

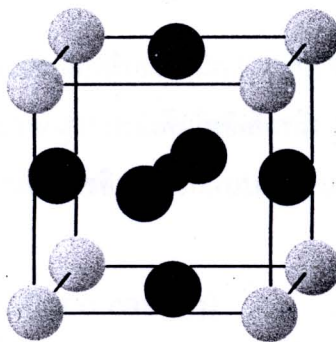
บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 วัสดุเพียโซอิเล็กทริก

2.1.1 โครงสร้างผลึกและสมบัติของวัสดุเพียโซอิเล็กทริก

เพียโซอิเล็กทริกเซรามิกเป็นวัสดุที่มีโครงสร้างผลึกแบบเพอร์รอฟสไกต์ (perovskite) ซึ่งประกอบด้วยไอออนของโลหะเตตระวาเลนต์ (tetravalent ion) เช่น ไททาเนียมไอออน (Ti^{4+}) หรือ เซอร์โคเนียมไอออน (Zr^{4+}) ที่มีอะตอมขนาดเล็กอยู่กึ่งกลางโครงสร้างผลึก โดยมีออกซิเจนไอออน (O^{2-}) อยู่กึ่งกลางหน้าทั้งหกของโครงสร้างผลึก และมีไดวาเลนต์ไอออน เช่น ตะกั่วไอออน (Pb^{2+}) อยู่กึ่งกลางแปดของโครงสร้างผลึกดังรูปที่ 2.1 ที่อุณหภูมิเหนือจุดวิกฤติ (Curie point) โครงสร้างผลึกเพอร์รอฟสไกต์ในเซรามิกที่ผ่านการเผาผนึก (sintering) แล้วมีโครงสร้างแบบคิวบิก เมื่ออุณหภูมิต่ำกว่าจุดวิกฤติโครงสร้างผลึกเพอร์รอฟสไกต์จะเป็นแบบเทระโกนอล (tetragonal) หรือ รอมโบฮีดรอล (rhombohedral) ซึ่งแสดงสมบัติเพียโซอิเล็กทริกได้ [4,5,6] ตัวอย่างวัสดุเพียโซอิเล็กทริกได้แก่ piezoelectric actuators , piezoelectric transformers และ piezoelectric transducers เป็นต้น

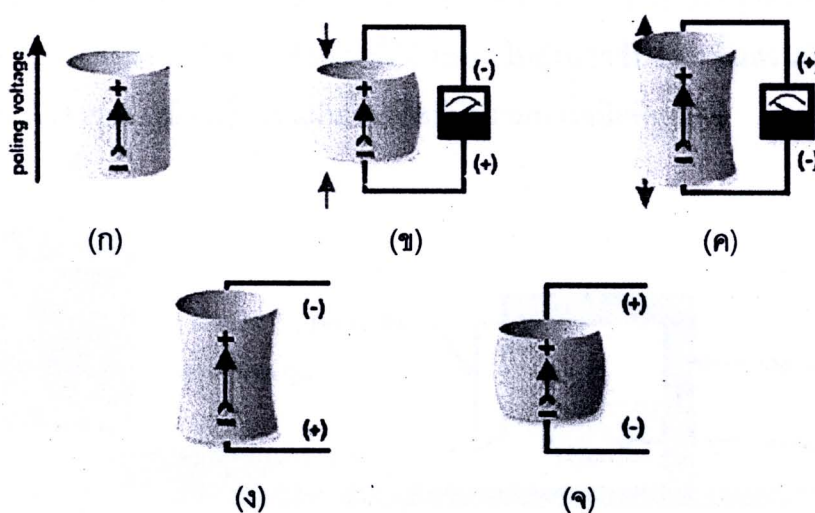


- $\text{A}^{2+} = \text{Pb}^{2+}$ (ตะกั่วไอออน) หรือไดวาเลนต์ไอออน
- $\text{B}^{4+} = \text{Ti}^{4+}$ (ไททาเนียมไอออน), Zr^{4+} (เซอร์โคเนียมไอออน) หรือเตตระวาเลนต์ไอออน
- $\text{O}^{2-} =$ ออกซิเจนไอออน

รูปที่ 2.1 โครงสร้างผลึกเพียโซอิเล็กทริกเซรามิก

2.1.2 ปรากฏการณ์เพียโซอิเล็กทริก

ในปรากฏการณ์เพียโซอิเล็กทริกแบบตรง (direct effect) การให้แรงกดหรือแรงดึงซึ่งเป็นแรงทางกลแก่วัสดุเพียโซอิเล็กทริกเซรามิกที่โพลแล้ว (รูปที่ 2.2 (ก)) ทำให้เกิดประจุไฟฟ้าขึ้นซึ่งสามารถวัดได้ในรูปความต่างศักย์ไฟฟ้าดังแสดงในรูปที่ 2.2 (ข) และ (ค) ส่วนในปรากฏการณ์เพียโซอิเล็กทริกแบบกลับ (converse piezoelectric effect) วัสดุเพียโซอิเล็กทริกเซรามิกเกิดการเปลี่ยนแปลงรูปร่างหรือเกิด strain ขึ้นในวัสดุจากให้สนามไฟฟ้าในแกนโพลาริเซชันของวัสดุดังแสดงในรูปที่ 2.2 (ง) และ (จ) โดยความถี่ของการเปลี่ยนแปลงขนาดที่เกิดขึ้นจะเท่ากับความถี่ของกระแสไฟฟ้าที่ให้ [7]



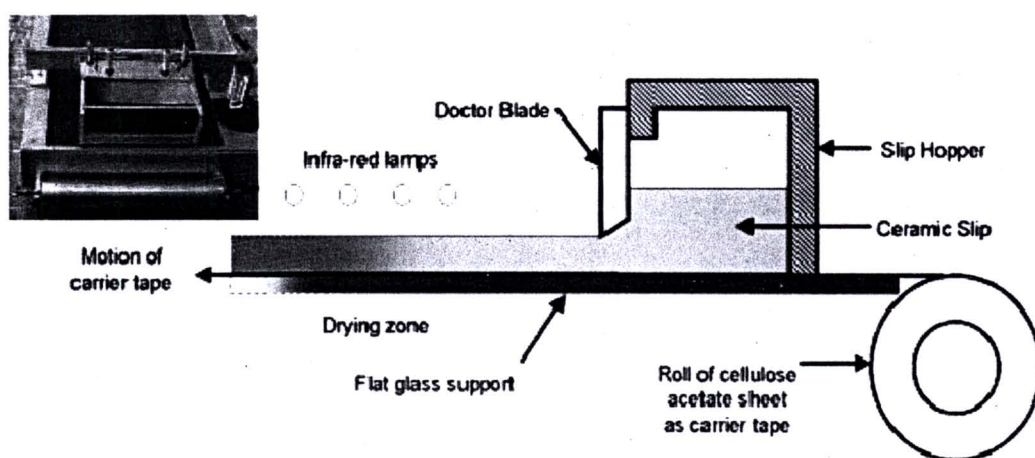
รูปที่ 2.2 ปรากฏการณ์ของเพียโซอิเล็กทริกเซรามิก [7] (ก) โพลาริเซชันของเพียโซอิเล็กทริก หลังจากการโพล, (ข) และ (ค) ปรากฏการณ์เพียโซอิเล็กทริกแบบตรง (direct piezoelectric effect), (ง) และ (จ) ปรากฏการณ์เพียโซอิเล็กทริกแบบกลับ (converse piezoelectric effect)

2.2 การขึ้นรูปแบบหล่อเทป (tape casting)

