

บทที่ 3

การเตรียมชิ้นงานของเซรามิก

ในบทนี้จะกล่าวถึงขั้นตอนการเตรียมและการตรวจสอบเซรามิก โดยเริ่มจากการเตรียมผงนิเกิลไนโอเบต (NiNb_2O_6) และผงในระบบ $(1-x)\text{PbZrO}_3-x\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PZ-PNN) ที่ x มีค่าเท่ากับ 0.5 จากนั้นนำผงผลึกบริสุทธิ์ที่ได้มาเตรียมเป็นเซรามิกเพื่อศึกษาสมบัติความเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริกของเซรามิกที่เตรียมได้ด้วยวงจรรโซว์เซอร์-ทาวเวอร์โดยมีรายละเอียดเกี่ยวกับสารเคมี วัสดุอุปกรณ์ และกระบวนการเตรียมแสดงไว้ตามลำดับ ดังต่อไปนี้

3.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

1. เลดออกไซด์ (PbO) ความบริสุทธิ์ร้อยละ ≥ 99.0 ผลิตโดยบริษัท Fluka ประเทศสวิตเซอร์แลนด์
2. เซอร์โคเนียมออกไซด์ (ZrO_2) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99 ผลิตโดยบริษัท Fluka ประเทศสวิตเซอร์แลนด์
3. นิกเกิลออกไซด์ (NiO) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99 ผลิตโดยบริษัท Aldrich ประเทศสหรัฐอเมริกา
4. ไนโอเบียมออกไซด์ (Nb_2O_5) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.9 ผลิตโดยบริษัท Aldrich ประเทศสหรัฐอเมริกา
5. เอทิลแอลกอฮอล์ (Ethyl alcohol) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.9 ผลิตโดยบริษัท Merck ประเทศเยอรมัน
6. โพลีไวนิลแอลกอฮอล์ (PVA) ผลิตโดยบริษัท Fluka ประเทศสวิตเซอร์แลนด์
7. ผงซัลฟิวรีนขนาดอนุภาค 1 ไมโครเมตร
8. อลูมินา
9. กาวเงิน
10. กาวอีพอกซี
11. น้ำมันซิลิโคน (silicone oil)
12. น้ำกลั่น

3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง

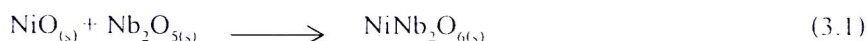
1. เครื่องชั่งดิจิตอลความละเอียด 0.0001 กรัม ผลิตโดยบริษัท Sartorius
2. กระจกพลาสติกพร้อมฝาปิด ใช้สำหรับบดย่อย
3. ลูกบดเซอร์โคเนีย (ZrO_2)
4. เครื่องบดย่อยผสมสารแบบบดย่อยด้วยเม็ดบด (Ball-milling)
5. บีกเกอร์ขนาด 1000 มิลลิลิตร
6. บีกเกอร์ขนาด 500 มิลลิลิตร
7. บีกเกอร์ขนาด 100 มิลลิลิตร
8. บีกเกอร์ขนาด 50 มิลลิลิตร
9. กระดาษฟอยล์ (Foil)
10. เตาแผ่นให้ความร้อน (Hot plate) พร้อมตัวผสมสารแบบแม่เหล็ก (Magnetic stirrer)
11. แท่งแม่เหล็กสำหรับกวนสาร (Magnetic bar)
12. โกร่งบดสาร (Agate mortar)
13. ซ้อนตักสารทำด้วยสแตนเลส
14. ซ้อนตักสารทำด้วยพลาสติก
15. เส้นยางไนรยอนด์
16. เทปขาวพันท่อ
17. ตู้อบสารอุณหภูมิ 200°C ผลิตโดยบริษัท Memmert
18. เตาไฟฟ้าอุณหภูมิ 1500 °C สำหรับเผาสาร ผลิตโดยบริษัท Vecstar
19. ถ้วยอลูมินา (Alumina crucible) พร้อมฝาปิด
20. แม่พิมพ์โลหะสำหรับอัดขึ้นรูปขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 15 มิลลิเมตร
21. แม่พิมพ์โลหะสำหรับอัดขึ้นรูปขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 10 มิลลิเมตร
22. เครื่องอัดระบบไฮดรอลิก
23. คีมหนีบ
24. เส้นลวดทองแดง
25. กระดาษทรายเบอร์ 400 600 800 1000 และ 1200

