

บทที่ 3

วิธีการทดลอง

ในบทนี้จะกล่าวถึงรายละเอียดของสารเคมี วัสดุอุปกรณ์ และกระบวนการเตรียมผงและเซรามิก BNTZ รวมถึงวิธีการเตรียมชิ้นงานเพื่อตรวจสอบคุณสมบัติทางกายภาพ โครงสร้างทางจุลภาค คุณสมบัติทางกล และคุณสมบัติทางไฟฟ้า อีกด้วย ซึ่งกล่าวในรายละเอียดดังนี้

3.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

- 3.1.1 ผงบิสมีท์ออกไซด์ (Bi_2O_3) ความบริสุทธิ์ > 98% บริษัท Fluka
- 3.1.2 โซเดียมคาร์บอเนต (Na_2CO_3) ความบริสุทธิ์ >99.5%, บริษัท Carlo Erba
- 3.1.3 ไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) ความบริสุทธิ์ >99%, บริษัท Riedel de Haën
- 3.1.4 เซอร์โคเนียมออกไซด์ (ZrO_2) ความบริสุทธิ์ >99%, บริษัท Riedel de Haën
- 3.1.5 แลนทานัมออกไซด์ (La_2O_3)
- 3.1.6 นีโอเบียมออกไซด์ (Nb_2O_5)
- 3.1.8 โคบอลต์ออกไซด์ (CoO)
- 3.1.7 เอทานอล (ethanol) ความบริสุทธิ์ 99.99% บริษัท MERCK
- 3.1.8 น้ำมันซิลิโคน (silicone oil)
- 3.1.9 ซิลิกาเจล (silica gel)
- 3.1.10 อะซิโตน (acetone) ความบริสุทธิ์ 99% บริษัท Merck ประเทศเยอรมัน
- 3.1.11 โพลีไวนิลแอลกอฮอล์ (PVA) บริษัท Fluka ประเทศสวิตเซอร์แลนด์
- 3.1.12 กาวเงิน (silver paint)

3.2 วัสดุอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

- 3.2.1 เครื่องชั่งดิจิตอลความละเอียด 0.0001 กรัมผลิตโดย บริษัท AND รุ่น HM-300
- 3.2.2 ลูกบิดเซอร์โคเนีย (zirconia ball media) ทรงกลมเส้นผ่านศูนย์กลาง 0.95 ซม.
- 3.2.3 ปีกเกอร์ขนาด 20 และ 1000 มิลลิลิตร
- 3.2.4 เครื่องผสมสารแบบแม่เหล็ก (magnetic stirrer) พร้อมตัวให้ความร้อน (heater)

- 3.2.5 แท่งแม่เหล็กสำหรับกวนสาร (magnetic bar)
- 3.2.6 กระดาษอะลูมิเนียม (aluminum foil)
- 3.2.7 ครกหยกสำหรับบดสาร (agate mortar)
- 3.2.8 ถ้วยอะลูมินา (alumina crucible)
- 3.2.9 แผ่นอะลูมินา (alumina plate)
- 3.2.10 หลอดหยด (dropper)
- 3.2.11 เครื่องอัลตราโซนิก (ultrasonic)
- 3.2.12 เครื่องบดย่อยผสมสารด้วยลูกบอล (ball mill)
- 3.2.13 เตาไฟฟ้าอุณหภูมิสูง
- 3.2.14 เวอร์เนียคาลิเปอร์ระบบดิจิตอล ความละเอียด 0.01 มิลลิเมตร
- 3.2.15 แม่พิมพ์โลหะสำหรับอัดขึ้นรูปขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางขนาด 1 เซนติเมตร
- 3.2.16 เครื่องอัดระบบไฮดรอลิก
- 3.2.17 กระดาษทรายเบอร์ 600, 800, 1000 และ 1200
- 3.2.18 ผงขัดอะลูมินาขนาดอนุภาค 6 และ 1 ไมโครเมตร
- 3.2.19 เครื่องกำเนิดรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometer) รุ่น X-pert ผลิตโดยบริษัท Philip
- 3.2.20 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope, SEM)
รุ่น JEOL JSM 5910 LV ผลิตโดยบริษัท JOEL ประเทศญี่ปุ่น
- 3.2.21 เครื่องวัดไดอิเล็กทริก ความต้านทานไฟฟ้า และ ฮีสเทรีซิส แบบ Sawyer-Tower circuit
- 3.2.22 เครื่องวัดความแข็งชนิด Knoop microhardness tester (Matzawa MXT α -7 Type D) และ Vicker microhardness tester (Galileo Microscan OD'98)

3.3. การเตรียมตัวอย่าง

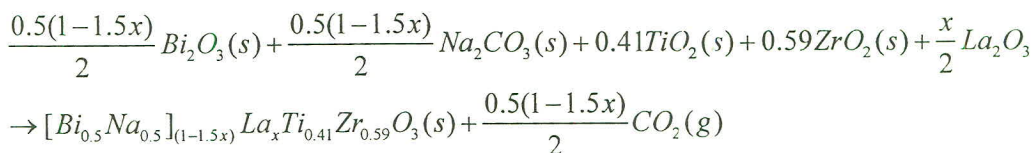
3.3.1 การเตรียมสาร $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$, $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$, $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Ti}_{0.41}\text{Zr}_{0.59}\text{O}_3$ เจือด้วยแลนทานัม และ $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Ti}_{0.41}\text{Zr}_{0.59}\text{O}_3$ เจือด้วยไนโอเบียม

3.3.1.1 การเตรียมผง

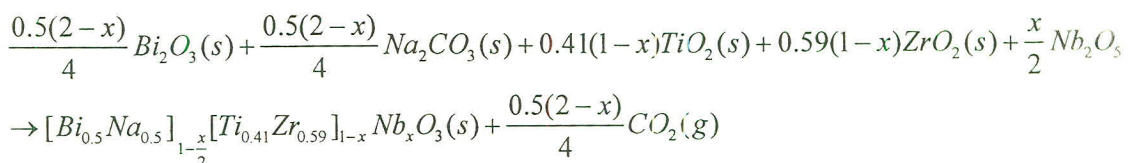
ในการเตรียมผง $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ และ $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ เมื่อ x เท่ากับ 0, 0.20, 0.35, 0.40, 0.45, 0.60 และ 0.80 เศษส่วนโดยโมล ใช้วิธีการเตรียมแบบมิกส์ออกไซด์ โดยคำนวณจากสมการเคมี



ในการเตรียมผง $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Ti}_{0.41}\text{Zr}_{0.59}\text{O}_3$ เจือด้วยแลนทานัม เมื่อ La เท่ากับ 0, 0.01, 0.02, 0.03 เศษส่วนโดยโมล ใช้วิธีการเตรียมแบบมิกส์ออกไซด์ โดยคำนวณจากสมการเคมี



ในการเตรียมผง $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Ti}_{0.41}\text{Zr}_{0.59}\text{O}_3$ เจือด้วยไนโอเบียม เมื่อ Nb เท่ากับ 0, 0.01, 0.03, 0.05, 0.07 และ 0.09 เศษส่วนโดยโมล ใช้วิธีการเตรียมแบบมิกส์ออกไซด์ โดยคำนวณจากสมการเคมี



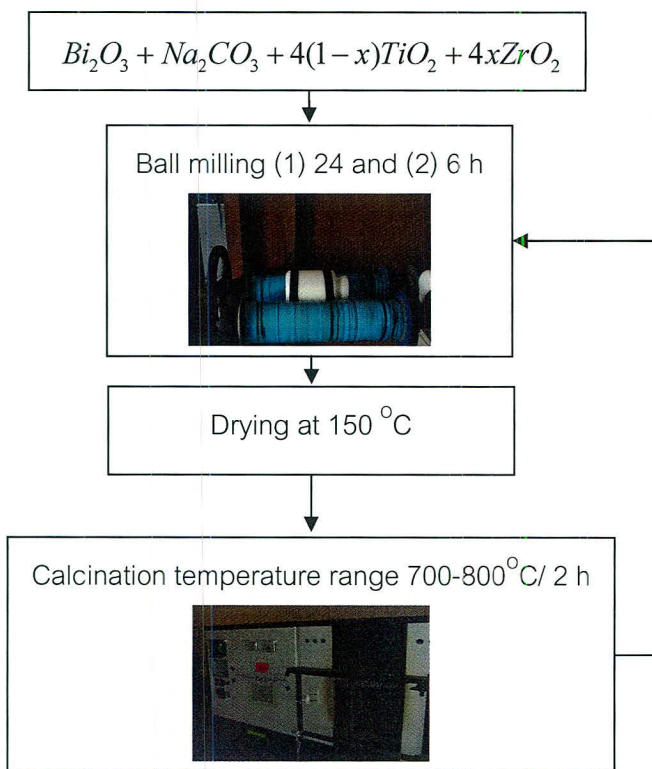
เมื่อ กระบวนการเตรียมผงของสารประกอบทั้งหมด มีวิธีการเตรียมคล้ายคลึงกัน จึงแสดงสรุปดังรูป

3.1 พอสังเขป และกล่าวถึงรายละเอียดดังต่อไปนี้

1. โดยเริ่มจากซังสารตั้งต้น (Bi_2O_3 , Na_2CO_3 , TiO_2 , ZrO_2 , La_2O_3 และ Nb_2O_5) นำมาบดผสมกันในกระป๋องพลาสติกที่มีเม็ดบดเซอร์โคเนีย (Zirconia mill ball) โดยใช้เอทานอลเป็นตัวกลางเป็นเวลา 24 ชั่วโมง
2. จากนั้นทำการแยกเม็ดบดออกจากของเหลว แล้วนำมาทำให้แห้ง โดยนำของเหลวผสมมาวางบนเตาแผ่นให้ความร้อน (hot plate) ที่อุณหภูมิประมาณ 150°C และคนสารด้วยแท่งคนสาร

(magnetic bar) จนได้ผงเกือบแห้งแล้วนำไปอบ ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 100 °C จากนั้นจึงนำมา บดละเอียดด้วยครกบดสาร (agate mortar)

3. แล้วนำมาเผาแคลไซต์ (calcination) ในช่วงอุณหภูมิ 700-800 °C เป็นการพิจารณาหา อุณหภูมิที่เหมาะสม
4. จากนั้นนำผงสารตั้งต้นทั้งหมด มา ball mill อีกครั้งเป็นเวลา 6 ชั่วโมง เพื่อให้ได้ผงที่มีการ เกาะกลุ่มแข็งน้อยที่สุด และนำมาทำให้แห้งเหมือนที่กล่าวมาแล้วข้างต้น จนได้ผง สารประกอบ BNTZ