Tape casting เป็นการขึ้นรูปผลิตภัณฑ์เซรามิกที่ต้องการให้มีรูปร่างเป็นแผ่นบางและมีความหนาในช่วง 0.01 - 1 mm โดยผลิตภัณฑ์ที่ได้จะมีผิวเรียบและสม่ำเสมอดีกว่าวิธีการขึ้นรูปแบบอื่น ๆ โดยการขึ้นรูปด้วยวิธีการอัด (pressing) และการรีดไม่สามารถขึ้นรูปผลิตภัณฑ์ที่มีความหนาน้อยกว่า 2 mm ได้ รวมทั้งยังมีความหนาแน่นไม่สม่ำเสมอและผิวไม่เรียบทั่วทั้งแผ่นด้วยส่วนวิธีการเทแบบ (slip casting) นั้นจะประสบปัญหาในการควบคุมความหนาของผลิตภัณฑ์อย่างแม่นยำได้ เนื่องจากจะขึ้นอยู่กับการขึ้นรูปและความชื้นและคุณภาพของแบบที่ใช้เป็นอย่างมาก จากข้อได้เปรียบดังกล่าวรวมถึงอัตราการผลิตสูงและค่าใช้จ่ายต่ำทำให้การขึ้นรูปแบบ

tape casting ด้วยดอกเตอร์เบลด เป็นวิธีที่ใช้อย่างกว้างขวางในการขึ้นรูปผลิตภัณฑ์เซรามิกสำหรับงานทางไฟฟ้า เช่น piezoelectric actuators, multilayer capacitors (MLC) และ sensors

หลักการขึ้นรูปแบบ tape casting คือ เตรียมวัตถุดิบที่ต้องการขึ้นรูปให้อยู่ในสภาพของสารแขวนลอยที่มีความหนืดเหมาะสมโดยมีอนุภาควัสดุที่ต้องการเป็นตัวแขวนลอย ซึ่งเรียกว่า slurry เท slurry ที่ได้เข้าไปในเครื่องเทแบบซึ่งจะมีใบมีดขวางอยู่ ทำให้ slurry ที่ไหลออกมาถูกกรีดเป็นแผ่นบาง ๆ ที่มีความหนาตามต้องการติดอยู่บนวัสดุรองรับ จากนั้นนำไปอบแห้งและผ่านการเผาซินเทอร์เพื่อใช้งานต่อไป ความหนาของแผ่นเทปที่ได้ถูกกำหนดโดยระยะห่างระหว่างใบมีดกับผิวของวัสดุรองรับดังรูปที่ 2.3 ข้อดีของการขึ้นรูปแบบ tape casting ได้แก่ สามารถขึ้นรูปผลิตภัณฑ์เซรามิกแบบแผ่นบางโดยมีความยาวไม่จำกัด สามารถนำไปประยุกต์ในอุตสาหกรรมทันที และเครื่องมือที่ใช้ในการขึ้นรูปด้วยวิธีนี้มีลักษณะไม่ยุ่งยากซับซ้อน ชิ้นส่วนที่ใช้มีราคาถูกและบำรุงรักษาได้ง่ายกว่าวิธีการขึ้นรูปแผ่นเซรามิกที่มีความบางชนิดอื่น ๆ [1]



รูปที่ 2.3 กระบวนการขึ้นรูปแบบหล่อเทปด้วยดอกเตอร์เบลด [8]

ตัวอย่างที่ใช้ในการขึ้นรูปด้วยวิธี tape casting จะอยู่ในรูปของสารแขวนลอยการเตรียมสารแขวนลอยจัดเป็นสิ่งสำคัญอย่างยิ่งในการขึ้นรูปด้วยวิธีการเทแบบทุกชนิด สำหรับสารแขวนลอยที่ใช้ในการขึ้นรูปแบบ tape casting นี้มีความแตกต่างจากสารแขวนลอยที่ใช้ในการเทแบบ คือ สารแขวนลอยที่ใช้ในการขึ้นรูปแบบ tape casting ต้องมีพฤติกรรมการไหลตัวแบบ shear thinning คือ มีความหนืดลดลงเมื่อ shear rate เพิ่มขึ้น เพื่อให้สามารถไหลผ่านใบมีดได้สะดวกและในขณะเดียวกันมีความหนืดสูงพอที่จะคงรูปร่างอยู่ได้ไม่ไหลไปมาบนวัสดุรองรับ นอกจากนั้นแล้วตัวกลางซึ่งเป็นของเหลวยังต้องสามารถระเหยออกจากแผ่นเทปได้เร็วอีกด้วยเพื่อ

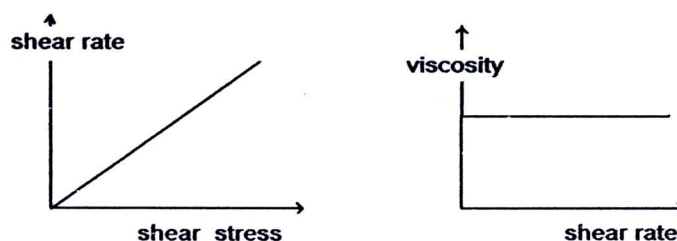
ลดการหดตัวของเทปหลังทำให้แห้ง อีกปัจจัยหนึ่งที่สำคัญในการเตรียมสารแขวนลอยซึ่งมีผลต่อความเสถียรของสารแขวนลอยระหว่างกระบวนการผลิตและนำไปสู่เทปที่เรียบเป็นเนื้อเดียวกัน คือการกระจายตัวของอนุภาคของแข็งในสารแขวนลอยซึ่งสามารถควบคุมได้โดยการเติมสารช่วยกระจายตัว เช่น โซเดียมพอลิอะคริเลต (sodium polyacrylate) หรือ polyelectrolyte ชนิดอื่นๆ นอกจากนี้การปรับค่า pH ของสารแขวนลอยเป็นอีกวิธีหนึ่งในการควบคุมการกระจายตัวของอนุภาคของแข็ง

สารเติมแต่งอีกชนิดหนึ่งที่มีความจำเป็นมากต่อการขึ้นรูปด้วยวิธีนี้ คือ สารเชื่อมประสาน เนื่องจากวัตถุดิบที่ใช้ในการผลิตด้วยวิธีนี้ส่วนมากจะไม่มี ความเหนียว จึงต้องเติมสารยึดเหนียวเพื่อให้เทปที่ขึ้นรูปแล้วสามารถคงรูปร่างอยู่ได้และมีความแข็งแรงเพียงพอที่จะตกแต่งเคลื่อนย้ายได้ ส่วนมากสารที่ใช้จะเป็นสารพอลิเมอร์ชนิดต่าง ๆ เช่น พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ (polyvinyl alcohol, PVA) พอลิไวนิลบิวทิเรต (polyvinyl butyrate, PVB) เป็นต้น การเลือกใช้สารยึดเหนียวจะขึ้นอยู่กับชนิดของวัสดุที่จะขึ้นรูป สภาพผิวของตัวทำละลาย ประสิทธิภาพในการช่วยการยึดเหนียว การสลายตัวและราคา เป็นต้น [1]

2.3 พฤติกรรมการไหลของของไหล

2.3.1 ของไหลแบบนิวโทเนียน (newtonian fluid)

วัสดุที่มีพฤติกรรมเป็นไปตามที่นิวตันได้ตั้งสมมติฐานไว้นั้น เรียกว่า ของไหลแบบนิวโทเนียน จากรูปที่ 2.4 จะเห็นว่าความสัมพันธ์ระหว่างความเค้นเฉือนและอัตราเฉือนเป็นไปในลักษณะเส้นตรง และความหนืดของของไหลนั้นจะคงที่ตลอด แม้ว่าอัตราเฉือนจะเปลี่ยนไปก็ตาม ซึ่งหมายความว่า ถ้าวัดความหนืดของสารนี้ ณ อุณหภูมิหนึ่ง ๆ ค่าความหนืดจะคงที่เสมอไม่ว่าจะใช้เครื่องวัดความหนืดรุ่นไหน เซิมเบอร์ได หรือใช้ความเร็วในการหมุนเข็มเท่าใดก็ตาม ตัวอย่างของสารที่จัดอยู่ในประเภทนี้ ได้แก่ น้ำ ตัวทำละลายที่มีขนาดโมเลกุลไม่ใหญ่มากนัก และของไหลมาตรฐาน เป็นต้น



