บทที่ 3

วัสดุและวิธีการวิจัย

ในบทที่ 2 ได้กล่าวถึงนิยามของค่าคงที่ในปรากฏการณ์ไพอิโซอิเล็กทริก ตัวแปรต่างๆ และสมการที่ใช้แทนปรากฏการณ์ไพอิโซอิเล็กทริก ตลอดจนค่าคงที่ที่เกี่ยวข้องกับสมบัติของวัสดุไพอิโซเซรามิก ในบทที่ 3 นี้ จะกล่าวถึงวัสดุอุปกรณ์ที่เกี่ยวข้อง วิธีการเตรียมสาร PZT โดยวิธีปฏิกิริยาตรงและการทดลอง

1. วัสดุ

วัสดุที่ใช้แล้วหมดไปหรือสิ้นเปลืองในงานวิจัยนี้ประกอบด้วยหลายชนิดดังนี้

1.1 เลดออกไซด์ (Fluka15338) ความบริสุทธิ์ $\geq$ 99%

1.2 เซอร์โคเนียมไดออกไซด์ (Riedel-deHen 146003) ความบริสุทธิ์ $\geq$ 99%

1.3 ไทเทเนียมไดออกไซด์ (Riedel-deHen14027) ความบริสุทธิ์ $\geq$ 99%

1.4 โพลิไวนิลแอลกอฮอล์ (polyvinylalcohol)

1.5 น้ำมันซิลิโคน (silicone oil)

1.6 กาวเงิน (silver paste) ยี่ห้อ EPO-TEK

1.7 ตะกั่วบัดกรี (solder)

1.8 กระดาษทราย (SiC grinding paper) ยี่ห้อ Buehler เบอร์ P1200 P 800 P 400 และ P 240 ผง เพชร (diamond paste) ยี่ห้อ Buehler Metadi II ขนาด 1 3 และ 6 μm

1.9 น้ำยาล้างผงเพชร (diamond paste suspension) ยี่ห้อ Buehler รุ่น Mastermet

1.20 สารละลายอะซีโตน

1.21 สารละลายเอธานอล

1.22 น้ำกลั่น

2. อุปกรณ์

2.1 อุปกรณ์ที่เกี่ยวข้องกับการเตรียมสารตัวอย่างมีดังนี้

2.1.1 เครื่องชั่งแบบตัวเลข (digital electronic balance) ยี่ห้อ CAHN รุ่น 7550

2.1.2 เตาเผาอุณหภูมิสูง ยี่ห้อ Lenton รุ่น AWF 13/5

2.1.3 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scaning electron microscope : SEM) ยี่ห้อ JEOL JSM รุ่น 5800LV

2.1.4 เครื่องเอกซ์เรย์ ดิฟแฟรกโตมิเตอร์ (x-ray diffractometer) ยี่ห้อ PHILIPS X' Pert MPD

2.1.5 เครื่องดิฟเฟอร์เรนเชี่ยลสแกนนิ่งคาลอริมิเตอร์ (differential scaning calorimeter) ยี่ห้อ PerkinElemr รุ่น DSC7

2.1.6 เครื่องวิเคราะห์ขนาดอนุภาคด้วยการกระเจิงของแสง (laser particle size analyzer) ยี่ห้อ COULTER รุ่น LS230

2.1.7 เครื่องขัดผิวหน้าสาร (polisher machine) ยี่ห้อ Phoenix Beta รุ่น 49-5102-230

2.1.8 เครื่องอัดระบบไฮโดรลิก สามารถอัดด้วยแรงดันสูงสุด 25 ตัน

2.1.9 ถ้วยบดพร้อมสาก เครื่องบดอัตโนมัติ ลูกบดอะลูมินาขนาด 5 และ 15 *mm*

2.1.10 บีกเกอร์ ถ้วยเผาสารแบบมีผาปิด ช้อนตักสารขนาดต่างๆ และตะแกรงร่อน

2.1.11 ตู้อบไฟฟ้ายี่ห้อ National รุ่น NB-7500E

2.1.12 เตาหน้าดำ (hotplate) ยี่ห้อ PNP รุ่น HS–2 พร้อมแท่งแม่เหล็ก (magnetic stirrer)

