

บทที่ 4

ผลการทดลองและอภิปรายผล

ตอนที่1 ผลการตรวจสอบผงแคลไซต์แลงกาไชต์

4.0 ข้อมูลเบื้องต้น

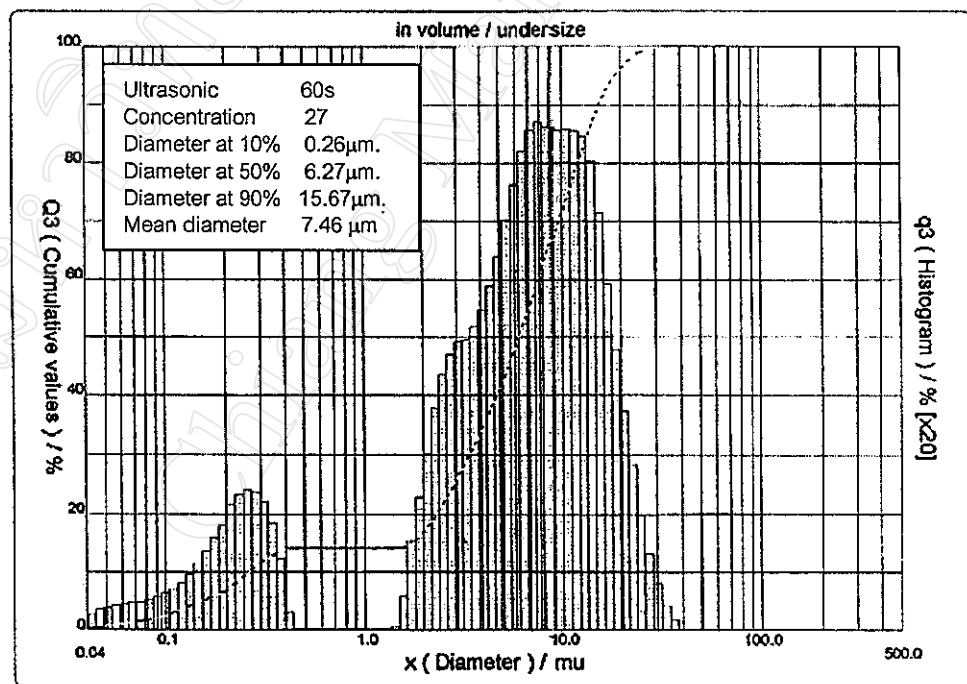
สัดส่วนมวล .stoichiometric ของสารตั้งต้นทั้งหมดตลอดการวิจัยอยู่ในช่วง

$$\% \text{La}_2\text{O}_3 = 48.030 \pm 0.001$$

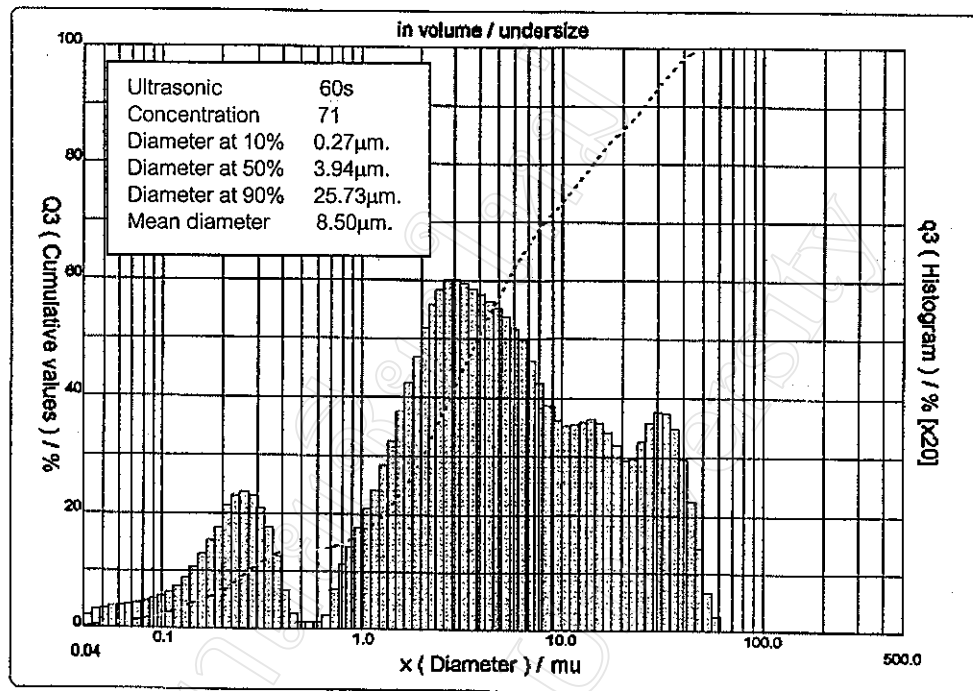
$$\% \text{Ga}_2\text{O}_3 = 46.059 \pm 0.001$$

$$\% \text{SiO}_2 = 5.305 \pm 0.001$$

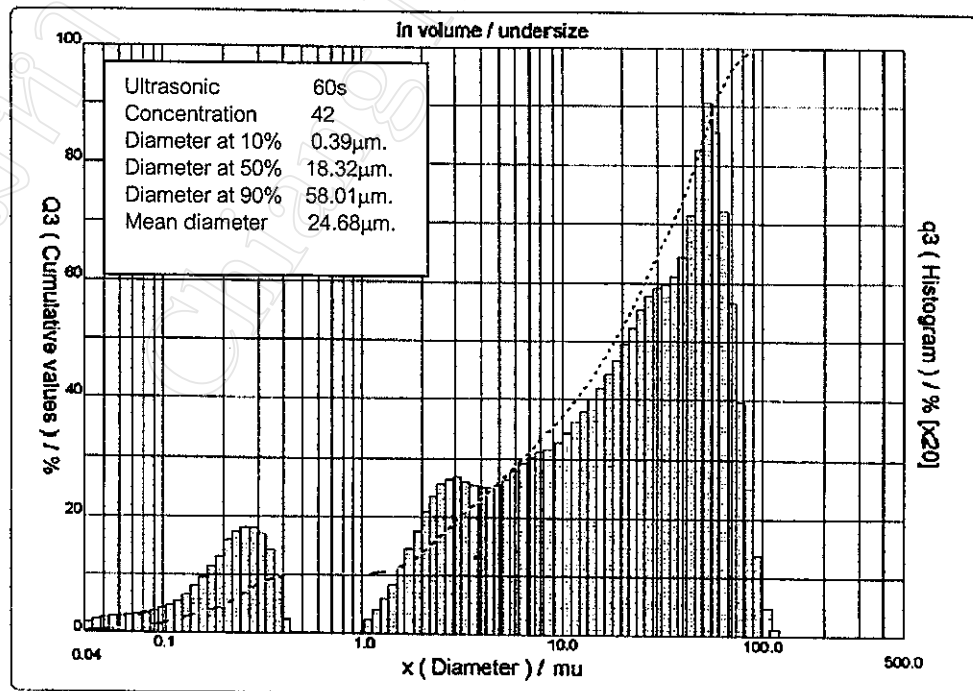
น้ำหนักรวมของสารตั้งต้นก่อนการผสมแต่ละครั้งอยู่ในช่วง 15.3101-20.3404g ยกเว้น ถ้ามีการเปลี่ยนแปลงสัดส่วนมวล น้ำหนักมวลรวมแต่ละครั้งประมาณ 1.25 g ความคลาดเคลื่อน สูงสุดที่ ± 0.05 ในแต่ละสัดส่วน น้ำหนักสารตั้งต้นที่หายไปจากการบดเปียกด้วยลูกบดก่อนการ เเผประมาณ 0.11–0.5% ขนาดอนุภาคสารตั้งต้นเป็นไปตามรูป 4.1



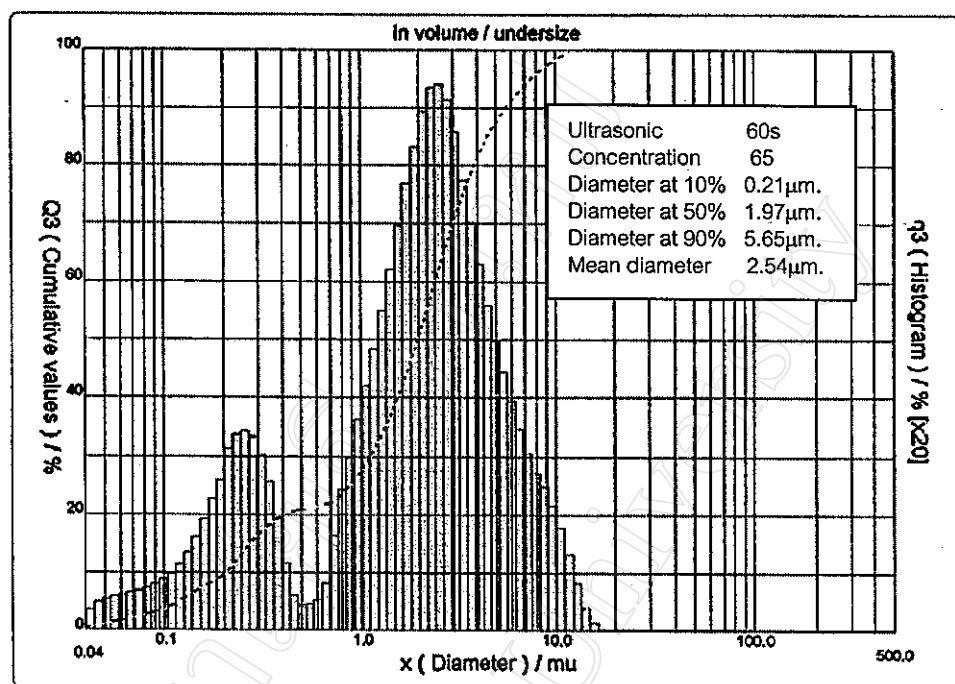
รูป 4.1 a ขนาดอนุภาค La_2O_3 ตรวจสอบจากเครื่องวิเคราะห์ขนาดอนุภาค



รูป 4.1 b ขนาดอนุภาค Ga_2O_3 ตรวจสอบจากเครื่องวิเคราะห์ขนาดอนุภาค



รูป 4.1 c ขนาดอนุภาค SiO_2 ตรวจสอบจากเครื่องวิเคราะห์ขนาดอนุภาค



รูป 4.1d ขนาดอนุภาคของสารตั้งต้น $3\text{La}_2\text{O}_3:5\text{Ga}_2\text{O}_3:2\text{SiO}_2$ จากการบดแบบเปียกด้วยลูกบด 24 ซม. ตรวจสอบจากเครื่องวิเคราะห์ขนาดอนุภาค

ขนาดอนุภาคของสารตั้งต้นและทั้งที่ผ่านการบดเปียกด้วยลูกบด 24 ซม. แบ่งเป็น 2 กลุ่ม กลุ่มแรกมีขนาดน้อยกว่า $0.5\ \mu\text{m}$. อีกกลุ่มมากกว่า $0.5\ \mu\text{m}$. เนื่องจากวิธีการบดเปียกด้วยลูกบดจะย่อยขนาดให้อยู่ในช่วง $0.4\text{--}10\ \mu\text{m}$. โดยประมาณ ดังนั้นกลุ่มที่น้อยกว่า $0.5\ \mu\text{m}$. จึงเป็นขนาดหลงเหลือที่แทบไม่ได้รับผลจากการบด มีปริมาณสัดส่วนเพิ่มขึ้นเล็กน้อยแต่รูปแบบการกระจายไม่เปลี่ยนแปลง ในขณะที่กลุ่มใหญ่กว่า $0.5\ \mu\text{m}$. ผลของการบดอนุภาคมีขนาดอยู่ในช่วง $0.5\text{--}11\ \mu\text{m}$. และมีการกระจายแบบต่อเนื่องตลอดในช่วงนี้ด้วย เช่นเดียวกับ [36:p224]

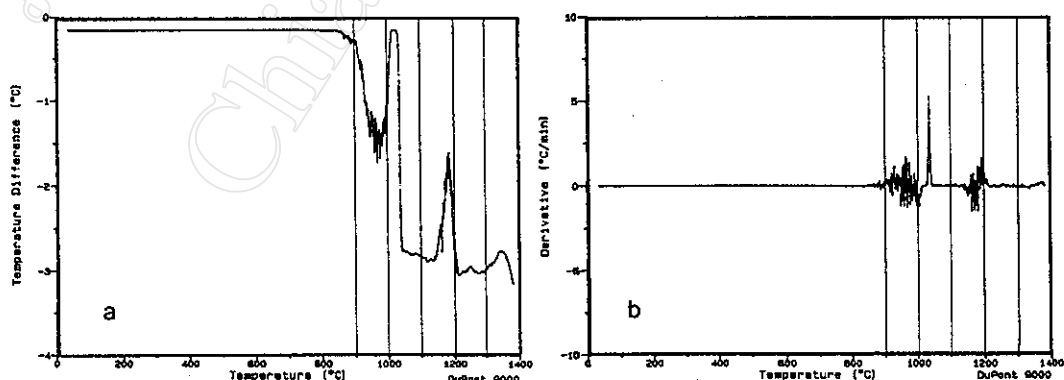
4.1 ผลการทดสอบDTA

หลังการทดสอบ สารที่ทดสอบยังมีสภาพเป็นผง ดังนั้นปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น ต้องเป็น ปฏิกิริยาก่อนจุดหลอมเหลว (โดยจุดหลอมเหลวของ LGS(H) , $\text{La}_2\text{O}_3(\text{R})$, $\text{Ga}_2\text{O}_3(\text{M})$, $\text{SiO}_2(\text{H})$ คือ 1470°C , 2305°C , 1807°C , 1713°C ตามลำดับ) จากกราฟ DTA ตั้งแต่อุณหภูมิห้องจนถึง 1400°C ในรูปแบบ ΔT กับแบบอนุพันธ์ ให้ผลตรงกัน 2 ช่วง คือ ประมาณ 1000°C และ 1200°C จะพบว่า ที่รูปแบบ ΔT แสดงปฏิกิริยาคายความร้อน 3 ช่วง คือ ประมาณ 1000°C , 1200°C และ 1300°C - 1350°C ในขณะที่รูปแบบอนุพันธ์แสดงว่า ในช่วง 900°C - 1000°C อาจเกิดการเปลี่ยนแปลงเช่นกัน โดยเมื่อพิจารณาประกอบกับข้อมูลเบื้องต้น SiO_2 จะเปลี่ยนไปเป็น Tridymite ที่ 867°C และ La_2O_3 ในรูป La(OH)_3 อาจเริ่มมีการแตกตัว(decomposition) ไปเรื่อยๆจึงเป็นไปได้ว่าที่ จะมีหลายปฏิกิริยาซ้อนทับกันในช่วงนี้ แต่อย่างไรก็ตามกราฟ DTA ที่ได้ไม่สมบูรณ์นักเนื่องจากมี สัญญาณรบกวนดำเนินไปตามรูปที่ 4.3 ดังปรากฏชัดเจนเมื่อพิจารณาจากรูปแบบอนุพันธ์

เมื่อเปรียบเทียบกราฟ DTA ที่ 1000°C และ 1200°C ซึ่งสอดคล้องกับผล XRD ในรูป

4.3 นั่นคือปฏิกิริยาคายความร้อนเพื่อใช้ในการเกิดผลึก(crytallization) ของเฟส LaGaO_3 และ $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ ตามลำดับ แต่ที่ 1350°C ซึ่งเกิดปฏิกิริยาคายความร้อนตามกราฟ DTA แต่ผล XRD ไม่มีการเปลี่ยนแปลงเฟส แสดงว่าเป็นปฏิกิริยาคายความร้อนของกระบวนการอื่น

ผลจาก DTA จะกำหนดการเผาแคล์ไซน์โดยเริ่มทดสอบที่อุณหภูมิ 800°C ขึ้นไป เป็นการเผาช่วงกว้าง ที่ละ 100°C โดยบดแล้วเผาซ้ำที่อุณหภูมิสูงขึ้นถัดไป และเผาละเอียดในช่วง แคบที่ละ 20°C โดยแยกเผาแต่ละอุณหภูมิ ภายในช่วงอุณหภูมิที่เลือกไว้จากการเผาในช่วงกว้าง



รูป 4.2 กราฟ DTA ของสารตั้งต้น LGS สารอ้างอิง Al_2O_3 ถ้วยบรรจุเป็นพลาตินัม

a)แบบผลต่างอุณหภูมิ(ΔT) b)แบบอนุพันธ์

4.2 การทดสอบเงื่อนไขการแคลไซน์ครั้งแรก(ทดสอบเปลี่ยนอุณหภูมิ)

เงื่อนไขเริ่มต้นคือ อัตราการขึ้นลงอุณหภูมิเป็น 3°C /นาที่ เวลาในการเผาแช่ 4.30 ชม.

ผลการตรวจสอบ XRD โดยเปรียบเทียบรายการของ JCPDS 2000 จำนวน 114 รายการตามภาคผนวก ค พบว่ามีเฟสที่เกี่ยวข้องในช่วง 800°C - 1400°C คือ

1.เฟส $\text{La}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$ (โมโนคลินิก) มีปรากฏอยู่แล้วที่อุณหภูมิ 800°C และหายไปที่อุณหภูมิ 1000°C ซึ่งเป็นอุณหภูมิการเกิดเฟส LaGaO_3 สูงสุด

2.เฟส LaGaO_3 (ออร์โธโรมบิก) เป็นเฟสที่เกิดขึ้นระยะกลางจะปรากฏมากที่สุดที่ 1000°C แสดงว่าเริ่มเกิดเฟสนี้ในช่วง 900°C - 1000°C และลดลงตามอุณหภูมิที่สูงขึ้น โดยที่ 1180°C ยังคงมีปรากฏอยู่ แต่หายไปที่ 1200°C ตามรูป 4.3 และ 4.4

3.เฟส $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ (เฮกซะโกนอล) เริ่มปรากฏและแยกความแตกต่างจากเฟสอื่นได้ที่ 1000°C มีมากที่สุดที่ 1200°C โดยไม่มีการเปลี่ยนแปลงปริมาณเฟสอย่างเด่นชัดเพิ่มขึ้น แม้ว่าอุณหภูมิการเผาแคลไซน์ซ้ำจะเพิ่มเป็น 1300°C หรือ 1400°C

4.เฟส Ga_2O_3 (โมโนคลินิก) ที่ตำแหน่งพีค $d=2.82, 2.93, 2.34$ ซึ่งเป็นตำแหน่งที่ Ga_2O_3 ซ้อนทับกับ LGS น้อยที่สุดจะเห็นว่า เฟส Ga_2O_3 เริ่มคงตัว ที่ 1120°C หรือประมาณอุณหภูมิเดียวกับการหายไปของเฟส SiO_2 ส่วน La_2O_3 ในรูปแบบ $\text{La}(\text{OH})_3$ หายไปหมดที่ 1000°C ตามรูป 4.3, 4.4

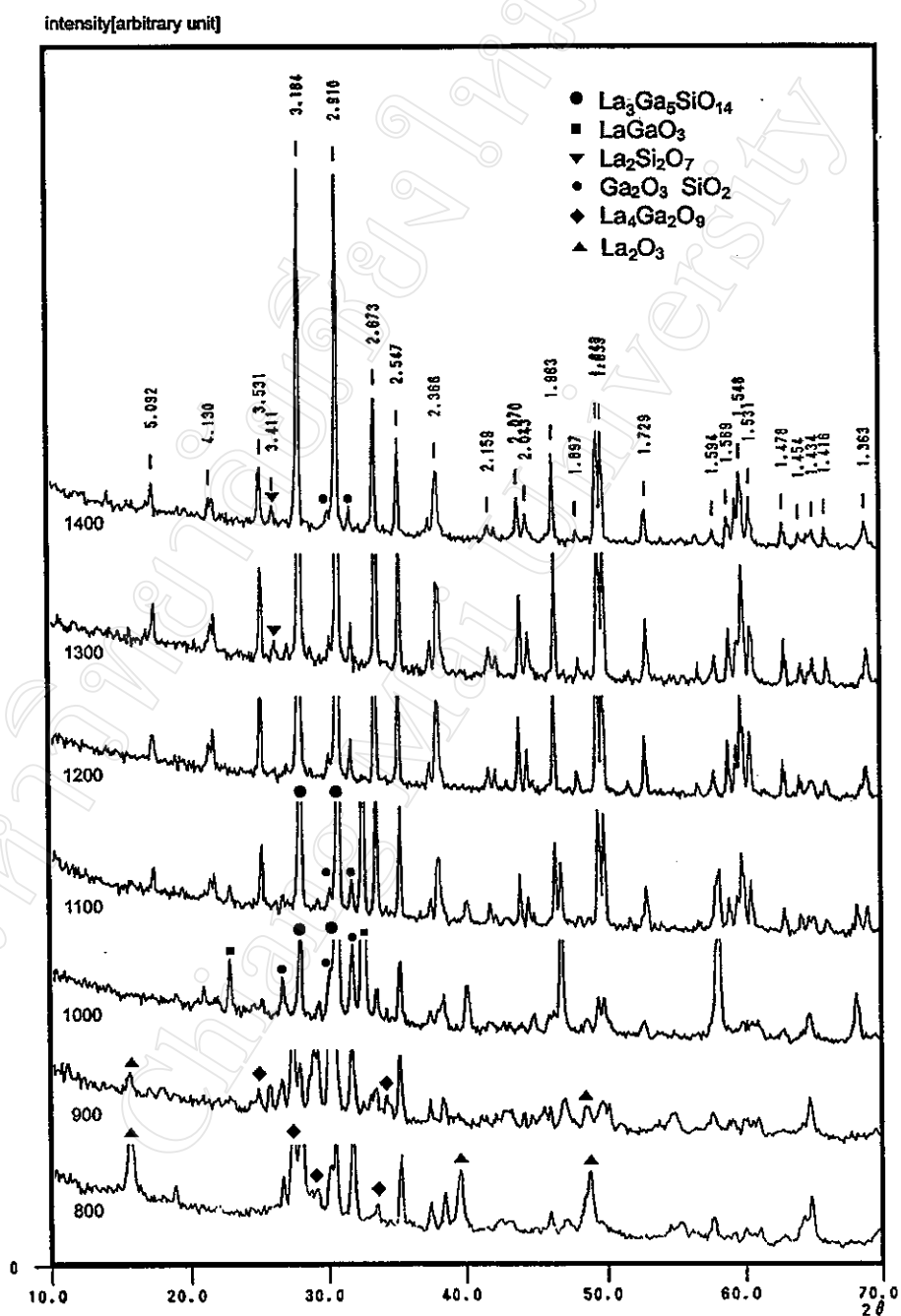
5.เฟส $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (ออร์โธโรมบิก) ปรากฏมากขึ้นที่อุณหภูมิ 1300°C ตามรูป 4.3 หมายความว่าเกิดเฟสนี้ได้ตั้งแต่ช่วง 1200°C - 1300°C และมีอยู่ตลอดที่อุณหภูมิ 1400°C สังเกตเห็นได้ที่ $d=3.41$ ความเข้มสัมพัทธ์ 100% และ $d=2.70$ ความเข้มสัมพัทธ์ 46% อยู่ในตำแหน่งเหลื่อมกับพีคของ LGS ซึ่งปรากฏให้เห็นอย่างมีนัยสำคัญ

และจากการตรวจสอบความเป็นไปได้ของสารประกอบตัวอื่นที่อาจจะเกิดขึ้น พบว่ามีโอกาสเป็นไปได้ที่จะเกิด La_5Si_4 โดยถูก Ga_2O_3 และ $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ซ้อนทับอยู่ทุกพีค

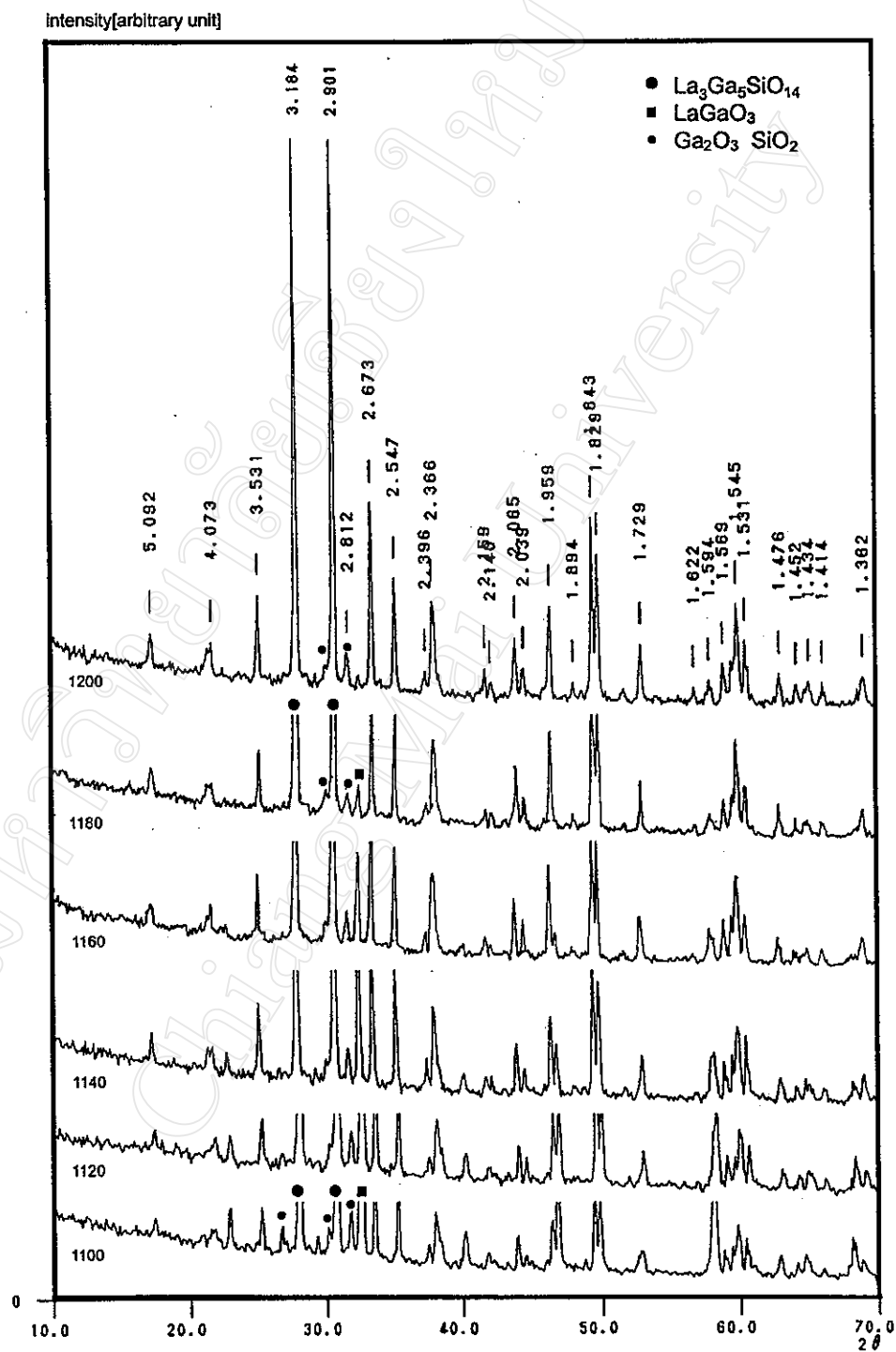
ดังนั้นอุณหภูมิที่ดีที่สุดสำหรับการแคลไซน์ LGS ภายใต้เงื่อนไขเวลาเผาแช่ 4.30 ชม. คือเผาแช่ที่ 1200°C อัตราการขึ้นลงอุณหภูมิ 3°C /นาที่ เพราะเป็นอุณหภูมิต่ำสุดที่ทำให้เกิดเฟส LGS ได้มากที่สุดโดยยังคงมีเฟส Ga_2O_3 ของสารตั้งต้นคงค้างอยู่แต่ไม่ปรากฏเฟสเกิดใหม่ $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ขึ้น

วิเคราะห์การเกิดเฟส $\text{La}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$, LaGaO_3 และ LGS

เนื่องจากเฟส $\text{La}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$, LaGaO_3 และ LGS ปรากฏ มากที่สุดที่อุณหภูมิ 800°C , 1000°C , 1200°C ที่สูงขึ้นเรื่อยๆ ส่วน $\text{La}(\text{OH})_3$, SiO_2 หายไปที่ 1000°C , 1120°C และ Ga_2O_3 เริ่มเหลือคงที่ที่ 1120°C ดังนั้นเมื่อพิจารณาที่สัดส่วนผสม stoichiometric โดยสมมุติไม่มีการสูญเสีย



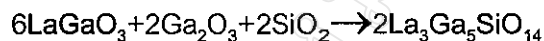
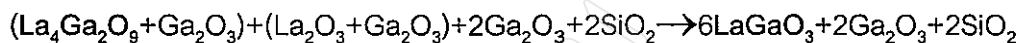
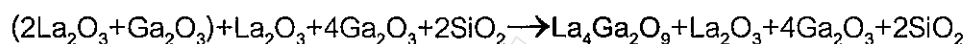
รูป 4.3 ผล XRD ผงแคลไซน์ LGS ตามเงื่อนไข 4.2 บดเผาที่อุณหภูมิสูงขึ้นในช่วง 800°C–1400°C
 ตรวจสอบแล้วทุกพีคแต่ระบุเพียงบางพีค



รูป 4.4 ผล XRD ผงแคลไซต์ LGS ตามเงื่อนไข 4.2 เปรียบเทียบอุณหภูมิ ในช่วง 1100°C – 1200°C

ตรวจสอบแล้วทุกพีคแต่ระบุเพียงบางพีค

เสียมวลเกิดขึ้น ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจากสารตั้งต้นควรเป็นดังนี้



และที่สัดส่วนโมลและมวลของสารตั้งต้น La_2O_3 , Ga_2O_3 ในเฟสทั้งสามเป็นดังนี้

$$(1200^\circ\text{C}) \text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14} = 3\text{La}_2\text{O}_3 : 5\text{Ga}_2\text{O}_3 = 51.05 : 48.95$$

$$(1000^\circ\text{C}) \text{LaGaO}_3 = \text{La}_2\text{O}_3 : \text{Ga}_2\text{O}_3 = 63.48 : 36.52$$

$$(800^\circ\text{C}) \text{La}_4\text{Ga}_2\text{O}_9 = 2\text{La}_2\text{O}_3 : \text{Ga}_2\text{O}_3 = 77.66 : 22.34$$

ดังนั้น ลำดับการเกิดเฟสทั้งสามที่ปรากฏตามอุณหภูมิที่สูงขึ้น สามารถอธิบายได้ว่า Ga_2O_3 เป็นตัวแพร่เข้าทำปฏิกิริยากับ La_2O_3 ซึ่งเฉื่อยต่อปฏิกิริยา(non reactive) โดยพิจารณาจากความเป็นไปได้เปรียบเทียบกับขนาดและน้ำหนักโมเลกุล สอดคล้องกับการทดสอบการถ่ายเทมวลของ[21] ดังนั้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น การแพร่ของ Ga_2O_3 จากแหล่งเดิมคือสถานะของผสมเข้าสู่แหล่งใหม่ คือสารประกอบระหว่าง La-Ga และ La-Ga-Si จึงมีมากขึ้นเห็นได้จากสัดส่วนมวล

วิเคราะห์เฟส Ga_2O_3 , $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$

ที่ 1200°C ผลิตภัณฑ์คือ { LGS, Ga_2O_3 , loss }

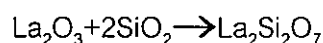
ที่ 1300°C ผลิตภัณฑ์คือ { LGS, Ga_2O_3 , loss, $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ }

เนื่องจากทุกอุณหภูมิในการแคลไซน์ มีการสูญเสียมวลจากการเผา มวลที่หายไปคาดว่ามาจากการแตกตัวของ La_2O_3 ซึ่งอยู่ในรูปผสมของ La_2O_3 , $\text{La}(\text{OH})_3$, $\text{La}(\text{CO}_2)_3$ เป็นหลัก ดังนั้นปริมาณ La ในการทำปฏิกิริยาจริง จึงต้องลดลงจากสัดส่วนเดิม

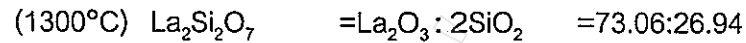
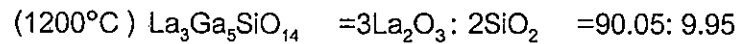
เฟส Ga_2O_3 ที่เหลืออยู่ตลอดตั้งแต่ 1120°C ซึ่งเป็นอุณหภูมิเดียวกับที่ SiO_2 หายไป จึงน่าจะเป็นผลจากปริมาณ La_2O_3 ลดลงเป็นสาเหตุหลัก แต่โดยอีกทางหนึ่ง Ga_2O_3 มีแนวโน้มที่จะแยกตัวกลายเป็นไอที่อุณหภูมิสูงเกิน 1100°C เช่นกัน จึงมีส่วนที่ทำให้สัดส่วนผสมเปลี่ยนไปจากเดิมด้วย เหมือนกับที่รายงานกันโดยทั่วไปในการปลูกผลึก LGS ด้วยวิธี CZ

สำหรับเฟส $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ซึ่งมี Si เป็นองค์ประกอบ และเกิดต่อเนื่องจากอุณหภูมิ 1200°C ดังนั้นเป็นไปได้ที่จะเกิดเฟสนี้จาก

1 การมีสารตั้งต้นตกค้างในปริมาณน้อยเกินการตรวจจับด้วย XRD โดยเฉพาะ SiO_2



โดยพิจารณาเหตุผลประกอบจากการที่ SiO_2 เป็นตัวแพร่เช่นเดียวกับ Ga_2O_3 การแตกตัวและลดลงของ La_2O_3 การไม่มีเฟสสารประกอบระหว่าง Ga-Si ปรากฏ(จาก JCPDS เป็นหลัก) ดังนั้นที่อุณหภูมิสูงขึ้น ปริมาณ SiO_2 ที่จะแพร่เข้าสู่แหล่งของ La จึงมีมากขึ้น ซึ่งจะเห็นได้จากการพิจารณาสัดส่วนมวลดังนี้



2 เกิดการแตกตัวของ LGS



โดยอาศัยเหตุผลจากการที่ Ga_2O_3 มีแนวโน้มกลายเป็นไอ และระบบมีสารประกอบที่เกี่ยวข้องไม่มากนัก จึงอาจทดสอบตัวแปร X ที่เป็นไปได้ต่อไป โดยเฉพาะในกรณี X เป็น SiO_2 และ Y เป็น Ga_2O_3

%loss จากการทดลองหาช่วงอุณหภูมิการแคลไซน์เป็นไปตามตาราง 4.1 และ 4.2

ตาราง 4.1 %lossจากการแคลไซน์ซ้ำอุณหภูมิจาก 800°C – 1400°C ของ LGS ตามเงื่อนไข 4.2

