

**อิทธิพลของอัตราการให้ความร้อนต่อความแน่นตัว และค่าความแข็งแบบวิกเกอร์
ของเซรามิกเลดเซอร์โคเนตไททาเนต**

ชมพูนุช พืชมวก

**Influence of heating rate on densification and Vickers hardness
of lead zirconate titanate ceramics**

Chompoonuch Puchmark

ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น จังหวัดขอนแก่น 40000

Corresponding author. E-mail: chompoonuchp@nu.ac.th

บทคัดย่อ

ในงานวิจัยนี้ ได้เตรียมเซรามิกเลดเซอร์โคเนตไททาเนตโดยวิธีมีกซ์ออกไซด์ ไล่ตะกั่ว ออกไซด์ให้เพิ่มร้อยละ 3 โดยโมล ตั้งแต่การเตรียมผงก่อนการแคลไซน์ นำไปเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1150 และ 1200 °C เป็นเวลา 6 ชั่วโมง โดยแปรค่าอัตราการให้ความร้อนเป็น 3, 5 และ 10 °C/นาที ศึกษาถึงอิทธิพลของอัตราการให้ความร้อนต่อสมบัติของเซรามิกเลดเซอร์โคเนตไททาเนต พบว่าเซรามิกที่ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1200 °C นั้น มีความแน่นตัว สภาพยอมสัมพัทธ์ และค่าความแข็งแบบวิกเกอร์ เพิ่มขึ้นเมื่ออัตราการให้ความร้อนลดลง ส่วนเซรามิกที่ซินเตอร์ ณ อุณหภูมิ 1150 °C นั้น ให้ผลในแนวโน้มนั้นเหมือนกันแต่ค่าไม่เด่นชัดเท่าใดนัก

คำสำคัญ: เลดเซอร์โคเนตไททาเนต ความแข็งแบบวิกเกอร์ อัตราการให้ความร้อน

Abstract

In this work, lead zirconate titanate ceramics were prepared by conventional mixed oxide method. Excess PbO of 3 mol% was introduced prior to powder calcination. The sintering were carried out at 1150 and 1200 °C for 6 h with heating rate of 3, 5 and 10 °C/min. Influence of heating rate on the properties of lead zirconate titanate ceramics were investigated. It was found that densification, relative permittivity, and Vickers hardness for the sample sintered at 1200 °C were improved significant by decreasing the heating rate. However, the densification behavior and other properties of the samples sintered at 1150 °C were not much improved by the heating rate.

Key words: lead zirconate titanate, Vickers hardness, heating rate

บทนำ

เซรามิกเลดเซอร์โคเนตไททานเนต ($\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$; PZT) เป็นวัสดุที่รู้จักกันดีในการนำไปประยุกต์ใช้เป็นตัวตรวจวัด (sensor) ตัวขับเคลื่อน (actuator) เนื่องจากเป็นวัสดุที่มีค่าสภาพยอมสัมพัทธ์และสมบัติเพียโซอิเล็กทริกที่ดีมาก (Moulson and Herbert, 2003) เซรามิก PZT มีค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ และสมบัติเพียโซอิเล็กทริกสูงที่สุด ณ รอยต่อเฟสที่มีสัณฐานเหมือนกัน (Morphotropic phase boundary: MPB) ซึ่งมีอัตราส่วนระหว่าง PZ:PT เป็น 52:48 (Jaffe *et al.*, 1997) สมบัติเด่นต่างๆของเซรามิก PZT ที่เลือกนำมาใช้ประโยชน์นั้น ประสิทธิภาพในการใช้งานนอกจากจะขึ้นกับชนิดคุณภาพของสารตั้งต้นแล้ว วิธีการเตรียม และกระบวนการผลิตก็มีอิทธิพลต่อสมบัติของเซรามิกที่เตรียมได้เป็นอย่างมาก (Vittayakorn *et al.*, 2004; Liou, 2004; Puchmark *et al.*, 2004) ในส่วนของกระบวนการเตรียม เช่น อุณหภูมิในการเผาซินเตอร์ เวลาในการแช่ และอัตราการให้ความร้อน ต่างก็มีผลต่อสมบัติของเซรามิก (Kingson and Clark, 1983; Ryu *et al.*, 2001) Ryu และคณะพบว่าความหนาแน่น และสมบัติเพียโซอิเล็กทริกของ PZT บริสุทธิ์ มีค่ามากขึ้นเมื่อเพิ่มอัตราการให้ความร้อน (Ryu *et al.*, 2001) การให้อัตราความร้อนสูงขึ้นทำให้ลดการระเหยของตะกั่วที่สูญเสียไป เป็นผลให้มีความหนาแน่นเพิ่มขึ้น อย่างไรก็ตามยังไม่ค่อยมีรายงานเกี่ยวกับผลของอัตราการให้ความร้อนต่อการเปลี่ยนเฟส และค่าความแข็งเมื่อเพิ่มปริมาณตะกั่วออกไซด์ ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงมุ่งไปที่ความหนาแน่น การเปลี่ยนเฟส และค่าความแข็งแบบวิกเกอร์ของ PZT เมื่อมีปริมาณตะกั่วออกไซด์เพิ่มขึ้น

