

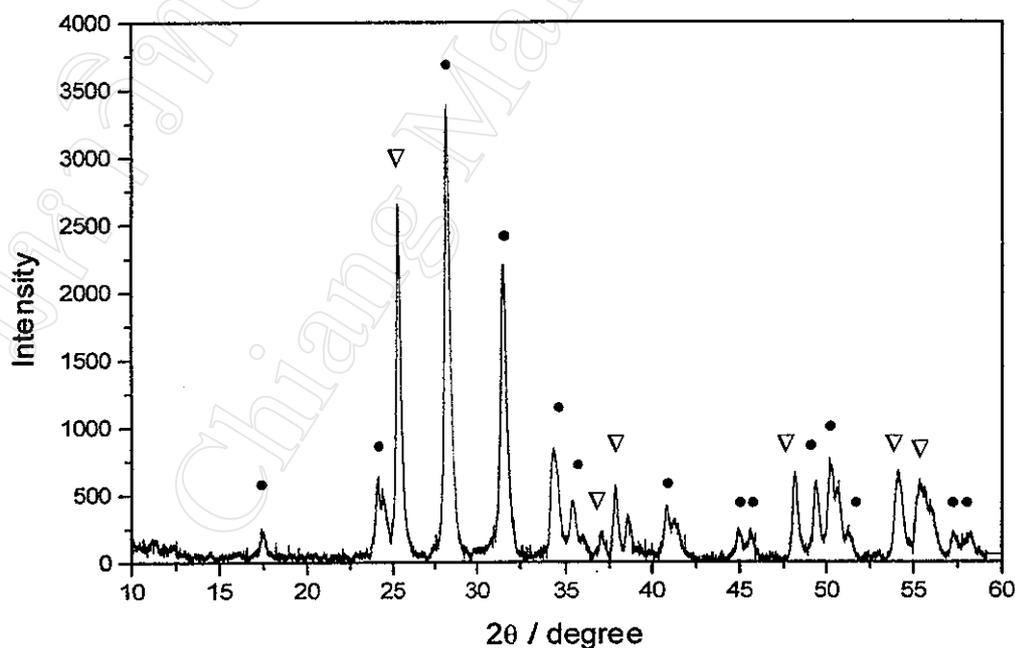
บทที่ 4

ผลการทดลองและการอภิปรายผล

ในบทนี้จะนำเสนอผลการตรวจสอบความสัมพันธ์ระหว่างพฤติกรรมการก่อเกิดเฟส ลักษณะโครงสร้างทางจุลภาค และสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิกในระบบ $Zr_xTi_{2-x}O_4$ โดยมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

4.1 ผลการตรวจสอบการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนของสารผสมด้วยเทคนิค DTA

เมื่อนำสารตั้งต้นเซอร์โคเนียมไดออกไซด์ (ZrO_2) และติตานิยมไดออกไซด์ (TiO_2) มาผสมกันตามขั้นตอนดังแสดงในรูปที่ 3.1 แล้วนำไปทำการตรวจสอบด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์พบว่าได้ผลดังแสดงในรูปที่ 4.1

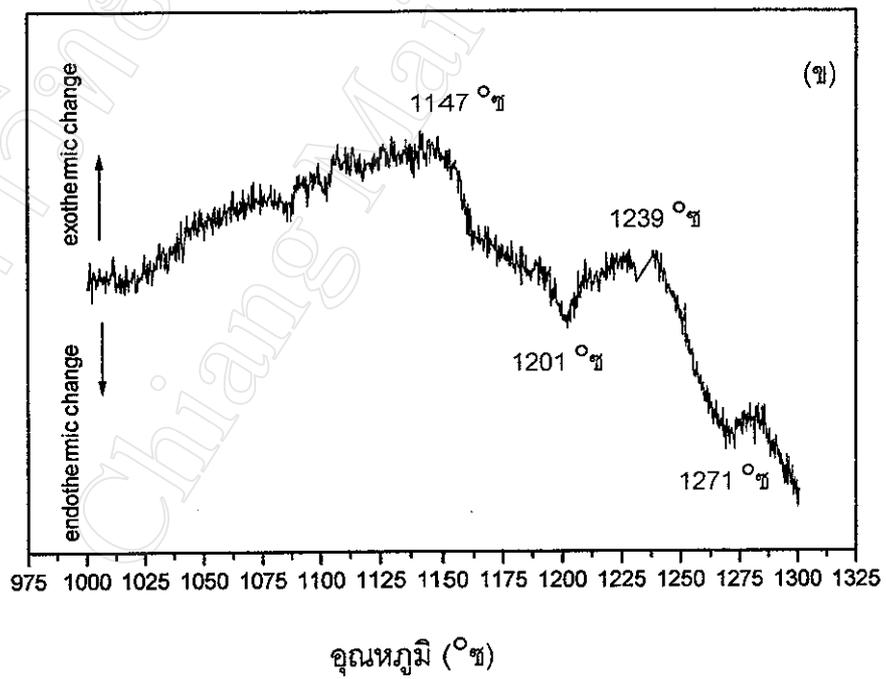
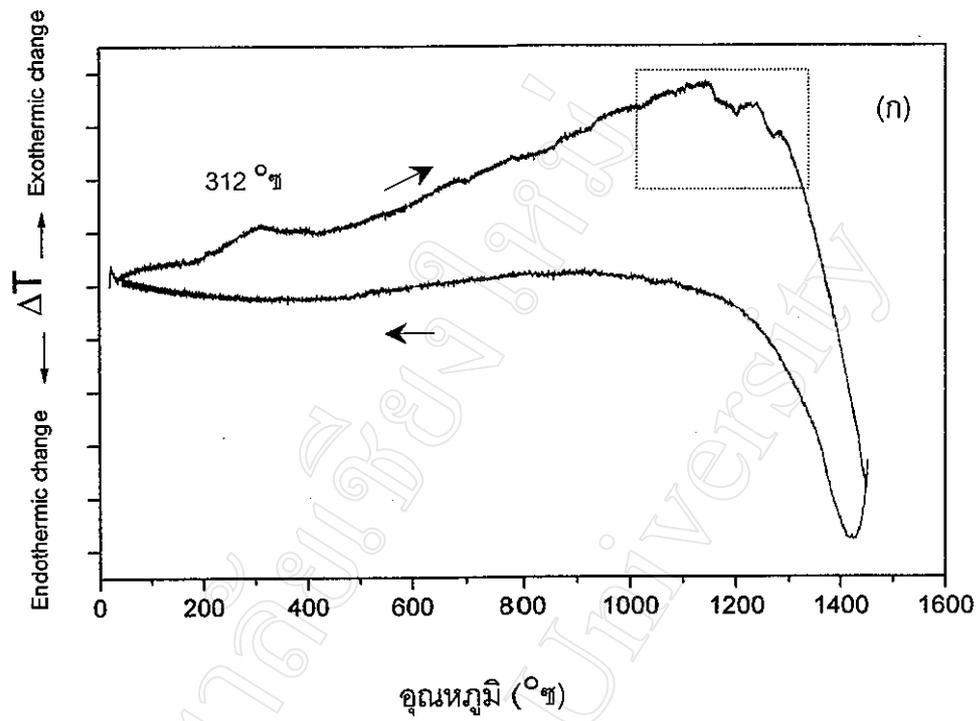


รูปที่ 4.1 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของสารผสมระหว่าง ZrO_2 กับ TiO_2 เป็น 1:1 เมื่อ • และ ▽ แทนเฟสของ ZrO_2 กับ TiO_2 ตามลำดับ

เมื่อพิจารณาลักษณะรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่ได้จากสารตัวอย่างพบว่า มีลักษณะที่ประกอบไปด้วยรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของสารต่างชนิดกัน ปะปนกันอยู่โดยที่สารแต่ละชนิดมีการจัดเรียงตัวของอะตอมที่แตกต่างกัน (มีชุดของระยะห่างระหว่างระนาบของอะตอมที่แตกต่างกัน) ทำให้รังสีเอกซ์ที่ถูกเลี้ยวเบนโดยอะตอมของสารผสมเหล่านี้มี path different ที่แตกต่างกัน และเกิดการรวมกัน ณ ตำแหน่งมุม 2θ ตามเงื่อนไขของแบรกก์ต่างๆ กัน โดยที่ความแตกต่างของ path different นี้จะทำให้ ความเข้ม (Intensity) และรูปแบบของพีคที่ตำแหน่งมุม 2θ แตกต่างกันเป็นลักษณะเฉพาะของสารแต่ละชนิด ซึ่งในกรณีของรังสีเอกซ์ที่เกิดการเลี้ยวเบนและปรากฏเป็นพีคขึ้นที่ตำแหน่งของมุม 2θ ใกล้เคียงกัน จะเกิดมีการรวมกันของรังสีเอกซ์ (คลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า) ขึ้นจึงได้พีคที่มีลักษณะอ่อนและมีความเข้มเพิ่มมากขึ้นกว่าปกติ และเมื่อทำการเปรียบเทียบรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์จากรูปที่ 4.1 กับแฟ้มข้อมูลใน JCPDS พบว่ามีความสอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของสารตั้งต้นทั้งสองชนิดในลักษณะที่ปะปนกันอยู่ ซึ่งเป็นของ ZrO_2 ที่มีโครงสร้างผลึกแบบโมโนคลินิก (monoclinic) กลุ่มสเปสเป็นแบบ $P2_1/a(14)$ ที่อยู่ในแฟ้มข้อมูลหมายเลข 37-1484 และเป็นของ TiO_2 ที่มีโครงสร้างผลึกแบบเตตระโกนอล (tetragonal) กลุ่มสเปสเป็นแบบ $I4_1/amd$ ที่อยู่ในแฟ้มข้อมูลหมายเลข 21-1272

ดังนั้นการใช้เทคนิค XRD ในการตรวจสอบสารผสมที่ได้จากการผสมกันระหว่าง ZrO_2 และ TiO_2 ด้วยวิธี ball-milling จึงเป็นการยืนยันให้เห็นว่าวิธีการบดย่อยผสมสารที่ใช้ไม่ได้ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงทั้งลักษณะทางโครงสร้างเฟสของ ZrO_2 และ TiO_2 แต่อย่างใด เนื่องจากว่าพลังงานกลที่ใช้ในการผสมสารนั้นไม่เพียงพอสำหรับการเปลี่ยนแปลงทางเคมี แต่จะช่วยให้อนุภาคของสารตั้งต้นทั้งสองแตกออกและมีขนาดที่เล็กลง ทำให้เกิดการผสมเข้ากันได้ดียิ่งขึ้น

สารประกอบจำพวกออกไซด์ที่นำมาศึกษาปกติจะมีการยึดเกาะกันของอะตอมด้วยพันธะแบบไอออนิกที่แข็งแรงมาก ดังนั้นจึงจำเป็นต้องมีการใช้พลังงานที่สูงในการสลายพันธะเพื่อกระตุ้นให้เกิดปฏิกิริยาเคมี วิธีที่จะช่วยให้เกิดปฏิกิริยาได้เร็วขึ้นนี้สามารถกระทำได้โดยการให้พลังงานความร้อนโดยตรงซึ่งเป็นวิธีที่สะดวก ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงได้นำสารผสมดังกล่าวมาทำการตรวจสอบพฤติกรรมของการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนด้วยการใช้เทคนิค DTA และพบว่าได้ผลดังแสดงในรูปที่ 4.2 (ก) และ (ข) ซึ่งเป็นกราฟที่แสดงถึงความสัมพันธ์ระหว่างค่าความแตกต่างของอุณหภูมิของสารตัวอย่างกับสารอ้างอิงเทียบกับอุณหภูมิที่ทำการตรวจสอบ

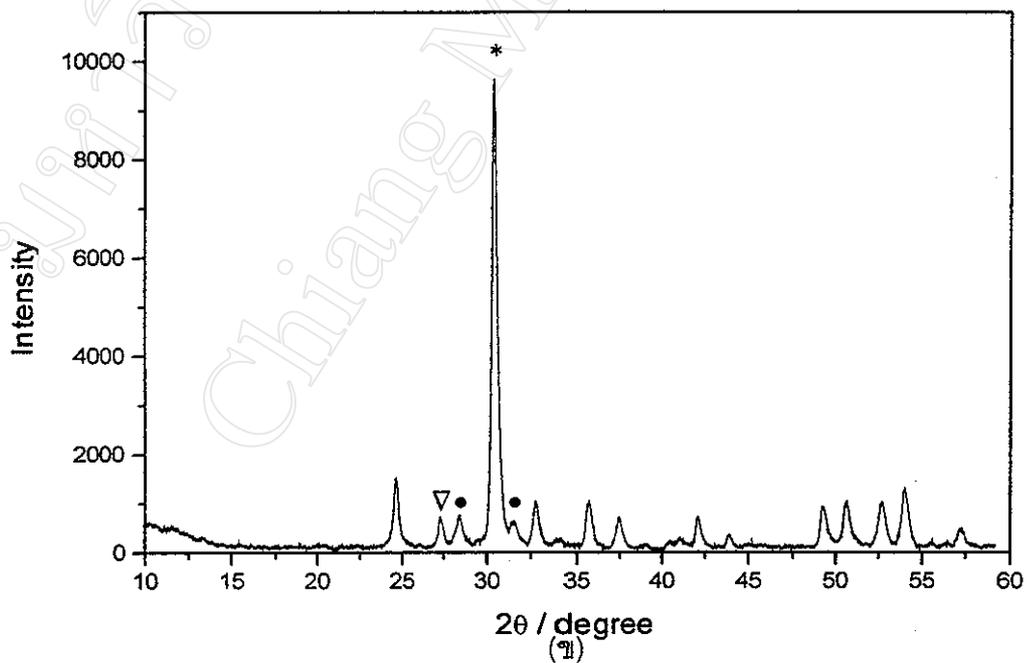
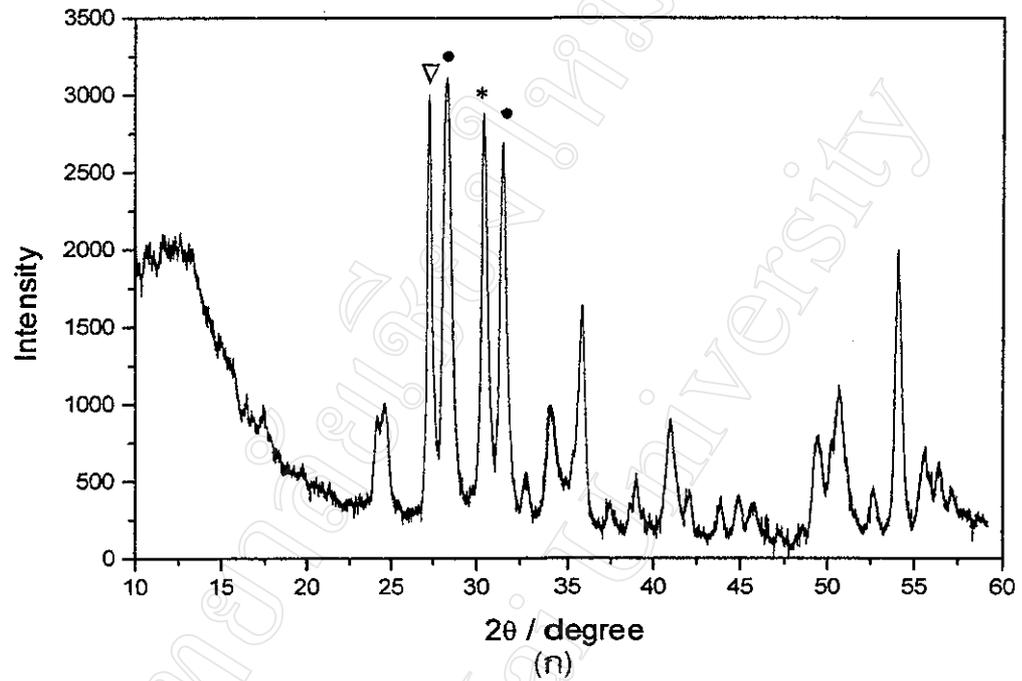


รูปที่ 4.2 แสดงกราฟ DTA ของสารผสมที่มีอัตราส่วนของ Zr:Ti เป็น 1:1 โดยโมลด้วยการใช้อัตราการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิที่ 10 °C / นาที

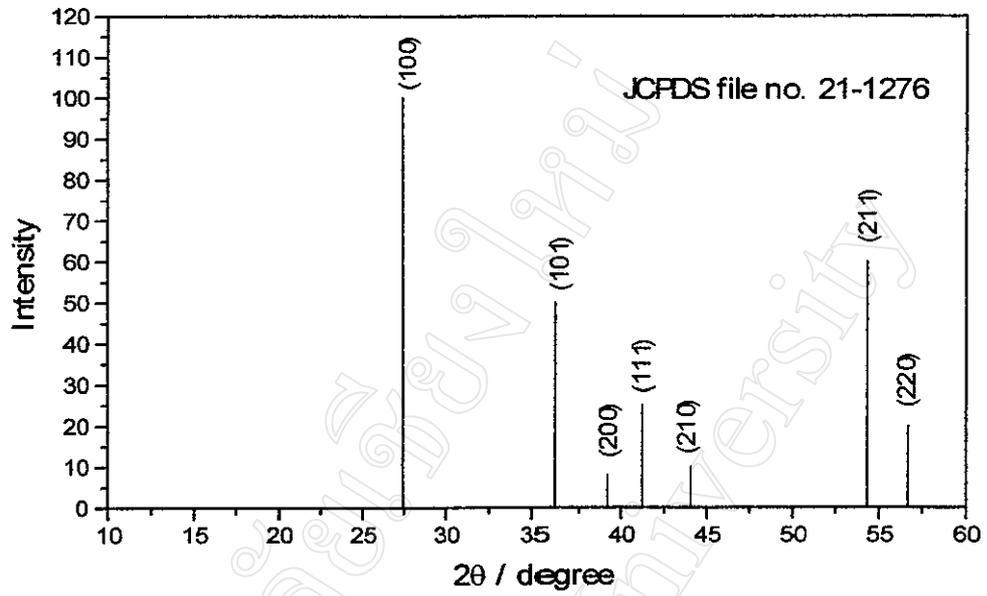
จากกราฟที่ 4.2 (ก) จะเห็นว่าที่อุณหภูมิ ประมาณ 312°C จะมี exothermic peak ปรากฏขึ้นมาเล็กน้อยซึ่งคาดว่าน่าจะเป็นผลจากการสลายตัวของสารประกอบพวกโพลีเมอร์ซึ่งมีจุดหลอมเหลวต่ำอยู่ในช่วงอุณหภูมิ 200 ถึง 400°C ที่ปะปนมากับสารผสมในระหว่างที่มีการเตรียมสารด้วยวิธีการ ball-milling เช่นเดียวกับที่มีปรากฏในรายงานการวิจัยที่มีการใช้เทคนิค ball-milling ในการเตรียมสารชนิดอื่นๆ[47, 48] เมื่อพิจารณาที่อุณหภูมิสูงขึ้นไปพบว่าในช่วงอุณหภูมิ ประมาณ $1100-1300^{\circ}\text{C}$ (รูปที่ 4.2(ข)) จะมี exothermic peak เกิดขึ้นที่อุณหภูมิประมาณ 1147°C และ 1239°C และนอกจากนี้ยังพบ endothermic peak ที่อุณหภูมิประมาณ 1201°C และ 1271°C ซึ่งการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนที่เกิดขึ้นเหล่านี้อาจจะมีสาเหตุมาจากการเปลี่ยนแปลง เฟส การเกิดปฏิกิริยาทางเคมี หรือ การเกิดมีการเปลี่ยนแปลงสถานะของสารผสม ดังนั้นเพื่อตรวจสอบความเป็นไปได้ของสาเหตุดังกล่าวมานี้จึงได้ทำการนำสารผสมไปทดลองเผาแคลไซน์ในช่วงอุณหภูมิต่างๆ ตั้งแต่ 1250°C ไปจนถึง 1300°C ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่ผ่านช่วงการเปลี่ยนแปลงแบบ endothermic chang แล้วจึงนำไปทำการตรวจสอบชนิดของเฟสที่ปรากฏด้วยการใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์