2.1.13 แหล่งจ่ายไฟฟ้ากระแสตรง (Kilovolt power supply) ยี่ห้อ PASCO Scientific รุ่น SF-9586

2.1.14 หัวแร้งบัดกรี (soldering iron) ยี่ห้อ HISATOMI รุ่น OP 60L

2.1.15 เวอร์เนียร์คาลิปเปอร์ ความละเอียด 0.05 *mm*

2.1.16 ไมโครมิเตอร์ ความละเอียด 0.01 *mm*

2.1.17 เครื่องวัด LRC meter ยี่ห้อ Hewlett Packard รุ่น HP4263B

2.2.1 เครื่องกำเนิดสัญญาณไฟฟ้า (function generator) ยี่ห้อ Stanford Research Systems รุ่น DS 345

2.2.2 เครื่องมัลติมิเตอร์ (multimeter) ยี่ห้อ Fluke รุ่น 88401A

2.2.3 เทอร์โมมิเตอร์ ยี่ห้อ HANNA instrument รุ่น HI 8757

3. วิธีดำเนินการ

3.1 การเตรียมเลดเซอร์โคเนทไทเทเนท

การเตรียม PZT มีหลายวิธี เช่น แบบโซ-เจล (sol-gel) แบบตกตะกอนร่วม (coprecipitation) แบบฉีดพ่นผ่านความร้อน (spray drying) แบบทางเคมี และวิธีปฏิกิริยาตรง (direct reaction) ซึ่งในงานวิจัยนี้ใช้การเตรียมวิธีนี้ เพราะเป็นวิธีการเตรียมที่ประหยัด ง่าย ไม่ยุ่งยากซับซ้อน สะดวก รวดเร็ว ปลอดภัย และสามารถทำซ้ำได้ในปริมาณมากๆ ในการเตรียม PZT ใช้สารตั้งต้น คือ ออกไซด์ ของ เลด เซอร์โคเนียม และไทเทเนียม แต่สารตั้งต้นดังกล่าวสามารถดูดซับไอน้ำจากบรรยากาศได้ง่ายและรวดเร็ว ดังนั้นการเก็บรักษาและนำมาใช้งานจึงควรกระทำด้วยความระมัดระวัง เพื่อไม่ให้เกิดความคลาดเคลื่อนในการชั่ง ซึ่งจะนำไปสู่ความคลาดเคลื่อนของกระบวนการอื่นๆ รวมถึงองค์ประกอบและสมบัติต่างๆ จากนั้นคำนวณค่าน้ำหนักของสารประกอบออกไซด์จากสมการ

