

4.2.3 ผลการเตรียมผงและเซรามิก PMN-PZT

4.2.3.1 ผลการตรวจสอบสมบัติทางกายภาพของเซรามิก PMN-PZT

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

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

ตาราง 4.16 สมบัติทางกายภาพของเซรามิกผสม 0.8PMN-0.2PZT

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

ตาราง 4.17 สมบัติทางกายภาพของเซรามิกผสม 0.6PMN-0.4PZT

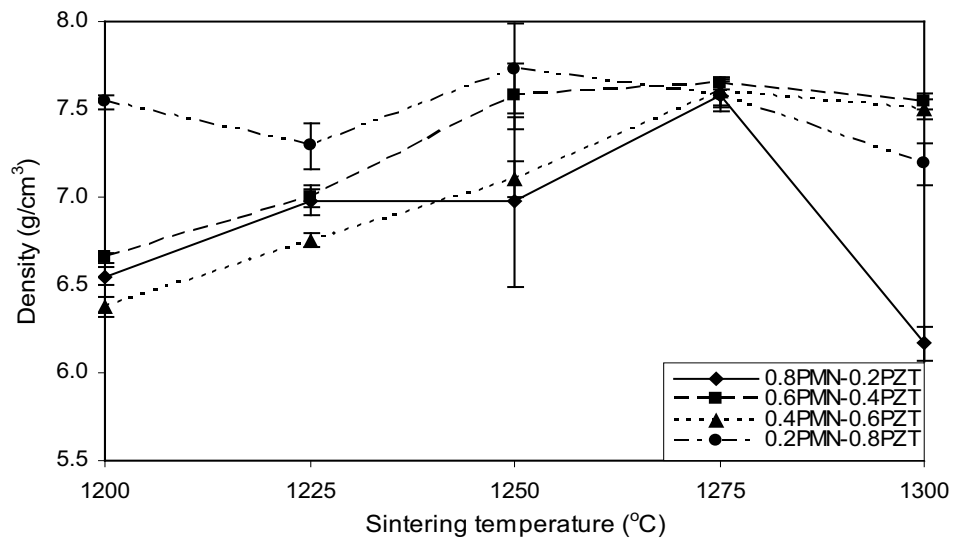
อุณหภูมิซินเตอร์ (°C)	ความหนาแน่น (กรัม/ลบ.ซม.)	ร้อยละการหด ตัวเชิงปริมาตร	ร้อยละของน้ำหนั ที่สูญหายไป
1200	6.65 ± 0.02	26.2 ± 0.46	3.28 ± 0.40
1225	6.99 ± 0.05	28.5 ± 0.21	1.80 ± 0.10
1250	7.58 ± 0.19	42.8 ± 0.08	1.70 ± 0.36
1275	7.64 ± 0.03	34.0 ± 0.66	1.89 ± 0.06
1300	7.54 ± 0.05	35.4 ± 0.34	2.96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

