

บทที่ 5

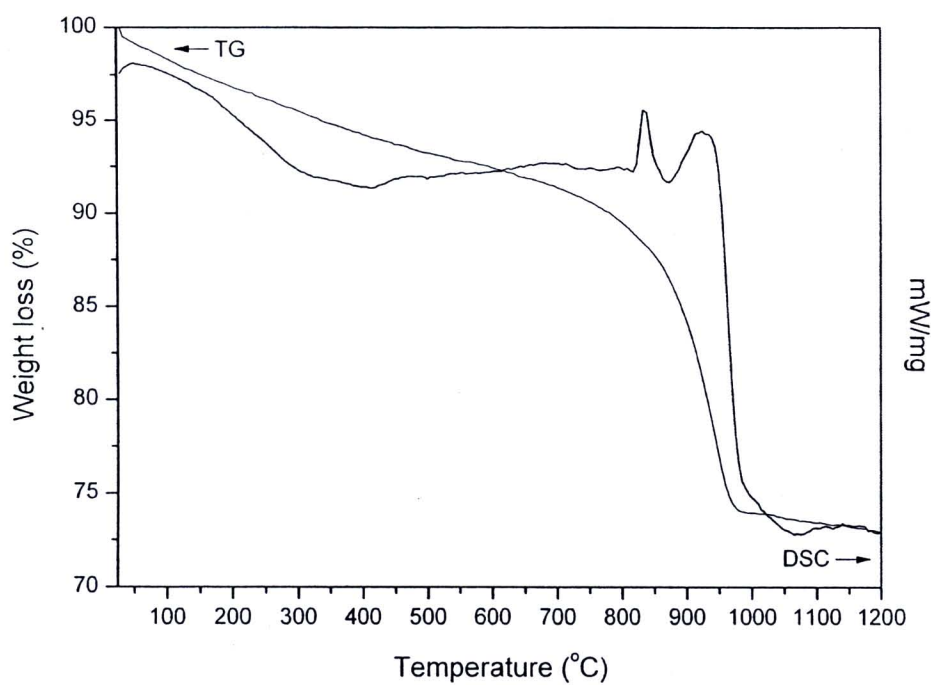
ผลการทดลองและการอภิปรายผล

(ส่วนที่ 2) : แบเรียมไทเทเนต (BaTiO_3) ชนิดที่เจือด้วยเหล็กและไนโอเบียม

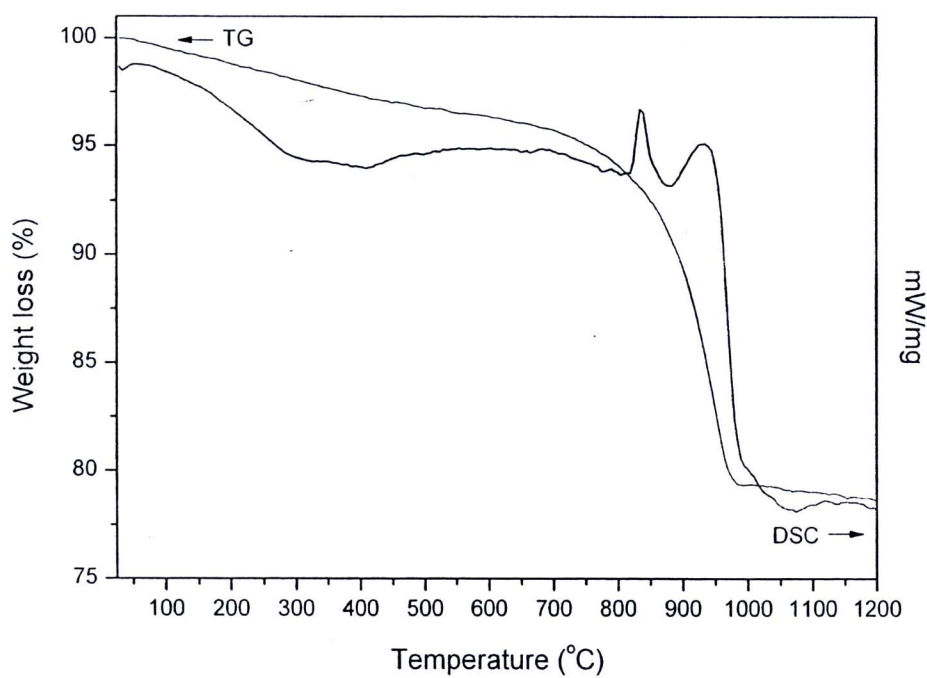
บทนี้นำเสนอผลการทดลองที่ได้จากการเตรียมและการตรวจสอบเฟสแบเรียมไทเทเนต (BaTiO_3) ชนิดที่เจือด้วยเหล็กและไนโอเบียม ทั้งที่อยู่ในรูปของผง และเซรามิก พร้อมทั้งอภิปรายผลการทดลองที่ได้ ดังต่อไปนี้

5.1 ผงแบเรียมไทเทเนตชนิดที่เจือด้วยเหล็กและไนโอเบียม

จากการตรวจสอบผงสารผสมระหว่าง BaCO_3 กับ TiO_2 เจือด้วย Fe_2O_3 และ Nb_2O_5 ในปริมาณต่างกัน ที่ผ่านกระบวนการ vibro-milling เป็นเวลานาน 0.5 ชั่วโมง ด้วยเทคนิค TG-DSC พบว่าได้ผลดังแสดงในรูป 5.1 และ 5.2 ซึ่งจากรูปจะเห็นได้ว่าในช่วงอุณหภูมิห้องถึงประมาณ 500 °C กราฟ DSC แสดงพฤติกรรมที่สอดคล้องกับปรากฏการณ์การดูดและคายความร้อนในช่วงอุณหภูมิประมาณ 70 และ 350 °C ซึ่งเป็นช่วงอุณหภูมิที่สอดคล้องกับกราฟ TG ที่แสดงการสูญเสียน้ำหนักของสาร $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.99-x}\text{Fe}_{0.01}\text{Nb}_x)\text{O}_3$ เมื่อ $x = 0.01$ และ 0.025 ในช่วงแรก โดยคาดว่าพฤติกรรมดังกล่าวนี้ น่าจะเกิดจากการสลายตัวของน้ำและสารอินทรีย์ที่ปะปนเข้ามาจากกระบวนการบดย่อยที่ใช้ [40,41] และเมื่ออุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้นไปจนถึงที่ประมาณ 800-1000 °C ก็พบการเปลี่ยนแปลงของเส้นกราฟ TG-DSC อีกครั้ง ซึ่งน่าจะเกิดจากอนุภาคของสารตั้งต้น BaCO_3 , TiO_2 , Fe_2O_3 และ Nb_2O_5 ได้รับความร้อนจากเครื่อง differential scanning calorimeter หรือ DSC แล้วเกิดการทำปฏิกิริยากันจนทำให้เกิดพฤติกรรมการคายความร้อนแล้วเกิดเป็นเฟสของ $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.99-x}\text{Fe}_{0.01}\text{Nb}_x)\text{O}_3$ สอดคล้องกับผลงานวิจัยของ Brzozowski [64] ที่ได้เคยศึกษาการเตรียมผงสาร BT เจือด้วย Nb โดยใช้เทคนิค high energy-milling เป็นเวลานาน 5 นาที ในรูป 5.1 ที่อุณหภูมิประมาณ 835.7 และ 235.8 °C จะมีการปลดปล่อยพลังงานส่วนเกินออกมาในปริมาณ 36.39 และ 98.07 จูล/กรัม ตามลำดับ และในรูป 5.2 ที่อุณหภูมิประมาณ 835.7 และ 929.9 °C จะมีการปลดปล่อยพลังงานส่วนเกินออกมาในปริมาณ 45.66 และ 62.32 จูล/กรัม ตามลำดับ เช่นเดียวกัน ดังนั้น ข้อมูลเหล่านี้จึงเป็นประโยชน์อย่างมากสำหรับการนำมาใช้ในการกำหนดช่วงอุณหภูมิในการเผาเคลือบชิ้นสารแล้วนำมาทำการตรวจสอบเฟสที่ได้ด้วยเทคนิค XRD อีกครั้ง เพื่อตรวจสอบชนิดของเฟสที่เกิดขึ้น



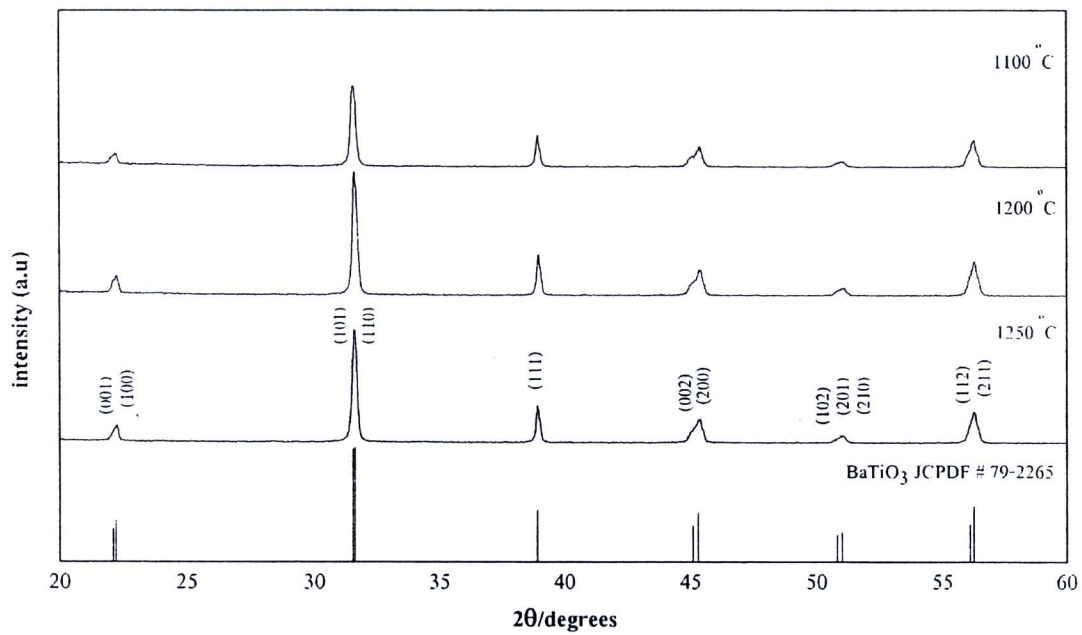
รูป 5.1 TG-DSC ของผงผสม $\text{BaCO}_3 - 0.98\text{TiO}_2 - 0.01\text{Fe}_2\text{O}_3 - 0.01\text{Nb}_2\text{O}_5$



