์ ผลการวิเคราะห์ผงด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอกซ์ พบว่า สารแมกนีเซียมคาร์บอเนตไฮดรอกไซด์เพนตะไฮเดรตช่วยให้การเตรียมผง MN บริสุทธิ์ได้ง่ายขึ้นโดยการลดอุณหภูมิแคลไซน์ได้ถึง 200°C จากนั้นนำผง MN ที่เตรียมได้ทั้ง 2 กลุ่มมาทำปฏิกิริยากับผงเลดออกไซด์ เพื่อเตรียมเป็นผงและเซรามิก PMN1 และ PMN2 ตามลำดับ โครงสร้างทางจุลภาคของเซรามิกแสดงไฟโรคลอว์เกรนรูปร่างปิรามิดจำนวนไม่มากกระจายอยู่ท่ามกลางเกรนของ PMN ขนาดเฉลี่ยของเกรนเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิเผาซินเตอร์ ซึ่งขนาดเกรนของเซรามิก PMN1 นั้นมีแนวโน้มที่จะใหญ่กว่าขนาดเกรนของเซรามิก PMN2 ความแตกต่างของโครงสร้างทางจุลภาคจะส่งผลต่อความแตกต่างของสมบัติต่างๆของเซรามิกดังกล่าว

งานวิจัยส่วนที่ 2 จะศึกษาสมบัติเชิงกลของเซรามิก PMN, PZT และ PMN-PZT และอิทธิพลของการสร้างขั้วไฟฟ้าที่มีผลต่อลักษณะทางกลของเซรามิกโดยใช้เทคนิคการกดแบบต่างๆ โดยจะเตรียมเซรามิก $x\text{PMN}-(1-x)\text{PZT}$ ด้วยวิธีผสมออกไซด์ในอัตราส่วนที่ $x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ และ 1.0 ตามลำดับ หลังจากนั้นจะทำการศึกษาลักษณะทางกายภาพและโครงสร้างทางจุลภาคด้วย ต่อมาเซรามิกที่อัตราส่วนต่างๆ ซึ่งมีความหนาแน่นสูงจะถูกเลือกและถูกสร้างขั้วไฟฟ้าก่อนทำการศึกษาสมบัติเชิงกลต่อไป ในเซรามิกที่ผ่านการสร้างขั้ว พบว่า ความยาวของรอยแยกในแนวรัศมีจะขึ้นกับทิศทางการหมุนของโดเมนเฟอร์โรอิเล็กทริก ที่มีผลมาจากทิศทางการสร้างขั้วไฟฟ้าจะส่งผลกระทบต่อค่าความต้านทานต่อรอยแยก (K_{IC}) อย่างไรก็ตาม การหมุนของโดเมนนี้ไม่มีผลกระทบต่อค่าความแข็งแรงแบบวิกเกอร์ (H_V) ความแข็งแรงแบบนูน (H_K) และค่าโมดูลัสของยัง (E) ซึ่งค่าเหล่านี้มีแนวโน้มที่จะลดลงเมื่อเพิ่มสัดส่วนโดยโมลของ PZT ในส่วนผสมของเซรามิก PMN-PZT

คำหลัก : สมบัติเชิงกล, เฟอร์โรอิเล็กทริก, เลดแมกนีเซียมไนโอเบต, เลดเซอร์โคเนตติตนาเนต

Abstract

Project Code : TRG4580096
Project Title : The Mechanical Study of Ferroelectric Ceramics in PMN, PZT and PMN-PZT systems
Investigator : Dr. Sukanda Jiansirisomboon
E-mail Address : sukanda@chiangmai.ac.th
Project Period : 2 years

This project can be separated into 2 main parts which are (1) the preparation of ferroelectric PMN ceramics from different starting precursors and (2) the mechanical study of PMN, PZT and PMN-PZT ceramics.

The first part of the project, PMN ceramics were fabricated from different starting precursors using a two-step mixed oxide or a well-known columbite method. To receive high purity PMN powders, an optimization for high purity MgNb_2O_6 (MN) powders was crucial. The MN were prepared using a mixed-oxide method from 2 different starting precursors. Group 1 (MN1) consisted of MgO and Nb_2O_5 , while $(\text{MgCO}_3)_4 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ was used instead of MgO in group 2 (MN2). It was found that calcination temperatures of MN powders could be reduced about 200°C by using $(\text{MgCO}_3)_4 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ instead of MgO as a base precursor. Both MN powders then reacted with PbO to form the PMN1 and PMN2 powders and formed into ceramics. Ceramic microstructures showed a small amount of pyramidal pyrochlore grains dispersed among the equiaxed PMN grains. Average grain size increased with sintering temperatures, where the PMN1 grains trended to be larger than those found in PMN2 ceramics. Differences in microstructure also gave rise to the difference in other properties.

The second part of the project studied mechanical properties of PMN, PZT and PMN-PZT ceramics. Effects of electrical poling on these mechanical characteristics were also investigated using indentation techniques. The ceramics with the formula $x\text{PMN}-(1-x)\text{PZT}$ where $x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ and 1.0 were fabricated using a mixed-oxide method. Physical and microstructural characteristics of the ceramics were observed. The densest ceramics of different PMN-PZT compositions were selected and subjected to electrical poling before mechanical investigations. In poled ceramics, the radial crack length was dependent on the orientation of ferroelectric domains with respect to the poling direction which affected the K_{IC} . However, the domain reorientation had no effect on H_V , H_K and E . These values trended to reduce as increasing the mole ratio of PZT in PMN-PZT ceramics.

Keywords : Mechanical, Ferroelectric, PMN, PZT

สารบัญ

	หน้า
กิตติกรรมประกาศ	ก
บทคัดย่อภาษาไทย	ข
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ค
สารบัญ	ง
อักษรย่อและสัญลักษณ์	จ
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ที่มาและความสำคัญ	1
1.2 จุดประสงค์	4
บทที่ 2 ทฤษฎี	6
2.1 สมบัติของเซรามิก	6
2.2 เซรามิกเฟร์โรอิเล็กทริก	7
2.3 สมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิกเฟร์โรอิเล็กทริก	7
2.3.1 สมบัติไดอิเล็กทริก	7
2.3.2 ผลของโครงสร้างจุลภาคที่มีผลต่อสมบัติไดอิเล็กทริก	10
2.3.3 สมบัติความเป็นพิโซอิเล็กทริก	12
2.4 สมบัติเชิงกลของเซรามิก	13
2.4.1 ความแข็ง (hardness)	13
2.4.2 มอดูลัสของยัง (Young's Modulus)	15
2.4.3 ความต้านทานต่อรอยแตก (Fracture toughness)	16
2.5 เลดแมกนีเซียมไนโอเบต	18
2.6 เลดเซอร์โคเนตไทเทเนต	27
2.7 เลดแมกนีเซียมไนโอเบต-เลดเซอร์โคเนตไทเทเนต	35

บทที่ 3	วิธีการทดลอง	40
3.1	บทนำ	40
3.2	สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง	40
3.3	อุปกรณ์ และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง	41
3.4	ขั้นตอนการเตรียมผงและเซรามิกในส่วนที่ 1: การเตรียมเซรามิกเลดแมกนีเซียมไนโอเบต (PMN) ที่มีความบริสุทธิ์สูงจากสารตั้งต้นต่างชนิดกัน	42
3.4.1	การเตรียมผงแมกนีเซียมไนโอเบต (MgNb_2O_6 : MN)	42
3.4.2	การเตรียมผงและเซรามิกเลดแมกนีเซียมไนโอเบต (PMN)	43
3.4.3	การเตรียมเซรามิกเลดแมกนีเซียมไนโอเบต (PMN)	43
3.5	ขั้นตอนการเตรียมผงและเซรามิกในส่วนที่ 2: การศึกษาสมบัติเชิงกลของสารเพอร์อิกเล็กตริกเซรามิกในระบบเลดแมกนีเซียมไนโอเบต (PMN) เลดเซอร์โคเนตไทเทเนต (PZT) และเลดแมกนีเซียมไนโอเบต-เลดเซอร์โคเนตไทเทเนต (PMN-PZT)	44
3.5.1	การเตรียมผงและเซรามิกเลดแมกนีเซียมไนโอเบต (PMN)	44
3.5.2	การเตรียมผงและเซรามิกเลดเซอร์โคเนตไทเทเนต (PZT)	44
3.5.3	การเตรียมผงและเซรามิกเลดแมกนีเซียมไนโอเบต-เลดเซอร์โคเนตไทเทเนต (PMN-PZT)	45
3.6	การวิเคราะห์แบบดิฟเฟอเรนเชียลเทอร์โมด (DTA)	45
3.7	การตรวจสอบเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอกซ์ (XRD)	46
3.8	การตรวจสอบสมบัติทางกายภาพของเซรามิก	48
3.8.1	การหาค่าความหนาแน่น (density)	48
3.8.2	การหาค่าการหดตัวหลังเผา (firing shrinkage)	49
3.9	การศึกษาโครงสร้างจุลภาคโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)	49
3.10	การสร้างขั้วด้วยกระแสไฟฟ้าแก่ชิ้นงานเซรามิก	50
3.11	การศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก	51
3.12	การศึกษาสมบัติเชิงกลของเซรามิก	53
3.13	การศึกษาอิทธิพลของความร้อน (heat treatment) และการสร้างขั้ว (poling) ที่มีต่อพฤติกรรมของการขยายตัวของรอยแยก (crack growth behavior)	55

บทที่ 4	ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผลการทดลอง	57
4.1	ส่วนที่ 1: การเตรียมเซรามิกเลดแมงनीเซียมไนโอเบต (PMN) ที่มีความบริสุทธิ์สูงจากสารตั้งต้นต่างชนิดกัน PMN	57
4.1.1	ผลการเตรียมผง MN โดยใช้สารตั้งต้นต่างชนิดกัน	57
4.1.1.1	ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค DTA	57
4.1.1.2	ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD	59
4.1.1.3	ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคโครงสร้างทางจุลภาคด้วยเทคนิค SEM	61
4.1.2	ผลการเตรียมผง PMN โดยใช้สารตั้งต้นจาก MN1 และ MN2	62
4.1.2.1	ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค DTA	62
4.1.2.2	ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD	64
4.1.3	ผลการเตรียมสารเซรามิก PMN1 และ PMN2	66
4.1.3.1	ผลการวิเคราะห์ด้วย XRD	66
4.1.3.2	ผลการตรวจสอบสมบัติทางกายภาพของเซรามิก	70
4.1.3.3	ผลการตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคของเซรามิก	74
4.1.4	สรุปผลงานวิจัยในส่วนที่ 1	78
4.2	ส่วนที่ 2: การศึกษาสมบัติเชิงกลของสารเฟอร์โรอิเล็กตริกเซรามิกในระบบเลดแมงनीเซียมไนโอเบต (PMN) เลดเซอร์โคเนตไทเทเนต (PZT) และเลดแมงनीเซียมไนโอเบตเลดเซอร์โคเนตไทเทเนต (PMN-PZT)	79
4.2.1	การเตรียมผงและเซรามิก PMN	79
4.2.1.1	ผลการตรวจสอบโครงสร้างผลึกผงและเซรามิก PMN	79
4.2.1.2	ผลการตรวจสอบสมบัติทางกายภาพของเซรามิก PMN	84
4.2.1.3	ผลการตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคของเซรามิก PMN	85
4.2.2	ผลการเตรียมผงและเซรามิก PZT	90
4.2.2.1	ผลการตรวจสอบโครงสร้างผลึกผงและเซรามิก PZT	90
4.2.2.2	ผลการตรวจสอบสมบัติทางกายภาพของเซรามิก PZT	94
4.2.2.3	ผลการตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคของเซรามิก PZT	95
4.2.3	ผลการเตรียมผงและเซรามิก PMN-PZT	100
4.2.3.1	ผลการตรวจสอบสมบัติทางกายภาพของเซรามิก PMN-PZT	100

4.2.3.2 ผลการตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคของเซรามิก PMN-PZT	104
4.2.3.3 ผลการตรวจสอบโครงสร้างผลึกเซรามิก PMN-PZT	117
4.2.4 สมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก PMN-PZT	119
4.2.4.1 ผลการวัดค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (dielectric permittivity, ϵ_r)	119
และค่าตัวประกอบการสูญเสียไดอิเล็กทริก (dielectric loss, $\tan\delta$)	
4.2.4.2 ค่าสัมประสิทธิ์พีโซอิเล็กทริก (Piezoelectric coefficient)	124
4.2.5 สมบัติเชิงกลของเซรามิก PMN-PZT	126
4.2.5.1 สมบัติเชิงกลของเซรามิกผสมที่ไม่ถูกสร้างซ้ำ	126
4.2.5.2 สมบัติเชิงกลของเซรามิกผสมที่ถูกสร้างซ้ำ	129
4.2.5.3 อิทธิพลของความร้อนและลำดับการสร้างซ้ำไฟฟ้าที่มี	137
ต่อพฤติกรรมการเติบโตของรอยแตก (crack growth behavior)	
4.2.6 สรุปผลงานวิจัยในหน้าที่ 2	142
บทที่ 5 สรุปผลการทดลอง	145
5.1 สรุปผลงานวิจัยในหน้าที่ 1	145
5.1 สรุปผลงานวิจัยในหน้าที่ 2	146
เอกสารอ้างอิง	149
Output	155
ภาคผนวก	

อักษรย่อและสัญลักษณ์

PMN	เลดแมกนีเซียมไนโอเบต ($\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$)
MN1	แมกนีเซียมออกไซด์ (MgO) ผสม ไนโอเบียมออกไซด์ (Nb_2O_5)
MN2	แมกนีเซียมคาร์บอเนตไฮดรอกไซด์เพนทาไฮเดรต ($\text{Mg}(\text{O}_3)_4 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) ผสมไนโอเบียมออกไซด์ (Nb_2O_5)
PMN1	เลดแมกนีเซียมไนโอเบตที่เตรียมจาก MN1
PMN1	เลดแมกนีเซียมไนโอเบตที่เตรียมจาก MN2
PZ	เลดเซอร์โคเนต (PbZrO_3)
PZT	เลดเซอร์โคเนตไทเทเนต $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$
PMN-PZT	เลดแมกนีเซียมไนโอเบต-เลดเซอร์โคเนตไทเทเนต
XRD	X-ray diffraction
JCPDS	Joint Committee for Powder Diffraction Standards
DTA	Differential Thermal Analysis
SEM	Scanning Electron Microscope
A	ค่าคงที่
a	พื้นที่หน้าตัดของชิ้นงานเซรามิก
C	ค่าความจุไฟฟ้า
d	ความหนาของชิ้นงานเซรามิก
PVA	โพลีไวนิลแอลกอฮอล์
$\tan\delta$	ค่าแฟกเตอร์การสูญเสียในรูปของความร้อนของไดอิเล็กตริก
$^{\circ}\text{C}$	องศาเซลเซียส
ϵ_r	สภาพยอมสัมพัทธ์
ϵ_0	สภาพยอมของสุญญากาศ
cps	หน่วยนับความเข้มของรังสีเอกซ์ (count per second)
a.u.	หน่วยนับความเข้มของรังสีเอกซ์ (arbitrary unit)
HV	ความแข็งแบบวิกเกอร์

HK	ความแข็งแบบนูน
E	มอดุลัสของยัง
K_{IC}	ความต้านทานต่อรอยแตก
c	ความยาวรอยแตก
d_v	เส้นทแยงมุมของรอยกดแบบวิกเกอร์
d_k	เส้นทแยงมุมด้านยาวของรอยกดแบบนูน
P	น้ำหนักกด
b/a	อัตราส่วนระหว่างเส้นทแยงมุมของหัวกดด้านสั้นต่อเส้นทแยงมุมของหัวกดด้านยาวสำหรับหัวกดนูน มีค่า 1/7.11
b'/a'	อัตราส่วนระหว่างเส้นทแยงมุมของหัวกดด้านสั้นต่อเส้นทแยงมุมของหัวกดด้านยาวสำหรับหัวกดนูนที่วัดได้
α	ค่าคงที่จากผลการทดลองของ Marshall และคณะ [12] มีค่าประมาณ 0.45
GPa	หน่วยจิกกะปาสคาล
μm	หน่วยไมโครเมตร
N	หน่วยนิวตัน
mm	หน่วยมิลลิเมตร

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ที่มาและความสำคัญ

สารเซรามิกเลดแมกนีเซียมไนโอเบต ($\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ หรือ PMN) และเลดเซอร์โคเนตไทเทเนต ($\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ หรือ PZT) เป็นสารประกอบประเภทเฟอร์โรอิเล็กทริก (ferroelectric) ที่มีโครงสร้างเป็นแบบเพอโรฟสไกต์ (perovskite) ซึ่งชั้นที่มีสมบัติทางไดอิเล็กทริก (dielectric property) ที่ดี สารเซรามิกทั้ง PMN และ PZT ได้ถูกนำมาประยุกต์ใช้ในงานเชิงอุตสาหกรรมอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ประเภทต่างๆ อาทิ เช่น ตัวขับเคลื่อน (actuator) และตัวแปลง (transducer) อย่างแพร่หลาย

อย่างไรก็ตามสารเซรามิกทั้งสองประเภทนี้มีข้อดีและข้อเสียแตกต่างกัน สำหรับสาร PMN มีข้อดีคือ มีค่าสัมประสิทธิ์คัปปลิงไพโซอิเล็กทริก (piezoelectric coupling coefficient) สูง สามารถใช้งานได้ในช่วงอุณหภูมิกว้าง โดยเฉพาะช่วงอุณหภูมิห้องประกอบกับวงฮิสเทอรีซิส (hysteresis loop) ของสารชนิดนี้ยังมีขนาดเล็ก ทำให้มีการสูญเสียพลังงานต่ำ (low loss) เมื่อเปรียบเทียบกับสาร PZT นอกจากนี้ PMN ยังมีความสามารถในการยืดหดที่แม่นยำมาก ทำให้สารชนิดนี้มีประโยชน์อย่างมากในการนำไปพัฒนาและประยุกต์ใช้ในอุปกรณ์ทางอิเล็กทรอนิกส์ เช่น โซนาร์ทรานสดิวเซอร์ (sonar transducers) ตัวขับเคลื่อนด้วยความเครียด (strain actuator) ตัวขับเคลื่อนด้วยการอัดตัวด้วยไฟฟ้า (electrostrictive actuator) อุปกรณ์ทำความสะอาดทางการแพทย์ด้วยคลื่นความถี่เหนือเสียง (medical ultrasonic cleaning) และ ตัวเก็บประจุแบบหลายชั้น (multiplayer capacitor) อย่างไรก็ตามข้อเสียหลักของสาร PMN คือ การที่มีสัมประสิทธิ์ไฟฟ้าเชิงกลคัปปลิง (electro-mechanical coupling coefficient) ค่อนข้างต่ำเมื่อเทียบกับสาร PZT ส่งผลให้การนำไปใช้ประโยชน์ในทางตัวขับเคลื่อนและตัวแปลงไม่ประสบผลสำเร็จอย่างเต็มที่ ในทางตรงกันข้ามสาร PZT ได้รับความนิยมอย่างสูงทั้งในเรื่องการศึกษาค้นคว้าเชิงวิชาการ และการประยุกต์ใช้ในเชิงอุตสาหกรรม เนื่องจากสาร PZT มีค่าสัมประสิทธิ์ไฟฟ้าเชิงกลคัปปลิงที่สูงมาก แต่สาร PZT ก็มีจุดเสียตรงที่มีการสูญเสียพลังงานค่อนข้างสูง เนื่องจากวงฮิสเทอรีซิสของสารชนิดนี้มีขนาดใหญ่ นอกจากนี้สาร PZT ยังมีอุณหภูมิคูรี (Curie temperature : T_c) ที่ค่อนข้างสูง ($> 400^\circ\text{C}$) ดังนั้นถ้าต้องการใช้สาร PZT ให้ได้รับประโยชน์สูงสุดจะต้องทำให้อุณหภูมิที่สูงใกล้เคียงกับ T_c ซึ่งไม่เป็นที่ต้องการในทางปฏิบัติ ด้วยเหตุผลและข้อดี/ข้อเสียของสารทั้งสองประเภทนี้ดังกล่าวข้างต้น จึงเป็นที่น่าสนใจว่าระบบผสมของสารทั้งสอง

ประเภท (PMN-PZT system) จะสามารถรวมข้อดีและบรรเทาข้อเสียของสารในระบบผสมเพื่อการนำไปประยุกต์ใช้ให้เกิดประโยชน์สูงสุดในทางปฏิบัติได้ [1]

ตามการใช้งานทางด้าน Actuator หรือ Transducer ของสารเซรามิกเหล่านี้มักจะถูกใช้ในสภาวะภายใต้ความเค้นเชิงกล (mechanical stress) [2] ดังนั้นข้อมูลเกี่ยวกับสมบัติเชิงกลจึงมีความสำคัญไม่ยิ่งหย่อนไปกว่าสมบัติอื่นๆ อาทิเช่น สมบัติไดอิเล็กทริก และไฟฟ้าเชิงกล เนื่องด้วยความต้องการในการผลิตชิ้นงานที่มีคุณภาพสูงสุด การศึกษาการเสื่อมสภาพทางเชิงกล (mechanical degradation) ของสารเฟอร์โรอิเล็กทริกจึงมีความสำคัญเป็นอย่างยิ่ง แต่เนื่องด้วยสารเหล่านี้ไม่ได้ถูกออกแบบมาประยุกต์ใช้ในงานเชิงโครงสร้าง (structural application) ดังนั้นการศึกษาลักษณะสมบัติเชิงกลของสารเหล่านี้ตั้งแต่อดีตจนถึงปัจจุบันจึงยังไม่เป็นที่แพร่หลายเท่าที่ควร

เนื่องจากการประยุกต์ใช้งานส่วนใหญ่ของสารเหล่านี้มีได้คำนึงถึงความแข็งแรงที่สูง (high strength) เป็นหลัก แต่สิ่งที่สำคัญกว่านั้นคือจะต้องมีความเสถียรและใช้งานได้อย่างยาวนาน เมื่อสารเหล่านี้อยู่ภายใต้อิทธิพลของสนามไฟฟ้า (electrical field) หรือการให้น้ำหนักแบบเป็นช่วงๆ (cyclic loads) สามารถทำให้เกิดการพังทลายของโครงสร้างทางจุลภาค (microstructural damage) ในรูปแบบของการแตกระดับจุลภาค (microcracking) และการจัดเรียงตัวใหม่ของโดเมนเฟอร์โรอิเล็กทริก (reorientation of ferroelectric domains) ซึ่งส่งผลให้เกิดการแสดงสมบัติซ้ำไม่ได้ (non-reproducibility) อีกทั้งมีการเสื่อมสภาพทางสมบัติไฟฟ้าเชิงกล (electromechanical properties) และเกิดการสูญเสียทั้งทางไฟฟ้าและทางกล (electrical and mechanical losses) นอกจากนี้ การเปลี่ยนแปลงของเฟส (phase transformation) ในสารเฟอร์โรอิเล็กทริกสามารถเกิดขึ้นได้เมื่อสารเหล่านี้เย็นตัวลงผ่านอุณหภูมิคูรี (T_C) จะส่งผลให้เกิดโครงสร้างของโดเมนเฟอร์โรอิเล็กทริกและส่วนผนังของโดเมน (domain walls) ที่มีโครงสร้างแบบทวินเชิงกล (mechanical twin-like structure) จะมีการปลดปล่อยความเค้นตกค้าง (residual stress) ภายในชิ้นงานได้ และการสร้างขั้ว (poling) ให้แก่ชิ้นงานเพื่อจะจัดเรียงตัวโดเมนไปในทิศทางใดทิศทางหนึ่ง ซึ่งสามารถเพิ่มความแข็งแรงของสมบัติพิโซอิเล็กทริกนั้น ก็จะทำให้เกิดความเค้นตกค้างภายในชิ้นงานนั้นๆ ได้เช่นกัน ความเค้นเชิงกลนี้ยังสามารถเปลี่ยนทิศทางของโดเมนที่จัดวางตัวในแนวตั้งฉากกันให้อยู่ในแนวการวางตัวแบบอื่นได้ด้วยการที่โดเมนบิดตัวไปในทิศทางตรงกันข้าม (twinning shear) ซึ่งจะส่งผลโดยตรงต่อลักษณะการแตก (fracture) ความล้า (fatigue) ความทนทานของชิ้นงาน (toughening effect) ในชิ้นงานได้ เนื่องจากเกิดความไม่สมมาตร (anisotropy) ขึ้นในชิ้นงานนั่นเอง นอกจากนี้การเปลี่ยนแปลงทิศทางของโดเมนแบบย้อนกลับไม่ได้ (irreversible reorientation) อาจจะเป็นจุดกำเนิดของการเสื่อมสภาพตามเวลา (ageing and degradation effects) ได้ด้วยเช่นกัน ดังนั้นการเข้าใจโครงสร้าง

ทางจุลภาคของสารเหล่านี้ยิ่งลึกลงยิ่ง ประกอบกับการเชื่อมโยงโครงสร้างกับความสัมพันธ์อื่นๆ ดังกล่าวมาข้างต้น จึงมีความจำเป็นอย่างมากในการที่จะสามารถทำนายความสามารถในการประยุกต์ใช้งานของสารเหล่านี้ทั้งภายใต้สภาวะทางกลและไฟฟ้า

ด้วยเหตุผลดังกล่าว จึงต้องการจะศึกษาสมบัติเชิงกลของสารเซรามิกเพอร์โรอิเล็กทริกในระบบ PMN และ PZT เพื่อเปรียบเทียบกับสารในระบบผสม PMN-PZT ซึ่งยังปรากฏในวารสารทางวิชาการในระดับนานาชาติไม่มากนัก งานวิจัยนี้จึงมีความสำคัญในการเพิ่มพูนความรู้ ความเข้าใจในสมบัติของสารในระบบนี้ อีกทั้งยังช่วยชี้แนะแนวทางในการทำวิจัยและพัฒนาในอนาคต และสามารถนำความรู้ที่ได้จากการทำวิจัยนี้ไปใช้ทางปฏิบัติ เพื่อพัฒนาสารเพอร์โรอิเล็กทริกในระบบให้มีสมบัติเชิงกลที่ดีขึ้น เพื่อการประยุกต์ใช้งานต่อไปได้ในอนาคต และเนื่องจากการทดสอบสมบัติเชิงกลด้วยเทคนิคการกด (indentation) เป็นวิธีที่ง่ายและเหมาะสมกับชิ้นงานที่มีขนาดเล็ก เทคนิคดังกล่าวจึงเป็นที่นิยมใช้กันอย่างมากในปัจจุบัน สำหรับการวัดหาค่าความแข็ง (hardness) ค่าความต้านทานต่อรอยแตก (fracture toughness) ค่ายังโมดูลัส (Young's modulus) และค่าความเค้นที่พื้นผิว (surface stresses) ในสารเซรามิกเพอร์โรอิเล็กทริก รวมทั้งจะเป็นวิธีทดสอบสมบัติเชิงกลหลักในงานวิจัยนี้ด้วย อย่างไรก็ตาม การที่จะได้มาซึ่งเซรามิกที่มีสมบัติทั้งทางไฟฟ้าและเชิงกลที่ดี เซรามิกดังกล่าวจะต้องมีโครงสร้างในระดับจุลภาคและองค์ประกอบทางเคมีที่ดีด้วยเช่นกัน ดังนั้นกระบวนการผลิตเซรามิกจึงมีความสำคัญเป็นอย่างยิ่ง โดยตัวแปรสำคัญที่ควรพิจารณาหลังกระบวนการผลิต คือ ขนาด รูปร่าง การกระจายตัวของเกรนและรูพรุน เฟสและการกระจายตัวของเฟส การจัดเรียงตัวและเนื้อโครงสร้างของแต่ละองค์ประกอบทางเคมี เป็นต้น โดยเฉพาะในเซรามิกกลุ่ม PMN ซึ่งเป็นที่ทราบกันดีว่าสามารถเตรียมสารนี้ให้บริสุทธิ์นั้นเป็นการยากมาก ทั้งนี้เพราะการที่ต้องทำการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิสูงจะทำให้เกิดเฟสปนเปื้อนที่เรียกว่า เฟสไพโรคลอร์ (pyroclore phase) เนื่องจากการสูญเสียตะกั่วในรูปของ PbO ขึ้น ซึ่งเฟสนี้จะส่งผลให้สมบัติไดอิเล็กทริกและไพโซอิเล็กทริกลดลงด้วย [3] ด้วยเหตุผลดังกล่าว การศึกษาการกระบวนการเตรียมอย่างละเอียดเพื่อลดปริมาณเฟสไพโรคลอร์จึงเป็นส่วนที่สำคัญส่วนหนึ่งในงานวิจัยนี้ ส่วนการศึกษาโครงสร้างทางจุลภาค และสมบัติทางกายภาพของเซรามิก PMN PZT และ PMN-PZT ที่เป็นผลสืบเนื่องมาจากองค์ประกอบเฟสต่างๆ ก็มีความสำคัญเป็นอย่างยิ่งเช่นกัน การศึกษาปัญหาในการเตรียมเซรามิกเหล่านี้จึงควรพิจารณาก่อนในเบื้องต้น

1.2 วัตถุประสงค์

จากที่มาและความสำคัญทั้งหมดที่กล่าวไว้ข้างต้น จึงเป็นที่มาของรายงานการวิจัยฉบับสมบูรณ์นี้ โดยรายงานนี้จะถูกแบ่งการนำเสนอการวิจัยออกเป็น 2 ส่วนใหญ่ๆ ซึ่งแต่ละส่วนจะมีวัตถุประสงค์แบ่งแยกออกจากกันโดยชัดเจน ได้แก่

- (1) ส่วนที่ 1 การเตรียมเซรามิกเลดแมกนีเซียมไนโอเบต (PMN) ที่มีความบริสุทธิ์สูงจากสารตั้งต้นต่างชนิดกัน
- (2) ส่วนที่ 2 การศึกษาสมบัติเชิงกลของเซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริกในระบบเลดแมกนีเซียมไนโอเบต (PMN) เลดเซอร์โคเนตไทเทเนต (PZT) และเลดแมกนีเซียมไนโอเบต-เลดเซอร์โคเนตไทเทเนต (PMN-PZT)

การแบ่งการทดลองเป็น 2 ส่วนดังกล่าวข้างต้น มีสาเหตุสำคัญเนื่องมาจากระยะเวลาในการดำเนินการวิจัยอันจำกัด ผู้วิจัยจึงทำการทดลอง 2 ส่วนไปพร้อมกัน โดยผลการทดลองที่นำเสนอในรายงานฉบับนี้จะเป็นการรวบรวมผลทั้งหมดที่ได้และนำเสนอแยกออกจากกันโดยสิ้นเชิง แต่อย่างไรก็ตาม ผลการทดลองในแต่ละส่วนนั้น สามารถนำเสนอในรูปแบบของการประชุมสัมมนาวิชาการและตีพิมพ์/ถูกจัดส่งเพื่อตีพิมพ์ในวารสารทางวิชาการทั้งในระดับชาติและนานาชาติ ซึ่งผลการศึกษาทั้ง 2 ส่วนนี้จะเป็นข้อมูลพื้นฐานในการศึกษาหาความสัมพันธ์และออกแบบงานวิจัยที่เกี่ยวข้องต่อไปได้ในอนาคต นอกจากงานวิจัย 2 ส่วนนี้ ผลพลอยได้ทางอ้อมจากงานวิจัยหลักนี้ เช่น การศึกษาการเตรียมและสมบัติของเซรามิกเลดเซอร์โคเนต (PZ) ก็ถูกนำเสนอในการประชุมสัมมนาวิชาการและตีพิมพ์ด้วยเช่นกัน แต่ในที่นี้ผู้วิจัยขอสงวนสิทธิ์ในการนำเสนอผลดังกล่าวในรายงานการวิจัยฉบับสมบูรณ์นี้ เนื่องจากผลการวิจัยจะมากเกินไปและนอกเหนือจุดประสงค์หลักของงานวิจัยที่ได้รับทุนจาก สกว. นี้ด้วยเช่นกัน

วัตถุประสงค์ในการวิจัยส่วนที่ 1 จะเป็นการศึกษาการเตรียมสารตั้งต้นเลดแมกนีเซียมไนโอเบตจากสารตั้งต้นที่แตกต่างกัน 2 ชนิด ด้วยขั้นตอนและเงื่อนไขของอุณหภูมิการเผาแคลไซน์ต่างๆ โดยสามารถสรุปวัตถุประสงค์โดยรวมได้ดังต่อไปนี้

- (1) เพื่อศึกษาการเตรียมผง PMN จากสารตั้งต้นต่างกัน 2 ชนิดโดยวิธีโคลัมไบท์
- (2) เพื่อศึกษาวิธีการเตรียม ความสัมพันธ์ขององค์ประกอบเฟส โครงสร้างจุลภาค และสมบัติอื่นๆของเซรามิก PMNที่ได้เตรียมได้

ส่วนวัตถุประสงค์ในการวิจัยส่วนที่ 2 จะเป็นการศึกษาการเตรียมผงและเซรามิก PMN PZT และระบบผสม PMN-PZT และศึกษาโครงสร้างทางจุลภาคของเซรามิก สมบัติทางไฟฟ้า และเน้นในการศึกษา

สมบัติเชิงกลเชิงเปรียบเทียบระหว่างเซรามิกที่มีส่วนผสมต่างกันและอิทธิพลของการสร้างข้อต่อสมบัติเชิงกล โดยสามารถสรุปวัตถุประสงค์โดยรวมได้ดังต่อไปนี้

- (1) เพื่อศึกษาการเตรียมผงและเซรามิก PMN PZT และ PMN-PZT ที่มีอัตราส่วนโดยโมลต่างกัน
- (2) เพื่อศึกษาเพื่อศึกษาองค์ประกอบทางเคมี โครงสร้างทางจุลภาคของสาร สมบัติทางไฟฟ้า และสมบัติเชิงกลของเซรามิกที่เตรียมได้
- (3) เพื่อศึกษาอิทธิพลของการสร้างข้อต่อสมบัติเชิงกลของเซรามิกดังกล่าว

บทที่ 2

ทฤษฎี

ในบทนี้จะนำเสนอข้อมูลที่ได้จากการทบทวนเอกสารทางวิชาการที่เกี่ยวข้องกับสารเพริโรอิ เลกทริกเลดแมกนีเซียมไนโอเบต (PMN) เลดเซอร์โคเนตไทเทเนต (PZT) และเซรามิกผสมเลดแมกนีเซียมไนโอเบต-เลดเซอร์โคเนตไทเทเนต (PMN-PZT) รวมทั้งข้อมูลที่เกี่ยวข้องกับการเตรียมสารสมบัติเชิงกลและสมบัติทางไฟฟ้า การทดสอบค่าเชิงกลและค่าทางไฟฟ้าของเซรามิกดังกล่าว โดยจะเน้นให้ความสำคัญกับสมบัติเชิงกล เนื่องจากจะสอดคล้องกับจุดประสงค์หลักของงานวิจัยนี้

2.1 สมบัติของเซรามิก

เซรามิกเป็นอนินทรีย์สารที่มีธาตุโลหะและอโลหะเป็นองค์ประกอบ ยึดกันด้วยพันธะไอออนิกหรือพันธะโคเวเลนต์ หรือทั้งสองแบบ สมบัติของเซรามิกสามารถเปลี่ยนแปลงได้ตามการยืดหยุ่นของพันธะ แต่โดยทั่วไปเซรามิกส่วนใหญ่จะมีความแข็งและเปราะ ทำให้ค่าความเหนียวและความยืดหยุ่นต่ำ เซรามิกเป็นฉนวนทางไฟฟ้าและความร้อนที่ดี เนื่องจากไม่มีอิเล็กตรอนตัวนำในอะตอมของเซรามิก อีกทั้งเซรามิกจะมีจุดหลอมเหลวสูง และมีความเสถียรทางเคมี เนื่องจากมีพันธะที่แข็งแรงสำหรับสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิกนั้นมีหลายอย่าง โดยเซรามิกบางชนิดจะใช้สมบัติความเป็นฉนวนเมื่ออุปกรณ์ต้องใช้งานที่ความต่างศักย์ต่ำและสูง เซรามิกบางชนิดสามารถนำมาใช้งานด้านเก็บประจุ เซรามิกบางชนิดแสดงสมบัติพิโซอิเล็กทริก โดยเมื่อให้แรงกดแก่เซรามิกนี้ เซรามิกนั้นจะปล่อยกระแสไฟฟ้าออกมา สมบัติเชิงกลของเซรามิกจะเกี่ยวข้องกับความแตกหักของเซรามิก โดยเซรามิกมีความทนต่อแรงดึงอยู่ในช่วงต่ำกว่า 0.69 MPa ถึง 7×10^3 MPa เซรามิกสามารถทนต่อแรงกดได้มากกว่าแรงดึงประมาณห้าถึงสิบเท่า เซรามิกส่วนใหญ่จะแข็งและมีค่าด้านทานต่อการกระแทกต่ำ เนื่องจากการที่มีพันธะไอออนิก-โคเวเลนต์ ตัวแปรที่ส่งผลต่อค่าความแข็งแรงของเซรามิก คือ ความบกพร่องต่างๆ ภายในโครงสร้าง เช่น รูพรุน โดยจะเป็นบริเวณที่มีความเค้นมาก โดยเมื่อความเค้นนี้มีค่าสูงถึงระดับหนึ่งจะทำให้เกิดการแตกได้ นอกจากนี้รูพรุนยังทำให้เซรามิกมีพื้นที่หน้าตัดลดลง ทำให้เซรามิกรับแรงได้ลดลง นอกจากนี้ขนาดเกรนก็ยังมีผลต่อความแข็งแรงของเซรามิก โดยในเซรามิกชนิดเดียวกัน ถ้าเกรนมีขนาดเล็ก รอยแยกที่เคลื่อนที่ในขอบเกรนจะเคลื่อนที่ได้ยากกว่าในเกรนขนาดใหญ่ อัตราส่วนผสมในเซรามิก โครงสร้างทางจุลภาค และสภาพผิวของเซรามิกก็เป็นปัจจัยสำคัญที่มีผลต่อความแข็งแรงของเซรามิกด้วย [4]

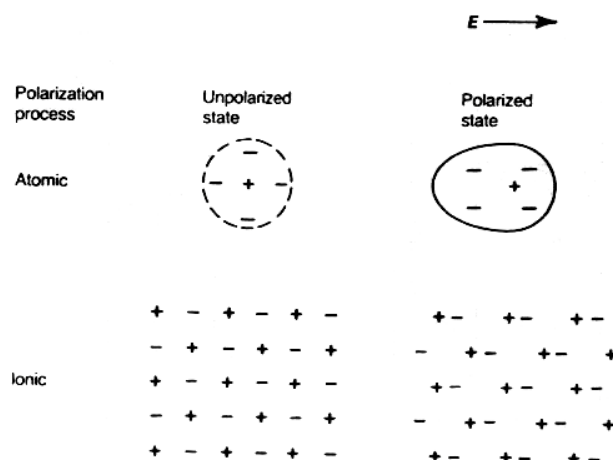
2.2 เซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริก (ferroelectric ceramics)

เซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริกเป็นเซรามิกที่มีผลรวมของไดโพลโมเมนต์ไม่เท่ากับศูนย์ ทำให้เซรามิกมีขั้วอยู่ในตัวเอง (spontaneous polarization, P_s) โดยที่ไดโพลโมเมนต์นี้สามารถเปลี่ยนแปลงทิศทางได้ตามทิศของสนามไฟฟ้าที่ให้แก่เซรามิก เรียกการเปลี่ยนทิศทางของไดโพลนี้ว่า การสวิตชิง (switching) เซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริกนั้น เป็นกลุ่มย่อยของเซรามิกในกลุ่มพิโซอิเล็กทริก (piezoelectric ceramics) ซึ่งเป็นเซรามิกที่ให้กระแสไฟฟ้าออกมาเมื่อได้รับแรงเชิงกล หรือสามารถเปลี่ยนแปลงขนาดได้เมื่อได้รับสนามไฟฟ้าจากภายนอก ตัวอย่างสำคัญของเซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริก ได้แก่ แบเรียมไทเทเนต (Barium Titanate, BT) เลดแมกนีเซียมไนโอเบต (Lead Magnesium Niobate, PMN) เลดเซอร์โคเนตไทเทเนต (Lead Zirconate Titanate, PZT) เลดแลนทานัมเซอร์โคเนตไทเทเนต (Lead Lanthanum Zirconate Titanate, PLZT) เป็นต้น [5]

2.3 สมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริก

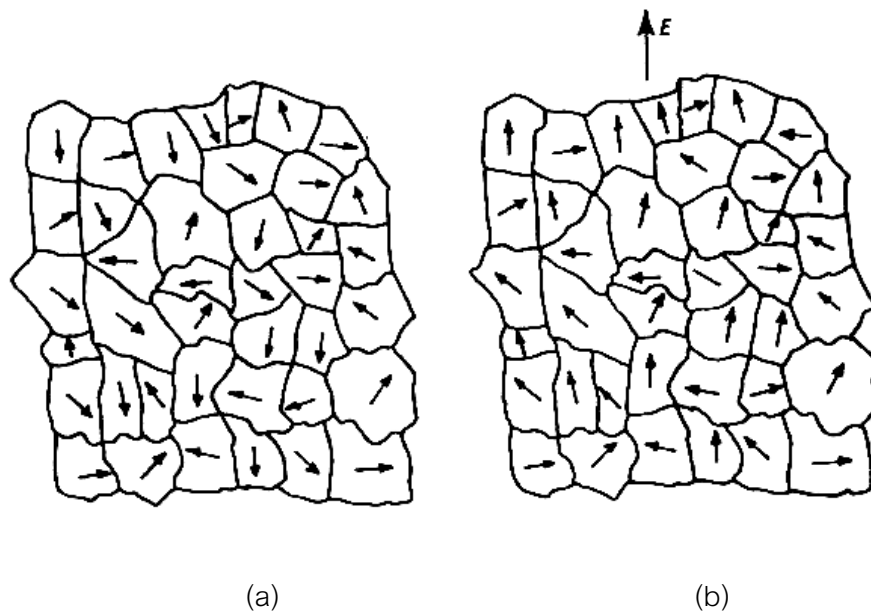
2.3.1 สมบัติไดอิเล็กทริก

สมบัติไดอิเล็กทริก คือ สมบัติการเป็นฉนวนไฟฟ้าในวัสดุที่เมื่อวัสดุอยู่ในสภาวะปรกติจะประกอบไปด้วยโมเลกุลที่มีจุดศูนย์กลางมวลร่วมกันระหว่างโปรตรอนและอิเล็กตรอนที่อยู่ภายใต้แรงยึดของโมเลกุล และแรงยึดของอะตอมภายในเนื้อสารจึงไม่มีประจุไฟฟ้าอิสระ แต่เมื่อสารได้รับกระแสไฟฟ้าจะทำให้โมเลกุลเกิดแรงทางไฟฟ้า ทำให้กลุ่มประจุบวกถูกผลักไปในทิศของสนาม ส่วนกลุ่มประจุลบถูกผลักไปในทิศทางตรงกันข้าม ทำให้โมเลกุลของสารเกิดไดโพลโมเมนต์ (dipole moments) ขึ้นมา ดังรูป 2.1



รูป 2.1 การเกิดโพลาริซในระดัอะตอมและระดับไอออน [6]

สารไดอิเล็กทริกถูกค้นพบในช่วงปี ค.ศ. 1921 โดยวัสดุตัวแรกที่ถูกค้นพบ คือ แบเรียมไทเทเนต (Barium titanate, BT) ซึ่งนิยมนำมาใช้ในการเก็บประจุไฟฟ้า (capacitor) เนื่องจากมีค่าสภาพยอมสัมพัทธ์สูง (high relative permittivity) หลังจากนั้นก็ได้มีการค้นคว้ากันอย่างกว้างขวาง เพื่อหาสารไดอิเล็กทริกชนิดใหม่ๆ เช่น เลดเซอร์โคเนตไทเทเนต (Lead Zirconate Titanate, PZT) เลดแมกนีเซียมไนโอเบต (Lead Magnesium Niobate, PMN) เลดแลนทาอัมเซอร์โคเนตไทเทเนต (Lead Lanthanum Zirconate Titanate, PLZT) เป็นต้น สารเหล่านี้มีค่าสภาพยอมสัมพัทธ์สูงเช่นกัน สารไดอิเล็กทริกบางตัวมีโมเลกุลที่มีขั้วอยู่แล้ว เพียงแต่ทิศทางของไดโพลไม่เป็นระเบียบ ดังรูปที่ 2.2 (a) เมื่อให้สนามไฟฟ้าแก่สารไดอิเล็กทริก จะทำให้ไดโพลเล็กๆ เกิดการจัดเรียงตัวในทิศทางเดียวกันอย่างเป็นระเบียบ ดังรูปที่ 2.2(b) เมื่อพิจารณาผลสารทั้งหมด จะเห็นว่าประจุบวกทั้งหมดย้ายห่างจากประจุลบ ปรากฏการณ์นี้เรียกว่า สารไดอิเล็กทริกนั้นถูกโพลาไรซ์ (polarized) ทิศของไดโพลจะตรงข้ามกับทิศของสนามไฟฟ้าที่ให้



รูป 2.2 ทิศทางของไดโพล (a) ทิศทางของไดโพลที่ไม่เป็นระเบียบ (b) ทิศทางของไดโพลหลังจากให้สนามไฟฟ้า [6]

สารไดอิเล็กทริกนี้มีสมบัติที่น่าสนใจ คือ สามารถเก็บประจุไฟฟ้าได้ โดยความสามารถในการเก็บประจุของสารไดอิเล็กทริกนั้นจะเปรียบเทียบกับ การเก็บประจุไฟฟ้าของสุญญากาศ ว่าสามารถเก็บประจุได้เพิ่มขึ้นกี่เท่า ดังสมการที่ 2.1

$$C = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{A}{d} \quad (2.1)$$

เมื่อ C = ค่าความสามารถในการกักเก็บประจุของสาร (F)

ϵ_0 = ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ของสุญญากาศ มีค่า 8.854×10^{-12} (F/m)

ϵ_r = ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ของสารไดอิเล็กทริกนั้น

A = พื้นที่ผิวของขั้วไฟฟ้าบนผิวสารไดอิเล็กทริก (m^2)

d = ระยะห่างระหว่างขั้วไฟฟ้า (m)

โดยค่า ϵ_r จะเป็นตัวบ่งบอกถึงประสิทธิภาพและความสามารถในการเก็บประจุไฟฟ้าของสารไดอิเล็กทริกนั้นๆ ว่ามีค่าเป็นกี่เท่าของสุญญากาศ ดังตาราง 2.1 และจากสมการที่ 2.1 จะเห็นว่าความสามารถในการเก็บประจุจะแปรผันตรงกับค่าสภาพยอมสัมพัทธ์และรูปทรงของตัวเก็บประจุ การเก็บประจุไฟฟ้าที่สมบูรณ์ที่สุด จะต้องไม่นำไฟฟ้าเลยถ้าหากได้รับกระแสไฟฟ้าตรง นั่นคือ จะต้องไม่มีสภาพนำไฟฟ้าอยู่เลย หรือมีความต้านทานสูงเป็นอนันต์ แต่ในทางปฏิบัติแล้วสารไดอิเล็กทริกที่ใช้งานจะมีความต้านทานไม่เป็นอนันต์ ทำให้มีกระแสไฟฟ้าไหลผ่านในบริเวณน้อยๆ ที่เรียกว่า กระแสรั่ว (leakage current) เกิดขึ้น

ตาราง 2.1 ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์และค่าตัวประกอบการสูญเสียไดอิเล็กทริกของเฟอร์โรอิเล็กทริกเซรามิกบางชนิด [5]

ชนิดของเซรามิก	สภาพยอมสัมพัทธ์	$\tan\delta$
$BaTiO_3$	1700	1.0
$Pb(Zr_{0.53}Ti_{0.47})O_3$	544	0.5
$Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$	1060	-
$Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$	20000	0.1
$Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ - $PbTiO_3$ - $PbZrO_3$	550-9000	0.2-2.5

ที่กล่าวมานี้เป็นกรณีที่สารไดอิเล็กทริกใช้ไฟฟ้ากระแสตรงเท่านั้น โดยถ้าใช้ไฟฟ้ากระแสสลับกับสารไดอิเล็กทริกนั้น ไดโพลในเนื้อสารจะมีการเปลี่ยนแปลงกลับไปมา ซึ่งการจะเปลี่ยนได้ช้าหรือเร็วเพียงใดนั้นขึ้นอยู่กับความถี่ของสนามไฟฟ้าที่ให้ โดยถ้าความถี่สูงเกินไปจะทำให้ไดโพลไม่สามารถปรับตัวให้ทันตามความถี่ได้ทัน ทำให้เกิดการหยุดนิ่งของไดโพล เนื่องจากความเฉื่อย เมื่อหยุดนิ่งนานๆ จะทำให้เกิดความร้อน (loss) ซึ่งเป็นที่มาของค่าตัวประกอบการสูญเสียไดอิเล็กทริก (dissipation factor, $\tan\delta$) ซึ่งค่านี้จะบ่งถึงความไม่สมบูรณ์ของกระบวนการเกิดโพลาริเซชันในสารไดอิเล็กทริกภายใต้สนามไฟฟ้ากระแสสลับ [2]

2.3.2 ผลของโครงสร้างจุลภาคที่มีผลต่อสมบัติไดอิเล็กทริก

ภายในเนื้อของวัสดุพวกเซรามิกออกไซด์จะประกอบไปด้วย ผลึกที่มีโครงสร้างที่แน่นอนโดยมีอะตอมเรียงตัวอย่างมีระเบียบตลอดทั่วทั้งเนื้อของวัสดุ ซึ่งเกิดขึ้นมาภายหลังจากที่ได้มีการให้ความร้อนที่เหมาะสมแก่วัสดุแล้วปล่อยให้เย็นตัวลง โดยเมื่อผลึกที่อยู่ภายในเนื้อสารได้รับความร้อนก็จะเกิดการเติบโต ทำให้รูปทรงมีการเปลี่ยนแปลงไป เนื่องจากเกิดมีการเคลื่อนที่ชนกันของผลึกอื่นๆ จนเกิดเป็นโครงสร้างทางจุลภาคที่มีลักษณะเฉพาะและประกอบไปด้วยหน่วยย่อยที่เรียกว่า เกรน (grain) เรียงตัวเกาะติดกันทั่วทั้งวัสดุ ขนาดเกรนของสารเฟอร์โรอิเล็กทริกเซรามิก จะมีผลอย่างมากกับค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (ϵ_r) ของเซรามิก จากการศึกษาที่ผ่านมาพบว่าค่า ϵ_r สามารถเปลี่ยนไปตามขนาดของเกรนและอุณหภูมิซินเตอร์ที่เปลี่ยนแปลง สำหรับสารเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบธรรมดา เช่น BT ซึ่งมีขนาดของเกรนประมาณ 1-50 ไมโครเมตรนั้น มีรายงานผลการวิจัยเป็นจำนวนมากที่แสดงให้เห็นว่าเซรามิกที่ประกอบด้วยเกรนที่มีขนาดเล็กจะมีค่า ϵ_r ที่สูงมากกว่าเซรามิกที่มีเกรนขนาดใหญ่ แต่ถ้าขนาดของเกรนมีค่าต่ำกว่า 1 ไมโครเมตรแล้วค่า ϵ_r ของเซรามิกจะมีค่าลดลง [6] จะเห็นว่าที่สภาวะพาราอิเล็กทริกนั้นค่า ϵ_r จะเป็นไปตามกฎของคูรี-ไวส์ (Curie-Weiss relation) จากที่กล่าวมานี้จะเห็นได้ว่าขนาดของเกรนเซรามิกนั้นมีอิทธิพลต่อค่า ϵ_r ซึ่งจะส่งผลโดยตรงต่อการนำเซรามิกไปใช้งาน ดังนั้นจึงได้มีความพยายามที่จะควบคุมขนาดของเกรนเพื่อกำหนดลักษณะทางโครงสร้างจุลภาคของเซรามิกให้มีความเหมาะสมต่อการแสดงสมบัติทางไดอิเล็กทริกตามที่ต้องการขึ้นมากมาย ซึ่งปัจจุบันนิยมใช้สองวิธี คือ การควบคุมขนาดของเกรนด้วยการเลือกเงื่อนไขในการเตรียมที่เหมาะสม และการเจือสารอื่นเข้าไปในสารหลักเพื่อปรับปรุงสมบัติทางไฟฟ้าและโครงสร้างทางจุลภาคของสารให้เหมาะสม ส่วนในกรณีของสารเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบรีแลกเซอร์ เช่น PMN พบว่า ความสัมพันธ์ของขนาดเกรนและค่า ϵ_r จะตรงกันข้ามกับกรณีของ BT นั่นคือ เมื่อเกรนมีขนาดเพิ่มขึ้น ค่า ϵ_r จะเพิ่มขึ้นด้วย [7-9] นอกจากนี้ยังพบว่าค่า ϵ_r ยังขึ้นกับปัจจัยอื่นๆ อีก เช่น ปริมาณโครงสร้างผลึกไพโรคลอร์ (pyrochlore) ที่มักเกิด

ขึ้นปะปนกับโครงสร้างผลึก PMN ซึ่งพวกโครงสร้างผลึกของ PMN ที่ปนเปื้อนเหล่านี้จะมีค่า ϵ_r ที่ต่ำมาก เนื่องจากไม่ได้เป็นสารเฟอร์โรอิเล็กทริก ทำให้เซรามิกมีค่า ϵ_r ลัพธ์(สุทธิ)ลดลงจากที่ควรเป็น นอกจากนี้ค่าความหนาแน่น (density) เป็นอีกปัจจัยหนึ่งที่มีอิทธิพลต่อค่า ϵ_r เป็นอย่างมาก เนื่องจากเซรามิกที่มีความหนาแน่นต่ำจะมีช่องว่างหรือรูพรุนอยู่มาก จึงมีค่า ϵ_0 ของอากาศหรือรูพรุนภายในเซรามิกที่ส่งผลต่อค่า ϵ_r ของเซรามิกดังกล่าว ทำให้ค่า ϵ_r สุทธิของเซรามิกที่มีความหนาแน่นต่ำมีค่าลดลง ดังนั้นการเตรียมเซรามิกเพื่อให้ได้สมบัติที่เหมาะสมต่อการนำไปใช้งานตามที่ต้องการได้นั้นจึงต้องพิจารณาถึงปัจจัยต่างๆ ที่เกี่ยวข้องเหล่านี้ประกอบด้วยเสมอ [2]

ในการทดลองส่วนใหญ่ จะทำการหาค่าสภาพยอมสัมพัทธ์และค่าตัวประกอบการสูญเสียไดอิเล็กทริกของเซรามิก โดยทำการวัดค่าการเก็บประจุของเซรามิก แล้วนำไปคำนวณหาค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ตามสมการที่ 2.1 ซึ่งเป็นการวัดค่าระยะห่างระหว่างประจุของไดโพล (dielectric displacement) ต่อหนึ่งหน่วยสนามไฟฟ้าที่ให้แก่เซรามิก โดยที่ตัวเลขที่ห้อยกำกับไว้ตัวแรก คือ ทิศที่วัดค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ ตัวที่สอง คือ ทิศของกระแสไฟฟ้าที่ให้แก่เซรามิก ฉะนั้น

ϵ_{11} เป็นการวัดค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ในทิศตั้งฉากกับทิศของไดโพลโมเมนต์ในเซรามิก เมื่อให้สนามไฟฟ้าแก่เซรามิกในทิศเดียวกัน

ϵ_{33} เป็นการวัดค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ในทิศขนานกับทิศของไดโพลโมเมนต์ในเซรามิก เมื่อให้สนามไฟฟ้าแก่เซรามิกในทิศเดียวกัน [10]

2.3.3 สมบัติความเป็นพิโซอิเล็กทริก

ความเป็นพิโซอิเล็กทริกของเซรามิก เป็นการวัดการเกิดโพลาริเซชันเมื่อให้แรงเชิงกลแก่เซรามิกหนึ่งหน่วย หรือ การวัดการเปลี่ยนแปลงความยาวเมื่อให้แรงทางไฟฟ้าหนึ่งหน่วยแก่เซรามิก ความเป็นพิโซอิเล็กทริกของเซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริกบางตัวแสดงในตาราง 2.2 ตัวเลขที่ห้อยกำกับไว้ ตัวแรกคือ ทิศของโพลาริเซชันเมื่อให้สนามไฟฟ้ามีค่าเป็นศูนย์ หรือ ทิศของสนามไฟฟ้าที่เกิดขึ้น ตัวที่สองคือ ทิศของความเค้นหรือระยะทางที่ให้แก่เซรามิก เช่น

d_{33} การวัดการเกิดโพลาริเซชันในทิศขนานกับทิศของไดโพลโมเมนต์ในเซรามิก เมื่อมีการให้ความเค้นแก่เซรามิกในทิศเดียวกัน

d_{31} การวัดการเกิดโพลาริเซชันในทิศขนานกับทิศของไดโพลโมเมนต์ในเซรามิก เมื่อมีการให้ความเค้นแก่เซรามิกในทิศตั้งฉากกับทิศของไดโพลโมเมนต์ในเซรามิก [10]

ตาราง 2.2 ความเป็นพิโซอิเล็กทริกของเฟอร์โรอิเล็กทริกเซรามิกบางชนิด

เซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริก	d_{33} (10^{-12} C/N)	d_{31} (10^{-12} C/N)	Ref.
BaTiO ₃	190	-78	[5]
PbTiO ₃	45-56	(-4.2) – (-6.8)	[5]
PbTiO ₃ -PbZrO ₃	71-590	(-27) – (-274)	[5]
Pb(Mg _{1/3} Nb _{2/3})O ₃ -38PbTiO ₃	350	-	[17]
Pb(Mg _{1/3} Nb _{2/3})O ₃ - PbTiO ₃ -PbZrO ₃	280-460	(-79) – (-250)	[5]
Pb(Zr _{0.53} Ti _{0.47})O ₃	-	-71	[5]
Pb(Zr _{0.52} Ti _{0.48})O ₃	175	-148	[26]

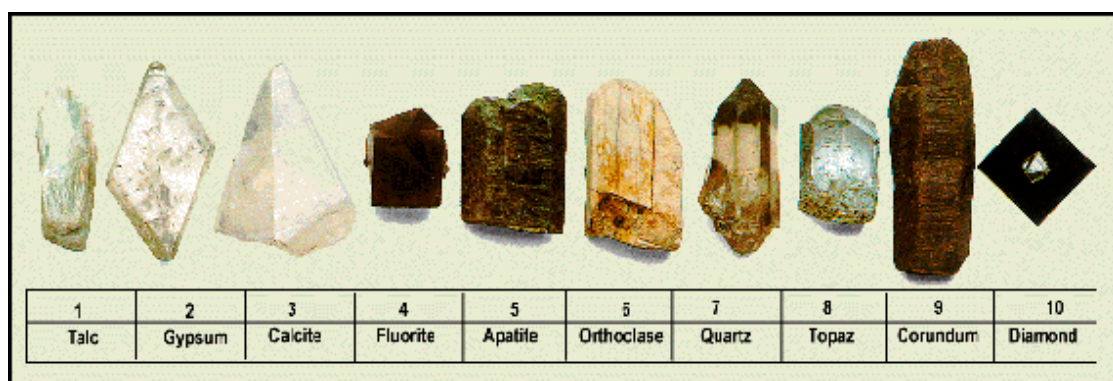
2.4 สมบัติเชิงกลของเซรามิก

2.4.1 ความแข็ง (hardness)

ความแข็งเป็นสมบัติเชิงกลที่บ่งบอกถึง ความสามารถในการต้านทานต่อการขีดข่วนที่บริเวณผิวของเซรามิก โดยเซรามิกที่มีค่าความแข็งสูงจะสามารถทนทานต่อการเกิดร่องรอยจากการขีดข่วนในการใช้งานต่างๆ ได้ดี การวัดค่าที่แสดงให้เห็นถึงสมบัติด้านความแข็งนั้นสามารถทำได้ง่ายในทางปฏิบัติ และค่าที่ได้สามารถนำไปหาค่าสมบัติเชิงกลอื่นๆ ได้ เช่น ค่ามอดูลัสของยัง (Young's modulus, E) ค่าความต้านทานต่อรอยแตก (fracture toughness, K_{IC}) เป็นต้น เมื่อกล่าวถึงการวัดค่าความแข็งแล้วสามารถแยกออกได้ตามลักษณะของรูปแบบการวัดได้ 2 แบบ คือ

1) ค่าความแข็งเชิงเปรียบเทียบ

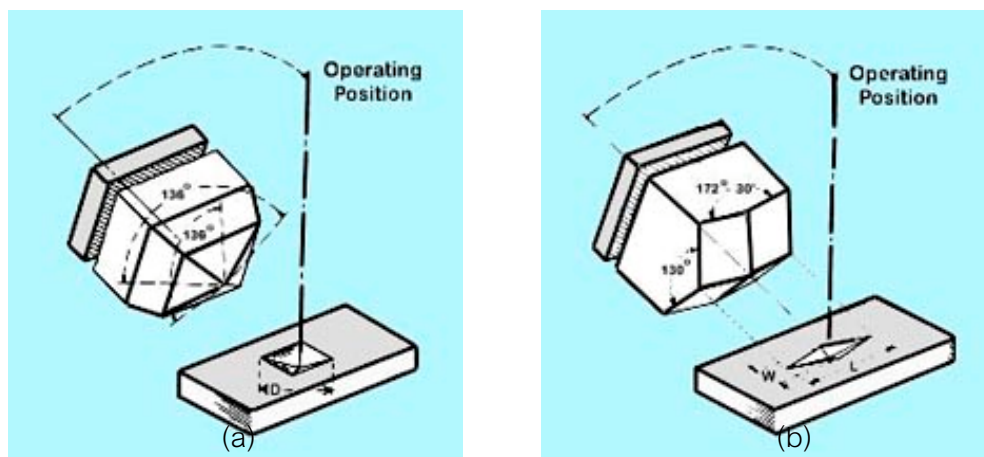
ค่าความแข็งเชิงเปรียบเทียบเป็นการพยายามหาวิธีบ่งบอกความแข็งของวัสดุโดยในยุคแรกๆ นั้นวัดค่าความแข็งที่ได้จะอยู่ในหน่วยสเกล Mohs วิธีการนี้เป็นการเปรียบเทียบค่าความแข็งของวัสดุที่วัดโดยแบ่งออกเป็น 10 ระดับ ให้วัสดุที่มีความแข็งน้อยที่สุดอยู่ในระดับต่ำที่สุด คือ ทัลค์ (talc มีค่าความแข็งเป็น 1) และเซรามิกที่มีค่าความแข็งสูงขึ้นไปอยู่ในระดับสเกลที่สูงขึ้นมาจนกระทั่งถึงเพชร (diamond) ซึ่งเป็นวัสดุที่มีความแข็งสูงสุด คือ 10 วิธีการหาค่าความแข็งของวัสดุสามารถทำได้โดยการนำวัสดุที่ต้องการวัดค่าความแข็งมาทำให้เกิดรอยด้วยการใช้วัสดุที่มีความแข็งที่แน่นอน โดยเริ่มจากระดับที่ต่ำขึ้นมาแล้วจึงเทียบว่าวัสดุนั้นมาหาค่าความแข็งนั้นมีค่าความแข็งอยู่ในระดับใด ค่าความแข็งที่วัดโดยวิธีนี้เป็นเพียงค่าที่แสดงให้เห็นถึงระดับของความแข็งแต่ไม่สามารถนำไปใช้ในการคำนวณหาค่าอย่างอื่นได้เนื่องจากมีความไม่แน่นอน และนอกจากนี้ยังเป็นค่าที่ไม่มีหน่วย รูป 2.3 แสดงลำดับความแข็งของวัสดุตามสเกล Mohs



รูป 2.3 แสดงลำดับความแข็งของวัสดุตามสเกล Mohs [11]

2) ความแข็งที่ได้จากการวัดด้วยการกด

ความแข็งที่ได้จากการวัดด้วยการกดเป็นการพัฒนาการวัดค่าความแข็งของวัสดุ เพื่อให้เป็นมาตรฐาน การวัดค่าความแข็งลักษณะนี้มีอยู่หลายวิธีแต่อยู่บนหลักการพื้นฐานเดียวกัน คือ อาศัยการหาค่าความแข็งโดยวิธีการกด (indentation) หลักการก็คือ เมื่อกดวัสดุที่มีปลายขนาดเล็กใดๆลงบนผิวของวัสดุที่ต้องการวัดค่าความแข็งด้วยน้ำหนักที่มีค่าคงที่แล้ว เมื่อนำมาตรวจสอบลักษณะของรอยกดที่เกิดขึ้น ไม่ว่าจะตรวจสอบความกว้างหรือความลึกที่เกิดขึ้นในวัสดุที่มีความแข็งต่ำจะใหญ่และลึกกว่ารอยที่เกิดขึ้นในวัสดุที่มีความแข็งสูง แต่วิธีการนี้ใช้ได้กับเฉพาะวัสดุที่มีความเปราะพอสมควร เช่น พวกเซรามิก และโลหะ เพราะถ้าหากใช้กับวัสดุที่มีความเหนียวสูง เช่น พวกพอลิเมอร์หรือยาง วัสดุเมื่อถูกกดก็จะเกิดการยุบตัวและเมื่อคายแรงออกก็จะสามารถกลับคืนสู่สภาพเดิมได้โดยรอยที่เกิดขึ้นจะมีขนาดเล็กกว่าความเป็นจริง ซึ่งลักษณะของหัวกดนั้นในการทดสอบแบบบริเนล (Brinell test, HB) จะมีลักษณะเป็นทรงกลมที่มีขนาดของเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 10 มิลลิเมตร ทำมาจากโลหะผสม (steel) หรือทังสเตนคาร์ไบด์ (tungsten carbide) ส่วนในการทดสอบแบบร็อคเวล (Rockwell test, HR) จะเป็นหัวกดเพชรรูปทรงกรวย (diamond cone, c) หรือลูกเหล็กทรงกลมขนาดเล็กแตกต่างกันไป (ball, b) และสำหรับวิธีการที่นิยมใช้ในการตรวจสอบค่าความแข็งของเซรามิกกันมาก คือ แบบวิกเกอร์ (Vickers test, HV) ที่มีการใช้หัวกดเพชรรูปปิรามิดฐานสี่เหลี่ยมจัตุรัส และแบบนูป (Knoop test, HK) ที่มีการใช้หัวกดเพชรรูปปิรามิดฐานสี่เหลี่ยมขนมเปียกปูน ดังรูป 2.4 ซึ่งในการทดสอบค่าความแข็งจากวิธีที่กล่าวมานี้ จะได้เป็นค่าเฉพาะของแต่ละวิธีซึ่งจะไม่เท่ากัน ดังนั้นการจะทดสอบวัสดุชนิดใดนั้น จึงจำเป็นต้องคำนึงถึงความเหมาะสม และการวัดค่ามาตรฐานที่ใช้กับวัสดุชนิดนั้นด้วย



รูป 2.4 ลักษณะหัวกดและรอยกดที่เกิดจากหัวกด (a) แบบวิกเกอร์ (b) แบบนูป [9]

ความแข็งแรงของเซรามิกนั้นเป็นสมบัติเชิงกลอีกอย่างหนึ่ง ซึ่งขึ้นอยู่กับโครงสร้างจุลภาคเช่นเดียวกันสมบัติทางไฟฟ้า และจากการที่เซรามิกนั้นเป็นวัสดุที่ค่อนข้างเฉื่อยต่อการทำปฏิกิริยาทางเคมี หากลักษณะโครงสร้างจุลภาคของเซรามิกที่มีบริเวณผิวมีลักษณะเช่นเดียวกับที่อยู่ภายในเนื้อของเซรามิก การทดสอบสมบัติเชิงกลที่บริเวณผิวของชิ้นงานนั้นก็ควรจะนำมาหาค่าสมบัติเชิงกลอื่นๆ ของเซรามิกได้ โดยเฉพาะค่าความแข็งแรงในหน่วยวิกเกอร์และของบูนนั้นสามารถจะนำค่าที่วัดได้มาใช้ในการคำนวณเพื่อหาค่ามอดูลัสของยังและค่าความต้านทานต่อรอยแยกได้ด้วย

2.4.2 มอดูลัสของยัง (Young's Modulus)

เป็นค่าที่บอกถึงความเค้นสูงสุดที่ยังทำให้เซรามิกเกิดการเปลี่ยนรูปแบบยืดหยุ่น (elastic) ก่อนที่เซรามิกจะเปลี่ยนรูปแบบถาวร โดยเป็นความสัมพันธ์ระหว่างความเค้นและความเครียด อธิบายได้โดยใช้กฎของฮุก (Hook's law) [4]

$$E = \frac{\sigma}{\epsilon} \quad (2.2)$$

เมื่อ E = มอดูลัสของยัง (Pa)

