

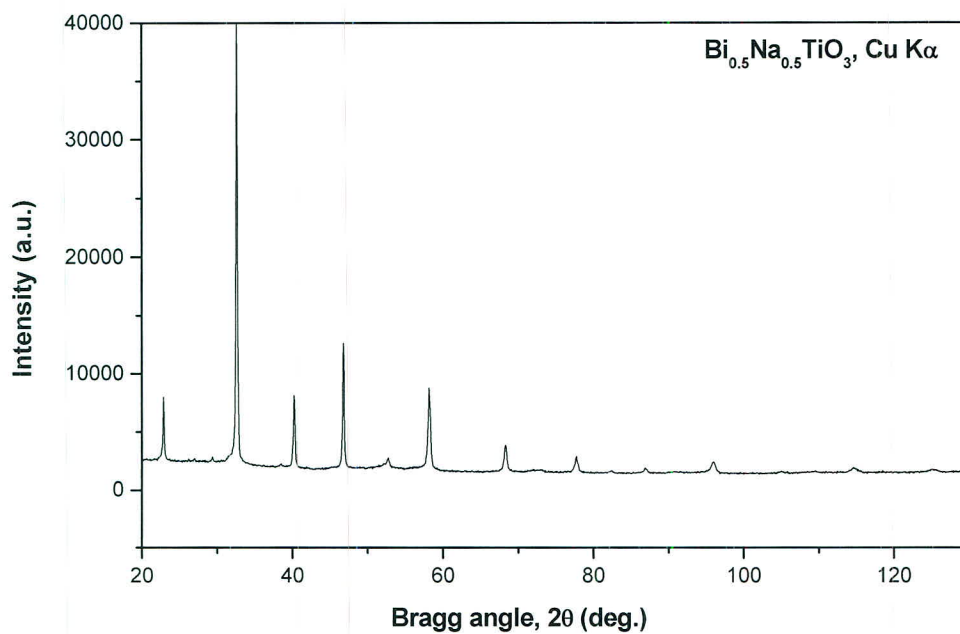
บทที่ 4

ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผล

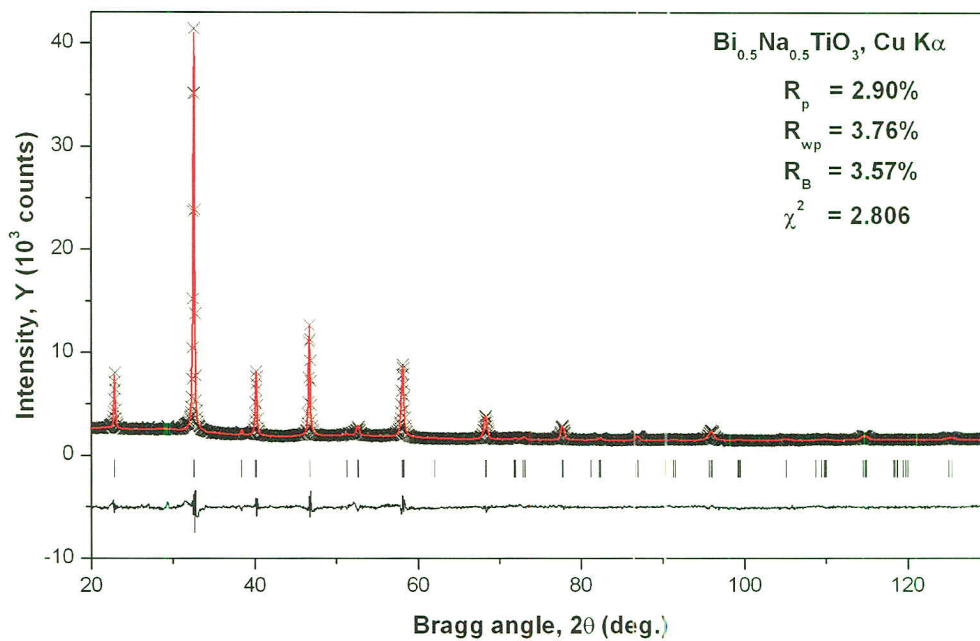
4.1 สารบิสมาทไทเตียมไทเทเนต ($\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$)

4.1.1 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของผง $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ โดยวิธีเรียทเวลด์

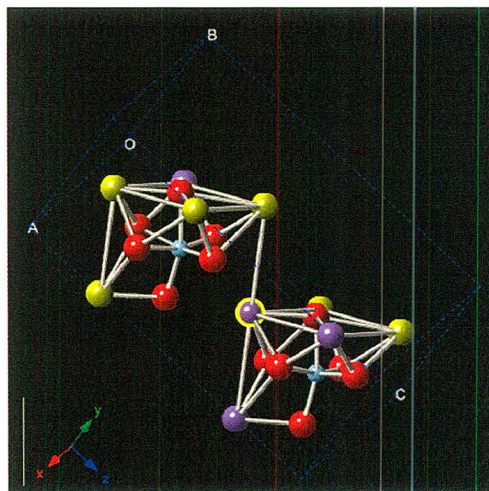
ผง $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ ใช้อุณหภูมิที่เหมาะสมในการแคลไซน์คือ 800°C จากการตรวจสอบความบริสุทธิ์ของเฟสโดยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์พบว่า รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผง $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ ดังรูป 4.1 มีโครงสร้างแบบบรอมโบอีตรอล เป็นเฟสเดียวที่มีความบริสุทธิ์จึงสามารถนำข้อมูลดังกล่าวไปวิเคราะห์โครงสร้างผลึกโดยวิธีเรียทเวลด์ต่อไป



รูป 4.1 รูปแบบการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอกซ์ของผง BNT เริ่มต้นก่อนทำการวิเคราะห์



รูป 4.2 การวิเคราะห์ข้อมูลแผนภาพเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอกซ์ด้วยวิธีเรียทเวลด์จากโปรแกรม GSAS



รูป 4.3 แบบจำลองโครงสร้างผลึกของผง Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃ โดยใช้โปรแกรม Crystal Maker

ตาราง 4.1 ผลของข้อมูลโครงสร้างผลึกที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยวิธีเรย์ทเวลด

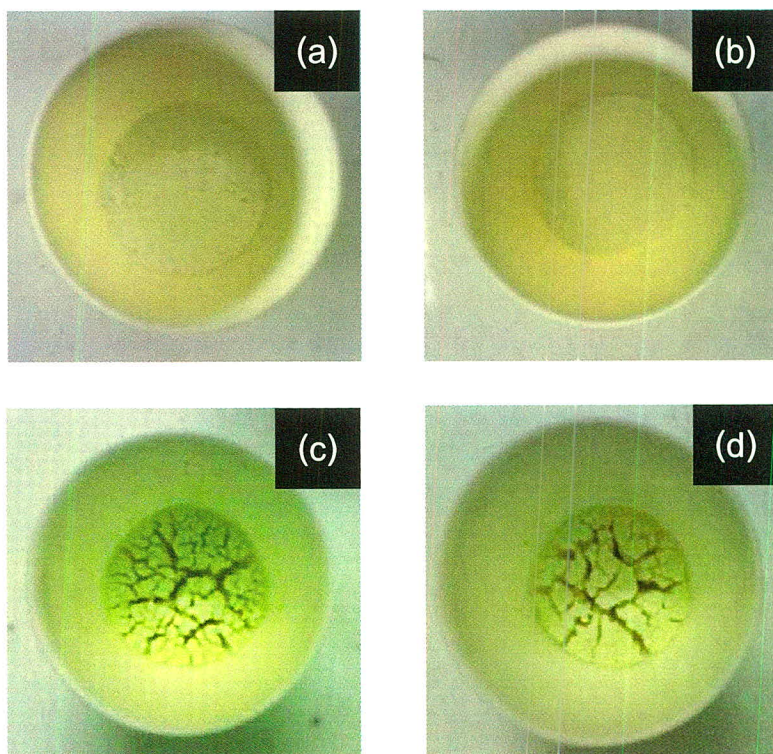
สูตรทางเคมี	(Bi _{0.5} Na _{0.5})TiO ₃
ลักษณะของชิ้นงาน	ผงที่มีการกระจายตัวแบบสุ่ม
ระบบโครงสร้าง	รวมไบอิตรอล R3c
a _H	5.48256
b _H	5.48256
c _H	13.4742
α,β,γ	90,90,120
ความหนาแน่น (g/m ³)	5.895
Profile R factors	
R _p	0.0376
wR _p	0.0290
χ ²	2.806

4.2 สารบิสมาทโซเดียมไทเทเนตเซอร์โคเนต ($\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$)

4.2.1 ผลการเตรียมผง $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ ($0 < x < 1$)

4.2.1.1 ผลการตรวจสอบสมบัติทางกายภาพของผง

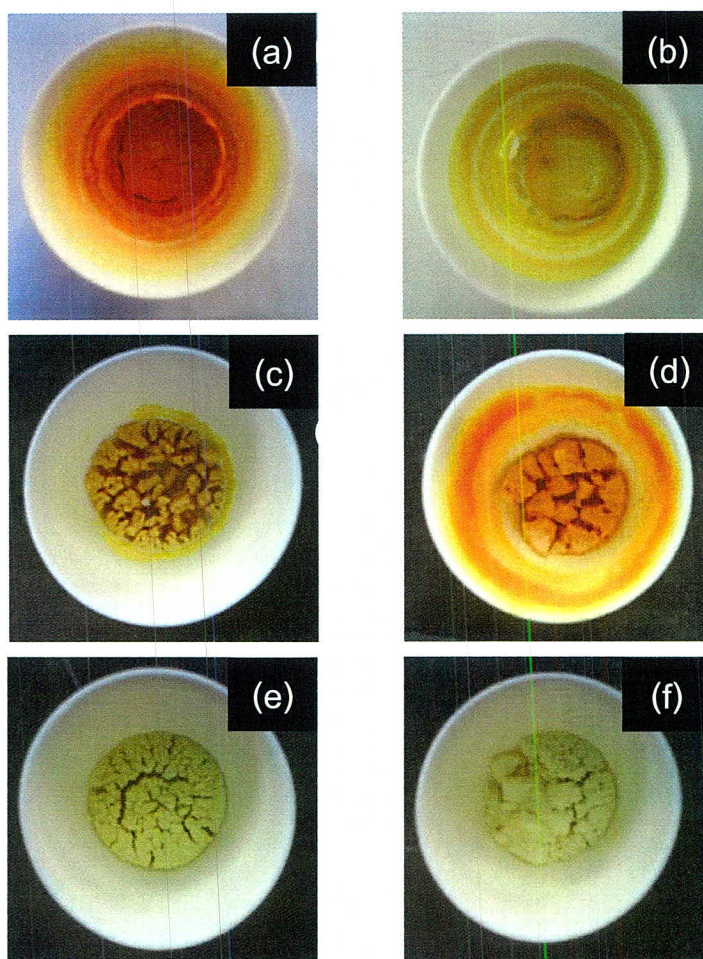
เมื่อนำสาร BNTZ เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 °C ที่ปริมาณอาร์เดม Zr ร้อยละ 0.20, 0.35 พบว่าจะมีลักษณะเป็นสีขาว เมื่อปริมาณ Zr เพิ่มขึ้นเป็น 0.40 และ 0.45 เศษส่วนโดยโมล มีลักษณะคล้ายสีของสารบิสมาทออกไซด์ (Bi_2O_3) ที่มีสีเหลือง (รูป 4.4 (a) - (d))



รูป 4.4 ผง BNTZ เมื่อ (a) 0.20, (b) 0.35, (c) 0.40 และ (d) 0.45
เศษส่วนโมล ตามลำดับ เผาอุณหภูมิแคลไซน์ 800 °C

เมื่อพิจารณาผง BNT ที่ปริมาณ Zr เท่ากับ 0.60 และ 0.80 เศษส่วนโดยโมล ที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 °C (รูป 4.5 (a) และ (b)) พบว่าเกิดการหลอมละลายแข็งขึ้น จนทำให้ถ้วยอะลูมินาเกิดรอยแตกบริเวณขอบบนของผง และปรากฏสีที่พื้นผิวขึ้นสองบริเวณ คือ พื้นผิวด้านบนมีลักษณะเป็นสี

ลัม ส่วนพื้นผิวด้านล่างเป็นสีเหลืองอ่อน ซึ่งอาจจะเกิดจากอุณหภูมิในการแคลไซน์ไม่เหมาะสม จึงได้ทำการลดอุณหภูมิแคลไซน์ลงจาก 800 เป็น 750 °C (รูป 4.5(c) และ (d)) หลังการแคลไซน์ เกิดการเกาะกลุ่มแข็งของผงสีเหลืองและมีความแข็งสูงจนไม่สามารถบดด้วยครกบดสารได้ จากนั้นจึงลดอุณหภูมิแคลไซน์เป็น 700 °C (รูป 4.5 (e) และ (f)) ซึ่งเป็นอุณหภูมิแคลไซน์ที่เหมาะสม เนื่องจากทำให้ผง BNTZ มีสีเหลืองอ่อนขึ้น และผงไม่เกิดการหลอมตัวเกาะกลุ่มกันแข็งขึ้น ดังนั้นจากผลการทดลองดังกล่าวจึงอาจเป็นไปได้ว่าจุดหลอมละลายของผง BNTZ ลดลง เมื่อเพิ่มปริมาณ Zr สูงขึ้น

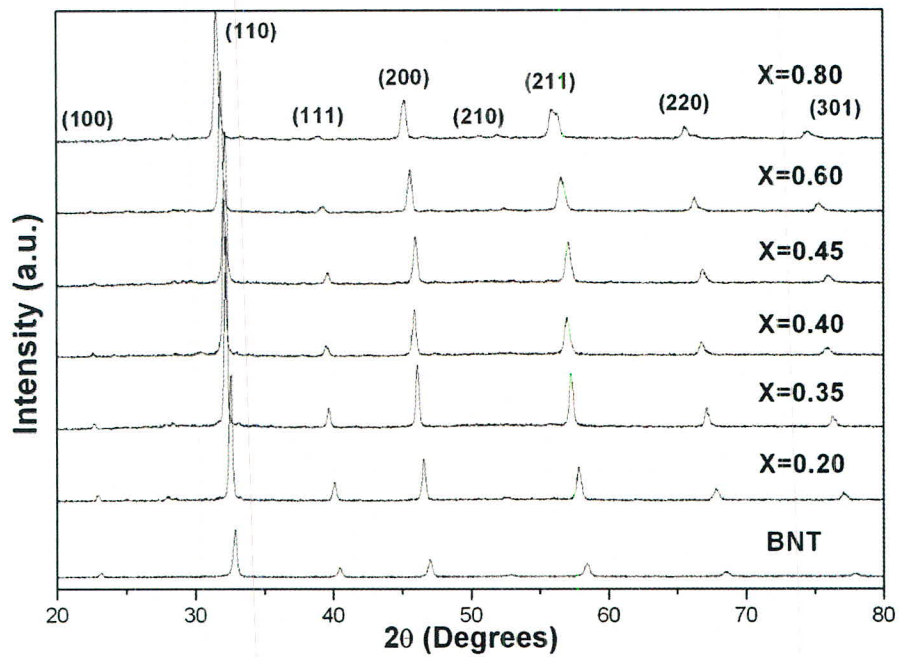


รูป 4.5 ผง BNTZ เผาอุณหภูมิแคลไซน์ 800 °C (a) 0.60 และ (b) 0.80 เกิดการหลอมละลายแข็งขึ้น จึงลดอุณหภูมิแคลไซน์เป็น 750 °C (c) 0.60 และ (d) 0.80 จนถึงอุณหภูมิแคลไซน์ที่เหมาะสมคือ 700 °C (e) 0.60 และ (f) 0.80 ตามลำดับ

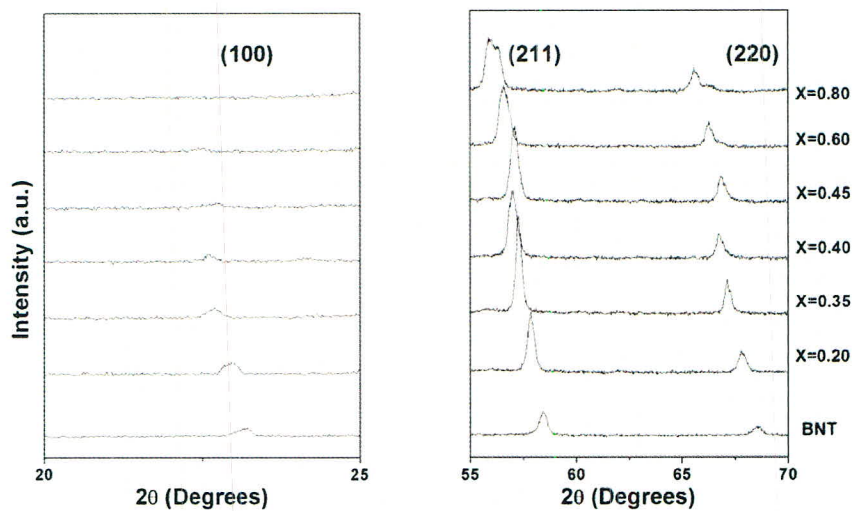
4.2.1.2 ผลการตรวจสอบโครงสร้างผลึกของผง

ในการสังเคราะห์ผง BNTZ จำแนกออกเป็นสองกลุ่มตามอุณหภูมิที่ใช้ในการแคลไซน์ กลุ่มแรก คือ อุณหภูมิแคลไซน์เท่ากับ 800 °C ใช้ในการสังเคราะห์ผง BNT ที่เติมปริมาณ Zr ตั้งแต่ 0.20, 0.35, 0.40 และ 0.45 เศษส่วนโดยโมล และกลุ่มที่สอง คือ อุณหภูมิแคลไซน์เท่ากับ 700 °C โดยใช้สังเคราะห์ผง BNT มีการเติมปริมาณ Zr ที่ 0.60 และ 0.80 เศษส่วนโดยโมล เมื่อได้ผงทั้งสองกลุ่ม จึงทำการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกที่จะนำไปใช้งานต่อไป โดยปกติสารบิสมาทโซเดียมไทเทเนต หรือ BNT ($\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$) จะมีโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์ (perovskite) สูตรโมเลกุลคือ ABO_3 แต่เนื่องจากการเติม Zr เข้าไปในโครงสร้างของ BNT ทำให้ไอออนของ Zr เข้าไปแทนที่ไอออนของ Ti ซึ่งเป็นตำแหน่ง B site ของสาร BNT โดยเป็นการเติมสารเจือที่มีค่าวาเลนซ์เท่ากัน (isovalent) ประจุของไอออนเท่ากัน คือ 4+ แต่มีรัศมีของไอออนของประจุทั้งสองมีค่าต่างกัน เพื่อทำให้เกิดเป็นสารละลายของแข็ง (solid solution) บิสมาทโซเดียมไทเทเนตเซอร์โคเนต (BNTZ) ขึ้น

จากผลการทดลอง พบว่า รูปแบบการเลี้ยวเบนของผง BNTZ ดังรูป 4.6 (a) สังเกตได้ว่าพีคเกิดการเลื่อนไปทางซ้ายทั้งระบบ เป็นผลมาจากการขยายตัวของเซลล์หน่วย ซึ่งขนาดรัศมีไอออน Zr ($r_{\text{Zr}^{4+}} = 0.72 \text{ \AA}$ [42]) มีขนาดใหญ่กว่าไอออนของไทเทเนียม ($r_{\text{Ti}^{4+}} = 0.61 \text{ \AA}$ [42]) เมื่อเพิ่มปริมาณการเติม Zr เท่ากับ 0.35 และ 0.40 เศษส่วนโดยโมล พบว่าโครงสร้างผลึกของผง BNTZ ยังคงเป็นโครงสร้างรวมโบฮีตรอล (Rhombohedral) แต่เมื่อปริมาณของ Zr สูงมากกว่า 0.40 เศษส่วนโดยโมล ทำให้ระบบเกิดการขยายตัวของเซลล์หน่วยเพิ่มมากขึ้น ส่งผลทำให้โครงสร้างผลึกของ BNT เกิดการเปลี่ยนแปลงไป เมื่อพิจารณาที่ปริมาณการเติม Zr มากกว่า 0.45 เศษส่วนโดยโมล (รูป 4.6 (b)) ระหว่างมุม 20° - 25° จะไม่ปรากฏพีคที่ระนาบ (100) เนื่องจากโครงสร้างผลึกเกิดการขยายตัวจนระนาบดังกล่าวหายไป ทั้งนี้ยังพบว่าที่ระนาบ (211) และ (220) จะสังเกตเห็นว่าพีคเกิดการแยกออกจากกัน (splitting) ซึ่งจะสังเกตเห็นได้อย่างชัดเจนที่ปริมาณการเติม Zr เท่ากับ 0.80 เศษส่วนโดยโมล ซึ่งเป็นไปได้ว่าการที่พีคแยกขึ้น อาจจะเป็นโครงสร้างรวมโบฮีตรอล หรือเตตระโกนอล ดังในรูป 4.6 (c) ซึ่งรายละเอียดของโครงสร้างผลึกนี้จะได้ทำการศึกษาต่อไป นอกจากนั้นพบว่าที่ปริมาณการเติม Zr เท่ากับ 0.60 และ 0.80 เศษส่วนโดยโมล พบว่ามีเฟสอื่นปนอยู่ด้วย และในขณะนี้กำลังอยู่ในระหว่างทำการศึกษาอิทธิพลของการ Na_2CO_3 ที่มีผลต่อการเกิดเฟสอื่นที่ปนอยู่



(a)



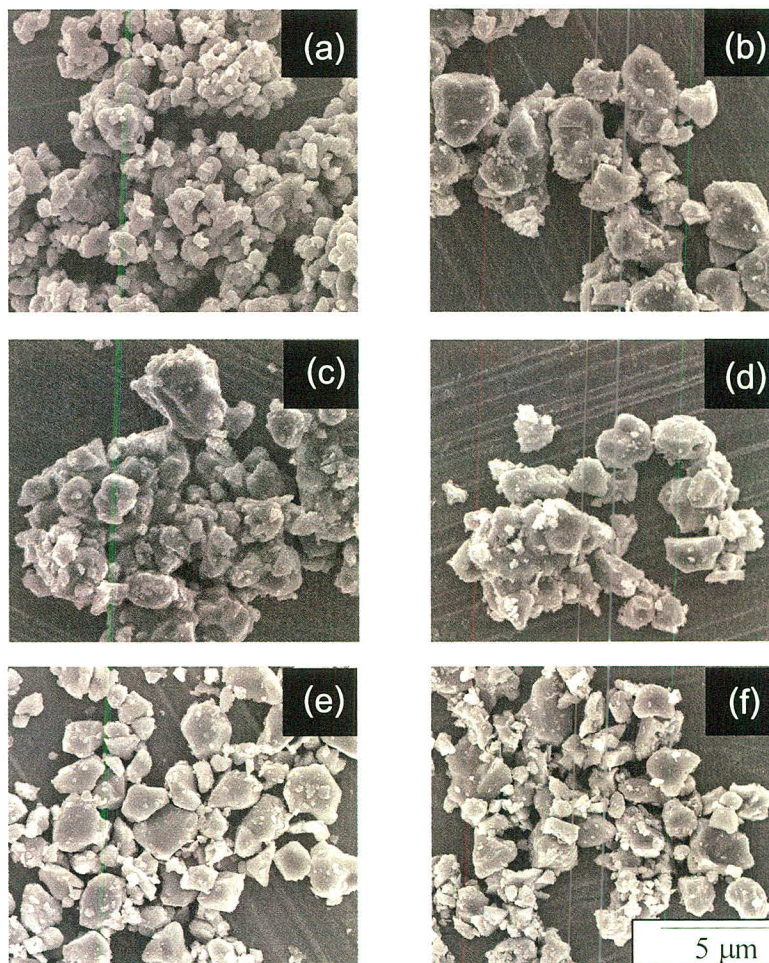
(b)

(c)

รูป 4.6 (a) รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผง BNTZ พบว่า เมื่อเพิ่มปริมาณ Zr สูงขึ้นทำให้ (b) ไม่ปรากฏพีคที่ระนาบ (110) รวมทั้ง (c) พีคที่ระนาบ (211) และ (220) เกิดการแยกตัวแสดงถึงการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึก

4.2.1.3 ผลการตรวจสอบโครงสร้างทางจุลภาคของผง

เมื่อทำการสังเคราะห์ผง BNTZ แล้ว จึงทำการศึกษาโครงสร้างทางจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) จากผลการทดลองพบว่า โครงสร้างทางจุลภาคของผง BNTZ เกิดการเปลี่ยนแปลงไป เมื่อเพิ่มปริมาณของ Zr มากขึ้น ผง BNTZ ทุกปริมาณการเติม Zr มีอนุภาคนาขนาดเล็กเกาะกลุ่มกันจนเป็นก้อนใหญ่ขึ้น (agglomeration) เนื่องจากการยึดเกาะกันของอนุภาคเพื่อลดพลังงานพื้นผิว (surface energy) ของระบบลง และทำให้ระบบเกิดความเสถียรมากขึ้น ผลของปริมาณ Zr ที่เพิ่มขึ้นทำให้ขนาดอนุภาคใหญ่ขึ้น และมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางใกล้เคียงกันที่ประมาณ 0.50 - 3.0 ไมครอน ดังรูป 4.7

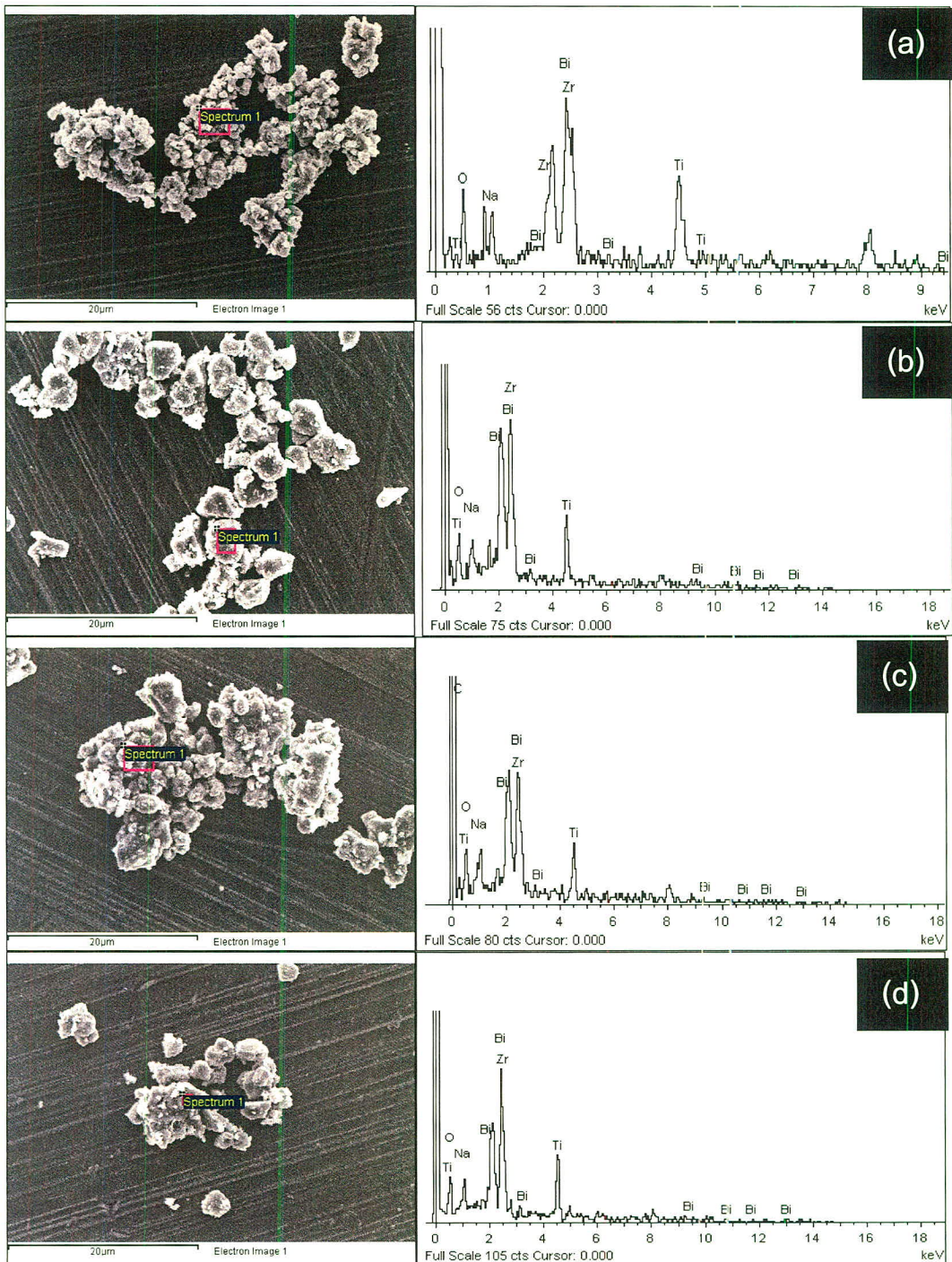


รูป 4.7 ภาพถ่าย SEM ของผง BNTZ (a) 0.20, (b) 0.35, (c) 0.40 และ (d) 0.45 เศษส่วนโมลแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 °C ส่วน (e) 0.60 และ (f) 0.80 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700 °C

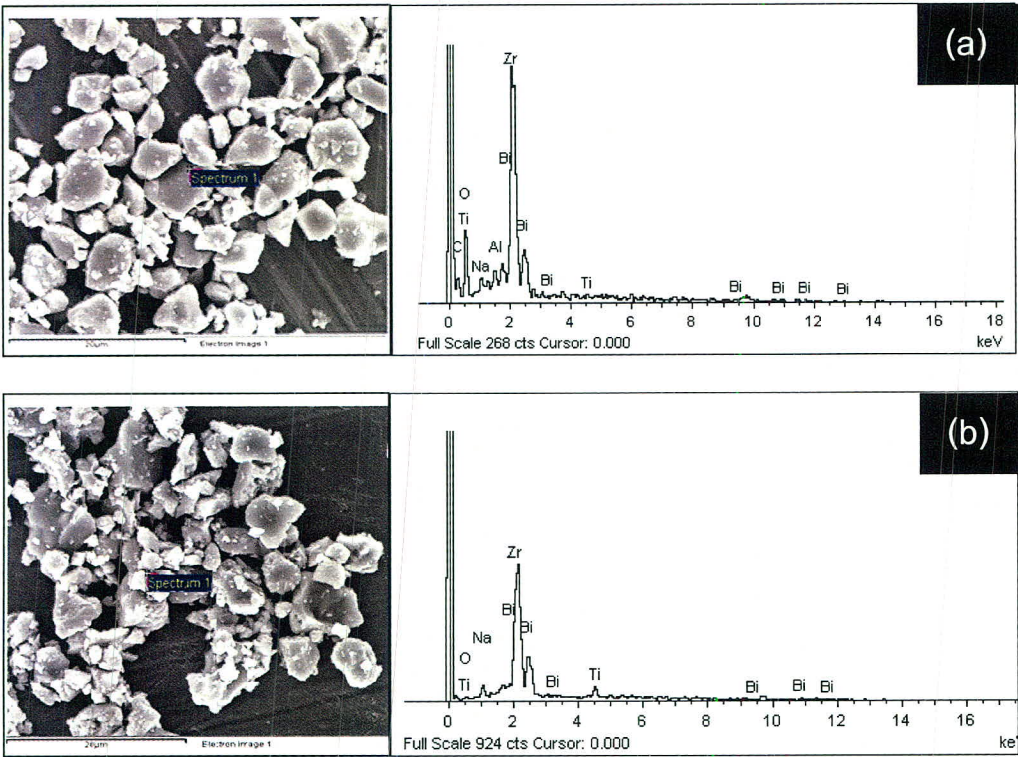
4.2.1.4 ผลการตรวจสอบองค์ประกอบทางเคมีของผง

แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700 °C และ 800°C นอกจากการศึกษาโครงสร้างทางจุลภาคด้วยเทคนิคจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดแล้ว ยังได้มีการเลือกผง BNTZ ที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิเท่ากับ 800 °C ใช้ในการสังเคราะห์ผง BNT ที่เติมปริมาณ Zr ตั้งแต่ 0.20, 0.35, 0.40 และ 0.45 เศษส่วนโดยโมล และกลุ่มที่สองผ่านการแคลไซน์อุณหภูมิเท่ากับ 700 °C มีการเติมปริมาณ Zr ที่ 0.60 และ 0.80 เศษส่วนโดยโมล มาตรวจสอบองค์ประกอบทางเคมีเพิ่มเติมด้วยเทคนิคการวัดการกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์ (EDX) ซึ่งเป็นการวิเคราะห์เชิงคุณภาพที่ใช้ในการศึกษาเฟส และส่วนประกอบธาตุที่พบในชิ้นงาน แม้จะมีการซ้อนทับกันของตำแหน่งพีก สามารถทราบได้ว่ามีธาตุใดเป็นส่วนประกอบ โดยการพิจารณาจากตำแหน่งและความเข้มของพีกข้างเคียง ในการวิเคราะห์เชิงคุณภาพของชิ้นงานตัวอย่างจะอ่านค่าพลังงานของรังสีเอกซ์บนสเปกตรัมการกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์ที่ตรวจวัดได้ จะรายงานค่าความเข้มของรังสีในแกนตั้ง และค่าพลังงานของรังสีในแกนนอน

จากรูป 4.8 และ รูป 4.9 พบว่า ผง BNTZ ที่สังเคราะห์ได้มีความเป็นเนื้อเดียวกัน (homogeneous) สังเกตได้จากลักษณะสีที่มีความคล้ายคลึงกันทั่วทั้งก้อนผง และจากตาราง 4.2 จะสังเกตเห็นได้ว่าพบชนิดของธาตุตามองค์ประกอบที่ใช้ในผง BNTZ ทุกธาตุ โดยผลการวิเคราะห์ปริมาณธาตุเซอร์โคเนียมในแต่ละอัตราส่วนค่อนข้างมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น ตามปริมาณการเติมเซอร์โคเนียม ยกเว้นที่ 0.35 เศษส่วนโดยโมลนั้นมีค่าสูงถึงร้อยละ 11.39 โดยอะตอม สันนิษฐานว่าในการวิเคราะห์ EDX บนพื้นผิวชิ้นงานที่มีกำลังขยายต่ำ เมื่อเลือกวิเคราะห์บนเกรนที่มีขนาดเล็กนั้น ค่าพลังงานค้ำยแรง และขนาดของลำอิเล็กตรอน (spot size) ที่เหมาะสมถือเป็นปัจจัยสำคัญต่อคุณภาพของการวิเคราะห์ ที่ทำให้เกิดผลของปฏิริยากับปริมาตร (interaction volume) กระทบต่อเกรนอื่นที่อยู่บริเวณใกล้เคียง จึงทำให้ผลการวิเคราะห์ EDX ในเชิงปริมาณอาจจะมีผลการวิเคราะห์ของเกรนนอกจุดสนใจเกี่ยวข้องด้วย ดังนั้นในการวิเคราะห์เกรนขนาดเล็กควรปรับกำลังขยายให้มีขนาดสูง แล้วจึงเลือกบริเวณในการวิเคราะห์หลายๆ สเปกตรัมบนผิวชิ้นงานนั้น หรือทำการวิเคราะห์แบบพื้นที่ (mapping) จึงทำให้การวิเคราะห์เชิงปริมาณของธาตุที่ตรวจพบมีความแม่นยำ และเชื่อถือมากยิ่งขึ้น เนื่องจากในงานวิจัยนี้มีการเลือกบริเวณพื้นผิวชิ้นงานที่ทำการวิเคราะห์เป็นเพียงการสุ่มบริเวณทดลองเพียงจุดเดียว จึงทำให้การวิเคราะห์เชิงปริมาณของธาตุ Zr ที่ตรวจพบในเซรามิก BNTZ ไม่เกิดแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามปริมาณการเติม Zr สูงขึ้น



รูป 4.8 ภาพถ่าย BEI ที่กำลังขยาย 3000 และ Spectrum 1 ใช้วิเคราะห์ EDX (a) 0.20, (b) 0.35 (c) 0.40 และ (d) 0.45 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 °C



รูป 4.9 ภาพถ่าย BEI ที่กำลังขยาย 5000 และ Spectrum 1 ใช้วิเคราะห์ EDX (a) 0.60 และ (b) 0.80 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700 °C

ตาราง 4.2 การเปรียบเทียบองค์ประกอบของธาตุในผง BNTZ ด้วยเทคนิค EDX

x	Element									
	Bi		Na		Ti		Zr		O	
	Wt%	At%	Wt%	At%	Wt%	At%	Wt%	At%	Wt%	At%
0.20	46.92	8.86	4.18	7.18	19.41	15.99	2.35	1.02	27.13	66.94
0.35	48.37	12.54	2.39	5.63	13.93	15.76	19.17	11.39	16.15	54.69
0.40	39.36	6.97	2.94	4.73	13.35	10.31	16.37	6.64	19.31	44.64
0.45	52.30	13.86	3.36	8.10	15.82	18.29	13.66	8.30	14.86	51.45
0.60	23.27	3.76	1.40	2.05	0.57	0.40	39.24	14.51	25.48	53.72
0.80	51.13	20.81	3.57	13.20	7.06	12.53	34.19	31.88	4.06	21.57

4.2.2 ผลการเตรียมเซรามิก $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ ($0 < x < 1$)

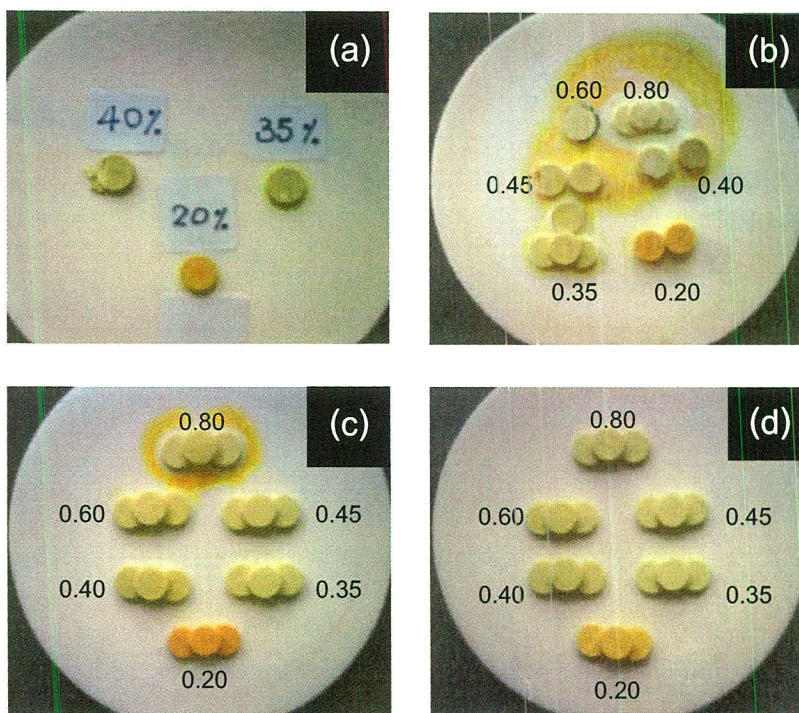
หลังจากทำการแคลไซต์ผง BNTZ ที่ปริมาณ Zr ร้อยละ 0.20, 0.35, 0.40, 0.45, 0.60 และ 0.80 โดยโมลแล้ว จึงนำผง BNTZ ดังกล่าวมาอัดขึ้นรูปด้วยแรงดัน 1 ตัน เป็นเวลา 15 วินาที เป็นเม็ดแผ่นกลม (disk) มีเส้นผ่านศูนย์กลาง 1.0 cm โดยใช้พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ (PVA) ความเข้มข้นร้อยละ 3 โดยน้ำหนัก เป็นสารยึดเหนี่ยวในการขึ้นรูป จากนั้นนำชิ้นงานเผาซินเทอร์ที่อุณหภูมิ 900-1000 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้นลง 5 °C/min เพื่อทำการศึกษาอุณหภูมิที่เหมาะสมสำหรับการเผาซินเทอร์ โดยพิจารณาจากค่าความหนาแน่นและโครงสร้างผลึกของเซรามิก BNTZ เมื่อทราบอุณหภูมิซินเทอร์ที่เหมาะสมดังกล่าว จึงทำการเตรียมเซรามิก BNTZ เพื่อนำไปใช้ในทดสอบคุณสมบัติด้านต่างๆ ของวัสดุต่อไป

4.2.2.1 ผลตรวจสอบสมบัติทางกายภาพของเซรามิก

ในการทดลองหาอุณหภูมิซินเทอร์ที่เหมาะสมนี้ จะทำการเผาซินเทอร์ 3 อุณหภูมิ คือ 1000, 950 และ 900 °C ด้วย เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง อัตราขึ้นลง 5 °C/min โดยอุณหภูมิแรกที่ทำการทดลองอุณหภูมิเผาซินเทอร์ คือ 1000 °C ที่ปริมาณ Zr ร้อยละ 0.20, 0.35 และ 0.40 โดยโมลดังรูป 4.10 (a) พบว่า เม็ดเซรามิกเป็นแผ่นกลม ไม่บิดเบี้ยวเสียรูปทรง และไม่เกิดการหลอมละลาย จากนั้นจึงทำการเผาซินเทอร์ที่อุณหภูมิ 1000 °C ทุกปริมาณการเติม Zr ต่อไป เม็ดเซรามิก BNTZ มีสีเหลืองเข้มคล้ายคลึงกัน แต่เมื่อเพิ่มปริมาณ Zr มากขึ้นจะมีสีอ่อนลง มีลักษณะแผ่นกลม ไม่บิดเบี้ยว แต่เมื่อปริมาณ Zr ร้อยละ 0.60 และ 0.80 โดยโมล เกิดการหลอมละลายแข็งติดกับแผ่นอะลูมินามีผงสีขาวติดที่ผิวเซรามิกขึ้น ดังรูป 4.10 (b) แสดงว่าอุณหภูมิที่ใช้ในการซินเทอร์ยังไม่เหมาะสม จึงทำการเปลี่ยนอุณหภูมิซินเทอร์เป็น 950 °C จากรูป 4.10 (c) พบว่า การเติมเซอร์โคเนียมร้อยละ 0.80 โดยโมล ยังเกิดการหลอมละลายติดแผ่นอะลูมินาอยู่ จากนั้นเปลี่ยนอุณหภูมิการเผาซินเทอร์เป็น 900 °C ดังรูป 2.7 (d) ถือว่าเป็นอุณหภูมิซินเทอร์ที่เหมาะสมสำหรับเซรามิก BNTZ นั้น ซึ่งได้เม็ดเซรามิกเป็นแผ่นกลม และไม่เกิดการหลอมละลายติดแผ่นอะลูมินา

เมื่อเปรียบเทียบลักษณะของเซรามิก BNTZ ทั้งสามอุณหภูมิซินเทอร์คือ 1000, 950 และ 900 °C โดยใช้อัตราขึ้นลง 5 °C/min เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง พบว่าลักษณะสีเม็ดเซรามิก BNTZ อ่อนลง และผลของอุณหภูมิซินเทอร์ ทำให้เกิดการหลอมละลายของเม็ดเซรามิก BNTZ เมื่อมีการเติมปริมาณ Zr มากขึ้น จึงมีการลดอุณหภูมิซินเทอร์จาก 1000 °C เป็น 950 °C จนถึง 900 °C เพื่อไม่ให้เกิดการ

หลอมละลายของเม็ดเซรามิก BNTZ ในขั้นตอนการซินเทอร์เฟาเซรามิก BNTZ เกิดจากการซินเทอร์แบบเฟสของเหลว (liquid phase sintering) ในควบคู่กับการซินเทอร์ในสถานะของแข็ง (solid state sintering) เพราะว่าเกิดการหลอมละลายของสารตั้งต้นกลายเป็นเฟสของเหลวขึ้นในระบบ เมื่อสารตั้งต้นของเซรามิก BNTZ คือ สาร Bi_2O_3 กับ Na_2CO_3 เป็นสารที่มีจุดหลอมเหลวต่ำ และสาร TiO_2 กับ ZrO_2 เป็นสารที่มีจุดหลอมเหลว เมื่อสารตั้งต้นทำปฏิกิริยากันโดยผ่านการเผาซินเทอร์ จนได้เม็ดเซรามิก BNTZ ที่ของปริมาณการเติม Zr เท่ากับ 0.60 และ 0.80 เศษส่วนโดยโมลนั้น ทำให้เม็ดเซรามิกเกิดการหลอมละลาย เนื่องจากการทำปฏิกิริยากันของสารเซอร์โคเนีย (ZrO_2) ที่มีจุดหลอมเหลวสูง และโซเดียมคาร์บอเนต (Na_2CO_3) มีจุดหลอมเหลวต่ำ มีผลทำให้จุดหลอมเหลวของระบบสารประกอบนั้นลดต่ำลง ถ้ามีการเติมปริมาณ ZrO_2 และ Na_2CO_3 ในอัตราส่วนที่เหมาะสมต่อการเกิดปฏิกิริยาเนื่องจากเม็ดเซรามิก BNTZ ตั้งแต่ 0.20, 0.35, 0.40, 0.45, 0.60 และ 0.80 เศษส่วนโดยโมล ใช้อุณหภูมิซินเทอร์ต่ำเพียง 900°C เท่านั้น ต่อไปจึงทำการศึกษาจุดหลอมเหลวของเซรามิก BNTZ โดยเครื่อง Differential Thermal Analyzer (DTA) ที่ใช้หลักการดูและการคายความร้อนของสารตัวอย่างเปรียบกับสารอ้างอิงภายใต้สภาวะควบคุม ทำให้ทราบความแตกต่างของอุณหภูมิที่เกิดขึ้น สารทดสอบเกิดการเปลี่ยนแปลงเฟสเมื่อได้รับความร้อนทำให้ทราบจุดหลอมเหลวที่แท้จริงของเซรามิก BNTZ



