

## บทที่ 2

### ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

#### ระบบและโครงสร้างผลึก (Crystal System and Crystal Structure)

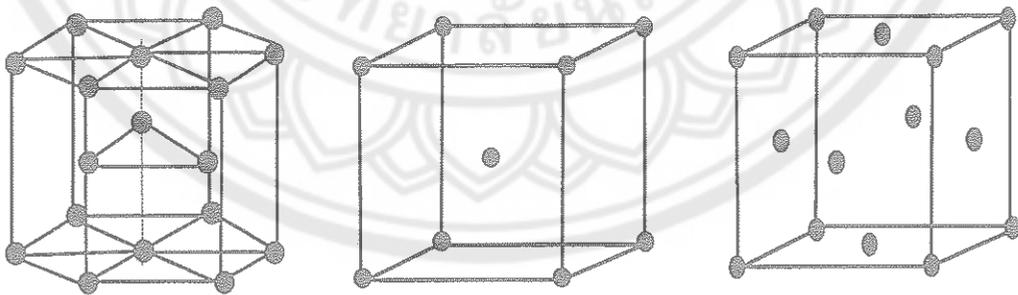
##### แลตทิซ ผลึกและหน่วยเซลล์

วัสดุต่างๆ มีโครงสร้างภายในแตกต่างกัน ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับรูปแบบการจัดอะตอมหรือไอออนในโครงสร้าง [21] ถ้าอะตอมหรือไอออนมีรูปแบบเฉพาะของการจัดตัวและซ้ำรูปแบบนั้นอย่างสม่ำเสมอทั้ง 3 มิติ ก็จะได้โครงสร้างผลึก (crystal structure)

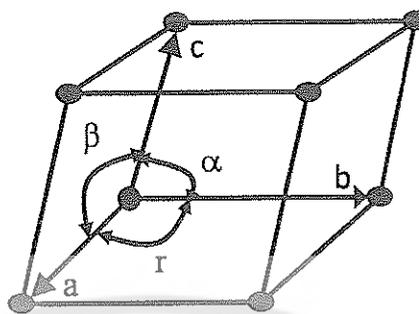
วัสดุที่มีโครงสร้างผลึกได้แก่ เซรามิกส์ โลหะ และโลหะผสมชนิดต่างๆ ในสภาพของแข็ง เป็นต้น ความหมายของผลึกอธิบายโดยง่ายได้ดังนี้

แลตทิซ (lattice) + อะตอมมูลฐาน (basis atom) = ผลึก (crystal)

แลตทิซ คือโครงข่าย 3 มิติ จุดตัดของโครงข่ายเรียกว่า จุดแลตทิซ (lattice point) สิ่งแวดล้อมรอบจุดแลตทิซทุกจุดจะเหมือนกัน ตำแหน่งที่เป็นจุดแลตทิซ 1 จุด แทนอะตอม 1 อะตอม และเรียกอะตอมทั้งหมดที่อยู่ในโครงข่ายว่าอะตอมมูลฐาน ดังนั้น ผลึก ก็คือแลตทิซที่มีอะตอมเข้าไปอยู่อย่างสม่ำเสมอในรูปแบบใดรูปแบบหนึ่ง การซ้ำกันภายในแลตทิซทำให้สามารถแบ่งแลตทิซออกเป็นหน่วยย่อยได้ หน่วยย่อยที่เล็กที่สุดที่ยังคงมีรูปแบบและสมบัติเช่นเดียวกันกับผลึกเรียกว่า เซลล์หน่วย (unit cell) ดังแสดงในภาพ 1



ภาพ 1 เซลล์หน่วยแบบต่างๆ [21]



ภาพ 2 ค่าคงตัวแลตทิซของเซลล์หน่วย [21]

$\bar{a}$ ,  $\bar{b}$  และ  $\bar{c}$  เป็นมุมระหว่างเวกเตอร์อันได้แก่มุม  $\alpha$ ,  $\beta$  และ  $\gamma$  เป็นค่าคงตัวแลตทิซ (lattice constant) ของหน่วยเซลล์ ค่าเหล่านี้จะบ่งบอกขนาดและรูปร่างของเซลล์หน่วยนั้นๆ แสดงในภาพ 2

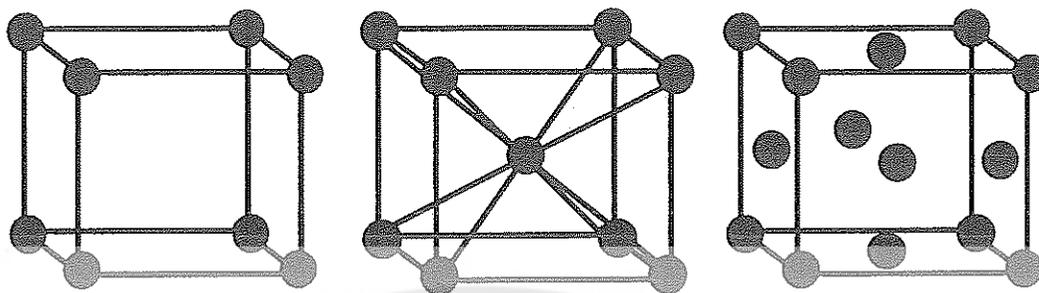
#### ระบบผลึก

เมื่อพิจารณาถึงหลักเกณฑ์ทางเรขาคณิตของระบบผลึกแล้ว จะสามารถแบ่งผลึกออกเป็น 7 ระบบโดยอาศัยความแตกต่างทางความยาวของแกนผลึกและมุมระหว่างแกน (Interracial Angle) ซึ่งความยาวของแกนผลึกนั้นวัดเป็นหน่วยอังสตรอม (Angstrom = Å)

1. ระบบผลึกแบบคิวบิก
2. ระบบผลึกแบบออร์โธโรมบิก
3. ระบบผลึกแบบเทตระโกนอล
4. ระบบผลึกแบบโมโนคลีนิก
5. ระบบผลึกแบบรอมโบฮีดรอล
6. ระบบผลึกแบบไตรคลีนิก
7. ระบบผลึกแบบเฮกซะโกนอล

#### 1. ระบบผลึกแบบคิวบิก

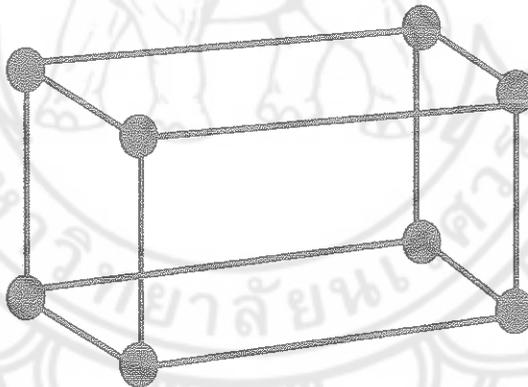
ระบบผลึกแบบนี้มีทั้ง 3 ด้านของหน่วยเซลล์ยาวเท่ากัน และทำมุม  $90^\circ$  ซึ่งกันและกัน (ภาพ 3) เช่น ผลึกของ NaCl, KCl,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , เหล็ก, ทองแดง, ทอง และสารส้ม ซึ่งระบบผลึกแบบนี้จะประกอบไปด้วย Simple Cubic, Body Centered Cubic และ Face Centered Cubic



ภาพ 3 ระบบคิวบิก [21]

## 2. ระบบผลึกแบบออร์โธโรมบิก

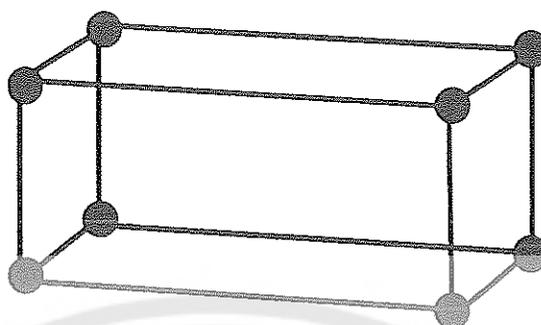
ระบบผลึกแบบนี้ จะมีด้านทั้ง 3 ด้านยาวไม่เท่ากัน แต่จะทำมุม  $90^\circ$  ซึ่งกันและกัน (ภาพ 4) ตัวอย่างเช่น ผลึกของ  $K_2SO_4$ ,  $KNO_3$ ,  $KMnO_4$ , อะราโกไนต์ ( $CaCO_3$ ),  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  และไอโอดีนระบบโครงสร้างผลึกแบบนี้จะประกอบไปด้วยผลึก Simple Orthorhombic, Body Centered Orthorhombic, End Centered Orthorhombic และ Face Orthorhombic



ภาพ 4 ระบบออร์โธโรมบิก [21]

## 3. ระบบผลึกแบบเทตระโกนอล

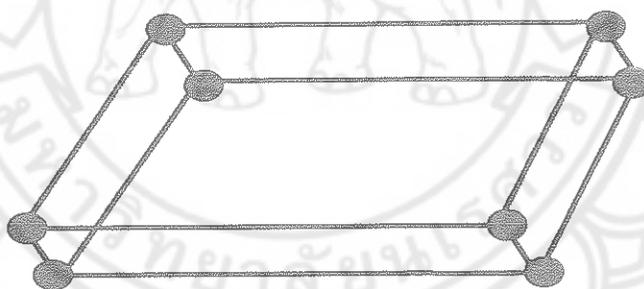
ระบบผลึกแบบนี้มีด้านยาวเท่ากัน 2 ด้าน ส่วนด้านที่ 3 มีความยาวต่างออกไป และทั้ง 3 ด้านทำมุม  $90^\circ$  ซึ่งกันและกัน (ภาพ 5) ตัวอย่างเช่น ผลึกของ  $NiSO_4$ ,  $KH_2PO_4$ , เป็นต้น ระบบผลึกแบบนี้จะประกอบด้วยผลึก Simple Tetragonal และ Body Centered Tetragonal



ภาพ 5 ระบบผลึกแบบเทตระโกนอล [21]

#### 4. ระบบผลึกแบบโมโนคลินิก

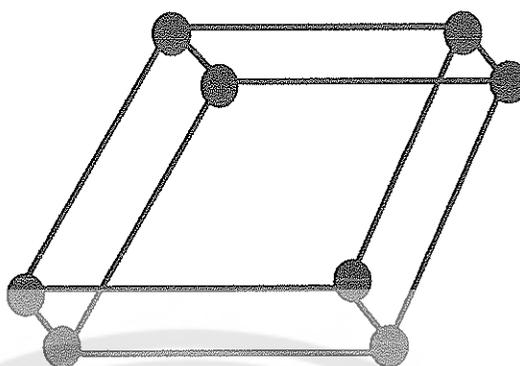
ระบบผลึกแบบนี้จะมีด้านทั้ง 3 ด้านยาวไม่เท่ากัน ด้าน 2 ด้านทำมุมต่อกันมุมหนึ่ง ซึ่งจะไม่เท่ากับ  $90^\circ$  ส่วนด้านที่ 3 ทำมุม  $90^\circ$  กับด้านทั้งสอง (ภาพ 6) ตัวอย่างเช่น ผลึกของยิปซัม ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), บอแรกซ์ ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ),  $\text{KClO}_3$  และกำมะถันโมโนคลินิก ซึ่งระบบผลึกแบบนี้จะประกอบด้วยผลึก Monoclinic และ End Centered Monoclinic



ภาพ 6 ระบบผลึกแบบโมโนคลินิก [21]

#### 5. ระบบผลึกแบบรอมโบฮีดรอล

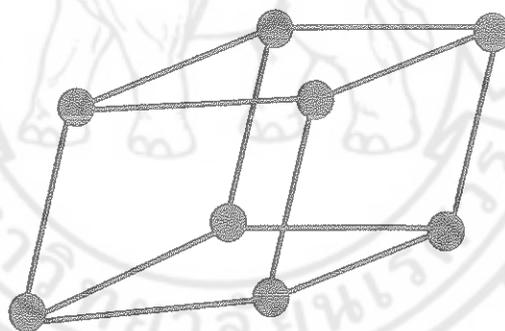
ระบบผลึกแบบนี้จะมีด้านทั้ง 3 ด้านยาวเท่ากัน และทำมุมทั้ง 3 มุมเท่ากันด้วย แต่มุมทั้ง 3 มุมนั้นต่างก็ไม่เท่ากับ  $90^\circ$  (ภาพ 7) ตัวอย่างเช่น ผลึกของ  $\text{NaNO}_3$ , แคลไซต์ ( $\text{CaCO}_3$ ),  $\text{ZnCO}_3$ , อะเซติก, แอนติโมนีและบิสมาท ซึ่งระบบผลึกแบบนี้จะมีเพียงผลึกแบบ Simple Rhombohedral เท่านั้น



ภาพ 7 ระบบผลึกแบบรวมโบฮีตรัล [21]

#### 6. ระบบผลึกแบบไตรคลินิก

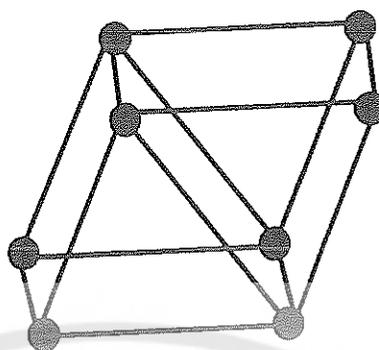
ระบบผลึกแบบนี้จะมีด้านทั้ง 3 ด้านยาวไม่เท่ากัน และยังมีมุมระหว่างด้านทั้ง 3 ไม่เป็นมุมฉากอีกด้วย (ภาพ 8) ตัวอย่างเช่น ผลึกของ  $K_2Cr_2O_7$  เป็นต้น ระบบผลึกแบบนี้จะมีเพียง Simple Triclinic เท่านั้น



ภาพ 8 ระบบผลึกแบบไตรคลินิก [21]

#### 7. ระบบผลึกแบบเฮกซะโกนอล

ระบบผลึกแบบนี้จะมีด้านเท่ากัน 2 ด้าน และทำมุม  $120^\circ$  อีกด้านหนึ่งมีความยาวต่างออกไปและทำมุม  $90^\circ$  กับสองด้านนั้น (ภาพ 9) ตัวอย่างเช่น ผลึกของแกรไฟต์, แมกนีเซียม, เบริลเลียมและสังกะสี เป็นต้น ซึ่งระบบผลึกแบบนี้จะมี 2 ชนิด คือ Simple Hexagonal และ Hexagonal Close-Packed



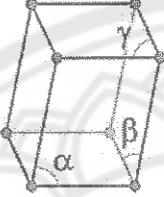
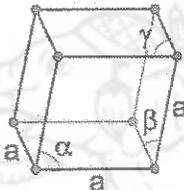
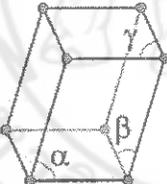
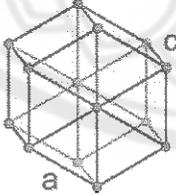
ภาพ 9 ระบบผลึกแบบเฮกซะโกนอล [21]

การจัดกลุ่มแลตทิซ (The Arrangement of lattice)

ตาราง 1 การจัดกลุ่มแลตทิซ [22]

ระบบผลึก	แลตทิซ			
	simple	body-centered	face-centered	
คิวบิก				
	Simple $a \neq b \neq c$	base-centered $a \neq b \neq c$	body-centered $a \neq b \neq c$	face-centered $a \neq b \neq c$
ออร์โธโรมบิก				
	simple $a \neq c$	body-centered $a \neq c$		
เทตระโกนอล				

ตาราง 1 (ต่อ)

ระบบผลึก	แลตทิซ	
	Simple	body-centered
โมโนคลีนิก	$\alpha \neq 90^\circ$ $\beta, \gamma = 90^\circ$ 	$\alpha \neq 90^\circ$ $\beta, \gamma = 90^\circ$ 
ออร์โธโรโมนิก	$\alpha, \beta, \gamma \neq 90^\circ$ 	
ไตรคลีนิก	$\alpha, \beta, \gamma \neq 90^\circ$ 	
เฮกซะโกนอล	$a \neq c$ 	

### สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก (Ferroelectric Properties)

สารเฟอร์โรอิเล็กทริกเป็นสารที่ไม่มีความสมมาตรกับจุดศูนย์กลางของหน่วยเซลล์ ทำให้ผลรวมของการเคลื่อนตัวของประจุบวกและลบ จึงทำให้สามารถสร้างไดโพลขึ้นมาได้ โดยไม่ต้องได้รับแรงกล ซึ่งสามารถแยกสารเฟอร์โรอิเล็กทริกออกจากวัสดุไดอิเล็กทริก ด้วยการตกค้างหรือรีมานนท์โพลาไรเซชัน (remanent polarization:  $P_r$ ) เมื่อสนามไฟฟ้าที่ใส่เข้าไปมีค่าเป็นศูนย์ [23]

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

$$\bar{P} = \epsilon_0 x_e \bar{E} \quad (1)$$

เมื่อ  $x_e$  เป็นค่าคงที่เรียกว่าสภาพรับได้ทางไฟฟ้า (electric susceptibility) ของตัวกลาง ค่าของ  $x_e$  ขึ้นกับโครงสร้างจุลภาค (microscopic structure) ของสารที่พิจารณาและ  $\epsilon_0$  เป็นสภาพยอมของสุญญากาศ (permittivity of a vacuum) มีค่าคงที่ประมาณ  $8.854 \times 10^{-12} \text{ F/m}$

โปรดสังเกตว่าสนามไฟฟ้า  $E$  ในสมการ (1) นี้เป็นสนามไฟฟ้าทั้งหมด ซึ่งอาจก่อให้เกิดจากส่วนของประจุอิสระและส่วนของโพลาไรเซชันที่สนาม  $\bar{E}$  ผลิตขึ้นเอง

$x_e$  ไม่มีทิศทาง และการกระจัดไฟฟ้า (electric displacement:  $D$ ) มาจากการกระจายประจุอิสระเท่านั้น ซึ่งมีความสัมพันธ์ตามสมการ (2)

$$\bar{D} = \epsilon_0 \bar{E} + P \quad (2)$$

จากสมการ (1) และ (2) จะได้ความสัมพันธ์เป็น

$$\bar{D} = \epsilon_0 \bar{E} + \epsilon_0 x_e \bar{E} = \epsilon_0 (1 + x_e) \bar{E} \quad (3)$$

ดังนั้นไม่เพียงแต่  $P$  เท่านั้นที่ขึ้นกับ  $\bar{E}$  แต่  $\bar{D}$  ก็ขึ้นกับ  $\bar{E}$  ด้วย

$$\bar{D} = \epsilon \bar{E} \quad (4)$$

$$\epsilon = \epsilon_0(1 + x_e) \quad (5)$$

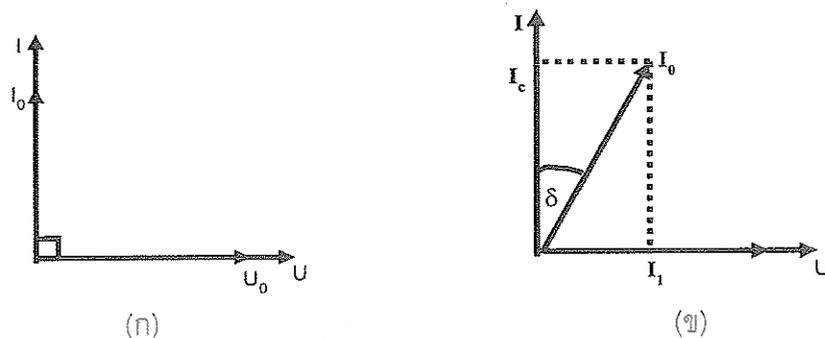
เรียก  $\epsilon$  ว่าค่าสภาพยอม (permittivity) ของวัสดุในสุญญากาศ ไม่มีสารใดก่อให้เกิดโพลาไรซ์ ดังนั้นสภาพรับไว้ได้ทางไฟฟ้าจึงเป็นศูนย์และสภาพยอม ( $\epsilon$ ) จะมีค่าเท่ากับ  $\epsilon_0$  และจากสมการ (5) จะได้

$$\epsilon_r = 1 + x_e = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} \quad (6)$$

เมื่อ ( $\epsilon_r$ ) คือสภาพยอมสัมพัทธ์ (relative permittivity) หรือค่าคงที่ไดอิเล็กทริกในวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริก ส่วนใหญ่ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก  $\epsilon_r$  จะมีค่าสูง ดังนั้น  $\bar{P} \gg \epsilon_0 \bar{E}$  และ  $D \approx P$

