



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 และข้าราชการประจำภาควิชาฟิสิกส์ทุกท่านที่ให้ความช่วยเหลือจนงานวิจัยชิ้นนี้สำเร็จลุล่วงไปได้

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 จากระบบต่างชนิดกันโดยการผสมออกไซด์แบบสองขั้นตอน 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	ช
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: การศึกษาสมบัติเชิงกลของสารเพอร์โรอิเล็กตริกเซรามิกในระบบเลดแมกนีเซียมไนโอเบต (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
ต่อพฤติกรรมการเติบโตของรอยแยก (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}	ความต้านทานต่อรอยแยก
c	ความยาวรอยแยก
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]

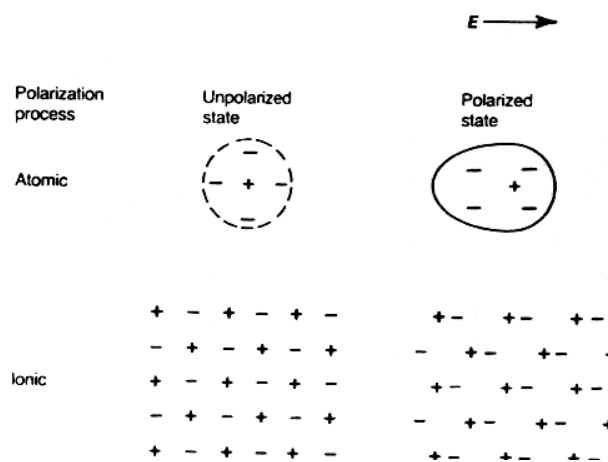
2.2 เซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริก (ferroelectric ceramics)

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

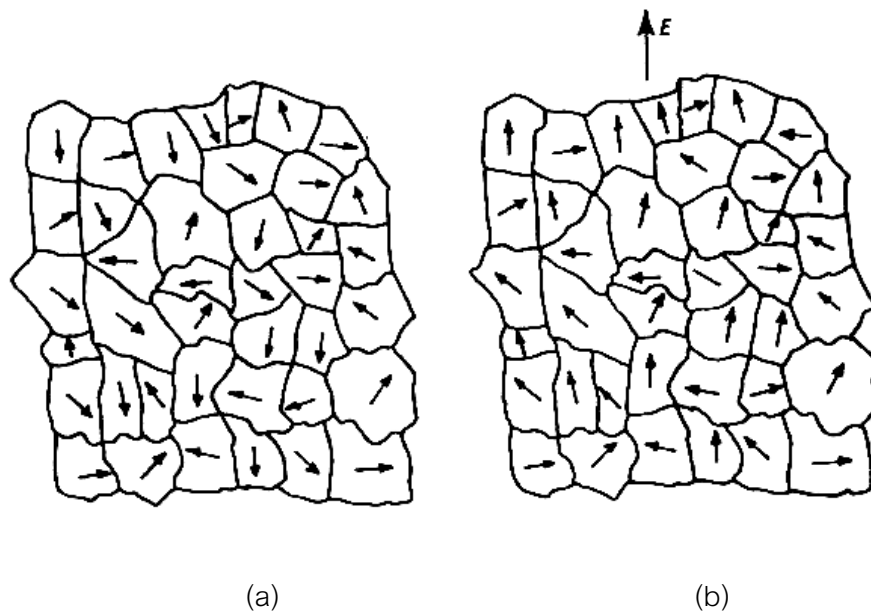
2.3.1 สมบัติไดอิเล็กทริก

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) เมื่อพิจารณาโมลสารทั้งหมด 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 ปริมาณโครงสร้างผลึกไพโรคลออร์ (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]

