



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ การเตรียมและการหาลักษณะเฉพาะของเซรามิก
เพอร์รอฟสไกต์เลดแบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนต

โดย ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. อีระชัย บงการณ
มหาวิทยาลัยนเรศวร

มีนาคม 2554

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ การเตรียมและการหาลักษณะเฉพาะของเซรามิก
เพอร์รอฟสไกต์เลดแบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนต

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. อีระชัย บงการณ
มหาวิทยาลัยนเรศวร

สนับสนุนโดยสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย

(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย สกว.ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้สำเร็จได้ด้วยดีเนื่องจากการสนับสนุนทุนวิจัยจาก สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.) ขอขอบคุณ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนเรศวรที่อำนวยความสะดวกในการใช้เครื่องมือ สถานที่ ขอขอบคุณ ห้องปฏิบัติการอิเล็กทรอนิกส์เซรามิก คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ ที่สนับสนุนเครื่องมือวิเคราะห์ รวมไปถึงการช่วยเหลือที่ดีจากผู้ร่วมวิจัย ผู้วิจัยขอขอบคุณ รองศาสตราจารย์ ดร. กอบวุฒิ รุจิณากุล ที่ให้คำปรึกษาที่ดีตลอดมา ขอขอบคุณ นักศึกษาทุกคนที่ช่วยกันทำงานอย่างเข้มแข็ง สุดท้ายขอขอบคุณ บิดา มารดาที่เป็นกำลังใจ และให้การสนับสนุนด้วยดีตลอดมา

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ธีระชัย บงการณ
หัวหน้าโครงการ

บทคัดย่อ

1. รหัสโครงการ: TRG5280026
2. ชื่อโครงการ การเตรียมและการหาลักษณะเฉพาะของเซรามิกเพอร์รอฟสไกต์เลดแบเรียม เซอร์โคเนตไททาเนต
3. ชื่อหัวหน้าโครงการ
 ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ชีระชัย บงการณ
 ภาควิชา ฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนครสวรรค์
 ถนนพิษณุโลก-นครสวรรค์ อ.เมือง จ.พิษณุโลก 65000
 E-mail Address: researchcmu@yahoo.com, theerachaib@nu.ac.th
4. ระยะเวลาดำเนินงาน 2 ปี (16 มีนาคม 2552 ถึง 15 มีนาคม 2554)

บทคัดย่อ

เตรียมเซรามิกเลดแบเรียมไททาเนตไททาเนต $[(\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x)(\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y)\text{O}_3]$ ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง โดยที่ $0.05 \leq x \leq 0.1$ และ $0 \leq y \leq 1$ เเผแคลไซน์ที่อุณหภูมิระหว่าง 800-1000 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง และเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง แล้วทำการศึกษาโครงสร้างเฟสและโครงสร้างจุลภาคด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด พบว่าที่ปริมาณ $y=0$ ผงผลึกและเซรามิกมีโครงสร้างเป็นแบบออร์โธรมบิก และความเป็นออร์โธรมบิกมีค่าสูงขึ้นเมื่อปริมาณของ x ลดลง ในขณะที่ปริมาณ $0.5 \leq y \leq 1$ ผงผลึกและเซรามิกมีโครงสร้างเป็นแบบเทตระโกนอล ค่าแลตทิซพารามิเตอร์ a และ c มีค่าลดลง ในขณะที่อัตราส่วนของ c/a มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณของ y เพิ่มขึ้น และที่ปริมาณ $y=0.25$ ผงผลึกและเซรามิกมีโครงสร้างแบบผสมระหว่างออร์โธรมบิกและเทตระโกนอล ขนาดอนุภาคเฉลี่ยของผงผลึกมีค่าไม่สม่ำเสมอซึ่งจะมีขนาดใกล้เคียงกันโดยมีค่าอยู่ระหว่าง 0.674-1.694 ไมโครเมตร ส่วนขนาดเกรนเฉลี่ยของเซรามิกมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณของ y เพิ่มขึ้น นอกจากนี้ยังพบว่าผิวรอยหักของเซรามิกที่ปริมาณ $y=1$ มีลักษณะการหักแบบผ่ากลางเกรน และที่ปริมาณ $0.25 \leq y \leq 1$ มีลักษณะการหักตามขอบเกรน ความหนาแน่นและความหดตัวของเซรามิกที่มีสัดส่วน x เดียวกันมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณของ y สูงขึ้น และที่สัดส่วนของ y เดียวกันความหนาแน่นและความหดตัวมีค่าเพิ่มขึ้น เมื่อปริมาณของ x เพิ่มขึ้น

คำหลัก: เลดแบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนต, เพอร์โรอิเล็กทริก, โครงสร้างจุลภาค, สมบัติไดอิเล็กทริก, การก่อเกิดเฟส

Abstract

Project Code: TRG5280026**Project Title:** Preparation and Characterization of Perovskite Lead Barium Zirconate Titanate Ceramics**Investigator:** Assistant Professor Dr. Theerachai Bongkarn**E-mail Address:** researchcmu@yahoo.com, theerachaib@nu.ac.th**Project Period:** 2 years (16 March 2009 – 15 March 2011)**Abstract**

Lead Barium Zirconate Titanate ($\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x$)($\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y$) O_3 ceramics with $0.05 \leq x \leq 0.1$ and $0 \leq y \leq 1$ were prepared by solid state reaction method. The calcination temperatures were between 800-1000 °C for 1 h and the sintering temperature was 1200 °C for 3 h. The crystal structure and microstructure were characterized by a X-ray diffractometer (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). For $x=0$, the powders and ceramics showed an orthorhombic phase and the proportion of orthorhombic phase were increased with decrease in x content. For $0.5 \leq y \leq 1$, the samples had the tetragonal phase. The lattice parameter a and c decreased while the c/a ratio increased with an increase in x content. The mixed phase between the orthorhombic and the tetragonal phase was detected in the $x=0.25$ samples. The average particle sizes were not consistent (between 0.674-1.694 μm). The average grain sizes were increased with increase in x content. Moreover, the fracture surface indicated an intra-granular fracture in the $x=1$ ceramic samples. The $0 \leq y \leq 0.75$ samples showed mainly inter-granular fractures. In the same x , the density and shrinkage increased with an increase in y content. In the same y , density and shrinkage increased with an increase in x content.

Key words: lead barium zirconate titanate, ferroelectric, microstructure, dielectric properties, phase formation

1. Output จากโครงการวิจัยที่ได้รับทุนจาก สกว.

ผลงานตีพิมพ์ในวารสารวิชาการระดับนานาชาติจำนวนทั้งสิ้น 18 เรื่อง

1. Theerachai Bongkarn and Chiraporn Thiangchit "Preparation of PBZT Ceramics via Solid State Reaction Method" *Ferroelectrics*, 383:1(2009)78-83.
2. Rattiphorn Sumang and Theerachai Bongkarn "Phase Formation, Microstructure and Phase Transition of Lead Barium Titanate Ceramics: Effect of PbO Content" *Ferroelectrics*, 383:1(2009)57-64.
3. Theerachai Bongkarn "Properties of $(\text{Pb}_{0.90}\text{Ba}_{0.10})\text{ZrO}_3$ Ceramics with Deficient and Excess PbO" *Ferroelectrics*, 384:1(2009)62-67.
4. Theerachai Bongkarn, Naline Phungjitt and Naratip Vittayakorn "Effect of Firing Temperatures on Phase Formation and Microstructure of $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7})\text{O}_3$ Ceramics Prepared via Mixed Oxide Method" *Ferroelectrics*, 383:1(2009)65-72.
5. Theerachai Bongkarn and Chakkaphan Wattanawikkam "The Influence of Calcination Temperature on Phase and Morphology of $\text{Ba}(\text{Sn}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3$ Powders Synthesized via Solid State Reaction Method and Combustion Technique" *Ferroelectrics*, 382:1(2009)42-48.
6. Theerachai Bongkarn and Chakkaphan Wattanawikkam "The Preparation of $\text{Ba}(\text{Sn}_{0.1}\text{Ti}_{0.9})\text{O}_3$ Ceramics via a Solid State Reaction Method" *Ferroelectrics*, 382:1(2009)56-61.
7. R. Sumang and T. Bongkarn "The Effect of Calcination Temperature on Microstructure and Phase Formation of $(\text{Pb}_x\text{Sr}_{1-x})\text{TiO}_3$ Powders" *Key Engineering Materials*, 421-422(2010)243-246.
8. Atthakorn Thongtha, Kritsana Angsukased and Theerachai Bongkarn "Effect of Firing Temperatures on Phase and Morphology Evolution of $(\text{Ba}_{0.25}\text{Sr}_{0.75})(\text{Zr}_{0.75}\text{Ti}_{0.25})\text{O}_3$ Ceramics Synthesized via Solid-State Reaction" *Key Engineering Materials*, 421-422(2010)247-250.
9. Rattiphorn Sumang and Theerachai Bongkarn "Effect of Sintering Temperature on the Crystal Structure, Microstructure and Phase Transition of $(\text{Pb}_x\text{Sr}_{1-x})\text{TiO}_3$ Ceramics" *Functional Materials Letters*, 2(4)(2009)193-197.

10. Atthakorn Thongtha, Artid Laowaniwatana and Theerachai Bongkarn "Effect of Firing Temperatures on Phase and Morphology Evolution of CaZrO_3 Ceramics Synthesized using the Combustion Technique" *Ferroelectrics*, 403 (2010) 3-10.
11. N. Phungjitt, P. Panya, N. Vittayakorn and T. Bongkarn "Use of the Combustion Technique for the Preparation of $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.70}\text{Zr}_{0.30})\text{O}_3$ Ceramics" *Ferroelectrics*, 403 (2010) 142-149.
12. Chakkaphan Wattanawikkam, Suphornpun Chootin and Theerachai Bongkarn "Crystal Structure and Microstructure of $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x)(\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y)\text{O}_3$ Ceramics Prepared by the Solid State Reaction Method" *Ferroelectrics*, 403 (2010) 166-174.
13. Wanida Tangkawsakul, Artid Laowanidwatana and Theerachai Bongkarn "Fabrication of $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{ZrO}_3$ Ceramics via the Combustion Technique" *Ferroelectrics*, 403 (2010) 196-203.
14. Perapong Panya, Somnuk Ramaneepikool and Theerachai Bongkarn "Dependence of Firing Temperatures on Phase Formation, Microstructure and Phase Transition of $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{TiO}_3$ Ceramics" *Ferroelectrics*, 403 (2010) 204-212.
15. Atthakorn Thongtha, Kritsana Angsukased, Naowarat Riyamongkol and Theerachai Bongkarn "Preparation of $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ Ceramics via the Solid State Reaction Method" *Ferroelectrics*, 403 (2010) 68-75.
16. Rattiphorn Sumang and Theerachai Bongkarn "The Effect of Excess PbO on Crystal Structure, Microstructure, Phase Transition and Dielectric Properties of $(\text{Pb}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})\text{TiO}_3$ Ceramics" *Ferroelectrics*, 403 (2010) 82-90.
17. Panadda Sittiketkorn, Somnuk Ramaneepikool and Theerachai Bongkarn "The Effects of Firing Temperatures on Phase Formation and Microstructure of $\text{Pb}_{0.975}\text{Sr}_{0.025}\text{TiO}_3$ Ceramics Synthesized via the Combustion Technique" *Ferroelectrics*, 403 (2010) 158-165.
18. A. Thongtha, K. Angsukased and T. Bongkarn "Fabrication of $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ Ceramics Using the Combustion Technique" *Smart Materials and Structures*, 19(124001) (2010) 1-7

2. การนำผลงานวิจัยไปใช้ประโยชน์

- เชิงพาณิชย์

โครงการวิจัยนี้ได้สร้างองค์ความรู้ใหม่เกี่ยวกับการเตรียมและการหาลักษณะเฉพาะของเซรามิกเพอร์รอฟสไกต์เลดแบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนต ซึ่งสามารถนำไปประยุกต์ใช้ในเชิงพาณิชย์ และเป็นองค์ความรู้พื้นฐานของอุตสาหกรรมได้เป็นอย่างดี

- **เชิงนโยบาย**

ผลงานที่ได้จากโครงการวิจัยนี้ได้ ใช้เป็นตัวกำหนดทิศทางการวิจัยที่จะทำต่อในอนาคต และใช้เป็นส่วนช่วยในการกำหนดหัวข้อวิจัยในมุมมองอื่นๆ สำหรับนักศึกษา และผู้ร่วมวิจัยในสาขาอื่นๆ ซึ่งเป็นประโยชน์ในการเชื่อมโยงองค์ความรู้ให้เกิดหลากหลายมากขึ้น

- **เชิงสาธารณะ**

โครงการวิจัยนี้ได้เกิดเครือข่ายงานวิจัยกับหลากหลายภาคส่วนด้วยกันทั้งในองค์กรภายในมหาวิทยาลัยและองค์กรนอกมหาวิทยาลัย เช่น รองศาสตราจารย์ ดร. กอบวุฒิ รุจิณากุล จากห้องปฏิบัติการอิเล็กทรอนิกส์โทรเซรามิก จาก ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ ความร่วมมือกับ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.นราธิป วิทยากร จาก ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ผู้วิจัยได้มีโครงการความร่วมมือกับนักวิจัยต่างประเทศหลายท่าน อาทิเช่น Prof. Dr. Steven J. Milne จาก Institute for Materials Research, University of Leeds ประเทศอังกฤษ Prof. Dr. Tadashi Takenaka จาก Department of Electrical Engineering, Tokyo University of Science ประเทศญี่ปุ่น และ Prof. Dr. David P. Cann จาก ห้องปฏิบัติการอิเล็กทรอนิกส์โทรเซรามิก มหาวิทยาลัยโอเรกอน ประเทศสหรัฐอเมริกา

- **เชิงวิชาการ**

ผลงานวิจัยที่เกิดขึ้นบางส่วนนำไปประยุกต์ใช้สอนในกระบวนวิชาเซรามิกไฟฟ้า ในระดับบัณฑิตศึกษา นอกจากนั้นประสบการณ์ที่ได้จากงานวิจัยยังสามารถนำไปประยุกต์ อบรมเจ้าหน้าที่และ ผู้ช่วยวิจัยให้มีทักษะและความชำนาญมากยิ่งขึ้น ก่อให้เกิดองค์ความรู้ในองค์กร ผลงานวิจัยส่วนใหญ่สามารถตีพิมพ์ในวารสารระดับนานาชาติ รวมไปถึงการเสนอผลงานวิจัยในงานประชุมวิชาการที่เกี่ยวข้องทั้งในระดับชาติและนานาชาติ อีกทั้งยังเกิดนักวิจัยรุ่นใหม่ขึ้น

3. อื่น ๆ (เช่น ผลงานตีพิมพ์ในวารสารวิชาการในประเทศ การเสนอผลงานในที่ประชุมวิชาการ หนังสือ การจดสิทธิบัตร)

การนำเสนอผลงานวิจัยในงานประชุมวิชาการระดับนานาชาติทั้งสิ้น 11 เรื่อง

1. T. Bongkarn and W. Tangkawsakul "Fabrication of $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{ZrO}_3$ Ceramics via Combustion" 12th International Meeting on Ferroelectricity (IMF-12) & 18th IEEE

International Symposium on Applications of Ferroelectrics (ISAF-18) Xi'an, China (2009) .

2. T. Bongkarn and C. Wattanawikkam "Crystal Structure and Microstructure of $(\text{Pb}_{0.925}\text{Ba}_{0.025})(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ Ceramics Prepared via Solid State Reaction Method" 12th International Meeting on Ferroelectricity (IMF-12) & 18th IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics (ISAF-18) Xi'an, China (2009) .
3. A. Thongtha, K. Angsukased and T. Bongkarn "Fabrication of $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ Ceramics Using the Combustion Technique" 20th International Conference on Adaptive Structures and Technologies (ICAST 2009), Hong Kong, China (2009).
4. P. Sittiketkorn, P. Wongtey, and T. Bongkarn "The Preparation of $(\text{Pb}_{0.75}\text{Ba}_{0.25})(\text{Zr}_{0.70}\text{Ti}_{0.30})\text{O}_3$ Ceramics Prepared via the Combustion Technique" The 7th Asian Meeting on Ferroelectricity and the 7th Asian Meeting on ElectroCeramics (AMF-AMEC-7), Jeju, Korea (2010).
5. P. Julphunthong and T. Bongkarn "Phase Formation, Microstructure and Dielectric Properties of $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9})\text{O}_3$ Ceramics Prepared via the Combustion Technique" The 7th Asian Meeting on Ferroelectricity and the 7th Asian Meeting on ElectroCeramics (AMF-AMEC-7), Jeju, Korea (2010).
6. R. Sumang and T. Bongkarn "The Influences of Firing Temperatures and Excess PbO on the Crystal Structure and Microstructure of $(\text{Pb}_{0.25}\text{Sr}_{0.75})\text{TiO}_3$ Ceramics" The 7th Asian Meeting on Ferroelectricity and the 7th Asian Meeting on ElectroCeramics (AMF-AMEC-7), Jeju, Korea (2010).
7. U. Chaimongkol, A. Thongtha and T. Bongkarn "The Fabrication of Lead Barium Titanate Ceramics via the Combustion Technique" The 7th Asian Meeting on Ferroelectricity and the 7th Asian Meeting on ElectroCeramics (AMF-AMEC-7), Jeju, Korea (2010).
8. A. Thongtha, C. Wattanawikkam and T. Bongkarn "Crystal Structure and Microstructure of $(\text{Pb}_{0.925}\text{Ba}_{0.075})(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ Ceramics Prepared by the Solid State Reaction Method" Russia/CIS/Baltic/Japan Symposium on Ferroelectricity (RCJSF-10), Yokohama, Japan (2010).
9. R. Sumang, P. Sittiketkorn and T. Bongkarn "Crystal Structure, Microstructure and Phase transition of Lead Strontium Titanate Ceramics: Effects of PbO content"

Russia/CIS/Baltic/Japan Symposium on Ferroelectricity (RCJSF-10), Yokohama, Japan (2010).

10. P. Sittiketkorn and T. Bongkarn "The Preparation of Lead Strontium Titanate Ceramics by the Combustion Method" Russia/CIS/Baltic/Japan Symposium on Ferroelectricity (RCJSF-10), Yokohama, Japan (2010).
11. C. Kronphom, A. Thongtha and T. Bongkarn "Preparation of Bismuth Sodium Titanate ($\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$) Ceramics by the Combustion Method" Russia/CIS/Baltic/Japan Symposium on Ferroelectricity (RCJSF-10), Yokohama, Japan (2010).

สารบัญ

	หน้า
กิตติกรรมประกาศ	ก
บทคัดย่อภาษาไทย	ข
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ค
Output จากโครงการ	ง
สารบัญ	ณ
บทนำ	1
เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	4
อุปกรณ์และวิธีการทดลอง	40
ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง	44
สรุปผลการทดลอง	66
บรรณานุกรม	68
ภาคผนวก	70

บทที่ 1

บทนำ

ความสำคัญและที่มาของการทำวิจัย

เซรามิกชนิดเฟอร์โรอิเล็กทริก (ferroelectric) กลุ่มที่มีโครงสร้างแบบเพอร์อฟสไกต์ (perovskite, ABO_3) มีความสำคัญมากที่สุดต่อการประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรมการผลิตตัวเก็บประจุที่มีค่าคงตัวไดอิเล็กทริก (dielectric constant, ϵ_r) สูง ทรานสดิวเซอร์ (transducer) โซนาร์ (sonar) ตัวกรองสัญญาณ เซนเซอร์ (sensor) เป็นต้น วัสดุที่นำมาผลิตเซรามิกประเภทนี้มากที่สุดคือ แบเรียมไททาเนต (barium titanate, BT) เลดเซอร์โคเนตไททาเนต (lead zirconate titanate, PZT) เลดแลนทานัมเซอร์โคเนตไททาเนต (lead lanthanum zirconate titanate, PLZT) เลดไททาเนต (lead titanate, PT) และเลดแมกนีเซียมไนโอเบต (lead magnesium niobate, PMN) [6].

แบเรียมเซอร์โคเนต ($Pb_{1-x}Ba_x$) ZrO_3 : PBZ เป็นวัสดุที่มีโครงสร้างแบบเพอร์อฟสไกต์ที่อุณหภูมิห้องจะมีสภาพเป็นสารแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก (AFE) โดยมีโครงสร้างเป็นออร์โธโรมบิก (orthorhombic) [1-3] PBZ สามารถเปลี่ยนเฟสจาก AFE เป็นเฟอร์โรอิเล็กทริก (FE) และเปลี่ยนโครงสร้างจากออร์โธโรมบิกเป็นรอมโบอีดรัล อีกทั้งสาร FE จะเปลี่ยนเป็นสภาพพาราอิเล็กทริก PE และเปลี่ยนโครงสร้างจากรอมโบอีดรัลเป็นโครงสร้างแบบคิวบิกได้เมื่อได้รับการเหนี่ยวนำจากสนามไฟฟ้า ซึ่งการเปลี่ยนแปลงเฟส AFE-FE ของ PBZ นี้ทำให้เซรามิกมีการขยายตัวอย่างมาก (ประมาณ 1%) ซึ่งเหมาะสำหรับการประยุกต์ใช้เป็นส่วประกอบของอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ เช่น displacement electromechanical actuator[4] ตัวกักเก็บพลังงาน เป็นต้น

เลดแบเรียมไททาเนต ($Pb_{1-x}Ba_x$) TiO_3 : PBT เป็นวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกชนิดที่มีโครงสร้างแบบเพอร์อฟสไกต์ และมีโครงสร้างแบบเทตระโกนอลที่อุณหภูมิห้อง [5-6] โดยสามารถเปลี่ยนสภาพจาก FE เป็น PE ได้เมื่ออุณหภูมิที่เหมาะสม เรียกว่าอุณหภูมิที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงนี้ว่า อุณหภูมิคูรี ซึ่งอุณหภูมิคูรีของ PBT สามารถเปลี่ยนแปลงได้ โดยจะมีค่าต่ำลงเมื่อปริมาณไอออนของ Ba^{2+} มีค่าน้อยลง ในทางกลับกันคือจะมีค่าสูงขึ้นเมื่อปริมาณไอออนของ Ba^{2+} มีค่าเพิ่มขึ้น ทำให้วัสดุนี้เหมาะต่อการนำมาประยุกต์ใช้กับอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ที่ต้องใช้อุณหภูมิและมีความถี่สูง เช่น ตัวขับเร้า ตัวเก็บประจุ เป็นต้น

เลดแบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนต (PBZT) เป็นวัสดุที่เกิดจากการรวมตัวกันของสารประกอบ PBZ และ PBT ซึ่งปริมาณของ Zr^{4+} และ Ti^{4+} นั้นมีผลทำให้โครงสร้างเฟส โครงสร้างจุลภาคและสมบัติต่างๆของ PBZ และ PBT เกิดความแตกต่างกัน อย่างไรก็ตามยังไม่มีรายงานถึงรายละเอียดและสมบัติต่างๆของผลึก PBZT ที่เตรียมโดยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงมุ่งเน้นการเตรียมผลึกเลดแบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนตด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งโดยใช้อัตราส่วนของสารตั้งต้น คือ $(Pb_{1-x}Ba_x)(Zr_{1-y}Ti_y)O_3$, โดยที่ $0.05 \leq x \leq 0.1$ และ $0 \leq y \leq 1$ และศึกษาถึงผลของปริมาณของสารตั้งต้นที่มีต่อสมบัติต่างๆของผลึกและเซรามิกเลดแบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนตที่เตรียมได้ เช่น โครงสร้างผลึก โครงสร้างจุลภาค และสมบัติทางกายภาพ เป็นต้น

จุดมุ่งหมายของการศึกษา

1. เพื่อเตรียมผลึกและเซรามิกเลดแบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนต โดยใช้อัตราส่วนของสารตั้งต้นคือ $(Pb_{1-x}Ba_x)(Zr_{1-y}Ti_y)O_3$, โดยที่ $0.05 \leq x \leq 0.1$ และ $0 \leq y \leq 1$
2. เพื่อศึกษาสมบัติต่างๆ ของผลึกและเซรามิกเลดแบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนตที่เตรียมได้ เช่น โครงสร้างผลึก โครงสร้างจุลภาค และสมบัติทางกายภาพ
3. เพื่อศึกษาความสัมพันธ์ของอัตราส่วนของสารตั้งต้นที่มีต่อโครงสร้างผลึก โครงสร้างจุลภาค และสมบัติทางกายภาพ ของผลึกและเซรามิกเลดแบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนต

ขอบเขตงานวิจัย

1. เตรียมผลึกเลดแบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนต ในอัตราส่วนของสารตั้งต้นคือ $(Pb_{1-x}Ba_x)(Zr_{1-y}Ti_y)O_3$, โดยที่ $0.05 \leq x \leq 0.1$ และ $0 \leq y \leq 1$ ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง โดยใช้อุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ 800-1000 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง
2. เตรียมเซรามิกเลดแบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนต ในอัตราส่วนของสารตั้งต้นต่างๆกัน ด้วยวิธีการปฏิกิริยาสถานะของแข็ง โดยใช้อุณหภูมิในการเผาซินเตอร์ 1200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง
3. ศึกษาสมบัติต่างๆ ของผลึกและเซรามิกเลดแบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนต เช่น โครงสร้างผลึก โครงสร้างจุลภาค และสมบัติทางกายภาพ

ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

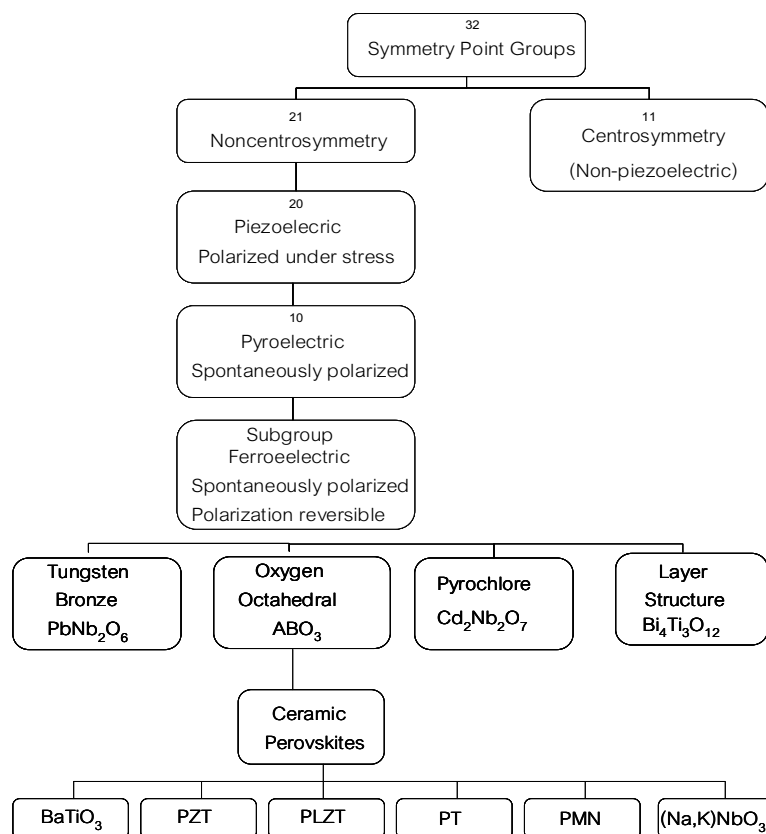
1. สามารถเตรียมและพัฒนาการเตรียมผงผลึกและเซรามิกเลดแบเรียมเซอร์โคเนตไททานเต
2. สามารถตรวจสอบสมบัติต่างๆ ของผงผลึกและเซรามิกเลดแบเรียมเซอร์โคเนตไททานเตที่เตรียมได้ เช่น โครงสร้างผลึก โครงสร้างจุลภาค และสมบัติทางกายภาพ
3. ทราบและเข้าใจเงื่อนไขของอัตราส่วนของสารตั้งต้นที่มีต่อโครงสร้างผลึก โครงสร้างจุลภาค สมบัติทางกายภาพ และสมบัติทางไฟฟ้าของผงผลึกและเซรามิกเลดแบเรียมเซอร์โคเนตไททานเต

บทที่ 2

เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

เฟอร์โรอิเล็กทริก (Ferroelectric)

ปรากฏการณ์เฟอร์โรอิเล็กทริกถูกค้นพบในปี ค.ศ. 1921 [7] ซึ่งวัสดุประเภทเฟอร์โรอิเล็กทริกนี้จะแสดงสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก เช่น เกิดโพลาไรเซชันได้เอง (spontaneous polarization) ที่อุณหภูมิต่ำกว่าจุดคูรี (curie point) เฟอร์โรอิเล็กทริกโดเมน (ferroelectric domains) และเฟอร์โรอิเล็กทริกฮิสเทอรีซิสลูป (ferroelectric hysteresis loop) มีการศึกษาและวิจัยเกี่ยวกับวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกอย่างมากมายในปี ค.ศ. 1950 [7] โดยเฉพาะอย่างยิ่งแบเรียมไททาเนต (barium titanate, BT) ซึ่งเป็นวัสดุพื้นฐานที่นำมาประยุกต์ใช้ในการผลิตตัวเก็บประจุชนิดเซรามิกและทรานสดิวเซอร์ (transducer) นอกจากนี้ยังมีเซรามิกชนิดเฟอร์โรอิเล็กทริกอื่น ๆ อีกเช่น เลดไททาเนต (lead titanate, PT) เลดเซอร์โคเนตไททาเนต (lead zirconate titanate, PZT) และเลดแลนทานัมเซอร์โคเนตไททาเนต (lead lanthanum zirconate titanate, PLZT) การพัฒนากระบวนการผลิตเซรามิกทำให้มีการประยุกต์ใช้งานด้านใหม่ ๆ แต่ส่วนใหญ่แล้วเซรามิกประเภทเฟอร์โรอิเล็กทริกมักจะนำมาประยุกต์สำหรับตัวเก็บประจุไฟฟ้า



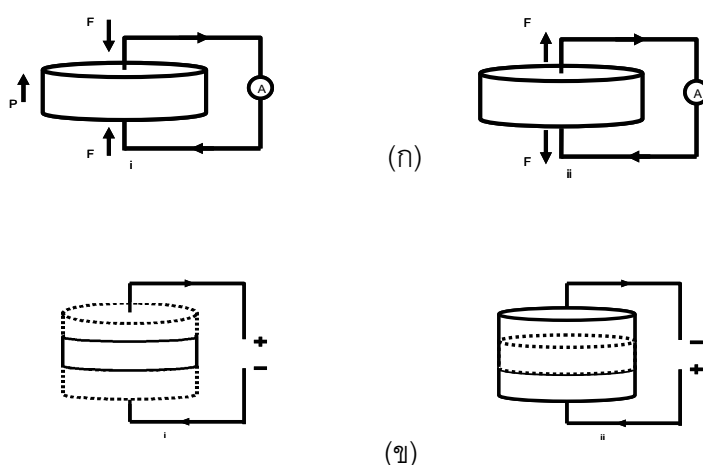
ภาพ 1 แผนภาพแสดงการแบ่งกลุ่มเฟอร์โรอิเล็กทริกตามลักษณะสมมาตร [7]

นักฟิสิกส์ศาสตร์แบ่งผลึกออกเป็น 32 กลุ่ม ดังภาพ 1 จากผลึก 32 กลุ่ม มี 21 กลุ่มที่ไม่มีสมมาตรของศูนย์กลาง (noncentrosymmetric) ซึ่งเป็นลักษณะสำคัญที่ทำให้เกิดปรากฏการณ์เพียโซอิเล็กทริก เนื่องจากแรงกดที่ให้กับวัสดุเป็นแบบที่มีสมมาตรของศูนย์กลางเป็นสภาวะที่ทำให้เกิดสภาพเพียโซอิเล็กทริก เนื่องจากแรงกดที่ให้กับวัสดุเป็นแบบที่มีสมมาตรของศูนย์กลางนอกจากว่าวัสดุนั้นจะมีลักษณะไม่สมมาตรของศูนย์กลางอยู่เอง จึงจะทำให้ผลรวมของการเคลื่อนที่ของประจุบวกและลบสามารถสร้างไดโพลไฟฟ้าขึ้นมา หรือที่เรียกว่าโพลาไรเซชัน (polarization) สภาพเพียโซอิเล็กทริกเกิดได้สองแบบคือ ผลทางตรง (direct effect) และผลย้อนกลับ (converse effect) แสดงดังภาพ 2 ผลทางตรงเป็นปรากฏการณ์ที่เกิดประจุไฟฟ้าจากการให้แรงทางกล ส่วนผลย้อนกลับ การทำงานทางกลจะเกิดจากการให้สนามไฟฟ้าเข้าไปดังสมการ

$$P_i = d_{ijk} \sigma_{jk} \quad (1)$$

$$\varepsilon_{ij} = d_{kij} E_k \quad (2)$$

เมื่อ	P_i	คือโพลาไรเซชัน
	σ_{jk}	คือ ความดัน
	ε_{ij}	คือ ความเครียด
	d_{kij}	คือ ค่าสัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริก



ภาพ 2 ปรากฏการณ์เพียโซอิเล็กทริกในวัสดุ (ก) แบบตรง (ข) แบบผันกลับ [8]

จาก 21 กลุ่มผลึกที่แสดงสมบัติเพียโซอิเล็กทริก มีเพียง 10 กลุ่มที่มีสภาพมีขั้วถาวรในโครงสร้างและสามารถเกิดโพลาไรเซชันได้ด้วยตัวเอง (spontaneous polarization, P_s) การเกิดโพลาไรเซชันนี้จะมีการเปลี่ยนแปลงขึ้นกับอุณหภูมิ ดังภาพ 3 ซึ่งการเปลี่ยนแปลงที่ขึ้นกับอุณหภูมินี้เรียกว่าปรากฏการณ์ไพโรอิเล็กทริก (pyroelectric coefficient, π) ดังสมการ 3

$$\Delta P_s = \pi \cdot \Delta T \quad (3)$$

เมื่อ ΔP_s คือการเปลี่ยนแปลงโพลาไรเซชันที่เกิดขึ้นเอง
 ΔT การเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิในช่วงสั้น ๆ

ถ้าขนาดและทิศทางของโพลาไรเซชันสามารถกลับได้ด้วยสนามไฟฟ้าจากภายนอกแล้วจะเรียกผลึกที่แสดงสมบัตินี้ว่าเพียโรอิเล็กทริก ดังนั้นผลึกที่แสดงพฤติกรรมเป็นเพียโรอิเล็กทริกจะเป็นไพโรอิเล็กทริกด้วย แต่ผลึกที่เป็นไพโรอิเล็กทริกอาจจะไม่มีสมบัติเป็นเพียโรอิเล็กทริก

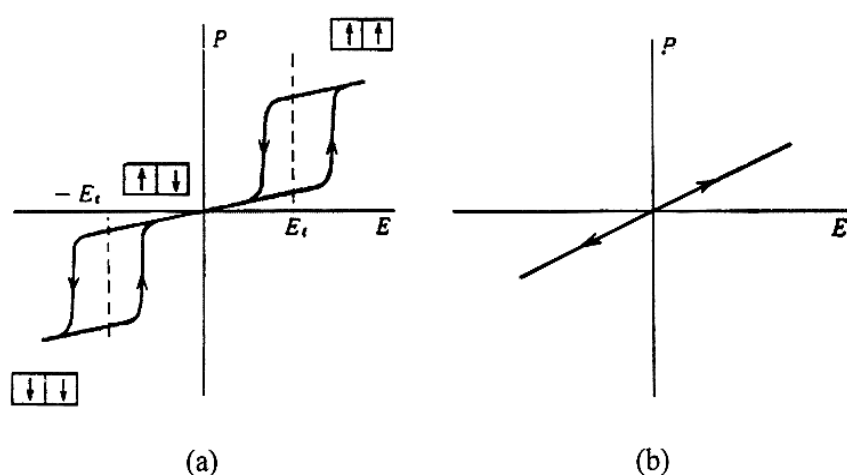
ผลึกเพียโรอิเล็กทริกที่มีโพลาไรเซชันในทิศทางเดียวกันจะเรียกว่าเป็นเพียโรอิเล็กทริกโดเมน (ferroelectric domain) ภายในหนึ่งโดเมนขั้วไฟฟ้าทั้งหมดจะมีทิศทางเดียวกันและหลายๆ โดเมนในผลึกจะถูกแบ่งแยกด้วยผิวร่วมที่เรียกว่า ผนังโดเมน (domain wall) ในแต่ละผลึกของเพียโรอิเล็กทริกจะมีเพียโรอิเล็กทริกโดเมนอยู่มากมาย ซึ่งสามารถทำให้ผลึกที่ประกอบไปด้วยหลายๆ โดเมนมีโพลาไรเซชันในทิศทางเดียวกันหรือเป็นโดเมนเดียวกันได้ด้วยสนามไฟฟ้าจากภายนอกโดยสนามไฟฟ้าจะไปกลับทิศของโพลาไรเซชันให้อยู่ในทิศทางเดียวกัน