σ = ความเค้น (Pa)

ϵ = ความเครียด

ในการทดลองนี้จะทำการหาค่ามอดูลัสของยังจากการวัดค่าความแข็งแรงในหน่วยบูน จากการทดลองของ Marshall และคณะ [12] ซึ่งได้อธิบายความสัมพันธ์ของค่าความแข็งแรงต่อค่ามอดูลัสของยัง (H/E) โดยการกดหัวกดลงบนผิวเซรามิกเพื่อทำให้เกิดรูปสี่เหลี่ยมขนมเปียกปูนซึ่งในขณะที่กำลังกดอยู่นั้นวัสดุจะได้รับแรงกระทำอย่างเต็มที่ที่ทำให้ขนาดของรอยหัวกดด้านยาวต่อด้านสั้นมีค่าเท่ากับหัวกดคือ 7.11 แต่เมื่อถอนหัวกดออกจากผิว วัสดุจะเกิดการคืนตัวทำให้รอยที่เห็นมีขนาดเล็กลงและมีผลกระทบบ่อยกดค้างด้านสั้น (a') อย่างมาก กล่าวคือ รอยกดที่เห็นจะสั้นลงมาก เมื่อเทียบกับผลกระทบบ่อยกดค้างด้านยาว (b') ที่มีการคืนตัวค่อนข้างน้อย การคืนตัวที่เกิดขึ้นนี้จะขึ้นอยู่กับอัตราส่วนระหว่างค่าความแข็งแรงกับค่ามอดูลัสของยัง วัสดุที่มีค่า H/E สูงจะมีการคืนตัวที่สูง (ขนาดความยาวของด้านสั้นจะน้อย) สำหรับเซรามิกมีค่าประมาณ 0.1 ซึ่งสามารถนำค่าที่ได้จากความสัมพันธ์ดังกล่าวมาหาค่ามอดูลัสของยังได้และความคลาดเคลื่อนจากการวัดจะน้อยกว่าร้อยละ 10 เมื่อวัสดุนี้มีค่า H/E น้อยกว่าร้อยละ 0.03

2.4.3 ความต้านทานต่อรอยแตก (Fracture toughness)

ความต้านทานต่อรอยแตก เป็นการบอกถึงความสามารถในการดูดซับพลังงานของเซรามิก ก่อนที่จะเกิดรอยแตก โดยรอยแตกจะเกิดขึ้นที่บริเวณที่มีความเค้นสูงสุด เช่น มุมของรอยปริมาตร ความเค้นที่ปลายรอยแตกขึ้นอยู่กับความเค้นที่ให้แก่เซรามิกและความกว้างของรอยแตก ปริมาณความเค้นวิกฤตที่เป็นสาเหตุของการแตกในแนวระนาบ เรียกอีกอย่างหนึ่งว่า ความต้านทานต่อรอยแตก (Fracture toughness, K_{IC}) สามารถหาได้จากสมการที่ 2.3 [4]

$$K_{IC} = Y\sigma_f \sqrt{\pi a} \quad (2.3)$$

เมื่อ K_{IC} = ความต้านทานต่อรอยแตก ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)

Y = มอดูลัสของยัง (Pa)

σ_f = ความเค้นที่ทำให้เกิดรอยแตก (Pa)

a = ความยาวของรอยแตก โดยวัดจากกึ่งกลางของรอยกด (m)

ในที่นี้การหาค่าความต้านทานต่อรอยแตกนั้น จะใช้การกดลงบนผิวของวัสดุด้วยหัวกดวิกเกอร์เมื่อให้แรงกระทำมากพอ จะทำให้วัสดุนั้นเกิดรอยแตกขึ้น ดังแสดงในแบบจำลองรูป 2.5 ทั้งในลักษณะของรอยแตกจากมุมของหัวกด (radial crack) และรอยแตกที่ลึกลงไปจนถึงกึ่งกลางของหัวกด (median crack) โดยการเติบโตของรอยแตกที่เกิดขึ้นนั้น จะเกิดขึ้นทั้งสองแนว โดยเกิดจากความแตกต่างของความเค้นภายใน ส่วนบริเวณที่ยืดหยุ่น (plastic zone) กับบริเวณรอบข้างเป็นผลที่ทำให้เกิดแรงเค้นเนื่องมาจากแรงดึง (tensile stress) ระหว่างสองบริเวณดังกล่าว และสามารถหาค่าความต้านทานต่อรอยแตกได้จากสมการที่ 2.4 [13]

$$K_{IC} = 0.016 \left(\frac{E}{HV} \right)^{1/2} \left(\frac{P}{c^{3/2}} \right) \quad 2.4$$

เมื่อ K_{IC} = ความต้านทานต่อรอยแตก ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)

E = มอดูลัสของยัง (Pa)

HV = ความแข็งแบบวิกเกอร์ (Pa)

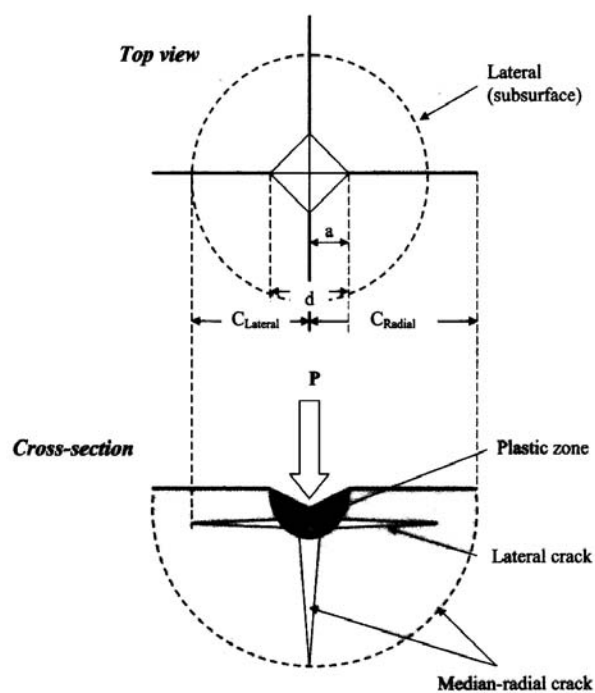
P = น้ำหนักที่ใช้กดลงบนเซรามิก (N)

c = ความยาวของรอยแตกที่เริ่มวัดจากจุดกึ่งกลางของรอยกด (m)

ความต้านทานต่อรอยแยกเป็นค่าที่ใช้เพื่อการออกแบบเชิงกล เมื่อต้องนำวัสดุไปใช้งาน เพื่อจะได้ทราบขีดจำกัดของความเหนียวหรือความยืดหยุ่น เซรามิกมีค่าความต้านทานต่อรอยแยกต่ำเนื่องจากมีการเปลี่ยนรูปแบบถาวรเล็กน้อยก่อนที่จะแตก

ตาราง 2.3 ค่าความแข็งแบบวิกเกอร์ ค่ามอดูลัสของยัง และค่าความต้านทานต่อรอยแยกของเซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริกบางชนิด [10]

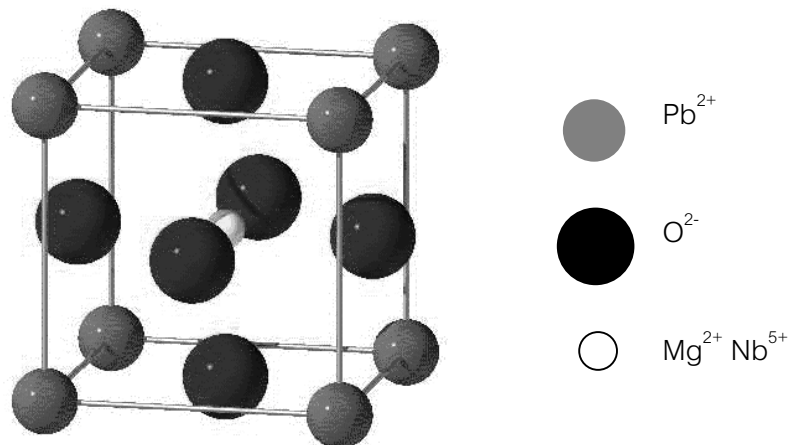
ชนิดเซรามิก	ความแข็งแบบวิกเกอร์ (HV, GPa)	มอดูลัสของยัง (E, GPa)	ความต้านทานต่อรอยแยก (K_{IC} , MPa.m ^{1/2})	เอกสารอ้างอิง
Pb(Zr _{0.4} Ti _{0.6})O ₃	3.4	-	1.55	[35]
90PMN-10PT	3.1	93	0.8	[20]
PZT	3.9 - 5.3	44.8 - 65.9	1.6 - 2.5	[1]
PMN	2.8 - 3.1	-	0.8 - 0.9	[1]
PMN-PZT	4.7 - 7.3	24.2 - 99.6	1.9 - 4.9	[1]



รูป 2.5 แบบจำลองรอยแตกเนื่องจากการกดแบบวิกเกอร์ (a) ภาพด้านบน (b) ภาพด้านข้างภาคตัดขวาง [13]

2.5 เลดแมกนีเซียมไนโอเบต (Lead Magnesium Niobate)

เลดแมกนีเซียมไนโอเบต มีสูตรโมเลกุลเป็น $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$, (PMN) ถูกค้นพบครั้งแรกเมื่อ ค.ศ.1950 โดย Smolenskii และ Agranovskaya [14] เป็นสารประเภทรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก (relaxor ferroelectric) ที่มีโครงสร้างผลึกจัดอยู่ในกลุ่มของพวกเพอโรฟสไกต์เชิงซ้อน (complex perovskites) หรือ $\text{A}(\text{B}_1\text{B}_2)\text{O}_3$ เมื่อ B_1 คือ ไอออนบวกที่มีเลขออกซิเดชัน (oxidation state) ต่ำ และ B_2 คือ ไอออนที่มีเลขออกซิเดชันสูง ดังรูป 2.6 แสดงลักษณะโครงสร้างผลึกของ PMN เป็นแบบซูโดคิวบิก (pseudocubic) ส่วนสารเฟอร์โรอิเล็กทริกชนิดอื่นๆจะมีโครงสร้างผลึกแบบเตตระกอนอล (tetragonal) หรือ รอมโบอีดรอล (rhombohedral) ซึ่งจะแสดงสมบัติของสารเฟอร์โรอิเล็กทริกธรรมชาติ ความแตกต่างระหว่างสารเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบธรรมชาติและแบบรีแลกเซอร์นั้นสามารถ แสดงได้ดังตาราง 2.4



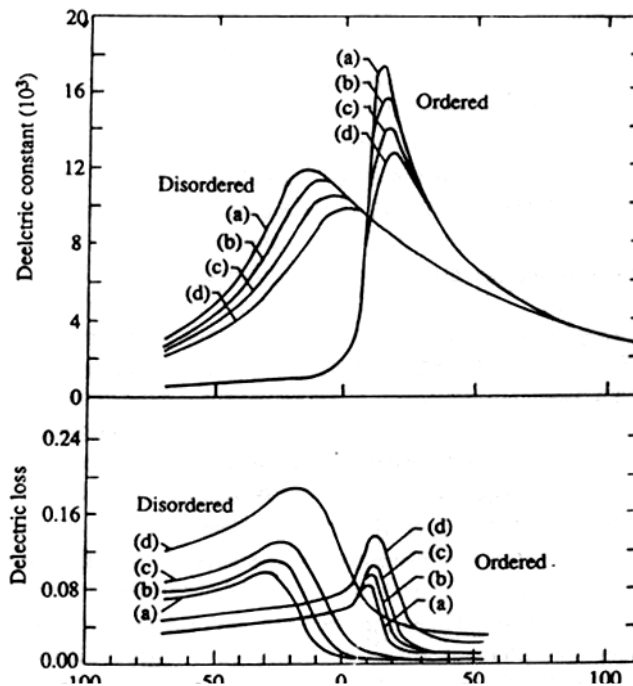
รูป 2.6 โครงสร้างผลึกซูโดคิวบิก (pseudocubic) ของเซรามิก PMN [15]

ตาราง 2.4 แสดงข้อแตกต่างระหว่างสมบัติสารเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบธรรมดาและแบบรีแลกเซอร์

สมบัติของ สารเฟอร์โรอิเล็กทริก	แบบธรรมดา	แบบรีแลกเซอร์
1. ค่าสภาพยอมสัมพันธ์กับ อุณหภูมิ	มีพีคลำดับที่ 1 และ 2 ที่มี ลักษณะเป็นพีคแหลม ฐานแคบ	มีพีคที่มีลักษณะฐานกว้าง เกิดขึ้นที่อุณหภูมิคูรี
2. ค่าสภาพยอมสัมพันธ์กับ อุณหภูมิ	ขึ้นอยู่กับความถี่เพียงเล็กน้อย	ขึ้นอยู่กับความถี่มาก
3. พฤติกรรมไดอิเล็กทริกใน สภาวะพาราอิเล็กทริกช่วง $T > T_c$	เป็นไปตามกฎคูรี-ไวส์	เป็นไปตามกฎคูรี-ไวส์กำลังสอง
4. ค่าโพลาริเซชันหลงเหลือ	มีค่าโพลาริเซชันหลงเหลือ มาก	มีค่าโพลาริเซชันหลงเหลือ น้อย
5. การกระเจิงของแสง	มีการกระเจิงของแสงที่แตก ต่างกันในแต่ละทิศทาง	มีการกระเจิงของแสงในแต่ละ ทิศทางที่แตกต่างกันเพียงเล็กน้อย
6. การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์	พบการแยกออกของสเปกตรัม รังสีเอ็กซ์เกิดขึ้นเมื่อเกิดมีการ เปลี่ยนโครงสร้างผลึกจาก พาราอิเล็กทริกเป็นเฟอร์โรอิ เลกทริก	ไม่สามารถตรวจพบการแยก ออกของสเปกตรัมรังสีเอ็กซ์เกิด ขึ้นเมื่อเกิดมีการเปลี่ยนโครง สร้างผลึกจากพาราอิเล็ก ทริกเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริก
7. ค่าอุณหภูมิคูรี	มีได้ค่าเดียว	มีได้หลายค่าตามความถี่ที่ใช้

โดยปกติอุณหภูมิคูรีของ PMN ณ ความถี่ที่ 1 kHz จะอยู่ที่ประมาณ -10°C โดย PMN จะเป็นสารที่มีค่า $T_{C(E_{\text{max}})}$ หลายค่าขึ้นกับความถี่ที่ใช้ โดยปกติจะมีค่าสูงขึ้นเมื่อมีการเพิ่มความถี่ ในขณะที่

ที่ค่าตัวประกอบกาสูญเสียไดอิเล็กทริกจะมีค่า $T_{C(\tan\delta, \max)}$ ที่ไม่ตรงกับค่า $T_{C(\epsilon_{\max})}$ และจะมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อใช้ความถี่ที่สูงขึ้นและที่สำคัญ ณ ที่ความถี่ค่าเดียวกันค่า $T_{C(\epsilon_{\max})} > T_{C(\tan\delta, \max)}$ เสมอ ดังแสดงในรูป 2.7



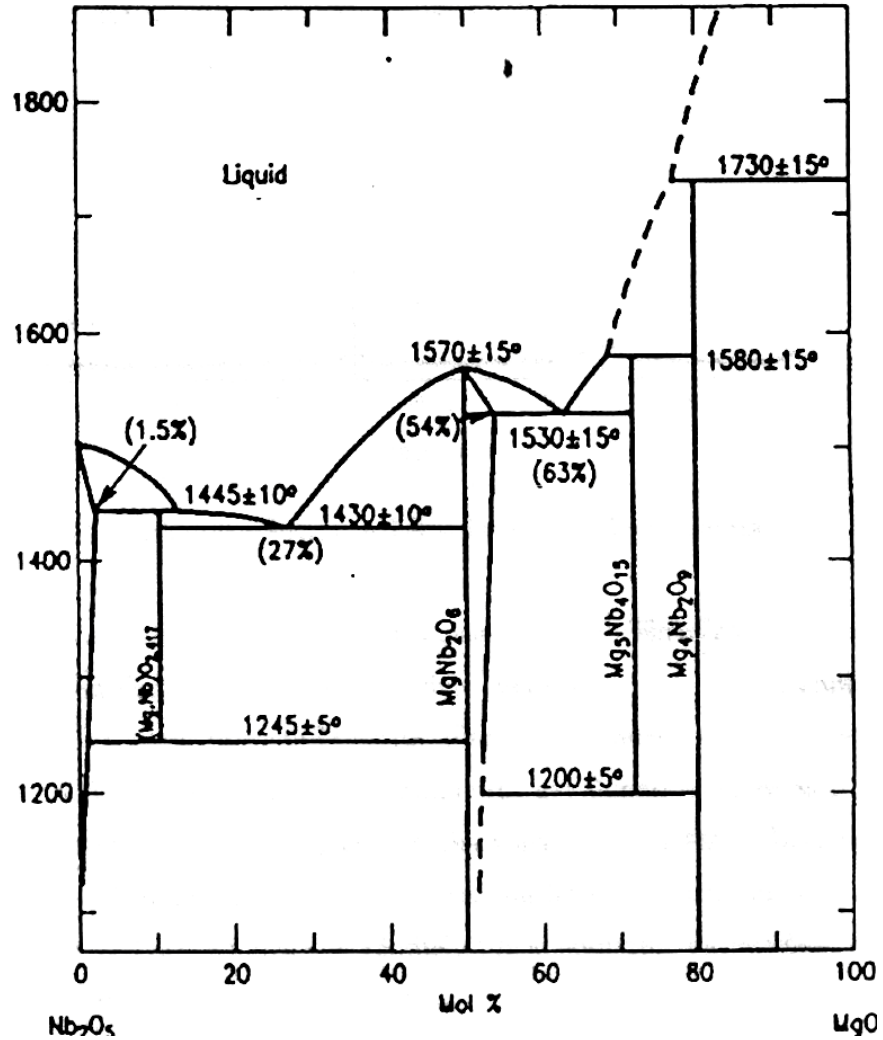
รูป 2.7 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าสภาพยอมสัมพัทธ์และค่าตัวประกอบการสูญเสียเป็นความร้อนกับอุณหภูมิของเซรามิก PMN [5]

เมื่อพิจารณาความสัมพันธ์ระหว่าง ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์กับอุณหภูมิของเลดแมงนีเซียมไนโอเบต จะพบว่ามีลักษณะของกราฟเป็นรูปประฆังคว่ำที่มีฐานกว้างมาก (broaden dielectric peak) ดังรูป 2.7 แสดงให้เห็นถึงลักษณะของการเปลี่ยนแปลงสถานะของโครงสร้างผลึกที่แพร่กระจาย ซึ่งมีหลายกลุ่มวิจัยเชื่อว่า มีสาเหตุเนื่องมาจากการมีองค์ประกอบทางเคมีที่ไม่สม่ำเสมอเป็นเนื้อเดียวกัน (composition heterogeneous) ในระดับจุลภาคที่อาจเกิดจากความไม่เป็นระเบียบของอะตอม Mg และ Nb ที่ตำแหน่ง B-site โดยมีสาเหตุมาจากองค์ประกอบของ Mg และ Nb ที่บางบริเวณจะไม่ใช่สัดส่วนจำนวนโมลต่อกันแบบ 1:2 (non-stoichiometric) โดยอาจจะเกิดบริเวณที่ได้สัดส่วนแบบ 1:1 ขึ้นปะปนมาในระดับจุลภาค การมีลักษณะฐานกว้างแสดงถึงการมีช่วงของการแปลงค่า ϵ_r ตามอุณหภูมิในไดอิเล็กทริกกว้าง แต่เนื่องจากค่า T_c ของ PMN ที่ความถี่ 1 kHz มีค่าต่ำกว่าอุณหภูมิห้องมาก จึงทำให้สามารถนำ PMN ไปใช้ในงานช่วงที่มีอุณหภูมิจำกัด ต่อมาจึงได้มีการพัฒนาวิธีการที่จะ

นำ PMN มาใช้งานที่อุณหภูมิสูง โดยการทำเป็นสารละลายของแข็ง (solid solution) กับสารเลดไทเทเนต (PbTiO_3 , PT) ซึ่งมี T_c 490 °C ทำให้ PMN มีค่า T_c สูงขึ้นและยังเพิ่มค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ให้สูงขึ้นด้วย

นอกจากนี้ PMN ยังมีสมบัติที่น่าสนใจอีกหลายประการ เช่น มีค่าสัมประสิทธิ์คู่ควบพิโซอิเล็กทริก (piezoelectric coupling coefficient) สูง มีวงฮิสเทอรีซิส (hysteresis loop) แคบ ทำให้มีการสูญเสียพลังงานขณะใช้งานต่ำ มีความสามารถในการยืดหดตัวที่แม่นยำ ยิ่งไปกว่านั้นการเตรียมเซรามิก PMN ยังให้อุณหภูมิในการเผาซินเตอร์ต่ำ คือ ประมาณ 900-1200 °C จึงนำไปใช้งานกับพวกสารทำขั้วไฟฟ้า (electrode) ราคาถูกได้ ทำให้ประหยัดค่าใช้จ่ายในการเตรียมได้มาก เมื่อเทียบกับสารเฟอร์โรอิเล็กทริกทั่วไป จากการที่มีข้อดีมากมายทำให้การนำ PMN มาประยุกต์ใช้งานทางด้านโซนารานดิฟเฟอเซอร์ (sonar transducers) ตัวขับเคลื่อนด้วยความเครียด (strain actuator) ตัวขับเคลื่อนด้วยการอัดด้วยไฟฟ้า (electrostrictive actuator) อุปกรณ์ทำความสะอาดทางการแพทย์ด้วยคลื่นความถี่เหนือเสียง (medical ultrasonic cleaning) และตัวเก็บประจุแบบหลายชั้น (multilayer capacitor) เป็นต้น [4]

เลดแมกนีเซียมไนโอเบตในงานวิจัยที่ผ่านมามีการเตรียมอยู่สองลักษณะ คือ ในรูปของสารประกอบเลดแมกนีเซียมไนโอเบตโครงสร้างผลึกเดี่ยว (PMN) และสารประกอบที่เป็นสารละลายของแข็งระหว่างเลดแมกนีเซียมไนโอเบตกับเลดไทเทเนต (PMN-PT) ในปัจจุบันสามารถเตรียมผง PMN ได้หลายวิธี เช่น วิธีโซลเจล (sol-gel method) สารละลายไนเตรต (nitrate solution) และไฮดรอกไซด์พรีเคอร์เซอร์ (hydroxide precursor) เป็นต้น ผง PMN ที่เตรียมด้วยเทคนิคทางเคมี จะเป็นผงที่มีความบริสุทธิ์สูง แต่กระบวนการเตรียมนั้นยุ่งยาก และในการเตรียมแต่ละครั้งได้ปริมาณของสารน้อย จึงไม่เหมาะในการเตรียมเชิงอุตสาหกรรม ดังนั้นในปัจจุบันวิธีที่นิยมใช้ในการเตรียมผง คือ วิธีโคลัมไบต์ (columbite method) ซึ่งเป็นวิธีการเตรียมแบบสองขั้นตอน โดยเริ่มจากการเผาเตรียมผงแมกนีเซียมออกไซด์ (MgO) และผงไนโอเบียมออกไซด์ (Nb_2O_5) ให้อยู่ในรูปของผงโคลัมไบต์ที่มีสูตรเป็น MgNb_2O_6 โดยมีโครงสร้างผลึกไดอะแกรมแสดงดังรูป 2.8 เมื่อได้ผงโคลัมไบต์แล้วจึงนำผงที่ได้มาทำการเผาแคลไซน์อีกครั้งหนึ่งร่วมกับตะกั่ว (PbO) เพื่อให้เกิดปฏิกิริยารวมกันเป็นผง PMN ที่มีสูตรเป็น $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$



รูป 2.8 ไดอะแกรมโครงสร้างผลึกระหว่างแมกนีเซียมออกไซด์ (MgO) และไนโอเบียมออกไซด์ (Nb_2O_5) [5]

วิธีการเตรียมโดยใช้ตัวช่วยหลอม (flux method) เป็นวิธีการเตรียมที่ทำให้ได้ผง PMN ให้มีความบริสุทธิ์สูงที่อุณหภูมิต่ำได้ ส่วนวิธีมิกซ์ออกไซด์แบบดั้งเดิม (conventional mixed-oxide method) นั้น จากรายงานที่ผ่านมาไม่สามารถเตรียมผง PMN ให้มีความบริสุทธิ์สูงได้ เนื่องจากจะเกิดโครงสร้างผลึกไพโรคลอร์ เช่น $\text{Pb}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$, $\text{Pb}_3\text{Nb}_4\text{O}_{13}$ เนื่องมาจากการทำปฏิกิริยาที่ไม่สมบูรณ์ ซึ่งเป็นผลมาจากการระเหยของตะกั่ว ทำให้เกิดสภาวะการขาดตะกั่ว (PbO-loss) และในการที่จะเตรียมผง PMN ให้มีความบริสุทธิ์สูงและได้ปริมาณสารสัมพันธ์ที่ถูกต้อง นอกจากกระบวนการเตรียมที่ได้กล่าวมาแล้วนั้น ยังจำเป็นต้องมีการเพิ่มตะกั่ว (excess PbO) จากปริมาณสารสัมพันธ์ที่เหมาะสม และต้องใช้อัตราการขึ้น/ลงอุณหภูมิการเผาที่เร็วขึ้น [16]

สำหรับงานวิจัยที่เกี่ยวกับการเผาซินเตอร์เซรามิก PMN ที่ผ่านมามีการศึกษาโดยใช้อุณหภูมิในการเผาซินเตอร์ที่หลากหลาย โดยทั่วไปจะอยู่ในช่วง 1000-1250 °C ถือว่าเป็นเซรามิกที่ซินเตอร์ได้ที่อุณหภูมิต่ำ โดยในการเผาซินเตอร์นั้นจำเป็นต้องเผาในบรรยากาศที่มีตะกั่วมาก เพื่อป้องกันไม่ให้เกิดโครงสร้างผลึกไพโรคลอร์เนื่องจากการระเหยของตะกั่วออกไปจากชิ้นงาน

S. Ananta และคณะ [17] ทำการศึกษาการสังเคราะห์แมกนีเซียมไนโอเบต (MgNb_2O_6 , MN) ซึ่งเป็นสารตั้งต้นสำคัญสำหรับการเตรียมเป็น PMN ต่อไป โดยการสังเคราะห์ได้ใช้วิธีโคลัมไบต์ (columbite method) โดยสารตั้งต้นที่ใช้ คือ แมกนีเซียมคาร์บอเนตเพนตะไฮเดรต ($(\text{MgCO}_3)_4 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) และไนโอเบียมออกไซด์ (Nb_2O_5) ผสมตามอัตราส่วนที่คำนวณไว้ นำไปเผาแคลไซน์ที่ 1000-1200 °C นาน 4 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิ 10 °C/นาที่ ซึ่งผง MN ที่ได้มีความบริสุทธิ์ 100% มีโครงสร้างผลึกเป็นออโรธอมบิก (orthorhombic) เมื่อเผาแคลไซน์ที่ 1150 °C ส่วนที่อุณหภูมิอื่นๆ จะพบโครงสร้างผลึกแปลกปลอม ซึ่งมีสูตรเป็น $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ มีโครงสร้างผลึกเป็นรอมโบอีดรอล (rhombohedral) และอนุภาคของผงที่ได้มีขนาด 0.5-3.0 ไมโครเมตร และยังสามารถทำการสังเคราะห์ผงเลดแมกนีเซียมไนโอเบต (PMN) [18] โดยใช้วิธีโคลัมไบต์ ซึ่งเป็นวิธีการผสมออกไซด์แบบสองขั้นตอน โดยเตรียมผง MN ก่อน จากนั้นนำผง MN มาผสมกับเลดออกไซด์ (PbO) นำไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600-850 °C นาน 4 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิ 10 °C/นาที่ ซึ่งผง PMN ที่ได้มีความบริสุทธิ์ 100% มีโครงสร้างผลึกเป็นคิวบิก-เพอรอฟสไกต์ เมื่อเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 °C ส่วนที่อุณหภูมิอื่นๆ จะพบโครงสร้างผลึกไพโรคลอร์ คือ $\text{Pb}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$, $\text{Pb}_3\text{Nb}_4\text{O}_{13}$ และ $\text{Pb}_2\text{Nb}_{1.87}\text{Mg}_{0.32}\text{O}_7$ ส่วนผงที่ได้มีขนาดอนุภาค 1.3-19.0 ไมโครเมตร นอกจากนี้ S. Ananta และ N.W. Thomas [7] ได้ทำการทดลองเกี่ยวกับสภาพบรรยากาศในการเผาซินเตอร์ที่มีผลต่อเซรามิก PMN โดยแบ่งเป็นสี่กลุ่ม คือ เผาในอากาศ เผาโดยใช้ถ้วยอะลูมินาที่มีฝาปิด เผาในถ้วยอะลูมินาและกลบเม็ด PMN ด้วยผง PMN และหุ้มเม็ด PMN ด้วยพลาสติกนัมฟลอร์ดแล้วใส่ลงในถ้วยอะลูมินาและกลบด้วยผง PMN โดยทำการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1200-1300 °C นาน 2 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้น

ลงของอุณหภูมิ 10 °ซ/นาที่ ปรากฏว่ากลุ่มทดลองที่ 4 มีปริมาณโครงสร้างผลึก PMN 100% เมื่อเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1225, 1250 และ 1275 °ซ ส่วนกลุ่มอื่นๆ จะพบโครงสร้างผลึกไพโรคลอรัสตร $\text{Pb}_{1.83}\text{Nb}_{1.71}\text{Mg}_{0.29}\text{O}_{6.39}$ และเมื่อดูความหนาแน่นพบว่าอยู่ในช่วง 92-96% และขนาดเกรนเพิ่มขึ้น เมื่ออุณหภูมิเผาซินเตอร์สูงขึ้น

L.B. Kong และ คณะ [19] ทำการศึกษาระบบ (1-x)PMN-xPT เมื่อ $x=0.10$ และ 0.35 เมื่อได้ผงผสมและนำมาอัดเม็ดขึ้นรูป จะทำการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1000-1100 °ซ นาน 2 ชั่วโมง พบว่าขนาดอนุภาคของผงผสมมีขนาด 20-50 นาโนเมตร โครงสร้างผลึกที่ได้ยังมีไพโรคลอรัสปนอยู่ ขนาดเกรนเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิซินเตอร์สูงขึ้น ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสุด เมื่อวัดที่ 1 kHz พบว่า 0.9PMN-0.1PT มีค่า 18096 และ 0.65PMN-0.35PT มีค่า 1489 ที่อุณหภูมิซินเตอร์ 1100 °ซ และได้พบว่า ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงขึ้น เมื่ออุณหภูมิซินเตอร์สูงขึ้น ซึ่งเป็นผลมาจากขนาดของเกรนเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น เนื่องจากเซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริกนั้น coupling effect ของขอบเกรนจะยับยั้งการจัดเรียงตัวของโดเมนและการเคลื่อนที่ของขอบโดเมน (domain wall) ดังนั้น เมื่อเกรนมีขนาดใหญ่ขึ้น จะส่งผลทำให้ขอบเกรนลดลง ดังนั้นค่าคงที่ไดอิเล็กทริกจึงเพิ่มขึ้นตามขนาดเกรนที่เพิ่มขึ้น

C-H. Lu และ คณะ [20] ทำการเตรียม PMN ด้วยวิธีโคลัมไบต์ โดยเริ่มจากการทำ $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_6$ ซึ่งมีโครงสร้างผลึกเป็นเฮกซะกอนอล (hexagonal) ซึ่งผง MgO ถูกอบที่ 800 °ซ นาน 30 นาที เพื่อกำจัด CO_2 และ H_2O ที่เกาะที่ผิวของผง แล้วผสมกับ Nb_2O_5 และบดเป็นเวลา 48 ชั่วโมง และเผาแคลไซน์ที่ 1000 °ซ 2 ชั่วโมง จะได้ $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_6$ แล้วจึงผสมกับ PbO ในอัตราส่วน 3:1, 3.1:1 และ 3.2:1 ทำการบดผสมอีกครั้งเป็นเวลา 48 ชั่วโมง และเผาแคลไซน์ที่ 600-900 °ซ ด้วยอัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิ 10 °ซ /นาที่ เมื่อตรวจสอบโครงสร้างผลึก พบว่า โครงสร้างผลึก PMN จะเริ่มเกิดขึ้นที่อุณหภูมิแคลไซน์ 750 °ซ และจะมีปริมาณโครงสร้างผลึกเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิแคลไซน์สูงขึ้น แต่ที่อุณหภูมิ 900 °ซ ยังคงมีโครงสร้างผลึกไพโรคลอรัสปนอยู่ แต่เมื่อ PMN มีการผสม PbO เกินจากอัตราส่วนปกติ พบว่า จะมีโครงสร้างผลึกเพอโรฟสไกต์ PMN สูงขึ้น และลดอุณหภูมิการเกิดโครงสร้างผลึกเพอโรฟสไกต์จะลดลงด้วย และยังทำให้ขนาดอนุภาคเพิ่มขึ้นเมื่อมีปริมาณ PbO เพิ่มขึ้น

เอกสารที่เกี่ยวข้องกับสมบัติทางไฟฟ้าของ PMN

H. Cao และ คณะ [21] ทำการศึกษาผลึก 0.62PMN-0.38PT ระบาย (100) โดยวัดค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและสัมประสิทธิ์ไฟฟ้าเชิงกล โดยทำการสร้างขั้วให้กับผลึกด้วยความต่างศักย์ 1 กิโลโวลต์/มม. นาน 15 นาทีโดยใช้อุณหภูมิ 170 °C ผลที่ได้ คือ ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของเซรามิกเปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิและความถี่ โดยค่าของเซรามิกที่ถูกสร้างขั้วมีค่า 500 และของเซรามิกที่ไม่ถูกสร้างขั้วเท่ากับ 5000 เมื่อวัดที่อุณหภูมิห้อง อุณหภูมิคูรี 187 °C ส่วนค่าคงที่พิโซอิเล็กทริก (d_{33}) มีค่า 350 pC/N การสร้างขั้วในทิศ [100] ไดโพลจะเกิดการปรับเปลี่ยนตามทิศของสนามไฟฟ้า ทำให้โดเมนเกิดการจัดเรียงตัวเพิ่มขึ้นและปริมาณของขอบโดเมนลดลง ซึ่งทำให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของเซรามิกที่ถูกสร้างขั้วน้อยกว่าของเซรามิกที่ไม่ถูกสร้างขั้ว

M.R. COX [22] ทำการศึกษา 0.9PMN-0.1PT โดยเตรียมด้วยวิธีโคลัมไบต์และใช้วิธีการกดอัดด้วยความร้อน (hot pressing) ด้วยแรงอัด 1-5 ตัน/ตารางนิ้ว และเผาที่อุณหภูมิ 1000-1300 °C เมื่อตรวจสอบโครงสร้างผลึกของผง PMN-PT พบว่ามีปริมาณไพโรคลอรัประมาณ 2 wt% และเมื่อวิเคราะห์ด้วย SEM พบว่าเซรามิกมีปริมาณรูพรุนน้อยมากและมีความหนาแน่น 8.1 กรัม/ลบ.ซม. หรือเท่ากับ 99.9% เมื่อเทียบกับความหนาแน่นทางทฤษฎี เซรามิกมีขนาดเกรนน้อยกว่า 5 ไมโครเมตร เมื่อวัดสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิกได้เท่ากับ 30000 ที่อุณหภูมิคูรี 45 °C ซึ่งมีค่ามากกว่าเซรามิกที่ได้จากการเผาซินเตอร์ ซึ่งจะมีค่าประมาณ 20000 และค่าสัมประสิทธิ์ความเป็นพิโซอิเล็กทริก (d_{33}) 1400 เมื่อใช้สนามไฟฟ้า 0.45 โวลต์/ไมโครเมตร

A.L. Costa และ คณะ [23] ทำการศึกษา PMN โดยใช้วิธีโคลัมไบต์ แบ่งกลุ่มการทดลองออกเป็นสองกลุ่ม คือ กลุ่มแรกใช้ MgO แบบของเหลวหนืด กลุ่มที่สอง อบ MgO ด้วยอุณหภูมิ 300 °C นาน 30 นาที ก่อนผสมกับ Nb_2O_5 จากนั้นเผาแคลไซน์อุณหภูมิ 1000 °C นาน 6 ชั่วโมง เมื่อได้ผง $MgNb_2O_6$ นำไปผสมกับ PbO และเผาแคลไซน์ที่ 800 °C นาน 4 ชั่วโมง จะได้ผง PMN ทำการอัดขึ้นรูปผง PMN และเผาซินเตอร์อุณหภูมิ 1150 °C นาน 1 ชั่วโมง ผลที่ได้คือเซรามิก PMN กลุ่มแรก มีปริมาณไพโรคลอรั 13 vol% มีความหนาแน่น 8.01 กรัม/ลบ.ซม. ขนาดเกรน 1 ไมโครเมตร ส่วนกลุ่มที่สองได้โครงสร้างผลึกเพอโรฟสไกต์ PMN 100% มีความหนาแน่น 8.13 กรัม/ลบ.ซม. ขนาดเกรน 4-5 ไมโครเมตร และเมื่อวัดค่าทางไฟฟ้าของเซรามิก PMN ทั้งสองกลุ่ม พบว่า กลุ่มที่สองมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสุด ($\epsilon_r=15633$) มากกว่ากลุ่มที่หนึ่ง ($\epsilon_r=13057$) ที่อุณหภูมิ -8 °C เนื่องจากกลุ่มที่หนึ่งมีโครงสร้างผลึกไพโรคลอรัปนอยู่ และจากการทดลองของ Chen และ Harmer [24] พบว่า ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสุดของ PMN ที่มีปริมาณไพโรคลอรั 18 vol% เท่ากับ 14500 และเมื่อทำการอบเซรามิกดังกล่าว พบว่า ขนาดเกรนเพิ่มขึ้นแต่ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมีค่าลดลง คือ กลุ่มที่หนึ่งวัดได้ 9687 ส่วนกลุ่มที่

สองวัดได้ 1237 แสดงว่า ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกนั้นขึ้นอยู่กับโครงสร้างทางจุลภาค และการเปลี่ยนแปลงของขอบเกรนมากกว่าการมีโครงสร้างผลึกไพโรคลอร์และขนาดเกรน

เอกสารที่เกี่ยวข้องกับสมบัติเชิงกลของเซรามิก PMN

เอกสารด้านสมบัติเชิงกลของเซรามิก PMN นั้นยังไม่แพร่หลายนักเท่ากับสมบัติด้านไฟฟ้า ทั้งนี้เป็นเพราะ PMN มีสมบัติทางไฟฟ้าที่เด่นกว่าทำให้การศึกษาเกี่ยวกับสมบัติเชิงกลมีน้อย แต่การศึกษาศักยภาพเชิงกลก็เป็นเรื่องสำคัญ เพราะจะช่วยในการออกแบบเซรามิกเมื่อนำไปใช้งานตามที่ต้องการได้เหมาะสมยิ่งขึ้น

M.H. Megherhi และ คณะ [25] ทำการทดสอบสมบัติเชิงกลของเทป 0.9PMN-0.1PT ด้วยการกดด้วยหัวกดแบบวิกเกอร์ โดยชั้นเทป 30 ชั้น กลบด้วยผงเลดเซอร์โคเนต (PbZrO_3) และเผาขึ้นเตอรที่ 1240°C นาน 1 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิ $27^{\circ}\text{C}/\text{นาที่}$ พบว่า ขนาดเกรนเท่ากับ 9-11 ไมโครเมตร ค่าความแข็ง (HV) เท่ากับ 2.8-3.1 GPa ค่ามอดูลัสของยัง 93-100 GPa และความต้านทานต่อรอยแยก $0.8\text{-}0.9 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ซึ่งค่าความต้านทานต่อรอยแยกนี้จะลดลง เมื่อนำน้ำหนักที่ใช้กดเพิ่มขึ้น

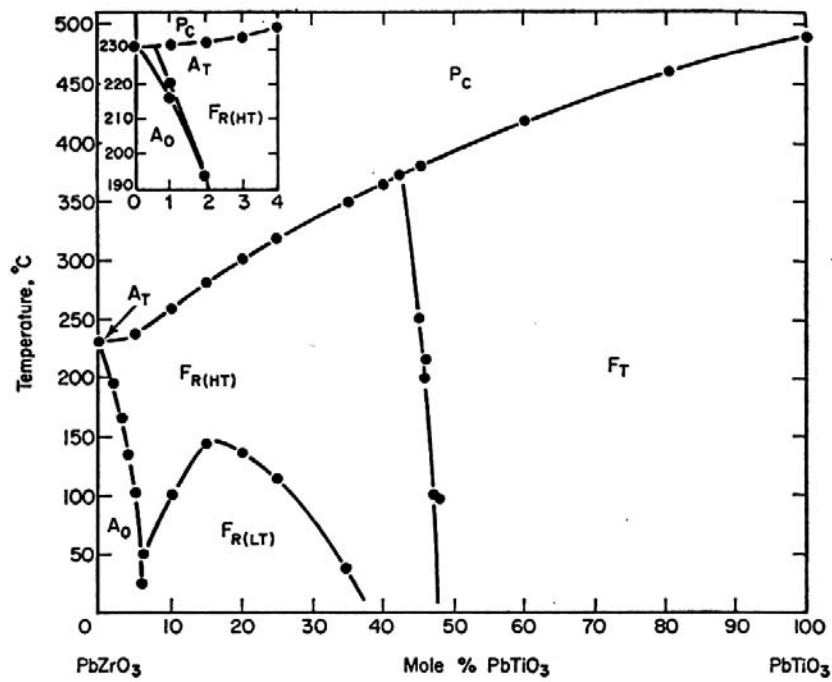
R. Fletcher และ คณะ [26] ทำการเปรียบเทียบสมบัติเชิงกลของวัสดุกลุ่มที่มีสมบัติพิโซอิเล็กทริก จากการทดลองพบว่า เซรามิก PMN มีค่าความเค้นสูงสุด (maximum stress) 72 GPa และมีค่ามอดูลัสของยังเป็น 120 GPa

A. Nijmeijer และ คณะ [27] ทำการปรับปรุงสมบัติเชิงกลของ PMN โดยการเตรียมเซรามิก PMN ให้อยู่ในรูปสารละลายของแข็งที่มีสูตรเป็น $\text{Pb}(\text{Mg}_{0.3}\text{Nb}_{0.6}\text{Zr}_{0.1})\text{O}_3$ (PMNZ/10) และ $\text{Pb}(\text{Mg}_{0.32}\text{Nb}_{0.65}\text{Zr}_{0.03})\text{O}_3$ (PMNZ/3) และเผาขึ้นเตอรที่อุณหภูมิ 850-1000 $^{\circ}\text{C}$ นาน 10 ชั่วโมงในบรรยากาศของตะกั่ว เมื่อนำเซรามิกไปทดสอบสมบัติเชิงกลพบว่า มีค่าความต้านทานต่อรอยแยก $2.0 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ซึ่งมีค่าสูงกว่าเมื่อเทียบกับค่าความต้านทานต่อรอยแยกของเซรามิก PMN ทั่วไป

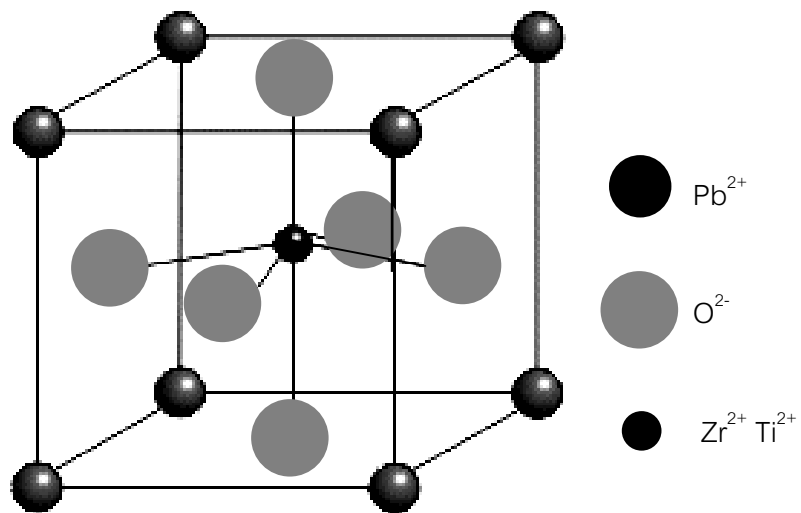
2.6 เลดเซอร์โคเนตไทเทเนต (Lead Zirconate Titanate)

เลดเซอร์โคเนตไทเทเนต ($\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$: PZT) เป็นสารประกอบที่ค้นพบมาตั้งแต่ปี ค.ศ. 1950 แล้ว โดยถูกจัดให้อยู่ในรูปสารละลายของแข็งระหว่างเลดเซอร์โคเนต (PbZrO_3) กับเลดไทเทเนต (PbTiO_3) ดังรูป 2.9 สาร PZT นั้นจัดได้ว่าเป็นสารที่สามารถแสดงสมบัติทางพิโซอิเล็กทริกที่ดี กล่าวคือ เมื่อสาร PZT นั้นถูกแรงกระทำให้เกิดความเค้น (stress) ขึ้น (เช่น ถูกกดหรือถูกกระแทก) จะส่งผลให้เกิดมีการแยกขั้วทางไฟฟ้า (โพลาริเซชัน) และเกิดประจุไฟฟ้าขึ้นมาบนผิวของวัสดุดังกล่าว โดยจะเรียกปรากฏการณ์แบบนี้ว่า ปรากฏการณ์ตรง (direct effect) หรือ ปรากฏการณ์ตัวก่อกำเนิด (generator effect) และในทำนองกลับกัน ถ้าสาร PZT ได้รับสนามไฟฟ้าจากภายนอก ก็จะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงขนาดและรูปร่างในรูปของการยืดและหดตัว ที่เรียกว่า ปรากฏการณ์ย้อนกลับ (converse effect) หรือ ปรากฏการณ์มอเตอร์ (motor effect) จากปรากฏการณ์ข้างต้น พบว่า ปริมาณของโพลาริเซชันที่เกิดขึ้นจะขึ้นอยู่กับขนาดของความเค้นที่ให้แก่สาร และประจุไฟฟ้าที่เกิดขึ้นจะมีค่าขึ้นอยู่กับชนิดของแรงที่กระทำ เช่น แรงกด หรือ แรงดึง เป็นต้น ความเป็นพิโซอิเล็กทริกนี้จะขึ้นกับลักษณะความสมมาตร (symmetry) ของหน่วยเซลล์ โดยสามารถที่จะแสดงสมบัติความเป็นสมบัติพิโซอิเล็กทริกได้นั้น จะต้องมียูนิตเซลล์ประเภทที่ไม่มีศูนย์กลางสมมาตร (noncentrosymmetry) ซึ่งจากการพิจารณาระบบของสมมาตรทั้ง 32 กลุ่มจุด (point groups) ในทางผลึกวิทยา พบว่า มีกลุ่มจุดที่มีหน่วยเซลล์เป็นแบบดังกล่าวนี้อยู่เพียง 21 กลุ่มจุด โดยมี 20 กลุ่มจุด ที่สามารถแสดงสมบัติพิโซอิเล็กทริกได้

PZT เป็นสารที่ผสมกันระหว่างเลดเซอร์โคเนต (Lead Zirconate Oxide, PZ) ซึ่งเป็นสารแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก ที่มีโครงสร้างผลึกเป็นแบบออโรโธมบิก กับสารเพโรอิเล็กทริกเลดไทเทเนต (Lead Titanate Oxide, PT) ที่มีโครงสร้างผลึกเป็นแบบเตตระโกนอล โดย PZT มีโครงสร้างเป็นแบบเพอโรฟสไกต์ (ABO_3) ซึ่งมีไอออน Ti^{4+} และ Zr^{4+} อยู่ที่ตำแหน่ง B และมีไอออนของ Pb^{2+} อยู่ที่ตำแหน่ง A ของหน่วยเซลล์ ดังรูป 2.10



รูป 2.9 ไดอะแกรมโครงสร้างผลึกระหว่างเลดเซอร์โคเนต (PbZrO_3) และเลดไทเทเนต (PbTiO_3) [6]



รูป 2.10 โครงสร้างผลึกของ PZT แบบเตตระกอนอล (tetragonal) [23]

เซรามิก PZT มีอุณหภูมิคูรี (Curie temperature, T_C) อยู่ที่ 390°C โดยถ้าอุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิคูรี PZT จะมีโครงสร้างผลึกเป็นแบบเพอรอฟสไกต์ที่มีหน่วยเซลล์เป็นคิวบิก ซึ่งมีสมบัติเป็นพาราอิเล็กทริก (paraelectric) และเมื่อลดอุณหภูมิต่ำลงต่ำกว่าอุณหภูมิคูรี ลักษณะหน่วยเซลล์ของ PZT จะเปลี่ยนเป็นแบบเตตระโกนอล (tetragonal) หรือ รอมโบเอ็ดรอล (rhombohedral) ซึ่งมีสมบัติเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริก โดยในกรณีของโครงสร้างผลึกแบบเตตระโกนอลนั้น จะเกิดกระบวนการโพลาไรเซชันขึ้นเองในทิศทาง $\langle 100 \rangle$ ส่วนในกรณีของโครงสร้างผลึกแบบรอมโบเอ็ดรอลนั้น กระบวนการโพลาไรเซชันจะเกิดขึ้นเองในทิศทาง $\langle 111 \rangle$ โดยสมบัติด้านไดอิเล็กทริกและพิโซอิเล็กทริกของ PZT จะโดดเด่นมากใน PZT ที่มีองค์ประกอบอยู่ที่บริเวณมอโฟโทรปิกเฟสบาแดรี (morphotropic phase boundary: MPB) เนื่องจากเป็นบริเวณที่สาร PZT มีโครงสร้างผลึกผสมกันระหว่างโครงสร้างผลึกเตตระโกนอลที่อยู่ในกลุ่มสเปซแบบ $P4mm$ และรอมโบเอ็ดรอลที่อยู่ในกลุ่มสเปซแบบ $R3C$ โดย PZT ที่ว่านี้จะมีสัดส่วนระหว่าง Zr:Ti ที่อุณหภูมิห้องเป็น 53:48 ซึ่งเป็นสัดส่วนที่ทำให้เซรามิก PZT สามารถแสดงสมบัติพิโซอิเล็กทริกได้ดีที่สุด

เนื่องจาก PZT เป็นวัสดุที่สามารถแสดงสมบัติพิโซอิเล็กทริกได้ดี มีค่าสัมประสิทธิ์คู่อุณหภูมิไฟฟ้าเชิงกลที่สูง มีค่าสภาพยอมสัมพัทธ์สูงในช่วงอุณหภูมิที่กว้าง มีค่าอุณหภูมิคูรีที่สูง จึงสามารถใช้งานได้ที่อุณหภูมิสูงๆได้ดี นอกจากนี้ยังสามารถจัดเรียงขั้วไฟฟ้า (โพล) ได้ง่าย และสามารถเตรียมได้ง่ายเนื่องจากใช้อุณหภูมิในการเผาซินเตอร์ไม่สูงมากนัก จึงทำให้ PZT นี้เป็นที่นิยมอย่างแพร่หลายในการนำมาประยุกต์ใช้ในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ต่างๆ ดังที่กล่าวมาแล้ว [29]

ในปัจจุบันการเตรียมผง PZT จะสามารถทำได้หลายวิธี เช่น วิธีมิกซ์ออกไซด์ (mixed oxides) ซึ่งเป็นวิธีการเตรียมที่เรียบง่ายและสามารถเตรียมสารได้ปริมาณมาก โดยอาศัยหลักการนำผงออกไซด์ของสารตั้งต้นมาผสมให้เข้ากัน แล้วจึงนำไปเผาแคลไซน์ด้วยอุณหภูมิที่เหมาะสม ส่วนวิธีการเตรียมแบบมอลเทนซอลท์ (molten salt synthesis) นั้นจะอาศัยหลักการเติมเกลือโซเดียมคลอไรด์-โปแตสเซียมคลอไรด์ (NaCl-KCl) ลงไป เพื่อช่วยในการทำปฏิกิริยาทำให้สามารถเตรียมผง PZT ที่มีความบริสุทธิ์สูงที่อุณหภูมิต่ำ ในขณะที่วิธีการเตรียมทางเคมีมีข้อดี คือ สามารถเตรียมผงให้มีสัดส่วนขององค์ประกอบได้หลากหลาย และสามารถควบคุมสัดส่วนขององค์ประกอบได้ดี แต่มีข้อเสีย คือ มีความยุ่งยากในการเตรียม และการเตรียมในแต่ละครั้งได้ปริมาณน้อย จึงไม่เหมาะสมสำหรับการผสมในทางอุตสาหกรรม

ในปัจจุบันการเตรียมสาร PZT สูตรที่นิยมเตรียมกันมาก คือ ผงที่มีสัดส่วนองค์ประกอบระหว่าง Zr:Ti เป็น 0.52:0.48 ซึ่งเป็นสัดส่วนองค์ประกอบที่อยู่บริเวณรอยต่อเฟส (MPB) ระหว่างโครงสร้างผลึกเตตระโกนอล (tetragonal) กับ โครงสร้างผลึก รอมโบเอ็ดรอล (rhombohedral) ทำให้ง่ายต่อ

การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างที่มีซ้ำ เมื่อได้รับพลังงานจากภายนอกและเป็นสัดส่วนของคํ่าประกอบที่แสดงสมบัติพิโซอิเล็กทริกได้ดีที่สุด

เอกสารเกี่ยวกับการเตรียม PZT

S.S. Chiang และ คณะ [30] ทำการเตรียม $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ และเพิ่ม PbO 0.3 wt% เผาแคลไซต์อุณหภูมิ 800 °C นาน 2 ชั่วโมง ผงที่เตรียมได้มีปริมาณ PZT 100% และมีขนาดเกรน 2 ไมโครเมตร และเมื่อนำผง PZT ไปอัดขึ้นรูปและเผาซินเตอร์อุณหภูมิ 1100 1150 และ 1200 °C นาน 1-180 นาที ด้วยอัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิ 15 °C /นาที กลบเม็ดด้วยผง PbZrO_3 พบว่า PZT เริ่มปรากฏโครงสร้างผลึกเพอรอฟสไกต์ที่อุณหภูมิ 1100 และ 1150 °C และจะเริ่มมีโครงสร้างผลึกไพโรคลอไรต์ปรากฏเมื่อเผาซินเตอร์ที่ 1200 °C ถ้าเผาแช่นานเกิน 15 นาที เนื่องจากมีตะกั่วระเหยออกไปส่วนค่าความหนาแน่นจะสูงขึ้นเมื่อใช้เวลาในการแช่นานขึ้น เมื่อเผาซินเตอร์อุณหภูมิ 1100 และ 1150 °C นอกจากนี้เมื่อความหนาแน่นของเซรามิกสูงขึ้น จะทำให้ขนาดเกรนเพิ่มขึ้นด้วย

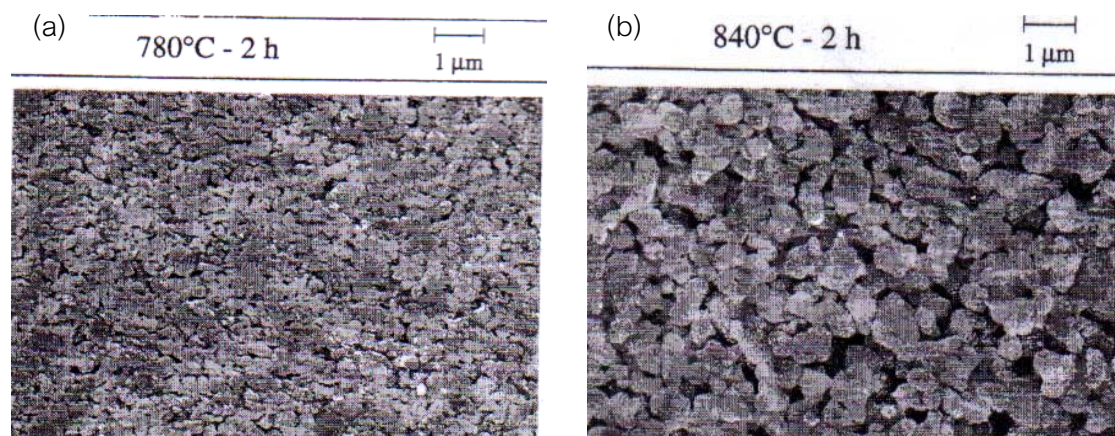
L.B. Kong และ คณะ [31] ทำการเตรียม $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ และเพิ่ม PbO 10 wt% โดยใช้การบดผสมด้วยอัตรารอบสูง อัดขึ้นรูป และเผาซินเตอร์อุณหภูมิ 900 – 1000 °C นาน 4 ชั่วโมง เซรามิก PZT เซรามิกจะมีความหนาแน่นสูงสุด 98% และมีขนาดเกรน 5-7 ไมโครเมตรเมื่อเผาซินเตอร์ที่ 1000 °C เมื่อทำการสร้างขั้วให้กับเซรามิกด้วยความต่างศักย์ 35 กิโลโวลต์/ซม. ที่ 100 °C นาน 1 ชั่วโมง พบว่า ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่วัดที่อุณหภูมิห้องเป็น 1156 $\tan\delta$ 0.03 และเซรามิกมีอุณหภูมิคูรี 372 °C และมีค่าสัมประสิทธิ์ความเป็นพิโซอิเล็กทริก (d_{33}) 175 pC/N d_{31} - 148 pC/N เมื่อเผาซินเตอร์อุณหภูมิ 1000 °C

L.B. Kong และ คณะ [32] ทำการเตรียม PZT ด้วยการผสมออกไซด์ เมื่อได้ผง PZT นำมาอัดเม็ดและเผาซินเตอร์อุณหภูมิ 950-1150 °C นาน 1 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิ 5 °C/นาที เซรามิก PZT ที่ได้มีขนาดเกรนน้อยกว่า 1 ไมโครเมตร เซรามิกมีความหนาแน่นสูงสุดที่อุณหภูมิซินเตอร์ 800 °C ซึ่งเป็นอุณหภูมิการแน่นตัวที่ต่ำกว่าปกติ และเมื่อทำการสร้างขั้วให้กับเซรามิกด้วยความต่างศักย์ 5 กิโลโวลต์ ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงขึ้น เมื่ออุณหภูมิในการเผาซินเตอร์สูงขึ้น และมีค่าสูงสุดเป็น 1150 ที่อุณหภูมิซินเตอร์ 950 °C

P.W. Lu และคณะ [33] ทำการเตรียม $(1-x)\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05})(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3\text{-BiFeO}_3$ เมื่อ $x=0.01$ 0.03 และ 0.05 โดยเตรียม PZT ที่เผาแคลไซน์อุณหภูมิ 780 และ 840 °ซ นาน 2 ชั่วโมง ซึ่งอนุภาคที่ได้มีลักษณะดังรูป 2.11 ส่วน BF เผาแคลไซน์อุณหภูมิ 680 °ซ นาน 3 ชั่วโมง นำ PZT-BF ผสมกันตามอัตราส่วนและเผาซินเตอร์อุณหภูมิ 850 1100 และ 1300 °ซ ด้วยอัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิ 10 °ซ/นาที่ พบว่า ความหนาแน่นของเซรามิกผสมเพิ่มขึ้น เมื่อมีปริมาณ BF เพิ่มขึ้น เนื่องจาก BF ทำหน้าที่เป็นฟลักซ์ ทำให้มีโครงสร้างผลึกของเหลว ช่วยในการแน่นตัว โดยเซรามิกผสมมีความหนาแน่นสูงสุด 95% เมื่อมีปริมาณ BF 3% mole และเมื่อวัดค่าทางไฟฟ้าเซรามิกผสม PZT-BF 3% สรุปได้ดังตาราง 2.5

ตาราง 2.5 สมบัติทางไฟฟ้าของ PZT-BF ที่เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิแตกต่างกัน

สมบัติ	ϵ_{33}/ϵ_0	$\tan\delta$ (%)	d_{33} (pC/N)
อุณหภูมิแคลไซน์ 780 °ซ	1157	0.49	285
อุณหภูมิแคลไซน์ 840 °ซ	1325	0.79	256



รูป 2.11 ลักษณะอนุภาคผง PZT ที่เผาแคลไซน์ (a) 780 และ (b) 840 °ซ นาน 2 ชั่วโมง [33]

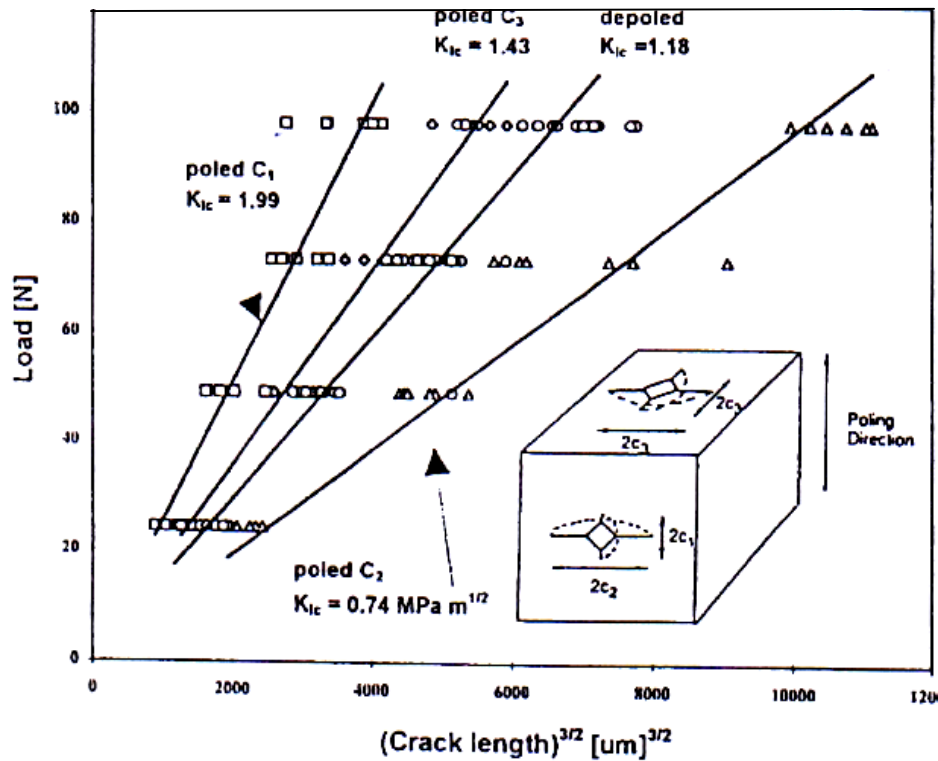
N.S. Gajbhiye และ คณะ [34] ทำการสังเคราะห์ $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ ด้วยวิธีไฮโดรไลซิส โดยทำการเผาแคลไซน์เจลที่อุณหภูมิ 600 °C นาน 4 ชั่วโมง เมื่อทำการตรวจสอบด้วยเทคนิค XRD พบว่า PZT ที่ได้มีโครงสร้างผลึกเป็นเตตระกอนอล เมื่อตรวจสอบด้วยเทคนิค TEM พบว่า ผลึกมีขนาด 30-40 นาโนเมตร และเมื่อเผาซินเตอร์เซรามิกที่อุณหภูมิ 1100 °C นาน 4 ชั่วโมง โดยใช้ PbZrO_3 กลบเม็ดเพื่อป้องกันการระเหยของตะกั่ว เมื่อใช้ความร้อนสูงๆ เซรามิก PZT ที่ได้มีเกรนขนาด 2-3 ไมโครเมตร ความหนาแน่น 98.7% จากการวิจัยนี้ทำให้สรุปได้ว่าการเตรียมด้วยวิธีนี้ทำให้ได้ผง PZT ที่มีขนาดอนุภาคในระดับนาโนเมตร ซึ่งส่งผลให้อุณหภูมิในการเผาซินเตอร์ต่ำ เนื่องจากอนุภาคเล็กจะช่วยเพิ่มการแพร่ ขณะเกิดกระบวนการแน่นตัว

เอกสารที่เกี่ยวข้องกับสมบัติเชิงกลของเซรามิก PZT

S. Jiansirisomboon [35] ได้ทำการวัดรอยแตกเซรามิก PZT โดยใช้การทดสอบโดยการกด (indentation) พบว่า รัศมีของรอยแตกและค่าความต้านทานต่อรอยแตก (fracture toughness) ของเซรามิก PZT ที่ถูกสร้างขั้ว (poling) จะมีค่าไม่เท่ากันทุกทิศทาง (anisotropic) นั่นคือ ทิศขนานและตั้งฉากกับทิศของการสร้างขั้ว ส่วนเซรามิก PZT ที่ไม่ถูกสร้างขั้วนั้น จะมีขนาดรอยแตกที่เท่ากันทุกทิศทาง (isotropic) นอกจากนี้ทิศทางการสร้างขั้วในเซรามิก PZT จะทำให้ค่าความต้านทานต่อรอยแตกที่วัดทิศเดียวกับทิศที่ขนานกับทิศทางของขั้วมีค่ามากกว่าที่วัดในทิศตั้งฉากกับทิศของขั้วที่สร้างขึ้น

J.M. Calderon-Mereno และ คณะ [36] เตรียมเซรามิก PZT โดยใช้ผง PZT (PC4D Type 1 จากบริษัท Morgan Matroc) ได้เซรามิกมีความหนาแน่น 7.57 กรัม/ซม³. สัมประสิทธิ์ความเป็นพิโซอิเล็กทริก (d_{33}) 315 pC/N และมีอุณหภูมิคูรี 320 °C เมื่อทำการสร้างขั้วให้กับเซรามิกและทำการวัดสมบัติเชิงกลโดยใช้การกดด้วยหัวกดแบบวิกเกอร์ ด้วยน้ำหนัก 24.5-98 นิวตัน พบว่า ค่าความต้านทานต่อรอยแตก (K_{IC}) ของเซรามิกในทิศทางกับทิศที่สร้างขั้ว (c_1) เท่ากับ $1.99 \text{ MPa.m}^{1/2}$ K_{IC} ในทิศตั้งฉากกับทิศที่สร้างขั้ว (c_2) เท่ากับ $0.74 \text{ MPa.m}^{1/2}$ K_{IC} ที่วัดในระนาบตั้งฉากกับทิศที่สร้างขั้ว (c_3) เท่ากับ $1.43 \text{ MPa.m}^{1/2}$ และ K_{IC} ในเซรามิกที่ไม่ถูกสร้างขั้วเท่ากับ $1.18 \text{ MPa.m}^{1/2}$ เมื่อวัดความยาวของรอยแตกที่เกิดจากการกด พบว่า รอยแตกของเซรามิกที่ไม่ถูกสร้างขั้วและเซรามิกที่ถูกสร้างขั้วในทิศ c_3 มีความยาวเท่ากันทั้งสี่ด้าน ส่วนความยาวของรอยแตกของเซรามิกที่ถูกสร้างขั้วและที่วัดในทิศ c_1 จะสั้นกว่าที่วัดในทิศ c_2 เนื่องจาก ในเซรามิกที่ถูกสร้างขั้ว โดเมนจะมีการจัดเรียงตัวตามทิศสนามไฟฟ้าที่ให้แก่เซรามิก ซึ่งส่วนใหญ่โดเมนจะหมุนไป 90° ทำให้เกิดความเค้นในเนื้อเซรามิก ดังนั้น เมื่อเซรามิกได้รับแรงกดจะทำให้เกิดการเปลี่ยนรูปแบบพลาสติก (plastic deformation) ได้ง่ายในทิศทางกับทิศที่สร้างขั้ว เกิดการสูญเสียสภาพการมีขั้ว (depolarized) ทำให้รอยแตกในทิศนี้สั้น ส่วนความยาวของรอยแตกในทิศตั้งฉากกับทิศที่สร้างขั้วจะยาว เนื่องจาก ระยะห่างระหว่างขั้วบวกและลบของโดเมนเพิ่ม

ขึ้น (plastic strain) ซึ่งเป็นผลมาจากการถูกกระตุ้นและใช้พลังงานที่มาจากการสร้างขั้ว และความยาวของรอยแยกในทุกทิศทางจะเพิ่มขึ้น เมื่อใช้น้ำหนักในการกดบนเซรามิกเพิ่มขึ้น ดังรูป 2.12

