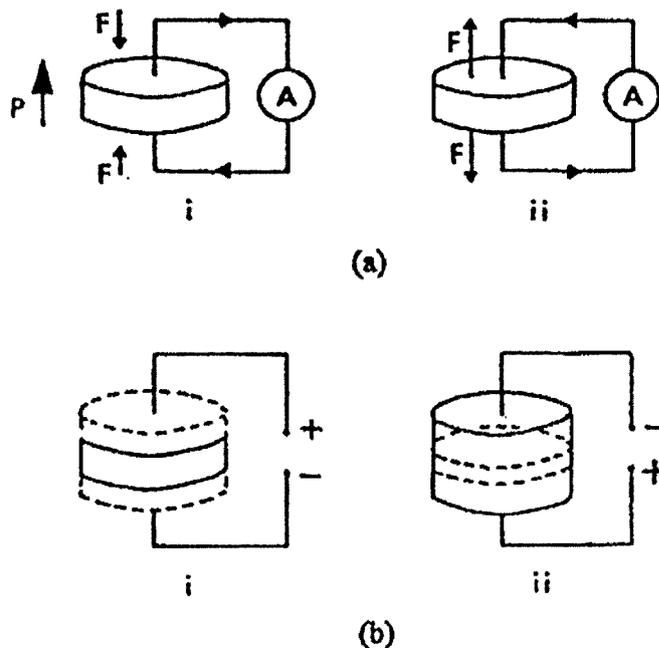


บทที่ 2 ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

2.1 สมบัติพิโซอิเล็กทริก (Piezoelectric property)

คำว่า "พิโซ" มาจากภาษากรีก แปลว่า "กด" ดังนั้นพิโซอิเล็กทริก จึงหมายความว่า ความสามารถของวัสดุในการเปลี่ยนแรงกดที่ได้รับให้เป็นกระแสไฟฟ้า ซึ่งแรงกดที่ได้รับเป็นแรงทางกลทำให้เกิดความเครียดในผลึกขึ้น จึงเกิดการเรียงตัวไปทางเดียวกันเรียกว่าการโพลาไรเซชัน และการให้กระแสออกมา [54] โดยสภาพพิโซอิเล็กทริกถูกค้นพบครั้งแรก โดย Jacques และ Pierre เมื่อประมาณ ค.ศ. 1880 ในสารประกอบผลึกเชิงเดี่ยว เช่น ควอตซ์ (quartz) และ Rochelle salt ($\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) [55]

สภาพพิโซอิเล็กทริกสามารถเกิดขึ้นได้ 2 แบบ คือ แบบตรง (direct piezoelectric effect) และแบบผกผันได้ (converse piezoelectric effect) กล่าวคือ สภาพพิโซอิเล็กทริกแบบตรงสามารถเปลี่ยนแรงทางกลให้เป็นไดโพลได้ ดังรูป 2.1(a) ในทำนองกลับกันสภาพพิโซอิเล็กทริกแบบผกผันสามารถเปลี่ยนแรงไฟฟ้าให้เป็นแรงกลได้ ดังรูป 2.1(b) ซึ่งระดับการเกิดโพลาไรเซชันจะขึ้นกับความเครียดที่เกิดจากแรงที่ได้รับ นอกจากนี้ทิศทางของสนามไฟฟ้าที่ให้แก่วัสดุชนิดนี้จะเป็นตัวกำหนดว่าวัสดุจะขยายหรือหดลง [56]



รูป 2.1 ปรัชการณพิโซอิเล็กทริกในวัสดุ (a) แบบตรง (b) แบบผกผัน [57]

หน่วยเซลล์ (unit cell) ของโครงสร้างผลึกในวัสดุมีความสำคัญมากต่อสภาพพิโซอิเล็กทริก กล่าวคือ สภาพพิโซอิเล็กทริกจะเกิดขึ้นได้ในวัสดุที่ไม่มีความสมมาตรกับจุดศูนย์กลางของหน่วยเซลล์เท่านั้น ดังนั้น จึงสามารถแบ่งกลุ่มผลึก 32 กลุ่ม เป็น 2 ประเภทใหญ่ ๆ คือประเภทแรกเป็นสารที่มีความสมมาตรกับจุดศูนย์กลางของหน่วยเซลล์มีทั้งหมด 11 กลุ่ม อีกประเภทหนึ่งเป็นสารที่ไม่มีความสมมาตรกับจุดศูนย์กลางของหน่วยเซลล์ มีทั้งหมด 21 กลุ่ม [54]

ใน 21 กลุ่ม เป็นสารที่ไม่มีความสมมาตรกับจุดศูนย์กลางของหน่วยเซลล์ดังกล่าวนี้ มี 20 กลุ่ม ที่มีสมบัติเป็นสารพิโซอิเล็กทริก และในสาร 20 กลุ่มนี้มีกลุ่มย่อยที่เป็นสารเฟอร์โรอิเล็กทริก ดังรูป 2.2 ซึ่งข้อแตกต่างของวัสดุทั้ง 2 ชนิดนี้ คือความสามารถในการเกิดโพลาไรเซชัน โดยสารพิโซอิเล็กทริกไม่สามารถเกิดโพลาไรเซชันด้วยตนเองได้ แต่จะเกิดเมื่อให้แรงกลต่อผลึกเท่านั้น ในขณะที่สารเฟอร์โรอิเล็กทริกสามารถเกิดโพลาไรเซชันด้วยตนเองได้แม้จะไม่มีแรงกลมากระทำ [56]

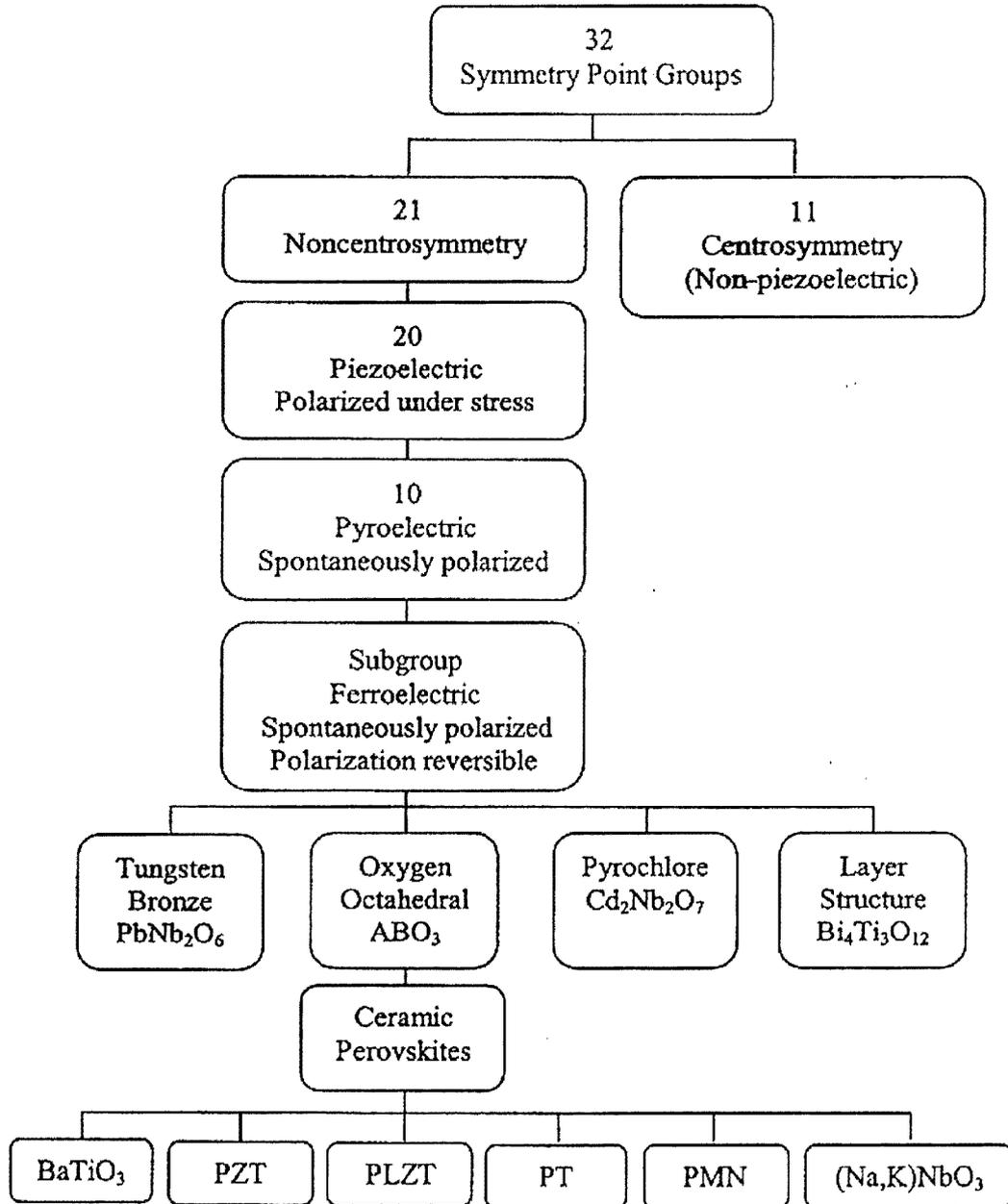
2.2 เฟอร์โรอิเล็กทริก (Ferroelectric)

สารเฟอร์โรอิเล็กทริกเป็นสารที่ไม่มีความสมมาตรกับจุดศูนย์กลางของหน่วยเซลล์ทำให้ผลรวมของการเคลื่อนตัวของประจุบวกและลบ จึงทำให้สามารถสร้างไดโพลขึ้นมาได้โดยไม่ต้องได้รับแรงกล ซึ่งสามารถแยกสารเฟอร์โรอิเล็กทริกออกจากวัสดุไดอิเล็กทริก ด้วยการตกค้างหรือรีมานนท์โพลาไรเซชัน (remanent polarization: P_r) เมื่อสนามไฟฟ้าที่ใส่เข้าไปมีค่าเป็นศูนย์ [58]

โดยปกติโพลาไรเซชัน (P) เป็นผลมาจากสนามไฟฟ้าซึ่งจัดเรียงขั้วคู่อะตอม (atomic dipole) หรือขั้วโมเลกุล (molecular dipole) อย่างเป็นระเบียบ ในสารหลายชนิดโพลาไรเซชันเป็นสัดส่วนโดยตรงกับสนามไฟฟ้า เมื่อสนามไฟฟ้า \bar{E} มีความเข้มข้น

$$\bar{P} = \epsilon_0 \chi_e \bar{E} \quad (2.1)$$

เมื่อ χ_e เป็นค่าคงที่เรียกว่าสภาพรับได้ทางไฟฟ้า (electric susceptibility) ของตัวกลาง ค่าของ χ_e ขึ้นกับโครงสร้างทางจุลภาค (microscopic structure) ของสารที่พิจารณาและ ϵ_0 เป็นสภาพยอมของสุญญากาศ (permittivity of a vacuum) มีค่าคงที่ประมาณ 8.854×10^{-12} F/m โปรดสังเกตว่าสนามไฟฟ้า E ในสมการ (2.1) นี้เป็นสนามไฟฟ้าทั้งหมด ซึ่งอาจเกิดจากส่วนของประจุอิสระและส่วนของโพลาไรเซชันที่สนาม \bar{E} ผลิตขึ้นเอง



รูป 2.2 แผนภาพแสดงการแบ่งกลุ่มพิโซอิเล็กทริกและกลุ่มย่อย [54]