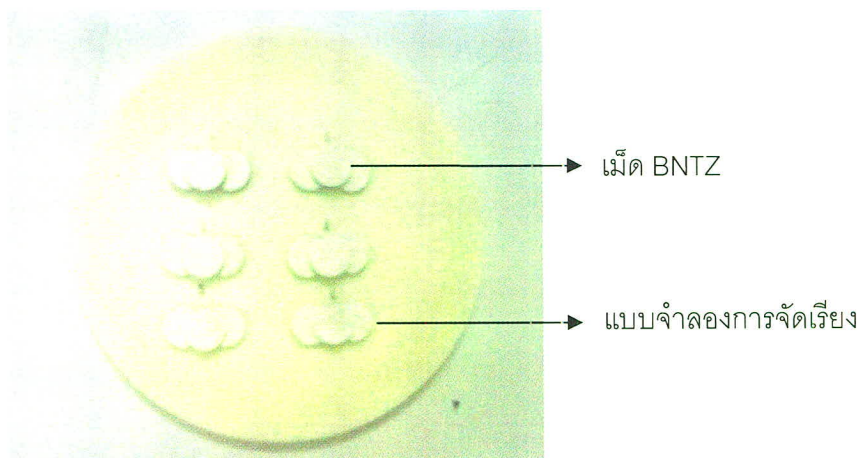


รูป 3.1 ขั้นตอนการเตรียมผง BNTZ

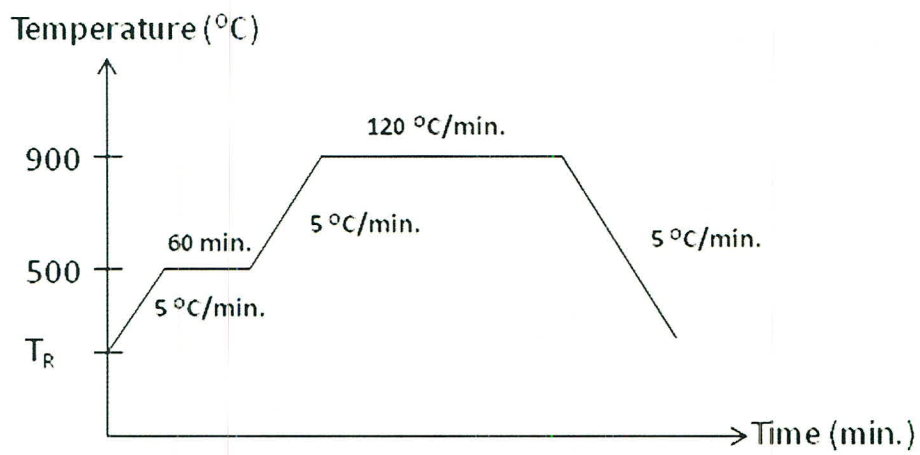
3.3.1.2 การเตรียมเซรามิก

ขั้นตอนการเตรียมเซรามิก แสดงในรูป 3.4 และกล่าวถึงรายละเอียดดังต่อไปนี้

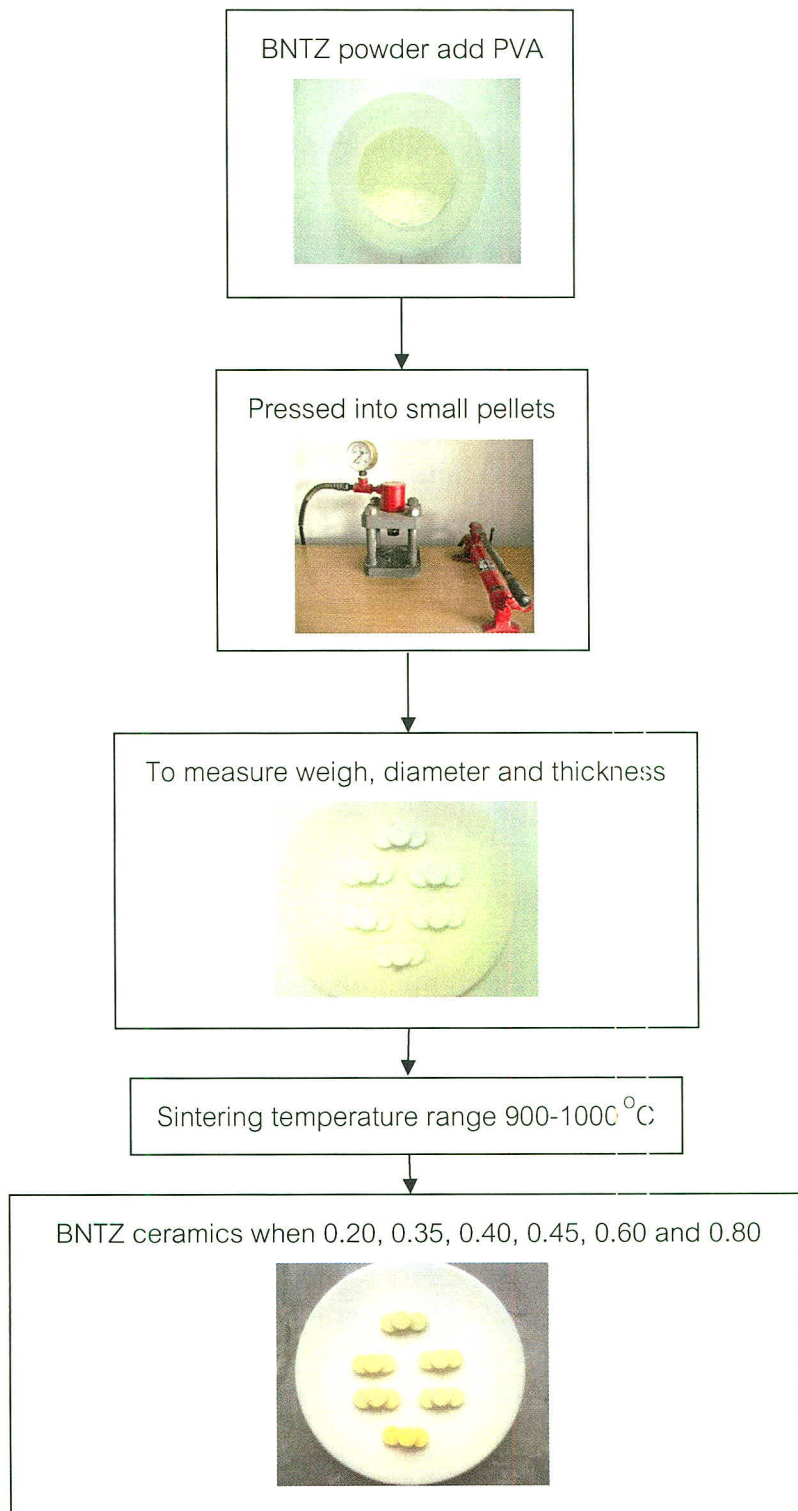
1. บดผง แล้วเติมสารยึดเหนี่ยว (binder) พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ (PVA) ความเข้มข้นร้อยละ 3 โดยน้ำหนักเป็นตัวประสานในการขึ้นรูปให้ชิ้นงาน เป็นเวลาประมาณ 5 นาทีจนละเอียด
2. นำผงที่ได้มาทำการอัดขึ้นรูป มีลักษณะเป็นแผ่นกลม (disc) ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 10 มิลลิเมตร โดยใช้เครื่องอัดระบบไฮดรอลิกและแม่พิมพ์โลหะด้วยความดัน 1 ตัน เป็นเวลา 15 วินาที
3. นำชิ้นงานที่ผ่านการขึ้นรูปแล้วมาจัดเรียงลงในแผ่นอะลูมินา แล้วนำมาปิดฝาเพื่อป้องกันสิ่งปนเปื้อนระหว่างการเผา ดังรูป 3.2
4. นำไปเผาซินเทอร์ดังรายละเอียดแสดงในแผนผังรูป 3.3 คือ จะทำการเผาแซ่ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง เพื่อกำจัด PVA ออกจากเนื้อเซรามิก จากนั้นจึงเพิ่มอุณหภูมิจนถึงอุณหภูมิซินเทอร์ ซึ่งในการทดลองนี้จะทำการซินเทอร์เท่ากับ 900 °C ด้วยอัตราการขึ้น/ลงของอุณหภูมิ 5 องศาเซลเซียส/นาที เป็นเวลา 6 ชั่วโมง



รูป 3.2 ลักษณะการจัดเรียงเม็ด BNTZ สำหรับเผาซินเทอร์



รูป 3.3 แผนผังการใช้อุณหภูมิในการเผาซินเทอร์เซรามิก เมื่อ T_R คือ อุณหภูมิห้อง และ 900°C คือ อุณหภูมิซินเทอร์

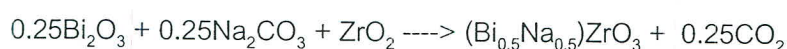


รูป 3.4 แผนภาพขั้นตอนการเตรียมเซรามิก

3.3.2 การเตรียมสารบิสมาทโซเดียมเซอร์โคเนต

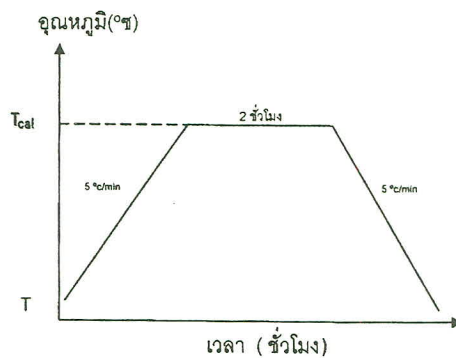
3.3.2.1 การเตรียมผง

ผงบิสมาทโซเดียมเซอร์โคเนตเป็นผงเซรามิกระบบใหม่ ที่ยังไม่ถูกเตรียมด้วยกระบวนการมิกซ์ออกไซด์ (mixed oxide) ดังนั้นในขั้นตอนการเตรียมผงระบบใหม่ด้วยกระบวนการนี้ จะต้องทำการหาสภาวะที่เหมาะสมที่สุดในการเตรียม เพื่อให้ได้ผงเซรามิกที่มีเฟสบริสุทธิ์ สภาวะที่ใช้ในการศึกษาการเตรียมผงเซรามิกบิสมาทโซเดียมเซอร์โคเนตประกอบด้วย สภาวะช่วงอุณหภูมิการเผาแคลไซน์ 700 – 850 °C, สภาวะปริมาณสารตั้งต้นที่ต่างกัน และสภาวะการเผาแคลไซน์สองครั้ง โดยใช้ปริมาณสารตั้งต้นตามสมการเคมี



3.3.2.1.1 การเตรียมผงในช่วงอุณหภูมิ 700 – 850 °C

หลังจากบดผสมด้วยเมตบอลด้วยลูกบดเซอร์โคเนีย เป็นเวลา 24 ชั่วโมงในเอทานอลด้วยเครื่องบดย่อย ผสมสารแบบ Ball-milling นำสารผสมเข้าอบในเตาอบที่อุณหภูมิ 120 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมงบดผง ผสม เพื่อให้อนุภาคที่เกาะกันเป็นก้อนแตกออกจากกัน เผาแคลไซน์ผงผสมในช่วงอุณหภูมิ 700 - 850 °C เผาแช่เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ด้วยอัตราขึ้น-ลง 5 °C/min ด้วยเตาไฟฟ้าสำหรับเผาสาร ซึ่งในการทดลองนี้จะเผาแคลไซน์โดยอาศัยวิธีการดังแผนภาพแสดงดังรูป 3.5 สำหรับ การเลือกใช้ช่วงอุณหภูมินี้ เพราะเป็นช่วงอุณหภูมิของการเผาแคลไซน์ผงเซรามิกบิสมาทโซเดียมไททาเนต ซึ่งเป็นต้นแบบของการศึกษาการเตรียมผงเซรามิกบิสมัทโซเดียมเซอร์โคเนต



รูป 3.5 กระบวนการทางความร้อนของการเผาแคลไซน์ของผงเซรามิก BNZ

3.3.2.1.2 การเตรียมผงที่ปริมาณสารตั้งต้นต่างกัน

ผงผสมบิสมีทไฮเดียมเซอร์โคเนตถูกเจือด้วยสารตั้งต้น Bi_2O_3 , Na_2CO_3 และ ZrO_2 ในช่วงปริมาณการเติม 0 – 15 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของสารตั้งต้น ดังตารางที่ 3.1 โดยผงผสมทั้งหมดเตรียมด้วยกระบวนการมิกซ์ออกไซด์ เผาที่อุณหภูมิแคลไซน์ที่เหมาะสมที่สุด เป็นเวลา 2 ชั่วโมง การเลือกใช้สภาวะการเตรียมที่ปริมาณสารตั้งต้นต่างกัน เพราะปริมาณสารตั้งต้นส่งผลถึงสมบัติของผงเซรามิกระบบใหม่นี้

ตาราง 3.1 ผงเซรามิก BNZ ที่ปริมาณสารตั้งต้นต่างกัน

Bi_2O_3	ZrO_2	Na_2CO_3
BNZ/5wt% Bi_2O_3	BNZ/5wt% ZrO_2	BNZ/5wt% Na_2CO_3
BNZ/10wt% Bi_2O_3	BNZ/10wt% ZrO_2	BNZ/10wt% Na_2CO_3
BNZ/15wt% Bi_2O_3	BNZ/15wt% ZrO_2	BNZ/15wt% Na_2CO_3

3.3.2.2.3 การเตรียมผงที่ผ่านการบดให้เนื้อละเอียดและเผาแคลไซน์อีกครั้ง

ผงผสมบิสมาทโซเดียมเซอร์โคเนตกับสารตั้งต้นที่ช่วยให้ผงเซรามิกมีเฟสบริสุทธิ์มากขึ้น ถูกเผาที่อุณหภูมิแคลไซน์ที่เหมาะสม เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ผงเซรามิกผ่านการเผาแคลไซน์ครั้งแรก ถูกบดผสมด้วยเม็ดบดด้วยลูกบดเซอร์โคเนีย เป็นเวลา 6 ชั่วโมงในเอทานอล ด้วยเครื่องบดย่อย ผสมสารแบบ Ball-milling นำผงเซรามิกเข้าอบในเตาอบที่อุณหภูมิ 120 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นเผาแคลไซน์ผงเซรามิกอีกครั้งที่อุณหภูมิเดิม เผาแซเป็นเวลา 2 ชั่วโมง ด้วยอัตราขึ้น-ลง 5 °C/min เพื่อให้ผงตั้งต้นที่เหลืออยู่ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูงอีกครั้ง การเลือกใช้สภาวะการเผาแคลไซน์สองครั้ง เพราะลักษณะของผงเซรามิกที่ผ่านการเผาแคลไซน์ครั้งแรก มีลักษณะค่อนข้างแข็ง และมีขนาดใหญ่ คาดว่า การบด และการเผาแคลไซน์อีกครั้ง ช่วยให้เกิดปฏิกิริยาได้อย่างสมบูรณ์

3.3.3 การเตรียมสารบิสมาทโซเดียมไทเทเนตเจือโคบอลต์

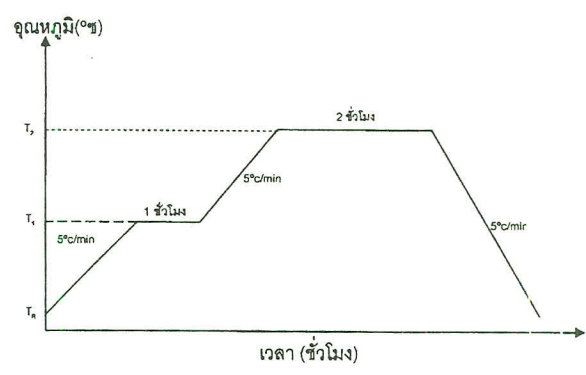
3.3.3.1 การเตรียมผงและเซรามิก

ผง ($\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$: BNT) ที่เจือด้วย Co ด้วยวิธีผสมแบบมิกซ์ออกไซด์ (mixed oxide) โดยเริ่มจากการนำสารตั้งต้น ได้แก่ บิสมาทออกไซด์ (Bi_2O_3 , >98%, Fluka), โซเดียมคาร์บอเนต (Na_2CO_3 , 99.5%, Carlo Erba) ไททาเนียมออกไซด์ (TiO_2 , >99%, Riedel de Haën) และโคบอลต์ออกไซด์ (CoO , >98%, Aldrich) ในอัตราส่วนดังสมการ



