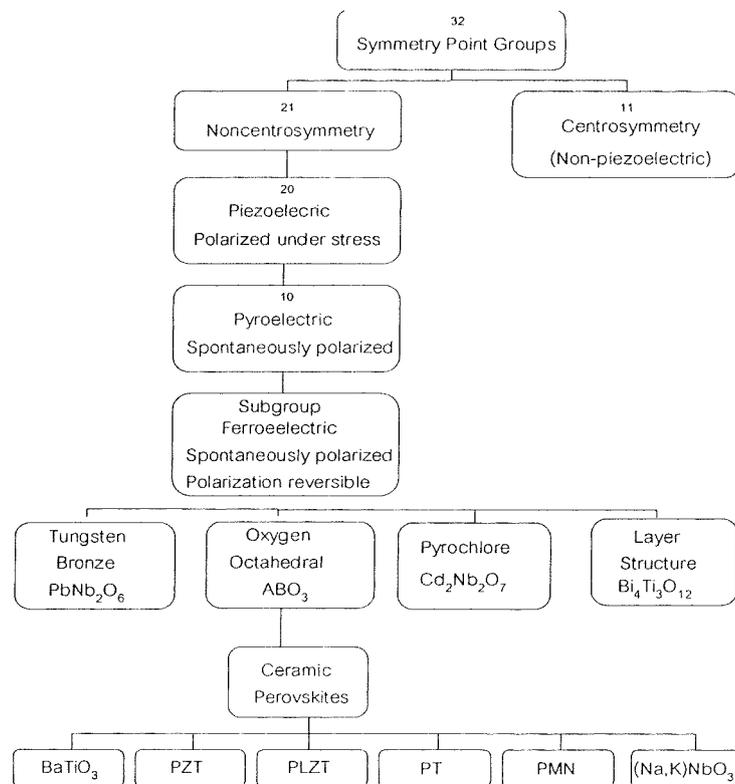


บทที่ 2

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



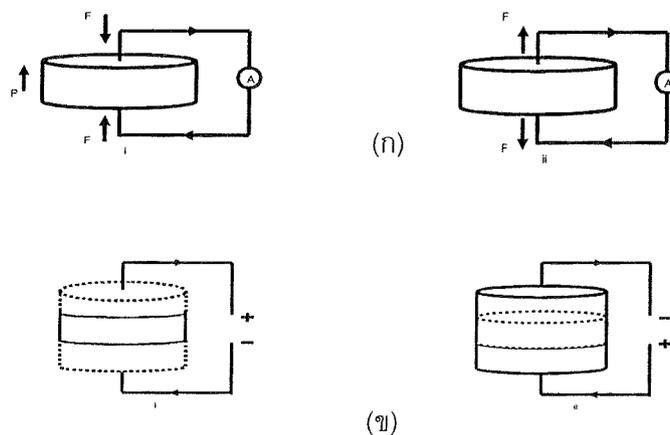
ภาพ 1 แผนภาพแสดงการแบ่งกลุ่มพิโซอิเล็กทริกตามลักษณะสมมาตร [7]

นักผลึกศาสตร์แบ่งผลึกออกเป็น 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 กลุ่มที่มีสภาพมีขั้วถาวรในโครงสร้างและสามารถเกิดโพลาริเซชันได้ด้วยตัวเอง (spontaneous polarization, P_s) การเกิดโพลาริเซชันนี้จะมีการเปลี่ยนแปลงขึ้นกับอุณหภูมิดังภาพ 3 ซึ่งการเปลี่ยนแปลงที่ขึ้นกับอุณหภูมินี้เรียกว่าปรากฏการณ์ไพโรอิเล็กทริก (pyroelectric coefficient, π) ดังสมการ 3

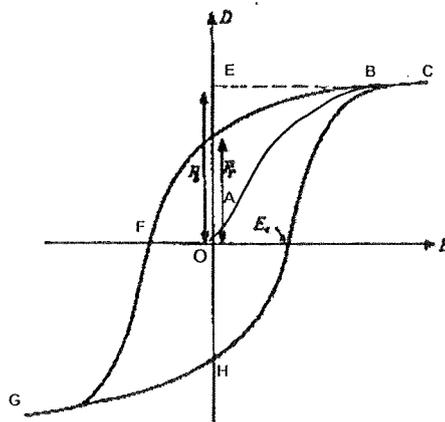
$$\Delta P_s = \pi \cdot \Delta T \quad (3)$$

เมื่อ ΔP_s คือการเปลี่ยนแปลงโพลาริเซชันที่เกิดขึ้นเอง
 ΔT การเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิในช่วงสั้น ๆ

ถ้าขนาดและทิศทางของโพลาริเซชันสามารถกลับได้ด้วยสนามไฟฟ้าจากภายนอกแล้วจะเรียกผลึกที่แสดงสมบัตินี้ดังกล่าวว่าเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริก ดังนั้นผลึกที่แสดงพฤติกรรมเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริกจะเป็นไพโรอิเล็กทริกด้วย แต่ผลึกที่เป็นไพโรอิเล็กทริกอาจจะไม่มีสมบัติเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริก

ผลึกเฟอร์โรอิเล็กทริกที่มีโพลาไรเซชันในทิศทางเดียวกันจะเรียกว่าเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริกโดเมน (ferroelectric domain) ภายในหนึ่งโดเมนขั้วไฟฟ้าทั้งหมดจะมีทิศทางเดียวกันและหลายๆ โดเมนในผลึกจะถูกแบ่งแยกด้วยผิวร่วมที่เรียกว่า ผนังโดเมน (domain wall) ในแต่ละผลึกของเฟอร์โรอิเล็กทริกจะมีเฟอร์โรอิเล็กทริกโดเมนอยู่มากมาย ซึ่งสามารถทำให้ผลึกที่ประกอบไปด้วยหลายๆ โดเมนมีโพลาริเซชันในทิศทางเดียวกันหรือเป็นโดเมนเดียวกันได้ด้วยสนามไฟฟ้าจากภายนอกโดยสนามไฟฟ้าจะไปกลับทิศของโพลาริเซชันให้อยู่ในทิศทางเดียวกัน

ความแตกต่างระหว่างวัสดุที่เป็นไพโรอิเล็กทริกก็คือ ทิศทางของโพลาริเซชันที่เกิดขึ้นเองในวัสดุประเภทเฟอร์โรอิเล็กทริก โพลาริเซชันสามารถกลับทิศได้ด้วยสนามไฟฟ้าจากภายนอก และการกลับทิศของโพลาริเซชันนี้สามารถอธิบายได้ด้วยเฟอร์โรอิเล็กทริกฮิสเทอรีซิส (ferroelectric hysteresis) แสดงดังภาพ 3



ภาพ 3 ฮีสเทอรีซิสลูปของผลึกชนิดเฟอร์โรอิเล็กทริก [9]

เมื่อเริ่มให้สนามไฟฟ้า การเกิดโพลาไรเซชันจะเพิ่มมากขึ้นอย่างรวดเร็วตามเส้นทาง OB จนกระทั่งถึงจุดอิ่มตัว ที่จุด B ซึ่งโพลาไรเซชันมีค่ามากที่สุด (saturation polarization, P_{sat}) หากเพิ่มสนามไฟฟ้าไปมากกว่านี้จะมามีผลต่อการเกิดโพลาไรเซชัน และเมื่อสนามไฟฟ้ามีค่าลดลง โพลาไรเซชันจะไม่ย้อนกลับไปตามเส้นทางเดิม แม้ว่าจะไม่มีกรให้สนามไฟฟ้าก็ตาม แต่ยังคงมีโพลาไรเซชันหลงเหลืออยู่ (remanent polarization : P_r) ที่จุด D และโพลาไรเซชันจะลดลงสู่ศูนย์ที่จุด F เมื่อให้สนามไฟฟ้าในทิศทางลบ (OF) และเรียกสนามไฟฟ้านี้ว่า สนามโคเออร์ซีฟ (coercive field, E_c) ถ้าเราพยายามให้สนามไฟฟ้าในทิศทางลบนี้อีก โพลาไรเซชันจะอิ่มตัวที่จุด G จากนั้นโพลาไรเซชันจะเพิ่มขึ้นทางขวาไปยังจุด H และเมื่อให้สนามไฟฟ้าอีกครั้งในทิศทางบวกโพลาไรเซชันจะกลับสู่ศูนย์และครบรอบที่จุดอิ่มตัว B ซึ่งตำแหน่งที่เส้นสัมผัสโค้ง (CE) ตัดแกนโพลาไรเซชันก็คือค่าโพลาไรเซชันที่เกิดขึ้นเอง P_s ของเฟอร์โรอิเล็กทริก [9]

