



## รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ การพัฒนาวัสดุเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วในระบบ  $\text{Ba}(\text{Ti}, \text{Sn})\text{O}_3$  –  $(\text{Ba}, \text{Ca})(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$  –  $(\text{Na}, \text{K}, \text{Li})\text{NbO}_3$  สำหรับประยุกต์ใช้เป็นทรานสดิวเซอร์

Development of  $\text{Ba}(\text{Ti}, \text{Sn})\text{O}_3$  –  $(\text{Ba}, \text{Ca})(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$  –  $(\text{Na}, \text{K}, \text{Li})\text{NbO}_3$  lead-free piezoelectric materials for transducer applications

โดย... ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. พรสุดา บ่มไต้

ภาควิชาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีวัสดุ คณะวิทยาศาสตร์  
มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

สิงหาคม 2559

## รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ การพัฒนาวัสดุเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วในระบบ  $\text{Ba}(\text{Ti}, \text{Sn})\text{O}_3$  –  $(\text{Ba}, \text{Ca})(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$  –  $(\text{Na}, \text{K}, \text{Li})\text{NbO}_3$  สำหรับประยุกต์ใช้เป็นทรานสดิวเซอร์

Development of  $\text{Ba}(\text{Ti}, \text{Sn})\text{O}_3$  –  $(\text{Ba}, \text{Ca})(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$  –  $(\text{Na}, \text{K}, \text{Li})\text{NbO}_3$  lead-free piezoelectric materials for transducer applications

โดย... ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. พรสุดา บ่มไต้

ภาควิชาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีวัสดุ คณะวิทยาศาสตร์  
มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

สนับสนุนโดยมหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ ปีงบประมาณ 2556

## กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยใคร่ขอขอบพระคุณมหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ ที่ได้ให้การสนับสนุนงบประมาณในงานวิจัยผ่านทางทุนงบประมาณเงินรายได้ ประจำปี 2556

ขอขอบพระคุณ สาขาวิชาวัสดุศาสตร์ ภาควิชาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีวัสดุ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ สำหรับสถานที่ ครุภัณฑ์ อุปกรณ์และเครื่องมือในการทำวิจัย และขอขอบพระคุณ คณาจารย์ เจ้าหน้าที่ประจำภาควิชาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีวัสดุทุกท่าน และขอขอบคุณนักศึกษาระดับปริญญาตรี ที่ให้ความช่วยเหลือจนงานวิจัยชิ้นนี้สำเร็จลุล่วงไปด้วยดี

สุดท้ายนี้ขอขอบพระคุณครอบครัวของผู้วิจัย และเพื่อนๆ ที่ได้ส่งเสริมสนับสนุนและเป็นกำลังใจให้ผู้วิจัยตลอดมา

หากรายงานวิจัยฉบับนี้มีสิ่งใดขาดตกบกพร่อง ผู้วิจัยต้องขอภัยเป็นอย่างสูง และหวังว่ารายงานวิจัยฉบับนี้จะเป็นประโยชน์สำหรับผู้ที่สนใจในงานด้านนี้ต่อไปตามสมควร

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. พรสุดา บ่มไฉ่  
(หัวหน้าโครงการวิจัยฯ)

## บทคัดย่อ

รหัสโครงการ : SCI560371S  
 ชื่อโครงการ : การพัฒนาวัสดุเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วในระบบ  $Ba(Ti, Sn)O_3 - (Ba, Ca)(Ti, Zr)O_3 - (Na, K, Li)NbO_3$  สำหรับประยุกต์ใช้เป็นทรานสดิวเซอร์  
 ชื่อนักวิจัย : ผศ.ดร. พรสุดา บ่มไฉ่  
 E-mail Address : ppornsuda@yahoo.com และ pornsuda.b@psu.ac.th  
 ระยะเวลาโครงการ : 2 ปี 6 เดือน (พฤษภาคม 2556 – ตุลาคม 2558)

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษากระบวนการเตรียมและสมบัติของวัสดุเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วเป็นองค์ประกอบในระบบ  $Ba(Ti, Sn)O_3 - (Ba, Ca)(Ti, Zr)O_3 - (Na, K, Li)NbO_3$  โดยทำการศึกษาเงื่อนไขและตัวแปรต่างๆ ต่อการเกิดเฟส โครงสร้างจุลภาค สมบัติทางกายภาพและไฟฟ้าของเซรามิก พบว่า สมบัติทางกายภาพ การเกิดเฟส โครงสร้างจุลภาค และสมบัติทางไฟฟ้า มีค่าขึ้นอยู่กับรูปแบบการเผาซินเตอร์ อุณหภูมิซินเตอร์และเวลาในการซินเตอร์ ชนิดและปริมาณตัวเติมที่เติมลงไปอย่างมีนัยสำคัญ ผลการวิเคราะห์ด้วยการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ พบว่า  $Sn^{4+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Zr^{4+}$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Li^+$  และ  $Nb^{5+}$  อีออน แพร่เข้าสู่แลตทิซของ  $BaTiO_3$  เพื่อฟอร์มเป็นสารละลายของแข็งระบบใหม่ที่มีโครงสร้างแบบเพอร์รอฟสไกต์ การเติม  $(Na, K, Li)NbO_3$  และ  $Sn$  ปริมาณ 0.12 โมล ทำให้โครงสร้างผลึกของระบบเปลี่ยนจากเตตระโกนอลเป็นคิวบิก และ  $(Na, K, Li)NbO_3$  ทำให้ขนาดเกรนเล็กลง ในขณะที่  $(Ba_{1-a}Ca_a)(Ti_{1-b}Zr_b)O_3$  และ  $Sn$  ทำให้เกรนโตขึ้น นอกจากนี้ พบว่าขนาดเกรนเมื่อซินเตอร์แบบ 2 ขั้นตอน (TSS) มีขนาดเล็กกว่าการซินเตอร์แบบขั้นตอนเดียว (CS) การเงื่อนไขที่ใช้ในการซินเตอร์  $T_1/t_1/T_2/t_2$  ก็ส่งผลต่อโครงสร้างจุลภาคเช่นเดียวกัน คือ ขนาดเกรนโตขึ้น เมื่ออุณหภูมิและเวลา  $T_1$ ,  $T_2$ ,  $t_1$ ,  $t_2$  เพิ่มขึ้น การเติมตัวเติมทำให้อุณหภูมิคูรีลดลง ยกเว้นการเติมด้วย  $Ba_{0.7}Ca_{0.3}TiO_3$  ส่งผลให้อุณหภูมิคูรีเพิ่มขึ้นเล็กน้อย เซรามิกในระบบ  $0.95Ba(Ti_{0.92}Sn_{0.08})O_3 - 0.05Ba_{0.95}Ca_{0.05}Ti_{0.975}Zr_{0.025}O_3$  แสดงสมบัติเพียโซอิเล็กทริกที่ดีที่สุด คือ มีค่า  $d_{33} \sim 588$  pC/N และรองลงมา คือ เซรามิก  $Ba(Ti_{0.92}Sn_{0.08})O_3$  มีค่า  $d_{33} \sim 465$  pC/N เมื่อซินเตอร์แบบขั้นตอนเดียว จากผลการวิจัยนี้ชี้ให้เห็นว่าเซรามิกที่ศึกษาในงานวิจัยนี้สามารถเป็นวัสดุทางเลือกสำหรับเซรามิกเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วได้ ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบกับระบบที่ใช้ตะกั่ว  $Pb(Zr, Ti)O_3$  พบว่าสมบัติเพียโซอิเล็กทริกของระบบนี้มีค่าใกล้เคียงกัน แต่อย่างไรก็ตามอุณหภูมิคูรียังมีค่าต่ำ ทำให้สามารถใช้งานได้ที่อุณหภูมิไม่เกิน 50 องศาเซลเซียส

**คำหลัก :** วัสดุเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่ว แบบเรียบไทเทเนต การซินเตอร์แบบ 2 ขั้นตอน สมบัติทางไฟฟ้า

## Abstract

---

**Project Code :** SCI560371S  
**Project Title :** Development of Ba(Ti, Sn)O<sub>3</sub> – (Ba, Ca)(Ti, Zr)O<sub>3</sub> – (Na, K, Li)NbO<sub>3</sub> lead-free piezoelectric materials for transducer applications  
**Investigator :** Assist. Prof. Dr. Pornsuda Bomlai  
**E-mail Address :** ppornsuda@yahoo.com and pornsuda.b@psu.ac.th  
**Project Period :** 2 years and 6 months (May 2013 – October 2015)

In this research, the processing and properties of Ba(Ti, Sn)O<sub>3</sub> – (Ba, Ca)(Ti, Zr)O<sub>3</sub> – (Na, K, Li)NbO<sub>3</sub> lead free piezoelectric materials were studied. The effects of processing parameters on phase formation, microstructure, physical and electrical properties of ceramics were investigated. It was found that the physical property, phase formation, microstructure, and electrical properties significantly depended on sintering profile, sintering temperature, soaking time, types and amount of dopant. The results of X-ray diffraction reveal that Sn<sup>4+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Zr<sup>4+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup> and Nb<sup>5+</sup> diffuse into the BaTiO<sub>3</sub> lattices to form a new solid solution with a perovskite structure. The crystal structure changed from tetragonal to cubic phase after addition of (Na, K, Li)NbO<sub>3</sub> and Sn (0.12 mol). The grain size decreased with (Na, K, Li)NbO<sub>3</sub> while increased with (Ba<sub>1-a</sub>Ca<sub>a</sub>)(Ti<sub>1-b</sub>Zr<sub>b</sub>)O<sub>3</sub> and Sn addition. Moreover, it was found that the grain size of two-step sintering (TSS) is smaller than conventional sintering (CS). The sintering condition of T<sub>1</sub>/t<sub>1</sub>/T<sub>2</sub>/t<sub>2</sub> was also affected to the grain size. It increased with increasing of temperature and time: T<sub>1</sub>, T<sub>2</sub>, t<sub>1</sub>, t<sub>2</sub>. The Curie temperature decreased after addition of dopants, except addition of Ba<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>TiO<sub>3</sub> which it was slightly increased. The best piezoelectric property can be achieved in the ceramic sintered by the conventional sintering for 0.95Ba(Ti<sub>0.92</sub>Sn<sub>0.08</sub>)O<sub>3</sub> – 0.05Ba<sub>0.95</sub>Ca<sub>0.05</sub>Ti<sub>0.975</sub>Zr<sub>0.025</sub>O<sub>3</sub> composition (d<sub>33</sub> ~ 588 pC/N). Then, the d<sub>33</sub> ~ 465 pC/N can be obtained in Ba(Ti<sub>0.92</sub>Sn<sub>0.08</sub>)O<sub>3</sub> ceramic. These results indicate that the ceramic is a promising candidate material for lead-free piezoelectric ceramics with comparable properties to Pb(Zr, Ti)O<sub>3</sub> lead-based materials. However, the Curie temperature is still low and then can use at temperature limit of 50 °C

**Keywords :** Lead-free piezoelectric materials, Barium titanate, Two-step sintering, Electrical properties

## สารบัญ

|  | หน้า      |
|--|-----------|
| กิตติกรรมประกาศ  | ก         |
| บทคัดย่อภาษาไทย  | ข         |
| บทคัดย่อภาษาอังกฤษ   | ค         |
| สารบัญ   | ง         |
| สารบัญภาพ  | ต         |
| สารบัญตาราง  | ถ         |
| <b>บทที่ 1 บทนำ</b>  | <b>1</b>  |
| 1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหาที่ทำการวิจัย   | 1         |
| 1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย  | 5         |
| 1.3 ขอบเขตของโครงการวิจัย  | 5         |
| <b>บทที่ 2 วิธีการวิจัย</b>  | <b>7</b>  |
| 2.1 สารเคมี วัสดุ อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการวิจัย   | 7         |
| 2.2 การเตรียมสารตัวอย่าง   | 8         |
| 2.3 การวัดและตรวจสอบสมบัติ   | 10        |
| <b>บทที่ 3 ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผล</b>   | <b>14</b> |
| <b>3.1 ผลการศึกษาเซรามิก <math>(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)_{1-y}\text{Li}_y\text{NbO}_3</math></b>   | <b>14</b> |
| 3.1.1 ผลการศึกษาพฤติกรรมการเกิดเฟสของเซรามิก $(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)_{1-y}\text{Li}_y\text{NbO}_3$ ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD)            | 14        |
| 3.1.2 ผลการศึกษาสมบัติทางกายภาพของเซรามิก $(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)_{1-y}\text{Li}_y\text{NbO}_3$   | 15        |
| 3.1.3 ผลการศึกษาโครงสร้างจุลภาคของเซรามิก $(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)_{1-y}\text{Li}_y\text{NbO}_3$   | 18        |
| 3.1.4 ผลการศึกษาสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก $(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)_{1-y}\text{Li}_y\text{NbO}_3$  | 20        |
| 3.1.5 ผลการศึกษาสมบัติเพียโซอิเล็กทริกของเซรามิก $(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)_{1-y}\text{Li}_y\text{NbO}_3$  | 36        |
| <b>3.2 ผลการศึกษาเซรามิกในระบบที่มี <math>\text{BaTi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3</math> เป็นองค์ประกอบหลัก</b>   | <b>37</b> |
| 3.2.1 ผลการศึกษาพฤติกรรมการเกิดเฟสของเซรามิกในระบบที่มี $\text{BaTi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ เป็นองค์ประกอบหลักด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) | 37        |
| 3.2.2 ผลการศึกษาสมบัติทางกายภาพของเซรามิกที่มี $\text{BaTi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ เป็นองค์ประกอบ   | 38        |
| 3.2.3 ผลการศึกษาโครงสร้างจุลภาคของเซรามิกที่มี $\text{BaTi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ เป็นองค์ประกอบ   | 41        |

## สารบัญ

|   | หน้า       |
|---|------------|
| 3.2.4 ผลการศึกษาสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิกที่มี $BaTi_{1-x}Sn_xO_3$ เป็นองค์ประกอบ  | 44         |
| 3.2.5 ผลการศึกษาสมบัติเพียโซอิเล็กทริกของเซรามิกที่มี $BaTi_{1-x}Sn_xO_3$ เป็นองค์ประกอบ  | 57         |
| <b>3.3 ผลการศึกษาเซรามิก <math>(Ba_{1-a}Ca_a)(Ti_{1-b}Zr_b)O_3</math></b>   | <b>59</b>  |
| 3.3.1 ผลการศึกษาพฤติกรรมเกิดการเกิดเฟสของเซรามิก $(Ba_{1-a}Ca_a)(Ti_{1-b}Zr_b)O_3$ ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD)  | 59         |
| 3.3.2 ผลการศึกษาสมบัติทางกายภาพของเซรามิก $(Ba_{1-a}Ca_a)(Ti_{1-b}Zr_b)O_3$   | 61         |
| 3.3.3 ผลการศึกษาโครงสร้างจุลภาคของเซรามิก $(Ba_{1-a}Ca_a)(Ti_{1-b}Zr_b)O_3$   | 64         |
| 3.3.4 ผลการศึกษาสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก $(Ba_{1-a}Ca_a)(Ti_{1-b}Zr_b)O_3$  | 75         |
| 3.3.5 ผลการศึกษาสมบัติเพียโซอิเล็กทริกของเซรามิก $(Ba_{1-a}Ca_a)(Ti_{1-b}Zr_b)O_3$  | 90         |
| <b>3.4 ผลการศึกษาเซรามิก <math>(1-z)[0.95Ba(Ti_{0.92}Sn_{0.08})O_3 - 0.05Ba_{0.95}Ca_{0.05}Ti_{0.975}Zr_{0.025}O_3] - z(Na_{0.5}K_{0.5})_{0.94}Li_{0.06}NbO_3</math></b>  | <b>91</b>  |
| 3.4.1 ผลการศึกษาพฤติกรรมเกิดการเกิดเฟสของเซรามิก $(1-z)[0.95Ba(Ti_{0.92}Sn_{0.08})O_3 - 0.05Ba_{0.95}Ca_{0.05}Ti_{0.975}Zr_{0.025}O_3] - z(Na_{0.5}K_{0.5})_{0.94}Li_{0.06}NbO_3$ ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) | 91         |
| 3.4.2 ผลการศึกษาสมบัติทางกายภาพของเซรามิก $(1-z)[0.95Ba(Ti_{0.92}Sn_{0.08})O_3 - 0.05Ba_{0.95}Ca_{0.05}Ti_{0.975}Zr_{0.025}O_3] - z(Na_{0.5}K_{0.5})_{0.94}Li_{0.06}NbO_3$  | 92         |
| 3.4.3 ผลการศึกษาโครงสร้างจุลภาคของเซรามิก $(1-z)[0.95Ba(Ti_{0.92}Sn_{0.08})O_3 - 0.05Ba_{0.95}Ca_{0.05}Ti_{0.975}Zr_{0.025}O_3] - z(Na_{0.5}K_{0.5})_{0.94}Li_{0.06}NbO_3$  | 94         |
| 3.4.4 ผลการศึกษาสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก $(1-z)[0.95Ba(Ti_{0.92}Sn_{0.08})O_3 - 0.05Ba_{0.95}Ca_{0.05}Ti_{0.975}Zr_{0.025}O_3] - z(Na_{0.5}K_{0.5})_{0.94}Li_{0.06}NbO_3$   | 98         |
| 3.4.5 ผลการศึกษาสมบัติเพียโซอิเล็กทริกของเซรามิก $(1-z)[0.95Ba(Ti_{0.92}Sn_{0.08})O_3 - 0.05Ba_{0.95}Ca_{0.05}Ti_{0.975}Zr_{0.025}O_3] - z(Na_{0.5}K_{0.5})_{0.94}Li_{0.06}NbO_3$   | 113        |
| <b>3.5 ผลการตรวจสอบองค์ประกอบทางเคมีของเซรามิกที่เตรียมได้โดยใช้เทคนิคการวิเคราะห์ด้วยรังสีเอกซ์แบบกระจายพลังงาน (EDS)</b>  | <b>114</b> |

## สารบัญ

|   | หน้า |
|---|------|
| 3.6 ทดลองประยุกต์ใช้เซรามิกเพียโซอิเล็กทริกที่เตรียมได้ในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์<br>อย่างง่าย | 118  |
| 4. สรุปและวิจารณ์ผลการวิจัย   | 119  |
| บรรณานุกรม  | 122  |
| ภาคผนวก   | 126  |
| ประวัติผู้เขียน   | 146  |



## สารบัญภาพ

|            | หน้า |
|------------|------|
| รูปที่ 1.1 | 1    |
| รูปที่ 1.2 | 2    |
| รูปที่ 1.3 | 3    |
| รูปที่ 2.1 | 9    |
| รูปที่ 2.2 | 11   |
| รูปที่ 2.3 | 12   |
| รูปที่ 3.1 | 14   |
| รูปที่ 3.2 | 15   |
| รูปที่ 3.3 | 16   |
| รูปที่ 3.4 | 16   |
| รูปที่ 3.5 | 17   |
| รูปที่ 3.6 | 17   |
| รูปที่ 3.7 | 18   |
| รูปที่ 3.8 | 19   |

## สารบัญภาพ

|   | หน้า |
|---|------|
| รูปที่ 3.9 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ก) และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก (ข) เทียบกับความถี่ของเซรามิก $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{0.94}\text{Li}_{0.06}\text{NbO}_3$ เมื่อเผาซินเตอร์แบบ CS  | 21   |
| รูปที่ 3.10 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ก) และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก (ข) เทียบกับความถี่ของเซรามิก $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{0.94}\text{Li}_{0.06}\text{NbO}_3$ เมื่อเผาซินเตอร์แบบ TSS โดยการแปรค่าอุณหภูมิ $T_1$ ( $T_1/10/1020/6$ )   | 22   |
| รูปที่ 3.11 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ก) และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก (ข) เทียบกับความถี่ของเซรามิก $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{0.94}\text{Li}_{0.06}\text{NbO}_3$ เมื่อเผาซินเตอร์แบบ TSS โดยการแปรค่าเวลาเผาแช่ $t_1$ คือ ไม่เผาแช่ (0) และแช่นาน 10 นาที ( $1160/t_1/1020/6$ )   | 23   |
| รูปที่ 3.12 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ก) และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก (ข) เทียบกับความถี่ของเซรามิก $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{0.94}\text{Li}_{0.06}\text{NbO}_3$ เมื่อเผาซินเตอร์แบบ TSS โดยแปรค่าอุณหภูมิ $T_2$ ( $1160/10/T_2/6$ )  | 24   |
| รูปที่ 3.13 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ก) และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก (ข) เทียบกับความถี่ของเซรามิก $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{0.94}\text{Li}_{0.06}\text{NbO}_3$ เมื่อเผาซินเตอร์แบบ TSS โดยการแปรค่าเวลาเผาแช่ $t_2$ นาน 4, 6 และ 8 ชั่วโมง ( $1160/10/1020/t_2$ )               | 25   |
| รูปที่ 3.14 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ก) และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก (ข) เทียบกับความถี่ของเซรามิก $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{0.94}\text{Li}_{0.06}\text{NbO}_3$ เมื่อเผาซินเตอร์แบบ TSS โดยการแปรค่าเวลาเผาแช่ $t_2$ นาน 6 และ 10 ชั่วโมง ( $1140/10/1020/t_2$ )                  | 26   |
| รูปที่ 3.15 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่ขึ้นกับอุณหภูมิของเซรามิกในระบบ $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{0.94}\text{Li}_{0.06}\text{NbO}_3$ เมื่อซินเตอร์ภายใต้เงื่อนไขแบบ CS เมื่อวัดที่ความถี่ 10 kHz   | 27   |
| รูปที่ 3.16 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่ขึ้นกับอุณหภูมิของเซรามิกในระบบ $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{0.94}\text{Li}_{0.06}\text{NbO}_3$ เมื่อซินเตอร์ภายใต้เงื่อนไขแบบ TSS โดยการแปรค่าอุณหภูมิ $T_1$ คือ 1140 และ 1160 °C ( $T_1/10/1020/6$ ) เมื่อวัดที่ความถี่ 10 kHz              | 28   |
| รูปที่ 3.17 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่ขึ้นกับอุณหภูมิของเซรามิกในระบบ $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{0.94}\text{Li}_{0.06}\text{NbO}_3$ เมื่อซินเตอร์ภายใต้เงื่อนไขแบบ TSS โดยการแปรค่าเวลาเผาแช่ $t_1$ คือ ไม่เผาแช่ (0) และ 10 นาที ( $1160/t_1/1020/6$ ) เมื่อวัดที่ความถี่ 10 kHz | 29   |

## สารบัญภาพ

|             | หน้า  |    |
|-------------|---|----|
| รูปที่ 3.18 | ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่ขึ้นกับอุณหภูมิของเซรามิกในระบบ $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{0.94}\text{Li}_{0.06}\text{NbO}_3$ เมื่อซินเตอร์ภายใต้เงื่อนไขแบบ TSS โดยการแปรค่าอุณหภูมิ $T_2$ คือ 900, 940, 980 และ 1020 °C (1160/10/ $t_1/6$ ) เมื่อวัดที่ความถี่ 10 kHz   | 30 |
| รูปที่ 3.19 | ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่ขึ้นกับอุณหภูมิของเซรามิกในระบบ $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{0.94}\text{Li}_{0.06}\text{NbO}_3$ เมื่อซินเตอร์ภายใต้เงื่อนไขแบบ TSS โดยการแปรค่าเวลาเผาแช่ $t_2$ นาน 4, 6 และ 8 ชั่วโมง (1160/10/1020/ $t_2$ ) เมื่อวัดที่ความถี่ 10 kHz   | 31 |
| รูปที่ 3.20 | ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่ขึ้นกับอุณหภูมิของเซรามิกในระบบ $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{0.94}\text{Li}_{0.06}\text{NbO}_3$ เมื่อซินเตอร์ภายใต้เงื่อนไขแบบ TSS โดยการแปรค่าเวลาเผาแช่ $t_2$ นาน 6 และ 10 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ $T_1$ 1140 °C (1140/10/1020/ $t_2$ ) เมื่อวัดที่ความถี่ 10 kHz   | 32 |
| รูปที่ 3.21 | รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิกในระบบ $\text{BaTi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ และ $(1-z)\text{Ba}(\text{Ti}_{0.88}\text{Sn}_{0.12})\text{O}_3$ - $z\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{TiO}_3$ (ก) ช่วงมุมที่ 20 – 60° (ข) ช่วงมุมที่ 42 – 47° เมื่อซินเตอร์ภายใต้เงื่อนไข CS (1450/120/0/0 และ 1350/120/0/0 ตามลำดับ)   | 38 |
| รูปที่ 3.22 | รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิกในระบบ $\text{BaTi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ และ $(1-z)\text{Ba}(\text{Ti}_{0.88}\text{Sn}_{0.12})\text{O}_3$ - $z\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{TiO}_3$ (ก) ช่วงมุมที่ 20 – 60° (ข) ช่วงมุมที่ 42 – 47° เมื่อซินเตอร์ภายใต้เงื่อนไข TSS (1500/15/1150 และ 1500/15/900/6 ตามลำดับ) | 38 |
| รูปที่ 3.23 | ความหนาแน่นของเซรามิกในระบบ $\text{BaTi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ เมื่อซินเตอร์แบบ CS ที่อุณหภูมิต่างกัน   | 39 |
| รูปที่ 3.24 | ความหนาแน่นของเซรามิกในระบบ $\text{BaTi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ เมื่อซินเตอร์แบบ TSS โดยแปรค่าอุณหภูมิ $T_2$ (1500/15/ $T_2/6$ )   | 39 |
| รูปที่ 3.25 | ความหนาแน่นของเซรามิกในระบบ $(1-z)\text{Ba}(\text{Ti}_{0.85}\text{Sn}_{0.12})\text{O}_3$ - $z\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{TiO}_3$ เมื่อซินเตอร์แบบ CS ที่อุณหภูมิต่างกัน   | 40 |
| รูปที่ 3.26 | ความหนาแน่นของเซรามิกในระบบ $(1-z)\text{Ba}(\text{Ti}_{0.85}\text{Sn}_{0.12})\text{O}_3$ - $z\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{TiO}_3$ เมื่อซินเตอร์แบบ TSS โดยแปรค่าอุณหภูมิ $T_2$ (1500/15/ $T_2/6$ )   | 40 |
| รูปที่ 3.27 | ภาพถ่าย SEM ของเซรามิกในระบบ $\text{BaTi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ เมื่อซินเตอร์แบบ CS ที่อุณหภูมิ 1400 °C เมื่อเติม Sn ที่ $x = 0.12, 0.08$ และ 0.04  | 41 |

สารบัญภาพ

|             | หน้า  |    |
|-------------|---|----|
| รูปที่ 3.28 | ภาพถ่าย SEM ของเซรามิกในระบบ $BaTi_{1-x}Sn_xO_3$ เมื่อซินเตอร์แบบ CS ที่อุณหภูมิ 1500 °C เมื่อเติม Sn ที่ $x = 0.12, 0.08$ และ 0.04   | 41 |
| รูปที่ 3.29 | ภาพถ่าย SEM ของเซรามิกในระบบ $(1-z)Ba(Ti_{0.85}Sn_{0.12})O_3-zBa_{0.7}Ca_{0.3}TiO_3$ เมื่อซินเตอร์แบบ CS ที่อุณหภูมิ 1350 °C เมื่อเติม BCT ที่ $z = 0.1, 0.2$ และ 0.5   | 42 |
| รูปที่ 3.30 | ภาพถ่าย SEM ของเซรามิกในระบบ $(1-z)Ba(Ti_{0.85}Sn_{0.12})O_3-zBa_{0.7}Ca_{0.3}TiO_3$ เมื่อซินเตอร์แบบ CS ที่อุณหภูมิ 1400 °C เมื่อเติม BCT ที่ $z = 0.1, 0.2$ และ 0.5   | 42 |
| รูปที่ 3.31 | ภาพถ่าย SEM ของเซรามิกในระบบ $BaTi_{1-x}Sn_xO_3$ เมื่อซินเตอร์แบบ TSS โดยใช้เงื่อนไข 1500/15/700/6 เมื่อเติม Sn ที่ $x = 0.12, 0.08$ และ 0.04   | 42 |
| รูปที่ 3.32 | ภาพถ่าย SEM ของเซรามิกในระบบ $BaTi_{1-x}Sn_xO_3$ เมื่อซินเตอร์แบบ TSS โดยใช้เงื่อนไข 1500/15/1200/6 เมื่อเติม Sn ที่ $x = 0.12, 0.08$ และ 0.04  | 43 |
| รูปที่ 3.33 | ภาพถ่าย SEM ของเซรามิกในระบบ $(1-z)Ba(Ti_{0.85}Sn_{0.12})O_3-zBa_{0.7}Ca_{0.3}TiO_3$ เมื่อซินเตอร์แบบ TSS โดยใช้เงื่อนไข 1500/15/900/6 เมื่อเติม BCT ที่ $z = 0.1, 0.2$ และ 0.5   | 43 |
| รูปที่ 3.34 | ภาพถ่าย SEM ของเซรามิกในระบบ $(1-z)Ba(Ti_{0.85}Sn_{0.12})O_3-zBa_{0.7}Ca_{0.3}TiO_3$ เมื่อซินเตอร์แบบ TSS โดยใช้เงื่อนไข 1500/15/1200/6 เมื่อเติม BCT ที่ $z = 0.1, 0.2$ และ 0.5  | 43 |
| รูปที่ 3.35 | ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ก) และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก (ข) เปรียบเทียบกับความถี่ของเซรามิกในระบบ $BaTi_{1-x}Sn_xO_3$ และ $(1-z)Ba(Ti_{0.85}Sn_{0.12})O_3-zBa_{0.7}Ca_{0.3}TiO_3$ เมื่อซินเตอร์แบบ CS ที่อุณหภูมิ 1400°C เมื่อวัดที่ความถี่ 0.1 kHz – 200 kHz | 45 |
| รูปที่ 3.36 | ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ก) และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก (ข) เปรียบเทียบกับความถี่ของเซรามิก $BaTi_{1-x}Sn_xO_3$ และ $(1-z)Ba(Ti_{0.85}Sn_{0.12})O_3-zBa_{0.7}Ca_{0.3}TiO_3$ เมื่อซินเตอร์แบบ CS ที่อุณหภูมิ 1450°C เมื่อวัดที่ความถี่ 0.1 kHz – 200 kHz       | 46 |
| รูปที่ 3.37 | ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ก) และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก (ข) เปรียบเทียบกับความถี่ของเซรามิก $BaTi_{1-x}Sn_xO_3$ และ $(1-z)Ba(Ti_{0.85}Sn_{0.12})O_3-zBa_{0.7}Ca_{0.3}TiO_3$ เมื่อซินเตอร์แบบ CS ที่อุณหภูมิ 1500°C เมื่อวัดที่ความถี่ 0.1 kHz – 200 kHz       | 47 |

## สารบัญภาพ

|             | หน้า  |    |
|-------------|---|----|
| รูปที่ 3.38 | ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ก) และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก (ข) เปรียบเทียบกับความถี่ของเซรามิก $BaTi_{1-x}Sn_xO_3$ และ $(1-z)Ba(Ti_{0.85}Sn_{0.12})O_3-zBa_{0.7}Ca_{0.3}TiO_3$ เมื่อซินเตอร์แบบ TSS โดยใช้เงื่อนไข 1500/15/700/6 เมื่อวัดที่ความถี่ 0.1 kHz – 200 kHz  | 48 |
| รูปที่ 3.39 | ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ก) และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก (ข) เปรียบเทียบกับความถี่ของเซรามิก $BaTi_{1-x}Sn_xO_3$ และ $(1-z)Ba(Ti_{0.85}Sn_{0.12})O_3-zBa_{0.7}Ca_{0.3}TiO_3$ เมื่อซินเตอร์แบบ TSS โดยใช้เงื่อนไข 1500/15/900/6 เมื่อวัดที่ความถี่ 0.1 kHz – 200 kHz  | 49 |
| รูปที่ 3.40 | ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ก) และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก (ข) เปรียบเทียบกับความถี่ของเซรามิก $BaTi_{1-x}Sn_xO_3$ และ $(1-z)Ba(Ti_{0.85}Sn_{0.12})O_3-zBa_{0.7}Ca_{0.3}TiO_3$ เมื่อซินเตอร์แบบ TSS โดยใช้เงื่อนไข 1500/15/1150/6 เมื่อวัดที่ความถี่ 0.1 kHz – 200 kHz | 50 |
| รูปที่ 3.41 | ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ก) และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก (ข) เปรียบเทียบกับความถี่ของเซรามิก $BaTi_{1-x}Sn_xO_3$ และ $(1-z)Ba(Ti_{0.85}Sn_{0.12})O_3-zBa_{0.7}Ca_{0.3}TiO_3$ เมื่อซินเตอร์แบบ TSS โดยใช้เงื่อนไข 1500/15/1200/6 เมื่อวัดที่ความถี่ 0.1 kHz – 200 kHz | 51 |
| รูปที่ 3.42 | ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ก) และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก (ข) เปรียบเทียบกับความถี่ของเซรามิก $BaTi_{1-x}Sn_xO_3$ และ $(1-z)Ba(Ti_{0.85}Sn_{0.12})O_3-zBa_{0.7}Ca_{0.3}TiO_3$ เมื่อซินเตอร์แบบ TSS โดยใช้เงื่อนไข 1500/15/1300/6 เมื่อวัดที่ความถี่ 0.1 kHz – 200 kHz | 52 |
| รูปที่ 3.43 | ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ก) และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก (ข) เปรียบเทียบกับอุณหภูมิของเซรามิกในระบบ $BaTi_{1-x}Sn_xO_3$ และ $(1-z)Ba(Ti_{0.88}Sn_{0.12})O_3-zBa_{0.7}Ca_{0.3}TiO_3$ เมื่อซินเตอร์แบบ CS ที่อุณหภูมิ 1450°C เมื่อวัดที่ความถี่ 1 kHz                  | 54 |
| รูปที่ 3.44 | ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ก) และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก (ข) เปรียบเทียบกับอุณหภูมิของเซรามิก $BaTi_{1-x}Sn_xO_3$ และ $(1-z)Ba(Ti_{0.88}Sn_{0.12})O_3-zBa_{0.7}Ca_{0.3}TiO_3$ เมื่อซินเตอร์แบบ TSS โดยใช้เงื่อนไข 1500/15/1200/6 เมื่อวัดที่ความถี่ 1 kHz            | 56 |
| รูปที่ 3.45 | ค่าคงที่เพียโซอิเล็กทริก ( $d_{33}$ ) ของเซรามิก $BaTi_{1-x}Sn_xO_3$ และ $(1-z)Ba(Ti_{0.85}Sn_{0.12})O_3-zBa_{0.7}Ca_{0.3}TiO_3$ เมื่อซินเตอร์แบบ CS ที่อุณหภูมิ 1350, 1400, 1450 และ 1500 °C   | 58 |
| รูปที่ 3.46 | ค่าคงที่เพียโซอิเล็กทริก ( $d_{33}$ ) ของเซรามิก $BaTi_{1-x}Sn_xO_3$ และ $(1-z)Ba(Ti_{0.88}Sn_{0.12})O_3-zBa_{0.7}Ca_{0.3}TiO_3$ เมื่อซินเตอร์แบบ TSS โดยแปรค่าอุณหภูมิ ( $T_2$ ) 1300, 1250, 1200, 1150, 1100, 900 และ 700 °C                                    | 58 |

## สารบัญภาพ

|   | หน้า |
|---|------|
| รูปที่ 3.47 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิกในระบบ $(Ba_{1-a}Ca_a)(Ti_{1-b}Zr_b)O_3$ เมื่อ $a = 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ ; $b = 0$ และ $a = 0.05$ ; $b = 0.05$ เมื่อเผาซินเตอร์แบบ CS ที่อุณหภูมิ 1300 °C                             | 59   |
| รูปที่ 3.48 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของชิ้นงานเซรามิก $(Ba_{1-a}Ca_a)(Ti_{1-b}Zr_b)O_3 O_3$ เมื่อ $a = 0.05, 0.2, 0.4$ ; $b = 0.025, 0.05$ และทำการเผาซินเตอร์แบบ CS ในอุณหภูมิ 1300°C   | 60   |
| รูปที่ 3.49 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิก $(Ba_{1-a}Ca_a)(Ti_{1-b}Zr_b)O_3$ เมื่อ $a = 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ ; $b = 0$ และ $a = 0.05$ ; $b = 0.05$ ที่ผ่านการเผาซินเตอร์แบบ TSS โดยใช้เงื่อนไข 1400/15/750/6                    | 60   |
| รูปที่ 3.50 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของชิ้นงานเซรามิก $(Ba_{1-a}Ca_a)(Ti_{1-b}Zr_b)O_3 O_3$ เมื่อ $a = 0.05, 0.2, 0.4$ ; $b = 0.025, 0.05$ และทำการเผาซินเตอร์แบบ TSS ในเงื่อนไข 1400/15/700/6   | 61   |
| รูปที่ 3.51 ผลการตรวจสอบค่าความหนาแน่นของชิ้นงานเซรามิก $(Ba_{1-a}Ca_a)(Ti_{1-b}Zr_b)O_3$ เมื่อ $a = 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ ; $b = 0$ และ $a = 0.05$ ; $b = 0.05$ ที่ผ่านการเผาซินเตอร์แบบ CS ที่อุณหภูมิ 1200, 1250, 1300, 1350 และ 1400 °C | 62   |
| รูปที่ 3.52 ความหนาแน่นของชิ้นงานเซรามิก $(Ba_{1-a}Ca_a)(Ti_{1-b}Zr_b)O_3$ เมื่อ $a = 0.05, 0.2, 0.4$ ; $b = 0.025, 0.05$ เมื่อซินเตอร์แบบ CS ผ่านการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1250, 1300, 1350 และ 1400 °C  | 62   |
| รูปที่ 3.53 ผลการตรวจสอบค่าความหนาแน่นของชิ้นงานเซรามิก $(Ba_{1-a}Ca_a)(Ti_{1-b}Zr_b)O_3$ เมื่อ $a = 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ ; $b = 0$ และ $a = 0.05$ ; $b = 0.05$ ที่ผ่านการเผาซินเตอร์แบบ TSS โดยใช้เงื่อนไข 1400/15/ $T_2$ /6              | 63   |
| รูปที่ 3.54 ความหนาแน่นของชิ้นงานเซรามิก $(Ba_{1-a}Ca_a)(Ti_{1-b}Zr_b)O_3$ เมื่อ $a = 0.05, 0.2, 0.4$ ; $b = 0.025, 0.05$ และซินเตอร์แบบ TSS โดยแปรค่าอุณหภูมิ $T_2$ (1400/15/ $T_2$ /6) และเวลา $t_1$ (1400/ $t_1$ / $T_2$ /6)                 | 64   |
| รูปที่ 3.55 ภาพถ่าย SEM ของชิ้นงานเซรามิก $(Ba_{1-a}Ca_a)(Ti_{1-b}Zr_b)O_3$ เมื่อ $a = 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ ; $b = 0$ และ $a = 0.05$ ; $b = 0.05$ เมื่อเผาซินเตอร์แบบ CS ที่อุณหภูมิ 1300 °C   | 66   |

## สารบัญภาพ

|             | หน้า   |    |
|-------------|--|----|
| รูปที่ 3.56 | ภาพถ่าย SEM ของชิ้นงานเซรามิก $(Ba_{1-a}Ca_a)(Ti_{1-b}Zr_b)O$ เมื่อ $a = 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ ; $b = 0$ และ $a = 0.05$ ; $b = 0.05$ เมื่อเผาซินเตอร์แบบ CS ที่อุณหภูมิ $1350\text{ }^{\circ}\text{C}$   | 67 |
| รูปที่ 3.57 | ภาพถ่าย SEM ของชิ้นงานตัวอย่างเซรามิก $(Ba_{1-a}Ca_a)(Ti_{1-b}Zr_b)O_3$ เมื่อ $a = 0.05, 0.2, 0.4$ ; $b = 0.025, 0.05$ เมื่อเผาซินเตอร์แบบ CS เมื่อทำการแปรค่าอุณหภูมิ $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$  | 68 |
| รูปที่ 3.58 | ภาพถ่าย SEM ของชิ้นงานตัวอย่างเซรามิก $(Ba_{1-a}Ca_a)(Ti_{1-b}Zr_b)O_3$ เมื่อ $a = 0.05, 0.2, 0.4$ ; $b = 0.025, 0.05$ เมื่อเผาซินเตอร์แบบ CS เมื่อทำการแปรค่าอุณหภูมิ $1350\text{ }^{\circ}\text{C}$  | 69 |
| รูปที่ 3.59 | ภาพถ่าย SEM ของชิ้นงานเซรามิก $(Ba_{1-a}Ca_a)(Ti_{1-b}Zr_b)O$ เมื่อ $a = 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ ; $b = 0$ และ $a = 0.05$ ; $b = 0.05$ เมื่อเผาซินเตอร์แบบ TSS โดยใช้เงื่อนไข $1400/15/750/6$  | 70 |
| รูปที่ 3.60 | ภาพถ่าย SEM ของชิ้นงานเซรามิก $(Ba_{1-a}Ca_a)(Ti_{1-b}Zr_b)O$ เมื่อ $a = 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ ; $b = 0$ และ $a = 0.05$ ; $b = 0.05$ เมื่อเผาซินเตอร์แบบ TSS โดยใช้เงื่อนไข $1400/15/1100/6$   | 71 |
| รูปที่ 3.61 | ภาพถ่าย SEM ของชิ้นงานตัวอย่างเซรามิก $(Ba_{1-a}Ca_a)(Ti_{1-b}Zr_b)O_3$ เมื่อ $a = 0.05, 0.2, 0.4$ ; $b = 0.025, 0.05$ เมื่อเผาซินเตอร์แบบ TSS โดยใช้เงื่อนไข $1400/15/700/6$  | 72 |
| รูปที่ 3.62 | ภาพถ่าย SEM ของชิ้นงานตัวอย่างเซรามิก $(Ba_{1-a}Ca_a)(Ti_{1-b}Zr_b)O_3$ เมื่อ $a = 0.05, 0.2, 0.4$ ; $b = 0.025, 0.05$ เมื่อเผาซินเตอร์แบบ TSS โดยใช้เงื่อนไข $1400/15/1100/6$   | 73 |
| รูปที่ 3.63 | ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ( $\epsilon'$ ) และค่าสูญเสียไดอิเล็กทริก ( $\epsilon''$ ) เทียบกับความถี่ของเซรามิก $(Ba_{1-a}Ca_a)(Ti_{1-b}Zr_b)O$ เมื่อ $a = 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ ; $b = 0$ และ $a = 0.05$ ; $b = 0.05$ ที่ผ่านการเผาซินเตอร์แบบ CS ที่อุณหภูมิ $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$                                | 76 |
| รูปที่ 3.64 | ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ( $\epsilon'$ ) และค่าสูญเสียไดอิเล็กทริก ( $\epsilon''$ ) เทียบกับความถี่ของเซรามิก $(Ba_{1-a}Ca_a)(Ti_{1-b}Zr_b)O$ เมื่อ $a = 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ ; $b = 0$ และ $a = 0.05$ ; $b = 0.05$ ที่ผ่านการเผาซินเตอร์แบบ CS ที่อุณหภูมิ $1350\text{ }^{\circ}\text{C}$                                | 77 |
| รูปที่ 3.65 | ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ( $\epsilon'$ ) และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก ( $\epsilon''$ ) เปรียบเทียบกับความถี่ของเซรามิก $(Ba_{1-a}Ca_a)(Ti_{1-b}Zr_b)O_3$ เมื่อ $a = 0.05, 0.2, 0.4$ ; $b = 0.025, 0.05$ เมื่อเผาซินเตอร์แบบ CS ที่อุณหภูมิ $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ เมื่อวัดที่ความถี่ $0.1\text{ kHz} - 200\text{ kHz}$ | 78 |

## สารบัญภาพ

|   | หน้า |
|---|------|
| รูปที่ 3.66 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ก) และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก (ข) เปรียบเทียบกับความถี่ของเซรามิก $(Ba_{1-a}Ca_a)(Ti_{1-b}Zr_b)O_3$ เมื่อ $a = 0.05, 0.2, 0.4$ ; $b = 0.025, 0.05$ เมื่อเผาซินเตอร์แบบ CS ที่อุณหภูมิ $1350\text{ }^{\circ}\text{C}$ เมื่อวัดที่ความถี่ $0.1\text{ kHz} - 200\text{ kHz}$ | 79   |
| รูปที่ 3.67 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ก) และค่าสูญเสียไดอิเล็กทริก (ข) เทียบกับความถี่ของเซรามิก $(Ba_{1-a}Ca_a)(Ti_{1-b}Zr_b)O$ เมื่อ $a = 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ ; $b = 0$ และ $a = 0.05$ ; $b = 0.05$ เมื่อเผาซินเตอร์แบบ TSS โดยใช้เงื่อนไข $1400/15/750/6$  | 80   |
| รูปที่ 3.68 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ก) และค่าสูญเสียไดอิเล็กทริก (ข) เทียบกับความถี่ของเซรามิก $(Ba_{1-a}Ca_a)(Ti_{1-b}Zr_b)O_3$ เมื่อ $a = 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ ; $b = 0$ และ $a = 0.05$ ; $b = 0.05$ เมื่อซินเตอร์ แบบ TSS โดยใช้เงื่อนไข $1400/15/1100/6$   | 81   |
| รูปที่ 3.69 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ก) และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก (ข) เปรียบเทียบกับความถี่ของเซรามิก $(Ba_{1-a}Ca_a)(Ti_{1-b}Zr_b)O_3$ เมื่อ $a = 0.05, 0.2, 0.4$ ; $b = 0.025, 0.05$ เมื่อเผาซินเตอร์แบบ TSS โดยใช้เงื่อนไข $1400/15/700/6$ เมื่อวัดที่ความถี่ $0.1\text{ kHz} - 200\text{ kHz}$            | 82   |
| รูปที่ 3.70 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ก) และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก (ข) เปรียบเทียบกับความถี่ของเซรามิก $(Ba_{1-a}Ca_a)(Ti_{1-b}Zr_b)O_3$ เมื่อ $a = 0.05, 0.2, 0.4$ ; $b = 0.025, 0.05$ เมื่อเผาซินเตอร์แบบ TSS โดยใช้เงื่อนไข $1400/15/1100/6$ เมื่อวัดที่ความถี่ $0.1\text{ kHz} - 200\text{ kHz}$           | 83   |
| รูปที่ 3.71 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ก) และค่าสูญเสียไดอิเล็กทริก (ข) เทียบกับความถี่ของเซรามิก $(Ba_{1-a}Ca_a)(Ti_{1-b}Zr_b)O_3$ เมื่อ $a = 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ ; $b = 0$ และ $a = 0.05$ ; $b = 0.05$ ที่ผ่านการซินเตอร์แบบ CS ที่อุณหภูมิ $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ ที่ความถี่ $1\text{ kHz}$       | 85   |
| รูปที่ 3.72 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ก) และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก (ข) เปรียบเทียบกับความถี่ของเซรามิก $(Ba_{1-a}Ca_a)(Ti_{1-b}Zr_b)O_3$ เมื่อ $a = 0.05, 0.2, 0.4$ ; $b = 0.025, 0.05$ เมื่อเผาซินเตอร์แบบ CS ที่อุณหภูมิ $1350\text{ }^{\circ}\text{C}$ เมื่อวัดที่ความถี่ $1\text{ kHz}$                    | 86   |
| รูปที่ 3.73 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ก) และค่าสูญเสียไดอิเล็กทริก (ข) เทียบกับความถี่ของเซรามิก $(Ba_{1-a}Ca_a)Ti_{1-b}Zr_b)O_3$ เมื่อ $a = 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ ; $b = 0$ และ $a = 0.05$ ; $b = 0.05$ ที่ผ่านการซินเตอร์แบบ TSS โดยใช้เงื่อนไข $1400/15/950/6$ ที่ความถี่ $1\text{ kHz}$                   | 87   |



สารบัญภาพ

|             | หน้า   |    |
|-------------|--|----|
| รูปที่ 3.74 | ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ก) และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก (ข) เปรียบเทียบกับความถี่ของเซรามิก $(Ba_{1-a}Ca_a)(Ti_{1-b}Zr_b)O_3$ เมื่อ $a = 0.05, 0.2, 0.4$ ; $b = 0.025, 0.05$ เมื่อเผาซินเตอร์แบบ TSS โดยใช้เงื่อนไข 1400/15/1100/6 เมื่อวัดที่ความถี่ 1 kHz                                    | 88 |
| รูปที่ 3.75 | ผลการวิเคราะห์โครงสร้างด้วย XRD ของเซรามิก $(1-z)[0.95Ba(Ti_{0.92}Sn_{0.08})O_3 - 0.05Ba_{0.95}Ca_{0.05}Ti_{0.975}Zr_{0.025}O_3] - z(Na_{0.5}K_{0.5})_{0.94}Li_{0.06}NbO_3$ เมื่อซินเตอร์ภายใต้เงื่อนไข CS   | 91 |
| รูปที่ 3.76 | ผลการวิเคราะห์โครงสร้างด้วย XRD ของเซรามิก $(1-z)[0.95Ba(Ti_{0.92}Sn_{0.08})O_3 - 0.05Ba_{0.95}Ca_{0.05}Ti_{0.975}Zr_{0.025}O_3] - z(Na_{0.5}K_{0.5})_{0.94}Li_{0.06}NbO_3$ เมื่อซินเตอร์ภายใต้เงื่อนไข TSS (* เฟสที่สอง)  | 92 |
| รูปที่ 3.77 | ความหนาแน่นของเซรามิกในระบบ $(1-z)[0.95Ba(Ti_{0.92}Sn_{0.08})O_3 - 0.05Ba_{0.95}Ca_{0.05}Ti_{0.975}Zr_{0.025}O_3] - z(Na_{0.5}K_{0.5})_{0.94}Li_{0.06}NbO_3$ เมื่อซินเตอร์แบบ CS   | 93 |
| รูปที่ 3.78 | ความหนาแน่นของเซรามิกในระบบ $(1-z)[0.95Ba(Ti_{0.92}Sn_{0.08})O_3 - 0.05Ba_{0.95}Ca_{0.05}Ti_{0.975}Zr_{0.025}O_3] - z(Na_{0.5}K_{0.5})_{0.94}Li_{0.06}NbO_3$ เมื่อซินเตอร์แบบ TSS โดยแปรค่าอุณหภูมิ $T_2$ (1500/15/ $T_2$ /6 สำหรับ $z = 0$ และ 1300/15/ $T_2$ /6 สำหรับ $z = 0.05 - 0.20$ ) | 93 |
| รูปที่ 3.79 | ภาพถ่าย SEM ของเซรามิก $0.95Ba(Ti_{0.92}Sn_{0.08})O_3 - 0.05Ba_{0.95}Ca_{0.05}Ti_{0.975}Zr_{0.025}O_3$ ( $z = 0.0$ ) เมื่อซินเตอร์แบบ CS ที่อุณหภูมิ 1400 °C   | 94 |
| รูปที่ 3.80 | ภาพถ่าย SEM ของเซรามิก $0.95[0.95Ba(Ti_{0.92}Sn_{0.08})O_3 - 0.05Ba_{0.95}Ca_{0.05}Ti_{0.975}Zr_{0.025}O_3] - 0.05(Na_{0.5}K_{0.5})_{0.94}Li_{0.06}NbO_3$ เมื่อซินเตอร์แบบ CS ที่อุณหภูมิ 1250 °C  | 94 |
| รูปที่ 3.81 | ภาพถ่าย SEM ของเซรามิก $0.9[0.95Ba(Ti_{0.92}Sn_{0.08})O_3 - 0.05Ba_{0.95}Ca_{0.05}Ti_{0.975}Zr_{0.025}O_3] - 0.1(Na_{0.5}K_{0.5})_{0.94}Li_{0.06}NbO_3$ เมื่อซินเตอร์แบบ CS ที่อุณหภูมิ 1250 °C  | 95 |
| รูปที่ 3.82 | ภาพถ่าย SEM ของเซรามิก $0.85[0.95Ba(Ti_{0.92}Sn_{0.08})O_3 - 0.05Ba_{0.95}Ca_{0.05}Ti_{0.975}Zr_{0.025}O_3] - 0.15(Na_{0.5}K_{0.5})_{0.94}Li_{0.06}NbO_3$ เมื่อซินเตอร์แบบ CS ที่อุณหภูมิ 1250 °C  | 95 |
| รูปที่ 3.83 | ภาพถ่าย SEM ของเซรามิก $0.8[0.95Ba(Ti_{0.92}Sn_{0.08})O_3 - 0.05Ba_{0.95}Ca_{0.05}Ti_{0.975}Zr_{0.025}O_3] - 0.2(Na_{0.5}K_{0.5})_{0.94}Li_{0.06}NbO_3$ เมื่อซินเตอร์แบบ CS ที่อุณหภูมิ 1250 °C  | 95 |
| รูปที่ 3.84 | ภาพถ่าย SEM ของเซรามิก $0.95Ba(Ti_{0.92}Sn_{0.08})O_3 - 0.05Ba_{0.95}Ca_{0.05}Ti_{0.975}Zr_{0.025}O_3$ ( $z = 0.0$ ) เมื่อซินเตอร์แบบ TSS ที่เงื่อนไข 1500/15/400/6  | 96 |

## สารบัญภาพ

|             | หน้า   |     |
|-------------|--|-----|
| รูปที่ 3.85 | ภาพถ่าย SEM ของเซรามิก $0.95[0.95\text{Ba}(\text{Ti}_{0.92}\text{Sn}_{0.08})\text{O}_3 - 0.05\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{0.975}\text{Zr}_{0.025}\text{O}_3] - 0.05(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{0.94}\text{Li}_{0.06}\text{NbO}_3$ เมื่อซินเตอร์แบบ TSS ที่เงื่อนไข 1300/15/900/6  | 96  |
| รูปที่ 3.86 | ภาพถ่าย SEM ของเซรามิก $0.9[0.95\text{Ba}(\text{Ti}_{0.92}\text{Sn}_{0.08})\text{O}_3 - 0.05\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{0.975}\text{Zr}_{0.025}\text{O}_3] - 0.1(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{0.94}\text{Li}_{0.06}\text{NbO}_3$ เมื่อซินเตอร์แบบ TSS ที่เงื่อนไข 1300/15/900/6  | 96  |
| รูปที่ 3.87 | ภาพถ่าย SEM ของเซรามิก $0.85 [0.9]15\text{Ba}(\text{Ti}_{0.92}\text{Sn}_{0.08})\text{O}_3 - 0.05\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{0.975}\text{Zr}_{0.025}\text{O}_3] - 0.15(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{0.94}\text{Li}_{0.06}\text{NbO}_3$ เมื่อซินเตอร์แบบ TSS ที่เงื่อนไข 1300/15/900/6   | 97  |
| รูปที่ 3.88 | ภาพถ่าย SEM ของเซรามิก $0.8[0.95\text{Ba}(\text{Ti}_{0.92}\text{Sn}_{0.08})\text{O}_3 - 0.05\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{0.975}\text{Zr}_{0.025}\text{O}_3] - 0.2(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{0.94}\text{Li}_{0.06}\text{NbO}_3$ เมื่อซินเตอร์แบบ TSS ที่เงื่อนไข 1300/15/900/6  | 97  |
| รูปที่ 3.89 | ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ก) และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก (ข) เปรียบเทียบกับความถี่ของเซรามิก $0.95\text{Ba}(\text{Ti}_{0.92}\text{Sn}_{0.08})\text{O}_3 - 0.05\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{0.975}\text{Zr}_{0.025}\text{O}_3]$ ( $z = 0.0$ ) เมื่อซินเตอร์แบบ CS ที่อุณหภูมิ 1300-1450°C เมื่อวัดที่ความถี่ 0.1 kHz – 200 kHz   | 99  |
| รูปที่ 3.90 | ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ก) และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก (ข) เปรียบเทียบกับความถี่ของเซรามิก $0.95[0.95\text{Ba}(\text{Ti}_{0.92}\text{Sn}_{0.08})\text{O}_3 - 0.05\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{0.975}\text{Zr}_{0.025}\text{O}_3] - 0.05(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{0.94}\text{Li}_{0.06}\text{NbO}_3$ เมื่อซินเตอร์แบบ CS ที่อุณหภูมิ 1150-1350°C เมื่อวัดที่ความถี่ 0.1 kHz – 200 kHz | 100 |
| รูปที่ 3.91 | ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ก) และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก (ข) เปรียบเทียบกับความถี่ของเซรามิก $0.95[0.95\text{Ba}(\text{Ti}_{0.92}\text{Sn}_{0.08})\text{O}_3 - 0.05\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{0.975}\text{Zr}_{0.025}\text{O}_3] - 0.1(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{0.94}\text{Li}_{0.06}\text{NbO}_3$ เมื่อซินเตอร์แบบ CS ที่อุณหภูมิ 1150-1350°C เมื่อวัดที่ความถี่ 0.1 kHz – 200 kHz  | 101 |
| รูปที่ 3.92 | ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ก) และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก (ข) เปรียบเทียบกับความถี่ของเซรามิก $0.95[0.95\text{Ba}(\text{Ti}_{0.92}\text{Sn}_{0.08})\text{O}_3 - 0.05\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{0.975}\text{Zr}_{0.025}\text{O}_3] - 0.15(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{0.94}\text{Li}_{0.06}\text{NbO}_3$ เมื่อซินเตอร์แบบ CS ที่อุณหภูมิ 1150-1350°C เมื่อวัดที่ความถี่ 0.1 kHz – 200 kHz | 102 |

## สารบัญภาพ

|             | หน้า   |     |
|-------------|--|-----|
| รูปที่ 3.93 | ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ก) และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก (ข) เปรียบเทียบกับความถี่ของเซรามิก $0.8[0.95\text{Ba}(\text{Ti}_{0.92}\text{Sn}_{0.08})\text{O}_3 - 0.05\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{0.975}\text{Zr}_{0.025}\text{O}_3] - 0.2(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{0.94}\text{Li}_{0.06}\text{NbO}_3$ เมื่อซินเตอร์แบบ CS ที่อุณหภูมิ 1150-1250°C เมื่อวัดที่ความถี่ 0.1 kHz – 200 kHz                     | 103 |
| รูปที่ 3.94 | ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ก) และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก (ข) เปรียบเทียบกับความถี่ของเซรามิก $0.95\text{Ba}(\text{Ti}_{0.92}\text{Sn}_{0.08})\text{O}_3 - 0.05\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{0.975}\text{Zr}_{0.025}\text{O}_3$ ( $z = 0.0$ ) เมื่อซินเตอร์แบบ TSS โดยใช้เงื่อนไข 1500/15/T <sub>2</sub> /6 เมื่อวัดที่ความถี่ 0.1 kHz – 200 kHz  | 104 |
| รูปที่ 3.95 | ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ก) และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก (ข) เปรียบเทียบกับความถี่ของเซรามิก $0.95[0.95\text{Ba}(\text{Ti}_{0.92}\text{Sn}_{0.08})\text{O}_3 - 0.05\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{0.975}\text{Zr}_{0.025}\text{O}_3] - 0.05(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{0.94}\text{Li}_{0.06}\text{NbO}_3$ เมื่อซินเตอร์แบบ TSS โดยใช้เงื่อนไข 1300/15/T <sub>2</sub> /6 เมื่อวัดที่ความถี่ 0.1 kHz – 200 kHz | 105 |
| รูปที่ 3.96 | ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ก) และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก (ข) เปรียบเทียบกับความถี่ของเซรามิก $0.95[0.95\text{Ba}(\text{Ti}_{0.92}\text{Sn}_{0.08})\text{O}_3 - 0.05\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{0.975}\text{Zr}_{0.025}\text{O}_3] - 0.1(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{0.94}\text{Li}_{0.06}\text{NbO}_3$ เมื่อซินเตอร์แบบ TSS โดยใช้เงื่อนไข 1300/15/T <sub>2</sub> /6 เมื่อวัดที่ความถี่ 0.1 kHz – 200 kHz  | 106 |
| รูปที่ 3.97 | ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ก) และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก (ข) เปรียบเทียบกับความถี่ของเซรามิก $0.95[0.95\text{Ba}(\text{Ti}_{0.92}\text{Sn}_{0.08})\text{O}_3 - 0.05\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{0.975}\text{Zr}_{0.025}\text{O}_3] - 0.15(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{0.94}\text{Li}_{0.06}\text{NbO}_3$ เมื่อซินเตอร์แบบ TSS โดยใช้เงื่อนไข 1300/15/T <sub>2</sub> /6 เมื่อวัดที่ความถี่ 0.1 kHz – 200 kHz | 107 |
| รูปที่ 3.98 | ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ก) และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก (ข) เปรียบเทียบกับความถี่ของเซรามิก $0.8[0.95\text{Ba}(\text{Ti}_{0.92}\text{Sn}_{0.08})\text{O}_3 - 0.05\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{0.975}\text{Zr}_{0.025}\text{O}_3] - 0.2(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{0.94}\text{Li}_{0.06}\text{NbO}_3$ เมื่อซินเตอร์แบบ TSS โดยใช้เงื่อนไข 1300/15/T <sub>2</sub> /6 เมื่อวัดที่ความถี่ 0.1 kHz – 200 kHz   | 108 |
| รูปที่ 3.99 | ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกเทียบกับอุณหภูมิของเซรามิกในระบบ $0.95\text{Ba}(\text{Ti}_{0.92}\text{Sn}_{0.08})\text{O}_3 - 0.05\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{0.975}\text{Zr}_{0.025}\text{O}_3$ ( $z = 0.0$ ) เมื่อซินเตอร์แบบ CS (ก) และ TSS (ข)  | 109 |

## สารบัญญภาพ

|  | หน้า |
|--|------|
| รูปที่ 3.100 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกเทียบกับอุณหภูมิของเซรามิก<br>ในระบบ $0.8\text{Ba}(\text{Ti}_{0.92}\text{Sn}_{0.08})\text{O}_3 - 0.05\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{0.975}\text{Zr}_{0.025}\text{O}_3] - 0.2(\text{Na}_{0.5}$<br>$\text{K}_{0.5})_{0.94}\text{Li}_{0.06}\text{NbO}_3$ เมื่อซินเตอร์แบบ CS (ก) และ TSS (ข) | 110  |
| รูปที่ 3.101 รูปแบบการวิเคราะห์ส่องกราดเฉพาะพื้นที่ (X-ray mapping) ของชิ้นงานเซรามิก<br>$\text{Ba}(\text{Ti}_{0.92}\text{Sn}_{0.08})\text{O}_3$ (ก) CS และ (ข) TSS  | 114  |
| รูปที่ 3.102 รูปแบบการวิเคราะห์ส่องกราดเฉพาะพื้นที่ (X-ray mapping) ของชิ้นงานเซรามิก<br>$\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{TiO}_3$ (ก) CS และ (ข) TSS   | 115  |
| รูปที่ 3.103 รูปแบบการวิเคราะห์ส่องกราดเฉพาะพื้นที่ (X-ray mapping) ของชิ้นงานเซรามิก<br>$(\text{Ba}_{0.8}\text{Ca}_{0.2})(\text{Ti}_{0.95}\text{Zr}_{0.05})\text{O}_3$ (ก) CS และ (ข) TSS   | 116  |
| รูปที่ 3.104 รูปแบบการวิเคราะห์ส่องกราดเฉพาะพื้นที่ (X-ray mapping) ของชิ้นงานเซรามิก<br>$0.5\text{BaTi}_{0.88}\text{Sn}_{0.12}\text{O}_3 - 0.5 \text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{TiO}_3$ (ก) CS และ (ข) TSS   | 117  |
| รูปที่ 3.105 วงจรอย่างง่ายสำหรับทดสอบเซรามิกเพียโซอิเล็กทริกที่เตรียมได้   | 118  |

## สารบัญตาราง

|              |  | หน้า |
|--------------|--|------|
| ตารางที่ 3.1 | ขนาดของเกรนของชิ้นงานเซรามิก $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{0.94}\text{Li}_{0.06}\text{NbO}_3$ ที่เผาซินเตอร์แบบ CS และ TSS   | 20   |
| ตารางที่ 3.2 | ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกและอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสของชิ้นเซรามิก $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{0.94}\text{Li}_{0.06}\text{NbO}_3$ เมื่อเผาซินเตอร์แบบ CS ที่อุณหภูมิ 1100/120/0/0, 1120/120/0/0, 1140/120/0/0 และ 1160/120/0/0 เมื่อวัดที่ความถี่ 1, 10 และ 100 kHz            | 33   |
| ตารางที่ 3.3 | ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกและอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสของเซรามิก $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{0.94}\text{Li}_{0.06}\text{NbO}_3$ เมื่อซินเตอร์แบบ TSS โดยใช้เงื่อนไข คือ $T_1/10/1020/6$ เมื่อวัดที่ความถี่ 1, 10 และ 100 kHz   | 33   |
| ตารางที่ 3.4 | ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกและอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสของเซรามิก $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{0.94}\text{Li}_{0.06}\text{NbO}_3$ เมื่อซินเตอร์แบบ TSS โดยใช้เงื่อนไข คือ $1160/t_1/1020/6$ เมื่อวัดที่ความถี่ 1, 10 และ 100 kHz   | 34   |
| ตารางที่ 3.5 | ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกและอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสของเซรามิก $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{0.94}\text{Li}_{0.06}\text{NbO}_3$ เมื่อซินเตอร์แบบ TSS โดยใช้เงื่อนไข คือ $1160/10/T_2/6$ เมื่อวัดที่ความถี่ 1, 10 และ 100 kHz   | 34   |
| ตารางที่ 3.6 | ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกและอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสของเซรามิก $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{0.94}\text{Li}_{0.06}\text{NbO}_3$ เมื่อซินเตอร์แบบ TSS โดยใช้เงื่อนไข คือ $1160/10/1020/t_2$ เมื่อวัดที่ความถี่ 1, 10 และ 100 kHz  | 35   |
| ตารางที่ 3.7 | ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกและอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสของเซรามิก $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{0.94}\text{Li}_{0.06}\text{NbO}_3$ เมื่อซินเตอร์แบบ TSS โดยใช้เงื่อนไข คือ $1140/10/1020/t_2$ เมื่อวัดที่ความถี่ 1, 10 และ 100 kHz  | 35   |
| ตารางที่ 3.8 | ค่าสัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริก (piezoelectric constant, $d_{33}$ ) ของเซรามิก $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{0.94}\text{Li}_{0.06}\text{NbO}_3$ เมื่อซินเตอร์ภายใต้เงื่อนไขแบบ CS และ TSS  | 36   |
| ตารางที่ 3.9 | ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกของชิ้นงานในระบบ $\text{BaTi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ และ $(1-z)\text{Ba}(\text{Ti}_{0.85}\text{Sn}_{0.12})\text{O}_3-z\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{TiO}_3$ ที่ผ่านการเผาซินเตอร์แบบ CS ที่อุณหภูมิ 1450°C เมื่อวัดที่ความถี่ 1, 10 และ 100 kHz | 55   |

สารบัญตาราง

|               | หน้า  |     |
|---------------|---|-----|
| ตารางที่ 3.10 | ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกของเซรามิก $BaTi_{1-x}Sn_xO_3$ และ $(1-z)Ba(Ti_{0.85}Sn_{0.12})O_3-zBa_{0.7}Ca_{0.3}TiO_3$ ที่ผ่านการเผาซินเตอร์แบบ TSS ที่อุณหภูมิ $(T_2)$ 1200°C เมื่อวัดที่ความถี่ 1,10 และ 100 kHz                              | 57  |
| ตารางที่ 3.11 | ขนาดเกรนของเซรามิก $(Ba_{1-a}Ca_a)(Ti_{1-b}Zr_b)O_3$ ที่ทำการเผาซินเตอร์แบบ CS ที่อุณหภูมิ 1300°C และ 1350°C  | 74  |
| ตารางที่ 3.12 | ขนาดเกรนของเซรามิก $(Ba_{1-a}Ca_a)(Ti_{1-b}Zr_b)O_3$ ที่ทำการเผาซินเตอร์แบบ TSS โดยใช้เงื่อนไข 1400/15/550/6, 1400/0/700/6, 1400/15/750/6 และ 1400/15/1100/6  | 74  |
| ตารางที่ 3.13 | ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าสูญเสียไดอิเล็กทริกและอุณหภูมิคูรี ( $T_C$ ) ของเซรามิก $(Ba_{1-a}Ca_a)(Ti_{1-b}Zr_b)O$ เมื่อเผาซินเตอร์แบบ CS ที่อุณหภูมิ 1350-1400 °C ที่ความถี่ 1 kHz  | 89  |
| ตารางที่ 3.14 | ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าสูญเสียไดอิเล็กทริกและอุณหภูมิคูรี ( $T_C$ ) ของเซรามิก $(Ba_{1-a}Ca_a)(Ti_{1-b}Zr_b)O_3$ เมื่อซินเตอร์แบบ TSS โดยใช้เงื่อนไข 1400/15/950/6 ที่ความถี่ 1 kHz  | 89  |
| ตารางที่ 3.15 | ค่าคงที่เพียโซอิเล็กทริก ( $d_{33}$ ) ของเซรามิก $(Ba_{1-a}Ca_a)(Ti_{1-b}Zr_b)O_3$ เมื่อซินเตอร์แบบ CS และ TSS  | 90  |
| ตารางที่ 3.16 | ขนาดเกรนของชิ้นงานเซรามิกในระบบ $(1-z)[Ba(Ti_{0.92}Sn_{0.08})O_3 - (Ba_{0.95}Ca_{0.05})(Ti_{0.975}Zr_{0.025})O_3] - z(Na_{0.5}K_{0.5})_{0.94}Li_{0.06}NbO_3$ ที่ผ่านการซินเตอร์แบบ CS   | 97  |
| ตารางที่ 3.17 | ขนาดเกรนของชิ้นงานเซรามิกในระบบ $(1-z)[Ba(Ti_{0.92}Sn_{0.08})O_3 - (Ba_{0.95}Ca_{0.05})(Ti_{0.975}Zr_{0.025})O_3] - z(Na_{0.5}K_{0.5})_{0.94}Li_{0.06}NbO_3$ ที่ผ่านการซินเตอร์แบบ TSS  | 98  |
| ตารางที่ 3.18 | ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกและอุณหภูมิคูรี ( $T_C$ ) ของเซรามิก $(1-z)[Ba(Ti_{0.92}Sn_{0.08})O_3 - (Ba_{0.95}Ca_{0.05})(Ti_{0.975}Zr_{0.025})O_3] - z(Na_{0.5}K_{0.5})_{0.94}Li_{0.06}NbO_3$ เมื่อซินเตอร์แบบ CS ที่ความถี่ 1, 10 และ 100 kHz  | 111 |
| ตารางที่ 3.19 | ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกและอุณหภูมิคูรี ( $T_C$ ) ของเซรามิก $(1-z)[Ba(Ti_{0.92}Sn_{0.08})O_3 - (Ba_{0.95}Ca_{0.05})(Ti_{0.975}Zr_{0.025})O_3] - z(Na_{0.5}K_{0.5})_{0.94}Li_{0.06}NbO_3$ เมื่อซินเตอร์แบบ TSS ที่ความถี่ 1, 10 และ 100 kHz | 111 |

## สารบัญตาราง

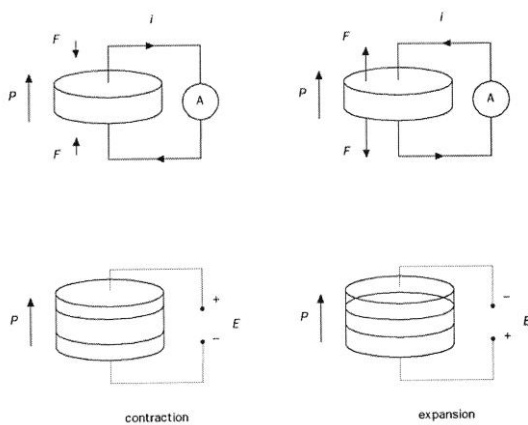
|               | หน้า  |     |
|---------------|---|-----|
| ตารางที่ 3.20 | ค่าคงที่เพียโซอิเล็กทริก ( $d_{33}$ ) ของชิ้นงาน $(1-z)[\text{Ba}(\text{Ti}_{0.92}\text{Sn}_{0.08})\text{O}_3 - (\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05})(\text{Ti}_{0.975}\text{Zr}_{0.025})\text{O}_3] - z(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{0.94}\text{Li}_{0.06}\text{NbO}_3$ ที่ผ่านการซินเตอร์แบบ CS และ TSS   | 112 |
| ตารางที่ 3.21 | ปริมาณธาตุที่มีในสารตัวอย่างเซรามิก $\text{BaTi}_{0.92}\text{Sn}_{0.08}\text{O}_3$ , $\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{TiO}_3$ , $(\text{Ba}_{0.8}\text{Ca}_{0.2})(\text{Ti}_{0.95}\text{Zr}_{0.05})\text{O}_3$ และ $0.5\text{BaTi}_{0.88}\text{Sn}_{0.12}\text{O}_3 - 0.5\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{TiO}_3$ เมื่อเผาซินเตอร์แบบ CS และ TSS | 113 |

# เนื้อหางานวิจัย

## 1. บทนำ

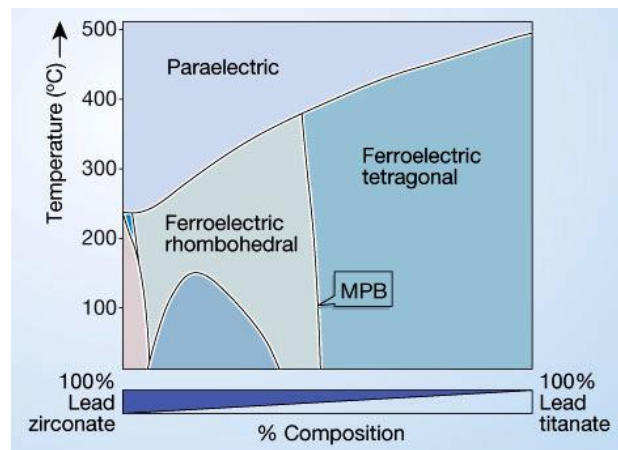
### 1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหาที่ทำการวิจัย

วัสดุเพียโซอิเล็กทริกเป็นวัสดุที่มีความสามารถในการเปลี่ยนพลังงานกลเป็นพลังงานไฟฟ้า และเปลี่ยนพลังงานไฟฟ้าเป็นพลังงานกล เช่น การเปลี่ยนแปลงโพลาริเซชันทางไฟฟ้าเมื่อได้รับแรงทางกล หรือ การเปลี่ยนแปลงรูปร่างเมื่อได้รับสนามไฟฟ้า [1] โดยเมื่อได้รับแรงเค้น (mechanical stress) จะถูกเหนี่ยวนำให้เกิดประจุไฟฟ้า (electrical charge) หรือการจัดเรียงตัวทางไฟฟ้าขึ้น (polarization) หรือในทางกลับกันเมื่อวัสดุอยู่ภายใต้สนามไฟฟ้าจะเกิดแรงเครียดอัดภายในผลึก (compressive strain) ทำให้วัสดุเกิดการบิดรูปไปจากเดิม และหากกลับทิศทางของสนามจะเกิดแรงเครียดดึง tensile strain) เซรามิกจะเกิดการหดและขยายตัว ตามลำดับ ดังแสดงในรูปที่ 1.1 หรือ จากคุณสมบัติพิเศษดังกล่าวทำให้วัสดุเพียโซอิเล็กทริกเป็นหนึ่งในองค์ประกอบที่สำคัญของระบบ micro-electro mechanical system (MEMS) ซึ่งสามารถประยุกต์ใช้ได้หลากหลาย เช่น เซ็นเซอร์ (sensor) แอ็กทูเอเตอร์ (actuator) เซ็นเซอร์ (sensors) แอ็กทูเอเตอร์ (actuators) ตัวบันทึกหน่วยความจำแบบเฟอร์โรอิเล็กทริก (ferroelectric memories) และการเก็บเกี่ยวพลังงาน (energy harvesting) [2] เป็นต้น สำหรับวัสดุทรานสดิวเซอร์นั้น สมบัติที่สำคัญที่ต้องคำนึงถึง คือ ไดอิเล็กทริกและเพียโซอิเล็กทริก ซึ่งโดยทั่วไปทั้ง 2 สมบัตินี้จะสัมพันธ์กันและมีค่าสูงสุดที่บริเวณรอยต่อเฟสที่มีสัณฐานร่วมกัน (morphotropic phase boundary, MPB) ดังแสดงในรูปที่ 1.2 ซึ่งสามารถปรับเปลี่ยนจุด MPB นี้ได้โดยการเติมตัวเติมที่เหมาะสม ในขณะที่เดียวกันตัวเติมที่เติมลงไปนั้นจะส่งผลให้อุณหภูมิคูรีของระบบลดลง ทำให้ไม่สามารถนำไปใช้งานที่อุณหภูมิสูงได้ ดังนั้น จุด MPB และอุณหภูมิคูรีจึงเป็นตัวแปรที่สำคัญที่ต้องพิจารณาเช่นเดียวกับสมบัติไดอิเล็กทริกและเพียโซอิเล็กทริก ซึ่งโครงสร้างจุลภาค องค์ประกอบทางเคมี และความหนาแน่น เป็นตัวแปรที่สำคัญที่ส่งผลต่อสมบัติไดอิเล็กทริกและเพียโซอิเล็กทริก โดยพบว่าเซรามิกที่มีขนาดเกรนและองค์ประกอบทางเคมีที่เหมาะสม จะทำให้มีสมบัติไดอิเล็กทริกและเพียโซอิเล็กทริกที่ดีเยี่ยม [3]



รูปที่ 1.1 ปรากฏการณ์ piezoelectricity [4]





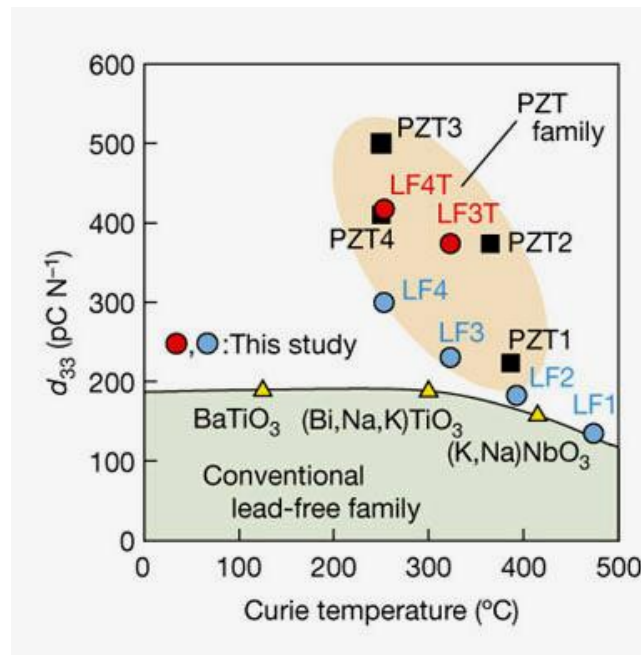
รูปที่ 1.2 บริเวณรอยต่อเฟสที่มีสัณฐานร่วมกัน (morphotropic phase boundary, MPB) ของเซรามิก  $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$  [5]

เซรามิกเลดเซอร์โคเนตทิตานेट ( $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ , PZT) เป็นวัสดุเพียโซอิเล็กทริกที่นิยมกันอย่างแพร่หลายมากที่สุด และได้รับการพัฒนาอย่างต่อเนื่องเพื่อนำมาประยุกต์ใช้ในอุปกรณ์ต่างๆ มากมาย เช่น buzzer, diesel engine fuel injector, sonar, ultrasound และ nanopositioners in scanning microscopies เป็นต้น โดยองค์ประกอบเมื่อ  $x = 0.52$  แสดงสมบัติทางไฟฟ้าที่ดีที่สุดเนื่องจากเป็นบริเวณรอยต่อของเฟสเตตระโกนอลและรอมโบฮีดรอล (Morphotropic phase boundary, MPB) [1, 6] ดังแสดงในรูปที่ 1.1 อย่างไรก็ตาม PZT มีตะกั่ว (Pb) เป็นองค์ประกอบมากกว่า 60% ซึ่งออกไซด์ของตะกั่วมีจุดระเหยต่ำ ( $800^\circ\text{C}$ ) ทำให้เกิดปัญหาต่อสิ่งแวดล้อมจากการแพร่ของไอตะกั่วในระหว่างกระบวนการผลิต ปัญหาการกำจัดสารเคมีของเสีย และความยากในการขจัดตะกั่วออกจากกระบวนการรีไซเคิล นอกจากนี้เมื่ออุปกรณ์ต่างๆ ที่ทำด้วย PZT กลายเป็นขยะอิเล็กทรอนิกส์ ก็มักจะกำจัดด้วยการฝังกลบ ซึ่งเมื่อเวลาผ่านไปก็จะเสื่อมโทรมและเกิดการปนเปื้อนในดินและแหล่งน้ำได้ จากปัญหาต่างๆ เหล่านี้จึงนำไปสู่ความจำเป็นที่จะต้องพัฒนาวัสดุเพียโซอิเล็กทริกชนิดใหม่ขึ้นมาแทนที่ (lead-free materials) โดยสารชนิดนี้ต้องไม่เป็นอันตรายต่อสิ่งแวดล้อมและแสดงสมบัติทางไฟฟ้าได้ดีเทียบเท่ากับ PZT

อย่างไรก็ตาม การใช้เซรามิกที่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบทำให้เกิดปัญหาต่อสิ่งแวดล้อมจากการแพร่ของไอตะกั่วในระหว่างกระบวนการผลิต ปัญหาการกำจัดสารเคมีของเสีย และความยากในการขจัดตะกั่วออกจากกระบวนการรีไซเคิล ซึ่งปัญหาต่างๆ เหล่านี้จึงนำไปสู่ความจำเป็นที่จะต้องพัฒนาสารจำพวกเพโร-อิเล็กทริก ไพโร-อิเล็กทริก และเพียโซอิเล็กทริกชนิดใหม่ขึ้นมาแทนที่ (lead-free materials) โดยสารชนิดนี้ต้องไม่เป็นอันตรายต่อสิ่งแวดล้อมและชีวิตมนุษย์ และแสดงสมบัติทางไฟฟ้าได้ดีเทียบเท่ากับสารเพียโซอิเล็กทริกที่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบ

สารที่ไม่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบ (non-lead based materials) หลายชนิดด้วยกันกำลังได้รับความสนใจและทำการศึกษาวิจัย เช่น  $\text{BaTiO}_3$  [7],  $(\text{Na},\text{K})\text{NbO}_3$  [8],  $(\text{Na},\text{Bi})\text{TiO}_3$  [9] และ  $(\text{BaBi}_4)\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  [10] ได้รับความสนใจ ศึกษาวิจัย และพัฒนาสมบัติต่าง ๆ อย่างไรก็ตาม ยังไม่มีสารตัวใดที่สามารถแสดงสมบัติต่างๆ ได้ดีเทียบเท่ากับสารในระบบ PZT ได้ ดังแสดงในรูปที่ 1.3 จากทั้ง 4 กลุ่มนี้  $\text{BaTiO}_3$  เป็นวัสดุที่มีสมบัติเพียโซอิเล็กทริกดีที่สุด ( $d_{33} \sim 191 \text{ pC/N}$ ) [6, 11] และสามารถปรับปรุงสมบัติเพียโซอิเล็กทริกให้ดีเทียบเท่า PZT

ได้ โดยการเติมออกไซด์บางชนิดที่มีประจุ +2 หรือ +4 ได้แก่  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$  และ  $\text{Sn}^{4+}$  ( $d_{33} \sim 620 \text{ pC/N}$ ) [12-13] แต่  $\text{BaTiO}_3$  ไม่ได้รับความนิยมในการนำไปประยุกต์ใช้เป็นอุปกรณ์ต่าง ๆ เหมือนกับ PZT เนื่องจากมีข้อจำกัดเกี่ยวกับอุณหภูมิใช้งาน ซึ่งไม่สามารถใช้งานที่อุณหภูมิเกิน  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  ได้ เพราะมีอุณหภูมิคูรีที่ต่ำประมาณ  $130 \text{ }^\circ\text{C}$  สำหรับ  $(\text{Na,K})\text{NbO}_3$  (NKN) มีอุณหภูมิคูรี ( $T_C$ ) สูงประมาณ  $420 \text{ }^\circ\text{C}$  [5-6] จึงได้รับความสนใจมาศึกษาวิจัยมากที่สุด เนื่องจากมีสมบัติเพียโซอิเล็กทริกที่ดี แต่จากรายงานการวิจัยที่ผ่านมาพบว่า เซรามิก  $(\text{Na,K})\text{NbO}_3$  นี้ยากที่จะสังเคราะห์ให้ได้ค่าความหนาแน่นสูงด้วยกระบวนการ conventional solid-state reaction ทั้งนี้เนื่องจากความเสถียรของเฟสของเซรามิก NKN บริสุทธิ์ตามเฟสไดอะแกรมของ  $\text{KNbO}_3 - \text{NaNbO}_3$  ถูกจำกัดที่อุณหภูมิต่ำ คือ  $1140 \text{ }^\circ\text{C}$  [14] ดังนั้นจึงไม่สามารถเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิสูงได้ และนอกจากนี้  $\text{N}_2\text{O}$  และ  $\text{K}_2\text{O}$  เกิดการระเหยได้ง่ายเมื่อเผาแคลไซน์หรือซินเตอร์ที่อุณหภูมิสูง นำไปสู่ความไม่สม่ำเสมอขององค์ประกอบทางเคมีและการฟอร์มตัวของเฟสอื่น (extra phase)  $\text{Li}_2\text{O}$  หรือ  $\text{LiNbO}_3$  ถูกใช้เป็นตัวเติมเพื่อลดอุณหภูมิซินเตอร์และเพิ่มความหนาแน่นตัวของ  $(\text{Na,K})\text{NbO}_3$  ซึ่งส่งผลให้วัสดุชนิดนี้มีสมบัติทางไฟฟ้าที่ดีขึ้น ( $d_{33} \sim 235 \text{ pC/N}$ ) และมีอุณหภูมิคูรีสูงขึ้นอีกด้วย ( $452 - 510 \text{ }^\circ\text{C}$ ) [15-16]