โดยที่ $x = 0.005, 0.01, 0.02$ และ 0.03 ตามลำดับบดผสมด้วยเม็ดบดด้วยลูกบดเซอร์โคเนีย เป็นเวลา 24 ชั่วโมงในเอทานอล ด้วยเครื่องบดย่อย ผสมสารแบบ Ball-milling นำสารผสมเข้าอบในเตาอบที่อุณหภูมิ 120 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมงบดผงผสม เพื่อให้อนุภาคที่เกาะกันเป็นก้อนแตกออกจากกัน เผาแคลไซน์ผงผสมที่อุณหภูมิ 800 °C เผาแซเป็นเวลา 2 ชั่วโมง ด้วยอัตราขึ้น-ลง 5 °C/min ด้วยเตาไฟฟ้าสำหรับเผาสาร ในการทดลองจะใช้อุณหภูมิในการแคลไซน์ 800 °C ทำการเตรียมเซรามิกโดยอาศัยวิธีการดังแผนภาพแสดง ดังรูป 3.6 ด้วยการนำผงที่เตรียมได้มาทำการอัดขึ้นรูป โดยใช้ Polyvinyl Alcohol (PVA) ความเข้มข้นร้อยละ 3 โดยน้ำหนัก เป็นตัวช่วยในการขึ้นรูปขึ้นงานให้มีลักษณะเป็นเม็ดขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 10

มิลลิเมตร โดยใช้เครื่องอัดระบบไฮดรอลิกและแม่พิมพ์โลหะ ด้วยความดัน 1 ตัน เป็นเวลา 15 วินาที แล้วจึงนำชิ้นงานที่ผ่านการขึ้นรูปแล้วมาจัดเรียงบนแผ่นอลูมินา เสร็จแล้วนำชิ้นงานไปเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1050 °C โดยเผาแช่เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ด้วยอัตราขึ้น-ลง 5 °C/min สำหรับการเลือกใช้อุณหภูมินี้ เพราะเป็นอุณหภูมิการเผาขึ้นรูปของเซรามิก BNT



รูป 3.6 กระบวนการทางความร้อนของการเผาซินเตอร์ของผงเซรามิก BNZ

3.4 การตรวจสอบสมบัติทางกายภาพของเซรามิก

การหาค่าความหนาแน่น

ในการหาค่าความหนาแน่นของเซรามิก ใช้วิธีการของอาร์คิมิดีส (Archimedes' principle) คือ เมื่อวัตถุจมอยู่ในของเหลว วัตถุนั้นจะพวยขึ้นด้วยแรงลอยตัว (Buoyant Force) ซึ่งมีขนาดเท่ากับ น้ำหนักของของเหลวที่ถูกด้วยแทนที่ในวัตถุ ถือเป็นวิธีการเหมาะสมกับของแข็งทุกชนิด ทั้งจมและลอย แต่ไม่ทำปฏิกิริยากับน้ำหรือสารละลายน้ำ โดยมีขั้นตอนการทดลองดังนี้

1. นำเม็ดเซรามิกไปต้มในน้ำกลั่นเป็นเวลา 4 ชั่วโมง แล้วทิ้งไว้ให้เย็นเป็นเวลา 1 วัน
2. นำเม็ดเซรามิกไปชั่งด้วยวิธีการแทนที่น้ำโดยใช้เครื่องชั่งดังรูป 3.7 แล้วบันทึกค่าที่ได้เป็น น้ำหนัก W_3
3. นำเม็ดเซรามิกไปชั่งในอากาศบันทึกเป็นน้ำหนัก W_2 แล้วนำไปเม็ดอบที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 วัน
4. ทำการชั่งน้ำหนัก W_1 แล้วบันทึกค่า จากนั้นแทนค่าในสมการ 3.1

$$\rho_{BNTZ} = \frac{W_1}{W_2 - W_3} \times \rho_{H_2O} \quad (3.1)$$

เมื่อ ρ_{BNTZ} คือ ความหนาแน่นของเซรามิก ρ_{H_2O} คือ ความหนาแน่นของน้ำขณะทำการทดลอง W_1 คือ น้ำหนักของเซรามิกที่ชั่งในอากาศขณะแห้ง W_2 คือ น้ำหนักของเซรามิกที่ชั่งในอากาศขณะเปียก และ W_3 คือ น้ำหนักของเซรามิกที่ชั่งในน้ำ



รูป 3.7 เครื่องชั่งอัตโนมัติที่สามารถชั่งได้ทั้งในน้ำและอากาศ

3.5 การตรวจสอบองค์ประกอบทางเคมีด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์

งานวิจัยนี้ใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ในการตรวจสอบหาองค์ประกอบทางเคมีและชนิดของเฟสที่เกิดขึ้น โดยอาศัยหลักการการตกกระทบของรังสีเอกซ์ลงบนพื้นผิวของวัสดุแล้วเกิดการกระเจิงและเลี้ยวเบน โดยมีมุมการเลี้ยวเบนแตกต่างกันไปขึ้นอยู่กับโครงสร้างผลึกและระนาบ (hkl) ของที่รังสีที่ตกกระทบภายในวัสดุ ซึ่งพบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของแต่ละชนิดจะมีความจำเพาะเจาะจงสำหรับวัสดุนั้นๆ ดังนั้นเมื่อนำเครื่องมือตรวจวัด (detector) มารองรับรังสีเอกซ์ที่กระเจิงออกมาจากวัสดุในตำแหน่งต่างๆ ก็สามารถตรวจสอบได้ว่าวัสดุนั้นเป็นสารประเภทใด โดยพิจารณาความสัมพันธ์ค่ามุมของแบรกก์ (Bragg's angle) และความเข้มของพีครังสีเอกซ์ของรูปแบบการเลี้ยวเบนที่ปรากฏ ซึ่งสารแต่ละชนิดจะมีรูปแบบการเลี้ยวเบนที่มีลักษณะเฉพาะแตกต่างกันไป จึงสามารถนำรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่ตรวจสอบมาเปรียบเทียบกับข้อมูลชนิดต่างๆ ที่มีฐานข้อมูลมาตรฐาน (JCPDS file) ได้เพื่อตรวจสอบชนิดของเฟสที่เกิดขึ้น ซึ่งการเตรียมชิ้นงานในการนำไปวิเคราะห์ต้องตามขั้นตอนดังนี้

ขั้นตอนการเตรียมชิ้นงานผง

โดยเริ่มจากการนำผงและชิ้นงานเซรามิกที่เตรียมได้มาอัดใส่ใน holder จากนั้นนำไปวางที่บริเวณช่องสำหรับวางชิ้นงานในเครื่อง X-ray diffractometer แล้วจึงเดินเครื่องโดยใช้เป้าทองแดง ($\text{CuK}\alpha$) ที่มีค่าความยาวคลื่นประมาณ $1.54 \text{ \AA}$ จากค่ามุม 2θ ที่ 20 องศา ไปจนถึงที่ค่ามุม 2θ ที่เครื่องเอกซเรย์สามารถทำการตรวจวัดได้

ขั้นตอนการเตรียมชิ้นงานเซรามิก

1. ชัดผิวหน้าชิ้นงานเซรามิกด้วยกระดาษทรายที่ต้องการนำไปวิเคราะห์เพื่อกำจัดสิ่งสกปรกบริเวณผิวออก
2. นำเซรามิกที่ขัดผิวหน้าออกแล้วไปทำความสะอาดด้วยเครื่องอัลตราโซนิก เป็นเวลา 30 นาที โดยใช้เอทานอลเป็นตัวกลาง
3. หลังจากทำความสะอาดแล้วนำชิ้นงานไปอบให้แห้งในเตาที่มีอุณหภูมิประมาณ 150°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง
4. นำชิ้นงานที่อบแห้งแล้วไปติดบนฐานกระจกที่เตรียมไว้ด้วยดินน้ำมัน แล้วนำเข้าเครื่องเพื่อวิเคราะห์

3.6 การตรวจสอบโครงสร้างทางจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

ขั้นตอนการเตรียมชิ้นงานผง

ในการถ่ายภาพด้วย SEM ของผง เพื่อศึกษาลักษณะโครงสร้างทางจุลภาค และ ขนาดอนุภาค ผง ที่ผ่านการเผาแคลไซต์

1. นำผง BNTZ ที่ผ่านการบดให้ละเอียด ทำให้กระจายตัว (dispersion) โดยนำไปอัลตราโซนิก มีเอทานอลเป็นตัวกลางในการกระจายตัว เป็นเวลา 30 นาที
2. ติดเทปทองแดงบนแท่นทองเหลือง (stub)
3. เมื่อครบ 30 นาที นำแท่นทองเหลืองวางบนเตาแผ่นให้ความร้อนที่อุณหภูมิประมาณ 50°C แล้วใช้หลอดหยดดูดที่ผ่านการทำให้กระจายตัวแล้ว ประมาณ 1 หยด หยดลงบน

- เทปทองแดงที่ติดไว้ สารละลายจะติดแน่นติดกับแท่นทองเหลือง แล้วนำไปอบเพื่อไล่ความชื้นในเตาที่มีอุณหภูมิไม่เกิน 100°C
4. จากนั้นทำการเคลือบผิวของชิ้นงานด้วยทองคำโดยใช้เทคนิคสปัตเตอร์ริง (sputtering) เป็นเวลา 30 วินาที
 5. ทำการตรวจสอบชิ้นงานด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดโดยเลือกใช้โหมดการถ่ายภาพแบบ secondary electron (SEI) และ backscattering electron (BEI) ดังรูป 3.8
 6. เมื่อถ่ายภาพ SEM แล้ว จึงเลือกจุดหรือพื้นที่ในการตรวจสอบชนิดและปริมาณธาตุด้วยเทคนิคการกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์ (energy dispersive X-ray analysis; EDX) เพียงเปลี่ยนโหมดในการวิเคราะห์

ขั้นตอนการเตรียมชิ้นงานเซรามิก

นำชิ้นงานเซรามิกที่ผ่านการเผาซินเทอร์แล้ว ไปทำการตรวจสอบลักษณะโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) โดยจะทำการตรวจสอบทั้งพื้นผิวหลังการซินเทอร์ (as-received surfaces) และรอยหัก (fracture surfaces) รวมถึงตรวจสอบพื้นผิวที่ผ่านการขัด (polished surfaces) ด้วยกระดาษทรายเบอร์ 600, 800, 1000 และ 1200 และขัดด้วยผงอะลูมินาขนาด 6 และ 1 ไมโครเมตร แล้วทำ thermal etching ที่อุณหภูมิ 800 °C เป็นเวลา 15 นาที โดยมีขั้นตอนในการเตรียมชิ้นงานเซรามิกดังนี้

1. ชิ้นงานไปติดบนแท่นทองเหลือง (stub) ด้วยเทปกาวยสองหน้าแบบบางโดยจัดให้รอยหัก และพื้นผิวของชิ้นงานที่ต้องการศึกษาวางอยู่ในแนวที่เหมาะสมต่อการตรวจสอบด้วย SEM
2. ทำการเคลือบผิวของชิ้นงานด้วยทองคำโดยใช้เทคนิคสปัตเตอร์ริง (sputtering) เป็นเวลา 5 นาที
3. ทำการตรวจสอบชิ้นงานด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดดังรูป 3.8 โดยใช้เทคนิค secondary electron (SEI) เพื่อนำไปหาขนาดของเกรน และ backscattering electron (BEI) เพื่อศึกษาเฟสบนพื้นผิวชิ้นงาน



รูป 3.8 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)

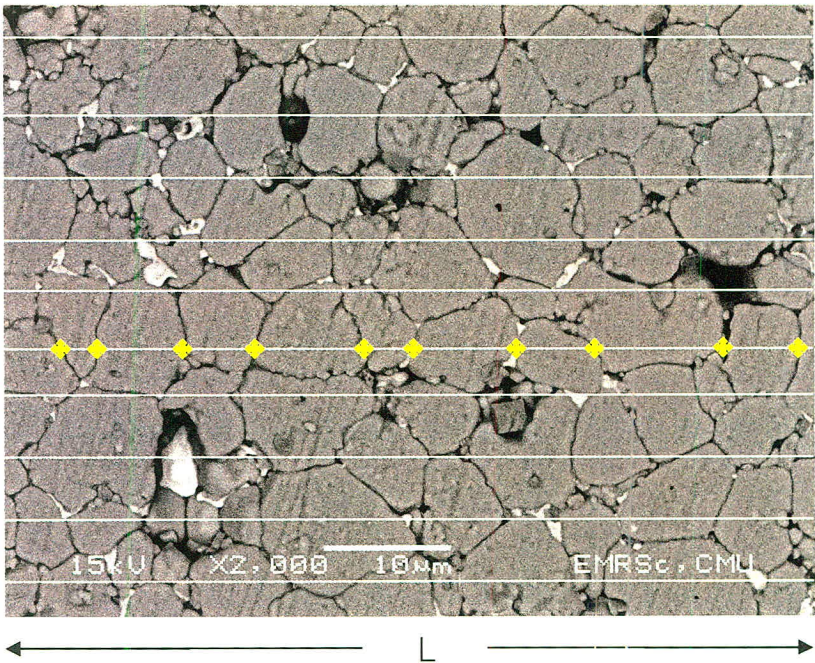
การหาขนาดของเกรน

วิธีการหาค่าขนาดเกรนของเซรามิก BNTZ เลือกใช้วิธีการแบบ จุดตัดเส้นตรงเฉลี่ย (mean linear intercept) ถือว่าเป็นวิธีการที่เหมาะสมที่สุด แสดงดังรูป 3.9

