

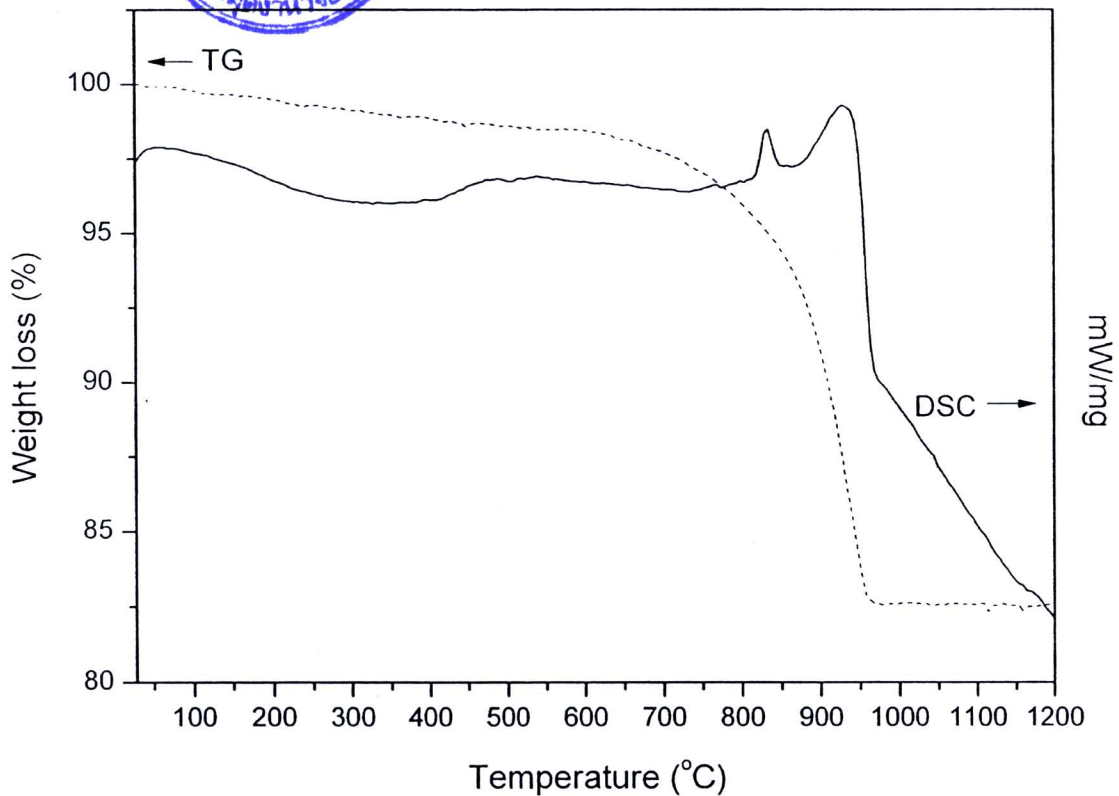
บทที่ 4

ผลการทดลองและการอภิปรายผล (ส่วนที่ 1) : แบเรียมไทเทเนต (BaTiO_3)

บทนี้นำเสนอผลการทดลองที่ได้จากการเตรียมและการตรวจสอบเฟสแบเรียมไทเทเนต (BaTiO_3) ทั้งที่อยู่ในรูปของผง และเซรามิก พร้อมทั้งอภิปรายผลการทดลองที่ได้ ดังต่อไปนี้

4.1 ผงแบเรียมไทเทเนต

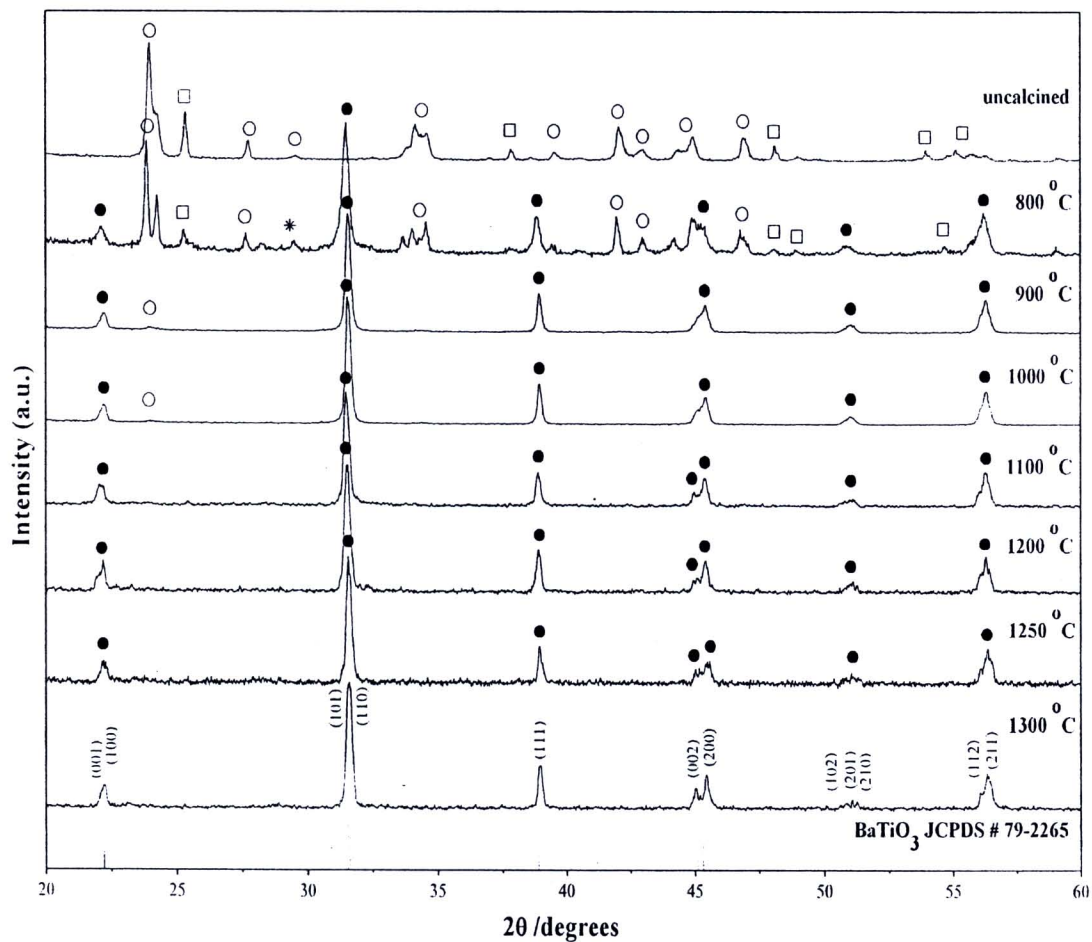
จากการตรวจสอบผงสารผสมระหว่าง BaCO_3 กับ TiO_2 ที่ผ่านกระบวนการ ball-milling เป็นเวลานาน 10 ชั่วโมง ด้วยเทคนิค TG-DSC พบว่าได้ผลดังแสดงในรูป 4.1 ซึ่งจากรูปจะเห็นได้ว่าในช่วงอุณหภูมิห้องถึงประมาณ 450°C กราฟ DSC แสดงพฤติกรรมที่สอดคล้องกับปรากฏการณ์การดูดและคายความร้อนในช่วงอุณหภูมิประมาณ 70 และ 350°C ซึ่งเป็นช่วงอุณหภูมิที่สอดคล้องกับกราฟ TG ที่แสดงการสูญเสียน้ำหนักของสาร BT ในช่วงแรก โดยคาดว่าพฤติกรรมดังกล่าวนี้ น่าจะเกิดจากการสลายตัวของน้ำและสารอินทรีย์ที่ปะปนเข้ามาจากกระบวนการบดย่อยที่ใช้ [40,41] และเมื่ออุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้นไปถึงที่ประมาณ $800\text{--}1000^\circ\text{C}$ ก็ได้พบการเปลี่ยนแปลงของเส้นกราฟ TG-DSC อีกครั้ง ซึ่งน่าจะเกิดจากอนุภาคของสารตั้งต้น BaCO_3 และ TiO_2 ได้รับความร้อนจากเครื่อง differential scanning calorimeter หรือ DSC แล้วเกิดการทำปฏิกิริยากันจนทำให้เกิดพฤติกรรมการคายความร้อนแล้วเกิดเป็นเฟสของ BaTiO_3 ($\text{BaCO}_3 + \text{TiO}_2 \rightarrow \text{BaTiO}_3 + \text{CO}_2$) สอดคล้องกับผลงานวิจัยของ Chaisan และ Stojanovic [37,42] ที่ได้เคยศึกษาการเตรียมผงสาร BT ด้วยการใช้เทคนิค ball-milling เป็นเวลานาน 24 ชั่วโมง และเทคนิค planetary milling เป็นเวลานาน 0.5 ชั่วโมง ตามลำดับ โดยที่อุณหภูมิ 832.6 และ 928.2°C จะมีการปลดปล่อยพลังงานส่วนเกินออกมาในปริมาณ 30.12 และ 133.1 จูล/กรัม ตามลำดับ ดังนั้น ข้อมูลเหล่านี้จึงเป็นประโยชน์อย่างมากสำหรับการนำมาใช้ในการกำหนดช่วงอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์สารแล้วนำมาทำการตรวจสอบเฟสที่ได้ด้วยเทคนิค XRD อีกครั้ง เพื่อตรวจสอบชนิดของเฟสที่เกิดขึ้น



