

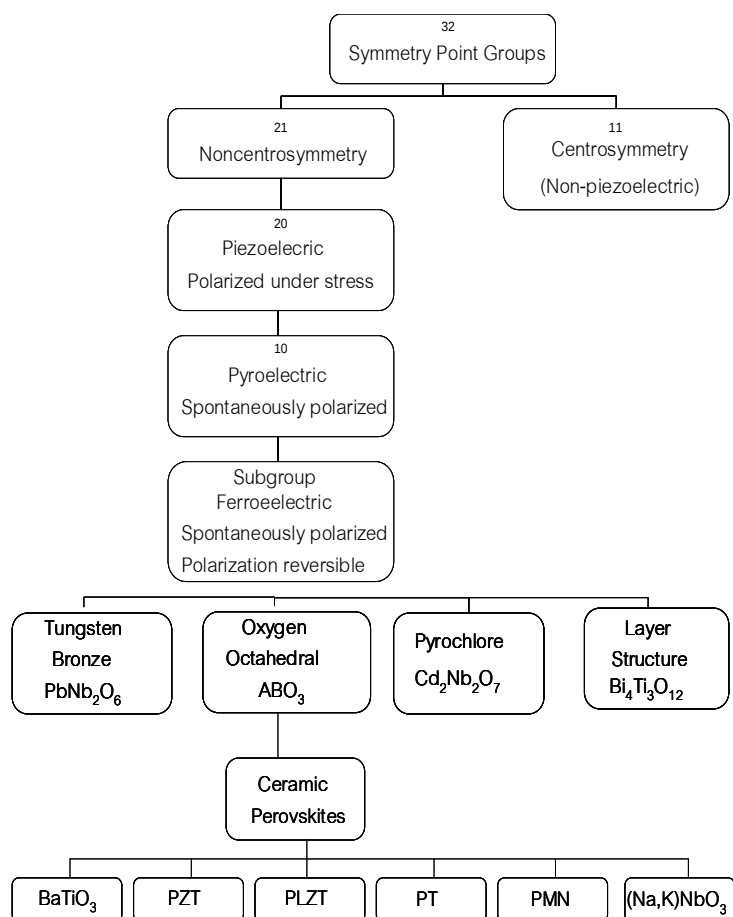
บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาวิธีการเตรียมผงและเซรามิกแบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนต ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (solid state reaction) และวิธีการเผาไหม้ (combustion) ด้วยเงื่อนไขการเตรียมและปริมาณเซอร์โคเนียมต่าง ๆ กัน นอกจากนี้ยังศึกษาความสัมพันธ์ของโครงสร้างจุลภาค โครงสร้างเฟส และสมบัติทางกายภาพของเซรามิกแบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนต ซึ่งก็จะนำไปสู่การประยุกต์ใช้งาน ในบทนี้จึงกล่าวถึงโครงสร้างของเซรามิกแบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนต ซึ่งเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริก (ferroelectric) กลุ่มที่มีโครงสร้างแบบเพอร์รอฟสไกต์ (perovskite) ตลอดจนขั้นตอน วิธีการเตรียม และการตรวจสอบโครงสร้างและสมบัติต่าง ๆ ของผงผลึกและเซรามิกแบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนต

เฟอร์โรอิเล็กทริก

ปรากฏการณ์เฟอร์โรอิเล็กทริกถูกค้นพบในปี ค.ศ. 1921 [1] ซึ่งวัสดุประเภทเฟอร์โรอิเล็กทริกนี้จะแสดงสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก เช่น เกิดโพลาไรเซชันได้เอง (spontaneous polarization) เกิด เฟอร์โรอิเล็กทริกโดเมน (ferroelectric domains) และเฟอร์โรอิเล็กทริกฮิสเทอรีซิสลูป (ferroelectric hysteresis loop) ที่อุณหภูมิต่ำกว่าจุดคูรี (Curie point) มีการศึกษาและวิจัยเกี่ยวกับวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกอย่างมากมาในปี ค.ศ. 1950 [1] โดยเฉพาะอย่างยิ่งแบเรียมไททาเนต (barium titanate, BT) ซึ่งเป็นวัสดุพื้นฐานที่นำมาประยุกต์ใช้ในการผลิตตัวเก็บประจุชนิดเซรามิก และทรานสดิวเซอร์ (transducer) นอกจากนี้ยังมีเซรามิกชนิดเฟอร์โรอิเล็กทริกอื่น ๆ อีกเช่น เลดไททาเนต (lead titanate, PT) เลดเซอร์โคเนตไททาเนต (lead zirconate titanate, PZT) และเลดแลนทานัมเซอร์โคเนตไททาเนต (lead lanthanum zirconate titanate, PLZT) การพัฒนากระบวนการผลิตเซรามิกทำให้มีการประยุกต์ใช้งานด้านใหม่ ๆ แต่ส่วนใหญ่แล้วเซรามิกประเภทเฟอร์โรอิเล็กทริกมักจะนำมาประยุกต์สำหรับตัวเก็บประจุไฟฟ้า



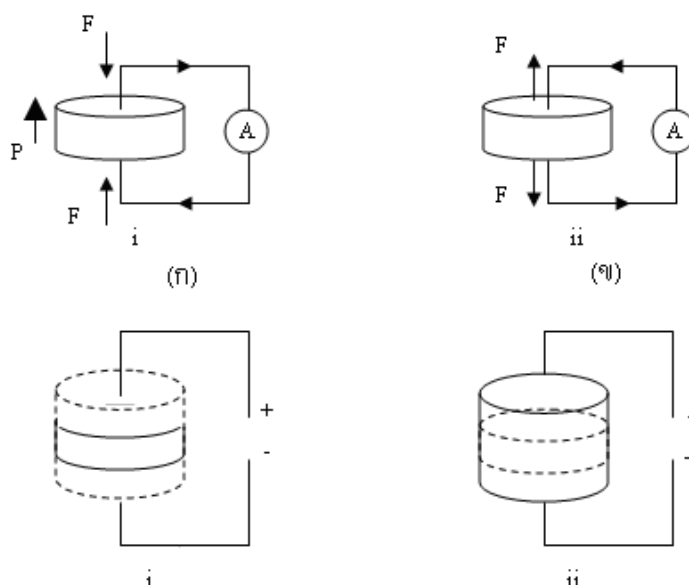
ภาพ 1 การแบ่งกลุ่มเฟอร์โรอิเล็กทริกตามลักษณะสมมาตร [1]

นักฟิสิกส์แบ่งผลึกออกเป็น 32 กลุ่ม ดังภาพ 1 จากผลึก 32 กลุ่ม มี 21 กลุ่มที่ไม่มีสมมาตรของศูนย์กลาง (noncentrosymmetric) ซึ่งเป็นลักษณะสำคัญที่ทำให้เกิดปรากฏการณ์เพียโซอิเล็กทริก ซึ่งพบถึง 20 กลุ่ม เนื่องจากแรงกดที่ให้กับวัสดุเป็นแบบที่มีสมมาตรของศูนย์กลาง นอกจากว่าวัสดุนั้นจะมีลักษณะไม่สมมาตรของศูนย์กลางอยู่เอง จึงจะทำให้ผลรวมของการเคลื่อนที่ของประจุบวกและลบสามารถสร้างไดโพลไฟฟ้าขึ้นมา หรือที่เรียกว่าโพลาไรเซชัน (polarization) สภาพเพียโซอิเล็กทริกเกิดได้สองแบบคือ ผลทางตรง (direct effect) และผลย้อนกลับ (converse effect) แสดงดังภาพ 2 ผลทางตรงเป็นปรากฏการณ์ที่เกิดประจุไฟฟ้าจากการให้แรงทางกล ส่วนผลย้อนกลับ การทำงานทางกลจะเกิดจากการให้สนามไฟฟ้าเข้าไป [1] ดังสมการ

$$P_i = d_{ijk} \sigma_{jk} \quad (2.1)$$

$$\varepsilon_{ij} = d_{kij} E_k \quad (2.2)$$

เมื่อ P_i คือ โพลาริเซชัน
 σ_{jk} คือ ความเค้น
 ε_{ij} คือ ความเครียด
 d_{kij} คือ ค่าสัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริก
 E_k คือ สนามไฟฟ้า

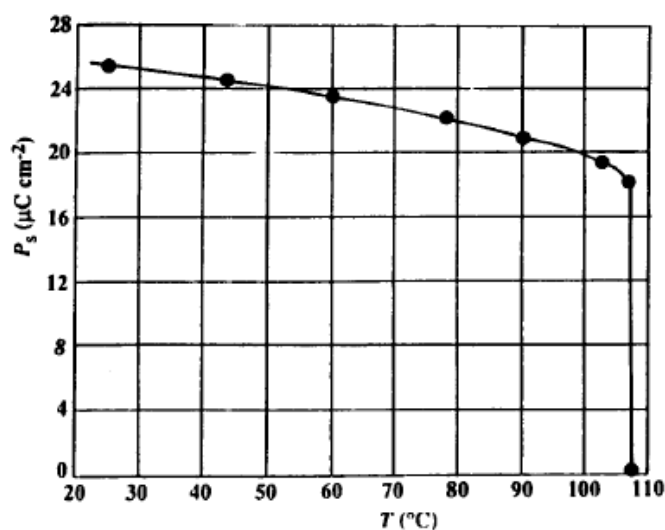


ภาพ 2 ปรากฏการณ์เพียโซอิเล็กทริกในวัสดุ (ก) แบบตรง (ข) แบบผกผัน [8]

จาก 21 กลุ่มผลึกที่แสดงสมบัติเพียโซอิเล็กทริก มีเพียง 10 กลุ่มที่มีสภาพมีขั้วถาวรในโครงสร้างและสามารถเกิดโพลาริเซชันได้ด้วยตัวเอง (spontaneous polarization, P_S) การเกิดโพลาริเซชันนี้จะมีการเปลี่ยนแปลงขึ้นกับอุณหภูมิ ดังภาพ 3 ซึ่งการเปลี่ยนแปลงที่ขึ้นกับอุณหภูมินี้เรียกว่า ปรากฏการณ์ไพโรอิเล็กทริก (pyroelectric effect) สามารถอธิบายในเทอมของสัมประสิทธิ์ ไพโรอิเล็กทริก (pyroelectric coefficient, π) ดังสมการ

$$\Delta P_S = \pi \Delta T \quad (2.3)$$

เมื่อ ΔP_S คือ การเปลี่ยนแปลงโพลาริเซชันที่เกิดขึ้นเอง
 ΔT การเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิในช่วงสั้นๆ



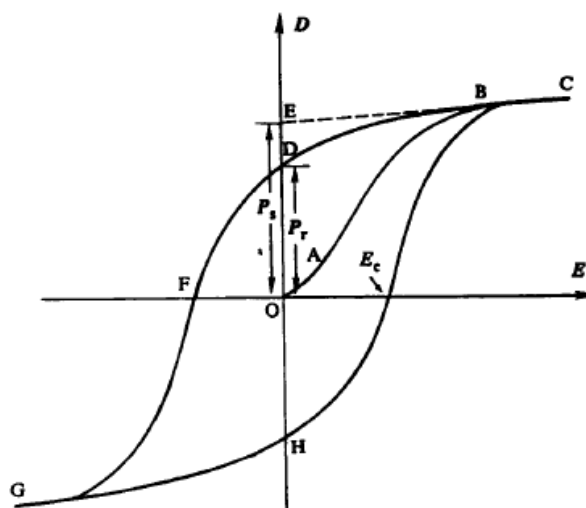
ภาพ 3 ผลของการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิที่มีต่อโพลาไรเซชันที่เกิดขึ้นเอง (P_s) ของแบเรียมไททาเนต (BaTiO_3) [2]

จากภาพ 3 พบว่าเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นโพลาไรเซชันที่เกิดขึ้นเองจะค่อย ๆ ลดลง ค่าสัมประสิทธิ์ ไพโรอิเล็กทริกจึงมีค่าเป็นลบ และที่อุณหภูมิสูงกว่าจุดคูรีค่าโพลาไรเซชันจะเป็นศูนย์ทันที

ถ้าขนาดและทิศทางของโพลาไรเซชันสามารถกลับได้ด้วยสนามไฟฟ้าจากภายนอก แล้ว จะเรียกผลึกที่แสดงสมบัติดังกล่าวว่าเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริก ดังนั้นผลึกที่แสดงพฤติกรรมเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริกจะเป็นไพโรอิเล็กทริกด้วย แต่ผลึกที่เป็นไพโรอิเล็กทริกอาจจะไม่มีสมบัติเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริก

ผลึกเฟอร์โรอิเล็กทริกที่มีโพลาไรเซชันในทิศทางเดียวกัน จะเรียกว่าเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริกโดเมน (ferroelectric domain) ภายในหนึ่งโดเมนข้อไฟฟ้าทั้งหมดจะมีทิศทางเดียวกัน และหลาย ๆ โดเมนในผลึกจะถูกแบ่งแยกด้วยผิวร่วมที่เรียกว่า ผนังโดเมน (domain wall) ในแต่ละผลึกของเฟอร์โรอิเล็กทริกจะมีเฟอร์โรอิเล็กทริกโดเมนอยู่มากมาย ซึ่งสามารถทำให้ผลึกที่ประกอบไปด้วยหลาย ๆ โดเมนมีโพลาไรเซชันในทิศทางเดียวกัน หรือเป็นโดเมนเดียวได้ด้วยสนามไฟฟ้าจากภายนอก โดยสนามไฟฟ้าจะไปกลับทิศของโพลาไรเซชันให้อยู่ในทิศทางเดียวกัน