ความแตกต่างระหว่างวัสดุที่เป็นไพโรอิเล็กทริกก็คือ ทิศทางของโพลาไรเซชันที่เกิดขึ้นเองในวัสดุประเภทเพียโรอิเล็กทริก โพลาไรเซชันสามารถกลับทิศได้ด้วยสนามไฟฟ้าจากภายนอก และการกลับทิศของโพลาไรเซชันนี้สามารถอธิบายได้ด้วยเพียโรอิเล็กทริกฮิสเทอรีซิส (ferroelectric hysteresis) แสดงดังภาพ 3

ในสนามไฟฟ้าต่ำ สารแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกจะมีค่าโพลาไรเซชันที่ถูกเหนี่ยวนำ (induced polarizations) เป็นสัดส่วนโดยตรงกับสนามไฟฟ้า เมื่อสนามไฟฟ้าที่ใส่เข้าไปมีค่าเกินกว่าค่าสนามไฟฟ้าวิกฤต (critical field, E_{crit}) ทำให้ผลึกแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกกลายเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริก และโพลาไรเซชันจะแสดงฮิสเทอรีซิสที่มีความสัมพันธ์กับสนามไฟฟ้า หากหยุดป้อนสนามไฟฟ้าดังกล่าว ผลึกจะกลายเป็นสถานะแอนติโพลาร์ (anti polar state) และโพลาไรเซชันที่เกิดขึ้นได้ด้วยตนเองนั้น จะไม่สามารถเกิดขึ้นได้ในขณะนั้น โดยธรรมชาติของสารแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกจะมีวงรอบฮิสเทอรีซิส 2 วง (double hysteresis curve) ดังภาพ 4 (a)

พาราอิเล็กทริก (Paraelectric)

เฟสพาราอิเล็กทริกเกิดขึ้นที่อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิเฟสเฟอร์โรอิเล็กทริกและเฟสแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก ซึ่งสารพาราอิเล็กทริกจะประพฤติตัวเป็นฉนวนตามปกติ มีโครงสร้างที่สมมาตร จึงไม่สามารถเกิดโพลาไรเซชันได้ด้วยตนเอง เมื่อมีการป้อนสนามไฟฟ้าให้กับสารพาราอิเล็กทริก ทำให้เกิดโพลาไรเซชันขึ้น แต่เมื่อหยุดป้อนสนามไฟฟ้าเข้าไป ผลก็คือไม่มีการเกิดโพลาไรเซชันขึ้นอีก [10] ซึ่งเขียนความสัมพันธ์ได้ดังภาพ 4 (b)

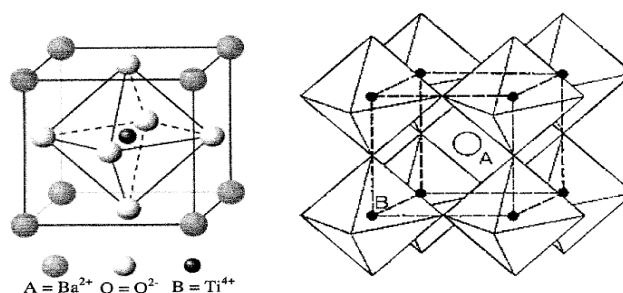


ภาพ 4 วงรอบฮิสเทอรีซิสระหว่างโพลาไรเซชันกับสนามไฟฟ้าใน

(a) สารแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก (b) สารพาราอิเล็กทริก [11]

เฟอร์โรอิเล็กทริกกลุ่มที่มีโครงสร้างแบบเพอร์รอฟสไกต์

เซรามิกชนิดเฟอร์โรอิเล็กทริกแบ่งตามโครงสร้างของหน่วยเซลล์ได้เป็น 4 กลุ่ม กลุ่มที่มีความสำคัญที่สุด คือกลุ่มที่มีโครงสร้างเป็นแบบเพอร์รอฟสไกต์ (perovskite, ABO_3) [7] โครงสร้างของหน่วยเซลล์ ABO_3 สามารถอธิบายด้วยโครงสร้างคิวบิกอย่างง่าย โดยทั่วไปธาตุ A ได้แก่ Pb, Ca, Ba, Sr, Na, K จะเป็นแคตไอออน (cation) ที่มีขนาดใหญ่ที่สุดและอยู่ที่มุมทั้ง 8 ของรูปทรงคิวบิก (cubic) ส่วนธาตุ B ที่อยู่ใจกลางของรูปออกตะฮีดรอล (octahedral) เป็นแคตไอออนที่มีขนาดใหญ่ที่สุด ได้แก่ Ti, Zr, Nb, Ta, W ฯลฯ และสุดท้ายคือแอนไอออน (anions) ซึ่งได้แก่ออกซิเจนทั้ง 6 ตัว จะอยู่ที่กึ่งกลางผิวหน้า (face center) ทั้ง 6 ด้าน ของรูปทรงคิวบิก [12,13] แบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนต เป็นสารที่มีโครงสร้างเพอร์รอฟสไกต์มี Ba^{2+} เป็นแคตไอออนขนาดใหญ่อยู่ที่มุมทั้ง 8 ของรูปทรงคิวบิก ส่วนที่กึ่งกลางออกตะฮีดรอลมี Ti^{4+} หรือ Zr^{4+} เป็นแคตไอออนขนาดเล็ก และถูกล้อมด้วยออกซิเจนซึ่งเป็นแอนไอออน อยู่ที่ตำแหน่งกึ่งกลางทั้ง 6 หน้าของออกตะฮีดรอล ดังภาพ 5



ภาพ 5 หน่วยเซลล์ของ ABO_3 ของแบเรียมไททาเนต [7]

หากเฟอร์โรอิเล็กทริกได้รับอุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิคูรีของสารนั้นแล้ว สารดังกล่าวจะกลายเป็นพาราอิเล็กทริก โดยผลึกมีความสมมาตรกับจุดศูนย์กลางของหน่วยเซลล์ ผลที่ตามมาคือจะไม่สามารถเกิดโพลาไรเซชันด้วยตัวเองได้ และเมื่อลดอุณหภูมิให้ต่ำกว่าอุณหภูมิคูรี สารดังกล่าวจะมีการเปลี่ยนสภาพจากพาราอิเล็กทริกไปเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริกเช่นเดิม ทำให้ศูนย์กลางมีการเปลี่ยนตำแหน่ง และโครงสร้างผลึกแบบคิวบิกจะเปลี่ยนเป็นโครงสร้างผลึกที่ไม่มีความสมมาตรกับศูนย์กลางตัวอย่างโครงสร้างดังกล่าวเช่น tetragonal) รอมโบฮีดรอล (rhombohedral) หรือ monoclinic)

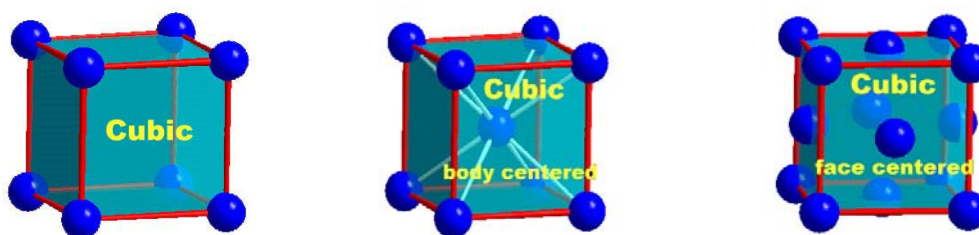
ระบบผลึก

เมื่อพิจารณาถึงหลักเกณฑ์ทางเรขาคณิตของระบบผลึกแล้ว จะสามารถแบ่งผลึกออกเป็น 7 ระบบโดยอาศัยความแตกต่างทางความยาวของแกนผลึกและมุมระหว่างแกน (Interaxial Angle) ซึ่งความยาวของแกนผลึกนั้นวัดเป็นหน่วยอังสตรอม (Angstrom = Å)

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

1. ระบบผลึกแบบ Cubic

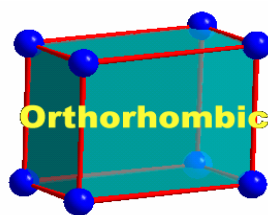
ระบบผลึกแบบนี้มีทั้ง 3 ด้านของหน่วยเซลล์ยาวเท่ากัน และทำมุม 90° ซึ่งกันและกัน เช่น ผลึกของ NaCl, KCl, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, เหล็ก, ทองแดง, ทองและสารส้ม ซึ่งระบบผลึกแบบนี้จะประกอบไปด้วย Simple Cubic, Body Centered Cubic และ Face Centered Cubic



ภาพ 6 ระบบผลึกแบบคิวบิก [14]

2. ระบบผลึกแบบ Orthorhombic

ระบบผลึกแบบนี้ จะมีด้านทั้ง 3 ด้านยาวไม่เท่ากัน แต่จะทำมุม 90° ซึ่งกันและกัน ตัวอย่างเช่น ผลึกของ K_2SO_4 , KNO_3 , KMnO_4 , อะราโกไนต์ (CaCO_3), $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ และไฮโอซีน ระบบโครงสร้างผลึกแบบนี้จะประกอบไปด้วยผลึก Simple Orthorhombic, Body Centered Orthorhombic, End Centered Orthorhombic และ Face Orthorhombic



ภาพ 7 ระบบผลึกแบบออร์โธโรมบิก

3. ระบบผลึกแบบ Tetragonal

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



ภาพ 8 ระบบผลึกแบบเททระโกนอล

1. ระบบผลึกแบบ Monoclinic

ระบบผลึกแบบนี้จะมีด้านทั้ง 3 ด้านยาวไม่เท่ากัน ด้าน 2 ด้านทำมุมต่อกันมุมหนึ่งซึ่งจะไม่เท่ากับ 90°C ส่วนด้านที่ 3 ทำมุม 90°C กับด้านทั้ง 2 ตัวอย่างเช่น ผลึกของยิปซัม ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), บอแรกซ์ ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), KClO_3 และกำมะถันโมโนคลินิก ซึ่งระบบผลึกแบบนี้จะประกอบด้วยผลึก Monoclinic และ End Centered Monoclinic



ภาพ 9 ระบบผลึกแบบโมโนคลินิก

5. ระบบผลึกแบบ Rhombohedral

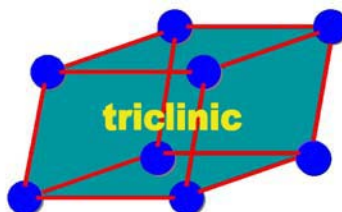
ระบบผลึกแบบนี้จะมีด้านทั้ง 3 ด้านยาวเท่ากัน และทำมุมทั้ง 3 มุมเท่ากันด้วย แต่มุมทั้ง 3 มุมนั้นต่างก็ไม่เท่ากับ 90° ตัวอย่างเช่น ผลึกของ NaNO_3 , แคลไซต์ (CaCO_3), ZnCO_3 , อะเซติก, แอนติโมนีและบิสมาท์ ซึ่งระบบผลึกแบบนี้จะมีเพียงผลึกแบบ Simple Rhombohedral เท่านั้น



ภาพ 10 ระบบผลึกแบบรอมโบอีดรัล

6. ระบบผลึกแบบ Triclinic

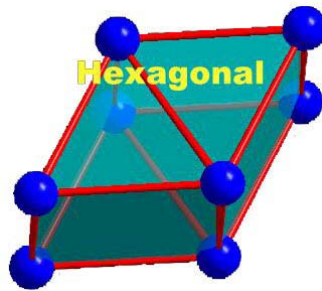
ระบบผลึกแบบนี้จะมีด้านทั้ง 3 ด้านยาวไม่เท่ากัน และยังมีมุมระหว่างด้านทั้ง 3 ไม่เป็นมุมฉากอีกด้วย ตัวอย่างเช่น ผลึกของ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ เป็นต้น ระบบผลึกแบบนี้จะมีเพียง Simple Triclinic เท่านั้น



ภาพ 11 ระบบผลึกแบบไตรคลินิก

7. ระบบผลึกแบบ Hexagonal

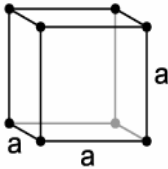
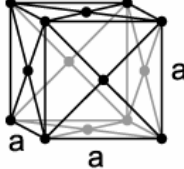
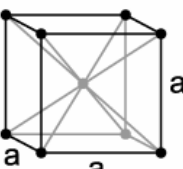
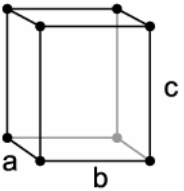
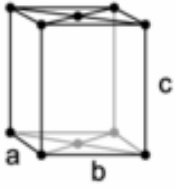
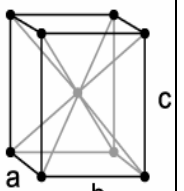
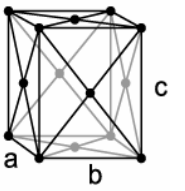
ระบบผลึกแบบนี้จะมีด้านเท่ากัน 2 ด้าน และทำมุม 120° อีกด้านหนึ่งมีความยาวต่างออกไปและทำมุม 90° กับ 2 ด้านนั้น ตัวอย่างเช่น ผลึกของแกรไฟต์, แมกนีเซียม, เบริลเลียมและสังกะสี เป็นต้น ซึ่งระบบผลึกแบบนี้จะมี 2 ชนิด คือ Simple Hexagonal และ Hexagonal Close-Packed

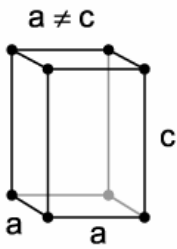
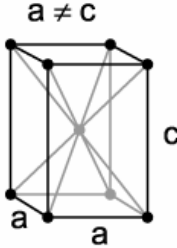
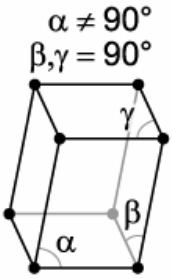
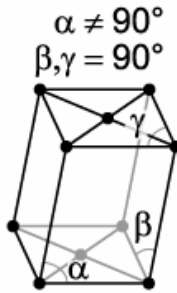
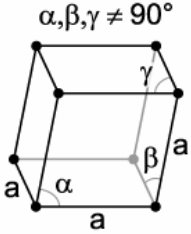
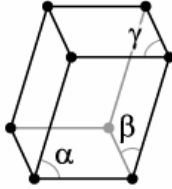


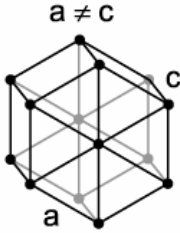
ภาพ 12 ระบบผลึกแบบเฮกซาโกนัล

การจัดกลุ่มแลตทิซ

ตาราง 1 แสดงการจัดกลุ่มแลตทิซ [15]

ระบบผลึก	แลตทิซ			
คิวบิก (isometric)	simple			
			body-centered	face-centered
ออร์โธโรมบิก (orthorhombic)	Simple $a \neq b \neq c$	base-centered $a \neq b \neq c$	body-centered $a \neq b \neq c$	face-centered $a \neq b \neq c$
				

เททระโกนัล (tetragonal)	 simple	 body-centered		
โมโนคลินิก (monoclinic)	Simple 	body-centered 		
รวมโบฮีดรัล (rhombohedral) (trigonal)				
ไตรคลินิก (triclinic)				

เฮกซาโกนัล (hexagonal)				
---------------------------	---	--	--	--

เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคชัน (X-Ray diffractometer)

เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคชัน เป็นเครื่องมือวิเคราะห์วัสดุพื้นฐานชนิดการวิเคราะห์แบบไม่ทำลาย (non-destructive analysis) เพื่อศึกษาโครงสร้างของผลึก (crystal structure) การจัดเรียงตัวของอะตอมในโมเลกุลของสารประกอบต่าง ๆ ทั้งในเชิงคุณภาพ (qualitative) และปริมาณ (quantitative) โดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบน และการกระเจิงของรังสีเอกซ์ และความรู้เกี่ยวกับวิชา ระบบโครงสร้างผลึก (crystallography)

ส่วนประกอบ

1. เอกซเรย์เจเนอเรเตอร์ (X-Ray generator) และหลอดรังสีเอกซ์ (X-Ray tube) ทำหน้าที่ผลิตรังสีเอกซ์
2. แผ่นกรองเบต้า (β -filter) ทำหน้าที่กรองรังสี $K\beta$ ออกจากรังสีเอกซ์
3. ไดเวอร์เจนซ์สลิต (divergence slit) ทำหน้าที่ควบคุมพื้นที่ที่แสงตกกระทบบตัวอย่าง และปรับความสามารถในการแยก และความเข้ม (intensity) ของรังสีให้เหมาะสม
4. โซลเลอร์สลิต (soller slit) ทำหน้าที่ควบคุมความสามารถในการแยกที่มุมต่ำ
5. รีซีฟิงสลิต (receiving slit) ปรับความสามารถในการแยกและความเข้มของรังสีให้เหมาะสม
6. สแคตเตอร์สลิต (scatter slit) ทำหน้าที่ลดพื้นหลัง (background)
7. โมโนโครมิเตอร์ (monochromator) ทำหน้าที่ลดพื้นหลังและกรอง $K\beta$
8. หน่วยรับสัญญาณ ทำหน้าที่รับรังสีเอกซ์ที่หักเหเหมาะสมและแปลงให้เป็นสัญญาณไฟฟ้า

แล้วส่งต่อไปยังหน่วยประมวลผล

หลักการเบื้องต้น

หม้อแปลงกระแสไฟฟ้าแรงดันสูง (high-tension transformer) ทำหน้าที่ปล่อยกระแสไฟฟ้าไปยังขั้วแคโทด ทำให้ไส้ร้อนขึ้น ค่าความต่างศักย์ระหว่างขั้วแคโทดและแอโนดเพิ่มสูงขึ้น ทำให้อิเล็กตรอนวิ่งเข้าไปชนเป้า (target) ที่ขั้วแอโนด มีการปลดปล่อยรังสีเอกซ์ออกมาผ่านหน้าต่างที่ทำด้วยเบอริลเลียม (Be window) หลอดรังสีเอกซ์ จะทำให้รังสีเอกซ์ ลำรังสีเอกซ์ที่ผ่านไดเวอร์เจนสลิต จะตกกระทบบนตัวอย่าง ซึ่งติดไว้กับแท่นของโกนิโอมิเตอร์ (goniometer) รังสีที่สะท้อนกลับจากตัวอย่างจะผ่านไปยังรีซีฟิงสลิต และเข้าไปยังหน่วยรับสัญญาณเพื่อแปลงสัญญาณออกมาในรูปดิฟแฟร็กโตแกรม (diffractogram)

รังสีเอกซ์ เป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าซึ่งมีอำนาจการทะลุทะลวงสูง มีความยาวคลื่นสั้นอยู่ในช่วงระหว่าง 0.1-100 อังสตรอม การเกิดอันตรกิริยาของรังสีเอกซ์กับสสารนั้นก่อให้เกิดปรากฏการณ์ต่างๆ โดยปรากฏการณ์ดังกล่าวล้วนเป็นลักษณะเฉพาะของสารแต่ละชนิด ซึ่งหลักการดังกล่าวเหล่านี้เราจึงสามารถนำมาใช้วิเคราะห์สารได้ดังนี้

1. ใช้วิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุต่างๆ ในสารทั้งในเชิงปริมาณและคุณภาพ
2. ใช้ศึกษาหาโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ ซึ่งสามารถให้ข้อมูลเกี่ยวกับการเกิดพันธะเคมี
3. ใช้ศึกษาเกี่ยวกับโครงสร้างผลึก หรือ โมเลกุลของสารด้วยการใช้เทคนิคการเลี้ยวเบน

รังสีเอกซ์

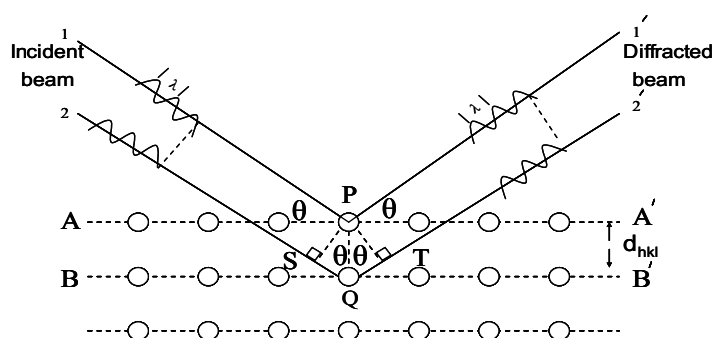
รังสีเอกซ์มีทั้งที่เกิดขึ้นเองตามธรรมชาติจากการสลายตัวของนิวเคลียสธาตุกัมมันตรังสีและที่มนุษย์ผลิตขึ้นจากกลไกทางอิเล็กทรอนิกส์ กล่าวคือ เมื่ออะตอมได้รับการกระตุ้นด้วยอิเล็กตรอนที่มีพลังงานสูงวิ่งชนอะตอม ทำให้เกิดอันตรกิริยา ระดับพลังงานของอิเล็กตรอนชั้นวงโคจรต่างๆ ของอะตอมมีค่าสูงขึ้นเกิดภาวะเข้าสู่ปกติ โดยมวลของอะตอมไม่เปลี่ยนแปลงปรากฏการณ์ดังกล่าวเป็นกระบวนการปลดปล่อยพลังงานส่วนเกิน ในรูปคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าหรือโฟตอนออกมาในลักษณะพัลส์ (pulse) จากอะตอมทุกครั้งที่ได้รับการกระตุ้น คลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่ปลดปล่อยออกมานี้เรียกว่า “รังสีเอกซ์” ซึ่งแบ่งได้ 2 ชนิด ตามกระบวนการของการปลดปล่อยพลังงานส่วนเกินจากอะตอมบริเวณชั้นโคจรรังสีเอกซ์ คือ

(1) รังสีเอกซ์เฉพาะตัว มีลักษณะเป็นรังสีเอกซ์ที่มีพลังงานเดียว (monochromatic X-ray) เพราะเกิดจากการลดระดับพลังงานที่แน่นอน ปรากฏการณ์ของการเกิดรังสีเอกซ์ชนิดนี้เกิดขึ้นเมื่ออิเล็กตรอนหรืออนุภาคที่มีประจุชนิดอื่น ๆ หรือโฟตอน พลังงานสูงเคลื่อนที่เข้าชนอิเล็กตรอนในวงโคจรชั้นในของอะตอม แล้วถ่ายโอนพลังงานให้อิเล็กตรอน อิเล็กตรอนชั้นในวงโคจรได้รับพลังงานเพิ่มขึ้นสูงกว่าพลังงานยึดเหนี่ยวของชั้นวงโคจรทำให้หลุดออกจากวงโคจรเกิดที่ว่างของอิเล็กตรอน

ในชั้นวงโคจรชั้น ทำให้อะตอมอยู่ในภาวะที่ถูกกระตุ้นและจะลดระดับพลังงานลงสู่ภาวะปกติ ในช่วงระยะเวลาอันสั้น โดยอิเล็กตรอนของวงโคจรในชั้นถัดไปจะลดระดับพลังงานลงมาให้เท่ากับ พลังงานยึดเหนี่ยวของวงโคจรชั้นในด้วยการปลดปล่อยพลังงานส่วนเกินออกมาในรูปรังสีเอกซ์ แล้วเข้ามาแทนที่ช่องว่างของวงโคจรชั้นใน พลังงานส่วนเกินนี้จะมีค่าเท่ากับความต่างระดับ พลังงานยึดเหนี่ยวเฉพาะวงโคจรของอิเล็กตรอน และชนิดของธาตุนั้น ๆ จึงมีพลังงานเฉพาะ

(2) รังสีแบบต่อเนื่อง มีลักษณะเป็นรังสีเอกซ์ที่มีพลังงานต่อเนื่องกระจายจากค่าต่ำสุดถึง สูงสุด ปรากฏการณ์ของการเกิดรังสีเอกซ์ต่อเนื่องเกิดจากอิเล็กตรอนพลังงานสูงเคลื่อนเข้าสู่สนาม คูลอมบ์ (coulomb field) บริเวณใกล้นิวเคลียส ความหนาแน่นของสนามไฟฟ้าสถิตบริเวณ ดังกล่าวทำให้อิเล็กตรอนสูญเสียพลังงานอย่างรวดเร็วและปล่อยรังสีเอกซ์ออกมา

ก่อนที่อิเล็กตรอนปฐมภูมิจะทำอันตรกิริยากับสนามไฟฟ้าบริเวณใกล้นิวเคลียสที่เกิดจาก ประจุของอะตอม อิเล็กตรอนจะสูญเสียพลังงานบางส่วน อันเนื่องจากการกระเจิงของ อิเล็กตรอน ดังนั้นพลังงานของรังสีเอกซ์ที่เกิดขึ้น จึงมีค่ากระจายต่อเนื่องจากพลังงานต่ำสุดถึงสูงสุดของ อิเล็กตรอนปฐมภูมิ ถ้าอิเล็กตรอนปฐมภูมิมีพลังงานสูงพอที่จะกระตุ้นให้อิเล็กตรอนในวงโคจร ชั้นในของอะตอมหลุดออกได้ก็เกิดรังสีเอกซ์เฉพาะค่าปะปนซ้อนอยู่กับสเปกตรัมของรังสีเอกซ์ ต่อเนื่องด้วยเสมอ การปลดปล่อยรังสีเอกซ์ออกมาที่ความยาวคลื่นใด ๆ ขึ้นอยู่กับระดับพลังงานที่ ได้รับมาทั้งหมดจากแหล่งกำเนิดโดยไม่ขึ้นกับชนิดของเป้าหมายที่ใช้เมื่อรังสีเอกซ์ตกกระทบ ผิวหน้าของผลึกโดยทำมุม θ บางส่วนของรังสีเอกซ์จะผ่านไปยังชั้นที่ 2 ของอะตอม ซึ่งบางส่วนจะ กระเจิงและส่วนที่เหลือก็จะผ่านเข้าไปยังชั้นที่ 3 ของอะตอมดังภาพ 6



ภาพ 13 แบบจำลองสำหรับการพิสูจน์กฎของแบรกก์ [16]

ถ้าอะตอมในผลึกมีการจัดเรียงตัวอย่างไม่เป็นระเบียบและมีระยะห่างระหว่างอะตอมเท่าๆ กันลำรังสีเอกซ์ที่ผ่านเข้าไปในแต่ละชั้นของอะตอมจะเกิดการเลี้ยวเบนเป็นลำขนานกันสิ่งสำคัญในการเกิดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ขึ้นอยู่กับภาวะ 2 ประการ คือ

1. รังสีที่ตกกระทบ รังสีเลี้ยวเบน และเส้นตั้งฉากกับผิวหน้าจะต้องอยู่ในระนาบเดียวกัน
2. ระยะห่างระหว่างชั้นอะตอมควรมีค่าใกล้เคียงกับความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์

เมื่อปี ค.ศ. 1912 แบรกก์ได้ยิงลำรังสีเอกซ์แคบๆ กระทบผิวหน้าผลึกเป็นมุม θ เพื่อให้เกิดการเลี้ยวเบนและการกระเจิงเมื่อเกิดอัตราส่วนกับอะตอม O,P และ R ถ้า

$$SQ+QT = n\lambda \quad (4)$$

เมื่อ n คือจำนวนเต็ม รังสีที่กระเจิงจะอยู่ในเฟสที่ OCD ผลึกก็จะทำหน้าที่สะท้อนรังสีเอกซ์จะเห็นว่า

$$SQ = QT = d \sin\theta \quad (5)$$

เมื่อ d คือ ระยะห่างระหว่างชั้นของผลึก เขียนสมการใหม่ได้ว่า

$$N\lambda = 2 d \sin \theta \quad (6)$$

เรียกสมการนี้ว่า สมการของแบรกก์ (Bragg's equation) ซึ่งมีประโยชน์มาก สำหรับการศึกษาคโครงสร้างเป็นระเบียบ เช่น สารที่มีโครงสร้างเป็นผลึกเดี่ยว (single crystal) และผลึกเชิงซ้อน (polycrystalline) เพราะในสารแต่ละชนิดจะมีรูปแบบการเรียงตัวของอะตอมเป็นลักษณะเฉพาะ เมื่อเราทราบถึงค่ามุมที่เกิดการเลี้ยวเบนไปของรังสีเอกซ์เมื่อชนกับอะตอมของสารเราจะทราบถึงระยะระหว่างแต่ละอะตอมของสารนั้น ๆ จึงเป็นประโยชน์อย่างมากในการวิเคราะห์หาชนิดของสาร (qualitative analysis) รวมไปถึงสมบัติทางกายภาพของสารนั้น ๆ อีกด้วย

การคำนวณหาค่าคงที่แลตทิซ c , a และค่าอัตราส่วน c/a สามารถกระทำได้โดยอาศัยข้อมูลจากเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน [17] และจากสมการที่ (7)

$$\frac{1}{d} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (7)$$

ในระบบเทระโกณนั้น ค่าแลตทิซ a มีค่าเท่ากับแลตทิซ b แต่ไม่เท่ากับแลตทิซ c ($a = b \neq c$) ดังนั้น จากสมการที่ (7) เขียนใหม่ได้เป็น

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (8)$$

หรือ

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = (h^2 + k^2) + \frac{l^2}{(c/a)^2} \quad (9)$$

สำหรับเลดไททาเนตสามารถคำนวณหาอัตราส่วน c/a ได้โดยนำค่า d-spacing d_{002} และ d_{200} มาคำนวณตามสมการ (10)

$$c/a = \frac{d_{002}}{d_{200}} \quad (10)$$

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope)

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด เป็นกล้องที่ใช้ในการศึกษาลักษณะโครงสร้างหรือองค์ประกอบพื้นผิวของเซลล์เนื้อเยื่อและวัตถุได้ โดยทำให้องค์ประกอบต่างๆของเซลล์หรือวัตถุ มีความเข้มของเงาแตกต่างกัน

หลักการเกิดภาพของกล้องอิเล็กตรอนแบบส่องกราด เริ่มจากอิเล็กตรอนปฐุมภูมิจากแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน (electron gun) จะถูกเร่งด้วยศักย์ไฟฟ้าสูง (1,000 ถึง 3,000 อิเล็กตรอนโวลท์หรือมากกว่า) ที่สามารถปรับค่าได้ จากนั้นจึงถูกดึงดูดลงสู่เบื้องล่างโดยแผ่นอาโนด (anode-plate) ภายใต้ภาวะความดันสุญญากาศ $10^{-5} - 10^{-7}$ ทอร์ และมีชุดคอนเดนเซอร์เลนส์ที่จะปรับลำอิเล็กตรอน (electro beam) ให้มีขนาดเล็กลงเพื่อเป็นการเพิ่มความเข้มของลำอิเล็กตรอนจากนั้นลำอิเล็กตรอนจะวิ่งสู่เบื้องล่างผ่านเลนส์วัตถุ ซึ่งทำหน้าที่ในการปรับลำอิเล็กตรอนปฐุมภูมิ

ให้มีจุดโฟกัสบนผิวตัวอย่างพอดีและลำอิเล็กตรอนที่ตกกระทบผิววัตถุหรือตัวอย่างจะมีขนาดในช่วง 5 ถึง 200 นาโนเมตร โดยมีชุดขดลวดควบคุมการส่องกราด (scan coil) ของลำอิเล็กตรอนทำหน้าที่ในการควบคุมทิศทางการเคลื่อนที่ของลำอิเล็กตรอนบนผิวตัวอย่าง ซึ่งผู้ใช้สามารถกำหนดได้โดยผ่านทางชุดควบคุมทิศทาง (control unit) ขณะที่ลำอิเล็กตรอนกระทบผิวตัวอย่าง จะเกิดอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนปฐมภูมิกับอะตอมธาตุในวัตถุหรือตัวอย่างและเกิดการถ่ายโอนพลังงานที่ขึ้นความลึกจากพื้นผิวที่ระดับต่างๆทำให้เกิดการปลดปล่อยสัญญาณอิเล็กตรอน (electron signal) ชนิดต่างๆออกมา ซึ่งใช้ประโยชน์ในการศึกษาลักษณะผิวของตัวอย่างและวิเคราะห์ธาตุที่มีในตัวอย่างได้ตามลักษณะสัญญาณภาพที่ได้จากสัญญาณอิเล็กตรอนชนิดต่างๆที่เกิดขึ้น คือ

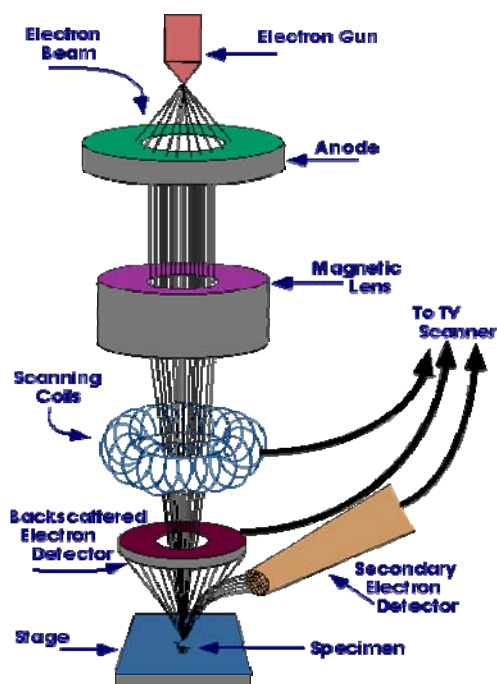
สัญญาณภาพจากอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary Electron Image) หรือเป็นอิเล็กตรอนพลังงานต่ำ 3-5 อิเล็กตรอนโวลต์ เกิดที่พื้นผิวระดับไมลิก (ไม่เกิน 10 นาโนเมตร) โดยเกิดกับธาตุที่มีแรงยึดเหนี่ยวอิเล็กตรอนที่ผิวต่ำ

สัญญาณภาพจากอิเล็กตรอนกระเจิงกลับ (Backscattered Electron Image) หรือเป็นกลุ่มอิเล็กตรอนที่สูญเสียพลังงานให้กับอะตอมในชิ้นงานเพียงบางส่วนและกระเจิงกลับออกมา ซึ่งมีพลังงานสูงกว่าอิเล็กตรอนทุติยภูมิ เกิดที่พื้นผิวระดับลึกกว่า 10 นาโนเมตร โดยเกิดได้ดีกับธาตุที่มีเลขอะตอมสูง

สัญญาณภาพจากรังสีเอกซ์ (X-Ray Image) ชนิดที่เป็นรังสีเอกซ์เฉพาะตัวเป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่เกิดจากอิเล็กตรอนในระดับชั้นโคจรต่างๆ (K, L, M,...) ถูกกระตุ้นหรือได้รับพลังงานมากพอจนหลุดออกจากวงโคจร ทำให้อะตอมต้องรักษาสสมดุลของโครงสร้างรวมภายในอะตอมโดยการดึงอิเล็กตรอนจากชั้นวงโคจรถัดไปเข้ามาแทนที่และต้องลดพลังงานส่วนเกินออกมาในรูปคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าเพื่อให้ตัวเองมีพลังงานเท่ากับชั้นโคจรที่ไปแทนที่ซึ่งคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้านี้มีความยาวคลื่นเฉพาะในแต่ละธาตุตามลำดับพลังงานของตัวอย่าง

สัญญาณภาพจากอิเล็กตรอนเหล่านี้จะถูกเปลี่ยนมาเป็นสัญญาณภาพปรากฏบนจอรับภาพได้ โดยต้องเลือกใช้อุปกรณ์ในการวัดให้เหมาะสมกับสัญญาณแต่ละชนิด โดยทั่วไปสัญญาณอิเล็กตรอนทุติยภูมิใช้ตัวตรวจวัดชนิดพลาสติกเรืองแสง (Plastic scintillation detector) สัญญาณภาพจากอิเล็กตรอนกระเจิงกลับ จะใช้ตัวตรวจวัดที่เป็นสารกึ่งตัวนำชนิดรอยต่อพีเอ็น หรือตัวตรวจวัดชนิดโรบินสัน และสัญญาณภาพจากรังสีเอกซ์จะใช้หัววัดรังสีชนิดสารกึ่งตัวนำประเภทซิลิคอนลิเทียม (lithium drifted silicon) ทำงานร่วมกับอุปกรณ์ในการวิเคราะห์พลังงาน