$$PbO + ZrO_2 + TiO_2 \rightarrow Pb(Zr_{0.5}Ti_{0.5})O_3 + O_2 \qquad (3.1)$$

3.2 ขั้นตอนการเตรียมเซรามิก PZT

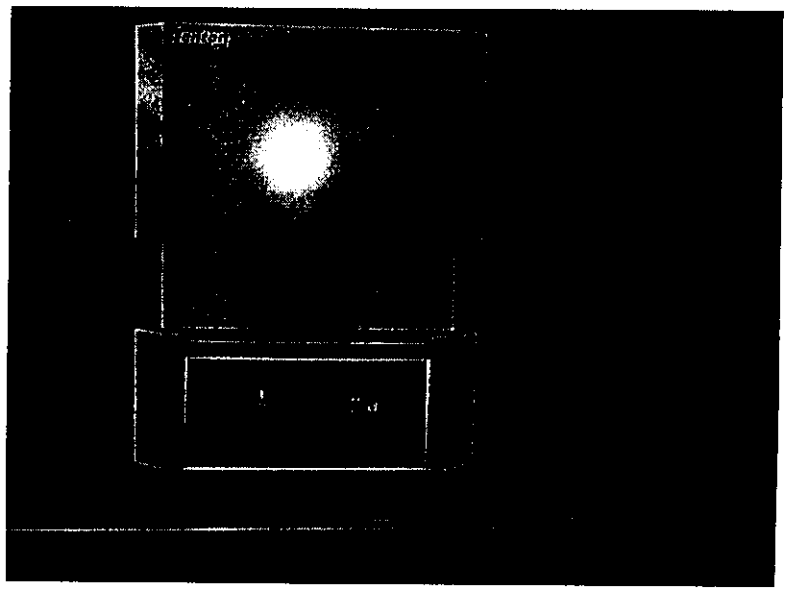
3.2.1 เตรียมวัตถุดิบซึ่งประกอบด้วย เลดออกไซด์ เซอร์โคเนียมไดออกไซด์ และไทเทเนียมไดออกไซด์

3.2.2 คำนวณน้ำหนักตามสมการ (3.1) แล้วชั่งน้ำหนักของสารตั้งต้น

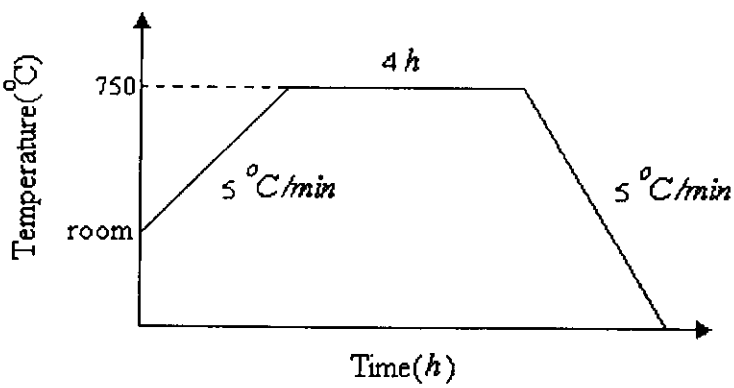
3.2.3 นำสารที่ได้ผสมรวมกันในถ้วยบดเพื่อทำการบดแบบเปียกโดยใช้เอธานอลเป็นตัวช่วยในการหล่อลื่นสำหรับการบดผสมจะทำเพื่อลดขนาดของสารตั้งต้นและทำให้สารตั้งต้นผสมรวมเป็นเนื้อเดียวกัน โดยใช้ลูกบดอะลูมินา ที่มีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 5 และ 15 *mm* บดผสมเป็นเวลา 24 ชั่วโมงโดยที่ปริมาตรของลูกบด 3/4 ของสารตั้งต้น

3.2.4 นำของผสมที่ได้ซึ่งอยู่ในรูปของเหลว (slurry) ไปอบแห้งโดยวางบนเตาหน้าดำให้ความร้อนที่อุณหภูมิประมาณ 80-120 ^{o}C ภายใต้สภาวะที่มีการไหลเวียนของบรรยากาศดี เพื่อทำให้การระเหยเอธานอลได้หมดในของเหลวมีแท่งแม่เหล็กช่วยในการผสมสารเพื่อป้องกันการตกตะกอนแบบแยกชั้นอันเป็นผลเนื่องจากความแตกต่างของขนาดและน้ำหนักของวัตถุดิบที่ใช้ เมื่อผงแห้งดีแล้วนำผงที่ได้บดแล้วร่อนผ่านตะแกรงที่มีขนาดของรูน้อยกว่า 44 μm เพื่อควบคุมขนาดของผงและกำจัดสิ่งปนเปื้อนบางอย่างออกไป