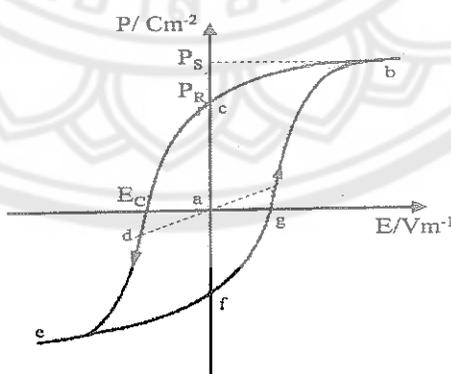
เมื่อป้อนไฟฟ้ากระแสลับให้กับวัสดุไดอิเล็กทริก สนามไฟฟ้าจากแหล่งกำเนิดเป็นเหตุเกิดไดโพลภายในวัสดุไดอิเล็กทริก ในกรณีอุดมคติ ไดโพลภายในวัสดุไดอิเล็กทริกสามารถสลับทิศทางได้ตามความถี่ของแหล่งกำเนิด กรณีนี้กระแสลับ ( $I$ ) ศักย์ไฟฟ้า ( $V$ ) มีความต่างเฟสกันอยู่  $90^\circ$  ดังแสดงในภาพ 10 (ก) ทำให้ผลคูณสเกลาร์ (scalar product) ของ  $I$  และ  $V$  เท่ากับศูนย์ ดังนั้นจึงไม่มีการสูญเสียพลังงานของวัสดุไดอิเล็กทริก (dielectric loss:  $\tan \delta$ ) เกิดขึ้น แต่ในความเป็นจริง การสลับทิศทางของไดโพลจะก่อให้เกิดความต้านทานภายในเนื้อวัสดุเอง ทำให้เกิดการสูญเสียพลังงานเกิดขึ้น ซึ่งในกรณีนี้กระแสไฟฟ้ากับศักย์ไฟฟ้ามีความต่างเฟสกันน้อยกว่า  $90^\circ$  ดังแสดงในภาพ 10 (ข) โดยค่าสูญเสียพลังงานที่เกิดขึ้นนั้น สามารถวัดได้จากการทดลองและเป็นอัตราส่วนของสภาพยอมจินตภาพ (imaginary permittivity:  $\epsilon''$ ) และสภาพยอมจริง (real permittivity:  $\epsilon'$ ) ดังสมการที่ 7

$$\tan \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad (7)$$



ภาพ 10 ความต่างเฟสระหว่างกระแสลับ ( $I$ ) และศักย์ไฟฟ้า ( $V$ ) ของวัสดุไดอิเล็กทริก  
(ก) กรณีไม่มีการสูญเสียพลังงาน (ข) กรณีมีการสูญเสียพลังงาน [4]

ในวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกการสลับทิศทางของไดโพลตามความถี่ของแหล่งกำเนิดได้ความสัมพันธ์ระหว่างการโพลาไรเซชันและสนามไฟฟ้า (polarization versus field) ซึ่งความสัมพันธ์จะพบในรูปของฮิสเทอรีซิส (hysteresis loop) ดังแสดงในภาพ 11 เมื่อให้สนามไฟฟ้าเข้าไปครั้งแรกการเกิดโพลาไรเซชันเพิ่มมากขึ้นอย่างรวดเร็ว จนกระทั่งถึงจุดอิ่มตัว (saturation polarization) คือจุด  $b$  ซึ่งการโพลาไรเซชันมีค่ามากที่สุด ไดโพลทั้งหมดจะเรียงตัวขนานกัน และหากเพิ่มสนามไฟฟ้าไปมากกว่านั้น ก็ไม่มีผลต่อการเกิดโพลาไรเซชัน เมื่อสนามไฟฟ้ามีค่าลดลงแทนที่การโพลาไรเซชันจะถอยกลับไปตามเส้นทางเดิมเหมือนตอนเริ่มต้น ( $P = 0$ ) แต่กลับไปสู่ทิศทางที่แตกต่างกัน แม้ว่าจะไม่มีกระแสสนามไฟฟ้า ( $E = 0$ ) แก้ววัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกก็ตามแต่ยังคงมีโพลาไรเซชันหลงเหลืออยู่ หรือรีมานนท์ โพลาไรเซชัน (remanent value:  $P_r$ ) ที่จุด  $c$



ภาพ 11 วงรอบฮิสเทอรีซิสระหว่างโพลาไรเซชันกับสนามไฟฟ้าในสารเฟอร์โรในสารเฟอร์โรอิเล็กทริก [25]

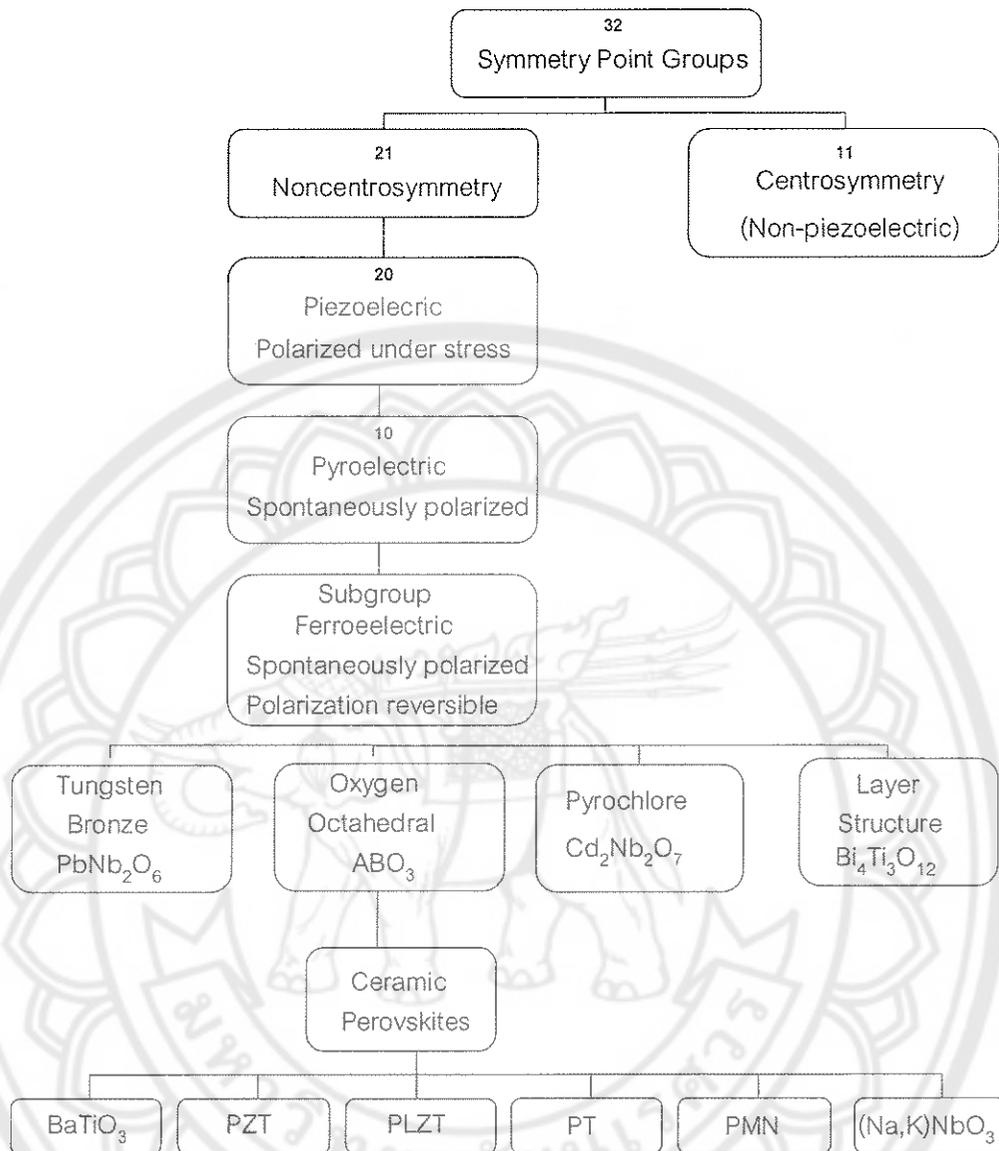
ถ้าเราต้องการกำจัดโพลาริเซชันที่ยังหลงเหลืออยู่ เราต้องให้สนามไฟฟ้าย้อนกลับทิศทางเดิม (นั่นคือ  $-E$ ) โพลาริเซชันจะลดลงสู่ศูนย์ที่จุด  $d$  ซึ่งเรียกจุดนี้ว่าสนามโคเออร์ซีฟ (coercive field:  $E_c$ ) ถ้าเราพยายามให้สนามไฟฟ้าในทิศทางลบนี้สูงขึ้นอีก ในที่สุดก็จะถึงจุดอิมิตัวที่จุด  $c$  ขั้วใดโพลทั้งหมดชี้ไปทางขวา เมื่อถึงขั้นตอนนี้ ถ้าไม่ป้อนกระแสไฟฟ้าให้กับวัสดุเพรีโรอิเล็กทริก แล้วปล่อยให้วัสดุที่มีโพลาริเซชันเพิ่มขึ้นไปทางขวายังจุด  $f$  เพื่อให้ครบวงจร ต้องป้อนกระแสไฟฟ้าอีกครั้งในทิศทางบวก โพลาริเซชันจะกลับสู่ศูนย์ที่จุด  $g$  และในที่สุดก็จะมุ่งไปสู่จุดอิมิตัวที่จุด  $b$

### สมบัติพิโซอิเล็กทริก (Piezoelectric Properties)

สมบัติพิโซอิเล็กทริก (piezoelectric) เป็นผลทางไฟฟ้าเชิงกล (electromechanical) ของวัสดุ [23] ที่สามารถเปลี่ยนแรงทางกลไปเป็นกระแสไฟฟ้าหรือในทางตรงกันข้ามสามารถเปลี่ยนกระแสไฟฟ้าเป็นแรงทางกลได้ ตัวอย่างการประยุกต์ใช้เซรามิกที่มีสมบัติพิโซอิเล็กทริกนี้ ในอุตสาหกรรม อาทิเช่น piezoelectric compression accelerometer และ cleaning transducer เป็นต้น

วัสดุเซรามิกพิโซอิเล็กทริกมีโครงสร้างผลึกแบบไอออนิก และมีหน่วยเซลล์ที่ไม่สมมาตร จะมีผลทำให้เกิดขั้วคู่ไฟฟ้า (electric dipole) ขึ้นเล็กน้อย วัสดุที่สามารถแสดงผลของพิโซอิเล็กทริก จะมีการจัดเรียงตัวของคู่ขั้วที่ด้านหนึ่งของวัสดุจะมีประจุบวกและอีกด้านหนึ่งจะมีประจุลบ เมื่อวัสดุถูกกดอัดด้วยแรงกดทำให้ระยะห่างระหว่างคู่ขั้วซึ่งลดลงจะมีผลทำให้โมเมนต์คู่ขั้วของวัสดุทั้งหมดลดลง การเปลี่ยนแปลงโมเมนต์คู่ขั้วของวัสดุนี้จะมีผลทำให้ความหนาแน่นของประจุและความต่างศักย์ที่ปลายทั้งสองด้าน เกิดการเปลี่ยนแปลงในทางตรงกันข้าม ถ้ามีการใส่สนามไฟฟ้าเข้าไปในวัสดุ ความหนาแน่นของประจุที่ปลายทั้งสองจะเกิดการเปลี่ยนแปลงเพิ่มมากขึ้น และมีผลทำให้ขนาดของวัสดุมีขนาดยืดออก

นักผลึกศาสตร์แบ่งผลึกออกเป็น 32 กลุ่ม ดังแสดงในภาพ 12 จากผลึก 32 กลุ่มมี 21 กลุ่มที่ไม่มีสมมาตรของศูนย์กลาง (noncentrosymmetric) ซึ่งเป็นลักษณะสำคัญที่ทำให้เกิดปรากฏการณ์พิโซอิเล็กทริก เนื่องจากแรงกดที่ให้กับวัสดุเป็นแบบที่มีสมมาตรของศูนย์กลางเป็นสภาวะที่ทำให้เกิดสภาพพิโซอิเล็กทริก เนื่องจากแรงกดที่ให้กับวัสดุเป็นแบบที่มีสมมาตรของศูนย์กลางนอกจากว่าวัสดุนั้นจะมีลักษณะไม่สมมาตรของศูนย์กลางอยู่เอง จึงจะทำให้ผลรวมของการเคลื่อนที่ของประจุบวกและลบสามารถสร้างไดโพลไฟฟ้าขึ้นมา หรือที่เรียกว่าโพลาริเซชัน (polarization)



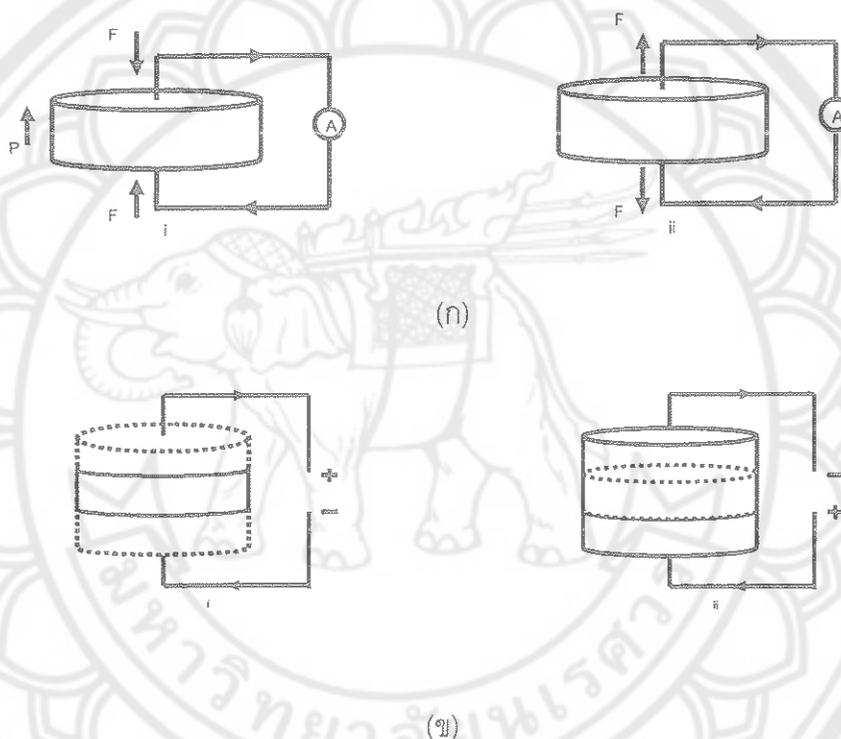
ภาพ 12 แผนภาพการแบ่งกลุ่มพิโซอิเล็กทริกและกลุ่มย่อย [23]

สภาพพิโซอิเล็กทริกเกิดได้สองแบบคือ ผลทางตรง (direct effect) และผลย้อนกลับ (converse effect) ดังแสดงในภาพ 13 (ก) และ 13 (ข) ผลทางตรงเป็นปรากฏการณ์ที่เกิดประจุไฟฟ้าจากการให้แรงทางกล ส่วนผลย้อนกลับ การทำงานทางกลจะเกิดจากการให้สนามไฟฟ้าเข้าไป ดังสมการ

$$P_i = d_{ijk} \sigma_{jk} \quad (8)$$

$$\varepsilon_{ij} = d_{kij} E_k \quad (9)$$

เมื่อ  $P_i$  คือ โพลาริเซชัน  
 $\sigma_{jk}$  คือ ความดัน  
 $\varepsilon_{ij}$  คือ ความเครียด  
 $d_{kij}$  คือ ค่าสัมประสิทธิ์พิโซอิเล็กทริก



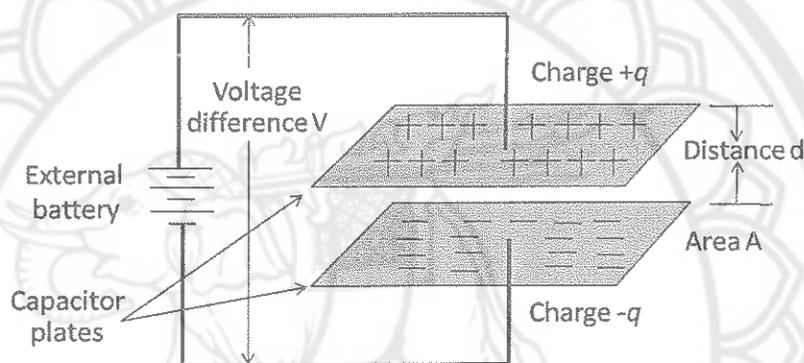
ภาพ 13 ปรากฏการณ์พิโซอิเล็กทริกในวัสดุ (ก) แบบตรง (ข) แบบย้อนกลับ [4, 23]

#### สมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก (Electric Properties)

วัสดุเซรามิกได้ถูกนำมาประยุกต์ใช้ในงานวิศวกรรมทางไฟฟ้า [24] และอิเล็กทรอนิกส์เป็นจำนวนมาก กล่าวคือ มีวัสดุเซรามิกหลายชนิดที่ถูกใช้เป็นฉนวนไฟฟ้าที่ความต่างศักย์ทางไฟฟ้าทั้งต่ำและสูง และยังได้นำมาใช้เป็นตัวเก็บประจุไฟฟ้า (capacitors) ชนิดต่างๆ ที่มีขนาดเล็ก นอกจากนี้เซรามิกบางชนิดยังมีสมบัติพิเศษที่สามารถเปลี่ยนสัญญาณแรงดันทางกลไปเป็นสัญญาณทางไฟฟ้า หรือในทางกลับกันก็สามารถเปลี่ยนสัญญาณทางไฟฟ้าเป็นสัญญาณแรงดันทางกลได้เช่นกัน ซึ่งวัสดุเซรามิกที่มีสมบัติเช่นนี้จะถูกเรียกว่าวัสดุพิโซอิเล็กทริก

ก่อนที่จะกล่าวถึงสมบัติทางไฟฟ้าต่างๆ ของวัสดุเซรามิกชนิดต่างๆ จะขอกล่าวถึงสมบัติพื้นฐานบางชนิดของฉนวน หรือวัสดุไดอิเล็กทริก ดังนี้คือ 1. ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (dielectric constant) 2. ค่าความแข็งแรงต่อการพังทลายของไดอิเล็กทริก (dielectric breakdown strength) 3. ค่าการสูญเสีย (loss factor)

1. ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (dielectric constant) เราลองพิจารณาตัวเก็บประจุชนิดแผ่นขนาน (parallel - plate capacitor) ที่ประกอบด้วยแผ่นโลหะที่มีพื้นที่  $A$  และแยกห่างกันเป็นระยะ  $d$  ดังแสดงในภาพ 14



ภาพ 14 ตัวเก็บประจุชนิดแผ่นขนาน (parallel-plate capacitor) แบบธรรมดา [24]

ในกรณีที่ช่องว่างระหว่างแผ่นโลหะเป็นสุญญากาศ เมื่อใส่ความต่างศักย์  $v$  ให้กับแผ่นโลหะที่แผ่นโลหะแผ่นหนึ่งจะมีประจุสุทธิเป็น  $+q$  และอีกแผ่นโลหะแผ่นหนึ่งจะมีประจุสุทธิเป็น  $q$  จะเป็นสัดส่วนโดยตรงกับความต่างศักย์  $v$  ดังนี้คือ

$$q = cv \text{ หรือ } q = \frac{c}{v} \quad (10)$$

เมื่อ  $c$  เป็นค่าคงที่ซึ่งถูกเรียกว่าความจุ (capacitance) ของตัวเก็บประจุ หน่วยในระบบ SI ของความจุคือ coulomb/volt ( $C/V$ ) หรือ farad ( $F$ ) ดังนั้น  $1 \text{ farad} = 1 \text{ coulomb/volt}$

เนื่องจากหน่วยของความจุจะมีค่าน้อยมาก เพราะฉะนั้นจึงมักจะใช้เป็น picofarad ( $1 \text{ pF} = 10^{-12} \text{ F}$ ) หรือ microfarad ( $1 \text{ }\mu\text{F} = 10^{-6} \text{ F}$ )

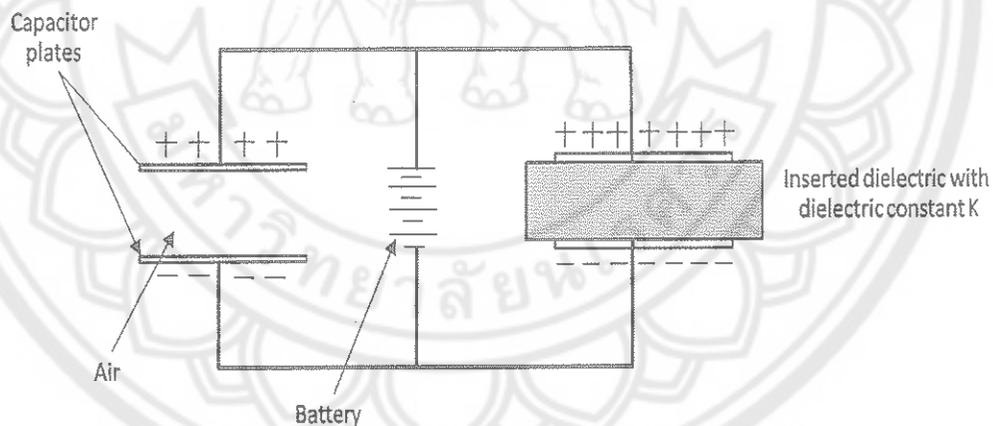
ค่าความจุของตัวเก็บประจุเป็นค่าวัดความสามารถในการเก็บประจุไฟฟ้า กล่าวคือ ถ้าค่าความจุมีค่าสูงประจุที่ถูกเก็บไว้ในแผ่นโลหะก็จะมากด้วย ค่าความจุ  $c$  จะสัมพันธ์กับพื้นที่ของแผ่นโลหะและระยะห่างระหว่างแผ่นโลหะดังนี้

$$c = \frac{\epsilon_0 A}{d} \quad (11)$$

เมื่อ  $\epsilon_0$  คือ สภาพยอมของสุญญากาศ  $8.854 \times 10^{-12} \text{ F/m}$

ถ้าช่องว่างระหว่างแผ่นโลหะถูกโลหะถูกใส่ด้วยวัสดุไดอิเล็กทริก (ดังแสดงในภาพ 15) ค่าความจุของตัวเก็บประจุจะมีค่าเพิ่มขึ้นด้วยตัวคูณ  $\epsilon_r$  ซึ่งเรียกว่า ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (dielectric constant) ของวัสดุไดอิเล็กทริกดังนี้

$$c = \frac{\epsilon_r \epsilon_0 A}{d} \quad (12)$$



ภาพ 15 ตัวเก็บประจุนิตแผ่นขนาน (parallel-plate capacitors) 2 ตัว ที่ถูกให้ ความต่างศักย์เหมือนกัน [24]