χ_e ไม่มีทิศทาง และการกระจัดไฟฟ้า (electric displacement: D) มาจากการกระจายประจุอิสระเท่านั้น ซึ่งมีความสัมพันธ์ตามสมการ (2.2)

$$\bar{D} = \epsilon_0 \bar{E} + P \quad (2.2)$$



จากสมการ (2.1) และ (2.2) จะได้ความสัมพันธ์เป็น

$$\bar{D} = \epsilon_0 \bar{E} + \epsilon_0 \chi_e \bar{E} = \epsilon_0 (1 + \chi_e) \bar{E} \quad (2.3)$$

ดังนั้นไม่เพียงแต่ P เท่านั้นที่ขึ้นกับ \bar{E} แต่ \bar{D} ก็ขึ้นกับ \bar{E} ด้วยเช่นกัน

$$\bar{D} = \mathcal{E} \bar{E} \quad (2.4)$$

$$\mathcal{E} = \epsilon_0 (1 + \chi_e) \quad (2.5)$$

เรียก \mathcal{E} ว่าสภาพยอม (permittivity) ของวัสดุ

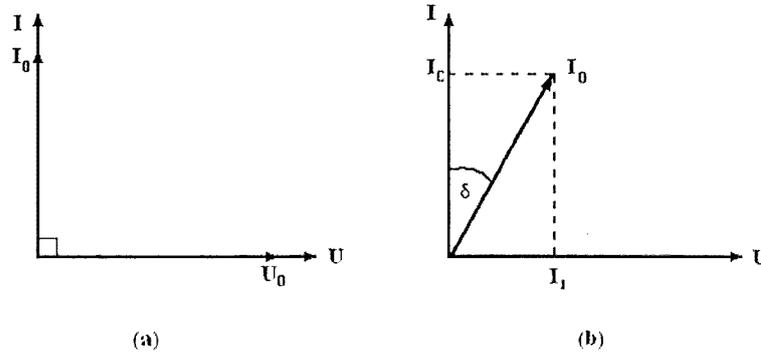
ในสุญญากาศ ไม่มีสารใดก่อให้เกิดโพลาไรซ์ ดังนั้นสภาพรับไว้ได้ทางไฟฟ้าจึงเป็นศูนย์ และสภาพยอม (\mathcal{E}) จะมีค่าเท่ากับ ϵ_0 และจากสมการ (2.5) จะได้

$$\epsilon_r = 1 + \chi_e = \frac{\mathcal{E}}{\epsilon_0} \quad (2.6)$$

เมื่อ \mathcal{E} คือสภาพยอมสัมพัทธ์ (relative permittivity) หรือ ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกในวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริก ส่วนใหญ่ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ϵ_r จะมีค่าสูง ดังนั้น $\bar{P} \gg \epsilon_0 \bar{E}$ และ $\bar{D} \approx \bar{P}$

เมื่อป้อนไฟฟ้ากระแสสลับให้กับวัสดุไดอิเล็กทริก สนามไฟฟ้าจากแหล่งกำเนิดเป็นเหตุให้เกิดไดโพลภายในวัสดุไดอิเล็กทริก ในกรณีอุดมคติ ไดโพลภายในวัสดุไดอิเล็กทริกสามารถสลับทิศทางได้ตามความถี่ของแหล่งกำเนิด กรณีกระแสสลับ (I) และศักย์ไฟฟ้า (V) มีความต่างเฟสกันอยู่ 90 องศา ดังรูป 2.3 (a) ทำให้ผลคูณสเกลาร์ (scalar product) ของ I และ V เท่ากับศูนย์ ดังนั้นจึงไม่มีการสูญเสียพลังงานของวัสดุไดอิเล็กทริก (dielectric loss: $\tan \delta$) เกิดขึ้น แต่ในความเป็นจริงการสลับทิศทางของไดโพลจะก่อให้เกิดความต้านทานภายในเนื้อวัสดุเอง ทำให้เกิดการสูญเสียพลังงานขึ้น ซึ่งกรณีนี้กระแสไฟฟ้ากับศักย์ไฟฟ้ามีความต่างเฟสกันน้อยกว่า 90 องศา ดังรูป 2.3 (b) โดยการสูญเสียพลังงานที่เกิดขึ้นนั้น สามารถวัดได้จากการทดลองและเป็นอัตราส่วนของสภาพยอมจินตภาพ (imaginary permittivity: \mathcal{E}'') และสภาพยอมจริง (real permittivity: \mathcal{E}') ดังสมการที่ (2.7)

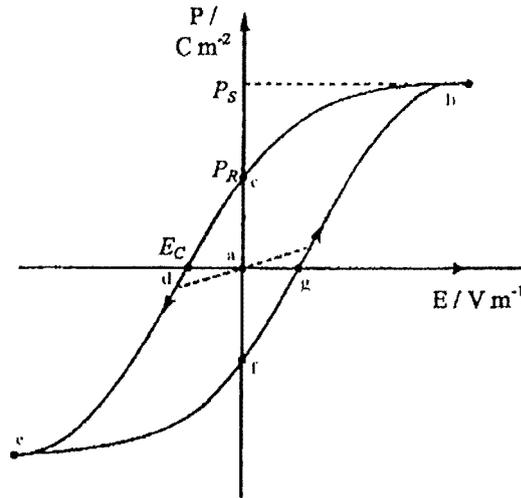
$$\tan \delta = \frac{\mathcal{E}''}{\mathcal{E}'} \quad (2.7)$$



รูป 2.3 ความต่างเฟสระหว่างกระแสลับ (I) และศักย์ไฟฟ้า (V) ของวัสดุไดอิเล็กทริก
(a) กรณีไม่มีการสูญเสียพลังงาน (b) กรณีมีการสูญเสียพลังงาน

ในวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกการสลับการสลับทิศทางของไดโพลตามความถี่ของแหล่งกำเนิดได้ความสัมพันธ์ระหว่างการโพลาไรเซชันและสนามไฟฟ้า (polarization versus field) ซึ่งความสัมพันธ์จะพบในรูปของวงรอบฮิสเทอรีซิส (hysteresis loop) [58] ดังรูปที่ 2.4 เมื่อให้สนามไฟฟ้าเข้าไปครั้งแรกการเกิดโพลาไรเซชันเพิ่มมากขึ้นอย่างรวดเร็ว จนกระทั่งถึงจุดอิ่มตัว (saturation polarization) คือจุด b ซึ่งการเกิดโพลาไรเซชันมีค่ามากที่สุด ไดโพลทั้งหมดจะเรียงตัวขนานกัน และหากเพิ่มสนามไฟฟ้าไปมากกว่านั้น ก็ไม่มีผลต่อการเกิดโพลาไรเซชัน เมื่อสนามไฟฟ้ามีค่าลดลงแทนที่การโพลาไรเซชันจะถอยกลับไปตามเส้นทางเดิมเหมือนตอนเริ่มต้น ($P = 0$) แต่กลับไปสู่ทิศทางที่แตกต่างกัน แม้ว่าจะไม่มีการให้สนามไฟฟ้า ($E = 0$) แก้ววัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกก็ตาม แต่ยังคงมีโพลาไรซ์หลงเหลืออยู่ หรือรีมาเนนท์ โพลาไรเซชัน (remanent value: P_R) ที่จุด C

ถ้าเราต้องการกำจัดโพลาไรเซชันที่ยังหลงเหลืออยู่ เราต้องให้สนามไฟฟ้าย้อนกลับทิศทางเดิม (นั่นคือ $-E$) โพลาไรเซชันจะลดลงสู่ศูนย์ที่จุด d ซึ่งเรียกจุดนี้ว่าสนามโคเออร์ซีฟ (coercive field: E_C) ถ้าเราพยายามให้สนามไฟฟ้าในทิศทางลบนี้สูงขึ้นอีก ในที่สุดก็จะถึงจุดอิ่มตัว ที่จุด C ขั้วไดโพลทั้งหมดชี้ไปทางขวา เมื่อถึงขั้นตอนนี้ ถ้าไม่ป้อนกระแสไฟฟ้าให้กับวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกแล้วปล่อยให้วัสดุที่มีโพลาไรเซชันเพิ่มขึ้นไปทางขวายังจุด f เพื่อให้ครบวงจร ต้องป้อนกระแสไฟฟ้าอีกครั้งในทิศทางบวก โพลาไรเซชันจะกลับสู่ศูนย์ที่จุด g และในที่สุดก็จะมุ่งไปสู่จุดอิ่มตัวที่จุด b



รูป 2.4 วงรอบฮิสเทอรีซิสระหว่างโพลาไรเซชันกับสนามไฟฟ้าในสารเฟอร์โรอิเล็กทริก [58]

2.3 แอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก (Antiferroelectric)

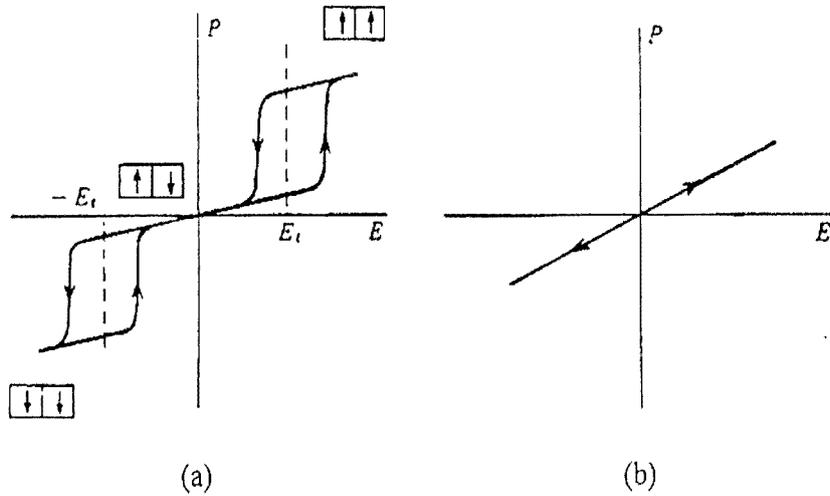
สารแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก เป็นสารที่สามารถเกิดโพลาไรเซชันได้ด้วยตนเอง โดยไม่ต้องได้รับแรงกล เช่นเดียวกับสารเฟอร์โรอิเล็กทริก แต่ทิศทางของโพลาไรเซชันในแต่ละโดเมน (โดเมนคือ บริเวณที่หน่วยเซลล์มีสภาพซ้ำเหมือนกัน) จะมีทิศทางตรงกันข้ามจึงเกิดการหักล้างกัน ทำให้ค่าโพลาไรเซชันสุทธิ (net polarization) มีค่าเป็นศูนย์ สารแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกบางชนิดเมื่อถูกเหนี่ยวนำโดยสนามไฟฟ้า สามารถเปลี่ยนเป็นสารเฟอร์โรอิเล็กทริก [60]

ในสนามไฟฟ้าต่ำ สารแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกจะมีค่าโพลาไรเซชันที่ถูกเหนี่ยวนำ (induced polarizations) เป็นสัดส่วนโดยตรงกับสนามไฟฟ้า เมื่อสนามไฟฟ้าที่ใส่เข้าไปมีค่าเกินกว่าค่าสนามไฟฟ้าวิกฤต (critical field, E_{crit}) ทำให้ลึกลงแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกกลายเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริก และโพลาไรเซชันจะแสดงฮิสเทอรีซิสที่มีความสัมพันธ์กับสนามไฟฟ้า หากหยุดป้อนสนามไฟฟ้าดังกล่าว ผลึกจะกลายเป็นสถานะแอนติโพลาร์ (anti polar state) และโพลาไรเซชันที่เกิดขึ้นได้ด้วยตนเองนั้น จะไม่สามารถเกิดขึ้นได้ในขณะนั้น โดยธรรมชาติของสารแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกจะมีวงรอบฮิสเทอรีซิส 2 วง (double hysteresis curve) ดังรูป 2.5(a)