3.2.5 นำผงประกอบออกไซด์ที่ได้เผาแคลไซน์ ซึ่งเป็นขั้นตอนที่สำคัญในการการเตรียมสารเพราะเป็นขั้นตอนที่ช่วยให้สารผสมที่ได้จากการเตรียมข้างต้นนี้เกิดปฏิกิริยาทางเคมีแล้วเปลี่ยนเป็นสารประกอบตามที่ต้องการโดยนำผงของสารบรรจุในถ้วยอะลูมินาโดยใช้เตาเผาดังแสดงในภาพประกอบที่ 3.1 และให้ความร้อนตามขั้นตอนดังแสดงในภาพประกอบที่ 3.2



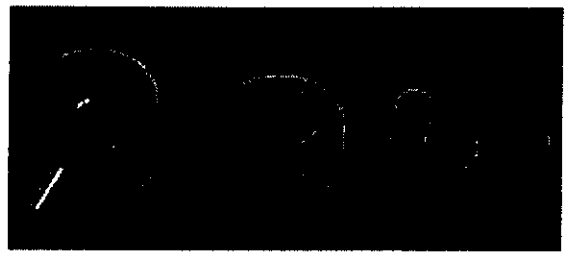
ภาพประกอบที่ 3.1 แสดงลักษณะเตาเผา



ภาพประกอบที่ 3.2 แสดงช่วงเวลาและอัตราอุณหภูมิของการเผาแคลไซน์

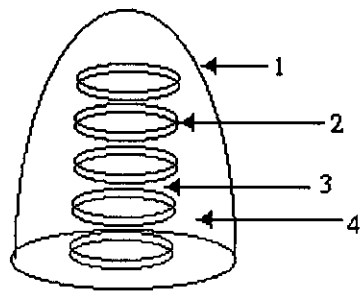
3.2.6 นำผง PZT ที่ผ่านกระบวนการแคลไซน์ มาบดอีกครั้งเพื่อให้ผงที่ได้มีลักษณะอำนวยแก่การนำไปขึ้นรูป

3.2.7 ทำการขึ้นรูป โดยจะบดผสมผง PZT กับ PVA ที่มีความเข้มข้น 5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ในอัตรา 1 หยดต่อสาร 1 g ขึ้นรูปโดยใช้แม่พิมพ์ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 1.3 cm แรงอัด 1 ตัน



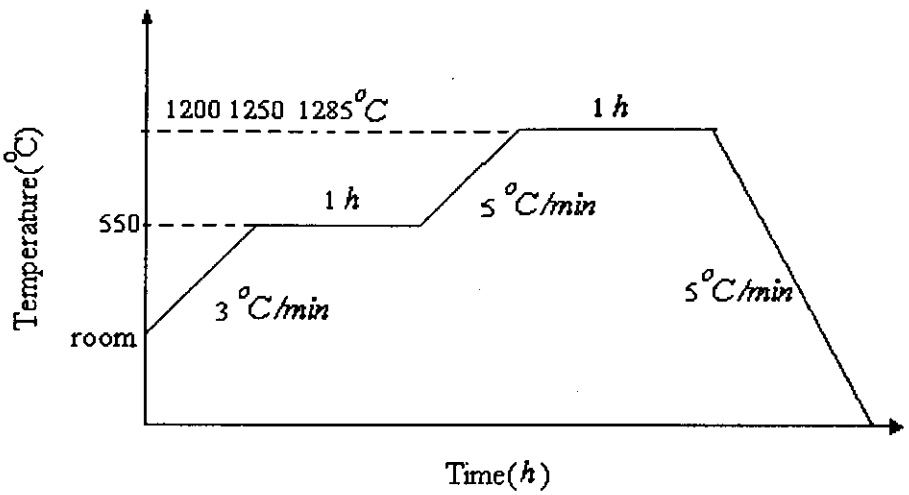
ภาพประกอบที่ 3.3 แสดงลักษณะแม่พิมพ์

3.2.8 นำสารที่ขึ้นรูปแล้ว (green body) ไปจัดเรียงในถ้วยเผาอะลูมินาดังภาพประกอบที่ 3.3 โดยกลบคลุมสารด้วย ผง $PbZrO_3$ (ใช้ผง PbO ผสมกับ ZrO_2 ในอัตราส่วน 1 ต่อ 1) และผงอะลูมินาเพื่อป้องกันการระเหยกลายเป็นไอของตะกั่วและป้องกันสารตัวอย่างเยิ้มติดกัน