จากการตรวจสอบสารผสมที่ผ่านการเผาแคลไซน์ในเบื้องต้นพบว่ามีลักษณะภายนอกเป็นผงสีเหลืองอ่อนที่ค่อนข้างเป็นเนื้อเดียวกัน จากรูปที่ 4.3 จะเห็นได้ว่าสารที่ผ่านการเผาแคลไซน์ด้วยอุณหภูมิ 1250°C จะมีรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของสารตั้งต้น ZrO_2 และ TiO_2 บางพีคปรากฏปนอยู่กับพีคหลักที่แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของ ZrTiO_4 และเมื่อนำไปเทียบกับแบบจำลองของรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่สร้างจากข้อมูลในฐานข้อมูล JCPDS ดังแสดงในรูปที่ 4.4 พบว่าชุดพีค X-ray ของ ZrO_2 มีโครงสร้างผลึกที่เหมือนเดิม แต่สำหรับชุดพีค X-ray ของ TiO_2 มีการเปลี่ยนแปลงเกิดขึ้น โดยมีชุดของพีค XRD สอดคล้องกับข้อมูลของ JCPDS หมายเลข 21-1276 (ดังรูปที่ 4.4 (ก)) ซึ่งมีโครงสร้างผลึกเป็นแบบเตตระโกนอล ที่มีสมมาตรทางผลึกศาสตร์เปลี่ยนจากแบบ $I4_1/amd$ ไปเป็นแบบ $P4_1/mnm$ ส่วนสารผสมที่ผ่านการเผาแคลไซน์ด้วยอุณหภูมิ 1300°C โดยมีระยะเวลาเผาแช่นาน 2 ชั่วโมง จะปรากฏชุดพีค X-ray ของเซอร์โคเนียมไดออกไซด์ที่มีสูตรโครงสร้างเป็น ZrTiO_4 สอดคล้องกับข้อมูล JCPDS หมายเลข 34-415 อย่างชัดเจนโดยมีพีคของสารตั้งต้นปะปนอยู่เพียงเล็กน้อยเท่านั้น ดังนั้นการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนที่อุณหภูมิ 1201°C จากกราฟ DTA จึงน่าจะเกิดจากการเปลี่ยนแปลงสมมาตรภายในโครงสร้างผลึกของ TiO_2 เป็นสำคัญสำหรับการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนที่ตรวจ

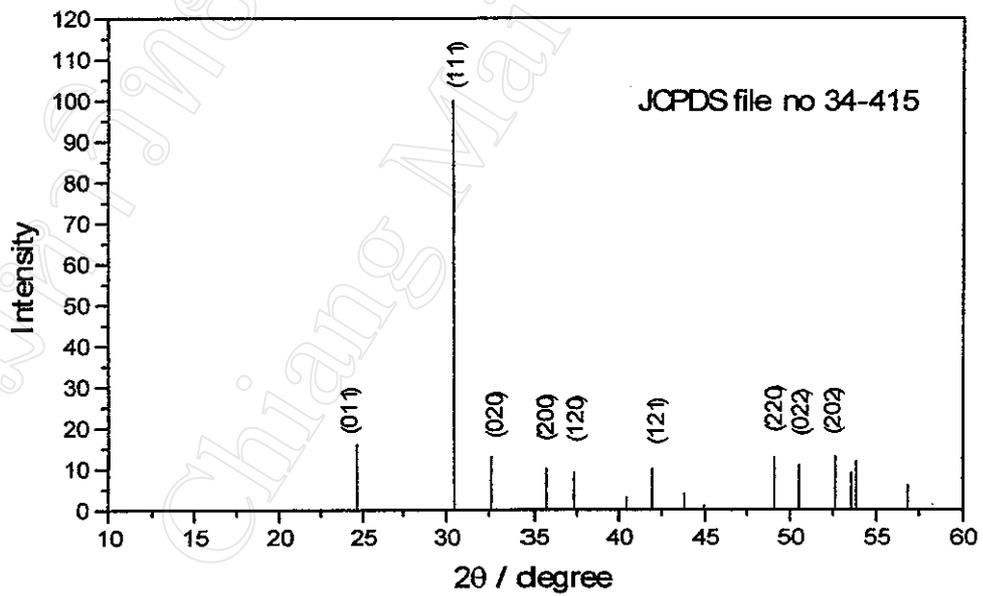
พบจากกราฟ DTA บริเวณอุณหภูมิ 1271 °ซ นั้นน่าจะเกิดจากการเกิดปฏิกิริยาทางเคมีระหว่าง ZrO_2 กับ TiO_2 แล้วได้เป็นเฟสของ $ZrTiO_4$



รูปที่ 4.3 สารผสมที่ผ่านการเผาแคลไซน์ด้วยอุณหภูมิ (ก) 1250 °ซ และ (ข) 1300 °ซ
เมื่อ *, ● และ ▽ แทนเฟสของ $ZrTiO_4$, ZrO_2 และ TiO_2 ตามลำดับ



(ก)



(ข)

รูปที่ 4.4 แบบจำลองรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่สร้างจากการใช้ข้อมูลของ TiO_2 และ ZrTiO_4 ใน JCPDS หมายเลข (ก) 21-1276 และ (ข) 34-415 ตามลำดับ

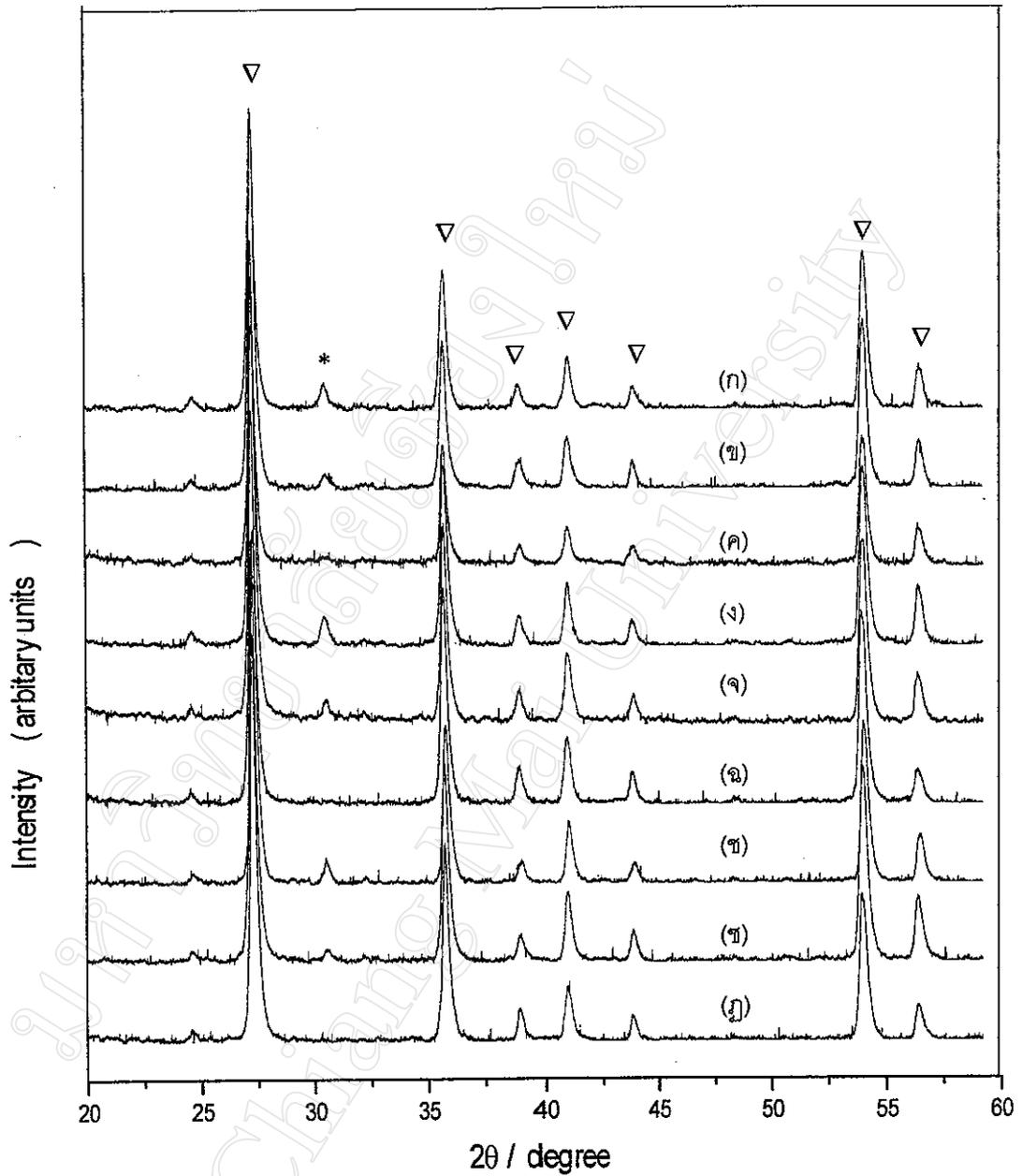
4.2 ผลการตรวจสอบสารผสมที่ผ่านการเผาแคลไซน์ด้วยเทคนิค XRD

ในส่วนนี้จะนำเสนอผลการทดลองที่ได้จากการศึกษาอิทธิพลของเงื่อนไขในการเผาแคลไซน์ที่มีต่อพฤติกรรมการก่อเกิดเฟสของสารผสมในระบบ $Zr_xTi_{2-x}O_4$ ที่ค่า $x = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ และ 1.0 โดยโมล ด้วยเทคนิค XRD ซึ่งคำว่าเงื่อนไขของการแคลไซน์ในที่นี้จะประกอบด้วย อุณหภูมิ ระยะเวลาเผาแซ่ และอัตราการขึ้น-ลงของอุณหภูมิ ที่ใช้ จากข้อมูล DTA ของสารผสมในหัวข้อ 4.1 จึงได้ทดลองเผาแคลไซน์สารผสมที่อุณหภูมิระหว่าง 1300 ถึง 1400 °ซ โดยใช้ระยะเวลาเผาแซ่ นาน $2, 3$ และ 4 ชั่วโมง และใช้อัตราการขึ้น-ลงอุณหภูมิคงที่ที่ 5 °ซ / นาที โดยมีสัญลักษณ์แทนเงื่อนไขการเผาแคลไซน์ต่างๆ ดังรายละเอียดแสดงในตารางที่ 4.1

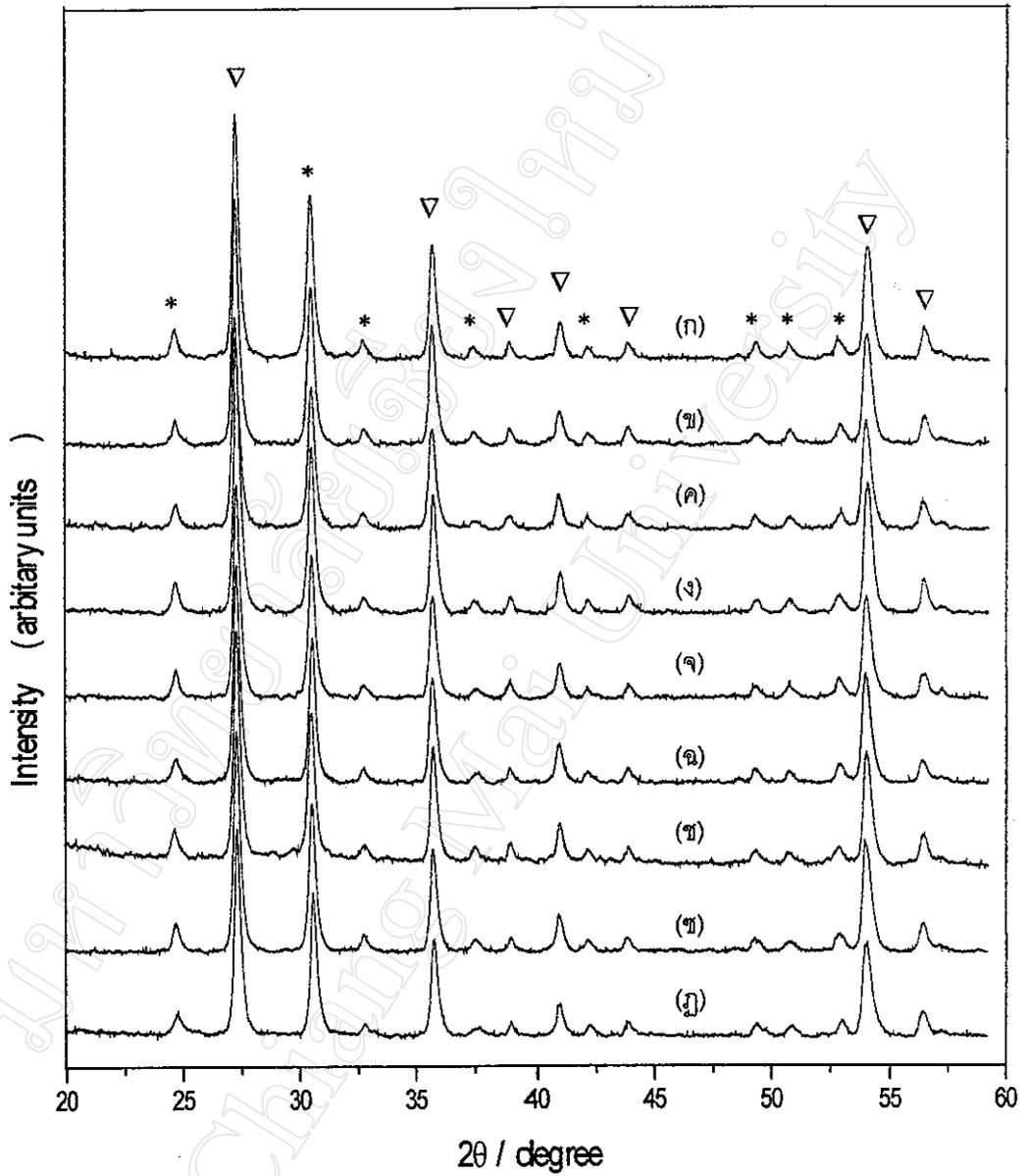
ตารางที่ 4.1 แสดงรายละเอียดของเงื่อนไขการเผาแคลไซน์สารที่ใช้ โดยมีอัตราการขึ้น-ลงอุณหภูมิที่ 5 °ซ / นาที

สารตัวอย่าง	เงื่อนไขการเผาแคลไซน์	
	อุณหภูมิ (°ซ)	ระยะเวลาเผาแซ่ (ชั่วโมง)
(ก)	1300	2
(ข)	1350	2
(ค)	1400	2
(ง)	1300	3
(จ)	1350	3
(ฉ)	1400	3
(ช)	1300	4
(ซ)	1350	4
(ฎ)	1400	4

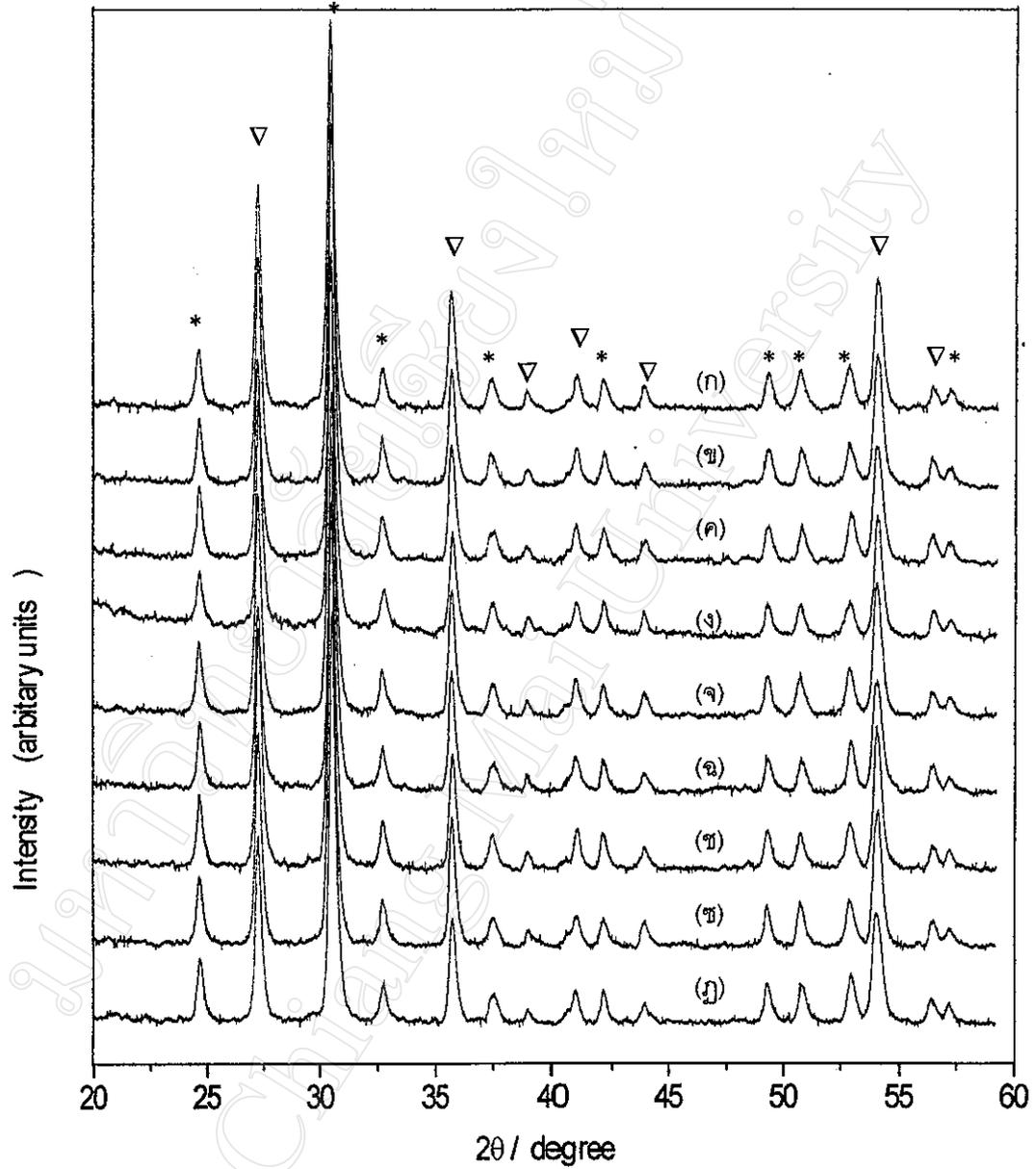
สารผสมที่ผ่านการเผาแคลไซน์ในทุกกรณีจะถูกตรวจสอบด้วยวิธีการ XRD ได้ผลดังแสดงในรูปที่ 4.5 - 4.9 และคำนวณหาค่าปริมาณร้อยละโดยน้ำหนักของเฟสที่ปรากฏโดยอาศัยสมการที่ 3.3 ได้ผลดังแสดงในตารางที่ 4.2 - 4.6 ตามลำดับ



