บทที่ 3
วัสดุ อุปกรณ์ และวิธีการทดลอง

ในบทนี้จะทำการกล่าวในส่วนของสารเคมี วัสดุ อุปกรณ์ รวมถึงขั้นตอนและวิธีการในการทำการทดลอง เพื่อเตรียมผงของสารประกอบโซเดียมโพแทสเซียมไนโอเบตลิเทียมแอนติโมเนตด้วยกระบวนการเกลือหลอมเหลว (molten-salt process) รวมไปถึงขั้นตอนการตรวจสอบ และวิเคราะห์ผงที่ผ่านการเตรียมทั้งในส่วนของการวิเคราะห์ขนาดของอนุภาค (particle size analysis) การวิเคราะห์ด้วยรังสีเอกซ์ (x-ray diffraction analysis) เพื่อหาเงื่อนไขที่เหมาะสมในการเผาแคลไซน์ ศึกษาการขึ้นรูปของชิ้นงาน เพื่อหาเงื่อนไขที่เหมาะสมในการเผาผนึก ศึกษาสมบัติทางกายภาพ คือ การหดตัวและความหนาแน่น ศึกษาโครงสร้างทางจุลภาคของผง ศึกษาโครงสร้างทางจุลภาคของเซรามิก ศึกษาสมบัติทางไดอิเล็กทริก และศึกษาสมบัติเฟร์โรอิเล็กทริก

3.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

สารเคมีที่ใช้ในการทดลองนี้ประกอบไปด้วย Na_2CO_3, K_2CO_3, Nb_2O_5, Li_2CO_3, และ Sb_2O_5 ซึ่งได้ชี้แจงรายละเอียดไว้ในตารางที่ 3.1 ซึ่งสารตั้งต้นที่นำมาใช้นี้มีความบริสุทธิ์ที่มากกว่า 99 % โดยที่สารเคมีตั้งต้นนี้ได้ทำการอบสารเพื่อไล่ความชื้นและได้น้ำหนักที่แท้จริงก่อนทำการทดลอง

ตารางที่ 3.1 แสดงถึงสารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

ชื่อสารเคมี	ผู้ผลิต	ความบริสุทธิ์
โซเดียมคาร์บอเนต (Na_2CO_3)	Riedel-de Haën	≥ 99.9 %
โพแทสเซียมคาร์บอเนต (K_2CO_3)	Sigma-Aldrich	≥ 99.9%
ไนโอเบียมออกไซด์ (Nb_2O_5)	Sigma-Aldrich	≥ 99.9%
ลิเทียมคาร์บอเนต (Li_2CO_3)		
แอนติโมนีออกไซด์ (Sb_2O_5)		
อะซีโตน		
เอทิลแอลกอฮอล์		

3.2 อุปกรณ์ และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง

ตารางที่ 3.2 แสดงถึงอุปกรณ์ และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง

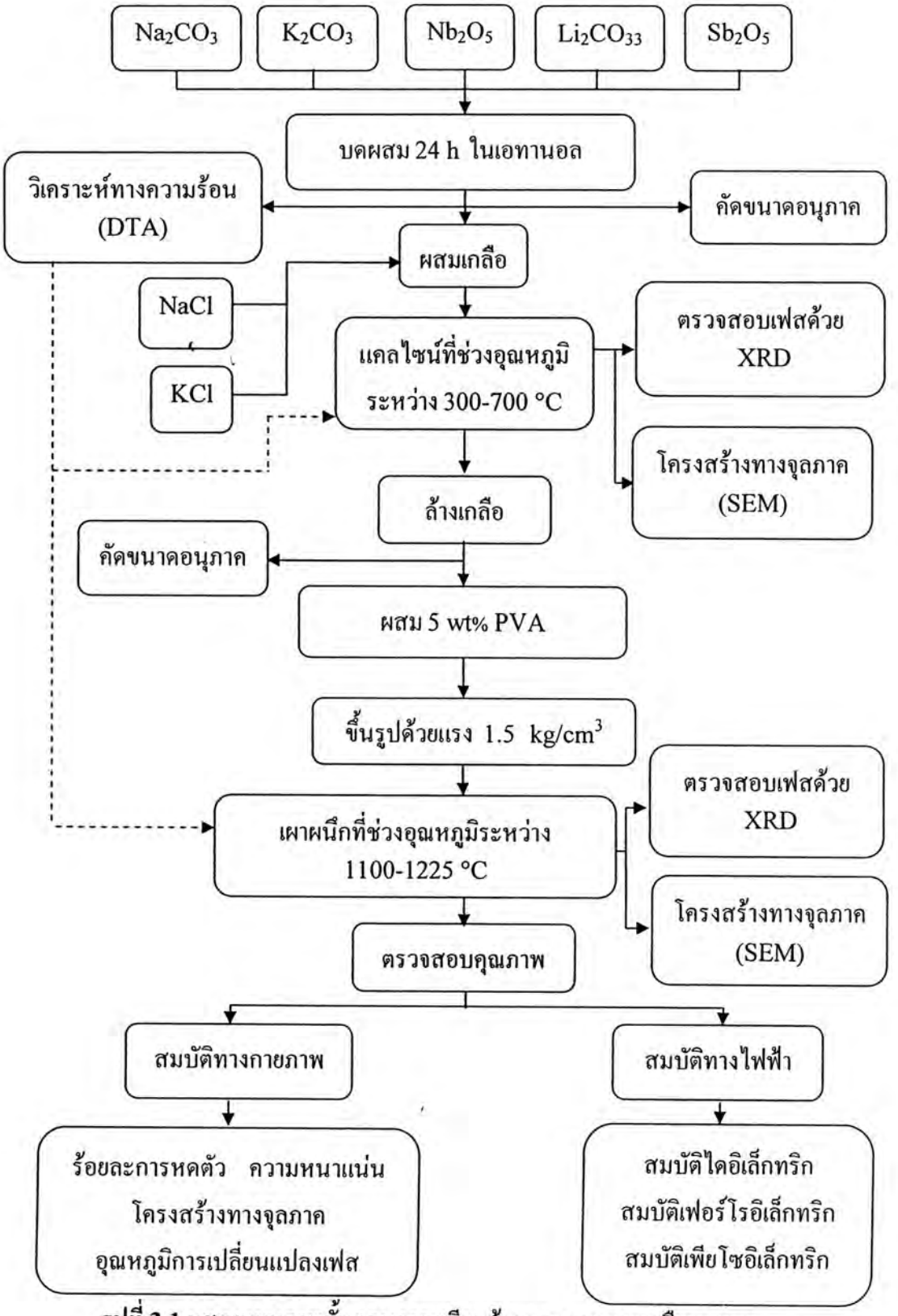
อุปกรณ์ และเครื่องมือ	ผู้ผลิต	รุ่น
กระดาษชั่งสาร		
กระดาษทิชชู		
กระดาษทราย	Struers	600, 800, 1000, 1200
กระปุกแก้วและพลาสติกสำหรับใส่สารแบบผง		
กล่องพลาสติกสำหรับใส่เม็ดสาร		
กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscopy ; SEM)		
โกร่งบดสาร (agate mortar)		
ขวดบดสารชนิด Polyetylene	Nalgein	250 มิลลิลิตร
ขวดพลาสติกชนิดซีบีบสำหรับใส่เอทิลแอลกอฮอล์		
เครื่องกำเนิดความต่างศักย์สูง	Trek	610D
เครื่องกำเนิดรังสีเอ็กซ์	JEOL	JDX-3530
เครื่องกรองน้ำไม่มีประจุ		
เครื่องขัดไฟฟ้า	Struers	
เครื่องควบคุมอุณหภูมิของเหลว	Neslab	gp-300
เครื่องชั่งไฟฟ้า 4 ตำแหน่ง	Satorious	BP-2215
เครื่องบดผสมไฟฟ้า		
เครื่องวิเคราะห์ขนาดอนุภาค DLS		
เครื่องวิเคราะห์ทางความร้อน DTA		
เครื่องวัดขนาดอนุภาคด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบน	Malvern	Mastersizer-S
เครื่องวัดฮีสเทอรีซีส	Radiant Technologies, Inc.	RT66A
เครื่องเหวี่ยงสาร		
เครื่องให้ความร้อนพร้อมแม่เหล็ก	IKA	

ตารางที่ 3.2 แสดงถึงอุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง (ต่อ)

อุปกรณ์ และเครื่องมือ	ผู้ผลิต	รุ่น
เครื่องอัดขึ้นรูประบบไฮโดรลิก	CARVER	Carver 3853-0
เครื่องอัลตราโซนิค		
เครื่อง sputtering	JEOL	JMS 5910LV
เครื่อง L-C-R มิเตอร์	Hewlette Packard	4194A
จานเพาะเชื้อ		
ชุดอัดสารเส้นผ่านศูนย์กลาง 1 cm		
ช้อนตักสารเหล็กกล้าไร้สนิม		
ตาเผาไฟฟ้า	Modutemp	
เตาอบสาร	Memmert	UE-300
โถดูดความชื้น		
ถ้วยอะลูมินาพร้อมฝาปิด (crucible)		
เทปคาร์บอน (carbon tape)		
แท่งทองเหลือง (stub)		
ปากคีบเหล็กกล้าไร้สนิม (forceps)		
แผ่นอะลูมินา		
แผ่นอะลูมิเนียม (aluminium foil)		
ผงขัดอะลูมินาขนาด 0.1 μm		
เวอร์เนียคาลิบเปอร์ระบบดิจิตอล		
ไมโครมิเตอร์	Mitutoyo	Digimatic
ลูกบด YSZ (yttrium-stabilized zirconia)	Sernic	7 mm

3.3 วิธีการทดลอง

ในการทดลองนี้ได้ศึกษาถึงการเตรียม สารประกอบโซเดียมโพแทสเซียมไนโอเบต ลิเทียมแอนติโมเนต (sodium potassium niobate lithium antimonate) หรือ KNN-LS ด้วยกระบวนการเกลือหลอมเหลว (molten salts process) ซึ่งเป็นการผสมกันระหว่าง Na_2CO_3, K_2CO_3, Nb_2O_5, Li_2CO_3, Sb_2O_5, NaCl และ KCl ซึ่งมีความบริสุทธิ์มากกว่า 99 % ดังแสดงในตารางที่ 3.1