T($^{\circ}\text{C}$)	m(g)ก่อนเผา	m(g)หลังเผา	%loss ในแต่ละขั้นตอน
800	5.1165	4.8324	5.55
900	4.3098	4.2612	1.13
1,000	3.8460	3.7760	1.01
1,100	3.3584	3.3548	0.11
1,200	2.7558	2.7539	0.07
1,300	2.2691	2.2084	0.03
1,400	1.1018	1.0998	0.18

ตาราง 4.2 %lossจากการแคลไซน์ทีละอุณหภูมิช่วง 1100°C – 1200°C ของ LGS ตามเงื่อนไข 4.2

T($^{\circ}\text{C}$)	m(g)ก่อนเผา	m(g)หลังเผา	%loss ในแต่ละขั้นตอน
1100	0.7284	0.6734	7.55
1120	0.7754		
1140	0.6982	0.6421	8.03
1160	0.8043	0.7454	7.32
1180	0.8020	0.7430	7.36
1200	0.9041	0.8367	7.45

สำหรับ%loss ของการเผาแคลไซน์ของสารตั้งต้น ซึ่งได้จากการเตรียมแบบบดเปียก ด้วยลูกบด ที่ 1200°C อยู่ในช่วง 7.17–7.45 ตลอดจนงานวิจัย และจากตาราง 4.1 จะเห็นได้ว่าที่ 1400°C น้ำหนักที่หายไปของผงแคลไซน์มีเปอร์เซ็นต์สูงขึ้นเป็นครั้งแรก จากที่ลดลงตลอดจนถึง 1300°C ลักษณะเช่นนี้สอดคล้องกับผลการเผาซ้ำของการเผาเซรามิกที่ 1400°C ในตอนที่ 2

4.3 การทดสอบเงื่อนไขอื่นของการแคลไซน์

จาก 4.2 ซึ่งผล XRD ชี้ว่ายังคงมีเฟส Ga_2O_3 เหลือค้างอยู่จากการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1120°C ขึ้นไป ในขณะที่สันนิษฐานว่ามวลที่หายไปส่วนใหญ่มาจากการแตกตัวของ $\text{La}(\text{OH})_3$ ดังนั้นจะทดสอบตัวแปรที่น่าจะมีผลต่อการเปลี่ยนแปลงปริมาณ %loss จากการแคลไซน์และ Ga_2O_3

1. เปลี่ยนอัตราการขึ้นลงอุณหภูมิ ซึ่งน่าจะมีผลต่อการเปลี่ยนแปลงการสูญเสียมวล และการเข้าทำปฏิกิริยาต่อกันโดยเฉพาะ Ga_2O_3

ผลจากการทดสอบเปลี่ยนอุณหภูมิและอัตราที่ดีที่สุดจะนำมาใช้ทดสอบต่อไปดังนี้

2. เปลี่ยนกระบวนการเตรียม ซึ่งน่าจะมีผลต่อความสมบูรณ์ของการเกิดปฏิกิริยาต่างกัน โดยการใช้ น้ำกลั่นผสมแทนเอธิลแอลกอฮอล์ในการบดเปียกด้วยลูกบดสารตั้งต้น La_2O_3 และ Ga_2O_3 จะได้รับผลโดยตรง และทดสอบการผสมสารโดยการกรองขนาด ซึ่งน่าจะช่วยลดการปนเปื้อนจากการร่อนที่อาจเกิดขึ้นเนื่องจากการกระทบระหว่างลูกบด ZrO_2 กับ ควอตซ์สารตั้งต้น ซึ่งไม่อาจกำจัดออกได้โดยการเผา ทั้งนี้เพราะความแข็งของ ZrO_2 กับ ควอตซ์ มีค่า 11 และ 8 ในหน่วย modified Mohs ตามลำดับ

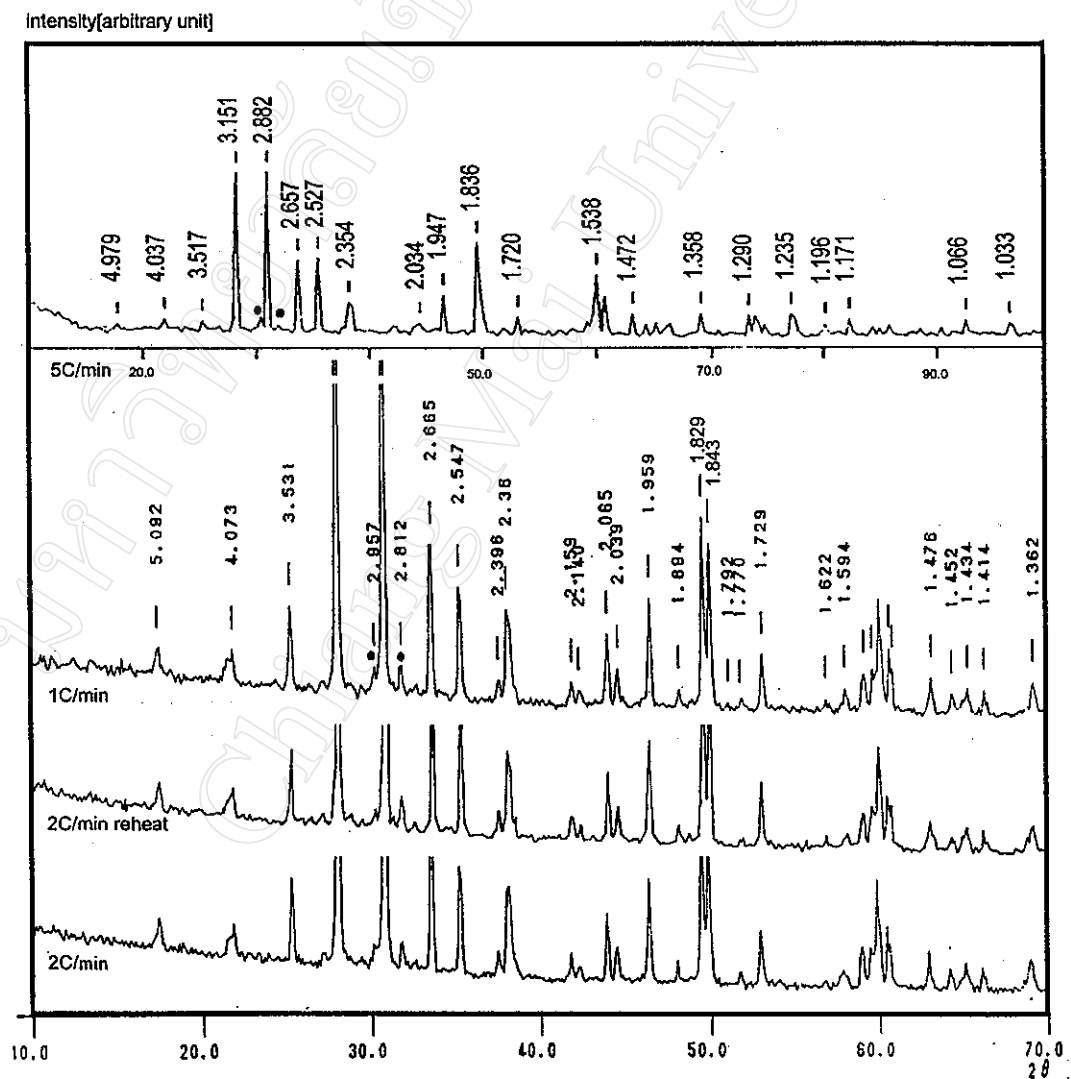
3. เปลี่ยนสัดส่วนมวลของสารตั้งต้น ซึ่งย่อมมีผลต่อการเพิ่มหรือลดเฟสที่ได้จากการแคลไซน์โดยตรง และจะได้ความสัมพันธ์เชิงปริมาณสัดส่วนมวลสารตั้งต้นที่ใช้ กับปริมาณของแร่ และเฟสที่ได้ รวมถึงเพื่อตรวจสอบ %loss รวมที่เกิดขึ้นจริง ในสภาพที่มีสารตั้งต้นทั้งหมดสามเฟส รวมกัน

4.3.1 ทดสอบเปลี่ยนแปลงอัตราการขึ้นลงอุณหภูมิ

ระยะเวลาในการเผา 4.30 ชม. เปลี่ยนอัตราการขึ้นลงอุณหภูมิดังนี้

- 5°C / นาที อุณหภูมิเผา 1400°C
- 2°C / นาที อุณหภูมิเผา 1200°C
- 2°C / นาที นำมาบดแล้วเผาซ้ำที่เงื่อนไขเดิมอีกครั้ง
- 1°C / นาที อุณหภูมิเผา 1200°C

ผลการตรวจสอบ XRD ตามรูป 4.5 รูปแบบของกลุ่มพีคที่ได้อย่างคงมี Ga_2O_3 เหลือ เช่นเดียวกับอัตรา 3°C / นาที ในตอนต้น

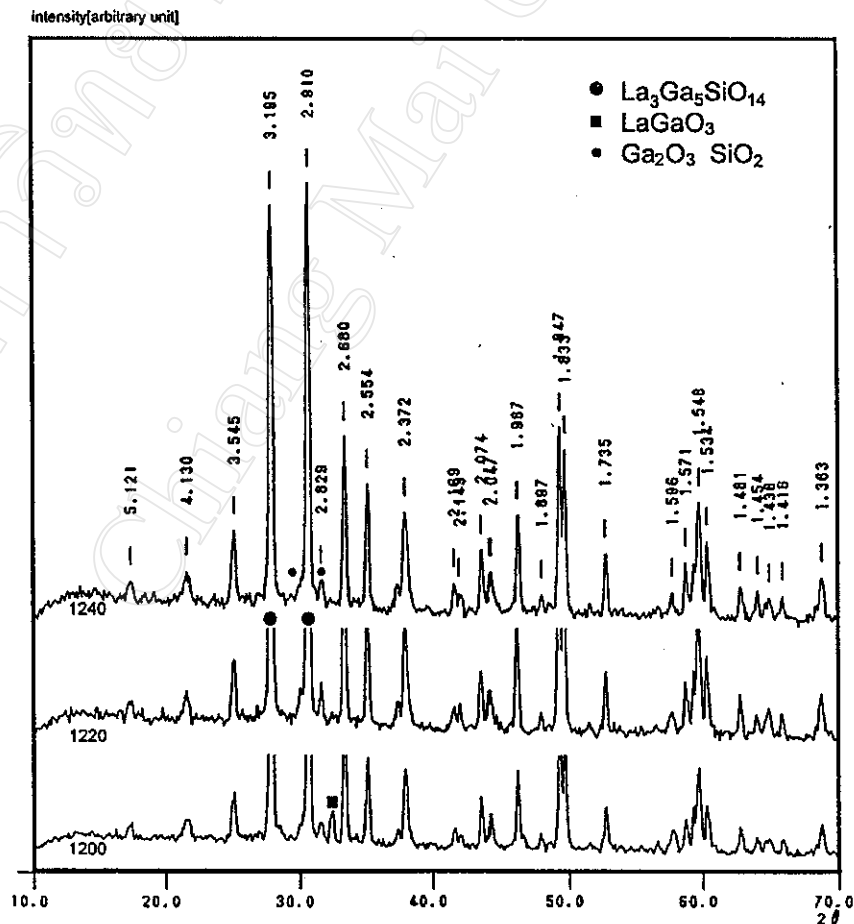


รูป 4.5 ผล XRD ของผงแคลไซต์ LGS ตามเงื่อนไข 4.3.1 ที่ 1200°C, 1400°C

สุตรตรวจสอบแล้วทุกพีคแต่ระบุเพียงบางพีค

4.3.2 ทดสอบผลสมด้วยน้ำกลั่นแทนเอทิลแอลกอฮอล์

ผลการตรวจสอบXRD รูปแบบของกลุ่มพีคเป็นเหมือนการผลสมด้วยเอทิลแอลกอฮอล์ แต่อุณหภูมิการแคลไซน์เพิ่มขึ้น 20°C ตามรูป 4.6 แสดงว่าช่วงที่เฟส LaGaO_3 หายไปหมดอยู่ระหว่าง 1200°C กับ 1220°C ซึ่งใกล้เคียงกับอุณหภูมิเดิม อาจอธิบายได้ว่า มีความเป็นไปได้ทางหนึ่งคือ การผลสมด้วยน้ำ ทำให้ผิวของผงเกิดจับตัวกับน้ำ(hydrated surface)อย่างทั่วถึง[19:p89] นั่นคือรูป $\text{La}(\text{OH})_3$ และ $\text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ มีโอกาสเกิดขึ้นได้เต็มที่ พลังงานความร้อนที่ต้องใช้จึงเพิ่มขึ้นเพื่อกำจัดพันธะไฮโดรเจนซึ่งเกินมา เห็นได้จาก %loss หลังการเผาที่ 1200°C มีค่าน้อยอย่างชัดเจนเมื่อเทียบกับวิธีเดิม อย่างไรก็ตามการที่ความต่างของอุณหภูมิระหว่าง 2 วิธีการมีค่าน้อย จึงอาจเป็นไปได้อีกทางหนึ่งด้วยว่า อาจเป็นผลจากเวลาที่ใช้ในการบด ทั้งนี้เพราะปริมาณ SiO_2 5.3% คิดเป็นสัดส่วนน้อย เวลา 24 ชม.อาจขาดไปอีกเล็กน้อยที่จะจะทำให้ปริมาณ 5.3%กระจายตัวได้ สม่่าเสมอเหมือนกันทุกครั้ง ความแตกต่างกันระหว่างการผลสมด้วยน้ำกลั่นกับการผลสมด้วยเอทิลแอลกอฮอล์ จึงอาจไม่ใช่ผลทางเดียวหรืออาจยังไม่ใช่ผลจริงๆจากพันธะไฮโดรเจน



รูป 4.6 ผล XRD ของ ผงแคลไซน์ LGS ตามเงื่อนไข 4.3.2 ในช่วง 1200°C - 1220°C §

ตาราง 4.3 %lossจากการแคลไซน์แต่ละอุณหภูมิช่วง 1200°C-1240°C ตามเงื่อนไข 4.3.2

T(°C)	m(g)ก่อนเผา	m(g)หลังเผา	%loss
1200	4.0004	3.8021	4.96
1220	0.8020	0.7432	7.33
1240	0.7971	0.7397	7.20

4.3.3 ทดสอบผสมสารตั้งต้นโดยอาศัยวิธีการกรองขนาด

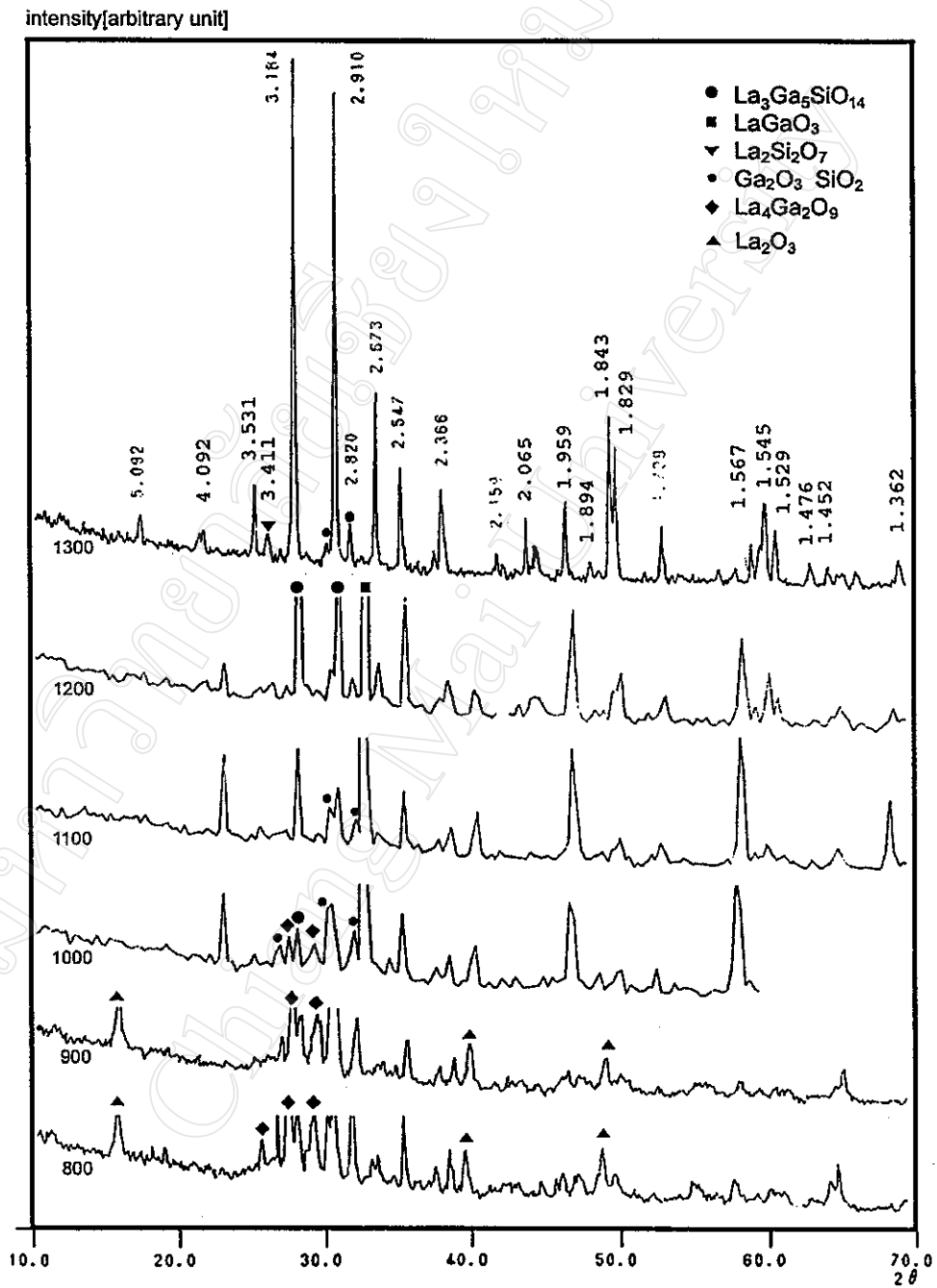
ผสมสารตั้งต้นด้วยการกรองขนาดโดยใช้ตะแกรงในลอนเบอร์ 120 ($\approx 30\mu\text{m}$.) กรองขนาดซ้ำกัน 10 รอบ ผงที่ได้จากการเตรียมนี้มีลักษณะโปร่งฟูนำมาแคลไซน์แบบเผาซ้ำที่ 100°C เริ่มจาก 800°C เช่นเดียวกับการทดสอบเงื่อนไขแคลไซน์ 4.2 ที่เตรียมจากวิธีบดเปียกด้วยลูกบด

ผลการตรวจสอบ XRD พบว่ารูปแบบของกลุ่มพีค เหมือนกับการแคลไซน์ผงจากการบดเปียกด้วยลูกบด แต่ข้อแตกต่างที่เห็นได้ชัดคือ

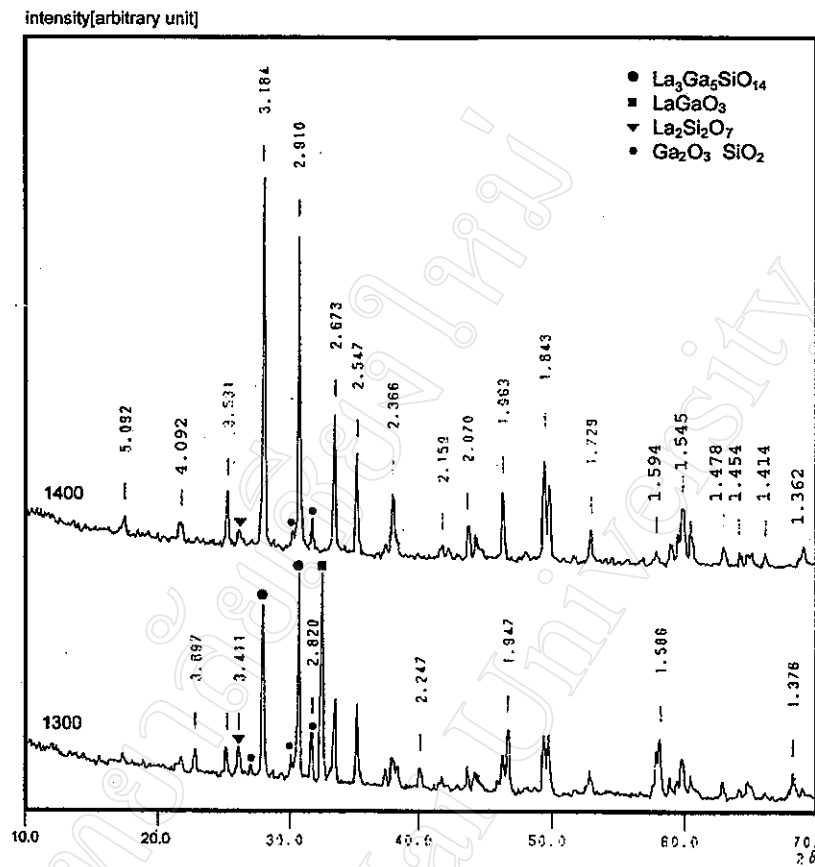
- อุณหภูมิที่ต้องใช้โดยรวมสูงขึ้น คือที่ 1200°C เฟสระยะกลาง LaGaO_3 ยังไม่หมดไป และยังปรากฏอยู่ค่อนข้างมากเมื่อเทียบกับเฟส LGS แต่ที่ 1300°C ให้ผลเหมือนกับการบดเปียกด้วยลูกบด ตามรูป 4.8

- ในการบดเปียกด้วยลูกบดผสมด้วยเอธิลแอลกอฮอล์ เปรียบเทียบการเผาใหม่ที่ 1200°C กับการเผาซ้ำที่ 1200°C ให้รูปแบบพีคแตกต่างกันน้อย อาจสังเกตเห็นได้เล็กน้อยที่ตำแหน่งความเข้ม 100% ของ LaGaO_3 คือ $d = 2.746$ แต่สำหรับการคัดขนาด ผล XRD การแคลไซน์ใหม่ที่ 1300°C ในรูป 4.8 กับการเผาซ้ำในรูป 4.7 มีความแตกต่างอย่างเห็นได้ชัด

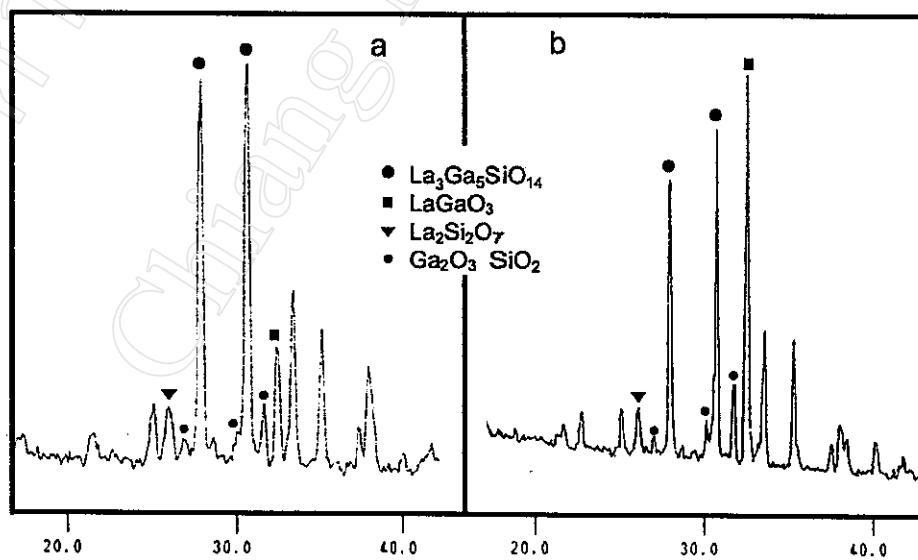
สาเหตุของความแตกต่างเนื่องจากในกระบวนการแคลไซน์ซ้ำแต่ละครั้ง ต้องผ่านการบดทุกครั้ง เพื่อกระจายสารให้มีสภาพเป็นเนื้อเดียวกลายเป็นการเพิ่มความหนาแน่น พื้นที่ผิวสัมผัสและลดระยะการแพร่เพื่อเกิดปฏิกิริยา ดังนั้นเมื่อเทียบกับการแคลไซน์เพียงครั้งเดียวของผงสภาพโปร่งฟูจึงให้ผลแตกต่างกันมาก ผลเปรียบเทียบอย่างชัดเจนระหว่างการแคลไซน์ผงจากการกรองขนาดธรรมดากับการนำมาอัดเม็ดความดัน 6 MPa เป็นไปตามรูป 4.9



รูป 4.7 ผล XRD ของผงแคลไซต์ LGS บดเผาซ้ำตามเงื่อนไข 4.3.3 ในช่วง 800°C -1300°C §



รูป 4.8 ผล XRD ของผงแคลไซต์ LGS บดเผาซ้ำตามเงื่อนไข 4.3.3 ในช่วง 1300°C – 1400°C §



รูป 4.9 ผล XRD การแคลไซต์ของสารตั้งต้นผสมจากการคั้ดขนาดที่ 1300°C §

a) แคลไซต์เม็ดความดัน 6 MPa

b) แคลไซต์ผง

%loss ประมาณ 1.58-2.78 จะหายไปจากกระบวนการเตรียมก่อนการเผา สำหรับส่วนที่หายไปหลังการแคลไซน์เป็นไปตามตาราง 4.4

ตาราง 4.4 %lossจากการแคลไซน์ซ้ำช่วง 800°C – 1300°C ของ LGS ตามเงื่อนไข 4.3.4

T(°C)	m(g)ก่อนเผา	m(g)หลังเผา	%lossในแต่ละขั้นตอน
800			
900			
1000			
1100	3.4716	3.4674	0.12
1200	2.9120	2.9076	0.15
1300	1.9996	1.9931	0.33

ตาราง 4.5 %lossจากการแคลไซน์ซ้ำที่อุณหภูมิ 1300°C - 1400°C ของ LGS ตามเงื่อนไข 4.3.4

T(°C)	m(g)ก่อนเผา	m(g)หลังเผา	%lossในแต่ละขั้นตอน
1300	3.9056	3.6215	7.27
1400	2.1153	2.0983	0.80

จากผล XRD ซึ่งแสดงว่าการร่อนขนาดจะชะลอการเกิดเฟส LGS โดยเทียบกับการบดเปียกด้วยลูกบดที่ 1200°C ให้เพิ่มขึ้นอยู่ในช่วง 1200°C-1300°C แต่ที่ %loss กลับแตกต่างกัน ตามตาราง 4.1 ซึ่งระบุ %loss ลดลงในแต่ละครั้งของการเผาซ้ำจนถึง 1200°C ตรงข้ามกับตาราง 4.4 %loss ที่เพิ่มขึ้นทุกครั้ง น่าจะแสดงว่าพฤติกรรมการเกิดเฟสของสองอุณหภูมิจากกระบวนการเตรียมทั้งสอง ไม่อาจใช้การปรับเลือนอุณหภูมิมาเทียบเคียงกันโดยสมบูรณ์นัก

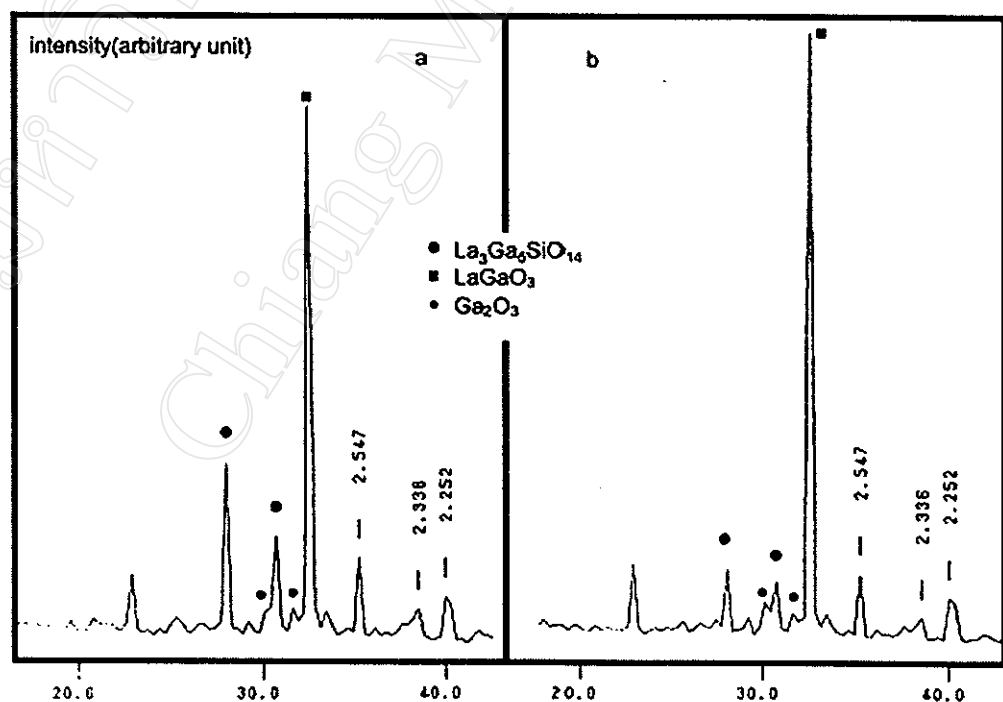
4.3.4 ทดสอบเปลี่ยนสัดส่วนมวลของสารตั้งต้น

โดยวิธีนี้จะให้ข้อมูลเชิงปริมาณระหว่าง %loss กับสัดส่วนมวลของสารตั้งต้นพอที่จะวิเคราะห์ความสัมพันธ์เชิงปริมาณได้ แต่นอกจากนั้นแล้ว เมื่อยึดผลการเตรียมจากเงื่อนไขแรกคือ บดเปียกด้วยลูกบด ผสมเอธิลแอลกอฮอล์ การที่มีเฟส Ga_2O_3 เหลือแยกออกมาต่างหากตั้งแต่อุณหภูมิแคลไซน์ 1200°C แต่ยังไม่ปรากฏเฟส $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ดังนั้นภายใต้การวิเคราะห์และตรวจสอบด้วย XRD นี้ เชื่อว่าการเปลี่ยนแปลงส่วนผสมต่างไปจากสัดส่วน stoichiometric โดยลดปริมาณ

สารตั้งต้น Ga_2O_3 ลง น่าจะมีทางเป็นไปได้ที่จะได้ผงแคลไซต์ที่ได้มีปริมาณ Ga_2O_3 คงค้างลดน้อยจนไม่สามารถตรวจจับได้ด้วย XRD ในขณะที่เดียวกันก็ยังมีเฟส $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ไม่มากพอที่จะตรวจจับได้เช่นกัน กล่าวคือผงแคลไซต์ที่ได้อาจจะยังไม่ใช่ LGS เพียงเฟสเดียว เพียงแต่เฟสที่ไม่ต้องการมีน้อยเกินตรวจจับได้ด้วย XRD

แต่เนื่องจากกระบวนการผสมโดยวิธีการบดเปียกด้วยลูกบด หรือการคั้ขนาดนั้นสารตั้งต้นมีมวลรวมแต่ละครั้งอยู่ในช่วง ประมาณ 15-20g การลองทดสอบแบบเปลี่ยนสัดส่วนมวลหลายๆค่า โดยใช้มวลรวมในระดับเดียวกันเพื่อควบคุมตัวแปรทั้งมวลและวิธีการผสม จะสิ้นเปลือง Ga_2O_3 อย่างมาก ดังนั้นเพื่อที่จะเห็นภาพคร่าวๆ ของการเปลี่ยนแปลงเฟสทั้งสี่คือ $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$, LaGaO_3 , Ga_2O_3 , และ $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ จะใช้มวลรวมเริ่มต้นในการผสมน้อยลง และทดสอบผลที่เกิดขึ้นจากกระบวนการเตรียมใหม่ก่อนนำมาใช้

ผลของการเตรียมสารตั้งต้นมวลรวม 1.25 g เมื่อเปรียบเทียบผล XRD และ %loss จากการเตรียมของการบด 1.30 ซม. กับการผสมด้วยเอธิลแอลกอฮอล์บนแท่นความร้อนจนแห้ง ให้ผลใกล้เคียงกันโดยการบดให้ผลดีกว่าเล็กน้อยตามรูป 4.10



รูป 4.10 ผล XRD ของวิธีการผสมสารตั้งต้น LGS มวลรวม 1.25 g แคลไซต์ 1200°C 8

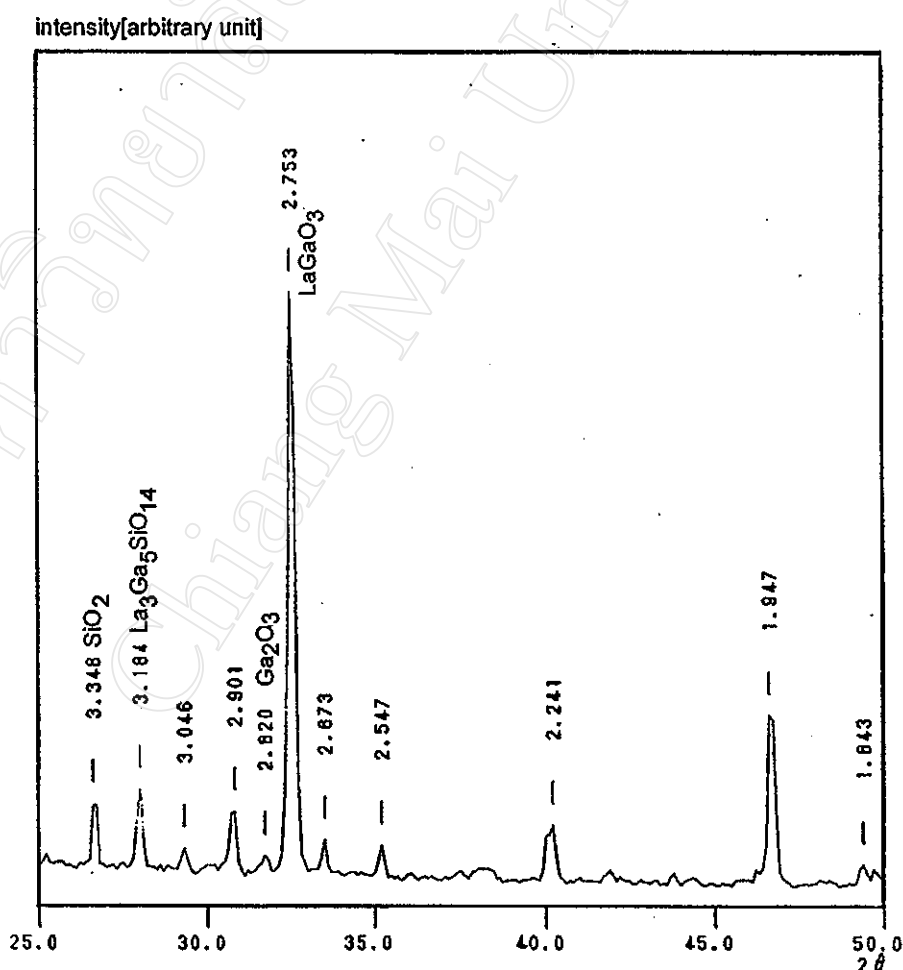
a) บด 1.30 ซม.

