

บทที่ 1

บทนำ

ปัจจุบันนี้เซรามิกเป็นหนึ่งในวัสดุสำคัญที่ได้เข้ามามีบทบาทอย่างมากในการพัฒนาเทคโนโลยีทางด้านอิเล็กทรอนิกส์ เนื่องจากเซรามิกบางประเภทมีสมบัติพิเศษ เช่น มีค่าสภาพยอมสัมพัทธ์สูง (high relative permittivity) และมีค่าตัวประกอบ การสูญเสียทางไดอิเล็กตริกต่ำ (low dissipation factor) จึงเหมาะแก่การนำไปประยุกต์ใช้เป็น ตัวเก็บประจุไฟฟ้า (capacitors) และนอกจากนี้ยังสามารถทำให้อุปกรณ์มีขนาดเล็กลง และมีขีดความสามารถในการทำงานที่สูงขึ้น ซึ่งเหมาะสมกับอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ในปัจจุบันเป็นอย่างยิ่ง

ในอดีตสารประกอบกลุ่มไทเทเนต (titanate) เช่นแบเรียมไทเทเนต (BaTiO_3) ได้รับความสนใจสูงมากในการนำมาผลิตเป็นตัวเก็บประจุไฟฟ้า [1] ต่อมา มีการค้นคว้าพบว่าสารประกอบกลุ่มตะกั่วบางชนิดก็สามารถให้ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ที่สูงได้เช่นเดียวกันกับกลุ่มไทเทเนต นอกจากนี้การเตรียมเซรามิกของสารประกอบกลุ่มตะกั่วยังสามารถทำการเผาซินเตอร์ได้ด้วยการใช้อุณหภูมิที่ต่ำกว่าการเตรียมเซรามิกของสารประกอบกลุ่มไทเทเนตประมาณ $300\text{--}500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ทำให้สามารถประหยัดค่าใช้จ่ายในกระบวนการผลิตลง สารประกอบกลุ่มตะกั่วที่เป็นที่รู้จักกันดีได้แก่ เลดไทเทเนต (PbTiO_3) เลดเซอร์โคเนตไทเทเนต ($\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$) และ เลดแมกนีเซียมไนโอเบต ($\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$) เป็นต้น

เลดแมกนีเซียมไนโอเบต หรือที่เรียกกันอย่างย่อว่า PMN เป็นสารซึ่งถูกสังเคราะห์ขึ้นมาครั้งแรกโดย Smolenski และ Agranovskaya ในปี ค.ศ. 1950 [2] ถูกจัดอยู่ในกลุ่มของสารประกอบเพอร์อฟสไกต์เชิงซ้อน (complex perovskites) ที่สามารถให้ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์สูง และมีพฤติกรรม การเปลี่ยนแปลงของค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ที่ไม่ขึ้นกับการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิมากนัก [3] จึงนิยมนำมาใช้ทำเป็นตัวเก็บประจุไฟฟ้า โดยเฉพาะอย่างยิ่งพวกตัวเก็บประจุไฟฟ้าแบบหลายชั้น (multilayer capacitors หรือ MLCs) พวกอุปกรณ์ไฟฟ้าเชิงแสง (electrooptic devices) ทรานสดิวเซอร์ (transducers) และตัวขับเคลื่อนไฟฟ้าเชิงกล (electrostrictive actuators) เป็นต้น [4, 5] แต่อย่างไรก็ตามจากงานวิจัยจำนวนมากได้แสดงให้เห็น

เห็นว่าในการเตรียมสารประกอบ PMN ให้ได้เฟสเชิงเดี่ยวนั้นสามารถกระทำได้ค่อนข้างยาก เนื่องจากมักจะมีสารประกอบในระบบ $\text{PbO-Nb}_2\text{O}_5$ เช่น $\text{Pb}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$, $\text{Pb}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ และ $\text{Pb}_3\text{Nb}_4\text{O}_{13}$ ที่มีโครงสร้างแบบไพโรคลอร์ (pyrochlores) เกิดขึ้นปะปนอยู่กับเฟส PMN ที่มีโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์เสมอ

ในเวลาต่อมาได้มีการเสนอทางเลือกในการสังเคราะห์สาร PMN ที่เกือบจะกำจัดเฟสไพโรคลอร์ได้ทั้งหมดขึ้น โดยกลุ่มของ Swartz และ Shrout [6] ได้เสนอวิธีการเตรียมสาร PMN ด้วยการนำแมกนีเซียมออกไซด์ (MgO) และไนโอเบียมเพนตะออกไซด์ (Nb_2O_5) มาทำปฏิกิริยากันจนกลายเป็นแมกนีเซียมไนโอเบต (MgNb_2O_6) ที่มีโครงสร้างแบบโคลัมไบต์ (columbite) ก่อนแล้วจึงนำแมกนีเซียมไนโอเบตที่ได้มาทำปฏิกิริยากับเลดออกไซด์ (PbO) ที่อุณหภูมิ 800°C นอกจากนี้ Swartz และ Shrout ยังพบอีกว่าการเติมแมกนีเซียมออกไซด์หรือเลดออกไซด์ที่มีปริมาณมากเกินไปจะช่วยให้เฟสไพโรคลอร์ถูกกำจัดลงได้อย่างสมบูรณ์ ในขณะที่กลุ่มของ Guha และ Anderson [7] ได้เสนอวิธีการเตรียมสาร PMN จากการให้เลดไนโอเบต ($\text{Pb}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$) ซึ่งได้จากการทำปฏิกิริยาระหว่างเลดออกไซด์และไนโอเบียมเพนตะออกไซด์มาทำปฏิกิริยากับแมกนีเซียมออกไซด์ ซึ่งพวกเขาพบว่าวิธีนี้สามารถลดการเกิดของเฟสไพโรคลอร์ได้ โดยอาศัยการเติมแมกนีเซียมออกไซด์ที่มากเกินไปประมาณร้อยละ 2-5 โดยน้ำหนัก แต่อย่างไรก็ตาม ถึงแม้ว่าการเติมแมกนีเซียมออกไซด์จะสามารถกำจัดเฟสไพโรคลอร์ได้ แต่แมกนีเซียมออกไซด์ที่เกินมาเหล่านี้ก็มักจะแยกตัวออกจากเกรนมากองรวมกันอยู่ที่บริเวณขอบเกรน (grain boundaries) และส่งผลในเชิงลบต่อสมบัติไดอิเล็กตริกของวัสดุ

จากผลงานวิจัยที่ผ่านมา [6-22] ได้แสดงให้เห็นว่าการเตรียม PMN ผ่านแมกนีเซียมไนโอเบตทำให้ได้ PMN เฟสเชิงเดี่ยวง่ายกว่าการเตรียมผ่านเลดไนโอเบต และยังพบอีกว่าขนาดของอนุภาคและความบริสุทธิ์ของผงแมกนีเซียมไนโอเบตเป็นปัจจัยสำคัญที่มีอิทธิพลต่อการเกิดเฟสของ PMN อย่างมาก โดยพบว่าผงแมกนีเซียมไนโอเบตที่มีขนาดอนุภาคเล็กจะยังมีความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยากับเลดออกไซด์สูง และถ้าใช้ผงแมกนีเซียมไนโอเบตที่มีความบริสุทธิ์ยิ่งสูงปริมาณเฟสของ PMN ที่ได้ก็จะสูงตามไปด้วย แต่อย่างไรก็ตามผลงานวิจัยที่กล่าวถึงการเตรียม PMN จากการใช้แมกนีเซียมไนโอเบตส่วนใหญ่จะใช้วิธีการเตรียมผงแมกนีเซียมไนโอเบตด้วยเทคนิคมิกซ์ออกไซด์ (mixed oxides) หรือแบบดั้งเดิม (conventional method) ในขณะที่งานวิจัยที่มุ่งเน้นความสนใจไปยังเรื่องของการพัฒนากระบวนการเตรียมสารแมกนีเซียมไนโอเบตนั้นแทบ

จะไม่มีเลย ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงสนใจที่จะศึกษาทดลองพัฒนาวิธีการเตรียมผงแมกนีเซียมไนโอเบต ให้มีความบริสุทธิ์สูงโดยใช้วิธีการตกตะกอนร่วมแบบออกซาเลต ซึ่งเป็นวิธีทางเคมีที่คาดว่าจะให้ผงแมกนีเซียมไนโอเบตที่มีความบริสุทธิ์สูงกว่าและมีขนาดอนุภาคเล็กกว่าวิธีมิกซ์ออกไซด์

1.1. ข้อมูลเบื้องต้นเกี่ยวกับสารแมกนีเซียมไนโอเบต

แมกนีเซียมไนโอเบตเป็นสารประกอบออกไซด์ที่ประกอบด้วยอะตอมของแมกนีเซียมไนโอเบียมและออกซิเจน มีสูตรโมเลกุลเป็น MgNb_2O_6 หรือที่นิยมเรียกกันอย่างไม่ย่อว่า MN เป็นสารที่มีโครงสร้างผลึกคล้ายกับโครงสร้างของแรโคลัมไบท์ บางทีก็มีการเรียกกันว่า แมกโนโคลัมไบท์ (magnocolumbite) [8] โครงสร้างของพวกโคลัมไบท์จะประกอบด้วยไอออนของออกซิเจนที่แพคตัวกันแน่นแบบ hexagonal close-packed โดยปริมาณครึ่งหนึ่งของช่องว่างที่เกิดขึ้นภายในจากการแพคตัวของออกซิเจนซึ่งเป็น octahedral hole จะเป็นที่อยู่ของพวกไอออนของโลหะ ซึ่งในกรณีนี้ก็คือ แมกนีเซียม และไนโอเบียมนั่นเอง [9]

สาร MgNb_2O_6 ดังกล่าวนี้นี้เคยถูกกล่าวถึงกันบ้างมานานหลายปี โดยถูกสังเคราะห์ขึ้นมาเพื่อใช้เป็นตัวกลางในการปรับปรุงคุณภาพของการเตรียมสารบางชนิด เช่น $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ สำหรับใช้งานในอุปกรณ์ไมโครเวฟ [10] และต่อมาได้มีการค้นพบวิธีการเตรียมสาร PMN ที่มีคุณภาพสูงด้วยการใช้ MgNb_2O_6 เป็นตัวกลางได้สำเร็จ จึงทำให้สาร MgNb_2O_6 เริ่มได้รับความสนใจขึ้นมาอีกครั้งหนึ่ง [6]

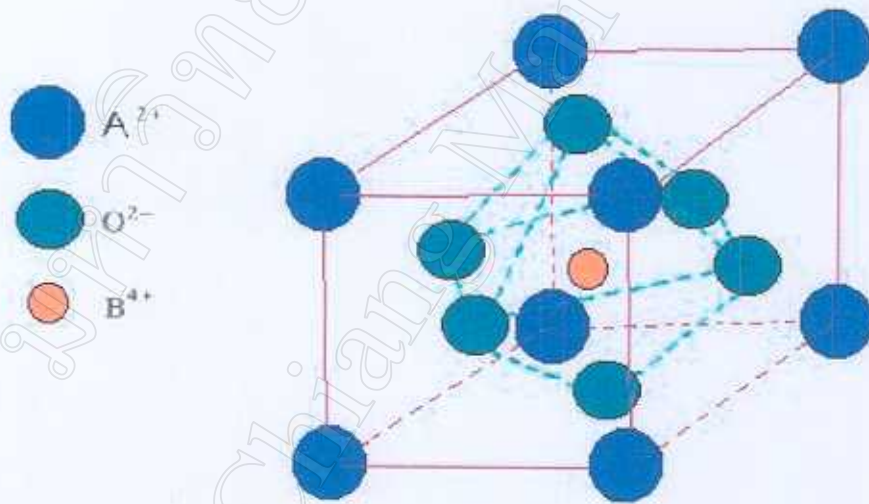
เลดแมกนีเซียมไนโอเบตเป็นสารประกอบที่จัดอยู่ในกลุ่มของตะกั่วออกไซด์ที่มีโครงสร้างผลึกแบบเพอรอฟสไกท์ มีสูตรทั่วไปคือ ABO_3 ที่ประกอบไปด้วยไอออนบวกทั้งขนาดใหญ่และเล็กเกาะแพคกันอยู่ โดยไอออนบวกที่ตำแหน่ง A จะเกิดการโคออร์ดิเนตกับไอออนของออกซิเจนจำนวน 12 ไอออน และไอออนบวกที่ตำแหน่ง B จะโคออร์ดิเนตกับไอออนของออกซิเจนจำนวน 8 ไอออน ในระบบคิวบิกเพอรอฟสไกท์นั้น ไอออน A จะอยู่ที่มุมทั้งแปดของคิวบิก ส่วนไอออน B จะอยู่ที่ตำแหน่งใจกลางของคิวบิก ในขณะที่ไอออนของออกซิเจนจะอยู่ที่ใจกลางของแต่ละหน้าทั้งหกหน้าของคิวบิก ซึ่งเมื่อลากเส้นเชื่อมต่อไอออนของออกซิเจนทั้งหมดจะได้เป็นรูปแบบออกตะฮีดรอน (octahedron) ดังแสดงในรูป 1.1

นอกจากนี้ยังมีกลุ่มสารประกอบพวกตะกั่ว เพอร์อฟสไกต์เชิงซ้อนที่มีการใช้ตำแหน่ง B ร่วมกันของไอออนบวกมากกว่า 1 ชนิด ซึ่งมีวาเลนซ์อิเล็กตรอนที่แตกต่างกัน โดยมีสูตรทั่วไปคือ $Pb(B'_x, B''_{1-x})O_3$ เมื่อ

B' เป็นไอออนที่มีจำนวนเลขออกซิเดชันน้อยกว่า 4 เช่น Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Sc^{3+} , Fe^{3+} , In^{3+} , Yb^{3+} และ