ความแตกต่างระหว่างวัสดุที่เป็นไพโรอิเล็กทริกและเฟอร์โรอิเล็กทริกก็คือ ทิศทางของโพลาริเซชันที่เกิดขึ้นเอง ในวัสดุประเภทเฟอร์โรอิเล็กทริก โพลาริเซชันสามารถกลับทิศได้ด้วยสนามไฟฟ้าจากภายนอก และการกลับทิศทางของโพลาริเซชันนี้สามารถอธิบายได้ด้วยเฟอร์โรอิเล็กทริกฮิสเทอรีซิส (ferroelectric hysteresis) แสดงดังภาพ 4



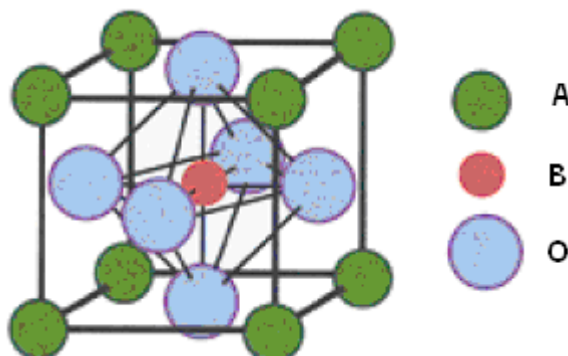
ภาพ 4 เฟอร์โรอิเล็กทริกฮิสเทอรีซิส [2]

เมื่อเริ่มให้สนามไฟฟ้าการเกิดโพลาริเซชันจะเพิ่มมากขึ้นอย่างรวดเร็วตามเส้นทาง OB จนกระทั่งถึงจุดอิ่มตัว ที่จุด B ซึ่งโพลาริเซชันมีค่ามากที่สุด (saturation polarization, P_{sat}) หากเพิ่มสนามไฟฟ้าไปมากกว่านี้จะไม่มีผลต่อการเกิดโพลาริเซชัน และเมื่อสนามไฟฟ้ามีค่าลดลงโพลาริเซชันจะไม่ย้อนกลับไปตามเส้นทางเดิม แม้ว่าจะไม่มีการให้สนามไฟฟ้าก็ตามแต่ยังคงมีโพลาริเซชันหลงเหลืออยู่ (remanent polarization : P_r) ที่จุด D และโพลาริเซชันจะลดลงสู่ศูนย์ที่จุด F เมื่อให้สนามไฟฟ้าในทิศทางลบ (OF) และเรียกสนามไฟฟ้านี้ว่า สนามโคเออร์ซีฟ (Coercive field, E_c) ถ้าเราพยายามให้สนามไฟฟ้าในทิศทางลบนี้สูงขึ้นอีก โพลาริเซชันจะอิ่มตัวที่จุด G จากนั้นโพลาริเซชันจะเพิ่มขึ้นทางขวาไปยังจุด H และเมื่อให้สนามไฟฟ้าอีกครั้ง ในทิศทางบวก โพลาริเซชันจะกลับสู่ศูนย์และครบรอบที่จุดอิ่มตัว B ซึ่งตำแหน่งที่เส้นสัมผัสโค้ง (CE) ตัดแกนโพลาริเซชันก็คือค่า โพลาริเซชันที่เกิดขึ้นเอง P_s ของเฟอร์โรอิเล็กทริก [2]

เพอร์โรอิเล็กทริกกลุ่มที่มีโครงสร้างแบบเพอร์รอฟสไกต์

เซรามิกชนิดเพอร์โรอิเล็กทริกแบ่งตามโครงสร้างของหน่วยเซลล์ได้เป็น 4 กลุ่ม ดังภาพ 1 กลุ่มที่มีความสำคัญที่สุด คือกลุ่มที่มีโครงสร้างเป็นแบบเพอร์รอฟสไกต์ (perovskite; ABO_3) [1] โครงสร้างของหน่วยเซลล์ ABO_3 สามารถอธิบายด้วยโครงสร้างคิวบิกอย่างง่าย โดยทั่วไปธาตุ A ได้แก่ Pb, Ca, Ba, Sr, Na, K จะเป็นแคตไอออน (cation) ที่มีขนาดไอออนใหญ่ที่สุดและอยู่ที่มุมทั้ง 8 ของรูปทรงลูกบาศก์ (cubic) ส่วนธาตุ B อยู่ที่ตำแหน่งกึ่งกลางของรูปทรงออกตะฮีดรอล (octahedral) เป็นแคตไอออนที่มีขนาดไอออนเล็กที่สุด ได้แก่ Ti, Zr, Nb, Ta, W ฯลฯ และสุดท้ายคือแอนไอออน (anions) ซึ่งได้แก่ออกซิเจนทั้ง 6 ตัว จะอยู่ที่กึ่งกลางผิวหน้า (face center) ทั้ง 6 ด้าน ของรูปทรงคิวบิก [8,9]

แบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนต เป็นสารที่มีโครงสร้างเพอร์รอฟสไกต์มี Ba^{2+} เป็นแคตไอออนขนาดใหญ่อยู่ที่มุมทั้ง 8 ของรูปทรงคิวบิก ส่วนที่กึ่งกลางออกตะฮีดรอลมี Ti^{4+} หรือ Zr^{4+} เป็นแคตไอออนขนาดเล็ก และถูกล้อมด้วยออกซิเจนซึ่งเป็นแอนไอออน อยู่ที่ตำแหน่งกึ่งกลางทั้ง 6 หน้าของออกตะฮีดรอล ดังภาพ 5

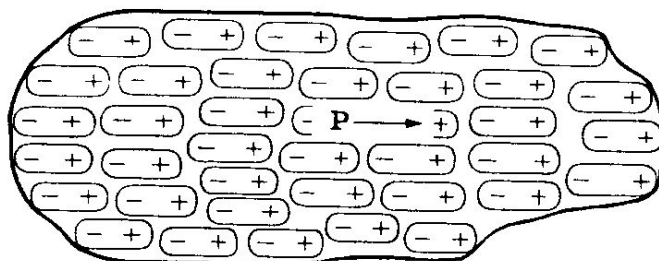


ภาพ 5 หน่วยเซลล์ของ ABO_3 [1]

หากเพอร์โรอิเล็กทริกได้รับอุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิคูรีของสารนั้นแล้ว สารดังกล่าวจะกลายสภาพเป็นพาราอิเล็กทริก โดยผลึกมีความสมมาตรกับจุดศูนย์กลางของหน่วยเซลล์ ผลที่ตามมาคือ จะไม่สามารถเกิดโพลาไรเซชันด้วยตนเองได้ และเมื่อลดอุณหภูมิให้ต่ำกว่าอุณหภูมิคูรี สารดังกล่าวจะมีการเปลี่ยนสภาพจากพาราอิเล็กทริกไปเป็นเพอร์โรอิเล็กทริกเช่นเดิม ทำให้ศูนย์กลางมีการเปลี่ยนตำแหน่ง และโครงสร้างผลึกแบบคิวบิกจะเปลี่ยนเป็นโครงสร้างผลึกที่ไม่มีความสมมาตรกับศูนย์กลาง ตัวอย่างโครงสร้างดังกล่าว เช่น เทตระโกนัล (tetragonal) รอมโบฮีดรอล (rhombohedral) หรือมอโนคลินิก (monoclinic)

ค่าคงตัวไดอิเล็กทริก

สารไดอิเล็กทริก คือ ฉนวนที่มีสภาพยอมสัมพัทธ์สูง เนื่องจากสารทั้งหมดประกอบขึ้นด้วยโมเลกุล โดยที่โมเลกุลเหล่านี้ประกอบขึ้นด้วยชั้นส่วนที่มีประจุไฟฟ้า เมื่อเราให้สนามไฟฟ้าแก่ตัวกลาง สนามไฟฟ้าจะทำให้มีแรงกระทำต่ออนุภาคที่มีประจุ สำหรับประจุบวกจะได้รับแรงในทิศทางเดียวกับสนาม ส่วนประจุลบนั้นจะถูกแรงกระทำในทิศทางตรงกันข้าม ดังนั้นส่วนที่เป็นบวกและเป็นลบของแต่ละโมเลกุลจะย้ายจากตำแหน่งสมดุลไปในทิศทางตรงกันข้ามเกิดเป็นไดโพล (dipole) ดังภาพ 6 ไดอิเล็กทริกที่ถูกทำให้มีขั้วลักษณะเช่นนี้เราเรียกว่า โพลาริเซชัน (polarization, $\vec{P}$)



ภาพ 6 สภาวะมีขั้วไฟฟ้าของไดอิเล็กทริก [2]

โพลาริเซชันที่เกิดขึ้นไม่ได้ขึ้นอยู่กับสนามไฟฟ้าจากภายนอกเพียงอย่างเดียว แต่จะขึ้นอยู่กับสมบัติของโมเลกุลที่ประกอบขึ้นเป็นไดอิเล็กทริกด้วย โพลาริเซชันจะเป็นสัดส่วนโดยตรงกับสนามไฟฟ้าและมีทิศทางเดียวกับสนามไฟฟ้า และสามารถเขียนได้ด้วยสมการ

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi_e \vec{E} \quad (2.4)$$

เมื่อ χ_e คือ สภาพรับได้ทางไฟฟ้า (electric susceptibility) ของตัวกลาง
ซึ่งขึ้นอยู่กับโครงสร้างทางจุลภาคของตัวกลาง

ϵ_0 คือ สภาพยอมของสุญญากาศ (permittivity of a vacuum) มีค่าคงที่
 $8.854 \times 10^{-12} \text{ F/m}$

สนามไฟฟ้าในสมการ (2.4) เป็นสนามไฟฟ้าทั้งหมด ที่เกิดจากประจุอิสระและจากโพลาริเซชัน ดังนั้นปริมาณการกระจัดทางไฟฟ้า (electric displacement, $\vec{D}$) จึงเขียนได้เป็น

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad (2.5)$$

เมื่อรวมสมการ (2.4) เข้ากับ (2.5) จะได้

$$\begin{aligned} \vec{D} &= \epsilon_0 \vec{E} + \epsilon_0 \chi_e \vec{E} \\ &= \epsilon_0 (1 + \chi_e) \vec{E} \end{aligned} \quad (2.6)$$

และ

$$\epsilon = \epsilon_0 (1 + \chi_e) \quad (2.7)$$

เมื่อ ϵ คือ สภาพยอม (permittivity) ของวัสดุ

ดังนั้นสมการ (2.6) จึงเขียนใหม่ได้เป็น

$$\vec{D} = \epsilon \vec{E} \quad (2.8)$$

จากสมการ (2.8) จะพบว่าโพลาริเซชันและการกระจัดไฟฟ้าจะขึ้นกับสนามไฟฟ้า

เนื่องจากในสุญญากาศไม่มีสารที่ก่อให้เกิดโพลาริเซชัน ดังนั้นสภาพรับได้ทางไฟฟ้าจึงเป็นศูนย์ นั่นคือ ค่าสภาพยอม (ϵ) จึงมีค่าเท่ากับสภาพยอมของสุญญากาศ (ϵ_0) และจากสมการ (2.7) จะได้

$$\frac{\epsilon}{\epsilon_0} = (1 + \chi_e) = \epsilon_r$$

หรือ

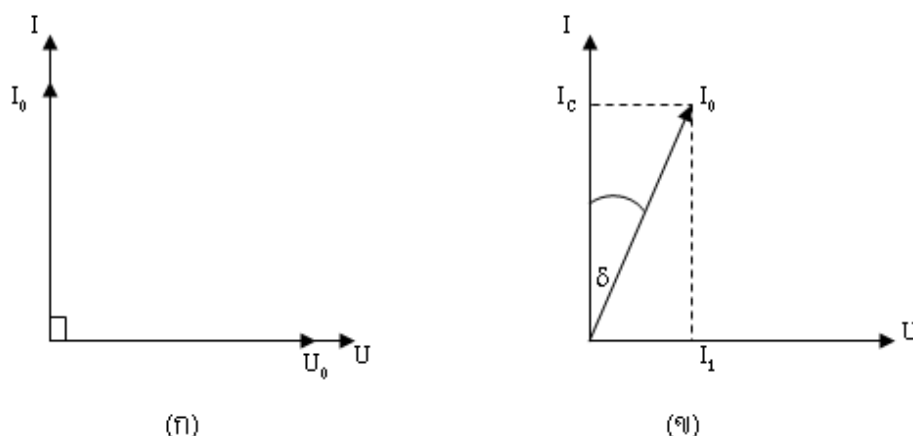
$$\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} \quad (2.9)$$

เมื่อ ϵ_r คือ สภาพยอมสัมพัทธ์ (relative permittivity) หรือ ค่าคงตัวไดอิเล็กทริก (dielectric constant) [10]

