

## บทที่ 3

# การเตรียมชิ้นงานของเซรามิก

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการเตรียมสารในระบบบิสมัทโพแทสเซียมไททานเตด-สตรอนเทียมไททานเตด ( $(1-x)\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3 - x\text{SrTiO}_3$  หรือ  $(1-x)\text{BKT} - x\text{ST}$ ) เมื่อ  $x = 0.0 - 0.9$  ด้วยเทคนิคปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid state reaction) เพื่อศึกษาปัจจัยที่เหมาะสมในการเตรียมเซรามิกให้มีความหนาแน่นสูง รวมไปถึงการศึกษาเกี่ยวกับโครงสร้างผลึก (Crystal structure) สมบัติทางกายภาพ (Physical properties) การเปลี่ยนเฟส (Phase transition) สมบัติไดอิเล็กทริก (Dielectric properties) และสัณฐานวิทยา (Microstructure) ของเซรามิกที่ประดิษฐ์ได้ โดยมีรายละเอียดที่เกี่ยวกับสารเคมี วัสดุอุปกรณ์ กระบวนการเตรียมและการหาลักษณะเฉพาะทางเซรามิก แสดงไว้ตามลำดับต่อไปนี้

### 3.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

1. โพแทสเซียมคาร์บอเนต ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) ความบริสุทธิ์ 99.0% ผลิตโดยบริษัท Carlo Erba ประเทศฝรั่งเศส
2. บิสมัทออกไซด์ ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) ความบริสุทธิ์ 99.5% ผลิตโดยบริษัท Sigma – Aldrich ประเทศสหรัฐอเมริกา
3. ไทเทเนียมออกไซด์ ( $\text{TiO}_2$ ) ความบริสุทธิ์ 99.0-100.5% ผลิตโดยบริษัท Sigma – Aldrich ประเทศสหรัฐอเมริกา
4. สตรอนเทียมคาร์บอเนต ( $\text{SrCO}_3$ ) ความบริสุทธิ์ 99.5% ผลิตโดยบริษัท Inframet Advance Materials ประเทศสหรัฐอเมริกา
5. เอทานอล ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ) ความบริสุทธิ์ 99.8% ผลิตโดยบริษัท Carlo Erba ประเทศฝรั่งเศส
6. พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ (PVA) ผลิตโดยบริษัท Carlo Erba ประเทศฝรั่งเศส
7. ผงอลูมินา ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ผลิตโดยบริษัท Carlo Erba ประเทศฝรั่งเศส
8. กาวเงิน (Silver plate) ผลิตโดยบริษัท Heraeus รุ่น C1000

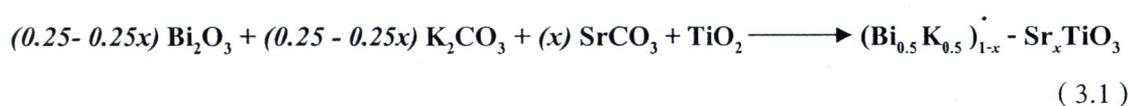
### 3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง

1. กระจกป้องกันพลาสติกพร้อมฝาปิด
2. ลูกบิด Yttrium stabilized zirconia ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 5 มิลลิเมตร 250 กรัม
3. กระดาษฟอยล์ (Foil)
4. บีกเกอร์ ขนาด 100 500 และ 1000 มิลลิลิตร