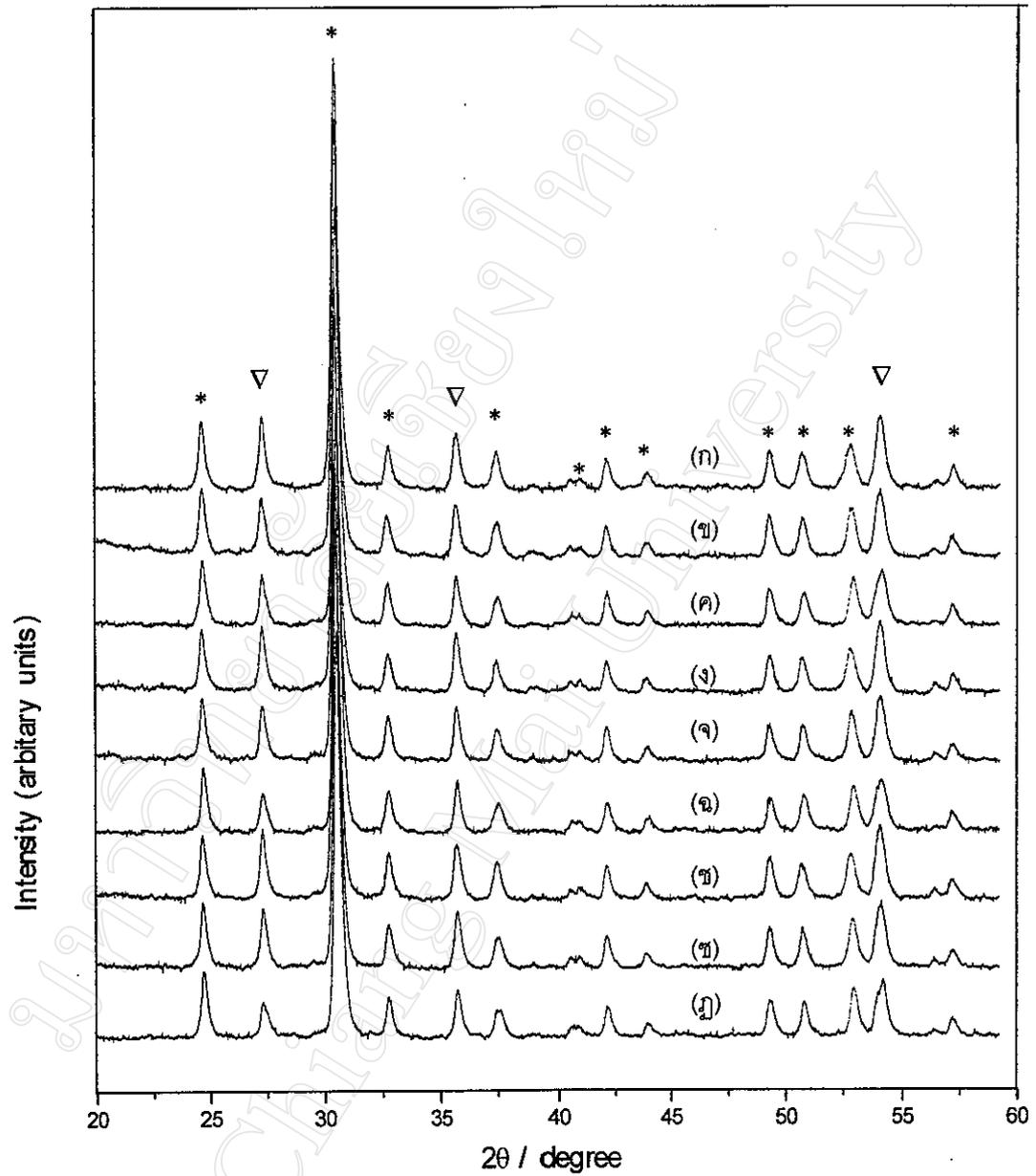
รูปที่ 4.5 แสดง XRD patterns ของสารผสมระหว่าง ZrO_2 กับ TiO_2 แบบ 0.2 : 1.8 โดยโมล ที่เงื่อนไขการเผาแคลไซน์แตกต่างกัน เมื่อ * , • และ ▽ แทนเฟสของ $ZrTiO_4$, ZrO_2 และ TiO_2 ตามลำดับ



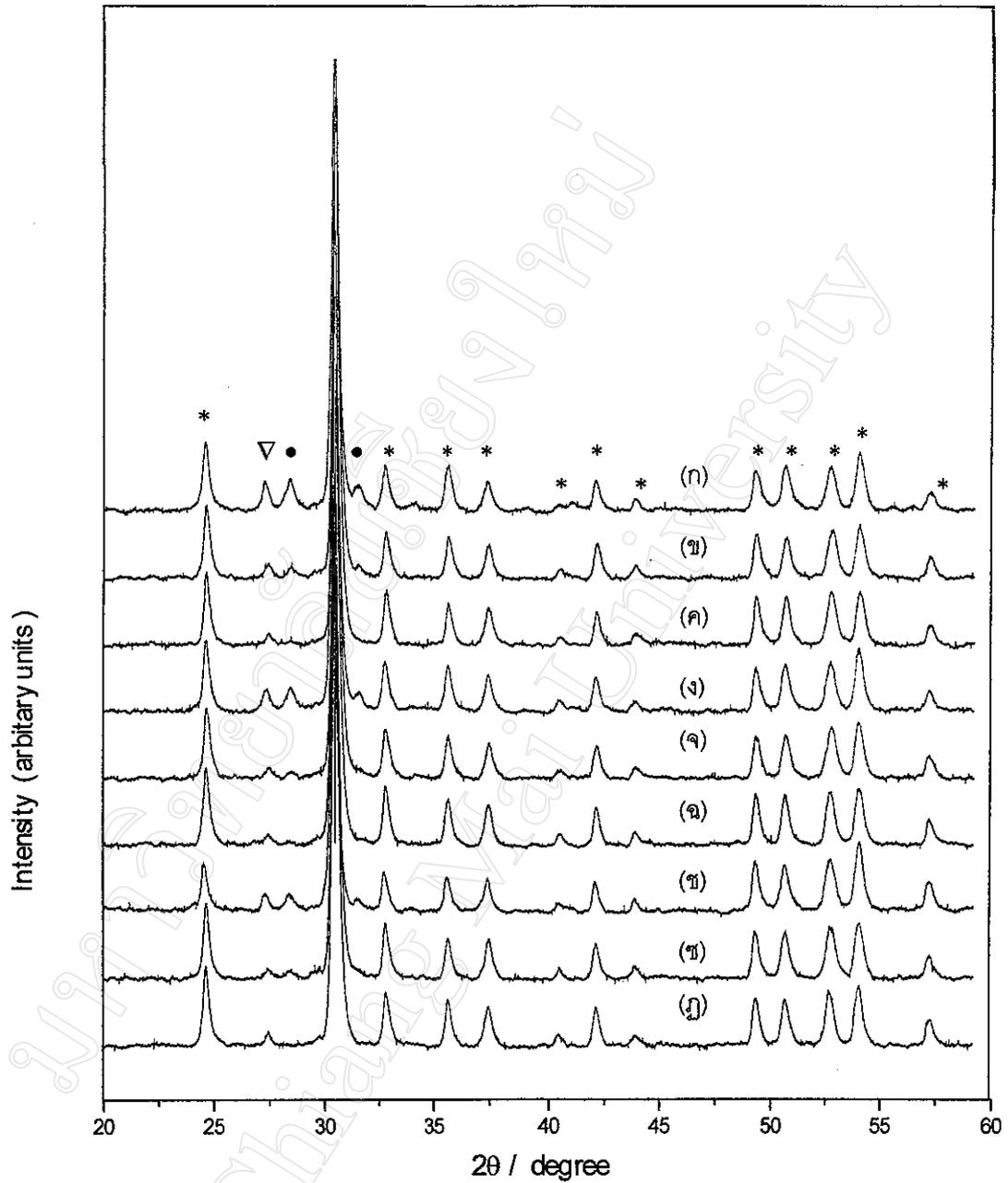
รูปที่ 4.6 แสดง XRD patterns ของสารผสมระหว่าง ZrO_2 กับ TiO_2 แบบ 0.4 : 1.6 โดยโมล ที่เงื่อนไขการเผาแคลไซน์แตกต่างกัน เมื่อ * , • และ ∇ แทนเฟสของ $ZrTiO_4$, ZrO_2 และ TiO_2 ตามลำดับ



รูปที่ 4.7 แสดง XRD patterns ของสารผสมระหว่าง ZrO_2 กับ TiO_2 แบบ 0.6 : 1.4 โดยโมล ที่เงื่อนไขการเผาแคลไซน์แตกต่างกัน เมื่อ * , • และ ∇ แทนเฟสของ $ZrTiO_4$, ZrO_2 และ TiO_2 ตามลำดับ



รูปที่ 4.8 แสดง XRD patterns ของสารผสมระหว่าง ZrO_2 กับ TiO_2 แบบ 0.8 : 1.2 โดยโมล ที่เงื่อนไขการเผาแคลไซน์แตกต่างกัน เมื่อ * , ● และ ▽ แทนเฟสของ $ZrTiO_4$, ZrO_2 และ TiO_2 ตามลำดับ



รูปที่ 4.9 แสดง XRD patterns ของสารผสมระหว่าง ZrO_2 กับ TiO_2 แบบ 1.0 : 1.0 โดยโมล ที่เงื่อนไขการเผาแคลไซน์แตกต่างกัน เมื่อ * , • และ ▽ แทนเฟสของ $ZrTiO_4$, ZrO_2 และ TiO_2 ตาม

ตารางที่ 4.2 แสดงผลการคำนวณปริมาณร้อยละโดยน้ำหนักของเฟส ZT ที่เกิด ณ เงื่อนไข
การแคลไซน์ต่าง ๆ ของสารผสมเมื่อใช้อัตราส่วนเซอร์โคเนียมต่อติตาเนียม
เป็น 0.2 : 1.8 โดยโมล

ผง Zr:Ti (0.2:1.8)	Counts ของพีคหลัก		ปริมาณร้อยละโดยน้ำหนัก (wt%)		
	ลำดับที่	ZrTiO ₄	TiO ₂	ZrTiO ₄	TiO ₂
ก		383.9	4026.8	8.70	91.30
ข		218.0	4998.0	4.18	95.82
ค		166.8	3290.0	4.82	95.17
ง		413.2	5495.7	6.99	93.01
จ		371.7	6064.2	5.77	94.23
ฉ		78.9	5329.8	1.46	98.54
ช		369.3	4795.4	7.15	92.85
ซ		200.9	5717.8	3.39	96.61
ฎ		64.3	5507.9	1.15	98.85

ตารางที่ 4.3 แสดงผลการคำนวณปริมาณร้อยละโดยน้ำหนักของเฟส ZT ที่เกิด ณ เงื่อนไข
การแคลไซน์ต่าง ๆ ของสารผสมเมื่อใช้อัตราส่วนเซอร์โคเนียมต่อติตาเนียม
เป็น 0.4 : 1.6 โดยโมล

ผง Zr:Ti (0.4:1.6)	Counts ของพีคหลัก		ปริมาณร้อยละโดยน้ำหนัก (wt%)		
	ลำดับที่	ZrTiO ₄	TiO ₂	ZrTiO ₄	TiO ₂
ก		3116.7	4629.5	40.23	59.77
ข		2977.6	4612.4	39.23	60.77
ค		2667.8	3985.4	40.09	59.91
ง		3121.6	4988.2	38.49	61.51
จ		2714.1	4019.5	40.31	59.69
ฉ		2748.3	4092.7	40.17	59.83
ช		2916.6	4424.6	39.73	60.27
ซ		2797.1	4148.8	40.27	59.73
ฎ		2721.4	3746.2	42.07	57.93

ตารางที่ 4.4 แสดงผลการคำนวณปริมาณร้อยละโดยน้ำหนักของเฟส ZT ที่เกิด ณ เงื่อนไข
การเคลือบต่าง ๆ ของสารผสมเมื่อใช้อัตราส่วนเซอร์โคเนียมต่อติตาเนียม
เป็น 0.6 : 1.4 โดยโมล

ผง Zr:Ti (0.6:1.4) ลำดับที่	Counts ของพีคหลัก		ปริมาณร้อยละโดยน้ำหนัก (wt%)	
	ZrTiO ₄	TiO ₂	ZrTiO ₄	TiO ₂
ก	5478.6	3194.8	63.16	36.84
ข	5854.4	3248.5	64.31	35.69
ค	6166.7	2892.2	65.89	34.11
ง	5437.2	3292.4	62.28	37.71
จ	6247.4	3168.0	66.35	33.65
ฉ	5627.5	2655.6	67.94	32.06
ช	6056.9	3412.0	63.97	36.03
ซ	6242.4	3036.2	67.28	32.72
ฎ	5742.2	2660.4	68.34	31.66

ตารางที่ 4.5 แสดงผลการคำนวณปริมาณร้อยละโดยน้ำหนักของเฟส ZT ที่เกิด ณ เงื่อนไข
การเคลือบต่าง ๆ ของสารผสมเมื่อใช้อัตราส่วนเซอร์โคเนียมต่อติตาเนียม
เป็น 0.8 : 1.2 โดยโมล

ผง Zr:Ti (0.8:1.2) ลำดับที่	Counts ของพีคหลัก		ปริมาณร้อยละโดยน้ำหนัก (wt%)	
	ZrTiO ₄	TiO ₂	ZrTiO ₄	TiO ₂
ก	8750.7	1577.1	84.73	15.27
ข	8906.8	1320.9	87.08	12.92
ค	8521.3	1140.3	88.20	11.80
ง	8304.2	1489.2	84.79	15.21
จ	9092.3	1250.1	87.91	12.09
ฉ	8501.8	884.1	90.58	9.42
ช	8911.7	1525.8	85.38	14.62
ซ	8955.6	1313.6	87.21	12.79
ฎ	8255.3	801.2	91.15	8.85

ตารางที่ 4.6 แสดงผลการคำนวณปริมาณร้อยละโดยน้ำหนักของเฟส Zr ที่เกิด ณ เงื่อนไข
การแคลไซน์ต่าง ๆ ของสารผสมเมื่อใช้อัตราส่วนเซอร์โคเนียมต่อติตาเนียม
เป็น 1.0 : 1.0 โดยโมล

ผง Zr:Ti (1.0:1.0) ลำดับที่	Counts ของพีคหลัก		ปริมาณร้อยละโดยน้ำหนัก (wt%)	
	ZrTiO ₄	ZrO ₂	ZrTiO ₄	ZrO ₂
ก	9638.8	781.6	*	*
ข	10085.4	327.8	96.85	3.15
ค	11783.6	210.7	98.24	1.76
ง	10275.7	610.8	*	*
จ	11993.4	257.0	97.90	2.10
ฉ	13247.6	196.0	98.53	1.47
ช	8162.6	493.7	*	*
ซ	12178.9	296.1	97.63	2.37
ฎ	13527.8	147.2	98.92	1.08

* แสดงกรณีที่มีเฟสปรากฏมากกว่า 2 เฟสทำให้ไม่สามารถใช้สมการที่ 3.3 ได้

จากกราฟที่ 4.5 - 4.9 เมื่อทำการเปรียบเทียบกับแฟ้มข้อมูล JCPDS ของสารที่เกี่ยวข้องพบว่าตรงกับแฟ้มข้อมูลหมายเลข 21-1276 ซึ่งเป็นของ TiO₂ แฟ้มข้อมูลหมายเลข 37-1484 ซึ่งเป็นของ ZrO₂ และแฟ้มข้อมูลหมายเลข 34-415 ซึ่งเป็นของ ZrTiO₄ ตามลำดับ

เมื่อพิจารณากราฟที่ 4.5 พบว่าในทุกเงื่อนไขของการเผาแคลไซน์ จะมีพีค X-ray ส่วนใหญ่ตรงกับเฟสของ TiO₂ ที่ปะปนอยู่กับเฟสของ ZrTiO₄ โดยมีพีค X-ray หลักของ ZrTiO₄ ปรากฏที่มุม 2θ เท่ากับ 30.5° ปนอยู่จำนวนเล็กน้อย ซึ่งสามารถสังเกตได้จากความเข้มของพีค X-ray ของ ZrTiO₄ ต่ำและลดลง เมื่ออุณหภูมิเผาแคลไซน์เพิ่มขึ้น โดยสาเหตุของการลดลงของความเข้มพีคหลักของ ZrTiO₄ เมื่อเพิ่มอุณหภูมิอาจเนื่องมาจาก 1) ที่อุณหภูมิสูง ZrO₂ ไม่สามารถก่อเกิดเฟสของ ZrTiO₄ ได้ อาจเนื่องมาจากความร้อนที่ให้เข้าไปมีผลทำให้อะตอมของ ZrO₂ เกิดการแพร่กระจายตัวอยู่ภายในบริเวณที่มีอะตอมของ TiO₂ อย่างหนาแน่นและมีปริมาณที่ไม่เพียงพอต่อการก่อเกิดเฟส ZrTiO₄ อย่างพอเหมาะพอดีและ 2) ถ้า ZrO₂ สามารถก่อเกิดเป็นเฟสของ ZrTiO₄ ได้ ก็จะมีปริมาณที่น้อยมากจนไม่อาจจะตรวจวิเคราะห์ได้ด้วยวิธีการ XRD ที่ใช้อยู่และเมื่อคำนวณ

ปริมาณร้อยละโดยน้ำหนักของการเกิดเฟส $ZrTiO_4$ ดังแสดงในตารางที่ 4.2 พบว่ามีค่าอยู่ในช่วงร้อยละ 1.46-8.70 โดยน้ำหนัก โดยส่วนที่เหลือจะเป็นเฟสของ TiO_2

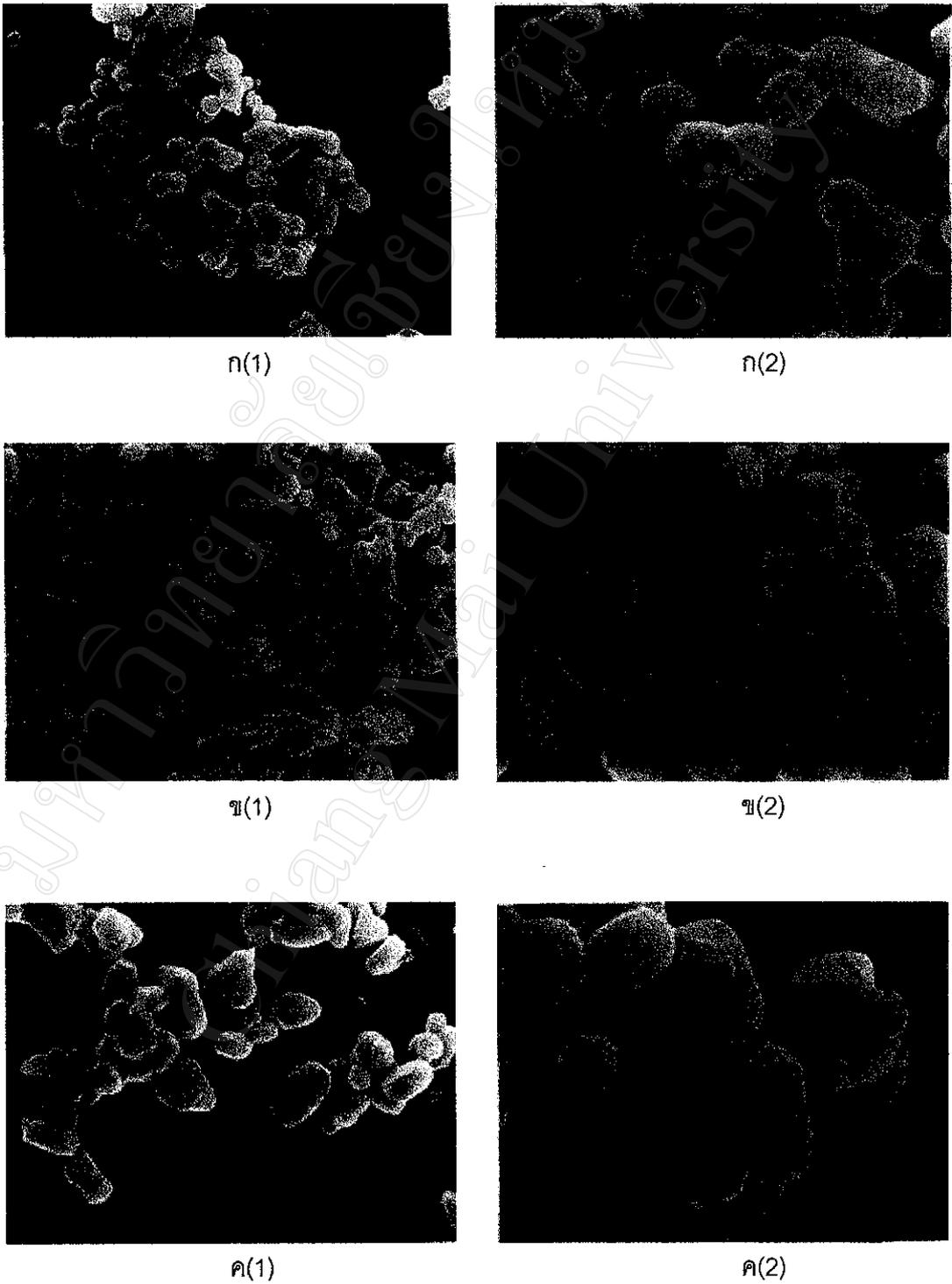
เมื่อพิจารณากราฟที่ 4.6 - 4.8 จะพบชุดของพีค X-ray ของ $ZrTiO_4$ เริ่มปรากฏชัดเจนขึ้น และพบว่ายังมีชุดของพีค X-ray ของ TiO_2 อยู่อีกมกรกในทุกเงื่อนไขของการเผาแคลไซน์ และเมื่อทำการคำนวณหาปริมาณร้อยละโดยน้ำหนักของเฟส $ZrTiO_4$ พบว่าได้ผลดังแสดงในตารางที่ 4.3-4.5 ตามลำดับ ส่วนในกรณีของสารในระบบ $Zr_xTi_{2-x}O_4$ ที่มีปริมาณของ ZrO_2 เพิ่มมากขึ้น จะมีปริมาณเฟสของ $ZrTiO_4$ ปรากฏเพิ่มมากขึ้นด้วยหลังจากที่ผ่านการเผาแคลไซน์ เมื่อใช้ปริมาณ ZrO_2 ต่อ TiO_2 เป็น 0.2:1.8, 0.4:1.6 และ 0.8:1.2 จะได้ค่าปริมาณร้อยละโดยน้ำหนักของเฟส $ZrTiO_4$ อยู่ในช่วงประมาณ 38 - 42 62 - 68 และ 85 - 91 ตามลำดับ