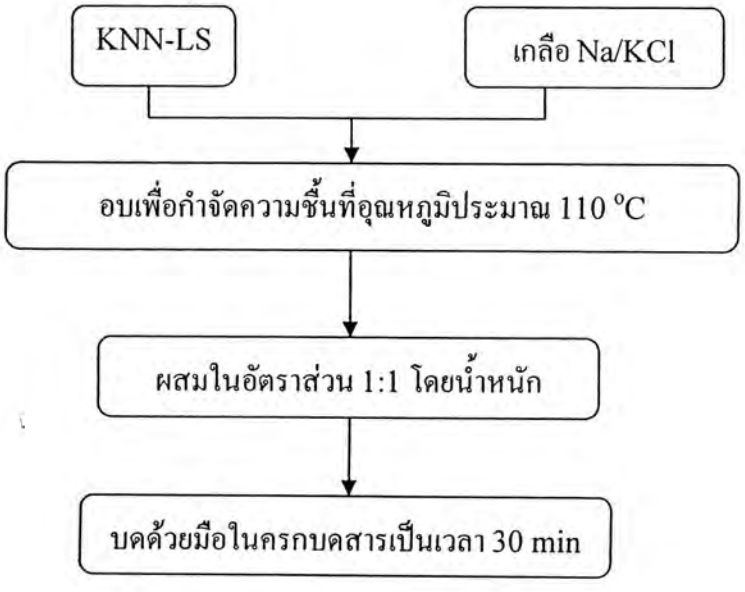


รูปที่ 3.1 แสดงแผนภาพขั้นตอนการเตรียมด้วยกระบวนการเกลือหลอมเหลว

3.3.1 การเตรียมด้วยวิธีแบบการผสมเกลือหลอมเหลว

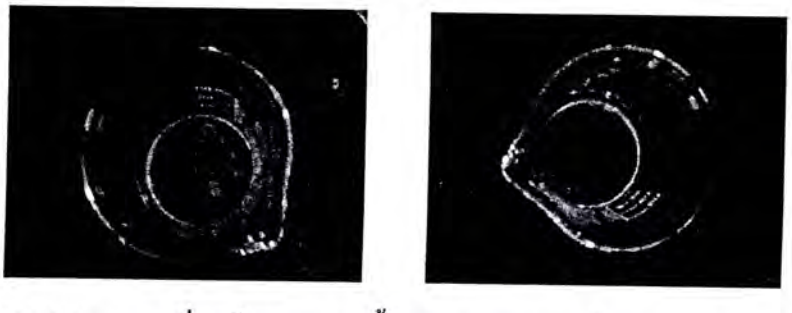
ในการเตรียมเซรามิกโซเดียมโพแทสเซียมไนโอเบตลิเทียมแอนติโมเนต ($0.948Na_{0.5}K_{0.5}NbO_3 - 0.052LiSbO_3$) ด้วยวิธีการแบบผสมเกลือหลอมเหลว (molten salts process) ซึ่งเป็นเทคนิคที่สะดวก เป็นการเตรียมที่ดี ใช้ต้นทุนต่ำ และสามารถได้ผลลัพธ์ตามสัดส่วนที่ต้องการ อีกทั้งยังเป็นการลดปัญหาของการใช้อุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ที่สูง ในการทดลองนี้ได้ทำการผสมสารโซเดียมคาร์บอเนต (Na_2CO_3) โพแทสเซียมคาร์บอเนต (K_2CO_3) ไนโอเบียมออกไซด์ (Nb_2O_5) ลิเทียมคาร์บอเนต (Li_2CO_3) และแอนติโมนีออกไซด์ (Sb_2O_5) ซึ่งเป็นสารตั้งต้นเข้าด้วยกัน ในอัตราส่วนที่ได้คำนวณไว้แล้วดังแสดงในตารางที่ 3.1 โดยใช้เทคนิคการผสมแบบหมุนวนในขวดบดสารด้วยลูกบดเซอร์โคเนียเป็นเวลา 24 h หลังจากบดผสมเสร็จแล้วนำสารที่ได้มาทำการอบแห้งแล้วจึงนำผงที่ได้มาทำการตรวจสอบสมบัติทางความร้อนเพื่อหาช่วงอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ จากนั้นนำผงที่ได้จากการบดผสมมาทำการผสมกับเกลือ NaCl และ KCl ที่ถูกเตรียมไว้แล้ว โดยนำมาผสมกันในอัตราส่วน 1:1 โดยน้ำหนัก การผสมกันของผงโซเดียมโพแทสเซียมไนโอเบตลิเทียมแอนติโมเนตกับเกลือ บดผสมด้วยมือในครกเซรามิกเป็นเวลา 30 m จากนั้นนำผงที่ได้มาทำการเผาแคลไซน์เพื่อหาเงื่อนไขอุณหภูมิที่เหมาะสมในการเปลี่ยนเฟส หลังจากการเผาแคลไซน์เสร็จ นำผงที่ได้มาทำการล้างเกลือออก โดยใช้ร้อนน้ำปราศจากประจุ (D.I. water) และทำการตรวจสอบการหลงเหลือไอออนของคลอไรด์ด้วยซิลเวอร์ไนเตรต (Ag_2NO_3) จากนั้นอบสารให้แห้งก็จะได้มาซึ่งผงของโซเดียมโพแทสเซียมไนโอเบตลิเทียมแอนติโมเนต ต่อจากนั้นทำการตรวจสอบรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ตรวจสอบโครงสร้างทางจุลภาค และตรวจสอบขนาดอนุภาคของผงหลังจากแคลไซน์ จากนั้นนำผงที่ได้มาทำการอัดเม็ดขึ้นรูปชิ้นงานแต่ก่อนการอัดเม็ดขึ้นจะต้องมีการเติมสารสร้างการยึดเหนี่ยว (binder) โดยใช้โพลีไวนิลแอลกอฮอล์ (polyvinyl alcohol ; PVA) ลงไปในปริมาณ 0.5 wt% เพื่อให้ชิ้นงานก่อนเผา (green body) มีความแข็งแรงเพียงพอที่จะเคลื่อนย้ายได้โดยไม่เกิดความเสียหาเกิดขึ้น และยังมีส่วนในการเพิ่มความสามารถในการเผาผนึกสารอีกด้วย จากนั้นนำชิ้นงานที่ได้มาทำการเผาผนึก ภายหลังการเผาผนึกเสร็จ นำชิ้นงานไปทำการตรวจสอบสมบัติทางกายภาพ คือ ความหนาแน่น ร้อยละการหดตัวเชิงเส้น รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์เพื่อคำนวณหาความหนาแน่นทางทฤษฎี และทำการตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้าต่างๆ ได้แก่ สมบัติไดอิเล็กทริก สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก สมบัติทางเพียโซอิเล็กทริก ตามลำดับ

สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ ห้องสมุดงานวิจัย



รูปที่ 3.2 แสดงขั้นตอนการเตรียมด้วยกระบวนการเกลือหลอมเหลว

(a)



รูปภาพที่ 3.3 (a) แสดงเครื่องล้างและ (b) ขั้นตอนการตรวจหาไอออนของคลอไรด์ (b1) มีไอออนของคลอไรด์ (b2) ไม่มีไอออนของคลอไรด์

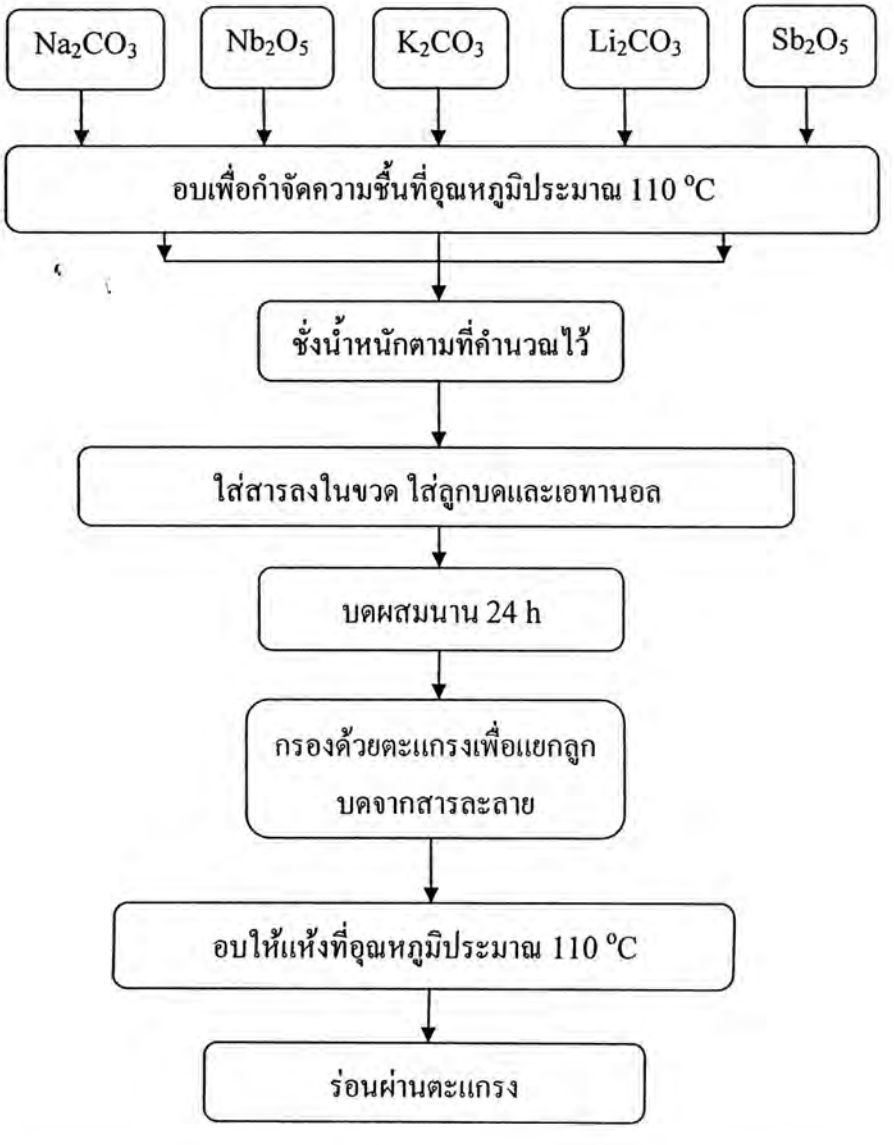
3.3.2 การเตรียมสารประกอบโซเดียมโพแทสเซียมไนโอเบตลิเทียมแอนติโมเนต

ก่อนการเตรียมสารประกอบโซเดียมโพแทสเซียมไนโอเบตลิเทียมแอนติโมเนต ($0.948Na_{0.5}K_{0.5}NbO_3 - 0.052LiSbO_3$; KNN-LS) ได้นำสารซึ่งได้แก่ โซเดียมคาร์บอเนต (Na_2CO_3) โพแทสเซียมคาร์บอเนต (K_2CO_3) ไนโอเบียมออกไซด์ (Nb_2O_5) ลิเทียมคาร์บอเนต (Li_2CO_3) และแอนติโมนีออกไซด์ (Sb_2O_5)ไปอบที่อุณหภูมิประมาณ 110 °C ใช้เวลาในการอบนาน 24 h เพื่อเป็นการกำจัดความชื้นในสารเคมีแต่ละชนิด ซึ่งในที่นี้มีสารเคมีตั้งต้นที่เป็นสารประกอบคาร์บอเนตอยู่ 3 ตัวด้วยกันได้แก่ โซเดียมคาร์บอเนต (Na_2CO_3) โพแทสเซียมคาร์บอเนต (K_2CO_3) และลิเทียมคาร์บอเนต (Li_2CO_3) ซึ่งสารตั้งต้นทั้งสามชนิดนี้เป็นสารที่ดูดความชื้นได้ง่าย และจะดูดซึมโมเลกุลของน้ำไว้ที่อนุภาคผิว [30] ดังนั้นจำเป็นที่จะต้องมีการควบคุมความชื้นในทุกกระบวนการเพื่อลดปัญหาอันเกิดจากปริมาณความชื้นในสารตั้งต้น โดยเฉพาะในขั้นตอนการชั่งน้ำหนักสารตั้งต้นในการบดผสมในขวดบดสาร โดยในการทดลองนี้ได้ทำการเตรียมสารตามสมการที่ 3.1

$$0.237Na_2CO_3 + 0.237K_2CO_3 + 0.026Li_2CO_3 + 0.474Nb_2O_5 + 0.026Nb_2O_5 \longrightarrow (Na_{0.5}K_{0.5}Nb)_{0.948}(LiSb)_{0.052}O_3 + 0.5CO_2 \qquad (3.1)$$

ภายหลังจากการอบสารเคมีตั้งต้นเพื่อกำจัดความชื้นที่อุณหภูมิ 110 °C เป็นเวลา 24 h ทำการเตรียมสารประกอบโซเดียมโพแทสเซียมไนโอเบตลิเทียมแอนติโมเนตปริมาณ 30 g โดยการชั่งสารเคมีตั้งต้นในอัตราส่วนและปริมาณดังที่คำนวณไว้แล้ว จากนั้นนำสารเคมีที่เตรียมไว้แล้วเทลงในขวดพลาสติกขนาด 100 ml และทำการใส่เม็ดบดเส้นผ่านศูนย์ขนาดประมาณ 5.43 mm พร้อมทั้งใส่เอทานอล ปิดขวดให้แน่นเพื่อป้องกันการซึมออกของสารโดยใช้เทปพันท่อประปาช่วยก่อนทำการปิดฝา จากนั้นขวดที่บรรจุด้วยสารตั้งต้นที่ใส่ลูกบดและผสมเอทานอลแล้วนำไปวางบนเครื่องบดผสมแบบหมุนวน ที่มีความเร็วประมาณ 1,430 rpm บดต่อเนื่องเป็นเวลานาน 24 h เมื่อเสร็จสิ้นกระบวนการบดผสมแล้ว จากนั้นทำการแยกสารละลายของสารประกอบโซเดียมโพแทสเซียมไนโอเบตลิเทียมแอนติโมเนตออกจากลูกบด ด้วยการใช้ตะแกรงกรองเอาสารละลายที่มีลักษณะเหมือนของเหลวหนืดลงในบีกเกอร์ พร้อมกับใช้เอทานอลฉีดล้างสารที่ติดอยู่ตามผิวของลูกบด เมื่อทำการล้างและแยกลูกบดออกจากสารละลายแล้ว นำสารละลายที่มีลักษณะเหมือนของเหลวหนืดมาทำการอบให้แห้งโดยนำบีกเกอร์วางลงบนเครื่องให้ความร้อน (hot plate) จนแห้ง จากนั้นนำไปอบที่อุณหภูมิประมาณ 110 °C ทิ้งไว้ประมาณ 24 h จากนั้นนำมาทำการคัด

