

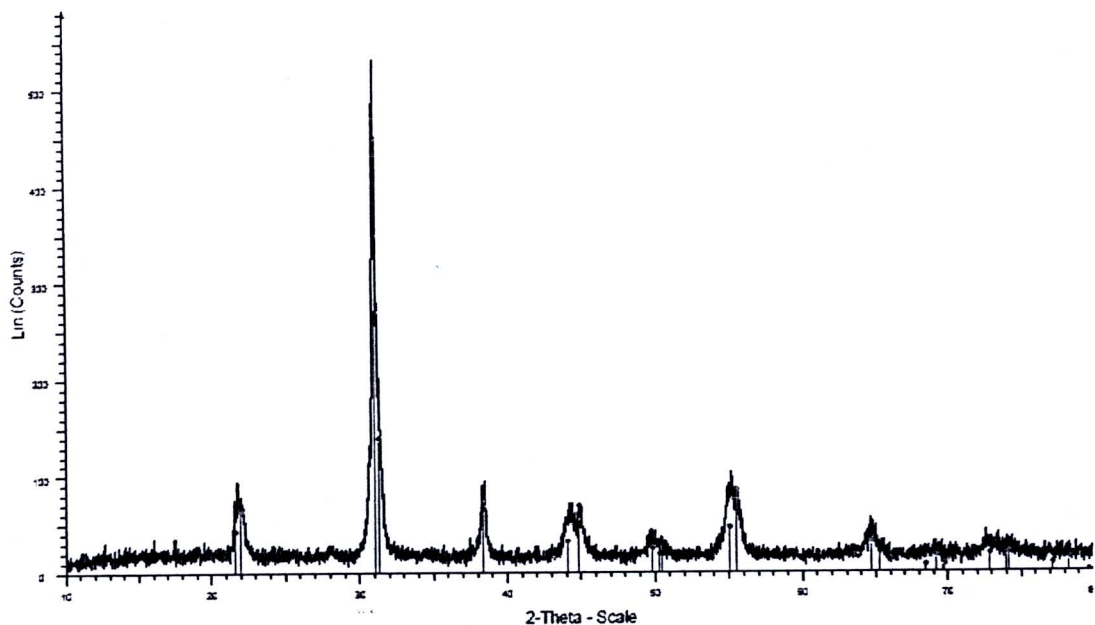
บทที่ 4

ผลการวิจัยและการวิเคราะห์ผล

4.1 สมบัติทางกายภาพของผง PZT

4.1.1 โครงสร้างผลึกและองค์ประกอบของผง PZT

จากการศึกษาด้วยเทคนิค X - ray diffractometry (XRD) และทำการเทียบกับ peak มาตรฐาน แสดงดังรูปที่ 4.1 และตารางที่ 4.1 พบว่าผง PZT ที่ใช้ในการทดลองมีสูตรโครงสร้างเป็น $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.44}\text{Ti}_{0.44}\text{Mn}_{0.44}\text{Ni}_{0.44}\text{Nb}_{0.44})\text{O}_3$ ซึ่งเป็น PZT ชนิด soft และมีโครงสร้างผลึกแบบ tetragonal ซึ่งมี lattice parameter คือ $a = 4.03820$ และ $c = 4.10570$



รูปที่ 4.1 โครงสร้างผลึกและองค์ประกอบของผง PZT

4.1.2 ลักษณะรูปร่างอนุภาคของผง PZT

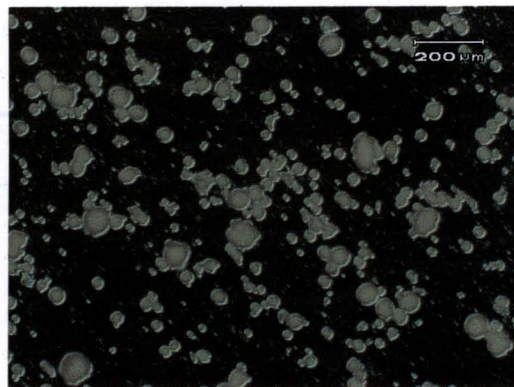
จากการศึกษาด้วย optical microscope กำลังขยาย 30 และ 200 เท่า แสดงดังรูปที่ 4.2 พบว่า ผง PZT มีขนาดแตกต่างกันอย่างชัดเจน โดยรูปร่างอนุภาคของผง PZT มีลักษณะเป็นรูป donut และอนุภาคเกาะตัวกันเป็นกลุ่ม (agglomeration) ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของผง PZT ที่ผลิตโดยวิธี spray-dry