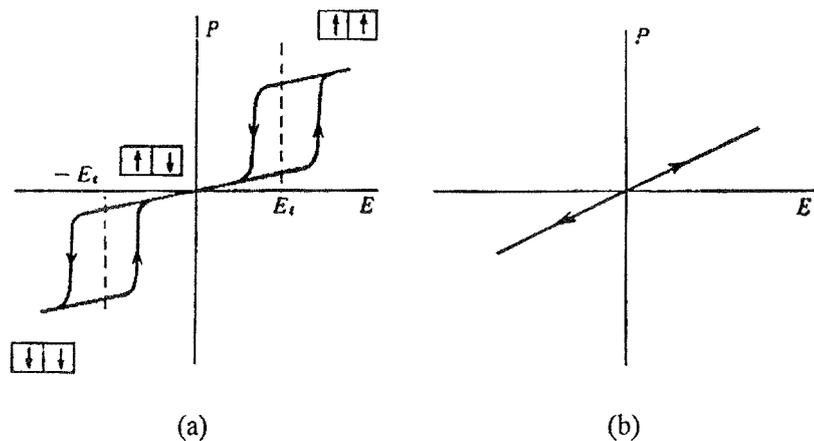
แอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก (Antiferroelectric)

สารแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก เป็นสารที่สามารถเกิดโพลาไรเซชันได้ด้วยตนเอง โดยไม่ต้องได้รับแรงกล เช่นเดียวกับสารเฟอร์โรอิเล็กทริก แต่ทิศทางของโพลาไรเซชันในแต่ละโดเมน (โดเมนคือ บริเวณที่หน่วยเซลล์มีสภาพซ้ำเหมือนกัน) จะมีทิศทางตรงกันข้ามจึงเกิดการหักล้างกัน ทำให้ค่าโพลาไรเซชันสุทธิ (net polarization) มีค่าเป็นศูนย์ สารแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกบางชนิดเมื่อถูกเหนี่ยวนำโดยสนามไฟฟ้า สามารถเปลี่ยนเป็นสารเฟอร์โรอิเล็กทริก [10]

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)

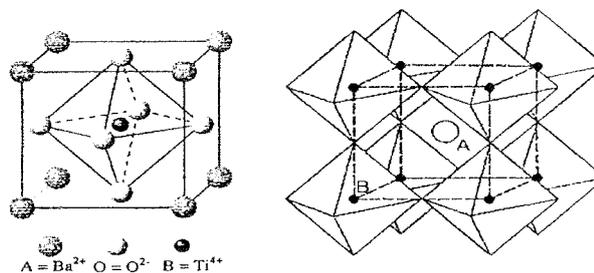


ภาพ 4 วงรอบฮิสเทอรีซิสระหว่างโพลาไรเซชันกับสนามไฟฟ้าใน

(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] แบบเรียมเซอร์โคเนตไททานเนต เป็นสารที่มีโครงสร้างเพอร์รอฟสไกต์มี Ba^{2+} เป็นแคตไอออนขนาดใหญ่อยู่ที่มุมทั้ง 8 ของรูปทรงคิวบิก ส่วนที่กึ่งกลางออกตะฮีดรอลมี Ti^{4+} หรือ Zr^{4+} เป็นแคตไอออนขนาดเล็ก และถูกล้อมด้วยออกซิเจนซึ่งเป็นแอนไอออน อยู่ที่ตำแหน่งกึ่งกลางทั้ง 6 หน้าของออกตะฮีดรอล ดังภาพ 5



ภาพ 5 หน่วยเซลล์ของ ABO_3 ของแบบเรียมไททานเนต [7]

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

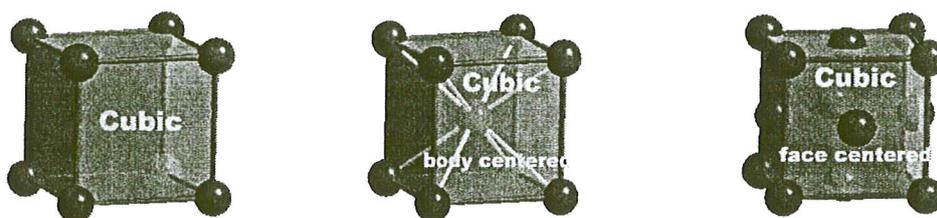
ระบบผลึก

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

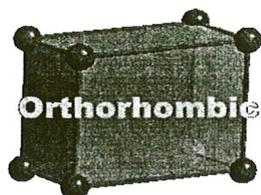
ระบบผลึกแบบนี้มีทั้ง 3 ด้านของหน่วยเซลล์ยาวเท่ากัน และทำมุม 90° ซึ่งกันและกัน เช่น ผลึกของ NaCl, KCl, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, เหล็ก, ทองแดง, ทองและสารส้ม ซึ่งระบบผลึกแบบนี้จะประกอบไปด้วย Simple Cubic, Body Centered Cubic และ Face Centered Cubic



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), $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ และไอโอดีน ระบบโครงสร้างผลึกแบบนี้จะประกอบไปด้วยผลึก Simple Orthorhombic, Body Centered Orthorhombic, End Centered Orthorhombic และ Face Orthorhombic



ภาพ 7 ระบบผลึกแบบออร์โธโรมบิก

3. ระบบผลึกแบบ Tetragonal

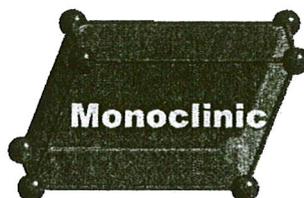
ระบบผลึกแบบนี้มีด้านยาวเท่ากัน 2 ด้าน ส่วนด้านที่ 3 มีความยาวต่างออกไป และทั้ง 3 ด้านทำมุม 90° ซึ่งกันและกัน ตัวอย่างเช่น ผลึกของ NiSO_4 , KH_2PO_4 , เป็นต้น ระบบผลึกแบบนี้จะประกอบด้วยผลึก Simple Tetragonal และ Body Centered Tetragonal



ภาพ 8 ระบบผลึกแบบเททระโกนอล

1. ระบบผลึกแบบ Monoclinic

ระบบผลึกแบบนี้จะมีด้านทั้ง 3 ด้านยาวไม่เท่ากัน ด้าน 2 ด้านทำมุมต่อกันมุมหนึ่งซึ่งจะไม่เท่ากับ 90° ส่วนด้านที่ 3 ทำมุม 90° 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

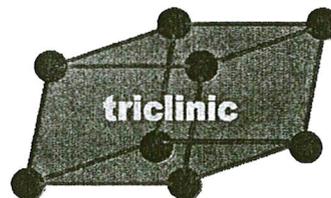
ระบบผลึกแบบนี้จะมีด้านทั้ง 3 ด้านยาวเท่ากัน และทำมุมทั้ง 3 มุมเท่ากันด้วย แต่มุมทั้ง 3 มุมนั้นต่างก็ไม่เท่ากับ 90° ตัวอย่างเช่น ผลึกของ NaNO_3 , แคลไซต์ (CaCO_3), ZnCO_3 , อะเซติก, แอนติโมนีและบิสมีท ซึ่งระบบผลึกแบบนี้จะมีเพียงผลึกแบบ Simple Rhombohedral เท่านั้น