พลังงานที่ถูกเก็บสะสมในตัวเก็บประจุในปริมาตรที่กำหนดที่ค่าความต่างศักย์ค่าหนึ่ง จะเพิ่มขึ้นโดยค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเมื่อมีวัสดุไดอิเล็กทริกอยู่ และถ้าใช้วัสดุที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูง จะสามารถผลิตตัวเก็บประจุที่มีขนาดเล็กลงได้

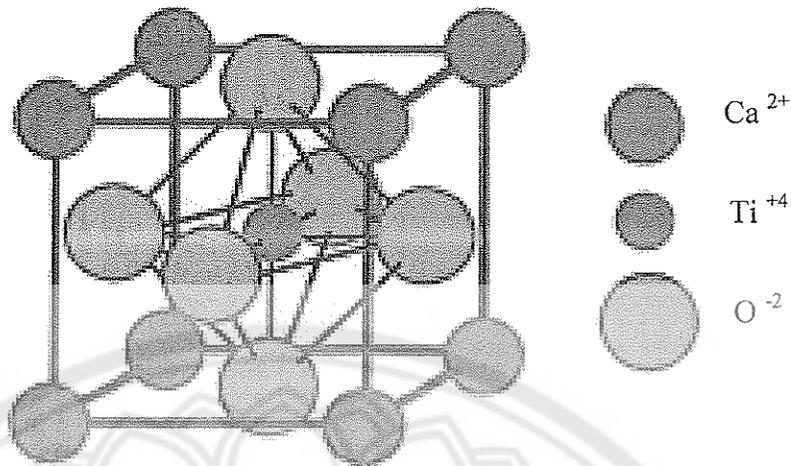
2. ค่าความแข็งแรงต่อการพังทลายของไดอิเล็กทริก (dielectric breakdown strength) เป็นปริมาณที่บอกถึงความสามารถของวัสดุในการที่จะเก็บพลังงานไว้ได้ที่ความต่างศักย์สูงๆ ซึ่งถูกนิยามไว้เป็น volt ต่อหน่วยความยาว หรือกล่าวอีกนัยหนึ่งได้ว่า คือค่าที่บอกปริมาณสนามไฟฟ้าสูงสุดที่วัสดุยังคงรักษาความเป็นฉนวนไว้ได้

โดยทั่วไป ค่าความแข็งแรงของไดอิเล็กทริก จะมีหน่วยเป็น  $V/mil$  ( $1\ mil = 0.001$  นิ้ว) หรือ  $kV/mm$  ถ้าวัสดุไดอิเล็กทริกถูกป้อนด้วยความศักย์ที่สูงๆ มากอาจทำให้ความเข้มของอิเล็กตรอนหรือไอออน ที่จะพยายามไหลผ่านวัสดุไดอิเล็กทริกมีค่าเกินกว่าค่าความแข็งแรงของไดอิเล็กทริก และถ้ามีค่าเกินกว่าค่าความแข็งแรงของไดอิเล็กทริก วัสดุไดอิเล็กทริกจะถูกทำลายและทำให้เกิดการไหลของกระแสไฟฟ้าขึ้น

3. ค่าการสูญเสีย (loss factor) โดยปกติถ้าความต่างศักย์ที่ใช้ในการรักษาประจุบนตัวเก็บประจุมีรูปร่างสัญญาณเป็นลักษณะรูปไซน์ (sinusoidal) เช่นความต่างศักย์จากกระแสไฟฟ้าสลับ กระแสไฟฟ้าจะอยู่นำหน้าความต่างศักย์  $90^\circ$  เสมอ เมื่อไม่มีการสูญเสียพลังงานระหว่างแผ่นโลหะ แต่โดยความเป็นจริงแล้ว กระแสไฟฟ้าจะนำหน้าความต่างศักย์  $90^\circ - \delta$  ซึ่ง  $\delta$  คือ dielectric loss angle และผลคูณของ  $\epsilon, \tan \delta$  คือ ปัจจัยที่ทำให้เกิดการสูญเสีย ซึ่งเป็นค่าปริมาณที่บอกถึงพลังงานที่สูญเสียไปในรูปแบบพลังงานความร้อนของตัวเก็บประจุในวงจรกระแสไฟสลับ

### โครงสร้างแบบเพอร์รอฟสไกต์ (Perovskite Structure)

โครงสร้างแบบเพอร์รอฟสไกต์ [23, 25] โครงสร้างออกไซด์ต่างๆ ที่กล่าวมาแล้ว พื้นฐานส่วนใหญ่ เกิดจากอนุมูลตบอัดตัวกันแน่นหนาแต่เพอร์รอฟสไกต์ แคลเซียมไททาเนต ( $CaTiO_3$ ) ดังแสดงในภาพ 16 มีโครงสร้างแตกต่างออกไปคือ อนุมูลตบวสามารถจัดเรียงตัวอัดกันแน่นหนา ร่วมกันไปกับอนุมูลของออกซิเจน คือ  $Ca^{2+}$  และ  $O^{2-}$  อยู่กันเป็นโครงสร้างที่หนาแน่น และมี  $Ti^{4+}$  ซึ่งมีขนาดเล็ก แต่มีประจุมาแทรกอยู่ในช่องว่างออกตะฮีดรอล  $O^{2-}$  แต่ละตัว จะมี  $Ca^{2+}$  จำนวน 4 ตัวและ  $O^{2-}$  จำนวน 8 ตัวล้อมรอบอยู่รอบ  $Ca^{2+}$  แต่ละตัวจะมี  $O^{2-}$  จำนวน 12 ตัว ล้อมรอบที่ศูนย์กลางของ FCC จะมี  $Ti^{4+}$  บรรจุอยู่และมี  $O^{2-}$  จำนวน 6 ตัว เรียงตัวอยู่โดยรอบในรูปออกตะฮีดรอล (ดังแสดงในภาพ 17) ตามกฎของ Pauling ความแข็งแรงของพันธะระหว่าง  $Ti - O$  มีค่า  $4/6$  หรือ  $2/3$ ,  $Ca - O = 2/12 = 1/6$   $O^{2-}$  แต่ละตัวจะจับกับ 2  $Ti^{4+}$  และ 4  $Ca^{2+}$  เพราะฉะนั้นความแข็งแรงของพันธะ  $2(2/3) + 4(1/6) = 2$  ซึ่งเท่ากับวาเลนซ์ของ  $O_2$  สารประกอบที่มีโครงสร้างเช่นนี้ ได้แก่  $CaTiO_3$ ,  $BaTiO_3$ ,  $SrTiO_3$ ,  $SrSnO_3$ ,  $CaZrO_3$ ,  $KNbO_3$ ,  $LaAlO_3$ ,  $YAlO_3$ ,  $KMgF_3$  และ  $NaNbO_3$



ภาพ 16 โครงสร้างเพอร์รอฟไกต์ [23]

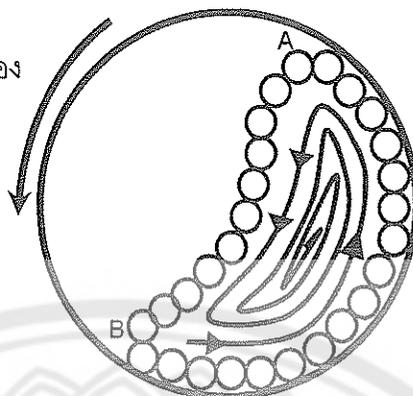
#### การบดย่อย (milling)

การบดย่อย เป็นหนึ่งในกระบวนการพื้นฐานที่นิยมใช้กันมากในการผสมสารหลายชนิดเข้าด้วยกัน เพื่อให้ได้ขนาดละเอียดพอที่จะนำไปใช้เตรียมเป็นชิ้นงานเซรามิกต่อไปได้ ในกระบวนการบดย่อยนั้น อนุภาคจะได้รับความเค้นเชิงกล (mechanical stresses) เนื่องจากแรงจากการกดอัด (compression) แรงจากการกระทบ (impact) หรือแรงจากการเฉือน (shear) ณ ตำแหน่งที่อนุภาคสัมผัสกับเม็ดบดหรือสัมผัสกับอนุภาคอื่น เมื่อความเค้นเชิงกลมากเกินไป ความแข็งแรงของอนุภาคจะทนได้ ก็จะทำให้อนุภาคแตก [26, 27]

เทคนิคในการบดย่อยที่ใช้กันทั้งในทางอุตสาหกรรมและในห้องปฏิบัติการ ได้แก่ การบดย่อยด้วยลูกบอล (ball milling) การบดย่อยแบบสั่นระแทก (vibratory mill) การบดย่อยแบบสับสีก (attrition mill) และการบดย่อยด้วยพลังงานจากของเหลว (fluid energy mill) สำหรับงานวิจัยนี้เลือกใช้เทคนิคการบดย่อยด้วยลูกบอล เนื่องจากต้นทุนต่ำ ไม่ยุ่งยาก และเหมาะกับการนำไปใช้จริงในอุตสาหกรรม

การบดย่อยด้วยลูกบอลเป็นกระบวนการบดย่อยอนุภาคสารโดยอาศัยการหมุนของหม้อบดซึ่งเป็นภาชนะทรงกระบอก ที่บรรจุสารที่จะทำการลดขนาด ลูกบด และของเหลวต่างๆ หมุนบนแกนหมุนของเครื่องบดในแนวนอน อนุภาคของสารจะถูกบดย่อยจากการเคลื่อนที่ของลูกบดในลักษณะเลื่อนหล่นกันไป (cascading) ดังภาพ 17

ทิศทางการหมุนของ  
หม้ออบ



ภาพ 17 ลักษณะการบิดแบบเลื่อนหล่น (cascading) [28]

การเคลื่อนที่ของลูกบดในลักษณะนี้จะทำให้อนุภาคของสารเคลื่อนที่อยู่ระหว่างลูกบดและระหว่างลูกบดกับหม้ออบ ทำให้เกิดการขัดสี การกระแทก และการแตกออกเป็นอนุภาคที่มีขนาดเล็กลงในระหว่างที่มีการบดย่อย ดังแสดงในภาพ 17

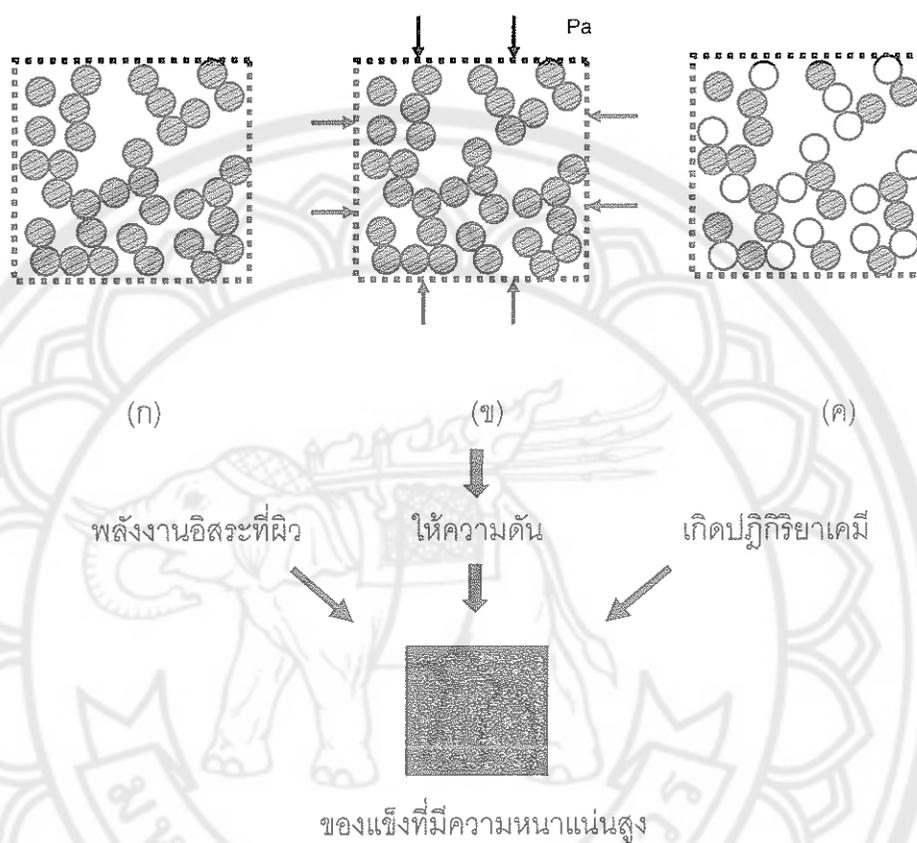
ประสิทธิภาพในการบดย่อยจะขึ้นอยู่กับปัจจัยต่อไปนี้

1. ความเร็วและความถี่ในการชนกันของลูกบด ซึ่งจะเพิ่มขึ้นถ้าขนาดของลูกบดที่ใช้เล็กลงแต่อย่างไรก็ตามความเร็วของลูกบดจะถูกจำกัดด้วยแรงเหวี่ยงหนีศูนย์กลาง
2. อัตราการชนกันของลูกบดกับผนัง ต่อการปะทะกันระหว่างลูกบด ซึ่งพบว่าในกรณีที่ลูกบดเป็นทรงกระบอก จะมีอัตราการชนกันของลูกบดกับผนังต่อการปะทะกันเองระหว่างลูกบด สูงกว่ากรณีที่ลูกบดเป็นทรงกลม เนื่องจากรูปร่างแบบทรงกระบอกมีพื้นผิวที่แบนมากกว่า จึงทำให้ยึดจับอนุภาคของสารไว้ที่ผิวของลูกบดได้ดีกว่า
3. อัตราการแตกของอนุภาค ต่อการชนกันของลูกบดกับผนัง พบว่าลูกบดที่มีความถ่วงจำเพาะสูง สามารถทำให้อนุภาคเกิดการลดขนาดได้เร็วกว่า

### การซินเตอร์เซรามิก (Sintering)

การซินเตอร์เซรามิกเป็นกระบวนการที่สำคัญอย่างยิ่งในการผลิตเซรามิก เซรามิกจะถูกเผาที่อุณหภูมิสูงเพื่อให้ได้โครงสร้างทางจุลภาค (microstructure) ตามที่ต้องการ ซึ่งจะส่งผลให้ได้คุณสมบัติต่างๆ ตามที่ต้องการด้วย

กระบวนการซินเตอร์เกิดขึ้นได้ด้วยพลังงานขับเคลื่อนสำหรับการซินเตอร์ (driving forces for sintering) และจะเกิดขึ้นควบคู่กับการลดพลังงานอิสระรวมของระบบ ซึ่งประกอบด้วย 3 ส่วนคือ ความโค้งของผิว ความดันจากภายนอก และปฏิกิริยาเคมี ดังแสดงในภาพ 18



ภาพ 18 พลังงานขับเคลื่อนสำหรับการซินเตอร์ [28]

ความโค้งของผิวที่จะเป็นพลังงานขับเคลื่อนสำหรับการซินเตอร์เมื่อมีความเค้นจากภายนอก และมีปฏิกิริยาเคมีเกิดขึ้น พิจารณาผงปริมาณ 1 โมล ที่ประกอบด้วยอนุภาคทรงกลมที่มีรัศมี  $a$  และมีจำนวนอนุภาครวมเป็น

$$N = \frac{3M}{4\pi a^3 \rho} \quad (13)$$

$$N = \frac{3V_m}{4\pi a^3} \quad (14)$$

เมื่อ  $\rho$  คือ ความหนาแน่นของอนุภาค

$M$  คือ น้ำหนักโมเลกุล

$V_m$  คือ ปริมาตรโดยโมล

$a$  คือ รัศมีของอนุภาค

และพื้นที่ผิวของอนุภาคในระบบ คือ

$$S_A = 4\pi a^2 N \quad (15)$$

รวมสมการ (14) และ (15) จะได้

$$S_A = \frac{3V_m}{a} \quad (16)$$

กำหนดให้  $\gamma_s$  เป็นแรงตึงผิวของอนุภาค ดังนั้นพลังงานอิสระที่ผิวของอนุภาค คือ

$$E_s = \gamma_s \cdot S_A \quad (17)$$

รวมสมการ (16) และ (17) จะได้

$$E_s = \frac{3\gamma_s V_m}{a} \quad (18)$$

ค่า  $E_s$  จะบ่งบอกถึงการลดลงของพลังงานอิสระที่ผิวของระบบ ซึ่งพลังงานที่ผิวนี้เอง จะทำให้เกิดการเคลื่อนที่ในการซินเตอร์

ถ้าในระบบใดๆ ไม่มีปฏิกิริยาเคมีเกิดขึ้น ความดันที่ได้จากภายนอกจะเป็นตัวการสำคัญในการให้พลังงานขับเคลื่อนในการซินเตอร์ โดยความดัน จะให้แก่ระบบขณะที่มีการให้ความร้อนไปด้วย สำหรับอนุภาคผงปริมาณ 1 โมล จะให้งานที่เกิดจากความดันมีค่าประมาณ

$$W = p_a V_m \quad (19)$$

เมื่อ  $P_a$  คือ ความดันที่ให้ มีหน่วยเป็น MPa  
 $V_m$  คือ ปริมาตรโดยโมล

ในทางปฏิบัติความดันจะมีความสำคัญต่อพลังงานขับเคลื่อนในการซินเตอร์มากกว่าความโค้งของผิวมากปฏิกิริยาเคมีก็มีผลต่อพลังงานขับเคลื่อนในการซินเตอร์ ซึ่งพลังงานจากปฏิกิริยาเคมีนั้นจะมีค่าสูงกว่าพลังงานขับเคลื่อนที่เกิดจากความโค้งของผิวและความดันจากภายนอกมาก การเปลี่ยนแปลงของพลังงานอิสระที่เกิดขึ้นพร้อมกับปฏิกิริยาเคมี คือ

$$\Delta G_0 = -RT \ln K_{eq} \quad (20)$$

เมื่อ  $\Delta G_0$  คือ การเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระ  
 $R$  คือ ค่าคงที่ของแก๊ส ซึ่งมีค่าเท่ากับ  $8.3 \text{ J/mol}$   
 $T$  คือ อุณหภูมิสัมบูรณ์ มีหน่วยเป็น  $K$   
 $K_{eq}$  คือ ค่าคงที่สมดุลการเกิดปฏิกิริยา

ถึงแม้การเกิดปฏิกิริยาเคมีจะให้พลังงานขับเคลื่อนสูงมากแต่ค่าพลังงานที่ได้จะไม่ได้ถูกใช้โดยตรงในกระบวนการแน่นตัวของเซรามิกขั้นสูงเนื่องจากการควบคุมโครงสร้างทางจุลภาคทำได้ค่อนข้างยากเมื่อเกิดปฏิกิริยาเคมีขึ้น ดังนั้นพลังงานขับเคลื่อนที่กล่าวมานั้นทำให้เกิดการเคลื่อนที่ในการซินเตอร์แต่การซินเตอร์จะเกิดขึ้นจริงเมื่อมีการถ่ายโอนมวลสารจะเกิดขึ้นได้ด้วยกระบวนการแพร่



1534427

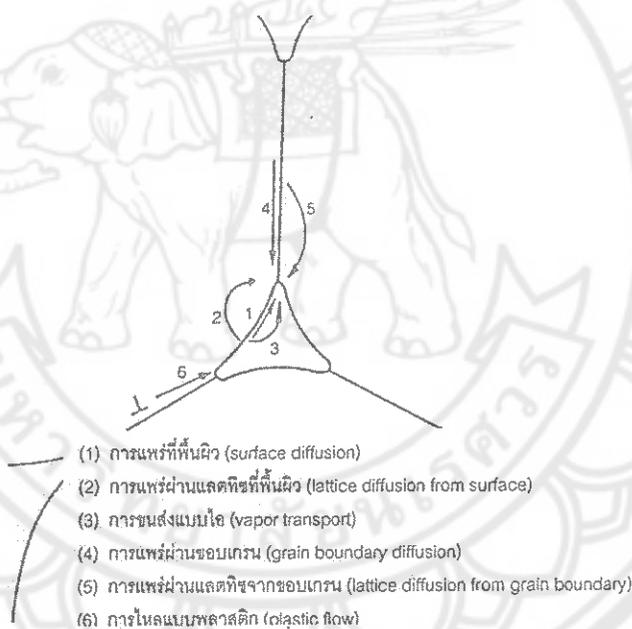
28 ต.ย. 2554

สำนักหอสมุด

การถ่ายโอนมวลสารในวัสดุที่มีโครงสร้างผลึกเชิงซ้อนจะเกิดขึ้นในเส้นทางเฉพาะหนึ่งๆ และจะเป็นตัวกำหนดกลไกการซึบซึม การถ่ายโอนมวลสารนั้นจะเกิดขึ้นจากบริเวณที่มีศักย์ทางเคมีสูง หรือที่เรียกว่า แหล่งเริ่มต้นของมวลสาร ไปสู่บริเวณที่มีศักย์ทางเคมีต่ำ ที่เรียกว่า ปลายทางของมวลสาร ซึ่งกลไกการซึบซึมมีทั้งสิ้น 6 กลไก ดังแสดงในภาพ 19