ตาราง 4.18 สมบัติทางกายภาพของเซรามิกผสม 0.4PMN-0.6PZT

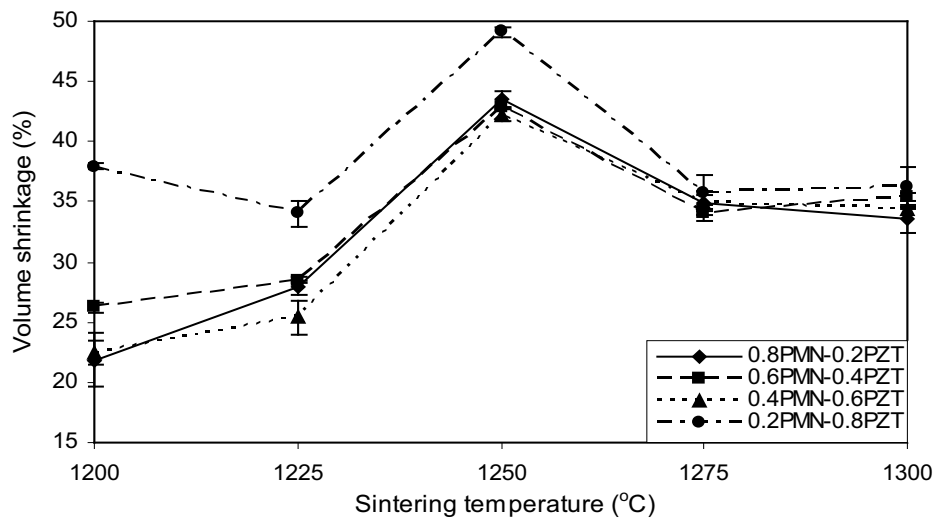
อุณหภูมิซินเตอร์ (°C)	ความหนาแน่น (กรัม/ลบ.ซม.)	ร้อยละการหด ตัวเชิงปริมาตร	ร้อยละของน้ำหนัก ที่สูญเสียไป
1200	6.37 ± 0.05	22.5 ± 0.98	2.99 ± 0.28
1225	6.75 ± 0.04	25.4 ± 1.44	2.08 ± 0.43
1250	7.10 ± 0.10	42.3 ± 0.61	1.88 ± 0.74
1275	7.60 ± 0.08	34.9 ± 0.97	2.00 ± 0.22
1300	7.50 ± 0.06	34.5 ± 0.15	4.25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

ตาราง 4.19 สมบัติทางกายภาพของเซรามิกผสม 0.2PMN-0.8PZT

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



รูป 4.33 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่น (density) กับอุณหภูมิซินเตอร์ของเซรามิกผสม PMN-PZT



รูป 4.34 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างการหดตัวเชิงปริมาตร (volume shrinkage) กับอุณหภูมิซินเตอร์ของเซรามิกผสม PMN-PZT

4.2.3.2 ผลการตรวจสอบโครงสร้างทางจุลภาคของเซรามิก PMN-PZT

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

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

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

(d)-(e)) ทั้งนี้เนื่องจากรูปทรงของเซรามิกที่เผาที่อุณหภูมิต่ำกว่ามีลักษณะคล้ายกับเกรนของเซรามิกที่ยังผลานกันไม่ได้เต็มที่ ในขณะที่เมื่ออุณหภูมิเผาสูงขึ้น รูปทรงที่ได้มีลักษณะคล้ายกับการสุกตัวมากเกินไป จึงทำให้เนื้อเกรนเริ่มมาติดกัน และเกิดรูปทรงลักษณะค่อนข้างกลมขึ้น ซึ่งคาดว่าน่าจะเกิดจากการระเหยไปของตะกั่วนั่นเอง ส่วนเกรนของเซรามิกผสมบริเวณรอยหักจะมีขนาดเฉลี่ยใหญ่ขึ้นและรูปทรงลดลงเมื่ออุณหภูมิขึ้นเตอรสูงขึ้น จากรูปจะเห็นได้ชัดว่าเกรนของเซรามิกผสมมีขนาดใหญ่มากและเล็กมากอยู่ปนกัน ทำให้มีการกระจายตัวของขนาดเกรนเฉลี่ยที่ค่อนข้างสูง และอีกครั้งที่เซรามิกผสมชุดนี้แสดงลักษณะการแตกแบบผสมระหว่างการแตกแบบระหว่างเกรนและการแตกแบบผ่านเกรน

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

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

SEM ที่เป็นส่วนหนึ่งของรอยหักของเซรามิกผสมชนิดนี้พบว่า ไม่แตกต่างกับเซรามิกชนิดอื่นๆนักทั้งลักษณะเกรน การแตก เป็นต้น