จากกราฟที่ 4.9 พบว่ามีชุดของพีค X-ray ของ $ZrTiO_4$ ปรากฏชัดเจนมากโดยมีชุดของพีค X-ray ของสารตั้งต้นทั้งสองปะปนอยู่จำนวนเล็กน้อยในทุกเงื่อนไขของการเผาแคลไซน์ ซึ่งพีคหลักของ ZrO_2 จะปรากฏที่มุม 2 θ เท่ากับ 28.4 องศา และพีคหลักของ TiO_2 จะปรากฏที่มุม 2 θ เท่ากับ 27.24 องศา ส่วนสารที่ผ่านการเผาแคลไซน์ด้วยอุณหภูมิที่สูงขึ้นและใช้ระยะเวลาในการเผาแช่นานขึ้นจะพบว่ามีความเข้มของพีค X-ray หลักของสารตั้งต้นทั้งสองลดลงโดยที่ตำแหน่งพีคหลักของ TiO_2 จะมีรูปร่างที่แคบลง และนอกจากนี้ยังพบอีกว่าความเข้มของพีค X-ray หลักของ $ZrTiO_4$ เพิ่มมากขึ้น ซึ่งน่าจะเกิดจากอุณหภูมิและระยะเวลาที่ใช้ในการเผาแช่ที่เพิ่มขึ้นทำให้สารตั้งต้นมีเวลาและพลังงานที่เพียงพอต่อการก่อเกิดเป็นเฟสของ $ZrTiO_4$ ในปริมาณที่เพิ่มมากขึ้น และเมื่อคำนวณหาปริมาณร้อยละโดยน้ำหนักของการเกิดเฟส $ZrTiO_4$ พบว่าได้ผลดังแสดงในตารางที่ 4.8 (เนื่องจากในการคำนวณจะใช้ความเข้มของพีค X-ray สูงสุดของ $ZrTiO_4$ กับ ZrO_2 เพราะที่ตำแหน่งพีค X-ray สูงสุดของ TiO_2 นั้นมีพีค X-ray ของสารแปลกปลอมปะปนมาด้วย ทำให้ไม่สามารถอ่านค่าความเข้มของ TiO_2 ได้) โดยพบว่ามีค่าอยู่ในช่วงร้อยละ 93 - 99 โดยน้ำหนัก จากผลการทดลองที่ได้นี้จึงอาจกล่าวได้ว่าการเผาแคลไซน์ให้ได้ปริมาณของเฟส $ZrTiO_4$ ที่มีความบริสุทธิ์มากกว่าร้อยละ 98 โดยน้ำหนัก ขึ้นไปควรทำการเผาแคลไซน์ด้วยอุณหภูมิ 1400 °ซ โดยใช้ระยะเวลาในการเผาแช่นาน 2, 3 หรือ 4 ชั่วโมง และนอกจากนี้ยังพบอีกว่าอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาแคลไซน์จะมีอิทธิพลต่อปริมาณของ $ZrTiO_4$ ที่เกิดขึ้นมากกว่าอิทธิพลของระยะเวลาที่ใช้ในการเผาแช่อย่างเห็นได้ชัด

จากการพิจารณากราฟที่ 4.5 - 4.8 ซึ่งแสดงถึงความสัมพันธ์ระหว่างการก่อเกิดเฟสของ $ZrTiO_4$ กับจำนวนโมลของสารตั้งต้นทั้งสอง พบว่าปริมาณของเฟส $ZrTiO_4$ ที่เกิดขึ้นนั้นจะขึ้นกับจำนวนโมลของสารตั้งต้น โดยในกรณีที่ใช้จำนวนโมลของสารตั้งต้นตามที่ได้คำนวณมาทั้งหมดจะเห็นได้ว่าปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นกับกรณีของสารผสม $Zr_xTi_{2-x}O_4$ ที่มีจำนวนโมลของ ZrO_2 หรือ TiO_2 ที่มากเกินไปอีกตัวหนึ่ง จะไม่สามารถก่อเกิดเป็นเฟสของ $Zr_xTi_{2-x}O_4$ ที่มีค่า x เป็น 0.2, 0.4, 0.6 และ 0.8 ได้ แต่จะเกิดเป็นเฟสของสารที่มีสูตรโมเลกุลเป็น $ZrTiO_4$ ปะปนอยู่กับสารตั้งต้นที่เหลือ จากการทำปฏิกิริยาซึ่งได้รับการยืนยันอย่างสอดคล้องกันดีกับผลงานวิจัยของนาย Chen, D.R. และ Jiao, X.L. [46] ที่อยู่ในรูปของเฟสไดอะแกรมแสดงความสัมพันธ์ระหว่างเฟส ZrO_2 และ TiO_2 กับ $ZrTiO_4$ ซึ่งจากผลการวิจัยนี้ พบว่าการเตรียมสารในระบบ $Zr_xTi_{2-x}O_4$ จะเป็นไปได้เพียงกรณีที่ที่มีค่า x เป็น 1 เท่านั้น ด้วยการเผาแคลไซต์ที่อุณหภูมิ 1400°C โดยมีระยะเวลาเผาแซนนาน 2, 3 หรือ 4 ชั่วโมง ตามลำดับ ดังนั้นในการทดลองขั้นต่อไปซึ่งจะมีการเตรียมเซรามิกของ $ZrTiO_4$ จึงได้เลือกใช้เงื่อนไขของการเผาแคลไซต์ที่อุณหภูมิ 1400°C โดยมีระยะเวลาเผาแซนนาน 2 ชั่วโมง (ซึ่งเป็นเงื่อนไขที่ใช้พลังงานน้อยที่สุด) สำหรับการเตรียมผงสารตั้งต้น $ZrTiO_4$

4.3 ผลการตรวจสอบลักษณะทางสัณฐานวิทยาของผงเซอร์โคเนียมิตาเนต

ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของผงเซอร์โคเนียมิตาเนตที่ผ่านการเผาแคลไซน์ด้วยอุณหภูมิ 1300 1350 และ 1400 °C โดยใช้ระยะเวลาเผาแช่นาน 2 ชั่วโมง สามารถแสดงได้ดังภาพถ่าย SEM ในรูปที่ 4.10 ซึ่งทางด้านซ้ายมือของรูปที่ 4.10 จะเป็นภาพถ่ายที่ใช้กำลังขยาย 5500 เท่า ส่วนภาพถ่ายทางด้านขวามือจะใช้กำลังขยายมากขึ้นเป็น 15000 เท่า ซึ่งจากรูปพบว่าลักษณะทางสัณฐานวิทยาของผง ZT ที่เตรียมได้ในช่วงอุณหภูมิดังกล่าวมีลักษณะรูปร่างที่ไม่แน่นอน แต่อุณหภูมิส่วนใหญ่มีรูปร่างค่อนข้างกลม เกาะกันอยู่อย่างหนาแน่น โดยมีการกระจายตัวของอนุภาคที่ไม่ดีนัก ทั้งนี้เนื่องจากอนุภาคผง ZT ที่เตรียมได้นี้มีขนาดอนุภาคที่เล็กมากจึงทำให้แต่ละอนุภาคมีพื้นที่ผิวจำเพาะสูงทำให้เกิดมีพลังงานพื้นผิวที่สูงด้วย อนุภาคเหล่านี้จึงเกิดการยึดเกาะติดกันขึ้น เพื่อที่จะได้ลดพลังงานพื้นผิวของระบบลง ทำให้มีความเสถียรสูงมากขึ้นตามหลักการพื้นฐานของเรื่องสสารและพลังงานทางฟิสิกส์นั่นเอง นอกจากนี้ยังสามารถสังเกตพบประโยชน์ของวิธีการใช้ลำอิเล็กตรอนเพื่อเก็บข้อมูลพื้นผิวของอนุภาคและแสดงผลออกมาเป็นรูปภาพที่มีความตื่นลึกแบบสามมิติดีกว่า การใช้อุณหภูมิเผาแคลไซน์ที่สูงขึ้นจะทำให้ได้ผง ZT ที่มีขนาดอนุภาคโตขึ้นด้วยดังตัวอย่างที่พบในรูปทางด้านขวามือ ซึ่งจะเห็นได้ว่าผงที่ผ่านการเผาแคลไซน์ด้วยอุณหภูมิ 1300 °C จะมีรูปร่างค่อนข้างกลมอย่างชัดเจน โดยมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของอนุภาคเหล่านี้อยู่ในช่วงประมาณ 0.75-1.63 ไมโครเมตร ส่วนผง ZT ที่ผ่านการเผาแคลไซน์ด้วยอุณหภูมิ 1350 °C จะสังเกตเห็นการเชื่อมต่อกันระหว่างอนุภาคเกิดขึ้นซึ่งแสดงให้เห็นว่าพลังงานความร้อนที่เพิ่มขึ้นนี้ได้ส่งผลต่อพฤติกรรมการแพร่ของอนุภาคหรืออะตอมในบริเวณรอยต่อระหว่างอนุภาคที่อยู่ติดกันจนทำให้เกิดมีลักษณะคล้ายสะพานเชื่อมต่อระหว่างสองอนุภาคที่อยู่ติดกันเกิดขึ้น จึงทำให้ไม่สามารถทำการวัดขนาดของอนุภาคเหล่านี้ได้อย่างแน่นอน และเมื่อพิจารณาอนุภาคผง ZT ที่ผ่านการเผาแคลไซน์ด้วยอุณหภูมิ 1400 °C จะสามารถสังเกตเห็นได้อย่างชัดเจนว่าอนุภาคผงที่ได้มีขนาดที่โตขึ้นมาก เนื่องจากการเพิ่มอุณหภูมิในการเผาได้ส่งผลทำให้อนุภาคเกิดการหลอมรวมกันเป็นอนุภาคขนาดใหญ่ (มีการแพร่กระจายของอนุภาคต่างๆ มากขึ้น) โดยพบว่าอนุภาคเหล่านี้มีรูปร่างไม่แน่นอนและมีขนาดอยู่ในช่วงประมาณ 1.0-2.6 ไมโครเมตร



รูปที่ 4.10 แสดงภาพถ่าย SEM ของผงเซอร์โคเนียมดีทาทาเนตเมื่อเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ

(ก) 1300 °C (ข) 1350 °C และ (ค) 1400 °C

4.4 ผลการตรวจสอบลักษณะและสมบัติทางกายภาพของเซรามิกเซอร์โคเนียมิตาเนดที่เตรียมได้

หลังจากการเตรียมผง $ZrTiO_4$ ด้วยการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1400 °ซ โดยใช้ระยะเวลาในการเผาแช่นาน 2 ชั่วโมง แล้วจึงนำไปทำการขึ้นรูปและเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิสูงกว่าการเผาแคลไซน์ เพื่อเตรียมเป็นเซรามิกที่มีความแข็งแรง คงทน มีความหนาแน่นสูง และให้ลักษณะโครงสร้างทางจุลภาค และสมบัติทางไฟฟ้าที่เหมาะสมกับการนำไปประยุกต์ใช้งาน โดยในงานวิจัยนี้ได้เลือกทำการเผาซินเตอร์ด้วยอุณหภูมิในช่วง 1450 ถึง 1600 °ซ ที่มีการใช้ระยะเวลาเผาแช่นาน 4, 6, 8, 10 และ 12 ชั่วโมง ด้วยการใช้อัตราการขึ้น-ลงอุณหภูมิกึ่งที่ 5 °ซ / นาที ดังรายละเอียดแสดงในตารางที่ 4.7

เมื่อพิจารณาลักษณะภายนอกของเซรามิก ZT ที่เตรียมได้ในทุกเงื่อนไขของการเผาซินเตอร์ พบว่ามีสีเหลืองอ่อนสม่ำเสมอทั่วทั้งชิ้นงาน จากการตรวจสอบสมบัติทางกายภาพของเซรามิก ZT ที่เตรียมได้ พบว่าได้ผลดังแสดงในตารางที่ 4.7 และรูปที่ 4.12 - 4.14 ตามลำดับ

จากการพิจารณารูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิก ZT ที่ผ่านการเผาซินเตอร์ด้วยเงื่อนไขต่างๆ ดังแสดงในรูปที่ 4.11 พบว่าในทุกเงื่อนไขของการเผาซินเตอร์จะได้รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่เป็นแบบเดียวกันหมดและสอดคล้องกับแฟ้มข้อมูล JCPDS หมายเลข 34-415 ที่มีโครงสร้างผลึกเป็นแบบที่มีการจัดเรียงตัวของไอออนบวกอย่างไม่เป็นระเบียบ (disorder) โดยที่อุณหภูมิสูงผลึกจะมีการเปลี่ยนแปลงความยาวตามแนวแกนในลักษณะที่ไม่ทำให้โครงสร้างผลึกโดยรวมเกิดการเปลี่ยนแปลงไปจากเดิมเช่นเดียวกับที่มีรายงานมาก่อน [10-12, 17, 23, 32, 35-36] ซึ่งแสดงให้เห็นว่าเซรามิก ZT เป็นสารที่มีโครงสร้างผลึกที่เป็นเอกลักษณ์เฉพาะตัวและมีความเสถียรสูงมาก และเมื่อพิจารณาพิกัด X-ray ในรูปที่ 4.11 โดยละเอียดจะสามารถสังเกตเห็นพิกัด X-ray ที่มีการเปลี่ยนแปลงไปจากชุดพิกัด X-ray ปกติของแฟ้มข้อมูลใน JCPDS ดังนี้

ตารางที่ 4.7 แสดงอิทธิพลของเงื่อนไขการเผาซินเตอร์ที่ใช้ในการเตรียมของเซรามิก ZT ต่อค่าความหดตัว (S) ค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ (ρ) และค่าความพรุนสัมพัทธ์ (P)

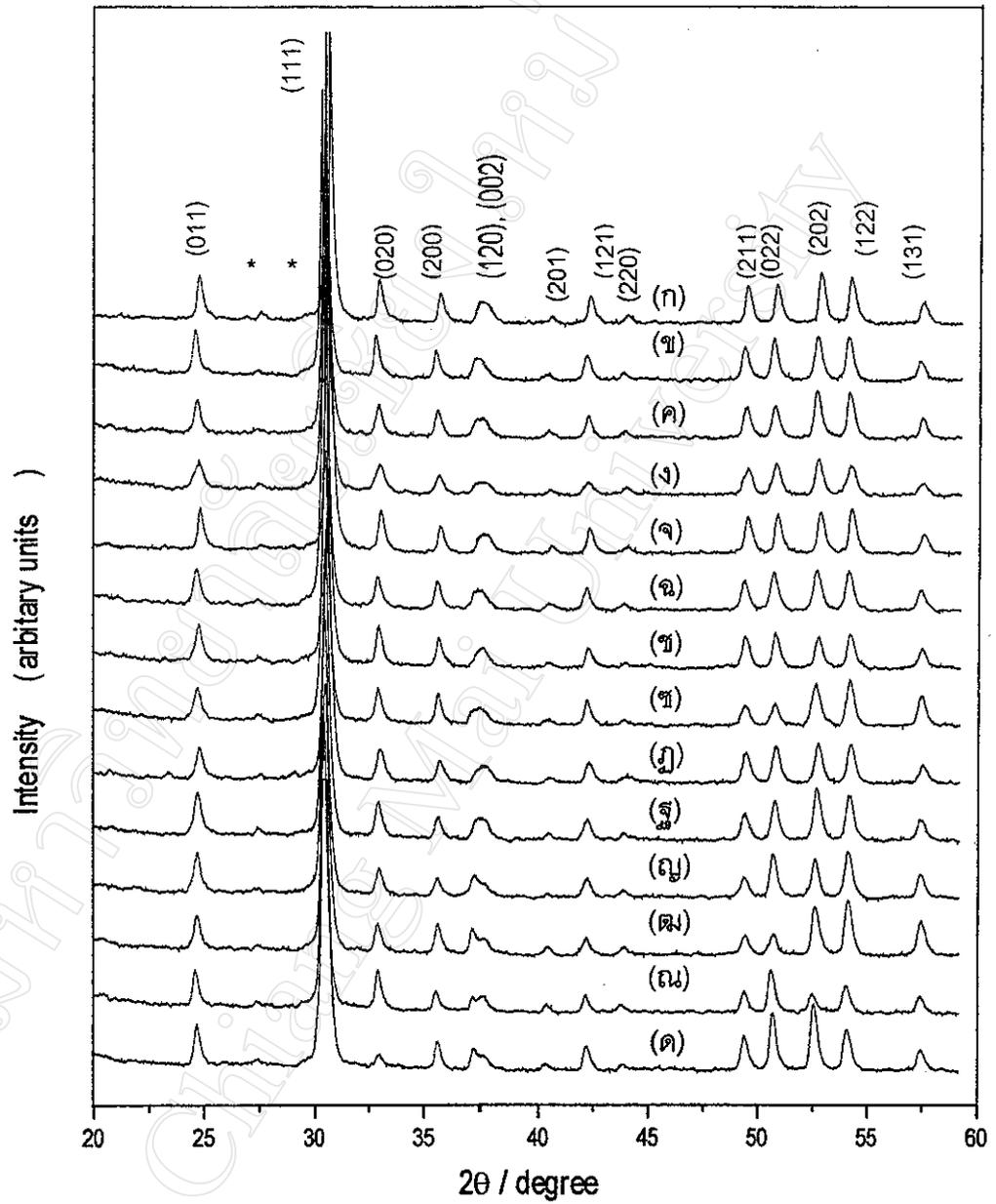
สารตัวอย่าง	เงื่อนไขการเผาซินเตอร์		S (%)	P (%)	P (%)
	อุณหภูมิ (°C)	ระยะเวลาเผา (ชั่วโมง)			
(ก)	1450	4	9.05	78.32	29.13
(ข)	1500	4	13.03	93.33	56.61
(ค)	1550	4	16.06	96.85	60.82
(ง)	1600	4	15.92	95.22	61.47
(จ)	1450	6	10.32	78.97	27.93
(ฉ)	1500	6	14.07	87.58	47.82
(ช)	1550	6	15.42	92.34	50.35
(ซ)	1600	6	15.57	93.33	57.54
(ฎ)	1450	8	12.34	83.98	39.49
(ฏ)	1500	8	12.52	85.28	40.90
(ณ)	1550	8	15.80	94.94	59.02
(ดม)	1600	8	15.32	93.84	56.35
(ณ)	1600	10	14.47	93.05	51.31
(ด)	1600	12	14.22	92.36	50.62