ระเบียบวิธีการวิจัย

เตรียมเซรามิก PZT โดยวิธีมิกซ์ออกไซด์ สารตั้งต้นที่ใช้ได้แก่ ตะกั่วออกไซด์ (PbO) เซอร์โคเนียมไดออกไซด์ (ZrO₂) และไททานเนียมไดออกไซด์ (TiO₂) โดยชั่งตะกั่วออกไซด์ให้เพิ่มจากที่คำนวณได้ร้อยละ 3 โดยโมล ทำการบดผสมเปียกเป็นเวลา 24 ชั่วโมง โดยใช้ลูกบดเซอร์โคเนียเป็นตัวบด และใช้เอซิลแอลกอฮอล์เป็นตัวช่วยกระจายตัวของอนุภาค แล้วเผาแคลไซน์ ที่อุณหภูมิ 750 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ด้วยอัตราการให้ความร้อน 10 °C/นาที ทำการอัดขึ้นรูปให้เป็นแผ่นกลม (disk) แล้วเผาซินเตอร์ ที่อุณหภูมิ 1150 และ 1200 °C เป็นเวลา 6 ชั่วโมง แปรค่าอัตราการให้ความร้อนเป็น 3, 5 และ 10 °C/นาที หากค่าความหนาแน่นด้วยวิธีอาร์คิมิดีส (Archimedes method) ตรวจสอบเฟสของเซรามิกโดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) ศึกษาลักษณะโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) หาขนาดของเกรนเฉลี่ยโดยวิธีจุดตัดบนเส้นตรง (linear interception) สำหรับการวัดค่าทางไฟฟ้า นั้น ใช้เครื่อง LCR meter วัดค่าความจุไฟฟ้าของเซรามิกแล้วคำนวณเป็นค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (ϵ_r) โดยนำเม็ดเซรามิกขัดผิวหน้าให้ได้ระนาบแล้วทำขั้วด้วยกาวเงิน แปรค่าอุณหภูมิในการวัดตั้งแต่อุณหภูมิห้องถึง 425 °C ด้วยอัตราการให้ความร้อน 3 °C/นาที การคำนวณค่าสภาพยอมสัมพัทธ์จากค่าความจุไฟฟ้าแสดงดังสมการ (1)