ขนาดอนุภาคโดยการร่อนผ่านตะแกรง โดยขั้นตอนการเตรียมสารประกอบโซเดียมโพแทสเซียมไนโอเบตลิเทียมแอนติโมเนตแสดงในรูปที่ 3.4

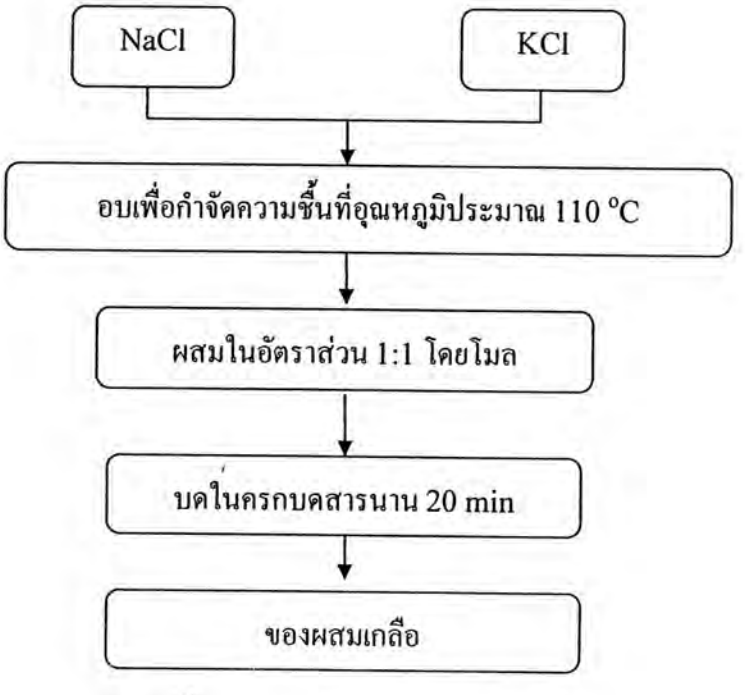


รูปที่ 3.4 แสดงแผนภาพขั้นตอนการเตรียมสารประกอบโซเดียมโพแทสเซียมไนโอเบตลิเทียมแอนติโมเนต

3.3.3 การเตรียมเกลือ

จากหลายงานวิจัยที่ผ่านมา เกลือที่นำมาใช้ในการเตรียมสารด้วยกระบวนการเกลือหลอมเหลวนั้นมีหลากหลายชนิด อันได้แก่ NaCl, KCl และ Na_2SO_4 โดยจากงานวิจัยของ Zeng และคณะ [ ] พบว่าถ้าใช้เกลือ NaCl และ KCl ผสมกันในอัตราส่วน 1:1 โดยโมล แล้วผสมกับสารตัวอย่างในอัตราส่วน 1:1 โดยน้ำหนัก จะช่วยลดอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ลงได้สูงที่สุดเมื่อเทียบกับการใช้เกลือ NaCl และ KCl ผสมกันในอัตราส่วนอื่นๆ นอกจากนั้นแล้วยังพบว่า ที่อัตราส่วนนี้ยังส่งผลให้สารตัวอย่างหลังจากการเตรียมมีขนาดเล็กมากที่สุดในเรือนนาโนเมตร

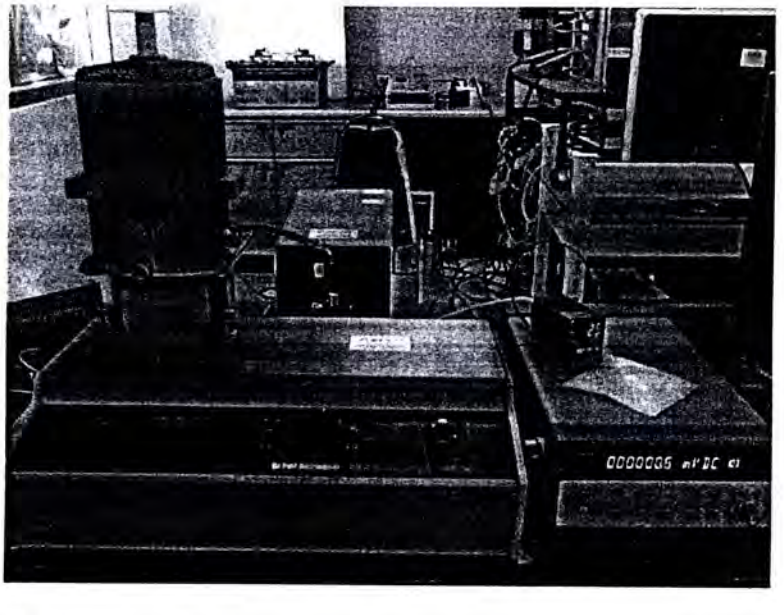
ดังนั้นในงานวิจัยนี้ จึงเลือกใช้เกลือ NaCl และ KCl ซึ่งนอกจากจะหาได้ง่ายและราคาถูกแล้ว ยังช่วยลดอุณหภูมิในการแคลไซน์ของสารประกอบโซเดียมโพแทสเซียมไนโอเบตอีกทั้งยังช่วยให้ได้มาซึ่งขนาดของอนุภาคที่มีขนาดเล็กอีกด้วย โดยก่อนการเตรียมสารประกอบของเกลือได้นำสารซึ่งได้แก่ NaCl และ KCl ไปอบที่อุณหภูมิประมาณ 110 °C ใช้เวลาในการอบเป็นเวลา 24 h เพื่อเป็นการกำจัดความชื้นในสารเคมีแต่ละชนิด ภายหลังการอบแล้ว ทำการเตรียมสารประกอบของเกลือในอัตราส่วน 1:1 โดยโมล โดยการบดด้วยครกบดสารเป็นเวลา 30 min โดยขั้นตอนการเตรียมเกลือแสดงในรูปที่ 3.5



รูปที่ 3.5 แสดงแผนภาพขั้นตอนการเตรียมสารประกอบของเกลือ

3.4 การวิเคราะห์ทางความร้อน

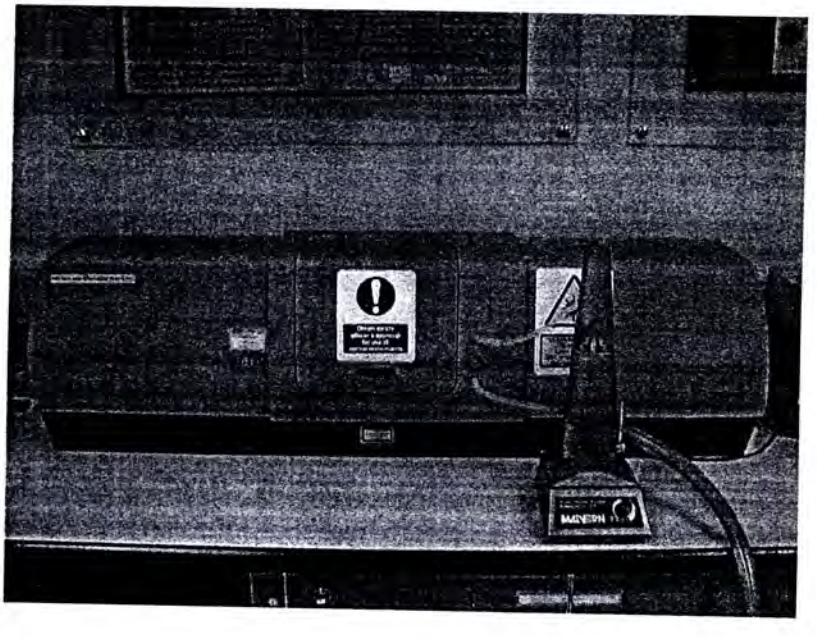
ในงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาในรายละเอียดของพฤติกรรมทางความร้อน ของสารประกอบโซเดียมโพแทสเซียมไนโอเบตลิเทียมแอนติโมเนต ($0.948Na_{0.5}K_{0.5}NbO_3$ - $0.052LiSbO_3$) ซึ่งมีจุดประสงค์ในการตรวจสอบหาช่วงอุณหภูมิที่เหมาะสมในการแคลไซน์และทำให้เกิดสารประกอบโซเดียมโพแทสเซียมไนโอเบตลิเทียมแอนติโมเนต ($0.948Na_{0.5}K_{0.5}NbO_3$ - $0.052LiSbO_3$) อีกทั้งยังเป็นการหาช่วงอุณหภูมิที่เหมาะสมในการผนึกชิ้นงานที่มีความหนาแน่นดีที่สุด ซึ่งเทคนิคในการวิเคราะห์ทางความร้อน (Thermal analysis) ที่ใช่คือ เทคนิค Differential thermal analysis (DTA) ซึ่งเป็นเทคนิคที่เหมาะสมในการใช้ตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อนของวัสดุที่มีลักษณะเป็นผง โดยใช้เงื่อนไขในการทดสอบอุณหภูมิห้องจนถึงอุณหภูมิ 1000 ^{o}C ด้วยอัตราการขึ้นของอุณหภูมิที่ 1 ^{o}C /min ในอากาศ ซึ่งค่าที่ได้สามารถนำไปใช้ในการประมาณช่วงของอุณหภูมิที่เหมาะสมในการแคลไซน์ของสารประกอบโซเดียมโพแทสเซียมไนโอเบตลิเทียมแอนติโมเนต ($0.948Na_{0.5}K_{0.5}NbO_3$ - $0.052LiSbO_3$) อีกทั้งยังสามารถประมาณช่วงอุณหภูมิในการผนึกชิ้นงานของสารประกอบโซเดียมโพแทสเซียมไนโอเบตลิเทียมแอนติโมเนต ($0.948Na_{0.5}K_{0.5}NbO_3$ - $0.052LiSbO_3$)ได้อีกด้วย



รูปที่ 3.6 แสดงเครื่อง Differential thermal analyzer (DTA)

3.5 การตรวจสอบขนาดของอนุภาค

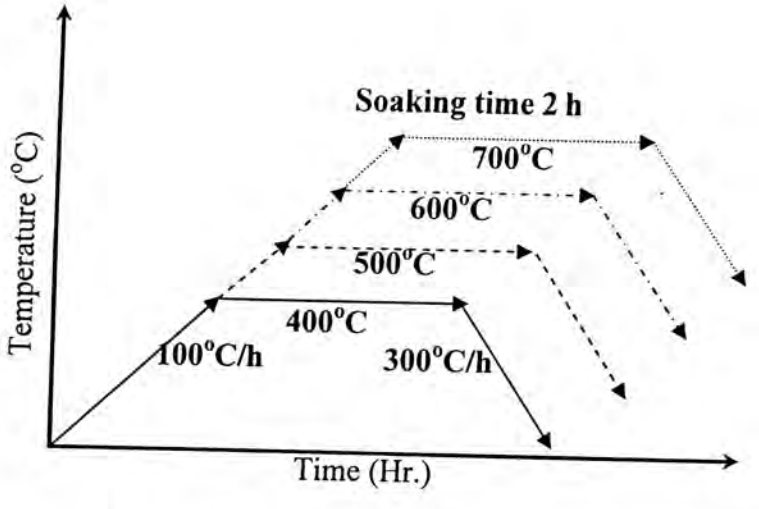
ในการตรวจสอบขนาดอนุภาคของสารประกอบโซเดียมโพแทสเซียมไนโอเบตลิเทียมแอนติโมเนต ($0.948Na_{0.5}K_{0.5}NbO_3$-$0.052LiSbO_3$) ที่ผ่านการเตรียมด้วยกระบวนการเกลือหลอมเหลวนั้น อาศัยเทคนิคการเลี้ยวเบน หรือ การกระเจิงของแสงเลเซอร์ด้วยเครื่อง Mastersizer-^{S} ในขั้นตอนของการตรวจสอบขนาดอนุภาคนั้น จำเป็นที่จะต้องใช้สารช่วยกระจายตัวในการทำให้อนุภาคของสารประกอบโซเดียมโพแทสเซียมไนโอเบตลิเทียมแอนติโมเนต ($0.948Na_{0.5}K_{0.5}NbO_3$ - $0.052LiSbO_3$) แตกตัวออกมา ไม่เกาะตัวกันแน่นจนเกิดไป ซึ่งในที่นี้ได้เลือกใช้อะซิโตน (acetone) เป็นสารช่วยกระจาย โดยทำการกระจายอนุภาคด้วยเครื่องอัลตราโซนิคเป็นเวลา 30 min จากนั้นนำไปตรวจสอบขนาดอนุภาคด้วยเครื่อง Mastersizers