รูปที่ 1.3 เปรียบเทียบค่า  $d_{33}$  ของวัสดุเพียโซอิเล็กทริก [17]

การซินเตอร์แบบ 2 ขั้นตอนเป็นวิธีการซินเตอร์แบบควบคุมอัตราการขึ้นของอุณหภูมิและเป็นกระบวนการซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่ำ ซึ่งสามารถกำจัดรูพรุนและลดการระเหยของสารตั้งต้นที่มีจุดหลอมเหลวต่ำ [18] ใช้สำหรับเตรียมเซรามิกที่มีขนาดเกรนระดับนาโนเมตร (nanograin ceramic) ซึ่งวิธีการนี้จะใช้วิธีเพิ่มอุณหภูมิอย่างรวดเร็วไปสู่อุณหภูมิสูง ( $T_1$ ) เพื่อให้มีความหนาแน่นค่าหนึ่ง จากนั้นในขั้นตอนที่ 2 จะลดอุณหภูมิอย่างรวดเร็วไปยังอุณหภูมิต่ำ ( $T_2$ ) และแช่ไว้เป็นเวลานาน ( $t_2$ ) เพื่อให้มี driving force สำหรับการแพร่ของขอบเกรนที่เพียงพอเพื่อให้ได้ความหนาแน่นที่สูง ในขณะที่การเคลื่อนที่ของขอบเกรนสำหรับ grain growth

ถูกยับยั้ง [19] และนอกจากนี้ การซินเตอร์แบบ two-step sintering สามารถลดอุณหภูมิเผาซินเตอร์ให้ต่ำลง ซึ่งค่าความหนาแน่นที่สูงจะเกิดขึ้นในการซินเตอร์ช่วงที่ 2 ผ่าน surface diffusion ที่อุณหภูมิต่ำ [20]

จากการทบทวนเอกสารที่เกี่ยวข้องพบว่า สมบัติเพียโซอิเล็กทริกของเซรามิกไร้สารตะกั่วจะขึ้นอยู่กับ การเกิด polymorphic phase boundary polymorphic phase boundary (PPT) ที่อุณหภูมิห้อง ซึ่งจะ เป็นบริเวณที่มีเฟส 2 เฟสอยู่ร่วมกัน และขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ (ซึ่งไม่เหมือนกับ MPB ที่ขึ้นอยู่กับองค์ประกอบทาง เคมีเพียงอย่างเดียว ซึ่งการพัฒนาวัสดุเพียโซอิเล็กทริกที่ไม่มีตะกั่วในระบบ  $\text{Ba}(\text{Ti}, \text{Sn})\text{O}_3 - (\text{Ba}, \text{Ca})(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3 - (\text{Na}, \text{K}, \text{Li})\text{NbO}_3$  นั้น พบว่ายังไม่มียกยักคนใดทำการศึกษาและรายงานเกี่ยวกับวัสดุในระบบนี้

$\text{Ba}(\text{Ti}, \text{Sn})\text{O}_3$  เกิดจากการแทนที่ตำแหน่งของ Ti ด้วย Sn บางส่วน ทำให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมีค่า ขึ้นกับอุณหภูมิลดลง ซึ่งเมื่อเติม Sn ปริมาณเพิ่มขึ้น จะทำให้อุณหภูมิคูร์ลดลง [21] นอกจากองค์ประกอบ ทางเคมีแล้ว พบว่า การลดลงของขนาดเกรนเป็นอีกหนทางหนึ่งที่จะพัฒนาความเสถียรของอุณหภูมิของวัสดุ เพียโซอิเล็กทริก ถูกนำไปประยุกต์ใช้ใน capacitors, transducers, sensors และ actuators

Xue D. และ คณะ (2011) [22] รายงานว่าองค์ประกอบในระบบ  $\text{Ba}(\text{Sn}_{0.12}\text{Ti}_{0.88})\text{O}_3 - x (\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{O}_3$  (BTS - xBCT) เมื่อ  $x = 0.3$  แสดงสมบัติเพียโซอิเล็กทริกที่ดีที่สุด ( $d_{33} \sim 530$  pC/N) ที่ อุณหภูมิห้อง

สำหรับ  $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})\text{O}_3$  เป็นเซรามิกไร้สารตะกั่วชนิดใหม่ ถูกรายงานครั้งแรกโดย Liu และ Ren [23] เมื่อปี 2009 พบว่าค่าสัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริกที่สูงในระบบ  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3 - (\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$  (BZT-xBCT) เกิดขึ้นเมื่อ  $x = 0.5$  ซึ่งเป็นองค์ประกอบที่เกิด MPB จากรายงานดังกล่าวนี้ทำให้สารในระบบนี้ ได้รับความสนใจสำหรับเป็นวัสดุทางเลือก (ไร้สารตะกั่ว) จนถึงปัจจุบัน [3, 24 - 26] โดยพบว่าสมบัติไดอิเล็กทริกและการตอบสนองต่อปรากฏการณ์เพียโซอิเล็กทริกของเซรามิกเพียโซอิเล็กทริกขึ้นอยู่กับขนาดเกรน [8-9] ซึ่งพบว่าสารตัวอย่างที่มีขนาดเกรนที่เหมาะสมจะมีสมบัติที่ดีขึ้น นอกจากนี้ พบว่าสมบัติทางไฟฟ้าจะ ขึ้นกับปริมาณ Ca และ Zr ที่เหมาะสม [27]

เซรามิก  $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$  กำลังได้รับความสนใจเนื่องจากไม่มีอันตรายจากพิษของตะกั่ว อย่างไรก็ตาม จากรายงานการวิจัยที่ผ่านมาพบว่ามีเซรามิก  $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$  นี้อยากที่จะสังเคราะห์ให้ได้ค่าความหนาแน่น ที่สูงด้วยกระบวนการโซลิตสเตรียอ์กซ์แบบดั้งเดิม ดังนั้น จึงมีการคิดค้นวิธีการปรับปรุงคุณภาพของเซรามิกชนิดนี้ให้ได้ความหนาแน่นสูงหลายวิธีด้วยกัน เช่น การซินเตอร์แบบพิเศษด้วยวิธี hot pressing [28], cold-isostatic pressing [29] และ spark plasma sintering [30] และ/หรือ การเตรียมแบบพิเศษ เช่น reactive templated grain growth (RTGG) [31] และ การใช้ high energy attrition milling [32] และการปรับปรุงคุณภาพของเซรามิกชนิดนี้ด้วยการเติมตัวเติมชนิดต่าง ๆ (additives) เช่น  $\text{LiNbO}_3$  [33],  $\text{LiSbO}_3$  [34] และ  $\text{LiTaO}_3$  [35] เพื่อปรับปรุงความสามารถในการซินเตอร์และสมบัติทางไฟฟ้าที่ดีขึ้น

นอกจากนี้ สมบัติไดอิเล็กทริกและเพียโซอิเล็กทริกยังขึ้นอยู่กับขนาดเกรน โดยพบว่าเทคนิคที่ใช้ในการเผาซินเตอร์แบบ two-step sintering เป็นเทคนิคที่ใช้ในการเตรียม nanograin ในเซรามิกหลายชนิด เช่น  $\text{BaTiO}_3$  [36], Ni-Cu-Zn ferrite [37], ZnO [38],  $(\text{Na}, \text{K}, \text{Li})\text{NbO}_3$  [39 - 41] และ  $\text{ZrO}_2$  [42] หลังจากถูก รายงานครั้งแรกโดย Chen และ Wang [43]

Mazaheri M. และ คณะ (2009) [42] รายงานว่าขนาดเกรนของ nanocrystalline 8 mol%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  stabilized  $\text{ZrO}_2$  เมื่อซินเตอร์แบบ two-step sintering ลดลง 7 เท่าของชิ้นงานที่ซินเตอร์แบบ conventional sintering

นอกจากนี้ Hao และ คณะ (2012) [39] รายงานว่าสมบัติเพียโซอิเล็กทริกของ  $(K_xNa_{1-x})_{0.94}Li_{0.06}NbO_3$  ดีขึ้น 10% เมื่อซินเตอร์แบบ two-step sintering

Ishihara S. และคณะ (2011) [40] เตรียมเซรามิก  $Na_{0.5}K_{0.5}NbO_3$  ด้วยกระบวนการซินเตอร์แบบ two-step sintering พบว่าสารตัวอย่างมีสมบัติเพียโซอิเล็กทริกที่ดี ( $d_{33} = 125$  pC/N,  $k_p = 0.42$ ) ซึ่งมีค่าสูงกว่าเซรามิกที่เตรียมด้วยวิธี conventional sintering

Fang J. และคณะ (2010) [41] เตรียมเซรามิก  $0.9625 Na_{0.5}K_{0.5}NbO_3 - 0.0375 Li(Ta_{0.4}Sb_{0.6})O_3$  (KNN-LTS) ด้วยวิธี conventional sintering และ two-step sintering พบว่า โครงสร้างเฟสของเซรามิกที่ซินเตอร์แบบ conventional sintering จะเลื่อนไปจากบริเวณ PPT ไปสู่โครงสร้างแบบ tetragonal เมื่ออุณหภูมิซินเตอร์สูงขึ้น สมบัติของเซรามิกจะขึ้นอยู่กับอุณหภูมิซินเตอร์เป็นอย่างมาก โดยเซรามิกที่มีสมบัติที่ดีจะพบในช่วงอุณหภูมิซินเตอร์ที่แคบ ในขณะที่เซรามิกที่ซินเตอร์แบบ two-step sintering ยังคงรักษาโครงสร้างแบบ PPT ไว้ตลอดช่วงอุณหภูมิซินเตอร์ เซรามิกที่มีสมบัติที่ดีพบได้ในอุณหภูมิช่วงกว้าง ซึ่งแสดงว่าการซินเตอร์แบบ two-step sintering เป็นวิธีที่มีประสิทธิภาพในการเตรียมเซรามิก  $Na_{0.5}K_{0.5}NbO_3$

ดังนั้น ในงานวิจัยนี้จึงสนใจพัฒนาวัสดุเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วในระบบ  $Ba(Ti, Sn)O_3 - (Ba, Ca)(Ti, Zr)O_3 - (Na, K, Li)NbO_3$  ให้มีสมบัติเพียโซอิเล็กทริกที่ดีและมีอุณหภูมิคูรีที่สูง โดยการแปรค่าปริมาณของ  $(Na, K, Li)NbO_3$  ที่เติมลงไปเพื่อสามารถประยุกต์ใช้ในช่วงอุณหภูมิที่สูงขึ้นได้ และศึกษาเงื่อนไขที่ใช้ในการเตรียมที่มีต่อพฤติกรรมการเกิดเฟส การแน่นตัว โครงสร้างจุลภาค สมบัติไดอิเล็กทริก และเพียโซอิเล็กทริกของเซรามิก โดยเน้นศึกษาหาสัดส่วนทางเคมีที่เกิด MPB และอุณหภูมิคูรีค่าสูงเมื่อซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่ำ ซึ่งการศึกษาถึงความสัมพันธ์ของตัวแปรต่างๆ เป็นสิ่งจำเป็นต่อการสร้างความเข้าใจ การสร้างองค์ความรู้ใหม่ในการพัฒนาเซรามิกในระบบนี้ให้เหมาะสมกับการประยุกต์ใช้งานต่อไป โดยโครงการวิจัยนี้เขียนขึ้นเพื่อเริ่มการวิจัยไปสู่การพัฒนาและผลิตเซรามิกเพียโซอิเล็กทริกชนิดที่มีผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมให้น้อยที่สุดและใช้เป็นแนวทางเพื่อพัฒนาไปสู่ระดับอุตสาหกรรมได้ (ต้นทุนต่ำและมีสมบัติที่ดี)

## 1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย

- 1) พัฒนาวัสดุเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วที่มีความหนาแน่นและอุณหภูมิคูรีสูงด้วยกระบวนการซินเตอร์แบบ two-step sintering
- 2) ศึกษาสมบัติต่างๆ ของเซรามิกในระบบ  $Ba(Ti, Sn)O_3 - (Ba, Ca)(Ti, Zr)O_3 - (Na, K, Li)NbO_3$  ที่เตรียมได้ เช่น สมบัติทางกายภาพ สมบัติไดอิเล็กทริกและสมบัติเพียโซอิเล็กทริกที่สัมพันธ์กับเงื่อนไขการเตรียมและการซินเตอร์
- 3) ศึกษาความสัมพันธ์ของสัดส่วนทางเคมี โครงสร้างจุลภาคและสมบัติทางด้านไฟฟ้าของเซรามิกที่เตรียมได้
- 4) เพื่อนำผลวิจัยที่ได้ไปเผยแพร่และตีพิมพ์ในวารสารระดับนานาชาติ

## 1.3 ขอบเขตของโครงการวิจัย

- 1) ศึกษาเงื่อนไขที่เหมาะสมสำหรับเตรียมเซรามิกในระบบ  $(Na, K, Li)NbO_3, (1-x)Ba(Ti, Sn)O_3 - x(Ba, Ca)(Ti, Zr)O_3$  และ  $(1-z)[Ba(Ti, Sn)O_3 - (Ba, Ca)(Ti, Zr)O_3] - z(Na, K, Li)NbO_3$  โดยวิธีผสมออกไซด์แบบที่ใช้กันทั่วไป เพื่อให้ได้ค่าความหนาแน่นสูงที่สุดและสมบัติทางไฟฟ้าที่ดี

โดยการแปรค่าต่างๆ ดังนี้

- เงื่อนไขที่ใช้ในการเตรียม เช่น อุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในการเผาซินเตอร์ รูปแบบการเผาซินเตอร์
  - ปริมาณของตัวเติม
- 2) ศึกษาการเกิดเฟส โครงสร้างผลึกและการเปลี่ยนแปลงเฟสเพอร์โรอิเล็กทริก – พาราอิเล็กทริกของเซรามิกที่เตรียมได้
  - 3) ศึกษา ปรับปรุง และพัฒนากระบวนการเตรียมสารตัวอย่าง
  - 4) ศึกษาสมบัติทางกายภาพ โครงสร้างจุลภาคและสมบัติทางไฟฟ้า (ไดอิเล็กทริก และเพียโซอิเล็กทริก) ที่ขึ้นอยู่กับเงื่อนไขที่ใช้ในการเตรียมและองค์ประกอบทางเคมีของเซรามิกที่เตรียมได้

## 2. วิธีการวิจัย

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการเตรียมเซรามิก  $Ba(Ti, Sn)O_3-(Ba, Ca)(Ti, Zr)O_3-(Na, K, Li)NbO_3$  ด้วยวิธีผสมออกไซด์แบบที่ใช้กันทั่วไป (conventional mixed-oxide) โดยการแปรค่าอุณหภูมิซินเตอร์ รูปแบบการเผาซินเตอร์ ชนิดและปริมาณของสารเจือ โดยมีรายละเอียดของสารเคมี วัสดุ อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ ตลอดจนวิธีการเตรียมและการตรวจวิเคราะห์สารตัวอย่างที่เตรียมได้ ดังต่อไปนี้

### 2.1 สารเคมี วัสดุ อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการวิจัย

- 2.1.1 แบเรียมคาร์บอเนต ( $BaCO_3$ ) มีความบริสุทธิ์  $\geq 99$  % ผลิตโดยบริษัท Sigma-Aldrich
- 2.1.2 ทินออกไซด์ ( $SnO_2$ ) มีความบริสุทธิ์  $\geq 99.9$  % ผลิตโดยบริษัท Sigma-Aldrich
- 2.1.3 โซเดียมคาร์บอเนต ( $Na_2CO_3$ ) มีความบริสุทธิ์  $\geq 99.9$  % ผลิตโดยบริษัท Sigma-Aldrich
- 2.1.4 โพแทสเซียมคาร์บอเนต ( $K_2CO_3$ ) มีความบริสุทธิ์ 99.0 % ผลิตโดยบริษัท Aldrich
- 2.1.5 ไนโอเบียมเพนทอกไซด์ ( $Nb_2O_5$ ) มีความบริสุทธิ์ 99.9 % ผลิตโดยบริษัท Aldrich
- 2.1.6 ลิเทียมคาร์บอเนต ( $Li_2CO_3$ ) มีความบริสุทธิ์  $> 99.0$  % ผลิตโดยบริษัท Fluka
- 2.1.7 เซอร์โคเนียมออกไซด์ ( $ZrO_2$ ) มีความบริสุทธิ์ 99.0 % ผลิตโดยบริษัท Aldrich
- 2.1.8 ไทเทเนียมออกไซด์ ( $TiO_2$ ) มีความบริสุทธิ์ 99.9 % ผลิตโดยบริษัท Aldrich
- 2.1.9 แคลเซียมคาร์บอเนต ( $CaCO_3$ ) ความบริสุทธิ์  $\geq 99\%$  ผลิตโดยบริษัท Sigma - Aldrich
- 2.1.10 เอธานอล มีความบริสุทธิ์ 95 % และ 99.99 % ผลิตโดยบริษัท J. T. Baker
- 2.1.11 พอลิไวนิลอะซิเตต (PVA) ผลิตโดยบริษัท Fluka
- 2.1.12 กาวเงิน ผลิตโดยบริษัท Metech Inc.
- 2.1.13 อะลูมินา มีความบริสุทธิ์ 98 % ผลิตโดยบริษัท Riedel-de Haën
- 2.1.14 กระจกทรายเบอร์ 400, 600 และ 1200
- 2.1.15 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) รุ่น Quanta 400 ยี่ห้อ FEI
- 2.1.16 เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคโตมิเตอร์ (X-ray diffractometer; XRD) รุ่น X'Pert MPD ยี่ห้อ Philips
- 2.1.17 เครื่อง LCR รุ่น 821 (Series 800) ยี่ห้อ GW INSTRON
- 2.1.18 เครื่องชั่งสารระบบดิจิทัล ทศนิยม 4 ตำแหน่ง ยี่ห้อ Mettler Toledo รุ่น AB 204-S
- 2.1.19 เครื่องชั่งสารระบบดิจิทัล ทศนิยม 2 ตำแหน่ง ยี่ห้อ Mettler Toledo รุ่น AB 204-S
- 2.1.20 เครื่องบดย่อยสาร (Ball milling)
- 2.1.21 เครื่องเป่าไฟฟ้า
- 2.1.22 เครื่องหมุนผสมแบบแม่เหล็กพร้อมตัวให้ความร้อน
- 2.1.23 เครื่องอัดไฮดรอลิก (Hydraulic press)
- 2.1.24 เครื่องอัลตราโซนิก (ultrasonic)
- 2.1.25 เตาไฟฟ้าสำหรับเผาชิ้นงาน (Muffle furnace) ยี่ห้อ Carbolite
- 2.1.26 เตาอบไฟฟ้า
- 2.1.27 กระจกฟอยด์
- 2.1.28 ขวดพลาสติกสำหรับใส่สารตั้งต้นในการบดผสม
- 2.1.29 แม่พิมพ์โลหะสำหรับอัดขึ้นรูป ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 15 มิลลิเมตร

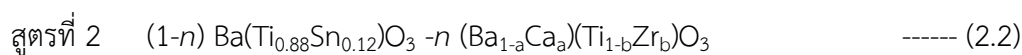
- 2.1.30 ครอบตสารทำด้วยหยก
- 2.1.31 ซ้อนตักสาร
- 2.1.32 ถ้วยครุซีเปิลทำจากอะลูมินา
- 2.1.33 ปีกเกอร์ขนาด 50, 100, 250, 600 และ 1000 ml ยี่ห้อ Pyrex
- 2.1.34 แท่งแม่เหล็กสำหรับหมุนผสมสาร (Magnetic bar)
- 2.1.35 ลูกบด  $ZrO_2$
- 2.1.36 โถดูดความชื้น และ ซิลิกาเจล
- 2.1.37 ถังพลาสติกบรรจุสาร
- 2.1.38 เทปกาวพันเกลียว
- 2.1.39 พู่กันสำหรับทากาวเงิน
- 2.1.40 เวอร์เนียร์ ยี่ห้อ KOVET (Electronic digital calipers)
- 2.1.41 น้ำมันซิลิโคน
- 2.1.42 เตาเผาไฟฟ้าอุณหภูมิต่ำ (25 – 600 °C) สำหรับศึกษาสมบัติไดอิเล็กทริก

## 2.2 การเตรียมสารตัวอย่าง

1) ทำการเตรียมผงสารตัวอย่างในระบบ  $(Na, K, Li)NbO_3$  และ  $(1-x) Ba(Ti, Sn)O_3 - x (Ba, Ca)(Ti, Zr)O_3$  โดยการนำสารตั้งต้นมาผสมแบบเปียกตามสมการเคมีที่ 2.1 และ 2.2 คือ



โดยที่  $x$  มีค่า  $0.40 < x < 0.60$   
 $y$  มีค่า  $0.03 < y < 0.08$



โดยที่  $a$  มีค่า  $0.05 \leq a < 0.50$   
 $b$  มีค่า  $0.0 \leq b < 0.05$   
 $n$  มีค่า  $0.0 \leq n \leq 0.5$

### 2) ชั่งสารตั้งต้น

โดยนำสารตั้งต้น คือ  $Na_2CO_3$ ,  $K_2CO_3$ ,  $Li_2CO_3$  และ  $Nb_2O_5$  มาชั่งตามปริมาณที่คำนวณได้จากสมการที่ 2.1 และ  $BaCO_3$ ,  $CaCO_3$ ,  $TiO_2$ ,  $SnO_2$  และ  $ZrO_2$  มาชั่งตามปริมาณที่คำนวณได้จากสมการที่ 2.2

### 3) การบดผสมสารตั้งต้น

นำสารตั้งต้นทั้งหมดของแต่ละสูตร เทใส่ในขวดพลาสติกที่มีลูกบดเซอร์โคเนีย และผสมด้วยเอธานอลซึ่งเป็นตัวที่ช่วยหล่อลื่นให้สารเกิดการผสมคลุกเคล้ากันได้ดี จากนั้นนำไปบดย่อยผสมสารด้วยเครื่องบดผสมสาร (ball - mill) เป็นเวลานาน 24 ชั่วโมง

## 4) การระเหยแห้ง

นำสารตัวอย่างที่มีลักษณะเป็นของเหลวออกจากเครื่องผสมสาร และนำไประเหยแห้งโดยใช้ hot plate โดยมีแท่งแม่เหล็กคนสารตัวอย่างไปด้วยเพื่อป้องกันสารตัวอย่างที่มีน้ำหนักมากตกลงไปอยู่ด้านล่าง ของบีกเกอร์ หลังจากนั้นนำไปอบให้แห้งสนิทต่อไปในเตาอบที่ 150 °C เป็นเวลานานประมาณ 24 ชั่วโมง

## 5) การเผาแคลไซน์ (calcination)

เมื่อได้ผงที่แห้งสนิทกับจับตัวเป็นกลุ่มก้อน นำมาบดให้ละเอียดและนำไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิในช่วง 800 °C เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง สำหรับสูตรที่ 1 และ 1200 °C เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง สำหรับสูตรที่ 2

6) การเตรียมสารตัวอย่างในระบบ  $Ba(Ti, Sn)O_3 - (Ba, Ca)(Ti, Zr)O_3 - (Na, K, Li)NbO_3$ 

นำผงสารตัวอย่าง  $(1-x) Ba(Ti, Sn)O_3 - x (Ba, Ca)(Ti, Zr)O_3$  และ  $(Na, K, Li)NbO_3$  ที่ผ่านเผาแคลไซน์และบดละเอียดแล้ว มาบดผสม โดยทำการแปรค่าปริมาณ  $(Na, K, Li)NbO_3$  ตามสมการที่ 2.3 ทำให้แห้งและบดละเอียดอีกครั้งหนึ่ง

$$(1-z) [Ba(Ti, Sn)O_3 - (Ba, Ca)(Ti, Zr)O_3] - z (Na, K, Li)NbO_3 \quad \text{----- (2.3)}$$

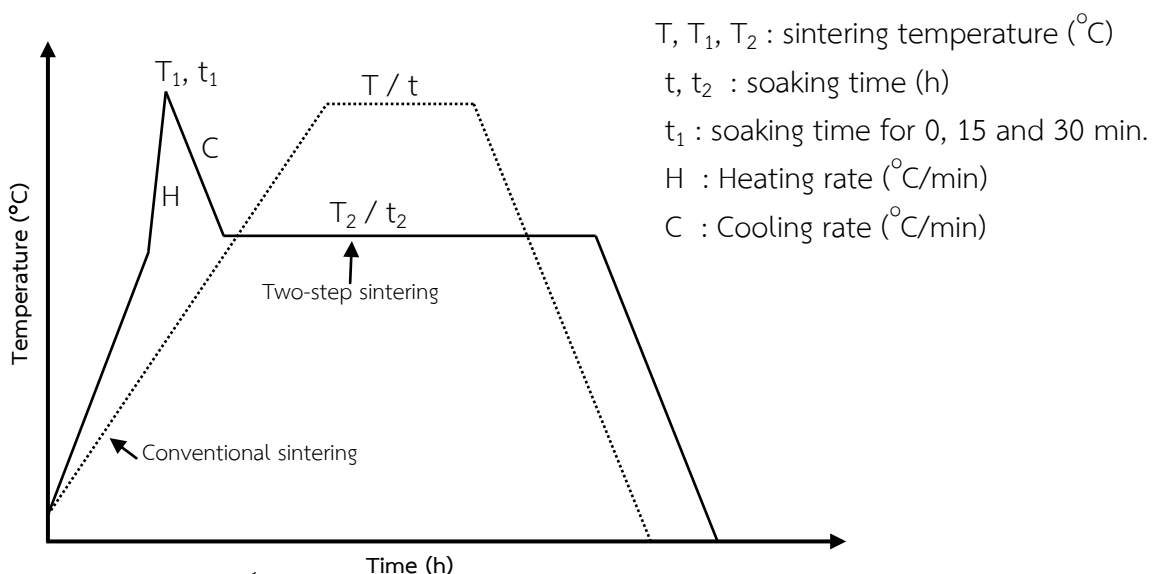
โดยที่  $z$  มีค่า  $0.0 \leq z < 0.60$

## 7) การอัดขึ้นรูป

นำสารที่ผ่านการบดละเอียดแล้วมาอัดขึ้นรูป โดยใช้แม่พิมพ์ที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 16 mm. และความดันประมาณ 1.5 ตัน แ่งทิ้งไว้ประมาณ 3 นาที

## 8) การเผาซินเตอร์ (sintering)

นำสารที่อัดขึ้นรูปแล้วมาเผาซินเตอร์โดยการแปรค่ารูปแบบการเผาซินเตอร์ (Conventional sintering (CS) และ Two-step sintering (TSS)) อุณหภูมิซินเตอร์ ( $T$ ,  $T_1$  และ  $T_2$ ) เวลาที่ใช้ในการซินเตอร์ ( $t$ ,  $t_1$  และ  $t_2$ ) และอัตราการขึ้น/ลง ( $H/C$ ) ของอุณหภูมิ ดังรูปที่ 2.1



รูปที่ 2.1 รูปแบบการเผาซินเตอร์แบบ conventional sintering และ two step-sintering



### 2.3 การวัดและตรวจสอบสมบัติ

1) ศึกษาค่าความหนาแน่นโดยใช้หลักการของอาร์คิมิดีสของเซรามิกที่ผ่านการขัดผิวหน้าแล้ว

นำเซรามิกที่ผ่านขัดผิวหน้าแล้วมาต้มในน้ำกลั่นที่เดือดเป็นเวลา 5 ชั่วโมง แช่ทิ้งไว้ให้เย็นในอากาศที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นนำมาชั่งในน้ำ ( $W_1$ ) และชั่งขณะเปียก ( $W_2$ ) แล้วนำไปอบในตู้อบสารเป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นนำมาชั่งน้ำหนักแห้งในอากาศ ( $W_3$ ) และคำนวณค่าความหนาแน่นตามสมการที่ 2.4

$$\rho = \frac{W_3}{W_2 - W_1} \quad \text{----- (2.4)}$$

|       |        |     |   |
|-------|--------|-----|---|
| เมื่อ | $\rho$ | คือ | ความหนาแน่นของเซรามิก                     |
|       | $W_1$  | คือ | น้ำหนักของเซรามิกที่ชั่งในน้ำ             |
|       | $W_2$  | คือ | น้ำหนักของเซรามิกที่ชั่งในอากาศขณะเปียก   |
|       | $W_3$  | คือ | น้ำหนักของเซรามิกที่ชั่งในอากาศหลังอบแห้ง |

2) หาค่าการหดตัวเชิงเส้น (linear shrinkage,  $S_L$ ) ของเซรามิกด้วยการวัดเส้นผ่านศูนย์กลางก่อนและเผา และคำนวณเปอร์เซ็นต์การหดตัวเชิงเส้น ตามสมการที่ 2.5

$$S_L = 1 - \frac{D}{D_B} \times 100 \quad \text{----- (2.5)}$$

|       |       |     |                                    |
|-------|-------|-----|------------------------------------|
| เมื่อ | $D$   | คือ | เส้นผ่านศูนย์กลางของเซรามิกหลังเผา |
|       | $D_B$ | คือ | เส้นผ่านศูนย์กลางของเซรามิกก่อนเผา |

3) ศึกษาพฤติกรรมการเกิดเฟสและโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอกซ์ (XRD)

นำผงและเซรามิกที่ขัดผิวหน้าแล้วไปตรวจสอบด้วยเครื่อง XRD โดยใช้ความต่างศักย์ 30 kV และกระแสไฟฟ้า 20 mA แล้วทำการบันทึกมุม  $2\theta$  ออกมาในรูปของฟิสิกการเลี้ยวเบน (diffraction pattern) ที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าความเข้มของรังสีเอกซ์กับมุม  $2\theta$  ที่ได้มา คำนวณหาค่า  $d$ -spacing จากกฎของแบรกก์ ตามสมการที่ 2.6

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad \text{----- (2.6)}$$

|        |           |     |  |
|--------|-----------|-----|--|
| โดยที่ | $d$       | คือ | ค่าระยะห่างระหว่างระนาบ ( $d$ -spacing)                                    |
|        | $\lambda$ | คือ | ค่าความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ ( $\sim 1.5406 \text{ \AA}$ สำหรับเป้าทองแดง) |
|        | $\theta$  | คือ | มุมของแบรกก์   |

4) ศึกษาการเปลี่ยนแปลงเฟสเฟอร์โรอิเล็กทริก - พาราอิเล็กทริก (phase transition) โดยใช้เทคนิค Differential Scanning Calorimetry (DSC)

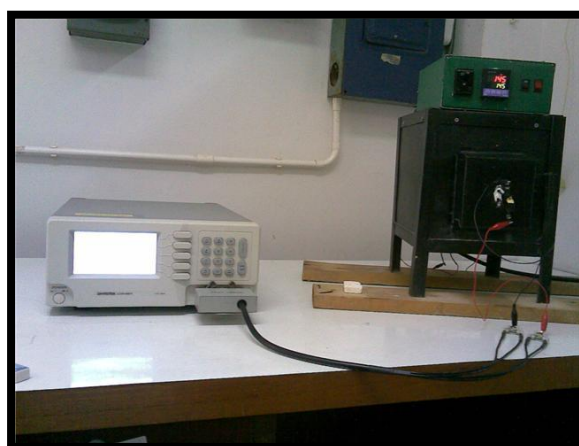
นำผงสารตัวอย่างมาวิเคราะห์สมบัติทางความร้อนที่เปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิ เพื่อศึกษาจุดที่วัสดุเกิดการเปลี่ยนแปลงแบบ endothermic และ exothermic ซึ่งหากสารตัวอย่างเกิดการเปลี่ยนแปลงเฟสจากเฟอร์โรอิเล็กทริก - พาราอิเล็กทริก กราฟจะแสดงการเปลี่ยนแปลงแบบ endothermic

5) ศึกษาสมบัติไดอิเล็กทริกโดยใช้เครื่อง LCR meter

นำชิ้นงานหลังจากทากาวเงิน มาวัดค่าความจุไฟฟ้า เพื่อคำนวณค่าคงที่ไดอิเล็กตริก ( $\epsilon_r$ ) และค่าแฟกเตอร์การสูญเสียทางไฟฟ้าในไดอิเล็กตริก (dissipation factor;  $\tan \delta$ ) ด้วยเครื่อง LCR meter อ่านค่า  $C_p$  และ  $D$  ที่ความถี่ต่างๆ ในช่วง 0.1 - 200 kHz ที่อุณหภูมิห้อง และที่ความถี่ 1, 10 และ 100 kHz ที่อุณหภูมิห้อง -  $\sim 500$  °C (รูปที่ 2.2) ซึ่งค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสามารถคำนวณได้จากสมการที่ 2.7

$$\epsilon_r = \frac{c_p d}{\epsilon_0 A} \quad \text{----- (2.7)}$$

|       |              |     |   |
|-------|--------------|-----|---|
| เมื่อ | $\epsilon_r$ | คือ | ค่าคงที่ไดอิเล็กตริก  |
|       | $C_p$        | คือ | ค่าความสามารถในการเก็บประจุไฟฟ้า (F)                        |
|       | $d$          | คือ | ความหนาของชิ้นงาน (m)                                       |
|       | $\epsilon_0$ | คือ | ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของอากาศ = $8.85 \times 10^{-12}$ (F/m) |
|       | $A$          | คือ | พื้นที่หน้าตัดของบริเวณที่ทำขั้วไฟฟ้า ( $m^2$ )             |



รูปที่ 2.2 การวัดค่าคงที่ไดอิเล็กตริกและแฟกเตอร์การสูญเสียในไดอิเล็กตริกเทียบกับอุณหภูมิ

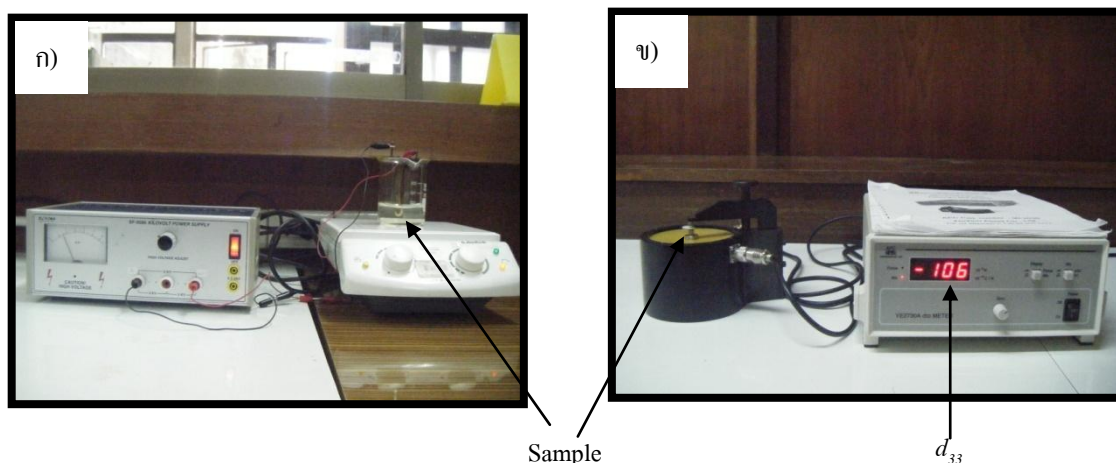
6) ศึกษาสมบัติเพียโซอิเล็กทริก โดยการวัดค่าสัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริก ( $d_{33}$ ) ด้วยเครื่อง  $d_{33}$  ค่า planar coupling factor ( $k_p$ ) และ ค่า longitudinal coupling factor ( $k_{33}$ ) ด้วยการวัด resonance frequency ( $f_r$ ) และ antiresonance frequency ( $f_a$ ) โดยใช้เครื่อง LCR meter

นำเซรามิกไปทำขั้ว (poling) โดยการให้สนามไฟฟ้ากระแสตรงขนาด 3 - 5 kV/mm แก่สารตัวอย่างที่แช่อยู่ในน้ำมันซิลิโคนที่อุณหภูมิ 80 - 160 °C เป็นเวลานาน 25 นาที (รูปที่ 2.3 ก) เพื่อให้ไดโพลโมเมนต์ที่อยู่ภายในเนื้อสารจัดเรียงตัวไปตามทิศของสนามไฟฟ้า จากนั้นนำชิ้นงานที่ผ่านการโพลลิงแล้วไปวัดสมบัติเพียโซอิเล็กทริก ดังนี้

- ค่าสัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริก (Piezoelectric Coefficient,  $d_{ij}$  [C/N]) ซึ่งในที่นี้วัดค่า  $d_{33}$  ด้วยเครื่อง piezo-  $d_{33}$  meter โดยการให้แรงกดและวัดค่าโพลาริเซชันที่เกิดขึ้นในเซรามิกในทิศเดียวกับทิศของแรงที่ให้ (รูปที่ 2.3 ข)

- ค่า planar coupling factor ( $k_p$ ) คำนวณจากสมการที่ 2.8

$$k_p^2 = 2.5 \left( \frac{f_a^2 - f_r^2}{f_a^2} \right) + 0.038 \quad \text{----- (2.8)}$$



รูปที่ 2.3 ก) กระบวนการ poling และ ข) การวัดค่าสัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริก ( $d_{33}$ ) ของเซรามิก

7) ตรวจสอบลักษณะทางสัณฐานวิทยาของผงและโครงสร้างจุลภาคของเซรามิกที่เตรียมได้โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)

สำหรับลักษณะรูปร่าง ขนาด การกระจายตัวของอนุภาคและโครงสร้างจุลภาคของเซรามิกที่เตรียมได้ ถูกตรวจสอบโดยเทคนิค SEM ซึ่งหลักการการทำงานของ SEM โดยย่อ คือ ภายในคอลัมน์ (column) ของเครื่องจะมีแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน (electron gun) ซึ่งทำหน้าที่ปลดปล่อยอิเล็กตรอนออกมา (primary electron) เราจะควบคุมจำนวนอิเล็กตรอนนั้นด้วยศักย์ไฟฟ้าสูง ๆ (high voltage) และใช้เลนส์แม่เหล็กไฟฟ้า (electromagnetic lens) โฟกัสให้อิเล็กตรอนนั้นตกกระทบบนชิ้นงาน และเมื่ออิเล็กตรอนตกกระทบบนชิ้นงานจะเกิดอันตรกิริยา (interaction) ได้สัญญาณแบบต่าง ๆ เช่น สัญญาณจากอิเล็กตรอนในชิ้นงานที่หลุดออกมา (secondary electron) อิเล็กตรอนที่กระเจิงกลับ (backscattered electron) หรือ X-ray สัญญาณแต่ละชนิดจะถูกจับโดย detector และแปลผลเป็นสัญญาณทางไฟฟ้า และแปลเป็นภาพในที่สุด ซึ่งขั้นตอนการเตรียมสารตัวอย่างมีดังนี้

1. นำชิ้นงานเซรามิกมาหักให้เป็นชิ้นเล็กๆ และเลือกตัวแทนมา 2 ชิ้น ต่อ 1 ตัวอย่าง โดยใช้ดูพื้นผิวหน้า (as-sintered surface) 1 ชิ้น และดูรอยหัก (fracture surface) 1 ชิ้น หลังจากทำความสะอาดผิวด้วยเครื่องอัลตราโซนิคส์เป็นเวลานานประมาณ 30 นาที เพื่อกำจัดเศษสิ่งสกปรกให้หลุดออกไป

จากผิวสารตัวอย่าง และอบไว้ในตู้อบไฟฟ้าเป็นเวลา 24 ชั่วโมง เพื่อให้เซรามิกแห้ง จากนั้นนำไปติดบนแท่งทองเหลืองด้วยเทปกาวสองหน้าหรือเทปกาวคาร์บอนให้อยู่ในลักษณะที่เหมาะสมแก่การตรวจสอบ

2. นำสารตัวอย่างทั้ง 2 ชนิด มาฉาบผิวหน้าด้วยทองคำโดยใช้เทคนิค sputtering เป็นเวลานาน 2 นาที เพื่อให้ผิวตัวอย่างนำไฟฟ้า จากนั้นจึงนำไปตรวจสอบด้วยกล้อง SEM และเลือกบริเวณที่สามารถเป็นตัวแทนของชิ้นงานได้ทั้งชิ้น พร้อมกับทำการถ่ายภาพบริเวณที่เลือก

8) ตรวจสอบองค์ประกอบทางเคมีของเซรามิกที่เตรียมได้โดยใช้เทคนิคการวิเคราะห์ด้วยรังสีเอกซ์แบบกระจายพลังงาน (EDS)

นำเซรามิกที่ขัดผิวหน้าแล้วไปวิเคราะห์ด้วยเครื่อง SEM-EDS เพื่อตรวจวัดรังสีเอกซ์ที่ปล่อยออกมาจากสารตัวอย่าง เมื่อวัดค่าพลังงานรังสีเอกซ์นี้ด้วย EDS จะสามารถวิเคราะห์ได้ว่าชิ้นงานประกอบด้วยธาตุชนิดใดและมีการกระจายตัวอย่างไร

### บทที่ 3

#### ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผล

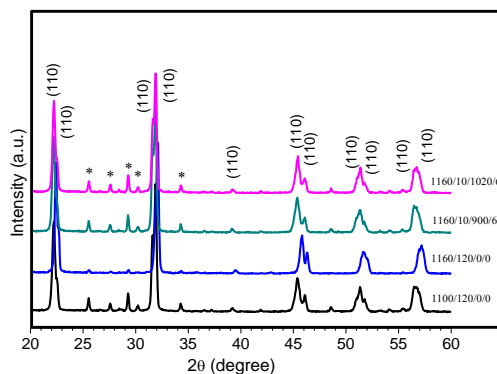
งานวิจัยนี้ได้ศึกษาเซรามิกในระบบ  $Ba(Ti, Sn)O_3-(Ba, Ca)(Ti, Zr)O_3-(Na, K, Li)NbO_3$  ด้วยวิธีผสมออกไซด์แบบที่ใช้กันทั่วไป (conventional mixed-oxide) โดยการแปรค่าเงื่อนไขที่ใช้ในการเตรียมชนิดและปริมาณของสารเจือ ซึ่งได้ผลการวิจัย ดังรายละเอียดต่อไปนี้

#### 3.1 ผลการศึกษาเซรามิก $(Na_{1-x}K_x)_{1-y}Li_yNbO_3$

ได้ทำการเตรียมสารตัวอย่างในระบบ  $(Na_{1-x}K_x)_{1-y}Li_yNbO_3$  เมื่อ  $x = 0.5$  และ  $y = 0.06$  ด้วยวิธีผสมออกไซด์แบบที่ใช้กันทั่วไป โดยทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง และเผาซินเตอร์ด้วยวิธีที่แตกต่างกัน 2 วิธี คือ การซินเตอร์แบบปกติ (conventional sintering, CS) ที่อุณหภูมิ  $1100 - 1160\text{ }^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง ( $T_1/t_1/0/0$ ) และการซินเตอร์แบบ 2 ขั้นตอน (TSS,  $T_1/t_1/T_2/t_2$ ) โดยในช่วงแรกจะเผาที่อุณหภูมิสูง ( $T_1$ )  $1140-1160\text{ }^{\circ}\text{C}$  และแช่ทิ้งไว้เพียง 0, 10 นาที ( $t_1$ ) จากนั้นลดอุณหภูมิเผาเข้ามาที่อุณหภูมิ  $900-1020$  ( $T_2$ ) เป็นเวลานาน 2-10 ชั่วโมง ( $t_2$ ) ได้ผลการวิจัยดังนี้

##### 3.1.1 ผลการศึกษาพฤติกรรมการเกิดเฟสของเซรามิก $(Na_{1-x}K_x)_{1-y}Li_yNbO_3$ ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD)

เมื่อทำการวิเคราะห์เซรามิกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) พบว่ารูปแบบการเผาซินเตอร์ไม่มีผลต่อโครงสร้างผลึกอย่างมีนัยสำคัญ โดยสารตัวอย่างมีโครงสร้างผลึกแบบ orthorhombic และมีเฟสที่สองเกิดร่วมด้วยในทุกสารตัวอย่าง แต่มีปริมาณลดลงเมื่อเพิ่มอุณหภูมิซินเตอร์แบบ CS และนอกจากนี้ พบว่าการซินเตอร์ทั้งแบบ CS และ TSS ทำให้เกิดการเลื่อนของมุมเลี้ยวเบนไปยังค่าที่สูงขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิ  $T_1$  และ  $T_2$  (ดังแสดงในรูปที่ 3.1) แสดงว่าเซรามิกเกิด geometrical distortion เมื่อซินเตอร์ที่อุณหภูมิสูง

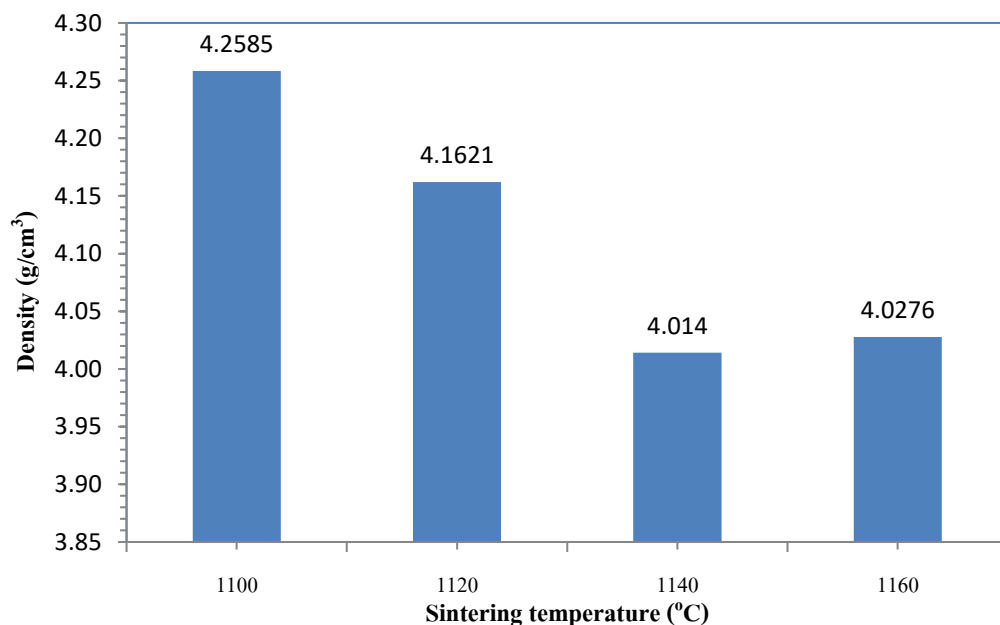


รูปที่ 3.1 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิกในระบบ  $(Na_{0.5}K_{0.5})_{0.94}Li_{0.06}NbO_3$  เมื่อซินเตอร์ภายใต้เงื่อนไขแบบ CS ( $1100/120/0/0$  และ  $1160/120/0/0$ ) และ TSS ( $1160/10/900/6$  และ  $1160/10/120/6$ ) (\* =  $K_6Li_4Nb_{10}O_{30}$ )

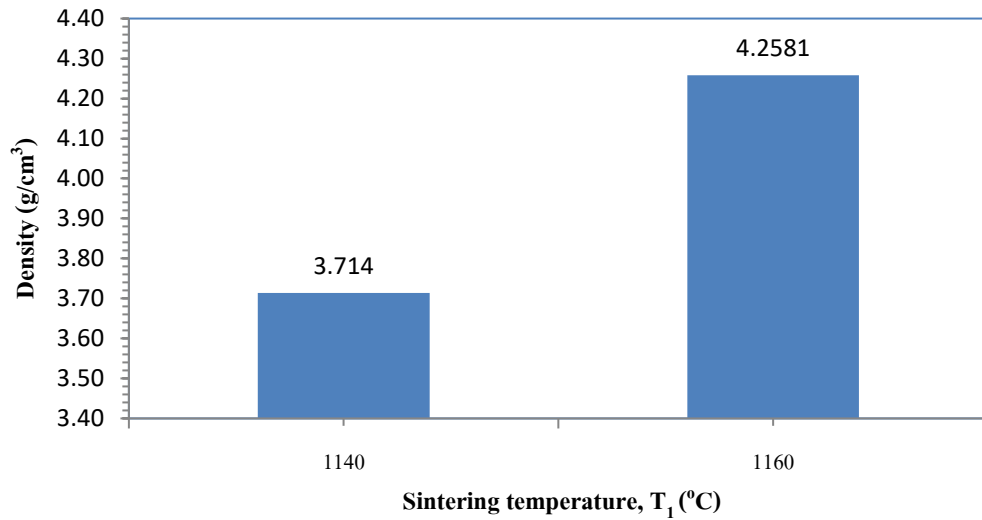
### 3.1.2 ผลการศึกษาสมบัติทางกายภาพของเซรามิก $(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)_{1-y}\text{Li}_y\text{NbO}_3$

เมื่อพิจารณาค่าความหนาแน่นของเซรามิก (รูปที่ 3.2-3.7) พบว่า อุณหภูมิซินเตอร์และรูปแบบการซินเตอร์ส่งผลต่อการแน่นตัวของสารตัวอย่างอย่างมีนัยสำคัญ สำหรับการหดตัว พบค่ามีความสอดคล้องกับผลของค่าความหนาแน่น

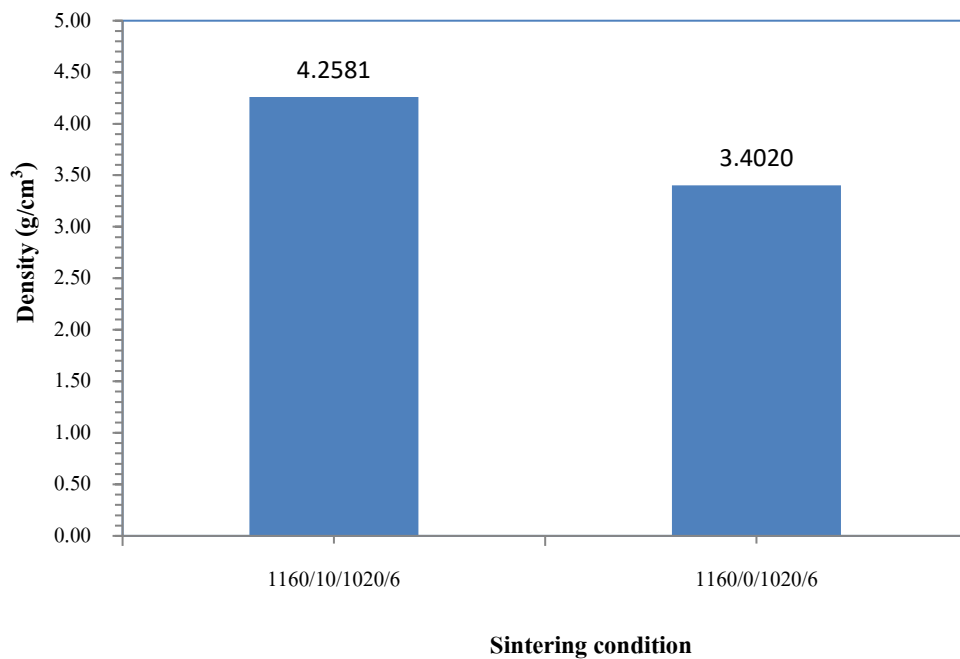
เมื่ออุณหภูมิซินเตอร์แบบ CS เพิ่มขึ้น ความหนาแน่นมีค่าลดลง ทั้งนี้เนื่องจากการสูญหายไปของสารตั้งต้นบางตัว เช่น  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  และ  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (รูปที่ 3.2) นอกจากนี้ได้ทำการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่ำกว่า  $1100^\circ\text{C}$  พบว่ายังไม่เป็นเซรามิกและมีความหนาแน่นต่ำมาก ในขณะที่ค่าความหนาแน่นมีค่าเพิ่มขึ้น เมื่อซินเตอร์แบบ TSS โดยเมื่อซินเตอร์ด้วยอุณหภูมิ  $T_1$  และเวลาที่ใช้ในการซินเตอร์  $t_1$  ที่สูงขึ้น ค่าความหนาแน่นมีค่าเพิ่มขึ้น (รูปที่ 3.3-3.4) และเพิ่มอุณหภูมิ  $T_2$  เท่ากับ  $980^\circ\text{C}$  มีค่าความหนาแน่นสูงสุด เท่ากับ  $4.38\text{ g/cm}^3$  (ซึ่งคิดเป็น 97% ของค่าทางทฤษฎี) และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิขึ้นมาที่  $1020^\circ\text{C}$  จะเห็นว่าความหนาแน่นลดลง ซึ่งเกิดจากชิ้นงานหลอมตัวทำให้ความหนาแน่นลดต่ำลงนั่นเอง (รูปที่ 3.5) นอกจากนี้เมื่อเพิ่มเวลาเผาแซ่  $t_2$  จะส่งผลให้เซรามิกมีค่าความหนาแน่นเพิ่มขึ้นด้วย ทั้งนี้ค่าความหนาแน่นที่เพิ่มขึ้นจะขึ้นกับอุณหภูมิซินเตอร์  $T_1$  ที่เลือกใช้อย่างมีนัยสำคัญ (รูปที่ 3.6-3.7)



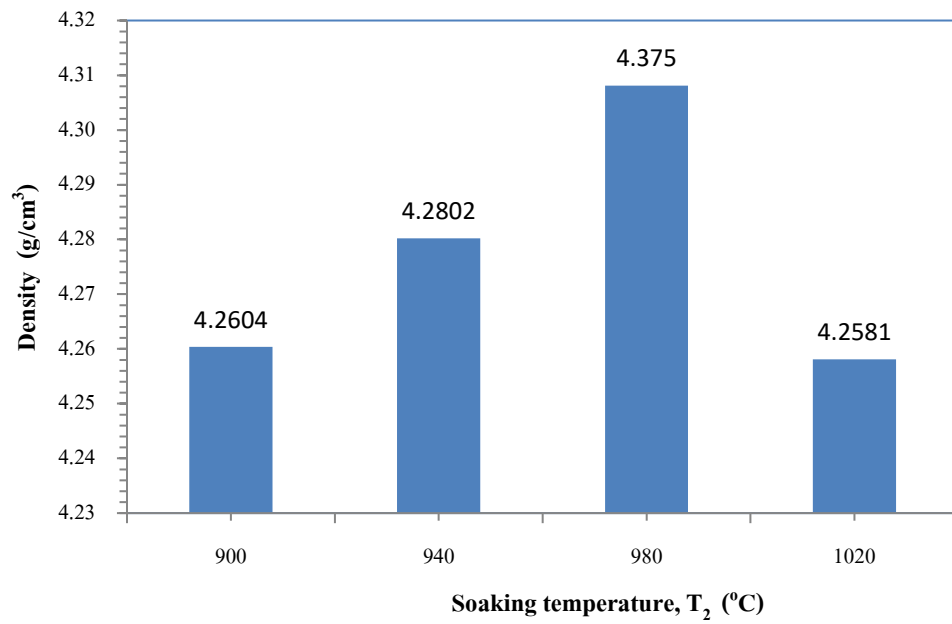
รูปที่ 3.2 ความหนาแน่นของเซรามิก  $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{0.94}\text{Li}_{0.06}\text{NbO}_3$  เมื่อซินเตอร์แบบ CS ที่อุณหภูมิ 1100-1160  $^\circ\text{C}$



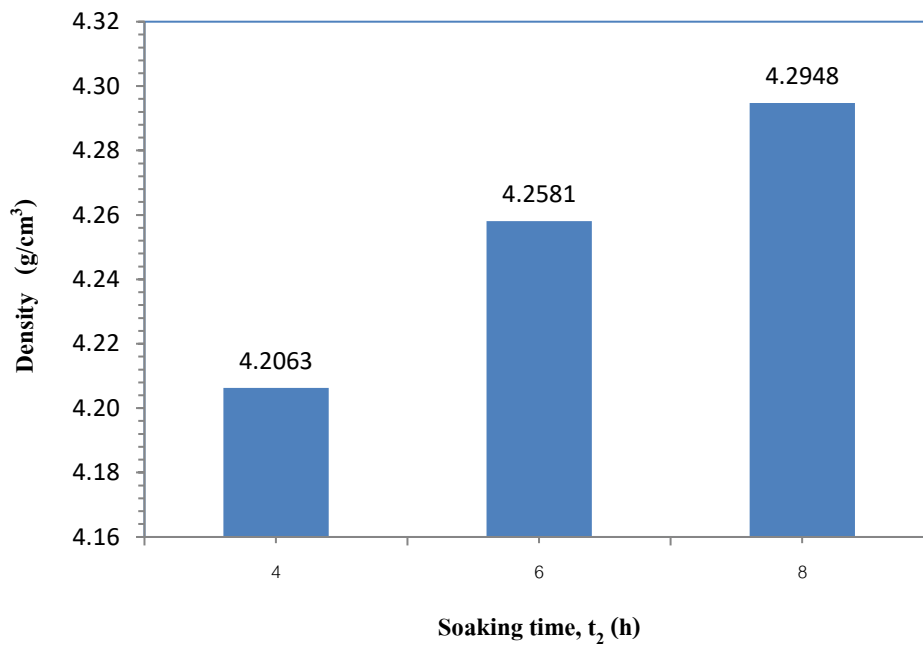
รูปที่ 3.3 ความหนาแน่นของเซรามิก  $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{0.94}\text{Li}_{0.06}\text{NbO}_3$  เมื่อซินเตอร์แบบ TSS โดยแปรค่าอุณหภูมิซินเตอร์  $T_1$  ( $T_1/10/1020/6$ )



รูปที่ 3.4 ความหนาแน่นของเซรามิก  $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{0.94}\text{Li}_{0.06}\text{NbO}_3$  เมื่อซินเตอร์แบบ TSS โดยแปรค่าเวลาในการเผาซินเตอร์  $t_1$  ( $1160/t_1/1020/6$ )

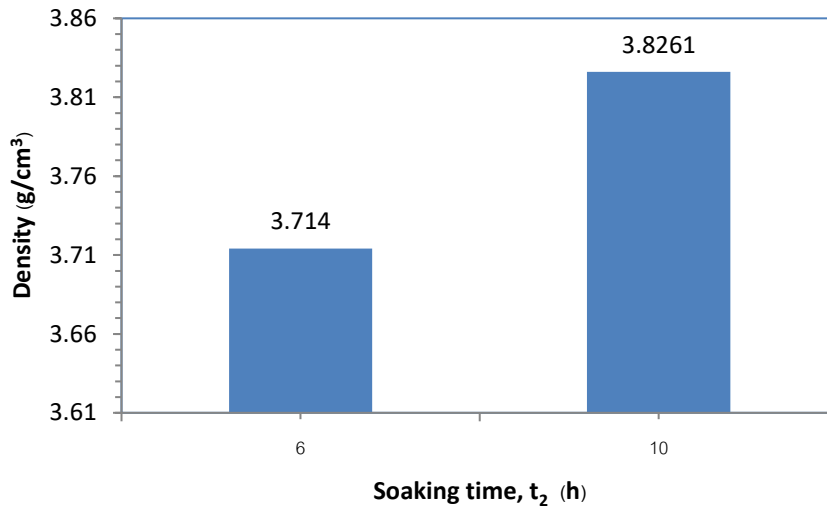


รูปที่ 3.5 ความหนาแน่นของเซรามิก ( $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}$ ) $_{0.94}\text{Li}_{0.06}\text{NbO}_3$  เมื่อซินเตอร์แบบ TSS โดยแปรค่าอุณหภูมิเผาแช่  $T_2$  (1160/10/ $T_2$ /6)



รูปที่ 3.6 ความหนาแน่นของเซรามิก ( $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}$ ) $_{0.94}\text{Li}_{0.06}\text{NbO}_3$  เมื่อซินเตอร์แบบ TSS โดยแปรค่าเวลาในการเผาแช่  $t_2$  (1160/10/1020/ $t_2$ )





รูปที่ 3.7 ความหนาแน่นของเซรามิก  $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{0.94}\text{Li}_{0.06}\text{NbO}_3$  เมื่อซินเตอร์แบบ TSS โดยแปรค่าเวลาในการเผา  $t_2$  (1140/10/1020/ $t_2$ )

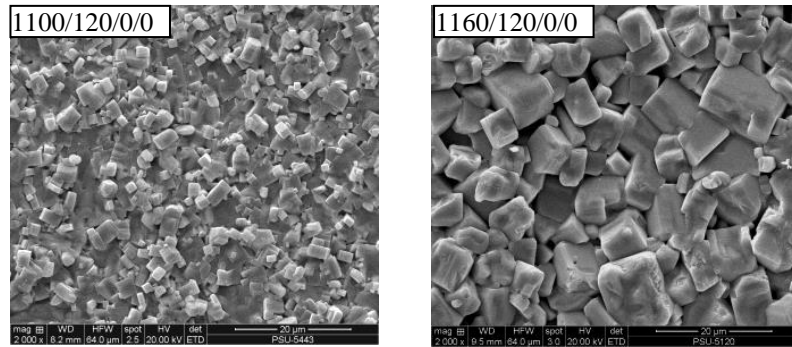
สำหรับการหดตัวของชิ้นงาน พบว่าเมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิเผาซินเตอร์ ( $T_1$ ) แบบ CS ในช่วง  $1100^\circ\text{C}$ - $1140^\circ\text{C}$  เปอร์เซ็นต์การหดตัวมีค่าใกล้เคียงกัน คือ 11% เมื่ออุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้น ( $1160^\circ\text{C}$ ) ค่าเปอร์เซ็นต์การหดตัวเพิ่มขึ้นเป็น 19% เนื่องจากเมื่อเพิ่มอุณหภูมิให้สูงขึ้น ชิ้นงานเกิดการหลอมบางส่วน

สำหรับการหดตัวของเซรามิก NKLN เมื่อทำการเผาซินเตอร์แบบ TSS ที่อุณหภูมิ  $T_1$  เท่ากับ  $1140^\circ\text{C}$  และ  $1160^\circ\text{C}$  พบว่าที่อุณหภูมิ  $1160^\circ\text{C}$  มีค่าเปอร์เซ็นต์การหดตัวที่มากกว่า คือ 12.2 % เนื่องจากเมื่อทำการเผาซินเตอร์ในอุณหภูมิที่สูงขึ้นจึงทำให้ชิ้นงานเกิดการหดตัวได้มากกว่าและส่งผลให้มีค่าความหนาแน่นสูงขึ้น และสามารถลดจำนวนรูพรุนได้ด้วย แต่ที่อุณหภูมิ  $1140^\circ\text{C}$  เกิดการหดตัวที่น้อยเพราะเป็นอุณหภูมิที่ไม่สูงมากนัก ซึ่งสอดคล้องกับความหนาแน่นรูปที่ 3.3 และเมื่อทำการแปรค่าเวลาที่ใช้ในการเผาซินเตอร์  $t_1$  พบว่าเปอร์เซ็นต์การหดตัวที่ไม่ทำการแช่ ( $t_1 = 0$ ) มีค่าน้อย คือ 5.0% เนื่องจากเกรนไม่มีเวลาในการเคลื่อนที่จึงทำให้มีค่าเปอร์เซ็นต์การหดตัวที่น้อย ส่วนเปอร์เซ็นต์การหดตัวที่ทำการแช่ไว้ 10 นาที ( $t_1 = 10$ ) พบว่ามีเปอร์เซ็นต์การหดตัวที่มากกว่าเนื่องจากเกรนมีเวลาในการเคลื่อนที่เข้าหากัน จึงส่งผลให้มีเปอร์เซ็นต์การหดตัวที่มากขึ้นเอง คือ 12.2% ซึ่งสอดคล้องกับค่าความหนาแน่น ดังแสดงในรูปที่ 3.4 สำหรับการแปรค่าอุณหภูมิเผา  $T_2$  และเวลาในการเผา  $t_2$  พบว่าค่าการหดตัวที่ได้มีค่าใกล้เคียงกัน คือ  $\sim 12\%$  แสดงว่า  $T_2$  และ  $t_2$  ที่เพิ่มขึ้นไม่ส่งผลต่อค่าการหดตัว ซึ่งต่างจากค่าความหนาแน่น ดังแสดงในรูปที่ 3.5-3.6

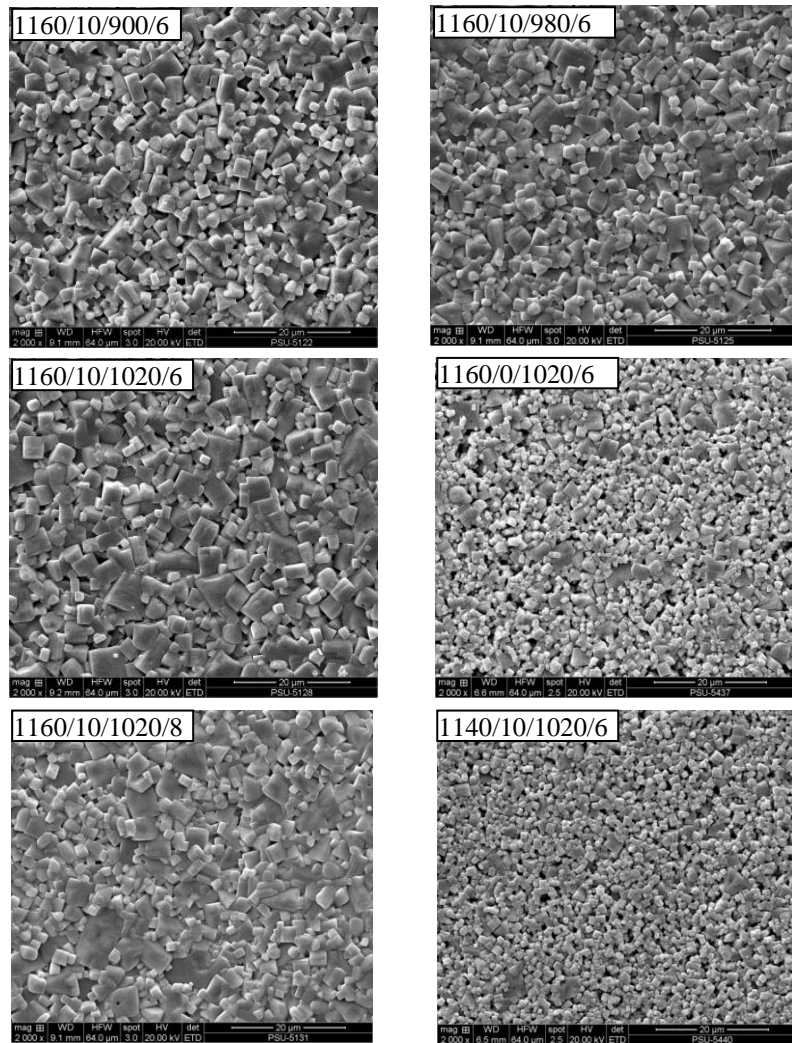
### 3.1.3 ผลการศึกษาโครงสร้างจุลภาคของเซรามิก $(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)_{1-y}\text{Li}_y\text{NbO}_3$

สำหรับโครงสร้างจุลภาค (รูปที่ 3.8) พบว่าลักษณะเกรนเกิดการโตแบบไม่ปกติ คือ มีขนาดเล็กและใหญ่ปะปนกันและมีรูปร่างแบบทรงสี่เหลี่ยมในทุกสารตัวอย่าง โดยเกรนมีขนาดโตขึ้น จัดเรียงตัวแน่นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิแบบ CS จาก  $1100 - 1160^\circ\text{C}$  โดยมีขนาดโตที่สุดประมาณ  $7\ \mu\text{m}$  เมื่อพิจารณาชิ้นงานที่ซินเตอร์แบบ TSS พบว่าเกรนมีขนาดเล็กลงเมื่อเทียบกับการซินเตอร์แบบ CS ซึ่งแสดงว่าการซินเตอร์แบบ

TSS สามารถยับยั้งการโตของเกรนได้ โดยโครงสร้างจุลภาคที่สม่ำเสมอและมีขนาดเกรนประมาณ  $2.6 \mu\text{m}$  พบในตัวอย่างเมื่อซินเตอร์ด้วยเงื่อนไข 1160/10/1020/6



การซินเตอร์แบบ CS



การซินเตอร์แบบ TSS

**รูปที่ 3.8** ภาพถ่าย SEM ของเซรามิก  $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{0.94}\text{Li}_{0.06}\text{NbO}_3$  เมื่อซินเตอร์ภายใต้เงื่อนไขแบบ CS (1100/120/0/0 และ 1160/120/0/0) และ TSS (1160/10/900/6, 1160/10/980/6, 1160/10/1020/6, 1160/0/1020/6, 1160/10/1020/8 และ 1140/10/1020/6)

ตารางที่ 3.1 ขนาดของเกรนของชิ้นงานเซรามิก  $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{0.94}\text{Li}_{0.06}\text{NbO}_3$  ที่เผาซินเตอร์แบบ CS และ TSS

| รูปแบบการเผาซินเตอร์ | เงื่อนไขที่ใช้ในการเผาซินเตอร์ | ขนาดเกรน ( $\mu\text{m}$ ) |
|----------------------|--------------------------------|----------------------------|
| CS                   | 1100/120/0/0                   | $2.05 \pm 0.12$            |
|                      | 1160/120/0/0                   | $4.46 \pm 0.25$            |
| TSS                  | 1160/10/900/6                  | $2.18 \pm 0.08$            |
|                      | 1160/10/980/6                  | $2.23 \pm 0.07$            |
|                      | 1160/10/1020/6                 | $2.64 \pm 0.12$            |
|                      | 1160/10/1020/8                 | $2.36 \pm 0.10$            |
|                      | 1140/10/1020/6                 | $1.39 \pm 0.04$            |
|                      | 1160/0/1020/6                  | $1.64 \pm 0.05$            |

### 3.1.4 ผลการศึกษาสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก $(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)_{1-y}\text{Li}_y\text{NbO}_3$

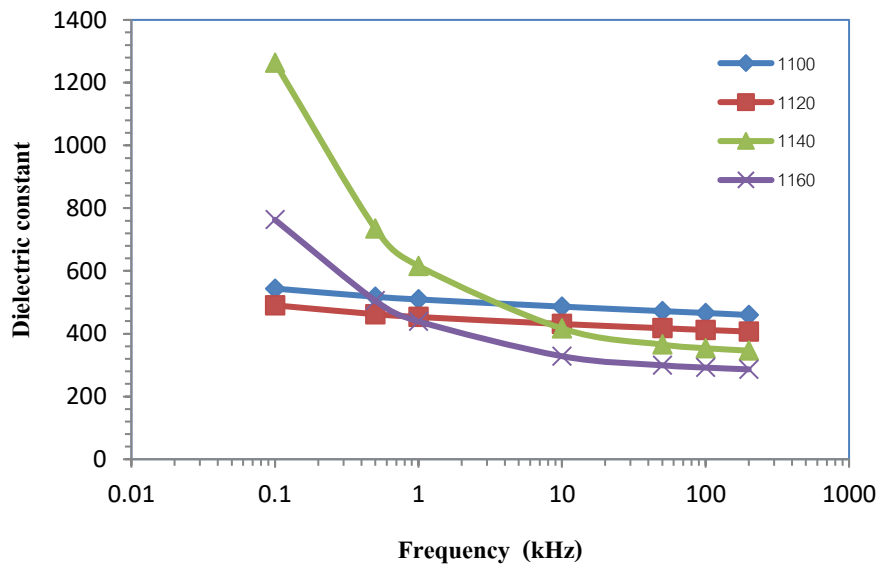
สำหรับค่าสมบัติทางไฟฟ้าทำการศึกษาศสมบัติไดอิเล็กทริก (โดยเลือกชิ้นงานที่มีค่าความหนาแน่นใกล้เคียงกัน มาสุตรละ 2 ชิ้น เมื่อผ่านการทำอิเล็กโทรดแล้ว นำมาทำการศึกษาศสมบัติไดอิเล็กทริก โดยแปรค่าความถี่ (0.1 – 200 kHz) และอุณหภูมิ (อุณหภูมิห้อง – 500 °C ที่ความถี่ 1, 10 และ 100 kHz) ได้ผลการวิจัยดังแสดงในรูปที่ 3.9-3.20 โดยพบว่า ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมีค่าขึ้นอยู่กับความถี่ อุณหภูมิ อุณหภูมิซินเตอร์ และรูปแบบการเผาซินเตอร์

เมื่อพิจารณาสมบัติไดอิเล็กทริกที่ขึ้นกับความถี่ (รูปที่ 3.9-3.14) พบว่า เมื่อความถี่เพิ่มขึ้น เซรามิกมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ( $\epsilon_r$ ) และค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกในรูปของความร้อน (dissipation factor,  $\tan\delta$ ) ลดลง ซึ่งเซรามิกที่มีความหนาแน่นสูงจะมีสมบัติไดอิเล็กทริกที่ดี คือ ชิ้นงานที่ซินเตอร์แบบ CS ที่อุณหภูมิ 1100 °C สำหรับเซรามิกที่ซินเตอร์แบบ TSS เมื่อใช้  $T_1 = 1160$  °C ( $T_1/10/1020/6$ ) หรือ  $t_1 = 10$  นาที ( $1160/t_1/1020/6$ ) จะมีค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกน้อยกว่า และเมื่อแปรค่า  $T_2$  ( $1160/10/T_2/6$ ) พบว่า ค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกน้อยที่สุด เมื่อ  $T_2 = 940$  °C นอกจากนี้การซินเตอร์โดยใช้  $T_1$  ที่ต่ำลงคือ 1140 °C ทำให้ได้สมบัติไดอิเล็กทริกที่ดีกว่าการใช้  $T_1 = 1160$  °C ทั้งนี้เนื่องจากมีค่าความหนาแน่นที่ต่ำกว่าและมีโครงสร้างจุลภาคที่ไม่สม่ำเสมอ

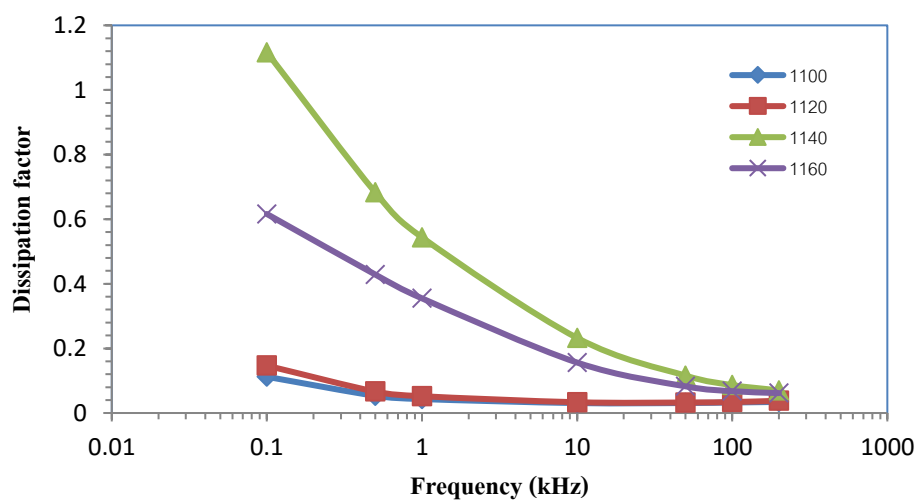
เมื่อพิจารณาสมบัติไดอิเล็กทริกที่ขึ้นกับอุณหภูมิ (รูปที่ 3.15-3.20) พบว่า เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกจะเพิ่มขึ้นจนถึงจุดๆ หนึ่งซึ่งเป็นจุดสูงสุดของพีค โดยเซรามิกแสดงพีคการเปลี่ยนแปลงของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกขึ้นที่อุณหภูมิ transition 2 อุณหภูมิ ซึ่งพีคแรกจะบ่งบอกถึงการเปลี่ยนแปลงเฟสจาก orthorhombic ไปสู่ tetragonal ( $T_{O-T}$ ) และพีคที่สองจะบ่งบอกถึงการเปลี่ยนแปลงเฟสจาก tetragonal ไปสู่ cubic ( $T_C$ ) และหลังจากนั้นค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมีค่าลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น โดยพบว่าทั้ง  $T_{O-T}$  และ  $T_C$  ของชิ้นงานที่ซินเตอร์แบบ CS มีทิศทางที่ไม่แน่นอน แสดงลักษณะ composition inhomogeneity เมื่อเพิ่มอุณหภูมิซินเตอร์  $T_1$  ซึ่งแสดงว่าสัดส่วนองค์ประกอบทางเคมีส่งผลต่ออุณหภูมิการเปลี่ยนแปลงเฟสอย่างมี

นัยสำคัญ สำหรับชิ้นงานที่ซินเตอร์แบบ TSS พบว่า ทั้ง  $T_{O-T}$  และ  $T_C$  มีค่าเพิ่มขึ้น ดังตารางที่ 3.2-3.7 นอกจากนี้ พบว่า ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ( $\epsilon_r$ ) มีค่าลดลง เมื่อเพิ่มอุณหภูมิ  $T_1$  และ  $T_2$  ทั้งนี้เนื่องจากการเพิ่มขึ้นของขนาดเกรน ในขณะที่  $T_{O-T}$  มีค่าลดลง และ  $T_C$  มีค่าเพิ่มขึ้น เมื่อเพิ่มเวลา  $t_1$  และ  $t_2$

สำหรับการศึกษาอุณหภูมิการเปลี่ยนแปลงเฟสเฟอร์โรอิเล็กทริก-พาราอิเล็กทริกของเซรามิก  $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{0.94}\text{Li}_{0.06}\text{NbO}_3$  พบว่ามีลักษณะสอดคล้องกับการศึกษาสมบัติไดอิเล็กทริกเทียบอุณหภูมิ

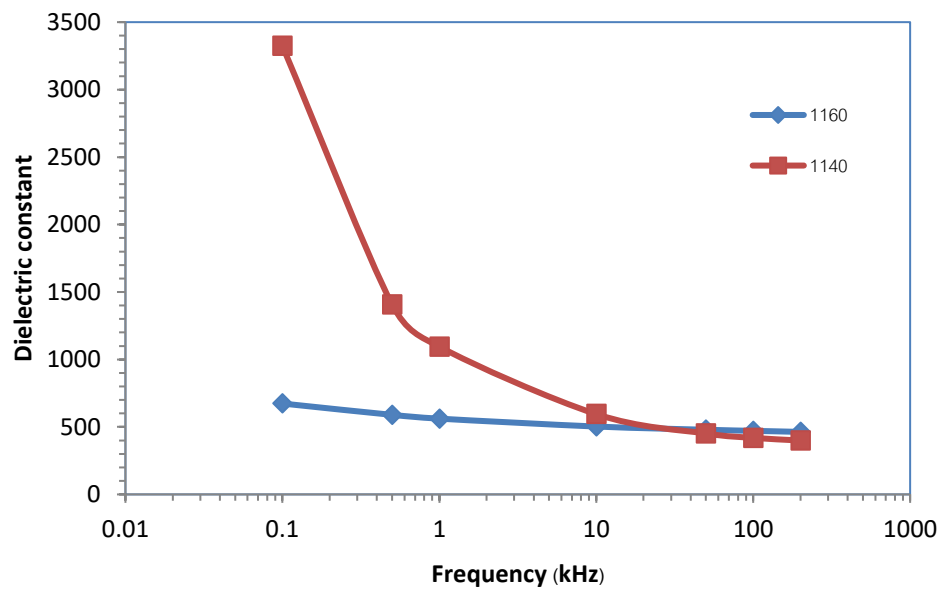


(ก)

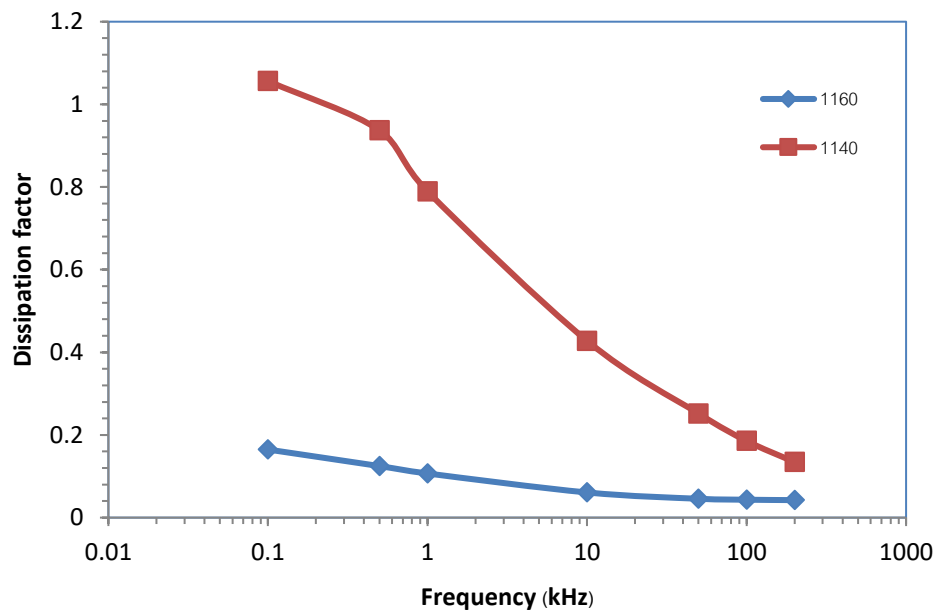


(ข)

รูปที่ 3.9 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ก) และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก (ข) เทียบกับความถี่ของเซรามิกในระบบ  $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{0.94}\text{Li}_{0.06}\text{NbO}_3$  เมื่อเผาซินเตอร์แบบ CS

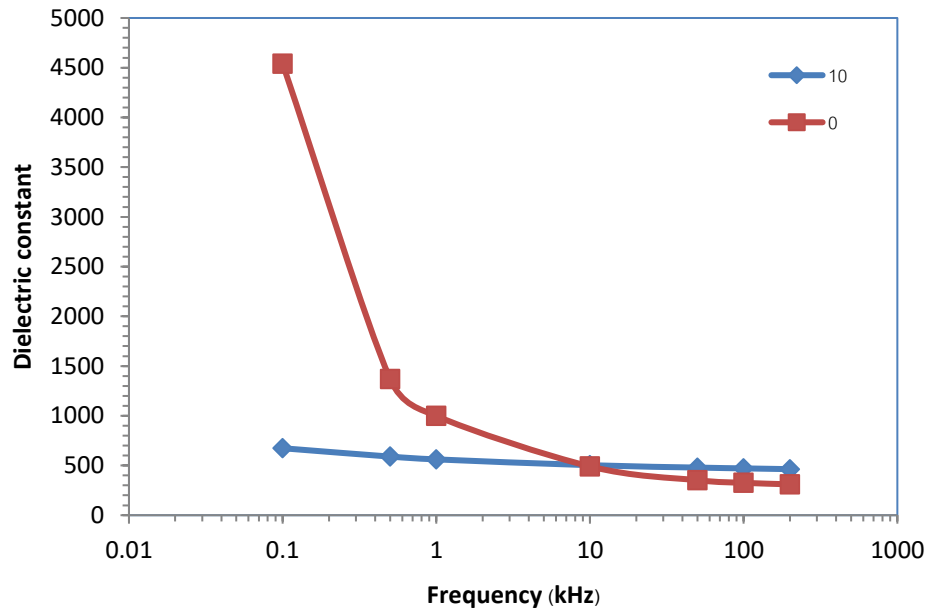


(ก)

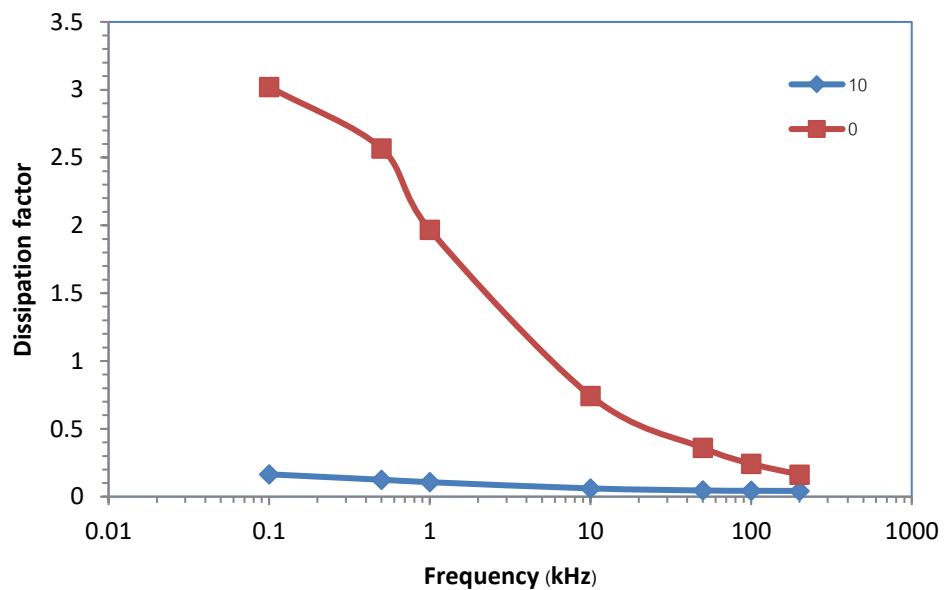


(ข)

รูปที่ 3.10 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ก) และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก (ข) เทียบกับความถี่ของเซรามิก  $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{0.94}\text{Li}_{0.06}\text{NbO}_3$  เมื่อเผาซินเตอร์แบบ TSS โดยการแปรค่าอุณหภูมิ  $T_1$  ( $T_1/10/1020/6$ )