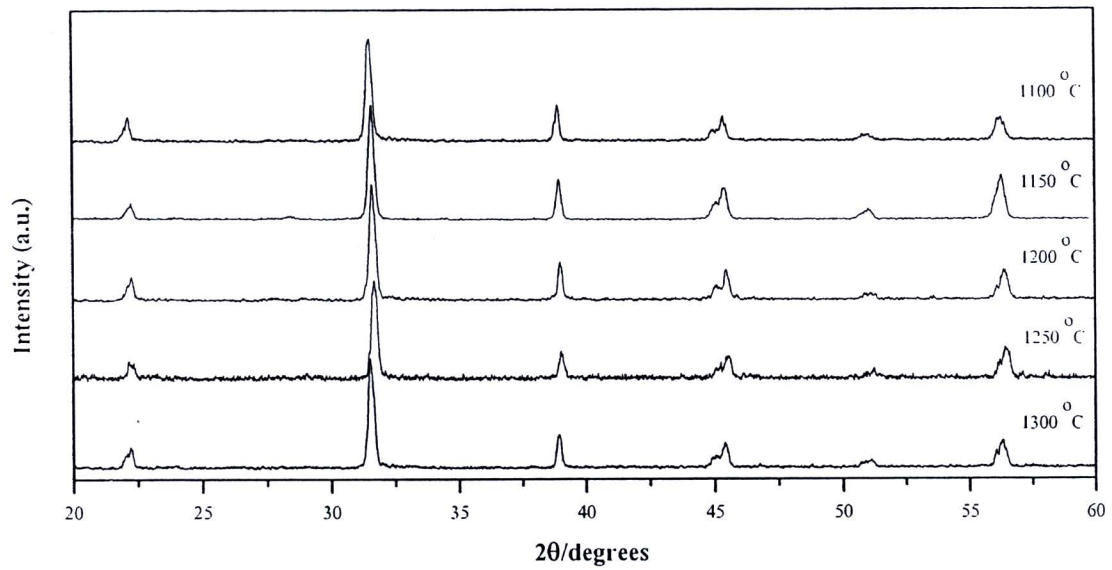
รูป 4.1 TG-DSC ของผง $\text{BaCO}_3 - \text{TiO}_2$ ที่ผสมกัน

หลังจากที่ทำการเผาแคลไซน์ผง BT ที่เตรียมได้จากการบดย่อยแบบ ball-milling เป็นเวลานาน 10 ชั่วโมง ตามเงื่อนไขต่าง ๆ แล้ว จึงนำสารเหล่านี้มาทำการตรวจสอบชนิดของเฟสที่เกิดขึ้นด้วยการใช้เทคนิค X-ray diffraction (XRD) เพื่อหาเงื่อนไขในการเผาแคลไซน์ที่เหมาะสมสำหรับการเกิดเฟสบริสุทธิ์ของผง BT ซึ่งจากผลการตรวจสอบพบว่า ผงที่ยังไม่ได้ผ่านกระบวนการเผาแคลไซน์นั้นจะมีเพียงชุดพีค X-ray ที่เป็นของสารตั้งต้น BaCO_3 (○) และ TiO_2 (□) เท่านั้น ที่ปรากฏอยู่ดังแสดงในรูป 4.2 (pattern บนสุด) ซึ่งพบว่า ชุดพีค X-ray ดังกล่าว ตรงกับข้อมูลของ BaCO_3 และ TiO_2 ใน JCPDS หมายเลข 05-0378 [43] และ 78-2486 [44] ตามลำดับ ผลการทดลองดังกล่าวนี้ได้แสดงให้เห็นว่ากระบวนการบดย่อยแบบ ball-milling ที่ใช้ในงานวิจัยนี้ไม่ได้ส่งผลทำให้สารตั้งต้นเกิดการทำปฏิกิริยาต่อกันจนเกิดเป็นสารใหม่แต่อย่างใด อย่างไรก็ตาม เมื่อทำการเผาแคลไซน์สารด้วยอุณหภูมิตั้งแต่ 800 °C ขึ้นไป พบว่า เริ่มเกิดมีเฟสของสาร BaTiO_3 (●) ที่มีโครงสร้างเพอรอฟสไกต์ตามที่ต้องการปรากฏขึ้นมา โดยยังคงมีพีค X-ray ของสารตั้งต้นที่ใช้ ซึ่งคาดว่าจะเกิดจากการทำปฏิกิริยากันไม่สมบูรณ์หลงเหลือปนอยู่ด้วย ซึ่งผลการทดลองดังกล่าวนี้ สอดคล้องกับผลงานวิจัยของทั้ง Chaisan [5] และ Brozowski [18] ที่ได้รายงานไว้ก่อน

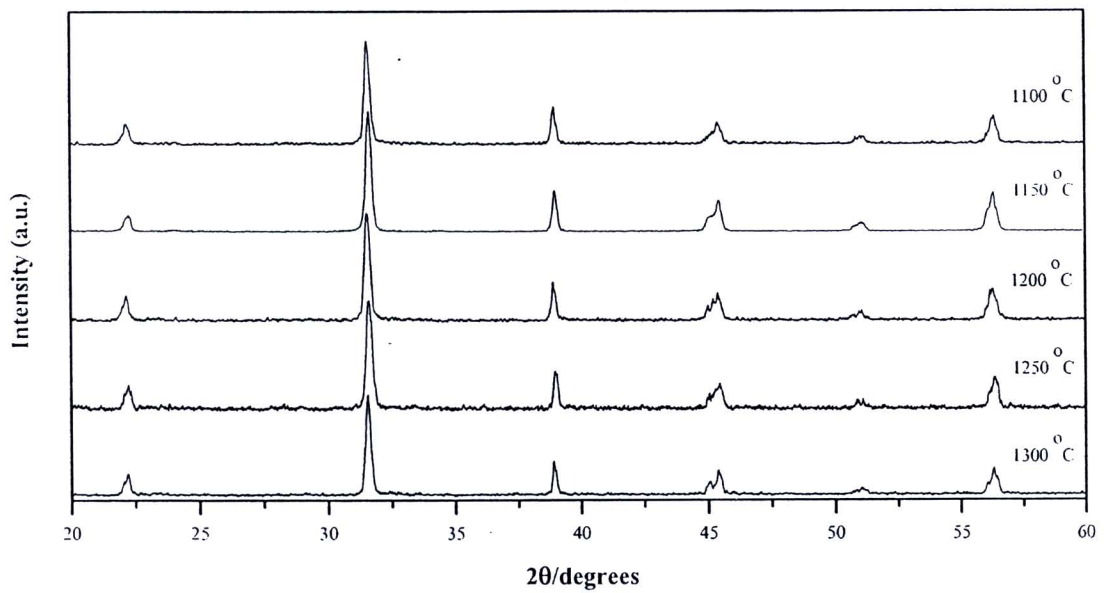
หน้านี้ นอกจากนี่ยังพบว่า มีเฟสของ Ba_2TiO_4 (*) เกิดขึ้นที่มุม $2\theta \sim 29.4^\circ$ สอดคล้องกับงานวิจัยของ Simon-Seveyrat [45] และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ให้สูงขึ้นเป็น 900°C และ 1000°C ปริมาณเฟสของ BaTiO_3 ก็จะเกิดเพิ่มมากขึ้น จนกระทั่งที่อุณหภูมิเผาแคลไซน์ตั้งแต่ 1100°C ขึ้นไปจนถึง 1300°C พบว่า จะได้สาร BT เฟสบริสุทธิ์ที่ตรงกับสารเพอรอฟสไกต์ BaTiO_3 ในเฟส tetragonal ซึ่งอยู่ในกลุ่ม $P4mm$ (no. 99) โดยมีค่าแลตทิซพารามิเตอร์เป็น $a = 3.999$ อังสตรอม และ $c = 4.018$ อังสตรอม สอดคล้องกับข้อมูลของสาร BaTiO_3 ใน JCPDS หมายเลข 79-2265 [46]



รูป 4.2 X-ray diffraction patterns ของผง BT ที่ผ่านการบดย่อยแบบ ball-milling ด้วยเวลานาน 10 ชั่วโมง และเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิแตกต่างกัน เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง ด้วยอัตราขึ้น/ลงของอุณหภูมิ $5^\circ\text{C}/\text{นาที}$



รูป 4.3 X-ray diffraction patterns ของผง BT ที่ผ่านการบดย่อยแบบ ball-milling ด้วยเวลานาน 20 ชั่วโมง และเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิแตกต่างกัน เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง ด้วยอัตราขึ้น/ลงของ อุณหภูมิ 5 °ซ/นาที



รูป 4.4 X-ray diffraction patterns ของผง BT ที่ผ่านการบดย่อยแบบ ball-milling ด้วยเวลานาน 30 ชั่วโมง และเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิแตกต่างกัน เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง ด้วยอัตราขึ้น/ลงของ อุณหภูมิ 5 °ซ/นาที

ตาราง 4.1 อิทธิพลของเวลาในการบดย่อยและอุณหภูมิแคลไซน์ต่อขนาดอนุภาคของผง BT

Milling time (h)	Calcination temp. (°C)	Per. Phase (wt%)	XRD		SEM		Laser scattering		Reference
			A (nm)	c/a	D (nm)	P (nm)	D (nm)	P (nm)	
2	1200	100	-	-	-	-	-	-	[18]
10	800	-	22.17	-	-	-	-	-	
	900	73.97	31.47	1.0034	-	-	-	-	
	1000	82.43	33.85	1.0059	-	-	-	-	
	1100	100	31.90	1.0084	234	200-334	484	396-615	
	1150	100	31.44	1.0070	232	134-350	668	531-955	
	1200	100	31.36	1.0071	194	100-300	316	255-396	
	1250	100	33.85	1.0107	239	160-600	333	255-459	
	1300	100	34.38	1.0081	248	160-320	529	396-712	
20	1100	100	32.27	1.0086	219	134-384	392	342-459	
	1150	100	29.93	1.0065	229	184-284	243	220-295	[47]
	1200	100	32.69	1.0076	235	133-367	258	220-342	
	1250	100	32.03	1.0102	222	140-320	354	295-396	
	1300	100	30.74	1.0081	219	140-360	426	342-531	
24	1100	100	-	-	-	-	-	-	
30	1100	100	32.54	1.0039	210	150-334	465	342-615	
	1150	100	32.40	1.0068	229	167-367	359	295-459	
	1200	100	33.88	1.0076	196	133-300	334	255-396	
	1250	100	30.99	1.0081	214	120-360	299	255-396	
	1300	100	38.68	1.0065	243	180-320	488	342-712	