ภาพ 10 ระบบผลึกแบบรอมโบอีดรัล

6. ระบบผลึกแบบ Triclinic

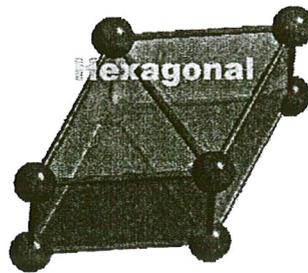
ระบบผลึกแบบนี้จะมีด้านทั้ง 3 ด้านยาวไม่เท่ากัน และยังมีมุมระหว่างด้านทั้ง 3 ไม่เป็นมุมฉากอีกด้วย ตัวอย่างเช่น ผลึกของ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ เป็นต้น ระบบผลึกแบบนี้จะมีเพียง Simple Triclinic เท่านั้น



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



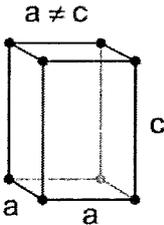
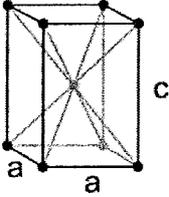
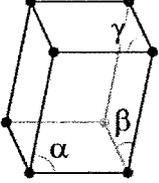
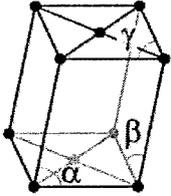
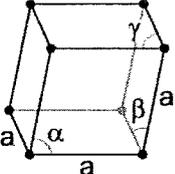
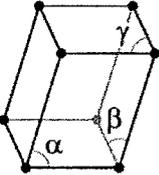
ภาพ 12 ระบบผลึกแบบเฮกซาโกนัล

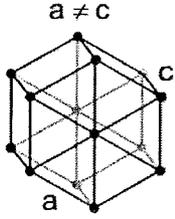
การจัดกลุ่มแลตทิซ

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 $a \neq b \neq c$

สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ
 ห้องสมุดงานวิจัย
 วันที่.....1.8.55.....2555
 เลขทะเบียน.....243326
 เลขเรียกหนังสือ.....

<p>เตตระโกนัล (tetragonal)</p>	<p>$a \neq c$</p>  <p>simple</p>	<p>$a \neq c$</p>  <p>body-centered</p>		
<p>โมโนคลินิก (monoclinic)</p>	<p>Simple</p> <p>$\alpha \neq 90^\circ$ $\beta, \gamma = 90^\circ$</p> 	<p>body-centered</p> <p>$\alpha \neq 90^\circ$ $\beta, \gamma = 90^\circ$</p> 		
<p>รอมโบฮีดรัล (rhombohedral) (trigonal)</p>	<p>$\alpha, \beta, \gamma \neq 90^\circ$</p> 			
<p>ไตรคลินิก (triclinic)</p>	<p>$\alpha, \beta, \gamma \neq 90^\circ$</p> 			

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_{β} ออกจากรังสีเอกซ์
3. ไดเวอร์เจนซ์สลิต (divergence slit) ทำหน้าที่ควบคุมพื้นที่ที่แสงตกกระทบตัวอย่าง และปรับความสามารถในการแยก และความเข้ม (intensity) ของรังสีให้เหมาะสม
4. โซลเลอร์สลิต (soller slit) ทำหน้าที่ควบคุมความสามารถในการแยกที่มุมต่ำ
5. รีฟไฟนิงสลิต (refining slit) ปรับความสามารถในการแยกและความเข้มของรังสีให้เหมาะสม
6. สแคตเตอร์สลิต (scatter slit) ทำหน้าที่ลดพื้นหลัง (background)
7. โมโนโครมิเตอร์ (monochromator) ทำหน้าที่ลดพื้นหลังและกรอง K_{β}
8. หน่วยรับสัญญาณ ทำหน้าที่รับรังสีเอกซ์ที่หักเหเหมาะสมและแปลงให้เป็นสัญญาณไฟฟ้า

แล้วส่งต่อไปยังหน่วยประมวลผล

หลักการเบื้องต้น

หม้อแปลงกระแสไฟฟ้าแรงดันสูง (high-tension transformer) ทำหน้าที่ปล่อยกระแสไฟฟ้าไปยังขั้วแคโทด ทำให้ได้ร้อนขึ้น ค่าความต่างศักย์ระหว่างขั้วแคโทดและแอโนดเพิ่มสูงขึ้น ทำให้อิเล็กตรอนวิ่งเข้าไปชนเป้า (target) ที่ขั้วแอโนด มีการปลดปล่อยรังสีเอกซ์ออกมาผ่านหน้าต่างที่ทำด้วยเบอริลเลียม (Be window) หลอดรังสีเอกซ์ จะทำให้รังสีเอกซ์ ลำรังสีเอกซ์ที่ผ่านไดเวออร์เจเนสลิต จะตกกระทบลงบนตัวอย่าง ซึ่งติดไว้กับแท่นของโกนิโอมิเตอร์ (goniometer) รังสีที่สะท้อนกลับจากตัวอย่างจะผ่านไปยังรีซีฟิงสลิต และเข้าไปยังหน่วยรับสัญญาณเพื่อแปลงสัญญาณออกมาในรูปดิฟแฟรคโตแกรม (diffractogram)

รังสีเอกซ์ เป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าซึ่งมีอำนาจการทะลุทะลวงสูง มีความยาวคลื่นสั้นอยู่ในช่วงระหว่าง 0.1-100 อังสตรอม การเกิดอันตรกิริยาของรังสีเอกซ์กับสสารนั้นก่อให้เกิดปรากฏการณ์ต่างๆ โดยปรากฏการณ์ดังกล่าวล้วนเป็นลักษณะเฉพาะของสสารแต่ละชนิด ซึ่งหลักการดังกล่าวเหล่านี้เราจึงสามารถนำมาใช้วิเคราะห์สารได้ดังนี้

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

รังสีเอกซ์

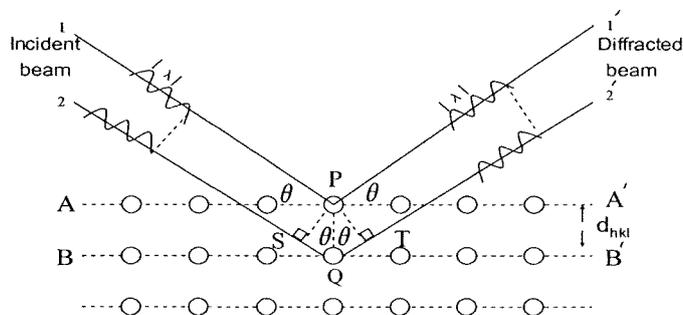
รังสีเอกซ์มีทั้งที่เกิดเองตามธรรมชาติจากการสลายตัวของนิวเคลียสธาตุกัมมันตรังสีและที่มนุษย์ผลิตขึ้นจากกลไกทางอิเล็กทรอนิกส์ กล่าวคือ เมื่ออะตอมได้รับการกระตุ้นด้วยอิเล็กตรอนที่มีพลังงานสูงวิ่งชนอะตอม ทำให้เกิดอันตรกิริยา ระดับพลังงานของอิเล็กตรอนชั้นวงโคจรต่างๆ ของอะตอมมีค่าสูงขึ้นเกิดภาวะเข้าสู่ปกติ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