26. กระจก
27. เครื่องตรวจสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometer) รุ่น D 8 Advance
28. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope) ผลิตโดยบริษัท LEO รุ่น LEO 1455 VP
29. เครื่องวัดสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกผลิตโดยบริษัท Radiant รุ่น RT66B high voltage 4 kV

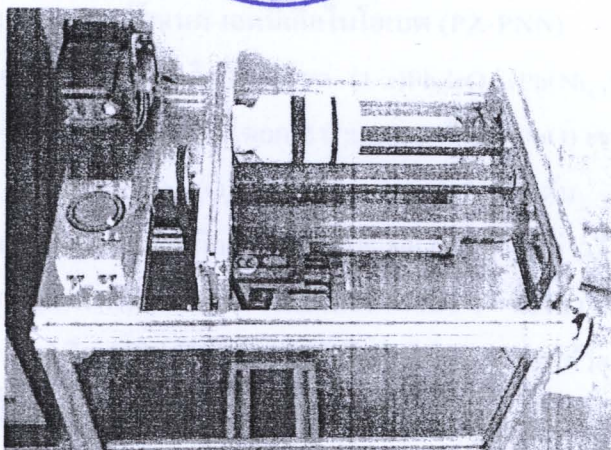
3.3 กระบวนการเตรียมผง

3.3.1 การเตรียมนิกเกิลไนโอเบต (NiNb_2O_6)

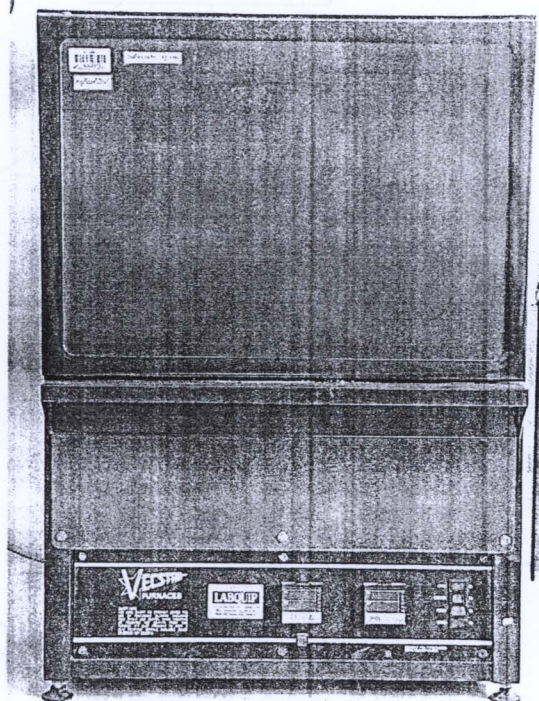
ทำการเตรียมนิกเกิลไนโอเบต (NiNb_2O_6) ด้วยวิธีโคลัมไบต์ เริ่มจากสารตั้งต้นซึ่งก็คือ นิกเกิลออกไซด์ (NiO) และ ไนโอเบียมออกไซด์ (Nb_2O_5) ตามสัดส่วนที่เหมาะสมโดยอาศัยสมการเคมีที่ 3.1 ดังนี้



นำสารตั้งต้นที่ซึ่งตามสัดส่วนที่ต้องการมาใส่ลงในกระป๋องพลาสติกที่บรรจุลูกบดเซอร์โคเนียแล้วเติมเอทิลแอลกอฮอล์ลงไปด้วย เพื่อเป็นตัวช่วยในการหล่อลื่นปิดฝาให้สนิทแล้วนำไปทำการบดย่อยผสมสารด้วยเครื่องบดย่อยผสมสารแบบบดย่อยด้วยเม็ดบด (Ball-milling) (ดังรูปที่ 3.1) เป็นเวลา 18 ชั่วโมง แล้วจึงนำมาระเหยเอทิลแอลกอฮอล์ออกด้วยเตาแผ่นให้ความร้อน และนำไปอบให้แห้ง จากนั้นนำผงที่ผ่านการอบแห้งแล้วใส่ลงในถ้วยอลูมินาปิดฝาให้สนิท นำไปทำการเผาแคลไซน์ด้วยเตาไฟฟ้า (ดังรูปที่ 3.2) ที่อุณหภูมิ 1100 °C เป็นเวลานาน 4 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้น-ลงอุณหภูมิ 5 °C ต่อนาที โดยแสดงแผนผังกระบวนการบดย่อยผสมและเผาแคลไซน์ดังรูปที่ 3.3 และแผนผังในการแคลไซน์ดังรูปที่ 3.4 แล้วทำการพิสูจน์เอกลักษณ์เฉพาะของสารด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD)