1. การแพร่ที่พื้นผิว (surface diffusion)
2. การแพร่ผ่านแลตทิซที่พื้นผิว (lattice diffusion from surface)
3. การขนส่งแบบไอ (vapor transport)
4. การแพร่ผ่านขอบเกรน (grain boundary diffusion)
5. การแพร่ผ่านแลตทิซจากขอบเกรน (lattice diffusion from grain boundary)
6. การไหลแบบพลาสติก (plastic flow)

GD  
35.2  
37714  
2553



ภาพ 19 กลไกที่มีผลต่อการซึบซึมของอนุภาคผลึก [28]

โดยกลไกทั้งหมดนี้จะทำให้เกิดการเติบโตของคอรระหว่างอนุภาคซึ่งจะทำให้เกิดการเชื่อมต้อระหว่างอนุภาค และทำให้เกิดความแข็งแรงของระบบอนุภาคผง ในกระบวนการซึบซึมจะมีเพียงบางกลไกเท่านั้นที่จะทำให้เกิดการหดตัว (shrink) และการแน่นตัว (densification) ของอนุภาค ดังแสดงในตาราง 2

ตาราง 2 กลไกการซินเตอร์

กลไก	แหล่ง เริ่มต้นของ มวลสาร	ปลายทาง ของมวลสาร	เกิดการ แน่นตัว	ไม่เกิดการ แน่นตัว
การแพร่ที่พื้นผิว	พื้นผิว	คอ	/	/
การแพร่ผ่านแลตทิส	พื้นผิว	คอ	/	/
การขนส่งแบบไอ	พื้นผิว	คอ	/	/
การแพร่ผ่านขอบเกรน	ขอบเกรน	คอ	/	/
การแพร่ผ่านแลตทิสจากขอบเกรน	ขอบเกรน	คอ	/	/
การไหลแบบพลาสติก	ไม่ระบุ	ไม่ระบุ	/	/

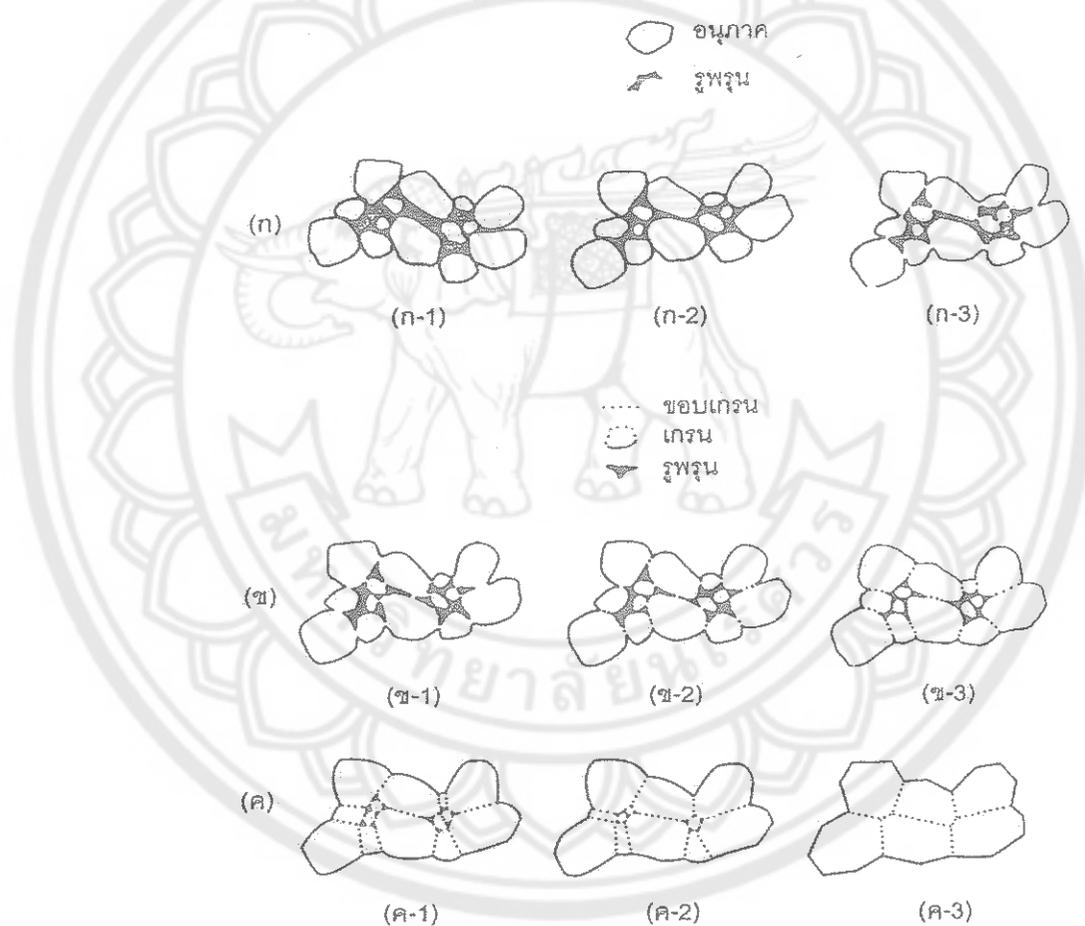
การซินเตอร์เป็นกระบวนการที่ต่อเนื่อง โครงสร้างทางจุลภาคของผงที่ถูกอัดจะสามารถเปลี่ยนแปลงได้อย่างรวดเร็วในระหว่างการซินเตอร์ ซึ่งจะผ่านขั้นตอนสำคัญ 3 ช่วง คือ การซินเตอร์ช่วงเริ่มต้น (initial stage of sintering) การซินเตอร์ช่วงกลาง (intermediate stage of sintering) และการซินเตอร์ช่วงสุดท้าย (final stage of sintering) การแบ่งช่วงการซินเตอร์ จะพิจารณาจากการเปลี่ยนแปลงทางกายภาพของอนุภาคที่มาเชื่อมต่อและการหายไปของรูพรุน ดังแสดงในภาพ 20

การซินเตอร์ช่วงเริ่มต้นจะเกิดจากการจัดเรียงตัวใหม่ของอนุภาค และการเติบโตของบริเวณระหว่างอนุภาค ที่เรียกว่า "คอ" อย่างรวดเร็ว โดยการเติบโตนี้จะเกิดจากการแพร่การขนส่งแบบไอ การไหลแบบพลาสติก สำหรับระบบผงที่ประกอบด้วยอนุภาคทรงกลมจะมีการแน่นตัวเกิดขึ้นพร้อมกับการเติบโตของคอ ซึ่งมีผลทำให้ความแตกต่างของความโค้งที่ผิวหายไป การซินเตอร์ในช่วงนี้จะเกิดขึ้นจนกระทั่งรัศมีของค้อมีค่าประมาณ 0.5-0.6 เท่าของความหนาแน่นทางทฤษฎี จะมีความหนาแน่นเพิ่มขึ้นประมาณ 0.65 เท่าของความหนาแน่นทางทฤษฎี

การซินเตอร์ช่วงกลางจะเริ่มต้นเมื่อรูพรุนมีรูปร่างสมดุลด การเปลี่ยนแปลงทางกายภาพของอนุภาคในช่วงกลางนี้จะเห็นว่าขนาดคอจะมีขนาดใหญ่ขึ้น ปริมาตรรูพรุนน้อยลงสัมพันธ์กับการหดตัวของอนุภาค จุดศูนย์กลางของอนุภาคจะเข้ามาใกล้กันมากขึ้น และขอบเกรนเริ่มเคลื่อน ทำให้อนุภาคหนึ่งๆ ที่เรียกว่า เกรน เริ่มโตและเกรนที่อยู่ข้างเคียงเริ่มหายไป ในเกรนดังกล่าว ซึ่งจะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงรูปร่างเรขาคณิตของเกรน คอ และรูพรุน จนกว่ารูพรุนจะมาเชื่อมต่อกันและสิ้นสุดเมื่อรูพรุนเริ่มแยกตัวออกจากกัน เป็นรูพรุนเดี่ยวๆ (isolated pores)

ทำให้การซิงเตอร์ในช่วงนี้ใช้เวลานานที่สุดและเกิดการหดตัวมากกว่าช่วงอื่นๆ มีผลทำให้ความหนาแน่นมีค่าประมาณ 0.9 เท่าของความหนาแน่นทางทฤษฎี

ในการซิงเตอร์ช่วงสุดท้ายรูพรุน ที่อยู่ใกล้กับขอบเกรนจะถูกกำจัดออกจากระบบโดยการแพร่ ซึ่งจะทำให้เกิดการเคลื่อนที่ของขอบเกรนและควบคุมการเติบโตของเกรน ถ้าการเติบโตของเกรนเกิดขึ้นรวดเร็วเกินไป ขอบเกรนจะเคลื่อนที่เร็วกว่ารูพรุน จะส่งผลให้รูพรุนแยกตัวไปอยู่ในเกรนซึ่งจะกำจัดรูพรุนออกไปได้ยาก ดังนั้นจะต้องควบคุมการเติบโตของเกรนเป็นอย่างดี เพื่อให้การกำจัดรูพรุนเป็นไปได้มากที่สุด

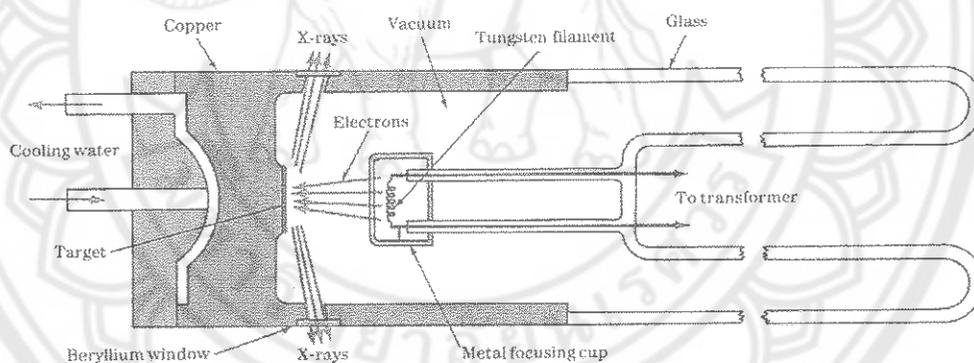


ภาพ 20 การเปลี่ยนแปลงที่เกิดขณะซิงเตอร์ [28]

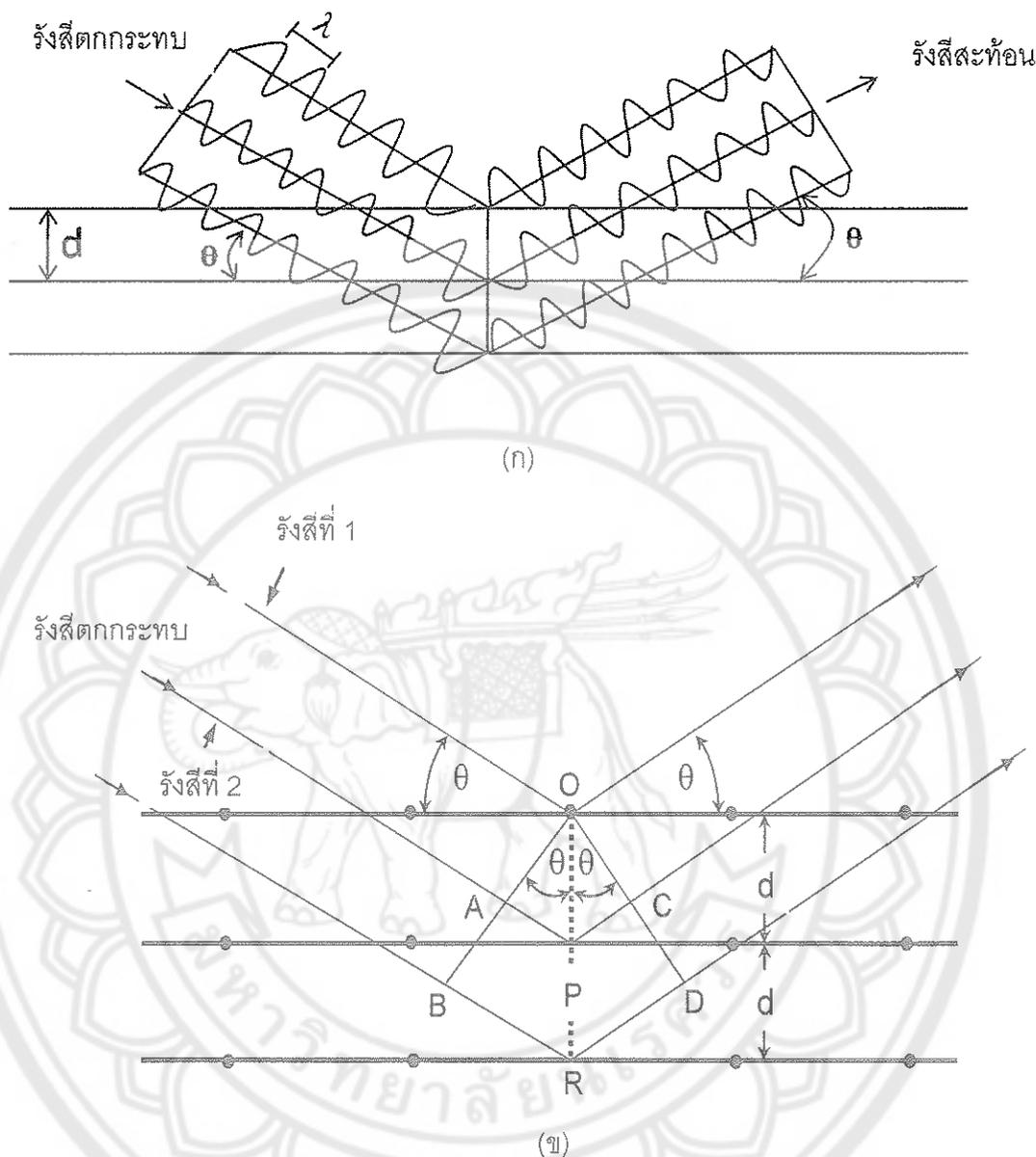
## การศึกษาโครงสร้างผลึกจากการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD)

### การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์

รังสีเอกซ์เป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่มีพลังงานสูงและมีความยาวคลื่นระหว่าง  $0.05 - 0.25 \text{ nm}$  [21] รังสีเอกซ์เกิดจากการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนที่ถูกเร่งในสนามไฟฟ้าให้มีพลังงานสูงมาก วิ่งชนเป้าซึ่งทำด้วยโลหะหนัก (ดังแสดงในภาพ 21) ผลของการชนก่อให้เกิดรังสีเอกซ์ 2 ชนิด คือ รังสีเอกซ์ต่อเนื่อง (continuous x-ray) กับรังสีเอกซ์เฉพาะตัว (characteristic x-ray) รังสีเอกซ์จะแสดงสมบัติเชิงคลื่นคือเกิดการเลี้ยวเบน (diffraction) เมื่อผ่านช่องว่างระหว่างอะตอมในผลึกและหลังจากคลื่นผ่านโครงสร้างผลึกออกมาจะเกิดการแทรกสอด (interference) ทั้งแบบเสริมและหักล้างกัน ถ้าหากพิจารณาเฉพาะบริเวณที่รังสีเอกซ์ตกกระทบอะตอม รังสีเอกซ์จะแสดงสมบัติเชิงอนุภาคคือ กระจ่อกทุกทิศทุกทางแบรกก์ (Bragg) ซึ่งเป็นนักฟิสิกส์ชาวอังกฤษได้ตัวกฎของรังสีเอกซ์ไว้ว่า รังสีเอกซ์จะแทรกสอดกันแบบเสริมมากที่สุดเมื่อมีการกระจ่อกจากแต่ละระนาบด้วยความยาวคลื่นที่แตกต่างกันเป็นจำนวนเท่าของความยาวคลื่นรังสีเอกซ์ เรียกกฎนี้ว่า กฎของแบรกก์ (Bragg's law) ดังแสดงในภาพ 22 (ก)



ภาพ 21 ภาคตัดขวาง (cross section) ของหลอดรังสีเอกซ์ [24]



ภาพ 22 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (ก) การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (ข) ทางเดินรังสีเอกซ์ [21]

จากภาพ 22 (ข) รังสีเอกซ์ที่ 1 ร่วมเฟส (in phase) กันกับรังสีเอกซ์ที่ 2 แต่รังสีที่ 2 มีทางเดินรังสียาวกว่าทางเดินของรังสีที่ 1 เป็นระยะทาง  $AP + PC$  จากกฎของแบรกก์ผลต่างทางเดินนี้ต้องมีค่าเท่ากับ  $n\lambda$  โดยที่  $n$  หมายถึงจำนวนเท่าและ  $\lambda$  คือความยาวคลื่น นอกจากนี้ จะเห็นว่า ระยะ  $AP$  และ  $PC$  ต่างมีค่าเท่ากับ  $d_{hkl} \sin \theta$  ดังนั้น

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (21)$$

- เมื่อ  $d_{hkl}$  คือระยะระหว่างระนาบ  
 $\theta$  คือมุมสะท้อนจากระนาบแบรกก์ของรังสีเอกซ์ซึ่งเท่ากับมุมตกกระทบ  
 $n$  คืออันดับการเลี้ยวเบน มีค่าตั้งแต่ 1, 2, 3,...

ชนิดของรังสีเอกซ์

รังสีเอกซ์แบ่งออกเป็น 2 ชนิด คือ

1. รังสีเอกซ์ลักษณะเฉพาะ (Characteristic x – rays)



ภาพ 23 การเกิดสเปกตรัมรังสีเอกซ์ลักษณะเฉพาะ [21]

ภาพ 23 อิเล็กตรอนที่มีพลังงานจลน์เข้าชนอิเล็กตรอนในชั้น K ของอะตอมหลุดออก อิเล็กตรอนในชั้นที่อยู่ถัดไปเข้ามาแทนที่ การเปลี่ยนระดับพลังงานอิเล็กตรอนในชั้นต่างๆ ของอะตอมทำให้เกิดสเปกตรัมลักษณะเฉพาะเมื่ออิเล็กตรอนวิ่งเข้าชนเป้าทั้งสแตน ก็จะเกิดการชนกับอิเล็กตรอนที่อยู่วงโคจรในของเป้า ถ้าพลังงานของอิเล็กตรอนตัวที่วิ่งชน มีพลังงานมากกว่าพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนที่อยู่วงโคจรในของเป้า ก็จะทำให้อิเล็กตรอนวงนั้นหลุดออกจากอะตอม อิเล็กตรอนจากวงโคจรอื่นที่อยู่ห่าง

ถ้าพิจารณาถึงการเปลี่ยนระดับพลังงานของอิเล็กตรอนในชั้น  $L$  ไปชั้น  $M$  จะมีการคายพลังงานเป็นโฟตอนของรังสีเอกซ์ลักษณะเฉพาะเส้น  $K_L$  คือ จากนิวเคลียสมากกว่าจะวิ่งเข้าไปแทนที่ พร้อมทั้งคายพลังงานออกมาในรูปรังสีเอกซ์ลักษณะเฉพาะ

$$E_L - E_K = hv_{KL} = \frac{hc}{\lambda_{KL}} \quad (22)$$

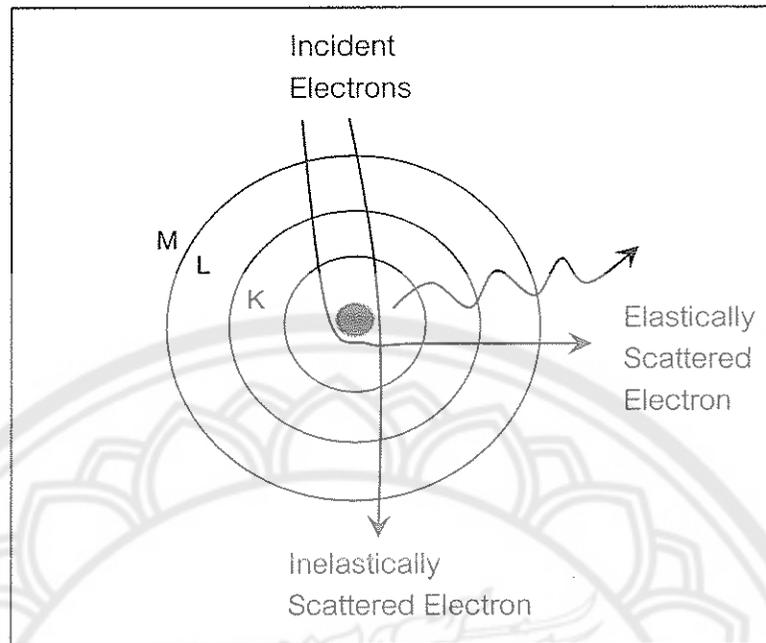
เมื่อ  $E_K, E_L$  เป็นค่าระดับพลังงานของอิเล็กตรอนในชั้น  $K$  และชั้น  $L$  ของอะตอม  
 $\lambda_{KL}$  เป็นความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ลักษณะเฉพาะเส้น  $KL$

$$E_{KL} = 10.2(Z-1)^2 \quad (23)$$

เมื่อ  $E_{KL}$  คือค่าพลังงานของรังสีเอกซ์ลักษณะเฉพาะเส้น  $KL$  ในหน่วย  $eV$   
 $Z$  คือเลขอะตอมของธาตุต่าง ๆ