รูป 4.10 เซรามิก BNTZ เมื่อเผาซินเทอร์ที่อุณหภูมิ (a), (b) 1000 (c) 950 และ (d) 900 °C

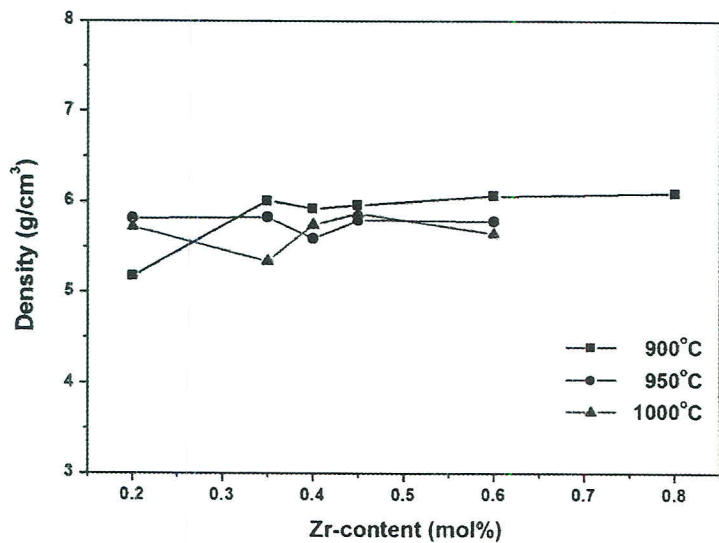
ความหนาแน่นของเซรามิก BNTZ

ในการวิเคราะห์ความหนาแน่นของเซรามิก BNTZ จะแบ่งออกเป็นสองวิธีการคือ วิธีการแรกคือ การหาค่าความหนาแน่นด้วยเทคนิคของอาร์คิมิดีส (Archimedes's method) ที่อาศัยหลักการแทนที่ด้วยน้ำในวัตถุ ส่วนอีกวิธีการหนึ่งคือ การหาค่าความหนาแน่นทางทฤษฎีด้วยรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction pattern) ซึ่งจะอธิบายรายละเอียดดังต่อไปนี้

● ค่าความหนาแน่น

เมื่อนำผง BNTZ ที่ผ่านการอัดเม็ด มาทดลองเผาซินเทอร์ที่อุณหภูมิ 1000, 950 และ 900 °C ด้วยอัตราขึ้น-ลง 5 °C/min เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง แล้วนำมาหาค่าความหนาแน่นด้วยหลักการของอาร์คิมิดีส จากกราฟความหนาแน่นรูป 4.11 พบว่าอุณหภูมิซินเทอร์ 1000 °C และ 950 °C นั้นได้เม็ดเซรามิกไม่ครบทุกปริมาณการเติม Zr เนื่องจากที่ปริมาณ Zr ร้อยละ 0.80 โดยโมล เกิดการหลอมละลายแข็งติดแผ่นอะลูมินา จากตาราง 4.3 ค่าความหนาแน่นของสองอุณหภูมินี้มีค่า

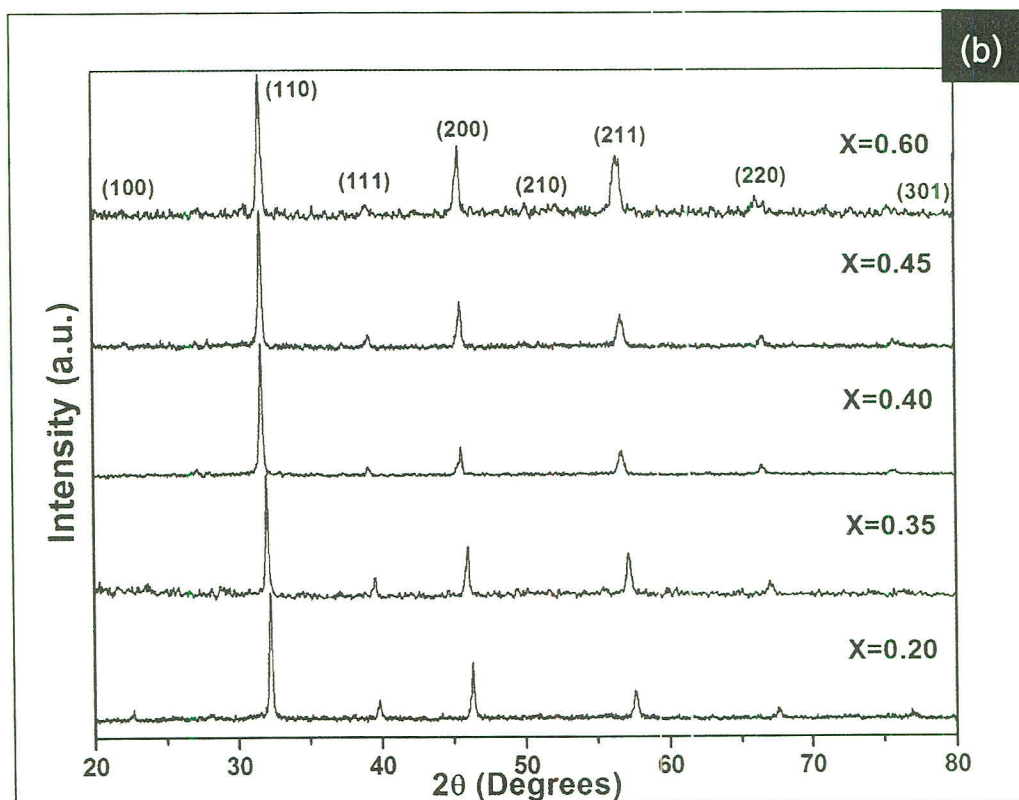
ใกล้เคียงกันระหว่าง 5.37-5.87 g/cm³ และ 5.59-5.83 g/cm³ ตามลำดับ ส่วนอุณหภูมิซินเทอร์ 900 °C ถือว่าเป็นอุณหภูมิที่เหมาะสม เนื่องจากได้เซรามิกครบทุกอัตราส่วนการเติม Zr และความหนาแน่นมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น ซึ่งสัมพันธ์กับปริมาณ Zr ที่เพิ่มขึ้นด้วย โดยมีค่าความหนาแน่นระหว่าง 5.17-6.09 g/cm³ เป็นค่าความหนาแน่นที่มากกว่าบางอุณหภูมิอีกด้วย



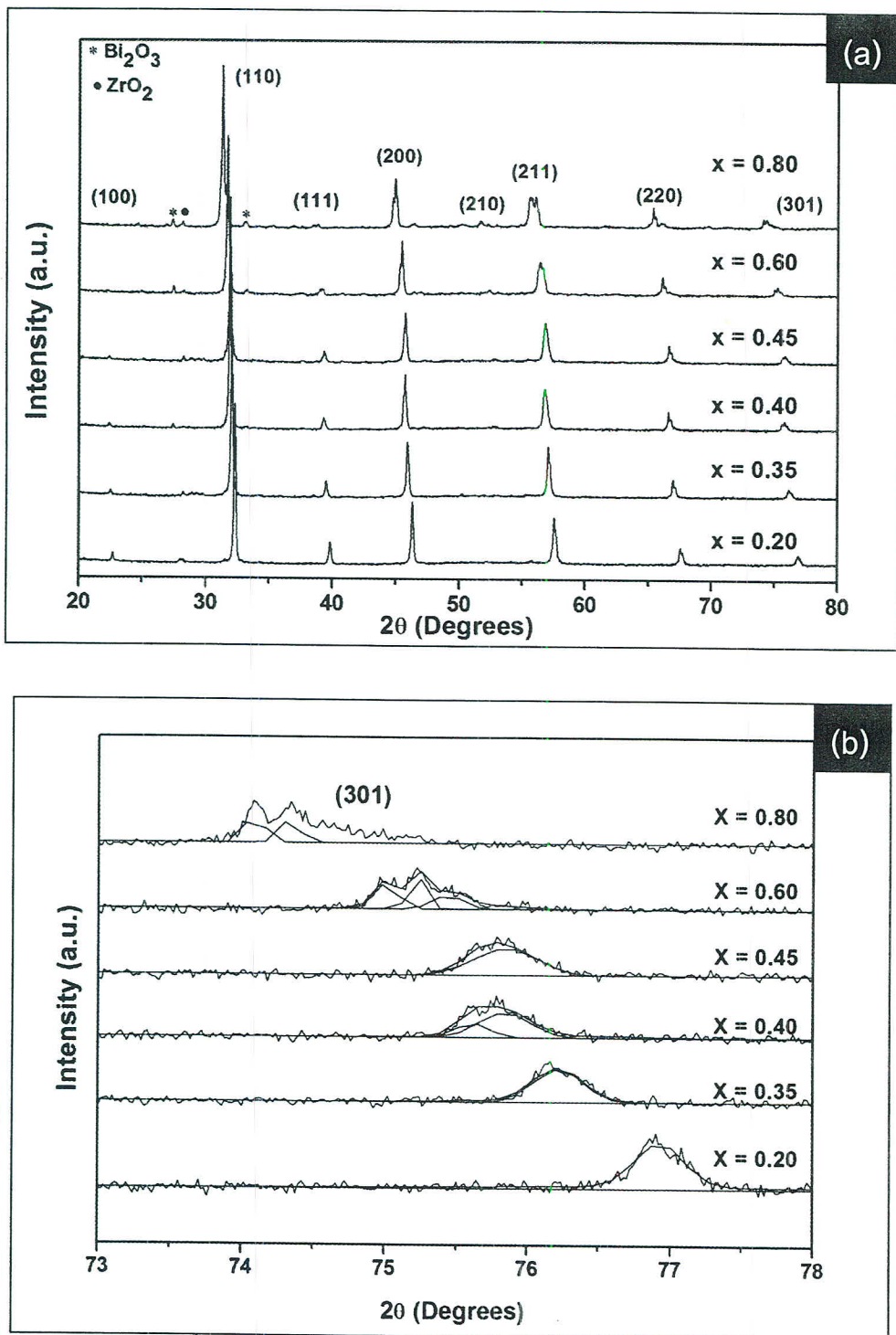
รูป 4.11 ความหนาแน่น BNTZ เซรามิก ที่อุณหภูมิซินเทอร์ 1000, 950 และ 900 °C

ตาราง 4.3 ค่าความหนาแน่นของเซรามิก BNTZ ผ่านการเผาซินเทอร์ที่อุณหภูมิต่างๆ

Bi _{0.5} Na _{0.5} Ti _{1-x} Zr _x O ₃	Density (g/cm ³)		
	1000°C	950 °C	900 °C
X=0.20	5.72	5.81	5.17
X=0.35	5.34	5.83	6.01
X=0.40	5.74	5.59	5.92
X=0.45	5.87	5.78	5.96
X=0.60	5.64	5.78	6.06
X=0.80	-	-	6.09



รูป 4.12 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของ BNTZ เซรามิก ผ่านการเผาซินเทอร์ที่อุณหภูมิ (a) 1000 °C และ (b) 950 °C ด้วยอัตราขึ้นลง 5 °C/min เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

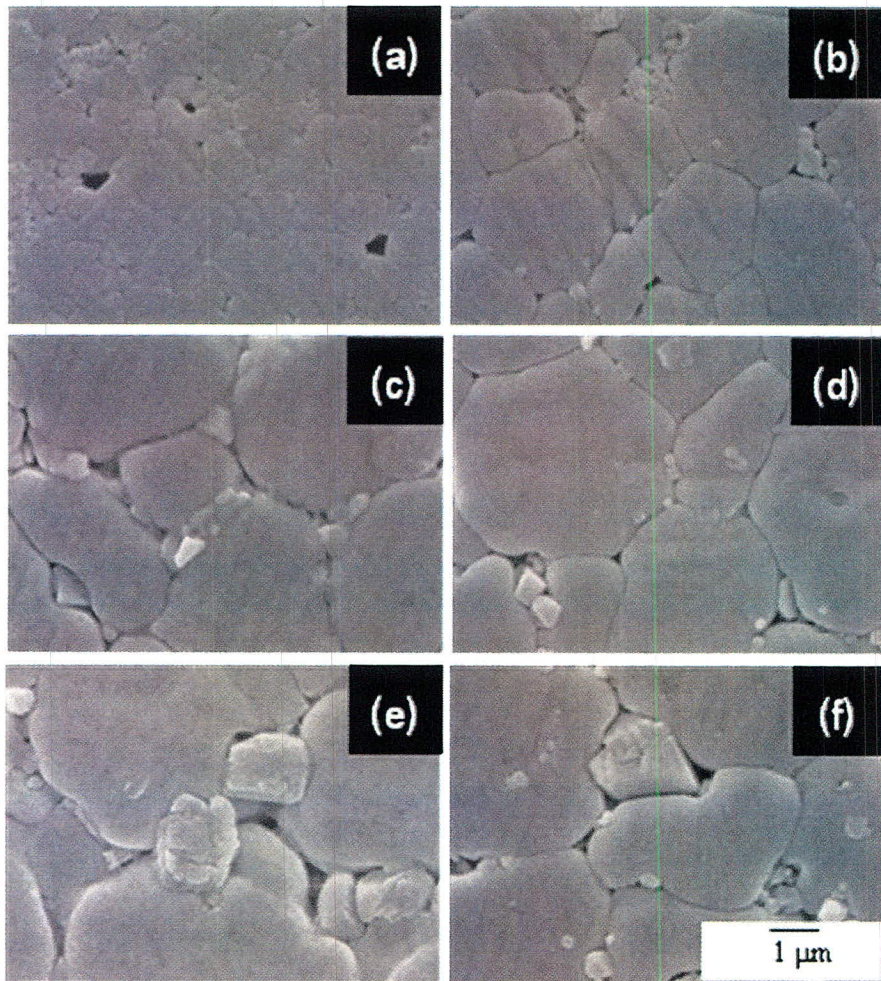


รูป 4.13 (a) รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของ BNTZ เซรามิกอุณหภูมิซินเทอร์ 900 °C มีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้าง สังเกตจาก (b) ที่ปริมาณ ZrO₂ ร้อยละ 0.60 โดยโมล พิคมีแยกตัวขึ้น

4.2.2.3 ผลการตรวจสอบโครงสร้างทางจุลภาคของเซรามิก

เมื่อนำเซรามิก BNTZ ที่ผ่านการเผาซินเทอร์ที่อุณหภูมิ 900 °C ด้วยอัตราขึ้น-ลง 5 °C/min เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง จากนั้นนำมาขัดด้วยกระดาษทรายและผงอะลูมิเนียม ให้เรียบและเป็นระนาบ จากนั้นทำ thermal etching ที่อุณหภูมิ 800 °C เป็นเวลา 15 นาที จึงนำมาศึกษาโครงสร้างทางจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)

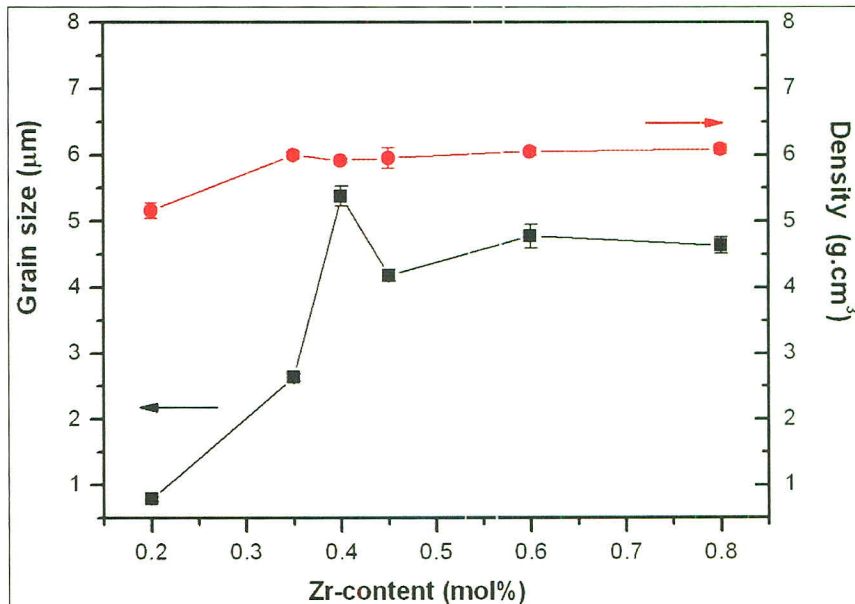
ผลจากการศึกษาโครงสร้างทางจุลภาคของเซรามิก BNTZ ด้วยกล้อง SEM ดังรูป 4.14 พบว่าเกรนของเซรามิก BNTZ มีรูปร่างแบบอิกซ์ (equiaxed grain shape) ที่ปริมาณ Zr ตั้งแต่ 0.20, 0.35, 0.40 และ 0.45 เศษส่วนโดยโมล (รูป 4.14 (a)-(d)) พบว่าเกิดการเติบโตของเกรนขึ้น ทำให้เกรนมีขนาดใหญ่ขึ้นตามปริมาณการเติม Zr ส่วนที่ปริมาณ Zr เท่ากับ 0.60 และ 0.80 เศษส่วนโดยโมล พบว่ามีเกรนขนาดเล็กแทรกตัวอยู่ระหว่างเกรนขนาดใหญ่ ดังรูป 4.14 (e) และ (f) จึงสันนิษฐานว่าเป็นเกรนขนาดเล็ก คือ เฟสของสาร Bi_2O_3 และ ZrO_2 เหมือนที่ตรวจพบจากรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ เกรนขนาดเล็กมีปริมาณธาตุ Zr (Zr-rich phase) อยู่สูงบริเวณขอบเกรน ซึ่งคาดว่าเป็นตัวยับยั้งการเติบโตของเกรน เนื่องจากธาตุ Zr มีความเสถียรมากกว่าธาตุ Ti เพราะสาร ZrO_2 บริสุทธิ์มีจุดหลอมเหลวสูง และมีความเป็น polymorphic คือ ที่อุณหภูมิสูงมีโครงสร้างแบบคิวบิก (cubic) มีความเสถียร และที่อุณหภูมิ 1170 °C เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างจากเตตระโกนอล (tetragonal) ไปเป็นโมโนคลินิค (monoclinic) ที่อุณหภูมิห้อง จึงนิยมนำสาร ZrO_2 มาเป็นสารเจือในเซรามิกที่มีโครงสร้างเพอร์รอฟสไกต์กลุ่มไทเทเนต ยกตัวอย่างเช่น เซรามิกแบเรียมไทเทเนตเซอร์โคเนต ($\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$) ที่มีเพิ่มปริมาณ Zr ลงไปในสารแบเรียมไทเทเนต (BaTiO_3) ถึงร้อยละ 30 โดยโมล ผลศึกษาโครงสร้างทางจุลภาคพบว่าเกรนเฉลี่ยมีขนาดใหญ่อยู่ในช่วง 20-60 ไมครอน เป็นเฟสเดียว โดยไม่มีเฟสรองเลย หรือการแยกเฟสบริเวณขอบเกรนเลย นอกจากนั้นพบว่าท่ามกลางเกรนขนาดใหญ่ปรากฏเกรนขนาดเล็กแทรกตัวขึ้น ส่งผลให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของเซรามิก BZT มีค่าสูงถึง 25,000-40,000 และมีค่าแฟกเตอร์การสูญเสียทางไดอิเล็กทริกต่ำ อีกทั้งยังมีความสามารถในการเปลี่ยนเฟสที่เรียกว่า pinched phase transition ซึ่งลักษณะของเกรนเซรามิก BNTZ คล้ายกับเซรามิก BZT จึงคาดว่าลักษณะเกรนของเซรามิก BNTZ อาจจะส่งผลต่อสมบัติทางไฟฟ้าที่ดีขึ้นเช่นกัน



รูป 4.14 โครงสร้างทางจุลภาคของเซรามิก BNTZ ที่ปริมาณ Zr ตั้งแต่ (a) 0.20, (b) 0.35 (c) 0.40, (d) 0.45, (e) 0.60 และ 0.80 เศษส่วนโดยโมล เผาซินเทอร์ที่อุณหภูมิ 900 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

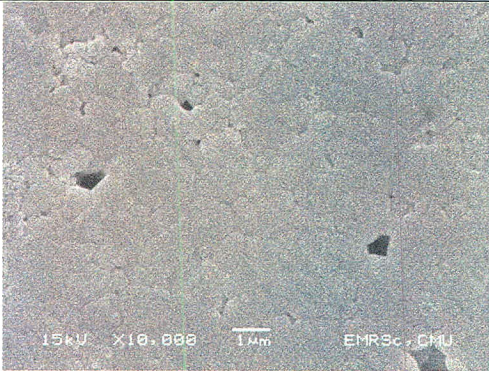
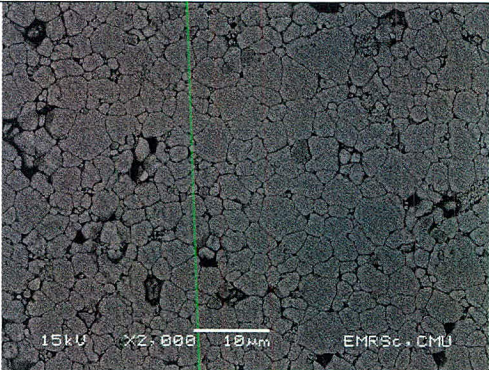
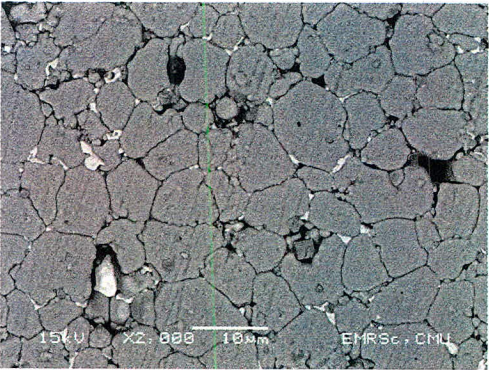
ขนาดของเกรน

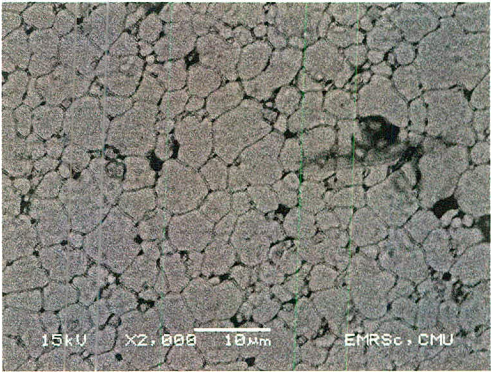
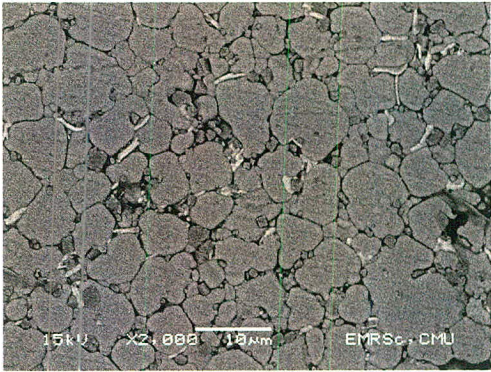
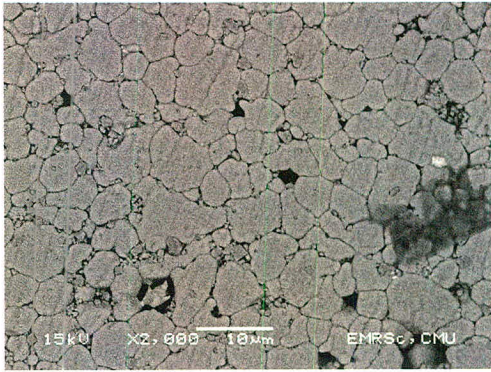
เมื่อทำการตรวจสอบโครงสร้างทางจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแล้ว ภาพถ่าย SEM แบบ backscattering electron ที่กำลังขยาย 2000 เท่า ดังตาราง 4.4 (ยกเว้นที่ปริมาณ Zr ร้อยละ 0.20 โดยโมล ถ่ายที่กำลังขยาย 2000 เท่า ไม่สามารถมองเห็นได้เกรนเนื่องจากมีขนาดเล็ก จึงนำภาพถ่าย SEM ชนิด secondary electron ที่กำลังขยาย 10000 เท่า มาหาค่าขนาดเกรนแทน) แล้วนำหาขนาดเกรนของเซรามิก BNTZ โดยใช้วิธีการแบบจุดตัดเกรนเฉลี่ย (mean linear intercept) โดยลากเส้นตรงแบบสุ่มผ่านเกรนอย่างน้อย 10 เส้นตรง เพื่อได้ค่าขนาดเกรนเฉลี่ยที่มีถูกต้องและความคลาดเคลื่อนน้อย จากผลการทดลองพบว่าขนาดเกรนเฉลี่ยของเซรามิก BNTZ ดังกราฟรูป 4.15 จะเห็นได้ว่าเมื่อเพิ่มปริมาณ Zr มากขึ้น ขนาดเกรนมีแนวโน้มเพิ่มมากขึ้นด้วย ยกเว้นที่ปริมาณ Zr ร้อยละ 0.40 โดยโมล มีขนาดเกรนเฉลี่ยสูงถึง 5.37 ไมครอน อาจเกิดจากการแทนที่ของ Zr^{4+} ภายในเมทริกซ์ในปริมาณที่เหมาะสมจึงทำให้เกรนมีขนาดใหญ่กว่าการเติมปริมาณ Zr ที่อัตราส่วนอื่นในเซรามิก BNTZ



รูป 4.15 ความสัมพันธ์ระหว่างขนาดเกรน และ ความหนาแน่นกับ ปริมาณการเติม Zr ของเซรามิก BNTZ ที่ร้อยละ (a) 0.20, (b) 0.35 (c) 0.40, (d) 0.45, (e) 0.60 c และ 0.80 โดยโมล เผาอุณหภูมิ 900 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

ตาราง 4.4 ขนาดเกรนและภาพถ่าย SEM ของเซรามิก BNTZ

$\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$	ขนาดเกรน (μm)	ภาพถ่าย SEM
0.20	0.78 ± 0.10	
0.35	2.63 ± 0.17	
0.40	5.37 ± 0.15	

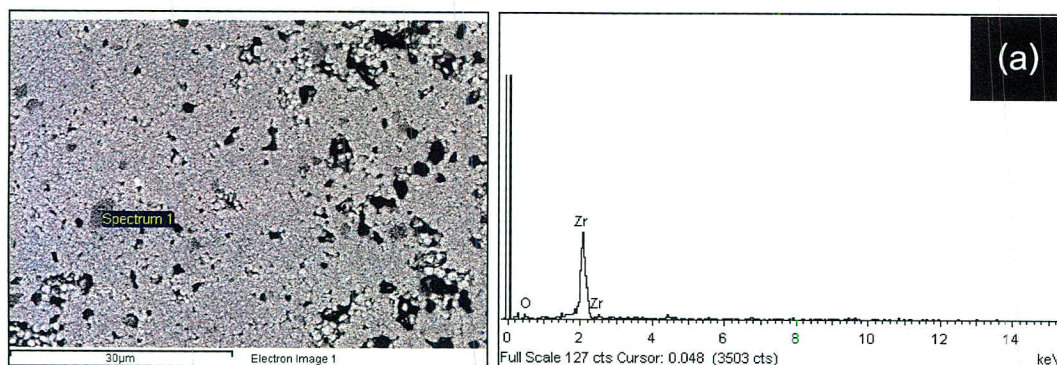
$\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$	ขนาดเกรน (μm)	ภาพถ่าย SEM
0.45	4.18 ± 0.29	
0.60	4.77 ± 0.52	
0.80	4.63 ± 0.38	

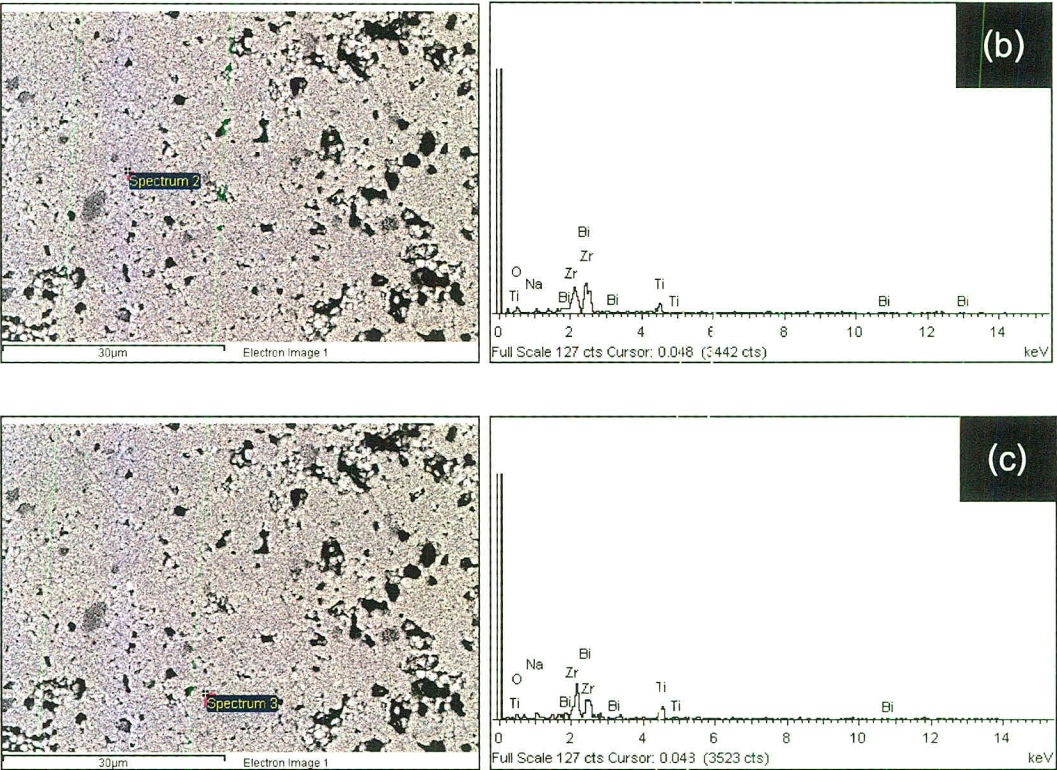
4.2.2.4 ผลการตรวจสอบองค์ประกอบทางเคมี

เมื่อถ่ายภาพ SEM เซรามิก BNTZ แล้วนำมาตรวจสอบองค์ประกอบทางเคมีด้วยเทคนิคการกระจายของรังสีเอกซ์ (EDX) ทำการทดลองถ่ายภาพในโหมด BEI เพื่อสังเกตลักษณะความเข้มสีที่แตกต่างกัน (contrast) ของภาพพบว่า มีทั้งบริเวณสีเทาและสีดำ ซึ่งจะบ่งบอกถึงธาตุที่มีเลขอะตอมต่ำและสูงในเซรามิก BNTZ ประกอบด้วยธาตุ Bi, Na, Ti, Zr และ O ซึ่งมีเลขอะตอม 83, 11, 22, 40 และ 8 ตามลำดับ จึงเลือกบริเวณที่สนใจนั้นมาวิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุต่อไป พบว่าเซรามิก BNTZ ทุกปริมาณการเติม Zr โดยส่วนใหญ่เกิดเฟสหลัก (single phase) บริเวณเมทริกซ์มีความเป็นเดียวกัน แต่ที่บริเวณขอบเกรนปรากฏเฟสรอง (secondary phase) ของสารประกอบเชิงซ้อน เกิดชัดเจนที่ปริมาณ Zr เท่ากับ 0.60 และ 0.80 เศษส่วนโดยโมล สามารถยืนยันการพบการเกิดเฟสรองจากรูปแบบการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอกซ์ ผลการวิเคราะห์ EDX ของเซรามิก BNTZ ที่เติมปริมาณ Zr ร้อยละ 0.20, 0.35, 0.40, 0.45, 0.60 และ 0.80 โดยโมล จึงจะอธิบายรายละเอียดการเลือกพื้นที่ผิวที่ทำกรวิเคราะห์ และตรวจสอบองค์ประกอบของธาตุต่อไปนี้

ผลวิเคราะห์ EDX ของเซรามิก BNTZ ปริมาณ Zr ที่ 0.20 เศษส่วนโดยโมล

ในการวิเคราะห์ EDX ของเซรามิก BNTZ ปริมาณ Zr ที่ 0.20 เศษส่วนโดยโมล ผิวชิ้นงานมีรูพรุนค่อนข้างมาก ได้เลือกพิจารณาสามบริเวณ คือ บริเวณเฟสสีเทา (Spectrum 1) บริเวณขอบเกรน (Spectrum 2) และ ภายในเกรน (Spectrum 3) นั้นบริเวณพื้นผิวมีความเป็นเฟสเดียวกัน มีบริเวณเป็นเฟสอื่นจากการวิเคราะห์ที่ spectrum 1 พบว่า เป็นมีปริมาณของธาตุ Zr สูงขึ้น คาดว่าเป็นเฟสของเซอร์โคเนีย (ZrO_2) จาก spectrum 2 และ 3 นั้นพบองค์ประกอบธาตุสารตั้งต้นของเซรามิก BNTZ นั้นเอง





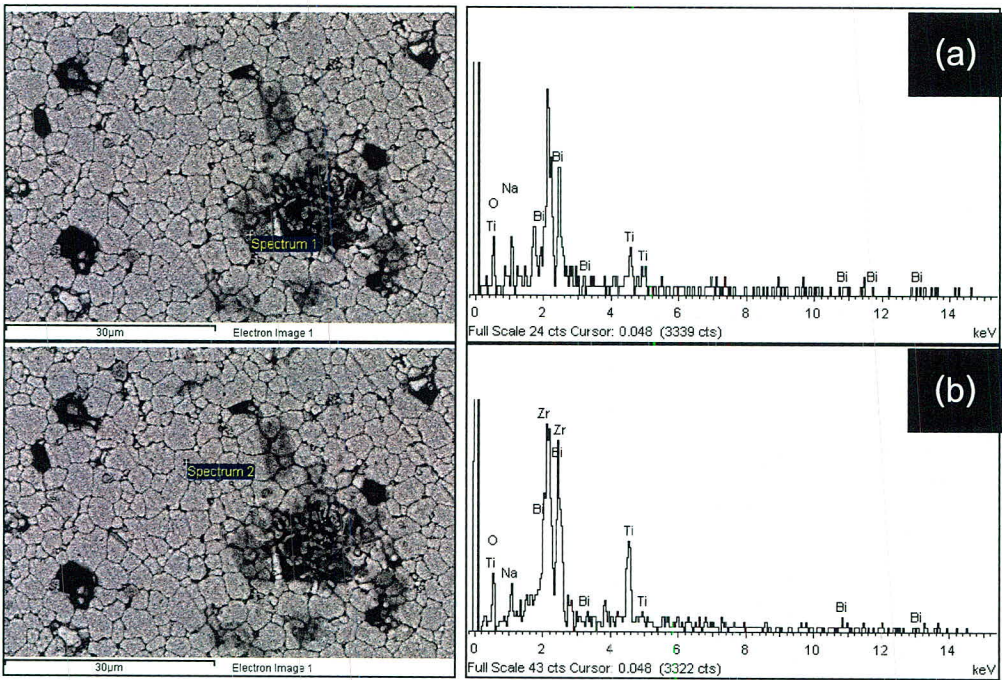
รูป 4.16 ภาพถ่าย SEM และการวิเคราะห์ EDX บริเวณ (a) Spectrum 1 (b) Spectrum 2 และ (c) Spectrum 3 ของเซรามิก BNTZ ที่ปริมาณ Zr เท่ากับ 0.20 เศษส่วนโดยโมล

ตาราง 4.5 องค์ประกอบของธาตุในเซรามิก BNTZ เมื่อ Zr เท่ากับ 0.20 เศษส่วนโดยโมล

Element	Spectrum 1		Spectrum 2		Spectrum 3	
	%Wt	At%	%Wt	At%	%Wt	At%
Bi M	-	-	64.81	20.76	45.65	11.49
Na K	-	-	1.87	5.44	6.57	15.03
Ti K	-	-	14.08	19.68	25.86	28.39
Zr L	98.42	91.60	7.66	5.62	9.96	5.74
O K	1.58	8.40	11.59	48.50	11.97	39.36

ผลวิเคราะห์ EDX ของเซรามิก BNTZ ที่ปริมาณ Zr เท่ากับ 0.35 เศษส่วนโดยโมล

ในการวิเคราะห์ EDX ของเซรามิก BNTZ ปริมาณ Zr เท่ากับ 0.35 โดยโมล จากภาพ SEM พบว่าโดยรวมเฟสหลัก คือ องค์ประกอบของสาร BNTZ บริเวณภายในเกรน (Spectrum 2) และเกิดสารประกอบเชิงซ้อนขึ้นจาก Spectrum 1 สันนิษฐานว่าเป็นสารประกอบบิสมาทไทเตียมไทเทเนต (BNT) ที่ปฏิกิริยาไม่สมบูรณ์ของระบบ หรือเกิดจากอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาซินเทอร์



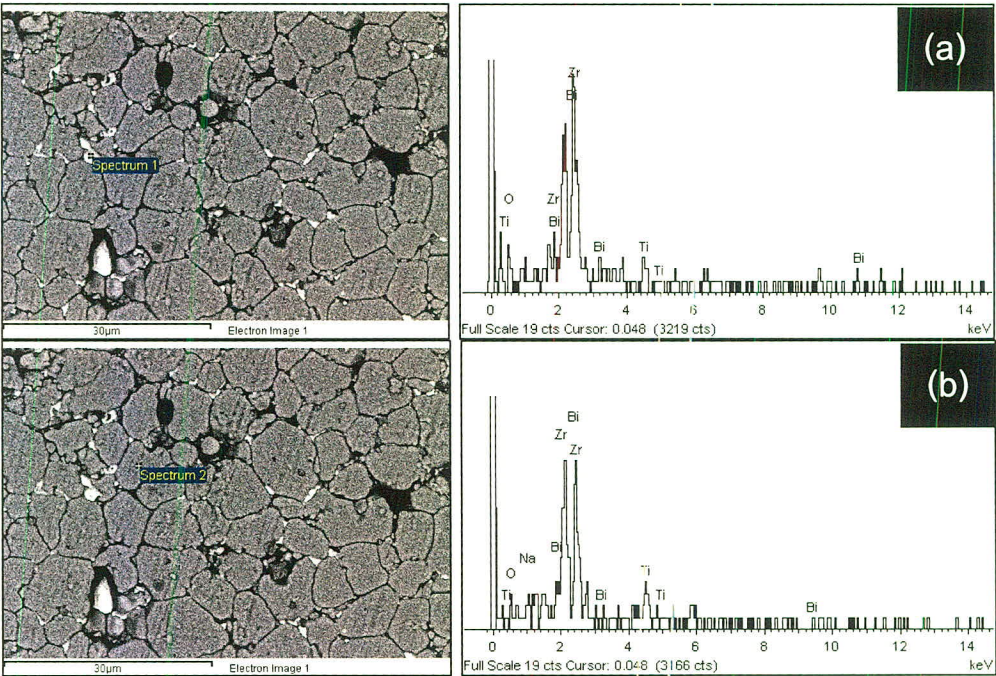
รูป 4.17 ภาพถ่าย SEM และการวิเคราะห์ EDX บริเวณ (a) Spectrum 1 และ (b) Spectrum 2 ของเซรามิก BNTZ ที่ปริมาณ Zr เท่ากับ 0.35 เศษส่วนโดยโมล

ตาราง 4.6 องค์ประกอบของธาตุในเซรามิก BNTZ เมื่อ Zr เท่ากับ 0.35 เศษส่วนโดยโมล

Element	Spectrum 1		Spectrum 2	
	%Wt	At%	%Wt	At%
Bi M	54.22	10.78	51.24	12.56
Na K	9.14	16.52	2.84	6.33
Ti K	12.99	11.27	18.67	19.97
Zr L	-	-	9.91	5.57
O K	23.65	61.43	17.35	55.57

ผลวิเคราะห์ EDX ของ BNTZ เซรามิก ที่ปริมาณ Zr เท่ากับ 0.40 เศษส่วนโดยโมล

ในการวิเคราะห์ EDX ของ BNTZ เซรามิก ที่ปริมาณ Zr เท่ากับ 0.40 เศษส่วนโดยโมล จากภาพถ่าย SEM พบว่าจาก Spectrum 1 เลือกวิเคราะห์เฟสสีขาวแทรกตัวขึ้นบริเวณขอบเกรนของเฟสหลัก สันนิษฐานว่าเป็นเฟสที่มีส่วนประกอบของธาตุ Bi, Ti, Zr และ O ส่วน Spectrum 2 วิเคราะห์บริเวณภายในเกรนซึ่งถือว่าเป็นเฟสหลัก และมีองค์ประกอบของธาตุเป็น BNTZ



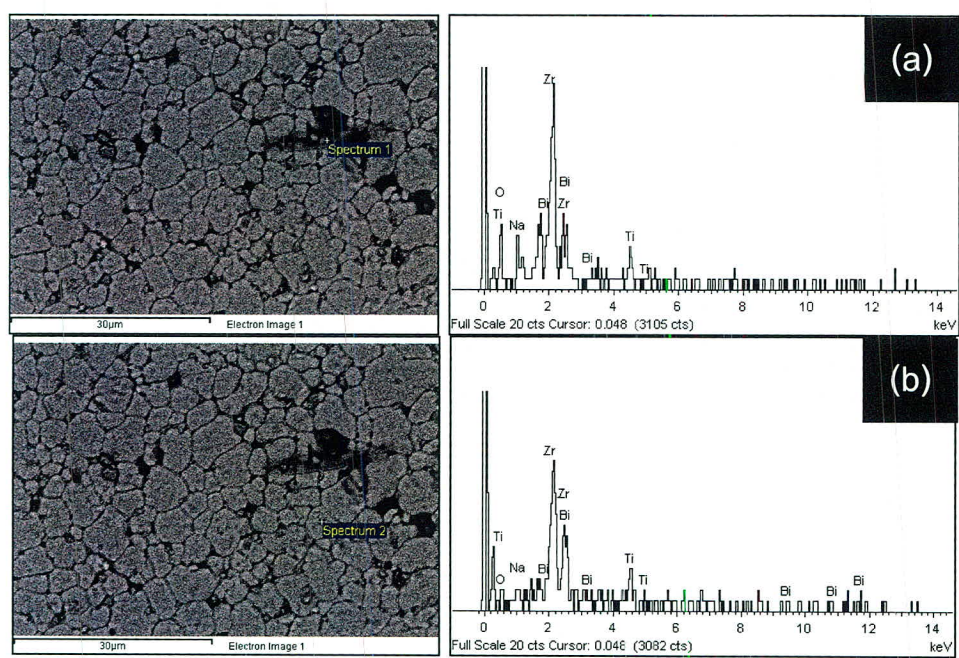
รูป 4.18 ภาพถ่าย SEM และการวิเคราะห์ EDX บริเวณ (a) Spectrum 1 และ (b) Spectrum 2 ของ BNTZ ที่ปริมาณ Zr เท่ากับ 0.40 เศษส่วนโดยโมล

ตาราง 4.7 องค์ประกอบของธาตุในเซรามิก BNTZ เมื่อ Zr เท่ากับ 0.40 เศษส่วนโดยโมล

Element	Spectrum 1		Spectrum 2	
	%Wt	At%	%Wt	At%
Bi M	71.40	23.12	59.00	15.70
Na K	-	-	3.38	8.19
Ti K	6.20	8.76	9.34	10.84
Zr L	7.64	5.67	11.51	7.02
O K	14.77	62.46	16.76	58.25

ผลวิเคราะห์ EDX ของ BNTZ เซรามิก ที่ปริมาณ Zr เท่ากับ 0.45 เศษส่วนโดยโมล

ในการวิเคราะห์ EDX ของ BNTZ เซรามิก ที่ปริมาณ Zr เท่ากับ 0.45 เศษส่วนโดยโมล จากภาพถ่าย SEM พบว่าตำแหน่ง Spectrum 1 เลือกวิเคราะห์เฟสที่เกิดขึ้นบริเวณขอบเกรน และตำแหน่ง Spectrum 2 วิเคราะห์บริเวณภายในเกรนซึ่งถือว่าเป็นเฟสหลัก พบว่าทั้งสองบริเวณมีองค์ประกอบของธาตุเป็นสาร BNTZ จากโครงสร้างทางจุลภาคพบว่าส่วนใหญ่มีความเป็นเนื้อเดียวกัน