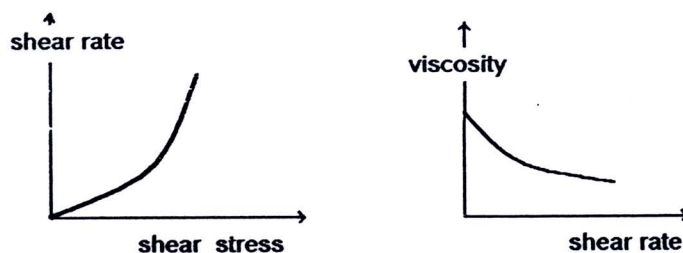
รูปที่ 2.4 พฤติกรรมการไหลของของไหลแบบนิวโทเนียน

2.3.2 ของไหลแบบนอนนิวโทเนียน (non-newtonian fluid)

ความสัมพันธ์ระหว่างความเค้นเฉือนและอัตราเฉือน สำหรับของไหลประเภทนี้จะไม่เป็นค่าคงที่ คือ ถ้าอัตราเฉือนเปลี่ยน ความเค้นเฉือนจะไม่เปลี่ยนในลักษณะที่เป็นสัดส่วนเดียวกัน ดังนั้น ค่าความหนืดจึงเปลี่ยนเมื่ออัตราเฉือนเปลี่ยนไป การวัดค่าความหนืดด้วยเครื่องคนละร่วน หรือใช้ขนาดเข็ม ความเร็วต่างกัน จึงส่งผลให้ค่าที่วัดได้มีความแตกต่างกันออกไป ดังนั้น การวัดเพื่อให้ได้ค่าที่แน่นอนจึงต้องอาศัยการควบคุมภาวะตัวแปรต่าง ๆ อย่างระมัดระวัง โดยค่าที่วัดได้นี้ เรียกว่า ค่าความหนืดปรากฏ (apparent viscosity)

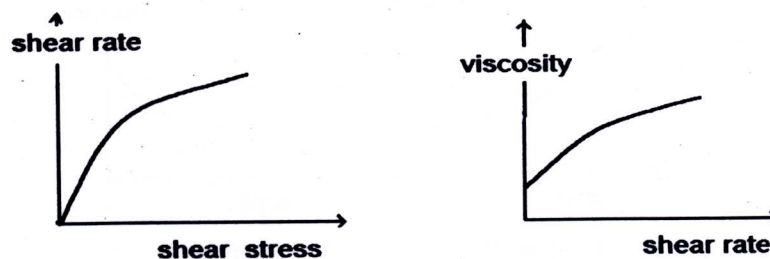
พฤติกรรมการไหลของของไหลแบบนอนนิวโทเนียนมีอยู่หลายประเภท ซึ่งสามารถจัดจำแนกได้ ดังนี้

1. พฤติกรรมเสมือนพลาสติก (pseudoplastic behavior) เป็นพฤติกรรมส่วนใหญ่ของของไหลประเภทนอนนิวโทเนียน ซึ่งพบได้บ่อยครั้งใน slurry เซรามิก บางครั้งเรียกว่า shear thinning เนื่องจากค่าความหนืดจะลดลงเมื่อเพิ่มอัตราเฉือน



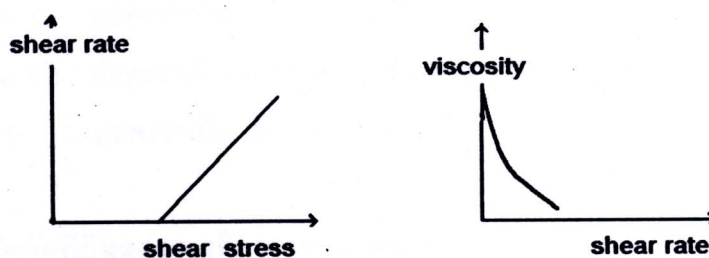
รูปที่ 2.5 พฤติกรรมการไหลของของไหลแบบนอนนิวโทเนียนชนิดเสมือนพลาสติก

2. พฤติกรรมไดลาแทนต์ (dilatant behavior) เป็นพฤติกรรมซึ่งไม่เป็นที่พึงปรารถนา เนื่องจากเมื่ออัตราเฉือนค่าสูงขึ้น วัสดุจะเริ่มจับตัวกันขึ้นทำให้เกิดการไหลที่ไม่สม่ำเสมอ เนื่องจากในสภาพดังกล่าวอนุภาคจะมีการจัดเรียงตัวแบบชิดกันมากที่สุด การทำให้เกิดความเค้นเฉือนในแนวระดับนั้นเท่ากับเป็นการทำให้อนุภาคแถวบนเคลื่อนตัวไปอยู่เหนืออนุภาคที่เรียงอยู่แถวล่าง ทำให้วัสดุมีความหนืดสูงมากเนื่องจากขณะที่อนุภาคเคลื่อนตัวนั้นจะเกิดการชนกันกับอนุภาคอื่น ๆ และเกิดการเปลี่ยนแปลงทิศทางทั้งในแนวตั้งและแนวระดับ



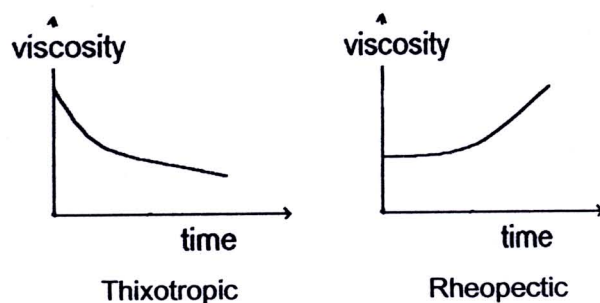
รูปที่ 2.6 พฤติกรรมการไหลของของไหลแบบนอนนิวโทเนียนชนิดไดลาแทนต์

3. พฤติกรรมพลาสติก (plastic behavior) ภายใต้ภาวะที่อยู่กับที่ของไหลชนิดนี้จะประพฤติตัวเสมือนเป็นของแข็ง จึงต้องอาศัยแรงจำนวนหนึ่งมากระทำ เพื่อที่จะทำให้เกิดการไหล ตัวอย่างที่เห็นได้ชัด คือ กรณีของขอสมะเหือเทศซึ่งต้องเขย่าขวดก่อนจึงจะสามารถเทออกจากขวดได้



รูปที่ 2.7 พฤติกรรมการไหลของของไหลแบบนอนนิวโทเนียนชนิดพลาสติก

จากที่กล่าวมาข้างต้น ถ้ามีการพิจารณาในเรื่องของระยะเวลาด้วยการแบ่งชนิดของของไหลแบบนอนนิวโทเนียนอาจแบ่งออกเป็น 2 ชนิด คือ thixotropy และ rheopexy ของไหลบางชนิดจะแสดงค่าความหนืดที่เปลี่ยนไปตามเวลาภายใต้ภาวะที่มีค่าอัตราเฉือนคงที่ ซึ่งเป็นไปได้ 2 กรณี คือ ถ้าของไหลมีค่าความหนืดลดลงตามเวลา จะจัดอยู่ในประเภท thixotropic ส่วนของไหลที่มีค่าความหนืดเพิ่มขึ้นตามเวลาจะเรียกว่าเป็นประเภท rheopexic ดังรูปที่ 2.8 [1]



รูปที่ 2.8 พฤติกรรมการไหลของของไหลแบบนอนนิวโทเนียนชนิด thixotropic และ rheopectic

สำหรับพฤติกรรมการไหลตัวของของเหลวสามารถแสดงได้ด้วย power law model [9]

ซึ่งเป็นสมการที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความหนืด (η) และแรงเฉือน ($\dot{\gamma}$) ดังนี้

$$\eta = K \dot{\gamma}^{n-1}$$

โดยที่ K = consistency และ n = power law index (flow index) ซึ่งความสัมพันธ์ดังกล่าว