2.4 พาราอิเล็กทริก (Paraelectric)

เฟสพาราอิเล็กทริกเกิดขึ้นที่อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิเฟสเฟอร์โรอิเล็กทริกและเฟสแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก ซึ่งสารพาราอิเล็กทริกจะประพฤติตัวเป็นฉนวนตามปกติ มีโครงสร้างที่สมมาตร จึงไม่สามารถเกิดโพลาไรเซชันได้ด้วยตนเอง เมื่อมีการป้อนสนามไฟฟ้าให้กับสารพาราอิเล็กทริก ทำให้

เกิดโพลาริเซชันขึ้น แต่เมื่อหยุดป้อนสนามไฟฟ้าเข้าไป ผลก็คือไม่มีการเกิดโพลาริเซชันขึ้นอีก [58] ซึ่งเขียนความสัมพันธ์ได้ดังรูป 2.5 (b)

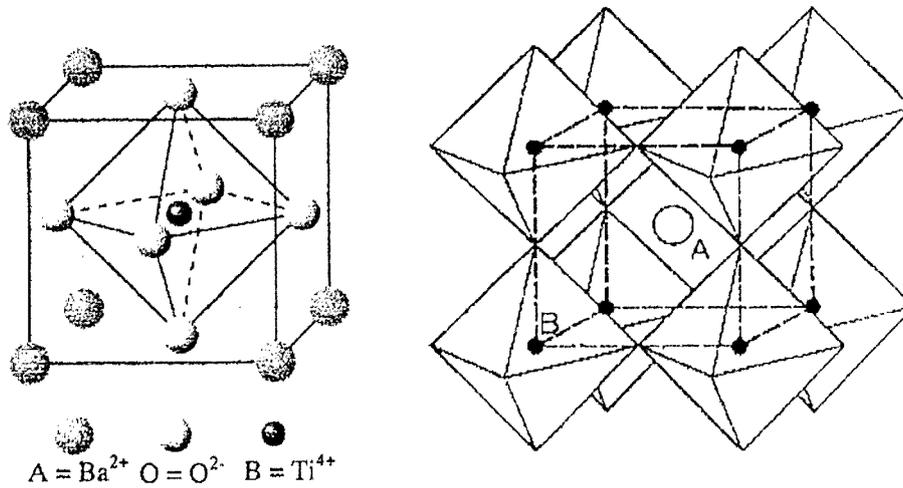


รูป 2.5 วงรอบฮิสเทอรีซิสระหว่างโพลาริเซชันกับสนามไฟฟ้าใน (a) สารแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก (b) สารพาราอิเล็กทริก [59]

2.5 เพอโรฟสไกต์เฟอร์โรอิเล็กทริก (perovskite ferroelectric)

เพอโรฟสไกต์เฟอร์โรอิเล็กทริกเป็นกลุ่มใหญ่ที่สุดในบรรดาเฟอร์โรอิเล็กทริกด้วยกันและมีโครงสร้างพื้นฐานเป็นเพอโรฟสไกต์ ซึ่งมีสูตรโครงสร้างว่า " ABO_3 " [60] ซึ่งโครงสร้างนี้สามารถอธิบายด้วยโครงสร้างคิวบิกอย่างง่ายได้ โดยธาตุ A ซึ่งเป็นแคตไอออน (cation) ที่มีขนาดใหญ่ที่สุด จะอยู่ที่ตำแหน่งมุมของ 8 ของรูปทรงคิวบิก ตัวอย่างเช่น Pb, Ca, Ba, Sr, Na และ K เป็นต้น ส่วนธาตุ B อยู่ที่ใจกลางของรูปออกตะฮีดรอล (octahedral) เป็นแคตไอออนที่มีขนาดเล็กที่สุด ได้แก่ Ti, Zr, Nb, Ta, W ฯลฯ และสุดท้ายแอนไอออน (anions) ออกซิเจนทั้ง 6 ตัวจะอยู่ที่บริเวณกลางผิวหน้า (face center) ของด้านรูปทรงคิวบิกทั้ง 6 ด้าน ตัวอย่างสารประกอบที่มีโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ เช่น $BaTiO_3$, $PbTiO_3$, $PbZrO_3$, $NaNbO_3$ และ $SrTiO_3$ [56,61]

ในแบบเรียบมัททานต ซึ่งเป็นสารที่มีโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ชนิดแรก มี Ba^{2+} เป็นแคตไอออนขนาดใหญ่ ตั้งอยู่ที่มุมทั้ง 8 ของกล่อง ส่วนแคตไอออน B เป็น Ti^{2+} มีขนาดเล็กที่สุด อยู่ที่ศูนย์กลางของกล่อง และถูกล้อมรอบด้วยแอนไอออนทั้ง 6 ที่อยู่ในตำแหน่งกลางผิวหน้าและถูกเชื่อมโยงเป็นทรงออกตะฮีดรอลภายในกล่อง ดังรูป 2.6



รูป 2.6 หน่วยเซลล์แบบเพอโรฟสไกต์ (ABO_3) ของแบเรียมไททานेट

เป็นที่ทราบกันแล้วว่า หากสารเฟอร์โรอิเล็กทริกได้รับอุณหภูมิมากกว่าอุณหภูมิคูรีของสารนั้นแล้ว สารดังกล่าวจะกลายเป็นพาราอิเล็กทริก โดยผลึกมีความสมมาตรกับจุดศูนย์กลางของหน่วยเซลล์ ผลที่ตามมาคือ สารจะไม่สามารถเกิดโพลาไรเซชันด้วยตนเองได้ และเมื่อลดอุณหภูมิดังกล่าวลงให้ต่ำกว่าอุณหภูมิคูรี สารดังกล่าวจะมีการเปลี่ยนสภาพจากพาราอิเล็กทริกไปเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริกเช่นเดิม ทำให้ที่ตำแหน่งศูนย์กลางมีการเปลี่ยนตำแหน่ง และโครงสร้างผลึกแบบคิวบิกจะเปลี่ยนเป็นโครงสร้างผลึกที่ไม่มีความสมมาตรกับศูนย์กลาง ตัวอย่างโครงสร้างดังกล่าว เช่น เทตระโกนัล (tetragonal) รอมโบฮีดรอล (rhombohedral) หรือโมนอคลินิก (monoclinic)

2.6 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope)

เนื่องจากกล้องจุลทรรศน์เลนส์ประกอบทั้งแบบใช้แสงธรรมดาและใช้รังสีแบบอื่น ๆ มีข้อจำกัดในการขยายภาพ เพราะกำลังขยายและกำลังแยกนอกจากจะขึ้นกับลักษณะของเลนส์แล้ว ยังขึ้นอยู่กับความยาวคลื่นของแสงที่ใช้อีกด้วย กล้องจุลทรรศน์เลนส์ประกอบสามารถมีกำลังแยกขณะส่องดูวัตถุขนาดเล็กสุดได้เพียง 0.2 ไมโครเมตรเท่านั้น ส่วนกำลังขยายรวมก็ไม่เกิน 2,000 เท่า จึงยังมองเห็นวัตถุภายในเซลล์ที่มีขนาดเล็กเป็นจุด ไม่สามารถแยกรายละเอียดได้ว่าส่วนนั้นเป็นอะไร ต่อมาได้มีการนำเอาอิเล็กตรอนซึ่งมีช่วงคลื่นสั้นกว่าคลื่นของแสงมาก เข้ามาใช้

ในกล้องจุลทรรศน์แทนคลื่นแสง และใช้เลนส์แม่เหล็กแทนเลนส์กระจก เรียกกล้องดังกล่าวว่า กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดเป็นกล้องที่ใช้ศึกษาโครงสร้างหรือองค์ประกอบ พื้นผิวของเซลล์เนื้อเยื่อและวัตถุได้ โดยทำให้องค์ประกอบต่าง ๆ ของเซลล์หรือวัตถุที่มีความเข้มของเงาแตกต่างกัน [62]

หลักการเกิดภาพของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

อิเล็กตรอนปฐมภูมิ (primary electron) จากแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน (electron gun) จะถูกเร่งด้วยศักย์ไฟฟ้าสูง (1,000 ถึง 3,000 อิเล็กตรอนโวลท์ หรือมากกว่า) ที่สามารถปรับค่าได้ จากนั้นจึงถูกดึงดูดลงสู่เบื้องล่างโดยแผ่นแอนโนด (anode plate) ภายใต้ภาวะความดันสุญญากาศ $10^{-5} - 10^{-7}$ ทอร์ และมีชุดคอนเดนเซอร์เลนส์ที่จะปรับลำอิเล็กตรอน (electro beam) ให้มีขนาดเล็กลงเพื่อเป็นการเพิ่มความเข้มของลำอิเล็กตรอน จากนั้นลำอิเล็กตรอนจะวิ่งลงสู่เบื้องล่างผ่านเลนส์วัตถุ ซึ่งทำหน้าที่ในการปรับลำอิเล็กตรอนปฐมภูมิให้มีจุดโฟกัสบนผิวตัวอย่างพอดี และลำอิเล็กตรอนที่ตกกระทบผิววัตถุ หรือตัวอย่างจะมีขนาดในช่วง 5 ถึง 200 นาโนเมตร โดยมีชุดขดลวดควบคุมการส่องกราด (scan coil) ของลำอิเล็กตรอน ทำหน้าที่ในการควบคุมทิศทางการเคลื่อนที่ของลำอิเล็กตรอนบนผิวตัวอย่าง ซึ่งผู้ใช้สามารถกำหนดได้โดยผ่านทางชุดควบคุม (control unit) ขณะที่ลำอิเล็กตรอนกระทบผิวตัวอย่างจะเกิดอันตรกิริยา (interaction) ระหว่างอิเล็กตรอนปฐมภูมิกับอะตอมธาตุในวัตถุหรือตัวอย่างและเกิดการถ่ายโอนพลังงานที่ชั้นความลึกจากพื้นผิวที่ระดับต่าง ๆ ทำให้เกิดการปลดปล่อยสัญญาณอิเล็กตรอน (electron signal) ชนิดต่าง ๆ ออกมา ซึ่งใช้ประโยชน์ในการศึกษาลักษณะผิวของตัวอย่างและวิเคราะห์ธาตุที่มีในตัวอย่างได้ตามลักษณะสัญญาณภาพที่ได้จากสัญญาณอิเล็กตรอนชนิดต่าง ๆ ที่เกิดขึ้น คือ

(1) สัญญาณภาพจากอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary Electron Image, SEI) หรือเป็นอิเล็กตรอนพลังงานต่ำ 3-5 อิเล็กตรอนโวลท์ เกิดที่พื้นผิวระดับไมลิก (ไม่เกิน 10 นาโนเมตร) โดยเกิดกับธาตุที่มีแรงยึดเหนี่ยวอิเล็กตรอนที่ผิวต่ำ

(2) สัญญาณภาพจากอิเล็กตรอนกระเจิงกลับ (Backscattered Electron Image, BEI) หรือเป็นกลุ่มอิเล็กตรอนที่สูญเสียพลังงานให้กับอะตอมในชิ้นงานเพียงบางส่วนและกระเจิงกลับออกมา ซึ่งมีพลังงานสูงกว่าอิเล็กตรอนทุติยภูมิ เกิดที่พื้นผิวระดับลึกกว่า 10 นาโนเมตร โดยเกิดได้ดีกับธาตุที่มีเลขอะตอมสูง

