

บทที่ 2

เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

กระบวนการโซล-เจล(Sol-gel process) [12, 13, 14, 15, 16, 17, 18]

ในยุคต้นของกระบวนการโซล-เจล ถูกเรียกว่า กระบวนการสารละลาย-โซล-เจล (Solution-sol-gel process) ซึ่งเริ่มมาตั้งแต่ช่วงปี ค.ศ. 1800 เมื่อเริ่มมีการผลิตวัสดุจำพวกแก้ว และเซรามิก (Ceramic) การทำเซรามิกนี้ นอกจากจะใช้วัสดุที่เกิดจากการเผาดินเหนียวธรรมชาติ (Natural clay) แล้ว ยังสามารถใช้วัสดุคล้ายแก้ว (Glassy materials) ซึ่งรวมถึงสิ่งที่เป็นผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการหลอมสารอนินทรีย์ ได้แก่ ซิลิกเกต ออกไซด์ คาร์ไบด์ ไนไตรด์ และโบไรด์ มีเซรามิกหลายประเภทที่เตรียมโดยการผ่านกระบวนการสารละลาย-โซล-เจล ไม่ต้องผ่านกระบวนการหลอมเหลว ซึ่งเป็นประโยชน์หลักของกระบวนการนี้ในด้านการใช้อุณหภูมิต่ำและให้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นเนื้อเดียวกัน กระบวนการสารละลาย-โซล-เจลมักใช้กับออกไซด์ของเซรามิก ซึ่งในที่นี้จะเน้นเฉพาะที่เกี่ยวกับสารประกอบออกไซด์

ในสมัยนั้น แก้วและเซรามิกสามารถเตรียมได้โดยการผสมของแข็งที่เป็นผงละเอียด เช่น สารประกอบออกไซด์ได้แก่ ซิลิกอนไดออกไซด์ (SiO_2) อะลูมิเนียมออกไซด์ (Al_2O_3) เลดออกไซด์ (PbO) เพอร์ออกไซด์ (Fe_2O_3) หรือสารประกอบของโลหะอื่นๆ เพื่อให้ทำปฏิกิริยากันที่อุณหภูมิ 1000 ถึง 2000 องศาเซลเซียส เป็นเวลาตั้งแต่ชั่วโมงจนถึงวัน โดยที่ ณ อุณหภูมินี้ ของแข็งเหล่านี้จะอยู่ในรูปของของเหลวและเกิดการเสียดสีกันเพื่อให้เกิดปฏิกิริยา

ในปี ค.ศ. 1846 Ebelman [12] สังเคราะห์สารประกอบเอทิลออโรซิลิกเกต ($\text{Si}(\text{OEt})_4$) ขึ้นเป็นครั้งแรก และพบว่า เมื่อนำไปตั้งทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้อง สารนี้จะค่อยๆ เปลี่ยนเป็นวุ้นใส หรือเรียกว่าเจล (Gel) ที่มีลักษณะคล้ายแก้ว (Glassy gel) เนื่องจากสารประกอบ $\text{Si}(\text{OEt})_4$ ถูกย่อยสลายโดยความชื้นในบรรยากาศ (Hydrolysis) Ebelman เรียก $\text{Si}(\text{OEt})_4$ ที่ทำให้เกิดเป็นวัสดุคล้ายแก้วว่า เป็นสารตั้งต้น (Precursor) ซึ่งนับเป็นการเกิดสารตั้งต้นตัวแรก และประมาณ 100 ปี ต่อมา ได้มีการใช้กรรมวิธีใหม่ในการผลิตเซรามิกและแก้วโดยการผสมสารตั้งต้นที่เหมาะสมในสารละลาย เรียกกระบวนการนี้ว่า กระบวนการสารละลาย-โซล-เจล หรือกระบวนการเอสเอสจี (SSG process) โดยประกอบด้วย 3 ขั้นตอนคือ

ขั้นตอนที่ 1 การผสมสารตั้งต้นให้เป็นสารละลายที่มีความหนืดต่ำ ได้แก่ สารอนุพันธ์ของโลหะอินทรีย์เพื่อให้สารละลายผสมมีลักษณะเป็นเนื้อเดียวกันถึงขั้นระดับโมเลกุล เพื่อให้ผลผลิตสุดท้ายเป็นโพลีที่เป็นสารประกอบออกไซด์ เช่นโพลีของโลหะออกไซด์

ขั้นตอนที่ 2 การสร้างเครือข่ายของโพลีให้มีความสม่ำเสมอเพื่อให้เกิดเป็นเจล ขั้นตอนนี้เป็นขั้นตอนที่สำคัญมากสำหรับการทำให้สารเคมีเป็นเนื้อเดียวของผลิตภัณฑ์เซรามิกที่ได้ขณะทำให้แห้ง

ขั้นตอนที่ 3 การขึ้นรูปขณะที่สารเป็นเจลให้เป็นวัสดุชิ้นใหญ่ (Bulk materials) มีลักษณะกลวง (Hollow materials) เส้นใย (Fiber) หรือวัสดุเคลือบผิว (Coating material) เป็นต้น ก่อนนำไปเผา

Roy and Meckenzie [13] ได้ให้คำอธิบายเกี่ยวกับกระบวนการเอสเอสจีว่า เป็นกระบวนการเกิดแก้วที่ไม่ธรรมดา (Unconventional routes) โดยเกิดการย่อยสลายโลหะอัลคอกไซด์ด้วยความชื้นหรือน้ำ และเทคนิคการก่อตัวด้วยไอของสารเคมี (Chemical vapor deposition (CVD) technique: ซีวีดี) สารประกอบอัลคอกไซด์หรืออนุพันธ์ของโลหะที่ใช้กันมากจะอยู่ในรูปของคาร์บอซีเลท (Carboxylate) ไนเตรท (Nitrate) อะซิเตต (Acetate) หรือเบต้าไดคีโตน (β-diketonate) ซึ่งสามารถใช้สารเหล่านี้ตัวเดียวโดดๆ หรือใช้ร่วมกับอัลคอกไซด์ของโลหะตัวอื่นๆ เพื่อเตรียมเซรามิกที่มีหลายองค์ประกอบ (Multi-component ceramic materials)

ข้อดีของกระบวนการเอสเอสจีคือ อุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์ต่ำกว่าอุณหภูมิที่ใช้ในกระบวนการทั่วไป (รวมถึงการให้ความร้อน และการทำให้อนุภาคละเอียดหลอมเหลว) อีกทั้งยังสามารถทำให้สารตั้งต้นมีความเป็นเนื้อเดียวกันสูงเนื่องจากการผสมอณูของส่วนผสมต่างๆ ในสารละลายเกิดที่อนุภาคขนาดประมาณ 0.5 นาโนเมตร ซึ่งเมื่อเทียบกรรมวิธีการผสมอื่นๆ ที่มีลักษณะคล้ายกัน จะให้อนุภาคขนาดประมาณ 5 ไมครอน

Roy, et al. [14, 15] ได้ใช้อนุพันธ์ของสารโลหะอินทรีย์ เช่น $\text{Si}(\text{OEt})_4$ อะลูมิเนียมไฮโดรโพพรอกไซด์ ($\text{Al}(\text{O}-i\text{-Pr})_3$) และไททาเนียมเตตระบิวทอกไซด์ ($\text{Ti}(\text{OBu})_4$) เพื่อผลิตผงเซรามิกและวัสดุคล้ายแก้วที่มีหลายองค์ประกอบ เช่น $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ไททาเนียมไดออกไซด์-ซิลิกอนไดออกไซด์ ($\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$) เป็นต้น นอกจากนี้ยังได้ศึกษาจุดสมดุลของเฟส (Phase equilibrium) จากสารละลายผสมของ $\text{Si}(\text{OEt})_4$ และเมทิลไนเตรท (CH_3NO_3) เพื่อให้ได้จุดที่ให้ผลผลิตที่มีลักษณะเป็นเนื้อเดียวกันให้มากที่สุด กรรมวิธีนี้ให้ผลผลิตที่เป็นเนื้อเดียวกันหลังจากทำให้หลอมเหลวเพียงครั้งเดียวมากกว่าการหลอมเหลวสารที่มีลักษณะคล้ายกันหลายครั้ง (3) ในปี ค.ศ.1971 Dislich กล่าวสรุปไว้ว่า สารที่มีความเป็นเนื้อเดียวกัน บ่งบอกถึงการผสมกันระดับโมเลกุลของสารตั้งต้นที่มี

อัลคอกไซด์แตกต่างกัน และการเกิดพันธะใหม่ระหว่างองค์ประกอบต่างๆ ในช่วง 2-3 ทศวรรษที่ผ่านมา Methrotra, et al. ได้ศึกษาและสังเคราะห์โลหะอัลคอกไซด์โดยสามารถแยกและวิเคราะห์พอลิเมอร์ชนิดโลหะอัลคอกไซด์ได้หลายชนิด

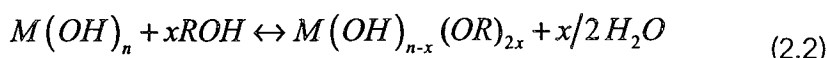
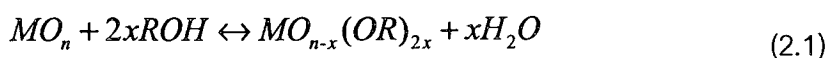
ชนิดของสารตั้งต้น

1. ออกไซด์ (หรือไฮดรอกไซด์)

มีนักวิทยาศาสตร์หลายท่านใช้ออกไซด์ซิลในกระบวนการซิล-เจล ตัวอย่างเช่น Luth and Ingamells [16] ใช้ซิลของ SiO_2 แทนการใช้ซิลของ $\text{Si}(\text{OEt})_4$ เป็นสารที่สามารถระเหยไปได้ ขณะที่ผ่านกระบวนการนี้ ขณะที่ Rabinovich, et al. [17] ใช้ซิลิกอนออกไซด์-บอริกออกไซด์ ($\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$) เป็นสารตั้งต้นซึ่งเตรียมได้จากการนำ SiO_2 มาแขวนลอยในสารละลายผสมของน้ำและสารละลายกรดบอริก (H_3BO_3) ข้อดีของการใช้วิธีนี้คือ การขึ้นรูปผลิตภัณฑ์ต้องใช้อุณหภูมิสูงกว่าเมื่อเทียบกับการใช้โลหะอินทรีย์เป็นสารตั้งต้นซึ่งให้ผลิตภัณฑ์ที่อุณหภูมิต่ำกว่า

ต่อมา Matijevic [18] ได้เขียนบทความเรื่อง “โมโนดิสเพอร์สโลหะ (ไฮดรรัส) ออกไซด์ (Monodispersed Metal Hydrous Oxides)” ซึ่งบทความนี้เป็นบทความที่ดึงดูดความสนใจของนักวิทยาศาสตร์ทางด้านสารแขวนลอยได้มาก และสรุปอิทธิพลของตัวแปรต่างๆ เช่น อุณหภูมิ ความเป็นกรด-ด่าง และออสโมล หรือสารเชิงซ้อนที่อยู่ในระบบต่อสมบัติของอนุภาคออกไซด์ที่มีน้ำรวมอยู่ด้วย (Hydrated oxide) โดยศึกษาสมบัติของ TiO_2 และ Al_2O_3 ที่ได้จากการย่อยสลายด้วยน้ำของแอโรซิลไททาเนียมไตรเอทออกไซด์ $\text{Ti}(\text{OE})_3$ และอะลูมิเนียมไตร-2-บิวทอกไซด์ $\text{Al}(\text{O-sec-Bu})_3$

สารตั้งต้นที่อยู่ในรูปของซิลในกระบวนการซิล-เจลเมื่อใช้แอลกอฮอล์เป็นตัวทำละลาย สารตั้งต้นจะเกิดปฏิกิริยาและเปลี่ยนเป็นอัลคอกไซด์ (อย่างน้อยบางส่วน) โดยปฏิกิริยาแอลกอฮอล์กับออกไซด์เหล่านี้จะเป็นปฏิกิริยาย้อนกลับได้และความสามารถในการละลายของออกไซด์จะเพิ่มขึ้นเมื่อมีการแยกน้ำออก



มีการศึกษาการเกิดปฏิกิริยาของ H_3BO_3 หรือ ไตรแอลคิวบอเรต (R_3BO_3) กับเตตระแอลคิลออโรซิลิเกต ($\text{Si}(\text{OR})_4$) ในตัวทำละลายที่สามารถย่อยสลายสารทั้งสอง โดยใช้เทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ (NMR) และอินฟราเรด (IR) สเปกโตรสโคปี ติดตามปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในแต่ละขั้นตอน เริ่มตั้งแต่สารละลายอัลคอกไซด์จนถึงการเผาในขั้นตอนสุดท้าย ซึ่งพบว่า มีพันธะ

โบโรซิลอกเซน (Borosiloxane bond, $=B-O-Si\equiv$) เพียงเล็กน้อยในช่วงของการเกิดเจล และโบรอนส่วนมากยังคงเหลืออยู่ในรูปของกรดบอลิก ซึ่งสามารถเกิดเป็นพันธะโบโรซิลอกเซนได้เมื่อผ่านความร้อนจนทำให้แห้ง ถ้าใช้ปริมาณโบรอนเพิ่มขึ้น จะมีเพียงพันธะโบเรต (Borate bonding, $=B-O-B=$) เกิดขึ้นเพียงเล็กน้อย แต่ไม่มีการเปลี่ยนแปลงการเกิดพันธะโบโรซิลอกเซน ในขณะที่เผาที่อุณหภูมิ $500^{\circ}C$

ในกรณีที่ไม่มีสารตั้งต้นออกไซด์ที่เหมาะสม ส่วนผสมของสารตั้งต้นอื่นๆ และออกไซด์ที่เป็นผงละเอียดสามารถใช้แทนกันได้ โดยใส่สารนั้นลงในสารละลายแล้วคนอย่างแรงเพื่อให้อนุภาคออกไซด์เคลือบด้วยสารละลายของสารตั้งต้นอื่นๆ แต่วิธีการนี้มีข้อจำกัดที่ความเป็นเนื้อเดียวกันของสารละลาย Thomas สามารถใช้วิธีนี้เตรียม Lead (Pb) หรือซิงค์ (Zinc, Zn) อะลูมิเนียมซิลิเกต ได้เท่าที่เตรียมบอโรซิลิเกต ($SiO_2-B_2O_3$) โดยนำ PbO หรือ ZnO มาแขวนลอยในสารละลายของส่วนผสมอื่นๆ ก่อนทำให้เป็นเจลและนำไปเผาตามปกติ ซึ่งประโยชน์ของวิธีการนี้คือ สารจำพวกคาร์บอนที่เหลืออยู่ในผลิตภัณฑ์ถูกกำจัดออกไปได้ง่ายมากกว่ากระบวนการผลิตเดิมที่ใช้เลดอะซิเตต ($Pb(OOCCH_3)_2$) หรือซิงค์อะซิเตต ($Zn(OOCCH_3)_2$) เป็นสารตั้งต้น