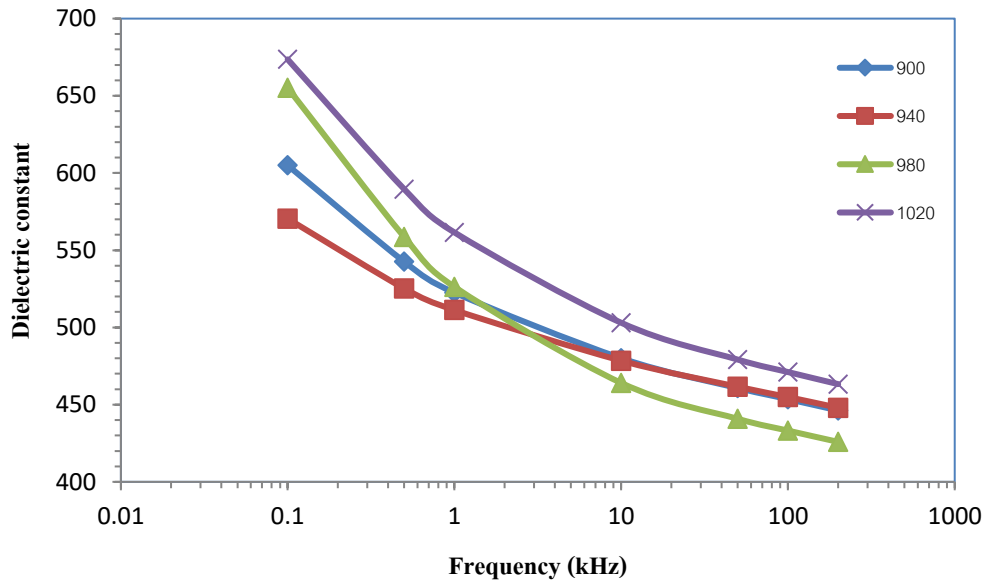


(ก)

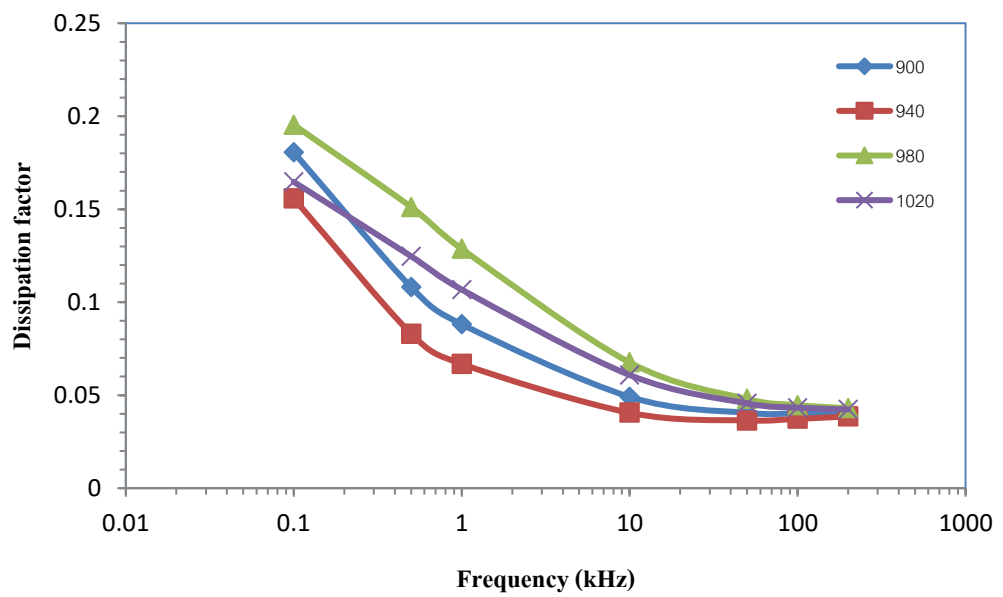


(ข)

รูปที่ 3.11 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ก) และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก (ข) เทียบกับความถี่ของเซรามิก  $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{0.94}\text{Li}_{0.06}\text{NbO}_3$  เมื่อเผาซินเตอร์แบบ TSS โดยการแปรค่าเวลาเผาแช่  $t_1$  คือ ไม่เผาแช่ (0) และแช่นาน 10 นาที ( $1160/t_1/1020/6$ )

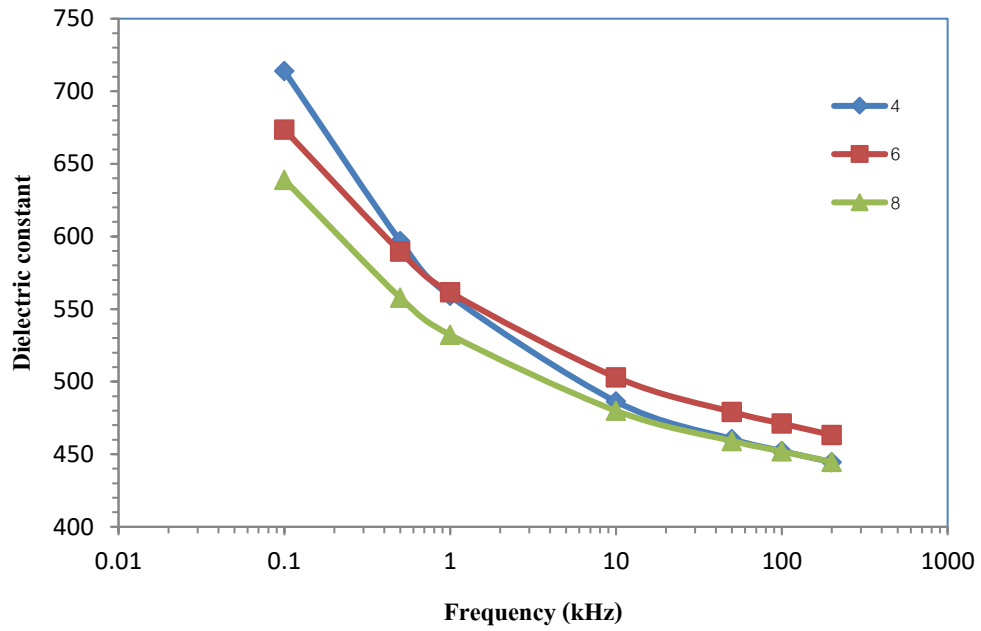


(ก)

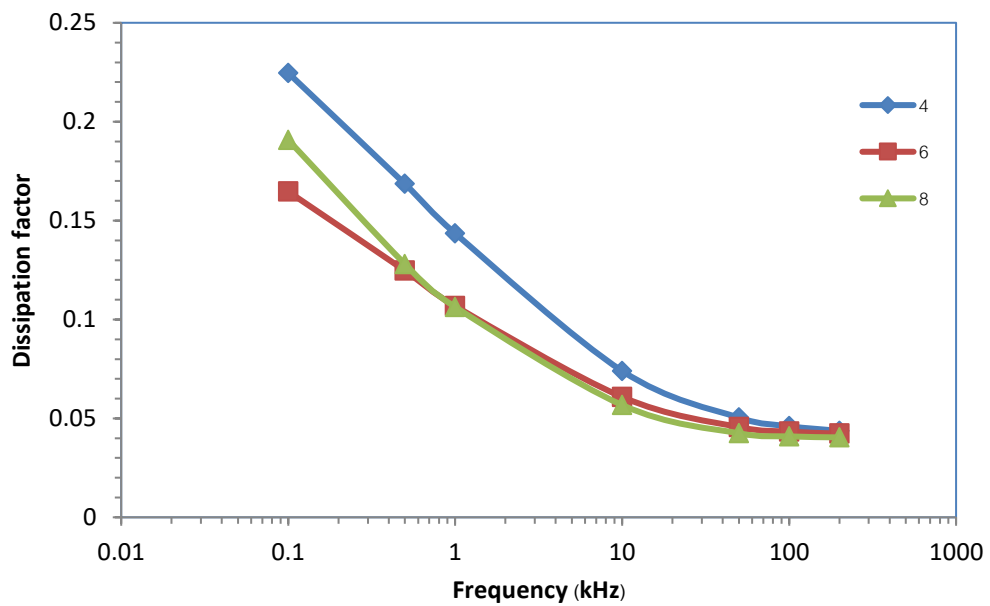


(ข)

รูปที่ 3.12 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ก) และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก (ข) เทียบกับความถี่ของเซรามิก  $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{0.94}\text{Li}_{0.06}\text{NbO}_3$  เมื่อเผาซินเตอร์แบบ TSS โดยแปรค่าอุณหภูมิ  $T_2$  (1160/10/ $T_2$ /6)



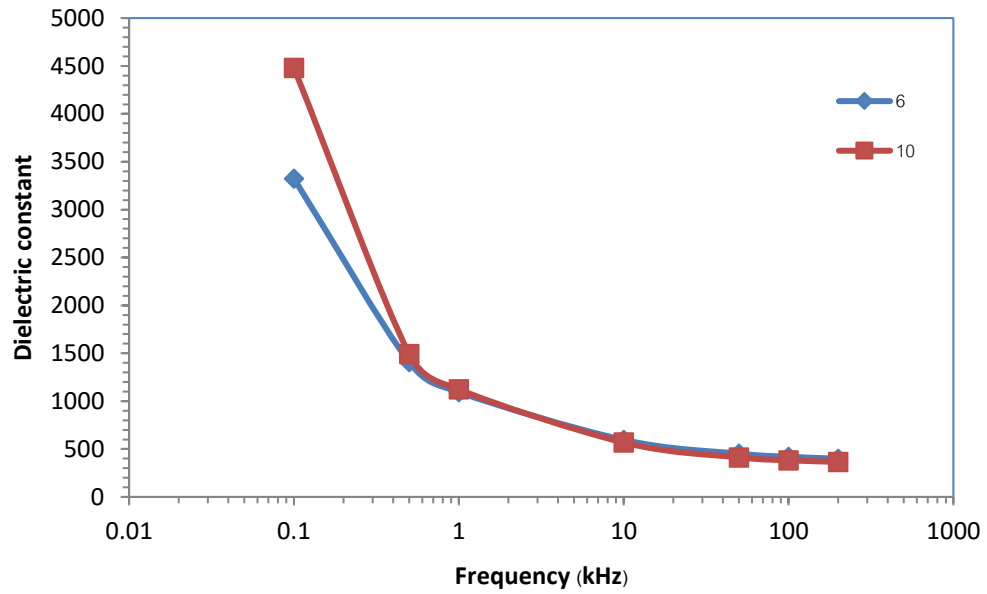
(ก)



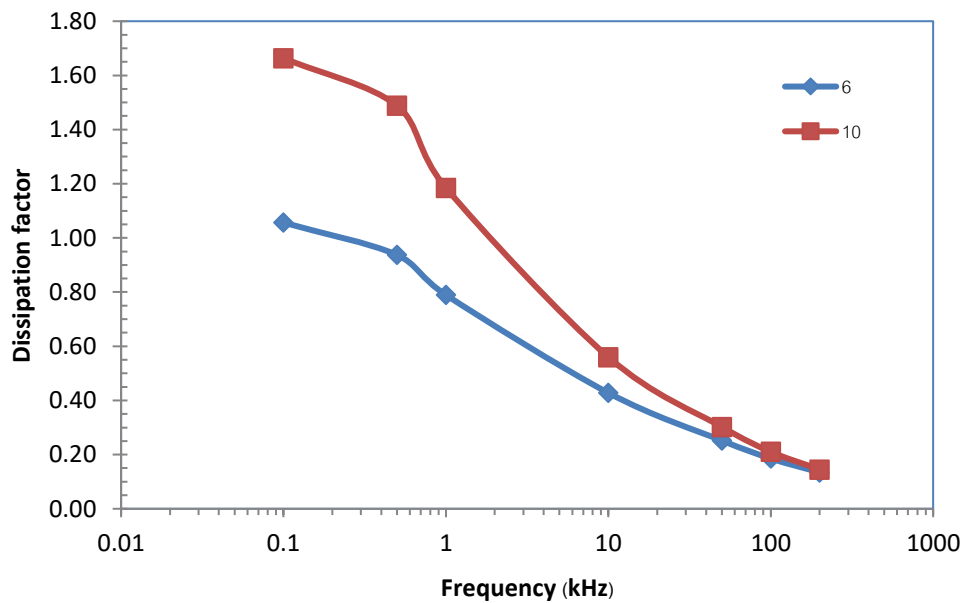
(ข)

รูปที่ 3.13 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ก) และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก (ข) เทียบกับความถี่ของเซรามิก ( $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{0.94}\text{Li}_{0.06}\text{NbO}_3$ ) เมื่อเผาซินเตอร์แบบ TSS โดยการแปรค่าเวลาเผา  $t_2$  นาน 4, 6 และ 8 ชั่วโมง (1160/10/1020/ $t_2$ )



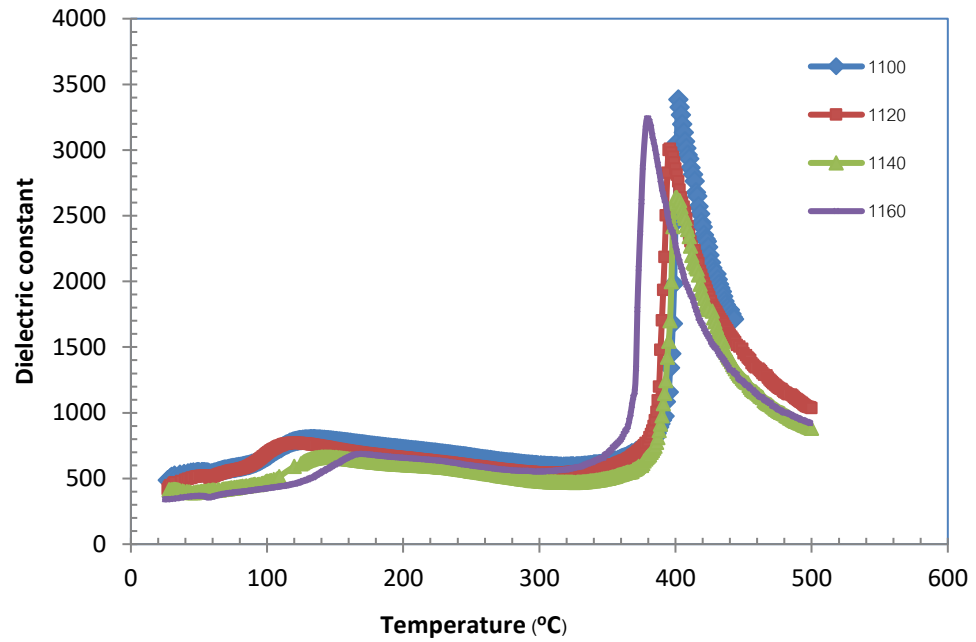


(ก)

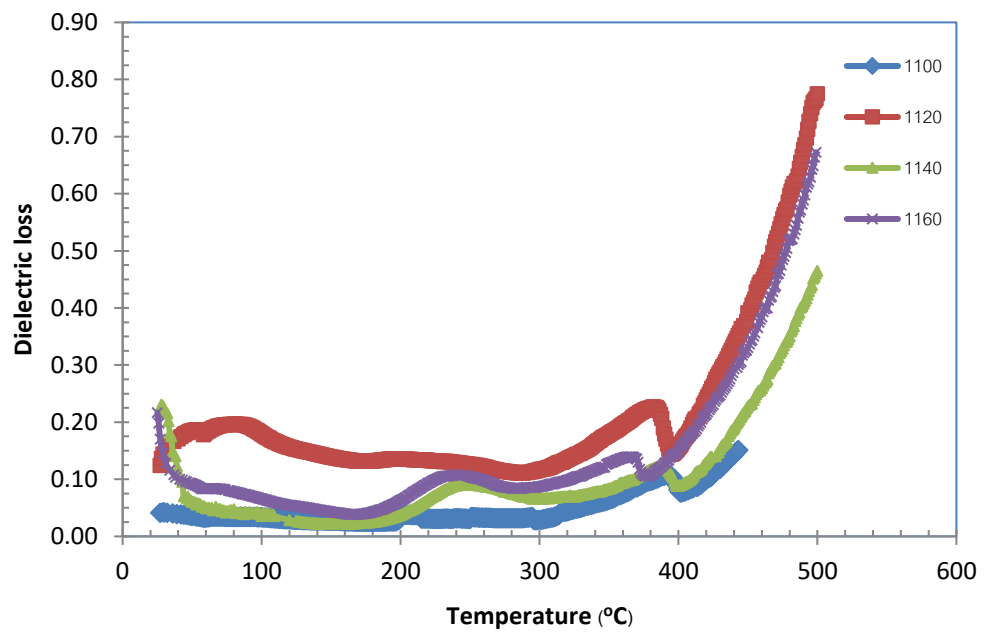


(ข)

รูปที่ 3.14 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ก) และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก (ข) เทียบกับความถี่ของเซรามิก  $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{Li}_{0.94}\text{Li}_{0.06}\text{NbO}_3$  เมื่อเผาซินเตอร์แบบ TSS โดยการแปรค่าเวลาเผาแช่  $t_2$  นาน 6 และ 10 ชั่วโมง (1140/10/1020/ $t_2$ )

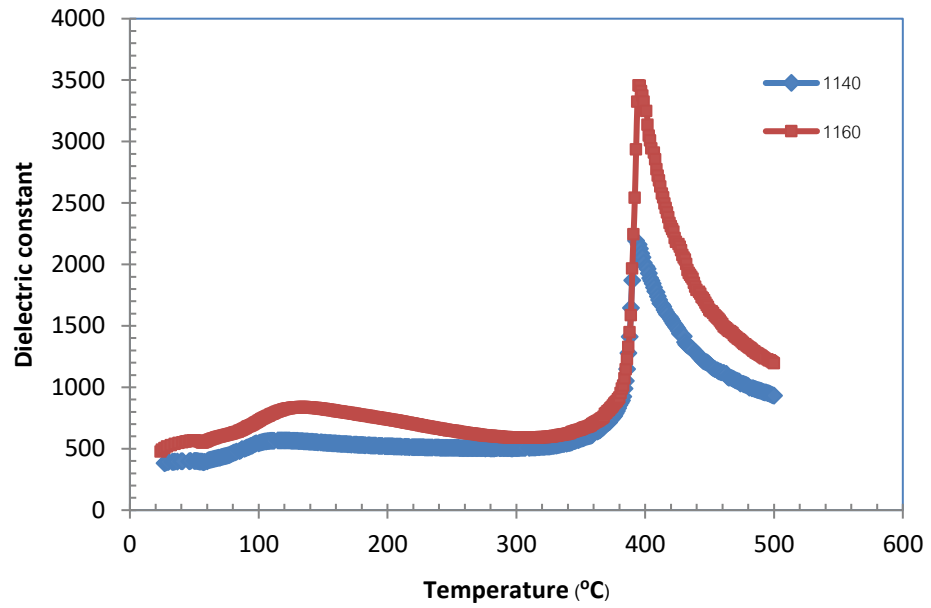


(ก)

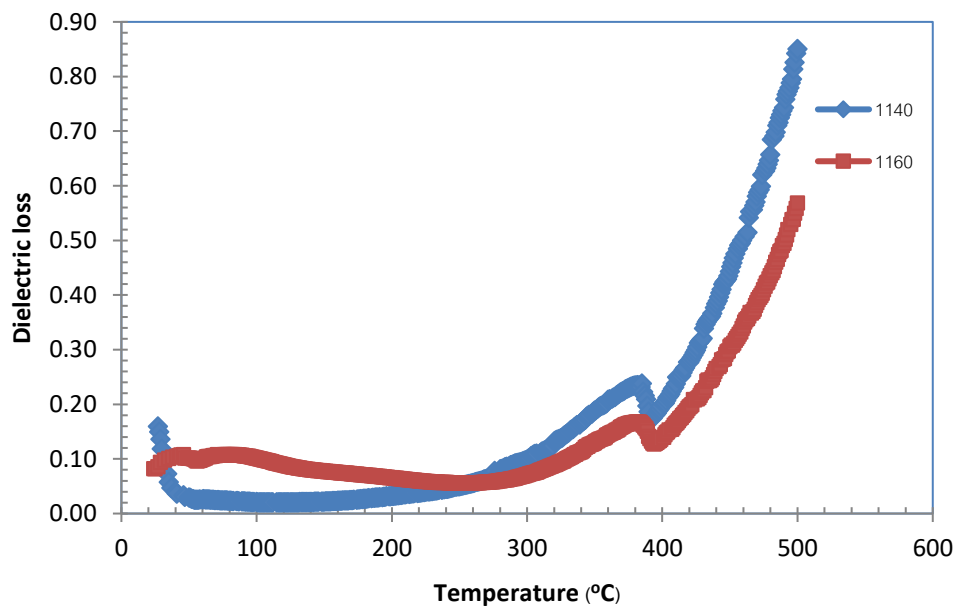


(ข)

รูปที่ 3.15 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่ขึ้นกับอุณหภูมิของเซรามิกในระบบ  $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{0.94}\text{Li}_{0.06}\text{NbO}_3$  เมื่อซินเตอร์ภายใต้เงื่อนไขแบบ CS เมื่อวัดที่ความถี่ 10 kHz

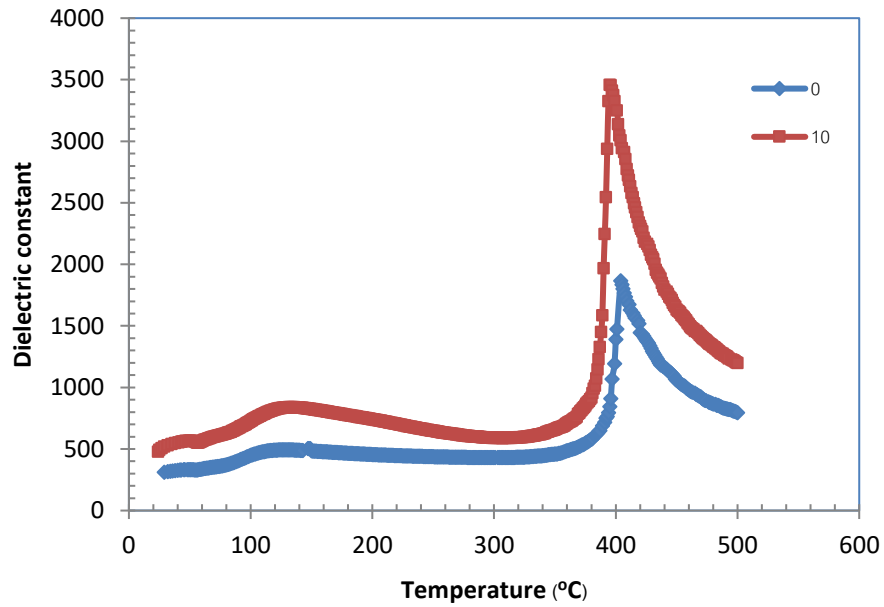


(ก)

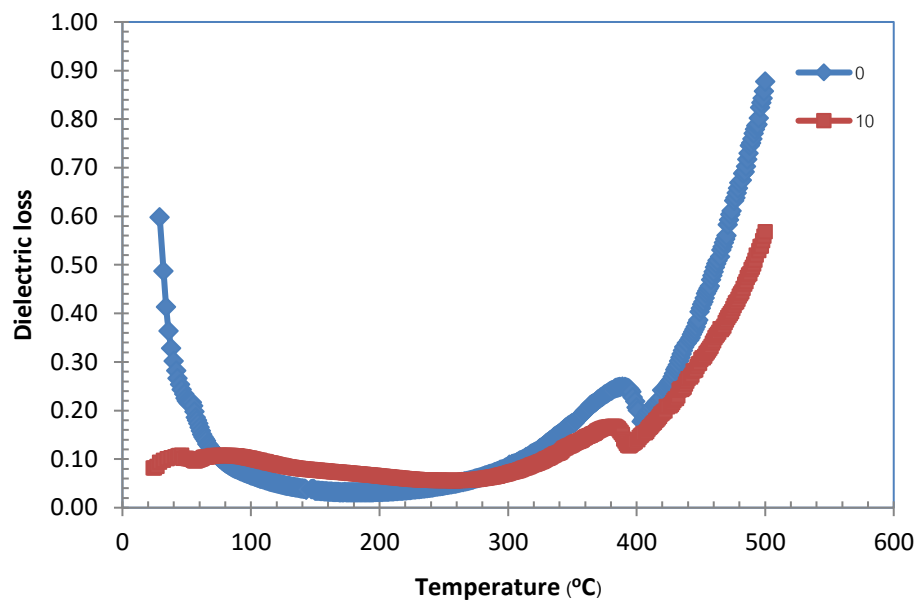


(ข)

รูปที่ 3.16 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่ขึ้นกับอุณหภูมิของเซรามิกในระบบ  $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{0.94}\text{Li}_{0.06}\text{NbO}_3$  เมื่อซินเตอร์ภายใต้เงื่อนไขแบบ TSS โดยการแปรค่าอุณหภูมิ  $T_1$  คือ 1140 และ 1160 °C ( $T_1/10/1020/6$ ) เมื่อวัดที่ความถี่ 10 kHz

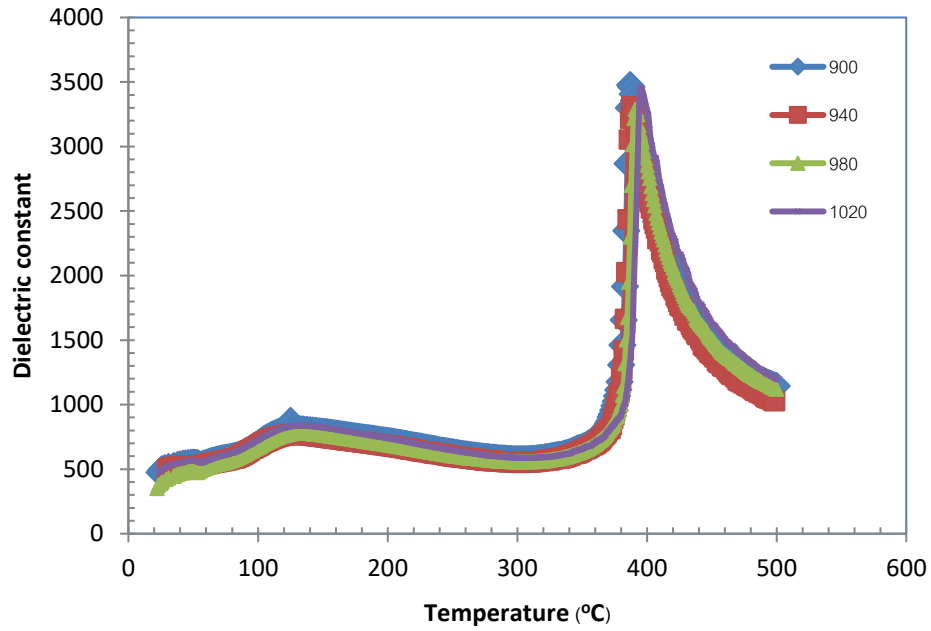


(ก)

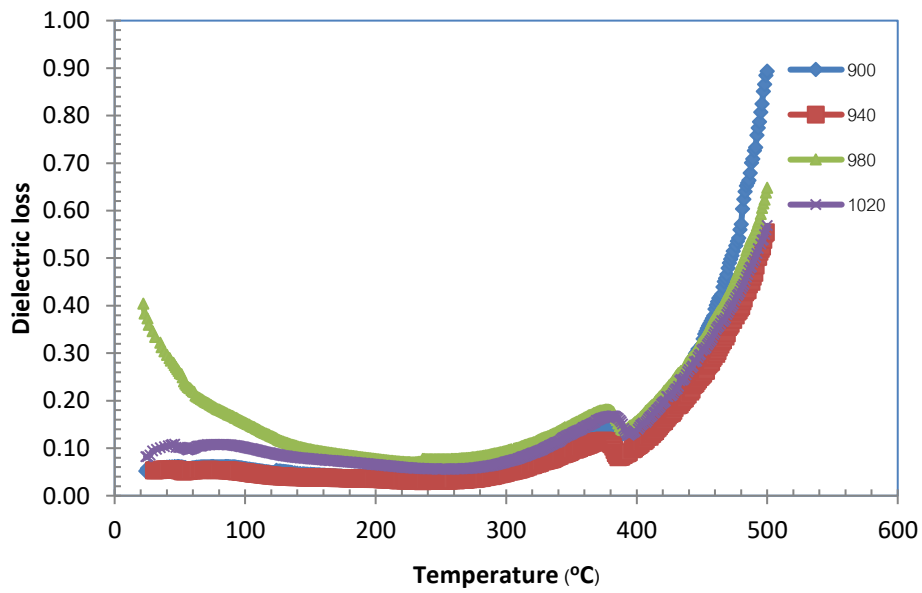


(ข)

รูปที่ 3.17 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่ขึ้นกับอุณหภูมิของเซรามิกในระบบ  $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{0.94}\text{Li}_{0.06}\text{NbO}_3$  เมื่อซินเตอร์ภายใต้เงื่อนไขแบบ TSS โดยการแปรค่าเวลาเผาแช่  $t_1$  คือ ไม่เผาแช่ (0) และ 10 นาที ( $1160/t_1/1020/6$ ) เมื่อวัดที่ความถี่ 10 kHz

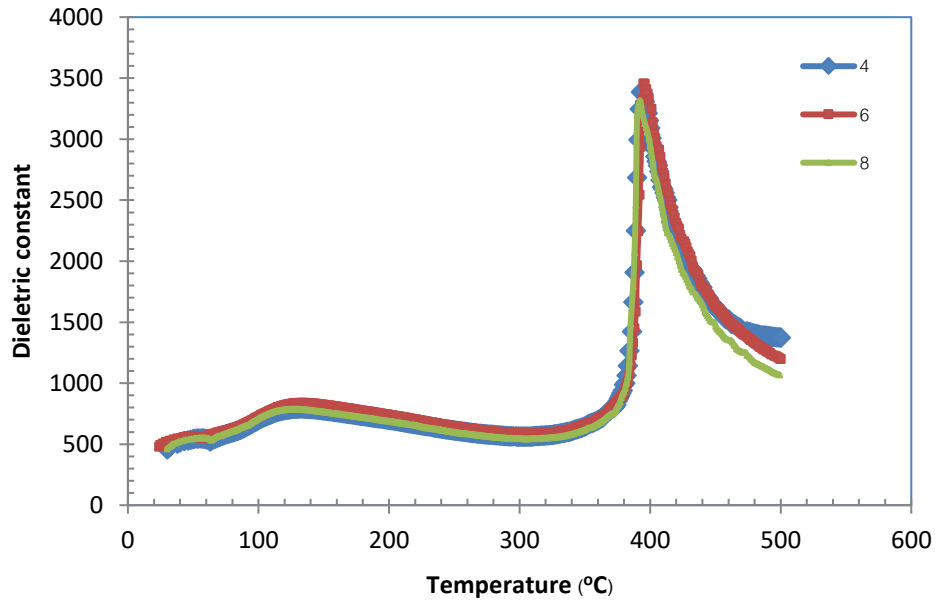


(ก)

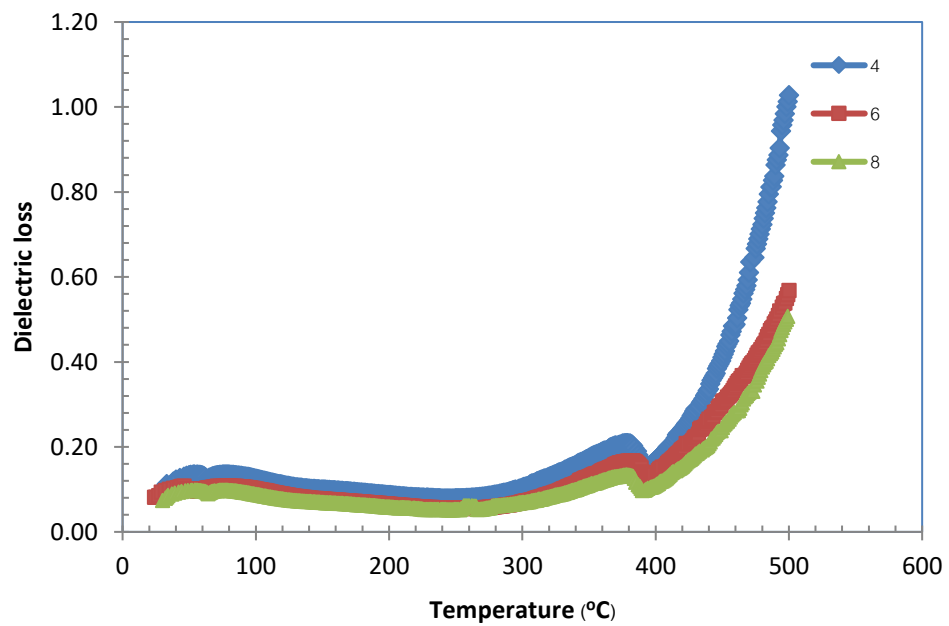


(ข)

รูปที่ 3.18 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่ขึ้นกับอุณหภูมิของเซรามิกในระบบ  $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{0.94}\text{Li}_{0.06}\text{NbO}_3$  เมื่อซินเตอร์ภายใต้เงื่อนไขแบบ TSS โดยการแปรค่าอุณหภูมิ  $T_2$  คือ 900, 940, 980 และ 1020 °C ( $1160/10/t_1/6$ ) เมื่อวัดที่ความถี่ 10 kHz

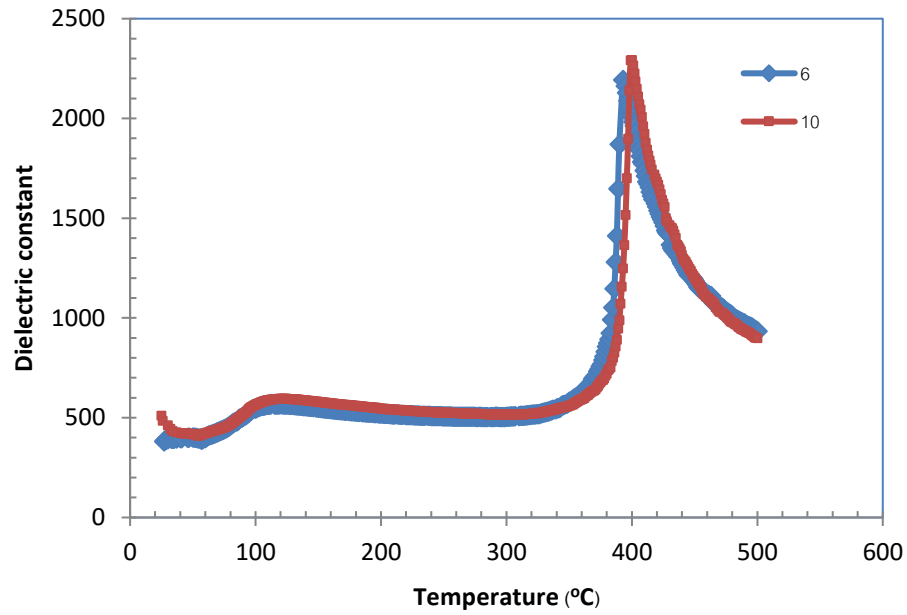


(ก)

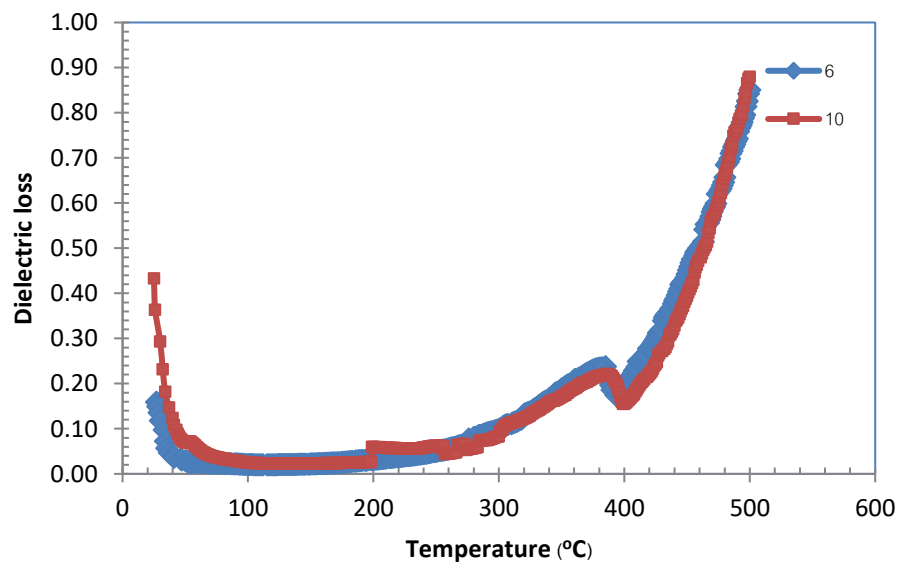


(ข)

รูปที่ 3.19 ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่ขึ้นกับอุณหภูมิของเซรามิกในระบบ  $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{0.94}\text{Li}_{0.06}\text{NbO}_3$  เมื่อซินเตอร์ภายใต้เงื่อนไขแบบ TSS โดยการแปรค่าเวลาเผาแช่  $t_2$  นาน 4, 6 และ 8 ชั่วโมง (1160/10/1020/ $t_2$ ) เมื่อวัดที่ความถี่ 10 kHz



(ก)



(ข)

รูปที่ 3.20 ค่าคงที่ได้อิเล็กทรอนิกส์ที่ขึ้นกับอุณหภูมิของเซรามิกในระบบ  $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{0.94}\text{Li}_{0.06}\text{NbO}_3$  เมื่อซินเตอร์ภายใต้เงื่อนไขแบบ TSS โดยการแปรค่าเวลาเผาแช่  $t_2$  นาน 6 และ 10 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ  $T_1$  1140 °C (1140/10/1020/ $t_2$ ) เมื่อวัดที่ความถี่ 10 kHz

**ตารางที่ 3.2** ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกและอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสของชั้นเซรามิก  $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{0.94}\text{Li}_{0.06}\text{NbO}_3$  เมื่อเผาซินเตอร์แบบ CS ที่อุณหภูมิ 1100/120/0/0, 1120/120/0/0, 1140/120/0/0 และ 1160/120/0/0 เมื่อวัดที่ความถี่ 1, 10 และ 100 kHz

| ความถี่ (kHz) | อุณหภูมิซินเตอร์, $T_1$ (°C) | $T_{O-T}$ (°C) | $\epsilon_r(T_{O-T})$ | $\tan\delta(T_{O-T})$ | $T_C$ (°C) | $\epsilon_r(T_C)$ | $\tan\delta(T_C)$ |
|---------------|------------------------------|----------------|-----------------------|-----------------------|------------|-------------------|-------------------|
| 1             | 1100                         | 130            | 821.2                 | 0.0230                | 402        | 3826.8            | 0.2959            |
|               | 1120                         | 117            | 1029.2                | 0.3062                | 396        | 3981.1            | 0.5487            |
|               | 1140                         | 144            | 678.1                 | 0.0241                | 401        | 3162.3            | 0.3627            |
|               | 1160                         | 168            | 731.2                 | 0.0721                | 380        | 3974.5            | 0.3450            |
| 10            | 1100                         | 132            | 798.1                 | 0.0283                | 402        | 3384.1            | 0.0767            |
|               | 1120                         | 121            | 770.6                 | 0.1557                | 396        | 3009.6            | 0.1457            |
|               | 1140                         | 142            | 663.2                 | 0.0224                | 401        | 2638.2            | 0.0896            |
|               | 1160                         | 167            | 686.3                 | 0.0383                | 379        | 3240.6            | 0.1057            |
| 100           | 1100                         | 132            | 768.0                 | 0.1069                | 402        | 3217.8            | 0.1478            |
|               | 1120                         | 123            | 681.3                 | 0.0601                | 396        | 2859.0            | 0.0413            |
|               | 1140                         | 142            | 644.2                 | 0.0229                | 401        | 2534.6            | 0.0672            |
|               | 1160                         | 167            | 657.1                 | 0.0307                | 379        | 3038.8            | 0.0854            |

**ตารางที่ 3.3** ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกและอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสของเซรามิก  $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{0.94}\text{Li}_{0.06}\text{NbO}_3$  เมื่อซินเตอร์แบบ TSS โดยใช้เงื่อนไข คือ  $T_1/10/1020/6$  เมื่อวัดที่ความถี่ 1, 10 และ 100 kHz

| ความถี่ (kHz) | อุณหภูมิซินเตอร์, $T_1$ (°C) | $T_{O-T}$ (°C) | $\epsilon_r(T_{O-T})$ | $\tan\delta(T_{O-T})$ | $T_C$ (°C) | $\epsilon_r(T_C)$ | $\tan\delta(T_C)$ |
|---------------|------------------------------|----------------|-----------------------|-----------------------|------------|-------------------|-------------------|
| 1             | 1140                         | 117            | 585.1                 | 0.0303                | 393        | 2898.6            | 0.5668            |
|               | 1160                         | 129            | 978.0                 | 0.1475                | 396        | 4406.0            | 0.3913            |
| 10            | 1140                         | 115            | 566.2                 | 0.0203                | 393        | 2192.9            | 0.1746            |
|               | 1160                         | 132            | 837.2                 | 0.0829                | 395        | 3456.4            | 0.1281            |
| 100           | 1140                         | 112            | 551.2                 | 0.0213                | 394        | 2008.0            | 0.1714            |
|               | 1160                         | 133            | 773.3                 | 0.051                 | 395        | 3220.6            | 0.1165            |



ตารางที่ 3.4 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกและอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสของเซรามิก  $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{0.94}\text{Li}_{0.06}\text{NbO}_3$  เมื่อซินเตอร์แบบ TSS โดยใช้เงื่อนไข คือ  $1160/t_1/1020/6$  เมื่อวัดที่ ความถี่ 1, 10 และ 100 kHz

| ความถี่ (kHz) | เวลา, $t_1$ (min) | $T_{O-T}$ (°C) | $\epsilon_r(T_{O-T})$ | $\tan\delta(T_{O-T})$ | $T_C$ (°C) | $\epsilon_r(T_C)$ | $\tan\delta(T_C)$ |
|---------------|-------------------|----------------|-----------------------|-----------------------|------------|-------------------|-------------------|
| 1             | 0                 | 123            | 511.2                 | 0.0419                | 404        | 2509.6            | 0.7989            |
|               | 10                | 129            | 978.0                 | 0.1475                | 396        | 4406.0            | 0.3913            |
| 10            | 0                 | 127            | 492.0                 | 0.0456                | 404        | 1865.6            | 0.1772            |
|               | 10                | 132            | 837.2                 | 0.0829                | 395        | 3456.4            | 0.1281            |
| 100           | 0                 | 143            | 459.4                 | 0.1633                | 402        | 1721.1            | 0.1084            |
|               | 10                | 133            | 773.3                 | 0.051                 | 395        | 3220.6            | 0.1165            |

ตารางที่ 3.5 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกและอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสของเซรามิก  $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{0.94}\text{Li}_{0.06}\text{NbO}_3$  เมื่อซินเตอร์แบบ TSS โดยใช้เงื่อนไข คือ  $1160/10/T_2/6$  เมื่อวัดที่ ความถี่ 1, 10 และ 100 kHz

| ความถี่ (kHz) | อุณหภูมิซินเตอร์, $T_2$ (°C) | $T_{O-T}$ (°C) | $\epsilon_r(T_{O-T})$ | $\tan\delta(T_{O-T})$ | $T_C$ (°C) | $\epsilon_r(T_C)$ | $\tan\delta(T_C)$ |
|---------------|------------------------------|----------------|-----------------------|-----------------------|------------|-------------------|-------------------|
| 1             | 900                          | 126            | 874.2                 | 0.0797                | 388        | 4166.3            | 0.3314            |
|               | 940                          | 126            | 767.1                 | 0.0408                | 388        | 3306.0            | 0.0815            |
|               | 980                          | 126            | 928.1                 | 0.1689                | 392        | 4239.1            | 0.4126            |
|               | 1020                         | 129            | 978.0                 | 0.1475                | 396        | 4406.0            | 0.3913            |
| 10            | 900                          | 125            | 874.0                 | 0.0518                | 387        | 3474.9            | 0.1276            |
|               | 940                          | 126            | 767.1                 | 0.0408                | 388        | 3312.3            | 0.0816            |
|               | 980                          | 130            | 779.4                 | 0.1125                | 391        | 3287.1            | 0.1393            |
|               | 1020                         | 132            | 837.2                 | 0.0829                | 395        | 3456.4            | 0.1281            |
| 100           | 900                          | 122            | 763.7                 | 0.0605                | 387        | 2862.1            | 0.4024            |
|               | 940                          | 126            | 767.1                 | 0.0407                | 388        | 3316.5            | 0.0816            |
|               | 980                          | 144            | 691.1                 | 0.1732                | 391        | 3029.7            | 0.1506            |
|               | 1020                         | 133            | 773.3                 | 0.0533                | 395        | 3220.6            | 0.1165            |

**ตารางที่ 3.6** ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกและอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสของเซรามิก  $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{0.94}\text{Li}_{0.06}\text{NbO}_3$  เมื่อซินเตอร์แบบ TSS โดยใช้เงื่อนไข คือ 1160/10/1020/ $t_2$  เมื่อวัดที่ ความถี่ 1, 10 และ 100 kHz

| ความถี่ (kHz) | เวลาแช่, $t_2$ (h) | $T_{O-T}$ (°C) | $\epsilon_r$ ( $T_{O-T}$ ) | $\tan\delta$ ( $T_{O-T}$ ) | $T_C$ (°C) | $\epsilon_r$ ( $T_C$ ) | $\tan\delta$ ( $T_C$ ) |
|---------------|--------------------|----------------|----------------------------|----------------------------|------------|------------------------|------------------------|
| 1             | 4                  | 125            | 966.1                      | 0.2049                     | 394        | 4477.9                 | 0.4472                 |
|               | 6                  | 129            | 978.1                      | 0.1475                     | 396        | 4406.0                 | 0.3913                 |
|               | 8                  | 120            | 906.6                      | 0.1462                     | 393        | 3991.0                 | 0.3278                 |
| 10            | 4                  | 131            | 792.0                      | 0.1050                     | 394        | 3398.8                 | 0.1531                 |
|               | 6                  | 132            | 837.2                      | 0.0829                     | 395        | 3456.4                 | 0.1281                 |
|               | 8                  | 125            | 787.0                      | 0.0756                     | 392        | 3314.2                 | 0.0985                 |
| 100           | 4                  | 130            | 719.2                      | 0.0522                     | 393        | 3135.8                 | 0.0809                 |
|               | 6                  | 133            | 773.3                      | 0.0533                     | 395        | 3220.6                 | 0.1165                 |
|               | 8                  | 127            | 733.0                      | 0.0422                     | 392        | 3146.7                 | 0.0843                 |

**ตารางที่ 3.7** ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกและอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสของเซรามิก  $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{0.94}\text{Li}_{0.06}\text{NbO}_3$  เมื่อซินเตอร์แบบ TSS โดยใช้เงื่อนไข คือ 1140/10/1020/ $t_2$  เมื่อวัดที่ ความถี่ 1, 10 และ 100 kHz

| ความถี่ (kHz) | เวลาแช่, $t_2$ (h) | $T_{O-T}$ (°C) | $\epsilon_r$ ( $T_{O-T}$ ) | $\tan\delta$ ( $T_{O-T}$ ) | $T_C$ (°C) | $\epsilon_r$ ( $T_C$ ) | $\tan\delta$ ( $T_C$ ) |
|---------------|--------------------|----------------|----------------------------|----------------------------|------------|------------------------|------------------------|
| 1             | 6                  | 117            | 585.1                      | 0.0303                     | 393        | 2898.6                 | 0.5668                 |
|               | 10                 | 120            | 617.1                      | 0.0382                     | 400        | 2974.1                 | 0.5593                 |
| 10            | 6                  | 115            | 566.2                      | 0.0203                     | 400        | 2192.9                 | 0.1746                 |
|               | 10                 | 119            | 594.2                      | 0.0226                     | 393        | 2291.7                 | 0.1551                 |
| 100           | 6                  | 112            | 551.2                      | 0.0213                     | 394        | 2008.0                 | 0.1714                 |
|               | 10                 | 118            | 578.1                      | 0.0231                     | 399        | 2132.5                 | 0.1453                 |

### 3.1.5 ผลการศึกษาสมบัติเพียโซอิเล็กทริกของเซรามิก $(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)_{1-y}\text{Li}_y\text{NbO}_3$

สำหรับสมบัติเพียโซอิเล็กทริกของเซรามิก  $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{0.94}\text{Li}_{0.06}\text{NbO}_3$  พบว่าค่า  $d_{33}$  มีค่าขึ้นอยู่กับอุณหภูมิซินเตอร์ เวลาที่ใช้ในการซินเตอร์ และรูปแบบการเผาซินเตอร์ ดังแสดงในตารางที่ 3.8 โดยเซรามิกที่เตรียมแบบ TSS โดยใช้เงื่อนไข 1160/10/940/6 มีค่า  $d_{33}$  สูงที่สุด คือ 168 pC/N ทั้งนี้เนื่องจากมีความหนาแน่นสูงและมี electrical resistivity ที่ดี ทำให้โพลลิงให้่ง่าย และมี  $k_p$  เท่ากับ 40% สำหรับชิ้นงานที่ซินเตอร์แบบ CS นั้น มีค่า  $d_{33}$  ต่ำกว่าชิ้นงานที่ซินเตอร์แบบ TSS (129 pC/N) เนื่องจากมีการระเหยของสารตั้งต้นที่อุณหภูมิสูง

ตารางที่ 3.8 ค่าสัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริก (piezoelectric constant,  $d_{33}$ ) ของเซรามิก

$(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{0.94}\text{Li}_{0.06}\text{NbO}_3$  เมื่อซินเตอร์ภายใต้เงื่อนไขแบบ CS และ TSS

| Samples | Sintering condition | $d_{33}$ (pC/N) |     |
|---------|---------------------|-----------------|-----|
| CS-     | 1100/120/0/0        | 129             |     |
|         | sample              | 1120/120/0/0    | 116 |
|         |                     | 1140/120/0/0    | 114 |
|         |                     | 1160/120/0/0    | 95  |
| TSS-    | 1160/10/900/6       | 163             |     |
|         | sample              | 1160/10/940/6   | 168 |
|         |                     | 1160/10/980/6   | 150 |
|         |                     | 1160/10/1020/6  | 145 |
|         |                     | 1160/10/1020/4  | 117 |
|         |                     | 1160/10/1020/8  | 105 |
|         |                     | 1140/10/1020/6  | 100 |
|         | 1140/10/1020/4      | 115             |     |

### 3.2 ผลการศึกษาเซรามิกในระบบที่มี $BaTi_{1-x}Sn_xO_3$ เป็นองค์ประกอบหลัก

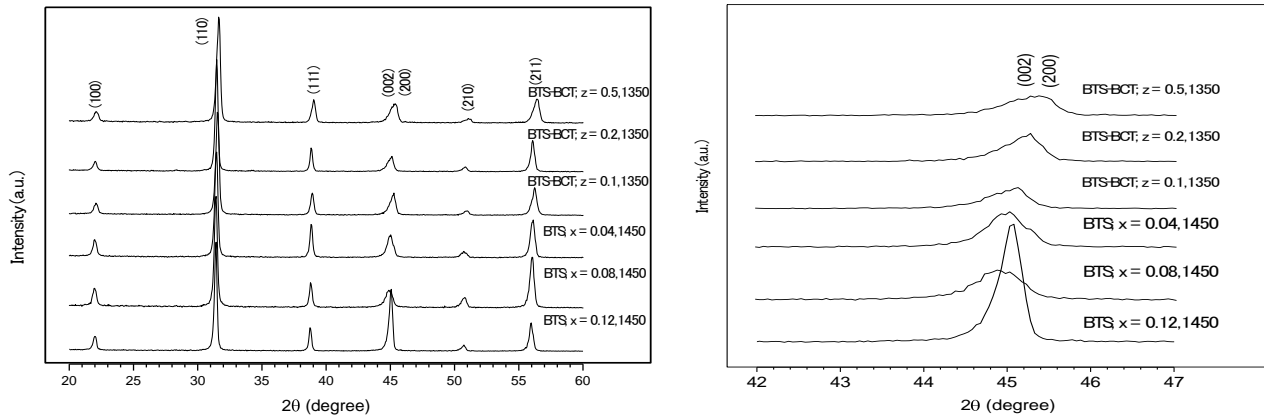
ได้ทำการเตรียมสารตัวอย่างในระบบ  $BaTi_{1-x}Sn_xO_3$  เมื่อ  $x = 0.04, 0.08$  และ  $0.12$  และ  $(1-z)Ba(Ti_{0.85}Sn_{0.12})O_3-zBa_{0.7}Ca_{0.3}TiO_3$  เมื่อ  $z = 0.1, 0.2$  และ  $0.5$  ด้วยวิธีผสมออกไซด์แบบที่ใช้กันทั่วไป โดยทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ  $1200\text{ }^{\circ}C$  สำหรับ  $BaTi_{1-x}Sn_xO_3$  และที่อุณหภูมิ  $1050\text{ }^{\circ}C$  สำหรับ  $Ba_{0.7}Ca_{0.3}TiO_3$  เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง และเผาซินเตอร์ด้วยวิธีที่แตกต่างกัน 2 วิธี คือ การซินเตอร์แบบปกติ (conventional sintering, CS) ที่อุณหภูมิ  $1350 - 1500\text{ }^{\circ}C$  เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง ( $T_1/t_1/0/0$ ) และการซินเตอร์แบบ 2 ขั้นตอน (TSS,  $T_1/t_1/T_2/t_2$ ) โดยในช่วงแรกจะเผาที่อุณหภูมิสูง ( $T_1$ )  $1500\text{ }^{\circ}C$  และแช่ทิ้งไว้ 15 นาที ( $t_1$ ) จากนั้นลดอุณหภูมิเผาแช่มาที่อุณหภูมิ  $700-1300$  ( $T_2$ ) เป็นเวลานาน 6 ชั่วโมง ( $t_2$ ) ได้ผลการวิจัย ดังนี้

#### 3.2.1 ผลการศึกษาพฤติกรรมการเกิดเฟสของเซรามิกในระบบที่มี $BaTi_{1-x}Sn_xO_3$ เป็นองค์ประกอบหลัก ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD)

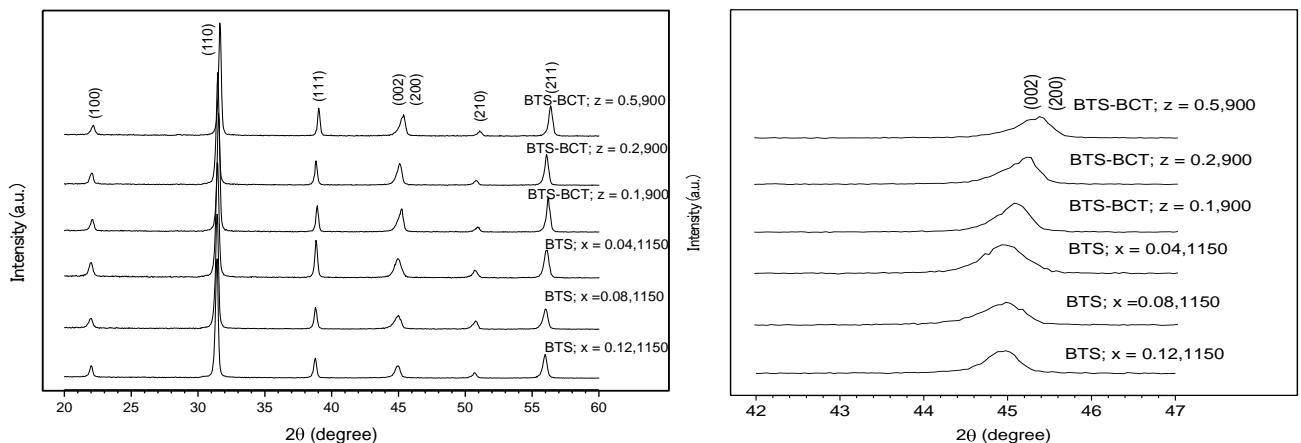
เมื่อทำการวิเคราะห์เซรามิกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) พบว่า รูปแบบการเผาซินเตอร์มีผลอย่างมีนัยสำคัญต่อโครงสร้างผลึกของเซรามิกในระบบ  $BaTi_{1-x}Sn_xO_3$  และระบบ  $(1-z)Ba(Ti_{0.85}Sn_{0.12})O_3-zBa_{0.7}Ca_{0.3}TiO_3$  เมื่อซินเตอร์ภายใต้เงื่อนไข CS ที่อุณหภูมิ  $1450\text{ }^{\circ}C$  และ  $1350\text{ }^{\circ}C$  และแบบ TSS ที่อุณหภูมิ  $T_2$  เท่ากับ  $900\text{ }^{\circ}C, 1150\text{ }^{\circ}C$  และ  $1200\text{ }^{\circ}C$  ตามลำดับ ดังแสดงในรูปที่ 3.21-3.22 พบว่าตัวอย่างทั้งหมดมีโครงสร้างเพอรอฟสไกต์ เมื่อมีการลดปริมาณของ Sn พิกัดเลื่อนไปทางด้านขวา โดยเลื่อนไปยังมุมที่สูงขึ้นเพราะเกิดจากการแทนที่ของ  $Ti^{4+}$  [ $r(Ti^{4+}) = 74.5\text{ pm}$ ] ด้วย  $Sn^{4+}$  [ $r(Sn^{4+}) = 83.0\text{ pm}$ ] แสดงให้เห็นว่า  $Sn^{4+}$  กระจายตัวอย่างเป็นระบบในแลตทิซ  $BaTiO_3$  ในช่วงองค์ประกอบที่ศึกษานอกจากนั้น พิกัด (002) และ (200) ที่  $2\theta = 45^{\circ}$  เกิดการรวมเข้าด้วยกันกลายเป็นพิกัด (002) ทำให้เฟสมีการเปลี่ยนแปลงจากโครงสร้างคิวบิก ( $x = 0.12$ ) ไปเป็นโครงสร้างเตตระโกนอล เมื่อ  $x \leq 0.08$

เมื่อทำการเติม BCT ในระบบ  $(1-z)Ba(Ti_{0.85}Sn_{0.12})O_3-zBa_{0.7}Ca_{0.3}TiO_3$  พบว่ามีการเปลี่ยนแปลงของพิกัด XRD คือ เมื่อเพิ่มปริมาณของ BCT มากขึ้น พิกัดเกิดการเลื่อนไปทางด้านขวาโดยเลื่อนไปยังมุมที่สูงขึ้นเล็กน้อย แต่ไม่มีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้าง โดยโครงสร้างผลึกยังคงเป็นแบบเตตระโกนอลและไม่มีเฟสที่สองเกิดขึ้น

ดังนั้นจึงสรุปได้ว่าเซรามิก  $BaTi_{1-x}Sn_xO_3$  และระบบ  $(1-z)Ba(Ti_{0.85}Sn_{0.12})O_3-zBa_{0.7}Ca_{0.3}TiO_3$  เมื่อซินเตอร์แบบ CS และ TSS เกิดลักษณะพิกัดเลื่อนไปทางด้านขวา เมื่อลดปริมาณของ Sn และเพิ่มปริมาณของ BCT และ me.sh เกิดการเปลี่ยนแปลงเฟสจากโครงสร้างคิวบิกไปเป็นโครงสร้างเตตระโกนอลทั้ง 2 กรณี



รูปที่ 3.21 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิกในระบบ  $BaTi_{1-x}Sn_xO_3$  และ  $(1-z)Ba(Ti_{0.88}Sn_{0.12})O_3-zBa_{0.7}Ca_{0.3}TiO_3$  (ก) ช่วงมุมที่  $20 - 60^\circ$  (ข) ช่วงมุมที่  $42 - 47^\circ$  เมื่อซินเตอร์ภายใต้เงื่อนไข CS (1450/120/0/0 และ 1350/120/0/0 ตามลำดับ)



รูปที่ 3.22 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิกในระบบ  $BaTi_{1-x}Sn_xO_3$  และ  $(1-z)Ba(Ti_{0.88}Sn_{0.12})O_3-zBa_{0.7}Ca_{0.3}TiO_3$  (ก) ช่วงมุมที่  $20 - 60^\circ$  (ข) ช่วงมุมที่  $42 - 47^\circ$  เมื่อซินเตอร์ภายใต้เงื่อนไข TSS (1500/15/1150 และ 1500/15/900/6 ตามลำดับ)

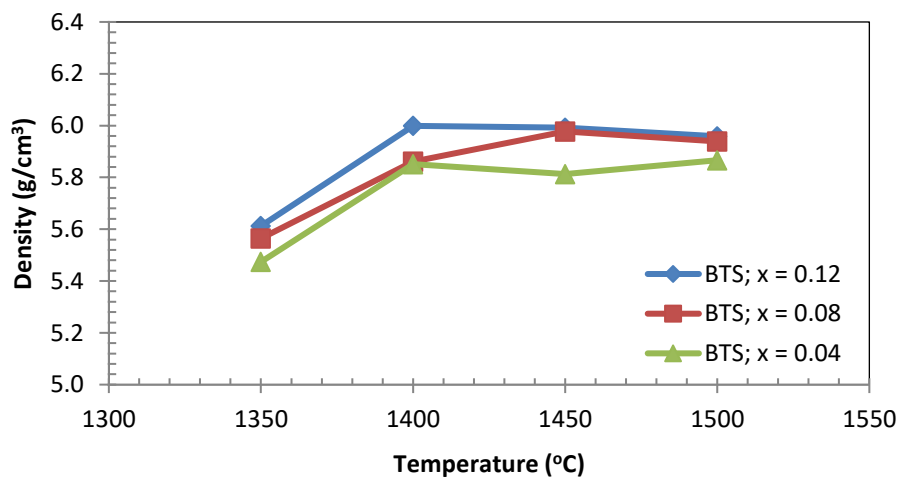
### 3.2.2 ผลการศึกษาสมบัติทางกายภาพของเซรามิกที่มี $BaTi_{1-x}Sn_xO_3$ เป็นองค์ประกอบ

เมื่อพิจารณาค่าความหนาแน่นของเซรามิก (รูปที่ 3.23-3.26) พบว่า อุณหภูมิซินเตอร์ รูปแบบการซินเตอร์และปริมาณตัวเติม BCT ส่งผลต่อการแน่นตัวของสารตัวอย่างอย่างมีนัยสำคัญ สำหรับการหดตัว พบค่ามีความสอดคล้องกับผลของค่าความหนาแน่น โดยมีค่าการหดตัวอยู่ในช่วง 12.0-13.5%

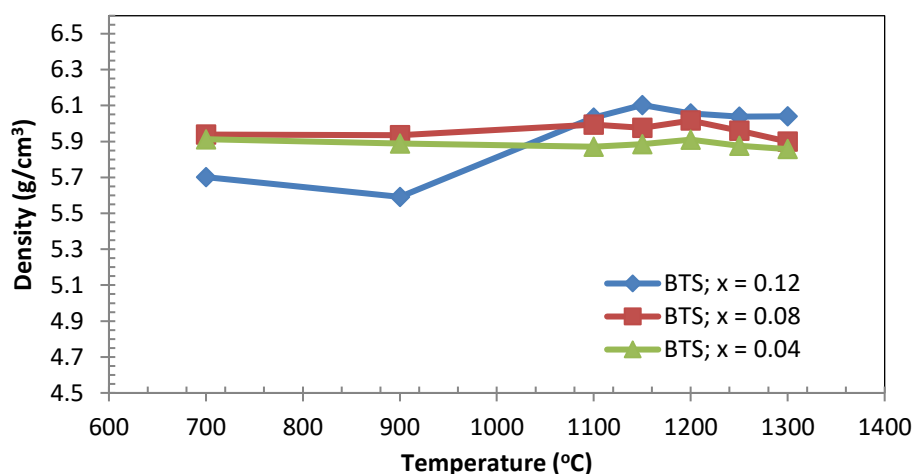
เมื่ออุณหภูมิซินเตอร์แบบ CS เพิ่มขึ้น ความหนาแน่นมีค่าเพิ่มขึ้น โดยความหนาแน่นต่ำสุดที่อุณหภูมิ 1350 °C และมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิซินเตอร์สูงขึ้น โดยที่  $x = 0.12$  มีความหนาแน่นสูงสุดที่อุณหภูมิ 1400 °C โดยมีค่า  $6.00 \pm 0.03 \text{ g/cm}^3$  ที่  $x = 0.08$  มีความหนาแน่นสูงสุดที่อุณหภูมิ 1450 °C

จากนั้นความหนาแน่นลดลงเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นเป็น 1500 °C ซึ่งเกิดจากชิ้นงานหลอมตัว ในขณะที่  $x = 0.04$  มีความหนาแน่นสูงสุดที่อุณหภูมิ 1500 °C แต่มีค่าน้อยกว่าชิ้นงานอื่น ๆ (รูปที่ 3.23)

เมื่ออุณหภูมิซินเตอร์ ( $T_2$ ) แบบ TSS เพิ่มขึ้น ชิ้นงานเมื่อ  $x = 0.04$  และ  $x = 0.08$  มีความหนาแน่นใกล้เคียงกันทุกอุณหภูมิซินเตอร์ (รูปที่ 3.23) ซึ่งแสดงให้เห็นว่าการซินเตอร์แบบ TSS เมื่อเลือกใช้ อุณหภูมิเผาเซ็ที่ 700 °C สามารถซินเตอร์ชิ้นงานให้มีความหนาแน่นสูงเทียบเท่ากับการซินเตอร์ที่อุณหภูมิซินเตอร์สูงๆได้ แต่สำหรับ  $x = 0.12$  ในช่วงอุณหภูมิ  $T_2$  700 - 900 °C มีความแตกต่างออกไป คือมีความหนาแน่นต่ำที่สุด หลังจากนั้นในช่วงอุณหภูมิตั้งแต่ 1000 - 1300 °C จะมีความหนาแน่นสูงที่ใกล้เคียงกัน เมื่อ  $x = 0.12$  มีความหนาแน่นสูงสุดที่อุณหภูมิ ( $T_2$ ) 1150 °C โดยมีค่า  $6.10 \pm 0.09$  g/cm<sup>3</sup> เมื่อเทียบกับการซินเตอร์แบบ CS พบว่า การซินเตอร์แบบ CS ที่อุณหภูมิซินเตอร์ต่ำไม่สามารถให้ความหนาแน่นสูงเท่ากับที่อุณหภูมิซินเตอร์สูง เหมือนกับการซินเตอร์แบบ TSS และเมื่ออุณหภูมิซินเตอร์สูงเกินไป ให้ความหนาแน่นลดลง

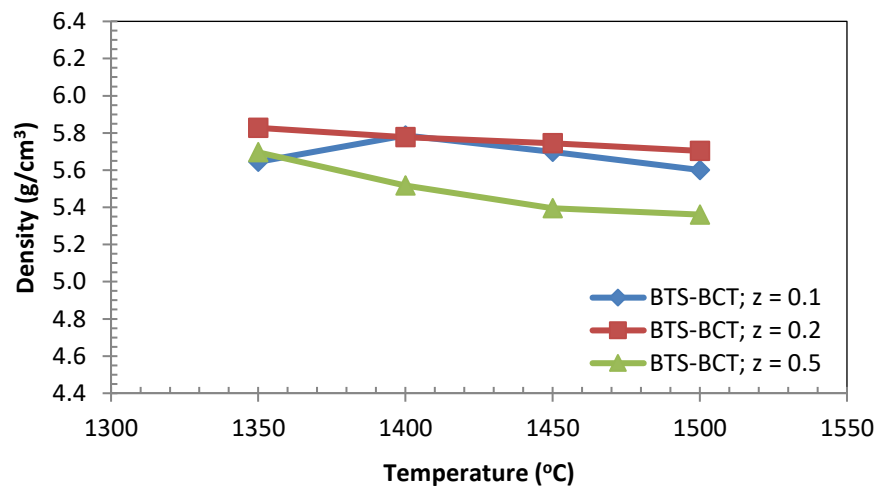


รูปที่ 3.23 ความหนาแน่นของเซรามิกในระบบ  $BaTi_{1-x}Sn_xO_3$  เมื่อซินเตอร์แบบ CS ที่อุณหภูมิแตกต่างกัน

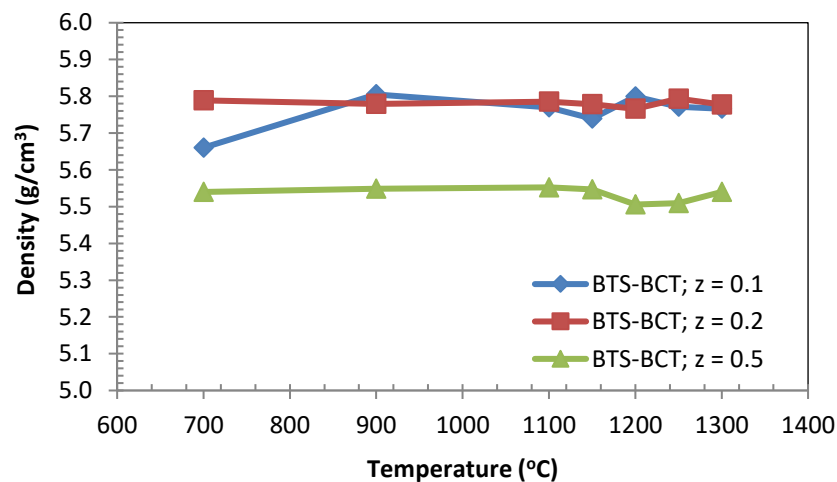


รูปที่ 3.24 ความหนาแน่นของเซรามิกในระบบ  $BaTi_{1-x}Sn_xO_3$  เมื่อซินเตอร์แบบ TSS โดยแปรค่าอุณหภูมิ  $T_2$  (1500/15/ $T_2$ /6)

สำหรับเซรามิกในระบบ  $(1-z)\text{Ba}(\text{Ti}_{0.85}\text{Sn}_{0.12})\text{O}_3-z\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{TiO}_3$  เมื่อซินเตอร์แบบ CS ค่าความหนาแน่นมีแนวโน้มลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น เนื่องจากชิ้นงานเริ่มหลอมบางส่วน (รูปที่ 3.25) แต่ที่  $z = 0.1$  มีความหนาแน่นสูงสุดที่อุณหภูมิ  $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$  หลังจากนั้นลดลงตามอุณหภูมิที่สูงขึ้น ขณะที่  $z = 0.2$  และ  $0.5$  มีความหนาแน่นสูงสุดที่อุณหภูมิ  $1350\text{ }^{\circ}\text{C}$  โดยมีค่า  $5.64 \pm 0.02\text{ g/cm}^3$  สำหรับชิ้นงานที่ซินเตอร์แบบ TSS พบว่าอุณหภูมิ  $T_2$  ไม่ส่งผลต่อค่าความหนาแน่นอย่างมีนัยสำคัญ แต่ค่าความหนาแน่นจะขึ้นกับปริมาณ  $z$  เช่นเดียวกับกันเผาซินเตอร์แบบ CS (รูปที่ 3.26) โดยเมื่อ  $z = 0.1$  มีความหนาแน่นสูงสุดที่อุณหภูมิ  $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$  โดยมีค่า  $5.81 \pm 0.07\text{ g/cm}^3$  ในขณะที่  $z = 0.2$  และ  $z = 0.5$  มีความหนาแน่นใกล้เคียงกันในแต่ละอุณหภูมิ ซึ่งแสดงให้เห็นว่าการซินเตอร์แบบ TSS เมื่อเลือกใช้อุณหภูมิซินเตอร์ต่ำ สามารถซินเตอร์ชิ้นงานให้มีความหนาแน่นสูงเทียบเท่ากับการซินเตอร์ที่อุณหภูมิซินเตอร์สูง ๆ ได้



รูปที่ 3.25 ความหนาแน่นของเซรามิกในระบบ  $(1-z)\text{Ba}(\text{Ti}_{0.85}\text{Sn}_{0.12})\text{O}_3-z\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{TiO}_3$  เมื่อซินเตอร์แบบ CS ที่อุณหภูมิแตกต่างกัน

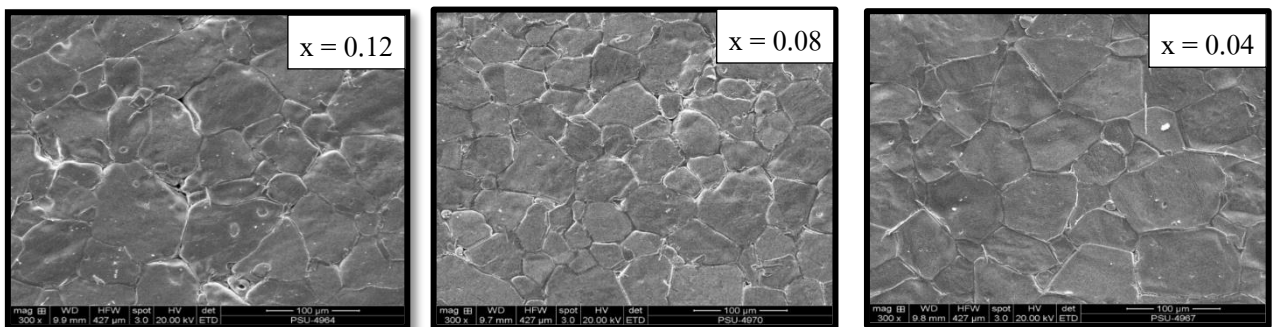


รูปที่ 3.26 ความหนาแน่นของเซรามิกในระบบ  $(1-z)\text{Ba}(\text{Ti}_{0.85}\text{Sn}_{0.12})\text{O}_3-z\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{TiO}_3$  เมื่อซินเตอร์แบบ TSS โดยแปรค่าอุณหภูมิ  $T_2$  ( $1500/15/T_2/6$ )

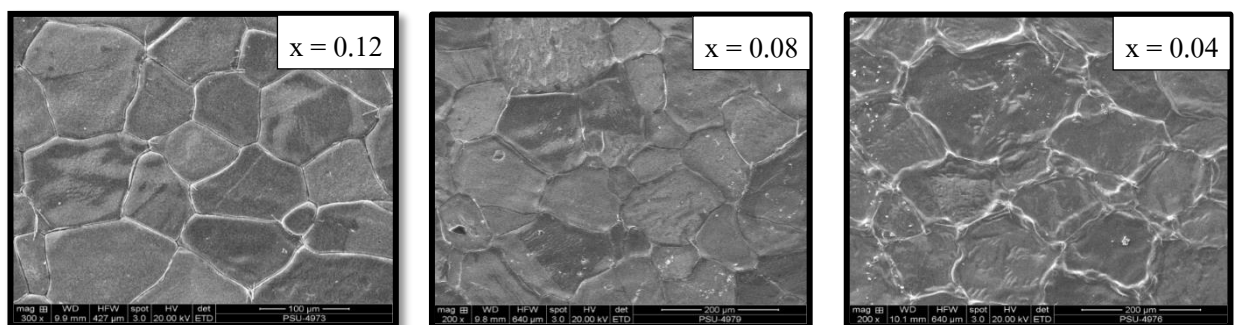
### 3.2.3 ผลการศึกษาโครงสร้างจุลภาคของเซรามิกที่มี $\text{BaTi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ เป็นองค์ประกอบ

เมื่อพิจารณาโครงสร้างจุลภาคของเซรามิก (รูปที่ 3.27-3.34) พบว่า อุณหภูมิซินเตอร์รูปแบบ การซินเตอร์และปริมาณ  $z$  ส่งผลต่อขนาดและรูปร่างของเกรนของสารตัวอย่างอย่างมีนัยสำคัญ

สำหรับโครงสร้างจุลภาค พบว่าลักษณะเกรนเกิดการโตแบบไม่ปกติ คือ มีขนาดเล็กและใหญ่ปะปนกันและมีรูปร่างแบบทรงสี่เหลี่ยมในเซรามิก  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$  โดยเกรนมีขนาดโตขึ้น จัดเรียงตัวแน่น เมื่อเพิ่มอุณหภูมิแบบ CS จาก 1400 – 1500 °C โดยมีขนาดโตที่สุดประมาณ 100  $\mu\text{m}$  และขึ้นงานเมื่อ  $x = 0.04$  มีเริ่มหลอมอย่างเห็นได้ชัดที่อุณหภูมิ 1500 °C สำหรับเซรามิกในระบบ  $(1-z)\text{Ba}(\text{Ti}_{0.85}\text{Sn}_{0.12})\text{O}_3-z\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{TiO}_3$  เกรนมีรูปร่างเป็นทรงกลมและมีขนาดเล็กลงเมื่อปริมาณ  $z$  เพิ่มขึ้น แต่มีขนาดโตขึ้นเมื่ออุณหภูมิซินเตอร์สูงขึ้นเช่นเดียวกับ  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$  เมื่อพิจารณาขึ้นงานที่ซินเตอร์แบบ TSS พบว่าเกรนมีขนาดเล็กลงเมื่อเทียบกับการซินเตอร์แบบ CS ซึ่งแสดงว่าการซินเตอร์แบบ TSS สามารถยับยั้งการโตของเกรนได้ และการซินเตอร์แบบ TSS สามารถใช้อุณหภูมิ  $T_2$  ต่ำ เพียง 700 °C ก็สามารถซินเตอร์เซรามิกที่มีโครงสร้างจุลภาคที่แน่นได้

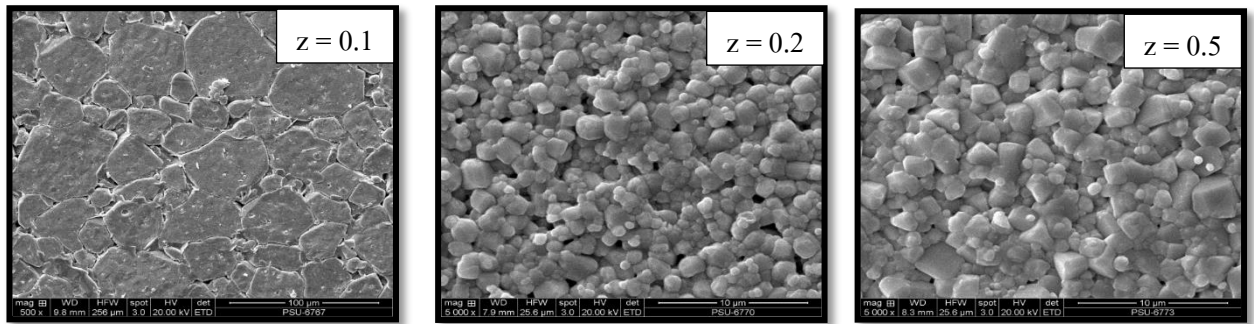


รูปที่ 3.27 ภาพถ่าย SEM ของเซรามิกในระบบ  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$  เมื่อซินเตอร์แบบ CS ที่อุณหภูมิ 1400 °C เมื่อเติม Sn ที่  $x = 0.12, 0.08$  และ  $0.04$

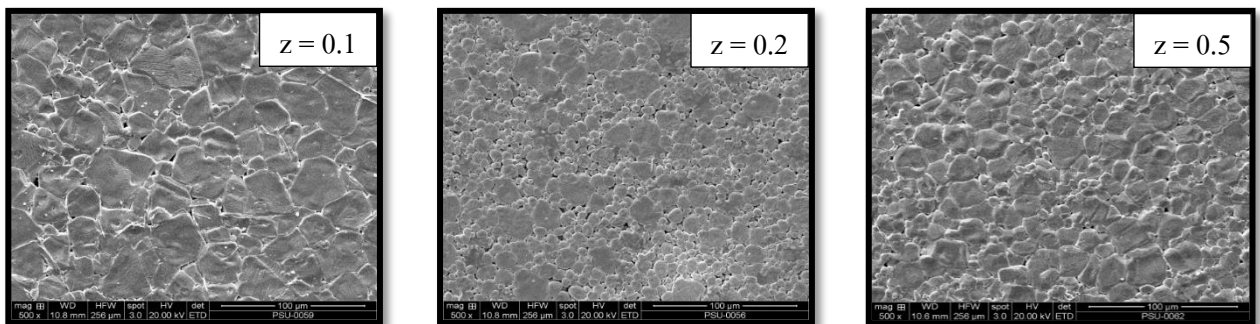


รูปที่ 3.28 ภาพถ่าย SEM ของเซรามิกในระบบ  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$  เมื่อซินเตอร์แบบ CS ที่อุณหภูมิ 1500 °C เมื่อเติม Sn ที่  $x = 0.12, 0.08$  และ  $0.04$

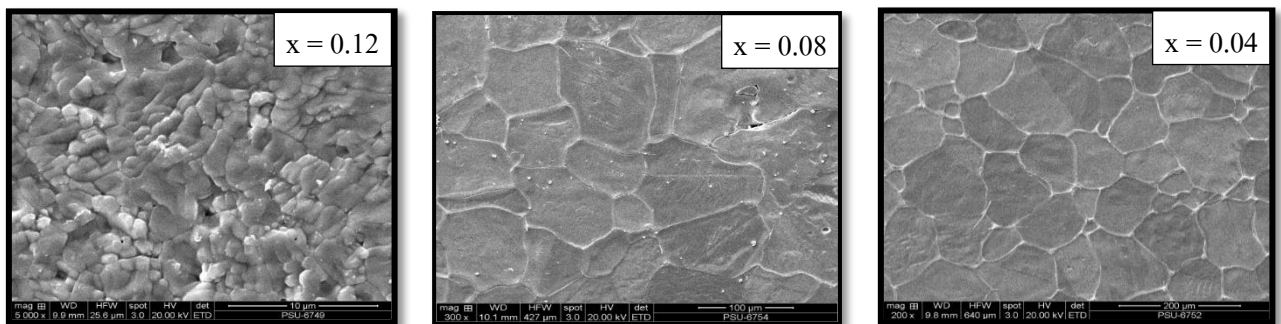




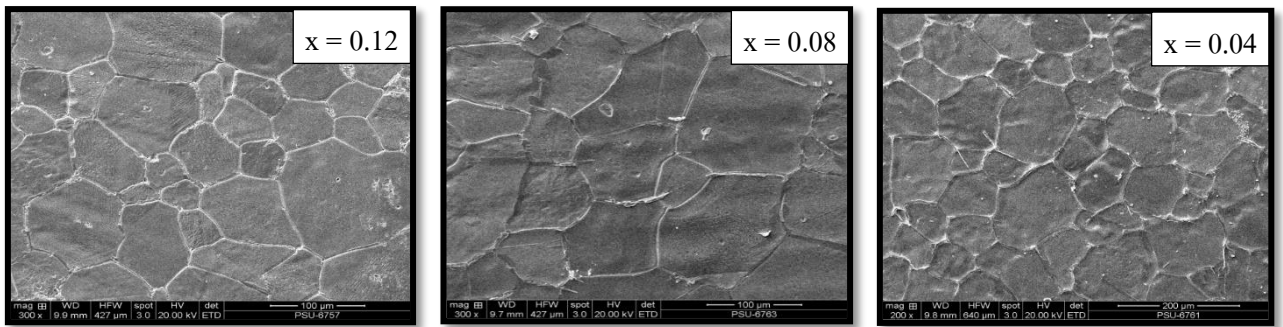
รูปที่ 3.29 ภาพถ่าย SEM ของเซรามิกในระบบ  $(1-z)\text{Ba}(\text{Ti}_{0.85}\text{Sn}_{0.12})\text{O}_3-z\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{TiO}_3$  เมื่อซินเตอร์แบบ CS ที่อุณหภูมิ  $1350\text{ }^\circ\text{C}$  เมื่อเติม BCT ที่  $z = 0.1, 0.2$  และ  $0.5$



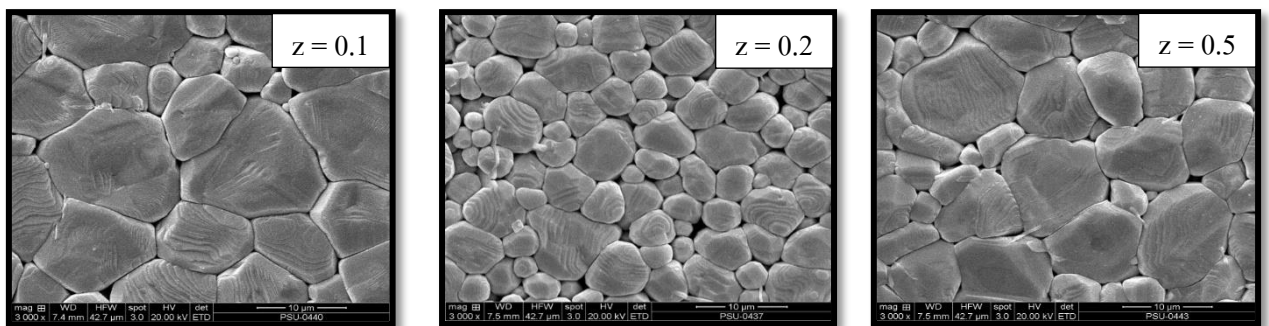
รูปที่ 3.30 ภาพถ่าย SEM ของเซรามิกในระบบ  $(1-z)\text{Ba}(\text{Ti}_{0.85}\text{Sn}_{0.12})\text{O}_3-z\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{TiO}_3$  เมื่อซินเตอร์แบบ CS ที่อุณหภูมิ  $1400\text{ }^\circ\text{C}$  เมื่อเติม BCT ที่  $z = 0.1, 0.2$  และ  $0.5$



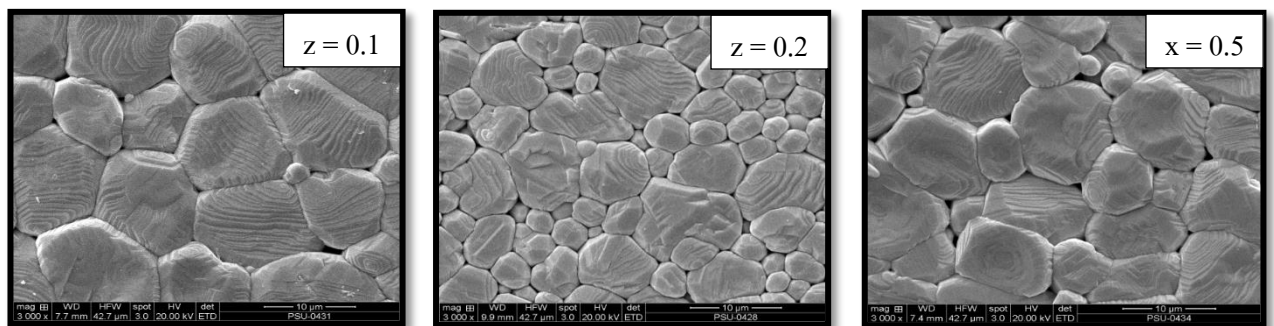
รูปที่ 3.31 ภาพถ่าย SEM ของเซรามิกในระบบ  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$  เมื่อซินเตอร์แบบ TSS โดยใช้เงื่อนไข  $1500/15/700/6$  เมื่อเติม Sn ที่  $x = 0.12, 0.08$  และ  $0.04$