ภาพประกอบที่ 3.4 แสดงการวางสารตัวอย่างในถ้วยเผาซึ่งหมายเลข 1 คือถ้วยอะลูมินา หมายเลข 2 คือสารตัวอย่าง หมายเลข 3 คือ ผง $PbZrO_3$ ซึ่งกลบครอบคลุมสารตัวอย่าง หมาย เลข 4 คือผงอะลูมินาใช้กลบคลุมผง $PbZrO_3$ อีกครั้ง

3.2.10 อบผนึกที่อุณหภูมิ 1200 1250 และ 1285 ^{o}C ตามลำดับดังภาพประกอบที่ 3.4



ภาพประกอบที่ 3.5 แสดงช่วงเวลาและอัตราอุณหภูมิของการอบผนึก

3.2.11 ขัดสารตัวอย่างที่ผ่านกระบวนการอบผนึกด้วยกระดาษทรายเบอร์ 1200 ทำความสะอาดด้วยเครื่องอัลตราโซนิก อบแห้ง ชั่ง วัดขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางและความหนา

4. การตรวจสอบสมบัติทางกายภาพ

4.1 วัดขนาดของอนุภาคของผงเซรามิก PZT เมื่อผ่านกระบวนการเผาแคลไซน์ด้วยเครื่องวิเคราะห์ขนาดแบบกระเจิงของแสง COUTER LS230

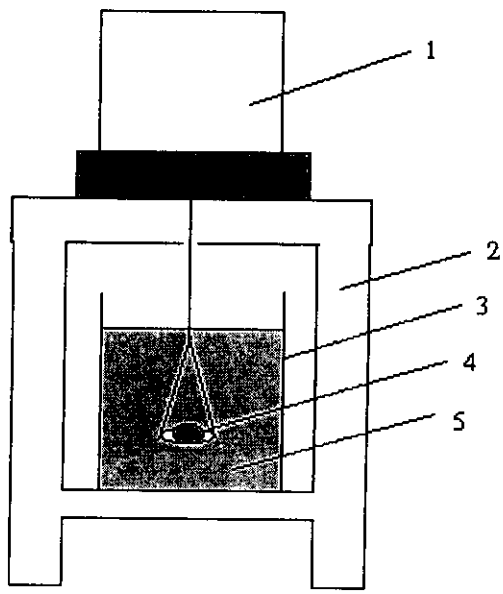
4.2 ตรวจสอบผงเซรามิก PZT โดยใช้เทคนิควิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์เพื่อตรวจสอบองค์ประกอบทางเคมี และโครงสร้างผลึกของเซรามิกที่เตรียมได้ โดยใช้ผงของเซรามิก PZT ที่ผ่านการอบผนึกทั้งสามอุณหภูมิคือ 1200 1250 และ 1285 ^{o}C ตามลำดับ

4.3 วัดขนาดของเกรนของสารตัวอย่าง อาศัยภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด โดยใช้วิธีลากเส้นตรงบนภาพถ่ายนับจำนวนเกรนที่เส้นตรงตัดผ่านและเมื่อนำจำนวนเกรนไปหารความยาวของเส้นนั้นก็จะได้ขนาดเกรน และเพื่อให้ได้ขนาดเกรนที่ใกล้เคียงค่าจริงมากที่สุดจำเป็นต้องใช้ค่าเฉลี่ยของข้อมูลหลายๆ ชุด

4.4 ค่าความหนาแน่นของสาร

การหาค่าความหนาแน่นโดยหลักการของ อะคีมีดีส (Archimedes method) (ASTM, 1977) กล่าวคือ เมื่อวัตถุจมในของเหลววัตถุนั้นจะถูกพยุงขึ้นด้วยแรงที่มีขนาดเท่ากับน้ำหนักของของเหลวที่ถูกแทนที่ซึ่งวิธีนี้มี ขั้นตอนดังนี้

