

## การเผาซินเตอร์แบบสองระยะของเซรามิกแบเรียมไทเทเนต

วรรณวิทย์ ไชยสาร

### Two Stage Sintering of Barium Titanate Ceramic

Wanwilai Chaisan

ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ จังหวัดเชียงใหม่ 50200

Corresponding author. E-mail: wanwilai\_chaisan@yahoo.com

#### บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาศักยภาพของเทคนิคการเผาซินเตอร์แบบสองระยะซึ่งเป็นเทคนิคที่มีค่าใช้จ่ายน้อย รวดเร็วและเป็นเทคนิคที่เหมาะสมเหมาะสำหรับการพัฒนาในอุตสาหกรรม และเป็นวิธีการประดิษฐ์เซรามิกอย่างง่ายที่ทำให้ได้เซรามิกแบเรียมไทเทเนตที่มีความบริสุทธิ์สูงและมีเกรนขนาดเล็ก นอกจากนี้ยังได้ทำการศึกษาผลของเงื่อนไขที่ใช้ในกระบวนการซินเตอร์ที่มีต่อเฟสที่เกิดขึ้น กระบวนการแน่นตัว โครงสร้างจุลภาค และสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิกแบเรียมไทเทเนต โดยอาศัยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) เทคนิคอาร์คิมิดีส กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน (SEM) และชุดเครื่องมือวัดไดอิเล็กทริก ตามลำดับ ซึ่งจากผลการทดลอง พบว่า ภายใต้เงื่อนไขการเผาซินเตอร์แบบสองระยะที่เหมาะสมนั้น สามารถประดิษฐ์เซรามิกแบเรียมไทเทเนตเฟสเดียวที่มีความหนาแน่นสูง มีโครงสร้างแบบเพอรอฟสไกต์ได้สำเร็จ นอกจากนี้เซรามิกที่ได้ก็ยังมีเกรนขนาดเล็กและมีค่าทางไฟฟ้าดีอีกด้วย

คำสำคัญ: แบเรียมไทเทเนต ซินเตอร์ โครงสร้างจุลภาค สมบัติไดอิเล็กทริก

#### Abstract

The potential of a two-stage sintering technique as a low-cost and simple ceramic fabrication to obtain highly dense and pure barium titanate ceramics with a small grain size was demonstrated in this study. Effects of designed sintering conditions on phase formation, densification, microstructure, and dielectric properties of the BaTiO<sub>3</sub> ceramics were examined via X-ray diffraction (XRD), Archimedes method, scanning electron microscopy (SEM) and dielectric

measurements, respectively. It has been found that, under suitable two-stage sintering conditions, dense perovskite BT ceramics with fine grains and good electrical properties can be achieved.

*Keywords:* barium titanate, sintering, microstructure, dielectric properties

## บทนำ

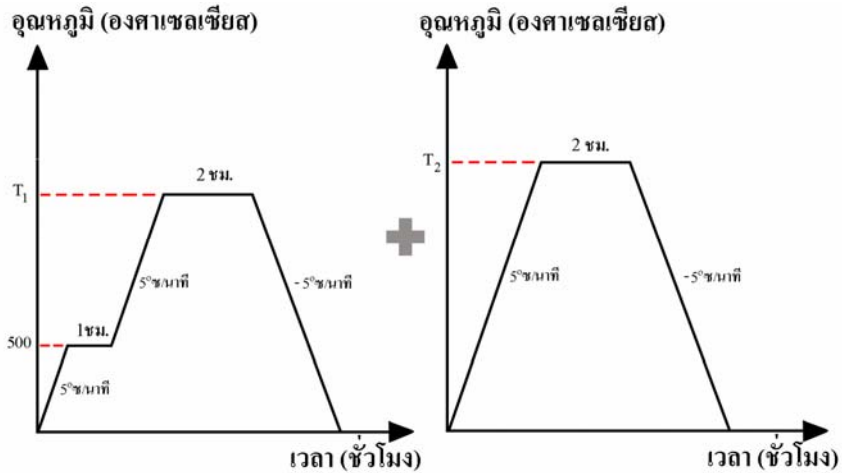
แบเรียมไทเทเนต ( $\text{BaTiO}_3$ , หรือ BT) เป็นสารที่มีโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์และมีอุณหภูมิคูรี ~ 120 องศาเซลเซียส เป็นวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกชนิดหนึ่งที่มีการศึกษาค้นคว้าอย่างกว้างขวางมาเป็นเวลานานแล้วกว่า 60 ปี ทั้งเพื่อการศึกษาวิจัยและเพื่อประโยชน์ในวงการอุตสาหกรรม เซรามิก BT นั้นมีค่าคงที่ทางไดอิเล็กทริกและค่าคงที่ทางไพโรอิเล็กทริกที่สูง นอกจากนี้ยังไม่มีสารมีพิษ (Toxic) เป็นองค์ประกอบเมื่อเปรียบเทียบกับวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกตัวอื่นๆ อาทิเช่น PZT หรือ PMN ที่มีตะกั่ว (Pb) เป็นองค์ประกอบหลักซึ่งอาจก่อให้เกิดอันตรายต่อตัวบุคคลหรือสิ่งแวดล้อมได้ จึงทำให้เซรามิก BT นี้เป็นตัวเลือกอันดับแรกๆ ที่เหมาะจะนำไปประยุกต์ใช้งานในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ต่างๆ ในโลกของการอนุรักษ์สิ่งแวดล้อมในปัจจุบัน ไม่ว่าจะเป็น อัลตราโซนิคทรานสดิวเซอร์ (Ultrasonic transducers) ตัวเก็บประจุแบบหลายชั้น (Multilayer capacitors) ตัวตรวจวัดรังสีด้วยความร้อน (Pyroelectric detectors) สารกึ่งตัวนำชนิด PTCR (Semiconductors with Positive Temperature Coefficient of Resistance) และ อุปกรณ์ไฟฟ้า-แสง (Electro-optic devices) เป็นต้น ซึ่งจะเห็นว่า BT นั้นถูกนำไปประยุกต์ใช้งานในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ที่สำคัญๆ ต่อการพัฒนาเทคโนโลยีมากมาย ดังนั้นจึงเป็นโอกาสดีที่จะทำการศึกษาระบวนการประดิษฐ์เซรามิก BT อย่างละเอียดเพื่อให้ได้เซรามิกที่มีความบริสุทธิ์สูงพร้อมทั้งมีสมบัติทางไฟฟ้าที่ดีอีกด้วย ดังเช่นตัวอย่างงานวิจัยของนักวิจัยต่างชาติที่ผ่านมา (Halder, 2001; Stojanovic, 2003)

สมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก BT นั้นขึ้นกับลักษณะโครงสร้างจุลภาคเป็นอย่างมากพอกับองค์ประกอบทางเคมีและความบริสุทธิ์ของสาร (Moulson and Herbert, 2003; Xu, 1991) ซึ่งจากงานวิจัยที่ผ่านมา มีรายงานว่าเซรามิก BT สามารถแสดงค่าคงที่ทางไดอิเล็กทริกที่สูงมากได้เมื่อขนาดเกรนมีค่าน้อยกว่า 1 ไมโครเมตร (Kim and Han, 2004; Kinoshita and Yamaji, 1976) ดังนั้นจากกล่าวได้ว่าหากต้องการเซรามิก BT ที่มีค่าทางไดอิเล็กทริกที่สูงก็ควรจะมีเกรนที่มีขนาดเล็กๆ ด้วย ซึ่งการควบคุมลักษณะโครงสร้างจุลภาคของเซรามิก BT นั้นทำได้ 2 วิธี คือ วิธีแรก เป็นการเติมสารเติม (Additive) ลงไปเพื่อไปยับยั้งกระบวนการเจริญเติบโตของเกรน อาทิเช่น การเติม Dy, Nb และ Ca ลงไป พบว่าส่งผลให้เกรนมีขนาดเล็กลง (Kahn, 1971; Tiwari, 1994; Yamaji, 1977) ส่วน วิธีที่สอง คือ การใช้เทคนิคใหม่ๆ หรือการปรับปรุงเทคนิคเดิมในระหว่างกระบวนการเตรียมสารให้มีความสามารถ

ในการควบคุมลักษณะ โครงสร้างจุลภาคได้ ซึ่งจากการทบทวนเอกสารทางวิชาการที่ผ่านมา พบว่ามีการวิจัยจำนวนหนึ่งที่ได้ทำการศึกษาและปรับปรุงขั้นตอนในกระบวนการซินเตอร์ของเซรามิก BT พร้อมทั้งศึกษาลักษณะ โครงสร้างจุลภาคที่เปลี่ยนไป (Choi and Kim, 1992; Kim and Han, 2004; Lee, 2001) และเมื่อไม่นานมานี้ Chen และ Wang ได้นำเสนอเทคนิคการเผาซินเตอร์แบบใหม่ที่เรียกว่าการซินเตอร์แบบสองระยะ (two-stage sintering) จากงานวิจัยของคนกลุ่มนี้พบว่าเซรามิกเกิดกระบวนการแน่นตัวได้โดยไม่ต้องอาศัยการเจริญเติบโตของเกรนเป็นหลัก (Chen and Wang, 2000) นอกจากนี้ Kim และ Han (2004) ยังสามารถเตรียมเซรามิก BT ที่มีความหนาแน่นพอประมาณและมีเกรนขนาดเล็กได้ด้วยเทคนิคการซินเตอร์แบบสองระยะ โดยที่เซรามิก BT ที่ได้นั้นยังให้ค่าคงที่ทางไดอิเล็กทริกที่สูงกว่าการซินเตอร์แบบธรรมดาอีกด้วย จากการศึกษาทบทวนเอกสารทางวิชาการที่ผ่านมาข้างต้นจะเห็นว่าการซินเตอร์แบบสองระยะนั้นเป็นเทคนิคที่ทำได้ง่าย มีค่าใช้จ่ายน้อย นอกจากนี้ยังสามารถเตรียมเซรามิกเฟสเดียวที่มีความหนาแน่นสูงได้อีกด้วย ดังนั้น ในงานวิจัยนี้จึงได้ทำการเตรียมเซรามิก BT ให้มีความหนาแน่นสูง มีเฟสบริสุทธิ์ และมีเกรนขนาดเล็ก ทั้งนี้ยังทำการศึกษาผลของเงื่อนไขที่ใช้ในกระบวนการซินเตอร์ทั้งแบบธรรมดาและแบบสองระยะที่มีต่อความหนาแน่น โครงสร้างจุลภาค และสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก BT อีกด้วย