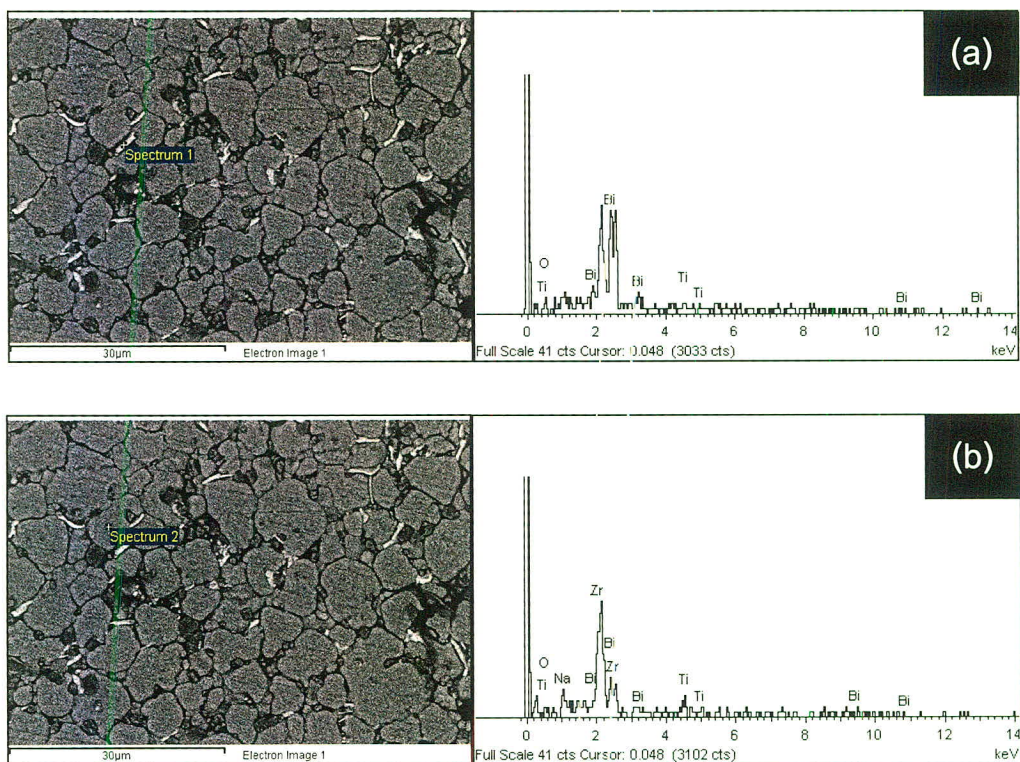
รูป 4.19 ภาพถ่าย SEM และการวิเคราะห์ EDX บริเวณ (a) Spectrum 1 และ (b) Spectrum 2 ของเซรามิก BNTZ ที่ปริมาณ Zr เท่ากับ 0.45 เศษส่วนโดยโมล

ตาราง 4.8 องค์ประกอบของธาตุในเซรามิก BNTZ เมื่อ Zr เท่ากับ 0.45 เศษส่วนโดยโมล

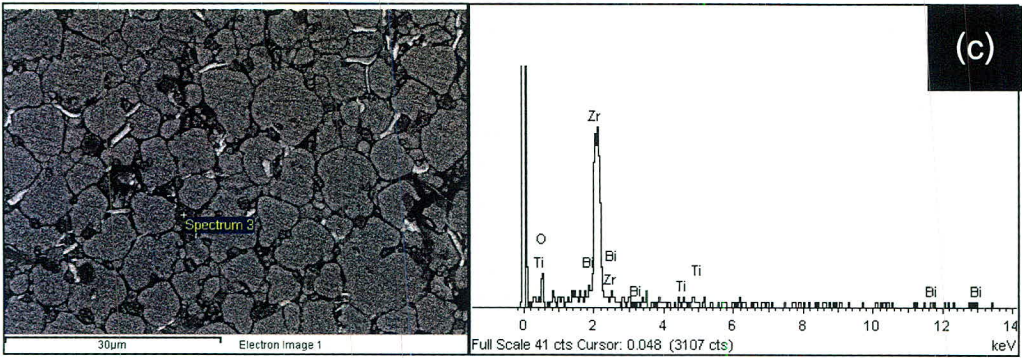
Element	Spectrum 1		Spectrum 2	
	%Wt	At%	%Wt	At%
Bi M	39.23	7.00	53.44	13.60
Na K	7.58	12.30	0.29	0.67
Ti K	10.38	8.08	13.59	15.09
Zr L	14.12	5.77	13.86	8.08
O K	28.68	66.85	18.82	62.56

ผลวิเคราะห์ EDX ของเซรามิก BNTZ ที่ปริมาณ Zr เท่ากับ 0.60 เศษส่วนโดยโมล

ในการวิเคราะห์ EDX ของ BNTZ เซรามิก ที่ปริมาณ Zr เท่ากับ 0.60 เศษส่วนโดยโมล จากภาพ SEM ดังรูป 4.20 พบว่าโครงสร้างทางจุลภาคเกิดธาตุหลายชนิด (heterogeneous microstructure) ในเฟสหลัก จาก Spectrum 2 พบว่ามีองค์ประกอบของธาตุเป็นสาร BNTZ ส่วน Spectrum 1 และ Spectrum 3 สันนิษฐานว่าเป็นเฟสฝังใน (inclusion) ที่มีส่วนประกอบของธาตุที่ไม่ทำปฏิกิริยากับเฟสหลัก ถ้าเฟสฝังในมีขนาดเล็กจะเคลื่อนที่ได้ดีไปตามขอบเกรน พบในเฟสสีขาวมีองค์ประกอบของธาตุ Bi, Ti และ O ส่วนเฟสฝังในขนาดใหญ่ไม่ค่อยเคลื่อนที่และถูกตรึงอยู่บริเวณขอบเกรน ดังเกรนขนาดเล็กสีดำซึ่งมีองค์ประกอบของธาตุ Bi, Ti, Zr และ O



รูป 4.20 ภาพถ่าย SEM และการวิเคราะห์ EDX บริเวณ (a) Spectrum 1 (b) Spectrum 2 ของ BNTZ ที่ปริมาณ Zr เท่ากับ 0.60 เศษส่วนโดยโมล



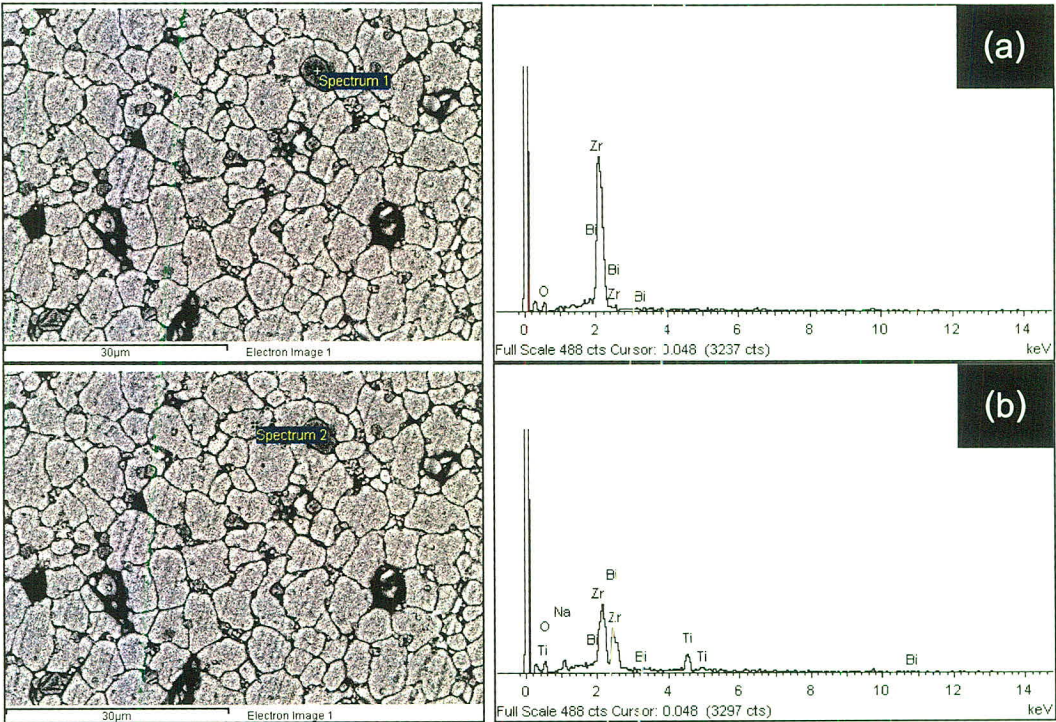
รูป 4.21 ภาพถ่าย SEM และการวิเคราะห์ EDX บริเวณ(a) Spectrum 1 (b) Spectrum 2 และ(c) Spectrum 3 ของเซรามิก BNTZ ที่ปริมาณ Zr เท่ากับ 0.60 เศษส่วนโดยโมล

ตาราง 4.9 องค์ประกอบของธาตุของเซรามิก BNTZ เมื่อ Zr เท่ากับ 0.60 เศษส่วนโดยโมล

Element	Spectrum 1		Spectrum 2		Spectrum 3	
	%Wt	At%	%Wt	At%	%Wt	At%
Bi M	88.56	41.04	45.65	16.38	2.47	0.46
Na K	-	-	5.62	18.34	-	-
Ti K	2.55	5.15	11.99	18.77	0.22	0.18
Zr L	-	-	32.52	26.73	69.00	29.76
O K	8.89	53.81	4.22	19.78	28.31	69.60

ผลวิเคราะห์ EDX ของเซรามิก BNTZ ปริมาณ Zr เท่ากับ 0.80 เศษส่วนโดยโมล

ในการวิเคราะห์ EDX ของเซรามิก BNTZ ปริมาณ Zr เท่ากับ 0.80 เศษส่วนโดยโมล ภาพ SEM ที่ Spectrum 1 เลือกวัดวิเคราะห์เกรนขนาดเล็กสีดำซึ่งเป็นเฟสฝังในที่ตึงบริเวณขอบเกรน คล้ายกับการเติมปริมาณ Zr เท่ากับ 0.60 เศษส่วนโดยโมล แต่องค์ประกอบของธาตุเป็น Bi, Zr และ O จึงคาดว่าเป็นสารบิสมีทเซอร์โคเนียมออกไซด์ ส่วน Spectrum 2 วิเคราะห์บริเวณภายในเกรนซึ่งถือว่าเป็นเฟสหลักซึ่งมีองค์ประกอบของธาตุเป็นสาร BNTZ



รูป 4.22 ภาพถ่าย SEM และการวิเคราะห์ EDX บริเวณ (a) Spectrum 1 และ (b) Spectrum 2 ของเซรามิก BNTZ ที่ปริมาณ Zr เท่ากับ 0.80 เศษส่วนโดยโมล

ตาราง 4.10 องค์ประกอบของธาตุในเซรามิก BNTZ เมื่อ Zr เท่ากับ 0.80 เศษส่วนโดยโมล

Element	Spectrum 1		Spectrum 2	
	%Wt	At%	%Wt	At%
Bi M	6.24	1.71	54.10	15.73
Na K	-	-	2.88	7.61
Ti K	-	-	15.14	19.21
Zr L	80.51	50.70	15.46	10.30
O K	13.25	47.59	12.42	47.15

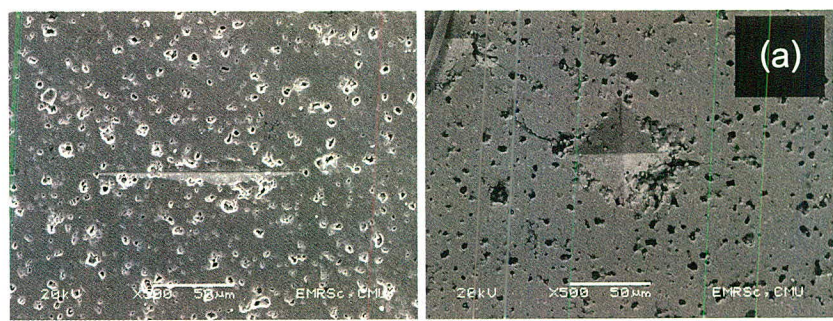
4.2.3 การศึกษาสมบัติของเซรามิก $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ ($0 < x < 1$)

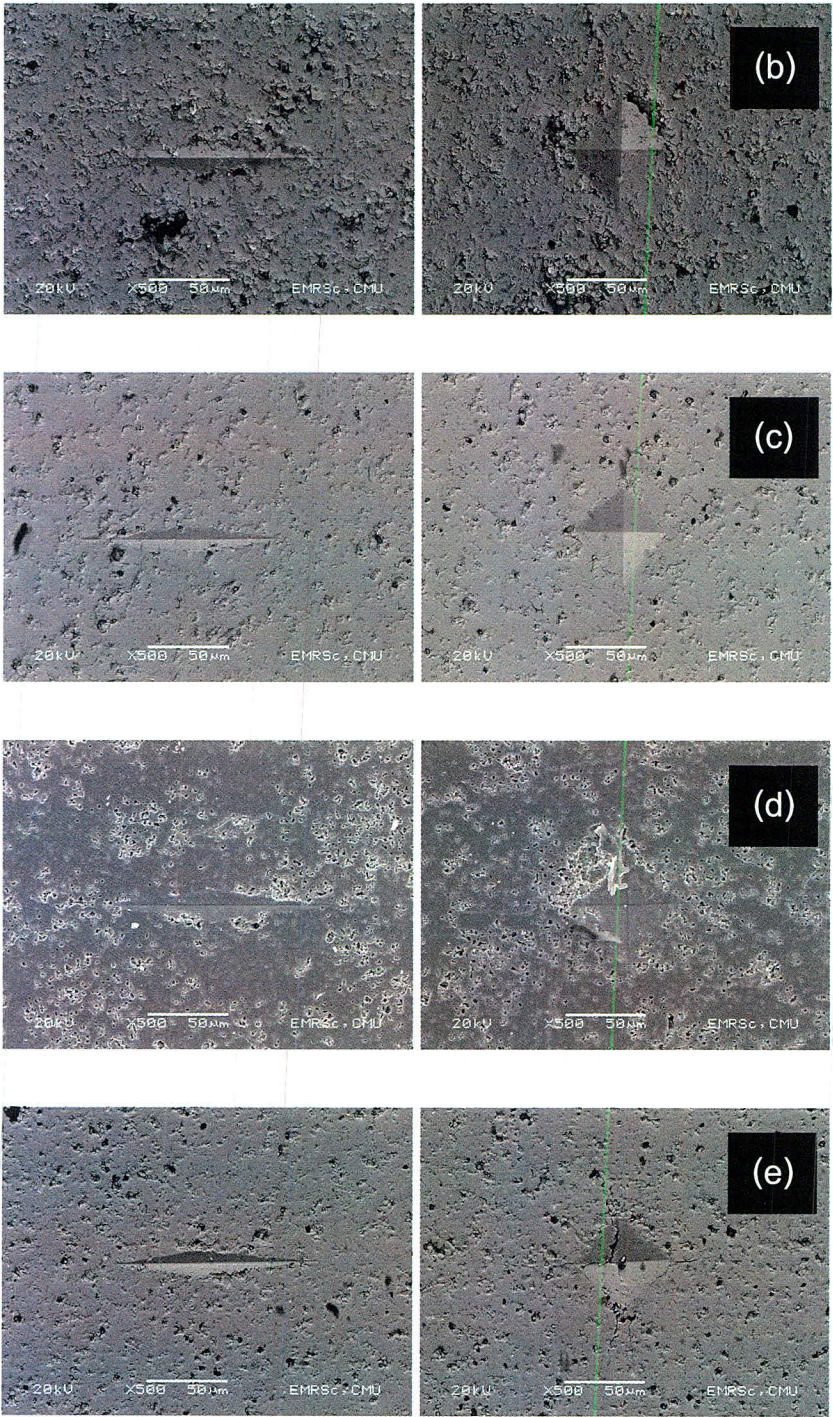
4.2.3.1 ผลการตรวจสอบสมบัติเชิงกลของเซรามิก

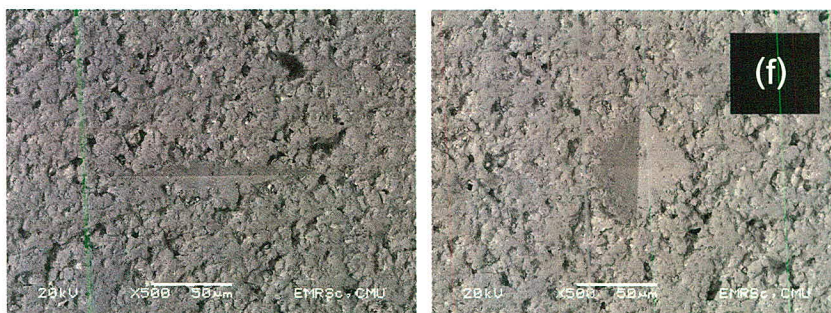
ผลการศึกษาสมบัติเชิงกลของเซรามิก BNTZ ด้วยเทคนิคการทดสอบแบบไม่ทำลายชิ้นงาน (nondestructive testing) คือ การทดสอบความแข็งด้วยการหักกดแบบนูน และวิกเกอร์ส (Knoop and Vickers hardness) ทำให้ทราบขนาดของรอยกด จึงสามารถคำนวณหาค่าความแข็งแบบนูน (HK) ค่าความแข็งแบบวิกเกอร์ส (HV) ค่ามอดุลัสของยัง (Young's modulus; E) และค่าความต้านทานต่อรอยแตก (fracture toughness; K_{IC}) ซึ่งได้ผลการทดลองดังต่อไปนี้

ค่าความแข็งแบบนูนและวิกเกอร์ส

เมื่อนำชิ้นงานเซรามิก BNTZ มาทดสอบความแข็งระดับจุลภาคแบบนูนและวิกเกอร์สโดยใช้แรงกด 500 กรัม และ 1000 กรัม ตามลำดับ ทำให้ได้รอยกดดังรูป 4.23 โดยมีรูปร่างแบบสี่เหลี่ยมขนมเปียกปูนและพีระมิดฐานสี่เหลี่ยมตามลำดับ พบว่ารอยกดของเซรามิก BNTZ บางอัตราส่วนรูปร่างของรอยกดไม่สมบูรณ์ดังรูปร่างมาตรฐานที่ควรจะเป็น เนื่องจากหลายปัจจัย เช่น การขีดพื้นผิวชิ้นงานไม่เรียบให้ได้ระนาบ รูปทรงบนผิวชิ้นงาน และน้ำหนัก (load) ที่กดลงบนชิ้นงานไม่เหมาะสมในการทดลองเมื่อให้แรงกดบนผิวชิ้นงาน พบว่ารอยกดที่ปรากฏนั้นเมื่อมองผ่านกล้องจุลทรรศน์แสง (OM) นั้นไม่สามารถมองเห็นขอบรอยกดได้ชัดเจน จึงกำหนดขอบเขตของรอยกดไม่ถูกต้องแม่นยำ ทำให้ค่าสมบัติเชิงกลที่ได้อาจจะเกิดความผิดพลาดสูง (ตาราง 4.11) ดังนั้นในงานวิจัยนี้ใช้ผลการทดลองสมบัติเชิงกล โดยการหาขนาดรอยกดจากภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน (SEM) (ตาราง 4.11)

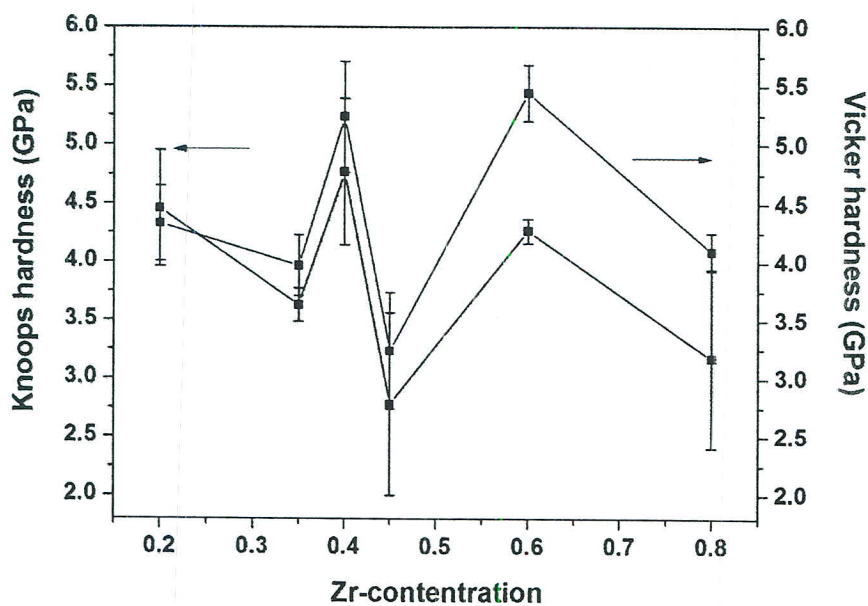






รูป 4.23 รอยกดแบบรูปและวิกเกอร์สของเซรามิก BNTZ เมื่อปริมาณการเติม Zr ตั้งแต่ (a) 0.20, (b) 0.35, (c) 0.40, (d) 0.45, (e) 0.60 และ (f) 0.80 เศษส่วนโดยโมล

จากผลการทดลองดังรูป 4.24 เป็นกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าความแข็งและปริมาณการเติม Zr ของเซรามิก BNTZ สังเกตว่าค่าความแข็งแบบรูปและแบบวิกเกอร์สมีแนวโน้มในทิศทางเดียวกัน ที่ไม่ขึ้นกับปริมาณการเติม Zr โดยค่าความแข็งแบบรูปมีค่าในช่วง 2.78 – 4.76 GPa ส่วนค่าความแข็งแบบวิกเกอร์สมีค่าในช่วง 3.24 – 5.24 GPa ค่าโดยมีค่าความแข็งต่ำสุดและค่าความแข็งสูงสุดที่ปริมาณการเติม Zr เท่ากับ 0.45 และ 0.40 เศษส่วนโดยโมล ตามลำดับ ซึ่งปัจจัยที่ทำให้ค่าความแข็งของเซรามิก BNTZ ต่างกัน คือ รูพรุนที่หลงเหลืออยู่ (residual porosity) ซึ่งเป็นข้อบกพร่องที่เกิดขึ้นระหว่างการเผาซินเทอร์ของชิ้นงาน หรือเกิดขึ้นจากช่องว่างระหว่างอนุภาค (particle) ตอนขึ้นรูปผง สังเกตได้ชัดเจนจากภาพถ่าย SEM ดังรูป 4.23 (d) พื้นผิวของเซรามิก BNTZ ที่ปริมาณการเติม Zr เท่ากับ 0.45 เศษส่วนโดยโมลจะเกิดรูพรุนมากทั้งบริเวณขอบเกรนและภายในเกรน จึงทำให้มีค่าความแข็งต่ำสุด แต่ในทางกลับกันจากภาพถ่าย SEM ดังรูป 4.23 (c) พบว่าผิวของเซรามิก BNTZ ที่ปริมาณการเติม Zr เท่ากับ 0.40 เศษส่วนโดยโมลจะเกิดรูพรุนน้อย สันนิษฐานว่าปริมาณเติม Zr ในอัตราส่วนนี้มีความเหมาะสมที่ทำให้เกรนมีขนาดใหญ่และมีค่าความแข็งสูงสุด

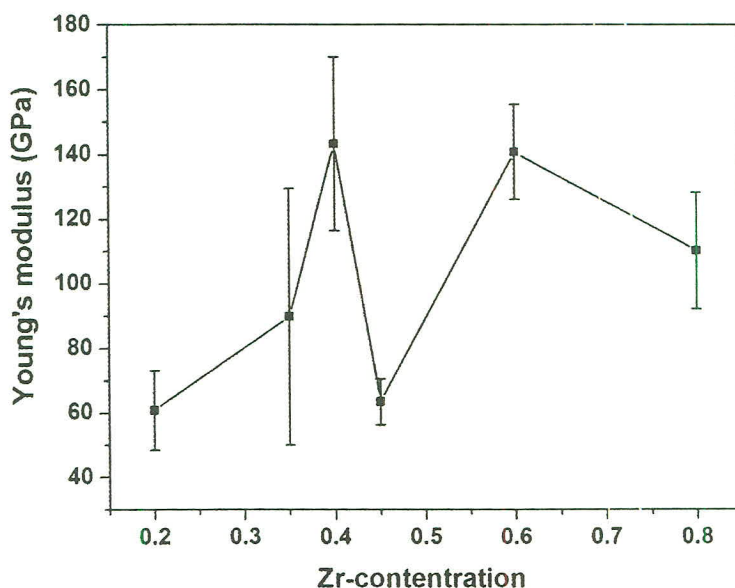


รูป 4.24 ค่าความแข็งแบบนู๊ป และแบบวิกเกอร์สของเซรามิก BNTZ

ค่ามอดูลัสของยัง

เมื่อทำการทดสอบค่าความแข็งแบบนู๊ปด้วยน้ำหนัก 500 กรัม เกิดรอยกดรูปร่างสี่เหลี่ยมขนมเปียกปูนขึ้น จึงหาอัตราส่วนระหว่างเส้นทะแยงมุมของหัวกดด้านสั้นกับด้านยาว (b'/a') ของรอยกดเซรามิก BNTZ มาเปรียบเทียบกับอัตราส่วนระหว่างเส้นทะแยงมุมของหัวกดด้านสั้นกับด้านยาวของหัวกดนู๊ป ($b/a = 0.1406$) แล้วนำค่าความแข็งแบบนู๊ป แทนค่าในสมการเพื่อหาค่ามอดูลัสของยัง จากผลการทดลองดังรูป 2.23 พบว่าแนวโน้มค่ามอดูลัสของยังไม่ขึ้นกับปริมาณ Zr ที่เพิ่มขึ้น โดยมีค่าอยู่ระหว่าง 60-143 GPa ที่ปริมาณ Zr เท่ากับ 0.40 เศษส่วนโดยโมล เป็นค่ามอดูลัสของยังที่สูงสุด และค่ามอดูลัสต่ำสุดที่ปริมาณ Zr เท่ากับ 0.20 เศษส่วนโดยโมล เนื่องจากค่ามอดูลัสของยังนั้นขึ้นกับค่าความแข็งแบบนู๊ป (HK) และอัตราส่วนระหว่างเส้นทะแยงมุมของหัวกดด้านสั้นกับด้านยาว (b'/a') ทำให้ค่ามอดูลัสของยังมีแนวโน้มเช่นเดียวกับค่าความแข็งของนู๊ป ในการทดลองนี้รอยกดแบบนู๊ปของเซรามิก BNTZ มีลักษณะไม่สมมาตร จึงทำให้อัตราส่วน b'/a' บางค่ามีค่ามากกว่าอัตราส่วน b/a ของหัวกดนู๊ป เกิดจากความหนาแน่น และปริมาณรบกวนของชิ้นงาน ทำให้ค่ามอดูลัสของยังที่ได้จากการ

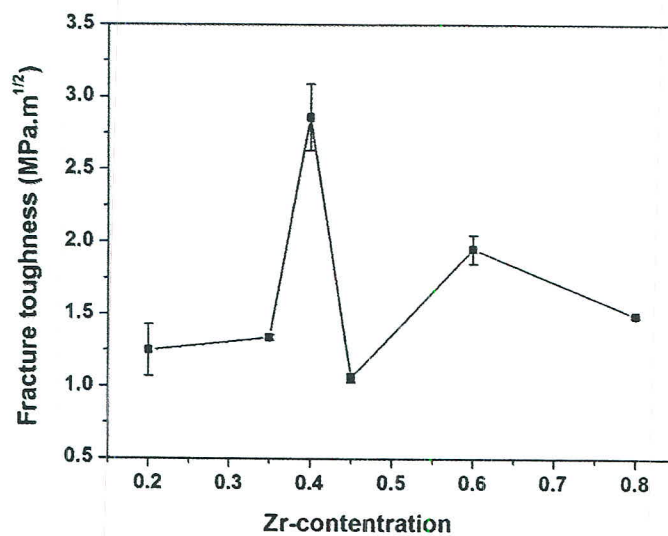
ทดลองมีค่าความคลาดเคลื่อนสูง ควรทำการทดลองกวดหลายบริเวณบนพื้นผิวชิ้นงาน และเลือกพื้นผิวที่เรียบไม่มีรูพรุนหรือเกิดรูพรุนน้อย เพื่อความถูกต้องแม่นยำของผลการทดลองที่ได้



รูป 4.25 ค่ามอดูลัสของยังเซรามิก BNTZ

ค่าความต้านทานต่อการแตกหัก

เมื่อทำการทดสอบค่าความแข็งแรงแบบวิกเกอร์ด้วยน้ำหนัก 1000 กรัมแล้ว เกิดรอยกดลักษณะพีระมิดฐานสี่เหลี่ยมขึ้น เมื่อน้ำหนักที่ให้มากพอเข้าไปจะทำให้เกิดรอยแตกบริเวณมุมของรอยกด วัดค่าความยาวของรอยแตก แล้วนำค่าความแข็งแรงแบบวิกเกอร์ค่ามอดูลัสของยัง และความยาวรอยแตกแทนค่าในสมการ ผลการทดลองพบว่า ค่าความต้านทานต่อการแตกหักของเซรามิก BNTZ ดังรูป 4.26 มีแนวโน้มไม่ขึ้นกับปริมาณ Zr ที่เพิ่มขึ้น โดยมีค่าอยู่ในช่วง $1.34\text{-}2.86 \text{ MPa.m}^{1/2}$ ที่ปริมาณ Zr เท่ากับ 0.40 เศษส่วนโดยโมล มีค่าความต้านทานต่อการแตกหักสูงสุด และที่ปริมาณ Zr ร้อยละ 0.45 มีค่าความต้านทานต่อการแตกหักต่ำที่สุด



รูป 4.26 ค่าความต้านทานต่อแตกหักของเซรามิก BNTZ

สมบัติเชิงกลของเซรามิก BNTZ ไม่ว่าจะเป็นค่าความแข็งแบบฮาร์ดเนสและวิกเกอร์ส ค่ามอดูลัสของยัง และค่าความต้านทานต่อการแตกหักนั้นขึ้นกับค่าความหนาแน่น ขนาดของเกรน หรือข้อบกพร่อง (defect) ที่เกิดขึ้นภายใน ซึ่งจะแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าความหนาแน่น และขนาดเกรน ที่มีผลต่อสมบัติเชิงกล ในตาราง 4.12 ซึ่งสามารถสังเกตความสัมพันธ์เซรามิก BNTZ พบว่ามีความสัมพันธ์กันอย่างชัดเจน เช่นที่ปริมาณ Zr ร้อยละ 0.40 โดยโมลนั้น ค่าความหนาแน่นสูง เกรนมีขนาดใหญ่ ทำให้สมบัติเชิงกลมีค่าสูงสุดอย่างเด่นชัด

จากการวิจัยสมบัติเชิงกลของวัสดุเพียโซอิเล็กทริกที่นำมาใช้งาน อย่างเซรามิก PZT และ PLZT นั้นพบว่า มีค่าความแข็ง และความต้านทานต่อรอยแตกประมาณ 3-5 GPa และ 1.0-1.5 MPa^{1/2} ตามลำดับ เมื่อเปรียบเทียบจึงถือได้ว่าเซรามิก BNTZ เป็นเซรามิกที่มีคุณสมบัติเชิงกลที่ดี และสามารถการประยุกต์นำไปใช้งานได้เช่นกัน

ตาราง 4.11 ความสัมพันธ์ระหว่าง ความหนาแน่น และขนาดเกรนที่มีผลต่อสมบัติเชิงกลจากกล้องจุลทรรศน์แสง (OM)

Bi _{0.5} Na _{0.5} Ti _{1-x} Zr _x O ₃	Density (g/cm ³)	Grain size (μm)	Mechanical property			
			H _k	H _v	E (GPa)	K _{IC} (MPa m ^{1/2})
0.20	5.17±0.04	0.78 ± 0.10	4.13 ±0.54	4.55 ± 0.18	186	2.00
0.35	6.01±0.02	2.63 ± 0.17	3.57 ± 0.54	5.31 ± 0.66	125	1.70
0.40	5.92±0.02	5.37 ± 0.47	4.18 ± 0.19	5.62 ± 0.07	209	2.24
0.45	5.96±0.05	4.18 ± 0.29	2.74 ± 0.55	3.13 ± 0.31	86	1.23
0.60	6.06±0.02	4.77 ± 0.52	4.28 ± 0.40	5.26 ± 0.19	152	1.88
0.80	6.09±0.02	4.63 ± 0.38	2.48 ± 0.49	3.70 ± 0.47	71	1.16

ตาราง 4.12 ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่น และขนาดเกรนที่มีผลต่อสมบัติเชิงกลจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)

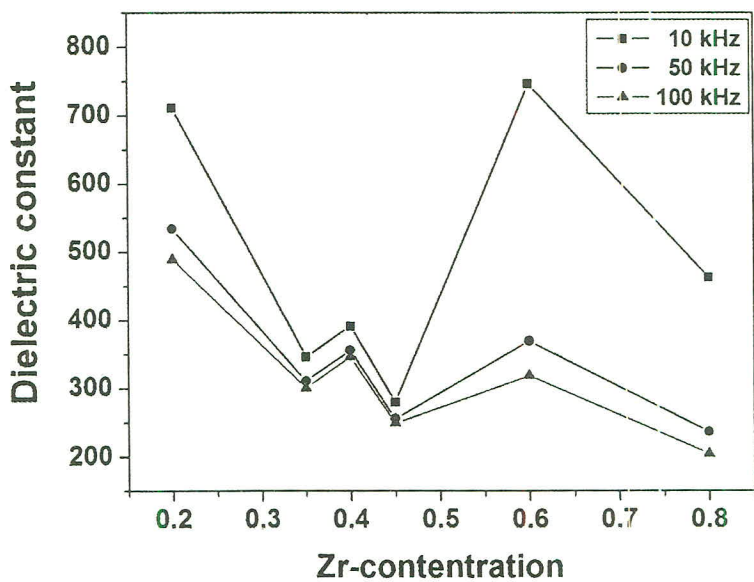
Bi _{0.5} Na _{0.5} Ti _{1-x} Zr _x O ₃	Density (g/cm ³)	Grain size (μm)	Mechanical property			
			H _k	H _v	E(GPa)	K _{IC} (MPa.m ^{1/2})
0.20	5.17±0.04	0.78 ± 0.10	4.45 ± 0.49	4.33 ± 0.32	60	1.25
0.35	6.01±0.02	2.63 ± 0.17	3.63 ± 0.14	3.97 ± 0.26	89	1.34
0.40	5.92±0.02	5.37 ± 0.47	4.76 ± 0.62	5.24 ± 0.47	143	2.86
0.45	5.96±0.05	4.18 ± 0.29	2.78 ± 0.78	3.24 ± 0.50	63	1.06
0.60	6.06±0.02	4.77 ± 0.52	4.26 ± 0.10	5.44 ± 0.24	140	1.95
0.80	6.09±0.02	4.63 ± 0.38	3.17 ± 0.76	4.09 ± 0.16	110	1.49

4.2.3.2 การศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ ($0 < x < 1$)

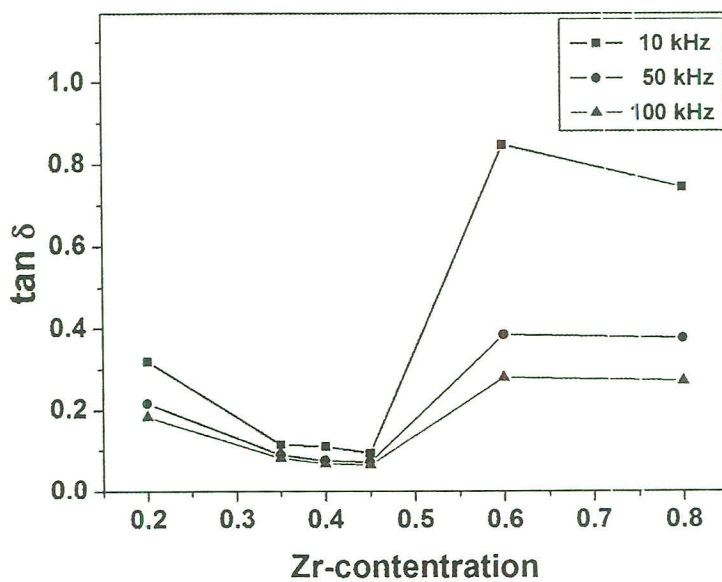
เมื่อนำเซรามิก BNTZ เมื่อ $x = 0.20, 0.35, 0.40, 0.45, 0.60$ และ 0.80 เศษส่วนโดยโมล ที่ผ่านการขัดเม็ดด้วยกระดาษทรายให้เป็นระนาบเรียบ มาตรวจสอบสมบัติไดอิเล็กทริก และสมบัติการนำไฟฟ้า และสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกได้ผลการทดลองต่อไปนี้

สมบัติไดอิเล็กทริก

เมื่อทดลองหาค่าสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก BNTZ ที่อุณหภูมิห้อง ด้วยความถี่ 10, 50 และ 100 kHz ตามลำดับ จากผลการทดลองดังรูป 4.27 เมื่อพิจารณาความสัมพันธ์ระหว่างค่าความถี่และค่าคงที่ไดอิเล็กทริก พบว่าความถี่สูงขึ้นมีผลทำให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกลดลง เนื่องจากที่ความถี่สูงๆ จะเกิดการตอบสนองได้อย่างเด่นชัด โดยเฉพาะสารเฟอร์โรอิเล็กทริกที่มีเกรนขนาดใหญ่ ส่วนเมื่อพิจารณาความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริก และการเติมปริมาณ Zr ที่เพิ่มขึ้น พบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมีแนวโน้มไม่ขึ้นกับปริมาณ Zr โดยที่ปริมาณ Zr ร้อยละ 0.45 โดยโมล มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกต่ำสุด และค่าแฟกเตอร์การสูญเสียไดอิเล็กทริกต่ำ ส่วนที่ปริมาณ Zr เท่ากับ 0.60 เศษส่วนโดยโมล มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสุด และค่าแฟกเตอร์การสูญเสียไดอิเล็กทริกสูงมากด้วย ซึ่งค่าแฟกเตอร์การสูญเสียไดอิเล็กทริกที่สูง นี่น่าเป็นผลมาจากปริมาณรูพรุนในเนื้อเซรามิกที่เพิ่มมากขึ้น จึงเป็นผลให้เซรามิกมีลักษณะของความเป็นตัวนำไฟฟ้ามากขึ้นเกิดการสูญเสียประจุไฟฟ้าที่ให้เข้าไปมากขึ้น ทำให้ความสามารถในการเก็บประจุไฟฟ้าลดลงตามไปด้วย จึงไม่เป็นผลดีในการที่จะนำเซรามิกที่มีค่าแฟกเตอร์การสูญเสียทางไดอิเล็กทริกที่สูงไปใช้งาน โดยเมื่อพิจารณารูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ภาพถ่ายโครงสร้างทางจุลภาค และองค์ประกอบของธาตุของเซรามิก BNTZ ที่ปริมาณ Zr เท่ากับ 0.60 เศษส่วนโดยโมล เกิดขึ้นสันนิษฐานว่าเกิดจากเฟสรองของสารประกอบเชิงซ้อน ระหว่างขอบเกรนส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของค่าคงที่ไดอิเล็กทริก และค่าแฟกเตอร์การสูญเสียไดอิเล็กทริก



(a)



(b)

รูป 4.27 ความสัมพันธ์ระหว่าง (a) ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก และ (b) ค่าแฟกเตอร์การสูญเสียไดอิเล็กทริกกับปริมาณการเติม Zr ในเซรามิก BNTZ

ตาราง 4.13 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก และค่าแฟกเตอร์การสูญเสียทางไดอิเล็กทริกของเซรามิก BNTZ ณ อุณหภูมิห้อง

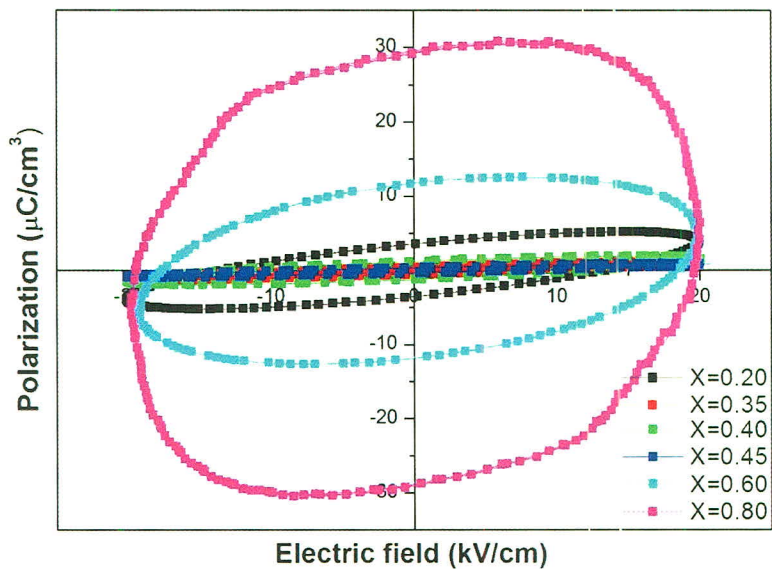
Frequency (kHz)	Zr content (% mol)	Dielectric constant (ϵ_r)	Dielectric constant ($\tan\delta$)
10	0.20	711.2132	0.3190
	0.35	346.7381	0.1136
	0.40	391.3345	0.1104
	0.45	279.9807	0.0935
	0.60	745.9804	0.8481
	0.80	462.4834	0.7444
50	0.20	535.1314	0.2173
	0.35	311.5834	0.0902
	0.40	357.1906	0.0767
	0.45	256.6278	0.0724
	0.60	370.3942	0.3861
	0.80	236.9968	0.3764
100	0.20	490.0243	0.1836
	0.35	300.8048	0.0813
	0.40	347.4640	0.0682
	0.45	249.7375	0.0653
	0.60	319.5125	0.2803
	0.80	204.2582	0.2709

ตาราง 4.14 สภาพต้านทานไฟฟ้า และค่าสัมประสิทธิ์การนำไฟฟ้าของเซรามิก BNTZ

Frequency (kHz)	Zr content (% mol)	Resistivity ($\Omega.m$)	Conductivity ($S.m^{-1}$)
10	0.20	8.0×10^{-4}	1.2×10^3
	0.35	5.8×10^{-4}	1.7×10^3
	0.40	5.0×10^{-4}	1.9×10^3
	0.45	5.9×10^{-4}	1.6×10^3
	0.60	2.0×10^3	4.9×10^{-4}
	0.80	2.8×10^3	3.4×10^{-4}
50	0.20	1.4×10^{-3}	6.8×10^3
	0.35	1.0×10^{-4}	9.6×10^3
	0.40	7.7×10^{-5}	1.3×10^4
	0.45	1.0×10^{-4}	9.9×10^3
	0.60	3.7×10^2	2.6×10^{-3}
	0.80	5.7×10^2	1.7×10^{-3}
100	0.20	6.7×10^{-5}	1.4×10^4
	0.35	4.8×10^{-5}	2.0×10^4
	0.40	3.5×10^{-5}	2.8×10^4
	0.45	4.0×10^{-4}	2.1×10^4
	0.60	1.5×10^2	6.3×10^{-3}
	0.80	2.4×10^2	4.2×10^{-3}

สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก

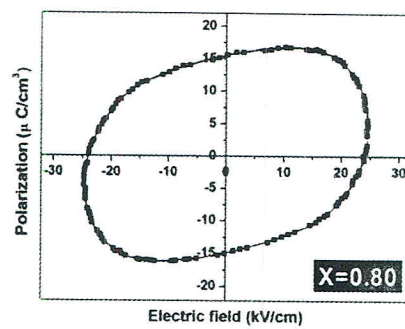
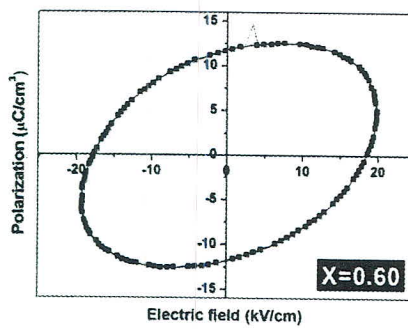
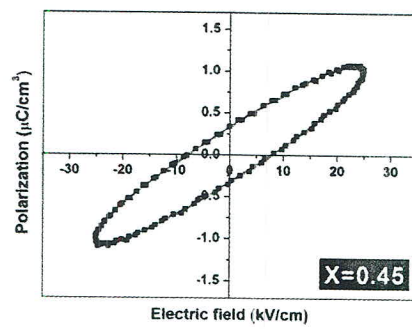
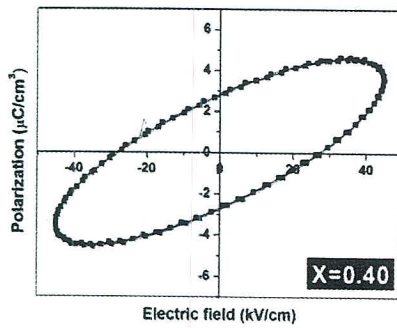
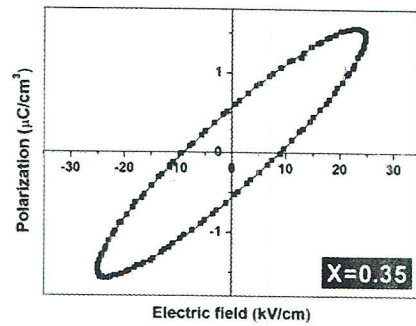
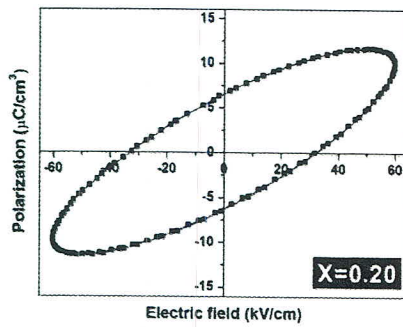
จากผลการศึกษาสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกด้วยเครื่องมือ Sawyer-Tower circuit ที่ความถี่ 50 kHz ได้ผลการทดลองดังแสดงในรูป 4.29 ลักษณะของวงวนฮิสเทอรีซิสของเซรามิก BNTZ ทุกอัตราส่วนการเติมปริมาณ Zr นั้นยังไม่อิ่มตัวที่สนามไฟฟ้าเท่ากับ 20 กิโลโวลต์ และมีความเป็นเหลี่ยมของวงวนฮิสเทอรีซิสต่ำ คาดว่าเกิดจากค่าสนามไฟฟ้าที่ให้แก่เซรามิก BNTZ ที่ปริมาณ Zr ตั้งแต่ 0.20, 0.35, 0.40 มีการไหลผ่านแล้วทำให้เกิดการนำไฟฟ้าในวัสดุขึ้น แต่ที่ปริมาณ Zr ตั้งแต่ 0.45, 0.60 และ 0.80 เศษส่วนโดยโมลนั้น สังเกตว่าเกิดการเปลี่ยนแปลงขนาดของวงวนความเป็นเหลี่ยมของวงวนฮิสเทอรีซิสที่ใหญ่ขึ้น สันนิษฐานว่าเริ่มเกิดการโพลาไรเซชันของผนังโดเมนดีขึ้นได้บ้าง เพราะค่าการนำไฟฟ้าของเซรามิก BNTZ มีลดต่ำลง หรือเนื่องจากสนามไฟฟ้าที่ให้ไม่เพียงพอที่จะทำให้เกิดการโพลาไรเซชันขึ้นขึ้นที่อาจจะมียุบพร่องภายในของโครงสร้างผลึก จึงทำให้สารไม่แสดงลักษณะเฟอร์โรอิเล็กทริก (ferroelectric) ในวงวนฮิสเทอรีซิสของเซรามิก BNTZ ที่ปริมาณ Zr ตั้งแต่ 0.20, 0.35, 0.40, 0.45, 0.60 และ 0.80 เศษส่วนโดยโมล (รูป 4.29) เมื่อให้ค่าสนามไฟฟ้าค่าหนึ่ง ก่อนเกิดการ beak down (รูป 4.19) และนอกจากนี้เมื่อพิจารณาค่าสภาพคงเหลือของโพลาไรเซชัน (P_r) และค่าโพลาไรเซชันสูงสุด (P_M) จากตาราง 4.15 พบว่าเซรามิก BNTZ นั้นมีค่าโพลาไรเซชันที่หลงเหลือ (P_r) และมีค่าสนามลบล้างโพลาไรเซชัน (E_c) ต่ำมาก ซึ่งจากงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่าเซรามิก BNT ที่มีบริสุทธิ์มีค่าสนามไฟฟ้าลบล้าง (coercive field) สูงถึง 73 kV/cm และค่าโพลาไรเซชันที่หลงเหลือ (remanent polarization) เท่ากับ $38 \text{ } (\mu\text{C}/\text{cm}^2)$ และเมื่อพิจารณาค่าความเป็นเหลี่ยมของวงวนฮิสเทอรีซิสดังแสดงในตาราง 4.15 พบว่าเมื่อปริมาณ Zr เพิ่มขึ้น ไม่สามารถหาค่าได้ เนื่องจากลักษณะของความ เป็นเหลี่ยมของวงวนฮิสเทอรีซิสต่ำมาก จึงสันนิษฐานว่าถ้าสนามไฟฟ้าที่ให้มามีปริมาณมากพอ อาจจะแสดงลักษณะเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบแข็ง (hard ferroelectric) เมื่อเพิ่มปริมาณ Zr เพิ่มขึ้น ซึ่งเมื่อพิจารณาร่วมกับรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิก BNTZ ที่แสดงการเปลี่ยนแปลงของโครงสร้าง อาจจะเกิดเฟสของโครงสร้างแบบรอมโบอีตรอล ร่วมกับเฟสของโครงสร้างแบบแบบเตตระโกนอล ซึ่งอยู่ในช่วง Morphotropic Phase Boundary (MPB) เช่นเดียวกับเซรามิก $\text{Ba}(\text{Ti,Zr})\text{O}_3$ และ $\text{Pb}(\text{Ti,Zr})\text{O}_3$



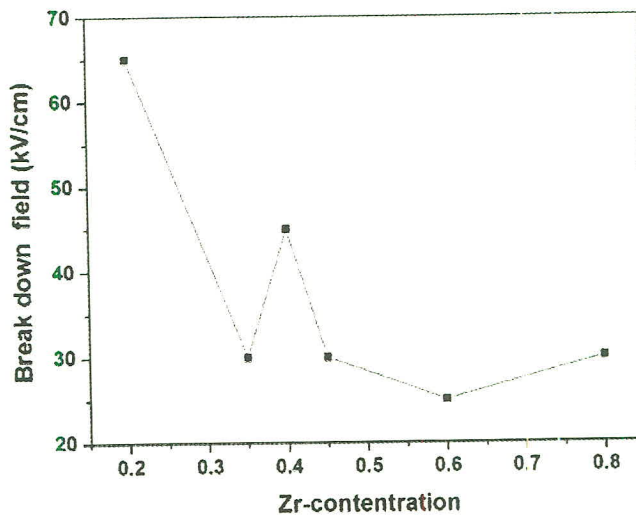
รูป 4.29 จนวนฮิสเทอริซิสของเซรามิก BNTZ ร้อยละ 0.20, 0.35, 0.40, 0.45, 0.60 และ 0.80 โดยโมล โดยวัดที่ค่าสนามไฟฟ้าประมาณ 20 กิโลโวลต์ โดยใช้ความถี่ 50 เฮิร์ตซ์

ตาราง 4.15 ค่าคงที่ที่เกี่ยวข้องกับสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกของเซรามิก BNTZ เมื่อ x = 0.20, 0.35, 0.40, 0.45, 0.60 และ 0.80 เศษส่วนโดยโมล

Zr-content (mol fraction)	P_r ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	P_M ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	E_c (kV/cm)	$P_r/P_{\max}$	$E_c/E_{\max}$	R_{sq}
0.20	3.69	3.86	13.27	0.955	0.66	1.08
0.35	0.45	1.22	7.86	0.36	0.39	0.41
0.40	1.28	1.68	12.5	0.76	0.62	0.81
0.45	0.35	0.86	6.99	0.40	0.34	0.43
0.60	11.588	4.99	18.50	-	0.92	-
0.80	29.34	25.33	19.57	-	0.97	-



รูป 4.30 ลักษณะวงวนฮิสเทอรีซิส ก่อนเกิดการ break down เมื่อให้ค่าสนามไฟฟ้าค่าหนึ่ง โดยให้ความถี่ 50 เฮิร์ตซ์



รูป 4.31 ค่า break down field ของเซรามิก BNTZ เมื่อปริมาณ Zr ตั้งแต่ 0.20, 0.35, 0.40, 0.45, 0.60 และ 0.80 เศษส่วนโดยโมล

4.2.3.3 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของผง BNTZ โดยวิธีเรียทเวลด์

การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกโดยวิธี Rietveld เริ่มจากการสร้างแบบจำลอง (model) โครงสร้างผลึก โดยอาศัยข้อมูลที่ได้จากงานวิจัยก่อนหน้านี้ ซึ่งพบว่าวัสดุ BNT มีโครงสร้างผลึก เป็นแบบ Rhombohedral ดังนั้น การเติม Zr ลงใน BNT จึงอาจจะคาดเดาได้ก่อนว่ามีโครงสร้าง ผลึกที่ คล้ายคลึงกันแต่อาจจะมีการเปลี่ยนแปลงในเรื่องของขนาดของหน่วยเซลล์ (unit cell) รูป 4.32 แสดง โครงสร้างผลึกตั้งต้นสำหรับการทำ Rietveld refinement

จากการอาศัยแบบจำลองตั้งต้นดังกล่าว และใช้โปรแกรม Powder Cell [41] ในการทดสอบ fit แผนภาพเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ดังแสดงในรูป ถึงรูป โดยสัญลักษณ์ + ซึ่งเป็นสีแดงแสดงถึงข้อมูลจริงที่ได้จากเครื่อง X-ray diffractometer ส่วนเส้นทึบสีดำเป็นกราฟที่สร้างขึ้นเพื่อเลียนแบบข้อมูลจริง โดยในการเลียนแบบนี้ ได้มีการปรับตัวแปร (parameter) ต่างๆ เช่น ความยาวแลตทิซ (lattice parameter) มุมระหว่างแกน ความกว้างของพีค รูปร่างของพีคและตำแหน่งของอะตอม เป็นต้น โดย ตัวแปรเหล่านี้ จะมีการเปลี่ยนแปลงทุกครั้งที่มีการใช้โปรแกรมและเปลี่ยนตัวแปรอย่างน้อยหนึ่งตัว สำหรับกราฟจากแบบจำลองที่ได้ในการวิจัยนี้ ได้มีการปรับตัวแปรจนกระทั่งมี ความแตกต่างระหว่าง

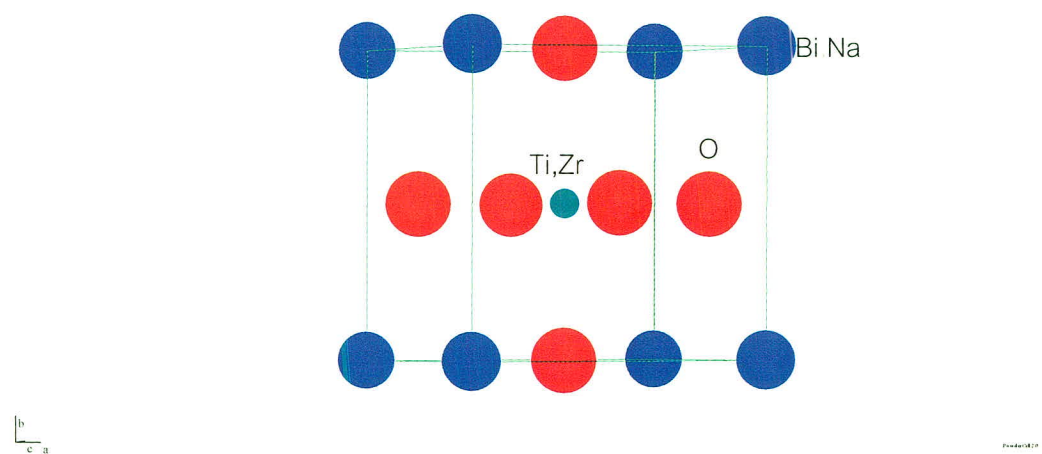
แบบจำลองและข้อมูลจริงน้อยที่สุด ซึ่งในรูปได้ถูกแสดงโดยกราฟสีเขียวซึ่ง แสดงให้เห็นความแตกต่างดังกล่าว นอกจากนี้ ความใกล้เคียงในการ fit ได้ถูกแสดงไว้โดยค่า R_p ซึ่งแสดงในตาราง 4.16 พร้อมทั้งค่าความยาวแกนและมุมระหว่างแกนของโครงสร้างผลึกของสารประกอบ BNTZ ที่ปริมาณ Zr ต่างๆกัน

ตาราง 4.16 สรุปผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกโดยวิธี Rietveld โดยใช้ Space group $R3m$ ของ $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$

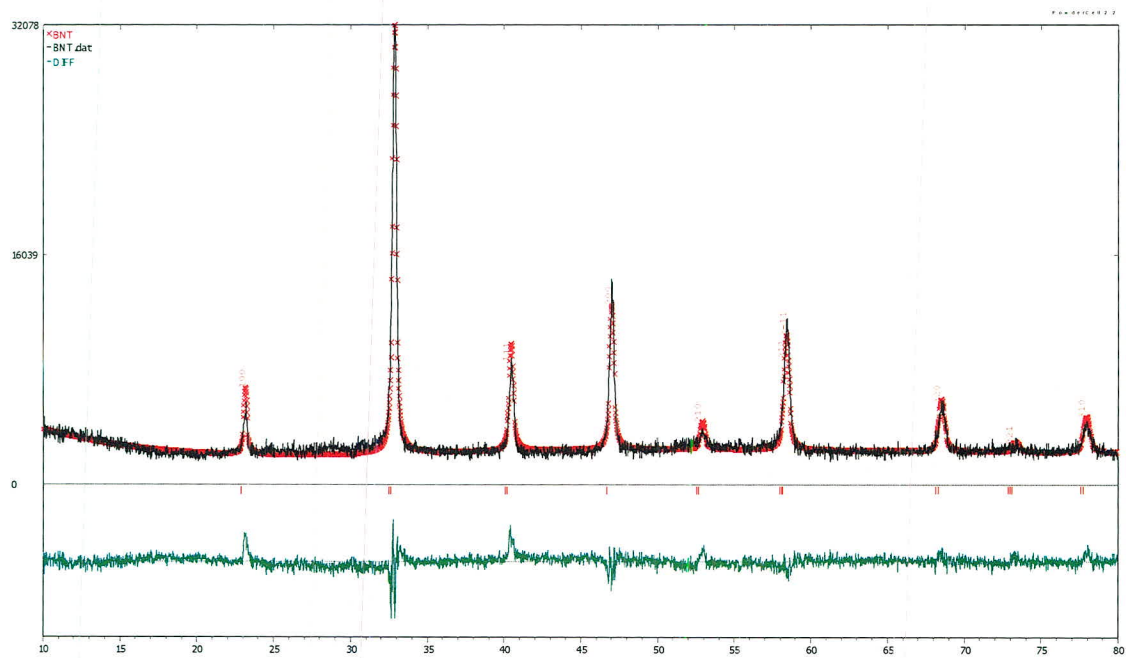
x	R_p (%)	$\alpha=\beta=\gamma$ (°)	a=b=c (Å)
0.00	9.89	89.8806	3.8835
0.20	9.46	89.8797	3.9205
0.35	9.89	89.9095	3.9501
0.40	9.27	89.9054	3.9712
0.45	10.07	89.8837	3.9663
0.60	10.01	90.1389	3.9920
0.80	11.01	90.0977	3.9663

จากตารางและรูปที่เกี่ยวข้อง แสดงให้เห็นว่าเมื่อปริมาณของ Zr เพิ่มมากขึ้น สิ่งหนึ่งที่สังเกตเห็นได้ชัดเจนคือขนาดของหน่วยเซลล์เพิ่มขึ้น ดังที่ แกน a, b, c มีค่าสูงขึ้น ส่วนมุมระหว่างแกน มีค่าสูงขึ้นจนกระทั่งเข้าใกล้โครงสร้างของ Cubic และที่ปริมาณ Zr เท่ากับ 0.6 และ 0.8 เศษส่วนโดยโมล พบว่าค่ามุมมีค่าสูงกว่า 90 องศา ซึ่งในความเป็นจริงจะเป็นที่โครงสร้างแบบ Rhombohedral จะมีแกนที่ทำมุมกันเกิน 90 องศา มีความเป็นไปได้น้อย โดยในกรณีนี้ อาจจะเป็นไปได้ว่าโครงสร้างของสาร BNTZ สองตัวนี้ อาจจะมีโครงสร้างผลึกเป็นแบบอื่น ซึ่งการสร้างแบบจำลองโครงสร้างผลึกตั้งต้นใหม่ ควรเป็นสิ่งที่ต้องทำ ในส่วนของค่า R_p ที่อยู่ในตาราง 4.16 นั้น ยังถือว่าเป็นค่าที่สูงอยู่ เนื่องจากการ fit แผนภาพเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์โดยวิธี Rietveld นั้น ที่ถือว่ามีคุณภาพ สูงนั้นควรจะให้ค่า R_p ประมาณ 5% หรือต่ำกว่า สำหรับในงานวิจัยนี้ เนื่องจากโปรแกรม Powder Cell เป็นโปรแกรมเบื้องต้น ซึ่งมีตัวแปรให้เลือกค่อนข้างจำกัด ดังนั้น รายละเอียดของโปรแกรม อาจจะไม่สามารถ fit ได้

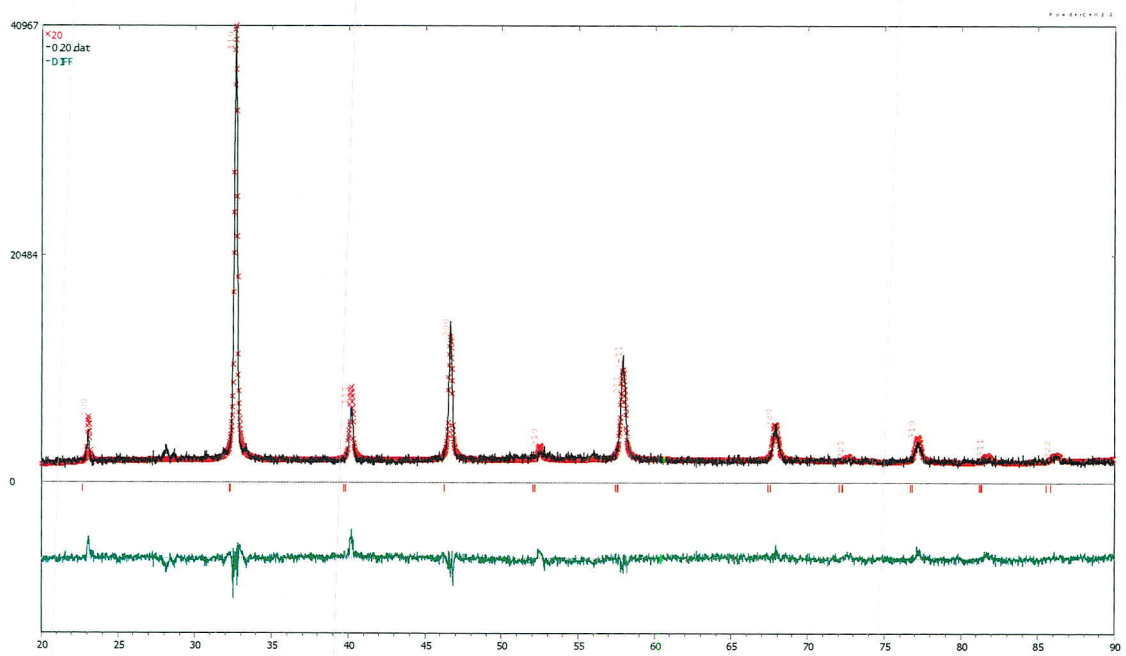
ดีกว่านี้ ดังนั้นในการวิจัยถัดไปจะเริ่มทำการ fit ข้อมูล โดยการใช้ โปรแกรม GSAS ซึ่งถือว่าเป็นโปรแกรมมาตรฐานที่นักวิจัยส่วนมากใช้ในการวิเคราะห์โครงสร้างผลึก นอกจากนี้ อาจจะต้องมีการเก็บข้อมูลใหม่ โดยการวิเคราะห์ผง BNTZ โดยใช้เครื่อง X-ray diffractometer ที่มีระดับ background noise ที่ต่ำ และจะมีการปรับรายละเอียดในการเก็บข้อมูล เพื่อให้ได้แผนภาพเส้นเบนของรังสีเอกซ์ที่มีคุณภาพสูงขึ้น



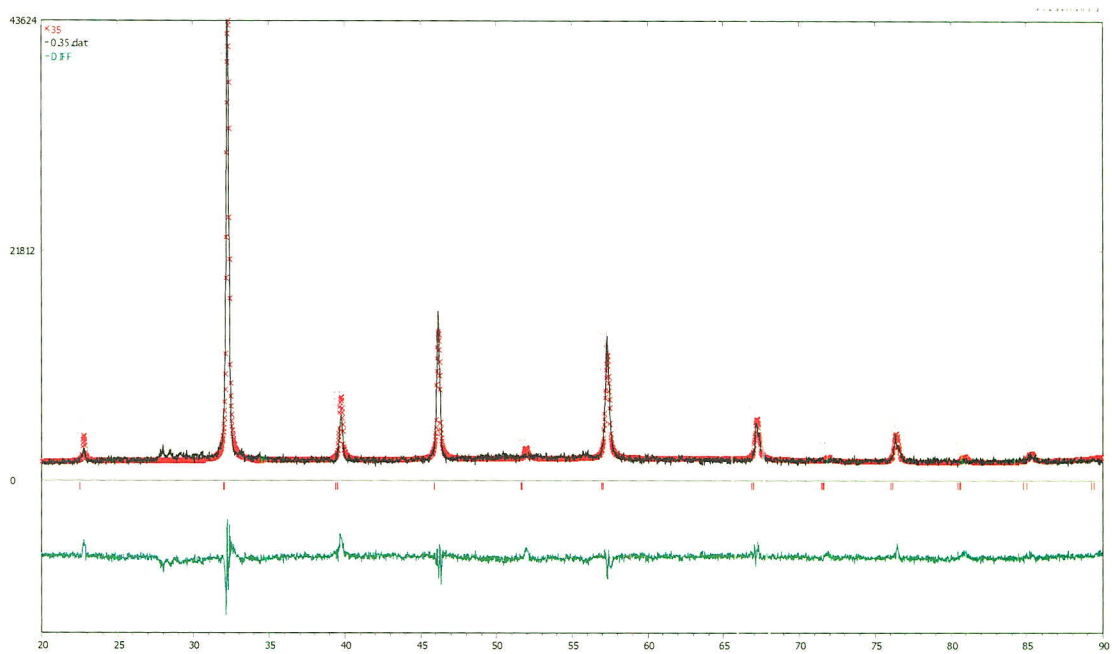
รูป 4.32 โครงสร้างผลึกจำลองตั้งต้นในระบบ rhombohedral



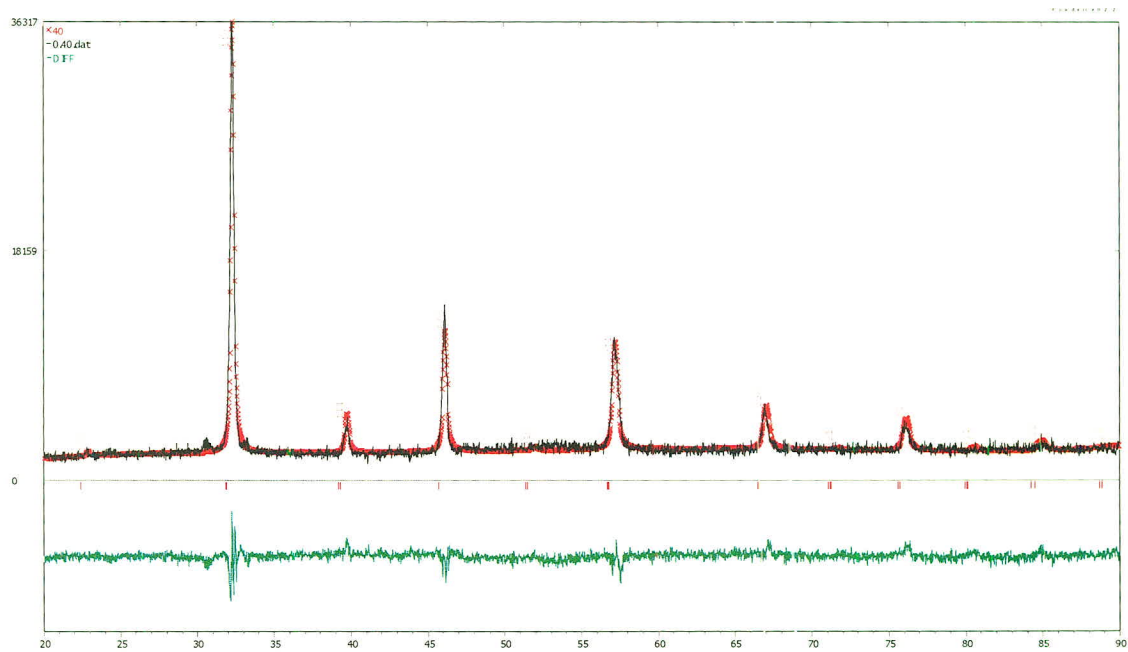
รูป 4.33 Rietveld refinement ของผง $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$



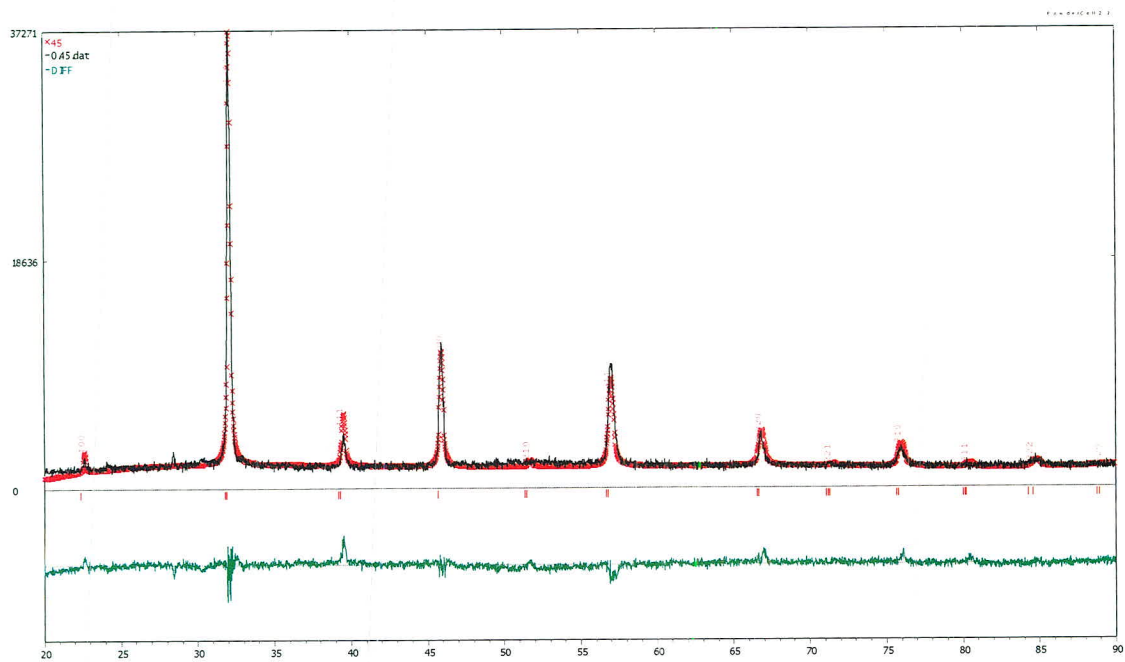
รูป 4.34 Rietveld refinement ของผง $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_3$



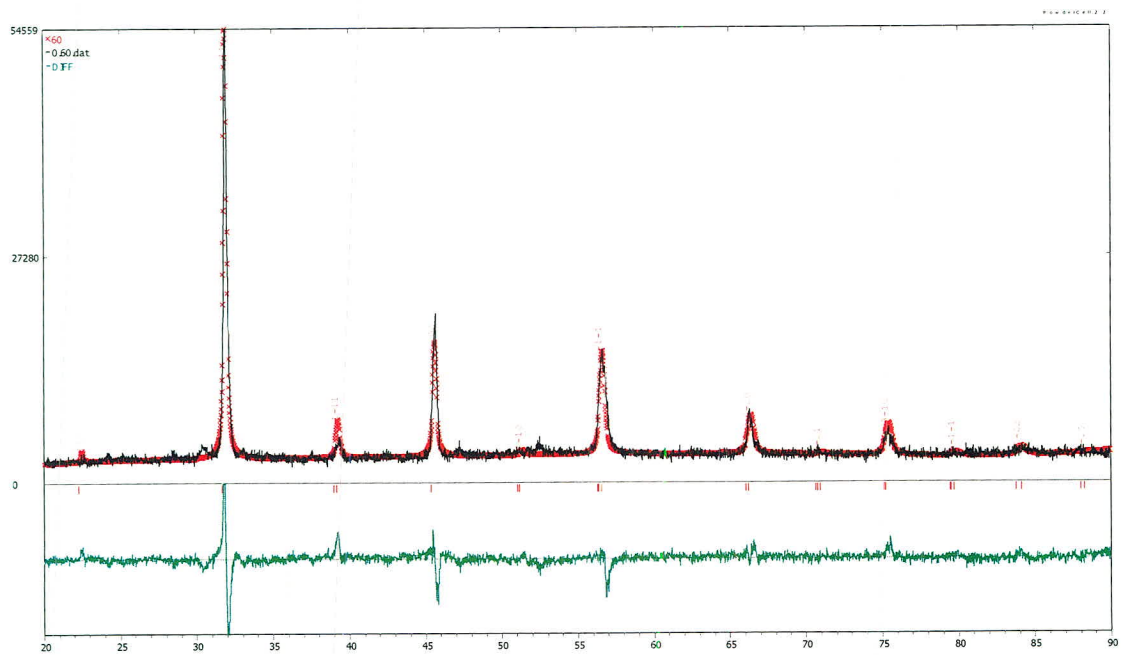
รูป 4.35 Rietveld refinement ของผง $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Ti}_{0.65}\text{Zr}_{0.35}\text{O}_3$



รูป 4.36 Rietveld refinement ของผง $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Ti}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_3$

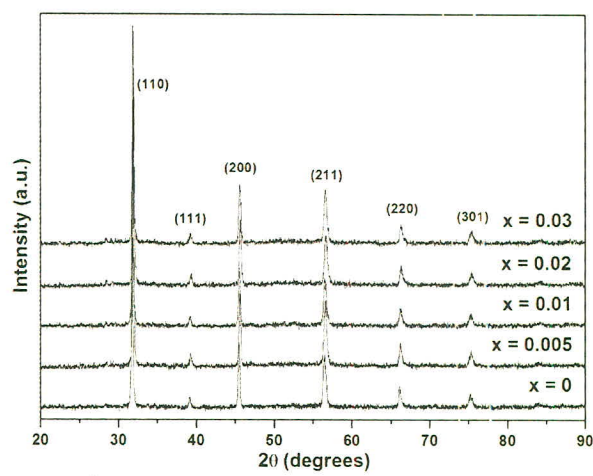


รูป 4.37 Rietveld refinement ของผง $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Ti}_{0.55}\text{Zr}_{0.45}\text{O}_3$

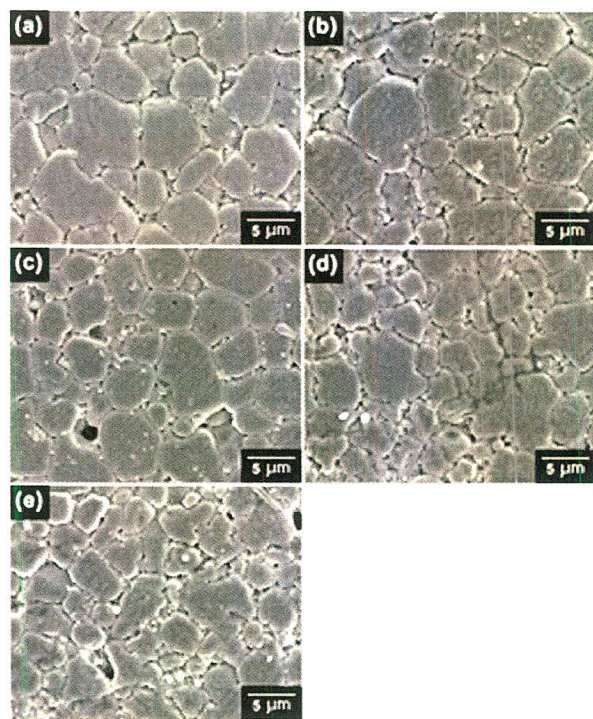


รูป 4.38 Rietveld refinement ของผง $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Ti}_{0.4}\text{Zr}_{0.6}\text{O}_3$

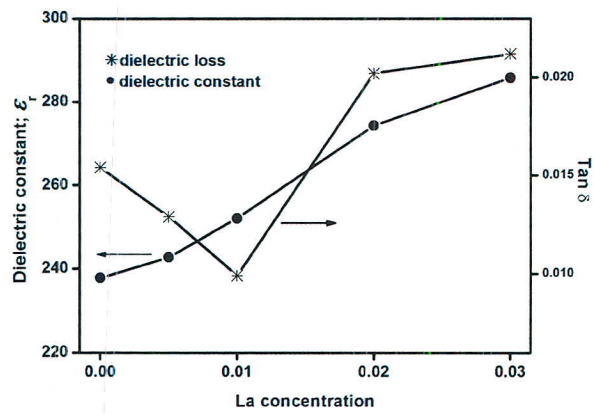
ค่อนข้างเร็ว อาจเนื่องจากโครงสร้างที่คล้ายกับคิวบิกด้วย ในกรณีค่าสนามไฟฟ้าลบ (coercive field) เห็นได้ว่า ค่าดังกล่าวมีค่าลดลง สอดคล้องกับการเคลื่อนที่ของโดเมนดังกล่าวมาแล้ว



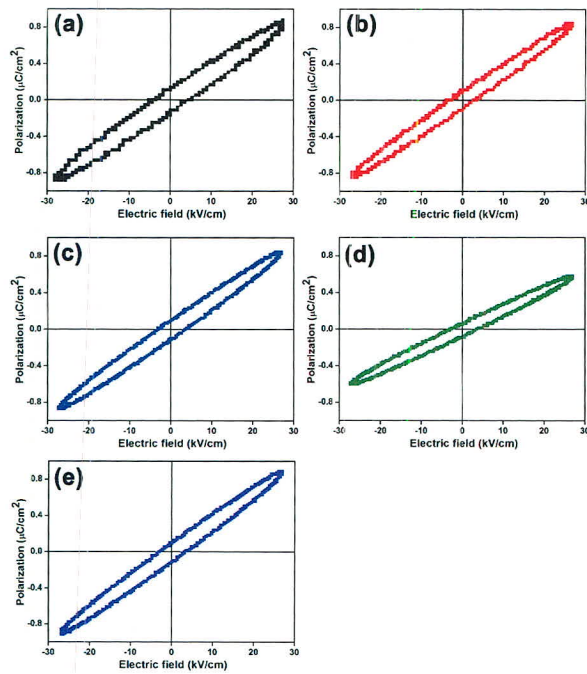
รูป 4.44 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของเซรามิก $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5-1.5x}\text{La}_x\text{Ti}_{0.41}\text{Zr}_{0.59}\text{O}_3$



รูป 4.45 โครงสร้างทางจุลภาคของเซรามิก $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5-1.5x}\text{La}_x\text{Ti}_{0.41}\text{Zr}_{0.59}\text{O}_3$



รูป 4.46 สมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5/1-1.5x}\text{La}_x\text{Ti}_{0.41}\text{Zr}_{0.59}\text{O}_3$



รูป 4.47 Hysteresis loops ของเซรามิก $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5/1-1.5x}\text{La}_x\text{Ti}_{0.41}\text{Zr}_{0.59}\text{O}_3$

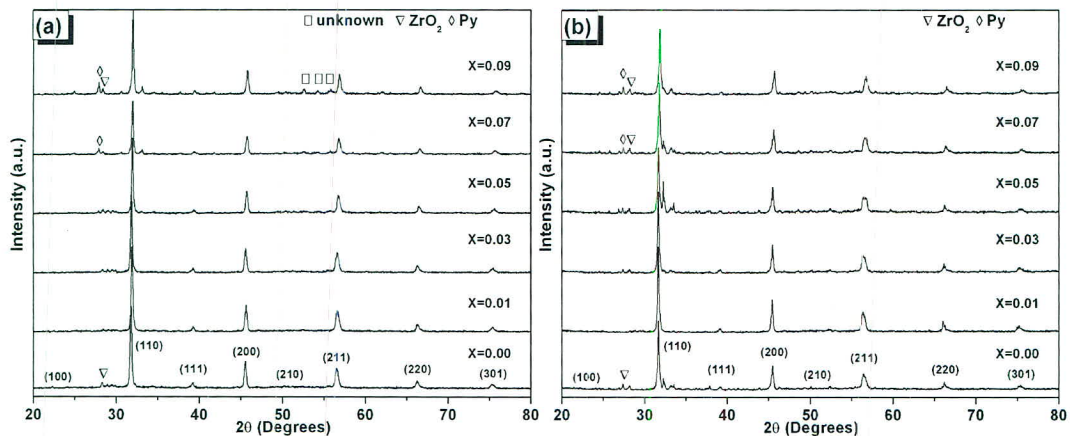
ตาราง 4.17 แสดงลักษณะทางกายภาพ และสมบัติไฟฟ้าของเซรามิก BNLTZ

La content (at%)	Relative Density (%)	Grain size (μm)	ϵ_r^a	$\tan\delta^a$	P_r ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	E_c (kV/cm)	R_{sq}
0	91	5.91 ± 1.94	238	0.0154	0.11	4.93	0.42
0.005	92	5.79 ± 1.31	243	0.0129	0.11	3.75	0.40
0.01	94	5.68 ± 1.06	254	0.0099	0.10	3.43	0.19
0.02	96	3.93 ± 0.85	274	0.0202	0.07	3.36	0.18
0.03	97	3.85 ± 0.73	285	0.0212	0.10	3.21	0.26

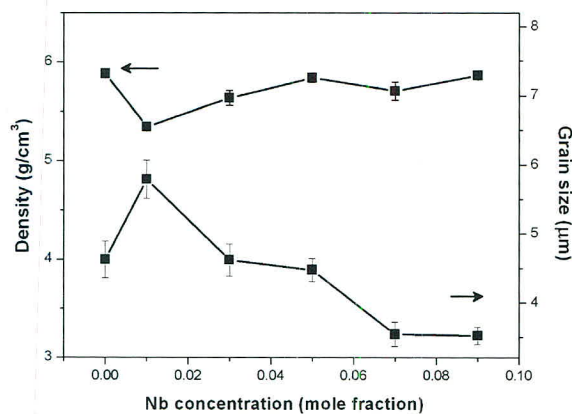
4.2.5 สาร비스มาทโซเดียมไทเทเนตเซอร์โคเนตเจือไนโอเบียม ($[\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}]_{1-x/2}[\text{Ti}_{0.41}\text{Zr}_{0.59}]_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$)

ผลจากการศึกษาอิทธิพลของการเจือไนโอเบียมในสารละลายของแข็ง $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5} [\text{Ti}_{0.41}\text{Zr}_{0.59}] \text{O}_3$ ที่ปริมาณการเติมเท่ากับ 0, 0.01, 0.03, 0.05, 0.07 และ 0.09 เศษส่วนโดยโมล อุณหภูมิที่เหมาะสมในการแคลไซน์คือ 700°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง และเผาซินเทอร์ที่อุณหภูมิ 900°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงและเซรามิก $[\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}]_{1-x/2}[\text{Ti}_{0.41}\text{Zr}_{0.59}]_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$) ดังรูป 4.48 พบว่ามีโครงสร้างผลึกแบบรอมโบอีตรอล เนื่องจากพิกัดการเลื่อนตำแหน่งไปทางด้านขวาแสดงถึงขนาดของเซลล์หน่วยที่ลดลงเล็กน้อย ซึ่งสอดคล้องกับข้อมูลขนาดไอออนของไนโอเบียม (Nb^{5+} ($r = 0.64 \text{ \AA}$ [42])) ที่มีขนาดใหญ่กว่าไอออนของไทเทเนียม Ti^{4+} ($r = 0.605 \text{ \AA}$ [42]) แต่มีขนาดเล็กกว่าขนาดไอออนของเซอร์โคเนียม (Zr^{4+} ($r = 0.72 \text{ \AA}$ [42])) ซึ่งทำให้เกิด Nb^{5+} แทนที่ Zr^{4+} จึงทำให้เกิดการหดตัวของเซลล์หน่วย ในกรณีของเซรามิก เมื่อเพิ่มปริมาณ Nb ตั้งแต่ 0.07 และ 0.09 เศษส่วนโดยโมล ปรากฏเฟสของไพโรคลอร์ เซอร์โคเนียม และเฟสของสารประกอบใหม่ขึ้น อาจเกิดจากการตกตะกอนระหว่างการซินเทอร์ ซึ่งคล้ายถึงกับกรณีของการเจือ Nb ในสาร PZT [50] ค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ของเซรามิกมีค่าอยู่ระหว่าง 92-96 % เมื่อเทียบกับความหนาแน่นทางทฤษฎี แสดงดังรูป 4.49 ขณะเดียวกัน ขนาดเกรนนั้นเมื่อเพิ่มปริมาณ Nb สูงขึ้นทำให้ขนาดเกรนมีแนวโน้มลดลงอย่างเห็นได้ชัดจนมีขนาดลดลงจาก $5.79 \mu\text{m}$ ของเซรามิก BNTZ ถึง $3.52 \mu\text{m}$ ของเซรามิก BNTZ/0.09Nb ดังรูป 4.50 ซึ่งเกิดขึ้นจากการเติมสารเจือชนิดตัวให้ (donor dopant) เช่นเดียวกับ

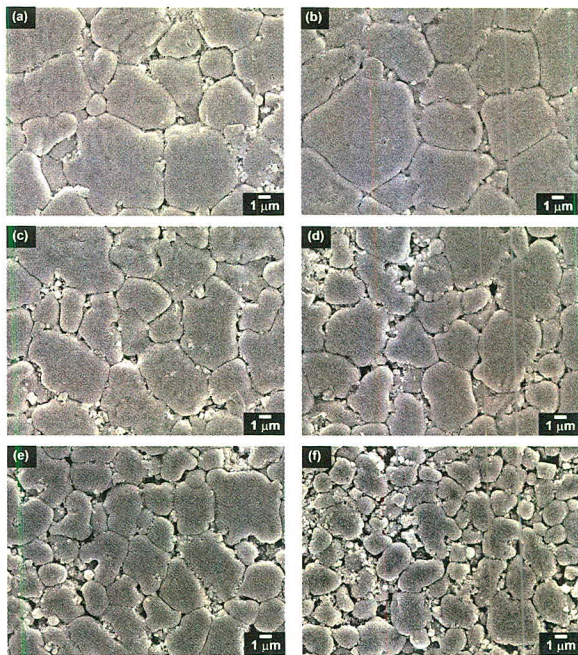
กรณีของสาร BaTiO₃ เจือ Nb [51] และสาร PZT เจือ Nb จากรูป 4.51 พบว่าค่าความต้านทานมีแนวโน้มลดลงอย่างเห็นได้ชัดจน เมื่อเพิ่มปริมาณ Nb สูงขึ้น ซึ่งมีค่าอยู่ในระดับ $\sim 10^8 \Omega\cdot\text{m}$ ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับสารในระบบ BNT-BT [52] ที่ใช้ในการทำวัสดุไดอิเล็กทริก ส่วนค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิห้อง และค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกดังรูป 4.52 พบว่ามีค่าลดลงในช่วงปริมาณการเติม Nb ตั้งแต่ 0.01 และ 0.03 เศษส่วนโดยโมล ซึ่งอาจจะเกิดจากค่าความหนาแน่นที่ลดต่ำลง และมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณ Nb สูงขึ้น อาจเกิดเนื่องจากการเคลื่อนที่ของผนังโดเมนได้ง่ายเมื่อเติมสารเจือที่เป็นตัวให้ (donor dopant) ซึ่งมีความสัมพันธ์กับขนาดของเกรนที่ลดต่ำลง ซึ่งปริมาณการเจือ Nb ที่ 0.05-0.07 นั้นทำให้เป็นบริเวณที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงที่สุด



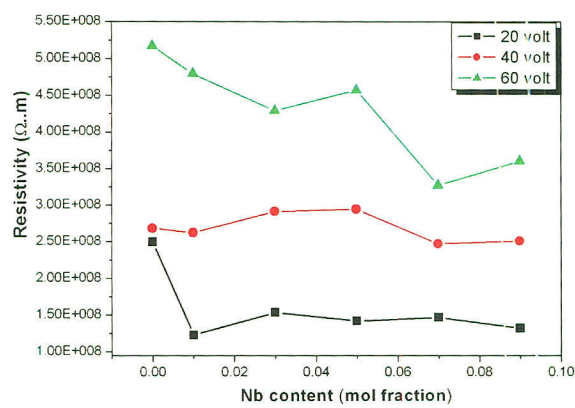
รูป 4.48 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของ (a) พงและ (b) เซรามิก $[\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}]_{1-x/2}[\text{Ti}_{0.41}\text{Zr}_{0.59}]_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$



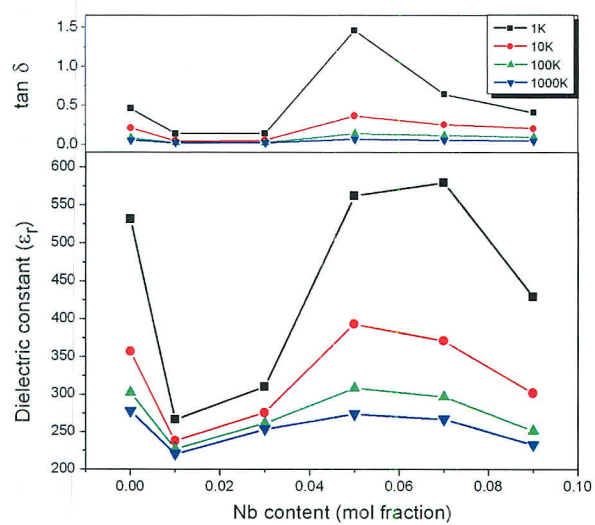
รูป 4.49 ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่น ขนาดของเกรน และปริมาณการเจือ Nb ในเซรามิก $[\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}]_{1-x/2}[\text{Ti}_{0.41}\text{Zr}_{0.59}]_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$