ของรังสีเอกซ์เฉพาะตัวซึ่งอุปกรณ์วิเคราะห์นั้นมีทั้งแบบเดี่ยว (Single channel Analyzer) และแบบหลายช่อง (Multi Channel Analyzer)



ภาพ 14 ส่วนประกอบและหลักการทำงานเบื้องต้นของ SEM [26]

เครื่อง Differential Scanning Calorimeter (DSC)

ในปัจจุบันมีการใช้เครื่องมือสำหรับการวิเคราะห์ (analytical instruments) ชนิดต่างๆ ทั้งในภาค รัฐและเอกชน เหตุผลหนึ่งคือเพื่อการวิจัยและพัฒนา ซึ่งเครื่องมือดังกล่าวแต่ละชนิดมีเทคนิคการวิเคราะห์ (analytical techniques) ที่แตกต่างกัน การวิเคราะห์โดยใช้ความร้อน(thermal analysis) เป็นเทคนิคการวิเคราะห์ชนิดหนึ่งที่วัดสมบัติทางกายภาพ (physical properties) ของสารต่างๆ เปรียบเทียบกับอุณหภูมิหรือเวลา เทคนิคชนิดนี้ที่นิยมใช้กันมากที่สุดคือ Differential Scanning Calorimetry หรือเรียกย่อๆว่า DSC ซึ่งวัดอุณหภูมิ และ heat flow จากการเปลี่ยนแปลงความร้อน(thermal transition) ของวัสดุเปรียบเทียบกับอุณหภูมิหรือเวลาทำให้ได้ข้อมูลทั้งทางด้านคุณภาพและปริมาณ (qualitative and quantitative) ที่เกิดจากการเปลี่ยนแปลงทางกายภาพและเคมี การเปลี่ยนแปลงนี้จะเกี่ยวข้องกับกระบวนการดูดหรือคายความร้อน

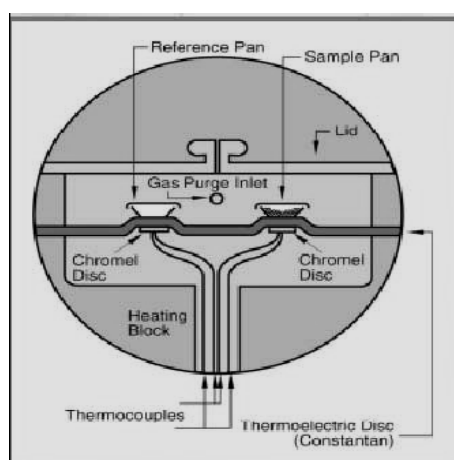
(endothermic or exothermic processes) หรือการเปลี่ยนแปลงความจุความร้อน (heat capacity changes) จึงนำมาใช้เพื่อศึกษาสมบัติที่เป็นลักษณะพิเศษของวัสดุต่างๆ ได้แก่ โพลีเมอร์ ยา อาหาร และตัวอย่างทางชีววิทยาวัสดุอินทรีย์และอนินทรีย์ สำหรับการวิจัยและพัฒนา การควบคุมคุณภาพและการผลิตปกติแล้วการเปลี่ยนแปลง (transitions) ที่วัด ได้แก่ กลาสทรานซิชัน (glass transition, T_g) การหลอมเหลว (melting) กระบวนการตกผลึก (crystallization process) การเกิดปฏิกิริยาทางเคมีของพลาสติกเทอร์โมเซตที่เปลี่ยนจากผงหรือของเหลวไปเป็นของแข็งจากการเชื่อมโยงและสร้างพันธะใหม่ตามระยะเวลาหรืออุณหภูมิที่เหมาะสม (curing) จลนศาสตร์ของการ cure (cure kinetics) จุด onset การออกซิเดชัน (onset of oxidation) และความจุความร้อน (heat capacity) เป็นต้น

Differential Scanning Calorimeter

Differential Scanning Calorimeter ในปัจจุบันที่ใช้งานอยู่มี 3 ชนิดดังรายละเอียดต่อไปนี้

- (1) Heat Flux DSC นิยมใช้กันมากที่สุดเพราะมีข้อดีคือมีความสม่ำเสมอของเส้น baseline (baseline stability) และ cell ที่คงทน
- (2) Power compensation DSC ให้ความละเอียดของ DSC curve (resolution) ที่ดีและมีอัตราการเพิ่มความร้อนและการเย็นตัวที่รวดเร็ว
- (3) DSC ที่ใช้ Tzero technology ซึ่งเป็นเทคโนโลยีล่าสุดด้วยการรวมเอาข้อดีหรือลักษณะที่ดีที่สุดจากเทคโนโลยีของ Heat Flux DSC และ Power Compensation DSC เข้าด้วยกัน ก่อนอื่นเรามารู้จักกับ Heat Flux DSC ดังที่แสดงในภาพ 8

Heat Flux DSC



ภาพ 15 แสดง Heat Flux DSC

Heat Flux DSC มีรายละเอียดดังนี้คือตัวอย่าง encapsulate อยู่ใน aluminum pan เรียกว่า sample pan และมี aluminum pan เปล่าๆ ที่ encapsulate แล้วเรียกว่า reference pan โดยที่ pan ทั้งสองแบบดังกล่าววางอยู่บน thermoelectric disk ที่อยู่ในเตาเผา (Furnace) เมื่ออุณหภูมิเปลี่ยนแปลงจะทำให้ความร้อนผ่าน thermoelectric disk เข้าไปในตัวอย่างและสารอ้างอิงทำให้เกิดความแตกต่างของ u3591.heat flow ที่ตัวอย่างและสารอ้างอิงซึ่งจะวัดโดย thermocouple และการใช้กฎของโอห์ม(Ohm's law) สมการที่ใช้ในการคำนวณ heat flow คือ

$$Q = DT / R \quad (11)$$

เมื่อ Q คือ heat flow ของตัวอย่าง

DT คือ ความแตกต่างของอุณหภูมิระหว่างตัวอย่างและสารอ้างอิง

R คือ ความต้านทานของ thermoelectric disk

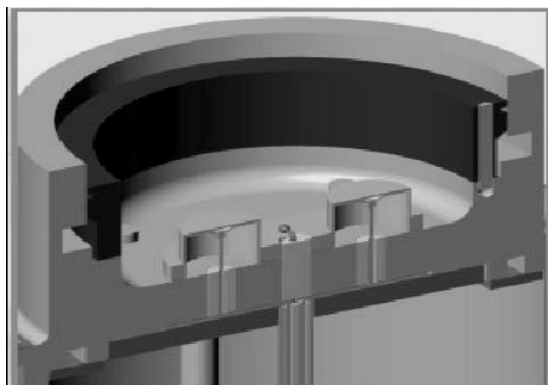
สมการข้างต้นดังกล่าวเป็น one-term equation ง่ายที่ไม่นับที่ heat flow ที่เข้าและออกจาก sensor และ sample pan ทำให้ผลที่ได้ค่อนข้างดีแต่จะมีข้อจำกัดเรื่อง baseline flatness ความไว (sensitivity) และความละเอียดของ DSC curve

Power Compensation DSC

Power Compensation DSC มีรายละเอียดดังนี้คือสัญญาณที่ได้จากความแตกต่างของอุณหภูมิระหว่างตัวอย่างและสารอ้างอิงจะถูกชดเชยด้วย heating power ในส่วนของตัวอย่างในทันที โดยที่ differential heating power จะเท่ากับ differential heat flow rate เมื่อเปลี่ยนพลังงานไฟฟ้าเป็นความร้อนสุดท้ายเรารู้จักกับ DSC ที่ใช้ Tzero Technology ดังรายละเอียดต่อไปนี้

DSC ที่ใช้ Tzero Technology

DSC ที่ใช้ Tzero Technology เป็นเทคโนโลยีใหม่ของเครื่อง DSC ที่ได้รับการออกแบบมาโดยเฉพาะเพื่อที่จะวัด heat flow ที่เข้าและออกจากตัวอย่างให้ถูกต้องมากยิ่งขึ้นดังที่แสดงในภาพ 9 โดยมีรายละเอียดดังต่อไปนี้



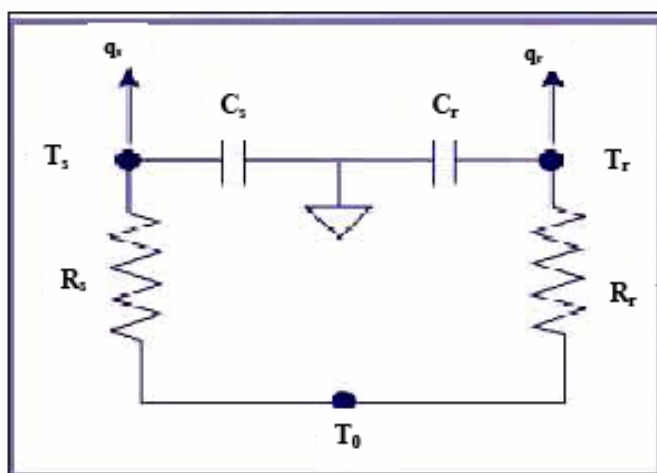
ภาพ 16 แสดง DSC Cell ที่ใช้ Tzero Technology

Cell ที่ได้รับการออกแบบใหม่มี sensor ประกอบด้วย constantan body ที่ตอบสนองสัญญาณอย่างรวดเร็ว (fast signal response) กับ platforms ของตัวอย่างและสารอ้างอิงที่ยกสูงขึ้นและแยกออกจากกัน ทำให้แยกตัวอย่างและสารอ้างอิงออกจากกันได้ดีขึ้น อีกทั้งยังช่วยให้การวาง Pan อยู่ในตำแหน่งเดียวกันทุกครั้งเพื่อความแม่นยำของข้อมูล และ platforms ดังกล่าวเชื่อมต่ออยู่กับฐานของ heating block โดยท่อที่มีผนังบางๆ เพื่อที่จะทำให้เกิดความต้านทานความร้อน (thermal resistance) ระหว่าง platforms และฐานของ heating block สำหรับ thermocouple ที่อยู่ข้างใต้ของ platform แต่ละอันทำหน้าที่วัดอุณหภูมิของตัวอย่างและสารอ้างอิงอย่างไรก็ตามระบบนี้จะมี sensor ที่ตรวจความไม่สมดุล (imbalance) ของความต้านทาน (resistance) และประจุ (capacitance) และชดเชยความไม่สมดุลดังกล่าว

สำหรับความไม่สมดุลนี้มีผลทำให้ baseline flatness, sensitivity, และ resolution แย่ลง ดังนั้น Tzero technology จึงใช้สมการ four-term heat flow equation ที่บันทึกความไม่สมดุลและความแตกต่างของอัตราการเพิ่มความร้อนระหว่างการเปลี่ยนแปลงความร้อน เช่นการหลอมเหลว (melting) ทำให้วัด heat flow ที่เข้าและออกจากตัวอย่างได้ถูกต้องมากยิ่งขึ้น หัวใจของเทคโนโลยีชนิดนี้คือ Tzero cell ที่ทำให้วัดค่าต่างๆ ได้มากขึ้นและให้สมรรถนะที่ดีกว่า (Superior performance) ในการวัด ทั้งแบบที่ร้อนขึ้น (heating) และแบบที่เย็นลง (cooling) เพราะมีการรวมคุณสมบัติที่ดีที่สุดของการออกแบบ Heat flux และ Power compensation DSC เข้าด้วยกัน ซึ่งมีอยู่ในเครื่อง Q Series DSC ของบริษัท TA Instruments ซึ่งมีข้อดีดังรายละเอียดต่อไปนี้

- (1) baseline ที่เรียบตรง (flat baseline) มี start-up hook หรือ onset hook น้อย
- (2) ความไว (sensitivity) ดีขึ้น เนื่องจาก flat baseline ดีขึ้นและ signal-to-noise-ratio ดีขึ้น

- (3) resolution ของ DSC curve ดีขึ้น
- (4) วัดความจุความร้อน (heat capacity) โดยตรง
- (5) ถูกต้องและรวดเร็วมากขึ้นสำหรับ Modulated DSC



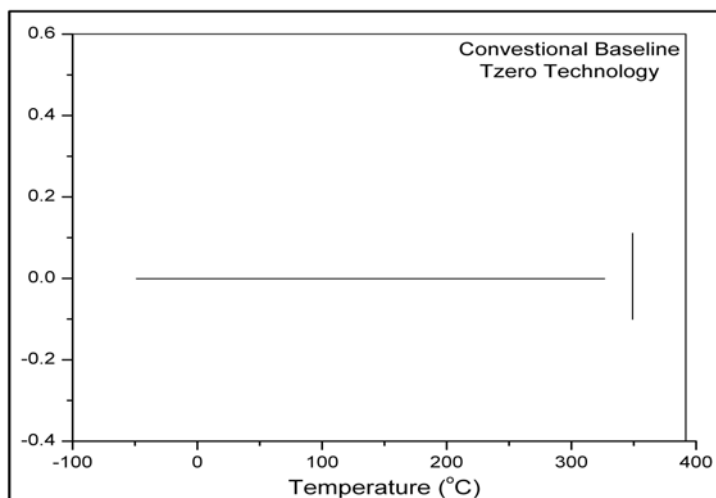
ภาพ 17 แสดง Thermal network model ของเครื่อง DSC ที่ใช้ Tzero Technology

จากภาพ Thermal network model ที่อยู่ใน cell ของเครื่อง DSC ที่ใช้ Tzero technology ใช้สมการ heat flow ต่อไปนี้

$$q = -\Delta T/R_r + \Delta T_o(R_r - R_s/R_r R_s) + (C_r - C_s)dT_s/d\tau - C_r(d\Delta T/\tau) \quad (12)$$

เมื่อ $-\Delta T/R_r$ เป็นส่วน heat flow ที่ถูกต้องมากกว่าเดิม เมื่อเทียบกับสมการ One-term equation

สำหรับ $\Delta T_o (R_r - R_s / R_r R_s)$ และ $(C_r - C_s) dT_s / d\tau$ เป็นส่วนที่บันทึกความแตกต่างระหว่างความต้านทานความร้อนและประจุไฟฟ้าของตัวอย่างและสารอ้างอิงที่ส่งผลให้เกิดความไม่สมดุล (imbalance) ของเครื่องมือซึ่งมีผลให้ baseline เบี่ยงเบนและทำให้ heat Capacity มีผลต่อเครื่องมือมากกว่า heat flow $C_r (d \Delta T / \tau)$ เป็นส่วนที่บันทึกความแตกต่างของอัตราการเพิ่มความร้อน (heating rate) ระหว่างตัวอย่างและสารอ้างอิงที่มีผลต่อปฏิกิริยาดูดและคายความร้อน (enthalpic event) เช่น การหลอม (melting)



ภาพ 18 แสดง Baseline Conventional DSC ของเครื่อง DSC ที่ใช้ Tzero Technology

Tzero technology ช่วยเพิ่มสมรรถนะ (performance) ของเครื่อง DSC ดังรูปที่ 4 แสดงให้เห็นว่า baseline ดีขึ้นเมื่อใช้ cell ชนิดใหม่ อันที่จริงแล้วการเกิดความร้อนในระบบของเครื่องมือที่สมบูรณ์แบบนั้นเมื่ออัตราการเพิ่มความร้อนคงที่ได้ flat baseline ที่ดีที่สุด หรือให้ heat flow ที่ 0 mW คงที่และให้ onset point และ end point ที่ปกติ แต่ในความเป็นจริงเครื่อง DSC ที่ใช้ Tzero technology ให้ baseline ที่เบี่ยงเบน (deviate) น้อยกว่า 10 mW และไม่มีควมผิดปกติที่จุดเริ่มต้นและสิ้นสุด ส่วน Conventional DSC ให้ Baseline ที่เบี่ยงเบนที่ 100 mW หรือมากกว่า และมีความผิดปกติที่จุดเริ่มต้นและสิ้นสุด

ตามความเป็นจริงแล้ว baseline flatness เป็นปัจจัยที่สำคัญที่สุดเมื่อคำนึงถึง sensitivity ของเครื่อง DSC เพราะ flat baseline ทำให้สามารถตรวจพบการเปลี่ยนแปลงที่ตรวจพบค่อนข้างยาก (subtle transition) เช่น weak Tg ใน highly crystalline polymer หรือใน highly reinforced polymer เครื่อง DSC ที่ใช้เทคโนโลยีนี้สามารถตรวจพบ Tg ของโพลีโพรพิลีน ซึ่งปกติไม่สามารถตรวจพบในเครื่อง DSC แบบอื่นที่มีอยู่ขณะนี้ Tzero technology ยังให้ความละเอียดของ curve (resolution) ดีขึ้นอย่างมากเมื่อเปรียบเทียบกับ technology ของ Heat Flux DSC และ Power Compensation DSC โดยให้ peak ที่สูงขึ้น onset ที่ชันและชัดเจนมากขึ้น (sharper onset) และการกลับสู่ baseline ที่รวดเร็ว ข้อดีอีกอย่างหนึ่งคือการวัดความจุความร้อน (heat capacity) จากตัวอย่างโดยตรงและต่อเนื่อง ซึ่งไม่มีใน Conventional DSC ทำให้ความถูกต้อง (accuracy) ดีขึ้นและส่งผลให้ productivity ดีขึ้นด้วยเทคโนโลยีนี้มีระบบการทำให้เย็นลง

(Cooling system) ได้อย่างรวดเร็ว โดยใช้ Nickel cooling rods ที่ต่ออยู่กับเตาเผาของเครื่อง DSC (DSC Furnace)

กล่าวโดยสรุปคือเครื่อง DSC ที่ใช้ Tzero Technology มีสมรรถนะที่ดีกว่า Heat Flux DSC และ Power Compensation DSC โดยมีการรวมเอาข้อดีที่เป็นเทคโนโลยีของเครื่อง DSC ทั้งสองและใช้ Four - term heat flow equation มาแก้ไขข้อบกพร่องจาก One - term equation ซึ่งส่งผลให้ baseline เรียบตรงมากขึ้น ให้ resolution ดีเยี่ยม วัด heat capacity ได้โดยตรง มี cell ที่คงทนและอัตราการเพิ่มความร้อนและการทำให้เย็นตัวที่รวดเร็วสิ่งต่างๆ เหล่านี้น่าจะเป็นทางเลือกใหม่ที่ดีที่สุดสำหรับผู้ใช้เครื่อง DSC ในปัจจุบัน [19]

การหาความหนาแน่น (Density)

ความหนาแน่น หมายถึง คำนวณต่อปริมาตรของวัสดุ ณ อุณหภูมิหนึ่ง ๆ หน่วยของค่าความหนาแน่นสามารถเป็นกรัมต่อมิลลิลิตร, กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร, ปอนด์ต่อลูกบาศก์ฟุต, กิโลกรัมต่อลูกบาศก์เมตร เป็นต้น สำหรับส่วนที่จะได้กล่าวถึงต่อไปนี้จะใช้หน่วยของกรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตรซึ่งมีความสำคัญทางด้านเซรามิกอย่างยิ่งคือ การอาศัยค่าความหนาแน่นเป็นตัวชี้วัดถึงประสิทธิภาพในการอัดแน่นตัวของวัสดุในระหว่างขั้นตอนการขึ้นรูป ซึ่งสูตรที่ใช้ในการคำนวณนั้นยังสามารถนำไปสู่การหาค่าความพรุนของวัสดุได้อีกด้วย [20]

การหาค่าความหนาแน่นของชิ้นงานนั้นอาศัยหลักการของอาร์คิมิดีสที่กล่าวไว้ว่า “เมื่อจุ่มของแข็งลงในของเหลวจะมีแรงพยุงเกิดขึ้นบนของแข็งนั้นโดยแรงพยุงที่เกิดขึ้นจะมีค่าเท่ากับน้ำหนักของของเหลวที่ถูกแทนที่ด้วยปริมาตรของของแข็ง” วิธีการนี้ทำได้โดยการหาค่ามวลของวัตถุในอากาศและขณะที่จุ่มอยู่ในน้ำ

$$\rho = \frac{W_a}{W_a - W_f} \cdot \rho_f \quad (13)$$

- เมื่อ ρ คือ ค่าความหนาแน่นของชิ้นงาน มีหน่วยเป็นกรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร
 ρ_f คือค่าความหนาแน่นของของเหลว มีหน่วยเป็นกรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร
 W_a คือ น้ำหนักแห้งของชิ้นงาน มีหน่วยเป็นกรัม
 W_f คือ น้ำหนักของชิ้นงานในของเหลว มีหน่วยเป็นกรัม

ส่วนการหาความหนาแน่นของของเหลวในกรณีที่ทราบปริมาตรที่แน่นอนของของแข็งลงไป สามารถหาได้จาก

$$\rho_g = G/V \quad (14)$$

โดยที่ G คือ แรงพุงที่เกิดขึ้นกับของแข็ง (หน่วยเป็นกรัม) หาได้จากน้ำหนักของชิ้นงานในอวกาศลบด้วยน้ำหนักของชิ้นงานในของเหลว
 V คือ ปริมาตรของของแข็งที่จุ่มลงในของเหลว มีหน่วยเป็นลูกบาศก์ เซนติเมตร

สำหรับการหาความหนาแน่นสัมพัทธ์ (relative density : ρ_r) นั้น [21] สามารถคำนวณหาได้ตามสมการที่ (15)

$$\rho_r(\%) = \left(\frac{\rho_b}{\rho_{th}} \right) \times 100 \quad (15)$$

เมื่อ ρ_r คือ ค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ มีหน่วยเป็นเปอร์เซ็นต์
 ρ_b คือ ค่าความหนาแน่นของชิ้นงาน มีหน่วยเป็นกรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร
 ρ_{th} คือ ค่าความหนาแน่นในทฤษฎีของสาร มีหน่วยเป็นกรัมต่อลูกบาศก์

การหาค่าความหดตัว (Shrinkage)

ค่าความหดตัวในแนวเชิงเส้น ตามแนวเส้นผ่านศูนย์กลางชิ้นงานหลังจากการเผาซินเตอร์ โดยการใช้สมการที่ (16) [18]

$$A = \frac{\Phi_i - \Phi_f}{\Phi_i} \times 100\% \quad (16)$$

เมื่อ A คือ ค่าความหดตัวตามแนวเส้นผ่านศูนย์กลาง
 Φ_i คือ ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยก่อนการเผาซินเตอร์
 Φ_f คือ ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยหลังการเผาซินเตอร์

การเตรียมผงจากปฏิกิริยาสถานะของแข็ง

การเกิดปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (solid state reaction) จะอาศัยการสลายตัวของตัวทำปฏิกิริยาสถานะของแข็งหลังจากได้รับความร้อนเพื่อทำให้เกิดเป็นของแข็งชนิดใหม่และแก๊ส วิธีการนี้นิยมใช้ในการเตรียมผงสารประกอบออกไซด์ต่างๆ จากสารพวกคาร์บอเนต ไฮดรอกไซด์ ไนเตรท ซัลเฟต แอซิเตท ออกซาเลต แอลคอกไซด์ และเกลือของโลหะต่างๆ ตัวอย่างแสดงการเกิดปฏิกิริยาสถานะของแข็งจากการสลายตัวของแมกนีเซียมคาร์บอเนต เพื่อผลิตสารประกอบแมกนีเซียมออกไซด์ และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์แสดงดังสมการต่อไปนี้ [22]



ส่วนปฏิกิริยาเคมีระหว่างสารตั้งต้นที่เป็นของแข็งในรูปของผงผสม จะใช้ในการเตรียมผงของสารประกอบออกไซด์ที่ซับซ้อน เช่น ไททาเนต เฟรไรต์ และซิลิเกต โดยการทำปฏิกิริยาจะประกอบด้วยพวกสารออกไซด์ คาร์บอเนต ไนเตรท ซัลเฟต แอซิเตท หรือออกซาเลตแบบง่ายๆ ตัวอย่างแสดงการเกิดปฏิกิริยาสถานะของแข็งระหว่างแบเรียมคาร์บอเนต และไททานีอุมออกไซด์ เพื่อผลิตผงแบเรียมไททาเนตแสดงดังสมการ (18) ซึ่งปฏิกิริยานี้จะเกี่ยวข้องกับการสลายตัวของของแข็งหรือปฏิกิริยาเคมีระหว่างของแข็งด้วยกันเอง เรียกว่า การแคลไซด์ (calcination)



ถ้าพิจารณาการสลายตัวของ MgCO_3 ตามสมการ (2.8.1) พบว่าจะต้องใช้ความร้อนของการเกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 298 เคลวิน เท่ากับ 105 กิโลจูลต่อโมล ปฏิกิริยานี้จะเป็นแบบดูดกลืนความร้อน (endothermic) นั่นคือจะต้องให้ความร้อนแก่ตัวทำปฏิกิริยาอย่างเพียงพอเพื่อให้เกิดปฏิกิริยาการสลายตัวนั่นเอง นอกจากนี้จะต้องพิจารณาสมดุลความดันย่อย (equilibrium partial pressure) ของ $\text{CO}_2(P_{\text{CO}_2})$ ที่มีต่อ MgCO_3 ที่ทุกอุณหภูมิประกอบด้วย จากข้อมูลพลังงานอิสระ (free energy) มาตรฐานในการเกิดปฏิกิริยา จะทำให้ทราบอุณหภูมิที่ P_{CO_2} เท่ากับความดันย่อยของแก๊ส CO_2 ในบรรยากาศ 30 ปาสกาล ซึ่งก็คืออุณหภูมิการสลายตัวของ MgCO_3 ในอากาศที่ 480 เคลวิน นั่นเอง แต่ในความเป็นจริงแล้ว MgCO_3 ไม่สามารถสลายตัวได้ที่ 480 °C ได้ จึงเป็นการแสดงให้เห็นว่า การสลายตัวนี้จะเกิดขึ้นพร้อมกับปัจจัยทางจลนพลศาสตร์แทนที่จะเป็นปัจจัยทางเทอร์โมไดนามิกส์

พลังงานจลน์ในการสลายตัวจะขึ้นกับธรรมชาติทางเคมีของตัวทำปฏิกิริยา และอุณหภูมิที่ใช้ ซึ่งสามารถควบคุมได้ด้วยวิธีการใดวิธีการหนึ่งใน 3 วิธีดังต่อไปนี้ (1) ปฏิกิริยาที่ผิว (2) การถ่ายโอนความร้อนไปที่ผิว และ (3) การแพร่ของแก๊สหรือการซึมผ่านของปฏิกิริยาที่ผิวผ่านชั้นผลิตภัณฑ์ที่พูน แสดงดังภาพ 19 ได้มีการพัฒนาสมการเพื่อทำนายอัตราการเกิดปฏิกิริยา ซึ่งจะขึ้นกับลักษณะทางเลขาคณิตของอนุภาคและทิศทางในการเกิดปฏิกิริยาเป็นหลัก ถ้าสมมติให้อุณหภูมิคงที่ และอนุภาคของอนุภาคของตัวทำปฏิกิริยาเป็นทรงกลม และการเกิดปฏิกิริยาเกิดขึ้นที่ผิวและเคลื่อนที่ไปข้างหน้าด้วยอัตราคงที่สามารถเขียนสมการทำนายปฏิกิริยาจลน์ที่เกิดขึ้นได้เป็น

$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = Kt \quad (19)$$

เมื่อ α คือ สัดส่วนของตัวทำปฏิกิริยาที่สลายตัวหลังจากเวลา t และ K คือ ค่าคงที่ของอัตราการกระตุ้นทางความร้อนตามความสัมพันธ์ของอาร์เรเนียส (Arrhenius) ลักษณะเฉพาะของผงที่ผลิตได้จากกระบวนการสลายตัวนี้ จะขึ้นกับปัจจัยที่เกี่ยวข้องกับทั้งวัสดุและกระบวนการรวมถึงธรรมชาติทางเคมี ขนาดเบื้องต้นของตัวทำปฏิกิริยา สภาพวะของบรรยากาศ อุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในการสลายตัว การสลายตัวนี้จะทำให้เกิดอนุภาคที่ละเอียดมาจากตัวทำปฏิกิริยาที่หยาบ ในกรณีของการผลิตผง MgO จากการสลายในสุญญากาศของ $MgCO_3$ หรือ $Mg(OH)_2$ จะให้ขนาดอนุภาคของ MgO เล็กกว่า 2-3 นาโนเมตร การสลายตัวนี้ในบางครั้งยังคงขนาดและรูปร่างเดิมของตัวทำปฏิกิริยาเบื้องต้นไว้ ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่ประกอบด้วยเกาะกลุ่มของอนุภาคละเอียดที่แยกกันด้วยรูพรุน ส่วนพื้นที่ผิวของ MgO ที่เกิดจากการสลายตัวของ $MgCO_3$ หรือ $Mg(OH)_2$ จะลดลงเมื่อขนาดอนุภาคตั้งต้นของตัวทำปฏิกิริยาลดลงโดยปกติการสลายตัวสามารถเกิดในบรรยากาศได้ แต่ในกรณีของการเตรียม MgO จาก $MgCO_3$ หรือ $Mg(OH)_2$ ในบรรยากาศธรรมดาจะไม่สามารถให้อนุภาคที่ละเอียดและมีพื้นที่ผิวมากได้เหมือนการเตรียมในระบบสุญญากาศ ทั้งนี้เนื่องจากไอน้ำในบรรยากาศจะส่งเสริมให้เกิดการเกาะกันของอนุภาคเป็นกลุ่ม สำหรับการสลายตัวที่อุณหภูมิสูงและใช้เวลานานจะทำให้เกิดการชินเตอร์ของอนุภาคและเกาะกลุ่มกัน ทำให้ได้ผงที่มีพื้นที่ผิวดำ ในกรณีการเกิดปฏิกิริยาเคมีระหว่างของแข็งด้วยกัน ปฏิกิริยาจะเกี่ยวข้องกับหลายปัจจัยมากกว่าการทำปฏิกิริยาของสารผลึกเดี่ยว สำหรับปฏิกิริยาสถานะของแข็งระหว่างผลึกเดี่ยว 2 ผลึกแสดงดังรูป 20 (ก) ซึ่งปฏิกิริยาจะถูกควบคุมโดยการแพร่ตรงใดที่เกิดปฏิกิริยายังเป็นไปตามกฎอัตราพาราโบลา (parabolic rate law) ดังสมการ

$$X = K't^{1/2} \quad (20)$$

เมื่อ X คือ ความหนาของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาหลังจากเวลา t และ K' คือ ค่าคงที่ที่อุณหภูมิเฉพาะค่าหนึ่งซึ่งเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิตามความสัมพันธ์อาร์เรเนียส ถ้าสมมติให้ ผลิตภัณฑ์ที่ได้ก่อตัวบนผิวของอนุภาคตัวทำปฏิกิริยาอย่างแนบชิดและสม่ำเสมอ ดังภาพ 15 (ข) และอนุภาคเป็นทรงกลมและมีขนาดเท่ากันหมด ดังนั้นปริมาตรของวัสดุที่ไม่ถูกทำปฏิกิริยาที่เวลา t จะได้

$$V = (4/3) \pi (R - y)^3 \quad (21)$$

เมื่อ R คือ รัศมีของอนุภาคตั้งต้น และ y คือ ความหนาของชั้นปฏิกิริยา ดังนั้นปริมาตรของวัสดุที่ไม่ถูกทำปฏิกิริยา คือ

$$V = (4/3) \pi R^3 (1 - \alpha) \quad (22)$$

เมื่อ α คือ สัดส่วนของปริมาตรที่ถูกทำปฏิกิริยาแล้ว เมื่อรวมสมการ 2.18 และ 2.19 จะได้

$$y = R [1 - (1 - \alpha)^{1/3}] \quad (23)$$

ให้ y มีขนาดใหญ่ขึ้นตามความสัมพันธ์พาราโบลา ตามสมการ 2.17 ดังนั้นอัตราการเกิดปฏิกิริยา คือ

$$[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2 = Kt / R^2 \quad (24)$$

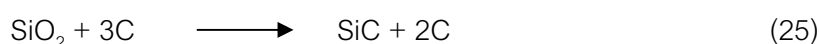
หลายงานวิจัยได้รายงานเกี่ยวกับอัตราการเกิดปฏิกิริยาแบบพาราโบลา ในช่วงเริ่มต้นของ ปฏิกิริยาการเกิดผง ซึ่งจะถูกรับควบคุมด้วยการแพร่เป็นหลัก แต่ในบางปฏิกิริยาการเกิดผงจะค่อนข้างซับซ้อน เนื่องจากมีปัจจัยที่เกี่ยวข้องมากขึ้น เช่น ปฏิกิริยาระหว่าง ZnO และ Al_2O_3 เพื่อผลิตผง $ZnAl_2O_3$ [9] จะซับซ้อนและแตกต่างจากปฏิกิริยาการเกิด MgO ตรงที่กลไกการเกิดจะ

เกี่ยวข้องกับการถ่ายโอนไอของ ZnO ส่งผลให้เกิดการเติบโตของอนุภาคเป็นไปตามกฎพาราโบลาใน ช่วงเริ่มต้นของการเกิดปฏิกิริยา

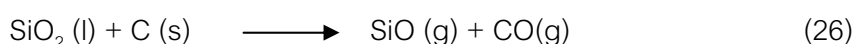
ปัจจัยที่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยา ได้แก่ ธรรมชาติทางเคมีของตัวทำปฏิกิริยาและผลิตภัณฑ์ ขนาดอนุภาคและการกระจายของขนาดอนุภาค ขนาดของผงผสม ความสม่ำเสมอของผงผสม บรรยากาศ อุณหภูมิและเวลาในการเกิดปฏิกิริยา โดยที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะลดลงเมื่อขนาดของตัวทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น เนื่องจากระยะทางของการแพร่มากขึ้น และอัตราการเกิดปฏิกิริยาจะเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นตามความสัมพันธ์ของอาร์เรเนียส ในกรณีที่มีแก๊สเกิดขึ้นในระหว่างการทำปฏิกิริยา บรรยากาศจะมีผลต่อพลังงานจลน์ของการเกิดปฏิกิริยาเป็นอย่างมาก เช่น การเกิด BaTiO_3 ตามสมการ 18 จะขึ้นกับความดันย่อยของแก๊ส CO_2 นอกจากนี้ความสม่ำเสมอของสารผสมจะส่งผลต่อระยะการแพร่และจำนวนของจุดสัมผัสระหว่างตัวทำปฏิกิริยา

ข้อดีของผงที่เตรียมด้วยปฏิกิริยาสถานะของแข็งคือ มีค่าใช้จ่ายน้อยแต่ปัญหาสำคัญ คือ การเกาะกลุ่มของอนุภาคผง ทำให้ต้องใช้กระบวนการบดย่อยด้วยลูกบอลมาช่วยในการลดขนาด ซึ่งจะส่งผลให้เกิดสิ่งเจือปนเนื่องจากเศษของเม็ดบดหรือผนังของหม้อบดปะปนมาเสมอ นอกจากนี้ การควบคุมขนาดของอนุภาคเนื่องจากการบดก็ไม่เป็นการง่ายด้วย

อีกหนึ่งตัวอย่างของการเกิดปฏิกิริยาระหว่างของแข็งที่น่าสนใจ คือปฏิกิริยาการเกิดผง SiC เนื่องจากผง SiO_2 (ทราย) และคาร์บอน (ถ่าน) หรือ เรียกว่า กระบวนการอาร์ชีสัน (Acheson process) แสดงดังสมการต่อไปนี้

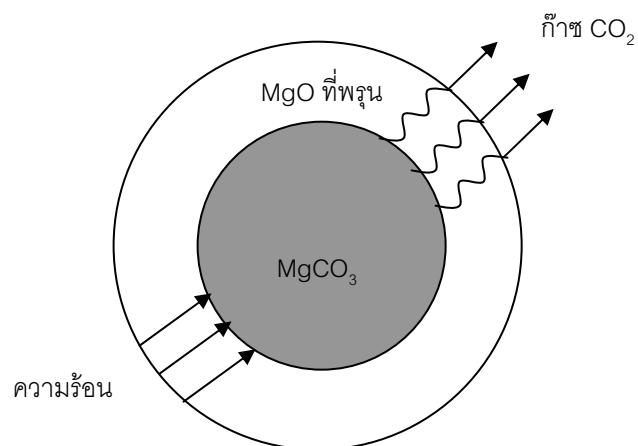


ปฏิกิริยานี้สามารถเกิดที่อุณหภูมิประมาณ $1,500^\circ\text{C}$ แต่โดยปกติจะเกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิประมาณ $2,500^\circ\text{C}$ ซึ่งทำให้ SiO_2 กลายเป็นของเหลว นอกจากผลิตภัณฑ์ตามสมการ 2.22 แล้วยังเกิดผลิตภัณฑ์อื่นตามมา คือ