รูปที่ 3.7 แสดงเครื่อง Mastersizer-S

3.6 การศึกษาอุณหภูมิการแคลไซน์

งานวิจัยนี้ได้มุ่งเน้นการศึกษาทางสมบัติทางความร้อนของสารประกอบโซเดียมโพแทสเซียมไนโอเบตลิเทียมแอนติโมเนต ($0.948Na_{0.5}K_{0.5}NbO_3$ - $0.052LiSbO_3$) ที่ถูกเตรียมด้วยกระบวนการเกลือหลอมเหลว ด้วยเทคนิค Differential thermal analysis (DTA) เพื่อให้ได้มาซึ่งสารประกอบโซเดียมโพแทสเซียมไนโอเบตลิเทียมแอนติโมเนต ($0.948Na_{0.5}K_{0.5}NbO_3$ - $0.052LiSbO_3$) ที่ดีที่สุด ในการนำไปใช้ในการเตรียมสารประกอบเซรามิกโซเดียมโพแทสเซียมไนโอเบตลิเทียมแอนติโมเนต ($0.948Na_{0.5}K_{0.5}NbO_3$ - $0.052LiSbO_3$) ต่อไป โดยใช้ข้อมูลทางการวิเคราะห์ทางความร้อนมาเป็นพื้นฐานในการกำหนดเงื่อนไขต่างๆคือ อัตราการขึ้นของอุณหภูมิที่ 100 °C/h และอัตราการลงของอุณหภูมิ 300 °C/h เผาแช่นาน 2 h โดยที่ช่วงอุณหภูมิที่ใช้ในการแคลไซน์จะอยู่ที่ 400 ถึง 700 °C ดังแสดงในรูปที่ 3.8



รูปที่ 3.8 แสดงเงื่อนไขต่างๆในการแคลไซน์ที่อัตราการขึ้นของอุณหภูมิที่ 100°C/h

3.7 การตรวจสอบเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD)

ในการทดลองนี้ สารประกอบโซเดียมโพแทสเซียมไนโอเบตลิเทียมแอนติโมเนต ($0.948Na_{0.5}K_{0.5}NbO_3$ - $0.052LiSbO_3$) ที่ถูกเตรียมด้วยกระบวนการเกลือหลอมเหลว ผ่านขั้นตอนในกระบวนการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆและผ่านขั้นตอนการล้างเกลือตลอดจนไอออนของคลอไรด์ออกหมดแล้ว มีความจำเป็นที่จะต้องทำการตรวจสอบถึงเฟสองค์ประกอบ เพื่อให้ได้สารประกอบโซเดียมโพแทสเซียมไนโอเบตลิเทียมแอนติโมเนต ($0.948Na_{0.5}K_{0.5}NbO_3$ - $0.052LiSbO_3$) ที่มีความสมบูรณ์และบริสุทธิ์ที่สุดก่อนที่จะทำการอัดเม็ดขึ้นรูปชิ้นงาน โดยสารประกอบที่ได้หลังจากการเผาแคลไซน์ ที่จะถูกนำมาทำการตรวจสอบนั้นจำเป็นจะต้องผ่านการอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 100°C เพื่อลดผลกระทบอันเนื่องมาจากความชื้นได้ทำการกำหนดเงื่อนไขของการวิเคราะห์ด้วยรังสีเอกซ์ของสารประกอบโซเดียมโพแทสเซียมไนโอเบตลิเทียมแอนติโมเนต ($0.948Na_{0.5}K_{0.5}NbO_3$ - $0.052LiSbO_3$) ที่ผ่านการแคลไซน์ที่เงื่อนไขของอุณหภูมิ อัตราการเพิ่มของอุณหภูมิ และระยะเวลาในการเผาแช่ เพื่อให้สารที่นำมาทดสอบมีสภาวะการทดลองที่เหมือนกัน ดังแสดงในตารางที่ 3.3 ด้วยเครื่อง X-ray diffractometer, JEOL, JDX-3530 ดังแสดงในรูป 3.9

ตารางที่ 3.3 แสดงสภาวะการทดลองของการวิเคราะห์ด้วยรังสีเอกซ์

รูปแบบสภาวะ	ลักษณะ
Metod	Step scan
Axis	2 theta-theta
Mode	Ordinary
Start angle(deg.)	10.000
Stop angle(deg.)	60.000
Step angle(deg.)	0.020
Count time(sec.)	1.00
Drive speed(deg./min)	16
Time constant	1.0
Fixed angle(deg.)	0.000
Theta offset angle	0.000
Tube voltage(kA)	30

สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ ห้องสมุดงานวิจัย

ตารางที่ 3.3 แสดงสภาวะการทดลองของการวิเคราะห์ด้วยรังสีเอกซ์ (ต่อ)

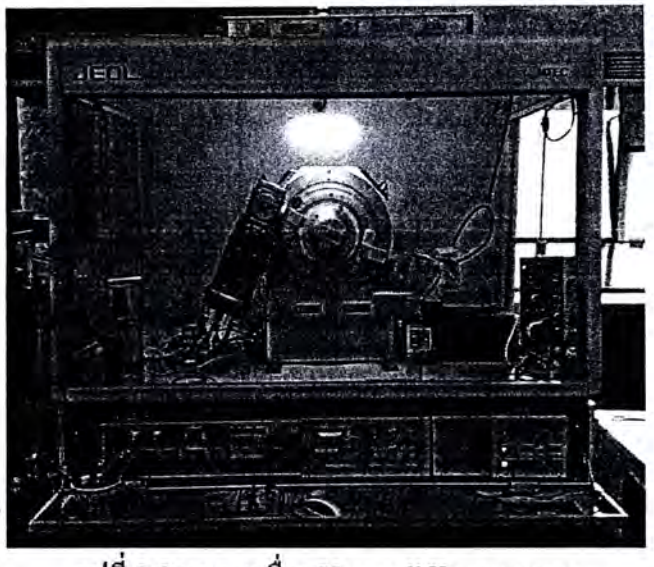
รูปแบบสภาวะ	ลักษณะ
Tube current(mA)	40.0
Target name	Cu
Repeat tme	1
Delay time(sec.)	0.0
Divergence slit	1
Receiving slit(mm)	0.2

เทคนิคนี้เป็นการตรวจสอบโดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction technique) เมื่อรังสีเอกซ์ตกกระทบบนผิววัสดุซึ่งมีโครงสร้างเป็นรูปผลึก และมีการจัดเรียงของอะตอมอย่างมีระเบียบที่มีลักษณะเป็นระนาบ (hkl) จะทำให้เกิดการกระเจิง (scattering) ของรังสีเอกซ์เกิดขึ้นหลังจากนั้นรังสีเอกซ์จะเกิดการเลี้ยวเบน โดยที่มุมเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่ออกจากผลึกจะเป็นลักษณะเฉพาะตามชุดระนาบนั้นๆ และสามารถที่จะเกิดการแทรกสอดเสริมกันได้เมื่อเป็นรังสีที่เลี้ยวเบน ก็จะสามารถตรวจสอบได้ว่ารังสีที่ตรวจจับได้นั้นมาจากระนาบใดและมีปริมาณเท่าใด โดยดูจากค่ามุมและความเข้มของรูปแบบการเลี้ยวเบนที่ปรากฏ ซึ่งสารแต่ละชนิดก็จะมีรูปแบบการเลี้ยวเบนที่เป็นลักษณะเฉพาะแตกต่างกันไปตามลักษณะโครงสร้าง โดยเริ่มจากนำผงตัวอย่างที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆมาบดให้ละเอียด จากนั้นนำผงตัวอย่างที่ผ่านการบดละเอียดแล้วบรรจุลงในแผ่นบรรจุสารตัวอย่าง (sample holder) เกลี่ยผงตัวอย่างให้เรียบโดยใช้กระจกสไลด์ ใส่แผ่นสารบรรจุสารตัวอย่างที่เตรียมได้ในเครื่อง XRD และเริ่มทำการทดสอบโดยให้มุมเริ่มต้นที่ 2θ เท่ากับ 10° และมุมสุดท้าย 2θ เท่ากับ 60° จากนั้นผลที่แสดงออกมาจะอยู่ในรูปของกราฟความสำพันธ์ระหว่างความเข้ม กับมุม 2θ จากนั้นนำผลที่ได้มาเปรียบเทียบกับข้อมูลในแฟ้ม JCPDS เพื่อตรวจสอบเฟสและความบริสุทธิ์ของผงตัวอย่างที่เกิดขึ้นโดยนำค่ามุม 2θ ที่ได้มาหาค่า d-spacing จากกฎของแบรก

$$d = \frac{\lambda}{2\sin\theta} \qquad (3.2)$$

โดยที่ d คือ ระยะห่างระหว่างระนาบ (d-spacing)

λ คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์ในกรณีนี้ ($\lambda = 1.54439\ ^{\circ}A$)



รูปที่ 3.9 แสดงเครื่อง X-ray diffractometer

จากการกำหนดเงื่อนไขในการแคลไซน์สารประกอบโซเดียมโพแทสเซียมไนโอเบตลิเทียมแอนติโมเนต ($0.948Na_{0.5}K_{0.5}NbO_3$ - $0.052LiSbO_3$) ที่ถูกเตรียมด้วยกระบวนการเกลือหลอมเหลวพบว่า ผลจากการตรวจสอบเฟสองค์ประกอบด้วยรังสีเอกซ์ในเบื้องต้นได้เลือกใช้เงื่อนไขในการแคลไซน์ที่อุณหภูมิแคลไซน์ได้แก่ 700°C ด้วยอัตราการเพิ่มของอุณหภูมิที่ 100°C/h เผาแช่นาน 2 h และอัตราลงของอุณหภูมิที่ 300°C/h โดยผลของการทดลองให้ความบริสุทธิ์ และลักษณะของพีคไม่มีพีคแปลกปลอม ซึ่งในงานทดลองนี้จึงได้ทำการเลือกเงื่อนไขนี้มาทำการศึกษาในรายละเอียดต่อไป

ในการคำนวณหาแลตทิซพารามิเตอร์ (lattice parameter) จากการสะท้อนของ hkl นั้นได้อาศัยโปรแกรมการคำนวณเข้าช่วย ซึ่งที่อุณหภูมิห้องแล้วสารประกอบโซเดียมโพแทสเซียมไนโอเบตลิเทียมแอนติโมเนต ($0.948Na_{0.5}K_{0.5}NbO_3$ - $0.052LiSbO_3$) ที่ถูกเตรียมด้วยกระบวนการเกลือหลอมเหลวมีโครงสร้างผลึกเป็น ออร์โทรอมบิก ซึ่งการคำนวณเพื่อหาแลตทิซพารามิเตอร์ของโครงสร้างผลึก (a, b, c) นั้นแสดงในสมการที่ 3.3 ในงานวิจัยนี้ได้ใช้โปรแกรม X'pert High Score Plus เข้าช่วยในการคำนวณเพื่อหาแลตทิซพารามิเตอร์