B'' เป็นไอออนที่มีจำนวนเลขออกซิเดชันมากกว่า 4 หรือ มีอิเล็กตรอนชั้นนอกสุดเป็นออร์บิทัล d เช่น Ti^{4+} , Zr^{4+} , Nb^{5+} และ Ta^{5+} เป็นต้น

ซึ่งในกรณีของสาร PMN นั้นที่ตำแหน่ง B' จะเป็นไอออนที่มีจำนวนเลขออกซิเดชันน้อยกว่า 4 คือ Mg^{2+} และที่ตำแหน่ง B'' จะเป็นไอออนที่มีจำนวนเลขออกซิเดชันมากกว่า 4 คือ Nb^{5+}



รูป 1.1 โครงสร้างแบบเพอร์อฟสไกต์ ABO_3 ทั่วไป [11]

1.2 เทคนิคการเตรียมผงเซรามิก

จากการศึกษาค้นคว้าเอกสารทางวิชาการที่เกี่ยวข้องพบว่าในปัจจุบันมีวิธีการเตรียมผงเซรามิก อยู่หลายวิธี ได้แก่

1.2.1 วิธีมิกซ์ออกไซด์ (Mixed oxide method)

เป็นวิธีการเตรียมผงที่นิยมนำมาใช้กันอย่างกว้างขวางมาเป็นเวลากว่า 60 ปีแล้ว ทั้งนี้เนื่องจากเป็นวิธีที่ง่ายตรงไปตรงมา สามารถกระทำได้โดยการนำสารตั้งต้นที่อยู่ในรูปของสารประกอบออกไซด์ซึ่งมีสถานะเป็นของแข็งตามอัตราส่วนที่ต้องการมาคลุกเคล้าให้ผสมเป็นเนื้อเดียวกัน โดยอาจมีการใช้ลูกบิด หรือแกนตีช่วยลดขนาดอนุภาคของสารตั้งต้นไปพร้อมๆ กับการผสม จากนั้นจึงนำไปเผาเพื่อทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิที่เหมาะสม ดังเช่นตัวอย่างของการเตรียมผงแมกนีเซียมไนโอเบต ซึ่งสามารถแสดงได้ดังสมการ



1.2.2 วิธีแบบซอล-เจล (Sol-gel method)

ในการเตรียมสารด้วยวิธีนี้จะเริ่มจากการใช้สารตั้งต้นที่อยู่ในสภาพของสารละลาย ซึ่งผสมเข้ากันได้เป็นอย่างดีและสามารถทำปฏิกิริยากันในระดับโมเลกุล ทำให้เกิดโมเลกุลที่เป็นสายโซ่ยาว หรือเกิดอนุภาคที่มีขนาดเล็กกระจายตัวอยู่ในของเหลวที่เรียกว่า ซอล (sol) เมื่อความเข้มข้นของสารละลายเพิ่มขึ้น ความหนืดของสารละลายจะสูงขึ้นจนกระทั่งกลายสภาพเป็นสารกึ่งแข็งกึ่งเหลวที่เรียกว่า เจล (gel) จากนั้นจึงนำเจลที่ได้ไปทำให้แห้งสนิท แล้วบดให้เป็นผงละเอียดก่อนจะนำไปเผาแคลไซน์ด้วยอุณหภูมิที่เหมาะสมต่อไป วิธีการเตรียมแบบซอล-เจลจะทำให้ได้ผงที่มีขนาดเล็กและมีความบริสุทธิ์สูงมาก แต่อย่างไรก็ตามสารตั้งต้นที่นำมาใช้ส่วนใหญ่มีราคาสูงและมีวิธีการค่อนข้างยุ่งยากซับซ้อนกว่าวิธีมิกซ์ออกไซด์มาก

1.2.3 วิธีการระเหยแห้ง (Evaporation to dryness method)

วิธีการระเหยสารให้แห้งจะอาศัยวิธีการระเหยสารที่เป็นตัวทำละลาย หรือสารที่ไม่ต้องการในสารละลายออกไป จนกระทั่งเหลืออยู่แต่ตะกอนของสารที่ต้องการ ซึ่งวิธีการนี้จะเริ่มต้นจากการนำเอาสารละลายของโลหะต่างๆ ที่ต้องการมาผสมกัน โดยเชื่อว่าส่วนผสมเหล่านี้ น่าจะเกิดการผสมกันในระดับโมเลกุลเพราะสารทั้งหมดอยู่ในเฟสเดียวกัน เมื่อให้ความร้อนแก่สารละลายผสมจนถึงอุณหภูมิที่พอเหมาะช่วงหนึ่ง ตัวทำละลายหรือสารที่ไม่ต้องการจะถูกกำจัดออกไป เหลือไว้แต่เพียงตะกอนของสารที่ยังคงมีส่วนผสมในระดับโมเลกุลเหมือนเดิม วิธีการนี้จึงน่าที่จะให้ผลที่ดีกว่าผลที่เตรียมด้วยวิธีมิกซ์ออกไซด์

1.2.4 วิธีไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothermal method)

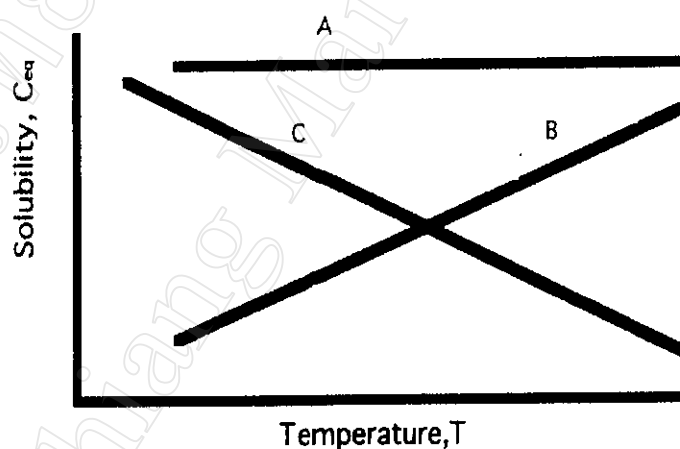
วิธีการเตรียมสารแบบไฮโดรเทอร์มอล เป็นวิธีที่ได้รับความนิยมอย่างกว้างขวางในการเตรียมผงเซรามิกในปัจจุบัน เนื่องจากผงที่เตรียมได้มีความสม่ำเสมอทั้งองค์ประกอบทางเคมีและขนาดของอนุภาค การเตรียมด้วยวิธีนี้สามารถกระทำได้เพียงขั้นตอนเดียวที่อุณหภูมิและความดันสูงปานกลางโดยไม่ต้องผ่านขั้นตอนการแคลไซน์ และมีอุณหภูมิของการซินเตอร์ต่ำเมื่อเทียบกับผงที่เตรียมได้จากกระบวนการเตรียมทางเคมีอื่นๆ เพราะอนุภาคของผงที่เตรียมได้มีขนาดเล็กกว่า แต่วิธีการเตรียมแบบนี้จะต้องมีการควบคุมค่าพีเอช อุณหภูมิและความเข้มข้นของสารที่เข้าทำปฏิกิริยากันใน reactor ที่มีเครื่องควบคุมอัตราการคน

1.2.5 วิธีการตกตะกอนร่วม (Co-precipitation method)

เทคนิคการตกตะกอนจะอาศัยวิธีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิหรือความดันของสารละลายเพื่อให้เกิดมีการตกตะกอนขึ้น ซึ่งกระบวนการหลักที่เกิดขึ้นในการตกตะกอนจะประกอบด้วย การเกิดนิวเคลียส (nucleation) และการเติบโต (growth) โดยทั่วไปแล้วถ้าระบบมีอัตราการเกิดนิวเคลียสที่สูง แต่มีอัตราการเติบโตที่ช้า อนุภาคของตะกอนที่ได้ออกมาจะมีขนาดเล็ก ตัวแปรสำคัญที่มีผลต่อความบริสุทธิ์และลักษณะทางกายภาพของตะกอนที่เตรียมได้ ได้แก่ ความเข้มข้นบรรยากาศ พีเอช และอัตราการผสมสารละลาย [12] เป็นต้น

วิธีการตกตะกอนเป็นเทคนิคที่ถูกนำมาใช้ในการเตรียมผงเซรามิกกันอย่างแพร่หลายในปัจจุบัน [13, 14] เนื่องจากสามารถทำให้เกิดผลิตภัณฑ์ที่มีความบริสุทธิ์สูง และยังสามารถควบคุมลักษณะพื้นฐาน (morphology) และการแจกแจงของขนาดอนุภาค (particle size distribution) ได้เป็นอย่างดี แต่อย่างไรก็ตามวิธีการตกตะกอนดังกล่าวนี้มีข้อเสียตรงที่ จะต้องมีการแยกตะกอนออกจากสารละลาย การทำให้แห้งและการให้ความร้อนแก่ตะกอนเพื่อทำให้เกิดเป็นผงเซรามิกตามที่ต้องการ ซึ่งวิธีการทำให้แห้งและการแคลไซน์มักทำให้ตะกอนและผงเซรามิกเกิดการเกาะกันเป็นกลุ่มก้อน

การทำให้เกิดสารละลายอิ่มตัวยิ่งยวด (supersaturated solution) จะเหนี่ยวนำให้เกิดนิวเคลียสและการเติบโตขึ้น ซึ่งการทำให้เกิดสารละลายอิ่มตัวยิ่งยวดนั้นมีหลายวิธี ดังแสดงในรูป 1.2



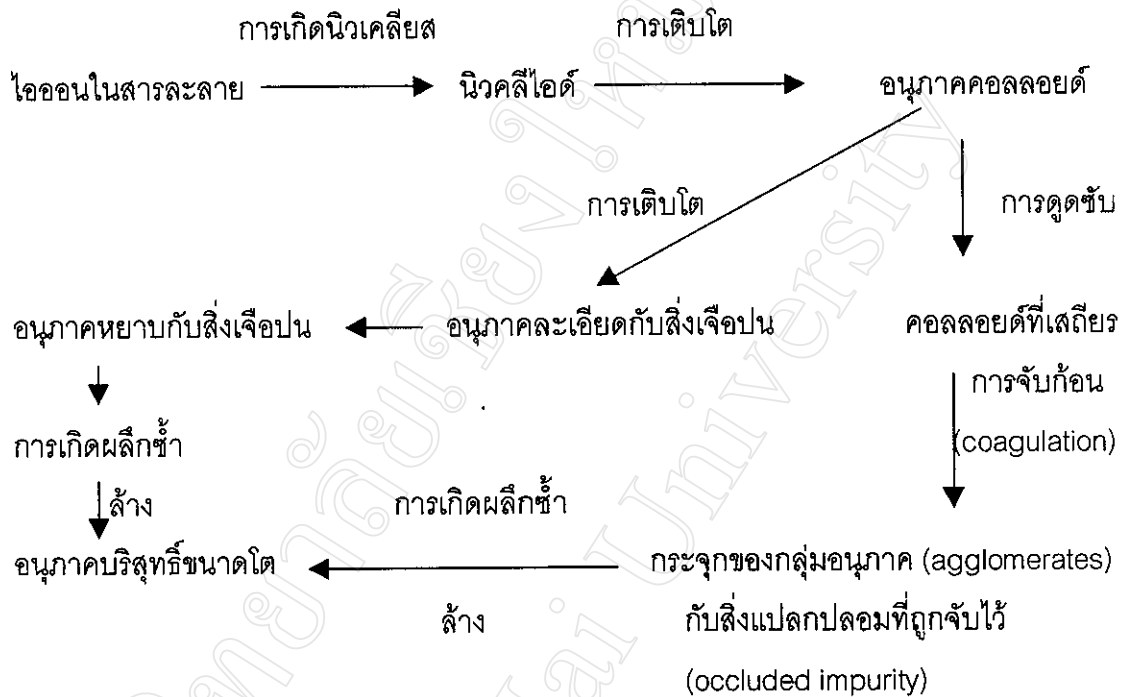
รูป 1.2 กราฟแสดงค่าการละลายของผลึกแบบต่างๆ เมื่อเส้น A แสดงถึงพฤติกรรมการละลายของสารที่ไม่ขึ้นกับอุณหภูมิ (isothermal solubility) ส่วนเส้น B แสดงถึงพฤติกรรมการละลายของสารที่เพิ่มขึ้นตามการเพิ่มของอุณหภูมิ (positive temperature coefficient of solubility) และเส้น C แสดงถึงพฤติกรรมการละลายของสารที่ลดลงตามการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิ (negative temperature coefficient of solubility) [15]

กราฟ A เป็นระบบที่มีพฤติกรรมในการละลายที่ไม่ขึ้นกับการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิ การระเหยจะสามารถทำให้เกิดสารละลายอิ่มตัวยิ่งยวด กราฟ B เป็นระบบที่มีพฤติกรรมในการละลายเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิ การลดอุณหภูมิของระบบลงจะทำให้เกิดสารละลายอิ่มตัวยิ่งยวดได้ ส่วนกราฟ C เป็นระบบที่มีพฤติกรรมในการละลายลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น จึงสามารถทำให้เกิดสารละลายอิ่มตัวยิ่งยวดโดยการเพิ่มอุณหภูมิ