Per. phase = Perovskite phase

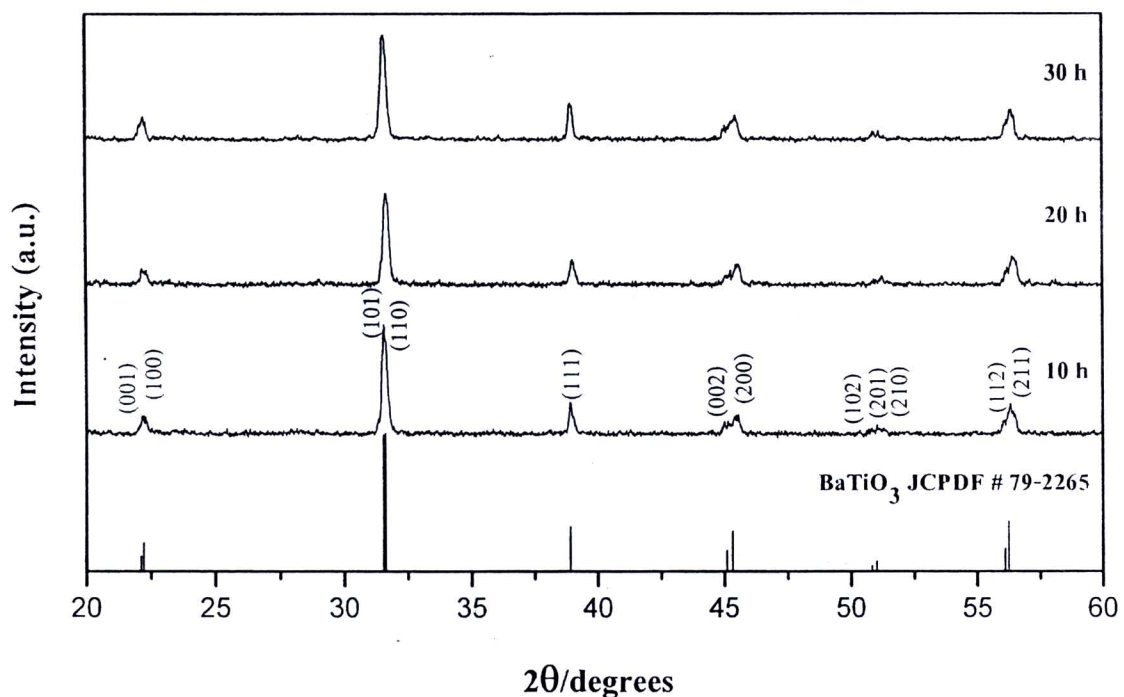
A = Crystallite size

c/a = Tetragonality factor

D = Average particle size

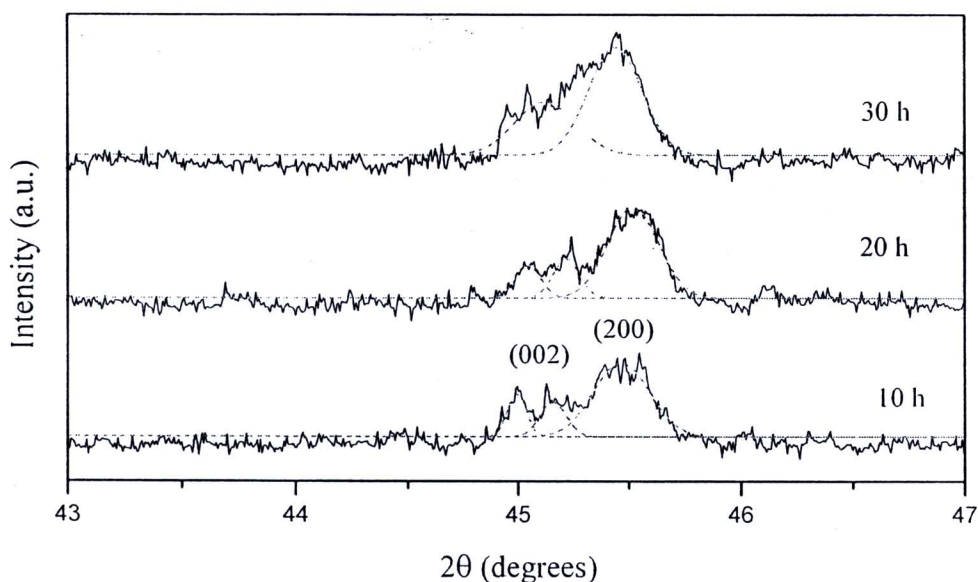
P = Particle size distribution or range

นอกจากนั้น ในงานวิจัยนี้ก็ยังได้ทำการศึกษาถึงอิทธิพลของระยะเวลาในการบดย่อยแบบ ball-milling ที่มีต่อพฤติกรรมการเกิดเฟสของสาร BT พบว่า ได้ผลดังแสดงในรูป 4.3 และ 4.4 ซึ่งจากการทดลองจะเห็นได้ว่า X-ray diffraction patterns ของผง BT ที่เตรียมได้จากการบดย่อยแบบ ball-milling เป็นเวลานาน 20 และ 30 ชั่วโมง นั้นมีลักษณะคล้ายกับผล X-ray diffraction patterns ของผง BT ที่ทำการบดย่อยเป็นเวลานาน 10 ชั่วโมง โดยที่อุณหภูมิเผาแคลไซน์ตั้งแต่ 1100°C ขึ้นไปจนถึง 1300°C พบว่า จะได้สาร BT บริสุทธิ์เฟสเดียวที่มีโครงสร้างเป็นแบบ tetragonal เช่นเดียวกัน



รูป 4.5 X-ray diffraction patterns ของผง BT ที่ผ่านการบดย่อยแบบ ball-milling ด้วยเวลาแตกต่างกัน และเผาแคลไซน์ที่ 1250°C เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง ด้วยอัตราขึ้น/ลงของอุณหภูมิ $5^{\circ}\text{C}/\text{นาที}$

และเมื่อนำข้อมูล X-ray diffraction patterns ของผง BT ที่ผ่านการบดย่อยแบบ ball-milling ด้วยระยะเวลาต่างกัน แต่ใช้เงื่อนไขในการเผาเคลือบเหมือนกันเช่นที่ 1250 °ซ นาน 2 ชั่วโมง พบว่า ได้ผลดังแสดงในรูป 4.5 ซึ่งจะเห็นได้ว่า ในงานวิจัยนี้ พบว่า เมื่อเลือกใช้อุณหภูมิในการเผาเคลือบที่เหมาะสมแล้วอิทธิพลของระยะเวลาในการบดย่อยแบบ ball-milling ไม่ค่อยมีผลต่อการเกิดเฟสของสาร BT เท่ากับอิทธิพลของการเลือกอุณหภูมิเผาเคลือบ



รูป 4.6 ภาพขยายพิก XRD ของผงสาร BT ที่ตำแหน่งพิก (002) และ (200) ในช่วง $2\theta \sim 43-47$ องศา

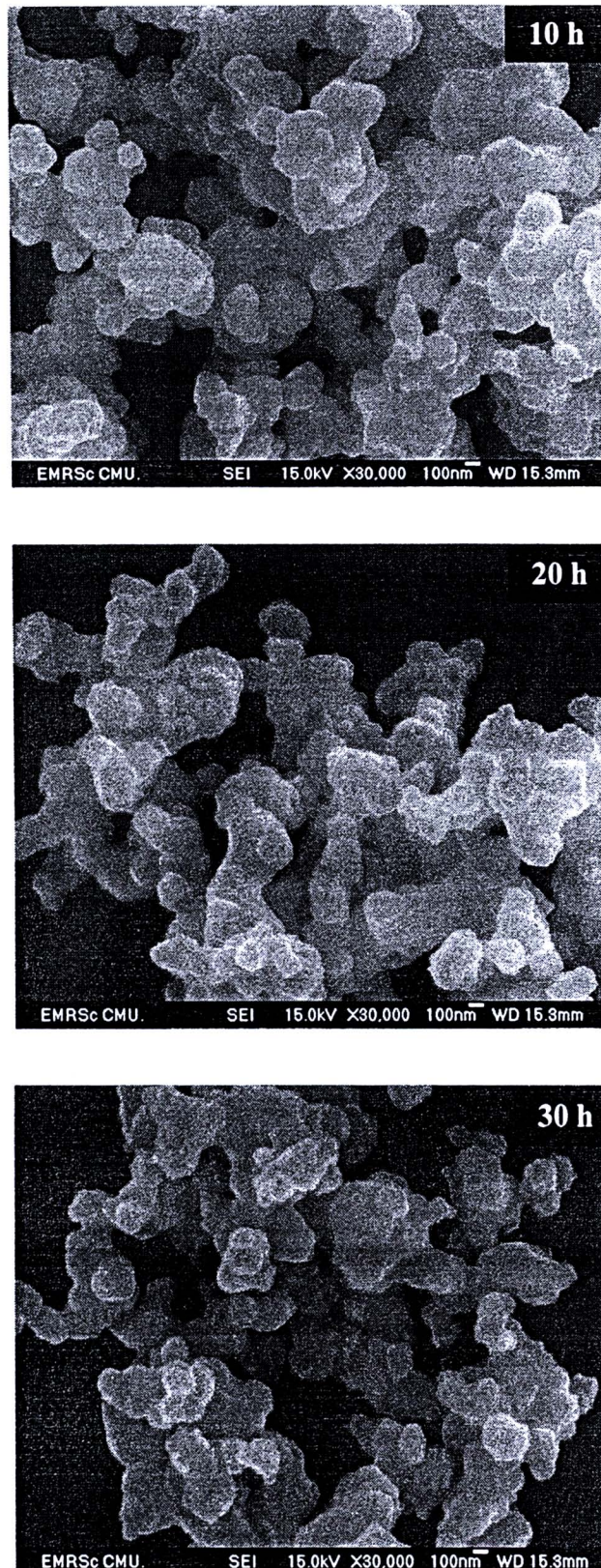
อย่างไรก็ตาม เมื่อทำการวิเคราะห์รูป 4.5 ลงในรายละเอียด พบว่า การเลือกใช้ระยะเวลาในการบดย่อยที่นานขึ้น จะส่งผลทำให้ลักษณะรูปร่างของพิก X-ray ที่ตำแหน่ง $(hkl) \sim (002)$ และ (200) เกิดการแผ่กว้างออกซ้อนทับกันมากขึ้น ซึ่งพฤติกรรมดังกล่าวบ่งชี้ว่าอนุภาคของ BT มีขนาดลดลง และเกิดความเครียดภายในแลตทิซเพิ่มมากขึ้น ดังแสดงในรูป 4.6 นอกจากนั้น ในงานวิจัยนี้ยังได้ทำข้อมูล XRD ดังกล่าวมาทำการคำนวณหาขนาดของผลึก และความเป็น tetragonal (c/a) ของสาร BT โดยใช้สมการของ Scherer [48] และกฎของ Bragg ตามลำดับ ซึ่งจากการคำนวณพบว่า ได้ผลดังแสดงในตาราง 4.1 จากข้อมูลที่ได้จะเห็นว่า เมื่อให้อุณหภูมิเผาเคลือบคงที่ เช่นที่ 1250 °ซ แต่ว่าใช้ระยะเวลาในการบดย่อยแตกต่างกัน ขนาดของผลึก และค่า c/a ของสาร BT จะ