b) กวนผสมเอธิลแอลกอฮอล์จนแห้ง

อย่างไรก็ตาม เนื่องจากมวลรวมค่อนข้างน้อยประกอบกับ La_2O_3 ดูดความชื้นค่อนข้างมาก ความคลาดเคลื่อนในการอบและชั่งมวลใน vial มีอิทธิพลจากน้ำหนักอากาศมากขึ้นด้วย แต่ความแตกต่างจากวิธีบดเปียกด้วยลูกบดที่สำคัญคือ ผล XRD แสดงว่า เฟส LaGaO_3 ยังเหลืออยู่มากและมีเฟส SiO_2 คงค้างอยู่แม้จะเพิ่มมวลรวมตั้งต้นประมาณ 3g ก็ตาม แสดงว่า

1. มวลรวมที่ใช้้น้อยเกินไป เมื่อเทียบกับมวลขั้นต่ำที่ต้องเสียไปในระบบการเตรียมแบบนี้ซึ่งแสดงออกให้เห็นเด่นชัดที่ %loss ที่มากกว่าการบดเปียกด้วยลูกบด

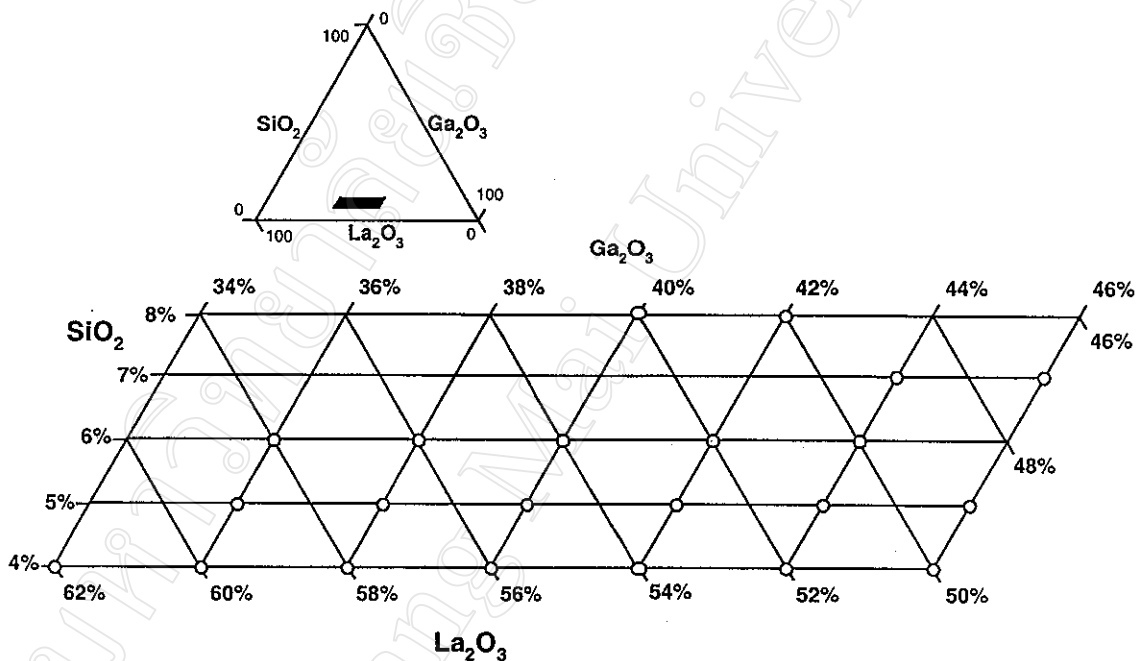
2. ปริมาณ SiO_2 คงค้างตามรูป 4.11 สันนิษฐานว่าเกิดจากขนาดอนุภาคของ SiO_2 จากการบดยังไม่ใหญ่เกินไปเมื่อเทียบกับวิธีบดเปียกด้วยลูกบด 24 ซม. พื้นที่ผิวและจำนวนอนุภาคที่ได้จากการบดมีจึงน้อยกว่า การกระจายตัวของ SiO_2 และปฏิกิริยาที่จะเกิดขึ้นได้จึงน้อยลง ดังนั้นโอกาสที่สารตั้งต้นจะเกิดการเป็น LaGaO_3 จึงมากกว่า เมื่อเทียบกับอุณหภูมิเดียวกัน ดังที่ปรากฏ



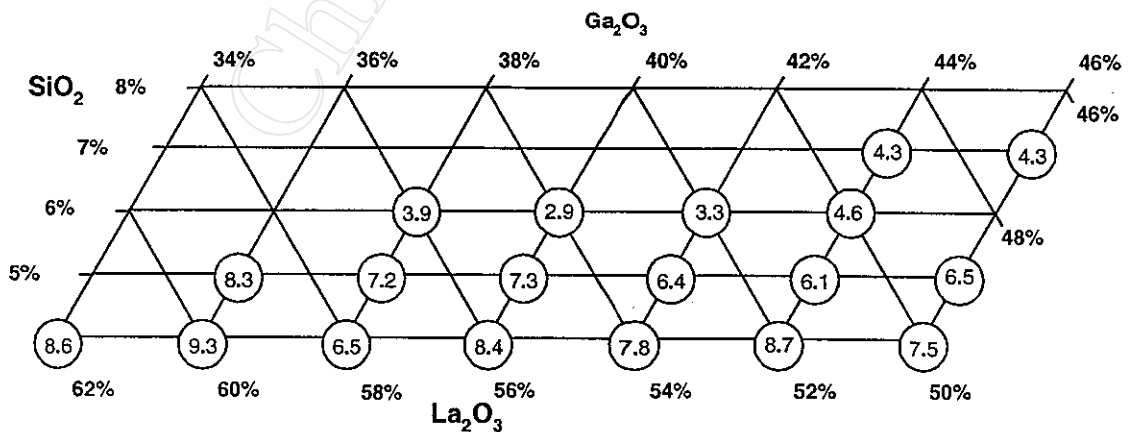
รูป 4.11 ตัวอย่างผล XRD ผงแคลไซต์ LGS ที่สัดส่วนมวล $\text{La}_2\text{O}_3:\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2=56:38:6$ §

ผลในการกรองขนาด 4.3.3 และเงื่อนไขนี้ แต่อย่างไรก็ตาม โดยการทดสอบเปรียบเทียบกับ การอัดเม็ดของผงที่เตรียมจากการบด 1 ซม.ความดัน 15 MPa แห่ความดัน 30 วินาที แล้วแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1200°C ไม่ให้ผล XRD แตกต่างที่ชัดเจนเหมือนดังที่เกิดกับการกรองขนาด

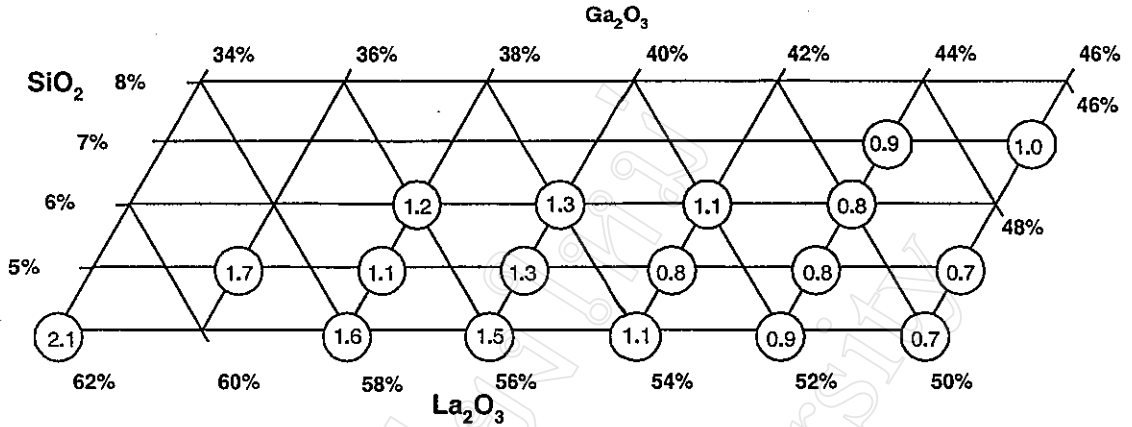
ผลเปรียบเทียบทั้งหมดจากกระบวนการเตรียม จะเลือกผลด้วยการทวนจนแห้งก่อน แล้วบดเพียง 1 ซม. ตลอดการทดสอบ มวลรวมแต่ละครั้งเกือบทั้งหมดอยู่ในช่วง 1.250 ± 0.009 g มวลที่หายไปจากวิธีการเตรียมที่เลือกใช้ อยู่ในช่วง $5.07\% \pm 1.19\%$ สำหรับการเตรียมแต่ละครั้ง ผลหรือความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณเฟสทั้งสี่ที่เกิดขึ้น กับการแปรสัดส่วนที่ทดสอบ จะนำมาวิเคราะห์แนวโน้มที่ควรจะเป็นแต่เพียงคร่าวๆ เท่านั้น รูป 4.12 แสดงการแปรสัดส่วนมวลที่เลือกใช้



รูป 4.12 ตารางสามเหลี่ยมระบุสัดส่วนที่มีการทดสอบแปรสัดส่วนมวล La_2O_3 , Ga_2O_3 , SiO_2



รูป 4.13 สัดส่วนพื้นที่ได้พีคความเข้มสูงสุดสัมพันธ์ของ $\frac{\text{LaGaO}_3}{\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}}$



รูป 4.14 สัดส่วนพื้นที่ที่ได้ฟิตความเข้มสูงสุดสัมพัทธ์ของ $\frac{\text{SiO}_2}{\text{Ga}_2\text{O}_3}$

ทดสอบในการทดลอง

วิเคราะห์ความสัมพันธ์ระหว่างเฟสทั้งสี่ เปรียบเทียบสัดส่วนพื้นที่ที่ได้ฟิตความเข้มสัมพัทธ์ 100% ที่ $d = 2.746, 3.184, 2.821, 3.34$ ของ LaGaO_3 , $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$, Ga_2O_3 , SiO_2 ตามลำดับ โดยพิจารณาเป็นสัดส่วนของคู่เฟสหลัก LaGaO_3 กับ $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ และคู่เฟสรองคือ Ga_2O_3 ซึ่งเหลืออยู่ตลอด กับ SiO_2 ที่เพิ่มขึ้นเล็กน้อยที่ 1300°C และ 1400°C ตามลำดับ พื้นที่ที่ได้ฟิตคำนวณจากการ fit แบบเกาส์เซียน

จากรูปที่ 4.13 จะพบว่า

- ที่แต่ละ % Ga_2O_3 เมื่อ % SiO_2 เพิ่มขึ้น [+] หรือ % La_2O_3 ลดลง [-] ค่าสัดส่วนลดลงอย่างชัดเจนหมายความว่าปริมาณ LGS เพิ่มขึ้นเมื่อเทียบกับ LaGaO_3 จะเขียนอย่างง่ายว่า

$$\frac{[\text{La}][\text{Ga}]\text{O}_3}{[\text{La}_3][\text{Ga}_5][\text{Si}]\text{O}_{14}} = \frac{[-][\text{const}]}{[-][\text{const}][+]} = [-] \quad (4-1)$$

- ที่แต่ละ % SiO_2 เมื่อ % Ga_2O_3 ลดลงหรือ % La_2O_3 เพิ่มขึ้น หรือกลับกัน ค่าสัดส่วนค่อนข้างคงที่เหมือนจะเพิ่มเพียงเล็กน้อยแต่ยังไม่ชัดเจนนัก

$$\frac{[\text{La}][\text{Ga}]\text{O}_3}{[\text{La}_3][\text{Ga}_5][\text{Si}]\text{O}_{14}} = \frac{[+][-]}{[+][-][\text{const}]} = [\text{const}] \quad (4-2)$$

- ที่แต่ละ % La_2O_3 เมื่อ % Ga_2O_3 ลดลงหรือ % SiO_2 เพิ่มขึ้น ค่าสัดส่วนลดลงชัดเจน

$$\frac{[\text{La}][\text{Ga}]\text{O}_3}{[\text{La}_3][\text{Ga}_5][\text{Si}]\text{O}_{14}} = \frac{[\text{const}][-]}{[\text{const}][-][+]} = [-] \quad (4-3)$$

จากรูปที่ 4.14 จะพบว่า

- ที่แต่ละ% SiO_2 เมื่อ % Ga_2O_3 ลดลงหรือ % La_2O_3 เพิ่มขึ้น ค่าสัดส่วนเพิ่มขึ้นอย่างสังเกตเห็นได้

$$\frac{[\text{Si}]\text{O}_2}{[\text{Ga}_2]\text{O}_3} = \frac{[\text{const}]}{[-]} = [+]$$
(4-4)

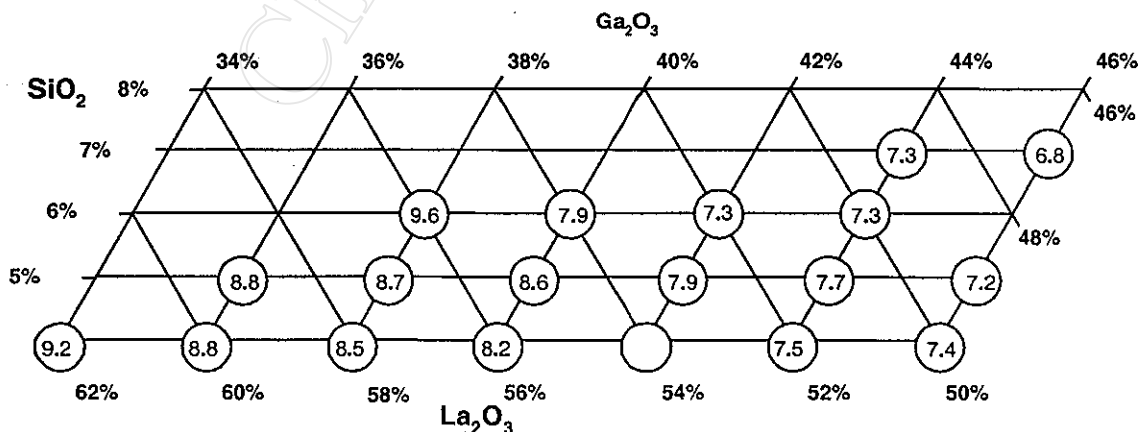
ยกเว้นในกรณี Ga_2O_3 คงที่และ La_2O_3 คงที่ ซึ่งค่าสัดส่วนระหว่าง SiO_2 กับ Ga_2O_3 ดูเหมือนค่อนข้างคงที่ เพราะขอบเขตการใช้ SiO_2 ยังเป็นช่วงเล็กๆ คือ 3% ประกอบกับเป็นเฟสรองมีปริมาณน้อยทั้งคู่ จึงสังเกตเห็นความแตกต่างได้ยาก

ผลจากรูป 4.13, 4.14 หรือจากสมการสัดส่วนทั้งสิ้น แสดงหรือยืนยันในระดับหนึ่งว่า

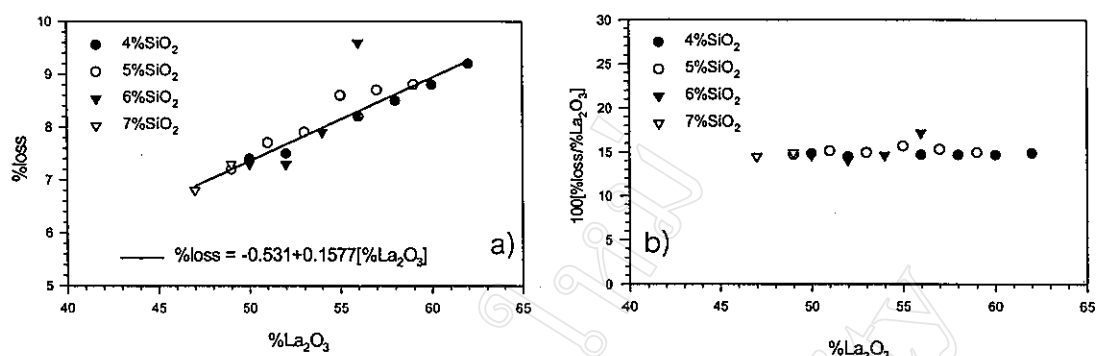
1. การที่สัดส่วนคู์เฟสใด จะเพิ่มหรือลด อาจพิจารณาเบื้องต้นอย่างง่ายๆ ในเชิงปริมาณ ที่เพิ่มขึ้นหรือลดลงของสารตั้งต้นที่มีอยู่ โดยจะเห็นได้ค่อนข้างชัดเจนในเฟสที่ไม่ต้องการ คือ LaGaO_3 , Ga_2O_3 และ SiO_2 ซึ่งใช้องค์ประกอบจากสารตั้งต้นหมดทั้ง 4 ธาตุ ดังนั้นการเพิ่มขึ้นหรือลดลงขององค์ประกอบใดๆ ใน La_2O_3 , Ga_2O_3 และ SiO_2 ย่อมเร่งให้เฟสใดเฟสหนึ่งเกิดขึ้นได้

2. เมื่อพิจารณาที่คู์เฟสหลัก ปริมาณเฟส ของ LGS ขึ้นอยู่กับปริมาณ Si เป็นตัวแปรสำคัญ

%loss มวลที่หายไปหลังจากการแคลไซน์ 1200°C จะเพิ่มขึ้นอย่างคงที่ ตามปริมาณของ La_2O_3 ที่เพิ่มขึ้น ตามรูป 4.15 และ 4.16 หรืออาจกล่าวได้ว่า La_2O_3 เป็นองค์ประกอบที่ก่อให้เกิดการสูญเสียมวลแทบทั้งหมดจากการแตกตัวของ $\text{La}(\text{OH})_3$ เป็นหลัก ซึ่งน่าจะเป็นสาเหตุเดียวกับการเสียมวลในการแคลไซน์ที่ 1400°C ตามเงื่อนไข 4.2 โดยอาจจะมี $\text{La}(\text{CO}_2)_3$ เป็นองค์ประกอบ

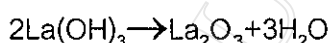


รูป 4.15 %lossจากการแคลไซน์ที่ 1200°C ตามเงื่อนไขการเปลี่ยนสัดส่วนมวล



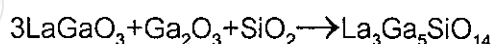
รูป 4.16 %lossจากการแคลไซน์ที่ 1200°C กับสัดส่วนมวลตั้งต้น La_2O_3

อยู่บ้าง หรือมีการสูญเสียจาก Ga_2O_3 อยู่บ้าง แต่เป็นปริมาณที่ไม่มากนัก เพราะเมื่อพิจารณาการสูญเสียจากสมการเคมี มวลที่สูญเสียคือน้ำ ร้อยละของมวล $3\text{H}_2\text{O}:2\text{La}(\text{OH})_3$ มีค่า 14.2% แสดงว่าการสูญเสียยังมาจาก $\text{La}(\text{OH})_3$ เป็นหลัก สอดคล้องกับผล XRD ของ La_2O_3 ซึ่งอยู่ในรูป $\text{La}(\text{OH})_3$ เป็นส่วนใหญ่



แต่กระนั้น โดยผลจากความสัมพันธ์ของการเพิ่มหรือลดปริมาณเฟส การขดเชยการสูญเสียต้องกระทำทุกองค์ประกอบ ทำให้ต้องทราบปริมาณการสูญเสีย Ga_2O_3 ที่แท้จริงตามระยะเวลาด้วย การไม่ขดเชย Ga_2O_3 ย่อมทำให้เกิดเฟสรองของ La-Si ขึ้นในการแคลไซน์

จากการทดสอบการแคลไซน์ของสารตั้งต้น ที่เตรียมต่างกันทั้งหมดจากเงื่อนไข 4.2-4.3.4 คือการผสมโดยการบดเปียก 24 ชม.(4.2,4.3.2) การบดมีผสมมวล 1.25g (4.3.4) และการกรองขนาดไม่บด(4.3.3) ขนาดอนุภาคย่อมมีขนาดใหญ่ขึ้นตามลำดับ โดยเฉพาะขนาดของ SiO_2 ตามรูป 4.1c และการกระจายตัวย่อมลดลง แสดงว่าการเกิดเฟส LGS ขึ้นอยู่กับเฟส Si เป็นสำคัญ สอดคล้องกับสมการเคมี



การกรองขนาด SiO_2 มีขนาดใหญ่ แพร่ได้น้อย เฟสระยะกลาง LaGaO_3 จึงยังปรากฏอยู่มากที่สุด ในการบดเปียกผสม SiO_2 มีขนาดเล็กกว่าวิธีอื่น แพร่ได้ง่าย เฟส LaGaO_3 จึงไม่ปรากฏหลงเหลืออยู่

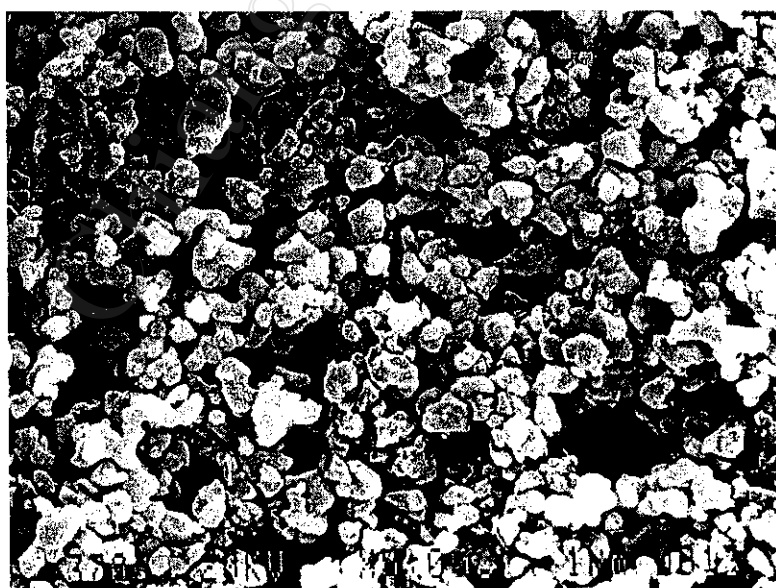
และสอดคล้องกับการพิจารณาเฟส LaGaO_3 , $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ เมื่อพิจารณาในแง่ที่ว่า การเกิดเฟส LGS ขึ้นอยู่กับปริมาณการแพร่ของ Si เป็นตัวแปรหลัก และสอดคล้องกับการพิจารณาในแง่ที่ว่าปริมาณเหลือค้างของสัดส่วนคู่เฟสรอง ขึ้นกับขนาดอนุภาคของ Si

เมื่อนำผลของการทดสอบค่า loss จากการแปรสัณฐานมาพิจารณาร่วมกับผล XRD ของเงื่อนไขการแคลไซน์ครั้งแรก จะเห็นว่าโดยการพิจารณาที่จำนวนโมล La_2O_3 ของสารตั้งต้นที่ทำปฏิกิริยาจริงเหลือจะเพียงครึ่งเดียวจากการแตกตัว แต่สัดส่วนของปริมาณ LGS ที่ได้กลับมีปริมาณมากโดยมีเฟสที่ไม่ต้องการเพียงเล็กน้อย ซึ่งคล้ายกับสัดส่วนมวล La_2O_3 ที่เหลือจากการแตกตัวมากกว่า ดังนั้นการจะได้เฟสเดียว LGS นอกเหนือจากความสำคัญของสัดส่วนผสมเป็นอันดับแรกแล้ว มวลหรือน้ำหนักมวลซึ่งเกี่ยวข้องถึงการแพร่ของอะตอม ก็เป็นตัวแปรที่มีอิทธิพลมากเช่นกัน และน่าจะเป็นตัวแปรที่เกี่ยวข้องกับการกำหนดขอบเขตของส่วนผสมที่จะทำให้เป็นเนื้อเดียวกันมากกว่าตัวแปรโมลด้วย

จากผลการทดสอบเงื่อนไขการแคลไซน์ทั้งหมด ส่วนใหญ่ไม่ได้ผลดีกว่า เงื่อนไข 4.2 มากนัก เงื่อนไขที่ดีที่สุดจากการทดสอบ จึงเป็นการผสมสารตั้งต้นด้วยวิธีการบดเปียกด้วยลูกบดขนาดเล็กเป็นเวลา 24 ชม. โดยใช้แอลกอฮอล์หรือน้ำกลั่นผสม อุณหภูมิการแคลไซน์อยู่ในช่วง $1200^\circ\text{C} - 1220^\circ\text{C}$

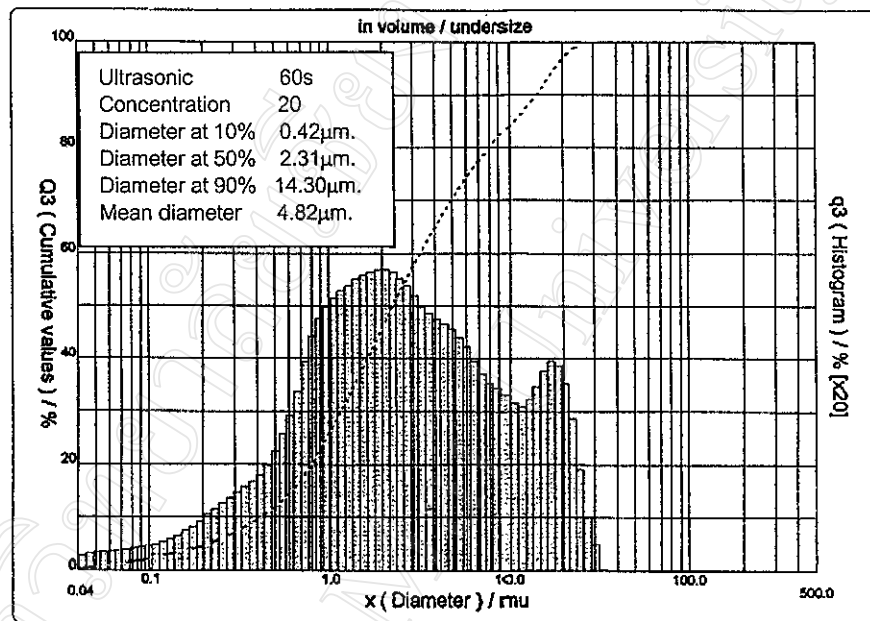
4.4 ผลการตรวจสอบขนาดและลักษณะผงแคลไซน์ LGS

ผลการตรวจสอบด้วยกล้อง SEM ผงแคลไซน์ LGS ที่อุณหภูมิ 1200°C เป็นเวลา 4.30 ชม อัตราการขึ้นลง $3^\circ\text{C} / \text{นาที่}$ ผ่านการเตรียมตามข้อ 3.3.4 ได้อนุภาคหรืออนุภาคเกาะกลุ่มซึ่งน่าจะเป็นขนาดเล็กที่สุดเทียบเท่าขนาดผลึก LGS เล็กๆ มีลักษณะรูปร่างไม่แน่นอน (irregular) ขนาดอนุภาคโดยเฉลี่ยจากจำนวน 50 อนุภาคประมาณ $0.5 - 1.9 \mu\text{m}$.



รูป 4.17 (5000x) ผงแคลไซน์ของ LGS ที่ 1200°C แห่ 4.30 ชม อัตราขึ้นลงอุณหภูมิ $3^\circ\text{C} / \text{นาที่}$

ผลการตรวจสอบด้วยเครื่องวิเคราะห์ขนาดอนุภาค ผงแคลไซต์ที่เงื่อนไขการแคลไซต์เดียวกัน ผ่านการกรองขนาดด้วยผ้าไนลอน $\approx 30 \mu\text{m}$. โดยไม่บด ได้ผลของขนาดอนุภาคเกาะกลุ่มเป็นดังรูป 4.18 อย่างไรก็ตามการนำผงไปใช้ในการอัดขึ้นรูปเซรามิก อนุภาคขนาดเล็กย่อมมีจำนวนเพิ่มขึ้นจากการบดมือ และการแจกแจงขนาดจะเปลี่ยนไปจากเดิม โดยอยู่ระหว่างการบดเป็ยกด้วยลูกบดกับผลการกรองขนาดตามรูป 4.18



รูป 4.18 ขนาดของผงแคลไซต์ LGS ตรวจสอบจากเครื่องวิเคราะห์ขนาดอนุภาค

ตอนที่ 2 ผลการตรวจสอบเซรามิกแลงกาไซด์

ผงสารตั้งต้นที่ใช้ เริ่มผสมจากวิธีการเตรียมทั้ง 3 แบบ ตามวิธีการทดลอง 3.2 ดังนี้

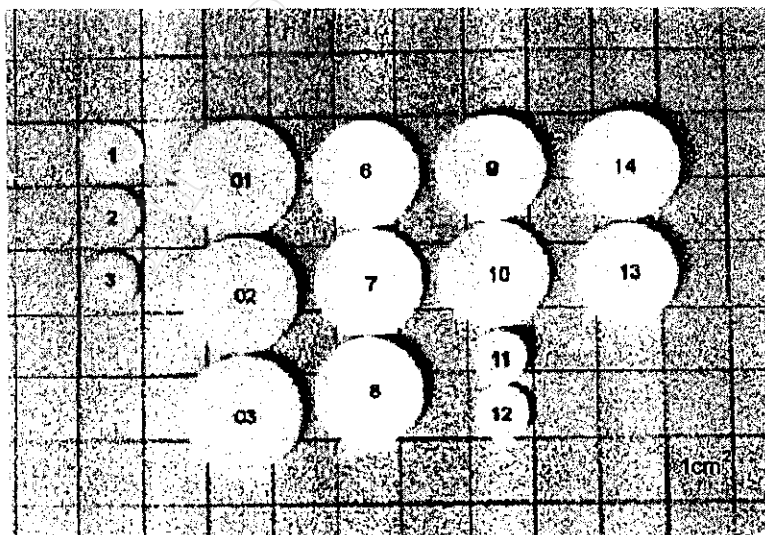
1. จากการผสมด้วยวิธีการร่อนขนาด เตรียมเป็นเซรามิก no. 01, 02, 03
2. จากการบดมือผสมสารตั้งต้นมวลรวม 3.2844 g. เตรียมเป็นเซรามิก no. 1, 2, 3
3. จากการบดเปียกด้วยลูกบด เตรียมเป็นเซรามิก no. 4 - 14

หลังการแคลไซน์ 1200°C - 1220°C นำมาบดแล้วร่อนขนาดด้วยผ้าไนลอน $30\ \mu\text{m}$. แล้วขึ้นรูปกรีนตามข้อ 3.2.5 อัดขึ้นรูปที่อุณหภูมิห้อง(dry pressing) 3-6 MPa เเผาซินเตอร์ที่ 1300°C เเผาซ้ำที่ 1350°C เเผาซ้ำที่ 1400°C ระยะเวลาในการเผาแต่ละครั้ง 4.30 ชม. เพื่อตรวจสอบการเปลี่ยนแปลงมวลในแต่ละขั้นตอนได้มากขึ้น อัตราการขึ้นลงอุณหภูมิ 3°C / นาที

ตรวจสอบผลจากรูปแบบการเตรียมสารโดยตรวจสอบสมบัติกายภาพของเม็ดเซรามิก หลังการซินเตอร์ 1300°C และตรวจสอบผลจากอุณหภูมิซินเตอร์ 1300°C , 1350°C , 1400°C โดยวิเคราะห์สมบัติกายภาพ โครงสร้างจุลภาคและสมบัติไฟฟ้า

4.5 สมบัติกายภาพของเซรามิก LGS

4.5.1 ผลของวิธีเตรียมผงแคลไซน์ที่มีต่อสมบัติกายภาพของเซรามิก LGS



รูป 4.19 เซรามิก LGS ซินเตอร์ 1300°C

no.: หมายเลขเม็ดยีน

รูปแบบ 1: บดมือพร้อมผสม PVA 3% wt.ผสมแล้วอัดขึ้นรูป

รูปแบบ 2: ปั้นผสม PVA 3% wt.จนแห้ง บดเบาพอแตกตัวแล้วอัดขึ้นรูป

t: ช่วงเวลา(วินาที) แห่ความดัน

%PVA: %มวลเฉพาะ PVA ต่อมวลรวมก่อนเผา

% p_g : ความหนาแน่นของเม็ดยีนสัมพัทธ์ = $100p_g/5.738[495...]$

m_a : มวลเซรามิกแห้งในอากาศ

m_w : มวลเซรามิกอิมมersion น้ำขังในน้ำกลั่น

m_a : มวลเซรามิกอิมมersion น้ำขังในอากาศ

%P: ความพรุนปรากฏสัมพัทธ์

ตาราง 4.6 รายละเอียดในการขึ้นรูปเซรามิก LGS ที่อุณหภูมิห้อง

no.	%p _g	%PVA	รูปแบบการเตรียม	t[s]
01	56.60	0.096	2	45
02	55.99			
03	55.68			
1	52.93	-	1	20
2	53.24			
3	55.55			
4	52.17	-	1	20
5	50.27			
6	53.62			
7	53.30	0.085	2	30
8	53.06			
9	52.94	0.000	2+(บดเพิ่ม1ชม)	10
10	54.67	0.091		
11	-	0.165	2+(บดเพิ่ม1ชม)+1	
12	-	0.165		
13	39.69	0.090	2	45
14	54.16	0.195	2+(บดเพิ่ม4ชม)+1	10

ตาราง 4.7 สมบัติกายภาพของเซรามิก LGS หลังซินเตอร์ 1300°C

no.	%loss	%S _D	%S _{vol}		%p	
			บด	ไม่บด	บด	ไม่บด
01	0.45	8.99		26.47		76.6
02	0.39	9.32		27.46		76.9
03	0.45	9.34		28.54		77.6
1*	0.42	8.18	36.58		83.1	
2	0.33	9.09	34.91		81.5	
3*	0.37	8.61	33.3		83.0	
4	0.66	17.66	45.97		95.9	
5	0.6	17.53	46.73		93.8	
6	0.51	15.78		41.54		91.2
7	0.45	15.79		41.52		90.7
8	0.44	16.02		41.26		89.9
9*	0.5	17.75	44.97		95.7	
10*	0.53	17.61	43.36		96.0	
11*	1.01	14.75	-		97.4	
12*	1.6	14.47	-		97.4	
13	7.33	22.59		56.46		84.5
14	0.81	15.33	39.68		89.0	

*มีรอยคล้ำยรอยแยกหลังการเผาซินเตอร์

no.	m _w	m _a	m _d	%P	%p	no.	m _w	m _a	m _d	%P	%p
01	1.5741	2.0092	1.9228	19.9	76.6	6	1.1789	1.4536	1.4451	3.1	91.3
02	1.6079	2.0511	1.9650	19.4	76.8	7	1.4096	1.7393	1.7246	4.4	90.7
03	1.5748	2.0062	1.9298	17.7	77.5	8	1.4369	1.7754	1.7551	6.0	89.9
1	0.1173	0.1478	0.1464	4.8	83.1	9	1.6142	1.9713	1.9707	0.2	95.7
2	0.3524	0.4479	0.4373	11.1	79.6	10	1.5989	1.9512	1.9506	0.2	96.0
3	0.2379	0.2977	0.2961	2.7	82.6	11	0.5244	0.6379	0.6374	0.5	97.4
4	1.6905	2.0636	2.0635	0.0	96.0	12	0.7210	0.8770	0.8762	0.5	97.4
5	1.8595	2.2816	2.2814	0.0	93.9	13	1.4818	1.8518	1.8028	13.3	84.5
						14	2.2691	2.8090	2.7734	6.6	89.1