- 1. เริ่มจากการลากเส้นทดสอบผ่านภาพ SEM แบบสุ่มหลายตำแหน่ง ซึ่งยาวเท่ากับ L
- 2. นับจำนวนจุดตัดเส้นทดสอบบริเวณขอบเกรน (N_L)
- 3. ใช้สมการ 3.2 ในการคำนวณหาขนาดเกรนเฉลี่ยบนพื้นผิวชิ้นงานเซรามิก

$$D_L = \frac{L}{N_L} \tag{3.2}$$

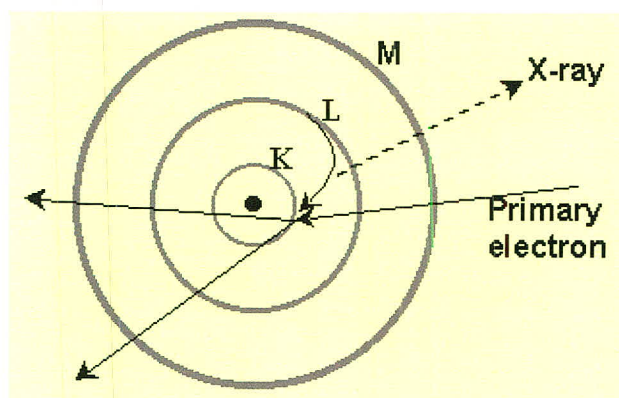
เมื่อ L คือ ความยาวของเส้นทดสอบ, N_L คือ จำนวนจุดตัดต่อหนึ่งหน่วยความยาวของเส้นทดสอบ (✦) D_L คือ ขนาดเกรนเฉลี่ย



รูป 3.9 วิธีการหาขนาดของเกรนแบบ Mean linear intercept

3.7 การตรวจสอบชนิดและปริมาณธาตุด้วยเทคนิคการกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์

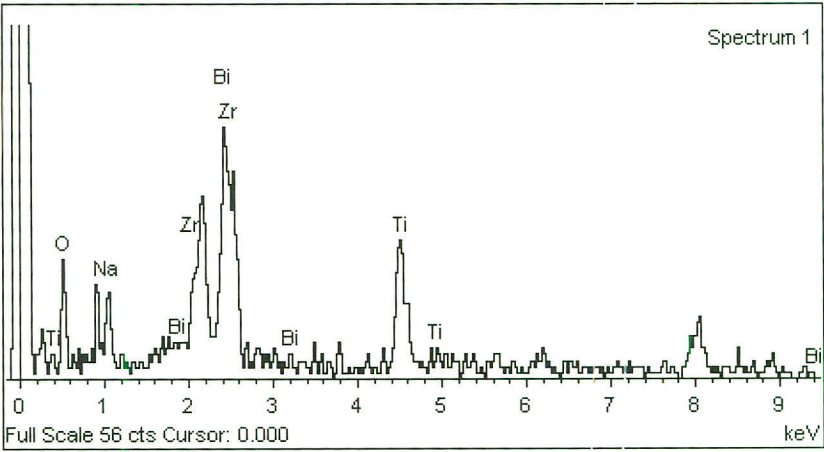
การตรวจสอบชนิดและปริมาณธาตุด้วยเทคนิคการกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์ (energy dispersive X-ray analysis; EDX) มีหลักการจากการกระเจิงของอิเล็กตรอนในชิ้นงาน แล้วปลดปล่อยรังสีเอกซ์ออกมาซึ่งรังสีเอกซ์ที่ปล่อยออกมานั้น เป็นลักษณะเฉพาะของแต่ละธาตุที่ปล่อยออกมา ซึ่งในอะตอมประกอบด้วยนิวเคลียสที่มีประจุบวก และอิเล็กตรอนที่มีประจุลบอยู่รอบๆ ทำให้เกิดความแตกต่างระหว่างประจุภายในอะตอม แต่ประจุทั้งสองจะต้องสมดุลกันในแต่ละธาตุ การเรียงตัวของอิเล็กตรอนรอบนิวเคลียสของอะตอมนั้น เป็นที่เข้าใจกันมาเป็นเวลานานแล้วว่าจะเป็นลักษณะของวงอิเล็กตรอน (electron shells) โดยอิเล็กตรอนชั้นในสุดจะมีพลังงานต่ำสุด แต่มีพลังงานพันธะที่แข็งแรงที่สุด และอิเล็กตรอนชั้นนอกนั้นจะมีพลังงานศักย์สูงแต่พลังงานพันธะต่ำ และระดับชั้นพลังงานชั้นต่างๆ ของอิเล็กตรอนจะเรียงจากวงในออกไปนอกได้ดังนี้ K, L, M, N, O, P และ Q ตามลำดับ และเนื่องจากความแตกต่างของระดับพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนรอบๆนิวเคลียสทำให้อิเล็กตรอนดั้งเดิม (primary electron) ที่มีพลังงานศักย์มากกว่า จึงมักจะไปแทนที่ในระดับพลังงานชั้น K มากกว่าชั้น L



รูป 3.10 หลักการเกิดรังสีเอกซ์

การชนของอิเล็กตรอนดั้งเดิม จะเข้าไปชนอิเล็กตรอนภายในวงให้หลุดออกไปจากอะตอม จึงเกิดสภาวะที่ถูกระตุ้น คือ ไม่เสถียร จึงมีความพยายามทำให้เกิดการเสถียร โดยการที่อิเล็กตรอนในระดับชั้นพลังงานวงนอกจะเข้าไปแทนที่ โดยกระโดดลงไปแทนที่ช่องว่างที่อิเล็กตรอนวงในหลุดออกไป

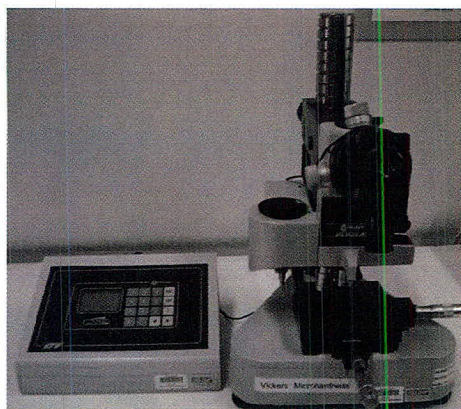
แล้วทำให้เกิดการปลดปล่อยพลังงานส่วนเกินออกมาในรูปของรังสีเอกซ์ (X-ray photon) ซึ่งมีพลังงานเท่ากับความแตกต่างของอิเล็กตรอนจากระดับชั้นพลังงานที่เข้ามาแทนที่กันดังรูป 3.10 และตัวรับสัญญาณ จะรับรังสีเอกซ์ที่ถูกปลดปล่อยออกมา นับจำนวนและพลังงานที่ปล่อยออกมาแล้วนำเสนอในรูปของกราฟระหว่างระดับพลังงานและจำนวนที่ปลดปล่อยออกมาซึ่ง อิเล็กตรอนในแต่ละชั้นของธาตุต่างๆ ก็จะมีพลังงานแตกต่างกันไป ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะตัวดังนั้น เราสามารถวิเคราะห์ชิ้นงานได้ว่า มีองค์ประกอบของธาตุใดบ้าง และมีปริมาณเป็นสัดส่วนเท่าใด



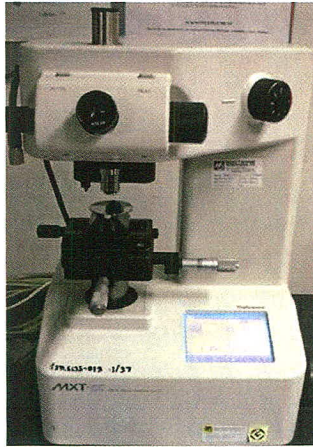
รูป 3.11 ลักษณะข้อมูลที่ได้จากการวิเคราะห์ EDX

3.8 การตรวจสอบสมบัติเชิงกลของเซรามิก

นำเม็ดเซรามิก BNTZ ไปขัดด้วยกระดาษทรายเบอร์ 800, 1000 และ 1200 ให้เรียบและได้ระนาบเพื่อสามารถมองเห็นรอยกดได้อย่างชัดเจน แล้วนำไปวัดค่าความแข็งด้วยวิธีการกด (indentation technique) โดยนำชิ้นงานที่ผ่านการเตรียมมาแล้วทดสอบด้วยเครื่องวัดค่าความแข็งจุลภาค (microhardness tester) โดยรูปแบบของหัวกดแบบวิกเกอร์ (Vicker hardness testing, HV) ดังแสดงในรูปที่ 3.12 และนूप (Knoop hardness testing, HK) ดังแสดงในรูป 3.13 ตามลำดับ จากนั้นวัดค่าความยาวของรอยแยกที่เกิดจากการกดด้วยหัวกดแบบวิกเกอร์ (crack length, c) ด้วยกล้องจุลทรรศน์แสง (light microscope) นำค่าความแข็งในหน่วยของนूपที่ได้ไปคำนวณหาค่ามอดูลัสของยัง (Young's modulus, E) ตามสมการที่ 3.5 และค่าความต้านทานต่อรอยแยก (fracture toughness, K_{IC}) ตามสมการที่ 3.6



รูป 3.12 เครื่องวัดแข็งแบบวิกเกอร์ (Vicker hardness indentation)



รูป 3.13 เครื่องวัดแข็งแบบนूप (Knoop hardness indentation)

3.8.1 ค่าความแข็งแบบวิกเกอร์

ในเซรามิก BNTZ เลือกใช้หนัก 1000 กรัม ในการทดสอบความแข็ง เมื่อทำการกดขึ้นงานแล้วทราบค่า ความยาวของรอยกด (d) จึงสามารถนำไปคำนวณค่าความแข็งแบบวิกเกอร์ได้ดังสมการที่ 3.3

$$HV = 1.854 \frac{P}{d^2} \quad (3.3)$$

เมื่อ HV คือ ค่าความแข็งในหน่วยของวิกเกอร์ หน่วย GPa

P คือ น้ำหนักที่ให้แก่วัด หน่วย N

d คือ ค่าความยาวเฉลี่ยของเส้นทแยงมุมของวิกเกอร์ หน่วย μm

3.8.2 ค่าความแข็งแบบบรูน์

ในเซรามิก BNTZ เลือกใช้หนัก 300-500 กรัม เวลา 10 วินาที ในการทดสอบความแข็ง เมื่อทำการกดชิ้นงานแล้วทราบค่า ความยาวเฉลี่ยของเส้นทแยงมุมของวิกเกอร์ (d) จึงสามารถนำไปคำนวณค่าความแข็งแบบวิกเกอร์ได้ดังสมการที่ 3.4

$$HK = 14.23 \frac{P}{d^2} \quad (3.4)$$

เมื่อ HV คือ ค่าความแข็งในหน่วยของบรูน์ หน่วย GPa

P คือ น้ำหนักที่ให้แก่หัวกด หน่วย N

d คือ ค่าความยาวของเส้นทแยงมุมด้านยาวของบรูน์ หน่วย μm

3.8.3 ค่ามอดูลัสของยัง (Young' modulus)

เมื่อทดสอบความแข็งแบบบรูน์ สามารถนำค่าต่างๆ ที่ได้มาแทนในสมการที่ 3.5 เพื่อทราบค่ามอดูลัสของยัง

$$E = \alpha HK \left(\frac{b}{a} - \frac{b'}{a'} \right)^{-1} \quad (3.5)$$

เมื่อ HK คือ ค่าความแข็งแบบบรูน์

b/a คือ อัตราส่วนระหว่างเส้นทแยงมุมของหัวกดด้านสั้นต่อเส้นทแยงมุมของหัวกดด้านยาว หัวกดบรูน์ เท่ากับ 1/7.11

b'/a' คือ อัตราส่วนของเส้นทแยงมุมของรอยกดด้านสั้นต่อด้านยาว

α คือ ค่าคงที่จากการทดลองของ Marshall และคณะ พบว่ามีค่าประมาณ 0.45

3.8.4 ค่าความต้านทานต่อรอยแตก (Fracture toughness)

เมื่อทราบค่าความแข็งแบบวิกเกอร์ ค่ามอดูลัสของยัง และความยาวของรอยแตกจากรอยกดแบบวิกเกอร์ มาแทนค่าในสมการที่ 3.6 จึงทราบค่าความต้านทานต่อรอยแตก

$$K_{IC} = 0.016 \left(\frac{E}{HV} \right)^{1/2} \left(\frac{P}{c^{3/2}} \right) \quad (3.6)$$