รูป 4.50 โครงสร้างทางจุลภาคของเซรามิก $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}[\text{Ti}_{0.41}\text{Zr}_{0.59}]\text{O}_3$ เจือไนโอเบียม



รูป 4.51 ความสัมพันธ์ระหว่างความต้านทาน ความต่างศักย์ และปริมาณการเจือไนโอเบียม
ในเซรามิก $[\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}]_{1-x/2}[\text{Ti}_{0.41}\text{Zr}_{0.59}]_{1-x/2}\text{Nb}_x\text{O}_3$

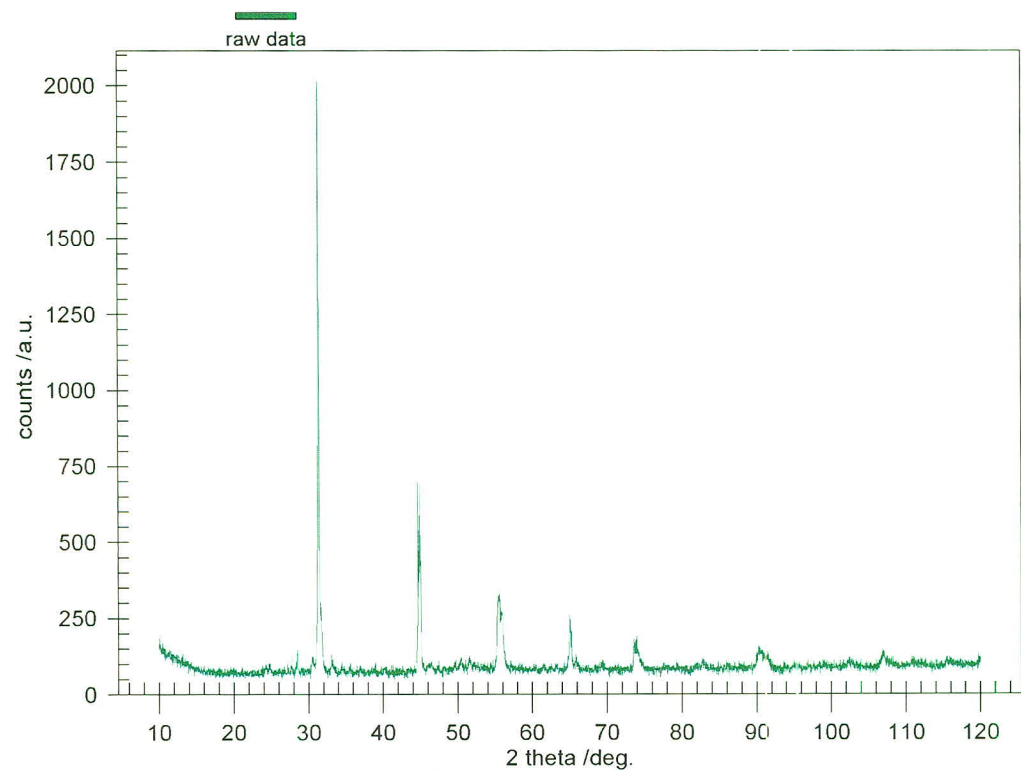


รูป 4.51 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก ค่าความถี่ และ ปริมาณ การเจือไนโอเบียมในเซรามิก $[\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}]_{1-x/2}[\text{Ti}_{0.41}\text{Zr}_{0.59}]_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$

4.3 สารบิสมัทโซเดียมเซอร์โคเนต ($\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{ZrO}_3$)

4.3.1 ผลการเตรียมผงบิสมัทโซเดียมเซอร์โคเนต $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{ZrO}_3$

จากการวิจัย พบว่าสามารถเตรียมผง $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{ZrO}_3$ ที่มีความบริสุทธิ์สูงได้ โดยการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 800 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง อย่างไรก็ตาม จากข้อมูลที่มีอยู่ในขณะนี้ สารนี้อาจจะมีโครงสร้างผลึกเป็นแบบ Tetragonal หรือ Orthorhombic ซึ่งสารที่เตรียมได้ในการทดลองนี้ มีการเกิดแยกฟัซขึ้น ซึ่งแสดงให้เห็นถึงว่ามีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างอย่างชัดเจน อย่างไรก็ตาม ในงานวิจัยนี้ จะได้มีการวิเคราะห์เฟสและโครงสร้างผลึกโดยละเอียด แต่ต้องมีการเตรียมสาร ให้มีความบริสุทธิ์ที่สูงที่สุดเสียก่อน ในช่วงปีที่ผ่านมา ได้มีการศึกษาปัจจัยในการเตรียม เช่น อุณหภูมิสังเคราะห์ ชนิดและปริมาณของสารเชื้อเพิ่มเติม เช่น Bi_2O_3 ZrO_2 และ Na_2CO_3 รวมทั้ง จำนวนครั้งที่ใช้ในการสังเคราะห์ ในเบื้องต้นพบว่า การเติม Na_2CO_3 และการเผาแคลไซน์สองครั้ง มีผลทำให้ปริมาณเฟสปนเปื้อนน้อยลงมาก และในขณะนี้ กำลังทำการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของสารนี้อยู่



รูป 4.52 แผนภาพเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผง $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{ZrO}_3$

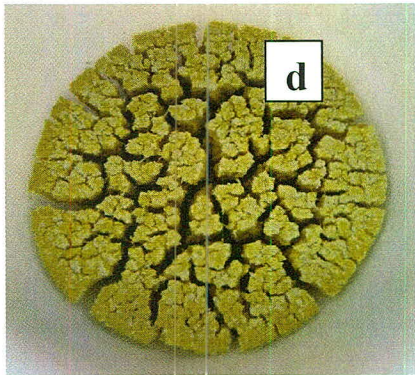
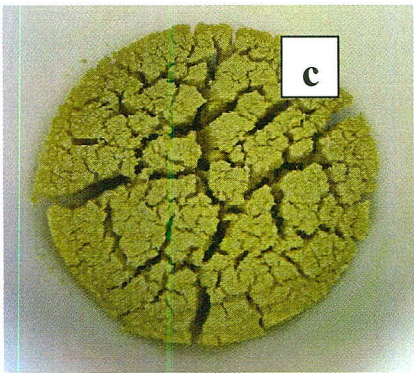
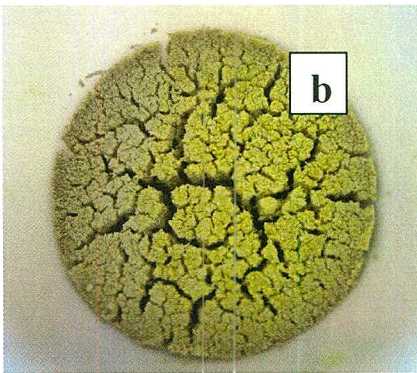
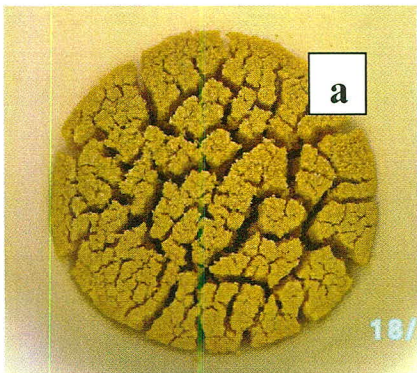
อิทธิพลของตัวแปรต่างๆต่อการสังเคราะห์ผง BNZ

4.3.1.1 การสังเคราะห์ผงเซรามิก BNZ โดยการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิในช่วง 700 – 800°

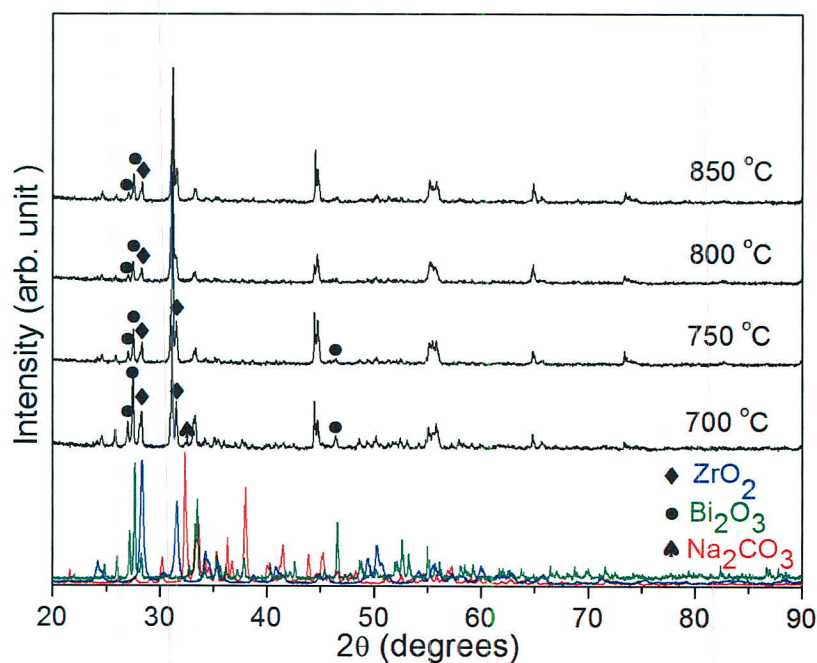
รูป 4.53 และตาราง 4.18 แสดงข้อมูลน้ำหนักที่หายไประหว่างการเตรียม และลักษณะทางกายภาพของผงเซรามิกบิสมาทไทเดียมเซอริโคเนต เห็นได้ว่า ผงมีสีเหลือง โดยความเข้มสีมีแนวโน้มลดลงเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น รูป 4.54 แสดงการเปรียบเทียบรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงตั้งต้น และผงเซรามิกบิสมาทไทเดียมเซอริโคเนตเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700, 750, 800 และ 850 °C ตามลำดับ พบว่าผงเผาที่ 700 °C ประกอบด้วยเฟสของผงตั้งต้นทั้งหมดคือ Bi_2O_3 , Na_2CO_3 และ ZrO_2 เนื่องจากพลังงานที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาแคลไซน์ที่อุณหภูมินี้ต่ำ ทำให้การเกิดปฏิกิริยาไม่สมบูรณ์ ผงเซรามิกเผาที่อุณหภูมิดังกล่าว จึงมีเฟสของผงตั้งต้นทั้งสามชนิดเหลืออยู่ สำหรับผงเผาที่อุณหภูมิ 750 และ 800 °C ประกอบด้วยเฟสของ Bi_2O_3 และ ZrO_2 โดยผงเซรามิกเผาที่ 800 °C มีปริมาณเฟสปนเปื้อนทั้งสองชนิดน้อยกว่าผงเผาที่ 750 °C จากข้อมูลดังกล่าว คาดว่า ที่อุณหภูมิสูงขึ้น อาจมีพลังงานที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาเพียงพอสำหรับการเกิดเป็นสารประกอบเซรามิกบิสมาทไทเดียมเซอริโคเนต อย่างไรก็ตาม ในกรณีของผงเผาที่อุณหภูมิสูง 850 °C พบว่า เฟสของ Bi_2O_3 และ ZrO_2 ยังคงปรากฏอยู่ และมีสีเหลืองติดอยู่บนถ้วยอะลูมินาจำนวนมากด้วย จากผลดังกล่าว คาดว่า ปฏิกิริยาแคลไซน์ยังไม่สมบูรณ์ และมีการหลอมละลายของ Bi_2O_3 ซึ่งเป็นองค์ประกอบหลักในสารผสมบิสมาทไทเดียมเซอริโคเนตเกิดขึ้น เนื่องจากลักษณะสีของสารออกไซด์นี้มีสีเหลือง และเกิดการหลอมเหลวที่อุณหภูมิสูงกว่า 825 °C [53] ดังนั้น การเผาที่อุณหภูมิ 850 °C จึงยังไม่สามารถทำให้ผงเซรามิก BNZ มีเฟสบริสุทธิ์ได้ และยังทำให้ส่วนผสมตั้งต้น Bi_2O_3 เกิดการหลอมละลายด้วย จากหลักฐานเฟสของผงเซรามิก BNZ เผาในช่วงอุณหภูมิ 700 - 850 °C เชื่อว่า ที่อุณหภูมิแคลไซน์ 800 °C เหมาะสมที่สุดสำหรับการเตรียมผงเซรามิกระบบใหม่นี้ เนื่องจากมีปริมาณเฟสเจือปนต่ำ และไม่เกิดการหลอมของส่วนผสมเริ่มต้น สำหรับการปรากฏของเฟสสารตั้งต้น Bi_2O_3 และ ZrO_2 ในผงเผาที่อุณหภูมินี้ คาดว่า ปัจจัยของปริมาณสารตั้งต้น Na_2CO_3 ที่ไม่เพียงพอสำหรับการเกิดปฏิกิริยา ดูเหมือนมีผลกระทบต่อ การเกิดเฟสของ Bi_2O_3 และ ZrO_2 ในผงเซรามิกด้วย จากสมมุติฐานดังกล่าว จึงได้ทำการศึกษาสภาวะการเตรียมถัดไป โดยเพิ่มปริมาณของผงตั้งต้นทั้งสามชนิดในช่วงปริมาณ 5 – 15 wt% เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

ตาราง 4.18 ข้อมูลน้ำหนักที่หายไประหว่างการเตรียมและการเผาแคลไซน์ระหว่างการเตรียม

สาร	อุณหภูมิ (องศา)	น้ำหนักหายไปหลังบดผสม	น้ำหนักหายไปหลังเผาแคลไซน์
BNZ	700	0.0124	0.8137
BNZ	750	0.0044	1.4113
BNZ	800	0.0340	1.3326
BNZ	850	0.1035	1.4190



รูป 4.53 ภาพถ่ายผง BNZ หลังการเผาที่อุณหภูมิต่างๆ เมื่อ a-d คือ ที่เผาที่อุณหภูมิ 700, 750, 800 และ 850 องศา ตามลำดับ



รูป 4.54 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงตั้งต้น และผงเซรามิกแคลไซต์ที่อุณหภูมิต่างๆ

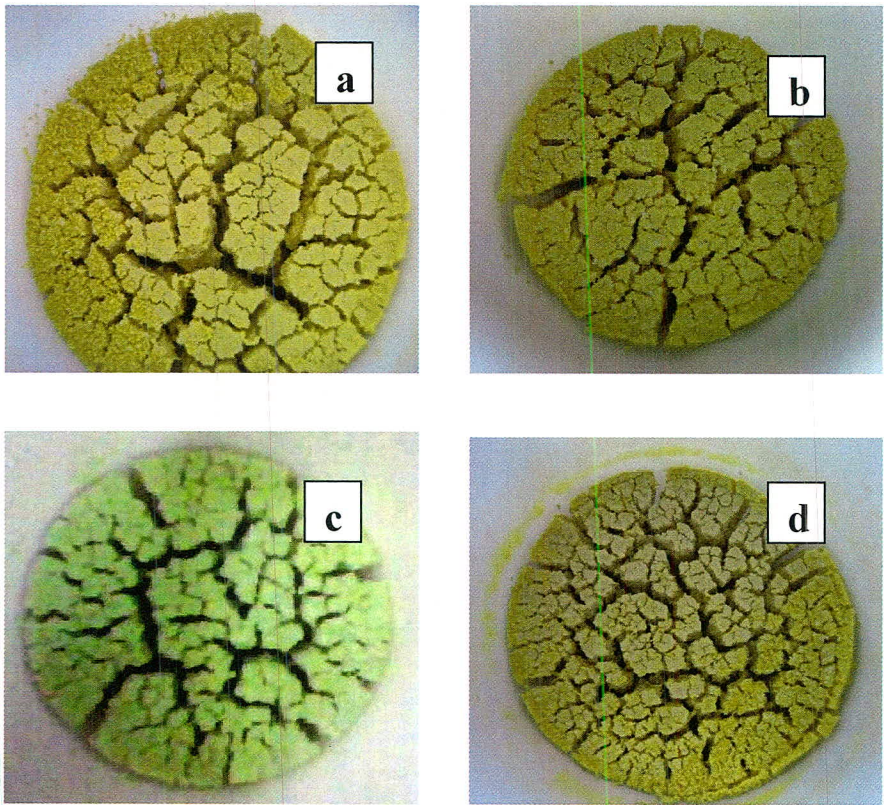
4.3.1.2 การสังเคราะห์ผงเซรามิก BNZ โดยการเปลี่ยนแปลงปริมาณสารตั้งต้น

รูป 4.55 และตาราง 4.19 แสดงข้อมูลน้ำหนักที่หายไประหว่างการเตรียม และลักษณะทางกายภาพของผงเซรามิกบิสมาทโซเดียมเซอร์โคเนตโดยการเปลี่ยนแปลงปริมาณ Bi_2O_3 และ ตาราง 4.20 แสดงข้อมูลน้ำหนักที่หายไประหว่างการเตรียม และลักษณะทางกายภาพของผงเซรามิก BNZ โดยการเปลี่ยนแปลงปริมาณ ZrO_2 เห็นได้ว่า ผงมีสีเหลือง เช่นเดียวกับผง BNZ เผาแคลไซต์ที่อุณหภูมิต่างกันรูป 4.48 และ 4.49 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผง $\text{BNZ}/x\text{Bi}_2\text{O}_3$ และ $\text{BNZ}/x\text{ZrO}_2$ เมื่อ x เท่ากับ 0, 5, 10, 15 ตามลำดับ เห็นได้ว่า เห็นได้ว่าความเข้มฟลักของเฟสผงตั้งต้น Bi_2O_3 และ ZrO_2 มีแนวโน้มเพิ่มขึ้น เมื่อปริมาณการเติมผงตั้งต้นสูงขึ้น จากผลดังกล่าว คาดว่า ปริมาณของ Bi_2O_3 และ ZrO_2 มีมากเกินไปสำหรับการเกิดปฏิกิริยาภายในระบบผง BNZ ทำให้ปริมาณเฟสของผงทั้งสองดังกล่าวในสารประกอบนี้มากขึ้น อย่างไรก็ตาม รูป 4.56 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงเซรามิก $\text{BNZ}/x\text{Na}_2\text{CO}_3$ ที่ปริมาณ x เท่ากับ 0, 5, 10 และ 15 ตามลำดับ พบว่า แนวโน้มของปริมาณเฟส Bi_2O_3 และ ZrO_2 ลดลง เมื่อปริมาณ Na_2CO_3 เพิ่มขึ้น คาดว่า ปริมาณ Na_2CO_3 ที่ถูกเจือลงไป ช่วยให้ความแปรปรวนอัตราส่วนทางเคมีของส่วนผสมในสารประกอบลดลง ทำให้การเกิดปฏิกิริยาสมบูรณ์ยิ่งขึ้น ผงเซรามิกจึงมีความเป็นเนื้อเดียวกันมากขึ้น หลักฐานนี้

สอดคล้องกับสมมุติฐานที่ได้กล่าวข้างบน ว่า ปริมาณ Na_2CO_3 ที่ไม่เพียงพอระหว่างการเกิดปฏิกิริยา นำไปสู่การเกิดเฟสของ Bi_2O_3 และ ZrO_2 ในผงเซรามิกระบบใหม่นี้ นอกจากนี้ ผลดังกล่าวยังคล้ายกับการศึกษา P. Bomlai และคณะ ที่รายงานว่า ปริมาณ Na_2CO_3 มีผลต่อการพัฒนาการเกิดเฟสผงเซรามิกโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบต $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ [54] อย่างไรก็ตาม ผง BNZ ที่เติม Na_2CO_3 ยังคงมีเฟสของผงตั้งต้นปนอยู่ รูป 4.57, 4.58 และตาราง 4.21 แสดงรูปแบบการเลี้ยวรังสีเอกซ์, ลักษณะทางกายภาพ และข้อมูลน้ำหนักที่หายไประหว่างการเตรียมของผงเซรามิก BNZ ที่ช่วงปริมาณ Na_2CO_3 เท่ากับ 0 – 30 wt% พบว่า ปริมาณเฟสของผงตั้งต้นดูเหมือนมีแนวโน้มลดลง แต่ไม่มากนัก เมื่อเทียบกับปริมาณ Na_2CO_3 ที่เพิ่มขึ้น คาดว่า ปริมาณการเติม Na_2CO_3 มีผลต่อเฟสของผงตั้งต้นมากสุดในช่วงการเติม 0 -15wt% ดังนั้นที่ช่วงการเติมนี้ ได้นำไปศึกษาต่อไป จากข้อสังเกตในเรื่องอนุภาคผงพบว่า ผงเซรามิกชนิดใหม่นี้มีอนุภาคค่อนข้างใหญ่ และแข็งปนอยู่ คาดว่า ขนาด และลักษณะผงเซรามิกดูเหมือนมีผลกระทบต่อความเป็นเนื้อเดียวกันของผงระบบใหม่ด้วย ดังนั้น การนำผง BNZ/ Na_2CO_3 มาบดให้มีเนื้อละเอียด เพื่อเพิ่มพื้นที่การทำปฏิกิริยา และเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมงอีกครั้ง จึงได้ทำการศึกษาในสภาวะการเตรียมถัดไป

ตาราง 4.19 ข้อมูลน้ำหนักที่หายไประหว่างการเตรียมและการเผาแคลไซน์โดยเปลี่ยนแปลง Bi_2O_3

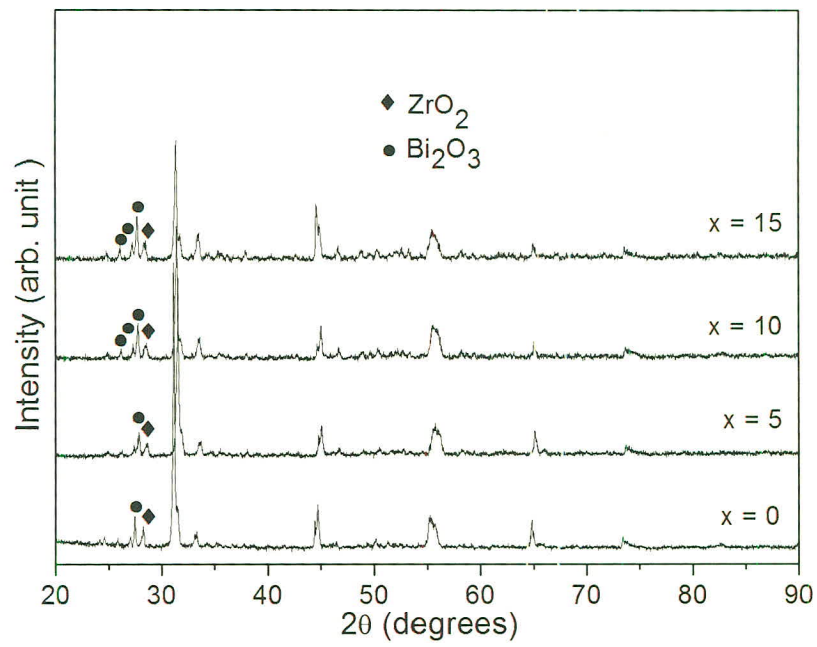
สาร	อุณหภูมิ	น้ำหนักหายไปหลังบดผสม	น้ำหนักหายไปหลังเผาแคลไซน์
BNZ	800	0.0340	1.3326
BNZ/5wt Bi_2O_3	800	0.7111	1.1809
BNZ/10wt Bi_2O_3	800	0.0600	1.1418
BNZ/15wt Bi_2O_3	800	0.1033	1.1290



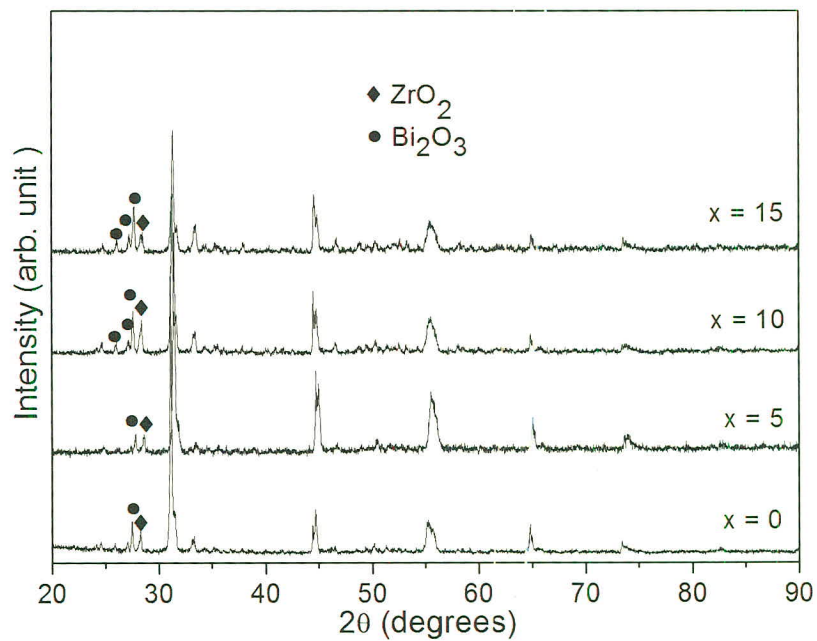
รูป 4.55 ภาพถ่ายผงบนซ หลังการเผาที่อุณหภูมิ 800 องศา เมื่อ a-d คือ ที่ปริมาณการเติม Bi_2O_3 เท่ากับ 0, 5, 10 และ 15 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก

ตาราง 4.20 ข้อมูลน้ำหนักที่หายไประหว่างการเตรียมและการเผาแคลไซน์โดยเปลี่ยนแปลง ZrO_2

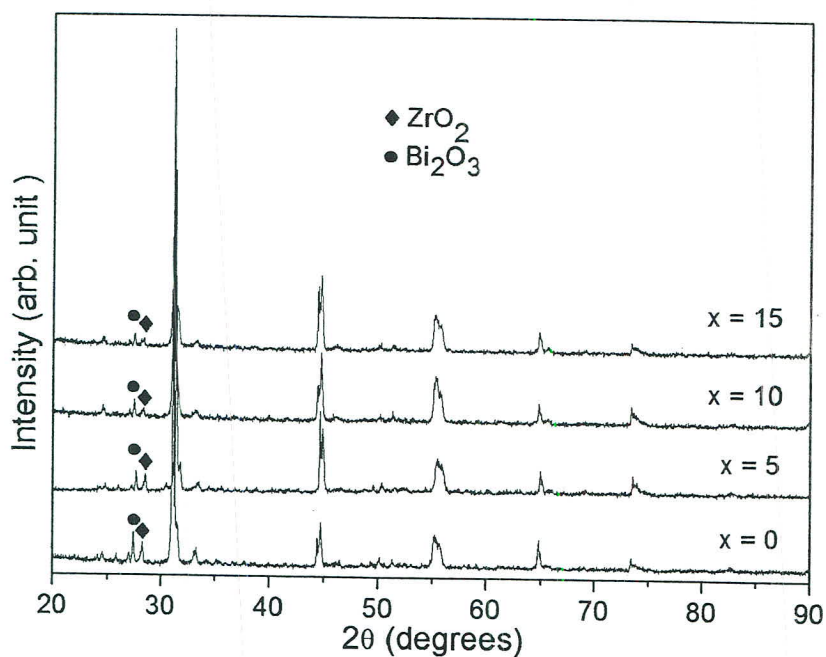
สาร	อุณหภูมิ	น้ำหนักหายไปหลังบดผสม	น้ำหนักหายไปหลังเผาแคลไซน์
BNZ	800	0.0340	1.3326
BNZ/5wtZrO ₂	800	0.0358	1.2404
BNZ/5wtZrO ₂	800	0.0296	1.4939
BNZ/5wtZrO ₂	800	0.0571	1.2835



รูป 4.56 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผง $\text{BNZ}/x\text{Bi}_2\text{O}_3$ แคลไซน์ที่ 800°C



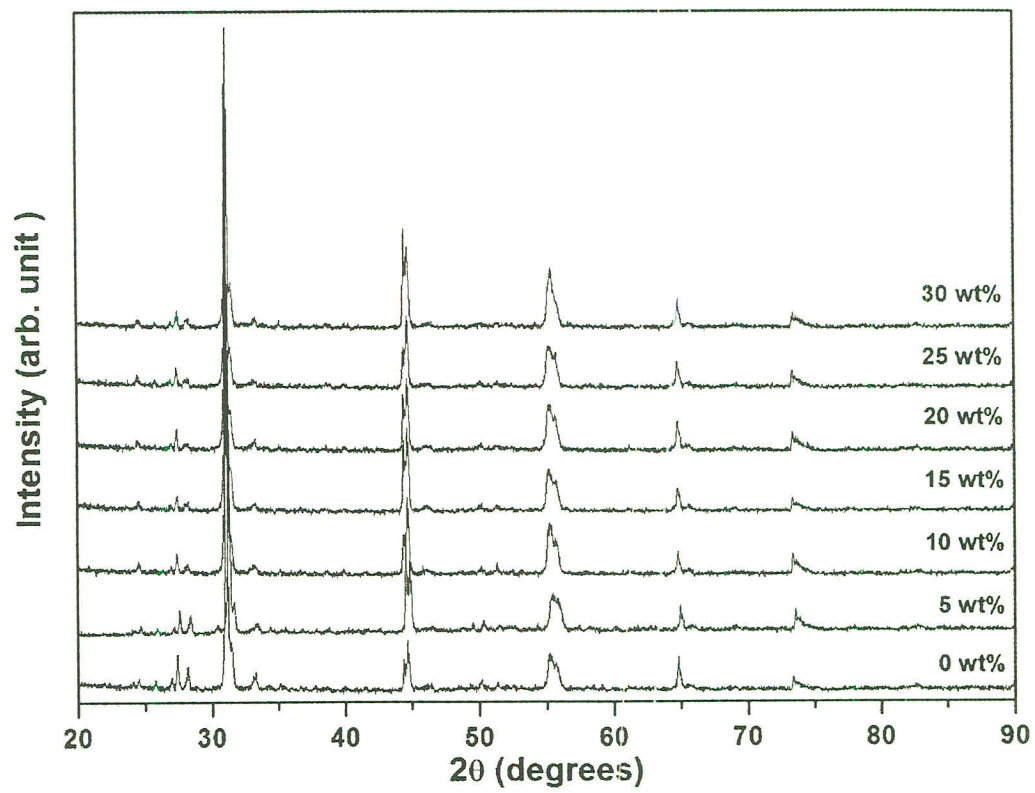
รูป 4.57 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผง $\text{BNZ}/x\text{ZrO}_2$ แคลไซน์ที่ 800°C



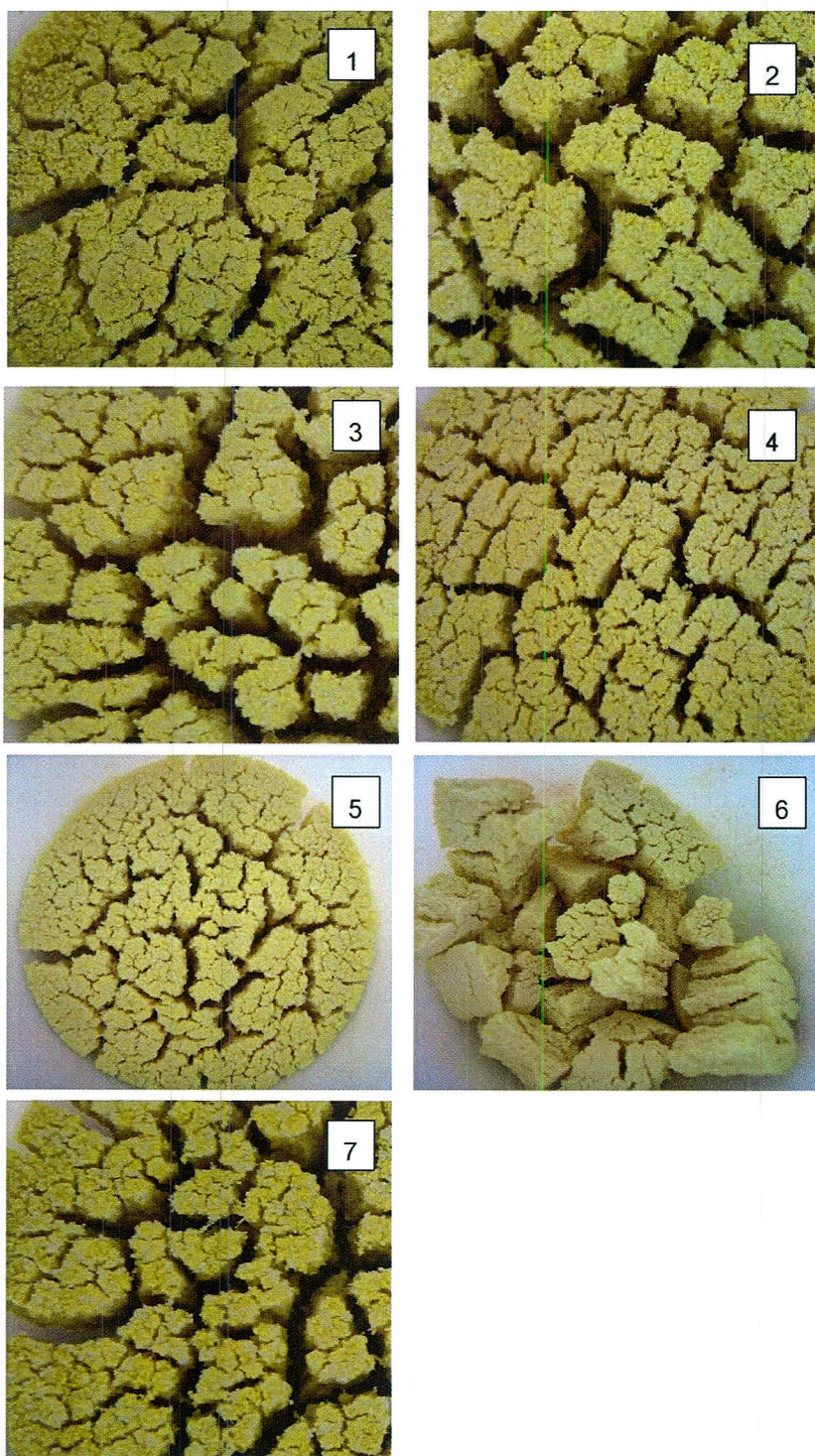
รูป 4.58 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผง BNZ/xNa₂CO₃ แคลไซน์ที่ 800 °C

ตาราง 4.21 ข้อมูลน้ำหนักที่หายไประหว่างการเตรียมและการเผาแคลไซน์โดยเปลี่ยนแปลงNa₂CO₃

สาร	อุณหภูมิ	น้ำหนักหายไปหลังบดผสม	น้ำหนักหายไปหลังเผาแคลไซน์
BNZ	800	0.0340	1.3326
BNZ/5wtNa ₂ CO ₃	800	0.1270	1.4483
BNZ/5wtNa ₂ CO ₃	800	0.0884	1.5019
BNZ/15wtNa ₂ CO ₃	800	0.0095	1.6036
BNZ/20wtNa ₂ CO ₃	800	0.2000	1.6425
BNZ/25wtNa ₂ CO ₃	800	0.0701	1.7708
BNZ/30wtNa ₂ CO ₃	800	0.2000	1.8991



รูป 4.59 XRD ของผง BNZ ที่เพิ่มปริมาณ Na_2CO_3



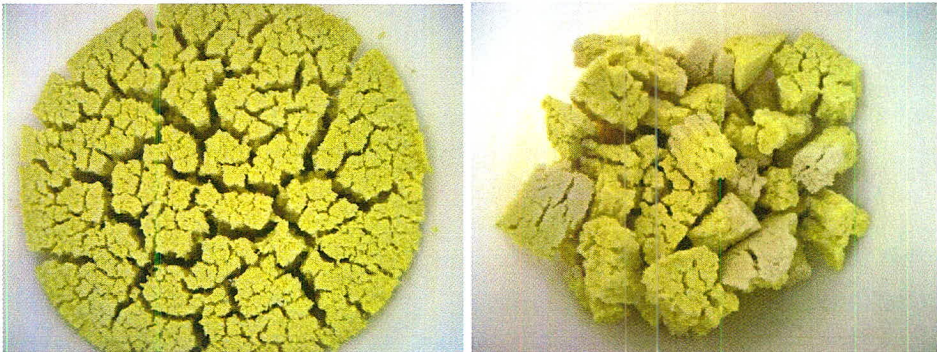
รูป 4.60 BNZ/Na₂CO₃ (1-7) ที่ปริมาณการเติมเท่ากับ 0, 5, 10, 15, 20, 25 และ 30 wt% ตามลำดับ

4.3.1.3 การเปลี่ยนแปลงส่วนผสม BNZ โดยการเพิ่มปริมาณ Na_2CO_3 และ Bi_2O_3 อย่างละ 5 wt%

ตาราง 4.22 และรูป 4.61 แสดงข้อมูลน้ำหนักที่หายไประหว่างการเตรียม และลักษณะทางกายภาพของผง BNZ ที่เปลี่ยนแปลงส่วนผสมโดยการเพิ่มปริมาณ Na_2CO_3 และ Bi_2O_3 อย่างละ 5 wt% พบว่า ลักษณะผงเหมือนกับผงเซรามิก BNZ เผาแคลไซต์ที่อุณหภูมิต่างกัน

ตาราง 4.22 ข้อมูลน้ำหนักที่หายไประหว่างการเตรียมและการเผาแคลไซต์

สาร	อุณหภูมิ	น้ำหนักหายไปหลังบดผสม	น้ำหนักหายไปหลังเผาแคลไซต์
BNZ/5wt% Bi_2O_3 /5 wt% Na_2CO_3	800	0.0520	1.3387



รูป 4.61 รูปถ่ายของสาร BNZ ที่ถูกเติมด้วย Na_2CO_3 และ Bi_2O_3 อย่างละ 5 wt%

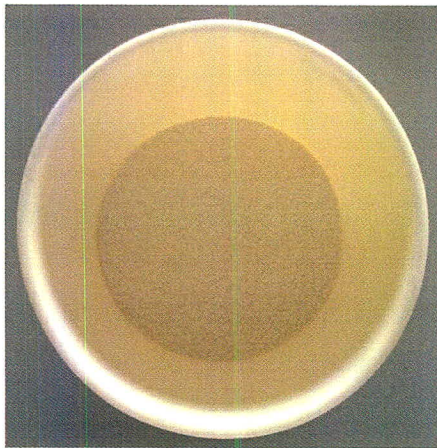
4.3.1.4 ผง BNZ/ Na_2CO_3 เผาแคลไซต์ที่อุณหภูมิ 800 องศา เป็นเวลา 2 ชั่วโมง 2 ครั้ง

ตาราง 4.23 และรูป 4.62 แสดงข้อมูลน้ำหนักที่หายไประหว่างการเตรียม และลักษณะทางกายภาพของผง BNZ เผาแคลไซต์ 2 ครั้ง เห็นได้ว่า อนุภาคผงมีขนาดเล็ก สีเหลือง รูป 4.63 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงเซรามิก BNZ/ $x\text{Na}_2\text{CO}_3$ เตรียมที่สภาวะการเผาแคลไซต์สองครั้ง เห็นได้ว่า ที่ปริมาณการเติม Na_2CO_3 เท่ากับ 5 wt% มีเฟสเจือปนของ Bi_2O_3 ปรากฏอยู่ อย่างไรก็ตาม เมื่อเปรียบเทียบกับ การเติม Na_2CO_3 ในปริมาณเท่ากัน ไม่ได้ผ่านการบดให้เนื้อละเอียด และเผาแคล

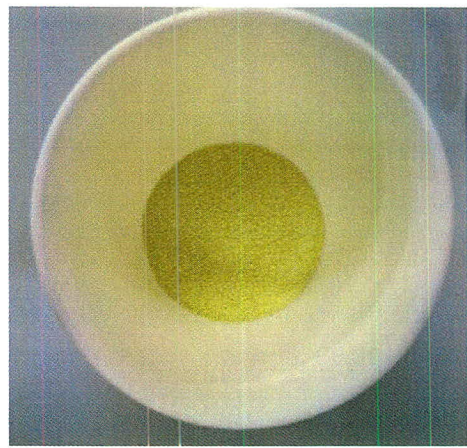
ไซโนครั้งที่เดียว รูป 4.64 พบว่า ปริมาณเฟสเจือปนที่พบในผง BNZ/5wt%Na₂CO₃ ผ่านการอบ และเผาแคลไซต์อีกครั้ง ต่ำกว่าผง BNZ/5wt%Na₂CO₃ ที่ไม่ได้ผ่านการอบ และเผาแคลไซต์ครั้งที่เดียว นอกจากนี้ยังไม่พบเฟสของ ZrO₂ ในผงBNZ/5wt%Na₂CO₃ ผ่านการอบ และเผาแคลไซต์อีกครั้งด้วย คาดว่า การอบให้ผงเซรามิกมีเนื้อละเอียดขึ้น ทำให้พื้นที่ผิวสัมผัสของแต่ละอนุภาคมีมากขึ้น จึงเกิดปฏิกิริยาได้ดีกว่าเมื่อนำไปเผาแคลไซต์อีกครั้ง ส่งผลให้ปริมาณเฟสเจือปนลดลง หลักฐานดังกล่าวเห็นด้วยกับสมมุติฐานที่ว่าขนาดและ ลักษณะอนุภาคมีผลต่อการเกิดปฏิกิริยาของผงเซรามิก BNZ ในกรณีของผงเซรามิก BNZ ที่ปริมาณการเติม Na₂CO₃ เท่ากับ 10 และ 15 ผ่านการอบให้เนื้อละเอียด และเผาแคลไซต์อีกครั้ง ทั้งคู่แสดงลักษณะเฟสเดียว ที่ปราศจากการเจือปนของผงตั้งต้นทั้ง Bi₂O₃ และ ZrO₂ คาดว่า ปริมาณการเติม Na₂CO₃ ตั้งแต่ 10wt% ขึ้นไป รวมทั้งการอบให้เนื้อละเอียด และเผาแคลไซต์อีกครั้งเพียงพอสำหรับการเกิดปฏิกิริยาแคลไซต์ที่สมบูรณ์ของผงเซรามิกระบบใหม่ บิสมาทโซเดียมเซอโรโคเนต จากผลการศึกษาลักษณะเฟสของผงที่เตรียมด้วยสภาวะต่างๆ ทั้งหมดพบว่า การเติม Na₂CO₃ เท่ากับ 10wt% ผ่านการอบให้เนื้อละเอียด เผาแคลไซต์อีกครั้ง เป็นสภาวะการเตรียมที่เหมาะสมที่สุด ทำให้ได้ผงเซรามิก BNZ ที่มีเฟสเดียว โดยรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงเซรามิกเตรียมที่สภาวะนี้ ถูกนำไปวิเคราะห์โครงสร้างผลึกโดยใช้โปรแกรม Powder Cell ต่อไป

ตาราง 4.23 มวลที่หายไปหลังการเตรียมและการเผาแคลไซต์ที่ 800 องศา 2 ชั่วโมง

สาร BNZ/Na ₂ CO ₃	มวลหายไป		
	หลังบดผสม	หลังแคลไซต์ครั้งที่ 1	หลังแคลไซต์ครั้งที่ 1
0 wt%	0.2328	1.6929	0.0208
5 wt%	0.0599	1.6816	0.0712
10 wt%	0.1000	1.5429	0.0110
15 wt%	0.0051	1.5539	0.0493

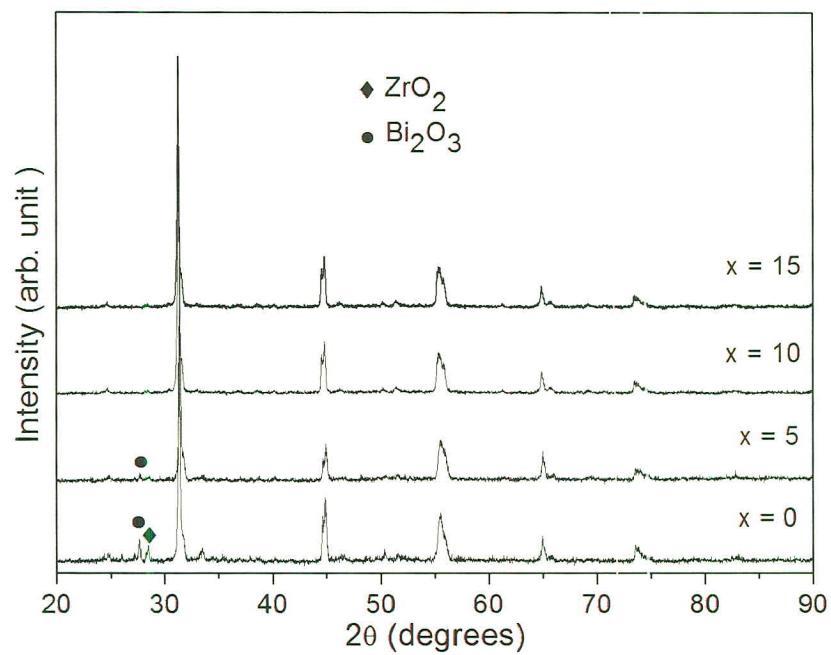


ก่อนเผาครั้งที่ 1



ก่อนเผาครั้งที่ 2

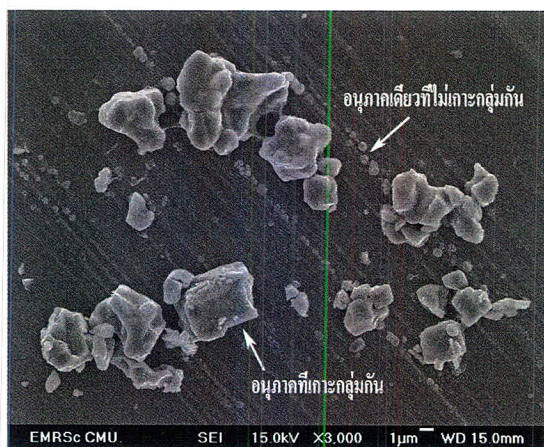
รูป 4.62 รูปลักษณะของผงก่อนเผาแคลไซน์ครั้งที่ 1 และครั้งที่ 2 โดยทั่วไปแล้วทุกส่วนผสมจะมีลักษณะก่อนเผาเหมือนกันหมด จึงยกมาแค่บางรูปเพื่อเป็นตัวอย่าง