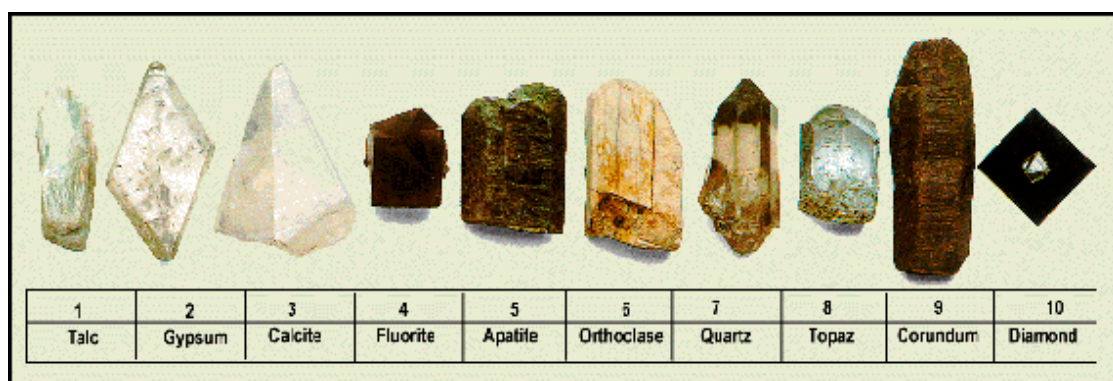
2.4 สมบัติเชิงกลของเซรามิก

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

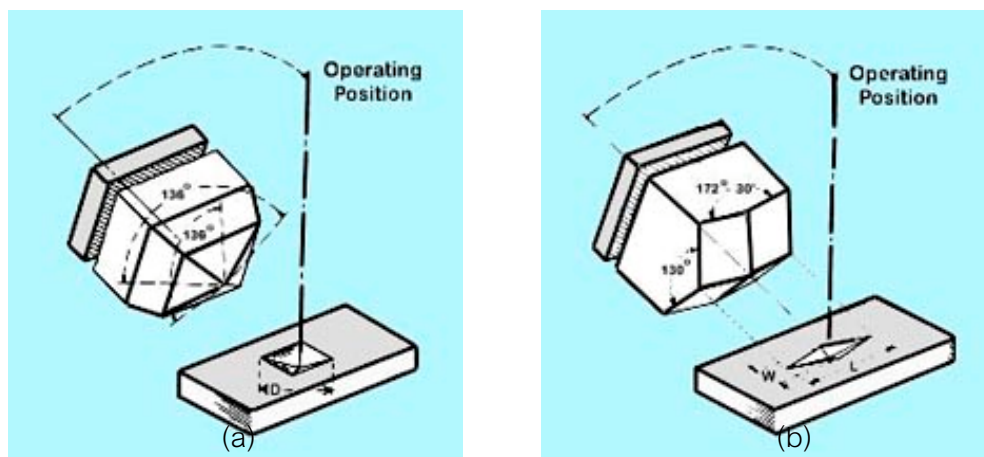
ค่าความแข็งเชิงเปรียบเทียบเป็นการพยายามหาวิธีบ่งบอกความแข็งของวัสดุโดยในยุคแรกๆ นั้นวัดค่าความแข็งที่ได้จะอยู่ในหน่วยสเกล Mohs วิธีการนี้เป็นการเปรียบเทียบค่าความแข็งของวัสดุที่วัดโดยแบ่งออกเป็น 10 ระดับ ให้วัสดุที่มีความแข็งน้อยที่สุดอยู่ในระดับต่ำที่สุด คือ ทัลค์ (talc มีค่าความแข็งเป็น 1) และเซรามิกที่มีค่าความแข็งสูงขึ้นไปอยู่ในระดับสเกลที่สูงขึ้นมาจนกระทั่งถึงเพชร (diamond) ซึ่งเป็นวัสดุที่มีความแข็งสูงสุด คือ 10 วิธีการหาค่าความแข็งของวัสดุสามารถทำได้โดยการนำวัสดุที่ต้องการวัดค่าความแข็งมาทำให้เกิดรอยด้วยการใช้วัสดุที่มีค่าความแข็งที่แน่นอน 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) ส่วนในการทดสอบแบบร็อคเวลล์ (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 การทดสอบสมบัติเชิงกลที่บริเวณผิวของชิ้นงานนั้นก็น่าจะนำมาหาค่าสมบัติเชิงกลอื่นๆ ของเซรามิกได้ โดยเฉพาะค่าความแข็งแรงในหน่วยวิกเกอร์และของนูนนั้นสามารถจะนำค่าที่วัดได้มาใช้ในการคำนวณเพื่อหาค่ามอดูลัสของยังและค่าความต้านทานต่อรอยแยกได้ด้วย

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

ในการทดลองนี้จะทำการหาค่ามอดูลัสของยังจากการวัดค่าความแข็งแรงในหน่วยนูน 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)

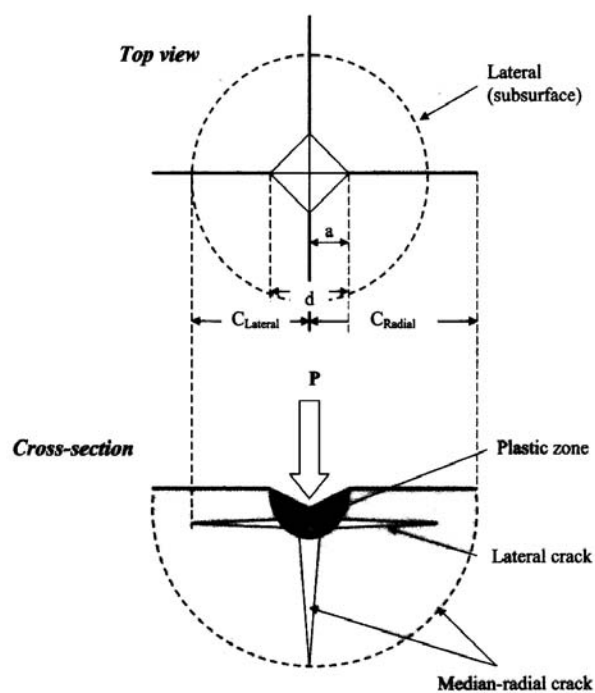
P = น้ำหนักที่ใช้กดลงบนเซรามิก (N)

c = ความยาวของรอยแตกที่เริ่มวัดจากจุดกึ่งกลางของรอยกด (m)

ความต้านทานต่อรอยแยกเป็นค่าที่ใช้เพื่อการออกแบบเชิงกล เมื่อต้องนำวัสดุไปใช้งาน เพื่อจะได้ทราบขีดจำกัดของความเหนียวหรือความยืดหยุ่น เซรามิกมีค่าความต้านทานต่อรอยแยกต่ำเนื่องจากมีการเปลี่ยนรูปแบบถาวรเล็กน้อยก่อนที่จะแตก

ตาราง 2.3 ค่าความแข็งแบบวิกเกอร์ ค่ามอดูลัสของยัง และค่าความต้านทานต่อรอยแยกของเซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริกบางชนิด [10]