1. คือนำเซรามิกที่ผ่านกระบวนการเผาอบผนึกขัดควยกระดาษทรายแล้วทำความสะอาดโดยเครื่องอัตราโซนิก
2. นำสารตัวอย่างที่ได้ไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 150 ^{o}C แล้วปล่อยให้เย็นตัว
3. วัดขนาดของรูปทรงและชั่งน้ำหนัก
4. นำเซรามิกต้มในน้ำกลั่นที่อุณหภูมิ 100 ^{o}C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง
5. ปล่อยให้เย็นตัวแล้วทิ้งไว้ 24 ชั่วโมง
6. ชั่งน้ำหนักของเซรามิกขณะอยู่ในน้ำและขณะซับน้ำที่ผิวแล้วโดยการชั่งน้ำหนักขณะอยู่ในน้ำแสดงดังภาพประกอบที่ 3.6



ภาพประกอบที่ 3.6 แสดงลักษณะการชั่งเซรามิกขณะอยู่ในน้ำ 1 เครื่องชั่ง 2 โต๊ะ 3 บีกเกอร์ 4 สารตัวอย่าง PZT 5 น้ำกลั่น

4.4.1 ค่าความหนาแน่นของสารคำนวณได้จากสมการ (ASTM, 1977)

$$\rho_b = \left(\frac{W_d}{W_a - W_{aw}} \right) \rho_w \tag{3.3}$$

เมื่อ ρ_b คือ ความหนาแน่นของสาร มีหน่วยคือ kg/m^3

W_d คือ น้ำหนักของสารตัวอย่างหลังอบแห้ง มีหน่วยคือ kg

W_a คือ น้ำหนักของสารตัวอย่างขณะอมน้ำชั่งในอากาศ มีหน่วยคือ kg

W_{aw} คือ น้ำหนักของสารตัวอย่างขณะอมน้ำชั่งในน้ำ มีหน่วยคือ kg

ρ_w คือ ความหนาแน่นของน้ำกลั่นที่อุณหภูมิขณะทดลอง มีหน่วยคือ kg/m^3

4.4.2 คำนวณค่าการดูดซึมน้ำของสารตัวอย่างจากสมการ

$$A_b = \left(\frac{W_d - W_{aw}}{W_d} \right) \times 100 \tag{3.4}$$

A_b คือค่าเปอร์เซ็นต์การดูดซึมน้ำ (water absorption)