รูปที่ 3.32 ภาพถ่าย SEM ของเซรามิกในระบบ  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$  เมื่อซินเตอร์แบบ TSS โดยใช้เงื่อนไข 1500/15/1200/6 เมื่อเติม Sn ที่  $x = 0.12, 0.08$  และ  $0.04$



รูปที่ 3.33 ภาพถ่าย SEM ของเซรามิกในระบบ  $(1-z)\text{Ba}(\text{Ti}_{0.85}\text{Sn}_{0.12})\text{O}_3-z\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{TiO}_3$  เมื่อซินเตอร์แบบ TSS โดยใช้เงื่อนไข 1500/15/900/6 เมื่อเติม BCT ที่  $z = 0.1, 0.2$  และ  $0.5$



รูปที่ 3.34 ภาพถ่าย SEM ของเซรามิกในระบบ  $(1-z)\text{Ba}(\text{Ti}_{0.85}\text{Sn}_{0.12})\text{O}_3-z\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{TiO}_3$  เมื่อซินเตอร์แบบ TSS โดยใช้เงื่อนไข 1500/15/1200/6 เมื่อเติม BCT ที่  $z = 0.1, 0.2$  และ  $0.5$

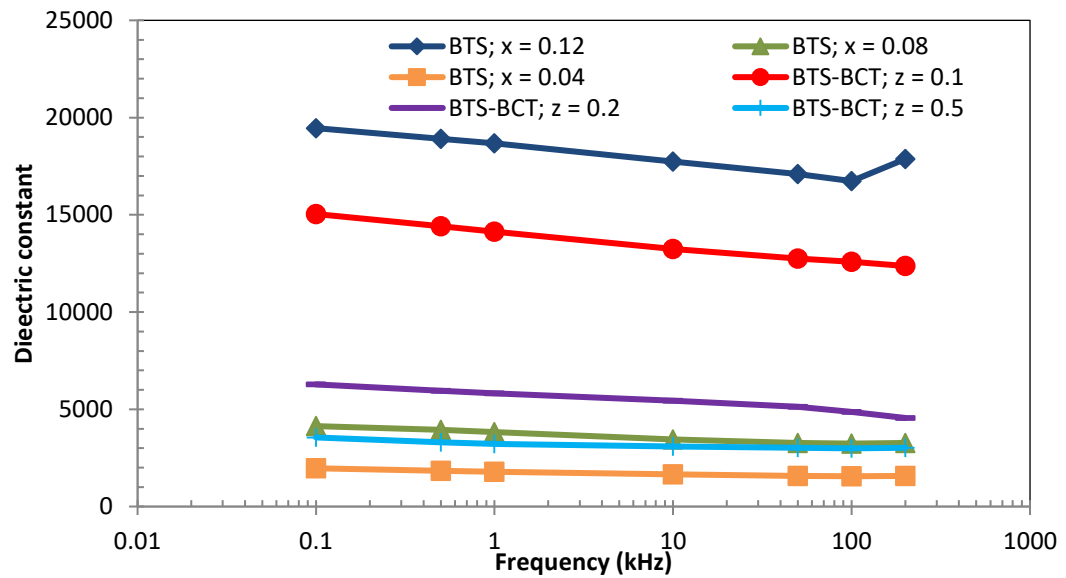
### 3.2.4 ผลการศึกษาสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิกที่มี $BaTi_{1-x}Sn_xO_3$ เป็นองค์ประกอบ

สำหรับค่าสมบัติทางไฟฟ้าทำการศึกษาศสมบัติไดอิเล็กทริก (โดยเลือกชิ้นงานที่มีค่าความหนาแน่นใกล้เคียงกัน มาสุตรละ 2 ชิ้น เมื่อผ่านการทำอิเล็กโทรดแล้ว นำมาทำการศึกษาศสมบัติไดอิเล็กทริก โดยแปรค่าความถี่ (0.1 – 200 kHz) และอุณหภูมิ (อุณหภูมิห้อง – 200 °C ที่ความถี่ 1, 10 และ 100 kHz) ได้ผลการวิจัยดังแสดงในรูปที่ 3.35-3.44 โดยพบว่า ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมีค่าขึ้นอยู่กับความถี่ อุณหภูมิ อุณหภูมิซินเตอร์ รูปแบบการเผาซินเตอร์ และปริมาณตัวเติม

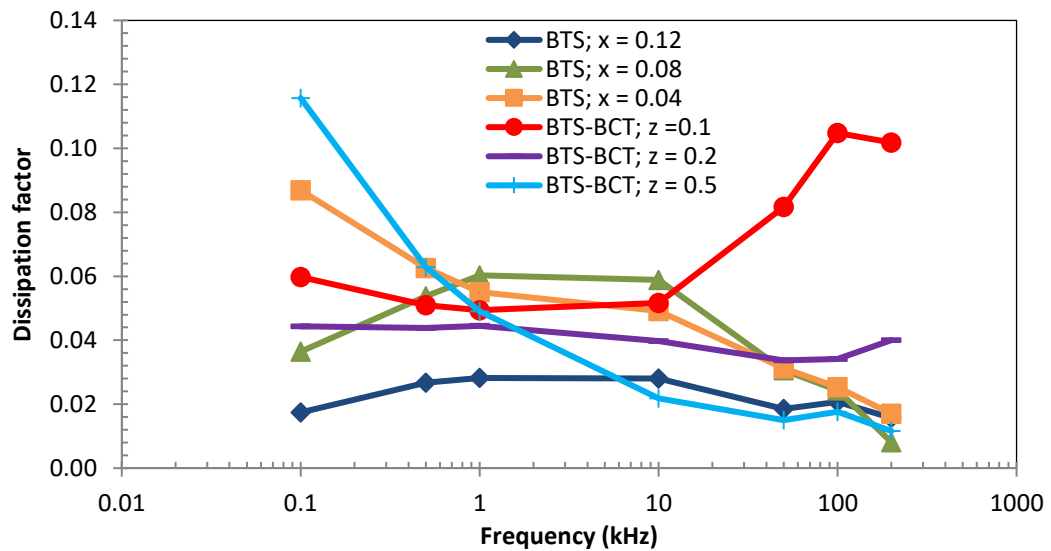
เมื่อพิจารณาสมบัติไดอิเล็กทริกที่ขึ้นกับความถี่ (รูปที่ 3.35-3.42) พบว่า เมื่อความถี่เพิ่มขึ้น เซรามิกมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ( $\epsilon_r$ ) และค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกในรูปของความร้อน (dissipation factor,  $\tan\delta$ ) ลดลง ซึ่งเซรามิกที่มีความหนาแน่นสูงจะมีสมบัติไดอิเล็กทริกที่ดี ดังนี้

- ชิ้นงานที่ซินเตอร์แบบ CS พบว่า เมื่อปริมาณ Sn ที่เติมในระบบ  $BaTi_{1-x}Sn_xO_3$  มีปริมาณเพิ่มขึ้น ทำให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเพิ่มขึ้นและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกลดลง โดยที่ความถี่ 1 kHz ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสุดที่อุณหภูมิซินเตอร์ 1450 °C เมื่อ  $x = 0.12$  โดยมีค่า  $\epsilon_r$  เท่ากับ 22273 และค่า  $\tan\delta$  เท่ากับ 0.028 และสำหรับในระบบ  $(1-z)Ba(Ti_{0.85}Sn_{0.12})O_3-zBa_{0.7}Ca_{0.3}TiO_3$  เมื่อปริมาณ BCT ( $z$ ) ที่เติมลงไปมีปริมาณเพิ่มขึ้น ส่งผลให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกลดลงและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกแนวโน้มเพิ่มขึ้น ซึ่งค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสุดที่อุณหภูมิซินเตอร์ 1400 °C เมื่อ  $z = 0.1$  โดยมีค่า  $\epsilon_r$  เท่ากับ 14129 และค่า  $\tan\delta$  เท่ากับ 0.045 ที่ความถี่ 1 kHz

- สำหรับเซรามิกที่ซินเตอร์แบบ TSS เซรามิกในระบบ  $BaTi_{1-x}Sn_xO_3$  มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงที่อุณหภูมิซินเตอร์ ( $T_2$ ) 1200 °C เมื่อเติม Sn ปริมาณสูง ที่  $x = 0.12$  โดยมีค่า  $\epsilon_r$  เท่ากับ 25969 และมีค่า  $\tan\delta$  เท่ากับ 0.026 ที่ความถี่ 1 kHz สำหรับชิ้นงานระบบ  $(1-z)Ba(Ti_{0.85}Sn_{0.12})O_3-zBa_{0.7}Ca_{0.3}TiO_3$  มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงที่อุณหภูมิซินเตอร์ ( $T_2$ ) 1150 °C เมื่อเติมปริมาณ BCT ที่  $z = 0.1$  โดยมีค่า  $\epsilon_r$  เท่ากับ 11569 และมีค่า  $\tan\delta$  เท่ากับ 0.026 ที่ความถี่ 1 kHz และสังเกตได้ว่าการเติม BCT ปริมาณ 0.1 โมล ส่งผลให้เซรามิกมีสมบัติไดอิเล็กทริกที่สูงกว่าเซรามิก  $BaTi_{1-x}Sn_xO_3$  เมื่อ  $x = 0.04$  และ 0.08

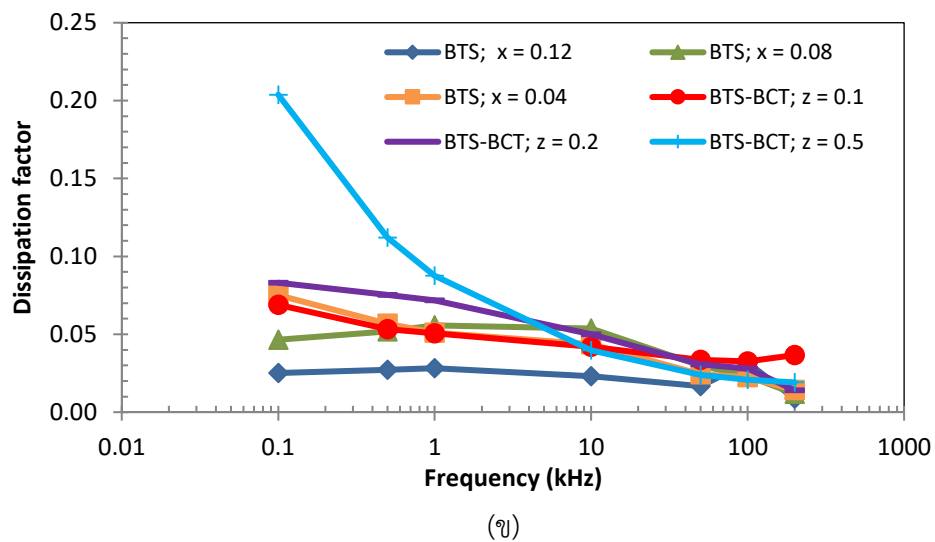
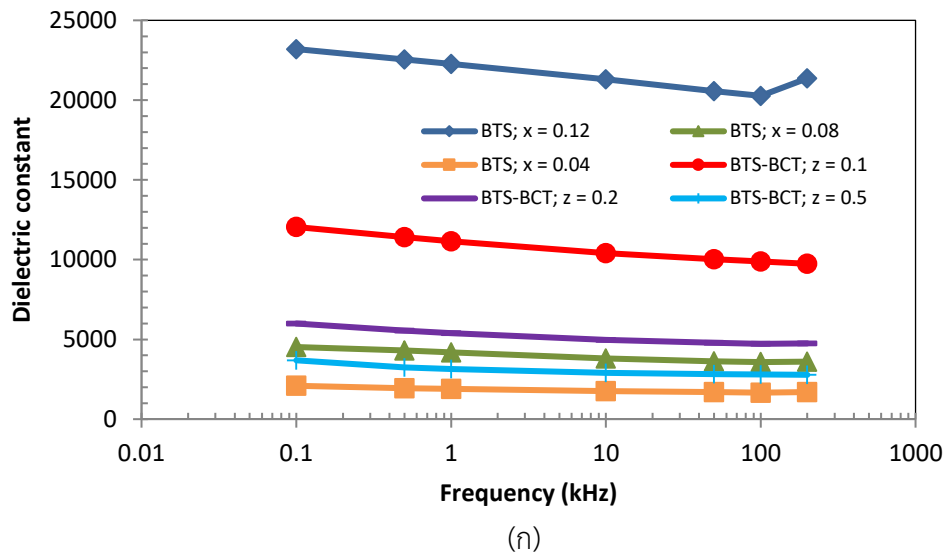


(ก)

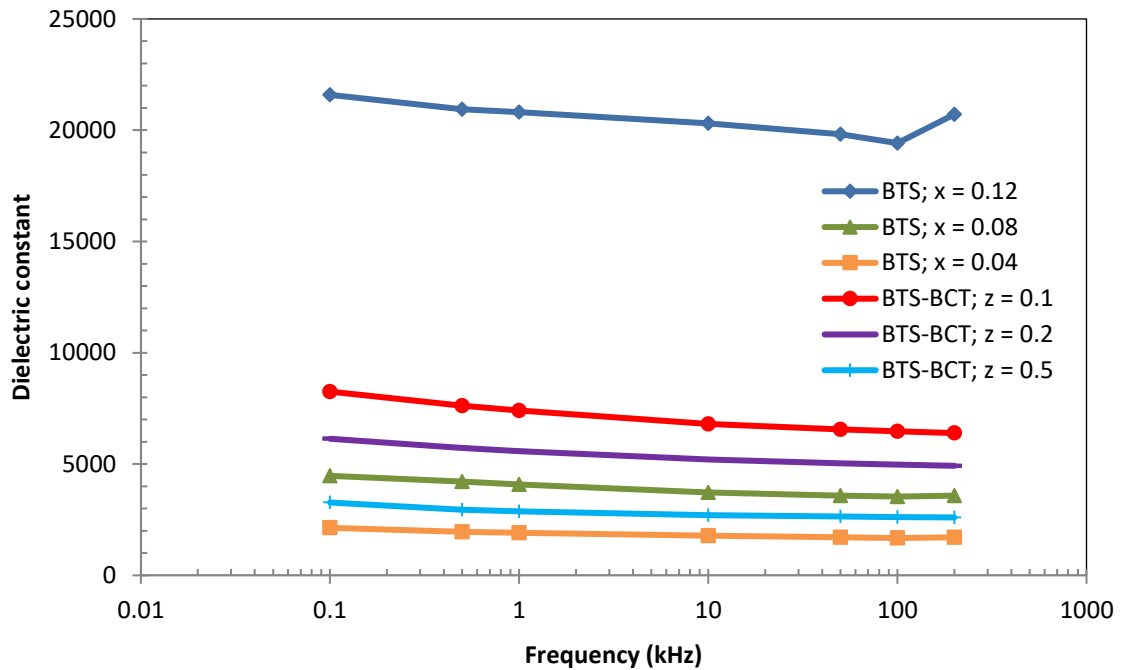


(ข)

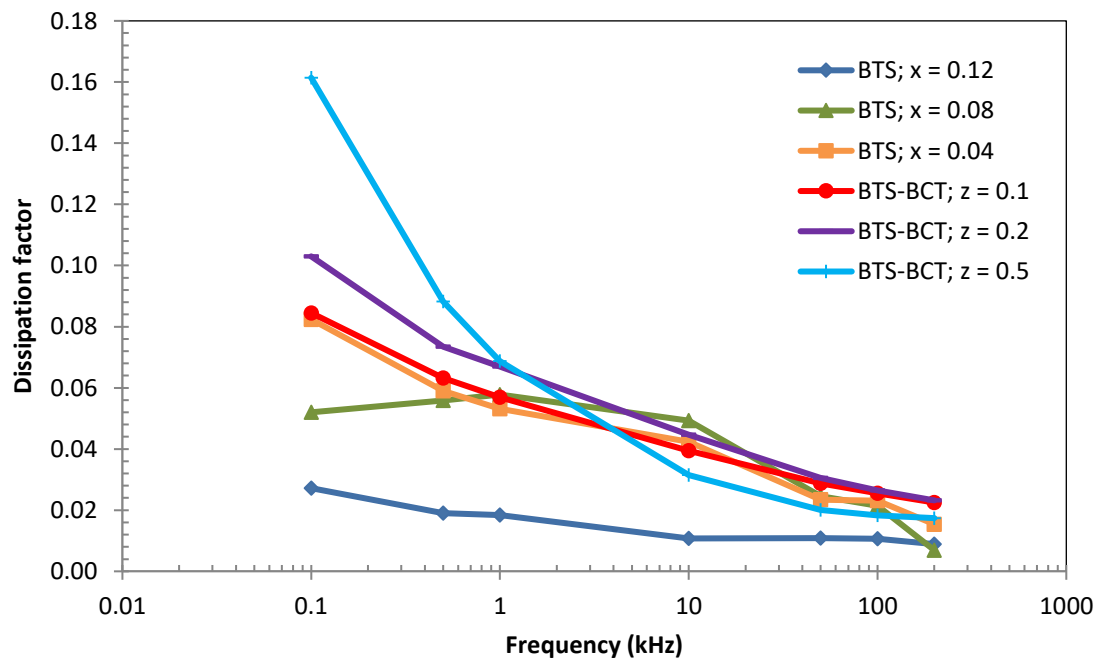
รูปที่ 3.35 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ก) และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก (ข) เปรียบเทียบกับความถี่ของเซรามิกในระบบ  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$  และ  $(1-z)\text{Ba}(\text{Ti}_{0.85}\text{Sn}_{0.12})\text{O}_3-z\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{TiO}_3$  เมื่อซินเตอร์แบบ CS ที่อุณหภูมิ  $1400^\circ\text{C}$  เมื่อวัดที่ความถี่ 0.1 kHz – 200 kHz



รูปที่ 3.36 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ก) และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก (ข) เปรียบเทียบกับความถี่ของเซรามิก  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$  และ  $(1-z)\text{Ba}(\text{Ti}_{0.85}\text{Sn}_{0.12})\text{O}_3-z\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{TiO}_3$  เมื่อซินเตอร์แบบ CS ที่อุณหภูมิ  $1450^\circ\text{C}$  เมื่อวัดที่ความถี่ 0.1 kHz – 200 kHz

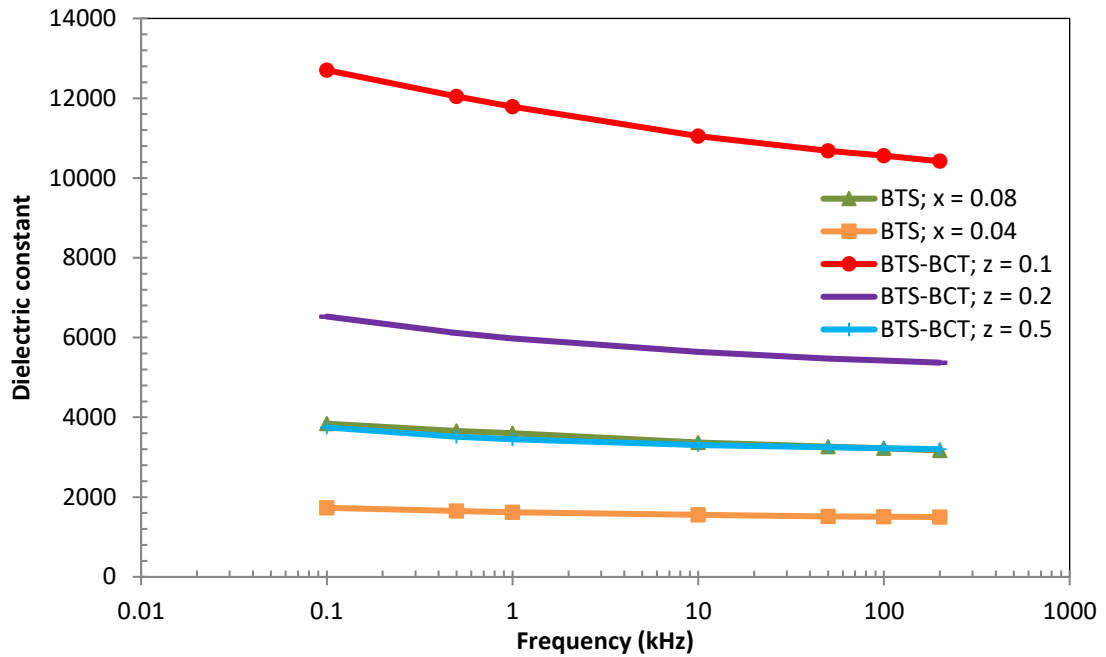


(ก)

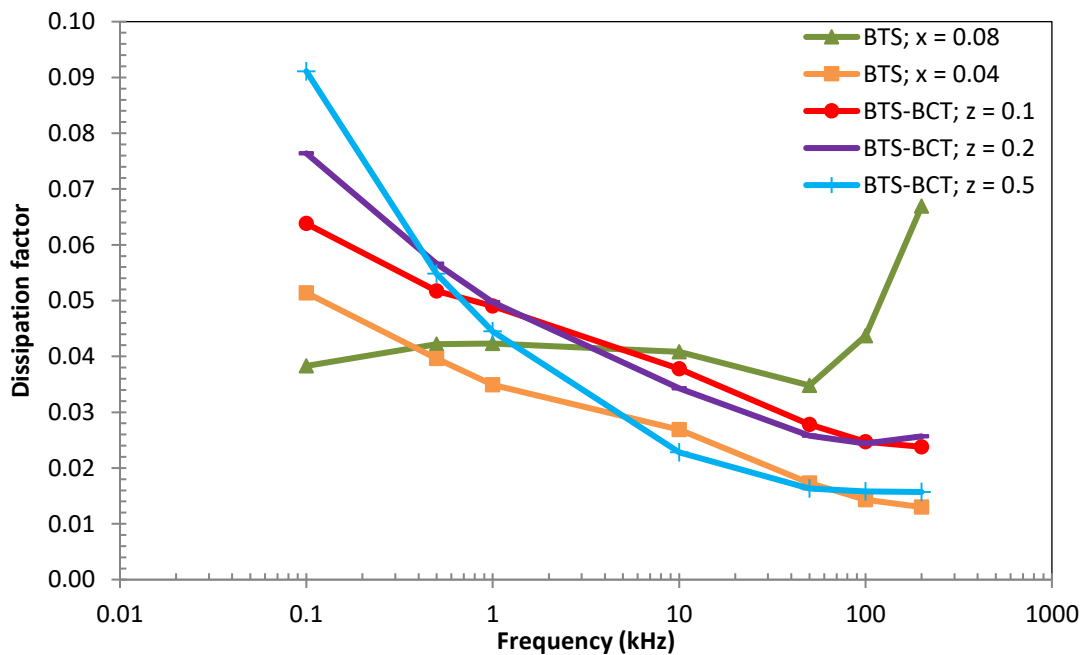


(ข)

รูปที่ 3.37 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ก) และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก (ข) เปรียบเทียบกับความถี่ของเซรามิก  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$  และ  $(1-z)\text{Ba}(\text{Ti}_{0.85}\text{Sn}_{0.12})\text{O}_3-z\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{TiO}_3$  เมื่อซินเตอร์แบบ CS ที่อุณหภูมิ  $1500^\circ\text{C}$  เมื่อวัดที่ความถี่ 0.1 kHz – 200 kHz

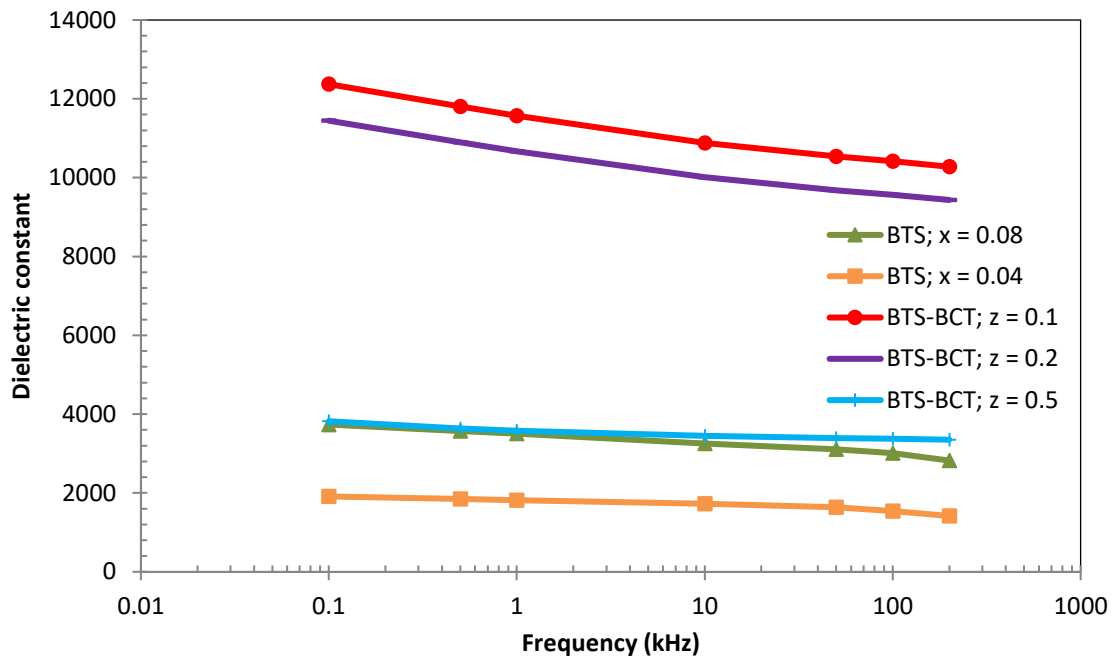


(ก)

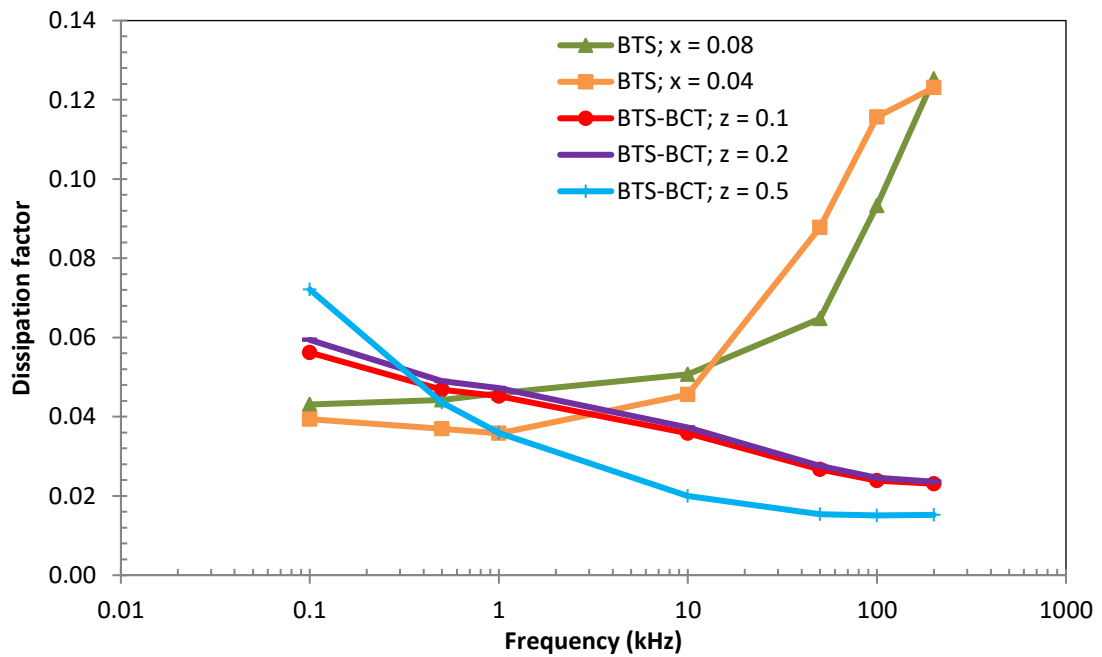


(ข)

รูปที่ 3.38 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ก) และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก (ข) เปรียบเทียบกับความถี่ของเซรามิก  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$  และ  $(1-z)\text{Ba}(\text{Ti}_{0.85}\text{Sn}_{0.12})\text{O}_3-z\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{TiO}_3$  เมื่อซินเตอร์แบบ TSS โดยใช้เงื่อนไข 1500/15/700/6 เมื่อวัดที่ความถี่ 0.1 kHz – 200 kHz



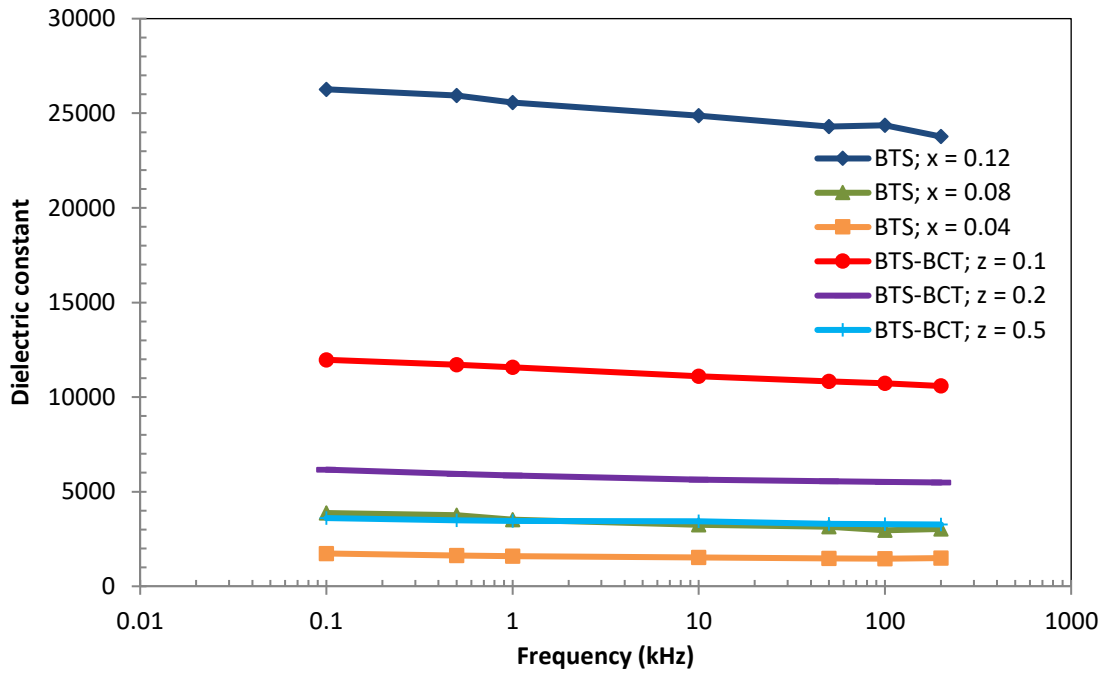
(ก)



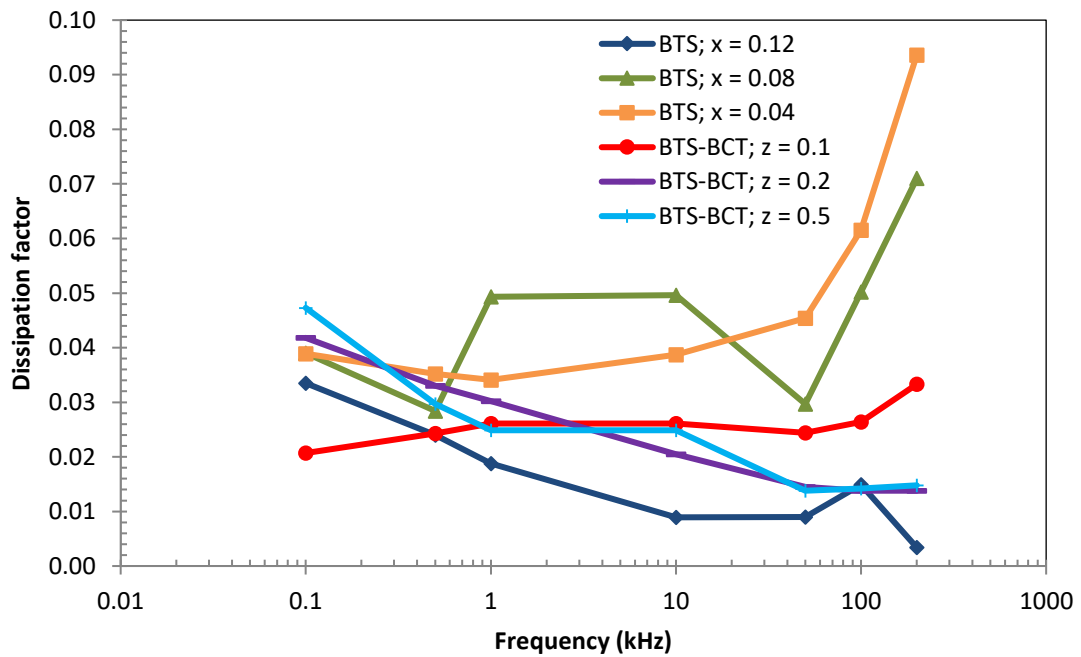
(ข)

รูปที่ 3.39 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ก) และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก (ข) เปรียบเทียบกับความถี่ของเซรามิก  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$  และ  $(1-z)\text{Ba}(\text{Ti}_{0.85}\text{Sn}_{0.12})\text{O}_3-z\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{TiO}_3$  เมื่อซินเตอร์แบบ TSS โดยใช้เงื่อนไข 1500/15/900/6 เมื่อวัดที่ความถี่ 0.1 kHz – 200 kHz



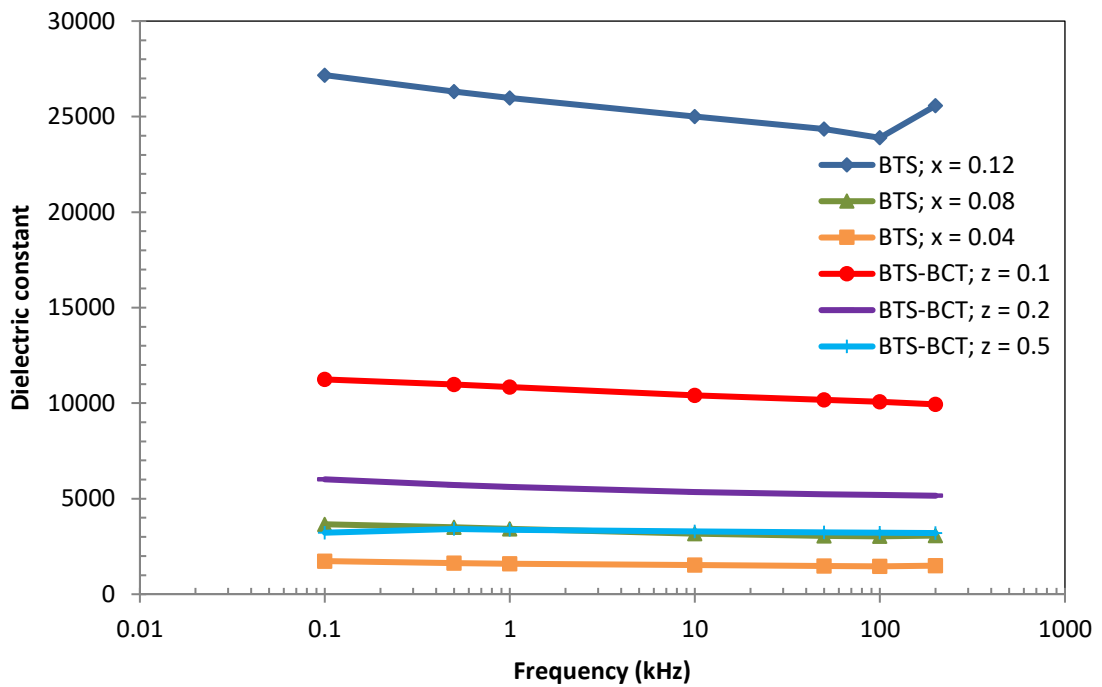


(ก)

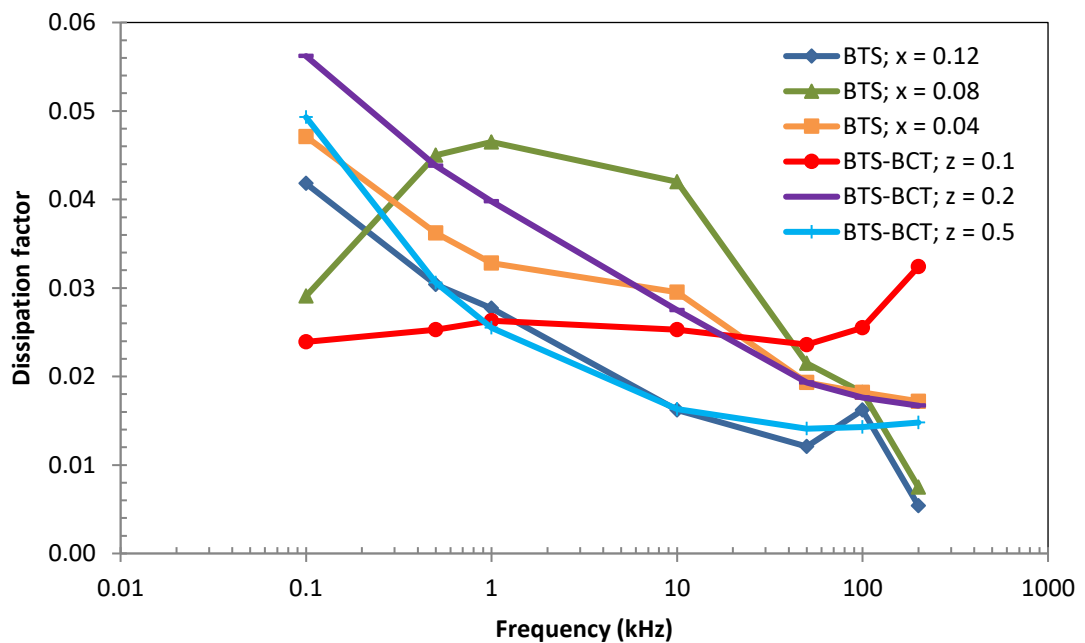


(ข)

รูปที่ 3.40 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ก) และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก (ข) เปรียบเทียบกับความถี่ของเซรามิก  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$  และ  $(1-z)\text{Ba}(\text{Ti}_{0.85}\text{Sn}_{0.12})\text{O}_3-z\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{TiO}_3$  เมื่อซินเตอร์แบบ TSS โดยใช้เงื่อนไข 1500/15/1150/6 เมื่อวัดที่ความถี่ 0.1 kHz – 200 kHz

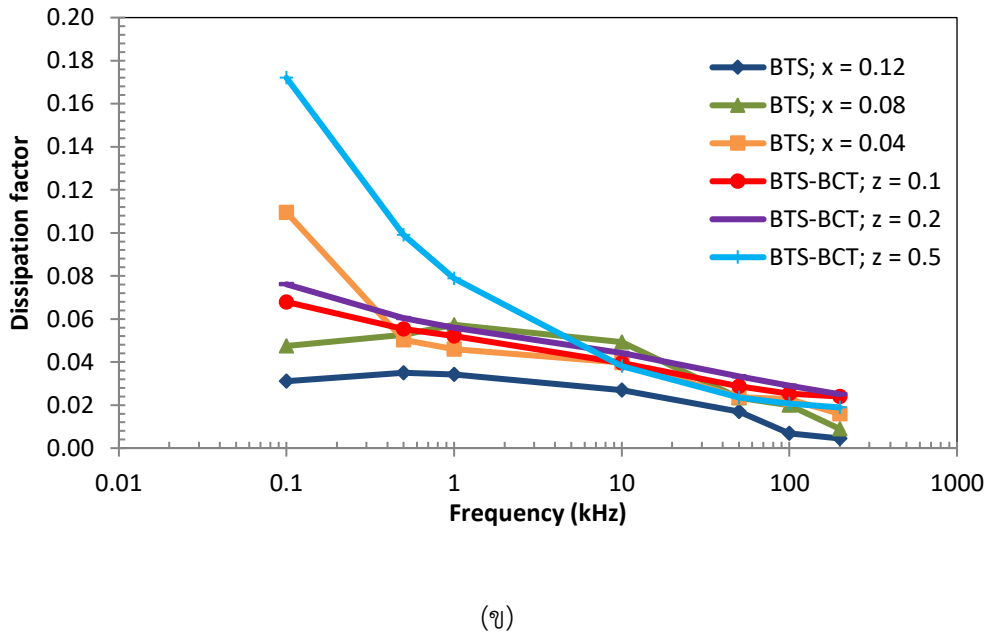
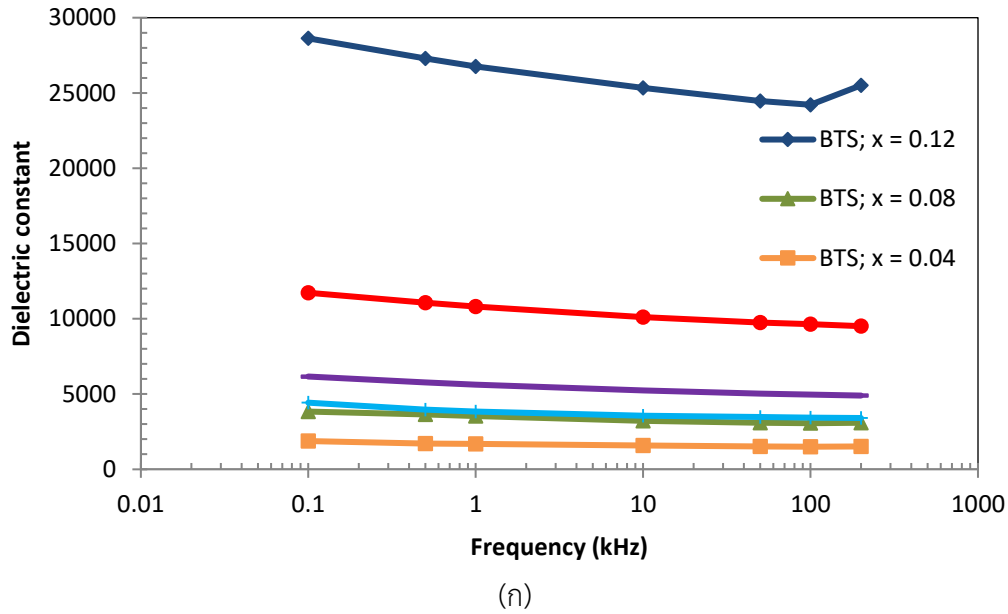


(ก)



(ข)

รูปที่ 3.41 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ก) และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก (ข) เปรียบเทียบกับความถี่ของเซรามิก  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$  และ  $(1-z)\text{Ba}(\text{Ti}_{0.85}\text{Sn}_{0.12})\text{O}_3-z\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{TiO}_3$  เมื่อซินเตอร์แบบ TSS โดยใช้เงื่อนไข 1500/15/1200/6 เมื่อวัดที่ความถี่ 0.1 kHz – 200 kHz

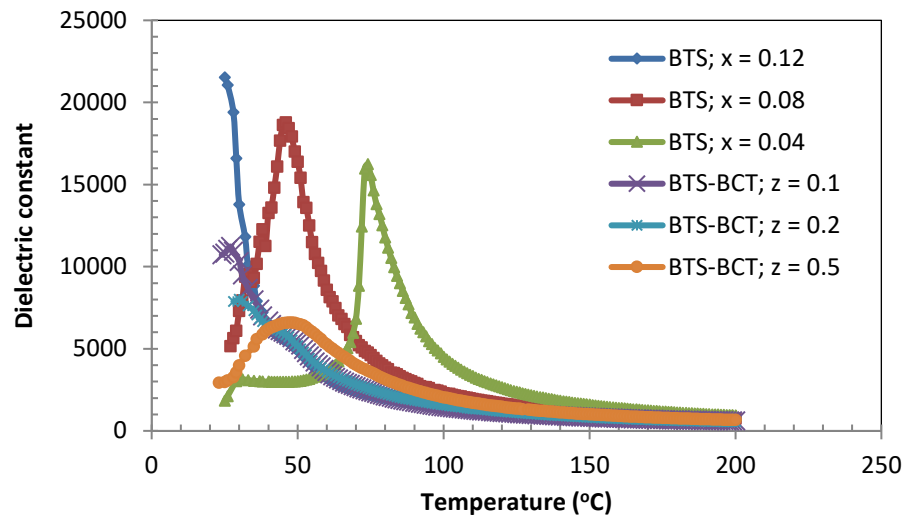


รูปที่ 3.42 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ก) และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก (ข) เปรียบเทียบกับความถี่ของเซรามิก  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$  และ  $(1-z)\text{Ba}(\text{Ti}_{0.85}\text{Sn}_{0.12})\text{O}_3-z\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{TiO}_3$  เมื่อซินเตอร์แบบ TSS โดยใช้เงื่อนไข 1500/15/1300/6 เมื่อวัดที่ความถี่ 0.1 kHz – 200 kHz

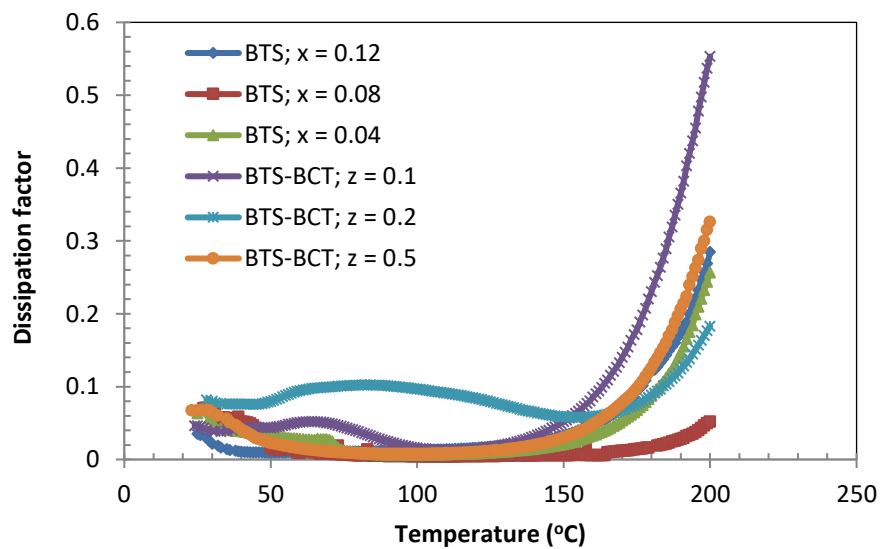
เมื่อพิจารณาสมบัติไดอิเล็กทริกที่ขึ้นกับอุณหภูมิ (รูปที่ 3.43-3.44) พบว่า เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นค่าคงที่ไดอิเล็กทริกจะเพิ่มขึ้นจนถึงจุดๆ หนึ่งซึ่งเป็นจุดสูงสุดของพีค โดยเซรามิกแสดงพีคการเปลี่ยนแปลงของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกขึ้นที่อุณหภูมิ transition 2 อุณหภูมิ ซึ่งพีคแรกจะบ่งบอกถึงการเปลี่ยนแปลงเฟสจาก orthorhombic ไปสู่ tetragonal ( $T_{O-T}$ ) และพีคที่สองจะบ่งบอกถึงการเปลี่ยนแปลงเฟสจาก tetragonal ไปสู่ cubic ( $T_C$ ) สำหรับเซรามิกที่ทำการเผาซินเตอร์แบบ CS ในระบบ  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$  ที่อุณหภูมิซินเตอร์เดียวกัน พบว่าเมื่อปริมาณ Sn มากขึ้น ส่งผลให้  $T_C$  ลดลง สำหรับในระบบ  $(1-z)\text{Ba}(\text{Ti}_{0.85}\text{Sn}_{0.12})\text{O}_3-z\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{TiO}_3$

พบว่าเมื่อปริมาณ BCT เพิ่มขึ้น ส่งผลให้  $T_C$  สูงขึ้นด้วย และเมื่ออุณหภูมิซินเตอร์เพิ่มขึ้น ส่งผลให้  $T_C$ ,  $\epsilon_r$  และ  $\tan\delta$  สูงขึ้นสำหรับเซรามิก  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$  และ  $T_C$  ลดลง สำหรับในระบบ  $(1-z)\text{Ba}(\text{Ti}_{0.85}\text{Sn}_{0.12})\text{O}_3-z\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{TiO}_3$  เมื่อซินเตอร์แบบ TSS ทั้งเซรามิก  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$  เมื่ออุณหภูมิ  $T_2$  สูงขึ้น ส่งผลให้  $T_C$ ,  $\epsilon_r$  และ  $\tan\delta$  สูงขึ้น ในขณะที่เซรามิก  $(1-z)\text{Ba}(\text{Ti}_{0.88}\text{Sn}_{0.12})\text{O}_3-z\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{TiO}_3$  มีค่า  $T_C$  เพิ่มขึ้นเล็กน้อย แต่ค่า  $\epsilon_r$  และ  $\tan\delta$  ลดลงเมื่ออุณหภูมิซินเตอร์  $T_2$  สูงขึ้น ดังแสดงในตารางที่ 3.9-3.10

สำหรับการศึกษาอุณหภูมิการเปลี่ยนแปลงเฟสเฟอร์โรอิเล็กทริก-พาราอิเล็กทริกของเซรามิก  $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{0.94}\text{Li}_{0.06}\text{NbO}_3$  พบว่ามีลักษณะสอดคล้องกับการศึกษาสมบัติไดอิเล็กทริกเทียบอุณหภูมิ



(ก)

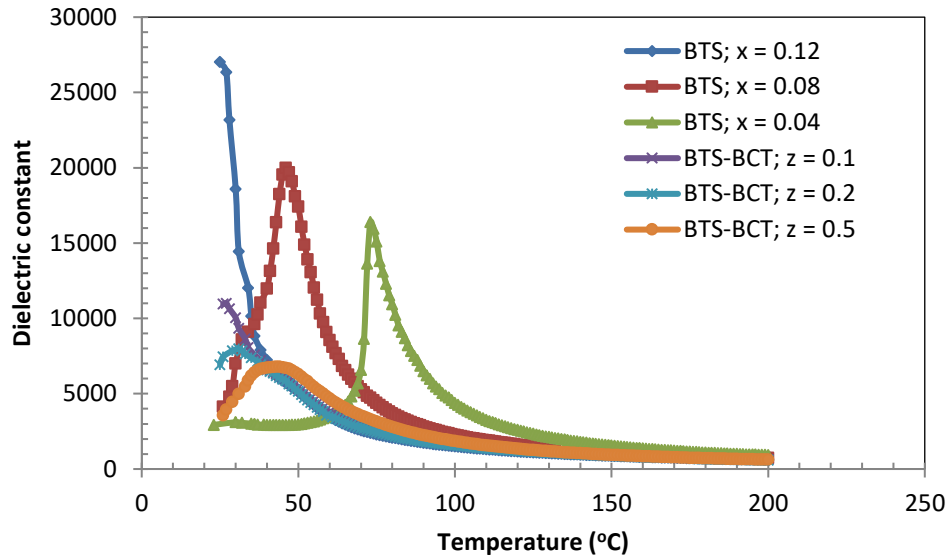


(ข)

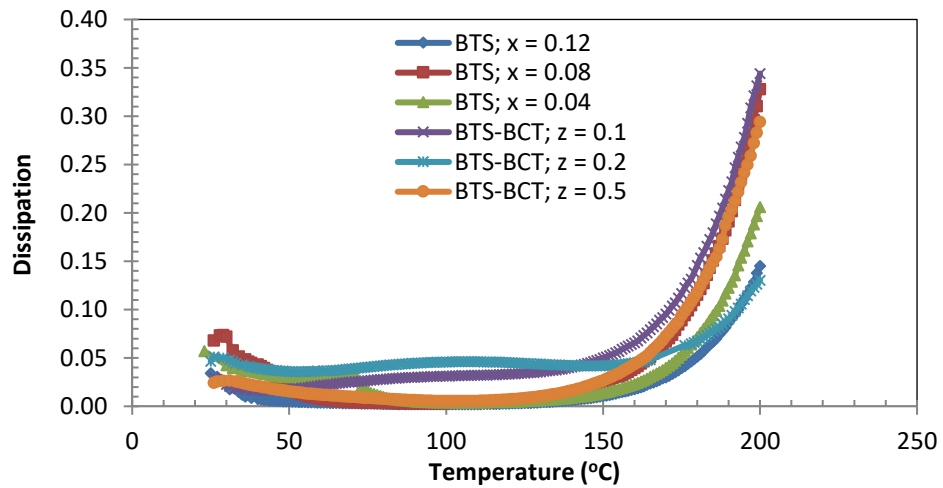
รูปที่ 3.43 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ก) และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก (ข) เปรียบเทียบกับอุณหภูมิของเซรามิกในระบบ  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$  และ  $(1-z)\text{Ba}(\text{Ti}_{0.88}\text{Sn}_{0.12})\text{O}_3-z\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{TiO}_3$  เมื่อซินเตอร์แบบ CS ที่อุณหภูมิ  $1450^\circ\text{C}$  เมื่อวัดที่ความถี่ 1 kHz

ตารางที่ 3.9 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกของชิ้นงานในระบบ  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$  และ  $(1-z)\text{Ba}(\text{Ti}_{0.85}\text{Sn}_{0.12})\text{O}_3-z\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{TiO}_3$  ที่ผ่านการเผาซินเตอร์แบบ CS ที่อุณหภูมิ  $1450^\circ\text{C}$  เมื่อวัดที่ความถี่ 1, 10 และ 100 kHz

| ความถี่ (kHz) | สูตร       | $T_c$ ( $^\circ\text{C}$ ) | $\epsilon_r$ ( $T_c$ ) | $\tan\delta$ ( $T_c$ ) |
|---------------|------------|----------------------------|------------------------|------------------------|
| 1             | $x = 0.12$ | $< 25$                     | -                      | -                      |
|               | $x = 0.08$ | 46                         | 18769.5                | 0.0412                 |
|               | $x = 0.04$ | 74                         | 16239.0                | 0.0138                 |
|               | $z = 0.1$  | 27                         | 11227.2                | 0.0433                 |
|               | $z = 0.2$  | 30                         | 8018.1                 | 0.0798                 |
|               | $z = 0.5$  | 48                         | 6599.3                 | 0.0254                 |
| 10            | $x = 0.12$ | $< 25$                     | -                      | -                      |
|               | $x = 0.08$ | 46                         | 18774.1                | 0.0410                 |
|               | $x = 0.04$ | 73                         | 15816.5                | 0.0277                 |
|               | $z = 0.1$  | 26                         | 10447.9                | 0.0389                 |
|               | $z = 0.2$  | 30                         | 7244.0                 | 0.0851                 |
|               | $z = 0.5$  | 48                         | 6409.7                 | 0.0198                 |
| 100           | $x = 0.12$ | $< 25$                     | -                      | -                      |
|               | $x = 0.08$ | 46                         | 18778.0                | 0.0409                 |
|               | $x = 0.04$ | 73                         | 15223.3                | 0.0577                 |
|               | $z = 0.1$  | 27                         | 10105.4                | 0.0382                 |
|               | $z = 0.2$  | 30                         | 6332.9                 | 0.2421                 |
|               | $z = 0.5$  | 48                         | 6246.8                 | 0.0233                 |



(ก)



(ข)

รูปที่ 3.44 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ก) และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก (ข) เปรียบเทียบกับอุณหภูมิของเซรามิก  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$  และ  $(1-z)\text{Ba}(\text{Ti}_{0.88}\text{Sn}_{0.12})\text{O}_3-z\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{TiO}_3$  เมื่อซินเตอร์แบบ TSS โดยใช้เงื่อนไข 1500/15/1200/6 เมื่อวัดที่ความถี่ 1 kHz

ตารางที่ 3.10 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกของเซรามิก  $BaTi_{1-x}Sn_xO_3$  และ  $(1-z)Ba(Ti_{0.85}Sn_{0.12})O_3-zBa_{0.7}Ca_{0.3}TiO_3$  ที่ผ่านการเผาซินเตอร์แบบ TSS ที่อุณหภูมิ ( $T_2$ )  $1200^\circ C$  เมื่อวัดที่ความถี่ 1, 10 และ 100 kHz

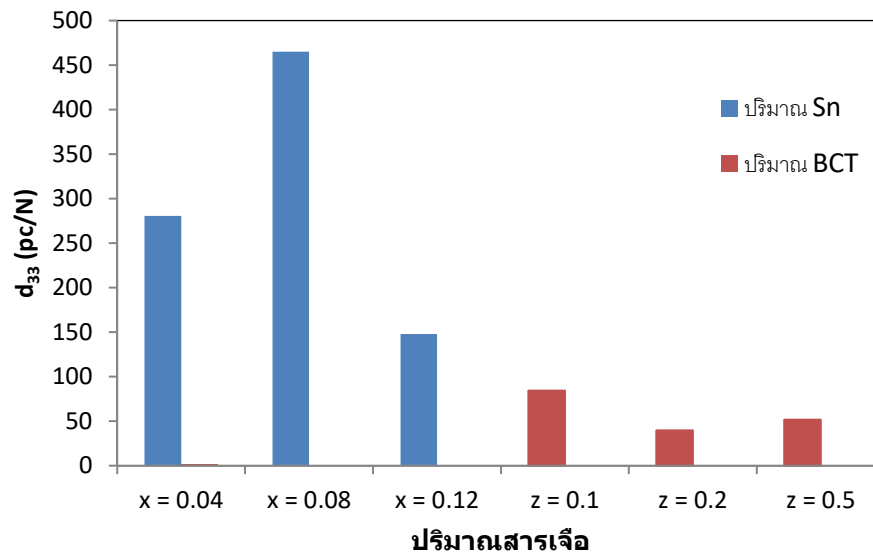
| ความถี่ (kHz) | สูตร       | $T_C$ ( $^\circ C$ ) | $\epsilon_r$ ( $T_C$ ) | $\tan\delta$ ( $T_C$ ) |
|---------------|------------|----------------------|------------------------|------------------------|
| 1             | $x = 0.12$ | $< 25$               | -                      | -                      |
|               | $x = 0.08$ | 46                   | 19982.1                | 0.0275                 |
|               | $x = 0.04$ | 73                   | 16391.5                | 0.0212                 |
|               | $z = 0.1$  | 27                   | 10999.3                | 0.0280                 |
|               | $z = 0.2$  | 31                   | 7975.3                 | 0.0482                 |
|               | $z = 0.5$  | 43                   | 6788.1                 | 0.0191                 |
| 10            | $x = 0.12$ | $< 25$               | -                      | -                      |
|               | $x = 0.08$ | 46                   | 19152.3                | 0.0979                 |
|               | $x = 0.04$ | 73                   | 15930.8                | 0.0546                 |
|               | $z = 0.1$  | 26                   | 10541.6                | 0.0333                 |
|               | $z = 0.2$  | 31                   | 7511.0                 | 0.0984                 |
|               | $z = 0.5$  | 43                   | 6639.8                 | 0.0182                 |
| 100           | $x = 0.12$ | $< 25$               | 21064.1                | 0.4610                 |
|               | $x = 0.08$ | 48                   | 13171.2                | 0.5865                 |
|               | $x = 0.04$ | 73                   | 13786.4                | 0.3380                 |
|               | $z = 0.1$  | 26                   | 10174.6                | 0.0850                 |
|               | $z = 0.2$  | 31                   | 4937.1                 | 0.6968                 |
|               | $z = 0.5$  | 44                   | 6501.6                 | 0.0520                 |

### 3.2.5 ผลการศึกษาสมบัติเพียโซอิเล็กทริกของเซรามิกที่มี $BaTi_{1-x}Sn_xO_3$ เป็นองค์ประกอบ

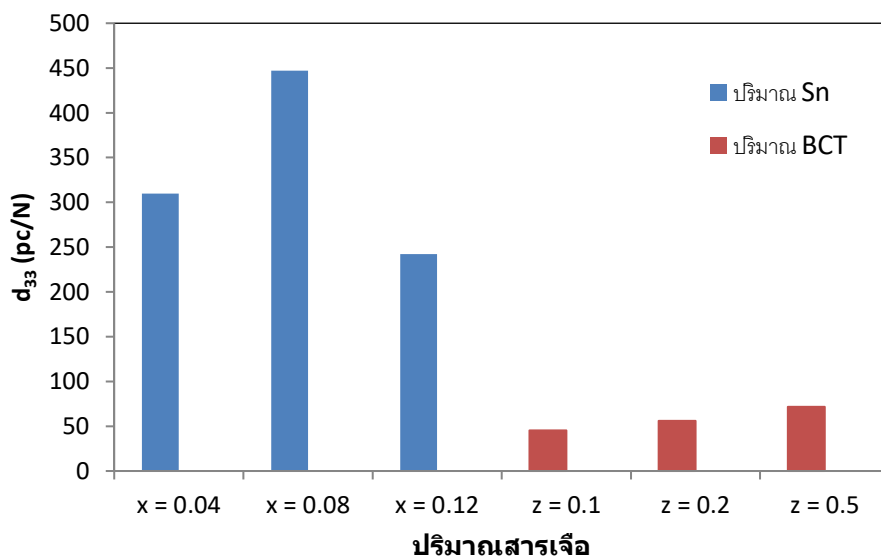
สำหรับสมบัติเพียโซอิเล็กทริกของเซรามิก  $BaTi_{1-x}Sn_xO_3$  และ  $(1-z)Ba(Ti_{0.85}Sn_{0.12})O_3-zBa_{0.7}Ca_{0.3}TiO_3$  พบว่าค่า  $d_{33}$  มีค่าขึ้นอยู่กับอุณหภูมิซินเตอร์ เวลาที่ใช้ในการซินเตอร์ และรูปแบบการเผาซินเตอร์ ดังแสดงในรูปที่ 3.45-3.46 โดยค่าเพียโซอิเล็กทริก ( $d_{33}$ ) ของเซรามิกในระบบ  $BaTi_{1-x}Sn_xO_3$  และ  $(1-z)Ba(Ti_{0.85}Sn_{0.12})O_3-zBa_{0.7}Ca_{0.3}TiO_3$  ที่ผ่านการเผาซินเตอร์แบบ CS ที่อุณหภูมิ 1350, 1400, 1450 และ  $1500^\circ C$  ในระบบ  $BaTi_{1-x}Sn_xO_3$  พบว่า ทุกอุณหภูมิซินเตอร์มีค่าเพียโซอิเล็กทริก ( $d_{33}$ ) สูงสุดที่  $x = 0.08$  โดยมีค่า 465 pC/N และสำหรับระบบ  $(1-z)Ba(Ti_{0.85}Sn_{0.12})O_3-zBa_{0.7}Ca_{0.3}TiO_3$  พบว่ามีค่าเพียโซอิเล็กทริก ( $d_{33}$ ) น้อยกว่าระบบ  $BaTi_{1-x}Sn_xO_3$  มาก โดยมีค่าสูงสุดที่  $z = 0.1$  มีค่า 84.3 pC/N และที่ผ่านการซินเตอร์



แบบ TSS ที่อุณหภูมิ  $T_2$  เท่ากับ 700, 900, 1100, 1150, 1200, 1250 และ 1300 °C ในระบบ  $BaTi_{1-x}Sn_xO_3$  พบว่า ทุกอุณหภูมิมีค่าเพียโซอิเล็กทริก ( $d_{33}$ ) สูงสุดที่  $x = 0.08$  โดยมีค่า 447 pC/N และระบบ  $(1-z)Ba(Ti_{0.85}Sn_{0.12})O_3-zBa_{0.7}Ca_{0.3}TiO_3$  พบว่ามีค่ามีค่าเพียโซอิเล็กทริก ( $d_{33}$ ) สูงสุดที่  $z = 0.5$  มีค่า 71.7 pC/N



รูปที่ 3.45 ค่าคงเพียโซอิเล็กทริก ( $d_{33}$ ) ของเซรามิก  $BaTi_{1-x}Sn_xO_3$  และ  $(1-z)Ba(Ti_{0.85}Sn_{0.12})O_3-zBa_{0.7}Ca_{0.3}TiO_3$  เมื่อซินเตอร์แบบ CS ที่อุณหภูมิ 1350, 1400, 1450 และ 1500 °C



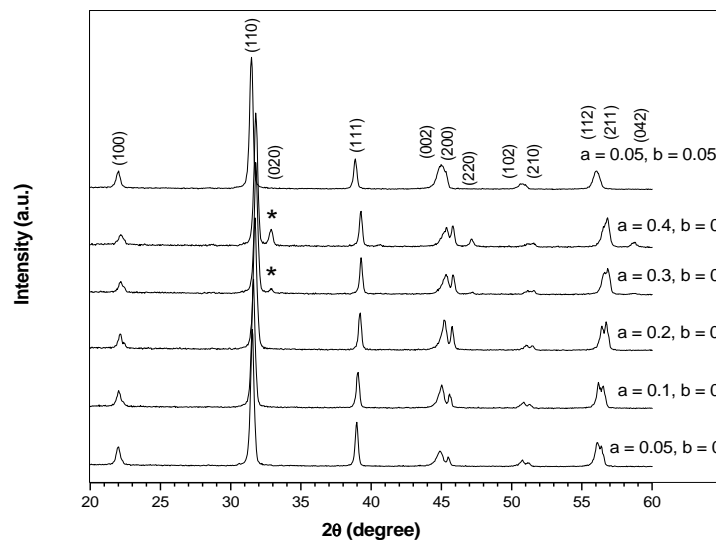
รูปที่ 3.46 ค่าคงเพียโซอิเล็กทริก ( $d_{33}$ ) ของเซรามิก  $BaTi_{1-x}Sn_xO_3$  และ  $(1-z)Ba(Ti_{0.88}Sn_{0.12})O_3-zBa_{0.7}Ca_{0.3}TiO_3$  เมื่อซินเตอร์แบบ TSS โดยแปรค่าอุณหภูมิ ( $T_2$ ) 1300, 1250, 1200, 1150, 1100, 900 และ 700 °C

### 3.3 ผลการศึกษาเซรามิก $(\text{Ba}_{1-a}\text{Ca}_a)(\text{Ti}_{1-b}\text{Zr}_b)\text{O}_3$

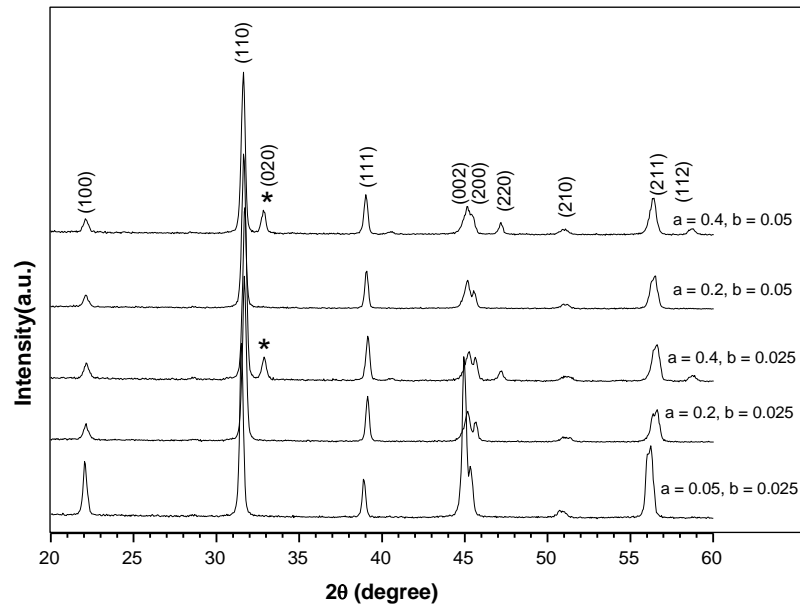
ได้ทำการศึกษาเซรามิกในระบบ  $(\text{Ba}_{1-a}\text{Ca}_a)(\text{Ti}_{1-b}\text{Zr}_b)\text{O}_3$  เพื่อศึกษาหาปริมาณ Ca และ Zr ที่เหมาะสม เนื่องจากการเติมเซรามิกในระบบ  $\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{TiO}_3$  ทำให้เซรามิกในระบบ  $(1-z)\text{Ba}(\text{Ti}_{0.88}\text{Sn}_{0.12})\text{O}_3 - z\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$  มีสมบัติทางไฟฟ้าที่ไม่ดี ซึ่งได้ทำการศึกษาระบบ  $(\text{Ba}_{1-a}\text{Ca}_a)(\text{Ti}_{1-b}\text{Zr}_b)\text{O}_3$  เมื่อ  $a = 0.05, 0.2, 0.4$ ;  $b = 0.025, 0.05$  และ  $a = 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ ;  $b = 0$  โดยทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ  $1000 - 1050$  °C เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง และเผาซินเตอร์ด้วยวิธีที่แตกต่างกัน 2 วิธี คือ การซินเตอร์แบบปกติ (CS) ที่อุณหภูมิ  $1200 - 1400$  °C เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง ( $T_1/t_1/0/0$ ) และการซินเตอร์แบบ 2 ขั้นตอน (TSS,  $T_1/t_1/T_2/t_2$ ) โดยในช่วงแรกจะเผาที่อุณหภูมิสูง ( $T_1$ )  $1400$  °C และแช่ทิ้งไว้เพียง 0, 15 นาที ( $t_1$ ) จากนั้นลดอุณหภูมิเผาเข้ามาที่อุณหภูมิ  $550-1200$  ( $T_2$ ) เป็นเวลานาน 6 ชั่วโมง ( $t_2$ ) ได้ผลการวิจัยดังนี้

#### 3.3.1 ผลการศึกษาพฤติกรรมการเกิดเฟสของเซรามิก $(\text{Ba}_{1-a}\text{Ca}_a)(\text{Ti}_{1-b}\text{Zr}_b)\text{O}_3$ ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD)

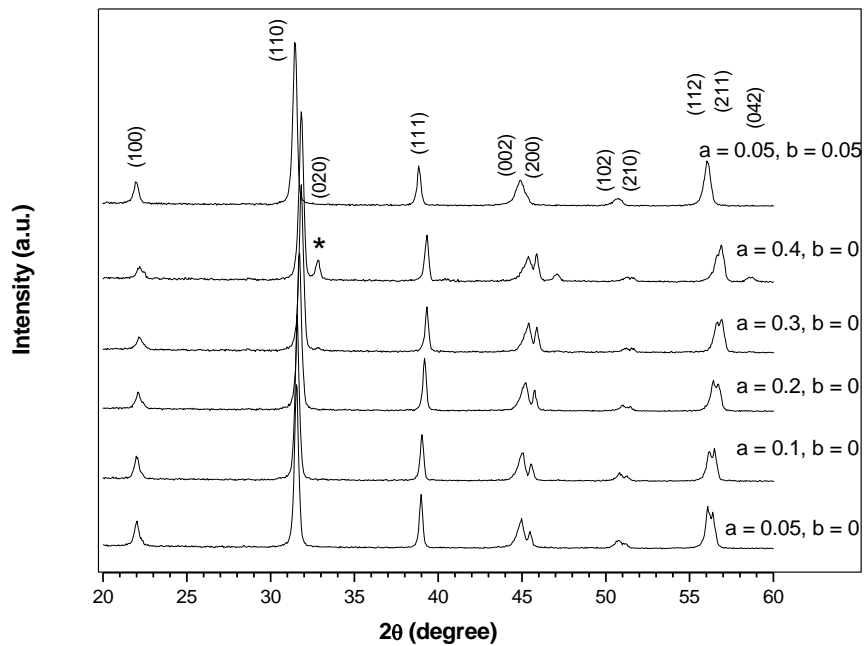
จากรูปที่ 3.47-3.48 แสดงผลการวิเคราะห์โครงสร้างของชิ้นงานเซรามิกในระบบ  $(\text{Ba}_{1-a}\text{Ca}_a)(\text{Ti}_{1-b}\text{Zr}_b)\text{O}_3$  ที่ทำการเผาซินเตอร์แบบ CS สังเกตเห็นว่ามี การเปลี่ยนแปลงของพีค XRD คือ เมื่อปริมาณ  $b$  ที่เท่ากัน แต่  $a$  ต่างกัน พีคที่ได้เกิดการเลื่อนไปทางขวาและขึ้นตัวอย่างจะมีโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์ และมีเฟสที่สองเกิดขึ้นเมื่อ  $a = 0.4$  เมื่อพิจารณาพีค XRD ที่มุม  $2\theta$  ประมาณ  $45 - 46^\circ$  จะมีโครงสร้างผลึกเป็นเฟสเตตระโกนอล ยกเว้นสูตร  $a = 0.05, b = 0.025$  และ  $a = 0.05, b = 0.05$  มีโครงสร้างผลึกแบบออร์โธโรมบิก สำหรับกรณีการเผาซินเตอร์แบบ TSS (3.49-3.50) สังเกตเห็นว่ามี การเปลี่ยนแปลงของพีค XRD คือ เมื่อปริมาณ  $b$  ที่เท่ากัน แต่  $a$  ต่างกัน พบว่าพีคเลื่อนไปยังมุมที่สูงขึ้นเล็กน้อย แต่ไม่มีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึก โดยโครงสร้างผลึกยังคงเป็นแบบเตตระโกนอลและเกิดเฟสที่สอง เมื่อ  $a = 0.4$  เช่นเดียวกันกับชิ้นงานที่ซินเตอร์แบบ CS



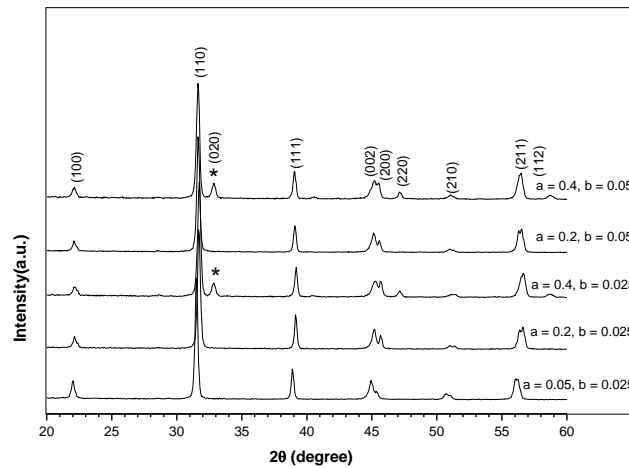
รูปที่ 3.47 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิกในระบบ  $(\text{Ba}_{1-a}\text{Ca}_a)(\text{Ti}_{1-b}\text{Zr}_b)\text{O}_3$  เมื่อ  $a = 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ ;  $b = 0$  และ  $a = 0.05$ ;  $b = 0.05$  เมื่อเผาซินเตอร์แบบ CS ที่อุณหภูมิ  $1300$  °C (\* เฟสที่สอง)



รูปที่ 3.48 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของชิ้นงานเซรามิก  $(\text{Ba}_{1-a}\text{Ca}_a)(\text{Ti}_{1-b}\text{Zr}_b)\text{O}_3\text{O}_3$  เมื่อ  $a = 0.05, 0.2, 0.4$ ;  $b = 0.025, 0.05$  และทำการเผาซินเตอร์แบบ CS ในอุณหภูมิ  $1300^\circ\text{C}$  (\* เฟสที่สอง)



รูปที่ 3.49 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิก  $(\text{Ba}_{1-a}\text{Ca}_a)(\text{Ti}_{1-b}\text{Zr}_b)\text{O}_3$  เมื่อ  $a = 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ ;  $b = 0$  และ  $a = 0.05$ ;  $b = 0.05$  ที่ผ่านการเผาซินเตอร์แบบ TSS โดยใช้เงื่อนไข  $1400/15/750/6$  (\*เฟสที่สอง)

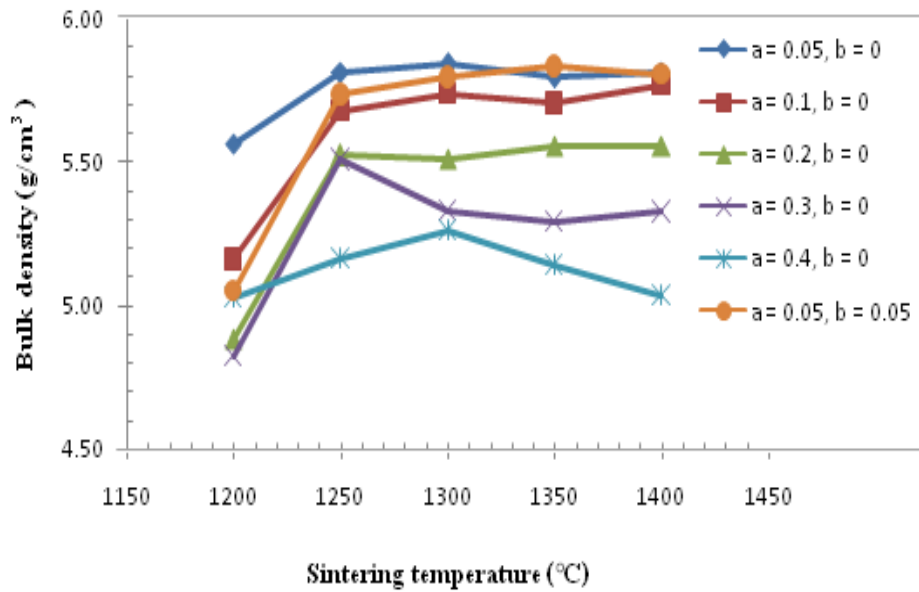


รูปที่ 3.50 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของชิ้นงานเซรามิก  $(\text{Ba}_{1-a}\text{Ca}_a)(\text{Ti}_{1-b}\text{Zr}_b)\text{O}_3 \text{O}_3$  เมื่อ  $a = 0.05, 0.2, 0.4; b = 0.025, 0.05$  และทำการเผาซินเตอร์แบบ TSS ในเงื่อนไข 1400/15/700/6 (\* เฟสที่สอง)

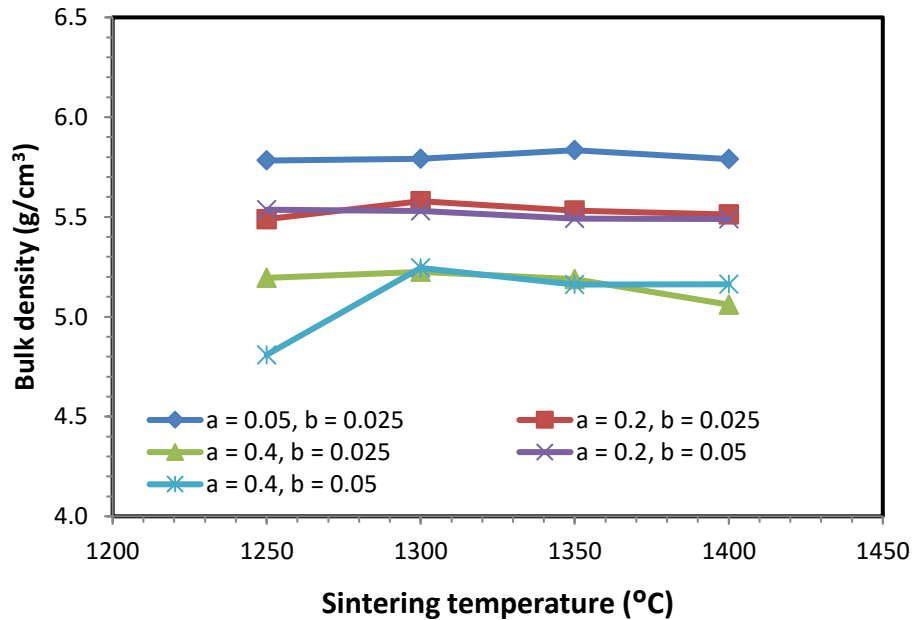
### 3.3.2 ผลการศึกษาสมบัติทางกายภาพของเซรามิก $(\text{Ba}_{1-a}\text{Ca}_a)(\text{Ti}_{1-b}\text{Zr}_b)\text{O}_3$

เมื่อตรวจสอบความหนาแน่นเซรามิก  $(\text{Ba}_{1-a}\text{Ca}_a)(\text{Ti}_{1-b}\text{Zr}_b)\text{O}_3$  เมื่อซินเตอร์แบบ CS ดังแสดงในรูปที่ 3.51 พบว่าในช่วงแรกที่อุณหภูมิ 1200 °C ที่  $a = 0.05, b = 0$  มีค่าความหนาแน่นสูงสุดประมาณ  $5.57 \pm 0.09 \text{ g/cm}^3$  และความหนาแน่นจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วจนถึงอุณหภูมิ 1250 °C ซึ่งมีค่าความหนาแน่นสูงสุดประมาณ  $5.81 \pm 0.02 \text{ g/cm}^3$  หลังจากนั้นความหนาแน่นจะเพิ่มขึ้นเรื่อยๆ เมื่ออุณหภูมิซินเตอร์สูงขึ้นจนถึงอุณหภูมิ 1400 °C ที่  $a = 0.05, 0.1$  และ  $0.2$  เมื่อ  $b = 0$  มีค่าความหนาแน่นสูงสุดประมาณ  $5.81 \pm 0.08 \text{ g/cm}^3$  ในขณะที่  $a = 0.3$  และ  $0.4$  ความหนาแน่นลดลงเมื่ออุณหภูมิซินเตอร์เพิ่มสูงขึ้น จนถึงอุณหภูมิ 1400 °C มีค่าความหนาแน่นประมาณ  $5.04 \pm 0.03 \text{ g/cm}^3$  เนื่องจากอุณหภูมิในการซินเตอร์เพิ่มขึ้นจนเลยอุณหภูมิที่เหมาะสมของชิ้นงานทำให้ชิ้นงานเกิดการหลอมค่าความหนาแน่นที่ได้จึงลงที่  $a = 0.4$  อุณหภูมิ 1300 °C มีค่าความหนาแน่นประมาณ  $5.26 \pm 0.06 \text{ g/cm}^3$  และค่อยๆลดลงจนถึงอุณหภูมิ 1400 °C มีค่าความหนาแน่นประมาณ  $5.04 \pm 0.03 \text{ g/cm}^3$  ดังนั้น จึงสามารถสรุปได้ว่าการเติม Ca ในปริมาณมาก ( $a = 0.4$ ) จะส่งผลให้ความหนาแน่นลดลงเมื่ออุณหภูมิซินเตอร์เพิ่มสูงขึ้น ในขณะที่ชิ้นงานที่มีการเติม Zr ( $a = 0.05, b = 0.05$ ) พบว่าในช่วงแรกที่อุณหภูมิ 1200 °C มีค่าความหนาแน่นประมาณ  $5.05 \pm 0.19 \text{ g/cm}^3$  และความหนาแน่นเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วจนถึงอุณหภูมิ 1250 °C ซึ่งมีค่าความหนาแน่นสูงสุดประมาณ  $5.74 \pm 0.03 \text{ g/cm}^3$  หลังจากนั้นความหนาแน่นจะเพิ่มขึ้นเรื่อยๆ เมื่ออุณหภูมิซินเตอร์สูงขึ้นจนถึง 1400 °C มีค่าความหนาแน่นสูงสุดประมาณ  $5.81 \pm 0.05 \text{ g/cm}^3$

สำหรับกรณี  $b = 0.025, a = 0.05, 0.2, 0.4$  และ  $b = 0.05, a = 0.2, 0.4$  (รูปที่ 3.52) เมื่อปริมาณ  $a$  เพิ่มขึ้นทำให้ค่าความหนาแน่นลดลง และเมื่อพิจารณากรณี  $b = 0.025$  และ  $b = 0.05$  ที่ปริมาณ  $a$  เท่ากัน พบว่าความหนาแน่นมีค่าลดลง และเมื่ออุณหภูมิซินเตอร์เพิ่มขึ้นค่าความหนาแน่นจะใกล้เคียงกัน ยกเว้นที่อุณหภูมิ 1250°C



รูปที่ 3.51 ผลการตรวจสอบค่าความหนาแน่นของชิ้นงานเซรามิก  $(\text{Ba}_{1-a}\text{Ca}_a)(\text{Ti}_{1-b}\text{Zr}_b)\text{O}_3$  เมื่อ  $a = 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ ;  $b = 0$  และ  $a = 0.05$ ;  $b = 0.05$  ที่ผ่านการเผาซินเตอร์แบบ CS ที่อุณหภูมิ 1200, 1250, 1300, 1350 และ 1400 °C

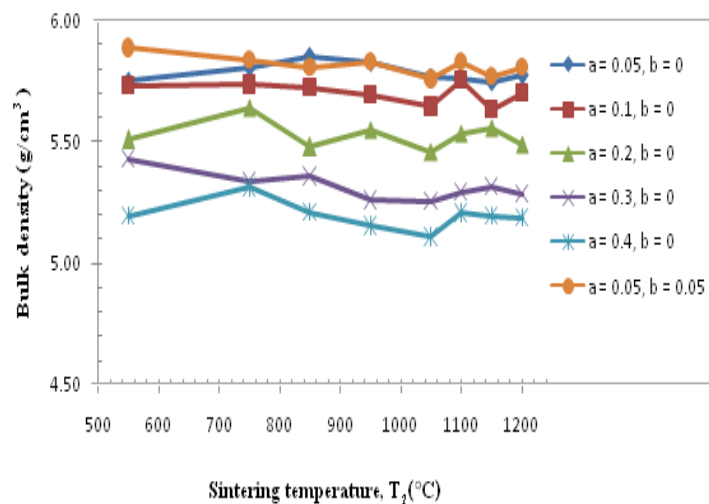


รูปที่ 3.52 ความหนาแน่นของชิ้นงานเซรามิก  $(\text{Ba}_{1-a}\text{Ca}_a)(\text{Ti}_{1-b}\text{Zr}_b)\text{O}_3$  เมื่อ  $a = 0.05, 0.2, 0.4$ ;  $b = 0.025, 0.05$  เมื่อซินเตอร์แบบ CS ผ่านการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1250, 1300, 1350 และ 1400 °C