### วัสดุ อุปกรณ์และวิธีการ

ผง  $\text{BaTiO}_3$  ที่ใช้ในงานวิจัยนี้เตรียมโดยเทคนิคมิกซ์ออกไซด์อย่างง่าย โดยมีสารตั้งต้นคือ  $\text{BaCO}_3$  และ  $\text{TiO}_2$  (ความบริสุทธิ์ > 99 % ผลิตโดยบริษัท Fluka) จากนั้นทำการผสมสารด้วยเทคนิค ball-milling เป็นเวลานาน 24 ชั่วโมงใน isopropyl alcohol (IPA) ด้วยลูกบดที่ทำจาก  $\text{ZrO}_2$  จากนั้นทำการอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง แล้วเผาแคลไซน์ในถ้วยอลูมินาพร้อมฝาปิดที่อุณหภูมิ 1300 องศาเซลเซียส เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้น/ลงอุณหภูมิ 5 องศาเซลเซียส/นาที่ เมื่อได้ผง BT แล้วนำไปอัดเม็ดด้วยเครื่องอัดแบบแกนเดี่ยว (Uniaxial die press) ด้วยแรง 100 MPa โดยจะทำการผสม polyvinyl alcohol (PVA) ลงไปด้วยเพื่อเป็นตัวประสาน ซึ่งเม็ดอัดที่ได้จะมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 15 มิลลิเมตร และความหนาประมาณ 1 มิลลิเมตร จากนั้นนำไปเผาซินเตอร์ต่อไป โดยการซินเตอร์แบบสองระยะดังที่กล่าวข้างต้นนั้นแสดงดังรูป 1 โดยออกแบบให้อุณหภูมิแรก ( $T_1$ ) อยู่ที่ 1100 องศาเซลเซียส และอุณหภูมิหลัง ( $T_2$ ) อยู่ระหว่าง 1200-1400 องศาเซลเซียส และเพื่อเป็นการเปรียบเทียบได้ทำการซินเตอร์แบบธรรมดาด้วยโดยให้อุณหภูมิในการเผาอยู่ที่ 1250-1450 องศาเซลเซียส ซึ่งการเผาทั้งสองแบบจะมีเวลาเผาเช่นกัน 2 ชั่วโมง และอัตราการขึ้น/ลงอุณหภูมิเป็น 5 องศาเซลเซียส/นาที่เท่ากัน นอกจากนี้ยังมีการเผาแซ่ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลานาน 1 ชั่วโมงด้วยเพื่อเป็นการเผาไล่ตัวประสาน (PVA) ออกไป