เมื่อป้อนไฟฟ้ากระแสสลับให้กับวัสดุไดอิเล็กทริก สนามไฟฟ้าจากแหล่งกำเนิดจะทำให้เกิดไดโพลภายในวัสดุไดอิเล็กทริก และในกรณีอุดมคติไดโพลภายในวัสดุไดอิเล็กทริกสามารถสลับทิศทางได้ตามความถี่ของแหล่งกำเนิด ซึ่งกรณีนี้กระแสสลับ (I) และศักย์ไฟฟ้า (U) มีความต่างเฟสกันอยู่ 90 องศา ดังภาพ 7 (ก) ทำให้ผลคูณสเกลาร์ (scalar product) ของกระแสไฟฟ้า และศักย์ไฟฟ้าเท่ากับศูนย์ ดังนั้นจึงไม่มีการสูญเสียพลังงานของวัสดุไดอิเล็กทริก (dielectric loss, $\tan \delta$) เกิดขึ้น แต่ในความเป็นจริงการสลับทิศทางของไดโพลจะก่อให้เกิด

ความต้านทาน ภายในเนื้อวัสดุเอง ทำให้เกิดการสูญเสียพลังงานขึ้น ซึ่งกรณีนี้กระแสไฟฟ้า กับศักย์ไฟฟ้ามีความต่างเฟสกันน้อยกว่า 90 องศา ดังภาพ 6 (ข) โดยค่าการสูญเสียพลังงานที่เกิดขึ้นนั้น สามารถวัดได้จากการทดลองและเป็นอัตราส่วนของสภาพยอมจินตภาพ (imaginary permittivity, ϵ'') และสภาพยอมจริง (real permittivity, ϵ') ดังสมการ

$$\tan \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad (2.10)$$



ภาพ 7 ความต่างเฟสระหว่างกระแสลับ (I) และศักย์ไฟฟ้า (U) ของวัสดุไดอิเล็กทริก
(ก) กรณีไม่มีการสูญเสียพลังงาน (ข) กรณีมีการสูญเสียพลังงาน [18]

ค่าทันทะบิลิตี้

การใช้งานไดอิเล็กทริกภายใต้สนามไฟฟ้ามีผลกระทบต่อสมบัติของวัสดุ โดยจะมีผลกระทบต่อการเปลี่ยนแปลงค่าคงตัวไดอิเล็กทริก ทันทะบิลิตี้ (tunability, k) ซึ่งเป็นค่าที่ได้จากการเปรียบเทียบค่าคงตัวไดอิเล็กทริกที่สนามไฟฟ้าเป็นศูนย์กับค่าคงตัวไดอิเล็กทริกที่สนามไฟฟ้าที่นำไปประยุกต์ใช้งาน โดยค่าทันทะบิลิตี้นี้สามารถคำนวณได้ดังสมการ

$$k = \frac{\epsilon(0) - \epsilon(E)}{\epsilon(0)} \quad (2.11)$$

เมื่อ $\epsilon(0)$ คือ ค่าคงตัวไดอิเล็กทริกที่สนามไฟฟ้าเป็นศูนย์

$\epsilon(E)$ คือ ค่าคงตัวไดอิเล็กทริกที่สนามไฟฟ้าที่นำไปประยุกต์ใช้งาน

โดยทั่วไปมักจะบอกค่าทันทะบิลิตี้ของวัสดุเปรียบเทียบกับค่าสูญเสียไดอิเล็กทริก ที่เรียกว่า figure of merit (FOM) ซึ่งสามารถคำนวณได้ดังสมการ

$$FOM = \frac{k}{\tan \delta} \quad (2.12)$$

จากสมการ 2.12 วัสดุที่มีค่าทังอะบิลิตี้สูงและมีค่าสูญเสียไดอิเล็กทริกต่ำ จะทำให้ได้ค่า *FOM* ที่สูง ดังนั้นวัสดุที่มีค่า *FOM* สูงจึงเป็นที่ต้องการในอุตสาหกรรมการผลิต tunable capacitor [4]

การบดย่อย

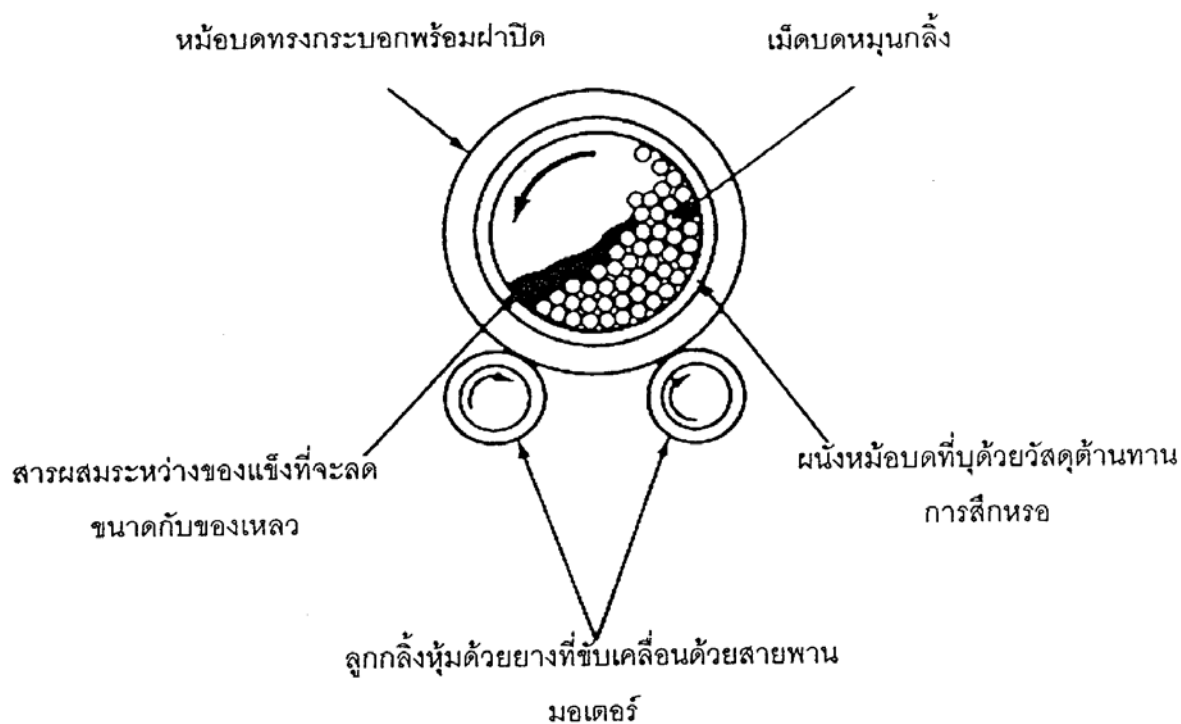
การบดย่อย (milling) เป็นหนึ่งในกระบวนการพื้นฐานที่นิยมใช้กันมากในการผสมสารหลายชนิดเข้าด้วยกัน เพื่อให้ได้อนุภาคขนาดละเอียดพอที่จะนำไปใช้เตรียมเป็นชั้นงานเซรามิกต่อไปได้ ในกระบวนการบดย่อยนั้น อนุภาคจะได้รับความเค้นเชิงกล (mechanical stresses) เนื่องจากแรงจากการกดอัด (compression) แรงจากการกระทบ (impact) หรือแรงจากการเฉือน (shear) ณ ตำแหน่งที่อนุภาคสัมผัสกับเม็ดบดหรือสัมผัสกับอนุภาคอื่น เมื่อความเค้นเชิงกลมากเกินไปความแข็งแรงของอนุภาคจะทนได้ ก็จะทำให้อนุภาคแตก [11,12]

เทคนิคในการบดย่อยที่ใช้กันทั้งในทางอุตสาหกรรมและในห้องปฏิบัติการ ได้แก่ การบดย่อยด้วยลูกบอล (ball milling) การบดย่อยแบบสั่นกระแทก (vibratory mill) การบดย่อยแบบสับสี (attrition mill) และการบดย่อยด้วยพลังงานจากของเหลว (fluid energy mill)

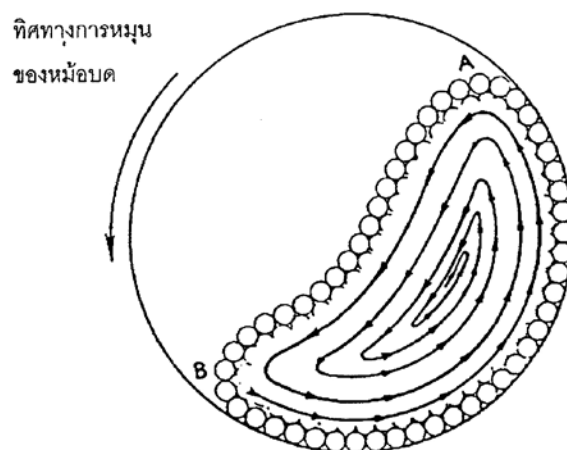
สำหรับงานวิจัยนี้เลือกใช้เทคนิคการบดย่อยด้วยลูกบอล เนื่องจากมีต้นทุนต่ำ ไม่ยุ่งยาก และนิยมใช้กันอย่างกว้างขวางในห้องปฏิบัติการ

ระบบของเครื่องบดย่อยด้วยลูกบอล ประกอบด้วย หม้อบดซึ่งมักทำด้วยวัสดุที่มีความแข็งแรง เช่น พอร์ซเลน (porcelain) อะลูมินา (alumina) เหล็ก (steel) หรือ ทังสเตนคาร์ไบด์ (tungsten carbide) หรือวัสดุที่อ่อนและยืดหยุ่น เช่น ยาง หรือ polyethylene ส่วนลูกบด (media) นิยมใช้แบบทรงกลมหรือทรงกระบอก และควรทำจากวัสดุที่มีความหนาแน่นสูง [12]

การบดย่อยด้วยลูกบอลเป็นกระบวนการบดย่อยอนุภาคของสารโดยอาศัยการหมุนของหม้อบดซึ่งเป็นภาชนะทรงกระบอก ที่บรรจุสารที่จะทำการลดขนาด ลูกบด และของเหลวต่าง ๆ หมุนบนแกนหมุนของเครื่องบดในแนวนอน ดังภาพ 8 อนุภาคของสารจะถูกบดย่อยจากการเคลื่อนที่ของลูกบดในลักษณะเลื่อนหล่นกันไป (cascading) ดังภาพ 9



ภาพ 8 องค์ประกอบหลักของการบดย่อยด้วยลูกบอล [13]



ภาพ 9 ลักษณะการบดแบบเลื่อนหล่น (cascading) [14]

การเคลื่อนที่ของลูกบดในลักษณะนี้จะทำให้อนุภาคของสารเคลื่อนที่อยู่ระหว่างลูกบดและระหว่างลูกบดกับหม้อบด ทำให้เกิดการขัดสี การกระแทก และการแตกออกเป็นอนุภาคที่มีขนาดเล็กลงในระหว่างที่มีการบดย่อย

ประสิทธิภาพในการบดย่อยจะขึ้นอยู่กับปัจจัยต่อไปนี้

1. ความเร็วและความถี่ในการชนกันของลูกบด ซึ่งจะเพิ่มขึ้นถ้าขนาดของลูกบดที่ใช้เล็กลง แต่อย่างไรก็ตามความเร็วของลูกบดจะถูกจำกัดด้วยแรงเหวี่ยงหนีศูนย์กลาง
2. อัตราการชนกันของลูกบดกับผนัง ต่อการปะทะกันระหว่างลูกบด ซึ่งพบว่าในกรณีที่ลูกบดเป็นทรงกระบอก จะมีอัตราการชนกันของลูกบดกับผนังต่อการปะทะกันเองระหว่างลูกบดสูงกว่ากรณีที่ลูกบดเป็นทรงกลม เนื่องจากรูปร่างแบบทรงกระบอกมีพื้นที่ผิวที่แบนมากกว่า จึงทำให้ยึดจับอนุภาคของสารไว้ที่ผิวของลูกบดได้ดีกว่า
3. อัตราการแตกของอนุภาค ต่อการชนกันของลูกบดกับผนัง พบว่าลูกบดที่มีความถ่วงจำเพาะสูง สามารถทำให้อนุภาคเกิดการลดขนาดได้เร็วกว่า [12]

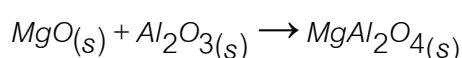
การบดย่อยด้วยลูกบอลสามารถทำได้สองวิธี คือ แบบแห้ง (dry milling) และแบบเปียก (wet milling) สำหรับการบดแบบแห้งอัตราส่วนที่ทำให้เกิดประสิทธิภาพดีในการบดประกอบด้วยส่วนของลูกบดประมาณร้อยละ 50 ของปริมาตรหม้อบด และเติมอนุภาคของสารประมาณร้อยละ 25 ของปริมาตรหม้อบด ส่วนการบดแบบเปียกจะประกอบด้วยลูกบดประมาณร้อยละ 50 ของปริมาตรหม้อบด อนุภาคของสารประมาณร้อยละ 24 - 40 ของปริมาตรหม้อบด และของเหลวประมาณร้อยละ 40 ของปริมาตรหม้อบด [15]