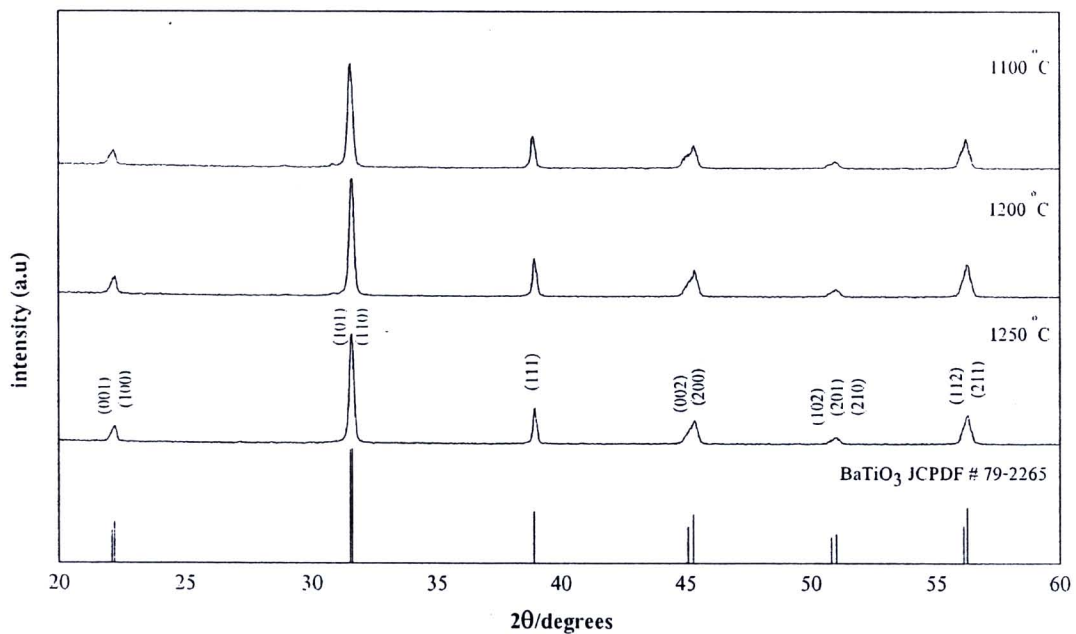
รูป 5.2 TG-DSC ของผงผสม $\text{BaCO}_3 - 0.965\text{TiO}_2 - 0.01\text{Fe}_2\text{O}_3 - 0.025\text{Nb}_2\text{O}_5$

หลังจากที่ทำการเผาแคลไซน์ผง $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.99-x}\text{Fe}_{0.01}\text{Nb}_x)\text{O}_3$ เมื่อ $x = 0.01$ และ 0.025 ที่เตรียมได้จากการบดย่อยแบบ vibro-milling เป็นเวลานาน 0.5 ชั่วโมง ด้วยอุณหภูมิตั้งแต่ $1100 - 1250$ °ซ แล้ว จึงนำสารเหล่านี้มาทำการตรวจสอบชนิดของเฟสที่เกิดขึ้นด้วยการใช้เทคนิค X-ray diffraction (XRD) เพื่อหาเงื่อนไขในการเผาแคลไซน์ที่เหมาะสมสำหรับการเกิดเฟสบริสุทธิ์ของผง $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.99-x}\text{Fe}_{0.01}\text{Nb}_x)\text{O}_3$ เมื่อ $x = 0.01$ และ 0.025 ซึ่งจากผลการตรวจสอบพบว่า ที่อุณหภูมิแคลไซน์ตั้งแต่ 1100 °ซ ขึ้นไปจนถึง 1250 °ซ จะได้สาร $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.98}\text{Fe}_{0.01}\text{Nb}_{0.01})\text{O}_3$ (รูป 5.3) และ $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.965}\text{Fe}_{0.01}\text{Nb}_{0.025})\text{O}_3$ (รูป 5.4) 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] ซึ่งผลการทดลองในครั้งนี้สามารถพิสูจน์ได้ว่า สามารถเตรียมสารสูตร $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.99-x}\text{Fe}_{0.01}\text{Nb}_x)\text{O}_3$ ได้ที่อุณหภูมิแคลไซน์ต่ำกว่างานวิจัยของ Prasertpalichatr [35] ที่สามารถเตรียมได้ที่อุณหภูมิ 1250 °ซ

อย่างไรก็ตาม จากการตรวจสอบเฟสด้วยเทคนิค XRD แล้วไม่พบว่า มีฟิสิกของเหล็ก และไนโอเบียม ปรากฏให้เห็นนั้น ก็เนื่องมาจาก ปริมาณของเหล็กและไนโอเบียมที่เจือมีค่าน้อยกว่า 3 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ทำให้เทคนิค XRD ไม่สามารถวิเคราะห์ได้ ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยที่ได้รายงานไว้แล้วก่อนหน้านี้ [34,35]



รูป 5.3 X-ray diffraction patterns ของผง $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.98}\text{Fe}_{0.01}\text{Nb}_{0.01})\text{O}_3$ ที่ผ่านการบดย่อยแบบ vibro-milling ด้วยเวลานาน 0.5 ชั่วโมง และเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิแตกต่างกัน เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง ด้วยอัตราขึ้น/ลงของอุณหภูมิ 5 °ซ/นาที่



รูป 5.4 X-ray diffraction patterns ของผง $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.965}\text{Fe}_{0.01}\text{Nb}_{0.025})\text{O}_3$ ที่ผ่านการบดย่อยแบบ vibro-milling ด้วยเวลานาน 0.5 ชั่วโมง และเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิแตกต่างกัน เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง ด้วยอัตราขึ้น/ลงของอุณหภูมิ 5 °ซ/นาที่

ในส่วนของคุณลักษณะพื้นฐาน และขนาดอนุภาคสาร $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.99-x}\text{Fe}_{0.01}\text{Nb}_x)\text{O}_3$ เมื่อ $x = 0.01$ และ 0.025 ที่บดย่อยเป็นเวลานาน 0.5 ชั่วโมง แล้วเผาแคลไซน์ด้วยอุณหภูมิแตกต่างกันนั้นจะใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ในการตรวจสอบ ดังแสดงในรูป 5.5 โดยทั่วไป ผงสูตร $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.99-x}\text{Fe}_{0.01}\text{Nb}_x)\text{O}_3$ มีการเกาะตัวกันมาก และมีรูปร่างที่ไม่แน่นอน ประกอบด้วยอนุภาคที่มีขนาดแตกต่างกันหลายขนาดอยู่ในช่วงประมาณ 120-820 นาโนเมตร (ตาราง 5.1) ซึ่งเมื่อให้อุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ที่เหมาะสมแก่สารในแต่ละสูตรแล้วพบว่า นอกจากจะช่วยลดการเกาะตัวของอนุภาคแล้วยังทำให้ได้ขนาดอนุภาคที่มีความสม่ำเสมอ และมีขนาดเล็กลงด้วย เช่น สารในสูตร $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.98}\text{Fe}_{0.01}\text{Nb}_{0.01})\text{O}_3$ เมื่อเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1100 °ซ พบว่า อนุภาคของสาร $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.98}\text{Fe}_{0.01}\text{Nb}_{0.01})\text{O}_3$ มีการจับตัวกันแน่นมาก ทำให้เกิดเป็นกลุ่มก้อนอนุภาคที่มีขนาดค่อนข้างใหญ่ แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิเผาแคลไซน์ขึ้นเป็น 1200 °ซ พบว่า ขนาดอนุภาคนั้นกลับเล็กลง และที่อุณหภูมิเผาแคลไซน์ 1250 °ซ พบว่า มีผลทำให้ขนาดอนุภาคใหญ่กว่าเดิม ซึ่งน่าจะมีสาเหตุมาจากพลังงานความร้อนที่เพิ่มสูงขึ้น แล้วทำให้แต่ละอนุภาคเกิดการเชื่อมติดกันเป็นอนุภาคที่มีขนาดใหญ่ นอกจากนั้น ในงานวิจัยนี้ก็ยังได้ทำการวิเคราะห์ผงสูตร $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.99-x}\text{Fe}_{0.01}\text{Nb}_x)\text{O}_3$ เมื่อ $x = 0.01$ และ 0.025 ด้วยเทคนิค EDS เพื่อเป็นการยืนยันสาร $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.99-x}\text{Fe}_{0.01}\text{Nb}_x)\text{O}_3$ ที่เผาแคลไซน์ได้ในรูป 5.6(ก) พบว่า ค่าอัตราส่วนร้อยละโดยอะตอมของแบเรียม ไทเทเนียม ออกซิเจน เหล็ก และไนโอเบียม ที่ได้จากสเปกตรัม EDS นั้นมีค่าประมาณ 20.3 : 18.7 : 60.8 : 0.1 : 0.1 ซึ่งสามารถประมาณสูตรทางเคมีได้เป็น $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.98}\text{Fe}_{0.01}\text{Nb}_{0.01})\text{O}_3$ และในรูป 5.6(ข) อัตราส่วนร้อยละโดยอะตอมของแบเรียม ไทเทเนียม ออกซิเจน เหล็ก และไนโอเบียม ที่ได้จากสเปกตรัม EDS มีค่าประมาณ 20.8 : 20.4 : 55.1 : 0.1 : 0.3 และสามารถประมาณสูตรทางเคมีได้เป็น $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.965}\text{Fe}_{0.01}\text{Nb}_{0.025})\text{O}_3$