เมื่อ K_{IC} คือ ความต้านทานต่อการรอยแตก หน่วย $\text{MPa.m}^{1/2}$

E คือ มอดูลัสของยัง หน่วย Pa

HV คือ ค่าความแข็งในหน่วยของวิกเกอร์ หน่วย Pa

P คือ น้ำหนักที่กด หน่วย N

c คือ ความยาวของรอยแตก หน่วย m

3.9 การตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก

3.9.1 สมบัติไดอิเล็กทริก

การตรวจสอบค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (relative permittivity, ϵ_r) และแฟกเตอร์การสูญเสียในรูปของความร้อนของไดอิเล็กทริก (dissipation factor; $\tan \delta$) ในการวัดค่าคงที่ไดอิเล็กทริก และแฟกเตอร์การสูญเสียในรูปของความร้อนของไดอิเล็กทริกสามารถหาได้โดยอาศัยเครื่องวัดไดอิเล็กทริก ซึ่งสามารถวัดค่าความจุไฟฟ้า C และ $\tan \delta$ ในช่วงความถี่ 1kHz – 100kHz ในช่วงอุณหภูมิห้ององศาเซลเซียส โดยมีขั้นตอนการทดลองดังนี้

1. นำเม็ดเซรามิกไปขัดด้วยกระดาษทรายเบอร์ต่างๆ ให้เรียบและได้ระนาบ
2. วัดค่าความหนาและเส้นผ่านศูนย์กลางของเซรามิกหลังขัด
3. นำเม็ดเซรามิกไปทำขั้วไฟฟ้า โดยทาขาวเงิน (silver paint) แล้วนำไปเผา
4. นำเม็ดเซรามิกไปทำการวัดหาค่า C และ $\tan \delta$ ด้วยเครื่องมือดังรูป 3.14 ในช่วงความถี่ 1kHz-100kHz แล้วนำไปคำนวณหาค่า ϵ_r ดังสมการ 3.7

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r A}{d} \quad (3.7)$$

- เมื่อ C คือ ค่าความจุไฟฟ้า หน่วย Coulomb/volt หรือ F
 ϵ_0 คือ 8.85×10^{-12} หน่วย F/m
 ϵ_r คือ ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ หรือค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของสารนั้น
A คือ พื้นที่หน้าตัดของเม็ดเซรามิก หน่วย mm^2
d คือ ความหนาของเม็ดเซรามิก หน่วย m

3.9.2 ค่าการนำไฟฟ้าและความต้านทานไฟฟ้า

เมื่อวัดค่าไดอิเล็กทริก และแฟกเตอร์การสูญเสียในรูปของความร้อนของไดอิเล็กทริกเรียบร้อยแล้ว จากนั้นทำการวัดค่าความต้านทาน เพียงเปลี่ยนเป็นโหมด CR เมื่อ C คือค่าความจุไฟฟ้า และ R คือ ความต้านทาน จากนั้นนำค่า R มาแทนในสมการที่ 3.8 จึงได้ค่าความสามารถในการต้านทานไฟฟ้า (ρ) ออกมา เมื่อทราบความสามารถในการต้านทานไฟฟ้า (ρ) แทนค่าลงในสมการ 3.9 จึงสามารถทราบความสามารถในการนำไฟฟ้าได้ (σ)

$$R = \rho \frac{l}{A} \quad (3.8)$$

$$\rho = \frac{1}{\sigma} \quad (3.9)$$

- เมื่อ R คือ ความต้านทานต่อกระแสไฟฟ้า หน่วย Ω
 ρ คือ ค่าสัมประสิทธิ์ความต้านทาน หน่วย $\Omega \cdot \text{m}$
l คือ ความหนาของเม็ดเซรามิก หน่วย mm
A คือ พื้นที่หน้าตัดของเม็ดเซรามิก หน่วย mm^2
 σ คือ สัมประสิทธิ์การนำไฟฟ้า หน่วย $(\Omega \cdot \text{m})^{-1}$ หรือ $\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$

3.10 การตรวจสอบสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกของเซรามิก

การหาค่าโพลาริเซชันอิ่มตัว ค่าสภาพคงเหลือของโพลาริเซชัน และสนามลบล้างแม่เหล็กในการทดลองนี้จะศึกษาพฤติกรรมการเกิดวงวนฮิสเทอรีซิส (P-E hysteresis loop) ของเซรามิก BNTZ

นั้นสามารถทำการทดสอบได้โดยใช้เครื่องมือที่เรียกว่า Sawyer-Tower circuit โดยมีขั้นตอนการทดลองดังต่อไปนี้

1. นำเซรามิก BNTZ ที่ต้องการทดสอบมาทำการขีดด้วยกระดาษทรายเบอร์ 800 และ 1000 ตามลำดับเพื่อให้ชิ้นงานตัวอย่างเรียบและได้ระนาบ
2. ทากาวเงินบริเวณพื้นผิวหน้าของชิ้นงานตัวอย่างทั้งสองด้าน แล้วนำไปอบเพื่อให้กาวเงินแห้ง แล้วนำมาทดสอบการนำไฟฟ้าด้วยมัลติมิเตอร์
3. เริ่มการนำมาตรวจสอบ จากนั้นใช้ตัวจับซึ่งอยู่ในน้ำมันซิลิโคนจับชิ้นงานตัวอย่างไว้ แล้วเริ่มให้สนามไฟฟ้าแก่ชิ้นงานตัวอย่าง โดยจะให้สนามไฟฟ้าตั้งแต่ศูนย์จนถึงสนามไฟฟ้าที่มากที่สุดที่จะทำให้โพลาริเซชันของชิ้นงานตัวอย่างเกิดการอิ่มตัว หรือเกิดการเบรก (break down) ของชิ้นงานตัวอย่างขึ้น
4. ผลที่ได้จะออกมาในรูปของวงวนฮิสเทอรีซิส นำวงวนฮิสเทอรีซิสที่ได้มาหาค่าโพลาริเซชันอิ่มตัว (spontaneous polarization; P_s) ค่าสภาพคงเหลือของโพลาริเซชัน (remanent polarization; P_r) และค่าสนามลบล้างแม่เหล็ก (coercive field; E_c) [40] โดยที่
 - ค่าสภาพคงเหลือของโพลาริเซชัน เป็นค่าโพลาริเซชันที่สนามไฟฟ้ามีค่าเป็นศูนย์
 - ค่าโพลาริเซชันอิ่มตัว เป็นค่าโพลาริเซชันที่ชิ้นงานตัวอย่างเกิดการอิ่มตัวหลังจากได้รับ สนามไฟฟ้า ซึ่งก็คือโพลาริเซชันตำแหน่งที่มีสนามไฟฟ้าสูงที่สุด
 - ค่าสนามลบล้างแม่เหล็ก เป็นค่าสนามไฟฟ้าที่ตำแหน่งโพลาริเซชันเป็นศูนย์

นอกจากนี้ยังทำการคำนวณหาค่าความเป็นเหลี่ยมของวงวนฮิสเทอรีซิส (loop squariness; R_{sq}) ลักษณะวงวนฮิสเทอรีซิสที่ได้จากการตรวจสอบด้วยเครื่องมือ Sawyer-Tower นั้น จะมีลักษณะที่แตกต่างกันออกไปในแต่ละสาร ซึ่งจะบ่งบอกถึงลักษณะเฉพาะทางเฟอร์โรอิเล็กทริกของสารแต่ละชนิด คือ สารที่มีค่าความเป็นเหลี่ยมของวงวนฮิสเทอรีซิสมาก แสดงว่ามีสมบัติความเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริกที่ดีกว่าสารที่มีค่าความเป็นเหลี่ยมของวงวนฮิสเทอรีซิสน้อย ซึ่งค่าความเป็นเหลี่ยมของวงวนฮิสเทอรีซิสทางอุดมคตินั้นจะมีค่าเท่ากับ 2.00 โดยสามารถคำนวณหาความเป็นเหลี่ยมของวงวนฮิสเทอรีซิสได้จากสูตรดังสมการ 3.10 [43]

$$R_{sq} = \left(\frac{P_r}{P_s} \right) + \left(\frac{P_{1.1Ec}}{P_r} \right) \quad (3.10)$$

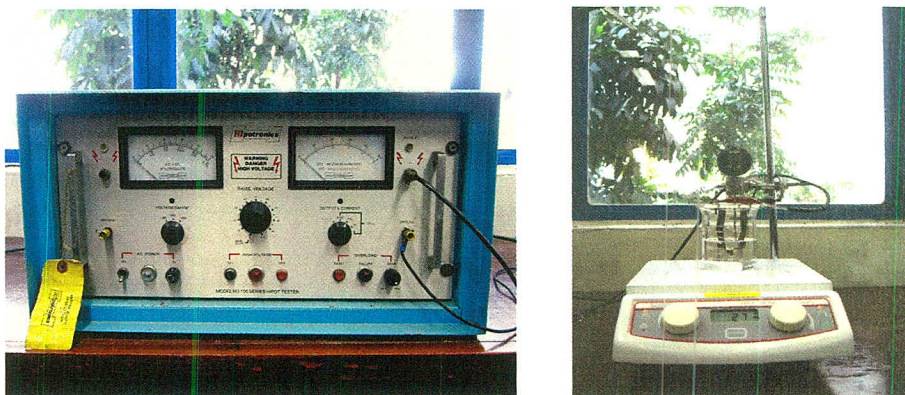
เมื่อ	R_{sq}	คือ ค่าความเป็นเหลี่ยมของวงวนฮิสเทอรีซิส
	P_r	คือ ค่าสภาพคงเหลือของโพลาริเซชัน (หน่วย $\mu\text{C}/\text{cm}^2$)
	P_s	คือ ค่าโพลาริเซชันอิ่มตัว (หน่วย $\mu\text{C}/\text{cm}^2$)
	$P_{1.1Ec}$	คือ ค่าโพลาริเซชันที่ตำแหน่งสนามไฟฟ้าเท่ากับ 1.1 ของสนามลบล่าง แม่เหล็ก (หน่วย $\mu\text{C}/\text{cm}^2$)

3.11 การตรวจสอบสมบัติเพียโซอิเล็กทริกของเซรามิก

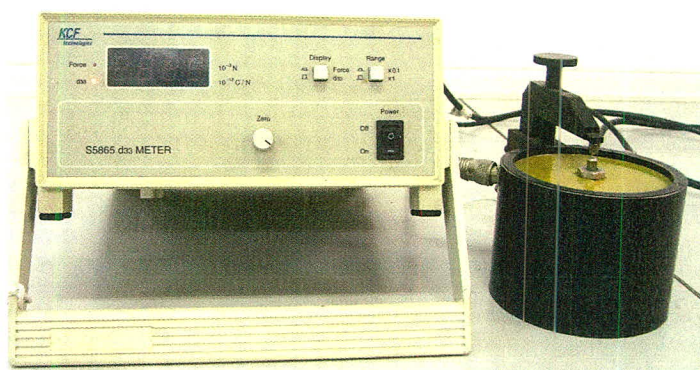
การหาค่าสัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริก

ในการตรวจสอบค่าสัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริก (piezoelectric coefficient; d_{33}) ของเซรามิกนั้นสามารถทำได้โดยนำชิ้นงานเซรามิกที่ต้องการทดสอบสมบัติมาทำการขัดด้วยกระดาษทรายเบอร์ 400, 600, 800, 1000 และ 1200 ตามลำดับ เพื่อให้ผิวของชิ้นงานเซรามิกราบเรียบและได้ระนาบ จากนั้นทำการทากาวเงินบริเวณพื้นผิวหน้าของชิ้นงานเซรามิกทั้งสองด้าน แล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เพื่อให้กาวเงินแห้ง แต่เนื่องจากว่าทิศทางของสภาพการมีขั้วขึ้นเองทั่วทั้งวัสดุมีการกระจายตัวอย่างสุ่ม หรือมีการกระจายตัวในลักษณะที่นำไปสู่สภาพการมีขั้วโดยรวมเป็นศูนย์แล้ว ปรากฏการณ์เพียโซอิเล็กทริกในแต่ละโดเมนจะหักล้างกันจนไม่สามารถแสดงสมบัติดังกล่าวออกมาได้ ดังนั้นจะต้องนำชิ้นงานเซรามิกมาทำการสร้างขั้ว (poling) เพื่อให้เกิดการจัดเรียงตัวของโมเมนต์ไดโพลและทำให้เซรามิกสามารถแสดงพฤติกรรมเพียโซอิเล็กทริกได้ โดยทำการสร้างขั้วในน้ำมันซิลิโคนที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส สนามไฟฟ้า 4 kV/mm เป็นเวลานาน 10 นาที โดยเริ่มจากนำชิ้นงานเซรามิกที่ผ่านการทากาวเงินมาทำการตรวจสอบขอบของชิ้นงาน เพื่อป้องกันการลัดวงจรจากการให้สนามไฟฟ้าที่มีความต่างศักย์สูงเข้าไป นำชิ้นงานตัวอย่างใส่ในชุดการทดลองซึ่งประกอบด้วยชุดอุปกรณ์จับเม็ดเซรามิกตัวอย่างใส่ลงในเครื่องควบคุมอุณหภูมิของเหลว ซึ่งบรรจุน้ำมันซิลิโคนอยู่ภายใน และกำหนดอุณหภูมิไว้จนคงที่แล้ว ดังแสดงในรูป 3.14 เริ่มทำการสร้างขั้วโดยการค่อยๆ ปรับความต่างศักย์เพิ่มขึ้นแล้วทิ้งไว้ที่ความต่างศักย์คงที่ 4 kV/mm นาน 10 นาที ก่อนจะทำการลดความต่างศักย์ลง จากนั้นนำชิ้นงานออกมาจากน้ำมันซิลิโคนและทิ้งไว้ 24 ชั่วโมง