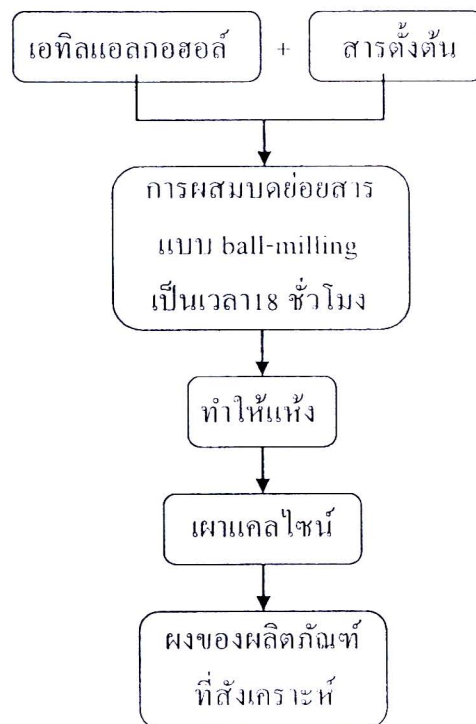
รูปที่ 3.1 เครื่องบดย่อยผสมสารแทนการบดย่อยด้วยเม็ดคาค



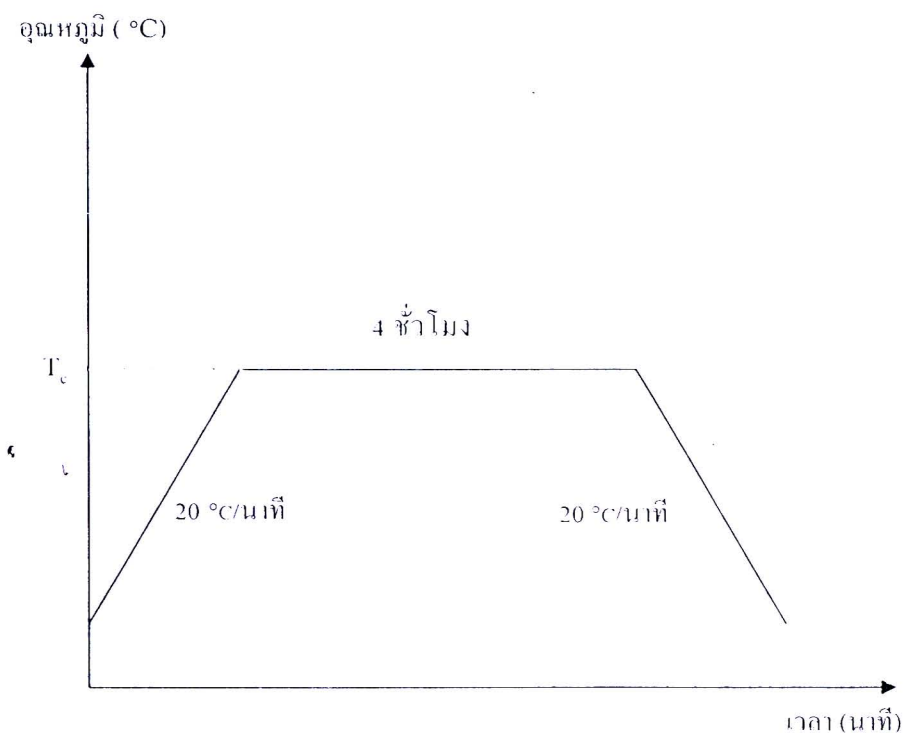
รูปที่ 3.2 เต้าไฟฟ้าสำหรับเผาสาร

3.3.2 การเตรียมผงในระบบเลเซอร์โคเนต-เลดนิเกิลไนโอเบต (PZ-PNN)

การเตรียมผงเลเซอร์โคเนต-เลดนิเกิลไนโอเบต $(1-x)\text{PbZrO}_3 \cdot x\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PZ-PNN) ในอัตราส่วนผสมโดยโมล $x = 0.5$ สามารถทำได้โดยการนำเลดออกไซด์ (PbO) เซอร์โคเนียมออกไซด์ (ZrO_2) และผงของนิเกิลไนโอเบต (NiNb_2O_6) ที่เตรียมมาแล้วในข้างต้น มาผสมกันโดยผ่านกระบวนการเตรียมเช่นเดียวกับการเตรียมผงนิเกิลไนโอเบต (NiNb_2O_6) ที่ได้กล่าวไว้ในหัวข้อ 3.3.1 จะได้เป็นผงผสม PZ-PNN จากนั้นทำการเผาแคลไซน์เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้น-ลง อุณหภูมิ $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ต่อนาที ในถ้วยอลูมินาที่มีฝาปิดสนิท แล้วจึงนำไปตรวจสอบด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) เพื่อหาเงื่อนไขที่เหมาะสมที่ทำให้เกิดเฟสบริสุทธิ์ของผง PZ-PNN