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \qquad (3.3)$$

ซึ่ง a, b และ c เป็นระยะห่างของแลตทิซ (lattice distance) ของโครงสร้างออร์โทรอมบิก โดยที่แลตทิซพารามิเตอร์นี้สามารถนำไปใช้ในการคำนวณเพื่อหา ปริมาตร (V) และ ความหนาแน่นทางทฤษฎี (D_{th}) ของ unit cell ได้ดังสมการที่ 3.4 และ 3.5

$$V = abc \tag{3.4}$$

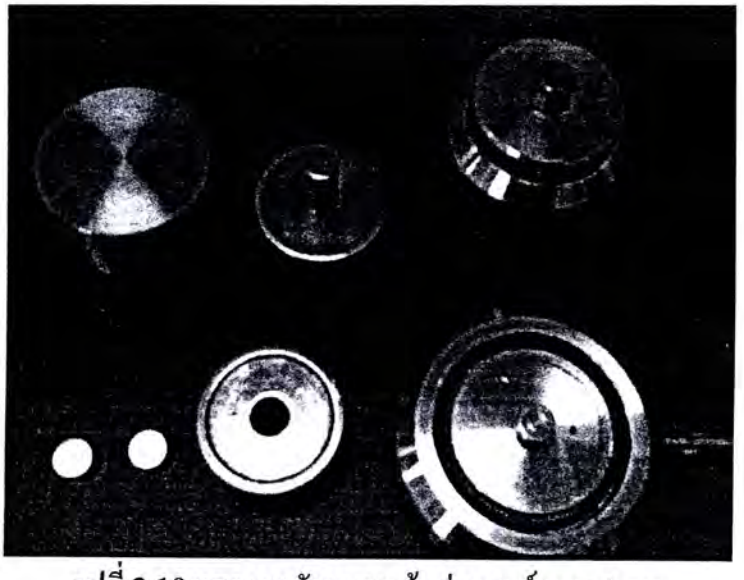
$$D_{th} = \frac{MW \times 10^{24}}{V \times 6.02 \times 10^{23}} \tag{3.5}$$

เมื่อ V คือ ปริมาตรของแลตทิซ (lattice volume) ในระบบออร์โทรอมบิก
a, b, c คือ ระยะห่างของแลตทิซ (lattice distance)
D_{th} คือ ความหนาแน่นทางทฤษฎี
MW คือ น้ำหนักโมเลกุล

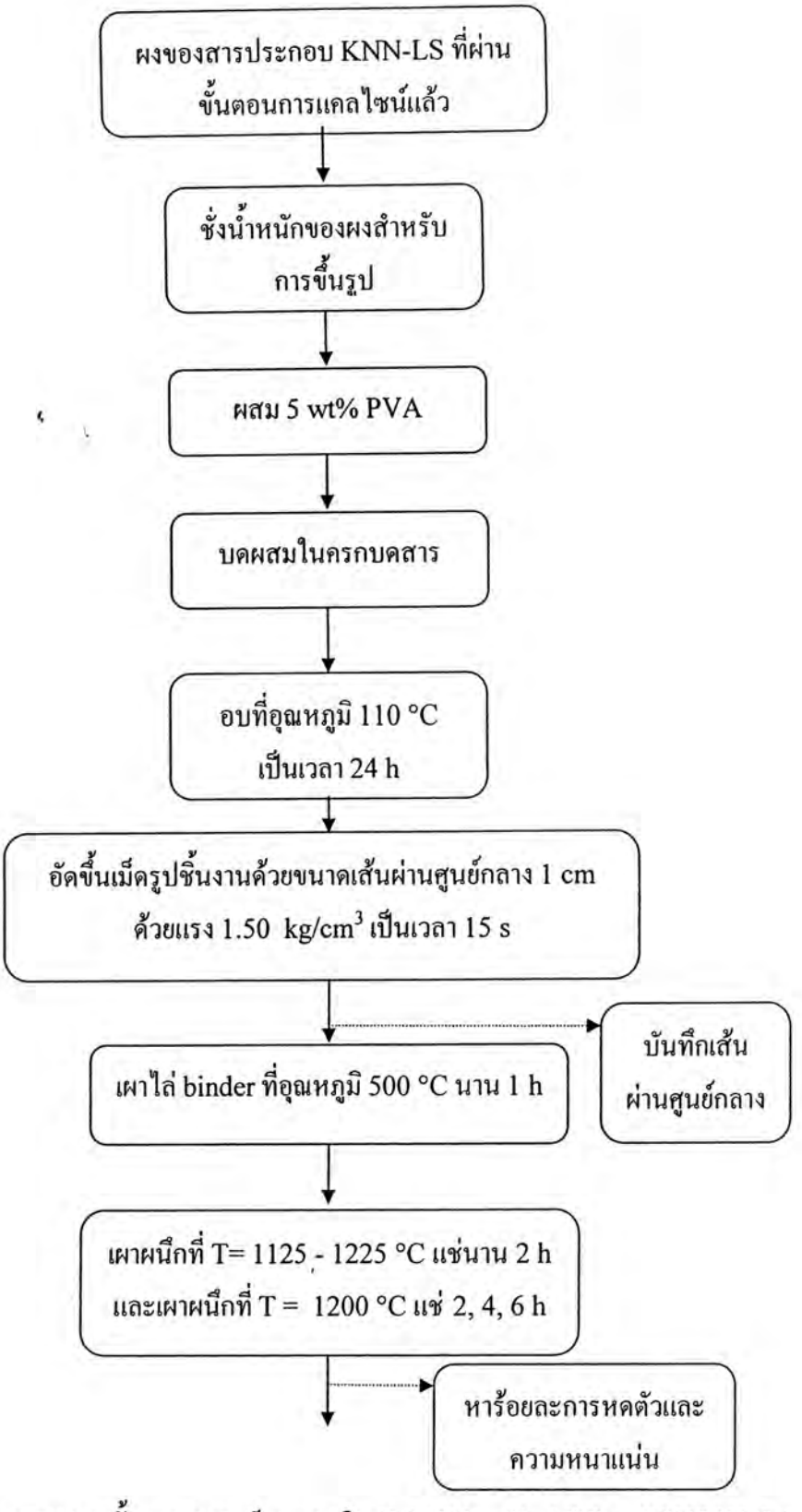
3.8 กระบวนการเตรียมเซรามิกโซเดียมโพแทสเซียมไนโอเบตลิเทียมแอนติโมเนต

ในขั้นตอนของกระบวนการเตรียมเซรามิก ของสารประกอบโซเดียมโพแทสเซียมไนโอเบตลิเทียมแอนติโมเนต ($0.948Na_{0.5}K_{0.5}NbO_3 - 0.052LiSbO_3$) ได้อาศัยข้อมูลพื้นฐานในการประมาณช่วงอุณหภูมิที่เหมาะสมของการซินเตอร์จากการค้นคว้ารายงานการวิจัยที่ถูกรายงานไว้ในวารสารต่างๆ โดยมีทั้งที่เป็นของสารประกอบโซเดียมโพแทสเซียมไนโอเบตลิเทียมแอนติโมเนต ($(1-x)Na_{0.5}K_{0.5}NbO_3 - (x)LiSbO_3$) โดยตรงและสารประกอบที่มีโซเดียมโพแทสเซียมไนโอเบต ($Na_{0.5}K_{0.5}NbO_3$) เป็นฐาน แต่ก่อนที่จะทำการขึ้นรูปชิ้นงานจำเป็นที่จะต้องมีการเติมสร้างยึดเหนี่ยว (binder) โดยในที่นี้เลือกใช้สารยึดเหนี่ยว โพลีไวนิลแอลกอฮอล์ (polyvinyl alcohol; PVA) ลงไปในปริมาณ 0.5 wt% เพื่อให้ชิ้นงานก่อนเผา (green body) มีความแข็งแรงเพียงพอที่จะเคลื่อนย้ายได้โดยไม่เกิดความเสียหาเกิดขึ้น และยังมีส่วนในการเพิ่มความสามารถในการซินเตอร์สารอีกด้วย หลังจากผสม 0.5 wt% ของ PVA ลงไปแล้ว ให้ใส่ลูกบดขนาด 7 mm ลงไปและนำสารละลายที่ได้ไปผ่านการบดผสมในขวดบดสารเป็นระยะเวลานาน 6 h จากนั้นทำการแยกสารละลายออกจากเม็ดบดด้วยวิธีการกรองด้วยกระดาษกรอง (filtration) จนแห้งจากนั้นนำสารที่ได้ไปอบที่อุณหภูมิ 80°C นาน 24 h แล้วทำการบดให้เป็นผงพร้อมทั้งกรองผ่านผ้ากรองขนาด 79 μm หลังจากการผสมสารยึดเหนี่ยวแล้วให้นำผงที่ได้ไปอัดขึ้นรูปด้วยแม่พิมพ์ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 1 cm ด้วยแรงกดที่ 1.5 kg/cm^3 เป็นเวลานาน 15 s จากนั้นทำการจดบันทึกเส้นผ่าน

ศูนย์กลางเอาไว้เพื่อคำนวณหาค่าความหดตัว แต่ก่อนการเผาซินเตอร์จำเป็นจะต้องมีการเผาไล่สารยึดเหนี่ยวออกจากชิ้นงาน ก่อนการเผาจริงที่อุณหภูมิ ประมาณ 500 ^{o}C นาน 1 h ด้วยอัตราการขึ้นของอุณหภูมิที่ 100 ^{o}C/h และอัตราการลงของอุณหภูมิที่ 300 ^{o}C/h ภายหลังจากการเผาไล่สารยึดเหนี่ยวแล้วสามารถนำชิ้นงานที่เตรียมไว้ไปทำการเผาซินเตอร์ได้ทันที ดังแสดงขั้นตอนในรูป 3.10



รูปที่ 3.10 แสดงชุดอัดขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 1 cm



รูปที่ 3.11 แสดงแผนภาพขั้นตอนการเตรียมเซรามิก ($0.948Na_{0.5}K_{0.5}NbO_3 - 0.052LiSbO_3$)

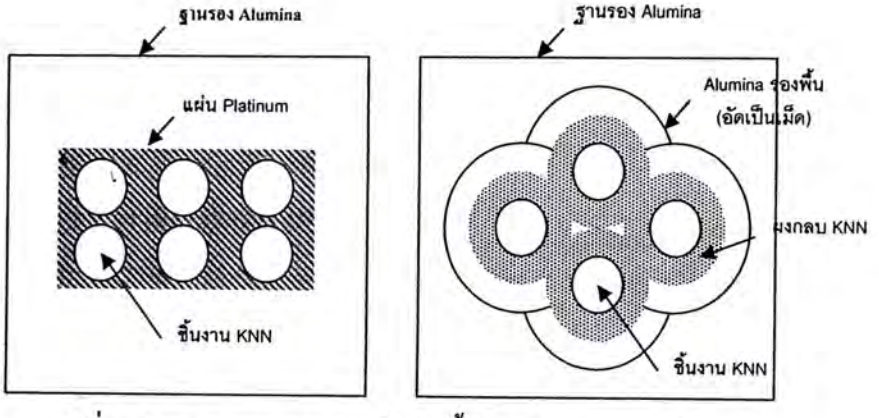
ในขั้นตอนของการเผาซินเตอร์นั้นในงานทดลองนี้ได้แยกการเผาออกเป็น 2 ขั้นตอน ด้วยกัน โดยในขั้นตอนแรกได้ทำการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิในการเผาผนึกจาก 1125 - 1225 °C แช่เป็นเวลา 2 h ดังในรายละเอียดต่อไปนี้

1. ที่อุณหภูมิการเผาผนึก 1125 °C ด้วยอัตราการเพิ่มของอุณหภูมิที่ 100 °C/h เผาแช่นาน 2 h และอัตราการลงของอุณหภูมิที่ 300 °C/h
2. ที่อุณหภูมิการเผาผนึก 1150 °C ด้วยอัตราการเพิ่มของอุณหภูมิที่ 100 °C/h เผาแช่นาน 2 h และอัตราการลงของอุณหภูมิที่ 300 °C/h
3. ที่อุณหภูมิการเผาผนึก 1175 °C ด้วยอัตราการเพิ่มของอุณหภูมิที่ 100 °C/h เผาแช่นาน 2 h และอัตราการลงของอุณหภูมิที่ 300 °C/h
4. ที่อุณหภูมิการเผาผนึก 1200 °C ด้วยอัตราการเพิ่มของอุณหภูมิที่ 100 °C/h เผาแช่นาน 2 h และอัตราการลงของอุณหภูมิที่ 300 °C/h
5. ที่อุณหภูมิการเผาผนึก 1225 °C ด้วยอัตราการเพิ่มของอุณหภูมิที่ 100 °C/h เผาแช่นาน 2 h และอัตราการลงของอุณหภูมิที่ 300 °C/h