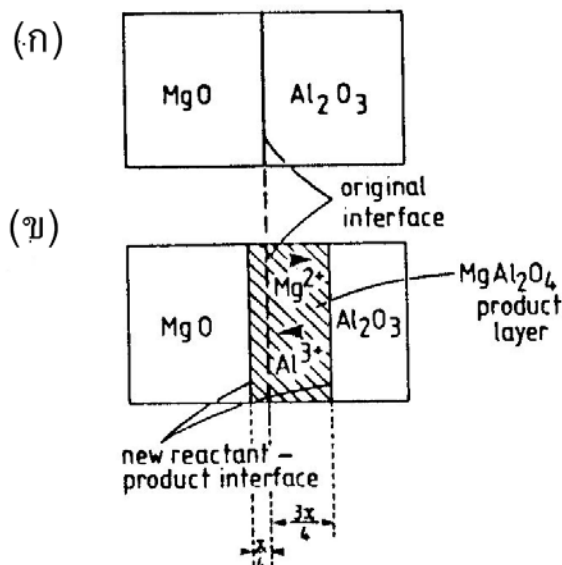
ในงานวิจัยนี้เลือกการบดแบบเปียกเนื่องจากการบดแบบเปียกมีความเร็วในการหมุนสูงกว่าช่วยในการผสมสารให้เข้ากันอย่างทั่วถึง และอนุภาคที่ได้มีขนาดเล็กกว่าแบบแห้ง

ปฏิกิริยาสถานะของแข็ง

ของแข็งมักจะไม่ได้เกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิห้อง การเกิดปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (solid state reaction) จะต้องอาศัยการสลายตัวทางเคมีของตัวทำปฏิกิริยา เพื่อให้เกิดเป็นของแข็งชนิดใหม่ ด้วยการให้ความร้อนที่อุณหภูมิสูงประมาณ 1,000 - 1,500 °C และมีอัตราการเพิ่มอุณหภูมิที่เหมาะสม ปัจจัยที่มีส่วนสำคัญในการเกิดปฏิกิริยา ได้แก่ ปัจจัยทางเทอร์โมไดนามิกส์ และปัจจัยทางจลนพลศาสตร์ ซึ่งจะขึ้นอยู่กับธรรมชาติทางเคมีของตัวทำปฏิกิริยา และทำให้สามารถทำนายอัตราการเกิดปฏิกิริยาได้

พิจารณาการเกิดปฏิกิริยาสถานะของแข็งระหว่าง MgO กับ Al_2O_3 เพื่อให้ได้สารประกอบ $MgAl_2O_4$ แสดงดังสมการ

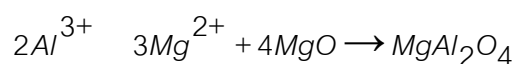




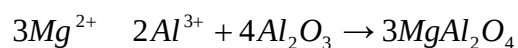
ภาพ 10 ลักษณะการเกิดปฏิกิริยาโดยการแพร่ของแคโทไอออนของผลึก MgO และ Al_2O_3 [7]

ปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นตรงบริเวณหน้าสัมผัสระหว่างผลึกของ MgO และ Al_2O_3 ดังภาพ 10(ก) หลังจากให้ความร้อนแก่ผลึกของ MgO และ Al_2O_3 โดยบางส่วนจะเกิดปฏิกิริยาและฟอร์มตัวเป็นชั้นของ $MgAl_2O_4$ ตรงบริเวณรอยต่อของหน้าสัมผัสระหว่างผลึก ในขั้นตอนแรกของปฏิกิริยาการฟอร์มตัวเป็นไปได้อย่าง เนื่องจากโครงสร้างที่แตกต่างระหว่างสารตั้งต้นและสารประกอบที่ต้องการ ซึ่งมีการจัดเรียงโครงสร้างใหม่ของสารประกอบจำนวนมาก โดยจะมีการสลายพันธะและฟอร์มตัวขึ้นมาใหม่ ไอออน Mg^{2+} ใน MgO และ Al^{3+} ใน Al_2O_3 จะพยายามเข้าไปจับกับแลตทิซที่อยู่ข้างเคียง แต่เป็นการยากเนื่องจากโดยปกติแล้วจะไม่มีที่ว่างนอกเสียจากจะมีพลังงานความร้อนที่มากพอ จนไอออนดังกล่าวสามารถหลุดออกจากแลตทิซและแพร่กระจายไปทั่วทั้งผลึก และในที่สุดจะมีการฟอร์มตัวใหม่เป็น $MgAl_2O_4$ ซึ่งเกิดจากการแลกเปลี่ยนของไอออนทั้งสอง บริเวณรอยต่อของหน้าสัมผัสระหว่างผลึกของ MgO และ Al_2O_3 จะเกิดเป็นชั้นของ $MgAl_2O_4$ ซึ่งในขั้นตอนนี้จะเกิดปฏิกิริยาที่รอยต่อของหน้าสัมผัสสองคู่ คือระหว่าง MgO กับ $MgAl_2O_4$ และ $MgAl_2O_4$ กับ $MgAl_2O_4$ ดังภาพ 10 (ข) และปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นสามารถเขียนได้ดังสมการ

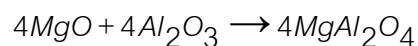
ที่หน้าสัมผัสระหว่าง MgO กับ $MgAl_2O_4$



ที่หน้าสัมผัสระหว่าง $MgAl_2O_4$ กับ $MgAl_2O_4$



ปฏิกิริยารวมที่เกิดขึ้น คือ



การแพร่ของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจะเป็นไปตามกฎอัตราพาราโบลิก (parabolic rate law) ดังสมการ

$$\frac{dx}{dt} = k x^{-1} \quad (2.13)$$

หรือ

$$x = \left(k t \right)^{1/2} \quad (2.14)$$

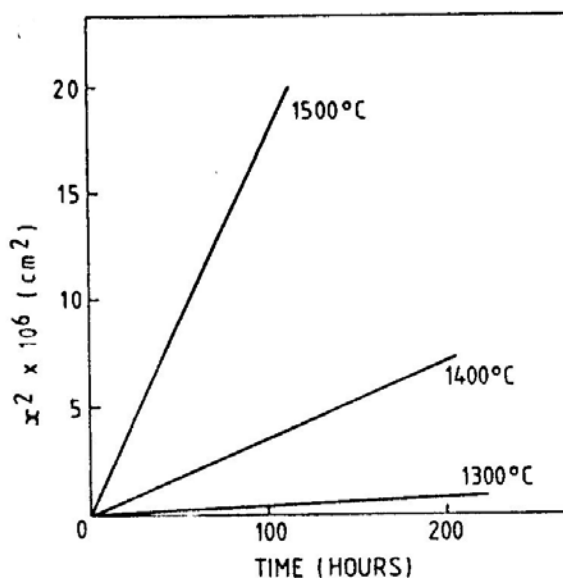
เมื่อ x คือ จำนวนของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น หรือ ความหนาของผลิตภัณฑ์ที่ได้จาก

การทำปฏิกิริยา

t คือ ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา

k' คือ ค่าคงที่ของอัตราการเกิดปฏิกิริยา ซึ่งเป็นฟังก์ชันของอุณหภูมิและเวลา

อัตราการเกิดปฏิกิริยาสามารถวัดได้จากความหนาของชั้นผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น ซึ่งเป็นฟังก์ชันของเวลา ตามความสัมพันธ์ของอาร์เรเนียส (Arrhenius) แสดงดังภาพ 11 เป็นกราฟความสัมพันธ์ระหว่างความหนาของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยายกกำลังสอง (x^2) กับช่วงเวลาในการทำปฏิกิริยา (t) ซึ่งความชันของกราฟก็คือค่าคงที่ k' และจากกราฟความสัมพันธ์ดังกล่าว พบว่าเมื่ออุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้นปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นอย่างรวดเร็ว



ภาพ 11 ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาของผลิตภัณฑ์ กับช่วงเวลาในการทำปฏิกิริยา [7]

อัตราการเกิดปฏิกิริยาแบบพาราโบลา ในช่วงเริ่มต้นจะถูกควบคุมด้วยการแพร่เป็นหลัก แต่ในบางปฏิกิริยาจะค่อนข้างซับซ้อน เนื่องจากมีปัจจัยอื่นที่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยา ได้แก่ ธรรมชาติทางเคมีของสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ ขนาดอนุภาคและการกระจายตัวของขนาดอนุภาค ความสม่ำเสมอของผงผสมซึ่งจะส่งผลต่อระยะการแพร่และจำนวนจุดสัมผัสระหว่างตัวทำปฏิกิริยา บรรยากาศ อุณหภูมิและเวลาในการเกิดปฏิกิริยา โดยที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะเพิ่มขึ้นเมื่อขนาดของตัวทำปฏิกิริยาลดลง เนื่องจากระยะทางของการแพร่ลดลง และอัตราการเกิดปฏิกิริยาจะเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นตามความสัมพันธ์ของอาร์เรเนียส

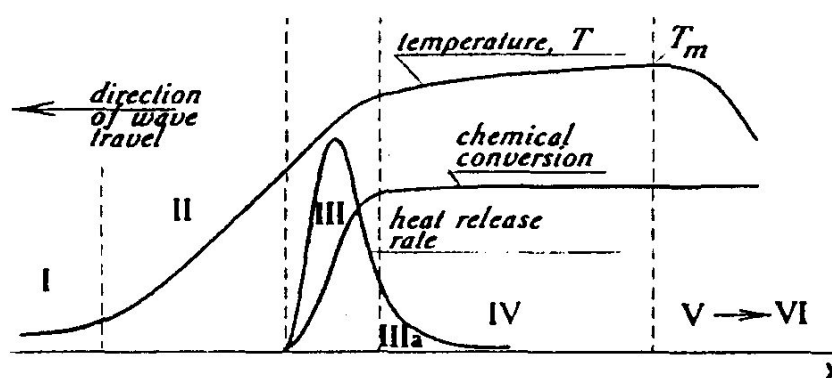
ข้อดีของการเตรียมผงด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง คือ มีค่าใช้จ่ายน้อยและสามารถเตรียมผงได้ปริมาณมาก แต่ปัญหาสำคัญ คือ การเกาะกลุ่มของอนุภาคผง จึงจำเป็นต้องอาศัยกระบวนการบดย่อยด้วยลูกบอลมาช่วยลดขนาดของอนุภาค [18]

การเตรียมผงด้วยวิธีการเผาไหม้

การใช้ประโยชน์จากการปลดปล่อยพลังงานความร้อนที่ได้จากปฏิกิริยาเคมีในขั้นตอนการผลิตมีการใช้กันมานานแล้วตั้งแต่ศตวรรษที่ผ่านมา เมื่อ Beketov และ Goldshmidt ได้ค้นพบ self-sustaining thermite reaction ซึ่งต่อมาได้ใช้หลักการจุดระเบิดของปฏิกิริยาเคมีในกระบวนการผลิตอย่างมากมาย เช่น ในกระบวนการผลิตเตาหลอมเหล็ก การผลิตเฟอร์โรอัลลอย ฯลฯ อย่างไรก็ตามการพัฒนาทฤษฎีการเผาไหม้ (combustion) ยุคใหม่ไม่ได้มีรูปแบบอย่างที่เคยปฏิบัติมา (ในปี ค.ศ.1930-1940 สำหรับแก๊ส และปี ค.ศ.1950-1960

สำหรับของเหลว) ในปี ค.ศ.1967 ได้มีการค้นพบปรากฏการณ์จุดระเบิดของของแข็ง ซึ่งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจะได้ผลผลิตในสถานะของแข็ง และการพัฒนาวิธีการเผาไหม้บนพื้นฐานของ self-propagation high-temperature (SHS) ได้กระตุ้นให้เกิดการทดลองและการศึกษาทฤษฎีที่เกี่ยวข้องกับกระบวนการการเผาไหม้ของสารประกอบอินทรีย์และวัสดุอย่างกว้างขวาง ซึ่งผลของข้อมูลที่ได้จากการทดลองได้กลายเป็นพื้นฐานของเทคโนโลยีการเผาไหม้และการประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรม [19-25]

กระบวนการการเผาไหม้มีการใช้กันอย่างกว้างขวาง สำหรับวัสดุชั้นสูงและกระบวนการผลิตเพื่อการประหยัดพลังงาน ในปัจจุบันการควบคุมความเร็วของการจุดระเบิด อุณหภูมิ สัดส่วน และโครงสร้างของผลผลิตทำได้โดยการประยุกต์แนวคิดแผนใหม่ของทฤษฎีการเผาไหม้ และโครงสร้างจลนพลศาสตร์มหัพภาคของปฏิกิริยาเคมี ซึ่งสามารถอธิบายกระบวนการทั่วไปของการเผาไหม้ได้ดังภาพ 12



ภาพ 12 การเปลี่ยนแปลงของกระบวนการการเผาไหม้ [16]