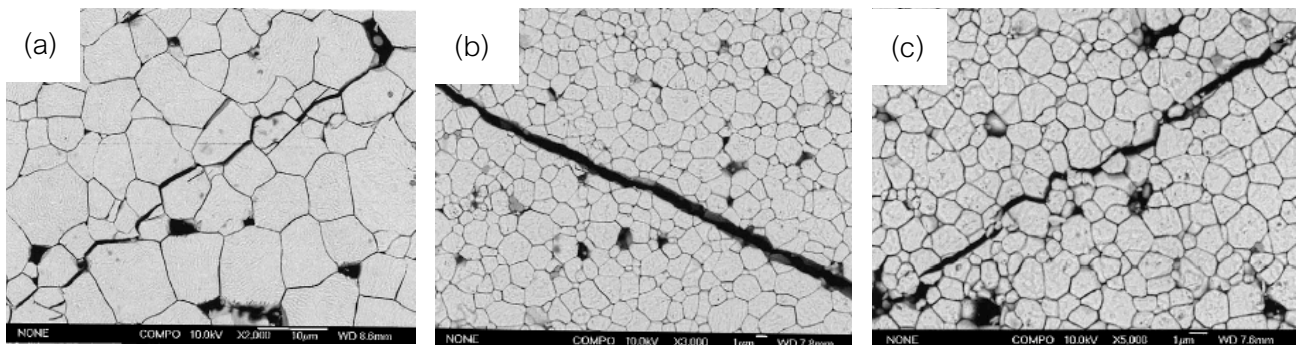


รูป 2.12 แสดงค่าความยาวของรอยแยกต่อน้ำหนักที่ใช้กด ซึ่งวัดความยาวในทิศต่างๆของเซรามิกที่ถูกสร้างขั้ว [36]

F. Guieu และคณะ [37] ทำการทดสอบสมบัติเชิงกลเซรามิก $0.12\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})\text{O}_3 - 0.499\text{PbTiO}_3 - 0.431\text{PbZrO}_3$ (PZT(43/45)) ที่ไม่ถูกสร้างขั้วและที่ถูกสร้างขั้ว ด้วยความต่างศักย์ 25 กิโลโวลต์/ซม. อุณหภูมิ 100°C นาน 30 นาที พบว่า ค่าความแข็งแบบวิกเกอร์ของเซรามิกทั้งสองกลุ่มมีค่าประมาณ 3 GPa และเมื่อวัดความยาวของรอยแยกที่เกิดจากการกดในเซรามิกที่ไม่ถูกสร้างขั้ว จะมีความยาวเท่ากันทั้งสี่ด้าน ส่วนเซรามิกที่ถูกสร้างขั้วจะมีความยาวของรอยแยกที่วัดในทิศขนานกับทิศที่สร้างขั้วสั้นกว่าความยาวที่วัดในทิศตั้งฉากกับทิศที่สร้างขั้ว เนื่องจาก เมื่อทำการสร้างขั้วจะเกิดการจัดเรียงตัวของโดเมนในทิศ 90° และเมื่อทำการกดบนเซรามิก โดเมนจะเกิดการการปรับเปลี่ยนอีกครั้งซึ่งจะเกิดเฉพาะที่ปลายรอยแยกที่เติบโตในทิศขนานกับทิศที่สร้างขั้ว ทำให้เกิดความเค้นในเซรามิก ทำให้อรอยแยกเติบโตได้ยาก แต่การเกิดการปรับเปลี่ยนนี้จะไม่เกิดที่ปลายรอยแยกที่เติบโตในทิศตั้งฉากกับทิศที่สร้างขั้ว เมื่อคำนวณค่าความต้านทานต่อรอยแยกจะได้ K_{Ic} ของเซรามิกที่ไม่ถูกสร้างขั้ว

เซรามิกที่สร้างขั้วที่คิดในทิศทางกับทิศที่สร้างขั้ว และที่คิดในทิศตั้งฉากกับทิศที่สร้างขั้วเป็น 1.2, 1.6 และ $0.7 \text{ MPa.m}^{1/2}$ ตามลำดับ

H. Huang และ คณะ [38] ศึกษาเซรามิกระบบ $\text{Pb}_{1.02}(\text{Zr}_{0.58}\text{Fe}_{0.20}\text{Nb}_{0.20}\text{Ti}_{0.02})_{0.994}\text{U}_{0.006}\text{O}_3$ (PZFNTU) โดยเตรียมเซรามิก ที่มีความหนา 90 ไมโครเมตร ทำการสร้างขั้วให้กับเซรามิก แล้วทำการวัดค่าความแข็งแรงแบบวิกเกอร์ ได้ว่าค่าความแข็งแรงเปลี่ยนแปลงตามความยาวของเส้นทแยงมุมของรอยกด และความแข็งแรงจะเพิ่มขึ้นเมื่อเซรามิกถูกสร้างขั้ว เนื่องจากการที่โดเมนเกิดการปรับเปลี่ยนตามทิศของสนามไฟฟ้าที่ใช้ในการสร้างขั้ว ส่วนค่าความต้านทานต่อรอยแยกอยู่ในช่วง $0.62\text{-}0.68 \text{ MPa.m}^{1/2}$ โดยที่รอยแยกจะมีทั้งที่ผ่านระหว่างเกรนและที่แตกผ่านเกรน ดังรูป 2.13 ขนาดของเกรนประมาณ 5 ไมโครเมตร และเป็นไปได้ว่า ถ้ามีการเติม SiO_2 จะทำให้ขนาดเกรนลดลงเล็กน้อย และเปลี่ยนการแตกจากการแตกระหว่างเกรนเป็นการแตกผ่านเกรน



รูป 2.13 ภาพถ่าย SEM แสดงรอยแยกที่ผิวของเซรามิก (a) PZT (b) 0.7 wt.% In_2O_3 doped PZT และ (c) 1.0 wt.% In_2O_3 doped PZT [38]

J.S. Yang และ คณะ [39] ทำการเตรียม $(1-x)\text{Pb}_{0.92}\text{Sr}_{0.80}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3\text{-xBi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ เมื่อ $x=3, 6, 9, 12$ และ $15 \text{ mol\%}$ โดยทำการเตรียม PZT และ BIT ด้วยกระบวนการสารละลายของแข็ง เผาซินเตอร์เซรามิกผสมอุณหภูมิ $1000\text{-}1200^\circ\text{C}$ นาน 3 ชั่วโมง เมื่อทำการตรวจสอบเซรามิกผสมจะพบโครงสร้างผลึกที่สอง ที่มีลักษณะเป็นแท่งกระจายตัวและเป็นเนื้อเดียวกันอยู่ในเซรามิก ซึ่งลักษณะนี้จะทำให้เซรามิกมีความแข็งแรงมากขึ้นเพียงใด จะขึ้นอยู่กับปริมาณของโครงสร้างผลึกที่สองและอุณหภูมิการเผาซินเตอร์ เนื่องจาก PZT จะเป็นเมตริกซ์ที่ควบคุมการเติบโตของโครงสร้างผลึกที่สองนี้ เซรามิกผสมมีค่าความต้านทานต่อรอยแยก $2.8 \text{ MPa.m}^{1/2}$ (ที่ $x=15 \text{ mol\%}$ และเผาซินเตอร์ที่ 1050°C ความหนาแน่น 96%) และจะมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อมีปริมาณ BIT เพิ่มขึ้น ส่วนสมบัติความเป็นพิโซอิเล็กทริกของเซรามิกผสมจะลดลง เมื่อมีปริมาณ BIT เพิ่มขึ้น เนื่องจาก BIT ไม่ใช่สารพิโซอิเล็กทริก

A. Garg และคณะ [40] ทำการเตรียม $\text{Pb}_{1-(3x/2)}\text{Nd}_x(\text{Zr}_{0.40}\text{Ti}_{0.60})\text{O}_3$ เมื่อ $x=0.01$ 0.015 0.02 0.03 และ 0.04 เผาซินเตอร์เซรามิกที่กลบด้วย PZ-10 wt%PbO ผสมอุณหภูมิ 1200 °C นาน 2 ชั่วโมง เซรามิกผสมที่ได้มีความหนาแน่นเพิ่มขึ้น เมื่อมีปริมาณ Nd เพิ่มขึ้น จนถึง 2% หลังจากนั้นความหนาแน่นจะลดลง เนื่องจาก Nd ละลายได้จำกัด ทำให้มีส่วนเกินตกตะกอนที่ขอบเกรน ซึ่งจะขัดขวางการแน่นตัว ส่วนความแข็งแรงแบบวิกเกอร์และค่าความต้านทานต่อรอยแยกจะเพิ่มขึ้น เมื่อมีปริมาณ Nd เพิ่มขึ้น มีค่าสูงสุดที่ 2 mol% Nd คือ 4.1 GPa และ $2.05 \text{ N.m}^{-3/2}$ ตามลำดับซึ่งค่า K_{IC} มากกว่าของเซรามิก PZT สูตรที่ MPB ถึง 60% การที่ความแข็งแรงสูงขึ้น เนื่องจากการซินเตอร์ทำให้ขอบเกรนมีรูพรุนลดลง ซึ่งจะทำให้ขอบเกรนมีความแข็งแรงเพิ่มขึ้น ค่าสัมประสิทธิ์ความเป็นพิโซอิเล็กทริก (d_{33}) และค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) ของเซรามิกผสมจะเพิ่มขึ้น เมื่อมีปริมาณ Nd เพิ่มขึ้น ซึ่งเมื่อมีปริมาณ Nd 2 mol% จะวัดค่าสูงสุดที่วัดได้ 240 และ 680 pC/N ตามลำดับ

2.7 เลดแมกนีเซียมไนโอเบต-เลดเซอร์โคเนตไทเทเนต

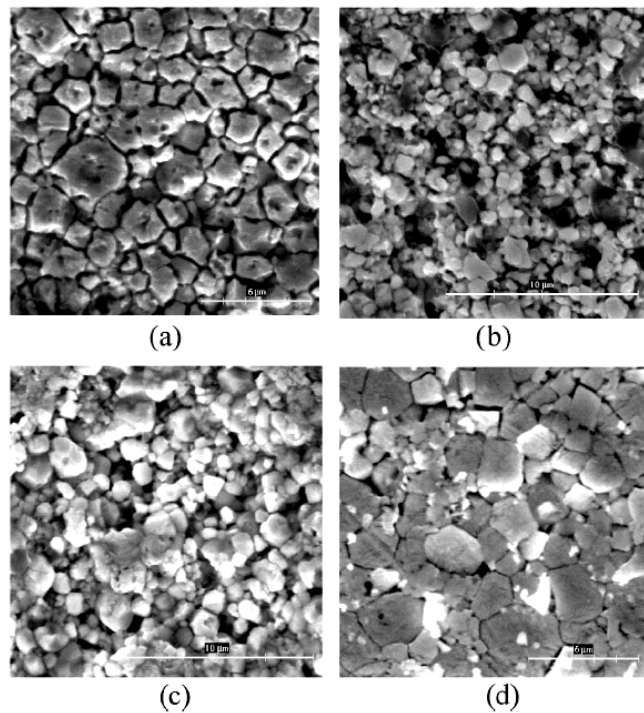
สรุปเอกสารที่เกี่ยวข้องของ PMN-PZT

เอกสารที่เกี่ยวข้องกับเซรามิก PMN-PZT ยังมีไม่มากนัก โดยในส่วนเอกสารที่มีมักจะสนใจศึกษา PMN-PZT ทางด้านสมบัติทางไฟฟ้ามากกว่าสมบัติเชิงกล เนื่องจาก PMN และ PZT มีสมบัติทางไฟฟ้าที่ดี จากเอกสารที่ได้แสดงการทดลองเกี่ยวกับสมบัติของ PMN-PZT ดังนี้

V. Koval และคณะ [41] ทำการเตรียม PZT-PMN โดยเตรียม PMN ด้วยวิธีโคลัมไบต์ในการเผาซินเตอร์อุณหภูมิ 1200 °C นาน 2 ชั่วโมง เมื่อตรวจสอบสมบัติทางกายภาพได้ผลดังตาราง 2.6 ค่าความหนาแน่นในเซรามิกกลุ่ม B ลดลง เนื่องจากมีปริมาณไพโรคลอร์เพิ่มขึ้น และการที่เซรามิกผสมในกลุ่ม A มีขนาดเกรนลดลง เนื่องจาก เกรน PMN ลดอัตราการเติบโตของเกรน ส่วนการที่มีปริมาณ PMN เพิ่มขึ้น ยังทำให้เซรามิกไม่เป็นเนื้อเดียวกัน (heterogeneous) เพราะ PMN มีโครงสร้างผลึกไพโรคลอร์ปนอยู่และจะมีไพโรคลอร์เพิ่มขึ้น ดังรูปที่ 2.14 เมื่อตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิกผสมพบว่า ในกลุ่ม A กราฟค่าคงที่ไดอิเล็กทริกจะกว้างมากขึ้นและมีค่าสูงสุดลดลง เมื่อมีปริมาณ PMN เพิ่มขึ้น เนื่องจากการมีอัตราส่วนของ Zr:Ti เปลี่ยนแปลง ในกลุ่ม B ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเพิ่มขึ้นและอุณหภูมิของค่าไดอิเล็กทริกสูงสุดลดลง เมื่อมีปริมาณ PMN เพิ่มขึ้น เมื่อวัดสมบัติทางพิโซอิเล็กทริกของเซรามิกผสม ได้ผลดังตาราง 2.7 จากการทดลองนี้สรุปได้ว่า ปริมาณ PMN ที่เพิ่มขึ้นจะทำให้โครงสร้างเปลี่ยนแปลงจากโครงสร้างผลึกแบบเตตระกอนอล (tetragonal) เป็นโครงสร้างผลึกคล้ายลูกบาศก์ (pseudocubic phase) ซึ่งไม่ใช่โครงสร้างผลึกทางเฟอร์โรอิเล็กทริก จึงส่งผลต่อสมบัติทางกายภาพและสมบัติไฟฟ้าเชิงที่ลดลง ส่วนสมบัติทางไดอิเล็กทริกจะเพิ่มขึ้นเมื่อมีปริมาณ PMN เพิ่มขึ้นและ PZT มีอัตราส่วนใกล้ MPB

ตาราง 2.6 แสดงอัตราส่วนและสมบัติทางกายภาพของเซรามิกผสม xPMN-(1-x)PZT [41]

	sample	x	Zr:Ti	$\rho \times 10^3 \text{ (kg/m}^3\text{)}$	$GS \times 10^{-6} \text{ (m)}$
A-series materials	PMN1	0.125	50:50	7.80	2.0
	PMN2	0.25	47:53	7.73	0.9
	PMN3	0.5	25:75	7.83	1.0
B-series materials	PMN1T	0.125	47:53	7.86	1.0
	PMN2M	0.25	47:53	7.75	1.6
	PMN3P	0.5	47:53	7.71	0.9-2.5
	PMN	1.0	-	7.86	2.5

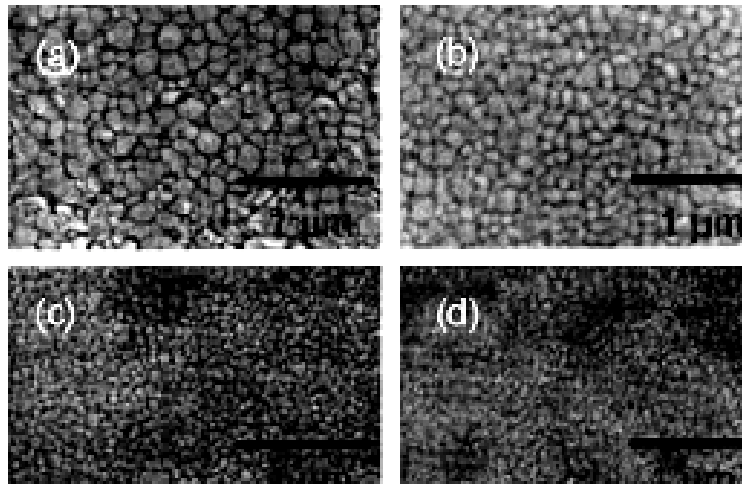


รูป 2.14 SEM ของเซรามิก xPMN-(1-x)PZT ซึ่งมีอัตราส่วนใกล้เคียงกับ MPB (a) $x = 0.125$
(b) $x = 0.25$ (c) $x = 0.5$ และ (d) PMN [41]

J.H. Park และคณะ [42] ทำการเตรียมฟิล์มบางของ $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ และ PMN เมื่อ $x=0.3-0.6$ (PMNZT) จากภาพถ่าย SEM (รูป 2.15) ฟิล์มบางของ PMNZT จะมีเกรนละเอียดในช่วง 100-250 นาโนเมตร โดยเมื่อมีปริมาณ Zr เพิ่มขึ้น ขนาดเกรนจะลดลง ไม่มีรอยแยกและรูพรุนจนกระทั่ง $x=0.6$ จะพบโครงสร้างผลึกไพโรคลอรัของ PZT ที่ผิวของฟิล์ม เมื่อวัดค่าทางไดอิเล็กทริกของฟิล์ม ได้ผลดังตาราง 2.8

ตาราง 2.8 แสดงสมบัติพิโซอิเล็กทริกของเซรามิกผสม $x\text{PMN}-(1-x)\text{PZT}$ [41]

sample	T (°C)	$d_{33} \times 10^{-12}$ (C/N)	$d_{31} \times 10^{-12}$ (C/N)
PMN1	25	430	-106.1
	100	-	-118.7
	200	-	-124.1
PMN2	25	208	-58.7
	100	-	-46.0
	200	-	-31.7
PMN3	25	121.0	-58.5
	100	-	-51.6
	200	-	-21.2
PMN1T	25	240	-62.3
PMN2M	25	208	-58.7
PMN3P	25	100	-33.6



รูป 2.15 ภาพถ่าย SEM ของฟิล์ม PMNZN ที่อัตราส่วนต่างๆ (a) $x = 0.3$ (b) $x = 0.4$ (c) $x = 0.5$ และ (d) $x = 0.6$ [42]

ตาราง 2.8 ค่าคงที่ได้จากอิเล็กทริกของฟิล์ม PMNZN อัตราส่วนต่างๆ [42]

Composition	dielectric constant	$\tan\delta$
0.3	~ 1100	0.03
0.4	~ 1400	0.02
0.5	~ 1500	0.03
0.6	~ 1300	0.03

C-H. Wang [43] ได้ทำการเตรียมเซรามิก $0.875\text{Pb}(\text{Ti,Zr})\text{O}_3\text{-}0.125\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ และผสมฟritของแก้ว (glass frit) $4\text{PbO.B}_2\text{O}_3$ ซึ่งไม่ใช่ตัวโดป เนื่องจาก $4\text{PbO.B}_2\text{O}_3$ ทำหน้าที่เพิ่มโครงสร้างผลึกของเหลว เพื่อช่วยในกระบวนการแน่นตัวและยับยั้งการระเหยของ PbO ขณะเผาซินเตอร์ และช่วยลดโครงสร้างผลึกไพโรคลอร์ การมี $4\text{PbO.B}_2\text{O}_3$ ในปริมาณที่เหมาะสม และใช้อุณหภูมิเผาซินเตอร์ที่เหมาะสมจะทำให้เซรามิกผสมมีค่าตัวประกอบการสูญเสียไดอิเล็กทริกลดลง

J.C. Shaw และ คณะ [44] ได้ทำการทดลองหาค่าไดอิเล็กทริกของเซรามิกผสม PZT-PMN ที่มีอัตราส่วนผสมอยู่ที่บริเวณรอยต่อโครงสร้างผลึก (Morphotropic Phase Boundary, MPB) คือ ให้มีปริมาณ PMN คงที่ 18 mol% และ มีการเปลี่ยนแปลงปริมาณ PZ ตั้งแต่ 37-42 mol% ต่อ ปริมาณของ PT ที่เปลี่ยนแปลงตั้งแต่ 45-40 mol% และทำการผสมด้วยวิธีผสมออกไซด์ จากนั้นทำการสร้างขั้วให้กับเซรามิกผสม ผลการทดลองที่ได้ คือ ในเซรามิกที่ถูกสร้างขั้วแล้ว ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกจะเพิ่มขึ้นเมื่อมีปริมาณโครงสร้างผลึกเตตระโกนอล (tetragonal) เพิ่มขึ้น และมีปริมาณโครงสร้างผลึก ромโบอีดรอล (rhombohedral) น้อย เนื่องจากการจัดเรียงตัวของไดโพลในระหว่างการสร้างขั้วจะมากขึ้นตามอัตราส่วนของแกน c/a ในโครงสร้างผลึกเตตระโกนอล ส่วนการจัดเรียงตัวของไดโพลภายใต้การสร้างขั้วในโครงสร้างผลึก ромโบอีดรอล จะทำให้เกิดการบิดรูปของมุมภายในโครงสร้างผลึก ромโบอีดรอล ซึ่งทำให้ผลรวมของโพลาไรซ์เซชันลดลง ดังนั้นค่าคงที่ไดอิเล็กทริกในโครงสร้างผลึก ромโบอีดรอลจึงลดลงหลังจากการสร้างขั้วแล้ว

V. Koval และ คณะ [45] ได้ศึกษาผลของปริมาณเลดแมกนีเซียมไนโอเบตในเซรามิกผสม $x\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - (1-x)\text{Pb}(\text{Zr}_{0.47}\text{Ti}_{0.53})\text{O}_3$ เมื่อ $x = 0.125-0.5$ โดยเมื่อพิจารณาโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ (perovskite) ของเซรามิกผสมที่ตำแหน่ง A และ B จะมีการเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบ และเมื่อมีปริมาณ PMN เท่ากับ 0.5 สารจะมีสมบัติเป็นรีแลกซ์เซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก (relaxor ferroelectric) ส่วนโครงสร้างผลึกไพโรคลอร์ (pyrochlore) จะเพิ่มขึ้นในเซรามิกผสมที่เป็นระบบแบบสามโครงสร้างผลึกและเมื่อมีปริมาณ PMN เพิ่มมากขึ้น เมื่ออัตราส่วนของเซรามิกผสมที่ใกล้กับ MPB คือ $x=0.125$ จะมีลักษณะเป็น long range ordered ferroelectric ซึ่งจะทำให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ค่าคงที่ทางพิโซอิเล็กทริก และค่าคงที่ทางเฟอร์โรอิเล็กทริกดีมาก แต่จะมีค่าสัมประสิทธิ์คัปปลิง (electromechanical coupling) ลดลง เนื่องจากการเพิ่มของโครงสร้างผลึกซูโดคิวบิก (pseudocubic) ซึ่งเป็นโครงสร้างผลึกที่ไม่ใช่เฟอร์โรอิเล็กทริก นอกจากนี้ทำให้คุณสมบัติที่ทำให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสุดยังลดลงด้วย

เอกวิฐ มีชูวาท [1] ได้ทำการทดสอบสมบัติเชิงกลของเซรามิกผสมเลดเซอร์โคเนตไทเทเนต-เลดแมกนีเซียมไนโอเบต ((1-x)PMN-xPZT) ผลการทดลองได้ว่า เซรามิกผสมจะมีค่าความแข็งเมื่อทำการทดสอบด้วยหัวกดแบบวิกเกอร์ (Vickers Hardness) ค่ามอดูลัสของยัง (Young's Modulus) สูงขึ้น เมื่อมีปริมาณของโครงสร้างผลึก PMN เพิ่มขึ้นแต่จะมีค่าความต้านทานต่อรอยแตก (Fracture toughness) นั้นพบว่ามีความเพิ่มขึ้นตามปริมาณของ PZT ที่ใช้ผสม

บทที่ 3

วิธีการทดลอง

3.1 บทนำ

รายงานนี้จะถูกแบ่งการวิจัยออกเป็น 2 ส่วนใหญ่ๆ ดังเหตุผลที่ได้ให้ไว้ในบทนำ ได้แก่

- (1) ส่วนที่ 1 การเตรียมเซรามิกเลดแมกนีเซียมไนโอเบต (PMN) ที่มีความบริสุทธิ์สูงจากสารตั้งต้นต่างชนิดกัน
- (2) ส่วนที่ 2 การศึกษาสมบัติเชิงกลของสารเฟอร์โรอิเล็กทริกเซรามิกในระบบเลดแมกนีเซียมไนโอเบต (PMN) เลดเซอร์โคเนตไทเทเนต (PZT) และเลดแมกนีเซียมไนโอเบต-เลดเซอร์โคเนตไทเทเนต (PMN-PZT)

ในบทนี้จึงเริ่มต้นจากข้อมูลของ สารเคมี เครื่องมือ และอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลองที่ใช้ในการทำการทดลอง ทั้ง 2 ส่วนในหัวข้อ 3.2 และ 3.3 และกล่าวถึงขั้นตอนการวิจัยในแต่ละส่วนอย่างละเอียด โดยส่วนที่ 1 หัวข้อ 3.4 จะกล่าวถึงขั้นตอนการเตรียมและวิเคราะห์ผงและเซรามิก PMN โดยการเตรียมผงนั้นจะทำโดยวิธีผสมออกไซด์แบบสองขั้นตอน หรือแบบโคลัมไบต์ (two-step mixed oxide or columbite method) และในส่วนที่ 2 หัวข้อ 3.5 จะกล่าวถึง วิธีการเตรียมและวิเคราะห์ผงและเซรามิก PZT และระบบผสม PN-PZT โดยวิธีผสมออกไซด์แบบดั้งเดิม หรือแบบผสมออกไซด์ขั้นตอนเดียว (conventional mixed oxide or one-stage mixed oxide) พร้อมทั้งขั้นตอนการศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าและสมบัติเชิงกลของเซรามิกดังกล่าว ซึ่งจะแสดงวิธีการวิจัยไว้ตามลำดับต่อไปนี้

3.2 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

- 3.2.1 แมกนีเซียมออกไซด์ (Magnesium Oxide : MgO) ความบริสุทธิ์ร้อยละ > 98 ผลิตโดยบริษัท Fluka ประเทศสวิตเซอร์แลนด์
- 3.2.2 ไนโอเบียมออกไซด์ (Nb_2O_5) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.9 ผลิตโดยบริษัท Aldrich ประเทศเยอรมัน
- 3.2.3 เลดออกไซด์ (PbO) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.0 ผลิตโดยบริษัท Fluka ประเทศสวิตเซอร์แลนด์
- 3.2.4 แมกนีเซียมคาร์บอเนตไฮดรอกไซด์เพนทาไฮเดรต ($(\text{MgCO}_3)_4 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.0 ผลิตโดยบริษัท Aldrich ประเทศเยอรมัน
- 3.2.5 เซอร์โคเนียมออกไซด์ (ZrO_2) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.0 โดยบริษัท Fluka ประเทศสวิตเซอร์แลนด์
- 3.2.6 โพลีไวนิลแอลกอฮอล์ (PVA) ผลิตโดยบริษัท Fluka ประเทศสวิตเซอร์แลนด์

3.2.7 เอทิลแอลกอฮอล์ (ethyl alcohol) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.5 ผลิตโดยบริษัท Merck ประเทศเยอรมัน

3.2.8 น้ำกลั่น

3.3 อุปกรณ์ และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง

3.3.1 ลูกบดเซอร์โคเนียร์ (ZrO_2 balls)

3.3.2 เครื่องผสมสารใช้ในการผสมสารให้เข้ากันด้วยวิธีผสมเปียก (wet milling)

3.3.3 เครื่องชั่งดิจิตอลความละเอียด 0.0001 กรัม ผลิตโดยบริษัท AND รุ่น HM-300

3.3.4 แม่พิมพ์ (punch and die) ใช้ในการอัดสาร

3.3.5 เครื่องอัดไฮโดรลิก

3.3.6 เตาไฟฟ้า EUROTHERM รุ่น UCF 600/A ใช้สำหรับการเผาแคลไซน์และเผาซินเตอร์

3.3.7 เครื่องหมุนผสมสารแบบแม่เหล็ก (magnetic stirrer) พร้อมตัวให้ความร้อน (Hot-plate) ผลิตโดยบริษัท Schott Gerate GMBH รุ่น SLK4

3.3.8 เครื่องตรวจสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (x-ray diffractometer: XRD) รุ่น JDX8030 ผลิตโดยบริษัท JOEL ประเทศญี่ปุ่น

3.3.9 เครื่อง LCR มิเตอร์ รุ่น HIOKI 3532-50 ใช้สำหรับวัดค่าความจุไฟฟ้าและค่าปัจจัยการสูญเสียในรูปความร้อนของไดอิเล็กตริก (Dissipation factor) ในช่วงความถี่ $100H_z - 1MH_z$

3.3.10 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ผลิตโดยบริษัท JEOL รุ่น JSM840A

3.3.11 เครื่องขัดสาร (Grinder-Polisher) ผลิตโดยบริษัท JOEL ประเทศญี่ปุ่น รุ่น JSM 6335F

3.3.12 แหล่งจ่ายไฟกระแสตรง 0-30 โวลต์

3.3.13 เวอร์เนียดิจิตอล วัดได้ละเอียด 0.01 มิลลิเมตร

3.3.14 กระดาษทรายเบอร์ 400 600 800 และ 1200

3.3.15 ผงขัดอะลูมินาขนาดอนุภาค 1 ไมโครเมตร

3.3.16 แท่งแม่เหล็กสำหรับหมุนผสมสาร (magnetic bar)

3.3.17 กระป๋องพลาสติกพร้อมฝาปิดสำหรับบดย่อย

3.3.18 ปีกเกอร์และช้อนตักสารขนาดต่างๆ

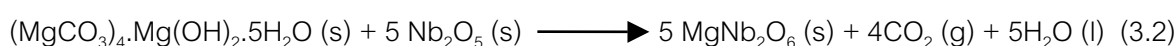
3.3.19 เบ้าหลอมอะลูมินา (alumina crucible) ใช้สำหรับใส่สารเพื่อเผาแคลไซน์และเผาซินเตอร์

3.3.20 JCPDS card

3.4 ขั้นตอนการเตรียมผงและเซรามิกในส่วนที่ 1: การเตรียมเซรามิกเลดแมกนีเซียมไนโอเบต (PMN) ที่มีความบริสุทธิ์สูงจากสารตั้งต้นต่างชนิดกัน

3.4.1 การเตรียมผงแมกนีเซียมไนโอเบต (MgNb_2O_6 : MN)

ในงานวิจัยนี้จะศึกษาการเตรียมผง MN จากสารตั้งต้นที่แตกต่างกัน 2 ชนิด คือ แมกนีเซียมออกไซด์ (MgO) และแมกนีเซียมคาร์บอเนตไฮดรอกไซด์เพนทาไฮเดรต ($(\text{MgCO}_3)_4 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; MC) โดยอัตราส่วนโดยโมลระหว่าง $\text{MgO}:\text{NbO}$ เท่ากับ 1:1 ดังสมการที่ 3.1



หลังจากทำการคำนวณอัตราส่วนของสารแต่ละชนิดแล้ว จะมีขั้นตอนในการเตรียมผง MN ดังนี้

1. ชั่งน้ำหนักของสารแต่ละชนิดตามที่คำนวณได้แล้วนำไปผสมกันในกระปุกพลาสติก
2. ผสมด้วยเอทานอลประมาณ 3/4 ของกระป๋องบดและนำไปบดผสมแบบเปียกเป็นเวลา 24 ชั่วโมง โดยใช้เม็ดบดเซอร์โคเนียร์
3. ทำให้แห้งบนแผงให้ความร้อน (hot plate) พร้อมทั้งคนด้วยแท่งแม่เหล็กหมุน (magnetic stirrer)
4. นำสารผสมที่ได้ไปอบให้แห้งสนิทในตู้อบไฟฟ้าที่อุณหภูมิ 120°C
5. บดสารให้มีขนาดเล็กลงเนื่องจากการอบในตู้อบไฟฟ้าจะทำให้สารจับตัวเป็นก้อนแข็ง
6. นำสารที่ได้ใส่ในภาชนะหลอมอลูมินา (alumina crucible) เพื่อทำการเผาแคลไซน์ (calcination) ซึ่งเงื่อนไขในการเผาแคลไซน์จะหาได้จากวิธีวิเคราะห์ทางความร้อนแบบ DTA (differential thermal analysis) และหลังจากที่ทราบเงื่อนไขการแคลไซน์แล้ว จะนำผง MN ที่ผ่านการบดแล้วไปเผาที่อุณหภูมิแคลไซน์ต่างๆ นาน 4 ชั่วโมงและมีอัตราการขึ้น/ลงของอุณหภูมิเป็น $10^\circ\text{C}/\text{นาท}$
7. นำผง MN ที่ได้จากการเตรียมทั้งสองวิธีไปตรวจสอบเฟสและความบริสุทธิ์การเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffractometer)

3.4.2 การเตรียมผงเลดแมกนีเซียมไนโอเบต (PMN)

จากผลการทดสอบผง MN ที่ได้จากการเตรียมโดยวิธีขั้นต้นแล้วพบว่าได้ MN บริสุทธิ์ที่เตรียมจาก MgO กับ Nb_2O_5 (MN1) ที่อุณหภูมิ 1100°C ส่วน MN ที่เตรียมจาก $(\text{MgCO}_3)_4 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ กับ Nb_2O_5 (MN2) บริสุทธิ์ที่อุณหภูมิ 900°C จากนั้นจึงนำ MN ที่ได้จากการเตรียมทั้งสองแบบไปผสมกับ PbO ในอัตราส่วนระหว่าง $\text{PbO} : \text{MgNb}_2\text{O}_6$ เท่ากับ 1 : 3 เพื่อให้เกิดปฏิกิริยาดังสมการที่ 3.2



เพื่อทำเป็นผง PMN ต่อไปโดย

1. ชั่งน้ำหนักของ MN แต่ละชนิด และ PbO ตามที่คำนวณได้ จากนั้นทำตามขั้นตอนเดียวกับการเตรียมผง MN จนถึงขั้นตอนการบดให้สารมีขนาดเล็กลง
2. นำผง PMN ใส่เข้าหลอมอะลูมินาเพื่อที่จะทำการเผาแคลไซน์ โดยมีอุณหภูมิในการเผาคือ 600 700 800 และ 900°C และเผาเป็นเวลา 2 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้น/ลงของอุณหภูมิเท่ากับ 5°C/นาท
3. นำผง PMN ไปตรวจสอบเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์
4. ทำการอัดขึ้นรูปสาร โดยเติม PVA 3%โดยน้ำหนัก ลงในผง PMN ที่เตรียมประมาณ 2 กรัมด้วยอัตราส่วน 2 หยดต่อ 1 กรัมด้วยแม่พิมพ์ที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 1.5 ซม.หนา 2 มม.
5. นำเม็ดสารที่อัดขึ้นรูปวางในบ้าหลอมอะลูมินาที่ใช้อะลูมิเนียมออกไซด์เป็นตัวรองรับและใช้ผงเลดเซอร์โคเนต (PbZrO_3) เป็นตัวกลบเม็ดสารแล้วกลบทับด้วยอะลูมิเนียมออกไซด์อีกครั้ง
6. นำไปเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่างๆดังนี้คือ 1000 1050 1100 และ 1150°C โดยอัตราการขึ้นจากอุณหภูมิห้องถึง 500°C เป็น 5°C/นาท และเผานาน 30 นาทีเพื่อไล่ PVA และอัตราการขึ้นของอุณหภูมิต่อไปจนถึงอุณหภูมิซินเตอร์เป็น 10°C/นาท และจะเผาแซ่ที่อุณหภูมิซินเตอร์นาน 4 ชั่วโมง หลังจากนั้นจึงลดอุณหภูมิลงจนถึงอุณหภูมิห้องด้วยอัตรา 10°C/นาท

3.4.3 การเตรียมเซรามิกเลดแมกนีเซียมไนโอเบต (PMN)

1. ชั่งผง PMN ครั้งละประมาณ 2 กรัม ผสมกับ PVA ที่มีความเข้มข้นร้อยละ 3 โดยน้ำหนัก 2 หยด เพื่อเป็นตัวช่วยในการประสานให้ผงเกาะกันดีขึ้น
2. นำไปอัดด้วยเครื่องอัดระบบไฮโดรลิกแบบ uniaxial pressing ด้วยความดัน 1 ตันเป็นเวลา 10 วินาที ชิ้นงานที่ได้จะมีลักษณะเป็นแผ่นกลม (disk) ที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 1.5 มิลลิเมตร

3. นำชิ้นงานที่ผ่านการอัดขึ้นรูป (green body) มาจัดเรียงลงในถ้วยอะลูมินา และกลบชิ้นงานด้วยผง PbZrO_3 เพื่อควบคุมบรรยากาศในการเผาและป้องกันการระเหยของตะกั่วในรูปของ PbO แล้วกลบด้วยผงอะลูมินาทับอีกชั้นหนึ่งเพื่อช่วยให้มีการไหลเวียนของความร้อนเข้าสู่ชิ้นงานเท่าๆกันในทุกทิศทาง
4. นำไปเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1000 1050 1100 และ 1150 °C ตามลำดับ

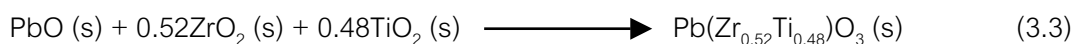
3.5 ขั้นตอนการเตรียมผงและเซรามิกในส่วนที่ 2: การศึกษาสมบัติเชิงกลของสารเฟอร์โรอิเล็กทริกเซรามิกในระบบเลดแมกนีเซียมไนโอเบต (PMN) เลดเซอร์โคเนตไทเทเนต (PZT) และเลดแมกนีเซียมไนโอเบต-เลดเซอร์โคเนตไทเทเนต (PMN-PZT)

3.5.1 การเตรียมผงและเซรามิกเลดแมกนีเซียมไนโอเบต (PMN)

การเตรียมผงและเซรามิก PMN ได้กล่าวไว้แล้วในหัวข้อ 3.4.1-3.4.3 แต่ในการวิจัยส่วนนี้จะเลือกใช้สารตั้งต้นในการเตรียม MgNb_2O_6 มาจากสารแมกนีเซียมคาร์บอเนตไฮดรอกไซด์เพนตะไฮเดรต $((\text{MgCO}_3)_4 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$ เพียงชนิดเดียวเท่านั้น

3.5.2 การเตรียมผงและเซรามิกเลดเซอร์โคเนตติตาเนต (PZT)

ทำการเตรียมผง PZT โดยใช้สูตร $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ ที่เตรียมด้วยวิธีผสมออกไซด์แบบขั้นตอนเดียว (one-stage mixed oxide) โดยใช้สารตั้งต้นเป็น PbO ZrO_2 และ TiO_2 ทำปฏิกิริยากันตามสมการที่ 3.3



หลังจากทำการคำนวณอัตราส่วนของสารแต่ละชนิดแล้ว จะมีขั้นตอนในการเตรียมเซรามิก PZT ดังนี้

1. ชั่งน้ำหนักของสารแต่ละชนิดตามที่คำนวณได้แล้วนำไปผสมกันในกระปุกพลาสติก
2. ผสมด้วยเอทานอลประมาณ 3/4 ของกระป๋องบดและนำไปบดผสมแบบเปียกเป็นเวลา 24 ชั่วโมง โดยใช้เม็ดบดเซอร์โคเนียร์
3. ทำให้แห้งบนแผงให้ความร้อน (hot plate) พร้อมทั้งคนด้วยแท่งแม่เหล็กหมุน (magnetic stirrer)
4. นำสารผสมที่ได้ไปอบให้แห้งสนิทในตู้อบไฟฟ้าที่อุณหภูมิ 120 °C
5. บดสารให้มีขนาดเล็กลงเนื่องจากการอบในตู้อบไฟฟ้าจะทำให้สารจับตัวเป็นก้อนแข็ง
6. นำสารที่ได้ใส่ใน crucible เพื่อทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700-950 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้น/ลงของอุณหภูมิเป็น 5 °C/นาที

8. นำผง PZT ที่ได้จากการเตรียมทั้งสองวิธีไปตรวจสอบเฟสและความบริสุทธิ์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffractometer) แล้วเลือกอุณหภูมิแคลไซน์ที่ทำให้เฟสเพอร์รอฟสไกต์ PZT สูงสุด
9. ชั่งผง PMN ครึ่งละประมาณ 2 กรัม ผสมกับ PVA ที่มีความเข้มข้นร้อยละ 3 โดยน้ำหนัก 2 หยด เพื่อเป็นตัวช่วยในการประสานให้ผงเกาะกันดีขึ้น
10. นำไปอัดด้วยเครื่องอัดระบบไฮดรอลิกแบบ uniaxial pressing ด้วยความดัน 1 ตันเป็นเวลา 10 วินาที ชิ้นงานที่ได้จะมีลักษณะเป็นแผ่นกลม (disk) ที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 1.5 มิลลิเมตร
11. นำชิ้นงานที่ผ่านการอัดขึ้นรูป (green body) มาจัดเรียงลงในถ้วยอะลูมินา และกลบชิ้นงานด้วยผง PZT เพื่อควบคุมบรรยากาศในการเผาและป้องกันการระเหยของตะกั่วในรูปของ PbO
12. นำไปเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1050 - 1300^oC เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้น/ลงของอุณหภูมิเป็น 10^oC/นาที่

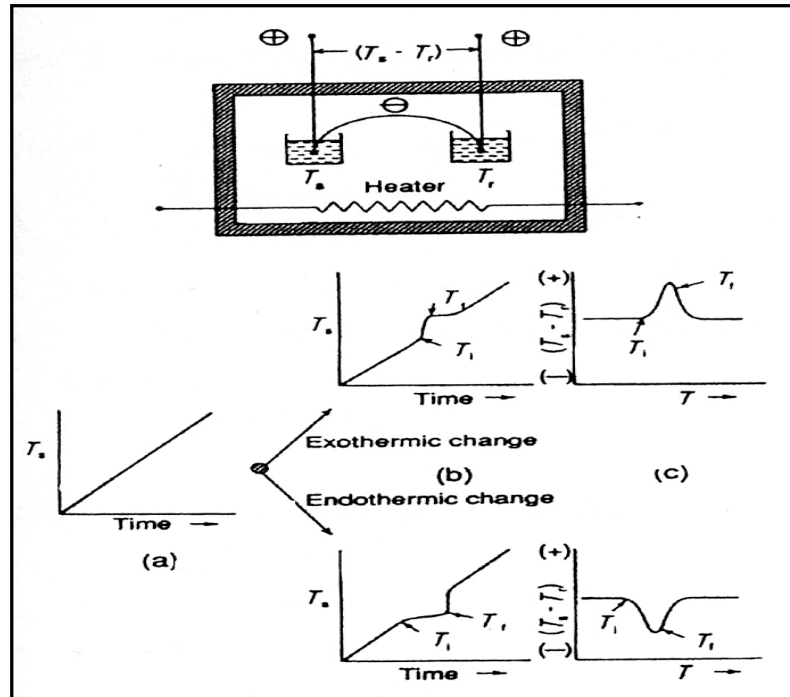
3.5.3 การเตรียมผงและเซรามิกเลดแมกนีเซียมไนโอเบต-เลดเซอร์โคเนตติตานาต (PMN-PZT)

1. นำผง PMN และ PZT ที่เตรียมด้วยวิธีการดังรายละเอียดในหัวข้อ 3.5.1 และ 3.5.2 และถูกคัดเลือกว่ามีเฟสเพอร์รอฟสไกต์สูงสุดมาผสมกันด้วยวิธี ball milling โดยใช้อัตราส่วนผสมเป็น xPMN-(1-x)PZT เมื่อ x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 และ 1.0 โดยโมล ตามวิธีการเตรียมผงอื่นๆที่กล่าวมาแล้ว
2. ทำการอัดขึ้นรูปผง และเผาซินเตอร์ด้วยอุณหภูมิ 1200-1300^oC เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้น/ลงของอุณหภูมิเป็น 10^oC/นาที่
3. นำเซรามิกผสมที่ได้ไปตรวจสอบสมบัติทางกายภาพ โครงสร้างทางจุลภาค สมบัติทางไฟฟ้า และเชิงกลด้วยวิธีการที่จะกล่าวถึงต่อไป

3.6 การวิเคราะห์แบบดิฟเฟอเรนเชียลเทอร์มอล (DTA)

เป็นเทคนิคที่ใช้ในการศึกษาการเปลี่ยนแปลงพลังงานของสารตัวอย่าง เมื่อทำการเปรียบเทียบกับอุณหภูมิที่ให้แก่สาร ซึ่งเทคนิคนี้ถูกใช้กันอย่างแพร่หลายสำหรับการวิเคราะห์และแยกแยะสารตัวอย่างในกระบวนการที่เกี่ยวข้องกับการดูดความร้อนหรือคายความร้อน เมื่อสารถูกทำให้ร้อนขึ้นหรือเย็นตัวลงอย่างช้าๆ ซึ่งจะทำให้การตรวจวัดความแตกต่างของอุณหภูมิระหว่างสารที่ต้องการวิเคราะห์กับสารอ้างอิงที่

เฉื่อย ได้แก่ อะลูมินา (Al_2O_3) หรือ ซิลิคอนคาร์ไบด์ (SiC) โดยที่สารตัวอย่างและสารอ้างอิงจะอยู่ภายในระบบเหมือนกัน หลักการทำงานของ DTA แสดงดังรูป 3.1



รูป 3.1 หลักการทำงานของเครื่อง DTA

3.7 การตรวจสอบเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอ็กซ์ (XRD)

เทคนิคการตรวจสอบโดยอาศัยการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction) เมื่อรังสีเอ็กซ์ตกกระทบลงบนผิววัตถุซึ่งมีโครงสร้างเป็นรูปผลึก และมีการจัดเรียงของอะตอมอย่างเป็นระเบียบที่มีลักษณะเป็นระนาบ (hkl) จะทำให้เกิดการกระเจิง (scattering) ของรังสีเอ็กซ์เกิดขึ้น หลังจากนั้นรังสีเอ็กซ์จะเกิดการเลี้ยวเบน โดยที่มุมเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่ออกจากผลึกจะเป็นลักษณะเฉพาะตามชุดระนาบนั้นๆ และสามารถที่จะเกิดการแทรกสอดเสริมกันได้ เมื่อรังสีที่เลี้ยวเบนมาจากชุดระนาบเดียวกัน (รูป 3.2) เมื่อนำเครื่องตรวจจับ (detector) มาวางที่ตำแหน่งมุมที่เกิดการเลี้ยวเบน ก็จะสามารถตรวจสอบได้ว่ารังสีที่ตรวจจับได้นั้นมาจากระนาบใดและมีปริมาณเท่าใด โดยดูจากค่ามุมและความเข้มของรูปแบบการเลี้ยวเบนที่ปรากฏ ซึ่งสารประกอบแต่ละชนิดก็จะมีรูปแบบของการเลี้ยวเบนที่เป็นลักษณะเฉพาะแตกต่างกันไปตามลักษณะโครงสร้าง

เมื่อทำการเผาแคลไซต์และซินเตอร์สารตัวอย่างด้วยเงื่อนไขต่างๆ แล้วนำสารมาตรวจสอบกับเครื่อง XRD ที่มีความต่างศักย์ 30 kV กระแสไฟฟ้า 20 mA ผลที่ได้จะเป็นรูปแบบการเลี้ยวเบน (diffraction pattern) ตามกฎของแบรกก์ (Bragg's law) ซึ่งจะนำมาคำนวณหาค่า d-spacing ได้จากสมการที่ 3.4

$$2d \sin\theta = n\lambda \quad (3.4)$$

เมื่อ d = ค่า d-spacing หรือระยะห่างระหว่างคู่ระนาบอะตอม

λ = ค่าความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ที่เกิดจากเป้าทองแดง ซึ่งมีค่าประมาณ 1.54 Å

θ = มุมของ Bragg

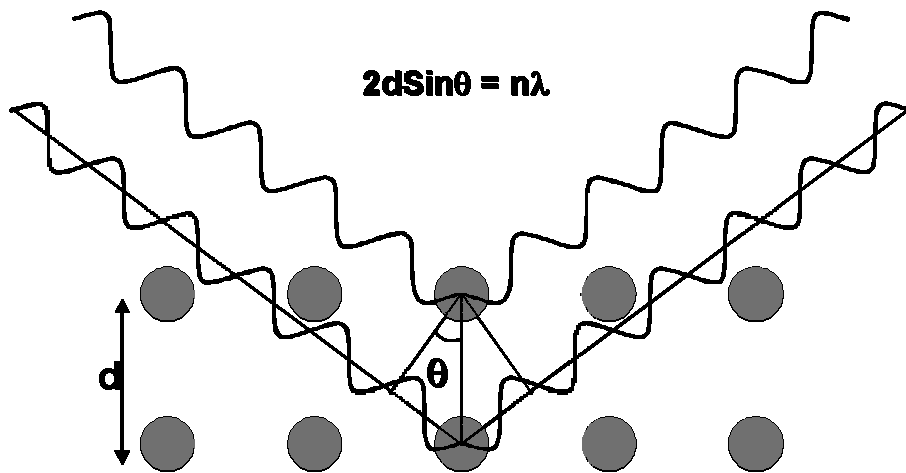
เมื่อได้รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์แล้วจะนำไปเทียบกับข้อมูลใน JCPDS file ซึ่งเป็นฐานข้อมูลของ XRD โดยจะทำการคู่ไปกับการเปรียบเทียบโครงสร้างผลึกในเชิงปริมาณ จะใช้การคำนวณเพื่อหาปริมาณโครงสร้างผลึกที่เกิดขึ้น โดยใช้ความสัมพันธ์ของเงื่อนไขที่ใช้ในการเผาแคลไซต์และซินเตอร์กับพฤติกรรมการเกิดโครงสร้างผลึกของสารตัวอย่างโดยใช้สมการที่ 3.5 [20]

$$\%phase = \frac{I_M}{I_M + I_{IM1} + I_{IM2}} * 100 \quad (3.5)$$

เมื่อ I_M = ความเข้มสูงสุดของโครงสร้างผลึกหลัก

I_{IM1} = ความเข้มสูงสุดของโครงสร้างผลึกแปลกปลอมชนิดที่ 1

I_{IM2} = ความเข้มสูงสุดของโครงสร้างผลึกแปลกปลอมชนิดที่ 2



รูป 3.2 การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ตามกฎของแบรกก์ (Bragg's Law) [46]

3.8 การตรวจสอบสมบัติทางกายภาพของเซรามิก

3.8.1 การหาค่าความหนาแน่น (density)

การหาค่าความหนาแน่นของชิ้นงานเซรามิกที่เตรียมได้โดยใช้หลักการแทนที่น้ำของ Archimedes ทำการทดลองโดยนำเซรามิกที่เตรียมได้มาต้มในน้ำกลั่นเป็นเวลา 2 ชั่วโมงทิ้งไว้ให้เย็นในอากาศแล้วจึงนำมาชั่งในน้ำ (W_2) หลังจากนั้นนำเซรามิกไปอบในตู้อบที่อุณหภูมิประมาณ 80°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมงให้แห้งก่อนนำมาชั่งในอากาศอีกครั้งหนึ่ง (W_1) แล้วจึงทำการคำนวณหาค่าความหนาแน่นของชิ้นงานจากสมการที่ 3.6

$$\rho_s = \frac{W_1}{W_1 - W_2} \cdot \rho_{st} \quad (3.6)$$

เมื่อ ρ_s คือ ความหนาแน่นของเซรามิก ρ_{st} คือ ความหนาแน่นของน้ำ W_1 คือ น้ำหนักของเซรามิกที่ชั่งในอากาศ และ W_2 คือ น้ำหนักของเซรามิกที่ชั่งในน้ำ

3.8.2 การหาค่าการหดตัวหลังเผา (firing shrinkage)

หลังจากทำการเผาซินเตอร์เซรามิก จะนำชิ้นงานที่ได้มาทำการตรวจวัดการหดตัวของเซรามิกหลังเผาในรูปของการหดตัวเชิงปริมาตร (Volume shrinkage) ด้วยการวัดขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางและความหนาของชิ้นงานเซรามิกก่อนและหลังการเผาซินเตอร์ จากนั้นจึงนำค่าที่ได้มาคำนวณหาปริมาตรของชิ้นงานทั้งก่อนและหลังเผาโดยอาศัยสมการที่ 3.7

$$V = \pi r^2 d \quad (3.7)$$

เมื่อ V คือ ปริมาตรของชิ้นงาน r คือ รัศมีของชิ้นงาน และ d คือ ความหนาของชิ้นงาน

ให้นำปริมาตร V_2 มาเปรียบเทียบกับปริมาตรของ V_1 เพื่อคำนวณหาร้อยละของการหดตัวของเซรามิกได้จากสมการที่ 3.8

$$S = \frac{V_1 - V_2}{V_1} \times 100 \quad (3.8)$$

เมื่อ S คือ ร้อยละของการหดตัวเชิงปริมาตรของเซรามิก ส่วน V_1 และ V_2 คือ ปริมาตรของเซรามิกก่อนและหลังเผาซินเตอร์ ตามลำดับ

3.9 การศึกษาโครงสร้างจุลภาคโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด เป็นเครื่องมือที่ใช้ในการศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยา (morphology) หรือโครงสร้างจุลภาค (microstructure) ของสารตัวอย่าง ซึ่งมีกำลังขยายมากกว่า 3,000 เท่าจนถึงมากกว่า 100,000 เท่า โดยการแจกแจงรายละเอียดของภาพมีความเป็นไปได้ถึงประมาณ 3 นาโนเมตร ในการทดลองนี้จะเป็นการนำชิ้นงานเซรามิก PMN-PZT ที่มีสัดส่วนขององค์ประกอบต่างๆ ที่ผ่านการซินเตอร์แล้วมาส่องด้วยกล้อง SEM ข้อมูลที่ได้จะสามารถบอกลักษณะ รูปร่าง และขนาดของเกรนของเซรามิกได้ นอกจากนี้ยังบอกได้ถึงขนาดและรูปร่างของสิ่งแปลกปลอมในเนื้อเซรามิกได้

การเตรียมชิ้นงานก่อนนำไปถ่ายภาพด้วยกล้อง SEM นั้นมีวิธีการเตรียมชิ้นงาน ดังนี้

1. นำเม็ดเซรามิก PMN-PZT ไปทำความสะอาดผิวโดยวิธีอัลตราโซนิกเพื่อกำจัดผงที่ใช้กลบและสิ่งสกปรกที่เกาะที่ผิวเซรามิก
2. นำเม็ดเซรามิกเข้าเตาอบอุณหภูมิ 120°C ประมาณ 24 ชั่วโมง เพื่อไล่ความชื้นออกจากเซรามิก
3. นำเม็ดเซรามิกติดลงบนแท่นวางชิ้นงานทองเหลือง
4. เคลือบเซรามิกด้วยวิธี gold sputtering เพื่อให้เกิดการนำไฟฟ้าแบบครบวงจรต่อชิ้นงาน
5. ทำการตรวจสอบด้วยเครื่อง SEM เพื่อดูลักษณะสัณฐานวิทยาของผิวและรอยหักของเซรามิก

3.10 การสร้างขั้วด้วยกระแสไฟฟ้าแก่ชิ้นงานเซรามิก

ก่อนจะทำการสร้างขั้วให้กับเซรามิก จะต้องทำการเตรียมชิ้นงานให้มีขนาดเหมาะสมโดยจะทำการขัดชิ้นงานให้เป็นรูปสี่เหลี่ยมจัตุรัสขนาด 0.55ซมX0.55ซมX1.50ซม. ทำการขัดผิวเซรามิกทุกด้านด้วยกระดาษทรายเบอร์ 400 800 และ 1200 ตามลำดับจากนั้นนำไปขัดด้วยผงอะลูมินาที่มีขนาดอนุภาค 1 ไมโครเมตร เพื่อให้ผิวเซรามิกเรียบสม่ำเสมอและมันวาวทั่วทั้งชิ้นงาน จากนั้นนำเม็ดเซรามิกไปอบให้แห้ง ก่อนทดสอบสมบัติทางไฟฟ้าและสมบัติเชิงกลต่อไป หลังจากการเตรียมชิ้นงานให้มีขนาดตามที่กำหนด แล้วจึงทำการสร้างขั้วไฟฟ้า โดยจะต้องทำขั้วโลหะให้กับเม็ดเซรามิกโดยการทาการเงินด้านที่ต้องการทำขั้ว จากนั้นนำไปเผาที่อุณหภูมิ 750 °ซ เป็นเวลา 12 นาที ด้วยอัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิ 5 °ซ/นาที เพื่อให้การเงินติดแน่นกับผิวเซรามิก จากนั้นจึงนำไปสร้างขั้ว (poling) โดยการจัดชุดอุปกรณ์ดังรูป 3.3 โดยในการสร้างขั้วจะทำในน้ำมันซิลิโคนที่อุณหภูมิ 100 °ซ ให้สนามไฟฟ้าแก่เซรามิกผสมขนาด 2 กิโลโวลต์/มิลลิเมตร เป็นเวลา 30 นาที โดยในการทดลองนี้จะทำการสร้างขั้วให้กับเซรามิกผสม PMN-PZT สองทิศทาง คือ การสร้างขั้วในทิศทางบวกและลบของเซรามิก (รูป 3.4a) และทิศทางบวกและลบของเซรามิก (รูป 3.4b)



รูป 3.3 ชุดอุปกรณ์ที่ใช้ในการสร้างขั้วแก่เซรามิก



รูป 3.4 ทิศทางในการสร้างขั้วให้กับเซรามิก โดย P คือ ทิศทางการสร้างขั้ว (poling direction) (a) ทิศตามแนวความหนาของเซรามิก และ (b) ทิศตามแนวความยาวของเซรามิก

3.11 การตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก

การวัดค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (electrical permittivity, ϵ_r) และค่าสัมประสิทธิ์พิโซอิเล็กทริก (piezoelectric coefficient, d) ของเซรามิกที่เตรียมได้โดยทำการเปรียบเทียบค่าทางไฟฟ้าของเซรามิกที่ไม่ถูกสร้างขั้ว (unpoled ceramics) และเซรามิกที่ถูกสร้างขั้ว (poled ceramics) โดยเซรามิกที่ไม่ถูกสร้างขั้วจะวัดค่าประจุ (capacitance, C) และค่าตัวประกอบการสูญเสียทางไดอิเล็กทริก (dielectric loss, $\tan\delta$) ที่อุณหภูมิห้องจนถึงอุณหภูมิ 400°C ที่ความถี่ 1 กิโลเฮิรท์ นำผลจากค่าความจุที่ได้ไปคำนวณหาค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ นอกจากนี้ยังสามารถหาอุณหภูมิคูรีของเซรามิกผสม PMN-PZT จากความสัมพันธ์ระหว่างค่าสภาพยอมสัมพัทธ์และอุณหภูมิ ส่วนเซรามิกที่ถูกสร้างขั้วแล้วจะต้องทิ้งไว้ประมาณ 24 ชั่วโมงก่อนนำมาวัดค่าทางไฟฟ้า โดยนำมาวัดความจุและค่าตัวประกอบการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกในสองทิศทาง คือ ในทิศตามแนวความหนาของเซรามิก ซึ่งเมื่อนำไปคำนวณหาค่าสภาพยอมสัมพัทธ์จะได้เป็น ϵ_{33} และในทิศตามความยาวของเซรามิก ซึ่งเมื่อนำไปคำนวณหาค่าสภาพยอมสัมพัทธ์จะได้เป็น ϵ_{11} โดยจะทำการวัดที่อุณหภูมิห้องด้วยความถี่ 1 กิโลเฮิรท์ จากนั้นนำเซรามิกที่ถูกสร้างขั้วไปวัดค่าสัมประสิทธิ์พิโซอิเล็กทริก โดยให้แรงกดและวัดความต่างศักย์ที่ได้จากเซรามิกผสมในทิศเดียวกับทิศของการสร้างขั้วในเซรามิก (d_{33}) โดยก่อนที่จะทำการวัดค่าทางไฟฟ้าจะต้องนำเซรามิกมาทำขั้วไฟฟ้าง่ายๆที่กล่าวมาข้างต้น ในการวัดค่าความสามารถในการเก็บประจุ (capacitance, C) และค่าตัวประกอบการสูญเสียทางความร้อน (dielectric loss, $\tan\delta$) จะวัดด้วยเครื่อง LCZ meter ดังแสดงในรูป 3.5 แล้วนำไปคำนวณเพื่อหาค่า ϵ_r

จากสมการที่ 3.9 ส่วนการวัดค่าสัมประสิทธิ์พิโซอิเล็กทริกจะใช้เครื่อง piezoelectric meter ดังแสดงในรูป 3.6

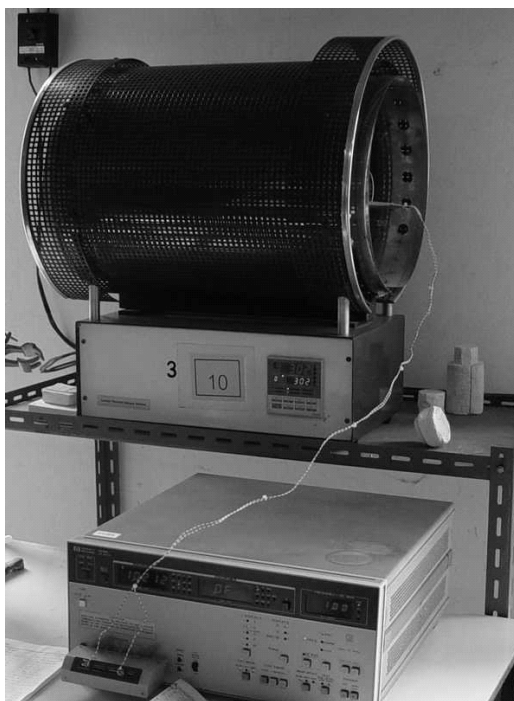
$$\epsilon_r = \frac{tC}{\epsilon_o A} \quad (3.9)$$

เมื่อ t = ความหนาของสารตัวอย่าง หน่วย ซม.