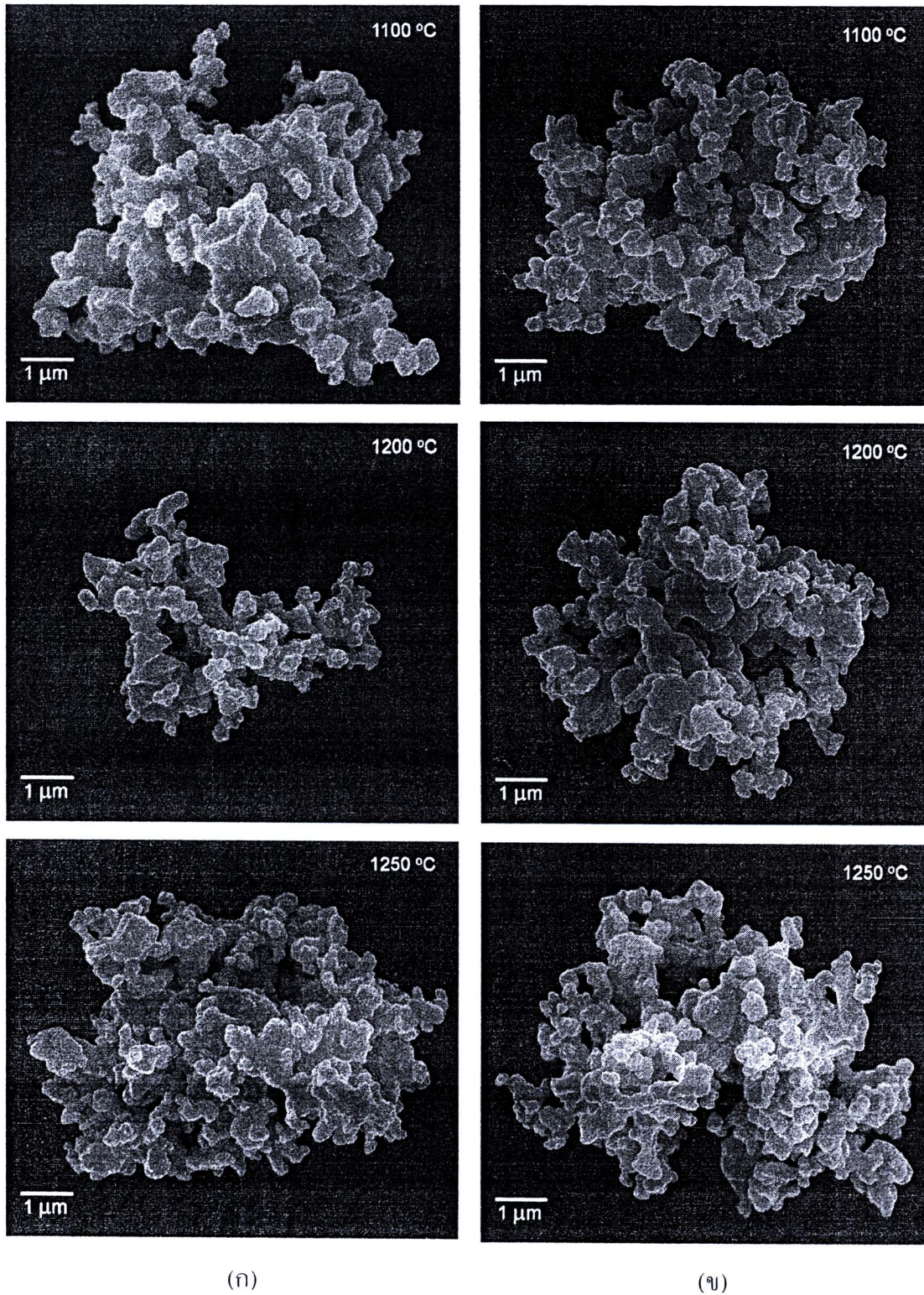
ตาราง 5.1 แสดงปริมาณสารเจือของไนโอเบียม และอุณหภูมิแคลไซน์ต่อขนาดอนุภาคของสาร
สูตร $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.99-x}\text{Fe}_{0.01}\text{Nb}_x)\text{O}_3$

Compositions (x)	Calcination temperatures (°C)	SEM		Laser scattering	
		D (nm)	P (nm)	D (nm)	P (nm)
0.01	1100	390	180-820	333	255-396
	1200	320	180-350	321	255-396
	1250	380	120-820	265	220-342
0.025	1100	330	180-590	285	220-342
	1200	380	240-590	415	342-531
	1250	350	240-650	317	255-396

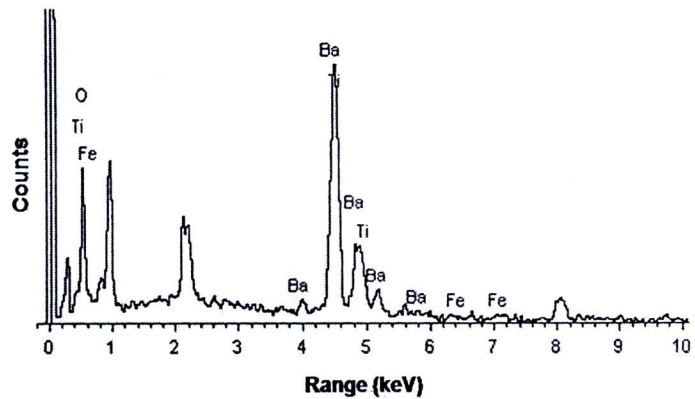
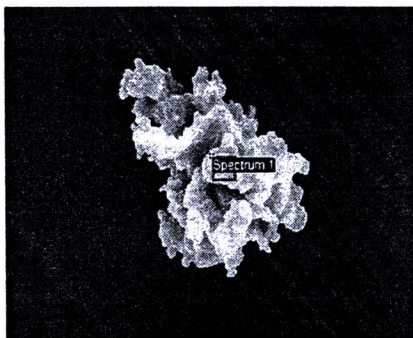
D = Average particle size

P = Particle size distribution or range

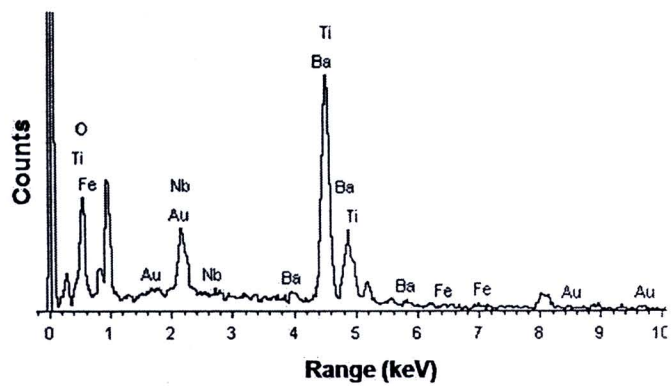
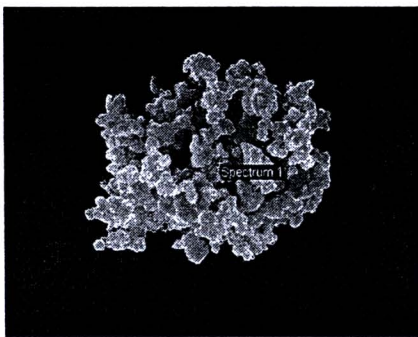
จากการตรวจสอบอิทธิพลของอุณหภูมิแคลไซน์ต่อพฤติกรรมการกระจายตัวของขนาดอนุภาคของ BT ที่เจือด้วยเหล็กและไนโอเบียมสูตร $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.99-x}\text{Fe}_{0.01}\text{Nb}_x)\text{O}_3$ เมื่อ $x = 0.01$ และ 0.025 ด้วยเทคนิค laser scattering พบว่า มีลักษณะการกระจายตัวของขนาดอนุภาคที่คล้ายคลึงกัน โดยเป็นพีกเดี่ยวที่ครอบคลุมค่าของขนาดอนุภาคในช่วงประมาณ 220-531 นาโนเมตร (ตาราง 5.1) ในรูป 5.7 แสดงลักษณะการกระจายตัวของขนาดอนุภาคของ BT ที่เจือด้วยเหล็กและไนโอเบียมสูตร $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.99-x}\text{Fe}_{0.01}\text{Nb}_x)\text{O}_3$ เมื่อ $x = 0.01$ ที่อุณหภูมิแคลไซน์แตกต่างกัน โดยที่อุณหภูมิ 1100 °ซ ค่าเฉลี่ยของขนาดอนุภาคของผง BT ที่เจือด้วยเหล็กและไนโอเบียมจะมีขนาดใหญ่ที่สุด (333 นาโนเมตร) และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิแคลไซน์ให้สูงขึ้นเป็น 1200 °ซ และ 1250 °ซ นั้นจะทำให้ได้ค่าเฉลี่ยขนาดอนุภาคของผง BT ที่เจือด้วยเหล็กและไนโอเบียมเล็กลง (321 และ 265 นาโนเมตร ตามลำดับ) และในรูป 5.8 นั้นแสดงลักษณะการกระจายตัวของขนาดอนุภาคของ BT ที่เจือด้วยเหล็กและไนโอเบียมสูตร $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.99-x}\text{Fe}_{0.01}\text{Nb}_x)\text{O}_3$ เมื่อ $x = 0.025$ พบว่า มีลักษณะการกระจายตัวของขนาดอนุภาคที่คล้ายกับกรณีก่อนหน้านี้ที่ได้อธิบายไป แต่ก็สังเกตเห็นว่าอนุภาคของ BT ที่เจือด้วยเหล็กและไนโอเบียมจะมีขนาดเล็กที่สุดที่อุณหภูมิแคลไซน์ 1100 °ซ ซึ่งน่าจะเกิดจากปริมาณไนโอเบียมที่เจือลงไปแตกต่างกันมีผลทำให้อุณหภูมิแคลไซน์เปลี่ยนแปลงไป