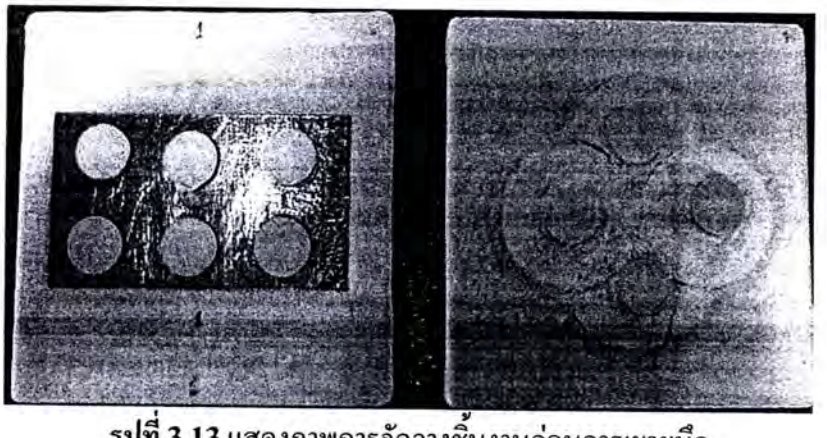
ขั้นตอนที่สอง หลังจากการเผาในขั้นตอนแรกเสร็จเรียบร้อยแล้วจะนำเซรามิกที่ได้ไปทำการทดสอบเพื่อหาว่าที่อุณหภูมิการเผาผนึกใดที่ให้ค่าความหนาแน่นมากที่สุดและให้สมบัติดีที่สุดไม่ว่าจะเป็นทางกายภาพหรือทางไฟฟ้า จากนั้นจะทำการเลือกอุณหภูมิที่ได้นั้นมาทำการเปลี่ยนแปลงเวลาในการเผาผนึกเพื่อทำการศึกษาต่อไป โดยรายละเอียดการเปลี่ยนแปลงเวลาในการเผาผนึกแสดงได้ดังนี้

1. ที่อุณหภูมิการเผาผนึก 1200 °C ด้วยอัตราการเพิ่มของอุณหภูมิที่ 100 °C/h เผาแช่นาน 2 h และอัตราการลงของอุณหภูมิที่ 300 °C/h
2. ที่อุณหภูมิการเผาผนึก 1200 °C ด้วยอัตราการเพิ่มของอุณหภูมิที่ 100 °C/h เผาแช่นาน 4 h และอัตราการลงของอุณหภูมิที่ 300 °C/h
3. ที่อุณหภูมิการเผาผนึก 1200 °C ด้วยอัตราการเพิ่มของอุณหภูมิที่ 100 °C/h เผาแช่นาน 6 h และอัตราการลงของอุณหภูมิที่ 300 °C/h

โดยในขั้นตอนการเตรียมการเผาผนึกเซรามิกโซเดียมโพแทสเซียมไนโอเบตลิเทียมแอนติโมเนต ($0.948Na_{0.5}K_{0.5}NbO_3 - 0.052LiSbO_3$) นั้น จะทำได้โดยการวางชิ้นงานบนแผ่นแพลทินัมที่รองพื้นของชิ้นงานด้วยผงของตัวมันเองและจะกลบหน้าชิ้นงานอีกครั้งหนึ่งด้วยผงของตัวมันเองก่อนทำการเผาผนึกต่อไป รูปที่ 3.12 และรูปที่ 3.13 แสดงการจัดวางชิ้นงานในการเผาผนึกบนแผ่นรองแพลทินัม



รูปที่ 3.12 แสดงแผนภาพการจัดวางชิ้นงานก่อนการเผาผนึก



รูปที่ 3.13 แสดงภาพการจัดวางชิ้นงานก่อนการเผาผนึก

3.9 การตรวจสอบสมบัติทางกายภาพของเซรามิก

3.9.1 การหาค่าความหนาแน่น

การทดลองนี้ได้ทำการหาค่าความหนาแน่นของชิ้นงานเซรามิกโดยในการหาความหนาแน่นของเซรามิกนั้นไม่สามารหาได้โดยตรงจากสมการการหาความหนาแน่นของของแข็งทั่วไป อันมีเหตุผลมาจากการที่ภายในเนื้อเซรามิกนั้นจะมีรูพรุนอยู่ดังนั้นจึงจำเป็นที่จะต้องหาสมการที่สอดคล้องและประยุกต์ใช้ได้กับเซรามิกเหล่านี้เพื่อให้ได้มาซึ่งความหนาแน่นที่แท้จริง ดังนั้นในการทดลองนี้จึงใช้หลักการแทนที่ของ Archimedes ทำการทดลองโดยนำเซรามิกที่เตรียมได้มาต้มในน้ำกลั่นเป็นเวลา 5 h ทิ้งไว้ให้เย็นในอากาศหรือทิ้งให้ข้ามคืนแล้วจึงนำมาชั่งในน้ำ (W_3) ทั้งนี้เพื่อเป็นการกำจัดผลของรูพรุนภายนอกของสารเซรามิก หลังจากนั้นนำชิ้นเซรามิกที่ผ่านการต้มมาชั่งในอากาศ (W_2) หลังจากนั้นนำเซรามิกไปอบในตู้อบอุณหภูมิ 100 ^{o}C เป็นเวลา 24 h ให้แห้งก่อนนำมาชั่งในอากาศอีกครั้งหนึ่ง (W_1) แล้วจึงทำการคำนวณหาค่าความหนาแน่นของชิ้นงานจากสมการ 3.6

$$\rho_s = \frac{W_1}{W_2 - W_3} \times \rho_{st} \qquad (3.6)$$

เมื่อ ρ_s และ ρ_{st} คือ ความหนาแน่นของเซรามิกและของน้ำตามลำดับ

W_1 คือ น้ำหนักของเซรามิกหลังจากอบแห้ง

W_2 คือ น้ำหนักของเรามิกที่ชั่งในอากาศ

W_3 คือ น้ำหนักของเซรามิกที่ชั่งในน้ำ

รูปที่ 3.14 แสดงเครื่องชั่ง 4 ตำแหน่ง

3.9.2 การหาค่าการหดตัวหลังเผา

หลังจากทำการเผาผนึกเซรามิกแล้วจึงนำชิ้นงานที่ได้มาทำการตรวจวัดการหดตัวของเซรามิก หลังเผาในรูปของการหดตัวเชิงเส้น (linear shrinkage) ด้วยการวัดขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางก่อนการเผา และหลังการเผาผนึก ดังสมการ 3.7

$$S_L = \left(1 - \frac{l}{l_0}\right) \times 100 \qquad (3.7)$$

เมื่อ S_L คือ ร้อยละของการหดตัวเชิงเส้นของเซรามิก

l คือ เส้นผ่านศูนย์กลางหลังการเผาผนึก

l_0 คือ เส้นผ่านศูนย์กลางก่อนการเผาผนึก

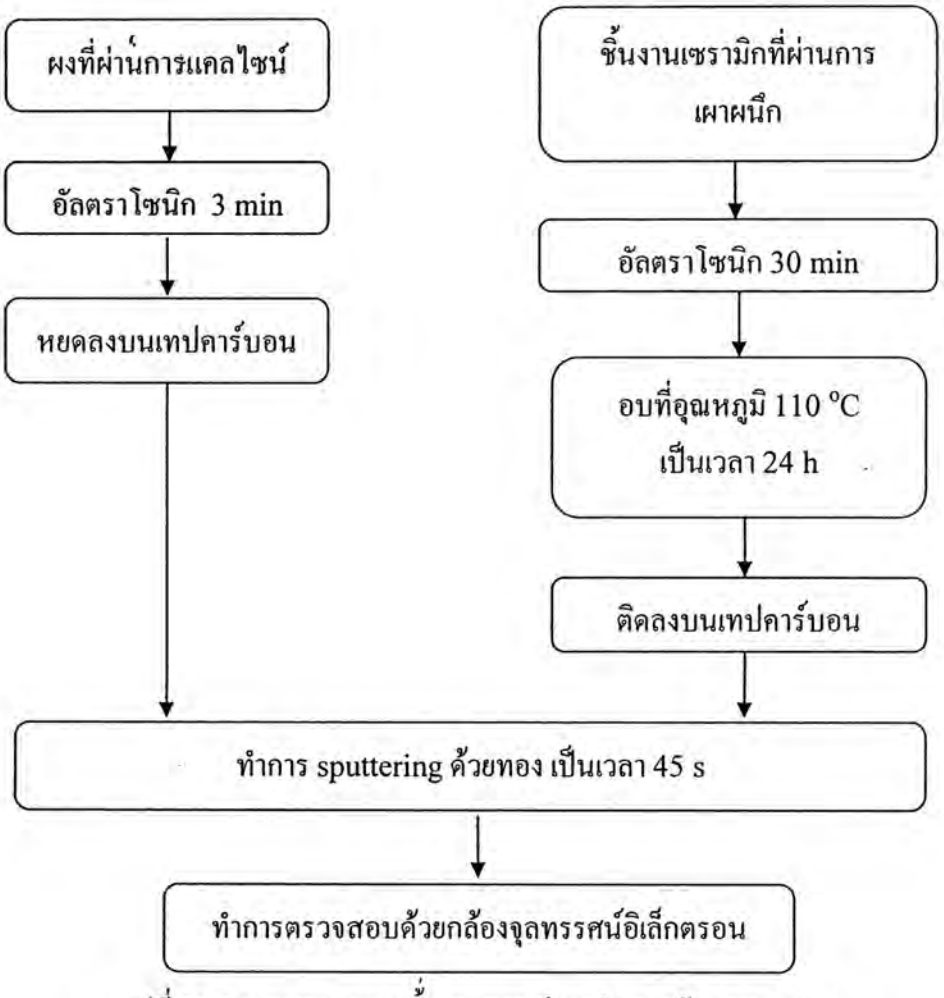
3.9.3 การศึกษาโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน (electron microscope) เกิดจากการคิดค้นเพื่อพัฒนาประสิทธิภาพในการมองเห็นวัตถุของกล้องจุลทรรศน์ ให้สามารถแจกแจงรายละเอียดของภาพได้มากขึ้นกว่าเดิม โดยการประยุกต์นำเอาอิเล็กตรอนที่มีช่วงคลื่นสั้นกว่าคลื่นแสงมาใช้แทนคลื่นแสง และใช้เลนส์สนามแม่เหล็กไฟฟ้ามาแทนเลนส์กระจก และมีตัวตรวจวัดที่จะมาจับสัญญาณอิเล็กตรอนที่เกิดจากการที่ลำอิเล็กตรอนไปกระทบผิวตัวอย่าง จากนั้นก็จะมีอุปกรณ์ในการแปลงสัญญาณที่ได้ให้เป็นสัญญาณภาพปรากฏบนจอรับภาพต่อไป ผลที่ได้คือ ภาพของวัสดุหรือตัวอย่างที่กำลังขยายมากกว่า 3,000 เท่าถึงระดับมากกว่า 100,000 เท่า กล้องจุลทรรศน์แบบธรรมดาสามารถทำกำลังขยายได้เต็มที่ไม่เกิน 3,000 เท่า และสามารถแจกแจงรายละเอียดของภาพ ซึ่งขึ้นกับลักษณะตัวอย่างได้ตั้งแต่ 3 ถึง 100 nm ในขณะที่กล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสงส่องสว่างธรรมดามีกำลังแยกขณะใช้วัตถุเล็กสุดเพียง 0.2 μm เท่านั้น

อิเล็กตรอนปฐมภูมิ (primary electron) จากแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน (electron gun) จะถูกเร่งด้วยศักย์ไฟฟ้าสูง (1,000 ถึง 3,000 อิเล็กตรอนโวลต์ หรือมากกว่า) ที่สามารถปรับค่าได้ จากนั้นจึงถูกดึงดูดลงสู่เบื้องล่างโดยแผ่นอาโนด (anode plate) ภายใต้ภาวะความดันสุญญากาศ 10^{-5} ถึง 10^{-7} torr และมีชุดคอนเดนเซอร์เลนส์ที่จะปรับลำอิเล็กตรอน (electron beam) ให้มีขนาดเล็กลงเพื่อเป็นการเพิ่มความเข้มของลำอิเล็กตรอน จากนั้นลำอิเล็กตรอนจะวิ่งลงสู่เบื้องล่างผ่านเลนส์วัตถุ ซึ่งทำหน้าที่ในการปรับลำอิเล็กตรอนปฐมภูมิให้มีจุดโฟกัสบนผิวตัวอย่างพอดี และลำอิเล็กตรอนที่ตกกระทบผิววัตถุหรือตัวอย่างจะมีขนาดในช่อง 5 ถึง 200 nm โดยมีชุดขดลวดควบคุมการส่องกราด (scan coil) ของลำอิเล็กตรอนทำหน้าที่ในการ ควบคุมทิศทางการเคลื่อนที่ของลำอิเล็กตรอนบนพื้นผิวตัวอย่าง ซึ่งผู้ใช้สามารถกำหนดได้โดยผ่านทางชุดควบคุม (control unit) ขณะที่ลำอิเล็กตรอนกระทบผิวตัวอย่างจะเกิดอันตรกริยา (interaction) ระหว่างอิเล็กตรอนปฐมภูมิกับอะตอมธาตุในวัตถุหรือตัวอย่างและเกิดการถ่ายโอนพลังงานที่ชั้นความลึกจากพื้นผิวที่ระดับต่างๆ ทำให้เกิดการปลดปล่อยสัญญาณอิเล็กตรอน (electron signal) ชนิดต่างๆ ออกมาซึ่งใช้ประโยชน์ในการศึกษาลักษณะผิวของตัวอย่าง