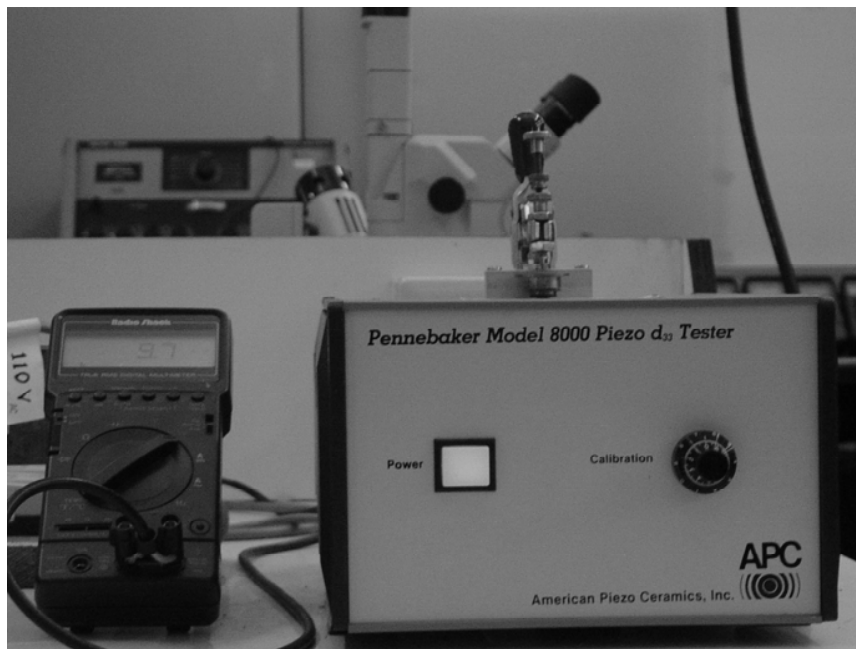
ϵ_r = ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ของสารตัวอย่าง

ϵ_o = ค่าสภาพยอมของสุญญากาศ มีค่าประมาณ 8.854×10^{-15} F/mm

A = พื้นที่ขั้วไฟฟ้าบนผิวของสารตัวอย่าง หน่วย ตารางเซนติเมตร



รูป 3.5 เครื่อง LCZ meter สำหรับวัดค่าความจุ และค่าตัวประกอบการสูญเสียทางไดอิเล็กทริก



รูป 3.6 เครื่อง piezoelectric meter สำหรับวัดค่าสัมประสิทธิ์พิโซอิเล็กทริก

3.12 การทดสอบสมบัติเชิงกลของเซรามิก

ทำการวัดค่าความแข็งของเซรามิกด้วยวิธีการกด (indentation technique) โดยนำชิ้นงานที่ผ่านการเตรียมมาแล้วมาทดสอบด้วยเครื่องวัดค่าความแข็งจุลภาค (microhardness tester) โดยใช้รูปแบบของหัวกดแบบวิกเกอร์ (Vickers hardness testing, HV) และนู๊ป (Knoop hardness testing, HK) ดังแสดงในรูป 3.7 และ 3.8 ตามลำดับ จากนั้นวัดค่าความยาวของรอยแยกที่เกิดจากการกดด้วยหัวกดแบบวิกเกอร์ (crack length, c) ด้วยกล้องจุลทรรศน์แสง (light microscope) นำค่าความแข็งในหน่วยของนู๊ปที่ได้ไปคำนวณหาค่ามอดูลัสของยัง (Young's modulus, E) ตามสมการที่ 3.10 และค่าความต้านทานต่อรอยแยก (fracture toughness, K_{IC}) ตามสมการที่ 3.11 โดยในการวัดค่าความแข็งนั้นจะแบ่งเซรามิกออกเป็นสองกลุ่ม คือ เซรามิกที่ไม่ถูกสร้างข้อและเซรามิกที่ถูกสร้างข้อ จากนั้นทำการเปรียบเทียบผลได้จากทั้งสองกลุ่ม การคำนวณสมบัติเชิงกลต่างๆ แสดงดังสมการข้างล่าง

$$H_V = 1854.4 \left(\frac{P}{d_V^2} \right) \quad (3.10)$$

เมื่อ H_V = ความแข็งแบบวิกเกอร์ หน่วย GPa

P = น้ำหนักกด หน่วย N

d_V = ความยาวเส้นทแยงมุมของรอยกดแบบวิกเกอร์ หน่วย μm

$$H_K = 1.451 \left(\frac{P}{d_K^2} \right) \quad (3.11)$$

เมื่อ H_K = ความแข็งแบบนูน หน่วย GPa

P = น้ำหนักกด หน่วย N

d_K = ความยาวเส้นทแยงมุมด้านยาวของรอยกดแบบนูน หน่วย mm

$$E = \alpha HK \left[\left(\frac{b}{a} \right) - \left(\frac{b'}{a'} \right) \right] \quad (3.12)$$

เมื่อ E = มอดุลัสของยัง หน่วย GPa

α = ค่าคงที่ที่ได้จากผลการทดลองของ Marshall และคณะ [12] มีค่าประมาณ 0.45

HK = ความแข็งในหน่วยของนูน หน่วย GPa

b/a = อัตราส่วนระหว่างเส้นทแยงมุมของหัวกดด้านสั้นต่อเส้นทแยงมุมของหัวกดด้านยาว
สำหรับหัวกดนูน มีค่า 1/7.11

b'/a' = อัตราส่วนระหว่างเส้นทแยงมุมของรอยกดด้านสั้นต่อเส้นทแยงมุมของรอยกดด้านยาว

$$K_{IC} = 0.016 \left(\frac{E}{HV} \right)^{1/2} \left(\frac{P}{c^{3/2}} \right) \quad (3.14)$$

เมื่อ K_{IC} = ความต้านทานต่อรอยแตก หน่วย $\text{MPa.m}^{1/2}$

E = มอดุลัสของยัง หน่วย Pa

HV = ค่าความแข็งในหน่วยของวิกเกอร์ หน่วย Pa

P = น้ำหนักที่กด หน่วย N

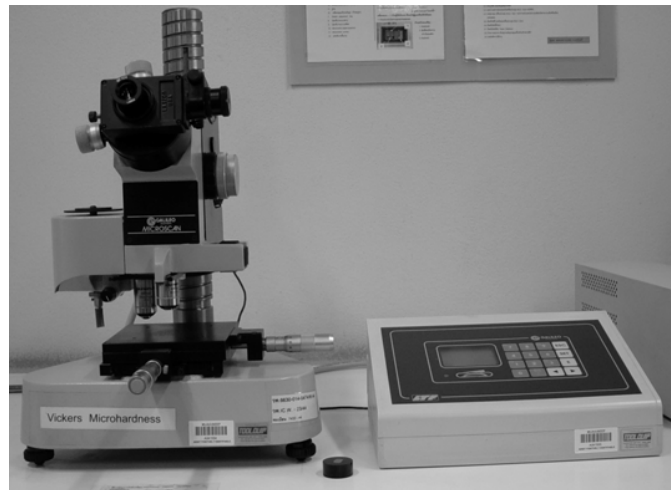
c = ความยาวของรอยแตก หน่วย m

3.13 การศึกษาอิทธิพลของความร้อน (heat treatment) และการสร้างขั้ว (poling) ที่มีต่อพฤติกรรมการขยายตัวของรอยแตก (crack growth behavior)

การทดลองในหัวข้อนี้จะแบ่งเซรามิกผสม PMN-PZT ออกเป็นสี่กลุ่ม ดังนี้

1. unpole-indent ทำการกดเซรามิกที่ไม่ถูกสร้างขั้วด้วยหัวกดแบบวิกเกอร์ วัดความยาวของรอยแตกที่เกิดขึ้นที่มุมของรอยกด
2. unpole-indent-pole ทำการกดเซรามิกที่ไม่ถูกสร้างขั้ว แล้วทำการสร้างขั้วก่อนวัดค่าความยาวของรอยแตกที่มุมของรอยกดอีกครั้ง
3. unpole-indent-heat-pole ทำการกดเซรามิกที่ไม่ถูกสร้างขั้ว แล้วให้ความร้อน โดยนำเซรามิกเข้าเตาอบที่อุณหภูมิ 600 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง เพื่อลดความเค้นในเซรามิก แล้วนำเซรามิกมาทำการสร้างขั้วก่อนทำการวัดค่าความยาวของรอยแตกที่มุมของรอยกด
4. pole-indent ทำการกดเซรามิกที่ถูกสร้างขั้วแล้วด้วยหัวกดแบบวิกเกอร์ และวัดความยาวของรอยแตกที่เกิดขึ้นที่มุมของรอยกด

ทำการเปรียบเทียบค่าความยาวของรอยแตกที่มุมของรอยกดทั้งสี่กลุ่ม เพื่อหาอิทธิพลของความร้อนและการสร้างขั้วที่มีต่อการขยายตัวของรอยแตกต่อไป



รูป 3.7 เครื่องวัดค่าความแข็งที่ใช้หัวกดแบบวิกเกอร์



บทที่ 4

ผลการทดลองและอภิปรายผล

ผลของการวิจัยนี้จะถูกแบ่งออกเป็น 2 ส่วนใหญ่ๆ ได้แก่ ส่วนที่ 1 คือ การเตรียมเซรามิกเลดแมกนีเซียมไนโอเบต (PMN) ที่มีความบริสุทธิ์สูงจากสารตั้งต้นต่างชนิดกัน และส่วนที่ 2 คือ การศึกษาสมบัติเชิงกลของสารเฟอร์โรอิเล็กทริกเซรามิกในระบบเลดแมกนีเซียมไนโอเบต (PMN) เลดเซอร์โคเนตไทเทเนต (PZT) และเลดแมกนีเซียมไนโอเบต-เลดเซอร์โคเนตไทเทเนต (PMN-PZT) ดังหัวข้อต่อไปนี้

4.1 ส่วนที่ 1 : การเตรียมเซรามิกเลดแมกนีเซียมไนโอเบต (PMN) ที่มีความบริสุทธิ์สูงจากสารตั้งต้นต่างชนิดกัน PMN

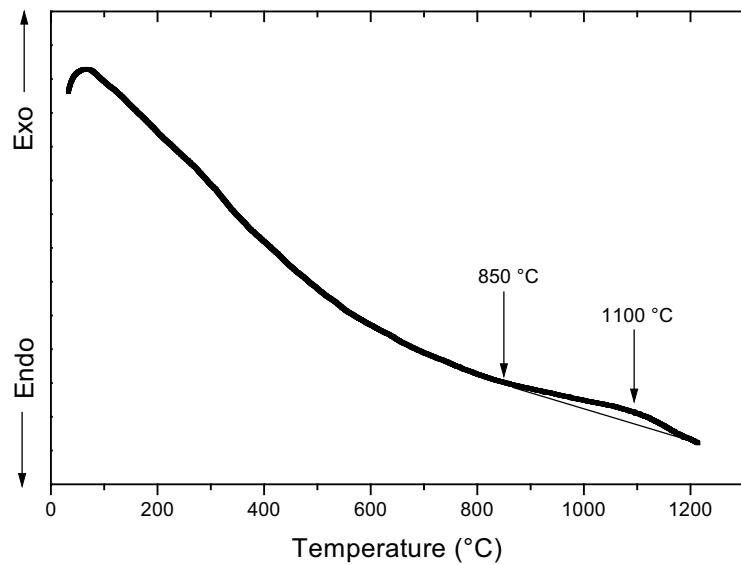
4.1.1 ผลการเตรียมผง MN โดยใช้สารตั้งต้นต่างชนิดกัน

จากการเตรียมผง MN โดยใช้สารตั้งต้น 2 ชนิด คือ สารตั้งต้น MgO กับ Nb_2O_5 (MN1) และสารตั้งต้น $(\text{MgCO}_3)_4 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ กับ Nb_2O_5 (MN2) แล้วนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค DTA เพื่อหาค่าอุณหภูมิที่เหมาะสมในการเผาแคลไซน์ให้ได้สาร MN ได้ผลดังแสดงไว้ในหัวข้อที่ 4.1.1.1 หลังจากนั้นจึงนำไปวิเคราะห์หาเฟสและความบริสุทธิ์โดยวิธีวิเคราะห์ด้วยรังสีเอกซ์ ได้ผลดังแสดงในหัวข้อที่ 4.1.1.2 ส่วนโครงสร้างจุลภาคของผง MN1 และ MN2 ได้แสดงไว้ในหัวข้อที่ 4.1.1.3 โดยวิธีการวิเคราะห์แบบ SEM

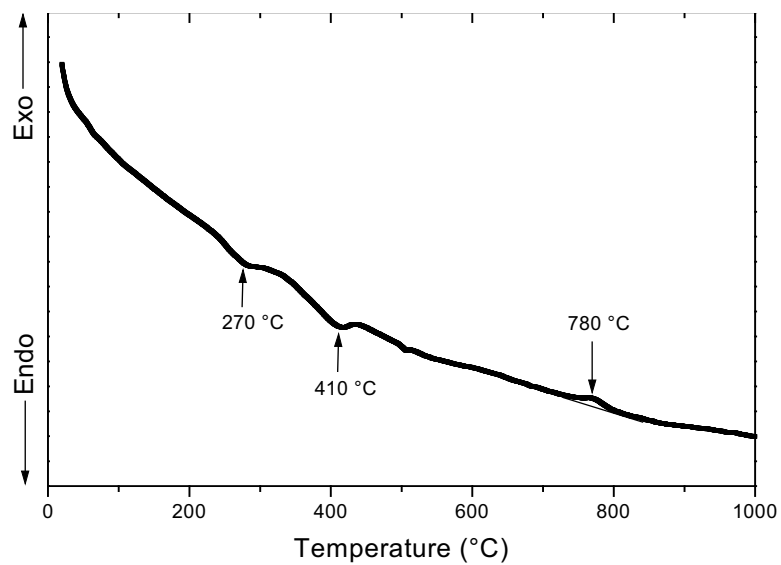
4.1.1.1 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค DTA

รูป 4.1 แสดงผลการวิเคราะห์ผงของสารตั้ง 2 ชนิด (a) MN1 และ (b) MN2 โดยเทคนิค DTA ซึ่งทำให้สามารถเลือกเงื่อนไขในการแคลไซน์ผง MN1 และ MN2 ได้ดังแสดงไว้ในตาราง 4.1 จะเห็นได้ว่าผลของสารตั้งต้น MN1 พบพีกคายความร้อน (exothermic peak) ที่ช่วงอุณหภูมิที่สูงกว่าสารตั้งต้น MN2 โดย MN1 อยู่ในช่วง $850-1200^{\circ}\text{C}$ ส่วน MN2 อยู่ในช่วง $700-800^{\circ}\text{C}$

นอกจากนี้ผลของสาร MN2 ดังรูป 4.1(b) ยังพบพีกดูดความร้อนที่อุณหภูมิ 270°C และ 410°C ซึ่งน่าจะเกิดจากการสลายตัวของสารตั้งต้น $(\text{MgCO}_3)_4 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ไปเป็นน้ำ H_2O และก๊าซ CO_2 ตามสมการที่ 4.2 ซึ่งน่าจะใช้เทคนิคการวิเคราะห์ทางความร้อนแบบ TG เพื่อช่วยในการสรุปว่าที่อุณหภูมิแต่ละอุณหภูมินั้นมีการสลายตัวของก๊าซใด โดยการคำนวณหาจากน้ำหนักที่หายไป



(a) MN1



(b) MN2

รูป 4.1 ผลการวิเคราะห์หึ่งของสารตั้งต้น 2 ชนิดโดยวิธี DTA (a) MN1 (สารตั้งต้น MgO กับ Nb_2O_5) และ (b) MN2 (สารตั้งต้น $(\text{MgCO}_3)_4 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ กับ Nb_2O_5)

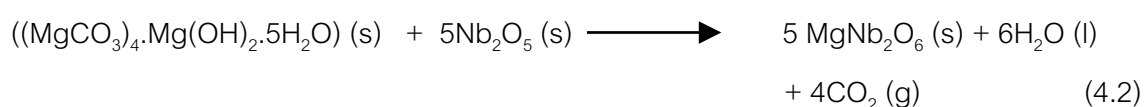
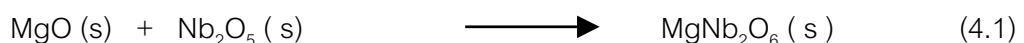
ตาราง 4.1 เงื่อนไขในการแคลไซน์ผง MN1 และ MN2 ที่อุณหภูมิต่างๆ

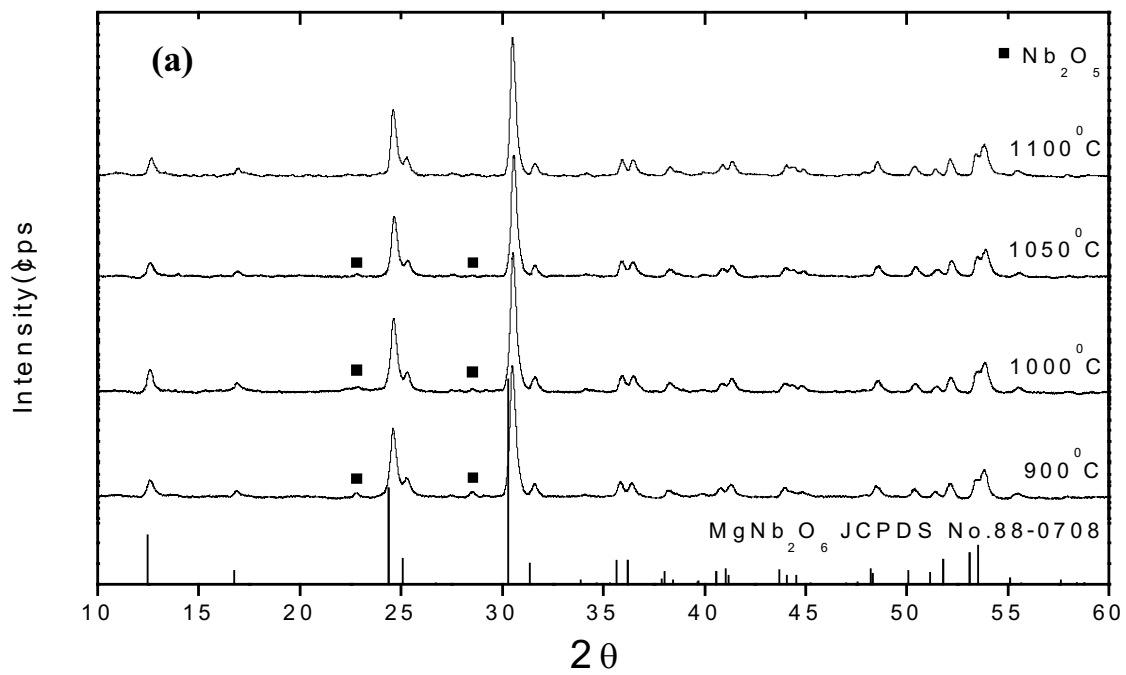
เงื่อนไข	MN1	MN2
1	900°C	750°C
2	1000°C	850°C
3	1050°C	900°C
4	1100°C	-

4.1.1.2 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD

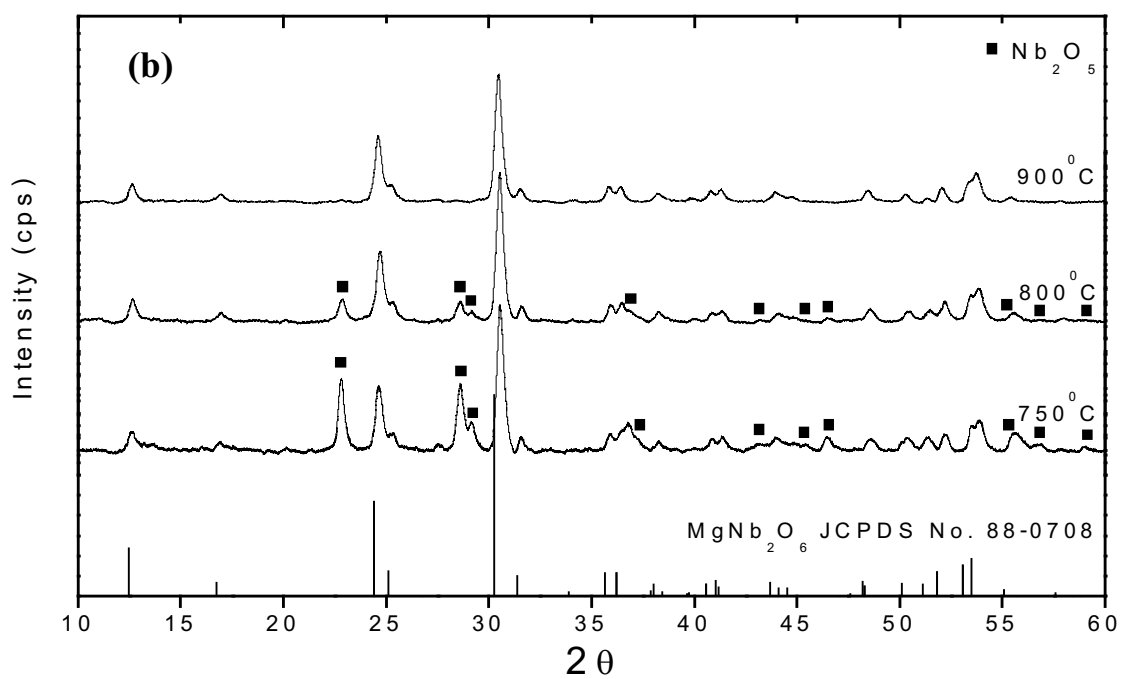
จากการตรวจสอบผง MN1 และ MN2 ที่เตรียมได้ในการทดลองครั้งนี้ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ พบว่าสาร MN1 ซึ่งเกิดจากการทำปฏิกิริยาในสถานะของแข็งของ MgO และ Nb₂O₅ ดังแสดงในสมการที่ 4.1 แล้วทำการแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ ได้รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ดังแสดงในรูป 4.2 ซึ่งจะเห็นได้ว่าผง MN1 ที่ผ่านการแคลไซน์ทุกอุณหภูมิจะมีความสอดคล้องกับเฟสของ MgNb₂O₆ และตรงกับข้อมูล JCPDS หมายเลข 88-0708 ซึ่งมีเฟสเป็นแบบอโรทอมบิก (orthorhombic) อุณหภูมิแคลไซน์ที่สามารถทำให้ได้สาร MN1 มีความบริสุทธิ์ 100% คือ 1100°C ด้วยอัตราการขึ้น-ลงของอุณหภูมิ 5°C/นาที่ โดยใช้ระยะเวลาในการเผาแช่ 4 ชั่วโมง แต่สาร MN1 ที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิตั้งแต่ 900 ถึง 1050°C จะพบเฟสแปลกปลอมของ Nb₂O₅ ที่หลงเหลือจากการทำปฏิกิริยาที่ไม่สมบูรณ์กับ MgO ดังรูป 4.2

ส่วนผง MN2 ที่เตรียมได้ในการทดลองครั้งนี้ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ พบว่าสาร MN2 ซึ่งเกิดจากการทำปฏิกิริยาในสถานะของแข็งของ ((MgCO₃)₄·Mg(OH)₂·5H₂O) และ Nb₂O₅ ดังสมการที่ 4.2 แล้วทำการแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ มีรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ดังแสดงในรูป 4.3 ซึ่งจะเห็นได้ว่าผง MN2 ที่ได้จากการทดลองนั้นมีความสอดคล้องกับข้อมูล JCPDS หมายเลข 88-0708 ซึ่งมีเฟสเป็นแบบอโรทอมบิก มีความบริสุทธิ์ 100% ที่อุณหภูมิแคลไซน์ 900°C ซึ่งน่าจะเป็นอุณหภูมิที่ปฏิกิริยา 4.2 เกิดขึ้นอย่างสมบูรณ์นั่นเอง ด้วยอัตราการขึ้น-ลงของอุณหภูมิ 5°C/นาที่ และใช้ระยะเวลาในการแช่ 4 ชั่วโมงเช่นกัน





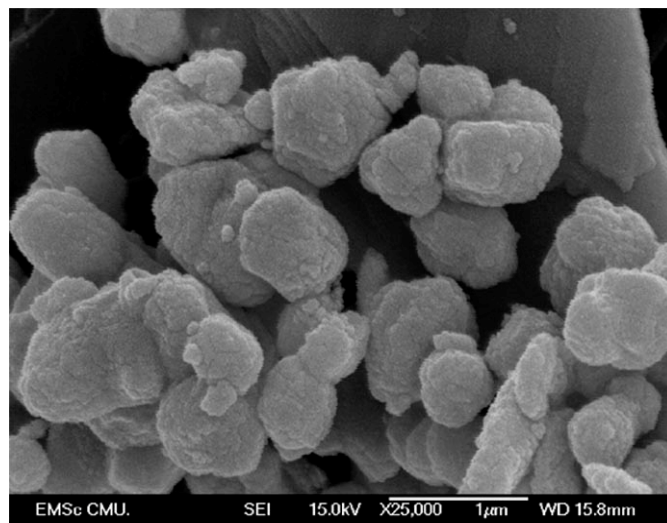
รูป 4.2 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของผง MN1



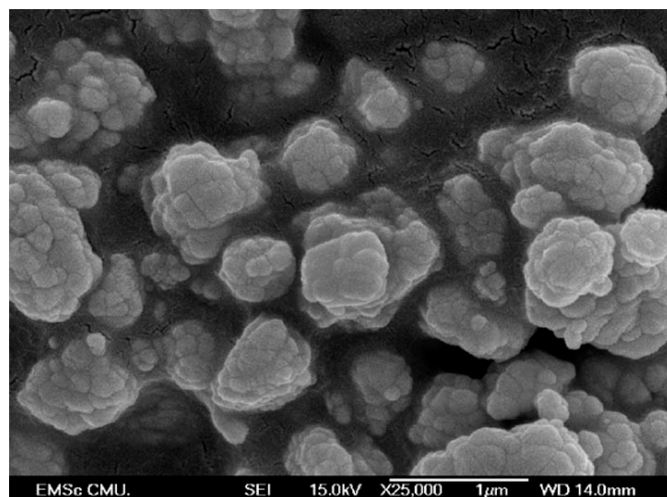
รูป 4.3 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของผง MN2

4.1.1.3 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคโครงสร้างทางจุลภาคด้วยเทคนิค SEM

รูปที่ 4.4 แสดงลักษณะสัณฐานของผง (a) MN1 และ (b) MN2 ที่มีความบริสุทธิ์เท่ากับ 100% จากรูปจะเห็นได้ว่าผง MN1 และ MN2 เกิดจากการที่อนุภาคที่มีขนาดเล็กๆ เกาะรวมกันจนเป็นก้อนใหญ่ขึ้น (agglomeration) แต่เมื่อสังเกตผงของ MN2 จะพบว่าลักษณะของก้อนผงนั้น จะมีรอยแตกที่เห็นได้ชัดกว่าของ MN1 ซึ่งก็อาจจะเกิดขึ้นมาจากการเกิดปฏิกิริยาในสถานะของแข็งของสาร MN2 จะมีการปล่อยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ และน้ำแทรกออกมาเกิดการแตกตัวของผงทำให้มีการเกาะกันหลวมขึ้น (soft agglomeration)



(a) MN1



(b) MN2

รูป 4.4 ลักษณะสัณฐานของผง (a) MN1 และ (b) MN2

4.1.2 ผลการเตรียมผง PMN โดยใช้สารตั้งต้นจาก MN1 และ MN2

เมื่อนำผง MN1 และ MN2 ที่มีความบริสุทธิ์ 100% ที่ได้จากการทดลองที่ 4.1.1 มาผสมกับเลดออกไซด์ (PbO) เพื่อนำไปหาเงื่อนไขในการเผาแคลไซน์โดยเทคนิค DTA ได้ผลดังแสดงไว้ในหัวข้อที่ 4.1.2.1 หลังจากนั้นจึงนำไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ เพื่อให้เกิดปฏิกิริยาของแข็งของระหว่างสาร MN และ PbO เกิดเป็นสาร PMN ดังสมการที่ 4.3 หลังจากนั้นจึงนำผง PMN ที่ผ่านการแคลไซน์แล้วไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิคของรังสีเอ็กซ์ เพื่อศึกษาเฟสและความบริสุทธิ์ของสารซึ่งได้ผลดังหัวข้อที่ 4.1.2.2

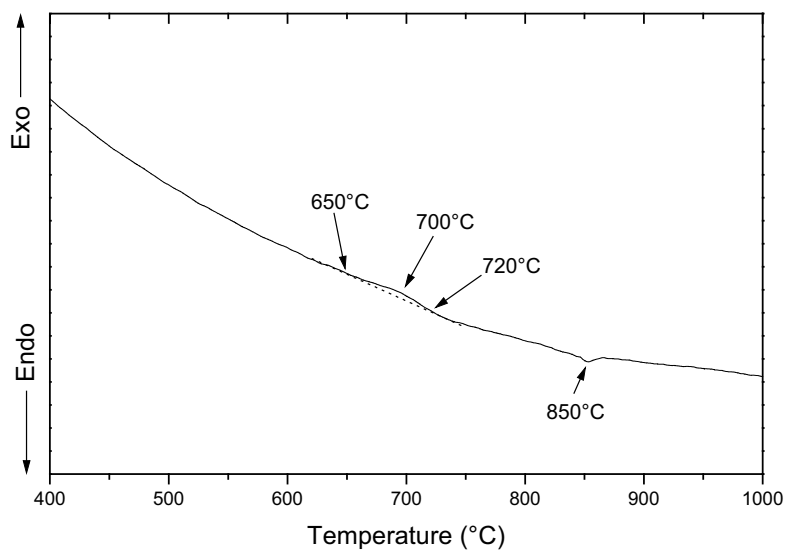


4.1.2.1 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค DTA

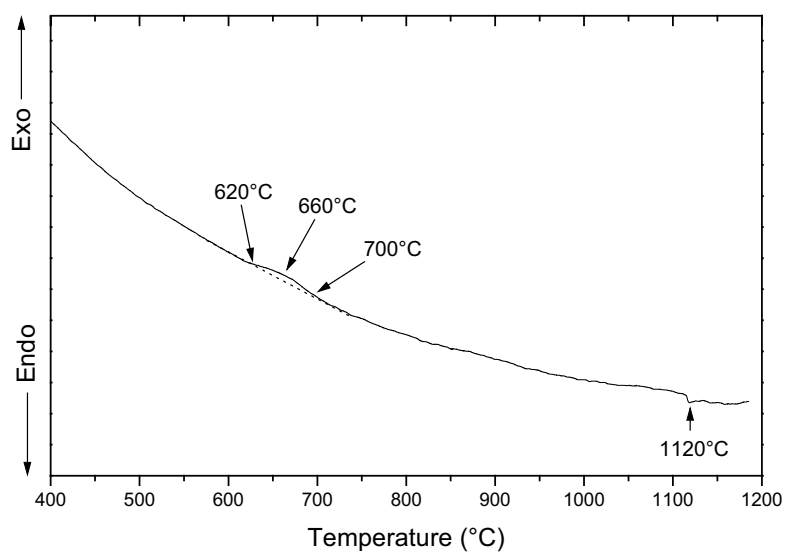
รูป 4.5 แสดงผลของการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค DTA ของสารตั้งต้น (a) PMN1 และ (b) PMN2 พบว่าผง PMN1 และ PMN2 แสดงพีคคายความร้อนในช่วงอุณหภูมิใกล้เคียงกัน คือ PMN1 อยู่ในช่วง 650-720^oC และ PMN2 อยู่ในช่วง 620-700^oC แต่จะพบพีคดูดความร้อนที่อุณหภูมิต่างกัน คือ PMN1 จะพบที่อุณหภูมิ 850^oC ส่วน PMN2 พบที่อุณหภูมิสูงกว่าคือประมาณ 1120^oC ซึ่งน่าจะเป็นเพราะ PMN ทั้งสองเกิดมาจากสารตั้งต้นต่างชนิดกัน ทำให้เกิดการหลอมตัวหรือการระเหยของสารตะกั่วออกไซด์ในช่วงอุณหภูมิที่ต่างกัน และอาจมีผลต่อเนื่องมาจากผง MN1 และ MN2 ที่มีลักษณะพื้นฐานที่ต่างกันด้วย เนื่องจากพีคคายความร้อนที่พบในผลการวิเคราะห์ DTA ของสาร PMN1 และ PMN2 อยู่ในช่วงอุณหภูมิใกล้เคียงกันมากและอยู่ในช่วงอุณหภูมิที่ต่ำ เพราะฉะนั้นจึงเลือกเงื่อนไขของอุณหภูมิแคลไซน์ของสาร PMN1 และ PMN2 ให้อยู่ในช่วงเดียวกันดังแสดงไว้ในตาราง 4.2

ตาราง 4.2 เงื่อนไขในการแคลไซน์ผง PMN1 และ PMN2 ที่อุณหภูมิต่างๆ

เงื่อนไข	PMN1	PMN2
1	600 ^o C	600 ^o C
2	700 ^o C	700 ^o C
3	800 ^o C	800 ^o C
4	900 ^o C	900 ^o C



(a) PMN1



(b) PMN2

รูป 4.5 ผลการวิเคราะห์ผงของสารตั้งต้น 2 ชนิดโดยวิธี DTA (a) PMN1 (สารตั้งต้น MN1 (100%) กับ PbO) (b) PMN2 (สารตั้งต้น MN2 (100%) กับ PbO)

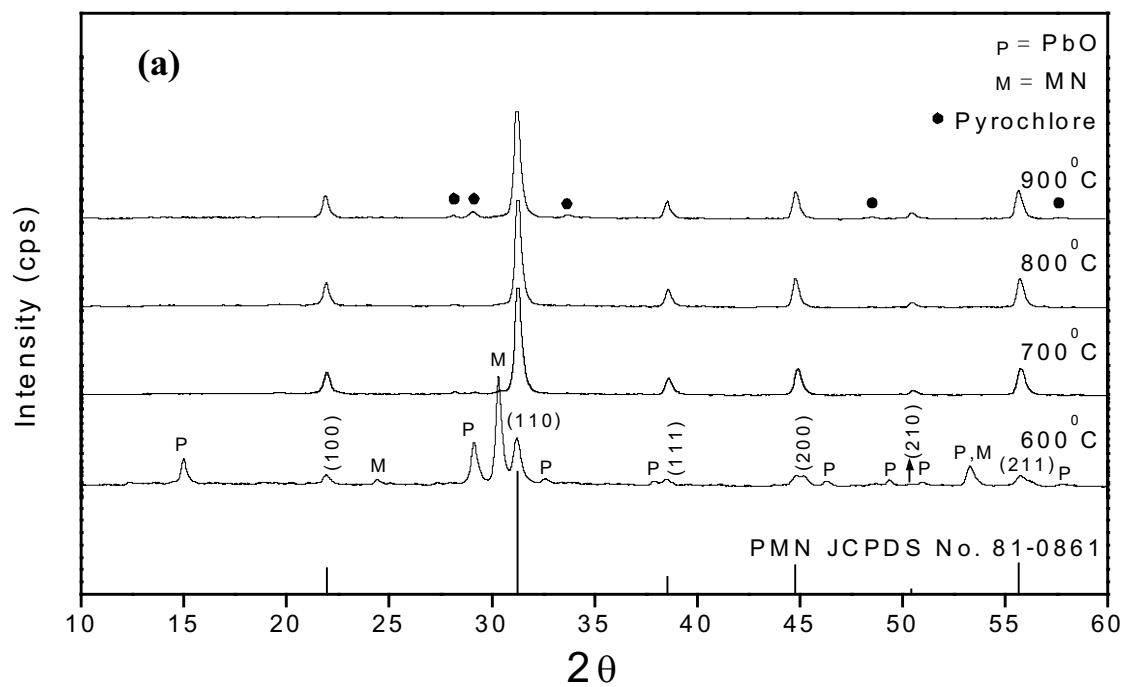
4.1.2.2 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD

จากการตรวจสอบผง PMN1 และ PMN2 ที่เตรียมได้ในการทดลองนี้ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอกซ์ พบว่า สาร PMN1 ซึ่งเกิดจากการทำปฏิกิริยาระหว่าง PMN1 กับ PbO แล้วทำการเผาแคลไซต์ที่อุณหภูมิต่างๆ มีความบริสุทธิ์แสดงดังตาราง 4.3 และมีแบบรูปการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์แสดงในรูป 4.6 ซึ่งจะเห็นได้ว่าผง PMN1 มีความสอดคล้องกับข้อมูล JCPDS หมายเลข 81-0861 ซึ่งมีเฟสเป็นคิวบิก (cubic) ที่มีความบริสุทธิ์สูงสุด 97.92% ที่อุณหภูมิแคลไซต์ 800°C อัตราการขึ้น-ลงของอุณหภูมิ 10°C/นาที่ โดยใช้ระยะเวลาในการเผาแค่ 4 ชั่วโมง นอกจากนี้ยังมีเฟสแปลกปลอมของ PbO และ MN1 ที่ทำปฏิกิริยายังไม่สมบูรณ์หลงเหลืออยู่ และเฟสของ ZrO₂ ปะปนมาจาก milling media ด้วย และที่อุณหภูมิแคลไซต์สูงขึ้นเป็น 900°C สารจะมีความบริสุทธิ์ลดลงอย่างรวดเร็ว เนื่องจากมีเฟสของไพโรคลอไรต์ที่เกิดจากการระเหยของออกไซด์ของตะกั่วมากขึ้นนั่นเอง ซึ่งผลการทดลองนี้สอดคล้องกับการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค DTA ที่พบพิกัดดูดกลืนความร้อนของการระเหิดของตะกั่วออกไซด์ที่อุณหภูมิประมาณ 850°C ดังรูป 4.5(a)

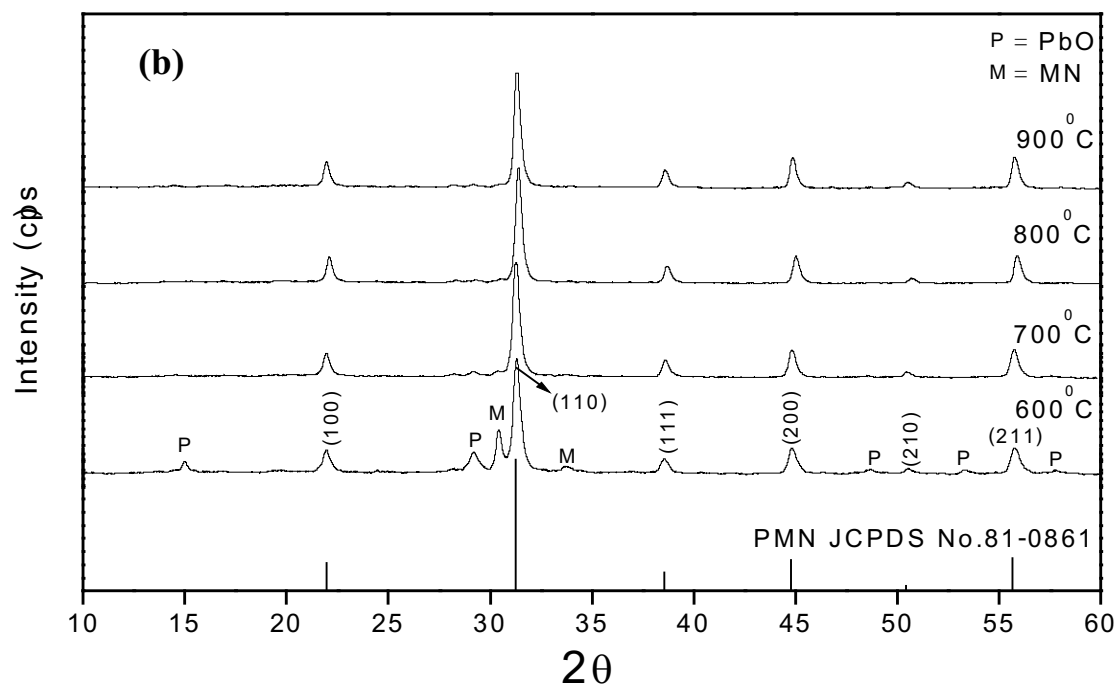
ส่วน PMN2 มีการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอกซ์ดังแสดงในรูป 4.7 ซึ่งมีความสอดคล้องกับข้อมูล JCPDS หมายเลข 81-0861 ซึ่งมีเฟสเป็นคิวบิก ที่มีความบริสุทธิ์สูงสุด 97.42% ที่อุณหภูมิแคลไซต์ 800°C ด้วยอัตราการขึ้น-ลงของอุณหภูมิ 10°C/นาที่ โดยใช้ระยะเวลาในการเผาแค่ 4 ชั่วโมง และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิแคลไซต์ไปที่ 900°C ค่าความบริสุทธิ์ก็ลดลงแต่ไม่มากนัก ซึ่งแตกต่างจากของสาร PMN1 ทั้งนี้ อาจจะเนื่องมาจาก MN2 มีส่วนช่วยทำให้การระเหยของออกไซด์ตะกั่วช้าลง ซึ่งจะเห็นได้จากพิกัดดูดกลืนความร้อนที่อุณหภูมิสูงถึง 1120°C ดังแสดงในรูป 4.5(b) ในขณะที่ของ PMN1 เกิดที่อุณหภูมิต่ำกว่า

ตาราง 4.3 ความบริสุทธิ์ของ PMN1 และ PMN2 ที่แคลไซต์ด้วยอุณหภูมิต่างๆ

อุณหภูมิแคลไซต์ (°C)	PMN1	PMN2
1	97.84%	96.54%
2	97.92%	97.42%
3	93.57%	97.00%



รูป 4.6 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของผง PMN1



รูป 4.7 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของผง PMN2

4.1.3 ผลการเตรียมสารเซรามิก PMN1 และ PMN2

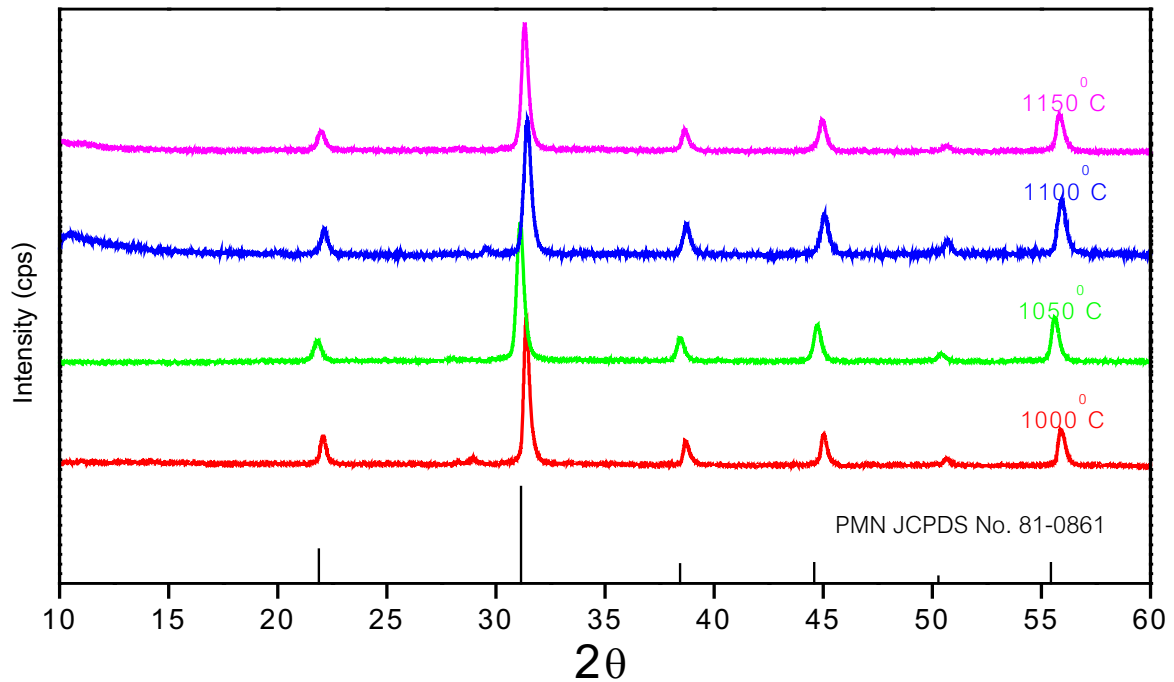
เมื่ออัดขึ้นรูปผงเซรามิก PMN1 และ PMN2 และเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่างๆ จึงได้เป็นสารเซรามิก หลังจากนั้นจึงไปวิเคราะห์ในด้านต่างๆ คือ หัวข้อ 4.1.3.1 แสดงผลของการวิเคราะห์โดยเทคนิครังสีเอกซ์ เพื่อหาเฟสและความบริสุทธิ์ของสารเซรามิกดังกล่าว ส่วนหัวข้อ 4.1.3.2 และ 4.1.3.3 เป็นการแสดงผล การตรวจสอบทางกายภาพของชิ้นงานเซรามิก และโครงสร้างจุลภาคของสารเซรามิก ตามลำดับ

4.1.3.1 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD

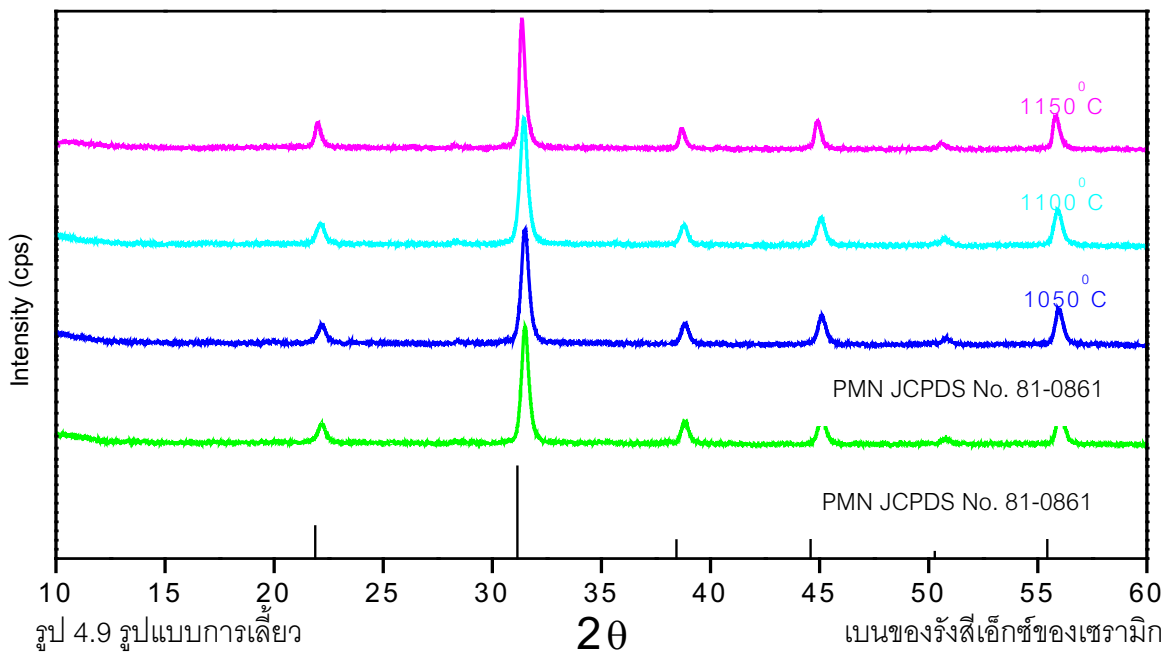
รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิกที่เตรียมได้ แสดงไว้ในรูป 4.8-4.13 เมื่อพิจารณา รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิกสารตัวอย่างทั้งหมด พบว่ามีความสอดคล้องกับข้อมูล JCPDS หมายเลข 81-0861 ซึ่งก็คือเฟสเพอร์รอฟสไกต์ของสาร PMN ที่มีโครงสร้างเป็นแบบคิวบิก (cubic) ส่วนค่าร้อยละความบริสุทธิ์ของสารซึ่งหาโดยวิธีของ Swartz and short ได้แสดงไว้ในตาราง 4.4 พบว่าสารเซรามิก PMN1 และ PMN2 จะมีความบริสุทธิ์ได้สูงสุดประมาณ 98.7% โดยต้องใช้ผงที่แคลไซน์ ที่อุณหภูมิ 800^oซ เหมือนกัน แต่ซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่างกัน PMN1 จะต้องใช้อุณหภูมิซินเตอร์ที่ 1000^oซ ส่วน PMN2 จะต้องใช้ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1150^oซ เนื่องจากทำการวิเคราะห์รังสีเอกซ์ที่ผิวหน้าของสารเซรามิก ร้อยละความบริสุทธิ์ที่ได้มายังไม่แน่นอนเท่ากับการบดเม็ดสารให้เป็นผงก่อน ดังนั้นค่าความบริสุทธิ์ของเม็ดเซรามิกจึงสูงกว่าผงของ PMN ที่เตรียมได้ ดังแสดงไว้ในตาราง 4.4

ตาราง 4.4 ร้อยละความบริสุทธิ์ของ PMN1 และ PMN2 ที่อุณหภูมิแคลไซน์และซินเตอร์ต่างๆ

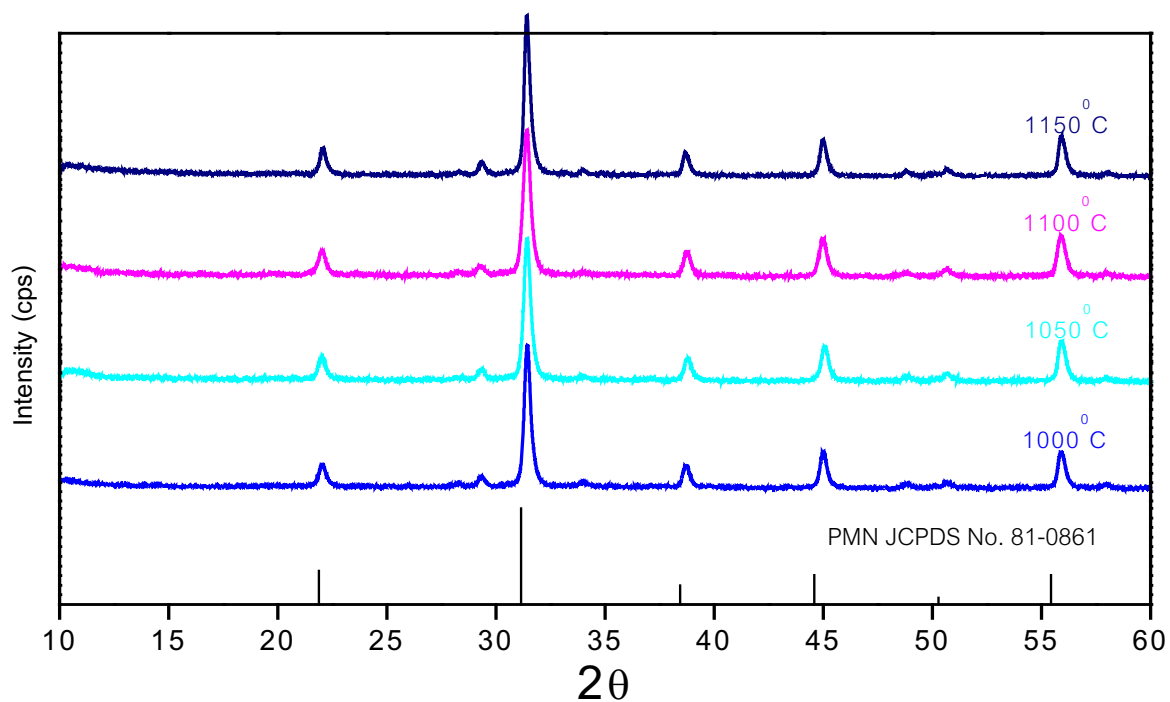
อุณหภูมิ แคลไซน์ (^o ซ)	ร้อยละความบริสุทธิ์ PMN1 ที่อุณหภูมิซินเตอร์ต่างๆ (%)				ร้อยละความบริสุทธิ์ PMN2 ที่อุณหภูมิซินเตอร์ต่างๆ (%)			
	1000 (^o ซ)	1050 (^o ซ)	1100 (^o ซ)	1150 (^o ซ)	1000 (^o ซ)	1050 (^o ซ)	1100 (^o ซ)	1150 (^o ซ)
700	95.44	97.82	97.83	97.06	97.84	97.93	97.00	98.29
800	98.65	96.79	97.82	97.34	95.71	96.38	98.29	98.69
900	93.77	92.05	93.19	92.08	97.33	98.29	96.48	96.01



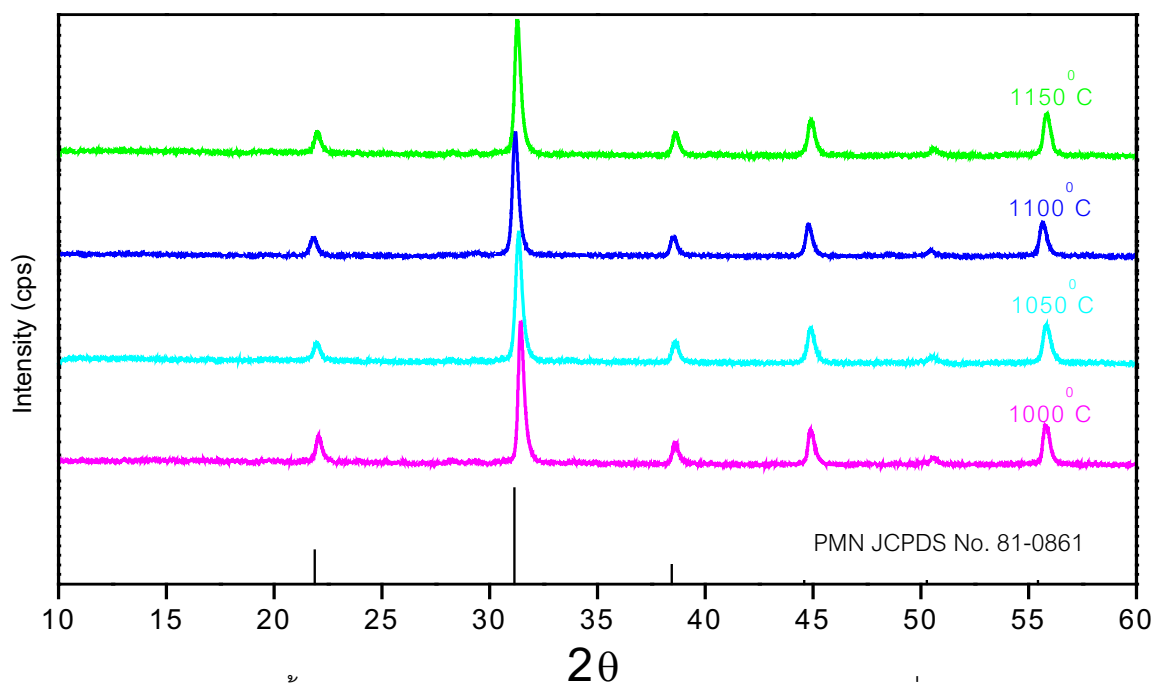
รูป 4.8 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของเซรามิก PMN1 เผาแคลไซน์ที่ 700 °C เผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่างๆ



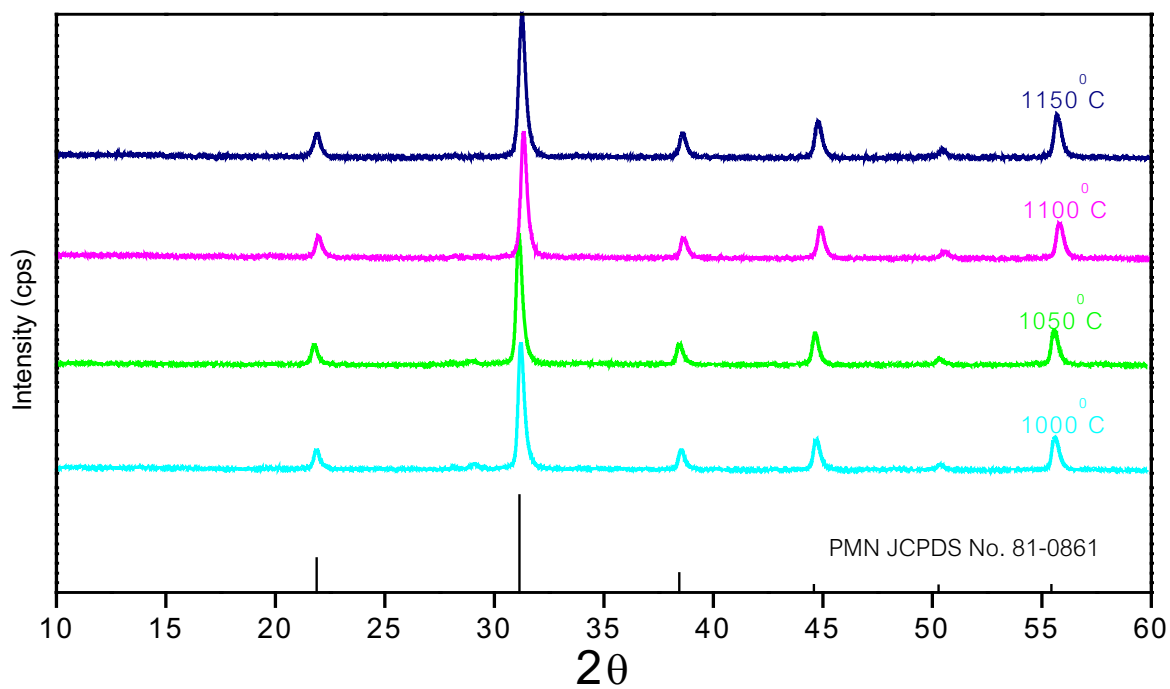
รูป 4.9 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของเซรามิก PMN1 เผาแคลไซน์ที่ 800 °C เผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่างๆ



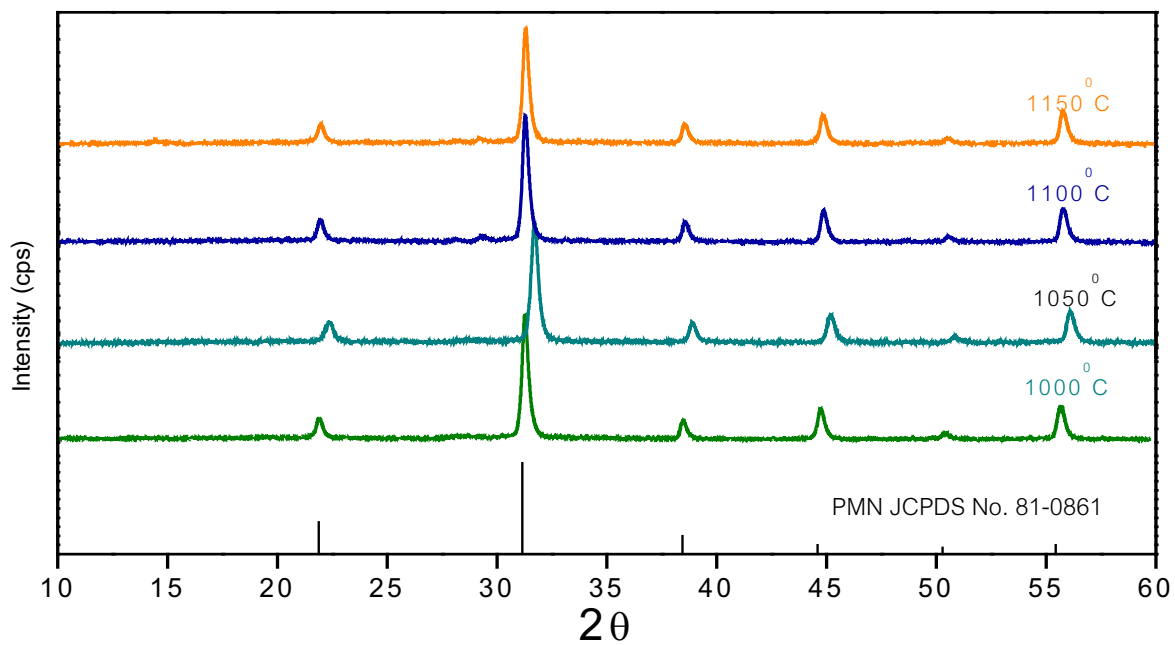
รูป 4.10 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของเซรามิก PMN1 เผาแคลไซน์ที่ 900 °ซ เผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่างๆ



รูป 4.11 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของเซรามิก PMN2 เผาแคลไซน์ที่ 700 °ซ เผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่างๆ



รูป 4.12 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของเซรามิก PMN2 เผาแคลไซน์ที่ 800°C เผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่างๆ



รูป 4.13 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของเซรามิก PMN2 เผาแคลไซน์ที่ 900°C เผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่างๆ

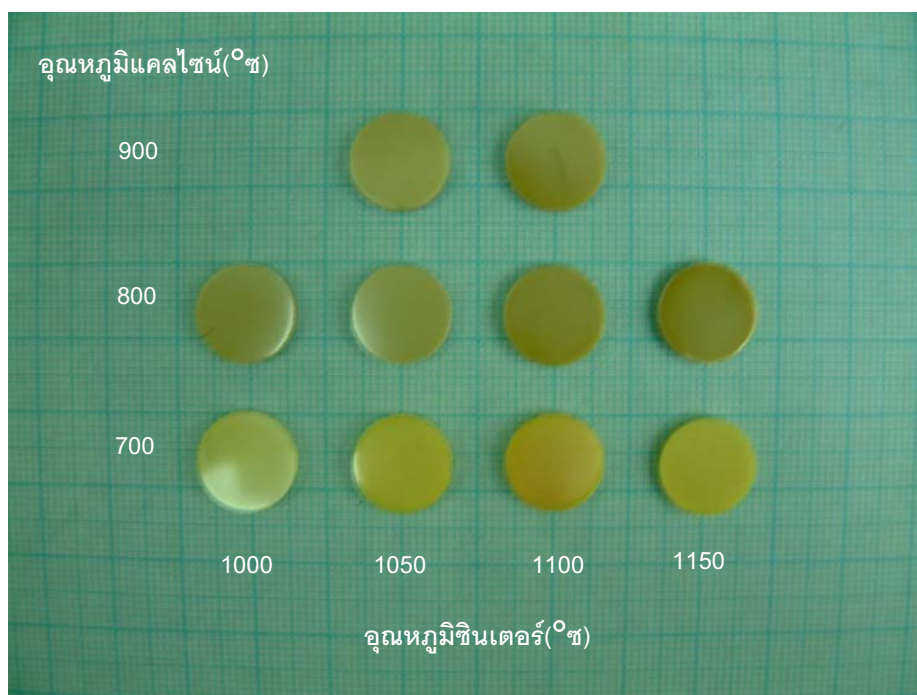
4.1.3.2 ผลการตรวจสอบสมบัติทางกายภาพของเซรามิก

ผลการตรวจสอบสมบัติทางกายภาพซึ่งจะเน้นในเรื่องของลักษณะทั่วไป ความหนาแน่น และการหดตัวเชิงปริมาตรของเม็ดสารตัวอย่างเซรามิกแสดงในหัวข้อต่อไป

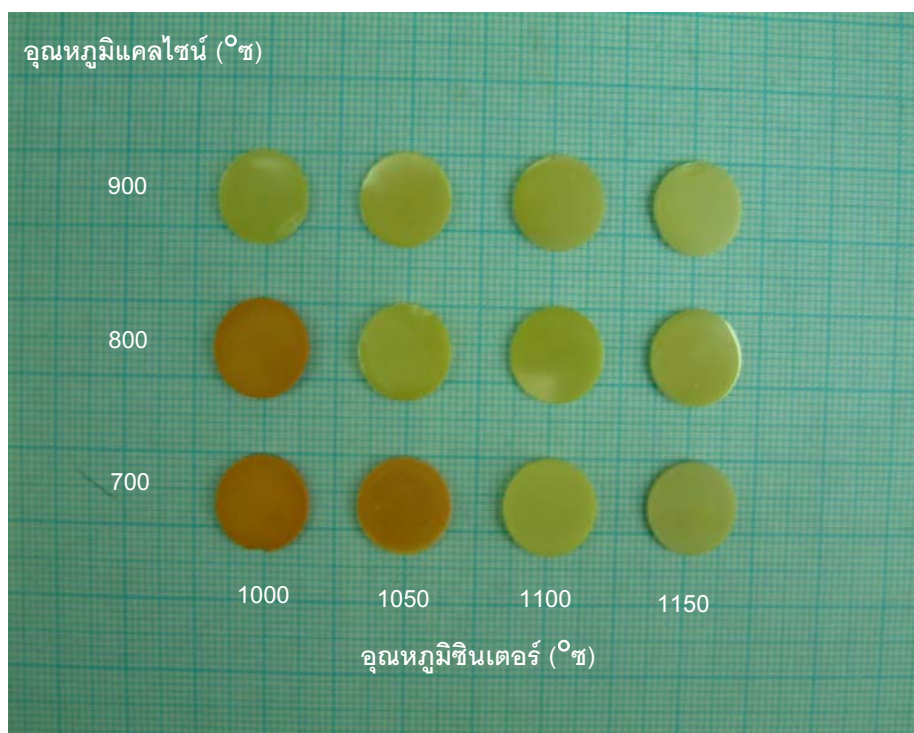
ก. ลักษณะของเซรามิกหลังการเผาซินเตอร์

เมื่อนำเซรามิก PMN ที่มีเงื่อนไขอุณหภูมิในการแคลไซน์และเงื่อนไขอุณหภูมิในการเผาซินเตอร์มาทำการตรวจสอบสมบัติทางกายภาพ พบว่าชิ้นงานที่เตรียมได้ส่วนใหญ่มีสีเหลืองอ่อนและมีลักษณะโดยทั่วไปดังแสดงในรูป 4.14 และ 4.15 สำหรับสารเซรามิก PMN1 และ PMN2 ตามลำดับ ซึ่งจะเห็นได้ว่าสารเซรามิก PMN1 ส่วนใหญ่มีสีใกล้เคียงกัน แต่เมื่อซินเตอร์ที่อุณหภูมิสูงขึ้นสีจะออกเข้มขึ้น ทั้งนี้อาจมีผลเนื่องมาจากการเปลี่ยนขนาดของชั้นพลังงาน (energy gap) ของสาร หลังจากการเผาที่อุณหภูมิสูงขึ้น ทำให้มีการดูดกลืนแสงในความยาวคลื่นที่ต่างกันไป

จากรูป 4.15 ซึ่งแสดงสีของสารเซรามิก PMN2 จะเห็นได้ว่าเมื่อสารเซรามิก PMN2 ที่แคลไซน์และซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่ำจะมีสีน้ำตาลปนน้ำตาล เนื่องจากในการวิเคราะห์ด้วยรังสีเอกซ์ไม่พบความแตกต่างของโครงสร้างผลึกของสาร ดังนั้นเหตุผลของความแตกต่างของสีอย่างชัดเจนอาจมาจากขนาดเกรนของสารเซรามิกเหล่านี้มีค่าที่แตกต่างไปจากสารเซรามิก PMN2 ที่มีสีเหลืองอ่อน ซึ่งอาจมีผลทำให้แสงสีแดงกระเจิงออกมาเข้าตาเราจึงเห็นสารเป็นสีแดงเพิ่มขึ้น อย่างไรก็ตามยังต้องมีการศึกษาในเรื่องนี้ให้ละเอียดยิ่งขึ้น แต่ก็เป็นที่น่าสังเกตว่าสารที่มีสีแดงปนเหลืองนี้จะมีขนาดของเกรนเล็กกว่า 1 ไมโครเมตร ดังนั้นขนาดของเกรนหรือขอบเกรนอาจมีส่วนสำคัญในการกระเจิงของสีที่มีความยาวคลื่นสูง เช่น สีแดง ก็เป็นไปได้



รูป 4.14 สีและลักษณะโดยทั่วไปของเซรามิก PMN1



รูป 4.15 สีและลักษณะโดยทั่วไปของเซรามิก PMN2

ข. ผลการตรวจสอบค่าความหนาแน่นและค่าการหดตัว

เมื่อนำชิ้นงานเซรามิกที่เตรียมได้จากการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่างๆ มาทำการตรวจวัดหาค่าความหนาแน่น และค่าการหดตัวเชิงปริมาตร พบว่าได้ผลแสดงดังตาราง 4.5-4.7 ซึ่งจากค่าที่ได้จะพบว่าค่าความหนาแน่นของเซรามิก PMN1 จะมีค่าเพิ่มสูงขึ้นตามการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาซินเตอร์ จนกระทั่งถึงที่อุณหภูมิค่าหนึ่ง คือ 1050°C ซึ่งเมื่ออุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมินี้แล้วค่าความหนาแน่นจะลดลง ซึ่งคาดว่าน่าจะเป็นผลมาจากการระเหยของตะกั่ว จึงส่งผลทำให้เกิดเฟสไพโรคลออร์ (pyrochlore) ในปริมาณที่สูงมากขึ้นด้วย แต่ PMN2 ค่าความหนาแน่นที่เกิดขึ้นจะตรงกันข้ามกับ PMN1 คือ ค่าความหนาแน่นจะลดลงจนถึงอุณหภูมิ 1050°C แล้วจากนั้นจะเพิ่มสูงขึ้น ส่วนค่าร้อยละการหดตัวโดยปริมาตรของ PMN1 พบว่าจะมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิซินเตอร์เพิ่มสูงจนถึง 1050°C แล้วจะมีค่าลดลงเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ส่วน PMN2 พบว่า ค่าร้อยละการหดตัวโดยปริมาตรจะมีค่าเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้น

ตาราง 4.5 สมบัติกายทางภาพของเซรามิก PMN1 และ PMN2 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700°C

อุณหภูมิ ซินเตอร์($^{\circ}\text{C}$)	PMN1		PMN2	
	ความหนาแน่น (g/cm^3)	ร้อยละการหดตัวโดย ปริมาตร	ความหนาแน่น (g/cm^3)	ร้อยละการหดตัวโดย ปริมาตร
1000	7.71	49.38	7.96	41.79
1050	7.96	47.78	7.85	46.32
1100	7.83	50.91	7.88	48.10
1150	7.78	53.32	7.92	48.05

ตาราง 4.6 สมบัติกายภาพของเซรามิก PMN1 และ PMN2 แคลไซต์ที่อุณหภูมิ 800^oซ

อุณหภูมิ ซินเตอร์(°ซ)	PMN1		PMN2	
	ความหนาแน่น (g/cm ³)	ร้อยละการหดตัวโดย ปริมาตร	ความหนาแน่น (g/cm ³)	ร้อยละการหดตัวโดย ปริมาตร
1000	7.54	48.56	8.02	31.10
1050	7.87	47.76	7.92	36.26
1100	7.56	50.11	7.95	45.00
1150	7.54	51.26	7.79	44.19

ตาราง 4.7 สมบัติกายภาพของเซรามิก PMN1 และ PMN2 แคลไซต์ที่อุณหภูมิ 900^oซ

อุณหภูมิ ซินเตอร์(°ซ)	PMN1		PMN2	
	ความหนาแน่น (g/cm ³)	ร้อยละการหดตัวโดย ปริมาตร	ความหนาแน่น (g/cm ³)	ร้อยละการหดตัวโดย ปริมาตร
1000	7.79	47.65	7.73	38.61
1050	7.90	46.94	7.69	44.92
1100	8.03	48.16	7.97	45.03
1150	6.45	48.98	7.91	44.88

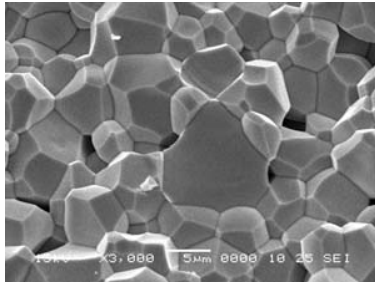
4.1.3.3 ผลการตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคของเซรามิก

จากการตรวจสอบลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคของสารเซรามิก PMN จากสารตั้งต้น 2 ชนิด โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด สามารถเปรียบเทียบผลของโครงสร้างจุลภาคเทียบกับอุณหภูมิซินเตอร์ระหว่างสารเซรามิก PMN1 และ PMN2 ได้ดังแสดงในรูป 4.16 (แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700^oซ) และ 4.17 (แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800^oซ) และขนาดของเกรนเฉลี่ยเทียบกับอุณหภูมิซินเตอร์แสดงไว้ในตาราง 4.8 จากโครงสร้างจุลภาคของสารเซรามิกพบว่า PMN1 และ PMN2 มีลักษณะเป็นรูปหลายเหลี่ยมมีการกระจายตัวดีมีขนาดเกรนสม่ำเสมอ ซึ่งสามารถพบเกรนของไพโรคลอรัที่มีรูปร่างเกรนแบบปิรามิดได้อย่างชัดเจนดังรูป 4.18-4.19 ซึ่งเกรนไพโรคลอรันี้เกิดขึ้นเนื่องมาจากการสูญเสียตะกั่วออกไซด์จากการเผาที่อุณหภูมิสูง และจากการศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างขนาดของเกรนเฉลี่ยเทียบกับอุณหภูมิซินเตอร์พบว่าเมื่ออุณหภูมิซินเตอร์สูงขึ้นขนาดเกรนจะมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นด้วย และโดยเฉลี่ยแล้วขนาดของเกรนเฉลี่ยของสารเซรามิก PMN1 ใหญ่กว่าของสารเซรามิก PMN2 ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากผง PMN1 มีขนาดเริ่มต้นใหญ่กว่าผง PMN2 และนอกจากนี้สมบัติทางเคมีและความร้อนของผงที่ต่างกัน ดังแสดงในส่วนของการวิเคราะห์ทางความร้อนด้วย DTA จึงส่งผลให้เกรนของเซรามิกทั้งสองนี้ต่างกันได้อย่างไรก็ตาม ควรทำการตรวจสอบขนาดและการกระจายตัวของขนาดผง PMN ที่เตรียมได้อีกครั้ง

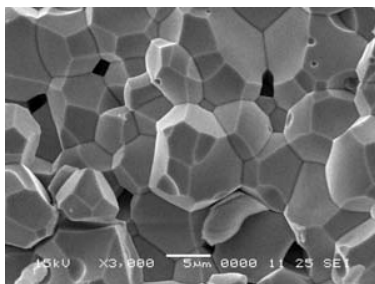
ตาราง 4.8 ขนาดเกรนเฉลี่ยของเซรามิก PMN1 และ PMN2 ที่อุณหภูมิแคลไซน์และซินเตอร์ต่างๆ

อุณหภูมิ แคลไซน์ (^o ซ)	อุณหภูมิ ซินเตอร์ (^o ซ)	PMN1	PMN2
		ขนาดเกรนเฉลี่ย (μm)	ขนาดเกรนเฉลี่ย (μm)
700	1000	0.57 ± 0.06	0.53 ± 0.03
	1050	0.87 ± 0.10	0.72 ± 0.08
	1100	1.14 ± 0.56	0.81 ± 0.08
	1150	1.37 ± 0.07	0.72 ± 0.13
800	1000	1.91 ± 0.02	1.09 ± 0.02
	1050	2.40 ± 0.06	1.28 ± 0.01
	1100	2.80 ± 0.40	1.70 ± 0.16
	1150	3.63 ± 0.06	1.79 ± 0.02