รูป 5.5 ภาพ SEM ของผง (ก) $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.98}\text{Fe}_{0.01}\text{Nb}_{0.01})\text{O}_3$ (ข) $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.965}\text{Fe}_{0.01}\text{Nb}_{0.025})\text{O}_3$ ที่ผ่านการบด
ย่อยแบบ vibro-milling ด้วยเวลานาน 0.5 ชั่วโมง และเผาเคลือบที่อุณหภูมิแตกต่างกัน
เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้น/ลงอุณหภูมิ 5 °C/นาที

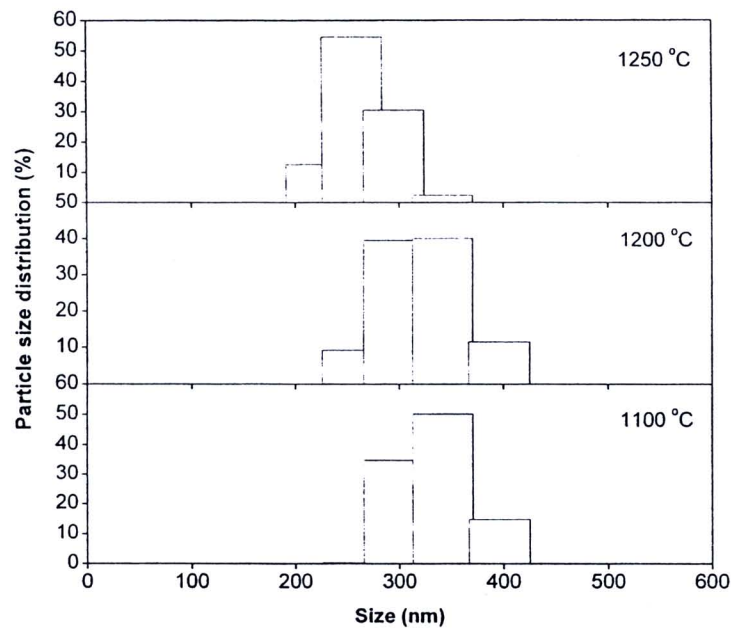


(ก)

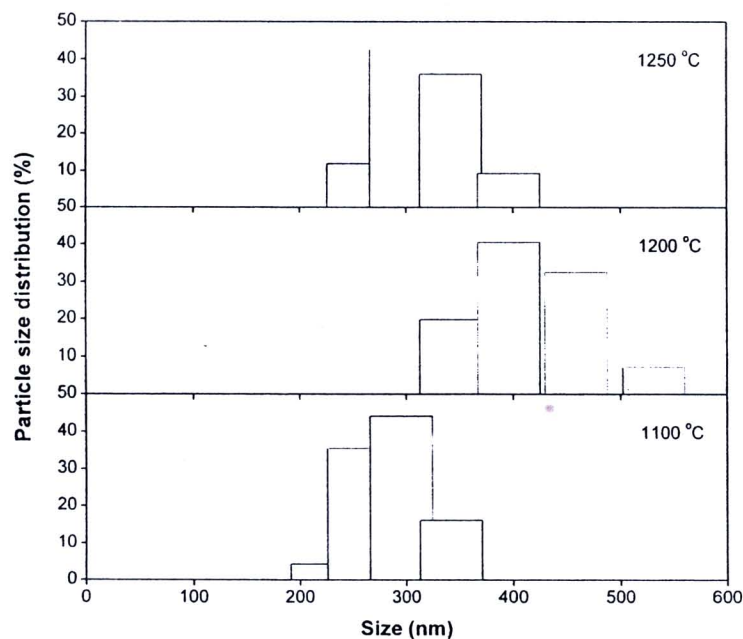


(ข)

รูป 5.6 ผลการตรวจสอบพง (ก) $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.98}\text{Fe}_{0.01}\text{Nb}_{0.01})\text{O}_3$ (ข) $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.965}\text{Fe}_{0.01}\text{Nb}_{0.025})\text{O}_3$ เพาเคลไซน์ที่ 1100 °ซ เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้น/ลงอุณหภูมิ 5 °ซ/นาที ด้วยเทคนิค EDS



รูป 5.7 กราฟการกระจายตัวของขนาดอนุภาคผง $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.98}\text{Fe}_{0.01}\text{Nb}_{0.01})\text{O}_3$ ที่ผ่านการบดย่อยแบบ vibro-milling เป็นเวลานาน 0.5 ชั่วโมง และเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิแตกต่างกัน เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้น/ลงอุณหภูมิ $5^\circ\text{C}/\text{นาที}$



รูป 5.8 กราฟการกระจายตัวของขนาดอนุภาคผง $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.965}\text{Fe}_{0.01}\text{Nb}_{0.025})\text{O}_3$ ที่ผ่านการบดย่อยแบบ vibro-milling เป็นเวลานาน 0.5 ชั่วโมง และเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิแตกต่างกัน เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้น/ลงอุณหภูมิ $5^\circ\text{C}/\text{นาที}$

4.2 เซรามิกแบเรียมไทเทเนตเจือด้วยเหล็กและไนโอเบียม

ในการประดิษฐ์สารเซรามิก BT ที่เจือด้วยเหล็กและไนโอเบียมสูตร $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.99-x}\text{Fe}_{0.01}\text{Nb}_x)\text{O}_3$ เมื่อ $x = 0.01$ และ 0.025 นั้นได้นำเอาผง BT ที่ทำการบดย่อยด้วยเทคนิค vibro-milling เป็นเวลานาน 0.5 ชั่วโมง และเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิตั้งแต่ 1100-1250 °ซ เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้น/ลงอุณหภูมิ 5 °ซ/นาที่ มาทำการอัดขึ้นรูปด้วยเทคนิค uniaxial dry pressing แล้วนำไปเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1300-1400 °ซ (สารสูตร $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.98}\text{Fe}_{0.01}\text{Nb}_{0.01})\text{O}_3$) และ 1350-1450 °ซ (สารสูตร $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.965}\text{Fe}_{0.01}\text{Nb}_{0.025})\text{O}_3$) เป็นเวลานาน 4 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้น/ลงอุณหภูมิ 10 °ซ/นาที่ แล้วจึงนำเซรามิก BT ที่เจือด้วยเหล็กและไนโอเบียมไปทำการตรวจสอบสมบัติทางกายภาพ ลักษณะเฟส โครงสร้างจุลภาค และสมบัติทางไฟฟ้าต่อไป

สำหรับการหาความหนาแน่นของชิ้นงานเซรามิกนั้นจะใช้หลักการของอาร์คิมิดีส (Archimedes) ในการตรวจสอบ ส่วนการหาค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ (%) ของชิ้นงานเซรามิก จะใช้วิธีการคำนวณเทียบกับค่าความหนาแน่นทางทฤษฎีของเซรามิก BT ที่มีเฟสเป็นแบบ tetragonal ซึ่งมีค่าประมาณ 6.025 กรัม/ลูกบาศก์เซนติเมตร (ข้อมูลใน JCPDS หมายเลข 79-2265 [46]) ดังแสดงในตาราง 5.2 ซึ่งจากข้อมูลที่แสดงจะเห็นว่าได้ความหนาแน่น และการหดตัวของเซรามิก BT ที่เจือด้วยเหล็กและไนโอเบียมสูตร $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.99-x}\text{Fe}_{0.01}\text{Nb}_x)\text{O}_3$ เมื่อ $x = 0.01$ และ 0.025 มีค่าสูงขึ้นตามอุณหภูมิซินเตอร์ที่เพิ่มขึ้น สอดคล้องกับงานวิจัยของ Prasertpalichatr [35] โดยชิ้นงานจะมีความหนาแน่นอยู่ในช่วงประมาณ 64-96 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งสารเซรามิกสูตร $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.99-x}\text{Fe}_{0.01}\text{Nb}_x)\text{O}_3$ เมื่อ $x = 0.01$ จะมีความหนาแน่น และค่าการหดตัวสูงสุดประมาณ 95.9 และ 12 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ ที่อุณหภูมิเผาซินเตอร์ 1400 °ซ และที่ $x = 0.025$ จะมีความหนาแน่น และค่าการหดตัวสูงสุดประมาณ 95.8 และ 12 เปอร์เซ็นต์ ที่อุณหภูมิเผาซินเตอร์ 1450 °ซ

ตาราง 5.2 อิทธิพลของอุณหภูมิซินเตอร์ต่อความหนาแน่นสัมพัทธ์ การหดตัว และช่วงขนาดเกรนของเซรามิก BT