ในด้านของการศึกษาโครงสร้างจุลภาค ซึ่งในงานทดลองนี้ได้ใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) มาใช้ในการศึกษาลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคของ ผงภายหลังการแคลไซน์ และชิ้นงานที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1200 °C เพื่อนำข้อมูลที่ได้มาใช้ประกอบการอธิบายถึงโครงสร้างจุลภาคของ KNN-LS ที่มีขนาดเกรน และรูปร่างของเกรนที่แตกต่างกัน รวมถึงใช้ประกอบการอธิบายสมบัติทางกายภาพของเซรามิกที่เตรียมได้ โดยเริ่มจาก

การนำชิ้นงานเซรามิกที่เตรียมได้มาทำความสะอาดด้วยการใช้เครื่องอัลตร้าโซนิคเป็นเวลานาน ประมาณ 30 min เพื่อกำจัดเศษสิ่งสกปรกให้หลุดออกไปจากผิวชิ้นงาน นำชิ้นงานไปอบในตู้อบที่มีอุณหภูมิ 100 °C เป็นเวลานาน 24 h เพื่อทำให้ชิ้นงานแห้ง จากนั้นนำชิ้นงานไปติดบนแท่งทองเหลือง (stub) ด้วยเทปคาร์บอน โดยจัดให้ผิวหน้าของชิ้นงานวางตัวอยู่ในแนวที่เหมาะแก่การตรวจสอบทำการเคลือบผิวของชิ้นงานด้วยทองคำโดยใช้เทคนิค sputtering เป็นเวลานาน 45 sec ก่อนที่จะนำไปตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน เพื่อทำการศึกษาลักษณะโครงสร้างจุลภาคของชิ้นงานต่อไป



รูปที่ 3.15 แสดงแผนภาพขั้นตอนการศึกษาโครงสร้างทางจุลภาค

3.10 การตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก

3.10.1 การตรวจสอบค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (ε_r) และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก (tanδ) ที่อุณหภูมิห้อง

ในการตรวจสอบค่าสภาพะยอมสัมพันธ์ และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกในการทดลองนี้ทำการตรวจสอบเบื้องต้นที่อุณหภูมิห้อง (ประมาณ 25 °C) สามารถหาค่าได้โดยใช้เครื่อง LCR มิเตอร์ Agilent รุ่น E4980A ดังรูปที่ 3.16 ซึ่งสามารถวัดค่าความจุไฟฟ้าและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก (tanδ) ในช่วงความถี่ 20 Hz – 2 MHz โดยเริ่มจากชิ้นงานตัวอย่างที่ทราบความหนาและเส้นผ่านศูนย์กลางไปทำขั้วไฟฟ้าโดยการทากาวเงิน ทั้ง 2 ด้านของชิ้นงาน นำชิ้นงานไปเผาที่อุณหภูมิ 600 °C อัตราการขึ้นและลงของอุณหภูมิที่ 600 °C แช่นาน 15 min จากนั้นนำชิ้นงานมาทำการวัดที่ความถี่ 1 kHz – 1 MHz โดยทำการเก็บข้อมูลความถี่ละ 10 ข้อมูลเพื่อใช้ในการหาค่าเฉลี่ย และความคลาดเคลื่อน ทำการจดบันทึกค่าความจุไฟฟ้า และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกตามช่วงความถี่ที่กำหนด จากนั้นนำค่าความจุไฟฟ้ามาทำการคำนวณหาค่าคงที่ไดอิเล็กทริก จากสมการ 3.8

$$\varepsilon_r = \frac{Cd}{\varepsilon_o A} \qquad (3.8)$$

เมื่อ ε_r คือ ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์

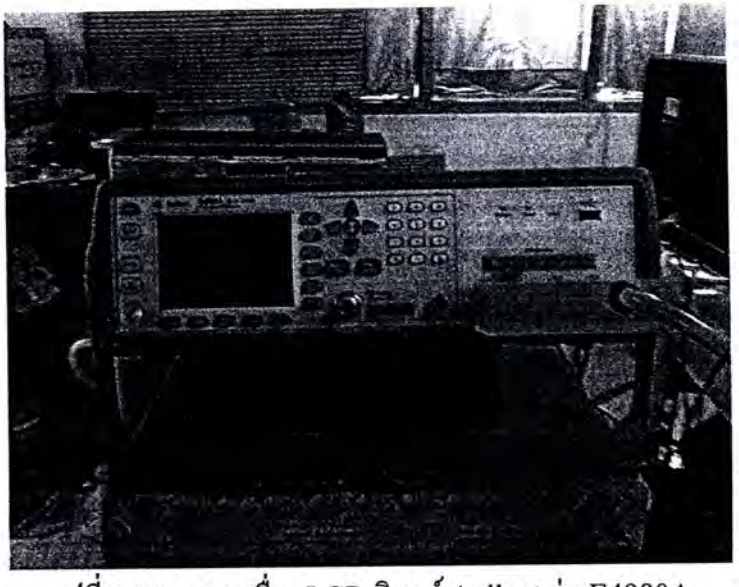
C คือ ค่าความจุไฟฟ้า มีหน่วยเป็นฟารัด (F)

d คือ ความหนาของสารไดอิเล็กทริก มีหน่วยเป็นเมตร (m)

A คือ พื้นที่ของไดอิเล็กทริก มีหน่วยเป็นตารางเมตร (m^2)

ε_0 คือ ค่าสภาพยอมของสุญญากาศมีค่าเท่ากับ $8.854*10^{-12}$ F/m

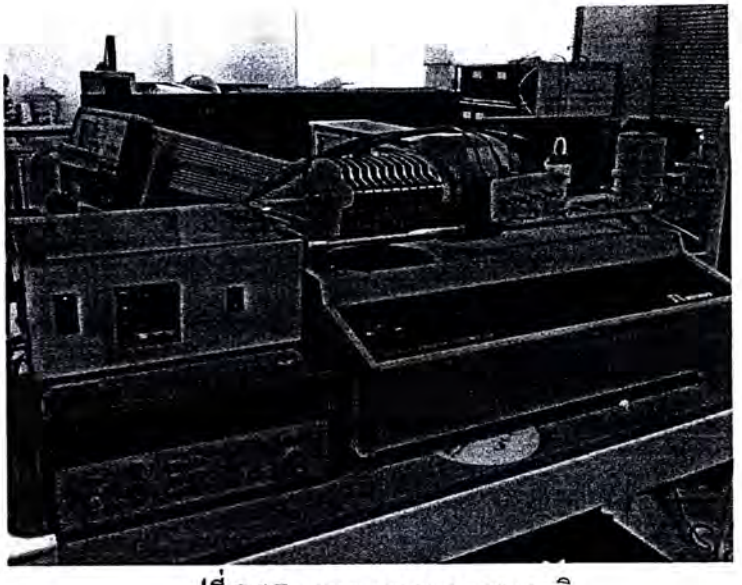
สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ ห้องสมุดงานวิจัย



รูปที่ 3.16 แสดงเครื่อง LCR มิเตอร์ Agilent รุ่น E4980A

3.10.2 การตรวจสอบความสัมพันธ์ระหว่างค่าสภาพยอมสัมพัทธ์กับอุณหภูมิ

ในการทดลองนี้ได้ตรวจสอบความสัมพันธ์ระหว่างค่าสภาพยอมสัมพัทธ์กับอุณหภูมิซึ่งสามารถทำให้ทราบถึงอุณหภูมิที่เซรามิกโซเดียมโพแทสเซียมไนโอเบตลิเทียมแอนติโมเนต ($0.948Na_{0.5}K_{0.5}NbO_3$ - $0.052LiSbO_3$) เกิดการเปลี่ยนแปลงเฟสองค์ประกอบ โดยเมื่อเซรามิกเกิดการเปลี่ยนแปลงเฟสองค์ประกอบขึ้นนั้นค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (ε_r) จะเกิดการเปลี่ยนแปลงอย่างรวดเร็ว และชัดเจนในช่วงอุณหภูมินั้นๆ ซึ่งในเซรามิกแต่ละชนิดจะมีช่วงอุณหภูมิของการเปลี่ยนเฟสที่แตกต่างกันออกไป โดยในการทดลอง โดยในการทดลองนี้ได้ทำการตรวจสอบในช่วงของอุณหภูมิตั้งแต่ประมาณ 30 °C ไปจนถึง 500 °C ด้วยอัตราการขึ้นและลงของอุณหภูมิที่ประมาณ 300 °C /h โดยใช้เครื่อง L C R มิเตอร์ Agilent รุ่น E4980A ซึ่งต่อเข้ากับเตาเผาที่ควบคุมอุณหภูมิได้ดังแสดงในรูปที่ 3.16 และ 3.17



รูปที่ 3.17 แสดงเตาควบคุมอุณหภูมิ

3.10.3 การตรวจสอบสมบัติเฟร์โรอิเล็กทริก

ในงานทดลองนี้ได้ทำการตรวจสอบสมบัติเฟร์โรอิเล็กทริกของเซรามิกโซเดียมโพแทสเซียมไนโอเบตลิเทียมแอนติโมเนต ($0.948Na_{0.5}K_{0.5}NbO_3$ - $0.052LiSbO_3$) ที่ผ่านการทำขั้วไฟฟ้าด้วยกาวเงิน มาทำการตรวจสอบสมบัติของเฟร์โรอิเล็กทริกโดยการวิเคราะห์จากวงฮีสเทอรีซีส เพื่อทำการศึกษาถึงความสัมพันธ์ระหว่างสนามไฟฟ้า และโพลาไรเซชั่นของเซรามิกโซเดียมโพแทสเซียมไนโอเบตลิเทียมแอนติโมเนต ($0.948Na_{0.5}K_{0.5}NbO_3$ - $0.052LiSbO_3$) อีกทั้งยังได้ทำการศึกษาถึงสภาพคงเหลือของโพลาไรเซชัน (remanent polarization; P_r) และค่าสนามไฟฟ้าคงเหลือของโพลาไรเซชัน (coercive electric field; E_c) ของสารประกอบเซรามิกโซเดียมโพแทสเซียมไนโอเบตลิเทียมแอนติโมเนต ($0.948Na_{0.5}K_{0.5}NbO_3$ - $0.052LiSbO_3$) เพื่อเป็นแนวทางก่อนการโพลลิงเซรามิกโซเดียมโพแทสเซียมไนโอเบตลิเทียมแอนติโมเนต ($0.948Na_{0.5}K_{0.5}NbO_3$ - $0.052LiSbO_3$) ซึ่งจะสามารถประมาณสนามไฟฟ้าสูงสุดที่สามารถให้แก่ชิ้นงานเซรามิกได้ที่อุณหภูมิต่างๆ เพื่อไม่ให้เกิดการลัดวงจรของกระแสไฟฟ้า (breakdown) ซึ่งเป็นผลให้ชิ้นงานเกิดความเสียหายได้ โดยใช้เครื่องวัดวงฮีสเทอรีซีส (hysteresis analyzer) ซึ่งสามารถให้สนามไฟฟ้าได้สูงสุดที่ 20 kV/cm โดยทำการวัดที่อุณหภูมิห้อง โดยเริ่มจากการนำชิ้นทดสอบมาใส่ในชุดทดสอบ จากนั้นทำการจุ่มชุดทดสอบลงในเครื่องควบคุมอุณหภูมิของเหลวซึ่งบรรจุน้ำมันซิลิโคนอยู่ภายใน ทิ้งไว้เพื่อให้ชิ้นทดสอบปรับอุณหภูมิประมาณ 5-10 min ก่อนการ