1) ที่ระนาบ (120) พิค X-ray ที่ปรากฏจะมีลักษณะที่อ่อนคล้ายกับว่ามีสองพีกซ้อนกัน อยู่ในขณะที่เพิ่มข้อมูลหมายเลขดังกล่าวจะมีรายงานว่าควรมีเพียงพีกเดียวและเมื่อเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิสูงขึ้นพบว่า ณ ตำแหน่งนี้จะเกิดการแยกออกของพีกจนกลายเป็นสองพีกดังตัวอย่างในเซรามิกที่เผาด้วยอุณหภูมิซินเตอร์ 1600 °C ที่ใช้ระยะเวลาเผานานแตกต่างกัน (6, 8, 10 และ 12 ชั่วโมงดังรูปที่ 4.11 (ง) (ซ) (ดม) และ (ณ) ตามลำดับ) และเมื่อทำการตรวจค้นวารสารทางวิชา

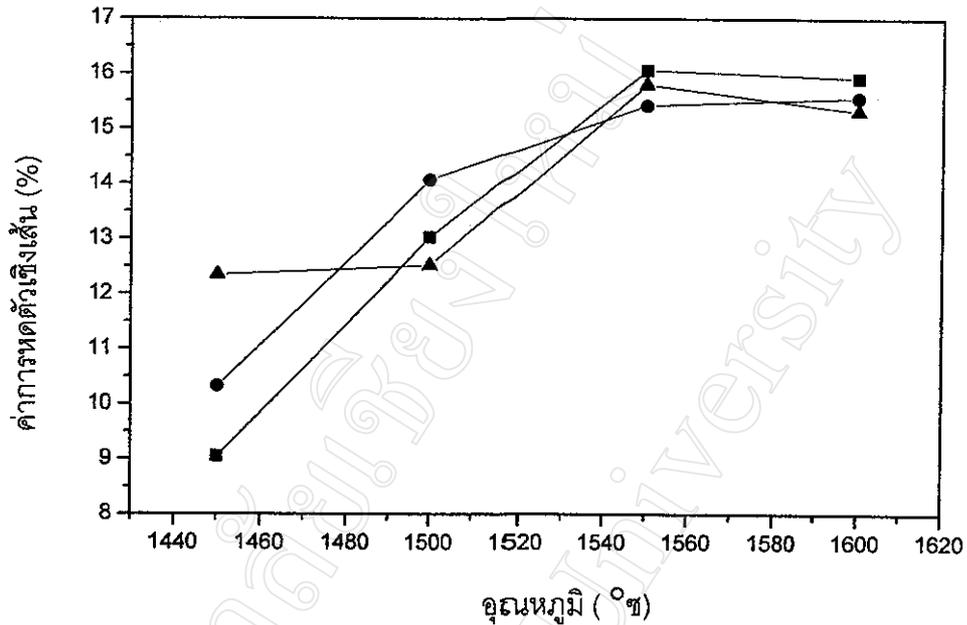
การที่เกี่ยวข้องพบว่า ตรงกับที่เคยมีผู้รายงานเรื่องผล XRD ของเซรามิก ZT ในกรณีของมุม 2θ ที่ประมาณ 37-38.5 องศา ว่าอาจมีพีคของระนาบ (120) และ (002) รวมกันอยู่ [32,35]

2) ณ ตำแหน่งมุมที่มีเครื่องหมาย * ในรูปที่ 4.11 นั้นมีความสอดคล้องเป็นอย่างดีกับรายงานผลการวิจัยของ Alexandre และคณะ [35] ที่เคยสันนิษฐานไว้ว่าอาจจะเป็นผลจากการเกิดเป็น superlattice ชั้นที่มุม 2θ ค่าต่างๆ และมักจะเกิดขึ้นในกรณีของเซรามิก ZT ที่อุณหภูมิต่ำเท่านั้น เพราะว่าโครงสร้างผลึกของ ZT ที่อุณหภูมิต่ำจะมีการจัดเรียงตัวของไอออนบวกที่ค่อนข้างเป็นระเบียบ (order) มากกว่าในกรณีของอุณหภูมิสูงนั่นเอง อย่างไรก็ตามการศึกษาถึงพฤติกรรมการเปลี่ยนแปลงเฟสระหว่าง disorder กับ order ใน ZT นั้นจะต้องอาศัยเทคนิค TEM ซึ่งก็ได้มีผู้ทำการศึกษาไว้แล้ว และได้อธิบายไว้ว่า เซรามิก ZT ที่เป็นแบบ disorder นั้นจะมีลักษณะเป็นดังรูปที่ 2.1 กล่าวคือจะมีโครงสร้างที่คล้ายคลึงกับลักษณะโครงสร้างแบบ $\alpha\text{-PbO}_2$ ในทางตรงกันข้ามสำหรับเซรามิก ZT ที่เป็นแบบ order นั้นจะมีโครงสร้างอยู่สองแบบด้วยกันคือ ก) โครงสร้างที่มีความยาวตามแนวแกน a เป็น $a_{\text{ord}} = 3a_{\text{dis}}$ มีสูตรโครงสร้างโมเลกุลคล้าย ZrTi_2O_6 และ ข) โครงสร้างที่มีความยาวตามแนวแกน a เป็น $a_{\text{ord}} = 2a_{\text{dis}}$ มีสูตรโครงสร้างโมเลกุลเป็น ZrTiO_4 [10-12,32]

3) ความเข้มของระนาบ (220) (022) (202) (121) และ (122) มีสัดส่วนของค่าความเข้มสัมพัทธ์ที่เปลี่ยนไปจากเดิมเมื่อใช้อุณหภูมิเผาขึ้นเตอรุ่มเพิ่มสูงขึ้นโดยเฉพาะที่อุณหภูมิมากกว่า 1550°C อันได้แก่ (ข), (ฐ), (ญ), (ฒ), (ณ) และ (ด) ซึ่งอาจจะมีสาเหตุหลักมาจากการเพิ่มอุณหภูมิดังกล่าวไปมีผลต่อการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกของ ZT ให้เกิดมีลักษณะโครงสร้างสองแบบคือระหว่างแบบที่มีอัตราส่วนของ Zr:Ti แบบได้สัดส่วนกับแบบไม่ได้สัดส่วนขึ้น จากการอาศัยสมมติฐานเดิมที่ว่าอะตอมของ Zr^{+4} กับ Ti^{+4} จะมีการจัดเรียงตัวกันเป็นแบบสองชั้นคือ Zr-Zr-Ti-Ti-Zr-Zr หรือ $\text{ZZ}^{\text{II}}\text{ZZ}_{\text{II}}$ [17, 23, 32; 35, 36] หรือ อาจเกิดการจัดเรียงตัวของอะตอม Zr^{+4} และ Ti^{+4} แบบที่ทำให้ระยะทางในแนวแกน a ของเซลล์หน่วยมีการเปลี่ยนแปลงไปก็ได้

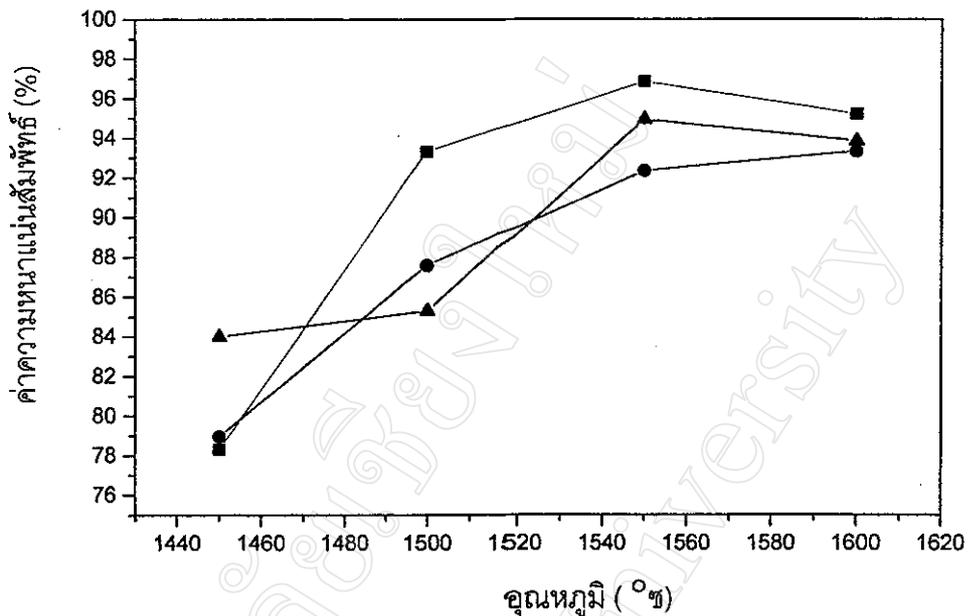


รูปที่ 4.11 แสดง XRD patterns ของเซรามิก ZT ที่ผ่านการเผาขึ้นเตอร้ด้วยเงื่อนไขต่างๆ



รูปที่ 4.12 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าการหดตัวเชิงเส้นกับอุณหภูมิซินเตอร์ของ เซรามิก ZT เมื่อใช้ระยะเวลาเผาแช่นาน (—■—) 4 , (—●—) 6 และ (—▲—) 8 ชั่วโมง ตามลำดับ

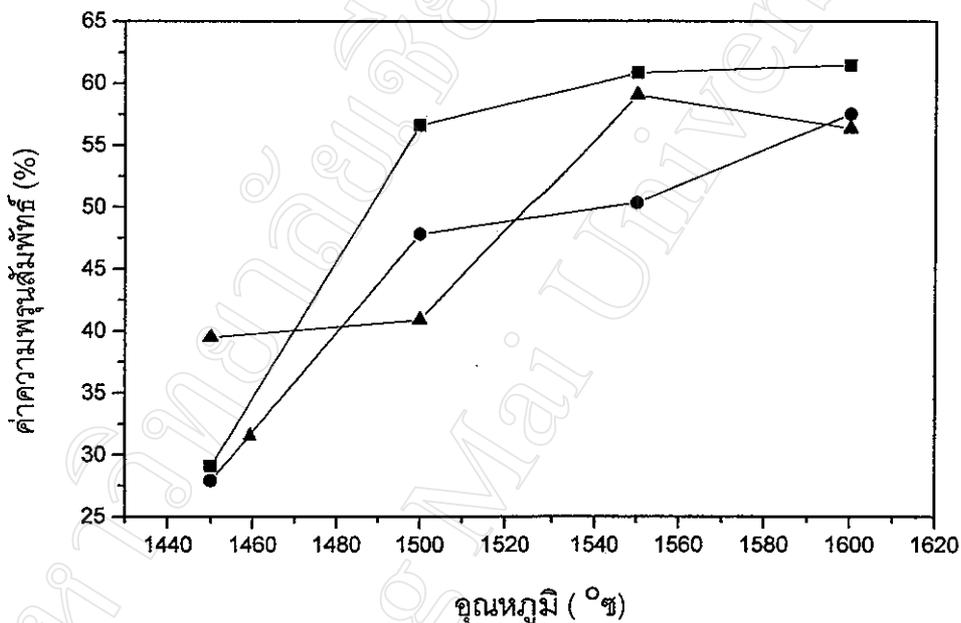
เมื่อพิจารณารูปที่ 4.12 ซึ่งแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าการหดตัวเชิงเส้นกับอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาซินเตอร์ที่มีระยะเวลาในการเผาแช่นานต่างกัน เมื่อใช้ระยะเวลาเผาแช่นาน 4 และ 6 ชั่วโมง เซรามิก ZT จะมีค่าการหดตัวเชิงเส้นเพิ่มสูงขึ้นอย่างรวดเร็วเมื่ออุณหภูมิในการเผาซินเตอร์สูงขึ้น และพบว่าเซรามิก ZT ที่เตรียมได้ในงานวิจัยนี้จะมีค่าการหดตัวเชิงเส้นอยู่ที่ประมาณร้อยละ 15 - 16 เมื่อใช้อุณหภูมิในการเผาซินเตอร์ที่สูงขึ้นและพบว่าเซรามิก ZT ที่เตรียมได้จะมีค่าความหดตัวมากที่สุดเมื่อใช้อุณหภูมิในการเผาซินเตอร์ที่ 1550 °C ในขณะที่เมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิในการเผาซินเตอร์เป็น 1600 °C เซรามิก ZT ที่เตรียมได้กลับมีค่าการหดตัวลดลงเล็กน้อย ทั้งนี้คาดว่าอุณหภูมิดังกล่าวนี้มากเกินไปทำให้เกิดการจัดเรียงอะตอมกันใหม่ในลักษณะที่ไม่แน่นอนที่สุดเหมือนในกรณีของ 1550 °C นั่นเอง ส่วนในกรณีของเซรามิก ZT ที่ใช้ระยะเวลาในการเผาแช่นานมากถึง 8 ชั่วโมง จะพบว่ามีค่าการหดตัวสูงถึงร้อยละ 12 เมื่อใช้อุณหภูมิในการเผาซินเตอร์ที่ต่ำเพียง 1450 °C ทั้งนี้คงเป็นเพราะการใช้ระยะเวลาในการเผาแช่นาน ทำให้เซรามิก ZT ได้รับความร้อนและช่วงเวลาที่มากพอต่อการเกิดแน่นตัวนั่นเอง



รูปที่ 4.13 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์กับอุณหภูมิซินเตอร์ของ เซรามิก ZT เมื่อใช้ระยะเวลาเผาแช่นาน (—■—) 4, (—●—) 6 และ (—▲—) 8 ชั่วโมง ตามลำดับ

เมื่อพิจารณารูปที่ 4.13 ซึ่งแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าความหนาแน่นกับอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาซินเตอร์ที่มีการใช้ระยะเวลาในการเผาแช่นานต่างกัน พบว่า เมื่อใช้ระยะเวลาในการเผาแช่น้อย เซรามิก ZT จะมีค่าความหนาแน่นเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว เมื่อใช้อุณหภูมิในการเผาซินเตอร์ที่สูงขึ้นและพบว่าเซรามิก ZT ที่เตรียมได้จะมีค่าความหนาแน่นสูงสุดอยู่ที่ประมาณร้อยละ 97 ของค่าทางทฤษฎี เมื่อใช้อุณหภูมิในการเผาซินเตอร์ที่ 1550 °C ในขณะที่เมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิในการเผาซินเตอร์เป็น 1600 °C เซรามิก ZT ที่เตรียมได้กลับมีค่าความหนาแน่นลดลงเล็กน้อย ทั้งนี้ คาดว่าอุณหภูมิดังกล่าวนี้มากเกินไปจนทำให้เกิดการจัดเรียงอะตอมกันใหม่ในลักษณะที่ไม่แน่นที่สุดเหมือนในกรณีของ 1550 °C นั่นเอง ส่วนประเด็นการสูญเสียองค์ประกอบทางเคมีนั้นไม่น่าจะเป็นไปได้ เพราะจากการตรวจสอบด้วยเทคนิค XRD นั้นไม่พบว่ามีสารแปลกปลอมเกิดขึ้นเลย นอกจากนี้เมื่อนำพฤติกรรมของการเปลี่ยนแปลงความหนาแน่นดังกล่าวมาเปรียบเทียบกับพฤติกรรมของการเปลี่ยนแปลงของค่าความหดตัวเชิงเส้นของชิ้นงานที่อุณหภูมิเผาซินเตอร์ทุก ๆ ค่าเดียวกัน จะสามารถสังเกตเห็นได้ว่า พฤติกรรมทั้งสองนี้มีความสอดคล้องกันเป็นอย่างดี ส่วนในกรณีของเซรามิก ZT ที่ใช้ระยะเวลาในการเผาแช่นานมากถึง 8 ชั่วโมง จะพบว่ามีค่าความหนา

แน่นสูงถึงร้อยละ 84 ของค่าความหนาแน่นทางทฤษฎีเมื่อใช้อุณหภูมิในการเผาซินเตอร์ที่ต่ำเพียง 1450 °ซ ทั้งนี้คงเป็นเพราะการใช้ระยะเวลาในการเผาแซ่ที่นานมากจน ทำให้เซรามิก ZT ได้รับความร้อนและระยะเวลาที่มากพอต่อการเกิดแน่นตัวนั่นเอง ดังนั้น ผลการวิจัยนี้จึงชี้ให้เห็นว่าระยะเวลาที่ใช้ในการเผาแซ่ก็มีผลต่อการแน่นตัวของเซรามิก ZT เช่นกัน เพียงแต่ไม่โดดเด่นเท่ากับอิทธิพลของอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาซินเตอร์



รูปที่ 4.14 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าความพรุนสัมพัทธ์กับอุณหภูมิซินเตอร์ของเซรามิก ZT เมื่อใช้ระยะเวลาเผาแซ่นาน (—■—) 4 , (—●—) 6 และ (—▲—) 8 ชั่วโมง ตามลำดับ

เมื่อพิจารณารูปที่ 4.14 ซึ่งแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าความพรุนสัมพัทธ์กับอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาซินเตอร์ที่มีการใช้ระยะเวลาในการเผาแซ่นานต่างกัน พบว่าเมื่อใช้ระยะเวลาในการเผาแซ่ 4 และ 6 ชั่วโมง ค่าความพรุนสัมพัทธ์ของเซรามิก ZT มีลักษณะการเพิ่มขึ้นเป็นแบบพาราโบลา กับอุณหภูมิในการเผาซินเตอร์ที่สูงขึ้นถึง 1600 °ซ นั่นคืออุณหภูมิในการเผาซินเตอร์ที่สูงขึ้นมีผลต่อการจัดเรียงตัวของอะตอมให้มีความแน่นมากขึ้น หรือช่วยลดปริมาณของช่องว่างที่เกิดขึ้นในเนื้อเซรามิก ค่าความพรุนสัมพัทธ์ของเซรามิก ZT ที่เตรียมได้จึงมีค่าเพิ่มมากขึ้น ส่วนในกรณีของเซรามิก ZT ที่ใช้ระยะเวลาในการเผาแซ่นานมากถึง 8 ชั่วโมง จะพบว่ามีค่าความพรุนสัมพัทธ์

สูงถึงร้อยละ 40 เมื่อใช้อุณหภูมิในการเผาซินเตอร์ที่ต่ำเพียง 1450°C ทั้งนี้คงเป็นเพราะการใช้ระยะเวลาในการเผาแช่นาน ทำให้เซรามิก ZT ได้รับความร้อนที่มากพอต่อการเกิดแน่นตัวนั่นเอง

นอกจากนี้เมื่อนำพฤติกรรมเปลี่ยนแปลงความหนาแน่น พฤติกรรมเปลี่ยนแปลงของค่าความหดตัวเชิงเส้น มาเปรียบเทียบกับพฤติกรรมเปลี่ยนแปลงของค่าความพรุนสัมพัทธ์ของชิ้นงานที่อุณหภูมิเผาซินเตอร์ทุก ๆ ค่าเดียวกัน จะสามารถสังเกตเห็นได้ว่า ที่อุณหภูมิ 1600°C พฤติกรรมเปลี่ยนแปลงความหนาแน่นและพฤติกรรมเปลี่ยนแปลงของค่าความหดตัวเชิงเส้นลดลง แต่สำหรับพฤติกรรมเปลี่ยนแปลงของค่าความพรุนสัมพัทธ์กลับเพิ่มขึ้น อาจเนื่องมาจากว่าพลังงานความร้อนที่มากเกินไปผลทำให้รูพรุนเกิดการแพร่รวมกัน แล้วถูกจำกัดให้มีขนาดเล็กลงและเกิดเป็นรูพรุนแบบปิดเพิ่มจำนวนมากขึ้น ดังนั้น ผลการวิจัยนี้จึงชี้ให้เห็นว่าระยะเวลาที่ใช้ในการเผาแช่ก็มีผลต่อการแน่นตัวหรือการเกิดรูพรุนของเซรามิก ZT เช่นกัน เพียงแต่ไม่โดดเด่นเท่ากับอิทธิพลของอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาซินเตอร์