## 2. รังสีเอกซ์จากการถูกหน่วง (Bremsstrahlung)

รังสีเอกซ์ชนิดนี้เกิดขึ้นเมื่ออิเล็กตรอนพลังงานสูง วิ่งด้วยความเร็วเข้าใกล้นิวเคลียส ซึ่งมีประจุบวกทำให้อิเล็กตรอนเปลี่ยนทิศทาง หรือมีการเปลี่ยนแปลงความเร็วในลักษณะที่พลังงานจลน์ของอิเล็กตรอนลดลง เป็นเหตุให้มีการแผ่พลังงานออกมาในรูปของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าหรือโฟตอนเป็นรังสีเอกซ์จากการถูกหน่วง (Bremsstrahlung) ดังแสดงในภาพ 24



ภาพ 24 การเกิดรังสีเอกซ์จากการถูกชนวง [21]

เนื่องจากจำนวนอิเล็กตรอนที่ชนเข้ามามีมากมายและแต่ละตัวสูญเสียพลังงานค่าต่างๆ กัน ดังนั้นรังสีเอกซ์ที่แผ่ออกมาจะมีสเปกตรัมต่อเนื่อง ส่วนอะตอมของเป้าที่จะรับพลังงานบางส่วนเข้าไปทำให้เกิดการสั่นสะเทือน ผลก็คือโลหะที่เป็นเป้าร้อนขึ้น อิเล็กตรอนบางตัวอาจชนกับอะตอมของเป้าโดยตรงและหยุดลง ในกรณีนี้พลังงานจลน์ทั้งหมดของอิเล็กตรอนจะเปลี่ยนเป็นพลังงานคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า ซึ่งอยู่ในรูปของรังสีเอกซ์ที่มีความถี่ สูงสุด จากกฎการอนุรักษ์พลังงานจะเห็นว่า รังสีเอกซ์ที่มีความถี่สูงสุดจะมีพลังงานสูงสุดเท่ากับพลังงานจลน์สูงสุดของอิเล็กตรอน ซึ่งพลังงานจลน์สูงสุดของอิเล็กตรอนนั้นได้จากการเร่งด้วยความต่างศักย์  $V$  นั่นคือ

$$E_k = hv_{\max} = eV \quad (24)$$

โดยที่  $V_{\max} = \frac{c}{\lambda_{\min}}$  เมื่อแทนค่า  $V_{\max}$  จะได้ว่า

$$h \frac{c}{\lambda_{\min}} = eV \quad (25)$$

$$\lambda_{\min} = \frac{hc}{eV} \quad (26)$$

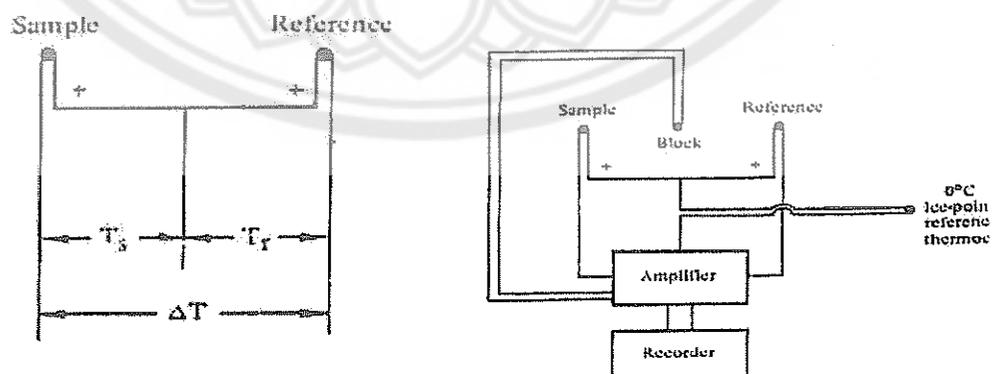
เมื่อ  $V$  คือความต่างศักย์ไฟฟ้าระหว่างขั้วหลอด และเมื่อแทนค่า  $h$ ,  $c$  และ  $e$  ลงในสมการที่ (26) จะได้

$$\lambda_{\min} = \frac{(6.63 \times 10^{-34} \text{ J.s})(3 \times 10^8 \text{ m/s})}{(1.6 \times 10^{-9} \text{ V})} \quad (27)$$

$$\lambda_{\min} = \frac{1.24 \times 10^{-6}}{V} \quad (28)$$

การวิเคราะห์เชิงความร้อนด้วยเครื่อง Differential Thermal Analysis (DTA)

การวิเคราะห์ทางความร้อนเป็นเครื่องมือวิเคราะห์เชิงความร้อน โดยวัดออกมาในรูปของอุณหภูมิที่ต่างกันระหว่างสารตัวอย่างกับสารอ้างอิงในระหว่างให้ความร้อนอุณหภูมิของตัวอย่างเปลี่ยนแปลงในลักษณะการดูด (endothermic) หรือการคายความร้อน (exothermic) เนื่องจากการเปลี่ยนแปลงระดับพลังงานภายใน (enthalpic transition) เช่นจากการเปลี่ยนเฟส การละลาย การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึก การเดือด การเผาไหม้ การระเหย การคายน้ำ การแตกตัว กระบวนการ oxidation reduction และปฏิกิริยาเคมีต่างๆ การเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิจะถูกตรวจวัดค่าความแตกต่างของอุณหภูมิของตัวอย่าง ( $T_s$ ) และวัสดุอ้างอิง ( $T_r$ ) จะถูกบันทึกเป็นกราฟดังตัวอย่างแสดงในภาพ 25



ภาพ 25 วงจรของเครื่อง DTA [29]

### DTA ประกอบด้วย

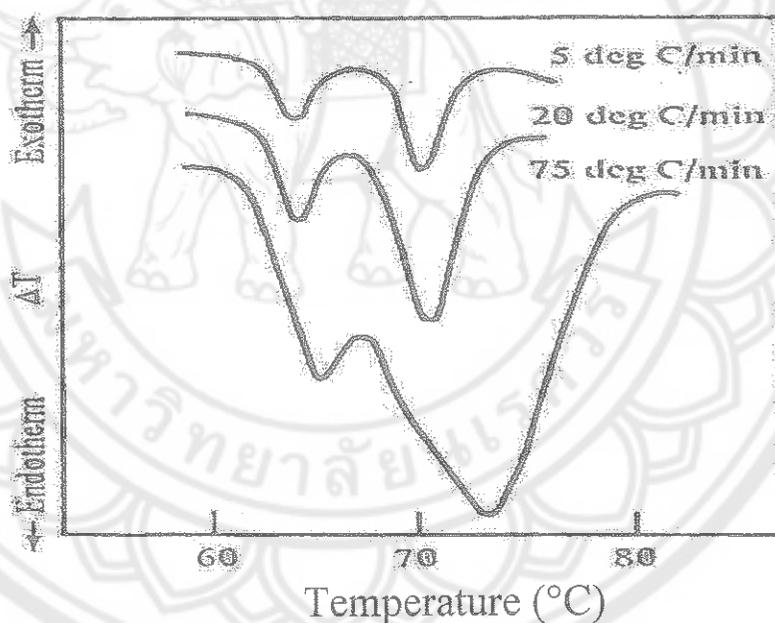
1. เครื่องวัดอุณหภูมิ (thermocouple) นิยมใช้ Pt – Pt / Rh หรือ Ni – Ni / Cr เส้นผ่านศูนย์กลาง  $0.1 - 0.3 \text{ mm}$

2. ตัวอย่างตัวอย่าง และสารอ้างอิง ทำจากวัสดุที่มีสมบัติเฉื่อยต่อการเปลี่ยนแปลงในช่วงอุณหภูมิที่ทดลอง และมีค่าสภาพการนำความร้อนสูงเพื่อให้สามารถนำความร้อนสู่ตัวอย่างหรือสารอ้างอิงได้ดี

3. ห้องควบคุมบรรยากาศในการทดลอง

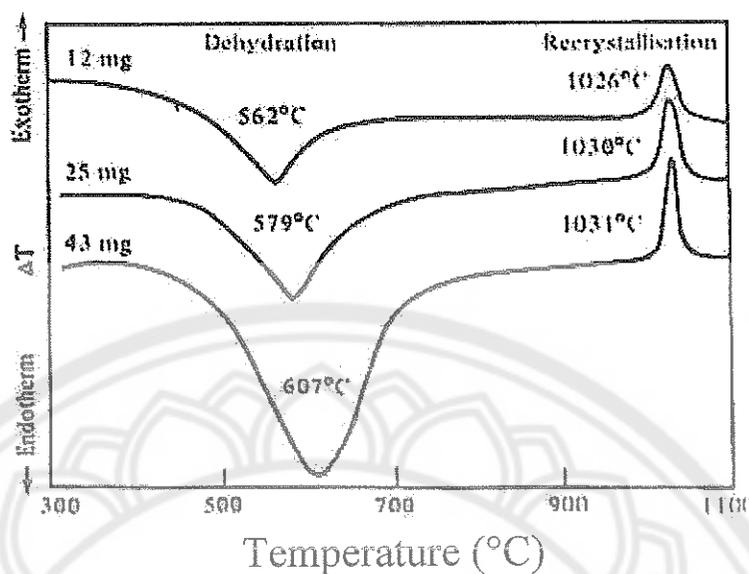
ปัจจัยที่มีผลต่อการวิเคราะห์ ได้แก่

1. อัตราการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ ที่ใช้ในการทดลองมักอยู่ในช่วง  $2 - 20 \text{ }^{\circ}\text{C} / \text{นาท}$  การเพิ่มอัตราการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิจะลด resolution แต่จะเพิ่มพื้นที่ของกราฟ แสดงดังในภาพ 26 ส่วนการลดอัตราในการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ จะลดพื้นที่ของกราฟ



ภาพ 26 ผลของการเปลี่ยนแปลงอัตราการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิต่อกราฟ [29]

2. ปริมาณและสภาพของตัวอย่างที่ใช้ในการทดลองของ DTA การเปลี่ยนแปลงปริมาณของตัวอย่างที่ใช้ในการทดลอง จะมีผลต่อการเกิดปฏิกิริยาทางเคมี และปฏิกิริยาทางฟิสิกส์แตกต่างกัน



ภาพ 27 ผลของการเปลี่ยนแปลงปริมาณของตัวอย่างต่อกราฟ [29]

จากภาพ 27 จะเห็นว่าการเพิ่มปริมาณของตัวอย่างจาก 12 mg เป็น 43 mg อุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยาเคมี (dehydration) จะเพิ่มขึ้น 45 °C ในขณะที่อุณหภูมิที่เกิดจากการเปลี่ยนแปลงทางฟิสิกส์ (recrystallisation) เพิ่มขึ้นเพียง 5 °C นอกจากนี้การเพิ่มปริมาณของตัวอย่างทำให้พื้นที่ใต้กราฟเพิ่มขึ้นด้วยขนาดอนุภาค (particle size) การอัดแน่น (packing) และความหนาแน่น (density) ของตัวอย่าง มีผลต่อ ความสามารถในการนำความร้อน (thermal conductivity) ของตัวอย่างหรือความสามารถในการแลกเปลี่ยนความร้อนระหว่างตัวอย่างกับสภาพแวดล้อม ซึ่งเป็นปัจจัยสำคัญในการเกิดปฏิกิริยาระหว่างของแข็งและแก๊ส (solid - gas reaction)

### 3. การเลือกสารอ้างอิง

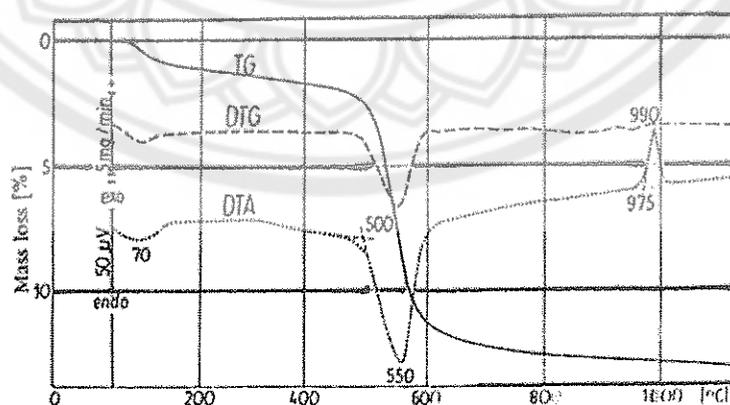
สารอ้างอิงควรมีสสมบัติทางด้านความร้อน (specific heat, conductivity) ใกล้เคียงกับสารตัวอย่าง และควรเป็นสารเฉื่อยในทุกช่วงอุณหภูมิของการทดลอง การเลือกสารอ้างอิงผิดประเภทอาจนำไปสู่ความคลาดเคลื่อนของ base line อะลูมินา (alumina) เป็นวัสดุที่นิยมใช้เป็นสารอ้างอิง นอกจากนี้ยังมี fused quartz, glass beads หรือ liquid paraffin สารอ้างอิงที่เป็นของเหลวจะใช้เมื่อตัวอย่างเป็นของเหลว

### การใช้ประโยชน์ของเครื่อง DTA

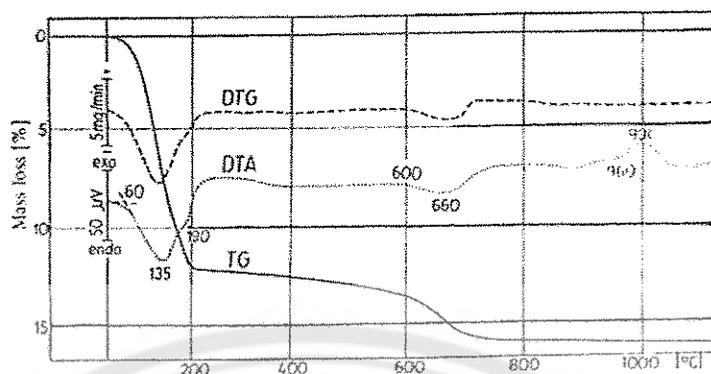
DTA สามารถใช้วิเคราะห์เพื่อวัตถุประสงค์ต่างๆ เช่น ใช้วิเคราะห์หาส่วนประกอบของตัวอย่าง ความบริสุทธิ์ของตัวอย่าง การสร้าง plan diagrams เป็นต้น ตัวอย่างการใช้ DTA ในงานต่างๆ แสดงดังตาราง 3 และตัวอย่างผลวิเคราะห์จากเครื่อง DTA แสดงในภาพ 28 และ 29

ตาราง 3 ตัวอย่างการใช้ DTA ในการทำงานต่างๆ

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	



ภาพ 28 กราฟแสดง DTA, TG, และ DTG ของดิน kaolin [29]



ภาพ 29 กราฟแสดง DTA, TG, DTG ของดิน bentonite [29]

จากภาพ 28 แสดงผลวิเคราะห์เป็นกราฟ DTA, TG, DTG ของดิน kaolin peak ที่อุณหภูมิ 70 °C และ 550 °C แสดงกระบวนการดูดความร้อน เนื่องจากความชื้นระเหยออกไป และสูญเสียน้ำในโครงสร้างผลึก น้ำหนักที่หายไปสามารถนำมาคำนวณหาปริมาณแร่ และปริมาณน้ำ เมื่อโครงสร้างผลึกสูญเสียน้ำจะเปลี่ยนเป็น metakaolinite และที่อุณหภูมิ 980 °C เกิดกระบวนการคายความร้อนเนื่องจากเกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึก spinel

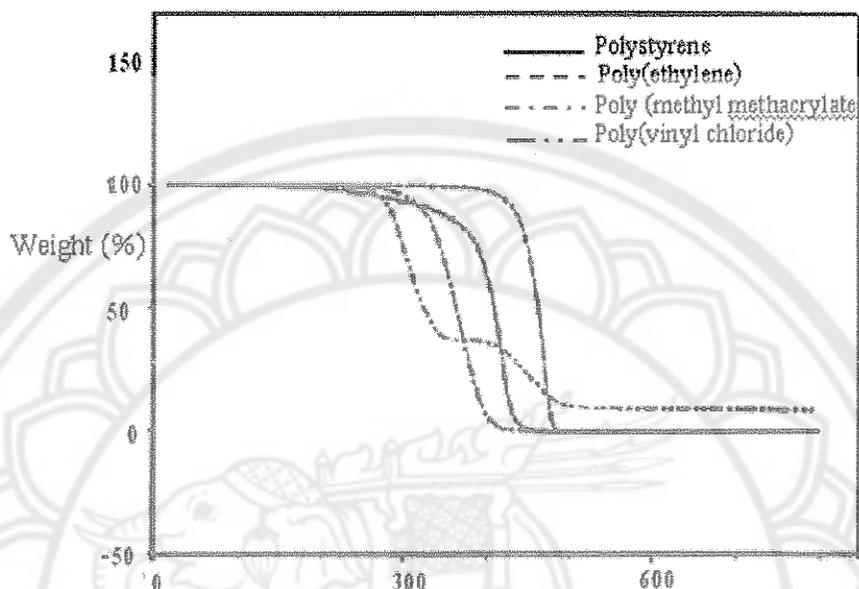
จากภาพ 29 แสดงผลวิเคราะห์ของ bentonite การสูญเสียน้ำที่อยู่ระหว่างชั้นจะปรากฏที่อุณหภูมิ 135 °C และ 190 °C การสูญเสียน้ำในโครงสร้างจะปรากฏที่อุณหภูมิ 500 - 730 °C และกระบวนการคายความร้อนของการเกิดผลึก spinel ที่อุณหภูมิ 990 °C

หมายเหตุ DTG อัตราการสูญเสียน้ำหนักที่อุณหภูมิต่างๆ TG น้ำหนักของสารตัวอย่างที่อุณหภูมิต่างๆ

### การวิเคราะห์การสูญเสียน้ำหนักด้วยเครื่อง Thermogravimetric Analysis (TGA)

การวิเคราะห์การสูญเสียน้ำหนักเป็นวิธีเบื้องต้นในการวิเคราะห์ความเสถียรของพอลิเมอร์เมื่อได้รับความร้อน โดยใช้พื้นฐานการวัดน้ำหนักอย่างต่อเนื่องด้วยเครื่องชั่งที่มีความไวสูง (thermobalance) ในระหว่างการวิเคราะห์ อุณหภูมิของตัวอย่างซึ่งอยู่ในบรรยากาศปกติ หรือก๊าซเฉื่อยจะถูกทำให้เพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่อง ข้อมูลการวิเคราะห์จะถูกบันทึกเป็นเทอร์โมแกรมที่แสดงการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของตัวอย่าง และอุณหภูมิ ดังแสดงในภาพ 30 การสูญเสียน้ำหนักในช่วงแรกของการวิเคราะห์ หรือที่อุณหภูมิต่ำอาจเกิดจากการระเหยของน้ำ หรือตัวทำละลาย แต่ที่อุณหภูมิสูงมักเกิดจากการสลายตัวของพอลิเมอร์ ข้อมูลเหล่านี้ทำให้ทราบ

เกี่ยวกับความเสถียรต่ออุณหภูมิของพอลิเมอร์ เทคนิคนี้ยังมีประโยชน์มากในการวิเคราะห์หาสารที่ระเหย หรือสารเติมแต่งที่ไต่ลงไปในพอลิเมอร์อีกด้วย



ภาพ 30 เทอร์โมแกรมที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วย TGA [29]

การวิเคราะห์ทางความร้อนด้วยเครื่อง Differential Scanning Calorimeter (DSC)

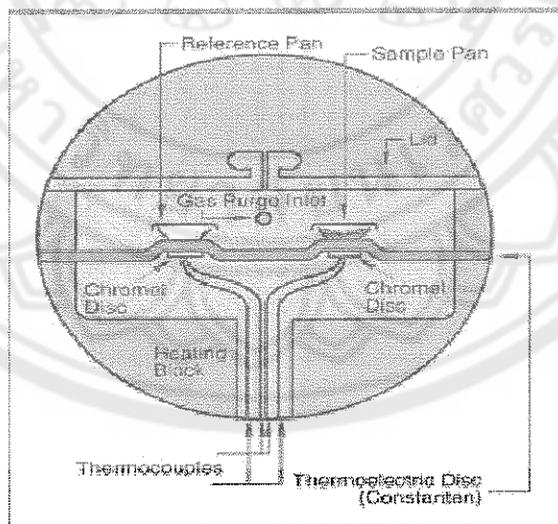
ในปัจจุบันมีการใช้เครื่องมือสำหรับการวิเคราะห์ (analytical instruments) ชนิดต่างๆ ทั้งในภาครัฐและเอกชน เหตุผลหนึ่งคือเพื่อการวิจัยและพัฒนา ซึ่งเครื่องมือดังกล่าวแต่ละชนิดมีเทคนิคการวิเคราะห์ (analytical techniques) ที่แตกต่างกัน การวิเคราะห์โดยใช้ความร้อน (thermal analysis) เป็นเทคนิคการวิเคราะห์ชนิดหนึ่งที่วัดสมบัติทางกายภาพ (physical properties) ของสารต่างๆ เปรียบเทียบกับอุณหภูมิหรือเวลา เทคนิคชนิดนี้ที่นิยมใช้กันมากที่สุดคือ differential scanning calorimetry หรือเรียกย่อๆ ว่า DSC ซึ่งวัดอุณหภูมิและ heat flow จากการเปลี่ยนแปลงความร้อน (thermal transition) ของวัสดุเปรียบเทียบกับอุณหภูมิหรือเวลา ทำให้ได้ข้อมูลทั้งทางด้านคุณภาพและปริมาณ (qualitative and quantitative) ที่เกิดจากการเปลี่ยนแปลงทางกายภาพและเคมี การเปลี่ยนแปลงนี้จะเกี่ยวข้องกับกระบวนการดูดหรือคายความร้อนหรือการเปลี่ยนแปลงความจุความร้อน (heat capacity changes) จึงนำมาใช้เพื่อศึกษาสมบัติที่เป็นลักษณะพิเศษของวัสดุต่างๆ ได้แก่ โพลีเมอร์ ยา อาหาร และตัวอย่างทางชีววิทยาวัสดุอินทรีย์และอนินทรีย์ สำหรับการวิจัยและพัฒนา การควบคุมคุณภาพและการผลิตปกติแล้ว