ตารางที่ 4.1 ค่า 2 theta และ h k l d ของ $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.44}\text{Ti}_{0.44}\text{Mn}_{0.44}\text{Ni}_{0.44}\text{Nb}_{0.44})\text{O}_3$

2 theta	h	k	l	d
21.63	0	0	1	4.1057
21.99	1	0	0	4.0382
31.04	1	0	1	2.8790
31.30	1	1	0	2.8554
38.37	1	1	1	2.3442
44.08	0	0	2	2.0529
44.85	2	0	0	2.0191
49.79	1	0	2	1.8300
50.32	2	0	1	1.8119
50.50	2	1	0	1.8059
55.05	1	1	2	1.6668
55.55	2	1	1	1.6531
64.70	2	0	2	1.4395
65.30	2	2	0	1.4277
68.51	0	0	3	1.3686
69.24	2	1	2	1.3559
69.67	2	2	1	1.3485
69.82	3	0	0	1.3461
72.93	1	0	3	1.2962
74.06	3	0	1	1.2791
74.20	3	1	0	1.2770
77.24	1	1	3	1.2341
78.35	3	1	1	1.2194



(ก)



(ข)

รูปที่ 4.2 ลักษณะรูปร่างอนุภาคของผง PZT จากกล้อง optical microscope

(ก) กำลังขยาย 200 เท่า , (ข) กำลังขยาย 30 เท่า

4.1.3 การกระจายของขนาดอนุภาคของผง PZT

จากการศึกษา particle size distribution โดยอาศัยหลักการกระเจิงแสงจากแหล่งกำเนิดแสงเลเซอร์ พบว่า ค่าเฉลี่ยของขนาดอนุภาคหรือในที่นี้ คือ ขนาดของกลุ่มอนุภาค คือ $49.97 \mu\text{m}$ โดยเป็นค่าเฉลี่ยจากกลุ่มอนุภาคที่มีขนาดแตกต่างกันมาก เมื่อเปรียบเทียบกับรูปที่ 4.2 พบว่าขนาดของกลุ่มอนุภาคที่วัดด้วยทั้ง 2 เทคนิคมีค่าใกล้เคียงกัน

4.1.4 พื้นที่ผิวจำเพาะ (specific surface area) ของผง PZT

จากการศึกษาด้วยวิธี BET Specific Surface Area พบว่า ผง PZT มีพื้นที่ผิวจำเพาะ $1.248 \text{ m}^2/\text{g}$ ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับค่าพื้นที่ผิวจำเพาะของผง PZT ที่มีขนาดอนุภาคเฉลี่ย $1 \mu\text{m}$ ซึ่งวัดโดยวิธีเดียวกัน [13] แสดงให้เห็นว่าผง PZT ที่นำมาใช้ในการทดลองนี้มีการเกาะตัวกันมาก

4.2 ผลของปริมาณ Displex A40 ต่อสมบัติของสารแขวนลอย PZT ในน้ำ

4.2.1 ผลของปริมาณ Displex A40 ต่อค่า pH ของสารแขวนลอย

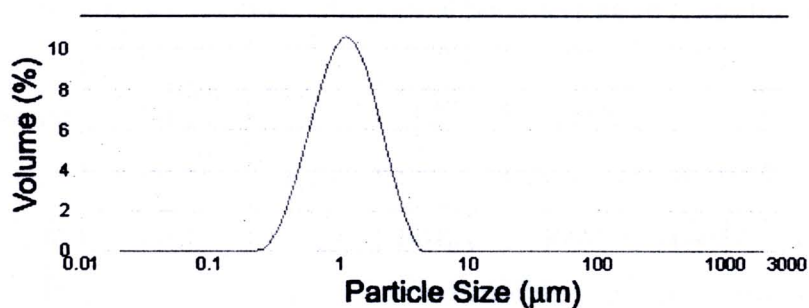
สารแขวนลอย PZT หลังบดผสมที่ไม่เติมและเติมสารช่วยกระจายตัว Displex A40 มีค่า pH เป็นเบสโดยมี pH เปลี่ยนแปลงในช่วง 9.4 ถึง 10.4 ดังแสดงในตารางที่ 4.2 ซึ่งโดยรวมแล้วการเติม Displex A40 ลงในสารแขวนลอยทำให้ค่า pH ของสารแขวนลอยลดลงเนื่องมาจากสารช่วยกระจายตัว Displex A40 มีค่า pH เท่ากับ 8 ในขณะที่สารแขวนลอย PZT ในน้ำมีค่า pH เท่ากับ 10.3 อย่างไรก็ตามการเติมสารช่วยกระจายตัว Displex A40 ในปริมาณ 0.1 – 1.5% โดยน้ำหนักของของแข็งไม่ส่งผลให้ pH ของสารแขวนลอยเปลี่ยนแปลงมากนัก