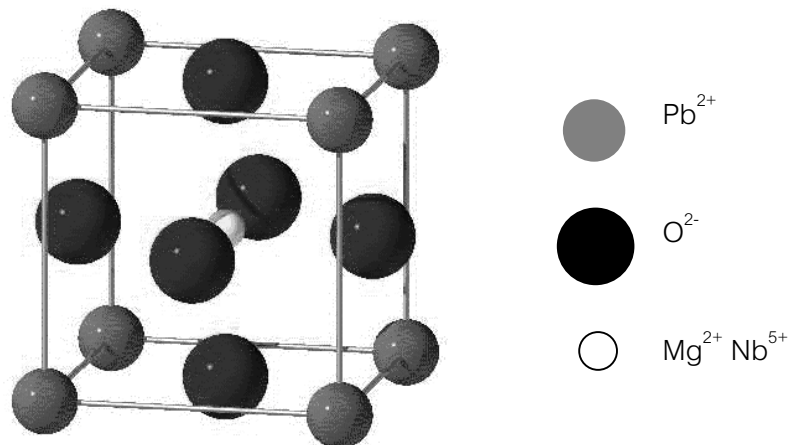
ชนิดเซรามิก	ความแข็งแบบวิกเกอร์ (HV, GPa)	มอดูลัสของยัง (E, GPa)	ความต้านทานต่อรอยแยก (K_{IC} , MPa.m ^{1/2})	เอกสารอ้างอิง
Pb(Zr _{0.4} Ti _{0.6})O ₃	3.4	-	1.55	[35]
90PMN-10PT	3.1	93	0.8	[20]
PZT	3.9 - 5.3	44.8 - 65.9	1.6 - 2.5	[1]
PMN	2.8 - 3.1	-	0.8 - 0.9	[1]
PMN-PZT	4.7 - 7.3	24.2 - 99.6	1.9 - 4.9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



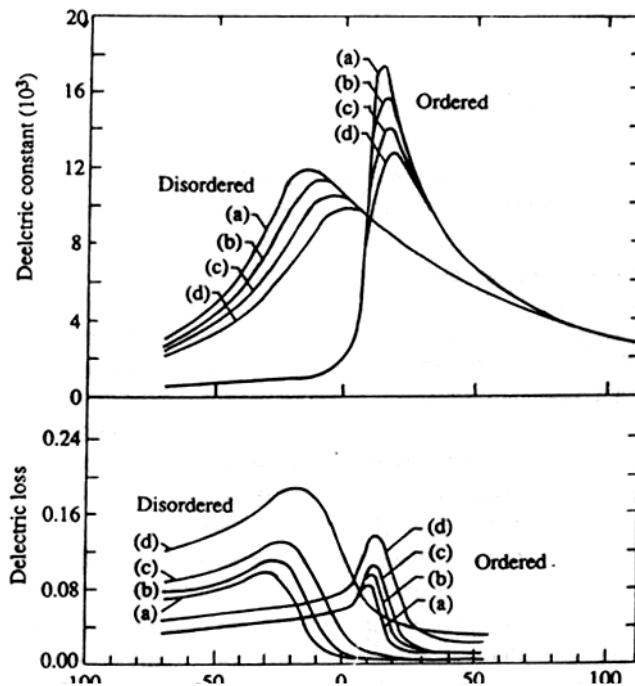
รูป 2.6 โครงสร้างผลึกซูโดคิวบิก (pseudocubic) ของเซรามิก PMN [15]

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 สถานะพาราอิเล็กทริกช่วง $T > T_c$	เป็นไปตามกฎคูรี-ไวส์	เป็นไปตามกฎคูรี-ไวส์กำลังสอง
4. ค่าโพลาริเซชันหลงเหลือ	มีค่าโพลาริเซชันหลงเหลือ มาก	มีค่าโพลาริเซชันหลงเหลือ น้อย
5. การกระเจิงของแสง	มีการกระเจิงของแสงที่แตก ต่างกันในแต่ละทิศทาง	มีการกระเจิงของแสงในแต่ละ ทิศทางที่แตกต่างกันเพียงเล็กน้อย
6. การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์	พบการแยกออกของสเปกตรัม รังสีเอ็กซ์เกิดขึ้นเมื่อเกิดมีการ เปลี่ยนโครงสร้างผลึกจาก พาราอิเล็กทริกเป็นเฟอร์โร อิเล็กทริก	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