แล้วจึงนำมาวัดค่าสัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริกของเซรามิกโดยใช้เครื่อง d_{33} มิเตอร์ ดังแสดงในรูป 3.15



รูป 3.14 ชุดเครื่องมือในกระบวนการสร้างขั้ว

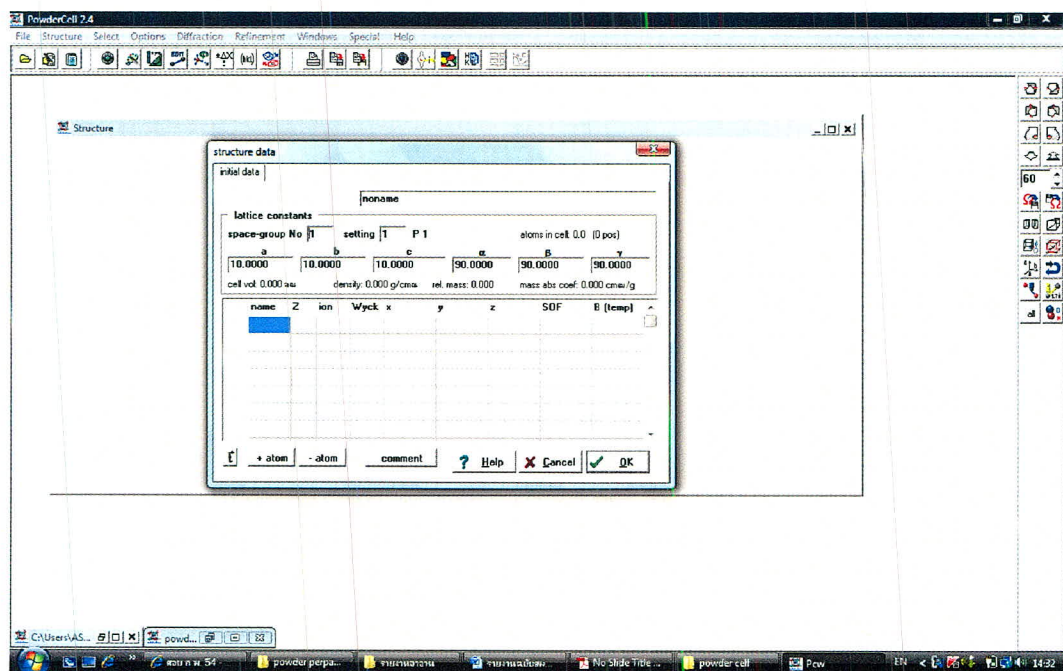


รูป 3.15 เครื่อง d_{33} มิเตอร์ รุ่น S5865

3.12 การศึกษาโครงสร้างผลึกโดยโปรแกรม Powder Cell

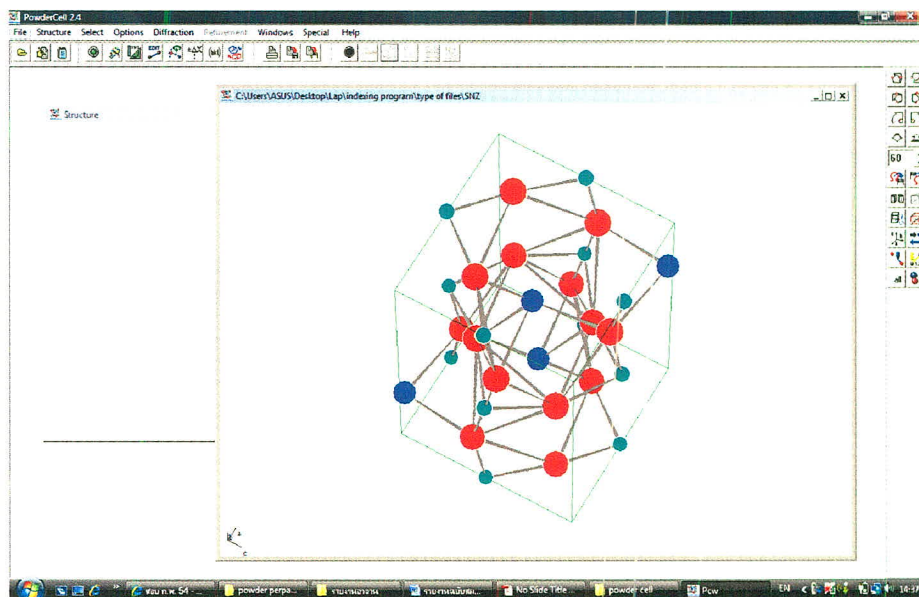
ในการศึกษาโครงสร้างผลึกของผงเซรามิกระบบใหม่บิสมัทโซเดียมเซอร์โคเนต ทำการศึกษาโดยใช้โปรแกรม Powder Cell เขียนโดย W. Kraus และ G. Nolze [41] โปรแกรมประกอบด้วย 4 ส่วนสำคัญดังต่อไปนี้

1. ข้อมูลเข้า (input data) เป็นข้อมูลเริ่มต้นที่จำเป็นต้องใช้ในการสร้างหน่วยเซลล์พื้นฐาน ประกอบด้วย แลตทิซพารามิเตอร์ (lattice parameter; a , b , c , α , β , γ), ชนิดอะตอม, เลขอะตอม, ตำแหน่งอะตอม (coordinates) และชนิดสมมาตร (space-group number) นอกจากนี้ยังสามารถกำหนดเงื่อนไขของเครื่องมือด้วย เช่น มุมรันเริ่มต้นและสุดท้าย, ชนิดของคลื่นตกกระทบที่ใช้ และ step size หรือ running step เป็นต้น รูป 3.16 แสดง input data screen



รูป 3.16 input data screen

1. แบบจำลองโครงสร้างผลึก (crystal structure representation) เป็นแบบจำลองโครงสร้างที่สร้างขึ้นจากข้อมูลเบื้องต้นในขั้นตอนการนำเข้า ซึ่งแบบจำลองดังกล่าวสามารถหมุนได้, แสดงความยาวพันธะ และอื่นๆ เป็นต้น รูป 3.17 แสดง crystal structure representation



รูป 3.17 crystal structure representation

2. รูปแบบการเลี้ยวเบนผง (powder pattern) เป็นรูปแบบการเลี้ยวเบนที่จำลองขึ้นจากโครงสร้างผลึกในข้อ 2 และเงื่อนไขของการวิเคราะห์ต่างๆ ที่เราเลือกใช้ เช่น ความยาวคลื่นตกกระทบ, step size เป็นต้น โดยอาศัยสมการดังต่อไปนี้ในการคำนวณรูปแบบการเลี้ยวเบน

$$I_{HKL} = A \times H \times LPG \times |F_{HKL}|^2 \quad (3.11)$$

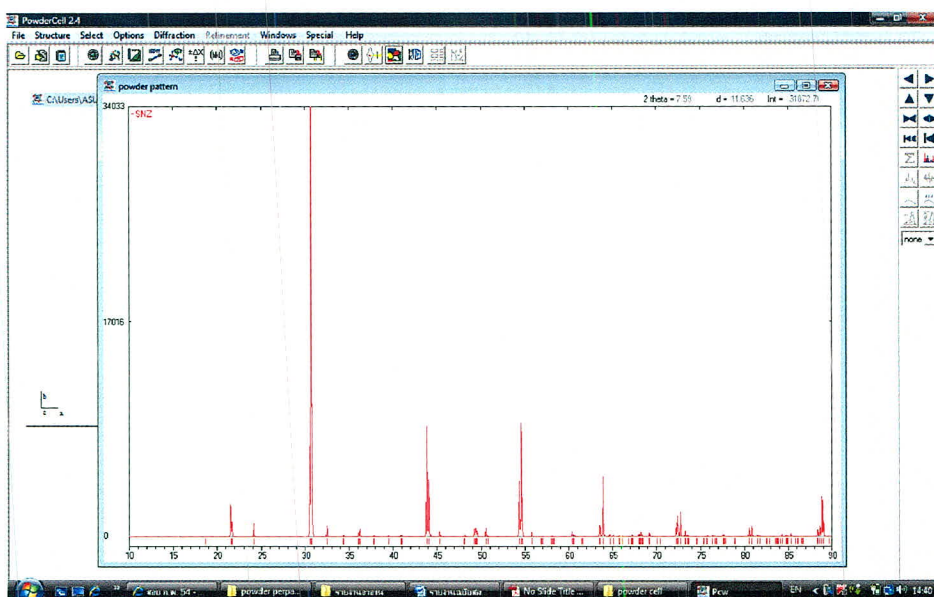
เมื่อ I_{HKL}	คือ ความเข้มฟลัก
A	คือ การดูดซับขึ้นอยู่กับวัสดุ
H	คือ multiplicity
LPG	คือ Lorentz polarization และ geometry factors
F_{HKL}	คือ structure factor

$$\text{FWHM}^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W \quad (3.12)$$

เมื่อ FWHM คือ full width at half-maximum หรือ ความกว้างของพีคตรงตำแหน่งความสูงครึ่งหนึ่งของพีค

U V W คือ refineable parameters

สำหรับรูปแบบของพีค (peak profile) สามารถเลือกใช้ภายในโปรแกรมโดยสมการของ Gaussian, Lorentz, Pseudo-Voigt และ bi-Gaussian โดยรูป 3.18 แสดง powder pattern

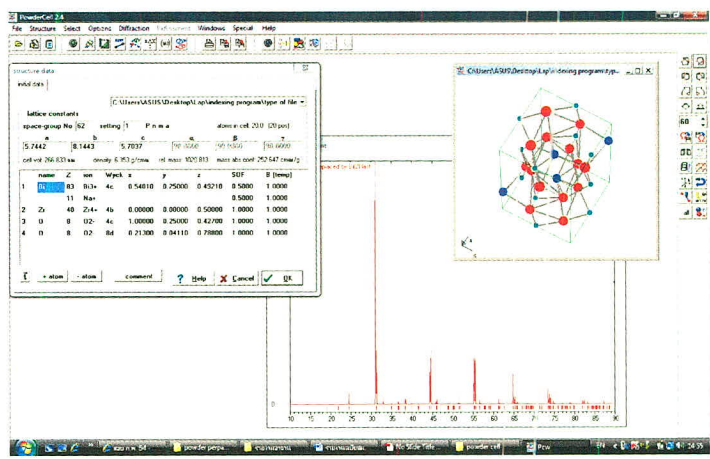


รูป 3.18 แสดง powder pattern

- ข้อมูลออก (output data) ข้อมูลที่ได้จากโปรแกรม คือ cell parameter, generated atomic coordinates, parameters for reflection calculation และ reflection list สำหรับการ save ไฟล์ มีสองนามสกุลที่จำเป็น คือ .cel สำหรับตัวโปรแกรม และ .ASCII สำหรับการนำข้อมูลไปสร้างกราฟ

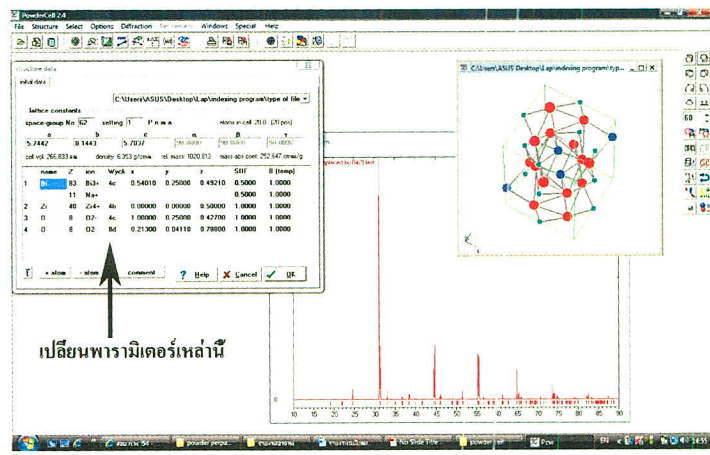
ขั้นตอนการศึกษาโครงสร้างผลึกด้วยโปรแกรม Powder Cell

1. เลือกใช้ข้อมูลโครงสร้างผลึกที่เหมาะสม (input data) โดยสามารถหาได้วัสดุอื่นที่มีโครงสร้าง ธาตุที่เป็นองค์ประกอบ และรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่สอดคล้องกับตัวอย่างมากที่สุด
2. ให้ input data โปรแกรมสร้างแบบจำลองโครงสร้างผลึก และรูปแบบการเลี้ยวเบน ดังรูป 3.19