$$\epsilon_r = \frac{tC}{\epsilon_0 A} \tag{1}$$

เมื่อ ϵ_r คือ ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ของชิ้นงาน

ϵ_0 คือ ค่าสภาพยอมของสุญญากาศมีค่าประมาณ 8.854×10^{-15} F/mm

C คือ ค่าความจุไฟฟ้า

t คือ ความหนาของชิ้นงาน

A คือ พื้นที่หน้าตัดของชิ้นงาน

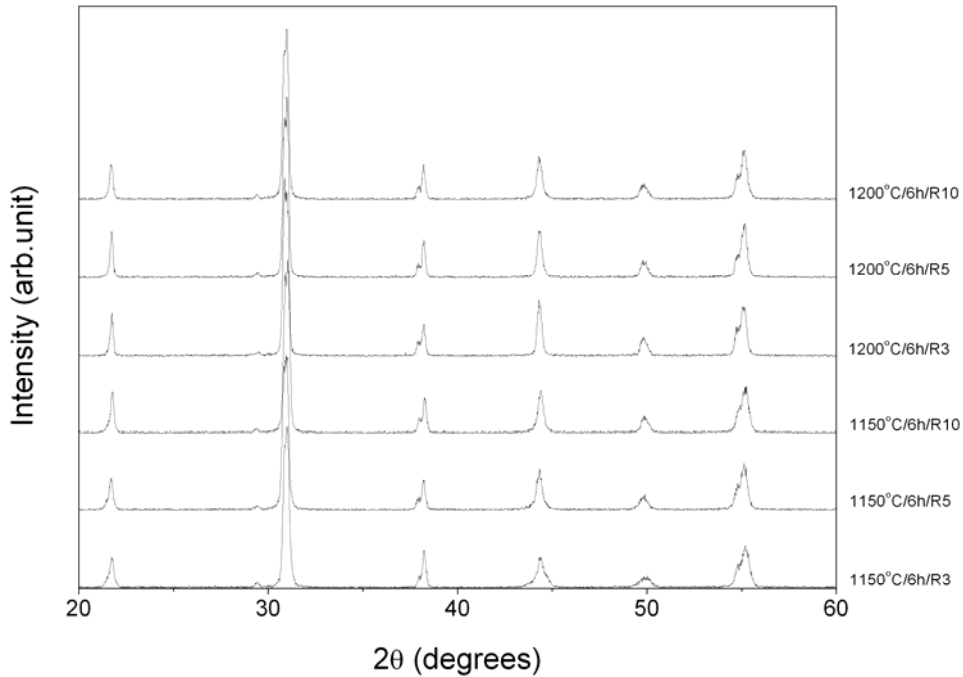
ศึกษาค่าความแข็งโดยใช้เครื่องวัดค่าความแข็งจุลภาคแบบวิกเกอร์ (Vickers microhardness) กดลงบนผิวหน้าของเซรามิกที่ขัดจนเงาเป็นกระจก โดยทำการกด 10 จุดต่อชิ้นงาน ใช้ load ในการกด 300 กรัม และ 500 กรัม แล้วคำนวณความแข็งแบบวิกเกอร์ (Instructure Manual, Matsuzawa Seiki Co., LTD.) ดังสมการ (2)

$$H_V = 0.1891 \left(\frac{P}{d^2} \right) \tag{2}$$

เมื่อ H_V คือค่าความแข็งในหน่วยของวิกเกอร์ (kg/mm^2), P คือ โหลดที่ให้แก่หัวกด (N) และ

d คือค่าความยาวเฉลี่ยของเส้นทแยงมุมของรอยกด (mm)

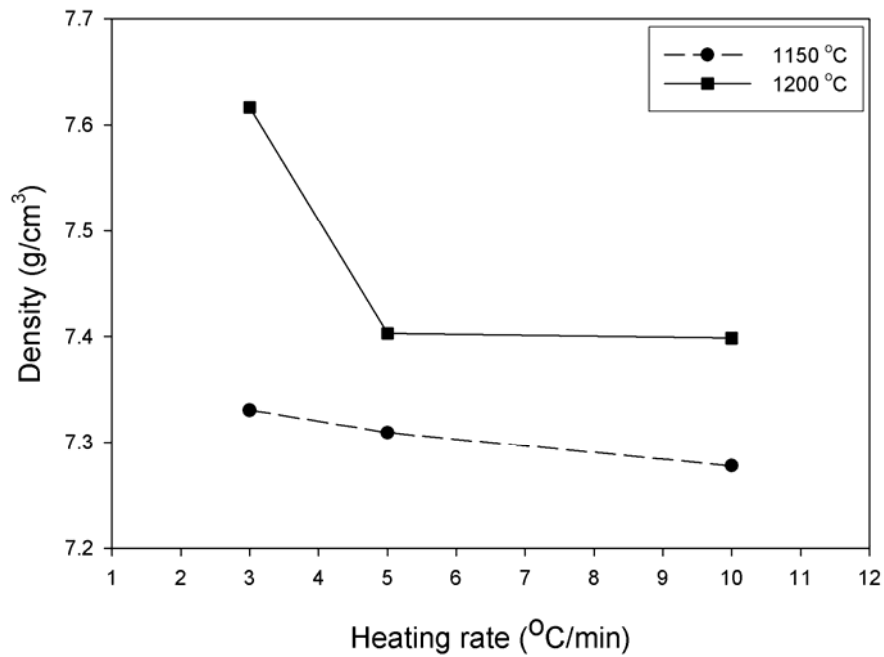
ผลการทดลองและการอภิปรายผล



รูป 1 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของเซรามิก PZT ที่เผาซินเตอร์ด้วยเงื่อนไขต่างๆ