4.4.3 คำนวณค่าความพรุนของสารตัวอย่างจากสมการ

$$P_P = \left(\frac{W_a - W_{aw}}{W_d} \right) \times 100 \tag{3.5}$$

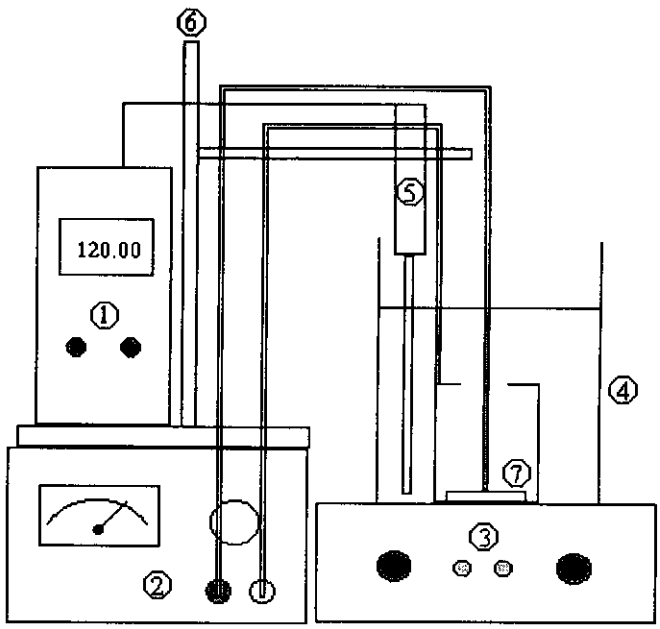
P_P คือค่าเปอร์เซ็นต์ความพรุน

5. การตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้า

การตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้าของสารตัวอย่างจะต้องเตรียมสารตัวอย่างโดยการขัดสารตัวอย่างโดยใช้กระดาษทรายเบอร์ P400 P800 P1200 ตามลำดับ และใช้ผงเพชร P240 ขนาด 13 และ 6 μm ตามลำดับ ขัดสารตัวอย่างจนได้ขนาดที่ต้องการ เมื่อขัดเสร็จล้างด้วยน้ำกลั่นและอบให้แห้งที่ 150 ^{o}C จากนั้นนำกาวเงินมาทาทั้ง 2 ด้านของสารตัวอย่างและนำไปเผาที่อุณหภูมิ 600 ^{o}C 10 m นาทีโดยใช้อัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิ 5 $^{o}C/\ min$ เพื่อให้กาวเงินที่ทาแห้งแนบสนิทกับผิวหน้าทั้ง 2 ของสารตัวอย่าง

5.1 กระบวนการโพลิง

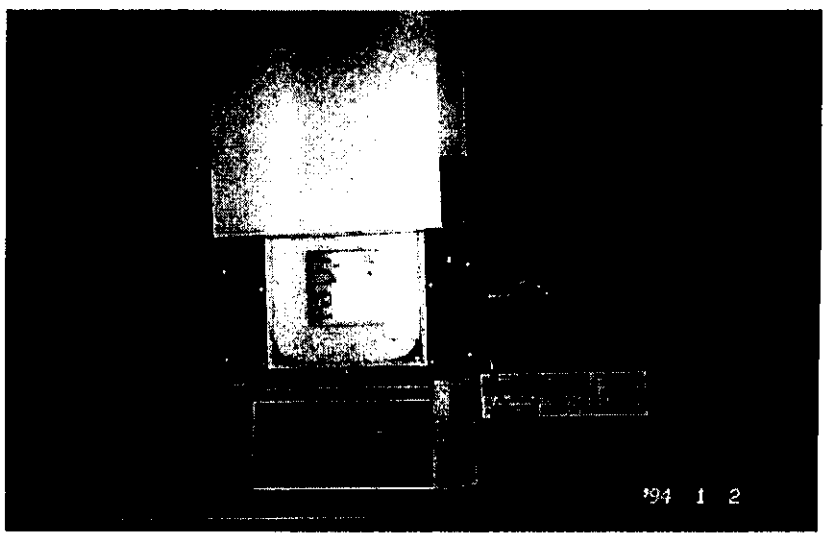
โดยให้สนามไฟฟ้ากระแสตรงความเข้มสูงและความร้อนแก่ PZT เพื่อให้โพลาไรเซชันภายในสารจัดเรียงตัวไปในทิศเดียวกับสนามไฟฟ้าที่ให้โดยจะให้สนามไฟฟ้ากระแสตรงศักย์ไฟฟ้าระหว่าง 2-3 kV (ขึ้นอยู่กับความหนาของสารตัวอย่าง) และให้ความร้อนระหว่าง 100-150 ^{o}C และใช้เวลาในการโพลิง 15 นาทีโดยจัดอุปกรณ์ในการโพลิงดังภาพประกอบที่ 3.7



ภาพประกอบที่ 3.7 ลักษณะการโพลิง ① ไมโครโปรเซสเซอร์เทอร์โมมิเตอร์ ② แหล่งจ่ายไฟฟ้ากระแสตรง ③ เตาหน้าดำ ④ บีกเกอร์ ⑤ เทอร์โมคัปเปิล ⑥ ขาตั้ง ⑦ สารตัวอย่าง