นอกจากนี้ยังสามารถทำให้สารละลายเกิดการอิ่มตัวยิ่งยวดและเกิดการตกตะกอนได้โดยใช้ความดันที่เหมาะสม หรือใช้วิธีการเติมสารเคมีที่เหมาะสมลงไป เรียกสารเคมีที่เติมลงไปเพื่อทำให้เกิดตะกอนนี้ว่า ตัวตกตะกอน (precipitating agent) เมื่อเติมสารเคมีนี้ลงไปจะทำให้เกิดตะกอนขององค์ประกอบที่สามารถละลายได้น้อย ทำให้สารละลายเกิดการอิ่มตัวยิ่งยวดสูงขึ้น ส่งผลทำให้ระบบมีอัตราการเกิดนิวเคลียสสูงขึ้นจนทำให้ตะกอนที่ได้มีขนาดของอนุภาคเล็กลง หรืออาจจะทำให้มีการตกตะกอนของไอออนทั้งหมดอย่างรวดเร็ว ซึ่งก็อาจจะทำให้มีโมเลกุลหรือไอออนของสารแปลกปลอมปะปนเข้ามาอยู่ในเนื้อของตะกอนได้ ดังนั้นการเติมตัวตกตะกอนจึงควรเติมลงไปอย่างช้าๆ และคนสารละลายอย่างสม่ำเสมอเพื่อช่วยให้ระบบมีการตกตะกอนช้าๆ และเป็นไปอย่างทั่วถึง และการให้อุณหภูมิในสารละลายที่เหมาะสมจะทำให้ตะกอนที่ได้มีขนาดใหญ่ขึ้นและสะดวกต่อการกรองไปใช้งานต่อไป

การควบคุมการตกตะกอนสามารถทำได้โดยการควบคุมอัตราการผสมกัน อุณหภูมิของสารละลาย ความเข้มข้นของสารละลาย (ถ้าความเข้มข้นของสารละลายมากเกินไปจะทำให้อนุภาคมีขนาดใหญ่) และค่าพีเอช รวมทั้งการคนสารละลาย เช่น ทำการผสมกันในเครื่องอัลตราโซนิก (ultrasonic mixing) จะทำให้ขนาดอนุภาคที่เกิดขึ้นมีขนาดเล็กและสม่ำเสมอ นอกจากนี้ยังต้องมีการตั้งสารละลายทิ้งไว้ให้เกิดตะกอนอย่างสมบูรณ์ บางกรณีจะใช้เวลาเพียง 5 นาที บางกรณีอาจใช้เวลานานกว่า 24 ชั่วโมง ทั้งนี้ขึ้นกับชนิดของปฏิกิริยา

กระบวนการเตรียมผงด้วยเทคนิคการตกตะกอนสามารถแสดงได้ดังแผนภาพในรูป 1.3

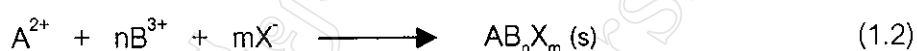


รูป 1.3 ขบวนการที่เกิดขึ้นในการตกตะกอน [16]

เทคนิคที่นิยมใช้ในการเตรียมผงเซรามิกโดยการตกตะกอนสารตั้งต้นที่อยู่ในรูปของเกลือด้วยการใช้สารช่วยตกตะกอน แล้วผ่านกระบวนการแคลไซน์เพื่อให้ได้เป็นสารประกอบออกไซด์ เรียกว่า เทคนิคการตกตะกอนร่วม ซึ่งเป็นวิธีการที่สามารถผสมสารให้เข้ากันในระดับอะตอมได้ โดยเริ่มจากการผสมสารละลายของโลหะที่ต้องการเตรียม หลังจากนั้นจึงเติมสารช่วยตกตะกอน เช่น ออกซาลิก กรดซิตริก หรือ แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ เป็นต้น เนื่องจากสารประกอบของโลหะเหล่านี้มีความสามารถในการละลายต่ำ และจะเรียกชื่อของแต่ละเทคนิคตามชนิดของสารช่วยตกตะกอนที่ใช้ เช่น เทคนิคออกซาลेट หรือ เทคนิคซิเตรต เป็นต้น

สำหรับขบวนการที่อาจเกิดขึ้นในการตกตะกอนร่วมนั้นมีอยู่ด้วยกัน 2 แบบที่เป็นไปได้คือ

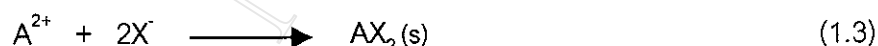
1) การตกตะกอนร่วมนั้นแบบที่เรียกว่า true coprecipitation ซึ่งเป็นการตกตะกอนของผลึกโลหะผสมด้วยอัตราส่วนที่แน่นอน โดยการนำสารละลาย A และสารละลาย B มาผสมกัน จากนั้นจึงตกตะกอนสารละลายทั้งสองโดยการเติมสารละลาย X ลงไปในสารละลายผสมทั้งสอง ซึ่งสามารถแสดงการเกิดปฏิกิริยาได้ดังสมการ



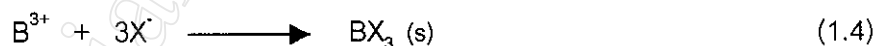
เมื่อ n และ m คือจำนวนโมลของ B และ X ตามลำดับ

จากปฏิกิริยาดังกล่าวสารผลิตภัณฑ์ที่เตรียมได้จะมีค่าความสามารถในการละลายขึ้นอยู่กับค่าคงที่ของการละลาย (K_{sp}) ของ AB_nX_m

2) การตกตะกอนร่วมนั้นแบบที่เรียกว่า simultaneous precipitation and coaggregation ซึ่งเป็นการแยกตะกอนของอนุภาคของสารให้อยู่ในรูป metal oxalate ของสารแต่ละตัว สามารถแสดงปฏิกิริยาได้ดังสมการที่ 1.3 และ 1.4 ดังนี้



ละลายได้ตามค่า K_{sp} ของ AX_2

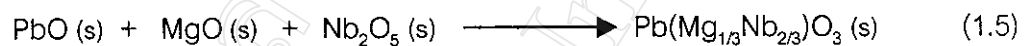


ละลายได้ตามค่า K_{sp} ของ BX_3

จากปฏิกิริยาข้างต้นจะเกิด AX_2 และ BX_3 ซึ่งสามารถเกาะกลุ่มกันแล้วตกตะกอนลงมา การตกตะกอนแบบนี้จะต้องพิจารณาถึงความสามารถในการละลายของเกลือทั้งสองเพื่อให้ได้กลุ่มก้อนของตะกอนที่มีสัดส่วนองค์ประกอบทางเคมีที่แน่นอน ซึ่งขบวนการที่เกิดขึ้นจะเป็นแบบที่ (1) หรือ (2) นั้นจะขึ้นอยู่กับพฤติกรรมทางเทอร์โมไดนามิกส์ของสารละลายเป็นสำคัญ

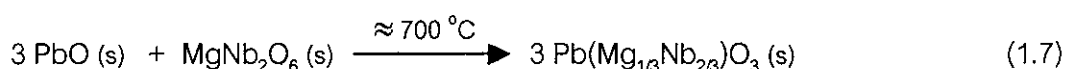
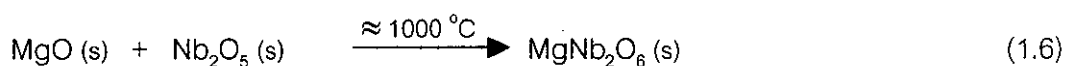
1.3 สรุปงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

หลังจากที่มีการค้นพบสาร PMN ในช่วงประมาณปี ค.ศ. 1950 [2] ก็ได้มีการศึกษาและพัฒนาประสิทธิภาพของกระบวนการเตรียม PMN ให้มากยิ่งขึ้นตามลำดับ ซึ่งสามารถจัดจำแนกตามลักษณะของขั้นตอนที่ใช้ได้เป็น 2 ประเภท คือ การเตรียมแบบขั้นตอนเดียว และการเตรียมแบบสองขั้นตอน สำหรับการเตรียมแบบขั้นตอนเดียวนั้นสามารถทำได้โดยการนำสารประกอบของโลหะทั้งสามชนิดมาทำปฏิกิริยาเคมีกันให้แล้วเสร็จในขั้นตอนเดียวภายใต้สภาวะในการเผาที่เหมาะสม เช่น การนำเลดออกไซด์ แมกนีเซียมออกไซด์ และไนโอเบียมเพนตะออกไซด์มาผสมกันแล้วเผาที่อุณหภูมิที่เหมาะสม ซึ่งแสดงด้วยสมการ



อย่างไรก็ตามงานวิจัยจำนวนมากได้แสดงให้เห็นว่าการเตรียม PMN แบบขั้นตอนเดียวไม่มีความบริสุทธิ์สูงนั้นสามารถทำได้ยาก เพราะมักจะพบว่ามีสารแปลกปลอมปะปนอยู่ด้วยเสมอโดยเฉพาะสารที่มีโครงสร้างแบบไพโรคลอร์ (pyrochlore) [17] ดังนั้นการค้นหาวิธีการเตรียมแบบใหม่ที่มีประสิทธิภาพสูงยิ่งขึ้นจึงกลายเป็นเรื่องที่ได้รับคามสนใจอย่างมากดังเช่น ตัวอย่างที่จะกล่าวถึงต่อไปนี้

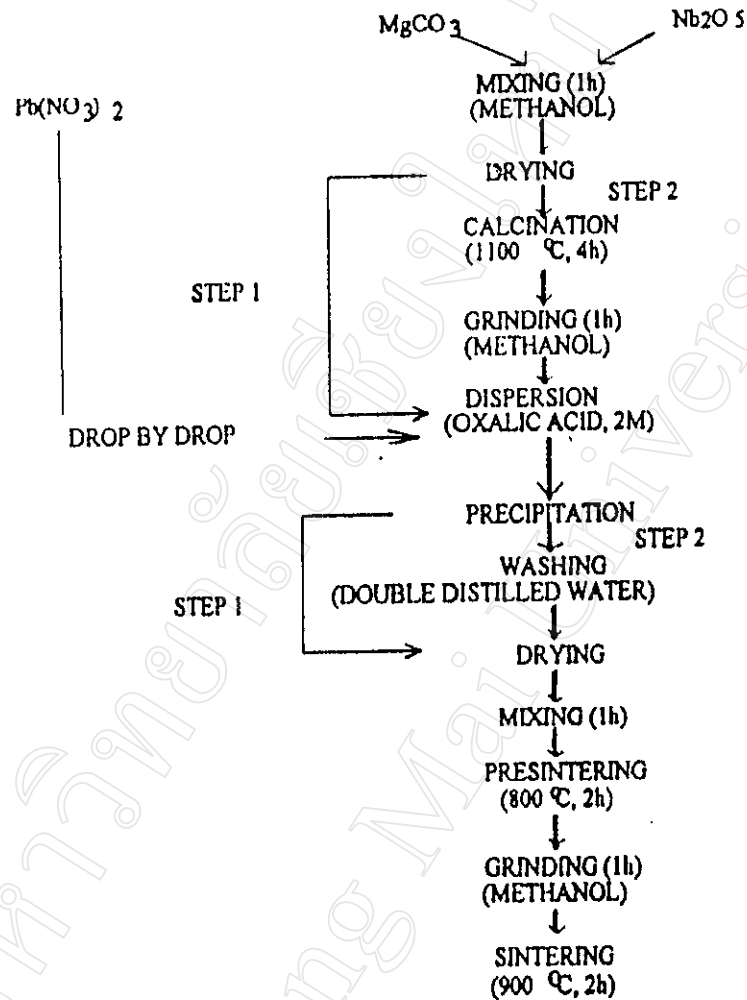
ในปี ค.ศ. 1982 Swartz และ Shrout [6] ได้เสนอวิธีการเตรียมผง PMN ด้วยการใช้อิมิกซ์ออกไซด์แบบสองขั้นตอนที่ประกอบด้วยการเตรียมผงแมกนีเซียมไนโอเบต (MgNb_2O_6) ที่ได้จากปฏิกิริยาระหว่างแมกนีเซียมออกไซด์และไนโอเบียมเพนตะออกไซด์ที่อุณหภูมิสูงก่อน หลังจากนั้นจึงนำผงแมกนีเซียมไนโอเบตที่เตรียมได้ไปทำปฏิกิริยากับเลดออกไซด์ด้วยการใช้อุณหภูมิที่ต่ำลงอีกทีเพื่อเตรียมเป็น PMN ดังแสดงด้วยสมการ



การเตรียมด้วยวิธีนี้จะประสบความสำเร็จมากน้อยเพียงใดนั้นก็ขึ้นอยู่กับปัจจัยในขั้นตอนของการเตรียมหลายประการด้วยกัน เช่น ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาของสารตั้งต้นที่ใช้โดยเฉพาะอย่างยิ่งสารตั้งต้นที่เป็นแหล่งของแมกนีเซียม ระดับของการผสมเข้ากัน การป้องกันไม่ให้เกิดมีการระเหยของเลดออกไซด์ และการเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับของเฟส PMN กลายเป็นเฟสของสารไพโรคลอร์ ในขณะที่มีการให้ความร้อน เป็นต้น เทคนิคการเตรียม PMN ด้วยวิธีโคลัมโบท์มีข้อดีอยู่สองประการหลักคือ 1) มีการกระจายตัวของสารประกอบออกไซด์ที่ทนความร้อนสูง (แมกนีเซียมออกไซด์และไนโอเบียมเพนตะออกไซด์) ให้ผสมกันอยู่ในระดับอะตอมได้จึงช่วยลดโอกาสในการเกิดเฟสไพโรคลอร์ และ 2) เลดออกไซด์จะไปทำปฏิกิริยากับแมกนีเซียมไนโอเบตเพื่อเกิดเป็น PMN ที่มีโครงสร้างเพอรอฟสไกต์โดยตรงจึงช่วยลดโอกาสในการทำปฏิกิริยากันระหว่างเลดออกไซด์กับไนโอเบียมออกไซด์ที่เป็นสาเหตุสำคัญของการก่อเกิดเฟสไพโรคลอร์