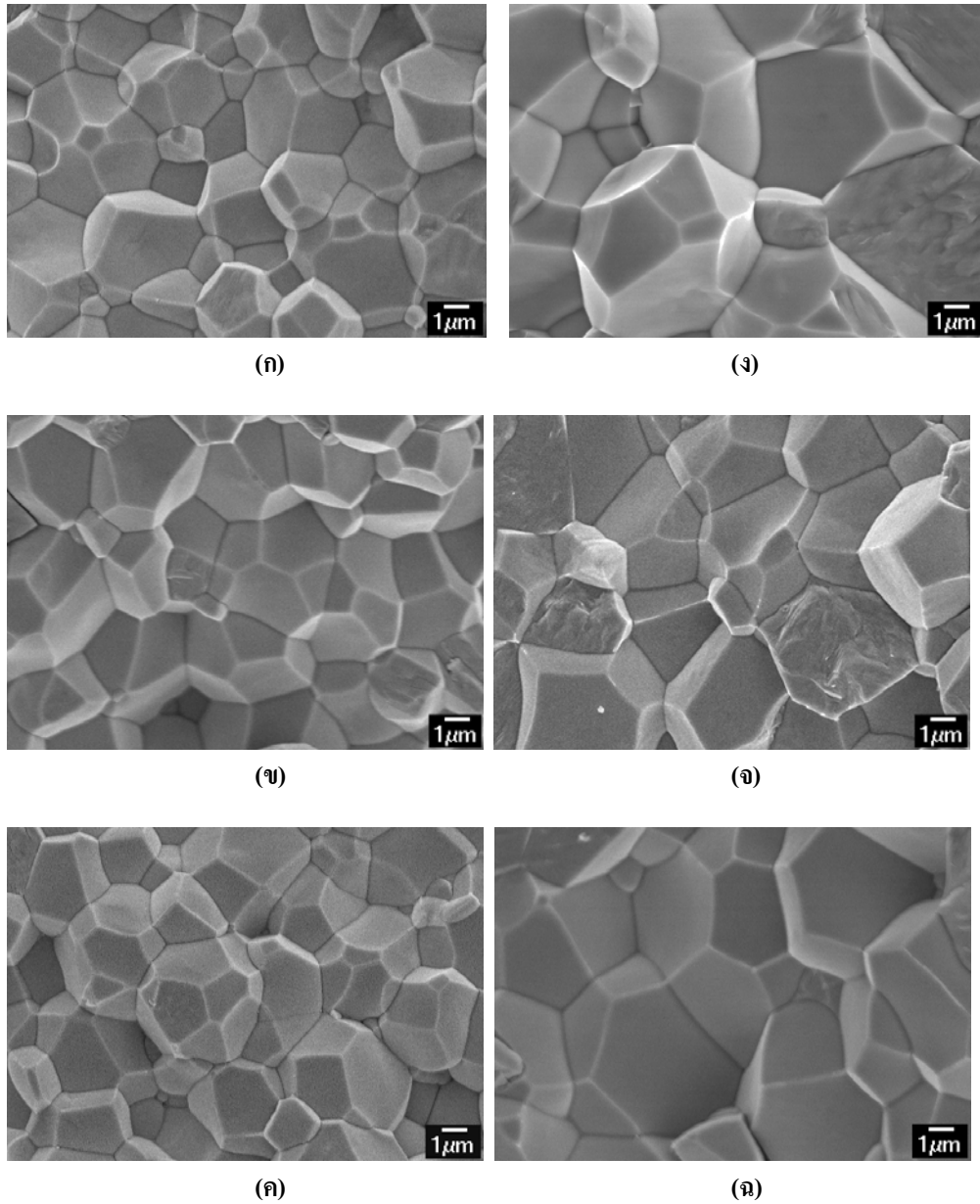
ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของเซรามิกเลดเซอร์โคเนตไททานเนตที่เผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1150 และ 1200 °C ด้วยอัตราการให้ความร้อนต่างๆ แสดงดังรูป 1 พบว่าทุกเงื่อนไขเป็นเฟสบริสุทธิ์ทั้งหมด สอดคล้องกับเฟสของ PZT ในฐานข้อมูลหมายเลข 33-0784 (Powder Diffraction File, 2000) และจะเห็นว่าเซรามิกที่เผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1200 °C นั้น พีคที่ได้มีความคมชัดกว่า ซึ่งให้เห็นว่าเซรามิกที่เผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิสูงกว่านั้นมีการเป็นผลึกที่ดี