5. ซ้อนดักสาร
6. เทปขาว
7. ตะแกรง
8. ถ้วยอะลูมินาสำหรับเผาสาร(Alumina crucible)
9. ครอบบดสาร
10. กระจกทรายน้ำเบอร์ 600 800 และ 1000
11. เวอร์เนีย
12. เตามิโครเวฟ
13. โถดูดความชื้น ( Dessicator)
14. แม่พิมพ์โลหะสำหรับอัดขึ้นรูป ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 1.5 เซนติเมตร
15. เครื่องอัดไฮโดรลิก ผลิตโดยบริษัท Fisher Scientific
16. เครื่องชั่งดิจิตอลความละเอียด 0.0001 กรัม ผลิตโดยบริษัท Fisher Scientific
17. เครื่องชั่งดิจิตอลความละเอียด 0.0001 กรัม ผลิตโดยบริษัท Fisher Scientific
18. เครื่อง Berlincourt ชนิด quasistatic meter
19. เครื่องบดย่อยผสมสารแบบลูกบด
20. เครื่องขัดสาร (Grinder – polisher)
21. เครื่องตรวจวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ( X – ray diffractometer, XRD) ผลิตโดยบริษัท Siemens รุ่น D8 Advance
22. เครื่อง LCR meter ผลิตโดยบริษัท Hewlett–Packard Inc. รุ่น HP-4284
23. เครื่องวัดฮีสเทอรีซิส ผลิตโดยบริษัท Radiant Technologies, Inc. รุ่น RT6000HVA
24. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope) LEO รุ่น LEO 1455 VP
25. ตู้อบสารอุณหภูมิประมาณ 200 °C ผลิตโดยบริษัท Fisher Scientific
26. เตเผาไฟฟ้าที่อุณหภูมิสูง 1200 °C ผลิตโดยบริษัท Nabertherm
27. เครื่องอัลตราโซนิกส์ ผลิตโดยบริษัท Fight