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

ในชั้นวงโคจรขึ้น ทำให้อะตอมอยู่ในภาวะที่ถูกกระตุ้นและจะลดระดับพลังงานลงสู่ภาวะปกติ ในช่วงระยะเวลาอันสั้น โดยอิเล็กตรอนของวงโคจรในชั้นถัดไปจะลดระดับพลังงานลงมาให้เท่ากับพลังงานยึดเหนี่ยวของวงโคจรชั้นในด้วยการปลดปล่อยพลังงานส่วนเกินออกมาในรูปรังสีเอกซ์ แล้วเข้ามาแทนที่ช่องว่างของวงโคจรชั้นใน พลังงานส่วนเกินนี้จะมีค่าเท่ากับความต่างระดับพลังงานยึดเหนี่ยวเฉพาะวงโคจรของอิเล็กตรอน และชนิดของธาตุนั้น ๆ จึงมีพลังงานเฉพาะ

(2) รังสีแบบต่อเนื่อง มีลักษณะเป็นรังสีเอกซ์ที่มีพลังงานต่อเนื่องกระจายจากค่าต่ำสุดถึงสูงสุด ปฏิกิริยาการเกิดรังสีเอกซ์ต่อเนื่องเกิดจากอิเล็กตรอนพลังงานสูงเคลื่อนเข้าสู่สนามคูลอมบ์ (coulomb field) บริเวณใกล้นิวเคลียส ความหนาแน่นของสนามไฟฟ้าสถิตบริเวณดังกล่าวทำให้อิเล็กตรอนสูญเสียพลังงานอย่างรวดเร็วและปล่อยรังสีเอกซ์ออกมา

ก่อนที่อิเล็กตรอนปฐมภูมิจะทำอันตรกิริยากับสนามไฟฟ้าบริเวณใกล้นิวเคลียสที่เกิดจากประจุของอะตอม อิเล็กตรอนจะสูญเสียพลังงานบางส่วน อันเนื่องจากการกระเจิงของ อิเล็กตรอน ดังนั้นพลังงานของรังสีเอกซ์ที่เกิดขึ้น จึงมีค่ากระจายต่อเนื่องจากพลังงานต่ำสุดถึงสูงสุดของอิเล็กตรอนปฐมภูมิ ถ้าอิเล็กตรอนปฐมภูมิมีพลังงานสูงพอที่จะกระตุ้นให้อิเล็กตรอนในวงโคจรชั้นในของอะตอมหลุดออกได้ก็เกิดรังสีเอกซ์เฉพาะค่าปะปนขึ้นอยู่กับสเปกตรัมของรังสีเอกซ์ต่อเนื่องด้วยเสมอ การปลดปล่อยรังสีเอกซ์ออกมาที่ความยาวคลื่นใด ๆ ขึ้นอยู่กับระดับพลังงานที่ได้รับมาทั้งหมดจากแหล่งกำเนิดโดยไม่ขึ้นกับชนิดของเป้าหมายที่ใช้เมื่อรังสีเอกซ์ตกกระทบผิวหน้าของผลึกโดยทำมุม θ บางส่วนของรังสีเอกซ์จะผ่านไปยังชั้นที่ 2 ของอะตอม ซึ่งบางส่วนจะกระเจิงและส่วนที่เหลือก็จะผ่านเข้าไปยังชั้นที่ 3 ของอะตอมดังภาพ 6



ภาพ 13 แบบจำลองสำหรับการพิสูจน์กฎของแบรกก์ [16]

ถ้าอะตอมในผลึกมีการจัดเรียงตัวอย่างไม่เป็นระเบียบและมีระยะห่างระหว่างอะตอมเท่าๆ กันลำรังสีเอกซ์ที่ผ่านเข้าไปในแต่ละชั้นของอะตอมจะเกิดการเลี้ยวเบนเป็นลำขนานกันสิ่งสำคัญในการเกิดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ขึ้นอยู่กับภาวะ 2 ประการ คือ

1. รังสีที่ตกกระทบ รังสีเลี้ยวเบน และเส้นตั้งฉากกับผิวหน้าจะต้องอยู่ในระนาบเดียวกัน
2. ระยะห่างระหว่างชั้นอะตอมควรมีค่าใกล้เคียงกับความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์

เมื่อปี ค.ศ. 1912 แบริกก็ได้ยิงลำรังสีเอกซ์แคบๆ กระทบผิวหน้าผลึกเป็นมุม θ เพื่อให้เกิดการเลี้ยวเบนและการกระเจิงเมื่อเกิดอัตรากิริยากับอะตอม 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 เมื่อเราทราบถึงค่ามุมที่เกิดการเลี้ยวเบนไปของรังสีเอกซ์เมื่อชนกับอะตอมของสาร เราจะทราบถึงระยะระหว่างแต่ละอะตอมของสารนั้น ๆ จึงเป็นประโยชน์อย่างมากในการวิเคราะห์หาชนิดของสาร (qualitative analysis) รวมไปถึงสมบัติทางกายภาพของสารนั้น ๆ อีกด้วย

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

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

ในระบบเทระโกณัลนั้น 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

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

สำหรับเลดไททาเนตสามารถคำนวณหาค่าอัตราส่วน 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 เริ่มจากอิเล็กตรอนปฐมภูมิจากแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน (electron gun) จะถูกเร่งด้วยศักย์ไฟฟ้าสูง (1,000 ถึง 3,000 อิเล็กตรอนโวลท์หรือมากกว่า) ที่สามารถปรับค่าได้ จากนั้นจึงถูกดึงดูดลงสู่เบื้องล่างโดยแผ่นอานอด (anode-plate) ภายใต้ภาวะความดันสุญญากาศ $10^{-5} - 10^{-7}$ ทอร์ และมีชุดคอนเดนเซอร์เลนส์ที่จะปรับลำอิเล็กตรอน (electro beam) ให้มีขนาดเล็กลงเพื่อเป็นการเพิ่มความเข้มของลำอิเล็กตรอนจากนั้นลำอิเล็กตรอนจะวิ่งสู่เบื้องล่างผ่านเลนส์วัตถุ ซึ่งทำหน้าที่ในการปรับลำอิเล็กตรอนปฐมภูมิ

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

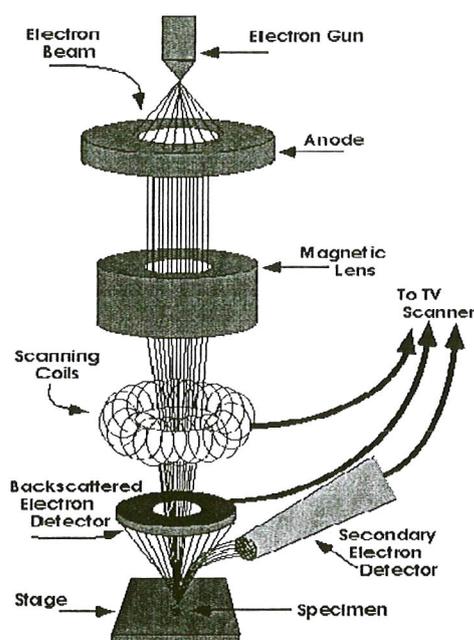
สัญญาณภาพจากอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary Electron Image) หรือเป็นอิเล็กตรอนพลังงานต่ำ 3-5 อิเล็กตรอนโวลต์ เกิดที่พื้นผิวระดับไมลิก (ไม่เกิน 10 นาโนเมตร) โดยเกิดกับธาตุที่มีแรงยึดเหนี่ยวอิเล็กตรอนที่ผิวต่ำ

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 จะใช้ตัวตรวจวัดที่เป็นสารกึ่งตัวนำชนิดรอยต่อพีเอ็นหรือตัวตรวจวัดชนิดโรบินสัน 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 การวิเคราะห์โดยการใช้ความร้อน(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

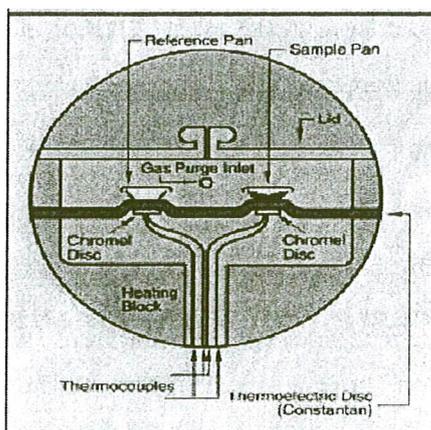
Differential Scanning Calorimeter ในปัจจุบันที่ใช้งานอยู่มี 3 ชนิดดังรายละเอียดต่อไปนี้