(3) สัญญาณภาพจากรังสีเอกซ์ (X-Ray Image, XRI) ชนิดที่เป็นรังสีเอกซ์เฉพาะตัวเป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่เกิดจากอิเล็กตรอนในระดับชั้นโคจรต่าง ๆ (K, L, M,...) ถูกกระตุ้น (excited)

หรือได้รับพลังงานมากพอจนหลุดออกจากวงโคจรออกมา ทำให้อะตอมต้องรักษาสมดุลของโครงสร้างรวมภายในอะตอม โดยการดึงอิเล็กตรอนจากชั้นวงโคจรถัดไปเข้ามาแทนที่และต้องลดพลังงานส่วนเกินออกมาในรูปคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า เพื่อให้ตัวเองมีพลังงานเท่ากับชั้นโคจรที่ไปแทนที่ ซึ่งคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้านี้มีความยาวคลื่นเฉพาะในแต่ละธาตุตามระดับพลังงานของตัวอย่างได้ทั้งเชิงปริมาณและคุณภาพ

สัญญาณภาพจากอิเล็กทรอนิกส์เหล่านี้จะถูกเปลี่ยนมาเป็นสัญญาณภาพปรากฏบนจอรับภาพได้โดยต้องเลือกใช้อุปกรณ์ในการวัดให้เหมาะสมกับสัญญาณแต่ละชนิด โดยทั่วไปสัญญาณอิเล็กทรอนิกส์ที่มีใช้ตัวตรวจวัดชนิดพลาสติกเรืองแสง (Plastic scintillation detector) สัญญาณภาพจากอิเล็กทรอนิกส์จะแจ้งกลับจะใช้ตัวตรวจวัดที่เป็นสารกึ่งตัวนำชนิดรอยต่อพีเอ็น (PN junction detector) หรือตัวตรวจวัดชนิดโรบินสัน (Robinson detector) และในสัญญาณภาพจากรังสีเอกซ์จะให้หัววัดรังสีชนิดสารกึ่งตัวนำประเภทซิลิคอนลิเทียม (lithium drifted silicon, Si(Li)) ทำงานร่วมกับอุปกรณ์ในการวิเคราะห์พลังงานของรังสีเอกซ์เฉพาะตัวซึ่งอุปกรณ์วิเคราะห์นั้นมีทั้งแบบช่องเดี่ยว (Single Channel Analyzer, SCA) และอุปกรณ์วิเคราะห์แบบหลายช่อง (Multi Channel Analyzer, MCA)

2.7 เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-Ray Diffractometer)

เป็นเครื่องมือวิเคราะห์วัสดุพื้นฐานแบบไม่ทำลาย (non-destructive analysis) เพื่อศึกษาเกี่ยวกับโครงสร้างผลึก [63] การจัดเรียงตัวของอะตอมในโมเลกุลของสารประกอบต่าง ๆ ทั้งในเชิงคุณภาพและปริมาณ โดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนและการกระเจิงของรังสีเอกซ์และความรู้เกี่ยวกับวิธาระบบโครงสร้างผลึก

รังสีเอกซ์ เป็นคลื่นแม่เหล็กแม่เหล็กไฟฟ้าซึ่งมีอำนาจการทะลุทะลวงสูง มีความยาวคลื่นสั้นอยู่ในช่วงระหว่าง 0.1 – 100 อังสตรอม การเกิดอันตรกิริยาของรังสีเอกซ์กับสารนั้นก่อให้เกิดปรากฏการณ์ต่าง ๆ โดยปรากฏการณ์ดังกล่าวล้วนเป็นลักษณะเฉพาะของสารแต่ละชนิด ซึ่งหลักการดังกล่าวเหล่านี้เราจึงสามารถนำมาใช้วิเคราะห์สารได้ดังนี้

1. ใช้วิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุต่าง ๆ ในสารทั้งในเชิงปริมาณและคุณภาพ
2. ใช้ศึกษาหาโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ ซึ่งสามารถให้ข้อมูลเกี่ยวกับการเกิดพันธะเคมี
3. ใช้ศึกษาเกี่ยวกับโครงสร้างผลึก หรือโมเลกุลของสารด้วยการใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์

รังสีเอกซ์มีทั้งที่เกิดเองตามธรรมชาติจากการสลายตัวของนิวเคลียสธาตุกัมมันตรังสีและที่มนุษย์ผลิตขึ้นจากกลไกทางอิเล็กทรอนิกส์ กล่าวคือ เมื่ออะตอมได้รับการกระตุ้นด้วยอิเล็กตรอนที่มีพลังงานสูงถึงขนาดอะตอม ทำให้เกิดอันตรกิริยา ระดับพลังงานของอิเล็กตรอนชั้นวงโคจรต่าง ๆ ของอะตอมมีค่าสูงขึ้นเกิดภาวะเข้าสู่ปกติ โดยมวลของอะตอมไม่เปลี่ยนแปลงปรากฏการณ์ดังกล่าวเป็นกระบวนการปลดปล่อยพลังงานส่วนเกิน ในรูปคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าหรือโฟตอนออกมาในลักษณะพัลส์ (pulse) จากอะตอมทุกครั้งที่ได้รับการกระตุ้น คลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่ปลดปล่อยออกมานี้เรียกว่า "รังสีเอกซ์" ซึ่งแบ่งได้ 2 ชนิด ตามกระบวนการของการปลดปล่อยพลังงานส่วนเกินจากอะตอมบริเวณชั้นโคจรอิเล็กตรอน คือ

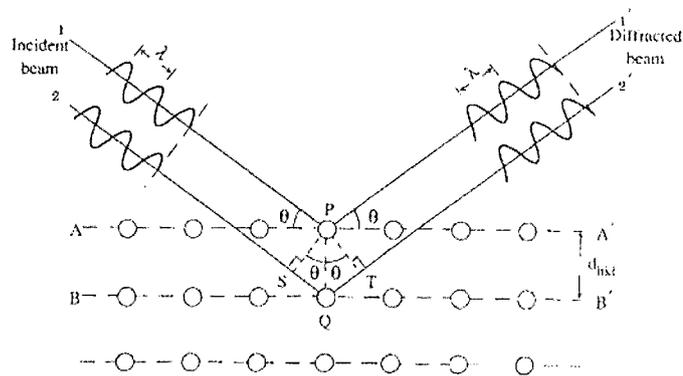
(1) รังสีเอกซ์เฉพาะตัว มีลักษณะเป็นรังสีเอกซ์ที่มีพลังงานเดี่ยว (monochromatic X-ray) เพราะเกิดจากการลดระดับพลังงานที่แน่นอน ปรากฏการณ์ของการเกิดรังสีเอกซ์ชนิดนี้เกิดขึ้นเมื่ออิเล็กตรอนหรืออนุภาคที่มีประจุชนิดอื่น ๆ หรือโฟตอนพลังงานสูงเคลื่อนที่เข้าชนอิเล็กตรอนในวงโคจรชั้นในของอะตอม แล้วถ่ายโอนพลังงานให้อิเล็กตรอน อิเล็กตรอนชั้นในวงโคจรได้รับพลังงานเพิ่มสูงขึ้นกว่าพลังงานยึดเหนี่ยวของชั้นวงโคจร ทำให้หลุดจากวงโคจรเกิดที่ว่างของอิเล็กตรอนในชั้นวงโคจรชั้นใน ทำให้อะตอมอยู่ในภาวะที่ถูกกระตุ้นและจะลดระดับพลังงานลงสู่ภาวะปกติในช่วงระยะเวลาอันสั้น โดยอิเล็กตรอนของวงโคจรในชั้นถัดไปจะลดระดับพลังงานลงมาให้เท่ากับพลังงานยึดเหนี่ยวของวงโคจรชั้นในด้วยการปลดปล่อยพลังงานส่วนเกินออกมาในรูปรังสีเอกซ์แล้วเข้ามาแทนที่ช่องว่างของวงโคจรชั้นใน พลังงานส่วนเกินนี้จะมีค่าเท่ากับค่าต่างระดับพลังงานยึดเหนี่ยวเฉพาะวงโคจรของอิเล็กตรอน และชนิดของธาตุนั้น ๆ จึงมีพลังงานเฉพาะค่า

(2) รังสีแบบต่อเนื่อง มีลักษณะเป็นรังสีเอกซ์ที่มีพลังงานต่อเนื่องกระจายจากค่าต่ำสุดถึงสูงสุด ปรากฏการณ์ของการเกิดรังสีเอกซ์ต่อเนื่องเกิดจากอิเล็กตรอนพลังงานสูงเคลื่อนเข้าสู่สนามคูลอมบ์ (coulomb field) บริเวณใกล้นิวเคลียส ความหนาแน่นของสนามไฟฟ้าสถิตย์บริเวณดังกล่าวทำให้อิเล็กตรอนสูญเสียพลังงานอย่างรวดเร็วและปล่อยรังสีเอกซ์ออกมา

ก่อนที่อิเล็กตรอนปฐมภูมิจะทำอันตรกิริยากับสนามไฟฟ้าบริเวณใกล้นิวเคลียสที่เกิดจากประจุของอะตอม อิเล็กตรอนจะสูญเสียพลังงานบางส่วน อันเนื่องจากการกระเจิงของอิเล็กตรอน ดังนั้นพลังงานของรังสีเอกซ์ที่เกิดขึ้น จึงมีค่ากระจายต่อเนื่องจากพลังงานต่ำสุดถึงสูงสุดของอิเล็กตรอนปฐมภูมิ ถ้าอิเล็กตรอนปฐมภูมิมีพลังงานสูงพอที่จะกระตุ้นให้อิเล็กตรอนในวงโคจรชั้นในของอะตอมหลุดออกได้ก็จะเกิดรังสีเอกซ์เฉพาะค่าปะปนซ้อนอยู่กับสเปกตรัมของรังสีเอกซ์ต่อเนื่องด้วยเสมอ

การปลดปล่อยรังสีเอกซ์ออกมาที่ความยาวคลื่นใด ๆ ขึ้นอยู่กับระดับพลังงานที่คายออกมา ซึ่งความยาวคลื่นที่สั้นที่สุดเกิดจากการที่อิเล็กตรอนคายพลังงานที่ได้รับมาทั้งหมดจากแหล่งกำเนิดโดยไม่ขึ้นกับชนิดของเป้าหมายที่ใช้

เมื่อรังสีเอกซ์ตกกระทบผิวหน้าของผลึกโดยทำมุม θ บางส่วนของรังสีเอกซ์จะเกิดการกระเจิงด้วยชั้นของอะตอมที่ผิวหน้า อีกส่วนหนึ่งของลำรังสีเอกซ์จะผ่านไปยังชั้นที่ 2 ของอะตอม ซึ่งบางส่วนจะกระเจิงและส่วนที่เหลือก็จะผ่านเข้าไปยังชั้นที่ 3 ของอะตอมดังรูป 2.7



รูป 2.7 แบบจำลองสำหรับการพิสูจน์กฎของแบรกก์ [64]

ถ้าอะตอมในผลึกมีการจัดเรียงตัวอย่างไม่เป็นระเบียบและมีระยะห่างระหว่างอะตอมเท่า ๆ กันลำรังสีเอกซ์ที่ผ่านเข้าไปในแต่ละชั้นของอะตอมจะเกิดการเลี้ยวเบนเป็นลำขนานกัน สิ่งสำคัญในการเกิดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ขึ้นอยู่กับภาวะ 2 ประการ คือ

1. รังสีที่ตกกระทบ รังสีเลี้ยวเบน และเส้นตั้งฉากกับผิวหน้าจะต้องอยู่ในระนาบเดียวกัน
2. ระยะห่างระหว่างชั้นของอะตอมควรมีค่าใกล้เคียงกับความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์