สามารถแบ่งได้ 3 กรณี คือดังนี้

เมื่อ $n = 1$ แสดงว่าเป็น newtonian fluid

เมื่อ $0 < n < 1$ แสดงว่าเป็น shear thinning fluid และ

เมื่อ $n > 1$ แสดงว่าเป็น dilatant fluid

2.3.3 ปัจจัยที่มีผลต่อพฤติกรรมการไหล

1. อุณหภูมิ เป็นปัจจัยที่มีผลกระทบอย่างเด่นชัดต่อพฤติกรรมการไหลของสาร วัสดุบางชนิดที่มีความไวต่ออุณหภูมิ การเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิเพียงเล็กน้อยก็สามารถทำให้ค่าความหนืดเปลี่ยนไปได้อย่างชัดเจน การศึกษาในแง่อิทธิพลของอุณหภูมิต่อวัสดุจึงมีประโยชน์มากสำหรับผลิตภัณฑ์ที่ต้องมีการใช้งานหรือใช้กระบวนการผลิตที่เกี่ยวข้องกับอุณหภูมิ เช่น น้ำมันเครื่อง จารบี เป็นต้น

2. อัตราเฉือน ดังที่ได้กล่าวมาในเบื้องต้นแล้วว่า ของไหลประเภทนอนนิวโทเนียนจะมีพฤติกรรมการไหลที่เปลี่ยนไปตามอัตราเฉือน การศึกษาผลกระทบในเรื่องนี้จึงเป็นสิ่งที่มีความสำคัญต่อกระบวนการผลิตผลิตภัณฑ์หลายชนิด เช่น สีทาบ้าน เครื่องสำอาง กาว สีเคลือบอาหาร เป็นต้น

3. ภาวะในระหว่างการวัด การควบคุมภาวะของวัสดุที่จะทำการวัดเป็นสิ่งจำเป็นที่ต้องระมัดระวังเนื่องจากสามารถส่งผลกระทบต่อค่าความหนืดได้ จึงต้องมีการจดบันทึกข้อมูลทางเทคนิคที่ใช้ในการวัดไว้อย่างละเอียดด้วย เช่น รุ่นของเครื่อง ความเร็ว ขนาดเข็ม ขนาดภาชนะที่

บรรจุสารให้เข้าป้องกันการกระแทกของเข็มด้วยหรือไม่และเทคนิคที่ใช้ในการเตรียมเทคนิคที่ใช้ในการเตรียมตัวอย่าง เป็นต้น

4. เวลา เป็นปัจจัยที่มีผลกระทบอย่างชัดเจนต่อวัสดุประเภท thixotropic และ rheopectic แต่ก็ยังมีสารอื่น ๆ อีกหลายชนิดที่ค่าความหนืดสามารถเปลี่ยนแปลงไปตามเวลาได้ แม้จะไม่มีมีความเค้นเฉือนมากระทำก็ตาม ซึ่งอาจเป็นผลมาจากการบ่มเก็บไว้นาน หรือเป็นการวัดความหนืดของสารในขณะที่อยู่ระหว่างการดำเนินปฏิกิริยา เป็นต้น

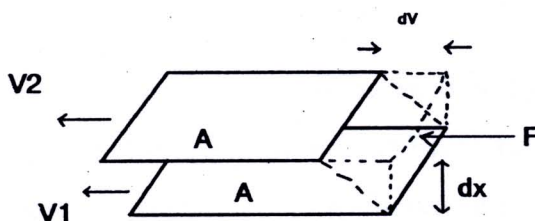
5. ประวัติความเป็นมาของตัวอย่าง เป็นสิ่งสำคัญที่เราจะต้องรู้ว่า ก่อนที่จะนำมาวัดค่าความหนืดนั้นได้เกิดอะไรขึ้นกับสารตัวอย่างมาแล้วบ้าง เช่น การให้ความร้อน การบ่มเก็บ กรรมวิธีการเตรียม ซึ่งควรจะให้มึผลกระทบต่อค่าความหนืดน้อยที่สุด หากพิจารณาแล้วจะเห็นว่าสารประเภท thixotropic จะมีความไวต่อสิ่งเหล่านี้มากที่สุด เนื่องจากการกวน การผสม การเท หรือ กิจกรรมใด ๆ ที่ก่อให้เกิดความเค้นเฉือนนั้นจะสามารถส่งผลให้ค่าความหนืดของสารเปลี่ยนแปลงได้ทั้งสิ้น

6. ส่วนผสมและสารเติมแต่ง เป็นปัจจัยหนึ่งที่มีผลกระทบต่อค่าความหนืดเนื่องจากเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงส่วนผสมด้วยการเปลี่ยนสัดส่วนขององค์ประกอบหรือเติมสารใด ๆ ลงไปก็ย่อมทำให้ค่าความหนืดเปลี่ยนแปลงไปได้ เช่น การเติมตัวทำละลายลงในหมึกพิมพ์เพื่อลดความหนืด หรือการเติมสารควบคุมการไหลลงในสีทาบ้าน เป็นต้น [1]

2.3.4 ค่าความหนืด

ค่าความหนืด คือ ผลที่ได้จากการวัดแรงเสียดทานภายในของไหล โดยแรงเสียดทานจะเกิดขึ้นก็ต่อเมื่อชั้นของของไหลมีการเคลื่อนที่สัมพันธ์กัน แรงเสียดทานยิ่งมีค่ามากเท่ากียิ่งต้องใช้แรงในการเคลื่อนที่มากขึ้นเท่านั้น แรงที่กล่าวถึงนี้เรียกว่า ความเค้นเฉือน (shear stress) โดยปกติแล้วการเฉือน (shearing) จะเกิดขึ้นเสมอเมื่อวัตถุมีการเคลื่อนที่ เช่น การเทของเหลว การราดหรือปาดของเหลวปกคลุมไปบนพื้นผิวหนึ่ง ๆ การฉีดพ่นสเปรย์ การคลุกเคล้าส่วนผสม เป็นต้น ดังนั้นของไหลที่มีความหนืดสูงจึงต้องการแรงมากกว่าของไหลที่มีความหนืดต่ำ

Sir Isaac Newton ได้อธิบายในเรื่องความหนืดโดยอาศัยแบบจำลอง ดังรูปที่ 2.9



รูปที่ 2.9 แบบจำลองแสดงการเคลื่อนที่ของระนาบชั้นของไหล [1]

เมื่อระนาบของของไหลสองชั้นที่ขนานกันและมีพื้นที่เท่ากัน คือ A ถูกแยกออกจากกันเป็นระยะทาง dx เคลื่อนที่ในทิศทางเดียวกันด้วยความเร็วที่ต่างกัน คือ v_1 และ v_2 นิวตันได้สมมติว่าแรงที่ต้องใช้ในการรักษาความแตกต่างของความเร็วจะเป็นสัดส่วนโดยตรงกับความแตกต่างของความเร็วตลอดของไหลหรือเกรเดียนต์ความเร็ว ซึ่งแสดงได้ดังนี้ $\frac{F}{A} = \eta \frac{dv}{dx}$ โดย η เป็นค่าคงที่เรียกว่า ค่าความหนืด, ค่าเกรเดียนต์ความเร็ว (dv/dx) เรียกอีกอย่างหนึ่งว่าอัตราเฉือน (shear rate) เขียนแทนด้วย S มีหน่วยเป็นวินาที⁻¹ สำหรับเทอม (F/A) คือ แรงต่อหน่วยพื้นที่ ที่ต้องการในการทำให้เกิดการเฉือน เรียกว่าความเค้นเฉือน เขียนแทนด้วย F' มีหน่วยเป็น ไคน์ต่อตารางเซนติเมตร หรือนิวตันต่อตารางเมตร ในระบบ SI ดังนั้น $\eta = \frac{F'}{S}$ นิวตันได้ตั้งสมมติฐานไว้ว่าวัสดุทุกชนิด ณ อุณหภูมิหนึ่ง ๆ จะมีค่าความหนืดที่ไม่ขึ้นกับอัตราเฉือน [1]