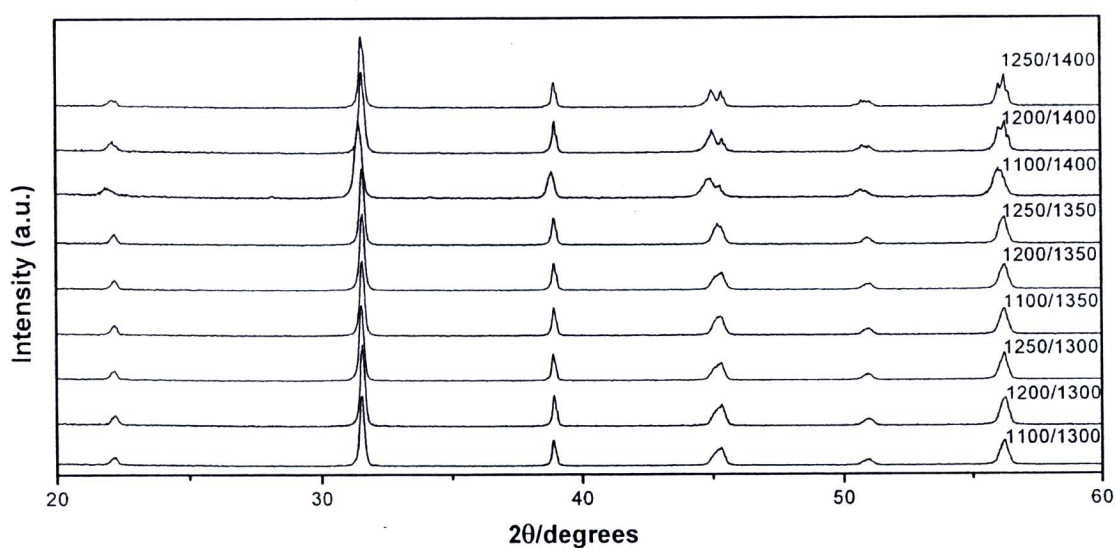
Samples	Conditions TC/TS (°C)	Relative density (%)	Shrinkage (%)	References
Ba(Ti _{0.98} Fe _{0.01} Nb _{0.01})O ₃	1100/1300	68.58	3.3	
	1200/1300	67.19	2.1	
	1250/1300	64.45	2.1	
	1100/1350	79.66	8.0	
	1200/1350	76.28	7.4	
	1250/1350	77.37	6.6	
	1100/1400	94.01	12.4	
	1200/1400	95.95	11.6	
	1250/1400	95.73	11.6	
Ba(Ti _{0.965} Fe _{0.01} Nb _{0.025})O ₃	1100/1350	65.05	3.2	
	1200/1350	67.24	3.5	
	1250/1350	65.19	3.6	
	1100/1400	66.44	2.7	
	1200/1400	66.43	2.5	
	1250/1400	69.93	3.3	
	1100/1450	94.63	12.1	
	1200/1450	95.58	11.6	
	1250/1450	95.80	10.2	
Ba(Ti _{0.99} Fe _{0.01})O ₃	1250/1450	96.57	-	[65]
Ba(Ti _{0.99} Nb _{0.01})O ₃	1250/1450	97.24	-	[65]
Ba(Ti _{0.98} Fe _{0.01} Nb _{0.01})O ₃	1250/1400	98.20	18.6	[35]

TC = Calcination temperature

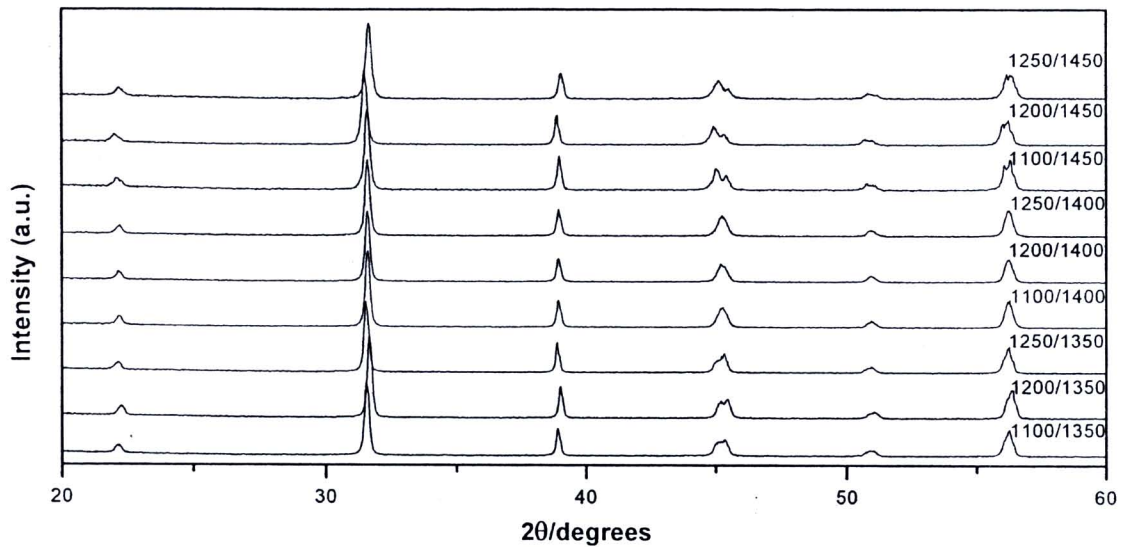
TS = Sintering temperature



รูป 5.9 และ 5.10 แสดง X-ray diffraction patterns ของสารเซรามิก BT เจือด้วยเหล็กและไนโอเบียมสูตร $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.99-x}\text{Fe}_{0.01}\text{Nb}_x)\text{O}_3$ เมื่อ $x = 0.01$ และ 0.025 ที่ผ่านการเผาซินเตอร์ด้วยอุณหภูมิค่าต่าง ๆ เป็นเวลานาน 4 ชั่วโมง โดยใช้อัตราขึ้น/ลงของอุณหภูมิ $10^\circ\text{C}/\text{นาท}$ ซึ่งจะเห็นว่า มีลักษณะโดยทั่วไปคล้ายคลึงกับ X-ray diffraction pattern ของสารเซรามิก BT ดังที่ได้กล่าวมาก่อนหน้า กล่าวคือ ได้สารเซรามิก BT เจือด้วยเหล็กและไนโอเบียมที่มีโครงสร้างเพอรอฟสไกต์บริสุทธิ์แบบ tetragonal สอดคล้องกับข้อมูลของสาร BaTiO_3 ใน JCPDS หมายเลข 79-2265 [46] และงานวิจัยของผู้อื่นที่ได้รายงานไว้ก่อนหน้านี้ [35,64] นอกจากนี้ ยังพบว่าจากการตรวจสอบเฟสด้วยเทคนิค XRD แล้วไม่ปรากฏฟิสิกของเหล็ก และไนโอเบียมให้เห็นเช่นเดียวกับการตรวจสอบในกรณีของผงสูตร $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.99-x}\text{Fe}_{0.01}\text{Nb}_x)\text{O}_3$ ก็เนื่องมาจาก ปริมาณของเหล็กและไนโอเบียมที่เจือมีค่าน้อยกว่า 3 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ทำให้เทคนิค XRD ไม่สามารถวิเคราะห์ได้ ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Yang [66]



รูป 5.9 X-ray diffraction patterns ของเซรามิก $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.98}\text{Fe}_{0.01}\text{Nb}_{0.01})\text{O}_3$ ที่เผาซินเตอร์ด้วยอุณหภูมิค่าต่าง ๆ เป็นเวลานาน 4 ชั่วโมง ด้วยอัตราขึ้น/ลงของอุณหภูมิ $10^\circ\text{C}/\text{นาท}$