การเปลี่ยนแปลง (transitions) ที่วัด ได้แก่ กลาสทรานซิชัน (glass transition,  $T_g$ ) การหลอมเหลว (melting) กระบวนการตกผลึก (crystallization process) การเกิดปฏิกิริยาทางเคมีของพลาสติกเทอร์โมเซตที่เปลี่ยนจากผงหรือของเหลวไปเป็นของแข็งจากการเชื่อมโยงและสร้างพันธะใหม่ตามระยะเวลาหรืออุณหภูมิที่เหมาะสม (curing) จลนศาสตร์ของการ cure (cure kinetics) จุด onset การออกซิเดชัน (onset of oxidation) และความจุความร้อน (heat capacity) เป็นต้น

Differential Scanning Calorimeter ในปัจจุบันที่ใช้งานอยู่มี 3 ชนิดดังรายละเอียดต่อไปนี้

1. Heat Flux DSC นิยมใช้กันมากที่สุดเพราะมีข้อดีคือมีความสม่ำเสมอของเส้น baseline (baseline stability) และ cell ที่คงทน
2. Power compensation DSC ให้ความละเอียดของ DSC curve (resolution) ที่ดีและมีอัตราการเพิ่มความร้อน และการเย็นตัวที่รวดเร็ว
3. DSC ที่ใช้ Tzero technology ซึ่งเป็นเทคโนโลยีล่าสุดด้วยการรวมเอาข้อดีหรือลักษณะที่ดีที่สุดจากเทคโนโลยีของ Heat Flux DSC และ Power Compensation DSC เข้าด้วยกันก่อนอื่นเรามารู้จักกับ Heat Flux DSC ดังแสดงในภาพ 31

#### Heat Flux DSC



ภาพ 31 Heat Flux DSC [29]

Heat Flux DSC มีรายละเอียดดังนี้คือ ตัวอย่าง encapsulate อยู่ใน aluminum pan เรียกว่า sample pan และมี aluminum pan เปล่าๆ ที่ encapsulate แล้วเรียกว่า reference pan โดยที่ กะทะใส่ตัวอย่างทั้งสองแบบดังกล่าววางอยู่บน thermoelectric disk ที่อยู่ในเตาเผา เมื่อสารอ้างอิงทำให้เกิดความแตกต่างของ heat flow ที่ตัวอย่างและสารอ้างอิงซึ่งจะวัดโดย thermocouple และการใช้กฎของโอห์ม (Ohm's law) สมการที่ใช้ในการคำนวณ heat flow คือ

$$q = DT / R \quad (29)$$

เมื่อ  $q$  คือ heat flow ของตัวอย่าง

$DT$  คือ ความแตกต่างของอุณหภูมิระหว่างตัวอย่างและสารอ้างอิง

$R$  คือ ความต้านทานของ thermoelectric disk

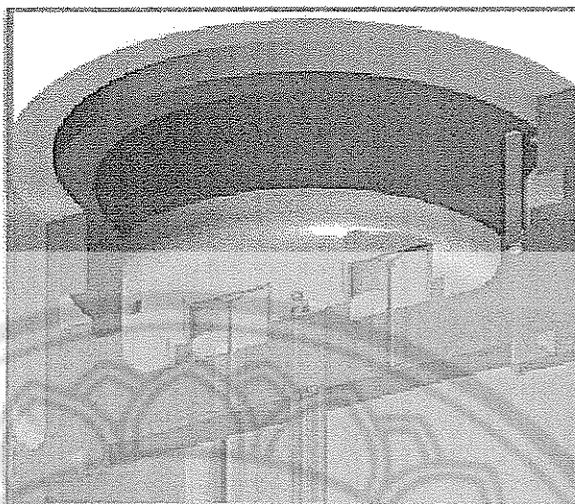
สมการข้างต้นดังกล่าวเป็น one-term equation อย่างง่ายที่ไม่บันทึก heat flow ที่เข้าและออกจาก sensor และ sample pan ทำให้ผลที่ได้ค่อนข้างดีแต่จะมีข้อจำกัดเรื่อง baseline flatness ความไว (sensitivity) และความละเอียดของ DSC curve

#### Power Compensation DSC

Power Compensation DSC มีรายละเอียดดังนี้คือ สัญญาณที่ได้จากความแตกต่างของอุณหภูมิตั้งแต่ตัวอย่างและสารอ้างอิงจะถูกชดเชยด้วย heating power ในส่วนของตัวอย่างในทันที โดยที่ differential heating power จะเท่ากับ differential heat flow rate เมื่อเปลี่ยนพลังงานไฟฟ้าเป็นความร้อนสุดท้ายเรารู้จักกับ DSC ที่ใช้ Tzero Technology ดังรายละเอียดต่อไปนี้

#### DSC ที่ใช้ Tzero Technology

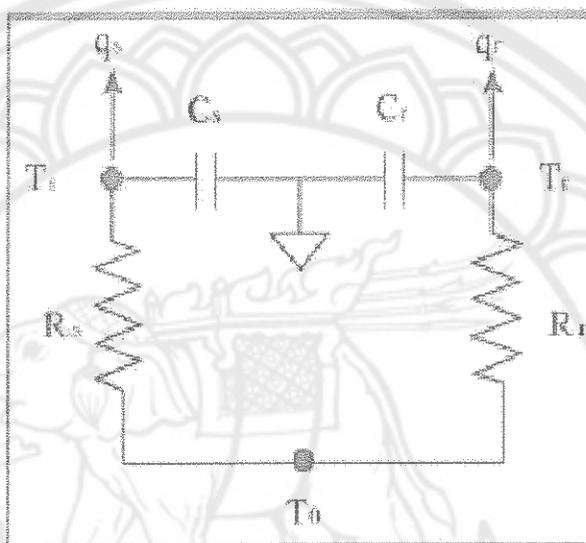
DSC ที่ใช้ Tzero Technology เป็นเทคโนโลยีใหม่ของเครื่อง DSC ที่ได้รับการออกแบบมาโดยเฉพาะ เพื่อที่จะวัด heat flow ที่เข้าและออกจากตัวอย่างให้ถูกต้องมากยิ่งขึ้น ดังแสดงในภาพ 32 โดยมีรายละเอียดดังต่อไปนี้



ภาพ 32 Tzero Technology [29]

cell ที่ได้รับการออกแบบใหม่มี sensor ประกอบด้วย constantan body ที่ตอบสนองสัญญาณอย่างรวดเร็ว (fast signal response) กับ platforms ของตัวอย่างและสารอ้างอิงที่ยกสูงขึ้นและแยกออกจากกัน ทำให้แยกตัวอย่างและสารอ้างอิงออกจากกันได้ดีขึ้น อีกทั้งยังช่วยให้การวาง Pan อยู่ในตำแหน่งเดียวกันทุกครั้งเพื่อความแม่นยำ ของข้อมูล และ platforms ดังกล่าวเชื่อมต่ออยู่กับฐานของ heating block โดยท่อที่มีผนังบางๆเพื่อที่จะทำให้เกิดความต้านทานความร้อน (thermal resistance) ระหว่าง platforms และฐานของ heating block สำหรับ thermocouple ที่อยู่ข้างใต้ของ platform แต่ละอันทำหน้าที่วัดอุณหภูมิของตัวอย่างและสารอ้างอิงอย่างไรก็ตามระบบนี้จะมี sensor ที่ตรวจความไม่สมดุล (imbalance) ของความต้านทาน (resistance) และประจุ (capacitance) และชดเชยความไม่สมดุลดังกล่าวสำหรับความไม่สมดุลนี้จะมีผลทำให้ baseline flatness, sensitivity และ resolution แย่ลงดังนั้น Tzero technology จึงใช้สมการ four-term heat flow equation ที่บันทึกความไม่สมดุลและความแตกต่างของอัตราการเพิ่มความร้อนระหว่างการเปลี่ยนแปลงความร้อน เช่นการหลอมเหลว (melting) ทำให้วัด heat flow ที่เข้าและออกจากตัวอย่างได้ถูกต้องมากยิ่งขึ้น หัวใจของเทคโนโลยีชนิดนี้คือ Tzero cell ที่ทำให้วัดค่าต่างๆได้มากขึ้นและให้สมรรถนะที่ดีกว่า (superior performance) ในการวัดทั้งแบบที่ร้อนขึ้น และแบบที่เย็นลง เพราะมีการรวมคุณสมบัติที่ดีที่สุดของการออกแบบ Heat flux และ Power compensation DSC เข้าด้วยกันซึ่งมีอยู่ในเครื่อง Q Series DSC ของบริษัท TA Instruments ซึ่งมีข้อดีดังรายละเอียดต่อไปนี้

1. baseline ที่เรียบตรง (flat baseline) มี start-up hook หรือ onset hook น้อย
2. ความไว (sensitivity) ดีขึ้นเนื่องจาก flat baseline และ signal-to-noise-ratio ดีขึ้น
3. resolution ของ DSC curve ดีขึ้น
4. วัดความจุความร้อน (heat capacity) โดยตรง
5. ถูกต้องและรวดเร็วมากขึ้นสำหรับ Modulated DSC



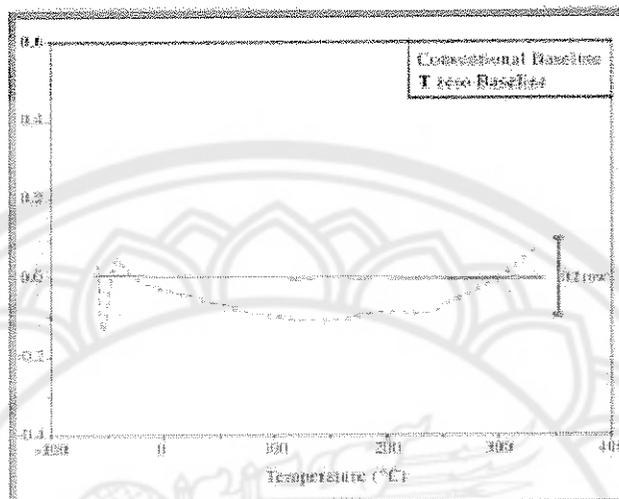
ภาพ 33 Thermal network model [29]

จากภาพ 33 Thermal network model ที่อยู่ใน cell ของเครื่อง DSC ที่ใช้ Tzero technology ใช้สมการ heat flow ต่อไปนี้

$$q = -\Delta T / R_r + \Delta T_0 (R_r - R_s / R_r R_s) + (C_r - C_s) dT_s / d\tau - C_r (d\Delta / \tau) \quad (30)$$

$-\Delta T / R_r$  เป็นส่วน heat flow ที่ถูกต้องมากกว่าเดิม เมื่อเทียบกับสมการ One-term equation สำหรับ  $\Delta T_0 (R_r - R_s / R_r R_s)$  และ  $(C_r - C_s) dT_s / d\tau$  เป็นส่วนที่บันทึกความแตกต่างระหว่างความต้านทานความร้อนและประจุไฟฟ้าของตัวอย่างและสารอ้างอิงที่ส่งผลให้เกิดความไม่สมดุล (imbalance) ของเครื่องมือซึ่งมีผลให้ baseline เบี่ยงเบนและทำให้ heat capacity มีผลต่อเครื่องมือมากกว่า heat flow  $C_r (d\Delta / \tau)$  เป็นส่วนที่บันทึกความแตกต่างของอัตราเพิ่ม

ความร้อน (heating rate) ระหว่างตัวอย่างและสารอ้างอิงที่มีผลต่อปฏิกิริยาดูดและคายความร้อน (enthalpic event) เช่น การหลอม (melting)



ภาพ 34 ลักษณะการเกิด baseline [29]

Tzero technology ช่วยเพิ่มสมรรถนะ (performance) ของเครื่อง DSC ดังแสดงในภาพ 34 แสดงให้เห็นว่า baseline ดีขึ้นเมื่อใช้ cell ชนิดใหม่ อันที่จริงแล้วการเกิดความสมดุลในระบบของเครื่องมือที่สมบูรณ์แบบนั้นเมื่ออัตราการให้ความร้อนคงที่จะได้ flat baseline ที่ดีที่สุดหรือให้ heat flow ที่  $0 \text{ mW}$  คงที่และให้ onset point และ end point ที่ปกติแต่ในความเป็นจริงเครื่อง DSC ที่ใช้ Tzero technology ให้ baseline ที่เบี่ยงเบน (deviate) น้อยกว่า  $10 \text{ mW}$  และไม่มี ความผิดปกติที่จุดเริ่มต้นและสิ้นสุด ส่วน Conventional DSC ให้ Baseline ที่เบี่ยงเบนที่  $100 \text{ mW}$  หรือมากกว่าและมีความผิดปกติที่จุดเริ่มต้นและสิ้นสุดตามความเป็นจริงแล้ว baseline flatness เป็นปัจจัยที่สำคัญที่สุดเมื่อคำนึงถึง sensitivity ของเครื่อง DSC เพราะ flat baseline ทำให้สามารถตรวจพบการเปลี่ยนแปลงที่ตรวจพบค่อนข้างยาก (subtle transition) เช่น weak Tg ใน highly crystalline polymer หรือใน highly reinforced polymer เครื่อง DSC ที่ใช้เทคโนโลยีนี้สามารถตรวจพบ Tg ของโพลีโพรพิลีน ซึ่งปกติไม่สามารถตรวจพบในเครื่อง DSC แบบอื่นที่มีอยู่ขณะนี้ Tzero technology ยังให้ความละเอียดของ curve (resolution) ดีขึ้นอย่างมากเมื่อเปรียบเทียบกับ technology ของ Heat Flux DSC และ Power Compensation DSC โดยให้ peak ที่สูงขึ้น onset ที่ชันและชัดเจนมากขึ้น (sharper onset) และการกลับสู่ baseline ที่รวดเร็ว ข้อดีอีกอย่างหนึ่งคือการวัดความจุความร้อน (heat capacity) จากตัวอย่าง

โดยตรงและต่อเนื่อง ซึ่งไม่มีใน Conventional DSC ทำให้ความถูกต้อง (accuracy) ดีขึ้น และส่งผลให้ productivity ดีขึ้นด้วย เทคโนโลยีนี้มีระบบการทำให้เย็นลง (Cooling system) ได้อย่างรวดเร็ว โดยใช้ Nickel cooling rods ที่ต่ออยู่กับเตาเผาของเครื่อง DSC (DSC Furnace) กล่าวโดยสรุปคือเครื่อง DSC ที่ใช้ Tzero Technology มีสมรรถนะที่ดีกว่า Heat Flux DSC และ Power Compensation DSC โดยมีการรวมเอาข้อดีที่เป็นเทคโนโลยีของเครื่อง DSC ทั้งสองและใช้ Four-term heat flow equation มาแก้ไขข้อบกพร่องจาก One-term equation ซึ่งส่งผลให้ baseline เรียบตรงมากขึ้น ให้ resolution ดีเยี่ยม วัด heat capacity ได้โดยตรง มี cell ที่คงทนและอัตราการเพิ่มความร้อนและการทำให้เย็นตัวที่รวดเร็ว สิ่งต่างๆ เหล่านี้น่าจะเป็นทางเลือกใหม่ที่ดีที่สุดสำหรับผู้ใช้เครื่อง DSC ในปัจจุบัน

#### การหาความหนาแน่น (Density)

ความหนาแน่น หมายถึง ค่ามวลต่อปริมาตรของวัสดุ ณ อุณหภูมิหนึ่งๆ หน่วยของค่าความหนาแน่นสามารถเป็น  $g/ml$ ,  $g/cm^3$ , ปอนด์ต่อลูกบาศก์ฟุต,  $kg/m^3$  เป็นต้น สำหรับส่วนที่จะได้กล่าวถึงต่อไปนี้จะใช้หน่วยของกรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร ซึ่งมีความสำคัญทางด้านเซรามิกอย่างยิ่งคือ การอาศัยค่าความหนาแน่นเป็นตัวชี้วัดถึงประสิทธิภาพในการอัดแน่นตัวของวัสดุในระหว่างขั้นตอนการขึ้นรูป ซึ่งสูตรที่ใช้ในการคำนวณนั้นยังสามารถนำไปสู่การหาค่าความพรุนของวัสดุได้อีกด้วย [30]

การหาค่าความหนาแน่นของชิ้นงานนั้นอาศัยหลักการของอาร์คิมิดีสที่กล่าวไว้ว่า “เมื่อจุ่มของแข็งลงในของเหลวจะมีแรงพยุงเกิดขึ้นบนของแข็งนั้น โดยแรงพยุงที่เกิดขึ้นจะมีค่าเท่ากับน้ำหนักของของเหลวที่ถูกแทนที่ด้วยปริมาตรของของแข็ง” วิธีการนี้ทำได้โดยการหาค่ามวลของวัตถุในอากาศและขณะที่จุ่มอยู่ในน้ำ

$$\text{ความหนาแน่น } \rho = \frac{W_a}{W_a - W_f} \cdot \rho_f \quad (31)$$

เมื่อ	$\rho$	คือ	ค่าความหนาแน่นของชิ้นงาน มีหน่วยเป็น $g/cm^3$
	$\rho_f$	คือ	ค่าความหนาแน่นของของเหลว มีหน่วยเป็น $g/cm^3$
	$W_a$	คือ	น้ำหนักแห้งของชิ้นงาน มีหน่วยเป็น g
	$W_f$	คือ	น้ำหนักของชิ้นงานในของเหลว มีหน่วยเป็น g

ส่วนการหาความหนาแน่นของของเหลวในกรณีที่เราทราบปริมาตรที่แน่นอนของของแข็งลงไป สามารถหาได้จาก

$$\rho_f = G/V \quad (32)$$

เมื่อ  $G$  คือ แรงพยุงที่เกิดขึ้นกับของแข็ง (หน่วยเป็นกรัม) หาได้จากน้ำหนักของชิ้นงานในอากาศลบด้วยน้ำหนักของชิ้นงานในของเหลว

$V$  คือ ปริมาตรของของแข็งที่จุ่มลงในของเหลว มีหน่วยเป็นลูกบาศก์ เซนติเมตร

สำหรับการหาความหนาแน่นสัมพัทธ์ (relative density :  $\rho_r$ ) นั้น [30] สามารถคำนวณหาได้ตามสมการที่ (33)

$$\rho_r = \left( \frac{\rho_b}{\rho_{th}} \right) \times 100 (\%) \quad (33)$$

เมื่อ  $\rho_r$  คือ ค่าร้อยละความหนาแน่นสัมพัทธ์

$\rho_b$  คือ ค่าความหนาแน่นของชิ้นงาน มีหน่วยเป็น  $g/cm^3$

$\rho_{th}$  คือ ค่าความหนาแน่นในทฤษฎีของสาร มีหน่วยเป็น  $g/cm^3$

ค่าร้อยละการหดตัวเชิงเส้นของสารตัวอย่าง (Percentage Linear Shrinkage)

ค่าร้อยละการหดตัวในแนวเชิงเส้น [31] ตามแนวเส้นผ่านศูนย์กลางชิ้นงานหลังจากการเผาซินเตอร์โดยการใช้สมการที่ (34)

$$A = \frac{\Phi_i - \Phi_f}{\Phi_i} \times 100\% \quad (34)$$

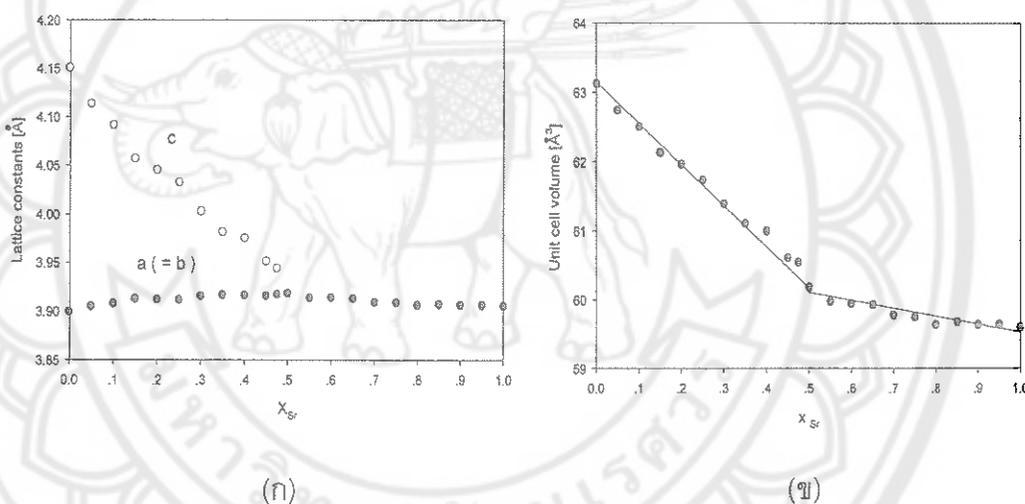
เมื่อ  $A$  คือ ร้อยละการความหดตัวตามแนวเส้นผ่านศูนย์กลาง

$\Phi_i$  คือ ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยก่อนการเผาซินเตอร์

$\Phi_f$  คือ ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยหลังการเผาซินเตอร์

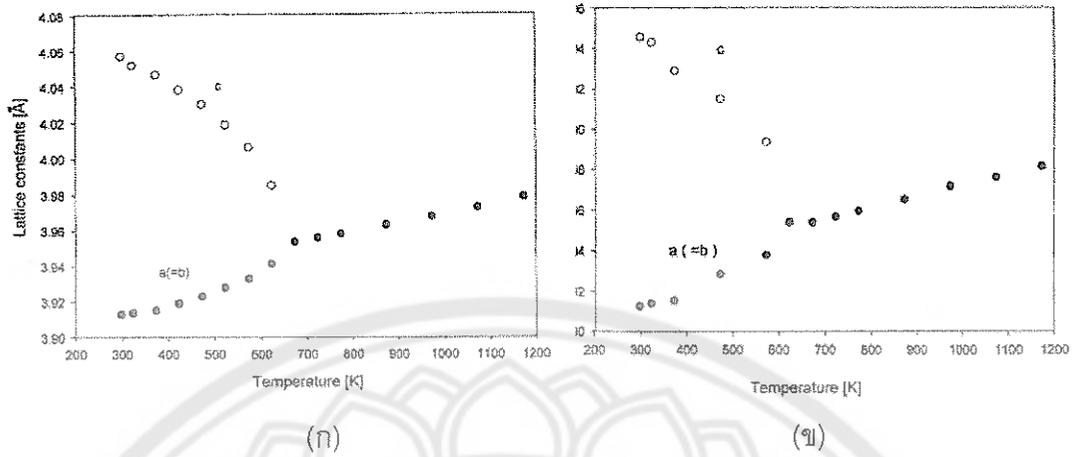
### งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Xing, et al. [9] เตรียมผงผลึกเลดสตรอนเชียมไททานเตต ( $\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ ) ( $x = 0, 0.15, 0.20, 0.50, 0.90$  และ  $1.0$ ) ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง พบว่าโครงสร้างผลึกของ  $x < 0.5$  เป็นแบบเพระโกนอล ในขณะที่โครงสร้างของผงผลึกของ  $x \geq 0.5$  มีโครงสร้างเป็นแบบคิวบิก ค่าแลตทิซพารามิเตอร์  $c$  ของ  $x < 0.5$  ลดลงอย่างเห็นได้ชัด ในขณะที่ค่าแลตทิซพารามิเตอร์  $a$  มีค่าเพิ่มขึ้นเล็กน้อย สำหรับที่องค์ประกอบของ  $x \geq 0.5$  ค่าแลตทิซพารามิเตอร์  $a$  ลดลงอย่างเล็กน้อย แสดงในภาพ 35 (ก) นอกจากนี้ยังพบว่าที่องค์ประกอบของ  $x < 0.5$  ปริมาตรของหน่วยเซลล์มีค่าลดลงอย่างมากและเมื่อองค์ประกอบของ  $x \geq 0.5$  ปริมาตรของหน่วยเซลล์ลดลงเล็กน้อย ดังแสดงในภาพ 35 (ข)

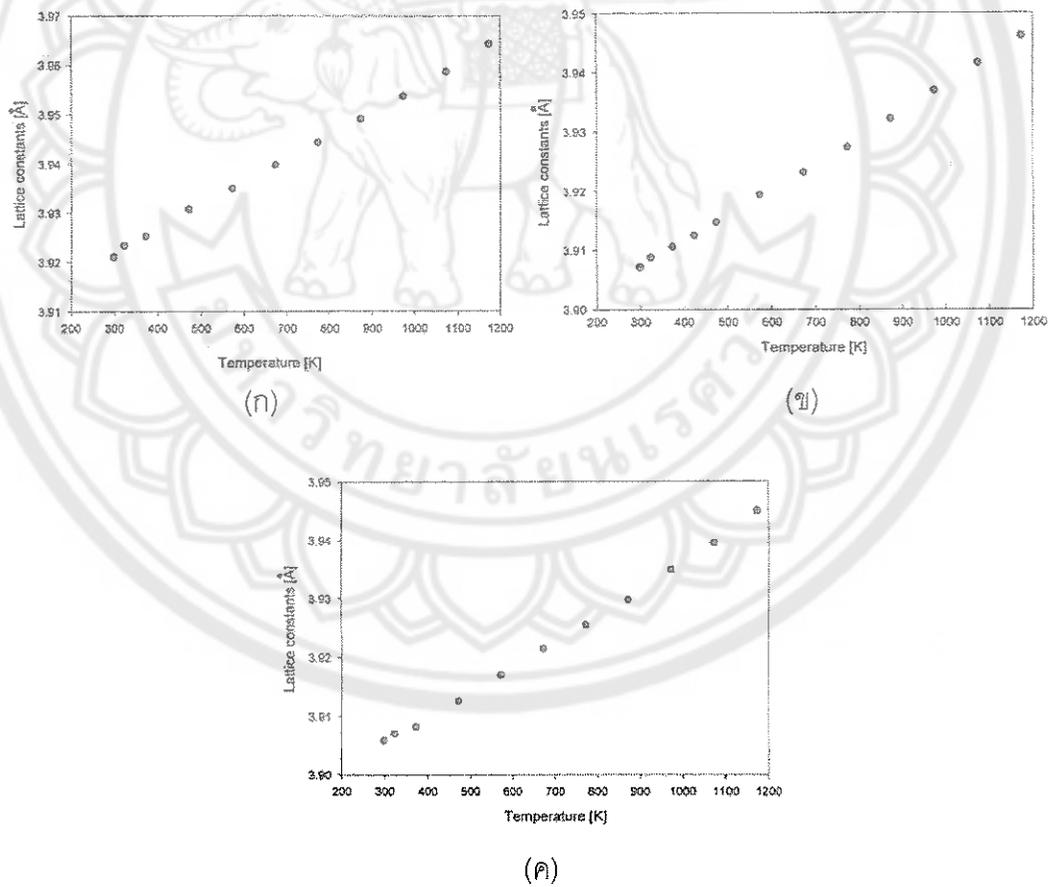


ภาพ 35 (ก) แลตทิซพารามิเตอร์ (ข) ปริมาตรของหน่วยเซลล์ของผงผลึก  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$  ที่  $x$  ต่าง ๆ [9]

โครงสร้างผลึกของผงผลึกเลดสตรอนเชียมไททานเตตของ  $x=0.15$  เป็นจากแบบเพระโกนอลเป็นแบบคิวบิกที่อุณหภูมิ 673 K โดยค่าแลตทิซพารามิเตอร์  $a$  มีค่าเพิ่มขึ้น ในขณะที่แลตทิซพารามิเตอร์  $c$  ลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ซึ่งมีลักษณะคล้ายกับผลที่ได้จาก  $x = 0.2$  ดังแสดงในภาพ 36 (ก) และ ภาพ 36 (ข) นอกจากนี้พบว่าค่าแลตทิซพารามิเตอร์  $a$  ที่  $x=0.5, 0.9, 1.0$  มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ดังแสดงในภาพ 37 (ก-ค) ตามลำดับ



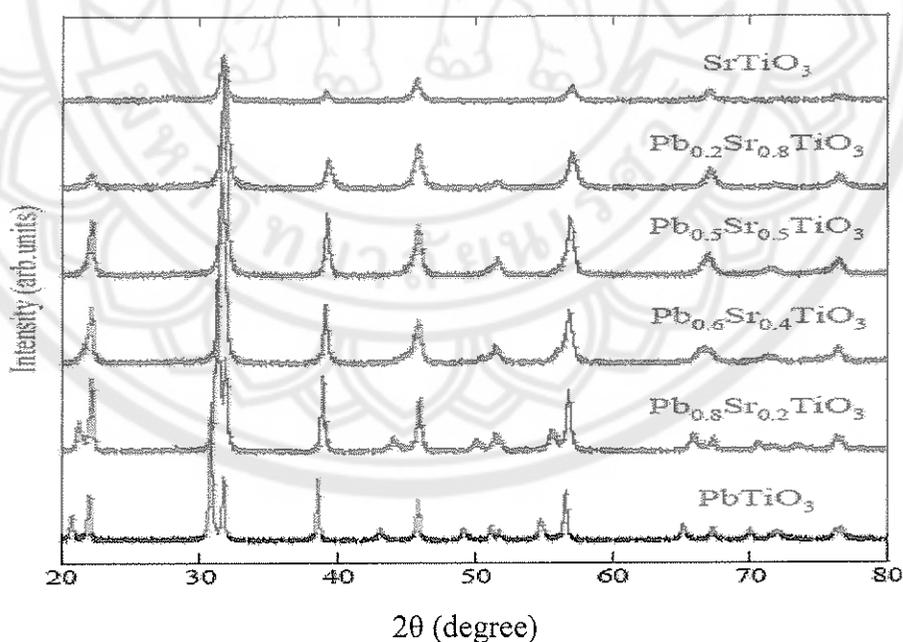
ภาพ 36 แลตทิซพารามิเตอร์ของผงผลึก (ก)  $Pb_{0.85}Sr_{0.15}TiO_3$  (ข)  $Pb_{0.80}Sr_{0.20}TiO_3$  ที่อุณหภูมิต่างๆ [9]



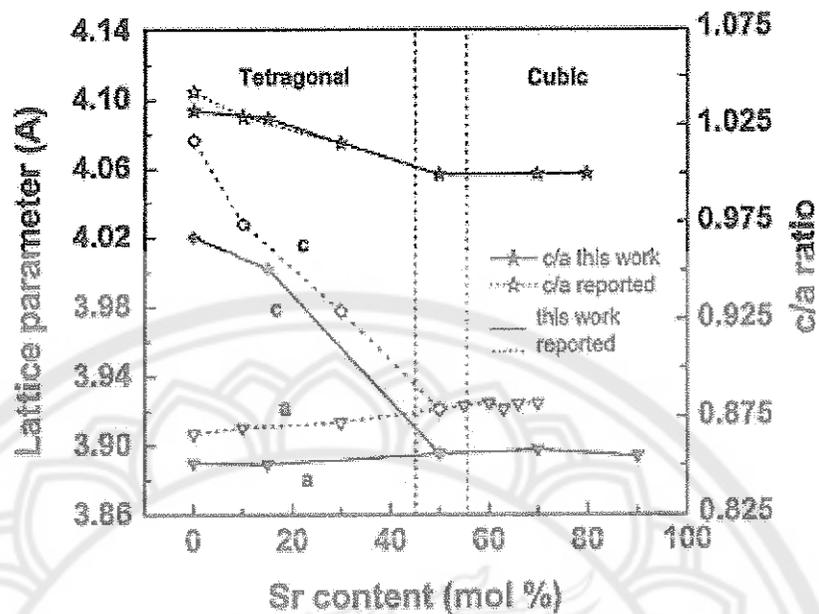
ภาพ 37 แลตทิซพารามิเตอร์ของผงผลึก (ก)  $Pb_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$  (ข)  $Pb_{0.1}Sr_{0.9}TiO_3$  และ (ค)  $SrTiO_3$  ที่อุณหภูมิต่างๆ [9]

Zhang, et al. [10] เตรียมผงผลึกเลดสตรอนเทียมไททาเนต ( $\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ ) เมื่อ  $x=0.2, 0.4, 0.5$  และ  $0.8$  ด้วยวิธีตกตะกอนร่วม โดยการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ  $600^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 1 ชั่วโมง พบว่าโครงสร้างผลึกของ  $x < 0.5$  เป็นแบบคิวบิก และที่  $x \geq 0.5$  จะเป็นแบบเพอร์โรไทต์ ดังแสดงในภาพ 38 นอกจากนี้ยังพบว่า แลตทิซพารามิเตอร์  $a$  ที่  $x=0.5$  มีค่าเป็น  $0.393\text{ nm}$  โครงสร้างจุลภาคของผงผลึกที่  $x=0.5$  มีลักษณะค่อนข้างเป็นทรงกลมและเกาะกลุ่มกัน โดยมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยประมาณ  $10\text{ nm}$

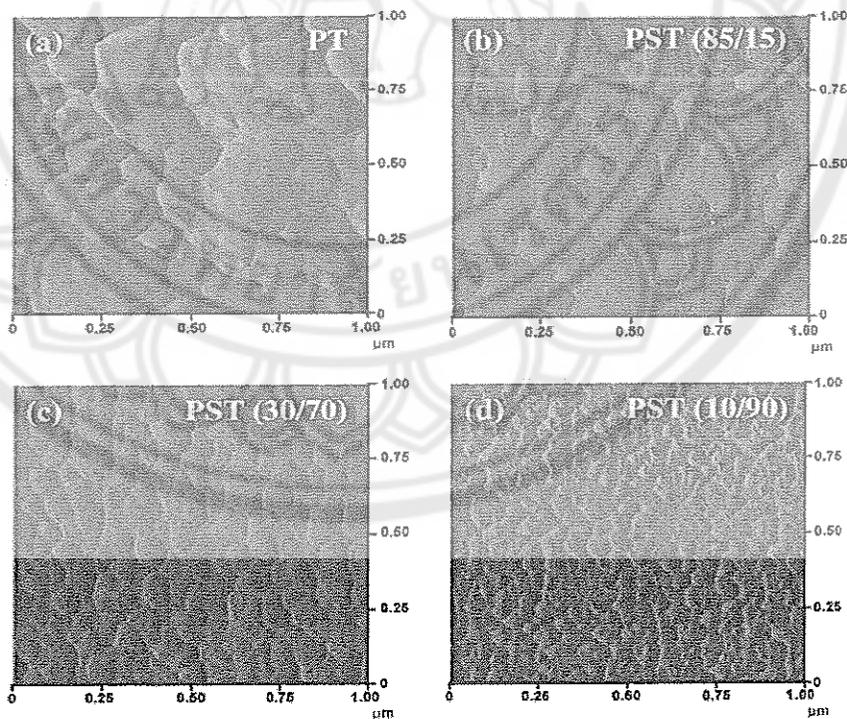
Jain, et al. [13] เตรียมเซอร์รามิกเลดสตรอนเทียมไททาเนต ( $\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ ) เมื่อ  $x=0, 0.15, 0.5, 0.7, 0.9$  และ  $1.0$  ด้วยวิธีโซลเจล พบว่าโครงสร้างผลึกของ  $x=0$  และ  $0.15$  เป็นแบบเพอร์โรไทต์ และโครงสร้างผลึกเริ่มเปลี่ยนจากเพอร์โรไทต์เป็นคิวบิกเมื่อ  $x \geq 0.5$  ค่าแลตทิซพารามิเตอร์ที่ได้จากการทดลองของ Jain, et al. [13] มีค่าใกล้เคียงกับค่าแลตทิซพารามิเตอร์ที่ได้จากงานวิจัยของ Kang, et al. [31] โดยเมื่อปริมาณสตรอนเทียมเพิ่มขึ้น แลตทิซพารามิเตอร์  $c$  ลดลงอย่างเห็นได้ชัด ในขณะที่แลตทิซพารามิเตอร์  $a$  มีการเปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อย อัตราส่วน  $c/a$  มีค่าลดลง ดังแสดงในภาพ 39 นอกจากนี้ขนาดอนุภาคมีค่าลดลงเมื่อปริมาณสตรอนเทียมเพิ่มขึ้น ดังแสดงในภาพ 40



ภาพ 38 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของ  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$  [10]

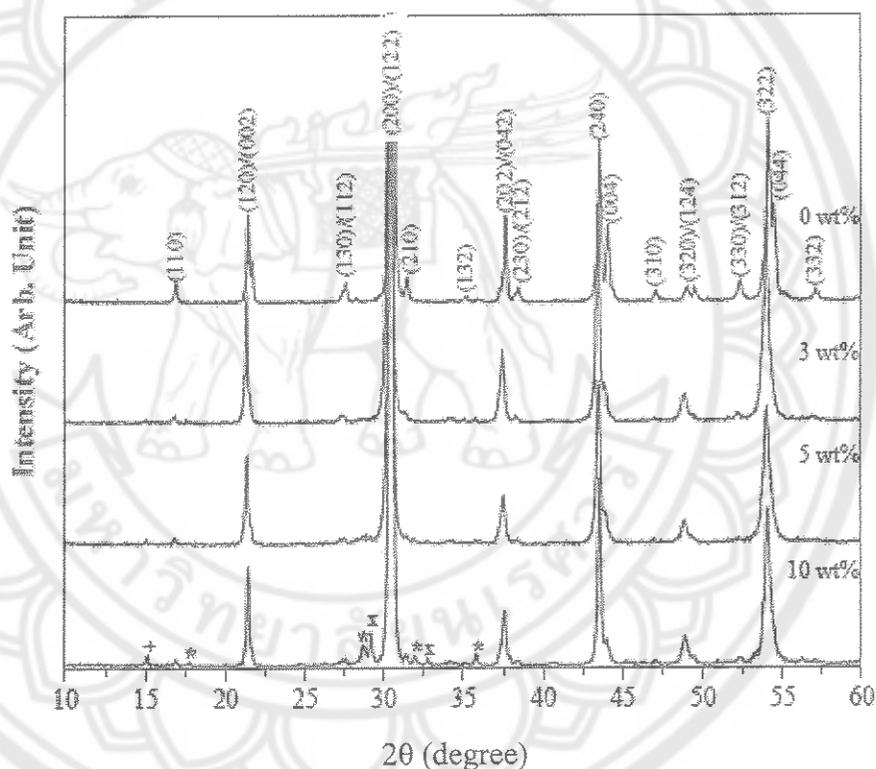


ภาพ 39 ค่าแลตทิซพารามิเตอร์และอัตราส่วน  $c/a$  ที่ได้จากการทดลองของ Jain, et al. [13] กับค่าที่ได้ จากงานวิจัยของ Kang, et al. [14, 31]



ภาพ 40 โครงสร้างจุลภาคของเซรามิกเลดสตรอนเทียมไททานเนตที่มีปริมาณ สตรอนเทียมต่าง ๆ [14]

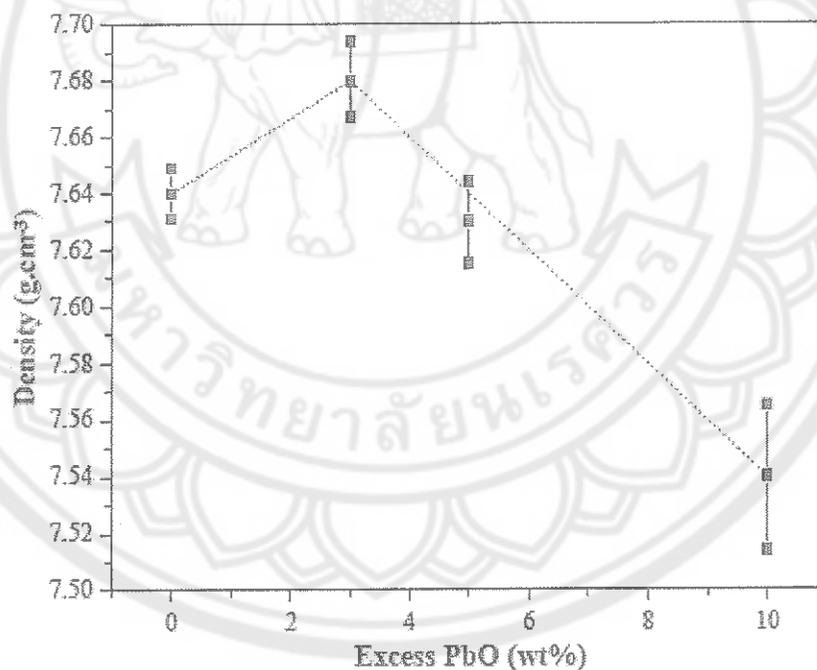
Bongkarn, et al. [18] เตรียมเซรามิก  $(\text{Pb}_{0.90}\text{Ba}_{0.10})\text{ZrO}_3$  ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง โดยเติมตะกั่วส่วนเกินในปริมาณต่าง ๆ (3, 5 และ 10 wt%) เพื่อทดแทนปริมาณตะกั่วที่สูญเสียระหว่างการเผาแคลไซน์และซินเตอร์ พบว่าปริมาณตะกั่วส่วนเกินมีผลต่อโครงสร้างเฟส โครงสร้างจุลภาค ความหนาแน่น และค่าคงที่ไดอิเล็กทริกโดยโครงสร้างของผงผลึกเป็นแบบผสมกันระหว่างออร์โธโรมบิกและรอมโบฮีดรอล และพบเฟสแปลกปลอมของเลดออกไซด์ ( $\text{PbO}$ ) และเลดเซอร์โคเนต ( $\text{PbZrO}_3$ ) ที่มีปริมาณตะกั่วส่วนเกิน 3, 5 และ 10 wt% ดังแสดงในภาพ 41 ในขณะที่พบเฟสเพอร์รอฟสไกต์บริสุทธิ์ในทุกตัวอย่างของเซรามิก  $(\text{Pb}_{0.90}\text{Ba}_{0.10})\text{ZrO}_3$