2.4 การกระจายตัวของอนุภาคเซรามิกในสารแขวนลอย

การเติมผงเซรามิกลงในของเหลว เช่น น้ำ ผงเซรามิกจะไม่สามารถกระจายตัวได้และมีแนวโน้มที่จะเกาะตัวกันเป็นกลุ่มของผงที่มีขนาดใหญ่ขึ้น และส่งผลให้เกิดการตกตะกอนของอนุภาค ซึ่งการตกตะกอนนี้จะทำให้เกิดปัญหาในกระบวนการขึ้นรูปหรือดำเนินผลิตภัณฑ์ได้ สำหรับกระบวนการขึ้นรูปเซรามิกที่มีความเกี่ยวข้องกับการกระจายตัวในของเหลว เช่น การขึ้นรูปแบบหล่อแบบ (slip casting) และการขึ้นรูปแบบหล่อเทป (tape casting) การขึ้นรูปเหล่านี้มักจะต้องมีการเติมสารเติมแต่ง (additives) บางชนิดลงไปด้วย เช่น สารช่วยกระจายตัว (dispersants) สารเชื่อมประสาน (binders) และ สารเพิ่มความเหนียว (plasticizers) เป็นต้น

การรวมตัวกันของผงเซรามิกสามารถอธิบายได้ด้วยผลของแรงดูด แรงผลัก หรือค่าพลังงานศักย์ระหว่างอนุภาค โดยสามารถแบ่งแรงดึงดูดระหว่างอนุภาคออกเป็น 3 ประเภท คือ

1. แรงดูด ชนิด van der waals เป็นแรงดึงดูดทางไฟฟ้า ที่เกิดจากแรงดึงดูดระหว่างขั้วคู่ชนิดถาวรและขั้วคู่ชนิดเหนี่ยวนำ (permanent and induced dipoles) ที่อยู่บนพื้นผิวของอนุภาค
2. แรงผลักทางไฟฟ้า (electrostatic force) เป็นแรงผลักทางไฟฟ้าระหว่างอนุภาคที่พื้นผิวมีประจุชนิดเดียวกัน ซึ่งปรากฏการณ์นี้มักจะพบในกรณีที่ผงเซรามิกกระจายอยู่ในของเหลวที่มีค่า dielectric constant สูงๆ โดยแรงผลักทางไฟฟ้านี้เกี่ยวข้องกับแรงดึงดูดของ electrical double layer
3. แรงผลักชนิด steric force เป็นแรงผลักที่เกี่ยวข้องกับสายระยางของพอลิเมอร์ที่เกาะอยู่บนผิวของอนุภาค แรงผลักจะเกิดขึ้นเมื่ออนุภาคเข้าหากันมากจนกระทั่งสายระยางของพอลิเมอร์ซ้อนทับกัน จะเห็นได้ว่าในทางทฤษฎี หากแรงดูดมีมากกว่าแรงผลักก็จะทำให้อนุภาคเกาะกันเป็นอนุภาคนาขนาดใหญ่ (flocculation) การไหลตัวก็ทำได้ยากแต่ถ้าแรงผลักมากกว่าแรงดูด ก็จะทำให้อนุภาคกระจายตัวอยู่ห่างออกจากกันเป็นอนุภาคเดี่ยวๆ (single unit) การไหลตัวก็จะ



จึงได้ว่า ดังนั้น จะเห็นว่าผลรวมพลังงานจะแสดงเสถียรภาพของการกระจายตัวเกี่ยวข้องกับกลไกของแรงผลัก 2 แรง คือ แรงผลักทางไฟฟ้า และแรงผลักชนิด steric [8]

จากข้างต้นเป็นที่ยอมรับกันว่าสารแขวนลอยที่ดีในการขึ้นรูปต้องมีปริมาณของผงเซรามิกที่แขวนลอยอยู่มากที่สุดเท่าที่จะทำได้ แต่ในทางปฏิบัติแล้วการทำให้สารแขวนลอยมีอนุภาคเซรามิกแขวนลอยอยู่มาก ๆ นั้นเป็นเรื่องที่ทำได้ยากเพราะว่าอนุภาคที่แขวนลอยอยู่ในสารแขวนลอยที่เข้มข้นมาก ๆ มักจะจับกัน (agglomerate) แล้วตกตะกอน วิธีการทำให้อนุภาคแขวนลอยอยู่ในสารแขวนลอยได้อย่างเสถียรโดยไม่จับกันแล้วตกตะกอนลงมา เรียกว่า "stabilization" อาจจะทำให้ได้ 3 วิธี [10] คือ

1. Electrostatic stabilization เป็นการทำให้อนุภาคแขวนลอยอย่างเสถียร โดยทำให้เกิดประจุไฟฟ้ารอบ ๆ ผิวของอนุภาค ดังแสดงในรูปที่ 2.10 (ก) อนุภาคผลักกันเอง จึงไม่ดูดจับกันและไม่ตกตะกอนลงมา
2. Steric stabilization เป็นการทำให้อนุภาคแขวนลอยอย่างเสถียรโดยการใส่ชั้นของพอลิเมอร์ไปเคลือบรอบผิวของอนุภาค ดังแสดงในรูปที่ 2.10 (ข) ชั้นของพอลิเมอร์ที่ใส่ลงไปนี้จะทำหน้าที่เหมือนกับเกราะกันชนไม่ให้อนุภาคเซรามิกเข้าใกล้กัน อนุภาคจึงไม่ดูดจับกันและไม่ตกตะกอน
3. Electrosteric stabilization เป็นการทำให้อนุภาคแขวนลอยอย่างเสถียร โดยอาศัยหลักการของวิธีที่ 1 และ 2 รวมกัน กล่าวคือเป็นการใส่พอลิเมอร์ที่มีประจุไปเคลือบรอบ ๆ ผิวของอนุภาคทำให้อนุภาคดูดจับกันไม่ได้ ดังแสดงในรูปที่ 2.10 (ค)



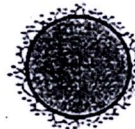
Electrostatic Stabilization

(ก)



Steric Stabilization

(ข)



Electrosteric Stabilization

(ค)

รูปที่ 2.10 การ stabilization ของอนุภาคเซรามิก [10] (ก) Electrostatic stabilization ,
(ข) Steric stabilization และ(ค) Electrosteric stabilization

จากทฤษฎี DLVO โดย Deryaguin กับ Landau และ Verwey กับ Overbeek [10] อธิบายเสถียรภาพของการแขวนลอยของอนุภาคในตัวกลางว่าขึ้นอยู่กับพลังงานศักย์รวม ดังสมการนี้

$$V_T = V_A + V_R + V_S$$

สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ
ห้องสมุดงานวิจัย
วันที่ 25 ก.ค. 2555
เลขทะเบียน 247527
เลขเรียกหนังสือ

เมื่อ V_T = พลังงานศักย์รวม (total potential energy) หน่วยเป็น joule

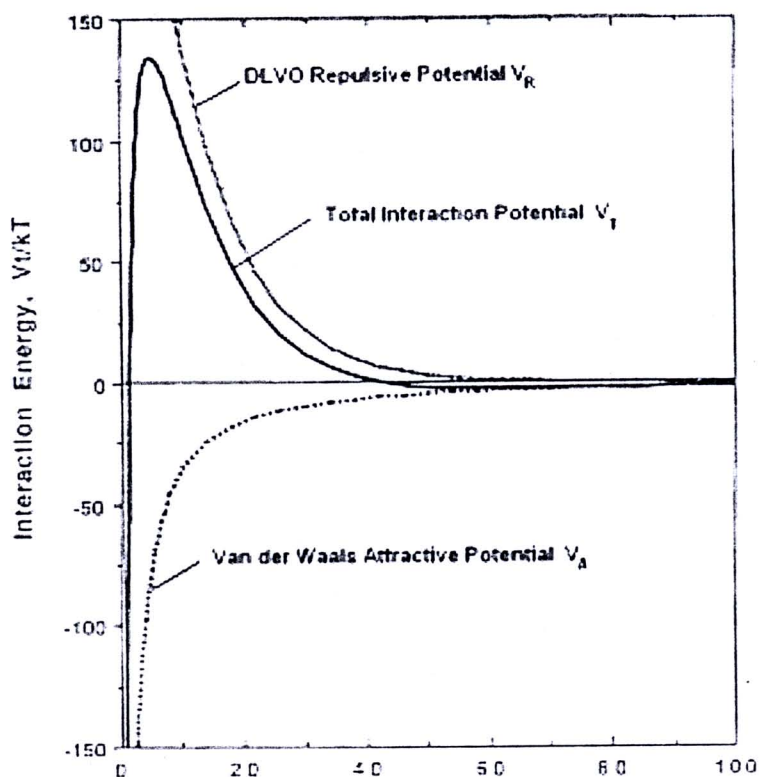
V_A = พลังงานศักย์ดึงดูดแวนเดอร์วาลส์ (van der waals attractive potential energy)