ต่อมาในปี ค.ศ. 1987 Shrout และ Halliyal [18] ได้รายงานผลการทดลองพัฒนากรรมวิธีการเตรียมผง PMN โดยผ่านสารตัวกลางแมกนีเซียมไนโอเบต (MgNb_2O_6) ที่เตรียมได้จากการใช้แมกนีเซียมออกไซด์ทำปฏิกิริยากับไนโอเบียมเพนตะออกไซด์ แล้วจึงนำผง MgNb_2O_6 ที่ได้มาทำปฏิกิริยากับเลดออกไซด์อีกที โดยพบว่าการเตรียมด้วยวิธีนี้ได้ผง PMN ที่มีความบริสุทธิ์สูงถึงร้อยละ 95 และเมื่อทำการเติมผงเลดออกไซด์ หรือ แมกนีเซียมออกไซด์ลงไปในปริมาณที่มากเกินไป จะทำให้สามารถเตรียมผง PMN ที่มีความบริสุทธิ์สูงถึงร้อยละ 100 ได้สำเร็จโดยใช้อุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ให้ได้ MgNb_2O_6 ที่ 1000°C

ในปี ค.ศ. 1993 Gupta และ Kulkarni [19] ได้ทำการสังเคราะห์ผง PMN โดยนำวิธีการตกตะกอนร่วมแบบออกซาเลตมาใช้ในบางช่วงของขั้นตอนการเตรียมทั้งหมด โดยการนำผงแมกนีเซียมไนโอเบตที่เตรียมโดยวิธีมิกรีออกไซด์จากปฏิกิริยาระหว่างแมกนีเซียมออกไซด์กับไนโอเบียมเพนตะออกไซด์ที่มีการเผาแคลไซน์ด้วยอุณหภูมิ 1100°C เป็นเวลานาน 4 ชั่วโมงมาทำให้เกิดการกระจายตัวในกรดออกซาลิกก่อน แล้วจึงเติมเลดไนเตรตลงไปเพื่อให้เกิดเป็น PMN ขึ้นดังแผนภาพแสดงในรูป 1.4



รูป 1.4 แสดงแผนภาพการสังเคราะห์ผง PMN ที่ Gupta และ Kulkarni ใช้ [19]

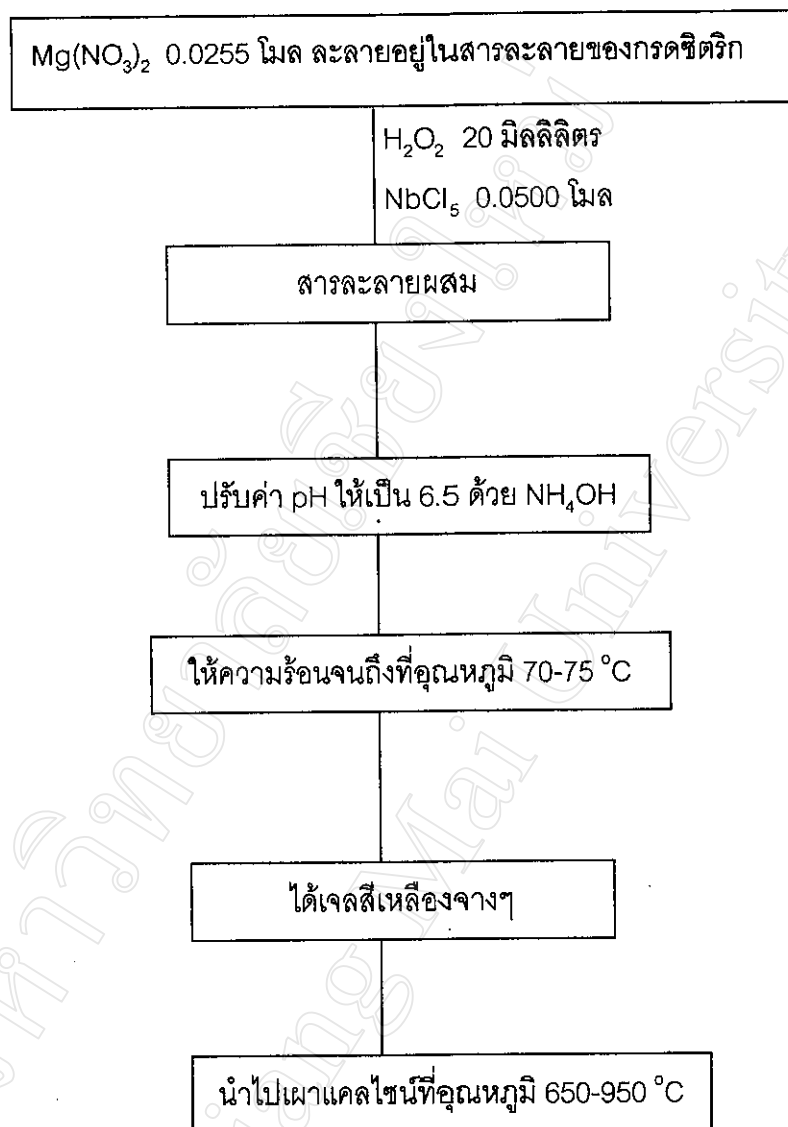
จากผลการทดลอง Gupta และ Kulkarni พบว่าสามารถทำการเตรียม PMN ที่มีความบริสุทธิ์สูงได้ด้วยการใช้อุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ที่ค่อนข้างต่ำเพียง 900 °C เท่านั้น

ในปี ค.ศ. 1994 Saha และคณะ [20] ได้รายงานผลการทดลองเตรียม PMN ที่มีการใช้แมกนีเซียมไนโอเบตเป็นสารตั้งต้นด้วยวิธีทางกล 2 แบบ โดยในแบบแรกใช้แมกนีเซียมไนโอเบตที่เตรียมได้จากปฏิกิริยาระหว่างแมกนีเซียมไฮดรอกไซด์คาร์บอเนตและไนโอเบียมเพนตะออกไซด์ ส่วนวิธีที่สองจะใช้แมกนีเซียมไนโอเบตที่เตรียมได้จากผลโลหะของแมกนีเซียมและไนโอเบียม ซึ่ง Saha และคณะ พบว่าในการเตรียมแบบแรกจะได้แมกนีเซียมไนโอเบตบริสุทธิ์ที่อุณหภูมิ 1100 °C

ส่วนวิธีที่สองจะได้แมกนีเซียมไนโอเบตบริสุทธิ์ที่อุณหภูมิ 1000 °C เมื่อใช้เวลาในการเผาแคลไซน์นาน 20 ชั่วโมงเท่ากัน ส่วนสารที่ผ่านการเผาด้วยอุณหภูมิที่ต่ำกว่านี้มักจะพบว่ามีเฟสของ $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ และ Nb_2O_5 ปะปนอยู่ด้วยเสมอ นอกจากนี้ Saha และคณะ ยังพบอีกว่าถ้ายังใช้แมกนีเซียมไนโอเบตที่บริสุทธิ์มากเท่าใดมาเป็นสารตั้งต้นในการเตรียม PMN ก็จะทำให้ได้ผง PMN ที่มีความบริสุทธิ์มากยิ่งขึ้น โดยไม่ต้องมีการใช้เทคนิคการเติมสารเจือโด ๆ มาช่วยเลย

ในปี ค.ศ. 1997 Sreedhar และ Mitra [21] ได้รายงานผลการสังเคราะห์ผง PMN แบบสองขั้นตอน โดยผ่านตัวกลางสองชนิดคือแมกนีเซียมไนโอเบต (MgNb_2O_6) และ เลดไนโอเบต ($\text{Pb}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$) การเตรียม MgNb_2O_6 ที่บริสุทธิ์ทำได้โดยการผสมสารประกอบระหว่างแมกนีเซียมไนเตรด ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$) กับไนโอเบียมเพนตะออกไซด์ในอัตราส่วนโดยโมลเป็น 1:1 แล้วเผาที่อุณหภูมิ 1000 °C เป็นเวลา 2 วัน และที่ 1100 °C เป็นเวลา 3 หรือ 4 วัน โดยจะต้องทำการบดหลาย ๆ ครั้ง จึงจะได้ผง MgNb_2O_6 ที่ไม่มีเฟสของ $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ และ Nb_2O_5 ปะปนอยู่ หลังจากนั้นจึงนำผง MgNb_2O_6 ที่ได้ไปทำปฏิกิริยากับเลดออกไซด์ แล้วทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิในช่วง 450-650 °C ซึ่ง Sreedhar และ Mitra พบว่า สารผสมที่ผ่านการเผาด้วยอุณหภูมิในช่วง 500-600 °C จะได้ PMN ที่มีโครงสร้างแบบเพอรอฟสไกต์ เฟสของไพโรคลอร์ $\text{Pb}_2(\text{Nb}_{2-x}\text{Mg}_x)\text{O}_{7.8}$ (เมื่อ $x \sim 0.67$ และ $\delta \sim 1.0$) เลดออกไซด์ และ แมกนีเซียมไนโอเบตที่เหลืออยู่ปะปนอยู่ด้วย แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์เป็น 700 °C โดยการเผาเป็นเวลานาน 12 ชั่วโมง พบว่าสามารถเตรียมเพอรอฟสไกต์ PMN บริสุทธิ์ได้สำเร็จ สำหรับการเตรียมผง PMN โดยการใช้ $\text{Pb}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$ เป็นสารตั้งต้นนั้น Sreedhar และ Mitra ได้ทำการเผาแคลไซน์สารผสมระหว่าง PbO กับ Nb_2O_5 ในอัตราส่วน 3:1 ที่อุณหภูมิ 750 °C ก่อน แล้วจึงนำผงที่ได้ไปทำปฏิกิริยากับแมกนีเซียมไฮดรอกไซด์ต่อเพื่อเตรียมเป็น PMN โดยพบว่าในช่วงอุณหภูมิ 750 °C สารที่เตรียมได้จะมีทั้งเพอรอฟสไกต์ PMN และไพโรคลอร์ $\text{Pb}_2(\text{Nb}_{2-x}\text{Mg}_x)\text{O}_{7.8}$ ซึ่ง Sreedhar และ Mitra ได้สรุปว่าพลังงานกระตุ้นของการเกิดเฟสเพอรอฟสไกต์ PMN ของระบบ PbO กับ MgNb_2O_6 นั้นจะน้อยกว่าในกรณีของระบบ MgO กับ $\text{Pb}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$

ต่อมาในปีเดียวกันนี้ Hong และคณะ [5] ได้รายงานผลการเตรียมผง PMN ที่มีการใช้แมกนีเซียมไนโอเบต (MgNb_2O_6) ที่เตรียมได้จากวิธีซิเทรตเจล โดยมีการใช้แมกนีเซียมไนเตรดและไนโอเบียมเพนตะคลอไรด์เป็นสารตั้งต้น ซึ่งวิธีการเตรียม MgNb_2O_6 ดังกล่าวนี้นี้สามารถแสดงได้ดังรูป 1.5



รูป 1.5 แผนผังการเตรียมผง MgNb_2O_6 ด้วยวิธีซีเทรตเจล

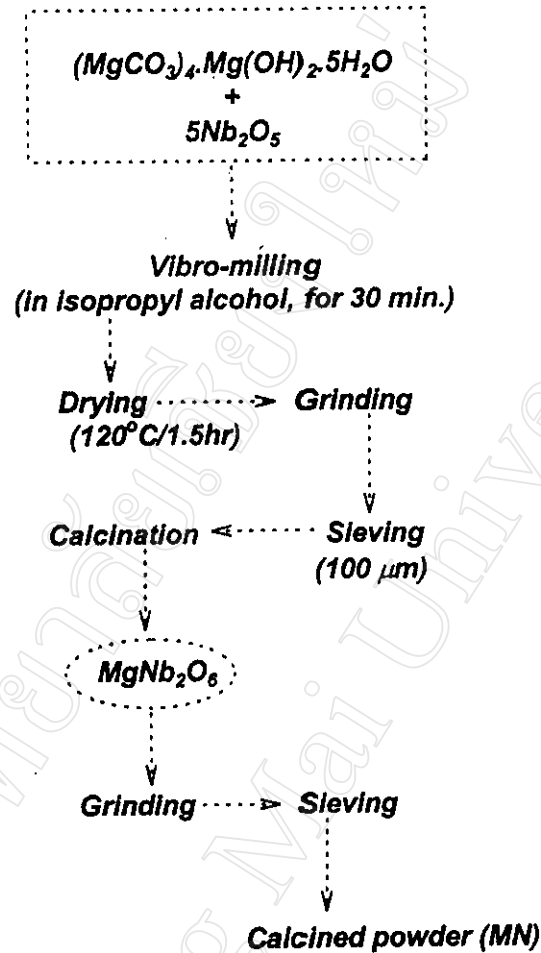
จากผลการตรวจสอบผงที่ผ่านการเผาแคลไซน์ในช่วงอุณหภูมิ 650-950 °C Hong และคณะ พบว่าสามารถทำการเตรียมผง MgNb_2O_6 ได้ที่ทุกค่าอุณหภูมิโดยส่วนใหญ่มักจะมีเฟสของ $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ และ Nb_2O_5 ปะปนอยู่ด้วยเสมอ แต่อย่างไรก็ตามการเตรียม MgNb_2O_6 โดยวิธีซีเทรตเจลนี้จะทำให้ได้ผง MgNb_2O_6 ที่มีขนาดอนุภาคที่เล็กโดยมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยประมาณ 0.53 ไมโครเมตร ซึ่งมีขนาดที่เล็กกว่าผง MgNb_2O_6 ที่เตรียมโดยวิธีมิกซ์ออกไซด์ซึ่งมีขนาดอนุภาคโดยเฉลี่ยประมาณ 0.64 ไมโครเมตร และเนื่องจากการที่ MgNb_2O_6 ที่เตรียมโดยวิธีซีเทรตเจลมีขนาดอนุภาคที่เล็กกว่า จึงส่งผลทำให้มีความว่องไวในการทำปฏิกิริยากับเลดออกไซด์เพื่อเกิดเป็น