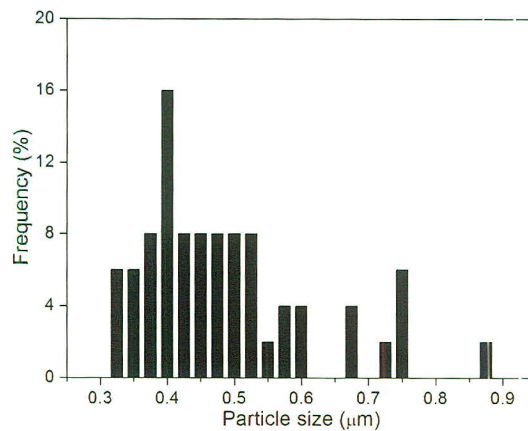
รูป 4.63 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผง $\text{BNZ}/x\text{Na}_2\text{CO}_3$ ผ่านการบดให้น้ำละเอียด และเผาแคลไซน์อีกครั้ง

4.3.1.5 การวิเคราะห์ลักษณะพื้นฐาน ขนาด และการกระจายตัวของอนุภาคผงเซรามิกบิสมีทไฮเดียมเซอร์โคเนต

ภาพถ่ายกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ของผงเซรามิกบิสมีทไฮเดียมเซอร์โคเนตแสดงในรูป 4.64 เห็นได้ว่า ผงเซรามิกประกอบด้วยทั้งอนุภาคที่เกาะกลุ่ม (agglomeration) และไม่เกาะกลุ่มกัน โดยการเกาะกลุ่มกันของอนุภาคเป็นแผ่นขนาดใหญ่ คาดว่า เกิดจากการเพิ่มความเสถียรของระบบโดยรวม โดยการลดพื้นที่ผิวสัมผัสของแต่ละอนุภาค เนื่องจากอนุภาคของผงเซรามิกดังกล่าวมีขนาดเล็กในระดับไมโครเมตร จึงมีพื้นที่ผิวสัมผัสค่อนข้างสูง นอกจากนี้ ภาพ SEM ดังกล่าวยังแสดงอนุภาคผงเซรามิก BNZ เดี่ยวๆ ที่ไม่เกาะกลุ่มกันด้วย ลักษณะของผงเซรามิกค่อนข้างเป็นทรงกลม มีขนาดอนุภาคเฉลี่ยประมาณ $0.47\ \mu\text{m}$ การที่อนุภาคผงมีขนาดเล็ก นำไปสู่การเกาะกลุ่มกันได้ง่าย รูป 4.65 แสดงการกระจายตัวของขนาดอนุภาคผงเซรามิก BNZ พบว่า ขนาดผงเซรามิกระบบใหม่นี้มีการกระจายตัวค่อนข้างกว้าง โดยมีขนาดอนุภาคอยู่ในช่วงประมาณ $0.32 - 0.87\ \mu\text{m}$ อนุภาคผงส่วนใหญ่มีขนาดประมาณ $0.4\ \mu\text{m}$ สอดคล้องกับขนาดอนุภาคเฉลี่ยที่ได้กล่าวข้างบน จากลักษณะการกระจายตัวของอนุภาคผงที่ค่อนข้างกว้าง คาดว่า อาจมีผลต่อลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคเซรามิก BNZ ซึ่งจะได้ศึกษาในอนาคตอันใกล้



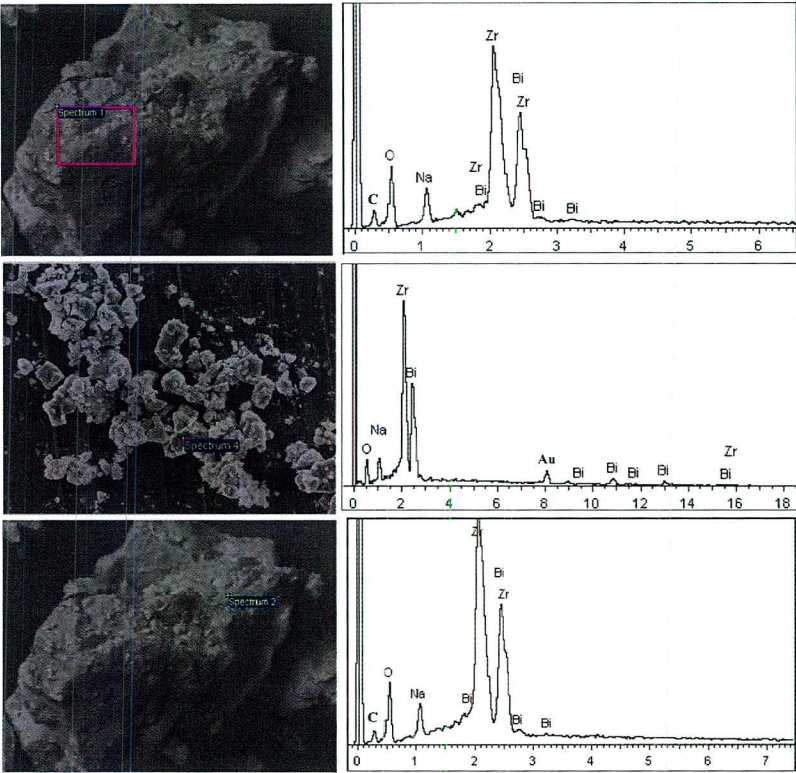
รูป 4.64 ภาพถ่าย SEM ของผง BNZ



รูป 4.65 การกระจายตัวของขนาดของผง BNZ

4.3.1.6 การวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของผงเซรามิกบิสมาทไทเตียมเซอร์โคเนต

รูป 4.66 แสดงบริเวณของผงเซรามิก BNZ ที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิคการกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์ (X-ray energy dispersive technique) ทั้งแบบจุดและพื้นที่ พบว่า ผงเซรามิกประกอบด้วยสเปกตรัมของธาตุ Bi, Na, Zr และ O เป็นหลัก หลักฐานดังกล่าวยืนยันเป็นอย่างดีว่า ผงเซรามิกบิสมาทไทเตียมเซอร์โคเนต มีธาตุ Bi, Na, Zr และ O เป็นองค์ประกอบหลัก นอกจากนี้ปริมาณของธาตุแต่ละชนิดที่วัดได้จากบริเวณดังกล่าวในหน่วยร้อยละของอะตอมได้แสดงในตาราง 4.24 เห็นได้ว่าปริมาณของธาตุแต่ละชนิดที่วัดได้มีค่าโดยประมาณใกล้เคียงกับปริมาณทางทฤษฎีของธาตุ ผลดังกล่าว เชื่ออย่างยิ่งว่า ผงเซรามิก BNZ ที่เตรียมได้มีอัตราส่วนของธาตุเป็นไปตามสูตรโมเลกุลที่ต้องการดังนี้ $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{ZrO}_3$



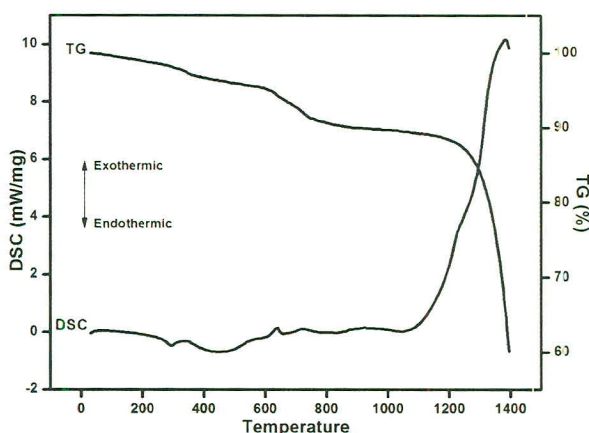
รูป 4.66 การวิเคราะห์ EDX ของผง BNZ

ตาราง 4.24 ปริมาณธาตุที่เป็นองค์ประกอบทางทฤษฎีและที่วัดด้วย EDX

ธาตุ	Atomic%	Theoretical atomic%
Bi	11.41 ± 0.79	10
Na	11.21 ± 2.28	10
Zr	20.04 ± 3.46	20
O	57.35 ± 2.43	60
รวม	100	100

4.3.1.7 การเปลี่ยนแปลงทางความร้อนของผงผสมบิสมีทโซเดียมเทอร์โคเนตก่อนแคลไซน์

รูป 4.67 แสดงการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนของผงผสม BNZ ก่อนแคลไซน์ จากกราฟ DSC พบว่า ผงผสม BNZ มีการเปลี่ยนแปลงทั้งแบบดูดความร้อน (endothermic) และแบบคายความร้อน (exothermic) โดยพีคการเปลี่ยนแปลง endothermic เกิดขึ้นใกล้กับอุณหภูมิ 300 °C อาจเนื่องจากการระเหยของสารอินทรีย์ที่ปนเปื้อนอยู่ในผงผสมดังกล่าว เมื่อพิจารณากราฟ TG เห็นได้ว่า มีน้ำหนักหายไปประมาณ 1.44% ใกล้กับการเปลี่ยนแปลงดังกล่าวด้วย ในกรณีของการเปลี่ยนแปลง exothermic พบว่า ปฏิกิริยานี้เกิดขึ้นที่อุณหภูมิประมาณ 640 °C คาดว่า อุณหภูมินี้อาจมีพลังงานสูงพอ ทำให้มีการแพร่ของอะตอมภายในสารประกอบ จึงเริ่มมีการตกผลึกเป็นสารประกอบเซรามิก BNZ ดังนั้น การเกิดผลึกของสารประกอบนี้เหมือนเริ่มที่อุณหภูมิดังกล่าว และอาจเสร็จสมบูรณ์ที่อุณหภูมิ 800 °C ดังหัวข้อ 4.1.1.1 สำหรับการหายไปของน้ำหนักประมาณ 4.09% สังเกตในกราฟ TG ที่บริเวณอุณหภูมิใกล้เคียงกัน คาดว่า เป็นการหายไปของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (CO₂) จากผงตั้งต้น Na₂CO₃ ตามสมการ 4.1 เนื่องจากออกไซด์ดังกล่าวสลายตัวที่อุณหภูมิสูงกว่า 600 °C [55] นอกจากนี้ น้ำหนักที่หายไปของ CO₂ วัดระหว่างการทดลองมีค่าประมาณ 4.24% ซึ่งสอดคล้องกับน้ำหนักที่หายไปในกราฟ TG จากผลของ TG-DSC สามารถยืนยันได้อย่างดีว่าผงผสม BNZ มีการตกผลึกเป็นสารประกอบระบบใหม่ BNZ ที่อุณหภูมิสูง



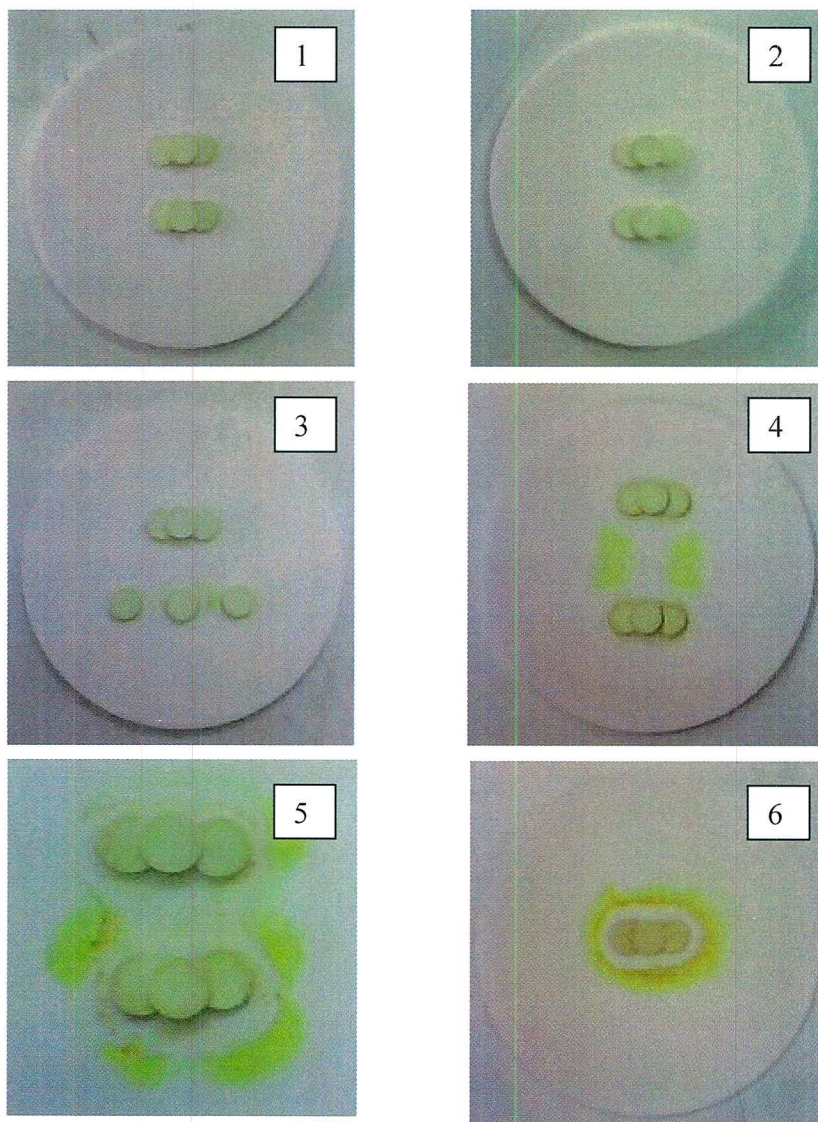
รูป 4.67 กราฟ TG-DSC ของผงผสม BNZ ก่อนแคลไซน์



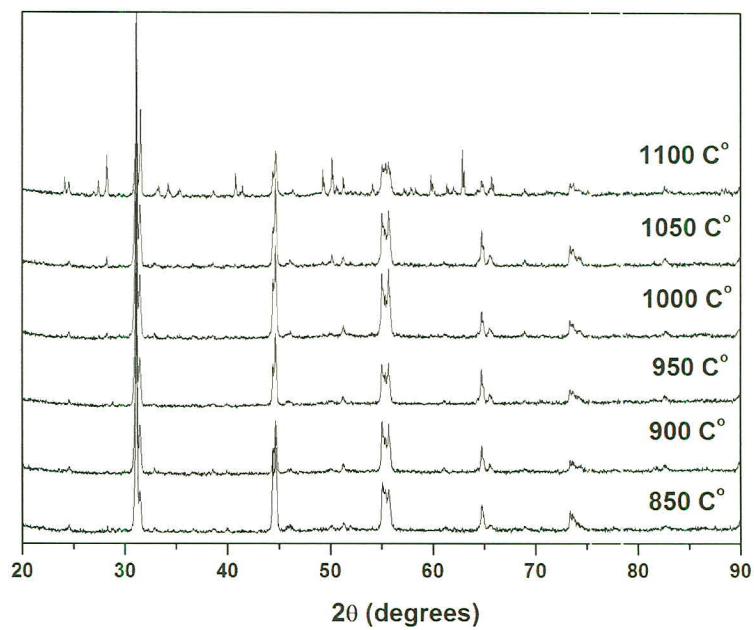
4.3.2 ผลการเตรียมเซรามิก BNZ

จากการทดลองพบว่า สภาวะที่สามารถเผาให้เซรามิกมีความบริสุทธิ์และความหนาแน่น สูง คือการเผาที่อุณหภูมิ 900 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยใช้ตัวช่วยเผา (sintering aid) คือ Na_2CO_3

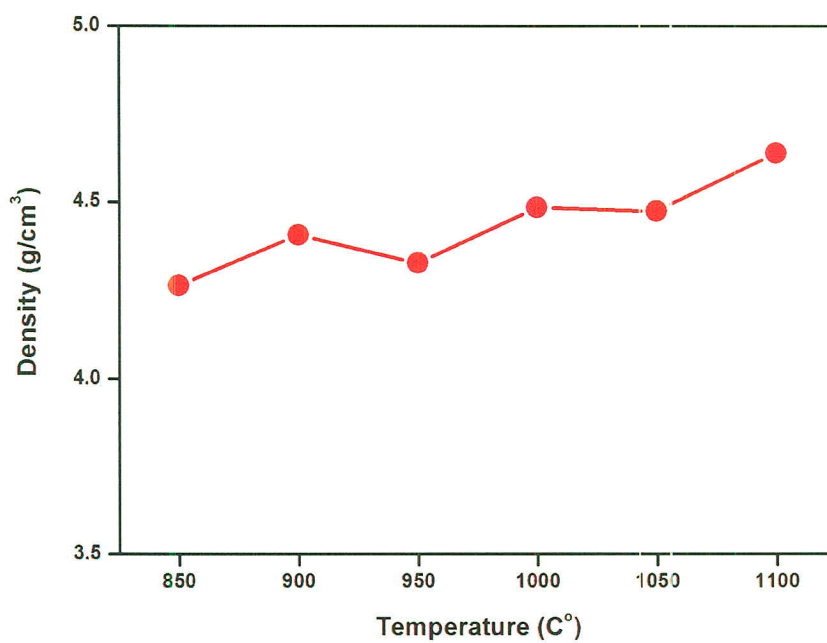
4.3.2.1 เผาเซรามิกที่อุณหภูมิต่างๆ โดยใช้ BNZ/10wt% Na_2CO_3



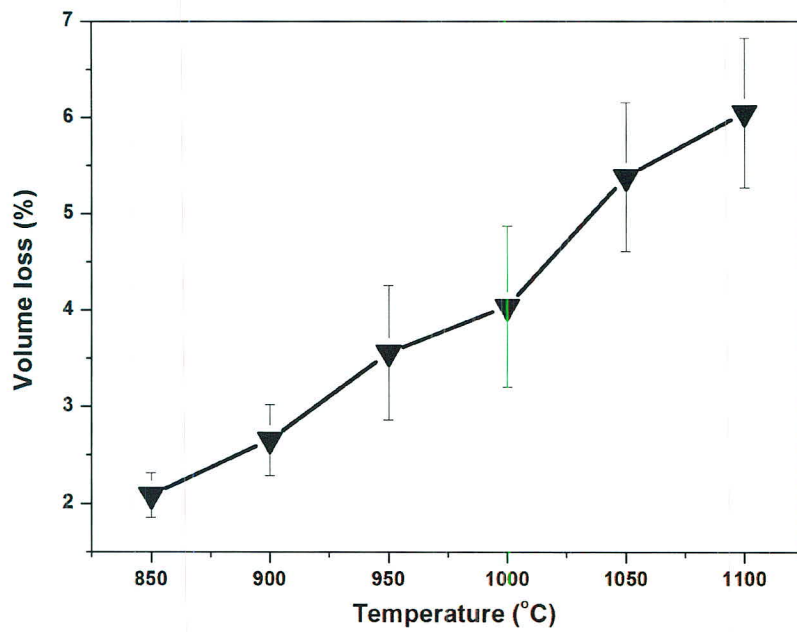
รูป 4.68 เซรามิก BNZ/10wt% Na_2CO_3 เผาที่อุณหภูมิ (1) 850, (2) 900, (3) 950, (4) 1000, (5) 1050 และ (6) 1100 องศา ตามลำดับ



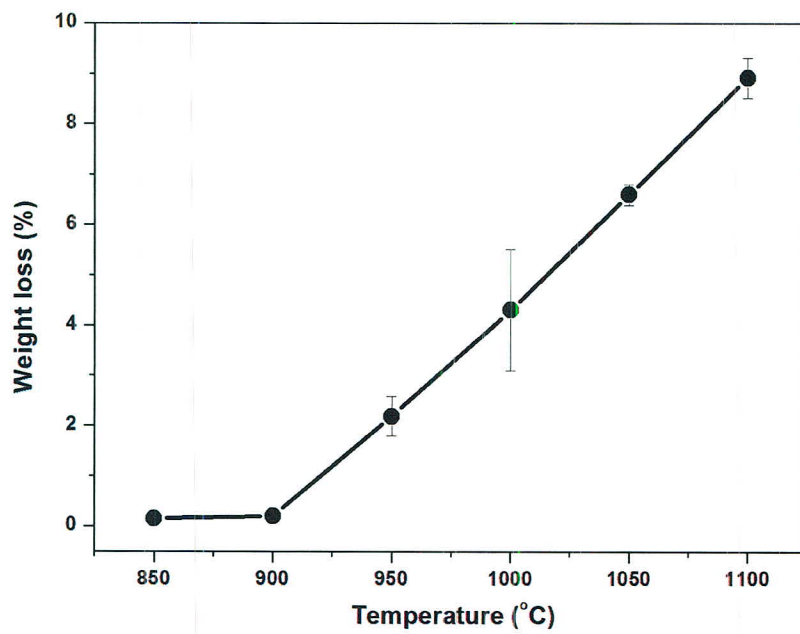
รูป 4.69 XRD ของเซรามิก BNZ/10wt%Na₂CO₃ เผาที่อุณหภูมิ 850, 900, 950, 1000, 1050 และ 1100 องศา



รูป 4.70 ค่าความหนาแน่นของเซรามิก BNZ/10wt%Na₂CO₃ เผาที่อุณหภูมิ 850, 900, 950, 1000, 1050 และ 1100 องศา

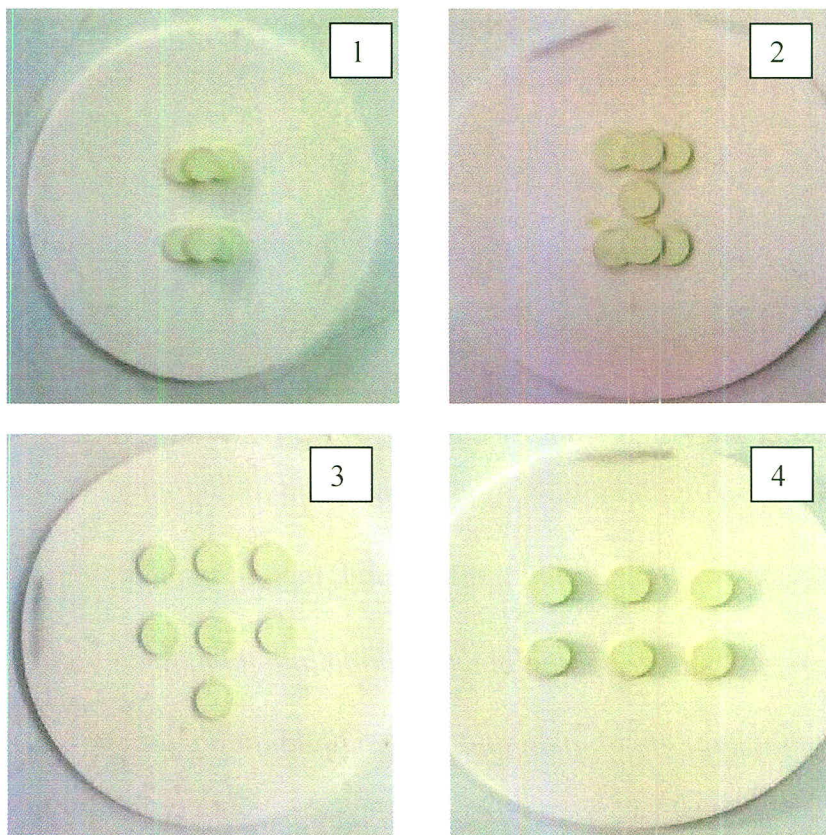


รูป 4.71 ค่าร้อยละของปริมาตรที่หายไปของเซรามิก BNZ/10wt%Na₂CO₃ เผาที่อุณหภูมิ 850, 900, 950, 1000, 1050 และ 1100 องศา

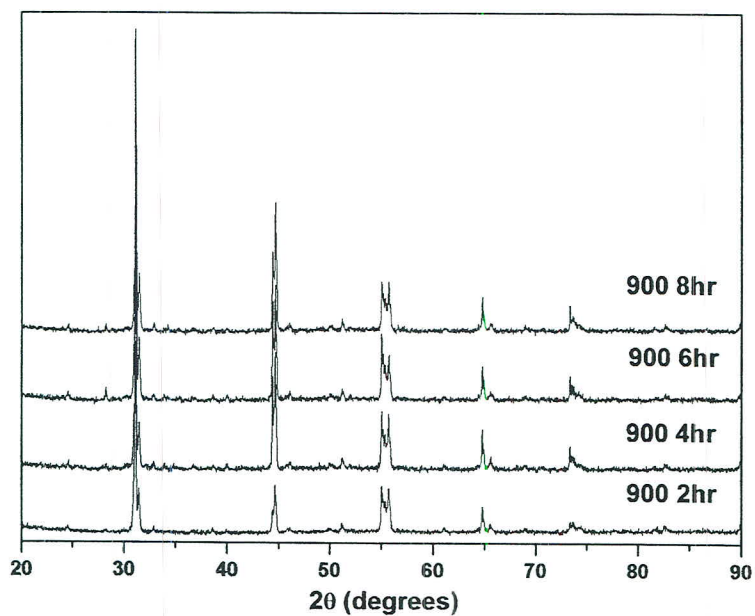


รูป 4.72 ค่าร้อยละของน้ำหนักที่หายไปของเซรามิก BNZ/10wt%Na₂CO₃ เผาที่อุณหภูมิ 850, 900, 950, 1000, 1050 และ 1100 องศา

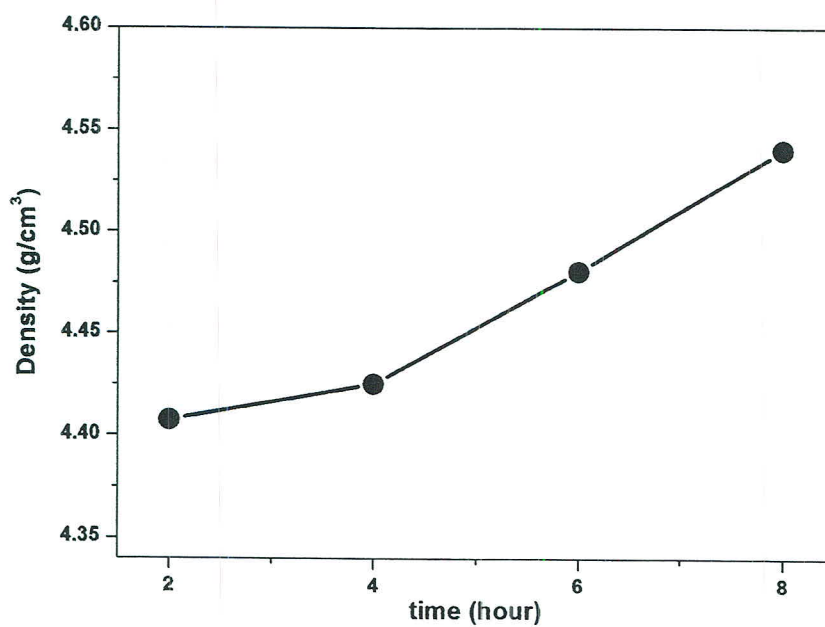
4.3.2.2 เเผาเซรามิกที่อุณหภูมิ 900 องศาและเปลี่ยนแปลงเวลาในการเผา โดยใช้ BNZ/10wt%Na₂CO₃



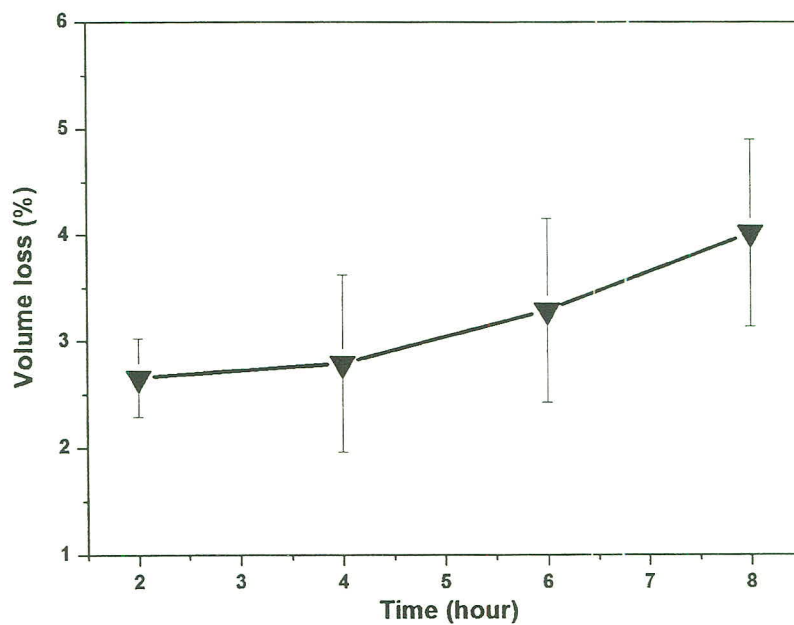
รูป 4.73 เซรามิก BNZ/10wt%Na₂CO₃ เเผาที่อุณหภูมิ 900 องศา โดยเพิ่มเวลาในการเผาคือ (1) 2, (2) 4, (3) 6 และ (4) 8 ชั่วโมง ตามลำดับ



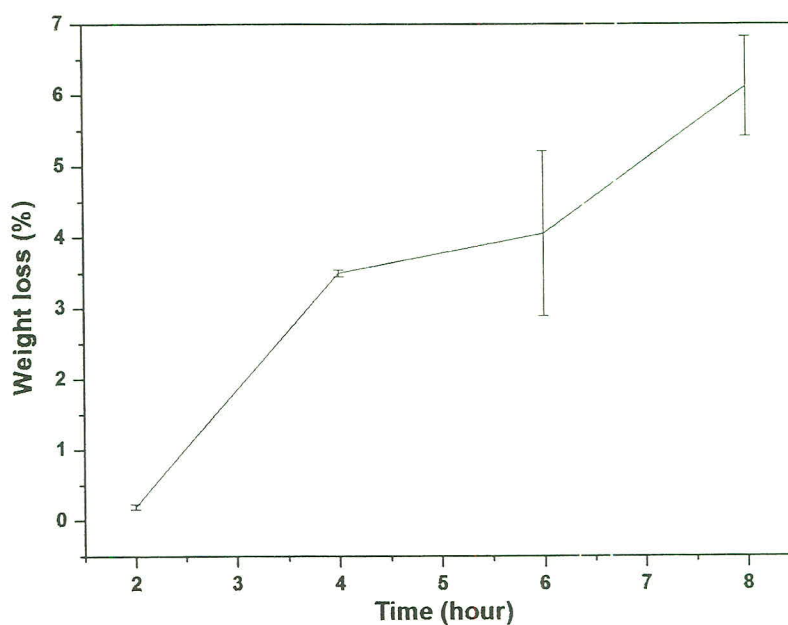
รูป 4.74 XRD เม็ดเซรามิก BNZ/10wt%Na₂CO₃ เผาที่อุณหภูมิ 900 องศา โดยเพิ่มเวลาในการเผาคือ 2, 4, 6 และ 8 ชั่วโมง



รูป 4.75 ค่าความหนาแน่นของเม็ดเซรามิก BNZ/10wt%Na₂CO₃ เผาที่อุณหภูมิ 900 องศา โดยเพิ่มเวลาในการเผาคือ 2, 4, 6 และ 8 ชั่วโมง



รูป 4.77 ค่าร้อยละของปริมาตรที่หายไปของเม็ดเซรามิก BNZ/10wt%Na₂CO₃ เเผาที่อุณหภูมิ 900 องศา โดยเพิ่มเวลาในการเผาคือ 2, 4, 6 และ 8 ชั่วโมง

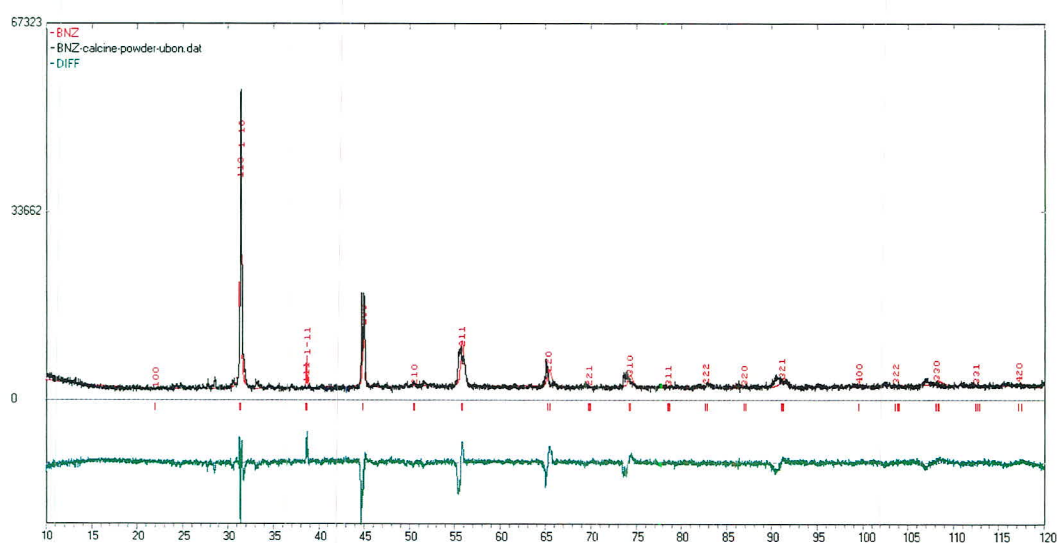


รูป 4.78 ค่าร้อยละของน้ำหนักที่หายไปของเม็ดเซรามิก BNZ/10wt%Na₂CO₃ เเผาที่อุณหภูมิ 900 องศา โดยเพิ่มเวลาในการเผาคือ 2, 4, 6 และ 8 ชั่วโมง

4.3.3 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของผง $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{ZrO}_3$ โดยวิธีเรย์ทเวลด

การเลือกใช้ข้อมูลโครงสร้างผลึกเริ่มต้น

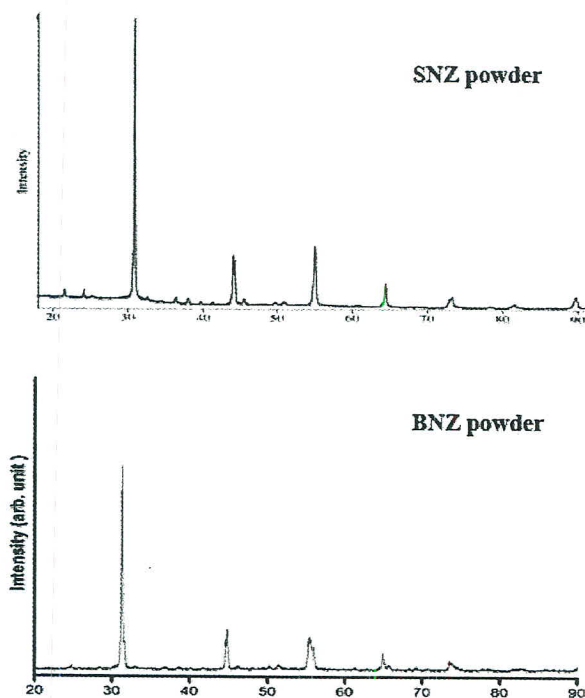
สำหรับการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของผง $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{ZrO}_3$ นั้น ในเบื้องต้นได้ทดสอบการหาโครงสร้างผลึกโดยใช้โปรแกรม Powder Cell ซึ่งพบว่า สมมติฐานที่ว่าสารนี้มีโครงสร้างเป็นรอมโบอีดรอลนั้น อาจจะไม่ถูกต้องนัก ดังแสดงในรูป 4.78 เนื่องจากพีคสีดำที่มาจากการทดลองไม่สามารถเทียบกับพีคสีแดงที่มาจากแบบจำลองที่สร้างขึ้นได้หมดทุกพีค โดยจะสังเกตได้จากกราฟสีเขียวซึ่งแสดงให้เห็นว่ายังมีความแตกต่างอยู่มาก ดังนั้น จึงต้องมีการวิเคราะห์ต่อไปว่า สารนี้จะมีโครงสร้างแบบอื่นเช่นเตตระโกนอลหรือไม่ นอกจากนี้ ผลของเฟสเปลี่ยนก็อาจจะทำให้การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกผิดพลาดไปได้ จึงต้องมีการปรับปรุงกระบวนการผลิตไปพร้อมๆกับการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกโดยละเอียดด้วย



รูป 4.78 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของผง $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{ZrO}_3$ โดยวิธีเรย์ทเวลด

จากขั้นตอนการศึกษาโครงสร้างผลึกด้วยโปรแกรม Powder Cell ที่ได้กล่าวในบทที่ 3 ข้อมูลผงเซรามิกสตรอนเชียมโซเดียมเซอร์โคเนต (SNZ) ที่เตรียมโดย M. V. Makarova และคณะ [55] ในปี 2003 ถูกเลือกใช้เพื่อเป็นข้อมูลเริ่มต้น สำหรับการศึกษาโครงสร้างผลึกของผงเซรามิกระบบใหม่บีสมัทโซเดียมเซอร์โคเนต (BNZ) เนื่องจากผง SNZ มีรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ใกล้เคียงกับผงเซรามิก BNZ นอกจากนี้ M. V. Makarova และคณะ ได้รายงานว่าสารประกอบ SNZ มีโครงสร้างเป็นเพอโรฟสไกต์ (perovskite structure; ABO_3) โดยมีไอออนของโซเดียม (Na^+) และ สตรอนเชียม (Sr^{2+})

บรรจุตรงตำแหน่ง A ในโครงสร้าง ไอออนของเซอร์โคเนียม (Zr^{4+}) บรรจุตรงตำแหน่ง B ในโครงสร้าง จากข้อมูลดังกล่าว คาดว่า สารประกอบ BNZ น่าจะมีโครงสร้างเป็น perovskite เหมือนกับ สารประกอบ SNZ โดยต่างกันตรงไอออนบิสมัท (Bi^{3+}) และ Sr^{2+} ณ ตำแหน่ง A ในโครงสร้าง จากการพิจารณาขนาดของหน่วยเซลล์ พบว่าขนาดหน่วยเซลล์ของผงเซรามิก BNZ เล็กกว่าหน่วยเซลล์ของผง เซรามิก SNZ เพราะรัศมีไอออน (ionic radius) ของ Bi^{3+} เท่ากับ 1.18 Å [42] มีค่าน้อยกว่ารัศมี ไอออนของ Sr^{2+} [42] ซึ่งมีค่าเท่ากับ 1.26 Å ลักษณะดังกล่าวทำให้ขนาดหน่วยเซลล์ของ BNZ เล็ก กว่า SNZ รูป 4.79 แสดงการเปรียบเทียบรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผง SNZ และ BNZ เห็นได้ ว่า รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงทั้งสองค่อนข้างมีลักษณะคล้ายกัน อย่างไรก็ตาม มีความ แตกต่างเล็กน้อยตรงตำแหน่งของพีคการเลี้ยวเบนของผง BNZ ที่ดูเหมือนจะเลื่อนไปทางด้านขวา เล็กน้อย สามารถเห็นได้ชัดเจนตรงตำแหน่งพีคการเลี้ยวเบนความเข้มสูงสุดที่มุมใกล้ๆ 30° คาดว่า การเลื่อนไปทางด้านขวาของพีคดังกล่าวในรูปแบบการเลี้ยวรังสีเอกซ์ของผง BNZ เป็นผลมาจาก ขนาดหน่วยเซลล์ของ BNZ ที่เล็กกว่า SNZ จากหลักฐานลักษณะรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ เหมือนกัน และการพิจารณาความแตกต่างขนาดหน่วยเซลล์ของผงเซรามิกทั้ง SNZ และ BNZ เชื่อว่า ผงเซรามิกระบบใหม่ BNZ น่าจะมีโครงสร้างเป็น perovskite มีระบบผลึก (crystal system), สมมาตร ผลึก (space group) และแลตทิซพารามิเตอร์ต่างๆ (lattice parameters) ใกล้เคียงกับผงเซรามิก SNZ ด้วย



รูป 4.79 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผง SNZ และ BNZ

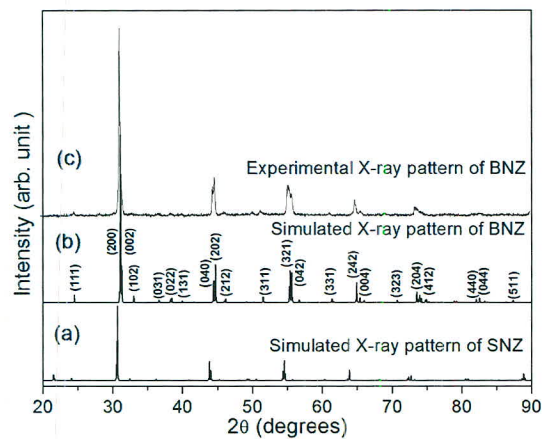
การวิเคราะห์รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ได้จากโปรแกรมและการทดลอง

ตาราง 4.25 แสดงข้อมูลโครงสร้างผลึกของผงเซรามิก SNZ และรูป 4.80(a) แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงเซรามิก SNZ ที่จำลองจากข้อมูลเหล่านี้โดยโปรแกรม Powder Cell เห็นได้ว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์จำลองดังกล่าวค่อนข้างคล้ายกับรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผง SNZ (รูป 4.79) ที่รายงานโดย M. V. Makarova และคณะ [55] จากผลดังกล่าว เชื่อว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่จำลองด้วยโปรแกรม Powder Cell มีความถูกต้องเพียงพอสำหรับใช้ในการศึกษาโครงสร้างผลึกของวัสดุ เมื่อพิจารณาข้อมูลโครงสร้างผลึกของ SNZ และการศึกษาในหัวข้อ 4.1.2.1 คาดว่า ผงเซรามิก BNZ น่าจะมีระบบผลึกเป็นออร์โธโรมบิก (orthorhombic) และสมมาตรผลึกคือ Pnma เหมือนกับผงเซรามิก SNZ ด้วยอย่างไรก็ตาม คาดว่าหน่วยเซลล์ของ BNZ ควรจะบิดเบี้ยวไปจากหน่วยเซลล์ของ SNZ เนื่องจากความแตกต่างของชนิด และขนาดไอออน Bi^{3+} และ Sr^{2+} ณ ตำแหน่ง A ในโครงสร้างของสารประกอบทั้งสอง รูป 4.80(b) แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์จำลองของผงเซรามิก BNZ พบว่า รูปแบบการเลี้ยวเบนจำลองดังกล่าวเลื่อนไปทางด้านขวาเล็กน้อย

เมื่อเปรียบเทียบกับรูปการเลี้ยวเบนจำลองของผง SNZ ในรูป 4.80(a) เนื่องจากขนาดหน่วยเซลล์ของ BNZ เล็กกว่าหน่วยเซลล์ของ SNZ หลักฐานนี้สามารถยืนยันเป็นอย่างดีถึงขนาดหน่วยเซลล์ของผง BNZ ที่เล็กกว่าหน่วยเซลล์ของ SNZ รูป 4.80(c) แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผง BNZ ที่เตรียมได้จากการทดลองนี้ โดยใช้รังสี $\text{CuK}\alpha_1$ ในการวิเคราะห์ และ 2θ step เท่ากับ 0.02 เหมือนกับเงื่อนไขการศึกษาของ M. V. Makarova ในตาราง 4.25 เมื่อเปรียบเทียบรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผง BNZ จากการทดลอง และแบบจำลอง รูป 4.80(b) และ 4.80(c) เห็นได้ว่า ลักษณะรูปแบบการเลี้ยวเบนทั้งสองค่อนข้างใกล้เคียงกัน จึงเชื่อว่า รูปแบบจำลองนี้เป็นรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงเซรามิกระบบใหม่ BNZ ข้อมูลโครงสร้างผลึกของผงเซรามิก BNZ ได้จากการศึกษาด้วยโปรแกรม Powder Cell แสดงในตาราง 4.26 ดังนั้นสารประกอบเซรามิกระบบใหม่ BNZ มีโครงสร้างเป็น orthorhombic มี space group คือ Pnma มีขนาดความยาวแกน a, b และ c เท่ากับ 5.7742, 8.1443 และ 5.7037 Å ตามลำดับ และมีความหนาแน่นทางทฤษฎีเท่ากับ 6.353 g/cm³

ตาราง 4.25 ข้อมูลโครงสร้างผลึกของผงเซรามิก SNZ [55]