ผลการตรวจสอบ XRD

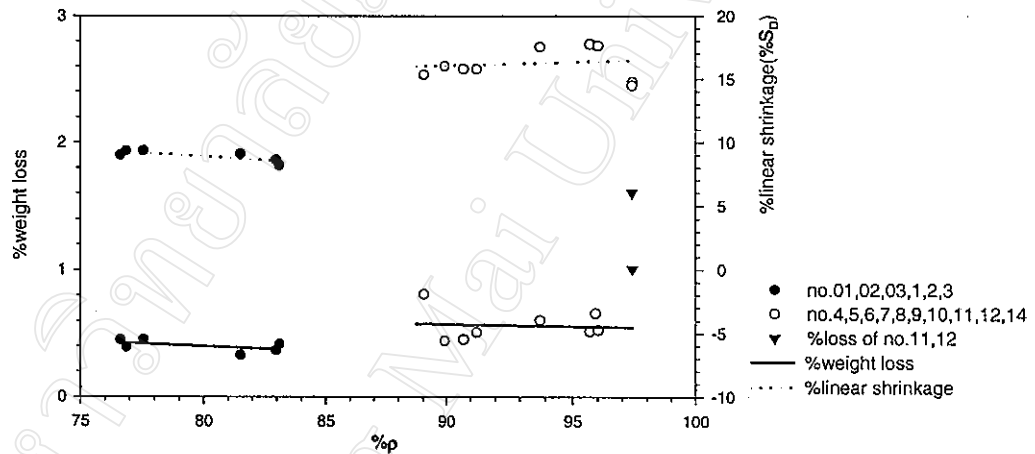
- no. 01, 02, 03, 1, 2, 3 ยังคงมีเฟส LaGaO₃ ปนอยู่ในปริมาณมาก
- no. 4 - 14 ยังคงเป็น LGS ที่มี Ga₂O₃ เหลือตามปกติ รวมถึง no.13. ที่มี% ต่างๆ ผิดปกติด้วย

สมบัติทางกายภาพ

การวิเคราะห์ทั้งหมดไม่รวม no.13 โดยเบื้องต้นแล้ว ค่าทั้งสี่ คือ %loss, %S_D, %S_{vol} และ %p ของกลุ่มที่มี LaGaO₃ ปะปนมีค่าน้อยกว่ากลุ่มที่เป็น และยอมเป็นสาเหตุให้ %p ผิดไปจากความเป็นจริง (แต่ p จากการแทนที่น้ำยังเป็นค่าที่ถูกต้อง) สำหรับ %loss จะนำ %PVA มาพิจารณาร่วมด้วย

ผลของการเตรียมที่มีต่อ %loss, %S_D

%loss, %S_D ค่อนข้างคงที่ไม่ขึ้นกับความหนาแน่น ยกเว้นของเซรามิกที่เตรียมโดยมีการบดเพิ่มก่อนขึ้นรูป จะมีความคลาดเคลื่อนสูง เนื่องจากมีมวลของสารละลาย PVA ปนอยู่ในมวลของกรีน ก่อนการซินเตอร์ค่อนข้างมาก(การแก้ค่าเพื่อให้ได้เฉพาะมวลของ LGS ทำได้ยาก)



รูป 4.20 %loss, %S_D เทียบกับ %p ของเซรามิก LGS ซินเตอร์ 1300°C

จากรูป 4.20 จะเห็นว่า %loss, %S_D น่าจะขึ้นกับปริมาณเฟสในสารตั้งต้นเท่านั้น ถ้าผงแคลไซต์มีส่วนผสมของเฟส LaGaO₃ อยู่ด้วยค่า %loss จะลดลงเล็กน้อย แต่ไม่มีความแตกต่างอันเนื่องมาจากกระบวนการเตรียมเม็ดกรีน เช่นเดียวกับ %S_D อาจเป็นเพราะกระบวนการเตรียมเม็ดกรีน มีการควบคุมความหนาแน่น ของเม็ดกรีน ก่อนซินเตอร์อันเป็นผลจากการควบคุมความดันให้อยู่ในช่วง 3 -6 MPa ในทิศทางตั้งฉากกับแนวรัศมีจึงไม่ส่งอิทธิพลต่อการหดตัวในแนวรัศมี

ผลของการเตรียมที่มีต่อค่า %S_{vol}, %p

อาศัยนิยามของ %S_{vol} เปลี่ยนรูปเป็นความสัมพันธ์อย่างง่ายระหว่างตัวแปรมหภาคด้วยกันคือ %p และ %S_{vol} ความสัมพันธ์จะมีลักษณะเป็น

$$\%p = \frac{(100 - \%loss)}{100 - \%S_{vol}} \%p_G \quad (4-5)$$

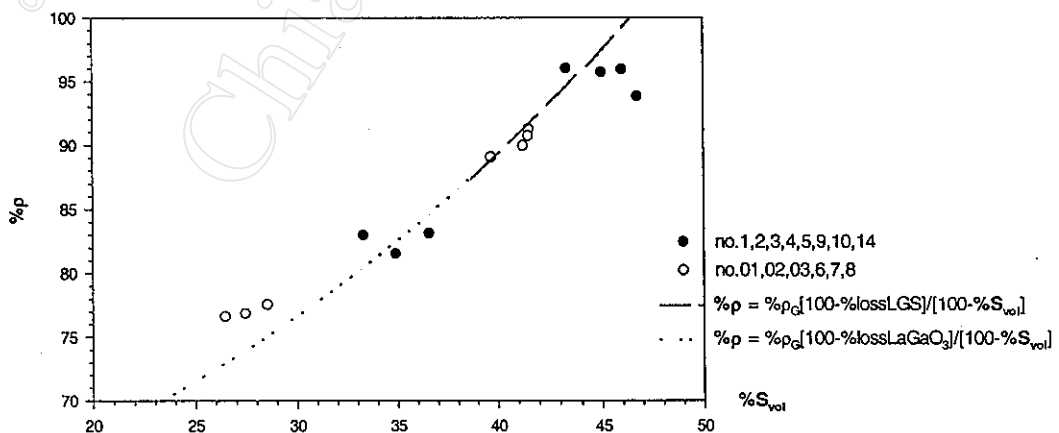
ประมาณ $\%p_G$ มีค่าคงที่ในช่วงหนึ่ง เนื่องจากการควบคุมความดัน และขนาดมวลที่ไม่มากเกินไป และจากการที่ $\%loss$ ขึ้นกับปริมาณเฟสเท่านั้น ดังนั้นสำหรับเซรามิกแต่ละกลุ่ม $\%p$ จึงเป็นฟังก์ชันของ $\%S_{vol}$ เท่านั้น หมายความว่ามวลทั้งหมดขนาดเดียวกัน ยิ่งหดตัวได้มากยิ่งมีความหนาแน่นมาก และเมื่อ $\%loss$ ของแต่ละกลุ่มแตกต่างกันไม่มาก รูปแบบความสัมพันธ์เชิงกราฟของทั้งสองจึงไม่แตกต่างกันมากตามรูป 4.21 กล่าวโดยรวมคือมวลทั้งหมดขนาดเดียวกัน ยิ่ง หดตัวได้มาก ก็จะมีมีความหนาแน่นมากขึ้น ซึ่งเป็นลักษณะปกติที่เกิดขึ้นกับการแน่นตัวในการซินเตอร์ และการหดตัวเป็นผลจากการถ่ายเทสารจากหลายกระบวนการ[37:p21]

แต่ $\%S_{vol}$ ได้รับผลจากการบดโดยให้ค่า $\%p$ และ $\%S_{vol}$ สูงกว่าไม่บด (ในขณะที่ไม่เห็นความแตกต่างใน $\%loss$, $\%S_D$) หากพิจารณา $\%S_{vol}$ ในรูปสมการ จะเห็นว่าการที่เซรามิกหดตัวได้เพิ่มขึ้นอีก จะต้องเป็นไปในทิศทางตามแรงดัน

$$\frac{\%S_{vol}}{100} = 1 - \left(1 - \frac{\%S_D}{100}\right)^2 \frac{d_2}{d_1} = 1 - K \frac{d_2}{d_1} \quad (4-6)$$

แสดงว่าเมื่อขนาดของแรงดันและทิศทางเป็นตัวแปรควบคุม กระบวนการเตรียมโดยการบดเป็นตัวแปรที่มีผลทำให้เซรามิกที่ผ่านการบดหดตัวได้มากขึ้นในทิศทางตามแรงดันเมื่อเทียบกับการไม่บด เป็นผลให้มีความหนาแน่นเพิ่มขึ้นจากการหดตัว ซึ่งอธิบายได้ว่า

1. การบดเพิ่มความหนาแน่นได้เพราะ การบดเป็นการเน้นแรงกดหรือให้ความดันเฉพาะจุดในตำแหน่งต่างๆ แบบสุ่มไปตามทิศทางการเคลื่อนไหวนั่นเอง จะลดขนาดอนุภาค



รูป 4.21 $\%p$ เทียบกับ $\%S_{vol}$ ของเซรามิก LGS ซินเตอร์ 1300°C

เกาะกลุ่มลงโดยเฉพาะ hard agglomerate บางส่วนที่มีขนาดใหญ่กว่า $10\ \mu\text{m}$. และเพิ่มจำนวนอนุภาคขนาดเล็กที่จะถมช่องว่างระหว่างกลุ่มอนุภาคขนาดใหญ่ จึงเพิ่มความหนาแน่นให้เนื้อเซรามิก คาดว่าผงที่ได้(เฉพาะในงานวิจัยนี้เท่านั้น)จะมีการกระจายตัวอย่างต่อเนื่องตลอดจาก $0.04\ \mu\text{m}$. ถึง $10\ \mu\text{m}$. เช่นเดียวกับรูป 4.19 แต่ ขนาดที่ใหญ่กว่า $10\ \mu\text{m}$. มีจำนวนน้อยลงมาก การจัดเรียงตัวในการอัดเม็ดจึงดีมา[34,35,36,37]

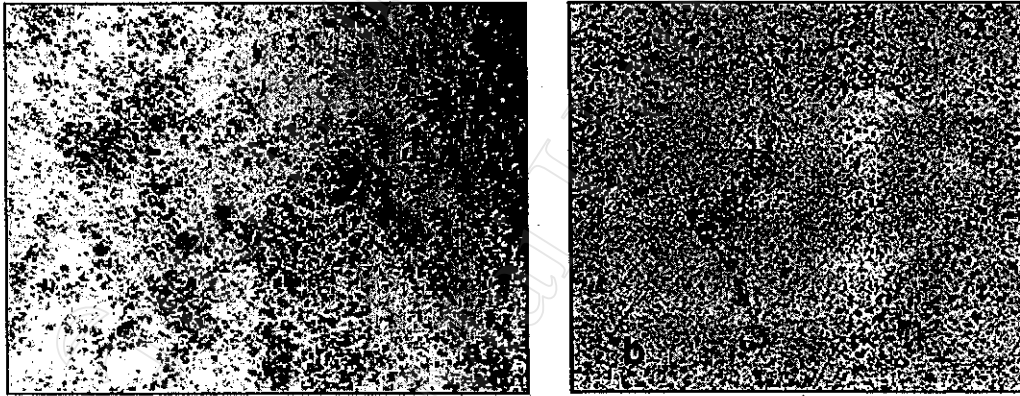
2. การบดทำให้หดรตัวได้มากในทิศตามแรงดันเพราะ

2.1 การบดนอกจากจะลดขนาดของอนุภาคลงมา ยังลดระยะการแพร่ระหว่างอนุภาคให้ใกล้กันมากหรือติดเกี่ยวกัน กล่าวคือจะลดขนาดของ hard agglomerate พร้อมทั้งสร้าง soft agglomerate ด้วยแรงดันโดยตรง เมื่อมี PVA และน้ำ soft agglomerate ที่ได้จะมีขนาดใหญ่ได้มากขึ้นและมีความเหนียวเพิ่มขึ้น นอกจากนั้นยังอาจเกิดการเกาะตัวใหญ่ขึ้นได้อีกในการบดแห้ง โดยเป็นผลจากไอน้ำช่วยหล่อหุ้ม[36:p322] หรือแรงวานเดอร์วาลส์ ทั้งหมดนี้ถือว่าแสดงผลร่วมกันทำให้เกิด soft agglomerate ขึ้นมา

2.2 แรงดันจากการอัดเม็ดบังคับให้กลุ่มก้อนและผงบีบตัว เข้าหากันในทิศทางแรงดัน พื้นที่ผิวสัมผัสซึ่งตั้งฉากกับแรงดันทั้งของกลุ่มที่ติดกันและรูพรุนจึงมากขึ้นด้วย รวมทั้งความเค้น ความเครียดในทิศแรงดันย่อมเพิ่มขึ้นมากกว่าในแนวรัศมี เนื่องจากผงไม่อยู่ในสภาพของไหลที่จะกระจายความดันได้ดี ทั้งนี้เพราะ %PVA ที่ใช้น้อยมากเมื่อเทียบกับสัดส่วนปกติที่ใช้กัน 0.5-5%wt ความร้อนจากการซินเตอร์เป็นพลังงานที่ทำให้เกิดการเคลื่อนตัวเข้าหากัน เพื่อเข้าสู่สภาวะสมดุลทางกายภาพ โดยลดพลังงานพื้นผิว(surface energy)และพลังงานจากความเครียด(strain energy) ผ่านพื้นผิวสัมผัสจำนวนมากที่เกิดขึ้นในทิศทางแรงดันจากการอัดเม็ด เพื่อลดความแตกต่างของความเค้นความเครียดในแต่ละจุดในทิศแรงดัน ดังนั้นผงที่ผ่านการบดซึ่งมีสภาพเป็นกลุ่มก้อนขนาดใหญ่มีอนุภาคกระจุกตัวหนาแน่น พื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างกลุ่มย่อมมีขนาดใหญ่และต่อเนื่องกันมากกว่า ย่อมเอื้อให้กระบวนการเคลื่อนตัวเข้าหากันย่อมมีประสิทธิภาพดีกว่า ส่งผลให้เซรามิกที่เตรียมจากกระบวนการดังกล่าวมีความหนาแน่นมากขึ้น ตามตาราง 4.7 และรูพรุนที่เกิดขึ้นเป็นรูพรุนปิด ได้แก่ no.4, 5, 9, 10, 11, 12 เห็นได้จากมวลอิมม่น้ำ m_u กับมวลแห้ง m_d มีความแตกต่างกันน้อยมาก จนทำให้ %P มีค่าสูงสุดอย่างมากแค่ 0.5 ในขณะที่ no.1, 2, 3, 14 ซึ่งเตรียมจากการบดเช่นกันเกิดรูพรุนเปิด %P มีค่าตั้งแต่ 2.7 ขึ้นไป อันอาจเป็นผลจาก no.1, 2, 3 มีองค์ประกอบเป็น LaGaO_3 อยู่มาก ส่วน no.14 ซึ่งใช้เวลาในการบด 4 ชม. แต่ความหนาแน่นกลับลดลง แสดงว่าเวลาในการบดนานเกินไป ทำให้อนุภาคขนาดเล็กมีมากเกินไป การกระจายขนาดของอนุภาคไม่ต่อเนื่อง ความหนาแน่นในการอัดตัวของผงวัสดุจึงลดลง (พิจารณาอย่างง่ายจากค่า atomic packing factor ของอนุภาคเล็กๆ จะมีค่าน้อยกว่าค่าของอนุภาคขนาดใหญ่ พร้อมกับที่ไม่สามารถเทียบเคียงให้เป็นการจัดเรียงตัวแบบชิดที่สุด close-packed ได้ เนื่องจากการมีรูพรุนปรากฏขึ้นเป็นจำนวนมาก)

4.5.2 ผลของวิธีเตรียมที่มีต่อลักษณะเนื้อสาร

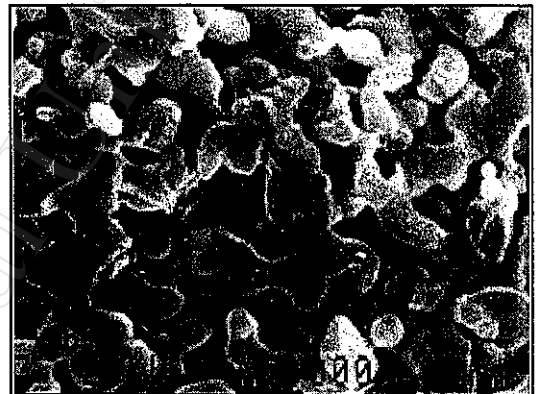
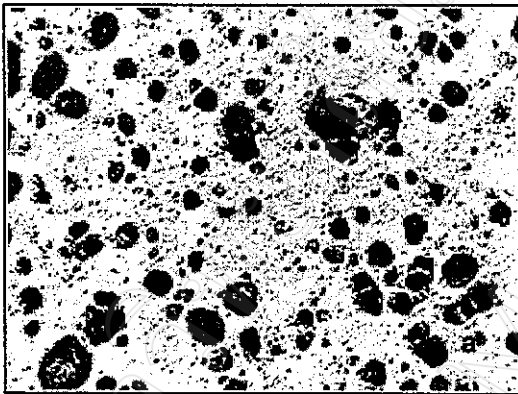
การเตรียมโดยการปั่นผสมจนแห้งแล้วบดเบาๆพอแตกตัว เนื่องจากเป็นผงที่ไม่ผ่านการบดก่อนอัด ยังคงมีอนุภาคเกาะกลุ่มขนาดใหญ่และการแจกแจงขนาดไม่ต่อเนื่องซึ่งใกล้เคียงกับรูป 4.19 ดังนั้นความหนาแน่นหลังการเผาซินเตอร์ 1300°C จะน้อยกว่าการบด รูปพรุนที่เกิดขึ้นเป็นรูปพรุนเปิด แต่การกระจายของเนื้อและรูปพรุนจะต่อเนื่องและสม่ำเสมอมากกว่าตามรูป 4.22a และไม่เกิดตำหนิประเภทรอยแยกแม้จะใช้ %PVA ในปริมาณน้อยเท่ากันกับการบดซึ่งเป็นผลจากการกระจาย PVA ได้สม่ำเสมอมากกว่า ข้อเสียคือมีความเป็นไปได้ที่จะมีก้อนผงที่แห้งแข็งขนาดใหญ่เกาะตัวกัน เหลือรอดจากการถูกบด และไม่แตกในต่อนอัด หลังเผาจะกลายเป็นกลุ่มก้อนที่ไม่กลืนเป็นเนื้อเดียวกับบริเวณรอบ ๆ ตามรูป 4.22b นั่นคือการเตรียมโดยวิธีนี้ต้องการความดันมากขึ้นกว่าค่าที่ควบคุม



รูป 4.22 a) ลักษณะเนื้อเซรามิกที่เตรียมจากการปั่นผสมจนแห้ง
b) จุดเกาะตัวขนาดใหญ่ที่ปรากฏในเนื้อเซรามิก

การเตรียมโดยการบด ลักษณะเนื้อเซรามิก LGS ที่เตรียมโดยการบดเพิ่มหลังจากการปั่นผสม เช่นกรณี no.1,3,9,10,11,12 อาจเกิดความไม่เป็นเนื้อเดียวกันได้มากกว่าที่เตรียมจากการปั่นผสมจนแห้ง ซึ่งสังเกตเห็นได้จากรอยเล็กลงหลังการซินเตอร์ และการเกิดห่อหุ้มรูปพรุนเปิดบริเวณกว้างตามรูป 4.23b ทั้งหมดนี้มีผลจากขนาดของกลุ่มอนุภาคที่จับตัวใหญ่ขึ้นจากการบดเป็นสาเหตุร่วมอยู่ กล่าวคือการเกิดรอยเล็กลงของเซรามิกในงานวิจัยนี้เกิดที่ขอบเซรามิกหลังการซินเตอร์คล้าย capping[36,p411](คล้าย ring capping มากกว่า end capping) ซึ่งเกิดขึ้นในช่วงลดความดันแต่ไม่ปรากฏให้เห็นในช่วงกระบวนการอัดเม็ด ถูกขยายรอยในช่วงการซินเตอร์ น่าจะมีเหตุหลักจากความสามารถของ PVA จากเครือข่ายสายโซ่ PVA ถูกตัดทอนหรือปริมาณPVA (โดยไม่มีน้ำ) มีน้อยเกินไปสำหรับการเตรียมโดยการบดเพราะถูกใช้ไปในการเกาะตัวในเนื้อก้อนอนุภาคที่ใหญ่ขึ้นมากกว่าที่จะกระจายตัวรอบพื้นผิว ความเค้นของการยืดตัว(tensile stress)จากการดึงตัวกลับ(rebound หรือ spring back)บริเวณรอบๆขอบบน ซึ่งเป็นบริเวณช่องว่างระหว่าง

เม็ดอัดกับแม่พิมพ์[36:p441]จึงเกิดขึ้นได้โดยง่าย กลายเป็นรอยแยกตามที่ปรากฏหลังการขึ้นเตอร์ หรือกล่าวอีกทางหนึ่งได้ว่าต้องลดความดันให้น้อยกว่าค่าที่ควบคุมเพื่อป้องกันรอยแยก (ในขณะที่ไม่ปรากฏในเซรามิกที่เตรียมจากการบดผสม) ส่วนกรณี no.4, 5 ซึ่งบดพร้อมผสมหดยดสารละลาย PVA ไม่ปรากฏรอยแยก เนื่องจากยังมีปริมาณสารละลายมากพอกระจายตัวได้ทั่ว แต่จะเกิดบริเวณที่เนื้อเซรามิกค่อนข้างโปร่งและต่อเนื่องเป็นบริเวณขนาดใหญ่ตามรูป 4.23b สอดคล้องกับภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์ที่แสดงว่ามีรูพรุนขนาดใหญ่กว่าด้วย คาดว่าเป็นผลจาก PVA ในลักษณะใดลักษณะหนึ่ง โดยอาจจะเป็ผลจากการหลุดออกของ PVA ที่กระจุกตัวอยู่มากในบริเวณนั้นโดยตรง หรือเป็นบริเวณระหว่างกลุ่มก้อนซึ่งมีขนาดใหญ่ขึ้นกว่าชิ้นงานอื่นและมีอนุภาคนาขนาดเล็กกระจายตัวในช่องว่างนั้นมาก แต่ความดันที่ควบคุมกลับน้อยเกินไปสำหรับการอัดเม็ดและลดขนาดช่องว่าง หลังการเผาเนื้อบริเวณจึงโปร่ง



รูป 4.23 a) ลักษณะเนื้อเซรามิกที่เตรียมจากการบดผสมมีรูพรุนปิดขนาดใหญ่
b)(5000x)บริเวณที่มีรูพรุนอย่างต่อเนื่องเห็นได้จากรอยหัก

ผลจากทั้งสองลักษณะการเตรียมให้ผลต่อลักษณะเนื้อสารที่ต่างกัน การกระจายตัวที่แตกต่างกันของรูพรุน เป็นผลจากการกระจายตัวของขนาดอนุภาคหลังเผา[34:p484] แต่แสดงถึงปัญหาร่วมกันคือความหนาแน่นที่ยังไม่เป็นเนื้อเดียวกันทั้งหมดของการขึ้นเตอร์ ซึ่งเริ่มจากความไม่เนื้อเดียวกันของผงก่อนการบรรจุลงแม่พิมพ์ อันเป็นปัญหาทั่วไปที่เกิดกับการอัดแบบทิศทางเดียว[35:p435] ดังนั้นจากผลการทดลองพอจะตั้งข้อสังเกตได้ว่า ความแตกต่างกันของวิธีการเตรียมผงก่อนการบรรจุ ทำให้ความสมดุลที่ต้องมีของแรงดันในการอัดกับกระบวนการเตรียมคือเวลาในการบดรวมถึงปริมาณ PVA ต่างกันไปด้วย โดยมีสิ่งที่ต้องพิจารณาคือ

1. ถ้าปริมาณ PVA มีมาก(เช่น no.4,5)หรือกระจายตัวสม่ำเสมอ(เช่นเตรียมจากปั่นแห้ง)ความดันที่ต้องใช้จะมากขึ้น เพื่อบังคับให้เนื้อกรีนแตกตัวกระจายสม่ำเสมอ อันเป็นปกติของวิธีอัดแห้ง
2. ถ้าปริมาณ PVA น้อยเกินไป(เช่นเตรียมจากบดเพิ่ม)ความดันที่ใช้ต้องลดลงเพื่อควบคุมความเค้นไม่ให้มากเกินไปจนเกิดรอยแยก แต่จะเกิดการกระจายตัวที่ไม่เป็นแบบเดียวกันในเนื้อเซรามิก

4.5.3 ผลของอุณหภูมิที่มีต่อลักษณะเนื้อและสมบัติกายภาพของเซรามิก LGS

ทดสอบโดยการนำเซรามิก LGS ชินเตอร์ 1300°C แบ่งเป็น 2 ชุด นำมาเผาซ้ำแบบไม่กลบดังนี้ ชุดแรกนำมาเผาซ้ำที่ 1350°C ชุดที่สอง นำมาเผาซ้ำที่ 1400°C ครั้งที่หนึ่ง และเผาซ้ำอีกครั้งที่ 1400°C ครั้งที่สอง

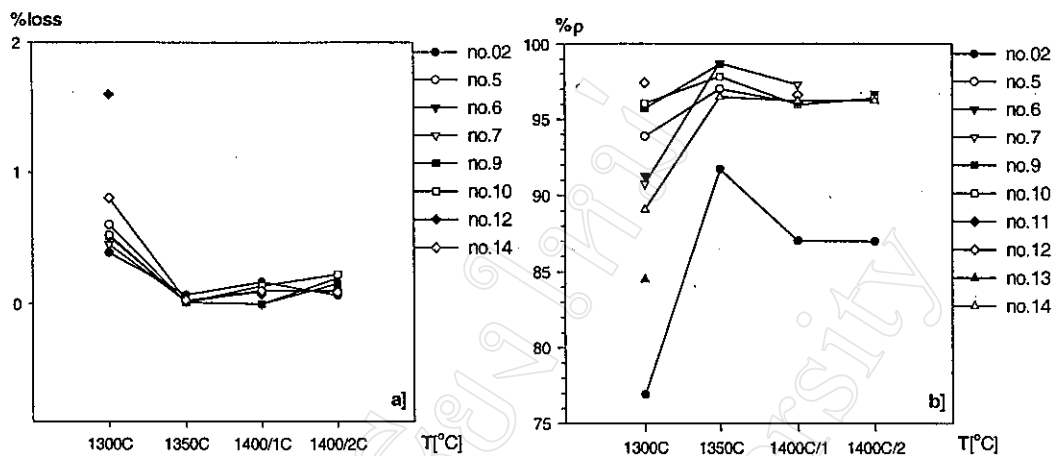
จะเห็นว่าผลของอุณหภูมิแบ่งได้เป็น 2 ช่วง

ช่วงแรก 1300°C - 1350°C เซรามิกสูญเสียมวลมากในกระบวนการชินเตอร์ครั้งแรก

ตาราง 4.8 สมบัติกายภาพของเซรามิก LGS ชินเตอร์ที่ 1300°C, 1350°C, 1400°C /1, 1400°C /2

no.	% lossในแต่ละขั้นตอน				%p			
	1300°C	1350°C	1400°C/1	1400°C/2	1300°C	1350°C	1400°C/1	1400°C/2
02	0.39	0.07	0.11	0.70	76.9	91.7	87.0	87.0
5	0.60	0.01	0.09	0.11	93.9	97.0	96.1	96.1
6	0.51	-	0.00	0.20	91.3	-	-	96.7
7	0.45	0.02	0.09	-	90.7	98.7	97.3	-
9	0.51	0.01	-	0.16	95.7	98.6	-	96.4
10	0.53	0.01	0.14	0.23	96.0	97.8	95.9	96.4
12	1.60	-	0.08	-	97.4	-	96.6	-
13	7.33	-	0.00	0.07	84.5	-	-	96.2
14	0.81	0.03	0.10	0.69	89.1	96.5	96.2	96.2

no.	%S _{vol}			
	1300°C	1350°C	1400°C /1	1400°C /2
02	27.47	16.22	11.79	0.02
5	46.73	3.25	2.42	0.09
6	41.54	-	-	-
7	41.52	8.11	6.83	-
9	44.97	2.98	-	-
10	43.36	1.85	0.05	0.66
12	-	-	-	-
13	56.5	-	-	-
14	39.68	7.70	7.51	0.11



รูป 4.24 a) %loss เทียบกับอุณหภูมิ b) %p เทียบกับอุณหภูมิ

ที่ 1300°C และสูญเสียมวลเพิ่มอีกเล็กน้อยที่ 1350°C กลายเป็นเซรามิกที่มีความหนาแน่นสูงสุดในช่วงนี้

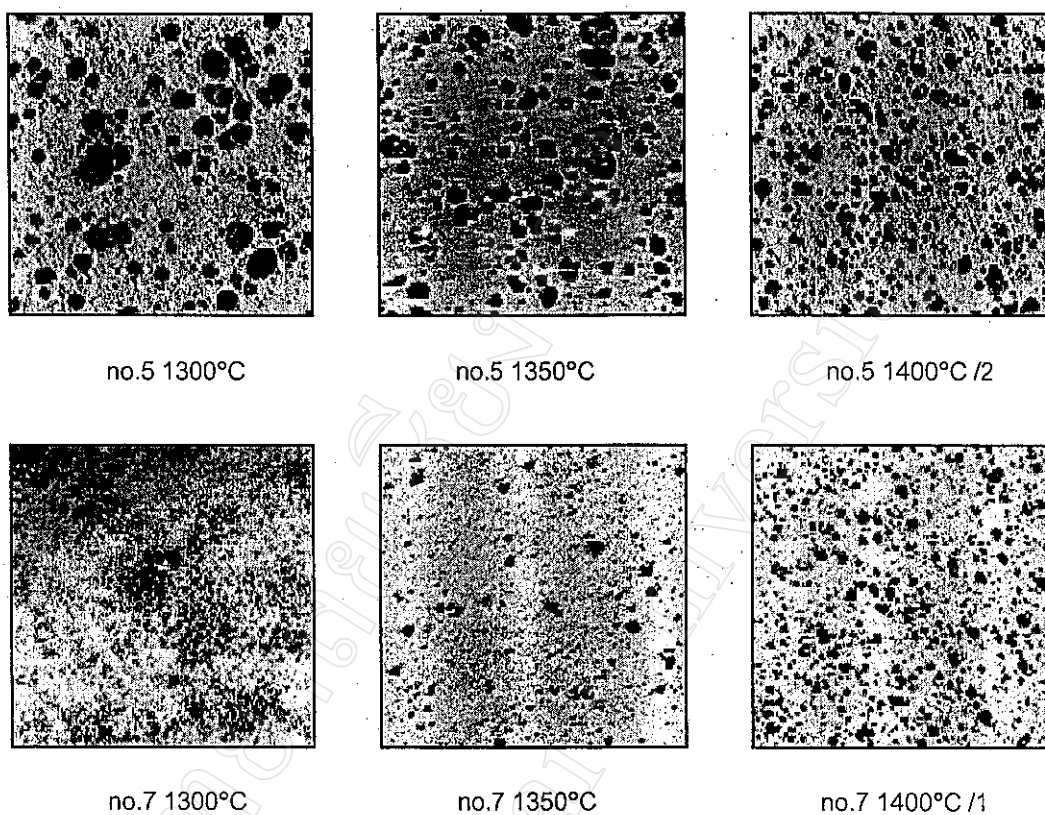
ช่วงที่สอง 1400°C /1 และ 1400°C /2 มีการสูญเสียมวลเพิ่มขึ้นมากกว่าที่ 1350°C ไปในการเปลี่ยนแปลงบางอย่าง(จะเห็นได้จาก SEM) มีผลทำให้ความหนาแน่นลดลง เข้าสู่ค่าเดียวกันคือในช่วงประมาณ 96-97% ไม่ว่าจะผ่านมาจากการบดหรือไม่ก็ตาม (ยกเว้น no.02 ซึ่งมี LaGaO_3 ปะปนและ no.13 ตั้งแต่ต้น) ซึ่งน่าจะเป็นเพราะเป็นอุณหภูมิที่ใกล้จุดหลอมเหลว 1470°C

ผลดังกล่าวสอดคล้องกับการเปลี่ยนแปลงลักษณะเนื้อสารที่โปร่งแสงมากขึ้น และที่การเผา 1400°C /1 ปรากฏการแตกภายในเนื้อเซรามิกจากทุกรูปแบบการเตรียม โดยชัดเจนมากขึ้นที่ 1400°C /2 ภาพจากกล้องจุลทรรศน์ตามรูป 4.25 แสดงให้เห็นถึงการลดจำนวนรูพรุนลงไปเล็กน้อย เพื่อเพิ่มความหนาแน่นที่ 1350°C และการกลายสภาพที่ 1400°C /2 ทั้งจำนวนและขนาดรูพรุน ของเซรามิกจากการเตรียมแบบบด (no.5) และไม่บด (no.7) เข้าสู่รูปแบบเดียวกัน

อธิบายโดยกระบวนการซินเตอร์(solid-state sintering)ได้ว่า[34,35,40]

ที่ 1300 °C กรีนจากการบดมีขนาดอนุภาคเล็กกว่า พลังงานพื้นผิวและพลังงานความเค้นมีค่ามากกว่า ระยะการแพร่ลดลงเนื่องจากการบด ทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้มากกว่าที่อุณหภูมิเดียวกัน ในขณะที่การแพร่เชิงปริมาตร การแพร่ของขอบเกรน การเคลื่อนตัวของตำหนิต่างๆเกิดขึ้น ส่งผลต่อการแน่นตัวเช่นเดียวกัน แต่เซรามิกเตรียมจากการบด(no.5) ซึ่งมีรูพรุนปิดกระจายตัว กระบวนการซินเตอร์เกิดมากกว่าเซรามิกจากการบด(no.7) ที่ยังอยู่ในระยะกลาง เห็นได้จากรูพรุนเป็นรูพรุนเปิดต่อเนื่องกันและตัดกับขอบเกรนอยู่ตลอด

ที่ 1350 °C กระบวนการซินเตอร์ของทั้งสองอยู่ในระยะสุดท้ายหรือเกิดอย่างสมบูรณ์รูพรุนเคลื่อนตัวไปรวมกันตามขอบเกรน ที่ขยายตัวออกจนกระทั่งรูพรุนแยกตัวอยู่โดดๆ ขนาดและสภาพของ



รูป 4.25 ผิวขัดของเนื้อเซรามิกจากกล้องจุลทรรศน์ของการเตรียมสองแบบที่อุณหภูมิต่างๆ