รูปที่ 3.3 แผนภาพแสดงกระบวนการบดย่อยผสมและเผาแคลไซน์ (MCP)



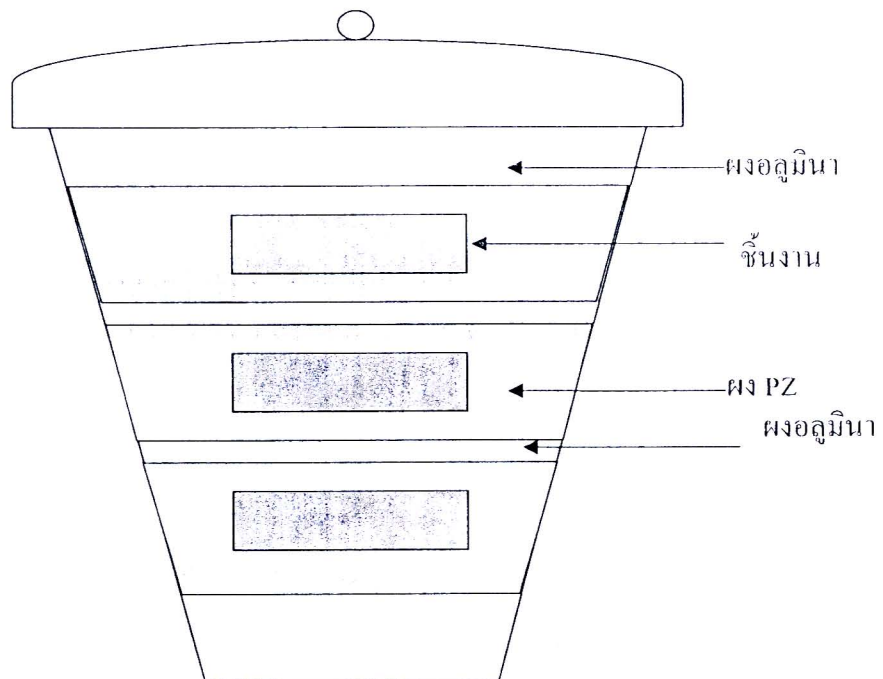
รูปที่ 3.4 แผนผังแสดงการแคลไซน์
(โดย T_c คือ อุณหภูมิที่ใช้ในการเผาแคลไซน์)