(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 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

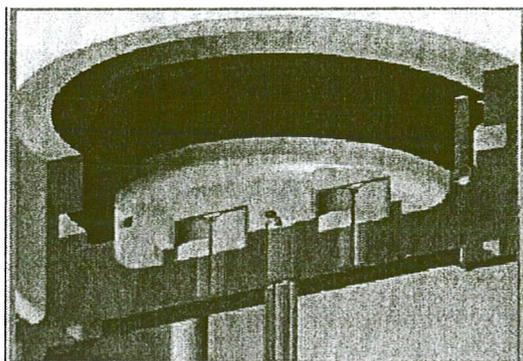
สมการข้างต้นดังกล่าวเป็น one-term equation อย่างง่ายที่ไม่บันทึก heat flow ที่เข้าและออกจาก sensor และ sample pan ทำให้ผลที่ได้ค่อนข้างดีแต่จะมีข้อจำกัดเรื่อง baseline flatness ความไว (sensitivity) และความละเอียดของ DSC curve

Power Compensation DSC

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

DSC ที่ใช้ Tzero Technology

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



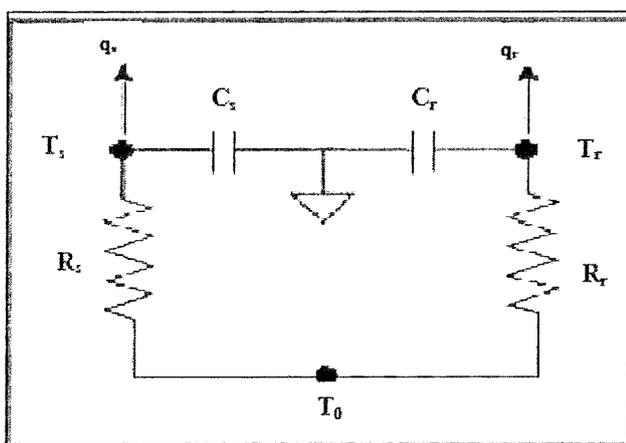
ภาพ 16 แสดง DSC Cell ที่ใช้ Tzero Technology

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 ที่ทำให้วัดค่าต่างๆได้มากขึ้นและให้สมรรถนะที่ดีกว่า (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



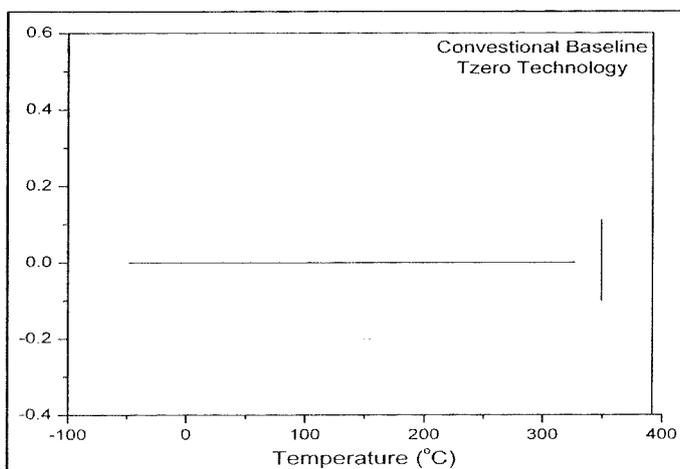
ภาพ 17 แสดง Thermal network model ของเครื่อง DSC ที่ใช้ Tzero Technology

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

$$q = -\Delta T/R_r + \Delta T_0(R_r - R_s/R_r R_s) + (C_r - C_s)dT_s/dT - C_r(d\Delta T/T) \quad (12)$$

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

สำหรับ $\Delta T_0 (R_r - R_s / R_r R_s)$ และ $(C_r - C_s) dT_s / dT$ เป็นส่วนที่บันทึกความแตกต่างระหว่างความต้านทานความร้อนและประจุไฟฟ้าของตัวอย่างและสารอ้างอิงที่ส่งผลให้เกิดความไม่สมดุล (imbalance) ของเครื่องมือซึ่งมีผลให้ baseline เบี่ยงเบนและทำให้ heat Capacity มีผลต่อเครื่องมือมากกว่า heat flow $C_r (d \Delta T / T)$ 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 อันที่จริงแล้วการเกิดความร้อนในระบบของเครื่องมือที่สมบูรณ์แบบนี้เมื่ออัตราการเพิ่มความร้อนคงที่จะได้ 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 ที่คงทนและอัตราการเพิ่มความร้อนและการทำให้เย็นตัวที่รวดเร็วสิ่งต่างๆเหล่านี้จะเป็นทางเลือกใหม่ที่ดีที่สุดสำหรับผู้ใช้เครื่อง DSC ในปัจจุบัน [19]

การหาความหนาแน่น (Density)

ความหนาแน่น หมายถึง ค่ามวลต่อปริมาตรของวัสดุ ณ อุณหภูมิหนึ่ง ๆ หน่วยของค่าความหนาแน่นสามารถเป็นกรัมต่อมิลลิเมตร, 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

ส่วนการหาความหนาแน่นของของเหลวในกรณีที่เราทราบปริมาตรที่แน่นอนของของแข็งลงไป สามารถหาได้จาก

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

โดยที่ G คือ แรงพยุ่งที่เกิดขึ้นกับของแข็ง (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 ออกซาลेट แอลคอกไซด์ และเกลือของโลหะต่างๆ ตัวอย่างแสดงการเกิดปฏิกิริยาสถานะของแข็งจากการสลายตัวของแมกนีเซียมคาร์บอเนต เพื่อผลิตสารประกอบแมกนีเซียมออกไซด์ และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์แสดงดังสมการต่อไปนี้ [22]



ส่วนปฏิกิริยาเคมีระหว่างสารตั้งต้นที่เป็นของแข็งในรูปของผงผสม จะใช้ในการเตรียมผงของสารประกอบออกไซด์ที่ซับซ้อน เช่น ไททานेट เฟอร์ไรต์ และซิลิเกต โดยการทำให้ปฏิกิริยาจะประกอบด้วยพวกสารออกไซด์ คาร์บอเนต ไนเตรท ซัลเฟต แอซิเตท หรือออกซาลेटแบบต่างๆ ตัวอย่างแสดงการเกิดปฏิกิริยาสถานะของแข็งระหว่างแบเรียมคาร์บอเนต และไททานีอุมออกไซด์ เพื่อผลิตผงแบเรียมไททานेटแสดงดังสมการ (18) ซึ่งปฏิกิริยานี้จะเกี่ยวข้องกับการสลายตัวของของแข็งหรือปฏิกิริยาเคมีระหว่างของแข็งด้วยกันเอง เรียกว่า การแคลไซด์ (calcination)

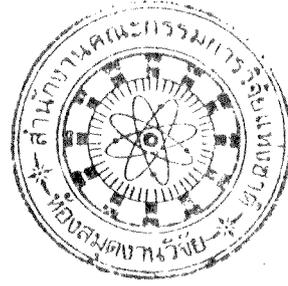


ถ้าพิจารณาการสลายตัวของ MgCO_3 ตามสมการ (2.8.1) พบว่าจะต้องใช้ความร้อนของการเกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 298 เคลวิน เท่ากับ 105 กิโลจูลต่อโมล ปฏิกิริยานี้จะเป็นแบบดูดกลืนความร้อน (endothermic) นั่นคือจะต้องให้ความร้อนแก่ตัวทำปฏิกิริยาอย่างเพียงพอเพื่อให้เกิดปฏิกิริยาการสลายตัวนั่นเอง นอกจากนี้จะต้องพิจารณาสมดุลความดันย่อย (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 ปาสคาล ซึ่งก็คืออุณหภูมิการสลายตัวของ MgCO_3 ในอากาศที่ 480 เคลวิน นั่นเอง แต่ในความเป็นจริงแล้ว MgCO_3 ไม่สามารถสลายตัวได้ที่ 480 °C ได้ จึงเป็นการแสดงให้เห็นทราบว่า การสลายตัวนี้จะเกิดขึ้นพร้อมกับปัจจัยทางจลนพลศาสตร์แทนที่จะเป็นปัจจัยทางเทอร์โมไดนามิกส์