เมื่อปี ค.ศ. 1912 แบรกก์ได้ยิงลำรังสีเอกซ์แคบ ๆ กระทบผิวหน้าผลึกเป็นมุม θ เพื่อให้เกิดการเลี้ยวเบนและการกระเจิงเมื่อเกิดอันตรกิริยากับอะตอม O, P และ R ถ้า

$$SQ + QT = n\lambda \quad (2.8)$$

เมื่อ n คือ จำนวนเต็ม รังสีที่กระเจิงจะอยู่ในเฟสที่ OCD ผลึกก็จะทำหน้าที่สะท้อนรังสีเอกซ์ จะเห็นว่า

$$SQ = QT = d \sin \theta \quad (2.9)$$

เมื่อ d คือ ระยะห่างระนาบชั้นของผลึก เขียนสมการใหม่ได้ว่า

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (2.10)$$

เรียกสมการนี้ว่า สมการของแบรกก์ (Bragg's equation) ซึ่งมีประโยชน์มาก สำหรับการศึกษามีโครงสร้างเป็นระเบียบ เช่น สารที่มีโครงสร้างเป็นผลึกเดี่ยว (single crystal) และผลึกเชิงซ้อน (polycrystalline) เพราะในสารแต่ละชนิดจะมีรูปแบบการเรียงตัวของอะตอมเป็นลักษณะเฉพาะ เมื่อเราทราบถึงค่ามุมที่เกิดการเลี้ยวเบนไปของรังสีเอกซ์เมื่อชนกับอะตอมของสาร เราจะทราบถึงระยะห่างระนาบแต่ละอะตอมของสารนั้น ๆ จึงเป็นประโยชน์อย่างมากในการวิเคราะห์หาชนิดของสาร (qualitative analysis) รวมไปถึงสมบัติทางกายภาพของสารนั้น ๆ อีกด้วย

การคำนวณหาค่าคงที่แลตทิซ c , a และค่าอัตราส่วน c/a สามารถกระทำได้โดยอาศัยข้อมูลจากเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน [65] และจากสมการที่ (2.11)

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (2.11)$$

ในระบบเทตระโกนัลนั้น ค่าแลตทิซ a มีค่าเท่ากับแลตทิซ b แต่ไม่เท่ากับแลตทิซ c ($a = b \neq c$) ดังนั้น จากสมการที่ (2.11) เขียนใหม่ได้เป็น

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (2.12)$$

หรือ

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = (h^2 + k^2) + \frac{l^2}{(c/a)^2} \quad (2.13)$$

สำหรับเลดไททาเนตสามารถคำนวณหาค่าอัตราส่วน c/a ได้โดยนำค่า d -spacing d_{002} และ d_{200} มาคำนวณตามสมการ (2.14)

$$c/a = \frac{d_{002}}{d_{200}} \quad (2.14)$$

2.8 การหาความหนาแน่น (Density)

ความหนาแน่น หมายถึง ค่ามวลต่อปริมาตรของวัสดุ ณ อุณหภูมิหนึ่ง ๆ หน่วยของค่าความหนาแน่นสามารถเป็นกรัมต่อมิลลิลิตร, กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร, ปอนด์ต่อลูกบาศก์ฟุต, กิโลกรัมต่อลูกบาศก์เมตร เป็นต้น สำหรับส่วนที่จะได้กล่าวถึงต่อไปนี้จะใช้หน่วยของกรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร ซึ่งมีความสำคัญทางด้านเซรามิกอย่างยิ่งคือ การอาศัยค่าความหนาแน่นเป็นตัวชี้วัดถึงประสิทธิภาพในการอัดแน่นตัวของวัสดุในระหว่างขั้นตอนการขึ้นรูป ซึ่งสูตรที่ใช้ในการคำนวณนั้นยังสามารถนำไปสู่การหาค่าความพรุนของวัสดุได้อีกด้วย [66]

การหาค่าความหนาแน่นของชิ้นงานนั้นอาศัยหลักการของอาร์คิมิดีสที่กล่าวไว้ว่า “เมื่อจุ่มของแข็งลงในของเหลวจะมีแรงพยุงเกิดขึ้นบนของแข็งนั้น โดยแรงพยุงที่เกิดขึ้นจะมีค่าเท่ากับน้ำหนักของของเหลวที่ถูกแทนที่ด้วยปริมาตรของของแข็ง” วิธีการนี้ทำได้โดยการหาค่ามวลของวัตถุในอากาศและขณะที่จุ่มอยู่ในน้ำ

$$\text{ความหนาแน่น } \rho = \frac{W_a}{W_a - W_f} \cdot \rho_f \quad (2.15)$$

เมื่อ ρ	คือ	ค่าความหนาแน่นของชิ้นงาน มีหน่วยเป็นกรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร
ρ_f	คือ	ค่าความหนาแน่นของของเหลว มีหน่วยเป็นกรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร
W_a	คือ	น้ำหนักแห้งของชิ้นงาน มีหน่วยเป็นกรัม
W_f	คือ	น้ำหนักของชิ้นงานในของเหลว มีหน่วยเป็นกรัม

ส่วนการหาความหนาแน่นของของเหลวในกรณีที่เราทราบปริมาตรที่แน่นอนของของแข็งลงไป สามารถหาได้จาก

$$\rho_f = G/V \quad (2.16)$$

โดยที่ G	คือ	แรงพยุงที่เกิดขึ้นกับของแข็ง (หน่วยเป็นกรัม) หาได้จากน้ำหนักของชิ้นงานในอากาศลบด้วยน้ำหนักของชิ้นงานในของเหลว
V	คือ	ปริมาตรของของแข็งที่จุ่มลงในของเหลว มีหน่วยเป็นลูกบาศก์เซนติเมตร

สำหรับการหาความหนาแน่นสัมพัทธ์ (relative density : ρ_r) นั้น [53] สามารถคำนวณหาได้ตามสมการที่ (2.13)

$$\rho_r (\%) = \left(\frac{\rho_b}{\rho_{th}} \right) \times 100 \quad (2.17)$$

เมื่อ ρ_r	คือ	ค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ มีหน่วยเป็นเปอร์เซ็นต์
ρ_b	คือ	ค่าความหนาแน่นของชิ้นงาน มีหน่วยเป็นกรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร
ρ_{th}	คือ	ค่าความหนาแน่นในทฤษฎีของสาร มีหน่วยเป็นกรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร

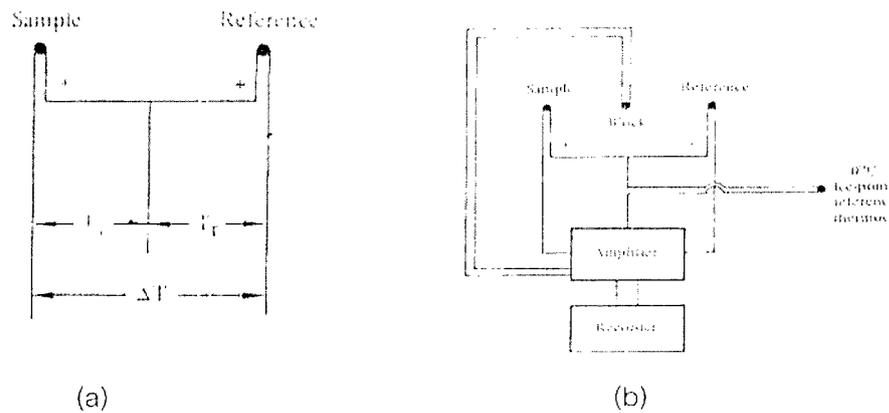
2.9 เครื่อง Differential Thermal Analyzer (DTA)

DTA เป็นเครื่องมือวิเคราะห์เชิงความร้อน โดยวัดออกมาในรูปของอุณหภูมิที่ต่างกันระหว่างสารตัวอย่างกับสารอ้างอิงในระหว่างให้ความร้อนอุณหภูมิของตัวอย่างเปลี่ยนแปลงในลักษณะการดูด (Endothermic) หรือการคายความร้อน (Exothermic) เนื่องจากการเปลี่ยนแปลงระดับพลังงานภายใน (Enthalpic transition) เช่นจากการเปลี่ยนเฟส การละลาย การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึก การเดือด การเผาไหม้ การระเหย การคายน้ำ การแตกตัว กระบวนการ Oxidation Reduction และปฏิกิริยาเคมีต่าง ๆ การเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิจะถูกตรวจวัด (ดังรูปที่ 2.8) ค่าความแตกต่างของอุณหภูมิของตัวอย่าง (T_s) และวัสดุอ้างอิง (T_r) จะถูกบันทึกเป็นกราฟ

DTA ประกอบด้วย

1. เครื่องวัดอุณหภูมิ (Thermocouple) นิยมใช้ Pt – Pt / Rh หรือ Ni – Ni / Cr เส้นผ่านศูนย์กลาง 0.1 – 0.3 mm.

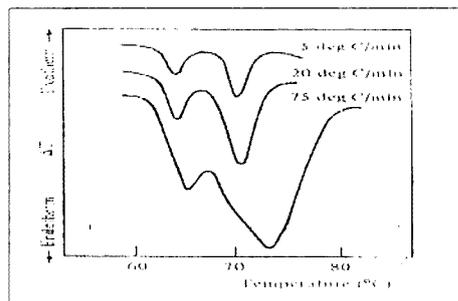
- ตัวอย่างวัสดุอย่าง และสารอ้างอิง ทำจากวัสดุที่มีสมบัติเฉื่อยต่อการเปลี่ยนแปลงในช่วงอุณหภูมิที่ทดลอง และมีค่า Thermal Conductivity สูงเพื่อให้สามารถนำความร้อนสู่ตัวอย่างหรือสารอ้างอิงได้ดี
- ห้องควบคุมบรรยากาศในการทดลอง



รูปที่ 2.8 แสดงวงจรของเครื่อง DTA

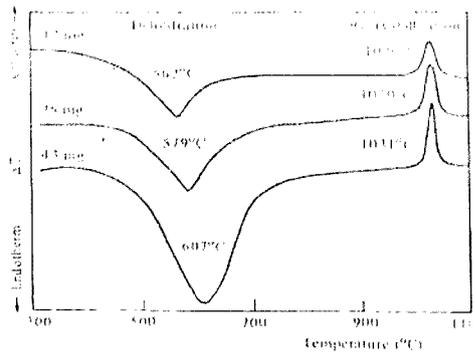
ปัจจัยที่มีผลต่อการวิเคราะห์ ได้แก่

- อัตราการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ ที่ใช้ในการทดลองมักอยู่ในช่วง 2 - 20 องศาเซลเซียสต่อนาที การเพิ่มอัตราการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิจะลด Resolution แต่จะเพิ่มพื้นที่ของกราฟ (Peak) ส่วนการลดอัตราในการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ จะลดพื้นที่ของกราฟ



รูปที่ 2.9 แสดงผลของการเปลี่ยนแปลงอัตราการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิต่อกราฟ

- ปริมาณและสภาพของตัวอย่างที่ใช้ในการทดลองของ DTA การเปลี่ยนแปลงปริมาณของตัวอย่างที่ใช้ในการทดลอง จะมีผลต่อการเกิดปฏิกิริยาทางเคมี และปฏิกิริยาทางฟิสิกส์ แตกต่างกัน



รูปที่ 2.10 แสดงผลของการเปลี่ยนแปลงปริมาณของตัวอย่างต่อกราฟ

จากภาพจะเห็นว่าการเพิ่มปริมาณของตัวอย่างจาก 12 mg เป็น 43 mg อุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยาเคมี (Dehydration) จะเพิ่มขึ้น 45 องศาเซลเซียส ในขณะที่อุณหภูมิที่เกิดจากการเปลี่ยนแปลงทางฟิสิกส์ (Recrystallization) เพิ่มขึ้นเพียง 5 องศาเซลเซียส นอกจากนี้การเพิ่มปริมาณของตัวอย่างทำให้พื้นที่ใต้กราฟเพิ่มขึ้นด้วยขนาดอนุภาค (Particle Size), การอัดแน่น (Packing) และความหนาแน่น (Density) ของตัวอย่าง มีผลต่อความสามารถในการนำความร้อน (Thermal Conductivity) ของตัวอย่าง หรือความสามารถในการแลกเปลี่ยนความร้อนระหว่างตัวอย่างกับสภาพแวดล้อม ซึ่งเป็นปัจจัยสำคัญในการเกิดปฏิกิริยาระหว่างของแข็งและแก๊ส (Solid – Gas Reaction)

3. การเลือกสารอ้างอิง

สารอ้างอิงควรมีสมบัติทางด้านความร้อน (Specific heat, Conductivity) ใกล้เคียงกับสารตัวอย่าง และควรเป็นสารเฉื่อยในทุกช่วงอุณหภูมิของการทดลอง การเลือกสารอ้างอิงผิดประเภทอาจนำไปสู่ความคลาดเคลื่อนของ Base line อะลูมินา (Alumina) เป็นวัสดุที่นิยมใช้เป็นสารอ้างอิง นอกจากนี้ยังมี fused quartz, glass beads หรือ liquid paraffin สารอ้างอิงที่เป็นของเหลวจะใช้เมื่อตัวอย่างเป็นของเหลว

การใช้ประโยชน์ของเครื่อง DTA

DTA สามารถใช้วิเคราะห์เพื่อวัตถุประสงค์ต่าง ๆ เช่น ใช้วิเคราะห์หาส่วนประกอบของตัวอย่าง ความบริสุทธิ์ของตัวอย่าง การสร้าง Plan Diagrams เป็นต้น ตัวอย่างการใช้ DTA ในงานต่าง ๆ แสดงดังตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 ตัวอย่างการใช้ DTA ในภาระงานต่างๆ [67]

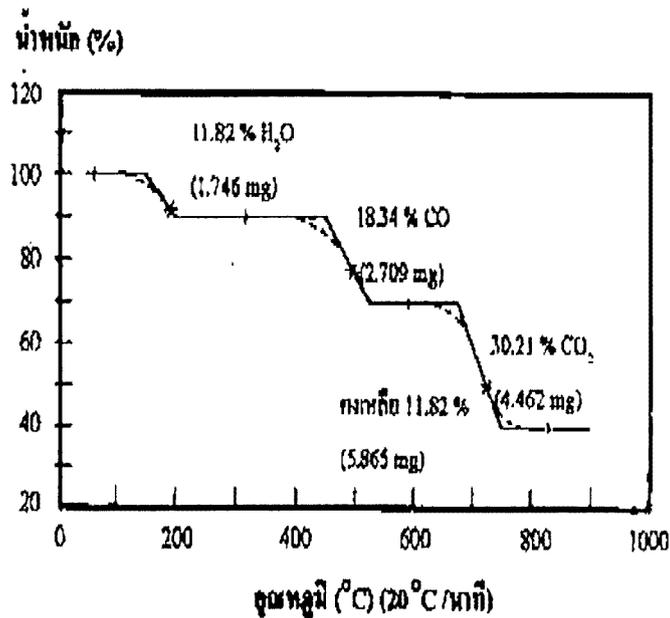
Physical processes	Chemical processes
Solid – solid transitions	Polymerisation reactions
Melting and freezing transitions	Catalysis
Vaporisation and sublimation	Decomposition and degradation
Crystallisation phenomena	Loss of solvent of crystallisation
Specific heat measurement	Explosive reaction
Structure determination in polymers	Heats of reaction
Glass transitions	Chemisorption
Curie points	Reaction kinetics
Heats of transition	Antioxidants and stabilisers
Purity determinations	
Construction of phase diagrams	

2.10 เครื่อง Thermogravimetric Analyzer (TGA)

การวิเคราะห์การสูญเสียน้ำหนักเมื่อได้รับความร้อน (Thermogravimetric Analysis: TGA) ซึ่งจะวัดน้ำหนักของสารตัวอย่างเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงทุกช่วงอุณหภูมิ การทดลองจะทำในระบบปิด โดยใช้เครื่องวิเคราะห์การสูญเสียน้ำหนักโดยใช้ความร้อน (Thermogravimetric Analyzer) [68] เครื่องจะประกอบด้วยเตาเผา (Furnace) ที่มีโปรแกรมควบคุมอุณหภูมิ (Temperature Programmer) ควบคุมบรรยากาศ ความดัน และมีระบบการชั่งน้ำหนักเข้ามาประกอบ ซึ่งโดยทั่วไปการทดสอบด้วยวิธีนี้ จะสามารถทดสอบได้ถึงอุณหภูมิ 1,000 องศาเซลเซียส และข้อมูลที่ได้จากการทดสอบสามารถนำไปวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงของสารตัวอย่างที่ทดสอบ เช่น การสูญเสียองค์ประกอบ (Decomposition) การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างเป็นสารใหม่ (Formation) เป็นต้น

ตัวอย่างการทดสอบการเผาแคลเซียมออกซาเลต (Calcium Oxalate; $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) เพื่อวิเคราะห์การสูญเสียน้ำหนักเมื่อได้รับความร้อน ซึ่งพบว่ามี การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักที่อุณหภูมิต่าง ๆ โดยการวิเคราะห์การสูญเสียน้ำหนักเมื่อได้รับความร้อน เครื่องจะรายงานผลว่าในช่วงอุณหภูมิต่าง ๆ สูญเสียน้ำหนักเท่าใด คิดเป็นร้อยละเท่าใด และกรณีที่ผู้ทดสอบไม่ทราบว่าสารตัวอย่างคืออะไร อาจใช้การคำนวณร้อยละของน้ำหนักที่สูญเสียไปจากการทดสอบ เปรียบเทียบ

กับร้อยละของน้ำหนักที่สามารถสูญเสียไปได้ของสารประกอบที่คาดว่าจะเป็ น ตัวอย่างเช่น หลัง การวิเคราะห์การสูญเสียน้ำหนักเมื่อ



รูปที่ 2.11 กราฟแสดงผลการวิเคราะห์การสูญเสียน้ำหนักเมื่อได้รับความร้อนของแคลเซียมออก ซาเลต

ได้รับความร้อน ของวัตถุดิบชนิดหนึ่ง ซึ่งคาดว่าจะเป็ นสารประกอบของแมกนีเซียม (MgO หรือ MgCO₃ หรือ MgC₂O₄) โดยผลการวิเคราะห์พบว่าการสูญเสียน้ำหนัก 91.0 มิลลิกรัม (mg) จาก น้ำหนักสารตัวอย่างทั้งหมด 175.0 มิลลิกรัม จากข้อมูลดังกล่าวสามารถคำนวณหาร้อยละของ น้ำหนักสารตัวอย่างที่สูญเสียได้ดังนี้คือ

$$\text{ร้อยละของน้ำหนักสารตัวอย่างที่สูญเสีย} = (91.0 / 175.0) \times 100 = 52.0 \%$$

หลังจากนั้นคำนวณหาร้อยละของน้ำหนักของสารประกอบของแมกนีเซียมแต่ละชนิด ที่ จะสูญเสียไปจากผลของการเกิดปฏิกิริยาทางเคมี โดยคำนวณจากน้ำหนักโมเลกุล ดังนี้คือ (จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, ม.ป.ป., หน้า 34 - 35)

1. MgO ----> MgO ไม่มีการสูญเสียน้ำหนัก
2. MgCO₃ ----> MgO + CO₂ น้ำหนักจะสูญเสียไปในรูปของ CO₂,
โดยที่
MgCO₃ มีน้ำหนักโมเลกุล = 84.31 กรัม

CO_2 มีน้ำหนักโมเลกุล = 44.01 กรัม

ร้อยละของน้ำหนักที่ MgCO_3 สูญเสีย = $(44.01 / 84.31) \times 100 = 52.2 \%$

3. $\text{MgC}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{MgO} + \text{CO}_2 + \text{CO}$ น้ำหนักจะสูญเสียไปในรูปของ CO_2 และ CO โดยที่

MgC_2O_4 มีน้ำหนักโมเลกุล = 112.30 กรัม

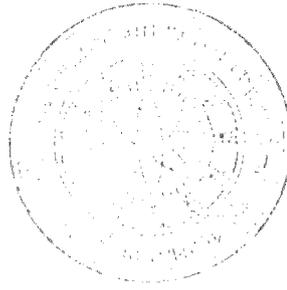
CO_2 มีน้ำหนักโมเลกุล = 44.01 กรัม

CO มีน้ำหนักโมเลกุล = 28.00 กรัม

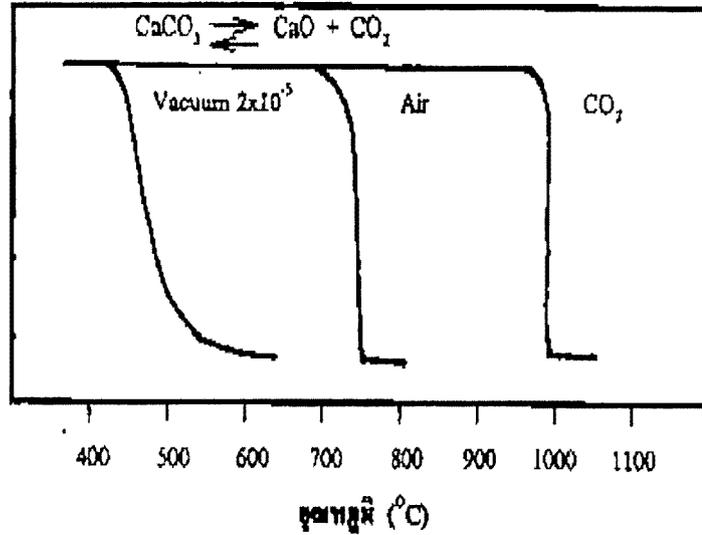
ร้อยละของน้ำหนักที่ MgC_2O_4 สูญเสีย = $[(44.01 + 28.00) / 112.30] \times 100 = 64.1 \%$

จึงสรุปได้ว่าสารตัวอย่างที่ใช้ในการทดสอบคือ MgCO_3 เนื่องจากมีร้อยละของน้ำหนักที่สูญเสียหลังจากได้รับความร้อน ใกล้เคียงมากที่สุดกับค่าที่ทดสอบได้นอกจากผลการวิเคราะห์การสูญเสียน้ำหนักเมื่อได้รับความร้อนจะสามารถทราบได้ว่าสารตัวอย่างเกิดปฏิกิริยาเคมี และสูญเสียองค์ประกอบในโครงสร้างทางเคมีที่อุณหภูมิเท่าใด ไปมากน้อยเท่าใด รวมทั้งใช้ทดสอบและคำนวณเปรียบเทียบเพื่อให้ทราบชนิดของสารตัวอย่างได้แล้ว การนำสารตัวอย่างซึ่งอาจเป็นทั้งวัตถุดิบ จนถึงองค์ประกอบของน้ำเคลือบ และเนื้อดินปั้น มาทดสอบเผาที่บรรยากาศแตกต่างกัน จะช่วยให้สามารถใช้เป็นข้อมูลในการนำไปปฏิบัติงานได้ เช่นการเลือกบรรยากาศการเผาที่ช่วงอุณหภูมิต่าง ๆ ให้เหมาะสมกับการเกิดปฏิกิริยาเคมี เป็นต้น แสดงตัวอย่างผลการวิเคราะห์การสูญเสียน้ำหนักเมื่อได้รับความร้อน ของแคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO_3) ในบรรยากาศต่าง ได้แก่ บรรยากาศลดความดัน (Vacuum) สภาวะบรรยากาศปกติ (Air) และบรรยากาศของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) พบว่าการสูญเสียองค์ประกอบจะเริ่มที่อุณหภูมิแตกต่างกัน โดยหากสภาวะที่มีคาร์บอนไดออกไซด์ แคลเซียมคาร์บอเนตจะสูญเสียก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในองค์ประกอบที่อุณหภูมิ 930 - 980 องศาเซลเซียส ซึ่งสูงกว่าในสภาวะบรรยากาศปกติ ที่การสูญเสียองค์ประกอบเริ่มที่อุณหภูมิ 630 - 750 องศาเซลเซียส