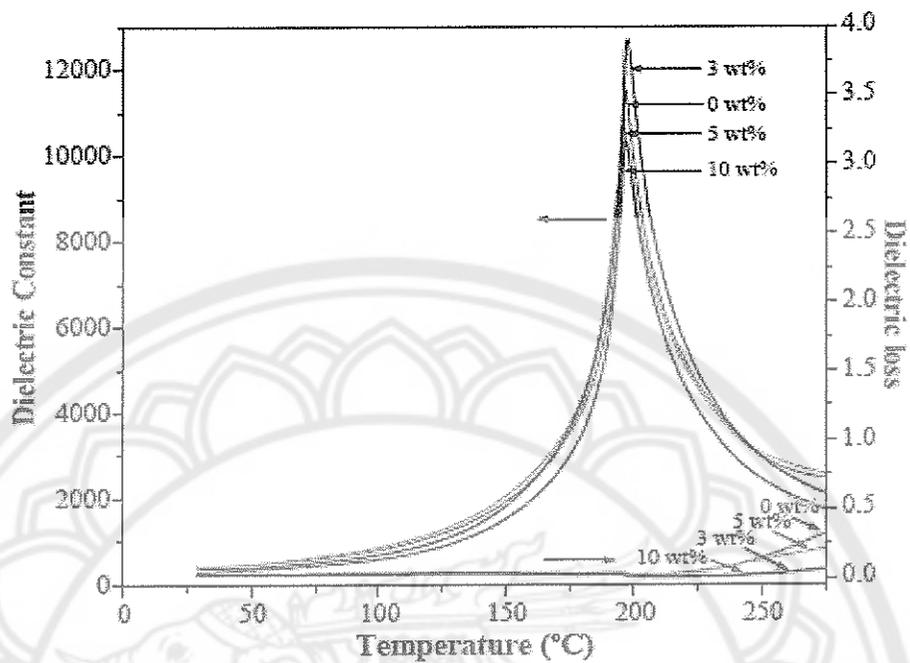
ภาพ 41 การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงผลึก  $(\text{Pb}_{0.90}\text{Ba}_{0.10})\text{ZrO}_3$  ที่มีปริมาณตะกั่วส่วนเกินต่าง ๆ กัน: (+)  $\text{PbZrO}_3$ , (\*)  $\text{PbO}$  (Tetragonal phase) และ (x)  $\text{PbO}$  (Orthorhombic phase) [18]

โครงสร้างจุลภาคของผิวรอยหักของเซรามิกที่มีปริมาณตะกั่วส่วนเกิน 0 และ 3% เป็นแบบผ่านเกรน ในขณะที่โครงสร้างจุลภาคของผิวรอยหักของเซรามิกที่มีปริมาณตะกั่วส่วนเกินมากกว่า 5 wt% เป็นแบบผ่านตามขอบเกรน ค่าความหนาแน่น และค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของเซรามิกที่มีปริมาณตะกั่วส่วนเกินเป็นร้อยละ 3 wt% จะมีค่ามากที่สุด ดังแสดงในภาพ 42 และ 43

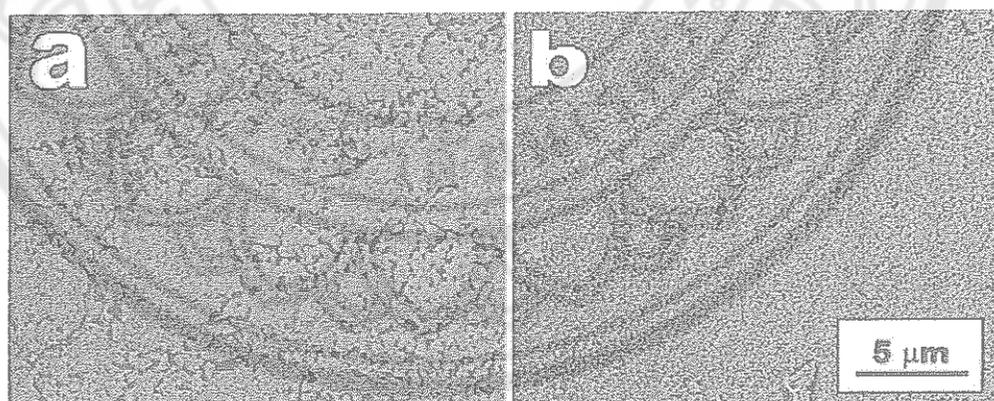
Kong, et al. [15] ศึกษาเปรียบเทียบสมบัติต่างๆ ของเซรามิกเลดเลนทานัมเซอร์โคเนตไททานเนต (PLZT) ที่เติมตะกั่วส่วนเกิน 20% และไม่เติมตะกั่วส่วนเกิน พบว่าเซรามิกที่เติมตะกั่วส่วนเกินจะไม่พบเฟสแปลกปลอมเกิดขึ้น ในขณะที่เซรามิกที่ไม่เติมตะกั่วส่วนเกินจะพบเฟสแปลกปลอมและเกิดการสูญเสียน้ำหนักมากกว่า นอกจากนี้ยังพบว่าขนาดเกรนเฉลี่ยของเซรามิกที่เติมตะกั่วส่วนเกินจะมีขนาดเกรนเฉลี่ยเล็กกว่าเซรามิกที่ไม่เติมตะกั่ว ค่าความหนาแน่นของเซรามิกที่เติมตะกั่วส่วนเกินจะมีค่ามากกว่าเซรามิกที่ไม่เติมตะกั่วส่วนเกิน เนื่องจากเซรามิกที่ไม่มีตะกั่วส่วนเกินมีปริมาณรูพรุนมากกว่า ดังแสดงในภาพ 44



ภาพ 42 ความหนาแน่นของเซรามิก  $(\text{Pb}_{0.90}\text{Ba}_{0.10})\text{ZrO}_3$  ที่มีปริมาณตะกั่วส่วนเกินต่างๆ [18]



ภาพ 43 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก และค่าสูญเสียไดอิเล็กทริกของเซรามิก  $(\text{Pb}_{0.90}\text{Ba}_{0.10})\text{ZrO}_3$  ที่มีปริมาณตะกั่วส่วนเกินต่างๆ [18]

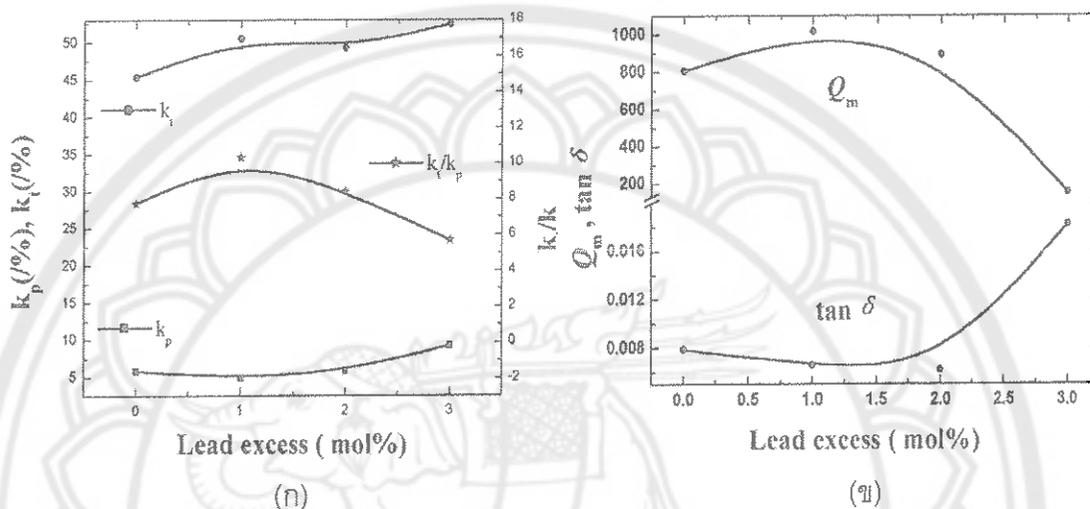


(ก)

(ข)

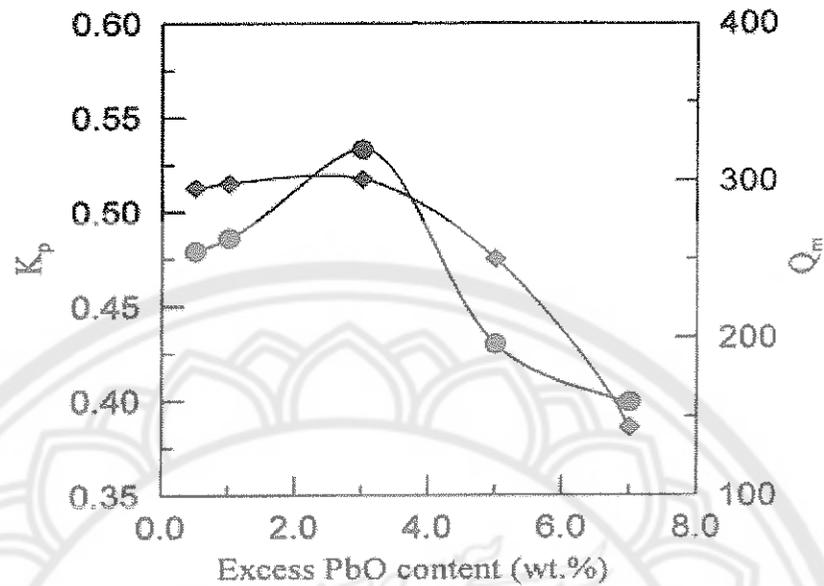
ภาพ 44 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของเซรามิก PLZT: (ก) ไม่เติมตะกั่วส่วนเกิน (ข) เติมตะกั่วส่วนเกิน 20% [15]

Zhang, et al. [16] ศึกษาผลของตะกั่วส่วนเกิน (0, 1, 2 และ 3 mol%) ที่มีต่อสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิกเลดแคลเซียมไททานेट (PCT) พบว่าเซรามิกที่เติมตะกั่วส่วนเกิน 1 mol% มีสมบัติที่ดีที่สุดคือ มีค่าสัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริก ( $k_p/k_t$ ) และค่าสัมประสิทธิ์คุณภาพทางกล ( $Q_m$ ) สูงที่สุด ดังแสดงในภาพ 45 (ก) และ 45 (ข)



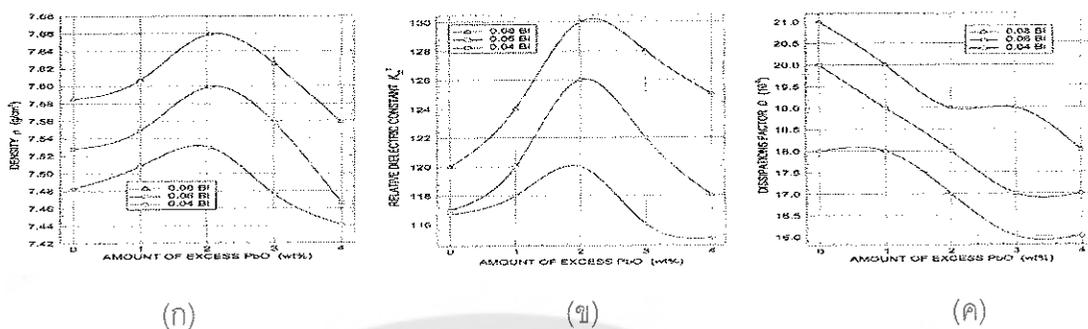
ภาพ 45 (ก) สัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริก  $k_t$  และ  $k_p$  (ข) สัมประสิทธิ์คุณภาพทางกล ( $Q_m$ ) และค่าสูญเสียไดอิเล็กทริกของเซรามิก PCT ที่มีปริมาณตะกั่วส่วนเกินต่าง ๆ [16]

Wang, et al. [19] เตรียมเซรามิก  $12\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})\text{O}_3-40\text{PbZrO}_3-48\text{PbTiO}_3$  ด้วยวิธีผลมออกไซด์ โดยเติมตะกั่วส่วนเกินปริมาณต่างๆ (0.5, 1.0, 3.0, 5.0 และ 7.0 wt%) พบว่าโครงสร้างผลึกหลักเป็นแบบเพอรอฟไกต์และพบเฟสไพโรคลอในทุกตัวอย่าง ความหนาแน่นมีค่ามากที่สุดเมื่อปริมาณตะกั่วส่วนเกินเป็น 0.5 และ 1.0 wt% โครงสร้างจุลภาคของเซรามิกแสดงให้เห็นผิวรอยหักผ่านตามขอบเกรนในทุกๆ ตัวอย่าง นอกจากนี้ยังพบว่าที่ปริมาณตะกั่วส่วนเกิน 3 wt.% มีค่าสัมประสิทธิ์ไฟฟ้า ( $k_p$ ) และค่าสัมประสิทธิ์คุณภาพทางกล ( $Q_m$ ) สูงสุดเป็น 0.53 และ 314 ตามลำดับ ดังแสดงในภาพ 46



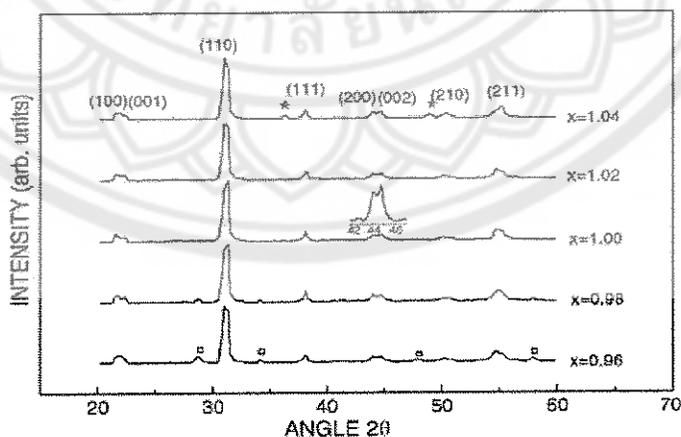
ภาพ 46 สัมประสิทธิ์ไฟฟ้า ( $k_p$ ) และค่าสัมประสิทธิ์คุณภาพทางกล ( $Q_m$ ) ของ เซรามิก  $12\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})\text{O}_3-40\text{PbZrO}_3-48\text{PbTiO}_3$  ที่มีปริมาณตะกั่วส่วนเกิน ต่างๆ [19]

Amarande, et al. [20] ศึกษาผลของปริมาณตะกั่วส่วนเกิน (1, 2, 3 และ 4 wt.%) ที่มีต่อสมบัติต่างๆ ของเซรามิก  $(\text{Pb}_{1-3x/2}\text{Bi}_x)(\text{Ti}_{0.98}\text{Mn}_{0.02})\text{O}_3$  เมื่อ  $x = 0.04, 0.06, 0.08$  พบว่า โครงสร้างผลึกเป็นแบบเตตระโกนอล และเมื่อปริมาณของ  $x$  มีค่าเพิ่มขึ้นความเป็นเทตระโกนอลลดลง แสดงให้เห็นว่า หลังการซินเตอร์ไอออนของบิสมัทเกิดการแทนที่ตรงตำแหน่ง A site (Pb ions) จึงทำให้เกิดการจัดเรียงตัวใหม่เกิดขึ้น ค่าความหนาแน่น ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก และค่า thickness coupling factor มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณบิสมัทเพิ่มขึ้น และจะมีค่าสูงสุดเมื่อเติมปริมาณตะกั่วส่วนเกิน 2 wt% แสดงให้เห็นว่า ตะกั่วส่วนเกินสามารถปรับปรุงสมบัติต่างๆ ของเซรามิกเลดบิสมัทไททานเตให้ดีขึ้น ดังแสดงในภาพ 47 (ก-ค)

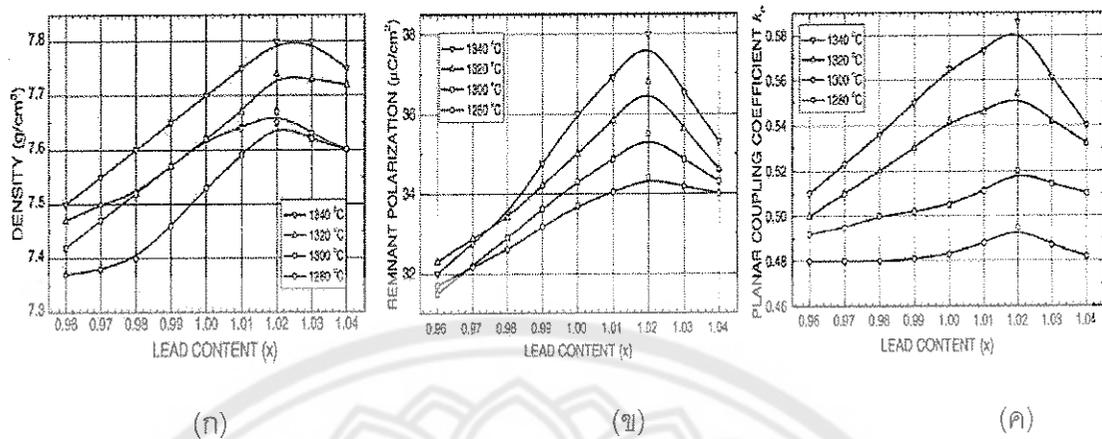


ภาพ 47 (ก) ความหนาแน่น (ข) ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ค) ค่า thickness coupling factor ของ เซรามิก  $(Pb_{1-3x/2}Bi_x)(Ti_{0.98}Mn_{0.02})O_3$  ที่มีปริมาณตะกั่วส่วนต่างๆ [20]

Miclea, et al. [17] เตรียมเซรามิก  $Pb_x(Mn_{0.017}Sb_{0.033}Zr_{0.48}Ti_{0.47})O_3$  โดยที่ x เป็น 0.96 (-4%), 0.98 (-2%), 1.00 (0%), 1.02 (2%), 1.04 (4%) ด้วยวิธีผสมออกไซด์ พบว่าเซรามิกที่มีปริมาณตะกั่วขาดไป 4% มีเฟสไพโรคลอเกิดขึ้น และเมื่อปริมาณตะกั่วเพิ่มขึ้นปริมาณเฟสไพโรคลอจะค่อยๆ ลดลง ในขณะที่เซรามิกที่มีประมาณตะกั่วส่วนเกิน 4% พบเฟสแปลกปลอมของเลดออกไซด์ ดังแสดงในภาพ 48 แสดงให้เห็นว่าตะกั่วส่วนเกินช่วยปรับปรุงสมบัติต่างๆ ของเซรามิก  $Pb_x(Mn_{0.017}Sb_{0.033}Zr_{0.48}Ti_{0.47})O_3$  แต่ถ้าเติมตะกั่วในปริมาณที่มากเกินไปก็จะทำให้สมบัติที่ดีของเซรามิกลดลง นอกจากนี้ยังพบว่าค่าความหนาแน่น ค่ารีมาแนนซ์โพราโรเซชัน และค่าสัมประสิทธิ์คู่อควบเชิงระนาบ มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อเติมตะกั่วส่วนเกิน 2% โดยมีค่าเป็น  $7.77 \text{ g/cm}^3$ ,  $37 \mu\text{C/cm}^3$  และ 0.57 ตามลำดับ ดังแสดงในภาพ 49 (ก-ค)

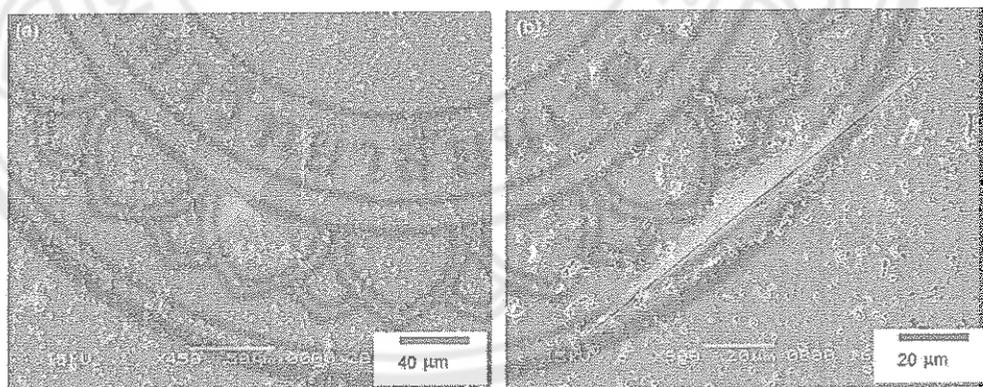


ภาพ 48 โครงสร้างผลึกของเซรามิก  $Pb_x(Mn_{0.017}Sb_{0.033}Zr_{0.48}Ti_{0.47})O_3$  ที่มีตะกั่วปริมาณต่างๆ: (\*) PbO [17]



ภาพ 49 (ก) ความหนาแน่น (ข) ริมาเนนซ์โพราไรเซชัน (ค) สัมประสิทธิ์คู่ควบเชิงระนาบของเซรามิก  $Pb_x(Mn_{0.017}Sb_{0.033}Zr_{0.46}Ti_{0.47})O_3$  ที่มีปริมาณตะกั่วส่วนเกินต่างๆ [17]

Bongkarn, et al. [32] ศึกษาผลของตะกั่วส่วนเกิน (1, 3, 5 และ 10 wt.%) ที่มีต่อสมบัติเชิงกลของเซรามิก  $(Pb_{0.975}Ba_{0.025})ZrO_3$  พบว่ามีโครงสร้างเป็นแบบอโรรมบิค และมีค่าความหนาแน่น ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ค่าความแข็งแบบวิกเกอร์ และค่าความแข็งแบบนूपมีค่าสูงสุดเมื่อเติมตะกั่วส่วนเกิน 1 wt.% จึงแสดงให้เห็นว่าตะกั่วส่วนเกินมีผลต่อสมบัติเชิงกลของเซรามิก  $(Pb_{0.975}Ba_{0.025})ZrO_3$  ดังแสดงในภาพ 50



(ก)

(ข)

ภาพ 50 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์ของเซรามิกที่มีตะกั่วส่วนเกิน 1 wt.% (ก) ค่าความแข็งแบบวิกเกอร์ (ข) ค่าความแข็งแบบนूप [32]