3.4 กระบวนการเตรียมเซรามิก

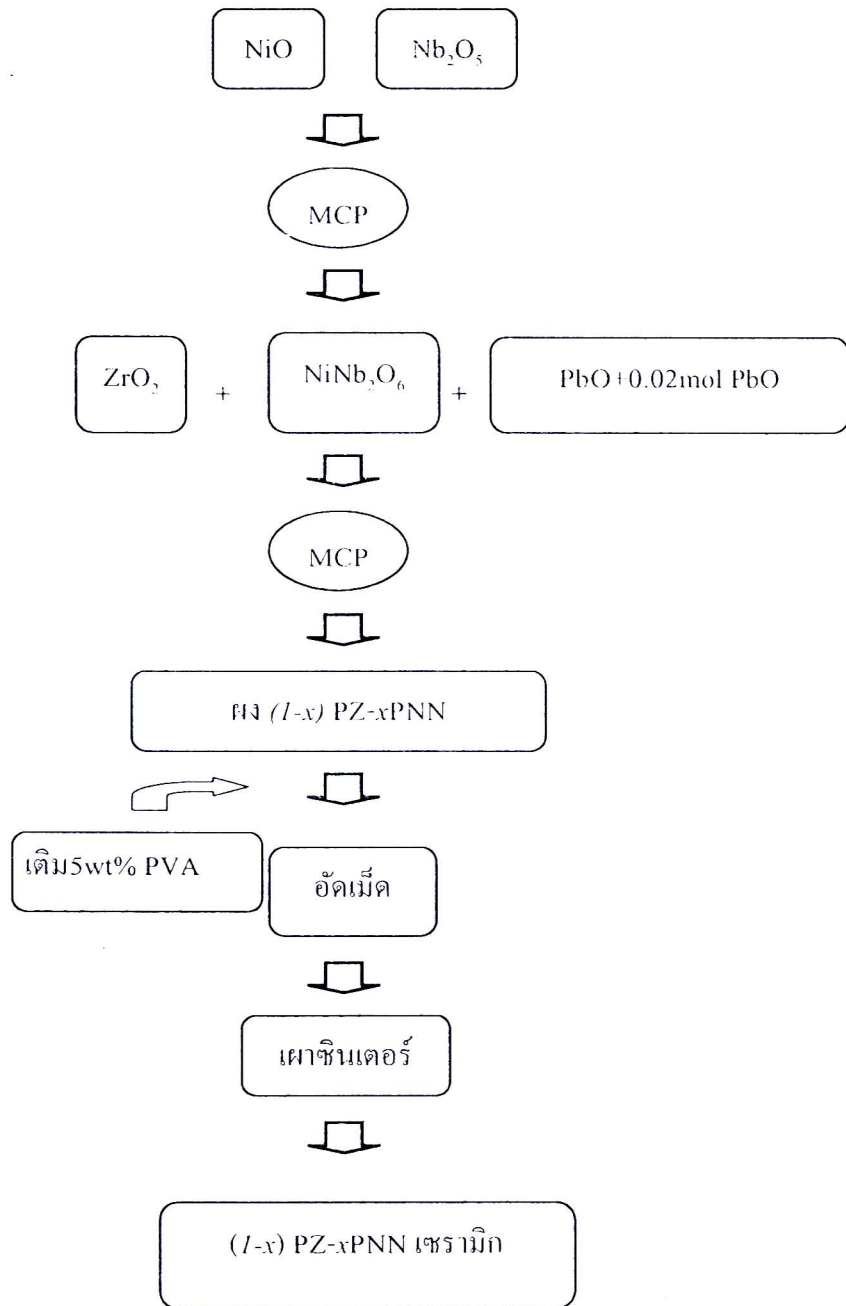
นำผงที่เตรียมได้มาอัดขึ้นรูปแบบ uniaxial pressing ครั้งละประมาณ 1.5 กรัม โดยผสมสารละลายโพลีไวนิลแอลกอฮอล์ (Polyvinyl alcohol, PVA) ที่มีความเข้มข้นร้อยละ 5 โดยน้ำหนักลงไปด้วยประมาณ 1-2 หยด เพื่อเป็นตัวช่วยประสานให้ผงเกาะกันดีขึ้น โดยขึ้นงานที่ได้จะมีลักษณะเป็นแผ่นกลม (Disk) ที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 15 มิลลิเมตร โดยทำการอัดในแม่พิมพ์โลหะด้วยเครื่องอัดระบบไฮดรอลิก ด้วยความดัน 3 ตัน เป็นเวลานาน 30 วินาที เมื่อได้ชิ้นงานที่ผ่านการอัดขึ้นรูป (Green body) แล้วจึงนำมาจัดเรียงลงในถ้วยอลูมินา (รูปที่ 3.5) จากนั้นทำการกลบชิ้นงานด้วยผงเลดเซอร์โคเนต (PZ) เพื่อควบคุมบรรยากาศในการเผาและป้องกันการระเหยของตะกั่วในรูปของ PbO ออกจากชิ้นงานในระหว่างที่ทำการเผา

แล้วจึงกลบด้วยผงอลูมินาทับอีกชั้นหนึ่งเพื่อช่วยให้มีการไหลเวียนของความร้อนเข้าสู่ชิ้นงานเท่าๆ กัน ในทุกทิศทาง จากนั้นปิดฝาด้วยอลูมินาให้สนิทแล้วนำไปเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่างๆ (1100 °C-1250 °C) เป็นเวลานาน 6 ชั่วโมง โดยมีอัตราการขึ้น-ลงอุณหภูมิ 5 °C ต่อนาที

ในกระบวนการเผาซินเตอร์ของเซรามิกนั้นจะต้องทำการเผาแซ่ที่อุณหภูมิ 500 °C เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมงก่อน โดยมีอัตราการขึ้น-ลงอุณหภูมิ 2 °C ต่อนาที เพื่อกำจัด PVA ออกไป จากนั้นจึงทำการเพิ่มอุณหภูมิให้สูงขึ้นต่อไปจนถึงอุณหภูมิที่ต้องการเผาซินเตอร์ ดังแผนภาพแสดงในรูปที่ 3.7 และกระบวนการเตรียมเซรามิกทั้งหมดได้ทำการแสดงไว้ในแผนภาพรูปที่ 3.6