การกระจายตัวของรูพรุนปิดสม่ำเสมอขึ้น ในการกำจัดรูพรุนขนาดเฉลี่ยของรูพรุนอาจเพิ่มขึ้น [40:p265] แต่ความหนาแน่นเพิ่มขึ้นสูงสุดเหมือนกัน ที่ 1400 °C เป็นการเปลี่ยนแปลงโครงสร้าง เนื่องจากอุณหภูมิสูงเกินไปและเวลาเผาไหม้ยาวนานเกินไป เกรนจะโตขึ้นความแข็งแรงจะลดลง สอดคล้องกับการแตกภายในเนื้อเซรามิกที่เกิดขึ้นที่ 1400°C ผลการเปลี่ยนแปลงดังกล่าวจะเห็นได้ชัดเจนจากการตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคด้วย SEM ถึงสาเหตุที่รูพรุนมีจำนวนเพิ่มขึ้น

4.6 โครงสร้างจุลภาคของเซรามิก LGS

จากการทดสอบเปรียบเทียบพบว่าการใช้กรด HCl 95% HF5% จะเผยลักษณะทั่วไปของเฟสต่าง ๆ ที่ ปรากฏในเซรามิกได้ดีกว่า เพราะปรากฏขอบเกรน ค่อนข้างเสมอในทุกบริเวณ (แต่ยังไม่มากหรือชัดลึกพอสำหรับหาขนาดเกรน) และใช้เวลาในการกัดกรดสั้นกว่า เมื่อเทียบกับกรด 3HCl:HNO₃, 2HNO₃:CH₃COOH, 2H₂O:HCl, 190H₂O:3HCl:5HNO₃:2HF หรือการตรวจสอบจากรอยหักและผิวหน้าซึ่งผ่านการซินเตอร์ (as-sintered) รวมถึงการแยกขอบเกรนด้วย

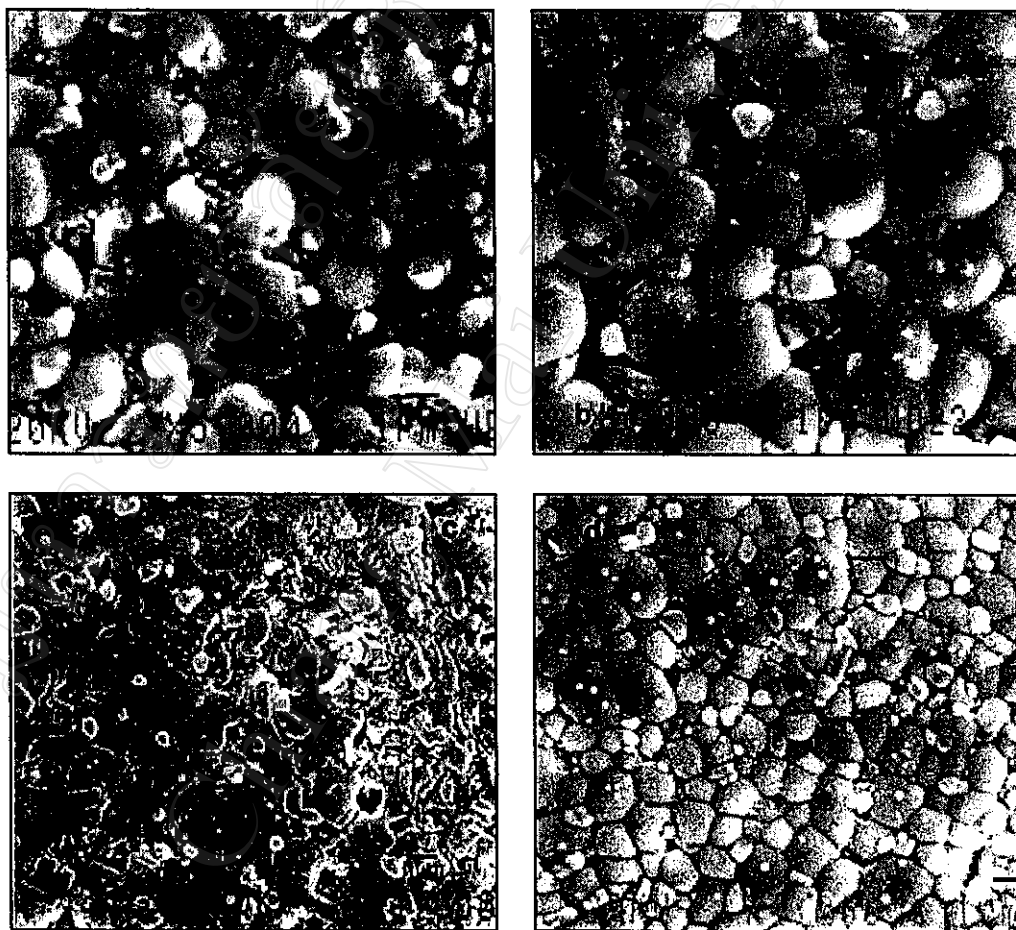
ความร้อน(thermal etch) ซึ่งแม้ให้ขอบเกรนได้ชัดเจนกว่า แต่เกิดผลข้างเคียงและแยกความแตกต่างระหว่างเฟสได้ยากขึ้น

สำหรับการหาขนาดเกรนที่ผิวขัดของเซรามิก จะใช้วิธีแยกขอบเกรนด้วยความร้อน เนื่องจากเป็นวิธีเดียวที่แยกขอบเกรนได้ชัดเจน โดยการเปรียบเทียบที่ 800°C (ขอบเกรนไม่แยก) 1200°C (แช่ 10-13 นาที ขอบเกรนเริ่มแยก), 1300°C (4-5 นาทีขอบเกรนเริ่มแยก) จะเลือกใช้ที่ 1300°C ซึ่งให้ขอบเกรนชัดกว่า แม้ผิวเกรนที่ได้จากการควench(quench) จะโค้งตัวมากกว่า 1200°C แต่ทั้งสองอุณหภูมิเกิดผลข้างเคียงเหมือนกันคือ ปรากฏตุ่มกลมบนผิวทั้งที่เป็นผิวหน้าจากการขัดหรือในรูพรุนอย่างหลีกเลี่ยงไม่ได้ ซึ่งเกิดตั้งแต่เวลาแช่ 1 นาที ไม่ว่าจะควenchในน้ำหรืออากาศก็ตาม ขนาดเกรนจะ คำนวณ จาก lineal intercept procedure

4.6.1 โครงสร้างจุลภาคในช่วง 1300°C –1350°C

ลักษณะโดยทั่วไป จากรูป 4.26 อธิบายได้ว่า พลังงานความร้อนจากอุณหภูมิที่สูงขึ้น ถูกปล่อยออกเพื่อสร้างพันธะสำหรับเพิ่มขนาดเกรนออกไปรอบด้านอย่างเท่า ๆ กัน เกรนจึงมีขนาดใหญ่ขึ้นโดยมีรูปร่างคงเดิม ไม่มีเกรนที่โตอย่างผิดปกติ แต่ปริมาตรรูพรุนลดลง สอดคล้องกับผล 4.5.2 ที่แสดงว่า ในช่วง 1350°C นั้น %p มีค่าสูงสุดและ %loss มีค่าน้อยที่สุด และผล DTA ที่ 1350°C ซึ่งแสดงปฏิกิริยาคายความร้อน

เฟส Ga_2O_3 ซึ่งปรากฏตามผล XRD การเคลือบชั้น 4.2 มีชั้นแต่ไม่เด่นชัดรวมทั้งเฟสเล็กๆ ใน Ga_2O_3



รูป 4.26 โครงสร้างจุลภาคของเซรามิก LGS ซินเตอร์ 1300°C (a,c,d) และ 1350°C

a)(5000x) ผิว as-sintered

b) (5000x) ผิว as-sintered 1350°C

c)(4000x) ผิวกัดกัดกรด HCl95%HF5% d)(4000x) แยกขอบเกรนด้วยความร้อน

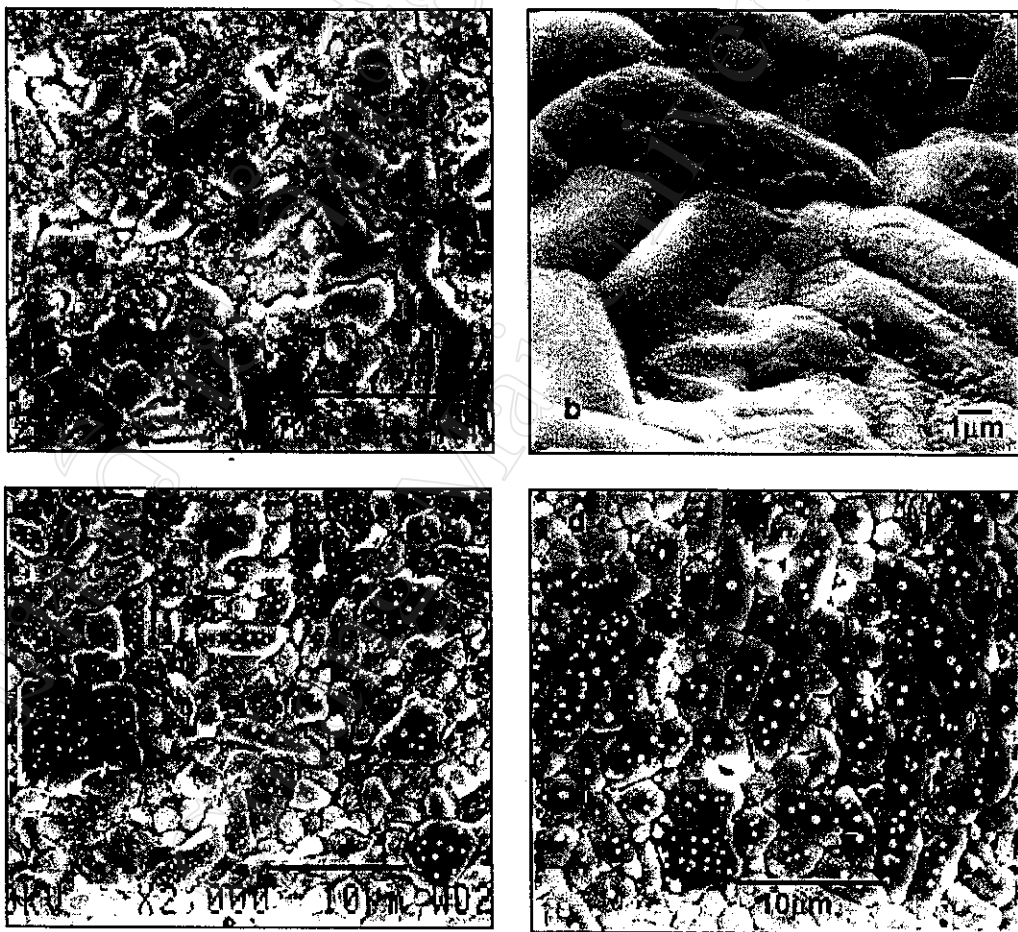
ขนาดเกรน

เซรามิก LGS ซินเตอร์ช้า 1300°C มีขนาดเกรนในช่วง $1.03 \pm 0.13 \mu m$. [G=16.2-16.8]

เซรามิก LGS ซินเตอร์ช้า 1350°C มีขนาดเกรนในช่วง $1.43 \pm 0.19 \mu m$. [G=15.6]

4.6.2 โครงสร้างจุลภาคในช่วง 1400°C/1–1400°C/2

ลักษณะโดยทั่วไป จากรูป 4.27 อธิบายได้ว่าแกรนมีการเปลี่ยนแปลงรูปร่างจากในช่วง 1300°C เป็นรูปแท่งที่ 1400°C/1 และมีขนาดใหญ่ขึ้นที่ 1400°C/2 การเปลี่ยนไปเป็นรูปร่างแท่งทำให้การขยายตัวในแต่ละทิศทางไม่เท่ากัน รูปทรงจึงขยายตัวขึ้น %p จึงลดลง แต่ไม่มีแกรนที่โตอย่างผิดปกติ และน่าจะเป็นสาเหตุของการแตกภายในเนื้อเซรามิก ตามผล 4.5.2 คล้ายการแตกลาย(crazing)ของเคลือบ(glaze)ในช่วงลดอุณหภูมิ โดยมีสาเหตุมาจากรูปร่างของแกรน ทำให้มีการหดตัวในบางทิศทางมากกว่า จึงเกิดความเค้นจากการยืดตัวมากในหลายบริเวณ และลักษณะของสิ่งตกค้างภายในที่ปรากฏนอกแกรน แสดงว่า แกรนมีการเปลี่ยนแปลงสภาพไปจากเดิม

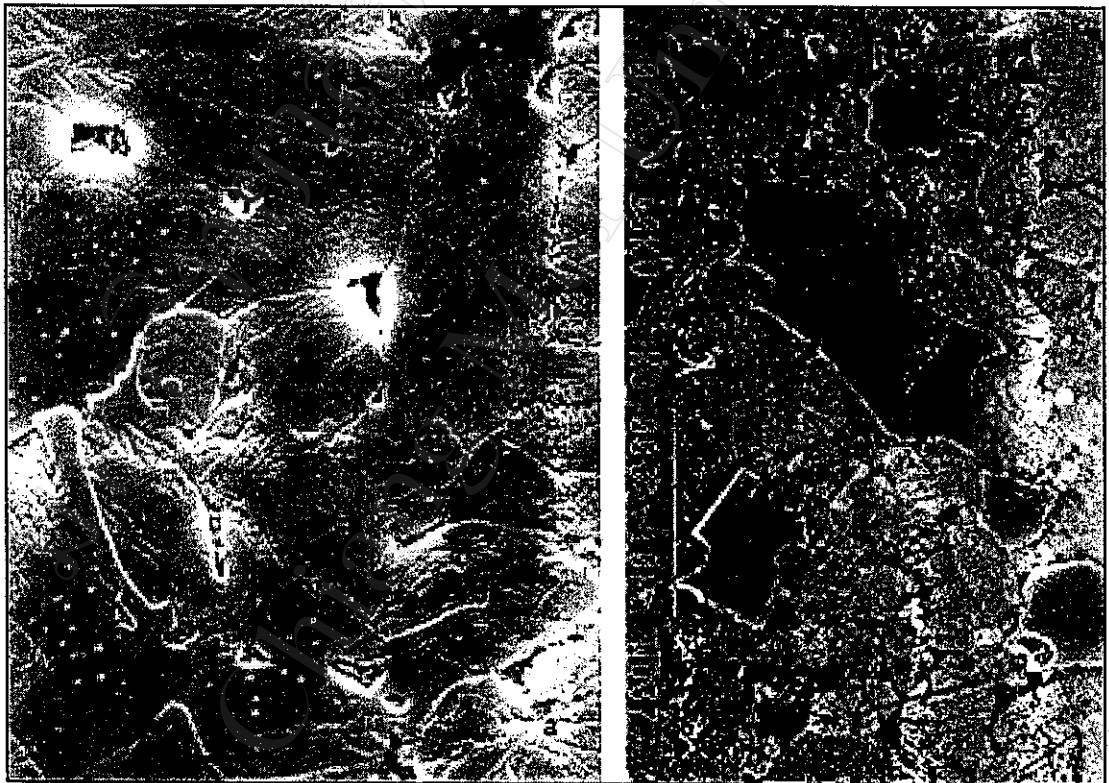


รูป 4.27 โครงสร้างจุลภาคของเซรามิก LGS ซินเตอร์ 1400°C/1 และ 1400°C/2

- a)(2000x) ผิว as-sintered 1400°C/1 ภายนอก
- b)(5000x) รอยแยกภายในหลังการเผา 1400°C/2
- c)(2000x) ผิวขัด 1400°C/1 แยกขอบแกรนด้วยความร้อนแล้วกัดกรด
- d)(2000x) ผิวขัด 1400°C/2 แยกขอบแกรนด้วยความร้อน

สอดคล้องกับ%loss ที่เพิ่มขึ้นจากช่วง 1300°C - 1350°C แต่ลักษณะพื้นผิว as-sintered ที่รอยแยกภายในซึ่งเป็นพื้นที่ปิดปริมาตรน้อย ๆ มีลักษณะต่างจากพื้นผิว as-sintered ของภายนอกที่สัมผัสอากาศเล็กน้อย สิ่งที่ถูกดูดออกจากเนื้อเกรนซึ่งสะสมและถ่ายเทร่วมกันอยู่เฉพาะในบริเวณนั้นโดยไม่ถูกรบกวนจากภายนอก จึงมีลักษณะปกคลุมทั่วทั้งเนื้อเกรน ตามรูป 4.27 b

เฟสที่ปรากฏแยกตัวกันค่อนข้างเด่นชัด มีการขยายขนาดเกรนของทุกเฟสโดยทั่วไป เฟส Ga_2O_3 มีสีเข้มและมีรูปร่างที่แยกความแตกต่างจากเฟส LGS ได้ง่ายกว่าช่วงอุณหภูมิ 1300°C - 1350°C นอกเหนือจากเฟส LGS, Ga_2O_3 แล้วยังปรากฏลักษณะบางอย่างเป็นตุ่มกลมกระจายทั่วไป มักกระจายตัวสม่ำเสมอในเฟส Ga_2O_3 (ตั้งแต่ช่วงอุณหภูมิ 1300°C) ซึ่งเห็นได้บ้างแม้ในรอยหักของเซรามิก แต่ยังไม่สามารถระบุได้เนื่องจาก คาร์บอนในการฉาบผิว (coat) สำหรับการตรวจสอบด้วย EDS มีขนาดเกรนค่อนข้างหยาบจะกลบลักษณะดังกล่าว ทำให้ระบุไม่ได้



รูป 4.28 โครงสร้างจุลภาคเซรามิก LGS ซินเตอร์ 1400°C /2

a)(6000x) กัดกรด HCl 95% HF5% b)(3000x)เฟส Ga_2O_3

ขนาดเกรน

เซรามิก LGS ซินเตอร์ที่ 1400°C ครั้งที่ 1 มีขนาดเกรนในช่วง $2.28 \pm 0.25 \mu\text{m}$. [G=14.6]

เซรามิก LGS ซินเตอร์ที่ 1400°C ครั้งที่ 2 มีขนาดเกรนในช่วง $2.46 \pm 0.27 \mu\text{m}$. [G=14.0]

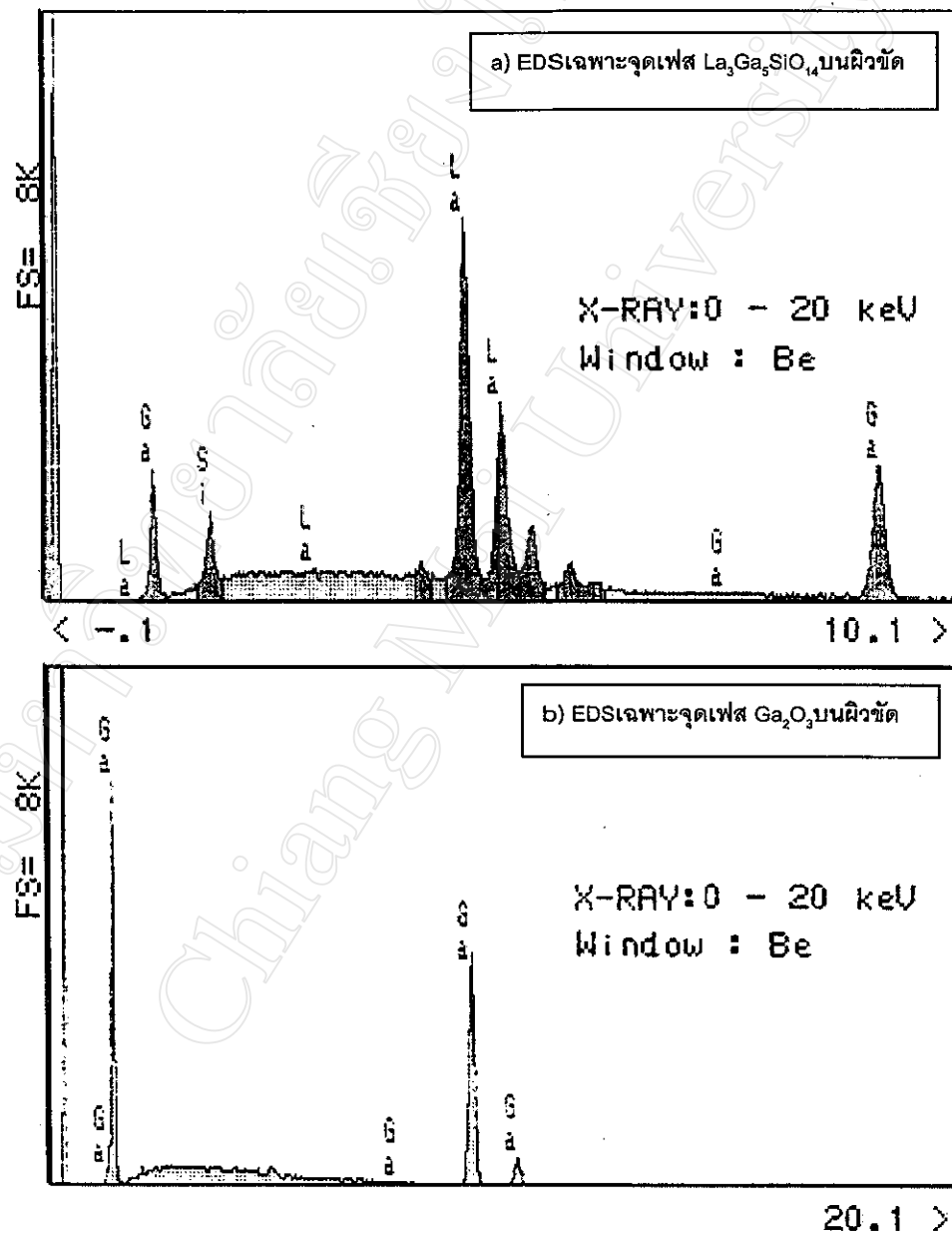
จากการตรวจสอบเฟสของเซรามิกซินเตอร์ $1400^{\circ}\text{C}/1$, $1400^{\circ}\text{C}/2$ และผลจากการควมเพื่อแยกขอบเกรน ลักษณะการเกิดเป็นตุ่มกลมมนดังกล่าวอาจมองดูคล้ายจุดบกพร่องจากการเกิดฟองในเคลือบ[36:p614] โดยเกิดตุ่มอย่างรวดเร็วอาจคล้ายการเกิดกลุ่มฟองที่จับตัวกันได้เคลือบ(fisheyes) แล้วเคลื่อนมาที่ผิวทำให้ผิวกลายเป็นตุ่ม(blister) แต่ผลหลังจากนั้นไม่ปรากฏรอยหลุม(crater/pinhole) น่าจะเป็นเนื่องจากผิวหลอมเหลวเคลือบตัวมากลบอย่างรวดเร็ว ตามภาพการทับถมของฟองที่แตกออกดูได้จากรูป 4.27 b ซึ่งลักษณะดังกล่าวเป็นผลมาจากสารปนเปื้อน(หรือสาร antifoam)แต่เนื่องจากยังไม่สามารถระบุด้วย EDS ได้ เนื่องจากความหยาบของเกรนคาร์บอนที่ใช้ฉาบ ดังนั้นอาจเป็นไปได้หลายแบบคือ อาจเป็นเฟส $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ที่ยังระบุตำแหน่งตัวอย่างไม่ได้ หรือเป็นลักษณะของสารปนเปื้อนจริงๆ หรือเป็นการแพร่ของ Ga Si(โดยพิจารณาพร้อมกับผล EDS)เมื่อได้รับความร้อน ซึ่งเป็นไปได้มากเพราะมีปริมาณน้อยเมื่อเทียบกับเฟสอื่น มากกว่าที่จะเป็นฟองอากาศ และเมื่อผ่านการกัดกรดเข้มข้น $95\text{HCL}:5\text{HF}$, $3\text{HCL}:\text{HNO}_3$, $2\text{H}_2\text{O}:\text{HCL}$ $2\text{HNO}_3:\text{CH}_3\text{COOH}$ ยังคงปรากฏเป็นตุ่มบนผิวเช่นตัวอย่างดังรูป 4.28a .และมีการกระจายตัวไม่เหมือนกันในแต่ละบริเวณ เช่นในบางบริเวณมีปรากฏอยู่ทั้งในเฟส LGS และ Ga_2O_3 หรือบางบริเวณมีปรากฏเฉพาะในเฟส Ga_2O_3 โดยดูชัดขึ้นอย่างหนาแน่น

ผลตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคเซรามิก $1400^{\circ}\text{C} /2$ ด้วย EDS การระบุเฟส LGS และ Ga_2O_3 ในเนื้อเซรามิกเป็นไปตามรูป 4.29 a, b ให้ผลสอดคล้องกับ XRD แต่ลักษณะของผล EDS แบบกวาดพื้นผิวของผิวขัดกับผิว as-sintered มีปริมาณ La แตกต่างกันอย่างเห็นได้ชัดตามรูป 4.30 a, b

ผล EDS เฉพาะจุด ของเฟส Ga_2O_3 และเฟส LGS เป็นไปตามรูป 4.29 a,b สอดคล้องกับการระบุเฟสตามรูป 4.28

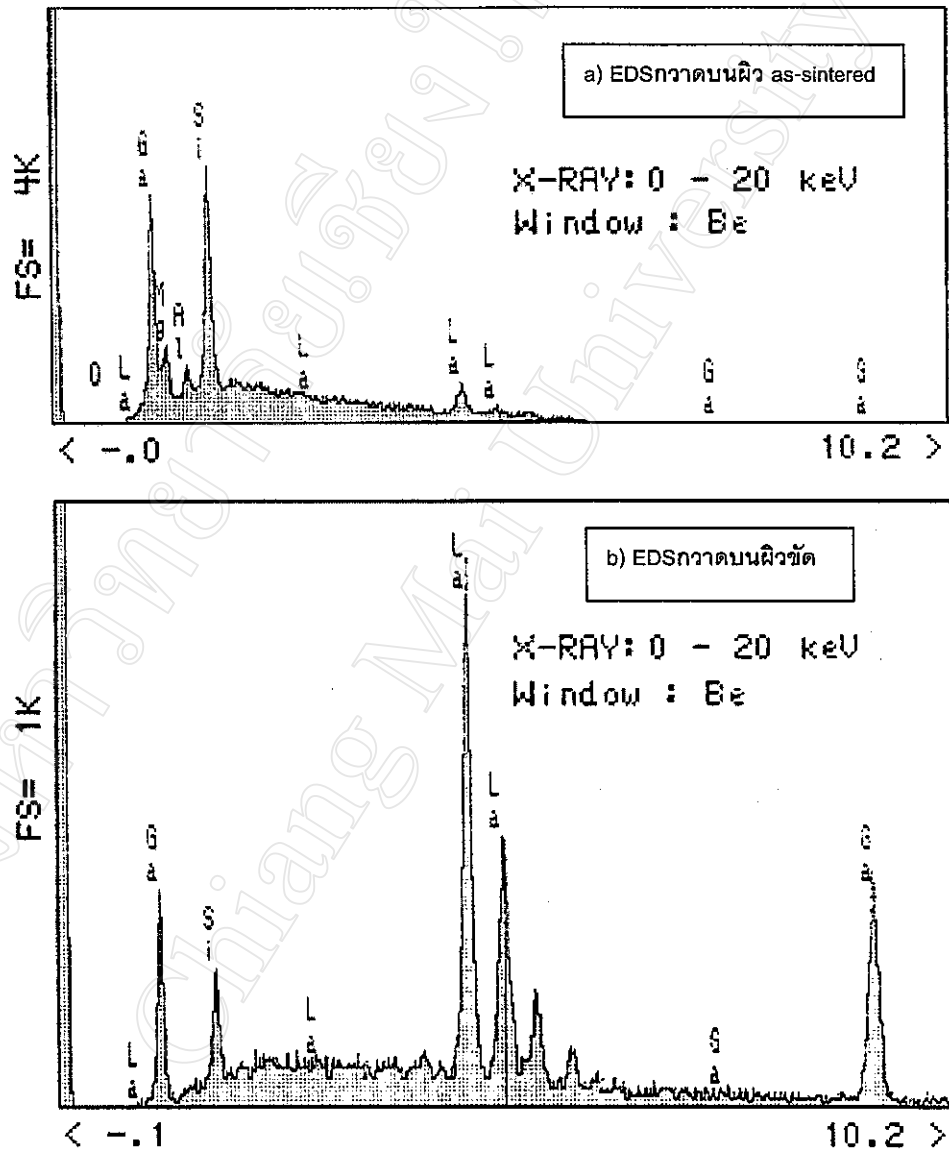
ผล EDS แบบกวาดพื้นผิว ของผิวขัดกับผิว as-sintered ปริมาณ La มีความแตกต่างกันอย่างเห็นได้ชัดตามรูป 4.30 a, b โดยรูป 4.30 b เป็นการ EDS กวาดบนผิวขัดหรือเนื้อในของเซรามิกให้ผลคล้าย การ EDS เฉพาะเฟส LGS แต่รูป 4.30 a เป็นการ EDS กวาดบนผิวภายนอกกลับมีปริมาณ La น้อย แต่มีปริมาณของ Ga และ Si มาก ซึ่งน่าจะเป็นผลจาก Ga ,Si แพร่ออกเป็นหลัก มีผลให้ผิวนอกเซรามิกหลังซินเตอร์ 1400°C มีลักษณะตามรูป 4.30 a หมายความว่าเซรามิก LGS ซึ่งผ่านการซินเตอร์ที่ 1400°C จะมีโครงสร้างของผิวนอกต่างไปจากเนื้อใน แต่อย่างไรก็ตามในงานวิจัยนี้ไม่ได้ศึกษารายละเอียดโครงสร้างของพื้นผิวเพิ่มเติมว่าเป็นโครงสร้างในแบบใด ซึ่งต้องอาศัยเทคนิคอื่นๆเช่น LEED(Low Energy Electron Diffraction)(ระยะความลึก 0.4-2 nm.) จึงยังคงอาศัยการตรวจสอบด้วย XRD (ระยะความลึก 1-1000 $\mu\text{m}.$) ผลแสดงดังรูป 4.31 a,b ของเซรามิกเผาที่ $1400^{\circ}\text{C}/2$ ของ no.02 และ no.14 ตามลำดับ แสดงให้เห็นผลของโครงสร้างที่ผิวและเนื้อในปะปนกัน นอกจากนั้นยังแสดงว่าผลการเผารวม 3 ครั้ง เซรามิกจะมีโครงสร้างผิวนอกที่ค่อนข้างหนา แต่ทั้งนี้เซรามิกที่ได้จากการเผาจะถูกขัดผิวออกอย่างมาก เพื่อ

ให้มีสัดส่วน d/A ต่ำ ผลการตรวจสอบสมบัติไฟฟ้าที่ได้จึงคาดว่าไม่มีผลจากโครงสร้างที่ผิวมาปะปน



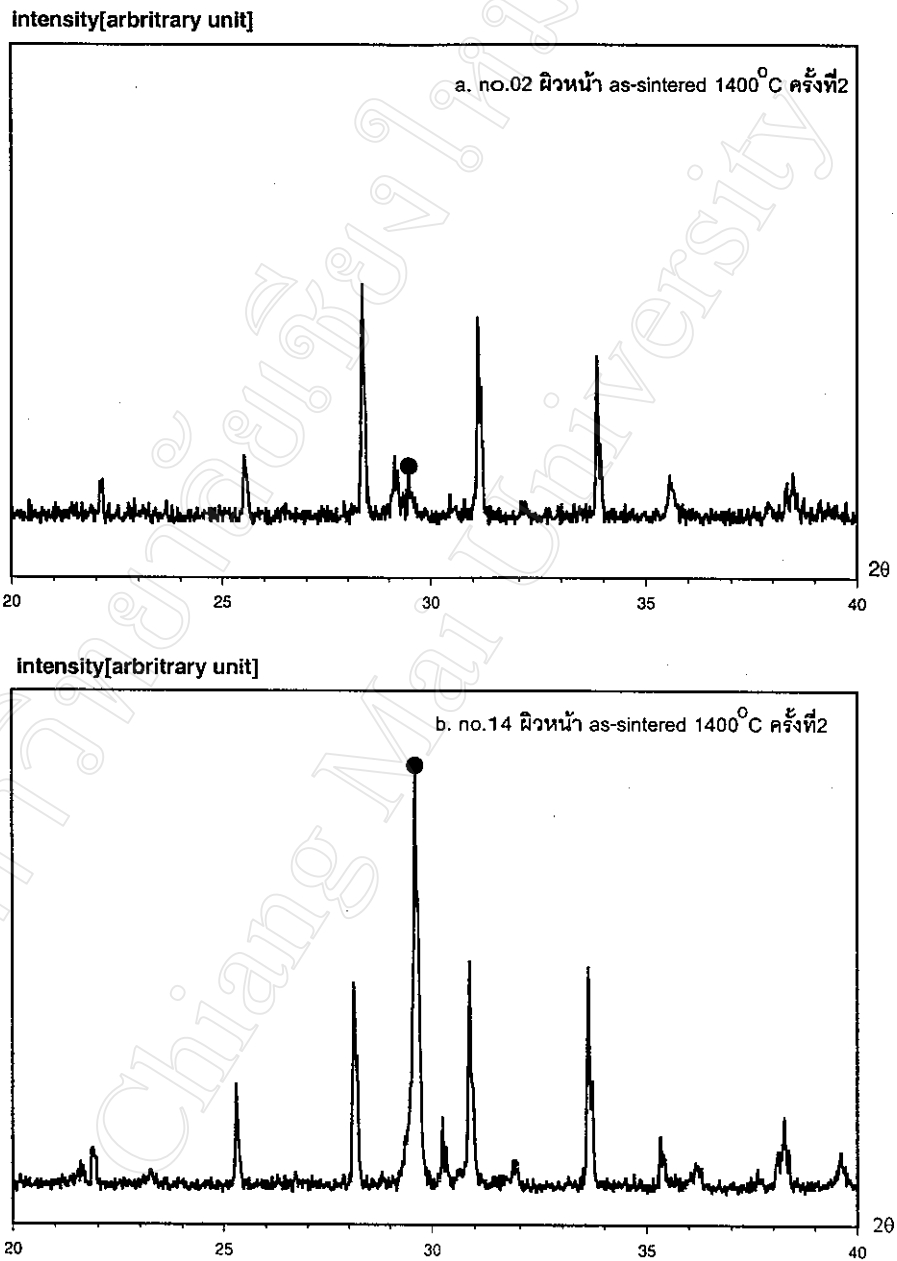
รูป 4:29 a) ผล EDS เซรามิกซินเตอร์ 1400°C /2 เฉพาะจุดของเฟส $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$

b) ผล EDS เซรามิกซินเตอร์ 1400°C /2 เฉพาะจุดของเฟส Ga_2O_3



รูป 4.30 a) ผล EDS แบบกวาดบนผิว as-sintered $1400^{\circ}\text{C}/2$

b) ผล EDS เซวามิกซินเตอร์ $1400^{\circ}\text{C}/2$ แบบกวาดบนผิวหลังการขัดผงอลูมินา