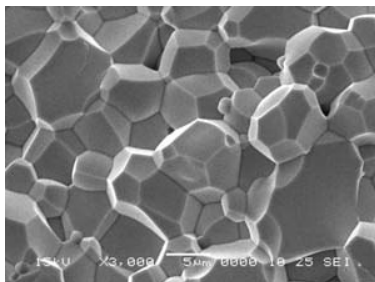
PMN1



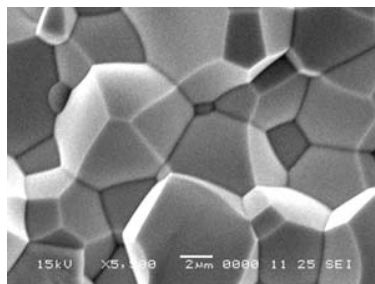
ซินเตอร์ที่ 1000^oซ นาน 2 ชั่วโมง



ซินเตอร์ที่ 1050^oซ นาน 2 ชั่วโมง

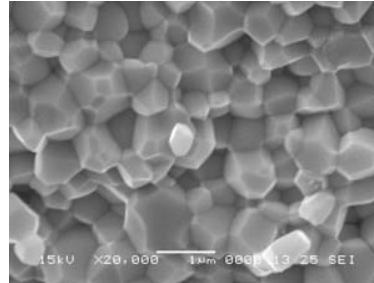


ซินเตอร์ที่ 1100^oซ นาน 2 ชั่วโมง

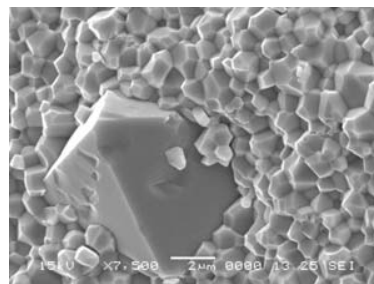


ซินเตอร์ที่ 1150^oซ นาน 2 ชั่วโมง

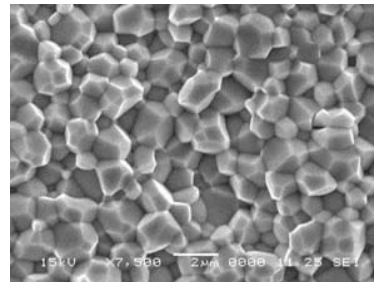
PMN2



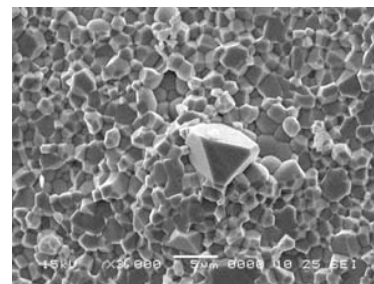
ซินเตอร์ที่ 1000^oซ นาน 2 ชั่วโมง



ซินเตอร์ที่ 1050^oซ นาน 2 ชั่วโมง



ซินเตอร์ที่ 1100^oซ นาน 2 ชั่วโมง

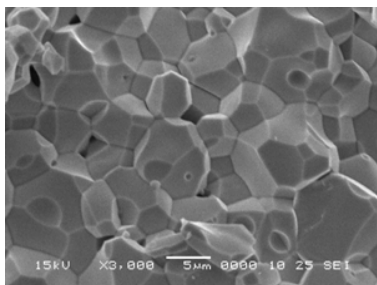


ซินเตอร์ที่ 1150^oซ นาน 2 ชั่วโมง

รูป 4.16 ภาพถ่าย SEM ของรอยหักเซรามิก PMN1 และ PMN2 แคลไซน์ที่ 700^oซ

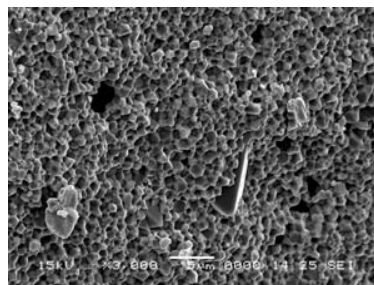
ซินเตอร์ที่ 1150^oซ นาน 2 ชั่วโมง

PMN1

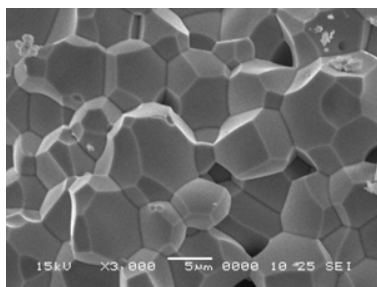


ซินเตอร์ที่ 1050°C นาน 2 ชั่วโมง

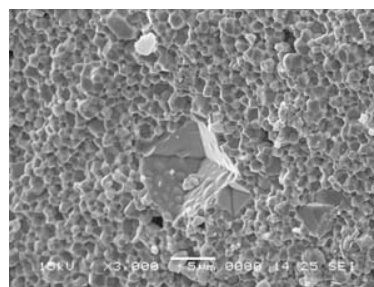
PMN2



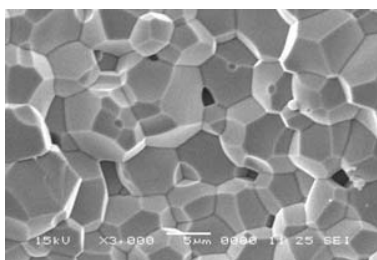
ซินเตอร์ที่ 1050°C นาน 2 ชั่วโมง



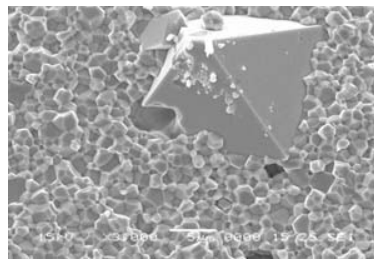
ซินเตอร์ที่ 1100°C นาน 2 ชั่วโมง



ซินเตอร์ที่ 1100°C นาน 2 ชั่วโมง

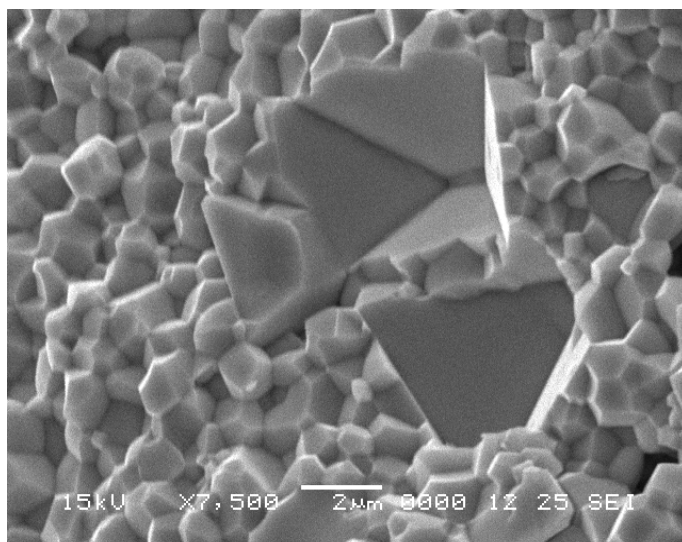


ซินเตอร์ที่ 1150°C นาน 2 ชั่วโมง

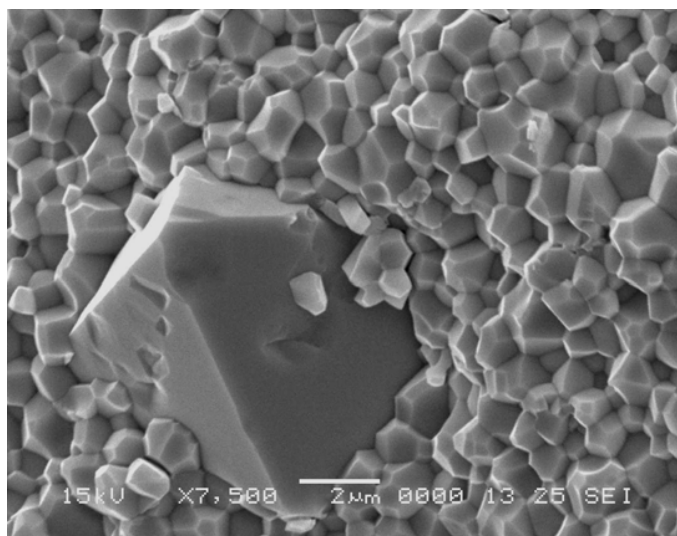


ซินเตอร์ที่ 1150°C นาน 2 ชั่วโมง

รูป 4.17 ภาพถ่าย SEM ของรอยหักของเซรามิก PMN1 และ PMN2 แคลไซต์ที่อุณหภูมิ 800°C



รูป 4.18 ลักษณะเฟสไพโรคลอริโนเซรามิก PMN1 แคลไซน์ที่ 900°C และเผาซินเตอร์ที่ 1100°C นาน 2 ชั่วโมง



รูป 4.19 ลักษณะเฟสไพโรคลอริโนเซรามิก PMN2 แคลไซน์ที่ 700°C และเผาซินเตอร์ที่ 1050°C นาน 2 ชั่วโมง

4.1.4 สรุปผลงานวิจัยในส่วนที่ 1

งานวิจัยส่วนที่ 1 ได้ทำการศึกษาการเตรียมเซรามิก PMN จากตั้งต้นต่างชนิดกันโดยใช้เทคนิคการผสมออกไซด์แบบสองขั้นตอน หรือที่รู้จักกันดีในนามของวิธีโคลัมไบต์ โดยจะทำการวิเคราะห์ผงที่เตรียมได้เพื่อดูพฤติกรรมทางความร้อน ซึ่งใช้ทำนายอุณหภูมิแคลไซน์ผง และทำการหาอุณหภูมิแคลไซน์ผงที่เหมาะสมจากการศึกษาของประกอบทางเคมีด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอกซ์ และทำการศึกษาโครงสร้างทางจุลภาคของเซรามิกที่เตรียมได้จากสารตั้งต้นต่างชนิดกัน ตามลำดับ

เพื่อให้ได้ผง PMN ที่มีความบริสุทธิ์สูง จึงมีความจำเป็นอย่างยิ่งที่จะต้องเตรียมจากผงแมกนีเซียมไนโอเบต (MN) ที่มีความบริสุทธิ์เช่นกัน ผง MN ถูกเตรียมโดยวิธีการผสมออกไซด์จากสาร 2 กลุ่ม คือ กลุ่มที่ (MN1) ประกอบด้วยแมกนีเซียมออกไซด์และไนโอเบียมออกไซด์ ส่วนกลุ่มที่ 2 (MN2) จะใช้แมกนีเซียมคาร์บอเนตไฮดรอกไซด์เพนตะไฮเดรตแทนแมกนีเซียมออกไซด์ ผลการวิเคราะห์ผงด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอกซ์ พบว่า สารแมกนีเซียมคาร์บอเนตไฮดรอกไซด์เพนตะไฮเดรตช่วยให้การเตรียมผง MN บริสุทธิ์ได้ง่ายขึ้นโดยการลดอุณหภูมิแคลไซน์ได้ถึง 200°C จาก 1100°C ลงมาที่ 900°C จากนั้นนำผง MN ที่เตรียมได้ทั้ง 2 กลุ่มมาทำปฏิกิริยากับผงเลดออกไซด์ เพื่อเตรียมเป็นผงและเซรามิก PMN1 และ PMN2 ตามลำดับ จากการวิเคราะห์ผง PMN ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอกซ์ พบว่า สามารถเตรียมผง PMN ที่มีความบริสุทธิ์สูงจากสารตั้งต้น MN1 กับ PbO และ MN2 และ PbO ตามลำดับ ที่อุณหภูมิแคลไซน์เดียวกัน คือ 800°C อย่างไรก็ตามค่าความบริสุทธิ์ที่ได้นี้ก็ไม่ได้แตกต่างกันอย่างชัดเจนระหว่างแต่ละอุณหภูมิแคลไซน์และอุณหภูมิซินเตอร์ ในการเตรียมเซรามิก PMN ก็สามารถได้เซรามิกที่มีความบริสุทธิ์ถึง 98.65% และ 98.69% โดยน้ำหนักที่อุณหภูมิต่างกัน คือ PMN1 ที่ 1000°C และ PMN2 ที่ 1050°C ส่วนโครงสร้างทางจุลภาคของเซรามิกจะแสดงผลที่สอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอกซ์ กล่าวคือ ในเซรามิกจะแสดงเกรนของเพอร์อฟสไกต์ที่มีขนาดสม่ำเสมอเป็นส่วนใหญ่ นอกจากนี้ยังมีเกรนของไพโรคลอรัปรางปีรามิดจำนวนไม่มากกระจายอยู่ท่ามกลางเกรนของ PMN ซึ่งโดยทั่วไปขนาดเฉลี่ยของเกรนมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิเผาซินเตอร์ ซึ่งขนาดเกรนของเซรามิก PMN1 นั้นจะใหญ่กว่าขนาดเกรนของเซรามิก PMN2 จากความแตกต่างของเฟสและโครงสร้างทางจุลภาคนี้เองที่ส่งผลต่อความแตกต่างของสมบัติต่างๆ เช่น สมบัติทางกายภาพของเซรามิก ดังกล่าว

4.2 ผลการเตรียมเซรามิกเลดแมกนีเซียมไนโอเบต (PMN) เซรามิกเลดเซอร์โคเนตไทเทเนต (PZT) และเซรามิกในระบบผสมเลดแมกนีเซียมไนโอเบต-เลดเซอร์โคเนตไทเทเนต (PMN-PZT)

4.2.1 การเตรียมผงและเซรามิก PMN

4.2.1.1 ผลการตรวจสอบโครงสร้างผลึกผงและเซรามิก PMN

จากการเตรียมผง PMN ด้วยวิธีโคลัมไบต์ (columbite method) ซึ่งมีการเตรียมสองขั้นตอนโดยเริ่มจากการเตรียมผงแมกนีเซียมไนโอเบต (MN) จากสารแมกนีเซียมคาร์บอเนตไฮดรอกไซด์เพนตะไฮเดรตเท่านั้น จะได้ว่าเมื่อทำการตรวจสอบผงที่เตรียมได้จากการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิระหว่าง 1050-1200 °C ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) ได้ผลดังแสดงในรูป 4.20 จะเห็นได้ว่าผง MN ที่เตรียมได้ มีรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่สอดคล้องกับข้อมูลของสาร MN สูตร MgNb_2O_6 ในแฟ้มข้อมูล JCPDS หมายเลข 33-875 ซึ่งมีโครงสร้างผลึกเป็นแบบออร์ทอโรมบิก (orthorhombic) [17] และเมื่อพิจารณาพีคของรังสีเอกซ์ที่ได้จะพบว่ามีพีคแปลกปลอมที่ตำแหน่งมุม 2θ ประมาณ 27.36 56.49 ซึ่งน่าจะเป็นโครงสร้างผลึกไพโรคลอร์ (pyrochlore) จากการเปรียบเทียบพีคของรังสีเอกซ์ของผง MN ที่เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ จะได้ว่าเงื่อนไขที่เหมาะสมที่สุดในการเผาแคลไซน์ผง MN ในกรณีนี้ คือ 1150 °C เผาเป็นเวลา 4 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิ 10 °C/นาที่ เพราะทำให้มีปริมาณโครงสร้างผลึก MN สูงที่สุด คือ 93.2 % ดังแสดงในตาราง 4.9

เมื่อได้อุณหภูมิที่เหมาะสมในการเผาแคลไซน์ MN แล้ว ขั้นตอนต่อไปจะเป็นการเตรียมผง PMN โดยผสมผง PbO กับ MN ด้วยการ ball milling และเมื่อทำการเผาแคลไซน์ผง PMN ที่อุณหภูมิระหว่าง 750-900 °C และทำการตรวจสอบผงที่ผ่านการเผาแคลไซน์ ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) พบว่าได้ผลดังรูป 4.21 จะพบว่าผงที่เตรียมได้ มีรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่สอดคล้องกับข้อมูลของสาร PMN สูตร $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ในแฟ้มข้อมูล JCPDS หมายเลข 81-0861 ซึ่งมีโครงสร้างผลึกเป็นคิวบิก (cubic) และเมื่อพิจารณาพีคของรังสีเอกซ์ที่ได้จะพบว่ามีพีคแปลกปลอมที่ตำแหน่ง 2θ ประมาณ 28.07 ซึ่งน่าจะเป็นโครงสร้างผลึกไพโรคลอร์ที่มีสูตรเป็น $\text{Pb}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ (JCPDS file 40-828) [18] จากการเปรียบเทียบพีคของรังสีเอกซ์ของผง PMN ที่เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆจะได้ว่า ปริมาณเพรอฟสไกต์ PMN และปริมาณไพโรคลอร์นั้นไม่ต่างกันนัก ดังนั้นจึงเลือกเงื่อนไขการเผาแคลไซน์ที่ 800 °C เผาเป็นเวลา 4 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิ 10 °C/นาที่ ซึ่งจากการคำนวณหาปริมาณโครงสร้างผลึกแบบเพรอฟสไกต์ PMN สูงสุดประมาณ 95.0% ดังแสดงในตาราง 4.10

เมื่อได้ผง PMN ที่มีปริมาณเพอร์อฟสไกต์สูงสุดแล้ว จะทำการอัดขึ้นรูปผงดังกล่าว แล้วทำการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิระหว่าง 1200-1300 °C จากนั้นทำการตรวจสอบเซรามิก PMN ที่ได้ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) พบว่าได้ผลดังรูป 4.22 โดยเซรามิก PMN มีรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่สอดคล้องกับข้อมูลของสาร PMN สูตร $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ในแฟ้มข้อมูล JCPDS หมายเลข 81-0861 ซึ่งมีโครงสร้างผลึกเป็นคิวบิก และเมื่อพิจารณาพีคของรังสีเอ็กซ์ที่ได้จะพบว่ามีพีคแปลกปลอมอยู่ที่ตำแหน่ง 2θ ประมาณ 28.07 ซึ่งน่าจะเป็นโครงสร้างผลึกไพโรคลอรัที่มีสูตร $\text{Pb}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ (JCPDS file 40-828) จากการเปรียบเทียบพีคและปริมาณความเข้มของรังสีเอ็กซ์ของเซรามิก PMN ที่เผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่างๆจะได้ว่าเงื่อนไขที่เหมาะสมที่สุดในการเผาซินเตอร์ PMN คือ 1250 °C เผาเป็นเวลา 2 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิ 10 °C/นาที่ เพราะเป็นเงื่อนไขที่ทำให้ PMN มีปริมาณโครงสร้างผลึก $\text{PMN} \approx 100\%$

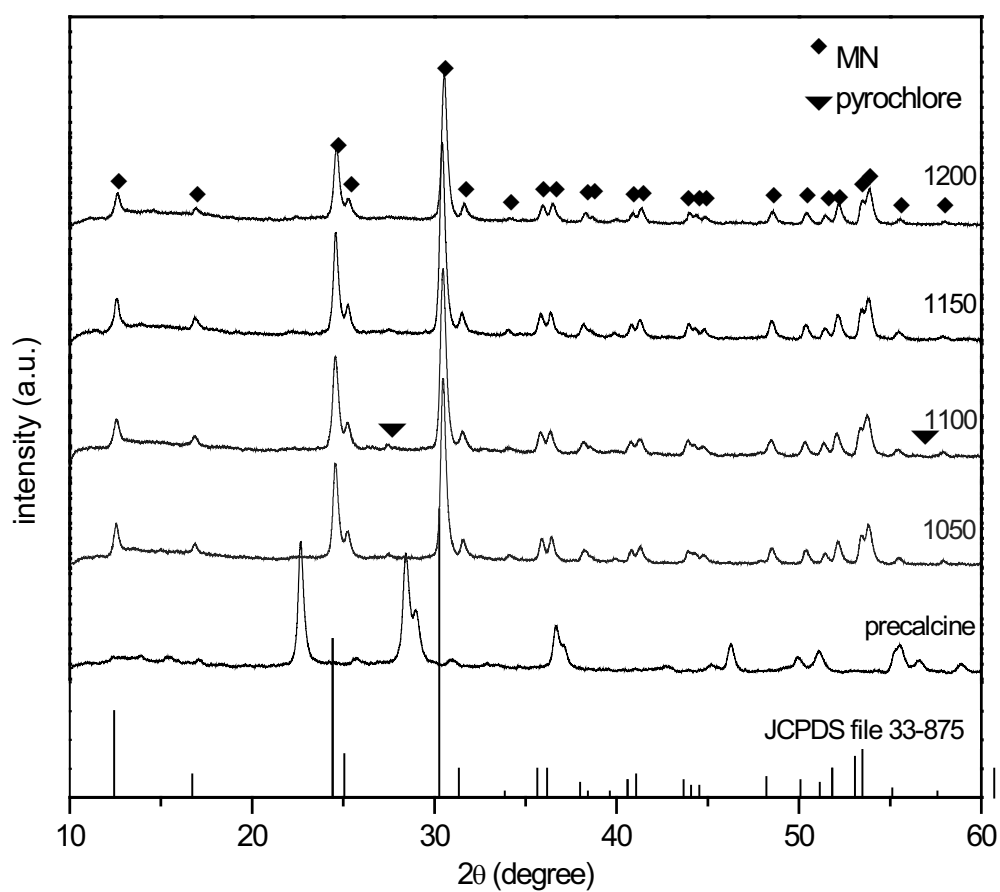
เมื่อเปรียบเทียบปริมาณโครงสร้างผลึกเพอร์อฟสไกต์ PMN ระหว่างผง PMN และเซรามิก PMN พบว่าเซรามิก PMN มีปริมาณโครงสร้างผลึกเพอร์อฟสไกต์มากกว่าผง PMN เนื่องจากอุณหภูมิในการเผาซินเตอร์สูงกว่าอุณหภูมิการเผาแคลไซด์ ทำให้ MgO ที่เป็นสารที่มีความเฉื่อยในการทำปฏิกิริยาสามารถทำปฏิกิริยากับ PbO และ Nb_2O_5 ได้มากขึ้น [2]

ตาราง 4.9 แสดงปริมาณโครงสร้างผลึก MN ที่เผาแคลไซด์ที่อุณหภูมิ 1050-1200 °C

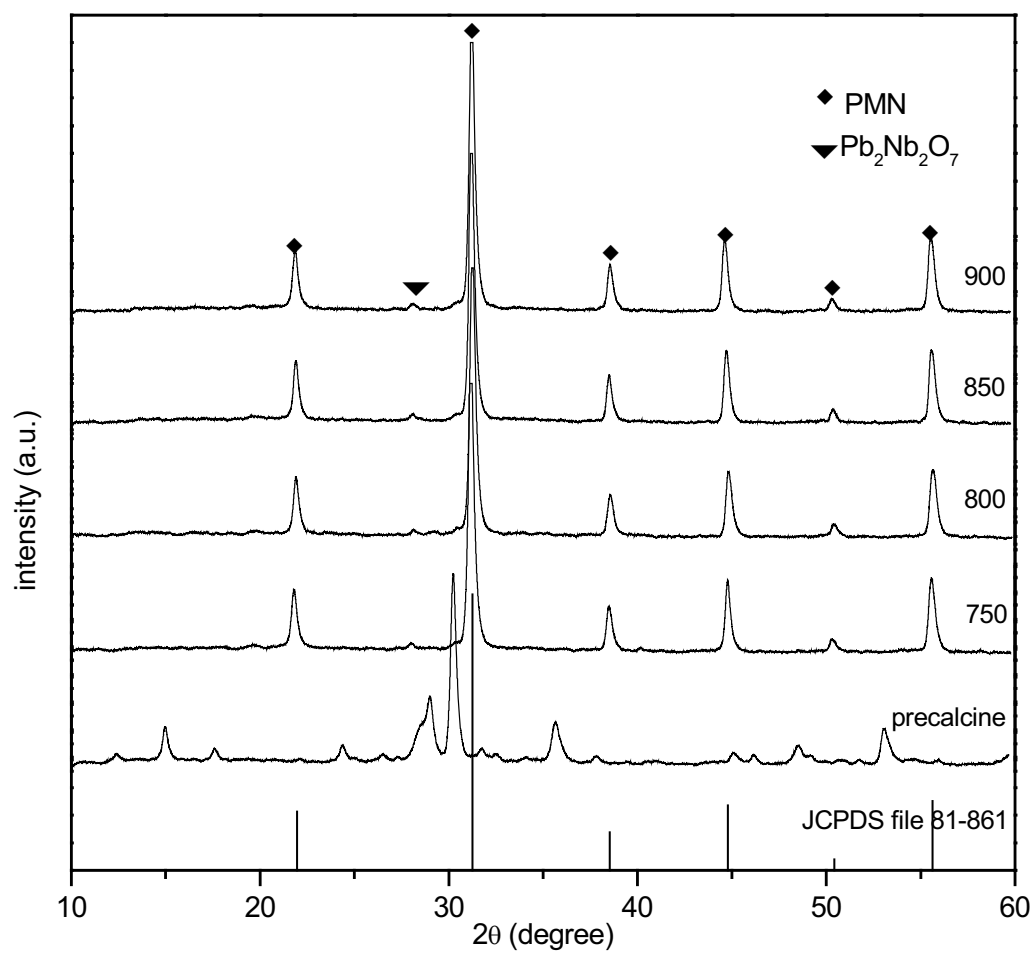
อุณหภูมิแคลไซด์ (°C)	เพอร์อฟสไกต์ MN (%)	ไพโรคลอรั (%)
1050	92.6	7.36
1100	92.2	7.79
1150	93.2	6.83
1200	89.4	10.56

ตาราง 4.10 แสดงปริมาณโครงสร้างผลึก PMN ที่เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 750-900 °ซ

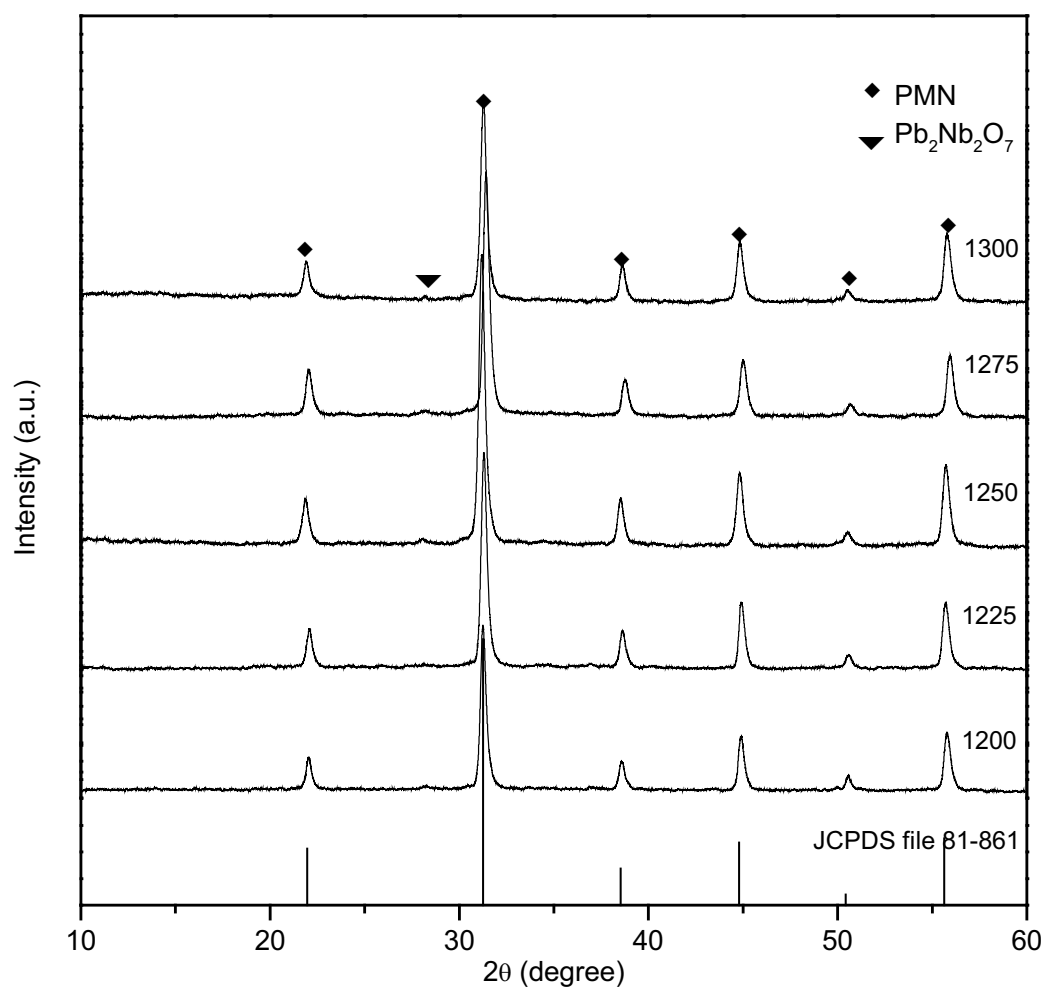
อุณหภูมิแคลไซน์ (°ซ)	เพอร์อฟสไกต์ PMN (%)	ไพโรคลอร์ (%)
750	94.2	5.76
800	95.0	4.99
850	94.5	5.50
900	94.8	5.23



รูป 4.20 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของ MN ที่เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิระหว่าง 1050-1200 °ซ



รูป 4.21 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของ PMN ที่เผาแคลไซน์อุณหภูมิระหว่าง 750-900 °ซ



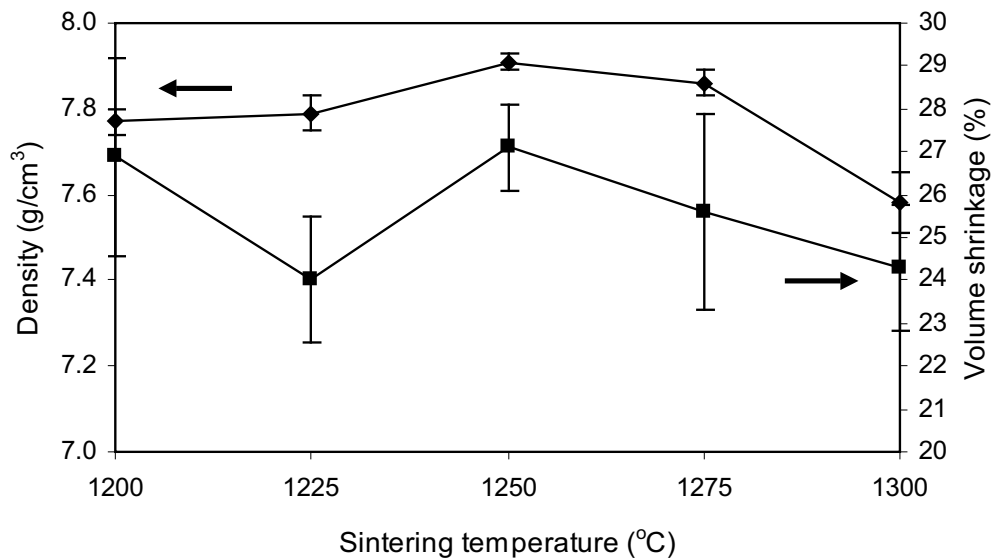
รูป 4.22 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์เซรามิก PMN ที่เผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1200-1300 °C

4.2.1.2 ผลการตรวจสอบสมบัติทางกายภาพของเซรามิก PMN

เมื่อนำเซรามิก PMN ที่ได้จากการเผาซินเตอร์มาทำการหาค่าความหนาแน่น ความหนาแน่นสัมพัทธ์ การหดตัวเชิงปริมาตร และการสูญเสียน้ำหนักหลังจากเผาซินเตอร์ ได้ผลดังแสดงในตาราง 4.11 จะได้ว่าที่เมื่ออุณหภูมิเผาซินเตอร์สูงขึ้น ความหนาแน่นของเซรามิกจะเพิ่มขึ้น เนื่องจากการกำจัดรูพรุนที่อยู่ระหว่างอนุภาคผงเริ่มต้น โดยในการซินเตอร์ช่วงแรกจะเกิดการจัดเรียงตัวใหม่ของอนุภาค และมีการเกิดคอ (neck) ขึ้นที่จุดสัมผัสระหว่างอนุภาคผง ทำให้อนุภาคผงแตกตัวกันแน่นขึ้น เพื่อลดพื้นที่ผิวและพลังงานของพื้นผิว ต่อมาจะมีการเคลื่อนที่ของเกรนและขอบเกรน ทำให้เกรนมีการเติบโต ในขณะที่ช่องว่างของรูพรุนจะเริ่มเกิดการเชื่อมติดกัน สุดท้ายรูพรุนจะเริ่มปิดตัวเองลงและค่อยๆถูกกำจัดให้หมดไปจากชิ้นงาน โดยอาศัยการแพร่ของอากาศจากรูพรุนออกมาตามขอบเกรนแล้วหลุดออกไปจากชิ้นงาน โดยที่อุณหภูมิซินเตอร์ 1250 °C ค่าความหนาแน่นจะมีค่ามากที่สุด คือ 7.91 กรัม/ลบ.ซม. ซึ่งสอดคล้องกับค่าการหดตัวเชิงปริมาตรของเซรามิกที่มีค่ามากที่สุดเช่นเดียวกัน ดังรูป 4.23 แต่หลังจากนี้เมื่ออุณหภูมิเผาซินเตอร์สูงขึ้น ค่าความหนาแน่นของเซรามิกจะลดลง ทั้งนี้อาจมีสาเหตุมาจาก เกิดการระเหยของตะกั่วในเซรามิก ทำให้มีรูพรุนเกิดขึ้นในเนื้อเซรามิกมากขึ้น [1, 2, 46] เมื่อเปรียบเทียบค่าความหนาแน่นของเซรามิก PMN ที่ได้กับความหนาแน่นทางทฤษฎี (ใช้ความหนาแน่นของ PMN จาก JCPDS file หมายเลข 81-0861 มีค่า 8.166 กรัม/ลบ.ซม.) จะได้ความหนาแน่นสัมพัทธ์ในช่วง 92.82-96.86% ซึ่งถือว่าอยู่ในช่วงที่ยอมรับได้ ถึงแม้จะน้อยกว่าค่าความหนาแน่นของงานวิจัยอื่นๆ ที่จะมีค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ในช่วง 97.5-99.5 % [47, 48] ส่วนค่าการสูญเสียของน้ำหนักหลังจากการเผาซินเตอร์จะเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิซินเตอร์สูงขึ้น เนื่องจาก เกิดการระเหยของ PVA ที่ใช้ตอนอัดผง PMN และการระเหยของตะกั่วที่ผิวของเซรามิก

ตาราง 4.11 สมบัติทางกายภาพของเซรามิก PMN

อุณหภูมิซินเตอร์ (°C)	ความหนาแน่น (กรัม/ลบ.ซม.)	ความหนาแน่นสัมพัทธ์ (%)	ร้อยละของการหดตัวโดยปริมาตร	ร้อยละของน้ำหนัที่สูญเสีย
1200	7.77 ± 0.03	95.15	26.9 ± 2.31	1.58 ± 0.74
1225	7.79 ± 0.04	95.40	24.0 ± 1.47	2.08 ± 0.31
1250	7.91 ± 0.02	96.86	27.1 ± 1.00	2.14 ± 0.25
1275	7.86 ± 0.03	96.25	25.6 ± 2.28	4.13 ± 0.58
1300	7.58 ± 0.07	92.82	24.3 ± 1.48	3.45 ± 0.41



รูป 4.23 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าความหนาแน่น (density) และการหดตัวโดยปริมาตร (volume shrinkage) กับอุณหภูมิเผาซินเตอร์

4.2.1.3 ผลการตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคของเซรามิก PMN

จากการตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคของเซรามิก PMN ที่เผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1200-1300°C ด้วยเทคนิค SEM พบว่าเกรนของเพอโรฟสไกต์จะมีลักษณะเป็นรูปทรงหลายเหลี่ยม (equiaxed grain) ที่มีความสม่ำเสมอ และได้ขนาดของเกรนดังแสดงในตาราง 4.12 พบว่ามีแนวโน้มขนาดเกรนเฉลี่ยเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิเผาซินเตอร์สูงขึ้นจนถึงที่ 1250°C ขนาดเกรนจะใหญ่ที่สุด โดยมีขนาด 5.44 ไมโครเมตร แต่หลังจากนี้เมื่ออุณหภูมิเผาซินเตอร์สูงขึ้น ขนาดเกรนจะลดลง ดังแสดงในรูป 4.24 เนื่องจากที่อุณหภูมิสูง มีการระเหยของตะกั่วออกไปจากเซรามิก ทำให้เกิดรูพรุนที่ขอบเกรน (grain boundary) รูพรุนเหล่านี้จะขัดขวางการเติบโตของเกรน โดยการยึดตรึงขอบเกรนไม่ให้ขยายตัว [46]

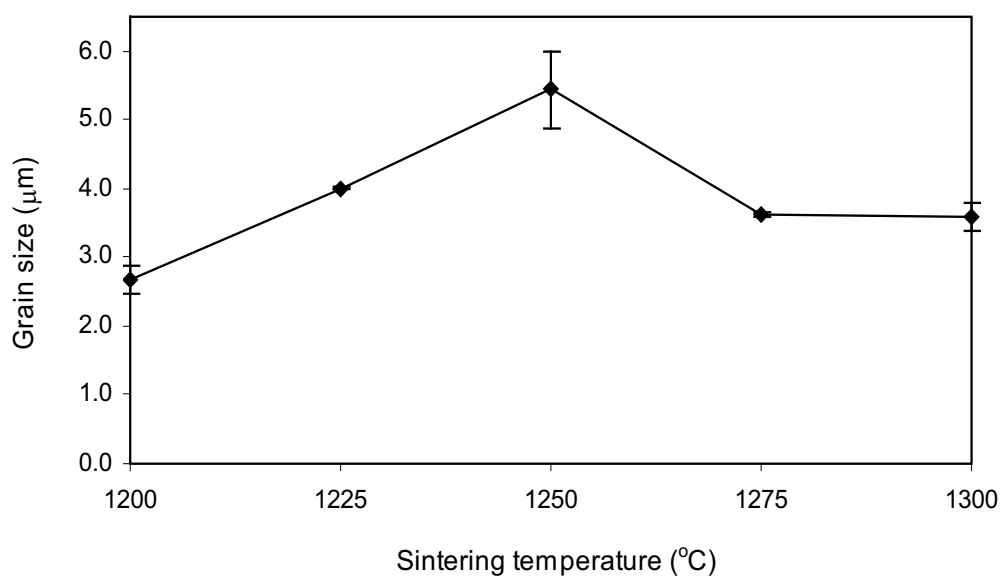
จากภาพถ่าย SEM ที่แสดงภาพผิวของเซรามิก PMN ดังรูป 4.25 จะได้ว่าที่อุณหภูมิซินเตอร์ต่ำๆ (รูปที่ 4.25(a)) จะพบรูพรุนปริมาณมากที่ผิวของเซรามิก เนื่องจากอนุภาคของผงภายในชิ้นงานยังแพะตัวกันไม่แน่นมากนักและจุดสัมผัสระหว่างอนุภาคยังมีน้อย ทำให้ยังมีช่องว่างระหว่างอนุภาคมาก เมื่ออุณหภูมิซินเตอร์สูงขึ้นรูพรุนที่ผิวเซรามิกจะลดลง และพบว่าขนาดเกรนมีขนาดใหญ่และเล็กปนกัน (รูป 4.25(c)) ซึ่งเกิดจากเกรนอยู่ในระหว่างกระบวนการเติบโต โดยเป็นกระบวนการที่เกรนเฉลี่ยของเซรามิกมี

ค่าเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่องระหว่างที่มีการให้ความร้อน การเติบโตของเกรนเกิดจากการเคลื่อนที่ของขอบเกรน โดยอาศัยแรงขับเคลื่อนที่เกิดจากความแตกต่างของพลังงานอิสระของเกรนที่อยู่ระหว่างขอบเกรนทั้งสองข้าง ขอบเกรนจะเคลื่อนที่เข้าหาจุดศูนย์กลางความเค้น โดยอาศัยการแพร่ผ่านแนวความเค้นเข้ามา ทำให้ขอบเกรนเคลื่อนที่เข้า ซึ่งเป็นการลดพื้นที่ของขอบเกรนลงด้วยการเติบโตของเกรน ทำให้ระบบมีพลังงานลดลง และมีความเสถียรมากขึ้น ส่วนที่พบเกรนบางอันมีขนาดใหญ่ผิดปกตินั้น เกิดมาจากการเติบโตของเกรนแบบผิดปกติ (abnormal grain growth) นั้น เกิดจากการที่ขอบเกรนส่วนใหญ่ไม่สามารถเคลื่อนที่ได้ โดยจะมีเพียงเกรนที่โตที่สุดที่จะมีขอบเกรนเค้นมากที่สุดเท่านั้นที่เกิดการเคลื่อนที่ การโตแบบผิดปกตินี้จะทำให้ขอบเกรนถูกแยกออกจากเกรนทำให้เกิดรูพรุนตกค้างและส่งผลให้โครงสร้างจุลภาคเกิดความไม่สม่ำเสมอ เป็นเนื้อเดียวกัน ซึ่งจะส่งผลทางลบต่อสมบัติของเซรามิกได้ [46] และเมื่อเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิสูงขึ้นจะพบว่าเซรามิกมีเกรนที่ผิวหน้าเกิดการยึดติดกัน (รูป 4.25(d และ e)) และยังพบเกรนของไพโรคลอรัที่ผิวด้วย (รูป 4.25(e)) ซึ่งเกรนจะมีลักษณะเป็นผลึกรูปทรงปริมาตรอย่างชัดเจน ในขณะที่เกรนเพอร์อฟสไกต์ปกติจะเป็นรูปทรงหลายเหลี่ยม เกรนไพโรคลอรันั้นเกิดจากการที่เผาซินเตอร์อุณหภูมิสูง ทำให้เกิดการระเหยของตะกั่วที่ผิวของเซรามิก ทำให้สารองค์ประกอบในเซรามิกเกิดการฟอร์มตัวกันใหม่เป็นโครงสร้างผลึกไพโรคลอรั

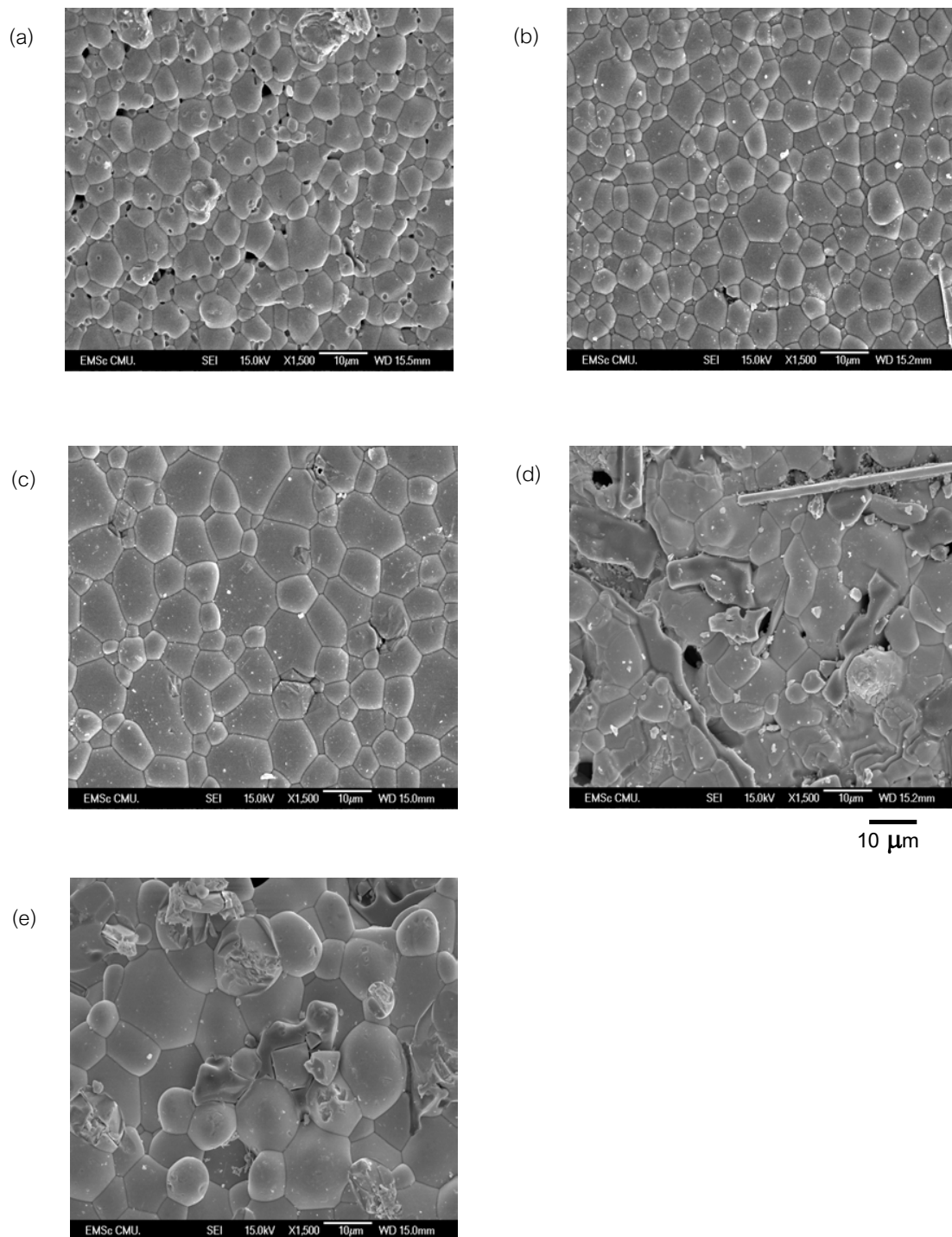
ส่วนภาพรอยหักของเซรามิก PMN แสดงในรูป 4.26 พบว่าเกรนของเซรามิกมีลักษณะเป็นรูปทรงหลายเหลี่ยม ลักษณะของรอยหักส่วนใหญ่จะเป็นการแตกแบบระหว่างเกรน (intergranular fracture) ซึ่งเกิดจากการที่ขอบเกรนมีแรงเค้น ทำให้เมื่อมีรอยแยกเกิดขึ้น รอยแยกจะวิ่งไปตามขอบเกรน และจะพบว่าบางรูป เช่น รูป 4.26(d) เกรนมีการแตกแบบผสมระหว่างการแตกแบบระหว่างเกรนและการแตกแบบผ่านเกรน (mixed mode inter/transgranular fracture) ซึ่งการแตกแบบผ่านเกรนนี้นั้นจะพบว่าเกิดที่เกรนที่มีขนาดใหญ่ เนื่องจากในเกรนของสารชนิดเดียวกันเกรนขนาดใหญ่จะมีความแข็งแรงน้อยกว่าในเกรนขนาดเล็ก เมื่อเกิดรอยแยกขึ้นทำให้อย่างน้อยรอยแยกวิ่งผ่านเกรนได้

ตาราง 4.12 ขนาดเกรนเฉลี่ยของเซรามิก PMN ที่เผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่าง ๆ

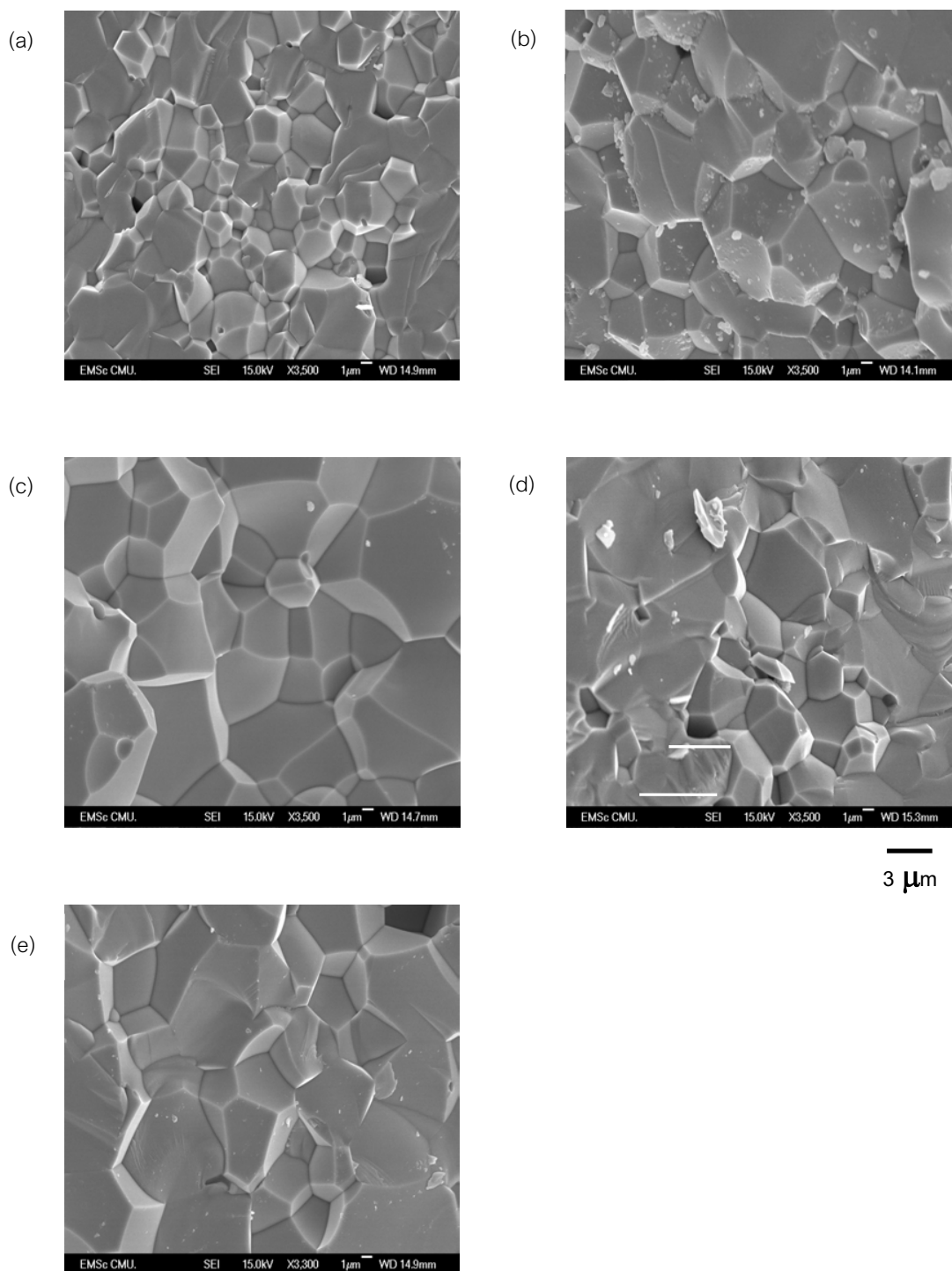
อุณหภูมิซินเตอร์ (°C)	ขนาดเกรนเฉลี่ย (μm)
1200	2.67 ± 0.21
1225	4.01 ± 0.01
1250	5.44 ± 0.56
1275	3.62 ± 0.02
1300	3.59 ± 0.20



รูป 4.24 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างขนาดเกรน (grain size) กับอุณหภูมิซินเตอร์ของเซรามิก PMN



รูป 4.25 ภาพถ่ายจากกล้องอิเล็กตรอนแบบส่องกราดแสดงผิวเซรามิก PMN ที่ผ่านการเผา
ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ (a) 1200, (b) 1225, (c) 1250, (d) 1275 และ (e) 1300 °ซ



รูป 4.26 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราดแสดงรอยหักเซรามิก PMN ที่ผ่านการเผา
ซินเตอร์ ณ อุณหภูมิ (a) 1200, (b) 1225, (c) 1250, (d) 1275 และ (e) 1300 °C

4.2.2 การเตรียมผงและเซรามิก PZT

4.2.2.1 ผลการตรวจสอบโครงสร้างผลึกผงและเซรามิก PZT

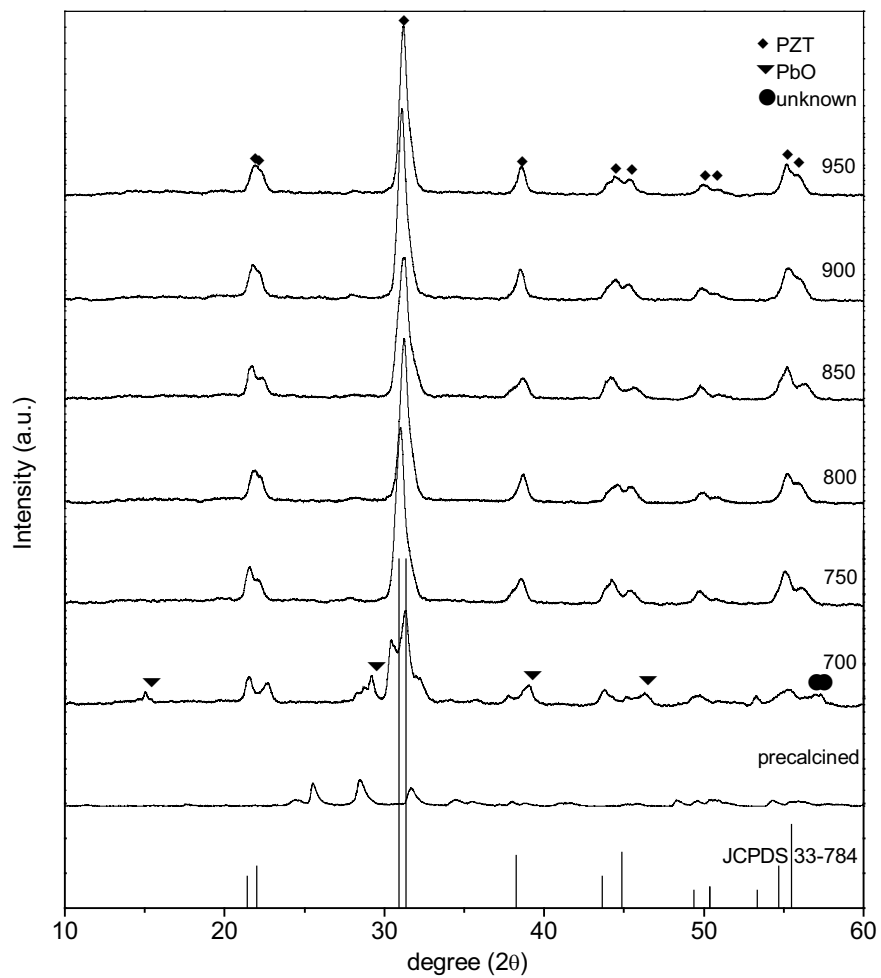
จากการตรวจสอบผง PZT ที่เตรียมได้จากการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิระหว่าง 700-950 °ซ ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) พบว่าได้ผลดังแสดงในรูป 4.27 จะเห็นได้ว่าผงที่เตรียมได้มีรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่สอดคล้องกับข้อมูลของสาร PZT สูตร $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ ในแฟ้มข้อมูล JCPDS หมายเลข 33-784 ซึ่งมีโครงสร้างผลึกเป็นแบบเตตระกอนอล (tetragonal) และเมื่อพิจารณาพีคของรังสีเอกซ์ของผง PZT ที่เผาแคลไซน์ที่ 700 °ซ จะพบว่ามีพีคแปลกปลอมที่ตำแหน่งมุม 2θ ประมาณ 15.03 29.19 37.74 และ 46.30 ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับโครงสร้างผลึกของเลดออกไซด์ (PbO) และที่ตำแหน่งมุม 2θ ประมาณ 56.98 และ 57.50 ซึ่งยังไม่สามารถระบุได้ว่าเป็นโครงสร้างผลึกใดแน่นอน นอกจากนี้เมื่อเปรียบเทียบพีคของรังสีเอกซ์ของผง PZT ที่เตรียมได้กับพีคใน JCPDS จะเห็นได้ว่าจะมีบางพีคสลับตำแหน่งความสูงต่ำค่าความเข้มของรังสีเอกซ์ ซึ่งเกิดจากการมีวิธีการเตรียมเซรามิกที่ต่างกัน เช่น การเตรียมแบบการตกตะกอนร่วม (co-precipitation) การเตรียมด้วยวิธีแบบสเปรย์ (spray drying) วิธีการเตรียมเหล่านี้จะทำให้สามารถควบคุมอัตราส่วนของสารให้มีอัตราส่วนตามที่ต้องการได้ [55] ในขณะที่การเตรียมด้วยวิธีผสมออกไซด์นี้ทำให้อัตราส่วนของ PZT ที่ได้ไม่แน่นอน ถึงแม้จะเตรียม PZT สูตรเดียวกัน ซึ่งใน $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ นี้เป็นสูตรที่อยู่ใน MPB เฟส ซึ่งทำให้การอยู่ร่วมกันของโครงสร้างผลึกทั้งสองแบบ คือ เตตระกอนอล (tetragonal) และรอมโบฮีดรอล (rhombohedral) ไม่แน่นอน [56, 57, 58] และจากการเปรียบเทียบพีคของรังสีเอกซ์ของผง PZT ที่เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆและทำการคำนวณหาปริมาณเพอโรฟสไกต์ PZT จะได้ดังตาราง 4.13 ซึ่งได้ว่าเงื่อนไขที่เหมาะสมที่สุดในการเผาแคลไซน์ผง PZT คือ 800 °ซ เผาเป็นเวลา 2 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิ 5 °ซ/นาที่ เพราะเป็นเงื่อนไขที่เริ่มได้ผง PZT ค่อนข้างบริสุทธิ์ ซึ่งมีปริมาณโครงสร้างผลึกเพอโรฟสไกต์ประมาณ 93.6% อีกทั้งเป็นการประหยัดพลังงานในการแคลไซน์ด้วย ซึ่งแน่นอนจะส่งผลให้สามารถลดต้นทุนในการผลิตถ้าต้องมีการเตรียมปริมาณมาก (mass production)

จากการตรวจสอบเซรามิก PZT ที่เตรียมได้จากผง PZT ที่เผาซินเตอร์ที่ อุณหภูมิระหว่าง 1050-1300 °ซ ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) พบว่าได้ผลดังแสดงในรูป 4.28 จะเห็นได้ว่าเซรามิกที่เตรียมได้มีรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์สอดคล้องกับข้อมูลของสาร PZT สูตร $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ ในแฟ้มข้อมูล JCPDS หมายเลข 33-784 ซึ่งมีโครงสร้างผลึกเป็นแบบเตตระกอนอล (tetragonal) จากการเปรียบเทียบพีคของรังสีเอกซ์ทั้งค่ามุม 2θ และปริมาณความเข้มของรังสีเอกซ์ของเซรามิก PZT ที่เผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่างๆ จะได้ว่าเงื่อนไขที่เลือกเพื่อทำการเผาซินเตอร์เซรามิก PZT ต่อไปเพื่อเตรียมเซรามิก

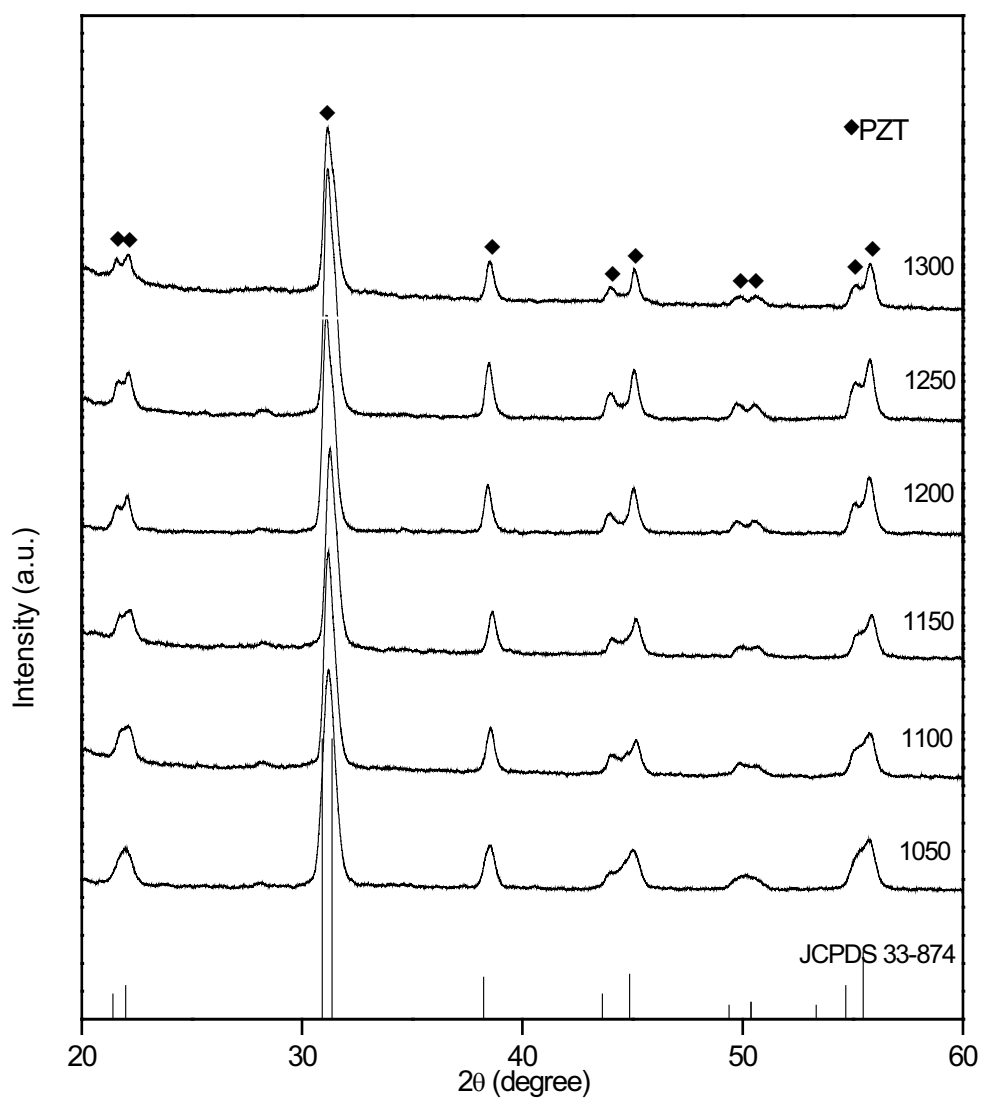
สำหรับวัดสมบัติต่างๆ คือ 1250°C เผาเป็นเวลา 2 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิ $10^{\circ}\text{C}/\text{นาที่}$ ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบกับงานวิจัยอื่นๆ ที่ทำการเตรียมเซรามิก PZT ด้วยวิธีการบดด้วยลูกบอลความเร็วสูงจะได้ อุณหภูมิที่ใช้ในการเผาซินเตอร์ 950°C นาน 4 ชั่วโมงด้วยอัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิ $5^{\circ}\text{C}/\text{นาที่}$ [32] และมีการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1100°C นาน 4 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิ $3^{\circ}\text{C}/\text{นาที่}$ [29] และที่อุณหภูมิ $1100\text{-}1150^{\circ}\text{C}$ ด้วยอัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิ $15^{\circ}\text{C}/\text{นาที่}$ [57] ซึ่งเงื่อนไขเหล่านี้ทำให้ได้เซรามิกที่มีเพอร์อฟสไกต์ PZT มากที่สุด โดยถ้าใช้อุณหภูมิสูงกว่านี้จะต้องใช้เวลาในการเผาผลาญ จะเห็นว่า อุณหภูมิการเผาซินเตอร์ของเซรามิกที่ได้ในการทดลองนี้จะสูงกว่าอุณหภูมิจากเอกสารอ้างอิงแต่จะใช้เวลาในการเผาน้อยกว่า โดยผลที่ได้ไม่ต่างกันมากนัก เพราะได้โครงสร้างผลึกเพอร์อฟสไกต์ PZT ที่สมบูรณ์เหมือนกัน

ตาราง 4.13 ปริมาณโครงสร้างผลึก PZT เมื่อเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิระหว่าง $700\text{-}950^{\circ}\text{C}$

อุณหภูมิแคลไซน์ ($^{\circ}\text{C}$)	เพอร์อฟสไกต์ PZT (%)	ไพโรคลอรัล (%)
700	73.4	26.6
750	93.0	7.0
800	93.6	6.3
850	87.5	12.5
900	93.5	6.5
950	93.5	6.5



รูป 4.27 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของผง PZT ที่เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิระหว่าง 700-950 °ซ



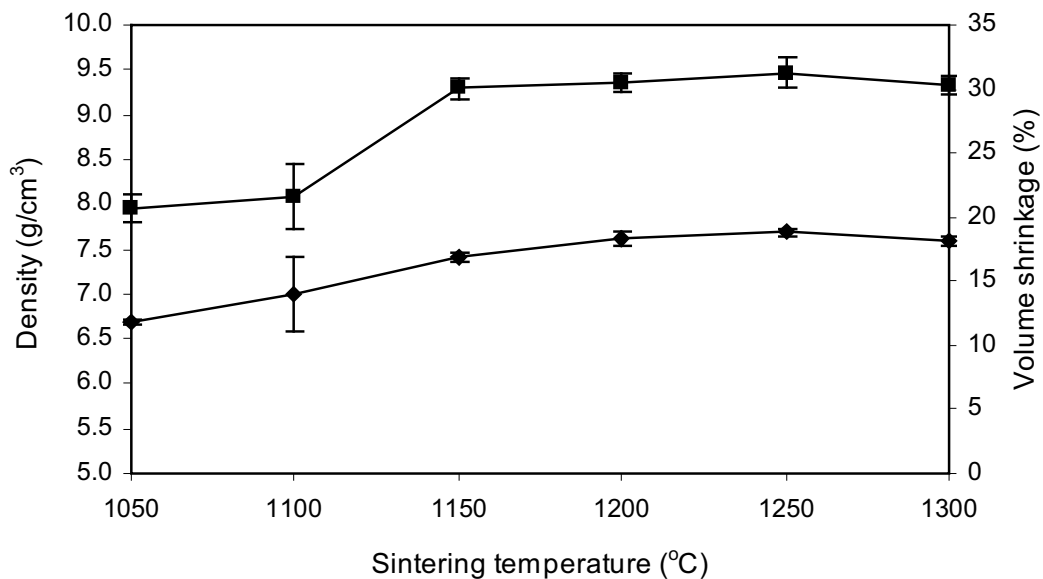
รูป 4.28 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของเซรามิก PZT ที่เผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิระหว่าง 1050-300 °ซ

4.2.2.2 ผลการตรวจสอบสมบัติทางกายภาพของเซรามิก PZT

เมื่อนำเซรามิก PZT ที่เผาขึ้นเตอร์ที่อุณหภูมิต่างๆ มาทำการตรวจสอบสมบัติทางกายภาพ ได้แก่ การหาความหนาแน่น การหาค่าการหดตัว และปริมาณน้ำหนัที่สูญเสีย จะได้ผลดังแสดงในตาราง 4.14 แสดงให้เห็นถึงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิขึ้นเตอร์กับสมบัติทางกายภาพของเซรามิก โดยค่าความหนาแน่นและการหดตัวโดยปริมาตรจะสูงขึ้นเมื่ออุณหภูมิขึ้นเตอร์เพิ่มขึ้น ที่อุณหภูมิ 1250 °ซ เซรามิก PZT จะมีความหนาแน่นและการหดตัวโดยปริมาตรมากที่สุด คือ 7.69 กรัม/ลบ.ซม. และ 31.2% ตามลำดับ แต่เมื่ออุณหภูมิขึ้นเตอร์สูงขึ้น ค่าความหนาแน่นและการหดตัวโดยปริมาตรกลับลดลงดังแสดงในรูป 4.29 เนื่องจากเกิดการระเหยของตะกั่วในเซรามิก ทำให้มีรูพรุนเกิดขึ้นในเนื้อเซรามิก เมื่อเปรียบเทียบค่าความหนาแน่นของเซรามิก PZT ที่ได้กับความหนาแน่นทางทฤษฎี (ใช้ความหนาแน่นของ PZT จาก JCPDS file หมายเลข 33-784 มีค่า 8.006 กรัม/ลบ.ซม.) จะได้ความหนาแน่นสัมพัทธ์ในช่วง 83.58-96.08% เมื่อเทียบกับงานวิจัยอื่นๆที่จะมีค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ในช่วง 90.55-99.92% [29-31] ถือได้ว่าค่าที่ได้อยู่ในช่วงที่ยอมรับได้ ส่วนค่าการสูญเสียของน้ำหนัหลังจากการขึ้นเตอร์นั้นไม่สามารถหาแนวโน้มที่สัมพันธ์กับอุณหภูมิขึ้นเตอร์ได้ แต่ที่อุณหภูมิขึ้นเตอร์สูง เช่น 1300 °ซ ค่าการสูญเสียของน้ำหนัจะมีค่ามาก อาจเนื่องจากเกิดการระเหยของตะกั่วที่ผิวของเซรามิกมากขึ้นด้วย