2. กลี้อของโลหะ

โลหะบางชนิดไม่เหมาะที่จะนำมาใช้ในรูปแบบของอัลคอกไซด์ เนื่องจากความว่องไวของการเกิดปฏิกิริยากับละอองน้ำในบรรยากาศและ/หรือไม่สามารถสังเคราะห์ให้ได้สารที่บริสุทธิ์ จึงเป็นเหตุผลหนึ่งที่จำเป็นต้องใช้สารอื่นเป็นสารตั้งต้นแทน ตัวอย่างของโลหะอัลคอกไซด์ที่ไม่สามารถนำมาใช้เป็นสารตั้งต้น ได้แก่ อัลคอกไซด์ของโลหะหมู่ที่ 1 และ 2 ซึ่งเป็นของแข็งที่ไม่ระเหยและไม่สามารถละลายในตัวทำละลายอินทรีย์ได้มากนัก ทำให้ไม่สามารถสังเคราะห์อนุพันธ์อัลคอกไซด์เหล่านั้นให้บริสุทธิ์โดยการระเหยหรือการตกผลึกได้ ในกรณีเช่นนี้ กลี้อของโลหะจึงถูกใช้แทนโลหะอัลคอกไซด์ แต่จะต้องเลือกกลี้อของโลหะที่สามารถเปลี่ยนออกไซด์ได้ด้วยความร้อนหรือแตกตัว โดยปฏิกิริยาออกซิเดชัน รวมทั้งต้องละลายในตัวทำละลายอินทรีย์ ตั้งแต่ขั้นแรกจนกระทั่งผ่านกระบวนการโซล-เจล

โลหะไนเตรทก็เป็นอีกทางเลือกหนึ่งเช่นเดียวกับโลหะซัลเฟตหรือโลหะคลอไรด์ ซึ่งเสถียรต่อความร้อนมากกว่า แต่ข้อเสียของการใช้กลี้อเหล่านี้คือ ไม่สามารถแยกส่วนที่เป็นแอนไอออนออกจากผลิตภัณฑ์ที่เราอยากได้ ในจำนวนกลี้อของกรดอินทรีย์ทั้งหมด อะซิเตตเป็นสารที่นิยมใช้กันมากที่สุด แต่ก็ยังมีการใช้สารพวกฟอสเฟต ซิเตต ฯลฯ เป็นสารตั้งต้นอยู่บ้าง

Roy เป็นนักวิทยาศาสตร์คนแรกที่ยอธิบายการเตรียมซิล-เจล โดยใช้สารตั้งต้น $Si(OR)_4$ และสารละลายไนเตรทของโลหะหมู่ที่ 1 และ 2 เช่นเดียวกับโลหะอะลูมิเนียม เนียม ตะกั่ว

แลนทานัม (Lanthanum, La) ไททาเนียม เซอโคเนียม (Zirconium, Zr) นิกเกิล (Nickel, Ni) และ แกลเลียม (Gallium, Ga) การใช้โลหะไนเตรทเป็นสารตั้งต้น มีแนวโน้มที่จะเกิดผลึกของไนเตรท ระหว่างการทำให้แห้ง โดยจะรบกวนความเป็นเนื้อเดียวกันของระบบ ตัวอย่างเช่น โซเดียมไนเตรท (Sodium nitrate, NaNO_3) เลดไนเตรท (Lead nitrate, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$) และแบเรียมไนเตรท (Barium nitrate, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$) แต่ปัญหานี้สามารถแก้ไขได้โดยการระเหยส่วนที่เป็นน้ำออกไปที่สภาวะเป็น กรด ก่อนที่สารจะเกิดผลึก อย่างไรก็ตาม ไนเตรทเป็นสารออกซิไดซ์สารอินทรีย์ได้ ซึ่งบางครั้งจะทำให้ ควบคุมความร้อนที่ปฏิกิริยาคายออกมามาก ทำให้เกิดระเบิดในขณะที่ทำให้แห้ง

ในด้านของการเกิดพันธะและความสามารถในการละลายของโลหะอะซิเตตกับ ไนเตรทมีความใกล้เคียงกัน สารทั้งสองชนิดเป็นเกลือของโลหะที่ใช้กันมากในกระบวนการโซล-เจล เมื่อเปรียบเทียบหมู่ฟังก์ชันและความสามารถในการนำไปประยุกต์ใช้ของสารทั้งสองชนิด อย่างไรก็ตาม การใช้สารไนเตรทและอะซิเตตจำเป็นต้องระมัดระวังการระเบิดในระบบที่ประกอบด้วย สารอินทรีย์ ข้อเสียของการใช้สารอะซิเตตคือ ความร้อนไม่สามารถทำให้สารนี้สลายตัวและมี แนวโน้มที่จะเหลือเป็นเถ้าคาร์บอน นอกจากนี้ ถ้ากรดที่ใช้เป็นประเภทกรดอ่อน สารละลายของ โลหะอะซิเตตที่ได้ส่วนมากจะเป็นด่าง แต่สามารถแก้ไขได้โดยการใช้กรดอะซิติกในการปรับความ เป็นกรดต่าง

การเตรียมโซล-เจล โดยการใช้โลหะอัลคอกไซด์ผสมกับเกลือ มีความซับซ้อนมากขึ้น เนื่องจากปฏิกิริยาการย่อยสลายที่บริเวณผิวหน้าของอัลคอกไซด์มีผลทำให้เกิดเถ้าคาร์บอนขึ้น เช่นเดียวกับการใช้สารโลหะอะซิเตตเป็นสารตั้งต้น แต่อย่างไรก็ตาม เถ้าคาร์บอนที่เกิดขึ้นสามารถ ลดได้โดยการใช้โลหะอัลคอกไซด์ผสมกับโลหะอะซิเตต



จากสมการ (2.3) จะเห็นได้ว่า ปฏิกิริยาระหว่างอะซิเตตและอัลคอกไซด์สามารถเกิดได้ และให้ ผลิตภัณฑ์เชิงซ้อนที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง ซึ่งถ้าในระบบประกอบด้วยหมู่อัลคอกไซด์มากกว่าหมู่ อะซิเตต เมื่อให้ความร้อนโดยไม่มีตัวทำละลาย สารประกอบเอสเทอร์ที่เกิดขึ้นเกือบทั้งหมด (90-95%) จะถูกกำจัดออกได้โดยการกลั่น เพราะอนุพันธ์ของอัลคอกไซด์ที่ถูกย่อยสลายเพียง บางส่วนสามารถละลายได้ในตัวทำละลายอินทรีย์โดยส่วนมาก

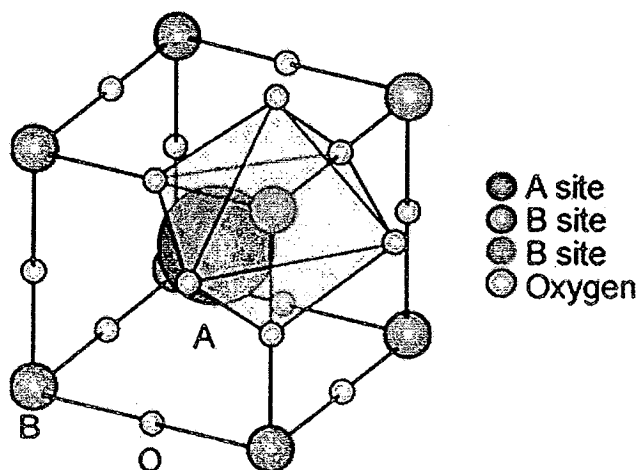
สำหรับ $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ ที่มีการขยายตัวโดยความร้อนและมีดรชนีหักเหสูง สามารถ เตรียมได้จากพอลิทิทาโนซิลอกเซน (Poly titanosiloxane) เจล ซึ่งเตรียมโดยการพอลิเมอไรซ์แบบ ควบแน่น (Condensation polymerization) ของกรดซิลิก (Silicic, $\text{Si}(\text{OH})_4$ หรือ H_4SiO_4) ซึ่งสกัดจากสารละลายโซเดียมเมตาซิลิเกต (Sodium metasilicate) ด้วยเตตระไฮโดรฟูแรน

(tetrahydrofuran) กับบิส (อะซิetylอะซีโตนีโอ) ไทเทเนียมไดไอโซโพรพอกไซด์ [เอทีพี (Bis(acetylacetonato) titanium diisopropoxide, ATP))] หรือบิส (เอธิลอะซีตาโต) ไทเทเนียมไดไอโซโพรพอกไซด์ [อีทีพี (Bis(ethylacetato) titanium diisopropoxide, ETP))] จากนั้นจึงทำให้เป็นกลางโดยใช้กรดเกลือ (HCl) ซึ่งถ้าเป็นปฏิกิริยาระหว่างกรดซิลิกกับเอทีพีจะได้โมโนลิธเจลที่มี TiO_2 น้อยกว่า 20 โมล แต่ถ้าใช้อีทีพีจะได้โมโนลิธเจลของ $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ ที่โปร่งใส และมี TiO_2 ประมาณ 57-94 % โมล

กระบวนการโซล-เจล เป็นกระบวนการที่ศึกษากันมานานเกือบ 200 ปี และมีข้อดีเหนือกระบวนการที่ใช้กันทั่วไปหลายประการ โดยเฉพาะการเกิดโลหะออกไซด์หรือเซรามิกภายใต้อุณหภูมิต่ำ $\text{Si}(\text{OEt})_4$ เป็นสารประกอบตัวแรกที่ทำให้เกิดความเข้าใจในกระบวนการผลิตโลหะออกไซด์ หรือเซรามิกโดยผ่านกระบวนการนี้

โครงสร้างเพอโรฟสไกต์ (perovskite structure) [19, 20]

โครงสร้างเพอโรฟสไกต์มีสูตรทางเคมี คือ ABO_3 ประกอบด้วยอะตอมของไอออนบวกที่มีรัศมีอะตอมขนาดใหญ่วางตัวอยู่ที่ตำแหน่ง A (A-site) ซึ่งอยู่ที่มุมทุกมุมของหน่วยเซลล์ (Unit cell) และมีค่าความเป็นประจุไฟฟ้าต่ำกว่าอาทิเช่น K^+ Na^+ Ca^{2+} Sr^{2+} Ba^{2+} และ Pb^{2+} ส่วนที่ตำแหน่ง B (B-site) ซึ่งอยู่ตรงกลางของหน่วยเซลล์จะมีอะตอมของไอออนบวกที่มีรัศมีอะตอมขนาดเล็กและมีค่าความเป็นประจุไฟฟ้าสูงกว่าวางตัวอยู่ อาทิเช่น Ta^{5+} Nb^{5+} Ti^{4+} Zr^{4+} และ Sn^{4+} โดยไอออนบวกนี้จะถูกล้อมรอบด้วยไอออนลบของออกซิเจน 6 ตัว จับตัวกันเป็นรูปออกตะฮีดรอล (Octahedral) ดังแสดงในภาพ 1



ภาพ 1 โครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์(ABO_3) [19]

เพียโซอิเล็กทริก (piezoelectric) [19, 21, 22, 23]

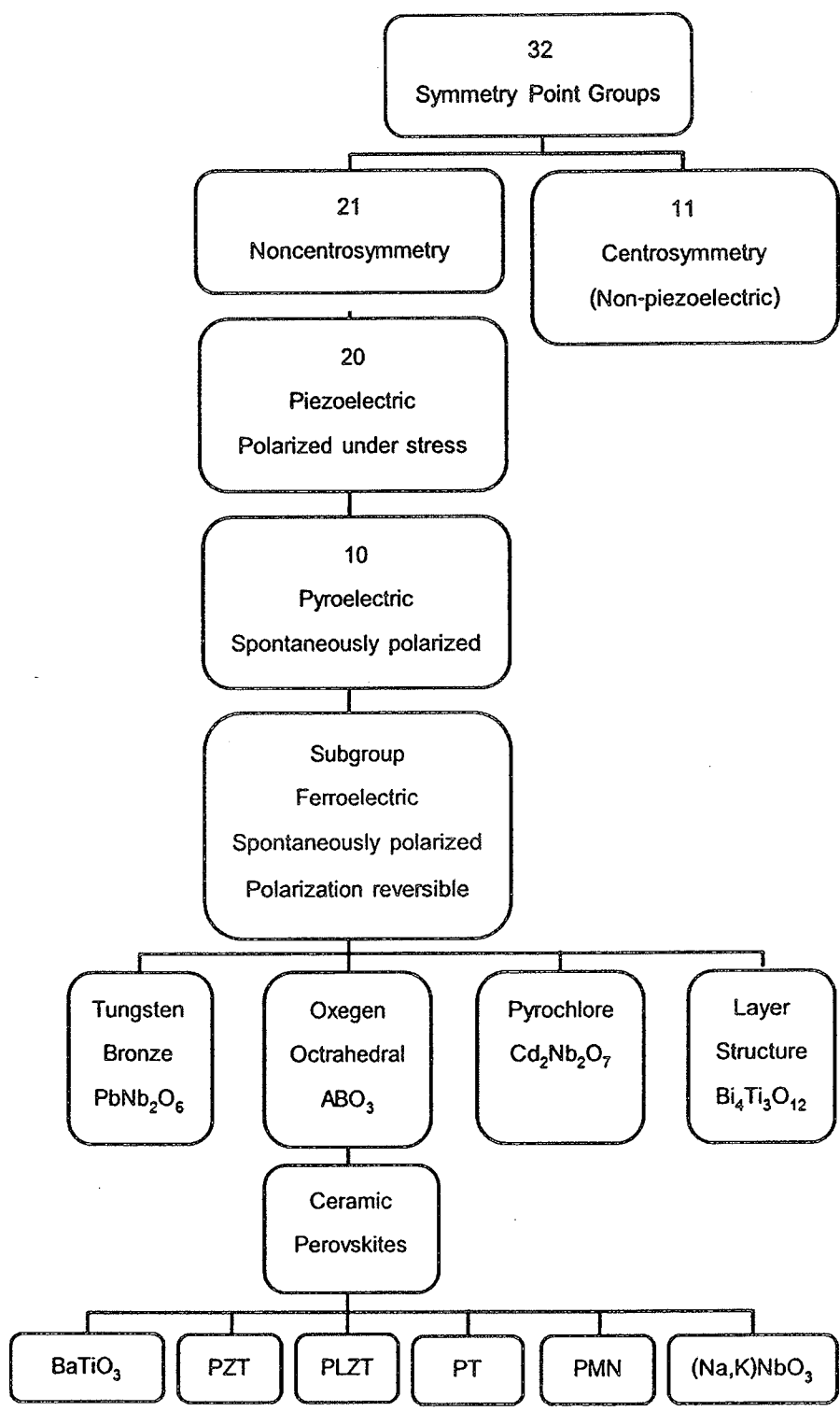
ในปี พ.ศ. 2423 มีการค้นพบวัสดุบางกลุ่มที่มีสภาพเพียโซอิเล็กทริกโดย Pierre Curie and Jacques ขณะที่ได้ทำการศึกษาผลของความดันต่อประจุไฟฟ้าในผลึกของสารประกอบเชิงเดี่ยวบางประเภท เช่น ควอตซ์ (Quartz) ซิงค์เบลน (Zincblende) และทัวร์มาลีน (Tourmaline)

คำว่า “เพียโซ” มาจากภาษากรีก แปลว่า “กด” ดังนั้นสมบัติเพียโซอิเล็กทริก คือการเกิดกระแสไฟฟ้าที่เป็นผลมาจากการได้รับแรงกดทางกล หรือทำให้เกิดความเครียด (Strain) ในผลึกซึ่งเกิดจากการจัดเรียงตัวไปในทิศทางเดียวกับโพลาริเซชัน (Polarization) และขณะที่ให้กระแสไฟฟ้าออกมาปริมาณและเครื่องหมายของการโพลาริเซชันจะแปรผันตามความเครียดที่ได้รับนั้น

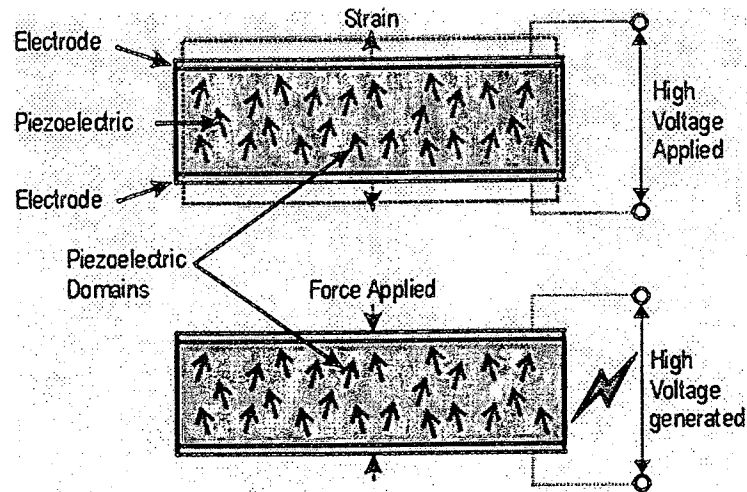
ความเข้าใจในโครงสร้างภายในของวัสดุนั้นเป็นพื้นฐานสำคัญในการศึกษาสมบัติเพียโซอิเล็กทริกของของแข็ง เมื่อทำการพิจารณาวัสดุที่มีผลึกเดี่ยวพบว่าผลึกมีองค์ประกอบทางเคมีคงที่และประกอบด้วยไอออน (อะตอมที่มีประจุ) เรียงตัวซ้ำๆ กันต่อกันเป็นโครงข่าย เกิดเป็นระนาบผลึก (lattice) หน่วยที่เล็กที่สุดที่มีความสมมาตรกับหน่วยเซลล์ (Unit cell) และเป็นตัวบอกความเป็นไปได้ของการมีสมบัติเพียโซอิเล็กทริกในผลึก เนื่องจากความสมมาตรของโครงผลึกภายในถูกสะท้อนด้วยความสมมาตรของสมบัติที่วัสดุนั้นแสดงออกมา

นักผลึกศาสตร์แบ่งผลึกออกเป็น 32 กลุ่ม แสดงดังภาพ 2 จากผลึก 32 กลุ่ม มี 21 กลุ่มที่ไม่มีความสมมาตรของศูนย์กลาง (noncentrosymmetric) ซึ่งเป็นลักษณะสำคัญที่ทำให้เกิดปรากฏการณ์เพียโซอิเล็กทริกซึ่งพบถึง 20 กลุ่ม อีกหนึ่งกลุ่มที่เหลือไม่มีสภาพเป็นเพียโซอิเล็กทริก แม้จะไม่มีสมมาตรของศูนย์กลางเพราะเกิดปรากฏการณ์พิเศษบางอย่าง การไม่มีสมมาตรของศูนย์กลางเป็นสภาวะที่ทำให้เกิดสภาพเพียโซอิเล็กทริก เนื่องจากแรงกดที่ให้กับวัสดุเป็นแบบที่มีสมมาตรของศูนย์กลาง จึงทำให้ผลรวมของการเคลื่อนที่ของประจุบวกและประจุลบสามารถสร้างไดโพลขึ้นมา หรือที่เรียกว่าการเกิดโพลาริเซชัน ความแตกต่างของวัสดุเพียโซอิเล็กทริกกับเฟอร์โรอิเล็กทริกคือ วัสดุเพียโซอิเล็กทริกไม่สามารถเกิดโพลาริเซชันด้วยตัวเองแต่จะเกิดเมื่อให้แรงกลต่อผลึกเท่านั้น สภาพเพียโซอิเล็กทริกเกิดขึ้นได้สองแบบคือ แบบตรง (Direct effect) และแบบผกผัน (Converse effect) ซึ่งก็คือ การเปลี่ยนพลังงานกลเป็นพลังงานไฟฟ้า โดยการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นนี้เกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนแปลงโพลาริเซชันเมื่อมีแรงกลหรือแรงเค้น (Stress) มากกระทำ เรียกปรากฏการณ์นี้ว่าปรากฏการณ์เพียโซอิเล็กทริกแบบตรง และการเปลี่ยนแปลงพลังงานไฟฟ้าเป็นพลังงานกลจะเกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนแปลงขนาดหรือ เกิดความเครียดในสนามไฟฟ้าที่ใส่เข้าไป เรียกว่าปรากฏการณ์เพียโซอิเล็กทริกแบบผกผัน แสดงดังภาพ 3 และระดับของการเกิดโพลาริเซชันจะขึ้นกับระดับความเครียดที่เกิดจากแรงที่ได้รับ

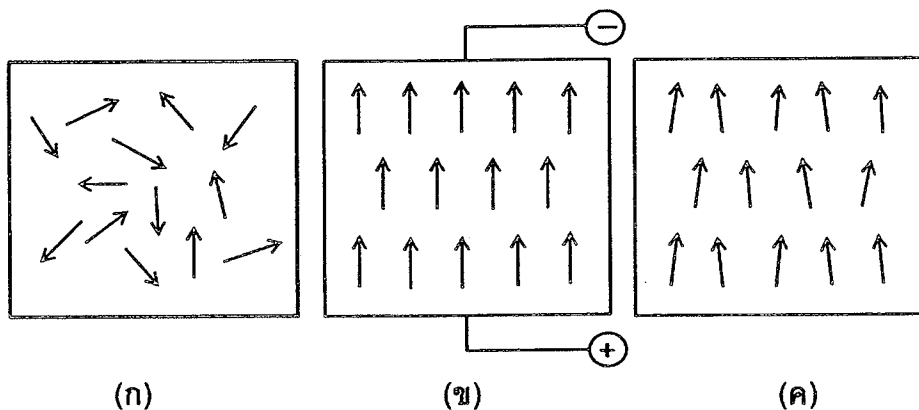
กระบวนการทำขั้ว (Poling) เป็นกระบวนการที่สำคัญที่ทำให้เกิดสภาพเพียโซอิเล็กทริกในเซรามิกชนิดเฟอร์โรอิเล็กทริกในระหว่างกระบวนการทำขั้ว วัสดุจะเกิดการขยายตัวตามแนวแกนสนามไฟฟ้าเล็กน้อย และเกิดการหดตัวในทิศทางที่ตั้งฉากทั้งสองทิศทางเล็กน้อยเช่นกัน ระดับความแรงของสนามไฟฟ้า และอุณหภูมิในการทำขั้วเป็นปัจจัยสำคัญในการกำหนดการจัดทิศทางและสมบัติที่ได้ของวัสดุ เซรามิกทุกชนิดที่ผ่านการซินเตอร์แล้วจะมีสมบัติโดยรวมที่เหมือนกันในทุกทิศทาง (Isotropic) หากไม่มีการทำขั้ว เซรามิกจะไม่เปลี่ยนสภาพแม้ว่าแต่ละผลึกจะมีสมบัติเพียโซอิเล็กทริกอยู่ก็ตาม แสดงดังภาพ 4 เซรามิกที่ผ่านการทำขั้วมีประโยชน์มากมายเมื่อใช้งานไม่เกินอุณหภูมิคูรี (Curietemperature ; T_c) เพราะเซรามิกจะเสียสภาพโพลาไรเซชันที่เกิดจากการทำขั้วที่อุณหภูมิคูรี (T_c)



ภาพ 2 แผนภาพแสดงการแบ่งกลุ่มผลึกของวัสดุ [19]



ภาพ 3 ปรากฏการณ์เพียโซอิเล็กทริกในวัสดุแบบตรงและแบบผั่นกลับ [21]



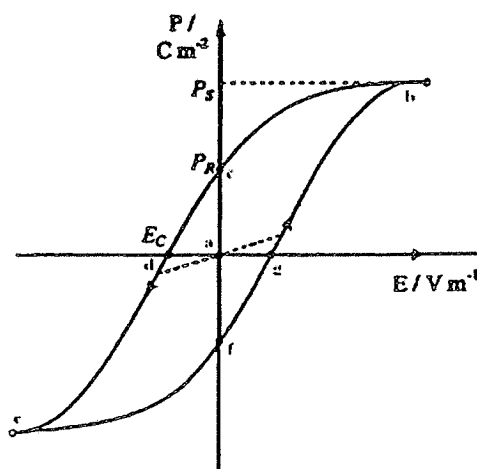
ภาพ 4 ไดโพลภายในเนื้อสาร โดย(ก) ก่อนทำขั้ว (ข) ขณะทำขั้ว (ค) หลังการทำขั้ว [21]

เฟอร์โรอิเล็กทริก (ferroelectric) [21, 22, 23]

จาก 20 กลุ่มของผลึกที่ไม่มีสมมาตรศูนย์กลางที่เป็นวัสดุเพียโซอิเล็กทริกจะมีอยู่ 10 กลุ่มที่มีขั้ว (Polar) และเกิดไดโพลได้ด้วยตัวเองแม้ว่าไม่ได้รับสนามไฟฟ้ามากระทำ เรียกว่ากลุ่มพวกนี้ว่าโพลาไรเซชันแบบเกิดขึ้นเอง (Spontaneous polarization) โดยที่ผลึกมีขั้วเหล่านี้จะมีสภาพเป็นเพียโซอิเล็กทริกที่ดี ในกรณีที่ให้สนามไฟฟ้าแรงพอที่ทำให้ทิศทางของเวกเตอร์โพลาไรเซชันเปลี่ยนแปลงได้ ซึ่งสารกลุ่มนี้เรียกว่า เฟอร์โรอิเล็กทริก กล่าวคือสารเฟอร์โรอิเล็กทริกทุกชนิดมีสภาพเป็นเพียโซอิเล็กทริกแต่สารเพียโซอิเล็กทริกไม่จำเป็นต้องมีสภาพเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริก

ผลึกเฟอร์โรอิเล็กทริกจะแสดงสมบัติโมเมนต์ขั้วคู่ (Dipole moment) ถึงแม้ว่าจะไม่มีสนามไฟฟ้าแล้วก็ตาม จากเหตุผลที่จุดศูนย์กลางของประจุบวกของผลึกไม่ได้อยู่ตำแหน่งเดียวกับ

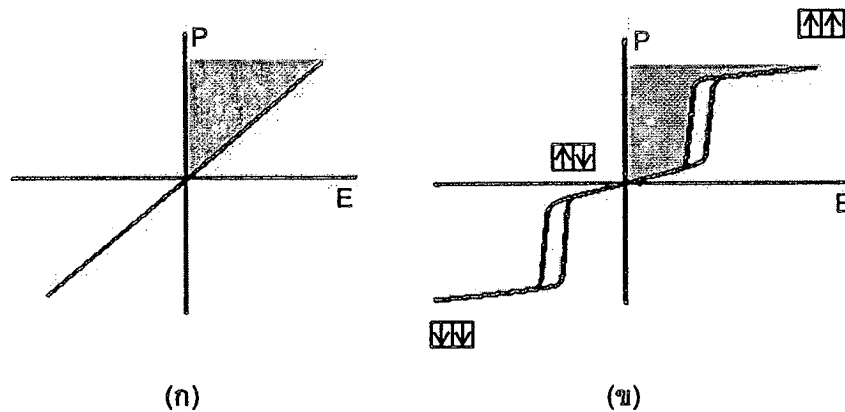
ประจุลบมีผลทำให้เกิดโมเมนต์คู่ควบถาวรอยู่ในผลึกในสถานะเฟร์โรอิเล็กทริก และเมื่อนำสารเฟร์โรอิเล็กทริกมาอยู่ในสนามไฟฟ้าพร้อมทั้งลดสนามไฟฟ้าลงจนเป็นศูนย์ จะพบว่าโพลาไรเซชันภายในสารเฟร์โรอิเล็กทริกจะไม่เป็นศูนย์ ซึ่งเรียกว่าโพลาไรเซชันคงค้าง (Remnant polarization, p_r) แสดงดังจุด p_r ในภาพ 5 และโพลาไรเซชันจะมีค่าเป็นศูนย์เมื่อ $E=E_c$ ซึ่งแสดงให้เห็นว่าสารนี้มีโมเมนต์คู่ควบถาวรอยู่แล้ว หรือแสดงให้เห็นว่าสารนั้นยังคงมีสภาพเป็นเฟร์โรอิเล็กทริกโดยไม่ต้องใช้สนามไฟฟ้าเลย



ภาพ 5 ความสัมพันธ์ระหว่างสนามไฟฟ้า (E) กับโพลาไรเซชัน (P) ของสารเฟร์โรอิเล็กทริก [22]

พาราอิเล็กทริก (paraelectric) [24]

เฟสพาราอิเล็กทริกเกิดขึ้นที่อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิเฟสเฟร์โรอิเล็กทริกและเฟสแอนติเฟร์โรอิเล็กทริก ซึ่งสารพาราอิเล็กทริกจะประพฤติตัวเป็นฉนวนตามปกติ มีโครงสร้างที่สมมาตร จึงไม่สามารถเกิดโพลาไรเซชันได้ด้วยตนเอง เมื่อมีการป้อนสนามไฟฟ้าให้กับสารพาราอิเล็กทริกทำให้เกิดโพลาไรเซชัน แต่เมื่อหยุดป้อนสนามไฟฟ้าเข้าไปผลก็คือไม่มีการเกิดโพลาไรเซชันขึ้นอีก ซึ่งเขียนความสัมพันธ์ได้ดังภาพ