รูป 4.31 ผล XRD ผิวน้ำ as-sintered ของเซรามิกซินเตอร์ซ้ำจนถึง 1400°C /2
 a) no.02(การซินเตอร์ครั้งแรกที่ 1300°C มีเฟส LaGaO_3 ปะปน)
 b) no.14(การซินเตอร์ครั้งแรกที่ 1300°C ไม่มีเฟส LaGaO_3 ปะปน)

4.7 สมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก LGS

เนื่องจาก ค่า C ของชิ้นงานเซรามิกที่ทดลองวัดมีค่าน้อยอยู่ในระดับไม่เกิน 50 pF ตัวแปรหลายอย่างทั้งจากภายนอกและภายในเซรามิก จะส่งอิทธิพลต่อค่าที่ได้อย่างมาก จากการวัดค่า C, $\tan\delta$, Z พบว่ามีตัวแปรจำนวนหนึ่งที่มีอิทธิพลหลักต่อ ค่าที่วัดได้ ดังนี้

4.7.1 อิทธิพลจากระบบภายนอกที่สำคัญ

1. ลักษณะการจัดวางระบบการวัด (geometry) มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงค่าการวัด จึงใช้ระบบการวัดรูปแบบเดียวกันตลอดสำหรับอุปกรณ์ช่วยจับชิ้นงานหนึ่งๆ
2. สนามแม่เหล็ก(และการต่อฟางอุปกรณ์)จากแท่นความร้อนมีผลให้ค่าแกว่งเพิ่มขึ้น
3. อุปกรณ์ช่วยจับชิ้นงาน มีผลต่อทุกค่าการวัด C, $\tan\delta$, Z อุปกรณ์ที่จำเป็นต้องใช้สายยาวในการต่อเชื่อม และสายที่ไม่มีการชิลด์ จะส่งผลให้ค่ามีการกวัดแกว่งมากขึ้น เห็นได้ชัดในช่วงความถี่ต่ำ

เนื่องจาก L_0 , C_0 ของสายต่อต่างๆ จะส่งผลกระทบต่อค่าการวัดค่า L, C ของชิ้นงาน และเกิดการสั่นพ้องกันระหว่าง L_0 , C (อนุกรม) และ C_0 , L (ขนาน) ที่ความถี่ต่ำ หมายความว่าแม้ระบบการวัดจะผ่านการปรับเทียบค่า L_0 , C_0 และ R_0 แล้วให้เป็นค่ากลาง แต่ช่วงความคลาดเคลื่อนจะยังคงอยู่ ช่วงความคลาดเคลื่อนในช่วงความถี่ต่ำกว่าความถี่การสั่นพ้องคือ [43,44,47:p3-23]

$$\Delta C \approx \omega^2 L_0 C^2 - 2R_0 C G - L_0 G^2 \approx \omega^2 L_0 C^2 \quad (4-7)$$

$$\Delta \tan\delta \approx \omega R_0 C_p \quad (4-8)$$

4. สภาพอากาศที่เปลี่ยนแปลงหรืออุณหภูมิและความชื้น ซึ่งปกติ มีผลต่อความต้านทานทั้งปริมาตรและที่ผิวตามลำดับ มีผลต่อการวัดที่เปลี่ยนไปของเซรามิกด้วย โดยทั่วไปจะพบว่า

- ทำให้ค่า C, $\tan\delta$ ในการวัดซ้ำหลายครั้ง มีความแตกต่างกันได้มาก จะเห็นลักษณะการ ลดลงของค่า C, $\tan\delta$ ตามความถี่ที่สูงขึ้นในการวัดแต่ละครั้ง ไม่ว่าจะเป็นเซรามิกรูปทรงแปดหรือปัดก็ตาม แสดงว่าการเปลี่ยนแปลงความชื้นและอุณหภูมิในอากาศ มีผลอย่างมากต่อความต้านทานที่ผิวและการไหลรั่ว (P_g)

- ค่า Z ในการวัดหลาย ๆ ครั้งไม่ค่อยปรากฏความแตกต่างกันมากนัก ยกเว้นที่ความหนาแน่นต่ำ เช่น no.01,2,3,8 ซึ่งทั้งหมดนี้เป็นเซรามิกที่มีรูพรุนเปิด ดังนั้นสภาพอากาศจึงแพร่ผ่านเข้าไปได้มากขึ้นตามพื้นที่รูพรุน ความแปรปรวนจึงมากขึ้น

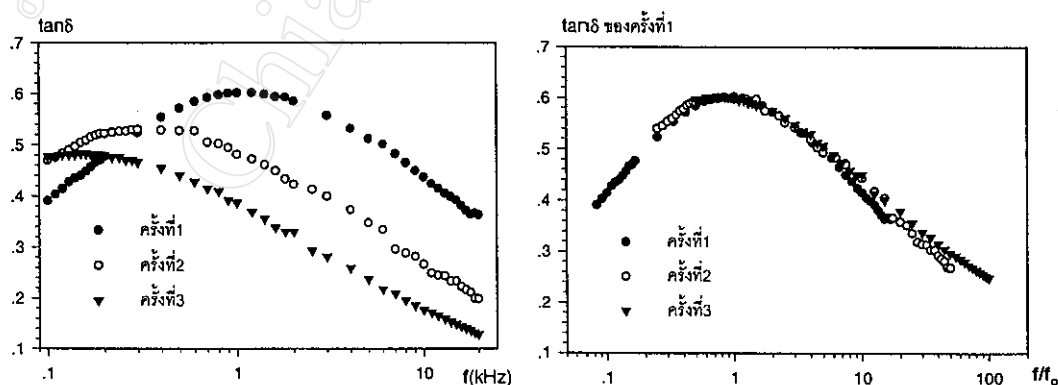
กราฟของการวัดชิ้นงานที่มีอากาศเป็นตัวกลางในรูพรุนอยู่ในภาคผนวก

แต่อย่างไรก็ตาม ในกรณี no.01 ซึ่งมีรูพรุนเปิดและความพรุนสูงสุด คือ 19.9% เป็นตัวอย่างเดียวที่พบว่า ค่า $\tan\delta$ ของการวัดในอากาศปรากฏจุดยอดของพีคการสูญเสีย เนื่องจากโพลาริซิปปรับตัวในกระบวนการกระโดดของไอออน (ion jump) กราฟแบบปกติจะแสดงว่าค่า $\tan\delta$ มีการเปลี่ยนแปลงไปในการวัดแต่ละครั้ง แต่กราฟแบบลดทอน (reduced scale) จะแสดงให้เห็นว่ารูปแบบของค่า $\tan\delta$ ยังคงเหมือนเดิม โดย f_{max} ของแต่ละกราฟได้จากการอ่านค่า แต่ ϵ_∞ ยังไม่

สามารถประมาณได้ จึงใช้วิธีเลื่อนกราฟทั้งสามโดยตรง กราฟซ้อนที่ได้จะเป็นรูปแบบเดียวกัน ทำให้ตั้งข้อสังเกตได้ว่า อิทธิพลจากการเปลี่ยนแปลงความชื้นและอุณหภูมิซึ่งแทรกตัวในรูปพหุนามที่มากพอ มีผลต่อการวัด ϵ'' , $\tan\delta$ ในลักษณะของการเลื่อนกราฟไปบนระนาบ (โดยไม่เปลี่ยนรูปร่าง) คล้ายกับเฟสแกว ซึ่งมีค่าคงที่ของเวลา τ เป็นแบบเดียวกันตลอด แม้สัดส่วนองค์ประกอบจะต่างกัน[34:p944] และคล้ายผลของการดูดซึมน้ำที่ผิวของซิลิกาเจล[48] และคาดว่า การเปลี่ยนแปลงค่า ϵ' อย่างมากในช่วงความถี่ต่ำ จะมีผลในลักษณะเดียวกัน

จากความแปรปรวนของสภาพอากาศ (อุณหภูมิและความชื้น) เพื่อที่จะควบคุมป้องกันการเปลี่ยนแปลงสภาพการนำไฟฟ้าจากชั่วคราวเงิน ต้องทำให้ชิ้นงานอยู่ในสภาพอิมมูตจากการแพร่ของตัวกลาง ในที่นี้เลือกใช้น้ำมันซิลิโคนซึ่งเป็นฉนวนไฟฟ้า และยังเป็นสารที่ใช้เป็นสื่อความร้อนในการทดสอบตัวแปรอุณหภูมิด้วย จึงลดปัญหาการปนเปื้อนลงไปด้วย ค่าการวัดในแต่ละครั้งของเซรามิกที่อิมมูตน้ำมันซิลิโคน มีความต่างกันน้อยมากเมื่อเปรียบเทียบกับกรวัดในอากาศซึ่งความชื้นและอุณหภูมิเปลี่ยนแปลง ความแตกต่างดังกล่าวเมื่ออาศัยการเทียบเคียงกับ[48,52] อาจอธิบายได้ว่ามีสาเหตุหลักมาจากความชื้น ซึ่งมีผลต่อสภาพการนำไฟฟ้าที่ผิว ทำให้ค่าในช่วงความถี่ต่ำมีการเปลี่ยนแปลงมากเช่นเดียวกับ[48] หรือทำให้กราฟเลื่อนจากความถี่ต่ำมาปรากฏที่ความถี่สูงได้ ดังนั้นเมื่อพื้นผิวชั่วคราวและรูปพหุนามไปด้วยน้ำมันซิลิโคนซึ่งเป็นฉนวนไฟฟ้า การเปลี่ยนแปลงจึงแทบไม่เกิดขึ้น ในขณะที่อุณหภูมิไม่ค่อยมีผล เพราะแม้การเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิจะเปลี่ยนระดับค่า $\tan\delta$ ได้เช่นกัน แต่ต้องอาศัยช่วงอุณหภูมิมากขึ้น เกินการเปลี่ยนแปลงปกติ จึงจะมีการเปลี่ยนแปลงในระดับ log ได้

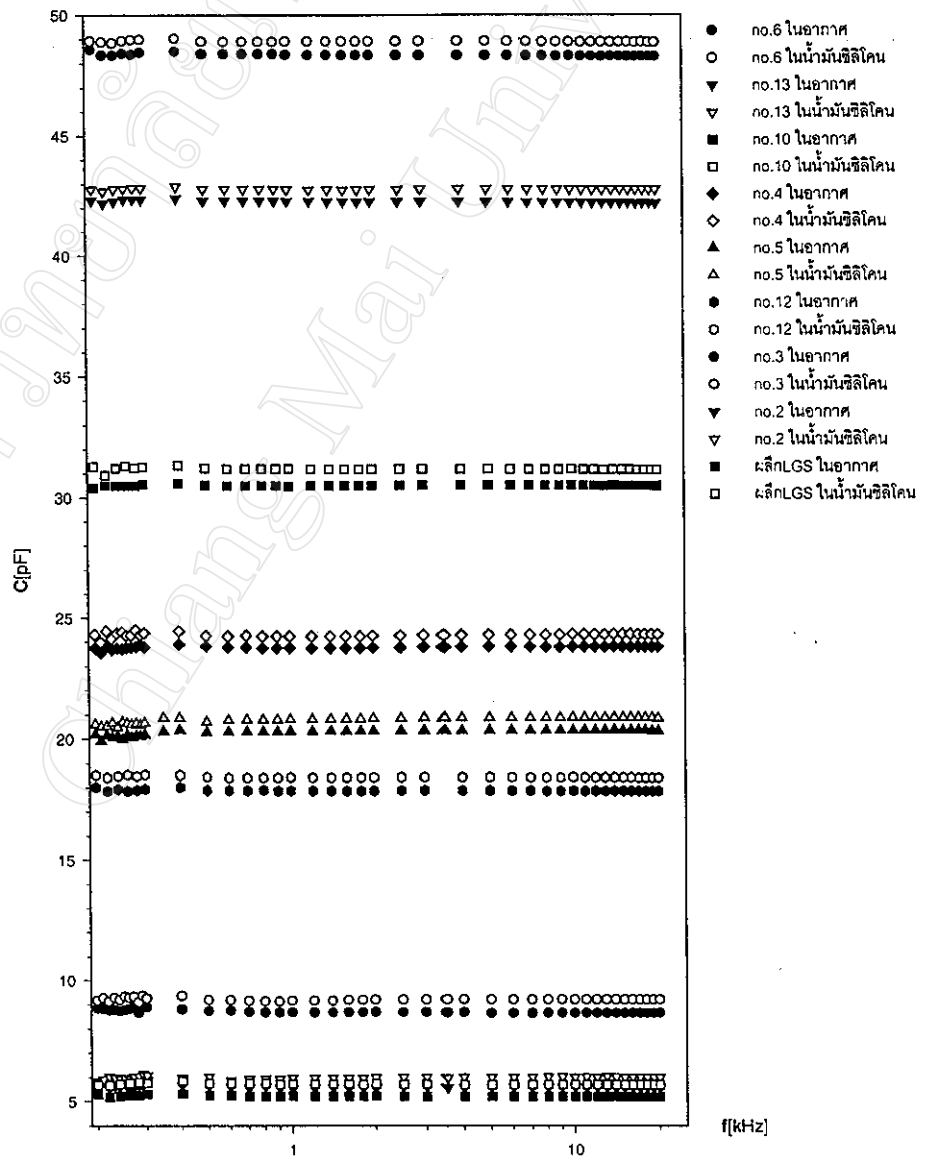
หลังจากนั้นจึงตรวจสอบผลของน้ำมันซิลิโคนในฐานะตัวกลาง และอิทธิพลจากสภาพภายในเซรามิกเองที่มีต่อค่าทางไฟฟ้า



รูป 4.32 ค่า $\tan\delta$ ของเซรามิก LGS no.01 ก่อนอบน้ำมันซิลิโคน แปรตามความถี่

4.7.2 อิทธิพลของตัวกลางผสม(น้ำมันซิลิโคน-อากาศ)ในระบบการวัด

เนื่องจากค่าต่างๆที่วัดเทียบความถี่เป็นการวัดในอากาศ โดยมีตัวกลางเป็นตัวกลางผสมของน้ำมันซิลิโคนที่ผิวและอากาศ แต่การวัดเทียบอุณหภูมิจะวัดในตัวกลางน้ำมันซิลิโคน ดังนั้นการหาค่าความแตกต่างระหว่างสองระบบเพื่อเชื่อมโยงทั้งสองเงื่อนไขการวัด กระทำโดยวัดค่า C , $\tan\delta$, Z เทียบกับค่าของชิ้นงานอิมเม้น้ำมันซิลิโคนด้วยอุปกรณ์ช่วยจับชิ้นงานแบบสายซิลด์ทั้งในอากาศและในน้ำมันซิลิโคน โดยคุณลักษณะรูปร่างของระบบการวัดให้เหมือนกัน ผลที่ได้สำหรับ $\tan\delta$ และ Z ไม่เห็นความแตกต่างกันที่ชัดเจนของทั้งสองระบบ แต่มีความต่างค่า C ประมาณ 0.5 pF คงที่สำหรับทุกระดับค่า C ของทุกชิ้นงานตลอดย่านความถี่ 0.1-20 kHz ดังรูป 4.32 (ตาม[50]น้ำมันซิลิโคนมี ϵ_r เป็น 3.2)



รูป 4.33 ความแตกต่างของค่า C ระหว่างการวัดในอากาศกับในน้ำมันซิลิโคน

4.7.3 อิทธิพลจากสภาพภายในของเซรามิก

1. ความไม่เป็นเนื้อเดียวกัน สังเกตได้จากรอยคล้ำรอยแยกที่ปรากฏหลังการเผา ในกรณี no.3,10,12 ในแบบอื่นเช่น no.4,5 เป็นลักษณะของหย่อมรูพรุน และที่ผ่านการซินเตอร์ 1400°C เกิดการแตกลายภายในตามธรรมชาติ

2. สัดส่วนพื้นที่หน้าตัดของขั้วกับความหนา(A/d) ถ้ามีค่าน้อยจะทำให้บริเวณที่เป็นสนามไฟฟ้าขนานระหว่างขั้วน้อยลงด้วย

เนื่องจากสาร no.4,5,12,3 มีสัดส่วน A/d ต่ำ เป็น 0.121, 0.107, 0.087, 0.062 ตามลำดับ แล้ว ยังเกิดความไม่เป็นเนื้อเดียวกันอยู่ภายในด้วย ค่า ϵ_r' (หรือ C), $\tan\delta$ ที่มีลักษณะกวัดแกว่งที่ความถี่ต่ำกว่า 1 kHz จึงแยกไม่ได้ว่าเป็นผลจากอิทธิพลใด สำหรับ no.2 แม้จะไม่ปรากฏรอยแยกให้เห็นจากภายนอกได้ แต่การกวัดแกว่งสูงมากเมื่อเทียบกับทั้งกลุ่มดังนั้นมีโอกาสเป็นไปได้สูงที่จะมีรอยแยกปรากฏอยู่ภายในเช่นกัน

แต่สำหรับ ค่า Z ขึ้นงานที่มีค่า A/d ต่ำ มีผลทำให้ไม่สามารถวัดค่า Z ที่ความถี่ต่ำได้ เช่นใน no.12,3,2 และผลึก LGS ในขณะที่ no.6,01,13 มีค่า A/d สูงบางครั้งสามารถวัดค่า Z ได้ที่ความถี่ต่ำเกือบ 100 Hz และนอกจากนี้ชิ้นงานที่มีค่า A/d ต่ำ ในการวัดค่าเทียบกับ อุนหนุมิ จะขยายผลให้ค่าแตกต่างกันมากขึ้น ระหว่างช่วงขึ้นและลดอุนหนุมิ

4.8 ผลการตรวจสอบค่า ϵ_r' , $\tan\delta$, Z/A/d

ตาราง 4.9 ค่าพื้นที่หน้าตัดขั้วกาวเงิน(A) ความหนาชิ้นงาน(d) และสมบัติกายภาพอื่นๆ

no.	m(g)แห้ง	m(g)อิมน้ำมัน	A (cm ²)	d(mm)	(A/d) (mm)	%p	อุณหภูมิซินเตอร์°C
6	1.1004	1.1010	2.103	0.920	0.288	96.8	1400/2
01 ¹	1.5009	1.5584	2.598	1.279	0.203	76.6	1300
13	0.8635	0.8635	1.711	0.858	0.200	96.3	1400/2
10	-	1.0362	2.128	1.370	0.155	96.0	1300
8	1.7040	1.7234	2.212	1.490	0.148	89.9	1300
4 ²	-	-	2.128	1.765	0.121	95.9	1300
5 ²	-	-	2.131	1.997	0.107	93.8	1300
12 ²	0.2186	0.2187	0.574	0.664	0.087	96.6	1400/1
3 ¹²	-	-	0.649	1.047	0.062	83.0	1300
2 ¹	-	-	0.650	1.527	0.043	81.5	1300
ผลึก LGS	0.0896	0.0895	0.168	1.077	0.016	99.5	-

1. มีเฟส LaGaO₃ ปน 2. เนื้อไม่เป็นเนื้อเดียวกันโดยสมบูรณ์

เนื่องจากไม่ได้มีการแก้ไขค่าความจุไฟฟ้า C_e, C_g ประกอบกับค่าที่วัดได้มีค่าไม่มากนัก การวิเคราะห์ค่าทางไฟฟ้า 4.8.1-4.8.3 จึงกระทำพอสังเขปเท่านั้น

4.8.1 ผลของค่า ϵ_r' , $\tan\delta$, ZA/d แปรตามความถี่ของเซรามิก LGS อิมม่านซิลิโคน

ใช้ความถี่ในช่วง 0.1-20 kHz วัดโดยอุปกรณ์ช่วยจับแบบสั่น อุณหภูมิ 25°C-30°C

ค่า ϵ_r' แปรตามความถี่ f (kHz) กราฟความสัมพันธ์ที่ได้ทั้งหมดส่วนมาก ϵ_r' มีค่าคงที่ตลอดย่านความถี่ที่วัดยกเว้นกรณี no.3,2,01 ซึ่ง %p ต่ำ ค่า ϵ_r' ลดลงตามความถี่ที่เพิ่มขึ้น ช่วงคลาดเคลื่อนที่ความถี่ต่ำกว่า 1 kHz เป็นผลจากการรบกวนของ L_o, C_o ค่าสัดส่วน A/d และจุดบกพร่องภายในเนื้อเซรามิกตามที่ได้กล่าวไว้แล้วใน 4.7.1

โดยอนุมูลว่าสนามไฟฟ้าระหว่างขั้วกาวยเงินเป็นสนามขนานทั้งหมด $\epsilon_r' = Cd/A\epsilon_o$ ผลจากการตรวจสอบค่า ϵ_r' แปรตามความถี่ แสดงด้วยรูป 4.34-4.36

ค่า $\tan\delta$ แปรตามความถี่ f (kHz) กราฟความสัมพันธ์ที่ได้ทั้งหมดเป็นไปเช่นเดียวกับกรณี $\epsilon_r'(f)$ คือมีค่าค่อนข้างคงที่ตลอดความถี่ที่วัดยกเว้น no.3,2,01 และช่วงความคลาดเคลื่อนที่ความถี่ต่ำกว่า 1 kHz ก็เป็นผลรวมจาก A/d และจุดบกพร่องในเนื้อเซรามิกเช่นกัน ผลการวัดแสดงด้วยรูป 4.37-4.39

ค่า ZA/d แปรตามความถี่ f (kHz) กราฟความสัมพันธ์ที่ได้ทั้งหมด ค่าที่ได้ในการวัดหลายครั้งไม่แตกต่างกัน สำหรับผลึก LGS no.3,2 มีค่า A/d น้อย ทำให้ค่า Z ไม่สามารถวัดได้ที่ความถี่ต่ำ สมการความสัมพันธ์คือ $ZA/d = \text{const}/f^n$, n มีค่าอยู่ในช่วง 0.988 – 1.009 ผลการวัดแสดงด้วยรูป 4.40-4.42

จากผลของ ϵ_r' และ $\tan\delta$ แปรตามความถี่ของเซรามิก จะอธิบายโดยแยกเป็น 2-กลุ่ม

1.กลุ่มที่มีความหนาแน่นสูง ($\geq 90\%$) มีองค์ประกอบคือเฟส LGS และรูพรุนปิด ยกเว้น no.8 ซึ่งมีรูพรุนเปิด เนื่องจากรูพรุนมีปริมาณน้อย และไม่มีการเปลี่ยนแปลงค่าตามความถี่ในช่วงที่ทดสอบ ดังนั้นอาจพิจารณาอย่างง่าย ๆ โดยละเฟสของรูพรุนเหลือเพียงเฟสของเนื้อเซรามิกที่มีผลต่อค่าทั้งสองเป็นหลัก ซึ่งไม่ว่าโดยสมการเดอบายหรือสมการอื่นๆที่ดัดแปลงมา หรือจากสมการพื้นฐาน Clausius-Mossotti ล้วนถูกกำหนดด้วยค่าคงที่เวลา τ ของเซรามิก ในความถี่ช่วงบริเวณดังกล่าว จะเป็นบริเวณที่พ้นจากย่านการสูญเสียจากการนำไฟฟ้า, ย่านการสูญเสียจากการปรับตัวของโพลาริซของประจุอิสระ(เพื่อการสูญเสียมักอยู่ในตำแหน่งน้อยกว่า 1 Hz) รวมทั้งไม่มีโพลาริซในการหมุนทิศทาง ดังนั้นจึงแทบไม่เกิดการสูญเสียจากกลไกใดๆเพิ่มเติมจากการสูญเสียส่วนน้อยๆ ของกระบวนการเดิม ค่า $\tan\delta$ จึงคงที่ ทำให้ ϵ_r' ไม่แปรตามความถี่ไปด้วย

2.กลุ่มความหนาแน่นต่ำ ($< 83\%$) ได้แก่ no.01,2,3 มีองค์ประกอบคือ 1) เฟส LGS 2) เฟส LaGaO_3 3) รูพรุนเปิดชุ่มน้ำมันซิลิโคน 4) รูพรุนที่น้ำมันเข้าไม่ถึง

รูปทรงปริมาณมากและความแตกต่างที่มี ทำให้ไม่อาจพิจารณาว่าเป็นเนื้อเดียวกัน (homogeneous) ได้อีกต่อไป ดังนั้นการแปรตามความถี่ที่เกิดขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับกลุ่มแรกจึงมีความเป็นไปได้หลายทาง จากสภาพการมีหลายเฟส (heterogeneous) ซึ่งไม่ได้มีผลจากค่า ϵ' ของแต่ละองค์ประกอบเท่านั้น ยังเป็นผลจากการกระจายตัวและอันตรกิริยาระหว่างองค์ประกอบด้วย สาเหตุที่คาดว่าน่าจะเป็นไปได้มีดังนี้

-เกิดจากเฟส LaGaO_3 ซึ่งมีการตอบสนองความถี่ต่างไปจาก LGS เพราะ LaGaO_3 มีมวลโมเลกุลน้อยกว่า LGS จึงมีการปรับตัวตอบสนองความถี่ในย่านที่สูงกว่า LGS กราฟที่ได้จึงยังคงมีส่วนที่แสดงการปรับตัวลดค่าลงตามความถี่ที่เพิ่มขึ้น

-เป็นผลจากการมีหลายองค์ประกอบ (many-body effect) [49] แต่ไม่อาจจะระบุได้ชัดเจนว่าเป็นค่าเพิ่มมาจากอันตรกิริยาระหว่างเฟสใด เหมือนการเจาะจงชัดเจนของ [50] ในที่นี้สภาพการมีหลายเฟสเริ่มต้นจากการเป็นวัสดุที่เติมไปด้วยรูปทรง เนื้อหาลักษณะประกอบ อากาศ น้ำมันซิลิโคน และอื่นๆ แทรกตัวอยู่ได้ แต่ละเฟสจะมีความสามารถเคลื่อนที่ได้ของพาหะประจุต่างกัน จึงเกิดความไม่ต่อเนื่องในการถ่ายเทประจุขึ้น บริเวณที่ประจุถูกยึดไว้ (อย่างอ่อนๆ) หรือมีความสามารถในการเคลื่อนที่ประจุต่ำ ก็จะมีสภาพเหมือนการโพลารไรซ์ แต่จะเป็นผลรวมโพลารไรซ์ของหลายเฟสรวมกัน ซึ่งพิจารณาได้ในแบบของ fractal ค่า ϵ ที่เกิดขึ้นจึงมีผลจากกฎเลขยกกำลัง (power law) ร่วมกับผลจากสมการ Cole-Cole ที่ดัดแปลงเพิ่มจากสมการเดอบาย เพื่อให้ τ เป็นฟังก์ชันการแจกแจงสำหรับหลายเฟสที่มี เป็นไปตามสมการของ [49]

$$\epsilon(\omega) = \frac{A(i\omega)^{N-1}}{\epsilon_0} + \left[\epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha}} \right] \quad (4-9)$$

กฎเลขยกกำลังแสดงผลการชัดเจนในช่วงความถี่ต่ำจนถึง 10^5 Hz ทำให้ค่าลดลงตามความถี่ โดย $0 \leq N \leq 1$ ในขณะที่สมการ Cole-Cole แสดงผลในช่วงความถี่ที่สูงขึ้น และ $0 < \alpha < 1$

และจากผลของอิมพีแดนซ์แปรตามความถี่ อธิบายได้โดยคิโดมพิแดนซ์รวมของชิ้นงานเซรามิกไดอิเล็กตริกกับขั้วต่อโลหะ จากสมการ (2-10) ของ [19]

$$Z = \left[r_{el} + \frac{\tan \delta}{\omega C' (1 + \tan^2 \delta)} \right] + i \left[\omega L_o + \frac{\tan \delta}{\omega C' (1 + \tan^2 \delta)} \right] \quad (2-10)$$

$$\begin{aligned} \omega |Z| \frac{A}{d} &= \frac{[1 + \tan^2 \delta + [\omega C' (1 + \tan^2 \delta)]^2 (r_a^2 + \omega^2 L_o^2) + 2\omega C' (1 + \tan^2 \delta) (r_a \tan \delta - \omega L_o)]^{\frac{1}{2}}}{\epsilon' (1 + \tan^2 \delta)} \\ &= \frac{(1 + \tan^2 \delta + F(\omega))^{\frac{1}{2}}}{\epsilon' (1 + \tan^2 \delta)} \end{aligned} \quad (4-10)$$

เปรียบเทียบกับผลการทดลอง เมื่อ n อยู่ในช่วง 0.988-1.009 ซึ่งควรจะเป็น 1 ได้

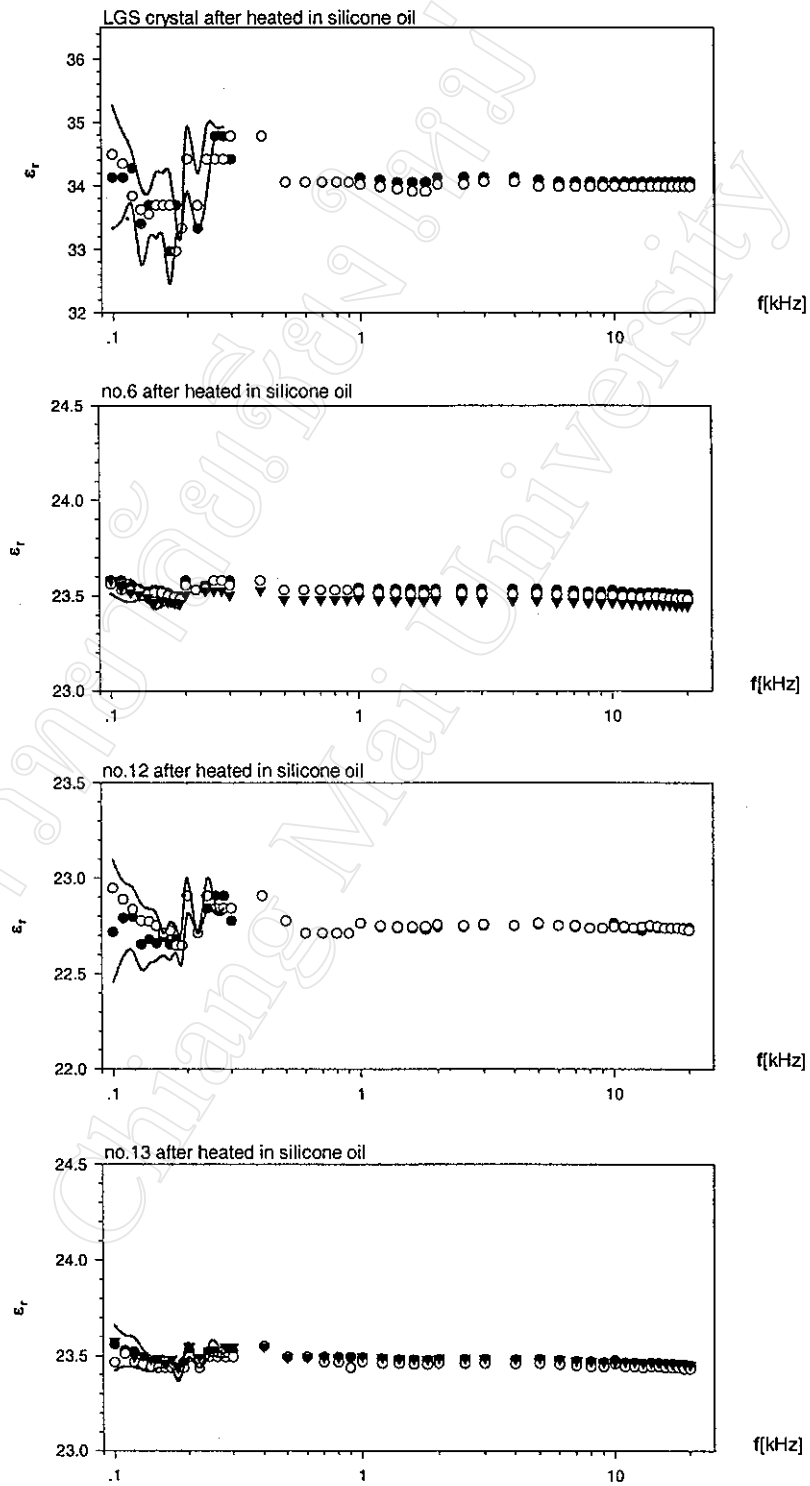
$$(2\pi f)|Z|\frac{A}{d}=2\pi\text{const} \quad (4-11)$$

นั่นคือ $F(\omega)$ มีค่าน้อยมาก หรือ r_e, L_o จากอุปกรณ์ช่วยจับแบบล้นมีค่าน้อยมาก จากการเปรียบเทียบแล้ว ดังนั้นค่าการวัดที่ได้สามารถเทียบได้กับการคำนวณอิมพีแดนซ์เฉพาะตัวชิ้นงานเซรามิกโดยตรง ดังนี้