ลดลงเมื่อระยะเวลาบดขยี้ยาวนานขึ้น ซึ่งมีตัวแปรอื่น ๆ ที่น่าจะมีผลทำให้กราฟเกิดการ broadening อย่างเช่น การเกิดคิสโตเคชัน การเกิด stacking fault ความไม่เป็นเนื้อเดียวกันของสาร และความผิดพลาดเครื่องมือที่ใช้วัด ซึ่งผลการทดลองที่ได้นั้นสอดคล้องกับงานวิจัยของ Chaisan และ Wongmaneeerung [5,49]

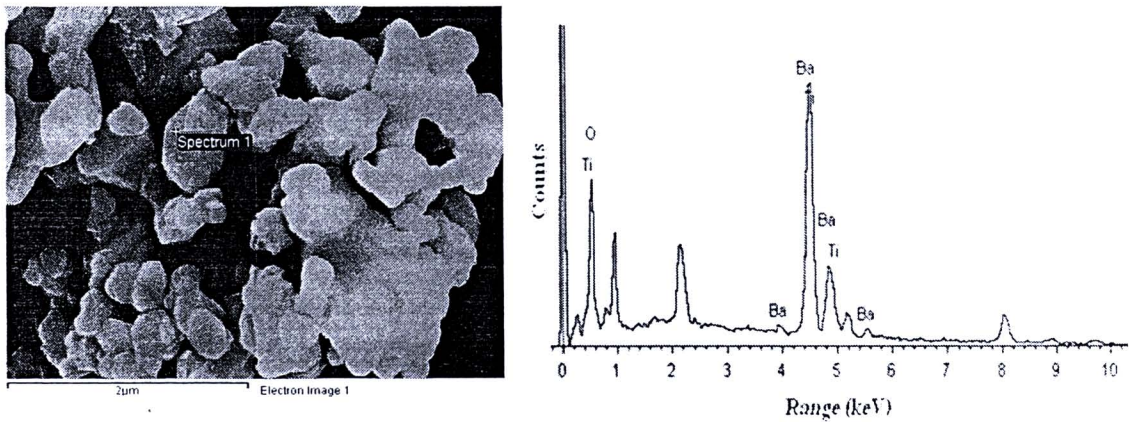
ในส่วนของลักษณะสัณฐาน และขนาดอนุภาค BT ที่บดขยี้ด้วยเวลาแตกต่างกันนั้นจะใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ในการตรวจสอบ ดังแสดงในรูป 4.7 โดยทั่วไปผง BT มีการเกาะตัวกันมาก และมีรูปร่างที่ไม่แน่นอน ประกอบด้วยอนุภาคที่มีขนาดแตกต่างกันรวม ๆ กันอยู่ในช่วง 200-334, 134-384 และ 150-334 นาโนเมตร ตามเวลาที่ใช้ในการบดขยี้ 10, 20 และ 30 ชั่วโมง ตามลำดับ (ตาราง 4.1) ซึ่งในแต่ละอนุภาคที่เข้ามารวมตัวกันนั้นก็จะก่อให้เกิดความแข็งแรงพันธะขึ้นจากการเชื่อมต่อกันเป็นคอคอด (necking) กับอนุภาคข้างเคียง ยิ่งผงที่เตรียมได้มีขนาดอนุภาคที่เล็กมากจะส่งผลทำให้พลังงานพื้นผิวลดลง เนื่องจากมีพื้นที่ผิวสัมผัสที่มากขึ้นนั่นเอง [50,51] และเมื่อให้เวลาในการบดขยี้ยาวนานขึ้นไปพร้อมกับความร้อนที่เพิ่มสูงขึ้น จะส่งผลทำให้ขนาดอนุภาคมีขนาดใหญ่กว่าเดิม เนื่องจากอนุภาคมีการเกาะตัวกันแน่นมากขึ้น ซึ่งผลการทดลองในส่วนของลักษณะสัณฐานนั้นมีความสอดคล้องกับงานวิจัยของ Chaisan [5] ที่เตรียมผง BT ด้วยเทคนิค vibro-milling และงานวิจัยของ Jung [52] ที่เตรียมผง BT ด้วยเทคนิค high-energy mill แต่เมื่อทำการเปรียบเทียบผลการทดลองที่ได้จากงานวิจัยนี้กับการเตรียมผง BT ด้วยเทคนิคทางเคมี อย่างเช่นในงานวิจัยของ Hung [53] ที่เตรียมผง BT ด้วยเทคนิค sol-precipitation แล้วพบว่าอนุภาคมีการเกาะตัวกันมากเหมือนกัน แต่รูปร่างของอนุภาคที่เตรียมจากเทคนิค sol-precipitation มีลักษณะกลม และขนาดอนุภาคที่ได้ก็ยังมีขนาดที่เล็กกว่าด้วย นอกจากนี้ ในงานวิจัยนี้ก็ยังได้ทำการวิเคราะห์ผง BT ด้วยเทคนิค EDS เพื่อเป็นการยืนยันสาร BaTiO_3 ที่เผาแคลไซน์ได้ในรูป 4.8 พบว่า ค่าอัตราส่วนร้อยละโดยอะตอมของแบเรียม ไทเทเนียม และออกซิเจน ที่ได้จากสเปกตรัม EDS นั้นมีค่าประมาณ 20 : 19 : 61 ซึ่งสามารถประมาณสูตรทางเคมีได้เป็น BaTiO_3

จากการตรวจสอบอิทธิพลของระยะเวลาในการบดขยี้แบบ ball-milling เป็นเวลานานต่าง ๆ กันที่มีต่อพฤติกรรมการกระจายตัวของขนาดอนุภาคผง BT ด้วยเทคนิค laser scattering ดังแสดงในรูป 4.9 พบว่า มีลักษณะการกระจายตัวของขนาดอนุภาคที่คล้ายคลึงกัน โดยเป็นพีกเดี่ยวที่ครอบคลุมค่าของขนาดอนุภาคในช่วงประมาณ 342-615 นาโนเมตร ที่ระยะเวลาในการบดขยี้ยาวนาน 10 ชั่วโมงนั้น ค่าเฉลี่ยของขนาดอนุภาคของผง BT จะมีขนาดใหญ่ที่สุด (484 นาโนเมตร) และเมื่อเพิ่มระยะเวลาในการบดขยี้ให้นานขึ้นเป็น 20 ชั่วโมง นั้นจะทำให้ได้ค่าเฉลี่ยขนาดอนุภาคของผง BT เล็กที่สุด (392 นาโนเมตร) แต่ที่ระยะเวลาในการบดขยี้ยาวนาน 30 ชั่วโมงนั้น ได้ทำให้ขนาด

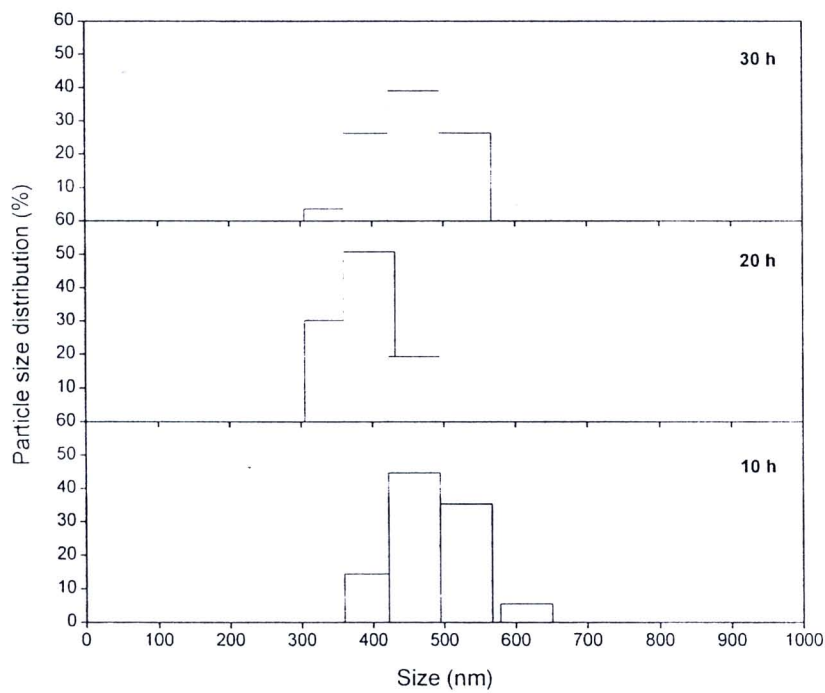
อนุภาคของผง BT มีขนาดใหญ่ขึ้น (465 นาโนเมตร) ซึ่งคาดว่าจะเกิดจากความร้อนที่เพิ่มสูงขึ้น ในระหว่างการบดย่อยที่นานขึ้น เพราะจะส่งผลทำให้อนุภาคเกิดการเกาะตัวกันมากขึ้น ดังที่ได้ อธิบายไว้แล้วก่อนหน้านี้ และในรูป 4.10 นั้นได้แสดงอิทธิพลของอุณหภูมิเคลไซน์ต่อการกระจาย ตัวของขนาดอนุภาค จะเห็นว่าช่วงการกระจายตัวของขนาดอนุภาคที่อุณหภูมิเคลไซน์ประมาณ 1200 และ 1250 °ซ นั้นจะทำให้ได้ค่าอนุภาคโดยเฉลี่ยน้อยที่สุดประมาณ 316 และ 333 นาโนเมตร ตามลำดับ นอกจากนั้น ก็ยังได้ทำการเปรียบเทียบขนาดอนุภาคของผง BT ที่เตรียมจากเงื่อนไข ต่างกัน ด้วยเทคนิค laser scattering ดังแสดงในตาราง 4.1 ซึ่งพบว่า ช่วงการกระจายตัวของขนาด อนุภาคส่วนใหญ่ค่อนข้างกว้าง ซึ่งน่าจะเกิดจากการที่อนุภาคนั้นมีการเกาะตัวกันสูงมาก สอดคล้อง กับวิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM (รูป 4.7) ดังนั้น ระยะเวลาในการบดย่อย และอุณหภูมิเคลไซน์ที่ เหมาะสมสำหรับการเตรียมผง BT ให้มีขนาดอนุภาคในระดับนาโนเมตรนั้นควรจะเป็น 20 ชั่วโมง และ 1250 °ซ ตามลำดับ