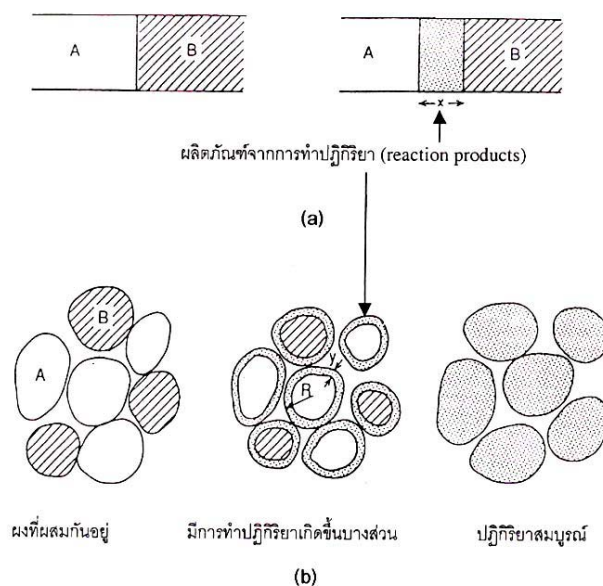


ผลิตภัณฑ์ที่ได้หลังการเกิดปฏิกิริยาแล้วหลายวัน จะเป็นผลึกผสมสีดำหรือเขียว ซึ่งต้องผ่านการบดหยาบ ล้าง บดละเอียด และจำแนกเป็นขนาดอนุภาคตามที่ต้องการ ผงที่ได้จาก

กระบวนการอาร์คี่สันจะมีคุณภาพค่อนข้างต่ำและไม่เหมาะต่อการเตรียมเป็นเซรามิกทางโครงสร้างชั้นสูง



ภาพ 19 แสดงกลไกการสลายตัวด้วยความร้อนของแมกนีเซียมคาร์บอเนต (MgCO_3)



ภาพ 20 แสดงแบบจำลองลักษณะการเกิดปฏิกิริยาสถานะของแข็งใน (ก) สารผลึกเดี่ยว และ (ข) ผงผสม [22]

การซินเตอร์

การซินเตอร์แบบสถานะของแข็ง

การซินเตอร์ (sintering) คือการกระบวนการทางความร้อนที่ทำให้อนุภาคเกิดการสร้างพันธะกันอย่างสมดุล โดยมีโครงสร้างหลักเป็นของแข็งที่พัฒนามาจากการเคลื่อนย้ายมวลลักษณะต่าง ๆ ที่มักจะเกิดขึ้นในระดับของอะตอม การเกิดพันธะเชื่อมต่อกันดังกล่าวทำให้ระบบมีความแข็งแรงสูงขึ้น และมีพลังงานลดลง นอกจากนี้ยังอาจจะกล่าวได้ว่าการซินเตอร์นั้นหมายถึงการกำจัดรูพรุนที่อยู่ระหว่างอนุภาคผงเริ่มต้น โดยอาศัยการหดตัวขององค์ประกอบที่เชื่อมอยู่ติดกันแล้วเกิดการเติบโตไปด้วยกัน โดยมีการสร้างพันธะที่แข็งแรงระหว่างอนุภาคที่อยู่ติดกันขึ้นมาทุกขั้นตอนที่อยู่ระหว่างการเปลี่ยนสภาพชิ้นงานที่ผ่านการอัดขึ้นรูป ไปเป็นโครงสร้างจุลภาคที่ประกอบด้วยการยึดเกาะกันของเกรนต่าง ๆ ล้วนแต่เป็นส่วนหนึ่งของขั้นตอนการซินเตอร์ทั้งสิ้น

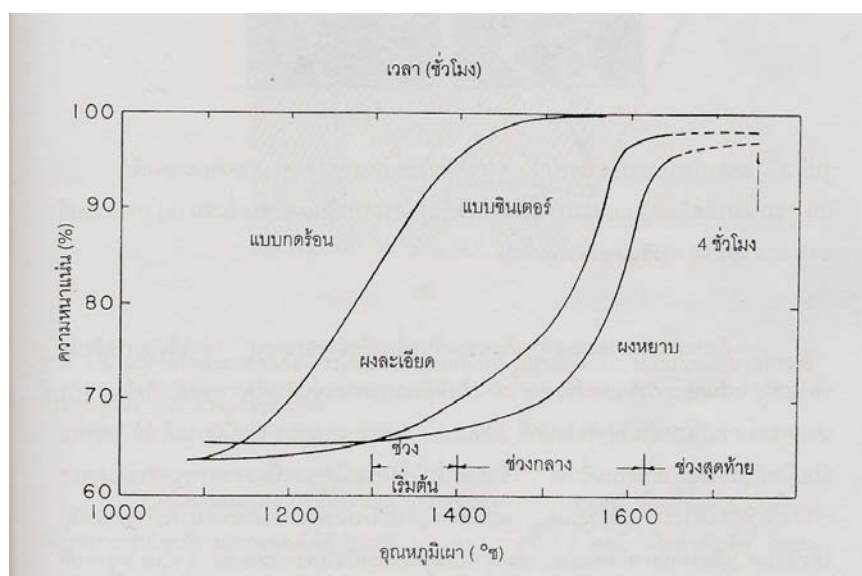
แรงขับเคลื่อนสำหรับการซินเตอร์นั้นได้มาจากการลดพื้นที่ผิวและพลังงานของพื้นผิวด้วยการใช้ของแข็งที่เชื่อมยึดกันโดยมีพลังงานขอบเกรนแบบของแข็ง-ของแข็ง (γ_{gb}) ที่ค่อนข้างต่ำเข้าไปแทนที่กลุ่มอนุภาคผงที่ยึดกันอยู่อย่างหลวม ๆ ซึ่งจะมีพลังงานพื้นผิวแบบของแข็ง-ไอ (γ_{sv}) ที่สูงมาก ด้วยเหตุนี้เองการผลิตเซรามิกส่วนใหญ่จึงนิยมเลือกใช้อนุภาคผงตั้งต้นที่มีขนาดอนุภาคเล็ก เนื่องจากอนุภาคผงที่มีขนาดยิ่งเล็กลงเท่าไรก็จะมีพื้นที่ผิวมากขึ้นเท่านั้น จึงทำให้ระบบมีแรงขับเคลื่อนสำหรับการซินเตอร์ที่สูงขึ้นตามไปด้วย ทำให้ชิ้นงานสามารถเกิดการแน่นตัวได้ดี จึงมีความหนาแน่นสูง หรือทำให้สามารถใช้คุณสมบัติในการเผาที่ต่ำลงได้

การหดตัวของชิ้นงานเซรามิกขณะที่ทำการซินเตอร์ สามารถตรวจสอบได้จากการวัดขนาดหรือหาค่าความหนาแน่นของชิ้นงานขณะที่มีการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิและเวลาในการเผา ดังเช่น ตัวอย่างของพฤติกรรมการณ์การซินเตอร์แบบสถานะของแข็ง (solid - state sintering) ทั่วๆ ไปที่แสดงดังภาพ 22 ซึ่งประกอบไปด้วย 3 ขั้นตอนหลักที่มีความคาบเกี่ยวต่อเนื่องกันอยู่คือ

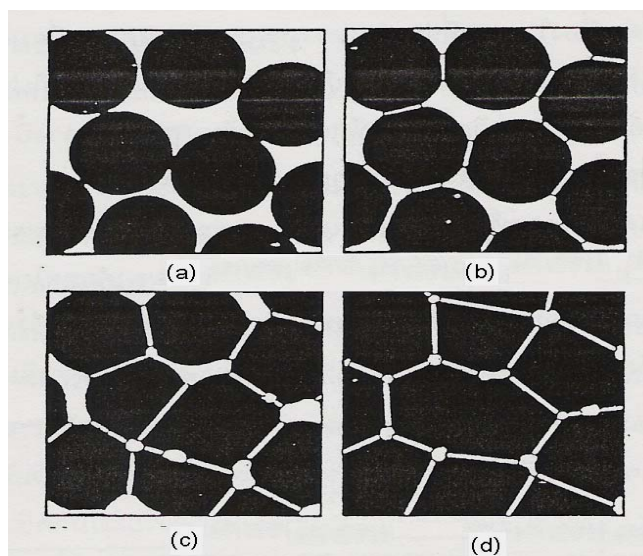
1. การซินเตอร์ช่วงเริ่มต้น (initial sintering) จะเกี่ยวข้องกับการจัดเรียงตัวกันใหม่อีกครั้งหนึ่งของอนุภาคผงภายในชิ้นงานและการเกิดพันธะที่แข็งแรงหรือคอ (neck) ขึ้นมาที่บริเวณจุดสัมผัสระหว่างอนุภาคผง ความหนาแน่นสัมพัทธ์ของชิ้นงานในช่วงนี้อาจจะเพิ่มขึ้นจาก 0.5 ไปถึง 0.6 ได้ ส่วนใหญ่ก็เนื่องมาจากการที่อนุภาคผงมีการแพคตัวกันมากยิ่งขึ้นนั่นเอง (ภาพ 22 (b))
2. การซินเตอร์ช่วงกลาง (intermediate sintering) เป็นช่วงที่ขนาดของคอเริ่มโตขึ้นและปริมาณของความพรุนในชิ้นงานจะเริ่มลดลงอย่างรวดเร็ว เนื่องจากอนุภาคเริ่มเข้ามาใกล้ชิดติดกันมากยิ่งขึ้น ทำให้ชิ้นงานเกิดมีการหดตัวลงอย่างชัดเจน เริ่มมีเกรนและขอบ

เกรนเกิดขึ้นพร้อมกับมีการเคลื่อนที่ของสิ่งเหล่านี้ ทำให้เกิดมีการเติบโตของเกรนบางเกรนขึ้น ขั้นตอนนี้จะดำเนินไปเรื่อย ๆ อย่างต่อเนื่องในขณะที่ช่องว่างของรูพรุนจะเริ่มเกิดการเชื่อมต่อกัน (พวงรูพรุนเปิด) และจะสิ้นสุดพฤติกรรมนี้ในทันทีเมื่อรูพรุนเกิดการแยกตัวหลุดออกไปอยู่ต่างหาก (พวงรูพรุนปิด) การหดตัวของชิ้นงานจะเกิดขึ้นมากที่สุดในการซินเตอร์ช่วงกลางนี้ และอาจจะทำให้ความหนาแน่นสัมพัทธ์ของชิ้นงานมีค่าสูงถึงประมาณ 0.9 ได้ (ภาพ 22 (c))

3. การซินเตอร์ช่วงสุดท้าย (final stage sintering) เป็นช่วงที่รูพรุนในชิ้นงานเริ่มปิดตัวเองลงและค่อย ๆ ถูกกำจัดให้หมดไปจากชิ้นงานอย่างช้า ๆ โดยอาศัยกลไกการแพร่ของอากาศจากรูพรุนออกมาตามแนวของขอบเกรน แล้วหลุดออกไปจากผิวของชิ้นงาน ซึ่งจะทำให้ชิ้นงานเกิดการแน่นตัวเพิ่มขึ้นจากเดิมอีกเพียงเล็กน้อย ขนาดของเกรนจะเพิ่มขึ้นในการซินเตอร์ช่วงสุดท้ายนี้ (ภาพ 22 (d))



ภาพ 21 แสดงพฤติกรรมกรซินเตอร์แบบสถานะของแข็งทั่ว ๆ ไปในรูปขอความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกับอุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในการเผา



ภาพ 22 แสดงพัฒนาการของโครงสร้างจุลภาคที่เกิดจากการซินเตอร์แบบสถานะของแข็ง

(a) อนุภาคฝังยัดกันอยู่แบบหลวมๆ หลังการอัดขึ้นรูป (b) การซินเตอร์ช่วงเริ่มต้น
(c) การซินเตอร์ช่วงกลาง และ (d) การซินเตอร์ช่วงสุดท้าย

การซินเตอร์แบบมีเฟสของเหลว

การซินเตอร์แบบมีเฟสของเหลว (liquid phase sintering) เป็นกระบวนการเผาซินเตอร์ที่มีองค์ประกอบหนึ่งของวัสดุเกิดการหลอมเหลวขึ้นจนกลายเป็นของเหลวในระหว่างที่มีการซินเตอร์ ซึ่งเป็นกระบวนการอันหนึ่งที่ยิยมใช้ในการผลิตเซรามิก ด้วยการใช้อุณหภูมิเผาซินเตอร์ที่ต่ำลง เนื่องจากโดยปกติแล้ววัสดุพวกเซรามิกส่วนใหญ่จะมีจุดหลอมเหลวที่สูงมากบางชนิดอาจสูงถึงประมาณ 3000 องศาเซลเซียส ทำให้ต้องมีการใช้พลังงานที่สูงมากในการเผาซินเตอร์ผลิตภัณฑ์เหล่านี้และมีเตาไฟอยู่ไม่กี่ประเภทที่สามารถใช้งานภายใต้เงื่อนไขนี้ได้ นอกจากนี้ยังเป็นการเสี่ยงต่อการเกิดปัญหาเรื่องปฏิกิริยาระหว่างสารในภาชนะที่หลอมตัว กับภาชนะเองได้ง่ายอีกด้วย ดังนั้นจึงมีการพัฒนาเทคนิคการผลิตเซรามิกเหล่านี้ที่อุณหภูมิต่ำลงด้วยการใช้สารช่วยหลอมหรือฟลักซ์ (fluxes) ซึ่งเป็นอนุภาคผงที่เติมลงไปเพื่อทำหน้าที่ช่วยให้ชิ้นงานเกิดการหลอมเหลวที่ต่ำกว่าสารองค์ประกอบหลักของผลิตภัณฑ์มาก จึงเกิดเป็นเฟสที่เป็นของเหลวให้เคลื่อนย้ายที่ในระหว่างการซินเตอร์ได้รวดเร็วยิ่งขึ้น

กระบวนการขึ้นเตอรแบบมีเฟสของเหลวมีอยู่สองระบบคือ

1. ระบบที่ไม่เป็นเนื้อเดียวกัน เมื่อขึ้นงานได้รับความร้อนจนกระทั่งถึงอุณหภูมิของการขึ้นเตอรจะมีเฟสที่เป็นของเหลวเกิดขึ้นและคงสภาพอยู่ตลอดช่วงของการขึ้นเตอรและเมื่อขึ้นงานเริ่ม เย็นตัวลงเฟสที่เป็นของเหลวนี้จะเกิดการแข็ง ตัวแยกเฟสอยู่ในขึ้นงาน
2. ระบบที่มีความเป็นเนื้อเดียวกันเมื่อขึ้นงานได้รับความร้อนจนกระทั่งถึงอุณหภูมิของการขึ้นเตอรจะมีเฟสที่เป็นของเหลวเกิดขึ้นแล้วค่อย ๆ หายไปช้า ๆ ด้วยการละลายลงไปอยู่ในเมทริกซ์ของขึ้นงาน

กระบวนการขึ้นเตอรที่มีเฟสของเหลวประกอบด้วย 4 ระยะหลักดังนี้

1. ระยะที่อนุภาคมีการจัดเรียงตัวกันใหม่ (particle rearrangement stage) หลังจากที่มีการหลอมเหลวเกิดขึ้นอนุภาคของแข็งจะถูกแรงดันรูเล็กจากของเหลวดึงเข้าหากัน ทำให้ขึ้นงานเกิดมีการหดตัวอย่างรวดเร็ว และมีการกำจัดรูพรุนออกไปจากขึ้นงาน
2. ระยะที่อนุภาคมีการแยกออกจากกันแล้วเกิดการตกตะกอนซ้ำ (dissolution reprecipitation stage) มีหลายกรณีที่อนุภาคของแข็งสามารถละลายในเฟสที่เป็นของเหลวได้ในระดับหนึ่ง ซึ่งความโค้งของอนุภาคของแข็งและความดัน ณ จุดสัมผัสระหว่างอนุภาคของแข็งจะช่วยทำให้เกิดมีการแยกออกจากกันของอนุภาคได้ เมื่อเกิดมีการละลายขึ้น ตัวถูกละลายจะแพร่เข้าสู่จุดที่มีความโค้งตรงกันข้ามภายในโครงสร้างจุลภาค และเกิดการตกตะกอนจนทำให้เกรนบริเวณดังกล่าวมีขนาดโตขึ้นซึ่งตัวที่ตกตะกอนอาจจะไม่ได้เป็นตัวเดียวกันกับอนุภาคของแข็งเริ่มต้นก็ได้แต่อาจจะเป็นตัวใหม่ที่มีองค์ประกอบของทั้งที่ได้จากเฟสที่เป็นของแข็งและที่เป็นของเหลวอยู่ร่วมกัน ซึ่งการตกตะกอนในลักษณะดังกล่าวนี้จะทำให้ปริมาณเฟสของเหลวที่เกิดขึ้นในระบบลดลงขณะที่มีการตกตะกอน
3. ระยะที่ของเหลวมีการสมานลักษณะ (liquid assimilation) ในบางกรณีของเหลวจะเข้าไปปะปนอยู่ร่วมกับเฟสที่เป็นของแข็งได้โดยตรงด้วยการเกิดปฏิกิริยาทางเคมีหรืออาจจะเข้าไปแทรกอยู่ด้วยแรงกล จนทำให้เกิดการเป็นของแข็งที่อยู่ในรูปของสารละลายของแข็งที่เกิดจากการดูดซับของเหลวหรือเกิดเฟสใหม่ที่ตกผลึกมาจากสารที่เกิดการหลอม
4. ระยะที่มีการเติบโตของเกรนในสถานะของแข็ง (solid state grain growth stage) เมื่อของเหลวถูกรีดออกมาจากอนุภาคที่อัดกันแน่น หรือมีการแพร่ซึมเข้าไปอยู่ภายในของแข็งจะทำให้เกิดมีขอบเกรนปรากฏขึ้นมา ซึ่งถ้าหากระบบยังมีการขึ้นเตอรอยู่ก็จะมีพฤติกรรม การเติบโตของเกรนเป็นขั้นตอนหลักที่คอยควบคุมพฤติกรรมของการขึ้นเตอรต่อไป

งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

T. Bongkarn และคณะ [1] ได้ทำการวิจัยเรื่อง ผลของตะกั่วส่วนเกินที่มีต่อการเปลี่ยนเฟส และสมบัติของเซรามิกเลดแบเรียมเซอร์โคเนต ($\text{Pb}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{ZrO}_3$) ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง โดยเติมตะกั่วส่วนเกินก่อนการเผาแคลไซน์ในปริมาณ -1.5, 0, 1, 3, 5, และ 10wt% เพื่อชดเชยปริมาณตะกั่วที่จะสูญเสียไประหว่างการเผาแคลไซน์และเผาซินเตอร์ จากการตรวจวิเคราะห์เซรามิกนี้พบว่า เซรามิกมีโครงสร้างร่วมกันระหว่างอโรธอมบิคและรอมโบอีดรอล และเมื่อมีการเพิ่มปริมาณตะกั่วส่วนเกินขึ้นจะทำให้อัตราส่วนของค่ารอมโบอีดรอลเพิ่มมากขึ้น ขนาดเกรนเฉลี่ยเพิ่มขึ้นจาก 1 ไมโครเมตร เป็น 3.6 ไมโครเมตร ผิวรอยหักของเซรามิกที่เติมตะกั่วส่วนเกินปริมาณน้อยกว่า 3 wt% นั้นจะมีรอยหักผ่านเกรน ในขณะที่ผิวรอยหักของเซรามิกที่มีปริมาณตะกั่วส่วนเกินมากกว่า 5 wt% จะมีรอยหักตามขอบเกรน นอกจากนี้เซรามิกที่เติมตะกั่วส่วนเกินปริมาณ 3 wt% มีค่าความหนาแน่นและค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงที่สุด

T. Bongkarn and G. Rujjanagul [2] ได้ทำการวิจัยเรื่อง Effect of excess PbO on microstructure and mechanical properties of $(\text{Pb}_{0.975}\text{Ba}_{0.025})\text{ZrO}_3$ ceramics. ซึ่งทำการศึกษาผลของตะกั่วส่วนเกินที่มีต่อ โครงสร้างจุลภาคและสมบัติเชิงกลของ PBZ ที่เตรียมด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง โดยเติมตะกั่วส่วนเกินปริมาณ 1, 3, 5 และ 10 wt% เพื่อชดเชยตะกั่วที่ระเหยไประหว่างการเผาแคลไซน์และเผาซินเตอร์ แล้วทำการวิเคราะห์โครงสร้างเฟส หาค่าความหนาแน่น ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก และวัดสมบัติเชิงกล จากผลการทดลองพบว่า สมบัติที่ดีที่สุดเกิดขึ้นเมื่อเติมตะกั่วส่วนเกินปริมาณ 1 wt%

A. Udornporn และ S. Ananta [23] ได้ใช้วิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง และเทคนิคการบดย่อยแบบสั้น เพื่อหาเฟสเดียวของเซรามิกเลดไททานเตพบว่า เฟสเดียวของเซรามิกเลดไททานเตเริ่มเกิดเมื่อเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง อัตราการเพิ่มลดของอุณหภูมิ 20 องศาเซลเซียสต่อนาที และขนาดของอนุภาคมีลักษณะกลม ขนาดประมาณ 75-385 นาโนเมตร

X. Xing และคณะ [4] ได้ทำการศึกษาการขยายตัวทางความร้อนของเซรามิก $(\text{Ba}_{1-x}\text{Pb}_x)\text{TiO}_3$ ซึ่งเตรียมโดยวิธีผสมออกไซด์ โดยมีสารตั้งต้นคือ $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, BaCO_3 และ TiO_2 เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500 และ 950 องศาเซลเซียส และเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 950 ถึง 1250 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง พบว่า $(\text{Ba}_{1-x}\text{Pb}_x)\text{TiO}_3$ มีโครงสร้างแบบเพอร์โรไทต์ ระยะห่างของพีค XRD จะมากขึ้นเมื่อปริมาณของตะกั่วเพิ่มขึ้น ค่าแลตทิซพารามิเตอร์ c เพิ่มขึ้น ในขณะที่แลตทิซพารามิเตอร์ a ลดลง และปริมาตรหน่วยเซลล์ลดลงเมื่อปริมาณ x สูงขึ้น นอกจากนี้ยังพบว่า

เซรามิก ($\text{Ba}_{1-x}\text{Pb}_x$) TiO_3 มีการเปลี่ยนแปลงเฟสจากเทอร์โกนอลไปเป็นคิวบิกที่อุณหภูมิประมาณ 330 องศาเซลเซียส และค่าการขยายตัวทางความร้อนจะมีค่าสูงโดยจะมีความสัมพันธ์กับสมบัติเพอร์โรอิเล็กทริกของเซรามิก

บทที่ 3

อุปกรณ์และวิธีการทดลอง

สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

1. เลดออกไซด์ (PbO)
2. แบเรียมคาร์บอเนต (BaCO_3) ความบริสุทธิ์ 99%
3. เซอร์โคเนียมไดออกไซด์ (ZrO_2) ความบริสุทธิ์ 99%
4. ไททานเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) ความบริสุทธิ์ 99%
5. สารละลายเอทานอล (Ethanol absolute) ความบริสุทธิ์ 99%

อุปกรณ์ที่ใช้ในการเตรียมสาร

1. เครื่องชั่งแบบละเอียด satorius AG GOTTINGEN type Fabr-Nr (ควบคุมการทำงานด้วยวงจรอิเล็กทรอนิกส์) ใช้ชั่งได้มวลมากที่สุดไม่เกิน 310 กรัม โดยมีความละเอียดถึง 0.001 กรัม
2. ตู้อบสารยี่ห้อ memmert D06057 Model 100 อุณหภูมิที่สูงสุดในการอบ $200\text{ }^{\circ}\text{C}$
3. กระป๋องพลาสติกที่ให้ผสมสารทำด้วยพอลิเมอร์มีฝาปิดสนิทโดยมีเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 9 เซนติเมตร ความสูงประมาณ 19.5 เซนติเมตร
4. ลูกบดทรงกลมที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 5 มิลลิเมตร จำนวน 450 เม็ด
5. เครื่องผสมแบบบดย่อยแบบลูกบด (Ball milling) มีลักษณะเป็นแกนเหล็กสองแกน วางตามแนวราบใช้มอเตอร์ประเภท single phase
6. แผ่นให้ความร้อน Hat plate
7. แท่งแม่เหล็ก Magnetic stirrer
8. ช้อนตักสาร
9. ปีกเกอร์ขนาด 200, 500 และ 1000 ซีซี
10. กระดาษฟอยล์ (foil)
11. เตาเผาสาร
12. เครื่องเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffractometer)
13. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)

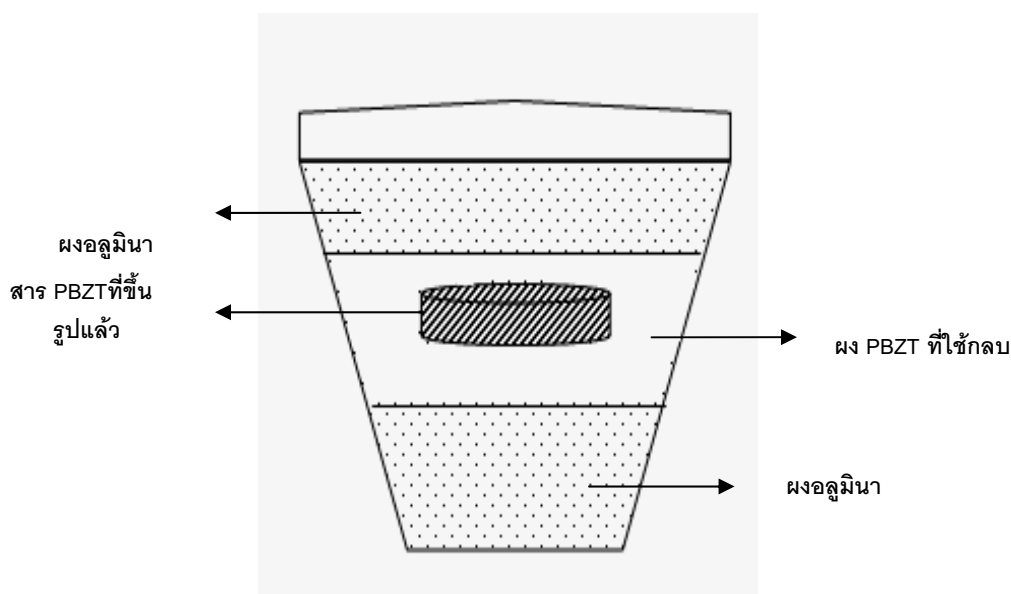
14. เครื่อง Difference Scanning Calorimeter

วิธีการทดลอง

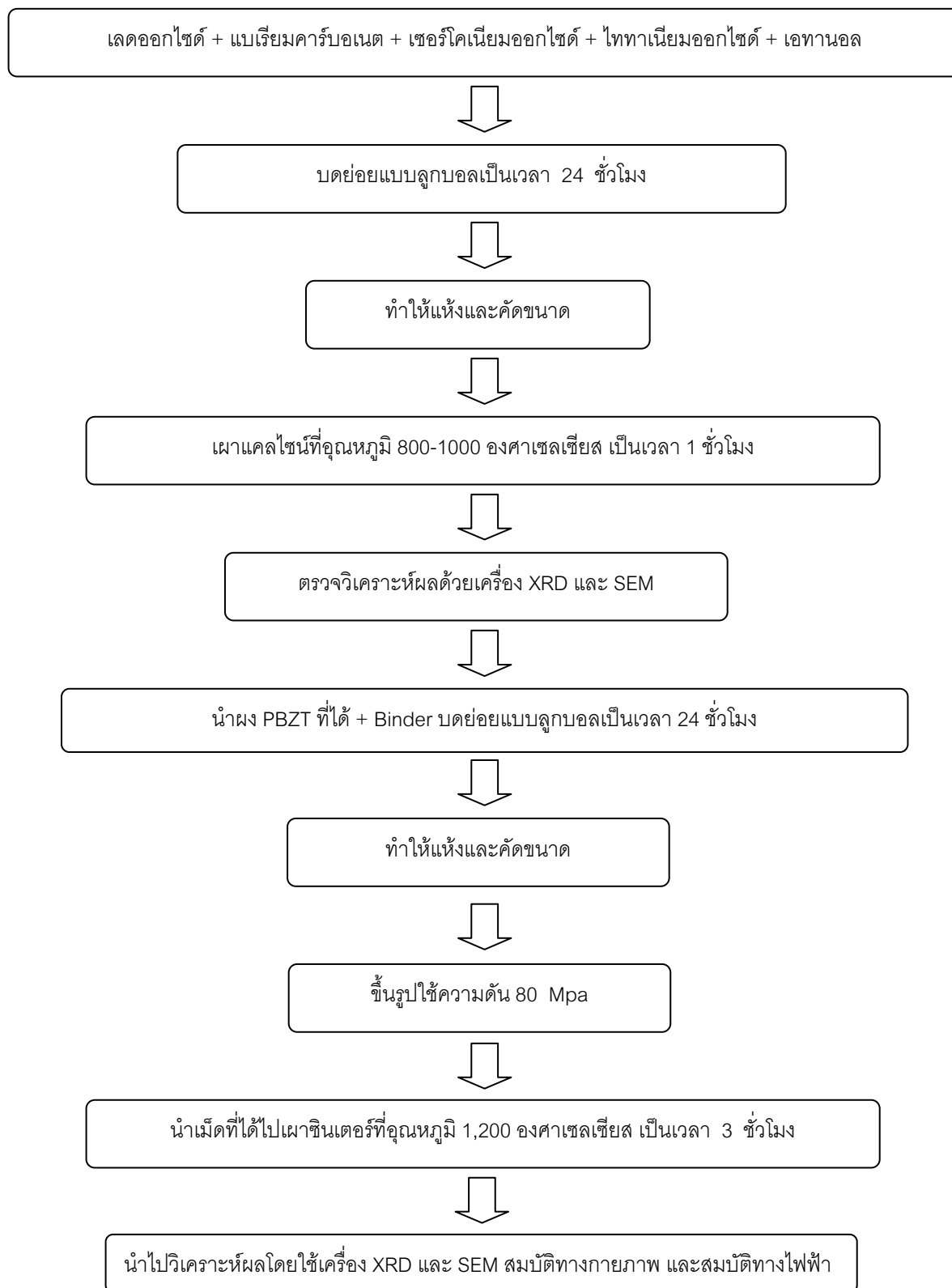
1. ชั่งสารตั้งต้นคือ เลดออกไซด์ แบเรียมคาร์บอเนต เซอร์โคเนียมออกไซด์ และไททานเนียมออกไซด์ โดยใช้วิธีการทางปริมาณสารสัมพันธ์
2. นำสารที่ชั่งได้มาผสมกันในกระป๋องพลาสติกที่มีลูกบดทรงกลมที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 5 มิลลิเมตร จำนวน 450 เม็ด โดยเติมเอทานอลในปริมาณ 200 ลูกบาศก์เซนติเมตร ซึ่งจะทำให้สารตั้งต้นเข้ากันได้ดี จากนั้นปิดฝาให้สนิทแล้วนำไปวางบนเครื่องบดย่อยและทำการบดย่อยแบบลูกบดเป็นเวลา 24 ชั่วโมง
3. เทสารลงบนตะแกรงลวดที่วางบนปิกเกอร์และมีแท่งแม่เหล็กอยู่ในปิกเกอร์เพื่อแยกของผสมออกจากเม็ดบด แล้วนำสารที่ได้ไปตั้งไว้บนแผ่นให้ความร้อน (Hot plate) โดยให้ความร้อนประมาณ 250 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2-3 ชั่วโมง หรือจนกว่าสารจะแห้ง
4. นำสารที่แห้งแล้วมาบดโดยใช้ครกหยก (arget) จากนั้นนำผงผสมที่ได้ไปคัดขนาดเพื่อให้ได้อนุภาคที่มีความสม่ำเสมอ
5. นำผงผสมที่คัดขนาดแล้วมาใส่ในถ้วยอลูมินา (alumina crucible) ปิดฝาแล้วนำไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิระหว่าง 800-1000 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง โดยอัตราขึ้นลงของอุณหภูมิเป็น 5 องศาเซลเซียสต่อนาที
6. นำผงผลึกเลดแบเรียมเซอร์โคเนตไททานเนตที่เผาแคลไซน์แล้วไปตรวจวิเคราะห์ด้วยเครื่องเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)
7. นำผงผลึกที่เผาแคลไซน์แล้วมาผสมกับ binder ในกระป๋องพลาสติกที่มีเม็ดเบดเซอร์โคเนียอยู่เพื่อทำการบดย่อยแบบลูกบดเป็นเวลา 24 ชั่วโมงอีกครั้ง
8. เทสารลงบนตะแกรงลวดที่วางบนปิกเกอร์และมีแท่งแม่เหล็กอยู่ในปิกเกอร์เพื่อแยกของผสมออกจากเม็ดบด แล้วนำสารที่ได้ไปตั้งไว้บนแผ่นให้ความร้อน (Hot plate) โดยให้ความร้อนประมาณ 250 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2-3 ชั่วโมง หรือจนกว่าสารจะแห้ง
9. นำสารที่แห้งแล้วมาบดโดยใช้ครกหยก (arget) จากนั้นนำผงผสมที่ได้ไปคัดขนาดเพื่อให้ได้อนุภาคที่มีความสม่ำเสมอ
10. ทำการเตรียมเซรามิกเลดแบเรียมเซอร์โคเนตไททานเนต โดยนำผงผสมที่บดย่อยแบบลูกบดแล้วมาอัดทำรูปให้เป็นเหรียญทรงกระบอก โดยใช้แม่พิมพ์โลหะที่มีขนาดเส้นผ่าน

ศูนย์กลางประมาณ 2 เซนติเมตร โดยใช้ผงเลดแบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนต 1.8 กรัมต่อการขึ้นรูป 1 ครั้ง อัดด้วยความดัน 80 เมกะปาสคาล

11. นำชิ้นงานที่ขึ้นรูปแล้วมาจัดเรียงในถ้วยอลูมินาที่มีฝาปิดโดยทำการจัดเรียงเป็นชั้นๆ ซึ่งแต่ละชั้นจะมีผงอลูมินาแน่นอยู่ ดังรูป 23
12. ทำการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง โดยเริ่มจากการเพิ่มอุณหภูมิจากอุณหภูมิห้องจนกระทั่งถึง 600 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราการเพิ่ม 1 องศาเซลเซียสต่อนาที เพื่อกำจัด PVA ออกจากสารตัวอย่าง จากนั้นจึงทำการเพิ่มอุณหภูมิจนถึง 1200 องศาเซลเซียส แล้วเผาแช่ทิ้งไว้เป็นเวลา 3 ชั่วโมง แล้วจึงลดอุณหภูมิจนถึงอุณหภูมิห้องด้วยอัตราการลดลงของอุณหภูมิ 5 องศาเซลเซียสต่อนาที
13. นำเซรามิกที่ได้ไปตรวจสอบโครงสร้างด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด วัดความหนาแน่น การหดตัว และค่าคงที่ไดอิเล็กทริก



ภาพ 23 การวางเม็ดเซรามิกสำหรับเผาซินเตอร์



ภาพ 24 แผนผังขั้นตอนการเตรียมเซรามิกเลดแบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนต

บทที่ 4

ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง

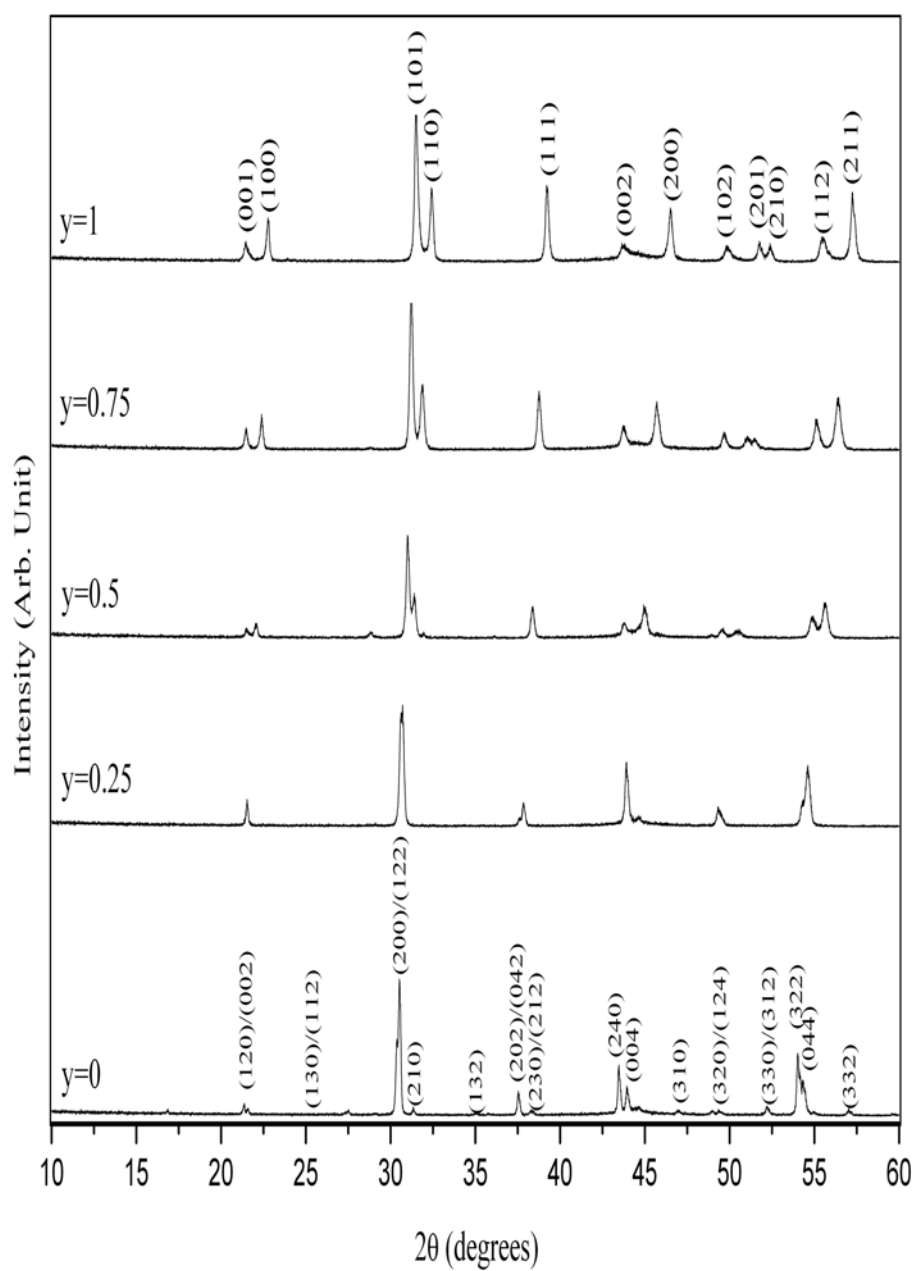
ผลการตรวจวิเคราะห์ผงผลึกเลดแบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนต ($\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x$)($\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y$) O_3

1. ผลการตรวจวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffraction: XRD)

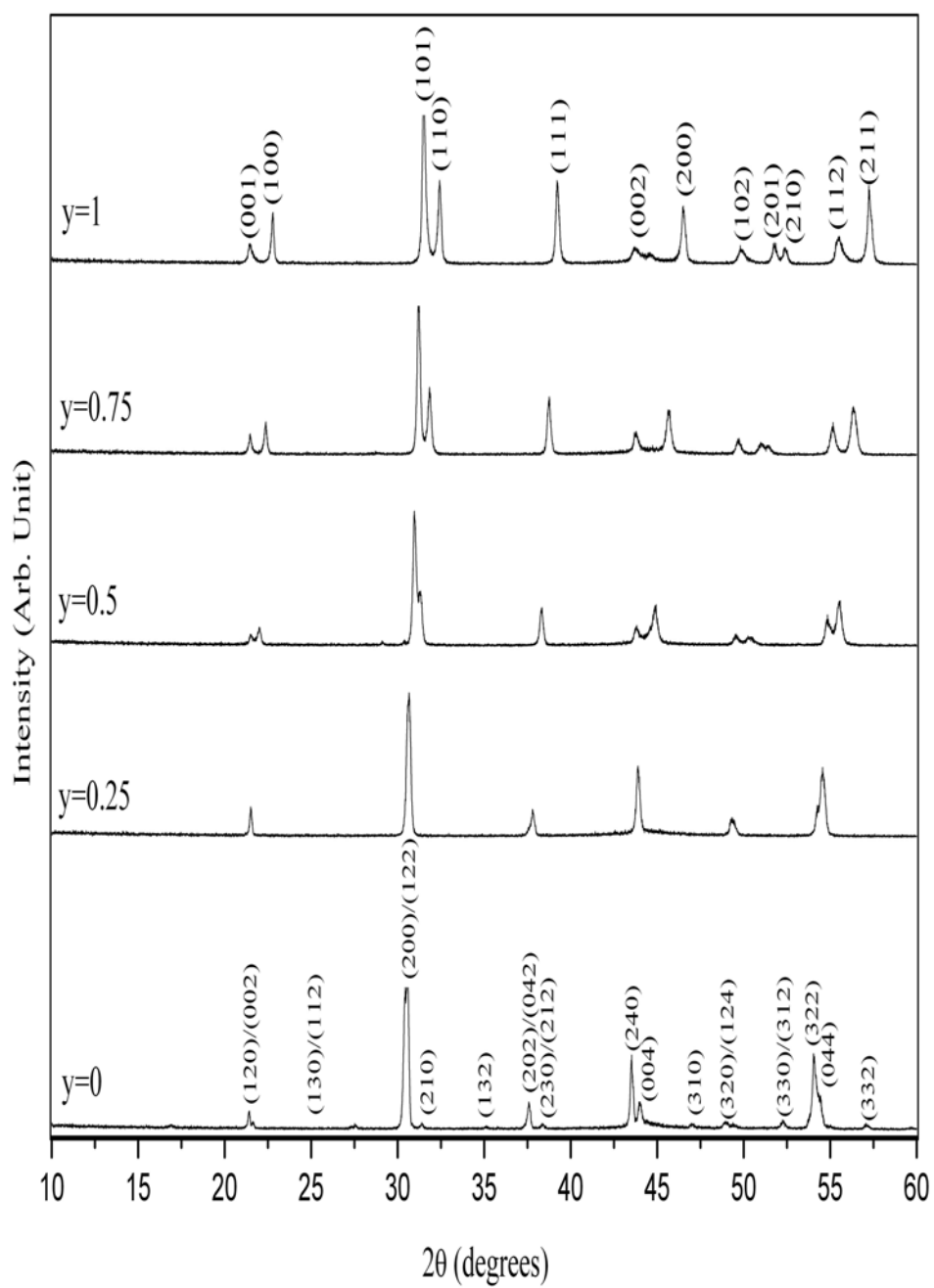
รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของผงผลึกเลดแบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนต ที่ปริมาณ $x=0.05$, 0.075 และ 0.1 ที่ปริมาณของ y ต่างๆกัน แสดงดังภาพที่ 25-27 ตามลำดับ พบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของผงผลึกในสัดส่วนของ $0.5 \leq x \leq 1$ มีความคล้ายคลึงกัน คือเมื่อปริมาณ $y=0$ มีตำแหน่งพีกหลักเกิดขึ้นทั้งหมด 16 พีก มีความสัมพันธ์กับแฟ้มข้อมูลของ JCPDS หมายเลข 35-0739 [24] ซึ่งสามารถระบุได้ว่า ผงผลึกมีโครงสร้างเป็นแบบออโรมบิก ความเป็นโครงสร้างออโรมบิกสามารถบอกได้ด้วยระนาบ (240) และ (004) ซึ่งค่าความเป็นโครงสร้างออโรมบิกนั้นมีค่าลดลงเมื่อปริมาณของแบเรียมไอออนเพิ่มขึ้น ที่ปริมาณ $0.5 \leq x \leq 1$ มีตำแหน่งพีกหลักเกิดขึ้นทั้งหมด 12 พีก ซึ่งมีความสัมพันธ์กับแฟ้มข้อมูล JCPDS หมายเลข 06-0452 [25] สามารถระบุได้ว่าผงผลึกมีโครงสร้างเป็นแบบเทตระโกนอล จะสังเกตเห็นว่าที่ระนาบ (001) กับ (100) ในช่วงมุม $21-23^\circ$ และระนาบ (002) กับ (200) ในช่วงมุม $43-45^\circ$ ความกว้างของพีกจะแคบลงเมื่ออัตราส่วนของ y มีค่าลดลง โดยพีกจะค่อยๆขยับเข้าหาและรวมตัวกันเมื่อปริมาณของ $y=0.25$ จึงทำให้สามารถระบุได้ว่าที่ปริมาณนี้ผงผลึกมีโครงสร้างเป็นแบบผสมระหว่างโครงสร้างออโรมบิกและโครงสร้างเทตระโกนอล

การคำนวณหาค่าแลตทิซพารามิเตอร์ a , b และ c โดยอาศัยข้อมูลจากรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ และสมการ (8) แสดงดังตารางที่ 2 พบว่าผงผลึกในสัดส่วนของ $0.5 \leq x \leq 1$ มีแนวโน้มที่คล้ายคลึงกัน คือ ที่ปริมาณ $y=0$ ค่าคงที่แลตทิซพารามิเตอร์ a , b และ c จะมีค่ามากที่สุด ที่ปริมาณ $0.5 \leq y \leq 1$ ค่าแลตทิซพารามิเตอร์ a ลดลง ในขณะที่แลตทิซพารามิเตอร์ c และ อัตราส่วนของค่า c/a เพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณของ y มีค่าเพิ่มขึ้น ซึ่งเป็นการแสดงให้เห็นว่าปริมาณไอออนของเซอร์โคเนียมและไททาเนียมนั้นมีผลโดยตรงต่อค่าแลตทิซพารามิเตอร์ a , b และ c ของผงผลึก

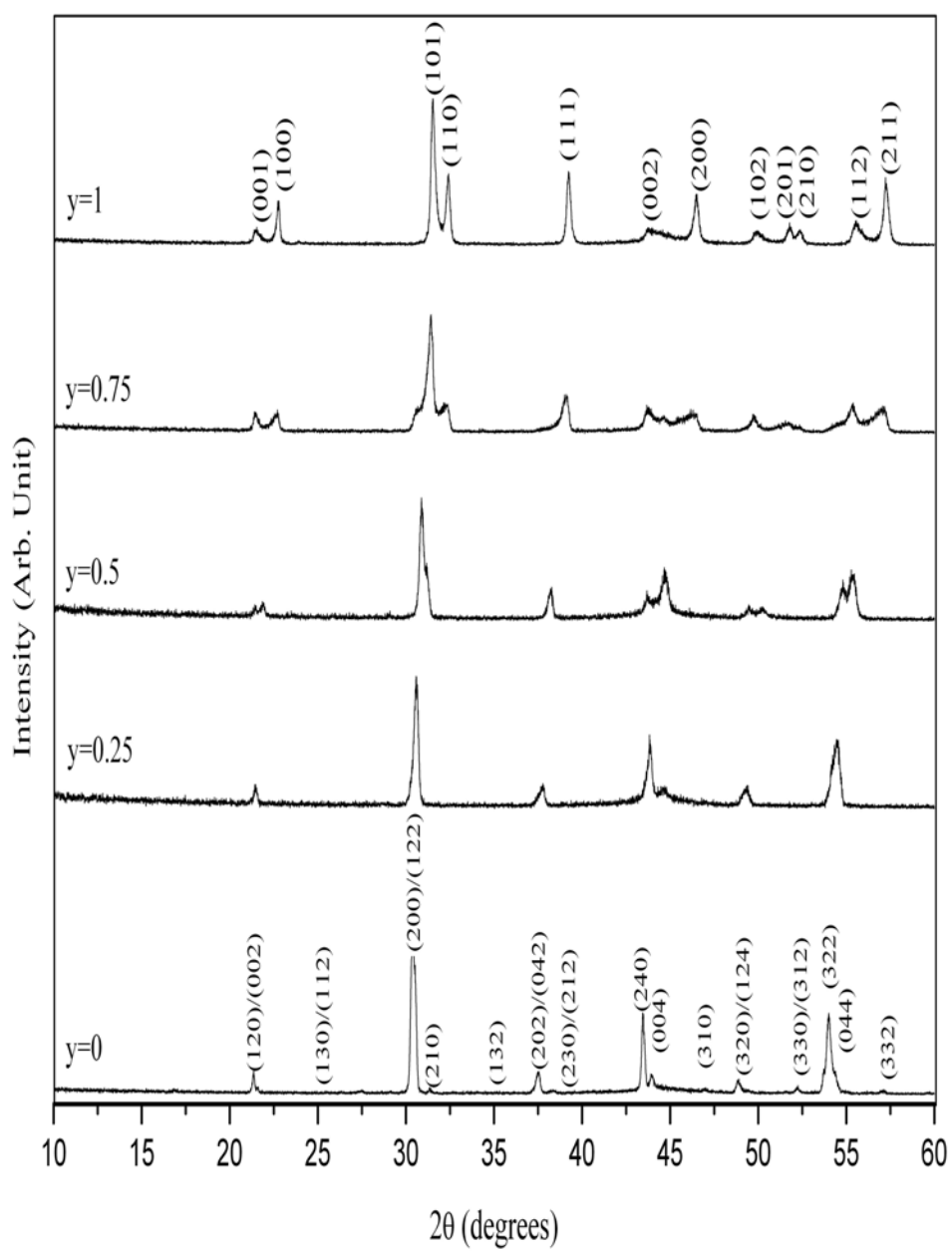
เมื่อนำค่าแลตทิซพารามิเตอร์ a , b และ c มาคำนวณหาปริมาตรต่อหน่วยเซลล์ พบว่าในทุกสัดส่วนของ x ปริมาตรต่อหน่วยเซลล์เมื่อปริมาณ $y=0$ จะมีค่ามากที่สุด ส่วนที่ปริมาณ $0.5 \leq y \leq 1$ ปริมาตรต่อหน่วยเซลล์มีค่าลดลงเมื่อปริมาณของ y เพิ่มขึ้น ดังแสดงในตารางที่ 2



ภาพ 25 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของผงผลึก $(\text{Pb}_{0.95}\text{Ba}_{0.05})(\text{Zr}_{(1-y)}\text{Ti}_y)\text{O}_3$ โดยที่ $0 \leq y \leq 1$ และเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิระหว่าง 800-1000 องศาเซลเซียส



ภาพ 26 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของผงผลึก $(\text{Pb}_{0.925}\text{Ba}_{0.075})(\text{Zr}_{(1-y)}\text{Ti}_y)\text{O}_3$ โดยที่ $0 \leq y \leq 1$ และเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิระหว่าง 800-1000 องศาเซลเซียส



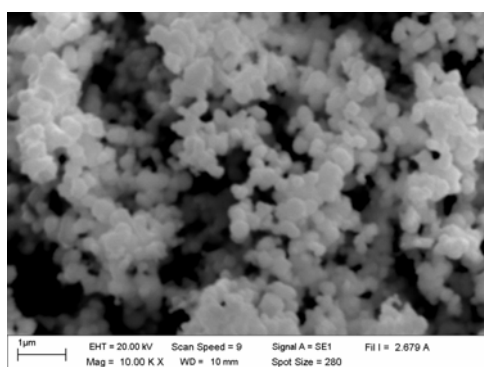
ภาพ 27 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของผงผลึก $(\text{Pb}_{0.9}\text{Ba}_{0.1})(\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y)\text{O}_3$ โดยที่ $0 \leq y \leq 1$ และเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิระหว่าง 800-1000 องศาเซลเซียส

ตาราง 2 โครงสร้างผลึก ค่าแลตทิซพารามิเตอร์ a, b, c, อัตราส่วน c/a ปริมาตรต่อหน่วยเซลล์ และขนาดอนุภาคเฉลี่ยของผงผลึกแบบเตรียมเซอร์โคเนตไททานเต
 ที่ปริมาณของสารตั้งต้นต่างกัน

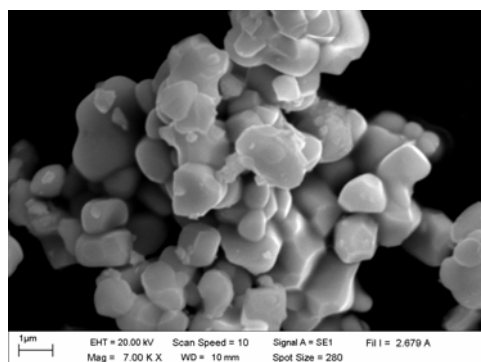
x	y	Crystal Structure	Lattice Parameter (Å)			c/a	Unit cell volume (Å ³)	Average Particle Size (µm)
			a	b	c			
0.05	1	tetragonal	3.0937	3.0937	4.1468	1.0623	39.6889	0.691
	0.75	tetragonal	3.9714	3.9714	4.1414	1.0428	65.3182	1.694
	0.5	tetragonal	4.0302	4.0302	4.1481	1.0268	67.3756	1.305
	0.25	Tetragonal+ orthorhombic	-	-	-	-	-	1.375
	0	orthorhombic	5.8890	12.1982	8.3748	-	601.6054	1.413
0.075	1	tetragonal		3.9077	4.1431	1.0609	63.2656	0.713
	0.75	tetragonal	3.9752	3.9752	4.1399	1.0414	65.4196	1.176
	0.5	tetragonal	4.0383	4.0383	4.1316	1.0231	67.3776	1.347
	0.25	Tetragonal+ orthorhombic	-	-	-	-	-	1.667
	0	orthorhombic	5.8444	12.3411	8.3778	-	604.2599	1.673
0.1	1	tetragonal	3.9074	3.9074	4.1420	1.0600	63.2391	0.674
	0.75	tetragonal	4.0592	4.0592	4.1433	1.0272	68.1433	1.653
	0.5	tetragonal	4.1224	4.1224	4.1798	1.0139	71.0322	1.407
	0.25	Tetragonal+ orthorhombic	-	-	-	-	-	1.108
	0	orthorhombic	5.8986	12.1954	8.4080	-	604.8361	1.268

2. ผลการตรวจวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope; SEM)

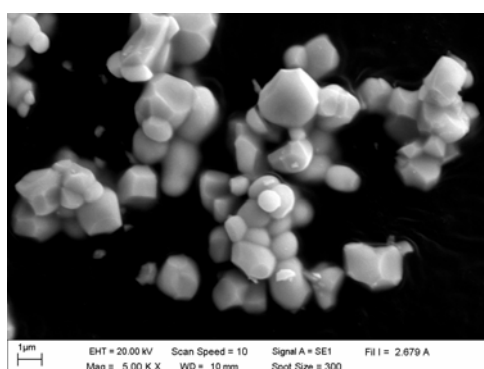
ภาพที่ 28 - 30 แสดงภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของผงผลึกเลดแบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนตที่ปริมาณ $x=0.05$, 0.075 และ 0.1 ตามลำดับ พบว่าอนุภาคมีลักษณะค่อนข้างกลม มีการเกาะตัวกันเล็กน้อย เมื่อทำการวัดหาขนาดของอนุภาคเฉลี่ยพบว่าขนาดของอนุภาคเฉลี่ยมีค่าใกล้เคียงกันคือมีค่าอยู่ระหว่าง 0.674 - 1.694 ไมโครเมตร โดยขนาดอนุภาคมีค่ามากที่สุดที่ปริมาณ $y=0$ ดังแสดงรายละเอียดในตารางที่ 2



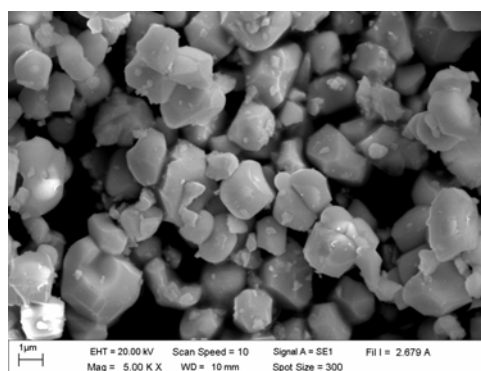
(a)



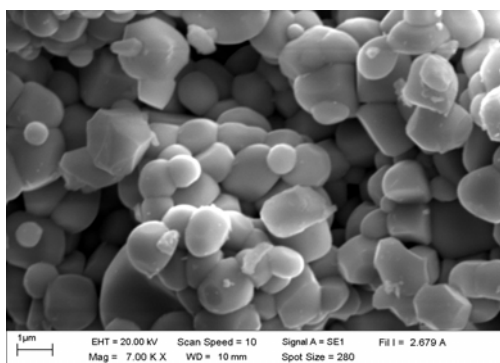
(b)



(c)

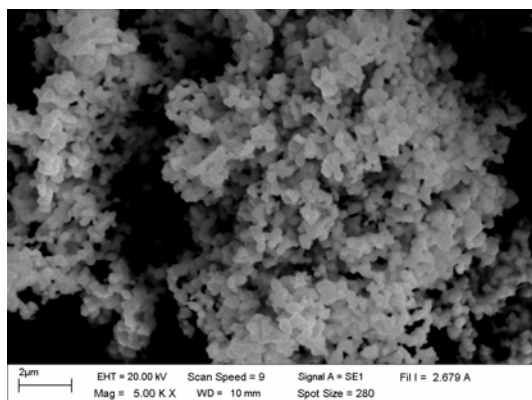


(d)

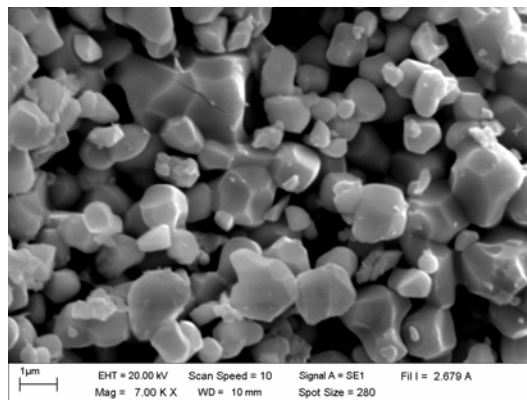


(e)

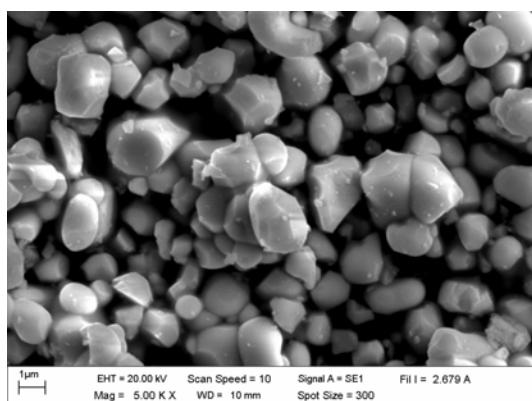
ภาพ 28 ภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของผงผลึก $(\text{Pb}_{0.95}\text{Ba}_{0.05})(\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y)\text{O}_3$ โดยที่ (a) $y=1$, (b) $y=0.75$, (c) $y=0.5$ (d) $y=0.25$ และ (e) $y=0$



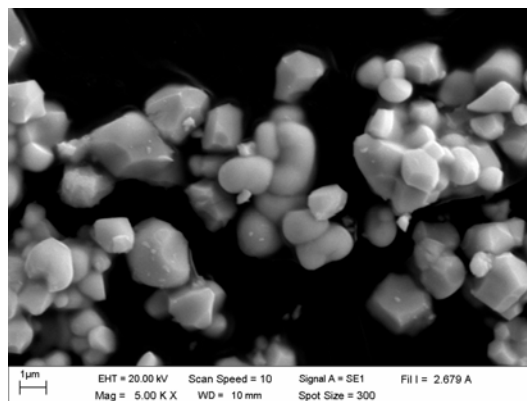
(a)



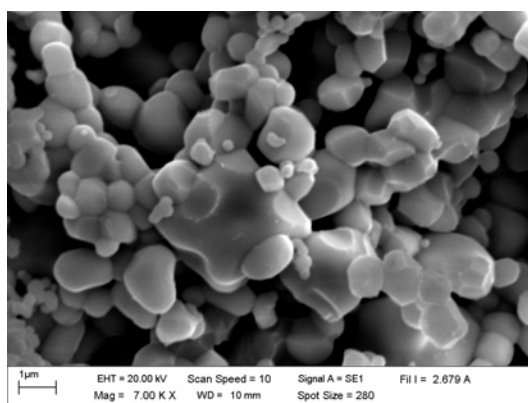
(b)



(c)

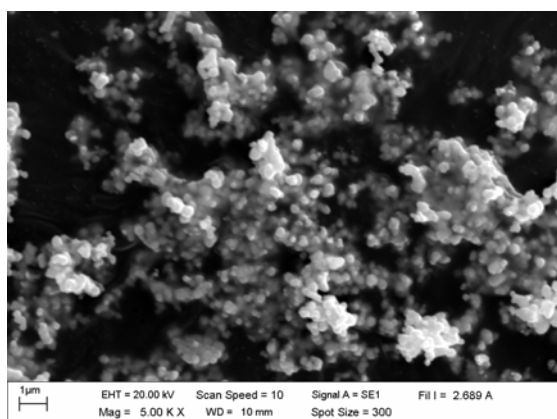


(d)

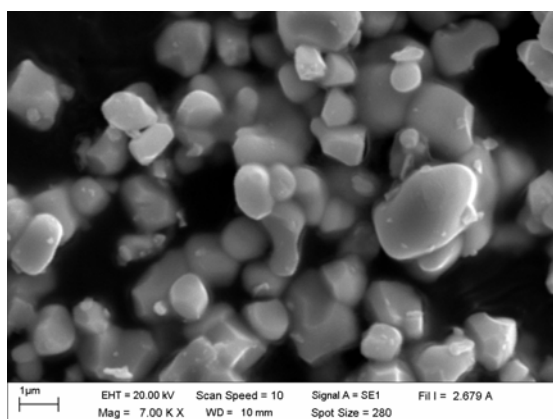


(e)

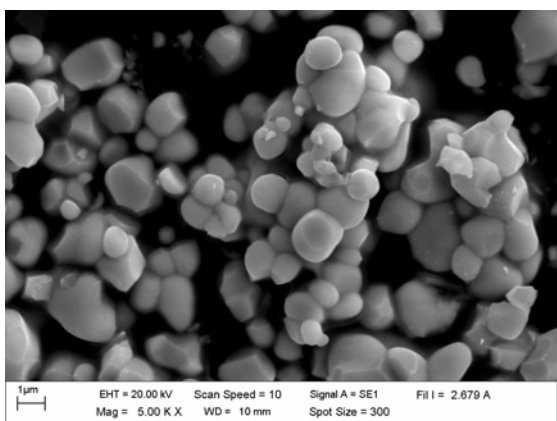
ภาพ 29 ภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของผงผลึก $(\text{Pb}_{0.925}\text{Ba}_{0.075})(\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y)\text{O}_3$ โดยที่ (a) $y=1$, (b) $y=0.75$, (c) $y=0.5$ (d) $y=0.25$ และ (e) $y=0$



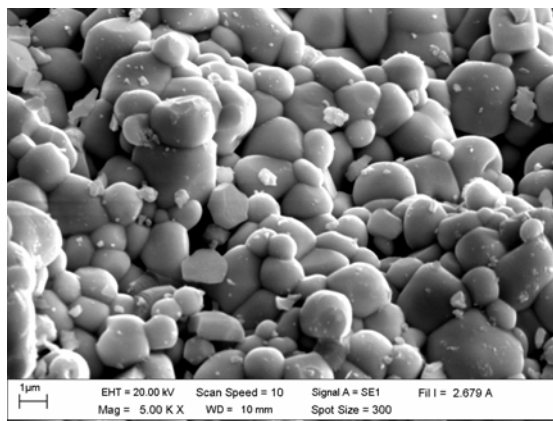
(a)



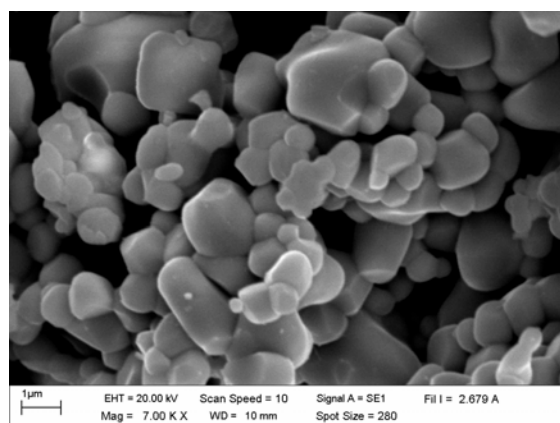
(b)



(c)



(d)



(e)

ภาพ 30 ภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของผงผลึก ($\text{Pb}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}$) ($\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y$) O_3 โดยที่ (a) $y=1$, (b) $y=0.75$, (c) $y=0.5$ (d) $y=0.25$ และ (e) $y=0$

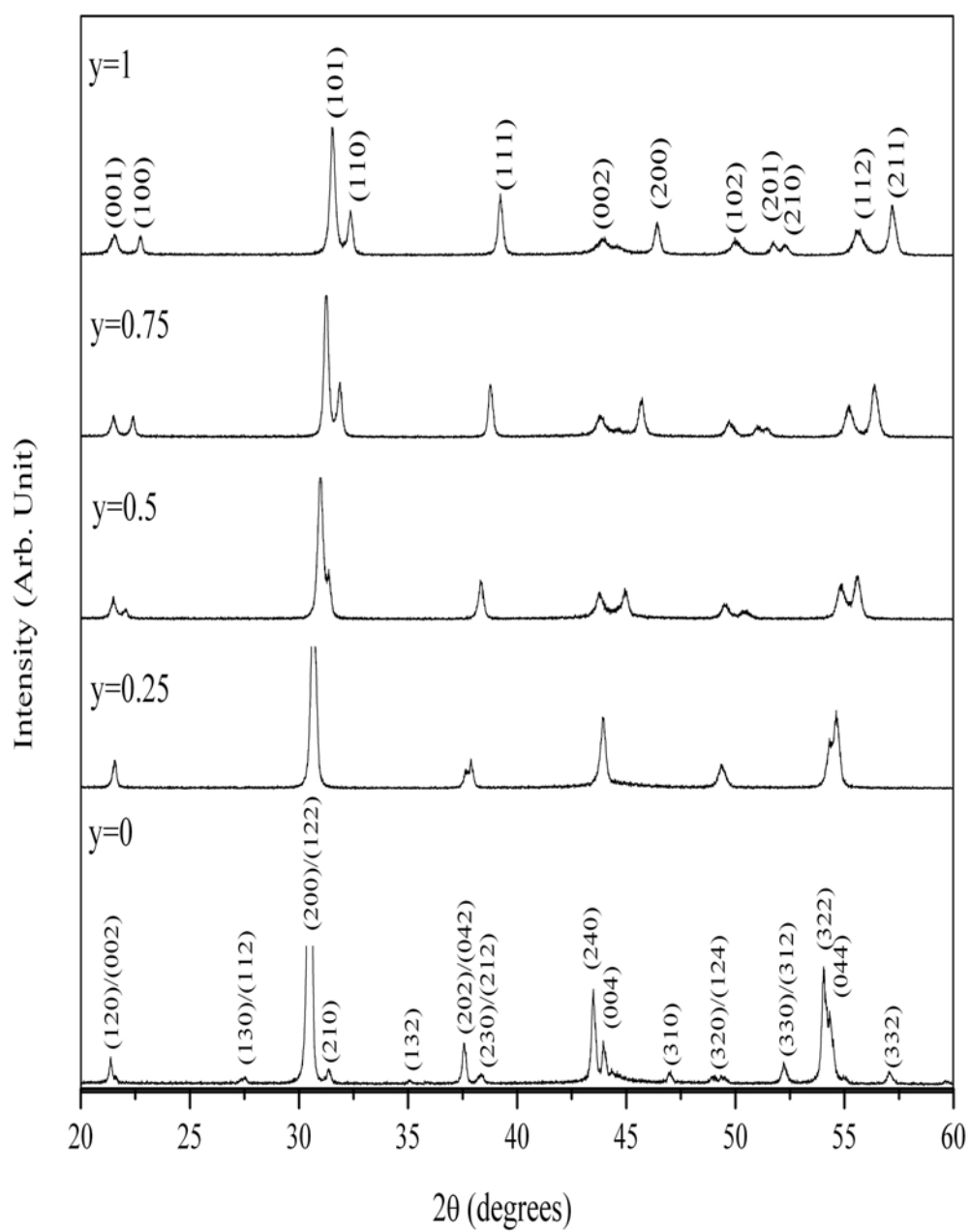
ผลการตรวจวิเคราะห์เซรามิกเลดแบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนต ($\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x$)($\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y$) O_3

3. ผลการตรวจวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffraction: XRD)

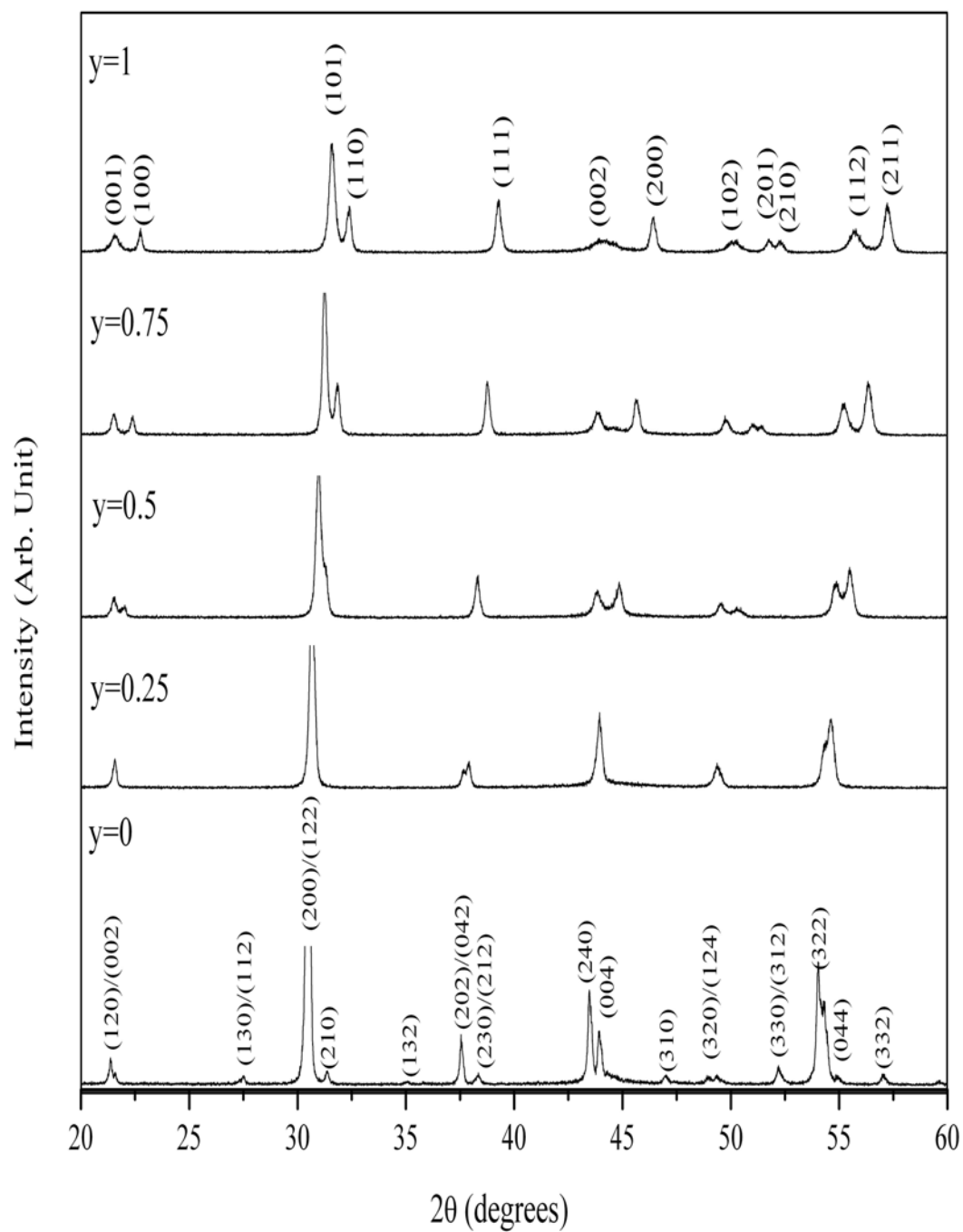
จากภาพที่ 31 - 33 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของเซรามิกเลดแบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนตที่ปริมาณของสารตั้งต้นต่างๆกัน พบว่า พบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของเซรามิกในสัดส่วนของ $0.5 \leq x \leq 1$ มีความคล้ายคลึงกัน คือที่ปริมาณ $y=0$ มีตำแหน่งการเกิดพีกหลักทั้งหมด 16 พีก สัมพันธ์กับแฟ้มข้อมูล JCPDF หมายเลข 35-0739 สามารถระบุได้ว่าเซรามิกมีโครงสร้างเป็นแบบออโรมบิกและเซรามิกมีความเป็นโครงสร้างออโรมบิกสูงขึ้นเมื่อปริมาณของแบเรียมไอออนลดลง ส่วนที่ปริมาณ $0.5 \leq y \leq 1$ รูปกราฟแสดงตำแหน่งของพีกหลักเกิดขึ้นทั้งหมด 12 พีก สัมพันธ์กับแฟ้มข้อมูล JCPDF หมายเลข 06-0452 สามารถระบุได้ว่าเซรามิกมีโครงสร้างเป็นแบบเทระโกนอลและค่าความเป็นเทระโกนอลนั้นเพิ่มขึ้น เมื่อปริมาณของ Ba^{+} สูงขึ้น ในขณะที่ปริมาณ $y=0.25$ รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์แสดงพีกที่เป็นโครงสร้างร่วมกันระหว่างโครงสร้างออโรมบิกและโครงสร้างแบบเทระโกนอล