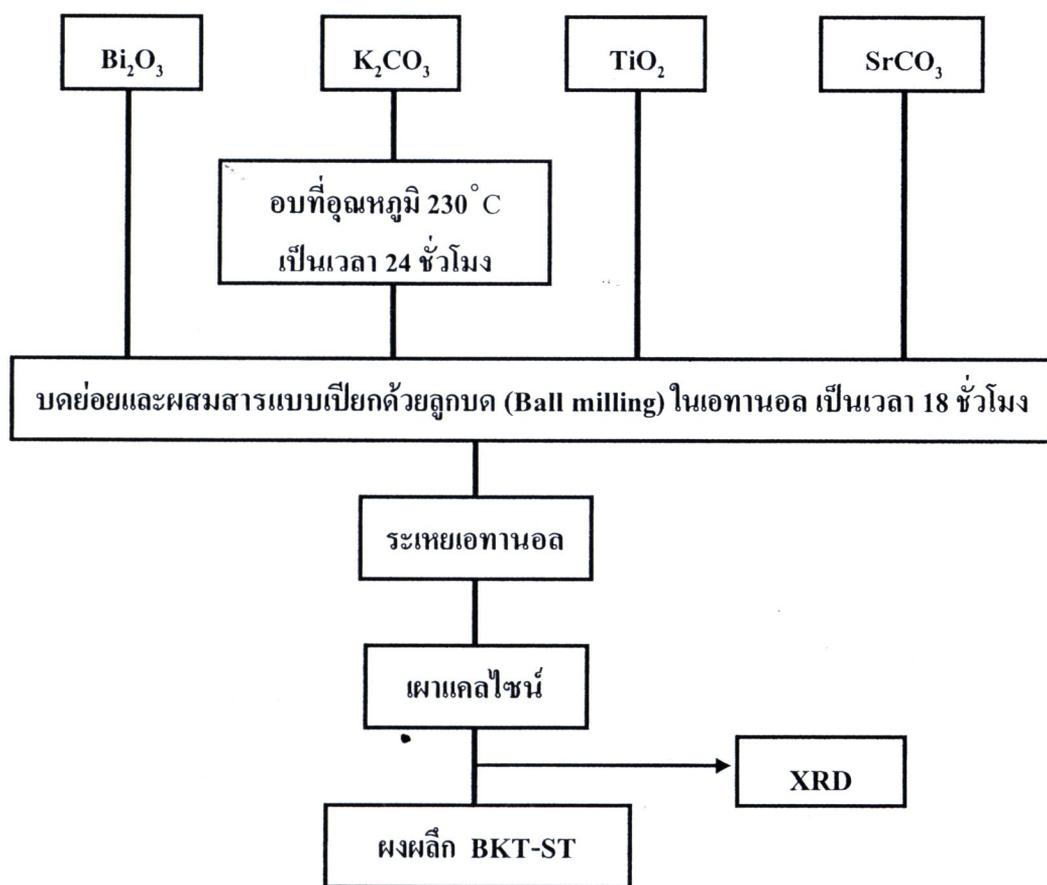
### 3.3 กระบวนการเตรียมผงผลึก BKT – ST

ทำการเตรียมผงผลึก  $(1-x)\text{BKT} - x\text{ST}$  โดยเทคนิคปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid state reaction) แสดงดังรูปที่ 3.1 จากสารตั้งต้นที่มีความบริสุทธิ์สูง ได้แก่  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  และ  $\text{SrCO}_3$  โดยอาศัยสมการเคมีที่ 3.1 ดังนี้