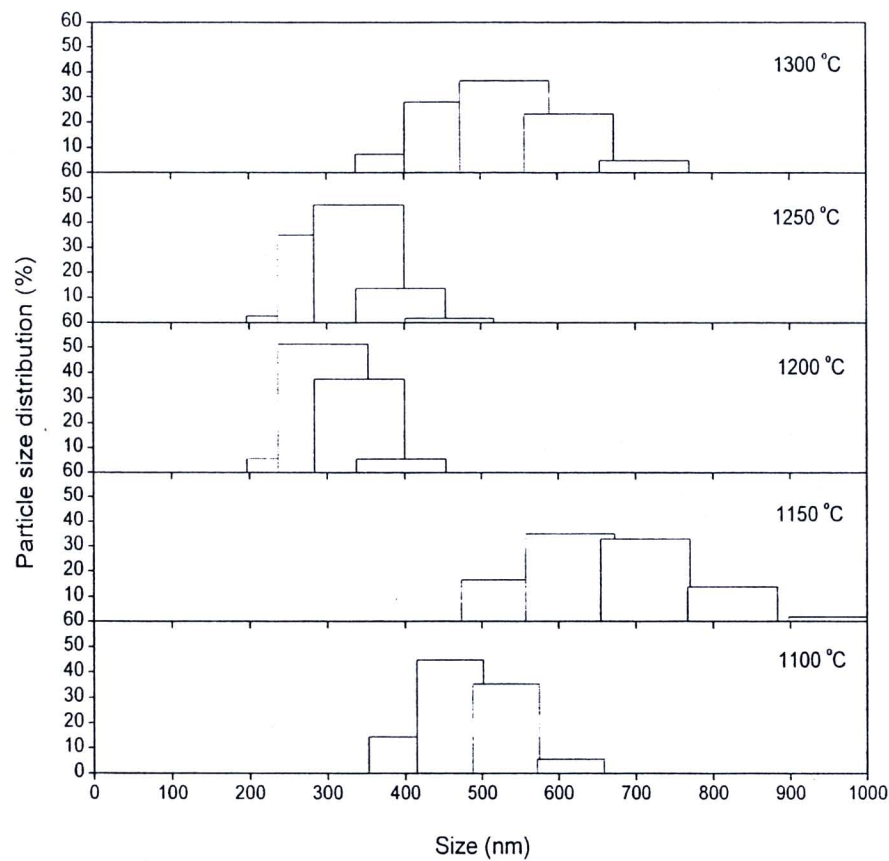
รูป 4.7 ภาพ SEM ของผง BT ที่ผ่านการบดย่อยแบบ ball-milling ด้วยเวลานานแตกต่างกัน และเผา
แคลไซน์ที่ 1100 °ซ เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้น/ลงอุณหภูมิ 5 °ซ/นาที



รูป 4.8 ผลการตรวจสอบผง BT เพาเคลไซน์ที่ 1100 °ซ เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง ด้วยอัตราเร่ง/
ลงอุณหภูมิ 5 °ซ/นาที่ ด้วยเทคนิค EDS



รูป 4.9 กราฟการกระจายตัวของขนาดอนุภาคผง BT ที่ผ่านการบดย่อยแบบ ball-milling เป็น
เวลานานแตกต่างกัน และเพาเคลไซน์ที่ 1100 °ซ เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง ด้วยอัตราเร่ง/
ลงอุณหภูมิ 5 °ซ/นาที่



รูป 4.10 กราฟการกระจายตัวของขนาดอนุภาคผง BT ที่ผ่านการบดย่อยแบบ ball-milling เป็นเวลานาน 10 ชั่วโมง และเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิแตกต่างกัน เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้น/ลงอุณหภูมิ 5 °ซ/นาทึ

4.2 เซรามิกแบเรียมไทเทเนต

ในการประดิษฐ์สารเซรามิก BT นั้นได้นำเอาผง BT ที่ทำการบดย่อยด้วยเทคนิค ball-milling เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง และเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1250 °ซ เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้น/ลงอุณหภูมิ 5 °ซ/นาทึ มาทำการอัดขึ้นรูปด้วยเทคนิค uniaxial dry pressing แล้วนำไปเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1325-1450 °ซ เป็นเวลานาน 4 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้น/ลงอุณหภูมิ 10 °ซ/นาทึ แล้วจึงนำเซรามิก BT ที่ได้ไปทำการตรวจสอบสมบัติทางกายภาพ ลักษณะเฟส โครงสร้างจุลภาค และสมบัติทางไฟฟ้า ต่อไป

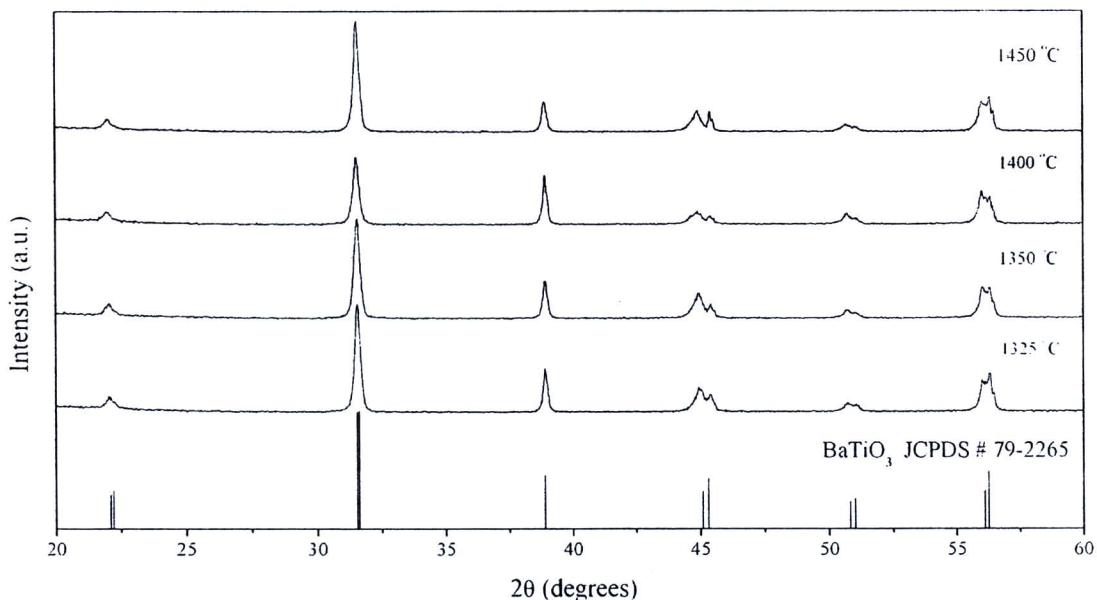
สำหรับการหาความหนาแน่นของชิ้นงานเซรามิกนั้นจะใช้หลักการของอาร์คิมิดีส (Archimedes) ในการตรวจสอบ ส่วนการหาค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ (%) ของชิ้นงานเซรามิก จะ

ใช้วิธีการคำนวณเทียบกับค่าความหนาแน่นทางทฤษฎีของเซรามิก BT ที่มีเฟสเป็นแบบ tetragonal ซึ่งมีค่าประมาณ 6.025 กรัม/ลูกบาศก์เซนติเมตร (ข้อมูลใน JCPDS หมายเลข 79-2265 [46]) ดังแสดงในตาราง 4.2 ซึ่งจากข้อมูลที่แสดงจะเห็นว่าได้ความหนาแน่นของเซรามิก BT ที่ผ่านการเผาซินเตอร์ในช่วงอุณหภูมิ 1325-1450 °ซ ในงานวิจัยนี้มีค่าใกล้เคียงกันมากโดยอยู่ในช่วงประมาณ 98-99 % โดยเซรามิก BT ที่เผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิประมาณ 1400-1450 °ซ เป็นเวลานาน 4 ชั่วโมง ด้วยอัตราขึ้น/ลงของอุณหภูมิ 10 °ซ/นาทิจ จะให้ค่าความหนาแน่นสูงที่สุด ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Chaisan [37] โดยเมื่อเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิสูงขึ้นจาก 1325-1450 °ซ จะได้ชิ้นงานที่มีค่าความหนาแน่นเพิ่มขึ้นเล็กน้อย สอดคล้องกับค่าการหดตัวของชิ้นงานเซรามิก BT ที่จะลดลงจาก ~17% ไปเป็น ~15% เมื่อเพิ่มอุณหภูมิเผาซินเตอร์ ซึ่งแนวโน้มค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ของสารเซรามิก BT ที่ได้ในการทดลองนี้มีความสอดคล้องกับงานวิจัยของ Gao [54] ที่ทำการประดิษฐ์สารเซรามิก BT ด้วยการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1200-1300 °ซ เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง พบว่า ค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ที่ได้อยู่ในช่วงประมาณ 95-99 เปอร์เซ็นต์ ส่วนค่าการหดตัวของเซรามิก BT นั้นพบว่าขัดแย้งกับงานวิจัยของ Chaisan [37] ที่ทำการเผาซินเตอร์สารเซรามิก BT ที่อุณหภูมิ 1250-1450 °ซ เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง ด้วยอัตราขึ้น/ลงอุณหภูมิ 5 °ซ/นาทิจ

ตาราง 4.2 อิทธิพลของอุณหภูมิซินเตอร์ต่อความหนาแน่นสัมพัทธ์ การหดตัว และขนาดเกรน ของเซรามิก BT

Sintering Temperatures (°C)	Relative density (%)	Shrinkage (%)	Grain size range (µm)	References
1150	98.8	-	0.3-1.8	[18]
1300	98.7	-	0.4-5.0	[17]
1325	98.2	17.4	0.5-19.0	
1350	98.7	15.1	1.0-20.0	
1400	98.8	14.9	10.0-60.0	
1450	98.8	14.7	5.0-50.0	