รูป 2 แสดงถึงผลของอัตราการให้ความร้อนต่อความหนาแน่นของเซรามิก โดยความหนาแน่นของเซรามิกที่เผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1200 °C มีค่าลดลงอย่างมีนัย เมื่อเพิ่มอัตราการให้ความร้อน เซรามิกที่เผาด้วยอัตราการให้ความร้อน 3 °C/นาทิจมีค่าความหนาแน่น 7.62 g/cm³ และมีค่าลดลงจนถึง 7.40 g/cm³ เมื่ออัตราการให้ความร้อนเป็น 10 °C/นาทิจ ส่วนความหนาแน่นของเซรามิกที่เผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1150 °C นั้นมีค่าต่ำกว่านี้และมีค่าใกล้เคียงกัน ซึ่งชี้ให้เห็นว่าเซรามิกที่เผาซินเตอร์ด้วยการให้ความร้อนอย่างรวดเร็ว นั้นมีความพรุนมากกว่าจึงมีความแน่นตัวน้อย



รูป 2 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกับอัตราการให้ความร้อนของเซรามิก PZT ที่เผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1150 และ 1200 °C เมื่อแปรค่าอัตราการให้ความร้อน

Ryu และคณะได้ทำการศึกษาผลของอัตราการให้ความร้อนต่อสมบัติของเซรามิก PZT บริสุทธิ์ (Ryu *et al.*, 2001) พบว่าความหนาแน่นของเซรามิกเพิ่มขึ้นเมื่ออัตราการให้ความร้อนสูงขึ้น เนื่องจากการระเหยของตะกั่วออกไซด์ลดลงเมื่ออัตราการให้ความร้อนเร็วขึ้น สำหรับงานวิจัยนี้ ผลการทดลองไม่ไปเป็นตามการทดลองที่ผ่านมาเพราะมีการเพิ่มปริมาณตะกั่วออกไซด์ร้อยละ 3 โดยโมล ตั้งแต่การผสมสารตั้งต้นทำให้เกิดเฟสของเหลว (liquid phase) ในระหว่างการเผาซินเตอร์ช่วยให้เกิดการแน่นตัวและลดการสูญเสียตะกั่วออกไซด์ ผลของการแน่นตัวนั้นมาจากการจัดเรียงตัวใหม่ของอนุภาคภายใต้อิทธิพลของแรงดึงตามรูเล็ก (capillary forces) และอุครูปุนด้วยเฟสของเหลว (Rhim *et al.*, 2000) การให้อัตราความร้อนอย่างช้าๆ ทำให้เฟสของเหลวคงอยู่นานขึ้น จึงเสริมให้เกิดการจัดเรียงตัวใหม่ของอนุภาคและการอุครูปุน ทำให้เซรามิกมีความแน่นตัวเพิ่มขึ้น



รูป 3 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดที่บริเวณรอยหักของเซรามิก PZT ที่เผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1150 และ 1200 °C ที่อัตราการให้ความร้อนต่างๆ กัน:(ก) 1150 °C, 3 °C/นาที (ข) 1150 °C, 5 °C/นาที (ค) 1150 °C, 10 °C/นาที (ง) 1200 °C, 3 °C/นาที (จ) 1200 °C, 5 °C/นาที และ (ฉ) 1200 °C, 10 °C/ นาที

รูป 3 แสดงถึงลักษณะเกรนของเซรามิก PZT ที่ถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด เมื่อเปรียบเทียบกับขนาดของเกรนที่เผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1150 กับ 1200 °C แล้วจะเห็นได้ชัดว่า เซรามิกที่เผาด้วยอุณหภูมิซินเตอร์ 1200 °C มีขนาดของเกรนเฉลี่ยที่ใหญ่กว่า อย่างไรก็ตามยังไม่พบความสัมพันธ์ระหว่างขนาดของเกรนเฉลี่ยกับอัตราการให้ความร้อน