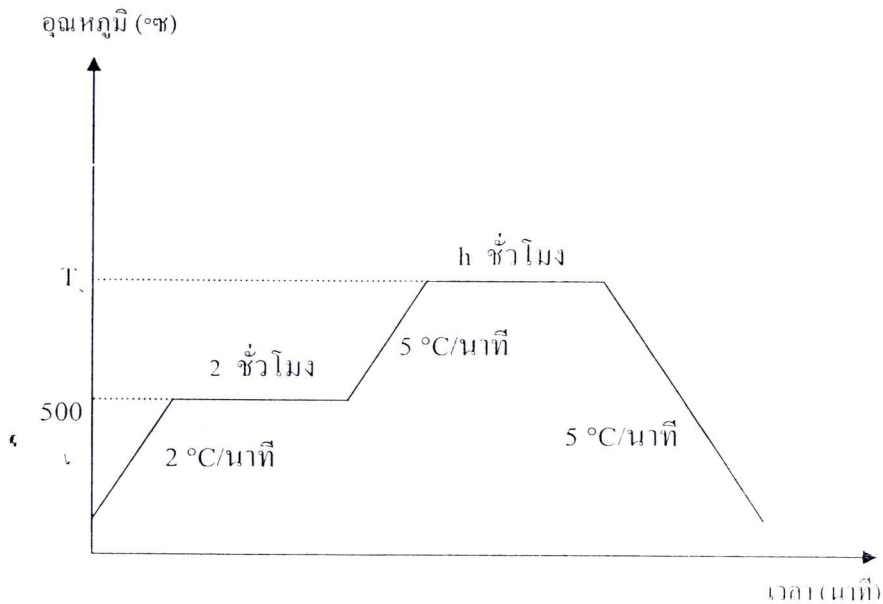


รูปที่ 3.5 การจัดเรียงชิ้นงานในถั่วอลูมินาสำหรับการเผาซินเตอร์



MCP = กระบวนการบดขยี้ผลมและเผาแคลไซน์

รูปที่ 3.6 แผนผังกระบวนการเตรียมเซรามิก



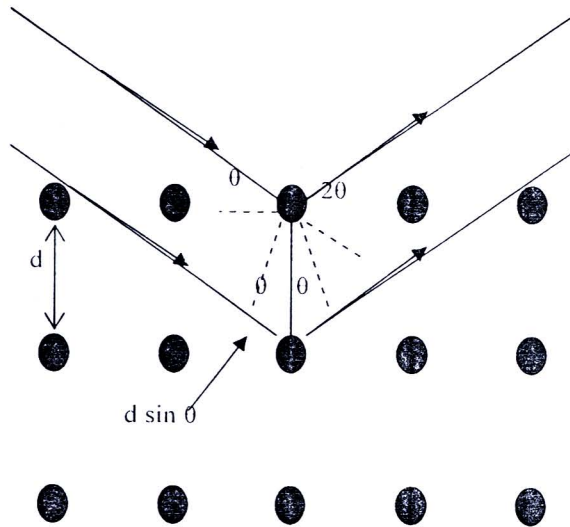
รูปที่ 3.7 แผนผังแสดงการเผาซินเตอร์

(โดย T_s คือ อุณหภูมิที่ใช้ในการเผาซินเตอร์ และ h คือ ระยะเวลาที่ใช้ในการเผา)

3.5 การตรวจสอบเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD)

ในโครงการพิเศษนี้ได้ใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction technique) ในการตรวจสอบหาชนิดและปริมาณของเฟสที่เกิดขึ้นองค์ประกอบของสารตัวอย่าง ลักษณะโครงสร้างของสารตัวอย่างโดยอาศัยหลักการตกกระทบของรังสีเอกซ์ลงบนผิววัสดุแล้วเกิดการกระเจิง (Scattering) และเลี้ยวเบนโดยมีมุมในการเลี้ยวเบนแตกต่างกันไปขึ้นอยู่กับ โครงสร้างผลึกและระนาบ (h k l) ที่รังสีตกกระทบภายในวัสดุ โดยที่รูปแบบของการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของวัสดุแต่ละชนิดนั้นก็จะมีค่าเฉพาะเจาะจงสำหรับวัสดุนั้นๆ ดังนั้นเมื่อนำเครื่องมือสำหรับการตรวจวัด (Detector) มารองรับรังสีเอกซ์ที่กระเจิงออกมาจากวัสดุในตำแหน่งต่างๆก็จะสามารถตรวจสอบได้ว่าวัสดุนั้นเป็น วัสดุหรือสารชนิดใดโดยพิจารณาจากข้อมูลของความสัมพันธ์ระหว่างค่ามุมของแบรกก์(Bragg's angle) ดังแสดงในสมการ 3.2 และความเข้มของพีครังสีเอกซ์ (Intensity : I) ของรูปแบบการเลี้ยวเบนที่ปรากฏ (รูปที่3.8)ซึ่งดังที่กล่าวมาแล้วว่าสารแต่ละชนิดจะมีรูปแบบของการเลี้ยวเบนที่เป็นลักษณะเฉพาะ แตกต่างกันไปซึ่งสามารถนำรูปแบบของการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่ตรวจสอบได้มาเปรียบเทียบกับ ข้อมูลของสารชนิดต่างๆ ที่มีอยู่ในฐานข้อมูลมาตรฐาน (JCPDS files) เพื่อตรวจสอบชนิดของเฟสที่เกิดขึ้นได้ โดยเริ่มจากการนำผงและชิ้นงานเซรามิกที่เตรียมได้มาบรรจุใส่ใน holder จากนั้นนำไปวางที่