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

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

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



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

เมื่อ X คือ ความหนาของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาหลังจากเวลา t และ K' คือ ค่าคงที่ที่อุณหภูมิเฉพาะค่าหนึ่งซึ่งเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิตามความสัมพันธ์อาร์เรเนียส ถ้าสมมติให้ผลิตภัณฑ์ที่ได้ก่อตัวบนผิวของอนุภาคตัวทำปฏิกิริยาอย่างแนบชิดและสม่ำเสมอ 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

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

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

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

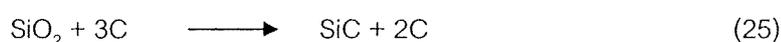
หลายงานวิจัยได้รายงานเกี่ยวกับอัตราการเกิดปฏิกิริยาแบบพาราโบลา ในช่วงเริ่มต้นของปฏิกิริยาการเกิดผง ซึ่งจะถูกรบกวนด้วยการแพร่เป็นหลัก แต่ในบางปฏิกิริยาการเกิดผงจะค่อนข้างซับซ้อน เนื่องจากมีปัจจัยที่เกี่ยวข้องมากขึ้น เช่น ปฏิกิริยาระหว่าง ZnO และ Al_2O_3 เพื่อผลิตผง $ZnAl_2O_3$ [9] จะซับซ้อนและแตกต่างจากปฏิกิริยาการเกิด MgO ตรงที่กลไกการเกิดจะ

เกี่ยวข้องกับการถ่ายโอนไอของ ZnO ส่งผลให้เกิดการเติบโตของอนุภาคเป็นไปตามกฎพาราโบลาใน ช่วงเริ่มต้นของการเกิดปฏิกิริยา

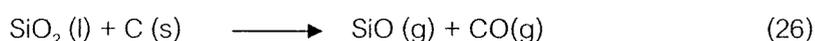
ปัจจัยที่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยา ได้แก่ ธรรมชาติทางเคมีของตัวทำปฏิกิริยาและผลิตภัณฑ์ ขนาดอนุภาคและการกระจายของขนาดอนุภาค ขนาดของผงผสม ความสม่ำเสมอของผงผสม บรรยากาศ อุณหภูมิและเวลาในการเกิดปฏิกิริยา โดยที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะลดลงเมื่อขนาดของตัวทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น เนื่องจากระยะทางของการแพร่มากขึ้น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

ข้อดีของผงที่เตรียมด้วยปฏิกิริยาสถานะของแข็งคือ มีค่าใช้จ่ายน้อยแต่ปัญหาสำคัญ คือ การเกาะกลุ่มของอนุภาคผง ทำให้ต้องใช้กระบวนการบดย่อยด้วยลูกบอลมาช่วยในการลดขนาด ซึ่งจะส่งผลให้เกิดสิ่งเจือปนเนื่องจากเศษของเม็ดบดหรือผนังของหม้อบดปะปนมาผสมนอกจากนี้ การควบคุมขนาดของอนุภาคเนื่องจากการบดก็ไม่ใช่การง่ายด้วย

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

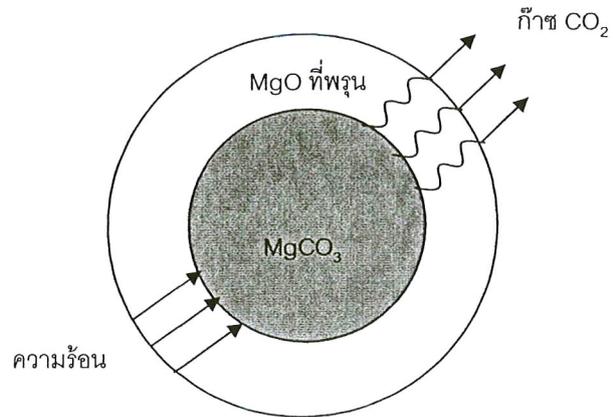


ปฏิกิริยานี้สามารถเกิดที่อุณหภูมิประมาณ $1,500^\circ\text{C}$ แต่โดยปกติจะเกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิประมาณ $2,500^\circ\text{C}$ ซึ่งทำให้ SiO_2 กลายเป็นของเหลว นอกจากผลิตภัณฑ์ตามสมการ 2.22 แล้วยังเกิดผลิตภัณฑ์อื่นตามมา คือ

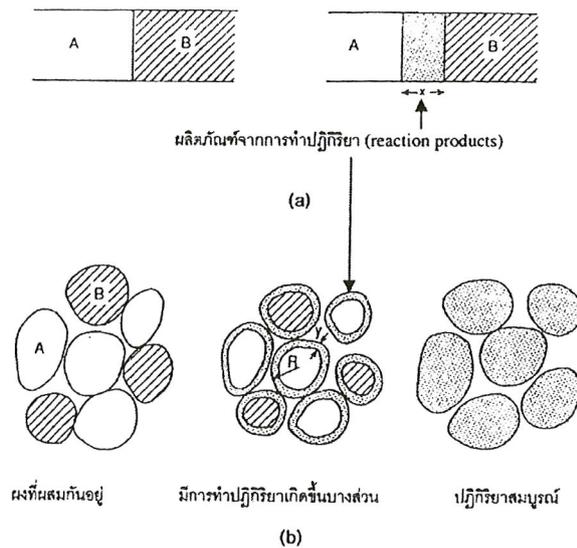


ผลิตภัณฑ์ที่ได้หลังการเกิดปฏิกิริยาแล้วหลายวัน จะเป็นผลิตภัณฑ์ดำหรือเขียว ซึ่งต้องผ่านการบดหยาบ ล้าง บดละเอียด และจำแนกเป็นขนาดอนุภาคตามที่ต้องการ ผงที่ได้จาก

กระบวนการอาร์คีสันจะมีคุณภาพค่อนข้างต่ำและไม่เหมาะต่อการเตรียมเป็นเซรามิกทาง
โครงสร้างขั้นสูง



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 โดยมีการสร้างพันธะที่แข็งแรงระหว่างอนุภาคที่อยู่ติดกันขึ้นมาทุกชั้นตอนที่อยู่ระหว่างการเปลี่ยนสภาพชิ้นงานที่ผ่านการอัดขึ้นรูป ไปเป็นโครงสร้างจุลภาคที่ประกอบด้วยการยึดเกาะกันของเกรนต่าง ๆ ล้วนแต่เป็นส่วนหนึ่งของขั้นตอนการซินเตอร์ทั้งสิ้น