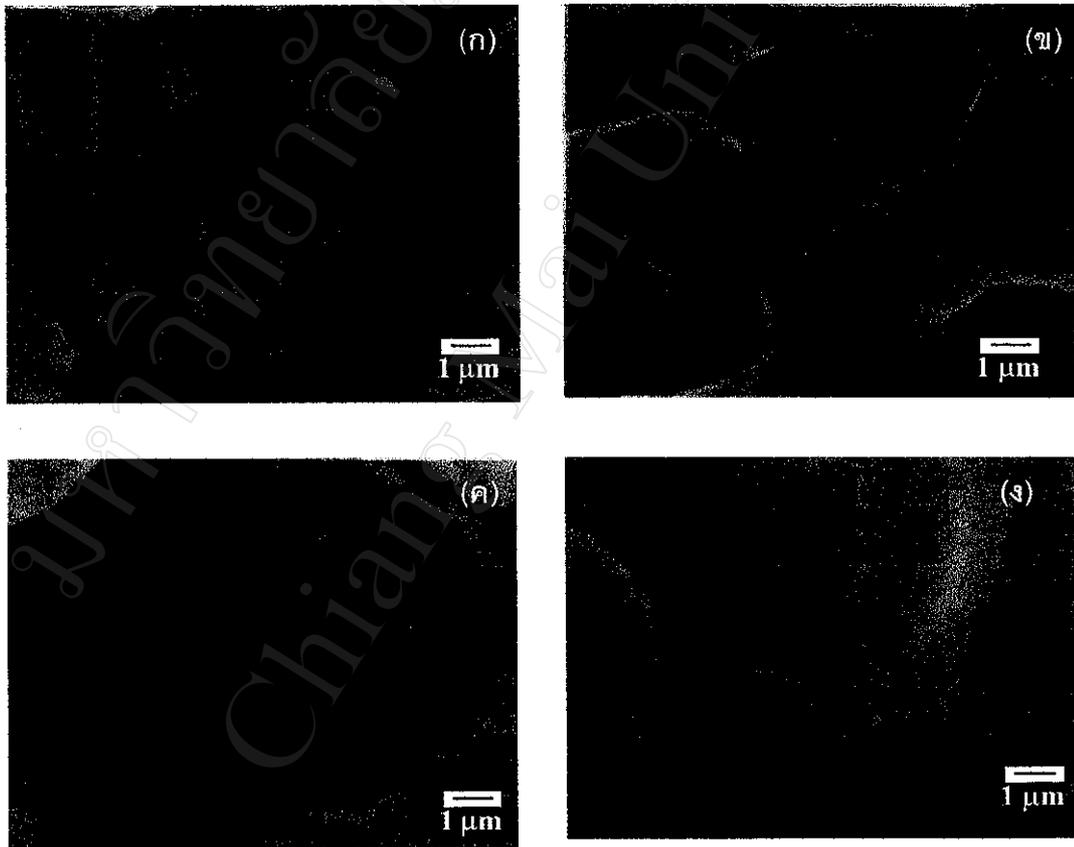
4.5 ผลการตรวจสอบลักษณะโครงสร้างจุลภาคของเซรามิกเซอร์โคเนียมิตานเนต

ในกระบวนการเผาซินเตอร์เซรามิกจะมีการให้พลังงานความร้อนจากภายนอกแก่ชิ้นงาน เพื่อกระตุ้นให้เกิดมีแรงขับที่ทำให้มีการเปลี่ยนแปลงของอนุภาคผงโดยการเกิดกลไกการแพร่ เคลื่อนย้ายมวลของอนุภาคผงและเกิดกระบวนการทางจลนพลศาสตร์ที่ทำให้มีการเชื่อมต่อกันของอนุภาคผงที่อยู่ติดกันและเกิดการลดขนาดและ/หรือ จำนวนรูพรุนที่อยู่ภายในเซรามิกให้ลดลงหรือหมดไป ซึ่งผลของพลังงานความร้อนเหล่านี้จะทำให้วัสดุเกิดความเค้นและความเครียดทั้งภายในและภายนอกอันเนื่องมาจากการเกิดการต้านทานการเคลื่อนที่ของระบบในขณะที่มีการแพร่เกิดขึ้นนั่นเอง การเปลี่ยนแปลงเพื่อลดระดับพลังงานที่สะสมของอนุภาคด้วยการเชื่อมต่อกันของอนุภาคที่มีลักษณะโครงสร้างและแนวการจัดเรียงตัวแบบเดียวกันเข้าด้วยกัน พวกที่มีลักษณะแตกต่างจากกลุ่มส่วนใหญ่จะถูกกันหรือแยกออกไปอยู่ที่บริเวณขอบนอกสุดของกลุ่มซึ่งจะสามารถสังเกตได้จากการเกิดขึ้นมาของขอบเกรนนั่นเอง และหากยังมีพลังงานความร้อนหลงเหลืออยู่ในระบบอีก หรือมีการให้พลังงานแก่ระบบต่อไปอีก ระบบก็จะต้องพยายามหาวิธีลดพลังงานของระบบลงให้เหลือน้อยที่สุดด้วยกลไกอื่นๆ เช่น การเปลี่ยนแปลงสถานะจากการเป็นของแข็งให้กลายเป็นของเหลวหรือแก๊ส เป็นต้น หรือเกิดการแตกหักออกเป็นชิ้นๆ

สิ่งต่างๆ ที่เกิดขึ้นเหล่านี้ล้วนเป็นไปตามเงื่อนไขพื้นฐานซึ่งสามารถอธิบายได้ด้วยกฎทรงพลังงานเบื้องต้น แต่อย่างไรก็ตามการนำไปประยุกต์ใช้ในการอธิบายพฤติกรรมของการซินเตอร์เซรามิกแต่ละชนิดนั้น จำเป็นต้องอาศัยความเข้าใจในธรรมชาติและปัจจัยสำคัญที่เกี่ยวข้องกับระบบของวัสดุที่กำลังพิจารณาเฉพาะเป็นรายๆ ไป ดังตัวอย่างที่จะนำมาใช้กับกรณีของการเผาซินเตอร์เซรามิก ZT ในงานวิจัยนี้โดยจะทำการศึกษาถึงอิทธิพลของอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาซินเตอร์ที่มีผลต่อพฤติกรรมหรือลักษณะการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นกับโครงสร้างทางจุลภาคของเซรามิก ZT โดยอาศัยเทคนิคของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดเข้ามาช่วยในการศึกษาข้อมูลที่ได้ดังต่อไปนี้

เมื่อพิจารณารูปที่ 4.15 (ก) ซึ่งใช้กำลังขยาย 9000 เท่า เซรามิก ZT ที่ได้มีลักษณะที่ประกอบด้วยการเกาะกันของอนุภาคคล้ายตอนเป็นอนุภาคผงและสามารถสังเกตเห็นการเชื่อมต่อกันของอนุภาคเพียงเล็กน้อย มีรูพรุนขนาดใหญ่เกิดขึ้นจำนวนมากและนอกจากนี้ยังเห็นได้อย่างชัดเจนเมื่อเทียบกับสภาวะการเผาซินเตอร์แบบ solid stage sintering ควรเป็นแบบ Initial state

ของการเผาซินเตอร์ สำหรับรูป (ข) พบว่าเซรามิก ZT ที่ผ่านการเผาซินเตอร์ด้วยอุณหภูมิ 1500 °ซ จะเห็นการเชื่อมต่อของอนุภาคได้อย่างชัดเจนใน 3 มิติ ซึ่งในขั้นตอนนี้ขนาดและจำนวนของรูพรุน จะลดลงอย่างมากเมื่อเทียบกับรูป (ก) จึงน่าจะเป็นขั้นตอนการเกิด Intermediate state ของการเผาซินเตอร์แบบ solid stage sintering ซึ่งตามหลักการพื้นฐานแล้วกระบวนการนี้จะมีผลทำให้เซรามิกมีความหนาแน่นเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว ส่วนในรูป (ค) และ (ง) นั้นสอดคล้องกับขั้นตอน Final state ของกระบวนการเผาซินเตอร์เนื่องจากรูพรุนที่อยู่ภายในเซรามิกได้ถูกกำจัดให้มีจำนวนน้อยลงมากเนื่องจากการแพร่อนุภาคจากแรงขับเคลื่อนของการใช้อุณหภูมิที่สูงขึ้น จนเกิดเป็นเกรนที่มีการเติบโตของเกรนอย่างชัดเจนและได้เป็นโครงสร้างทางจุลภาคของเซรามิก ZT ขึ้นมาในที่สุด

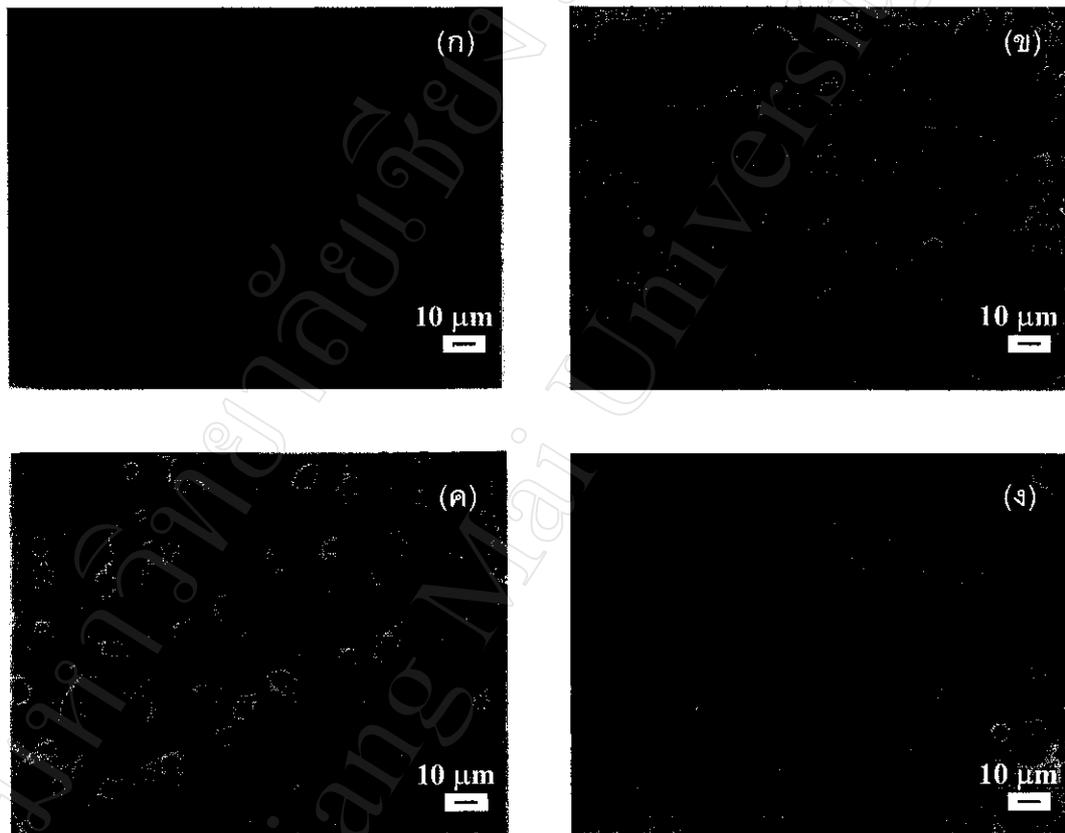


รูปที่ 4.15 แสดงภาพถ่าย SEM พื้นผิวหน้าของเซรามิก ZT ที่ผ่านการเผาซินเตอร์ด้วยอุณหภูมิ (ก) 1450 °ซ (ข) 1500 °ซ (ค) 1550 °ซ และ (ง) 1600 °ซ และระยะเวลาในการเผาแช่นาน 4 ชั่วโมง

ถ้าอนุภาคผงเกิดกระบวนการเชื่อมต่อกันระหว่างอนุภาคได้ดีจะส่งผลโดยตรงกับค่าร้อยละของการหดตัว ความหนาแน่นสัมพัทธ์ และ ค่าความพรุนสัมพัทธ์ให้มีค่ามากตามไปด้วย ดังแสดงในรูปที่ 4.15 (ก) และ (ข) ซึ่งพบว่ามีความสอดคล้องกับกราฟรูปที่ 4.12-4.14 เป็นอย่างดี โดยเซรามิก ZT ที่ผ่านการเผาซินเตอร์ในช่วงอุณหภูมิ 1450 - 1500 °ซ จะมีค่าร้อยละของการหดตัว ค่าความหนาแน่น และ ค่าความพรุนสัมพัทธ์เพิ่มสูงขึ้นตามอุณหภูมิเผาซินเตอร์ที่เพิ่มขึ้น เนื่องจากเกิดการเชื่อมต่อกันระหว่างอนุภาคทำให้เกรนที่ได้มีขนาดใหญ่ขึ้น เมื่อพิจารณารูปที่ 4.15 (ค) และ (ง) จะพบว่าโครงสร้างทางจุลภาคของเซรามิกที่ได้มีลักษณะเกรนที่มีความหนาแน่นมากขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับกราฟรูปที่ 4.12-4.14 ส่วนเซรามิก ZT ที่ผ่านการเผาซินเตอร์ในช่วงอุณหภูมิ 1550 - 1600 °ซ จะมีค่าความหนาแน่นที่ใกล้เคียงกับค่าความหนาแน่นทางทฤษฎีของ ZT ที่ช่วงอุณหภูมิดังกล่าว ซึ่งค่าต่างๆ เหล่านี้จะเริ่มคงที่ถึงแม้ว่าจะมีการเพิ่มอุณหภูมิให้สูงขึ้นและพบว่าเซรามิก ZT จะมีค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ที่ซินเตอร์ด้วยอุณหภูมิ 1600 °ซ ลดลงต่ำกว่าเซรามิกที่เผาซินเตอร์ด้วยอุณหภูมิ 1550 °ซ เพียงเล็กน้อยอาจมีสาเหตุมาจากความบกพร่องในเนื้อเซรามิกที่ไม่สามารถกำจัดได้ไม่ว่าจะเป็นจากการให้ความร้อนหรือเทคนิคในการทดลอง ความบกพร่องเหล่านี้ได้แก่การเกิดรูพรุนแบบปิดภายในเกรน รอยแตก และช่องว่างระหว่างเกรนที่น้ำไม่สามารถเข้าแทนที่ได้เมื่อทำการต้มในกระบวนการหาค่าความหนาแน่น

เมื่อนำเซรามิกที่ถูกขัดผิวหน้าด้านบนออกไปตรวจสอบด้วยกล้อง SEM พบว่าสามารถสังเกตเห็นพฤติกรรมของรูพรุนที่มีความสัมพันธ์กับอุณหภูมิเผาซินเตอร์อย่างชัดเจนดังแสดงในรูปที่ 4.16 และ 4.17 ตามลำดับ เมื่อพิจารณารูปที่ 4.16 ซึ่งเป็นภาพถ่าย SEM ของเซรามิก ZT ที่กำลังขยาย 500 เท่า และรูปที่ 4.17 ซึ่งเป็นภาพถ่าย SEM ที่เพิ่มกำลังขยายเป็น 2000 เท่า พบว่าเซรามิก ZT ที่ผ่านการเผาซินเตอร์ด้วยอุณหภูมิ 1450 °ซ จะมีรูพรุนขนาดเล็กจำนวนมากกระจายตัวอยู่อย่างสม่ำเสมอทั่วทั้งชิ้นงาน ส่วนเซรามิกที่ผ่านการเผาซินเตอร์ด้วยอุณหภูมิ 1500 °ซ จะสามารถสังเกตเห็นรูพรุนที่มีขนาดใหญ่ขึ้นและมีรูปร่างไม่แน่นอนปรากฏกระจายอยู่ทั่วทั้งชิ้นงานอย่างชัดเจนเช่นกัน และเมื่อพิจารณาเซรามิก ZT ที่ผ่านการเผาซินเตอร์ด้วยอุณหภูมิที่สูงขึ้นไปอีก (รูป (ค) และ (ง)) ก็จะมีพฤติกรรมของรูพรุนที่มีลักษณะไปในแนวเดียวกัน กล่าวคือ รูพรุนในเซรามิกที่ผ่านการเผาซินเตอร์ด้วยอุณหภูมิสูงกว่าจะมีขนาดส่วนใหญ่โตกว่า แต่จะมีจำนวนของรูพรุนต่อหน่วยพื้นที่ลดลงอย่างเห็นได้ชัด ซึ่งจากภาพถ่าย SEM เหล่านี้สามารถอธิบายได้ว่า การใช้อุณหภูมิเผาซินเตอร์เริ่มต้นที่ 1450 °ซ นั้นเพียงพอต่อการเคลื่อนย้ายอนุภาคให้เกิดการเชื่อมต่อกันเป็นเซรามิกที่มีเนื้อแน่นในระดับหนึ่งได้ แต่ก็ยังไม่มากพอที่จะทำให้สามารถเกิดความหนาแน่น

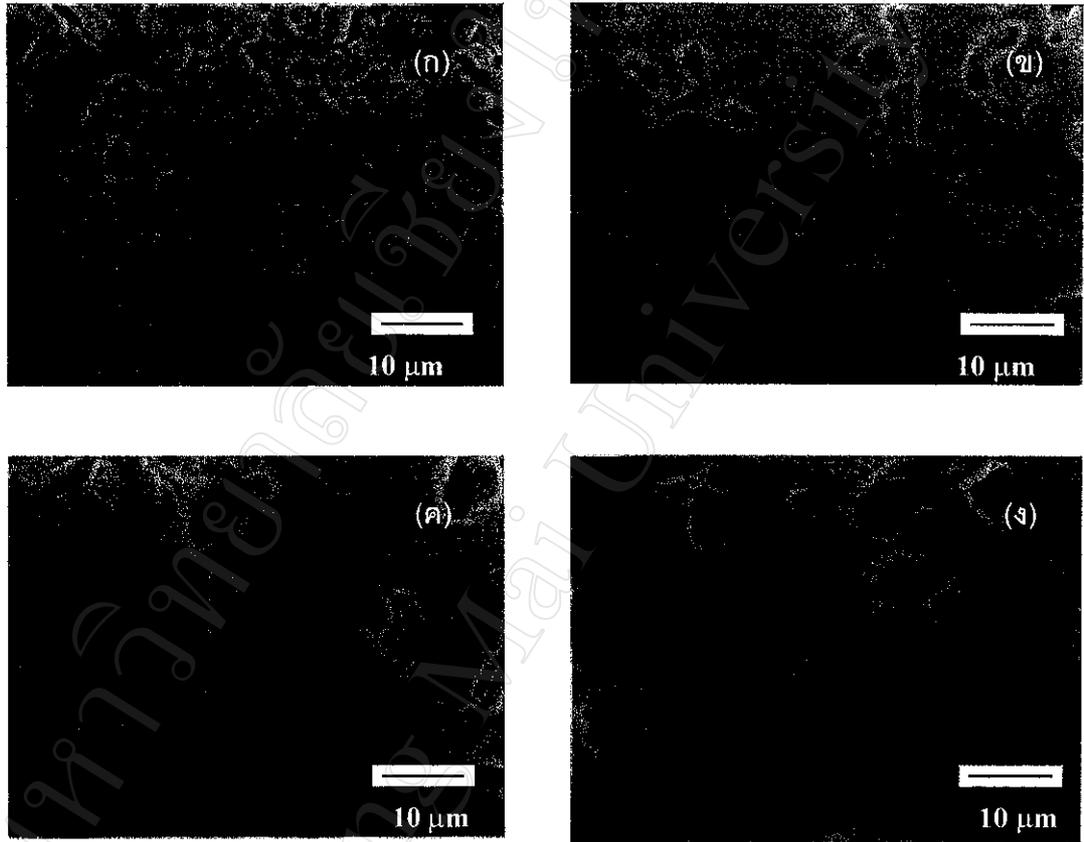
ตัวที่สูงสุดได้ นอกจากนี้ยังมีการสูญเสียอากาศที่เคยถูกขังอยู่ภายในจากขั้นตอนการขึ้นรูป และพวกสารอินทรีย์ที่มีจุดหลอมเหลวต่ำที่ปนเปื้อนออกไป ทำให้เกิดเป็นช่องว่าง (รูพรุน) ขนาดเล็กๆ จำนวนมากมายหลงเหลืออยู่ (รูปที่ 4.16 (ก))