ตาราง 4.20 ขนาดเกรนเฉลี่ยของเซรามิก PMN ที่เผาขึ้นเตอร์ที่อุณหภูมิต่าง ๆ

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

ตาราง 4.21 ขนาดเกรนโดยเฉลี่ยของเซรามิกผสม 0.8PMN-0.2PZT ที่เผาขึ้นเตอร์ที่อุณหภูมิต่าง ๆ

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

ตาราง 4.22 ขนาดเกรนโดยเฉลี่ยของเซรามิกผสม 0.6PMN-0.4PZT ที่เผาขึ้นเตอร์ที่อุณหภูมิต่าง ๆ

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

ตาราง 4.23 ขนาดเกรนโดยเฉลี่ยของเซรามิกผสม 0.4PMN-0.6PZT ที่เผาขึ้นเตอร์ที่อุณหภูมิต่าง ๆ

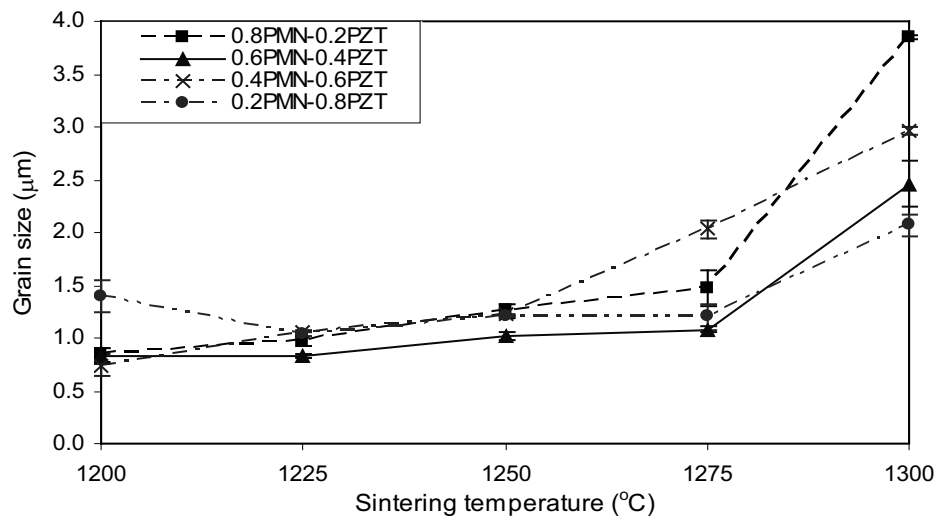
อุณหภูมิขึ้นเตอร์ (°C)	ขนาดเกรนเฉลี่ย (μm)
1200	0.74 ± 0.10
1225	1.06 ± 0.01
1250	1.22 ± 0.01
1275	2.03 ± 0.09
1300	2.96 ± 0.04

ตาราง 4.24 ขนาดเกรนโดยเฉลี่ยของเซรามิกผสม 0.2PMN-0.8PZT ที่เผาขึ้นเตอร์ที่อุณหภูมิต่าง ๆ