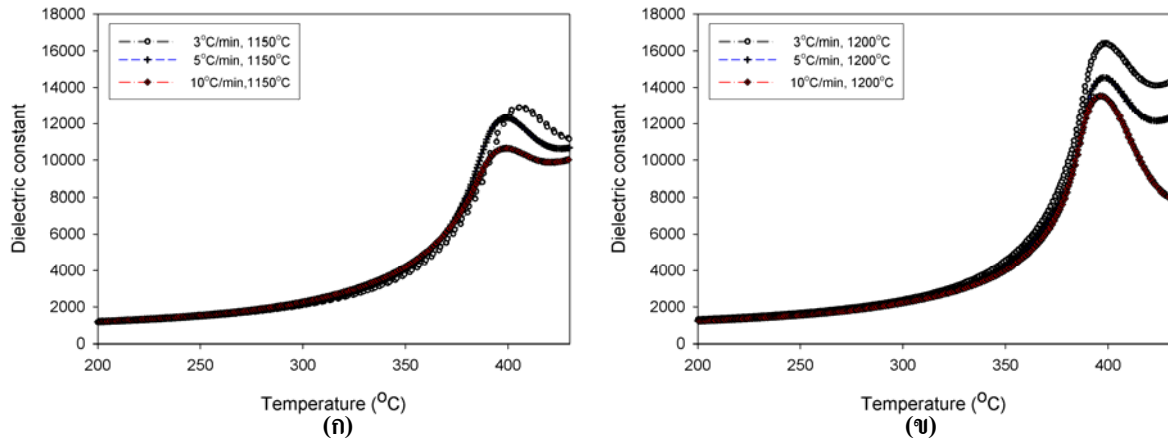
ขนาดของเกรนเฉลี่ย ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ และอุณหภูมิคูรี (อุณหภูมิที่เกิดการเปลี่ยนเฟส) ของเซรามิก PZT ในงานวิจัยนี้ ดังตาราง 1

ตาราง 1 ขนาดของเกรนเฉลี่ย สภาพยอมสัมพัทธ์ และอุณหภูมิคูรี ของเซรามิก PZT ที่เงื่อนไขการเผาซินเตอร์ต่างๆ

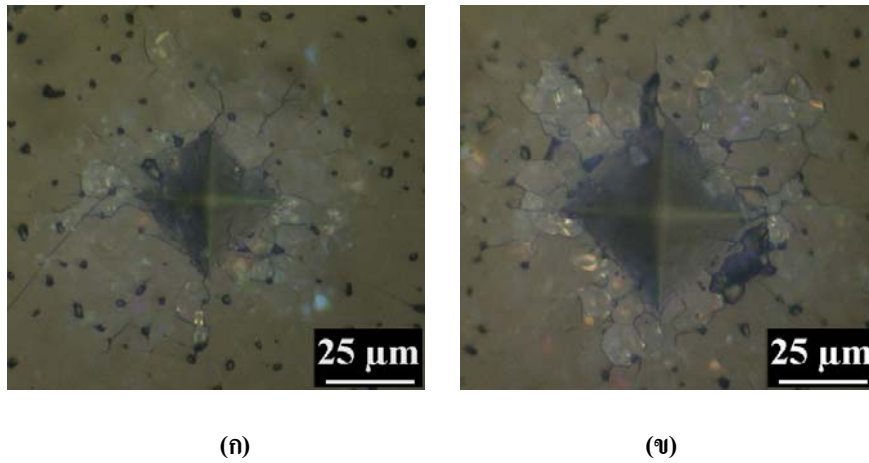
เงื่อนไขการเผาซินเตอร์		ขนาดเกรนเฉลี่ย (μm)	สภาพยอมสัมพัทธ์	อุณหภูมิคูรี ($^{\circ}\text{C}$)
อุณหภูมิซินเตอร์ ($^{\circ}\text{C}$)	อัตราการให้ความร้อน ($^{\circ}\text{C}/\text{นาที}$)			
1150	3	2.84	12,900	402
1150	5	3.18	12,300	399
1150	10	2.92	10,600	399
1200	3	4.01	16,400	398
1200	5	3.80	14,500	398
1200	10	3.78	13,500	396