Crystal system	orthorhombic
Space group	Pnma
Radiation	$\text{CuK}\alpha_1$
2θ step, deg	0.02
a axis length, Å	5.8542
b axis length, Å	8.2137
c axis length, Å	5.8237
Cell Volume, Å	280.03



รูป 4.80 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงเซรามิก เมื่อ (a) คือ รูปแบบจำลองของผง SNZ, (b) คือ รูปแบบจำลองของผง BNZ และ (c) คือ รูปแบบการเลี้ยวเบนของผง BNZ ที่ได้จากการทดลอง

ตาราง 4.26 ข้อมูลโครงสร้างผลึกของผงเซรามิก BNZ

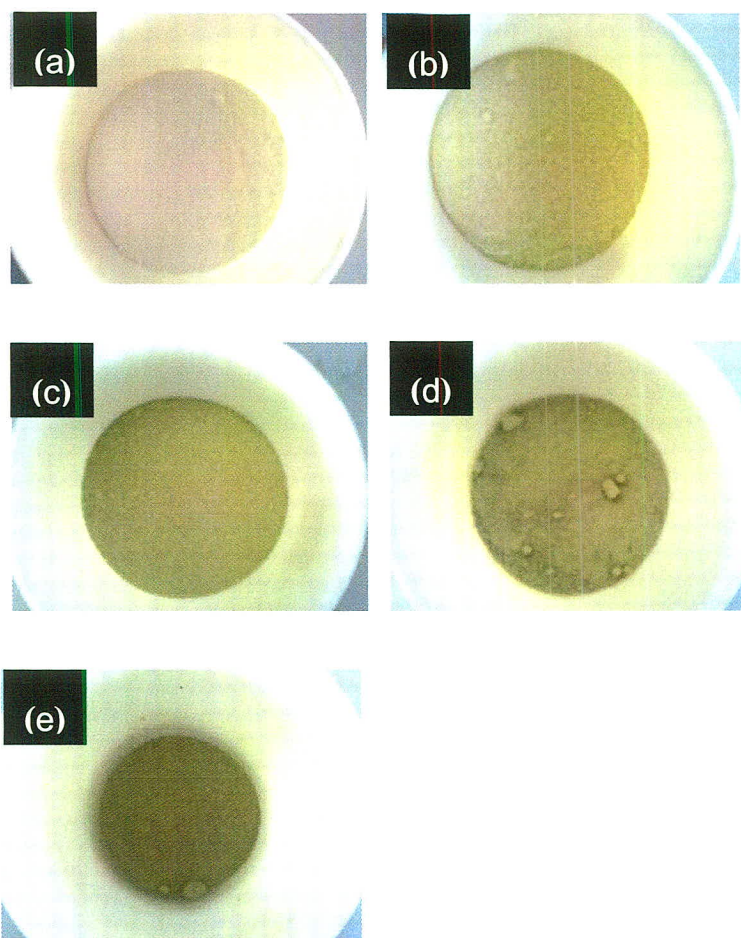
Crystal system	orthorhombic
Space group	Pnma
Radiation	CuK α_1
2θ step, deg	0.02
a axis length, Å	5.7742
b axis length, Å	8.1443
c axis length, Å	5.7037
Cell Volume, Å ³	268.23

4.4 สารบิสมาทโซเดียมไทเทเนตเจือโคบอลต์ ($\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-x}$)

4.4.1 ผลการเตรียมผง $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-x}$

4.4.1.1 ผลการตรวจสอบสมบัติทางกายภาพของผง $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-x}$

เมื่อนำสาร $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-x}$ ที่ปริมาณการเจือ Co เท่ากับ 0.005, 0.010, 0.020 และ 0.030 เศษส่วนโดยโมล ไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800°C พบว่า ที่ปริมาณ Co เพิ่มขึ้นสีของสารมีการเปลี่ยนแปลงเป็นสีเหลืองเมื่อเทียบกับ BNT บริสุทธิ์ และสีเข้มขึ้นจนมีสีน้ำตาลเทาเมื่อปริมาณ Co เท่ากับ 0.030 ดังรูป 4.81 (a) - (e)



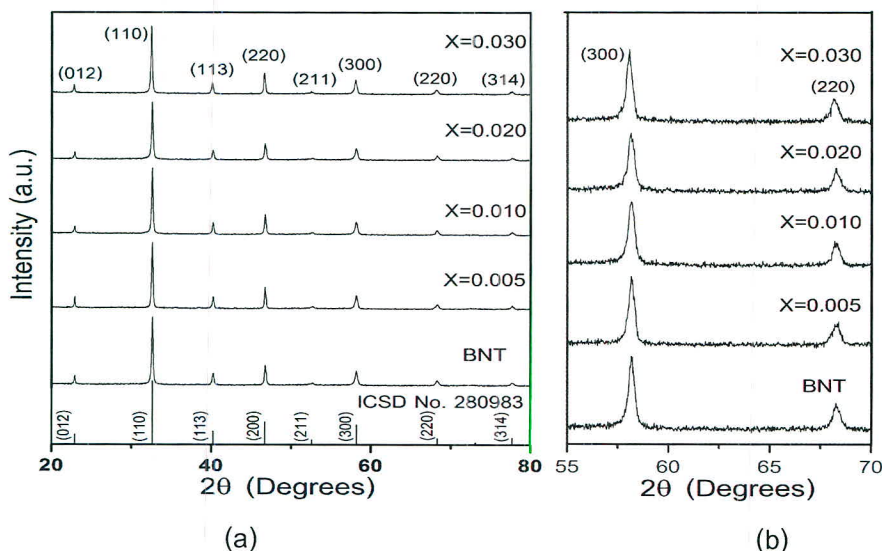
รูป 4.81 ลักษณะผงหลังการแคลไซน์ $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-x}$ เมื่อปริมาณ Co เท่ากับ

(a) 0.000 (b) 0.005 (c) 0.010 (d) 0.02 (e) 0.03 เศษส่วนโดยโมล

4.4.1.2 ผลการตรวจสอบโครงสร้างผลึกของผง

ในการสังเคราะห์ผง $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-x}$ ใช้อุณหภูมิแคลไซน์ 800°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยมีปริมาณ Co เท่ากับ 0.005 0.0010 0.020 และ 0.030 เศษส่วนโดยโมล ซึ่งโดยปกติสารบิสมาทไทโคเดียมไทเทเนต หรือ BNT ($\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$) จะมีโครงสร้างแบบเพอร์รอฟสไกต์ สูตรโมเลกุลคือ ABO_3 แต่เนื่องจากการเติม Co เข้าไปในโครงสร้างของ BNT ทำให้ไอออนของ Co ต้องมีการเข้าไปแทนที่ไอออนในโครงสร้างเพื่อให้เกิดเป็นสารละลายของแข็ง (solid solution) เมื่อพิจารณาขนาดไอออนพบว่า ไอออน Co ($r_{\text{Co}^{2+}} = 0.72 \text{ \AA}$) มีขนาดใกล้เคียงกับไอออน Ti ($r_{\text{Ti}^{4+}} = 0.61 \text{ \AA}$) มากที่สุด ดังนั้น ไอออน Co จึงน่าจะเข้าไปแทนที่ไอออน Ti ซึ่งเป็นตำแหน่ง B ของสาร BNT ซึ่งเป็นการแทนที่ของไอออนที่มีค่าวาเลนซ์ไม่เท่ากัน โดย Co และ Ti มีประจุของไอออน คือ 2+ และ 4+ ตามลำดับ

จากผลการทดลองพบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผง $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-x}$ ดังรูป 4.82 (a) ผงทุกอัตราส่วนการเจือ Co มีโครงสร้างเป็นแบบรอมโบอีไดคัลตรงกับ ICSD หมายเลข 280983 และไม่พบเฟสแปลกปลอมเกิดขึ้นนอกจากนี้สังเกตได้ว่าพีคเกิดการเลื่อนไปทางซ้ายทั้งระบบเล็กน้อย ดังรูป 4.82 (b) เนื่องมาจากการแทนที่ของไอออน Co ตรงตำแหน่งของไอออน Ti ซึ่งขนาดใหญ่มากกว่า จึงส่งผลทำให้เกิดการขยายตัวของโครงสร้างผลึก และมีการขยายตัวเพิ่มขึ้นตามปริมาณ Co ที่เพิ่มขึ้น

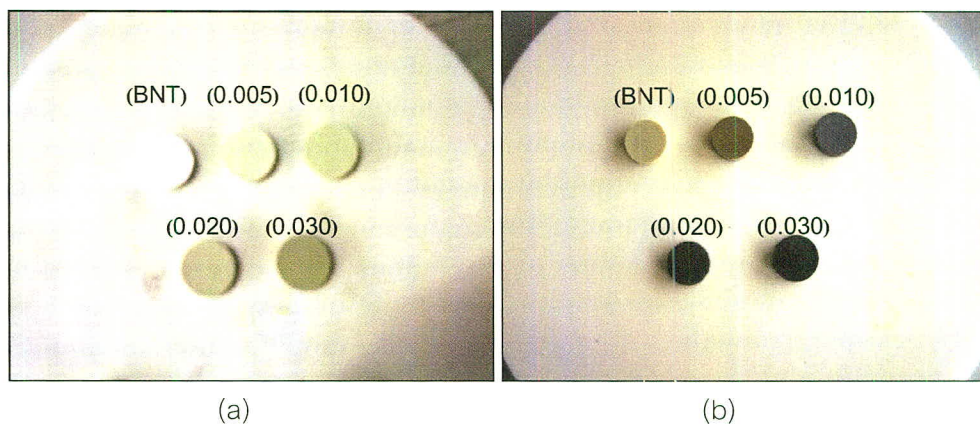


รูป 4.82 (a) รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผง $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-x}$ ที่ปริมาณ Co ต่างๆ
(b) พิกัดแสดงการเคลื่อนไปทางมุม 2θ ที่ต่ำของระนาบ (300) และ (220)

4.4.2 ผลการเตรียมเซรามิก $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-x}$

4.4.2.1 ผลตรวจสอบสมบัติทางกายภาพของเซรามิก

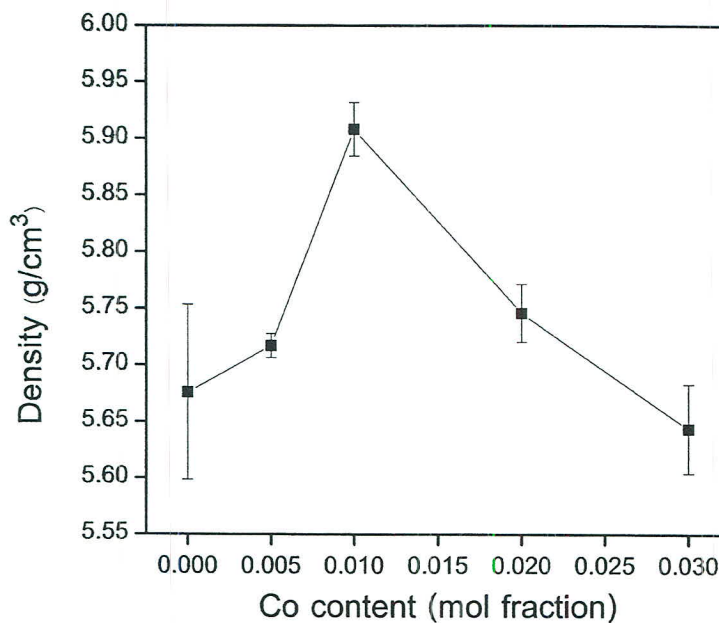
หลังจากการเผาซินเทอร์ผง $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-x}$ ที่ผ่านการอัดขึ้นรูปแล้ว พบว่าเม็ดเซรามิกที่ได้มีลักษณะเป็นเม็ดแผ่นกลมสมบูรณ์ และมีสีแตกต่างกับผงที่ขึ้นรูปก่อนเผา โดยมีสีเข้มขึ้นกว่าเดิม จากสีเหลืองอ่อนไปจนถึงสีดำตามปริมาณการเจือ Co ที่เพิ่มขึ้น (รูป 4.83 (a)-(b)) นอกจากนี้ยังสังเกตเห็นการหดตัวของเซรามิกได้อย่างชัดเจน เซรามิกที่ได้นี้จะถูกนำไปวัดสมบัติทางกายภาพ ได้แก่ ความหนาแน่น และร้อยละการหดตัว ซึ่งผลที่ได้กล่าวไว้ในหัวข้อถัดไป



รูป 4.83 (a) ผงขึ้นรูปก่อนเผา (b) เซรามิก

ความหนาแน่นของเซรามิก

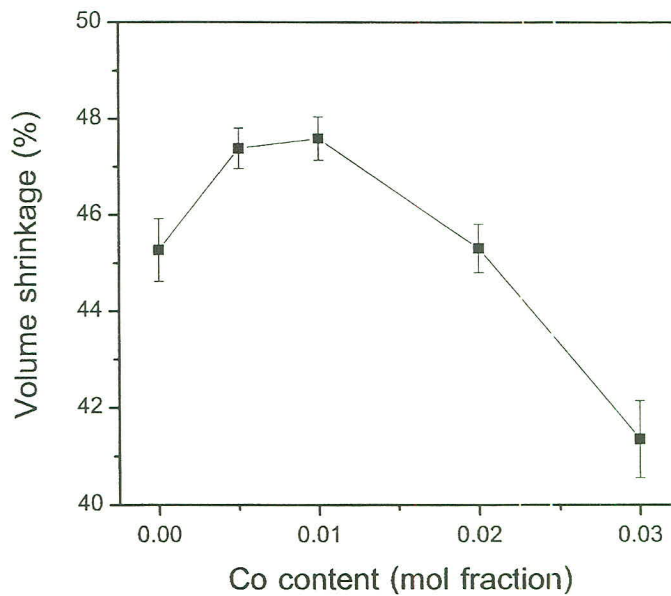
เมื่อนำเม็ดเซรามิกที่ผ่านการซินเทอร์ที่อุณหภูมิ 1050°C ด้วยอัตราขึ้น-ลง ของอุณหภูมิ $5^{\circ}\text{C}/\text{นาที่}$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง มาวิเคราะห์หาค่าความหนาแน่นด้วยหลักการของอาร์คิมิดีส ได้ผลดังรูป 4.85 และตาราง 4.27 พบว่าค่าความหนาแน่นของเซรามิก $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-x}$ มีค่าอยู่ในช่วง $5.64 - 5.91 \text{ g/cm}^3$ มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณการเจือ Co เข้าไปปริมาณหนึ่ง และเมื่อเจือ Co เพิ่มมากขึ้น พบว่าเซรามิกมีความหนาแน่นลดลงโดยที่ปริมาณ Co เท่ากับ 0.010 เศษส่วนโดยโมลมีความหนาแน่นมากที่สุด อย่างไรก็ตามที่ปริมาณการเจือ Co เท่ากับ 0.0030 เศษส่วนโดยโมล เซรามิกมีค่าความหนาแน่นน้อยกว่าเซรามิก BNT บริสุทธิ์ ความหนาแน่นนี้มีความสัมพันธ์กับโครงสร้างทางจุลภาคของเซรามิก ซึ่งจะกล่าวถึงต่อไปในหัวข้อผลการวิเคราะห์โครงสร้างทางจุลภาค



รูป 4.84 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกับปริมาณการเจือ Co
ของเซรามิก $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-x}$

ร้อยละการหดตัวเชิงปริมาตรหลังการเผาซินเทอร์ของเซรามิก

จากรูป 4.85 และตาราง 4.27 พบว่าค่าร้อยละการหดตัวเชิงปริมาตรของเซรามิกมีค่าอยู่ในช่วง 41.35 - 47.69 ซึ่งมีแนวโน้มเดียวกับค่าความหนาแน่น เนื่องจากในระหว่างการซินเทอร์เกิดกระบวนการขนส่งมวลสาร (mass transport) ขึ้น ซึ่งเป็นการแพร่ของอะตอมทำให้เกิดการเชื่อมติดกันของอนุภาคภายในชิ้นงานส่งผลให้ในระดับจุลภาคช่องว่างหรือรูพรุนภายในชิ้นงานลดลง จึงส่งผลให้ในระดับมหภาคชิ้นงานโดยรวมมีการหดตัวเกิดขึ้น ดังนั้นชิ้นงานเซรามิกที่มีความหนาแน่นมากปริมาณช่องว่างหรือรูพรุนภายในจะมีน้อยลง ชิ้นงานเซรามิกจึงมีแนวโน้มการหดตัวมากขึ้น



รูป 4.85 กราฟความสัมพันธ์ร้อยละการหดตัวเชิงปริมาตรกับปริมาณการเจือ Co ของเซรามิก

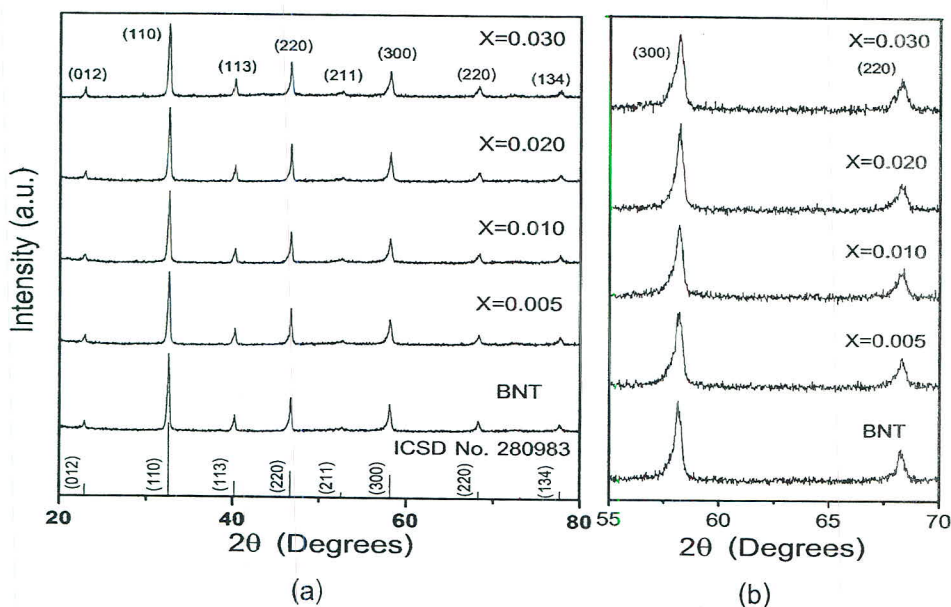


ตาราง 4.27 ค่าความหนาแน่น และร้อยละการหดตัวเชิงปริมาตรของเซรามิก $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-x}$ ที่เจือด้วย Co ปริมาณต่างๆ

Co (mol fraction)	Density (g/cm ³)	Volume shrinkage (%)
0	5.68 ± 0.08 95.1%	45.27 ± 0.65
0.005	5.72 ± 0.01 95.8%	47.38 ± 0.42
0.010	5.91 ± 0.02 99.0%	47.59 ± 0.45
0.020	5.75 ± 0.08 96.3%	45.30 ± 0.51
0.030	5.64 ± 0.03 94.4%	41.35 ± 0.79

4.4.2.2 ผลการตรวจสอบโครงสร้างผลึกของเซรามิก

เมื่อทำการเผาซินเทอร์ผง $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-x}$ ที่อุณหภูมิ 1050°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ได้เซรามิกที่มีสีแตกต่างกันตามปริมาณ Co แล้วนำไปตรวจสอบโครงสร้างผลึก พบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิก ยังมีโครงสร้างเป็นแบบรอมโบอีดรอลเช่นเดียวกับผง ดังรูป 4.86 (a) และไม่พบเฟสแปลกปลอมเกิดขึ้น เมื่อพิจารณาการเคลื่อนของพีคที่ปรากฏในผง พบว่าการเคลื่อนของพีคของเซรามิกไม่ปรากฏอย่างชัดเจน แต่สังเกตได้ว่าลักษณะของตำแหน่งที่ปลายและรูปร่างของพีคมีลักษณะที่ต่างกัน ดังรูป 4.86 (b) แสดงถึงการแทนที่ของ Co^{2+} เข้าไปในตำแหน่งของ Ti^{4+} ซึ่งมีขนาดรัศมีไอออนแตกต่างกัน โดยรัศมีของ Co^{2+} มีค่ามากกว่า รัศมีของ Ti^{4+} อยู่ $0.11 \text{ \AA}$ จึงทำให้โครงสร้างเกิดการบิดรูป (distortion) แต่ยังคงมีโครงสร้างเป็นแบบรอมโบอีดรอล



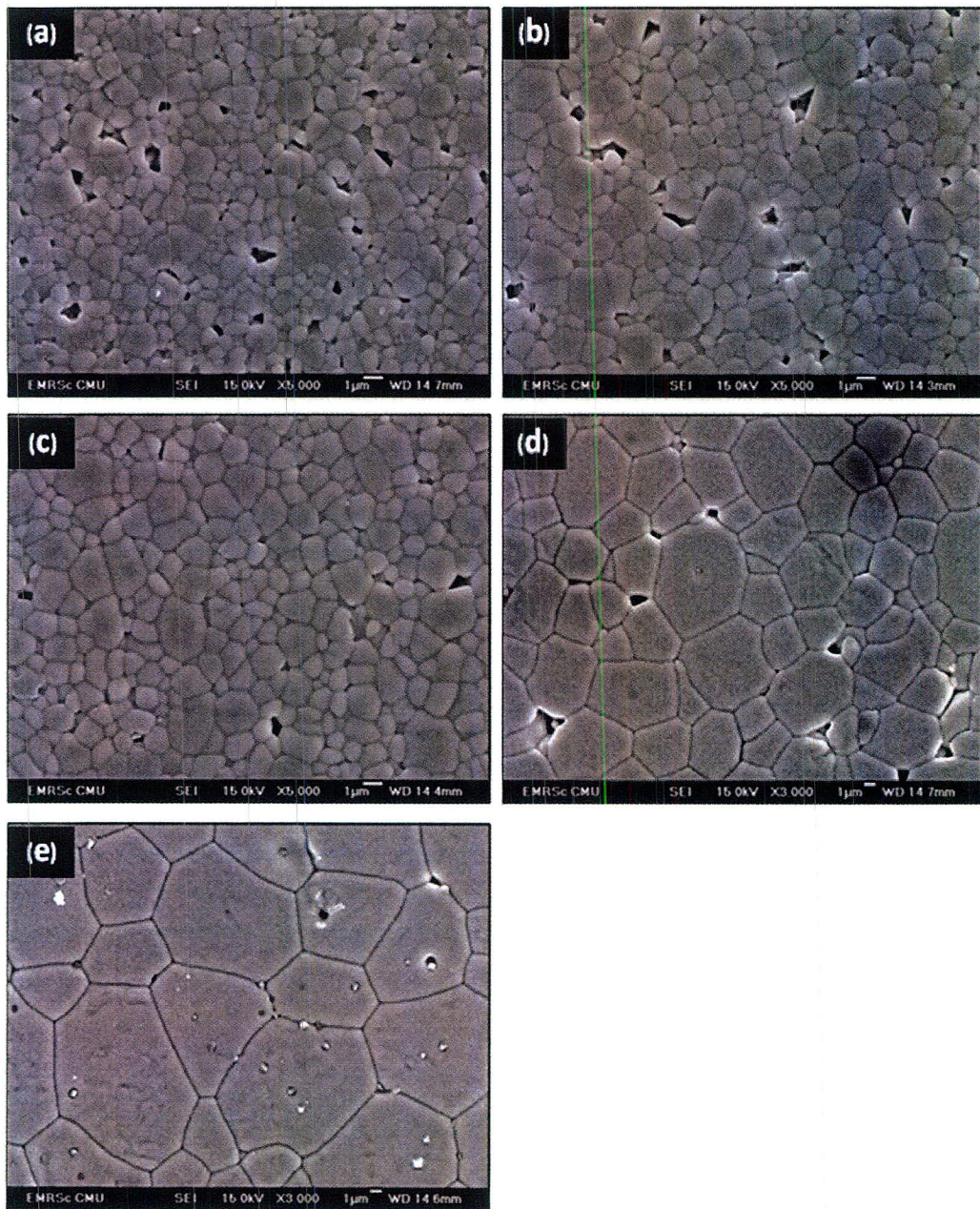
รูป 4.86 (a) รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิก $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-x}$ ที่ปริมาณ Co ต่างๆ
(b) พิกแสดงการเคลื่อนไปทางมุม 2θ ที่ตำแหน่งระนาบ (300) และ (220)

4.4.2.3 ผลการตรวจสอบโครงสร้างทางจุลภาคของเซรามิก

เมื่อนำเซรามิก $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-x}$ ที่ผ่านการซินเทอร์ที่อุณหภูมิ 1050°C ด้วยอัตราขึ้น-ลงของอุณหภูมิ $5^\circ\text{C}/\text{นาที่}$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง มาขัดด้วยกระดาษทรายและผงอะลูมินา จนเรียบได้ระนาบและมันวาว จากนั้นนำไปทำ thermal etching ที่อุณหภูมิ 950°C เป็นเวลา 15 นาที แล้วนำมาศึกษาโครงสร้างทางจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)

ผลจากการศึกษาโครงสร้างทางจุลภาคของเซรามิกด้วยกล้อง SEM ดังรูป 4.87 พบว่าเกรนมีลักษณะเป็นแบบอิกซ์เทกซ์ (equiaxed grain shape) โดยมีขนาดของเกรนเพิ่มขึ้นตามปริมาณ Co ที่เพิ่มขึ้น และพบเกรนขนาดเล็กกระจายตัวอยู่กับเกรนขนาดใหญ่ นอกจากนี้พบว่าปริมาณรูพรุนมีน้อยลงเมื่อปริมาณการเจือ Co อยู่ในช่วง 0.000 – 0.010 ส่วนที่ปริมาณการเจือ Co เท่ากับ 0.020 – 0.030 รูพรุนเริ่มมีมากขึ้นและพบรูพรุนทั้งบริเวณรอยต่อระหว่างเกรน และภายในเกรนของเซรามิกที่ปริมาณการเจือ Co เท่ากับ 0.030

การขยายตัวของขนาดเกรนทั้งนี้เนื่องจากการแทนที่ของ Co^{2+} ตรงตำแหน่ง Ti^{4+} ซึ่งมีค่าประจุน้อยกว่าทำให้เกิดช่องว่างของออกซิเจน (oxygen vacancy) ขึ้น โดยช่องว่างออกซิเจนจะเกิดเพิ่มขึ้นตามปริมาณ Co ที่เพิ่มขึ้น ช่องว่างของออกซิเจนที่เกิดขึ้นนี้ช่วยทำให้เกิดการแพร่ของอะตอมระหว่างการซินเทอร์มากขึ้น ด้วยเหตุนี้ขนาดเกรนจึงมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น

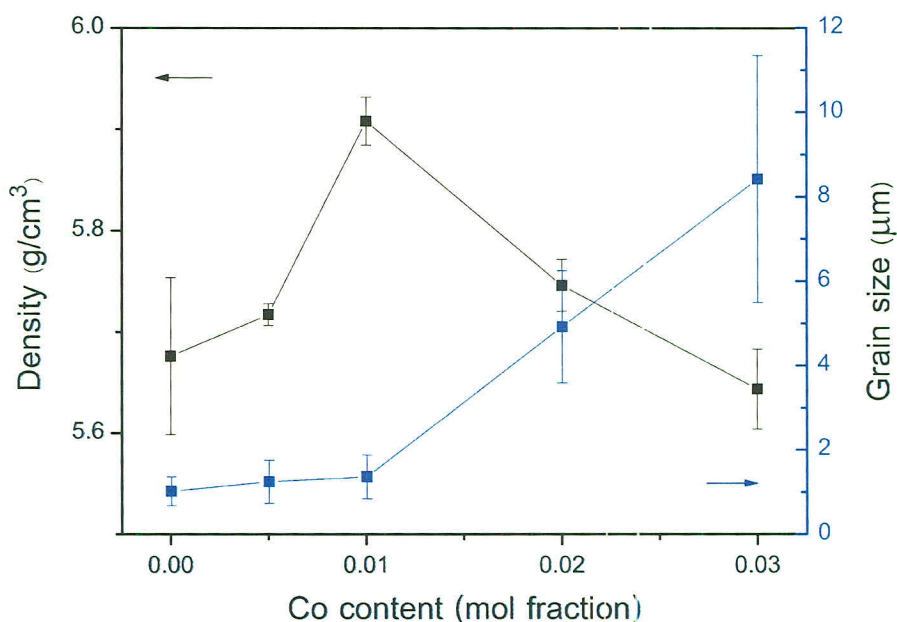


รูป 4.87 โครงสร้างทางจุลภาคของเซรามิก $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-x}$ ที่ปริมาณ Co ตั้งแต่ (a) 0.000 (b) 0.005 (c) 0.010 (d) 0.020 และ (e) 0.030 เศษส่วนโดยโมล

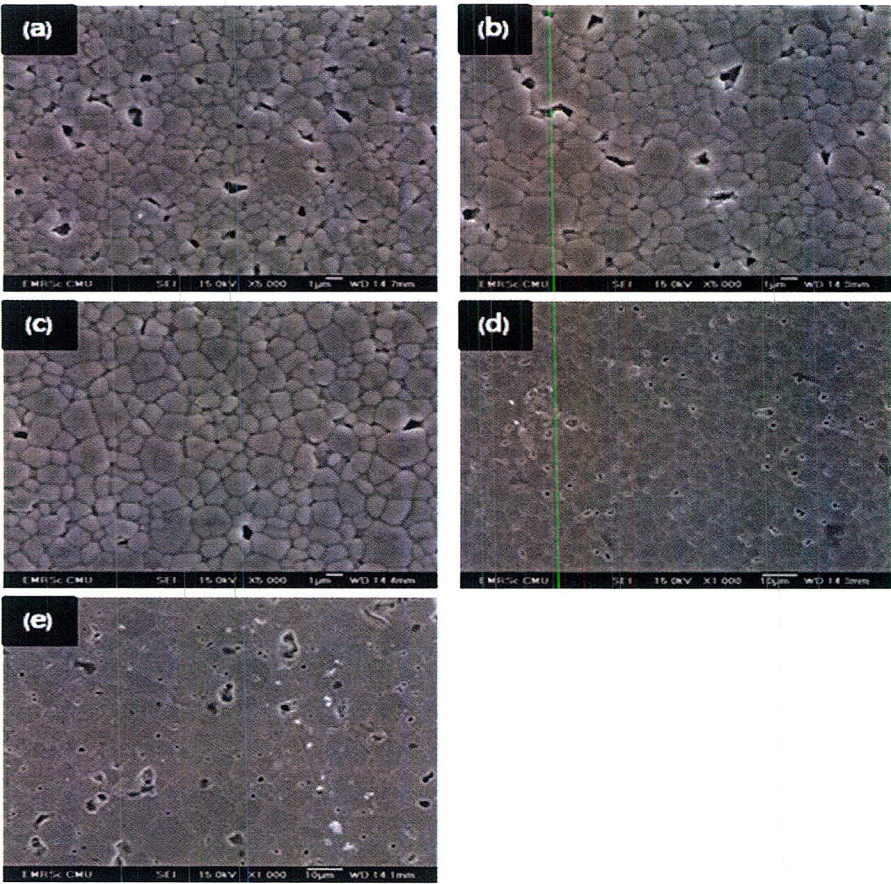
ขนาดเกรน

ในการถ่ายภาพ SEM เพื่อใช้ในการหาขนาดของเกรน ได้เลือกกำลังขยายที่เหมาะสมให้มีจำนวนเกรนมากพอเพื่อให้เกิดความคลาดเคลื่อนน้อยที่สุด โดยที่ปริมาณการเจือ Co เท่ากับ 0.000 – 0.010 ใช้กำลังขยาย 5000 เท่า ส่วนที่ปริมาณการเจือ Co เท่ากับ 0.020 และ 0.030 ใช้กำลังขยาย 1000 เท่า เนื่องจากเกรนมีขนาดใหญ่

ผลการวัดขนาดของเกรนพบว่า ขนาดเกรนของเซรามิก $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-x}$ มีค่าอยู่ในช่วง 8.42 - 1.25 μm ดังรูป 4.88 และตาราง 4.28 ซึ่งขนาดของเกรนที่ใหญ่ขึ้นนี้เป็นผลมาจากการแพร่ของอะตอมที่มากขึ้นเนื่องจากเกิดช่องว่างออกซิเจนดังที่กล่าวมาแล้ว นอกจากการแพร่ของอะตอมจะมีผลต่อโครงสร้างทางจุลภาคของเซรามิกแล้วยังส่งผลกระทบต่อความหนาแน่นของเซรามิกด้วย เนื่องจากการแพร่ของอะตอมทำให้รูพรุนภายในชิ้นงานเซรามิกลดลง สังเกตได้จากรูป 4.89 (a)-(c) รูพรุนลดลงเมื่อปริมาณการเจือ Co เพิ่มขึ้นจาก 0.005 – 0.010 เมื่อเทียบกับ BNT บริสุทธิ์ จึงส่งผลให้ความหนาแน่นของเซรามิกเพิ่มขึ้น และเมื่อปริมาณ Co เพิ่มขึ้นจนถึง 0.030 (รูป 4.89 (d)-(e)) รูพรุนเริ่มมีเพิ่มมากขึ้นและพบรูพรุนภายในเกรนเนื่องมาจากเกรนมีขนาดที่ใหญ่ขึ้น จึงทำให้ความหนาแน่นของเซรามิกลดลง



รูป 4.88 ความสัมพันธ์ระหว่างขนาดเกรน และ ความหนาแน่นของเซรามิก $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-x}$ ที่เจือ Co ปริมาณต่างๆ



รูป 4.89 ภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาคที่ใช้ในการวัดขนาดเกรน ที่ปริมาณ Co เท่ากับ (a) 0.000 (b) 0.005 (c) 0.010 (d) 0.020 และ (e) 0.030 เศษส่วนโดยโมล

ตาราง 4.28 ขนาดเกรนของเซรามิก $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-x}$ ที่เจือด้วย Co ปริมาณต่างๆ

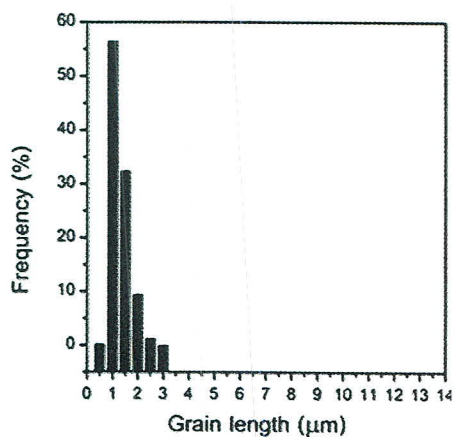
ปริมาณ Co	ขนาดเกรน (µm)
0.000	1.03 ± 0.34
0.005	1.25 ± 0.51
0.010	1.37 ± 0.52
0.020	4.92 ± 1.33
0.030	8.42 ± 2.92

การกระจายตัวของขนาดเกรน

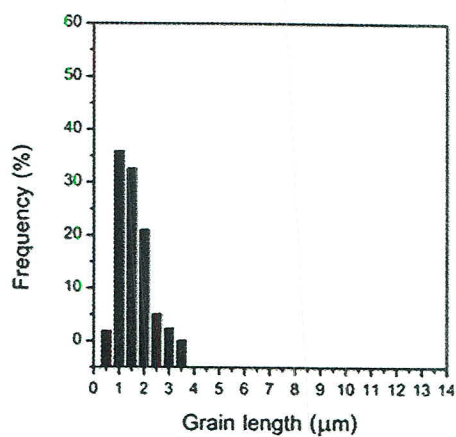
เมื่อวัดขนาดเกรนแล้ว จากนั้นทำการหาการกระจายตัวของขนาดเกรน ได้ผลดังรูป 4.90 และ ตาราง 4.29 โดยพบว่า การกระจายตัวของขนาดเกรนทุกอัตราส่วนการเจือ Co มีการกระจายตัวแบบต่อเนื่องและการเติม Co เพิ่มขึ้นทำให้ขนาดของเกรนมีการกระจายตัวแบบปกติมากขึ้น โดยการกระจายตัวของขนาดของเกรน BNT บริสุทธิ์ แสดงดังรูป 4.90 (a) มีช่วงแคบที่สุด โดยมีช่วงการกระจายตัวของขนาดเกรนระหว่าง 0.5 - 2.5 μm และมีความถี่สูงสุดในช่วง 1 μm สำหรับที่ปริมาณการเจือ Co เท่ากับ 0.005 เศษส่วนโดยโมล การกระจายตัวของขนาดเกรน แสดงดังรูป 4.90 (b) จะเห็นว่าช่วงของการกระจายตัวเริ่มกว้างขึ้นเมื่อเทียบกับ BNT บริสุทธิ์ โดยมีช่วงการกระจายตัวของขนาดเกรนระหว่าง 0.5 - 3.5 μm และมีความถี่สูงสุดในช่วง 1 - 1.5 μm สำหรับที่ปริมาณการเจือ Co เท่ากับ 0.010 เศษส่วนโดยโมล การกระจายตัวของขนาดเกรนมีช่วงกว้างขึ้นจากปริมาณการเจือ Co เท่ากับ 0.005 แสดงดังรูป 4.90 (c) โดยมีช่วงการกระจายตัวของขนาดเกรนระหว่าง 0.5 - 4.0 μm c และมีความถี่สูงสุดอยู่ในช่วง 0.5 μm สำหรับที่ปริมาณการเจือ Co เท่ากับ 0.02 การกระจายตัวของขนาดเกรนมีลักษณะเป็นการกระจายตัวแบบปกติมากที่สุด โดยมีลักษณะเป็นแบบกราฟพระสังข์คว่ำ แสดงดังรูป 4.90 (d) มีช่วงการกระจายตัวของขนาดเกรนอยู่ในช่วง 0.5 - 10.0 μm ซึ่งกว้างกว่าที่ปริมาณการเจือ Co เท่ากับ 0.010 มาก และมีความถี่สูงสุดในช่วง 4.5 μm ซึ่งใกล้เคียงกับช่วง 5.5 μm และสำหรับที่ปริมาณการเจือ Co เท่ากับ 0.030 เศษส่วนโดยโมล การกระจายตัวของขนาดเกรนมีช่วงกว้างที่สุด โดยมีการกระจายตัวของขนาดของเกรนในช่วง 2 - 14.0 μm และมีความถี่สูงสุดอยู่ในช่วง 8 และ 11.5 μm

ตาราง 4.29 ช่วงการกระจายตัวของขนาดเกรนที่ปริมาณการเจือ Co ต่างๆ

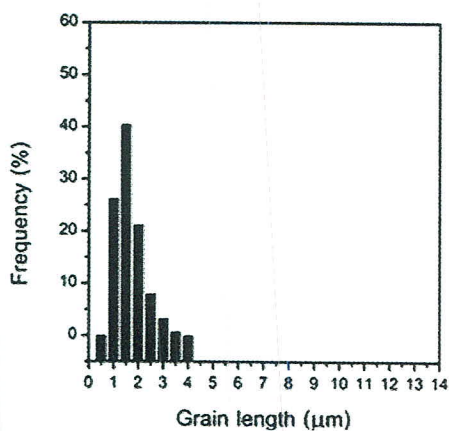
Co Content (mol fraction)	Range of grain length (μm)
0.000	0.5 – 2.5
0.005	0.5 – 3.5
0.010	0.5 – 4.0
0.020	0.5 – 10.0
0.030	2.0 – 14.0



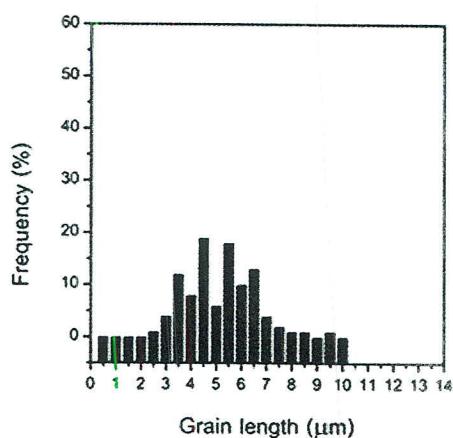
(a)



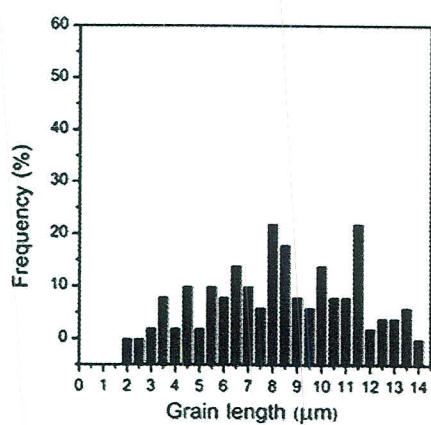
(b)



(c)



(d)



(e)

รูป 4.90 การกระจายตัวของขนาดเกรน ที่ปริมาณการเจือ Co เท่ากับ (a) 0.000 (b) 0.005 (c) 0.010 (d) 0.020 และ (e) 0.030 เศษส่วนโดยโมล

4.4.2.4 ผลการตรวจองค์ประกอบทางเคมีของเซรามิก

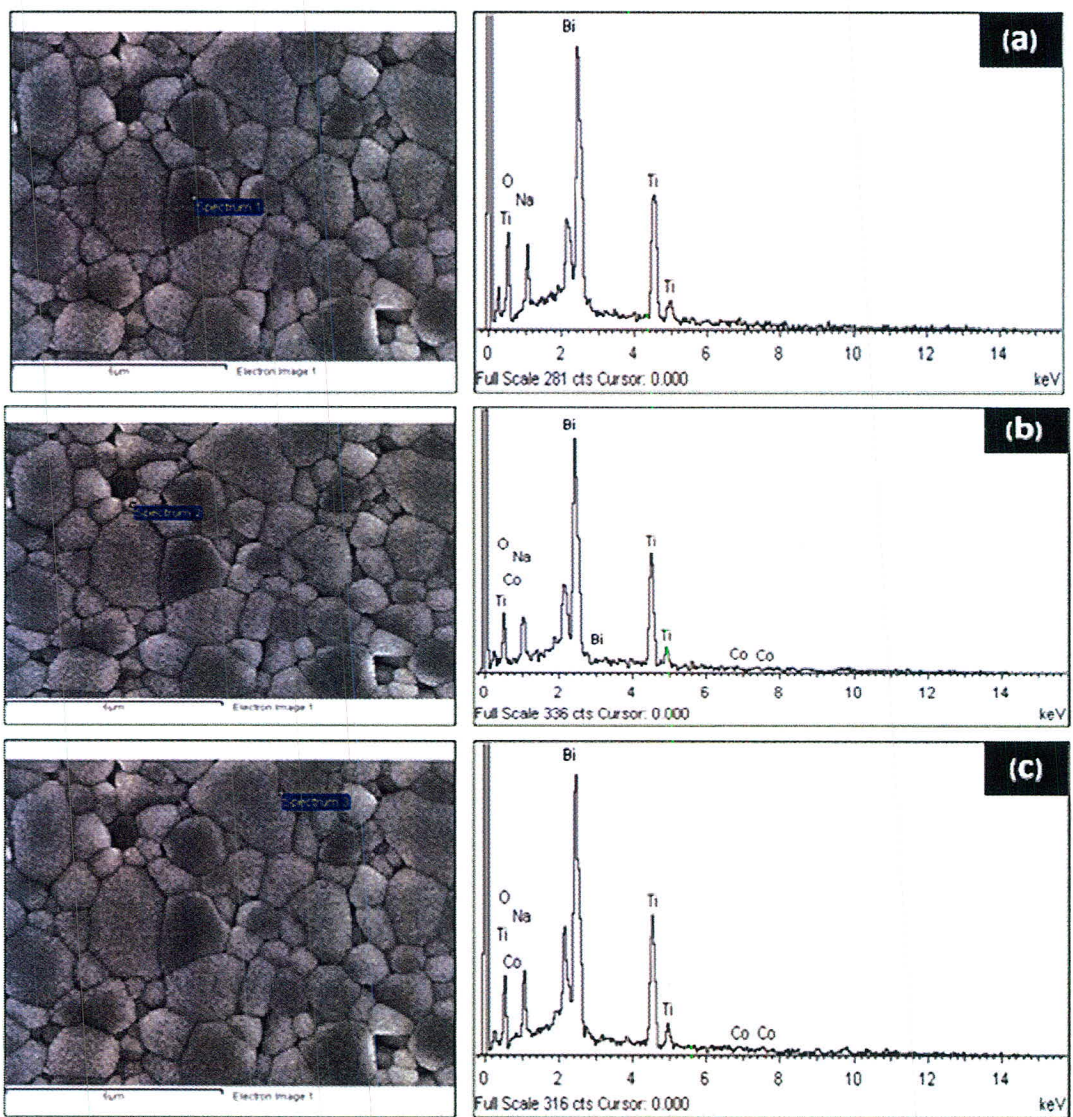
เมื่อถ่ายภาพ SEM เซรามิก $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-x}$ แล้วนำมาตรวจสอบองค์ประกอบทางเคมี ด้วยเทคนิคการกระจายของรังสีเอกซ์ (EDX) ของเซรามิก $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-x}$ ที่เจือ Co ปริมาณ ต่างๆ โดยจากภาพถ่ายโครงสร้างทางจุลภาคจะพบว่าเกรนของเซรามิกมีทั้งขนาดเล็กและใหญ่ กระจายตัวกันอยู่ ในการวิเคราะห์ EDX ในครั้งนี้จึงได้มีการวิเคราะห์บริเวณต่างๆที่แตกต่างกันสามจุด ได้แก่ บริเวณเกรนขนาดใหญ่ (Spectrum 1) เกรนขนาดเล็ก (Spectrum 2) และขอบเกรน (Spectrum 3) โดยได้ผลการวิเคราะห์ดังนี้