ภาพ 6 วงรอบฮิสเทอรีซิสระหว่างการโพลาไรเซชันกับสนามไฟฟ้าใน (ก) สารแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก (ข) สารพาราอิเล็กทริก [24]

สมบัติไดอิเล็กทริก (dielectric properties) [23, 25]

วัสดุไดอิเล็กทริกเป็นชนิดหนึ่งของฉนวนซึ่งไม่นำไฟฟ้าและยังสามารถเก็บกักประจุไฟฟ้าได้อีกด้วย ซึ่งความสามารถในการกักเก็บประจุไฟฟ้าของสารไดอิเล็กทริก เรียกว่าความจุไฟฟ้า (capacitance) เมื่อใส่สนามไฟฟ้าให้แก่สารไดอิเล็กทริก สารไดอิเล็กทริกจะเกิดการโพลาไรเซชัน (polarization) ซึ่งเท่ากับผลรวมของโพลาไรเซชันต่อหนึ่งหน่วยปริมาตร โดยถ้าโพลาไรเซชันสูงก็จะส่งผลให้สารไดอิเล็กทริกมีค่าความจุไฟฟ้าสูงตามไปด้วย โดยสมบัติไดอิเล็กทริกมีพารามิเตอร์ที่เกี่ยวข้องทั้งหมด 3 ตัว คือ ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (relative permittivity: ϵ_r) ความคงทนไดอิเล็กทริก (dielectric strength) และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก (dielectric loss)

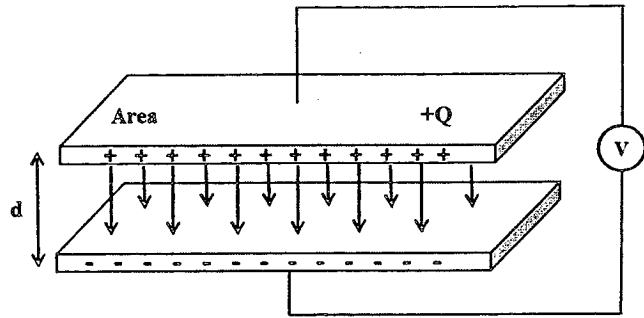
1. ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (relative permittivity: ϵ_r) เมื่อพิจารณาตัวเก็บอย่างง่ายอย่างง่าย คือ เป็นแผ่นโลหะวางห่างกันเป็นระยะทาง d พื้นที่ของแผ่นเท่ากับ A แสดงดังภาพ 7 ระหว่างแผ่นขนานเป็นสุญญากาศ เมื่อมีศักย์ไฟฟ้า V ตกคร่อมผ่านแผ่นขนานโลหะแผ่นหนึ่งจะเป็นประจุบวกและอีกแผ่นหนึ่งจะเป็นประจุลบ ซึ่งค่าประจุนี้จะเป็นสัดส่วนกับ V ดังสมการ

$$Q = CV \quad (2.4)$$

หรือ

$$C = \frac{Q}{V} \quad (2.5)$$

เมื่อ C คือ ค่าความจุไฟฟ้า (capacitance) มีหน่วยเป็น คูลอมบ์ต่อโวลต์ (C/V) หรือ ฟารัด (F)

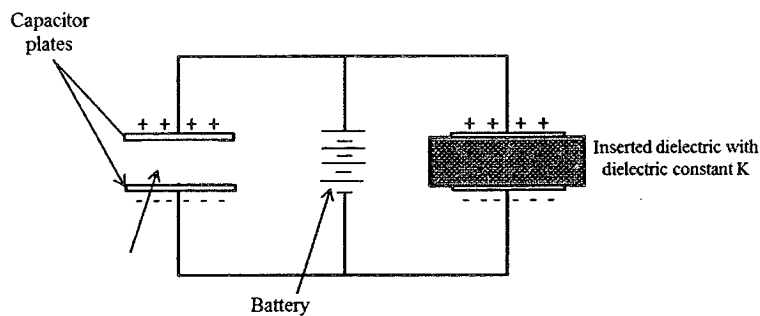


ภาพ 7 ตัวเก็บประจุชนิดแผ่นขนาน (parallel-plate capacitor)[23]

ความจุไฟฟ้าบ่งบอกถึงความสามารถในการกักเก็บประจุ ยิ่งมีค่าความจุมากเท่าใดก็ยิ่งเก็บประจุได้มากเท่านั้น ถ้าหากตัวเก็บประจุมีพื้นที่ขนาดมากกว่าระยะห่างระหว่างแผ่นมากๆ จะได้ว่า ความจุไฟฟ้ามีค่าดังสมการ

$$C = \frac{\epsilon_0 A}{d} \tag{2.6}$$

เมื่อ ϵ_0 คือค่าสภาพยอม (permittivity) ในสุญญากาศ มีค่า 8.854×10^{-12} ฟารัด
เมตร
A คือพื้นที่ (m^2)



ภาพ 8 ตัวเก็บประจุชนิดแผ่นขนานที่มีสารไดอิเล็กทริกอยู่ตรงกลาง

ในกรณีที่มีสารไดอิเล็กทริกวางอยู่ตรงกลางระหว่างแผ่น ดังภาพ 8 ความจุไฟฟ้าจะมีค่าเพิ่มขึ้นเป็นจำนวนเท่าของซึ่งมีค่าเท่ากับสภาพยอมสัมพัทธ์หรือเรียกว่า ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (dielectric constant) ของเซรามิก ดังสมการ

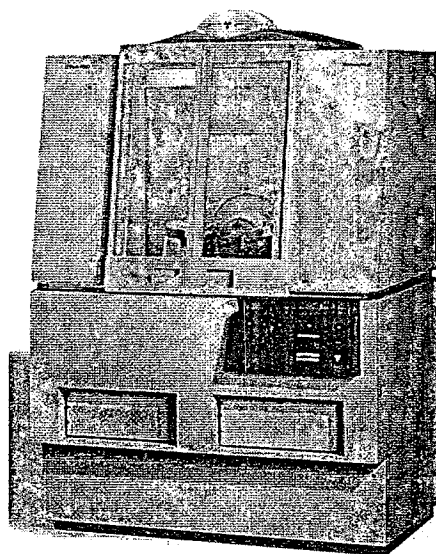
$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r A}{d} \tag{2.7}$$

การมีสารไดอิเล็กทริกอยู่ในตัวเก็บประจุจะช่วยเพิ่มพลังงานสะสมในตัวเก็บประจุให้สามารถสร้างตัวเก็บประจุขนาดเล็กแต่ความจุไฟฟ้าสูงได้

2. ความคงทนไดอิเล็กทริก (dielectric strength) ความคงทนไดอิเล็กทริกเป็นสมบัติในการประเมินคุณภาพของไดอิเล็กทริกที่บ่งบอกถึงความทนทานต่อความต่างศักย์ของไดอิเล็กทริก ความทนทานไดอิเล็กทริกมีเท่ากับศักย์ไฟฟ้าสูงสุดที่ไดอิเล็กทริกยังคงใช้งานได้โดยปราศจากความเสียหายต่อความยาวหนึ่งหน่วย ถ้าวัสดุไดอิเล็กทริกที่ถูกบั่นด้วยความต่างศักย์สูงมากๆ หรือมีค่าเกินกว่าความคงทนไดอิเล็กทริก จะทำให้วัสดุไดอิเล็กทริกถูกทำลายและเกิดการไหลของกระแสไฟฟ้าขึ้น

3. แฟกเตอร์การสูญเสียพลังงาน (energy loss) ถ้าป้อนศักย์ไฟฟ้าให้แก่ไดอิเล็กทริก กระแสไฟฟ้าจะนำหน้าศักย์ไฟฟ้าอยู่ 90 องศา แต่ในความเป็นจริงนั้น สำหรับไดอิเล็กทริกทั่วไป มุมต่างเฟสจะน้อยกว่า 90 องศาเสมอ ถ้าให้ ϕ คือค่ามุมที่นำไปลบออกจาก 90 องศา ปริมาณ $\tan\phi$ จะหมายถึง แฟกเตอร์การสูญเสียพลังงานในไดอิเล็กทริกของตัวเก็บประจุ เมื่อใช้งานกับ วงจรไฟฟ้ากระแสสลับ

เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-Ray Diffractometer)



ภาพ 9 เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-Ray Diffractometer)

เป็นเครื่องมือวิเคราะห์วัสดุพื้นฐานแบบไม่ทำลาย (Non-destructive analysis) เพื่อศึกษาเกี่ยวกับโครงสร้างผลึก การจัดเรียงตัวของอะตอมในโมเลกุลของสารประกอบต่างๆ ทั้งในเชิงคุณภาพและปริมาณ โดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนและการกระเจิงของรังสีเอกซ์และความรู้เกี่ยวกับวิธีการระบบโครงสร้างผลึก แสดงดังภาพ 9

รังสีเอกซ์ เป็นคลื่นแม่เหล็กแม่เหล็กไฟฟ้าซึ่งมีอำนาจการทะลุทะลวงสูง มีความยาวคลื่นสั้นอยู่ในช่วงระหว่าง 0.1-100 อังสตรอม การเกิดอันตรกิริยาของรังสีเอกซ์กับสสารนั้นก่อให้เกิดปรากฏการณ์ต่างๆ โดยปรากฏการณ์ดังกล่าวล้วนเป็นลักษณะเฉพาะของสสารแต่ละชนิด ซึ่งหลักการดังกล่าวเหล่านี้เราจึงสามารถนำมาใช้วิเคราะห์สารได้ดังนี้

1. ใช้วิเคราะห์หาองค์ประกอบของธาตุต่างๆ ในสารทั้งในเชิงปริมาณและคุณภาพ
2. ใช้ศึกษาหาโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ ซึ่งสามารถให้ข้อมูลเกี่ยวกับการเกิดพันธะเคมี
3. ใช้ศึกษาเกี่ยวกับโครงสร้างผลึก หรือโมเลกุลของสารด้วยการใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์

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

1. รังสีเอกซ์เฉพาะตัว มีลักษณะเป็นรังสีเอกซ์ที่มีพลังงานเดียว (Monochromatic X-ray) เพราะเกิดจากการลดระดับพลังงานที่แน่นอน ปรากฏการณ์ของการเกิดรังสีเอกซ์ชนิดนี้เกิดขึ้นเมื่ออิเล็กตรอนหรืออนุภาคที่มีประจุชนิดอื่นๆ หรือโฟตอนพลังงานสูงเคลื่อนที่เข้าชนอิเล็กตรอนในวงโคจรชั้นในของอะตอม แล้วถ่ายโอนพลังงานให้อิเล็กตรอน อิเล็กตรอนชั้นในวงโคจรได้รับพลังงานเพิ่มสูงขึ้นกว่าพลังงานยึดเหนี่ยวของชั้นวงโคจร ทำให้หลุดจากวงโคจรเกิดที่ว่างของอิเล็กตรอนในชั้นวงโคจรชั้น ทำให้อะตอมอยู่ในภาวะที่ถูกกระตุ้นและจะลดระดับพลังงานลงสู่ภาวะปกติในช่วงระยะเวลาอันสั้น โดยอิเล็กตรอนของวงโคจรในชั้นถัดไปจะลดระดับพลังงานลงมาให้เท่ากับพลังงานยึดเหนี่ยวของวงโคจรชั้นในด้วยการปลดปล่อยพลังงานส่วนเกินออกมาในรูปรังสีเอกซ์แล้วเข้ามาแทนที่ช่องว่างของวงโคจรชั้นใน พลังงานส่วนเกินนี้จะมีค่าเท่ากับความต่างระดับพลังงานยึดเหนี่ยวเฉพาะวงโคจรของอิเล็กตรอน และชนิดของธาตุนั้นๆ จึงมีพลังงานเฉพาะค่า

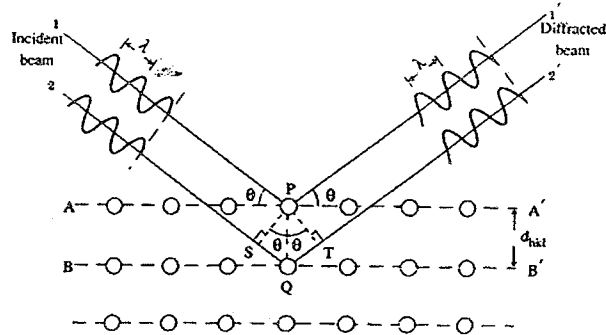
2. รังสีแบบต่อเนื่อง มีลักษณะเป็นรังสีเอกซ์ที่มีพลังงานต่อเนื่องกระจายจากค่าต่ำสุดถึงสูงสุด ปรากฏการณ์ของการเกิดรังสีเอกซ์ต่อเนื่องเกิดจากอิเล็กตรอนพลังงานสูงเคลื่อนที่เข้าสู่สนาม

คูลอมบ์ (Coulomb field) บริเวณใกล้นิวเคลียส ความหนาแน่นของสนามไฟฟ้าสถิตบริเวณดังกล่าวทำให้อิเล็กตรอนสูญเสียพลังงานอย่างรวดเร็วและปล่อยรังสีเอกซ์ออกมา

ก่อนที่อิเล็กตรอนปฐมภูมิจะทำอันตรกิริยากับสนามไฟฟ้าบริเวณใกล้นิวเคลียสที่เกิดจากประจุของอะตอม อิเล็กตรอนจะสูญเสียพลังงานบางส่วน อันเนื่องจากการกระเจิงของอิเล็กตรอน ดังนั้นพลังงานของรังสีเอกซ์ที่เกิดขึ้น จึงมีค่ากระจายต่อเนื่องจากพลังงานต่ำสุดถึงสูงสุดของอิเล็กตรอนปฐมภูมิ ถ้าอิเล็กตรอนปฐมภูมิมีพลังงานสูงพอที่จะกระตุ้นให้อิเล็กตรอนในวงโคจรชั้นในของอะตอมหลุดออกได้ก็จะเกิดรังสีเอกซ์เฉพาะค่าปะปนขึ้นอยู่กับสเปกตรัมของรังสีเอกซ์ต่อเนื่องด้วยเสมอ