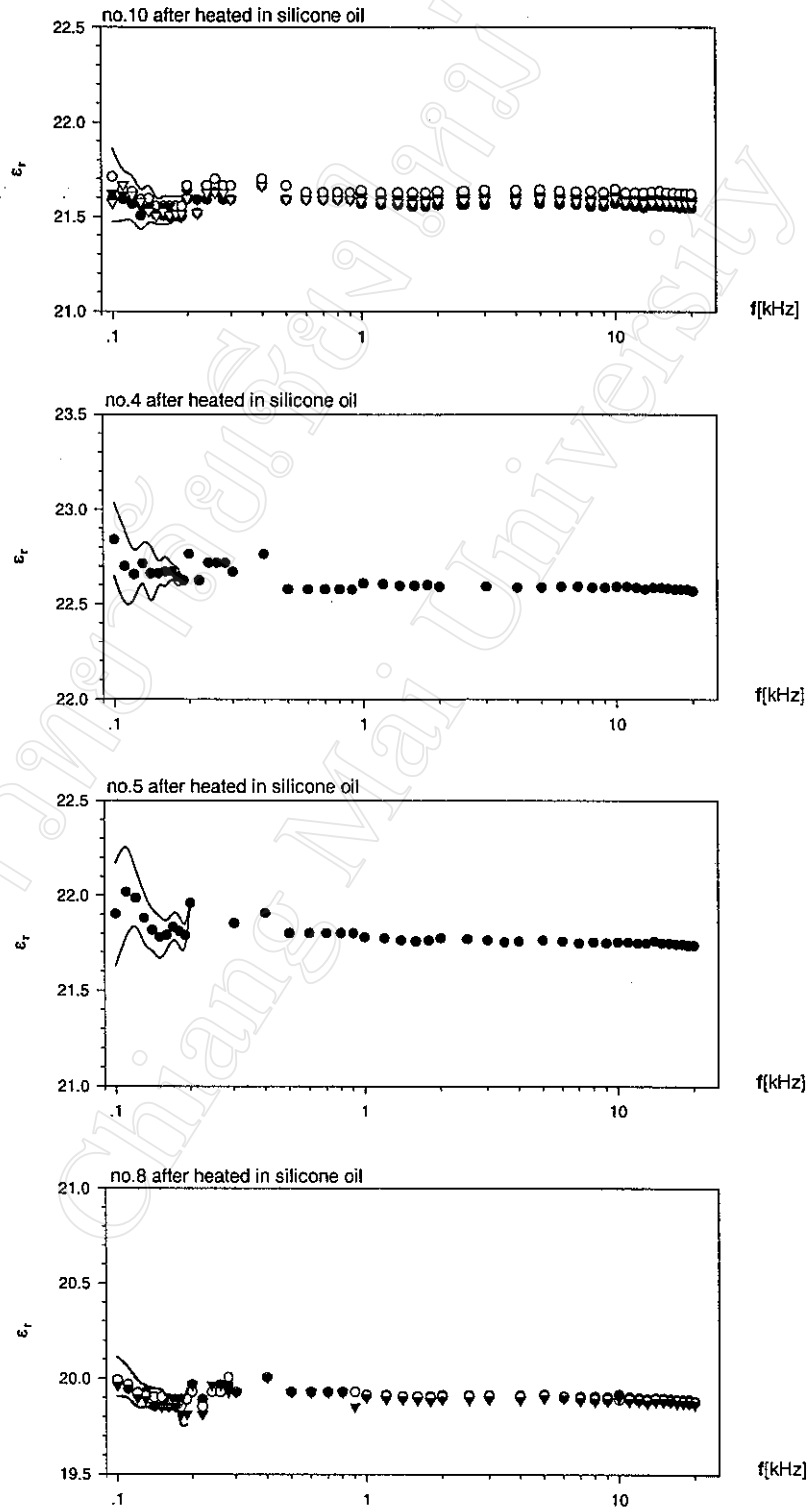
$$Z^* = \frac{V^*}{I^*} = \frac{1}{i\omega C^*} \quad (4-12)$$

$$\omega|Z|\frac{A}{d} = \frac{1}{\epsilon'\sqrt{1+\tan^2\delta}} \quad (4-13)$$

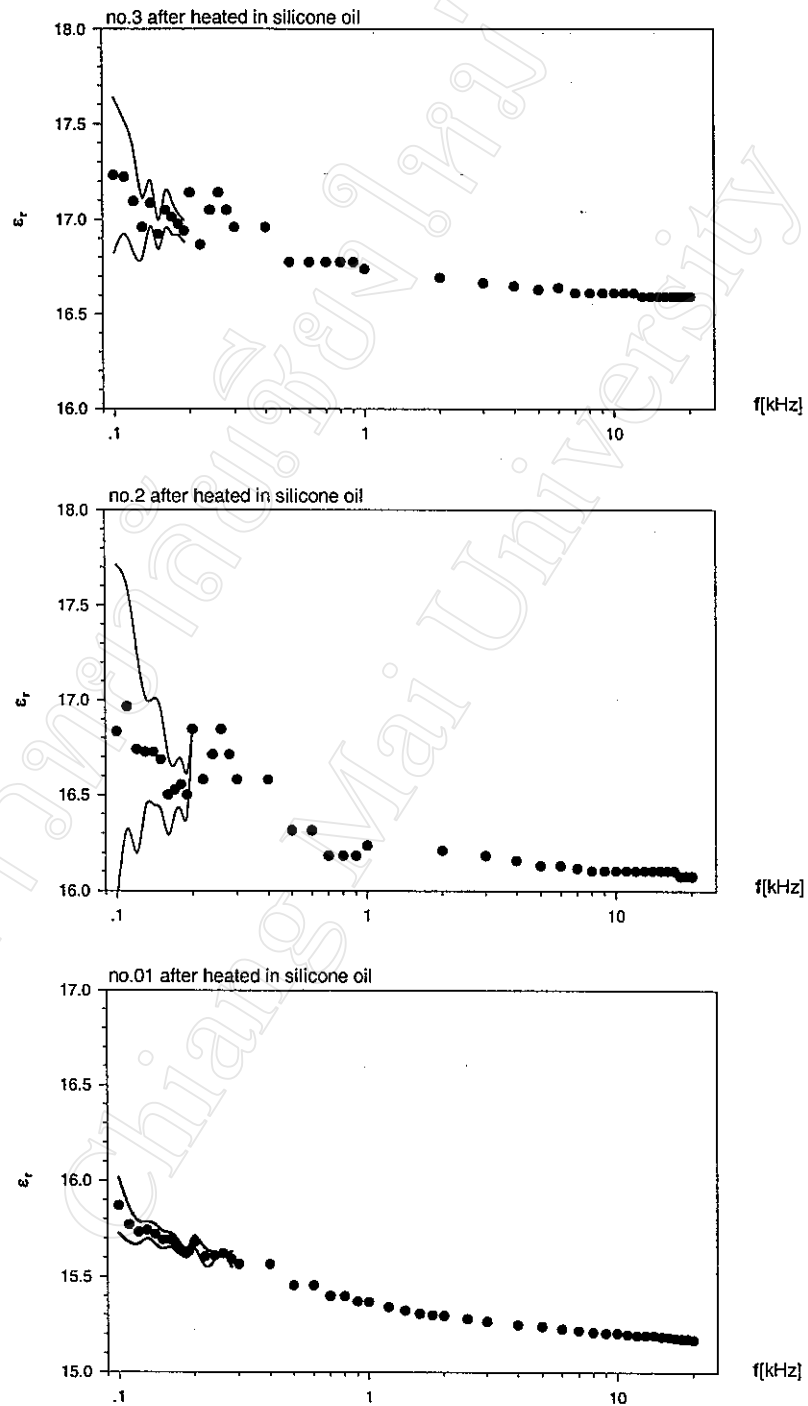
ทั้ง $\epsilon', \tan\delta$ จากการวัดมีค่าค่อนข้างคงที่ ยกเว้น no.01, 2, 3 แต่ก็มีเปลี่ยนแปลงค่าในระดับที่น้อยเกินกว่าจะส่งผลให้สังเกตเห็นได้ถึงความสัมพันธ์ของ Z กราฟ log-log ของ $Z(f)$ จึงมีลักษณะเป็นเส้นตรงดังที่แสดงไว้ในรูป 4.40-4.42



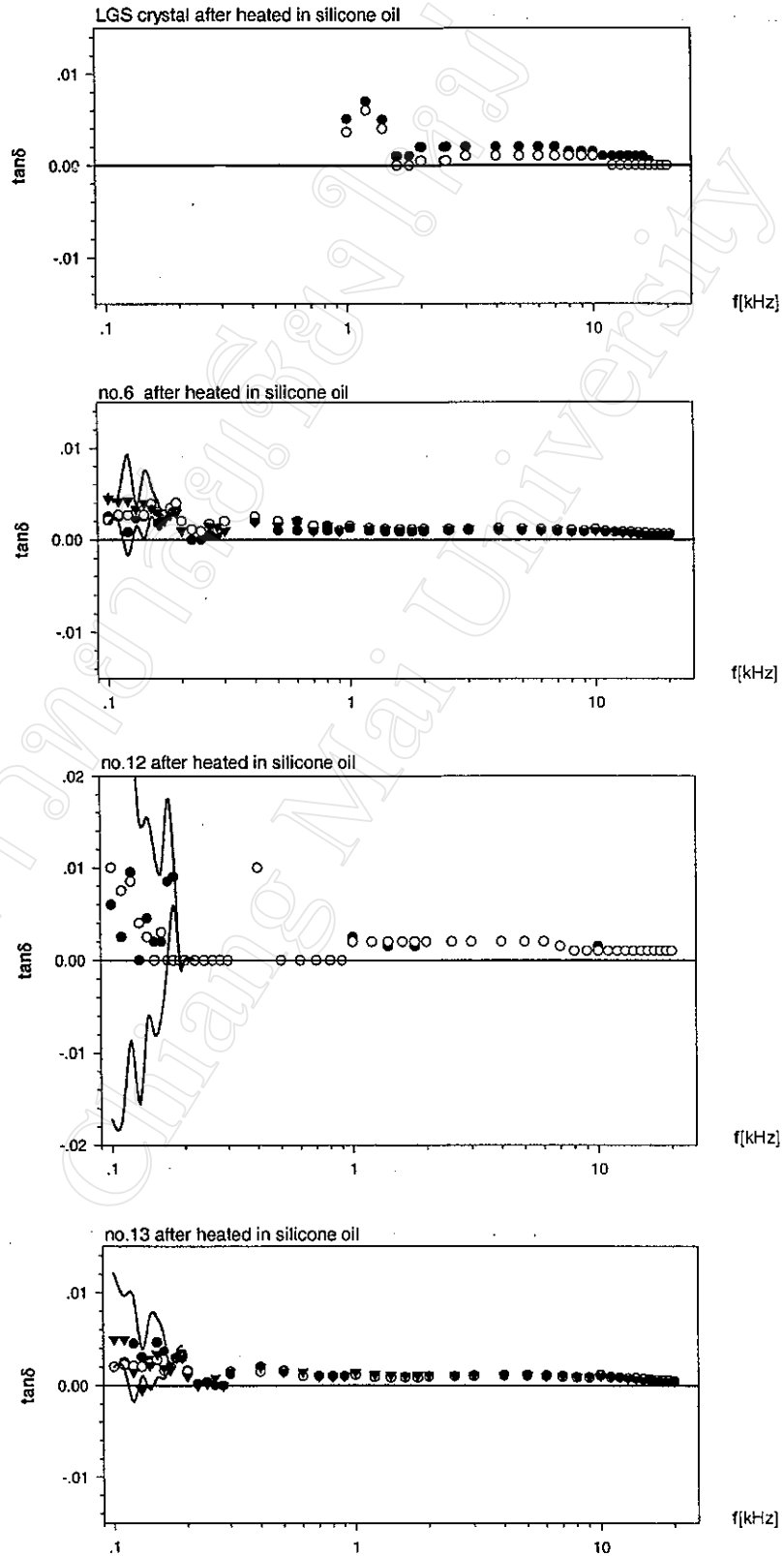
รูป 4.34 ϵ_r แปรตามความถี่ของผลึก LGS, เซรามิก no.6,12,13



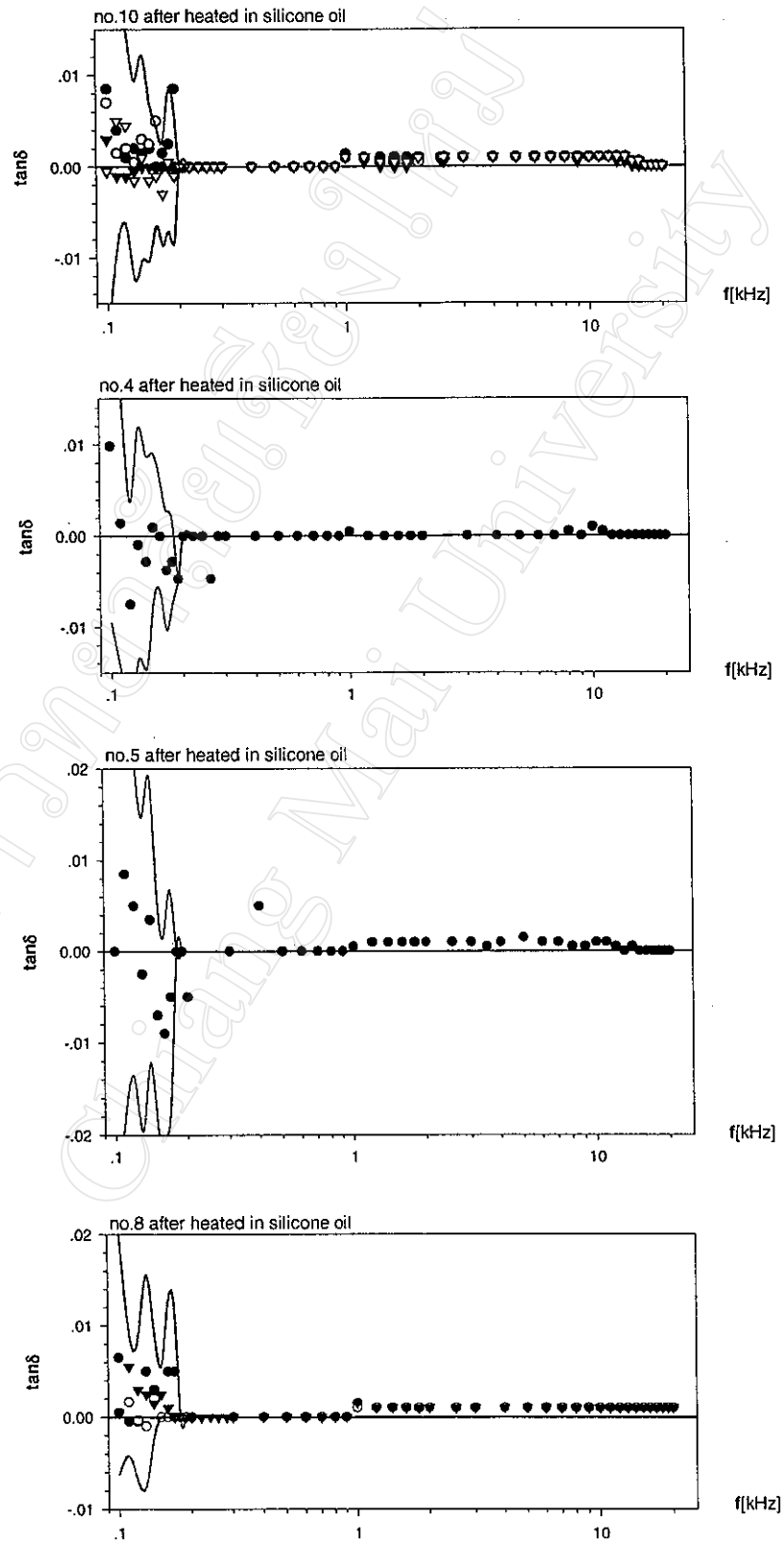
รูป 4.35 ϵ_r' แปรตามความถี่ของเซรามิก no.10,4,5,8



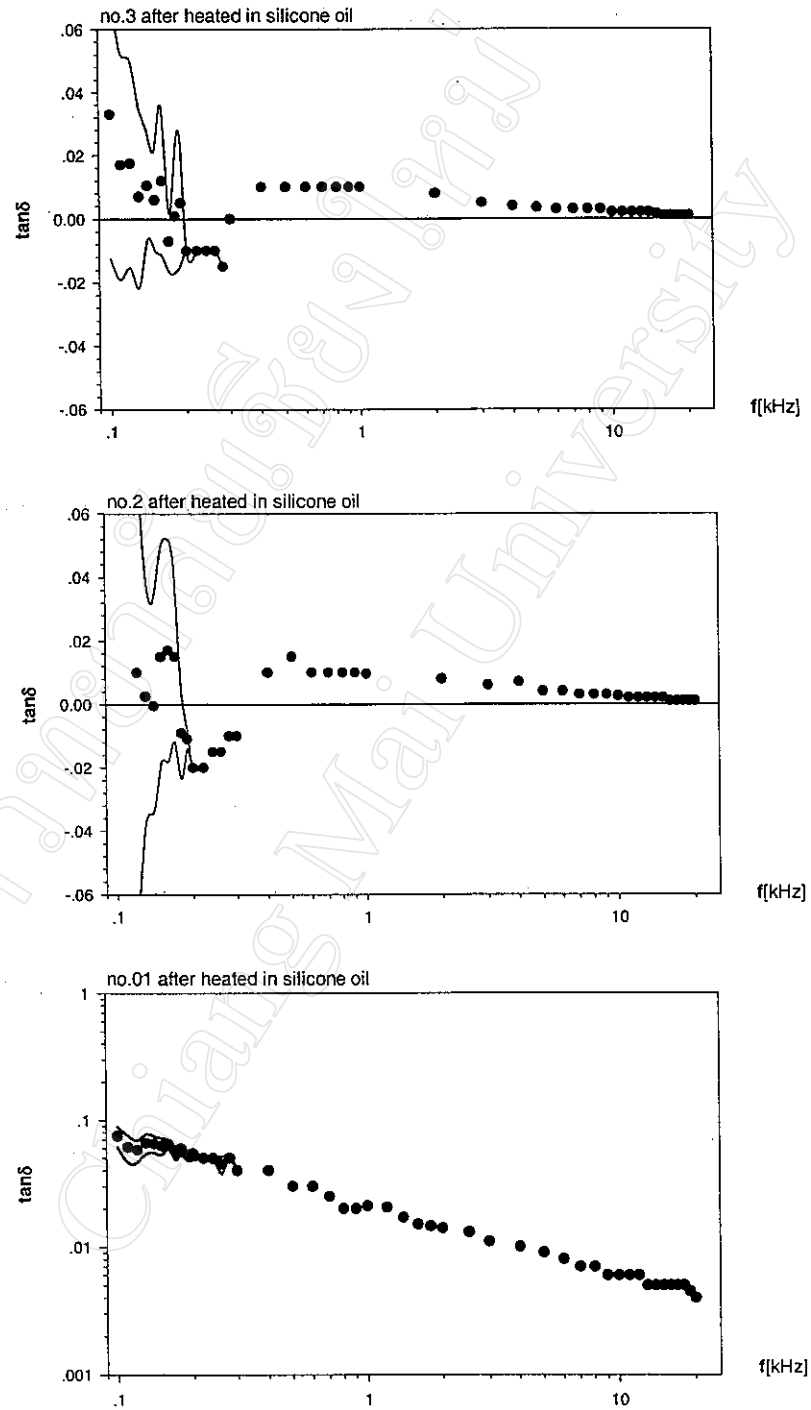
รูป 4.36 ϵ' แปรตามความถี่ของเซรามิก no.3,2,01



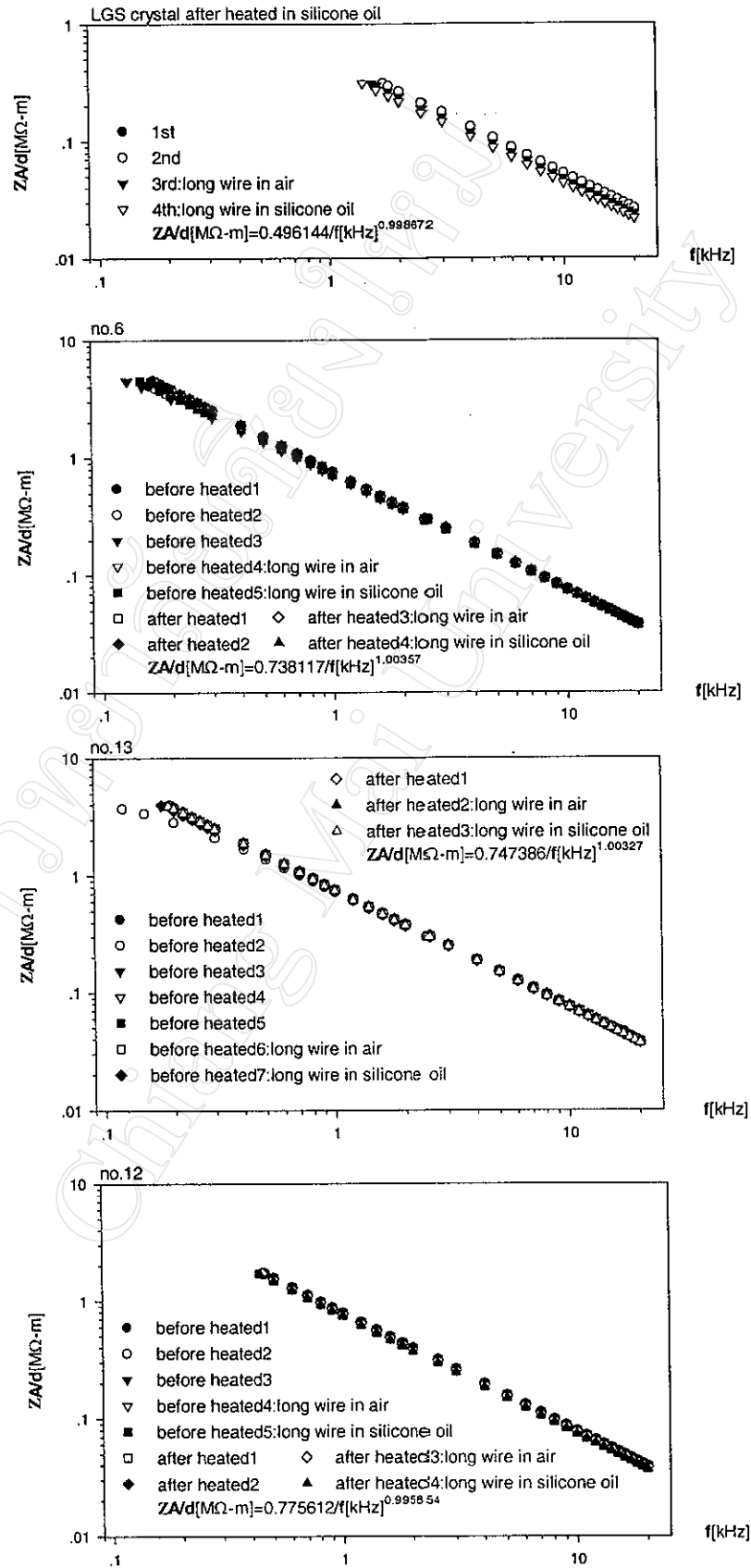
รูป 4.37 $\tan\delta$ แปรตามความถี่ของผลึก LGS, เซรามิก no.6,12,13



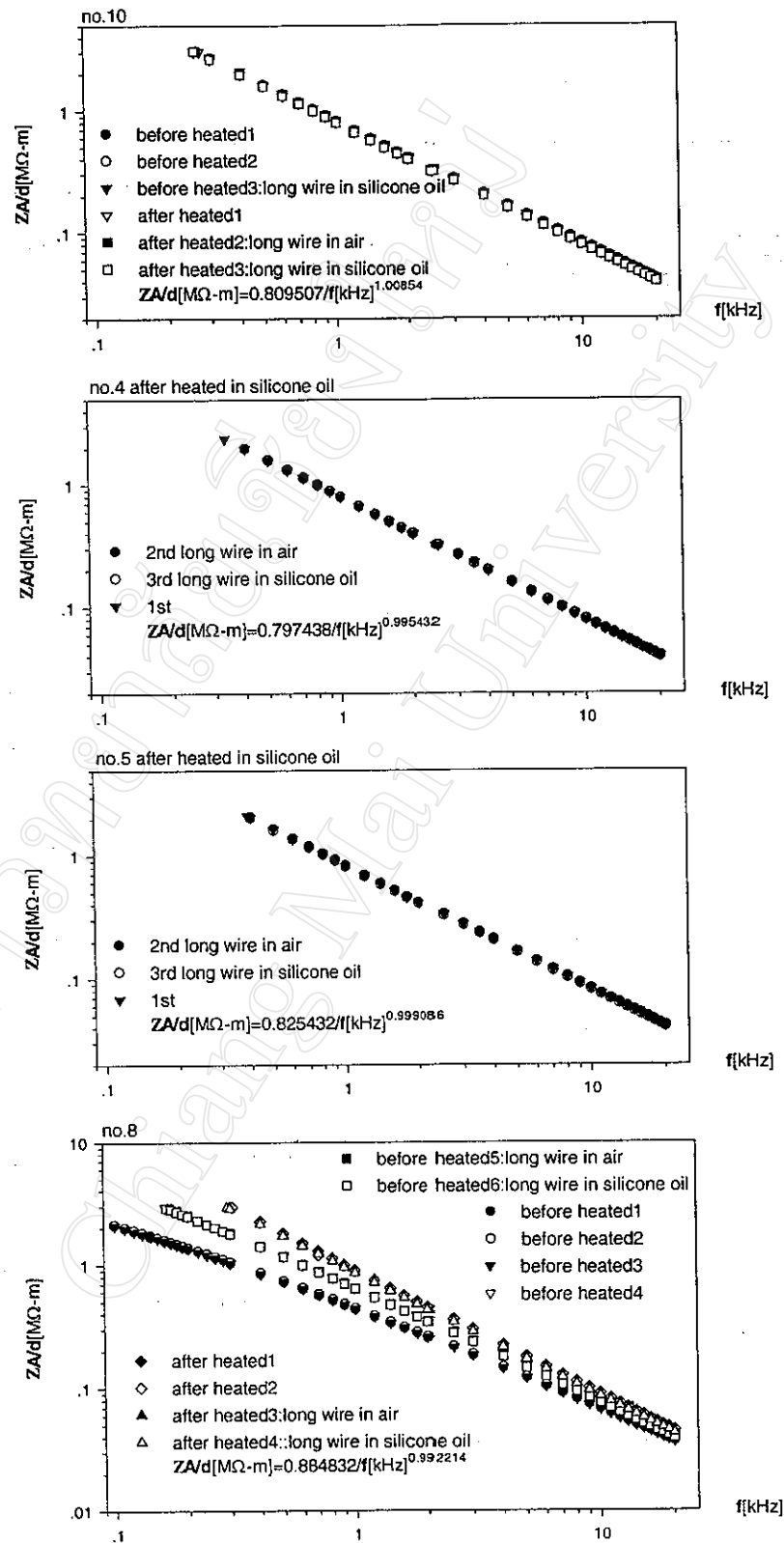
รูป 4.38 $\tan\delta$ แปรตามความถี่ของเซรามิก no.10,4,5,8



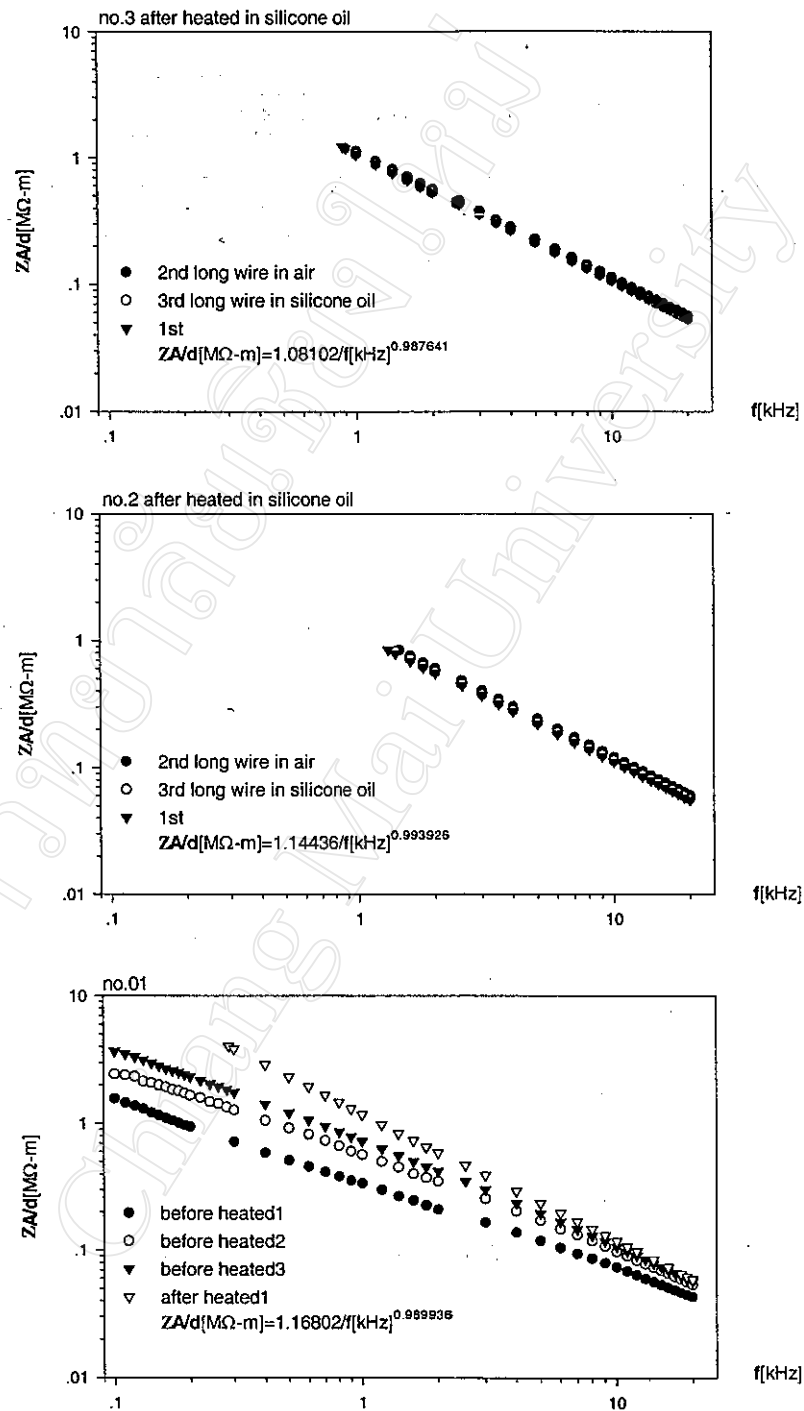
รูป 4.39 tan δ แปรตามความถี่ของเซรามิก no.3,2,01



รูป 4.40 ZA/d แปรตามความถี่ของผลึก LGS, เซรามิก no.6,12,13



รูป 4.41 ZA/d แปรตามความถี่ของเซรามิก no.10,4,5,8



รูป 4.42 ZA/d แปรตามความถี่ของเซรามิก no.3,2,01

4.8.2 ผลของค่า ϵ' , $\tan \delta$, ZA/d แปรตามอุณหภูมิของเซรามิก LGS อิมน้ำมันซิลิโคน

วัดที่ความถี่ 1 kHz สำหรับเซรามิกทุกตัว ยกเว้นใช้ 5 kHz สำหรับค่า ZA/d ของผลึก LGS เพราะไม่สามารถวัดค่า Z ได้ที่ 1 kHz ใช้อุปกรณ์ช่วยจับชิ้นงานแบบสายซิลด์ ยกเว้น no.4,5,3,2 เป็นแบบไม่มีซิลด์ ค่าความ คลาดเคลื่อนที่เกิดขึ้นจะสูงขึ้น วัดค่าในช่วงอุณหภูมิ 30°C-240°C อัตรา การขึ้นลงอุณหภูมิ 1°C -2°C / นาที แต่การที่ค่าจากการวัดช่วงขึ้นอุณหภูมิและช่วงลงอุณหภูมิให้ผลต่างกัน เนื่องจากการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ ความเค้น-ความเครียดจากการขยายตัวทางความร้อนของอุปกรณ์จับชิ้นงานและเซรามิก ต่างไปจากระบบตอนต้น และไม่สามารถย้อนกลับ มายังความสัมพันธ์ความเค้น-ความเครียดเดิมได้ เมื่ออุณหภูมิลดลงมาก กราฟของช่วงขึ้นกับช่วงลงอุณหภูมิจึงยังไม่ใช่เส้นเดียวกันทีเดียวนัก โดยเฉพาะชิ้นงานที่มีค่า A/d ต่ำ เช่น ผลึก LGS และเซรามิก no.2,3,12

ค่า ϵ' , $\tan \delta$ แปรตามอุณหภูมิในแบบเอกซ์โปเนนเชียล โดยการพิจารณาอย่างง่าย ๆ สำหรับ τ ของสมการเดอบายที่มีเพียงค่าเดียว (ไม่เป็นฟังก์ชันการแจกแจง)

$$\frac{\epsilon' - \epsilon_\infty}{\epsilon_s - \epsilon_\infty} = \frac{1}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (2-3)$$

$$\tan \delta = \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty)\omega\tau}{\epsilon_s - \epsilon_\infty\omega\tau} \quad (2-5)$$

$$\tau = \tau_0 e^{E_A/kT} \quad (2-12)$$

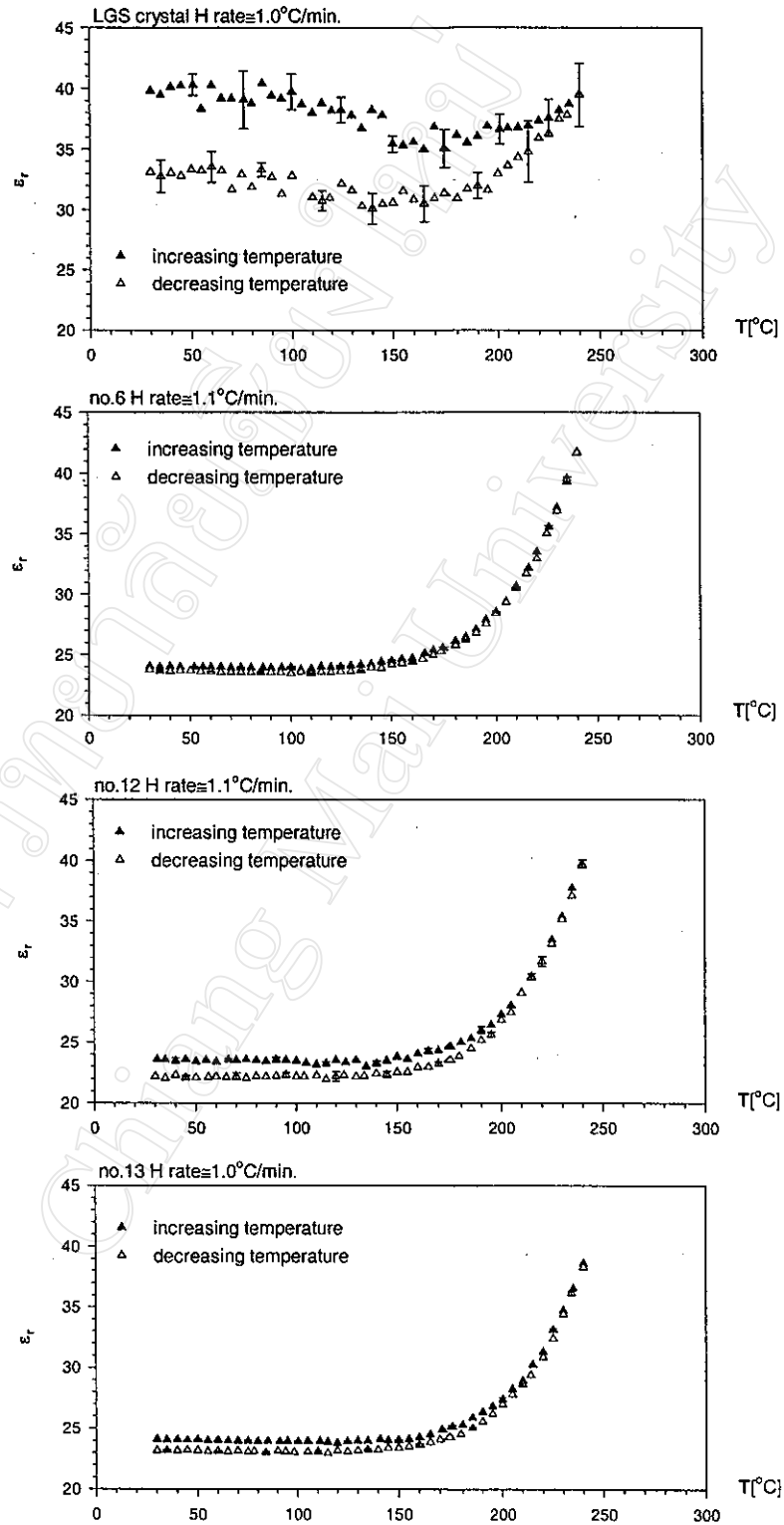
และค่า ZA/d มีลักษณะลดลงแบบเอกซ์โปเนนเชียลเช่นกัน เป็นผลจากสภาพการนำไฟฟ้า แต่นอกจากนั้นยังมีผลจากการกระตุ้นของกระแส AC ที่มีผลลดค่าความต้านทานไฟฟ้ามาตั้งแต่อุณหภูมิห้อง (ดังที่ได้กล่าวไว้แล้วในบทที่ 2) ชิ้นงานเซรามิกจึงเหมือนไม่มีการลดค่าความต้านทานลงในช่วงก่อน 150°C ซึ่งเป็นอุณหภูมิเฉพาะในการทดลองนี้

$$\frac{ZA}{d} = \rho \sqrt{\frac{\tan^2 \delta}{1 + \tan^2 \delta}} = \frac{1}{\sigma} \sqrt{\frac{\tan^2 \delta}{1 + \tan^2 \delta}} \quad (4-14)$$