ตารางที่ 4.2 ค่า pH ของสารแขวนลอยที่เตรียมด้วย Dispex A40 ในปริมาณต่าง ๆ

% Dispex A40	pH
0	10.3
0.1	10.4
0.2	10.4
0.3	9.7
0.4	9.7
0.5	9.8
0.6	10.0
0.7	9.4
0.8	9.4
0.9	9.8
1.0	10.1
1.1	9.9
1.2	10.1
1.3	10.0
1.4	10.0
1.5	9.9

4.2.2 การกระจายของขนาดอนุภาค (particle size distribution)

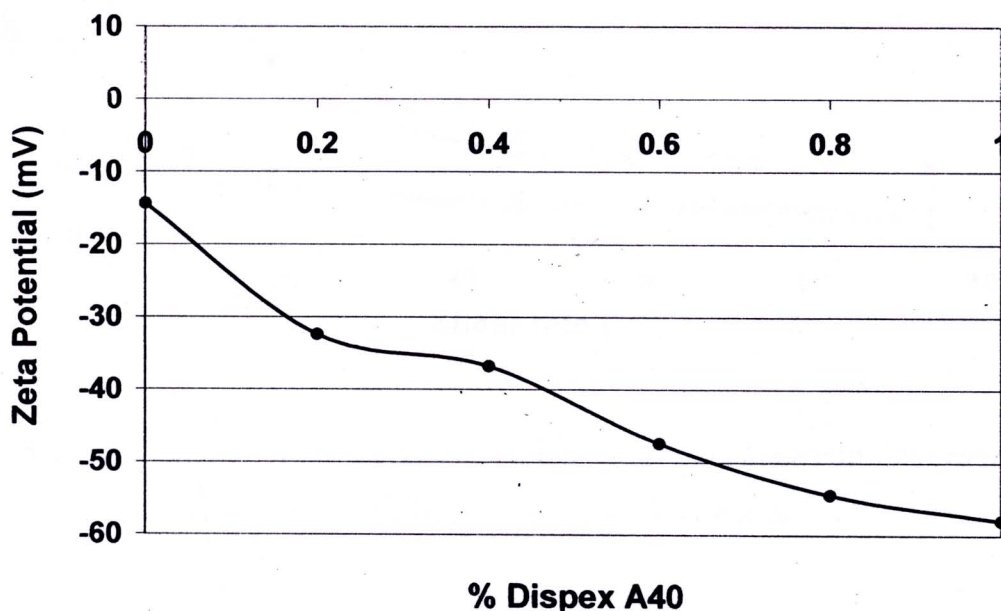
จากการศึกษาการกระจายของขนาดอนุภาคของสารแขวนลอย PZT ที่มีปริมาณของแข็ง 60% โดยน้ำหนัก พบว่า อนุภาคในสารแขวนลอยที่เตรียมได้หลังบดผสมเป็นเวลา 20 ชั่วโมง มีขนาดอนุภาคเฉลี่ย $0.97 \mu\text{m}$ และมีการกระจายของขนาดอนุภาค ดังรูปที่ 4.3