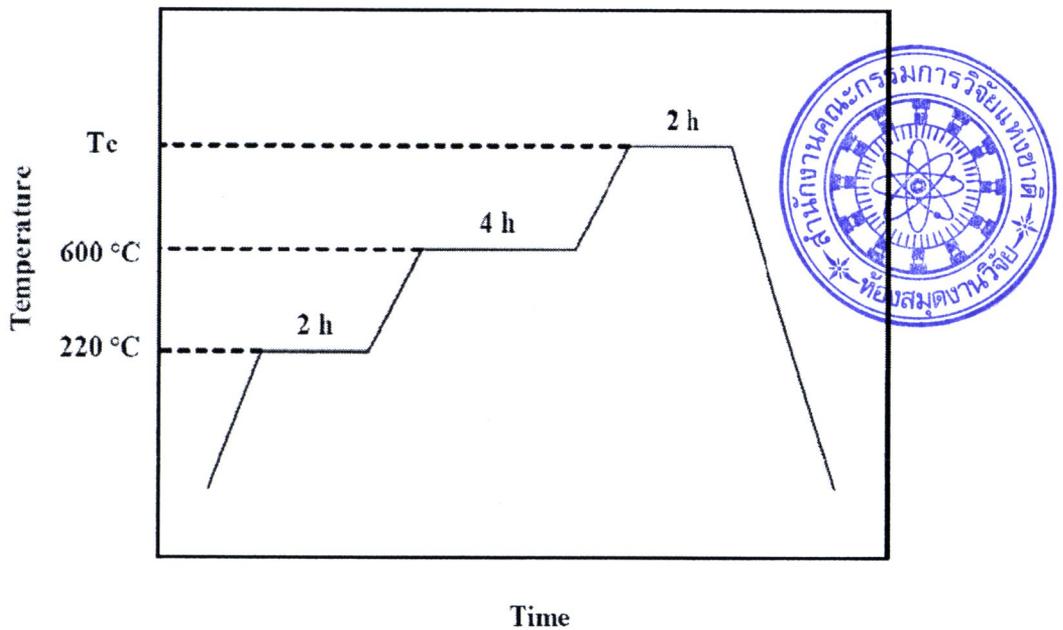


เมื่อ  $x$  คือสัดส่วนโดยโมล ซึ่งมีค่า 0 – 0.9

เนื่องจากสาร  $K_2CO_3$  เป็นสารที่สามารถดูดความชื้นและอยู่ในรูปของไฮเดรตเฟส (Hydrate phase) ดังนั้นก่อนนำไปใช้ จะต้องนำไปอบที่อุณหภูมิ  $230^\circ C$  เป็นเวลาอย่างน้อย 24 ชั่วโมง ก่อนนำมาไปใช้ในการเตรียมสารต่อไป เริ่มการเตรียมจากการชั่งสารตั้งต้นตามสัดส่วนที่ต้องการ ดังสมการที่ 3.1 แล้วนำมาใส่ในกระป๋องพลาสติก ที่บรรจุลูกบิด Yttrium stabilized zirconia เติมเอทานอลลงไปเพื่อช่วยในการหล่อลื่น ปิดฝาให้สนิท แล้วนำไปบดย่อยผสมสารด้วยเครื่องบดย่อยผสมสาร (Ball – milling) เป็นเวลานาน 18 ชั่วโมง ทำให้แห้งด้วยเตาไมโครเวฟ นำไปอบให้แห้งสนิท นำผงผสมที่ได้มาใส่ในถ้วยอะลูมินา ปิดฝาให้สนิท แล้วนำไปเผาแคลไซน์สามช่วงคือช่วงที่หนึ่ง อุณหภูมิ  $220^\circ C$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง อัตราการขึ้น/ลงอุณหภูมิ  $5^\circ C/min$  ช่วงที่สอง อุณหภูมิ  $600^\circ C$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง อัตราการขึ้น/ลงอุณหภูมิ  $5^\circ C/min$  และช่วงสุดท้าย อุณหภูมิ  $850^\circ C$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง อัตราการขึ้น/ลงอุณหภูมิ  $5^\circ C/min$  โดยอาศัยแผนผังการแคลไซน์ดังแสดงในรูปที่ 3.2 จากนั้นนำผงที่ได้ไปตรวจสอบชนิดของเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ต่อไป



รูปที่ 3.1 แผนผังแสดงขั้นตอนการเตรียมผงผลึก BKT – ST โดยวิธีปฏิบัติของภาชนะของแข็ง

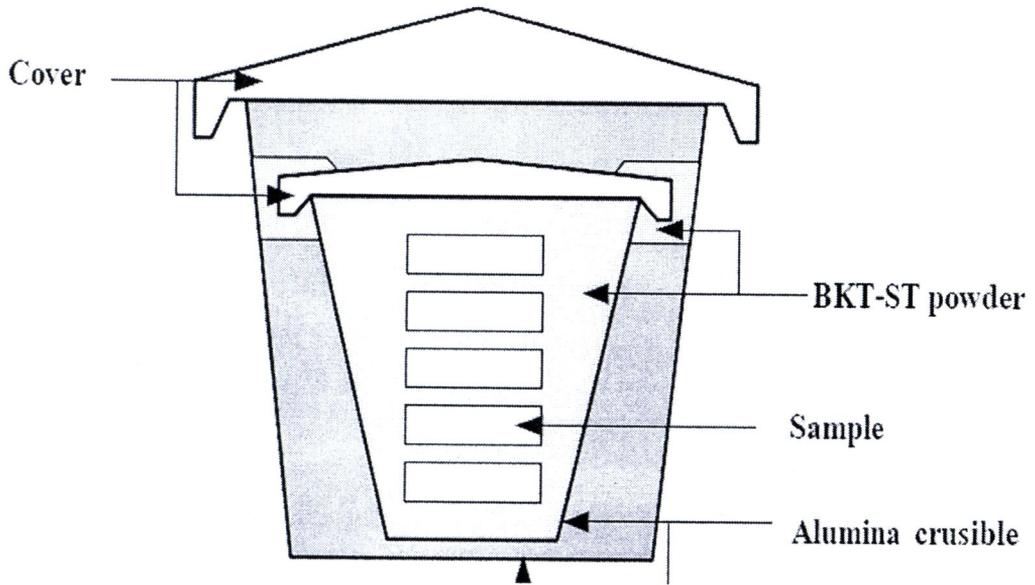


รูปที่ 3.2 แผนผังแสดงการเผาเคลือบ (T<sub>c</sub> คือ อุณหภูมิที่ใช้ในการเผาเคลือบ)

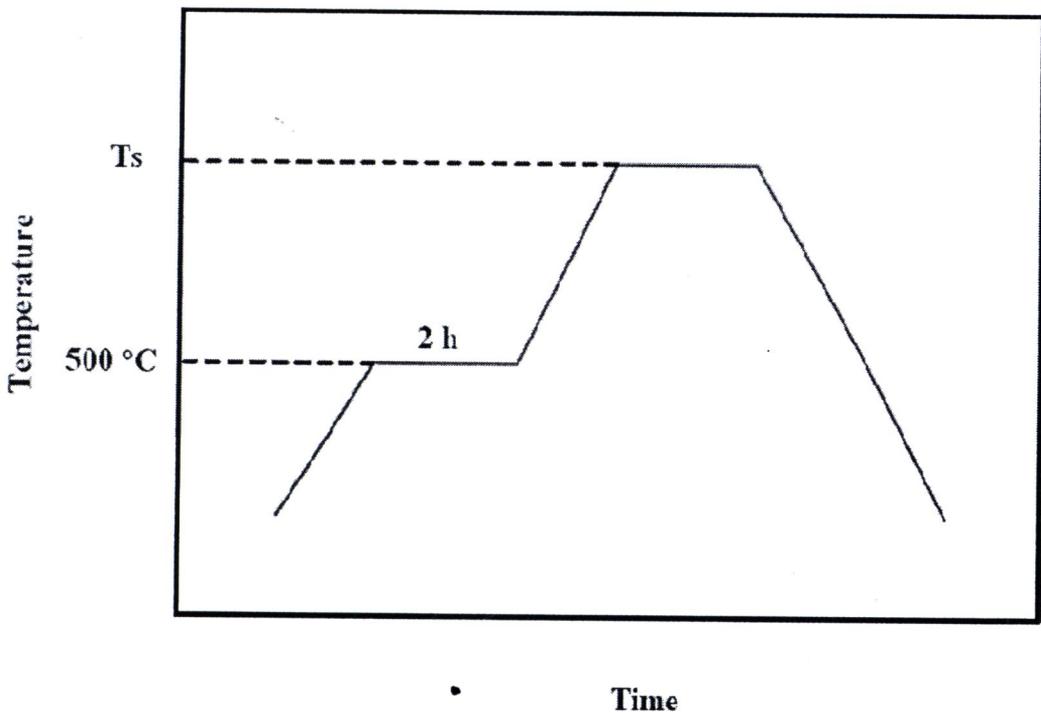
### 3.4 กระบวนการเตรียมเซรามิก

ได้ทำการเตรียมเซรามิกโดยการนำผงที่เตรียมได้ครั้งละประมาณ 1.5 กรัม มาทำการอัดขึ้นรูป (Pressing) โดยใช้ PVA ความเข้มข้นร้อยละ 5 โดยน้ำหนักเป็นตัวประสาน (Binder) เพื่อให้ผงเกาะกันได้ดีขึ้น โดยขึ้นรูปให้ชิ้นงานให้มีลักษณะกลม (Disc) ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 13 มิลลิเมตร ทำการอัดในแม่พิมพ์โลหะด้วยเครื่องอัดในระบบไฮดรอลิกด้วยความดัน 1.5 ตัน เป็นเวลา 3 นาที เมื่อได้ชิ้นงานที่อัดขึ้นรูปแล้ว (Green body) นำไปทำการเผาซินเตอร์แบบทั่วไปโดยใช้ถ้วยอะลูมินาแบบสองชั้น (Double crucibles) โดยนำเอาชิ้นงานมาจัดเรียงในถ้วยอะลูมินาขนาดเล็ก จากนั้นทำการกลบชิ้นงานด้วยผง BKT – ST จากนั้นปิดฝาให้สนิท แล้วนำไปใส่ถ้วยอะลูมินาขนาดใหญ่แล้วกลบทับด้วยผงอะลูมินา โดยบริเวณรอยต่อระหว่างถ้วยกับฝาของถ้วยอะลูมินาขนาดเล็กให้กลบด้วยผง BKT – ST อีกครั้งหนึ่ง เพื่อควบคุมบรรยากาศในการเผาและป้องกันการระเหยของสารออกจากชิ้นงานในระหว่างที่ทำการเผาให้มากที่สุด จากนั้นกลบด้วยผงอะลูมินาให้เต็มถ้วยอะลูมินาขนาดใหญ่ ปิดฝาให้สนิท ดังรูปที่ 3.3 จากนั้นนำไปเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่างๆ ต่อไป

ในกระบวนการเผาซินเตอร์ของเซรามิก จะต้องทำการเผาแช่ที่อุณหภูมิ 500 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง อัตราเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิ 2 °C /min ก่อน เพื่อกำจัด PVA ออกไป จากนั้นจึงทำการเพิ่มอุณหภูมิให้สูงขึ้นต่อไปจนถึงอุณหภูมิที่ต้องการเผาซินเตอร์ โดยทำการเผาแช่เป็นเวลา 2 ชั่วโมง อัตราการขึ้น/ลงของอุณหภูมิ 5 °C /min แสดงดังรูปที่ 3.4



รูปที่ 3.3 การจัดเรียงชิ้นงานในถ้วยอลูมินาแบบสองชั้น (double crucibles)



รูปที่ 3.4 แผนผังแสดงการเผาซินเตอร์ ( $T_s$  คือ อุณหภูมิที่ใช้ในการเผาซินเตอร์)

### 3.5 การตรวจสอบพฤติกรรมเกิดการเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD)

นำสารตัวอย่างที่ได้จากการเผาแคลไซน์และการเผาซินเตอร์ ไปทำการศึกษาพฤติกรรมเกิดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffractometer หรือ XRD) ซึ่งเป็นเครื่องมือที่ใช้ในการตรวจพิสูจน์

เอกลักษณ์ที่ไม่ทำลายสารตัวอย่าง (Non-destructive method) โดยใช้หลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ที่ตกกระทบหน้าผลึกของสารตัวอย่างที่มุมต่างๆกัน ผลการวิเคราะห์ที่ได้จะถูกนำไปเปรียบเทียบกับฐานข้อมูลมาตรฐาน เพื่อระบุวิฤภาคองค์ประกอบของสารตัวอย่าง โดยปกติผลึกจะมีลักษณะการเรียงตัวของอะตอมเป็นชั้น ๆ ซึ่งลักษณะการเรียงตัวนี้จะแตกต่างกันไปในผลึกแต่ละชนิด ซึ่งเป็นค่าเฉพาะตัว เมื่อรังสีเอ็กซ์ตกกระทบผลึกจะทำให้เกิดการกระเจิงของรังสีเอ็กซ์จากชุดระนาบเหล่านี้ โดยเป็นไปตามกฎของแบร็ก (Bragg's law) ซึ่งจะสามารถหาระยะห่างระหว่างระนาบได้ โดยอาศัยสมการที่ 3.2

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

- เมื่อ
- d คือ ระยะห่างระหว่างระนาบของผลึก hkl
  - $\theta$  คือ มุมที่เกิดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์
  - n คือ เลขจำนวนเต็มใดๆ ( $n = 1, 2, 3, \dots$ )
  - $\lambda$  คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์ที่ได้จากเป้าทองแดงมีค่า 1.54056 Å

ในงานวิจัยนี้ ได้ใช้สภาวะในการวิเคราะห์ดังนี้

อุณหภูมิในการวิเคราะห์	25 °C
มุม 2 $\theta$ เริ่มต้น - สิ้นสุด	20 ° – 80 °
Step size	0.02 °
Time step	1 sec

ข้อมูลที่ได้จากการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ สามารถนำมาใช้หาองค์ประกอบทางเคมี หรือโครงสร้างผลึกของสารตัวอย่างได้ โดยการนำข้อมูลจากการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่ได้ไปเทียบกับข้อมูลไฟล์ JCPDS ซึ่งเป็นฐานข้อมูลของ XRD นอกจากนั้นยังสามารถทำการคำนวณหาปริมาณของเฟสหลักซึ่งมีโครงสร้างเป็นเพอโรฟสไกต์ที่เกิดขึ้นในเชิงเปรียบเทียบกับเฟสแปลกพลอม (Pyrochlore) โดยอาศัยสมการที่ 3.2 [17]

$$\text{ปริมาณของเฟสหลัก (\%wt)} = \frac{I_{\text{perov.}} \times 100}{I_{\text{perov.}} + I_{\text{pyro.}}} \quad (3.3)$$

- เมื่อ
- $I_{\text{perov.}}$  คือ ความเข้มสูงสุดของพีค XRD ของเฟสเพอโรฟสไกต์
  - $I_{\text{pyro.}}$  คือ ความเข้มสูงสุดของพีค XRD ของเฟสแปลกพลอม

### 3.6 การตรวจสอบสมบัติทางกายภาพด้วยการหาค่าความหนาแน่น (Density หรือ $\rho$ ) และค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ (%TD)

ทำการหาค่าความหนาแน่นของเซรามิกที่เตรียมได้ โดยอาศัยหลักการของอาร์คิมิดีส ที่กล่าวไว้ว่า “เมื่อจุ่มของแข็งลงในของเหลว จะมีแรงพยุงที่เกิดขึ้นบนของแข็งนั้น โดยแรงพยุงที่เกิดขึ้นมีค่าเท่ากับน้ำหนักของๆเหลวที่ถูกแทนที่ด้วยปริมาตรของของแข็ง” วิธีการทำโดยนำเซรามิกที่เตรียมได้นำมาต้มในน้ำกลั่น โดยให้น้ำกลั่นท่วมเม็ดเซรามิกเป็นเวลา 5 ชั่วโมง เพื่อให้ น้ำเข้าไปแทนที่อากาศที่อยู่ในรูพรุนของเม็ดเซรามิก จากนั้นทิ้งไว้ให้เย็นจนถึงอุณหภูมิห้อง แล้วทำการชั่งน้ำหนักเม็ดเซรามิกที่อมน้ำโดยการแทนที่ของน้ำ เป็น  $W_1$  จากนั้นนำเม็ดเซรามิกไปอบให้แห้งในตู้อบที่อุณหภูมิ  $120^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลาอย่างน้อย 24 ชั่วโมง แล้วจึงนำไปชั่งหาน้ำหนักในอากาศเป็น  $W_2$  แล้วจึง ทำการคำนวณหาค่าความหนาแน่นดังสมการที่ 3.4 [38]

$$\rho = \frac{W_2 \cdot \rho_1}{W_2 - W_1} \quad (3.4)$$

- เมื่อ  $\rho$  คือ ความหนาแน่นของเซรามิก ( $\text{g/cm}^3$ )  
 $W_1$  คือ น้ำหนักของเซรามิกที่ชั่งได้ในอากาศ (g)  
 $W_2$  คือ น้ำหนักของเซรามิกที่ชั่งได้ในน้ำ (g)  
 $\rho_1$  คือ ความหนาแน่นของน้ำ ณ อุณหภูมิที่วัด ( $\text{g/cm}^3$ )

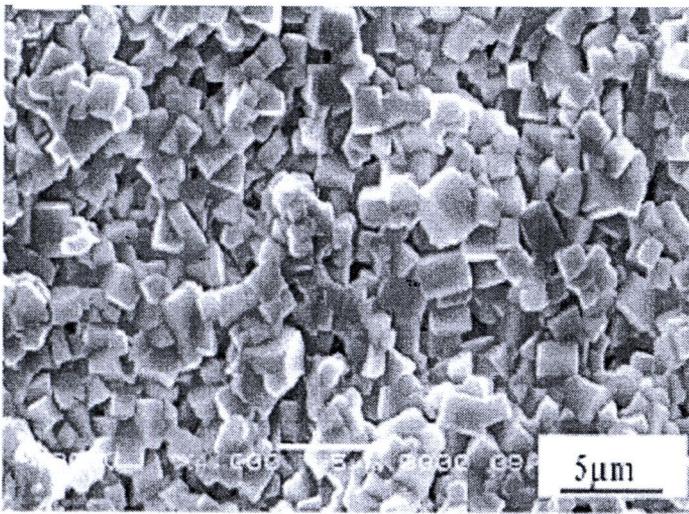
นอกจากนี้ยังสามารถคำนวณหาค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ได้จากสมการที่ 3.5

$$\%TD = \frac{\rho}{\rho_{TD}} \times 100 \quad (3.5)$$

- เมื่อ %TD คือ เปอร์เซ็นต์ความหนาแน่นเทียบกับความหนาแน่นทางทฤษฎี  
 $\rho$  คือ ความหนาแน่นของสารตัวอย่าง  
 $\rho_{TD}$  คือ ความหนาแน่นของสารตัวอย่างตามทฤษฎี