บริเวณช่องสำหรับวางชิ้นงานในเครื่อง X-ray diffractometer (รูปที่ 3.9) แล้วจึงเดินเครื่องโดยใช้เป้าทองแดง ($\text{CuK}\alpha$) เป็นตัวกำเนิดรังสีเอกซ์ที่มีค่าความยาวคลื่นประมาณ 1.54 Å ออกมาด้วย Step ประมาณ 2 องศาต่อนาที จากค่ามุม 2θ ที่ 20 องศา ไปจนถึงที่ค่ามุม 2θ ที่ 60 องศา



รูปที่ 3.8 แสดงการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์จากระนาบของอะตอม

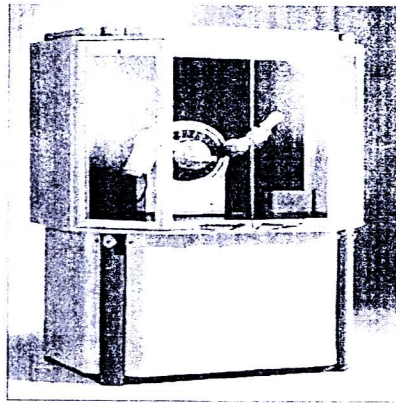
$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (3.2)$$

เมื่อ d คือ ระยะห่างระหว่าระนาบของผลึก ($h k l$)

θ คือ มุมระหว่างรังสีเอกซ์ตกกระทบกับระนาบของผลึก

n คือ เลขใด ๆ $n = 1, 2, 3, \dots$

λ คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ (1.54 Å)

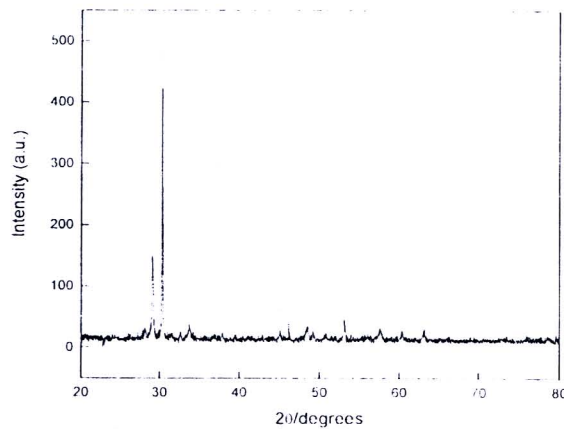


รูปที่ 3.9 เครื่อง X-ray diffractometer รุ่น D 8 Advance

เมื่อได้ผลการวิเคราะห์ด้วยการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) จะแสดงในรูปของกราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้ม (Intensity :I) กับค่ามุม 2θ ดังแสดงในรูปที่ 3.10 ให้นำข้อมูลที่ได้มาคำนวณหาร้อยละโดยน้ำหนักของสารประกอบเพอโรฟสไกต์ (%perovskite) ตามสมการ 3.3 ดังนี้ (Vitayakorn, 2005)

$$\%perovskite = \frac{I_{perov}}{I_{perov} + I_{pyro}} \times 100 \quad (3.3)$$

เมื่อ I_{perov} คือ ค่าความเข้มสูงสุดของพีครังสีเอกซ์ของเฟสเพอโรฟสไกต์ที่ต้องการ
 I_{pyro} คือ ค่าความเข้มสูงสุดของพีครังสีเอกซ์ของเฟสที่แปลกปลอม