เฟสของ PMN มากกว่า MgNb_2O_6 ที่เตรียมโดยวิธีมิกซ์ออกไซด์ นอกจากนี้ Hong และคณะ ยังพบอีกว่าผง PMN ที่เตรียมผ่านทาง MgNb_2O_6 ที่เตรียมโดยวิธีเทรตเจล จะมีขนาดของอนุภาคที่เล็กกว่าผง PMN ที่เตรียมผ่านทาง MgNb_2O_6 ที่เตรียมโดยวิธีมิกซ์ออกไซด์ และเมื่อนำไปใช้ในการเตรียมเป็นเซรามิก PMN พบว่า เซรามิกที่ได้จากการใช้ MgNb_2O_6 ที่เตรียมโดยวิธีเทรตเจลจะมีปริมาณเฟสเพอร์อฟสไกต์ PMN สูงถึงร้อยละ 99 ในขณะที่เซรามิก PMN ที่เตรียมได้จากการใช้ MgNb_2O_6 ที่เตรียมโดยวิธีมิกซ์ออกไซด์จะมีปริมาณของเฟสเพอร์อฟสไกต์ PMN เกิดขึ้นเพียงร้อยละ 93 เท่านั้น ดังนั้นการใช้ผง MgNb_2O_6 ที่เตรียมโดยวิธีเทรตเจลจึงสามารถทำให้เกิดเฟสเพอร์อฟสไกต์ของ PMN ดีกว่าการใช้ MgNb_2O_6 ที่เตรียมโดยวิธีมิกซ์ออกไซด์

ต่อมาในปี ค.ศ. 1999 Saha และคณะ [22] ได้รายงานผลการสังเคราะห์ผง PMN โดยใช้แมกนีเซียมไนโอเบตทำปฏิกิริยากับเลดออกไซด์ เพื่อศึกษาอิทธิพลของเลดออกไซด์ที่มีต่ออุณหภูมิซินเตอร์ของเซรามิก PMN และพบว่าการใช้แมกนีเซียมไนโอเบตที่ผ่านการเผาด้วยอุณหภูมิ 1300 °C จะทำให้สามารถเตรียม PMN ที่มีความบริสุทธิ์สูงได้ แต่ถ้าใช้แมกนีเซียมไนโอเบตที่ผ่านการเผาด้วยอุณหภูมิ 1100 °C จะได้ PMN ที่มีสารแปลกปลอมปนเปื้อนอยู่ด้วยเสมอ

ในปีเดียวกันนี้ Ananta และคณะ [10] ได้ทำการสังเคราะห์ผง MgNb_2O_6 ด้วยเทคนิค Vibro-milling โดยใช้แมกนีเซียมคาร์บอเนตไฮดรอกไซด์ เพนตะไฮเดรต และไนโอเบียมเพนตะออกไซด์เป็นสารตั้งต้น (รูป 1.6) ดังปฏิกิริยาแสดงด้วยสมการ





รูป 1.6 ขั้นตอนการสังเคราะห์ MgNb_2O_6 ของ Ananta และคณะ [10]

จากผลการทดลองของ Ananta และคณะ พบว่าการใช้แมกนีเซียมคาร์บอเนตไฮดรอกไซด์ เพนตะไฮเดรต เป็นแหล่งของแมกนีเซียม จะช่วยให้สามารถเตรียมผง MgNb_2O_6 ที่มีความบริสุทธิ์ สูงได้ดีกว่าการใช้แมกนีเซียมออกไซด์เป็นสารตั้งต้น โดยพบว่าสามารถเตรียมผง MgNb_2O_6 ที่มีความบริสุทธิ์สูงถึงร้อยละ 100 ได้สำเร็จด้วยการเผาที่อุณหภูมิ 1150°C เป็นเวลานาน 4 ชั่วโมง ส่วนสารผสมที่ผ่านการเผาแคลไซน์ด้วยอุณหภูมิค่าอื่นๆ พบว่ามักมีเฟสของ $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ ปะปนอยู่ ด้วยเสมอ โดยขนาดของอนุภาคผง MgNb_2O_6 ที่เตรียมได้อยู่ในช่วง 0.5-15 ไมโครเมตร เมื่อนำไปทำปฏิกิริยากับ PbO เพื่อเตรียมเป็นผง PMN ด้วยเทคนิคมิกซ์ออกไซด์ Ananta และคณะพบว่า สามารถทำการเตรียมผง PMN ที่มีโครงสร้างแบบเพอรอฟสไกต์ที่บริสุทธิ์ได้ด้วยการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800°C โดยไม่ต้องมีการเติม PbO หรือ MgO ในปริมาณที่มากเกินไป

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการตรวจวิเคราะห์สารตัวอย่างด้วยการใช้เทคนิคประเภทต่างๆ ซึ่งมี

หลักการทำงานดังรายละเอียดต่อไปนี้

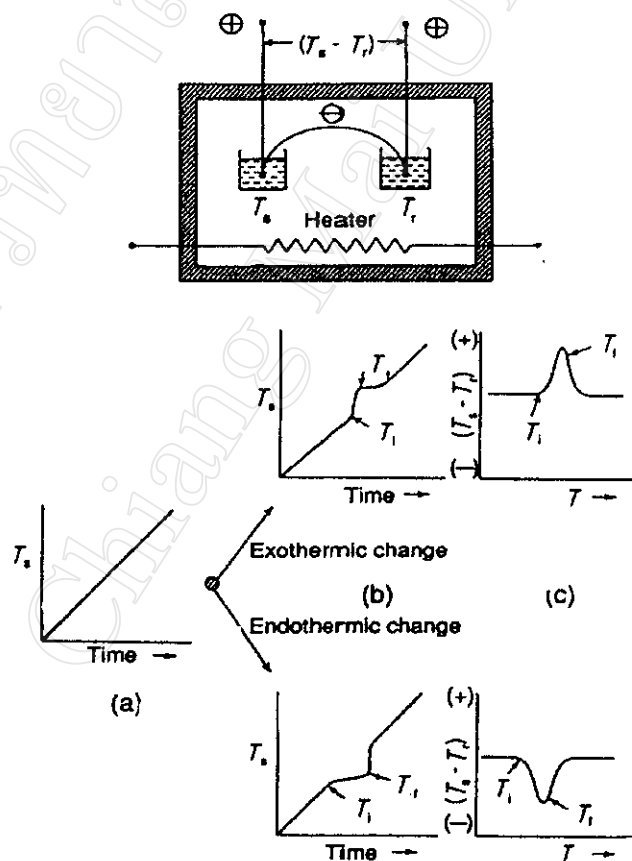
เทคนิคการวิเคราะห์ทางความร้อนคือ กลุ่มเทคนิคที่ใช้ในการตรวจวัดการเปลี่ยนแปลงสมบัติทางกายภาพของสารตั้งต้นหรือผลิตภัณฑ์เป็นฟังก์ชันของอุณหภูมิ ซึ่งสารตัวอย่างจะถูกควบคุมด้วยการโปรแกรมอุณหภูมิ การเปลี่ยนแปลงสมบัติทางความร้อนของสารตัวอย่างแต่ละชนิดจะแตกต่างกันออกไปขึ้นอยู่กับชนิดของสารที่ใช้ ซึ่งโดยทั่วไปมักใช้ 2 เทคนิคร่วมกันเช่น เทคนิค TG-DTA เป็นต้น

เป็นเทคนิคที่ใช้ในการศึกษาความเสถียรทางความร้อนของสารตัวอย่างโดยอาศัยหลักการตรวจวัดการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารตัวอย่างเทียบกับการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิ ซึ่งสามารถแบ่งเป็น 2 ประเภทใหญ่ๆ คือ 1) ประเภทไอโซเทอร์มอล เทอร์โมแกรวิเมตรี (Isothermal thermogravimetry) ซึ่งเป็นการตรวจวัดการเปลี่ยนแปลงของน้ำหนักของสารตัวอย่างเทียบกับเวลา เมื่อให้อุณหภูมิมีค่าคงที่ และ 2) ประเภทนอนไอโซเทอร์มอล เทอร์โมแกรวิเมตรี (Non-isothermal thermogravimetry) ซึ่งเป็นการตรวจวัดการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารตัวอย่างเทียบกับเวลา และอุณหภูมิ กราฟที่ได้จะเป็นการพล็อต ระหว่างน้ำหนักของสารตัวอย่างเทียบกับอุณหภูมิ ชุดอุปกรณ์ TGA สามารถแสดงได้ดังในรูป 1.7



1.4.1.2 การวิเคราะห์แบบดิฟเฟอเรนเชียลเทอร์มอล (Differential thermal analysis)

เป็นเทคนิคที่ใช้ในการศึกษาการเปลี่ยนแปลงพลังงานของสารตัวอย่างเทียบกับอุณหภูมิที่ให้แก่สาร ซึ่งถูกใช้กันอย่างแพร่หลายสำหรับการวิเคราะห์และแยกแยะสารตัวอย่างในกระบวนการที่เกี่ยวข้องกับการดูดความร้อนหรือคายความร้อน เมื่อสารถูกทำให้ร้อนขึ้นหรือเย็นตัวลงช้าๆ ซึ่งจะทำให้การตรวจวัดความแตกต่างของอุณหภูมิระหว่างสารที่ต้องการวิเคราะห์กับสารอ้างอิงที่เฉื่อย (ได้แก่ อะลูมินา (Al_2O_3) หรือ ซิลิคอนคาร์ไบด์ (SiC)) โดยที่สารตัวอย่างและสารอ้างอิงจะอยู่ภายในระบบที่เหมือนกัน หลักการทำงานของ DTA สามารถแสดงได้ดังในรูป 1.8



รูป 1.8 หลักการทำงานของเครื่อง DTA [23]

จากรูปที่ 1.8 ภายในระบบจะมีถ้วยใส่สารที่ทำจากแพลตินัม 2 ใบ ถ้วยใบแรกสำหรับใส่สารอ้างอิงแทนด้วยสัญลักษณ์ r ส่วนถ้วยอีกใบสำหรับใส่สารตัวอย่างแทนด้วยสัญลักษณ์ s และมีขดลวดให้ความร้อนเพื่อเพิ่มอุณหภูมิให้แก่ระบบโดยการควบคุมกระแสไฟฟ้าที่ไหลผ่านขดลวด โดยมีเทอร์โมคัปเปิล (thermocouple) เป็นอุปกรณ์สำหรับตรวจวัดความแตกต่างของอุณหภูมิระหว่างสาร r และ s

เครื่อง DTA จะแสดงผลออกมาในรูปของ เทอร์โมแกรม (thermogram) โดยเส้นกราฟส่วนที่อยู่เหนือค่าศูนย์จะแสดงถึงพฤติกรรมการเปลี่ยนแปลงของสารแบบคายความร้อน ส่วนเส้นกราฟที่อยู่ใต้ค่าศูนย์จะแสดงถึงพฤติกรรมการเปลี่ยนแปลงแบบดูดความร้อน [24] ซึ่งโดยทั่วไปแล้วการเปลี่ยนแปลงทางกายภาพเช่น การระเหิด การระเหย การหลอมเหลวและการดูดซับ ที่เกิดขึ้นในสารจะเป็นการเปลี่ยนแปลงแบบดูดความร้อน ในขณะที่การเปลี่ยนแปลงผลึกอาจเป็นแบบคายหรือดูดความร้อนก็ได้ ส่วนการเกิดปฏิกิริยาเคมีจะให้ทั้งพีคที่เป็นแบบคายความร้อนหรือดูดความร้อนเช่น

การเปลี่ยนแปลงแบบดูดความร้อนได้แก่

1. การคายน้ำ (dehydration)
2. การสลายตัวของโครงสร้าง
3. การเปลี่ยนแปลงรูปทางโครงสร้าง
4. การเปลี่ยนแปลงสภาพทางแม่เหล็ก (การหมดสภาพความเป็นแม่เหล็กของสารเฟอร์โรแมกเนติก) และ
5. การเกิดปฏิกิริยารีดักชัน

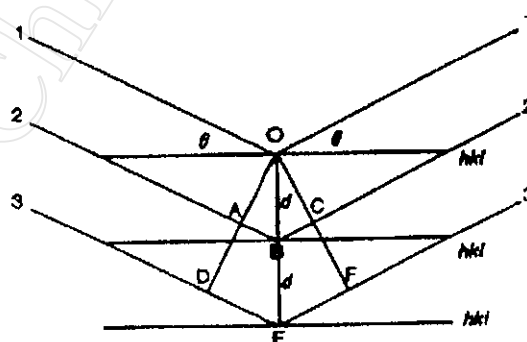
ส่วนการเปลี่ยนแปลงแบบคายความร้อนก็ได้แก่

1. การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน
2. กระบวนการแช่แข็ง
3. การก่อเกิดโครงสร้างผลึก และ
4. การเปลี่ยนรูปทางโครงสร้างเมื่อได้รับความเย็น

1.4.2 การวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction)

เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์เป็นเทคนิคการวิเคราะห์สารแบบไม่ทำลายสารตัวอย่าง (non-destructive analysis) ซึ่งนิยมนำมาใช้กันอย่างแพร่หลายในการตรวจวิเคราะห์ชนิดของเฟสที่ปรากฏในวัสดุเป็นเบื้องต้น ซึ่งข้อมูลที่ได้จากการตรวจวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์จะประกอบด้วยข้อมูลของชุดค่า d-spacing และความเข้มของรังสีที่ตรวจจับได้ ซึ่งสามารถนำไปใช้ในการคำนวณค่าแลตทิซพารามิเตอร์ (lattice parameters) โครงสร้างผลึกอย่างคร่าวๆ ชนิดของเฟสที่ปรากฏ ขนาดของเกรน (grain size) และในบางกรณีก็ยังสามารถใช้ในการวิเคราะห์ลักษณะการจัดเรียงของส่วนประกอบของโครงสร้าง (texture analysis) ได้อีกด้วย

รังสีเอ็กซ์เป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่มีค่าความยาวคลื่นอยู่ในช่วง 0.01 ถึง 10 นาโนเมตร เมื่อรังสีเอ็กซ์เกิดอันตรกิริยากับสสารจะทำให้เกิดปรากฏการณ์ต่างๆ เช่น การเปล่งแสง การดูดกลืน การกระเจิงหรือการเลี้ยวเบน ซึ่งปรากฏการณ์เหล่านี้จะมีลักษณะเฉพาะที่ขึ้นอยู่กับสารตัวอย่างแต่ละชนิด เนื่องจากของแข็งที่เป็นผลึกจะมีการจัดเรียงตัวของอะตอมอย่างเป็นระเบียบใน 3 มิติ และมีหลายชุดระนาบ เมื่อรังสีเอ็กซ์มาตกกระทบบนผิวของชุดระนาบต่างๆ ด้วยมุมที่เหมาะสมจะทำให้เกิดพฤติกรรมการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ขึ้น ซึ่งถ้ารังสีที่เลี้ยวเบนจากชุดระนาบต่างๆ มีเฟสเดียวกันจะทำให้เกิดการรวมกันแบบเสริมกันได้ ซึ่งสามารถอธิบายได้โดยใช้กฎของแบรกก์ (Bragg's law) โดยอาศัยแผนภาพจำลองในรูป 1.9



รูป 1.9 การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์จากชุดระนาบในผลึก [25]

จากรูป θ เป็นค่าของมุมที่รังสีเอ็กซ์กระทำกับผิวระนาบของผลึกซึ่งเรียกกันว่าค่ามุมของแบรกก์ (Bragg's angles)

ส่วน d เป็นค่าระยะห่างระหว่างแต่ละแผ่นระนาบของอะตอมในชุดระนาบเดียวกัน

ซึ่งค่าความแตกต่างของทางเดิน (path different) ของรังสีเอ็กซ์สามารถหาได้จากรูปที่ 1.9 โดยมีค่า

$$AB + BC = n\lambda \quad (1.9)$$

เมื่อ λ เป็นค่าความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์ และ

n เป็นจำนวนเต็มใดๆ เช่น 1, 2, 3,....