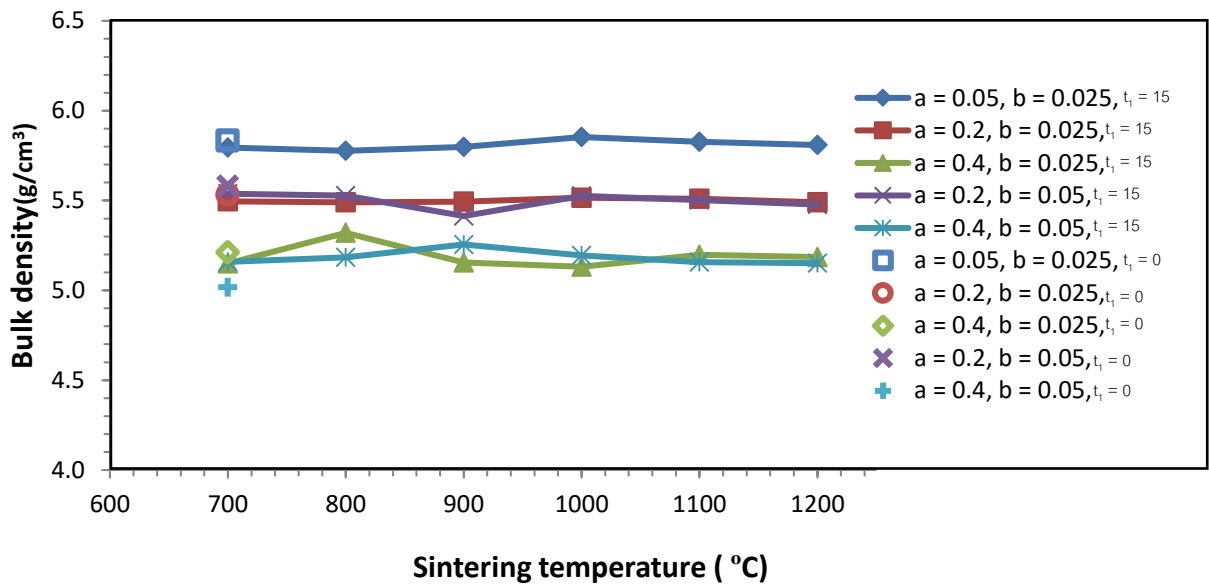
เมื่อตรวจสอบความหนาแน่นเซรามิก  $(\text{Ba}_{1-a}\text{Ca}_a)(\text{Ti}_{1-b}\text{Zr}_b)\text{O}_3$  ที่ผ่านการเผาซินเตอร์แบบ TSS ดังแสดงในรูปที่ 3.53 พบว่าแนวโน้มของกราฟค่อนข้างคงที่ อาจมีการเปลี่ยนแปลงบ้างเล็กน้อยโดย  $a = 0.2$ ,  $b = 0$  มีค่าความหนาแน่นสูงสุด คือ  $5.64 \pm 0.02 \text{ g/cm}^3$  เมื่อใช้เงื่อนไข  $1400/15/750/6$  แนวโน้มของชิ้นงานเมื่อ  $a = 0.05$ ,  $b = 0.05$  สังเกตได้ว่ามีค่าความหนาแน่นสูงสุด ซึ่งมีความหนาแน่นสูงสุดประมาณ  $5.89 \pm 0.06 \text{ g/cm}^3$  และเมื่อ  $a = 0.4$  ให้ค่าความหนาแน่นน้อยที่สุด เช่นเดียวกับการซินเตอร์แบบ CS ดังนั้นจึงสามารถสรุปได้ว่า การเติม Ca ในปริมาณมาก ( $a = 0.4$ ) จะส่งผลให้ความหนาแน่นลดลงเมื่ออุณหภูมิซินเตอร์เพิ่มสูงขึ้น ในขณะที่ชิ้นงานที่มีการเติม Zr ( $a = 0.05$ ,  $b = 0.05$ ) พบว่ามีค่าความหนาแน่นใกล้เคียงกันทุกอุณหภูมิ  $T_2$  โดยมีค่าสูงสุดที่อุณหภูมิ  $550 \text{ }^\circ\text{C}$  มีค่าความหนาแน่นประมาณ  $5.89 \pm 0.09 \text{ g/cm}^3$

เมื่อทำการเปรียบเทียบระหว่างชิ้นงานที่มีการเติม Zr ( $b = 0.05$ ) กับชิ้นงานที่ไม่มีการเติม Zr พบว่า ชิ้นงานจะมีค่าความหนาแน่นที่ใกล้เคียงกัน แต่จะแตกต่างกันในช่วงแรกที่อุณหภูมิ  $550^\circ\text{C}$  ชิ้นงานที่มีการเติม Zr จะมีค่าความหนาแน่นสูงกว่าชิ้นงานที่ไม่มีการเติม Zr มีค่าความหนาแน่นสูงสุดประมาณ  $5.89 \pm 0.09 \text{ g/cm}^3$

เมื่อตรวจสอบความหนาแน่นเซรามิกในระบบ  $(\text{Ba}_{1-a}\text{Ca}_a)(\text{Ti}_{1-b}\text{Zr}_b)\text{O}_3$  เมื่อแปรค่าอุณหภูมิ  $T_2$  ( $1400/15/T_2/6$ ) และ  $t_1$  ( $1400/t_1/T_2/6$ ) ดังแสดงในรูปที่ 3.54 พบว่ากรณีที่แปรค่าอุณหภูมิ  $T_2$  ( $b = 0.025$ ,  $a = 0.05, 0.2, 0.4$  และ  $b = 0.05$ ,  $a = 0.2, 0.4$ ) เมื่อปริมาณ  $a$  เพิ่มขึ้น ทำให้ค่าความหนาแน่นลดลง และเมื่อพิจารณาที่  $b$  ต่างกัน พบว่าค่าความหนาแน่นใกล้เคียงกัน ซึ่งแสดงว่าปริมาณ Ca ( $a$ ) ที่เติมลงไปมีผลทำให้ความหนาแน่นลดลง ในขณะที่ Zr ( $b$ ) ไม่ส่งผลต่อค่าความหนาแน่นในระบบนี้ และกรณีแปรค่าเวลา  $t_1$  ( $1400/t_1/T_2/6$ ) จะเห็นว่าเงื่อนไข  $1400/0/700/6$  จะมีค่าความหนาแน่นมากกว่าเงื่อนไข  $1400/15/700/6$  จึงทำให้สรุปได้ว่าที่  $a = 0.05$ ,  $b = 0.025$  ในกระบวนการซินเตอร์แบบ TSS จะมีค่าความหนาแน่นดีกว่าการซินเตอร์แบบ CS



รูปที่ 3.53 ผลการตรวจสอบค่าความหนาแน่นของชิ้นงานเซรามิก  $(\text{Ba}_{1-a}\text{Ca}_a)(\text{Ti}_{1-b}\text{Zr}_b)\text{O}_3$  เมื่อ  $a = 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ ;  $b = 0$  และ  $a = 0.05$ ;  $b = 0.05$  ที่ผ่านการเผาซินเตอร์แบบ TSS โดยใช้เงื่อนไข  $1400/15/T_2/6$



รูปที่ 3.54 ความหนาแน่นของชิ้นงานเซรามิก  $(\text{Ba}_{1-a}\text{Ca}_a)(\text{Ti}_{1-b}\text{Zr}_b)\text{O}_3$  เมื่อ  $a = 0.05, 0.2, 0.4$ ;  $b = 0.025, 0.05$  และซินเตอร์แบบ TSS โดยแปรค่าอุณหภูมิ  $T_2$  (1400/15/ $T_2$ /6) และเวลา  $t_1$  (1400/ $t_1$ / $T_2$ /6)

### 3.3.3 ผลการศึกษาโครงสร้างจุลภาคของเซรามิก $(\text{Ba}_{1-a}\text{Ca}_a)(\text{Ti}_{1-b}\text{Zr}_b)\text{O}_3$

จากภาพ SEM ในรูปที่ 3.55-3.58 ของเซรามิกในระบบ  $(\text{Ba}_{1-a}\text{Ca}_a)(\text{Ti}_{1-b}\text{Zr}_b)\text{O}_3$  เมื่อ  $a = 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ ;  $b = 0$  และ  $a = 0.05$ ;  $b = 0.05$  ที่ผ่านการเผาซินเตอร์แบบ CS ที่อุณหภูมิ 1300 °C และ 1350 °C พบว่าเมื่อ  $a = 0.05, b = 0.05$  เกรนมีขนาดใหญ่ที่สุดและเกรนมีขนาดเล็กลงเมื่อปริมาณของ Ca เพิ่มมากขึ้น เกรนมีลักษณะเป็นทรงสี่เหลี่ยม ขนาดเล็กใหญ่ปะปนกันไป ขอบเกรนเห็นชัดขึ้น เกรนมีการจัดเรียงตัวกันอย่างหนาแน่นมากยิ่งขึ้น เมื่อสังเกตภาคตัดขวาง พบว่ารูพรุนมีอยู่กระจัดกระจาย แต่มีจำนวนรูพรุนลดน้อยลง และขนาดของรูพรุนเล็กลง ดังนั้นสามารถบอกได้ว่า Ca เป็นตัวยับยั้งการโตของเกรน และ Zr ทำให้เกรนมีขนาดโตขึ้น สำหรับเซรามิกที่  $a = 0.05, 0.2, 0.4$ ;  $b = 0.025, 0.05$  สังเกตได้ว่าเกรนมีขนาดเล็กลงเมื่อทำการเผาซินเตอร์ในอุณหภูมิที่สูงขึ้น โดยเมื่อปริมาณ  $a$  เพิ่มขึ้น ( $b = 0.025, a = 0.05, 0.2, 0.4$  และ  $b = 0.05, a = 0.2, 0.4$ ) เกรนมีขนาดเล็กลง เกิดการแน่นตัวมากขึ้น และเมื่อพิจารณากรณีที่  $b$  ต่างกัน (ปริมาณ  $a$  เท่ากัน) พบว่า  $b = 0.05$  เกรนจะมีขนาดเล็กกว่า จะเห็นว่าเมื่อปริมาณ  $a$  และ  $b$  เพิ่มขึ้นจะทำให้เกรนมีขนาดเล็กลง

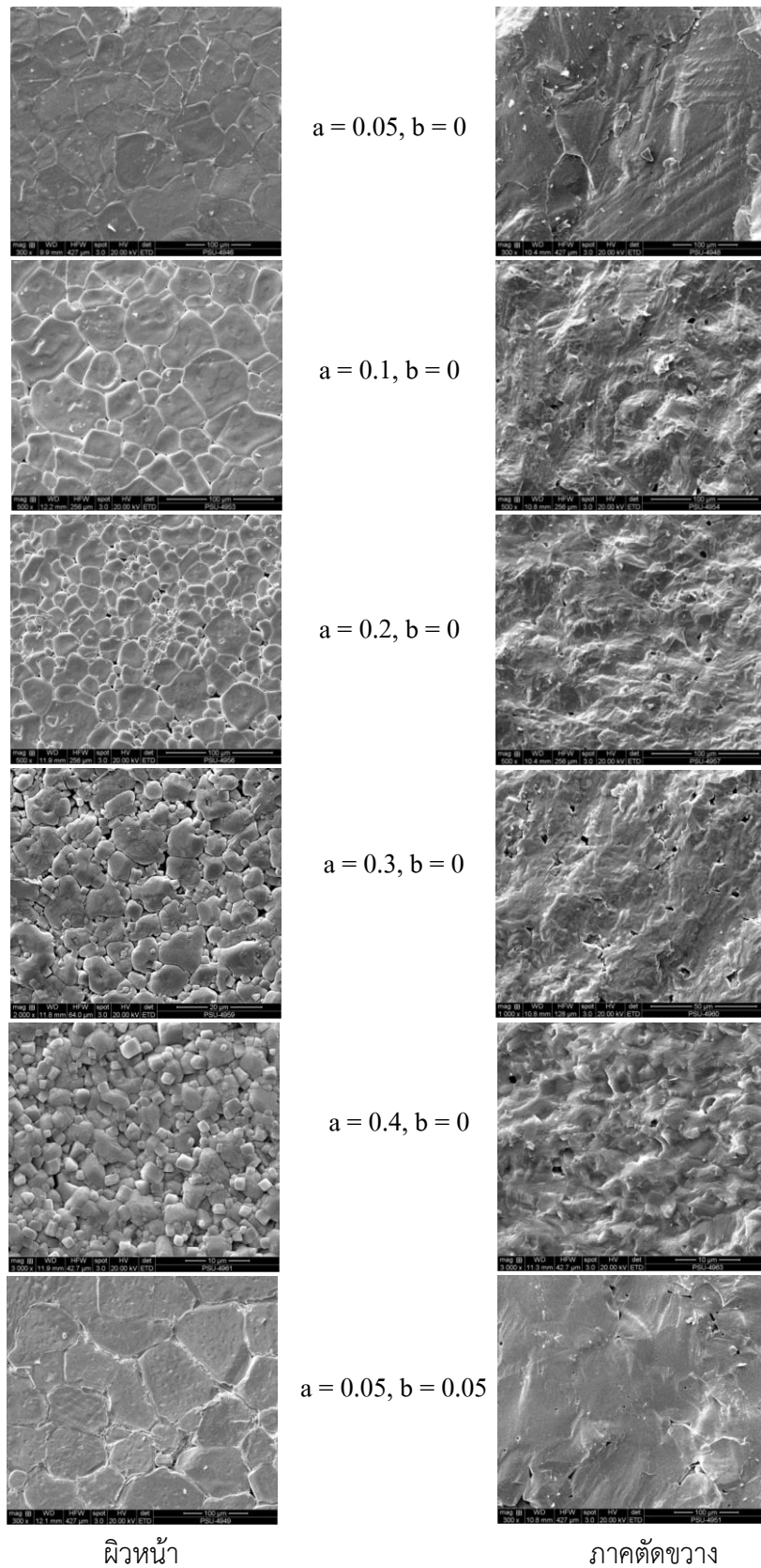
ในกรณีของการซินเตอร์แบบ TSS (รูปที่ 3.59-3.62) พบว่าขนาดของเกรนเล็กลง เมื่อปริมาณ Ca เพิ่มมากขึ้น ซึ่ง  $a = 0.05, b = 0.05$  มีขนาดของเกรนใหญ่ที่สุดเกรนมีลักษณะเป็นทรงสี่เหลี่ยม เช่นเดียวกับกรณีซินเตอร์แบบ CS เมื่อทำการเปรียบเทียบขนาดเกรนของชิ้นงานเซรามิกที่ผ่านการเผาซินเตอร์

ทั้งสองรูปแบบ พบว่า การเผาซินเตอร์แบบ TSS ทำให้ชิ้นงานมีขนาดเกรนที่เล็กกว่าการเผาซินเตอร์แบบ CS สำหรับชิ้นงานที่ทำการเผาแบบ TSS เมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิ 1400/15/T<sub>2</sub>/6 คือ 700, 1100 เห็นได้ว่าเมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิขนาดของเกรนไม่แตกต่างกันมากนัก แต่เมื่อเพิ่มปริมาณ a และ b จะทำให้เกรนมีขนาดเล็กลง

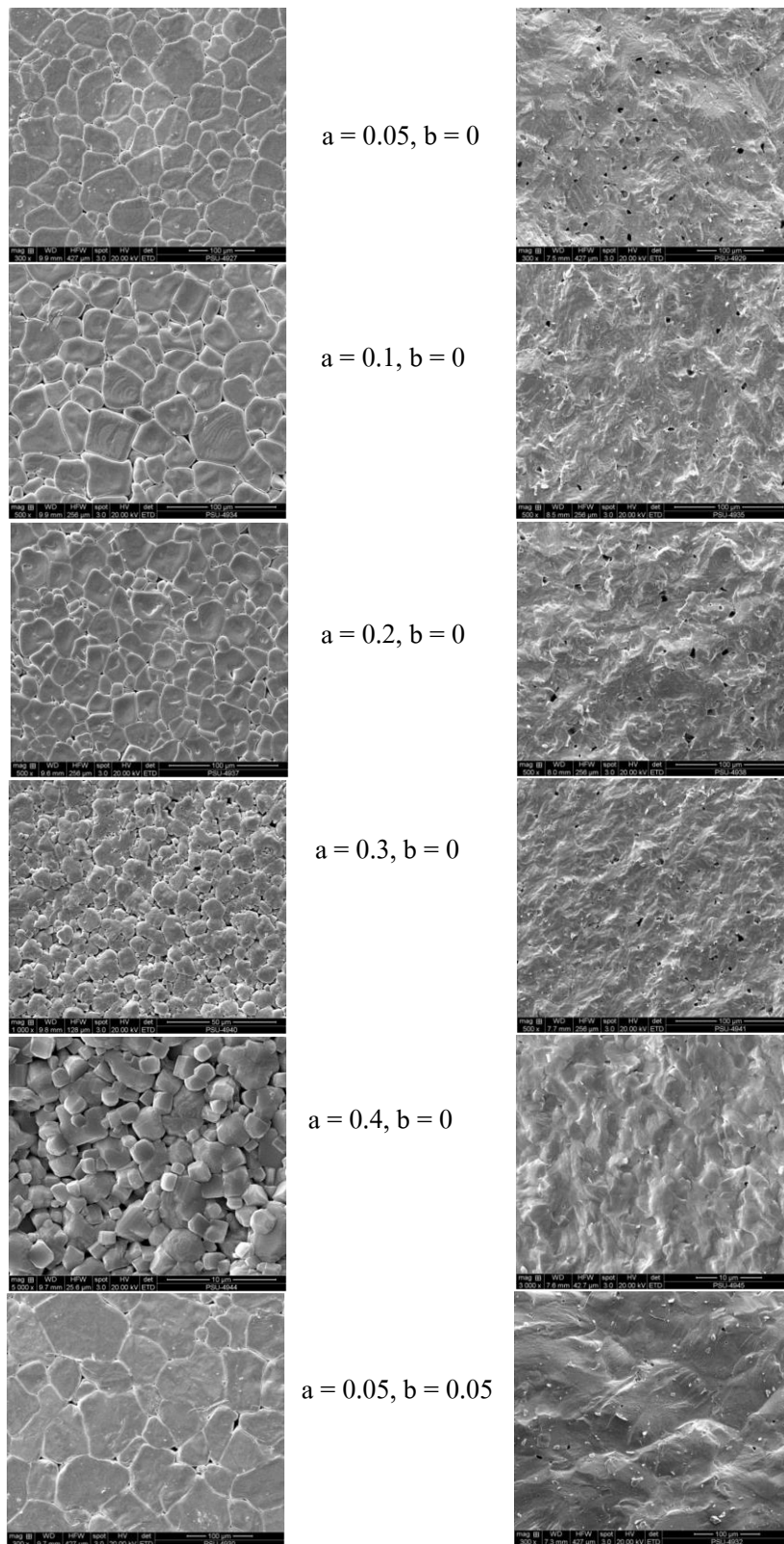
เมื่อแปรค่าเวลา 1400/t<sub>1</sub>/700/6 โดยไม่ทำการแช่ไว้ก่อนขึ้น two-step sintering กับทำการแช่ไว้ 15 นาที พบว่าที่ปริมาณ a และ b ทุกกรณี เกรนที่ไม่ได้ทำการแช่ไว้จะมีขนาดเกรนเฉลี่ยน้อยกว่าเกรนที่ทำการแช่ไว้ 15 นาที เนื่องจากเกรนที่ทำการแช่ไว้เป็นเวลา 15 นาที จะมีเวลาในการเคลื่อนตัวของอนุภาคเกิดเป็นเกรนที่มีขนาดใกล้เคียงกัน ซึ่งแตกต่างกับเกรนที่ไม่ได้ทำการแช่ เพราะเกรนที่ได้มีขนาดที่แตกต่างกัน

ดังนั้นจึงสรุปได้ว่าเมื่อปริมาณ a และ b เพิ่มขึ้นจะทำให้เกรนมีขนาดเล็กลง การซินเตอร์แบบ TSS ที่เงื่อนไข 1400/0/700/6 เกรนมีขนาดเล็กที่สุด และมีขนาดเล็กกว่าการซินเตอร์แบบ CS





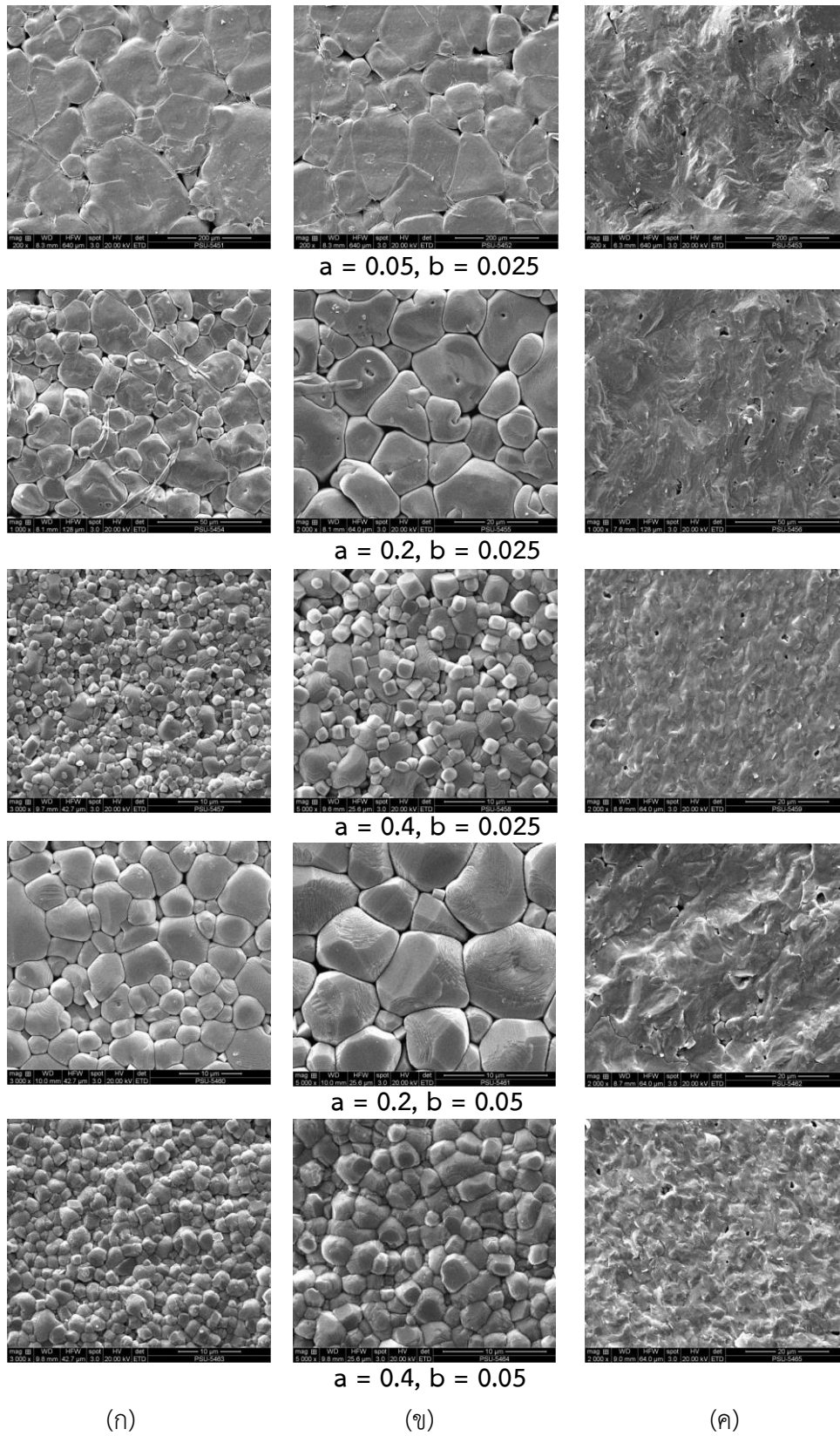
รูปที่ 3.55 ภาพถ่าย SEM ของชิ้นงานเซรามิก  $(\text{Ba}_{1-a}\text{Ca}_a)(\text{Ti}_{1-b}\text{Zr}_b)\text{O}_3$  เมื่อ  $a = 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4; b = 0$  และ  $a = 0.05; b = 0.05$  เมื่อเผาซินเตอร์แบบ CS ที่อุณหภูมิ  $1300\text{ }^\circ\text{C}$



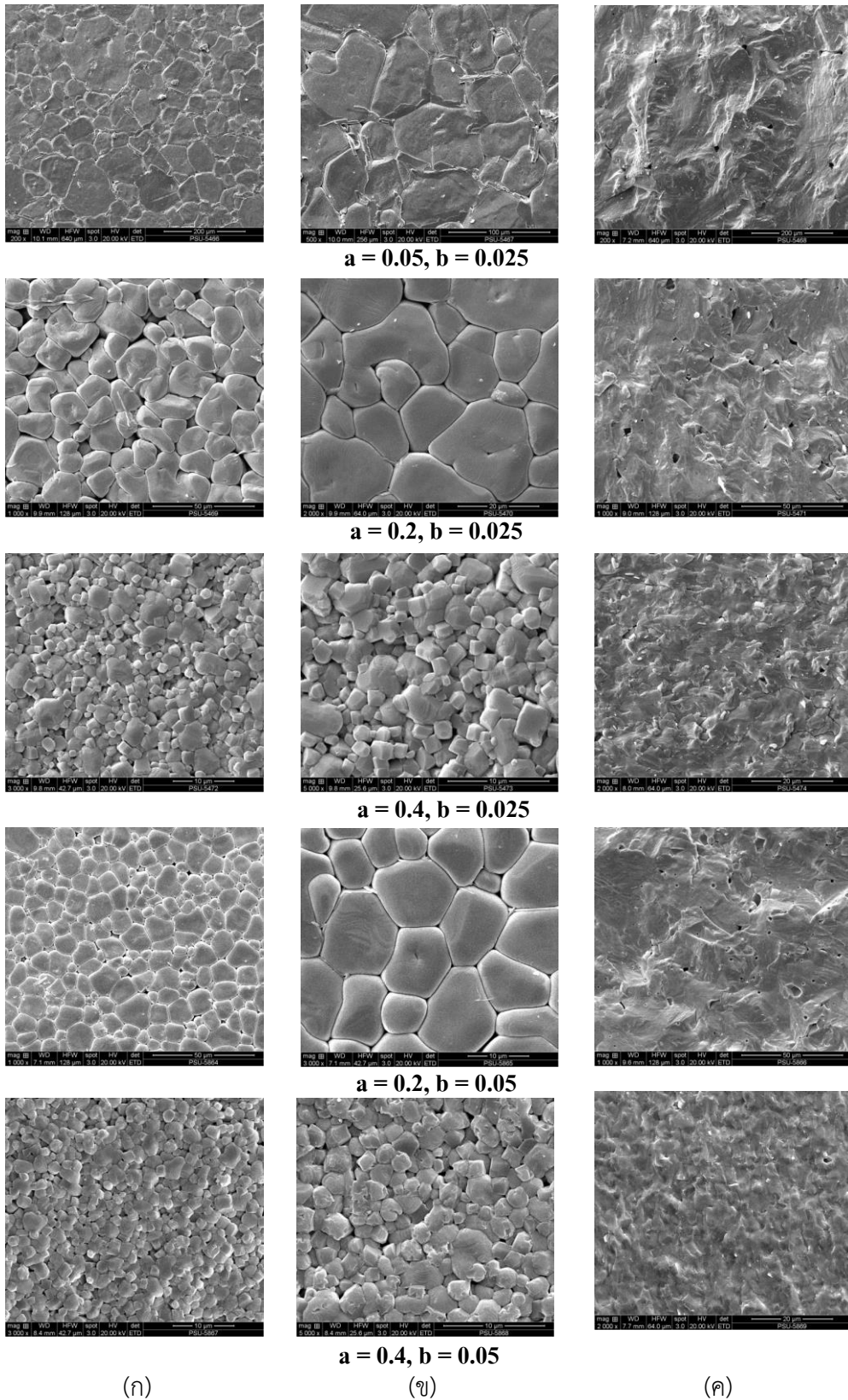
ผิวหน้า

ภาคตัดขวาง

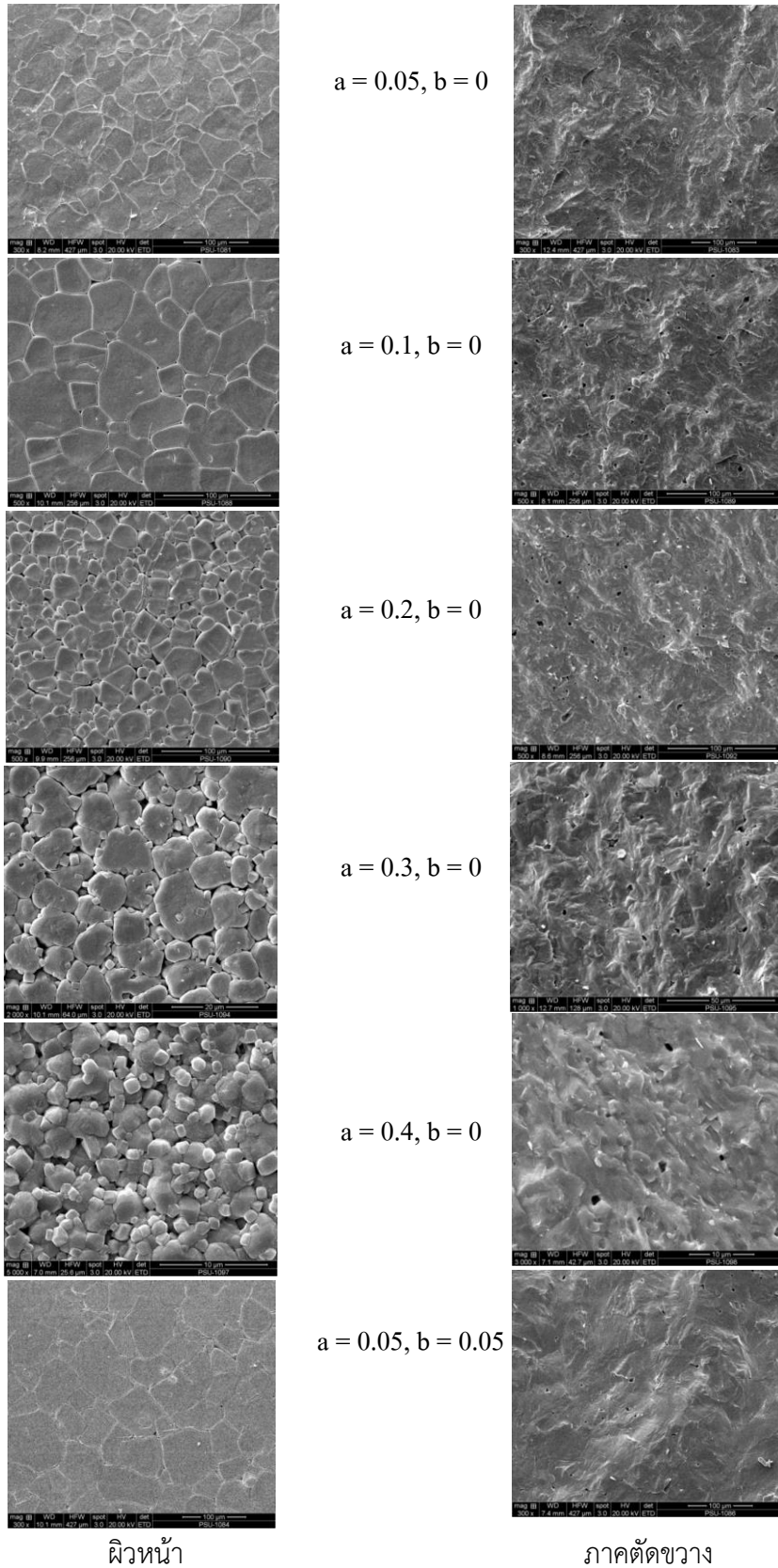
รูปที่ 3.56 ภาพถ่าย SEM ของชิ้นงานเซรามิก  $(\text{Ba}_{1-a}\text{Ca}_a)(\text{Ti}_{1-b}\text{Zr}_b)\text{O}$  เมื่อ  $a = 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ ;  $b = 0$  และ  $a = 0.05; b = 0.05$  เมื่อเผาซินเตอร์แบบ CS ที่อุณหภูมิ  $1350\text{ }^{\circ}\text{C}$



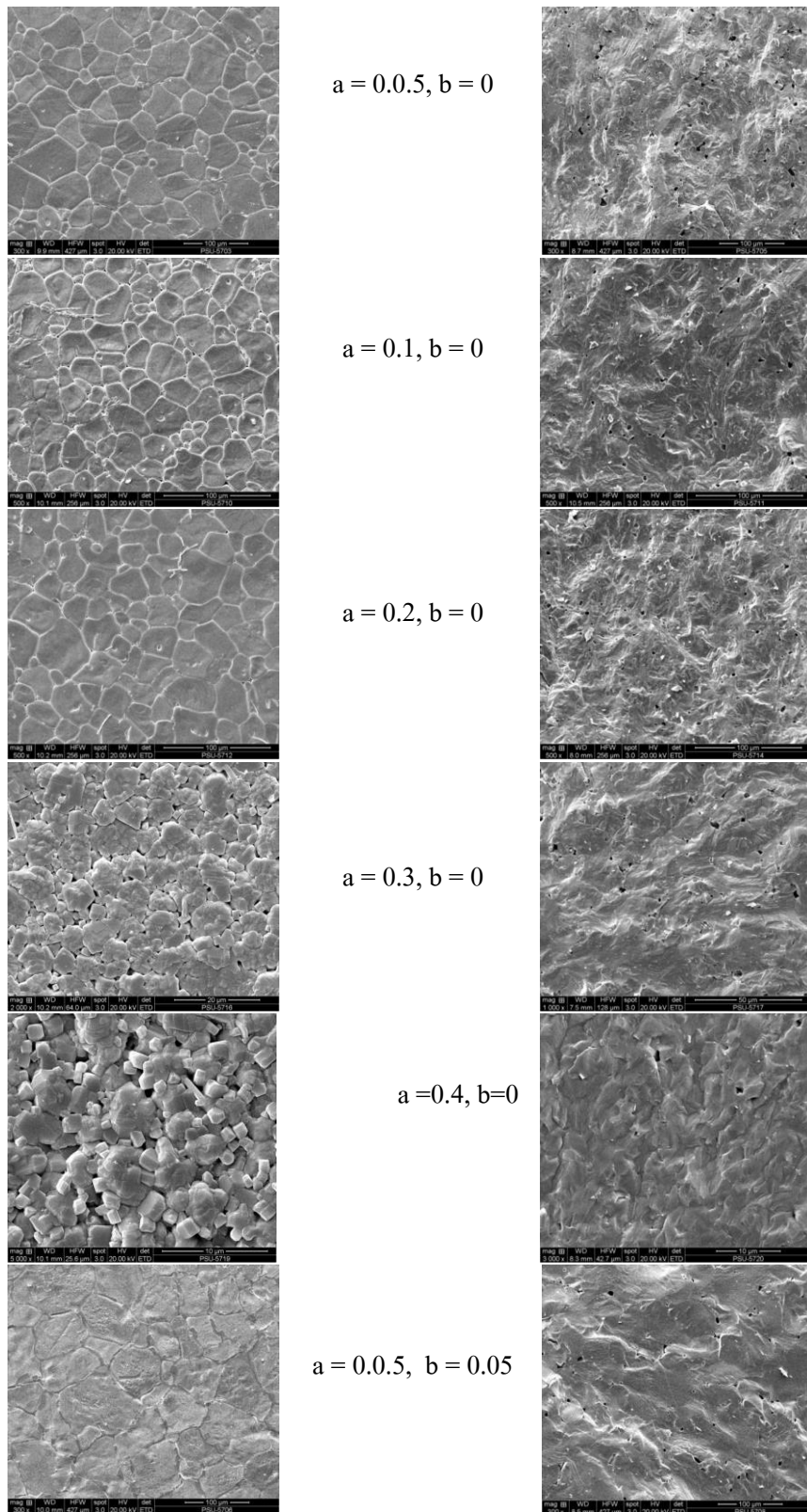
รูปที่ 3.57 ภาพถ่าย SEM ของชิ้นงานตัวอย่างเซรามิก  $(\text{Ba}_{1-a}\text{Ca}_a)(\text{Ti}_{1-b}\text{Zr}_b)\text{O}_3$  เมื่อ  $a = 0.05, 0.2, 0.4$ ;  $b = 0.025, 0.05$  เมื่อเผาซินเตอร์แบบ CS เมื่อทำการแปรค่าอุณหภูมิ  $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$  (ก) และ (ข) ผิวน้ำ (ค) ภาคตัดขวาง



รูปที่ 3.58 ภาพถ่าย SEM ของชิ้นงานตัวอย่างเซรามิก  $(\text{Ba}_{1-a}\text{Ca}_a)(\text{Ti}_{1-b}\text{Zr}_b)\text{O}_3$  เมื่อ  $a = 0.05, 0.2, 0.4$ ;  $b = 0.025, 0.05$  เมื่อเผาซินเตอร์แบบ CS เมื่อทำการแปรค่าอุณหภูมิ 1350 °C (ก) และ (ข) ผิวน้ำ (ค) ภาคตัดขวาง



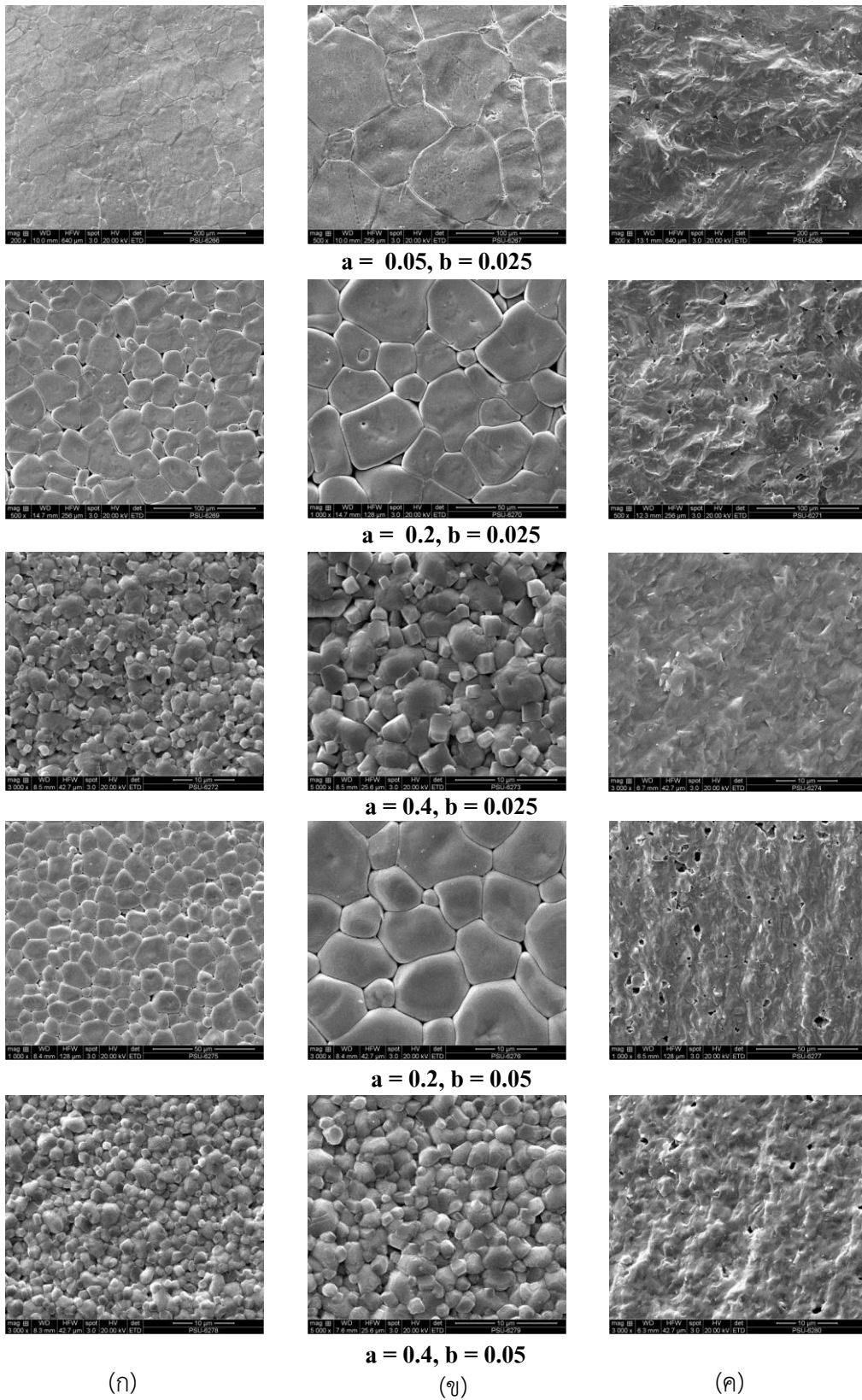
รูปที่ 3.59 ภาพถ่าย SEM ของชิ้นงานเซรามิก  $(Ba_{1-a}Ca_a)(Ti_{1-b}Zr_b)O$  เมื่อ  $a = 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4; b = 0$  และ  $a = 0.05; b = 0.05$  เมื่อเผาซินเตอร์แบบ TSS โดยใช้เงื่อนไข 1400/15/750/6



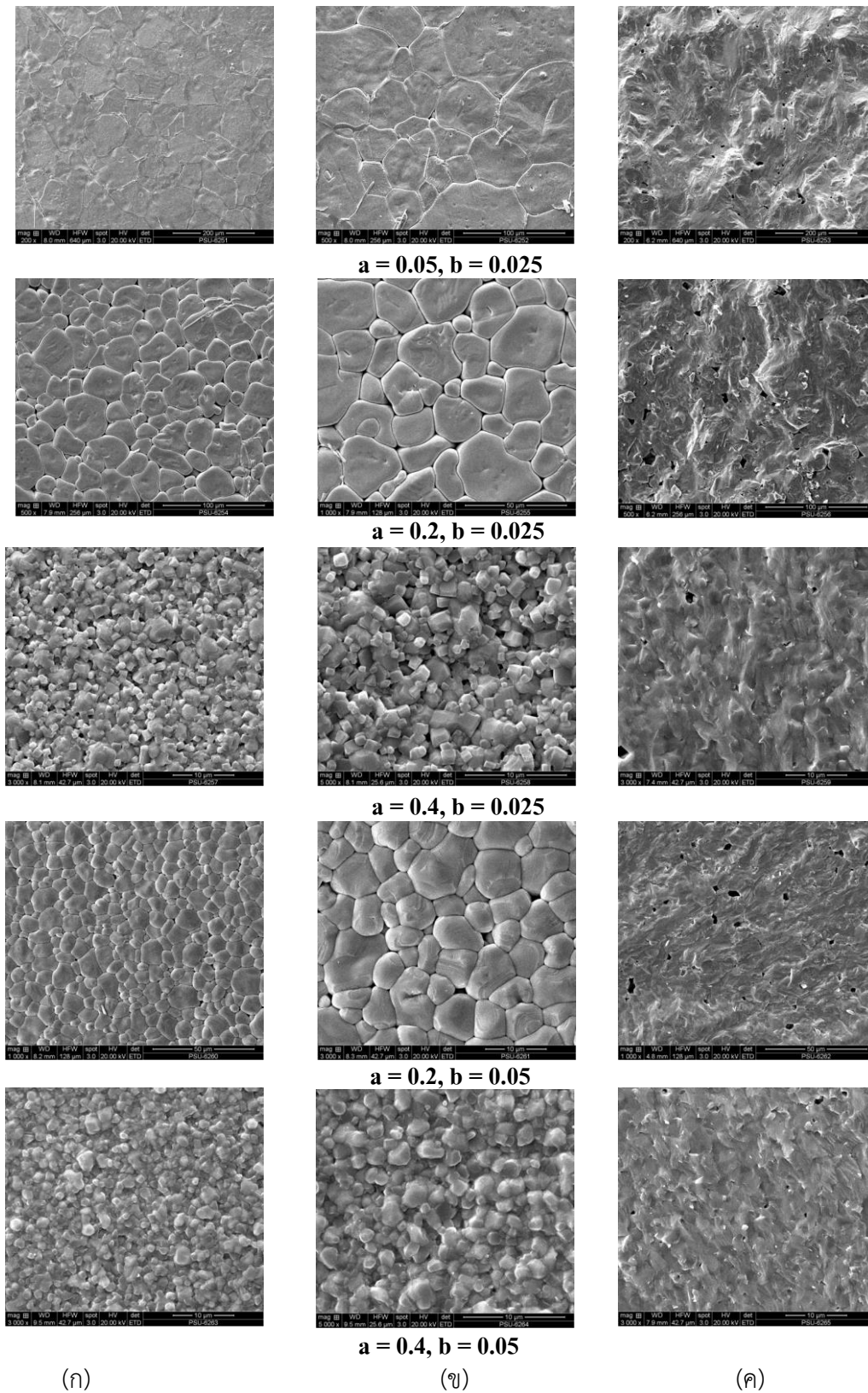
ผิวหน้า

ภาคตัดขวาง

รูปที่ 3.60 ภาพถ่าย SEM ของชิ้นงานเซรามิก  $(\text{Ba}_{1-a}\text{Ca}_a)(\text{Ti}_{1-b}\text{Zr}_b)\text{O}$  เมื่อ  $a = 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4; b = 0$  และ  $a = 0.05; b = 0.05$  เมื่อเผาซินเตอร์แบบ TSS โดยใช้เงื่อนไข 1400/15/1100/6



รูปที่ 3.61 ภาพถ่าย SEM ของชิ้นงานตัวอย่างเซรามิก  $(\text{Ba}_{1-a}\text{Ca}_a)(\text{Ti}_{1-b}\text{Zr}_b)\text{O}_3$  เมื่อ  $a = 0.05, 0.2, 0.4$ ;  $b = 0.025, 0.05$  เมื่อเผาซินเตอร์แบบ TSS โดยใช้เงื่อนไข 1400/15/700/6 (ก) และ (ข) ผิวหน้า (ค) ภาคตัดขวาง



รูปที่ 3.62 ภาพถ่าย SEM ของชิ้นงานตัวอย่างเซรามิก  $(Ba_{1-a}Ca_a)(Ti_{1-b}Zr_b)O_3$  เมื่อ  $a = 0.05, 0.2, 0.4$ ;  $b = 0.025, 0.05$  เมื่อเผาซินเตอร์แบบ TSS โดยใช้เงื่อนไข 1400/15/1100/6 (ก) และ (ข) ผิวหน้า (ค) ภาคตัดขวาง



ตารางที่ 3.11 ขนาดเกรนของเซรามิก  $(\text{Ba}_{1-a}\text{Ca}_a)(\text{Ti}_{1-b}\text{Zr}_b)\text{O}_3$  ที่ทำการเผาซินเตอร์แบบ CS ที่อุณหภูมิ 1300°C และ 1350°C

| ปริมาณ a และ b      | ขนาดเกรน ( $\mu\text{m}$ ) |            |
|---------------------|----------------------------|------------|
|                     | 1300 °C                    | 1350 °C    |
| a = 0.05, b = 0     | 24.0 ± 3.3                 | 27.8 ± 4.9 |
| a = 0.1, b = 0      | 26.9 ± 4.4                 | 19.8 ± 4.3 |
| a = 0.2, b = 0      | 10.6 ± 4.3                 | 13.1 ± 3.1 |
| a = 0.3, b = 0      | 2.8 ± 0.7                  | 4.4 ± 0.9  |
| a = 0.4, b = 0      | 1.6 ± 0.3                  | 1.3 ± 0.4  |
| a = 0.05, b = 0.025 | 72.1 ± 9.3                 | 23.9 ± 3.2 |
| a = 0.2, b = 0.025  | 7.3 ± 1.8                  | 11.4 ± 2.9 |
| a = 0.4, b = 0.025  | 1.2 ± 0.2                  | 1.6 ± 0.2  |
| a = 0.05, b = 0.05  | 40.4 ± 5.1                 | 44.4 ± 8.3 |
| a = 0.2, b = 0.05   | 4.6 ± 1.4                  | 7.4 ± 1.5  |
| a = 0.4, b = 0.05   | 1.6 ± 0.2                  | 1.3 ± 0.1  |

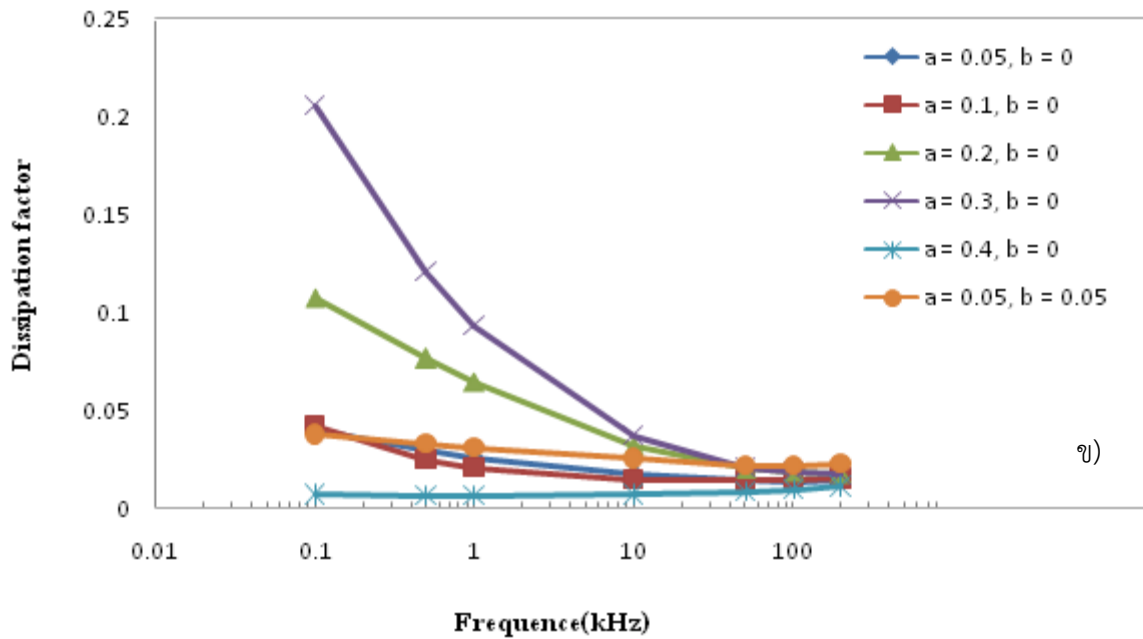
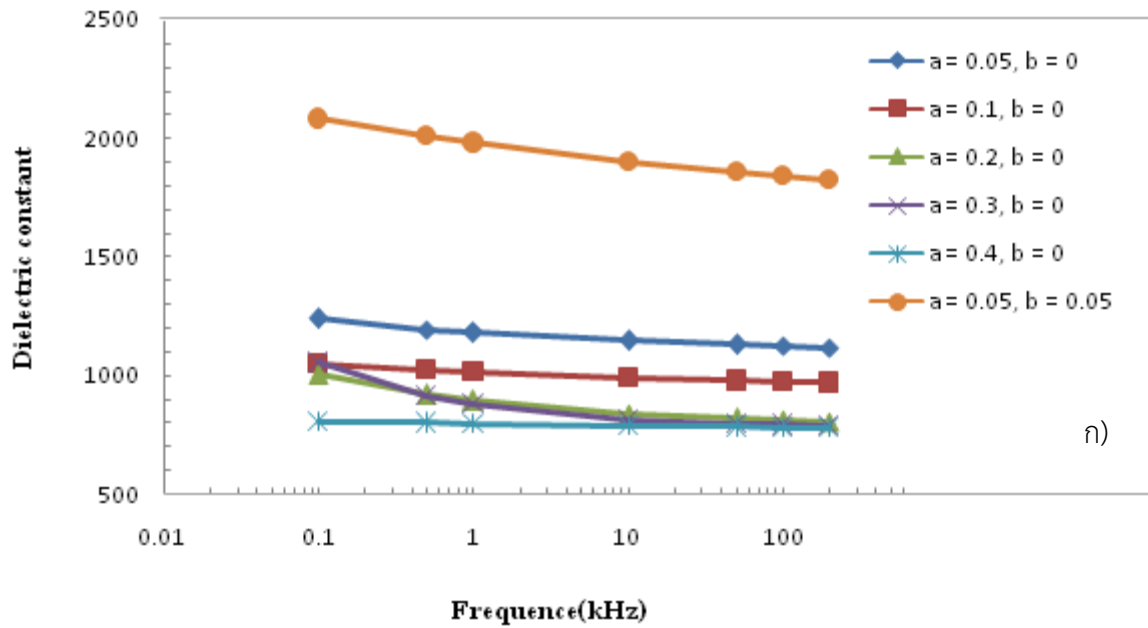
ตารางที่ 3.12 ขนาดเกรนของเซรามิก  $(\text{Ba}_{1-a}\text{Ca}_a)(\text{Ti}_{1-b}\text{Zr}_b)\text{O}_3$  ที่ทำการเผาซินเตอร์แบบ TSS โดยใช้เงื่อนไข 1400/15/550/6, 1400/0/700/6, 1400/15/750/6 และ 1400/15/1100/6

| ปริมาณ a และ b      | ขนาดเกรน ( $\mu\text{m}$ ) |              |               |                |
|---------------------|----------------------------|--------------|---------------|----------------|
|                     | 1400/15/550/6              | 1400/0/700/6 | 1400/15/700/6 | 1400/15/1100/6 |
| a = 0.05, b = 0     | 30.7 ± 4.3                 | -            | 27.6 ± 2.7    | 28.9 ± 5.9     |
| a = 0.1, b = 0      | 22.0 ± 9.1                 | -            | 22.0 ± 6.9    | 17.7 ± 1.6     |
| a = 0.2, b = 0      | 16.1 ± 3.4                 | -            | 12.3 ± 0.9    | 16.9 ± 4.7     |
| a = 0.3, b = 0      | 3.9 ± 0.5                  | -            | 4.0 ± 0.8     | 3.6 ± 0.5      |
| a = 0.4, b = 0      | 1.4 ± 0.4                  | -            | 1.1 ± 0.2     | 1.3 ± 0.3      |
| a = 0.05, b = 0.05  | 31.7 ± 2.7                 | -            | 40.3 ± 8.7    | 49.5 ± 8.8     |
| a = 0.05, b = 0.025 | -                          | 12.0 ± 1.8   | 42.9 ± 5.2    | 41.3 ± 12.4    |
| a = 0.2, b = 0.025  | -                          | 11.7 ± 1.4   | 17.9 ± 2.2    | 16.5 ± 1.2     |
| a = 0.4, b = 0.025  | -                          | 1.4 ± 0.1    | 2.1 ± 0.5     | 1.3 ± 0.2      |
| a = 0.2, b = 0.05   | -                          | 1.8 ± 0.2    | 6.9 ± 1.4     | 4.1 ± 0.7      |
| a = 0.4, b = 0.05   | -                          | 1.5 ± 0.1    | 1.4 ± 0.1     | 1.6 ± 0.1      |

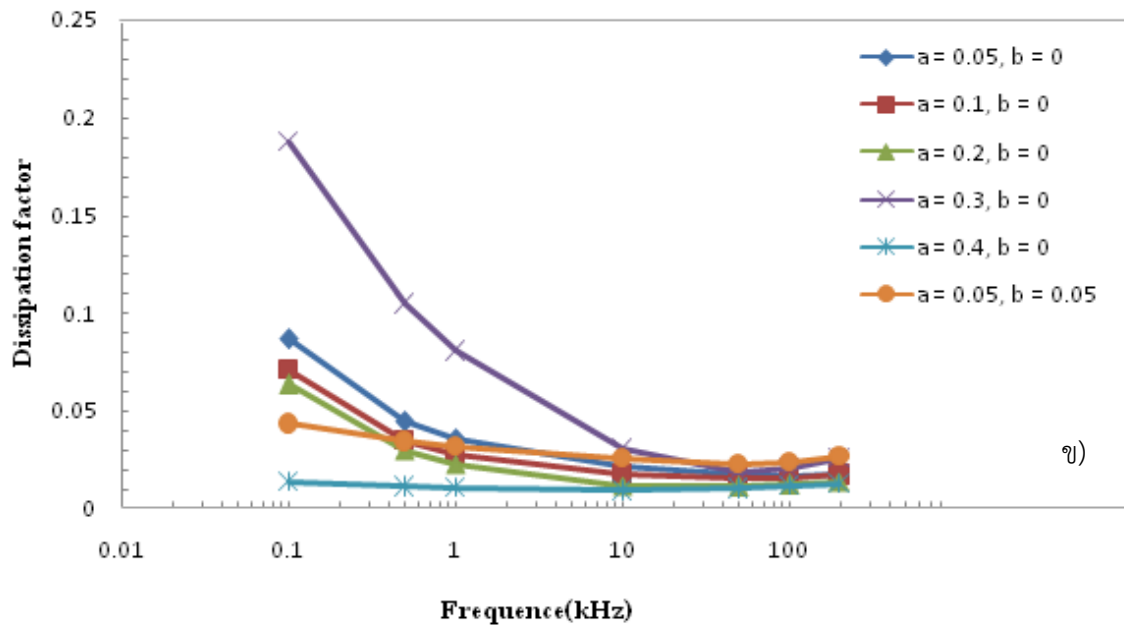
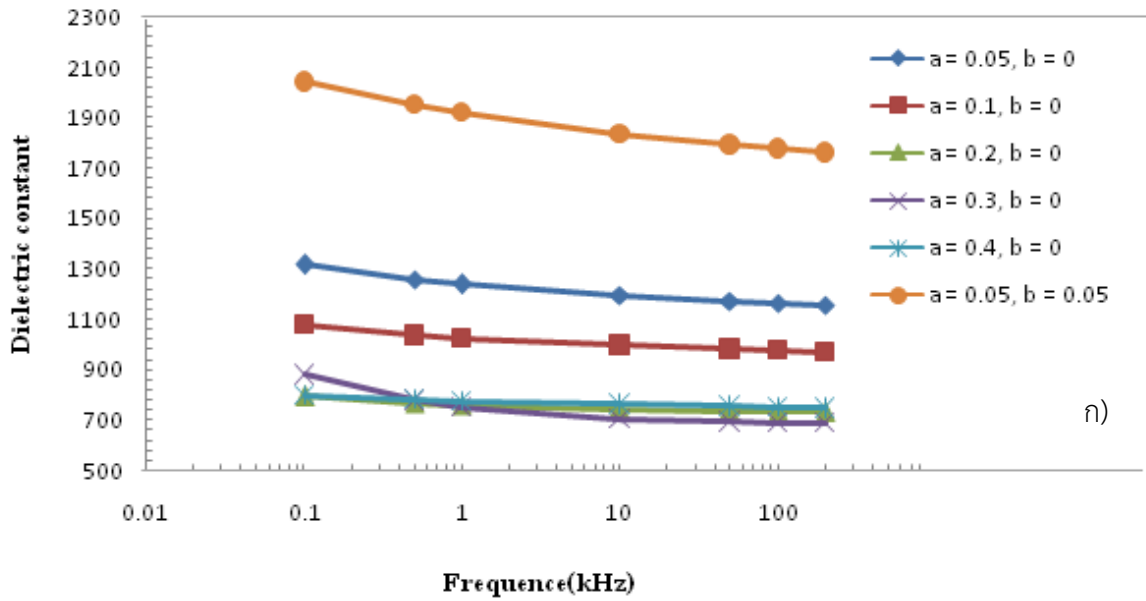
### 3.3.4 ผลการศึกษาสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก $(\text{Ba}_{1-a}\text{Ca}_a)(\text{Ti}_{1-b}\text{Zr}_b)\text{O}_3$

จากรูปที่ 3.63-3.66 แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (a) และค่าสูญเสียไดอิเล็กทริก (b) เทียบกับความถี่ของชิ้นงานเซรามิก  $(\text{Ba}_{1-a}\text{Ca}_a)(\text{Ti}_{1-b}\text{Zr}_b)\text{O}$  ที่ผ่านการเผาซินเตอร์แบบ CS เมื่อทำการวัดที่อุณหภูมิห้อง โดยแปรค่าความถี่ในช่วง 0.1 kHz - 200 kHz พบว่าเมื่อความถี่เพิ่มมากขึ้นจะส่งผลให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกมีแนวโน้มลดลงในทุกสารตัวอย่าง และเมื่อพิจารณาค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกของชิ้นงานเมื่อ  $a = 0.05$ ,  $b = 0.05$  พบว่ามีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่ดีและมีค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกที่ต่ำ และเมื่อพิจารณาที่ปริมาณ Ca พบว่าเซรามิกที่เติม Ca ในปริมาณน้อยจะส่งผลต่อสมบัติไดอิเล็กทริกที่ดี เมื่อปริมาณ a เพิ่มขึ้น ( $b = 0.025$ ,  $a = 0.05$ ,  $0.2$ ,  $0.4$ ) และ ( $b = 0.05$ ,  $a = 0.2$ ,  $0.4$ ) จะเห็นว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริกจะลดลงและเมื่อพิจารณากรณีที่ b ต่างกัน (ปริมาณ a เท่ากัน) พบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริกจะลดลงด้วยเช่นกัน

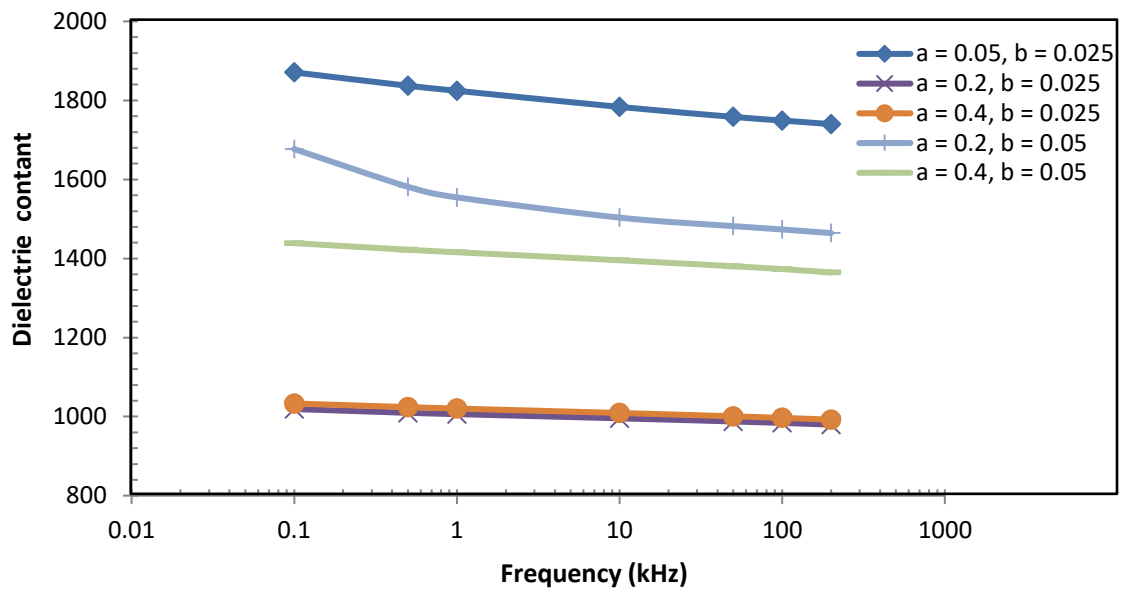
สำหรับเซรามิก  $(\text{Ba}_{1-a}\text{Ca}_a)(\text{Ti}_{1-b}\text{Zr}_b)\text{O}$  ที่ผ่านการเผาซินเตอร์แบบ TSS (รูปที่ 3.67-3.70) เมื่อทำการวัดที่อุณหภูมิห้องโดยแปรค่าความถี่ในช่วง 0.1 kHz - 200 kHz พบว่าเมื่อความถี่เพิ่มมากขึ้นจะส่งผลให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกมีแนวโน้มลดลงในทุกสารตัวอย่างเช่นเดียวกัน และเมื่อพิจารณาค่าคงที่ไดอิเล็กทริก และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกที่  $a = 0.05$ ,  $b = 0.05$  พบว่ามีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่ดี และมีค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกที่ต่ำ และเมื่อพิจารณาที่ปริมาณ Ca พบว่าชิ้นงานตัวอย่างเซรามิกที่เติม Ca ในปริมาณน้อยจะส่งผลต่อสมบัติไดอิเล็กทริกที่ดี เมื่อปริมาณ a เพิ่มขึ้น ( $b = 0.025$ ,  $a = 0.05$ ,  $0.2$ ,  $0.4$ ) และ ( $b = 0.05$ ,  $a = 0.2$ ,  $0.4$ ) จะเห็นว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริกจะลดลงและเมื่อพิจารณากรณีที่ b ต่างกัน (ปริมาณ a เท่ากัน) พบว่าที่  $b = 0.05$  ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกจะสูงกว่า ที่  $b = 0.025$



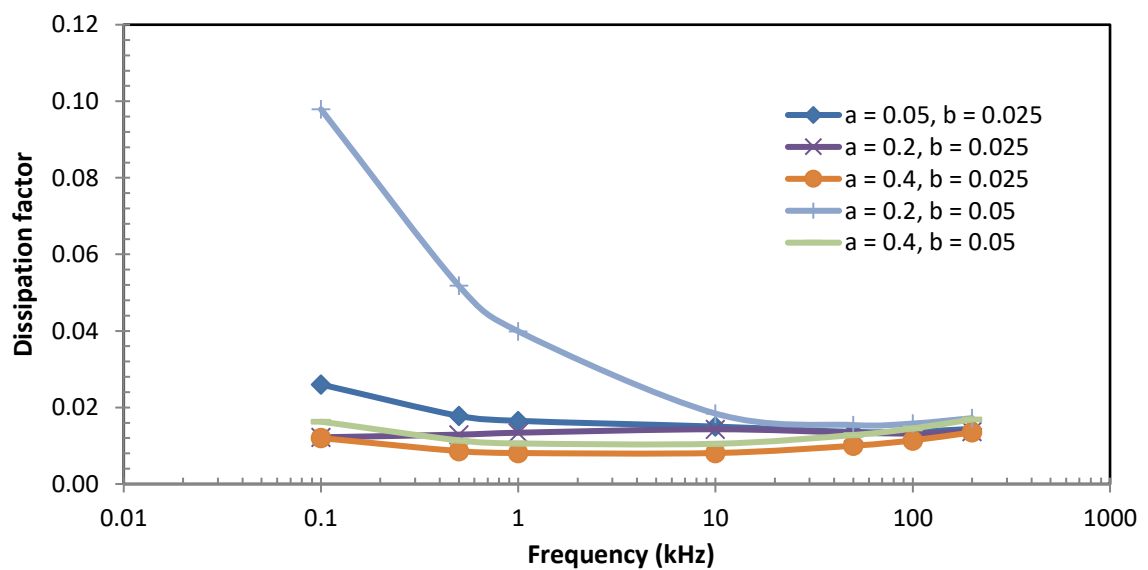
รูปที่ 3.63 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ก) และค่าสูญเสียไดอิเล็กทริก (ข) เทียบกับความถี่ของชิ้นงานเซรามิก  $(Ba_{1-a}Ca_a)(Ti_{1-b}Zr_b)O$  เมื่อ  $a = 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ ;  $b = 0$  และ  $a = 0.05$ ;  $b = 0.05$  ที่ผ่านการเผาซินเตอร์แบบ CS ที่อุณหภูมิ  $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$



รูปที่ 3.64 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ก) และค่าสูญเสียไดอิเล็กทริก (ข) เทียบกับความถี่ของเซรามิก ( $Ba_{1-a}Ca_a$ ) ( $Ti_{1-b}Zr_b$ )O เมื่อ  $a = 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ ;  $b = 0$  และ  $a = 0.05$ ;  $b = 0.05$  ที่ผ่านการเผาซินเตอร์แบบ CS ที่อุณหภูมิ  $1350\text{ }^{\circ}\text{C}$

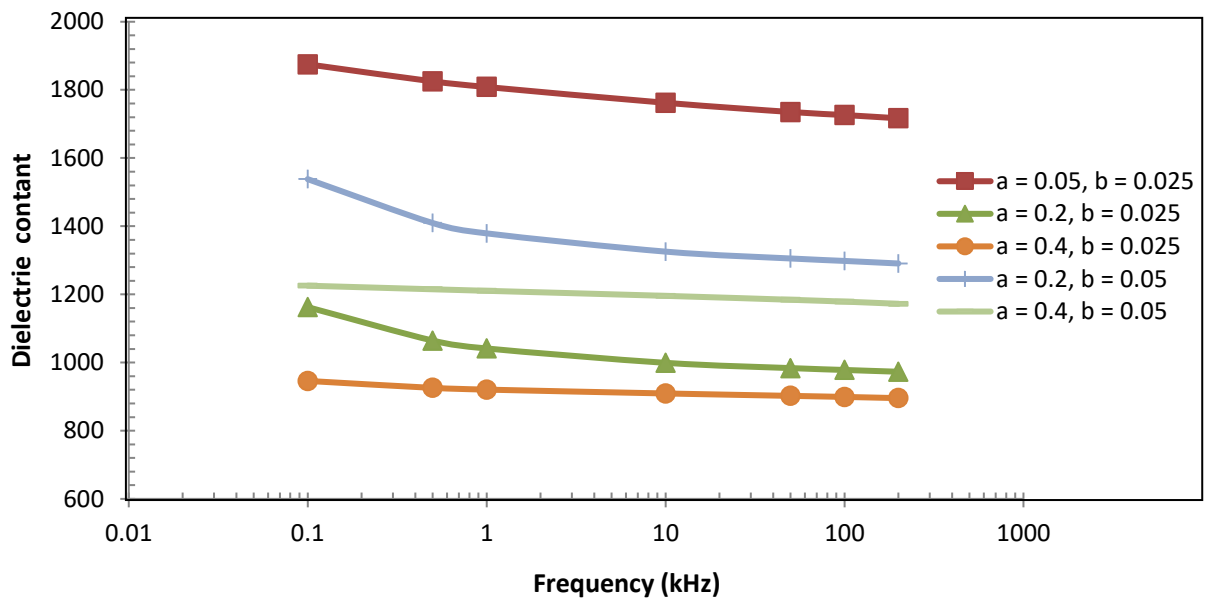


(ก)

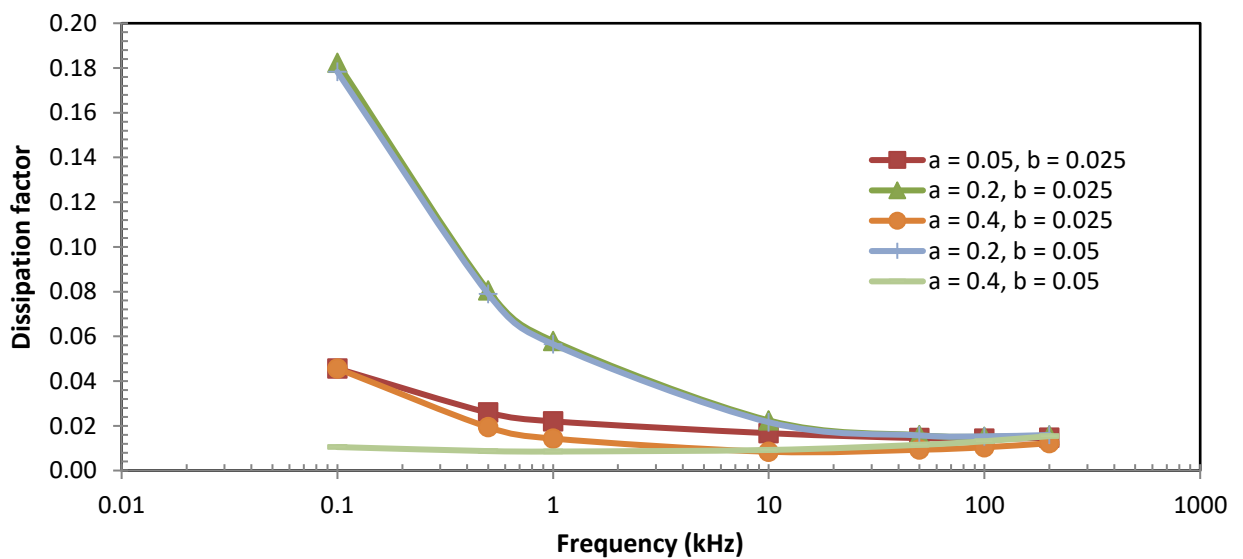


(ข)

รูปที่ 3.65 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ก) และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก (ข) เปรียบเทียบกับความถี่ของเซรามิก  $(\text{Ba}_{1-a}\text{Ca}_a)(\text{Ti}_{1-b}\text{Zr}_b)\text{O}_3$  เมื่อ  $a = 0.05, 0.2, 0.4$ ;  $b = 0.025, 0.05$  เมื่อเผาซินเตอร์แบบ CS ที่ อุณหภูมิ  $1300\text{ }^\circ\text{C}$  เมื่อวัดที่ความถี่  $0.1\text{ kHz} - 200\text{ kHz}$

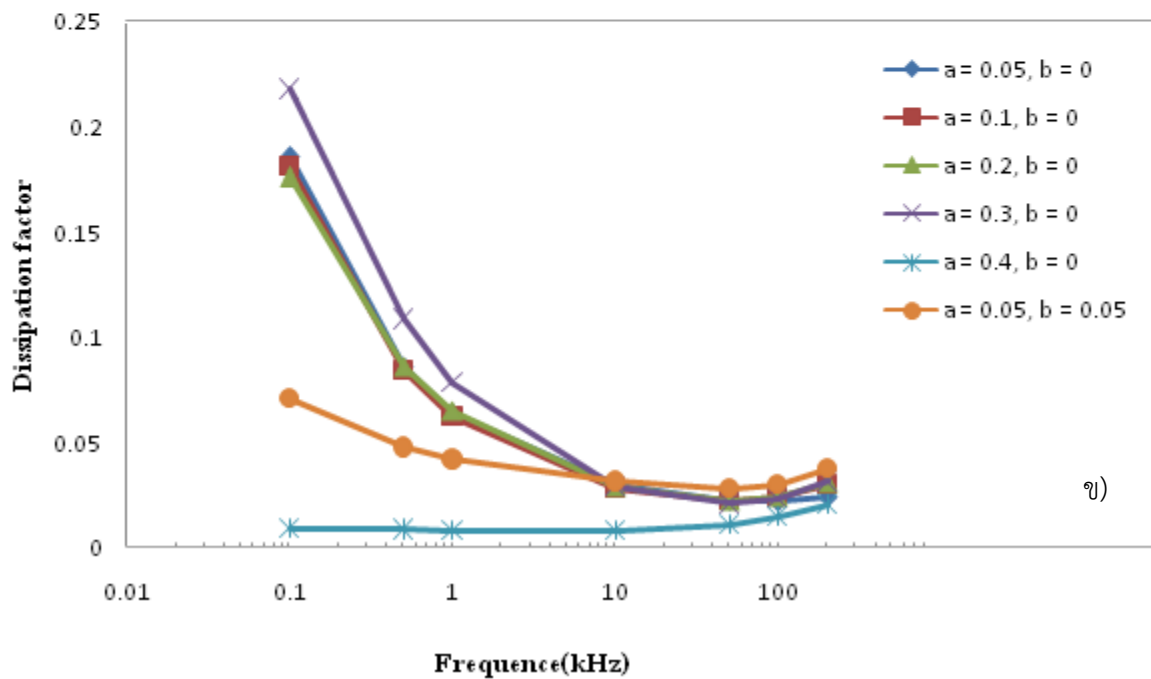
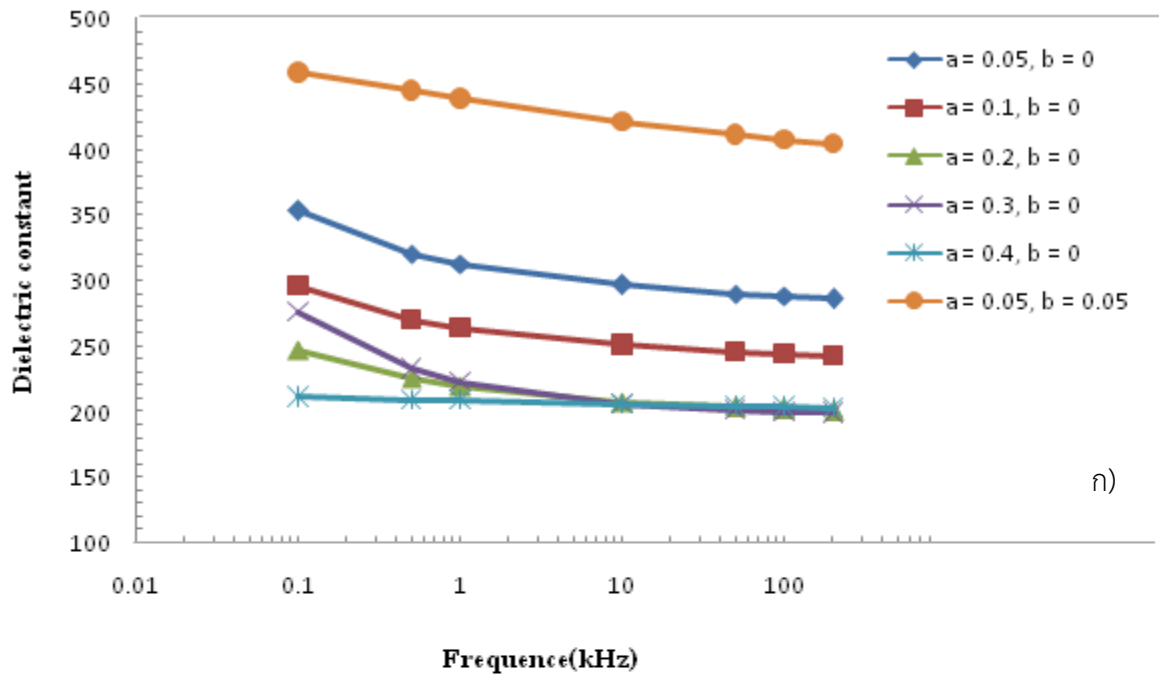


(ก)

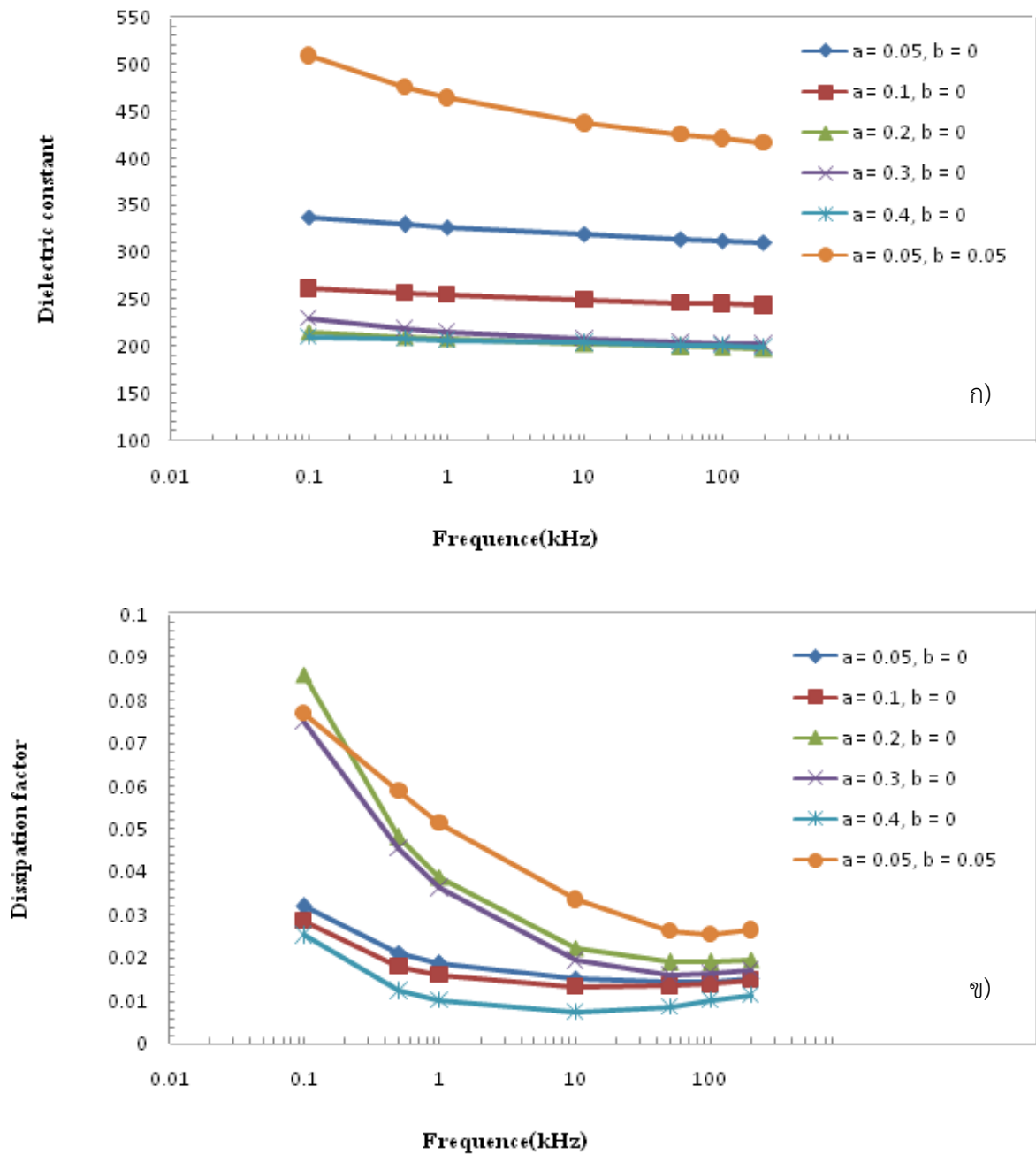


(ข)

รูปที่ 3.66 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ก) และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก (ข) เปรียบเทียบกับความถี่ของเซรามิก  $(\text{Ba}_{1-a}\text{Ca}_a)(\text{Ti}_{1-b}\text{Zr}_b)\text{O}_3$  เมื่อ  $a = 0.05, 0.2, 0.4$ ;  $b = 0.025, 0.05$  เมื่อเผาซินเตอร์แบบ CS ที่ อุณหภูมิ  $1350\text{ }^\circ\text{C}$  เมื่อวัดที่ความถี่  $0.1\text{ kHz} - 200\text{ kHz}$

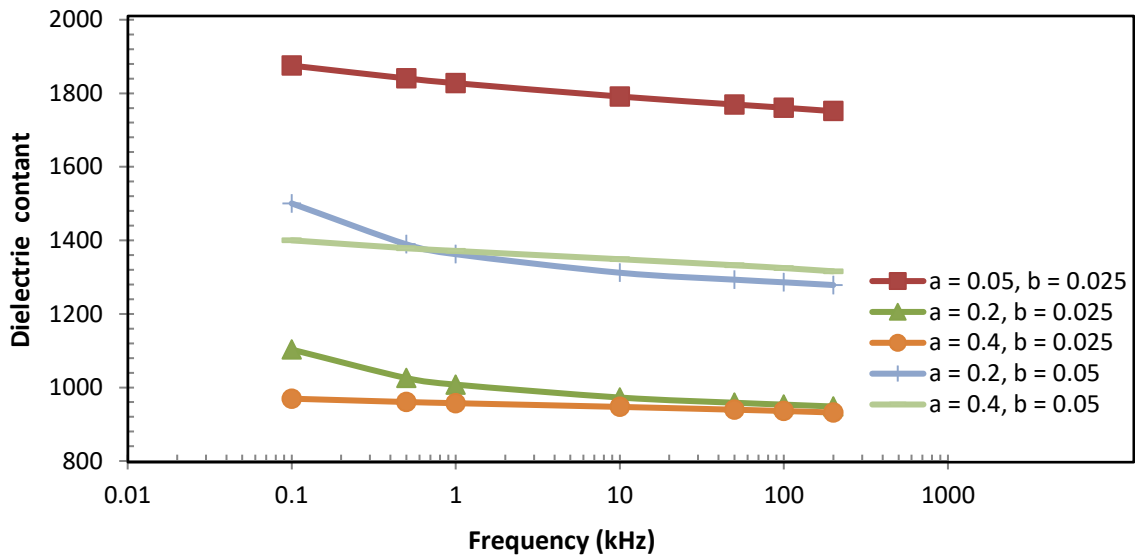


รูปที่ 3.67 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ก) และค่าสูญเสียไดอิเล็กทริก (ข) เทียบกับความถี่ของเซรามิก ( $Ba_{1-a}Ca_a(Ti_{1-b}Zr_b)O$ ) เมื่อ  $a = 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ ;  $b = 0$  และ  $a = 0.05$ ;  $b = 0.05$  เมื่อเผาซินเตอร์แบบ TSS โดยใช้เงื่อนไข 1400/15/750/6