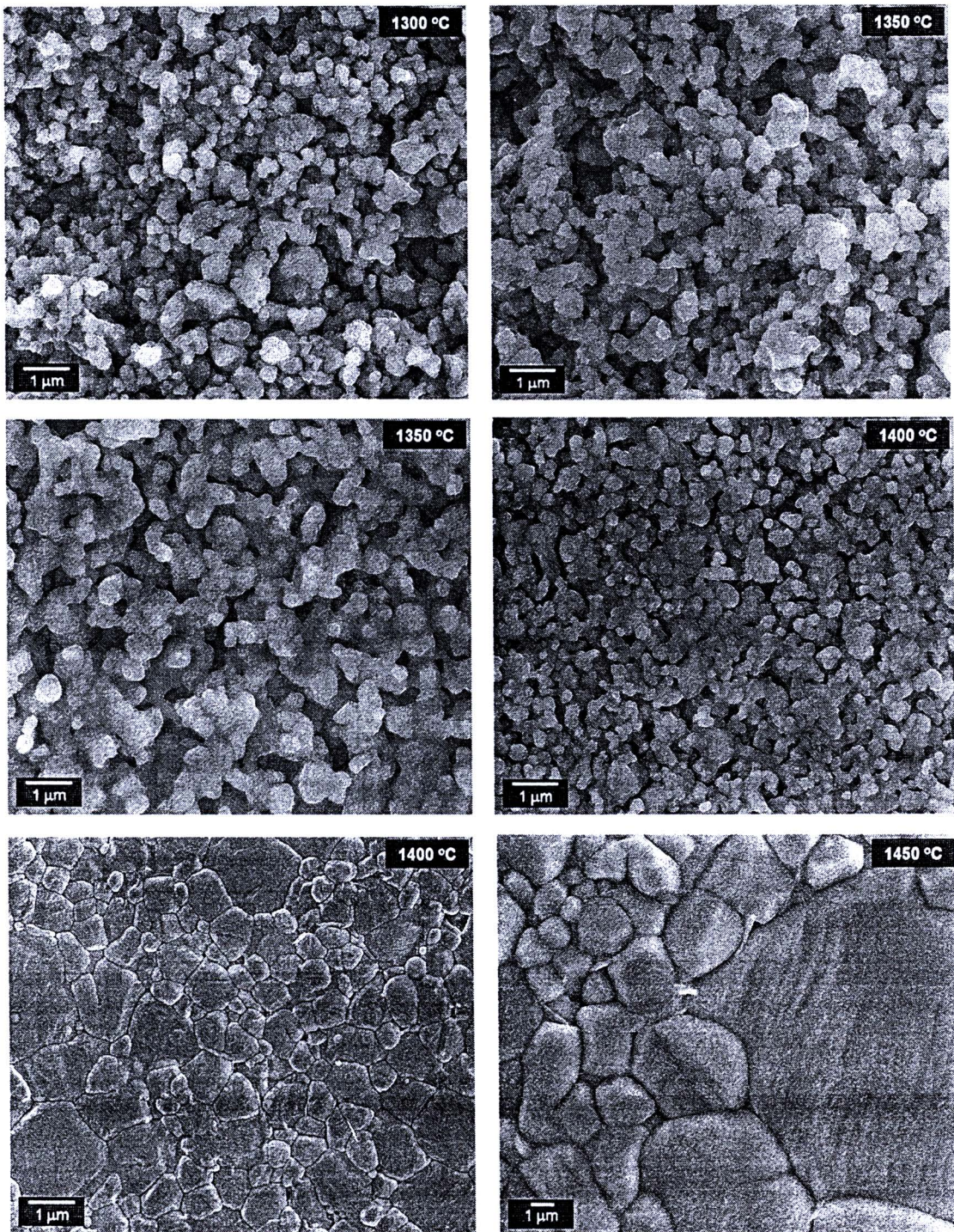


รูป 5.10 X-ray diffraction patterns ของเซรามิก $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.965}\text{Fe}_{0.01}\text{Nb}_{0.025})\text{O}_3$ ที่เผาซินเตอร์ด้วยอุณหภูมิ
ค่าต่าง ๆ เป็นเวลานาน 4 ชั่วโมง ด้วยอัตราขึ้น/ลงของอุณหภูมิ $10^\circ\text{C}/\text{นาที}$

รูป 5.11(ก) และ (ข) แสดงผลการตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคด้วยเทคนิค SEM ของเซรามิก BT เจือด้วยเหล็กและไนโอเบียมสูตร $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.99-x}\text{Fe}_{0.01}\text{Nb}_x)\text{O}_3$ เมื่อ $x = 0.01$ และ 0.025 เผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ $1300\text{--}1400^\circ\text{C}$ และ $1350\text{--}1450^\circ\text{C}$ ตามลำดับ จะเห็นว่า เมื่อเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิสูงขึ้น เกรนของเซรามิก BT เจือด้วยเหล็กและไนโอเบียมจะมีขนาดใหญ่ขึ้น และเกิดการโตของเกรนแบบไม่ปกติ (abnormal grain growth) คือมีทั้งเกรนที่มีขนาดเล็ก (~ 0.1 ไมโครเมตร) ไปจนถึงเกรนที่มีขนาดใหญ่ (~ 15 ไมโครเมตร) แปรตัวอยู่ร่วมกัน และถ้าหากสังเกตที่อุณหภูมิเผาซินเตอร์เดียวกัน แต่ปริมาณการเจือไนโอเบียมต่างกัน ก็พบว่า เกรนจะมีขนาดเล็กลงเมื่อปริมาณการเจือของไนโอเบียมสูงขึ้น อย่างเช่นที่อุณหภูมิซินเตอร์ 1400°C เซรามิก $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.99-x}\text{Fe}_{0.01}\text{Nb}_x)\text{O}_3$ เมื่อ $x = 0.01$ จะมีขนาดของเกรนอยู่ในช่วง $0.2\text{--}2.5$ ไมโครเมตร และเมื่อ $x = 0.025$ เกรนจะมีขนาดเล็กลงอยู่ในช่วง $0.2\text{--}0.9$ ไมโครเมตร สอดคล้องกับงานวิจัยของ Brozowski [67] ที่ทำการประดิษฐ์สารเซรามิก BT ที่เจือด้วยไนโอเบียมโดยเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1350°C เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง พบว่า ที่ $x \leq 0.0015$ เกรนจะมีการโตแบบไม่ปกติ โดยจะมีเกรนหยาดขนาด 100 ไมโครเมตร แทรกอยู่โดยมีเกรนละเอียดเป็นเฟสหลัก และเมื่อปริมาณสารเจือสูงขึ้น $x \geq 0.003$ โครงสร้างจุลภาคของสารเซรามิก BT เจือด้วยไนโอเบียมจะเกิดการเปลี่ยนแปลง เนื่องจากเกรนมีขนาดเล็ก (≤ 1 ไมโครเมตร) นอกจากนั้น โครงสร้างทางจุลภาคของชิ้นงานที่มีความหนาแน่นสูงสุดในแต่ละสูตรยังพบรูพรุนขนาดประมาณ $0.05\text{--}0.2$ ไมโครเมตรด้วย สอดคล้องกับงานวิจัยของ Tangsitrakul [65]

การวัดสมบัติไดอิเล็กทริกเทียบกับอุณหภูมิของเซรามิก BT เจือด้วยเหล็กและไนโอเบียม นั้นจะใช้เครื่อง LCR meter วัดอุณหภูมิตั้งแต่ 40-130 °ซ และวัดที่ความถี่ในช่วง 1-100 กิโลเฮิร์ตซ์ รูป 5.12 และ 5.13 แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและการสูญเสียทางไดอิเล็กทริก ที่ความถี่แตกต่างกัน ของสารเซรามิก $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.99-x}\text{Fe}_{0.01}\text{Nb}_x)\text{O}_3$ เมื่อ x มีค่าเป็น 0.01 และ 0.025 พบว่า เซรามิก BT เจือด้วย เหล็กและไนโอเบียมที่มีเฟสเป็น tetragonal จะแสดงสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก โดยจะมีการ เปลี่ยนแปลงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกแบบฉับพลันที่อุณหภูมิคูรี (T_c) ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่เฟสของสารเกิด การเปลี่ยนแปลง และเมื่อให้ความถี่สูงขึ้น พบว่า สมบัติไดอิเล็กทริกจะมีค่าลดลง ซึ่งมีลักษณะ คล้ายกับที่พบในสารเซรามิก BT ที่มีโครงสร้างเป็น tetragonal เช่นกัน และสอดคล้องกับงานวิจัย ของ Jana [33] ที่ทำการศึกษาพฤติกรรมไดอิเล็กทริกของเหล็กที่เจือลงไปในผง BT ที่มีขนาดใน ระดับนาโนเมตร

ในขณะเดียวกันเมื่อทำการศึกษาอุณหภูมิซินเตอร์ที่มีผลต่อสมบัติไดอิเล็กทริก วัดที่ความถี่ 1 กิโลเฮิร์ตซ์ ของสารเซรามิก BT เจือด้วยเหล็กและไนโอเบียมในสูตร $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.99-x}\text{Fe}_{0.01}\text{Nb}_x)\text{O}_3$ เมื่อ x มีค่าเป็น 0.01 และ 0.025 พบว่า สารสูตร $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.98}\text{Fe}_{0.01}\text{Nb}_{0.01})\text{O}_3$ จะมีค่าไดอิเล็กทริกสูงสุด (7191) ที่อุณหภูมิซินเตอร์ 1400 °ซ ส่วนสารสูตร $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.965}\text{Fe}_{0.01}\text{Nb}_{0.025})\text{O}_3$ จะมีค่าไดอิเล็กทริกสูงสุด (6834) ที่อุณหภูมิซินเตอร์ 1450 °ซ ซึ่งเมื่อเทียบกับสารเซรามิก BT ที่เตรียมได้จากงานวิจัยนี้แล้ว จะเห็นว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของสารเซรามิก BT เจือด้วยเหล็กและไนโอเบียมมีค่าลดลง เมื่อ ปริมาณการเจือของไนโอเบียมเพิ่มขึ้น แต่การสูญเสียทางไดอิเล็กทริก และอุณหภูมิเปลี่ยนเฟสกลับ มีค่าเพิ่มสูงขึ้น ดังแสดงในตาราง 5.3