ดังนั้นเมื่อทราบว่าในองค์ประกอบทางเคมีของอัตราส่วนผสมที่ต้องการเผา ไม่ว่าจะเนื้อดินปั้น หรือเคลือบ มีแคลเซียมคาร์บอเนต หรือหินปูนอยู่ เพื่อให้ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์แตกตัวออกจากโครงสร้างทางเคมีก่อนที่เนื้อดินปั้น หรือเคลือบจะหลอมตัว จึงควรเผาในบรรยากาศปกติที่มีออกซิเจนพอเพียง หากเผาในบรรยากาศลดออกซิเจน จะทำให้มีก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในห้องเผามาก สารประกอบคาร์บอนในโครงสร้างทางเคมีจะเกิดการแตกตัวที่อุณหภูมิสูง ทำให้ไม่อาจแทรกตัวผ่านเคลือบที่มีการหลอมและมีความหนืดออกมาสู่ภายนอกได้ และเกิดเป็นตำหนิขึ้นที่ผิวเคลือบ เป็นต้น



มวล



รูปที่ 2.12 กราฟแสดงผลการวิเคราะห์การสูญเสียน้ำหนักเมื่อได้รับความร้อนของแคลเซียมคาร์บอเนตในบรรยากาศต่าง ๆ

2.11 ค่าความหดตัว (Shrinkage) ของสารตัวอย่าง

ค่าความหดตัวในแนวเชิงเส้น ตามแนวเส้นผ่านศูนย์กลางของชิ้นงานหลังจากการเผาซินเตอร์โดยใช้สมการที่ (2.15)

$$A = \frac{\phi_i - \phi_f}{\phi_i} \times 100 \% \quad (2.18)$$

เมื่อ	A	คือ	ค่าความหดตัวตามแนวเส้นผ่านศูนย์กลาง
	ϕ_i	คือ	ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยก่อนการเผาซินเตอร์
	ϕ_f	คือ	ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยหลังการเผาซินเตอร์

2.12 การบดย่อยด้วยลูกบอล (ball milling)

เป็นกระบวนการบดย่อยอนุภาคของวัสดุดิบที่อาศัยการหมุนหม้อบด ซึ่งเป็นแท่งกลวงทรงกระบอกที่มีฝาปิด-เปิดได้อยู่ที่ปลายด้านหนึ่ง ในแนวนอน (รูปที่ 1.6) หม้อบดส่วนใหญ่ที่นิยมใช้งานกันในระดับห้องปฏิบัติการ มักจะทำด้วยกระป๋องพลาสติกแบบง่าย ๆ ที่มาสารถักำจัดเศษ

พลาสติกที่ปนเปื้อนมาจากการบดย่อยได้ด้วยการเผาที่อุณหภูมิต่ำ หรือในบางกรณีก็จะใช้หม้อบด เซรามิกที่ทำด้วยพอร์ซเลน

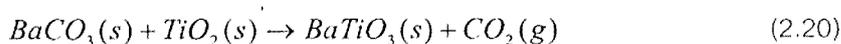
ก่อนที่จะทำการหมุนหม้อบดจะต้องมีการใส่วัตถุบดที่ต้องการจะลดขนาด หรือที่เรียกกันว่า ประจุ (charge) พร้อมกับลูกบอล (ball) หรือลูกบด (grinding media) และสารเติมแต่งอื่น ๆ เช่น สารเจือ หรือสารช่วยหล่อลื่น เป็นต้น ลงไปในปริมาณที่เหมาะสมกับขนาดของหม้อบด โดยจะต้องพยายามปรับอัตราส่วนขององค์ประกอบเหล่านี้ในหม้อบด ให้ระบบทั้งหมดสามารถเกิดพฤติกรรมการบดย่อย ในลักษณะดังแสดงในรูปที่ 1.7 ได้กล่าวคือ ลูกบดจะต้องมีการเคลื่อนที่ คล้าย ๆ กับตัวอักษร D โดยมีการเคลื่อนที่ไล่เลียงกันจากตำแหน่ง B ขึ้นไปจนถึงตำแหน่ง A แล้วตกลงมากระแทกกับวัสดุด้านล่าง จากนั้นก็มีการหมุนเบียดเสียดกัน และมีการเลื่อนไหลเป็นวัฏจักรเช่นนี้เรื่อยไป ทำให้อนุภาคของวัตถุบดมีขนาดลดลง เนื่องจากถูกกระแทกด้วยลูกบด ถูกขี้นระหว่างลูกบด และระหว่างลูกบดกับผนังของหม้อบด ในขณะที่พฤติกรรมต่าง ๆ เหล่านี้สามารถช่วยทำให้ขนาดของอนุภาคลดลง การเกิดสิ่งเจือปนก็อาจจะมีขึ้นในขั้นตอนเหล่านี้เช่นกันไม่ว่าจะเป็นชิ้นส่วนของลูกบด หรือผนังของหม้อบดที่สึกกร่อนหลุดปะปนเข้ามาด้วย

2.13 การเตรียมผงจากปฏิกิริยาสถานะของแข็ง

วิธีนี้อาศัยการเกิดปฏิกิริยาที่มีการสลายตัวของตัวทำปฏิกิริยา ที่มีสถานะเป็นของแข็งด้วยความร้อน แล้วได้เป็นของแข็งชนิดใหม่กับแก๊ส ซึ่งเป็นวิธีการที่นิยมใช้ในการเตรียมผงของพวกสารประกอบออกไซด์อย่างง่ายต่าง ๆ ที่มีการใช้สารพวกคาร์บอนเนต ไฮดรอกไซด์ ไนไตรท์ ซัลไฟด์ แอซิเตท อ็อกซาลेट แอลคอกไซด์ และเกลือของโลหะ (metal salt) ต่าง ๆ ดังเช่นตัวอย่าง การเตรียมผงแมกนีเซียมออกไซด์ โดยอาศัยการสลายตัวด้วยความร้อนของแมกนีเซียมคาร์บอนเนต พร้อมกับมีแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เกิดขึ้นตามสมการ



ส่วนการเตรียมผงจากปฏิกิริยาเคมียะหว่างสารตั้งต้นที่มีสถานะเป็นของแข็งที่ผสมกันอยู่นั้นก็เป็นอีกวิธีการหนึ่งที่น่าสนใจกันมากในการเตรียมเซรามิกของพวกสารประกอบของออกไซด์เชิงซ้อน เช่น พวกไททาเนต เฟรไรต์ และซิลิเกต ซึ่งโดยปกติจะใช้ตัวทำปฏิกิริยาที่เป็นสารพวกคาร์บอนเนต ไนเตรท ซัลเฟต อ็อกซาลेट หรือแอซิเตท ดังตัวอย่างของการเตรียมแบเรียมไททาเนต จากปฏิกิริยาระหว่างแบเรียมคาร์บอนเนต กับไททาเนียมออกไซด์ ตามสมการ



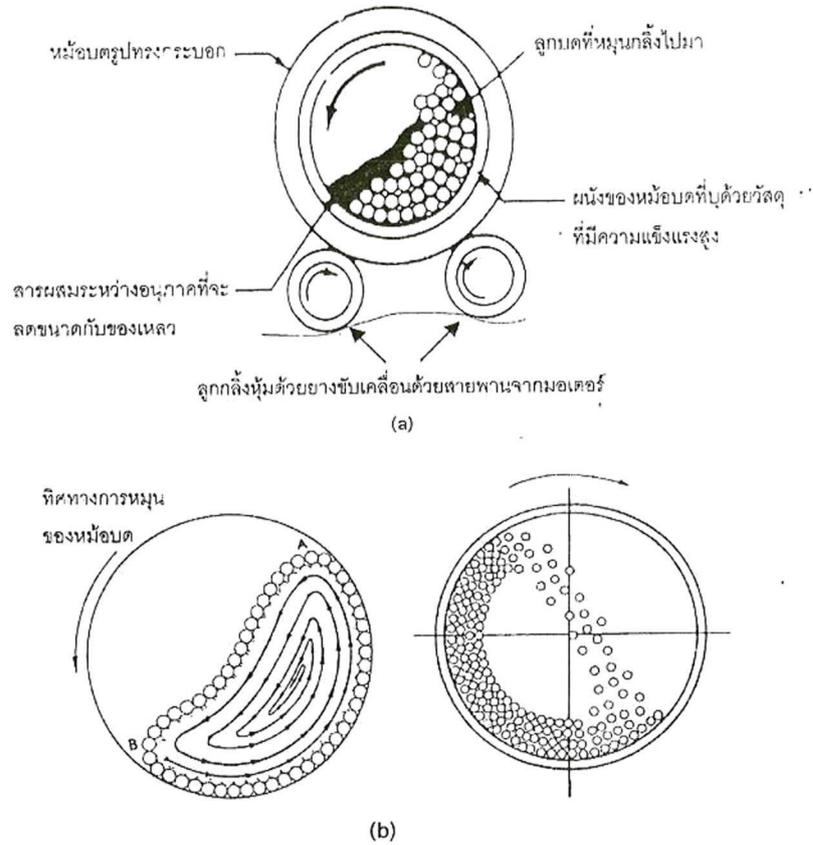
การให้ความร้อนแก่สารตั้งต้นที่มีสถานะเป็นของแข็ง เพื่อทำให้เกิดการสลายตัว หรือเกิดการทำปฏิกิริยากันระหว่างสารตั้งต้นต่างชนิดกัน แล้วเกิดเป็นของแข็งชนิดใหม่ขึ้นมา นั้น ในวงวิชาการทางด้านเซรามิกจะเรียกกระบวนการดังกล่าวว่า การแคลไซน์ (calcination)

โดยปกติ การเกิดปฏิกิริยาเคมีระหว่างอนุภาคผงที่ผสมกันจะมีความหลากหลายของปฏิกิริยามากกว่าในกรณีที่ใช้ตัวทำปฏิกิริยาที่เป็นผลึกแข็งเดี่ยวอย่างมาก โดยสามารถแสดงปฏิกิริยาสถานะของแข็งระหว่างผลึกแข็งเดี่ยวได้ด้วย รูปที่ 2.14 (a) และระหว่างอนุภาคผงที่ผสมกันอยู่ด้วย รูปที่ 2.14 (b)