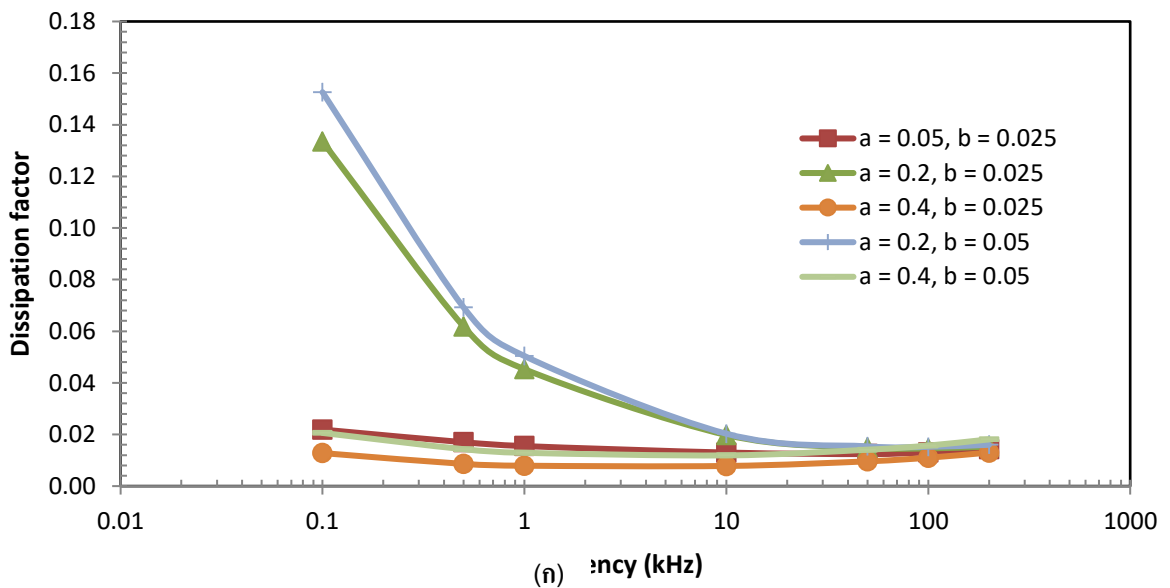


รูปที่ 3.68 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ก) และค่าสูญเสียไดอิเล็กทริก (ข) เทียบกับความถี่ของเซรามิก ( $\text{Ba}_{1-a}\text{Ca}_a(\text{Ti}_{1-b}\text{Zr}_b)\text{O}_3$ ) เมื่อ  $a = 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ ;  $b = 0$  และ  $a = 0.05$ ;  $b = 0.05$  เมื่อซินเตอร์แบบ TSS โดยใช้เงื่อนไข 1400/15/1100/6



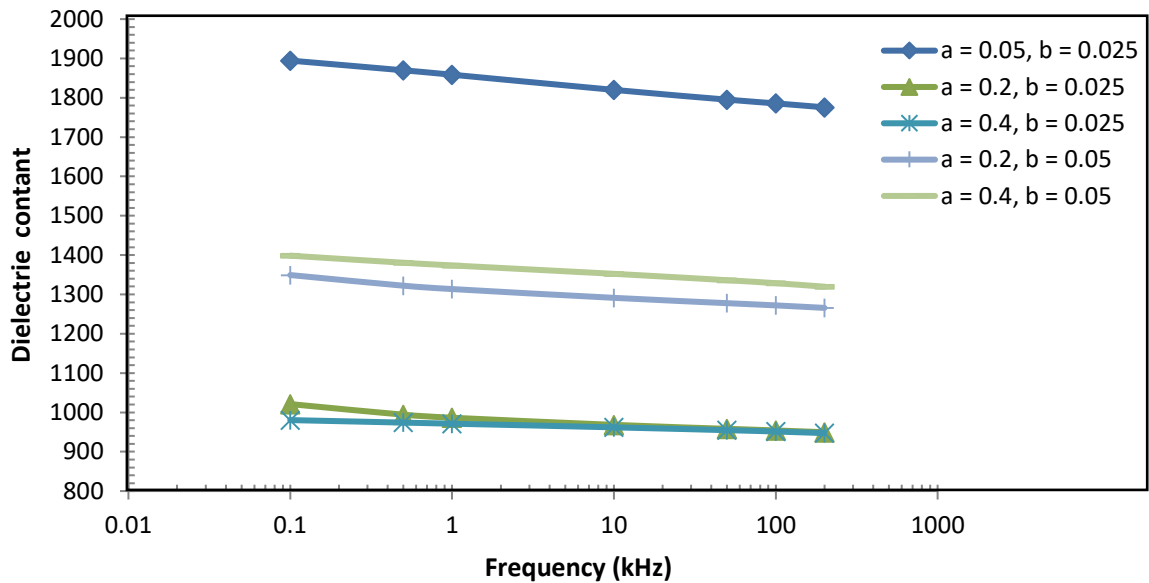


(ก)

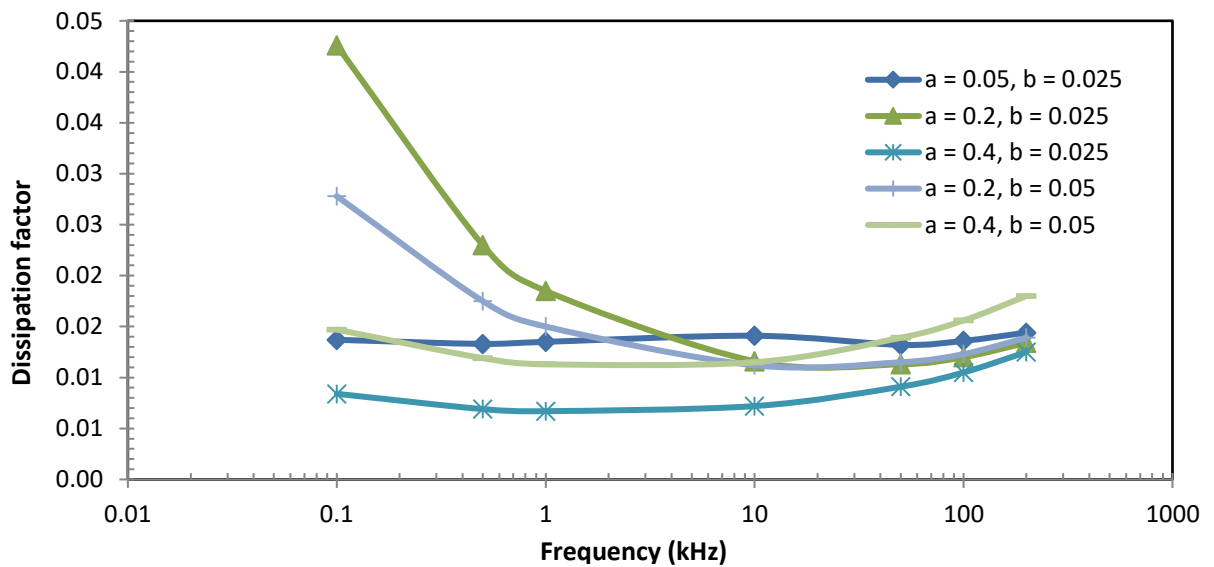


(ข)

รูปที่ 3.69 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ก) และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก (ข) เปรียบเทียบกับความถี่ของเซรามิก  $(\text{Ba}_{1-a}\text{Ca}_a)(\text{Ti}_{1-b}\text{Zr}_b)\text{O}_3$  เมื่อ  $a = 0.05, 0.2, 0.4$ ;  $b = 0.025, 0.05$  เมื่อเผาซินเตอร์แบบ TSS โดยใช้เงื่อนไข 1400/15/700/6 เมื่อวัดที่ความถี่ 0.1 kHz - 200 kHz



(ก)

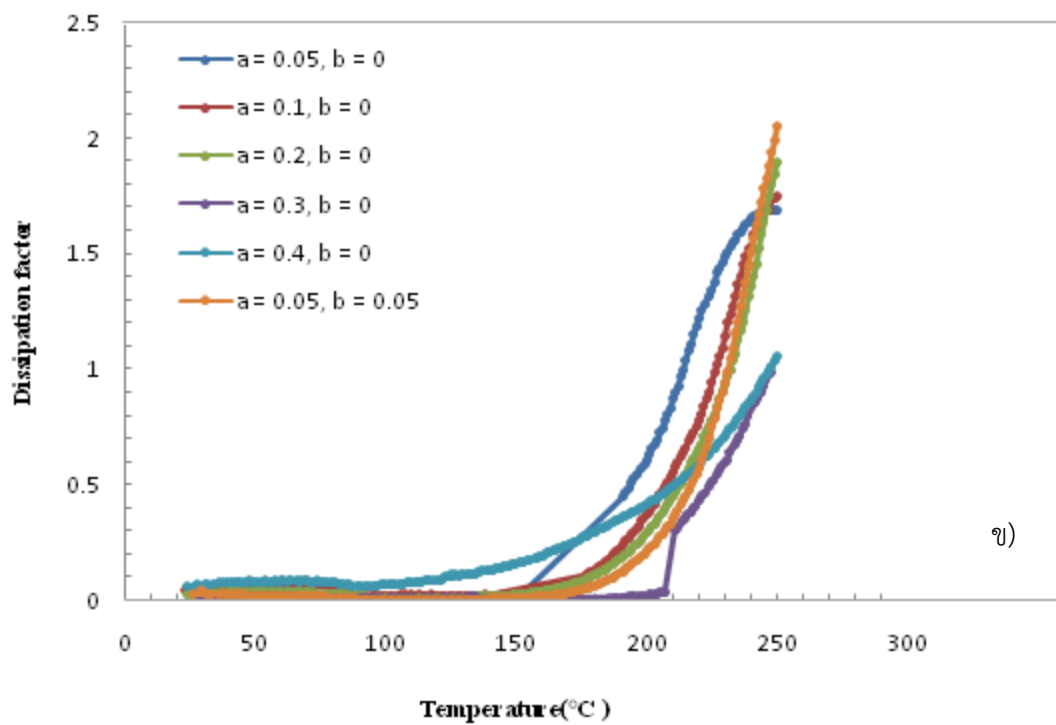
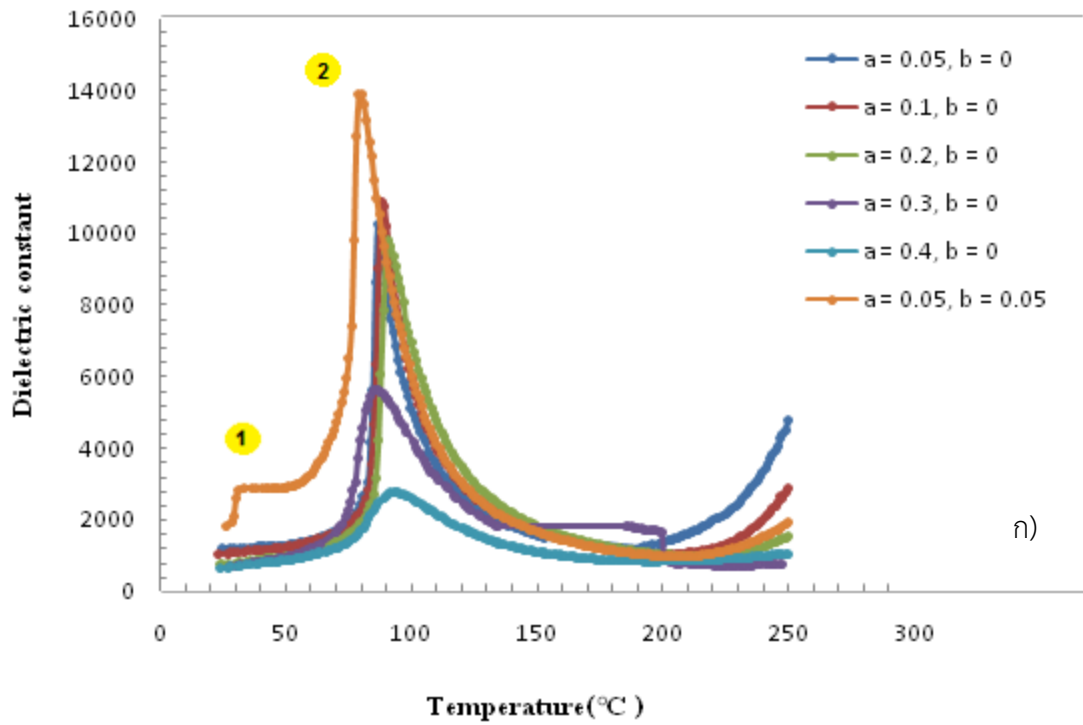


(ข)

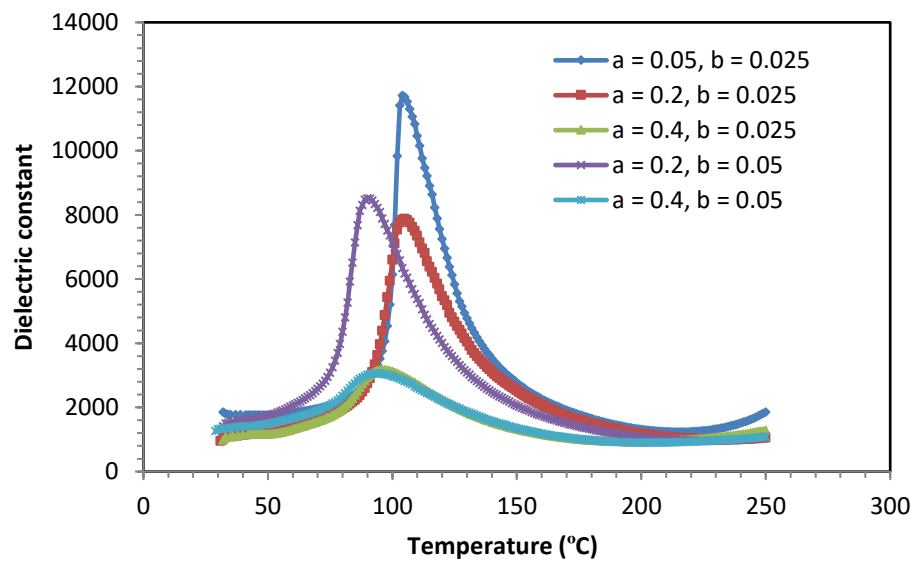
รูปที่ 3.70 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ก) และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก (ข) เปรียบเทียบกับความถี่ของซรามิก  $(\text{Ba}_{1-a}\text{Ca}_a)(\text{Ti}_{1-b}\text{Zr}_b)\text{O}_3$  เมื่อ  $a = 0.05, 0.2, 0.4$ ;  $b = 0.025, 0.05$  เมื่อเผาซินเตอร์แบบ TSS โดยใช้เงื่อนไข 1400/15/1100/6 เมื่อวัดที่ความถี่ 0.1 kHz - 200 kHz

จากรูปที่ 3.71-3.72 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าสูญเสียไดอิเล็กทริกเทียบกับอุณหภูมิของเซรามิกในระบบ  $(\text{Ba}_{1-a}\text{Ca}_a)(\text{Ti}_{1-b}\text{Zr}_b)\text{O}_3$  เมื่อเผาซินเตอร์แบบ CS พบว่า เมื่อปริมาณ  $a$  เพิ่มขึ้น ( $b = 0.025, a = 0.05, 0.2, 0.4$  และ  $b = 0.05, a = 0.2, 0.4$ ) ทำให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกลดลง และเมื่อพิจารณากรณีที่  $b$  ต่างกัน (ปริมาณ  $a$  เท่ากัน) พบว่าจะทำให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกลดลงเช่นเดียวกัน เมื่อปริมาณสาร  $a$  และ  $b$  เพิ่มขึ้น จะส่งผลให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเกิดการเปลี่ยนแปลง ซึ่งที่ปริมาณสาร  $a$  และ  $b$  ต่างกัน จะเกิดพีคที่เหมือนกัน คือ มีพีคเกิดขึ้น 1 พีค โดยจุดแรกของกราฟที่เกิดการเปลี่ยนแปลงจากเฟสเตตระโกนอลเป็นเฟสควิบิก ซึ่งอุณหภูมิในการเปลี่ยนแปลงเฟสนี้ เรียกว่า อุณหภูมิคูรี ( $T_C$ ) ซึ่งจะเป็นอุณหภูมิที่ให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสุด โดยเมื่อปริมาณสาร  $a$  และ  $b$  เพิ่มขึ้น อุณหภูมิ  $T_C$  มีค่าลดลง แต่สำหรับเซรามิกเมื่อ  $a = 0.05, b = 0.05$  มีการเปลี่ยนแปลง 2 จุด โดยจุดแรกเป็นการเปลี่ยนเฟสจากออร์โธโรมบิกไปเป็นเตตระโกนอล ( $T_{O-T}$ ) และจุดที่ 2 เป็นการเปลี่ยนเฟสจากเตตระโกนอลไปเป็นควิบิก ( $T_C$ ) ในขณะที่ขึ้นงานเมื่อ  $b = 0$  จะมีการเปลี่ยนเฟสเพียงจุดเดียว คือ เปลี่ยนเฟสจากเตตระโกนอลไปเป็นควิบิก ( $T_C$ )

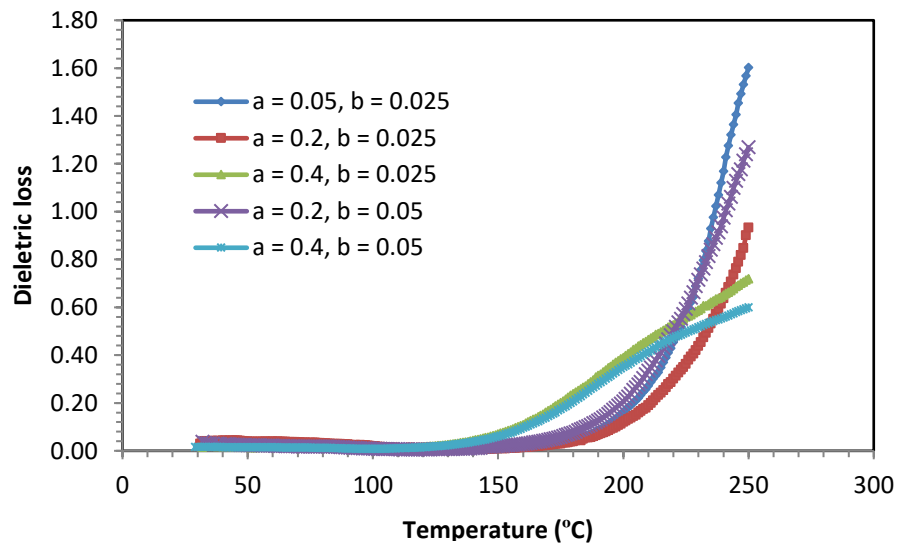
จากรูปที่ 3.73-3.74 แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าสูญเสียไดอิเล็กทริกเทียบกับอุณหภูมิของเซรามิกเมื่อเผาซินเตอร์แบบ TSS ซึ่งเมื่อปริมาณ  $a$  เพิ่มขึ้น ( $b = 0.025, a = 0.05, 0.2, 0.4$  และ  $b = 0.05, a = 0.2, 0.4$ ) พบว่าจะทำให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกลดลง และเมื่อพิจารณากรณีที่  $b$  ต่างกัน (ปริมาณ  $a$  เท่ากัน) พบว่าจะทำให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกลดลงเช่นเดียวกัน เมื่อปริมาณสาร  $a$  และ  $b$  เพิ่มขึ้น จะส่งผลให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเกิดการเปลี่ยนแปลง และอุณหภูมิ  $T_C$  มีแนวโน้มลดลง ดังแสดงในตารางที่ 3.13-3.14



รูปที่ 3.71 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ก) และค่าสูญเสียไดอิเล็กทริก (ข) เทียบกับความถี่ของเซรามิก  $(\text{Ba}_{1-a}\text{Ca}_a)(\text{Ti}_{1-b}\text{Zr}_b)\text{O}_3$  เมื่อ  $a = 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ ;  $b = 0$  และ  $a = 0.05$ ;  $b = 0.05$  ที่ผ่านการซินเตอร์แบบ CS ที่อุณหภูมิ 1400 °C ที่ความถี่ 1 kHz

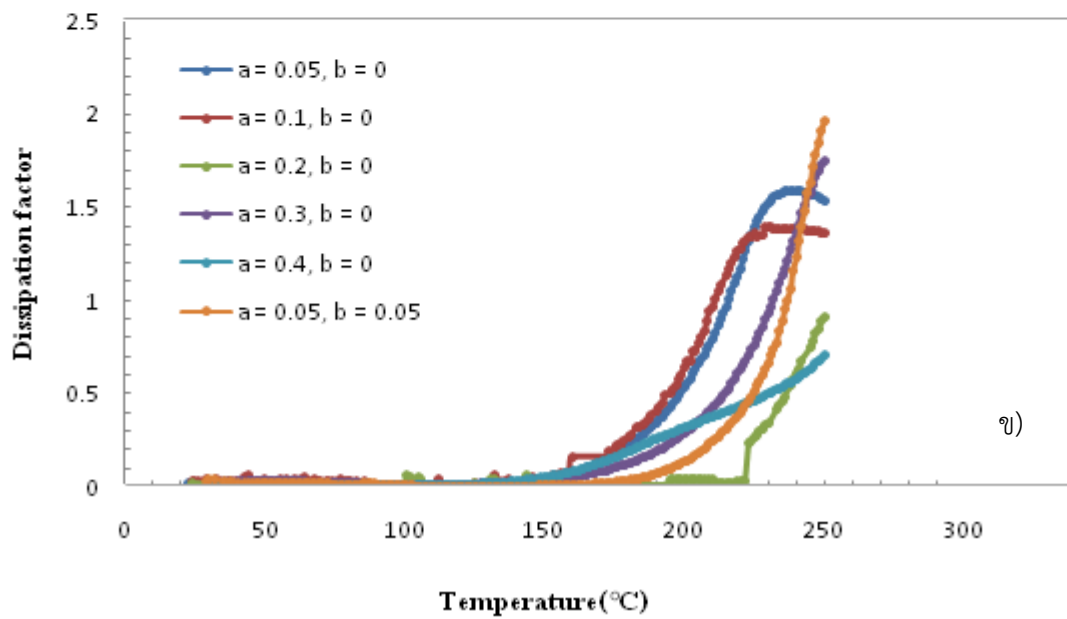
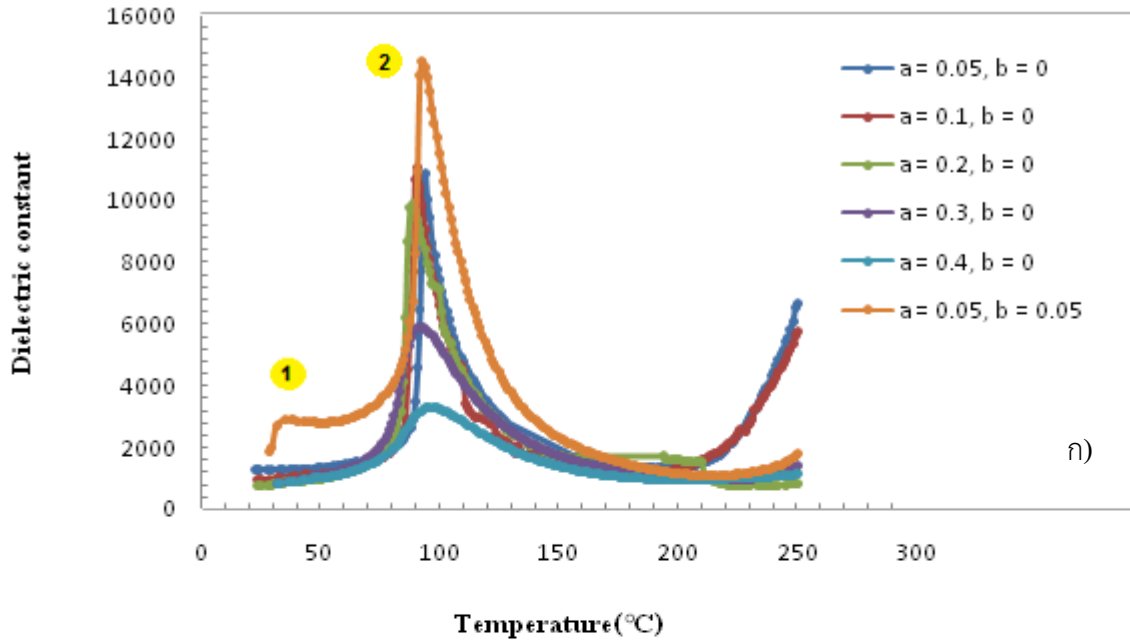


(ก)

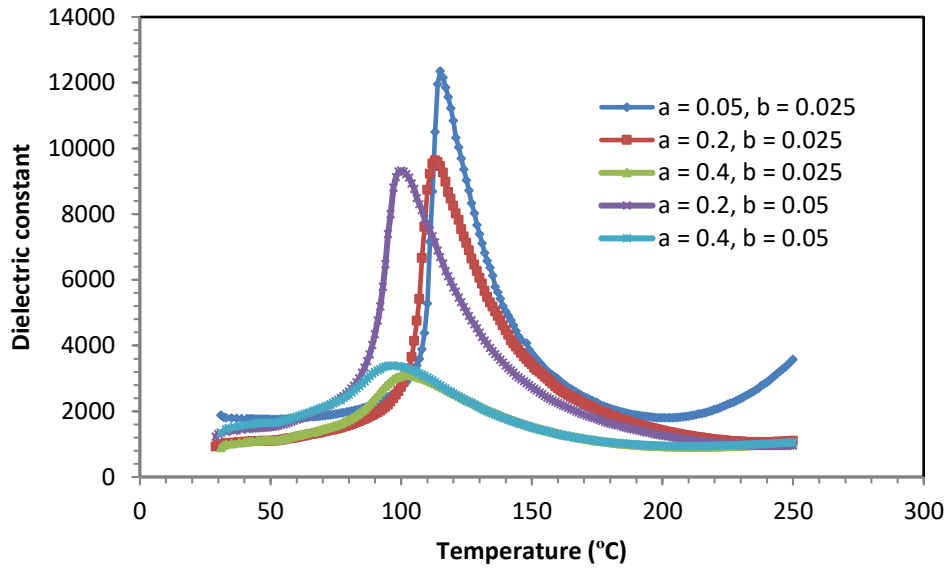


(ข)

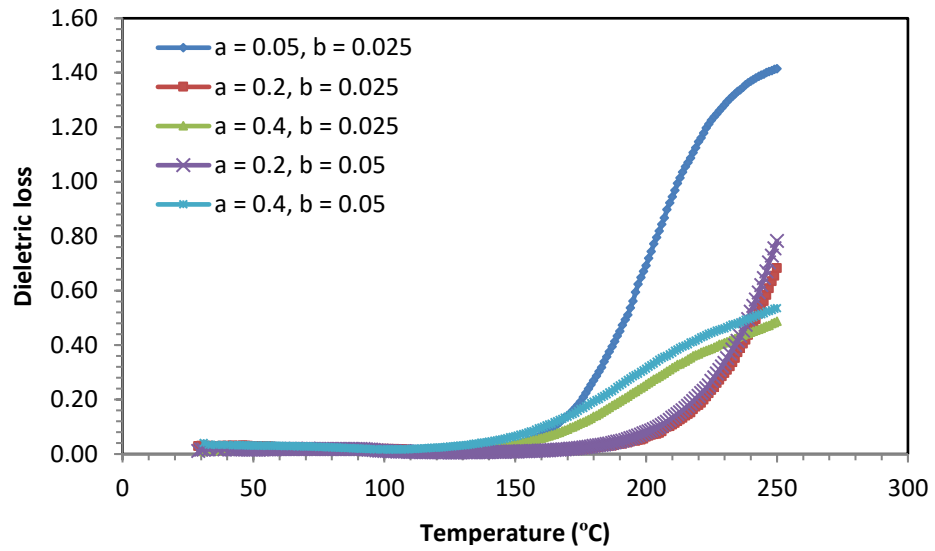
รูปที่ 3.72 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ก) และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก (ข) เปรียบเทียบกับความถี่ของเซรามิก  $(\text{Ba}_{1-a}\text{Ca}_a)(\text{Ti}_{1-b}\text{Zr}_b)\text{O}_3$  เมื่อ  $a = 0.05, 0.2, 0.4$ ;  $b = 0.025, 0.05$  เมื่อเผาซินเตอร์แบบ CS ที่ อุณหภูมิ  $1350\text{ }^\circ\text{C}$  เมื่อวัดที่ความถี่  $1\text{ kHz}$



รูปที่ 3.73 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ก) และค่าสูญเสียไดอิเล็กทริก (ข) เทียบกับความถี่ของเซรามิก ( $\text{Ba}_{1-a}\text{Ca}_a\text{Ti}_{1-b}\text{Zr}_b\text{O}_3$ ) เมื่อ  $a = 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ ;  $b = 0$  และ  $a = 0.05$ ;  $b = 0.05$  ที่ผ่านการซินเตอร์แบบ TSS โดยใช้เงื่อนไข 1400/15/950/6 ที่ความถี่ 1 kHz



(ก)



(ข)

รูปที่ 3.74 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ก) และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก (ข) เปรียบเทียบกับความถี่ของเซรามิก  $(\text{Ba}_{1-a}\text{Ca}_a)(\text{Ti}_{1-b}\text{Zr}_b)\text{O}_3$  เมื่อ  $a = 0.05, 0.2, 0.4$ ;  $b = 0.025, 0.05$  เมื่อเผาซินเตอร์แบบ TSS โดยใช้เงื่อนไข 1400/15/1100/6 เมื่อวัดที่ความถี่ 1 kHz

ตารางที่ 3.13 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าสูญเสียไดอิเล็กทริกและอุณหภูมิคูรี ( $T_C$ ) ของเซรามิก

$(Ba_{1-a}Ca_a)(Ti_{1-b}Zr_b)O$  เมื่อเผาซินเตอร์แบบ CS ที่อุณหภูมิ 1350-1400 °C ที่ความถี่ 1 kHz

| สูตรที่             | $T_C$ (°C) | $\epsilon_r$ (max) | $\tan\delta$ ( $T_C$ ) |
|---------------------|------------|--------------------|------------------------|
| a = 0.05, b = 0     | 104        | 8259.9             | 0.0078                 |
| a = 0.1, b = 0      | 103        | 10432.5            | 0.0121                 |
| a = 0.2, b = 0      | 100        | 7472.1             | 0.0087                 |
| a = 0.3, b = 0      | 97         | 2411.9             | 0.0073                 |
| a = 0.4, b = 0      | 87         | 2326.1             | 0.0060                 |
| a = 0.05, b = 0.05  | 90         | 7904.0             | 0.0157                 |
| a = 0.05, b = 0.025 | 104        | 11717.7            | 0.0107                 |
| a = 0.2, b = 0.025  | 105        | 7876.5             | 0.0140                 |
| a = 0.4, b = 0.025  | 96         | 3176.9             | 0.0095                 |
| a = 0.2, b = 0.05   | 90         | 8517.3             | 0.0133                 |
| a = 0.4, b = 0.05   | 94         | 3069.9             | 0.0087                 |

ตารางที่ 3.14 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าสูญเสียไดอิเล็กทริกและอุณหภูมิคูรี ( $T_C$ ) ของเซรามิก

$(Ba_{1-a}Ca_a)(Ti_{1-b}Zr_b)O_3$  เมื่อซินเตอร์แบบ TSS โดยใช้เงื่อนไข 1400/15/950/6 ที่ ความถี่ 1 kHz

| สูตรที่             | $T_C$ (°C) | $\epsilon_r$ (max) | $\tan\delta$ ( $T_C$ ) |
|---------------------|------------|--------------------|------------------------|
| a = 0.05, b = 0     | 94         | 10901.7            | 0.0047                 |
| a = 0.1, b = 0      | 91         | 11090.1            | 0.0099                 |
| a = 0.2, b = 0      | 89         | 9927.2             | 0.0096                 |
| a = 0.3, b = 0      | 92         | 5921.6             | 0.0117                 |
| a = 0.4, b = 0      | 96         | 3318.7             | 0.0061                 |
| a = 0.05, b = 0.05  | 96         | 14540.2            | 0.0095                 |
| a = 0.05, b = 0.025 | 119        | 12352.4            | 0.0153                 |
| a = 0.2, b = 0.025  | 116        | 9633.2             | 0.0106                 |
| a = 0.4, b = 0.025  | 103        | 3094.1             | 0.0076                 |
| a = 0.2, b = 0.05   | 102        | 9327.8             | 0.0114                 |
| a = 0.4, b = 0.05   | 93         | 3388.6             | 0.0174                 |



### 3.3.5 ผลการศึกษาสมบัติเพียโซอิเล็กทริกของเซรามิก $(\text{Ba}_{1-a}\text{Ca}_a)(\text{Ti}_{1-b}\text{Zr}_b)\text{O}_3$

จากตารางที่ 3.15 แสดงค่าคงที่เพียโซอิเล็กทริก ( $d_{33}$ ) ของเซรามิก  $(\text{Ba}_{1-a}\text{Ca}_a)(\text{Ti}_{1-b}\text{Zr}_b)\text{O}_3$  พบว่าชิ้นงานเมื่อ  $a = 0.05$ ,  $b = 0.025$  ที่ผ่านการเผาซินเตอร์แบบ CS มีค่า  $d_{33}$  ที่มากที่สุด โดยมีค่าประมาณ 223 pC/N เมื่อซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1300 °C เช่นเดียวกับชิ้นงานที่ผ่านการเผาซินเตอร์แบบ TSS พบว่าแนวโน้มของค่า  $d_{33}$  มีค่ามากที่สุดที่  $a = 0.05$ ,  $b = 0.025$  ในทุกอุณหภูมิของการเผาซินเตอร์ ซึ่งให้ค่า  $d_{33}$  มากที่สุด มีค่า  $d_{33}$  เท่ากับ 219 pC/N และชิ้นงานเมื่อ  $a = 0.4$  ให้ค่า  $d_{33}$  น้อยที่สุดในทุกอุณหภูมิในการเผาซินเตอร์ ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากชิ้นงานเมื่อ  $a = 0.05$ ,  $b = 0.025$  มีการเติม Zr ลงไปเมื่อผ่านการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่างๆ ทำให้ชิ้นงานที่ได้มีขนาดเกรนที่ใกล้เคียงกัน มีการจัดเรียงตัวของเกรนกันอย่างสม่ำเสมอ ส่งผลให้การโพลลิงชิ้นงานดี นอกจากนี้ สังเกตได้ว่า ค่า  $d_{33}$  ลดลงเมื่อปริมาณ Ca หรือ Zr เพิ่มขึ้น

ตารางที่ 3.15 ค่าคงที่เพียโซอิเล็กทริก ( $d_{33}$ ) ของเซรามิก  $(\text{Ba}_{1-a}\text{Ca}_a)(\text{Ti}_{1-b}\text{Zr}_b)\text{O}_3$  เมื่อซินเตอร์แบบ CS และ TSS

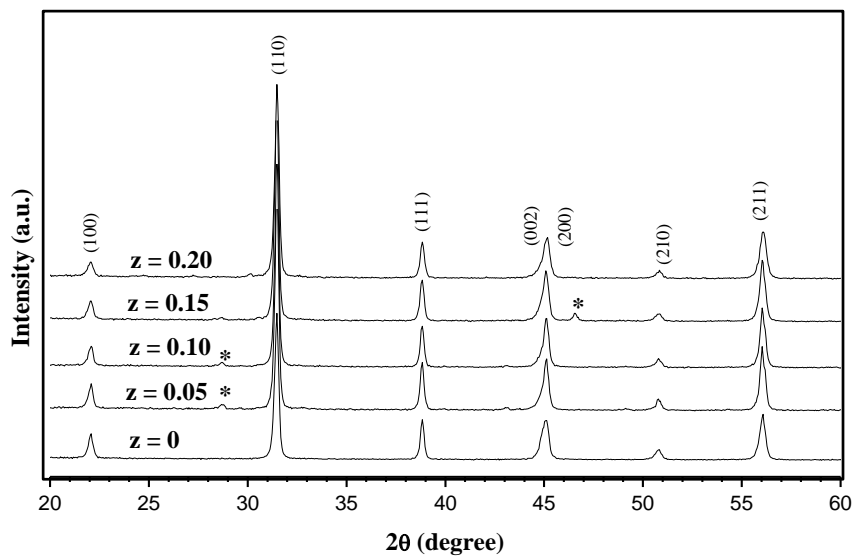
| สูตรที่               | $d_{33}$ (pC/N) |     |
|-----------------------|-----------------|-----|
|                       | CS              | TSS |
| $a = 0.05, b = 0$     | 164             | 148 |
| $a = 0.1, b = 0$      | 149             | 137 |
| $a = 0.2, b = 0$      | 135             | 128 |
| $a = 0.3, b = 0$      | 113             | 117 |
| $a = 0.4, b = 0$      | 78              | 79  |
| $a = 0.05, b = 0.025$ | 223             | 219 |
| $a = 0.2, b = 0.025$  | 143             | 199 |
| $a = 0.4, b = 0.025$  | 80              | 108 |
| $a = 0.05, b = 0.05$  | 209             | 174 |
| $a = 0.2, b = 0.05$   | 144             | 132 |
| $a = 0.4, b = 0.05$   | 83              | 133 |

### 3.4 ผลการศึกษาเซรามิก $(1-z)[0.95\text{Ba}(\text{Ti}_{0.92}\text{Sn}_{0.08})\text{O}_3 - 0.05\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{0.975}\text{Zr}_{0.025}\text{O}_3] - z(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{0.94}\text{Li}_{0.06}\text{NbO}_3$

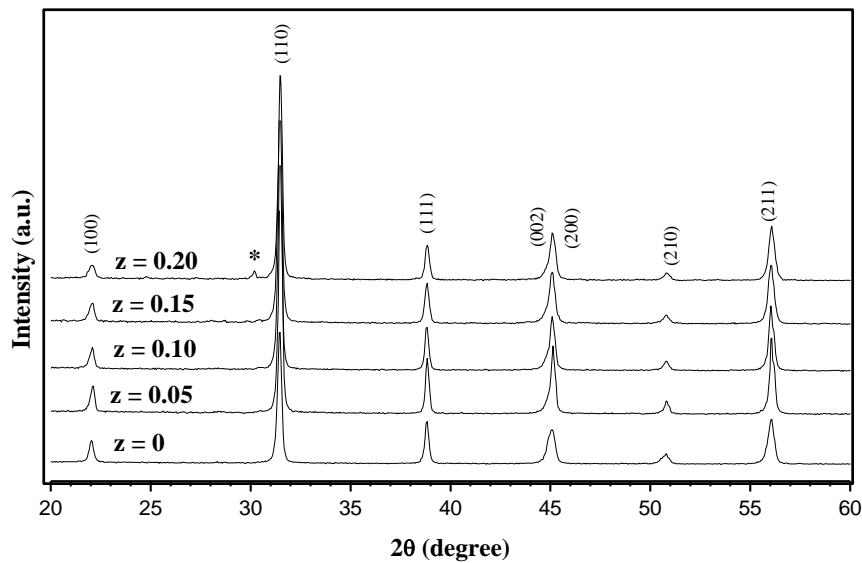
ได้ทำการเตรียมเซรามิก  $(1-z)[0.95\text{Ba}(\text{Ti}_{0.92}\text{Sn}_{0.08})\text{O}_3 - 0.05\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{0.975}\text{Zr}_{0.025}\text{O}_3] - z(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{0.94}\text{Li}_{0.06}\text{NbO}_3$  เมื่อ  $x = 0, 0.05, 0.10, 0.15$  และ  $0.20$  ด้วยวิธีผสมออกไซด์แบบที่ใช้กันทั่วไป โดยทำการเผาแคลไซน์  $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.92}\text{Sn}_{0.08})\text{O}_3$  (BTS) ที่อุณหภูมิ  $\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{0.975}\text{Zr}_{0.025}\text{O}_3$  (BCTZ) และ  $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{0.94}\text{Li}_{0.06}\text{NbO}_3$  (NKLN) ที่อุณหภูมิ  $1200\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  และ  $850\text{ }^\circ\text{C}$  ตามลำดับ เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง และเผาซินเตอร์ด้วยวิธีที่แตกต่างกัน 2 วิธี คือ การซินเตอร์แบบปกติ (CS) ที่อุณหภูมิ  $1350 - 1500\text{ }^\circ\text{C}$  เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง ( $T_1/t_1/0/0$ ) และการซินเตอร์แบบ 2 ขั้นตอน (TSS,  $T_1/t_1/T_2/t_2$ ) โดยในช่วงแรกจะเผาที่อุณหภูมิสูง ( $T_1$ )  $1300-1500\text{ }^\circ\text{C}$  และแช่ทิ้งไว้ 15 นาที ( $t_1$ ) จากนั้นลดอุณหภูมิเผาเข้ามาที่อุณหภูมิ  $400-1200$  ( $T_2$ ) เป็นเวลานาน 6 ชั่วโมง ( $t_2$ ) ได้ผลการวิจัยดังนี้

#### 3.4.1 ผลการศึกษาพฤติกรรมการเกิดเฟสของเซรามิก $(1-z)[0.95\text{Ba}(\text{Ti}_{0.92}\text{Sn}_{0.08})\text{O}_3 - 0.05\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{0.975}\text{Zr}_{0.025}\text{O}_3] - z(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{0.94}\text{Li}_{0.06}\text{NbO}_3$ ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD)

เมื่อทำการวิเคราะห์เซรามิกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) พบว่า รูปแบบการเผาซินเตอร์ไม่มีผลอย่างมีนัยสำคัญต่อโครงสร้างผลึกของเซรามิก  $(1-z)[0.95\text{Ba}(\text{Ti}_{0.92}\text{Sn}_{0.08})\text{O}_3 - 0.05\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{0.975}\text{Zr}_{0.025}\text{O}_3] - z(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{0.94}\text{Li}_{0.06}\text{NbO}_3$  แต่การเติม NKLN ทำให้เซรามิกมีโครงสร้างเป็นคิวบิก ดังแสดงในรูปที่ 3.75-3.76



รูปที่ 3.75 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างด้วย XRD ของเซรามิก  $(1-z)[0.95\text{Ba}(\text{Ti}_{0.92}\text{Sn}_{0.08})\text{O}_3 - 0.05\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{0.975}\text{Zr}_{0.025}\text{O}_3] - z(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{0.94}\text{Li}_{0.06}\text{NbO}_3$  เมื่อซินเตอร์ภายใต้เงื่อนไข CS (\* เฟสที่สอง)

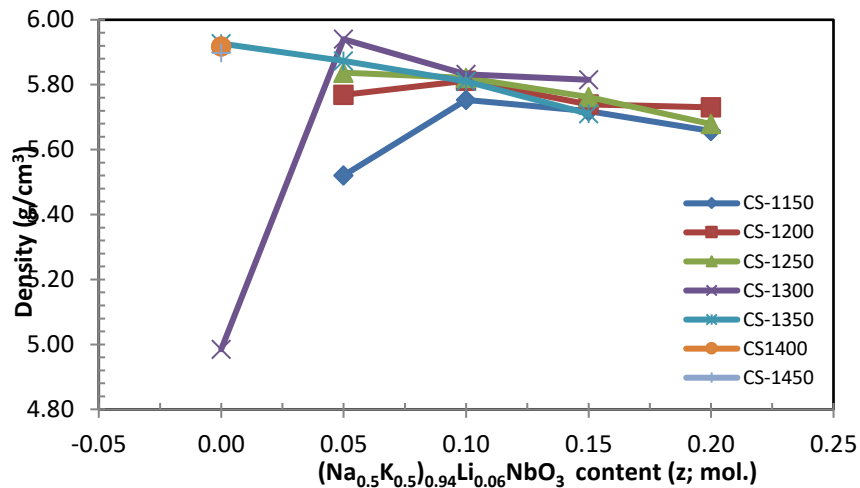


รูปที่ 3.76 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างด้วย XRD ของเซรามิก  $(1-z)[0.95\text{Ba}(\text{Ti}_{0.92}\text{Sn}_{0.08})\text{O}_3 - 0.05\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{0.975}\text{Zr}_{0.025}\text{O}_3] - z(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{0.94}\text{Li}_{0.06}\text{NbO}_3$  เมื่อซินเตอร์ภายใต้เงื่อนไข TSS (\* เฟสที่สอง)

### 3.4.2 ผลการศึกษาสมบัติทางกายภาพของเซรามิก $(1-z)[0.95\text{Ba}(\text{Ti}_{0.92}\text{Sn}_{0.08})\text{O}_3 - 0.05\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{0.975}\text{Zr}_{0.025}\text{O}_3] - z(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{0.94}\text{Li}_{0.06}\text{NbO}_3$

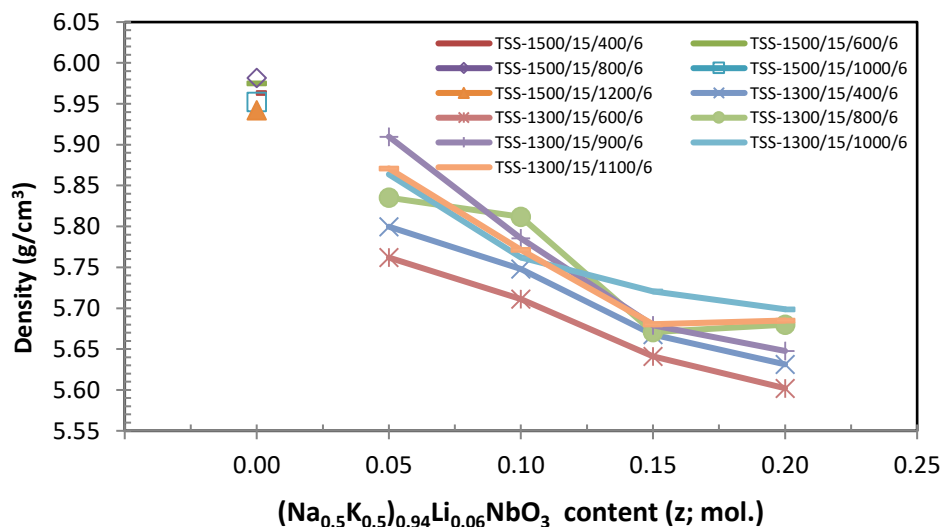
เมื่อพิจารณาค่าความหนาแน่นของเซรามิก (รูปที่ 3.77 – 3.78) พบว่า อุณหภูมิซินเตอร์ รูปแบบการซินเตอร์และปริมาณตัวเติม NKLN ส่งผลต่อการแน่นตัวของสารตัวอย่างอย่างมีนัยสำคัญ

เมื่ออุณหภูมิซินเตอร์แบบ CS เพิ่มขึ้น ความหนาแน่นมีค่าเพิ่มขึ้น โดยความหนาแน่นต่ำสุดเมื่อ  $z = 0.0$  ที่อุณหภูมิ  $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$  และมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิซินเตอร์สูงขึ้น โดยมีความหนาแน่นสูงสุดที่อุณหภูมิ  $1350\text{ }^{\circ}\text{C}$  โดยมีค่า  $5.93 \pm 0.03\text{ g/cm}^3$  หลังจากนั้นมียาลดลงเล็กน้อยเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น สำหรับ  $z = 0.05 - 0.20$  ค่าความหนาแน่นจะขึ้นกับปริมาณ  $z$  และอุณหภูมิซินเตอร์ โดยมีความหนาแน่นสูงสุดเท่ากับ  $5.94 \pm 0.02\text{ g/cm}^3$  เมื่อ  $z = 0.05$  ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ  $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$  จากนั้นความหนาแน่นลดลงเมื่อปริมาณ  $z$  และอุณหภูมิซินเตอร์สูงขึ้น ซึ่งเกิดจากชิ้นงานเริ่มหลอมตัว



รูปที่ 3.77 ความหนาแน่นของเซรามิกในระบบ  $(1-z)[0.95\text{Ba}(\text{Ti}_{0.92}\text{Sn}_{0.08})\text{O}_3 - 0.05\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{0.975}\text{Zr}_{0.025}\text{O}_3] - z(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{0.94}\text{Li}_{0.06}\text{NbO}_3$  เมื่อซินเตอร์แบบ CS

เมื่ออุณหภูมิซินเตอร์  $T_2$  แบบ TSS เพิ่มขึ้น ชิ้นงานมีค่าความหนาแน่นลดลง เมื่อ  $z$  เพิ่มขึ้น และขึ้นกับอุณหภูมิ (รูปที่ 3.78) โดยเงื่อนไขที่ให้ค่าความหนาแน่นดีที่สุดเมื่อเติม NKLN คือ 1300/15/900/6 เมื่อ  $z = 0.05$  และ ค่าความหนาแน่นเมื่อซินเตอร์แบบ TSS มีค่าสูงกว่าการซินเตอร์แบบ CS ซึ่งแสดงให้เห็นว่าการซินเตอร์แบบ TSS เมื่อเลือกใช้อุณหภูมิซินเตอร์  $T_2$  ต่ำ เพียง  $400^\circ\text{C}$  สามารถซินเตอร์ชิ้นงานให้มีความหนาแน่นสูงเทียบเท่ากับการซินเตอร์แบบ CS ที่อุณหภูมิซินเตอร์สูงๆได้ และเมื่ออุณหภูมิซินเตอร์  $T_2$  สูงเกินไป ทำให้ความหนาแน่นลดลง

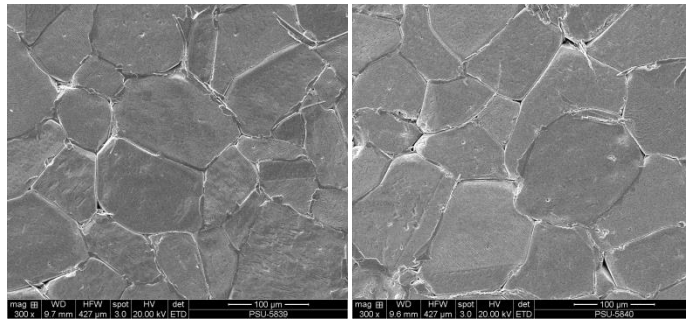


รูปที่ 3.78 ความหนาแน่นของเซรามิกในระบบ  $(1-z)[0.95\text{Ba}(\text{Ti}_{0.92}\text{Sn}_{0.08})\text{O}_3 - 0.05\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{0.975}\text{Zr}_{0.025}\text{O}_3] - z(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{0.94}\text{Li}_{0.06}\text{NbO}_3$  เมื่อซินเตอร์แบบ TSS โดยแปรค่าอุณหภูมิ  $T_2$  (1500/15/ $T_2$ /6 สำหรับ  $z = 0$  และ 1300/15/ $T_2$ /6 สำหรับ  $z = 0.05 - 0.20$ )

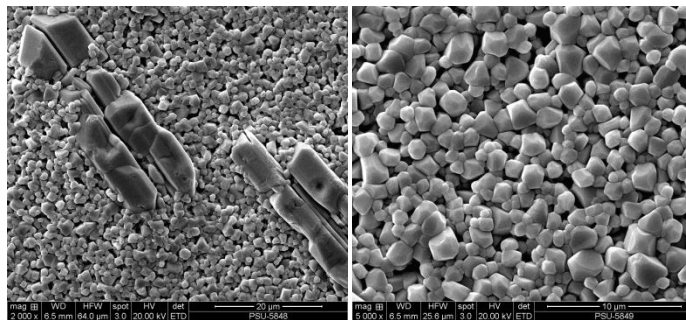
### 3.4.3 ผลการศึกษาโครงสร้างจุลภาคของเซรามิก $(1-z)[0.95\text{Ba}(\text{Ti}_{0.92}\text{Sn}_{0.08})\text{O}_3 - 0.05\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{0.975}\text{Zr}_{0.025}\text{O}_3] - z(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{0.94}\text{Li}_{0.06}\text{NbO}_3$

เมื่อพิจารณาโครงสร้างจุลภาคของเซรามิก (รูปที่ 3.79-3.88) พบว่า อุณหภูมิซินเตอร์รูปแบบการซินเตอร์และปริมาณ  $z$  ส่งผลต่อขนาดและรูปร่างของเกรนของสารตัวอย่างอย่างมีนัยสำคัญ ดังแสดงในตารางที่ 3.15-3.16

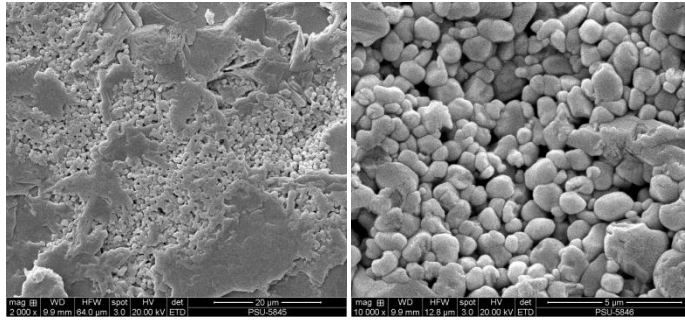
สำหรับโครงสร้างจุลภาค พบว่า การเติม NKLN ส่งผลทำให้เกรนมีขนาดเล็กลงและมีลักษณะเกรนเกิดการโตแบบไม่ปกติ คือ มีขนาดเล็กและใหญ่ปะปนกัน โดยเกรนมีขนาดโตขึ้นและจัดเรียงตัวแน่น เมื่อ  $z \geq 0.15$  เมื่อพิจารณาชิ้นงานที่ซินเตอร์แบบ TSS พบว่าเกรนมีขนาดเล็กลงเมื่อเทียบกับการซินเตอร์แบบ CS ซึ่งแสดงว่าการซินเตอร์แบบ TSS สามารถยับยั้งการโตของเกรนได้ และการซินเตอร์แบบ TSS สามารถใช้อุณหภูมิ  $T_2$  ต่ำ เพียง  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  ก็สามารถซินเตอร์เซรามิกที่มีโครงสร้างจุลภาคที่แน่นได้



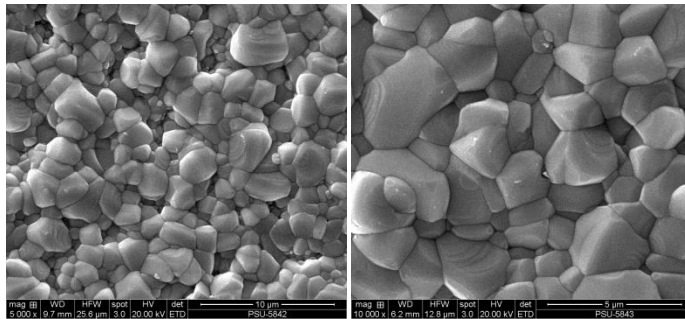
รูปที่ 3.79 ภาพถ่าย SEM ของเซรามิก  $0.95\text{Ba}(\text{Ti}_{0.92}\text{Sn}_{0.08})\text{O}_3 - 0.05\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{0.975}\text{Zr}_{0.025}\text{O}_3$  ( $z = 0.0$ ) เมื่อซินเตอร์แบบ CS ที่อุณหภูมิ  $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$



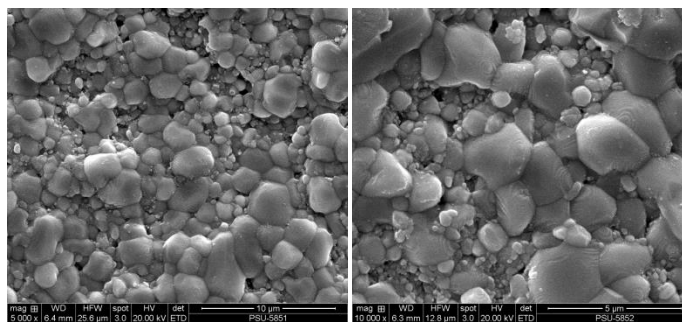
รูปที่ 3.80 ภาพถ่าย SEM ของเซรามิก  $0.95[0.95\text{Ba}(\text{Ti}_{0.92}\text{Sn}_{0.08})\text{O}_3 - 0.05\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{0.975}\text{Zr}_{0.025}\text{O}_3] - 0.05(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{0.94}\text{Li}_{0.06}\text{NbO}_3$  เมื่อซินเตอร์แบบ CS ที่อุณหภูมิ  $1250\text{ }^{\circ}\text{C}$



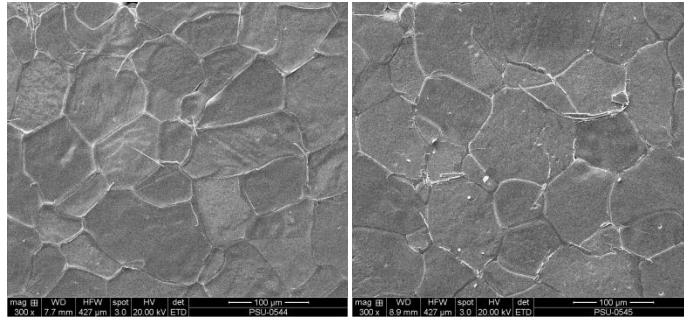
รูปที่ 3.81 ภาพถ่าย SEM ของเซรามิก  $0.9[0.95\text{Ba}(\text{Ti}_{0.92}\text{Sn}_{0.08})\text{O}_3 - 0.05\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{0.975}\text{Zr}_{0.025}\text{O}_3] - 0.1(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{0.94}\text{Li}_{0.06}\text{NbO}_3$  เมื่อซินเตอร์แบบ CS ที่อุณหภูมิ  $1250\text{ }^\circ\text{C}$



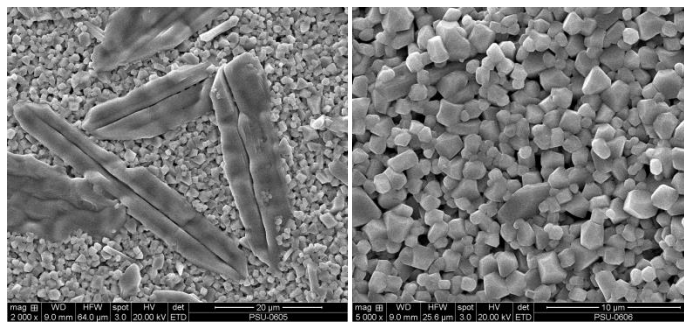
รูปที่ 3.82 ภาพถ่าย SEM ของเซรามิก  $0.85[0.95\text{Ba}(\text{Ti}_{0.92}\text{Sn}_{0.08})\text{O}_3 - 0.05\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{0.975}\text{Zr}_{0.025}\text{O}_3] - 0.15(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{0.94}\text{Li}_{0.06}\text{NbO}_3$  เมื่อซินเตอร์แบบ CS ที่อุณหภูมิ  $1250\text{ }^\circ\text{C}$



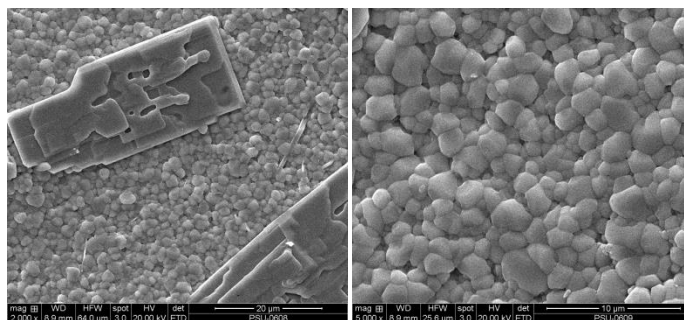
รูปที่ 3.83 ภาพถ่าย SEM ของเซรามิก  $0.8[0.95\text{Ba}(\text{Ti}_{0.92}\text{Sn}_{0.08})\text{O}_3 - 0.05\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{0.975}\text{Zr}_{0.025}\text{O}_3] - 0.2(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{0.94}\text{Li}_{0.06}\text{NbO}_3$  เมื่อซินเตอร์แบบ CS ที่อุณหภูมิ  $1250\text{ }^\circ\text{C}$



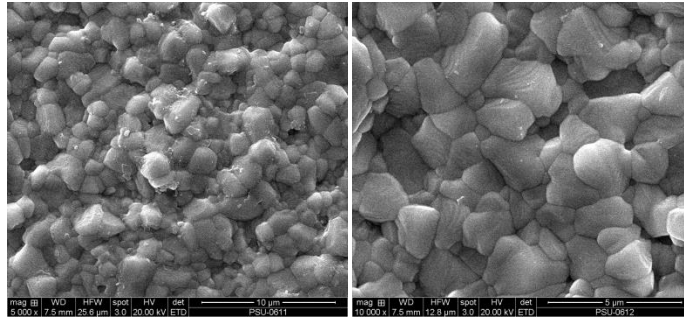
รูปที่ 3.84 ภาพถ่าย SEM ของเซรามิก  $0.95\text{Ba}(\text{Ti}_{0.92}\text{Sn}_{0.08})\text{O}_3 - 0.05\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{0.975}\text{Zr}_{0.025}\text{O}_3$  ( $z = 0.0$ )  
เมื่อซินเตอร์แบบ TSS ที่เงื่อนไข 1500/15/400/6



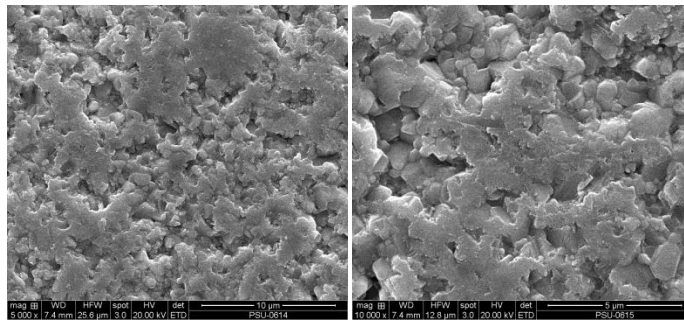
รูปที่ 3.85 ภาพถ่าย SEM ของเซรามิก  $0.95[0.95\text{Ba}(\text{Ti}_{0.92}\text{Sn}_{0.08})\text{O}_3 - 0.05\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{0.975}\text{Zr}_{0.025}\text{O}_3] - 0.05(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{0.94}\text{Li}_{0.06}\text{NbO}_3$  เมื่อซินเตอร์แบบ TSS ที่เงื่อนไข 1300/15/900/6



รูปที่ 3.86 ภาพถ่าย SEM ของเซรามิก  $0.9[0.95\text{Ba}(\text{Ti}_{0.92}\text{Sn}_{0.08})\text{O}_3 - 0.05\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{0.975}\text{Zr}_{0.025}\text{O}_3] - 0.1(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{0.94}\text{Li}_{0.06}\text{NbO}_3$  เมื่อซินเตอร์แบบ TSS ที่เงื่อนไข 1300/15/900/6



รูปที่ 3.87 ภาพถ่าย SEM ของเซรามิก  $0.85 [0.9]_{15}\text{Ba}(\text{Ti}_{0.92}\text{Sn}_{0.08})\text{O}_3 - 0.05\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{0.975}\text{Zr}_{0.025}\text{O}_3] - 0.15(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{0.94}\text{Li}_{0.06}\text{NbO}_3$  เมื่อซินเตอร์แบบ TSS ที่เงื่อนไข 1300/15/900/6



รูปที่ 3.88 ภาพถ่าย SEM ของเซรามิก  $0.8[0.95\text{Ba}(\text{Ti}_{0.92}\text{Sn}_{0.08})\text{O}_3 - 0.05\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{0.975}\text{Zr}_{0.025}\text{O}_3] - 0.2(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{0.94}\text{Li}_{0.06}\text{NbO}_3$  เมื่อซินเตอร์แบบ TSS ที่เงื่อนไข 1300/15/900/6

ตารางที่ 3.16 ขนาดเกรนของชิ้นงานเซรามิกในระบบ  $(1-z)[\text{Ba}(\text{Ti}_{0.92}\text{Sn}_{0.08})\text{O}_3 - (\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05})(\text{Ti}_{0.975}\text{Zr}_{0.025})\text{O}_3] - z(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{0.94}\text{Li}_{0.06}\text{NbO}_3$  ที่ผ่านการซินเตอร์แบบ CS

| สูตรทางเคมี | ขนาดเกรน ( $\mu\text{m}$ ) |
|-------------|----------------------------|
| $z = 0$     | $68.4 \pm 10.1$            |
| $z = 0.05$  | $1.8 \pm 0.9$              |
| $z = 0.1$   | $1.6 \pm 0.7$              |
| $z = 0.15$  | $1.5 \pm 0.3$              |
| $z = 0.2$   | $1.4 \pm 0.6$              |



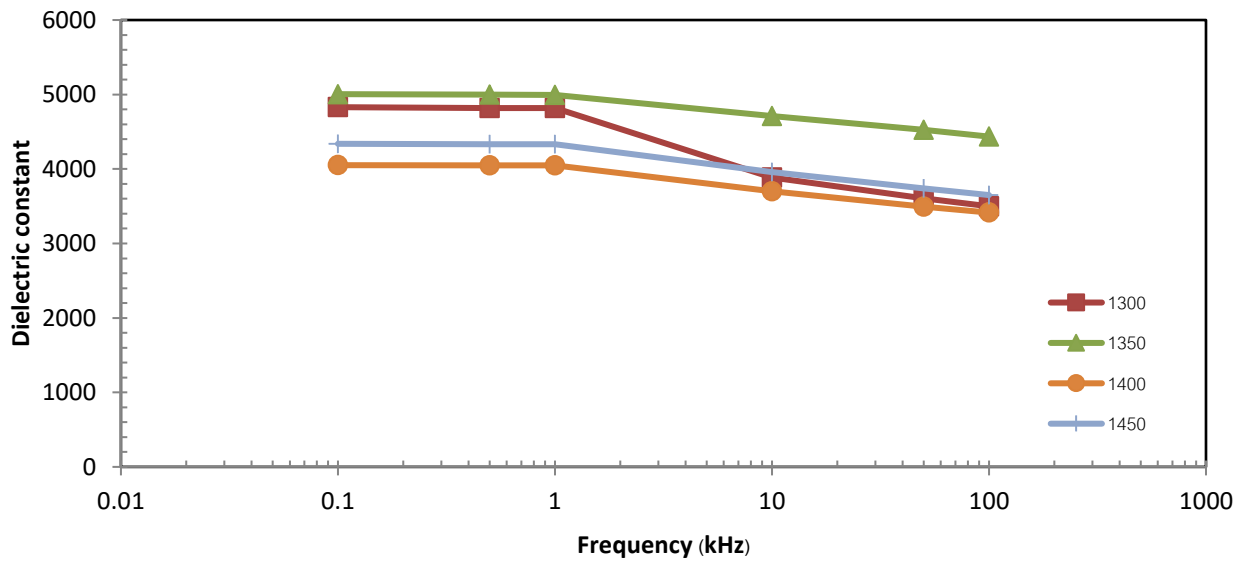
ตารางที่ 3.17 ขนาดเกรนของชิ้นงานเซรามิกในระบบ  $(1-z)[\text{Ba}(\text{Ti}_{0.92}\text{Sn}_{0.08})\text{O}_3 - (\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05})(\text{Ti}_{0.975}\text{Zr}_{0.025})\text{O}_3] - z(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{0.94}\text{Li}_{0.06}\text{NbO}_3$  ที่ผ่านการซินเตอร์แบบ TSS

| สูตรทางเคมี | ขนาดเกรน ( $\mu\text{m}$ ) |
|-------------|----------------------------|
| $z = 0$     | $66.87 \pm 17.23$          |
| $z = 0.05$  | $1.57 \pm 1.11$            |
| $z = 0.10$  | $1.84 \pm 0.94$            |
| $z = 0.15$  | $2.04 \pm 0.87$            |
| $z = 0.20$  | -                          |

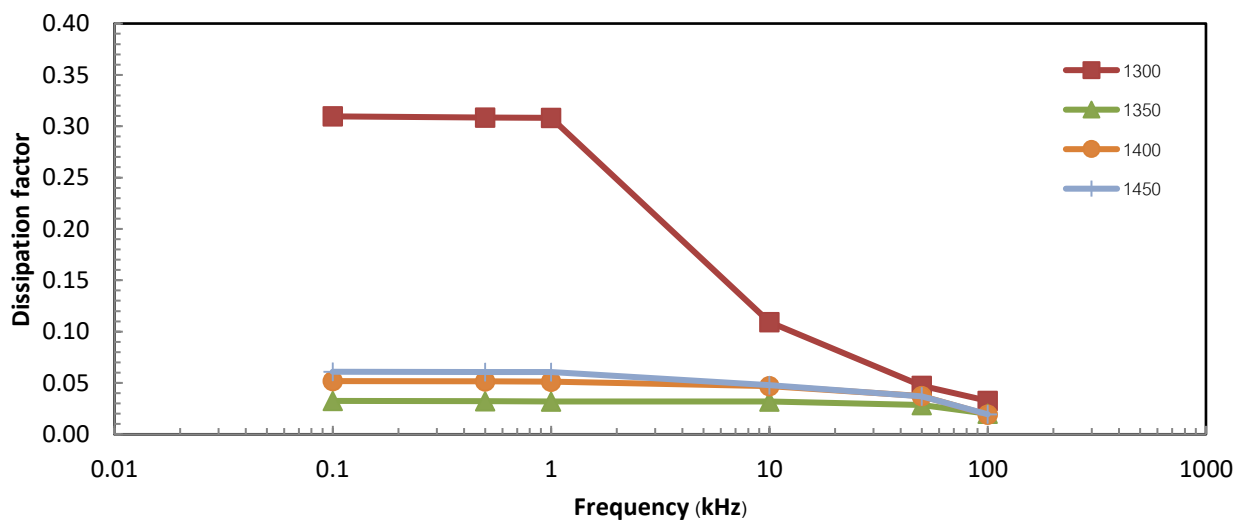
#### 3.4.4 ผลการศึกษาสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก $(1-z)[0.95\text{Ba}(\text{Ti}_{0.92}\text{Sn}_{0.08})\text{O}_3 - 0.05\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{0.975}\text{Zr}_{0.025}\text{O}_3] - z(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{0.94}\text{Li}_{0.06}\text{NbO}_3$

สำหรับค่าสมบัติทางไฟฟ้าทำการศึกษาศสมบัติไดอิเล็กทริก (โดยเลือกชิ้นงานที่มีค่าความหนาแน่นใกล้เคียงกัน มาสุตรละ 2 ชิ้น เมื่อผ่านการทำอิเล็กโทรดแล้ว นำมาทำการศึกษาศสมบัติไดอิเล็กทริก โดยแปรค่าความถี่ (0.1 – 200 kHz) และอุณหภูมิ (อุณหภูมิห้อง – 200 °C ที่ความถี่ 1, 10 และ 100 kHz) ได้ผลการวิจัยดังแสดงในรูปที่ 3.89-3.100 โดยพบว่า ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมีค่าขึ้นอยู่กับความถี่ อุณหภูมิ อุณหภูมิซินเตอร์ รูปแบบการเผาซินเตอร์ และปริมาณ NKLN

เมื่อพิจารณาสมบัติไดอิเล็กทริกที่ขึ้นกับความถี่ (รูปที่ 3.89-3.98) พบว่า เมื่อความถี่เพิ่มขึ้น เซรามิกมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ( $\epsilon_r$ ) และค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกในรูปของความร้อน (dissipation factor,  $\tan\delta$ ) ลดลง ซึ่งเซรามิกที่มีความหนาแน่นสูงจะมีสมบัติไดอิเล็กทริกที่ดี โดย  $z = 0$  แสดงสมบัติไดอิเล็กทริกที่ดีที่สุด คือ  $\epsilon_r = 4791$  และ  $\tan\delta = 0.032$  และหลังจากนั้นมีค่าลดลงเมื่อ  $z$  เพิ่มขึ้น ทั้งนี้เนื่องจากโครงสร้างจุลภาคที่ไม่สม่ำเสมอและมีค่าความหนาแน่นตัวน้อย ซึ่งชิ้นงานที่ซินเตอร์แบบ CS แสดงสมบัติไดอิเล็กทริกที่ดีกว่าชิ้นงานที่ซินเตอร์แบบ TSS เล็กน้อย

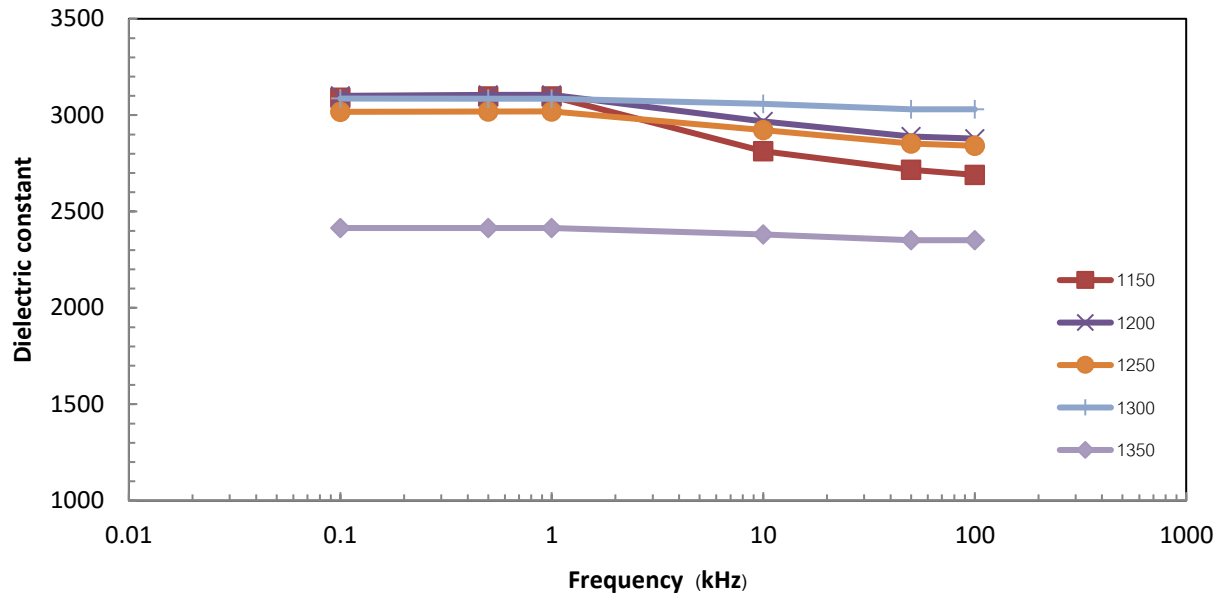


(ก)

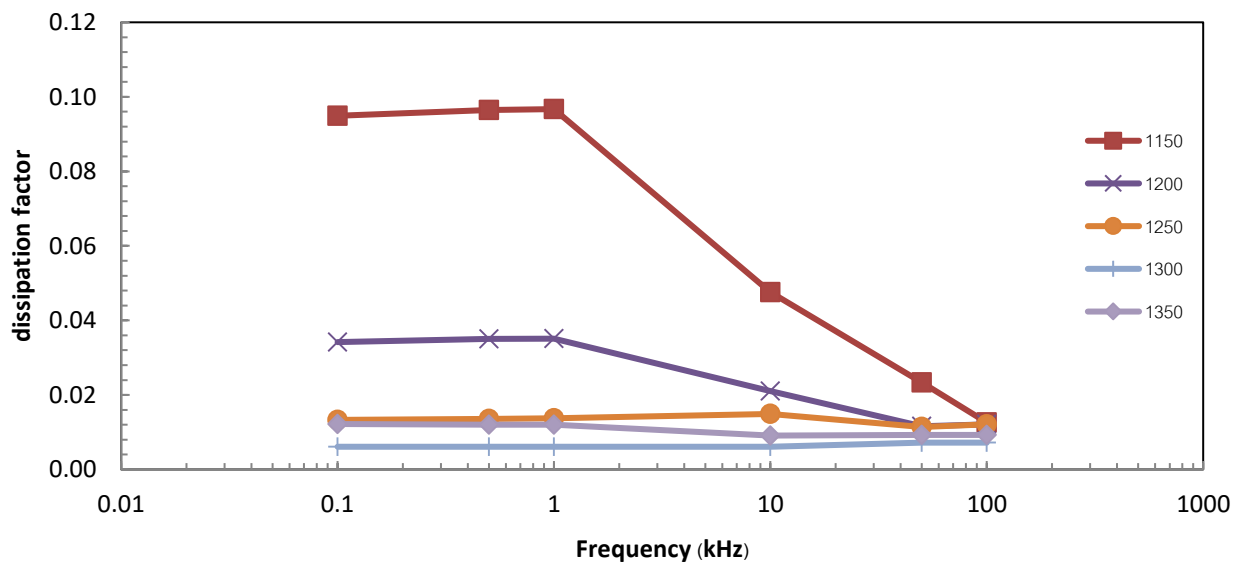


(ข)

รูปที่ 3.89 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ก) และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก (ข) เปรียบเทียบกับความถี่ของเซรามิก  $0.95\text{Ba}(\text{Ti}_{0.92}\text{Sn}_{0.08})\text{O}_3 - 0.05\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{0.975}\text{Zr}_{0.025}\text{O}_3$  ( $z = 0.0$ ) เมื่อซินเตอร์แบบ CS ที่ อุณหภูมิ 1300-1450°C เมื่อวัดที่ความถี่ 0.1 kHz – 200 kHz



(ก)

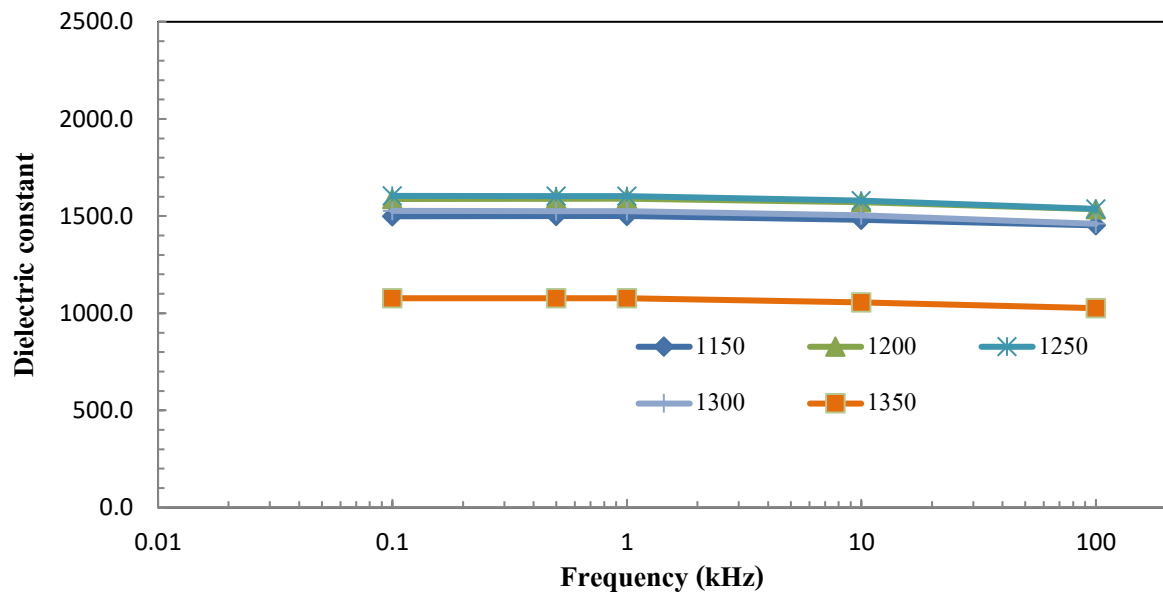


(ข)

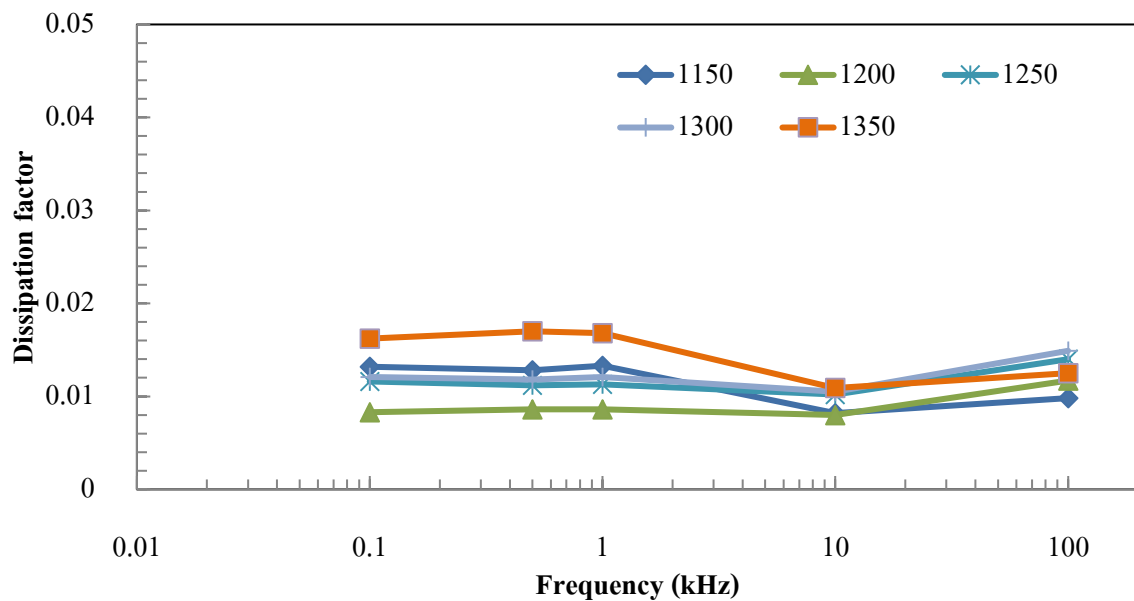
รูปที่ 3.90 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ก) และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก (ข) เปรียบเทียบกับความถี่ของเซรามิก



เมื่อซินเตอร์แบบ CS ที่อุณหภูมิ 1150-1350°C เมื่อวัดที่ความถี่ 0.1 kHz - 200 kHz

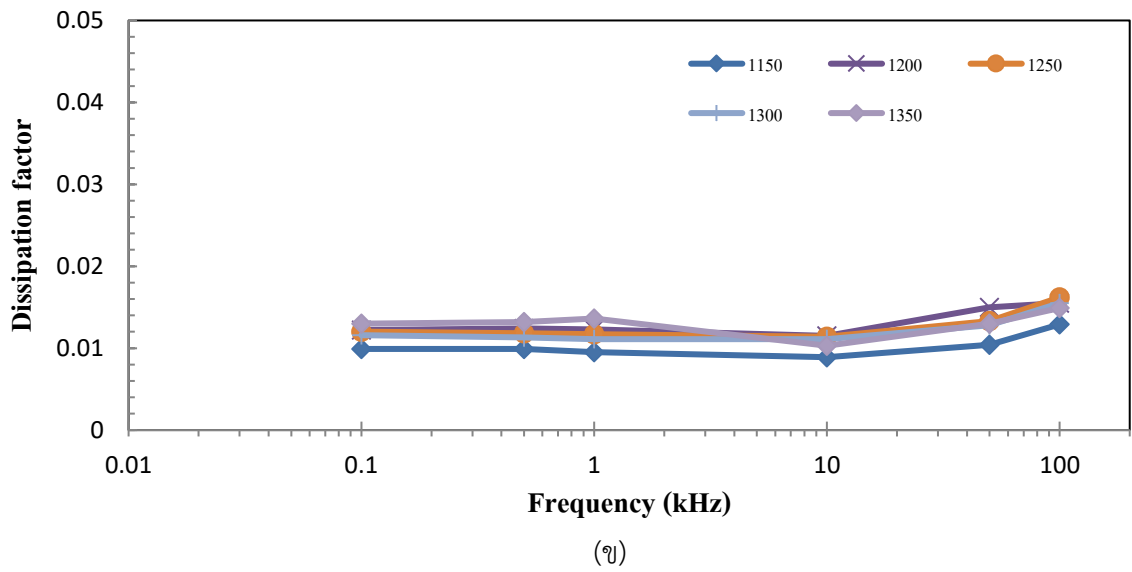
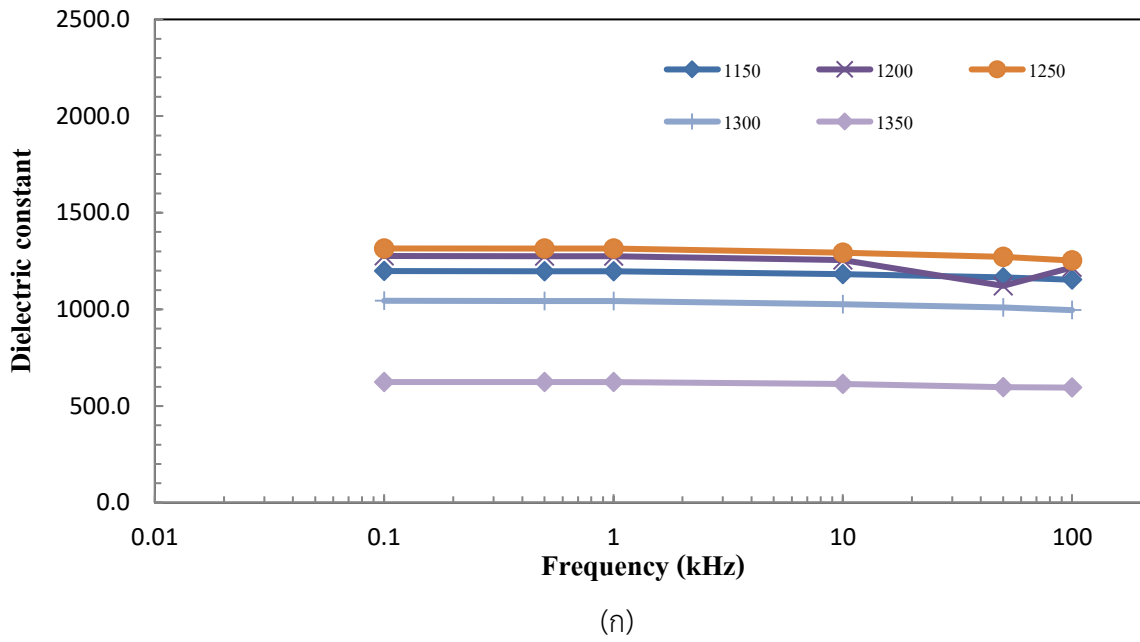


(ก)