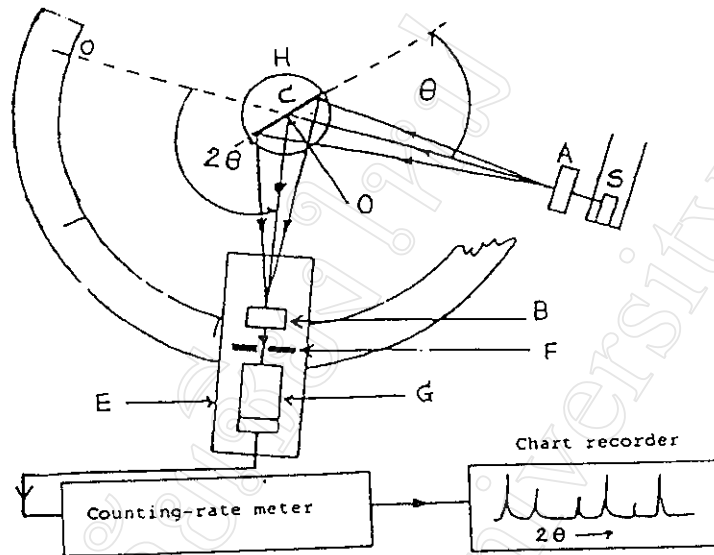
จากรูป เมื่อพิจารณา $\triangle OAB$ และ $\triangle OBC$ จะได้ว่า

$$AB = BC = d \sin \theta \quad (1.10)$$

$$\text{เพราะฉะนั้นจะได้ว่า} \quad 2d \sin \theta = n\lambda \quad (1.11)$$

ซึ่งเป็นสมการของแบรกก์นั่นเอง

หลักการทำงานของเครื่องตรวจวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์จะเริ่มจากหม้อแปลงไฟฟ้าแรงสูงปล่อยกระแสเข้าไปยังขั้วแคโทดเพื่อทำให้ไส้หลอดร้อนขึ้นจนกระทั่งเกิดมีอิเล็กตรอนมากันอยู่เป็นจำนวนมาก เมื่อเพิ่มความต่างศักย์ระหว่างขั้วแคโทดกับเป้าแอโนดให้มากขึ้นจะทำให้อิเล็กตรอนจากไส้หลอดวิ่งเข้าไปชนเป้าที่ขั้วแอโนดที่ทำด้วยโลหะทองแดง จนทำให้เกิดมีการปลดปล่อยพลังงานออกมาและรังสีเอ็กซ์ก็เป็นหนึ่งในนั้น (ส่วนใหญ่จะกลายเป็นความร้อน) ซึ่งมีทั้งรังสีเอ็กซ์แบบเฉพาะตัว (characteristic) ที่เป็น K_α และ K_β จากนั้นจึงใช้แผ่นกรอง (filter) กำจัดเอาฟิสิกของ K_β ออกไปเพื่อให้เหลือแต่รังสีเอ็กซ์ที่มีความยาวคลื่นเดียว จากนั้น K_α จะถูกบีบให้เป็นลำแคบลงโดย ไดเวอร์เจนสลิตแล้วส่งไปตกกระทบบนผิวของสารตัวอย่าง โดยรังสีเอ็กซ์ที่มีการเลี้ยวเบนออกมาจากสารตัวอย่างจะถูกตรวจจับโดยตัวรับสัญญาณ (detector) แล้วแปลงข้อมูลออกมาในรูปของ ดิฟแฟรคโตแกรม (diffractogram หรือ chart recorder) โดยอุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้นี้สามารถแสดงได้ดังในรูป 1.10



รูป 1.10 ส่วนประกอบสำคัญของเครื่องเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคโตมิเตอร์ [26]

โดย C คือที่วางสารตัวอย่าง

S คือแหล่งกำเนิดรังสีเอ็กซ์ที่ฉายไปยังสารตัวอย่างที่วางบนตำแหน่ง C

ส่วน A, B และ F คือ สลิท (slit)

G แทนหัววัดรังสีเอ็กซ์ และ

E เป็นแขนที่หมุนโดยรอบแกน C เพื่อให้หัววัดรับรังสีเอ็กซ์ที่ปลายเบนมาจากมุมต่างๆ กัน

จากรูป 1.10 สารตัวอย่างจะถูกบรรจุเอาไว้ที่ตำแหน่ง C ที่ยึดด้วยฐาน H ซึ่งสามารถหมุนรอบแกน O รังสีเอ็กซ์นั้นปล่อยออกมาจาก S ผ่านสลิท A ไปตกกระทบผิวของสารตัวอย่างที่ C แล้วเกิดการเลี้ยวเบนมาผ่านที่ B และ F ซึ่งจะถูกตรวจวัดด้วย G แล้วจึงแสดงผลออกมาเป็นรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ในรูปของกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าความเข้ม (intensity) กับค่ามุม 2θ โดยที่สารแต่ละชนิดจะให้รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่แตกต่างกันออกไปอย่างเฉพาะตัว เนื่องจากสารแต่ละชนิดมีขนาดและการจัดเรียงตัวของอะตอมที่แตกต่างกันไป โดยสามารถทำการตรวจสอบรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่ได้โดยการนำไปเปรียบเทียบกับข้อมูลมาตรฐานที่อยู่ในแฟ้มข้อมูลขององค์กร Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS)

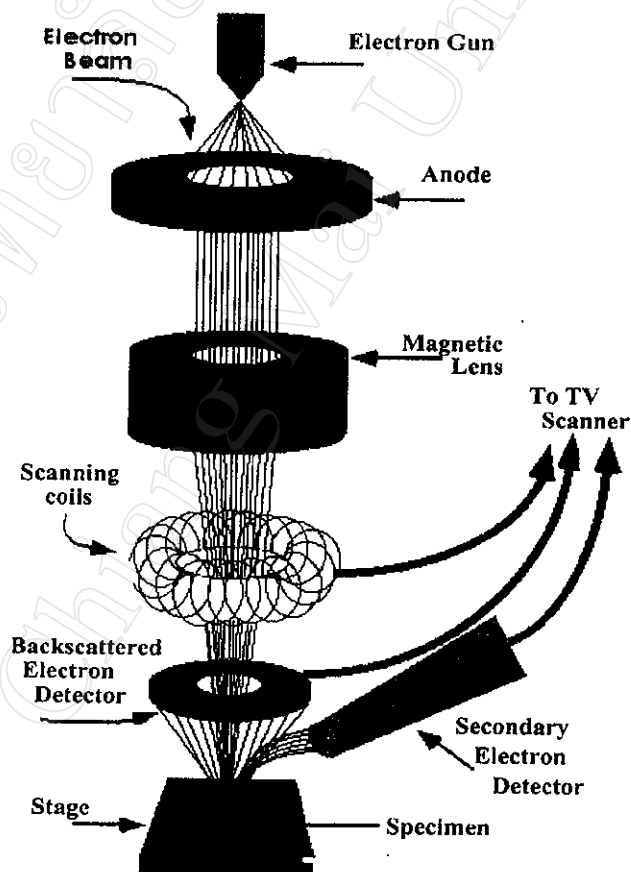
1.4.3 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope, SEM)

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดหรือที่เรียกกันอย่างย่อว่า SEM นั้นเป็นเครื่องมือที่มีประโยชน์ในการศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยา (morphology) หรือโครงสร้างจุลภาค (microstructure) ของสารตัวอย่าง ซึ่งมีกำลังขยายมากกว่า 3,000 เท่าจนถึงมากกว่า 100,000 เท่า โดยการแจกแจงรายละเอียดของภาพมีความเป็นไปได้ถึงประมาณ 3 นาโนเมตร (nanometer) นอกจากนี้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดนี้ยังประกอบไปด้วยชุดอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ที่เปิดโอกาสให้ผู้ใช้งานสามารถดัดแปลงต่อเติมอุปกรณ์เสริมชนิดอื่นๆ เช่น ระบบคอมพิวเตอร์ หรือชุดหัวโพรบรังสีเอ็กซ์ เป็นต้น เพื่อช่วยเพิ่มประสิทธิภาพของการแสดงผลในรูปแบบต่างๆ ซึ่งสัญญาณที่ได้จาก SEM เกิดจากการใช้ตัวตรวจจับพวกอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (secondary electron detector) มาคอยดักจับสัญญาณอิเล็กตรอนทุติยภูมิที่เกิดขึ้นจากผิวของสารตัวอย่างมีอันตรกิริยากับลำอิเล็กตรอนที่ยิงเข้าไป โดยมีส่วนประกอบหลักของกล้อง SEM (รูป 1.11) ได้แก่

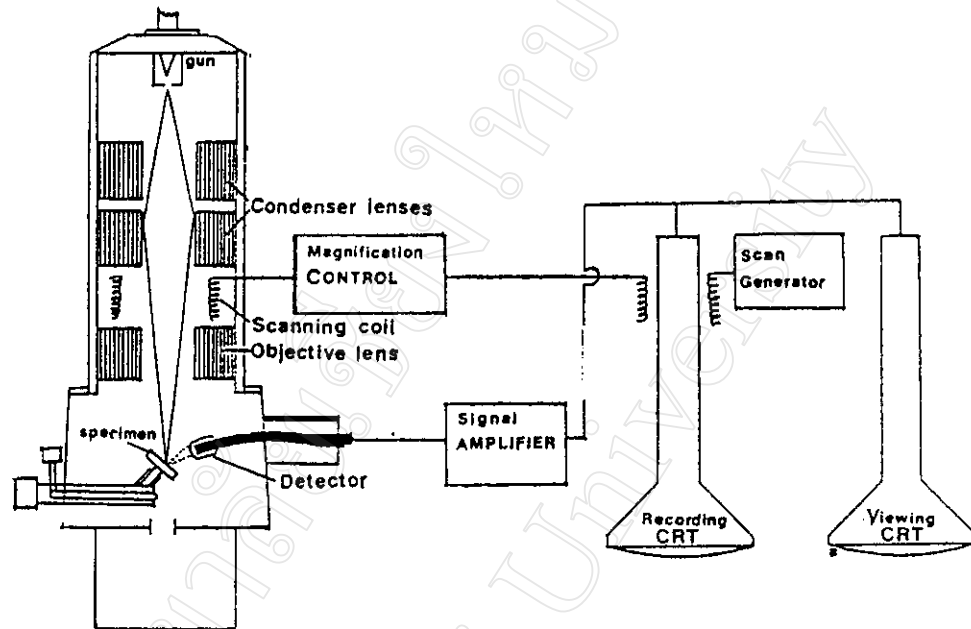
1. แหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน (electron gun)
2. ระบบเลนส์แม่เหล็กไฟฟ้า (electromagnetic lens) หรือขดลวดที่ทำหน้าที่ควบคุมการส่องกราดของลำอิเล็กตรอน
3. เครื่องสูบอากาศและระบบควบคุมความดัน (control pressure system)
4. ห้องใส่สารตัวอย่าง (specimen chamber)
5. ตัวตรวจวัดสัญญาณอิเล็กตรอน (electron signal detector)
6. ชุดอุปกรณ์สำหรับสร้างภาพ (imaging devices)

หลักการทำงานเบื้องต้นของกล้อง SEM สามารถอธิบายได้ดังนี้ เริ่มจากการผลิตอิเล็กตรอนปฐมภูมิ (primary electron) ออกมาจากแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน (electron gun) ซึ่งอิเล็กตรอนปฐมภูมินี้จะถูกร่งด้วยความต่างศักย์ไฟฟ้าสูงให้วิ่งผ่านท่อสุญญากาศลงสู่แผ่นแอโนด (anode plate) จากนั้นลำของอิเล็กตรอนจะถูกปรับให้เล็กลงเพื่อเพิ่มความเข้มของอิเล็กตรอนโดยอาศัยชุดคอนเดนเซอร์เลนส์ (condensor lens) ที่เป็นแม่เหล็ก ต่อมาลำของอิเล็กตรอนจะถูกโฟกัสลงบนผิวของสารตัวอย่างด้วยเลนส์วัตถุ (objective lens) ตามที่ต้องการ พร้อมทั้งสามารถทำการบังคับให้จุดโฟกัสเคลื่อนที่ไปในทิศทางใดทิศทางหนึ่งบนผิวของสารตัวอย่างได้ด้วยเครื่องกราด (scanning generator) ซึ่งอยู่ระหว่างคอนเดนเซอร์เลนส์ เมื่ออิเล็กตรอน