ช่วงที่หนึ่ง เป็นช่วงเริ่มต้นของปฏิกิริยา ช่วงที่สอง เป็นช่วงก่อนที่จะเกิดปฏิกิริยา ซึ่งช่วงนี้จะไม่เกิดปฏิกิริยาเกิดขึ้น แต่จะมีการถ่ายเทความร้อนเพิ่มมากขึ้น ช่วงที่สามเป็นช่วงที่มีความสำคัญต่อโครงสร้างของวัสดุ โดยจะมีการปลดปล่อยพลังงานความร้อนออกมาเมื่อเกิดการจุดระเบิด และความร้อนที่ปลดปล่อยออกมานี้จะแพร่ไปสู่ช่วงต้นของช่วงที่สี่ คือช่วงการเปลี่ยนแปลงทางเคมี (chemical conversion) ส่วนที่กว้างที่สุดของช่วงนี้คือส่วนที่มีการมีการเปลี่ยนแปลงเฟสและโครงสร้างของวัสดุ ซึ่งขั้นตอนนี้จะกำหนดโครงสร้างสุดท้ายและมีบทบาทสำคัญต่อสมบัติของวัสดุ

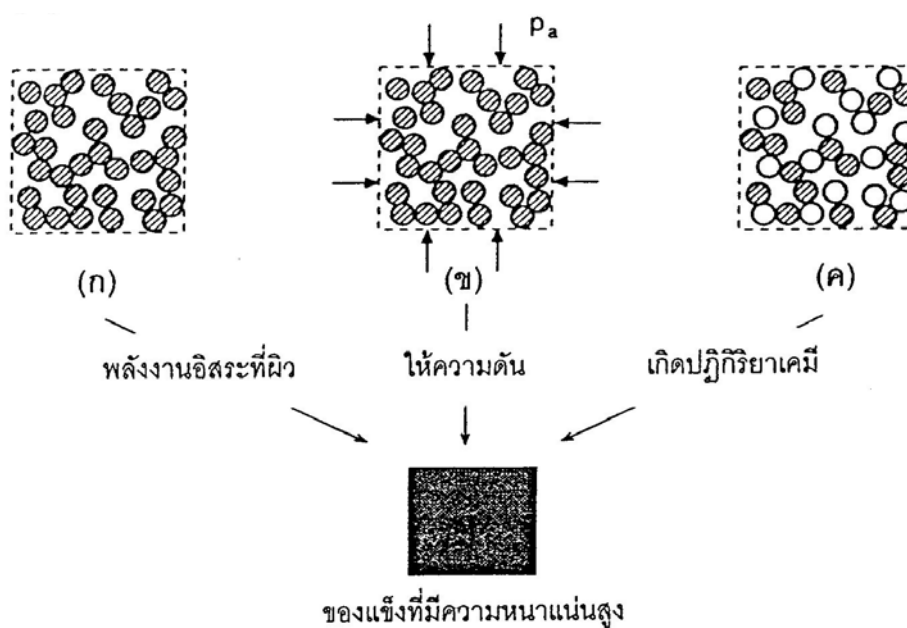
ในช่วงที่ห้าของกระบวนการ เป็นช่วงที่วัสดุเกิดการเย็นตัว และในช่วงนี้อาจมีผลกระทบต่อโครงสร้างของวัสดุ ถ้าการเย็นตัวลงเกิดขึ้นอย่างช้า ๆ จะทำให้ได้โครงสร้างของวัสดุที่สมดุล ดังนั้นในกระบวนการการเผาไหม้ อัตราการให้ความร้อนจะเป็นตัวกำหนดรูปแบบ

ของการปลดปล่อยความร้อนและถ่ายเทความร้อนไปสู่ช่วงการเปลี่ยนแปลงทางเคมี ส่วนคุณลักษณะของวัสดุที่ได้จะขึ้นอยู่กับเฟส โครงสร้าง เงื่อนไข และอัตราการเย็นตัวของวัสดุ [16]

การซินเตอร์เซรามิก

การซินเตอร์เป็นกระบวนการที่สำคัญอย่างยิ่งในการผลิตเซรามิก เซรามิกจะถูกเผาที่อุณหภูมิสูงเพื่อให้ได้โครงสร้างจุลภาค (microstructure) ตามที่ต้องการ ซึ่งจะส่งผลให้ได้คุณสมบัติต่างๆตามที่ต้องการด้วย

กระบวนการซินเตอร์เกิดขึ้นได้ด้วยพลังงานขับเคลื่อนสำหรับการซินเตอร์ (driving forces for sintering) และจะเกิดขึ้นควบคู่กับการลดพลังงานอิสระรวมของระบบ ซึ่งประกอบด้วย 3 ส่วน คือ ความโค้งของผิว ความดันจากภายนอก และปฏิกิริยาเคมี ดังภาพ 13



ภาพ 13 พลังงานขับเคลื่อนสำหรับการซินเตอร์ [26]

ความโค้งของผิวจะเป็นพลังงานขับเคลื่อนสำหรับการซินเตอร์เมื่อมีความเค้นจากภายนอก และมีปฏิกิริยาเคมีเกิดขึ้น พิจารณาผงปริมาณ 1 โมล ที่ประกอบด้วยอนุภาคทรงกลมที่มีรัศมี a และมีจำนวนอนุภาครวมเป็น

$$N = \frac{3M}{4\pi a^3 \rho} \quad (2.15)$$

$$N = \frac{3V_m}{4\pi a^3} \quad (2.16)$$

เมื่อ ρ คือ ความหนาแน่นของอนุภาค
 M คือ น้ำหนักโมเลกุล
 V_m คือ ปริมาตรโดยโมล
 a คือ รัศมีของอนุภาค

และพื้นที่ผิวของอนุภาคในระบบ คือ

$$S_A = 4\pi a^2 N \quad (2.17)$$

รวมสมการ 2.16 และ 2.17 จะได้

$$S_A = \frac{3V_m}{a} \quad (2.18)$$

กำหนดให้ γ_s เป็นแรงตึงผิวของอนุภาค ดังนั้นพลังงานอิสระที่ผิวของอนุภาค คือ

$$E_s = \gamma_s S_A \quad (2.19)$$

รวมสมการ 2.18 และ 2.19 จะได้

$$E_s = \frac{3\gamma_s V_m}{a} \quad (2.20)$$

ค่า E_s จะบ่งบอกถึงการลดลงของพลังงานอิสระที่ผิวของระบบ ซึ่งพลังงานที่ผิวนี้อาจจะทำให้เกิดการเคลื่อนที่ในการซินเตอร์

ถ้าในระบบใด ๆ ไม่มีปฏิกิริยาเคมีเกิดขึ้น ความดันที่ได้จากภายนอกจะเป็นตัวการสำคัญในการให้พลังงานขับเคลื่อนในการซินเตอร์ โดยความดันจะให้แก่วัสดุขณะที่มีการให้ความร้อนไปด้วย สำหรับอนุภาคผงปริมาณ 1 โมล จะให้งานที่เกิดจากความดันมีค่าประมาณ

$$W = p_a V_m \quad (2.21)$$

เมื่อ p_a คือ ความดันที่ให้ มีหน่วยเป็นเมกะพาสคาล
 V_m คือ ปริมาตรโดยโมล

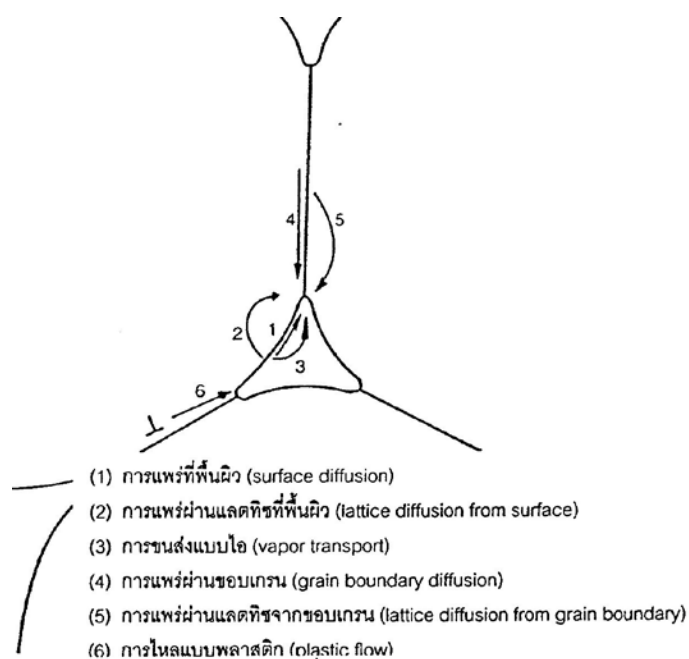
ในทางปฏิบัติความดันจะมีความสำคัญต่อพลังงานขับในการซินเตอร์มากกว่าความโค้งของผิวมากปฏิกิริยาเคมีก็มีผลต่อพลังงานขับในการซินเตอร์ ซึ่งพลังงานจากปฏิกิริยาเคมีนั้นจะมีค่าสูงกว่าพลังงานขับที่เกิดจากความโค้งของผิวและความดันจากภายนอกมาก การเปลี่ยนแปลงของพลังงานอิสระที่เกิดขึ้นพร้อมกับปฏิกิริยาเคมี คือ

$$\Delta G^0 = RT \ln K_{eq} \quad (2.22)$$

เมื่อ ΔG^0 คือ การเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระ
 R คือ ค่าคงที่ของแก๊ส ซึ่งมีค่าเท่ากับ 8.3 จูลต่อโมล
 T คือ อุณหภูมิสัมบูรณ์ มีหน่วยเป็นเคลวิน
 K_{eq} คือ ค่าคงที่สมดุลการเกิดปฏิกิริยา

ถึงแม้การเกิดปฏิกิริยาเคมีจะให้พลังงานขับสูงมาก แต่ค่าพลังงานที่ได้จะไม่ได้ถูกใช้โดยตรงในกระบวนการแน่นตัวของเซรามิกชั้นสูง เนื่องจากการควบคุมโครงสร้างจุลภาคทำได้ค่อนข้างยากเมื่อเกิดปฏิกิริยาเคมีขึ้น ดังนั้นพลังงานขับที่กล่าวมานั้นทำให้เกิดการเคลื่อนที่ในการซินเตอร์ แต่การซินเตอร์จะเกิดขึ้นจริงเมื่อมีการถ่ายโอนมวลสารขึ้น สำหรับของแข็งที่มีโครงสร้างเป็นผลึก การถ่ายโอนมวลสารจะเกิดขึ้นได้ด้วยกระบวนการแพร่

การถ่ายโอนมวลสารในวัสดุที่มีโครงสร้างผลึกเชิงซ้อนจะเกิดขึ้นในเส้นทางเฉพาะหนึ่ง ๆ และจะเป็นตัวกำหนดกลไกการซินเตอร์ การถ่ายโอนมวลสารนั้นจะเกิดขึ้นจากบริเวณที่มีศักย์ทางเคมีสูง หรือที่เรียกว่า แหล่งเริ่มต้นของมวลสาร ไปสู่บริเวณที่มีศักย์ทางเคมีต่ำ ที่เรียกว่า ปลายทางของมวลสาร ซึ่งกลไกการซินเตอร์มีทั้งสิ้น 6 กลไก ดังภาพ 14



ภาพ 14 กลไกที่มีผลต่อการเคลื่อนที่ของอนุภาคผลึก [26]

โดยกลไกทั้งหมดนี้จะทำให้เกิดการเติบโตของคอรระหว่างอนุภาค ซึ่งจะให้เกิดการเชื่อมต่อระหว่างอนุภาค และทำให้เกิดความแข็งแรงของระบบอนุภาคผง ในกระบวนการเคลื่อนที่มีเพียงบางกลไกเท่านั้นที่จะทำให้เกิดการหดตัว (shrink) และการแน่นตัว (density) ของอนุภาค ดังแสดงในตาราง 1

ตาราง 1 แสดงกลไกการเคลื่อนที่

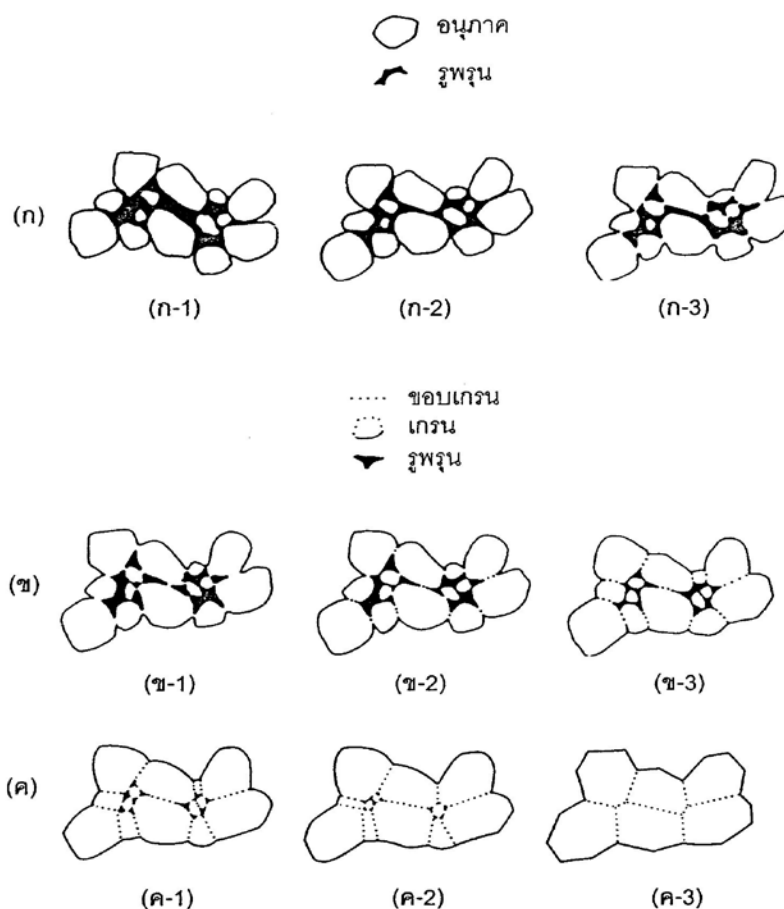
กลไก	แหล่งเริ่มต้นของมวลสาร	ปลายทางของมวลสาร	เกิดการแน่นตัว	ไม่เกิดการแน่นตัว
การแพร่ที่พื้นผิว	พื้นผิว	คอ		/
การแพร่ผ่านแลตทิซ	พื้นผิว	คอ		/
การขนส่งแบบไอ	พื้นผิว	คอ		/
การแพร่ผ่านขอบเกรน	ขอบเกรน	คอ	/	
การแพร่ผ่านแลตทิซจากขอบเกรน	ขอบเกรน	คอ	/	
การไหลแบบพลาสติก	ไม่ระบุ	ไม่ระบุ	/	