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



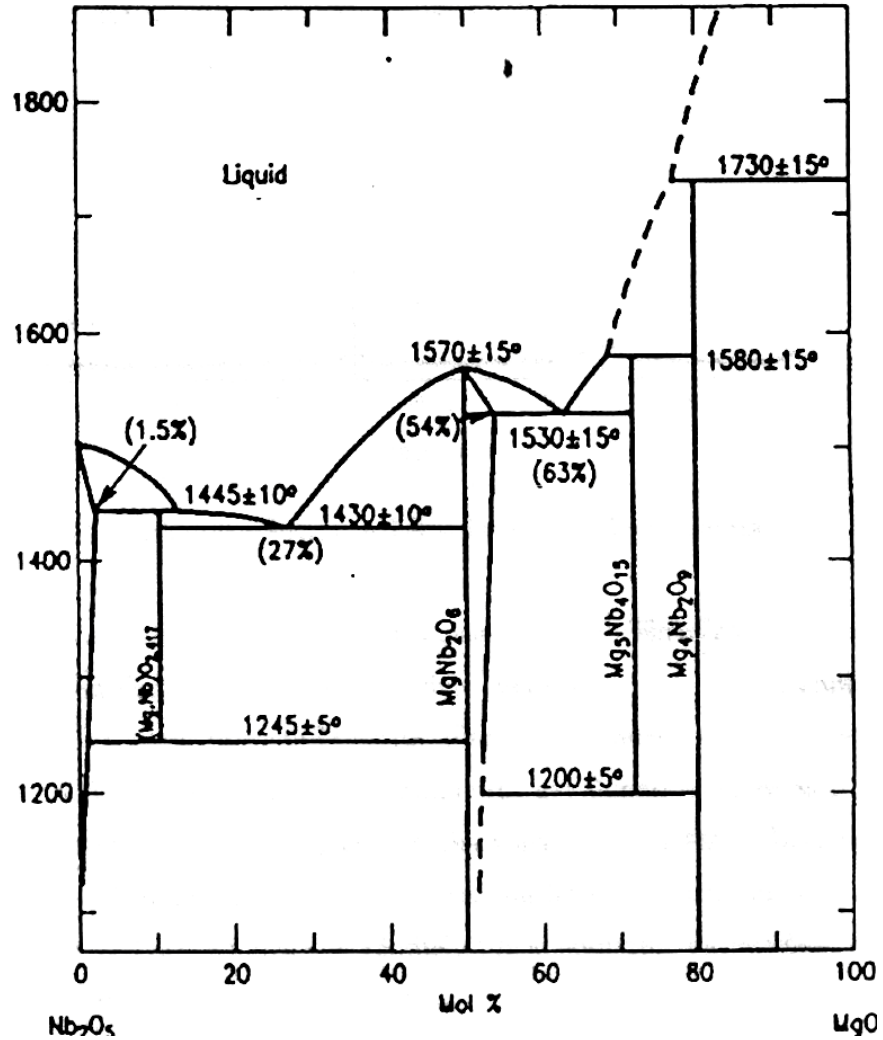
รูป 2.7 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าสภาพยอมสัมพัทธ์และค่าตัวประกอบการสูญเสียเป็นความร้อนกับอุณหภูมิของเซรามิก PMN [5]

เมื่อพิจารณาความสัมพันธ์ระหว่าง ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์กับอุณหภูมิของเลดแมงนีเซียมไนโอเบต จะพบว่ามีลักษณะของกราฟเป็นรูปประหลาดกว่าที่มีฐานกว้างมาก (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 โครงสร้างผลึกที่ได้ยังมีไพโรคลอรัปอยู่ 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 ยังคงมีโครงสร้างผลึกไพโรคลอรัปรากฏอยู่ 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

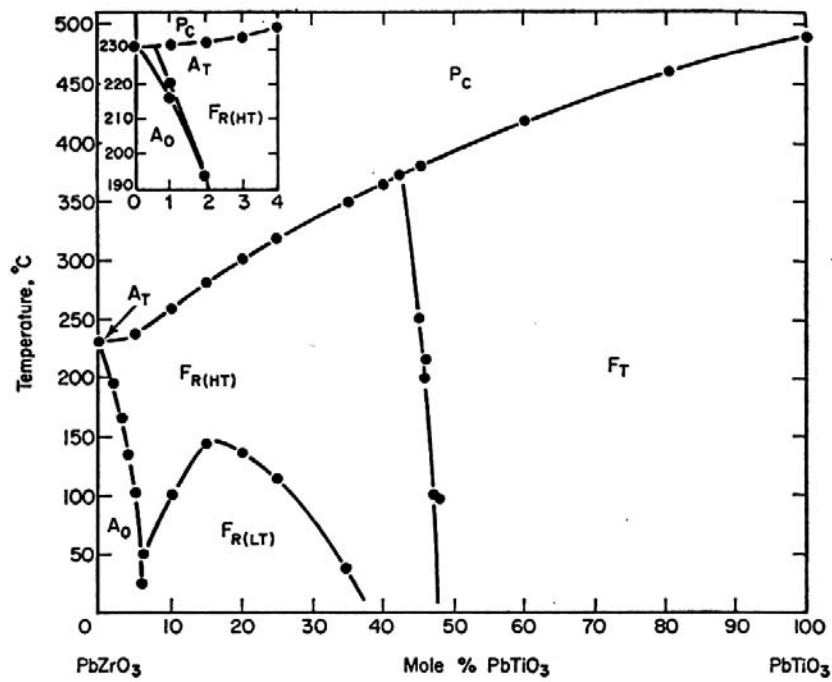
R. Fletcher และ คณะ [26] ทำการเปรียบเทียบสมบัติเชิงกลของวัสดุกลุ่มที่มีสมบัติพิโซอิเล็กทริก จากการทดลองพบว่า เซรามิก PMN มีค่าความเค้นสูงสุด (maximum stress) 72 GPa และมีค่ามอดูลัสของยังเป็น 120 GPa