รูปที่ 4.16 แสดงภาพถ่าย SEM ของบริเวณผิวหน้าเซรามิก ZT ที่ผ่านการเผาซินเตอร์ด้วย อุณหภูมิ (ก) 1450 (ข) 1500 (ค) 1550 และ (ง) 1600 °C นาน 8 ชั่วโมง

เมื่อพิจารณาความสัมพันธ์ของพฤติกรรมเปลี่ยนแปลงช่องว่างของเซรามิกจากการใช้ ภาพถ่าย SEM เปรียบเทียบกับพฤติกรรมเปลี่ยนแปลงค่าการหดตัวเชิงเส้น ค่าความหนาแน่น สัมพัทธ์ และค่าความพรุนสัมพัทธ์ (รูปที่ 4.12 - 4.14) ของเซรามิกเหล่านี้จะพบว่า เมื่อใช้อุณหภูมิ เผาซินเตอร์เพิ่มสูงขึ้นจะทำให้รูพรุนมีขนาดใหญ่ขึ้น และมีจำนวนรูพรุนต่อหน่วยพื้นที่ลดลง ซึ่งส่งผลโดยตรงกับค่าการหดตัวเชิงเส้น ค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ และค่าความพรุนสัมพัทธ์ โดยอาจเกิดจากการใช้อุณหภูมิที่สูงขึ้นนี้ทำให้เกิดมีการจัดเรียงตัวกันใหม่ของอนุภาคในลักษณะที่ทำให้มี

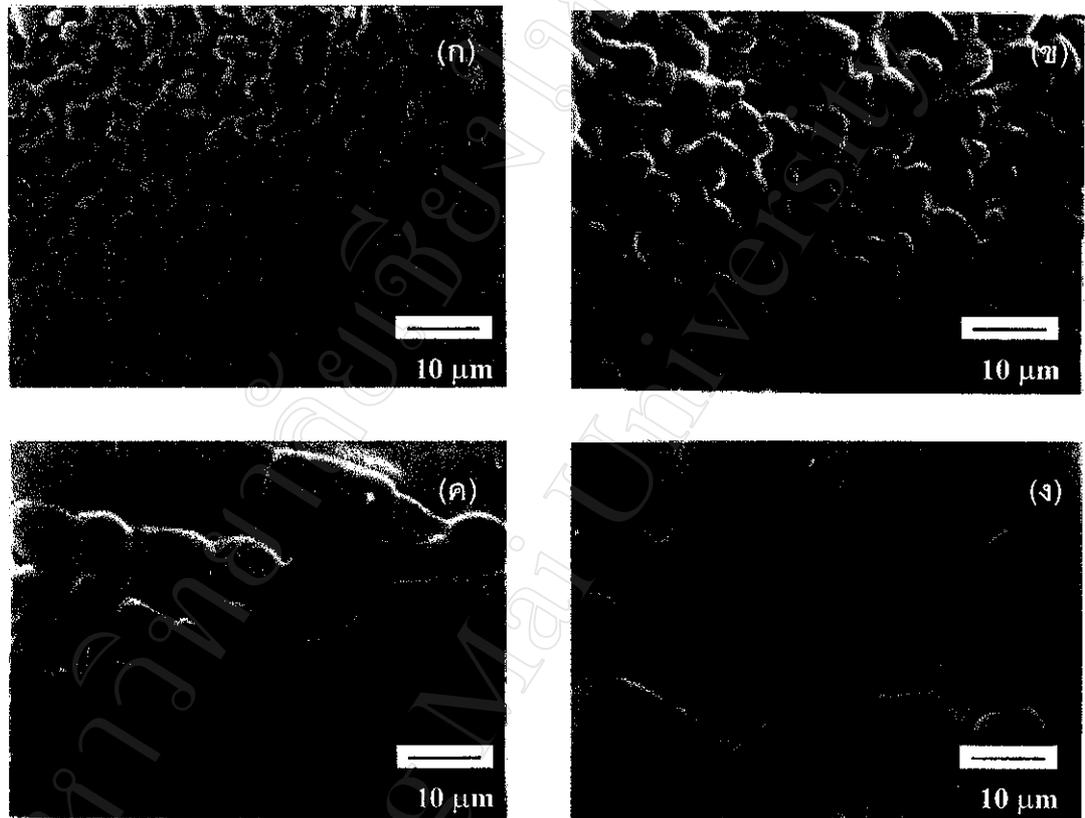
ความแน่นเพิ่มมากขึ้นโดยกำจัดรูพรุนที่มีในเซรามิกออกไป โดยอาศัยกระบวนการแพร่ของอนุภาคหรือรูพรุนทั้งที่อยู่ในเกรนและระหว่างเกรน



รูปที่ 4.17 แสดงภาพถ่าย SEM บริเวณผิวหน้าที่ทำการขัดของเซรามิกที่ใช้อุณหภูมิซินเตอร์ (ก) 1450 (ข) 1500 (ค) 1550 และ (ง) 1600 °C นาน 4 ชั่วโมง

เมื่อพิจารณาถึงอิทธิพลของระยะเวลาที่ใช้ในการเผาแช่ควบคู่ไปกับอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาซินเตอร์ที่มีต่อลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคของเซรามิก ZT ที่เตรียมได้ จากการถ่ายภาพ SEM พบว่ามีความสัมพันธ์หลายประการที่สอดคล้องกัน ดังแสดงในรูปที่ 4.18 - 4.20 เช่น โครงสร้างทางจุลภาคของเซรามิก ZT ที่ผ่านการเผาซินเตอร์ด้วยอุณหภูมิค่าเดียวกัน จะมีลักษณะเฉพาะของโครงสร้างทางจุลภาคที่คล้ายคลึงกันมาก ถึงแม้ว่าจะมีการใช้ระยะเวลาในการเผาแช่ที่นานต่างกันก็ตาม นอกจากนี้ยังพบอีกว่าพฤติกรรมการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างทางจุลภาคของ

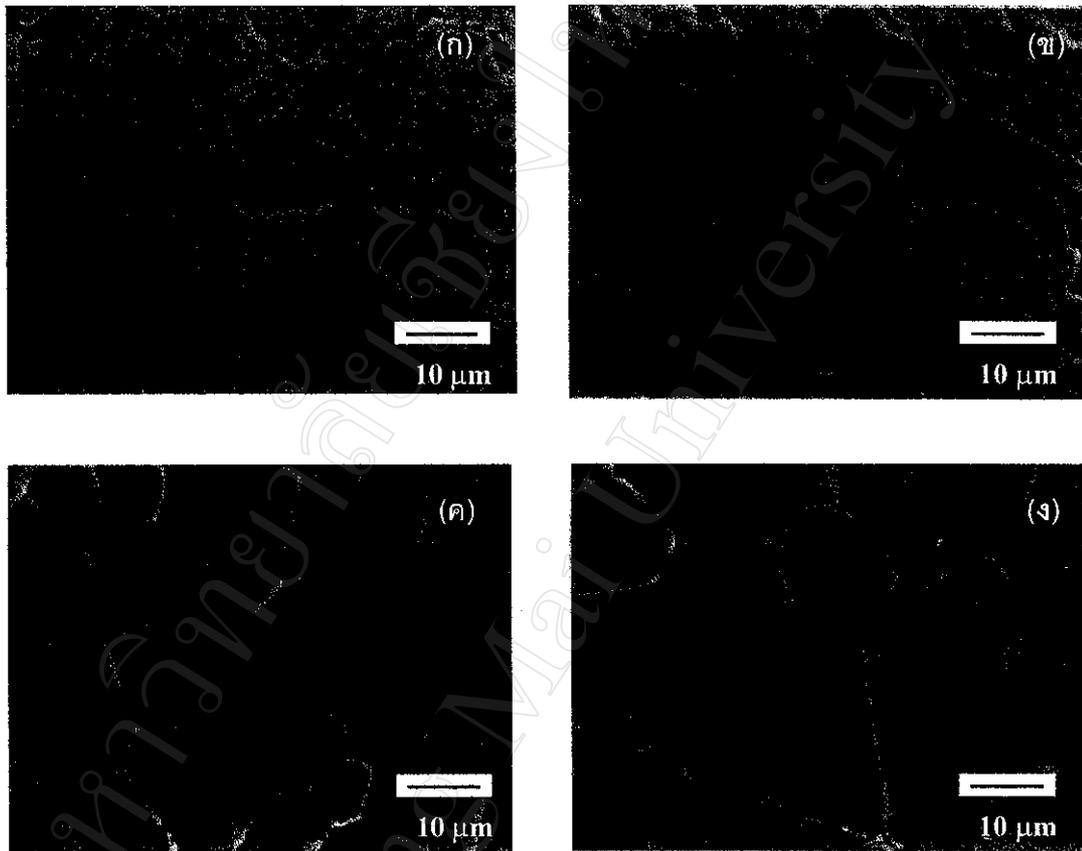
เซรามิก ZT กับอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาซินเตอร์ จะมีลักษณะเฉพาะที่เป็นไปในทิศทางเดียวกัน ถึงแม้ว่าจะมีการใช้ระยะเวลาในการเผาแซ่ที่นานต่างกันก็ตาม



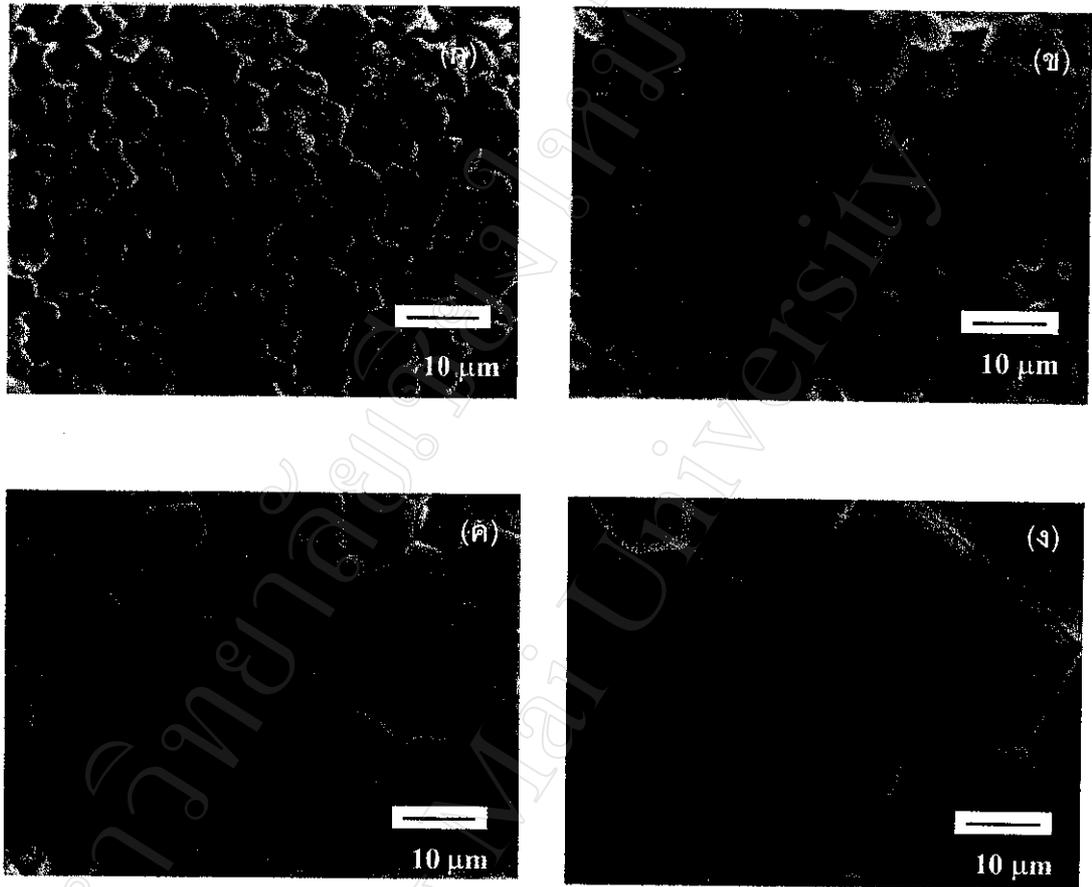
รูปที่ 4.18 แสดงภาพถ่าย SEM บริเวณผิวที่ไม่ได้ทำการขัดของเซรามิกที่ใช้อุณหภูมิซินเตอร์ (ก) 1450 (ข) 1500 (ค) 1550 และ (ง) 1600 °C นาน 4 ชั่วโมง

เมื่อพิจารณากลไกการเติบโตของเกรนในรูปที่ 4.18-4.20 พบว่า เซรามิก ZT ที่ผ่านการเผาซินเตอร์ด้วยอุณหภูมิ 1450 °C (รูป (ก)) ประกอบด้วยเกรนขนาดเล็กรูปร่างค่อนข้างกลมที่มีการเชื่อมต่อกันของอนุภาค และพบว่ามีรูพรุนจำนวนมากกระจายตัวอยู่โดยทั่วไปทั้งชิ้นงาน ส่วนเซรามิกที่ผ่านการเผาซินเตอร์ด้วยอุณหภูมิ 1500 °C จะประกอบด้วยเกรนที่มีขนาดโตขึ้นเล็กน้อย และมีรูพรุนขนาดเล็กหลงเหลืออยู่เพียงจำนวนเล็กน้อยเท่านั้น อาจเนื่องมาจากในช่วงอุณหภูมินี้มีพลังงานเพียงพอในการกำจัดรูพรุนออกจากเนื้อเซรามิก และสำหรับเซรามิก ZT ที่ผ่านการเผาซินเตอร์ด้วยอุณหภูมิที่สูงขึ้นเป็น 1550 และ 1600 °C จะพบว่ามีลักษณะของเกรนโดยเฉลี่ยที่มี

ขนาดเกรนโตขึ้นอย่างมาก และที่เห็นได้ชัดคือจะได้เกรนที่มีลักษณะรูปร่างเป็นเหลี่ยมที่มีขนาดค่อนข้างสม่ำเสมอ



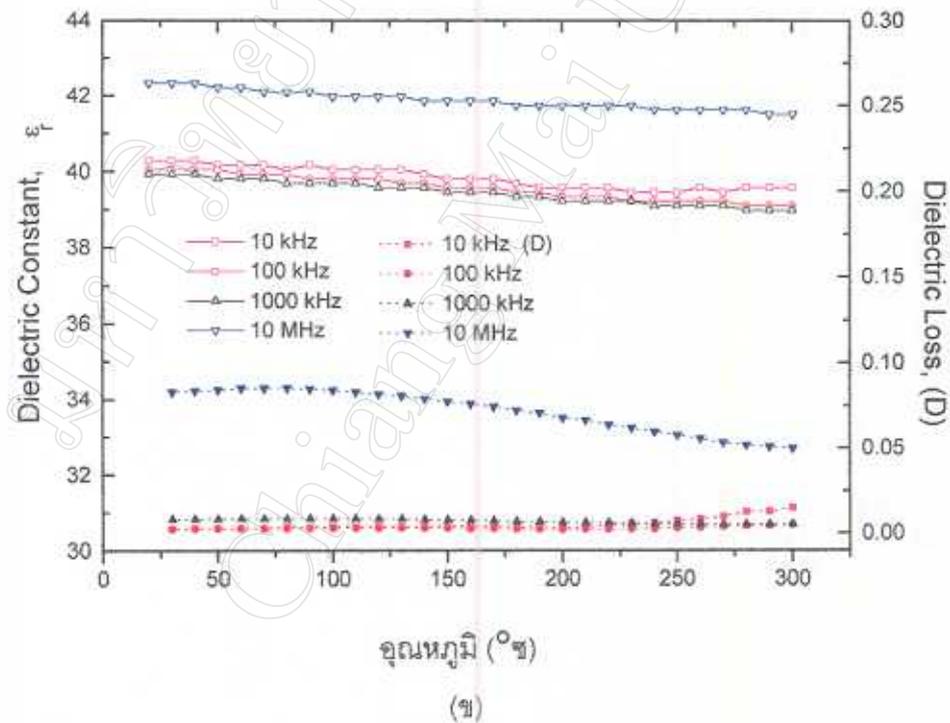
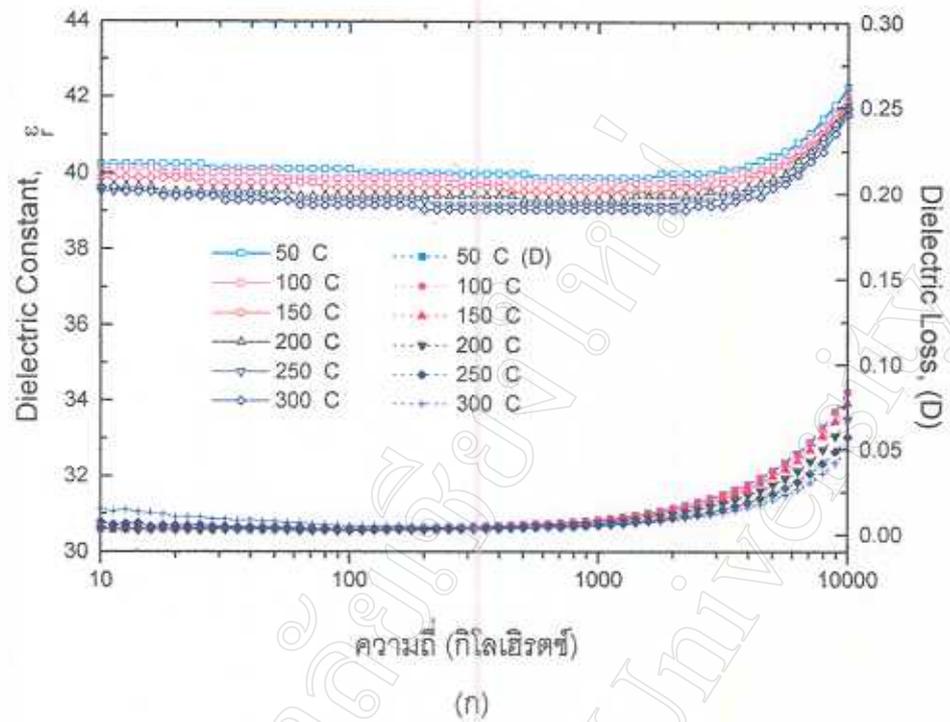
รูปที่ 4.19 แสดงภาพถ่าย SEM บริเวณผิวที่ไม่ได้ทำการขัดของเซรามิกที่ใช้อุณหภูมิ
ซินเตอร์ (ก) 1450 (ข) 1500 (ค) 1550 และ (ง) 1600 °C นาน 6 ชั่วโมง



รูปที่ 4.20 แสดงภาพถ่าย SEM บริเวณผิวที่ไม่ได้ทำการขีดของเซรามิกที่ใช้อุณหภูมิ
ซินเตอร์ (ก) 1450 (ข) 1500 (ค) 1550 และ (ง) 1600 °C นาน 8 ชั่วโมง