เมื่อกำหนดค่าแลตทิซพารามิเตอร์ a , b และ c ของเซรามิกเลดแบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนตจากข้อมูลของรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ พบว่าที่ปริมาณ $y=0$ ค่าแลตทิซพารามิเตอร์ a , b และ c มีค่าสูงสุด ส่วนที่ปริมาณ $0.5 \leq y \leq 1$ ค่าแลตทิซพารามิเตอร์ a และ c ลดลง ในขณะที่อัตราส่วนของ c/a เพิ่มขึ้น เมื่อปริมาณของ y เพิ่มขึ้น ดังแสดงในตาราง ที่ 3

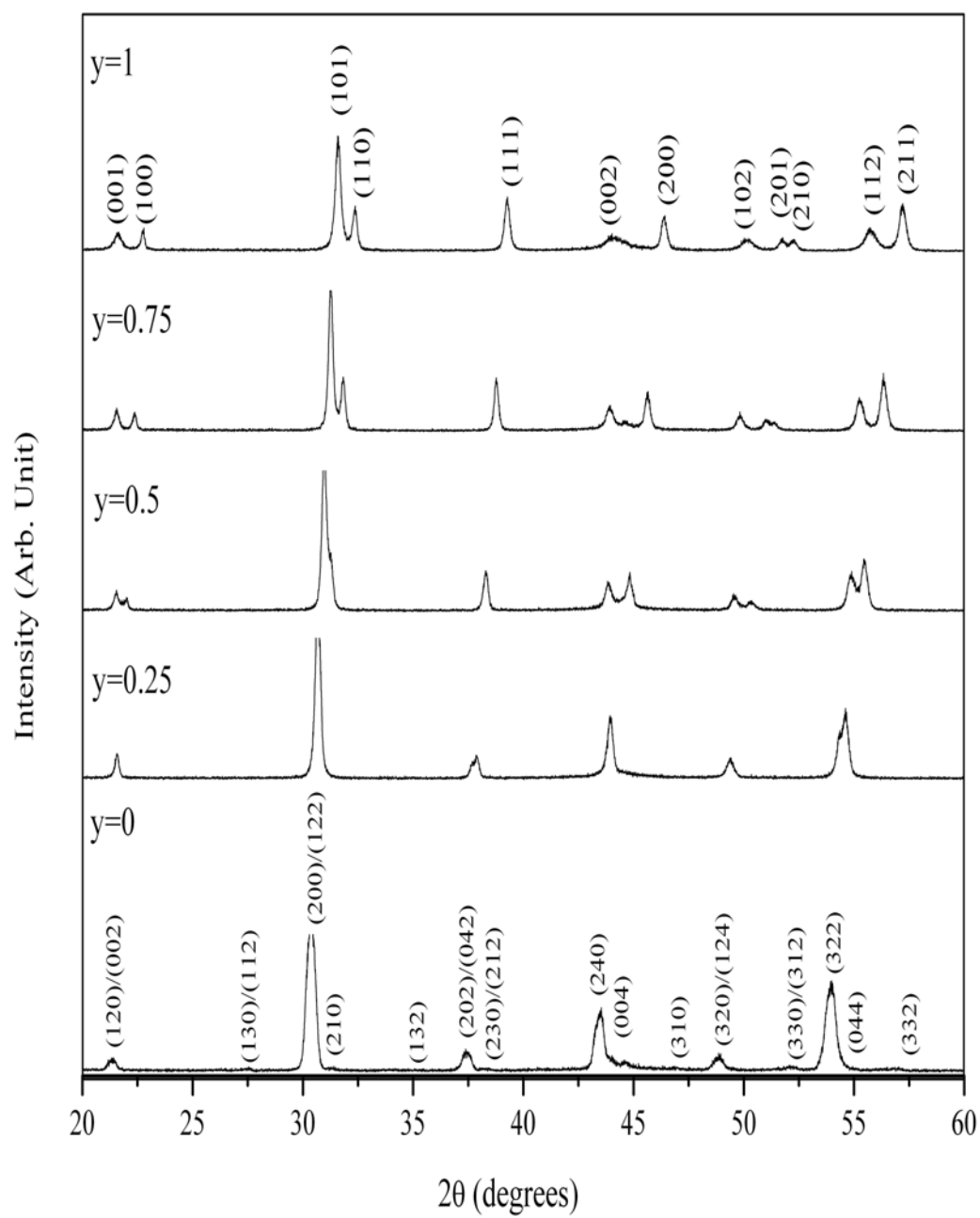
เมื่อนำค่าแลตทิซพารามิเตอร์ a , b และ c มาคำนวณหาปริมาตรต่อหน่วยเซลล์ พบว่าในทุกสัดส่วนของ x นั้น ปริมาตรต่อหน่วยเซลล์ของเซรามิกมีค่าสูงสุดที่ $y=0$ และจะมีค่าลดลงเมื่อปริมาณของ y ลดลง



ภาพ 31 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของเซรามิก $(\text{Pb}_{0.95}\text{Ba}_{0.05})(\text{Zr}_{(1-y)}\text{Ti}_y)\text{O}_3$ โดยที่ $0 \leq y \leq 1$ และเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง



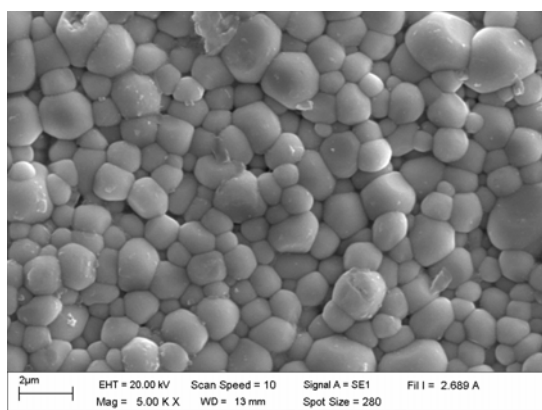
ภาพ 32 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของเซรามิก $(\text{Pb}_{0.925}\text{Ba}_{0.075})(\text{Zr}_{(1-y)}\text{Ti}_y)\text{O}_3$ โดยที่ $0 \leq y \leq 1$ และเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง



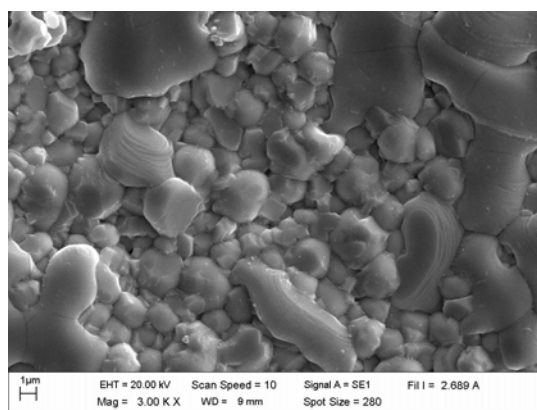
ภาพ 33 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของเซรามิก $(\text{Pb}_{0.9}\text{Ba}_{0.1})(\text{Zr}_{(1-y)}\text{Ti}_y)\text{O}_3$ โดยที่ $0 \leq y \leq 1$ และเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

4. ผลการตรวจวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope; SEM)

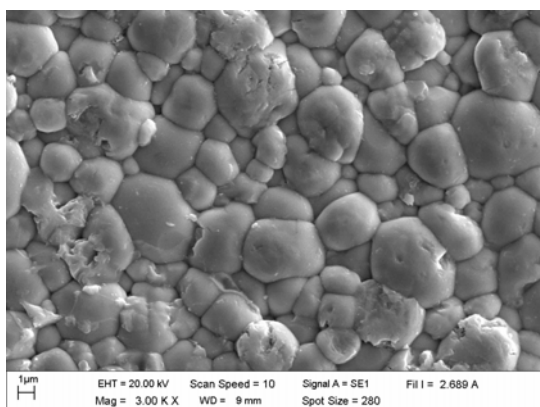
จากภาพที่ 34-36 แสดงภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของบริเวณผิวหน้าเซรามิกเลดแบเรียมเซอร์โคเนต ที่ปริมาณของสารตั้งต้นต่างๆกัน โดยเผาขึ้นเตอร์ที่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง พบว่าในทุกสัดส่วนของ x ภาพถ่ายจะมีลักษณะคล้ายกัน คือที่ปริมาณ $y = 0$ และ $0.5 \leq y \leq 1$ เกรนของเซรามิกมีการเจริญเติบโตและกระจายตัวค่อนข้างสม่ำเสมอ สามารถมองเห็นขอบเกรนได้อย่างชัดเจน เซรามิกจะมีรูพรุนเกิดขึ้นที่ปริมาณ $y=0$ และจะเกิดมากขึ้นเมื่อปริมาณของ x เพิ่มขึ้น ส่วนที่ปริมาณ $y=0.25$ ขนาดและลักษณะของเกรนมีความไม่สม่ำเสมอ โดยจะมีขนาดเล็กใหญ่กระจายอยู่โดยทั่วไป เนื่องจากที่ปริมาณ $y=0.25$ เซรามิกยังมีโครงสร้างแบบผสมกันระหว่างเทอร์โกนอลและออโรมบิคจึงส่งผลให้เกรนเกิดความผิดปกติ ขนาดเกรนเฉลี่ยมีแนวโน้มสูงขึ้นเมื่อปริมาณ y เพิ่มขึ้น ดังแสดงในตารางที่ 3 ภาพถ่ายรอยหักของเซรามิกเลดแบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนต แสดงดังรูปที่ 37-39 ซึ่งพบว่าที่ปริมาณ $0.25 \leq y \leq 1$ เซรามิกมีผิวรอยหักผ่านตามขอบเกรนเนื่องจากภายในเกรนมีความแข็งแรงน้อยกว่าบริเวณขอบเกรน ในขณะที่ปริมาณ $y=1$ ผิวรอยหักจะมีลักษณะแบบผ่าเกรน เนื่องจากบริเวณขอบเกรนมีความอ่อนแอกว่าภายในเกรนจึงทำให้การหักมีลักษณะการหักแบบผ่าเกรน



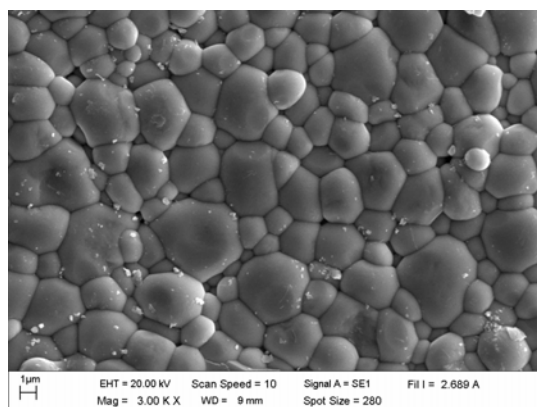
(a)



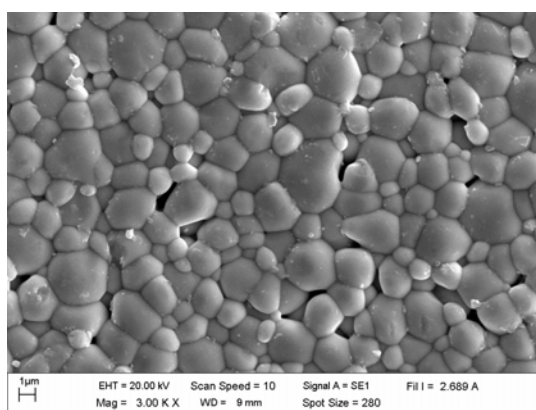
(b)



(c)



(d)

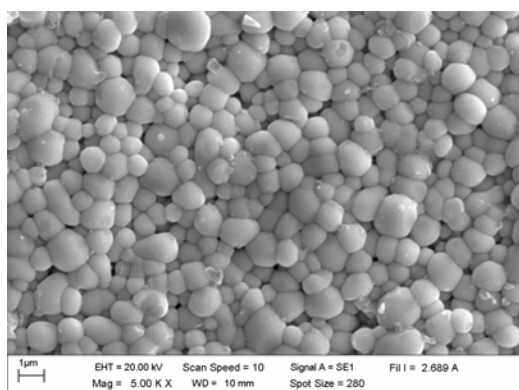


(e)

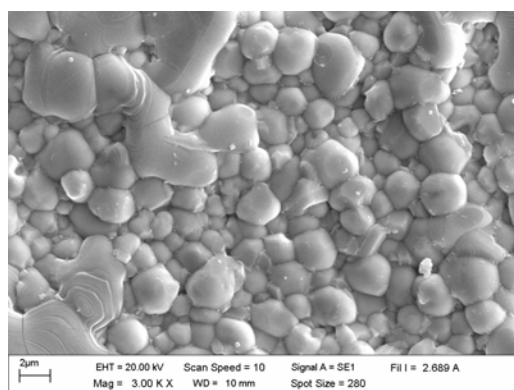
ภาพ 34 ภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของผิวหน้าเซรามิก

$(\text{Pb}_{0.95}\text{Ba}_{0.05})(\text{Zr}_{1-y}\text{Tiy})\text{O}_3$ โดยที่ (a) $y=1$, (b) $y=0.75$, (c) $y=0.5$ (d) $y=0.25$

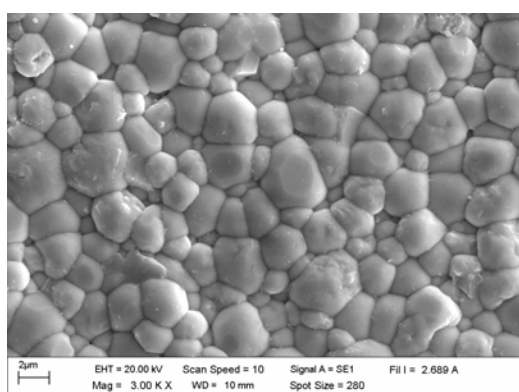
และ (e) $y=0$



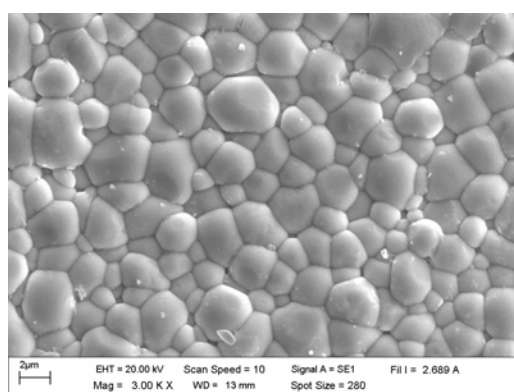
(a)



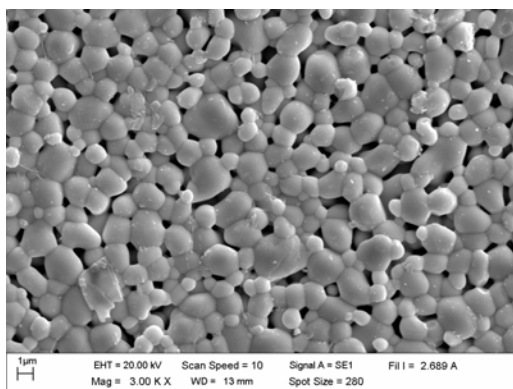
(b)



(c)



(d)

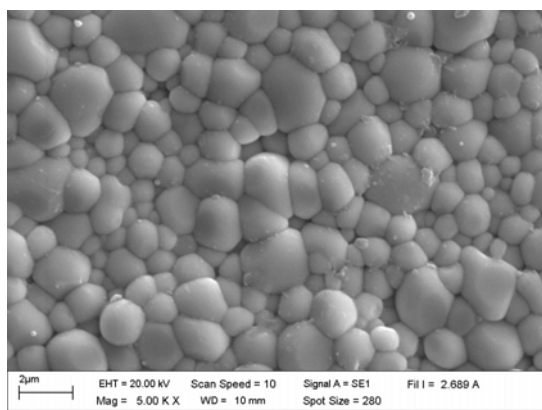


(e)

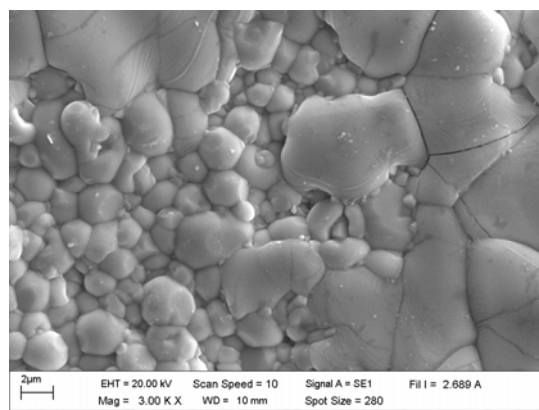
ภาพ 35 ภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของผิวหน้าเซรามิก

$(\text{Pb}_{0.925}\text{Ba}_{0.075})(\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y)\text{O}_3$ โดยที่ (a) $y=1$, (b) $y=0.75$, (c) $y=0.5$ (d) $y=0.25$

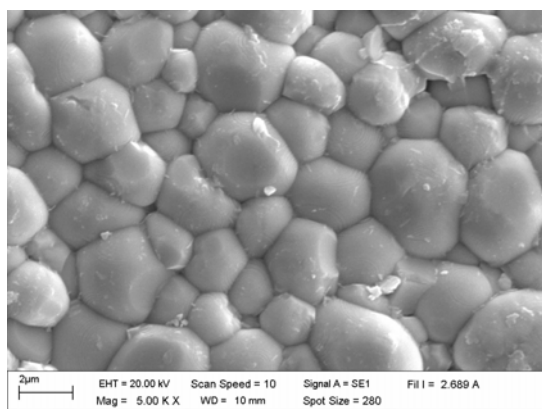
และ (e) $y=0$



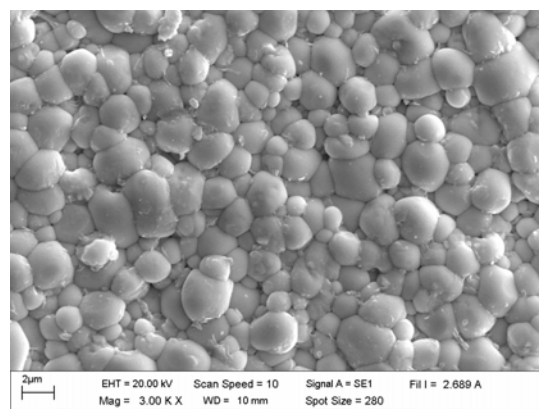
(a)



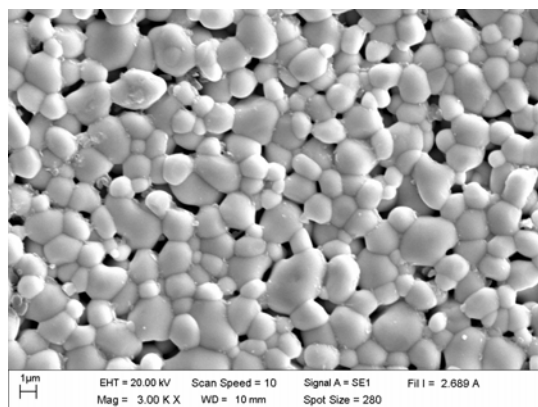
(b)



(c)



(d)

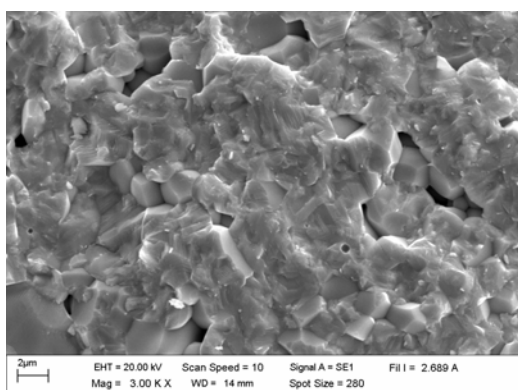


(e)

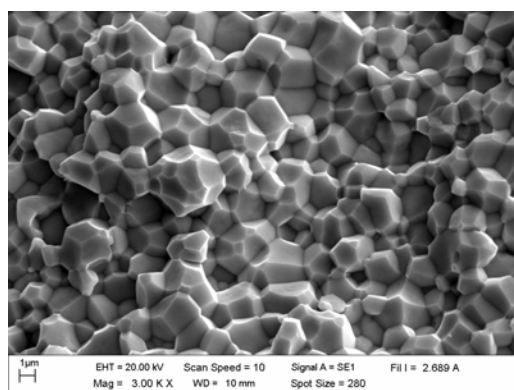
ภาพ 36 ภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของผิวหน้าเซรามิก

$(\text{Pb}_{0.9}\text{Ba}_{0.1})(\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y)\text{O}_3$ โดยที่ (a) $y=1$, (b) $y=0.75$, (c) $y=0.5$ (d) $y=0.25$

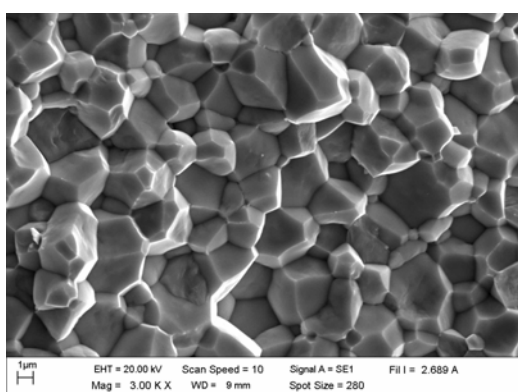
และ (e) $y=0$



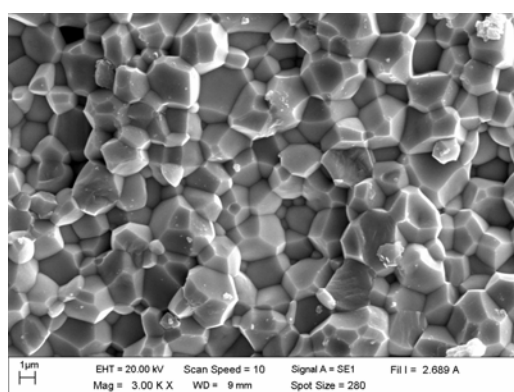
(a)



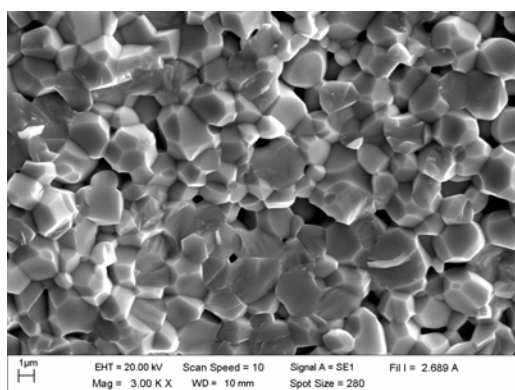
(b)



(c)



(d)

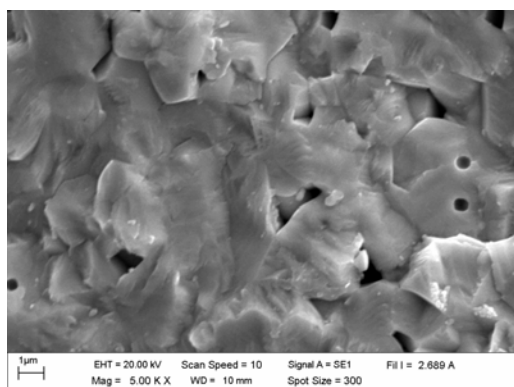


(e)

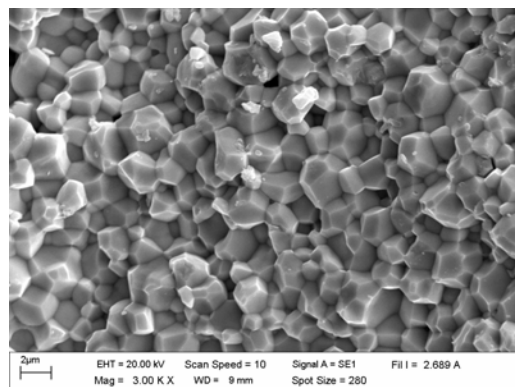
ภาพ 37 ภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของรอยหักเซรามิก

$(\text{Pb}_{0.95}\text{Ba}_{0.05})(\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y)\text{O}_3$ โดยที่ (a) $y=1$, (b) $y=0.75$, (c) $y=0.5$ (d) $y=0.25$

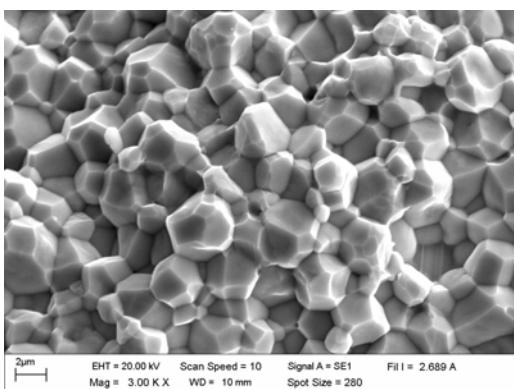
และ (e) $y=0$



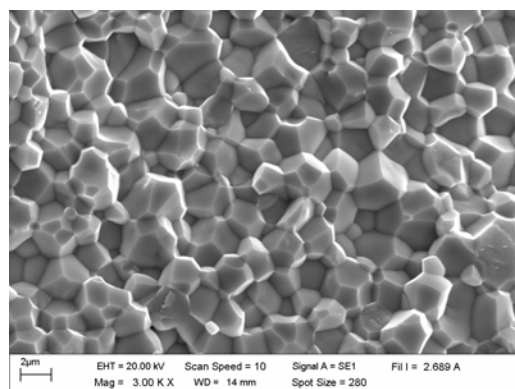
(a)



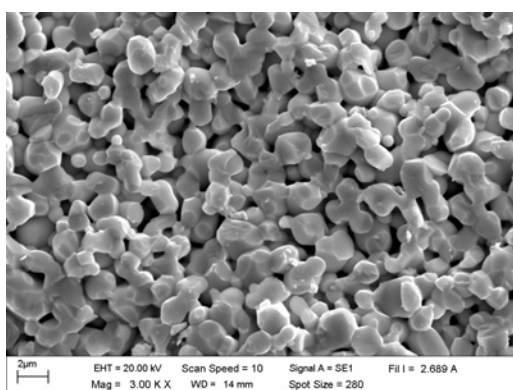
(b)



(c)



(d)

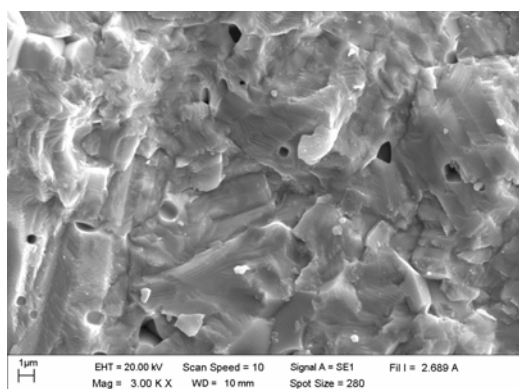


(e)

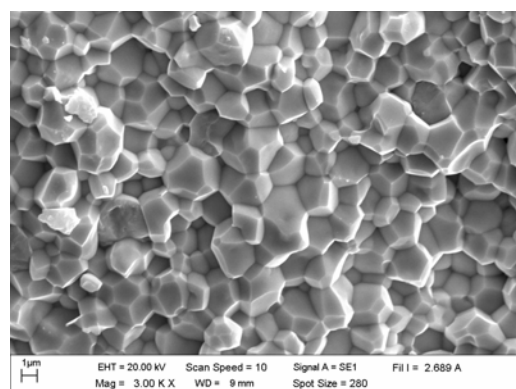
ภาพ 38 ภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของรอยหักเซรามิก

$(\text{Pb}_{0.925}\text{Ba}_{0.075})(\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y)\text{O}_3$ โดยที่ (a) $y=1$, (b) $y=0.75$, (c) $y=0.5$ (d) $y=0.25$

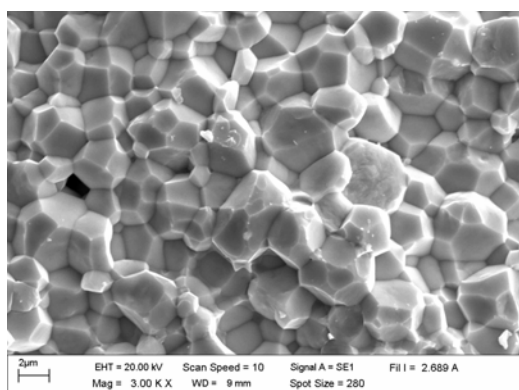
และ (e) $y=0$



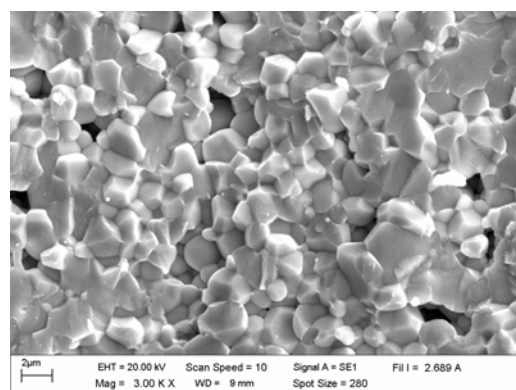
(a)



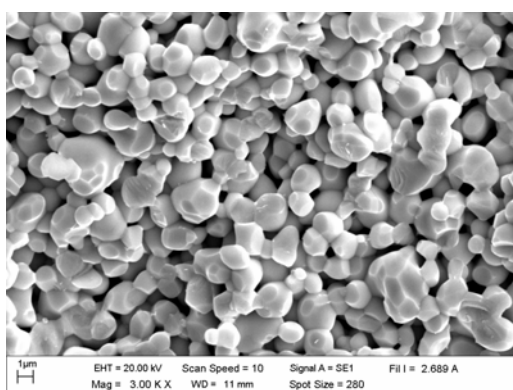
(b)



(c)



(d)



(e)

ภาพ 39 ภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของรอยหักเซรามิก

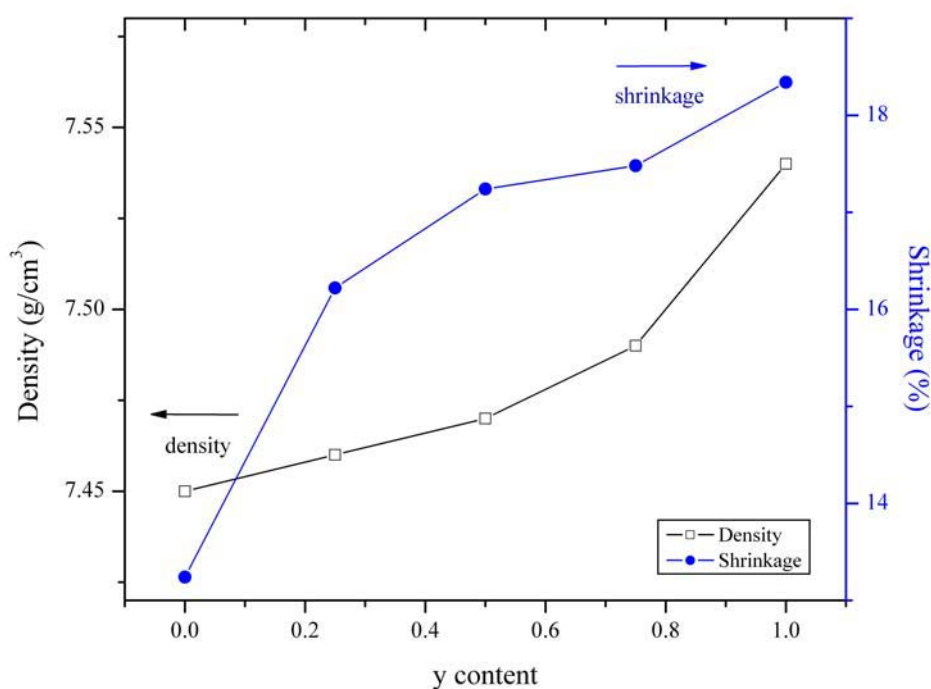
$(\text{Pb}_{0.9}\text{Ba}_{0.1})(\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y)\text{O}_3$ โดยที่ (a) $y=1$, (b) $y=0.75$, (c) $y=0.5$ (d) $y=0.25$ และ (e) $y=0$

ตาราง 3 โครงสร้างผลึก, แลตทิซพารามิเตอร์, อัตราส่วน c/a ขนาดเกรนเฉลี่ย, ปริมาตรต่อหน่วยเซลล์, ค่าความหนาแน่น และค่าความหดตัวของเซรามิก

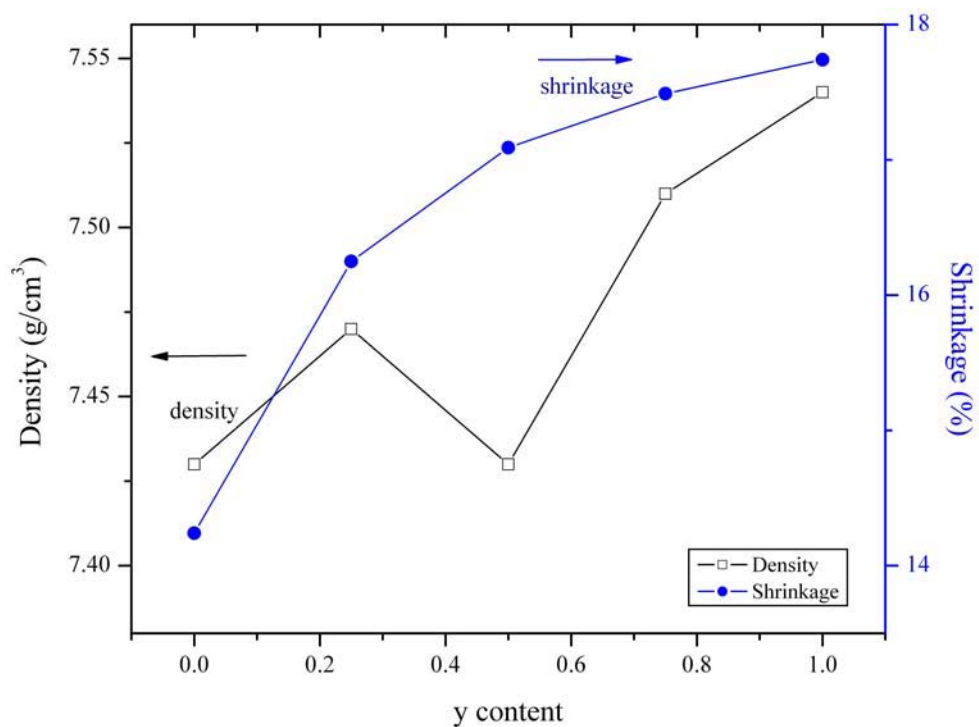
Compositions		Lattice parameter (Å)			c/a ratio	Average grain size (µm)	Unit cell volume	Density (g/cm ³)	Shrinkage (%)
x	y	a	b	c					
0.05	0	5.3422	11.4772	7.8583	-	2.08	481.8197	7.45	13.24
	0.25	-	-	-	-	2.11	-	7.46	16.22
	0.5	4.1382	4.1382	4.0357	1.0254	2.24	69.0357	7.47	17.24
	0.75	4.1364	4.1364	3.9678	1.0425	2.36	67.8883	7.49	17.48
	1	4.1158	4.1158	3.9137	1.0517	1.69	66.2873	7.54	18.34
0.075	0	5.2459	11.4893	7.8661	-	1.97	474.1034	7.43	14.24
	0.25	-	-	-	-	1.99	-	7.47	16.25
	0.5	4.0426	4.0426	4.1335	1.0225	2.02	67.5522	7.43	17.09
	0.75	3.9766	3.9766	4.1301	1.0378	2.13	62.8834	7.51	17.49
	1	3.9115	3.9115	4.1287	1.0555	1.43	60.1684	7.54	17.74
0.1	0	5.3634	11.4690	7.8802	-	1.90	485.8746	7.39	14.74
	0.25	-	-	-	-	2.17	-	7.43	16.27
	0.5	4.0509	4.0509	4.1339	1.0205	2.15	67.8364	7.37	16.96
	0.75	3.9761	3.9761	4.1273	1.0380	2.21	65.2500	7.42	17.03
	1	3.9152	3.9152	4.1207	1.0524	1.97	62.8894	7.50	17.45