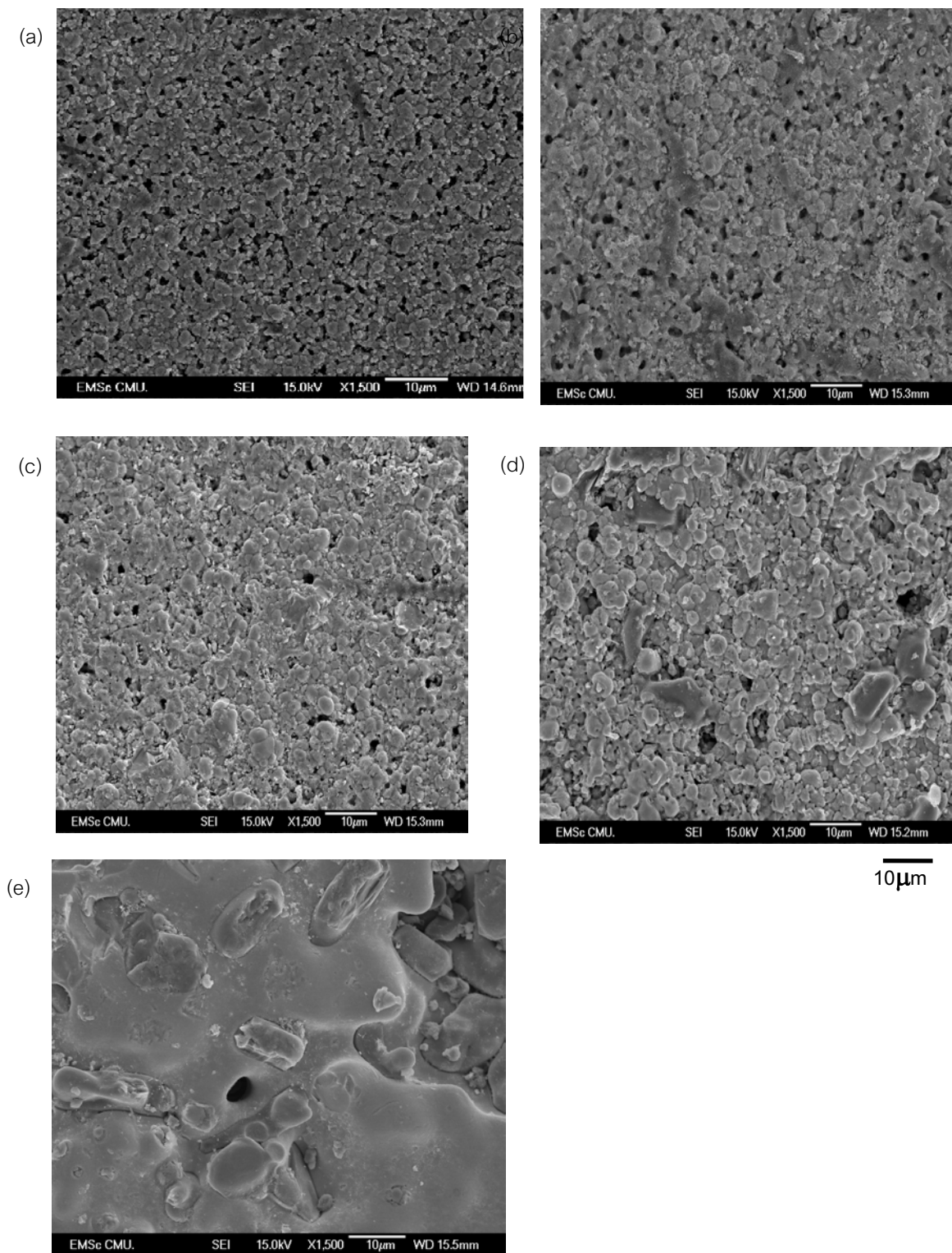
อุณหภูมิขึ้นเตอร์ (°C)	ขนาดเกรนเฉลี่ย (μm)
1200	1.40 ± 0.15
1225	1.03 ± 0.02
1250	1.20 ± 0.00
1275	1.20 ± 0.12
1300	2.07 ± 0.10