รูป 1 แสดงแผนภาพการซินเตอร์แบบสองระยะ

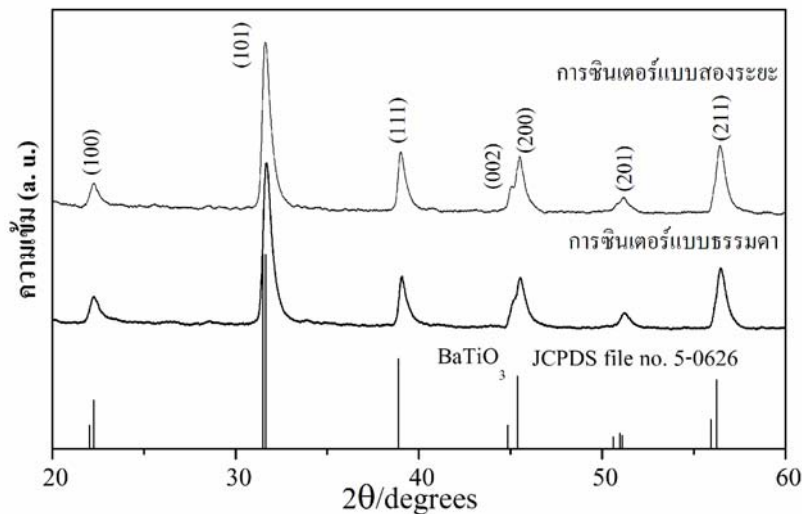
จากนั้นนำเม็ดเซรามิกทั้งหมดที่ผ่านการเผาซินเตอร์แล้วมาหาความหนาแน่นด้วยเทคนิคอาร์คิมิดีส พร้อมทั้งถ่ายภาพโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนรุ่น JEOL JSM-840A จากนั้นหาขนาดเกรนเฉลี่ยของเม็ดเซรามิกด้วยวิธี linear intercept แล้วทำการศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก BT ทั้งหมดต่อไป ซึ่งก่อนที่จะทำการวัดค่าไดอิเล็กทริกนั้นจะต้องเตรียมชิ้นงานให้พร้อม โดยเริ่มจากการขัดผิวหน้าของเซรามิกด้วยกระดาษทรายเบอร์ต่างๆ เพื่อให้ผิวหน้าของชิ้นงานขนานกันและเรียบเป็นเงา จากนั้นทำขั้วให้ชิ้นงานโดยใช้โลหะเงิน (Silver paste) ทาลงไปที่ผิวหน้าทั้งสองด้านของชิ้นงานแล้วนำไปเผาที่อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส เป็นเวลานาน 12 นาที นำไปวัดค่าคงที่ทางไดอิเล็กทริกด้วยเครื่อง HIOKI 3532-50 LCR meter โดยมีอัตราการเย็นตัวจากอุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส ไปยัง 25 องศาเซลเซียส อยู่ที่ 3 องศาเซลเซียส/นาที

### ผลการทดลองและวิจารณ์

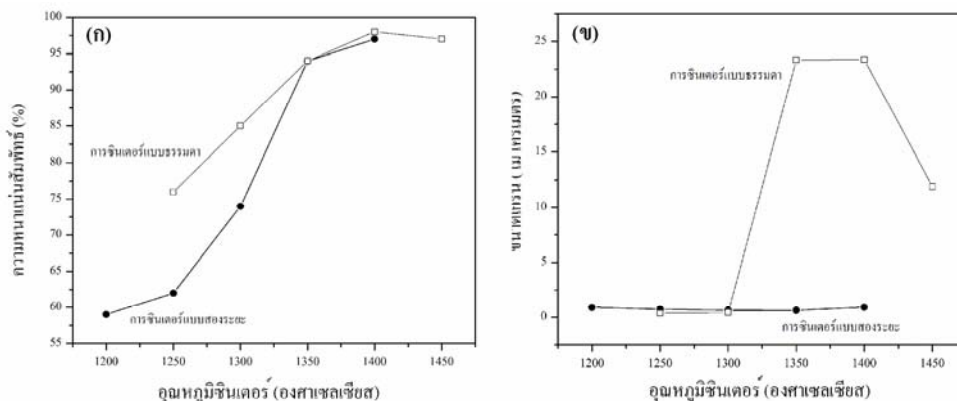
ผลการตรวจสอบเฟสที่เกิดขึ้นของเซรามิก BT ที่ผ่านการเผาแบบธรรมดาและแบบสองระยะแสดงด้วยแผนภาพ XRD ดังรูป 2 จากรูปจะเห็นว่าเซรามิก BT ที่ผ่านการเผาทั้งสองกรณีเป็นเฟสบริสุทธิ์ มีโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์ และไม่มีเฟสของสารที่ไม่ต้องการเกิดขึ้น ไม่ว่าจะเป็น  $Ba_2TiO_4$ ,  $BaTi_2O_5$  หรือ  $BaTi_3O_7$  (Berbenni, 2001; Lee, 2001; Maison, 2003) ที่มักจะพบในระหว่างกระบวนการเตรียม BT และเมื่อพิจารณากราฟ XRD พบว่าตำแหน่งของพีคที่เกิดขึ้นนั้นสอดคล้องกับเฟส  $BaTiO_3$  ในฐานข้อมูล JCPDS file no. 5-0626 ซึ่งมีโครงสร้างผลึกอยู่ในระบบเตตระโกนอล มี

สมมาตรแบบ  $P4/mm$  (no. 99) และมีค่า cell parameters  $a = 399.4$  pm และ  $c = 403.8$  pm (International Centre for Diffraction Data, 2002)