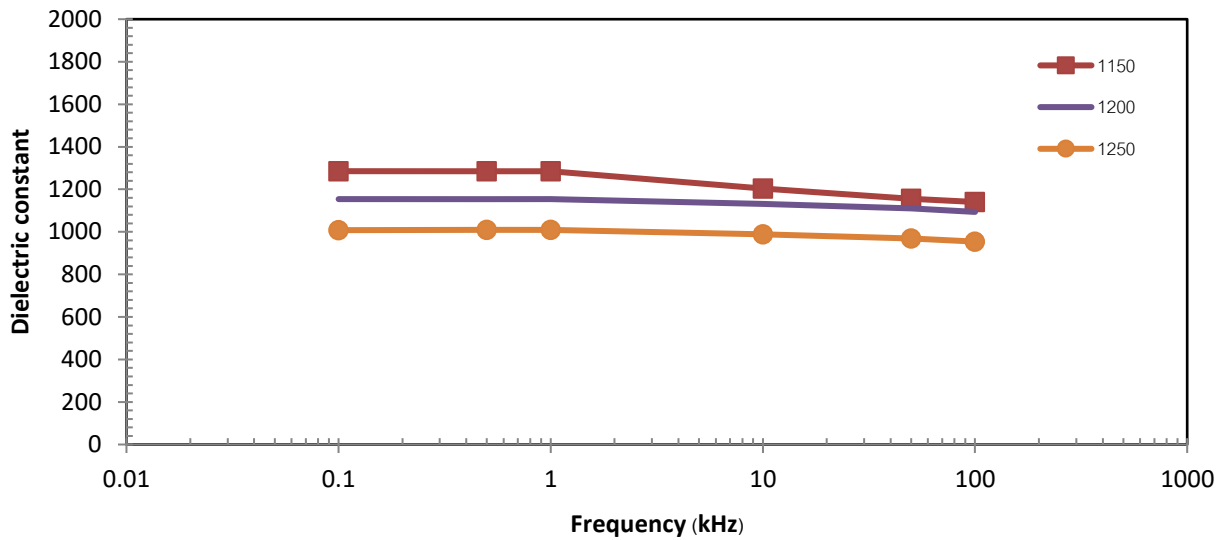


(ข)

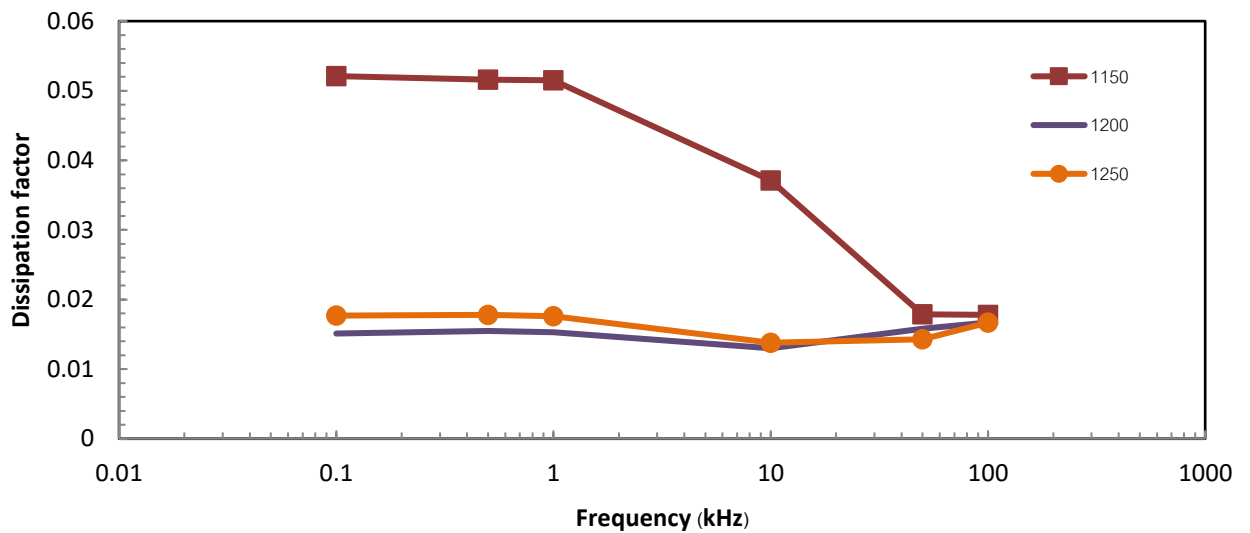
รูปที่ 3.91 ค่าคงที่ได้อิเล็กทริก (ก) และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก (ข) เปรียบเทียบกับความถี่ของเซรามิก  $0.95[0.95\text{Ba}(\text{Ti}_{0.92}\text{Sn}_{0.08})\text{O}_3 - 0.05\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{0.975}\text{Zr}_{0.025}\text{O}_3] - 0.1(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{0.94}\text{Li}_{0.06}\text{NbO}_3$  เมื่อซินเตอร์แบบ CS ที่อุณหภูมิ 1150-1350°C เมื่อวัดที่ความถี่ 0.1 kHz - 200 kHz



รูปที่ 3.92 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ก) และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก (ข) เปรียบเทียบกับความถี่ของเซรามิก  $0.95[0.95\text{Ba}(\text{Ti}_{0.92}\text{Sn}_{0.08})\text{O}_3 - 0.05\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{0.975}\text{Zr}_{0.025}\text{O}_3] - 0.15(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{0.94}\text{Li}_{0.06}\text{NbO}_3$  เมื่อซินเตอร์แบบ CS ที่อุณหภูมิ 1150-1350°C เมื่อวัดที่ความถี่ 0.1 kHz - 200 kHz

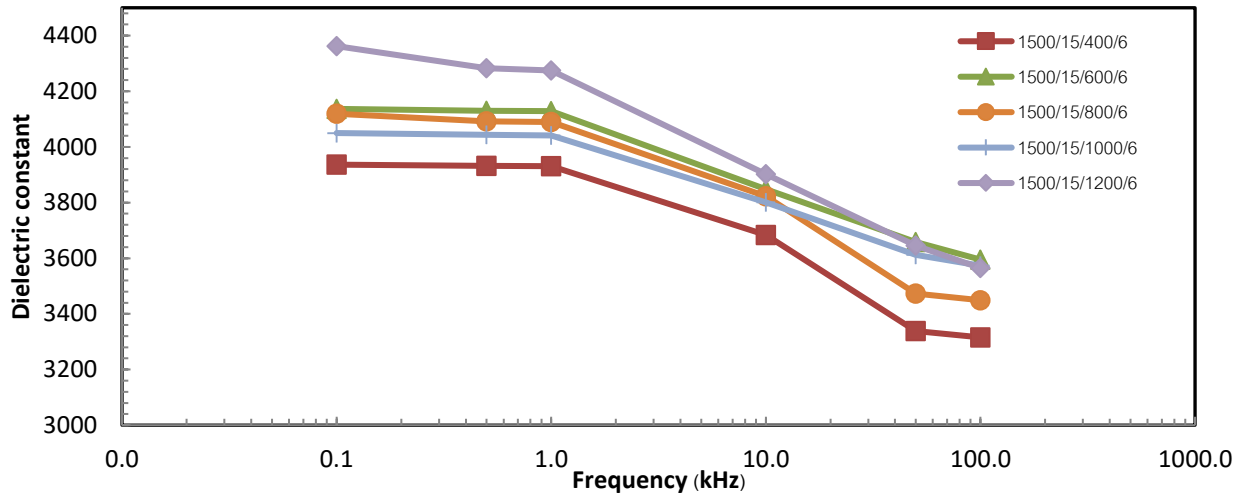


(ก)

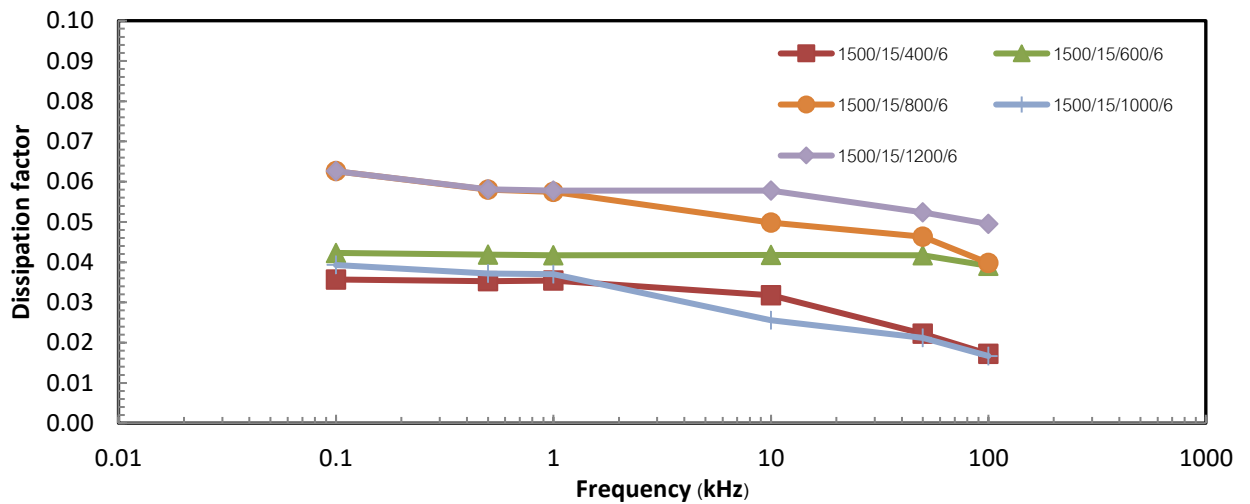


(ข)

รูปที่ 3.93 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ก) และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก (ข) เปรียบเทียบกับความถี่ของเซรามิก  $0.8[0.95\text{Ba}(\text{Ti}_{0.92}\text{Sn}_{0.08})\text{O}_3 - 0.05\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{0.975}\text{Zr}_{0.025}\text{O}_3] - 0.2(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{0.94}\text{Li}_{0.06}\text{NbO}_3$  เมื่อซินเตอร์แบบ CS ที่อุณหภูมิ 1150-1250°C เมื่อวัดที่ความถี่ 0.1 kHz – 200 kHz



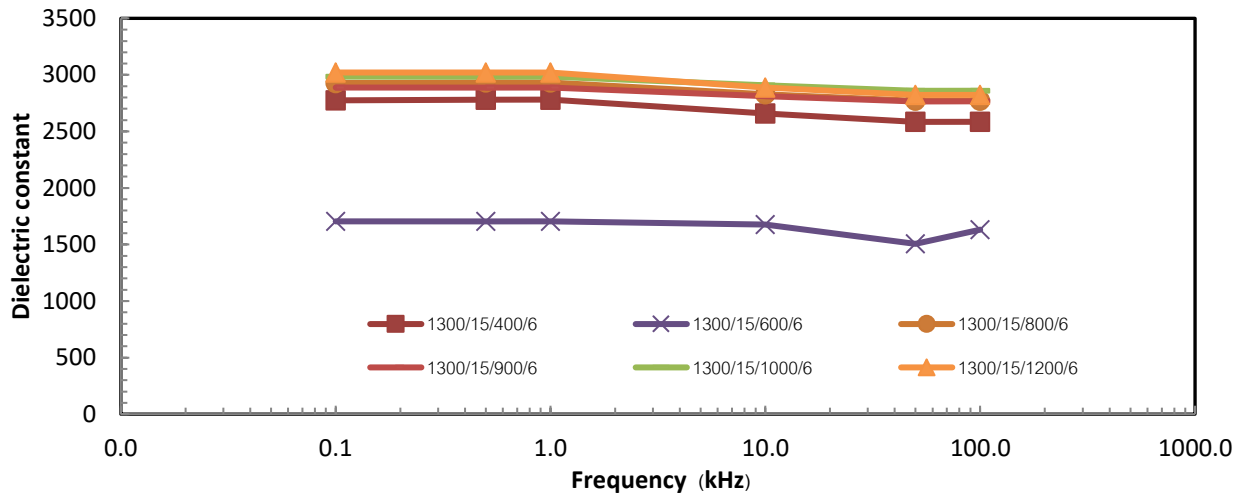
(ก)



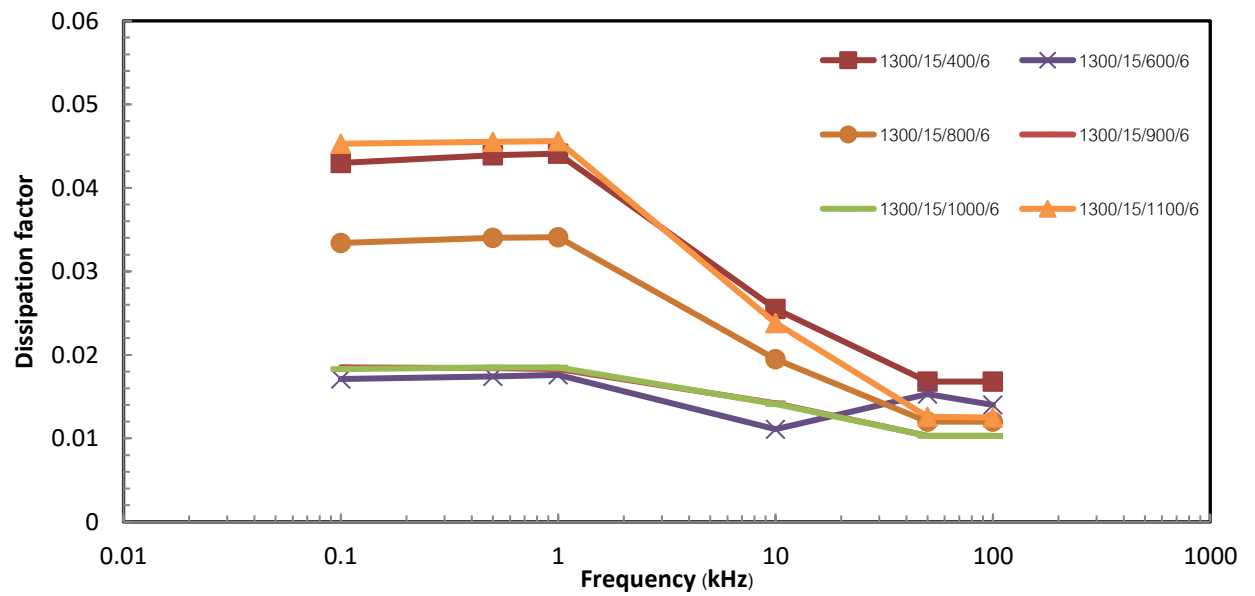
(ข)

รูปที่ 3.94 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ก) และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก (ข) เปรียบเทียบกับความถี่ของเซรามิก

$0.95\text{Ba}(\text{Ti}_{0.92}\text{Sn}_{0.08})\text{O}_3 - 0.05\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{0.975}\text{Zr}_{0.025}\text{O}_3$ ] ( $z = 0.0$ ) เมื่อซินเตอร์แบบ TSS โดย  
ใช้เงื่อนไข 1500/15/ $T_2$ /6 เมื่อวัดที่ความถี่ 0.1 kHz – 200 kHz



(ก)



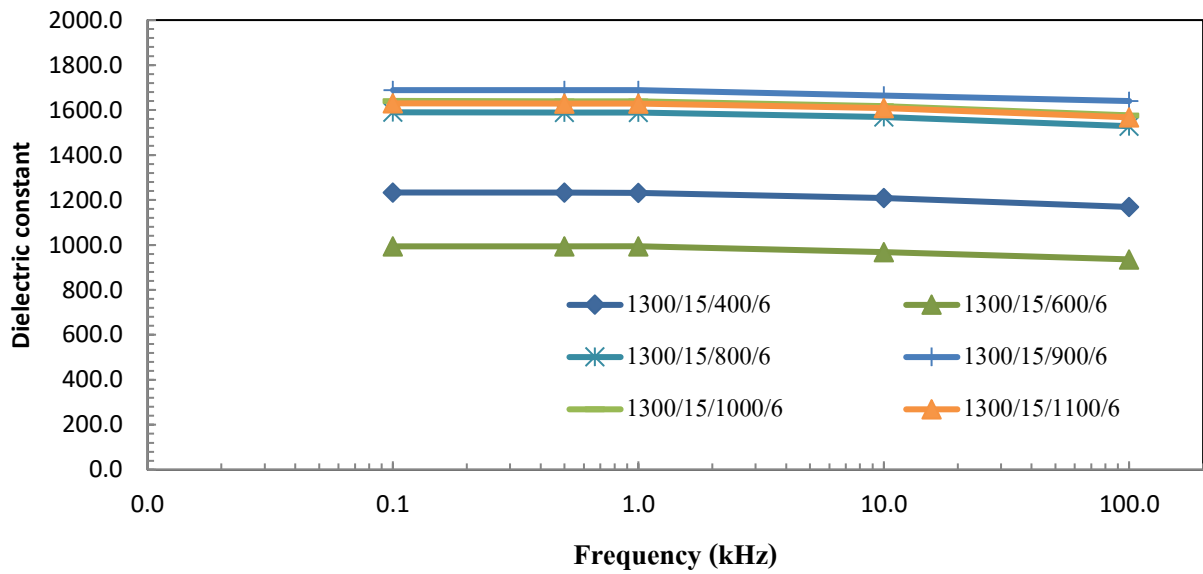
(ข)

รูปที่ 3.95 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ก) และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก (ข) เปรียบเทียบกับความถี่ของเซรามิก

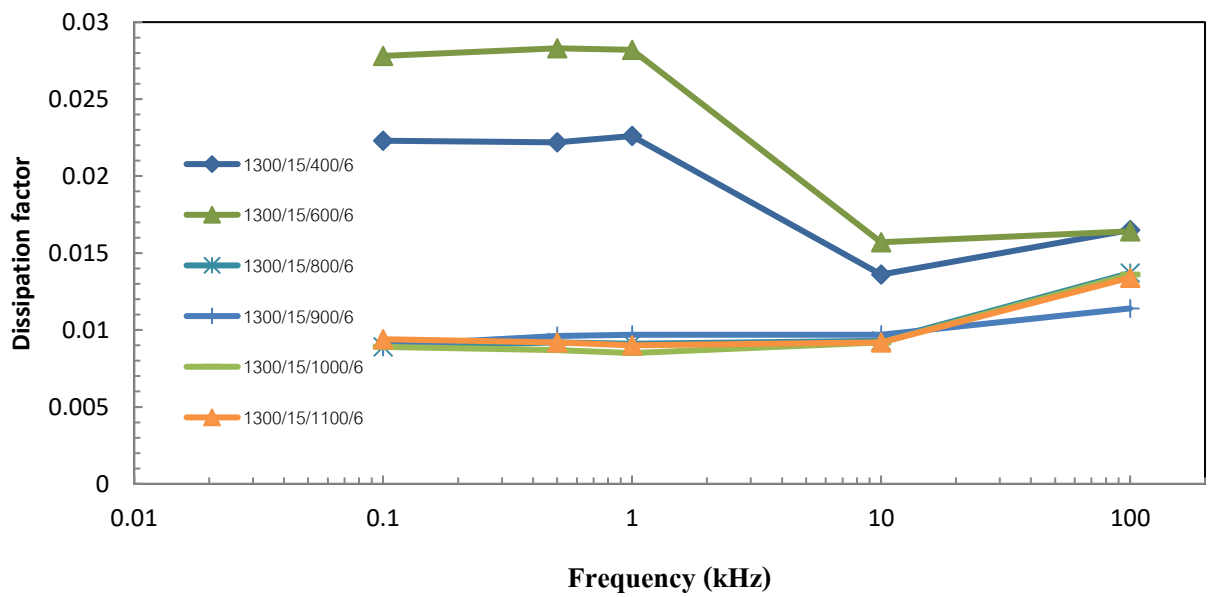


เมื่อซินเตอร์แบบ TSS โดยใช้เงื่อนไข 1300/15/T<sub>2</sub>/6 เมื่อวัดที่ความถี่ 0.1 kHz – 200 kHz



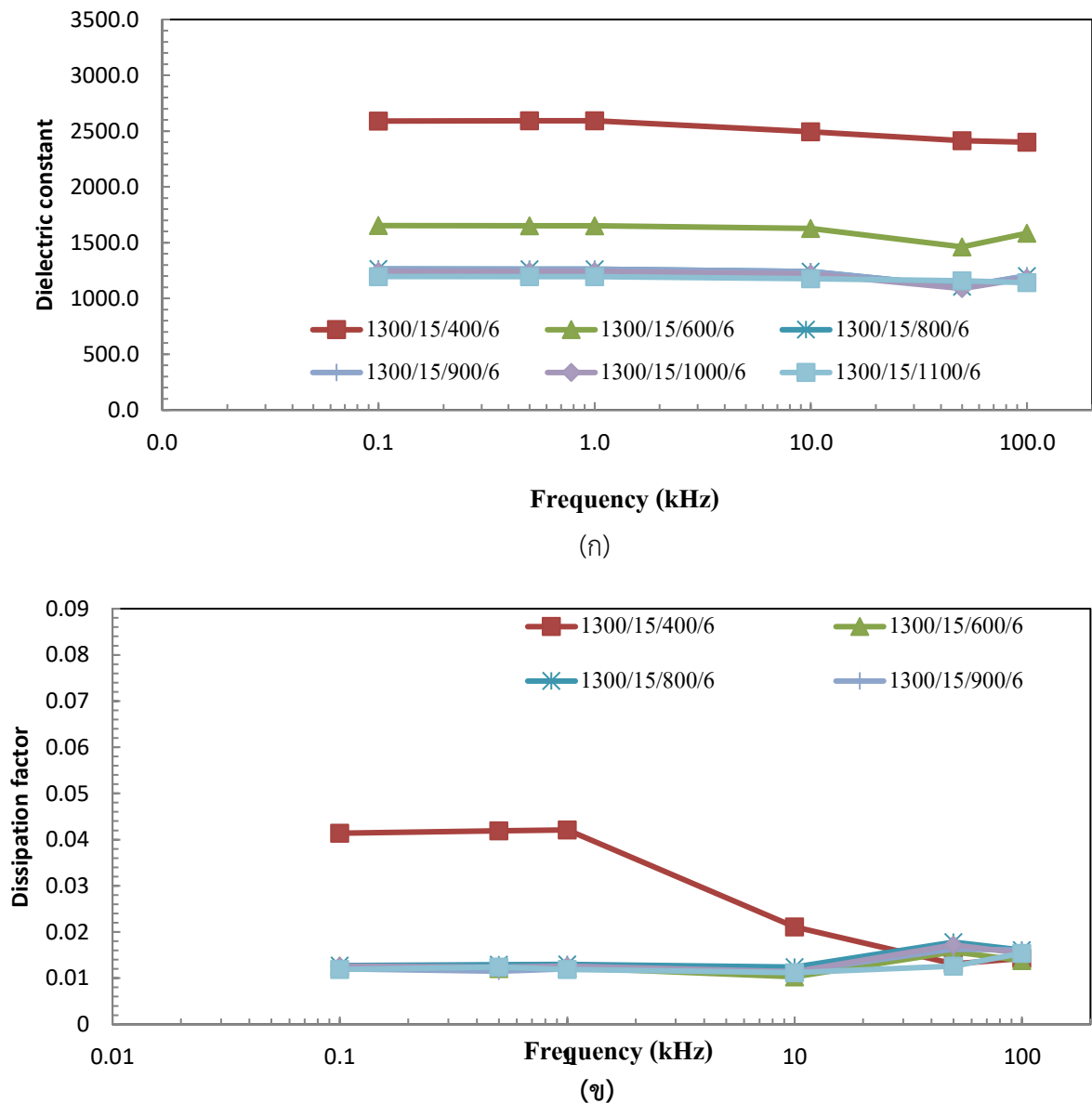


(ก)

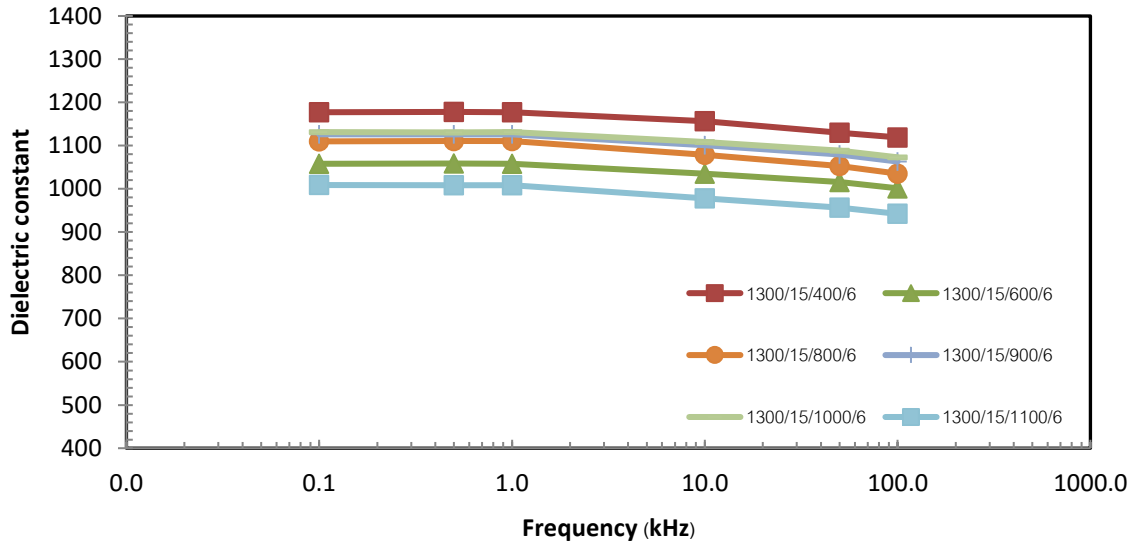


(ข)

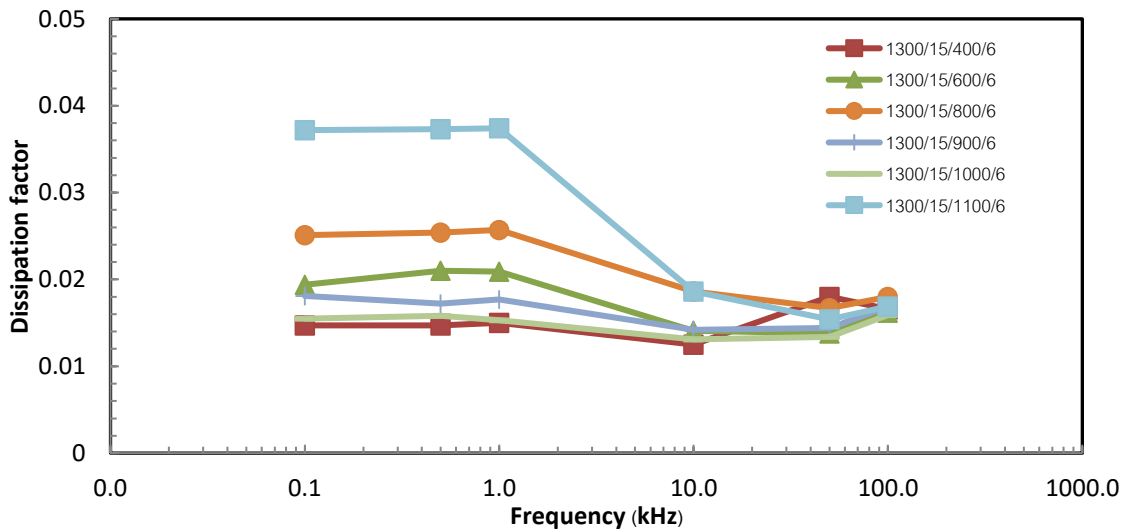
รูปที่ 3.96 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ก) และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก (ข) เปรียบเทียบกับความถี่ของเซรามิก  $0.95[0.95\text{Ba}(\text{Ti}_{0.92}\text{Sn}_{0.08})\text{O}_3 - 0.05\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{0.975}\text{Zr}_{0.025}\text{O}_3] - 0.1(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{0.94}\text{Li}_{0.06}\text{NbO}_3$  เมื่อซินเตอร์แบบ TSS โดยใช้เงื่อนไข 1300/15/T<sub>2</sub>/6 เมื่อวัดที่ความถี่ 0.1 kHz – 200 kHz



รูปที่ 3.97 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ก) และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก (ข) เปรียบเทียบกับความถี่ของเซรามิก  $0.95[0.95\text{Ba}(\text{Ti}_{0.92}\text{Sn}_{0.08})\text{O}_3 - 0.05\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{0.975}\text{Zr}_{0.025}\text{O}_3] - 0.15(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{0.94}\text{Li}_{0.06}\text{NbO}_3$  เมื่อซินเตอร์แบบ TSS โดยใช้เงื่อนไข 1300/15/ $T_2$ /6 เมื่อวัดที่ความถี่ 0.1 kHz – 200 kHz



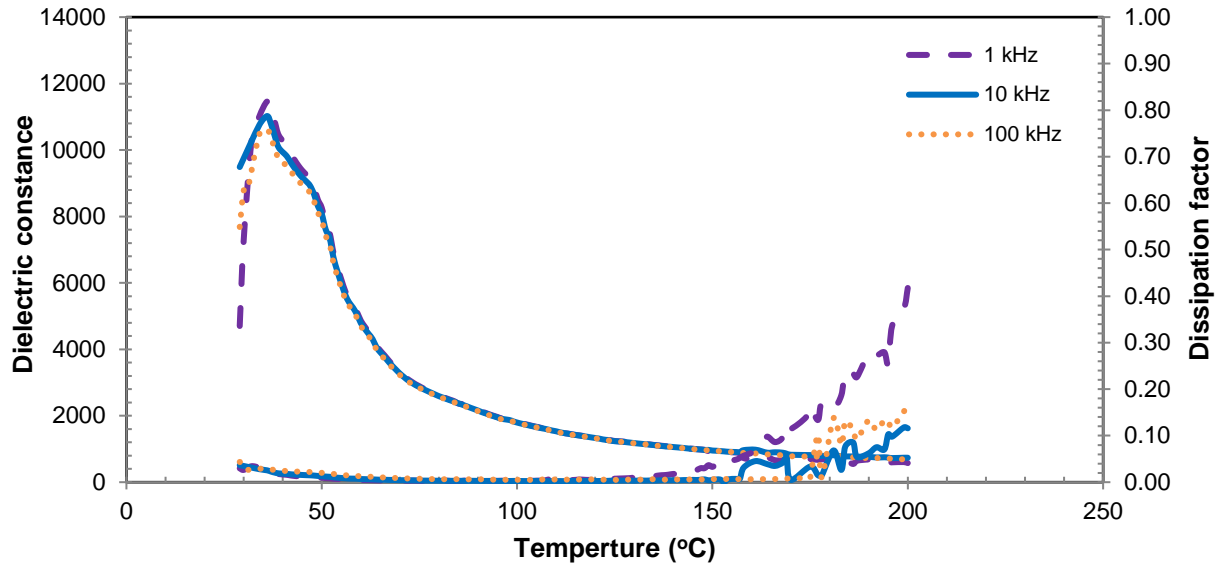
(ก)



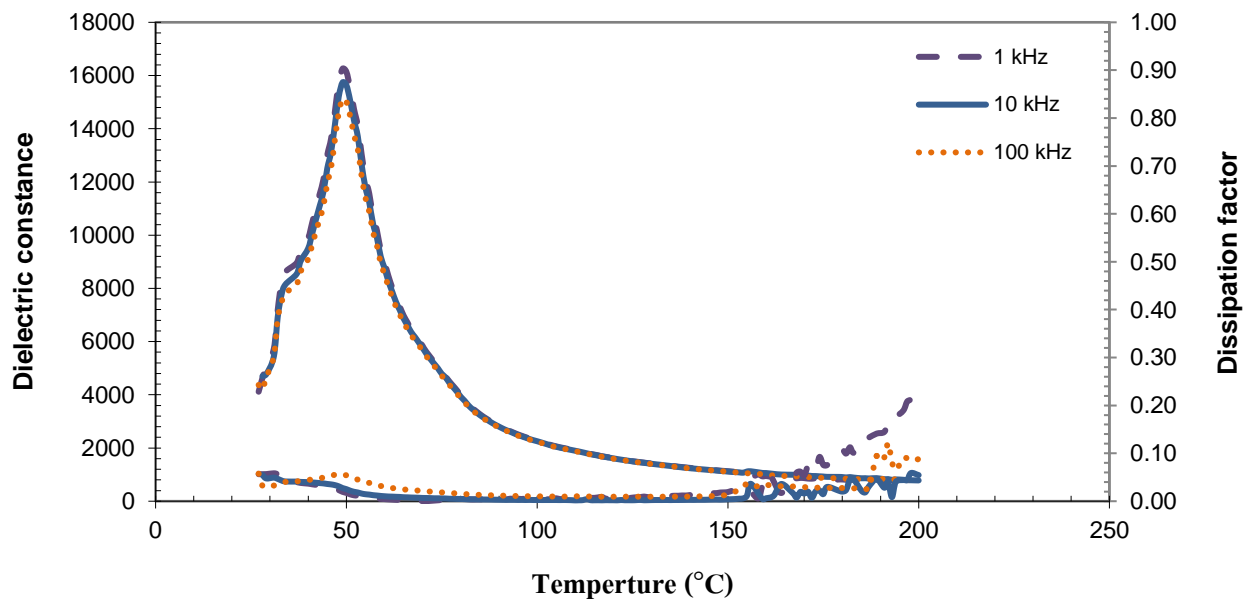
(ข)

รูปที่ 3.98 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ก) และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก (ข) เปรียบเทียบกับความถี่ของเซรามิก  $0.8[0.95\text{Ba}(\text{Ti}_{0.92}\text{Sn}_{0.08})\text{O}_3 - 0.05\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{0.975}\text{Zr}_{0.025}\text{O}_3] - 0.2(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{0.94}\text{Li}_{0.06}\text{NbO}_3$  เมื่อซินเตอร์แบบ TSS โดยใช้เงื่อนไข 1300/15/ $T_2$ /6 เมื่อวัดที่ความถี่ 0.1 kHz – 200 kHz

เมื่อพิจารณาสมบัติไดอิเล็กทริกที่ขึ้นกับอุณหภูมิ (รูปที่ 3.99-3.100) พบว่า การเติม NKLN ทำให้อุณหภูมิคูรีของระบบ  $(1-z)[0.95\text{Ba}(\text{Ti}_{0.92}\text{Sn}_{0.08})\text{O}_3 - 0.05\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{0.975}\text{Zr}_{0.025}\text{O}_3] - z(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{0.94}\text{Li}_{0.06}\text{NbO}_3$  ลดลง โดยมีค่าใกล้เคียงกับอุณหภูมิห้องสำหรับ  $z \geq 0.15$  และมีค่าต่ำกว่าอุณหภูมิห้องสำหรับ  $z = 0.05 - 0.10$  ดังแสดงในตาราง 3.18-3.19 เนื่องจากขนาดเกรนเล็กลง ซึ่งขัดแย้งกับจุดประสงค์ของการเติม เพราะ NKLN มีอุณหภูมิคูรีสูง 470 °C นอกจากนี้ยังพบว่า ค่า  $\tan \delta$  มีค่าต่ำจนถึงอุณหภูมิประมาณ 150 °C

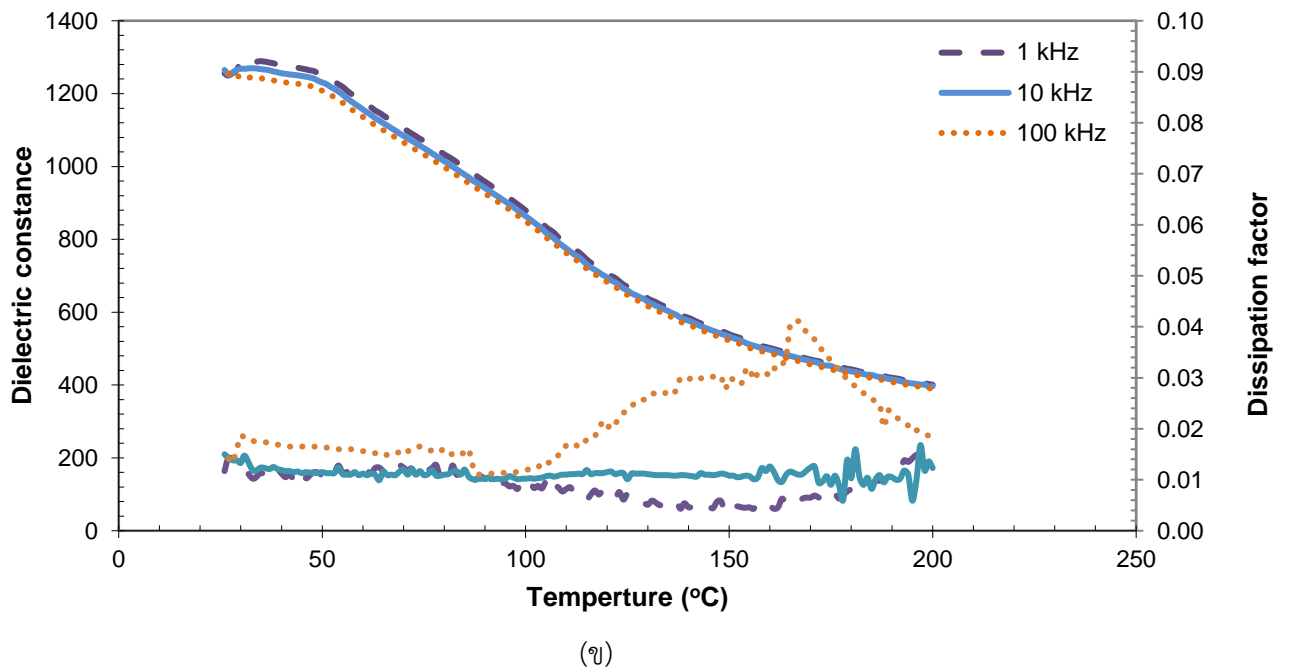
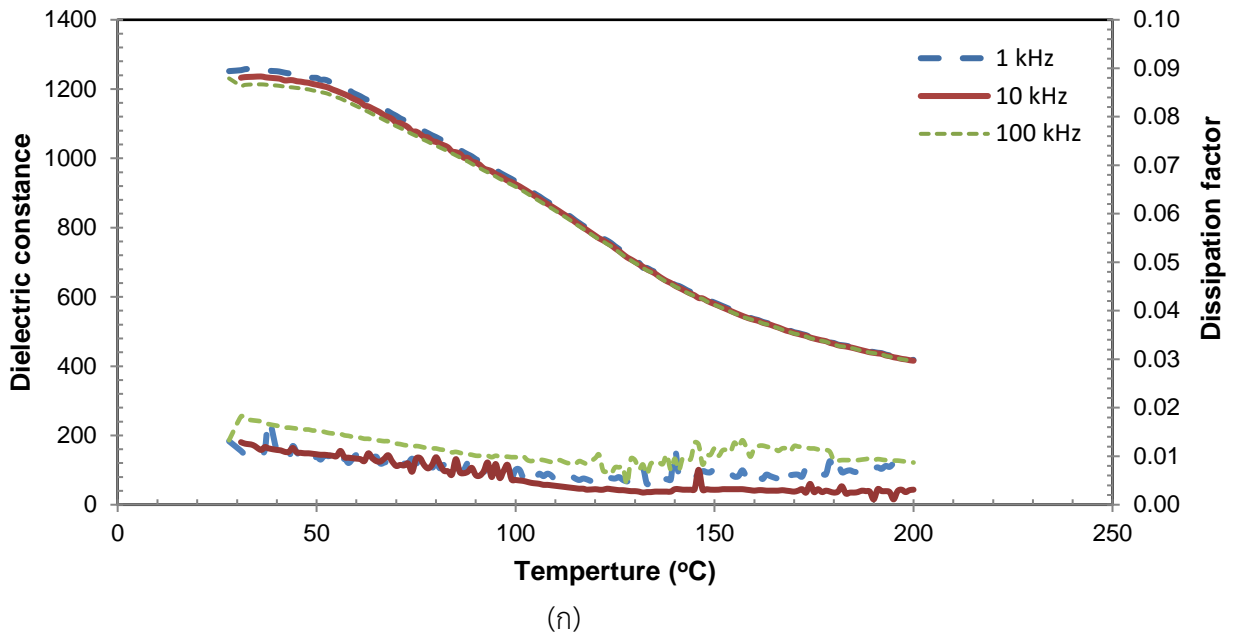


(ก)



(ข)

รูปที่ 3.99 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกเทียบกับอุณหภูมิของเซรามิกในระบบ  $0.95\text{Ba}(\text{Ti}_{0.92}\text{Sn}_{0.08})\text{O}_3 - 0.05\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{0.975}\text{Zr}_{0.025}\text{O}_3$  ( $z = 0.0$ ) เมื่อซินเตอร์แบบ CS (ก) และ TSS (ข)



รูปที่ 3.100 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกเทียบกับอุณหภูมิของเซรามิกในระบบ  $0.8\text{Ba}(\text{Ti}_{0.92}\text{Sn}_{0.08})\text{O}_3 - 0.05\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{0.975}\text{Zr}_{0.025}\text{O}_3] - 0.2(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{0.94}\text{Li}_{0.06}\text{NbO}_3$  เมื่อซินเตอร์แบบ CS (ก) และ TSS (ข)

ตารางที่ 3.18 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกและอุณหภูมิคูรี ( $T_c$ ) ของเซรามิก  $(1-z)[\text{Ba}(\text{Ti}_{0.92}\text{Sn}_{0.08})\text{O}_3 - (\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05})(\text{Ti}_{0.975}\text{Zr}_{0.025})\text{O}_3] - z(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{0.94}\text{Li}_{0.06}\text{NbO}_3$  เมื่อซินเตอร์แบบ CS ที่ความถี่ 1, 10 และ 100 kHz

| สูตร     | ความถี่ (kHz) | $T_c$ (°C) | $\epsilon_r$ (max) | $\tan \delta$ |
|----------|---------------|------------|--------------------|---------------|
| z = 0    | 1             | 36         | 11460.09           | 0.0275        |
|          | 10            | 36         | 11022.34           | 0.0255        |
|          | 100           | 36         | 10618.53           | 0.0286        |
| z = 0.05 | 1             | 33         | 1629.65            | 0.575         |
|          | 10            | 29         | 2079.98            | 0.1205        |
|          | 100           | < 27       | -                  | -             |
| z = 0.10 | 1             | < 26       | -                  | -             |
|          | 10            | < 26       | -                  | -             |
|          | 100           | < 26       | -                  | -             |
| z = 0.15 | 1             | 34         | 1258.18            | 0.0109        |
|          | 10            | 36         | 1236.33            | 0.0113        |
|          | 100           | 36         | 1213.53            | 0.0172        |
| z = 0.20 | 1             | 36         | 1171.88            | 0.0095        |
|          | 10            | 34         | 1152.45            | 0.0125        |
|          | 100           | 36         | 1129.72            | 0.0194        |

ตารางที่ 3.19 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกและอุณหภูมิคูรี ( $T_c$ ) ของเซรามิก  $(1-z)[\text{Ba}(\text{Ti}_{0.92}\text{Sn}_{0.08})\text{O}_3 - (\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05})(\text{Ti}_{0.975}\text{Zr}_{0.025})\text{O}_3] - z(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{0.94}\text{Li}_{0.06}\text{NbO}_3$  เมื่อซินเตอร์แบบ TSS ที่ความถี่ 1, 10 และ 100 kHz

| สูตร     | ความถี่ (kHz) | $T_c$ (°C) | $\epsilon_r$ (max) | $\tan \delta$ |
|----------|---------------|------------|--------------------|---------------|
| z = 0    | 1             | 49         | 16255.32           | 0.0196        |
|          | 10            | 49         | 15739.2            | 0.0275        |
|          | 100           | 49         | 15114.45           | 0.0559        |
| z = 0.05 | 1             | < 29       | -                  | -             |
|          | 10            | < 29       | -                  | -             |
|          | 100           | < 27       | -                  | -             |
| z = 0.10 | 1             | < 26       | -                  | -             |
|          | 10            | < 26       | -                  | -             |
|          | 100           | < 26       | -                  | -             |
| z = 0.15 | 1             | 31         | 1292.66            | 0.0121        |
|          | 10            | 33         | 1269.83            | 0.0118        |
|          | 100           | 33         | 1244.23            | 0.0176        |
| z = 0.20 | 1             | 42         | 1150.08            | 0.0152        |
|          | 10            | 42         | 1149.85            | 0.0193        |
|          | 100           | 41         | 1150.15            | 0.0142        |

3.4.5 ผลการศึกษาสมบัติเพียโซอิเล็กทริกของเซรามิก  $(1-z)[0.95\text{Ba}(\text{Ti}_{0.92}\text{Sn}_{0.08})\text{O}_3 - 0.05\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{0.975}\text{Zr}_{0.025}\text{O}_3] - z(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{0.94}\text{Li}_{0.06}\text{NbO}_3$

สำหรับสมบัติเพียโซอิเล็กทริก ( $d_{33}$ ) ของเซรามิกในระบบ  $(1-z)[\text{Ba}(\text{Ti}_{0.92}\text{Sn}_{0.08})\text{O}_3 - 0.05\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{0.975}\text{Zr}_{0.025}\text{O}_3] - z(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{0.94}\text{Li}_{0.06}\text{NbO}_3$  พบว่าสามารถวัดค่า  $d_{33}$  ได้เฉพาะชั้นงาน  $z \leq 0.10$  สำหรับกรณีซินเตอร์แบบ CS และวัดได้ทุก  $z$  เมื่อซินเตอร์แบบ TSS โดยมีค่าสูงสุด 583 pC/N เมื่อซินเตอร์แบบ CS เมื่อ  $z = 0$  ทั้งนี้เนื่องจากชั้นงานที่เติม NKLN มีอุณหภูมิคูรีที่ต่ำ จึงทำให้ไม่สามารถโพลลิงได้ ดังแสดงในตารางที่ 3.20

ตารางที่ 3.20 ค่าคงที่เพียโซอิเล็กทริก ( $d_{33}$ ) ของชั้นงาน  $(1-z)[\text{Ba}(\text{Ti}_{0.92}\text{Sn}_{0.08})\text{O}_3 - (\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05})(\text{Ti}_{0.975}\text{Zr}_{0.025})\text{O}_3] - z(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{0.94}\text{Li}_{0.06}\text{NbO}_3$  ที่ผ่านการซินเตอร์แบบ CS และ TSS

| สูตร       | $d_{33}$ (pC/N) |     |
|------------|-----------------|-----|
|            | CS              | TSS |
| $z = 0$    | 588             | 142 |
| $z = 0.05$ | 75              | 65  |
| $z = 0.10$ | 72              | 70  |
| $z = 0.15$ | โพลไม่ได้       | 70  |
| $z = 0.20$ | โพลไม่ได้       | 70  |

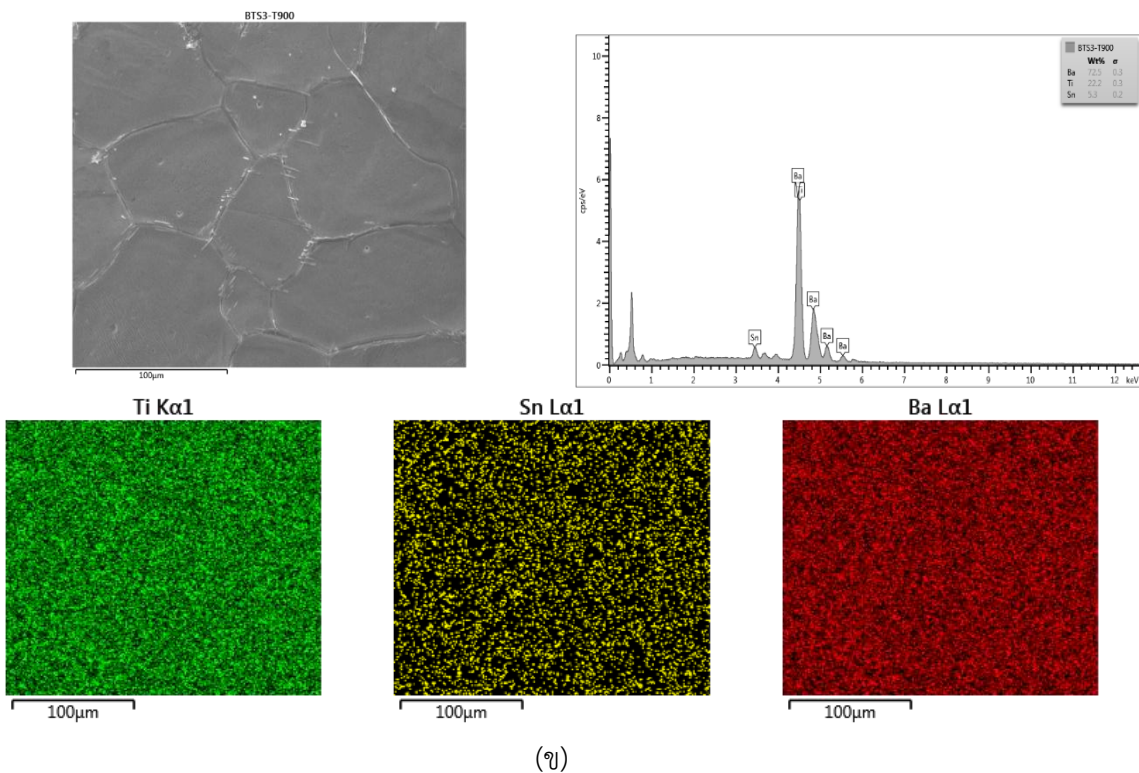
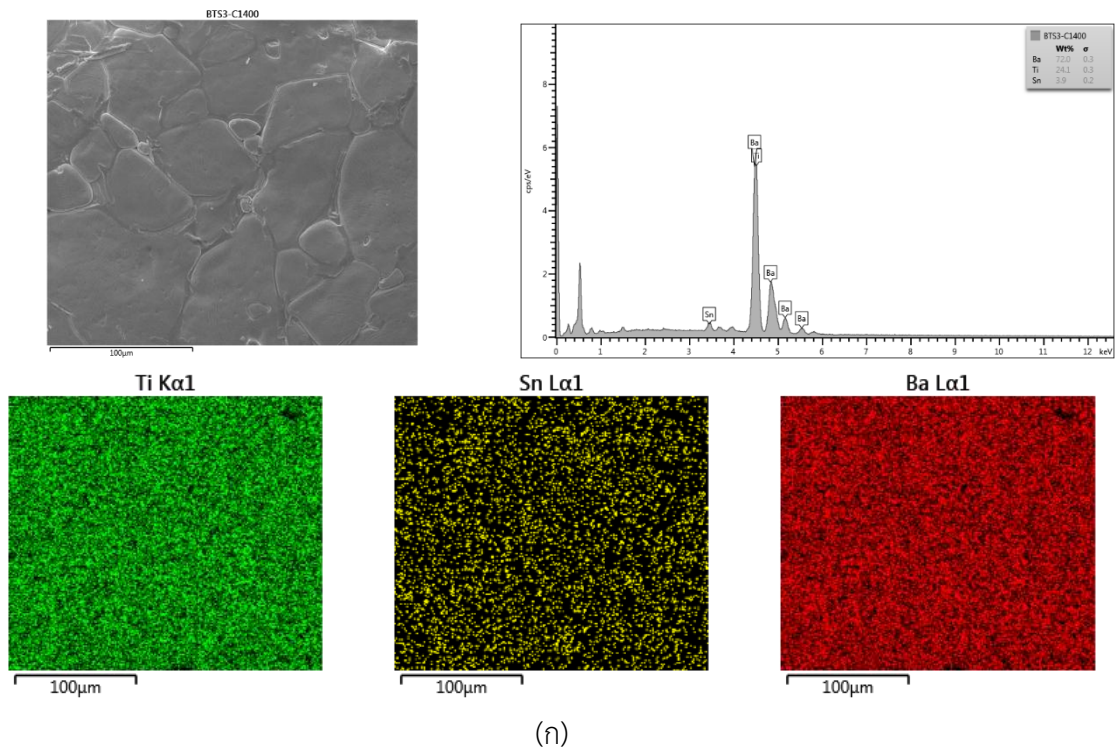
### 3.5 ผลการตรวจสอบองค์ประกอบทางเคมีของเซรามิกที่เตรียมได้โดยใช้เทคนิคการวิเคราะห์ด้วยรังสีเอกซ์แบบกระจายพลังงาน (EDS)

จากรูปที่ 3.101-3.104 แสดงการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของเซรามิกที่เตรียมได้ในระบบ  $Ba(Ti, Sn)O_3-(Ba, Ca)(Ti, Zr)O_3-(Na, K, Li)NbO_3$  ที่ผ่านการเผาซินเตอร์แบบ CS และ TSS ด้วย X-ray-mapping เพื่อดูการกระจายตัวของธาตุในสารตัวอย่าง พบว่าธาตุทุกตัวมีการกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอทั่วทั้งชิ้นงาน และมีปริมาณธาตุแสดงดังตารางที่ 3.21 ซึ่งจะเห็นได้ว่าปริมาณธาตุที่ได้กรณีซินเตอร์แบบ CS และ TSS ไม่เท่ากัน ทั้งนี้เนื่องจากอุณหภูมิและเวลาในการซินเตอร์แตกต่างกัน นอกจากนี้ จากการคำนวณ wt% ของค่าทางทฤษฎีขององค์ประกอบทางเคมีของเซรามิก พบว่าค่าที่ได้เมื่อเทียบกับค่าทางทฤษฎีมีค่าต่างกันเล็กน้อย ทั้งนี้เนื่องจากค่าพลังงานของ Ba และ Ti มีการซ้อนทับกัน (over lap) ซึ่งอาจทำให้การวิเคราะห์เชิงปริมาณคลาดเคลื่อนจากที่ควรจะเป็น

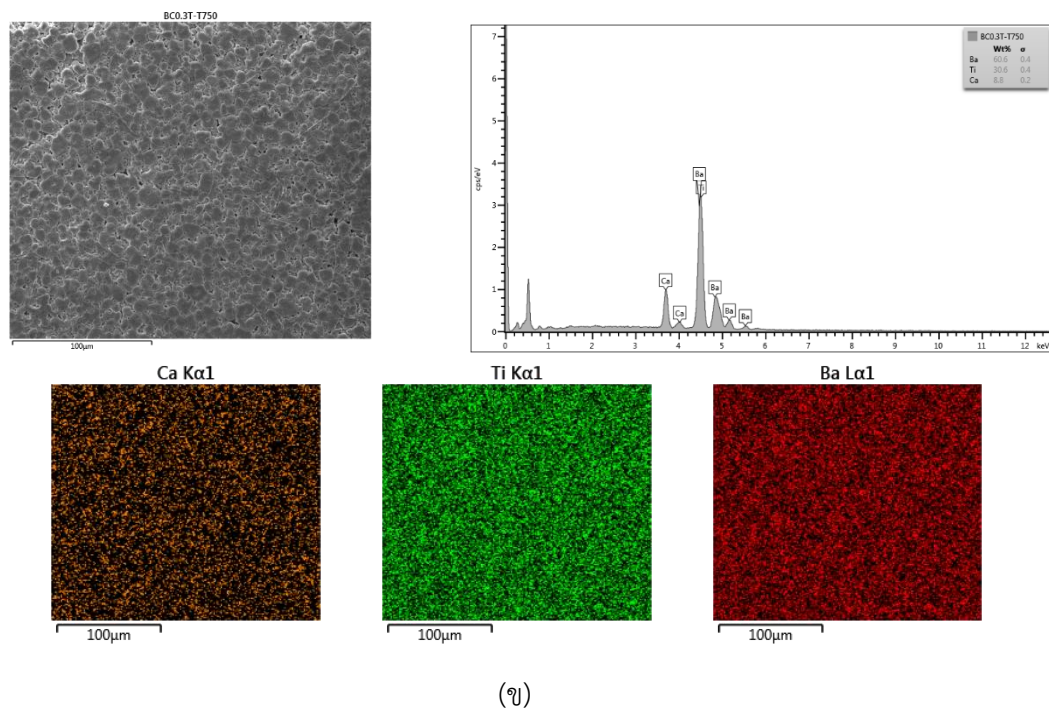
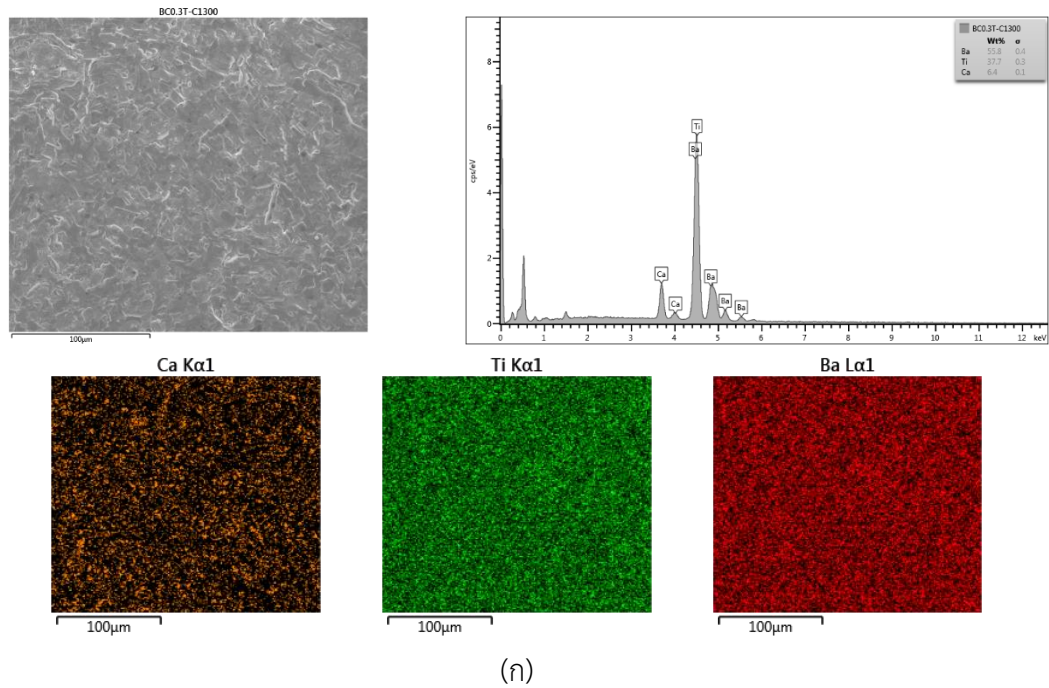
**ตารางที่ 3.21** ปริมาณธาตุที่มีในสารตัวอย่างเซรามิก  $BaTi_{0.92}Sn_{0.08}O_3$ ,  $Ba_{0.7}Ca_{0.3}TiO_3$ ,  $(Ba_{0.8}Ca_{0.2})(Ti_{0.95}Zr_{0.05})O_3$  และ  $0.5BaTi_{0.88}Sn_{0.12}O_3 - 0.5 Ba_{0.7}Ca_{0.3}TiO_3$  เมื่อเผาซินเตอร์แบบ CS และ TSS

| ตัวอย่างเซรามิก  | ปริมาณธาตุ (wt%) |      |     |     |     |
|--|------------------|------|-----|-----|-----|
|  | Ba               | Ti   | Sn  | Ca  | Zr  |
| $BaTi_{0.92}Sn_{0.08}O_3 - CS$                                 | 72.0             | 24.1 | 3.9 | -   | -   |
| $BaTi_{0.92}Sn_{0.08}O_3 - TSS$                                | 72.5             | 22.2 | 5.3 | -   | -   |
| $Ba_{0.7}Ca_{0.3}TiO_3 - CS$                                   | 55.8             | 37.7 | -   | 6.4 | -   |
| $Ba_{0.7}Ca_{0.3}TiO_3 - TSS$                                  | 60.6             | 30.6 | -   | 8.8 | -   |
| $(Ba_{0.8}Ca_{0.2})(Ti_{0.95}Zr_{0.05})O_3 - CS$               | 66.6             | 25.7 | -   | 4.9 | 2.9 |
| $(Ba_{0.8}Ca_{0.2})(Ti_{0.95}Zr_{0.05})O_3 - TSS$              | 66.1             | 26.1 | -   | 4.7 | 2.9 |
| $0.5BaTi_{0.88}Sn_{0.12}O_3 - 0.5 Ba_{0.7}Ca_{0.3}TiO_3 - CS$  | 67.3             | 25.8 | 3.8 | 3.1 | -   |
| $0.5BaTi_{0.88}Sn_{0.12}O_3 - 0.5 Ba_{0.7}Ca_{0.3}TiO_3 - TSS$ | 68.5             | 24.1 | 4.4 | 3.0 | -   |

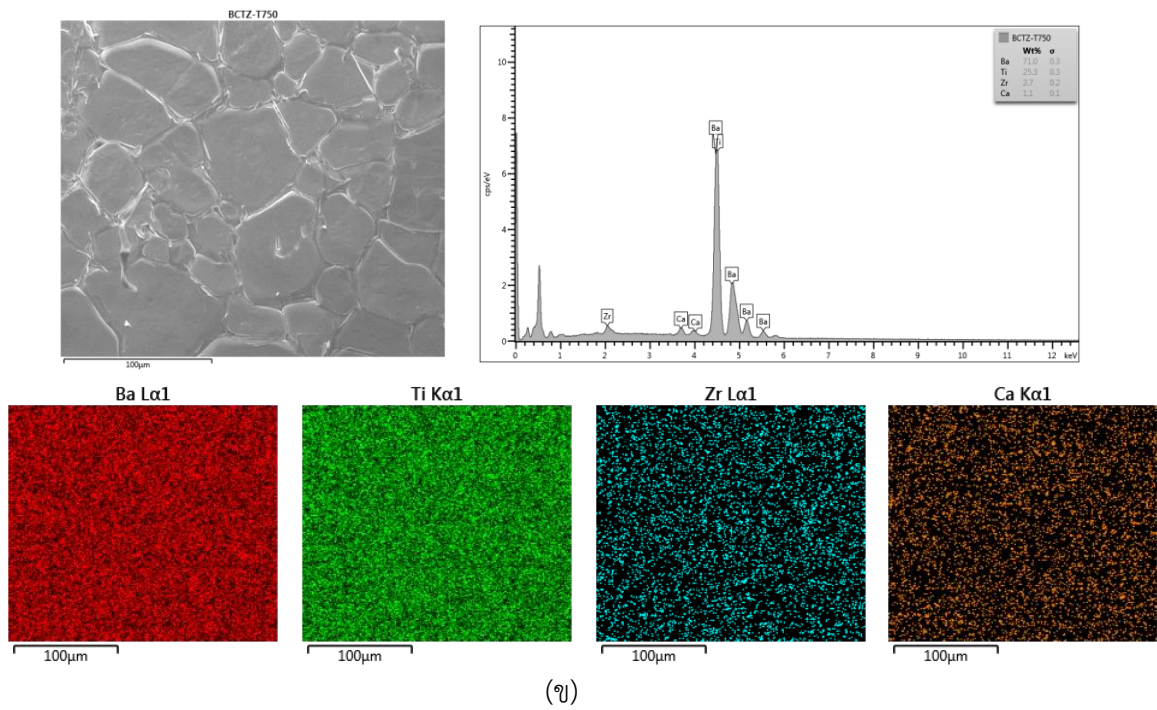
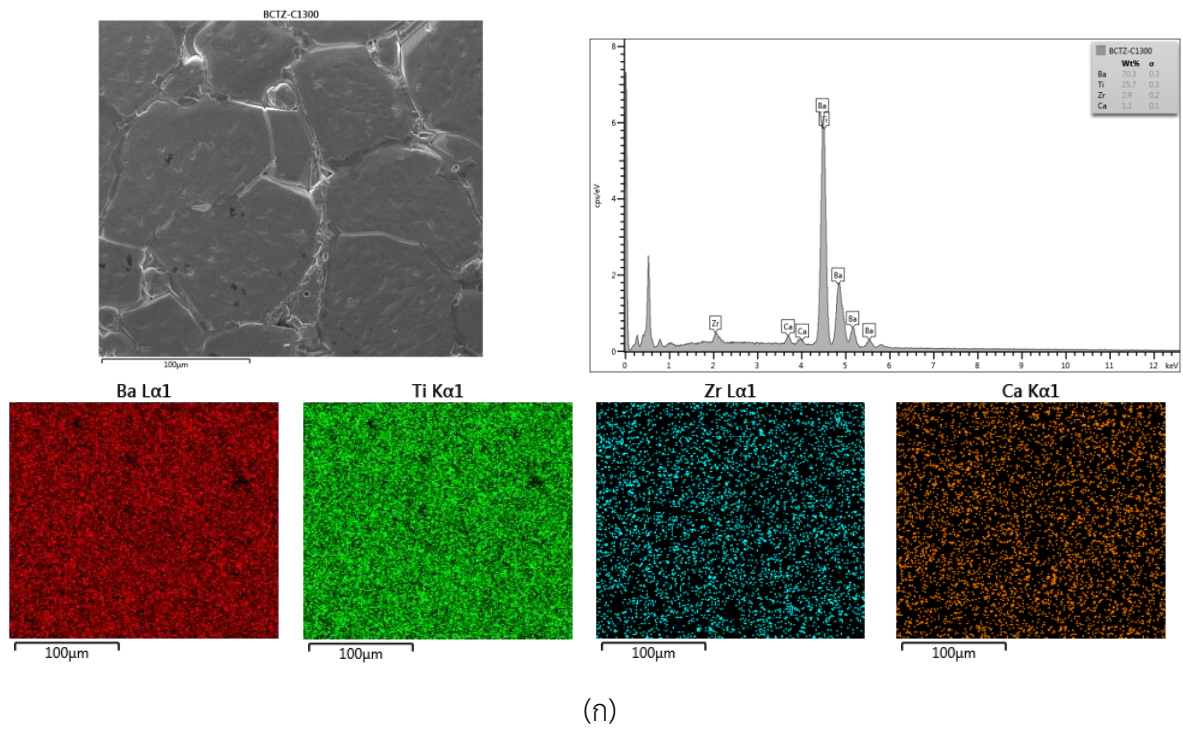




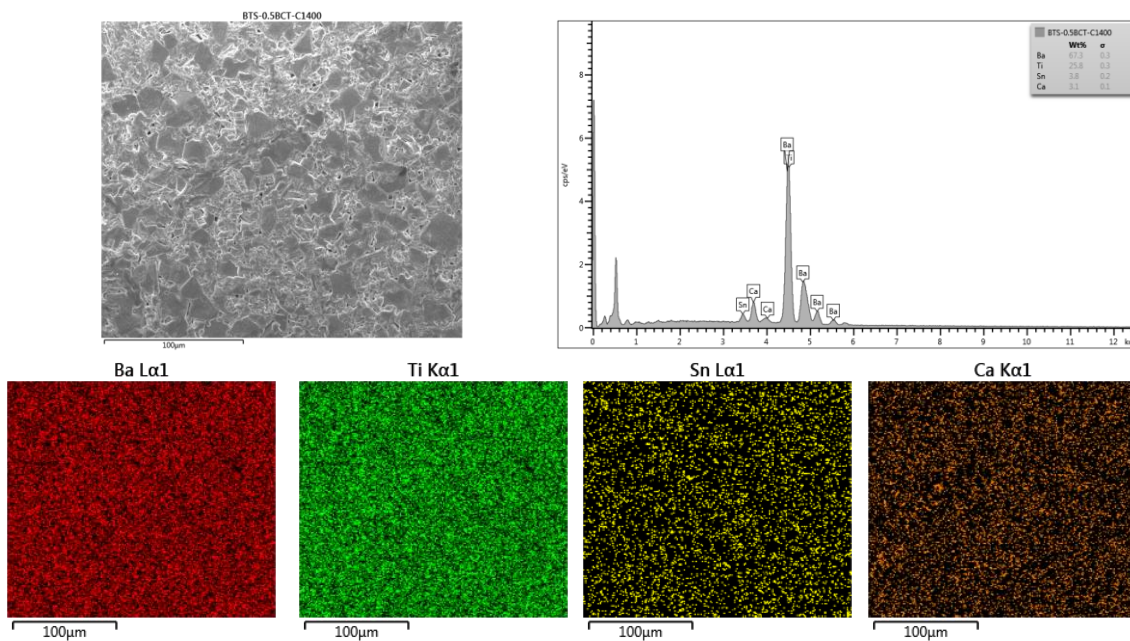
รูปที่ 3.101 รูปแบบการวิเคราะห์ส่องกราดเฉพาะพื้นที่ (X-ray mapping) ของชิ้นงานเซรามิก  $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.92}\text{Sn}_{0.08})\text{O}_3$  (ก) CS และ (ข) TSS



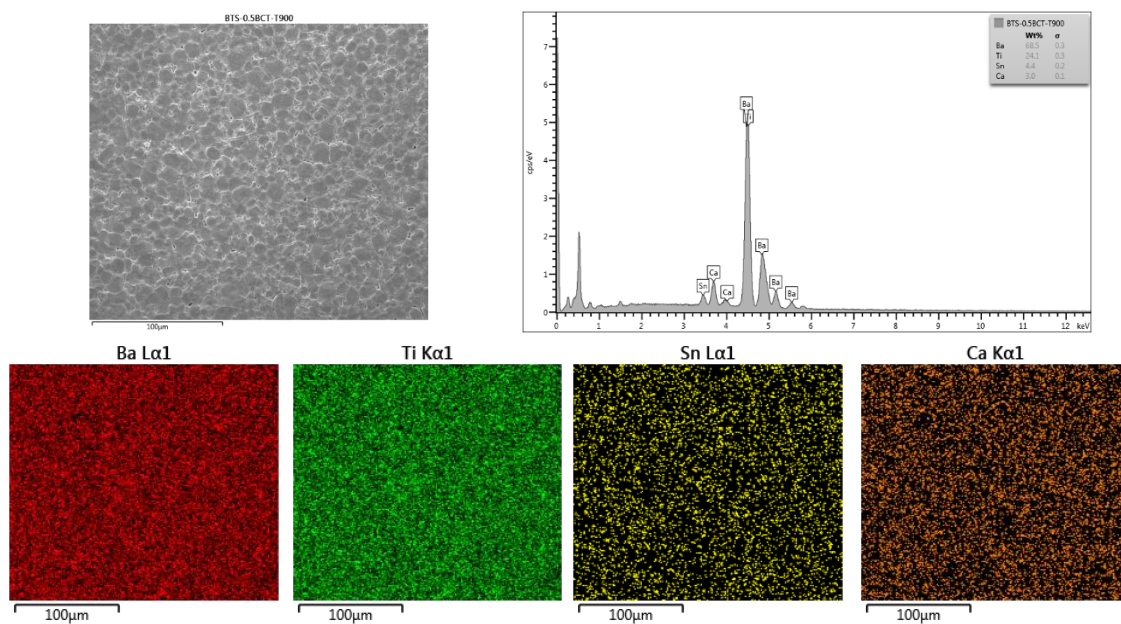
รูปที่ 3.102 รูปแบบการวิเคราะห์ส่องกราดเฉพาะพื้นที่ (X-ray mapping) ของชิ้นงานเซรามิก  $Ba_{0.7}Ca_{0.3}TiO_3$  (ก) CS และ (ข) TSS



รูปที่ 3.103 รูปแบบการวิเคราะห์ส่องกราดเฉพาะพื้นที่ (X-ray mapping) ของชิ้นงานเซรามิก  $(\text{Ba}_{0.8}\text{Ca}_{0.2})(\text{Ti}_{0.95}\text{Zr}_{0.05})\text{O}_3$  (ก) CS และ (ข) TSS



(ก)

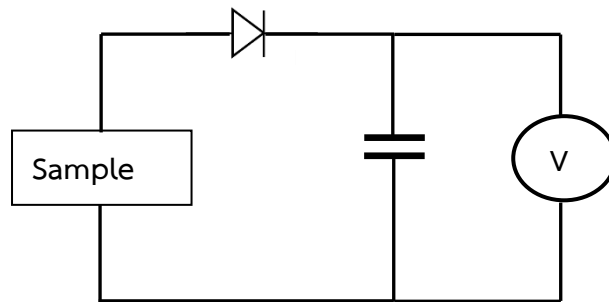


(ข)

รูปที่ 3.104 รูปแบบการวิเคราะห์ส่องกราดเฉพาะพื้นที่ (X-ray mapping) ของชิ้นงานเซรามิก  $0.5\text{BaTi}_{0.88}\text{Sn}_{0.12}\text{O}_3 - 0.5\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{TiO}_3$  (ก) CS และ (ข) TSS

### 3.6 ทดลองประยุกต์ใช้เซรามิกเพียโซอิเล็กทริกที่เตรียมได้ในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์อย่างง่าย

เมื่อทำการประยุกต์เซรามิกที่เตรียมได้โดยใช้วงจรอย่างง่าย ดังแสดงในรูปที่ 3.105 พบว่า เมื่อให้แรงกดแก่เซรามิก สามารถวัดความต่างศักย์  $V$  ที่เกิดขึ้นได้ โดยความต่างศักย์จะมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อให้แรงกดและปล่อยอย่างต่อเนื่องเป็นระยะเวลานาน จึงสามารถสรุปได้ว่าเซรามิกที่เตรียมได้สามารถนำไปประยุกต์ใช้เป็นทรานสดิวเซอร์ได้เมื่อต่อกับวงจรขยายสัญญาณที่เหมาะสม



รูปที่ 3.105 วงจรอย่างง่ายสำหรับทดสอบเซรามิกเพียโซอิเล็กทริกที่เตรียมได้

#### 4. สรุปและวิจารณ์ผลการวิจัย

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาระบบการเตรียมและสมบัติของวัสดุเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วเป็นองค์ประกอบในระบบ  $Ba(Ti, Sn)O_3 - (Ba, Ca)(Ti, Zr)O_3 - (Na, K, Li)NbO_3$  โดยทำการศึกษาเงื่อนไขและตัวแปรต่างๆ ต่อการเกิดเฟส โครงสร้างจุลภาค สมบัติทางกายภาพและไฟฟ้าของเซรามิก ดังนี้

- 1) ศึกษาอุณหภูมิซินเตอร์ รูปแบบการเผาซินเตอร์ และเวลาในการเผาซินเตอร์ของเซรามิก  $(Na_{1-x}K_x)_{1-y}Li_yNbO_3$  เมื่อ  $x = 0.5$  และ  $y = 0.06$  ต่อการเกิดเฟส โครงสร้างจุลภาค สมบัติทางกายภาพและไฟฟ้า โดยเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่าง ๆ คือ  $1100 - 1160$  °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง สำหรับการซินเตอร์แบบ CS และ  $T_1/10/1020/6$ ,  $1160/t_1/1020/6$ ,  $1100/10/T_2/6$ ,  $1160/10/1020/t_2$  และ  $1140/10/1020/t_2$
- 2) ศึกษาอิทธิพลของปริมาณตัวเติมของเซรามิก  $BaTi_{1-x}Sn_xO_3$  เมื่อ  $x = 0.04, 0.08$  และ  $0.12$  และ  $(1-z)Ba(Ti_{0.85}Sn_{0.12})O_3 - zBa_{0.7}Ca_{0.3}TiO_3$  เมื่อ  $z = 0.1, 0.2$  และ  $0.5$  เมื่อเผาซินเตอร์แบบ CS ที่อุณหภูมิ  $1350 - 1500$  °C เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง และซินเตอร์แบบ TSS โดยใช้เงื่อนไข  $1500/15/T_2/6$  เมื่อ  $T_2$  เท่ากับ  $700-1300$  °C ( $T_2$ )
- 3) ศึกษาอิทธิพลของปริมาณตัวเติมของเซรามิก  $(Ba_{1-a}Ca_a)(Ti_{1-b}Zr_b)O_3$  เมื่อ  $a = 0.05, 0.2, 0.4$ ;  $b = 0.025, 0.05$  และ  $a = 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ ;  $b = 0$  เมื่อเผาซินเตอร์แบบ CS ที่อุณหภูมิ  $1200 - 1400$  °C เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง และซินเตอร์แบบ TSS โดยใช้เงื่อนไข  $1400/t_1/T_2/6$  เมื่อ  $t_1$  เท่ากับ 0, 15 นาที และ  $T_2$  เท่ากับ  $550-1200$  °C
- 4) ศึกษาอิทธิพลของปริมาณตัวเติมของเซรามิกในระบบ  $(1-z)[0.95Ba(Ti_{0.92}Sn_{0.08})O_3 - 0.05Ba_{0.95}Ca_{0.05}Ti_{0.975}Zr_{0.025}O_3] - z(Na_{0.5}K_{0.5})_{0.94}Li_{0.06}NbO_3$  เมื่อ  $x = 0, 0.05, 0.10, 0.15$  และ  $0.20$  เมื่อเผาซินเตอร์แบบ CS ที่อุณหภูมิ  $1350 - 1500$  °C เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง และซินเตอร์แบบ TSS โดยใช้เงื่อนไข  $T_1/15/T_2/6$  เมื่อ  $T_1$  เท่ากับ  $1300-1500$  °C และ  $T_2$  เท่ากับ  $400-1200$  °C

ผลจากการวิจัยสรุปได้ว่า สมบัติทางกายภาพ การเกิดเฟส โครงสร้างจุลภาค และสมบัติทางไฟฟ้า มีค่าขึ้นอยู่กับรูปแบบการเผาแคลไซน์ อุณหภูมิซินเตอร์และเวลาในการซินเตอร์ ชนิดและปริมาณตัวเติมที่เติมลงไปอย่างมีนัยสำคัญ ดังรายละเอียดต่อไปนี้

- 1) เซรามิก  $(Na_{0.5}K_{0.5})_{0.94}Li_{0.06}NbO_3$  มีโครงสร้างผลึกแบบ orthorhombic และมีเฟสที่สองเกิดร่วมด้วยในทุกสารตัวอย่าง ชิ้นงานที่ซินเตอร์แบบ TSS มีเกรนขนาดเล็กลงเมื่อเทียบกับการซินเตอร์แบบ CS ซึ่งแสดงว่าการซินเตอร์แบบ TSS สามารถยับยั้งการโตของเกรนได้ โดยโครงสร้างจุลภาคที่สม่ำเสมอและมีขนาดเกรนประมาณ  $2.5 \mu m$  พบในตัวอย่างเมื่อซินเตอร์ด้วยเงื่อนไข  $1160/10/1020/6$  เซรามิกที่มีความหนาแน่นสูงจะมีสมบัติไดอิเล็กทริกที่ดีคือ ชิ้นงานที่ซินเตอร์แบบ CS ที่อุณหภูมิ  $1100$  °C สำหรับเซรามิกที่ซินเตอร์แบบ TSS เมื่อใช้  $T_1 = 1160$  °C ( $T_1/10/1020/6$ ) หรือ  $t_1 = 10$  นาที ( $1160/t_1/1020/6$ ) จะมีค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกน้อยกว่า และเมื่อแปรค่า  $T_2$  ( $1160/10/T_2/6$ ) พบว่า ค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกน้อยที่สุด เมื่อ  $T_2 = 940$  °C นอกจากนี้การซินเตอร์โดยใช้  $T_1$  ที่ต่ำลง คือ  $1140$

- °C ทำให้ได้สมบัติไดอิเล็กทริกที่ดีกว่าการใช้  $T_1 = 1160$  °C โดยค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมีค่าลดลง เมื่อเพิ่มอุณหภูมิ  $T_1$  และ  $T_2$  ทั้งนี้เนื่องจากการเพิ่มขึ้นของขนาดเกรน ในขณะที่  $T_{O-T}$  มีค่าลดลง และ  $T_C$  มีค่าเพิ่มขึ้น เมื่อเพิ่มเวลา  $t_1$  และ  $t_2$
- 2) เซรามิก  $BaTi_{1-x}Sn_xO_3$  มีโครงสร้างผลึกแบบ tetragonal มีแนวโน้มเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกเป็น Cubic เมื่อ  $x = 0.12$  ชิ้นงานที่ซินเตอร์แบบ TSS มีเกรนขนาดเล็กลงเมื่อเทียบกับการซินเตอร์แบบ CS และชิ้นงานที่เติม  $Ba_{0.7}Ca_{0.3}TiO_3$  มีขนาดเกรนเล็กกว่าชิ้นงาน  $BaTi_{1-x}Sn_xO_3$  เซรามิกที่มีความหนาแน่นสูงจะมีสมบัติไดอิเล็กทริกที่ดี คือ ชิ้นงานที่ซินเตอร์แบบ CS ที่อุณหภูมิ 1450 °C เมื่อ  $x = 0.12$  โดยมีค่า  $\epsilon_r$  เท่ากับ 22,273 และค่า  $\tan\delta$  เท่ากับ 0.028 ที่ความถี่ 1 kHz สำหรับเซรามิกที่ซินเตอร์แบบ TSS โดยใช้เงื่อนไข 1500/15/1200/6 เมื่อ  $x = 0.12$  มีค่า  $\epsilon_r$  เท่ากับ 25,969 และมีค่า  $\tan\delta$  เท่ากับ 0.026 ที่ความถี่ 1 kHz สำหรับอุณหภูมิ  $T_C$  มีค่าลดลง เมื่อปริมาณ  $x$  มากขึ้น สำหรับในระบบ  $(1-z)Ba(Ti_{0.88}Sn_{0.12})O_3-zBa_{0.7}Ca_{0.3}TiO_3$  พบว่าเมื่อปริมาณ BCT ( $z$ ) เพิ่มขึ้น ส่งผลให้  $T_C$  สูงขึ้นเล็กน้อย สมบัติเพียโซอิเล็กทริก ( $d_{33}$ ) สูงสุดพบในกรณี  $x = 0.08$  โดยมีค่า 465 pC/N เมื่อเผาซินเตอร์แบบ CS และ 447 pC/N เมื่อเผาซินเตอร์แบบ TSS สำหรับระบบ  $(1-z)Ba(Ti_{0.85}Sn_{0.12})O_3-zBa_{0.7}Ca_{0.3}TiO_3$  พบว่ามีค่า  $d_{33}$  น้อยกว่าระบบ  $BaTi_{1-x}Sn_xO_3$  มาก โดยมีค่าสูงสุดที่  $z = 0.1$  มีค่า 84.3 pC/N เมื่อเผาซินเตอร์แบบ CS และที่  $z = 0.5$  มีค่า 71.7 pC/N เมื่อเผาซินเตอร์แบบ TSS
  - 3) เซรามิก  $(Ba_{1-a}Ca_a)(Ti_{1-b}Zr_b)O_3$  มีโครงสร้างผลึกแบบ orthorhombic การเติม Ca ทำให้การแน่นตัวของสารตัวอย่าง อุณหภูมิซินเตอร์และขนาดเกรนเล็กลง ในขณะที่การเติม Zr ส่งผลให้เกรนมีขนาดโตขึ้น อุณหภูมิ  $T_C$  ลดลงเมื่อ  $a$  และ  $b$  เพิ่มขึ้น ซึ่งเซรามิก  $(Ba_{0.95}Ca_{0.05})(Ti_{0.975}Zr_{0.025})O_3$  แสดงสมบัติทางไฟฟ้าที่ดีที่สุด คือ  $d_{33} \sim 233$  pC/N เมื่อซินเตอร์แบบ CS
  - 4) เซรามิกในระบบ  $(1-z)[0.95Ba(Ti_{0.92}Sn_{0.08})O_3 - 0.05Ba_{0.95}Ca_{0.05}Ti_{0.975}Zr_{0.025}O_3] - z(Na_{0.5}K_{0.5})_{0.94}Li_{0.06}NbO_3$  การเติม  $(Na_{0.5}K_{0.5})_{0.94}Li_{0.06}NbO_3$  ทำให้เซรามิกมีโครงสร้างผลึกแบบคิวบิก ค่าความหนาแน่น ขนาดเกรนและอุณหภูมิ  $T_C$  ลดลง ส่งผลให้เซรามิกในระบบนี้มีสมบัติไฟฟ้าที่ไม่ดี แต่อย่างไรก็ตาม เซรามิก  $0.95Ba(Ti_{0.92}Sn_{0.08})O_3 - 0.05Ba_{0.95}Ca_{0.05}Ti_{0.975}Zr_{0.025}O_3$  ( $z = 0$ ) แสดงสมบัติเพียโซอิเล็กทริกที่ดีที่สุดในตัวอย่างทุกระบบที่เตรียมได้ คือ  $d_{33} \sim 588$  pC/N เมื่อซินเตอร์แบบ CS
  - 5) สำหรับการศึกษาอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส พบว่า  $T_C$  ขึ้นอยู่กับชนิดและปริมาณตัวเติมที่เติมลงไป คือ  $T_C$  มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นในระบบ  $(1-z)Ba(Ti_{0.85}Sn_{0.12})O_3-zBa_{0.7}Ca_{0.3}TiO_3$  เมื่อ  $z$  มากขึ้น ในขณะที่  $T_C$  มีแนวโน้มลดลงเมื่อเติม Sn, Ca, Zr และ  $(Na_{0.5}K_{0.5})_{0.94}Li_{0.06}NbO_3$  ซึ่งเป็นการยืนยันว่าตัวเติมเข้าไปแทนที่ตำแหน่งของ A และ B site ของโครงสร้าง perovskite ของสารตัวอย่าง และ อุณหภูมิ  $T_C$  ที่สูงที่สุดพบในสารตัวอย่างในระบบ  $(Na_{0.5}K_{0.5})_{0.94}Li_{0.06}NbO_3$  โดยมีค่าสูงประมาณ 402 °C

- 6) สำหรับสมบัติเพียโซอิเล็กทริกของเซรามิกที่เตรียมได้ พบว่า  $d_{33}$  มีค่าขึ้นอยู่กับชนิดและปริมาณตัวเติมที่เติมลงไป โครงสร้างผลึก ค่าความหนาแน่น และโครงสร้างจุลภาค โดยเซรามิกในระบบ  $0.95\text{Ba}(\text{Ti}_{0.92}\text{Sn}_{0.08})\text{O}_3 - 0.05\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{0.975}\text{Zr}_{0.025}\text{O}_3$  มีค่า  $d_{33}$  สูงที่สุดคือ 588 pC/N ทั้งนี้เนื่องจากความหนาแน่นสูงและโครงสร้างจุลภาคที่แน่นและสม่ำเสมอมากที่สุด



### บรรณานุกรม

- 1) Aksel E. and Jone J.L. 2010. Advances in lead-free piezoelectric materials for sensors and actuators. *Sensor*. **10** : 1935-1954.
- 2) Lim J. H., Jrong S. S., Kim N. R., Cheon S. K. Kim M. H. and Park T. G. 2012. Design and fabrication of a cross-shaped piezoelectric generator for energy harvesting. *Ceramics International*. **39** : S641-S645.
- 3) Moon S. H., Choi J. H., Chae K. W. Kim J. S. and Cheon C. 2012. The effect of pre-annealing on the microstructure of (K, Na)NbO<sub>3</sub> ceramics. *Ceramics International*. **39[3]** : 2431-2436.
- 4) Moulson A. J. and Herbert J. M. 1990. Electroceramics materials properties application. Chapman and Hall. London.
- 5) Cross E. 2004. Materials science: Lead-free at last. *Nature*. **432** : 24-25.
- 6) Shrout T.R. and Zhang S.J. 2007. Lead-free piezoelectric ceramics: Alternatives for PZT?. *Journal of Electroceramics*. **19** : 111 – 124.
- 7) Xie Y., Yin S., Hashimoto T., Tokano Y., Sasaki A. and Sato T. 2010. Sintering and dielectric properties of BaTiO<sub>3</sub> prepared by a composite-hydroxide-mediated approach. *Materials Research Bulletin*. **45[10]** : 1345-1350.
- 8) Singh K., Lingwal V., Bhatt S., Panwar, C. and Semwal B. S. 2001. Dielectric properties of potassium sodium niobate mixed system. *Materials Research Bulletin*. **36** : 2365 – 2374.
- 9) Pettry J.-R. G., Saïd S., Marchet P. and Mercurio J.-P. 2004. Sodium-bismuth titanate based lead-free ferroelectric materials. *Journal of European Ceramic Society*. **24** : 1165 - 1169.
- 10) Chakrabarti A., Bera J. and Sinha T. P. 2009. Dielectric properties of BaBi<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub> ceramics produced by cost-effective chemical method. *Physica B*. **404** : 1498 – 1502.
- 11) Takenaka T. and Nagata H. 2005. Current status and prospects of lead-free piezoelectric ceramic. *Journal of the European Ceramic Society*. **25** : 2693 - 2700.
- 12) Tang X. G., and Chan H. L. W. 2005. Effect of grain size on the electrical properties of (Ba, Ca)(Zr, Ti)O<sub>3</sub> relaxor ferroelectric ceramics. *Journal of Applied Physics*. **97** : 034109.
- 13) Li W., Xu Z. J., Chu R.Q., Fu P., and Zang G. Z., 2010. Piezoelectric and dielectric properties of (Ba<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>)(Ti<sub>0.95</sub>Zr<sub>0.05</sub>)O<sub>3</sub> lead-free ceramic. *Journal of the American Ceramic Society*. **93** : 2942-2944.