ปฐมภูมิกระทบกับผิวของสารตัวอย่างที่วางอยู่ในห้องบรรจุสารตัวอย่างจะทำให้เกิดกลุ่มของอิเล็กตรอนชุดที่สอง เรียกว่าอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (secondary electron) หลุดออกมาจากผิวของสารตัวอย่าง และถูกรวบรวมด้วยตัวเก็บอิเล็กตรอน (electron collector) ซึ่งสัญญาณของอิเล็กตรอนทุติยภูมิเหล่านี้จะถูกส่งผ่านทางท่อนำแสงเข้าไปสู่ตัวขยายสัญญาณ (signal amplifier) ซึ่งจะทำหน้าที่ช่วยขยายสัญญาณที่เข้ามาพร้อมกับทำการแปลสัญญาณที่ได้ให้เกิดเป็นรูปภาพไปปรากฏอยู่บนจอโทรทัศน์ (CRT) และบันทึกภาพในเวลาเดียวกัน องค์ประกอบที่เกี่ยวข้องกับระบบการทำงานของกล้อง SEM แสดงได้ดังรูป 1.12



รูป 1.11 ส่วนประกอบและหลักการทำงานเบื้องต้นของตัวกล้อง SEM [27]



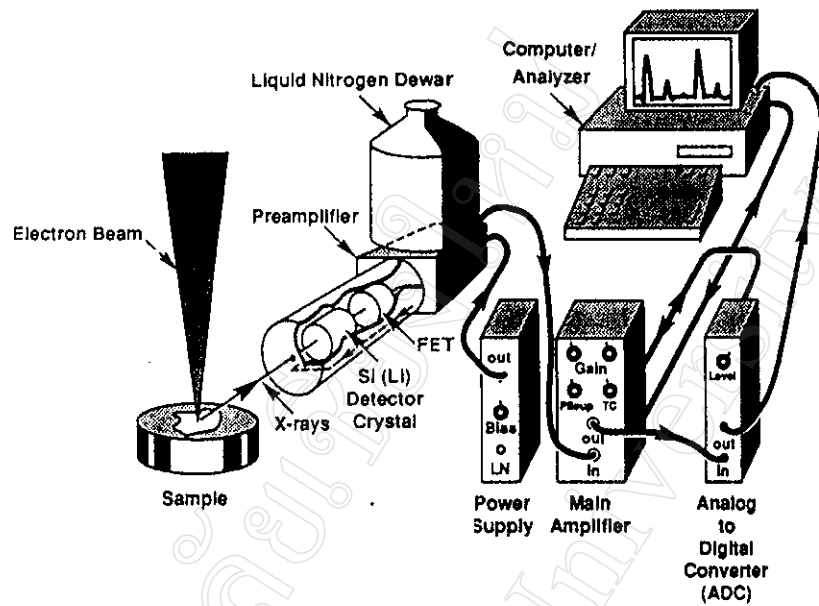
รูป 1.12 องค์ประกอบที่เกี่ยวข้องกับระบบการทำงานของกล้อง SEM ที่รวมชุดแสดงผล [28]

1.4.4 เทคนิคสเปกโทรมิเตอร์สำหรับการวัดการกระจายของพลังงาน (Energy Dispersive Spectrometry, EDS)

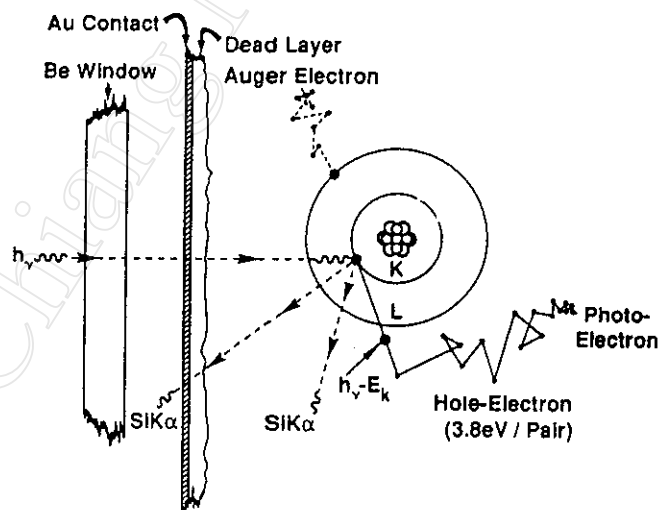
ในปี ค.ศ. 1978 Fiori และ Newbury [29, 30] ได้ทดลองนำเทคนิคการวัดการกระจายของพลังงานด้วยสเปกโทรมิเตอร์มาใช้วิเคราะห์สารตัวอย่างในเชิงคุณภาพขึ้น ซึ่งสามารถทำได้โดยการตรวจวัดค่าพลังงานและความเข้มของรังสีเอกซ์ที่เกิดขึ้นเมื่อสารตัวอย่างถูกยิงด้วยลำของอิเล็กตรอน ซึ่งพลังงานของรังสีเอกซ์ที่สนใจจะอยู่ในช่วง 0.185-15 keV ซึ่งช่วงพลังงานดังกล่าวนี้เป็นช่วงพลังงานของรังสีเอกซ์ที่ได้จากชั้น K, L หรือ M shell ของธาตุในตารางธาตุที่มีเลขอะตอม (Z) มากกว่า 4 ขึ้นไป โดยอาศัยหลักการวิเคราะห์คือ เมื่อยิงด้วยอิเล็กตรอนที่มีพลังงานสูงเข้าใส่สารตัวอย่าง ลำอิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่เข้าไปชนกับอิเล็กตรอนที่อยู่ในวงโคจรชั้นในของอะตอม ทำให้เกิดมีการถ่ายโอนพลังงานให้แก่อิเล็กตรอนในอะตอม ทำให้อิเล็กตรอนที่กำลังเคลื่อนที่อยู่ในวงโคจรมีพลังงานเพิ่มมากขึ้น และถ้าอิเล็กตรอนดังกล่าวนี้มีพลังงานมากกว่าค่าพลังงานยึดเหนี่ยว (binding energy) ของชั้นโคจรนั้นก็ส่งผลทำให้อิเล็กตรอนหลุดออกมาจากอะตอมได้ ทำให้เกิดช่องว่างของอิเล็กตรอนขึ้น ทำให้อะตอมอยู่ในสภาวะกระตุ้น ดังนั้นระบบจึง

ต้องพยายามลดพลังงานกลับสู่สภาวะพื้นโดยอิเล็กตรอนในวงโคจรชั้นนอกถัดไปกระโดดเข้ามาแทนที่ช่องว่างที่เกิดขึ้นในวงชั้นใน โดยจะต้องมีการคายพลังงานบางส่วนออกมาและหนึ่งในพลังงานดังกล่าวก็จะอยู่ในรูปของรังสีเอกซ์ ซึ่งมีพลังงานเท่ากับความต่างของพลังงานยึดเหนี่ยวของชั้นโคจรของอิเล็กตรอน และเป็นลักษณะเฉพาะของธาตุนั้นๆ รังสีเอกซ์ชนิดนี้เรียกว่า "รังสีเอกซ์เฉพาะตัว" จากนั้นโฟตอนของรังสีเอกซ์ (X-rays photon) จากสารตัวอย่างจะผ่านเข้าไปยังหน้าต่างของอุปกรณ์ตรวจจับสัญญาณที่ทำด้วย Si(Li) ซึ่งจะทำหน้าที่คอยดูดกลืนโฟตอนของรังสีเอกซ์เอาไว้ จากนั้นจะเกิดกระบวนการคายโฟโตอิเล็กตรอน (photoelectron) ออกมาอีกตัวที่อยู่ภายในตัวอุปกรณ์ตรวจจับ ทำให้เกิดมีคู่ของโฟโตอิเล็กตรอนและช่องว่าง (electron-hole) โฟโตอิเล็กตรอนนี้มีค่าพลังงานเท่ากับพลังงานของโฟตอนลบด้วยพลังงานยึดเหนี่ยวของอะตอมซิลิกอน จากนั้นจึงรวมกันเป็นประจุแบบอิเล็กตรอนพัลส์ (electron pulse) ซึ่งจะถูกเปลี่ยนไปเป็นสัญญาณที่อยู่ในรูปของความต่างศักย์ด้วยตัวเปลี่ยนสัญญาณ (converter) ซึ่งสัญญาณดังกล่าวจะถูกนำไปขยายต่อโดยตัวขยายสัญญาณเชิงเส้น (linear amplifier) แล้วส่งไปยังระบบคอมพิวเตอร์สำหรับตรวจวิเคราะห์รังสีเอกซ์ (computer x-rays analyzer หรือ CXA) เพื่อทำการประมวลผลต่อไป ผลึกของ Si(Li) จะเชื่อมต่ออยู่กับไนโตรเจนเหลวตลอดเวลา เพื่อควบคุมอุณหภูมิของระบบให้เหมาะสมและคอยป้องกันการเคลื่อนที่ของลิเทียม และเนื่องจากผลึกนี้มีความไวต่อแสงเป็นอย่างมากจึงต้องมีหน้าต่าง เพื่อทำหน้าที่กันแสงซึ่งมักจะทำมาจากวัสดุพวกเบริลเลียม (beryllium) โดยลักษณะของอุปกรณ์ EDS นั้นสามารถแสดงได้ดังในรูป 1.13

ส่วนขั้นตอนของการตรวจวัดอย่างง่ายซึ่งอาศัยการเปลี่ยนแปลงพลังงานโฟตอนไปเป็นสัญญาณไฟฟ้านั้นสามารถแสดงได้ดังในรูป 1.14 ลักษณะของเครื่องตรวจวัดดังกล่าวนี้จะประกอบด้วยแผ่นซิลิกอน ซึ่งมีแผ่นลิเทียม (Li) บางๆ เคลือบอยู่ที่ผิว เมื่อพลังงานของโฟตอนถูกตรวจจับได้จะทำให้อิเล็กตรอนถูกกระตุ้นไปยังชั้นแถบการนำ (conduction band) ทำให้เกิดมีช่องว่างของแถบวาเลนซ์ (valence band) ขึ้น อิเล็กตรอนและช่องว่าง (hole) จะถูกกวาดมากองรวมอยู่บนขั้วไฟฟ้าที่อยู่บนผิวของผลึก อิเล็กตรอนที่ถูกคายออกจากแผ่นซิลิกอนซึ่งมีพลังงานเท่ากับ $h\nu - E_c$ เมื่อ $E_c = 1.84 \text{ keV}$ นั้นจะเหนี่ยวนำทำให้เกิดคู่ของอิเล็กตรอนและช่องว่าง (electron hole pairs) ขึ้นมาอีกหนึ่งชุด และจะเกิดการกระเจิงแบบไม่ยืดหยุ่น ทำให้อะตอมของ ซิลิกอนอยู่ในสภาวะระดับพลังงานกระตุ้น ระบบจึงต้องปลดปล่อยพลังงานออกมาโดยอาจจะอยู่ในรูปของออเจิอิเล็กตรอน (Auger electron) หรือ รังสีเอกซ์ (X-ray)



รูป 1.13 ลักษณะของอุปกรณ์ที่เกี่ยวข้องกับการทำงานของ EDS [30]



รูป 1.14 ขั้นตอนของการตรวจวัดรังสีเอ็กซ์ในเครื่องตรวจวัดแบบ Si(Li) [30]

1.4.5 อินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Infrared Spectroscopy) [31, 32]

การดูดกลืนรังสีอินฟราเรด (IR) ของสารเกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนแปลงพลังงานในการสั่นของโมเลกุล รังสีอินฟราเรดเป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้ามีค่าความยาวคลื่นอยู่ในช่วง 0.78-1000 ไมโครเมตร หรือมีเลขคลื่น (wave number) อยู่ในช่วง $12,800-10\text{ cm}^{-1}$ สามารถแบ่งออกได้เป็น 3 ช่วงคือ

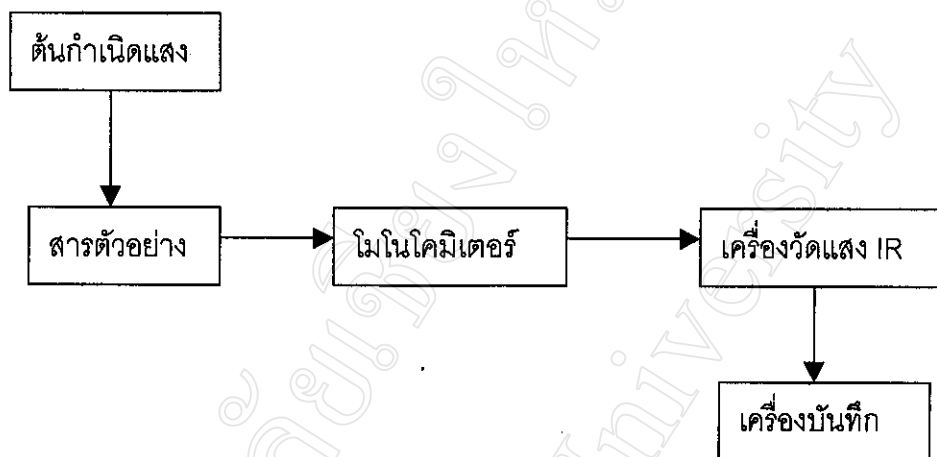
1. ช่วงใกล้อินฟราเรด (near IR region) มีประโยชน์ในการวิเคราะห์สารประกอบอโรมาติก
2. ช่วงกลางอินฟราเรด (middle IR region) เป็นช่วงที่ประกอบด้วย group-frequency region ซึ่งอยู่ในช่วง $4,000-1,300\text{ cm}^{-1}$ ซึ่งจะให้ข้อมูลเกี่ยวกับหมู่ฟังก์ชัน และ finger print region ซึ่งอยู่ในช่วง $1,300-500\text{ cm}^{-1}$ ซึ่งจะให้ข้อมูลเกี่ยวกับโครงสร้างของสาร สเปกตรัมที่ได้ค่อนข้างยุ่งยาก การวิเคราะห์ต้องเปรียบเทียบกับสเปกตรัมของสารที่ทราบโครงสร้างแล้ว
3. ช่วงไกลอินฟราเรด (far IR region) จะเกี่ยวข้องกับการสั่นของโครงสร้าง หรือการหมุนของโมเลกุลโดยตรง