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

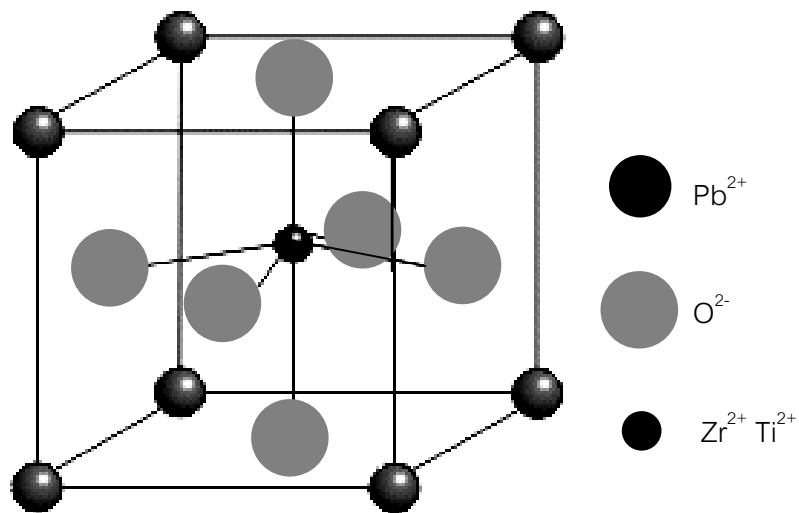
2.6 เลดเซอร์โคเนตไทเทเนต (Lead Zirconate Titanate)

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 กับสารเฟอร์โรอิเล็กทริกเลดไทเทเนต (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 รอมโบอีดรอล (rhombohedral) ซึ่งมีสมบัติเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริก โดยในกรณีของโครงสร้างผลึกแบบเตตระโกนอลนั้น จะเกิดกระบวนการโพลาไรเซชันขึ้นเองในทิศทาง $\langle 100 \rangle$ ส่วนในกรณีของโครงสร้างผลึกแบบรอมโบอีดรอลนั้น กระบวนการโพลาไรเซชันจะเกิดขึ้นเองในทิศทาง $\langle 111 \rangle$ โดยสมบัติด้านไดอิเล็กทริกและพิโซอิเล็กทริกของ PZT จะโดดเด่นมากใน PZT ที่มีองค์ประกอบอยู่ที่บริเวณมอโฟโทรปิกเฟสบาแดรี (morphotropic phase boundary: MPB) เนื่องจากเป็นบริเวณที่สาร PZT มีโครงสร้างผลึกผสมกันระหว่างโครงสร้างผลึกเตตระโกนอลที่อยู่ในกลุ่มสเปซแบบ $P4mm$ และรอมโบอีดรอลที่อยู่ในกลุ่มสเปซแบบ $R3C$ โดย PZT ที่ว่านี้จะมีสัดส่วนระหว่าง Zr:Ti ที่อุณหภูมิห้องเป็น 53:48 ซึ่งเป็นสัดส่วนที่ทำให้เซรามิก PZT สามารถแสดงสมบัติพิโซอิเล็กทริกได้ดีที่สุด

เนื่องจาก PZT เป็นวัสดุที่สามารถแสดงสมบัติพิโซอิเล็กทริกได้ดี มีค่าสัมประสิทธิ์คู่ควมทางไฟฟ้าเชิงกลที่สูง 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 โครงสร้างผลึกรอมโบอีดรอล (rhombohedral) ทำให้ง่ายต่อ

การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างที่มีข้อ 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% เผาแคล ไฮดรอกไซด์ 800 °ซ นาน 2 ชั่วโมง ผงที่เตรียมได้มีปริมาณ PZT 100% และมีขนาดเกรน 2 ไมโครเมตร และเมื่อนำผง PZT ไปอัดขึ้นรูปและเผาซินเตอร์อุณหภูมิ 1100 1150 และ 1200 °ซ นาน 1-180 นาที ด้วยอัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิ 15 °ซ /นาที กลบเม็ดด้วยผง PbZrO_3 พบว่า PZT เริ่มปรากฏโครงสร้างผลึกเพอรอฟสไกต์ที่อุณหภูมิ 1100 และ 1150 °ซ และจะเริ่มมีโครงสร้างผลึกไพโรคลอไรต์ปรากฏเมื่อเผาซินเตอร์ที่ 1200 °ซ ถ้าเผาแช่นานเกิน 15 นาที เนื่องจากมีตะกั่วระเหยออกไป ส่วนค่าความหนาแน่นจะสูงขึ้นเมื่อใช้เวลาในการแช่นานขึ้น เมื่อเผาซินเตอร์อุณหภูมิ 1100 และ 1150 °ซ นอกจากนี้เมื่อความหนาแน่นของเซรามิกสูงขึ้น จะทำให้ขนาดเกรนเพิ่มขึ้นด้วย

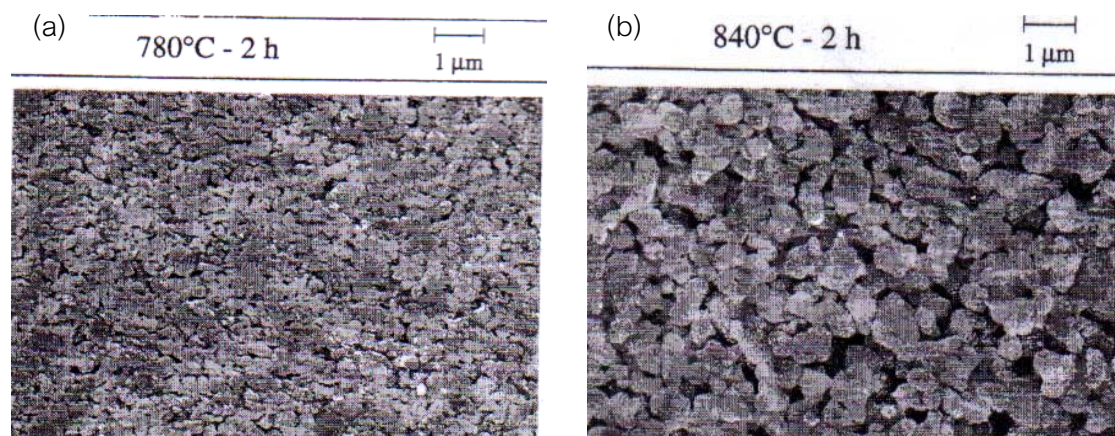
L.B. Kong และ คณะ [31] ทำการเตรียม $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ และเพิ่ม PbO 10 wt% โดยใช้ การบดผสมด้วยอัตรารอบสูง อัดขึ้นรูป และเผาซินเตอร์อุณหภูมิ 900 – 1000 °ซ นาน 4 ชั่วโมง เซรามิก PZT เซรามิกจะมีความหนาแน่นสูงสุด 98% และมีขนาดเกรน 5-7 ไมโครเมตรเมื่อเผาซินเตอร์ที่ 1000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