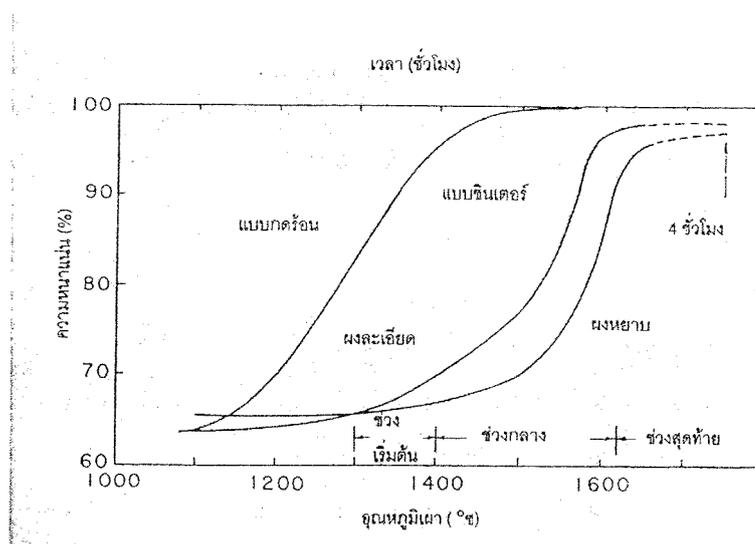
แรงขับเคลื่อนสำหรับการซินเตอร์นั้นได้มาจากการลดพื้นที่ผิวและพลังงานของพื้นผิวด้วยการใช้ของแข็งที่เชื่อมยึดกันโดยมีพลังงานขอบเกรนแบบของแข็ง-ของแข็ง (γ_{gb}) ที่ค่อนข้างต่ำเข้าไปแทนที่กลุ่มอนุภาคผงที่ยึดกันอยู่อย่างหลวม ๆ ซึ่งจะมีพลังงานพื้นผิวแบบของแข็ง-ไอ (γ_{sv}) ที่สูงมาก ด้วยเหตุนี้เองการผลิตเซรามิกส่วนใหญ่จึงนิยมเลือกใช้อุณหภูมิตั้งต้นที่มีขนาดอนุภาคเล็ก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

การหดตัวของชิ้นงานเซรามิกขณะทำการซินเตอร์ สามารถตรวจสอบได้จากการวัดขนาดหรือหาค่าความหนาแน่นของชิ้นงานขณะที่มีการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิและเวลาในการเผา ดังเช่น ตัวอย่างของพฤติกรรมกรการซินเตอร์แบบสถานะของแข็ง (solid - state sintering) ทั่วไปที่แสดงดังภาพ 22 ซึ่งประกอบไปด้วย 3 ขั้นตอนหลักที่มีความคาบเกี่ยวต่อเนื่องกันอยู่คือ

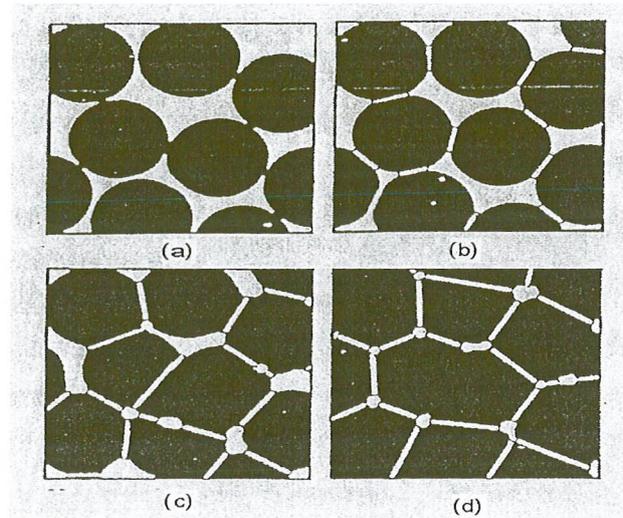
1. การซินเตอร์ช่วงเริ่มต้น (initial sintering) จะเกี่ยวข้องกับการจัดเรียงตัวกันใหม่อีกครั้งหนึ่งของอนุภาคผงภายในชิ้นงานและการเกิดพันธะที่แข็งแรงหรือคอ (neck) ขึ้นมาที่บริเวณจุดสัมผัสระหว่างอนุภาคผง ความหนาแน่นสัมพัทธ์ของชิ้นงานในช่วงนี้อาจจะเพิ่มขึ้นจาก 0.5 ไปถึง 0.6 ได้ ส่วนใหญ่ก็เนื่องมาจากการที่อนุภาคผงมีการแพ็คตัวกันมากยิ่งขึ้นนั่นเอง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

เกรนเกิดขึ้นพร้อมกับการเคลื่อนที่ของสิ่งเหล่านี้ ทำให้เกิดมีการเติบโตของเกรนบาง เกรนขึ้น ขึ้นตอนนี้จะดำเนินไปเรื่อย ๆ อย่างต่อเนื่องในขณะที่ช่องว่างของรูพรุนจะเริ่มเกิดการเชื่อมต่อกัน (พวงรูพรุนเปิด) และจะสิ้นสุดพฤติกรรมนี้ในทันทีเมื่อรูพรุนเกิดการแยกตัวหลุดออกไปอยู่ต่างหาก (พวงรูพรุนปิด) การหดตัวของชิ้นงานจะเกิดขึ้นมากที่สุดใน การซินเตอร์ช่วงกลางนี้ และอาจจะทำให้ความหนาแน่นสัมพัทธ์ของชิ้นงานมีค่าสูงถึง ประมาณ 0.9 ได้ (ภาพ 22 (c))

3. การซินเตอร์ช่วงสุดท้าย (final stage sintering) เป็นช่วงที่รูพรุนในชิ้นงานเริ่มปิดตัวเองลง และค่อย ๆ ถูกกำจัดให้หมดไปจากชิ้นงานอย่างช้า ๆ โดยอาศัยกลไกการแพร่ของอากาศ จากรูพรุนออกมาตามแนวของขอบเกรน แล้วหลุดออกไปจากผิวของชิ้นงาน ซึ่งจะทำให้ ชิ้นงานเกิดการแน่นตัวเพิ่มขึ้นจากเดิมอีกเพียงเล็กน้อย ขนาดของเกรนจะเพิ่มขึ้นในการ ซินเตอร์ช่วงสุดท้ายนี้ (ภาพ 22 (d))



ภาพ 21 แสดงพฤติกรรมกรซินเตอร์แบบสถานะของแข็งทั่ว ๆ ไปในรูปของความสัมพันธ์ ระหว่างความหนาแน่นกับอุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในการเผา



ภาพ 22 แสดงพัฒนาการของโครงสร้างจุลภาคที่เกิดจากการซินเตอร์แบบสถานะของแข็ง
 (a) อนุภาคผงยึดกันอยู่แบบหลวมๆ หลังการอัดขึ้นรูป (b) การซินเตอร์ช่วงเริ่มต้น
 (c) การซินเตอร์ช่วงกลาง และ (d) การซินเตอร์ช่วงสุดท้าย

การซินเตอร์แบบมีเฟสของเหลว

การซินเตอร์แบบมีเฟสของเหลว (liquid phase sintering) เป็นกระบวนการเผาซินเตอร์ที่มีองค์ประกอบหนึ่งของวัสดุเกิดการหลอมเหลวขึ้นจนกลายเป็นของเหลวในระหว่างที่มีการซินเตอร์ ซึ่งเป็นกระบวนการอันหนึ่งที่ยอมรับใช้ในการผลิตเซรามิก ด้วยการใช้อุณหภูมิเผาซินเตอร์ที่ต่ำลง เนื่องจากโดยปกติแล้ววัสดุพวกเซรามิกส่วนใหญ่จะมีจุดหลอมเหลวที่สูงมากบางชนิดอาจสูงถึงประมาณ 3000 องศาเซลเซียส ทำให้ต้องมีการใช้พลังงานที่สูงมากในการเผาซินเตอร์ผลิตภัณฑ์เหล่านี้และมีเตาไฟอยู่ไม่กี่ประเภทที่สามารถใช้งานภายใต้เงื่อนไขนี้ได้ นอกจากนี้ ยังเป็นการเสี่ยงต่อการเกิดปัญหาเรื่องปฏิกิริยาระหว่างสารในภาชนะที่หลอมตัว กับภาชนะเองได้ง่ายอีกด้วย ดังนั้นจึงมีการพัฒนาเทคนิคการผลิตเซรามิกเหล่านี้ที่อุณหภูมิต่ำลงด้วยการใช้สารช่วยหลอมหรือฟลักซ์ (fluxes) ซึ่งเป็นอนุภาคผงที่เติมลงไปเพื่อทำหน้าที่ช่วยให้ชิ้นงานเกิดการหลอมเหลวที่ต่ำกว่าสารองค์ประกอบหลักของผลิตภัณฑ์มาก จึงเกิดเป็นเฟสที่เป็นของเหลวให้เคลื่อนย้ายที่ในระหว่างการซินเตอร์ได้รวดเร็วยิ่งขึ้น