5.2 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก

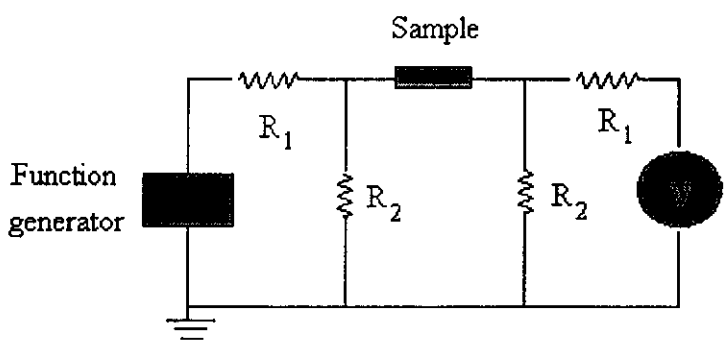
ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของสารตัวอย่างโดยวัดค่าความจุไฟฟ้าของสารตัวอย่างที่ความถี่ต่างๆ จากนั้นคำนวณค่าคงที่ไดอิเล็กทริกโดยใช้สมการ (2.5) ส่วนค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกสามารถวัดได้จากเครื่อง RLC ได้โดยตรง และการหาความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกกับอุณหภูมิจะใช้ชุดการทดลองดังแสดงในภาพประกอบที่ 3.8



ภาพประกอบที่ 3.8 แสดงลักษณะชุดทดลองเกี่ยวกับการวัดค่าไดอิเล็กทริกเทียบอุณหภูมิ

5.3 ความถี่เรโซแนนซ์และแอนติเรโซแนนซ์

วัดค่าความถี่เรโซแนนซ์และแอนติเรโซแนนซ์โดยอาศัยวงจรดังภาพประกอบที่ 3.9 โดยให้สัญญาณไฟฟ้ากระแสสลับแก่ PZT ด้วยขนาดต่างๆ วัดค่าความต่างศักย์ที่เกิดขึ้น นำความสัมพันธ์ที่ได้มาเขียนกราฟเพื่อหาค่าความถี่เรโซแนนซ์และแอนติเรโซแนนซ์

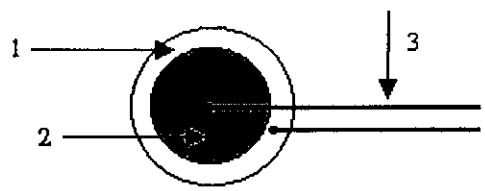


ภาพประกอบที่ 3.9 วงจรวัดค่าความถี่เรโซแนนซ์และแอนติเรโซแนนซ์ เมื่อความต่างศักย์คงที่

นำค่าความถี่เรโซแนนซ์และแอนติเรโซแนนซ์ มาใช้ในการคำนวณค่าคงที่ต่างๆ เช่น ค่าคัปปลิงแฟกเตอร์ ค่าความเร็วเสียงใน PZT ค่าคงที่ยืดหยุ่น ค่าคงที่ไพอิโซอิเล็กทริก

6. การทำเป็นชิ้นงาน

นำ PZT ที่ผ่านการเผาอบผนึก ประดิษฐ์เป็นตัวกำเนิดเสียง (buzzer) คือมีเซรามิกติดกับแผ่นโลหะ ใช้เซรามิก PZT ขัดจนมีขนาดความหนา 0.4 *mm* อบแห้งที่อุณหภูมิ 150 ^{o}C ทำขั้วโดยใช้กาวเงินทั้ง 2 ด้านและนำไปติดกับแผ่นทองเหลือง ต่อสายไฟกับสาร PZT และแท่นรองแผ่นทองเหลือง แสดงดังภาพประกอบที่ 3.10 โพลิง และตรวจวัดการตอบสนองตอบสัญญาณไฟฟ้า



ภาพประกอบที่ 3.10 แสดงลักษณะชิ้นงานที่มี PZT เป็นส่วนประกอบ 1 คือแท่นรองแผ่นทองเหลือง 2 คือสารตัวอย่าง PZT 3 คือ สายไฟ