การซินเตอร์เป็นกระบวนการที่ต่อเนื่อง โครงสร้างจุลภาคของผงที่ถูกอัดจะสามารถเปลี่ยนแปลงได้อย่างรวดเร็วในระหว่างการซินเตอร์ ซึ่งจะผ่านขั้นตอนสำคัญ 3 ช่วง คือ การซินเตอร์ช่วงเริ่มต้น (initial stage of sintering) การซินเตอร์ช่วงกลาง (intermediate stage of sintering) และการซินเตอร์ช่วงสุดท้าย (final stage of sintering) การแบ่งช่วงการซินเตอร์จะพิจารณาจากการเปลี่ยนแปลงทางกายภาพของอนุภาคที่มาเชื่อมต่อและการหายไปของรูพรุน

การซินเตอร์ช่วงเริ่มต้นจะเกิดการจัดเรียงตัวใหม่ของอนุภาค และการเติบโตของบริเวณระหว่างอนุภาค ที่เรียกว่า คอ อย่างรวดเร็ว ดังภาพ 15 (ก) โดยการเติบโตนี้จะเกิดจากการแพร่ การขนส่งแบบไอ การไหลแบบพลาสติก สำหรับระบบผงที่ประกอบด้วยอนุภาคทรงกลมจะมีการแนบตัวเกิดขึ้นพร้อมกับการเติบโตของคอ ซึ่งมีผลทำให้ความแตกต่างของความโค้งที่ผิวหายไป การซินเตอร์ในช่วงนี้จะเกิดขึ้นจนกระทั่งรัศมีของคามีค่าประมาณ 0.4-0.5 เท่าของรัศมีอนุภาค และสำหรับระบบผงที่มีความหนาแน่นเบื้องต้นประมาณ 0.5-0.6 เท่าของความหนาแน่นทางทฤษฎี จะมีความหนาแน่นเพิ่มขึ้นประมาณ 0.65 เท่าของความหนาแน่นทางทฤษฎี

การซินเตอร์ช่วงกลางจะเริ่มต้นเมื่อรูพรุนมีรูปร่างสมดุลง การเปลี่ยนแปลงทางกายภาพของอนุภาคในช่วงกลางนี้แสดงดังภาพ 15 (ข) จะเห็นว่าขนาดคอจะมีขนาดใหญ่ขึ้น ปริมาตรรูพรุนน้อยลงสัมพันธ์กับการหดตัวของอนุภาค จุดศูนย์กลางของอนุภาคจะเข้ามาใกล้กันมากขึ้น และขอบเกรนเริ่มเคลื่อนทำให้อนุภาคหนึ่ง ๆ ที่เรียกว่า เกรน เริ่มโตและเกรนที่อยู่ข้างเคียงเริ่มหายไปในการดังกล่าว ซึ่งจะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงรูปทรงเรขาคณิตของเกรน คอ และรูพรุน จนกว่ารูพรุนจะมาเชื่อมต่อกันและสิ้นสุดเมื่อรูพรุนเริ่มแยกตัวออกจากกัน เป็นรูพรุนเดี่ยว ๆ (isolated pores) ทำให้การซินเตอร์ในช่วงนี้ใช้เวลานานที่สุด และเกิดการหดตัวมากกว่าช่วงอื่น ๆ มีผลทำให้ความหนาแน่นมีค่าประมาณ 0.9 เท่าของความหนาแน่นทางทฤษฎี

ในการซินเตอร์ช่วงสุดท้ายรูพรุนที่อยู่ใกล้กับขอบเกรนจะถูกกำจัดออกจากระบบโดยการแพร่ ซึ่งจะทำให้เกิดการเคลื่อนที่ของขอบเกรนและควบคุมการเติบโตของเกรน ถ้าการเติบโตของเกรนเกิดขึ้นรวดเร็วเกินไป ขอบเกรนจะเคลื่อนที่เร็วกว่ารูพรุน จะส่งผลให้รูพรุนแยกตัวไปอยู่ในเกรน ซึ่งจะทำให้รูพรุนออกไปได้ยาก ดังนั้นจะต้องควบคุมการเติบโตของเกรนเป็นอย่าดี เพื่อให้การกำจัดรูพรุนเป็นไปได้มากที่สุด การเปลี่ยนแปลงทางกายภาพของอนุภาคในการซินเตอร์ช่วงสุดท้ายนี้แสดงดังภาพ 15 (ค)



ภาพ 15 การเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นขณะซินเตอร์ [26]

เครื่องเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคโตมิเตอร์

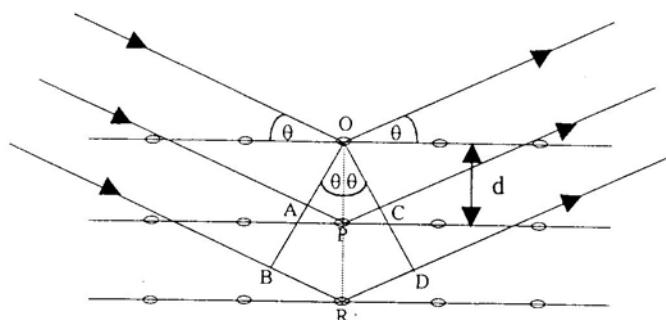
เครื่องเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคโตมิเตอร์ (x-ray diffractometer; XRD) เป็นเครื่องมือวิเคราะห์วัสดุพื้นฐาน เพื่อศึกษาโครงสร้างผลึก (crystal structure) การจัดเรียงตัวของอะตอมในโมเลกุลของสารประกอบต่าง ๆ ทั้งในเชิงคุณภาพ (qualitative) และเชิงปริมาณ (quantitative) โดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนและการกระเจิงของรังสีเอกซ์ และความรู้เกี่ยวกับระบบโครงสร้างผลึก (crystallography) เครื่องมือชนิดนี้มีความสำคัญมากในกระบวนการควบคุมคุณภาพการผลิตสำหรับตรวจสอบสมบัติของวัตถุดิบ และผลิตภัณฑ์ในกระบวนการผลิตขั้นตอนต่าง ๆ

รังสีเอกซ์ (x-ray) จัดเป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่มีอำนาจทะลุทะลวงสูง มีความยาวคลื่นสั้นอยู่ในช่วงระหว่าง 0.01-10 นาโนเมตร อันตรกิริยาของรังสีเอกซ์กับสารนั้นก่อให้เกิดปรากฏการณ์ต่าง ๆ เช่น เกิดการเปล่งแสง (emission) การดูดกลืน (absorption) การกระเจิง

(scattering) การเลี้ยวเบน (diffraction) เป็นต้น ปรากฏการณ์เหล่านี้ล้วนเป็นลักษณะเฉพาะของสารแต่ละชนิดซึ่งหลักการดังกล่าวนี้เราจึงสามารถนำมาใช้วิเคราะห์สารได้ดังนี้

1. วิเคราะห์หาลำดับประกอบของธาตุต่างๆ ในสารทั้งในเชิงปริมาณและคุณภาพ
2. ศึกษาโครงสร้างทางอิเล็กทรอนิกส์ ซึ่งสามารถให้ข้อมูลเกี่ยวกับการเกิดพันธะเคมี
3. ศึกษาเกี่ยวกับโครงสร้างผลึก หรือโมเลกุลของสารด้วยการใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์

การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์จะเกิดเมื่อลำรังสีเอกซ์ตกกระทบผิวหน้าของผลึกโดยทำมุม θ บางส่วนของรังสีเอกซ์จะเกิดการกระเจิงด้วยชั้นของอะตอมที่ผิวหน้า อีกส่วนของรังสีเอกซ์จะผ่านไปยังชั้นที่ 2 ของอะตอม ซึ่งบางส่วนจะเกิดการกระเจิง และส่วนที่เหลือจะผ่านเข้าไปยังชั้นที่ 3 ของอะตอมดังแสดงในภาพ 16



ภาพ 16 การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์

ถ้าอะตอมในผลึกมีการจัดเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบและมีระยะห่างระหว่างอะตอมเท่า ๆ กัน ลำของรังสีเอกซ์ที่ผ่านเข้าไปแต่ละชั้นของอะตอมจะเกิดการเลี้ยวเบนเป็นลำขนานกัน ซึ่งการเกิดเลี้ยวเบนนี้จะขึ้นอยู่กับปัจจัย 2 ประการ คือ

1. รังสีตกกระทบ รังสีเลี้ยวเบน และเส้นตั้งฉากกับผิวหน้าจะต้องอยู่ในระนาบเดียวกัน
2. ระยะห่างระหว่างชั้นของอะตอมควรมีค่าใกล้เคียงกับความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์

ในปี ค.ศ. 1912 แברก (W.L. Bragg) ได้ยึกลำรังสีเอกซ์แคบ ๆ กระทบผิวหน้าผลึกเป็น มุม θ เพื่อให้เกิดการเลี้ยวเบนและเกิดการกระเจิง เมื่อเกิดอันตรกิริยากับอะตอม O, P และ R ผลึกจะทำหน้าที่สะท้อนรังสีเอกซ์ดังภาพ 16 และถ้า

$$AP + PC = n\lambda \quad (2.23)$$

เมื่อ n คือ ตัวเลขจำนวนเต็ม

และ

$$AP = PC = d \sin \theta \quad (2.24)$$

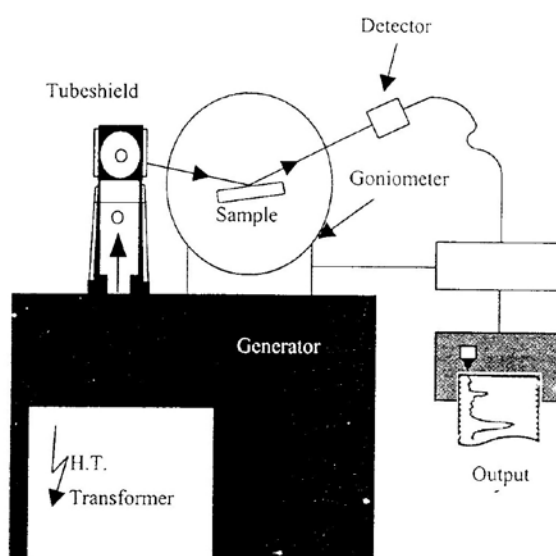
เมื่อ d คือ ระยะห่างระหว่างชั้นของผลึก

ถ้าคลื่นเกิดการแทรกสอดแบบเสริมและเมื่อรวมสมการ 2.23 และ 2.24 เข้าด้วยกัน อาจเขียนสมการใหม่ได้เป็น