- 14) Maeder M.D., Damjanovic D. and Setter N. 2004. Lead-free piezoelectric materials. *Journal of Electroceramics*. **13** : 385 – 392.
- 15) Guo Y., Kakimoto K. I. and Ohsato H. 2004. Phase transitional behavior and piezoelectric properties of  $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - \text{LiNbO}_3$  ceramics. *Applied Physics Letters*. **85**[18] : 4121 - 4123.
- 16) Niu X. K., Zhang J. L., Wu L., Zheng P., Zhao M. L. and Wang C. L. 2008. Crystalline structural phase boundaries in (K, Na, Li) $\text{NbO}_3$  ceramics. *Solid State Communications*. **146** : 395 – 398.
- 17) Cross E. Materials science: Lead-free at last. *Nature*. 2004; 432 : 24-25.
- 18) Pang X., Qiu J., Zhu K. and Du J. 2012. (K, Na) $\text{NbO}_3$ - based lead – free piezoelectric ceramic manufactured by two – step sintering. *Ceramics International*. **38** : 2521–2527.
- 19) Meng W., Zuo R., Su S., Wang X. and Li L. 2011. Two – step sintering and electrical properties of sol – gel derived  $0.94 (\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ -  $0.06\text{BaTiO}_3$  lead – free ceramics. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. **22**, 1841 – 1847.
- 20) Zou T., Wang X., Zhao W. and Li L. 2008. Preparation and properties of fine-grain  $(1-x)\text{BiScO}_3 - x\text{PbTiO}_3$  ceramics by two-step sintering. *Journal of the American Ceramic Society*. **91**(1) : 121 – 126.
- 21) Geske L., Lorenz V., Müller T., Jäger L., Beige H., Abicht H. P. and Mueller V. 2005. Dielectric and electromechanical characterization of fine-grain  $\text{BaTi}_{0.95}\text{Sn}_{0.05}\text{O}_3$  ceramic sintered from glycolate-precursor powder. *Journal of the European Ceramic Society*. **25** : 2537-2542.
- 22) Xue D., Zhou Y., Bao H., Gao J., Zhou C., and Ren X. 2011. Large piezoelectric effect in Pb-free  $\text{Ba}(\text{Ti}, \text{Sn})\text{O}_3 - x(\text{Ba}, \text{Ca})\text{TiO}_3$  ceramics. *Applied Physics Letter*. **99** : 122901.
- 23) Hao J, Bai W, Li W, and Zhai J, 2012. Correlation between the microstructure and electric properties in high – performance  $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9})\text{O}_3$  lead – free piezoelectric ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*. **95**(6) : 1998-2006.
- 24) Bao H. X., Zhou C., Xue D. Z., Gao J. H. and Ren X. B. 2010. A modified lead-free piezoelectric BZT–xBCT system with higher  $T_C$ . *Journal of Physics D: Applied Physics*. **43** : 465401.
- 25) Su S., Zuo R. Z., Lu S. B., Xu Z. K., Wang X. H. and Li L. T. 2011. Poling dependence and stability of piezoelectric properties of  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$ -  $(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$  ceramics with huge piezoelectric coefficients. *Current Applied Physics*. **11** : s120–s123.

- 26) Wang P., Li Y. X. and Lu Y. Q. 2011. Enhanced piezoelectric properties of  $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1})\text{O}_3$  lead-free ceramics by optimizing calcination and sintering temperature. *Journal of the European Ceramic Society*. **31** : 2005–2012.
- 27) Li W., Xu Z., Chu R., Fu P. and Zang G. 2012. Enhanced ferroelectric properties in  $(14\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ti}_{0.94}\text{Sn}_{0.06})\text{O}_3$  lead – free ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*. **32** : 517 – 520..
- 28) Haertling G. H. 1967. Properties of hot-pressed ferroelectric alkali niobate ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*. **50** : 329 – 330.
- 29) Ichiki M., Zhang L., Tanaka M. and Maeda R. 2004. Electrical properties of piezoelectric sodium-potassium niobate. . *Journal of the European Ceramic Society*. **24** : 1693 – 1697.
- 30) Wang R., Xie R., Sekiya T., Shimojo Y. 2004. Fabrication and characterization of potassium-sodium niobate piezoelectric ceramics by spark-plasma-sintering method. *Materials Research Bulletin*. **39** : 1709 – 1715.
- 31) Saito Y., Takao H., Tani T., Nonoyama T., Takatori K., Homma T., Nagaya T. and Nakamura M. 2004. Lead-free piezoelectrics. *Nature*. **432** : 84 - 87.
- 32) Zuo R., Rödel J., Chen R. and Li L. 2006. Sintering and electrical properties of lead-free  $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$  piezoelectric ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*. **89[6]** : 2010 – 2015.
- 33) Du H., Tang F., Lou F., Zhu D., Qu S., Pei Z. and Zhou W. 2007. Influence of sintering temperature on piezoelectric properties of  $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3 - \text{LiNbO}_3$  lead-free piezoelectric ceramics. *Materials Research Bulletin*. **42** : 1594 – 1601.
- 34) Zhang Q., Zhang B.-P., Li H.-T. and Shang P.-P. 2010. Effect of Sb content on electrical properties of lead-free piezoelectric  $[(\text{Na}_{0.535}\text{K}_{0.480})_{0.942}\text{Li}_{0.058}](\text{Nb}_{1-x}\text{Sb}_x)\text{O}_3$  ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*. **490** : 260 - 263.
- 35) Guo Y., Kakimoto K.-I. and Ohsato H. 2005.  $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - \text{LiTaO}_3$  lead-free piezoelectric ceramics. *Materials Letters*. **59** : 241-244.
- 36) Wang X. H., Deng X. Y., Zhou H., Li L.T. and Chen I.W. 2008. Bulk dense nanocrystalline  $\text{BaTiO}_3$  ceramics prepared by novel pressureless two-step sintering method. *Journal of Electroceramics*. **21** : 230 – 233.
- 37) Wang X. H., Deng X. Y., Bai H. L., Zhou H., Qu W. G., Li L. T. and Chen I. W. 2006. Two-step sintering of ceramics with constant grain size, II:  $\text{BaTiO}_3$  and Ni-Cu-Zn ferrite. *Journal of the American Ceramic Society*. **89(2)** : 438 – 443.

- 38) Mazaheri M., Zahedi A. M. and Sadrnezhad S. 2008. Two-step sintering of nanocrystalline ZnO compacts: effect of temperature on densification and grain growth. *Journal of the American Ceramic Society*. **91(1)** : 56 - 63.
- 39) Hao J., Bai W., Shen B. and Zhai J. 2012. Improve piezoelectric properties of  $(K_xNa_{1-x})_{0.94}Li_{0.06}NbO_3$  lead – free ceramics fabricated by combining two – step sintering. *Journal of Alloys and Compounds*. **534** : 13 – 19.
- 40) Ishihara S., Kamimoto K. and Kagomiya I. 2011. Densification of (Na, K)NaO<sub>3</sub> piezoelectric ceramics by two – step mixing process. *Journal of Materials Science*. **46** : 3822 – 3827.
- 41) Fang J., Wang X., Tian Z., Zhong C. Li L. and Zuo R. 2010. Two-step sintering: an approach to broaden the sintering temperature range of alkaline niobate-based lead-free piezoceramics. *Journal of the American Ceramic Society*. **93(11)** : 3552 – 3555.
- 42) Mazaheri M., Valefi M., Hesabi R. Z. and Sadrnezhad S. K. 2009. Two – step sintering of nanocrystalline 8Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> stabilized ZrO<sub>2</sub> synthesized by glycine nitrate process. *Ceramics International*. **35** : 13 – 20.
- 43) Chen I. W. and Wang X. H. 2008. Sintering dense nanocrystalline ceramics without final-stage grain growth. *Nature*. **404** : 168 - 171.

ภาคผนวก

## Output จากโครงการวิจัยที่ได้รับทุน

### 1. ผลงานวิจัยตีพิมพ์ในวารสารระดับนานาชาติ

- 1) Bomlai, P. 2014. Sintering Effects on Microstructure and Electrical Properties of  $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{0.94}\text{Li}_{0.06}\text{NbO}_3$  Lead- Free Ceramics. *Advanced Materials Research*, **970**: 39 – 43. (ดูเอกสารแนบในภาคผนวก ก)
- 2) Bomlai, P. 2015. Two-step sintering, microstructure and electrical properties of  $(\text{Ba}, \text{Ca})(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$  lead-free ceramics. *Applied Mechanics and Materials*, **749**: 79 – 83. (ดูเอกสารแนบในภาคผนวก ข)

### 2. การนำผลงานวิจัยไปใช้ประโยชน์ คือ ประโยชน์เชิงวิชาการ

- สามารถสร้างองค์ความรู้ใหม่เกี่ยวกับการพัฒนาวัสดุชนิดใหม่ขึ้นมาใช้แทน PZT
- สามารถใช้งานวิจัยนี้เป็นส่วนหนึ่งในการพัฒนาการเรียนการสอนในหลักสูตรวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์
- สามารถผลิตผลงานวิจัยเพื่อนำเสนอในงานประชุมเชิงวิชาการ และตีพิมพ์ในวารสารทางวิชาการระดับนานาชาติได้

### ภาคผนวก ก

**Bomlai, P.** 2014. Sintering Effects on Microstructure and Electrical Properties of  $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{0.94}\text{Li}_{0.06}\text{NbO}_3$  Lead- Free Ceramics. *Advanced Materials Research*, **970**: 39 – 43.

## Advanced Materials Research

**Subject Area:** Engineering  
**Publisher:** Trans Tech Publications  
**ISSN:** 1022-6680

**Scopus Coverage Years:** from 2005 to 2014

## Journal Metrics

Scopus Journal Metrics offer the value of context with their citation measuring tools. The metrics below allow for direct comparison of journals, independent of their subject classification. To learn more, visit: [www.journalmetrics.com](http://www.journalmetrics.com).

**SJR (SCImago Journal Rank) (2015) :** 0.115  
**IPP (Impact per Publication) (2015) :** 0.064  
**SNIP (Source Normalized Impact per Paper) (2015) :** 0.096

[Compare with other journals](#)

[Follow this source](#)

Receive emails when new documents are available in Scopus

## SJR, IPP, and SNIP

SJR = SCImago Journal Rank is weighted by the prestige of a journal. Subject field, quality and reputation of the journal have a direct effect on the value of a citation. SJR also normalizes for differences in citation behavior between subject fields.

IPP = Impact per Publication (IPP) measures the ratio of citations per article published in the journal.

SNIP = Source Normalized Impact per Paper measures contextual citation impact by weighting citations based on the total number of citations in a subject field.

## Documents available from

|      |                 |
|------|-----------------|
| 2014 | 29263 documents |
| 2013 | 30947 documents |
| 2012 | 35329 documents |
| 2011 | 27974 documents |
| 2010 | 5116 documents  |
| 2009 | 1573 documents  |
| 2008 | 1508 documents  |
| 2007 | 814 documents   |
| 2006 | 291 documents   |
| 2005 | 101 documents   |

[Top of page](#) ▲

## Open Access Journals

Journals covered by Scopus are indicated as Open Access if the journal is listed in the Directory of Open Access Journals ( DOAJ ) and/or the Directory of Open Access Scholarly Resources ( ROAD).

For questions regarding Open Access Journals please see the Content info page.

For questions regarding the Open Access Journal search options please see the Scopus OA help file.

[About Scopus](#)  
[What is Scopus](#)  
[Content coverage](#)  
[Scopus Blog](#)  
[Scopus API](#)  
[Privacy Matters](#)

[Language](#)  
[日本語に切り替える](#)  
[切换到简体中文](#)  
[切换到繁體中文](#)

[Customer Service](#)  
[Help and Contact](#)  
[Live Chat](#)

ELSEVIER

[Terms and Conditions](#) [Privacy policy](#)

Copyright © 2016 Elsevier B.V. All rights reserved. Scopus® is a registered trademark of Elsevier B.V.  
 Cookies are set by this site. To decline them or learn more, visit our [Cookies page](#)

 RELX Group™



## Document details

[Back to results](#) | [< Previous](#) **5 of 26** [Next >](#)[View at Publisher](#) | [Export](#) | [Download](#) | [Add to List](#) | [More...](#)

## Advanced Materials Research

Volume 970, 2014, Pages 39-43

1st International Conference on Science and Engineering of Materials, ICoSEM 2013; Kuala Lumpur, Malaysia; 13 November 2013 through 14 November 2013; Code 106246

**Sintering effects on microstructure and electrical properties of (Na<sub>0.5</sub>K<sub>0.5</sub>)<sub>0.94</sub>Li<sub>0.06</sub>NbO<sub>3</sub> lead-free ceramics** (Conference Paper)Bomlai, P.<sup>ab</sup><sup>a</sup> Department of Materials Science and Technology, Prince of Songkla University, Songkhla, 90112, Thailand<sup>b</sup> Center of Excellence in Nanotechnology for Energy (CENE), Prince of Songkla University, Songkhla, 90112, Thailand

## Abstract

(Na<sub>0.5</sub>K<sub>0.5</sub>)<sub>0.94</sub>Li<sub>0.06</sub>NbO<sub>3</sub> lead-free ceramics were prepared using two different sintering methods: a conventional sintering (CS) and a two-step sintering (TSS) techniques. Different sintering temperatures were considered to optimize the density, microstructure and electrical properties. For CS, the grain size of samples sintered in this method increased continuously with the density decreased. By TSS the sample initially heated to 1160 °C, highest density (97%) was achieved after holding at 980 °C for 6 h. SEM micrographs revealed that two-step sintering decreased the grain size from 7.0 μm to 2.5 μm compared with conventional sintering, as the result of a lower holding temperature. Moreover, the volatilization loss of Na and K elements could be inhibited by two-step sintering. XRD results indicated that the secondary phase formed in all samples but it decreased after increasing of CS-sintering temperature. It was also obtained that the two-step sintering improved electrical properties of samples. The Curie temperature (T<sub>C</sub>) increased with increasing of the holding temperature. Sample with the optimal sintering process: T<sub>1</sub>=1160 °C, t<sub>1</sub>=10 min, T<sub>2</sub> = 940 °C, t<sub>2</sub> = 6 h, excellent properties of dielectric constant (ε<sub>r</sub>) = 530, dissipation factor (tan δ) = 0.02, Curie temperature = 388 °C, and piezoelectric charge constant (d<sub>33</sub>) = 168 pC/N were achieved. © (2014) Trans Tech Publications, Switzerland.

[View references \(6\)](#)

## Author keywords

Electrical properties; Lead-free materials; Two-step sintering

## Indexed keywords

**Engineering controlled terms:** Ceramic materials; Curie temperature; Electric properties; Grain size and shape; Lithium; Microstructure; Niobium oxide; Sodium

Conventional sintering; Dissipation factors; Holding temperatures; Lead-free material; Piezoelectric charge constant; Sintering temperatures; Two-step sintering; Volatilization loss

**Engineering main heading:** Sintering

ISSN: 10226680 ISBN: 978-303835092-7 Source Type: Book series Original language: English

DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.970.39 Document Type: Conference Paper

Sponsors: Publisher: Trans Tech Publications Ltd

## References (6)

[View in search results format](#) All [Export](#) | [Print](#) | [E-mail](#) | [Create bibliography](#) Saito, Y., Takao, H., Tani, T., Nonoyama, T., Takatori, K., Homma, T., Nagaya, T., (...), Nakamura, M.1 [Lead-free piezoceramics](#)(2004) *Nature*, 432 (7013), pp. 84-87. [Cited 2731 times](#).

doi: 10.1038/nature03028

[View at Publisher](#) Birol, H., Damjanovic, D., Setter, N.2 [Preparation and characterization of \(K<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>\) NbO<sub>3</sub> ceramics](#)(2006) *Journal of the European Ceramic Society*, 26 (6), pp. 861-866. [Cited 208 times](#).

doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2004.11.022

[View at Publisher](#) Chen, I.-W., Wang, X.-H.3 [Sintering dense nanocrystalline ceramics without final-stage grain growth](#)(2000) *Nature*, 404 (6774), pp. 168-171. [Cited 683 times](#).

doi: 10.1038/35004548

[View at Publisher](#) Wang, D., Zhu, K., Ji, H., Qiu, J.

.

## Cited by 0 documents

Inform me when this document is cited in Scopus:

[Set citation alert](#) | [Set citation feed](#)

## Related documents

**Two-step sintering of the pure K<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>NbO<sub>3</sub> lead-free piezoceramics and its piezoelectric properties**  
Wang, D., Zhu, K., Ji, H.  
(2009) *Ferroelectrics***Sintering, microstructure and electrical properties of MnO<sub>2</sub> and CuO doped [Na<sub>0.515</sub>K<sub>0.485</sub>]<sub>0.94</sub>Li<sub>0.06</sub>(Nb<sub>0.99</sub>Ta<sub>0.01</sub>)O<sub>3</sub> ceramics**  
Bomlai, P.  
(2013) *Advanced Materials Research***Fabrication of Na<sub>0.5</sub>K<sub>0.5</sub>NbO<sub>3</sub> thin film on glass substrate by pulsed laser at room temperature**  
Zhou, W., Liu, F., He, C.  
(2012) 2012 Symposium on Photonics and Optoelectronics, SOPO 2012[View all related documents based on references](#)

Find more related documents in Scopus based on:

[Author](#) | [Keywords](#)

4 [Two-step sintering of the pure  \$K\_{0.5}Na\_{0.5}NbO\_3\$  lead-free piezoceramics and its piezoelectric properties](#)

(2009) *Ferroelectrics*, 392 (1), pp. 120-126. Cited 15 times.

doi: 10.1080/00150190903412622

[View at Publisher](#)

□ Zhao, P., Zhang, B.-P., Li, J.-F.

5 [Enhanced dielectric and piezoelectric properties in LiTaO<sub>3</sub>-doped lead-free \(K,Na\)NbO<sub>3</sub> ceramics by optimizing sintering temperature](#)

(2008) *Scripta Materialia*, 58 (6), pp. 429-432. Cited 43 times.

doi: 10.1016/j.scriptamat.2007.10.028

[View at Publisher](#)

□ Bomlai, P., Wichianrat, P., Muensit, S., Milne, S.J.

6 [Effect of calcination conditions and excess alkali carbonate on the phase formation and particle morphology of Na<sub>0.5</sub>K<sub>0.5</sub>NbO<sub>3</sub> powders](#)

(2007) *Journal of the American Ceramic Society*, 90 (5), pp. 1650-1655. Cited 57 times.

doi: 10.1111/j.1551-2916.2007.01629.x

[View at Publisher](#)

---

Bomlai, P.; Department of Materials Science and Technology, Prince of Songkla University, Thailand;

email:ppomsuda@yahoo.com

© Copyright 2014 Elsevier B.V., All rights reserved.

---

[Back to results](#) | [< Previous](#) **5 of 26** [Next >](#)

[Top of page](#)

---

#### About Scopus

[What is Scopus](#)  
[Content coverage](#)  
[Scopus blog](#)  
[Scopus API](#)  
[Privacy matters](#)

#### Language

[日本語に切り替える](#)  
[切换到简体中文](#)  
[切换到繁體中文](#)

#### Customer Service

[Help](#)  
[Live Chat](#)  
[Contact us](#)

---

**ELSEVIER**

[Terms and conditions](#) [Privacy policy](#)

Copyright © 2016 Elsevier B.V. All rights reserved. Scopus® is a registered trademark of Elsevier B.V.

Cookies are set by this site. To decline them or learn more, visit our [Cookies page](#).

 RELX Group™

## PAPER TITLES

The Potential of Quercetin in *Psidium guajava* L. Leaves Extract as Bioinhibitor for Controlled Released Fertilizer, p.16

Synthesis and Properties of Biphasic Calcium Phosphate Prepared by Different Methods, p.20

Decolorization of Methylene Blue by Photocatalyst in the  $\text{Ag}_3\text{PO}_4\text{-AgI}$  System, p.29

Investigation of Ultrasonic Pretreatment on the Synthesis of Zeolite-T and its  $\text{CO}_2$  Adsorption Characteristics, p.35

► **Sintering Effects on Microstructure and Electrical Properties of  $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{0.94}\text{Li}_{0.06}\text{NbO}_3$  Lead-Free Ceramics**, p.39

Vapochromic Copper (I) Pyrazolate Complex Materials for Phosphorescent Chemosensors of Ethanol, p.44

A Study on Biocompatibility of Gadolinium Based Anodizing Coating AZ91D Magnesium Alloy in Simulated Body Fluid (SBF) Solution, p.51

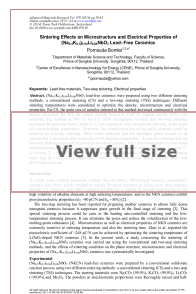
Characterization of Oxide Film by Vanadium Based Anodic Oxidation Coating, p.55

Investigation of Surface Characteristics of Hydroxyapatite/Titanium Composite Layer Obtained by HF Magnetron Sputtering, p.60

[Home](#) > [Advanced Materials Research](#) > [Science and Engineering of Materials](#) > Sintering Effects on Microstructure and Electrical...

**Paper Title: Sintering Effects on Microstructure and Electrical Properties of  $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{0.94}\text{Li}_{0.06}\text{NbO}_3$  Lead-Free Ceramics**

|              |  |
|--------------|--|
| Periodical   | <a href="#">Advanced Materials Research</a> (Volume 970)   |
| Main Theme   | <a href="#">Science and Engineering of Materials</a>   |
| Chapter      | Chapter 3: Ceramics  |
| Edited by    | Mohd Rafie Johan and Noorsaiyyidah Darman Singho   |
| Pages        | 39-43  |
| DOI          | 10.4028/www.scientific.net/AMR.970.39  |
| Citation     | Pornsuda Bomlai, 2014, Advanced Materials Research, 970, 39  |
| Online since | June, 2014   |
| Authors      | <a href="#">Pornsuda Bomlai</a> *  |
| Keywords     | <a href="#">Electrical Properties</a> , <a href="#">Lead-Free Materials</a> , <a href="#">Two-Step Sintering</a> |
| Price        | US\$ 28,-  |
| Share        | 0  |



**View full size**

 **Add to Cart**

\* Corresponding Author

**Abstract** **Comments (0)**

$(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{0.94}\text{Li}_{0.06}\text{NbO}_3$  lead-free ceramics were prepared using two different sintering methods: a conventional sintering (CS) and a two-step sintering (TSS) techniques. Different sintering temperatures were considered to optimize the density, microstructure and electrical properties. For CS, the grain size of samples sintered in this method increased continuously with the density decreased. By TSS the sample initially heated to 1160 °C, highest density (97%) was achieved after holding at 980 °C for 6 h. SEM micrographs revealed that two-step sintering decreased the grain size from 7.0 μm to 2.5 μm compared with conventional sintering, as the result of a lower holding temperature. Moreover, the volatilization loss of Na and K elements could be inhibited by two-step sintering. XRD results indicated that the secondary phase formed in all samples but it decreased after increasing of CS-sintering temperature. It was also obtained that the two-step sintering improved electrical properties of samples. The Curie temperature ( $T_C$ ) increased with increasing of the holding temperature. Sample with the optimal sintering process:  $T_1=1160$  °C,  $t_1=10$  min,  $T_2 = 940$  °C,  $t_2 = 6$  h, excellent properties of dielectric constant ( $\epsilon_r$ ) = 530, dissipation factor ( $\tan \delta$ ) = 0.02, Curie temperature = 388 °C, and piezoelectric charge constant ( $d_{33}$ ) = 168 pC/N were achieved.

# Sintering Effects on Microstructure and Electrical Properties of $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{0.94}\text{Li}_{0.06}\text{NbO}_3$ Lead-Free Ceramics

Pornsuda Bomlai<sup>1,2,a\*</sup>

<sup>1</sup>Department of Materials Science and Technology, Faculty of Science,  
Prince of Songkla University, Songkhla, 90112, Thailand

<sup>2</sup>Center of Excellence in Nanotechnology for Energy (CENE), Prince of Songkla University,  
Songkhla, 90112, Thailand

<sup>a\*</sup>ppornsuda@yahoo.com

**Keywords:** Lead-free materials, Two-step sintering, Electrical properties

**Abstract.**  $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{0.94}\text{Li}_{0.06}\text{NbO}_3$  lead-free ceramics were prepared using two different sintering methods: a conventional sintering (CS) and a two-step sintering (TSS) techniques. Different sintering temperatures were considered to optimize the density, microstructure and electrical properties. For CS, the grain size of samples sintered in this method increased continuously with the density decreased. By TSS the sample initially heated to 1160 °C, highest density (97%) was achieved after holding at 980 °C for 6 h. SEM micrographs revealed that two-step sintering decreased the grain size from 7.0 μm to 2.5 μm compared with conventional sintering, as the result of a lower holding temperature. Moreover, the volatilization loss of Na and K elements could be inhibited by two-step sintering. XRD results indicated that the secondary phase formed in all samples but it decreased after increasing of CS-sintering temperature. It was also obtained that the two-step sintering improved electrical properties of samples. The Curie temperature ( $T_C$ ) increased with increasing of the holding temperature. Sample with the optimal sintering process:  $T_1=1160$  °C,  $t_1=10$  min,  $T_2 = 940$  °C,  $t_2 = 6$  h, excellent properties of dielectric constant ( $\epsilon_r$ ) = 530, dissipation factor ( $\tan \delta$ ) = 0.02, Curie temperature = 388 °C, and piezoelectric charge constant ( $d_{33}$ ) = 168 pC/N were achieved.

## Introduction

In recent years, sodium potassium niobate ( $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$ , NKN)-based lead-free piezoelectric ceramics have been widely studied to replace Pb-based ceramics as being more environmental friendly [1]. However, pure NKN ceramics are difficult to densify by normal sintering due to the high volatility of alkaline elements at high sintering temperatures, and so the NKN ceramics exhibit poor piezoelectric properties ( $d_{33} \sim 80$  pC/N and  $k_p \sim 36\%$ ) [2].

The two-step sintering has been reported for preparing another ceramics to obtain fully dense nanograin ceramics because it suppresses grain growth in the final stage of sintering [3]. This special sintering process could be seen as the heating rate-controlled sintering and the low-temperature sintering process. It can eliminate the pores and reduce the volatilization of the low-melting-point substances [4]. Microstructures as well as electrical properties of NKN ceramics are extremely sensitive to sintering temperature and also the sintering time. Zhao et al. reported the piezoelectric coefficient of  $\sim 268$  pC/N can be achieved by optimizing the sintering temperature of  $\text{LiTaO}_3$ -doped NKN ceramics [5]. In the present work, a study concerning the sintering of  $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{0.94}\text{Li}_{0.06}\text{NbO}_3$  ceramics was carried out using the conventional and two-step sintering methods, and the effects of sintering condition on the phase structure, microstructure and electrical properties of  $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{0.94}\text{Li}_{0.06}\text{NbO}_3$  ceramics was systematically investigated.

## Experimental

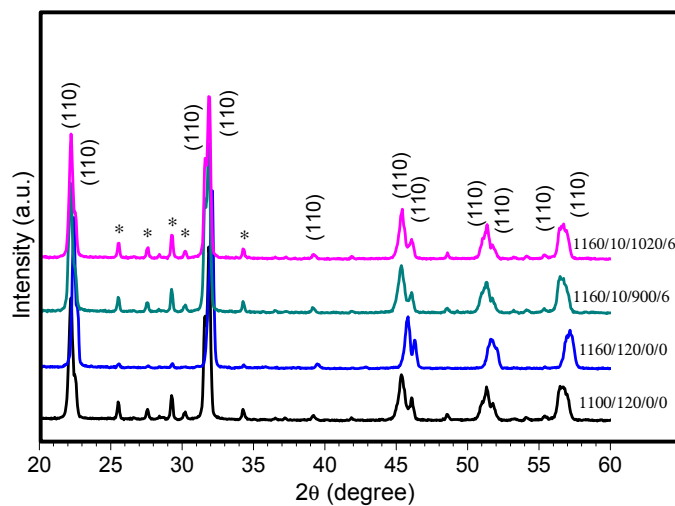
$(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{0.94}\text{Li}_{0.06}\text{NbO}_3$  (NKLN) lead-free ceramics were prepared by a conventional solid-state reaction process using two different sintering methods: a conventional sintering (CS) and a two-step sintering (TSS) techniques. The starting materials were  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (99.9%),  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (99.0%),  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (>99.0%) and  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . The powders in stoichiometric proportions were thoroughly mixed and ball-

milled in ethanol for 24 h using zirconia grinding media. After mixing, the slurry was dried and calcined at 800 °C for 2 h in air, then re-milled and dried again. The obtained powders with 3 wt% PVA binder were pressed into disc-shaped pellets of 15 mm in diameter at 100MPa. Sintering of the green bodies was carried out by CS and TSS methods. The CS was carried out at 1100 – 1160 °C ( $T_1$ ) for 2 h ( $t_2$ ) in air with a heating rate of 5°C/min. For the TSS, the sintering procedure was programmed from the first-step sintering temperature ( $T_1$ ) with a rapid heating rate 10 °C/min, then held for 10 min ( $t_1$ ), and then rapidly cooled to a lower second-step temperature  $T_2$  at 20 °C/min. The temperature was held at  $T_2$  for 6 h ( $t_2$ ). The symbols “ $T_1/t_1/0/0$ ” and “ $T_1/t_1/T_2/t_2$ ” were used to indicate for conventional sintering and two-step sintering, respectively.

The phase structure of the samples was examined by the X-ray diffraction (XRD, X’Pert MPD, Philips) using  $\text{CuK}\alpha$  radiation. Surface morphologies of sintered specimens were observed by a scanning electron microscope (SEM, Quanta400, FEI). The bulk density of sintered samples was determined by the Archimedes method. Silver paste was coated on both sides of the specimens after firing at 600 °C for 10 min to form electrodes for the dielectric and piezoelectric measurements. The dielectric constant as a function of temperature of the sample was obtained by using a high precision LCR meter (LCR 821, GW INSTRON). Piezoelectric properties were measured using a piezo-  $d_{33}$  meter (YE2730A  $d_{33}$  Meter, APC International, Ltd.).

## Results and discussion

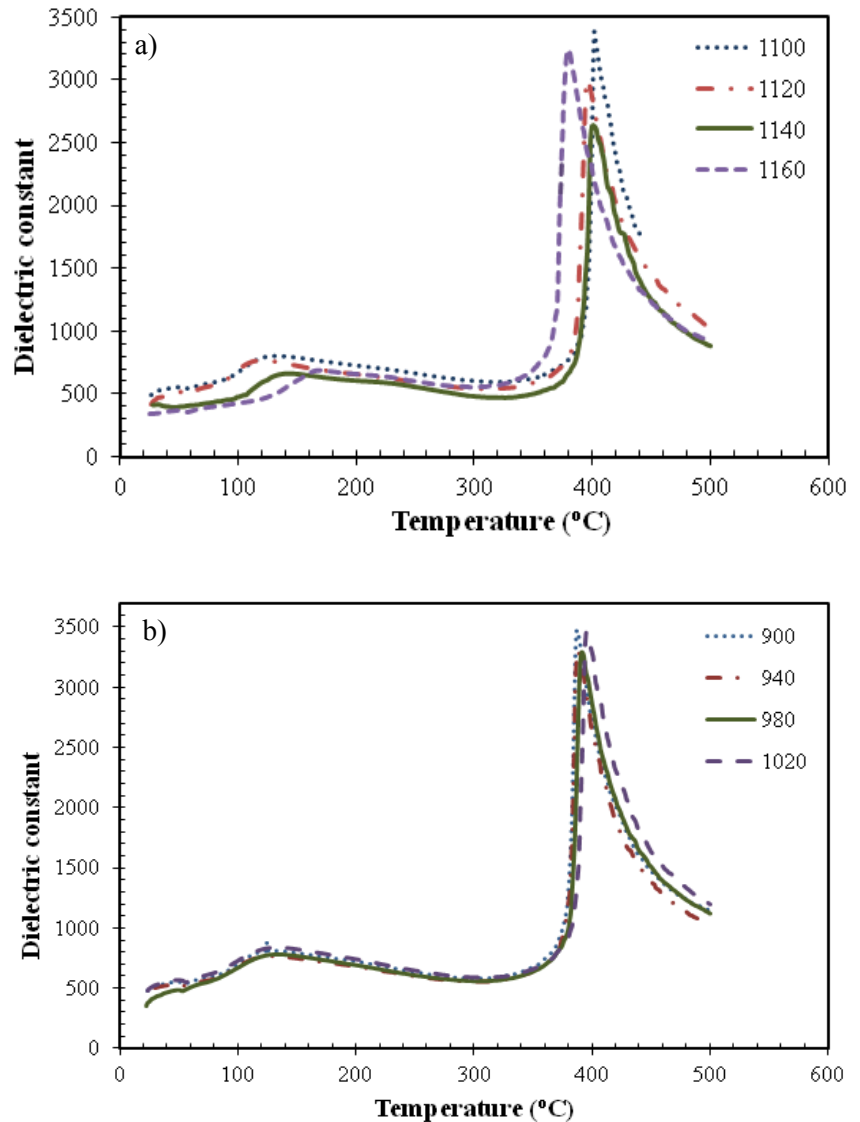
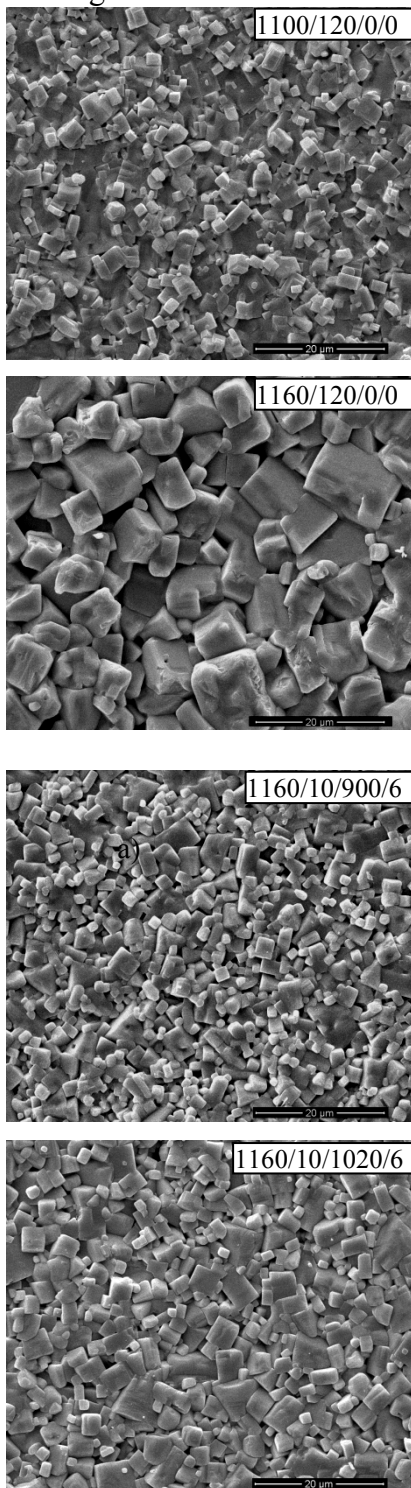
Figure 1 shows the XRD patterns of the NKLN samples sintered under CS and TSS conditions. Both the samples displayed a similar pattern to that reported previously for orthorhombic NKN-based ceramics [6]. It was also found the secondary phase of a tungsten bronze phase (e.g.,  $\text{K}_6\text{Li}_4\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$ ) formed in all samples but it decreased after increasing of CS-sintering temperature. In addition, the positions of the diffraction peaks of the ceramics slightly shifted to higher angles with increase of temperature  $T_1$  and  $T_2$ . Therefore, the geometrical distortion of the ceramics was induced by sintering at high temperature.



**Figure 1.** X-ray diffraction patterns of the NKLN ceramics sintered under CS (1100/120/0/0 and 1160/120/0/0) and TSS (1160/10/900/6, 1160/10/1020/6) conditions (\* =  $\text{K}_6\text{Li}_4\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$ ).

The SEM micrographs of the samples sintered under CS and TSS conditions are shown in Figure 2. All compositions showed secondary recrystallization and the grains were generally rectangular in shape. For CS-samples, the microstructure became denser and the grains size was much larger (up to 7.0  $\mu\text{m}$ ) when  $T_1$  increased from 1100 to 1160 °C. The reduction in grain size can be observed in the microstructure of TSS- samples. It is revealed that the two-step sintering had an evident effect on grain size reduction, as a grain growth inhibitor. A fine-grain microstructure can thus be obtained using two-step sintering with average grain sizes  $\sim 2.5 \mu\text{m}$  for sample with 1160/10/1020/6 condition. Thus, two-step sintering method avoids undesirable grain growth and provides a finer and uniform microstructure, which is an attractive feature for the processing of electroceramics.

The densities of the NKLN samples sintered under different condition are shown in Table 1. For CS, the highest density ( $4.256 \pm 0.01 \text{ g/cm}^3$ ) was obtained for the samples with 1100/120/0/0 condition, equivalent to the relative densities of 94%. Further increasing sintering temperature to  $1160^\circ\text{C}$  led to the decrease of density, which was due to the volatility of  $\text{K}_2\text{O}$  and  $\text{Na}_2\text{O}$  in the ceramics for high sintering temperature. The sintering of NKLN ceramics was much improved for two-step sintering, and the sample with 1160/10/980/6 condition demonstrated the highest density of  $4.375 \text{ g/cm}^3$ , which corresponds to 97% of the theoretical density. This result indicates that the two-step sintering process is effective for the densification of lead-free NKLN ceramics, despite no sintering additive and cold isostatic pressing are used.



**Figure 3.** Temperature dependence of dielectric constant for the NKLN ceramics sintered under CS (a) and TSS (b) conditions.

**Figure 2.** SEM micrographs of the NKLN ceramics sintered under CS and TSS conditions.

The temperature dependence of the dielectric properties for the samples sintered under CS and TSS conditions measured at 10 kHz is shown in Figure 3, and Table 1. The two phase transitions, corresponding to the orthorhombic to tetragonal ( $T_{O-T}$ ) and ferroelectric tetragonal to paraelectric cubic ( $T_C$ ) phase transition, are clearly observed. It was found that the  $T_{O-T}$  and  $T_C$  of the CS-samples showed composition inhomogeneity with increasing sintering temperature  $T_1$ . After sintering by two-step sintering, the  $T_{O-T}$  shifted to higher temperature. The  $T_C$  value of the TSS-samples also increased slightly from 387 to 395 °C. It is obvious that the  $\epsilon_r$  of the NKLN ceramics decreased after the sintering temperature  $T_1$  and holding temperature  $T_2$  increased. This is due to the increase in grain size.

The piezoelectric property of poled NKLN ceramics is shown in Table 1. The two-step sintering method greatly enhanced the piezoelectric properties of the NKLN ceramics. The best property with a  $d_{33}$  value of 168 pC/N was obtained in the composition with 1160/10/940/6 condition. It is believed that the observed high piezoelectric property should be ascribed to the high density, and good electrical resistivity of the ceramic. The CS-samples showed the lower value of the  $d_{33}$  value. It may be partly caused by the volatilization of alkali elements during the high temperature sintering.

**Table 1.** The density,  $\epsilon_r$  and  $\tan \delta$  at room temperature (RT) at 10 kHz, orthorhombic-tetragonal polymorphic phase transition temperature ( $T_{O-T}$ ), Curie temperature ( $T_C$ ) and piezoelectric constant ( $d_{33}$ ) of the NKLN samples sintered under CS and TSS conditions.

| Samples    | Sintering condition | Density (g/cm <sup>3</sup> ) | $\epsilon_r$ , RT | $\tan \delta$ , RT | $T_{O-T}$ (°C) | $T_C$ (°C) | $d_{33}$ (pC/N) |
|------------|---------------------|------------------------------|-------------------|--------------------|----------------|------------|-----------------|
| CS-sample  | 1100/120/0/0        | 4.256                        | 486               | 0.031              | 132            | 402        | 129             |
|            | 1120/120/0/0        | 4.162                        | 431               | 0.033              | 121            | 396        | 116             |
|            | 1140/120/0/0        | 4.014                        | 416               | 0.232              | 142            | 401        | 114             |
|            | 1160/120/0/0        | 4.018                        | 340               | 0.217              | 167            | 380        | 95              |
| TSS-sample | 1160/10/900/6       | 4.260                        | 519               | 0.029              | 125            | 387        | 163             |
|            | 1160/10/940/6       | 4.280                        | 530               | 0.021              | 126            | 388        | 168             |
|            | 1160/10/980/6       | 4.375                        | 433               | 0.017              | 130            | 391        | 150             |
|            | 1160/10/1020/6      | 4.258                        | 520               | 0.031              | 132            | 395        | 145             |

## Summary

Two-step sintering method was successfully applied to improve density and piezoelectric property of the NKLN ceramics. Results show that an orthorhombic phase appeared in all samples. The density, microstructure and electrical properties of the ceramics sintered by conventional and two-step sintering techniques were obviously dependent on sintering temperature ( $T_1$ ,  $T_2$ ). The final grain size of the samples sintered by two-step method was  $\sim 2.5 \mu\text{m}$ , while it was  $\sim 7.0 \mu\text{m}$  for the conventional sintering. The two-step sintering also enhanced electrical properties of samples. The  $T_C$  increased with increasing of the holding temperature  $T_2$ . The sample with the optimal sintering condition:  $T_1=1160 \text{ °C}$ ,  $t_1=10 \text{ min}$ ,  $T_2 = 940 \text{ °C}$ ,  $t_2 = 6 \text{ h}$  displayed excellent overall properties:  $\epsilon_r = 530$ ,  $\tan \delta = 0.02$ ,  $T_C = 388 \text{ °C}$  and  $d_{33}=168 \text{ pC/N}$ .

## Acknowledgements

This research is financially supported by Prince of Songkla University under contract number SCI560371S.

---

**References**

- [1] Y. Saito, H. Takao, T. Tani, T. Nonoyama, K. Takatori, T. Homma, T. Nagaya, M. Nakamura, Lead-free piezoceramics, *Nature*. 432 (2004) 84-87.
- [2] H. Birol, D. Damjanovic, N. Setter, Preparation and characterization of  $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$  ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.* 26 (2006) 861-866.
- [3] I.W. Chen, X.H. Wang, Sintering dense nanocrystalline ceramics without final-stage grain growth, *Nature*. 404 (2000) 168-171.
- [4] D.L. Wang, K.J. Zhu, H.L. Ji, J.H. Qiu, Two-step sintering of the pure  $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$  Lead-Free piezoceramics and its piezoelectric properties, *Ferroelectric*. 392 (2009) 120-126.
- [5] P. Zhao, B. Zhang, J. Li, Enhanced dielectric and piezoelectric properties in  $LiTaO_3$ -doped lead-free  $(K, Na)NbO_3$  ceramics by optimizing sintering temperature, *Scripta*. 58 (2008) 429-432.
- [6] P. Bomlai, P. Wichianrat, S. Muensit, S.J. Milne, Effect of calcinations and excess alkali carbonate on the phase formation and particle morphology of  $Na_{0.5}K_{0.5}NbO_3$  powders, *J. Am. Ceram. Soc.* 90[5] (2007) 1650-1655.



### ภาคผนวก ข

**Bomlai, P.** 2015. Two-step sintering, microstructure and electrical properties of (Ba, Ca)(Ti, Zr)O<sub>3</sub> lead-free ceramics. *Applied Mechanics and Materials*, **749**: 79 – 83.

## Applied Mechanics and Materials

**Subject Area:** Engineering  
**Publisher:** Trans Tech Publications  
**ISSN:** 1660-9336

**Scopus Coverage Years:** from 2005 to Present

### Journal Metrics

Scopus Journal Metrics offer the value of context with their citation measuring tools. The metrics below allow for direct comparison of journals, independent of their subject classification. To learn more, visit: [www.journalmetrics.com](http://www.journalmetrics.com).

**SJR (SCImago Journal Rank) (2014) :** 0.150

**IPP (Impact per Publication) (2014) :** 0.080

**SNIP (Source Normalized Impact per Paper) (2014) :** 0.200

[Compare with other journals](#)

Follow this source

Receive emails when new documents are available in Scopus

### SJR, IPP, and SNIP

SJR = SCImago Journal Rank is weighted by the prestige of a journal. Subject field, quality and reputation of the journal have a direct effect on the value of a citation. SJR also normalizes for differences in citation behavior between subject fields.

IPP = Impact per Publication (IPP) measures the ratio of citations per article published in the journal.

SNIP = Source Normalized Impact per Paper measures contextual citation impact by weighting citations based on the total number of citations in a subject field.

### Documents available from

|      |                 |
|------|-----------------|
| 2014 | 32970 documents |
| 2013 | 28459 documents |
| 2012 | 18986 documents |
| 2011 | 7595 documents  |
| 2010 | 1984 documents  |
| 2009 | 290 documents   |
| 2008 | 227 documents   |
| 2007 | 44 documents    |
| 2006 | 61 documents    |
| 2005 | 65 documents    |

[Top of page](#) ▲

**About Scopus**  
[What is Scopus](#)  
[Content coverage](#)  
[Scopus Blog](#)  
[Scopus API](#)

**Language**  
[日本語に切り替える](#)  
[切换到简体中文](#)  
[切换到繁體中文](#)

**Customer Service**  
[Help and Contact](#)  
[Live Chat](#)

**About**  
[Elsevier](#)  
[Terms and Conditions](#)  
[Privacy Policy](#)



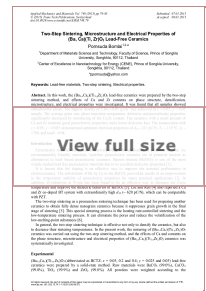
**PAPER TITLES**

- Plantar Pressure Analysis on Polyurethane Foam Materials in Footwear Exclusive for Overweight/Obese, p.56
- Batch Biosorption of Copper(II) by Sunflower Shell, p.65
- Novel Applications for Biomaterials: The Case of Remediation of Wine Taints Using Poly-Lactic Acid Polymer, p.70
- Micro-Inactivation of Coliforms by Low-Temperature and Atmospheric-Pressure Plasma Irradiation, p.74
- **Two-Step Sintering, Microstructure and Electrical Properties of (Ba, Ca)(Ti, Zr)O<sub>3</sub> Lead-Free Ceramics, p.79**
- Durable Press Finishing of Cotton Fabrics Dyed with Henna (*Lawsonia inermis* Linn.) Leaves Extract, p.84
- Dyeing Properties and Color Fastness of Chitosan Treated Cotton Fabrics with Thian King Leaves Extract, p.89
- Improvement of Hydrogen Permeability of Pd-Gd Film by Removal of Inclusion Particles – Part 1: Removal of Inclusion Particles, p.94
- Characteristics of Fe-Si-B-Cr-C Powders Synthesized by the Spinning Water Atomization Process (SWAP) and its Application in Magnetic Core, p.101

[Home](#) > [Applied Mechanics and Materials](#) > [Materials and Manufacturing Engineering](#) > [Two-Step Sintering, Microstructure and Electrical...](#)

**Paper Title: Two-Step Sintering, Microstructure and Electrical Properties of (Ba, Ca)(Ti, Zr)O<sub>3</sub> Lead-Free Ceramics**

|                   |  |
|-------------------|--|
| <b>Periodical</b> | <a href="#">Applied Mechanics and Materials</a> (Volume 749)   |
| <b>Main Theme</b> | <a href="#">Materials and Manufacturing Engineering</a>  |
| <b>Chapter</b>    | Chapter 1: Materials, Chemical Processes and Technologies, Biotechnologies                                       |
| <b>Edited by</b>  | Anil K. Bhatnagar  |
| <b>Pages</b>      | 79-83  |
| <b>DOI</b>        | 10.4028/www.scientific.net/AMM.749.79  |
| <b>Citation</b>   | Pornsuda Bomlai, 2015, Applied Mechanics and Materials, 749, 79  |
| <b>Authors</b>    | <a href="#">Pornsuda Bomlai</a>  |
| <b>Keywords</b>   | <a href="#">Electrical Properties</a> , <a href="#">Lead-Free Materials</a> , <a href="#">Two-Step Sintering</a> |
| <b>Share</b>      |  |



[Add to Favorites](#)

[Full Text PDF](#)

[By Email](#)

**Abstract** **Related Articles**

In this work, the (Ba<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>)(Ti<sub>1-y</sub>Zr<sub>y</sub>)O<sub>3</sub> lead-free ceramics were prepared by the two-step sintering method, and effects of Ca and Zr contents on phase structure, densification, microstructure, and electrical properties were investigated. It was found that all samples showed orthorhombic phase. The highest density of 5.84 ± 0.01 g/cm<sup>3</sup> was achieved in x = 0.05, y = 0.05 sample. The average grain size, phase transition temperature, dielectric and piezoelectric properties significantly decreased by introducing of the Ca/Zr content. The ceramics with a small amount of Ca and Zr maintain good piezoelectric properties, and a lower dielectric loss. The composition with x = 0.05, y = 0.025 demonstrated optimum electrical properties of d<sub>33</sub> ~211 pC/N, T<sub>C</sub> ~ 119 °C, ε<sub>r</sub> ~ 1788, and tanδ ~ 0.04.

## Two-Step Sintering, Microstructure and Electrical Properties of (Ba, Ca)(Ti, Zr)O<sub>3</sub> Lead-Free Ceramics

Pornsuda Bomlai<sup>1,2,a</sup>

<sup>1</sup>Department of Materials Science and Technology, Faculty of Science, Prince of Songkla University, Songkhla, 90112, Thailand

<sup>2</sup>Center of Excellence in Nanotechnology for Energy (CENE), Prince of Songkla University, Songkhla, 90112, Thailand

<sup>a</sup>ppornsuda@yahoo.com

**Keywords:** Lead-free materials, Two-step sintering, Electrical properties.

**Abstract.** In this work, the (Ba<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>)(Ti<sub>1-y</sub>Zr<sub>y</sub>)O<sub>3</sub> lead-free ceramics were prepared by the two-step sintering method, and effects of Ca and Zr contents on phase structure, densification, microstructure, and electrical properties were investigated. It was found that all samples showed orthorhombic phase. The highest density of  $5.84 \pm 0.01$  g/cm<sup>3</sup> was achieved in  $x = 0.05$ ,  $y = 0.05$  sample. The average grain size, phase transition temperature, dielectric and piezoelectric properties significantly decreased by introducing of the Ca/Zr content. The ceramics with a small amount of Ca and Zr maintain good piezoelectric properties, and a lower dielectric loss. The composition with  $x = 0.05$ ,  $y = 0.025$  demonstrated optimum electrical properties of  $d_{33} \sim 211$  pC/N,  $T_C \sim 119$  °C,  $\epsilon_r \sim 1788$ , and  $\tan \delta \sim 0.04$ .

### Introduction

Ferroelectric materials have been extensively studied for application in electronic devices. As environmentally friendly materials, lead-free piezoelectric ceramics are of potential interest as alternatives to lead-based piezoelectric ceramics. Barium titanate (BaTiO<sub>3</sub>) is one of the most widely studied lead free piezoelectric materials due to its excellent dielectric properties [1].

It is known that the doping is an effective way to improve the material performance in electroceramics. The substitution of Ba by Ca in the BaTiO<sub>3</sub> perovskite results in an improvement in the temperature stability of piezoelectric properties for many practical applications [2]. In addition, Zr-substitution at Ti-site has been found to be an effective way to decrease the Curie temperature and improve the dielectric behavior of BaTiO<sub>3</sub> [3]. Liu and Ren [4] also reported a Ca and Zr co-doped BT system with extraordinarily high  $d_{33}$  ( $\sim 620$  pC/N), which can be comparable with PZT.

The two-step sintering as a pressureless sintering technique has been used for preparing another ceramics to obtain fully dense nanograin ceramics because it suppresses grain growth in the final stage of sintering [5]. This special sintering process is the heating rate-controlled sintering and the low-temperature sintering process. It can eliminate the pores and reduce the volatilization of the low-melting-point substances [6].

In general, the two-step sintering technique is effective not only to densify the ceramics, but also to decrease their sintering temperatures. In the present work, the sintering of (Ba<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>)(Ti<sub>1-y</sub>Zr<sub>y</sub>)O<sub>3</sub> ceramics was carried out using the two-step sintering method, and the effects of Ca and contents on the phase structure, microstructure and electrical properties of (Ba<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>)(Ti<sub>1-y</sub>Zr<sub>y</sub>)O<sub>3</sub> ceramics was systematically investigated.

### Experimental

(Ba<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>)(Ti<sub>1-y</sub>Zr<sub>y</sub>)O<sub>3</sub> (abbreviated as BCTZ:  $x = 0.05, 0.2$  and  $0.4$ ;  $y = 0.025$  and  $0.05$ ) lead-free ceramics were prepared by a solid-state method. Raw materials were BaCO<sub>3</sub> (99.0%), CaCO<sub>3</sub> (99.0%), TiO<sub>2</sub> (99.9%) and ZrO<sub>2</sub> (99.0%). All powders were weighted according to the

corresponding chemical formula of BCTZ, and then were ball milled in alcohol using zirconia balls for 24 h. BCTZ powders were first calcined at 1050 °C for 2 h. The obtained powders were mixed were ball-milled again for 24 h, dried and then mixed with a polyvinyl alcohol (PVA) binder solution. These powders were uniaxial pressed into disk samples with a diameter of 15.0 cm at 100 MPa, and then were finally sintered by a two step sintering method as described below: firstly, the samples were heated from room temperature to a high temperature  $T_1$  (1400 °C) with a heating rate of 10 °C/min, held for a short time ( $t_1 = 15$  min), and then rapidly decreased to a low soaking temperature of  $T_2$  (700–1100 °C) at 20 °C/min, and held at  $T_2$  for a long time ( $t_2 = 6$  h) to ensure enough driving force for grain boundary diffusion to realize a desire final density and while to inhibit the migration of grain boundary for controlling the grain growth. The symbols “ $T_1/t_1/T_2/t_2$ ” are used to indicate two-step sintering condition.

The crystalline structures of the ceramic samples were characterized by a Powder X-ray diffractometer (XRD, X’Pert MPD, Philips) using  $\text{CuK}\alpha$  radiation. Scanning electron microscopy (SEM, Quanta400, FEI) was employed to study the surface morphology of these sintered ceramics. The bulk density of sintered samples was determined by the Archimedes method. Silver electrodes were fired on the top and bottom surfaces of these sintered ceramics for electrical properties measurements. The temperature dependence of the dielectric constant of these sintered ceramics was measured using a programmable furnace with a high precision LCR meter (LCR 821, GW INSTRON). After poling under dc field of 2-3 kV/mm at 50 °C in a silicone oil bath for 25 min, the piezoelectric constant  $d_{33}$  of these poled ceramics was measured using a piezo- $d_{33}$  meter (YE2730A  $d_{33}$  Meter, APC International, Ltd.).

## Results and Discussion

Fig. 1 shows the X-ray diffraction patterns of the  $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y)\text{O}_3$  ceramics with different Ca and Zr contents. The compositions with  $x < 0.4$  showed a single phase perovskite structure with orthorhombic symmetry (PDF card #81-2200) and no impurity phase was found within the XRD detection limit, indicating that  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Zr}^{4+}$  have completely diffused into  $\text{BaTiO}_3$  lattices to form solid solutions in the studied composition range. However, the extra peak of  $\text{CaTiO}_3$  (PDF card #82-0232) was appeared in the  $x = 0.4$  composition. Thus, it was not possible to obtain pure perovskite phase with  $x = 0.4$ . With increasing Ca content from 0.05 to 0.4 mol. the diffraction peaks shifted to higher diffraction angles, since the substitution of  $\text{Ba}^{2+}$  sites (1.35 Å) by smaller  $\text{Ca}^{2+}$  ( $r = 1.00$  Å) would distort the crystals of BCTZ [7]. Increasing Zr content from 0.025 to 0.05 mol. the diffraction peaks shifted to lower diffraction angles, since the substitution of  $\text{Ti}^{4+}$  sites (0.67 Å) by larger  $\text{Zr}^{4+}$  (0.72 Å) would expand the crystals of BCTZ [7].

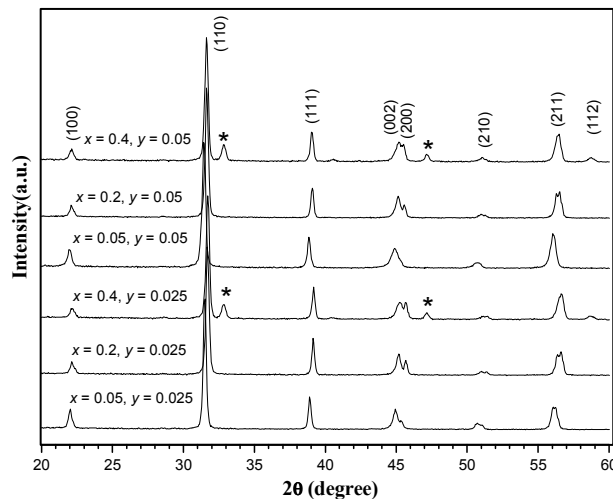


Fig. 1 X-ray diffraction patterns of the BCTZ ceramics (\* =  $\text{CaTiO}_3$ )

The SEM micrographs of the as-sintered surface of BCTZ ceramics sintered at 1400/15/700/6 condition are shown in Fig. 2. It is clear that the average grain size decreased with the increasing of the Ca and Zr contents. This revealed that the  $\text{Ca}^{2+}$  ions enter A site and substitute for the  $\text{Ba}^{2+}$  ions and  $\text{Zr}^{4+}$  ions enter B site and substitute for the  $\text{Ti}^{4+}$  ions, leading to a decreased grain size to about  $2\ \mu\text{m}$  at  $x = 0.4, y = 0.05$  sample. It suggested that a reasonable addition of Ca/Zr contents to  $\text{BaTiO}_3$  solid solution ceramics can modify the grain size of the sample. Fig.3 shows the microstructures of the ceramics sintered at 1400/15/1100/6 condition. The grain size of all samples was smaller than the sample sintered at 1400/15/700/6 condition. It is reported that the grain size is strongly dependent on the sintering methods, and also the sintering temperature and soaking time [8] such as if  $T_2$  is too high, grain growth still occurs in the second step. This reduction in grain size is due to the addition of Ca/Zr content promoted liquid phase at higher soaking temperature,  $T_2$ .

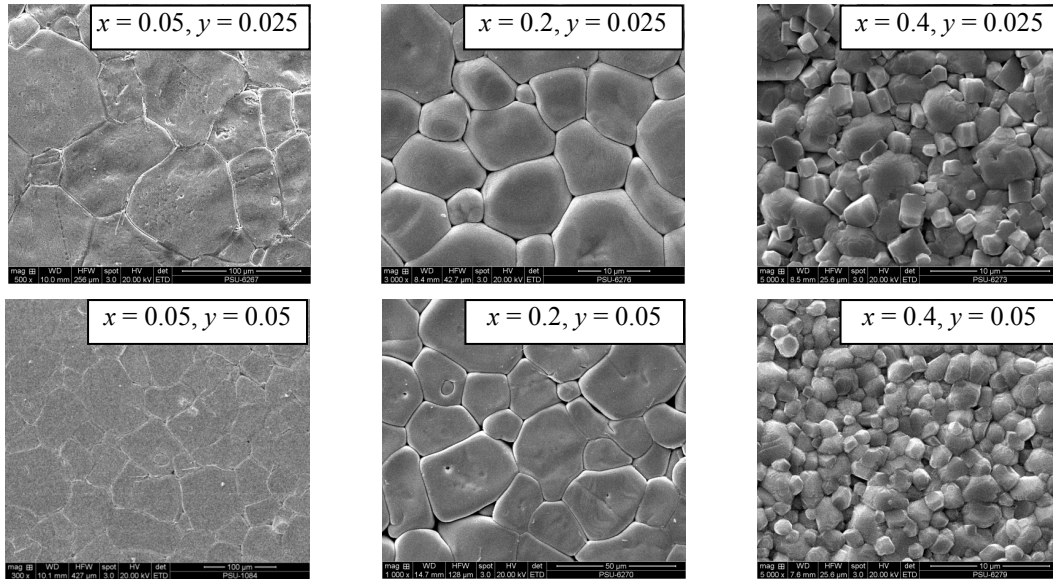


Fig. 2 SEM micrographs of the BCTZ ceramics sintered at 1400/15/700/6 condition.

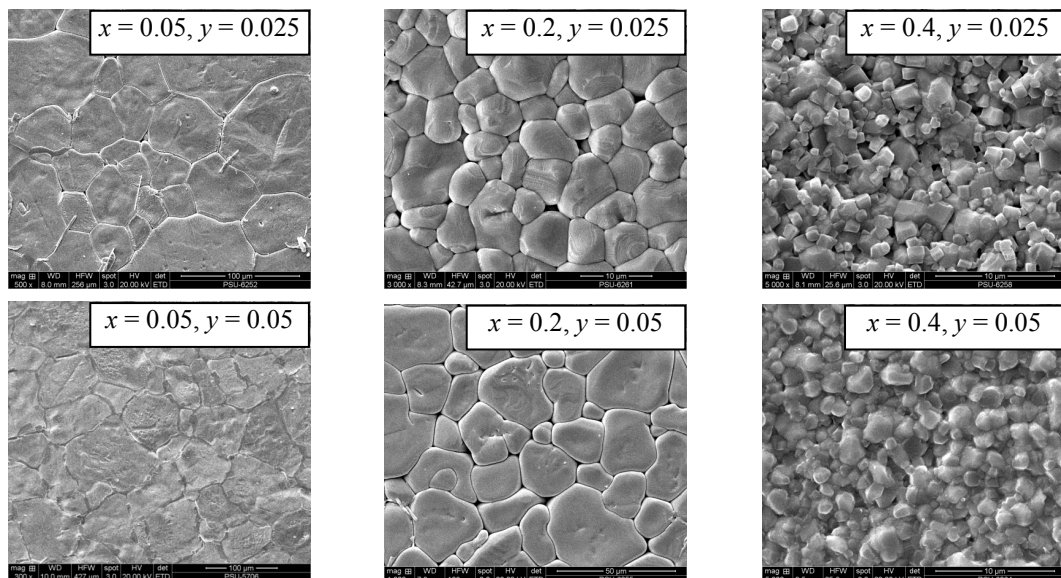


Fig. 3 SEM micrographs of the BCTZ ceramics sintered at 1400/15/1100/6 condition.

Fig. 4 shows the dielectric constant of BCTZ ceramics as a function of temperatures at 1 kHz. The BCTZ ceramics exhibited two obvious polymorphic phase transitions corresponding to the orthorhombic–tetragonal ( $T_{O-T}$ ) and tetragonal–cubic phase transitions ( $T_C$ ), presenting a normal ferroelectric behavior respectively. It was observed that  $T_{O-T}$  and  $T_C$  shifted towards lower temperature with an increase in Ca/Zr contents, Table 1. This phenomenon has been found in other

compounds such as  $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$  and  $\text{CaTiO}_3$  doped  $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$  [9-10]. However, Zhu *et al.* reported that the  $T_C$  of  $(\text{Ba}, \text{Ca})(\text{Ti}, \text{Sn})\text{O}_3$  samples was increased from  $58^\circ\text{C}$  to  $64^\circ\text{C}$  by adding  $\text{Ca}^{2+}$  ions from 0.00 to 0.06 [2]. The  $x = 0.05$ ,  $y = 0.025$  sample showed the highest  $T_C$  of  $119^\circ\text{C}$ . The maximum dielectric constant ( $\epsilon_r, \text{max}$ ) was also observed for  $\sim 12000$  in samples with  $x = 0.05$ . Further increasing  $x$  content, the  $\epsilon_r, \text{max}$  significantly decreased to lower value of  $\sim 3300$  for the  $x = 0.4$  sample. At room temperature, the dielectric constant ( $\epsilon_r$ ) was significantly improved by addition of Zr content, however decreased by addition of Ca content. The improvement of  $\epsilon_r$  is due to the highest density (Table 1) and there was no affect from the  $\epsilon_r$  of  $\text{BaZrO}_3$  ( $\epsilon_r < 100$ ) [11]. The  $\tan\delta$  of the BCTZ ceramics also tended to decrease with increasing Ca/Zr content in the studied range and the maximum value was  $< 0.03$  until temperature of  $\sim 150^\circ\text{C}$ .

The piezoelectric property of poled BCTZ ceramics is shown in Table 1. The two-step sintering method greatly enhanced the piezoelectric properties of the BCTZ ceramics at lower sintering temperature,  $T_2$  of  $700^\circ\text{C}$ . The best property with a  $d_{33}$  value of  $211 \text{ pC/N}$  was obtained in the  $x = 0.05$ ,  $y = 0.025$  composition. Further increment of Ca/Zr content, the  $d_{33}$  gradually drop to  $108 \text{ pC/N}$  for  $x = 0.4$ ,  $y = 0.025$  sample. It is believed that the observed high piezoelectric property should be ascribed to the high density, good electrical resistivity of the ceramic. Meanwhile, Zhang *et al.* reported the enhancement of piezoelectric properties of  $(\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05})(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$  ceramics synthesized by the conventional solid-state reaction method could be achieved by sintering at  $1350^\circ\text{C}$  and optimizing Zr content in the range of  $0 \leq x \leq 15 \text{ at.}\%$  [12].

Table 1, The density,  $\epsilon_r$  and  $\tan\delta$  at room temperature (RT) at 1 kHz, Curie temperature ( $T_C$ ) and piezoelectric constant ( $d_{33}$ ) of the BCTZ samples

| Samples             | Density ( $\text{g/cm}^3$ ) | $\epsilon_r, \text{RT}$ | $\tan\delta, \text{RT}$ | $T_C$<br>( $^\circ\text{C}$ ) | $d_{33}$<br>( $\text{pC/N}$ ) |
|---------------------|-----------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| a = 0.05, b = 0.025 | 5.794                       | 1788                    | 0.0406                  | 119                           | 211                           |
| a = 0.2, b = 0.025  | 5.495                       | 950                     | 0.0361                  | 116                           | 199                           |
| a = 0.4, b = 0.025  | 5.150                       | 942                     | 0.0096                  | 96                            | 108                           |
| a = 0.05, b = 0.05  | 5.839                       | 1861                    | 0.0335                  | 103                           | 147                           |
| a = 0.2, b = 0.05   | 5.538                       | 1371                    | 0.0234                  | 102                           | 132                           |
| a = 0.4, b = 0.05   | 5.158                       | 1288                    | 0.0113                  | 93                            | 133                           |

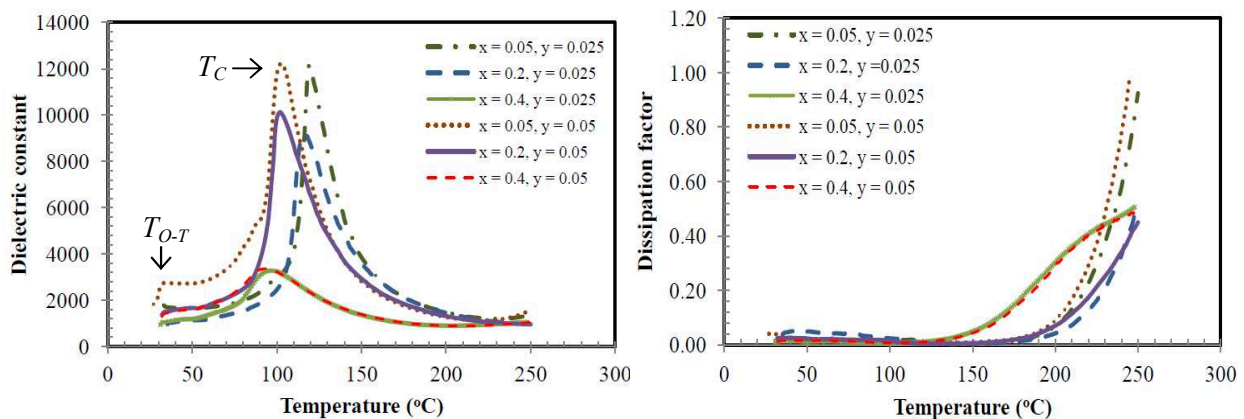


Fig. 4 Temperature dependence of dielectric constant for the BCTZ ceramics

## Summary

The  $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y)\text{O}_3$  lead-free compositions were successfully fabricated by two-step sintering method at lower soaking temperature,  $T_2$  of  $700^\circ\text{C}$ . Addition of Ca and Zr contents affected phase behavior, density, microstructure and electrical properties. All samples showed the orthorhombic phase at room temperature; however the secondary phase was found in the  $x > 0.2$

samples. The highest density of  $5.84 \pm 0.01 \text{ g/cm}^3$  was achieved in  $x = 0.05, y = 0.05$  sample, and then gradually drop to  $\sim 5.15 \pm 0.01 \text{ g/cm}^3$  for samples with  $x = 0.4$ . The increment of Zr content enhanced densification. The average grain size and phase transition temperature significantly decreased with increasing of the Ca/Zr content. The best property ( $d_{33} \sim 211 \text{ pC/N}$ ,  $T_C \sim 119 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\epsilon_r \sim 1788$ , and  $\tan\delta \sim 0.04$ ) was obtained in the  $x = 0.05, y = 0.025$  composition.

### Acknowledgements

This research is financially supported by Prince of Songkla University under contract number SCI560371S.

### References

- [1] N. Ma, B. P. Zhang, W. G. Yang, D. Guo, Phase structure and nano-domain in high performance of BaTiO<sub>3</sub> piezoelectric ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.* 32 (2012) 1059–1066.
- [2] L.-F. Zhu, B.-P. Zhang, X.-K. Zhao, L. Zhao, P.-F. Zhou, J.-F. Li, Enhanced piezoelectric properties of (Ba<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>)(Ti<sub>0.92</sub>Sn<sub>0.08</sub>)O<sub>3</sub> lead-free ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* 96 (2013) 241–245.
- [3] N. Nanakorn, P. Jalupoom, N. Vaneesorn, A. Thanaboonsombut, Dielectric and ferroelectric properties of Ba(Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub> ceramics, *Ceram. Int.* 34 (2008) 779–782.
- [4] W. Liu, X. Ren, Large piezoelectric effect in Pb-free ceramics, *Phys. Rev. Lett.* 103 (2009) 257602.
- [5] I.W. Chen, X.H. Wang, Sintering dense nanocrystalline ceramics without final-stage grain growth, *Nature.* 404 (2000) 168-171.
- [6] D.L. Wang, K.J. Zhu, H.L. Ji, J.H. Qiu, Two-step sintering of the pure K<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>NbO<sub>3</sub> lead-free piezoceramics and its piezoelectric properties, *Ferroelectric.* 392 (2009) 120-126.
- [7] Information on <http://abulafia.mt.ic.ac.uk/shannon/>
- [8] J. Hao, W. Bai, W. Li, J. Zhai, Correlation between the microstructure and electrical properties in high-performance (Ba<sub>0.85</sub>Ca<sub>0.15</sub>)(Zr<sub>0.1</sub>Ti<sub>0.9</sub>)O<sub>3</sub> lead-free piezoelectric ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* 95 (2012) 1998-2006.
- [9] F.M. Pontes, D.S.L. Pontes, E.R. Leite, E. Longo, A.J. Chiquito, M.A.C. Machado, P.S. Pizani, J.A. Varela, A Raman and dielectric study of a diffuse phase transition in (Pb<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>)TiO<sub>3</sub> thin films, *Appl. Phys. A* 78 (2004) 349–354.
- [10] L. Ramajo, R. Parra, M. A. Ramíres, M. S. Castro, Electrical and microstructural properties of CaTiO<sub>3</sub>-doped K<sub>1/2</sub>Na<sub>1/2</sub>NbO<sub>3</sub>-lead free ceramics, *Bull. Mater. Sci.* 34 (2011) 1213–1217.
- [11] A.-M. Azad, S. Subramaniam, Temperature dependence of the dielectric response of BaZrO<sub>3</sub> by immittance spectroscopy, *Mater. Res. Bull.*, 37 (2002) 11-21.
- [12] S.-W. Zhang, H. Zhang, B.-P. Zhang, S. Yang, Phase-transition behavior and piezoelectric properties of lead-free (Ba<sub>0.95</sub>Ca<sub>0.05</sub>)(Ti<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>)O<sub>3</sub> ceramics, *J. Alloys Comp.* 506 (2010) 131–135.



## ประวัติผู้วิจัย

|                        |   |
|------------------------|---|
| ชื่อ – ชื่อสกุล        | พรสุดา บ่มไฉ่   |
| ที่อยู่ปัจจุบัน        | 781 หมู่ 3 ตำบลพะวง อำเภอเมือง จังหวัดสงขลา 90100   |
| ที่ทำงานปัจจุบัน       | ภาควิชาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีวัสดุ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ อำเภอหาดใหญ่ จังหวัดสงขลา 90112 |
| ตำแหน่งหน้าที่ปัจจุบัน | ผู้ช่วยศาสตราจารย์  |
| ประสบการณ์การทำงาน     |   |
| พ.ศ. 2541-ปัจจุบัน     | ภาควิชาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีวัสดุ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ อำเภอหาดใหญ่ จังหวัดสงขลา 90112 |
| ประวัติการศึกษา        |   |
| พ.ศ. 2547              | วท.ด. (วัสดุศาสตร์) มหาวิทยาลัยเชียงใหม่  |
| พ.ศ. 2544              | วท.ม. (วัสดุศาสตร์) มหาวิทยาลัยเชียงใหม่  |
| พ.ศ. 2541              | วท.บ. (ฟิสิกส์) เกียรตินิยม มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์  |

### ผลงานตีพิมพ์ (ย้อนหลัง 5 ปี)

#### 1) ผลงานตีพิมพ์ในวารสารวิชาการนานาชาติ

- 1) Matchawet, S. Kaesaman, A., **Bomlai, P.** and Nakason, C. 2016. Electrical, dielectric, and dynamic mechanical properties of conductive carbon black/epoxidized natural rubber composites. *Journal of Composite Materials*, **50**(16): 2191 – 2202.
- 2) Matchawet, S. Kaesaman, A., **Bomlai, P.** and Nakason, C. 2015. Effects of multi-walled carbon nanotubes and conductive carbon black on electrical, dielectric, and mechanical properties of epoxidized natural rubber composites. *Polymer Composites*, In press.
- 3) **Bomlai, P.** 2015. Two-step sintering, microstructure and electrical properties of (Ba, Ca)(Ti, Zr)O<sub>3</sub> lead-free ceramics. *Advanced Materials Research*, **749**: 79 – 83.
- 4) **Bomlai, P.** 2014. Effects of YMnO<sub>3</sub> addition on phase structure, microstructure and electrical properties of (Na<sub>0.515</sub>K<sub>0.485</sub>)<sub>0.94</sub>Li<sub>0.06</sub>(Nb<sub>0.8</sub>Ta<sub>0.2</sub>)O<sub>3</sub> lead-free ceramics. *Advanced Materials Research*, **979**: 167 – 170.

- 5) **Bomlai, P.** 2014. Sintering Effects on Microstructure and Electrical Properties of  $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{0.94}\text{Li}_{0.06}\text{NbO}_3$  Lead- Free Ceramics. *Advanced Materials Research*, **970**: 39 – 43.
- 6) **Bomlai, P.** and Milne, S.J. 2014. Structural and electrical properties of  $\text{AgTaO}_3$ -modified  $(\text{Na}_{0.465}\text{K}_{0.465}\text{Li}_{0.07})\text{NbO}_3$  lead-free ceramics. *Ferroelectrics*, **458**: 98 - 105.
- 7) **Bomlai, P.** 2013. Sintering, microstructure and electrical properties of  $\text{MnO}_2$  and  $\text{CuO}$  doped  $[\text{Na}_{0.515}\text{K}_{0.485}]_{0.94}\text{Li}_{0.06}(\text{Nb}_{0.99}\text{Ta}_{0.01})\text{O}_3$  ceramics. *Advanced Materials Research*, **770**: 258 – 261.
- 8) **Bomlai, P.** 2013. Phase structure, microstructure and electrical properties of lead-free  $(1-x)[\text{Na}_{0.515}\text{K}_{0.485}]_{0.94}\text{Li}_{0.06}(\text{Nb}_{0.99}\text{Ta}_{0.01})\text{O}_3 - \text{BiAlO}_3$  ceramics. *Advanced Materials Research*, **747**: 781 – 784.
- 9) **Bomlai, P.** 2013. Phase structure, microstructure and electrical properties of  $\text{BiMnO}_3$ -doped  $(\text{Na}_{0.515}\text{K}_{0.485})_{0.96}\text{Li}_{0.04}(\text{Nb}_{0.8}\text{Ta}_{0.2})\text{O}_3$  lead-free ceramics. *Advanced Materials Research*, **717**: 27 – 32.
- 10) **Bomlai, P.,** Muensit, N. and Milne, S.J. **2012.** Structural and electrical properties of  $(\text{Na}_{0.47}\text{K}_{0.47}\text{Li}_{0.06})\text{NbO}_3$  lead-free piezoelectric ceramics modified by  $\text{AgSbO}_3$ . *Ceramics International*, **39 (SUPPL.1)**: S135 – S138.
- 11) Petnoi, N., **Bomlai, P.,** Jiansirisomboon, S. and Watcharapasorn, A. 2012. Effects of Nb-doping on the microstructure and dielectric properties of  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$  ceramics. *Ceramics International*, **39 (SUPPL.1)**: S113 – S117.
- 12) **Bomlai, P.,** Muensit, N. and Milne, S.J. **2012.** Structural and electrical properties of  $(1-x)(\text{Na}_{0.465}\text{K}_{0.465}\text{Li}_{0.07})\text{NbO}_3 - x \text{CaTiO}_3$  lead-free piezoelectric ceramics with high Curie temperature. *Procedia Engineering*, **32**: 814 - 820.
- 13) Salaeh, S., Muensit, N., **Bomlai, P.** and Nakason C. 2011. Ceramic/natural rubber composites: influence types of rubber and ceramic materials on curing, mechanical, morphological, and dielectric properties. *Journal of Materials Science*, **46(3)**: 1723 – 1731.
- 14) **Bomlai, P.,** Songsurin, C., Muensit, N. and Milne S.J. **2010. Structural and electrical properties of  $(1-x)\text{Na}_{0.465}\text{K}_{0.465}\text{Li}_{0.07}\text{Nb}_{0.93}\text{Ta}_{0.07}\text{O}_3 - x\text{MnO}$  lead-free piezoelectric ceramics synthesized at low sintering temperatures.** *ScienceAsia*, **36(3)**: 231 - 236.

## 2) ผลงานวิชาการอื่น ๆ (เช่น Proceeding ฯลฯ)

- 1) **Bomlai, P.** 2015. Two-step sintering, microstructure and electrical properties of (Ba, Ca)(Ti, Zr)O<sub>3</sub> lead-free ceramics, International Conference on Intelligent Materials and Manufacturing Engineering, Phuket, Thailand, 16-17 January, 2015.
- 2) **Bomlai, P.** 2013. Effects of YMnO<sub>3</sub> addition on phase structure, microstructure and electrical properties of (Na<sub>0.515</sub>K<sub>0.485</sub>)<sub>0.94</sub>Li<sub>0.06</sub>(Nb<sub>0.8</sub>Ta<sub>0.2</sub>)O<sub>3</sub> lead-free ceramics, 5<sup>th</sup> International Science, Social Science, Engineering and Energy Conference (ISEEC2013), Kanchanaburi, Thailand, 18-20 December 2013.
- 3) **Bomlai, P.** 2013. Sintering Effects on Microstructure and electrical properties of (Na<sub>0.5</sub>K<sub>0.5</sub>)<sub>0.94</sub>Li<sub>0.06</sub>NbO<sub>3</sub> lead-free ceramics, International Conference on the Science and Engineering of Materials 2013 (ICoSEM2013), Kuala Lumpur, Malaysia, 13-14 November 2013.
- 4) **Bomlai, P.** 2013. Sintering, microstructure and electrical properties of MnO<sub>2</sub> and CuO doped [Na<sub>0.515</sub>K<sub>0.485</sub>]<sub>0.94</sub>Li<sub>0.06</sub>(Nb<sub>0.99</sub>Ta<sub>0.01</sub>)O<sub>3</sub> ceramics, The 4<sup>th</sup> International Conference on Multi-Functional Materials and Structures (MFMS2013), Bangkok, Thailand, 14-17 July 2013.
- 5) **Bomlai, P.** 2013. Phase structure, microstructure and electrical properties of lead-free (1-x) [Na<sub>0.515</sub>K<sub>0.485</sub>]<sub>0.94</sub>Li<sub>0.06</sub>(Nb<sub>0.99</sub>Ta<sub>0.01</sub>)O<sub>3</sub> - BiAlO<sub>3</sub> ceramics, International Conference on Applied Physics and Material Applications (ICAPMA2013), Phetchaburi, Thailand, 20-22 February 2013.
- 6) **Bomlai, P.** 2013. Phase structure, microstructure and electrical properties of BiMnO<sub>3</sub>-doped (Na<sub>0.515</sub>K<sub>0.485</sub>)<sub>0.96</sub>Li<sub>0.04</sub>(Nb<sub>0.8</sub>Ta<sub>0.2</sub>)O<sub>3</sub> lead-free ceramics, 2<sup>nd</sup> International Conference on Key Engineering Materials and Computer Science (KEMCS2013), Phuket, Thailand, 3-4 March 2013.
- 7) **Bomlai, P., Muensit, N. and Milne, S.J.** 2012. Structural and electrical properties of (1-x)(Na<sub>0.465</sub>K<sub>0.465</sub>Li<sub>0.07</sub>)NbO<sub>3</sub> - xCaTiO<sub>3</sub> lead-free piezoelectric ceramics with high Curie temperature, 3<sup>rd</sup> International Science, Social Science, Engineering and Energy Conference (ISEEC2011), Nakhon Pathom, Thailand, 2-5 February 2012.
- 8) Rachakom, A., Jaiban, P., **Bomlai, P.,** Jiansirisomboon, S. and Watcharapasorn. 2011. Crystal structure and dielectric properties of bismuth sodium titanate zirconate ceramics, International Forum on Functional Materials & The 2nd Special Symposium on Advances in

Functional Materials (IFFM 2011 & AFM-2). Jeju, Korea, 28-31 July 2011 : 246.

- 9) **Bomlai, P.**, Muensit, S. and Milne, S. J. 2010. Fabrication and properties of  $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$  -  $\text{LiTaO}_3$  based lead-free piezoelectric ceramics, การประชุมนักวิจัยรุ่นใหม่พบเมธีวิจัยอาวุโส สกว. ครั้งที่ 10, เพชรบุรี, ประเทศไทย, 14 – 16 ต.ค. 2553 : 73.
- 10) **Bomlai, P.**, Muensit, N. and Milne, S. J. 2010. Physical and electrical properties of  $(1-x)(\text{Na}_{0.47}\text{K}_{0.47}\text{Li}_{0.06})\text{NbO}_3$  -  $x(\text{Ag}_{0.5}\text{Li}_{0.5})\text{NbO}_3$  lead-free piezoelectric ceramics with high Curie temperature, Proc. 6<sup>th</sup> Thailand Materials Science and Technology Conference. Bangkok, Thailand; 26 – 27 August 2010 : 292-294.
- 11) Pasitsuparoad, P., **Bomlai, P.** and Amornpitaksuk, P. 2010. Physical and electrical properties of  $(1-x)(\text{Na}_{0.47}\text{K}_{0.47}\text{Li}_{0.06})\text{NbO}_3$ - $x\text{CuO}$  ceramics, The 5<sup>th</sup> Conference on Science and Technology for Youths. Bangkok, Thailand; 19-20 March 2010 : 115.
- 12) Salaeh, S., Muensit, S., **Bomlai, P.** and Nakason, C. 2010. Mechanical, morphological and electrical properties of ceramics/natural rubber composites, Joint Conferences 12<sup>th</sup> International Seminar on Elastomer 2010 and 2nd Thai-Japan Rubber Symposium. Petburi, Thailand; 8 – 11 March 2010 : 99 - 101.