การปลดปล่อยรังสีเอกซ์ออกมาที่ความยาวคลื่นใดๆ ขึ้นอยู่กับระดับพลังงานที่คายออกมา ซึ่งความยาวคลื่นที่สั้นที่สุดเกิดจากการที่อิเล็กตรอนคายพลังงานที่ได้รับมาทั้งหมดจากแหล่งกำเนิดโดยไม่ขึ้นกับชนิดของเป้าหมายที่ใช้

เมื่อรังสีเอกซ์ตกกระทบผิวหน้าของผลึกโดยทำมุม θ บางส่วนของรังสีเอกซ์จะเกิดการกระเจิงด้วยชั้นของอะตอมที่ผิวหน้า อีกส่วนหนึ่งของลำรังสีเอกซ์จะผ่านไปยังชั้นที่ 2 ของอะตอม ซึ่งบางส่วนจะกระเจิงและส่วนที่เหลือก็จะผ่านเข้าไปยังชั้นที่ 3 ของอะตอมภาพ 10



ภาพ 10 แบบจำลองสำหรับการพิสูจน์กฎของแบรกก์ [24]

ถ้าอะตอมในผลึกมีการจัดเรียงตัวอย่างไม่เป็นระเบียบและมีระยะห่างระหว่างอะตอมเท่า ๆ กันลำรังสีเอกซ์ที่ผ่านเข้าไปในแต่ละชั้นของอะตอมจะเกิดการเลี้ยวเบนเป็นลำขนานกัน สิ่งสำคัญในการเกิดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ขึ้นอยู่กับภาวะ 2 ประการ คือ

1. รังสีที่ตกกระทบ รังสีเลี้ยวเบน และเส้นตั้งฉากกับผิวหน้าจะต้องอยู่ในระนาบเดียวกัน
2. ระยะห่างระหว่างชั้นของอะตอมควรมีค่าใกล้เคียงกับความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์

เมื่อปี ค.ศ. 1912 แบรกก์ได้อิงลำรังสีเอกซ์แคบๆ กระทบผิวน้ำผลึกเป็นมุม θ เพื่อให้เกิดการเลี้ยวเบนและการกระเจิงเมื่อเกิดอันตรกิริยากับอะตอม O, P และ R ถ้า

$$SQ + QT = n\lambda \quad (2.8)$$

เมื่อ n คือ จำนวนเต็ม รังสีที่กระเจิงจะอยู่ในเฟสที่ OCD ผลึกก็จะทำหน้าที่สะท้อนรังสีเอกซ์จะเห็นว่า

$$SQ + QT = d \sin \theta \quad (2.9)$$

เมื่อ d คือ ระยะห่างระหว่างชั้นของผลึก เขียนสมการใหม่ได้ว่า

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (2.10)$$

เรียกสมการนี้ว่า สมการของแบรกก์ (Bragg's equation) ซึ่งมีประโยชน์มากสำหรับการศึกษาที่มีโครงสร้างที่เป็นระเบียบ เช่น สารที่มีโครงสร้างผลึกเป็นแบบผลึกเดี่ยว (Single crystal) และผลึกเชิงซ้อน (Polycrystalline) เพราะในสารแต่ละชนิดจะมีรูปแบบการเรียงตัวของอะตอมเป็นลักษณะเฉพาะ เมื่อเราทราบถึงค่ามุมที่เกิดการเลี้ยวเบนไปของรังสีเอกซ์เมื่อชนกับอะตอมของสาร เราจะทราบถึงระยะห่างระหว่างแต่ละอะตอมของสารนั้นๆ จึงเป็นประโยชน์อย่างมากในการวิเคราะห์หาชนิดของสาร (Qualitative analysis) รวมไปถึงสมบัติทางกายภาพของสารนั้นๆ อีกด้วย

การคำนวณหาค่าคงที่แลตทิซ c , b , a และค่าอัตราส่วน c/a สามารถกระทำได้โดยอาศัยข้อมูลจากเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน และจากสมการที่ (2.10)

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (2.11)$$

ในระบบเทตระโกนัลนั้น ค่าแลตทิซ a มีค่าเท่ากับแลตทิซ b แต่ไม่เท่ากับแลตทิซ c ($a = b \neq c$) ดังนั้น จากสมการที่ (2.11) เขียนใหม่ได้เป็น

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (2.12)$$

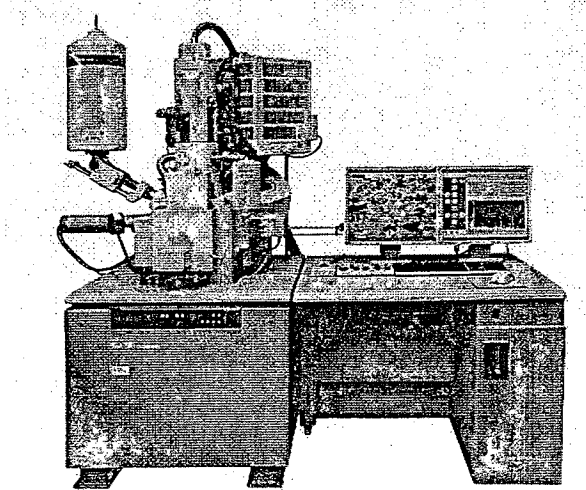
หรือ

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = (h^2 + k^2) + \frac{l^2}{(c/a)^2} \quad (2.13)$$

สำหรับเลดไททาเนตสามารถคำนวณหาค่าอัตราส่วน c/a ได้โดยนำค่า d-spacing d_{002} และ d_{200} มาคำนวณตามสมการ (2.14)

$$c/a = \frac{d_{002}}{d_{200}} \quad (2.14)$$

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope)



ภาพ 11 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope)

เนื่องจากกล้องจุลทรรศน์เลนส์ประกอบทั้งแบบใช้แสงธรรมดาและใช้รังสีแบบอื่นๆ มีข้อจำกัดในการขยายภาพ เพราะกำลังขยายและกำลังแยกนอกจากจะขึ้นกับลักษณะของเลนส์แล้วยังขึ้นอยู่กับความยาวคลื่นของแสงที่ใช้อีกด้วย กล้องจุลทรรศน์เลนส์ประกอบสามารถมีกำลังแยกขณะส่องดูวัตถุขนาดเล็กสุดได้เพียง 0.2 ไมโครเมตรเท่านั้น ส่วนกำลังขยายรวมก็ไม่เกิน 2,000 เท่า จึงยังมองเห็นวัตถุภายในเซลล์ที่มีขนาดเล็กเป็นจุด ไม่สามารถแยกรายละเอียดได้ว่าส่วนนั้นเป็นอะไร ต่อมาได้มีการนำเอาอิเล็กตรอนซึ่งมีช่วงคลื่นสั้นกว่าคลื่นของแสงมาก เข้ามาใช้ในกล้องจุลทรรศน์แทนคลื่นแสง และใช้เลนส์แม่เหล็กแทนเลนส์กระจกเรียกกล้องดังกล่าวว่า กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนดังภาพ 11

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดเป็นกล้องที่ใช้ศึกษาโครงสร้างหรือองค์ประกอบพื้นผิวของเซลล์เนื้อเยื่อและวัตถุได้โดยทำให้องค์ประกอบต่างๆ ของเซลล์หรือวัตถุให้ความเข้มของเงาแตกต่างกัน

หลักการเกิดภาพของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

อิเล็กตรอนปฐมภูมิ (Primary electron) จากแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน (Electron gun) จะถูกเร่งด้วยศักย์ไฟฟ้าสูง (1,000 ถึง 3,000 อิเล็กตรอนโวลต์ หรือมากกว่า) ที่สามารถปรับค่าได้ จากนั้นจึงถูกดึงดูดลงสู่เบื้องล่างโดยแผ่นแอโนด (Anode plate) ภายใต้ภาวะความดันสุญญากาศ 10^{-5} – 10^{-7} ทอร์ และมีชุดคอนเดนเซอร์เลนส์ที่จะปรับลำอิเล็กตรอน (Electron beam) ให้มีขนาดเล็กลงเพื่อเป็นการเพิ่มความเข้มของลำอิเล็กตรอน จากนั้นลำอิเล็กตรอนจะวิ่งลงสู่เบื้องล่างผ่านเลนส์วัตถุ ซึ่งทำหน้าที่ในการปรับลำอิเล็กตรอนปฐมภูมิให้มีจุดโฟกัสบนผิวตัวอย่างพอดี และลำอิเล็กตรอนที่ตกกระทบผิววัตถุ หรือตัวอย่างจะมีขนาดในช่วง 5 ถึง 200 นาโนเมตร โดยมีชุดขดลวดควบคุมการส่องกราด (Scan coil) ของลำอิเล็กตรอนทำหน้าที่ในการควบคุมทิศทางการเคลื่อนที่ของลำอิเล็กตรอนบนผิวตัวอย่าง ซึ่งผู้ใช้งานสามารถกำหนดได้โดยผ่านทางชุดควบคุม (Control unit) ขณะที่ลำอิเล็กตรอนกระทบผิวตัวอย่างจะเกิดอันตรกิริยา (Interaction) ระหว่างอิเล็กตรอนปฐมภูมิกับอะตอมธาตุในวัตถุหรือตัวอย่างและเกิดการถ่ายโอนพลังงานที่ชั้นความลึกจากพื้นผิวที่ระดับต่างๆ ที่ทำให้เกิดการปลดปล่อยสัญญาณอิเล็กตรอน (Electron signal) ชนิดต่างๆ ออกมาซึ่งใช้ประโยชน์ในการศึกษาลักษณะผิวของตัวอย่างและวิเคราะห์ธาตุที่มีในตัวอย่างได้ตามลักษณะสัญญาณภาพที่ได้จากสัญญาณอิเล็กตรอนชนิดต่างๆ ที่เกิดขึ้น คือ

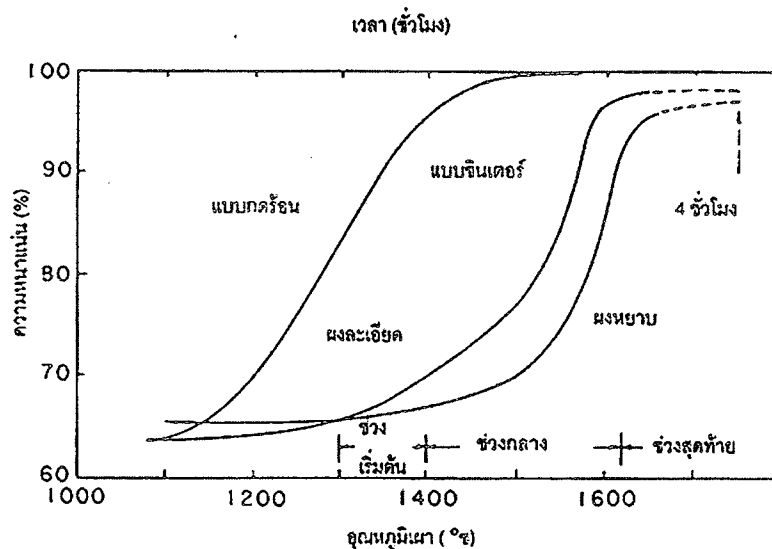
1. สัญญาณภาพจากอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary Electron Image, SEI) หรือเป็นอิเล็กตรอนพลังงานต่ำ 3-5 อิเล็กตรอนโวลต์ เกิดที่พื้นผิวระดับไมลิก (ไม่เกิน 10 นาโนเมตร) โดยเกิดกับธาตุที่มีแรงยึดเหนี่ยวอิเล็กตรอนที่ผิวต่ำ

2. สัญญาณภาพจากอิเล็กตรอนกระเจิงกลับ (Backscattered Electron Image, BEI) หรือเป็นกลุ่มอิเล็กตรอนที่สูญเสียพลังงานให้กับอะตอมในชิ้นงานเพียงบางส่วนและกระเจิงกลับออกมา ซึ่งมีพลังงานสูงกว่าอิเล็กตรอนทุติยภูมิ เกิดที่พื้นผิวระดับลึกกว่า 10 นาโนเมตร โดยเกิดได้ดีกับธาตุที่มีเลขอะตอมสูง

3. สัญญาณภาพจากรังสีเอกซ์ (X-Ray Image, XRI) ชนิดที่เป็นรังสีเอกซ์เฉพาะตัวเป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่เกิดจากอิเล็กตรอนในระดับชั้นโคจรต่างๆ ($K, L, M, \dots$) ถูกกระตุ้น (Excited) หรือได้รับพลังงานมากพอจนหลุดออกจากวงโคจรออกมา ทำให้อะตอมต้องรักษาสถิตของโครงสร้างรวมภายในอะตอม โดยการดึงอิเล็กตรอนจากชั้นวงโคจรถัดไปเข้ามาแทนที่และต้องลดพลังงานส่วนเกินออกมาในรูปคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าเพื่อให้ตัวเองมีพลังงานเท่ากับชั้นโคจรที่แทนที่ ซึ่งคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้านี้มีความยาวคลื่นเฉพาะในแต่ละธาตุตามระดับพลังงานของตัวอย่างได้ทั้งเชิงปริมาณและคุณภาพ

สัญญาณภาพจากอิเล็กทรอนิกส์เหล่านี้จะถูกเปลี่ยนมาเป็นสัญญาณภาพปรากฏบนจอรับภาพได้โดยต้องเลือกใช้อุปกรณ์ในการวัดให้เหมาะสมกับสัญญาณแต่ละชนิด โดยทั่วไปสัญญาณอิเล็กทรอนิกส์ใช้ตัวตรวจวัดชนิดพลาสติกเรืองแสง (Plastic scintillation detector) สัญญาณภาพจากอิเล็กทรอนิกส์กระเจิงกลับจะใช้ตัวตรวจวัดที่เป็นสารกึ่งตัวนำชนิดรอยต่อพีเอ็น (PN junction detector) หรือตัวตรวจวัดชนิดโรบินสัน (Robinson detector) และในสัญญาณภาพจากรังสีเอกซ์จะใช้หัววัดรังสีชนิดสารกึ่งตัวนำประเภทซิลิคอนลิเทียม (Lithiumdriftedsilicon Si (Li)) ทำงานร่วมกับอุปกรณ์ในการวิเคราะห์พลังงานของรังสีเอกซ์เฉพาะตัวซึ่งอุปกรณ์วิเคราะห์นั้นมีทั้งแบบช่องเดียว (Single Channel Analyzer; SCA) และอุปกรณ์วิเคราะห์แบบหลายช่อง (Multi-Channel Analyzer; MCA)

การซินเตอร์ (Sintering) [27]