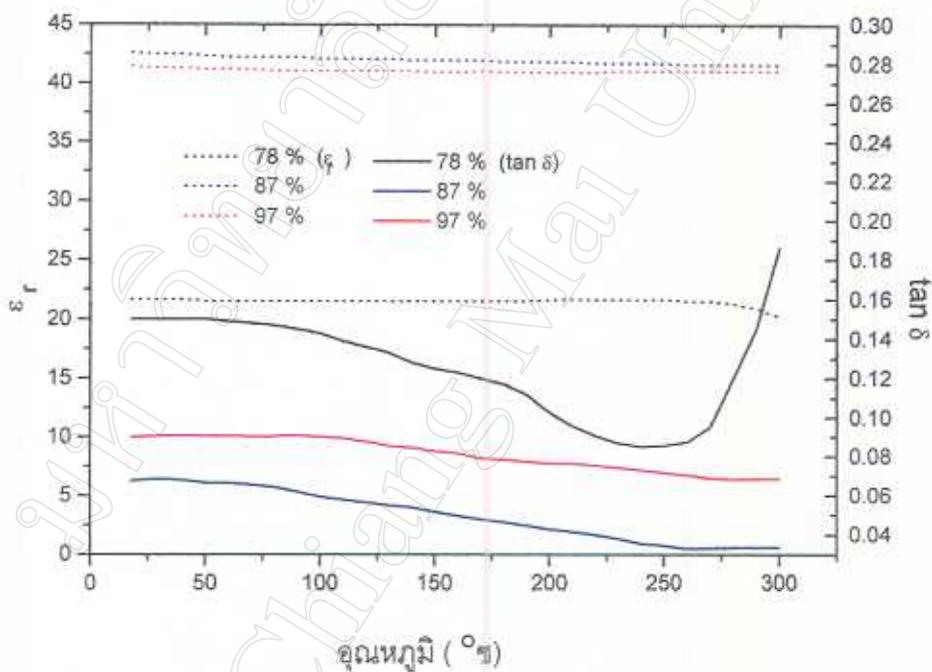
4.6 ผลการตรวจสอบพฤติกรรมทางไฟฟ้าของเซรามิกเซอร์โคเนียมิตาเนด

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการตรวจวัดค่าความจุไฟฟ้า (C) และค่าตัวประกอบการสูญเสียทางไดอิเล็กตริก ($\tan \delta$) ของเซรามิก ZT เทียบกับความถี่ ($10^3 - 10^7$ เฮิร์ตซ์) และอุณหภูมิ (18–300 °C) ในทุกเงื่อนไขของการเผาซินเตอร์ ได้ผลการทดลองดังรายละเอียดแสดงในภาคผนวก ค จากการนำค่าความจุไฟฟ้าที่ได้มาคำนวณหาค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (ϵ_r) โดยอาศัยสมการที่ 2.8 แล้วเขียนกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าสภาพยอมสัมพัทธ์และค่าตัวประกอบการสูญเสียทางไดอิเล็กตริกเทียบกับความถี่และอุณหภูมิ ได้ผลดังแสดงในรูปที่ 4.21 – 4.24



รูปที่ 4.21 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าสภาพยอมสัมพันธ์ (ϵ_r) และค่าตัวประกอบการสูญเสียทางไดอิเล็กตริก ($\tan \delta$) เทียบกับ (ก) ความถี่ และ (ข) อุณหภูมิของเซรามิก ZT ที่มีความหนาแน่นสัมพัทธ์ร้อยละ 95

จากการพิจารณาพฤติกรรมทางไดอิเล็กตริกของเซรามิก ZT ที่เตรียมได้ในงานวิจัยนี้ (ดังตัวอย่างแสดงในรูปที่ 4.21) พบว่า มีพฤติกรรมสอดคล้องกับผลการวิจัยของนาย Khairulla และคณะ[9] โดยจะมีค่า ϵ และ $\tan \delta$ อยู่ในช่วงแคบๆ (โดยเฉพาะอย่างยิ่งเมื่อเปรียบเทียบกับสารไดอิเล็กตริกพวกเฟอร์โรอิเล็กตริก [45]) แม้ว่าจะมีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิหรือความถี่ก็ตาม นอกจากนี้ยังพบอีกว่าที่ค่าความถี่สูงๆ (> 10 กิโลเฮิร์ตซ์) ขึ้นไป ค่า ϵ และ $\tan \delta$ ของเซรามิก ZT จะมีค่าที่ใกล้เคียงกันมากจนแทบจะไม่ขึ้นกับการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิเลย ซึ่งพฤติกรรมดังกล่าวนี้ถือว่าเป็นคุณลักษณะเฉพาะของวัสดุที่มีความเหมาะสมต่อการนำไปประยุกต์ใช้ในวงจรอิเล็กทรอนิกส์สำหรับอุปกรณ์ติดต่อสื่อสารระยะไกลที่ต้องการความแม่นยำสูงๆ ในการรับและส่งสัญญาณไม่ว่าจะอยู่ในสภาวะที่มีการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิ หรือความถี่ในการทำงานมากเพียงใดก็ตาม

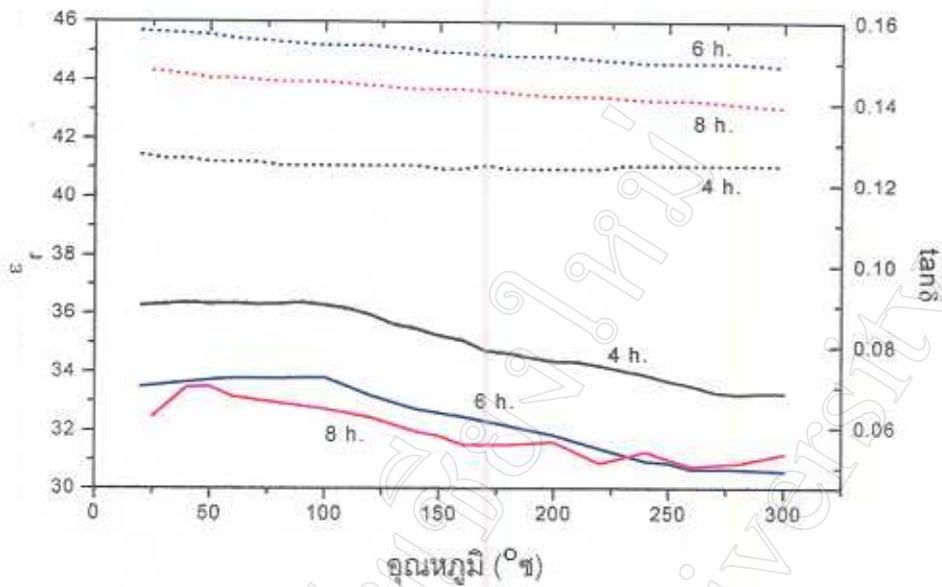


รูปที่ 4.22 แสดงพฤติกรรมของค่าสภาพยอมสัมพันธ์ (ϵ) และค่าตัวประกอบการสูญเสียทางไดอิเล็กตริก ($\tan \delta$) ของเซรามิก ZT ที่มีค่าความหนาแน่นสัมพันธ์ต่างกันเทียบกับอุณหภูมิ

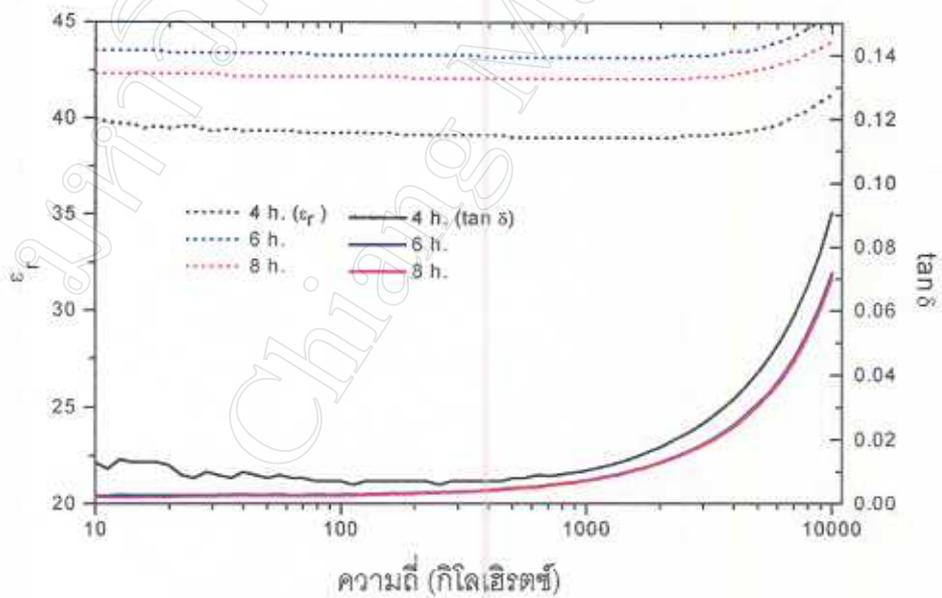
เมื่อพิจารณาพฤติกรรมของค่า ϵ_r และ $\tan \delta$ กับอุณหภูมิ ณ ที่ความถี่ 10 เมกะเฮิร์ตซ์ ของเซรามิก ZT ที่มีความหนาแน่นสัมพัทธ์ต่างกัน (ดังแสดงในรูปที่ 4.23) พบว่าเซรามิก ZT ที่มีค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ต่ำ (78%) จะให้ค่า ϵ_r ต่ำ มีค่า $\tan \delta$ สูงและไม่คงที่ เมื่อมีการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิเกิดขึ้น ซึ่งเป็นลักษณะของเซรามิกที่มีสมบัติไม่เหมาะสมสำหรับการนำมาประยุกต์ใช้เป็นไดอิเล็กตริกเรโซแนนเตอร์ที่ดี ส่วนเซรามิก ZT ที่มีค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ร้อยละ 87 และ 97 จะมีค่า ϵ_r และ $\tan \delta$ ที่ค่อนข้างเสถียร สม่ำเสมอ และไม่ขึ้นกับการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิมากนัก โดยเฉพาะอย่างยิ่งเซรามิก ZT ที่มีความหนาแน่นสัมพัทธ์ร้อยละ 87 จะมีค่า ϵ_r สูงกว่าและมีค่า $\tan \delta$ ที่ต่ำกว่า ซึ่งเป็นลักษณะของเซรามิกที่น่าจะสามารถนำมาประยุกต์ทำเป็นไดอิเล็กตริกเรโซแนนเตอร์ได้เป็นอย่างดี แต่อย่างไรก็ตาม จากผลการทดลองที่ได้มีประเด็นที่น่าสังเกตคือ เซรามิก ZT ที่มีความหนาแน่นสูงถึงร้อยละ 97 (สูงที่สุดในงานวิจัยนี้) กลับมีพฤติกรรมทางไดอิเล็กตริกที่ด้อยกว่าเซรามิกที่มีค่าความหนาแน่นร้อยละ 87 ซึ่งน่าจะมีสาเหตุมาจาก[23]

- 1) ผลของความบกพร่องของลักษณะทางจุลภาคของเซรามิก ZT ได้แก่ ช่องว่าง รอยแตก ขนาดเล็ก เป็นต้น
- 2) ผลของการจัดเรียงตัวของไอออนบวกทั้ง Zr^{+4} และ Ti^{+4} ที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงลักษณะโครงสร้างแบบ order กับ disorder
- 3) ผลของการเกิดเฟสอื่นๆ ระหว่าง Zr และ Ti บริเวณขอบเกรน

เมื่อพิจารณารูปที่ 4.23 ซึ่งเป็นกราฟแสดงพฤติกรรมของค่า ϵ_r และ $\tan \delta$ เทียบกับอุณหภูมิที่ความถี่ 10 เมกะเฮิร์ตซ์ ของเซรามิก ZT ที่ผ่านการเผาซินเตอร์ด้วยอุณหภูมิ 1550 °C โดยใช้ระยะเวลาในการเผาแตกต่างกัน พบว่าโดยทั่วไปแล้ว เซรามิกเหล่านี้มีพฤติกรรมของค่า ϵ_r และ $\tan \delta$ กับการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิที่คล้ายคลึงกัน โดยเซรามิกที่ใช้เวลาเผาแช่นาน 6 ชั่วโมงจะมีค่า ϵ_r สูงกว่าและส่วนกรณีของค่า $\tan \delta$ นั้นพบว่า เซรามิกที่เผาโดยใช้ระยะเวลาเผาแช่นานจะมีค่าต่ำ อย่างไรก็ตามแม้ว่าระยะเวลาในการเผาแช่นานแตกต่างกัน เซรามิก ZT ก็ยังให้ค่า ϵ_r และ $\tan \delta$ ที่ใกล้เคียงกัน และให้แนวโน้มของค่า $\tan \delta$ ลดลงเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นเช่นกัน



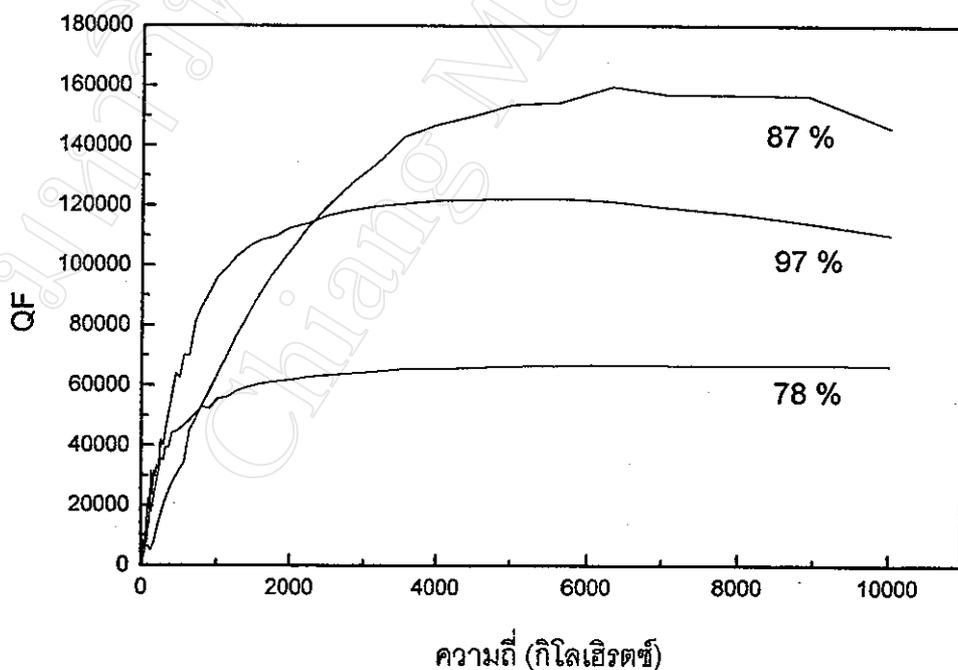
รูปที่ 4.23 แสดงพฤติกรรมของค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (ϵ_r) และค่าตัวประกอบการสูญเสียทางไดอิเล็กตริก ($\tan \delta$) เทียบกับอุณหภูมิ ที่ความถี่ 10 เมกกะเฮิร์ตซ์ ของเซรามิก ZT



รูปที่ 4.24 แสดงพฤติกรรมของค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (ϵ_r) และค่าตัวประกอบการสูญเสียทางไดอิเล็กตริก ($\tan \delta$) เทียบกับความถี่ ที่อุณหภูมิ 50 °ซ ของเซรามิก ZT ที่ผ่านการเผาซินเตอร์ด้วยการใช้ระยะเวลาเผาแช่นานต่างกัน

เมื่อพิจารณารูปที่ 4.24 ซึ่งเป็นกราฟที่แสดงถึงพฤติกรรมของค่า ϵ_r และ $\tan \delta$ เทียบกับ ความถี่ ที่อุณหภูมิ 50°C สำหรับเซรามิก ZT ที่ผ่านการเผาซินเตอร์ด้วยอุณหภูมิ 1550°C โดยมร การใช้ระยะเวลาในการเผาเซรามิกแตกต่างกันพบว่า เซรามิกที่ได้จะให้ค่า ϵ_r และ $\tan \delta$ อยู่ในชวง เดียวกันและมีแนวโน้มเป็นเช่นเดียวกัน เมื่อใช้ระยะเวลาเผาเซรามิก 6 และ 8 ชั่วโมง ส่วนเซรามิกที่ เผาด้วยการใช้ระยะเวลาเผาแค่สั้น (4 ชั่วโมง) จะมีสมบัติไดอิเล็กตริกที่ด้อยกว่า กล่าวคือมีค่า ϵ_r ต่ำแต่มีค่า $\tan \delta$ สูงกว่า

และเมื่อพิจารณารูปที่ 4.25 ซึ่งเป็นกราฟแสดงพฤติกรรมของค่าตัวประกอบคุณภาพ (QF) เทียบกับความถี่ ที่อุณหภูมิ 50°C ของเซรามิก ZT ที่มีความหนาแน่นสัมพัทธ์ต่างๆ กันพบว่า พฤติกรรมของค่า QF โดยทั่วไปของเซรามิกมีค่าสูงมาก เมื่อพิจารณาในช่วงความถี่ต่ำ ค่า QF ของ เซรามิกมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเป็นแบบเอ็กโปเนนเชียล และคงที่ในช่วงความถี่ที่สูงขึ้น กล่าวคือความถี่ นั้นขึ้นกับค่า ϵ_r และ $\tan \delta$ ของเซรามิก ในทางกลับกันยังพบอีกว่าค่า ϵ_r นั้นไม่ขึ้นกับความถี่แต่ค่า $\tan \delta$ จะมีแนวโน้มลดลงที่ความถี่สูงขึ้น



รูปที่ 4.25 แสดงพฤติกรรมของค่าตัวประกอบคุณภาพ (QF) เทียบกับความถี่ ที่ อุณหภูมิ 50°C ของเซรามิก ZT ที่มีความหนาแน่นสัมพัทธ์ต่างๆ กัน

สังเกตได้ว่าเซรามิก ZT ที่มีความหนาแน่นสัมพัทธ์ร้อยละ 87 จะให้ค่า QF มากที่สุดและมีพฤติกรรมการลู่เข้าหาค่า QF ที่ความถี่สูงได้รวดเร็ว ($T=1/f$) กว่าเซรามิก ZT ที่มีความหนาแน่นร้อยละ 78 และ 97 ซึ่งเป็นคุณสมบัติที่โดดเด่นมากของเซรามิก ZT โดยที่ค่า QF ที่กล่าวถึงนี้จะบอกให้ทราบถึงความสามารถของเซรามิกในการกรองสัญญาณ กล่าวคือ ยิ่งเซรามิก ZT มีค่า QF สูงมากเท่าใด เซรามิกนั้นก็ยิ่งจะสามารถกรองสัญญาณความถี่ในช่วงแคบๆ ได้ดีมากขึ้นเท่านั้น

จากการพิจารณาผลการทดลองที่ได้จะเห็นได้ว่าเซรามิก ZT ที่เตรียมได้ในงานวิจัยนี้มีสมบัติและศักยภาพในการจะนำไปประยุกต์ใช้ทำเป็นเรโซเนเตอร์ได้ เนื่องจากสามารถแสดงสมบัติที่สอดคล้องกับเงื่อนไขหลักของการใช้งานดังต่อไปนี้

1. เซรามิก ZT ที่เตรียมได้มีน้ำหนักเบา และมีค่าความหนาแน่นสูง
2. เซรามิก ZT ที่มีความหนาแน่นสูง ให้ค่า $ε$, คงที่มากเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ
3. เซรามิก ZT ที่มีความหนาแน่นสูง ให้ค่า $\tan \delta$ มีแนวโน้มลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้น
4. เซรามิก ZT ที่มีความหนาแน่นสูง มีค่า QF สูงมาก และมีค่าค่อนข้างคงที่ที่ความถี่สูง
5. การสั่นของเซรามิกเกิดขึ้นได้เร็วในช่วงระยะเวลาสั้นๆ