รูป 3 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นสัมพัทธ์และขนาดเกรนเฉลี่ยกับอุณหภูมิซินเตอร์ของเซรามิก BT ที่ผ่านการซินเตอร์แบบธรรมดาและแบบสองระยะ โดยที่การซินเตอร์แบบสองระยะนั้นให้อุณหภูมิแรกครั้งที่ 1100 องศาเซลเซียส เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง ส่วนอุณหภูมิที่สองนั้นอยู่ในช่วง 1200-1400 องศาเซลเซียส ซึ่งพบว่าค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ของเซรามิกที่ซินเตอร์แบบสองระยะเพิ่มขึ้นจาก 60% ไปเป็น 97% อย่างรวดเร็วเมื่ออุณหภูมิซินเตอร์เพิ่มขึ้น ในขณะที่ความหนาแน่นสัมพัทธ์ของเซรามิกที่ซินเตอร์แบบธรรมดาก็ค่อยๆ เพิ่มขึ้นจาก 77% ไปเป็น 98% เช่นกันดังแสดงในรูป 3(ก) สำหรับผลของอุณหภูมิซินเตอร์ต่อขนาดเกรนเฉลี่ยนั้นแสดงไว้ในรูป 3(ข) จากรูปจะเห็นว่าเซรามิกที่ซินเตอร์แบบธรรมดานั้นจะมีลักษณะของการเติบโตของเกรนผิดปกติ (abnormal grain growth) ที่อุณหภูมิซินเตอร์ ประมาณ 1350-1400 องศาเซลเซียส ซึ่งขนาดเกรนเฉลี่ยอยู่ที่ประมาณ 22 ไมโครเมตร โดยลักษณะการเติบโตผิดปกติของเกรนแบบนี้สามารถพบได้ในเซรามิก BT ทั่วไป สำหรับขนาดเกรนเฉลี่ยของเซรามิก BT ที่ผ่านการซินเตอร์แบบสองระยะนั้นขนาดเกรนไม่ได้เปลี่ยนแปลงมากนักอยู่ในช่วง 0.6-0.9 ไมโครเมตรและไม่มีลักษณะของการเติบโตผิดปกติของเกรนเกิดขึ้นเลย จากผลการทดลองนี้อาจกล่าวได้ว่าการซินเตอร์แบบสองระยะสามารถประดิษฐ์เซรามิก BT ที่มีเกรนขนาดเล็กได้

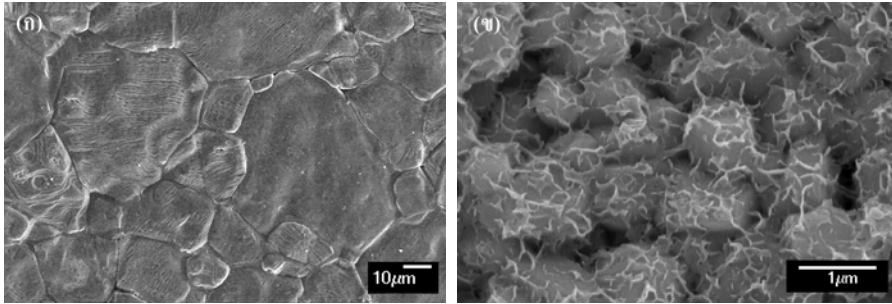


รูป 2 แสดงแผนภาพการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) ของเซรามิก BT ที่ผ่านการซินเตอร์แบบธรรมดาและแบบสองระยะ



**รูป 3** กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง (ก) ความหนาแน่นสัมพัทธ์ และ (ข) ขนาดเกรน กับ อุณหภูมิซินเตอร์ของเซรามิก BT ที่ผ่านการซินเตอร์แบบธรรมดาและแบบสองระยะ