กราฟของสภาพยอมสัมพัทธ์เทียบกับอุณหภูมิแสดงดังรูป 4 โดยค่าสูงสุดของสภาพยอมสัมพัทธ์ และอุณหภูมิคูรี (อุณหภูมิที่เกิดการเปลี่ยนเฟส) ที่อัตราการให้ความร้อนต่างๆ ของเซรามิกที่เผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1150 และ 1200 °C ดังตาราง 1 ซึ่งจะเห็นว่าอุณหภูมิคูรีลดลงเล็กน้อยเมื่อเพิ่มอัตราการให้ความร้อนทั้งเซรามิกที่เผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1150 และ 1200 °C และมีค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ลดลงด้วย ยิ่งไปกว่านั้นยังพบว่าเซรามิกที่เผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1200 °C มีค่าสภาพยอมสัมพัทธ์สูงกว่าเมื่อเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิซินเตอร์ 1150 °C ซึ่งสอดคล้องกับค่าความหนาแน่นของเซรามิก จะเห็นว่าเซรามิกที่มีความหนาแน่นมากกว่าจะมีค่าสภาพยอมสัมพัทธ์สูงกว่า

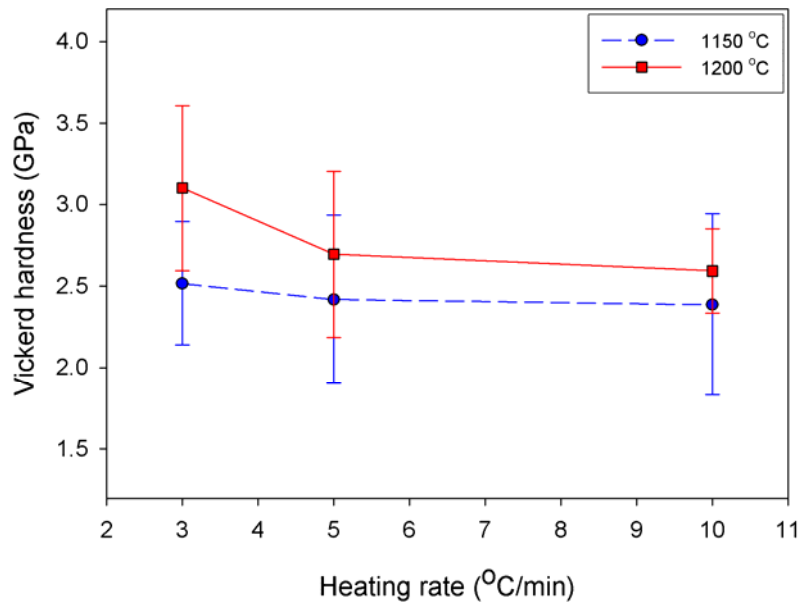
รูป 5 แสดงภาพถ่ายรอยกดแบบวิกเกอร์บนผิวหน้าของสารเซรามิก PZT ที่ใช้ load ในการกดที่ต่างกัน ซึ่งจะเป็นรอยบุ๋มของหัวกดมีขนาดต่างกันตาม load ที่กด วัดค่าเส้นทแยงมุมของรอยกดทั้งสองด้าน หาค่าเฉลี่ยของเส้นทแยงมุม เพื่อนำไปหาค่าความแข็งแบบวิกเกอร์ ซึ่งแต่ละชิ้นงานจะกด 10 จุด เพื่อให้ได้ค่าความแข็งในบริเวณต่างๆ กัน แล้วนำมาหาค่าความแข็งเฉลี่ยของชิ้นงานนั้น



รูป 4 สภาพยอมสัมพัทธ์เทียบกับอุณหภูมิของเซรามิก PZT ที่อัตราการให้ความร้อนต่างๆ เฝ้าซินเตอร์ที่อุณหภูมิ: (ก) 1150 °C และ (ข) 1200 °C



รูป 5 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์ที่ผิวหน้าด้านบนรอยกดแบบวิกเกอร์บนสารของเซรามิก PZT ที่เฝ้าซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1200 °C โดยใช้ load ในการกด: (ก) 300 กรัม (ข) 500 กรัม



รูป 6 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความแข็งแบบวิกเกอร์กับอัตราการให้ความร้อนของเซรามิก PZT ที่เผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1150 และ 1200 °C เมื่อแปรค่าอัตราการให้ความร้อน