2.14 การซินเตอร์แบบสถานะของแข็ง

การซินเตอร์ (sintering) คือกระบวนการทางความร้อนที่ทำให้อนุภาคเกิดการสร้างพันธะกันอย่างสมดุล โดยมีการโครงสร้างหลักเป็นของแข็งที่พัฒนามาจากการเคลื่อนย้ายมวลลักษณะต่าง ๆ ที่มักจะเกิดขึ้นในระดับของอะตอม การเกิดพันธะเชื่อมต่อกันดังกล่าวทำให้ระบบมีความแข็งแรงสูงขึ้น และมีพลังงานลดลง นอกจากนี้ยังอาจกล่าวได้ว่าการซินเตอร์นั้นหมายถึงการกำจัดรูพรุนที่อยู่ระหว่างอนุภาคผงเริ่มต้น โดยอาศัยการหดตัวขององค์ประกอบที่เชื่อมอยู่ติดกันแล้วเกิดการเติบโตไปด้วยกัน โดยมีการสร้างพันธะที่แข็งแรงระหว่างอนุภาคที่อยู่ติดกันขึ้นมาทุกชั้นตอนที่อยู่ระหว่างการเปลี่ยนสภาพชิ้นงานที่ผ่านการอัดขึ้นรูป ไปเป็นโครงสร้างจุลภาคที่ประกอบด้วยการยึดเกาะกันของเกรนต่าง ๆ ล้วนแต่เป็นส่วนหนึ่งของขั้นตอนการซินเตอร์ทั้งสิ้น

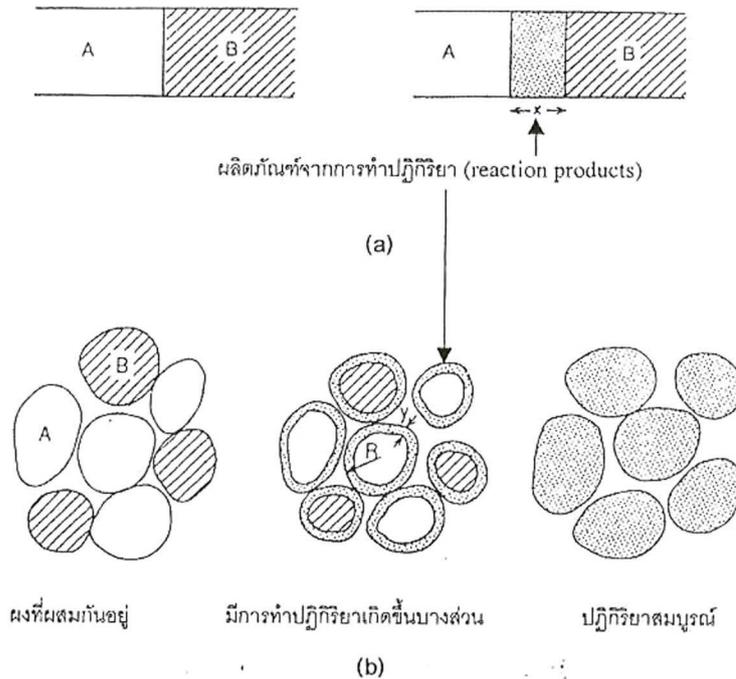
แรงขับเคลื่อนสำหรับการซินเตอร์นั้นได้มาจากการลดพื้นที่ผิวและพลังงานของพื้นผิวด้วยการใช้ของแข็งที่เชื่อมยึดกันโดยมีพลังงานของเกรนแบบของแข็ง-ของแข็ง (γ_{gb}) ที่ค่อนข้างต่ำเข้าไปแทนที่กลุ่มอนุภาคผงที่ยึดกันอยู่อย่างหลวม ๆ ซึ่งจะมีพลังงานพื้นผิวแบบของแข็ง-ไอ (γ_{sv}) ที่สูงมาก ด้วยเหตุนี้เองการผลิตเซรามิกส่วนใหญ่จึงนิยมเลือกใช้อนุภาคผงตั้งต้นที่มีขนาดอนุภาคเล็ก เนื่องจากอนุภาคผงที่มีขนาดยิ่งเล็เท่าไรก็จะมีพื้นที่ผิวมากขึ้นเท่านั้น จึงทำให้ระบบมีแรงขับเคลื่อนสำหรับการซินเตอร์ที่สูงขึ้นตามไปด้วย ทำให้ชิ้นงานสามารถเกิดการแน่นตัวได้ดี จึงมีความหนาแน่นสูง หรือทำให้สามารถใช้อุณหภูมิในการเผาที่ต่ำลงได้



รูปที่ 2.13 (a) ภาพตัดขวางแสดงองค์ประกอบหลักของการบดย่อยด้วยลูกบอล (ball-milling) (b) แสดงลักษณะพฤติกรรมการบดย่อยแบบเลื่อนหล่นกันไป (cascading)

การหดตัวของชิ้นงานเซรามิกขณะที่ทำการเผาซินเตอร์ สามารถตรวจสอบได้จากการวัดขนาด หรือหาค่าความหนาแน่นของชิ้นงานขณะที่มีการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิ และเวลาในการเผา ดังเช่น ตัวอย่างของพฤติกรรมการซินเตอร์แบบสถานะของแข็ง (solid-state sintering) ที่ว่า ๆ ไป ที่แสดงในรูปที่ 2.15 ซึ่งประกอบไปด้วย 3 ขั้นตอนหลักที่มีความคาบเกี่ยวต่อเนื่องกันอยู่คือ

1. การซินเตอร์ช่วงเริ่มต้น (initial sintering) จะเกี่ยวข้องกับการจัดเรียงตัวกันใหม่อีกครั้งหนึ่งของอนุภาคผงภายในชิ้นงานและการเกิดพันธะที่แข็งแรง หรือคอ (neck) ขึ้นมาที่บริเวณจุดสัมผัสระหว่างอนุภาคผง ความหนาแน่นสัมพัทธ์ของชิ้นงานในช่วงนี้อาจจะเพิ่มขึ้นจาก 0.5 ไปถึง 0.6 ได้ ส่วนใหญ่ก็เนื่องมาจากการที่อนุภาคผงมีการแพคตัวกันมากยิ่งขึ้นนั่นเอง (รูปที่ 2.15 (b))

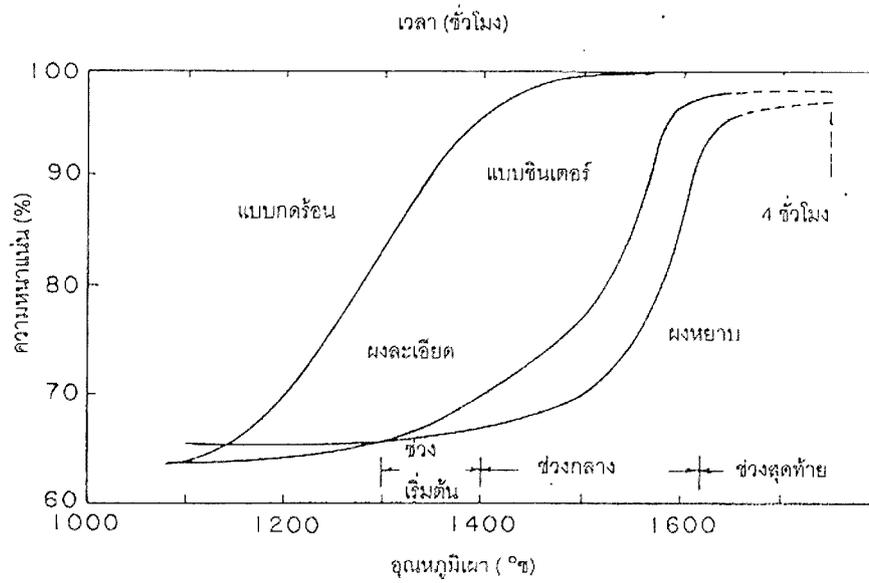


รูปที่ 2.14 แสดงลักษณะของการเกิดปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (solid state reaction) ระหว่าง (a) ผล็กแข็งเดี่ยว และ (b) อนุภาคผงที่ผสมกันอยู่

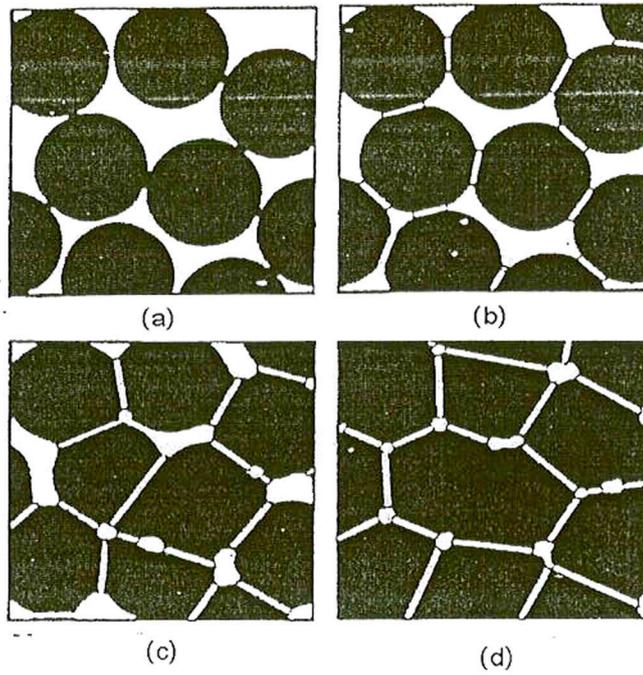
2. การซินเตอร์ช่วงกลาง (intermediate sintering) เป็นช่วงที่ขนาดอนุภาคของคอเริ่มโตขึ้นและปริมาณของความพรุนในชิ้นงานจะลดลงอย่างรวดเร็ว เนื่องจากอนุภาคเริ่มเข้ามาใกล้ชิดติดกันมากยิ่งขึ้น ทำให้ชิ้นงานเกิดการหดตัวลงอย่างชัดเจน เริ่มมีเกรนและขอบเกรนเกิดขึ้นพร้อมกับมีการเคลื่อนที่ของสิ่งเหล่านี้ ทำให้เกิดการเติบโตของเกรนบางเกรนขึ้น ขั้นตอนนี้จะดำเนินไปเรื่อย ๆ อย่างต่อเนื่องในขณะที่ช่องว่างของรูพรุนจะเริ่มเกิดการเชื่อมต่อกัน (พวงรูพรุนเปิด) และจะสิ้นสุดพฤติกรรมนี้ในทันทีเมื่อรูพรุนเกิดการแยกตัวออกไปอยู่ต่างหาก (พวงรูพรุนปิด) การหดตัวของชิ้นงานจะเกิดขึ้นมากที่สุดในการซินเตอร์ช่วงกลางนี้ และอาจจะทำให้ความหนาแน่นสัมพัทธ์ของชิ้นงานมีค่าสูงถึงประมาณ 0.9 ได้ (รูปที่ 2.15 (c))

3. การซินเตอร์ช่วงสุดท้าย (final stage sintering) เป็นช่วงที่รูพรุนในชิ้นงานเริ่มปิดตัวเองลงและค่อย ๆ ถูกกำจัดให้หมดไปจากชิ้นงานอย่างช้า ๆ โดยอาศัยกลไกการแพร่ของอากาศจากรูพรุนออกมาตามแนวของขอบเกรน แล้วหลุดออกไปจากผิวของชิ้นงาน ซึ่งจะทำให้ชิ้นงานเกิดการ

แน่นตัวเพิ่มขึ้นจากเดิมอีกเพียงเล็กน้อย ขนาดของเกรนจะเพิ่มขึ้นในการขึ้นเตอรืช่วงสุดท้ายนี้ (รูปที่ 2.15 (d))



รูปที่ 2.15 แสดงพฤติกรรมกรขึ้นเตอรืแบบสถานะของแข็งทั่วไปในรูปของความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกับอุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในการเผา



รูปที่ 2.16 แสดงพัฒนาการของโครงสร้างจุลภาคที่เกิดจากการซินเตอร์แบบสถานะของแข็ง (a) อนุภาคยึดกันแบบหลวม ๆ (b) การซินเตอร์ช่วงเริ่มต้น (c) การซินเตอร์ช่วงกลาง (d) การซินเตอร์ช่วงสุดท้าย