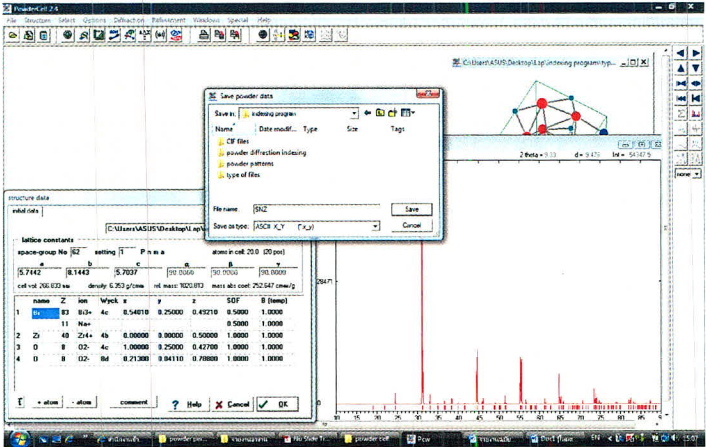
รูป 3.19 Powder cell screen

3. เปลี่ยนแปลงพารามิเตอร์ต่างๆ เช่น lattice parameter (a , b , c , α , β , γ), coordinates, space-group number ซึ่งรูปแบบการเลี้ยวเบนจะเปลี่ยนแปลงตามพารามิเตอร์ที่เปลี่ยนไป



รูป 3.20 การเปลี่ยนแปลงพารามิเตอร์เริ่มต้น

4. เมื่อได้พารามิเตอร์ต่างๆที่เหมาะสม และรูปแบบการเลี้ยวเบนที่คล้ายกับตัวอย่าง จึงนำข้อมูลออกมาสร้างกราฟ

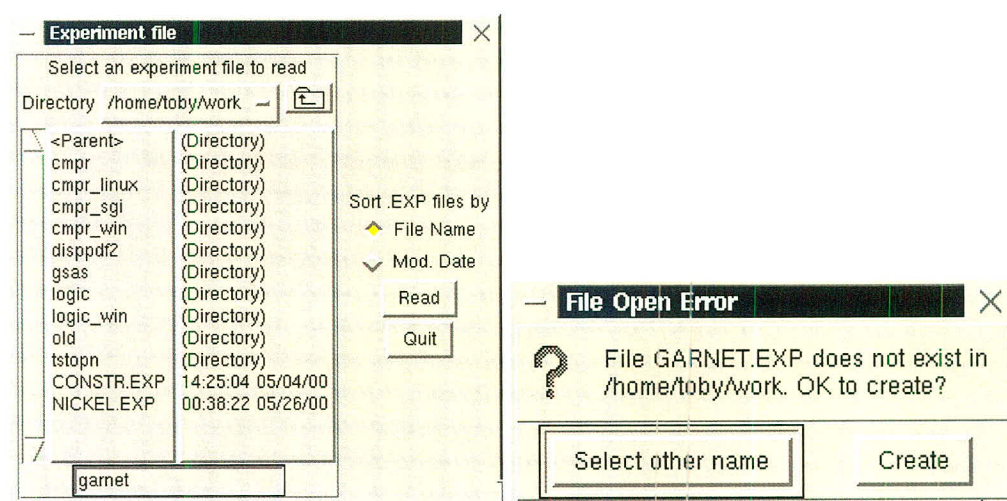


รูป 3.21 การ save ไฟล์นามสกุล .ASCII

3.13 การศึกษาโครงสร้างผลึกวิธีเรียทเวลด์โดยโปรแกรม GSAS

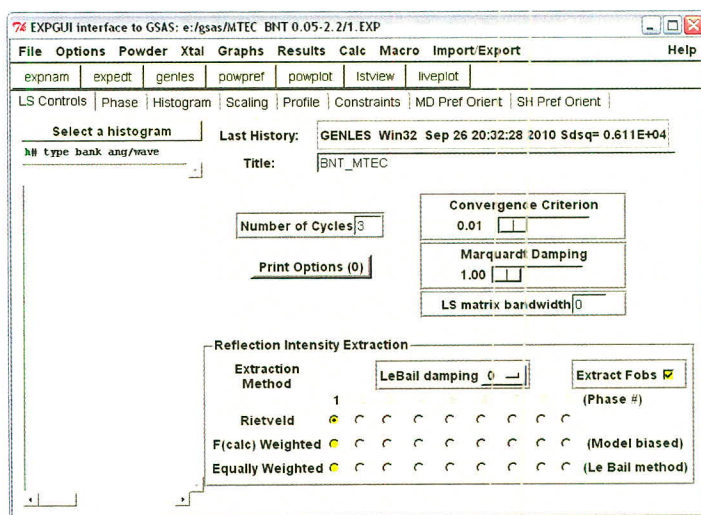
1.สร้างไฟล์ผลการทดลอง (Creating the experiment)

เริ่มโปรแกรม EXPGUI [7] เลือก directory ที่ต้องการใช้งาน และตั้งชื่อไฟล์ผลการทดลอง ซึ่งไฟล์มีนามสกุล .EXP คลิกไปที่ Read ตามรูป 3.22 (a) ไฟล์กำลังจะถูกสร้างขึ้นโดยการกด cerate ด้านล่าง ดังรูป 3.22 (b) จึงทำการตั้งชื่อผลการทดลองแล้วกด set จากนั้นจะปรากฏ EXPGUI เป็นหน้าจอของ LS control pane ใส่จำนวนรอบในการวิเคราะห์หัวแปรต่างๆ และเลือกไปที่ extraction of Fobs



(a)

(b)

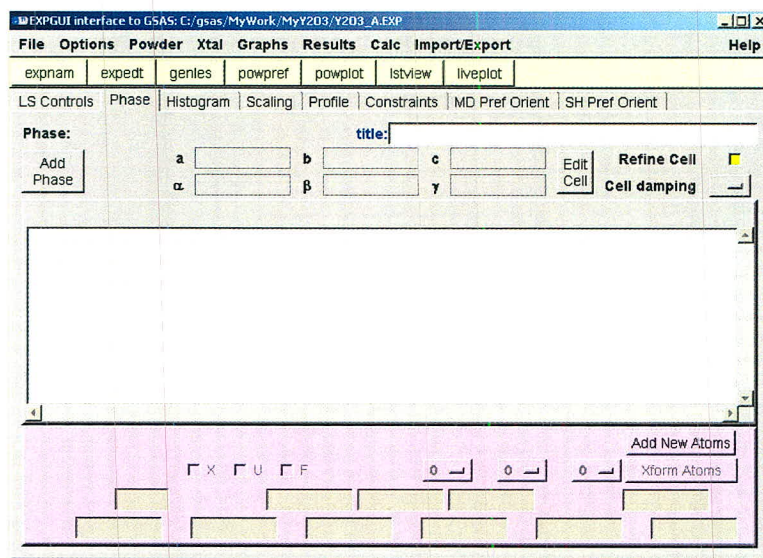


(c)

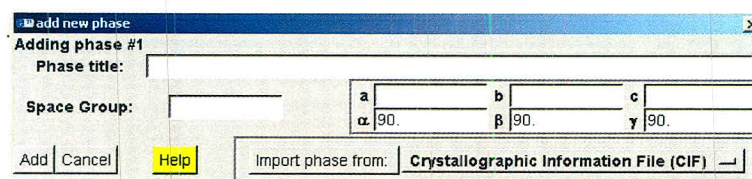
รูป 3.22 (a), (b) และ (c) ลำดับการสร้างไฟล์ผลการทดลอง

2. การกำหนดข้อมูลค่าเริ่มต้นเฟส และอะตอม (Add a phase and atoms to the Experiment)

เลือกแถบเครื่องมือ Phase ดังรูป 3.23 (a) และกด Add phase ต่อมาปรากฏหน้าต่างดังรูป 3.23 (b) แล้วใส่ข้อมูล space group ความยาวของแกน และมุม หรือถ้ามีข้อมูลที่เป็นไฟล์นามสกุล CIF ของสารประกอบ ซึ่งหาจากแหล่งอ้างอิงที่มีการทำการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกโดยวิธีเรย์ทเวลด์ ขึ้นมาก่อน พอกด Add จะปรากฏหน้าต่างให้เช็คข้อมูลเฟสที่ป้อนเข้าไป จากนั้น ทำการ Add atom ตามจำนวนสารประกอบที่ใช้ในการทดลองโดยคลิก More atom เมื่อคลิก OK จะมีรายละเอียดข้อมูลอะตอมปรากฏขึ้นอีกครั้ง



(a)



(b)

File	Options	Powder	Xtal	Graphs	Results	Calc	Import/Export	Help	
expnam	expedt	genes	powpref	powplot	lstview	liveplot			
LS Controls	Phase	Histogram	Scaling	Profile	Constraints	MD Pref Orient	SH Pref Orient		

Phase:
 title:

a b c

 ☐

α β γ

* name	type	ref/damp	fractional coordinates			Mult	Occupancy	Uiso
1 Y1	Y+3	0 0 0	0.968320	0.000000	0.250000	24	1.0000	0.42000
2 Y2	Y+3	0 0 0	0.250000	0.250000	0.250000	8	1.0000	0.54000
3 O1	O-2	0 0 0	0.390560	0.151630	0.380410	48	1.0000	0.61000

Editing atom #3 -- O1

Refinement Flags: ☐ X ☐ U ☐ F
 Damping: X U F

Label
 Coordinates
 Occupancy

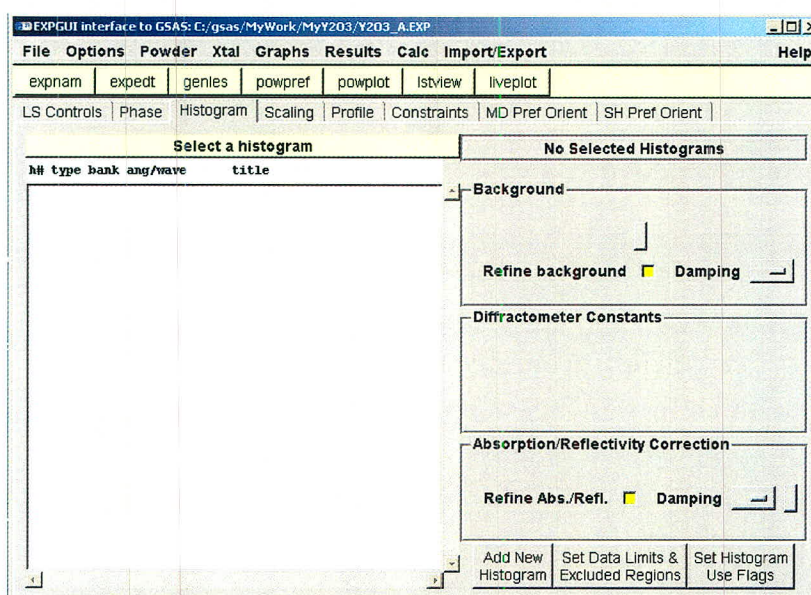
Uiso

(c)

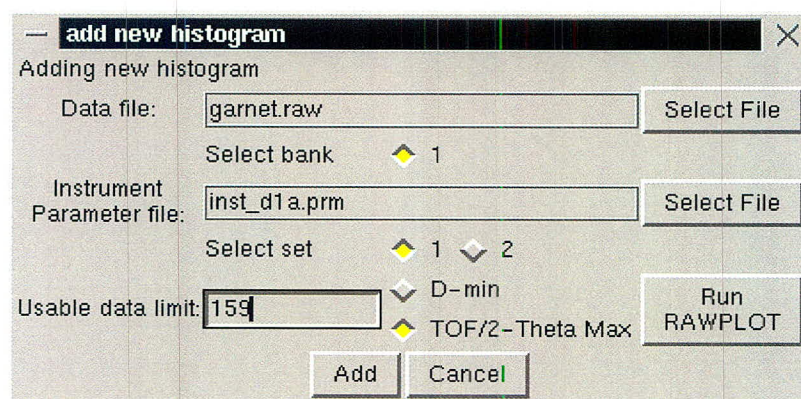
รูป 3.23 (a), (b) และ (c) ลำดับการตั้งค่าเฟส และอะตอมเริ่มต้นก่อนทำการทดลอง

3. การป้อนข้อมูลของ Histogram (Add data (histogram) to the Experiment)