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

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]

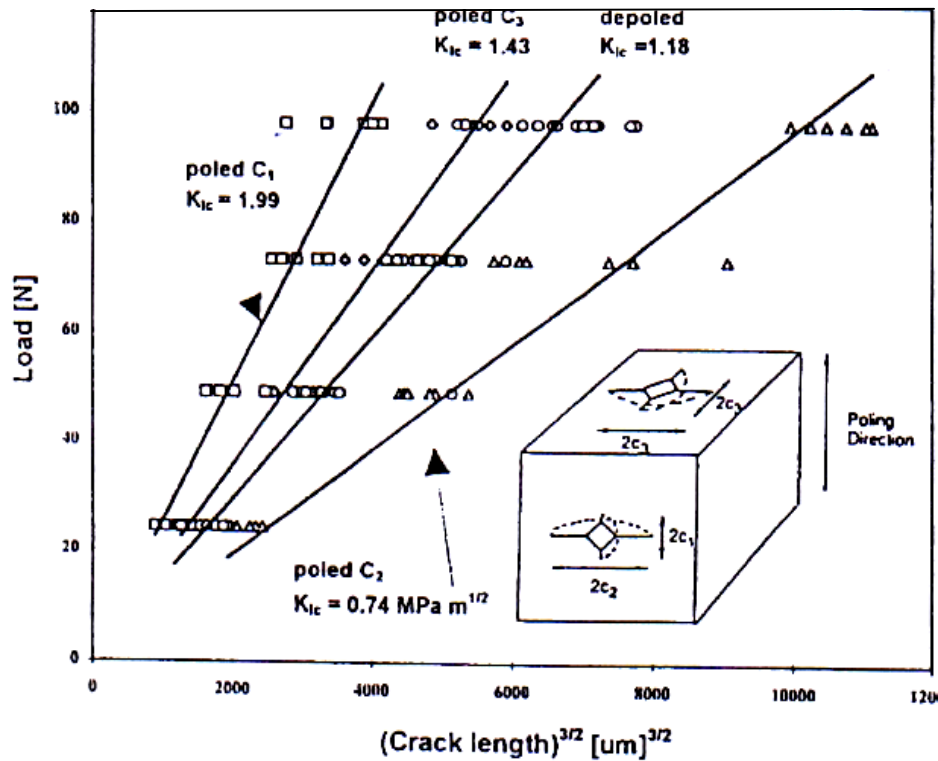
N.S. Gajbhiye และ คณะ [34] ทำการสังเคราะห์ $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ ด้วยวิธีไฮโดรไลซิส โดยทำการเผาแคลไซน์เจลที่อุณหภูมิ 600 °C นาน 4 ชั่วโมง เมื่อทำการตรวจสอบด้วยเทคนิค XRD พบว่า PZT ที่ได้มีโครงสร้างผลึกเป็นเตตระกอนอล เมื่อตรวจสอบด้วยเทคนิค TEM พบว่า ผลึกมีขนาด 30-40 นาโนเมตร 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) ซึ่งเป็นผลมาจากการถูกกระตุ้นและใช้พลังงานที่มากจากการสร้างขั้ว และความยาวของรอยแยกในทุกทิศทางจะเพิ่มขึ้น เมื่อใช้น้ำหนักในการกดบนเซรามิกเพิ่มขึ้น ดังรูป 2.12

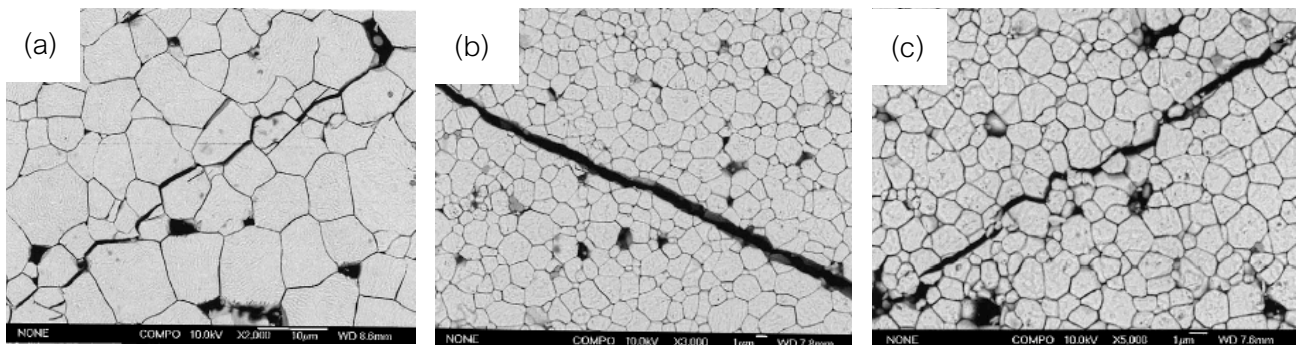


รูป 2.12 แสดงค่าความยาวของรอยแยกต่อน้ำหนักที่ใช้กด ซึ่งวัดความยาวในทิศต่างๆของเซรามิกที่ถูกสร้างขั้ว [36]