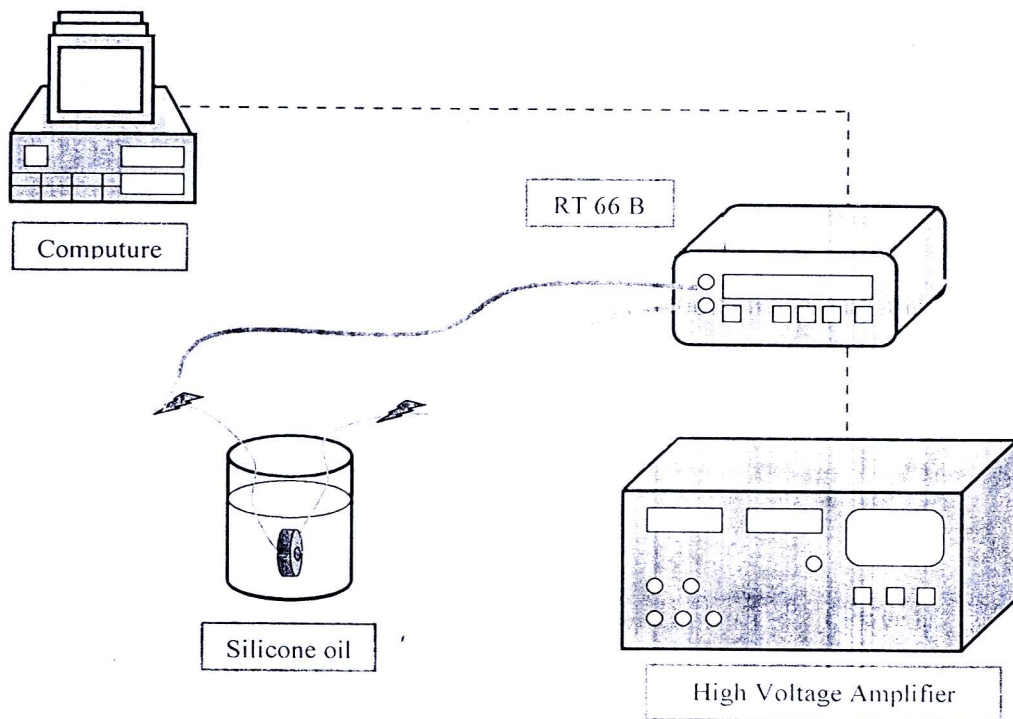


รูปที่ 3.10 ตัวอย่างรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์



3.6 การตรวจสอบสมบัติทางเฟอร์โรอิเล็กทริก

ในการตรวจสอบสมบัติทางเฟอร์โรอิเล็กทริกด้วยการวัดค่าการโพลาไรเซชันของชิ้นงานเซรามิกเมื่อให้สนามไฟฟ้าแตกต่างกัน ซึ่งในงานวิจัยนี้ทำการวัดค่าโพลาไรเซชันที่สนามไฟฟ้าบังคับ 5 10 15 20 และ 25 กิโลโวลต์ต่อเซนติเมตร เท่ากับโดยเริ่มจากการนำเซรามิกที่เตรียมได้มาทำการขัดผิวของชิ้นงานให้เรียบขนานกันทั้งสองหน้าด้วยกระดาษทรายเบอร์ 400 600 800 1000 และ 1200 ตามลำดับ ชิ้นงานมีความหนาประมาณ 0.24 มิลลิเมตร นำชิ้นงานไปทำความสะอาดด้วยเครื่องอัลตราโซนิคส์เป็นเวลานาน 15-30 นาที เพื่อกำจัดสิ่งสกปรกออกจากชิ้นงาน นำชิ้นงานไปอบในเตาอบเพื่อไล่น้ำออกจากชิ้นงานให้หมด จากนั้นนำชิ้นงานมาทำขั้วไฟฟ้าด้วยการทาภาวเงินทั้งสองหน้าของชิ้นงาน เคาชิ้นงานที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลาหนึ่งชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้นของอุณหภูมิ 2 °C ต่อนาที แล้วจึงลดอุณหภูมิลงมาที่ 300 องศาเซลเซียสโดยใช้เวลา 1000 นาที นำชิ้นงานที่ผ่านการทาภาวเงินแล้ว มาติดขดลวดทองแดงด้วยกาวยิปซัม นำชิ้นงานไปตรวจวัดค่าการโพลาไรเซชันของชิ้นงานด้วยการใช้ชุดอุปกรณ์ดังรูปที่ 3.11 โดยชุดวัด Terk ประกอบด้วย High Voltage Amplifier, RT 66 B, Computer



รูปที่ 3.11 หลักการทำงานของอุปกรณ์วัดสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก