

บทที่ 2

แนวคิดทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ในบทนี้ของงานวิจัยการสังเคราะห์และวิเคราะห์สมบัติของเซรามิกเพียโซอิเล็กทริกไว้ตะกั่วในระบบสารละลายของแข็งแบเรียมเซอร์โคเนียมไททานตกับแบเรียมซีเรียมไททานต ได้กล่าวถึงในส่วน of แนวคิดทฤษฎีพื้นฐานและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง ดังรายละเอียดต่อไปนี้

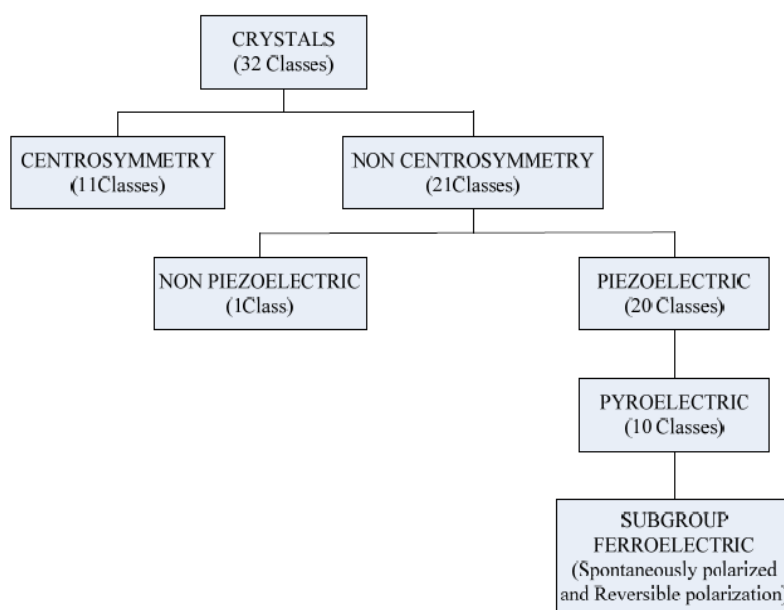
2.1 แนวคิดทฤษฎีพื้นฐาน

เพียโซอิเล็กทริก (piezoelectric)

ฌาคส์ และ ปีแอร์ คิวรี (Jacques and Pierre Curie) ได้ค้นพบปรากฏการณ์เพียโซอิเล็กทริก (piezoelectric effect) เป็นครั้งแรกในโลกในปี ค.ศ. 1880 ซึ่งพวกเขาค้นพบจากผลึกของสารประกอบเชิงเดี่ยว (single crystal compound) เช่น ควอตซ์ (quartz) ซิงค์เบลน (zinc blende) และ ทัวร์มาลีน (tourmaline) [24] โดยพบว่าเมื่อให้แรงกดกับวัสดุดังกล่าวแล้วทำให้เกิดกระแสไฟฟ้าเกิดขึ้น ดังนั้นพวกเขาจึงเรียกปรากฏการณ์ที่พบนี้ว่าปรากฏการณ์เพียโซอิเล็กทริก ซึ่งคำว่า “เพียโซ” มาจากภาษากรีกที่แปลว่า “กด”

เพียโซอิเล็กทริกเซรามิก (piezoelectric ceramic)

เซรามิกที่มีสมบัติที่สามารถทำให้เกิดปรากฏการณ์เพียโซอิเล็กทริก จะเกิดในสารบางชนิดเท่านั้น เช่น ในผลึกเชิงเดี่ยว (single crystal) และในสารประกอบประเภทเพียโซอิเล็กทริก สารเพียโซอิเล็กทริกจะมีสมบัติทำให้มีโพลาไรเซชัน (polarization) นั่นคือเกิดกระแสไฟฟ้าที่เป็นผลเนื่องจากการได้รับแรงกด ซึ่งเป็นแรงทางกลทำให้เกิดความเครียด (strain) ในผลึกซึ่งเกิดการจัดเรียงตัวไปในทิศทางเดียวกัน เรียกว่าโพลาไรเซชัน (polarization) และให้กระแสไฟฟ้าออกมา ปริมาณและเครื่องหมายของการโพลาไรเซชันจะแปรผันตามความเครียดที่ได้รับความเข้าใจในโครงสร้างภายในของวัสดุ นั้น เป็นพื้นฐานที่สำคัญในการศึกษาสมบัติ เพียโซอิเล็กทริกของของแข็ง เมื่อทำการพิจารณาวัสดุที่มีผลึกเดี่ยวพบว่าผลึกมีองค์ประกอบทางเคมีคงที่ และประกอบด้วยไอออน(อะตอมที่ที่ประจุ) เรียงตัวกันซ้ำๆ ต่อกันเป็นเครือข่าย เกิดเป็นระนาบผลึก (lattice) หน่วยที่เล็กที่สุดที่มีความสมมาตรเรียกว่าหน่วยเซลล์ (unit cell) และเป็นตัวบอกความเป็นไปได้ของการมีสมบัติเพียโซอิเล็กทริกในผลึก เนื่องจากความสามารถของโครงสร้างผลึกภายในถูกสะท้อนด้วยความสมมาตรของสมบัติที่วัสดุนั้นแสดงออกมา โดยนักฟิสิกส์ศาสตร์แบ่งผลึกออกเป็น 32 กลุ่ม ดังรูปที่ 2.1

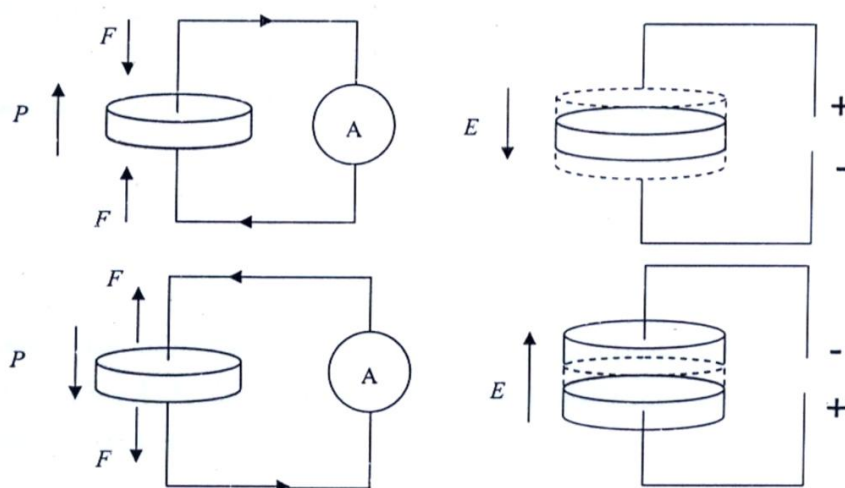


รูปที่ 2.1 แสดงการแบ่งกลุ่มของผลึกของวัสดุใน 32 กลุ่ม

จากผลึก 32 กลุ่มดังกล่าว มี 21 กลุ่มที่ไม่มีสมมาตรของศูนย์กลาง (non-centrosymmetric) ซึ่งเป็นลักษณะที่สำคัญที่ทำให้เกิดปรากฏการณ์ เพียโซอิเล็กทริกซึ่งพบถึง 20 กลุ่ม อีกกลุ่มหนึ่งที่เหลือไม่มีสภาพเป็นเพียโซอิเล็กทริกแม้จะอยู่ในกลุ่มที่ไม่มีสมมาตรของศูนย์กลางเพราะเกิดปรากฏการณ์พิเศษบางอย่าง การไม่มีสมมาตรของศูนย์กลางเป็นสภาวะที่สำคัญที่ทำให้เกิดสภาพเพียโซอิเล็กทริกเนื่องจากแรงกดที่ให้กับวัสดุเป็นแบบที่สมมาตรของศูนย์กลาง และไม่สามารถทำให้เกิดโพลาริเซชัน เช่น การเกิดโพลาริเซชันแบบเวกเตอร์ (vector-quality-like polarization) นอกจากนี้ว่าวัสดุนั้นจะมีลักษณะไม่มีสมมาตรของศูนย์กลางอยู่เอง ซึ่งจะทำให้ผลรวมของการเคลื่อนที่ของประจุบวกและลบสามารถสร้างไดโพลไฟฟ้าขึ้นมาหรือที่เรียกว่า การเกิดโพลาริเซชัน ความแตกต่างของวัสดุที่เป็นเพียโซอิเล็กทริกกับเฟอร์โรอิเล็กทริก คือวัสดุเพียโซอิเล็กทริกไม่สามารถเกิดโพลาริเซชันด้วยตัวเอง แต่จะเกิดเมื่อให้แรงทางกลต่อผลึกเท่านั้น

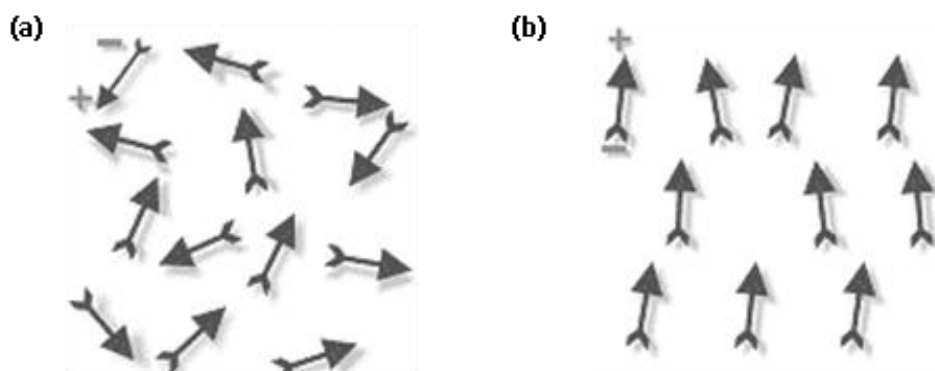
สภาพเพียโซอิเล็กทริกเกิดขึ้นได้สองแบบคือ แบบที่เป็นทางตรง (direct effect) และแบบผกผัน (converse effect) ซึ่งก็คือ การเปลี่ยนแปลงพลังงานกลเป็นพลังงานไฟฟ้า เกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนแปลงโพลาริเซชันเมื่อสารถูกแรงกลกระทำ หรือเกิดความเค้น (stress) เรียกปรากฏการณ์นี้ว่า ปรากฏการณ์เพียโซอิเล็กทริกแบบทางตรง และการเปลี่ยนแปลงพลังงานไฟฟ้าเป็นพลังงานกลจะเกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนขนาดและปริมาตรที่เปลี่ยนแปลงไป หรือเกิดความเครียดในสนามไฟฟ้าที่ให้เข้าไป เรียกว่า ปรากฏการณ์เพียโซอิเล็กทริกแบบผกผัน ดังแสดงในรูปที่ 2.2 และระดับการเกิดโพลาริเซชันจะขึ้นกับระดับความเครียดจากแรงที่ได้รับ และเครื่องหมายของประจุที่เกิด ขึ้นอยู่กับว่าแรงที่ให้

เป็นแรงดึงหรือแรงกด สมบัติดังกล่าวอาจพบได้ในเพียโซอิเล็กทริกเซรามิก ซึ่งเพียโซอิเล็กทริกที่ผ่านการโพลิงนั่นเอง ในระหว่างกระบวนการโพลวัสดุจะเกิดการขยายตัวตามแนวแกนการโพลเล็กน้อย และเกิดการหดตัวในทิศทางที่ตั้งฉากทั้งสองทิศทางเล็กน้อยเช่นกัน ระดับความแรงของสนามการโพล และอุณหภูมิเป็นปัจจัยที่สำคัญในการกำหนดการจัดทิศทางและสมบัติที่ได้ของวัสดุ การจัดเรียงตัวไม่มีทางเสร็จสมบูรณ์และโครงสร้างผลึกของวัสดุก็เป็นสิ่งที่บอกระดับการการโพลได้ด้วย เช่น เฟสเททระโกนอล ทำได้ถึงร้อยละ 83 เฟสโรมโบอีดรอลทำได้ถึงร้อยละ 86 และมากถึงร้อยละ 91 สำหรับเฟสออร์โธโรมบิก ซึ่งเป็นค่าที่สูงเมื่อเปรียบเทียบกับค่าที่ได้จากผลึกเดี่ยวหรือโดเมนเดี่ยว กล่าวได้ว่า เซรามิกทุกชนิดที่ผ่านการเผาผนึกแล้วจะมีสภาพโดยรวมมีสมบัติเหมือนกันทุกทิศทาง (isotropic) และจะต้องผ่านการโพลเพื่อทำให้เป็นเพียโซอิเล็กทริก โดยวัสดุนั้นเป็นทั้งสารเพียโซอิเล็กทริกและเพียโซอิเล็กทริกด้วย



รูปที่ 2.2 แสดงปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นในสารเพียโซอิเล็กทริก [24]

กระบวนการโพล เป็นกระบวนการหนึ่งที่สำคัญที่จะทำให้เกิดสภาพเพียโซอิเล็กทริกในเซรามิกเพียโซอิเล็กทริก หากไม่มีการโพลเซรามิกจะไม่เปลี่ยนสภาพแม้ว่าแต่ละผลึกจะเป็นเพียโซอิเล็กทริกอยู่แล้วก็ตาม เซรามิกที่ผ่านการโพลมีประโยชน์มากเมื่อใช้งานที่อุณหภูมิไม่เกินอุณหภูมิคูรี (curie temperature : T_c) เพราะเซรามิกจะเสียสภาพโพลาร์ไรเซชันที่เกิดจากการโพลที่อุณหภูมิสูงกว่า T_c

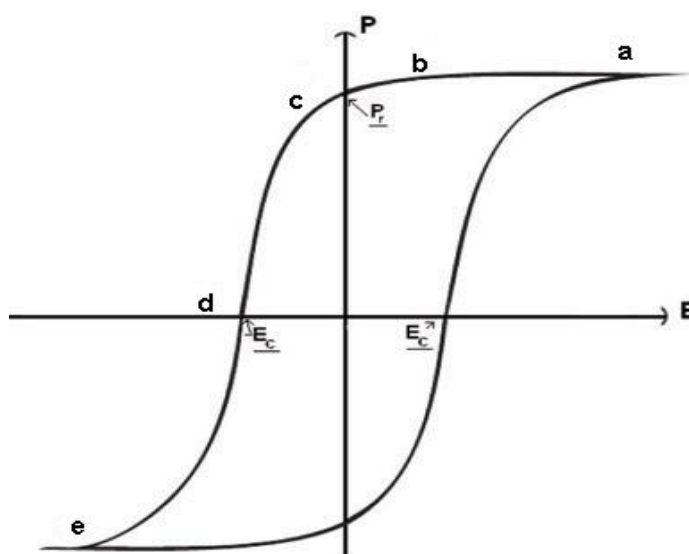


รูปที่ 2.3 แสดงไดโพลภายในเนื้อสาร (a) ก่อนทำการ poling และ (b) หลังทำ poling [24]

เฟอร์โรอิเล็กทริก (Ferroelectric)

สารเฟอร์โรอิเล็กทริก (ferroelectric) [1,24-25] จัดอยู่ในผลึกประเภทพวกที่ไม่มีสมมาตรของศูนย์กลาง (noncentro-symmetric) โดยมี 21 กลุ่ม พบว่ามี 20 กลุ่มเป็นพวกเพียโซอิเล็กทริก ดังนั้นจึงกล่าวได้ว่าวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกจะเป็นสารเพียโซอิเล็กทริก แต่วัสดุเพียโซอิเล็กทริกจะไม่เป็นสารเฟอร์โรอิเล็กทริก สามารถเกิดโพลาไรเซชันขึ้นเองได้ (spontaneous polarization) ในวัสดุนั้นคือ ขั้วไฟฟ้าที่มีการจัดเรียงไปในทิศทางเดียวกันถึงแม้จะไม่มีสนามมากระทำก็ตาม ทั้งนี้เนื่องจากขั้วไฟฟ้าที่เกิดขึ้นภายในวัสดุสามารถส่งแรงที่มีขนาดสูงมากพอ ที่จะทำให้ขั้วไฟฟ้าที่อยู่ใกล้เคียงจัดเรียงในทิศทางเดียวกันและวัสดุสามารถกลับทิศ (reverse) โดยการให้สนามไฟฟ้าเข้าไปได้ โดยที่สนามไฟฟ้านั้นต้องไม่มีค่าสูงกว่าค่า dielectric breakdown ซึ่งเป็นค่าสนามไฟฟ้าสูงสุดก่อนที่วัสดุนั้นจะกลายเป็นตัวนำไฟฟ้า (electric conductor)

วัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกที่มีการเปลี่ยนแปลงกับความถี่ของสนามไฟฟ้าและอุณหภูมิด้วย ถือว่าเป็นวัสดุไดอิเล็กทริกที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมากกว่า 1000 เป็นวัสดุที่มีสมบัติพิเศษที่ถูกนำมาใช้งานอย่างกว้างขวาง ในที่นี้จะกล่าวถึงการนำวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกมาใช้ประโยชน์เฉพาะในมุมมองของการเป็นวัสดุไดอิเล็กทริก



รูปที่ 2.4 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างสนามไฟฟ้ากับโพลาไรเซชันของสารเฟอร์โรอิเล็กทริก

เมื่อมีการนำสารไดอิเล็กทริกมาวางในสนามไฟฟ้าจะเกิดการโพลาไรเซชันขึ้นภายในสารนั้น และเมื่อลดสนามไฟฟ้าที่ให้อยู่จนกลายเป็นศูนย์ โพลาไรเซชันในสารไดอิเล็กทริกก็จะกลายเป็นศูนย์ทันที แต่มีสารบางอย่างเมื่อเราให้สนามไฟฟ้าภายนอกเข้าไป ทำให้เกิดการโพลาไรเซชันและเมื่อลดสนามไฟฟ้าลงจนเป็นศูนย์ โพลาไรเซชันจะไม่เป็นศูนย์ในสารไดอิเล็กทริก แต่มักจะเป็นศูนย์เมื่อ $E_c = -E_c$ (เมื่อ $-E_c$ = ค่าสนามลบด้านโพลาไรเซชัน) ทำให้เกิดวงวนของฮิสเทอรีซิส (hysteresis loop) ซึ่งเป็นลักษณะของสารเฟอร์โรอิเล็กทริก ดังรูปที่ 2.4 แสดงว่าในสารนั้นมีโมเมนต์คู่ขั้วถาวรอยู่ แม้ไม่มีการให้สนามไฟฟ้าทำให้มีการลดอุณหภูมิแทน โดยปกติสถานะเฟอร์โรอิเล็กทริกไม่ปรากฏที่อุณหภูมิสูงกว่าที่แน่นอนค่าหนึ่งที่เรียกว่า อุณหภูมิคูรี (T_c) ณ อุณหภูมิที่สูงกว่าอุณหภูมิคูรีนั้นผลึกจะอยู่สถานะพาราอิเล็กทริก (paraelectric)

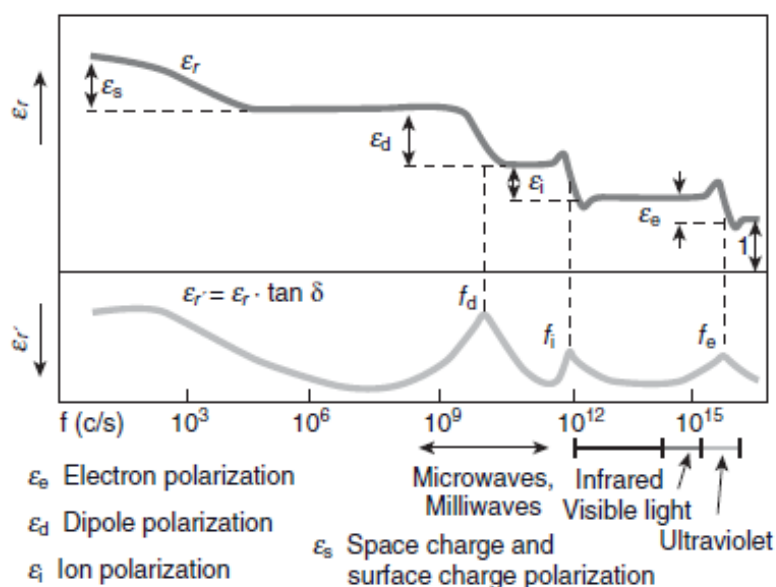
อุณหภูมิคูรีและการเปลี่ยนเฟส (Curie temperature and phase transition) [26]

การเปลี่ยนแปลงของเฟสในสารเฟอร์โรอิเล็กทริก จะสอดคล้องกับการเกิดการเปลี่ยนแปลงของโครงสร้างผลึก ซึ่งเป็นผลจากการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิและการโพลาไรเซชันทางไฟฟ้าของวัสดุ อุณหภูมิคูรี (Curie temperature, T_c) เป็นอุณหภูมิที่เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของเฟสจากพาราอิเล็กทริก (paraelectric phase) ที่อุณหภูมิ $T > T_c$ ซึ่งวัสดุจะไม่แสดงสมบัติการโพลาไรเซชันที่เกิดขึ้นเองได้ (spontaneous polarization) ไปยังเฟสเฟอร์โรอิเล็กทริก (ferroelectric phase) ที่อุณหภูมิ $T < T_c$ วัสดุนี้จะแสดงสมบัติโพลาไรเซชันแบบเกิดขึ้นเอง นอกจากนี้ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (relative permittivity) ของวัสดุจะมีการเปลี่ยนแปลงและมีค่าเพิ่มขึ้นสูงสุดที่อุณหภูมิคูรีด้วย ที่อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิคูรี โครงสร้างเฟสจะมีโครงสร้างเป็นพาราอิเล็กทริกและจะไม่มีการแสดงสมบัติความเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริกใด ๆ ออกมา ซึ่งโครงสร้างเฟอร์โรอิเล็กทริกจะเกิดขึ้นจากการบิดเบี้ยวหรือเสียรูปร่างไป

ของโครงสร้างพาราอิเล็กทริก โดยที่โครงสร้างเฟอร์โรอิเล็กทริกจะมีสมมาตรของโครงสร้างที่น้อยกว่า โครงสร้างพาราอิเล็กทริก ที่อุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิคูรีไอออนจะมีการเคลื่อนในตำแหน่งสมมูล ซึ่งจะ ทำให้เกิดโพลาไรเซชันแบบเกิดขึ้นเองเกิดขึ้น

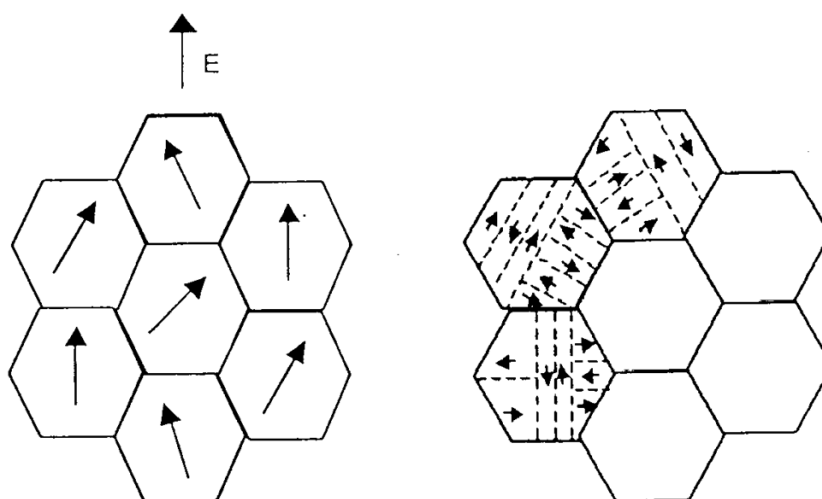
โพลาไรเซชัน (polarization) [24, 27]

เมื่อให้สนามไฟฟ้ากับวัสดุเซรามิก ประจุไฟฟ้าภายในวัสดุจะเกิดการเลื่อนและการโพลาไรเซชันจะถูกเหนี่ยวนำให้เกิดขึ้นเป็นสัดส่วนกับสนามไฟฟ้า ขึ้นอยู่กับขนาดของบริเวณที่ได้รับผลกระทบนั้น โดยประกอบไปด้วยโหมดที่ต่างกัน 4 โหมดของการเกิดโพลาไรเซชันสามารถอธิบายได้คือ การเกิดโพลาไรเซชันระดับอิเล็กตรอน (electronic polarization) การโพลาไรเซชันระดับไอออน (ionic polarization) การโพลาไรเซชันแบบขั้วคู่ (dipole polarization) การโพลาไรเซชันของประจุอากาศ และแบบประจุพื้นผิว (space and surface charge polarization) การโพลาไรเซชันจะเกิดที่อุณหภูมิไม่มีการเปลี่ยนแปลง การโพลาไรเซชันของวัสดุสามารถเกิดการเปลี่ยนแปลงตามสนามไฟฟ้าทั้งหมดในช่วงของความถี่ต่ำมาก และเมื่อความถี่สูงขึ้นการโพลาไรเซชันจะไม่เป็นแบบช่วงยาวตามการเปลี่ยนแปลงของสนามไฟฟ้า และในทางตรงกันข้ามการกระจายค่าของไดอิเล็กทริกจะเกิดขึ้นเมื่อความถี่มีค่าเพิ่มขึ้น (แสดงในรูปที่ 2.5)



รูปที่ 2.5 การกระจายในโพลาไรเซชันของวัสดุไดอิเล็กทริก [27]

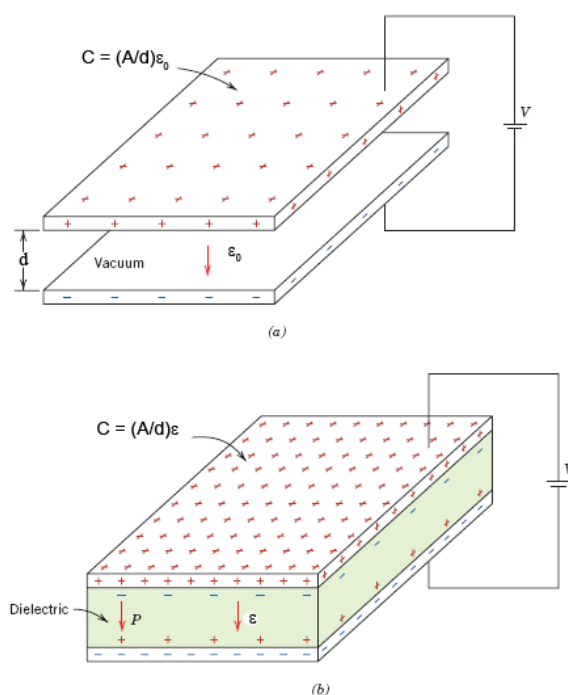
หากพิจารณาสารเซรามิก ที่ประกอบด้วยผลึกขนาดเล็กที่มีทิศทางของไดโพลต่างกัน การที่ไดโพลเรียงตัวไม่เป็นระเบียบ มีผลทำให้เซรามิกไม่สามารถแสดงสมบัติ และวัดค่าเพียโซอิเล็กทริกได้ แต่เมื่อมีการให้สนามไฟฟ้าเข้าไป จะเป็นการสร้างขั้วให้แก่สาร ซึ่งจะทำให้เกิดโพลาไรเซชัน หรือไดโพลภายในเนื้อสารให้อยู่ในทิศทางใกล้เคียงกัน หรือทิศทางเดียวกับทิศทางของสนามไฟฟ้าที่ให้เข้าไป ดังรูปที่ 2.6 เพื่อเพิ่มสมบัติการเป็นเพียโซอิเล็กทริก และสมบัติทางไฟฟ้าด้วย



รูปที่ 2.6 แสดงการจัดเรียงไดโพลภายในเนื้อสารภายหลังและก่อนการให้สนามไฟฟ้า [24]

สมบัติไดอิเล็กทริก (Dielectric properties)

สารทุกชนิดประกอบด้วยส่วนย่อยคือ โมเลกุล โดยปกติประกอบด้วยกลุ่มโปรตอนและอิเล็กตรอนมีจุดศูนย์กลางมวลร่วมกัน และอยู่ภายใต้แรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลและแรงยึดเหนี่ยวของอะตอม [28] เมื่อมีแรงจากสนามไฟฟ้ามากระทำกับโมเลกุล จะทำให้กลุ่มประจุบวกถูกผลักไปในทิศทางของสนาม และกลุ่มประจุลบจะเคลื่อนที่ไปในทิศทางตรงกันข้าม



รูปที่ 2.7 แสดงลักษณะตัวเก็บประจุแผ่นคู่ขนานเมื่อให้ประจุเข้าไป (a) ระหว่างแผ่นคู่ขนานเป็นสุญญากาศ และ (b) ระหว่างแผ่นคู่ขนานเป็นสารไดอิเล็กทริก [28]

ดังนั้นโมเลกุลทุกโมเลกุลของสารต่างก่อตัวเป็นโมเลกุลขั้วคู่ (dipole moment) โดยมีขั้วเล็กๆ เรียงต่อกันในทิศเดียวกันตามทิศของสนามไฟฟ้า อย่างไรก็ตามสารไดอิเล็กทริกประเภทนี้เป็นสารประเภทโมเลกุลไม่มีขั้ว (non-polar molecule) สารไดอิเล็กทริกบางชนิดที่มีโมเลกุลก่อตัวเป็นขั้วคู่ไฟฟ้า (dielectric dipole) ซึ่งในทิศทางไม่เป็นระเบียบ และเมื่อมีแรงจากสนามไฟฟ้าภายนอกมากระทำต่อมันจะทำให้ขั้วคู่เล็กๆ เหล่านี้เรียงตัวในทิศทางเดียวกันอย่างเป็นระเบียบ ซึ่งเรียกโมเลกุลประเภทนี้ว่า ขั้วคู่ถาวร (permanent dipole) มีสารบางอย่างที่มีโมเลกุลเรียงตัวกันได้เองโดยไม่ต้องใช้สนามไฟฟ้าจากภายนอก เรียกสารชนิดนี้ว่า สารเฟอร์โรอิเล็กทริก โดยทั่วไปวัสดุไดอิเล็กทริกจะเป็นวัสดุที่มีค่าสภาพความต้านทานสูง ในการพิจารณาวัสดุไดอิเล็กทริกมักจะกล่าวถึงพจน์ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าสูญเสียทางไดอิเล็กทริก โดยในกรณีแผ่นโลหะคู่ขนานที่มีสารไดอิเล็กทริกอยู่ระหว่างแผ่นโลหะคู่ขนาน พบว่ามีความสัมพันธ์ระหว่างค่าความจุไฟฟ้าและค่าคงที่ไดอิเล็กทริกดังนี้

$$C = \frac{\epsilon_r \epsilon_0 A}{d}$$

เมื่อ ϵ_r คือ ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก C คือ ค่าความจุไฟฟ้า d คือ ความหนาของชิ้นงาน A คือ พื้นที่ของชิ้นงาน ϵ_0 คือ ค่าสภาพยอมทางไฟฟ้าของสุญญากาศ ถ้าป้อนสัญญาณไฟฟ้ากระแสสลับให้กับตัวเก็บประจุ กระแสที่ไหลผ่านตัวเก็บประจุมีเฟสหน้าหน้าความต่างศักย์เป็นมุม 90 องศา แต่ในทางปฏิบัติจะมีการสูญเสียเนื่องจากการที่ไดอิเล็กทริกมีความต้านทานไม่ถึงอนันต์ ทำให้เกิดเฟสของกระแสไฟฟ้านำหน้าความต่างศักย์น้อยกว่า 90 องศา เรียกว่า แฟกเตอร์การสูญเสียทางไดอิเล็กทริก (dielectric loss tangent)

ค่าความสูญเสียไดอิเล็กทริก (Dielectric loss; $\tan \delta$)

ค่าความสูญเสียไดอิเล็กทริกสำหรับเซรามิกนั้นเป็นค่าความสูญเสียที่เกิดขึ้นจากการให้พลังงานไฟฟ้าแล้วเกิดการเปลี่ยนแปลงพลังงานไปเป็นรูปแบบอื่นๆ เช่น เปลี่ยนแปลงเป็นพลังงานความร้อน เป็นต้น ซึ่งสามารถประมาณได้จากสัดส่วนของความได้เปรียบทางพลังงานของวงจรแผ่นตัวนำคู่ขนาน และสามารถวัดได้จากวงจรอิมพีแดนซ์ ซึ่งปริมาณของค่าความสูญเสียไดอิเล็กทริกนั้นสามารถประมาณได้ในช่วงความถี่ 1 kHz

สมบัติทางกายภาพ

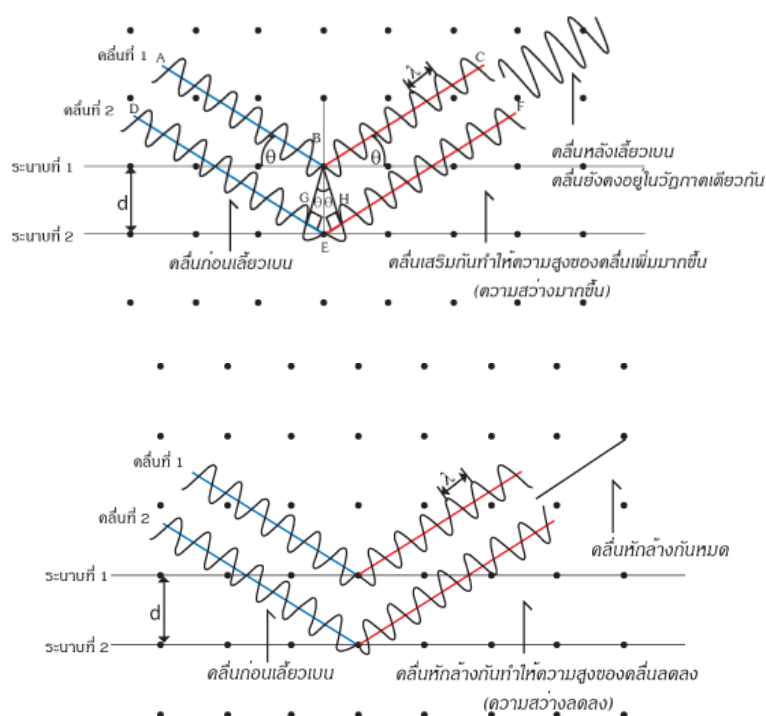
ความหนาแน่น

การหาค่าความหนาแน่นของชิ้นงานตัวอย่างหลังจากผ่านการเผาฟีนิก ใช้หลักการของ อาร์คิมิดีส (Archimedes) ซึ่งทำการทดลองโดยนำเซรามิกที่เตรียมได้มาต้มในน้ำกลั่นเป็นเวลา 5 h ทิ้งไว้ให้เย็นในอากาศเป็นเวลา 24 h แล้วจึงนำมาชั่งน้ำหนักในน้ำ ทั้งนี้เพื่อเป็นการกำจัดผลของรูพรุนภายนอกเซรามิก

หลังจากนั้นนำเซรามิกที่ผ่านการต้มมาซึ่งน้ำหนักในอากาศ แล้วจึงนำเซรามิกนั้นไปอบในตู้อบอุณหภูมิ 200 °C เป็นเวลา 1 วัน ให้แห้งก่อนนำมาซึ่งน้ำหนักในอากาศอีกครั้งหนึ่ง แล้วจึงทำการคำนวณหาค่าความหนาแน่นรวมของชิ้นงานตัวอย่างจาก

การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์

ในปี ค.ศ. 1895 วิลเฮล์ม คอนราด เรินต์เกน (Wilhelm Konrad Rontgen) นักฟิสิกส์ชาวเยอรมัน ได้ค้นพบรังสีเอกซ์โดยการเร่งอิเล็กตรอนด้วยความต่างศักย์สูง ๆ ให้วิ่งเข้าชนเป้าโลหะในหลอดสุญญากาศ ทำให้เกิดรังสีเอกซ์ออกมา รังสีนี้ไม่เบี่ยงเบนในสนามแม่เหล็กหรือสนามไฟฟ้า แสดงว่ารังสีเอกซ์ไม่ใช่อนุภาค แต่มีลักษณะเป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าเช่นเดียวกับแสง แต่มีความยาวคลื่นน้อยกว่าแสง ต่อมาในปี ค.ศ. 1912 มักซ์ เทโอดอร์ เฟลิกซ์ ฟอน เลาเอ (Max Theodor Felix Von Lane) นักวิทยาศาสตร์ชาวเยอรมันเช่นกัน ได้เสนอแนวคิดว่าอะตอมที่เรียงกันเป็นระเบียบและมีระยะห่างระหว่างอะตอมน้อย ช่อว่างระหว่างอะตอมจะมีลักษณะคล้ายกับเป็นช่องของเกรตติงชนิดส่งผ่าน ถ้าฉายรังสีเอกซ์ผ่านอะตอมของสาร จะทำให้เกิดแถบของการเลี้ยวเบนเช่นเดียวกันกับเกรตติง ซึ่งในช่วงปีเดียวกันนี้ เซอร์วิลเลียม ลอว์เรนซ์ แบร็กก์ นักวิทยาศาสตร์ชาวอังกฤษ ได้เสนอทฤษฎีและเทคนิคของการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์บนผลึก



รูปที่ 2.7 แผนภาพการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์

เมื่อรังสีเอกซ์ตกกระทบบนระนาบของผลึกในแนวทำมุม θ กับแนวระนาบของอะตอมสองแนวที่อยู่ชิดกัน รังสีทั้งสองที่สะท้อนออกไปด้วยมุม θ เท่าเดิมจะไปรวมกัน ทำให้เกิดการรวมกันแบบเสริมหรือ

แบบหักล้าง ขึ้นอยู่กับความแตกต่างความยาวของทางเดินรังสี ถ้าระยะห่างระหว่างอะตอมเท่ากัน d จะได้ว่าความแตกต่างของความยาวทางเดินรังสีเท่ากับจำนวนเท่าของความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ โดยคลื่นสะท้อนทั้งสองแนวจะเกิดการรวมกันแบบเสริมสามารถเขียนในรูปความสัมพันธ์ได้เป็น

$$2d \sin \theta = m\lambda$$

เมื่อ m เป็นจำนวนเต็ม เรียกสมการที่ 2.6 ว่า กฎของแบร็กก์ (Bragg's law) ดังนั้นถ้าทราบค่าความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์และมุมของรังสีที่ทำให้เกิดการรวมกันแบบเสริม จะสามารถหาระยะห่างระหว่างอะตอมในผลึกได้

สมบัติเชิงกล

ความแข็ง (Hardness)

ความแข็ง คือสมบัติของวัตถุที่สามารถต้านทานหรือการทนต่อการเสียรูปแบบพลาสติกโดยปกติ เกิดจากการทำให้เป็นรอยจากการกด อย่างไรก็ตามความแข็งอาจรวมไปถึง ความต้านทานต่อการฉีก การขีด การขีด และการตัด เป็นต้นซึ่งจะกล่าวถึงรายละเอียดดังต่อไปนี้

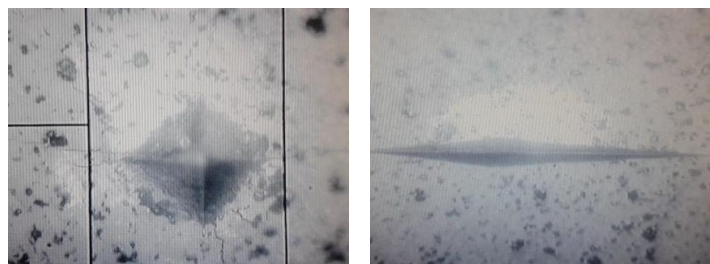
ความแข็งเป็นสมบัติเชิงกลที่บ่งบอกถึงความต้านทานของวัสดุต่อการเกิดรูปร่างอย่างถาวรที่บริเวณเฉพาะที่ (เช่นการเกิดรอยกดหรือรอยขีดข่วนที่ผิว) ในปี ค.ศ. 1812 Friedrich Mohs นักแร่วิทยาชาวเยอรมัน ได้ทดสอบความแข็งมีพื้นฐานการอ้างอิงจากแร่ที่พบในธรรมชาติ โดยอาศัยหลักการเปรียบเทียบว่า วัสดุใดแข็งแกร่งกว่าจะสามารถขีดข่วนให้วัสดุที่อ่อนกว่าเกิดรอยขึ้นได้ ซึ่งเป็นที่มาของความแข็งแบบโมล์สเกล (Mohs scale) ซึ่งการทดสอบเชิงคุณภาพ (qualitative) โดยใช้เกณฑ์ในการอ้างอิงที่ตั้งขึ้นกล่าวคือ กำหนดให้ความต่ำสุดเป็น 1 สำหรับทาลค์ (Talc) และความแข็งสูงสุดเป็น 10 คือ เพชรซึ่งเป็นวัสดุที่แข็งที่สุด



รูปที่ 2.8 ลำดับความแข็งของวัสดุตามสเกล Mohs

ความแข็งที่ได้จากการวัดโดยการกด

เป็นการทดสอบความแข็งเชิงปริมาณ (quantitative) เพื่อประเมินค่าความแข็งเป็นการพัฒนาขึ้นภายหลัง โดยการใช้หัวกด (indentation) กดลงบนพื้นผิวชิ้นงานที่จะทดสอบภายใต้เงื่อนไขที่ควบคุมให้เป็นมาตรฐาน ได้แก่ แรงที่ใช้กด และความเร็วของการกด จากนั้นวัดขนาดหรือรอยลึกของรอยกด (รอยบุ๋ม) ที่เกิดขึ้นนำมาแปลงเป็นค่าความแข็ง ซึ่งหากรอยกดใหญ่และลึกหมายถึงวัสดุนั้นอ่อน และมีความแข็งต่ำ แต่อย่างไรก็ตามความแข็งที่ได้เป็นเพียงปริมาณสัมพัทธ์เท่านั้นไม่ใช่ปริมาณสมบูรณ์ ดังนั้นจึงใช้ค่าตัวเลขความแข็งเปรียบเทียบกันได้เฉพาะค่าที่ได้จากการทดสอบด้วยวิธีเดียวกันเท่านั้น และต้องไม่นำค่าตัวเลขความแข็งจากวิธีต่างกันมาเปรียบเทียบกันโดยตรง แต่วิธีการนี้เหมาะสมเฉพาะวัสดุที่มีความเปราะพอสมควร เช่น พลาสติก และโลหะ ซึ่งในการทดสอบมีลักษณะของหัวกดหลายชนิด เช่น การทดสอบแบบบริเนล (Brinell test, HB) การทดสอบแบบร็อกเวลล์ (Rockwell test, HR) และสำหรับวิธีการที่นิยมใช้ในการตรวจสอบค่าความแข็งของเซรามิกกันมากคือ แบบวิกเกอร์ส (Vickers test, HV) ที่มีการใช้หัวกดเพชรรูปพีระมิดฐานสี่เหลี่ยมจัตุรัส และแบบนูป (Knoop test) ที่มีการใช้หัวกดเพชรรูปพีระมิดฐานสี่เหลี่ยมขนมเปียกปูน ซึ่งในการทดสอบค่าความแข็งจากวิธีที่กล่าวมานี้ จะได้เป็นค่าเฉพาะของแต่ละวิธีซึ่งจะไม่เท่ากัน ดังนั้นการทดสอบวัสดุชนิดใดนั้น จึงจำเป็นต้องคำนึงถึงความเหมาะสม และการวัดค่ามาตรฐานที่ใช้กับวัสดุชนิดนั้นด้วย



(a)

(b)

รูปที่ 2.8 ลักษณะรอยกดแบบวิกเกอร์ส (a) และ รอยกดแบบนูป (b)

ซึ่งสามารถคำนวณหาค่าความแข็งแบบวิกเกอร์สได้ดังสมการที่ (2.7)

$$HV = 1854 \frac{P}{d^2} \quad (2.7)$$

เมื่อ HV คือ ค่าความแข็งในหน่วยของวิกเกอร์

P คือ น้ำหนักที่ให้แก่หัวกด

d คือ ค่าความยาวเฉลี่ยของเส้นทแยงมุมของวิกเกอร์

ค่ามอดูลัสของยัง

มอดูลัสของยัง (Young's modulus) เป็นค่าที่บ่งบอกถึงความเค้นสูงสุดที่ยังคงทำให้เซรามิกเปลี่ยนรูปแบบยืดหยุ่น (elastic) ก่อนที่เซรามิกจะเปลี่ยนรูปแบบถาวร โดยความสัมพันธ์ระหว่างความเค้นและความเครียดสามารถอธิบายได้ด้วยกฎของฮุก (Hook's law) ดังสมการต่อไปนี้

$$E = \frac{\text{stress}}{\text{strain}} = \frac{\sigma}{\varepsilon}$$

เมื่อ E คือ มอดูลัสของยัง

σ คือ ความเค้น มีหน่วยเป็น ปาสกาล

ε คือ ความเครียด

ในการทดลองหาค่ามอดูลัสของยังจากการวัดค่าความแข็งในหน่วยนูป ซึ่งได้อธิบายความสัมพันธ์ความแข็งต่อค่ามอดูลัสของยัง โดยการกดหัวลงบนของผิวเซรามิก เพื่อให้เกิดรูปสี่เหลี่ยมขนมเปียกปูน ซึ่งในขณะที่ทำการกดอยู่นั้น วัสดุจะได้รับแรงกระทำอย่างเต็มที่ทำให้ขนาดของรอยกดด้านยาวต่อด้านสั้นมีค่าเท่ากับหัวกด แต่เมื่อถอนหัวกดออกจากผิว วัสดุจะเกิดการคืนตัวทำให้รอยที่เห็นมีขนาดเล็กลง และจะมีผลกระทบต่อรอยกดข้างด้านสั้นอย่างมาก กล่าวคือ รอยกดที่เห็นจะสั้นลงมาก เมื่อเทียบกับรอยกดข้างด้านยาวที่มีการคืนตัวค่อนข้างน้อย การคืนตัวค่อนข้างน้อย การคืนตัวที่เกิดขึ้นนี้จะขึ้นอยู่กับขึ้นอยู่กับอัตราส่วน

ระหว่างความแข็งแกร่งกับค่ามอดูลัสของยัง วัสดุที่มีค่า อัตราส่วนระหว่างความแข็งแกร่งกับค่ามอดูลัสของยังสูงขึ้นจะ มีการคืนตัวที่สูง (ขนาดความยาวด้านสั้นจะน้อย)

ความต้านทานของรอยแตกหัก

ความต้านทานของรอยแตกหัก (fracture toughness) เป็นการบ่งบอกถึงความสามารถในการดูดซับ พลังงานของเซรามิกก่อนที่จะเกิดรอยแตก โดยรอยแตกจะเกิดขึ้นที่บริเวณที่มีความเค้นสูงสุด เช่น มุมของ รอยปริมาตรความเค้นที่ปลายรอยแตกขึ้นอยู่กับความเค้นที่ให้กับเซรามิก และความกว้างของรอยแตก ปริมาตรความเค้นวิกฤตที่เป็นสาเหตุของการแตกในแนวระนาบ เรียกอีกอย่างหนึ่งว่า ความต้านทานของรอย แตก (fracture toughness, K_{IC}) สามารถหาได้จากสมการต่อไปนี้

$$K_{IC} = E\sigma_f \sqrt{\pi a}$$

เมื่อ K_{IC} คือ ความต้านทานต่อการรอยแตก

E คือ มอดูลัสของยัง

σ_f คือ ความเค้นที่ทำให้เกิดรอยแตก

a คือ ความยาวของรอยแตก โดยวัดจากกึ่งกลางของรอยกด

ในที่นี้การหาค่าความต้านทานของรอยแตกนั้นจะใช้การกดลงบนผิวของวัสดุด้วยหัวกด

วิกเกอร์เมื่อให้แรงกระทำมากพอ ทำให้วัสดุนั้นเกิดรอยแตกขึ้น ทั้งในลักษณะของรอยแตกจากมุม ของหัวกด (radial crack) และรอยแตกที่ลึกลงไปจนถึงกึ่งกลางของหัวกด (median crack) โดยการเติบโต ของรอยแตกที่เกิดขึ้นนั้นจะเกิดขึ้นทั้งสองแนว โดยเกิดจากความแตกต่างของความเค้นภายใน ส่วนบริเวณที่ ยึดหยุ่น (plastic zone) กับบริเวณรอบข้างเป็นผลที่ทำให้เกิดแรงเค้นเนื่องมาจากแรงดึง (tensile stress) ระหว่างสองบริเวณดังกล่าว และสามารถหาค่าความต้านทานต่อรอยแตกได้จากสมการที่ต่อไปนี้

$$K_{IC} = 0.016 \left(\frac{E}{HV} \right)^{1/2} \left(\frac{P}{c^{3/2}} \right)$$

เมื่อ K_{IC} คือ ความต้านทานต่อการรอยแตก หน่วย เมกะปาสกาล.เมตรยกกำลังเศษหนึ่งส่วนสอง

E คือ มอดูลัสของยัง หน่วย ปาสกาล

HV คือ ค่าความแข็งในหน่วยของวิกเกอร์ หน่วย ปาสกาล

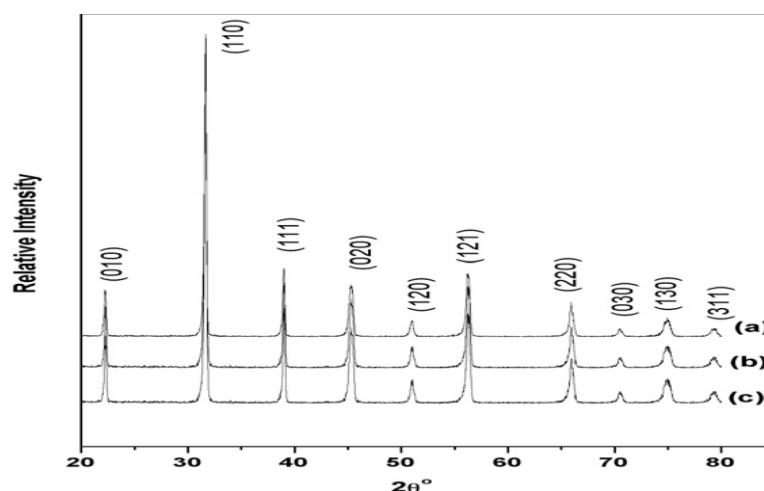
P คือ น้ำหนักที่กด หน่วย นิวตัน

c คือ ความยาวของรอยแตก หน่วย เมตร

2.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

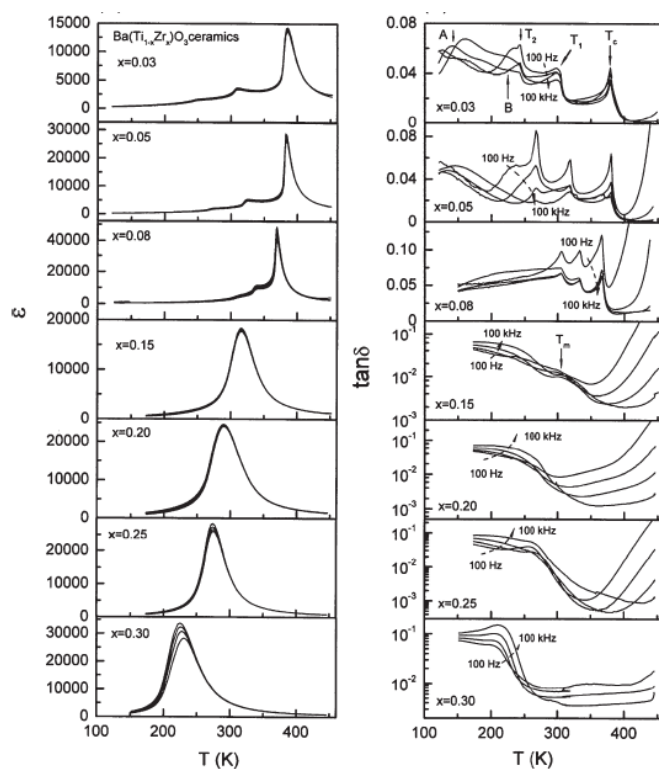
แบเรียมเซอร์โคเนียมไททานेट (BZTs)

แบเรียมเซอร์โคเนียมไททานेट (BZTs) เป็นวัสดุที่มีการสังเคราะห์และศึกษาสมบัติอย่างมากมาย โดยการสังเคราะห์วัสดุชนิดนี้ได้นำไอออนของเซอร์โคเนียม (Zr^{4+}) ไปแทนที่ ไอออนของไททานียม (Ti^{4+}) บริเวณ บี ไซด์ (B-site) ของสารจำพวกแบเรียมไททานेट ผลของการนำไอออนของเซอร์โคเนียมไปแทนที่นี้ปรากฏว่าทำให้สมบัติหลายประการของสารจำพวกแบเรียมไททานेटดีขึ้นหลายประการ เช่น ได้ค่าไดอิเล็กทริกที่สูงขึ้น มีค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกที่ต่ำลง มีสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกที่ดีขึ้น ได้ค่าสัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริกที่สูงขึ้น เป็นต้น ซึ่งโครงสร้างและสมบัติของเซรามิก BZTs เปลี่ยนตามปริมาณของเซอร์โคเนียมในโครงสร้างพิก รูปร่างที่ 2.9 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิก $Ba(Zr_yTi_{1-y})O_3$ โดยที่สัดส่วนของเซอร์โคเนียม ($0.05 \leq y \leq 0.15$)



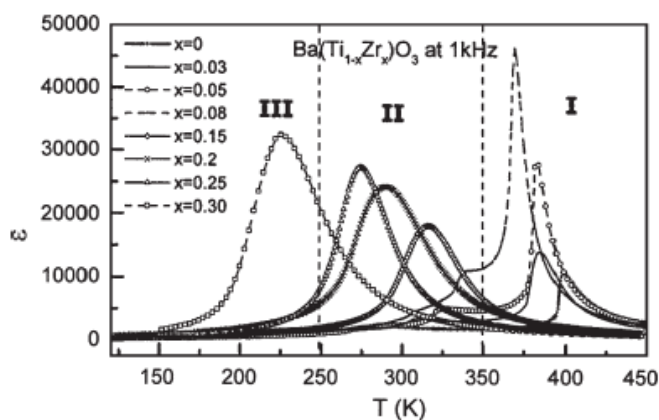
รูปที่ 2.9 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิก $Ba(Zr_yTi_{1-y})O_3$ โดยที่สัดส่วนของเซอร์โคเนียม ($0.05 \leq y \leq 0.15$) a) 0.05 b) 0.10 และ c) 0.15 [29]

อุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสของ BZTs เกิดขึ้นดังนี้ จากระบบออร์โธโรมบิกไปเป็นออร์โธโรมบิกที่ T_1 จากออร์โธโรมบิกไปเป็นเทตระโกนอลที่ T_2 และจากเทตระโกนอลไปเป็นคิวบิกที่ T_c โดยอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสมีการเปลี่ยนแปลงอย่างมากตามปริมาณของเซอร์โคเนียม เมื่อมีปริมาณของเซอร์โคเนียมประมาณ ร้อยละ 15 โดยโมลหรือมากกว่าในเซรามิก BZTs จะทำให้อุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสรวมกันเป็นการเปลี่ยนเฟสเพียงอุณหภูมิเดียว ที่ปริมาณของเซอร์โคเนียมมากกว่า ร้อยละ 30 โดยโมล จะมีพฤติกรรมรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก [30] รูปที่ 2.10 แสดงความสัมพันธ์ของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกที่ปริมาณเซอร์โคเนียมต่าง ๆ กัน



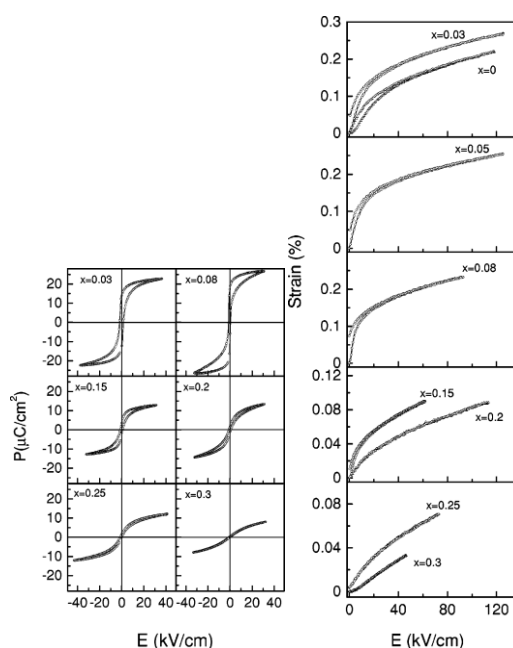
รูปที่ 2.10 ความสัมพันธ์ของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกที่ปริมาณเซอร์โคเนียมต่างๆกัน [30]

จากผลนี้ Yu et al. แบ่งสมบัติของเซรามิก BZTs ออกเป็นสามบริเวณ โดยกันตามลักษณะเฉพาะของการเปลี่ยนเฟสดังแสดงในรูปที่ 11 บริเวณที่หนึ่ง $y \leq 0.08$ มีลักษณะของการเปลี่ยนเฟสสามที่ด้วยกัน บริเวณที่สอง $0.15 \leq y \leq 0.25$ จะเหลือลักษณะของการเปลี่ยนเฟสเพียงที่เดียวโดยไม่มีการเปลี่ยนแปลงเทียบกับความถี่ บริเวณที่สาม $0.3 \leq y \leq 0.8$ จะแสดงพฤติกรรมเป็นรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกแต่อย่างไรก็ตามพบว่างานวิจัยที่มีการรายงานเกี่ยวกับเซรามิกชนิดนี้มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกไม่เกิน 20,000



รูปที่ 2.11 แสดงลักษณะเฉพาะของการเปลี่ยนเฟสเซรามิก BZTs [30]

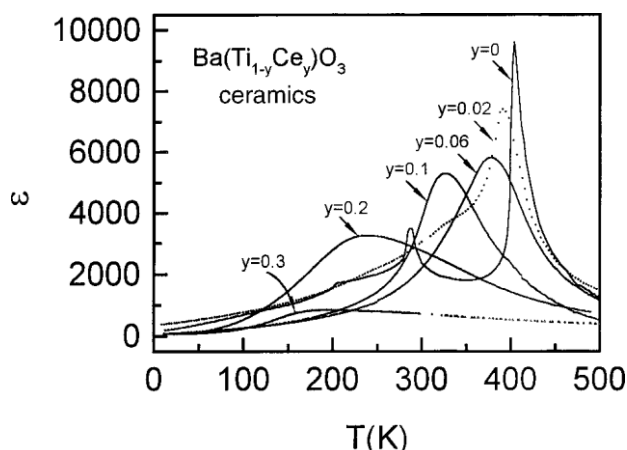
มีการรายงานสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกและสมบัติ สเตรน (strain) ของเซรามิกชนิดนี้ที่ประมาณของ เซอร์โคเนียม ($y \leq 0.3$) ดังแสดงในรูปที่ 2.12 พบว่าที่ $y = 0.03-0.08$ มีลักษณะสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกอย่าง อ่อน ลักษณะวงวน P-E มีลักษณะแคบ ส่วนที่ $y=0.25-0.30$ ลักษณะวงวน P-E มีลักษณะวงวนของสาร ประเภท รีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกสมบัติ strain ของเซรามิก BZTs แสดงในรูปที่ 12 พบว่าอยู่ในช่วงร้อยละ 0.04-0.20 แปรตามปริมาณของเซอร์โคเนียม



รูปที่ 2.12 a) วงวนฮิสเทอรีซิส และ b) สมบัติ strain ของเซรามิก BZTs [31]

แบเรียมซีเรียมไททาเนต

ลักษณะสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิกแบเรียมซีเรียมไททาเนตแสดงในรูปที่ 2.13 ซึ่งพบว่า ลักษณะของการเปลี่ยนเฟสแปรตามปริมาณของซีเรียมในเซรามิกแบเรียมซีเรียมไททาเนต

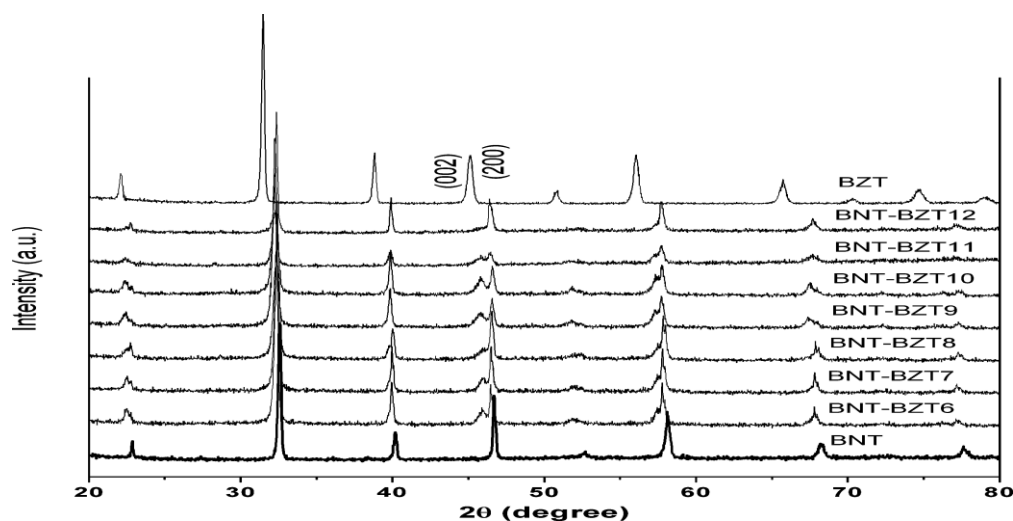


รูปที่ 2.13 ความสัมพันธ์ของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเทียบกับอุณหภูมิที่ปริมาณของซีเรียมต่างๆ [32]

สารละลายของแข็งที่มีส่วนประกอบของเซรามิก BZTs

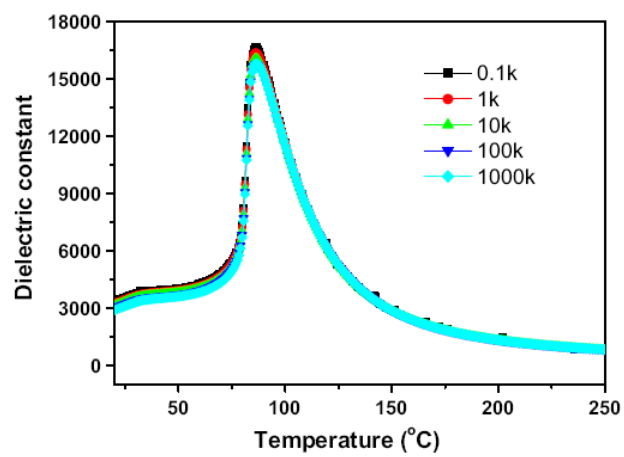
สารละลายของแข็งที่ได้รับการศึกษาจากเซรามิกสองระบบที่มีส่วนประกอบของเซรามิก BZTs กับเซรามิกอื่นที่น่าสนใจได้แก่

$(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ - $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.95}\text{Zr}_{0.05}\text{O}_3)$ (BNT-BZT) ได้ถูกศึกษาโดย Sawangwan et al. [33] พบว่าที่สัดส่วน 0.93 $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ -0.07 $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.95}\text{Zr}_{0.05}\text{O}_3)$ เป็นสัดส่วนที่ใกล้กับ MPB เพราะพบทั้งรอมบออีไดรและเทอร์โกนอล และพบว่าได้ค่าไดอิเล็กทริกที่สูงและมีค่าสัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริกที่ 161 pC/N รูปที่ 2.14 แสดงสัดส่วนที่เป็น MPB ของเซรามิก BNT-BZT



รูปที่ 2.14 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของเซรามิก $(1-x)\text{BNT}-x\text{BZT}$ [33]

Su et al. ได้ทำการศึกษารายละเอียดของแข็งเซรามิกในระบบ $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$ - $(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$ (BZT-BCT) พบว่าได้มีค่าสัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริกสูงถึง 630 pC/N และมีไดอิเล็กทริกที่สูงดังแสดงในรูปที่ 2.15



รูปที่ 2.15 สมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก BZT-BCT [34]