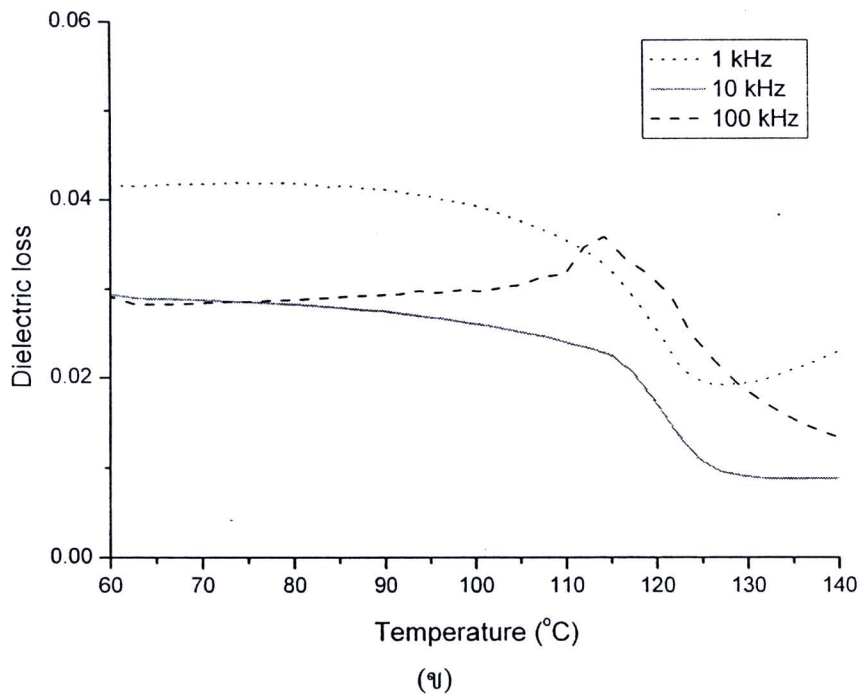
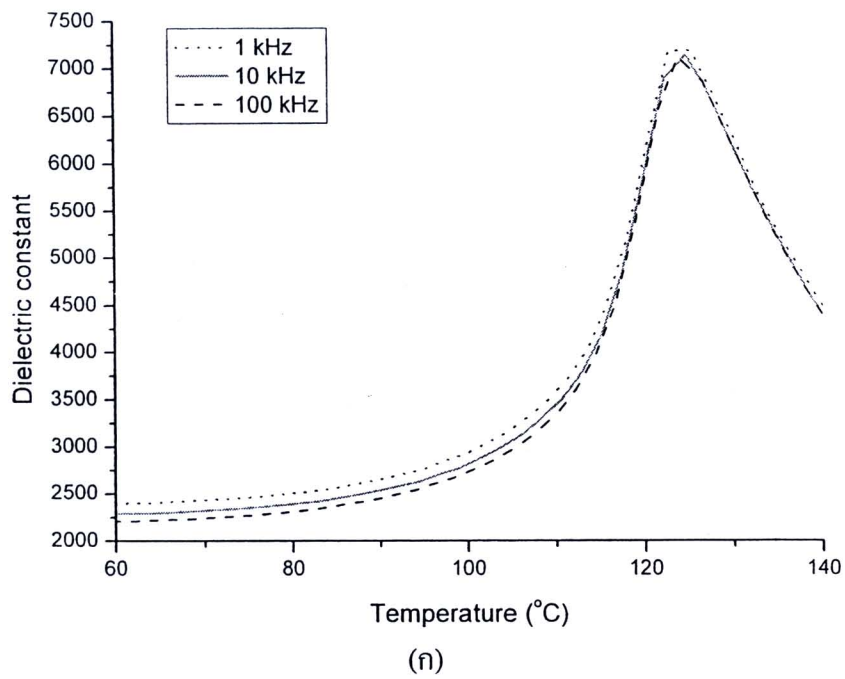
(ก)

(ข)

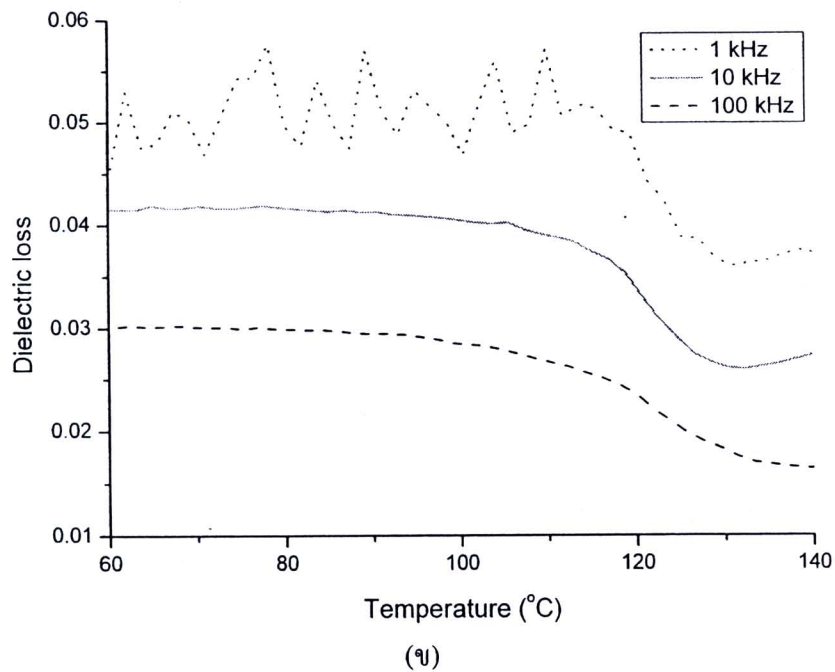
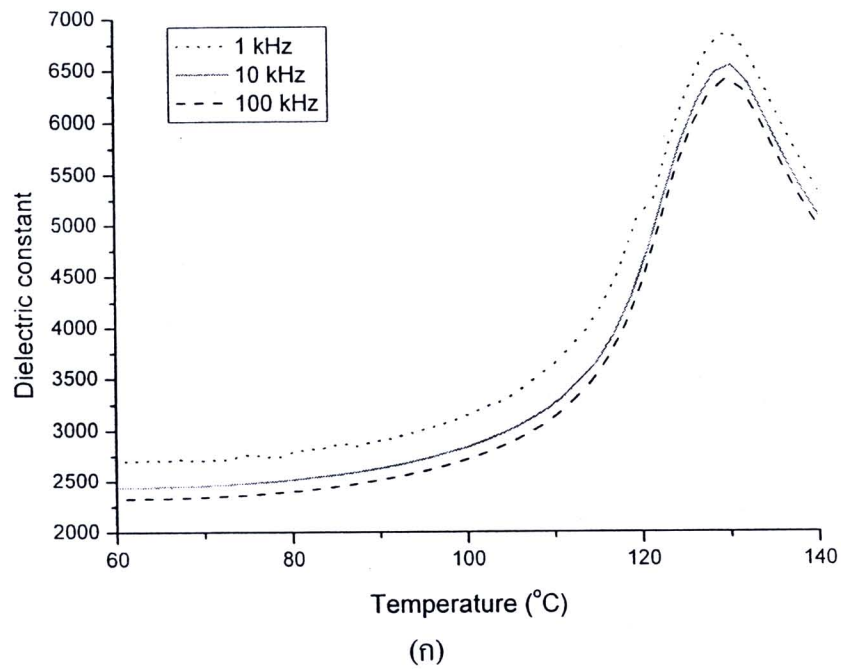
รูป 5.11 ภาพ SEM ของเซรามิก $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.99-x}\text{Fe}_{0.01}\text{Nb}_x)\text{O}_3$ เมื่อ (ก) $x = 0.01$ และ (ข) $x = 0.025$ เผาขึ้นเตอร์ด้วยอุณหภูมิแตกต่างกัน เป็นเวลานาน 4 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้น/ลงอุณหภูมิ $10^\circ\text{C}/\text{นาที}$

ตาราง 5.3 แสดงสมบัติทางกายภาพ และสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก Ba(Ti_{0.99-x}Fe_{0.01}Nb_x)O₃ เมื่อ x = 0.01 และ x = 0.025 เผาซินเตอร์ด้วยอุณหภูมิแตกต่างกัน

Samples	BaTiO ₃	Ba(Ti _{0.98} Fe _{0.01} Nb _{0.01})O ₃	Ba(Ti _{0.965} Fe _{0.01} Nb _{0.025})O ₃	Ba(Ti _{0.99} Nb _{0.01})O ₃
Sintering temp. (°C)	1400	1400	1450	1450
Grain size (μm)	10-60	0.2-2.5	0.8-15.0	1.2
T _c (°C)	119	124	130	108.3
ε _r max (1kHz)	9395	7191	6834	~ 7000
tanδ (1kHz)	0.01	0.02	0.04	-
P _r (μm/cm ²)	30.23	21.16	26.32	2.01 (15 kV)
E _c (kV/cm)	5.90	4.32	4.38	2.92 (15 kV)
Reference	-	-	-	[65]



รูป 5.12 แสดงสมบัติไดอิเล็กทริก (ก) ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก และ (ข) ค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริก ที่ความถี่ต่าง ๆ ของเซรามิก $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.98}\text{Fe}_{0.01}\text{Nb}_{0.01})\text{O}_3$ เฟอร์ริเตอร์ที่อุณหภูมิ 1400 °ซ เป็น เวลานาน 4 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้น/ลงอุณหภูมิ 10 °ซ/นาที