ตาราง 4.25 ขนาดของเกรนเฉลี่ยของเซรามิก PZT ที่เผาขึ้นเตอร์ที่อุณหภูมิต่าง ๆ

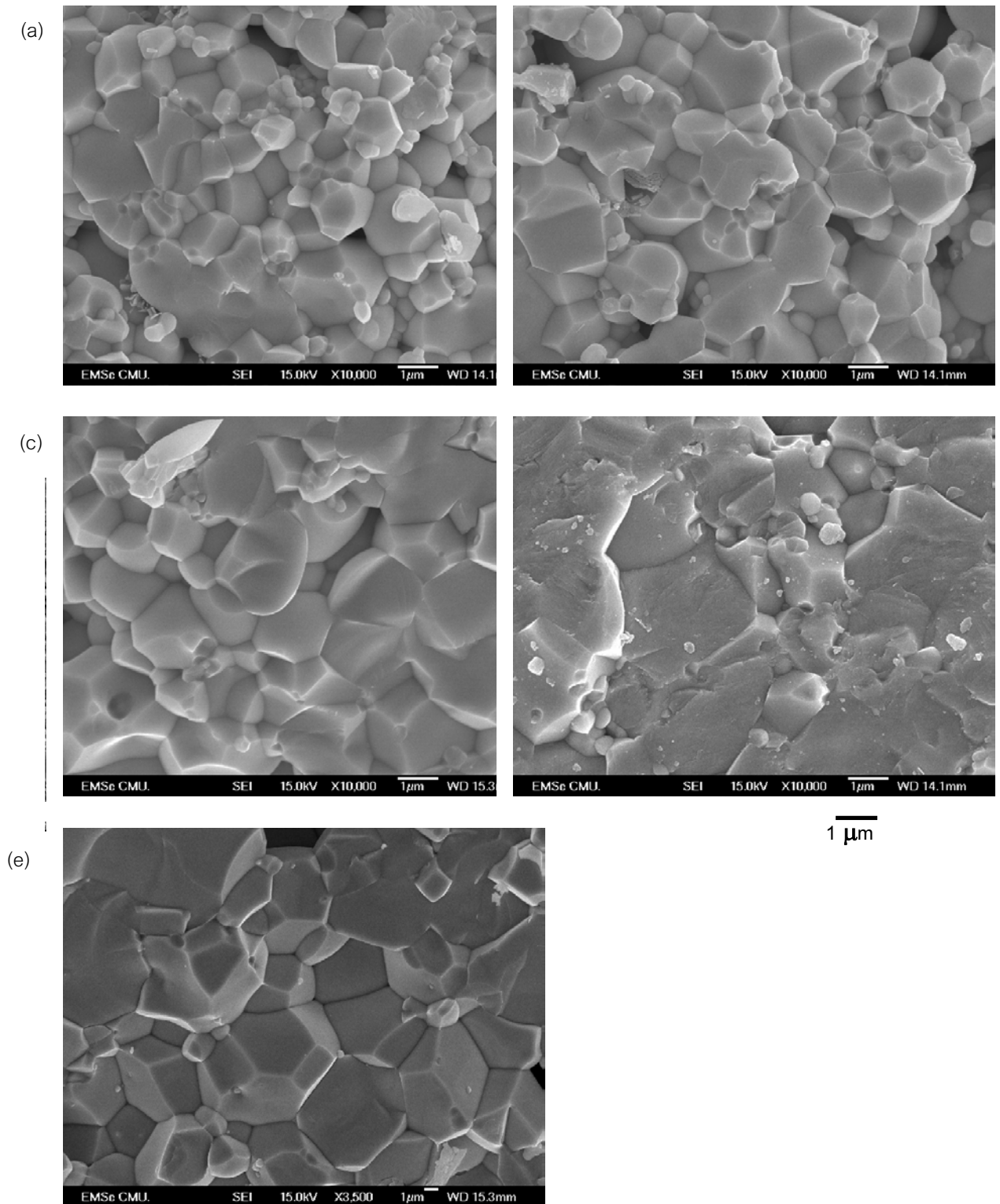
อุณหภูมิขึ้นเตอร์ (°C)	ขนาดเกรนเฉลี่ย (μm)
1050	1.14 ± 0.02
1100	1.00 ± 0.05
1150	1.10 ± 0.04
1200	1.36 ± 0.01
1250	1.55 ± 0.01
1300	1.81 ± 0.13