V_R = พลังงานศักย์ผลัก (repulsive potential energy)

V_S = พลังงานศักย์เนื่องมาจากตัวกลาง (potential energy due to solvent)

เราอาจจะประมาณได้ว่า $V_T = V_A + V_R$ เพราะว่า V_S มีค่าน้อยมาก และหากเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง V_R , V_A และ V_T กับระยะห่างระหว่างอนุภาค (h) จะได้ดังรูปที่ 2.11 เมื่อ

V_R = DLVO repulsive potential, V_A = van der waals attractive potential และ V_T = total interaction potential = $V_A + V_R$ จากรูปที่ 2.11 จะเห็นได้ว่าเมื่ออนุภาคอยู่ใกล้กันมาก ๆ (h มีค่าใกล้ ๆ ศูนย์) พลังงานศักย์ดึงดูด (V_A) จะมีอิทธิพลต่อ V_T มากกว่า V_R ทำให้ V_T มีค่าติดลบ แต่เมื่ออนุภาคอยู่ห่างกันมากขึ้น (h มีค่ามากขึ้น) V_R จะมีอิทธิพลต่อ V_T มากขึ้นจึงทำให้ V_T มีค่าเป็นบวก จนกระทั่งมีค่าเป็นบวกสูงที่สุด และเมื่ออนุภาคอยู่ห่างจากกันออกไปอีก (h มีค่ามากขึ้นไปอีก) V_R และ V_A จะมีอิทธิพลต่อ V_T เท่ากัน ดังนั้น V_T จึงเท่ากับศูนย์ ทฤษฎี DLVO อธิบายว่าหากอนุภาค 2 อนุภาคเคลื่อนที่แบบ brownian เข้ามาชนกันด้วยพลังงานจลน์ที่มีค่ามากพอ พลังงานจลน์นั้นจะเอาชนะพลังงานศักย์ผลัก (V_R) ทำให้อนุภาคทั้ง 2 เข้ามาอยู่ใกล้กันมากพอที่พลังงานศักย์ดึงดูด (V_A) ดึงให้อนุภาคทั้ง 2 เข้ามาชิดกันแล้วเกิดการดูดจับกัน คือ เกิด agglomeration คือ การที่อนุภาคตั้งแต่ 2 อนุภาคเข้ามาดูดจับกัน เมื่อหลาย ๆ อนุภาคเข้ามาดูดจับกันมากขึ้นก็จะเกิดการ flocculation ของกลุ่มอนุภาคตกตะกอนลงสู่ก้นภาชนะ โดยการตกตะกอนนี้สามารถเปลี่ยนแปลงกลับมาแขวนลอยอยู่ในสมดุอีกครั้งได้ [10]



รูปที่ 2.11 ความสัมพันธ์ระหว่าง total interaction potential (V_T) , attraction (V_A) และ repulsion (V_R) ของอนุภาคในน้ำ [10]

2.5 สารช่วยกระจายตัว (dispersants)

สารช่วยกระจายตัว เป็นสารเคมีที่ช่วยให้อนุภาคของแข็งเกิดการกระจายตัวในสารแขวนลอย และควบคุมการตกตะกอนให้เกิดขึ้นน้อยลง ทั้งนี้เนื่องจากตามปกติอนุภาคของแข็งในสารแขวนลอยจะมีการจับตัวกันและตกตะกอนทำให้สารแขวนลอยมีความหนืดเพิ่มขึ้น จึงต้องทำให้อนุภาคแยกตัวออกจากกัน เพื่อแก้ไขสมบัติด้านความหนืดและการตกตะกอนให้ดีขึ้น ทั้งนี้เนื่องจาก หากสารแขวนลอยตกตะกอนเร็วจะทำให้ความหนาของผลิตภัณฑ์ไม่เท่ากัน ซึ่งสารเคมีพวกสารช่วยกระจายตัวจะช่วยชะลอการตกตะกอน ช่วยให้อนุภาคของแข็งแยกออกจากกันและความหนืดของสารแขวนลอยจะลดลง

สารช่วยกระจายตัวที่ใช้ในงานเซรามิก มี 2 ชนิด [1] คือ

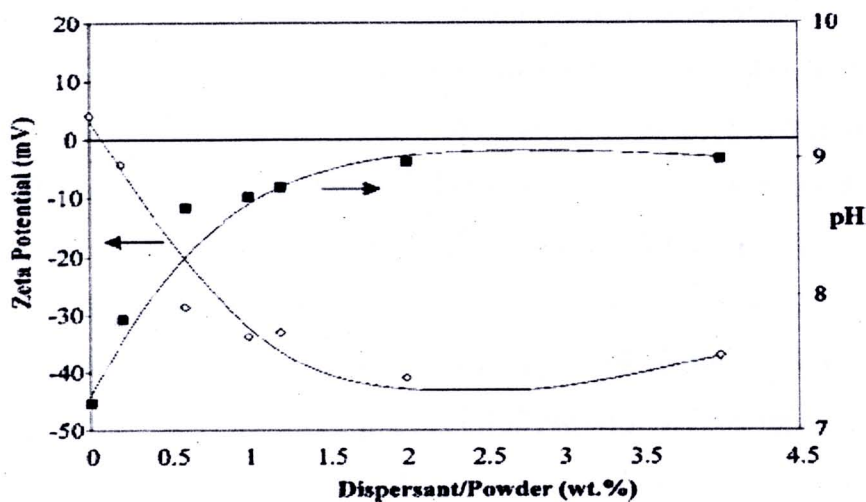
1. ชนิด alkali cation ได้แก่ สารเคมีที่มีสมบัติเป็นเบส เช่น โซเดียมซิลิเกต (Na_2SiO_3) และ โซเดียมคาร์บอเนต (Carbonate; Na_2CO_3) เป็นต้น
2. ชนิด polyanion ได้แก่ สารเคมีที่สังเคราะห์ขึ้น จะส่งผลได้อย่างเร็วแต่จะมีราคาแพง เช่น พอลิอะคริเลต (polyacrylate) ได้แก่ โซเดียมพอลิอะคริเลต (sodium polyacrylate) ,

แอมโมเนียมพอลิอะคริเลต (ammonium polyacrylate) และสารพอลิฟอสเฟต (polyphosphate)