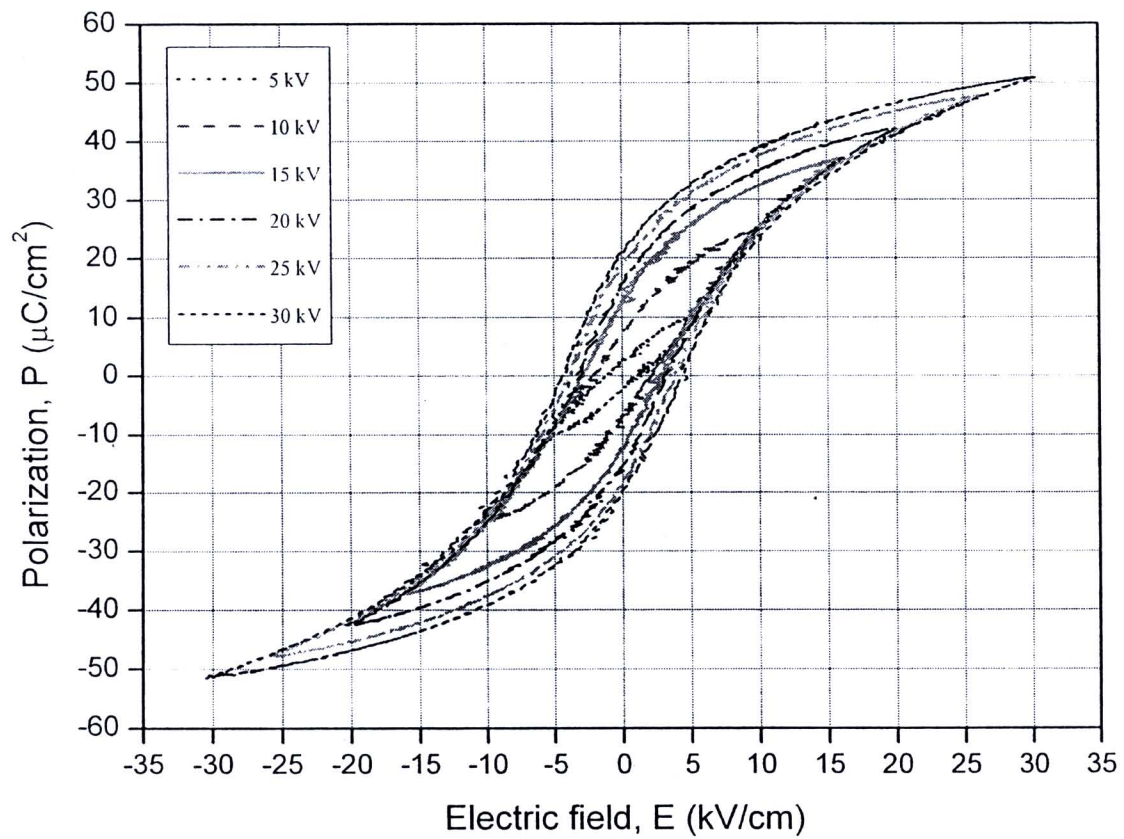


รูป 5.13 แสดงสมบัติไดอิเล็กทริก (ก) ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก และ (ข) ค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริก ที่ความถี่ต่าง ๆ ของเซรามิก $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.965}\text{Fe}_{0.01}\text{Nb}_{0.025})\text{O}_3$ เฝ้าซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1450 °ซ เป็น เวลานาน 4 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้น/ลงอุณหภูมิ 10 °ซ/นาที่

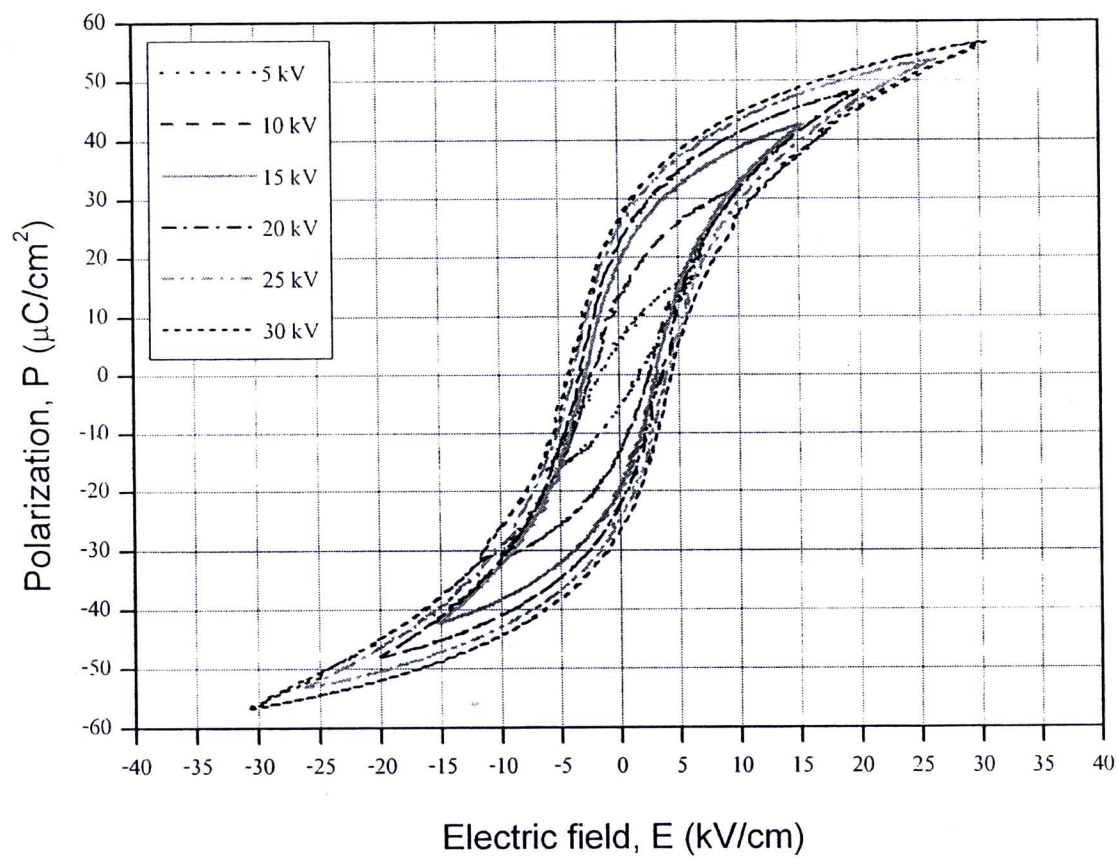
ในการวัดสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกในรูปของวงวนฮิสเทอรีซิส (P-E) ของชิ้นงานนั้น จะใช้การวัดในระบบ Sawyer-Tower เพื่อใช้คำนวณหาตัวแปรที่เกี่ยวข้องกับฮิสเทอรีซิสไม่ว่าจะเป็น saturation polarization (P_s) remanent polarization (P_r) และ coercive field (E_c) ในการหาลักษณะเฉพาะวงวนฮิสเทอรีซิสของสารเซรามิก BT ที่เจือด้วยเหล็กและไนโอเบียมสูตร $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.99-x}\text{Fe}_{0.01}\text{Nb}_x)\text{O}_3$ เมื่อ x มีค่า 0.01 และ 0.025 นั้นจะทำการวัดที่อุณหภูมิห้อง และให้สนามไฟฟ้าตั้งแต่ 1-100 กิโลโวลต์ แก่ระบบ

โดยทั่วไป เมื่อให้สนามไฟฟ้าต่ำ ๆ แก่ระบบวงวนฮิสเทอรีซิส (P-E) จะมีลักษณะเป็นเส้นตรง ซึ่งเป็นวงวนที่ยังไม่อิ่มตัว และจะปรากฏเป็นรูปวงรีเอียง ๆ ทำมุมกับแกน E_0 [68] อย่างไรก็ดีตาม เมื่อให้สนามไฟฟ้าสูงขึ้นวงวนจะเริ่มพองและใหญ่ และมุมการเอียงก็จะเพิ่มขึ้น ซึ่งเป็นพฤติกรรมของสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก โดยเมื่อให้สนามภายนอกเข้าไปจะทำให้เกิดการกลับทิศไปตามสนามไฟฟ้าที่ให้เข้าไป [69] สุดท้ายแล้วก็จะได้วงวนฮิสเทอรีซิสแบบอิ่มตัว เมื่อโคเมนสามารถวางตัวในแนวเดียวกับทิศสนามไฟฟ้า

รูป 5.14 และ 5.15 แสดงวงวนฮิสเทอรีซิสของสารเซรามิก BT เจือด้วยเหล็กและไนโอเบียมสูตร $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.99-x}\text{Fe}_{0.01}\text{Nb}_x)\text{O}_3$ เมื่อ x มีค่า 0.01 และ 0.025 จะเห็นว่า เมื่อให้สนามไฟฟ้าสูงขึ้นจะทำให้ค่า P_s , P_r และ E_c สูงขึ้นด้วย ที่สนามไฟฟ้าเป็น 100 กิโลโวลต์ เซรามิก BT เจือด้วยเหล็กและไนโอเบียมจะแสดงวงวนฮิสเทอรีซิส (P-E) เฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติ แต่เมื่อปริมาณสารเจือของไนโอเบียมสูงขึ้นจาก $x = 0.01$ เป็น 0.025 จะทำให้ค่า P_s , P_r และ E_c เพิ่มขึ้นจาก 50.75, 21.16 ไมโครคูลอมบ์/ตารางเซนติเมตร และ 4.32 กิโลโวลต์/เซนติเมตร ไปเป็น 56.7, 26.32 ไมโครคูลอมบ์/ตารางเซนติเมตร และ 4.38 กิโลโวลต์/เซนติเมตร ตามลำดับ ดังแสดงในตาราง 5.3 และเมื่อเปรียบเทียบสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกระหว่างสารเซรามิก BT และ BT เจือด้วยเหล็กและไนโอเบียมพบว่า ตัวแปรฮิสเทอรีซิสของสารเซรามิก BT เจือด้วยเหล็กและไนโอเบียมมีค่าลดลง ซึ่งคาดว่าน่าจะมีสาเหตุจากการเกิดช่องว่างของออกซิเจน ($V_O^{\bullet\bullet}$) และแบเรียม ($V_{Ba}^{\prime\prime}$) [1] ภายในโครงสร้างของสาร $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.99-x}\text{Fe}_{0.01}\text{Nb}_x)\text{O}_3$



รูป 5.14 แสดงวงวนฮิสเทอรีซิสที่สนามไฟฟ้าแตกต่างกัน ของเซรามิก $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.98}\text{Fe}_{0.01}\text{Nb}_{0.01})\text{O}_3$ เผา
ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1400 °ซ เป็นเวลานาน 4 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้น/ลงอุณหภูมิ 10 °ซ/นาที



รูป 5.15 แสดงวงวนฮิสเทอรีซิสที่สนามไฟฟ้าแตกต่างกัน ของเซรามิก $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.965}\text{Fe}_{0.01}\text{Nb}_{0.025})\text{O}_3$ เผา
ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1450°C เป็นเวลานาน 4 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้น/ลงอุณหภูมิ $10^\circ\text{C}/\text{นาที}$