ผลการศึกษาอัตราการให้ความร้อนต่อค่าความแข็งแบบวิกเกอร์ของเซรามิก PZT นั้น แสดงดังรูป 6 จะเห็นว่าเซรามิกที่เผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1200 °C มีค่าความแข็งแบบวิกเกอร์มากกว่าเซรามิกที่เผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1150 °C สำหรับเซรามิก PZT ที่เผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1200 °C ด้วยอัตราการให้ความร้อน 3 °C/นาที มีค่าความแข็งแบบวิกเกอร์ 3.1 GPa และเมื่ออัตราการให้ความร้อนเป็น 10 °C/นาที ค่าความแข็งแบบวิกเกอร์ลดลงเหลือ 2.6 GPa ส่วน เซรามิกที่เผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1150 °C นั้น ค่าความแข็งแบบวิกเกอร์ก็ลดลงในแนวโน้มนี้อย่างเดียวกันแต่ค่าความแข็งแบบวิกเกอร์ไม่แตกต่างกันมากนัก ซึ่งจะเห็นได้ว่าค่าความแข็งแบบวิกเกอร์นี้มีแนวโน้มเดียวกันกับความหนาแน่นนั่นเอง

สรุปผลการทดลอง

ผลของอัตราการให้ความร้อนต่อความแน่นตัว และค่าความแข็งแบบวิกเกอร์ของเซรามิก PZT ที่เพิ่มปริมาณของตะกั่วออกไซด์นั้น พบว่าเซรามิกที่เผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1200 °C มีค่าความหนาแน่น สภาพยอมสัมพัทธ์ และค่าความแข็งแบบวิกเกอร์ลดลงเมื่ออัตราการให้ความร้อนเร็วขึ้น ส่วนเซรามิก PZT ที่เผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1150 °C มีแนวโน้มเช่นเดียวกันแต่ไม่เด่นชัดนัก และพบว่าเฟสของเหลวของตะกั่วออกไซด์เป็นส่วนสำคัญที่ทำให้เกิดสมบัติเหล่านี้ขึ้นในเซรามิก PZT

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับการสนับสนุนทุนวิจัยจากคณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนครสวรรค์ ผู้วิจัยขอกราบขอบพระคุณศาสตราจารย์เกียรติคุณ ดร.ทวี ต้นขมิศรี และรองศาสตราจารย์ ดร.กอบวุฒิ รุจิณากุล ที่อำนวยความสะดวกในการใช้เครื่องมือวัด ในห้องปฏิบัติการอิเล็กทรอนิกส์โพรเซรามิก คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

เอกสารอ้างอิง

- Instructure Manual, Microhardness Tester MXT- α 3, MXT- α 7, MXT- α 3e, MXT- α 7e, Matsuzawa Seiki Co.,LTD.
- Jaffe, B., Cook Jr., W. R. and Jaffe, H. (1997). *Piezoelectric Ceramics, in Nonmetallic solid: Series of Monographs No.3*. Academic Press, London, U.K.
- Kingson, A. and Clark, J. (1983). Sintering of PZT ceramics II, Effect of PbO content on densification kinetics”, *Journal of the American Ceramics Society*, 66 (4), 256-260.
- Liou, Y. (2004). Effect of Heating Rate on Properties of PFN Ceramics Produced by Simplified Wolsramite Route. *Ceramics International*, 30 (4), 567-569.
- Moulson, A.J. and Herbert, J.M. (2003). *Electroceramics: Material, Properties and Applications*, (2nd ed.), John Wiley and Sons, West Sussex.
- Powder Diffraction File, Card No. 33-0784. (2000). Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) PDF-4, Internation Centre for Diffraction Data (ICDD).
- Puchmark, C., Sirisomboon, S., Rujijanagul, G. and Tunkasiri, T. (2004). Effect of Sintering Temperature on Phase Transition and Mechanical Properties of Lead Zirconate Ceramics. *Ferroelctrics Letters*, 31, 1-13.
- Rhim, S., Bak, H., Hong, S. and Kim, O. (2000). Effects of Heating Rate on the Sintering Behavior and the Dielectric Properties of $Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO_3$ Ceramics Prepared by Boron-Containing Liquid-Phase Sintering. *Journal of the American Ceramics Society*, 83 (12), 3009-3013.
- Ryu, J., Choi, J. and Kim, H. (2001). Effect of Heating Rate on the Sintering Behavior and the Piezoelectric Properties of Lead Zirconate Titanate Ceramics. *Journal of the American Ceramics Society*, 84 (4), 902-904.
- Vittayakorn, N., Rujijanagul, G., Tunkasiri, T., Tan, X. and Cann, D.P. (2004). Influence of Processing Conditions on the Phase Transition and Ferroelectric Properties of PZN-PZT Ceramics. *Materials Science and Engineering B*, 108 (3), 258-265.