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (2.25)$$

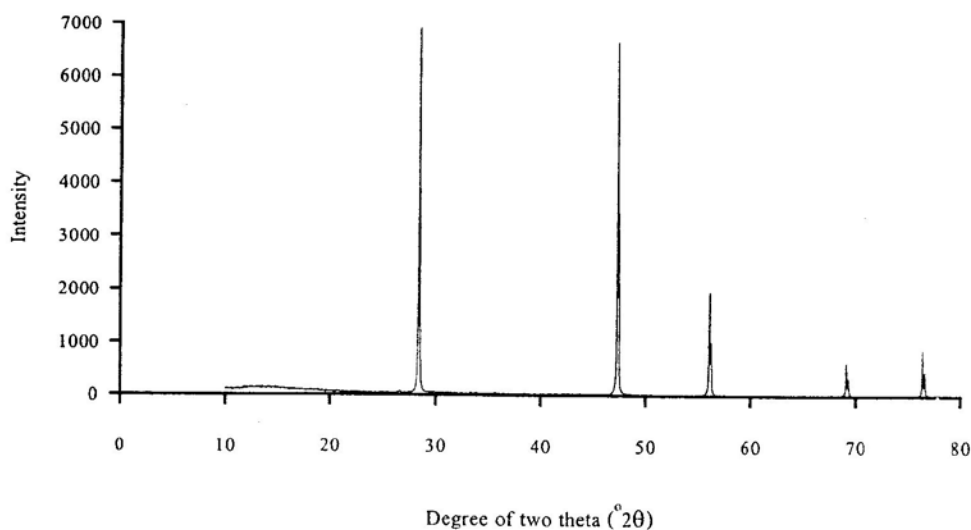
เรียกสมการนี้ว่า สมการของแบรกก์ (Bragg's equation) แบรกก์ได้อธิบายเกี่ยวกับการศึกษาผลึกไว้ว่า ผลึกประกอบด้วยโครงตาข่ายที่มีการจัดเรียงตัวของอะตอมในลักษณะที่เป็นกลุ่มของระนาบที่ขนานกัน เมื่อรังสีของคลื่นตกกระทบกลุ่มของระนาบที่ขนานกันภายในผลึก แต่ละระนาบจะสะท้อนรังสีตกกระทบบางส่วนออกมาในลักษณะคล้ายกับกระจกเงา แนวรังสีสะท้อนจะพบได้เมื่อรังสีสะท้อนจากกลุ่มระนาบที่ขนานกันเกิดการแทรกสอดแบบเสริม และพลังงานรังสีเอกซ์ที่สะท้อนออกมาจะมีค่าเท่ากับพลังงานรังสีเอกซ์ที่ตกกระทบ

จากแนวความคิดข้างต้น จึงได้มีการคิดค้นและพัฒนาเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรกชันขึ้น ซึ่งมีหลักการทำงานแสดงดังภาพ 17



ภาพ 17 หลักการทำงานของเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน [27]

การทำงานของเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรกชันเริ่มจากหม้อแปลงกระแสไฟฟ้าแรงสูง (high tension transformer) ปลอยกระแสไฟฟ้าเข้าไปยังขั้วแคโทดทำให้ค่าความต่างศักย์ระหว่างขั้วแคโทดและแอโนดเพิ่มสูงขึ้น อิเล็กตรอนวิ่งเข้าชนเป้าที่ขั้วแอโนดและเกิดการปลดปล่อยรังสีเอกซ์ออกมา หลอดรังสีเอกซ์มีหลายชนิดขึ้นอยู่กับชนิดของโลหะที่ใช้ทำขั้วแอโนด เช่น Mo, W, Cr, Cu Co, Ag, Fe ซึ่งให้รังสีเอกซ์ที่มีค่าความยาวคลื่นต่างๆ กัน ดังนั้นจึงควรเลือกใช้ให้เหมาะสมกับสารที่ต้องวิเคราะห์ แต่โดยทั่วไปนิยมใช้ Cu มีค่าความยาวคลื่นเท่ากับ 1.542 อังสตรอม ซึ่งจะให้รังสีเอกซ์ทั้ง K_α และ K_β แต่ในการวิเคราะห์จำเป็นต้องใช้รังสีเอกซ์ความยาวคลื่นเดียวจึงต้องมีการกรองให้เหลือเพียง K_α จากนั้นรังสีเอกซ์จะถูกบีบให้เป็นลำแคบลงโดยไดเวอร์เจนซ์สลิต (divergence slit) ลำของรังสีเอกซ์ที่ผ่านไดเวอร์เจนซ์สลิตจะตกกระทบลงบนตัวอย่างซึ่งติดไว้ กับแกนของ โกนิโอมิเตอร์ (goniometer) รังสีที่สะท้อนจากตัวอย่างจะผ่านไปยังรีซีฟวิงสลิต (receiving slit) และเข้าไปยังหน่วยรับสัญญาณเพื่อแปลงสัญญาณออกมาในรูปดิฟแฟรกโตแกรม (diffractogram) แสดงความสัมพันธ์ระหว่างมุม 2θ และค่าความเข้มของรังสี แสดงดังภาพ 18



ภาพ 18 ดิฟแฟรกโตแกรมของแผ่นซิลิกอน [28]

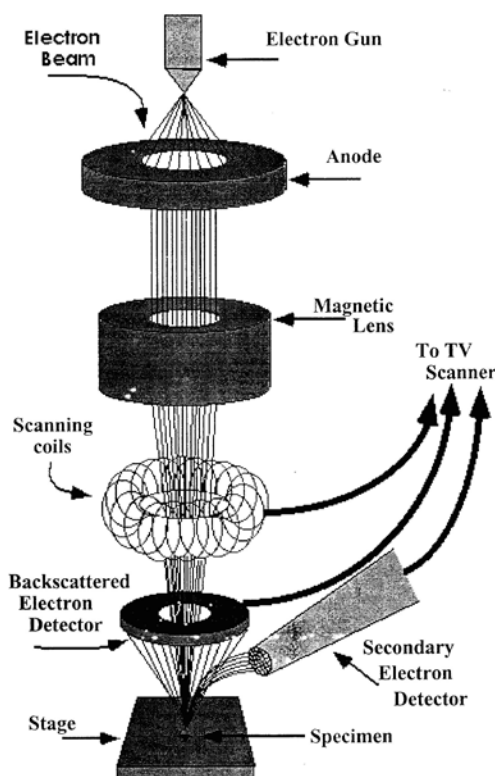
กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน (electron microscope) เป็นการประยุกต์โดยการนำเอาอิเล็กตรอนที่มีช่วงคลื่นสั้นกว่าคลื่นแสงมาใช้แทนคลื่นแสงและใช้เลนส์สนามแม่เหล็กไฟฟ้าแทน

เลนส์กระจก และมีตัวตรวจวัดสำหรับจับสัญญาณอิเล็กตรอนที่เกิดจากลำอิเล็กตรอนไปกระทบผิวตัวอย่าง จากนั้นจะมีอุปกรณ์ในการแปลงสัญญาณที่ได้ให้เป็นสัญญาณภาพ ทำให้ได้ภาพของตัวอย่างที่มีกำลังขยายมากกว่า 3,000 เท่า ถึงระดับมากกว่า 100,000 เท่า

ในกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope; SEM) หลักการเกิดภาพเริ่มจากการที่อิเล็กตรอนปฐมภูมิ (primary electron) จากแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน (electron gun) ถูกเร่งด้วยศักย์ไฟฟ้าสูง จากนั้นจะถูกดึงดูดลงสู่เบี่ยงล่างด้วยแผ่นแอโนด ภายใต้ความดันสุญญากาศ และเพิ่มความเข้มของลำอิเล็กตรอนด้วยชุดคอนเดนเซอร์เลนส์ โดยการปรับให้ลำของอิเล็กตรอนมีขนาดเล็กลง จากนั้นลำอิเล็กตรอนจะวิ่งลงสู่เบี่ยงล่างผ่านเลนส์วัตถุ ซึ่งทำหน้าที่ปรับลำอิเล็กตรอนปฐมภูมิให้มีจุดโฟกัสบนผิวตัวอย่างพอดี โดยมีชุดขดลวดควบคุมการส่องกราด (scanning coil) ทำหน้าที่ในการควบคุมทิศทางการเคลื่อนที่ของลำอิเล็กตรอนบนผิวตัวอย่างแสดงดังภาพ 19 ขณะที่อิเล็กตรอนกระทบผิวตัวอย่างจะเกิดอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนปฐมภูมิกับอะตอมของสารตัวอย่าง และเกิดการถ่ายโอนพลังงานที่ชั้นความลึกจากพื้นผิวที่ระดับต่าง ๆ ทำให้เกิดการปลดปล่อยสัญญาณอิเล็กตรอน (electron signal) ชนิดต่าง ๆ ออกมาผ่านตัวแปลงสัญญาณเกิดเป็นภาพปรากฏบนจอรับภาพ ซึ่งสัญญาณอิเล็กตรอนชนิดต่าง ๆ ที่เกิดขึ้นได้แก่

1. สัญญาณภาพจากอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (secondary electron image) เป็นกลุ่มอิเล็กตรอนพลังงานต่ำอยู่ในช่วง 3 ถึง 5 อิเล็กตรอนโวลต์ เกิดที่พื้นผิวระดับความลึกไม่เกิน 10 นาโนเมตร ซึ่งเกิดจากราตุที่มีแรงยึดเหนี่ยวอิเล็กตรอนที่ผิวต่ำ
2. สัญญาณภาพจากอิเล็กตรอนกระเจิงกลับ (backscattered electron image) เป็นกลุ่มอิเล็กตรอนที่สูญเสียพลังงานให้กับอะตอมในชั้นงานเพียงบางส่วนและกระเจิงกลับออกมา ซึ่งมีพลังงานสูงกว่าอิเล็กตรอนทุติยภูมิ เกิดที่ระดับความลึกมากกว่า 10 นาโนเมตร
3. สัญญาณภาพจากรังสีเอกซ์ (x-ray image) เกิดจากการที่อิเล็กตรอนในระดับชั้นโคจรต่าง ๆ ได้รับพลังงานมากพอจนหลุดจากวงโคจร เมื่ออิเล็กตรอนที่อยู่ในชั้นถัดไป ซึ่งมีระดับพลังงานสูงกว่าเข้ามาแทนที่ก็จะปลดปล่อยพลังงานส่วนเกินออกมาในรูปคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า ซึ่งเกิดขึ้นที่ระดับความลึก 0.2-2 ไมโครเมตร



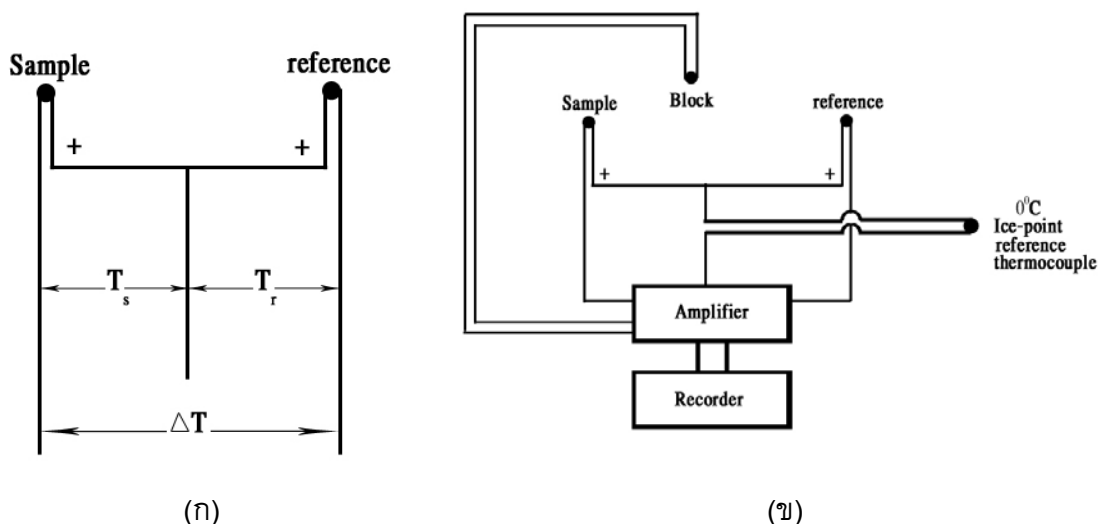
ภาพ 19 ส่วนประกอบและหลักการทำงานเบื้องต้นของ SEM [28]

เครื่อง differential thermal analysis (DTA)

การวิเคราะห์เชิงความร้อนด้วยเครื่อง differential thermal analysis (DTA) ทำได้ด้วยการวัดออกมาในรูปของอุณหภูมิที่ต่างกันระหว่างสารตัวอย่างกับสารอ้างอิง ในระหว่างที่ให้ความร้อนอุณหภูมิของสารตัวอย่างจะเปลี่ยนแปลงในลักษณะการดูด (endothermic) หรือการคายความร้อน (exothermic) อันเนื่องมาจากเกิดการเปลี่ยนแปลงระดับพลังงานภายใน เช่น การเปลี่ยนเฟส การละลาย การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึก การเดือด การเผาไหม้ การระเหย การคายน้ำ การแตกตัว กระบวนการออกซิเดชัน (oxidation) รีดักชัน (reduction) และปฏิกิริยาเคมีต่างๆ

โดยทั่วไปการวิเคราะห์เชิงความร้อนด้วยเครื่อง DTA ต้องทำภายในห้องควบคุมบรรยากาศซึ่งประกอบด้วยเครื่องวัดอุณหภูมิ (thermocouple) ถ้วยใส่สารตัวอย่าง และสารอ้างอิง ซึ่งทำจากวัสดุที่มีสมบัติเฉื่อยต่อการเปลี่ยนแปลงในช่วงอุณหภูมิที่ทดลอง และมีค่า thermal conductivity สูงเพื่อให้สามารถนำความร้อนสู่ตัวอย่างและสารอ้างอิงได้ดี และเมื่อให้ความร้อนการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิจะถูกตรวจวัดค่าความแตกต่างอุณหภูมิของสารตัวอย่าง

(T_s) และสารอ้างอิง (T_r) แสดงดังภาพ 20 จากนั้นค่าความต่างของอุณหภูมิจะถูกบันทึกเป็นกราฟ