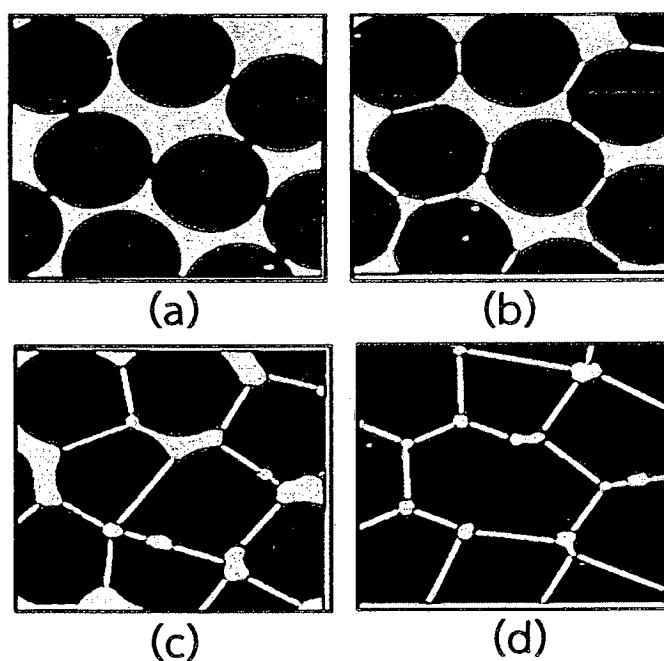


ภาพ12 พฤติกรรมการซินเตอร์แบบสถานะของแข็งทั่วๆ ไปในรูปของความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกับอุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในการเผา [27]

การซินเตอร์ (Sintering) คือกระบวนการทางความร้อนที่ทำให้อนุภาคเกิดการสร้างพันธะกันอย่างสมดุล โดยมีโครงสร้างหลักเป็นของแข็งที่พัฒนามาจากการเคลื่อนย้ายมวลลักษณะต่างๆ ที่มักจะเกิดขึ้นในระดับของอะตอม การเกิดพันธะเชื่อมต่อกันดังกล่าวทำให้ระบบมีความแข็งแรงสูงขึ้นและมีพลังงานลดลง นอกจากนี้ยังอาจจะกล่าวได้ว่าการซินเตอร์นั้นหมายถึงการกำจัดรูพรุนที่อยู่ระหว่างอนุภาคผงเริ่มต้น โดยอาศัยการหดตัวขององค์ประกอบที่เชื่อมอยู่ติดกันแล้วเกิดการ

เติบโตไปด้วยกัน โดยมีการสร้างพันธะที่แข็งแรงระหว่างอนุภาคที่อยู่ติดกันขึ้นมาทุกขั้นตอนที่อยู่ระหว่างการเปลี่ยนสภาพชิ้นงานที่ผ่านการอัดขึ้นรูปไปเป็นโครงสร้างจุลภาคที่ประกอบด้วยการยึดเกาะกันของเกรนต่างๆ ล้วนแต่เป็นส่วนหนึ่งของขั้นตอนการซินเตอร์ทั้งสิ้น

แรงขับเคลื่อนสำหรับการซินเตอร์นั้นได้มาจากการลดพื้นที่ผิวและพลังงานของพื้นผิวด้วยการใช้ของแข็งที่เชื่อมยึดกันโดยมีพลังงานขอบเกรนแบบของแข็ง-ของแข็ง (γ_{gh}) ที่ค่อนข้างต่ำเข้าไปแทนที่กลุ่มอนุภาคผงที่ยึดกันอยู่อย่างหลวมๆ ซึ่งจะมีพลังงานพื้นผิวแบบของแข็ง-ไอ (γ_{sv}) ที่สูงมาก ด้วยเหตุนี้เองการผลิตเซรามิกส่วนใหญ่จึงนิยมเลือกใช้อุณหภูมิตั้งต้นที่มีขนาดอนุภาคเล็ก เนื่องจากอนุภาคผงที่มีขนาดยิ่งเล็กลงเท่าไรก็จะมีพื้นที่ผิวมากขึ้นเท่านั้น จึงทำให้ระบบมีแรงขับเคลื่อนสำหรับการซินเตอร์ที่สูงขึ้นตามไปด้วย ทำให้ชิ้นงานสามารถเกิดการแน่นตัวได้ดี จึงมีความหนาแน่นสูงหรือทำให้สามารถใช้อุณหภูมิในการเผาที่ต่ำลงได้



ภาพ 13 พัฒนาการของโครงสร้างจุลภาคของผลึกที่เกิดจากการซินเตอร์แบบสถานะของแข็ง (a) อนุภาคผงยึดกันอยู่แบบหลวมๆ หลังการอัดขึ้นรูป (b) การซินเตอร์ช่วงเริ่มต้น (c) การซินเตอร์ช่วงกลาง และ (d) การซินเตอร์ช่วงสุดท้าย [27]

การหดตัวของชิ้นงานเซรามิกขณะที่ทำการซินเตอร์สามารถตรวจสอบได้จากการวัดขนาดหรือหาค่าความหนาแน่นของชิ้นงานขณะที่มีการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิและเวลาในการ

เผาเช่น ตัวอย่างของพฤติกรรมการซินเตอร์แบบสถานะของแข็ง (Solid - state sintering) ทั่วๆ ไป ที่แสดงดังภาพ 12 ซึ่งประกอบไปด้วย 3 ขั้นตอนหลักที่มีความคาบเกี่ยวต่อเนื่องกันอยู่คือ

1. การซินเตอร์ช่วงเริ่มต้น (Initial sintering) จะเกี่ยวข้องกับการจัดเรียงตัวกันใหม่อีกครั้งหนึ่งของอนุภาคผงภายในชิ้นงานและการเกิดพันธะที่แข็งแรงหรือคอ (Neck) ขึ้นมาที่บริเวณจุดสัมผัสระหว่างอนุภาคผง ความหนาแน่นสัมพัทธ์ของชิ้นงานในช่วงนี้อาจจะเพิ่มขึ้นจาก 0.5 ไปถึง 0.6 ได้ ส่วนใหญ่ก็เนื่องมาจากการที่อนุภาคผงมีการแตกตัวกันมากยิ่งขึ้นนั่นเอง (ภาพ 13 (b))

2. การซินเตอร์ช่วงกลาง (Intermediate sintering) เป็นช่วงที่ขนาดของคอเริ่มโตขึ้นและปริมาณของความพรุนในชิ้นงานจะเริ่มลดลงอย่างรวดเร็ว เนื่องจากอนุภาคเริ่มเข้ามาใกล้ชิดติดกันมากยิ่งขึ้นทำให้ชิ้นงานเกิดการหดตัวลงอย่างชัดเจน เริ่มมีเกรนและขอบเกรนเกิดขึ้นพร้อมกับการเคลื่อนที่ของสิ่งเหล่านี้ ทำให้เกิดการเติบโตของเกรนบางเกรนขึ้น ขั้นตอนนี้จะดำเนินไปเรื่อยๆ อย่างต่อเนื่องในขณะที่ช่องว่างของรูพรุนจะเริ่มเกิดการเชื่อมต่อกัน (พวงรูพรุนเปิด) และจะสิ้นสุดพฤติกรรมนี้ในทันทีเมื่อรูพรุนเกิดการแยกตัวหลุดออกไปอยู่ต่างหาก (พวงรูพรุนปิด) การหดตัวของชิ้นงานจะเกิดขึ้นมากที่สุดในการซินเตอร์ช่วงกลางนี้ และอาจจะทำให้ความหนาแน่นสัมพัทธ์ของชิ้นงานมีค่าสูงถึงประมาณ 0.9 ได้ (ภาพ 13 (c))

3. การซินเตอร์ช่วงสุดท้าย (Final stage sintering) เป็นช่วงที่รูพรุนในชิ้นงานเริ่มปิดตัวเองลงและค่อยๆ ถูกกำจัดให้หมดไปจากชิ้นงานอย่างช้าๆ โดยอาศัยกลไกการแพร่ของอากาศจากรูพรุนออกมาตามแนวของขอบเกรน แล้วหลุดออกไปจากผิวของชิ้นงาน ซึ่งจะทำให้ชิ้นงานเกิดการแน่นตัวเพิ่มขึ้นจากเดิมอีกเพียงเล็กน้อย ขนาดของเกรนจะเพิ่มขึ้นในการซินเตอร์ช่วงสุดท้ายนี้ (ภาพ 13 (d))

การซินเตอร์แบบมีเฟสของเหลว

การซินเตอร์แบบมีเฟสของเหลว (Liquid phase sintering) เป็นกระบวนการเผาซินเตอร์ที่มีองค์ประกอบหนึ่งของวัสดุเกิดการหลอมเหลวขึ้นจนกลายเป็นของเหลวในระหว่างที่มีการซินเตอร์ ซึ่งเป็นกระบวนการหนึ่งที่ยิยมใช้ในการผลิตเซรามิก ด้วยการใช้อุณหภูมิเผาซินเตอร์ที่ต่ำลง เนื่องจากโดยปกติแล้ววัสดุพวกเซรามิกส่วนใหญ่จะมีจุดหลอมเหลวที่สูงมากบางชนิดอาจสูงถึงประมาณ 3000°C ทำให้ต้องมีการใช้พลังงานที่สูงมากในการเผาซินเตอร์ผลิตภัณฑ์เหล่านี้และมีเตาเผาอยู่ไม่กี่ประเภทที่สามารถใช้งานภายใต้เงื่อนไขนี้ได้ นอกจากนี้ยังเป็นการเลี่ยงต่อการเกิดปัญหาเรื่องปฏิกิริยาระหว่างสารในภาชนะที่หลอมตัว กับภาชนะเองได้ง่ายอีกด้วย ดังนั้นจึงมีการพัฒนาเทคนิคการผลิตเซรามิกเหล่านี้ที่อุณหภูมิต่ำลงด้วยการใช้สารช่วยหลอมหรือฟลักซ์ (Fluxes) ซึ่งเป็นอนุภาคผงที่เติมลงไปเพื่อทำหน้าที่ช่วยให้ชิ้นงานเกิดการหลอมเหลวที่ต่ำกว่าสาร

องค์ประกอบหลักของผลิตภัณฑ์มาก จึงเกิดเป็นเฟสที่เป็นของเหลวให้เคลื่อนย้ายที่ในระหว่างการขึ้นเตาได้รวดเร็วยิ่งขึ้น

กระบวนการขึ้นเตาแบบมีเฟสของเหลวมีอยู่สองระบบคือ

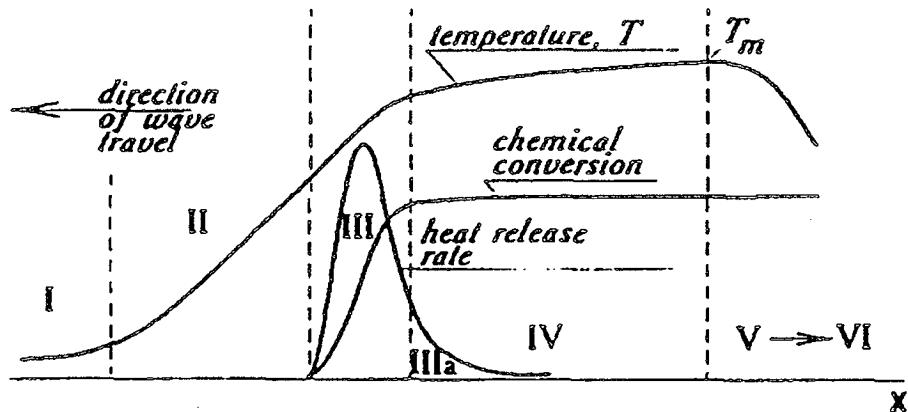
1. ระบบที่ไม่เป็นเนื้อเดียวกัน เมื่อขึ้นงานได้รับความร้อนจนกระทั่งถึงอุณหภูมิของการขึ้นเตาจะมีเฟสที่เป็นของเหลวเกิดขึ้นและคงสภาพอยู่ตลอดช่วงของการขึ้นเตา และเมื่อขึ้นงานเริ่มเย็นตัวลงเฟสที่เป็นของเหลวนี้จะเกิดการแข็งตัวแยกเฟสอยู่ในชิ้นงาน
2. ระบบที่มีความเป็นเนื้อเดียวกันเมื่อขึ้นงานได้รับความร้อนจนกระทั่งถึงอุณหภูมิของการขึ้นเตาจะมีเฟสที่เป็นของเหลวเกิดขึ้นแล้วค่อยๆ หายไปช้าๆ ด้วยการละลายลงไปอยู่ในเมทริกซ์ของชิ้นงาน

กระบวนการขึ้นเตาที่มีเฟสของเหลวประกอบด้วย 4 ระยะหลักดังนี้

1. ระยะที่อนุภาคมีการจัดเรียงตัวกันใหม่ (Particle rearrangement stage) หลังจากที่มีการหลอม เหลวเกิดขึ้นอนุภาคของแข็งจะถูกแรงดันรูเล็กจากของเหลวดึงเข้าหากัน ทำให้ชิ้นงานเกิดการหดตัวอย่างรวดเร็ว และมีการกำจัดรูพรุนออกไปจากชิ้นงาน
2. ระยะที่อนุภาคมีการแยกออกจากกันแล้วเกิดการตกตะกอนซ้ำ (Dissolution reprecipitation stage) มีหลายกรณีที่อนุภาคของแข็งสามารถละลายในเฟสที่เป็นของเหลวได้ในระดับหนึ่ง ซึ่งความโค้งของอนุภาคของแข็งและความดัน ณ จุดสัมผัสระหว่างอนุภาคของแข็งจะช่วยให้เกิดมีการแยกออกจากกันของอนุภาคได้ เมื่อเกิดมีการละลายขึ้น ตัวถูกละลายจะแพร่เข้าสู่จุดที่มีความโค้งตรงกันข้ามภายในโครงสร้างจุลภาค และเกิดการตกตะกอนจนทำให้เกรนบริเวณดังกล่าวมีขนาดโตขึ้นซึ่งตัวที่ตกตะกอนอาจจะไม่ได้เป็นตัวเดียวกันกับอนุภาคของแข็งเริ่มต้นก็ได้ แต่อาจจะเป็นตัวใหม่ที่มีองค์ประกอบของทั้งที่ได้จากเฟสที่เป็นของแข็งและที่เป็นของเหลวอยู่รวมกัน ซึ่งการตกตะกอนในลักษณะดังกล่าวนี้จะทำให้ปริมาณเฟสของเหลวที่เกิดขึ้นในระบบลดลงขณะที่มีการตกตะกอน
3. ระยะที่ของเหลวมีการสมานลักษณะ (Liquid assimilation) ในบางกรณีของเหลวจะเข้าไปปะปนอยู่ร่วมกับเฟสที่เป็นของแข็งได้โดยตรงด้วยการเกิดปฏิกิริยาทางเคมีหรืออาจจะเข้าไปแทรกอยู่ด้วยแรงกล จนทำให้เกิดการเป็นของแข็งที่อยู่ในรูปของสารละลายของแข็งที่เกิดจากการดูดซับของเหลวหรือเกิดเฟสใหม่ที่ตกผลึกมาจากสารที่เกิดการหลอม
4. ระยะที่มีการเติบโตของเกรนในสถานะของแข็ง (Solid state grain growth stage) เมื่อของเหลวถูกรีดออกมาจากอนุภาคที่อัดกันแน่น หรือมีการแพร่ซึมเข้าไปอยู่ภายในของแข็งจะ