1. ผลการวิเคราะห์ EDX ของเซรามิก $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-x}$ ที่ปริมาณ Co เท่ากับ 0.005 เศษส่วนโดยโมล

จากรูป 4.91 และตาราง 4.30 แสดงปริมาณธาตุต่างๆที่พบในเซรามิก ซึ่งทั้งสามบริเวณที่ทำ การวิเคราะห์พบธาตุ Bi, Na, Ti และ O ซึ่งเป็นธาตุหลักของเซรามิกนั่นเอง ส่วนธาตุ Co ซึ่งเป็นธาตุที่ เจือลงไปปริมาณ 0.005 เศษส่วนโดยโมล พบในบริเวณ เกรนขนาดเล็ก และขอบเกรน โดยมี ปริมาณมากที่สุดที่บริเวณเกรนขนาดเล็ก

ตาราง 4.30 องค์ประกอบของธาตุในเซรามิก ที่ปริมาณ Co เท่ากับ 0.005 เศษส่วนโดยโมล

Element	Spectrum 1		Spectrum 2		Spectrum 3	
	%Wt	At%	%Wt	At%	%Wt	At%
Bi L	44.16	15.5	47.06	18.49	44.96	16.47
Na K	4.53	6.84	4.27	7.22	5.38	8.49
Ti K	23.33	16.92	25.97	21.08	24.01	18.19
Co K	-	-	1.11	0.73	0.79	0.49
O K	27.98	60.75	21.59	52.48	24.86	56.37



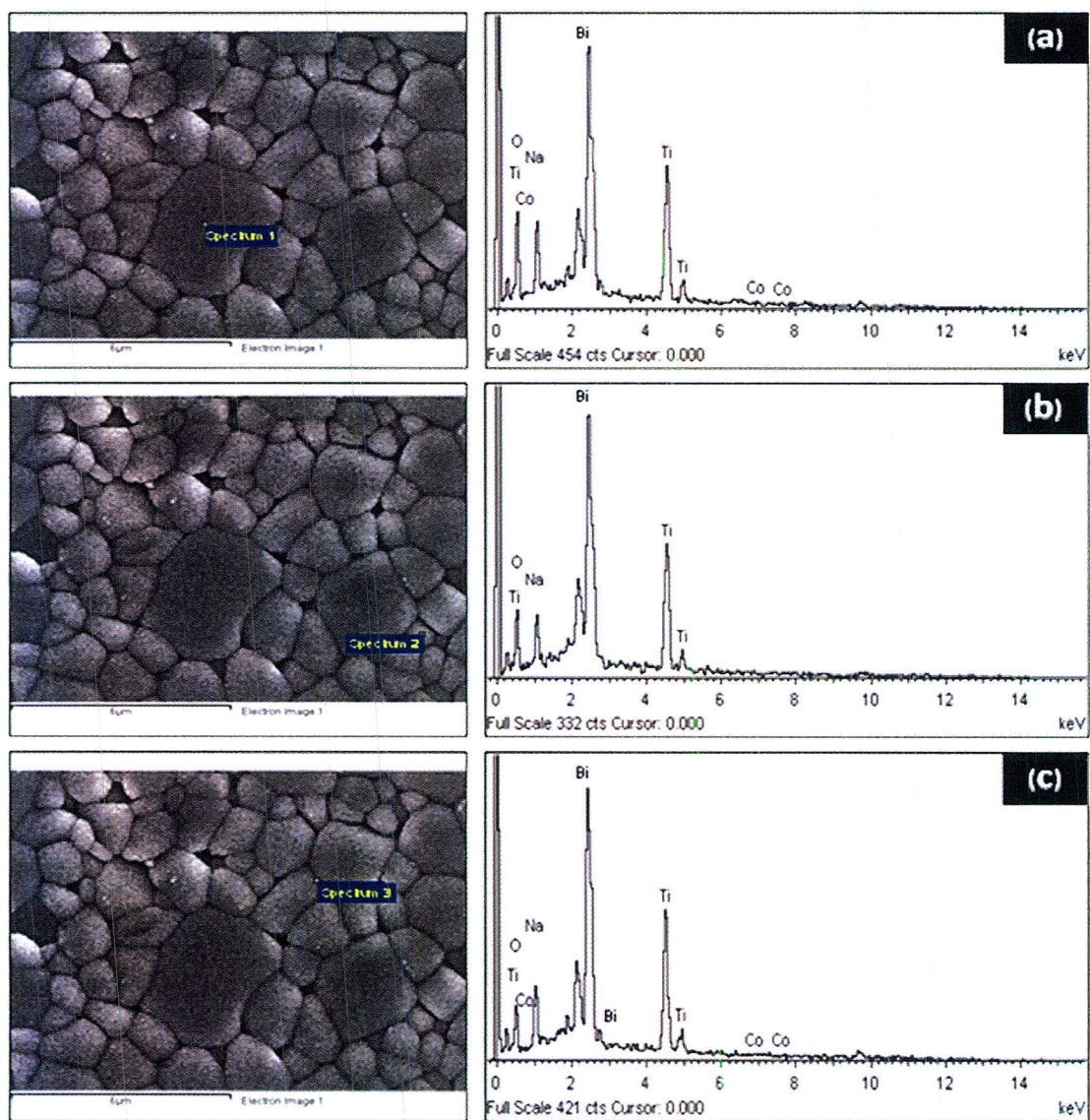
รูป 4.91 ภาพถ่าย SEM และการวิเคราะห์ EDX บริเวณ (a) Spectrum 1 (b) Spectrum 2 และ (c) Spectrum 3 ของเซรามิก ที่ปริมาณ Co เท่ากับ 0.005 เศษส่วนโดยโมล

2. ผลการวิเคราะห์ EDX ของเซรามิก $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-x}$ ที่ปริมาณ Co เท่ากับ 0.010 เศษส่วนโดยโมล

จากรูป 4.92 และตาราง 4.31 แสดงปริมาณธาตุต่างๆที่พบในเซรามิก ซึ่งทั้งสามบริเวณที่ทำการวิเคราะห์พบธาตุ Bi, Na, Ti และ O ซึ่งเป็นธาตุหลักของเซรามิกนั่นเอง ส่วนธาตุ Co ซึ่งเป็นธาตุที่เจือลงไปปริมาณ 0.001 เศษส่วนโดยโมล พบในบริเวณทั้งสามบริเวณเช่นเดียวกัน โดยมีปริมาณมากที่สุดที่บริเวณเกรนขนาดใหญ่

ตาราง 4.31 องค์ประกอบของธาตุในเซรามิก เมื่อ Co เท่ากับ 0.010 เศษส่วนโดยโมล

Element	Spectrum 1		Spectrum 2		Spectrum 3	
	%Wt	At%	%Wt	At%	%Wt	At%
Bi L	41.57	14.46	43.15	15.52	48.9	19.95
Na K	5.94	8.9	4.73	7.32	4.94	8.68
Ti K	23.91	17.2	25.32	18.82	26.63	22.44
Co K	1.33	0.78	0.83	0.5	0.2	0.13
O K	27.24	58.66	25.98	57.84	19.33	48.79



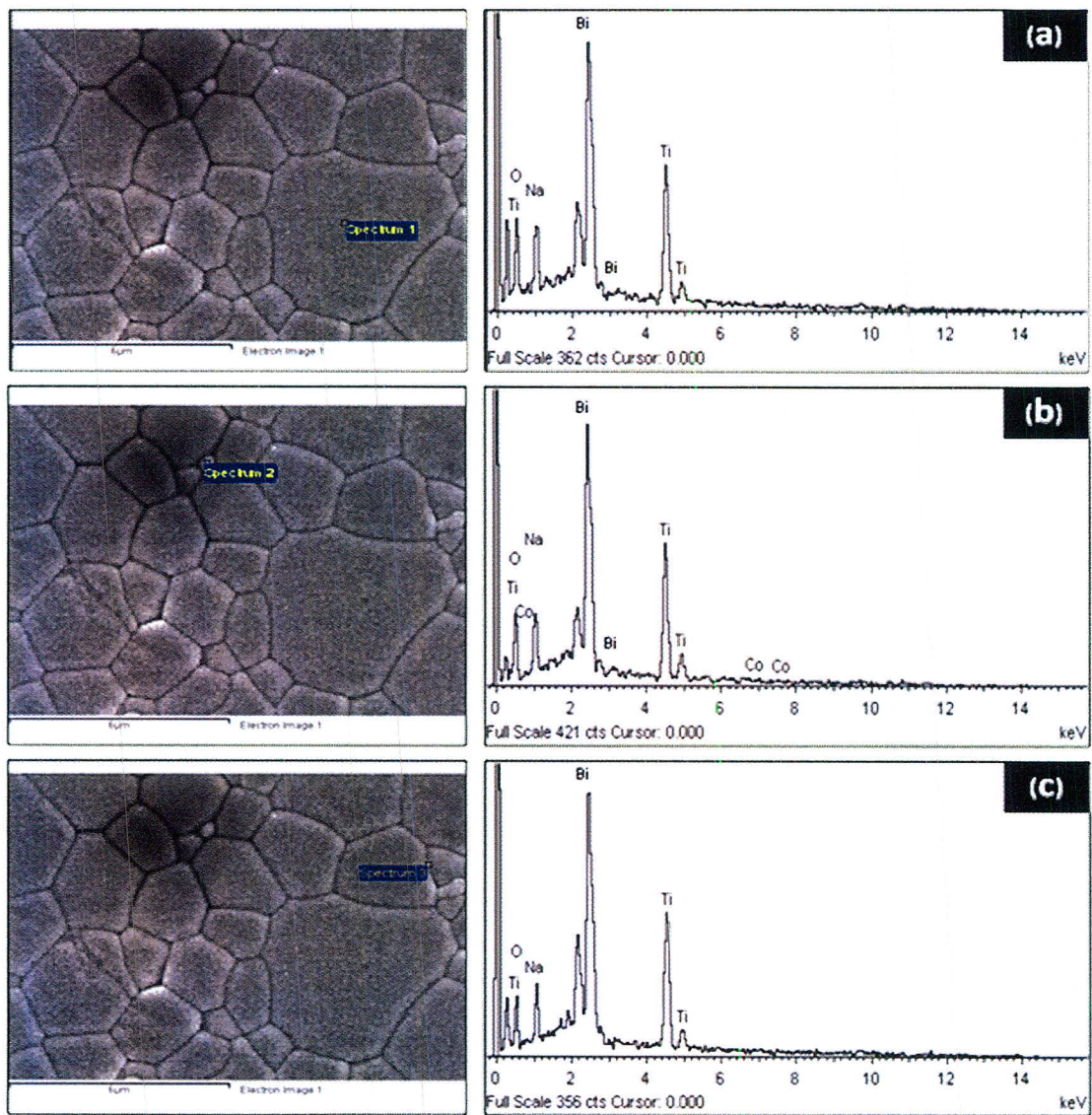
รูป 4.92 ภาพถ่าย SEM และการวิเคราะห์ EDX บริเวณ (a) Spectrum 1 (b) Spectrum 2 และ (c) Spectrum 3 ของเซรามิก ที่ปริมาณ Co เท่ากับ 0.010 เศษส่วนโดยโมล

3. ผลการวิเคราะห์ EDX ของเซรามิก $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-x}$ ที่ปริมาณ Co เท่ากับ 0.020 เศษส่วนโดยโมล

จากรูป 4.93 และตาราง 4.32 แสดงปริมาณธาตุต่างๆที่พบในเซรามิก ซึ่งทั้งสามบริเวณที่ทำการวิเคราะห์พบธาตุ Bi, Na, Ti และ O ซึ่งเป็นธาตุหลักของเซรามิกนั่นเอง ส่วนธาตุ Co ซึ่งเป็นธาตุที่เจือลงไปปริมาณ 0.002 เศษส่วนโดยโมล พบเฉพาะในบริเวณเกรนขนาดเล็กเท่านั้น

ตาราง 4.32 องค์ประกอบของธาตุในเซรามิก เมื่อ Co เท่ากับ 0.020 เศษส่วนโดยโมล

Element	Spectrum 1		Spectrum 2		Spectrum 3	
	%Wt	At%	%Wt	At%	%Wt	At%
Bi L	43.97	15.72	44.75	16.76	47.69	18.96
Na K	5.36	8.25	4.99	8.04	4.77	8.17
Ti K	24.46	18.07	26.72	20.68	26.91	22.11
Co K	-	-	0.04	0.03	-	-
O K	26.21	57.96	23.51	54.49	20.63	50.76



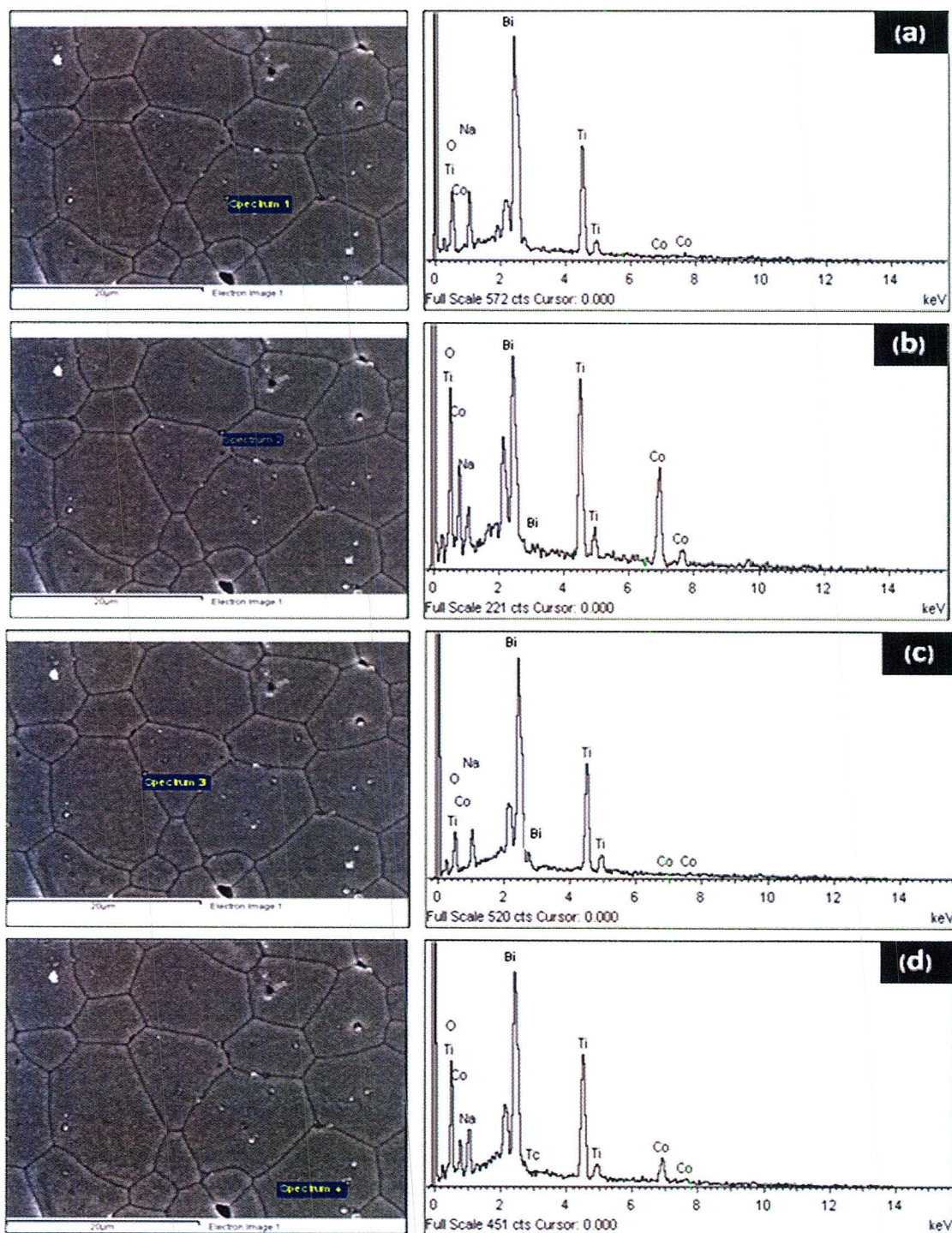
รูป 4.93 ภาพถ่าย SEM และการวิเคราะห์ EDX บริเวณ (a) Spectrum 1 (b) Spectrum 2 และ (c) Spectrum 3 ของเซรามิก ที่ปริมาณ Co เท่ากับ 0.020 เศษส่วนโดยโมล

4. ผลการวิเคราะห์ EDX ของเซรามิก $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-x}$ ที่ปริมาณ Co เท่ากับ 0.030 เศษส่วนโดยโมล

จากภาพถ่าย SEM พบเกรนแปลกปลอมที่มีลักษณะเป็นจุดสนใจที่บริเวณผิว ดังนั้นจึงได้ทำการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีตรงบริเวณนี้ด้วย (spectrum 4) จากรูป 4.94 และตาราง 4.33 แสดงปริมาณธาตุต่างๆที่พบในเซรามิก ซึ่งทั้งสี่บริเวณที่ทำการวิเคราะห์พบธาตุ Bi, Na, Ti และ O ซึ่งเป็นธาตุหลักของเซรามิกนั่นเอง ส่วนธาตุ Co ซึ่งเป็นธาตุที่เจือลงไปปริมาณ 0.003 เศษส่วนโดยโมล พบในบริเวณทั้งสี่บริเวณเช่นเดียวกัน โดยมีปริมาณมากที่สุดที่บริเวณเกรนที่อยู่ผิว

ตาราง 4.33 องค์ประกอบของธาตุในเซรามิก เมื่อ Co เท่ากับ 0.030 เศษส่วนโดยโมล

Element	Spectrum 1		Spectrum 2		Spectrum 3		spectrum 4	
	%Wt	At%	%Wt	At%	%Wt	At%	%Wt	At%
Bi L	44.83	16.35	21.98	8	48.54	19.9	32.80	10.87
Na K	5.42	8.51	2.19	3.43	4.5	7.95	3.82	5.45
Ti K	24.31	18.32	20.22	15.2	26.59	22.53	22.21	15.21
Co K	0.33	0.2	31.6	19.31	1.11	0.76	10.66	5.93
O K	25.1	56.62	24.01	54.06	19.26	48.87	30.50	62.54

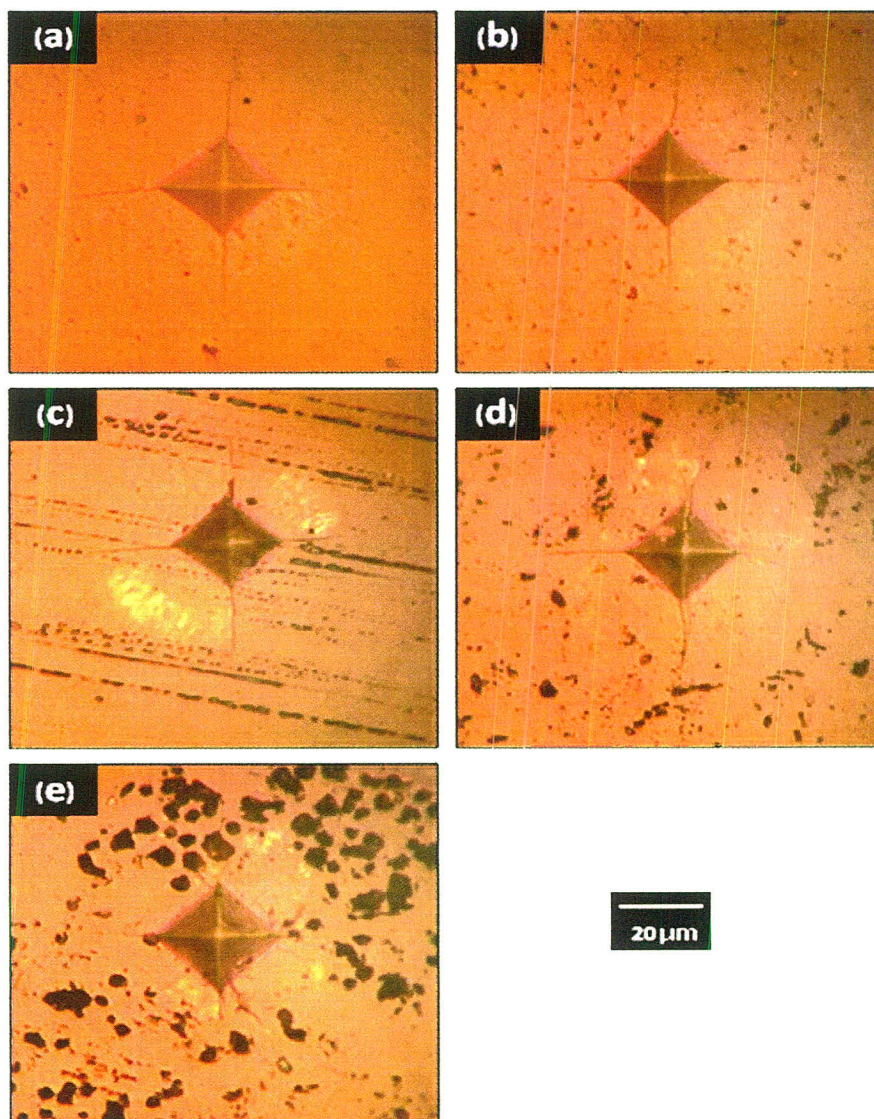


รูป 4.94 ภาพถ่าย SEM และการวิเคราะห์ EDX บริเวณ (a) Spectrum 1 (b) Spectrum 2 (c) Spectrum 3 และ (d) Spectrum 4 ของเซรามิก ที่ปริมาณ Co เท่ากับ 0.030 เศษส่วนโดยโมล

4.2.3 การศึกษาสมบัติของเซรามิก $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$

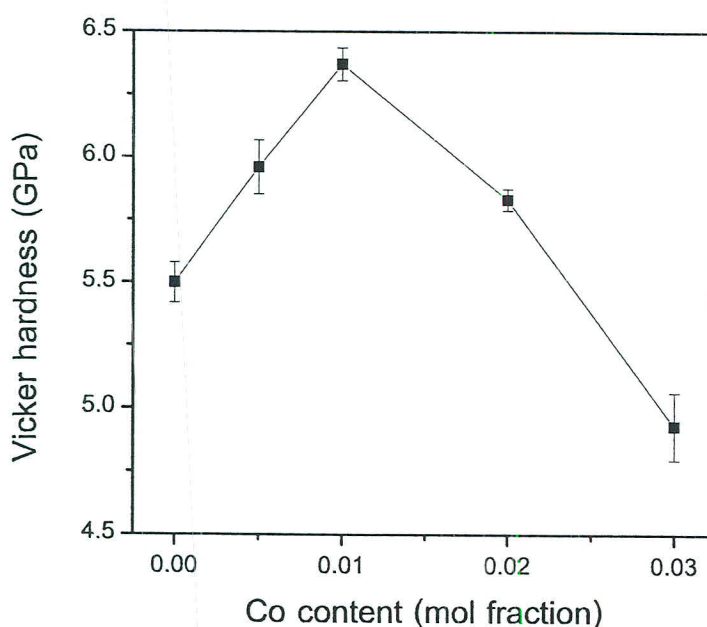
4.2.3.1 ผลการตรวจสอบสมบัติเชิงกลของเซรามิก

เมื่อนำชิ้นงานเซรามิก $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-x}$ มาทดสอบความแข็งระดับจุลภาคแบบวิกเกอร์สโดยใช้แรงกด 500 กรัม ทำให้ได้รอยกดดังรูป 4.95 โดยมีรูปร่างพีระมิดฐานสี่เหลี่ยม พบว่ารอยกดของเซรามิก $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-x}$ ทุกอัตราส่วนค่อนข้างมีความสมบูรณ์ดีทำให้ง่ายต่อการหาขนาดของรอยกด โดยการหาขนาดของรอยกดจะใช้กล้องจุลทรรศน์แสง (OM) ที่กำลังขยาย 40 เท่า



รูป 4.95 รอยกดแบบวิกเกอร์ของเซรามิก ที่ปริมาณการเจือ Co เท่ากับ (a) 0.000 (b) 0.005 (c) 0.001 (d) 0.002 และ (e) 0.003 เศษส่วนโดยโมล

จากผลการทดลองดังรูป 4.96 เป็นกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าความแข็งและปริมาณการเติม Co ของเซรามิก $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-x}$ พบว่าค่าความแข็งแบบวิกเกอร์มีค่าในช่วง 4.93 – 6.97 GPa โดยมีค่าความแข็งต่ำสุดและค่าความแข็งสูงสุดที่ปริมาณการเติม Co เท่ากับ 0.010 และ 0.030 เศษส่วนโดยโมล ตามลำดับ ซึ่งสอดคล้องกับค่าความหนาแน่น โดยปัจจัยที่ทำให้ค่าความแข็งของเซรามิกมีแนวโน้มดังกล่าวคือ รูพรุนที่หลงเหลืออยู่ (residual porosity) ซึ่งเป็นข้อบกพร่องที่เกิดขึ้นเสมอระหว่างการเผาซินเทอร์ของชิ้นงาน หรือเกิดขึ้นจากช่องว่างระหว่างอนุภาค (particle) ตอนขึ้นรูปผง สังเกตได้ชัดเจนจากภาพถ่าย SEM ดังรูป 4.89 (c) พื้นผิวของเซรามิกที่ปริมาณการเติม Co เท่ากับ 0.030 เศษส่วนโดยโมลจะเกิดรูพรุนมากทั้งบริเวณรอยต่อระหว่างเกรนและภายในเกรน จึงทำให้มีค่าความแข็งต่ำสุด แต่ในทางกลับกันจากภาพถ่าย SEM ดังรูป 4.89 (e) พบว่าผิวของเซรามิกที่ปริมาณการเติม Co เท่ากับ 0.010 เศษส่วนโดยโมลจะเกิดรูพรุนน้อย สันนิษฐานว่าปริมาณเติม Co ในอัตราส่วนนี้มีความเหมาะสมที่ทำให้เกรนมีขนาดเหมาะสมและมีค่าความแข็งสูงสุด



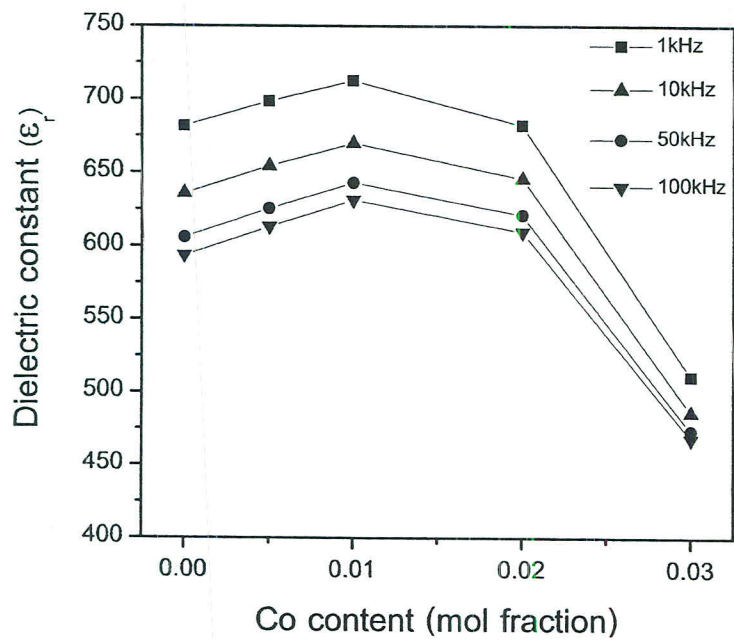
รูป 4.96 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าความแข็งแบบวิกเกอร์ของเซรามิกกับปริมาณการเติม Co

4.2.3.2 ผลการตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก

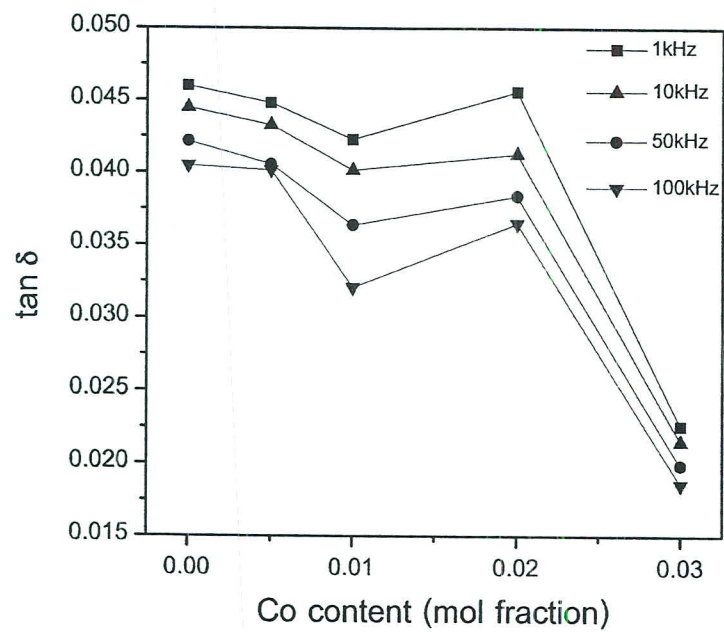
เมื่อนำเซรามิก $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-x}$ ที่ปริมาณการเจือ Co เท่ากับ 0.005, 0.010, 0.020, และ 0.030 เศษส่วนโดยโมล ที่ผ่านการขัดเม็ดด้วยกระดาษทรายให้เป็นระนาบเรียบ และวัดเส้นผ่านศูนย์กลางและความหนาแล้วมาตรวจสอบสมบัติไดอิเล็กทริก สมบัติการนำไฟฟ้า และสมบัติเพียโซอิเล็กทริก ได้ผลการทดลองต่อไปนี้

สมบัติไดอิเล็กทริก

เมื่อทดลองหาค่าสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-x}$ ที่อุณหภูมิห้อง ด้วยความถี่ 1, 10, 50 และ 100 kHz ตามลำดับ จากผลการทดลองดังรูป 4.97 เมื่อพิจารณาความสัมพันธ์ระหว่างค่าความถี่และค่าคงที่ไดอิเล็กทริก พบว่าเมื่อความถี่สูงขึ้นมีผลทำให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกลดลง เนื่องจากที่ความถี่สูงๆ ไดโพลในสารมีการตอบสนองได้ช้าลงโดยเฉพาะสารเฟอร์โรอิเล็กทริกที่มีเกรนขนาดใหญ่ [56] อย่างไรก็ตามค่าแฟกเตอร์การสูญเสียมีแนวโน้มลดลงเมื่อความถี่สูงขึ้น ส่วนเมื่อพิจารณาความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริก กับปริมาณการเติม Co พบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมีแนวโน้มขึ้นกับปริมาณ Co เช่นเดียวกับค่าความหนาแน่น โดยที่ปริมาณ Co เท่ากับ 0.003 เศษส่วนโดยโมล มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกต่ำสุด และค่าแฟกเตอร์การสูญเสียไดอิเล็กทริกต่ำ ส่วนที่ปริมาณ Co เท่ากับ 0.010 เศษส่วนโดยโมล มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสุด และค่าแฟกเตอร์การสูญเสียไดอิเล็กทริกสูงเช่นกัน ซึ่งค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่สูงนี้น่าเป็นผลมาจากการที่เซรามิกมีเกรนขนาดเล็กซึ่งจะมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงกว่าเซรามิกที่มีขนาดเกรนใหญ่ และเนื่องจากเซรามิกมีค่าความหนาแน่นสูงซึ่งมีปริมาณช่องว่างหรือรูพรุนน้อย จึงทำให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของเซรามิกมีค่าสูง ทำให้ความสามารถในการเก็บประจุไฟฟ้าสูงตามไปด้วย ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Yanfang Qu และคณะ [57] ที่พบว่าการเจือ Ba^{2+} เข้าไปแทนที่ Bi^{3+} ในเซรามิก BNT ส่งผลให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงขึ้นที่ปริมาณการเจือ 0 - 6 atomic% และมีแนวโน้มลดลงเมื่อปริมาณการเจือสูงขึ้นกว่านี้ ทั้งนี้เนื่องจากความหนาแน่นที่สูงขึ้นส่งผลให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงขึ้นด้วย และค่าไดอิเล็กทริกที่ลดลงเป็นผลของปริมาณช่องว่างของออกซิเจนที่มากเกินไป



(a)



(b)

รูป 4.97 ความสัมพันธ์ระหว่าง (a) ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก และ (b) ค่าแฟกเตอร์การสูญเสียกับปริมาณการเติม Co ของเซรามิก $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-x}$

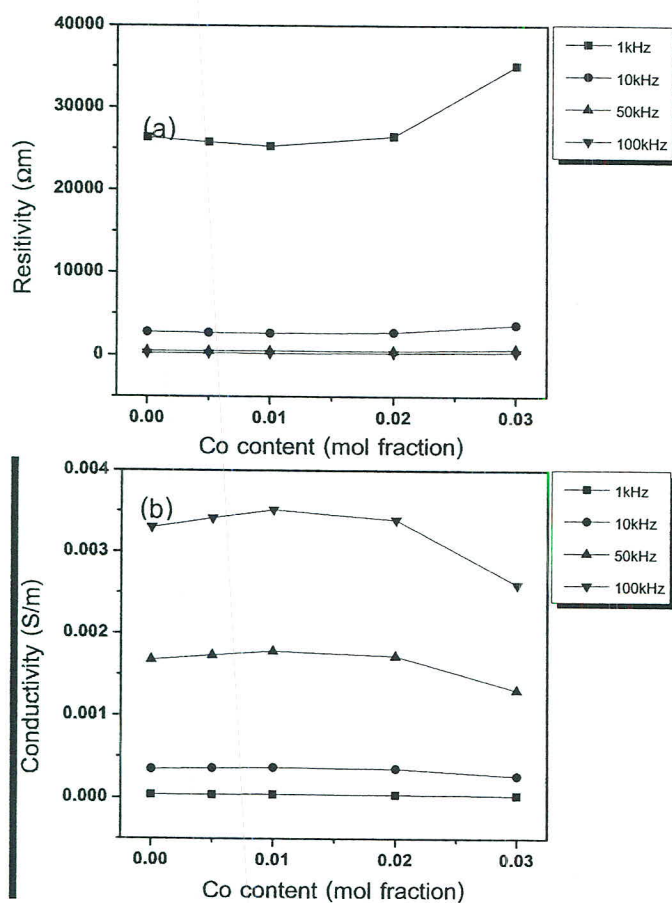
ตาราง 4.34 ค่าคงที่ได้อิเล็กทริกและค่าแฟกเตอร์การสูญเสียทางไดอิเล็กทริกของเซรามิก ที่อุณหภูมิห้อง (29°C)

Frequency (kHz)	Co content (mo fraction)	Dielectric constant (ϵ_r)	Dielectric loss ($\tan\delta$)
1	0.000	682	0.0460
	0.005	699	0.0448
	0.010	713	0.0423
	0.020	682	0.0456
	0.030	511	0.0226
10	0.000	636	0.0445
	0.005	655	0.0433
	0.010	670	0.0402
	0.020	646	0.0413
	0.030	486	0.0215
50	0.000	606	0.0422
	0.005	626	0.0406
	0.010	643	0.0364
	0.020	622	0.0384
	0.030	474	0.0199
100	0.000	594	0.0405
	0.005	614	0.0402
	0.010	632	0.0321
	0.020	610	0.0365
	0.030	468	0.0186

สมบัติการนำไฟฟ้า

เมื่อทดลองหาค่าสภาพต้านทานไฟฟ้ากระแสสลับของเซรามิก $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-x}$ ที่อุณหภูมิห้อง ด้วยความถี่ 1, 10, 50 และ 100 kHz ตามลำดับ จากนั้นจึงมาคำนวณหาค่าสัมประสิทธิ์การนำไฟฟ้ากระแสสลับ (Electrical conductivity; σ_{AC})

จากผลการทดลอง ดังรูป 4.97 แสดงให้เห็นว่าความถี่ที่ใช้ในการวัดส่งผลต่อค่าสภาพการนำไฟฟ้าของเซรามิก กล่าวคือ ค่าสภาพการนำไฟฟ้าเพิ่มขึ้นเมื่อความถี่ในการวัดสูงขึ้น และพบว่าแนวโน้มค่าสัมประสิทธิ์การนำไฟฟ้าของเซรามิกไม่แตกต่างกันอย่างเห็นได้ชัดเมื่อปริมาณ Co เพิ่มขึ้น อย่างไรก็ตาม ที่ปริมาณ Co เท่ากับ 0.030 เศษส่วนโดยโมล มีค่าสัมประสิทธิ์การนำไฟฟ้าต่ำสุด ทั้งนี้ อาจเนื่องมาจากที่ปริมาณการเจือ Co 0.030 เศษส่วนโดยโมล เซรามิกมีความหนาแน่นต่ำ และมีรูพรุนมาก จึงทำให้ค่าสัมประสิทธิ์การนำไฟฟ้าต่ำ



รูป 4.97 (a) ค่าสภาพต้านทานไฟฟ้า (b) สัมประสิทธิ์การนำไฟฟ้า

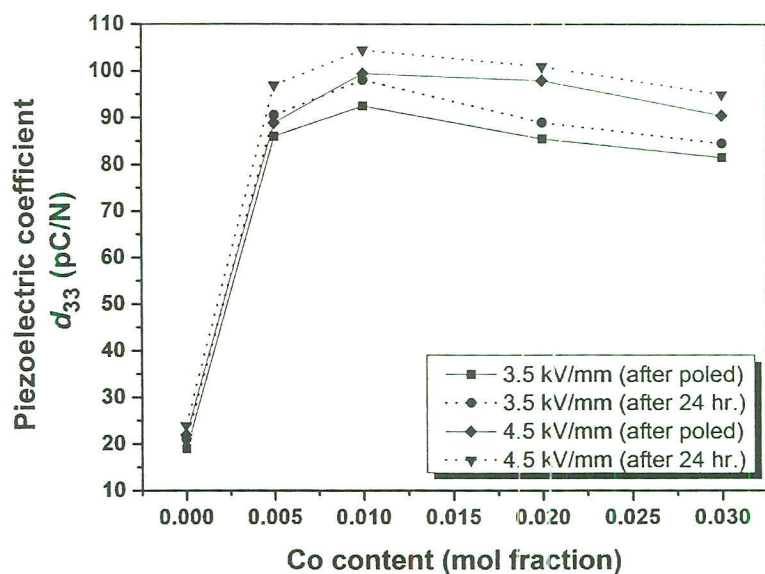
ตาราง 4.35 ค่าสภาพต้านทานไฟฟ้า และค่าสัมประสิทธิ์การนำไฟฟ้าของเซรามิก $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-x}$

Frequency (kHz)	C content (mol fraction)	Resistivity ($\Omega \cdot \text{m}$)	Conductivity (S/m)
1	0.000	2.64×10^4	3.79×10^{-5}
	0.005	2.58×10^4	3.88×10^{-5}
	0.010	2.53×10^4	3.95×10^{-5}
	0.020	2.65×10^4	3.77×10^{-5}
	0.030	3.51×10^4	2.85×10^{-5}
10	0.000	2.82×10^3	3.54×10^{-4}
	0.005	2.75×10^3	3.64×10^{-4}
	0.010	2.68×10^3	3.73×10^{-4}
	0.020	2.78×10^3	3.59×10^{-4}
	0.030	3.70×10^3	2.70×10^{-4}
50	0.000	5.92×10^2	1.69×10^{-3}
	0.005	5.74×10^2	1.74×10^{-3}
	0.010	5.58×10^2	1.79×10^{-3}
	0.020	5.77×10^2	1.73×10^{-3}
	0.030	7.59×10^2	1.32×10^{-3}
100	0.000	3.03×10^2	3.31×10^{-3}
	0.005	2.93×10^2	3.41×10^{-3}
	0.010	2.84×10^2	3.52×10^{-3}
	0.020	2.94×10^2	3.39×10^{-3}
	0.030	3.83×10^2	2.61×10^{-3}

สมบัติเพียโซอิเล็กทริก

สำหรับสมบัติเพียโซอิเล็กทริกนั้น ในการทดลองนี้ได้วัดค่าสัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริก (d_{33}) โดยการนำชิ้นงานเซรามิก $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-x}$ ไปทำซ้ำในน้ำมันซิลิโคน แต่เนื่องจากขาดเครื่องมือในการวัดวงฮีสเทอรีซิส จึงทำให้ไม่สามารถทราบค่าสนามไฟฟ้าลบล่าง (E_c) ทำให้ในการทำซ้ำค่าสนามไฟฟ้าที่ใช้นามาจากการอ้างอิงจากงานวิจัยอื่นๆ โดยได้ทดลองใช้สนามไฟฟ้ากระแสตรงเท่ากับ 3.5 kV/mm และ 4.5 kV/mm ซึ่งสามารถทำการทำซ้ำได้โดยที่ชิ้นงานไม่เกิดการลัดวงจร โดยได้ทำการวัดค่าสัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริกของเซรามิกหลังการทำซ้ำเสร็จทันทีและหลังการทำซ้ำเป็นเวลา 24 ชั่วโมง

จากตาราง 4.36 และรูป 4.99 พบว่าเมื่อสนามไฟฟ้าที่ใช้ในการทำซ้ำมีค่ามากขึ้นค่าสัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริกของเซรามิกมีค่าสูงขึ้น ทั้งนี้เนื่องมาจากค่าสนามไฟฟ้าที่มากขึ้นทำให้เกิดการจัดเรียงตัวของไดโพลโมเมนต์ตามสนามไฟฟ้ามากขึ้น เมื่อนำสนามไฟฟ้าออกโพลาริเซชันคงค้างจึงมีมากขึ้นส่งผลให้เกิดการเหนี่ยวนำความต่างศักย์มากขึ้น เมื่อให้ความเค้นจากภายนอกแก่ชิ้นงานจึงทำค่าสัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริกมีค่าสูง เมื่อพิจารณาถึงเวลาที่ใช้ในการวัดพบว่า การทิ้งเซรามิกไว้เป็นเวลา 24 ชั่วโมงหลังการทำซ้ำแล้วจึงทำการวัดให้ค่าสัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริกสูงกว่าการวัดทันทีหลังการทำซ้ำเล็กน้อย ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากการจัดเรียงตัวของไดโพลโมเมนต์บางส่วนที่ยังไม่สมบูรณ์หลังจากการเอาสนามไฟฟ้าออกเมื่อเวลาผ่านไป 24 ชั่วโมง ทำให้มีโพลาริเซชันคงค้างสูงขึ้นอีกเล็กน้อย ค่าสัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริกจึงสูงขึ้น และเมื่อพิจารณาปริมาณการเจือ Co พบว่าค่าสัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริกมีแนวโน้มไปในทางเดียวกับค่าคงที่ไดอิเล็กทริก คือมีค่าสูงสุดและต่ำสุดที่ปริมาณ Co เท่ากับ 0.010 และ 0.030 เศษส่วนโดยโมล ตามลำดับ โดยค่าสัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริกสูงสุดที่ปริมาณ Co เท่ากับ 0.010 เศษส่วนโดยโมล อาจเนื่องมาจากเซรามิกมีความหนาแน่นสูงสุดและมีรูพรุนน้อย โดยค่าสัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริกสูงสุดมีค่าเท่ากับ 104.5 pC/N ที่การทำซ้ำด้วยสนามไฟฟ้ากระแสตรง 4.5 kV/mm วัดหลังจากการทำซ้ำเป็นเวลา 24 ชั่วโมง



รูป 4.99 กราฟค่าสัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริกของเซรามิก $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-x}$ ที่ทำซ้ำด้วย สนามไฟฟ้ากระแสตรง 3.5 kV/mm และ 4.5 kV/mm วัดหลังการทำซ้ำทันทีและหลังทำซ้ำเป็นเวลา 24 ชั่วโมง

ตาราง 4.36 ค่าสัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริกของเซรามิก $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-x}$ ที่ทำซ้ำด้วยสนามไฟฟ้า กระแสตรง 3.5 kV/mm และ 4.5 kV/mm วัดหลังการทำซ้ำทันที และหลังการทำซ้ำเป็นเวลา 24 ชั่วโมง

Co content (mol fraction)	Piezoelectric coefficient ; d_{33} (pC/N) (3.5 kV/mm DC field poled)		Piezoelectric coefficient ; d_{33} (pC/N) (4.5 kV/mm DC field poled)	
	after poled	after 24 hr.	after poled	after 24 hr.
0.000	19.0 ± 1.41	21.0 ± 1.41	22.0 ± 1.41	24.0 ± 1.41
0.005	86.0 ± 0.00	90.5 ± 0.71	89.0 ± 0.00	97.0 ± 0.00
0.010	92.5 ± 0.71	98.0 ± 1.41	99.5 ± 3.54	104.5 ± 3.54
0.020	85.5 ± 0.71	89.0 ± 1.41	98.0 ± 4.24	101.0 ± 5.66
0.030	81.5 ± 0.71	84.5 ± 0.71	90.5 ± 0.71	95.0 ± 1.41