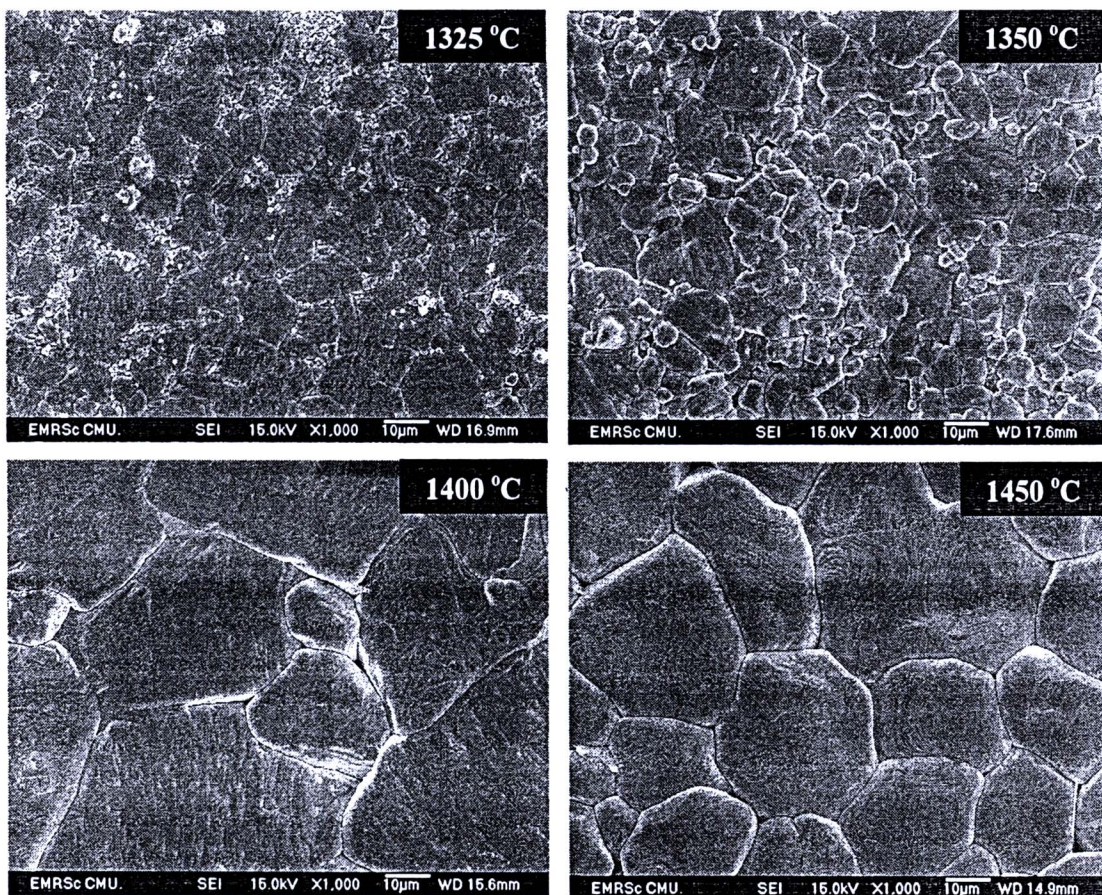
รูป 4.11 แสดง X-ray diffraction patterns ของสารเซรามิก BT ที่ผ่านการเผาซินเตอร์ด้วยอุณหภูมิค่าต่าง ๆ เป็นเวลานาน 4 ชั่วโมง โดยใช้อัตราขึ้น/ลงของอุณหภูมิ 10 °ซ/นาที่ ซึ่งจะเห็นว่า มีลักษณะโดยทั่วไปคล้ายคลึงกับ X-ray diffraction pattern ของผง BT ดังที่ได้กล่าวมาก่อนหน้า กล่าวคือ ได้สารเซรามิก BT ที่มีโครงสร้างเพอโรฟสไกต์บริสุทธิ์แบบ tetragonal สอดคล้องกับ ข้อมูลของสาร BaTiO₃ ใน JCPDS หมายเลข 79-2265 [46] และงานวิจัยของผู้อื่นที่ได้รายงานไว้ ก่อนหน้านี้ [37,56]



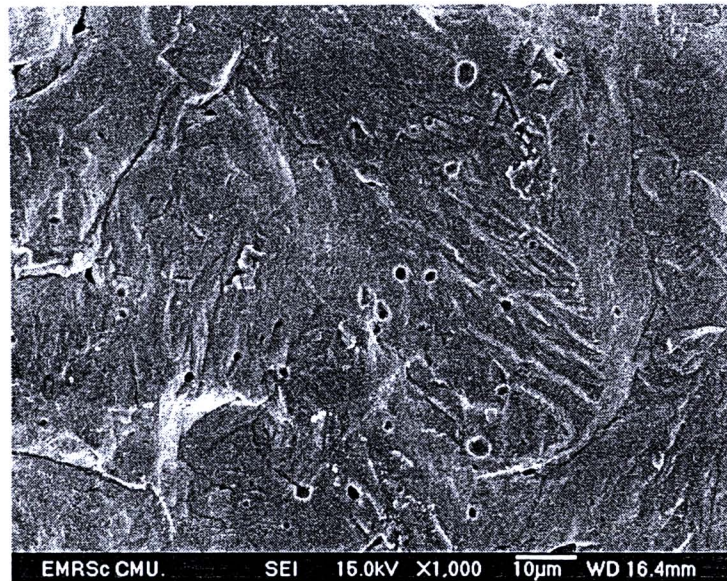
รูป 4.11 X-ray diffraction patterns ของเซรามิก BT ที่เผาซินเตอร์ด้วยอุณหภูมิค่าต่าง ๆ เป็นเวลานาน 4 ชั่วโมง ด้วยอัตราขึ้น/ลงของอุณหภูมิ 10 °ซ/นาที่

จากการนำชิ้นงานเซรามิก BT ที่ผ่านการเผาซินเตอร์ด้วยอุณหภูมิค่าต่าง ๆ มาตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (SEM) พบว่าได้ผลดังแสดงในรูป 4.12 ซึ่งจะเห็นได้ว่า โครงสร้างจุลภาคของเซรามิก BT เหล่านี้ ประกอบไปด้วยเกรนที่มีขนาดและรูปร่างแตกต่างกันไปแพะตัวกันอย่างหนาแน่น โดยมีทั้งเกรนที่มีขนาดเล็ก (~ 0.5 ไมโครเมตร) ไปจนถึงเกรนที่มีขนาดใหญ่ (~ 60 ไมโครเมตร) ขนาดเกรนของเซรามิก BT ที่พบในงานวิจัยนี้ มีความแตกต่างกับเซรามิก BT ที่เผาซินเตอร์ด้วยเทคนิค spark plasma sintering [19] ซึ่งมีขนาดเกรนที่เล็กมาก (~ 53 นาโนเมตร) และมีการโตของเกรนที่สม่ำเสมอ การโตของเกรน BT ที่มีขนาด

ใหญ่มากในงานวิจัยนี้อาจจะเกิดจากกลไก recrystallization ในระหว่างกระบวนการเผาแบบ solid-state sintering [37] และความแปรปรวนของปริมาณสารสัมพันธ์ในระบบ Ba : Ti ที่เป็นผลมาจากกระบวนการ mixed-oxide ที่เลือกใช้ ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยอื่นที่ได้รายงานไว้ก่อนหน้านี้ [31,57] และนอกจากนี้ยังพบอีกว่า ขนาดเกรนของสารเซรามิก BT มีความสัมพันธ์กับอุณหภูมิซินเตอร์ที่ใช้ โดยเมื่อใช้อุณหภูมิเผาซินเตอร์สูงขึ้น จะได้เซรามิก BT ที่มีขนาดเกรนโดยเฉลี่ยที่ใหญ่ขึ้นตามไปด้วย นอกจากนี้ ยังสามารถสังเกตเห็นได้ว่ามีรูพรุนขนาดประมาณ 0.1-5 ไมโครเมตร ปรากฏอยู่ตรงบริเวณ junctions และเมื่อทำการตรวจสอบลักษณะรอยหักของชิ้นงานเซรามิก BT พบว่า มีพฤติกรรมของการแตกแบบผ่าเข้าไปในเกรน (intragranular) และนอกจากนี้ ยังตรวจพบรูพรุนจำนวนมากอยู่ภายในเนื้อเกรนอีกด้วย ดังแสดงในรูป 4.13 ซึ่งคาดว่า รูพรุนที่เกิดเป็นรูพรุนปิดที่เกิดจากแก๊สที่ไม่สามารถแพร่ผ่านขอบเกรนออกไปสู่บรรยากาศภายนอกได้ [1]



รูป 4.12 ภาพ SEM ของเซรามิก BT ที่เผาซินเตอร์ด้วยอุณหภูมิแตกต่างกัน เป็นเวลานาน 4 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้น/ลงอุณหภูมิ $10^{\circ}\text{C}/\text{นาท}$



รูป 4.13 ภาพรอยหักของเซรามิก BT เผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1400 °ซ เป็นเวลานาน 4 ชั่วโมง ด้วย อัตราการขึ้น/ลงอุณหภูมิ 10 °ซ/นาที่