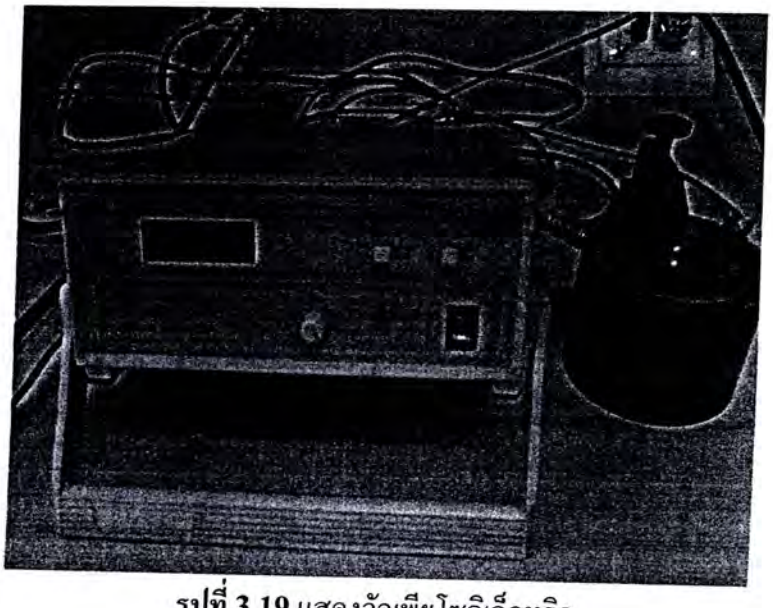
เริ่มทดสอบ จากนั้นทำการทดสอบโดยค่อยๆ เพิ่มสนามไฟฟ้าเข้าไป ทำการเก็บข้อมูลพร้อมทั้งจดบันทึกข้อมูลจนครบทุกอุณหภูมิ

รูปที่ 3.18 แสดงชุดทดสอบสมบัติเฟร์โรอิเล็กทริก

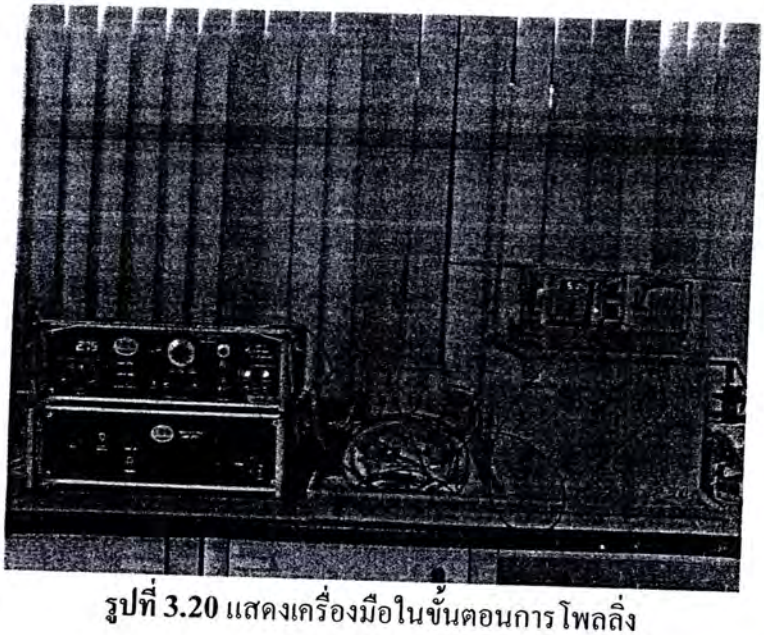
3.10.4 การตรวจสอบค่าสัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริก (d_{33})

ในการตรวจสอบค่าสัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริกของเซรามิกโซเดียมโพแทสเซียมไนโอเบตลิเทียมแอนติโมเนต $(0.948Na_{0.5}K_{0.5}NbO_3 - 0.052LiSbO_3)$ สามารถทำได้โดยเริ่มจากการนำชิ้นงานตัวอย่างที่ผ่านการทำขั้วไฟฟ้าโดยใช้กาวเงินทั้ง 2 หน้าของชิ้นงาน มาทำการการโพลลิง (poling) สารเซรามิกเพื่อให้เกิดการจัดเรียงตัวของไดโพลโมเมนต์ และทำให้สารเซรามิกสามารถแสดงพฤติกรรมการเกิดสมบัติเพียโซอิเล็กทริก โดยทำการโพลลิงในซิลิโคนที่ความต่างศักย์ตั้งแต่ 1 - 5 kV/mm ที่อุณหภูมิห้องและแช่ทิ้งไว้ที่ความต่างศักย์คงที่นาน 30 min โดยงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาในเทคนิคการโพลลิงแบบปรกติ โดยเริ่มจากนำชิ้นงานตัวอย่างที่ผ่านการเผากาวเงินมาทำการตรวจสอบขอบของชิ้นงาน เพื่อป้องกันการลัดวงจรจากการให้สนามไฟฟ้าที่มีความต่างศักย์สูงเข้าไป นำชิ้นงานตัวอย่างใส่ในชุดการทดลองซึ่งประกอบด้วยอุปกรณ์จับเม็ดตัวอย่าง ลงในเครื่องควบคุมอุณหภูมิของเหลวซึ่งบรรจุน้ำมันซิลิโคนอยู่ภายใน ซึ่งกำหนดอุณหภูมิไว้จนคงที่แล้ว เริ่มทำการโพลลิงโดยการค่อยๆปรับความต่างศักย์เพิ่มขึ้นเป็นขั้นๆ (step poling) ที่ประมาณ 0.5 kV แล้วทิ้งไว้ที่ความต่างศักย์คงที่ประมาณ 10 s ก่อนที่จะทำการเพิ่มความต่างศักย์อีกครั้งจนถึงประมาณ 2 kV/mm แล้วจึงทิ้งไว้ที่ความต่างศักย์คงที่นาน 30 s ก่อนทำกรลดความต่างศักย์ลงอย่างรวดเร็ว เมื่อเสร็จในขั้นที่ 1 แล้วให้ทิ้งไว้ 24 h แล้วจึงนำมาวัดค่าสัมประสิทธิ์เพีย

โซอิเล็กทริกต่อไป ทำซ้ำขั้นตอนเดิมโดยค่อยๆทำการเพิ่มความต่างศักย์ที่สูงที่สุดขึ้นไปเรื่อยๆ ขั้นตอนละประมาณ 0.5 – 1.0 kV/mm ทำให้ครบพร้อมกันนั้นได้ทำการตรวจสอบการเปลี่ยนแปลงของไดโพล (aging) ภายหลังการให้สนามไฟฟ้าที่ระยะเวลาต่างๆเพื่อทำการตรวจสอบหาระยะเวลา และค่าสัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริกที่ไม่มีการเปลี่ยนแปลงต่อไป อีกทั้งยังสามารถทำการตรวจสอบสมบัติเพียโซอิเล็กทริกอื่นๆได้อีกตัวอย่างเช่น แฟกเตอร์กลไฟฟ้าคู่ควบ (electromechanical coupling factor, k) ค่าคงที่ความถี่ (frequency constant; N) และค่าสัมประสิทธิ์ความต่างศักย์ (voltage piezoelectric coefficient; g) เป็นต้น



รูปที่ 3.19 แสดงวัดเพียโซอิเล็กทริก



รูปที่ 3.20 แสดงเครื่องมือในขั้นตอนการโพลลิ่ง

3.10.5 แฟกเตอร์กลไฟฟ้าคู่ควบ [16]

แฟกเตอร์กลไฟฟ้าคู่ควบ (electromechanical coupling factor, k) เป็นค่าที่สามารถแสดงให้เห็นถึงความสามารถ หรือความได้เปรียบที่เกิดขึ้นกับวัสดุเพียโซอิเล็กทริกในการเปลี่ยนแปลงรูปแบบพลังงานจากพลังงานไฟฟ้าไปเป็นพลังงานกล หรือในทางกลับกันเปลี่ยนแปลงพลังงานกลไปเป็นพลังงานไฟฟ้า ซึ่งอาศัยค่า k ซึ่งวัดจากทิศทางของการให้สนามไฟฟ้า และทิศทางของการวัดพลังงานกลที่ให้ออกมา สำหรับเพียโซอิเล็กทริกเซรามิกที่มีความมีความบางจะเกิดแฟกเตอร์คู่ควบในแนวรัสมี (planar coupling factor, k_p) ซึ่งเป็นคู่ควบระหว่างสนามไฟฟ้าในทิศทางขนาน กับทิศทางการโพลาไรส์ และผลทางกล ซึ่งทำให้เกิดการสั่นในแนวรัสมีเกิดขึ้น ซึ่งมีความสำพันธ์กับทิศทางของการเกิดโพลาไรเซชัน ส่วนในชิ้นงานวัสดุที่เป็นเม็ก หรือเป็นแผ่น ซึ่งมีเส้นผ่านศูนย์กลางของพื้นผิวที่มากกว่าความหนานั้น จะแสดงแฟกเตอร์คู่ควบในแนวระนาบ (thickness coupling factor, k_t) ซึ่งเป็นคู่ควบระหว่างสนามไฟฟ้ากับทิศทางแนว 3 และการสั่นทางกลในทิศทางเดียวกัน โดยที่สามารถคำนวณ k_p และ k_t ได้จากสมการที่ 3.9 และ 3.10

$$k_p = \sqrt{[(2.51(f_n - f_m)/f_n) - ((f_n - f_m)/f_n)^2]} \qquad (3.9)$$

$$k_t = \sqrt{[((\pi/2)(f_n/f_m))\tan[(\pi/2)((f_n - f_m)/f_n)]]} \qquad (3.10)$$

เมื่อ f_m คือ ความถี่อิมพีแดนซ์ต่ำสุด (minimum impedance frequency) หรือ เรโซแนนซ์ (resonance frequency)(Hz)

f_n คือ ความถี่อิมพีแดนซ์สูงสุด (maximum impedance frequency) หรือ ความถี่ แอนติเรโซแนนซ์ (anti-resonance frequency)(Hz)

3.10.6 ค่าคงที่ความถี่ (N) [16]

เมื่อวัสดุเพียโซอิเล็กทริกอยู่ในสนามไฟฟ้าที่มีความถี่สูงๆ วัสดุจะแสดงลักษณะของการสลับขั้วของสนามไฟฟ้าเกิดขึ้นจะส่งผลให้มีค่าอิมพีแดนซ์ที่ต่ำ จะแสดงปรากฏการณ์การเกิดความถี่เรโซแนนซ์ในแนวระนาบและแนวรัศมีขึ้น ซึ่งมีความสัมพันธ์กับความถี่เรโซแนนซ์ (f_s) โดยความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ของความถี่เรโซแนนซ์ในแนวรัศมี (N_p) และเส้นผ่านศูนย์กลางของเซรามิก (d) จะแสดงด้วยสมการ 3.11

$$N_p = f_s d \tag{3.11}$$

ที่ความถี่เรโซแนนซ์สูงๆ วัสดุเพียโซอิเล็กทริกจะมีค่าอิมพีแดนซ์ที่ต่ำ จะไม่สามารถนำทิศทางของความถี่เรโซแนนซ์มาคิด ซึ่งมีความสัมพันธ์กับความถี่เรโซแนนซ์ (f_s) โดยความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ของความถี่เรโซแนนซ์ในแนวระนาบ (N_t) และความหนาของเซรามิก (h) จะแสดงด้วยสมการ 3.12

$$N_s = f_s t \tag{3.12}$$

3.10.7 ค่าสัมประสิทธิ์ความต่างศักย์ (g) [16]

ในส่วนของการตรวจสอบค่าสัมประสิทธิ์ความต่างศักย์ (voltage piezoelectric coefficient; g_{33}) ของเพียโซอิเล็กทริกเซรามิกในทิศทาง 3 สามารถทำการคำนวณได้จากสมการ 3.13

$$g_{33} = \frac{d_{33}}{\varepsilon_r \varepsilon_0} \tag{3.13}$$

เมื่อ ε_r คือ ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ของชิ้นงาน

ε_0 คือ ค่าสภาพยอมของสุญญากาศ (8.853×10^{-12} F/m)