ตาราง 4.14 สมบัติทางกายภาพของเซรามิก PZT

อุณหภูมิขึ้นเตอร์ (°ซ)	ความหนาแน่น (กรัม/ลบ.ซม.)	ความหนาแน่นสัมพัทธ์ (%)	ร้อยละของการหดตัวโดยปริมาตร	ร้อยละของน้ำหนัที่สูญเสีย
1050	6.69 ± 0.03	83.58	20.7 ± 1.08	2.64 ± 0.79
1100	7.00 ± 0.41	87.38	21.6 ± 2.56	1.90 ± 0.69
1150	7.41 ± 0.06	92.53	30.0 ± 0.77	2.76 ± 0.76
1200	7.61 ± 0.08	95.10	30.5 ± 0.78	2.17 ± 1.09
1250	7.69 ± 0.04	96.08	31.2 ± 1.18	1.96 ± 0.94
1300	7.59 ± 0.05	94.76	30.3 ± 0.77	2.91 ± 0.86



รูป 4.29 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าความหนาแน่น (density) และค่าการหดตัวเชิงปริมาตร (volume shrinkage) ของเซรามิก PZT เทียบกับอุณหภูมิซินเตอร์

4.2.2.3 ผลการตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคของเซรามิก PZT

จากการตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคของเซรามิก PZT ที่เผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1050-1300 °ซ ด้วยเทคนิค SEM พบว่าเกรนของเพอรอฟสไกต์จะมีลักษณะเป็นรูปทรงหลายเหลี่ยม (equiaxed grains) และได้ขนาดของเกรนดังแสดงในตาราง 4.15 พบว่ามีแนวโน้มขนาดเกรนเฉลี่ยเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิเผาซินเตอร์สูงขึ้น เนื่องจากที่อุณหภูมิสูงทำให้ระบบโดยรวมของสารมีพลังงานสูง ส่งผลให้ขอบเกรนเคลื่อนที่ได้ดี ซึ่งการเคลื่อนที่ของขอบเกรนทำให้เกรนโตขึ้นและขอบเกรนมีพื้นที่ลดลง ทำให้ระบบมีพลังงานลดลงและมีความเสถียรมากขึ้น [46] โดยขนาดเกรนใหญ่ที่สุด คือ 1.81 ไมโครเมตร ที่อุณหภูมิซินเตอร์ 1300 °ซ ดังแสดงในรูป 4.30

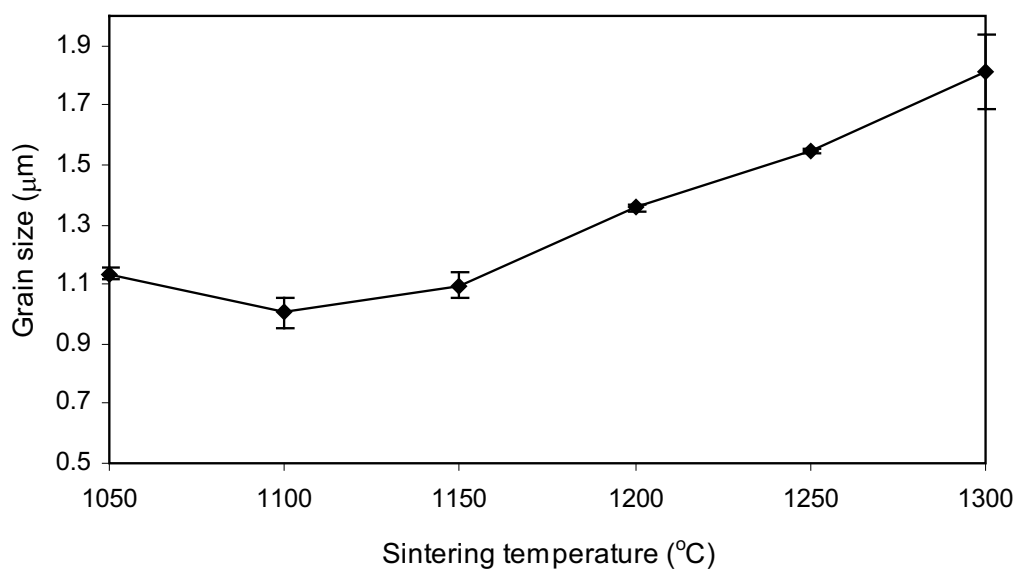
จากภาพถ่าย SEM ที่แสดงภาพผิวของเซรามิก PZT ดังรูป 4.31 จะได้ว่าที่อุณหภูมิซินเตอร์ต่ำๆ (รูป 4.31(a)-(b)) จะพบว่าเกรนมีขนาดเล็กและเกาะกันอย่างหลวมๆ และมีรูพรุนปริมาณมากที่ผิวของเซรามิก เนื่องจากความร้อนต่ำทำให้อนุภาคของผงภายในชิ้นงานยังแตกตัวกันไม่แน่นมากนัก และจุดสัมผัสระหว่างอนุภาคยังมีน้อย ทำให้ยังมีช่องว่างระหว่างอนุภาคมาก เมื่ออุณหภูมิซินเตอร์ค่อยๆสูงขึ้น รูพรุนที่ผิวเซรามิกจะลดลง และเกรนมีขนาดใหญ่ขึ้นเรื่อยๆ (รูป 4.31(c)-(f)) ซึ่งเกิดจากเกรนมีการเติบโตขึ้น

ตามอุณหภูมิซินเตอร์ที่สูงขึ้น โดยกระบวนการเติบโตของเกรนจะเป็นกระบวนการที่เกรนเฉลี่ยของเซรามิกมีค่าเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่องระหว่างที่มีการให้ความร้อน การเติบโตของเกรนเกิดจากการเคลื่อนที่ของขอบเกรน โดยอาศัยแรงขับเคลื่อนที่เกิดจากความแตกต่างของพลังงานอิสระของเกรนที่อยู่ระหว่างขอบเกรนทั้งสองข้าง ขอบเกรนจะเคลื่อนที่เข้าหาจุดศูนย์กลางความโค้ง โดยอาศัยการแพร่ผ่านแนวความโค้งเข้ามา ทำให้ขอบเกรนเคลื่อนที่เข้า ซึ่งเป็นการลดพื้นที่ของขอบเกรนลงด้วยการเติบโตของเกรน ทำให้ระบบมีพลังงานลดลงและมีความเสถียรมากขึ้น [46]

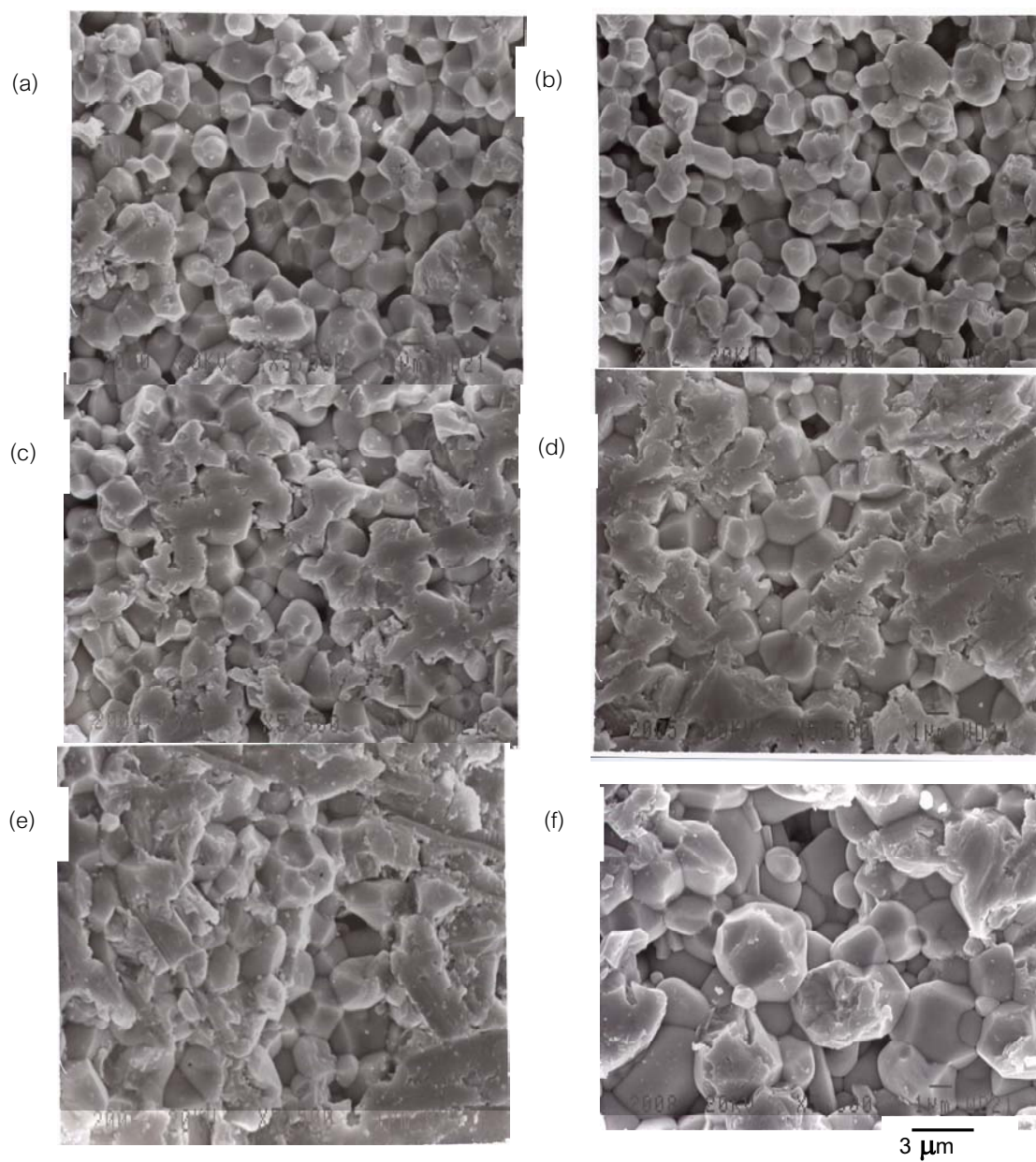
ส่วนภาพรอยหักของเซรามิก PZT แสดงในรูป 4.32 พบว่าเกรนของเซรามิกมีลักษณะเป็นรูปทรงหลายเหลี่ยม ลักษณะของการแตกหักส่วนใหญ่ของเกรนจะเป็นการแตกแบบระหว่างเกรน (intergranular fracture) ซึ่งเกิดจากการที่ขอบเกรนมีแรงเฉือน ทำให้เมื่อมีรอยแยกเกิดขึ้น รอยแยกจะวิ่งไปตามขอบเกรน จะพบว่าเกรนของ PZT ในรูปถ่ายมีการแตกหักของเกรนมีการแตกแบบผสมระหว่างการแตกแบบระหว่างเกรนและการแตกแบบผ่านเกรน (mixed mode inter/transgranular fracture) น้อย และพบเกรนที่มีการเติบโตของเกรนแบบผิดปกติ (abnormal grain growth) น้อยเช่นกัน

ตาราง 4.15 ขนาดของเกรนเฉลี่ยของเซรามิก PZT ที่เผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่าง ๆ

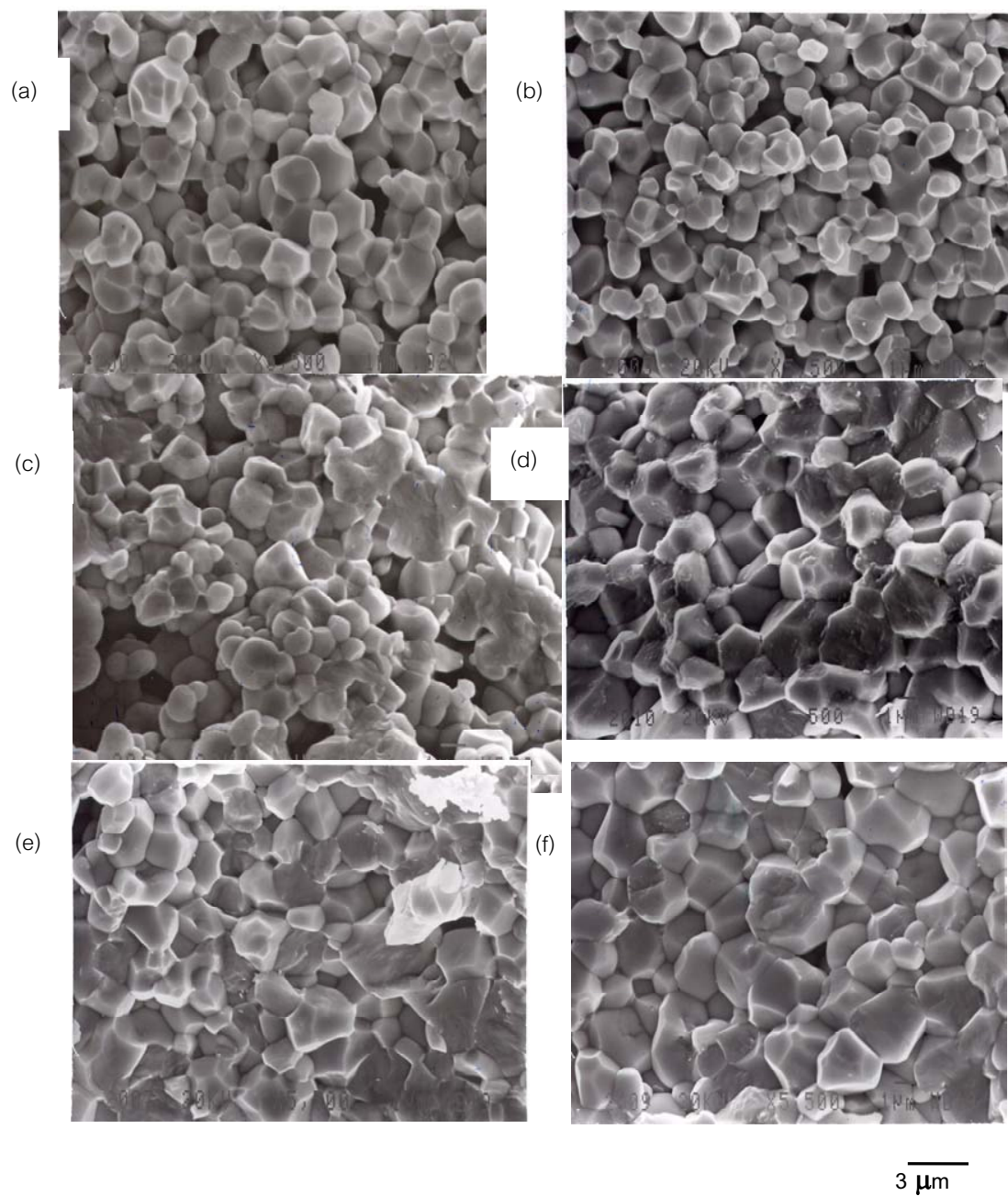
อุณหภูมิซินเตอร์ (°ซ)	ขนาดเกรนเฉลี่ย (ไมโครเมตร)
1050	1.14 ± 0.02
1100	1.00 ± 0.05
1150	1.10 ± 0.04
1200	1.36 ± 0.01
1250	1.55 ± 0.01
1300	1.81 ± 0.13



รูป 4.30 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างขนาดเกรน (grain size) กับ อุณหภูมิซินเตอร์ของเซรามิก PZT



รูป 4.31 ภาพถ่ายจากกล้องอิเล็กตรอนแบบส่องกราดแสดงผิวเซรามิก PZT ที่ผ่านการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ (a) 1050, (b) 1100, (c) 1150, (d) 1200, (e) 1250 และ (f) 1300 °ซ



รูป 4.32 ภาพถ่ายจากกล้องอิเล็กตรอนแบบส่องกราดแสดงรอยหักเหของรังสี PZT ที่ผ่านการเผา
ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ (a) 1050, (b) 1100, (c) 1150, (d) 1200, (e) 1250 และ (f) 1300 °C

4.2.3 ผลการเตรียมผงและเซรามิก PMN-PZT

4.2.3.1 ผลการตรวจสอบสมบัติทางกายภาพของเซรามิก PMN-PZT

เมื่อเตรียมผง PMN และ PZT ได้แล้ว จากนั้นทำการผสมผงสารทั้งสองเข้าด้วยกันตามอัตราส่วนโดยโมล คือ 0.8PMN-0.2PZT, 0.6PMN-0.4PZT, 0.4PMN-0.6PZT และ 0.2PMN-0.8PZT ทำการอัดขึ้นรูปและทำการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1200-1300 °C นาน 2 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิ 10°C/นาที่ ลักษณะทั่วไปของเซรามิกผสมหลังการเผาซินเตอร์จะมีสีแตกต่างกัน โดยเซรามิกที่มีปริมาณ PMN มากจะมีสีเหลืองเข้ม ส่วนเซรามิกที่มีปริมาณ PZT มากจะมีสีน้ำตาลอ่อน และเซรามิกที่มีอัตราส่วน PMN เท่ากันแต่เผาที่อุณหภูมิซินเตอร์ต่างกัน จะมีสีเหลืองอ่อนลงเมื่ออุณหภูมิซินเตอร์สูงขึ้น การตรวจสอบสมบัติทางกายภาพของเซรามิกผสม PMN-PZT ที่ประกอบด้วย การหาค่าความหนาแน่น การหาค่าการหดตัว และน้ำหนักที่สูญเสีย สรุปได้ดังตาราง 4.16–4.19

การเปรียบเทียบความหนาแน่นและการหดตัวเชิงปริมาตรของเซรามิกผสม PMN-PZT ที่เผาซินเตอร์อุณหภูมิต่างๆ ดังแสดงในรูป 4.33 และ 4.34 ตามลำดับ พบว่าเซรามิกผสม PMN-PZT ที่มีอัตราส่วน 0.8PMN-0.2PZT, 0.6PMN-0.4PZT และ 0.4PMN-0.6PZT และเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1200 - 1275 °C มีแนวโน้มความหนาแน่นเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิซินเตอร์เพิ่มขึ้น จนถึงอุณหภูมิ 1275 °C เซรามิกผสมในอัตราส่วนต่างๆ ส่วนใหญ่จะมีความหนาแน่นสูงที่สุด ยกเว้นในเซรามิกผสม 0.2PMN-0.8PZT ที่มีค่าความหนาแน่นสูงสุดที่อุณหภูมิ 1250 °C แต่อย่างไรก็ตามค่าความหนาแน่นสูงสุดของเซรามิกผสมแต่ละอัตราส่วนไม่แตกต่างกันมากนัก โดยเฉพาะเมื่อพิจารณาค่าความคลาดเคลื่อนการวัดความหนาแน่นที่อุณหภูมิ 1250 °C ประกอบกันไปด้วย และเมื่ออุณหภูมิซินเตอร์สูงขึ้นจนถึง 1300 °C พบว่าเซรามิกทุกอัตราส่วนผสมมีค่าความหนาแน่นลดลง ซึ่งจะเห็นได้ชัดเจนในเซรามิกผสมอัตราส่วน 0.8PMN-0.2PZT ทั้งนี้อาจจะมีผลมาจากการสูญเสียตะกั่วในรูปของ PbO ไปสู่บรรยากาศนั่นเอง นอกจากนี้เมื่อเปรียบเทียบความหนาแน่นของเซรามิกผสมที่มีอัตราส่วนต่างกันที่เผาซินเตอร์อุณหภูมิเดียวกัน พบว่าไม่สามารถหาแนวโน้มความหนาแน่นได้ ส่วนการหดตัวเชิงปริมาตรเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิซินเตอร์เพิ่มขึ้นจาก 1200 °C ถึง 1250 °C เนื่องจากเกรนเซรามิกมีการขยายตัวทำให้รูพรุนลดลง แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิซินเตอร์มากกว่า 1250 °C พบว่าค่าการหดตัวลดลงอีกครั้ง ซึ่งผลดังกล่าวไม่สอดคล้องกับผลของค่าความหนาแน่นนัก ในที่นี้เมื่อพิจารณาผลของค่าร้อยละการหดตัวด้วยจึงอาจจะอนุมานได้ว่าอุณหภูมิที่ทำให้เซรามิกผสมทั้งหมดนี้มีความหนาแน่นสูงจะอยู่ในช่วง 1250-1275 °C

ตาราง 4.16 สมบัติทางกายภาพของเซรามิกผสม 0.8PMN-0.2PZT

อุณหภูมิซินเตอร์ (°C)	ความหนาแน่น (กรัม/ลบ.ซม.)	ร้อยละการหด ตัวเชิงปริมาตร	ร้อยละของน้ำหนัก ที่สูญเสียไป
1200	6.55 ± 0.05	21.9 ± 2.20	4.40 ± 0.41
1225	6.98 ± 0.08	27.9 ± 0.51	3.54 ± 0.18
1250	6.97 ± 0.48	43.5 ± 0.77	8.88 ± 7.70
1275	7.58 ± 0.08	35.0 ± 0.54	2.05 ± 0.40
1300	7.33 ± 0.10	33.6 ± 1.18	6.16 ± 0.80

ตาราง 4.17 สมบัติทางกายภาพของเซรามิกผสม 0.6PMN-0.4PZT

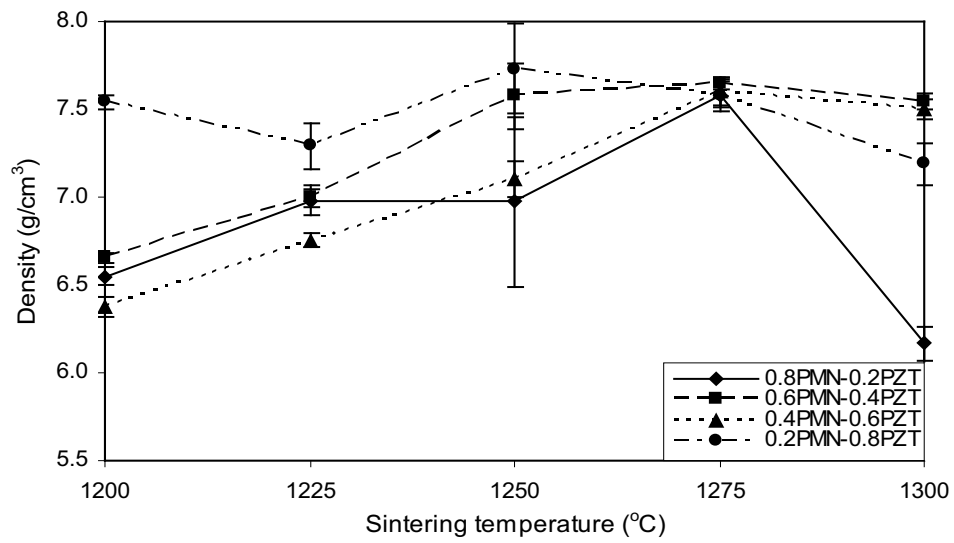
อุณหภูมิซินเตอร์ (°C)	ความหนาแน่น (กรัม/ลบ.ซม.)	ร้อยละการหด ตัวเชิงปริมาตร	ร้อยละของน้ำหนัก ที่สูญเสียไป
1200	6.65 ± 0.02	26.2 ± 0.46	3.28 ± 0.40
1225	6.99 ± 0.05	28.5 ± 0.21	1.80 ± 0.10
1250	7.58 ± 0.19	42.8 ± 0.08	1.70 ± 0.36
1275	7.64 ± 0.03	34.0 ± 0.66	1.89 ± 0.06
1300	7.54 ± 0.05	35.4 ± 0.34	2.96 ± 0.08

ตาราง 4.18 สมบัติทางกายภาพของเซรามิกผสม 0.4PMN-0.6PZT

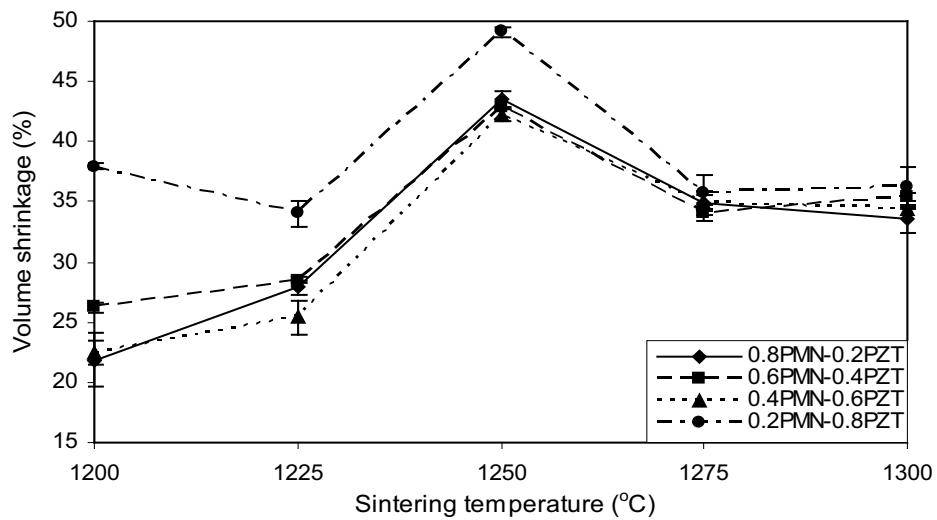
อุณหภูมิซินเตอร์ (°C)	ความหนาแน่น (กรัม/ลบ.ซม.)	ร้อยละการหด ตัวเชิงปริมาตร	ร้อยละของน้ำหนัก ที่สูญเสียไป
1200	6.37 ± 0.05	22.5 ± 0.98	2.99 ± 0.28
1225	6.75 ± 0.04	25.4 ± 1.44	2.08 ± 0.43
1250	7.10 ± 0.10	42.3 ± 0.61	1.88 ± 0.74
1275	7.60 ± 0.08	34.9 ± 0.97	2.00 ± 0.22
1300	7.50 ± 0.06	34.5 ± 0.15	4.25 ± 0.29

ตาราง 4.19 สมบัติทางกายภาพของเซรามิกผสม 0.2PMN-0.8PZT

อุณหภูมิซินเตอร์ (°C)	ความหนาแน่น (กรัม/ลบ.ซม.)	ร้อยละการหด ตัวเชิงปริมาตร	ร้อยละของน้ำหนัก ที่สูญเสียไป
1200	7.54 ± 0.04	37.9 ± 0.25	7.39 ± 0.41
1225	7.29 ± 0.13	34.0 ± 1.10	8.10 ± 0.23
1250	7.73 ± 0.25	49.1 ± 0.36	4.77 ± 3.04
1275	7.58 ± 0.09	35.7 ± 1.46	8.06 ± 0.58
1300	7.19 ± 0.12	36.2 ± 1.58	25.9 ± 5.27



รูป 4.33 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่น (density) กับอุณหภูมิซินเตอร์ของเซรามิกผสม PMN-PZT



รูป 4.34 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างการหดตัวเชิงปริมาตร (volume shrinkage) กับอุณหภูมิซินเตอร์ของเซรามิกผสม PMN-PZT

4.2.3.2 ผลการตรวจสอบโครงสร้างทางจุลภาคของเซรามิก PMN-PZT

จากการตรวจสอบลักษณะทางโครงสร้างจุลภาคของเซรามิกผสม PMN-PZT ทั้งที่ผิวหน้าและรอยหักโดยใช้กล้องอิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) แสดงดังรูป 4.36 - 4.43 พบว่า ลักษณะของเกรนเซรามิกผสม PMN-PZT ที่ทำการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1200 - 1300 °C มีลักษณะไม่สม่ำเสมอ คือผสมกันระหว่างเกรนเล็กและใหญ่ ซึ่งมาจากการผสมเกรน PMN และเกรน PZT เข้าด้วยกัน โดยที่เกรนของ PMN นั้นจะมีขนาดใหญ่กว่าเกรนของ PZT (จากผลการทดลองตอนที่ 4.2.1.3 และ 4.2.2.3) ซึ่งในที่นี้สามารถเปรียบเทียบเกรนของเซรามิกที่เผาซินเตอร์อุณหภูมิต่างๆได้ดังตาราง 4.20 - 4.25 โดยขนาดเกรนโดยเฉลี่ยเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิซินเตอร์สูงขึ้น ดังแสดงในรูป 4.35 และเมื่อเปรียบเทียบขนาดเกรนของเซรามิกผสมอัตราส่วนต่างๆที่เผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิเดียวกัน พบว่าไม่สามารถหาแนวโน้มขนาดเกรนได้ แต่อย่างไรก็ตามพบว่าขนาดเกรนโดยเฉลี่ยเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิซินเตอร์สูงขึ้นในทุกอัตราส่วนผสม และจะสังเกตเห็นว่าอัตราการโตของเกรนจะเร็วขึ้นในช่วง 1275-1300 °C ซึ่งในที่นี้ไม่สามารถระบุสาเหตุการโตที่ผิดปกติได้ชัดเจน อย่างไรก็ตามอาจเป็นผลกระทบเนื่องจากการเกิดการเติบโตของเกรนแบบผิดปกติ (abnormal grain growth) ที่มาจากการที่ขอบเกรนส่วนใหญ่ไม่สามารถเคลื่อนที่ได้ โดยจะมีเพียงเกรนที่โตที่สุดที่จะมีขอบเกรนโค้งมากที่สุดเท่านั้นที่เกิดการเคลื่อนที่ การโตแบบผิดปกตินี้จะทำให้ขอบเกรนถูกแยกออกจากฐานพรุนทำให้เกิดรูพรุนตกค้างในเซรามิก

จากรูปถ่าย SEM รูป 4.36 และ 4.37 แสดงผิวและรอยหักของเซรามิกผสม 0.8PMN-0.2PZT ตามลำดับ เมื่อเผาซินเตอร์อุณหภูมิ 1200-1300 °C พบว่า เมื่อเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่ำ เกรนที่ผิวหน้าของเซรามิกผสมจะมีขนาดเล็ก และมีปริมาณรูพรุนมาก และเมื่ออุณหภูมิซินเตอร์สูงขึ้น เกรนที่ผิวจะใหญ่ขึ้นและมีปริมาณรูพรุนลดลง ที่อุณหภูมิซินเตอร์ 1300 °C เกรนที่ผิวจะเกิดการยึดติดกันจนไม่สามารถเห็นเกรนแต่ละเกรนแยกออกจากกันได้ ซึ่งเกิดจากอุณหภูมิเผาซินเตอร์ที่สูงเกินไป ส่วนรอยหักของเซรามิกผสม จะพบว่าเกรนมีขนาดเฉลี่ยใหญ่ขึ้นและรูพรุนลดลง เมื่ออุณหภูมิซินเตอร์สูงขึ้น ลักษณะของเกรนเป็นรูปหลายเหลี่ยม (equiaxed grains) และมีความสม่ำเสมอทางสัณฐานวิทยา การแตกหักของเกรนนั้นพบว่า ส่วนใหญ่เป็นการแตกแบบผ่านเกรน (intergranular fracture) แต่ที่บางอุณหภูมิสามารถพบการแตกแบบผ่านเกรน (transgranular fracture) ปะปนมาด้วย ดังแสดงในรูป 4.37(d)

จากรูปถ่าย SEM รูป 4.38 และ 4.39 แสดงผิวและรอยหักของเซรามิกผสม 0.6PMN-0.4PZT ตามลำดับ เมื่อเผาซินเตอร์อุณหภูมิ 1200-1300 °C พบว่าเกรนที่ผิวของเซรามิกผสมไม่สามารถเปรียบเทียบขนาดเกรนได้ เนื่องจากเกิดการยึดติดกันของเกรน แต่สามารถบอกได้ว่าเมื่ออุณหภูมิซินเตอร์สูงขึ้น ปริมาณรูพรุนที่ผิวจะมากขึ้น ซึ่งสังเกตเห็นว่าลักษณะรูพรุนที่ผิวเซรามิกผสมชุดนี้จะแตกต่างกันระหว่างที่อุณหภูมิ 1200-1250 °C (รูป 4.38(a)-(c)) และที่อุณหภูมิ 1275-1300 °C (รูป 4.38

(d)-(e)) ทั้งนี้เนื่องจากรูปทรงของเซรามิกที่เผาที่อุณหภูมิต่ำกว่ามีลักษณะคล้ายกับเกรนของเซรามิกที่ยังผลานกันไม่ได้เต็มที่ ในขณะที่เมื่ออุณหภูมิเผาสูงขึ้น รูปทรงที่ได้มีลักษณะคล้ายกับการสุกตัวมากเกินไป จึงทำให้เนื้อเกรนเฝ้ามมาติดกัน และเกิดรูปทรงลักษณะค่อนข้างกลมขึ้น ซึ่งคาดว่าน่าจะเกิดจากการระเหยไปของตะกั่วนั่นเอง ส่วนเกรนของเซรามิกผสมบริเวณรอยหักจะมีขนาดเฉลี่ยใหญ่ขึ้นและรูปทรงลดลงเมื่ออุณหภูมิขึ้นเตอร้สูงขึ้น จากรูปจะเห็นได้ชัดว่าเกรนของเซรามิกผสมมีขนาดใหญ่มากและเล็กมากอยู่ปนกัน ทำให้มีการกระจายตัวของขนาดเกรนเฉลี่ยที่ค่อนข้างสูง และอีกครั้งที่เซรามิกผสมชุดนี้แสดงลักษณะการแตกแบบผสมระหว่างการแตกแบบระหว่างเกรนและการแตกแบบผ่านเกรน

จากรูปถ่าย SEM รูป 4.40 และ 4.41 แสดงผิวและรอยหักของเซรามิกผสม 0.4PMN-0.6PZT ตามลำดับ เมื่อเผาขึ้นเตอร้ที่อุณหภูมิ 1200–1300 °C พบว่า ลักษณะเกรนที่ผิวและลักษณะโดยทั่วไปไม่แตกต่างจากเซรามิกผสมชุดก่อนหน้านี้ ส่วนเกรนที่รอยหักจะมีขนาดเฉลี่ยใหญ่ขึ้น เมื่ออุณหภูมิขึ้นเตอร้สูงขึ้นและมีรูปทรงลดลง นอกจากนี้จะสังเกตเห็นการหลุดของเกรน ที่เรียกว่า grain-pullout ได้ชัดเจนขึ้น ส่วนลักษณะรอยหักยังเป็นแบบผสมระหว่างการแตกแบบระหว่างเกรนและการแตกแบบผ่านเกรน จะสังเกตเห็นว่าการแตกแบบผ่านเกรนจะมากขึ้นเมื่ออุณหภูมิขึ้นเตอร้สูงขึ้น (รูป 4.41(d) และ (e))

จากรูปถ่าย SEM รูป 4.42 และ 4.43 แสดงผิวและรอยหักของเซรามิกผสม 0.2PMN-0.8PZT ตามลำดับ เมื่อเผาขึ้นเตอร้ที่อุณหภูมิ 1200 – 1300 °C พบว่าเกรนที่ผิวของเซรามิกผสมมีลักษณะเป็นผลึกคล้ายปิรามิดอย่างชัดเจน โดยเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นเกรนจะมีขนาดใหญขึ้นตามลำดับ ลักษณะเกรนเช่นนี้คาดว่าน่าจะเป็นเกรนของไพโรคลอรั ตามที่มีผู้วิจัยไว้หลายท่าน [1, 2, 14, 58, 59] รายงานไว้ว่าโครงสร้างผลึกของไพโรคลอรัจะมีลักษณะฐานเป็นปิรามิด โดยเกิดจากการสูญเสียของตะกั่วในรูปของ PbO ออกไปมาก และสูตรของไพโรคลอรัที่น่าจะเป็นไปได้ เช่น $Pb_2Nb_2O_7$, $Pb_3Nb_4O_{13}$ และ $Pb_{1.83}Mg_{0.29}Nb_{1.71}O_{6.39}$ [18, 7, 14] เมื่อทำการเปรียบเทียบผลจากภาพถ่าย SEM นี้กับการตรวจสอบโครงสร้างผลึกและองค์ประกอบทางเคมีของเซรามิกผสมที่นำเสนอไว้ในหัวข้อ 4.2.3.3 พบว่าเซรามิกผสมอัตราส่วน 0.2PMN-0.8PZT จะมีเฟสแปลกปลอมที่เป็นไพโรคลอรัสูตร $Pb_2Nb_2O_7$ ปะปนกับโครงสร้างผลึกเพอโรฟสไกท์ PMN และ PZT เป็นอัตราส่วนที่ค่อนข้างสูง แต่อย่างไรก็ตามทางทฤษฎีได้กล่าวไว้ว่าโครงสร้างผลึกไพโรคลอรันี้มักจะพบมากในการเตรียมสาร PMN และไม่พบในสาร PZT แต่ในเซรามิกผสมชุดนี้จะมีอัตราส่วนของ PZT มากกว่า PMN ดังนั้นเฟสไพโรคลอรันี้น่าจะเกิดได้น้อยลงซึ่งขัดแย้งกับผลการทดลองที่ได้เป็นอย่างมาก แต่เนื่องจากเวลาในการทดลองมีจำกัดจึงไม่สามารถทำซ้ำเพื่อพิสูจน์ความขัดแย้งนี้ได้ แต่อย่างไรก็ตามจะทำการทดลองในส่วนนี้ซ้ำอีกครั้ง ในส่วนภาพถ่าย

SEM ที่เป็นส่วนหนึ่งของรอยหักของเซรามิกผสมชุดนี้พบว่า ไม่แตกต่างกับเซรามิกชุดอื่นๆนักทั้งลักษณะเกรน การแตก เป็นต้น

ตาราง 4.20 ขนาดเกรนเฉลี่ยของเซรามิก PMN ที่เผาขึ้นเตอร์ที่อุณหภูมิต่าง ๆ

อุณหภูมิขึ้นเตอร์ (°ซ)	ขนาดเกรนเฉลี่ย (μm)
1200	2.67 ± 0.21
1225	4.01 ± 0.01
1250	5.44 ± 0.56
1275	3.62 ± 0.02
1300	3.59 ± 0.20

ตาราง 4.21 ขนาดเกรนโดยเฉลี่ยของเซรามิกผสม 0.8PMN-0.2PZT ที่เผาขึ้นเตอร์ที่อุณหภูมิต่าง ๆ

อุณหภูมิขึ้นเตอร์ (°ซ)	ขนาดเกรนเฉลี่ย (μm)
1200	0.84 ± 0.06
1225	0.99 ± 0.06
1250	1.26 ± 0.07
1275	1.47 ± 0.17
1300	3.85 ± 0.02

ตาราง 4.22 ขนาดเกรนโดยเฉลี่ยของเซรามิกผสม 0.6PMN-0.4PZT ที่เผาขึ้นเตอร์ที่อุณหภูมิต่าง ๆ

อุณหภูมิขึ้นเตอร์ (°ซ)	ขนาดเกรนเฉลี่ย (μm)
1200	0.83 ± 0.07
1225	0.83 ± 0.02
1250	1.02 ± 0.03
1275	1.08 ± 0.03
1300	2.46 ± 0.21

ตาราง 4.23 ขนาดเกรนโดยเฉลี่ยของเซรามิกผสม 0.4PMN-0.6PZT ที่เผาขึ้นเตอร์ที่อุณหภูมิต่าง ๆ

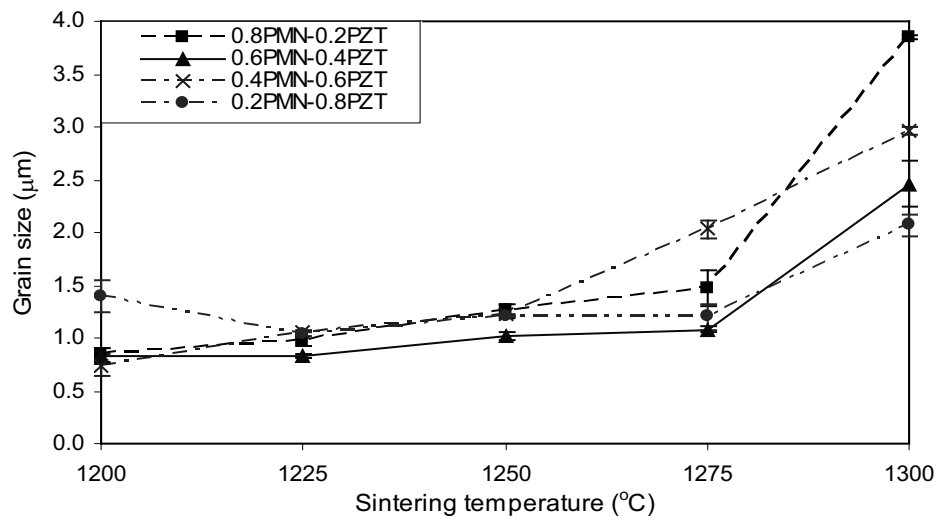
อุณหภูมิขึ้นเตอร์ (°C)	ขนาดเกรนเฉลี่ย (μm)
1200	0.74 ± 0.10
1225	1.06 ± 0.01
1250	1.22 ± 0.01
1275	2.03 ± 0.09
1300	2.96 ± 0.04

ตาราง 4.24 ขนาดเกรนโดยเฉลี่ยของเซรามิกผสม 0.2PMN-0.8PZT ที่เผาขึ้นเตอร์ที่อุณหภูมิต่าง ๆ

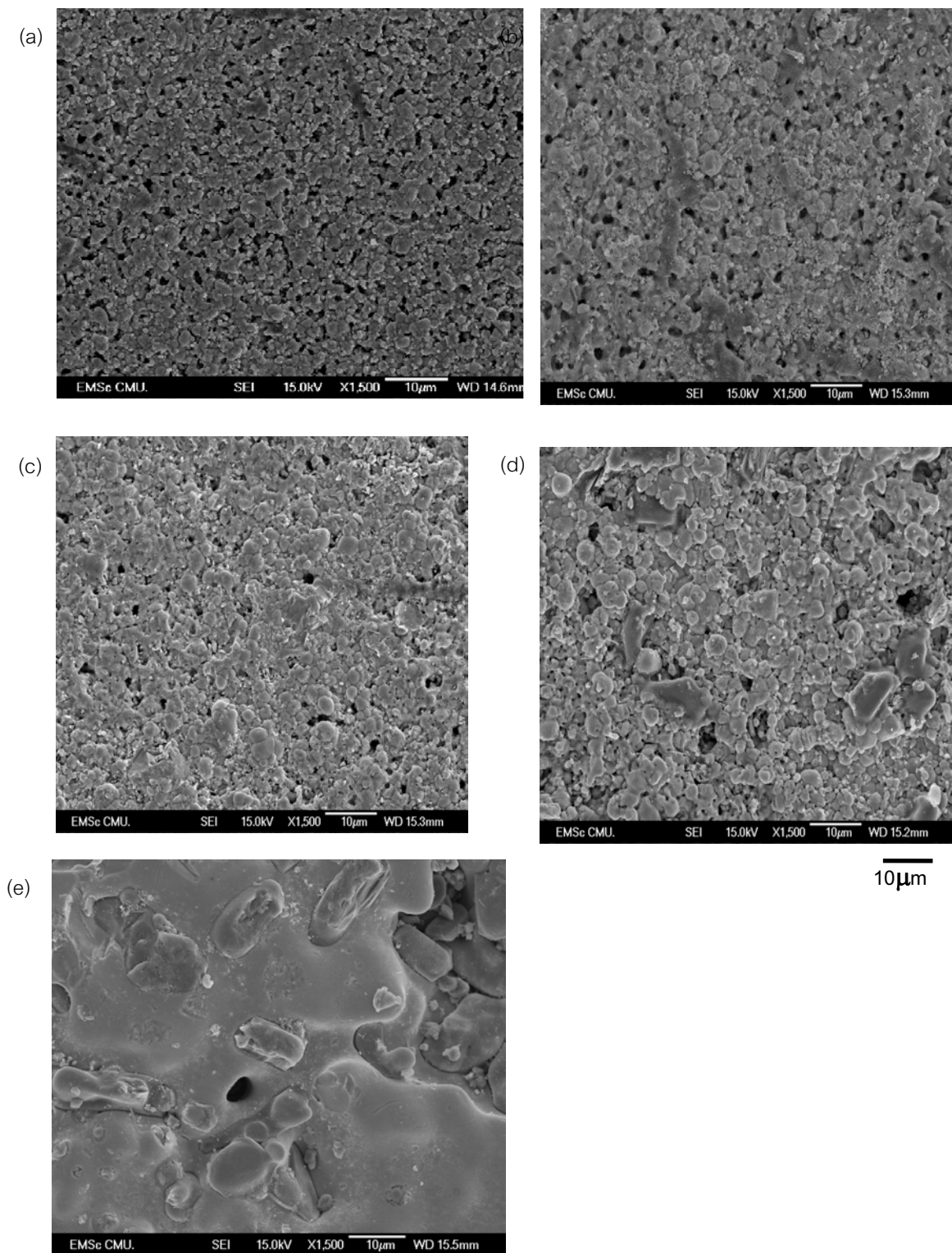
อุณหภูมิขึ้นเตอร์ (°C)	ขนาดเกรนเฉลี่ย (μm)
1200	1.40 ± 0.15
1225	1.03 ± 0.02
1250	1.20 ± 0.00
1275	1.20 ± 0.12
1300	2.07 ± 0.10

ตาราง 4.25 ขนาดของเกรนเฉลี่ยของเซรามิก PZT ที่เผาขึ้นเตอร์ที่อุณหภูมิต่าง ๆ

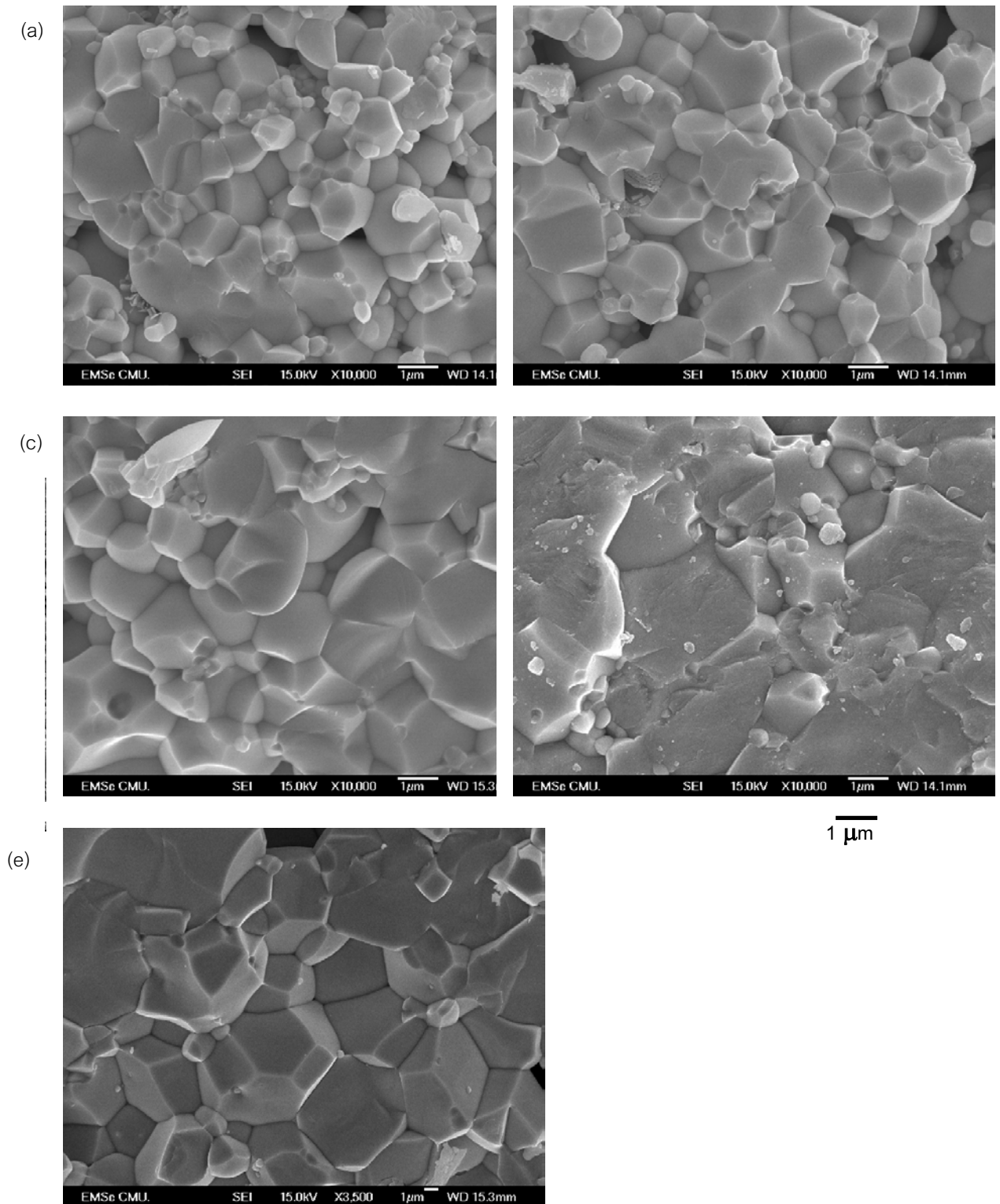
อุณหภูมิขึ้นเตอร์ (°C)	ขนาดเกรนเฉลี่ย (μm)
1050	1.14 ± 0.02
1100	1.00 ± 0.05
1150	1.10 ± 0.04
1200	1.36 ± 0.01
1250	1.55 ± 0.01
1300	1.81 ± 0.13



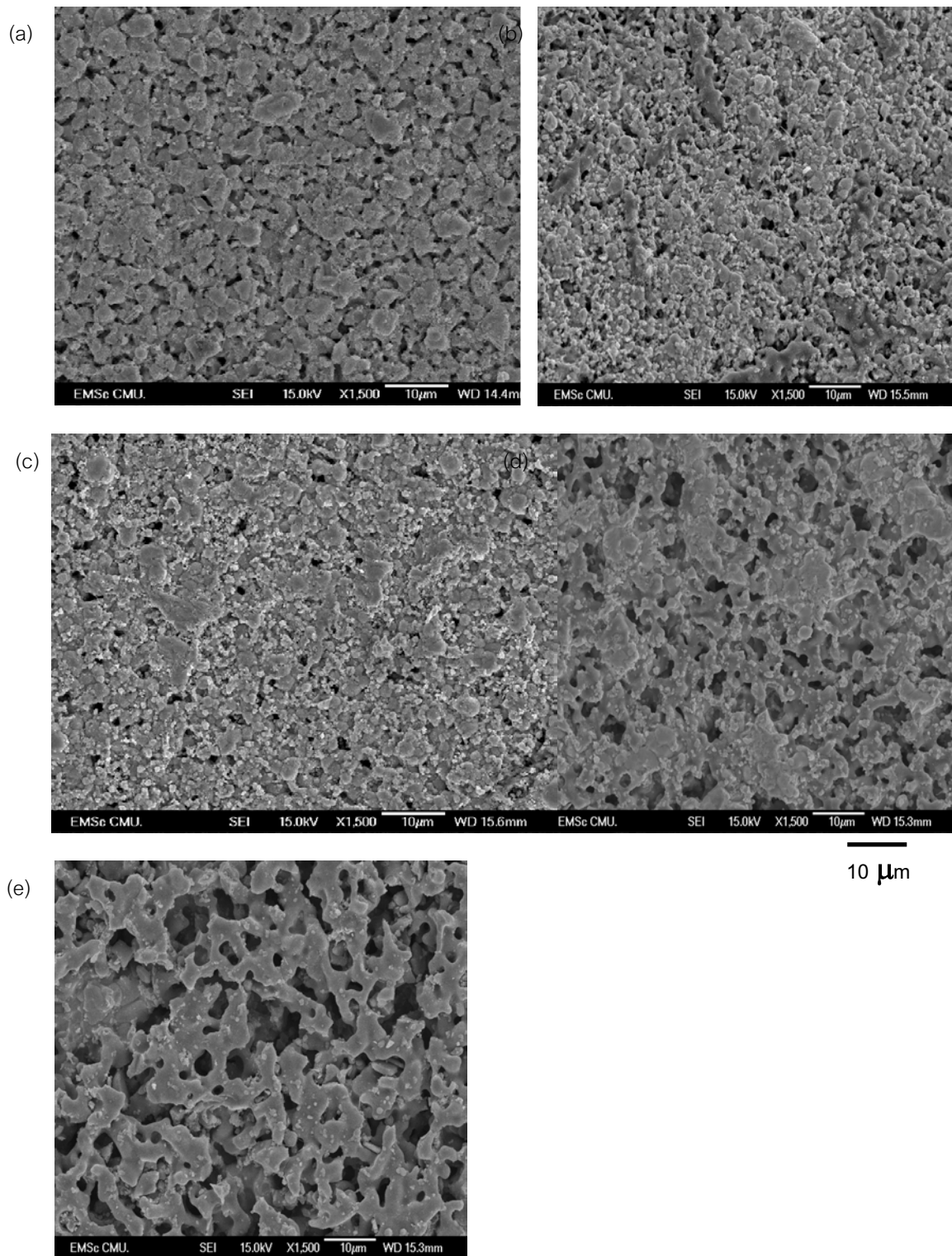
รูป 4.35 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างขนาดเกรนเฉลี่ย (grain size) กับอุณหภูมิซินเตอร์ของเซรามิกผสม PMN-PZT



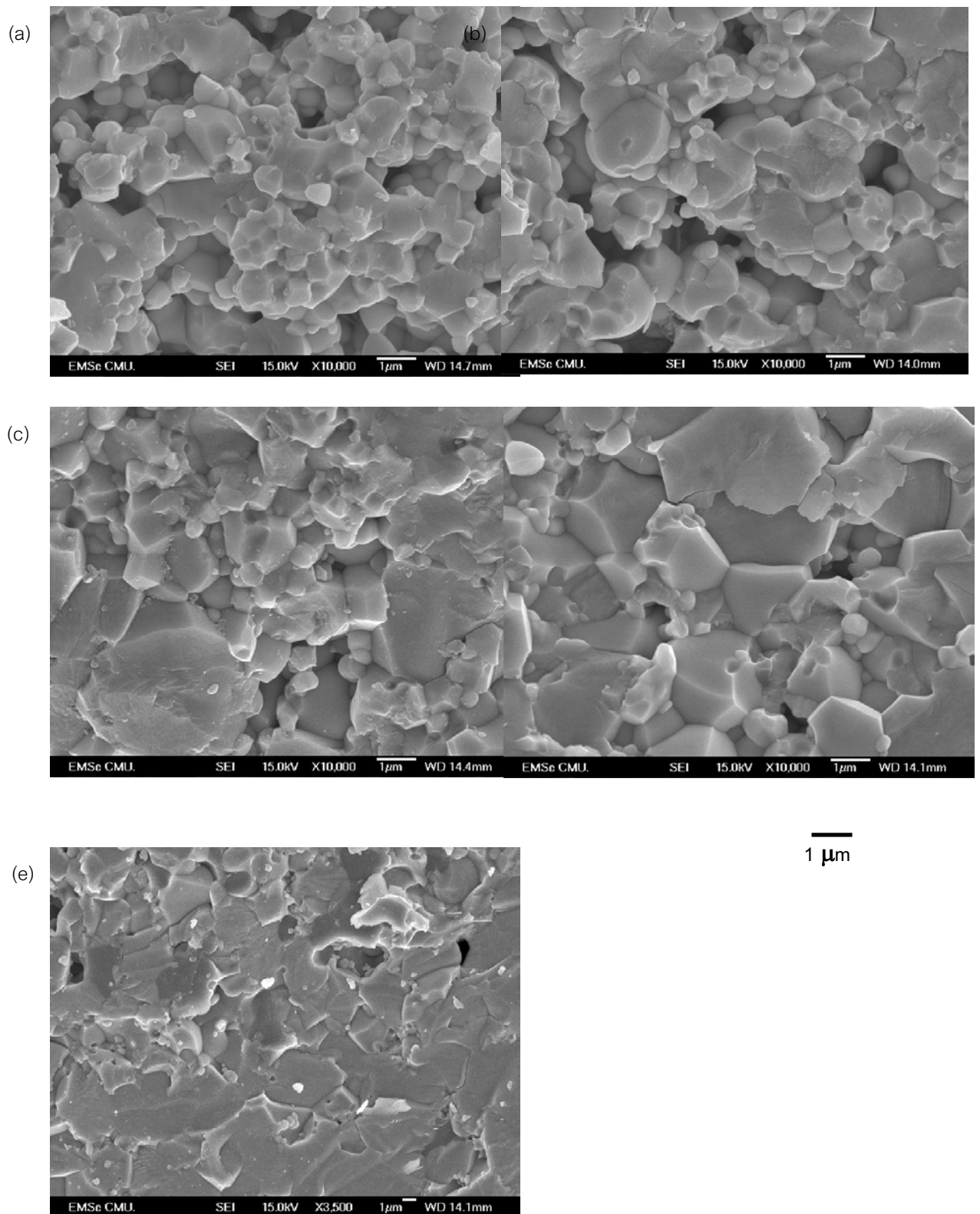
รูป 4.36 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดแสดงผิวของเซรามิกผสม 0.8PMN-0.2PZT ที่ผ่านการซินเตอร์ที่อุณหภูมิ (a) 1200, (b) 1225, (c) 1250, (d) 1275 และ (e) 1300 °C



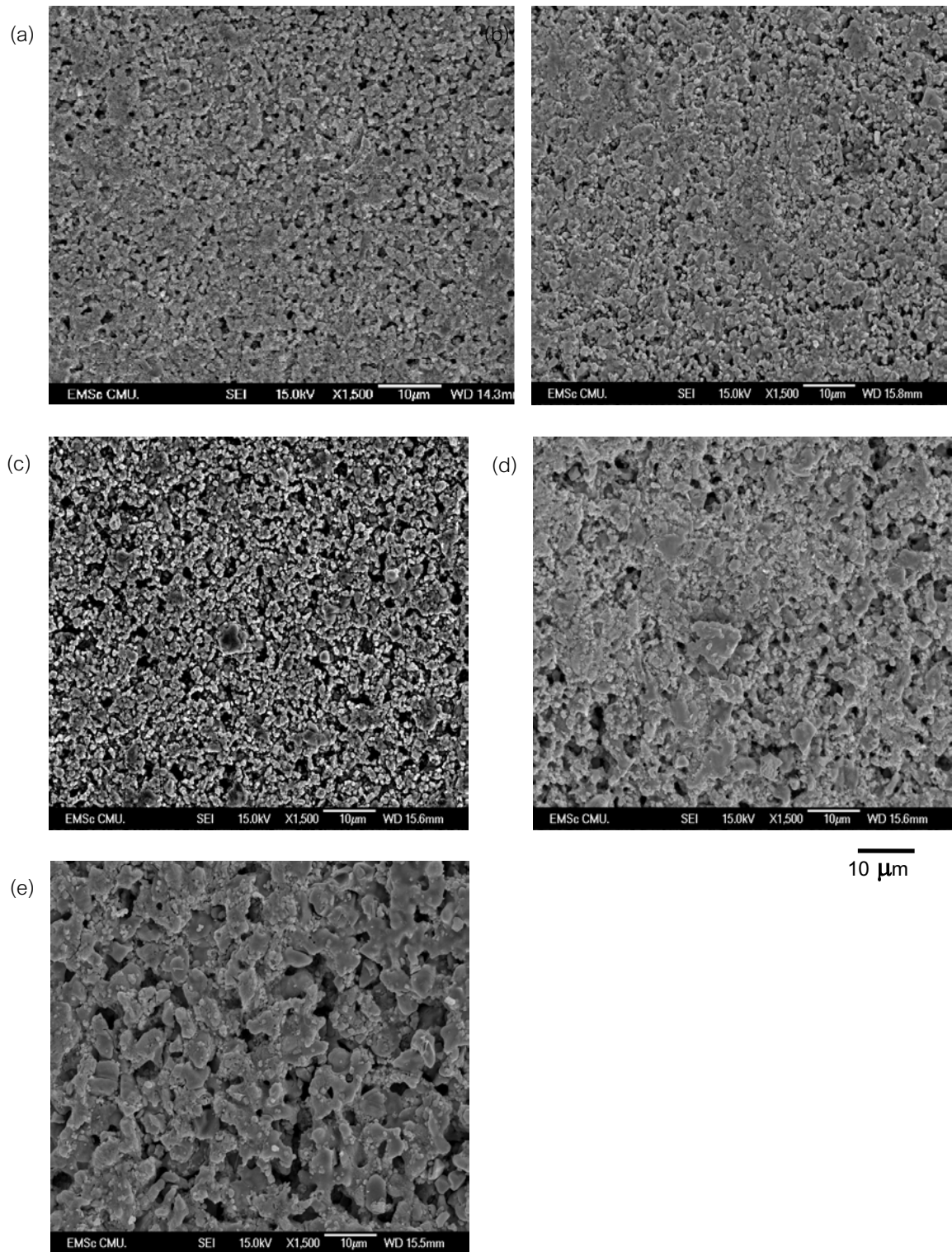
รูป 4.37 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดแสดงรอยหักของเซรามิกผสม 0.8PMN-0.2PZT ที่ผ่านการซินเตอร์ที่อุณหภูมิ (a) 1200, (b) 1225, (c) 1250, (d) 1275 และ (e) 1300 °C



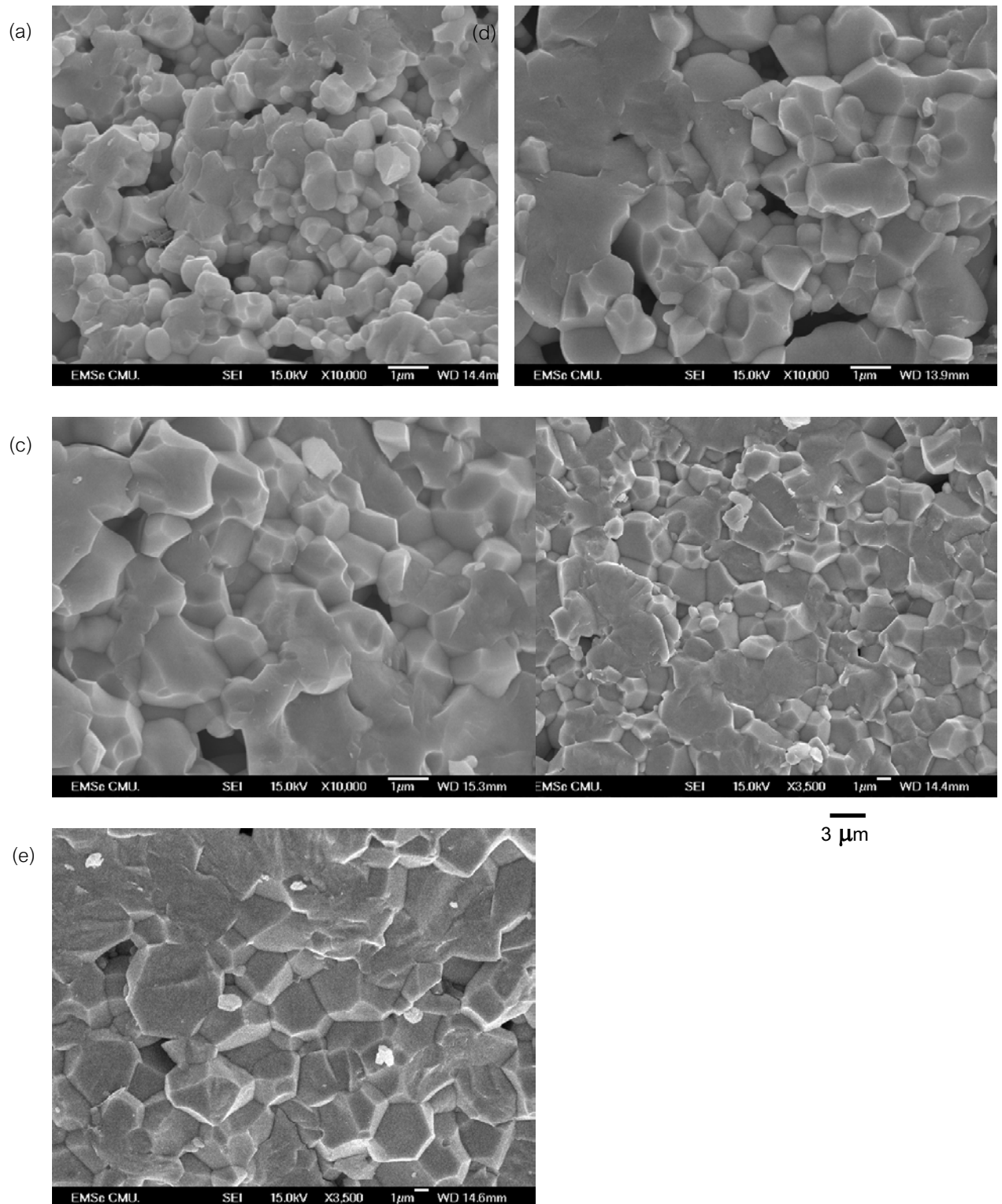
รูป 4.38 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดแสดงผิวของเซรามิกผสม 0.6PMN-0.4PZT ที่ผ่านการซินเตอร์ที่อุณหภูมิ (a) 1200, (b) 1225, (c) 1250, (d) 1275 และ (e) 1300 °C



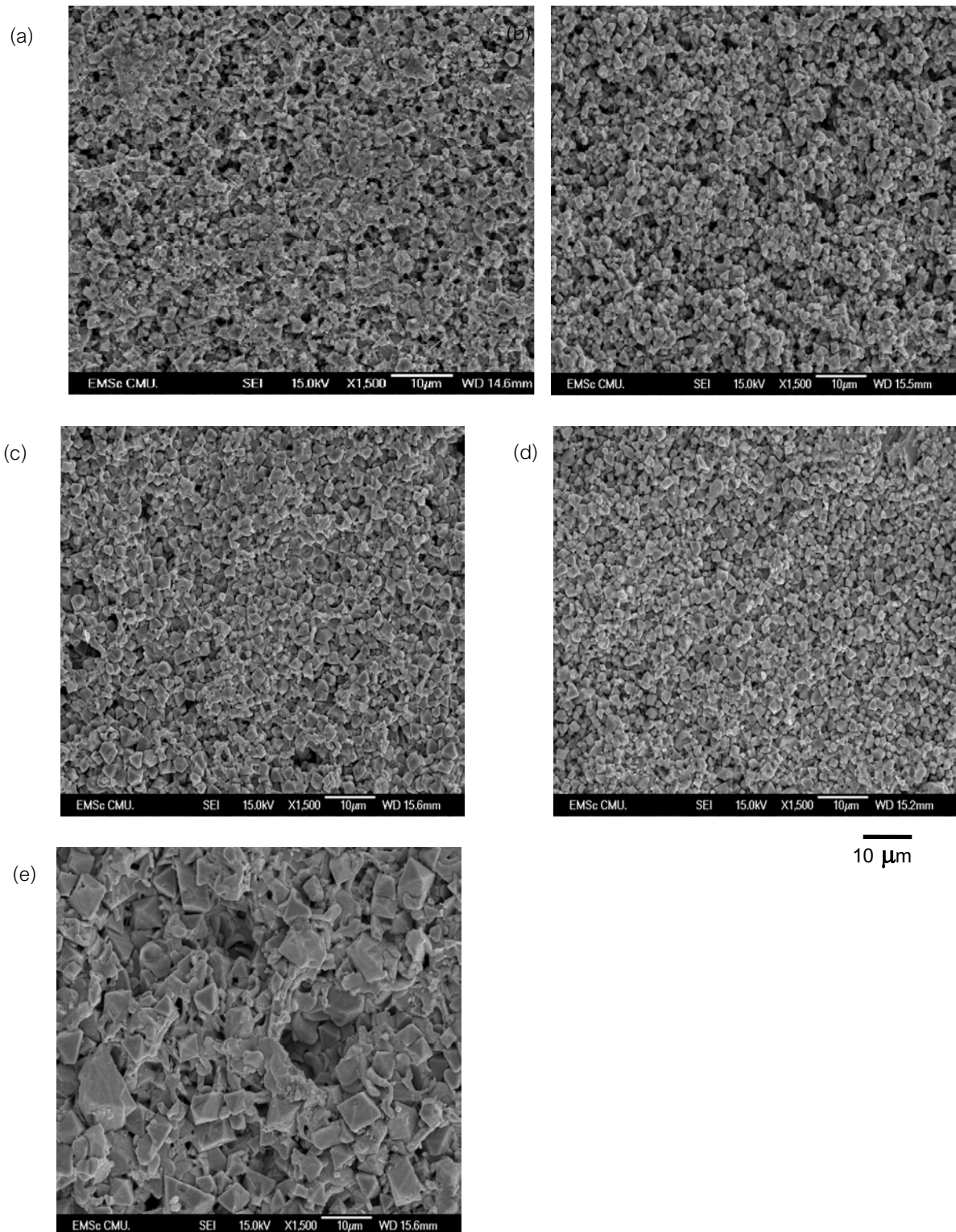
รูป 4.39 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดแสดงรอยหักของเซรามิกผสม 0.6PMN-0.4PZT ที่ผ่านการซินเตอร์ที่อุณหภูมิ (a) 1200, (b) 1225, (c) 1250, (d) 1275 และ (e) 1300 °C



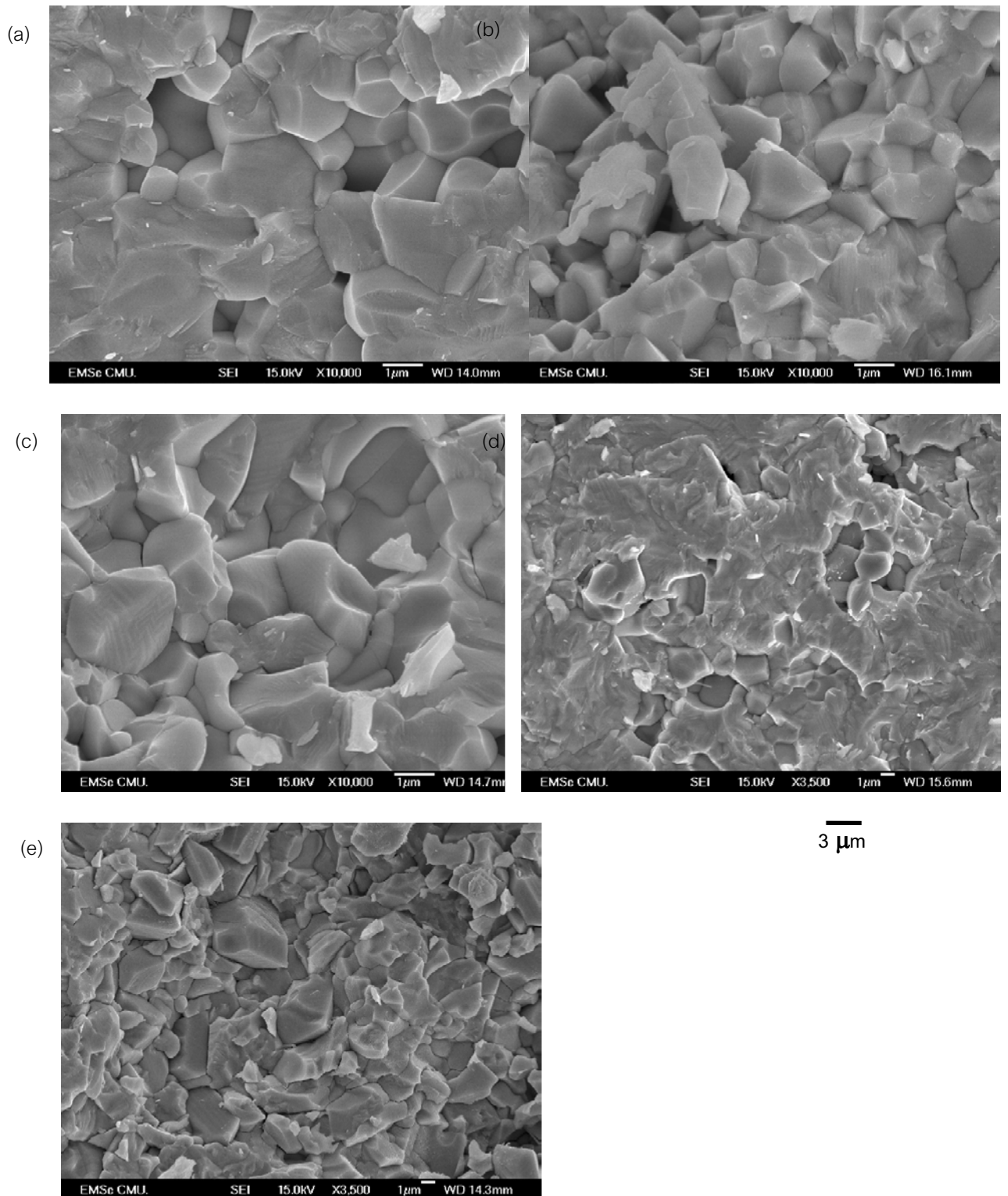
รูป 4.40 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดแสดงผิวของเซรามิกผสม 0.4PMN-0.6PZT ที่ผ่านการซินเตอร์ที่อุณหภูมิ (a) 1200, (b) 1225, (c) 1250, (d) 1275 และ (e) 1300^oC



รูป 4.41 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดแสดงรอยหักของเซรามิกผสม 0.4PMN-0.6PZT ที่ผ่านการซินเตอร์ที่อุณหภูมิ (a) 1200, (b) 1225, (c) 1250, (d) 1275 และ (e) 1300 °C



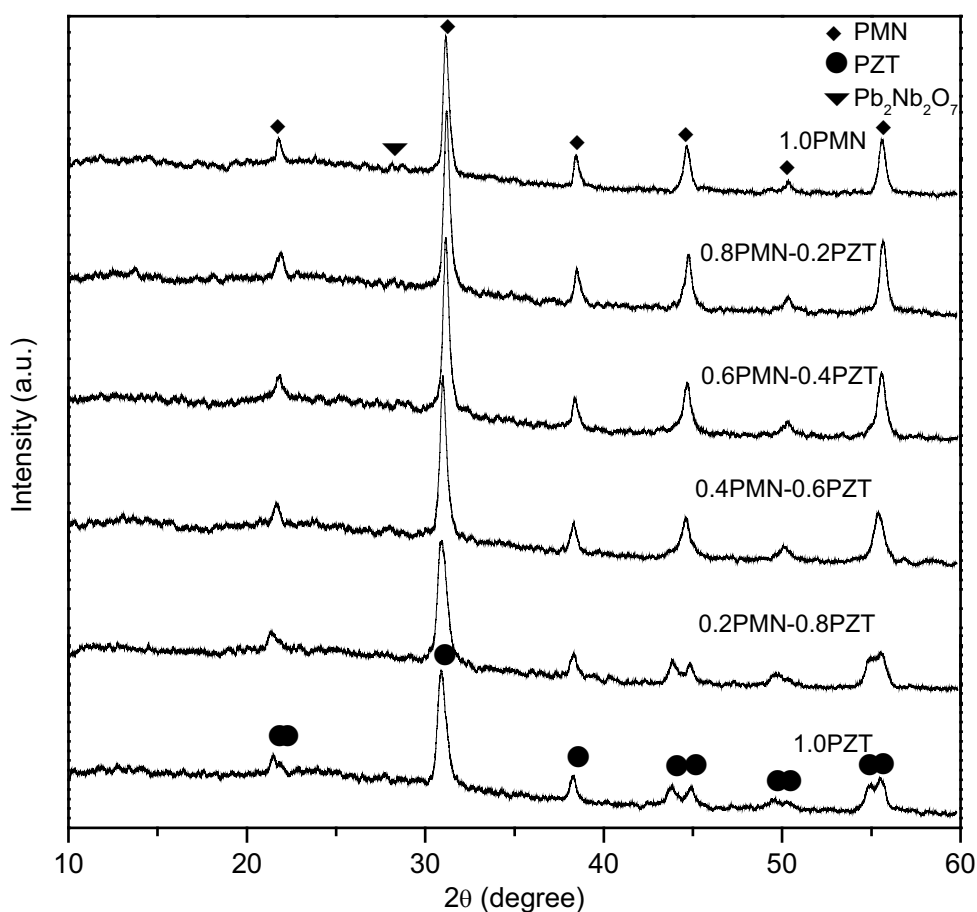
รูป 4.42 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดแสดงผิวของเซรามิกผสม 0.2PMN-0.8PZT ที่ผ่านการซินเตอร์ที่อุณหภูมิ (a) 1200, (b) 1225, (c) 1250, (d) 1275 และ (e) 1300^oC



รูป 4.43 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดแสดงรอยหักของเซรามิกผสม 0.2PMN-0.8PZT ที่ผ่านการซินเตอร์ที่อุณหภูมิ (a) 1200, (b) 1225, (c) 1250, (d) 1275 และ (e) 1300 °ซ

4.2.3.3 ผลการตรวจสอบโครงสร้างผลึกเซรามิก PMN-PZT

เมื่อตรวจสอบเซรามิกผสม PMN-PZT ทั้ง 6 อัตราส่วนที่เลือกมาด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) ได้ผลดังรูป 4.44 พบว่าพีคของเซรามิกผสมจะปนกันระหว่างพีคของ PZT และ PMN โดยพีคของตัวใดจะเด่นขึ้นขึ้นขึ้นอยู่กับว่าอัตราส่วนของเซรามิกผสมมีปริมาณ PZT หรือ PMN มากกว่ากัน และเซรามิกที่มีอัตราส่วน 1.0PMN จะมีโครงสร้างผลึกของไพโรคลอริปนอยู่ด้วย ซึ่งจะตรงกับมุม 2θ ประมาณ 28.16 เมื่อทำการเปรียบเทียบกับข้อมูลของ JCPDS จะตรงกับเอกสารหมายเลข 40-0828 ซึ่งมีสูตรเป็น $\text{Pb}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ มีโครงสร้างผลึกแบบคิวบิก



รูป 4.44 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิกผสม PMN-PZT ที่มีความหนาแน่นสูงสุดในแต่ละอัตราส่วนผสม

จากการตรวจสอบลักษณะทางกายภาพและโครงสร้างจุลภาคโดยละเอียดของเซรามิกผสม PMN-PZT ทั้งหมด 6 อัตราส่วน จะทำการเลือกเซรามิกผสมที่มีค่าความหนาแน่นสูงที่สุดในเซรามิกแต่ละอัตราส่วนผสมที่เผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่างกัน ซึ่งได้สรุปผลแสดงไว้ในตาราง 4.26 โดยที่อุณหภูมิซินเตอร์ที่ทำให้เซรามิกผสมมีความหนาแน่นมากที่สุดอยู่ในช่วง 1250-1275 °C ความหนาแน่นสูงสุดของเซรามิกจะอยู่ในช่วง 7.58-7.91 กรัม/ลบ.ซม. และขนาดเกรนเฉลี่ยจะอยู่ในช่วง 1.08-2.67 ไมโครเมตร

ตาราง 4.26 เซรามิกผสม PMN-PZT ที่ถูกคัดเลือกเพื่อนำไปวัดสมบัติต่างๆต่อไป

อัตราส่วน PMN-PZT	อุณหภูมิซินเตอร์ (°C)	ความหนาแน่น (กรัม/ลบ.ซม.)	ขนาดเกรนเฉลี่ย (ไมโครเมตร)
1.0PMN	1250	7.91 ± 0.02	2.67 ± 0.21
0.8PMN - 0.2PZT	1275	7.58 ± 0.08	1.47 ± 0.17
0.6PMN - 0.4PZT	1275	7.64 ± 0.03	1.08 ± 0.03
0.4PMN - 0.6PZT	1275	7.60 ± 0.08	2.03 ± 0.09
0.2PMN - 0.8PZT	1250	7.73 ± 0.25	1.20 ± 0.01
1.0PZT	1250	7.69 ± 0.04	1.55 ± 0.01

ในการเลือกเซรามิกผสมเพื่อทำการวัดสมบัติทางไฟฟ้าและสมบัติเชิงกลนั้น เนื่องจากเซรามิกมีความหนาแน่นสูงนั้น จะมีปริมาณรูพรุนน้อย ซึ่งรูพรุนนี้จะส่งผลให้เซรามิกมีค่าทางไฟฟ้าต่ำ ส่งผลค่าสมบัติทางไฟฟ้าโดยรวมของเซรามิกผสมลดลง ส่วนทางด้านสมบัติเชิงกล ภายในรูพรุนจะมีความเค้น (stress) สูง ซึ่งทำให้เกิดการแตกหักได้ง่าย ส่งผลให้ค่าสมบัติเชิงกลของเซรามิกลดลงด้วยเช่นกัน [46]

ส่วนขนาดเกรนของเซรามิกผสมที่ทำการคัดเลือกมาจะมีขนาดเกรนในช่วง 1.08-2.03 ไมโครเมตร โดยถ้าเกรนมีขนาดเล็กเกินไปจะทำให้โดเมนถูกบีบและยังมีปริมาณขอบเกรน (grain boundary) มากทำให้ขอบโดเมน (domain wall) เคลื่อนที่ได้ยาก และส่งผลให้โพลาไรเซชันลดลง ค่าทางไฟฟ้าของเซรามิกผสมจึงต่ำ แต่เกรนขนาดเล็กกลับทำให้เซรามิกผสมมีค่าความแข็งและค่าความต้านทานต่อรอยแตกสูง เนื่องจาก เกรนขนาดเล็กทำให้ขอบเกรนมีความหนาแน่นมากขึ้น ทำให้ความแข็งของเซรามิกผสมเพิ่มขึ้น [47] เพราะฉะนั้นจึงเป็นที่น่าสนใจว่าความสัมพันธ์ระหว่างค่าทางไฟฟ้าและค่าทางเชิงกลของเซรามิก PMN-PZT ที่อัตราส่วนต่าง ๆ นี้เป็นเช่นไร ซึ่งเท่าที่ตรวจสอบจากเอกสารอ้างอิงต่างๆ ตั้งแต่อดีตถึงปัจจุบัน

พบว่า ยังไม่มีการศึกษาสมบัติทั้งสองควบคู่กันไป ในงานวิจัยนี้จึงได้ทำการศึกษาหาความสัมพันธ์ของสมบัติทั้งสองของเซรามิกผสม PMN-PZT ที่อัตราส่วนต่างกัน

4.2.4 สมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก PMN-PZT

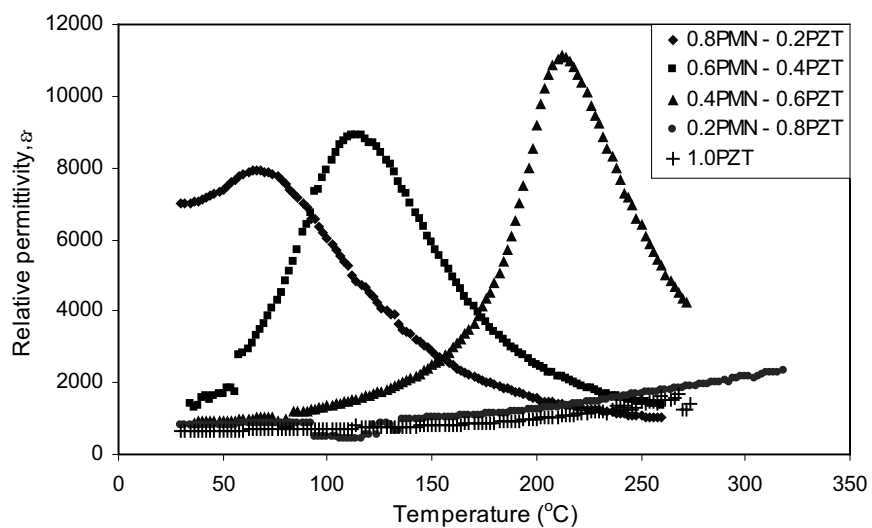
4.2.4.1 ผลการวัดค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (dielectric permittivity, ϵ_r) และค่าตัวประกอบการสูญเสีย

ไดอิเล็กทริก (dielectric loss, $\tan\delta$)

เมื่อทำการแบ่งกลุ่มเซรามิกที่เลือกมาวัดค่าทางไฟฟ้าออกเป็น 2 กลุ่ม คือ กลุ่มเซรามิกที่ไม่ถูกสร้างขั้ว (unpoled ceramics) และ กลุ่มเซรามิกที่ถูกสร้างขั้ว (poled ceramics) หลังจากนั้นจะทำการวัดค่าสภาพยอมสัมพัทธ์และอุณหภูมิคูรี (Curie temperature, T_C) ได้ผลดังรูป 4.45 ซึ่งเป็นค่าสภาพยอมสัมพัทธ์และอุณหภูมิคูรีของเซรามิกผสมที่ไม่ถูกสร้างขั้ว ในการทดลองนี้สามารถหาค่าสภาพยอมสัมพัทธ์และอุณหภูมิคูรีของเซรามิกผสมได้เพียงสามอัตราส่วน คือ 0.8PMN-0.2PZT, 0.6PMN-0.4PZT และ 0.4PMN-0.6PZT เนื่องจากข้อจำกัดของเครื่องมือ จากกราฟจะเห็นว่าค่าสภาพยอมสัมพัทธ์จะมีค่าสูงที่สุดและอุณหภูมิคูรีของเซรามิกผสมมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น เมื่อเซรามิกผสมมีอัตราส่วน PZT เพิ่มขึ้น ส่วนในเซรามิกที่มีอัตราส่วน 1.0PMN, 0.2PMN-0.8PZT และ 1.0PZT จะใช้ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์สูงสุดและอุณหภูมิคูรีที่ได้จากการอ้างอิงเอกสารทางวิชาการ โดยที่ 1.0PMN จะอ้างอิงจากการทดลองของ Long Hu และ คณะ [48] 0.2PMN-0.8PZT จะอ้างอิงจากการทดลองของ V. Koval และ คณะ [41] และ 1.0PZT จะอ้างอิงจากการทดลองของ S. Gupta และคณะ [49] ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์สูงสุดและอุณหภูมิคูรีของเซรามิกผสมแสดงไว้ในตาราง 4.27 จะเห็นว่าอุณหภูมิคูรีของเซรามิกผสม PMN-PZT มีค่าสูงขึ้น เมื่อเซรามิกผสมมีอัตราส่วน PZT เพิ่มขึ้น ส่วนค่าสภาพยอมสัมพัทธ์สูงสุดนั้นจะสามารถหาแนวโน้มได้เฉพาะในเซรามิกผสม PMN-PZT เท่านั้น โดยค่าสภาพยอมสัมพัทธ์จะมีค่าสูงขึ้นเมื่อเซรามิกผสมมีอัตราส่วน PZT เพิ่มขึ้น ซึ่งผลที่ได้ขัดแย้งกับค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ของเซรามิก 1.0PMN ที่มีค่ามากกว่า 1.0PZT ทั้งนี้อาจเนื่องจากในเซรามิกผสม PMN-PZT นั้นเกิดมีโครงสร้างผลึกของไพโรคลอรัที่มาจาก PMN โดยที่ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ของไพโรคลอรันั้นมีค่าน้อยมาก (~ 200) [23] ดังนั้นจึงทำให้ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ของเซรามิกผสม PMN-PZT มีค่าลดลงเมื่อเซรามิกผสมมีอัตราส่วน PMN เพิ่มขึ้น

ตาราง 4.27 ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์และค่าตัวประกอบการสูญเสียไดอิเล็กทริกสูงสุดของเซรามิกผสม PMN-PZT ที่ไม่ถูกสร้างซ้ำ

อัตราส่วน PMN-PZT	อุณหภูมิคูรี (°ซ)	ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ สูงสุด
1.0PMN	-7	17200.0 [48]
0.8PMN-0.2PZT	66	7944.5
0.6PMN-0.4PZT	114	8907.2
0.4PMN-0.6PZT	212	11128.6
0.2PMN-0.8PZT	345	25500.0 [41]
1.0PZT	380	6400.0 [49]



รูป 4.45 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (relative permittivity) กับอุณหภูมิของเซรามิกผสม PMN-PZT ที่ไม่ถูกสร้างซ้ำ

ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์และค่าตัวประกอบการสูญเสียไดอิเล็กทริกของเซรามิกผสม PMN-PZT ที่ถูกสร้างขั้วนั้น จะสามารถวัดได้จากสองทิศทาง กล่าวคือ ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (ϵ_{11}) และค่าตัวประกอบการสูญเสียไดอิเล็กทริกที่วัดในทิศตั้งฉากกับทิศที่สร้างขั้ว และค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (ϵ_{33}) และค่าตัวประกอบการสูญเสียไดอิเล็กทริกที่วัดในทิศขนานกับทิศที่สร้างขั้ว ซึ่งได้ผลดังแสดงในรูป 4.46 และ 4.47 จะเห็นว่าค่าสภาพยอมสัมพัทธ์และค่าตัวประกอบการสูญเสียไดอิเล็กทริกที่วัดที่อุณหภูมิห้องทั้งสองทิศจะเพิ่มขึ้นเมื่อเซรามิกผสมมีอัตราส่วน PMN เพิ่มขึ้น เนื่องจากสมบัติของ PMN ที่จะมีค่าสภาพยอมสัมพัทธ์สูงเมื่อถูกสร้างขั้ว

ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ของเซรามิกผสม PMN-PZT ทุกอัตราส่วนที่วัดในทิศขนานกับทิศที่สร้างขั้ว จะมีค่ามากกว่าค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ที่วัดในทิศตั้งฉากกับทิศที่สร้างขั้ว เนื่องจากจากนิยามของค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ หมายถึง ระยะเวลาห่างระหว่างไดโพล (dielectric displacement) ต่อสนามไฟฟ้าหนึ่งหน่วย [10] ค่า ϵ_{11} เป็นค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ที่วัดในทิศตั้งฉากกับทิศของโพลาริเซชันในเซรามิก โดยได้มาจากการให้สนามไฟฟ้าและวัดระยะเวลาห่างระหว่างไดโพลในทิศตั้งฉากกับทิศของโพลาริเซชัน ซึ่งการเกิดระยะห่างระหว่างไดโพลในทิศตั้งฉากมีน้อย ทำให้ค่า ϵ_{11} มีค่าน้อย ในขณะที่ค่า ϵ_{33} เป็นค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ที่มีการให้สนามไฟฟ้าและวัดค่าในทิศขนานกับทิศโพลาริเซชันในเซรามิก ซึ่งการเกิดระยะห่างระหว่างไดโพลในทิศขนานกับโพลาริเซชันนั้นมีมากทำให้ค่า ϵ_{33} มีค่ามาก

ค่าตัวประกอบการสูญเสียไดอิเล็กทริกของเซรามิกผสม PMN-PZT ที่วัดในทิศขนานกับทิศการสร้างขั้วจะมีค่ามากกว่าค่าที่วัดในทิศตั้งฉากกับทิศที่สร้างขั้ว ทั้งนี้เนื่องจากการที่เซรามิกผสมมีค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ในทิศขนานกับทิศที่สร้างขั้วมากกว่าในทิศที่ตั้งฉากกับทิศที่สร้างขั้ว ซึ่งค่าตัวประกอบการสูญเสียไดอิเล็กทริกจะมีแนวโน้มตามค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ นั่นคือเมื่อค่าสภาพยอมสัมพัทธ์มีค่ามาก ค่าตัวประกอบการสูญเสียไดอิเล็กทริกก็จะมีค่ามากด้วย ดังนั้นค่าตัวประกอบการสูญเสียไดอิเล็กทริกในทิศขนานกับทิศที่สร้างขั้วจึงมีค่ามากกว่าในทิศตั้งฉากกับทิศที่สร้างขั้ว ซึ่งค่าสภาพยอมสัมพัทธ์และค่าตัวประกอบการสูญเสียไดอิเล็กทริกที่วัดที่อุณหภูมิห้องแสดงในตาราง 4.28

เมื่อทำการเปรียบเทียบค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ และค่าตัวประกอบการสูญเสียไดอิเล็กทริกของเซรามิกผสมที่ถูกสร้างขั้ว (ตาราง 4.28) และที่ไม่ถูกสร้างขั้ว (ตาราง 4.29) ที่วัดที่อุณหภูมิห้อง พบว่า ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ของเซรามิกผสมที่ถูกสร้างขั้วที่วัดในทิศที่ขนานกับทิศที่สร้างขั้ว (ϵ_{33}) จะมากกว่าค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ของเซรามิกผสมที่ไม่ถูกสร้างขั้ว (ϵ_r) และเซรามิกผสมที่ถูกสร้างขั้วและวัดในทิศตั้งฉากกับทิศที่สร้างขั้ว (ϵ_{11}) ตามลำดับ ($\epsilon_{33} > \epsilon_r > \epsilon_{11}$) ซึ่งการที่ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ของ $\epsilon_{33} > \epsilon_r$ และ $\epsilon_r > \epsilon_{11}$ เนื่องจาก

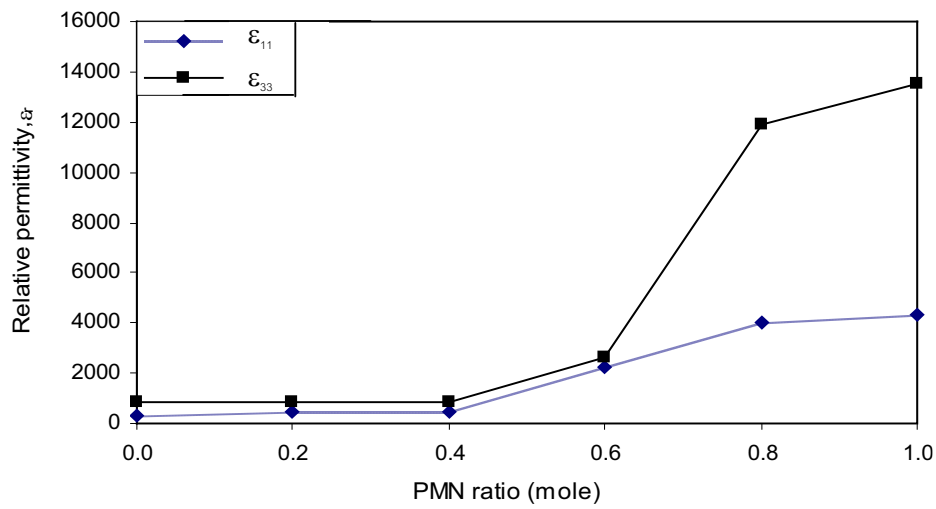
ค่า ϵ_r เป็นค่าผลรวมของระยะห่างระหว่างไดโพล ที่ไม่มีการจัดเรียงทิศทางของไดโพลที่แน่นอน ทำให้เกิดการรวมและหักล้างกันของโพลาร์เซชันในทิศต่างๆ ส่วนค่าตัวประกอบการสูญเสียไดอิเล็กตริกจะมากขึ้นตามค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ดังได้กล่าวมาแล้ว

ตาราง 4.28 ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์และค่าตัวประกอบการสูญเสียไดอิเล็กตริกของเซรามิกผสม PMN-PZT ที่ถูกสร้างขั้ว เมื่อทำการวัดที่อุณหภูมิห้อง

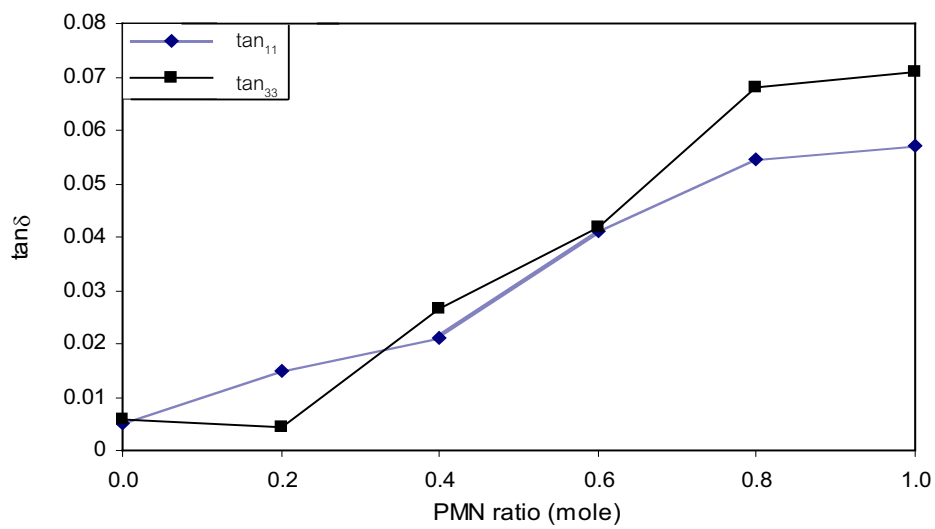
อัตราส่วน PMN-PZT	ϵ_{11}	$\tan\delta$ ในทิศตั้งฉาก กับทิศที่สร้างขั้ว	ϵ_{33}	$\tan\delta$ ในทิศขนาน กับทิศที่สร้างขั้ว
1.0PMN	4313.5	0.057	13506.8	0.071
0.8PMN-0.2PZT	3994.2	0.054	11940.1	0.068
0.6PMN-0.4PZT	2278.2	0.041	2653.5	0.042
0.4PMN-0.6PZT	500.3	0.021	877.4	0.027
0.2PMN-0.8PZT	427.4	0.015	886.6	0.004
1.0PZT	342.5	0.005	865.6	0.006

ตาราง 4.29 ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์และค่าตัวประกอบการสูญเสียไดอิเล็กตริกของเซรามิกผสม PMN-PZT ที่ไม่ถูกสร้างขั้ว เมื่อทำการวัดที่อุณหภูมิห้อง

อัตราส่วน PMN-PZT	ϵ_r	$\tan\delta$
1.0PMN	11800.0	-
0.8PMN-0.2PZT	7037.1	0.200
0.6PMN-0.4PZT	1281.9	0.326
0.4PMN-0.6PZT	868.2	0.243
0.2PMN-0.8PZT	833.4	0.021
1.0PZT	667.7	0.082



รูป 4.46 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (Relative permittivity) กับอัตราส่วนของ PMN โดยโมลของเซรามิกที่ถูกสร้างซ้ำ



รูป 4.47 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าตัวประกอบการสูญเสียไดอิเล็กทริก ($\tan \delta$) กับอัตราส่วนของ PMN โดยโมลของเซรามิกที่ถูกสร้างซ้ำ

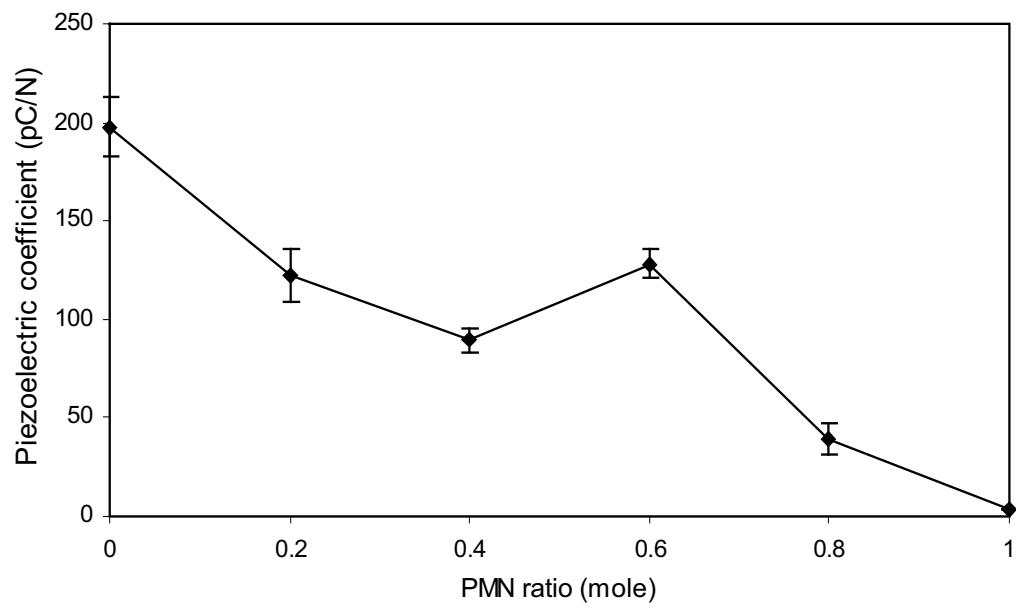
4.2.4.2 ค่าสัมประสิทธิ์พีโซอิเล็กทริก (Piezoelectric coefficient)

เมื่อนำเซรามิกผสม PMN-PZT ที่ถูกสร้างขึ้นมาทำการวัดค่าสัมประสิทธิ์พีโซอิเล็กทริกจะสามารถวัดค่าสัมประสิทธิ์พีโซอิเล็กทริกในทิศทางกับทิศที่สร้างขั้ว (d_{33}) ซึ่งค่าที่วัดได้แสดงในตาราง 4.30 และแสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าดังกล่าวกับอัตราส่วนโดยโมลของ PMN ดังรูป 4.48 โดยค่า d_{33} จะลดลงเมื่อเซรามิกผสมมีอัตราส่วน PMN เพิ่มขึ้น ทั้งนี้เนื่องจาก PMN นั้นมีโครงสร้างผลึกเป็นซูโดคิวบิก (psudocubic) ซึ่งไม่ใช่โครงสร้างของเฟอร์โรอิเล็กทริก ทำให้จำนวนโพลาริเซชันในเซรามิกผสมลดลง ดังนั้นเมื่อให้แรงเชิงกลแก่เซรามิก จึงทำให้เกิดโพลาริเซชันน้อยและทำให้มีกระแสออกมาจากเซรามิกมีค่าน้อย [41]

เมื่อเปรียบเทียบค่า d_{33} ที่ได้จากการทดลองกับงานวิจัยอื่นๆ จะเห็นว่าค่า d_{33} ของ PZT ที่วัดได้นี้มีค่าที่ดี เมื่อเทียบกับงานวิจัยอื่นๆ ที่มีค่า d_{33} ของ PZT เป็น 178 pC/N [31] ส่วนค่า d_{33} ของ PMN ที่วัดได้มีค่า 3.35 pC/N ซึ่งถือว่ามิต่ำน้อยมากเมื่อเทียบกับงานวิจัยอื่นๆ ที่มีค่า d_{33} ของ PMN/PT (62/38) มีค่า 350 pC/N [21] และค่า d_{33} ของเซรามิกผสม 0.2PMN-0.8PZT จะมีค่า d_{33} ที่วัดได้ คือ 122 pC/N ซึ่งเมื่อเทียบกับงานทดลองอื่นๆ ที่วัดในเซรามิก 0.125PMN-0.875PZT มีค่า 430 pC/N [41] ซึ่งถือว่าค่าที่ได้จากการทดลองนี้มีต่ำต่ำกว่ามาก การที่วัดค่า d_{33} ของเซรามิกได้น้อยนั้นอาจจะมีสาเหตุเนื่องมาจากความผิดพลาดขณะที่ทำการสร้างขั้ว (pole) ให้กับเซรามิก โดยอาจจะใช้สนามไฟฟ้าหรือใช้เวลาในการสร้างขั้วน้อยเกินไป ทำให้อาจยังมีไดโพลบางส่วนยังไม่ทันที่จะจัดเรียงตัวตามทิศของสนามไฟฟ้าได้ ทั้งนี้จะทำการทดลองในส่วนนี้ซ้ำอีกครั้ง เพื่อทดสอบสมมุติฐานดังกล่าว

ตาราง 4.30 สัมประสิทธิ์พีโซอิเล็กทริกของเซรามิกผสม PMN-PZT ที่ถูกสร้างขั้ว

อัตราส่วน PMN-PZT	d_{33} (pC/N)
1.0PMN	3.35 ± 0.48
0.8PMN-0.2PZT	39.56 ± 7.92
0.6PMN-0.4PZT	128.01 ± 7.08
0.4PMN-0.6PZT	89.32 ± 5.83
0.2PMN-0.8PZT	122.29 ± 13.77
1.0PZT	197.86 ± 14.90



รูป 4.48 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าสัมประสิทธิ์พิโซอิเล็กทริก (Piezoelectric coefficient) กับอัตราส่วนของ PMN โดยโมล

4.2.5 สมบัติเชิงกลของเซรามิกผสม PMN-PZT

4.2.5.1 สมบัติเชิงกลของเซรามิกผสมที่ไม่ถูกสร้างซ้ำ

จากการคัดเลือกเซรามิกผสมในแต่ละอัตราส่วนที่มีความหนาแน่นสูงสุด เพื่อมาทำการวัดค่าความแข็งโดยใช้หัตถดแบบนูป (Knoop hardness test, HK) แบบวิกเกอร์ (Vickers hardness test, HV) ทำการวัดความยาวของรอยแยกที่เกิดจากการกดด้วยหัตถดแบบนูป เพื่อนำมาใช้คำนวณหาค่ามอดูลัสของยัง (Young's Modulus, E) และทำการวัดความยาวของรอยแยกที่เกิดจากการกดด้วยหัตถดแบบวิกเกอร์ (crack length, c) เพื่อนำมาใช้คำนวณหาค่าความต้านทานต่อรอยแยก (fracture toughness, K_{IC}) ของเซรามิกผสม PMN-PZT ได้ผลดังแสดงในตาราง 4.31 พบว่าค่าความแข็งทั้งแบบ HV และ HK มีค่าใกล้เคียงกันและมีแนวโน้มที่จะเพิ่มขึ้นเมื่อเซรามิกผสม PMN-PZT มีสัดส่วนโดยโมลของ PMN เพิ่มขึ้น (รูป 4.49) จากข้อมูลในการทดลองนี้ ค่าความแข็งของเซรามิก PMN มีค่าสูงสุดในขณะที่ค่าความแข็งของเซรามิก PZT น้อยที่สุด ถึงแม้จะพิจารณาขนาดเฉลี่ยของเกรนเซรามิกทั้งสองควบคู่ไปด้วย ซึ่งพบว่าขนาดเกรนของ PMN จะใหญ่กว่าเกรนของ PZT ประมาณ 1 ไมโครเมตร ซึ่งถ้าคาดการณ์จากรายงานผลความสัมพันธ์ระหว่างความแข็งและขนาดเกรนของเซรามิกชนิดเดียวกัน จะพบว่าค่าความแข็งของเซรามิกที่มีเกรนเล็กควรจะมากกว่าในเกรนใหญ่ ทั้งนี้เนื่องจากเกรนเล็กมีความหนาแน่นของขอบเกรนสูงนั่นเอง ซึ่งผลนี้ไม่สอดคล้องกับผลที่ได้จากการทดลอง ซึ่งอาจจะเป็นผลมาจากความแตกต่างของเกรนเพียง 1 ไมโครเมตรของสารต่างชนิดกันนี้ ไม่เพียงพอที่จะทำให้ความสัมพันธ์ระหว่างขนาดของเกรนกับค่าความแข็งเป็นไปตามทฤษฎีทั่วไปดังกล่าวมาแล้ว

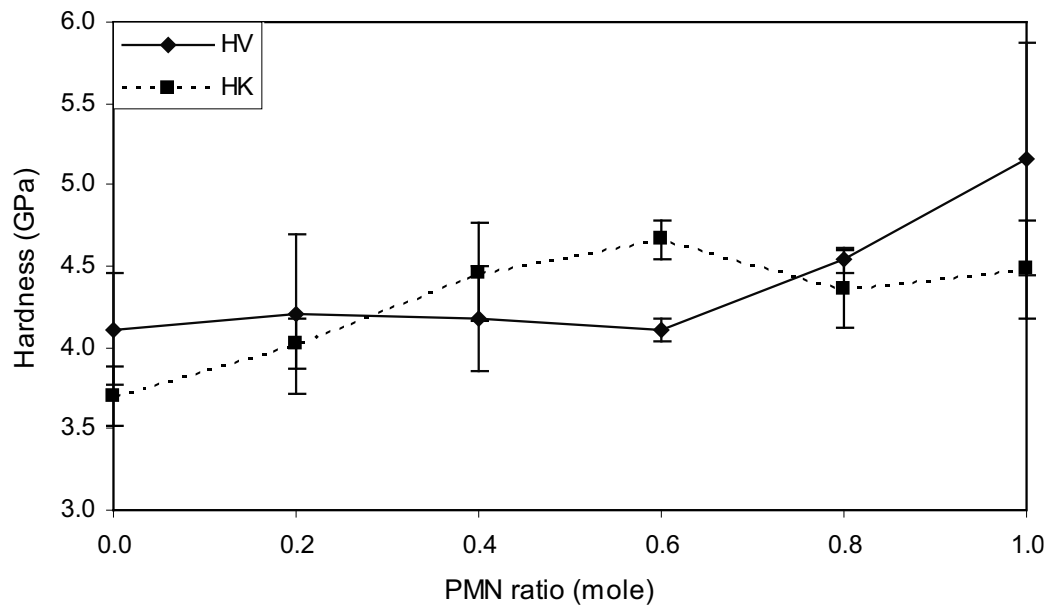
ค่ามอดูลัสของยังและความต้านทานต่อรอยแยกของเซรามิกผสม PMN-PZT ไม่มีแนวโน้มที่แน่นอนตามอัตราส่วนผสมของเซรามิก (รูป 4.50) และเห็นความแตกต่างของค่ามอดูลัสของยังที่คำนวณได้อย่างชัดเจน ทั้งนี้เนื่องมาจากความยาวของรอยกุดด้านสั้นและด้านยาวที่เกิดจากหัตถดแบบนูปนั้นต่างกันมาก ส่วนความยาวของรอยแยกที่เกิดขึ้นที่มุมทั้งสี่ของรอยกุดที่เกิดด้วยหัตถดแบบวิกเกอร์นั้น ไม่พบว่าแนวโน้มที่แน่นอนตามอัตราส่วนผสมของเซรามิก ดังนั้นจึงส่งผลให้ค่าความต้านทานต่อรอยแยกที่คำนวณได้ไม่มีแนวโน้มเช่นเดียวกัน

ค่าความต้านทานต่อรอยแยกของเซรามิกผสม PMN-PZT ส่วนใหญ่มีแนวโน้มลดลง เมื่อมีปริมาณ PMN เพิ่มขึ้น เนื่องจากค่าความต้านทานต่อรอยแยกนี้จะแปรผกผันกับความยาวของรอยแยกที่เกิดจากหัตถดแบบวิกเกอร์โดยจะมีความสัมพันธ์เป็นไปตามสมการที่ 3.14 ซึ่งในที่นี้ควรกล่าวถึงการวัดความยาวของรอยแยกเพื่อนำมาใช้ในการคำนวณค่าความต้านทานต่อรอยแยกไว้บ้าง กล่าวคือ ในการวัดความยาวของรอยแยกนี้จะค่อนข้างยากทั้งนี้เป็นเพราะยังรอยแยกมีตำแหน่งที่ห่างจากรอยกุดมาก ความกว้างของรอยแยกนี้จะยิ่งลดลง จนบางครั้งทำให้ยากต่อการ

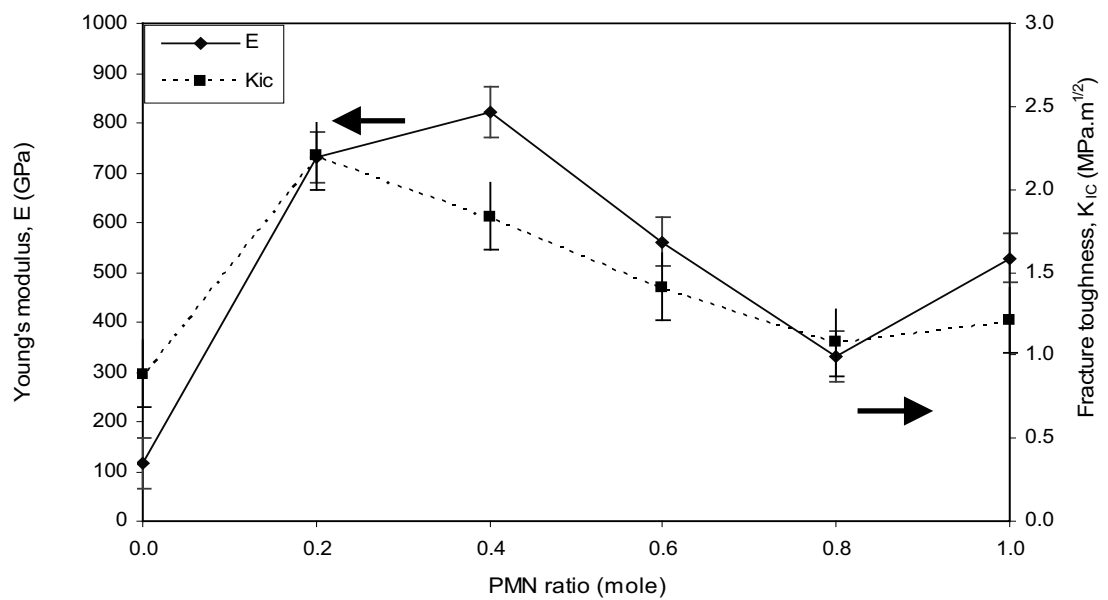
ทำนายว่ารอยแยกนี้สั้นสุดที่ใด ดังนั้นการอ่านค่าความยาวของรอยแยกจึงมีความผิดพลาดได้มาก อย่างไรก็ตาม ในการทดลองนี้ได้แก้ปัญหาดังกล่าวโดยการวัดความยาวเดิมซ้ำหลายๆครั้งและหาค่าเฉลี่ยและค่าความคลาดเคลื่อนในทางสถิติ โดยพื้นฐานแล้วการหาค่าความต้านทานต่อรอยแยกด้วยห้วงกบแบบวิกเกอร์จะขึ้นกับหลักการพื้นฐาน กล่าวคือ รอยแยกที่ขยายออกมาจากมุมทั้งสี่ของรอยกบ (radial crack) จะถูกขยายไปสู่ความยาวและขนาดสูงสุดด้วยสนามความเค้นจำเพาะภายในบริเวณที่มีการเปลี่ยนรูปแบบถาวร (plastic deformation zone) ที่อยู่ใต้บริเวณตำแหน่งที่ถูกกดด้วยหัตถ์กดนั่นเอง

ตาราง 4.31 สมบัติเชิงกลของเซรามิกผสม PMN-PZT ที่ไม่ถูกสร้างซ้ำ

อัตราส่วน PMN-PZT	HV (GPa)	HK (GPa)	c (μm)	E (GPa)	K_{IC} ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)
1.0PMN	5.16 ± 0.71	4.48 ± 0.30	112.00 ± 16.7	528.79 ± 3.37	1.21 ± 0.52
0.8PMN-0.2PZT	4.54 ± 0.08	4.36 ± 0.24	109.75 ± 14.10	331.72 ± 2.91	1.08 ± 0.45
0.6PMN-0.4PZT	4.11 ± 0.07	4.66 ± 0.12	115.00 ± 5.52	561.46 ± 3.83	1.41 ± 0.48
0.4PMN-0.6PZT	4.18 ± 0.32	4.46 ± 0.30	105.25 ± 10.73	822.65 ± 7.64	1.84 ± 0.87
0.2PMN-0.8PZT	4.20 ± 0.48	4.02 ± 0.16	91.00 ± 11.98	730.20 ± 4.77	2.20 ± 0.81
1.0PZT	4.11 ± 0.35	3.70 ± 0.18	94.75 ± 9.42	116.04 ± 5.10	0.89 ± 0.22



รูป 4.49 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าความแข็ง (hardness) กับอัตราส่วนของ PMN โดยโมลของเซรามิกผสม PMN-PZT ที่ไม่ถูกสร้างขั้ว



รูป 4.50 ความสัมพันธ์ระหว่างค่ามอดูลัสของยัง (Young's modulus, E) ความต้านทานต่อรอยแตก (fracture toughness, K_{IC}) กับอัตราส่วนของ PMN โดยโมลของเซรามิกผสม PMN-PZT ที่ไม่ถูกสร้างขั้ว

4.2.5.2 สมบัติเชิงกลของเซรามิกผสมที่ถูกสร้างขั้ว

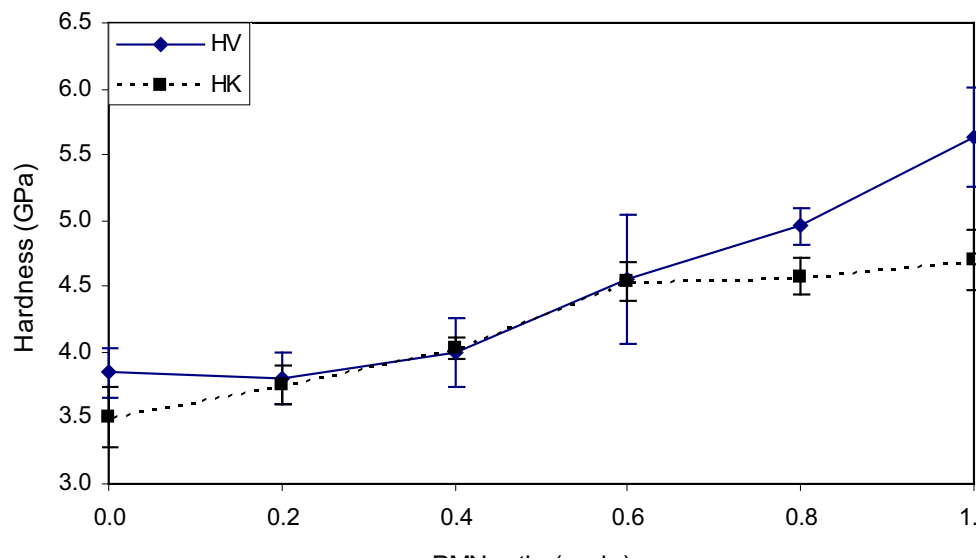
เมื่อนำเซรามิกผสม PMN-PZT ไปทำการสร้างขั้ว โดยใช้ความต่างศักย์ 2 กิโลโวลต์/มม. และนำไปวัดความแข็งแรงด้วยหัวกดแบบนูนและวิกเกอร์ แล้วทำการวัดความยาวรอยแยกที่เกิดจากหัวกดแบบวิกเกอร์ โดยจะแบ่งออกเป็นรอยแยกที่เกิดในทิศตั้งฉากกับทิศการสร้างขั้วและรอยแตกในทิศขนานกับทิศการสร้างขั้ว จากนั้นทำการคำนวณหาค่ามอดูลัสของยังและค่าความต้านทานต่อรอยแยก โดยแบ่งค่าความต้านทานต่อรอยแยกที่ได้เช่นเดียวกับการวัดค่ารอยแยก ซึ่งได้ผลดังแสดงในตาราง 4.32 สำหรับค่าความแข็งแรงแบบนูน และแบบวิกเกอร์นั้น จะเพิ่มขึ้นตามปริมาณ PMN ดังแสดงในรูป 4.51 ส่วนค่ามอดูลัสของยังของเซรามิกผสม PMN-PZT จะไม่มีแนวโน้มเปลี่ยนแปลงตามอัตราส่วนผสมดังค่าที่แสดงในตาราง 4.32

ส่วนค่าความยาวของรอยแยกในทิศขนานและตั้งฉากกับทิศการสร้างขั้วนั้นจะต่างกัน โดยที่ความยาวของรอยแยกในทิศขนานกับทิศการสร้างขั้วนั้น จะสั้นกว่ารอยแยกในทิศที่ตั้งฉากกับทิศการสร้างขั้ว (รูป 4.52) ส่งผลให้ความต้านทานต่อรอยแยกในทิศขนานกับทิศการสร้างขั้วนี้มีค่ามากกว่าอีกทิศหนึ่ง เนื่องจากเมื่อทำการสร้างขั้วให้กับเซรามิกผสม PMN-PZT จะเกิดการสวิตช์ของโดเมน (domain switching) ในทิศเดียวกับสนามไฟฟ้าที่ใช้ในการสร้างขั้ว ทำให้เกิดความเค้นภายในเซรามิก (internal stress) เมื่อให้แรงกดแก่เซรามิกจะทำให้เกิดการจัดเรียงตัวของโดเมนใหม่อีกครั้ง (domain reorientation) และเกิดรอยแยกที่มุมของรอยกด โดยรอยแยกที่เกิดในทิศขนานกับทิศการสร้างขั้วจะเกิดการสวิตช์ของโดเมนไป 90° เกิดการสูญเสียสภาพการมีขั้ว (depolarization) ที่ปลายของรอยแยก ทำให้มีการเปลี่ยนรูปแบบถาวร (plastic deformation) ของโดเมน ทำให้ความยาวของรอยแยกในทิศนี้สั้น ซึ่งการเกิดลักษณะนี้จะมีเฉพาะในสารพวกเฟอร์โรอิเล็กทริกเท่านั้น ส่วนความยาวของรอยแยกในทิศตั้งฉากกับทิศการสร้างขั้วนั้นไม่เกิดการสวิตช์ของโดเมนไป 90° ที่ปลายของรอยแยก ทำให้เกิดความเครียดแบบถาวร (plastic strain) เนื่องจากมี activated and exhausted by the poling ส่งผลให้ความยาวของรอยแยกในทิศนี้ยาว [31, 32, 48] และเมื่อเปรียบเทียบความยาวของรอยแยกระหว่างเซรามิกผสม PMN-PZT อัตราส่วนต่างๆ พบว่าไม่สามารถหาแนวโน้มของค่าทั้งสองได้ดังแสดงในรูป 4.52

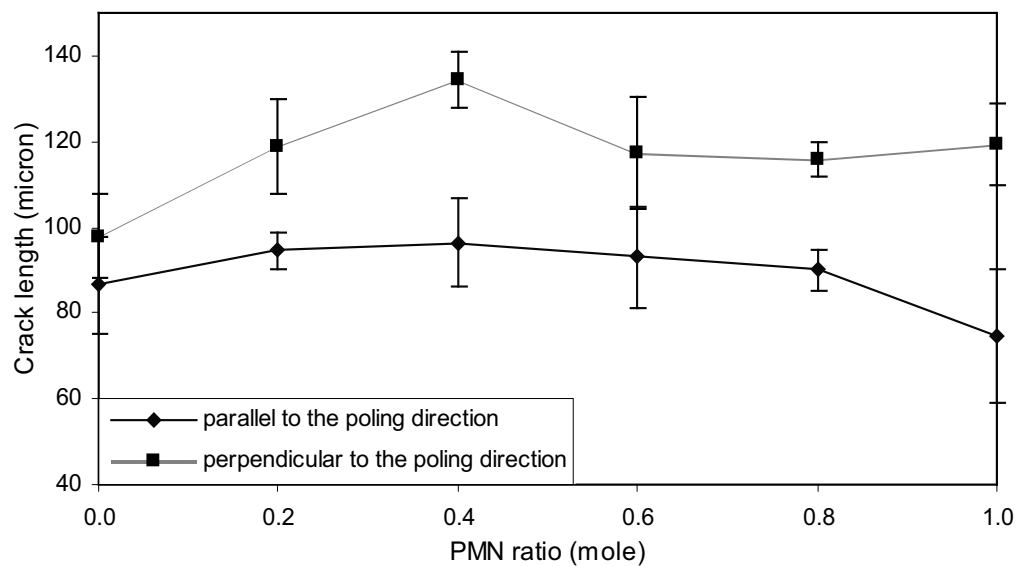
ตาราง 4.32 สมบัติเชิงกลของเซรามิกผสม PMN-PZT ที่สร้างขั้ว

อัตราส่วน PMN-PZT	HV (GPa)	HK (GPa)	E (GPa)
1.0PMN	5.64 ± 2.38	4.70 ± 0.23	378.37 ± 2.16
0.8PMN-0.2PZT	4.95 ± 1.14	4.58 ± 0.13	273.05 ± 7.18
0.6PMN-0.4PZT	4.55 ± 0.49	4.53 ± 0.15	366.60 ± 1.44
0.4PMN-0.6PZT	4.00 ± 0.26	4.02 ± 0.08	222.60 ± 1.53
0.2PMN-0.8PZT	3.80 ± 0.20	3.75 ± 0.14	458.32 ± 2.41
1.0PZT	3.84 ± 0.19	3.51 ± 0.23	204.34 ± 1.40

อัตราส่วน PMN-PZT	Parallel to the poling direction		Perpendicular to the poling direction	
	Crack length (μm)	K_{IC} ($\text{KPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)	Crack length (μm)	K_{IC} ($\text{KPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)
1.0PMN	74.5 ± 15.5	1.82 ± 0.70	119.5 ± 9.5	0.89 ± 0.34
0.8PMN-0.2PZT	90.0 ± 5.00	1.39 ± 0.29	116.0 ± 4.0	0.95 ± 0.20
0.6PMN-0.4PZT	93.0 ± 12.0	1.58 ± 0.41	113.0 ± 13.0	1.18 ± 0.30
0.4PMN-0.6PZT	96.5 ± 10.5	1.17 ± 0.37	134.5 ± 6.5	0.70 ± 0.22
0.2PMN-0.8PZT	94.5 ± 4.5	1.79 ± 0.45	119.0 ± 11.0	1.27 ± 0.32
1.0PZT	86.5 ± 11.5	1.33 ± 0.44	98.0 ± 10.0	1.10 ± 0.36



รูป 4.51 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าความแข็ง (hardness) และอัตราส่วนของ PMN โดยโมลของเซรามิกผสม PMN-PZT ที่ถูกสร้างซ้ำ



รูป 4.52 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความยาวของรอยแตก (crack length) และอัตราส่วนของ PMN โดยโมลของเซรามิกผสม PMN-PZT ที่ถูกสร้างซ้ำ

ลำดับต่อมาได้ทำการเปรียบเทียบผลการทดสอบสมบัติเชิงกลระหว่างเซรามิก PMN-PZT ที่ไม่ถูกสร้างขั้วและที่ถูกสร้างขั้วดังแสดงในตาราง 4.33 ภาพรอยกดแบบวิกเกอร์บนผิวเซรามิกทั้งที่ไม่ถูกสร้างขั้วและที่ถูกสร้างขั้วได้แสดงไว้ในรูป 4.53 พบว่ารอยแยกของเซรามิกที่ไม่ถูกสร้างขั้วนั้นค่อนข้างจะสมมาตร (isotropy) ในขณะที่รอยแยกของเซรามิกที่ถูกสร้างขั้วนั้นจะไม่สมมาตร (anisotropy) กล่าวคือ รอยแตกทางด้านตั้งฉากกับทิศการสร้างขั้วจะยาวกว่าด้านที่ขนานกับทิศการสร้างขั้ว สำหรับค่าความแข็งทั้งแบบ HK และ HV ของเซรามิกผสมที่ไม่ถูกสร้างขั้วและที่ถูกสร้างขั้วมีค่าใกล้เคียงกัน แต่อย่างไรก็ตาม ค่าความแข็งในเซรามิกที่ถูกสร้างขั้วนี้มีแนวโน้มมากกว่าเซรามิกที่ไม่ถูกสร้างขั้วเล็กน้อย และเซรามิกที่มีอัตราส่วน PMN มากขึ้นจะมีความแข็งเพิ่มขึ้น ดังแสดงในรูป 4.54 แสดงการเปรียบเทียบค่าความแข็งแบบรูปและวิกเกอร์ของเซรามิกผสม PMN-PZT ที่ถูกไม่สร้างขั้วและที่ถูกสร้างขั้ว เซรามิกที่ถูกสร้างขั้วจะมีความอดุลย์ของยังน้อยกว่าเซรามิกที่ไม่ถูกสร้างขั้ว ดังตาราง 4.34 และเมื่อเปรียบเทียบค่ามอดุลย์ของยังของเซรามิกผสม PMN-PZT แต่ละอัตราส่วนจะพบว่าค่ามอดุลย์ของยังระหว่างเซรามิกที่ถูกสร้างขั้วและเซรามิกที่ไม่ถูกสร้างขั้วนั้นต่างกันมาก ดังรูป 4.55 ทั้งนี้ที่ค่าความแข็งระหว่างเซรามิกทั้งสองไม่ต่างกันมากนัก ทั้งนี้เนื่องจากมาจากสัดส่วนความยาวของเส้นทแยงมุมของรอยกดที่เกิดจากหัวกดแบบรูปนั้น มีความแตกต่างกันมากระหว่างความยาวของเส้นทแยงมุมด้านสั้นและด้านยาว ทำให้เมื่อคำนวณตามสมการการหาค่ามอดุลย์ของยังแล้วได้ค่าที่ต่างกันมาก ส่วนค่าความยาวของรอยแยกของเซรามิก PMN-PZT ที่วัดในทิศตั้งฉากกับทิศการสร้างขั้วจะมากกว่าความยาวของรอยแยกในเซรามิกที่ไม่ถูกสร้างขั้ว และเซรามิกที่ถูกสร้างขั้วและวัดความยาวในทิศขนานกับทิศการสร้างขั้ว ตามลำดับ ($c_{\text{perpendicular}} > c_{\text{unpole}} > c_{\text{parallel}}$) ดังตาราง 4.35 และรูป 4.56 ทั้งนี้ได้กล่าวเหตุผลมาแล้วก่อนหน้านี้ถึงการที่ความยาวของรอยแยกที่วัดในทิศตั้งฉากกับทิศที่สร้างขั้วนั้น มีค่ามากกว่าความยาวของรอยแยกที่วัดในทิศขนานกับทิศที่สร้างขั้ว ส่วนในเซรามิกที่ไม่ถูกสร้างขั้ว เมื่อได้รับแรงกดจะเกิดรอยกดและรอยแยกที่มุมของรอยกด โดยที่รอยแยกที่เกิดขึ้นจะมีความยาวเท่าๆกัน เนื่องจากโดเมนไม่มีการจัดเรียงตัวที่เป็นระเบียบ ทำให้ไม่มีความเค้นภายในขีดขวางการเคลื่อนที่ของรอยแยก รอยแยกจึงขยายตัวออกไปอย่างอิสระ โดยความยาวของรอยแยกจะสิ้นสุดเมื่อปริมาณความเค้นที่ให้กับวัสดุมีค่าเท่ากับค่าความต้านทานต่อรอยแยกของวัสดุ [37] และเมื่อเปรียบเทียบค่าความต้านทานต่อรอยแยกของเซรามิกผสมแต่ละอัตราส่วน จะพบว่าส่วนใหญ่ค่าความต้านทานต่อรอยแยกของเซรามิกที่ถูกสร้างขั้วและวัดในทิศขนานกับทิศที่สร้างขั้ว จะมีค่ามากกว่าของเซรามิกที่ไม่ถูกสร้างขั้ว และเซรามิกที่ถูกสร้างขั้วและวัดในทิศตั้งฉากกับทิศที่สร้างขั้ว ($K_{\text{IC, parallel}} > K_{\text{IC, unpole}} > K_{\text{IC, perpendicular}}$) ดังรูป 4.57

ตาราง 4.33 การเปรียบเทียบค่าความแข็งของเซรามิกผสม PMN-PZT ที่ไม่ถูกสร้างขั้วและที่ถูกสร้างขั้ว

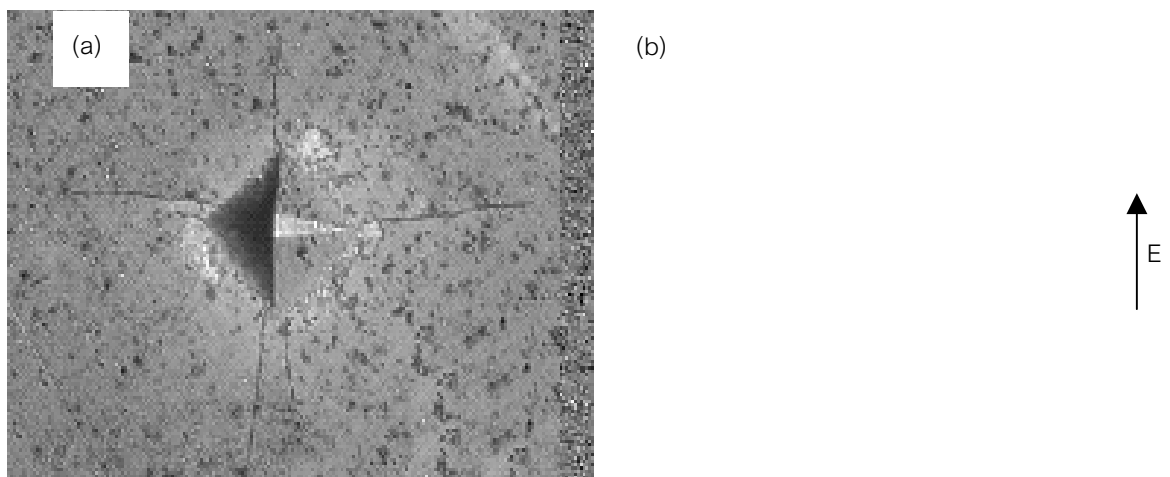
อัตราส่วน PMN-PZT	HV_{unpole} (Gpa)	HV_{pole} (GPa)	HK_{unpole} (GPa)	HK_{pole} (GPa)
1.0PMN	5.16 ± 0.71	5.64 ± 2.38	4.48 ± 0.30	4.70 ± 0.23
0.8PMN-0.2PZT	4.54 ± 0.08	4.95 ± 1.14	4.36 ± 0.24	4.58 ± 0.13
0.6PMN-0.4PZT	4.11 ± 0.07	4.55 ± 0.49	4.66 ± 0.12	4.53 ± 0.15
0.4PMN-0.6PZT	4.18 ± 0.32	4.00 ± 0.26	4.46 ± 0.30	4.02 ± 0.08
0.2PMN-0.8PZT	4.20 ± 0.48	3.80 ± 0.20	4.02 ± 0.16	3.75 ± 0.14
1.0PZT	4.11 ± 0.35	3.84 ± 0.19	3.70 ± 0.18	3.51 ± 0.23

ตาราง 4.34 การเปรียบเทียบค่ามอดูลัสของยังของเซรามิกผสม PMN-PZT ที่ไม่ถูกสร้างขั้วและที่ถูกสร้างขั้ว

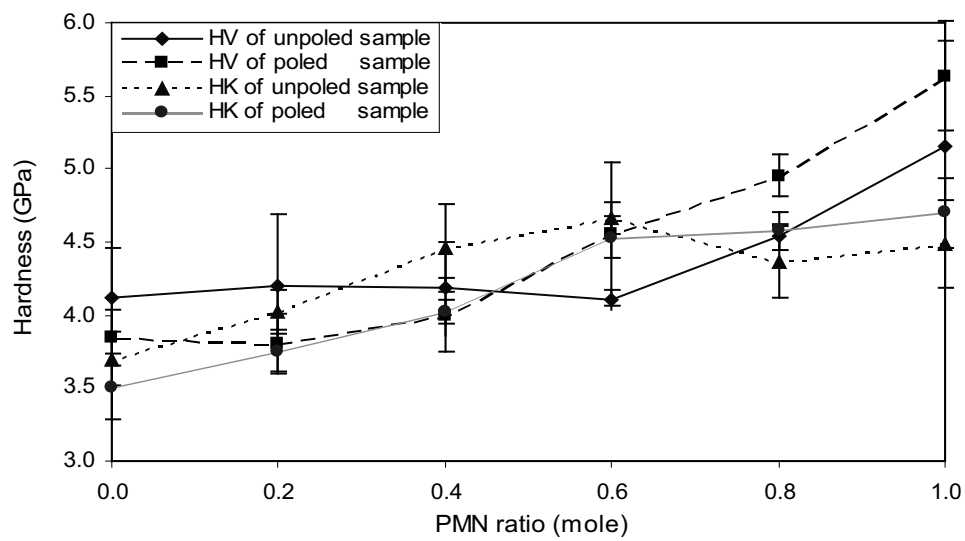
อัตราส่วน PMN-PZT	E_{unpole} (GPa)	E_{pole} (GPa)
1.0PMN	528.79 ± 3.37	378.37 ± 2.16
0.8PMN-0.2PZT	331.72 ± 2.91	273.05 ± 7.18
0.6PMN-0.4PZT	561.46 ± 3.83	366.60 ± 1.44
0.4PMN-0.6PZT	822.65 ± 7.64	222.60 ± 1.53
0.2PMN-0.8PZT	730.20 ± 4.77	458.32 ± 2.41
1.0PZT	116.04 ± 5.10	204.34 ± 1.40

ตาราง 4.35 การเปรียบเทียบความยาวของรอยแตกและค่าความต้านทานต่อรอยแตกของเซรามิก PMN-PZT ที่ไม่ถูกสร้างขั้วและที่ถูกสร้างขั้ว

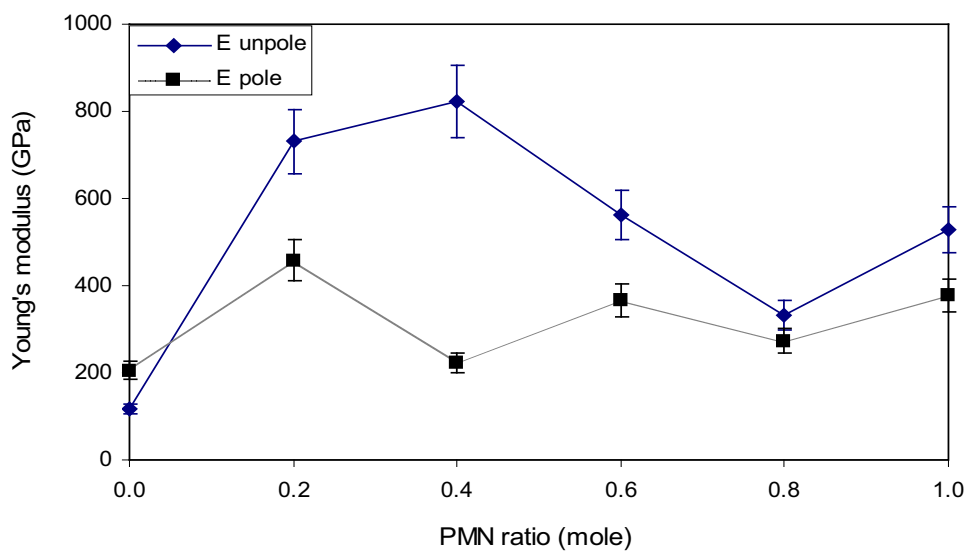
อัตราส่วน PMN-PZT	Unpole sample		Parallel to the poling direction		Perpendicular to the poling direction	
	c (μm)	K_{IC} ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)	c (μm)	K_{IC} ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)	c (μm)	K_{IC} ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)
1.0PMN	112.0 ± 16.7	1.21 ± 0.52	74.5 ± 15.5	1.82 ± 0.70	119.5 ± 9.5	0.89 ± 0.34
0.8PMN-0.2PZT	109.7 ± 14.1	1.08 ± 0.45	90.0 ± 5.0	1.39 ± 0.29	116.0 ± 4.0	0.95 ± 0.20
0.6PMN-0.4PZT	115.0 ± 5.5	1.41 ± 0.48	93.0 ± 12.0	1.58 ± 0.41	113.0 ± 13.0	1.18 ± 0.30
0.4PMN-0.6PZT	105.2 ± 10.7	1.84 ± 0.87	96.5 ± 10.5	1.17 ± 0.37	134.5 ± 6.5	0.70 ± 0.22
0.2PMN-0.8PZT	91.0 ± 12.0	2.20 ± 0.81	94.5 ± 4.5	1.79 ± 0.45	119.0 ± 11.0	1.27 ± 0.32
1.0PZT	94.8 ± 9.4	0.89 ± 0.22	86.5 ± 11.5	1.33 ± 0.44	98.0 ± 10.0	1.10 ± 0.36



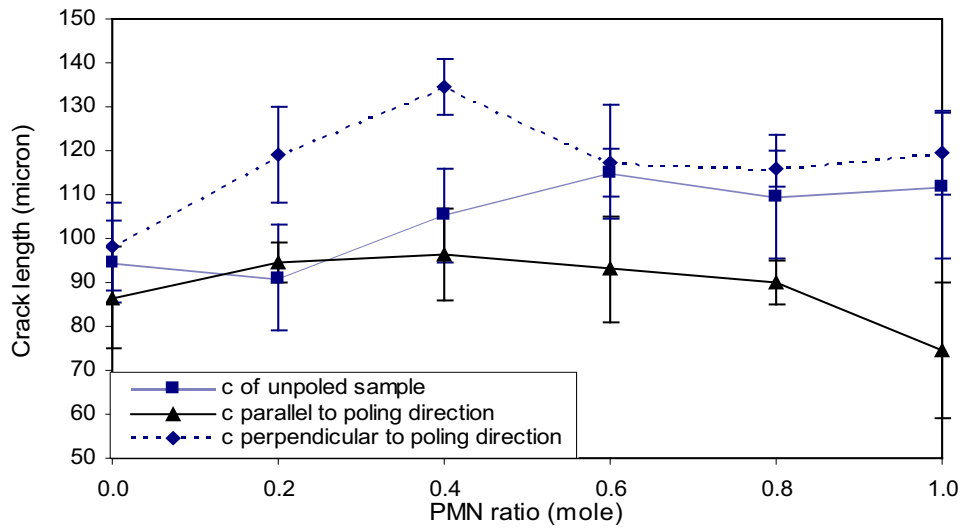
รูป 4.53 การเปรียบเทียบความยาวของรอยแตกของเซรามิกผสม 0.4PMN-0.6PZT (a) เซรามิกผสมที่ไม่สร้างขั้ว และ (b) เซรามิกผสมที่สร้างขั้ว



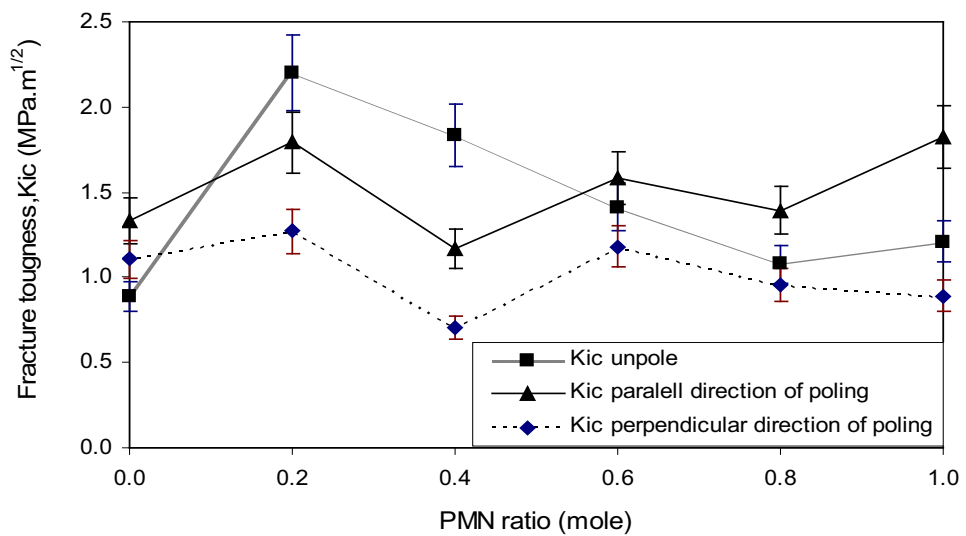
รูป 4.54 ความสัมพันธ์ระหว่างความแข็ง (Hardness) และอัตราส่วนของ PMN โดยโมล



รูป 4.55 ความสัมพันธ์ระหว่างค่ามอดูลัสของยัง (Young's modulus) และอัตราส่วนของ PMN โดยโมล



รูป 4.56 ความสัมพันธ์ระหว่างความยาวของรอยแตก (crack length) และอัตราส่วนของ PMN โดยโมล



รูป 4.57 ความสัมพันธ์ระหว่างความต้านทานต่อรอยแตก (fracture toughness) และอัตราส่วนของ PMN โดยโมล

4.2.5.3 อิทธิพลของความร้อนและลำดับการสร้างขั้วไฟฟ้าที่มีต่อพฤติกรรม การเติบโตของรอยแยก (crack growth behavior)

ในหัวข้อนี้จะได้แสดงผลการศึกษาอิทธิพลของความร้อนและลำดับการสร้างขั้วไฟฟ้าที่มีต่อเซรามิกผสม PMN-PZT โดยทำการแบ่งกลุ่มของเซรามิกออกเป็น 4 กลุ่ม ดังนี้

1. unpole-indent sample เพื่อศึกษารอยแยกของเซรามิก ที่เกิดจากการกดด้วยหัวกดแบบวิกเกอร์ก่อนที่จะผ่านกระบวนการใดๆ
2. unpole-indent-pole sample เพื่อศึกษาอิทธิพลของการสร้างขั้วที่มีต่อรอยแยกของเซรามิก เมื่อเซรามิกถูกกดด้วยหัวกดแบบวิกเกอร์ก่อน แล้วต่อมาจึงนำไปสร้างขั้ว โดยถักรอยแยกยาวขึ้น หลังจากผ่านกระบวนการแล้ว แสดงว่าสนามไฟฟ้าจากการสร้างขั้วสามารถยับยั้งความยาวของรอยแยกได้ เพราะเมื่อเกิดรอยแยกที่ผิวเซรามิก บริเวณปลายของรอยแยกจะมีความเค้นสูง จากการเกิดสวิตชิงแบบเฟร์โรอิเล็กตริกของโดเมน เมื่อมีการให้สนามไฟฟ้าแก่เซรามิกจะทำให้ระบบมีพลังงานเพิ่มขึ้น ทำให้ที่ปลายรอยแยกเกิดความเค้นสูงขึ้น ระบบจึงต้องลดพลังงานลงโดยการเพิ่มพื้นที่ผิวซึ่งก็คือการขยายความยาวของรอยแยกออกไป
3. unpole-indent-heat-pole sample เพื่อศึกษาอิทธิพลของความร้อนที่ทำให้ความเค้นภายในของเซรามิกผสมลดลง โดยเมื่อเซรามิกถูกกดด้วยหัวกดแบบวิกเกอร์ แล้วจะนำไปอบที่อุณหภูมิ 600 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง เพื่อลดความเค้นภายในเซรามิก จากนั้นนำไปสร้างขั้วเป็นลำดับสุดท้าย โดยถักรอยแยกของเซรามิกยาวขึ้น แสดงว่า ความเค้นภายในเซรามิกมีอิทธิพลต่อรอยแยกของเซรามิก
4. pole-indent sample เพื่อศึกษาอิทธิพลของการสร้างขั้วที่มีรอยแยกของเซรามิก หลังจากถูกสร้างขั้วแล้ว โดยถักรอยแยกยาวขึ้น แสดงว่าการจัดเรียงตัวของไดโพลภายในเซรามิกก่อนทำให้เซรามิกเกิดรอยแยกนั้นส่งผลต่อการเกิดรอยแยก

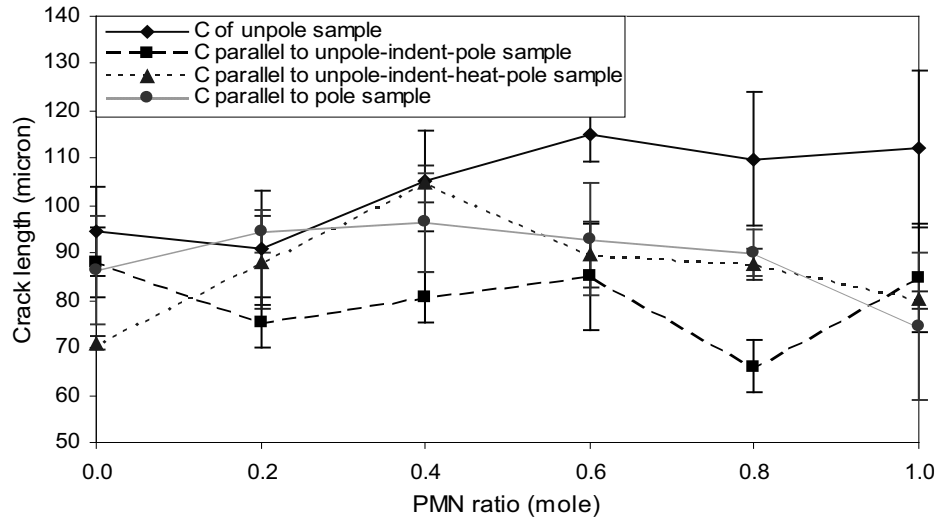
จากการวัดค่าความยาวของรอยแยกของเซรามิกผสม PMN-PZT ทั้งสี่กลุ่ม ดังแสดงในตาราง 4.36 และความสัมพันธ์ระหว่างอัตราส่วน PMN โดยโมลกับค่าความยาวของรอยแยกในแนวขนานกับทิศที่สร้างขั้วและตั้งฉากกับทิศที่สร้างขั้วดังแสดงในรูป 4.58 และ 4.59 แสดงตัวอย่างลักษณะของรอยแยกและรอยกดของทั้งสี่กลุ่มนั้นแตกต่างกัน คือ รอยแยกและรอยกดของ unpole-indent sample ดังแสดงในรูป 4.60(a) นี้พบว่ารอยแยกที่เกิดขึ้นทั้งสี่มุมของรอยกดจะสมมาตร และบริเวณรอบๆรอยกดจะเกิดการแตกและบางครั้งเกิดการหลุดของผิวเซรามิกรอบรอยกด ซึ่งเกิดจากรอยแยกที่เกิดขึ้นได้ตำแหน่งที่ผิดรูปแบบพลาสติก (plastic deformation) ได้รอยกด ที่เรียกว่า lateral crack นั้นจะขยายตัวจนมาชนที่ผิวเซรามิกเกิดการหลุดของผิวที่เรียกว่า chipping

ขึ้น ในขณะที่รอยแยกที่มุมของรอยกด (radial crack) ก็ขยายตัวเช่นกัน เกิดการเติบโตของรอยแยกทั้งสองแนวนี้เกิดจากความแตกต่างของความเค้นภายในส่วนบริเวณ plastic zone กับบริเวณรอบข้างทำให้เกิดความเค้นเนื่องมาจากแรงดึง (tensile stress) ระหว่างสองบริเวณดังกล่าว ส่วนรอยแยกและรอยกดของ unpole-indent-pole และ unpole-indent-heat-pole นั้นไม่สามารถเห็นความแตกต่างของความยาวรอยแยกในแนวนอนและตั้งฉากกับทิศการสร้างขั้วได้ชัดเจนนัก จากรูป 4.60(b) และ (c) แต่จากการวัดค่าความยาวของรอยแยกหลายๆครั้ง พบว่าความยาวของรอยแยกในแนวตั้งฉากกับทิศการสร้างขั้วนั้นยาวกว่าในอีกทิศทางหนึ่ง ดังแสดงในตาราง 4.36 ดังนั้นเมื่อทำการสร้างขั้วให้กับเซรามิกหลังจากการกดจะทำให้ความเค้นภายในเซรามิกลดลง เพราะเกิดการจัดเรียงตัวของไดโพล ซึ่งในการจัดเรียงตัวของไดโพลนี้จะเกิดการบิดตัวของไดโพลให้มีทิศตามทิศกระแสไฟฟ้าที่ให้ แรงบิดของไดโพลจะหักล้างกับแรงเค้นที่เกิดขึ้นทำให้แรงเค้นภายในลดลง และในการสร้างขั้วจะมีการให้ความร้อนแก่เซรามิกด้วย ซึ่งความร้อนที่เซรามิกได้รับอาจจะทำให้ความเค้นภายในของเซรามิกลดลงได้บ้าง ส่วนรอยแยกและรอยกดของ pole-indent sample ดังแสดงในรูป 4.60(d) ความยาวของรอยแยกในทิศตั้งฉากกับทิศที่สร้างขั้วจะเพิ่มขึ้นมากกว่าเมื่อเทียบกับความยาวของรอยแยกของกลุ่มทดลองทั้งสามกลุ่มที่กล่าวมา ตามเหตุผลที่ได้กล่าวมาแล้ว

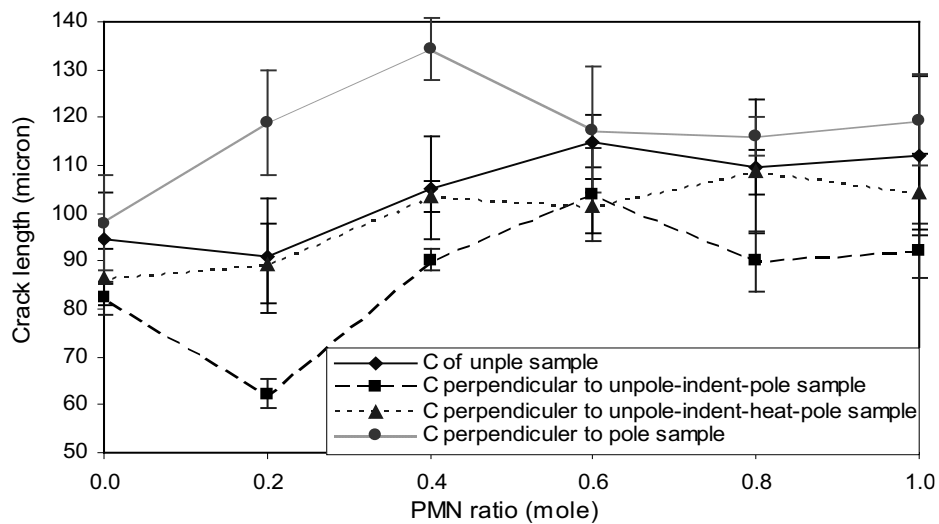
จากผลการทดลอง สามารถสรุปในเบื้องต้นได้ว่าความร้อนและการสร้างขั้วหลังจากการกดนั้นไม่มีอิทธิพลต่อความยาวของรอยแยกของเซรามิกที่ทำการกดก่อนผ่านกระบวนการทั้งสองมากนัก แต่เซรามิกที่ถูกสร้างขั้วเพื่อให้มีการจัดเรียงตัวของไดโพลก่อนที่จะทำการกด จะทำให้มีความยาวของรอยแยกในทิศตั้งฉากกับทิศที่สร้างขั้วยาวกว่าความยาวของรอยแยกในกรณีอื่นๆ

ตาราง 4.36 การเปรียบเทียบความยาวของรอยแยกของเซรามิกผสม PMN-PZT ที่ผ่านการให้ความร้อนและการสร้างข้อเหวี่ยงจากความแข็งแรง

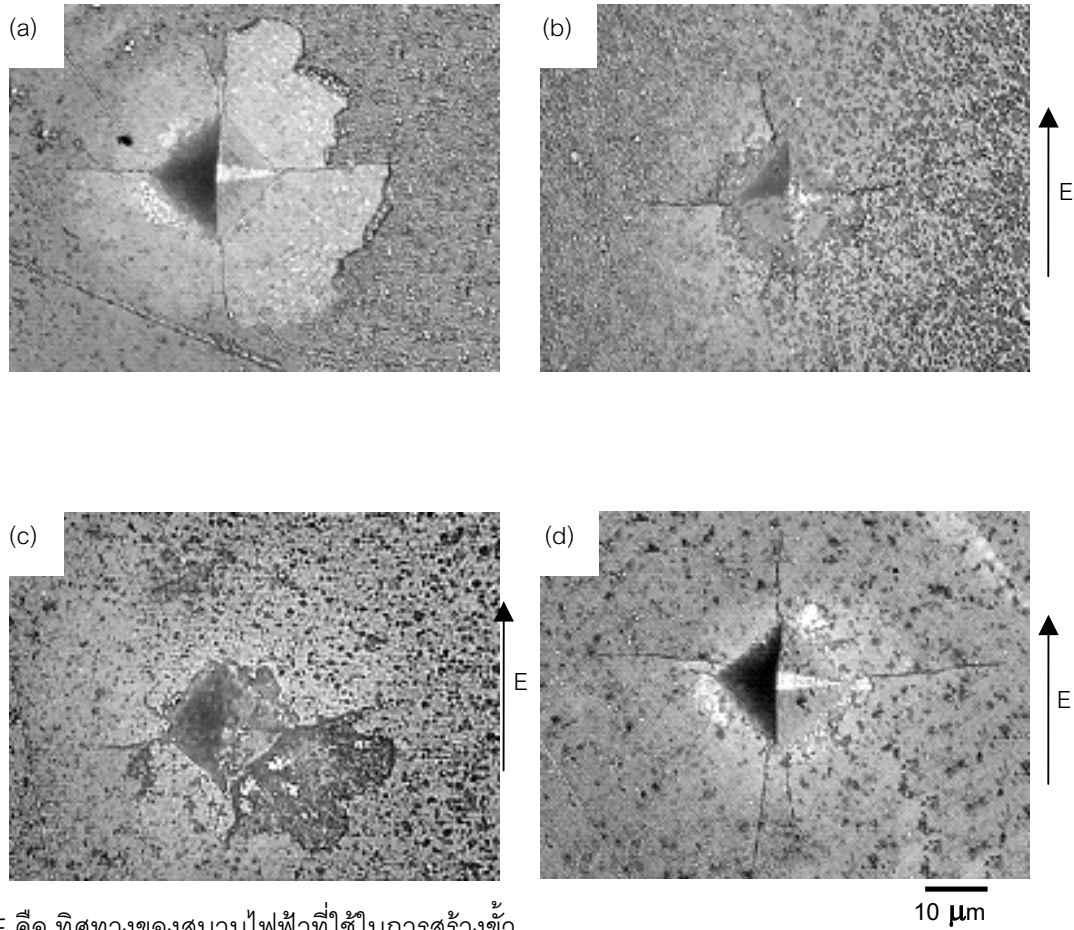
อัตราส่วน PMN-PZT	crack length (μm)						
	unpole-indent	unpole-indent-pole		unpole-indent-heat-pole		pole-indent	
		parallel	perpendicular	parallel	perpendicular	parallel	perpendicular
1.0PMN	112.0 ± 16.7	84.6 ± 11.4	92.1 ± 5.5	80.2 ± 1.8	104.5 ± 7.8	74.5 ± 15.5	119.5 ± 9.5
0.8PMN-0.2PZT	109.8 ± 14.1	66.0 ± 5.5	90.0 ± 6.4	87.5 ± 3.2	108.7 ± 4.7	90.0 ± 5.00	116.0 ± 4.0
0.6PMN-0.4PZT	115.0 ± 5.5	85.0 ± 11.3	103.8 ± 9.6	89.7 ± 7.0	101.5 ± 5.7	93.0 ± 12.0	117.5 ± 13.0
0.4PMN-0.6PZT	105.2 ± 10.7	80.6 ± 5.2	90.3 ± 2.2	104.7 ± 3.8	103.6 ± 3.3	96.5 ±10.5	134.5 ± 6.5
0.2PMN-0.8PZT	91.0 ± 12.0	75.3 ± 5.3	62.3 ± 3.2	88.0 ± 9.8	89.5 ± 8.2	94.5 ± 4.5	119.0 ± 11.0
1.0PZT	94.8 ± 9.4	88.0 ± 7.3	82.2 ± 3.4	71.0 ± 1.4	86.7 ± 6.0	86.5 ± 11.5	98.0 ± 10.0



รูป 4.58 ความสัมพันธ์ระหว่างความยาวรอยแตก (crack length) ที่วัดในแนวนานกับทิศการสร้างขั้วและอัตราส่วนของ PMN โดยโมล



รูป 4.59 ความสัมพันธ์ระหว่างความยาวรอยแตก (crack length) ที่วัดในแนวตั้งฉากกับทิศการสร้างขั้วและอัตราส่วน PMN โดยโมล



รูป 4.60 รอยกดบนเซรามิกผสม 0.4PMN-0.6PZT ที่กดด้วยหัวกดแบบวิกเกอร์ (a) unpole-indent, (b) unpole-indent-pole, (c) unpole-indent-heat-pole และ (d) pole-indent

4.2.6 สรุปผลงานวิจัยในส่วนที่ 2

งานวิจัยในส่วนที่ 2 จะเน้นทำการศึกษาสมบัติเชิงกลของเซรามิก PMN, PZT และ PMN-PZT โดยการทดลองนี้จะเริ่มต้นจากการเตรียมผงและเซรามิก วัดสมบัติทางกายภาพ ตรวจสอบองค์ประกอบทางเคมีและโครงสร้างทางจุลภาค แล้วทำการเลือกเซรามิกที่มีคุณภาพดีไปทำการทดลองวัดสมบัติทางไฟฟ้าและทางกลตามลำดับ

โดยเซรามิก PMN จะเตรียมด้วยวิธีผสมออกไซด์แบบสองขั้นตอนหรือวิธีโคลัมไบต์ โดยเริ่มจากการเตรียมผง MgNb_2O_6 (MN) จาก $(\text{MgCO}_3)_4 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ และ Nb_2O_5 และเผาแคลไซน์ MN ที่อุณหภูมิ 1150°C นาน 4 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิ $10^\circ\text{C}/\text{นาท}$ ผง MN ที่เตรียมได้จะถูกผสมกับ PbO และนำไปเผาแคลไซน์ที่ 800°C นาน 4 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิ $10^\circ\text{C}/\text{นาท}$ จะได้ผง PMN ที่มีโครงสร้างผลึกแบบคิวบิกและมีเฟสเพอรอฟสไกต์ PMN และพบโครงสร้างผลึกของไพโรคลอร์สตร $\text{Pb}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ เมื่อทำการอัดขึ้นรูปผง PMN และเผาซินเตอร์ที่ 1250°C นาน 2 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิ $10^\circ\text{C}/\text{นาท}$ จะได้เซรามิก PMN ที่มีปริมาณเฟสเพอรอฟสไกต์เกือบ 100% มีความหนาแน่น 7.91 กรัม/ลบ.ซม. เมื่อตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้อง SEM พบว่าเซรามิก PMN ขนาดเกรนจะเพิ่มขึ้นในช่วงอุณหภูมิซินเตอร์ 1200-1250 $^\circ\text{C}$ แต่หลังจากนี้เมื่ออุณหภูมิซินเตอร์สูงขึ้นขนาดเกรนจะลดลง โดยขนาดเกรนที่ใหญ่ที่สุด คือ 5.44 ไมโครเมตรที่อุณหภูมิ 1250 $^\circ\text{C}$ สำหรับการแตกของเซรามิก PMN นี้ส่วนใหญ่จะเป็นการแตกแบบระหว่างเกรน (intergranular fracture) ในการทดลองนี้จะเลือกเงื่อนไขในการเผาซินเตอร์ที่ 1250 $^\circ\text{C}$ ซึ่งได้เซรามิก PMN มีความหนาแน่นสูงที่สุด เพื่อไปทำการทดลองหาสมบัติต่างๆต่อไป

ส่วนการเตรียมเซรามิก PZT จะเริ่มจากการเตรียมผง PZT ด้วยวิธีผสมออกไซด์แบบขั้นตอนเดียว และเผาแคลไซน์ที่ 800°C นาน 2 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิ $5^\circ\text{C}/\text{นาท}$ และเมื่อทำการอัดขึ้นรูปและเผาซินเตอร์ที่ 1250°C นาน 2 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิ $10^\circ\text{C}/\text{นาท}$ จะได้เซรามิก PZT ที่มีปริมาณเฟสเพอรอฟสไกต์เกือบ 100% และมีความหนาแน่น 7.69 กรัม/ลบ.ซม. เมื่อตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคของเซรามิก PZT ด้วยกล้อง SEM จะพบว่าเกรนมีขนาดเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิซินเตอร์สูงขึ้น และขนาดเกรนที่ใหญ่ที่สุด คือ 1.81 ไมโครเมตรที่อุณหภูมิซินเตอร์ 1300 $^\circ\text{C}$ การแตกของเซรามิกส่วนใหญ่เป็นการแตกแบบระหว่างเกรน (intergranular fracture) ในการทดลองนี้จะเลือกเงื่อนไขในการเผาซินเตอร์ที่ 1250 $^\circ\text{C}$ ซึ่งได้เซรามิก PZT มีความหนาแน่นสูงที่สุด เพื่อไปทำการทดลองหาสมบัติต่างๆต่อไป

สำหรับเซรามิก $x\text{PMN}-(1-x)\text{PZT}$ นั้นเตรียมด้วยวิธีผสมออกไซด์ผงบริสุทธิ์ของ PMN และ PZT ในอัตราส่วนที่ $x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ และ 1.0 ตามลำดับ โดยทำการเผาซินเตอร์อุณหภูมิช่วง $1200-1300^{\circ}\text{C}$ นาน 2 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิ $10^{\circ}\text{C}/\text{นาท}$ เมื่อทำการเผาซินเตอร์แล้ว จะทำการตรวจสอบสมบัติทางกายภาพและโครงสร้างทางจุลภาคของเซรามิก PMN-PZT ที่เตรียมได้ โดยความหนาแน่นสูงสุดของเซรามิกในแต่ละอัตราส่วนจะอยู่ในช่วง $7.60-7.9$ กรัม/ลบ.ซม. และที่ความหนาแน่นสูงสุดนี้ จะให้เซรามิกในแต่ละอัตราส่วนที่มีขนาดเกรนอยู่ระหว่าง $1.0-2.7$ ไมครอน การแตกของเกรนของเซรามิกผสม PMN-PZT จะแตกต่างจากเซรามิกบริสุทธิ์ PMN และ PZT อย่างชัดเจน คือ เป็นการแตกแบบผสมระหว่างการแตกแบบระหว่างเกรนและการแตกผ่านเกรน (mixed mode inter/transgranular fracture) จากผลการทดลองนี้ได้ทำการคัดเลือกเซรามิก PMN-PZT ทุกอัตราส่วนที่มีความหนาแน่นมากที่สุดไปทำการวัดสมบัติทางไฟฟ้าและสมบัติเชิงกลต่อไป

การวัดสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก PMN-PZT ได้ผลดังนี้ ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์สูงสุดเฉพาะเซรามิกผสม PMN-PZT ซึ่งจะมีค่าเพิ่มขึ้น เมื่อเซรามิกมีอัตราส่วน PZT เพิ่มขึ้น ส่วนอุณหภูมิคูรีของเซรามิก PMN-PZT จะมีค่าสูงขึ้น เมื่อมีอัตราส่วน PZT เพิ่มขึ้นเช่นเดียวกัน ส่วนค่าตัวประกอบการสูญเสียไดอิเล็กทริกจะมีค่าเพิ่มขึ้น เมื่อเซรามิกมีค่าสภาพยอมสัมพัทธ์สูงขึ้น ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ของเซรามิก PMN-PZT ที่ถูกสร้างขั้วจะขึ้นอยู่กับการทิศทาง โดยที่ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ที่วัดในทิศเดียวกับทิศการสร้างขั้ว (ϵ_{33}) จะมีค่ามากกว่าค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ที่วัดในทิศตั้งฉากกับทิศการสร้างขั้ว (ϵ_{11}) ส่วนค่าสัมประสิทธิ์พีโซอิเล็กทริก (d_{33}) จะมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อเซรามิกผสมมีอัตราส่วน PZT เพิ่มขึ้น แต่เป็นที่น่าสังเกตว่า ในการทดลองนี้ค่า d_{33} ของเซรามิก 1.0PMN มีค่าน้อยมากเมื่อเทียบกับการทดลองอื่นๆ ซึ่งคาดว่าอาจจะเป็นความผิดพลาดเนื่องจากการสร้างขั้ว

การวัดสมบัติเชิงกลของเซรามิก PMN-PZT ได้ผลดังนี้ สำหรับเซรามิกที่ไม่ถูกสร้างขั้ว พบว่า ค่าความแข็งและมอดุลัสของยังมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อเซรามิกผสมมีอัตราส่วน PMN เพิ่มขึ้น และค่าความแข็งทั้งแบบวิกเกอร์และบรูน์ที่ได้มีค่าใกล้เคียงกัน ส่วนเซรามิกผสม PMN-PZT ที่ถูกสร้างขั้ว โดยทั่วไปจะมีค่าความแข็งต่ำกว่าเซรามิกผสมที่ไม่ถูกสร้างขั้วเพียงเล็กน้อย ในส่วนการศึกษาค่าความต้านทานต่อรอยแยก พบว่า ค่านี้ไม่ขึ้นกับอัตราส่วนของเซรามิก แต่อิทธิพลของการสร้างขั้วจะมีผลต่อค่านี้มาก โดยที่รอยแยกที่ขยายออกจากมุมทั้งสี่ของรอยกดของเซรามิกที่ไม่ถูกสร้างขั้วจะสมมาตร (isotropic) ในขณะที่รอยแยกดังกล่าวจะไม่สมมาตร (anisotropic) ในเซรามิกที่ถูกสร้างขั้ว โดยความยาวของรอยแยกในเซรามิกผสมที่ถูกสร้างขั้วและวัดความยาวในทิศตั้งฉากกับทิศการสร้างขั้ว จะมีค่ามากกว่าเซรามิกผสมที่ไม่ถูกสร้างขั้ว และเซรามิกที่ถูกสร้างขั้วและวัดความยาวในทิศขนานกับทิศการสร้างขั้วตามลำดับ ซึ่งความยาวของรอยแยกนี้

เองจะส่งผลต่อค่าความต้านทานต่อรอยแยก กล่าวคือ ความต้านทานต่อรอยแยกในเซรามิกผสมที่ถูกสร้างด้วยไฟฟ้าและวัดความยาวในทิศตั้งฉากกับทิศการสร้างด้วยไฟฟ้า จะมีค่าน้อยกว่าเซรามิกผสมที่ไม่ถูกสร้างด้วยไฟฟ้า และเซรามิกที่ถูกสร้างด้วยไฟฟ้าและวัดความต้านทานต่อรอยแยกในทิศขนานกับทิศการสร้างด้วยไฟฟ้า ตามลำดับ ในส่วนของความร้อนและการสร้างด้วยไฟฟ้าที่ให้กับเซรามิก หลังจากที่ถูกกดด้วยหัวกดแบบวิกเกอร์ จะไม่มีผลให้ความยาวของรอยแยกเพิ่มขึ้น ซึ่งจะต่างกับความยาวรอยแยกของเซรามิกที่ถูกสร้างด้วยไฟฟ้าก่อนทำการกดด้วยหัวกด โดยจะทำให้ความยาวของรอยแยกมีค่ามากที่สุด ในทิศตั้งฉากกับการสร้างด้วยไฟฟ้า

สมบัติทางไฟฟ้าและสมบัติเชิงกลบางชนิดของเซรามิก PMN-PZT จะขึ้นกับอัตราส่วนผสมของเซรามิกโดยตรง โดยจากการทดลองนี้ เป็นที่น่าสังเกตว่าที่อัตราส่วนผสมที่ต่างกันจะส่งผลให้โครงสร้างทางจุลภาคต่างกัน ซึ่งอาจจะมีผลโดยตรงต่อสมบัติต่างๆ ที่วัดได้เช่นกัน

บทที่ 5

สรุปผลการทดลอง

5.1 สรุปผลงานวิจัยในส่วนที่ 1

งานวิจัยส่วนที่ 1 ได้ทำการศึกษาการเตรียมเซรามิก PMN จากตั้งต้นต่างชนิดกันโดยใช้เทคนิคการผสมออกไซด์แบบสองขั้นตอน หรือที่รู้จักกันดีในนามของวิธีโคลัมไบท์ โดยจะทำการวิเคราะห์ผงที่เตรียมได้เพื่อดูพฤติกรรมทางความร้อน ซึ่งใช้ทำนายอุณหภูมิแคลไซน์ผง และทำการหาอุณหภูมิแคลไซน์ผงที่เหมาะสมจากการศึกษาของคัพประกอบทางเคมีด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอกซ์ และทำการศึกษาโครงสร้างทางจุลภาคของเซรามิกที่เตรียมได้จากสารตั้งต้นต่างชนิดกัน ตามลำดับ

เพื่อให้ได้ผง PMN ที่มีความบริสุทธิ์สูง จึงมีความจำเป็นอย่างยิ่งที่จะต้องเตรียมจากผงแมกนีเซียมไนโอเบต (MN) ที่มีความบริสุทธิ์เช่นกัน ผง MN ถูกเตรียมโดยวิธีการผสมออกไซด์จากสาร 2 กลุ่ม คือ กลุ่มที่ (MN1) ประกอบด้วยแมกนีเซียมออกไซด์และไนโอเบียมออกไซด์ ส่วนกลุ่มที่ 2 (MN2) จะใช้แมกนีเซียมคาร์บอเนตไฮดรอกไซด์เพนตะไฮเดรตแทนแมกนีเซียมออกไซด์ ผลการวิเคราะห์ผงด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอกซ์ พบว่า สารแมกนีเซียมคาร์บอเนตไฮดรอกไซด์เพนตะไฮเดรตช่วยให้การเตรียมผง MN บริสุทธิ์ได้ง่ายขึ้นโดยการลดอุณหภูมิแคลไซน์ได้ถึง 200°C จาก 1100°C ลงมาที่ 900°C จากนั้นนำผง MN ที่เตรียมได้ทั้ง 2 กลุ่มมาทำปฏิกิริยากับผงเลดออกไซด์ เพื่อเตรียมเป็นผงและเซรามิก PMN1 และ PMN2 ตามลำดับ จากการวิเคราะห์ผง PMN ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอกซ์ พบว่า สามารถเตรียมผง PMN ที่มีความบริสุทธิ์สูงจากสารตั้งต้น MN1 กับ PbO และ MN2 และ PbO ตามลำดับ ที่อุณหภูมิแคลไซน์เดียวกัน คือ 800°C อย่างไรก็ตามค่าความบริสุทธิ์ที่ได้นี้ก็ไม่แตกต่างกันอย่างชัดเจนระหว่างแต่ละอุณหภูมิแคลไซน์และอุณหภูมิซินเตอร์ ในการเตรียมเซรามิก PMN ก็สามารถได้เซรามิกที่มีความบริสุทธิ์ถึง 98.65% และ 98.69% โดยน้ำหนักที่อุณหภูมิต่างกัน คือ PMN1 ที่ 1000°C และ PMN2 ที่ 1050°C ส่วนโครงสร้างทางจุลภาคของเซรามิกจะแสดงผลที่สอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอกซ์ กล่าวคือ ในเซรามิกจะแสดงเกรนของเพอร์รอฟสไกต์ที่มีขนาดสม่ำเสมอเป็นส่วนใหญ่ นอกจากนี้ยังมีเกรนของไพโรคลอรรูปร่างปิรามิดจำนวนไม่มากกระจายอยู่ท่ามกลางเกรนของ PMN ซึ่งโดยทั่วไปขนาดเฉลี่ยของเกรนมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิเผาซินเตอร์ ซึ่งขนาดเกรนของเซรามิก PMN1 นั้นจะใหญ่กว่าขนาดเกรนของเซรามิก PMN2 จากความแตกต่างของเฟสและโครงสร้างทางจุลภาคนีเองที่ส่งผลต่อความแตกต่างของสมบัติต่างๆ เช่น สมบัติทางกายภาพของเซรามิก ดังกล่าว

5.2 สรุปผลงานวิจัยในส่วนที่ 2

งานวิจัยในส่วนที่ 2 จะเน้นทำการศึกษาสมบัติเชิงกลของเซรามิก PMN, PZT และ PMN-PZT โดยการทดลองนี้จะเริ่มต้นจากการเตรียมผงและเซรามิก โดยเซรามิก PMN จะเตรียมด้วยวิธีผสมออกไซด์แบบสองขั้นตอนหรือวิธีโคลัมไบต์ โดยเริ่มจากการเตรียมผง MgNb_2O_6 (MN) จาก $(\text{MgCO}_3)_4 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ และ Nb_2O_5 และเผาแคลไซน์ MN ที่อุณหภูมิ 1150°C นาน 4 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิ $10^\circ\text{C}/\text{นาที่}$ ผง MN ที่เตรียมได้จะถูกผสมกับ PbO และนำไปเผาแคลไซน์ที่ 800°C นาน 4 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิ $10^\circ\text{C}/\text{นาที่}$ จะได้ผง PMN ที่มีโครงสร้างผลึกแบบคิวบิกและมีเฟสเพอรอฟสไกต์ PMN และพบโครงสร้างผลึกของไพโรคลอร์สตร $\text{Pb}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ เมื่อทำการอัดขึ้นรูปผง PMN และเผาซินเตอร์ที่ 1250°C นาน 2 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิ $10^\circ\text{C}/\text{นาที่}$ จะได้เซรามิก PMN ที่มีปริมาณเฟสเพอรอฟสไกต์เกือบ 100% มีความหนาแน่น 7.91 กรัม/ลบ.ซม. เมื่อตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้อง SEM พบว่าเซรามิก PMN ขนาดเกรนจะเพิ่มขึ้นในช่วงอุณหภูมิซินเตอร์ $1200\text{-}1250^\circ\text{C}$ แต่หลังจากนี้เมื่ออุณหภูมิซินเตอร์สูงขึ้นขนาดเกรนจะลดลง โดยขนาดเกรนที่ใหญ่ที่สุด คือ 5.44 ไมโครเมตรที่อุณหภูมิ 1250°C สำหรับการแตกของเซรามิก PMN นี้ส่วนใหญ่จะเป็นการแตกแบบระหว่างเกรน (intergranular fracture) ในการทดลองนี้จะเลือกเงื่อนไขในการเผาซินเตอร์ที่ 1250°C ซึ่งได้เซรามิก PMN มีความหนาแน่นสูงที่สุด เพื่อไปทำการทดลองหาสมบัติต่างๆต่อไป

ส่วนการเตรียมเซรามิก PZT จะเริ่มจากการเตรียมผง PZT ด้วยวิธีผสมออกไซด์แบบขั้นตอนเดียว และเผาแคลไซน์ที่ 800°C นาน 2 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิ $5^\circ\text{C}/\text{นาที่}$ และเมื่อทำการอัดขึ้นรูปและเผาซินเตอร์ที่ 1250°C นาน 2 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิ $10^\circ\text{C}/\text{นาที่}$ จะได้เซรามิก PZT ที่มีปริมาณเฟสเพอรอฟสไกต์เกือบ 100% และมีความหนาแน่น 7.69 กรัม/ลบ.ซม. เมื่อตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคของเซรามิก PZT ด้วยกล้อง SEM จะพบว่าเกรนมีขนาดเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิซินเตอร์สูงขึ้น และขนาดเกรนใหญ่ที่สุด คือ 1.81 ไมโครเมตรที่อุณหภูมิซินเตอร์ 1300°C การแตกของเซรามิกส่วนใหญ่เป็นการแตกแบบระหว่างเกรน (intergranular fracture) ในการทดลองนี้จะเลือกเงื่อนไขในการเผาซินเตอร์ที่ 1250°C ซึ่งได้เซรามิก PZT มีความหนาแน่นสูงที่สุด เพื่อไปทำการทดลองหาสมบัติต่างๆต่อไป

สำหรับเซรามิก $x\text{PMN}-(1-x)\text{PZT}$ นั้นเตรียมด้วยวิธีผสมออกไซด์ผงบริสุทธิ์ของ PMN และ PZT ในอัตราส่วนที่ $x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ และ 1.0 ตามลำดับ โดยทำการเผาซินเตอร์อุณหภูมิช่วง $1200\text{-}1300^\circ\text{C}$ นาน 2 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิ $10^\circ\text{C}/\text{นาที่}$ เมื่อทำการเผาซินเตอร์แล้ว จะทำการตรวจสอบสมบัติทางกายภาพและโครงสร้างทางจุลภาคของเซรามิก PMN-PZT ที่เตรียมได้

โดยความหนาแน่นสูงสุดของเซรามิกในแต่ละอัตราส่วนจะอยู่ในช่วง 7.60-7.9 กรัม/ลบ.ซม. และที่ความหนาแน่นสูงสุดนี้จะให้เซรามิกในแต่ละอัตราส่วนที่มีขนาดเกรนอยู่ระหว่าง 1.0-2.7 ไมครอน การแตกของเกรนของเซรามิกผสม PMN-PZT จะแตกต่างจากเซรามิกบริสุทธิ์ PMN และ PZT อย่างชัดเจน คือ เป็นการแตกแบบผสมระหว่างการแตกแบบระหว่างเกรนและการแตกผ่านเกรน (mixed mode inter/transgranular fracture) จากผลการทดลองนี้ได้ทำการคัดเลือกเซรามิก PMN-PZT ทุกอัตราส่วนที่มีความหนาแน่นมากที่สุดไปทำการวัดสมบัติทางไฟฟ้าและสมบัติเชิงกลต่อไป

การวัดสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก PMN-PZT ได้ผลดังนี้ ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์สูงสุดเฉพาะเซรามิกผสม PMN-PZT ซึ่งจะมีค่าเพิ่มขึ้น เมื่อเซรามิกมีอัตราส่วน PZT เพิ่มขึ้น ส่วนอุณหภูมิคูรีของเซรามิก PMN-PZT จะมีค่าสูงขึ้น เมื่อมีอัตราส่วน PZT เพิ่มขึ้นเช่นเดียวกัน ส่วนค่าตัวประกอบการสูญเสียไดอิเล็กทริกจะมีค่าเพิ่มขึ้น เมื่อเซรามิกมีค่าสภาพยอมสัมพัทธ์สูงขึ้น ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ของเซรามิก PMN-PZT ที่ถูกสร้างขั้วจะขึ้นอยู่กับทิศทาง โดยที่ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ที่วัดในทิศเดียวกับทิศการสร้างขั้ว (ϵ_{33}) จะมีค่ามากกว่าค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ที่วัดในทิศตั้งฉากกับทิศการสร้างขั้ว (ϵ_{11}) ส่วนค่าสัมประสิทธิ์พิโซอิเล็กทริก (d_{33}) จะมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อเซรามิกผสมมีอัตราส่วน PZT เพิ่มขึ้น แต่เป็นที่น่าสังเกตว่า ในการทดลองนี้ค่า d_{33} ของเซรามิก 1.0PMN มีค่าน้อยมากเมื่อเทียบกับการทดลองอื่นๆ ซึ่งคาดว่าอาจจะเป็นความผิดพลาดเนื่องจากการสร้างขั้ว

การวัดสมบัติเชิงกลของเซรามิก PMN-PZT ได้ผลดังนี้ สำหรับเซรามิกที่ไม่ถูกสร้างขั้ว พบว่าค่าความแข็งและมอดุลัสของยังมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อเซรามิกผสมมีอัตราส่วน PMN เพิ่มขึ้น และค่าความแข็งทั้งแบบวิกเกอร์และบรูน์ได้มีค่าใกล้เคียงกัน ส่วนเซรามิกผสม PMN-PZT ที่ถูกสร้างขั้ว โดยทั่วไปจะมีค่าความแข็งต่ำกว่าเซรามิกผสมที่ไม่ถูกสร้างขั้วเพียงเล็กน้อย ในส่วนการศึกษาความต้านทานต่อรอยแตก พบว่า ค่านี้ไม่ขึ้นกับอัตราส่วนของเซรามิก แต่อิทธิพลของการสร้างขั้วจะมีผลต่อค่านี้มาก โดยที่รอยแตกที่ขยายออกจากรูมทั้งสี่ของรอยกดของเซรามิกที่ไม่ถูกสร้างขั้วจะสมมาตร (isotropic) ในขณะที่รอยแตกดังกล่าวจะไม่สมมาตร (anisotropic) ในเซรามิกที่ถูกสร้างขั้ว โดยความยาวของรอยแตกในเซรามิกผสมที่ถูกสร้างขั้วและวัดความยาวในทิศตั้งฉากกับทิศการสร้างขั้ว จะมีค่ามากกว่าเซรามิกผสมที่ไม่ถูกสร้างขั้ว และเซรามิกที่ถูกสร้างขั้วและวัดความยาวในทิศขนานกับทิศการสร้างขั้วตามลำดับ ซึ่งความยาวของรอยแตกนี้จะส่งผลต่อค่าความต้านทานต่อรอยแตก กล่าวคือ ความต้านทานต่อรอยแตกในเซรามิกผสมที่ถูกสร้างขั้วและวัดความยาวในทิศตั้งฉากกับทิศการสร้างขั้ว จะมีค่าน้อยกว่าเซรามิกผสมที่ไม่ถูกสร้างขั้ว และเซรามิกที่ถูกสร้างขั้วและวัดความต้านทานต่อรอยแตกในทิศขนานกับทิศการสร้างขั้ว ตามลำดับ ในส่วนของความร้อนและการสร้างขั้วไฟฟ้าที่ให้กับเซรามิก หลังจากที่ถูกกดด้วยหัวกดแบบวิกเกอร์ จะไม่มีผลให้ความยาวของรอยแตกเพิ่มขึ้น ซึ่งจะต่างกับความยาว

รอยแยกของเซรามิกที่ถูกสร้างขึ้นก่อนทำการกดด้วยหัวกด โดยจะทำให้ความยาวของรอยแยกมีค่ามากที่สุด ในทิศตั้งฉากกับการสร้างขั้วไฟฟ้า

สมบัติทางไฟฟ้าและสมบัติเชิงกลบางชนิดของเซรามิก PMN-PZT จะขึ้นกับอัตราส่วนผสมของเซรามิกโดยตรง โดยจากการทดลองนี้ เป็นที่น่าสังเกตว่าที่อัตราส่วนผสมที่ต่างกันจะส่งผลให้โครงสร้างทางจุลภาคต่างกัน ซึ่งอาจจะมีผลโดยตรงต่อสมบัติต่างๆ ที่วัดได้เช่นกัน

เอกสารอ้างอิง

- [1] เอกรัฐ มีชูวาท, ความสัมพันธ์ระหว่างองค์ประกอบและสมบัติเชิงกลในเซรามิกเลกเซอร์โคเนตไทเทเนต/เลดแมกนีเซียมไนโอเบต, วิทยานิพนธ์วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวัสดุศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ 2545.
- [2] อโนชา หมั่นภักดี, โครงสร้างจุลภาคและสมบัติทางไดอิเล็กตริกของเลดแมกนีเซียมไนโอเบตที่เตรียมจากสารตั้งต้นเลดเมตาไนโอเบตและเลดแมกนีเซียมออกไซด์, วิทยานิพนธ์วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ 2544.
- [3] C-H. Wang., The Microstructure and Characteristics of 0.875PZT-0.125PMN Ceramics with Addition of Pb-Based Flux. J. Eur. Ceram. Soc., 2002; 22: 2033-2038.
- [4] W.F. Smith., Principles of Materials Science and Engineering, 2nd, McGraw-Hill Publishing Company, 1990.
- [5] Y. Xu., Ferroelectric Materials and Their Applications, North-Holland, Elsevier Science Publishers B.V., 1000 AE Amsterdam, The Netherlands, 1990.
- [6] A.J. Moulson. and J.M. Herbert., Electroceramics, Chapman and Hall, New York USA, 1997.
- [7] S. Ananta and N.W. Thomas, Relationship between Sintering Conditions, Microstructure and Dielectric Properties of Lead Magnesium Niobate, J. Eur. Ceram. Soc., 1999; 19: 629-635.
- [8] S.L. Swartz, T.R. Shrout, W.A. Schulze and L.E. Cross, Dielectric Properties of Lead – Magnesium Niobate Ceramics, J. Am. Ceram. Soc., 1984; 67: 311-315.
- [9] P. Papet, J.P. Dougherty and T.R. Shrout, Particle and Grain Size Effects on the Dielectric Behavior of the Relaxor Ferroelectric $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$, J. Mater. Res., 1990; 5[12]: 2902-2909.
- [10] American Piezo Ceramics, Inc., Piezoelectric Constant, [Online]. Available: http://www.americanpiezo.com/piezo_theory/piezoelectric_constants.html [2004, May 15].
- [11] IN-VSEE, [Online]. Available: <http://invsee.asu.edu/nmodules/Carbonmod/mohscal.html>. [2004, April 1]

- [12] D.B. Marshall, T. Norma and A.G. Evans, A Simple Method for Determining Elastic Modulus-to-Hardness Ratios using Knoop Indentation Measurements, J. Am. Ceram. Soc. 65, C175 (1980).
- [13] G.R. Antis, P. Chantikul, B.R. Lawn and D.B. Marshall, A Critical Evaluation of Indentation Techniques for Measuring Fracture Toughness by Direct Crack Measurements, J. Am. Ceram. Soc., 1981; 64: 533-538.
- [14] A. Mergan and W.E. Lee, Fabrication, Characterization and Formation Mechanism of $\text{Pb}_{1.83}\text{Mg}_{0.29}\text{Nb}_{1.71}\text{O}_{6.39}$ Pyrochlore, J. Eur. Ceram. Soc., 1997; 19: 1033-1047.
- [15] Department of Materials, Imperial College, [Online]. Available: <http://abulafia.mt.ic.ac.uk/oldweb/mark/myplace/report.html>, United Kingdom [2004, July 11]
- [16] Jr.J.T. Fielding, S.J. Jang and T.R. Shrout, Thermal Degradation of Relaxor-Based Piezoelectric Ceramics, Proc. IEEE 7th Int'l Sym. Application of Ferroelectrics, 1991: 452-462.
- [17] S. Ananta, R. Brydson and N.W. Thomas, Synthesis Formation and Characteristic of MgNb_2O_6 Powder in a Columbite-Like Phase, J. Eur. Ceram. Soc., 1999; 19: 355-362.
- [18] S. Ananta and N.W. Thomas, A Modified Two-Stage Mixed Oxide Synthetic Route to Lead Magnesium Niobate and Lead Iron Niobate, J. Eur. Ceram. Soc., 1999; 19: 155-163.
- [19] L.B. Kong, J. Ma, W. Zhu and O.K. Tan, Rapid Formation of Lead Magnesium Niobate Based Ferroelectric Ceramics via a High-Energy Ball Milling Process, Mater. Res. Bull., 2002; 37: 459-465.
- [20] C-H. Lu and H-S. Yang, Development of Fast Formation Process for Synthesizing Submicron Lead Magnesium Niobate Perovskite Powder, Mats. Sci. Eng., 2004; B84: 159-162.
- [21] H. Cao, B. Fang, H. Luo, Y. Sun and J. Guo, Dielectric and Piezoelectric Properties for $0.62\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - 0.38PbTiO_3 Single Crystals, Ceram. Inter., 2003; 29 :145-150.

- [22] M.R. Cox, Large Diameter High Performance PMN-PT 90/10 Ceramic Produced by Hot Pressing, J. Mater. Sci., 2000; 19: 333-334.
- [23] A.L. Costa, C. Galassi, G. Fabbri, E. Roncamand and C. Capiani, Pyrochlore Phase Microstructure Development in Lead Magnesium Niobate Materials, J. Eur. Ceram. Soc., 2001; 21(9): 1165-1170.
- [24] J. Chen and M.P. Harmer, Microstructure and Dielectric Properties of Lead Magnesium Niobate-Pyrochlore Diphasic Mixtures, J. Am. Ceram. Soc., 1990; 73: 68-73.
- [25] M.H. Megherhi, G.O. Dayton, T.R. Shrout and J.J. Mecholsky, Indentation Fracture of Lead Magnesium Niobate-Based Multilayer Composite Structures, J. Mater. Res., 1990; 5(3): 515-523.
- [26] R. Fletcher, Force Transduction Materials for Human-Technology Interface, IBM Systems Jour., 1996; 35: 630-638.
- [27] A. Nijmeijer and H. Kruidhof, Synthesis and Properties of Lead Magnesium Niobate Zirconate Relaxor Materials, J. Am. Ceram. Soc., 1997; 80: 2717-2721.
- [28] Dr. B.L. Ramakrishna, [Online]. Available: <http://www.azom.com/details.asp?ArticleID=81>, Center for Solid State Science Arizona State University. [2004, July 15]
- [29] วันดี ธรรมจारी, ความสัมพันธ์ระหว่างโครงสร้างจุลภาคและสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิกในระบบพีแซดที, วิทยานิพนธ์วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวัสดุศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ 2544.
- [30] S.S. Chiang, M. Nishioka, R.M. Fulrath and J.A. Pask, Effect of Processing on Microstructure and Properties of PZT Ceramics, Division of Materials Science, office of Basic Energy Sciences, U.S., 1980.
- [31] L.B. Kong, J. Ma, H.T. Huang, W. Zhu and O.K. Tan, Lead Zirconate Titanate Ceramics Derived from Oxide Mixture Treated by a High-Energy Ball Milling Process, Materials Letters, 2001; 50: 129-133.
- [32] L.B. Kong, J. Ma, H.T. Huang, W. Zhu and O.K. Tan, Highly Enhanced Sinterability of Commercial PZT Powders by High-Energy Ball Milling, Materials Letters, 2000; 46: 274-280.

- [33] P.W. Lu, W.R. Xue and W. Huebner, A Study of the Sintering Mechanism of PZT-Based Piezoceramics, Proc. IEEE, 1995.
- [34] N.S. Gajbhiye, Sanjav and P.S. Venkataramani, Fabrication of PZT from Nanostructure Powders, Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials, 2002: 127-131.
- [35] S. Jiansirisomboon, Mechanical Properties of PZT, Degree of Master of Science School of Materials University of Leeds, 1997.
- [36] J.M. Calderon-Moreno, F. Guiu, M. Meredith and M.J. Reece, Fracture Toughness Anisotropy of PZT, Mats. Sci. Eng., 1997; A234-236: 1062-1066.
- [37] F. Guiu, B.S. Hahn, H.L. Lee and M.J. Reece, Growth of Indentation Cracks in Poled and Unpoled PZT, J. Eur. Ceram. Soc., 1997; 17: 505-512.
- [38] H. Huang and P. Hing, The Relationship between the Mechanical Properties and Microstructure of Sintered PZT, J. Mats. Process Techno., 1999; 89-90: 538-543.
- [39] J.S. Yang, X.M. Chen, T. Aizawa and M. Kuwabara, PZT Based Piezoelectric Ceramics with Enhanced Fracture Toughness, Solid State Ionics, 1998; 108: 117-121.
- [40] A. Garg and T.C. Goel, Mechanical and Electrical Properties of PZT Ceramics (Zr:Ti=0.40:0.60) Related to Nd^{3+} Addition, Mats. Sci. Eng., 1999; B60: 128-132.
- [41] V. Koval, C. Alemary, J. Brain, H. Brunckova' and K. SaksI., Effect of PMN Modification on Structure and Electrical Response of xPMN-(1-x)PZT Ceramics Systems., J. Eur. Ceram. Soc., 2003; 23(7): 1157-1166.
- [42] J.H. Park, K.H. Yoon, D.H. Kang and J. Park, Effect of PMN Addition on Dielectric Properties of PZT Thin Films Synthesized by Modified Chemical Solution Process, Mats. Chem. Phys., 2003; 79: 151-153.
- [43] C-H. Wang, The Microstructure and Characteristics of 0.875PZT-0.125PMN Ceramics with Addition of Pb-Based flux, J. Eur. Ceram. Soc., 2002; 22: 2033-2038.
- [44] J.C. Shaw, K.S. Liu and I.N. Lin, Dielectric Behavior at Morphotropic Phase Boundary for PMN-PZT Ceramics, Scrip. Metal. Mater., 1993; 29: 981-986.

- [45] V. Koval, C. Alemary, J. Brain, H. Brunckov'a and K. Saksl., Dielectric Properties and Phase Transition Behavior of xPMN-(1-x)PZT Ceramic Systems, J. Electroceramics, 2003; 10: 19-29.
- [46] สุพล อนันตา, กระบวนการประดิษฐ์สำหรับเซรามิกชั้นสูง, ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่.
- [47] B.W. Chua, L. Lu, M.O. Lai and G.H.L. Wong, Effect of Complex Additives on Toughness and Electrical Properties of PZT Ceramics, J. Alloy. Comp., 2004.
- [48] L. Hu. and Y-C. Liou, The Effect of Heating Rate on the Properties of PMN Relaxor Ceramics, Ceram. Inter., 1995; 21: 335-338.
- [49] S.M. Gupta and D. Viehland, Tetragonal to Rhombohedral Transformation in the Lead Zirconate Titanate Lead Magnesium Niobate-Lead Titanate Crystalline Solution., J. Appl. Phys. 1998; 83(1): 407-414.
- [50] Y-M. Chiang, D.P. Birnie and W.D. Kingery, Physical Ceramics, John Wiley & Sons, Inc., 1997.
- [51] J.M. Calderon-Moreno, Stress Induced Domain Switching of PZT in Compression Tests, Materials Science and Engineering ,2001; A315: 227-230.
- [52] Daresbury Laboratory,. [Online]. Available: http://detserv1.dl.ac.uk/Herald/xray_history.htm, The University of Liverpool.[2004 July 10]
- [53] B-H. Kim, O. Sakurai, N. Wakiya and N. Mizutani, Effect of Atmosphere on Stability of $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PMN) Ceramics, Materials Research Bulletin, 1997; 32(4): 451-459.
- [54] Y-C. Liou and K-H. Tseng, Stoichiometric $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ Perovskite Ceramics Produced by Reaction-Sintering Process, Mats. Res. Bull., 2003; 38: 1351-1357.
- [55] S. Nualpralaksana, Characterization of Lead Zirconate Titanate Powders, Doctor of Philosophy in Chemistry of Graduate School Chiang Mai University, 2002.
- [56] K. Kakegawa, J. Mohri, T. Takahashi, H. Yamamura and S. Shirasaki, A compositional Fluctuation and Properties of $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$, Sol. Stat. Com., 1977; 24: 769-772.
- [57] S.S. Chandratreya, R.M. Fulrath and J.A. Pask, Reaction Mechanism in the Formation of PZT Solid Solution, University of California.

- [58] A. Boutarfaia, C. Boudaren, A. Mousser and S.E. Bouaoud, Study of Phase Transition Line of PZT Ceramics by X-Ray Diffraction, *Ceram. Inter.*, 1995; 21: 391-394.
- [59] Z. He and J. Ma, Constitutive Modeling of the Densification of PZT Ceramics, *J. Phys. Chem. Solid.*, 2003; 64: 177-183.
- [60] A.A. Cavaleiro, C.R. Foschini, M.A. Zaghete and C.O. Paiva-Santos, Seeding of PMN Powderrs made by Perchini Method, *Ceram. Inter.*, 2001; 27: 509-515.
- [61] S. Ananta and N.W. Thomas, Fabrication of PMN and PFN Ceramics by Two-Stage Sintering Technique, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 1999; 19: 2917-2930.

Output จากโครงการวิจัยที่ได้รับทุนจาก สกว.

1. ผลงานที่เกี่ยวข้องที่ได้รับ/จัดส่งเพื่อการตีพิมพ์ในวารสารวิชาการนานาชาติ

1.1 ผลงานที่ได้รับการตีพิมพ์

1.1.1 ได้รับการตีพิมพ์ในวารสารนานาชาติ ชื่อ "Current Applied Physics" ในหัวข้อดังนี้

C. Puchmark, S. Jiansirisomboon, G. Rujijanagul and T. Tunkasiri, Effect of Sintering Temperatures on the Phase Transition of Lead Zirconate Ceramics, *Current Applied Physics*, 4: 179-181, 2004. (ภาคผนวก 1)

1.1.2 ได้รับการตีพิมพ์ในวารสารนานาชาติ ชื่อ "Ferroelectric Letters" ในหัวข้อดังนี้

C. Puchmark, S. Jiansirisomboon, G. Rujijanagul and T. Tunkasiri, Effect of Sintering Temperature on Phase Transition and Mechanical Properties of Lead Zirconate Ceramics, *Ferroelectric Letters*, 30:1-13, 2004. (ภาคผนวก 2)

1.2 ผลงานที่ได้จัดส่งเพื่อการตีพิมพ์

1.2.1 ได้จัดส่งเพื่อตีพิมพ์ในวารสารนานาชาติ ชื่อ "Materials Letters" ในหัวข้อดังนี้

S. Jiansirisomboon, K. Pengpat, A. Chaipanich and T. Tunkasiri, "Effects of Different Starting Precursors on Microstructure and Properties of $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ Ceramics" (ภาคผนวก 3)

1.2.2 ได้จัดส่งเพื่อตีพิมพ์ในวารสารนานาชาติ ชื่อ "Materials Letters" ในหัวข้อดังนี้

S. Jiansirisomboon, K. Songsiri, K. Pengpat, G. Rujijanagul and T. Tunkasiri, "Effects of Electrical Poling on Hardness and Toughness Behaviors of Different $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - \text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ Ceramic Systems" (ภาคผนวก 4)

2. การนำผลงานไปใช้ประโยชน์

2.1 ประโยชน์เชิงวิชาการ

- 2.1.1 สามารถสร้างงานวิจัยที่น่าสนใจ และใหม่ซึ่งจะมีส่วนช่วยในการพัฒนาการวิจัยของประเทศโดยรวมได้
- 2.1.2 สามารถใช้งานวิจัยนี้เป็นส่วนหนึ่งในการพัฒนาการเรียนการสอนในหลักสูตรวัสดุศาสตร์ ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ได้
- 2.1.3 สามารถผลิตผลงานวิจัยเพื่อนำเสนอในงานประชุม/สัมมนาเชิงวิชาการ และตีพิมพ์ในวารสารทางวิชาการทั้งในระดับชาติและนานาชาติได้
- 2.1.4 สามารถผลิตบัณฑิตในหลักสูตรวัสดุศาสตร์ ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ในระดับปริญญาตรีจำนวน 2 คน และระดับปริญญาโทจำนวน 2 คน ใน 2 ปี การศึกษาที่ผ่านมาได้
- 2.1.5 สามารถผลิตนักวิจัยและผู้ช่วยวิจัยรุ่นใหม่ที่มีความรู้ความสามารถ และประสบการณ์ในการทำงานวิจัยที่มีคุณภาพต่อไปได้ในอนาคต
- 2.1.6 สามารถสร้างเครือข่ายความร่วมมือในการทำงานวิจัยกับคณาจารย์และบุคลากรจากหน่วยงานต่างๆ ทั้งจากภายนอกและภายในสถาบันได้

3. การนำผลงานไปใช้ประโยชน์ด้านอื่นๆ

3.1 เข้าร่วมนำเสนอผลงานในงานประชุมสัมมนาทางวิชาการ

- 3.1.1 รับรางวัลโปสเตอร์ดีเด่นอันดับที่ 3 จากการประชุม “The 20th Annual Conference on Electron Microscopy” ณ กรุงเทพฯ ในระหว่างวันที่ 29-31 มกราคม 2546 ในหัวข้อดังนี้
C. Puchmark, S. Jiansirisomboon, G. Rujjanagul and T. Tunkasiri, “Preparation and Properties of Lead Zirconate Ceramics”, The 20th Annual Conference on Electron Microscopy, Electron Microscopy of Thailand, Bangkok, 29-31 January (2003).
(ภาคผนวก 5)

- 3.1.2 ได้ไปเสนอผลงานวิจัยในการประชุม “An International Conference on Advanced Materials and Nanotechnology” ณ เมือง Wellington ประเทศนิวซีแลนด์ ในระหว่างวันที่ 9-14 กุมภาพันธ์ 2546 ในหัวข้อดังนี้
- C. Puchmark, S. Jiansirisomboon, G. Rujjanagul and T. Tunkasiri, “Effect of Sintering Temperatures on the Phase Transition of Lead Zirconate Ceramics”, An International Conference on Advanced Materials and Nanotechnology (AMN-1), Wellington, New Zealand, 9-14 February (2003). (ภาคผนวก 6)
- 3.1.3 ได้ไปเสนอผลงานวิจัยในการประชุม “The 29th Congress on Science and Technology of Thailand” ณ ศูนย์ประชุมกาญจนาภิเษก มหาวิทยาลัยขอนแก่น จังหวัดขอนแก่น ในระหว่างวันที่ 20-22 ตุลาคม 2546 ในหัวข้อดังนี้
- K. Pengpat, S. Jiansirisomboon, U. Intatha, S. Eitssayeam, and T. Tunkasiri, “The Preparation of High Purity Magnesium Niobate (MgNb_2O_6) Powders from Different Starting Chemicals”, The 29th Congress on Science and Technology of Thailand, Khon-Kaen, 20-22 October (2003). (ภาคผนวก 7)
- 3.1.4 ได้ไปเสนอผลงานวิจัยในการประชุม “นักวิจัยรุ่นใหม่...พบ...เมธีวิจัยอาวุโส” ณ โรงแรมเฟลิกซ์ จังหวัดกาญจนบุรี ในระหว่างวันที่ 9-10 มกราคม 2547 ในหัวข้อดังนี้
- S. Jiansirisomboon, K. Pengpat and T. Tunkasiri, “The Preparation of High Purity Magnesium Niobate (MgNb_2O_6) Powders from Different Starting Chemicals” (ภาคผนวก 8)

3.2 กำลังจะเข้าร่วมนำเสนอผลงานในงานประชุมสัมมนาทางวิชาการ

3.2.1 จะเข้าร่วมนำเสนอผลงานในงานประชุม “The 3rd Thailand Materials Science and Technology Conference” ณ โรงแรมมิราเคิล แกรนด์ กรุงเทพมหานคร ในระหว่างวันที่ 10-11 สิงหาคม 2547 ในหัวข้อดังนี้

S. Jiansirisomboon, J. Jantapaha and K. Songsiri, “Mechanical Properties and Crack Growth Behavior in PZT Ceramics”, The 3rd Thailand Materials Science and Technology Conference, Bangkok, Thailand, 10-11 August (2004).

(ภาคผนวก 9)

3.2.2 จะเข้าร่วมนำเสนอผลงานในงานประชุม “The 30th Congress on Science and Technology of Thailand” ณ ศูนย์แสดงสินค้าและการประชุมอิมแพ็คเมืองทอง กรุงเทพมหานคร ในระหว่างวันที่ 19-21 ตุลาคม 2547 ในหัวข้อดังนี้

S. Jiansirisomboon, K. Songsiri and T. Tunkasiri, “Effects of Electrical Poling on Mechanical Properties in PMN-PZT Ceramics”, The 30th Congress on Science and Technology of Thailand, Bangkok, Thailand, 19-21 October (2004).

(ภาคผนวก 10)

3.2.3 จะเข้าร่วมนำเสนอผลงานในงานประชุม “The 2nd International Conference on Advanced Materials and Nanotechnology (AMN-2)” ณ เมือง Queenstown ประเทศนิวซีแลนด์ ในระหว่างวันที่ 6-11 กุมภาพันธ์ 2548 ในหัวข้อดังนี้

S. Jiansirisomboon, K. Songsiri and T. Tunkasiri, “Mechanical Properties and Crack Growth Behavior in Unpoled and Poled Ferroelectric PMN-PZT Ceramics”, The 2nd International Conference on Advanced Materials and Nanotechnology (AMN-2), Queenstown, New Zealand, 6-11 February (2005).

(ภาคผนวก 11)