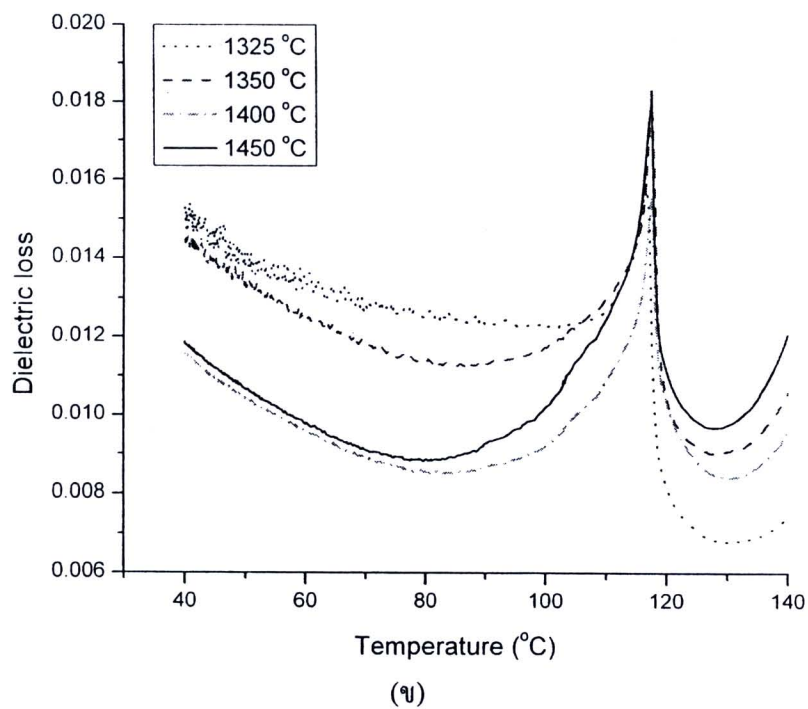
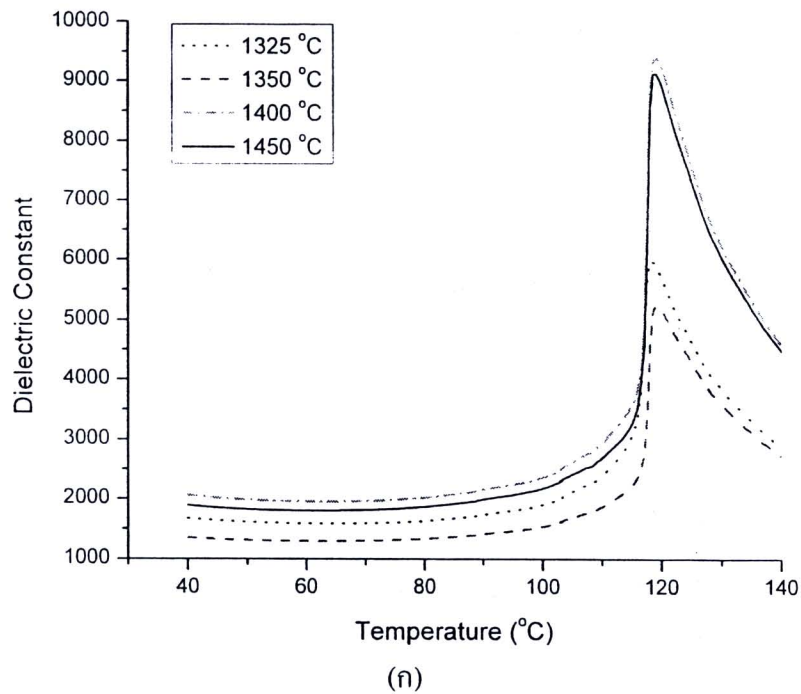
หลังจากที่นำเซรามิก BT ที่เตรียมได้มาทำการขัดผิวหน้า แล้วทำขั้วอิเล็กโทรดด้วยการเคลือบทองที่ผิวหน้าทั้งสองด้าน แล้วจึงทำการวัดสมบัติไดอิเล็กทริกเทียบกับอุณหภูมิด้วยเครื่องวัด LCR-meter ซึ่งอุณหภูมิที่ใช้วัดอยู่ในช่วง 40-140 °ซ และวัดเทียบกับความถี่ตั้งแต่ 1 ถึง 100 กิโลเฮิร์ตซ์ ดังรูป 4.14 เป็นการแสดงผลการวัด (ก) ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก และ (ข) การสูญเสียทางไดอิเล็กทริก ที่ความถี่ 1 กิโลเฮิร์ตซ์ ของสารเซรามิก BT ที่เผาซินเตอร์ตั้งแต่ 1325 ถึง 1450 °ซ (ตาราง 4.3) พบว่า อุณหภูมิที่ใช้เผาซินเตอร์มีผลต่อค่าไดอิเล็กทริกของสารเซรามิก BT โดยที่อุณหภูมิเผาซินเตอร์ 1400 °ซ ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกจะมีค่าสูงสุด (~ 9395) และมีค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกที่ต่ำ (~ 0.01) โดยกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและอุณหภูมิของสารเซรามิก BT ทุกเงื่อนไขจะแสดงอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส (T_C) ที่ใกล้เคียงกันประมาณ 118-119 °ซ สอดคล้องกับงานวิจัยของ Wu [22]

สำหรับผลของค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) และการสูญเสียทางไดอิเล็กทริก ($\tan\delta$) เทียบกับอุณหภูมิ วัดที่ความถี่แตกต่างกันของเซรามิก BT ที่เผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1400 °ซ เป็นเวลานาน 4 ชั่วโมง ด้วยอัตราขึ้น/ลงอุณหภูมิ 10 °ซ/นาที่ แสดงในรูป 4.15 (ก) และ (ข) โดยกราฟจะแสดงการเปลี่ยนเฟสที่อุณหภูมิคูรี (T_C) ซึ่งเป็นเรื่องปกติสำหรับสารเฟอร์โรอิเล็กทริก สอดคล้องกับงานวิจัยอื่นที่ได้มีรายไว้ก่อนหน้านี้ [1.31] อุณหภูมิคูรี และค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่สูงสุดของเซรามิก BT วัด

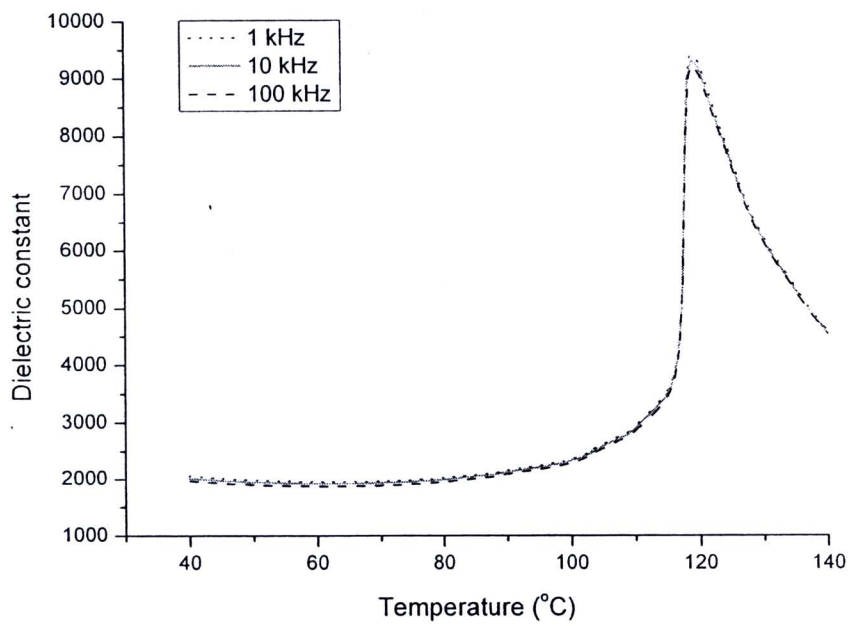
ที่ความถี่ 1 กิโลเฮิร์ตซ์ มีค่าเป็น 119 °ซ และ 9395 ตามลำดับ ซึ่งเมื่อนำผลการทดลองในงานวิจัยนี้ มาเปรียบเทียบกับข้อมูลในงานวิจัยอื่นที่ทำการสังเคราะห์สาร BT ด้วยวิธี mixed-oxide [24,58] แล้วพบว่า ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่ได้ในงานวิจัยนี้มีค่าสูงกว่าเล็กน้อย ในขณะที่มีค่าการสูญเสียทาง ไดอิเล็กทริกใกล้เคียงกัน ซึ่งมีความเป็นไปได้ว่า น่าจะมีสาเหตุจากการเกิดลักษณะโครงสร้าง จุลภาคที่แตกต่างในส่วนของการแพคตัวกันของเกรน ขนาดของเกรน และตำแหน่งภายในเนื้อวัสดุ เซรามิก BT

ตาราง 4.3 แสดงสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก BT ที่เผาซินเตอร์ด้วยอุณหภูมิแตกต่างกัน

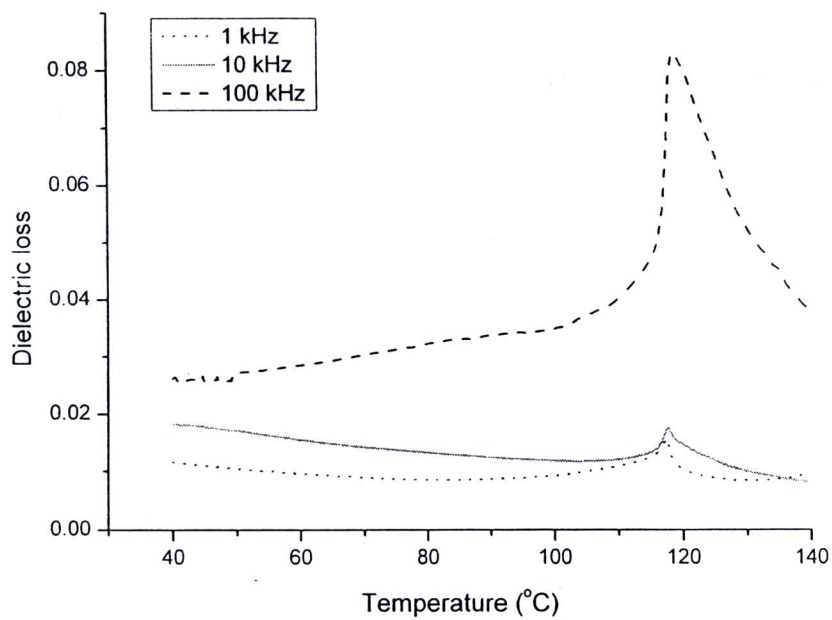
Sintering Temperatures (°C)	T _C (°C)	ε _r max (1 kHz)	tanδ (1 kHz)	P _r (μm/cm ²)	E _c (kV/cm)	References
1325	118	5982	0.009	22.0106	8.8401	
1350	119	5261	0.011	26.6667	10.1657	
1400	119	9395	0.010	30.2293	5.8963	
1450	118	9126	0.012	31.3228	6.1545	
1350	119	~ 9000	-	-	-	[25]
> 1330	125	~ 7000	-	-	-	[26]
1200	130	~ 8000	-	-	-	[27]



รูป 4.14 แสดงสมบัติไดอิเล็กทริก (ก) ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก และ (ข) ค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริก ที่ความถี่ 1 กิโลเฮิร์ตซ์ ของเซรามิก BT เพาซินเตอร์ที่อุณหภูมิแตกต่างกัน เป็นเวลานาน 4 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้น/ลงอุณหภูมิ 10 °ซ/นาที