### 3.7 การตรวจสอบสัณฐานวิทยา

ทำการศึกษาการพัฒนาการของเกรน และสัณฐานวิทยาของเซรามิกบริเวณรอยแตกหักภายในของเซรามิกเพื่อหาความสัมพันธ์กับพฤติกรรมทางไฟฟ้าของเซรามิกที่เตรียมได้ โดยการถ่ายภาพด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope หรือ SEM) โดยการนำเซรามิกมาทำความสะอาดด้วยเครื่องอัลตราโซนิคส์เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นนำมาอบเพื่อไล่ความชื้นในตู้อบที่อุณหภูมิ  $120^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 24 ชั่วโมง นำผงและเซรามิกไปเคลือบด้วยทองด้วยวิธีการเคลือบ (Sputtering) แล้วนำไปถ่ายภาพด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดโดยใช้กำลังขยายในช่วง 10,000 – 50,000 เท่า ซึ่งภาพที่ถ่ายได้มีลักษณะดังรูปที่ 3.5



รูปที่ 3.5 ตัวอย่างภาพถ่ายกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนของเซรามิก

### 3.8 การตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้าด้วยสมบัติไดอิเล็กทริก

ทำการตรวจวัดค่าคงที่ไดอิเล็กทริก และค่าตัวประกอบการสูญเสียไดอิเล็กทริกของเซรามิกที่เตรียมได้เทียบกับการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิและความถี่ โดยนำเซรามิกที่ต้องการทดสอบมาทำการขัดให้เรียบและขนานกันทั้งสองหน้าโดยใช้เครื่องขัดสาร (Grinder – polisher) ที่มีกระดาษทรายเบอร์ 600, 800 และ 1000 ตามลำดับ เซรามิกที่ได้มีความหนาประมาณ 1.5 มิลลิเมตร ทำความสะอาดด้วยเครื่องอัลตราโซนิคส์ เป็นเวลา 30 นาที นำมาอบไล่ความชื้นในตู้อบอุณหภูมิ  $100^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 1 ชั่วโมง วัดความหนา เส้นผ่านศูนย์กลางและพื้นที่หน้าตัดของเซรามิกที่ผ่านการขัด แล้วจึงนำมาทำขั้วไฟฟ้า (Electrode) โดยใช้กาวเงินชนิดเผาที่ผิวหน้าของเซรามิกทั้งสองด้าน และนำไปเผาที่อุณหภูมิ  $550^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลานาน 15 นาที ด้วยอัตราการเพิ่ม/ลดอุณหภูมิ  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  เพื่อให้กาวเงินแห้งและติดกับผิวเซรามิกได้ดีขึ้น จากนั้นนำไปวัดค่าความจุไฟฟ้า และค่าตัว

ประกอบการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกด้วยเครื่อง LCR meter ที่ช่วงอุณหภูมิ 25 – 50 °C ที่ความถี่ 100 kHz 500 kHz และ 1 MHz แล้วนำค่าความจุไฟฟ้าที่ได้มาคำนวณหาค่าคงที่ไดอิเล็กทริกโดยอาศัยสมการ 3.7

$$\mathcal{E}_r = \frac{dC}{\mathcal{E}_0 A} \quad (3.6)$$

- เมื่อ
- $\mathcal{E}_r$  คือ ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ( Dielectric constant) ของสารตัวอย่าง
  - $d$  คือ ความหนาของสารตัวอย่าง
  - $\mathcal{E}_0$  คือ ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ในสุญญากาศ (มีค่า  $8.854 \times 10^{-12} \text{ Fm}^{-1}$ )
  - $A$  คือ พื้นที่ของขั้วไฟฟ้าของสารตัวอย่าง
  - $C$  คือ ค่าความจุไฟฟ้า (Capacitance) ของสารตัวอย่าง