F. Guio และ คณะ [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 °ซ 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 จะขึ้นอยู่กับปริมาณของโครงสร้างผลึกที่สอง และอุณหภูมิการเผาซินเตอร์ 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

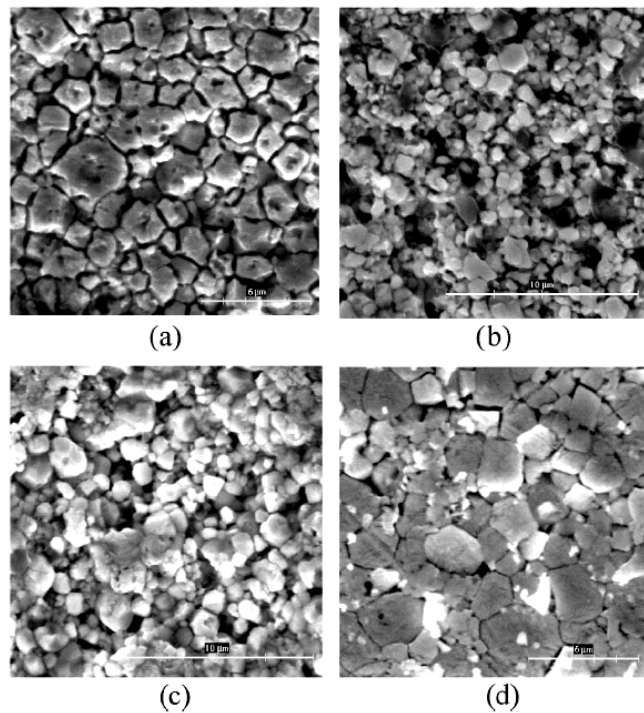
สรุปเอกสารที่เกี่ยวข้องของ PMN-PZT

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

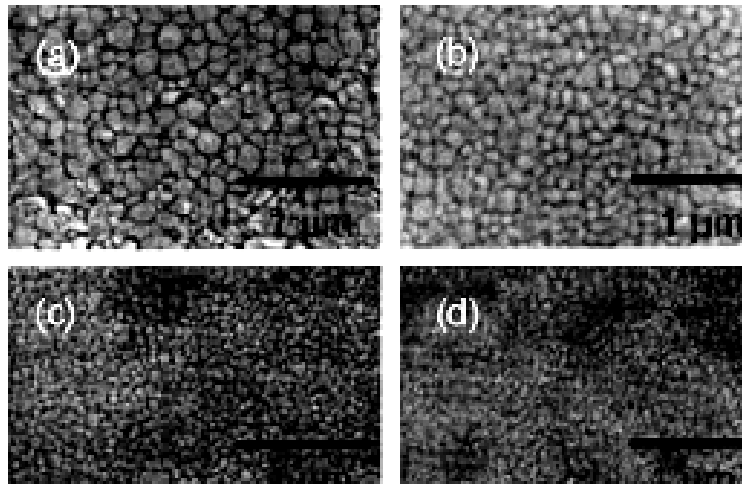


รูป 2.14 SEM ของเซรามิก xPMN-(1-x)PZT ซึ่งมีอัตราส่วนใกล้เคียงกับ MPB (a) $x = 0.125$
(b) $x = 0.25$ (c) $x = 0.5$ และ (d) PMN [41]

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 ค่าคงที่ได้จากค่าไดอิเล็กทริกของฟิล์ม 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) $4\text{PbO.B}_2\text{O}_3$ ซึ่งไม่ใช่ตัวโด๊ป 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 แต่จะมีค่าสัมประสิทธิ์คู่ควบ (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 และอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลองที่ใช้ในการทำทดลอง 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 ลูกบดเซอรโคเนีย (ZrO₂ 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 เครื่องตรวจสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (x-ray diffractometer: XRD) รุ่น JDX8030 ผลิตโดยบริษัท JOEL ประเทศญี่ปุ่น

3.3.9 เครื่อง LCR มิเตอร์ รุ่น HIOKI 3532-50 ใช้สำหรับวัดค่าความจุไฟฟ้าและค่าปัจจัยการสูญเสียในรูปความร้อนของไดอิเล็กตริก (Dissipation factor) ในช่วงความถี่ 100Hz - 1MHz

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 ไมครอนเมตร

3.3.16 แท่งแม่เหล็กสำหรับหมุนผสมสาร (magnetic bar)

3.3.17 กระป๋องพลาสติกพร้อมฝาปิดสำหรับบดย่อย

3.3.18 ปีกเกอร์และชิ้นตักสารขนาดต่างๆ

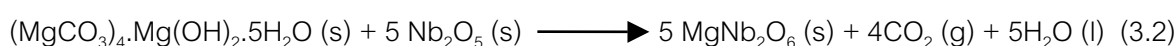
3.3.19 เบ้าหลอมอะลูมินา (alumina crucible) ใช้สำหรับใส่สารเพื่อเผาแคลไซน์และเผาซินเตอร์

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 แล้วกลบด้วยผงอะลูมินาทับอีกชั้นหนึ่งเพื่อช่วยให้การไหลเวียนของความร้อนเข้าสู่ชิ้นงานเท่าๆกันในทุกทิศทาง
4. นำไปเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1000 1050 1100 และ 1150 °C ตามลำดับ

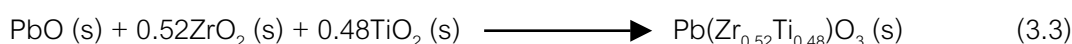
3.5 ขั้นตอนการเตรียมผงและเซรามิกในส่วนที่ 2: การศึกษาสมบัติเชิงกลของสารเฟอร์โรอิเล็กทริกเซรามิกในระบบเลดแมกนีเซียมไนโอเบต (PMN) เลดเซอร์โคเนตไทเทเนต (PZT) และเลดแมกนีเซียมไนโอเบต-เลดเซอร์โคเนตไทเทเนต (PMN-PZT)

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 ของกระปุกบดและนำไปบดผสมแบบเปียกเป็นเวลา 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) แล้วเลือกอุณหภูมิแคลไซน์ที่ให้เฟสเพอร์รอฟสไกต์ 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

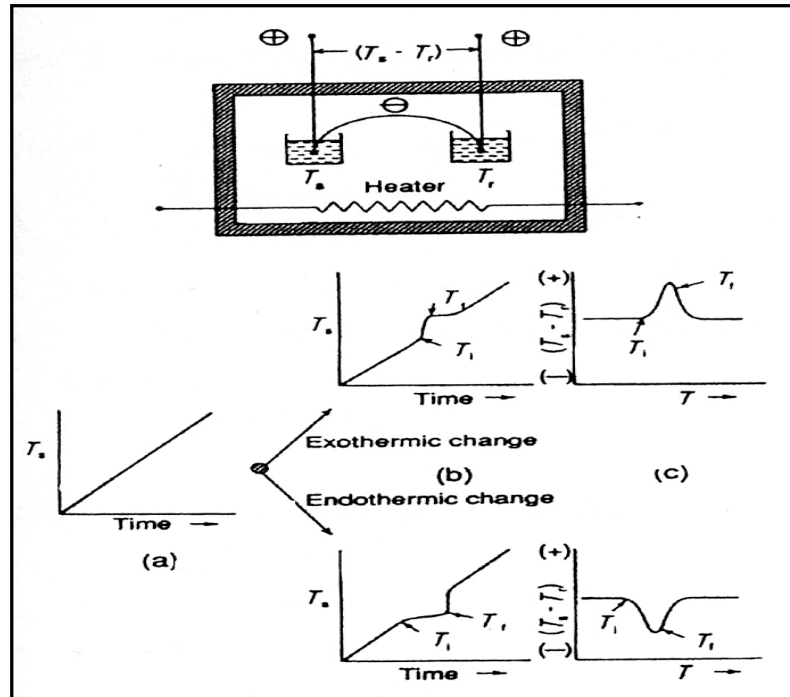
3.5.3 การเตรียมผงและเซรามิกเลดแมกนีเซียมไนโอเบต-เลดเซอร์โคเนตติตานาต (PMN-PZT)

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

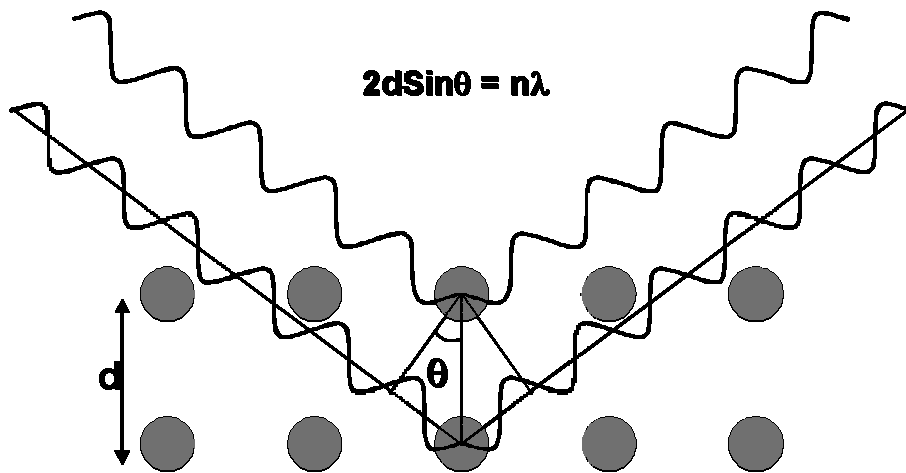
เมื่อได้รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์แล้วจะนำไปเทียบกับข้อมูลใน JCPDS file ซึ่งเป็นฐานข้อมูลของ XRD โดยจะทำการคู่ไปกับการเปรียบเทียบโครงสร้างผลึกในเชิงปริมาณ จะใช้การคำนวณเพื่อหาปริมาณโครงสร้างผลึกที่เกิดขึ้น โดยใช้ความสัมพันธ์ของเงื่อนไขที่ใช้ในการเผาแคลไซต์และซินเตอร์กับพฤติกรรมการเกิดโครงสร้างผลึกของสารตัวอย่างโดยใช้สมการที่ 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

แล้วนำปริมาตร 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