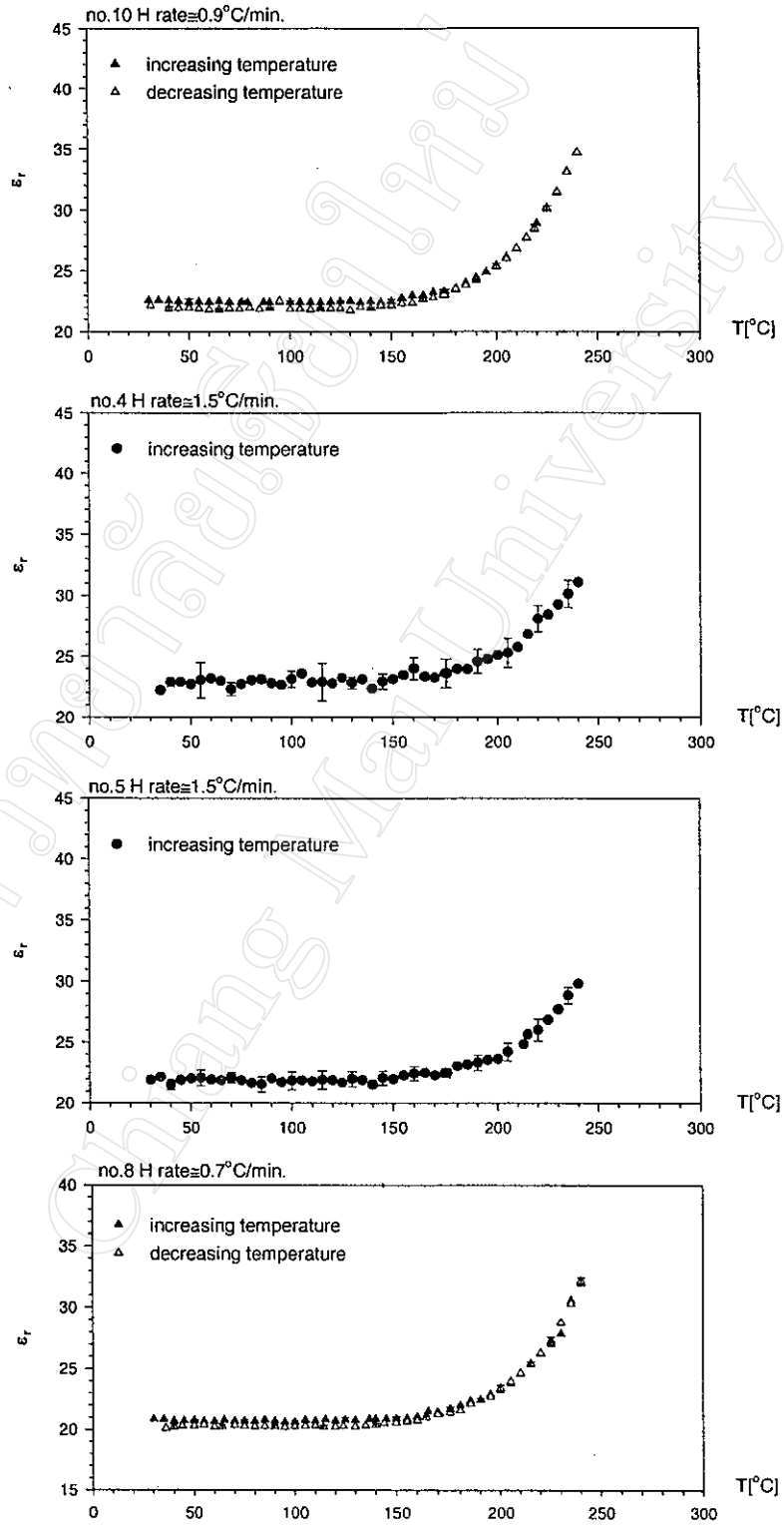
$$\sigma = \sigma_0 e^{E_A/kT} \quad (2-24)$$

และเมื่อเปรียบเทียบกับผลึก LGS จะพบว่า ϵ' , ZA/d ของผลึกยังเหมือนคงที่ตลอดช่วงที่ทดสอบถึง 240°C ความแตกต่างกันนี้เป็นเพราะผลึกมีผลรบกวนจากภายนอก (extrinsic) น้อยมากเมื่อเทียบกับเซรามิกซึ่งมีขอบเกรนและสารปนเปื้อนมากกว่า สำหรับการวัดแกว่งที่พอ

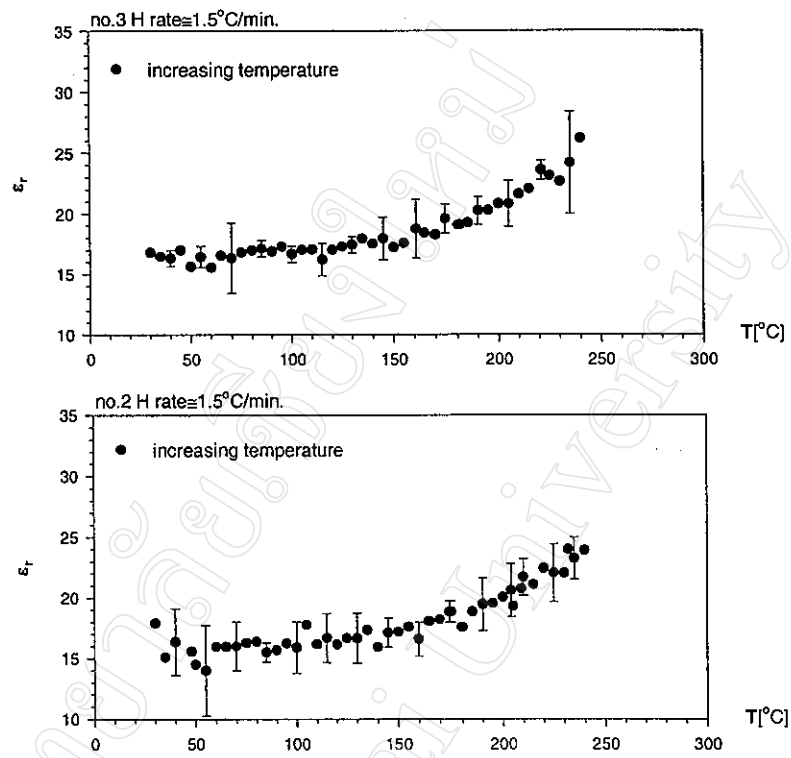
สังเกตเห็นได้จากค่าทั้งสองของผลึก สันนิษฐานว่าเป็นผลจากข้อกาวเงิน[17:p93] นอกจากนั้น ผลึกหลังเผาการเงินเปลี่ยนเป็นสีเข้มขึ้น เนื่องจากการเผาในบรรยากาศธรรมดาที่มีออกซิเจน ผลการเปลี่ยนสีนี้เป็นเช่นเดียวกับการปลูกผลึก LGS ที่ใช้บรรยากาศมีออกซิเจนผสม



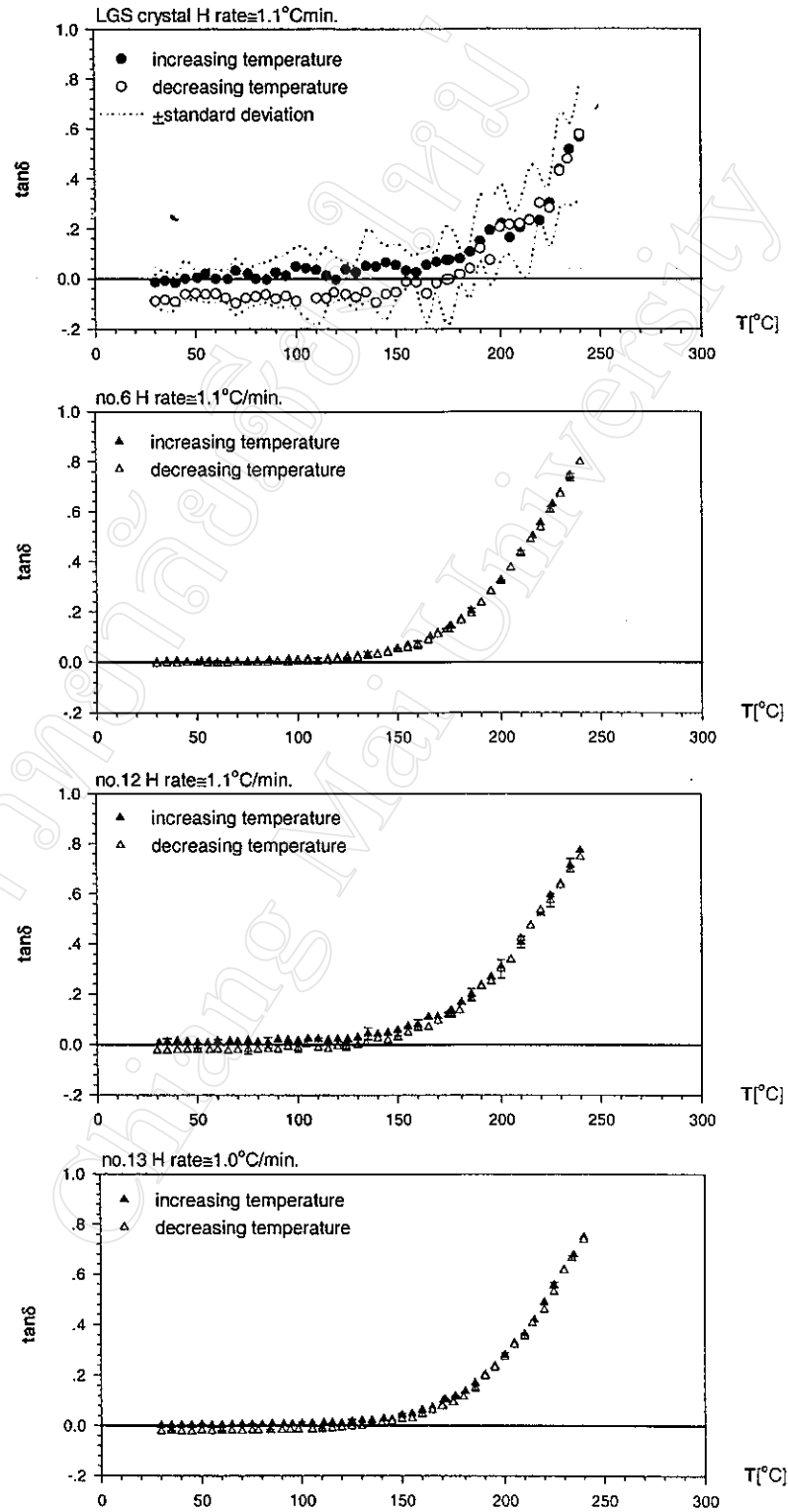
รูป 4.43 ϵ'' แปรตามอุณหภูมิ ของผลึก LGS, เซรามิก no.6,12,13



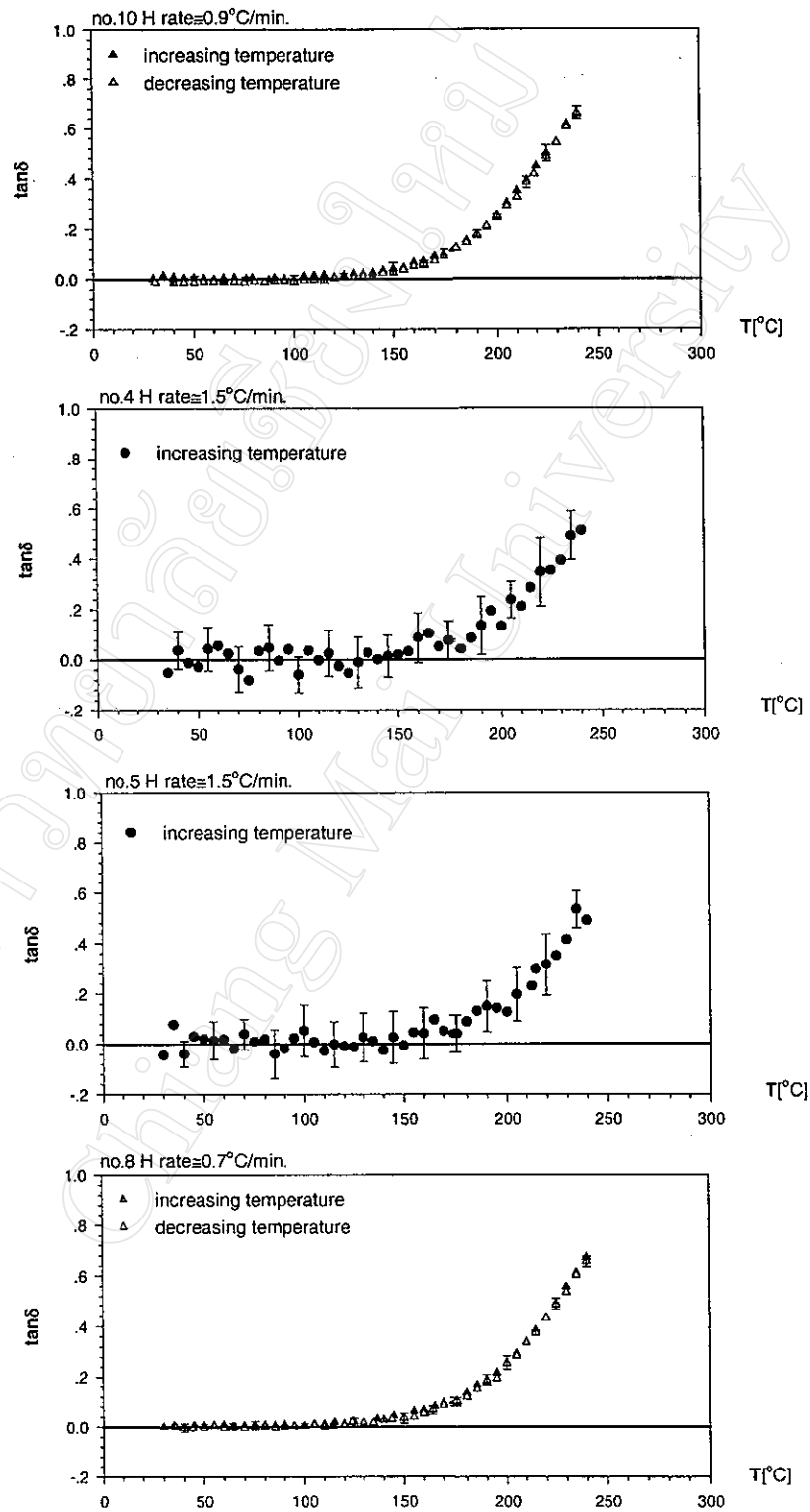
รูป 4.44 ϵ_r' แปรตามอุณหภูมิ ของเซรามิก no.10,4,5,8



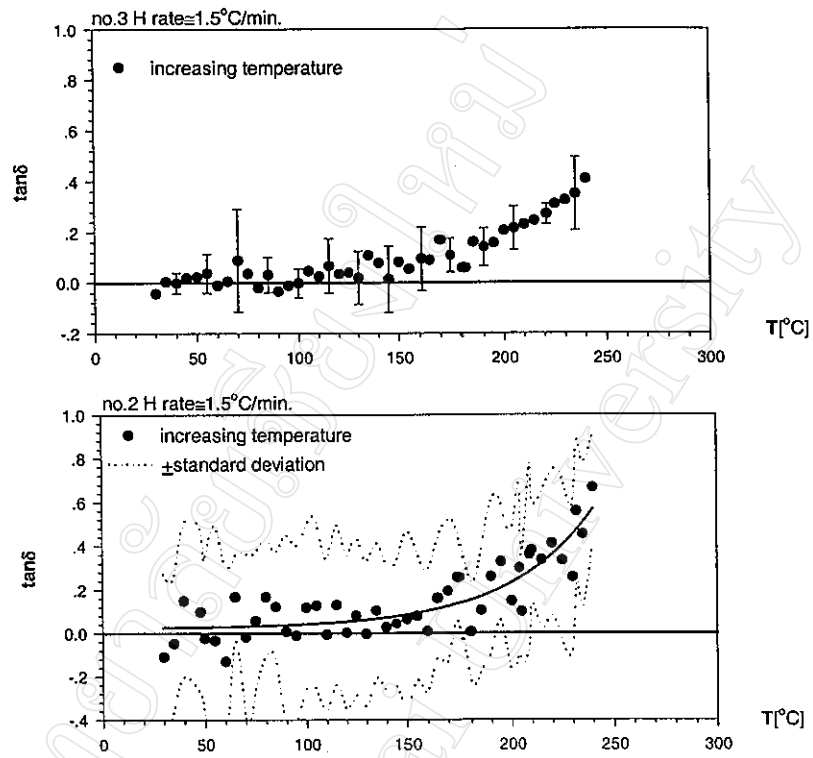
รูป 4.45 ϵ'' แปรตามอุณหภูมิของเซรามิก no.3,2



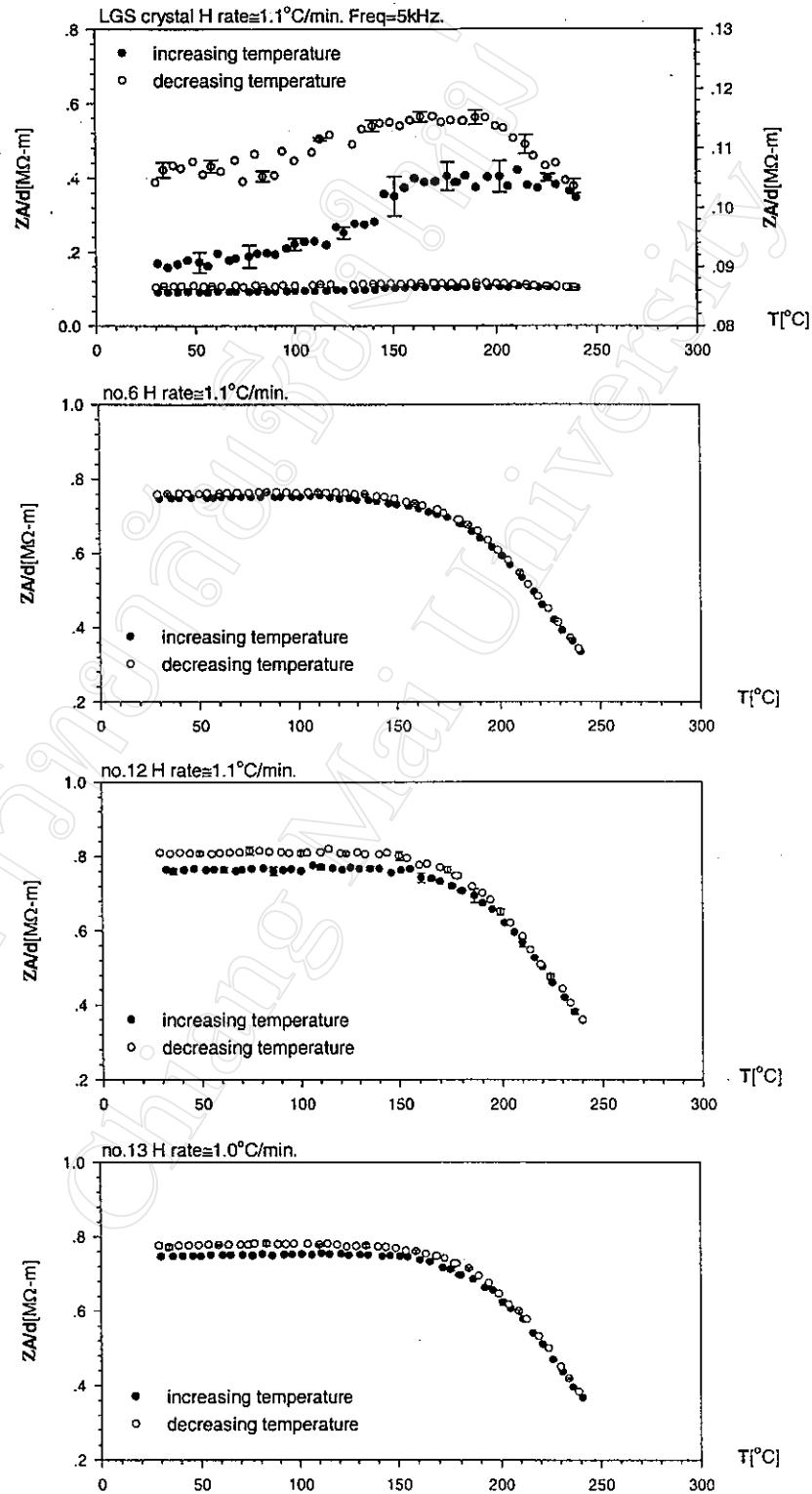
รูป 4.46 $\tan\delta$ แปรตามอุณหภูมิของผลึก LGS, เซรามิก no. 6, 12, 13



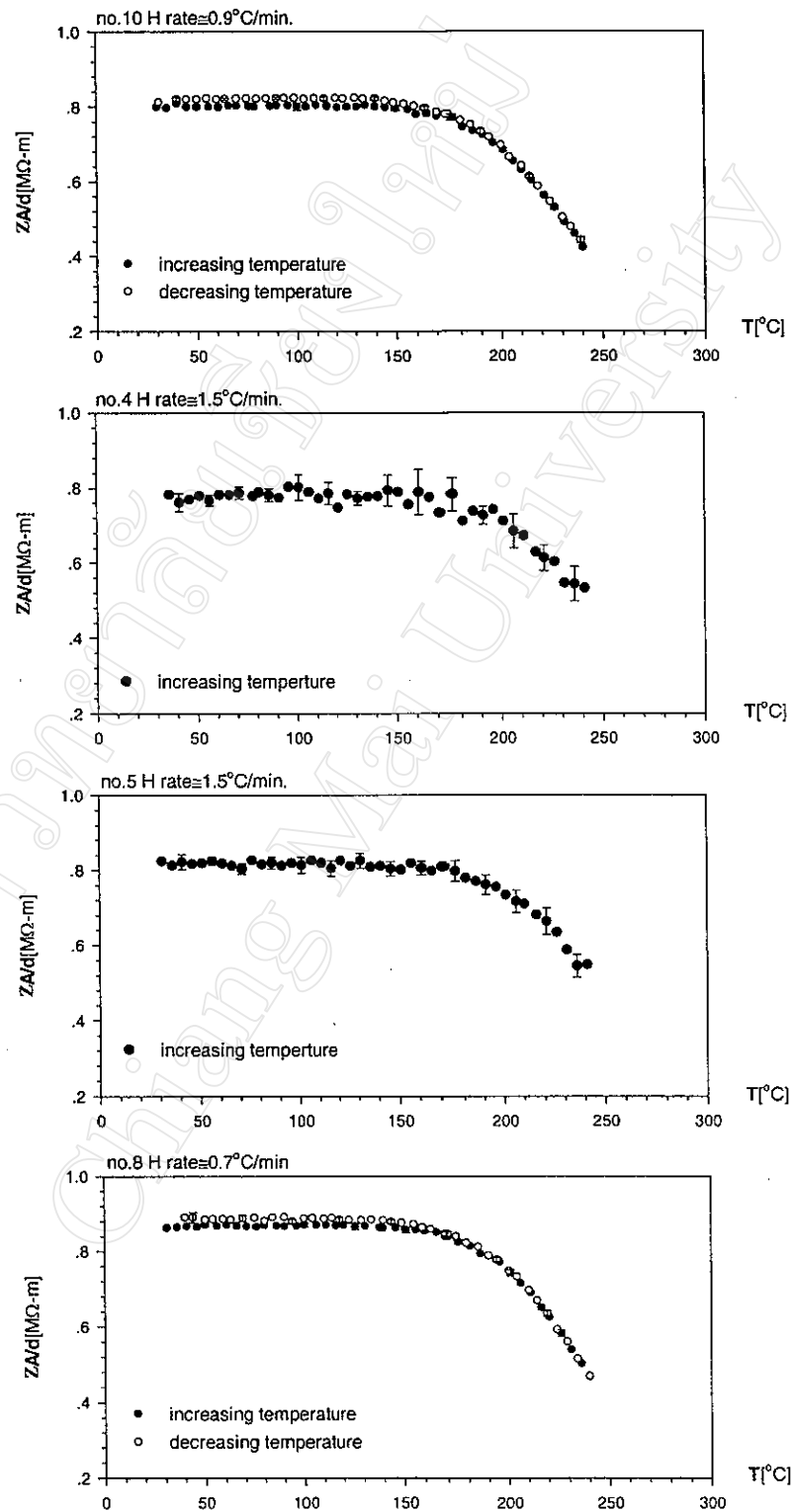
รูป 4.47 tan δ แปลตามอุณหภูมิของเซรามิก no.10,4,5,8



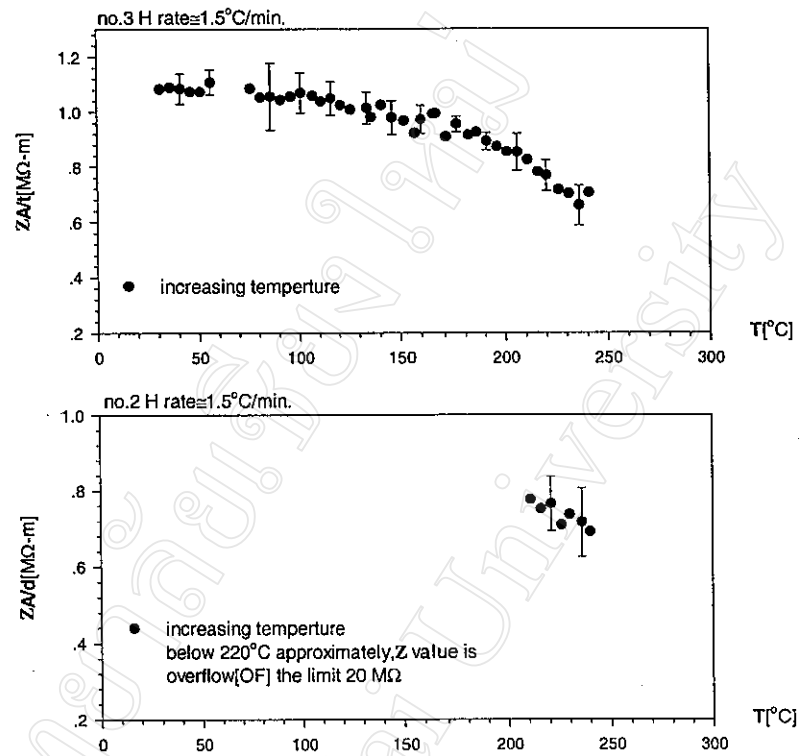
รูป 4.48 $\tan \delta$ เปลี่ยนตามอุณหภูมิของเซรามิก no.3,2



รูป 4.49 ZA/d แปรตามอุณหภูมิของผลึก LGS, เซรามิก no.6, 12, 13



รูป 4.50 ZA/d แปลตามอุณหภูมิของเซรามิก no.10,4,5,8



รูป 4.51 $Z/A/d$ แปลตามอุณหภูมิของเซรามิก no.3,2

4.8.3 ผลของค่า ϵ_r' , $\tan\delta$, ZA/d แปรตามความหนาแน่นของเซรามิกน้ำมันซิลิโคน

วิเคราะห์ในเชิงคุณภาพอย่างง่าย ๆ โดยพิจารณาเป็นเฟสของเนื้อเซรามิกและรูพรุน โดยกฎของผสม (mixture rules) จะพบว่าความหนาแน่นที่ลดลงเนื่องจากรูพรุนที่มีอากาศหรือเป็นโพรงมีค่า $\epsilon_r' \approx 1$ เป็นสาเหตุให้ ϵ_r' รวมลดลง แต่ไม่สามารถวิเคราะห์ความสัมพันธ์เชิงปริมาณ ไม่ว่าจะเป็นโดยอาศัยกฎของผสม ทฤษฎี EMT (effective medium theory) หรือทฤษฎีการไหลผ่าน (percolation theory) ทั้งนี้เพราะ

-ข้อมูลทั้งหมดมีตัวแปรอื่นๆ ที่ไม่ได้ควบคุมให้เหมือนกันทุกประการ เช่น จำนวนเฟส ประเภทรูพรุน ซึ่งรูพรุนที่ต่างกันมีผลต่อค่าไดอิเล็กตริก[51]

-เมื่อจัดเป็นกลุ่มข้อมูลย่อย (01,2,3), (4,5), (6,13) ที่มีตัวแปรเหมือนกัน ข้อมูลยังมีจำนวนน้อยและอยู่ในช่วงแคบเกินไป

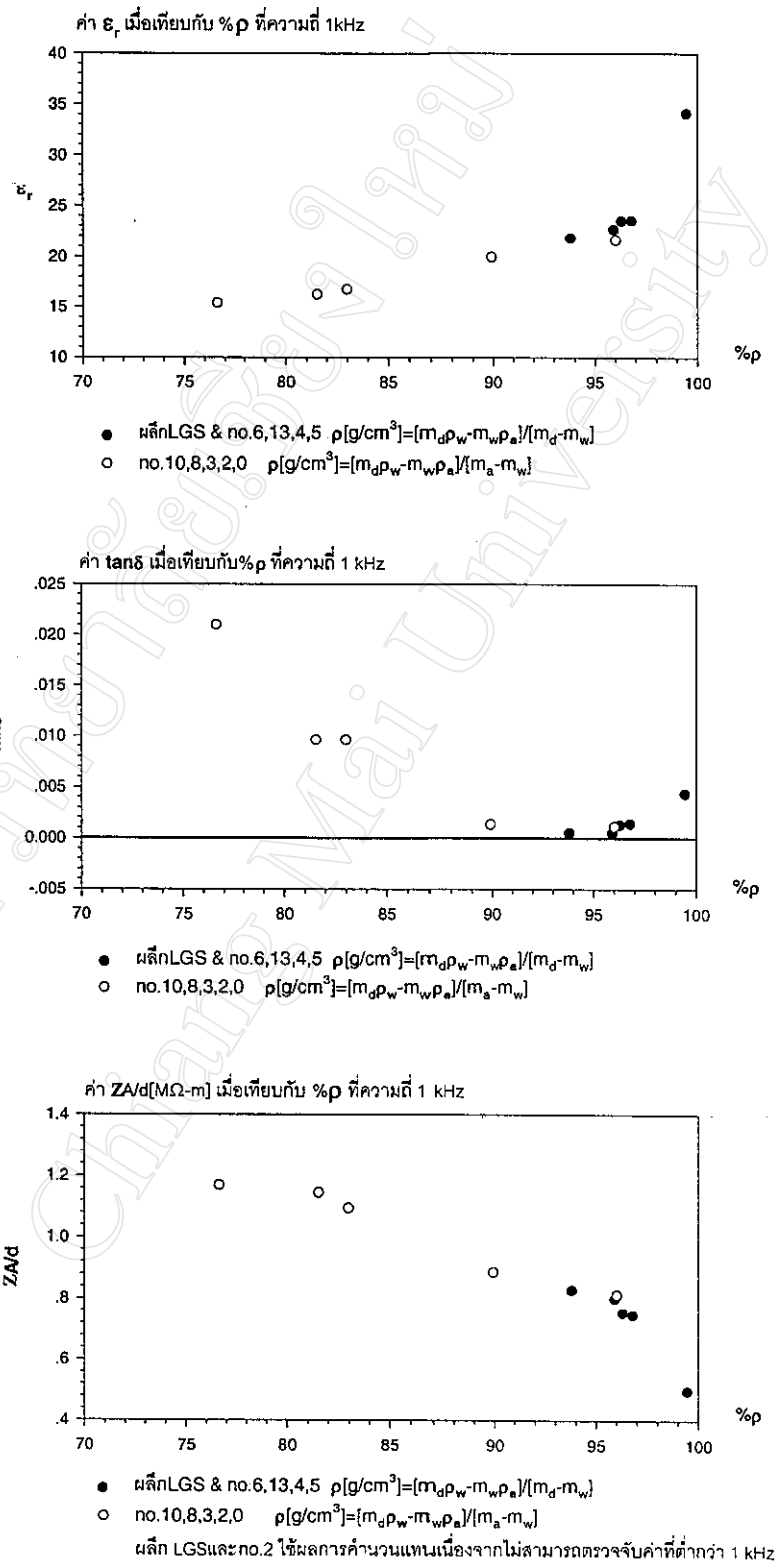
อย่างไรก็ตาม เมื่อเปรียบเทียบระหว่างกลุ่มที่มีเพียงสองเฟสคือ LGS กับรูพรุนปิดระหว่าง (4,5) ซินเตอร์ 1300°C กับ (6,13) ซินเตอร์ 1400°C ด้วยกฎของผสม

$$\epsilon' = (\nu_1 \epsilon'_1)_{\text{pore}} + (\nu_2 \epsilon'_2)_{\text{LGS}} = \nu_1 (\epsilon'_1 - \epsilon'_2) + \epsilon'_2 \quad (4-15)$$

หรือโดยกฎของผสมของ Wiener ซึ่ง รูพรุนกระจายตัวไม่ติดต่อกันในเนื้อ LGS และมี ϵ_r' น้อยเมื่อเทียบกับ LGS

$$\epsilon' = \frac{\epsilon'_{\text{LGS}}(1 - \nu_{\text{pore}})}{(1 + \nu_{\text{pore}}/2)} \quad (4-16)$$

ถ้าไม่มีการเปลี่ยนแปลงเกี่ยวกับเฟสเพิ่มเติม ค่า ϵ_r' และ ϵ_r'' ไม่ควรจะมีการเปลี่ยนแปลง และ ϵ' จะเป็นผลจาก ν_{pore} เท่านั้น แต่พบว่าที่ 1 kHz เมื่อคำนวณกลับค่า ϵ_r' ของอุณหภูมิซินเตอร์ 1400°C/2 จะมากกว่าของอุณหภูมิซินเตอร์ 1300°C ประมาณ 1 ซึ่งน่าจะเป็นผลมาจากเปลี่ยนแปลงโครงสร้างทางจุลภาค โดยเกรนเปลี่ยนเป็นรูปร่างมากขึ้น และมีสิ่งตกค้างเกาะรอบผิวเกรน ตามรูป 4.27 นั้นเอง



รูป 4.33 ϵ_r , $\tan \delta$, ZA/d แปรตาม %p ที่ความถี่ 1 kHz