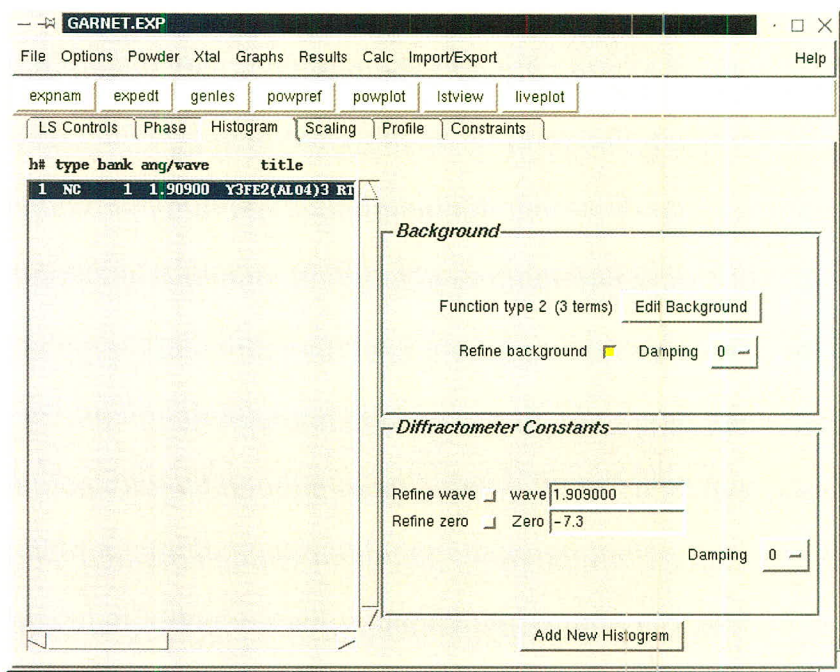
เริ่มต้นโดยการเลือกแถบเครื่องมือ Histogram ดังรูป 3.24 (a) แล้วคลิก Add new histogram ดังรูป 3.24 (b) จากนั้นป้อน data file ของรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ Instrument parameter file ของเครื่องการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ กำหนดขอบเขตค่ามุมสูงสุดที่ทำการทดลอง คลิก Add จะปรากฏหน้าต่าง รายละเอียด Histogram ให้ใช้คี่อีกครั้ง และกำหนดรายละเอียดของสมการ background ที่ใช้และจำนวนครั้งในการวิเคราะห์ จะปรากฏดังรูป 3.24 (c)



(a)



(b)

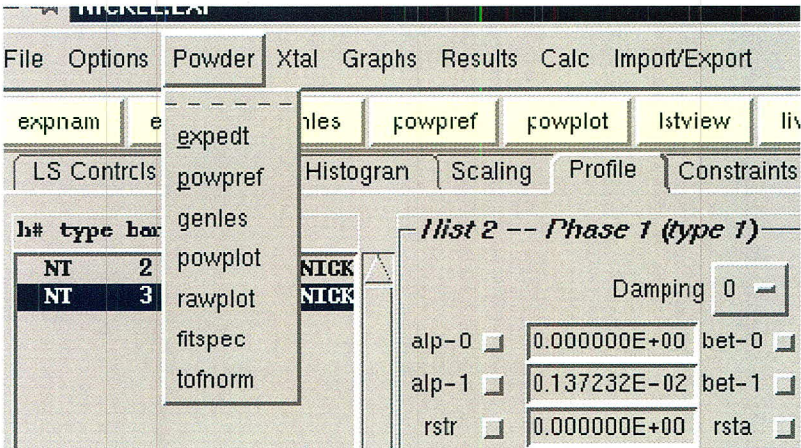


(c)

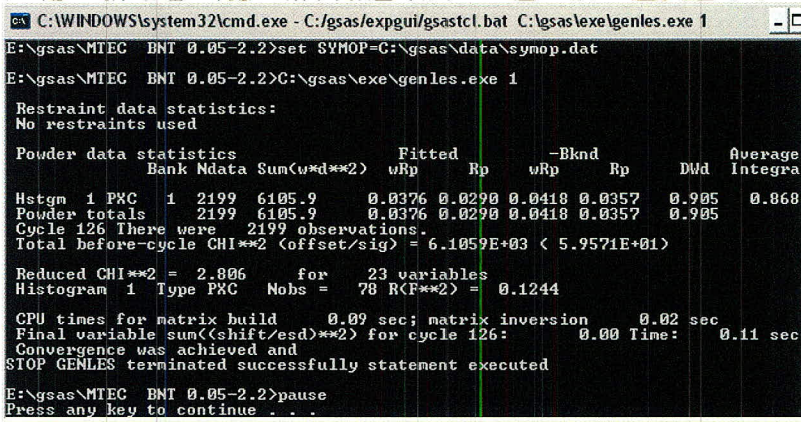
รูป 3.24 (a), (b) และ(c) ลำดับการกำหนดข้อมูล H stogram

4. สร้างรูปแบบการเลี้ยวเบนโดย POWPREF และ GENLES (Run POWPREF and GENLES)

ทำการกด POWPREF ก่อนทำการ least-squares refinement เพื่อเป็นการยืนยันการทำงานต่อไป กด continue editing หรือยกเลิกการดำเนินการครั้งนี้ โดยกด load new จากนั้นทำการกด GENLES เพื่อเริ่มสร้างรูปแบบการเลี้ยวของรังสีเอกซ์จากการคำนวณ โดยเริ่มจากการสร้าง background และคลิกปรับเปลี่ยนตัวแปรอื่นๆ ที่มีผลต่อการเกิดรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ตามลำดับ ตามรูป 3.25 (a) จะปรากฏหน้าต่างผลการทดลอง ดังรูป 3.25 (b) และพิจารณาความแม่นยำในการคำนวณรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์จากค่าตัวแปร R และ Chi-square



(a)

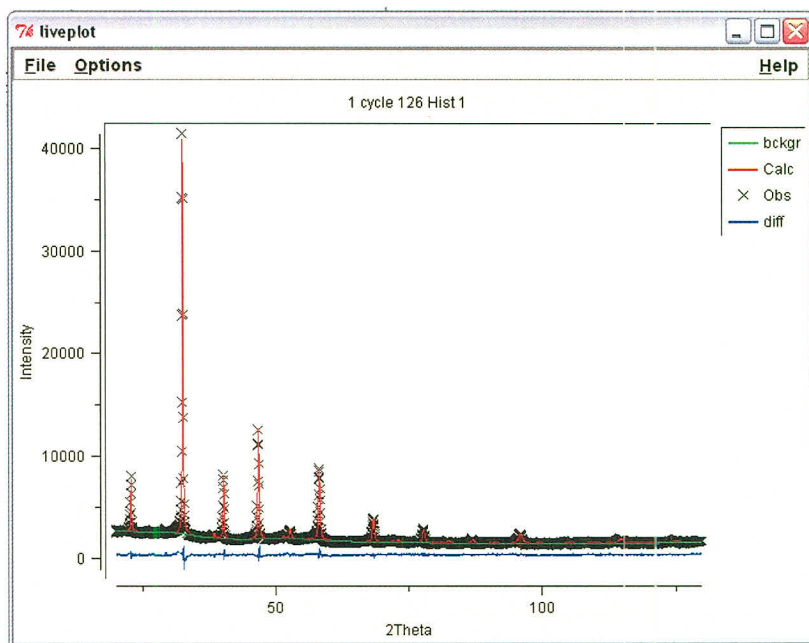


(b)

รูป 3.25 (a) และ (b) ลำดับการเปรียบเทียบข้อมูล

5. ดูลักษณะกราฟจาก POWPLOT หรือ LIVEPLOT (Plot data using POWPLOT or LIVEPLOT)

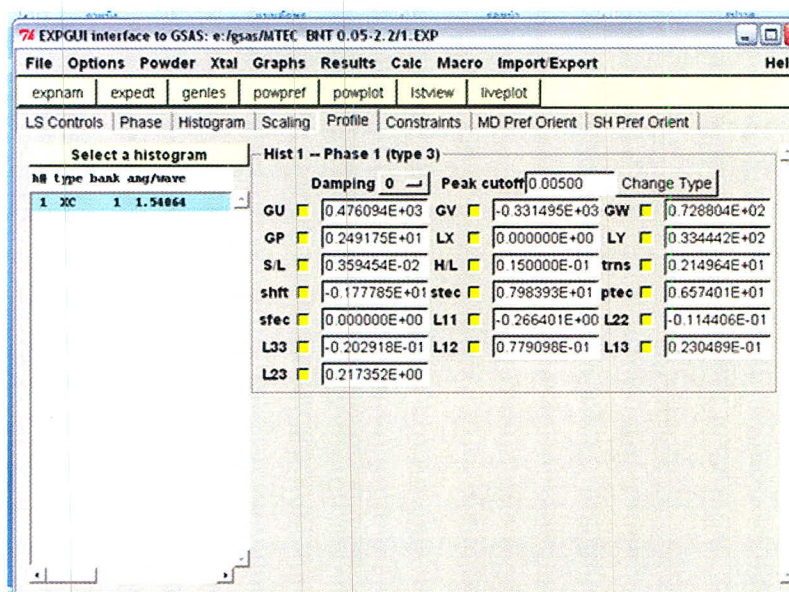
ถ้าเป็นโปรแกรม EXPGUI ใช้กดแถบเครื่องมือไปที่ LIVEPLOT เพื่อต้องการดูรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่ได้จากการคำนวณเทียบกับรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่สังเกต และผลต่างระหว่างทั้งสองรูปแบบการเลี้ยวเบนรูป 3.26



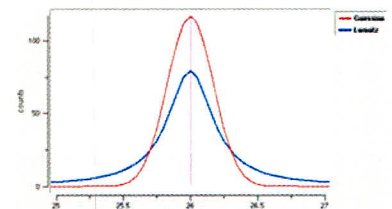
รูป 3.26 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่ได้จากการคำนวณและสังเกตการณ์เปรียบเทียบกัน

6. การวิเคราะห์ Least-Squares เพิ่มเติม (Additional Least-Squares Refinement)

ทำการปรับเปลี่ยนตัวแปรตามสมการรีทเวลด์ ยกตัวอย่างดังรูป 3.27 การปรับเปลี่ยนความกว้างของกราฟตามตัวแปรสมการของ Pseudo voigt function และทำการ Least-square ต่อไป เพื่อให้ได้รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่ได้จากการคำนวณใกล้เคียงกับรูปแบบการเลี้ยวเบนที่สังเกต



FWHM = pseudo voigt fun.
= Gaussian + Lorentzian



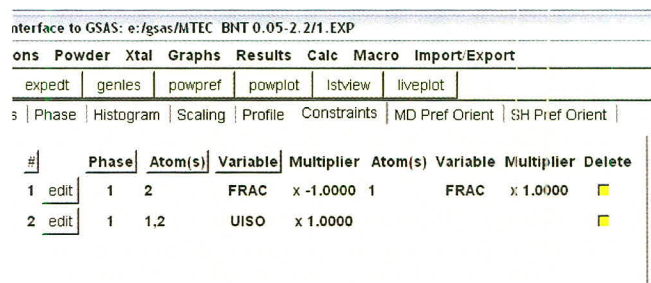
Gaussian Breadth: $\sigma^2 = GU \tan^2 \theta + GV \tan \theta + GW \tan^2 \theta + GP / \cos^2 \theta$

Lorentzian Breadth: $\gamma = (LX - ptec \cos \phi) / \cos \theta + (LY - stec \cos \phi) \tan \theta$

รูป 3.27 การปรับเปลี่ยนตัวแปรที่มีผลต่อรูปร่างของพีค

7. การบังคับตัวแปร (Define constraints)

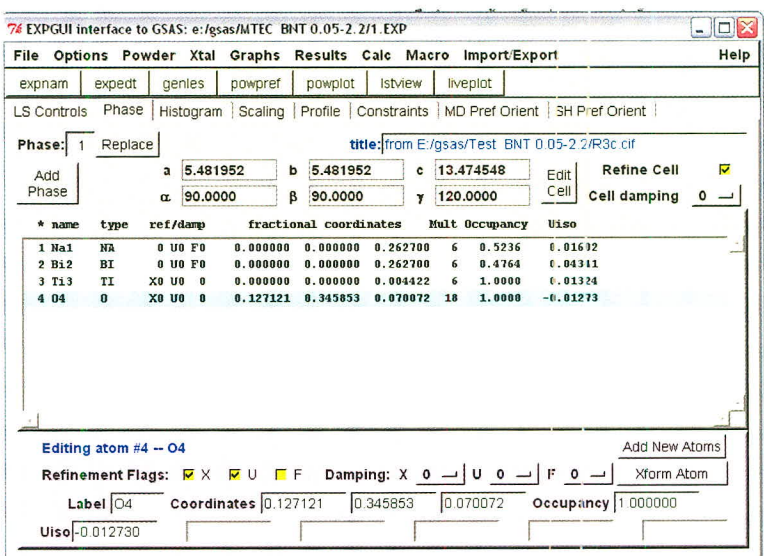
เป็นวิธีการบังคับตัวแปรที่มีผลต่อรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ตามลักษณะโครงสร้าง เช่นการเคลื่อนที่ของอะตอมที่อยู่ในตำแหน่งเดียวกันให้มีการเคลื่อนที่เท่ากันเมื่อได้รับความร้อนจากรังสีเอกซ์ หรือกำหนดอัตราส่วนของสารที่การยึดครองตำแหน่งอะตอมในตำแหน่งเดียวกันดังรูป 3.28



รูป 3.28 บังคับการเคลื่อนที่ของอะตอมที่อยู่ในตำแหน่งเดียวกัน และอัตราส่วนของสาร

8. การปรับเปลี่ยนตัวแปรของอะตอม (Vary atomic parameters)

การปรับเปลี่ยนตัวแปรของอะตอมของสาร ไม่ว่าจะเป็น ตำแหน่งของอะตอม การเคลื่อนที่ของอะตอมของสารเมื่อได้รับความร้อนจากรังสีเอกซ์ และอัตราส่วนของสาร เพื่อให้ได้ข้อมูลรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่มีความคลาดเคลื่อนน้อยที่สุด



รูป 3.29 การปรับเปลี่ยนตัวแปรของอะตอม