5. ค่าความหนาแน่นและความหดตัวของเซรามิก

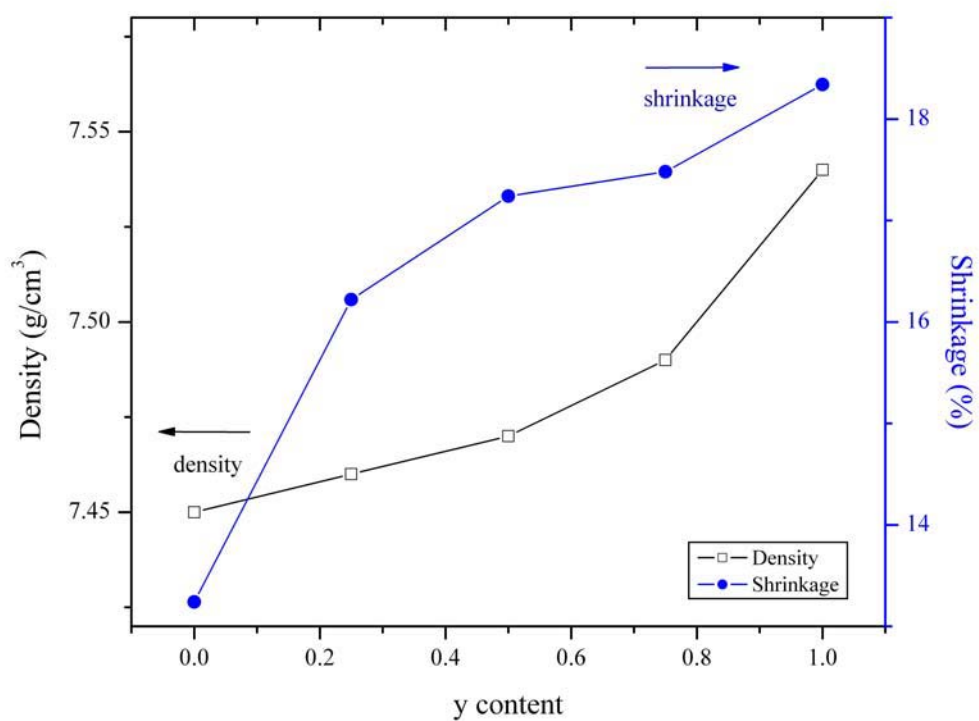
ค่าความหดตัวและความหนาแน่นของเซรามิกเลดแบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนตที่เตรียมโดยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง โดยอาศัยหลักการของอาร์คิมิดีส และจากสมการ (15) และ (16) แสดงดังตารางที่ 3 พบว่าในทุกสัดส่วนของ x ค่าความหนาแน่นและความหดตัวมีค่าสูงสุดที่ปริมาณ $y=1$ ซึ่งเมื่อปริมาณของ x เท่ากันค่าความหดตัวและความหนาแน่นมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณของ y เพิ่มขึ้น ในทำนองเดียวกัน ที่ปริมาณ y เท่ากันค่าความหนาแน่นและความหดตัวของเซรามิกมีค่าต่ำลงเมื่อปริมาณของ x เพิ่มขึ้น ดังภาพที่ 40 ซึ่งจะเห็นได้ว่าปริมาณของไอออนของเซอร์โคเนียมและไททาเนียมนั้นมีผลต่อค่าความหนาแน่นและความหดตัวของเซรามิกเลดแบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนต



ภาพ 40 ค่าความหนาแน่นและความหดตัวของเซรามิก $(\text{Pb}_{0.95}\text{Ba}_{0.05})(\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y)\text{O}_3$ ที่ปริมาณ $0 \leq y \leq 1$



ภาพ 41 ค่าความหนาแน่นและความหดตัวของเซรามิก $(\text{Pb}_{0.925}\text{Ba}_{0.075})(\text{Zr}_{1-y}\text{Tiy})\text{O}_3$ ที่ปริมาณ $0 \leq y \leq 1$



ภาพ 42 ค่าความหนาแน่นและความหดตัวของเซรามิก $(\text{Pb}_{0.9}\text{Ba}_{0.1})(\text{Zr}_{1-y}\text{Tiy})\text{O}_3$ ที่ปริมาณ $0 \leq y \leq 1$

บทที่ 5

สรุปผลการทดลอง

สรุปผลการตรวจสอบผงผลึกเลดแบเรียมเซอร์โคเนตไททานเต

จากการตรวจวิเคราะห์โครงสร้างเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ พบว่าผงผลึกเลดแบเรียมเซอร์โคเนตไททานเต ($\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x(\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y)\text{O}_3$) เมื่อ $0.5 \leq x \leq 1$ และ $0 \leq y \leq 1$ ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง ที่ปริมาณ $y=0$ มีโครงสร้างแบบเป็นแบบออโรมบิก และค่าความเป็นออโรมบิกจะมีค่าลดลงเมื่อปริมาณของ x เพิ่มขึ้น ที่ปริมาณ $0.5 \leq y \leq 1$ ผงผลึกมีโครงสร้างเป็นแบบเทระโกนอล ค่าแลตทิซพารามิเตอร์ a ลดลงในขณะที่ค่าแลตทิซพารามิเตอร์ c และอัตราส่วนของ c/a เพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณของ y เพิ่มขึ้น ส่วนที่ปริมาณ $y=0.25$ ผงผลึกมีโครงสร้างแบบผสมระหว่างออโรมบิกและเทระโกนอล

จากการตรวจวิเคราะห์ผงผลึกด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดพบว่าอนุภาคของผงผลึกมีลักษณะค่อนข้างกลม ขนาดอนุภาคไม่สม่ำเสมอ ขนาดอนุภาคเฉลี่ยมีค่าใกล้เคียงกัน

สรุปผลการตรวจสอบเซรามิกเลดแบเรียมเซอร์โคเนตไททานเต

การตรวจสอบโครงสร้างเฟสของเซรามิกเลดแบเรียมเซอร์โคเนตไททานเตที่เตรียมด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ พบว่าทุกสัดส่วนของ x เมื่อปริมาณ $y=0$ เซรามิกมีโครงสร้างแบบออโรมบิก ค่าความเป็นออโรมบิกจะมีค่าลดลงเมื่อปริมาณของ x เพิ่มขึ้น ที่ปริมาณ $0.5 \leq y \leq 1$ มีโครงสร้างเป็นแบบเทระโกนอลและค่าความเป็นเทระโกนอลนั้นเพิ่มขึ้น เมื่อปริมาณของ Ba^{+} สูงขึ้น ค่าแลตทิซพารามิเตอร์ a และ c ลดลง และอัตราส่วนของ c/a เพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณของ y เพิ่มขึ้น ส่วนที่ปริมาณ $y=0.25$ เซรามิกมีโครงสร้างแบบผสมระหว่างออโรมบิกและเทระโกนอล

การตรวจวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคของเซรามิกด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด พบว่าในทุกสัดส่วนของ x เมื่อปริมาณ $y=0$ และ $0.5 \leq y \leq 1$ เกรนของเซรามิกมีการกระจายตัวค่อนข้างสม่ำเสมอ สามารถมองเห็นขอบเกรนได้อย่างชัดเจน และเซรามิกจะมีรูพรุนเกิดขึ้นที่ปริมาณ $y=0$ ส่วนที่ปริมาณ $y=0.25$ เกรนของเซรามิกมีการกระจายตัวไม่สม่ำเสมอ ขนาดของเกรนแต่ละเกรนมีขนาดแตกต่างกัน เนื่องจากที่ปริมาณ $y=0.25$ เซรามิกยังมีโครงสร้างแบบผสม

กันระหว่างเทอร์โกนอลและออโรมบิคจึงทำให้เกรนมีรูปร่างที่ไม่แน่นอน ขนาดเกรนเฉลี่ยมีแนวโน้มสูงขึ้นเมื่อปริมาณ y เพิ่มขึ้น ส่วนภาพถ่ายรอยหักของเซรามิกแสดงรอยหักผ่านขอบเกรนที่ปริมาณ $0 \leq y \leq 0.75$ ในขณะที่ปริมาณ $y=1$ ภาพถ่ายแสดงรอยหักผ่านเกรน

พบว่าภาพถ่ายผิวหน้าของเซรามิกแสดงถึงขนาดเกรนเฉลี่ยมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณของ y เพิ่มขึ้น เซรามิกเกิดรูพรุนขึ้นเมื่อปริมาณ $y=1$

ค่าความหนาแน่นและความหดตัวของเซรามิกเลดแบเรียมเซอร์โคเนตไททานตมีค่าสูงสุดที่ปริมาณ $y=1$ ซึ่งเมื่อปริมาณของ x เท่ากันค่าความหดตัวและความหนาแน่นมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณของ y เพิ่มขึ้น ในทำนองเดียวกัน ที่ปริมาณ y เท่ากันค่าความหนาแน่นและความหดตัวของเซรามิกมีค่าต่ำลงเมื่อปริมาณของ x เพิ่มขึ้น

จากผลการทดลองดังกล่าวแสดงให้เห็นว่าปริมาณของแบเรียมไอออน เซอร์โคเนียมไอออน และไททานเนียมไอออนในสัดส่วนต่างๆกันนั้น มีผลโดยตรงต่อโครงสร้างเฟส โครงสร้างจุลภาค ความหนาแน่น และความหดตัวของเซรามิกเลดแบเรียมเซอร์โคเนตไททานตที่เตรียมด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง

บรรณานุกรม

- [1] T. Bongkarn, G. Rujijanagul. (2006). *Curr Appl. Phys.*, 6, pp. 203.
- [2] G. Rujijanagul, N. Vittayakorn, T. Bongkarn. (2007). *Ferroelectric*, 355, pp.84.
- [3] G. Rujijanagul, A. Rittidech and T. Bongkarn. (2006). *Mater. Sci. Eng. A*, 438-440.
pp. 360-363
- [4] Uchino, K. (1996). *Piezoelectric actyators/Utrasonic motors*. London: Kluwer
Academic Publishers.
- [5] J.S. Wringht, L.F. Francis, (1993). *J. Mater. Res.* 8, 1712.
- [6] X. Xing, J. Deng, Z. Zhu, G. Lui, (2003). *J. Alloy. Compd.* 353, 1.
- [7] Haertling, G.H. (1999). *J. Am. Ceram. Soc.* (82) : 797.
- [8] Moulson, A. J. and. Herbert, (2003). *J. M. , Electro ceramics*, second edition,.
- [9] Safari, A., Panda, R.K. and Janas, V.F.(1996). *Key. Eng. Mater.* (122) : 35.
- [10] Comyn, T. Ph.D. Thesis, (1998). Department of Matrrials, University of Leeds, U. K.
- [11] Bongkarn, T. (2005). Ph. D. Thesis, Chiang Mai University, Chiang Mai.
- [12] A. J. Moulson and J. M. Herbert. (2003). *Electroceramics*.
- [13] G. H. Haretling. (1999). *J. Am. Ceram. Soc.*, 82, 797.
- [14] <http://mylesson.swu.ac.th/ine221/untitled2/lesson2-35.htm>
- [15] <http://th.wikipedia.org/wiki/>
- [16] บัญชา ธนบุญสมบัติ. " การแทรกสอดและการเลี้ยวเบนของคลื่นเบื้องต้น " (2544).ใน
การศึกษาวัสดุโดยเทคนิคดิฟแฟรกชัน. หน้า 19 – 26. กรุงเทพฯ : สมาคมส่งเสริม
วิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี
- [17] Cullity,B. C., (1956). *X – ray diffraction*, Addison – Wesley Publishing Company,
USA.
- [18] ปราณี รัตนวลิตโรจน์. " การหาความหนาแน่นด้วยเครื่องชั่งไฟฟ้า (2543). ". เครื่องมือวิจัย
ทางวัสดุศาสตร์ : ทฤษฎีและการทำงานเบื้องต้น. กรุงเทพฯ : สำนักพิมพ์
จุฬาลงกรณ์ มหาวิทยาลัย.
- [19] อุดมศักดิ์ อุดมกิจเดชา และคณะ. เครื่องมือวิจัยทางวัสดุศาสตร์: ทฤษฎีและหลักการทำงาน
เบื้องต้น. กรุงเทพฯ: จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- [20] Zhi Yu, Chen Ang, Ruyan Guo, A. S. Bhalla, (2002). *Appl. Phys. Lett.*, 81, pp. 7.
- [21] Udornporn, A. (2004). Ph. D. Thesis, Chiang Mai University, Chaing Mai.

- [22] ดร. สุกานดา เจียรศิริสมบุญ, เอกสารประกอบการเรียนการสอนรายวิชา ว. วศ. 210443 (กระบวนการประดิษฐ์สำหรับเซรามิกขั้นสูง), ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่.
- [23] Udomporn, A. and Ananta, S. (2004). *Curr. Appl. Phys.* (4) : 186 – 185.
- [24] Powders Diffraction File no. 35-0739. (2003). n.p. : International Centre for Diffraction Data, Newton Square, PA.
- [25] Powders Diffraction File no. 06-0452. (2003). n.p. : International Centre for Diffraction Data, Newton Square, PA.

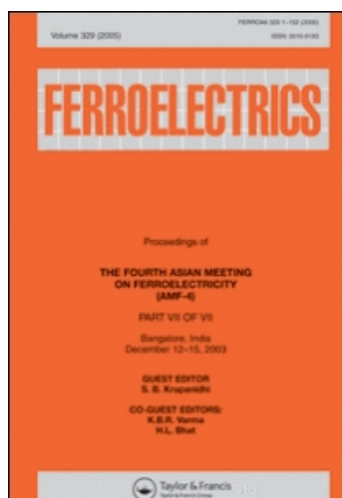
This article was downloaded by: [Bongkarn, Theerachai]

On: 10 June 2009

Access details: Access Details: [subscription number 912316260]

Publisher Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Ferroelectrics

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713617887>

Preparation of PBZT Ceramics via Solid State Reaction Method

Theerachai Bongkarn ^a; Chiraporn Thiangchit ^a

^a Department of Physics, Faculty of Science, Naresuan University, Phitsanulok, Thailand

Online Publication Date: 01 January 2009

To cite this Article Bongkarn, Theerachai and Thiangchit, Chiraporn(2009)'Preparation of PBZT Ceramics via Solid State Reaction Method',Ferroelectrics,383:1,78 — 83

To link to this Article: DOI: 10.1080/00150190902876348

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/00150190902876348>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

Preparation of PBZT Ceramics via Solid State Reaction Method

THEERACHAI BONGKARN* AND CHIRAPORN
THIANGCHIT

Department of Physics, Faculty of Science, Naresuan University, Phitsanulok,
65000, Thailand

Lead barium zirconate titanate $[(\text{Pb}_{0.975}\text{Ba}_{0.025})(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3]$ (PBZT) ceramics were prepared via solid state reaction method with $0 \leq x \leq 1$. The calcination temperatures were between 800 and 1000°C for 1 h and the sintering temperature was 1200°C for 3 h. It was found that the structural phase indexed in the orthorhombic phase for $x = 0$ sample. The tetragonal phase was detected in $0.25 \leq x \leq 1$ ceramic samples. Microstructurally, with x value increased from 0 to 1 the average grain size increased from 0.74 μm to 1.99 μm . The fractured surfaces represented an intra-granular cleavage in samples with $0 \leq x \leq 0.75$, whereas the $x = 1$ samples displayed mainly an inter-granular mode. The density of the ceramics tended to decreased with the increasing of the x value.

Keywords Lead barium zirconate titanate; phase formation; microstructure; ferroelectric

Introduction

Lead Barium Zirconate, $(\text{Pb}_{0.975}\text{Ba}_{0.025})\text{ZrO}_3$ (PBZ) is a material with a perovskite structure. At room temperature, it has an antiferroelectric phase (AFE) which has an orthorhombic structure [1–5]. It changes from the AFE phase to a ferroelectric phase (FE), and transforms from a orthorhombic structure to a rhombohedral structure at 190°C. The FE changes to a paraelectric phase (PE), and transforms from a rhombohedral structure to a cubic structure at 223°C [3–5]. The AFE-FE phase transition of PBZ produced a large volume expansion ($\sim 0.85\%$). This makes PBZ ceramics an interesting material potentially useful for high displacement electromechanical actuator applications. Lead Barium Titanate, $(\text{Pb}_{0.975}\text{Ba}_{0.025})\text{TiO}_3$ (PBT) is a perovskite type ferroelectric material with a Curie temperature of 420°C and it has a tetragonal structure at room temperature [6–8]. It has been used to manufacture many electric and optical devices by utilizing their excellent dielectric, piezoelectric and optical properties [6–8]. $(\text{Pb}_{0.975}\text{Ba}_{0.025})(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$; (PBZT) is the solid solution of $(\text{Pb}_{0.975}\text{Ba}_{0.025})\text{ZrO}_3$ (PBZ) and $(\text{Pb}_{0.975}\text{Ba}_{0.025})\text{TiO}_3$ (PBT). It is clearly seen that the structural phase and Curie temperature of PBZ are absolutely differ from PBT. This suggested that the amounts of Zr^{4+} and Ti^{4+} ions on the B-site were directly affected by the phase formation and properties of PBZT. However, the crystal structure and

Received August 3, 2008; in final form December 31, 2008.

*Corresponding author. E-mail: researchcmu@yahoo.com

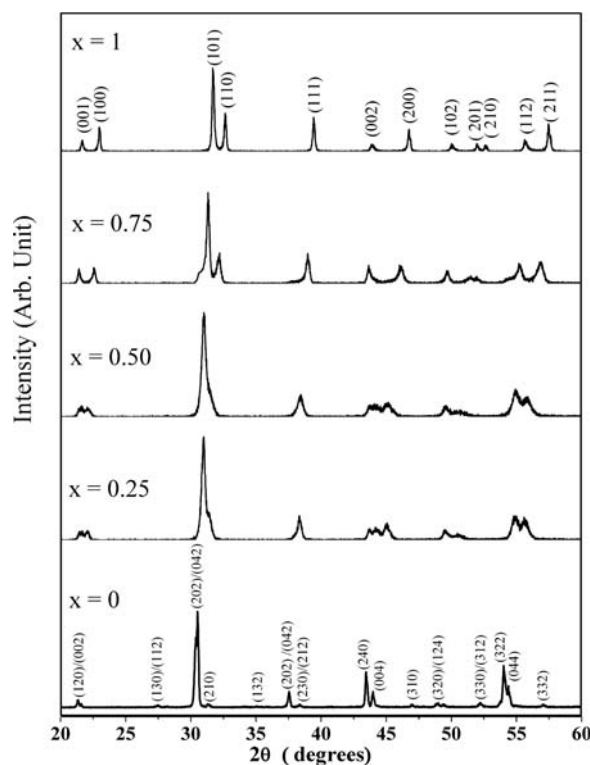


Figure 1. XRD patterns of PBZT powders for $0 \leq x \leq 1$ calcined between 800 and 1000°C.

microstructure of PBZT ceramics have not been reported in the literature. Therefore, in this work, $(\text{Pb}_{0.975}\text{Ba}_{0.025})(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$; (PBZT) for $0 \leq x \leq 1$ ceramics were prepared via the solid state reaction method. The structural phases and microstructure of PBZT ceramics were also investigated.

Experimental Procedure

The $(\text{Pb}_{0.975}\text{Ba}_{0.025})(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$; (PBZT) ceramics with $0 \leq x \leq 1$ were prepared using a conventional mixed oxide method. The proper amounts of reagents: PbO , BaCO_3 , ZrO_2 and TiO_2 were weighted and mixed. The starting powders were homogeneously mixed via ball-milling for 24 h with zirconia media in ethanol and dried. The well-mixed powder was calcined at 800 and 1000°C for 1 h in an alumina crucible. After, the calcined powders were reground by wet ball milling with 1 wt% binder for 24 h. Then, the crushed and sieved materials were pressed at 80 MPa into cylindrical pellets. Thereafter, the pellets were fired in an alumina crucible and sintered at 1200°C for 3 h. The final sintering was carried out as follows: the material was placed in a crucible with the same amount of PBZT, in order to maintain the established composition and especially to avoid the loss of PbO caused by its sublimation. Finally, the crystal structure and microstructures of the calcined and sintered samples were examined using a X-ray diffractometer (XRD) and scanning electron microscopy (SEM), respectively. The Archimedes displacement method with distilled water was employed to evaluate sample density.

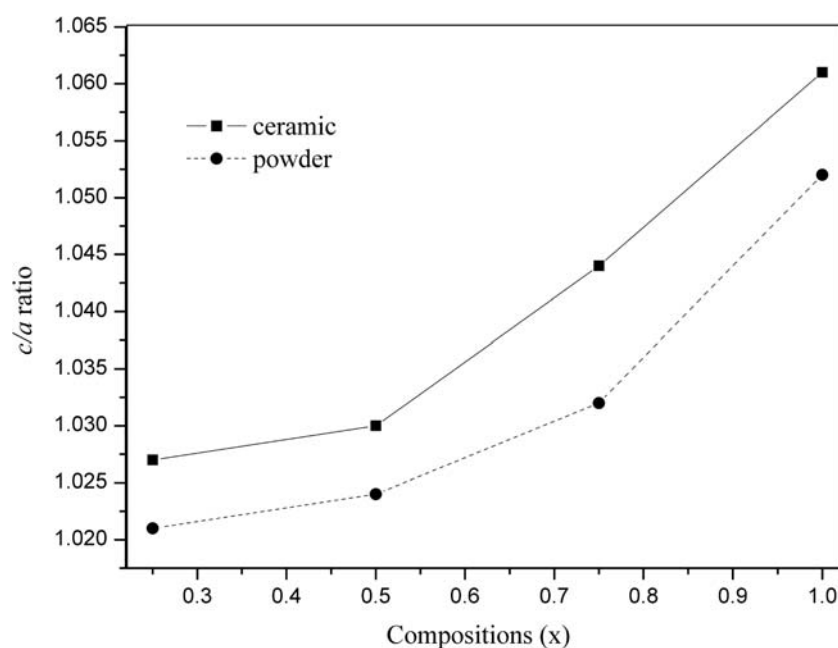


Figure 2. The c/a ratio of PBZT powders and ceramics made from starting powders contained different values of x .

Results and Discussion

Figure 1 shows the XRD patterns of PBZT powders with $0 \leq x \leq 1$ calcined at 800–1000°C for 1 h. The diffraction lines of $x = 0$ could be indexed with respect to an orthorhombic structure matched with JCPDS file No. 35–0739 [9]. Powdered PBZT with $0.25 \leq x \leq 1$ ratio indexed with respect to a tetragonal structure matched with JCPDS file No. 06–0452 [10]. Moreover, the lattice parameter and unit cell volume decreased with increased x values. For the tetragonal phase powders the c/a ratio increased when values of x increased as shown in Fig. 2.

Figure 3 shows the XRD patterns of sintered PBZT ceramics with $0 \leq x \leq 1$ sintered at 1200°C for 1 h. All ceramics exhibited pure perovskite structure without secondary phase. The PBZT ceramics with $x = 0$, corresponded to the orthorhombic structure ($a = 5.8379$ Å, $b = 11.6292$ Å and $c = 8.1696$ Å) and could be matched with JCPDS file No. 35–0739 [9]. The PBZT ceramics with $0.25 \leq x \leq 1$ indexed in tetragonal structure and could be matched with JCPDS file No. 06–0452 [10]. Table 1 shows the crystal structure, lattice parameter and unit cell volume of PBZT obtained by the least square refinement method. It is clearly seen that the lattice parameter and unit cell volume decreased with increasing x values. For tetragonal phase ceramics the c/a ratio increased when values of x increased as shown in Fig. 2. They were the same results with calcined powders.

The SEM photographs of the as-sintered surfaces of the PBZT ceramics with $x = 0.25$ and 1 are shown in Fig. 4(a) and (b). The average grain size of the ceramics was increased from 0.74 to 1.99 μm with an increase of the x value from 0 to 1 as shown in Table 1. This result indicated that the role of the x value is to raise the ceramic grain growth. The SEM photographs of the fracture surface of the PBZT ceramics with $x = 0.75$ and 1 are showed in Fig. 4 (c) and (d). The fractured surfaces represented predominantly an intra-granular

Table 1

Crystal structure, lattice parameters, unit cell volume and average grain size of PBZT ceramics.

Compositions (x)	Crystal structure	Lattice parameter (Å)			Unit cell volume (Å ³)	Average grain size (μm)	Density (g/cm ³)
		a	b	c			
0	Orthorhombic	5.8379	11.6292	8.1696	554.6350	0.74	7.84
0.25	Tetragonal	4.0304	4.1140	66.8269	66.8269	1.28	7.74
0.50	Tetragonal	4.0059	4.1011	65.8107	65.8107	1.42	7.63
0.75	Tetragonal	3.9588	4.0841	64.0076	64.0076	1.43	7.60
1	Tetragonal	3.8631	4.0651	60.6662	60.6662	1.99	7.68

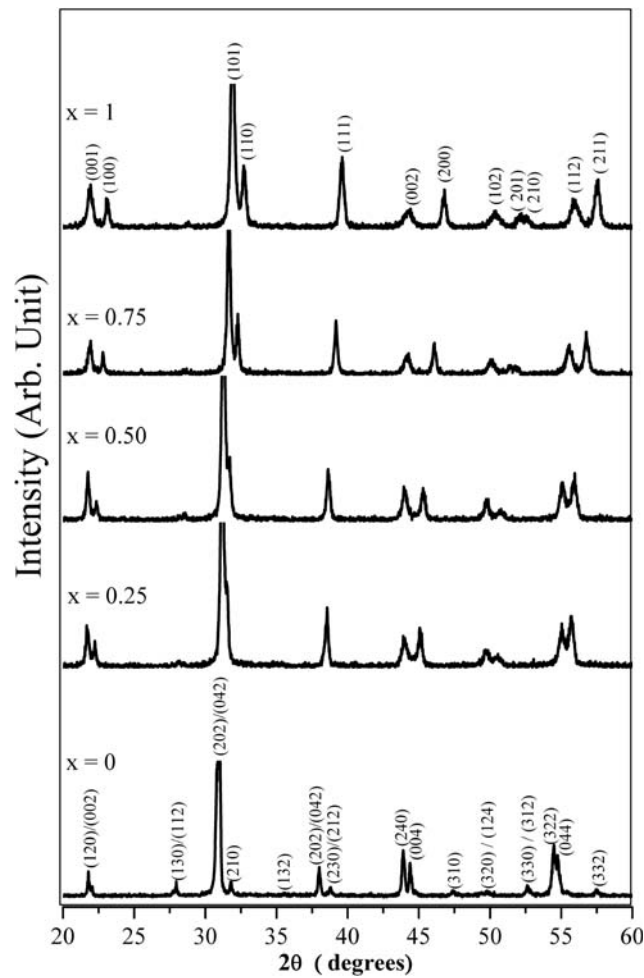


Figure 3. XRD patterns of PBZT ceramics for $0 \leq x \leq 1$ sintered at 1200°C.

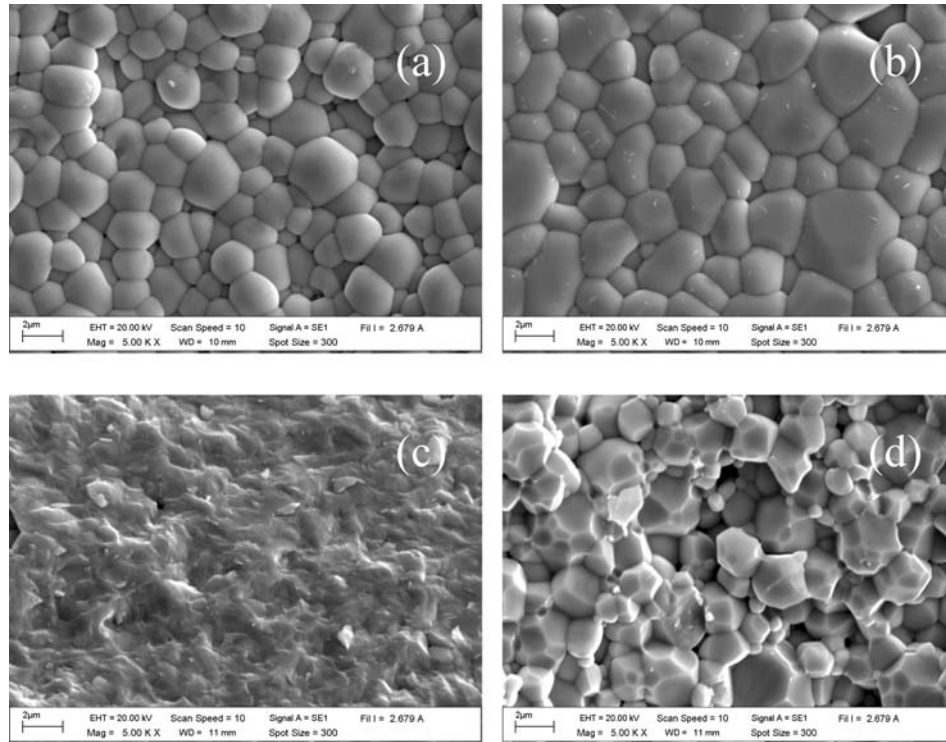


Figure 4. SEM micrographs of as-sintered surface (a) $x = 0.25$ (b) $x = 1$ and fracture surface (c) $x = 0.75$ and (d) $x = 1$ of PBZT ceramics sintered at 1200°C .

fracture in PBZT ceramics with $0 \leq x \leq 0.75$, whereas the PBZT ceramics with $x = 1$ displayed mainly inter-granular fractures. This indicated that the grain boundaries are weaker in $x = 1$ sample.

The measured density at room temperature with a variation of x values are shown in Table 1. The increase of the x value also affected the density. The density tended to decrease with an increased of x value. The density corresponds with the SEM photomicrographs of the pellets surface of PBZT ceramics.

Conclusions

The Zr^{4+} and Ti^{4+} ions have a strong influence on the structural phase and microstructure of PBZT ceramics. The PBZT ceramics with $x = 0$ represented the orthorhombic structure, while $0.25 \leq x \leq 1$ exhibited the tetragonal structure. The increase of the x value caused the increased of grain size and the fracture surface was changed from the intra-granular mode to the inter-granular mode.

Acknowledgments

This work was financially supported by the Thailand Research Fund (TRF), Commission on Higher Education (CHE) and Faculty of Science, Naresuan University. Thank are also

to Science Lab Center, Faculty of Science, Naresuan University for supporting facilities. Acknowledgement is to Mr. Don Hindle, for help correcting the manuscript.

References

1. G. Shirane and S. Hoshino, X-ray study of phase transitions in PbZrO_3 containing Ba or Sr^* . *Acta Crystallogr.* **7**, 203–210 (1954).
2. G. Shirane, Ferroelectricity and antiferroelectricity in ceramic PbZrO_3 containing Ba or Sr^* . *Phys. Rev.* **86**, 219–227 (1952).
3. T. Bongkarn and G. Rujijanagul, Effect of excess PbO on microstructure and mechanical properties of $(\text{Pb}_{0.975}\text{Ba}_{0.025})\text{ZrO}_3$ ceramics. *Curr. Appl. Phys.* **6**, 319–322 (2006).
4. N. Vittayakorn, T. Bongkarn, and G. Rujijanagul, Phase transition, mechanical, dielectric and piezoelectric properties of perovskite $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{ZrO}_3$ ceramics. *Physica B*. **387**, 415–420 (2007).
5. G. Rujijanagul and T. Bongkarn, Phase transition and linear thermal expansion of $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{ZrO}_3$ ceramics. *Phase Transit.* **80**, 209–215 (2007).
6. P. R. Arya, P. Jha, G. N. Subbanna, and A. K. Ganguli, Polymeric citrate precursor route to the synthesis of nano-sized barium lead titanates. *Mater. Res. Bull.* **38**, 617–628 (2003).
7. X. Xing, J. Deng, Z. Zhu, and G. Liu, Solid solution $\text{Ba}_{1-x}\text{Pb}_x\text{TiO}_3$ and its thermal expansion. *J. Alloy. Comp.* **353**, 1–2 (2003).
8. N. V. Giridharan and R. Jayavel, Fabrication of ferroelectric $(\text{Pb,Ba})\text{TiO}_3$ thin films by sol–gel technique and their characterization. *Mater. Lett.* **52**, 57–61 (2002).
9. Powder Diffraction File No. 35-0739, International Centre for Diffraction Data, Newton Square, PA, 2000.
10. Powder Diffraction File No. 06-0452, International Centre for Diffraction Data, Newton Square, PA, 2000.

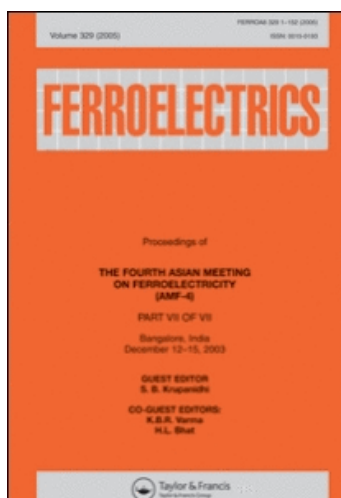
This article was downloaded by: [Bongkarn, Theerachai]

On: 10 June 2009

Access details: Access Details: [subscription number 912316252]

Publisher Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Ferroelectrics

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713617887>

Phase Formation, Microstructure and Phase Transition of Lead Barium Titanate Ceramics: Effect of PbO Content

Rattiphorn Sumang ^a; Theerachai Bongkarn ^a

^a Department of Physics, Faculty of Science, Naresuan University, Phitsanulok, Thailand

Online Publication Date: 01 January 2009

To cite this Article Sumang, Rattiphorn and Bongkarn, Theerachai(2009)'Phase Formation, Microstructure and Phase Transition of Lead Barium Titanate Ceramics: Effect of PbO Content',Ferroelectrics,383:1,57 — 64

To link to this Article: DOI: 10.1080/00150190902873501

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/00150190902873501>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

Phase Formation, Microstructure and Phase Transition of Lead Barium Titanate Ceramics: Effect of PbO Content

RATTIPHORN SUMANG AND THEERACHAI BONGKARN*

Department of Physics, Faculty of Science, Naresuan University, Phitsanulok, 65000, Thailand

Monophasic oxides of the formula, $(\text{Pb}_{0.975}\text{Ba}_{0.025})\text{TiO}_3$ with excess PbO (0, 1, 3, 5 and 10 wt%) were prepared by a mixed oxide method. It was found that lead barium titanate powders indexed in a tetragonal structure. The impurity phases were detected in the calcined powders with ≥ 3 wt% of excess PbO. The impurity phases were not present in any ceramic samples. The c/a ratio was decreased with increasing of excess PbO. The average particle size and the average grain size of the PBT increased with increasing of PbO contents. The density can be improved by adding 1 wt% of excess PbO. The DSC results indicated that the Curie point shifted to higher temperature when the excess PbO was higher than 3 wt%.