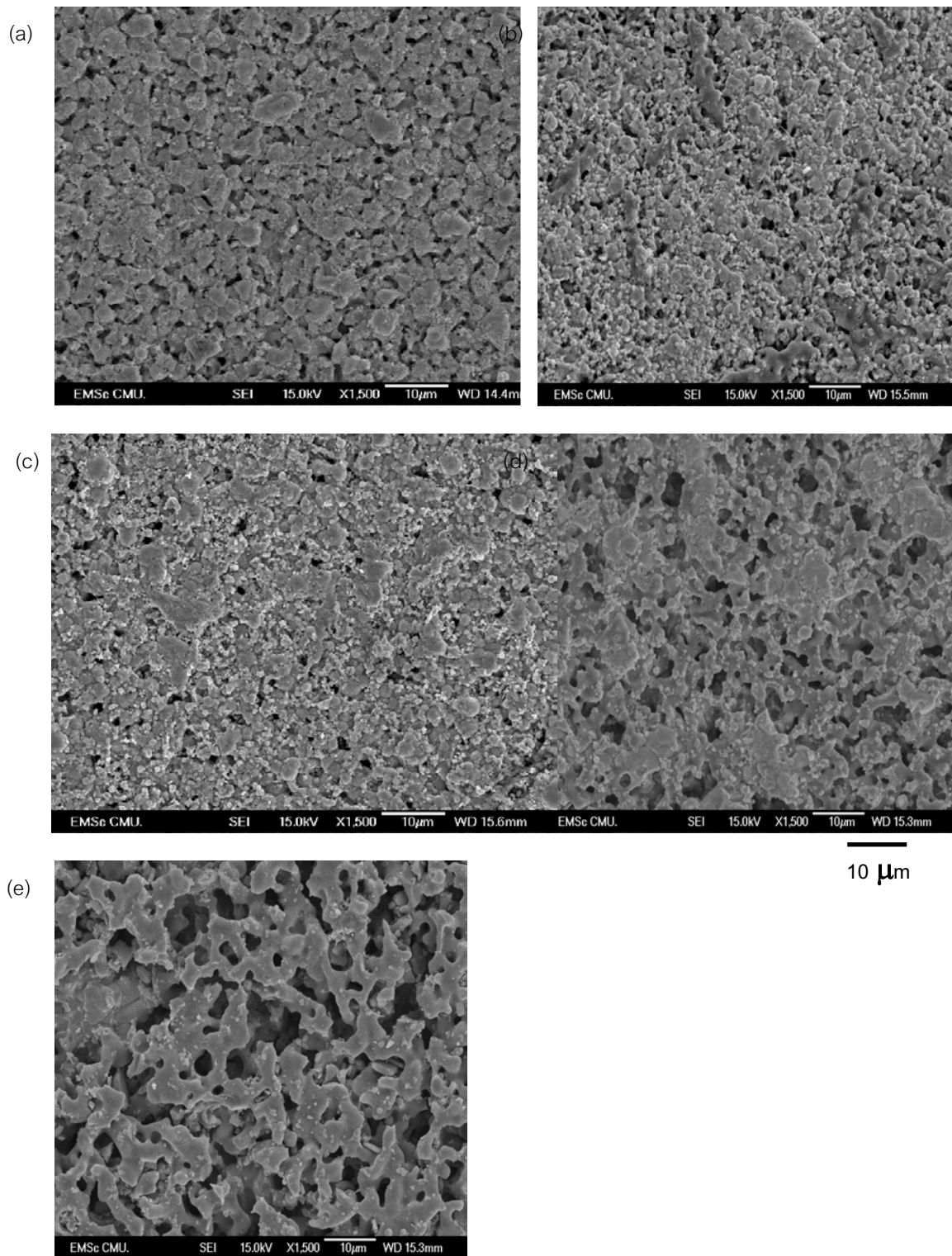
รูป 4.35 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างขนาดเกรนเฉลี่ย (grain size) กับอุณหภูมิซินเตอร์ของเซรามิกผสม PMN-PZT



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



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



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