2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

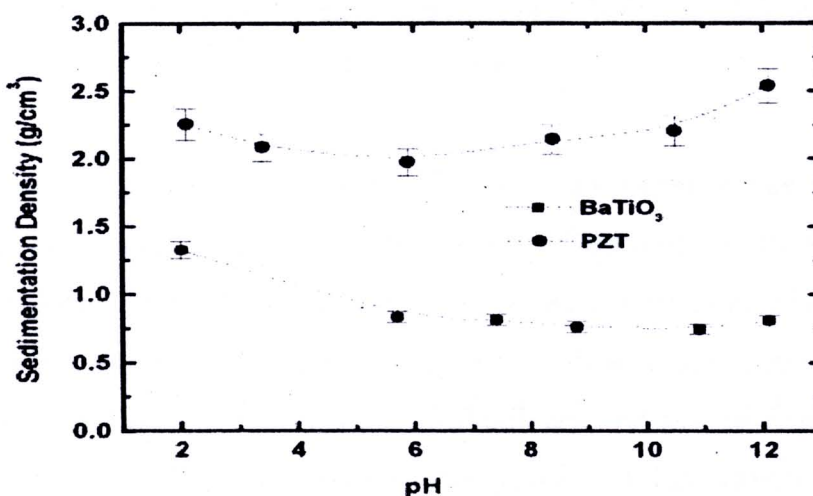
โดยส่วนใหญ่กระบวนการขึ้นรูปแบบหล่อเทปเป็นวิธีที่ใช้ในการผลิตเซรามิกให้มีลักษณะเป็นแผ่นแบนเรียบซึ่งสามารถตัด บีบอัด หรือซ้อนกันเป็นชั้นเพื่อการนำไปประยุกต์ในการผลิตชิ้นงาน เช่น transducers solid oxide fuel cells และ pyroelectric infrared detector ซึ่งสิ่งสำคัญสำหรับกระบวนการขึ้นรูปวิธีนี้ คือ การเตรียมสารแขวนลอยซึ่งในงานวิจัยนี้ต้องการพัฒนาให้น้ำเป็นตัวกลางเนื่องจากเหตุผลเกี่ยวกับสิ่งแวดล้อม สุขภาพ ความปลอดภัย และการลดต้นทุนการผลิต การศึกษาการใช้น้ำเป็นตัวกลางในการเตรียมสารแขวนลอยให้สมบัติเหมาะสมในการขึ้นรูปแบบหล่อเทปเป็นที่สนใจและมีการพัฒนามาโดยตลอด ตัวอย่างเช่น ในปี 2001 H.S. Shin และคณะ [2] ได้ศึกษาสมบัติการไหลตัวของสารแขวนลอย PZT ในน้ำที่ประกอบด้วยผง PZT 300 กรัม และ deionized water 30 กรัม โดยใช้ D-3005 (Rohm and Haas Company, USA) เป็นสารช่วยกระจายตัว พบว่า เมื่อ shear rate เพิ่มขึ้น ความหนืดมีค่าลดลงซึ่งเป็นพฤติกรรมของการไหลตัวแบบ shear thinning โดยมีค่าความหนืดต่ำที่สุดเมื่อเติมสารช่วยกระจายตัว 1.5 มิลลิลิตร ซึ่งเป็นสภาวะที่เหมาะสมสำหรับการเตรียมสารแขวนลอยของระบบนี้

ในปี 2001 J.M. Cho และคณะ [11] ได้ศึกษาสารแขวนลอยของ lead lanthanum zirconate titanate ceramics (PLZT) ในน้ำโดยใช้ ammonium polymethacrylate เป็นสารช่วยกระจายตัว พบว่า การเติมสารช่วยกระจายตัวทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของค่า zeta potential โดยเมื่อเติมสารช่วยกระจายตัวเพิ่มขึ้นค่า zeta potential จะเพิ่มขึ้น (เครื่องหมายเป็นลบ) จนมีค่าสูงที่สุดที่ปริมาณ ammonium polymethacrylate 2% โดยน้ำหนักของของแข็ง และเริ่มคงที่ดังแสดงในรูปที่ 2.12 ซึ่ง zeta potential สามารถแสดงถึงความเสถียรของอนุภาคที่แขวนลอยอยู่ในสารแขวนลอยได้ นั่นคือ สารแขวนลอยที่มี zeta potential มากจะมีพลังงานค้ำยันผลักระหว่างอนุภาคมากจึงมีการกระจายตัวของอนุภาคดี ทำให้มีความเสถียรมากกว่าสารแขวนลอยที่มี zeta potential น้อย และจากการศึกษาผลของ pH ต่อพฤติกรรมการตกตะกอนของสารแขวนลอย พบว่า ที่ pH ต่ำมีความสูงของตะกอนสูงโดยมี supernatant ใส ส่วนที่ pH สูงมีความสูงของตะกอนต่ำโดยมี supernatant ขุ่นซึ่งแสดงว่า สารแขวนลอยที่มี pH สูงมีการกระจายตัวของอนุภาคดีและมีความเสถียร ซึ่งสอดคล้องกับค่า zeta potential ของสารแขวนลอยที่มีค่าสูงที่ pH สูง



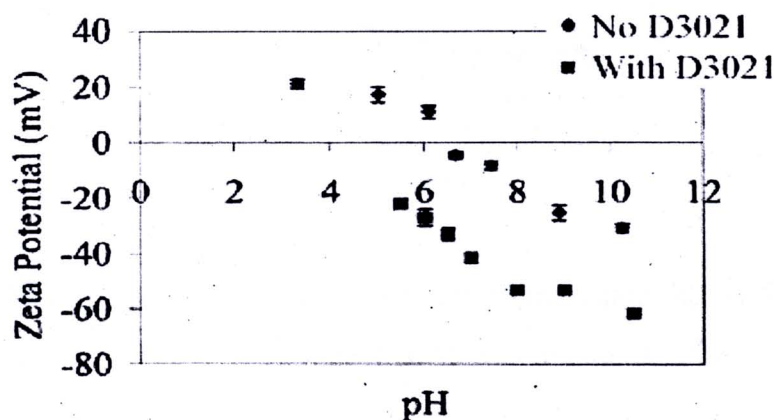
รูปที่ 2.12 ผลของความเข้มข้นของสารช่วยกระจายตัวต่อ zeta potential และ pH ของสารแขวนลอย PLZT 1 % โดยปริมาตร

ในปี 2000 X.Y. Wang และคณะ [12] ได้ทำการศึกษาผลของ pH ต่อพฤติกรรมการตกตะกอนของสารแขวนลอย Barium Titanate (BaTiO_3) และ PZT ในน้ำ พบว่า ในกรณีของ PZT สารแขวนลอยที่มี pH สูง มีความหนาแน่นของตะกอนสูงมากกว่าสารแขวนลอยที่มี pH ต่ำ ดังรูปที่ 2.13 ซึ่งแสดงว่าสารแขวนลอยที่มี pH สูงมีการกระจายของอนุภาคที่ดีกว่าทำให้มีอัตราการตกตะกอนช้าและอนุภาคมีการจัดเรียงตัวดี



รูปที่ 2.13 การตกตะกอนของสารแขวนลอย PZT และ BaTiO_3 ในน้ำ ที่ 5 % โดยปริมาตร ณ ค่า pH ต่าง ๆ

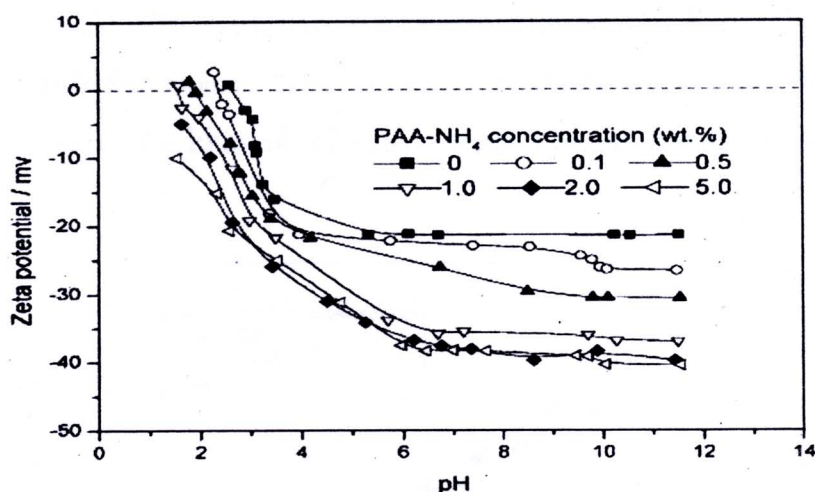
ในปี 2004 A. Navarro และคณะ [13] ได้ศึกษา zeta potential ของสารแขวนลอย PZT ในน้ำพบว่า สารแขวนลอยที่ไม่เติมสารช่วยกระจายตัวมี isoelectric point (IEP) หรือจุดที่ค่า zeta potential เป็น 0 ที่ pH ประมาณ 6.5 ดังรูปที่ 2.14 ที่ pH ต่ำกว่าจุด IEP สารแขวนลอยมีค่า zeta potential เป็นบวก แสดงถึงประจุโดยรวมที่พื้นผิวของอนุภาคเป็นบวก และที่ pH สูงกว่าจุด IEP สารแขวนลอยมีค่า zeta potential เป็นลบแสดงถึงประจุโดยรวมที่พื้นผิวของอนุภาคเป็นลบ เมื่อเติมสารช่วยกระจายตัว polycarboxylate ammonium salt (Duramax 3021) ในปริมาณ 1% โดยน้ำหนักของของแข็ง สารแขวนลอยจะมีค่า zeta potential เพิ่มขึ้นที่ทุก ๆ pH ที่ทำการทดลอง แสดงว่าสารช่วยกระจายตัวช่วยเพิ่มประจุโดยรวมที่พื้นผิวของอนุภาค ซึ่งหมายถึงการเพิ่มแรงผลักระหว่างอนุภาคนั่นเอง