Keywords Excess PbO; Mixed Oxide; Tetragonal; Lead Strontium Titanate

Introduction

In recent years, lead titanate (PbTiO_3) ceramics have attracted attention due to their high Curie temperature (T_c) of 490°C and low dielectric constant of about 200, which makes them more attractive for high-temperature and – frequency transducer applications [1]. However, pure lead titanate ceramics are difficult to sinter because of their large lattice anisotropy ($c/a = 1.064$). Almost any substitution of lead with suitable ions (Ba, Sr, or Ca), which are likely to form a perovskite-type lattice, causes a lowering of the Curie temperature [2]. The effort was successfully made to obtain a positive temperature coefficient resistance (PTCR) effect with Curie point of 330, 360 and 420°C for $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{TiO}_3$ with $x = 0.50, 0.65, 0.80$ [3].

Many researchers have reported that $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{TiO}_3$ is an excellent material in microelectric technology to exploit its properties, such as spontaneous polarization when they are integrated into non-volatile ferroelectric random access memories (NVRAM) [4,5]. $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{TiO}_3$ is also a perovskite ferroelectric, which has recently been reported as having extremely large electrostriction, an attractive capacitor material with a high dielectric constant (ϵ) at room temperature and good temperature stability [6]. A $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{TiO}_3$ thin film was successfully prepared by a sol gel method. It exhibited a nano-meteric size about 30–50 nm and its specific surface area was $21.91 \text{ m}^2/\text{g}$ [4]. $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{TiO}_3$,

Received August 3, 2008; in final form December 31, 2008.

*Corresponding author. E-mail: researchcmu@yahoo.com

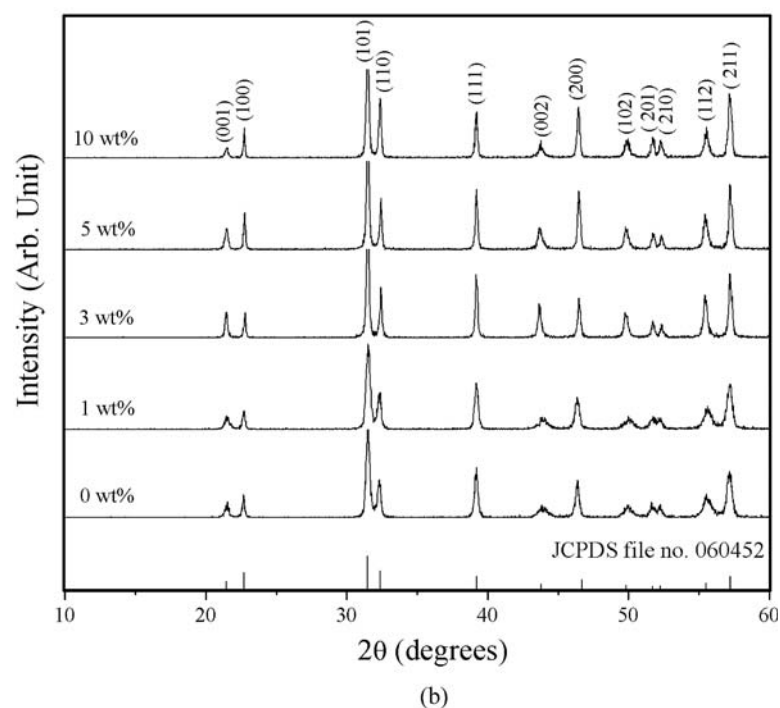
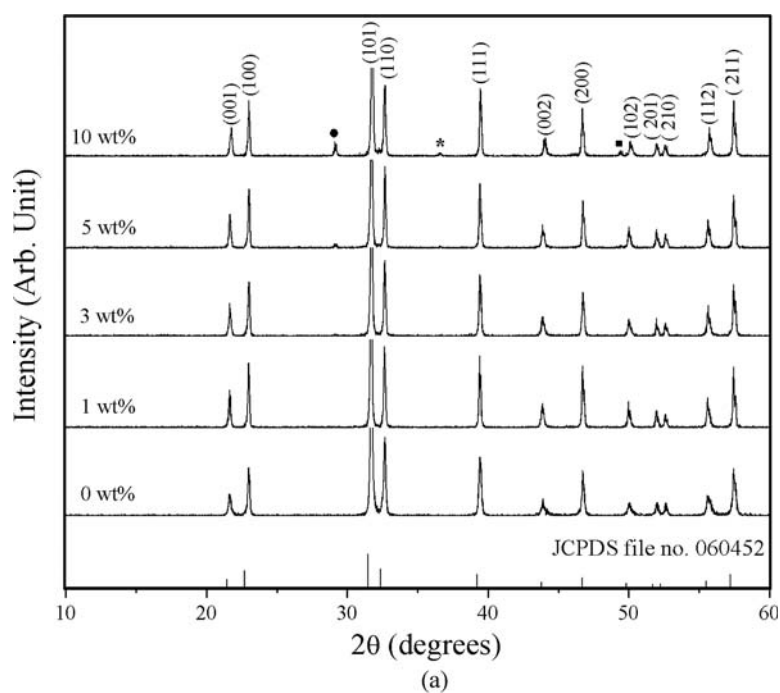


Figure 1. XRD patterns of (a) calcined powders and (b) sintered ceramics made from starting powders contained different amounts of excess PbO: (●) PbO, (*) TiO and (■) PbO₂.

$0 \leq x \leq 1.0$, ceramics prepared by a precursor route showed a particle size of 50–54 nm in all compositions and the dielectric constant (ϵ) increased with barium-doping [2]. All solid solution compounds of $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{TiO}_3$, $0 \leq x \leq 1.0$, prepared by solid state reaction method, were indexed in tetragonal symmetry with lead titanate structure type at room temperature. The tetragonality continuously decreased when x increased [3]. It is well known that the conventional solid-state reaction method is more economical for large batch processing. However, the synthesizing of $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{TiO}_3$ by the conventional method relies on a solid-state reaction between PbO, BaCO_3 and TiO_3 at high temperature. Fabrication of $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{TiO}_3$ ceramics in this way also suffers from the problem of PbO loss because of the high temperature [7]. Evaporation of PbO also changes the properties of the materials due to the change of stoichiometry. In order to compensate the lead loss in the samples, some excess PbO is usually added during the batch preparation [8]. Furthermore, the optimum amount of excess PbO can improve the bulk density, which is important in the device applications of the ceramics [9]. Therefore, the effect of excess PbO on the crystal structure, microstructure density and phase transformation of $[(\text{Pb}_{0.975}\text{Ba}_{0.025})\text{TiO}_3; (\text{PBT})]$ ceramics were investigated in this study.

Experimental Procedure

The $(\text{Pb}_{0.975}\text{Ba}_{0.025})\text{TiO}_3$ powders used in this study were prepared by a conventional solid state reaction. The raw materials of lead oxide (PbO), titanium oxide (TiO_2) and barium carbonate (BaCO_3) were weighted and mixed by ball milling for 24 h in ethanal. After drying and sieving, the mixture was calcined at 800°C for 1 h. An excess of PbO, equivalent to 0, 1, 3, 5, or 10 wt%, was added prior to ball milling. Subsequently, the calcined powders were then pressed into disks with a diameter of 15 mm at a pressure of 80 MPa. The pellets were fired in a sealed alumina crucible and sintered at 1150°C for 3 h. The obtained PBT samples were characterized by a powder X-ray diffractometer (XRD), Scanning electron microscope (SEM) and Differential Scanning Calorimeter (DSC). Lattice parameters c , a , c/a ratio were obtained by a calculation base on XRD peaks. The average particle size and average grain size of samples were determined using the linear interception method. The apparent density of the samples was measured by the Archimedes method.

Table 1

Percent perovskite phase, c/a ratio, average particle size, average grain size, density and Curie temperature of PBT.

Excess PbO (wt%)	Calcined powder			Sintered ceramic				
	Percent perovskite phase (%)	c/a ratio	Average particle size (μm)	c/a ratio	Average grain size (μm)	Density (g/cm^3)	Curie Temperature ($^\circ\text{C}$)	
							Heating	Cooling
0	100	1.060	0.8	1.057	1.3	7.70	467.3	461.5
1	100	1.059	2.7	1.055	2.7	7.82	467.8	462.3
5	96	1.057	5.2	1.053	3.4	7.43	478.5	468.5
3	98	1.058	4.0	1.053	2.6	7.52	478.6	469.1
10	92	1.057	6.8	1.048	6.6	7.40	477.2	466.8

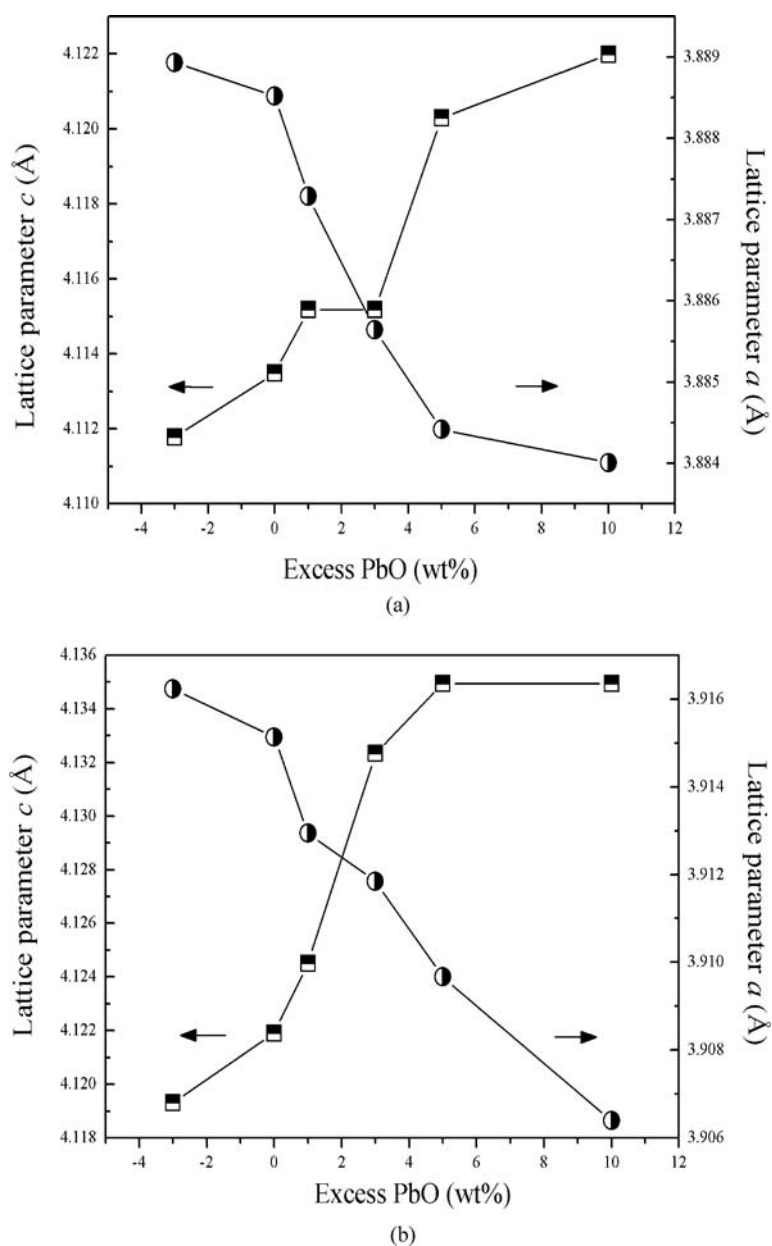


Figure 2. The lattice parameters a , c of PBT (a) calcined powders and (b) sintered pellets made from starting powders contained different amounts of excess PbO.

Results and Discussion

The X-ray diffractograms of the calcined powders, containing different amounts of PbO, are shown in Fig. 1(a). The crystal structure of the PBT system was proposed as a tetragonal phase, which could be matched with the JCPDS file number 06-0452 [10]. Small amounts of PbO, TiO and PbO₂ were clearly present in the 10 wt% excess PbO sample and there

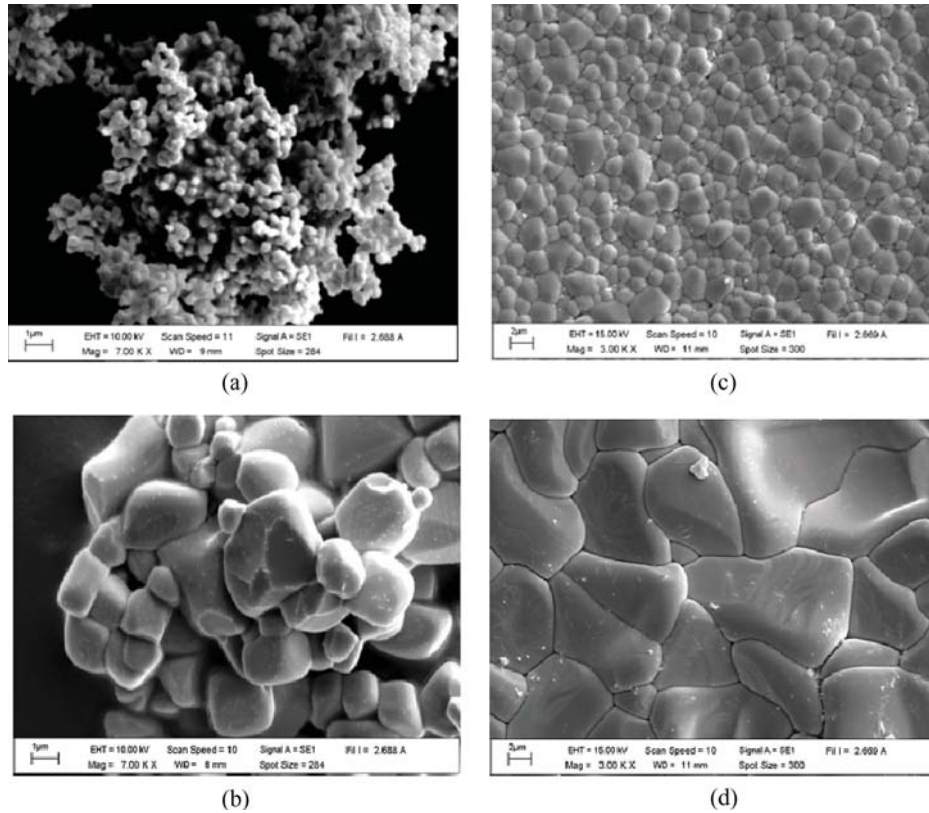


Figure 3. SEM photomicrographs of PBT made from starting with different PbO contents: (a) 0 wt% of calcined powders (b) 10 wt% of calcined powders (c) 0 wt% of sintered ceramics (d) 10 wt% of sintered ceramics.

was also some evidence of these phases being present in the 5 wt% and 3 wt% samples. The second phase was not present in any ceramic samples, as seen in Fig. 1(b). It indicated that the excess PbO was beyond that required to maintain compositional control (assumed) in the PBT powders and was eliminated from the sample by volatilization during sintering at 1150°C. The percent perovskite phase of calcined powders is demonstrated in Table 1. The pure perovskite phase was found for PbO in range 0-1 wt% samples. With PbO content higher than 3 wt%, the percent perovskite phase decreased with the increase of excess PbO. The percent perovskite phase of ceramics reached a hundred percent in all samples.

The lattice parameters a , c of the PBT calcined powders and sintered ceramics are demonstrated in Fig. 2(a) and (b). The data for calculation is received from (001), (100) and (002), (200) XRD peaks [10]. The lattice parameter a increased, while the lattice parameter c decreased with the increase of excess PbO content. Furthermore, the c/a ratio of powders decreased with the increased excess PbO levels, (Table 1). These results indicated that the introduction of excess PbO affected the phase formation of PBT calcined powders and sintered ceramics. A similar result was found in antiferroelectric $(\text{Pb}_{0.90}\text{Ba}_{0.10})\text{ZrO}_3$ ceramics [11]. It demonstrated the effect of excess PbO in stabilising the ferroelectric rhombohedral phase relative to the antiferroelectric orthorhombic phase in $(\text{Pb}_{0.90}\text{Ba}_{0.10})\text{ZrO}_3$ powders and ceramics. It also proposed that Pb and O ion vacancies in uncompensated compositions

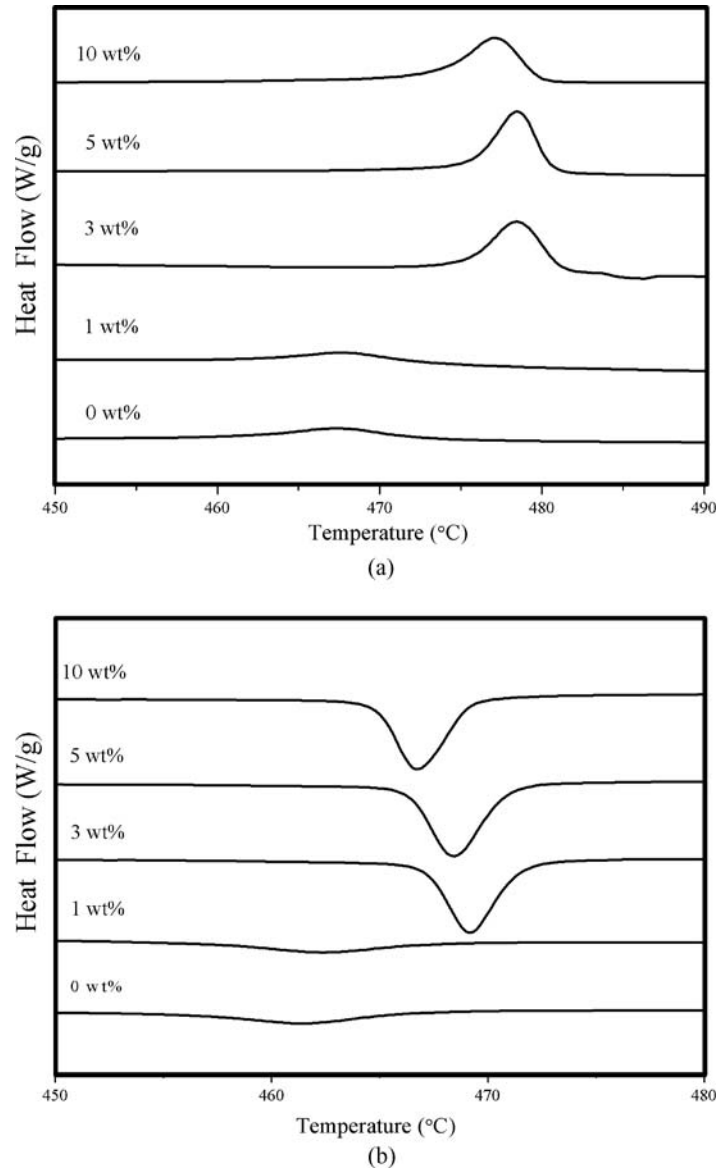


Figure 4. DSC thermographs of PBT grounded pellet samples with different amounts of starting excess PbO, on (a) heating and (b) cooling.

de-stabilise the rhombohedral structure. This may suggested that the compensation of the Pb and O vacancy in ferroelectric PBT ceramics make the instability of tetragonal phase.

The SEM photographs of PBT calcined powders with various PbO excess are shown in Fig. 3 (a) and (b). These powders exhibited an almost spherical morphology and have a porous agglomerated form. The average particle size increased with increasing excess PbO (Table 1). It is believed that at the chosen calcinations temperature the sintering process starts and, as a consequence, the agglomerates are formed in the calcined PBT powders [17]. Fig. 3 (c) and (d) reveal the SEM photograph of PBT sintered pellets. The average

grain size tended to increase with the increase of the lead excess (Table 1). The PbO maybe combined into the ceramics, and therefore less liquid phases existed in the grain boundaries, which hinder the grain growth.

The density of PBT sintered ceramics are listed in Table 1. One can see that the density increases with increasing amounts of PbO until 1 wt%, then slightly decreases, for all samples. The presence of a PbO-rich liquid phase usually assists densification during sintering [12, 13]. However, a large amount of a PbO liquid phase can produce an initial rapid densification but a lower final density as a result of a void formation due to PbO evaporation [12, 13]. As a consequence the porosity of the pellet increases and this porosity is not removed by solid state sintering [14, 15].

Figure 4 (a) and (b) show DSC thermographs of grounded PBT pellet samples on heating and cooling cycles. For ≤ 1 wt% samples, the tiny broad exothermic and endothermic peaks were found around 468°C on heating (Fig. 4(a)) and 462°C on cooling (Fig. 4(b)). These peaks corresponded to the transition from a tetragonal ferroelectric phase to a cubic paraelectric phase. The transition peaks were seen larger and sharper in ≥ 3 wt% excess PbO samples. The enthalpy was increased from 3.408 J/g to 5.172 J/g on heating and from 2.894 J/g to 7.738 J/g on cooling, when the excess PbO increased from 0 to 10 wt%. Furthermore, the Curie temperature of the high excess PbO (≥ 3 wt%) samples was also higher than the low excess PbO (≤ 1 wt%) samples, around 5°C on heating and cooling cycles (Table 1). In the case of $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{ZrO}_3$ ceramics, the appropriate compensating levels of excess PbO added to starting powders raised the enthalpy and phase transition temperature of ferroelectric rhombohedral to antiferroelectric orthorhombic [16]. In this study, 3 wt% excess PbO was sufficient to increase the transition energy and temperature. This is the first time demonstrating how excess PbO affects Curie temperature of lead base ceramics.

Conclusions

The excess of PbO affected phase formation, microstructure, density and Curie temperature. The 1 wt% excess PbO produced the highest density ceramics. The XRD results indicated that the tetragonality was decreased by introduction of excess PbO. The particle size and average grain size increased with increasing of excess PbO. With high excess PbO, the sintering process was started in the calcination step and Curie temperature also shifted to high temperature.

Acknowledgments

This work was financially supported by the Thailand Research Fund (TRF), Commission on Higher Education (CHE), Faculty of Science, Naresuan University. Thanks also to Mr. Don Hindle for his help in correcting the manuscript.

References

1. S. Y. Chu and T. Y. Chen, Strontium doping effects on the characteristics of Sm-modified PbTiO_3 ceramics. *Sensor. Actuat. A*. **107**, 75 (2003).
2. P. R. Arya, P. Jha, G. N. Subbanna, and A. K. Ganguli, Polymeric citrate precursor route to the synthesis of nano-sized barium lead titanates. *Mater. Res. Bull.* **38**, 617 (2003).
3. X. Xing, J. Deng, Z. Zhu, and G. Liu, Solid solution $\text{Ba}_{1-x}\text{Pb}_x\text{TiO}_3$ and its thermal expansion. *J. Alloy. Comp.* **353**, 1 (2003).

4. W. D. Yang and S. M. Haile, Influences of water content on synthesis of $(\text{Pb}_{0.5}\text{Ba}_{0.5})\text{TiO}_3$ materials using acetylacetone as chelating agent in a sol–gel process. *J. Eur. Ceram. Soc.* **26**, 3203 (2006).
5. N. V. Giridharan and R. Jayavel, Fabrication of ferroelectric $(\text{Pb,Ba})\text{TiO}_3$ thin films by sol–gel technique and their characterization. *Mater. Lett.* **52**, 57 (2002).
6. W. D. Yang and S. M. Haile, Characterization and microstructure of highly preferred oriented lead barium titanate thin films on MgO (100) by sol-gel process. *Thin. Solid. Films.* **510**, 55 (2006).
7. D. Kuscer, J. Korzekwa, M. Kosec, and R. Skulski, A- and B-compensated PLZT x/90/10: sintering and microstructural analysis. *J. Eur. Ceram.* **27**, 4499 (2007).
8. L. B. Kong, J. Ma, H. Huang, and R. F. Zhang, Effect of excess PbO on microstructure and electrical properties of PLZT7/60/40 ceramics derived from a high-energy ball milling process. *J. Alloy. Comp.* **345**, 238 (2002).
9. Y. Zhang, A. Kuang, and H. L. W. Chan, Effects of excess PbO on the preparation process of modified lead–calcium titanate ceramics. *Microelectron. Eng.* **66**, 918 (2003).
10. Powder Diffraction File No. 06-0452, International Center for Diffraction Data, Newton Square, PA, 2003.
11. T. Bongkarn, G. Rujijanagul, and S. J. Milne, Effect of excess PbO on phase formation and properties of $(\text{Pb}_{0.90}\text{Ba}_{0.10})\text{ZrO}_3$ ceramics. *Mater. Lett.* **59**, 1200 (2007).
12. A. Kingon and J. B. Clark, Sintering of PZT ceramics: I, atmosphere control. *J. Am. Ceram. Soc.* **66**, 253 (1983).
13. A. Kingon and J. B. Clark, Sintering of PZT ceramics: II, effect of PbO content on densification kinetics. *J. Am. Ceram. Soc.* **66**, 256 (1983).
14. F. Xia, and X. Yao, The role of PbO content on the dielectric and piezoelectric properties of PZN-based ceramics. *J. Mater. Sci.* **36**, 247 (2001).
15. L. Zhou, A. Zimmermann, Y. P. Zeng, and F. Aldinger, Effect of PbO content on the sintering behavior, microstructure, and properties of La-doped PZST antiferroelectric ceramics. *J. Mater. Sci.* **15**, 145 (2004).
16. T. Bongkarn, G. Rujijanagul, and S. J. Milne, Antiferroelectric-ferroelectric phase transitions in $\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x\text{ZrO}_3$ ceramics: Effect of PbO content. *Appl. Phys. Lett.* **92**, 092905 (2008).

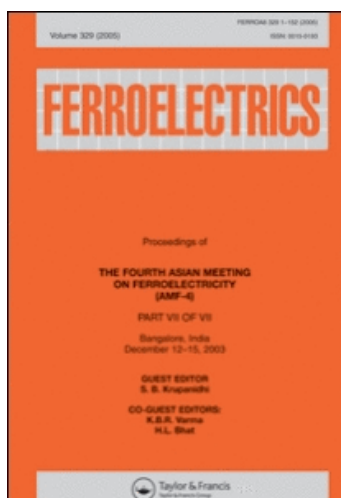
This article was downloaded by: [Chiang Mai University Library]

On: 16 June 2009

Access details: Access Details: [subscription number 780894007]

Publisher Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Ferroelectrics

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713617887>

Properties of $(\text{Pb}_{0.90}\text{Ba}_{0.10})\text{ZrO}_3$ Ceramics with Deficient and Excess PbO

Theerachai Bongkarn^a

^a Department of Physics, Faculty of Science, Naresuan University, Phitsanulok, Thailand

Online Publication Date: 01 January 2009

To cite this Article Bongkarn, Theerachai(2009)'Properties of $(\text{Pb}_{0.90}\text{Ba}_{0.10})\text{ZrO}_3$ Ceramics with Deficient and Excess PbO',Ferroelectrics,384:1,62 — 67

To link to this Article: DOI: 10.1080/00150190902892808

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/00150190902892808>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

Properties of $(\text{Pb}_{0.90}\text{Ba}_{0.10})\text{ZrO}_3$ Ceramics with Deficient and Excess PbO

THEERACHAI BONGKARN*

Department of Physics, Faculty of Science, Naresuan University, Phitsanulok, 65000, Thailand

The effects of excess PbO on the properties of perovskite $(\text{Pb}_{0.90}\text{Ba}_{0.10})\text{ZrO}_3$ (PBZ10) have been investigated. The PBZ10 ceramics were prepared by a conventional mixed oxide method. Excess PbO (-1.5, 1, 3, 5 and 10 wt%) was added together with starting materials to compensate for PbO loss from evaporation during calcination and sintering. The XRD results revealed that the fraction of the orthorhombic phase has effected by PbO content. The 3 wt% PbO excess sample exhibited the maximum value of relative permittivity at the Curie temperature, while the 1 wt% PbO excess sample showed maximum value of piezoelectric strain coefficient d_{33} and electromechanical coupling factor k_p .

Keywords Excess PbO; piezoelectric; relative permittivity; phase formation

Introduction

Lead zirconate, PbZrO_3 (PZ), is an antiferroelectric material which has an orthorhombic structure at room temperature. The transition to the paraelectric phase (PE) occurs at around 235°C but a transition from the orthorhombic antiferroelectric (AFE) structure to a rhombohedral ferroelectric (FE) structure occurs a few degrees below the paraelectric transition temperature [1, 2]. The temperature range over which the FE phase is stable can be extended by chemical substitution, such as Ba^{2+} on the Pb^{2+} sites to form $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{ZrO}_3$ (PBZ) solid solutions [3–11]. The substitution of Ba^{2+} for Pb^{2+} in PbZrO_3 (PZ) is of considerable interest for transducer applications since its volume change associated with field forced antiferroelectric (AFE) to ferroelectric (FE) transition increases with Ba^{2+} substitution [10]. Also, the longitudinal strain associated with the AFE to FE transition in these materials can be as large as 0.85%. This makes PBZ ceramic an interesting material for high displacement electromechanical actuator applications [9,10]. Recently, Pokharel *et al.* found an irreversibility of the FE to AFE ($\text{FE} \rightarrow \text{AFE}$) phase transition during the cooling cycle in $(\text{Pb}_{0.90}\text{Ba}_{0.10})\text{ZrO}_3$ (PBZ10). An alternative explanation is that the $\text{FE} \rightarrow \text{AFE}$ phase transition is sluggish and the FE phase is quenched to room temperature [9].

It is known that the processing method used to prepare lead-based ceramics is important in influencing phase formation. An important factor which influenced the properties of the lead-based ceramics is the effect of PbO loss due to evaporation during high temperature processing. In case PBZ, it has been suggested that the $\text{AFE} \rightarrow \text{FE}$ transitions are sensitive

Received August 3, 2008; in final form December 31, 2008.

*Corresponding author. E-mail: Researchcmu@yahoo.com

to the chemical homogeneity of the Ba and Pb ions [10]. Any variation in Pb and O ion vacancy concentrations may be important for phase formation. In the present work, effect of deficient and excess PbO on phase formation of ($Pb_{0.90}Ba_{0.10}$) ZrO_3 (PBZ10) was studied. Results were also reported for phase transition and electrical properties.

Experimental

The ($Pb_{0.90}Ba_{0.10}$) ZrO_3 powders were prepared by a conventional mixed oxide route. The raw materials of PbO, ZrO_2 , and $BaCO_3$ were weighed and mixed. Each mixture of the starting powders was milled using zirconia grinding media. After drying and sieving, it was calcined at 850°C for 6 h. Deficient and excess PbO, equivalent to -1.5, 0, 1, 3, 5, and 10wt%, was applied prior to ball milling before calcination. The powder mixtures were isostatically pressed into pellets then the pellets were sintered at 1325°C for 4 h in an alumina crucible. In order to help control PbO loss during sintering (in addition to adding excess PbO) a PZ 'atmosphere' powder was used to generate PbO vapour over the samples. In order to study phase formation, X-ray diffraction analysis (XRD) was performed using a diffractometer with CuK_α radiation. The density of the sintered samples was measured by Archimedes' method with distilled water as the fluid medium. The sintered samples were prepared for electrical properties measurements by first polishing and then gold electrodes were applied to pellets. The dielectric measurements were carried out using an impedance analyzer. For piezoelectric measurement, the samples were poled in silicone oil bath at 170°C with a field of 25 kV/cm. After poling, the piezoelectric coefficient d_{33} were measured using a d_{33} tester. The electromechanical coupling factor k_p were measured by means of the resonance-anti-resonance method using a precision impedance analyzer then calculated from the resonance and anti-resonance frequencies base on the Onoe's formula [12].

Results and Discussions

Figure 1 shows XRD patterns of sintered samples made from different PbO content. The ZrO_2 phase [13] was observed for the 1.5 wt% PbO deficient sample whilst the other samples were shown pure perovskite phase. The formation of ZrO_2 phase may be due to the PbO loss during the sintering process. The absence of PbO in any sample, indicating that the excess PbO beyond that required to maintained compositional control in the PBZ10 powder was eliminated from the sample by volatilization during sintering at 1325°C.

The intensity ratio of 004/240 peaks and the relative intensity of superlattice reflections, namely 130/112, 210 and 230/212 are plotted in Fig. 2. The intensity ratio of 004/240 peaks may therefore be taken as a qualitative indicator of the relative proportions of orthorhombic (AFE) and rhombohedral (FE) phases. For a purely orthorhombic pattern, the ratio is about 0.5 ($I_{004/240} \sim 0.5$). This value decreases with increasing amounts of coexisting rhombohedral phase [9]. The relative intensities of 120/002 and 322/044 peaks also change in a similar manner with increasing proportions of rhombohedral phase. In this work, the intensity ratio of $I_{004/240}$ and the intensities of 130/112, 210 and 230/212 reflections increase with amount of PbO contain up to 1 wt% and then decrease with further increasing amount of PbO content. This indicates that the fraction of the orthorhombic phase has effected by PbO content. The change of the relative proportions of orthorhombic and rhombohedral phases may be due to the change in stoichiometry of the samples [2].

The temperature dependence of relative permittivity for PBZ10 at various PbO contents is shown in Fig. 3. The temperature at which the permittivity is maximum T_c and the relative

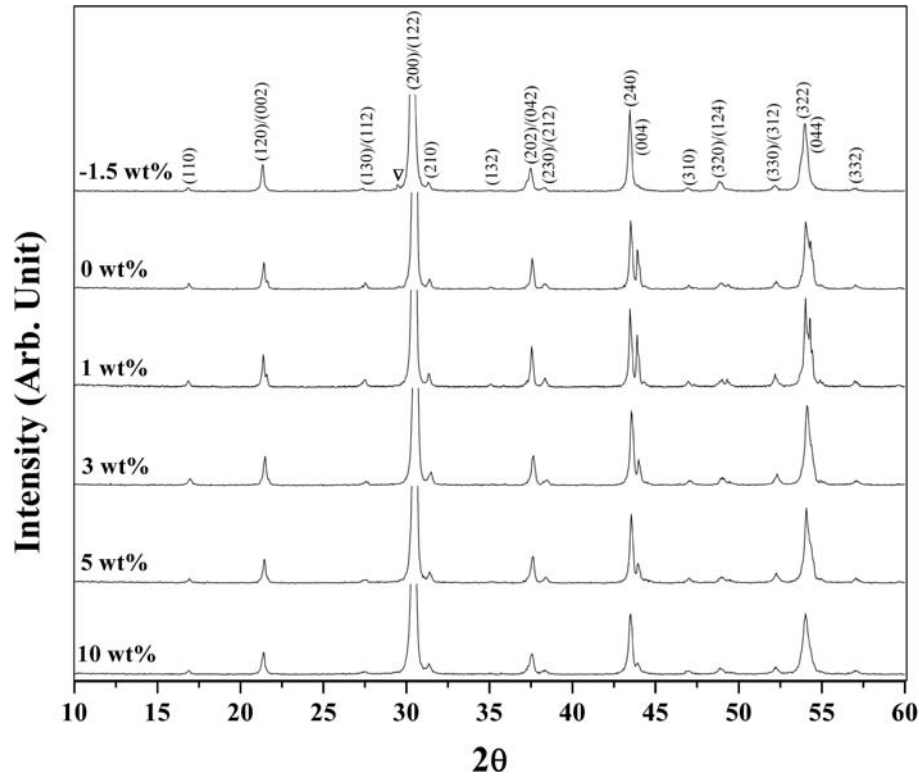


Figure 1. XRD patterns of PBZ10 ceramics made from starting powder containing different amounts of excess PbO: (▽) ZrO₂ [13].

permittivity at T_c are listed in Table 1. The 1.5 wt% PbO deficient sample presents lower value of the maximum relative permittivity than base composition. There was however an increase in permittivity peak from 11500 for the 0 wt% sample to 12700 for the 3 wt% sample, followed by reductions for the 5 and 10 wt% samples. In addition, the FE $\rightarrow$ PE transition temperature was found between 195 and 197°C. The piezoelectric coefficient d_{33} and the electromechanical coupling factor k_p versus amounts of excess PbO at room

Table 1

Values of density, T_c , maximum relative permittivity at T_c , and $\tan\delta$ at T_c of PBZ10 ceramics made from starting powder containing different amounts of excess PbO.

Amount of PbO excess (wt%)	Density (g/cm ³)	T_c (°C)	Maximum relative permittivity at T_c	$\tan\delta$ at T_c
-1.5	7.64	195	10400	0.0309
0	7.64	197	11500	0.0294
1	7.67	198	12300	0.0785
3	7.68	197	12700	0.0167
5	7.63	196	10600	0.0205
10	7.54	197	10300	0.0015