(ก)

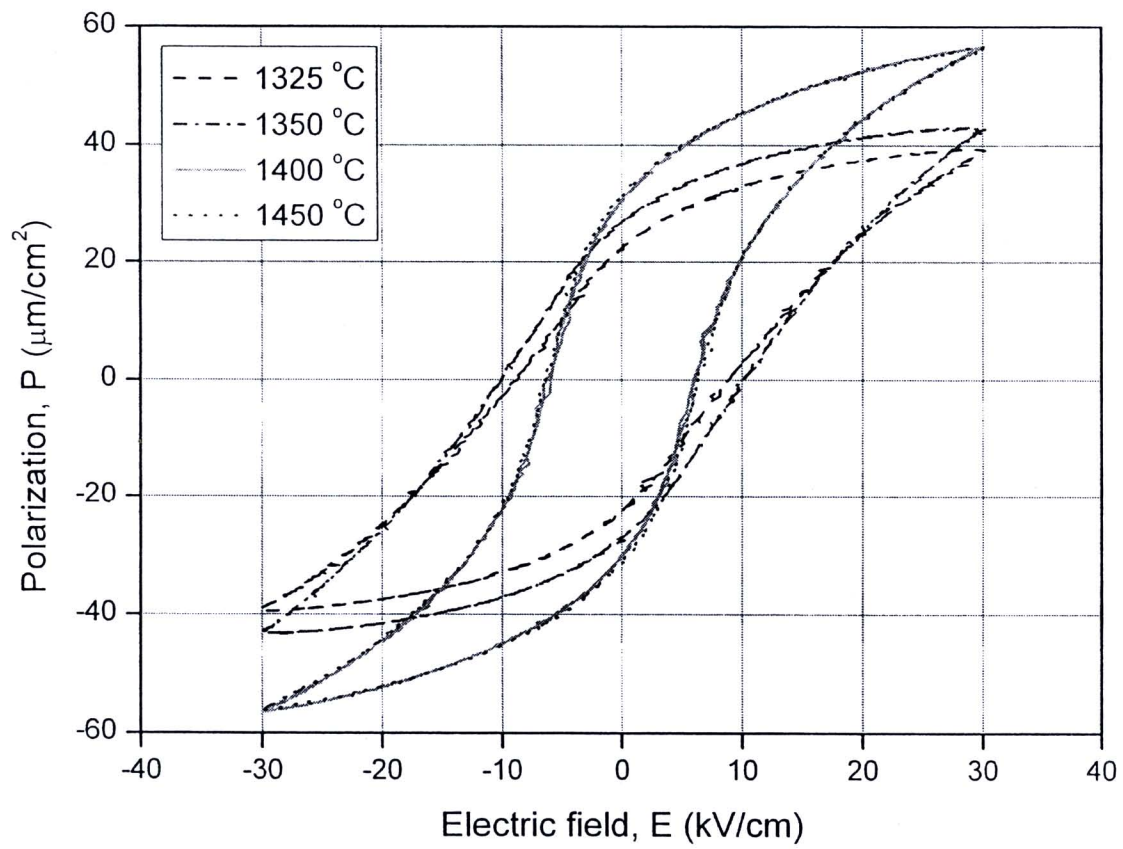


(ข)

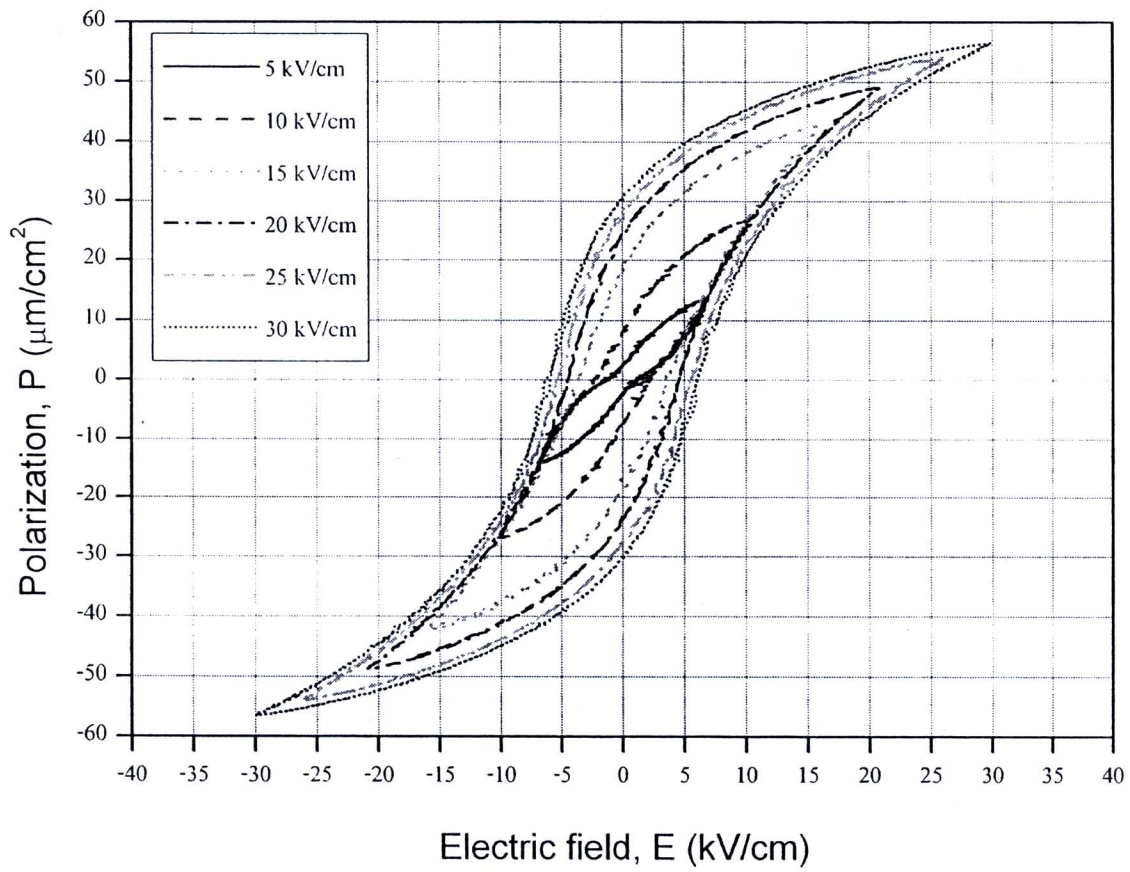
รูป 4.15 แสดงสมบัติไดอิเล็กทริก (ก) ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก และ (ข) ค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริก ที่ความถี่ต่าง ๆ ของเซรามิก BT เผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1400 °ซ เป็นเวลานาน 4 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้น/ลงอุณหภูมิ 10 °ซ/นาที

รูป 4.16 แสดงค่าโพลาริเซชันของวงวนฮิสเทอรีซิส (P-E) เทียบกับสนามไฟฟ้าที่ 30 กิโลโวลต์/เซนติเมตร ของสารเซรามิก BT ที่เผาซินเตอร์ด้วยอุณหภูมิ 1325-1450 °ซ จะเห็นว่า ค่า remnant polarization (P_r) และ saturation polarization (P_s) จะสูงขึ้นตามอุณหภูมิซินเตอร์ แต่ coercive field (E_c) จะมีค่าลดลง เมื่ออุณหภูมิซินเตอร์สูงขึ้น (ตาราง 4.3) สอดคล้องกับงานวิจัยอื่นที่ได้มีการรายงานไว้ก่อนหน้านี้ [59]

ค่าโพลาริเซชันในวงวนฮิสเทอรีซิส (P-E) ของสารเซรามิก BT เทียบกับสนามไฟฟ้าที่ให้แตกต่างกัน แสดงในรูป 4.17 ที่สนามไฟฟ้าต่ำ 5 และ 10 กิโลโวลต์/เซนติเมตร นั้นจะเห็นว่าวงวนฮิสเทอรีซิสที่ได้นั้นมีลักษณะเป็นแบบ pinch ที่คล้ายกับสารแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก [60] สอดคล้องกับงานวิจัยของ Chaisan [37] ที่ได้อธิบายไว้ว่า ปรากฏการณ์นี้อาจจะแสดงกลไกแบบไม่ปกติในการกลับทิศ (switching) ภายในโดเมน ซึ่งปกติจะพบในสารเซรามิกที่เตรียมด้วยเทคนิค mixed-oxide และมีโครงสร้างเป็นแบบ tetragonal [61] และเชื่อว่าเป็นความสัมพันธ์กันของการเกิดปฏิกิริยาระหว่างตำแหน่งที่เป็นแบบจุดและผนังโดเมน [62,63] อย่างไรก็ตาม หลังจากที่เพิ่มสนามไฟฟ้าให้สูงกว่า 10 กิโลโวลต์/เซนติเมตร ก็จะไม่พบวงวนที่มีลักษณะนี้อีก และเมื่อให้สนามไฟฟ้าไปจนถึงจุดสูงสุด (30 กิโลโวลต์/เซนติเมตร) พบว่า BT จะแสดงวงวนเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบพอมบาง (slim loop) โดยมีค่า coercive field (E_c) เท่ากับ 5.8963 กิโลโวลต์/เซนติเมตร ค่า remnant polarization (P_r) เท่ากับ 30.2293 ไมโครคูลอมบ์/ตารางเซนติเมตร และค่า saturation polarization (P_s) เท่ากับ 57.3898 ไมโครคูลอมบ์/ตารางเซนติเมตร



รูป 4.16 แสดงวงวนฮิสเทอรีซิสที่สนามไฟฟ้า 30 กิโลโวลต์/เซนติเมตร ของเซรามิก BT เฟาซินเตอร์ที่อุณหภูมิแตกต่างกัน เป็นเวลานาน 4 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้น/ลงอุณหภูมิ 10 °ซ/นาที



รูป 4.17 แสดงวงวนฮิสเทอรีซิสที่สนามไฟฟ้าแตกต่างกัน ของเซรามิก BT เฝ้าซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1400 °ซ เป็นเวลานาน 4 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้น/ลงอุณหภูมิ 10 °ซ/นาที