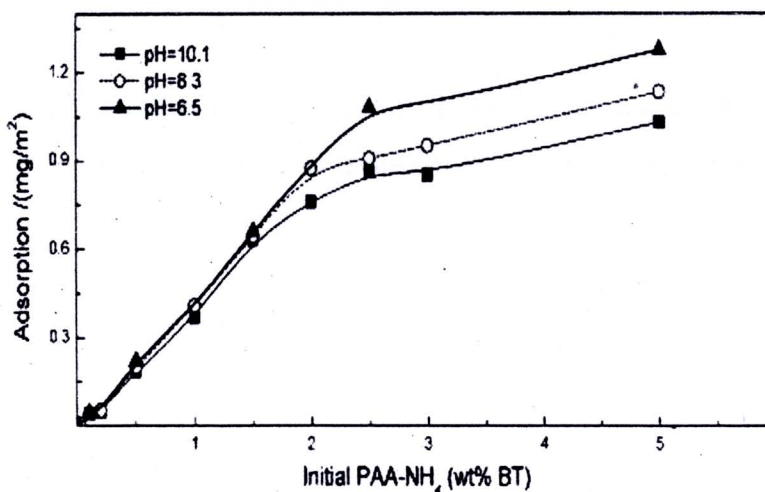
รูปที่ 2.14 Zeta potential ของสารแขวนลอย PZT ในน้ำ 1% โดยน้ำหนัก ที่ค่า pH ต่าง ๆ

ในปี 2004 Z.G. Shen และคณะ [14] ได้ศึกษาการกระจายตัวของสารแขวนลอย BaTiO_3 ในน้ำ โดยใช้ ammonium polyacrylate (PAA-NH_4) เป็นสารช่วยกระจายตัว พบว่า สารแขวนลอยมีพฤติกรรมการไหลตัวแบบ shear thinning และความเข้มข้นของสารช่วยกระจายตัวที่เหมาะสม คือ 2 – 3% โดยน้ำหนักของของแข็ง และจากการศึกษาค่า zeta potential พบว่าสารแขวนลอยมีค่า zeta potential เป็นลบและมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อเติม PAA-NH_4 เพิ่มขึ้นที่ทุกค่า pH ดังรูปที่ 2.15 แสดงว่า PAA-NH_4 เพิ่มแรงผลักระหว่างอนุภาคทำให้สารแขวนลอยมีการกระจายตัว และมีความเสถียรมากขึ้น งานวิจัยดังกล่าวได้ศึกษาการดูดซับของ PAA-NH_4 บนพื้นผิวของ BaTiO_3 ที่ pH 6.5, 8.3 และ 10.1 ดังแสดงในรูปที่ 2.16 พบว่าในช่วงแรกเมื่อเพิ่มปริมาณสารช่วยกระจายตัว ปริมาณการดูดซับเพิ่มขึ้นเป็นเส้นตรงแต่เมื่อถึงความเข้มข้นค่าหนึ่งปริมาณการดูดซับ

เริ่มคงที่ แสดงถึงการอิ่มตัว (saturation) นั่นคือ สารช่วยกระจายตัวครอบคลุมพื้นผิวของอนุภาคทั้งหมด เมื่อเปรียบเทียบระหว่างสารแขวนลอยที่มีค่า pH แตกต่างกันพบว่าสารแขวนลอยที่มีค่า pH สูงต้องการ PAA-NH₄ ในปริมาณที่น้อยกว่าสารแขวนลอยที่มี pH ต่ำในการครอบคลุมพื้นผิวของอนุภาค



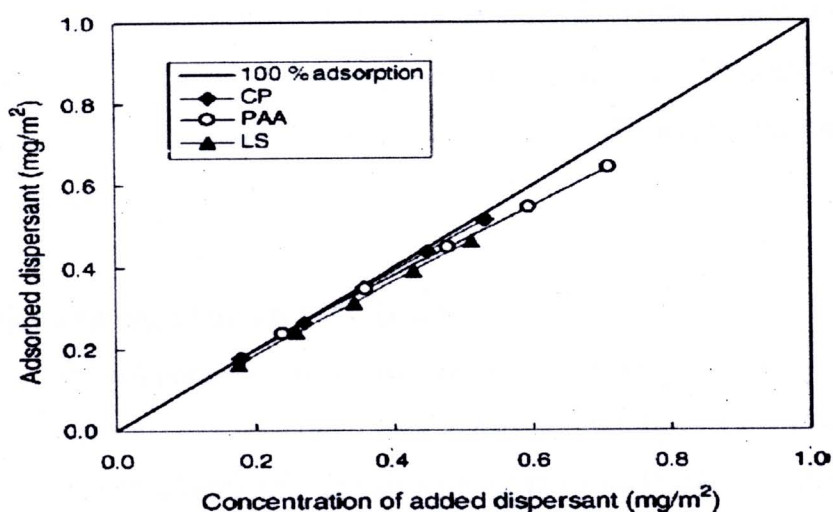
รูปที่ 2.15 Zeta potential ณ pH ต่าง ๆ ของสารแขวนลอย BaTiO₃ ที่เติมปริมาณสารช่วยกระจายตัวแตกต่างกัน



รูปที่ 2.16 การดูดซับของ PAA-NH₄ บนพื้นผิวที่เติมสารช่วยกระจายตัวปริมาณต่าง ๆ ในช่วง pH 6 – 11



ในปี 2006 L. Palmqvist และคณะ [15] ได้ศึกษาปริมาณการดูดซับของสารช่วยกระจายตัวชนิดต่างๆ ได้แก่ poly (acrylic acid) (PAA), lignosulphonate (LS) และ comb copolymer (CP) ในสารแขวนลอย alumina (Al_2O_3) ในน้ำ พบว่า PAA และ CP มีค่าการดูดซับใกล้เคียง 100% ที่ความเข้มข้นต่ำ เมื่อความเข้มข้นสูงขึ้น PAA มีการดูดซับ เพิ่มขึ้นแต่ไม่ถึง 100% แสดงว่าการดูดซับบนพื้นผิวอิมิตัว ในขณะที่ CP ยังคงมีการดูดซับใกล้เคียง 100% ที่ความเข้มข้นสูง สำหรับ LS ดูดซับได้ในปริมาณประมาณ 80% ที่ความเข้มข้นต่ำ ดังรูปที่ 2.17 ในงานวิจัยยังได้ศึกษาถึงแรงที่พื้นผิวด้วย atomic force microscopy (AFM) พบว่า PAA ให้แรงผลักแบบ electrosteric แก่ระบบ CP ให้แรงผลักชนิด steric ส่วน LS ให้แรงผลักแบบ electrostatic



รูปที่ 2.17 ปริมาณการดูดซับของ poly(acrylic acid) (PAA), lignosulphonate (LS) และ comb copolymer (CP) บนพื้นผิว alumina เมื่อเติมสารช่วยกระจายตัวที่มีความเข้มข้นต่าง ๆ