ทำให้เกิดมีขอบเกรนปรากฏขึ้นมา ซึ่งถ้าหากระบบยังมีการชินเตอร์อยู่ก็จะมีพฤติกรรมการเติบโตของเกรนเป็นขั้นตอนหลักที่คอยควบคุมพฤติกรรมของการชินเตอร์ต่อไป

การเตรียมเซรามิกด้วยวิธีการเผาไหม้ [27, 28, 29, 30, 31]



ภาพ 14 การเปลี่ยนแปลงของกระบวนการเผาไหม้

การใช้ประโยชน์จากการปลดปล่อยพลังงานความร้อนที่ได้จากปฏิกิริยาเคมีในขั้นตอนการผลิต มีการใช้กันมานานแล้วตั้งแต่ศตวรรษที่ผ่านมา เมื่อ Beketov และ Goldshmidt ได้ค้นพบ Self-sustaining thermite reaction ซึ่งต่อมาได้ใช้หลักการจุดระเบิดของปฏิกิริยาเคมีในกระบวนการผลิตอย่างมากมาย เช่น ในกระบวนการผลิตเตาหลอมเหล็ก การผลิตเฟอร์โรอัลลอย ฯลฯ อย่างไรก็ตามการพัฒนาทฤษฎีการเผาไหม้ (combustion) ยุคใหม่ไม่ได้มีรูปแบบอย่างที่เคยปฏิบัติมา (ในปี ค.ศ. 1930-1940 สำหรับแก๊ส และปี ค.ศ. 1950-1960 สำหรับของเหลว) ในปี ค.ศ. 1967 ได้มีการค้นพบปรากฏการณ์จุดระเบิดของของแข็ง ซึ่งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจะได้ผลผลิตในสถานะของแข็ง และการพัฒนาวิธีการเผาไหม้บนพื้นฐานของ Self-propagation high-temperature (SHS) ได้กระตุ้นให้เกิดการทดลองและการศึกษาทฤษฎีที่เกี่ยวข้องกับกระบวนการเผาไหม้ของสารประกอบอนินทรีย์และวัสดุอย่างกว้างขวาง ซึ่งผลของข้อมูลที่ได้จากการทดลองได้กลายเป็นพื้นฐานของเทคโนโลยีการเผาไหม้และการประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรม

กระบวนการเผาไหม้มีการใช้งานกันอย่างกว้างขวาง สำหรับวัสดุขั้นสูงและกระบวนการผลิตเพื่อการประหยัดพลังงาน ในปัจจุบันการควบคุมความเร็วของการจุดระเบิด อุณหภูมิ สัดส่วน และโครงสร้างของผลผลิตทำได้โดยการประยุกต์แนวคิดแผนใหม่ของทฤษฎีการเผาไหม้ ซึ่งสามารถอธิบายกระบวนการทั่วไปของการเผาไหม้ ได้ดังภาพ 14

ช่วงที่หนึ่ง เป็นช่วงเริ่มต้นของปฏิกิริยา ช่วงที่สอง เป็นช่วงก่อนที่จะเกิดปฏิกิริยา ซึ่งช่วงนี้จะยังไม่มีปฏิกิริยาเกิดขึ้น แต่จะมีการถ่ายเทความร้อนเพิ่มมากขึ้น ช่วงที่สาม เป็นช่วงที่มีความสำคัญต่อโครงสร้างของวัสดุ โดยจะมีการปลดปล่อยพลังงานความร้อนออกมาเมื่อเกิดการจุดระเบิด และความร้อนที่ปลดปล่อยออกมานี้จะแพร่ไปสู่ช่วงต้นของช่วงที่สี่ คือ ช่วงการเปลี่ยนแปลงทางเคมี (Chemical conversion) ส่วนที่กว้างที่สุดของช่วงนี้ คือ ส่วนที่มีการเปลี่ยนแปลงเฟสและโครงสร้างของวัสดุ ซึ่งขั้นตอนนี้จะเป็นตัวกำหนดโครงสร้างสุดท้ายและมีบทบาทสำคัญต่อสมบัติของวัสดุ ในช่วงที่ห้าของกระบวนการ เป็นช่วงที่วัสดุเกิดการเย็นตัว และในช่วงนี้อาจมีผลกระทบต่อโครงสร้างของวัสดุ ถ้าการเย็นตัวเกิดขึ้นอย่างช้าๆ จะทำให้ได้โครงสร้างของวัสดุที่สมดุล ดังนั้นในกระบวนการเผาไหม้ อัตราการให้ความร้อนจะเป็นตัวกำหนดรูปแบบของการปลดปล่อยความร้อนและถ่ายเทความร้อนไปสู่ช่วงการเปลี่ยนแปลงทางเคมี ส่วนคุณลักษณะของวัสดุที่ได้จะขึ้นอยู่กับเฟส โครงสร้าง เงื่อนไข และอัตราการเย็นตัวของวัสดุ

ความหนาแน่น (Density) [32]

ความหนาแน่น หมายถึง ค่ามวลต่อปริมาตรของวัสดุ ณ อุณหภูมิหนึ่งๆ หน่วยของค่าความหนาแน่นสามารถเป็นกรัมต่อมิลลิเมตร, กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร, ปอนด์ต่อลูกบาศก์ฟุต, กิโลกรัมต่อลูกบาศก์เมตร เป็นต้น สำหรับส่วนที่ได้กล่าวถึงต่อไปนี้จะใช้ในหน่วยของกรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร ซึ่งมีความสำคัญทางด้านเซรามิกอย่างยิ่งคือ การอาศัยค่าความหนาแน่นเป็นตัวชี้วัดถึงประสิทธิภาพในการอัดแน่นตัวของวัสดุในระหว่างขั้นตอนการขึ้นรูป ซึ่งสูตรที่ใช้ในการคำนวณนั้นยังสามารถนำไปสู่การหาค่าความพรุนของวัสดุได้อีกด้วย

การหาค่าความหนาแน่นของชิ้นงานนั้นอาศัยหลักการอาร์คิมิดีสที่กล่าวไว้ว่า “เมื่อจุ่มของแข็งลงในของเหลวจะมีแรงพยุงเกิดขึ้นบนของแข็งนั้น โดยแรงพยุงที่เกิดขึ้นจะมีค่าเท่ากับน้ำหนักของของเหลวที่ถูกแทนที่ด้วยปริมาตรของของแข็ง” วิธีการนี้ทำได้โดยการหาค่ามวลของวัตถุในอากาศและขณะที่จุ่มอยู่ในน้ำ

$$\rho = \frac{W_a}{W_a - W_f} \cdot \rho_f \quad (2.15)$$

เมื่อ ρ คือ ค่าความหนาแน่นของชิ้นงาน มีหน่วยเป็นกรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร

ρ_f คือ ค่าความหนาแน่นของของเหลว มีหน่วยเป็นกรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร

W_a คือ น้ำหนักแห้งของชิ้นงาน มีหน่วยเป็นกรัม

W_f คือ น้ำหนักแห้งของชิ้นงานในของเหลว มีหน่วยเป็นกรัม
ส่วนการหาค่าความหนาแน่นของของเหลวในกรณีที่เราทราบปริมาตรที่แน่นอนของของแข็ง
ลงไป สามารถหาได้จาก

$$\rho_f = G / V \tag{2.16}$$

โดยที่ G คือ แรงพยุงที่เกิดขึ้นกับของแข็ง (หน่วยเป็นกรัม) หาได้จากน้ำหนักของชิ้นงาน
ในอากาศลบด้วยน้ำหนักของชิ้นงานในของเหลว

V คือ ปริมาตรของของแข็งที่จุ่มลงในของเหลว มีหน่วยเป็นลูกบาศก์เซนติเมตร
สำหรับการหาค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ (Relative density : ρ_r) นั้นสามารถคำนวณหาได้
ตามสมการที่ (2.17)

$$\rho_r(\%) = \left(\frac{\rho_b}{\rho_{th}} \right) \times 100 \tag{2.17}$$

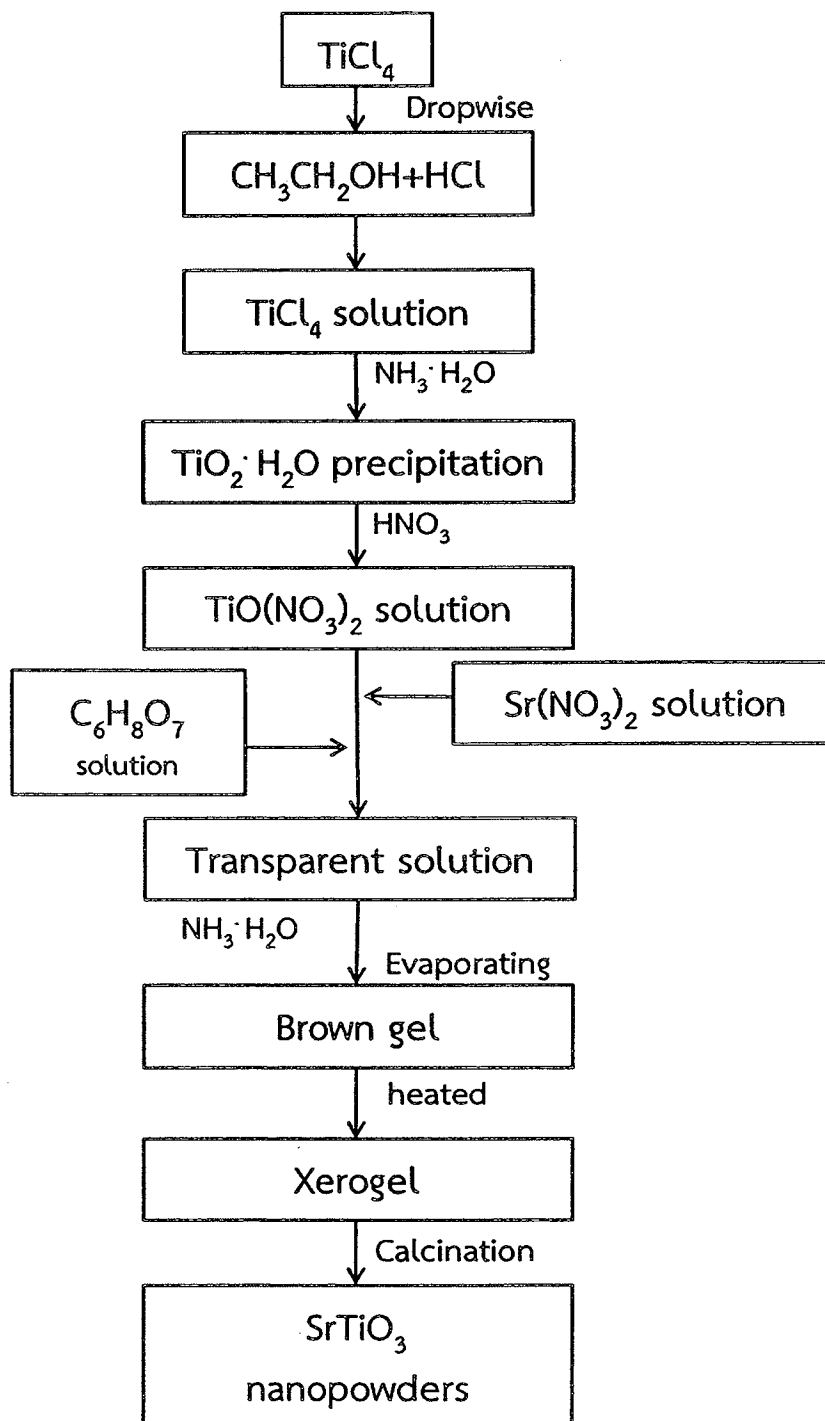
เมื่อ ρ_r คือ ค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ มีหน่วยเป็นเปอร์เซ็นต์
 ρ_b คือ ค่าความหนาแน่นของชิ้นงาน มีหน่วยเป็นกรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร
 ρ_{th} คือ ค่าความหนาแน่นในทฤษฎีของสาร มีหน่วยเป็นกรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร

ร้อยละความหดตัวเชิงเส้นของสาร(Percentage linear shrinkage) [32]
ค่าร้อยละการหดตัวในแนวเชิงเส้นตามเส้นผ่านศูนย์กลางชิ้นงานหลังการเผาขึ้นเตออร์โดย
การใช้สมการที่ (2.18)

$$A = \left(\frac{\Phi_i - \Phi_f}{\Phi_i} \right) \times 100\% \tag{2.18}$$

เมื่อ A คือ ร้อยละการหดตัวตามแนวเส้นผ่านศูนย์กลาง
 Φ_i คือ ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยก่อนการเผาขึ้นเตออร์
 Φ_f คือ ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยหลังการเผาขึ้นเตออร์

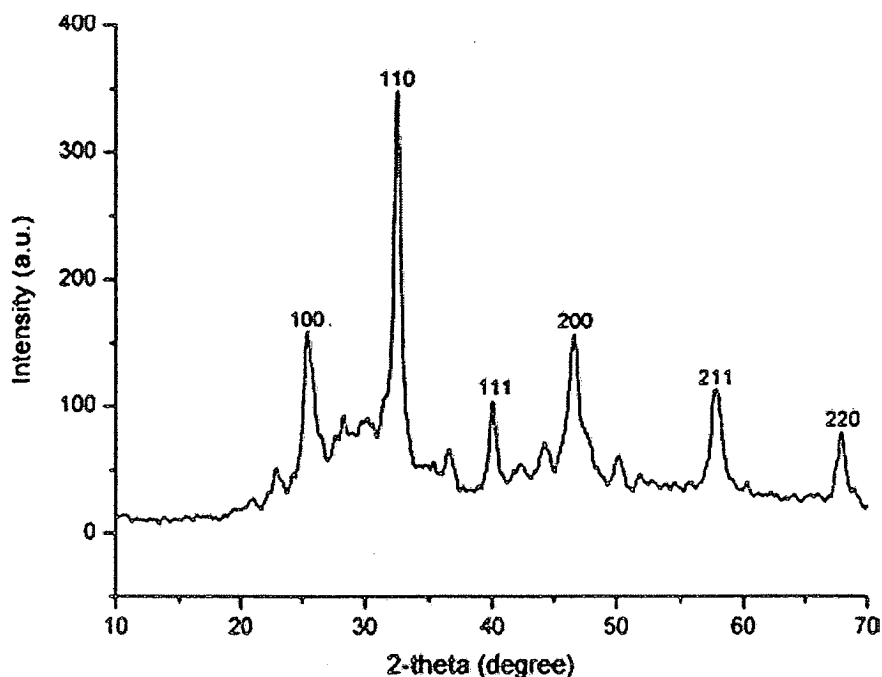
งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง



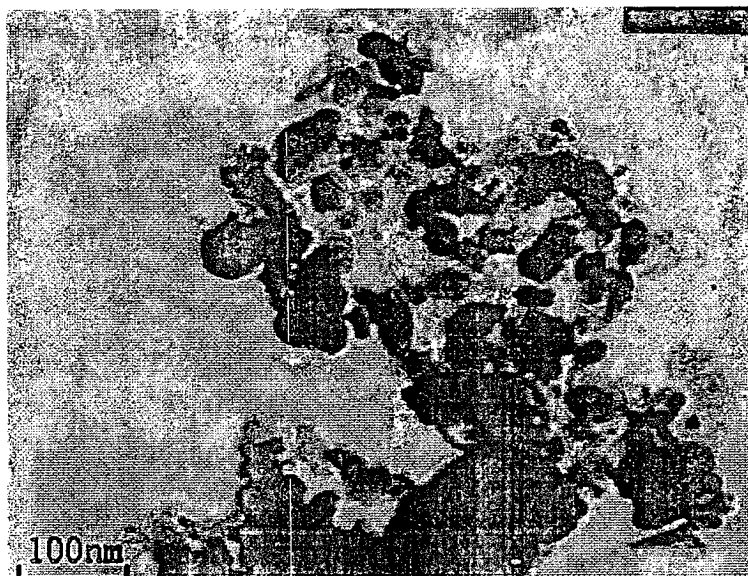
ภาพ 15 ภาพแสดงขั้นตอนการเตรียมผงผลึกสตรอนเชียมไททานต

ในปี ค.ศ. 2008 Suwen Liu, et al. [33] ได้ทำการสังเคราะห์ผงผลึกนาโนสตรอนเทียมไททานเตด้วยวิธีการเผาไหม้ให้เกิดเฟสของสารสตรอนเทียมไททานเตในอุณหภูมิต่ำ โดยการสังเคราะห์สารตั้งต้นไททานเนียม ขึ้นจากไททานเนียมเตตระคลอไรด์ร่วมกับสตรอนเทียมไนเตรดโดยใช้กรดซิดริกเป็นสารเชื้อเพลิงสารตั้งต้นและสารเชื้อเพลิงจะรวมตัวกันในรูปของสารละลาย จากนั้นนำไปให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 60-70°C จะได้ออกมาอยู่ในรูปของโซลเจล และนำไปทำให้แห้งที่อุณหภูมิ 90°C จะได้ผงโซลของสตรอนเทียมไททานเต นำผงที่ได้ไปทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400°C จะได้ออกมาในรูปของผงผลึกสตรอนเทียมไททานเตแสดงดังภาพ 15

ผลวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของผงสตรอนเทียมไททานเตหลังจากการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400°C พบว่าเกิดพีคของสตรอนเทียมไททานเต มีโครงสร้างผลึกเป็นแบบคิวบิก ตรงกับข้อมูลมาตรฐาน (JCPDS) หมายเลข 350734 ซึ่งกล่าวได้ว่าสารตั้งต้นก่อตัวกันเป็นสารใหม่ในอุณหภูมิการเผาที่ต่ำ แต่โครงสร้างที่ได้ยังไม่สมบูรณ์เนื่องจากอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์อาจจะต่ำเกินไป จึงมีเฟสของสารประกอบอื่นหลงเหลืออยู่สังเกตได้ดังภาพ 16 โครงสร้างทางจุลภาคของผงผลึกสตรอนเทียมไททานเตด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) พบว่า ลักษณะของอนุภาคมีการเกาะกลุ่มก้อนกันอย่างหนาแน่น ดังภาพ 17 ขนาดของอนุภาคผงผลึกวัดได้จากภาพมีขนาดของอนุภาคอยู่ในช่วง 20-30 นาโนเมตร



ภาพ 16 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของผงผลึกสตรอนเทียมไททานเตจากการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 °C



ภาพ 17 โครงสร้างทางกายภาพของผงผลึกสตรอนเซียมไททาเนตจากการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 °C

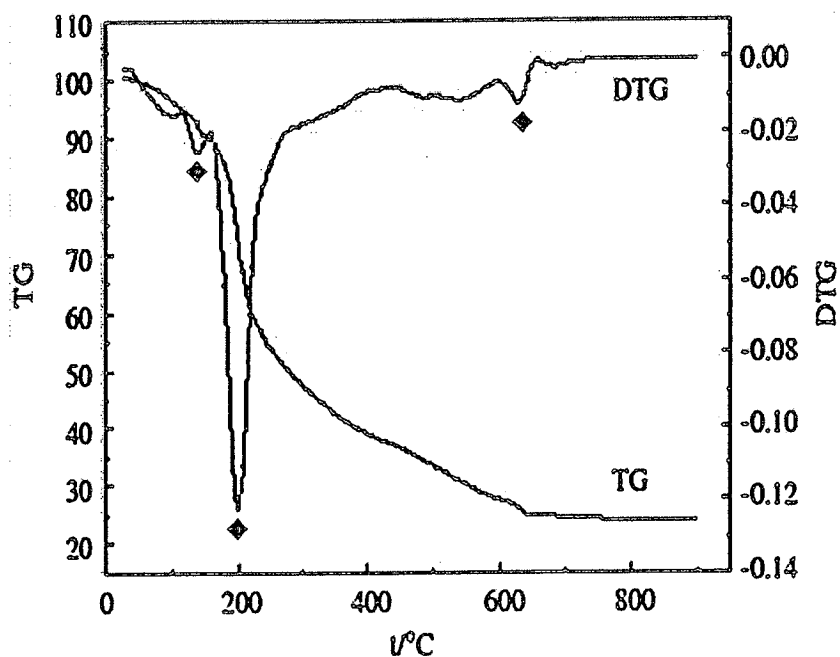
ถัดมาในปี ค.ศ.2009 L. Chen, et al. [34] ได้ทำการศึกษาและวิจัยเกี่ยวกับผงผลึกสตรอนเซียมไททาเนตที่ถูกสังเคราะห์ขึ้นโดยวิธีการโซล-เจล โดยเริ่มจากเตรียมสารตั้งต้นสตรอนเซียมไนเตรดผสมกับกรดซิตริก ที่อัตราส่วน 1:1.5 โดยโมลลงในน้ำปราศจากไอออน (Deionized water) จากนั้นเติมบิวทิลไททาเนต ลงไปอย่างรวดเร็ว และเติมไกลคอลเพื่อให้คงสภาพความเป็นสารละลายไว้ไม่ให้จับกันเป็นเจล เมื่อผสมสารตั้งต้นทั้งหมดแล้วนำไปให้ความร้อนและคนให้เข้ากันหลังจากนั้นจะได้สารละลายสีเหลืองอ่อนของสตรอนเซียมไททาเนต นำไปอบแห้ง ที่อุณหภูมิ 60°C เป็นเวลา 6 ชั่วโมงจะได้ผงโซลของสตรอนเซียมไททาเนต (xerogel) นำผงโซลที่ได้ไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 700 และ 800°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง หลังจากนั้นจะได้ผลิตภัณฑ์ออกมาอยู่ในรูปของผงผลึกสตรอนเซียมไททาเนต ในขั้นตอนถัดไปได้ศึกษาลักษณะเฉพาะของผงผลึกสตรอนเซียมไททาเนตสามารถตรวจสอบได้โดย นำผงผลึกสตรอนเซียมไททาเนตมาวิเคราะห์หาโครงสร้างผลึกโดยเครื่องวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) และลักษณะทางกายภาพวิเคราะห์ได้โดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM)

ผลการวิเคราะห์เชิงความร้อนของผงโซลสตรอนเซียมไททาเนต (DTG/TG) พบว่าเส้นกราฟ DTG เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นเกิดปฏิกิริยาทางความร้อนของสารตัวอย่างโดยที่อุณหภูมิ

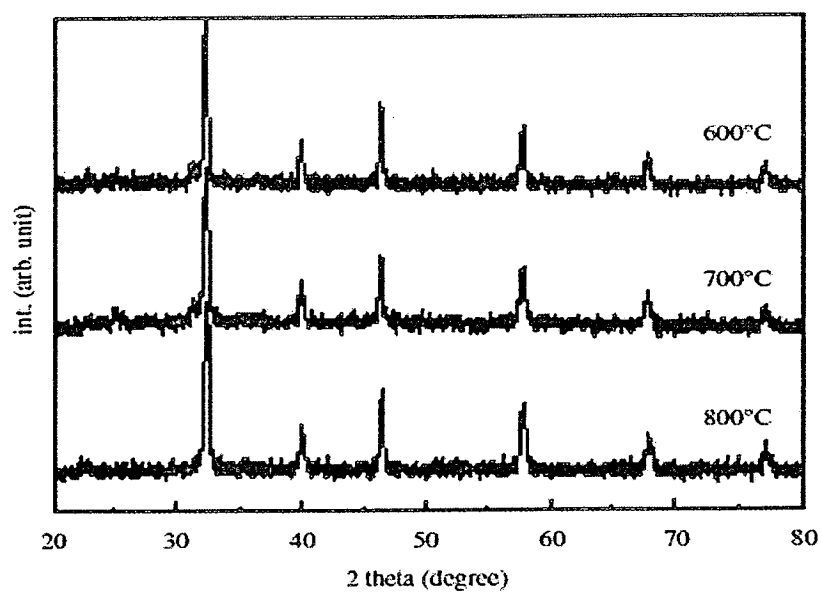
ประมาณ 130°C สังเกตได้จากพีคของกราฟในภาพ 18 เกิดการสลายตัวของน้ำ สารอินทรีย์และสารอนินทรีย์ และเกิดการสลายตัวที่อุณหภูมิของ 200°C การสูญเสียน้ำหนักของสาร เริ่มเกิดการสูญเสียน้ำหนักเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นจนกระทั่งปฏิกิริยาลิ้นสุดลงหลังจากอุณหภูมิ 700°C เส้นกราฟ DTG จะแสดงเฟสของสตรอนเทียมไททาเนตที่มีโครงสร้างแบบเพอรอฟสไกต์ที่อุณหภูมิประมาณ 650°C

จากการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของผงผลึกสตรอนเทียมไททาเนตพบว่า ภาพ 19 แสดงรูปแบบของการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงผลึกสตรอนเทียมไททาเนตหลังจากการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ $600\text{--}800^{\circ}\text{C}$ ซึ่งพีคของสารตัวอย่างทั้งหมดเป็นเฟสของสตรอนเทียมไททาเนตที่มีชนิดของโครงสร้างแบบเพอรอฟสไกต์ สอดคล้องกับแบบคิวบิก ความบริสุทธิ์ของสารจะสูงขึ้นเมื่ออุณหภูมิในการเผาแคลไซน์เพิ่มขึ้นสังเกตได้จากเฟสของสารตั้งต้นที่หลงเหลืออยู่ที่อุณหภูมิ 600°C และ 700°C ที่มุม 2θ ประมาณ 25 องศา เมื่ออุณหภูมิการเผาสูงขึ้นที่ 800°C พบว่าพีคเหล่านั้นจะหายไปทำให้ได้สารสตรอนเทียมไททาเนตที่มีความบริสุทธิ์สูง

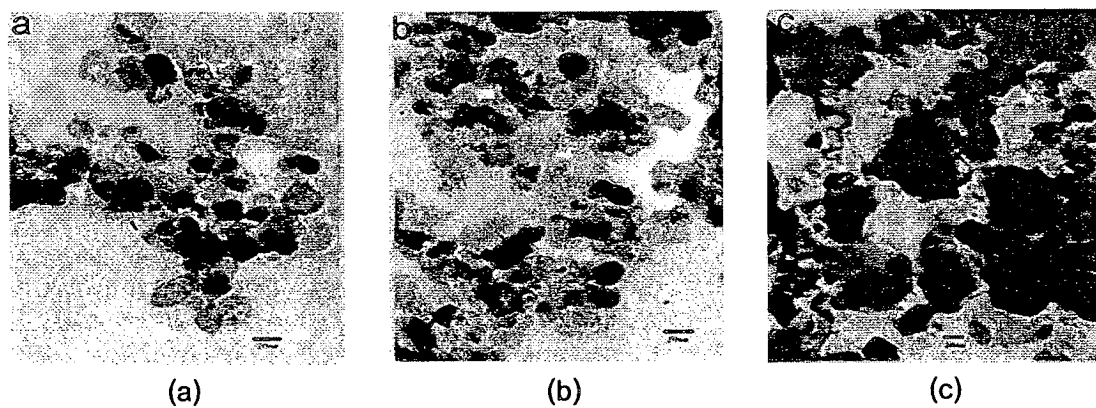
การวิเคราะห์โครงสร้างทางกายภาพของผงผลึกสตรอนเทียมไททาเนตพบว่า ขนาดของอนุภาคจะมีขนาดใหญ่ขึ้นเมื่ออุณหภูมิในการแคลไซน์สูงขึ้นโดยที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ที่ $600\text{--}700^{\circ}\text{C}$ ขนาดของอนุภาคมีขนาดเล็กและใกล้เคียงกัน ค่าเฉลี่ยของขนาดอนุภาคประมาณ 15 นาโนเมตร มีการกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอ แต่ที่อุณหภูมิการแคลไซน์ที่ 800°C ขนาดของอนุภาคมีขนาดใหญ่และมีการเกาะกลุ่มก้อนกันอย่างหนาแน่น กระจายตัวไม่สม่ำเสมอเป็นผลมาจากอุณหภูมิการเผาสูงอนุภาคที่อยู่ใกล้จึงหลอมรวมกันเป็นก้อนขนาดใหญ่และมีรูปร่างที่เปลี่ยนไปจากเดิม แสดงดังภาพ 20



ภาพ 18 ผลการวิเคราะห์เชิงความร้อนของผงโพลีไวนิลสไตรอนเชื่อมไททานเนต



ภาพ 19 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของผงผลึกสไตรอนเชื่อมไททานเนตที่แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600-800 °C



ภาพ 20 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างทางกายภาพของผงผลึกสตรอนเทียมไททาเนต
จากการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ (a) 600°C (b) 700°C และ (c) 800°C