กระบวนการขึ้นเตอรืแบบมีเฟสของเหลวมีอยู่สองระบบคือ

1. ระบบที่ไม่เป็นเนื้อเดียวกัน เมื่อขึ้นงานได้รับความร้อนจนกระทั่งถึงอุณหภูมิของการขึ้นเตอรืจะมีเฟสที่เป็นของเหลวเกิดขึ้นและคงสภาพอยู่ตลอดช่วงของการขึ้นเตอรืและเมื่อขึ้นงานเริ่ม เย็นตัวลงเฟสที่เป็นของเหลวนี้จะเกิดการแข็ง ตัวแยกเฟสอยู่ในขึ้นงาน
2. ระบบที่มีความเป็นเนื้อเดียวกันเมื่อขึ้นงานได้รับความร้อนจนกระทั่งถึงอุณหภูมิของการขึ้นเตอรืจะมีเฟสที่เป็นของเหลวเกิดขึ้นแล้วค่อย ๆ หายไปช้า ๆ ด้วยการละลายลงไปอยู่ในเมทริกซ์ของขึ้นงาน

กระบวนการขึ้นเตอรืที่มีเฟสของเหลวประกอบด้วย 4 ระยะหลักดังนี้

1. ระยะที่อนุภาคมีการจัดเรียงตัวกันใหม่ (particle rearrangement stage) หลังจากที่ที่มีการหลอมเหลวเกิดขึ้นอนุภาคของแข็งจะถูกแรงดันรูเล็กจากของเหลวดึงเข้าหากัน ทำให้ขึ้นงานเกิดมีการหดตัวอย่างรวดเร็ว และมีการกำจัดรูพรุนออกไปจากขึ้นงาน
2. ระยะที่อนุภาคมีการแยกออกจากกันแล้วเกิดการตกตะกอนซ้ำ (dissolution reprecipitation stage) มีหลายกรณีที่อนุภาคของแข็งสามารถละลายในเฟสที่เป็นของเหลวได้ในระดับหนึ่ง ซึ่งความโค้งของอนุภาคของแข็งและความดัน ณ จุดสัมผัสระหว่างอนุภาคของแข็งจะช่วยทำให้เกิดมีการแยกออกจากกันของอนุภาคได้ เมื่อเกิดมีการละลายขึ้น ตัวถูกละลายจะแพร่เข้าสู่จุดที่มีความโค้งตรงกันข้ามภายในโครงสร้างจุลภาค และเกิดการตกตะกอนจนทำให้เกรนบริเวณดังกล่าวมีขนาดโตขึ้นซึ่งตัวที่ตกตะกอนอาจจะไม่ได้เป็นตัวเดียวกับกับอนุภาคของแข็งเริ่มต้นก็ได้แต่อาจจะเป็นตัวใหม่ที่มีองค์ประกอบของทั้งที่ได้จากเฟสที่เป็นของแข็งและที่เป็นของเหลวอยู่รวมกัน ซึ่งการตกตะกอนในลักษณะดังกล่าวนี้จะทำให้ปริมาณเฟสของเหลวที่เกิดขึ้นในระบบลดลงขณะที่มีการตกตะกอน
3. ระยะที่ของเหลวมีการสมานลักษณะ (liquid assimilation) ในบางกรณีของเหลวจะเข้าไปปะปนอยู่ร่วมกับเฟสที่เป็นของแข็งได้โดยตรงด้วยการเกิดปฏิกิริยาทางเคมีหรืออาจจะเข้าไปแทรกอยู่ด้วยแรงกล จนทำให้เกิดการเป็นของแข็งที่อยู่ในรูปของสารละลายของแข็งที่เกิดจากการดูดซับของเหลวหรือเกิดเฟสใหม่ที่ตกผลึกมาจากสารที่เกิดการหลอม
4. ระยะที่มีการเติบโตของเกรนในสถานะของแข็ง (solid state grain growth stage) เมื่อของเหลวถูกรีดออกมาจากอนุภาคที่อัดกันแน่น หรือมีการแพร่ซึมเข้าไปอยู่ภายในของแข็ง จะทำให้เกิดมีขอบเกรนปรากฏขึ้นมา ซึ่งถ้าหากระบบยังมีการขึ้นเตอรือยู่ก็จะมีพฤติกรรม การเติบโตของเกรนเป็นขั้นตอนหลักที่คอยควบคุมพฤติกรรมของการขึ้นเตอรืต่อไป

งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

T. Bongkarn และคณะ [1] ได้ทำการวิจัยเรื่อง ผลของตะกั่วส่วนเกินที่มีต่อการเปลี่ยนเฟส และสมบัติของเซรามิกเลดแบเรียมเซอร์โคเนต ($\text{Pb}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{ZrO}_3$) ด้วยวิธีปฏิบัติการสถานะของแข็ง โดยเติมตะกั่วส่วนเกินก่อนการเผาแคลไซน์ในปริมาณ -1.5, 0, 1, 3, 5, และ 10wt% เพื่อชดเชยปริมาณตะกั่วที่จะสูญเสียไประหว่างการเผาแคลไซน์และเผาซินเตอร์ จากการตรวจวิเคราะห์เซรามิกนี้พบว่า เซรามิกมีโครงสร้างร่วมกันระหว่างออโรมบิคและรอมโบฮีดรอล และเมื่อมีการเพิ่มปริมาณตะกั่วส่วนเกินขึ้นจะทำให้อัตราส่วนของค่ารอมโบฮีดรอลเพิ่มมากขึ้น 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 ที่เตรียมด้วยวิธีปฏิบัติการสถานะของแข็ง โดยเติมตะกั่วส่วนเกินปริมาณ 1, 3, 5 และ 10 wt% เพื่อชดเชยตะกั่วที่ระเหยไประหว่างการเผาแคลไซน์และเผาซินเตอร์ แล้วทำการวิเคราะห์โครงสร้างเฟส หาค่าความหนาแน่น ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก และวัดสมบัติเชิงกล จากผลการทดลองพบว่า สมบัติที่ดีที่สุดเกิดขึ้นเมื่อเติมตะกั่วส่วนเกินปริมาณ 1 wt%

A. Udomporn และ S. Ananta [23] ได้ใช้วิธีปฏิบัติการสถานะของแข็ง และเทคนิคการบดย่อยแบบสั้น เพื่อหาเฟสเดี่ยวของเซรามิกเลดไททานเตพบว่า เฟสเดี่ยวของเซรามิกเลดไททานเตเริ่มเกิดเมื่อเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมงอัตราการเพิ่มลดของอุณหภูมิ 20 องศาเซลเซียสต่อนาที และขนาดของอนุภาคมีลักษณะกลม ขนาดประมาณ 75-385 นาโนเมตร

X. Xing และคณะ [4] ได้ทำศึกษาการขยายตัวทางความร้อนของเซรามิก ($\text{Ba}_{1-x}\text{Pb}_x\text{TiO}_3$) 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 ($\text{Ba}_{1-x}\text{Pb}_x\text{TiO}_3$) มีโครงสร้างแบบเทตระโกนอล ระยะห่างของพีค XRD จะมากขึ้นเมื่อปริมาณของตะกั่วเพิ่มขึ้น ค่าแลตทิซพารามิเตอร์ c เพิ่มขึ้น ในขณะที่แลตทิซพารามิเตอร์ a ลดลง และปริมาตรหน่วยเซลล์ลดลงเมื่อปริมาณ x สูงขึ้น นอกจากนี้ยังพบว่า

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