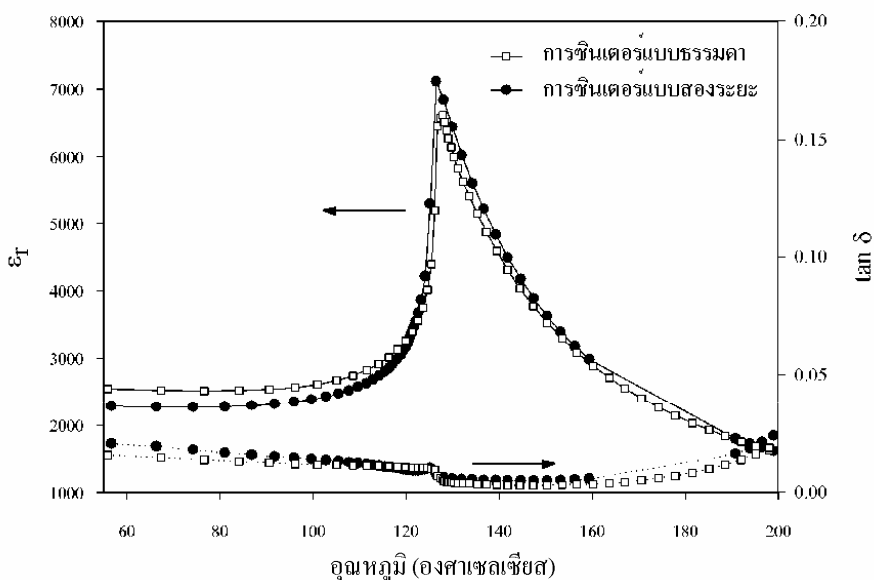
จากนั้นทำการเลือกเม็ดเซรามิกที่ผ่านการซินเตอร์แล้วให้ค่าความหนาแน่นสูงที่สุดซึ่งก็คือ เซรามิกที่ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1400 องศาเซลเซียส สำหรับการซินเตอร์ทั้งสองแบบมาตรวจสอบ ลักษณะโครงสร้างจุลภาคด้วยเทคนิค SEM ซึ่งลักษณะโครงสร้างจุลภาคของเซรามิกที่ผ่านการซินเตอร์แบบธรรมดาและแบบสองระยะได้แสดงไว้ในรูป 4(ก) และ 4(ข) ตามลำดับ จากรูปจะเห็นว่า เซรามิกที่ผ่านกระบวนการซินเตอร์ที่แตกต่างกันก็จะมีลักษณะโครงสร้างจุลภาคที่ต่างกันอย่างชัดเจน เซรามิกที่ซินเตอร์แบบธรรมดามีลักษณะของเกรนที่เติบโตผิดปกติ (Abnormal grain growth) เกิดขึ้นโดยที่เกรนมีขนาดใหญ่ที่สุดถึง ~50 ไมโครเมตร ซึ่งเป็นผลมาจากการจัดเรียงตัวใหม่ของผลึก (Recrystallization) และการแกว่งของสัดส่วนองค์ประกอบ (Stoichiometric compositions) ในระหว่างกระบวนการซินเตอร์ (Hur, 1998; Jaffe, 1971) สำหรับเซรามิกที่ซินเตอร์แบบสองระยะนั้น ประกอบด้วยเกรนที่มีขนาดเล็กและมีรูพรุนกระจายตัวอยู่ตามผิวหน้าของเซรามิกอย่างสม่ำเสมอ มีขนาดเกรนเฉลี่ยอยู่ที่ 0.92 ไมโครเมตร นอกจากนี้ยังพบว่าโครงสร้างจุลภาคที่มีลักษณะคล้ายเส้น (Whisker-like shape) วางตัวอยู่ทั่วบริเวณผิวหน้าของเกรนของเซรามิก BT โดยเส้นวิสเกอร์ดังกล่าวนี้ มีความยาวประมาณ 300-500 นาโนเมตร และหนาประมาณ 10 นาโนเมตร ซึ่งกลไกการเติบโตของโครงสร้างจุลภาคของเซรามิก BT แบบนี้ยังไม่สามารถอธิบายได้อย่างชัดเจน แต่อย่างไรก็ตาม ก็มีรายงานในเอกสารทางวิชาการที่กล่าวว่ามีลักษณะโครงสร้างจุลภาคที่หลากหลายของเซรามิก BT นั้น ขึ้นอยู่กับอัตราการเติบโตของเกรนในระนาบที่ต่างกันเป็นสำคัญ (Lin *et al.*, 2000) นอกจากนี้ กระบวนการซินเตอร์และสิ่งแวดล้อมในระหว่างการเติบโตของเกรนก็เป็นตัวแปรสำคัญอย่างยิ่งต่อการก่อตัวของโครงสร้างจุลภาคเช่นกัน (German, 1996)



**รูป 4** แสดงลักษณะโครงสร้างจุลภาคของเซรามิก BT ที่ผ่านการซินเตอร์ (ก) แบบธรรมดาและ (จ) แบบสองระยะ

สำหรับการเกิดเซรามิกที่มีเกรนขนาดเล็กเมื่อผ่านการเผาซินเตอร์แบบสองระยะนั้นสามารถอธิบายได้โดยอาศัยความเป็นไปได้ที่จะเกิดการแน่นตัวโดยไม่มีการเติบโตของเกรนเกิดขึ้น ซึ่งเชื่อว่าเป็นผลมาจากการเคลื่อนที่ของขอบเกรนน้อยลงในขณะเดียวกันก็มีการควบคุมการแพร่ระหว่างขอบเกรนให้ทำงานคงที่ ซึ่งค่าพลังงานจลน์และแรงขับเคลื่อนในระหว่างการเติบโตของเกรนในการซินเตอร์ระยะที่สองได้ถูกวิเคราะห์และพิสูจน์โดย Chen และ Wang (2000) ในงานวิจัยเรื่องการซินเตอร์แบบสองระยะที่มีการรายงานมาก่อนหน้านี้ (Chen and Wang, 2000) ซึ่งจากงานวิจัยของกลุ่มนี้ได้กล่าวไว้ว่า การเติบโตของเกรนที่น้อยลงจะเกิดในระยะสุดท้ายของกระบวนการซินเตอร์ ซึ่งเป็นผลมาจากความแตกต่างของพลังงานจลน์ในการแพร่ระหว่างขอบเกรนและการเคลื่อนที่ของขอบเกรนเป็นสำคัญ

สมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก BT นั้นแท้จริงแล้วจะขึ้นอยู่กับขนาดเกรนเป็นสำคัญ (Arlt, 1985; Kim and Han, 2004; Kinoshita and Yamaji, 1976) ดังเช่นที่กล่าวไปแล้วข้างต้น โดยที่เมื่อเกรนมีขนาดเล็กกว่า 1 ไมโครเมตร จะมีค่าคงที่ทางไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิห้องสูงกว่าปกติ ส่วนที่อุณหภูมิคูรี กราฟจะลักษณะกว้างและแบนดังเช่นที่พบในเซรามิก BT ทั่วไป (Choi and Kim, 1992) ดังนั้นอาจกล่าวได้ว่าการควบคุมขนาดเกรนของเซรามิกระหว่างกระบวนการซินเตอร์นั้นเป็นสิ่งที่สำคัญมากสำหรับค่าคงที่ทางไดอิเล็กทริกของเซรามิก BT ในงานวิจัยนี้ได้แสดงไว้ในรูป 5 ซึ่งจากรูปจะเห็นว่าลักษณะกราฟไดอิเล็กทริกของเซรามิกที่ผ่านการซินเตอร์แบบสองระยะให้ค่าคงที่ทางไดอิเล็กทริกสูงกว่าเซรามิกแบบดั้งเดิมเล็กน้อย ณ อุณหภูมิคูรี ในขณะที่อุณหภูมิคูรีมีค่าใกล้เคียงกัน ยิ่งไปกว่านั้นยังพบว่าลักษณะของกราฟค่าคงที่ทางไดอิเล็กทริกเป็นลักษณะพีคแหลมฐานแคบซึ่งแสดงถึงการเปลี่ยนเฟสระยะที่หนึ่ง (First-order transition) ซึ่งแตกต่างจากกราฟค่าคงที่ทางไดอิเล็กทริกที่ได้จากเซรามิก BT ที่มีเกรนขนาดเล็กทั่วไป



**รูป 5** กราฟแสดงค่าคงที่ทางไดอิเล็กทริก (Dielectric constant) และค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริก (Dielectric loss) ที่ความถี่ 10 kHz ของเซรามิก BT ที่ผ่านการซินเตอร์แบบธรรมดาและแบบสองระยะ

อย่างไรก็ตามการที่ค่าคงที่ทางไดอิเล็กทริกของเซรามิก BT ที่ผ่านการเผาซินเตอร์ที่แตกต่างกันให้ค่าไม่แตกต่างกันอย่างชัดเจนแม้ว่าขนาดเกรนจะแตกต่างกันมากคาดว่าเกิดจากอุณหภูมิที่ใช้ในการซินเตอร์แบบสองระยะในงานวิจัยนี้อาจไม่มากพอที่จะก่อให้เกิดแรงขับเคลื่อนที่ทำให้เกิดการแน่นตัวได้อย่างสมบูรณ์ นอกจากนี้โครงสร้างจุลภาคของเซรามิก (รูป 4(ข)) ยังมีความพรุนสูงซึ่งรูพรุนเหล่านี้อาจเป็นสาเหตุหลักที่ทำให้ค่าคงที่ทางไดอิเล็กทริกสำหรับเซรามิกที่มีเกรนขนาดเล็กต่ำกว่าที่ควรจะเป็น อย่างไรก็ตาม การเพิ่มอุณหภูมิในการเผาของการซินเตอร์แบบสองระยะให้สูงขึ้นนั้นเป็นไปได้ยากสำหรับงานวิจัยนี้ เนื่องจากมีข้อจำกัดของเครื่องมือที่ใช้ แต่กระนั้น เมื่อพิจารณาสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิกที่ผ่านการซินเตอร์ทั้งสองแบบโดยละเอียดพบว่าค่าคงที่ทางไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิห้องมีค่าประมาณ 2000 ซึ่งพบว่ามีความมากกว่าค่าไดอิเล็กทริกที่พบในงานวิจัยอื่นๆ ที่เคยรายงานมา (Chaisan, 2005; Kim and Han, 2004)

### สรุปผลการทดลอง

การซินเตอร์แบบสองระยะเป็นอีกทางเลือกหนึ่งนอกเหนือจากการซินเตอร์แบบดั้งเดิม เนื่องจากเป็นเทคนิคที่ง่าย ประหยัดเวลา สิ้นเปลืองค่าใช้จ่ายน้อย เหมาะสำหรับการพัฒนาใช้ใน



อุตสาหกรรม โดยจากการทดลองพบว่าเซรามิก BT ที่ได้มีความหนาแน่นสูง (97%) ให้ค่าคงที่ทางไดอิเล็กทริกสูงกว่าการซินเตอร์แบบดั้งเดิมเล็กน้อย ณ อุณหภูมิคูรี และไม่พบการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิคูรีของเซรามิกดังกล่าวด้วย นอกจากนี้แล้วยังพบว่าเทคนิคดังกล่าวสามารถเตรียมเซรามิก BT ให้มีเกรนที่สม่ำเสมอขนาดน้อยกว่า 1 ไมโครเมตร ซึ่งเป็นการยากที่จะพบในเซรามิกที่ผ่านการซินเตอร์แบบดั้งเดิม

### กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับการสนับสนุนจาก สำนักงานกองทุนสนับสนุนงานวิจัย (สกว.) และ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

### เอกสารอ้างอิง

- Arlt, G., Hennings, D. and With, G. (1985). Dielectric Properties of Fine-Grained Barium Titanate Ceramics. *Journal of Applied Physics*, 58, 1619-1625.
- Berbenni, V., Marini, A. and Bruni, G. (2001). Effect of Mechanical Milling on Solid State Formation of  $\text{BaTiO}_3$  from  $\text{BaCO}_3$ - $\text{TiO}_2$  (Rutile) Mixtures. *Thermochimica acta*, 374, 151-158.
- Chaisan, W., Yimmirun, R., Ananta, S. and Cann, D. P. (2005). Dielectric Properties of Solid Solutions in the Lead Zirconate Titanate-Barium Titanate System Prepared by a Modified Mixed-Oxide Method. *Materials Letters*, 59, 3732-3737.
- Chen, I. W. and Wang, X. H. (2000). Sintering Dense Nanocrystalline Ceramics without Final-Stage Grain Growth. *Nature*, 404, 168-171.
- Choi, J. S. and Kim, H. G. (1992). Influence of Stoichiometry and Impurity on the Sintering Behaviour of Barium Titanate Ceramics. *Journal of Materials Science*, 27, 1285-1290.
- German, R. M. (1996). *Sintering Theory and Practice*. New York: Wiley.
- Halder, N., Chattopadhyay, D., Sharma, A. D., Saha, D., Sen, A. and Maiti, H. S. (2001). Effect of Sintering Atmosphere on the Dielectric Properties of Barium Titanate Based Capacitors. *Materials Research Bulletin*, 36, 905-913
- Hur, S. H., Lee, J. K., Park, K. W., Hong, K. S. and Park, S. J. (1998). Relationship between Microstructure and Properties of Semi-Conducting Barium Titanate Prepared by a Semi-Alkoxide Route. *Materials Letters*, 35, 78-84.

- Jaffe, B., William, R. C. and Jaffe, H. (1971). *Piezoelectric Ceramics*. London: Academic Press.
- Jcpds-Icdd Card No. 5-0626. (2002). *International Centre for Diffraction Data*.
- Kahn, M. (1971). Preparation of Small-Grained and Large-Grained Ceramics from Nb-Doped  $\text{BaTiO}_3$ . *Journal of the American Ceramic Society*, 54, 452-454.
- Kim, H. T. and Han, Y. H. (2004). Sintering of Nanocrystalline  $\text{BaTiO}_3$ . *Ceramic International*, 30, 1719-1723.
- Kinoshita, K. and Yamaji, A. (1976). Grain Size Effects on Dielectric Properties in Barium Titanate Ceramics. *Journal of Applied Physics*, 47, 371-373.
- Lee, J. K., Hong, K. S. and Jang, J. W. (2001). Roles of Ba/Ti Ratios in the Dielectric Properties of  $\text{BaTiO}_3$  Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 84, 2001-2006.
- Lin, M. H., Chou, J. F. and Lu, H. Y. (2000). The Rate-Determining Mechanism in the Sintering of Undoped Nonstoichiometric Barium Titanate. *Journal of the European Ceramic Society*, 20, 517-526.
- Maison, W., Kleeberg, R., Heimann, R. and Phanichphant, S. (2003). Phase Content, Tetragonality, and Crystallite Size of Nanoscaled Barium Titanate Synthesized by the Catecholate Process: Effect of Calcination Temperature. *Journal of the European Ceramic Society*, 23, 127-132.
- Moulson, A. J. and Herbert, J. M. (2003). *Electroceramics: Materials, Properties, Applications* (2<sup>nd</sup> ed.). Chichester: John Wiley & Sons Ltd.
- Stojanovic, B. D., Foschini, C. R., Zaghet, M. A., Veira, F. O. S., Peron, K. A., Cilense, M., et al. (2003). Size Effect on Structure and Dielectric Properties of Nb-Doped Barium Titanate. *Journal of Materials Processing Technology*, 113-114, 802-806.
- Tiwari, V. S., Singh, N. and Pandey, D. (1994). Structure and Properties of  $(\text{Ba,Ca})\text{TiO}_3$  Ceramics Prepared Using  $(\text{Ba,Ca})\text{CO}_3$  Precursors: I. Crystallographic and Microstructural Studies. *Journal of the American Ceramic Society*, 77, 1813-1818.
- Xu, Y. (1991). *Ferroelectric Materials and Their Applications*. Elsevier Science Publishers.
- Yamaji, A., Enomoto, Y., Kinoshita, K. and Murakami, T. (1977). Preparation, Characterization, and Properties of Dy-Doped Small-Grained  $\text{BaTiO}_3$  Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 60, 97-101.