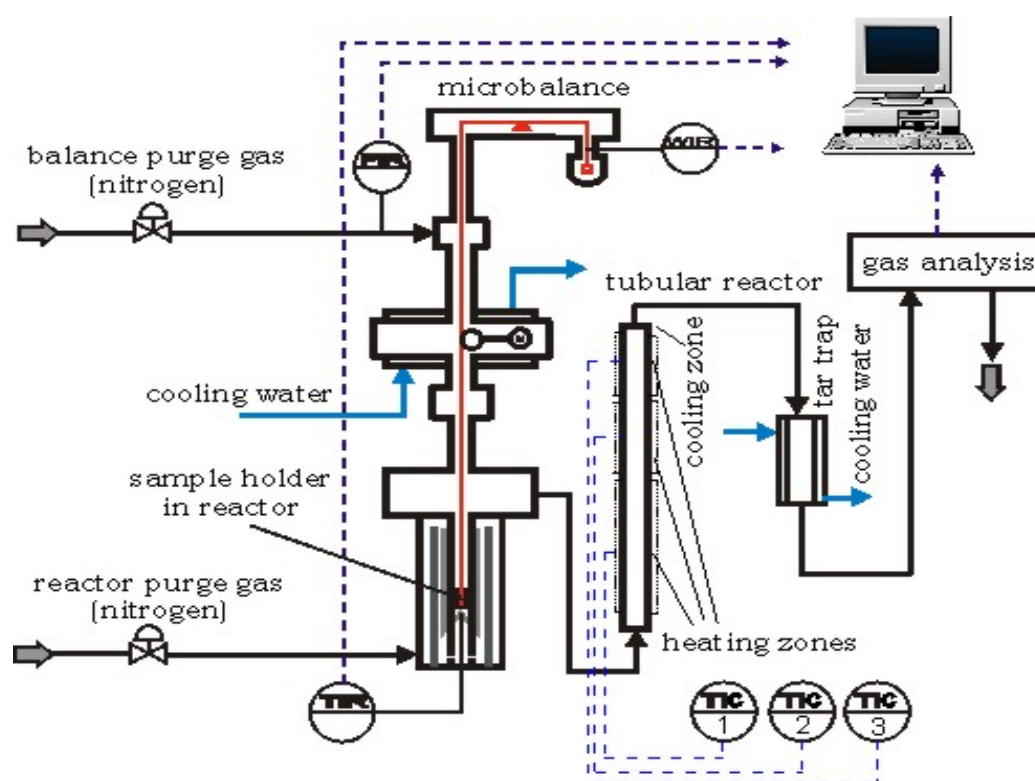


ภาพ 20 (ก) ส่วนประกอบของ DTA (ข) หลักการทำงานของเครื่อง DTA [29]

ในการวิเคราะห์อัตราการการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิที่ใช้ในการทดลองมักอยู่ในช่วง 2-20°C/นาที่ การเลือกใช้สารอ้างอิงควรเลือกให้มีสมบัติทางด้านความร้อนใกล้เคียงกับสารตัวอย่าง และควรเป็นสารที่เฉื่อยในทุกช่วงอุณหภูมิของการทดลอง อลูมินา (alumina) เป็นวัสดุที่นิยมใช้เป็นสารอ้างอิง ในกรณีที่สารตัวอย่างเป็นของเหลวต้องใช้สารอ้างอิงที่เป็นของเหลว เช่น พาราฟินเหลว (liquid paraffin) [30]

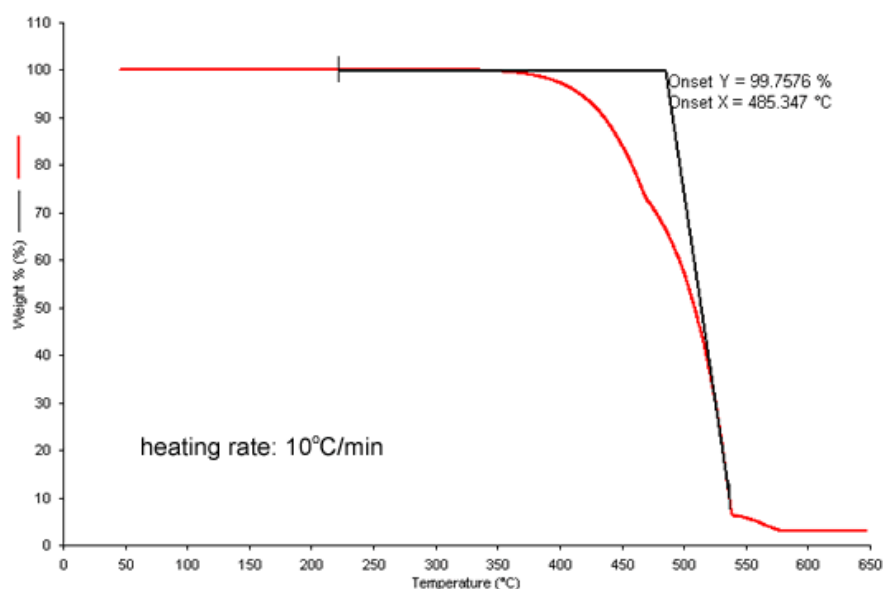
เครื่อง thermal gravimetric analysis (TGA)

TGA เป็นเทคนิควิเคราะห์สารตัวอย่างด้วยการวัดการสูญเสียน้ำหนัก (weight loss) ของวัสดุที่มีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ เมื่อวัสดุได้รับความร้อนก็จะเกิดการสูญเสียน้ำหนักอันเนื่องมาจากกระบวนการระเหยของน้ำ หรือการเกิดปฏิกิริยาเคมีที่ทำให้เกิดแก๊ส



ภาพ 21 ส่วนประกอบของเครื่อง TGA [31]

การทำงานของ TGA จะต้องทำการวัดในระบบปิดซึ่งประกอบด้วย sample holder ที่มีโปรแกรมควบคุมอุณหภูมิ บรรยากาศ ความดัน และเชื่อมต่อกับระบบชั่งน้ำหนัก แสดงดังภาพ 21 เมื่อมีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิภายใน sample holder และทำให้เกิดการสูญเสีย น้ำหนักของสารตัวอย่าง micro balance จะส่งสัญญาณน้ำหนักไปเก็บที่คอมพิวเตอร์จากนั้นจะแปลงให้เป็นค่า percent weight และได้กราฟการเปลี่ยนแปลง percent weight กับอุณหภูมิ [32] แสดงดังภาพ 22



ภาพ 22 แสดงผลวิเคราะห์ TGA [33]

การหาค่าความหนาแน่น

ความหนาแน่น (density) หมายถึง ค่ามวลต่อปริมาตรของวัสดุ ณ อุณหภูมิหนึ่ง ๆ จัดเป็นสมบัติทางกายภาพอย่างหนึ่งของวัสดุ และมีประโยชน์อย่างยิ่งกับงานทางด้านเซรามิก ซึ่งอาศัยค่าความหนาแน่นเป็นตัวชี้วัดถึงประสิทธิภาพในการอัดแน่นตัวของวัสดุในระหว่างขั้นตอนการขึ้นรูป

การหาค่าความหนาแน่นอาศัยหลักการของคาร์คิมิดีสที่กล่าวไว้ว่า “เมื่อจุ่มของแข็งลงในของเหลวจะมีแรงพยุงเกิดขึ้นบนของแข็งนั้น โดยแรงพยุงที่เกิดขึ้นจะมีค่าเท่ากับน้ำหนักของของเหลวที่ถูกแทนที่ด้วยปริมาตรของของแข็ง” ซึ่งการหาค่าความหนาแน่นทำได้โดยการหาค่ามวลของวัตถุในอากาศและขณะที่จุ่มอยู่ในน้ำ และสามารถคำนวณค่าความหนาแน่น (ρ) ได้จากสมการ

$$\rho = \frac{W_a}{W_a - W_f} \cdot \rho_f \quad (2.26)$$

- เมื่อ ρ คือ ค่าความหนาแน่นของชิ้นงาน (g/cm^3)
 ρ_f คือ ค่าความหนาแน่นของของเหลว (g/cm^3)
 W_a คือ น้ำหนักแห้งของชิ้นงาน (g)
 W_f คือ น้ำหนักของชิ้นงานในของเหลว (g)

อุปกรณ์ในการหาค่าความหนาแน่นของวัสดุประกอบด้วยเครื่องชั่งไฟฟ้าที่สามารถอ่านค่าทศนิยมได้ 4 ตำแหน่ง และอุปกรณ์ประกอบซึ่งโดยทั่วไปประกอบด้วย

1. บีกเกอร์
2. บาร์เฟรม
3. แผ่นโลหะรองรับบีกเกอร์
4. ตะแกรงสำหรับรองรับชิ้นงานขณะชิ้นงานอยู่ในของเหลว [28]

ค่าความหดตัว

ค่าความหดตัวในแนวเชิงเส้นตามแนวเส้นผ่านศูนย์กลางของชิ้นงานหลังจากการเผาซินเตอร์ หาได้โดยใช้สมการ 2.27 [34]

$$A = \frac{\phi_i - \phi_f}{\phi_i} \times 100\% \quad (2.27)$$

เมื่อ	A	คือ ค่าความหดตัวตามแนวเส้นผ่านศูนย์กลาง
	ϕ_i	คือ ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยก่อนเผาซินเตอร์
	ϕ_f	คือ ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยหลังเผาซินเตอร์

งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

งานวิจัยนี้ศึกษาเงื่อนไขต่าง ๆ ในการเตรียมผงและเซรามิกแบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนต ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง และวิธีการเผาไหม้ในการลดอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์และซินเตอร์ลง และศึกษาสมบัติทางกายภาพของผงและเซรามิกแบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนตโดยมีงานวิจัยที่เกี่ยวข้องดังนี้

Zhi Yu และคณะ [17] ได้ศึกษาพฤติกรรมเฟอร์โรอิเล็กทริกและเซอร์ของเซรามิกแบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนตในช่วงอุณหภูมิ 150 K ถึง 450 K พบว่าที่อุณหภูมิ 175 K จะทำให้ได้ค่าคงตัวไดอิเล็กทริกและสมบัติโพลาไรเซชันที่สูง ซึ่งเหมาะสำหรับการประยุกต์ใช้ที่อุณหภูมิต่ำ

Zhi Yu และคณะ [3] ได้ทำงานวิจัยเรื่อง Dielectric properties and tunability of ceramics $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.7}\text{Zr}_{0.3})\text{O}_3$ under dc electric field. ได้ทำการศึกษาสมบัติของแบเรียมเซอร์

โคเนตที่เตรียมด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง โดยทำการวัดค่าคงตัวไดอิเล็กทริก ค่าสูญเสียไดอิเล็กทริกภายใต้สนามไฟฟ้า พบว่าที่สนามไฟฟ้ามีค่าน้อยกว่าหรือเท่ากับ 40 kV/cm ที่อุณหภูมิ 300 K ทำให้ได้ค่าคงตัวไดอิเล็กทริกที่สูงและมีค่าสูญเสียต่ำ (~ 0.002) และได้ค่าทันอะบิลิตี้สูงประมาณ 45%

X.G.Tang และคณะ [4] ได้ศึกษาสมบัติของแบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนต (BZT, $x=0.20, 0.25, 0.30, 0.35$) ที่เตรียมด้วยวิธี โซล-เจล พบว่า ค่าคงตัวไดอิเล็กทริกมีค่าขึ้นกับอุณหภูมิ และเมื่อองค์ประกอบของเซอร์โคเนียม (Zr) เพิ่มขึ้นก็จะยิ่งทำให้ diffuse phase transition มากขึ้นด้วย และเมื่อ $x > 0.25$ จะทำให้ได้ค่าทันอะบิลิตี้ (k) และ figure of merit (FOM) ที่สูงเหมาะสำหรับการประยุกต์ทางด้าน tunable capacitor

Rui-hong Liang และคณะ [5] ได้ศึกษาสมบัติไดอิเล็กทริก และทันอะบิลิตี้ของแบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนต (BZT, $x=0.25, 0.30, 0.35, 0.40$) ที่เตรียมด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง พบว่าการแทนที่ไททาเนียม (Ti) ด้วยเซอร์โคเนียม (Zr) มีผลต่อคุณสมบัติไดอิเล็กทริกและขนาดของเกรน และเมื่อ $x=0.25, 0.30, 0.35$ ภายใต้สนามไฟฟ้า 2 kV/mm จะทำให้ได้ค่าทันอะบิลิตี้สูง (27.6%, 26.3%, 19.7% ตามลำดับ) และที่อุณหภูมิห้องความถี่ 10 kHz จะมีค่าสูญเสียไดอิเล็กทริกที่ต่ำ (0.001-0.002, 0.001-0.002, 0.004-0.005) ซึ่งเหมาะสำหรับการประยุกต์ทางด้านอิเล็กทรอนิกส์ไมโครเวฟ

Dongfeng Xue และคณะ [6] ได้ศึกษากระบวนการปฏิกิริยาสถานะของแข็งที่อุณหภูมิต่ำของโซเดียมแทนทาลेट (NaTaO₃) โดยใช้ยูเรียในสัดส่วน 2:1 พบว่าสามารถลดอุณหภูมิในการเผาจาก 1,000-1,300°C เหลือเพียง 600°C