สำหรับช่วงของเลขคลื่นที่นิยมนำมาใช้งานในการวิเคราะห์สารคือช่วงกลางอินฟราเรด (จาก $4,000-400\text{ cm}^{-1}$) กระบวนการดูดกลืนแสงอินฟราเรด จะเกิดขึ้นเมื่อมีสภาวะที่เหมาะสมคือ

1. รังสีหรือแสงจะต้องมีพลังงานพอเหมาะพอดี ที่ทำให้เกิดทรานซิชัน
2. สนามไฟฟ้าที่เกิดจากการแผ่รังสีกับสารตัวอย่างจะต้องเกิดการคู่ควบ (coupling) กันพอดี เมื่อเกิดการดูดกลืนพลังงานจึงทำให้โมเมนต์ขั้วคู่ของโมเลกุลนั้นเกิดการเปลี่ยนแปลงไป

การวิเคราะห์เชิงคุณภาพของสารตัวอย่างด้วยเทคนิคนี้จะใช้ในการทำนายหมู่ฟังก์ชัน และโครงสร้างของสารตัวอย่างเป็นหลัก โดยอาศัยการพิจารณาได้จากความถี่ที่สารเกิดการดูดกลืนรังสี

ส่วนประกอบของเครื่องมือแสดงได้ดังรูป 1.15



รูป 1.15 ส่วนประกอบหลักๆ ของเครื่องอินฟราเรดสเปกโทรสโคปี [31]

เครื่องฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์ (Fourier Transform Infrared Spectrometer, FT-IR) โดยทั่วไปเครื่องสเปกโทรสโคปีจะบันทึกผลออกมาเป็นรูปของความสัมพันธ์ระหว่างค่าความเข้มแสงต่อความถี่หรือค่าความยาวคลื่น โดยจะเรียกสเปกตรัมเหล่านี้ว่า สเปกตรัมของความถี่-โดเมน (frequency-domain spectrum) แต่ถ้าใช้ในการวัดค่าความเข้มของแสงที่มีค่าความยาวคลื่นต่างๆ กันอย่างต่อเนื่องเมื่อเทียบกับเวลา จะเรียกว่าสเปกโทรสโคปีแบบ เวลา-โดเมน (Time domain spectroscopy) ซึ่งสเปกตรัมของเวลา-โดเมน (time domain spectrum) จะถูกเปลี่ยนไปเป็นสเปกตรัมความถี่-โดเมน (frequency-domain spectrum) ด้วยการแปลงฟูเรียร์ (fourier transform) จากการให้ระบบคอมพิวเตอร์ดิจิทัลเข้ามาช่วย สิ่งที่แตกต่างกันระหว่างสเปกตรัมทั้งสองชุดก็คือ สเปกตรัมของผลการแปลงฟูเรียร์ (fourier transform spectrum) ที่ได้จากการวัดการดูดกลืนแสงที่ความถี่ต่างๆ กันพร้อมกันทั้งหมด ซึ่งเทคนิคนี้มีข้อดี คือ ช่วยให้สามารถทำการวิเคราะห์และตรวจวัดสเปกตรัมของสารตัวอย่างได้เร็วกว่าเครื่องอินฟราเรดสเปกโทรโฟโตมิเตอร์แบบธรรมดาที่มีการวัดทีละค่าความถี่ ในขณะที่เทคนิคแบบ FT-IR จะวัดที่ความถี่ค่าต่างๆ กันได้อย่างต่อเนื่อง และยังช่วยให้สามารถทำการวิเคราะห์ได้ง่ายขึ้นเพราะมีการใช้คอมพิวเตอร์เข้ามาควบคุมการทำงาน

เทคนิคดังกล่าวนี้สามารถนำมาใช้ในการวิเคราะห์สารทั้งที่อยู่ในรูปของ แก๊ส ของเหลว หรือ ของแข็งก็ได้ ซึ่งการวิเคราะห์สารตัวอย่างที่มีสถานะเป็นของแข็งนั้นจะต้องทำให้สารตัวอย่างมีความบางเป็นแผ่นฟิล์ม ที่มีความหนาประมาณ 0.01-0.1 มิลลิเมตร เพื่อให้แสงสามารถส่องผ่านได้ โดยในการทดลองจะใช้วิธีการเตรียมสารตัวอย่างด้วยเทคนิคแบบ KBr-pellet technique ซึ่งมีข้อดีคือ

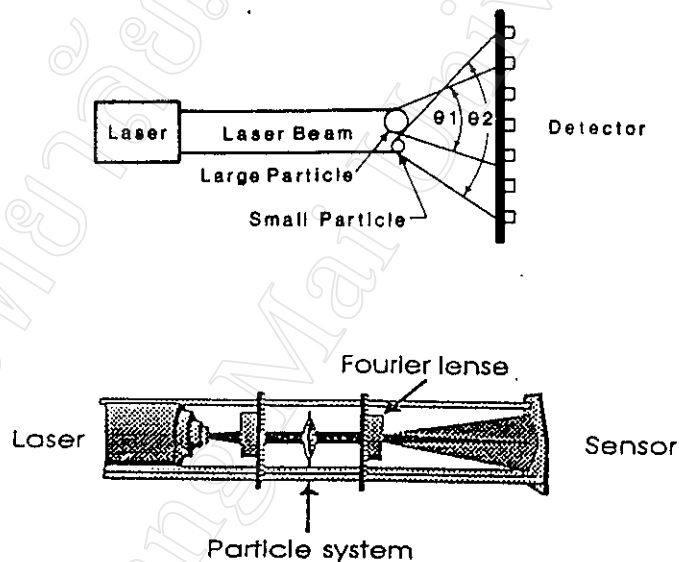
1. การดูดกลืนของพื้นหลัง (background absorption) ของสารแฮไลด์มีค่าน้อย จึงสามารถใช้งานได้ทั่วไป
2. เม็ดของแผ่นใสที่อัดได้ (pellet) สามารถนำไปเก็บไว้ได้นานและสามารถนำมาทำการวิเคราะห์ใหม่ได้อีก
3. สามารถนำมาใช้ในการวิเคราะห์สารตัวอย่างที่มีปริมาณระดับไมโครได้

แต่อย่างไรก็ตาม KBr ที่จะนำมาใช้นั้นจะต้องมีเกรดที่ดีที่สุด และต้องผ่านการอบไม่ให้มีความชื้นหลงเหลืออยู่ เนื่องจากน้ำสามารถที่จะดูดกลืนแสงในช่วงที่ทำการศึกษาได้

1.4.6 การวิเคราะห์ขนาดอนุภาค (Particle size analysis) [33, 34]

ขนาดของอนุภาคเป็นสมบัติที่สำคัญอย่างหนึ่งที่น่าสนใจในการพิจารณาความเหมาะสมในการเรียงตัวของอนุภาคเมื่อนำไปพัฒนาในกระบวนการผลิตผลิตภัณฑ์ต่างๆ ให้มีคุณภาพดีขึ้น ซึ่งการวัดขนาดของอนุภาคสามารถทำได้หลายวิธี ทั้งนี้ขึ้นกับวิธีหรือเครื่องมือที่ใช้ในการวัด เช่น การร่อนด้วยตะแกรงที่มีช่องของตาข่ายขนาดต่างๆ กัน แล้วนำมาคำนวณหาการแจกแจงขนาดของอนุภาคโดยใช้ขนาดของช่องตาข่ายของตะแกรงเป็นตัวกำหนด หรือใช้เครื่องมือที่วัดการแจกแจงของอนุภาคโดยอาศัยการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ นอกจากนี้อาจจะใช้เครื่องตรวจวัดการแจกแจงของอนุภาคที่ใช้หลักการเลี้ยวเบนของแสงเลเซอร์ โดยมีหลักการคือเมื่อแสงเลเซอร์ที่มีค่าความยาวคลื่นค่าเดียวมากระทบกับอนุภาคในตัวกลางที่เป็นของเหลวจะเกิดการเลี้ยวเบนที่มีรูปแบบแตกต่างกันออกไป โดยที่มุมของการเลี้ยวเบนของแสงจะขึ้นกับขนาดและรูปร่างของอนุภาคเป็นสำคัญ กล่าวคือถ้าอนุภาคมีขนาดใหญ่จะทำให้เกิดมุมของการเลี้ยวเบนที่มีขนาดเล็ก แต่ถ้าอนุภาคมีขนาดเล็กจะทำให้เกิดมุมของการเลี้ยวเบนที่มีขนาดใหญ่ (รูป 1.16) ส่วนความเข้มของรังสีที่เลี้ยวเบนจะขึ้นอยู่กับการขนาดของอนุภาค ความยาวโฟกัสของเลนส์ รัศมีของตัวตรวจรู้ (sensor) ที่ใช้ตรวจจับคลื่นแสง และค่าความยาวคลื่นของแหล่งกำเนิดรังสี

เทคนิคนี้สามารถใช้วัดอนุภาคที่มีขนาดตั้งแต่ 1-1800 ไมโครเมตรได้ โดยทั่วไปมักนิยมใช้ฮีเลียม-นีออน (He-Ne) เป็นแหล่งกำเนิดแสงเลเซอร์ และชุดอุปกรณ์ยังประกอบด้วยตัวกรองแสง (optical filter) เลนส์ (lens) และตัวตรวจวัด (detector) ต่อเข้ากับระบบคอมพิวเตอร์เพื่อสะดวกในการวิเคราะห์ข้อมูล สารตัวอย่างที่ใช้ในการวิเคราะห์ต้องมีการกระจายตัวอย่างสมบูรณ์อยู่ในของเหลวที่เป็นตัวกลาง ซึ่งเครื่องมือบางรุ่นอาจจะมีโพรบอัลตราโซนิก (ultrasonic probe) หรืออาจมีการเติมสารลดแรงตึงผิวบางชนิด (surfactant) เพื่อช่วยลดประจุไฟฟ้าที่ผิวหรือสลายแรงยึดเหนี่ยวระหว่างอนุภาค เพื่อช่วยให้สารตัวอย่างสามารถกระจายในของเหลวได้ดี



รูป 1.16 อุปกรณ์ที่ใช้ในการตรวจวัดพฤติกรรมและการแจกแจงของขนาดอนุภาค [33]

1.5 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

- 1 เพื่อศึกษาการเตรียมผงแมกนีเซียมในโอเบตโดยวิธีตกตะกอนร่วมแบบออกซาเลต
- 2 เพื่อศึกษาหาเงื่อนไขของอุณหภูมิ และค่าพีเอชที่เหมาะสมต่อการเตรียมผงแมกนีเซียมในโอเบตบริสุทธิ์
- 3 เพื่อศึกษาหาเงื่อนไขของการแคลไซน์ที่เหมาะสมต่อการเตรียมผงแมกนีเซียมในโอเบตบริสุทธิ์
- 4 เพื่อศึกษาลักษณะพื้นฐานของผงแมกนีเซียมในโอเบตที่เตรียมได้

1.6 ประโยชน์ที่จะได้รับจากงานวิจัย

- 1 ทราบสถานะที่เหมาะสมต่อการเตรียมแมกนีเซียมในโอเบตโดยวิธีตกตะกอนร่วมแบบออกซาเลต
- 2 ได้ผงแมกนีเซียมในโอเบตที่มีขนาดเล็กและมีความบริสุทธิ์สูง

1.7 แผนดำเนินการ ขอบเขต และวิธีการวิจัย

- 1 คำนวณค่าเอกสารและศึกษาข้อมูลที่เกี่ยวข้อง
- 2 เตรียมผงแมกนีเซียมในโอเบตโดยวิธีการตกตะกอนร่วมแบบออกซาเลตที่มีการใช้อุณหภูมิและ ค่าพีเอชในการตกตะกอนที่แตกต่างกัน
- 3 ทำการหาช่วงอุณหภูมิที่เหมาะสมต่อการเผาแคลไซน์ด้วยวิธีการวิเคราะห์แบบเทอร์โมแกรวิเมตรี และการวิเคราะห์แบบดิฟเฟอเรนเชียล เทอร์มอล
- 4 ทำการเผาแคลไซน์ตะกอนที่ได้จากการเตรียมด้วยสถานะต่างๆ โดยการใช้อุณหภูมิและเวลาในการเผาแช่ (soaking time) ที่แตกต่างกัน
- 5 ทำการตรวจสอบชนิดของเฟสที่ปรากฏโดยใช้วิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ แล้วนำข้อมูลที่ได้ไปสอบเทียบกับฐานข้อมูล Joint Committee on Powder Diffraction Standards พร้อมทั้งทำการวิเคราะห์หาโครงสร้างผลึก
- 6 ทำการตรวจสอบลักษณะพื้นฐานของผงแมกนีเซียมในโอเบตที่เตรียมได้จากสถานะต่างๆ โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด
- 7 วิจัยและสรุปผลการทดลอง