รูปที่ 4.3 การกระจายของขนาดอนุภาคของสารแขวนลอย PZT 60% โดยน้ำหนัก

4.2.3 ค่า zeta potential ของสารแขวนลอย PZT ในน้ำ

จากการศึกษาค่า zeta potential ของสารแขวนลอย PZT ที่มีปริมาณของแข็ง 20% โดยน้ำหนัก และเติม Dispers A40 ปริมาณ 0 – 1% โดยน้ำหนักของของแข็ง พบว่าสารแขวนลอยมีค่า zeta potential (เป็นลบ) เพิ่มขึ้นเมื่อเติม Dispers A40 เพิ่มขึ้นดังรูปที่ 4.4 เนื่องจากค่า zeta potential แสดงถึงพลังงานศักย์ผลึก (repulsive potential energy, V_R) ระหว่างอนุภาค เมื่อค่า zeta potential มาก ทำให้อนุภาคผลักกันได้มาก โอกาสที่อนุภาคจะชนกันแล้วดูดจับกันจึงมีน้อยลง สารแขวนลอยจึงมีความเสถียรมากขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับการวิจัยของ A. Navarro และคณะ [13], Z.G. Shen และคณะ [14] และ Q. Tan และคณะ [16] จากผลการทดลอง แสดงว่าการเติม Dispers A40 ช่วยให้สารแขวนลอยมีความเสถียรมากขึ้น

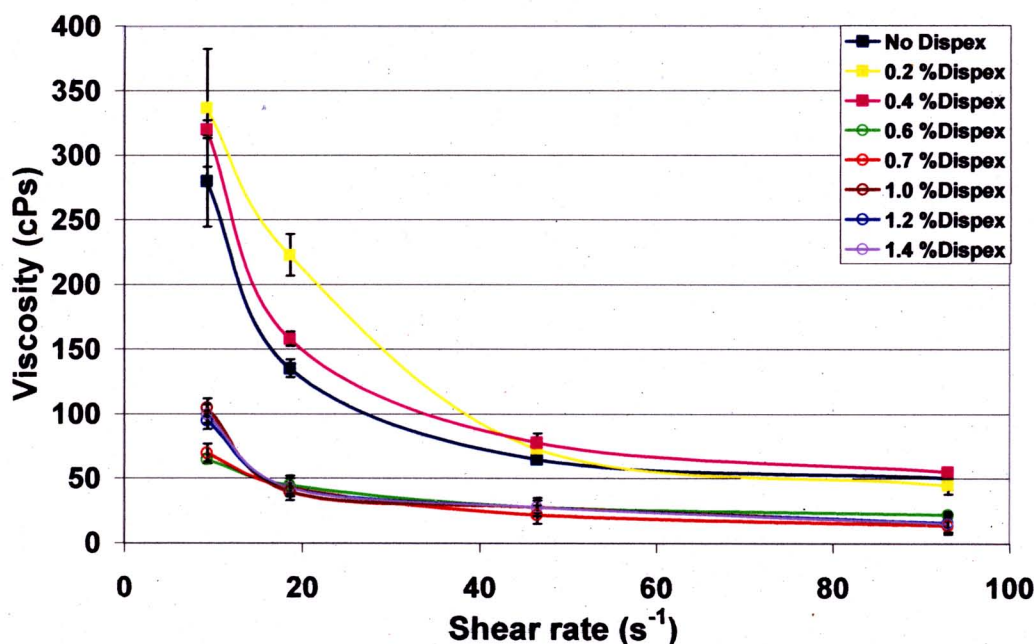


รูปที่ 4.4 ค่า zeta potential ของสารแขวนลอยที่ความเข้มข้นของ Dispers A40 ต่าง ๆ

4.2.4 พฤติกรรมการไหลตัว (rheological behavior) ของสารแขวนลอย PZT ในน้ำ

เมื่อวัดความหนืดของสารแขวนลอยที่เตรียมด้วยปริมาณ Dispers A40 ต่างกันที่ค่า shear rate (แรงเฉือน) ต่าง ๆ พบว่า เมื่อ shear rate เพิ่มขึ้น ความหนืดจะมีค่าลดลงทุกสภาวะ แสดงว่าสารแขวนลอยที่เตรียมได้นี้มีพฤติกรรมการไหลตัวแบบ shear thinning (เหมือนพลาสติก) คือ เมื่อ shear rate เพิ่มขึ้น ความหนืดจะมีค่าลดลง ซึ่งเป็นสมบัติที่ต้องการในสารแขวนลอยสำหรับการขึ้นรูปแบบ tape casting ดังแสดงในรูปที่ 4.5 เนื่องจากสารแขวนลอยสำหรับการขึ้นรูปแบบนี้

จะต้องมีความหนืดต่ำในช่วงที่ไหลผ่านใบมีดซึ่งเป็นช่วงที่มี shear rate สูงเพื่อให้สารแขวนลอยสามารถไหลผ่านและถูกรีดเป็นแผ่นบาง ๆ ที่มีความหนาตามต้องการ หลังจากนั้นเป็นช่วงที่มี shear rate ต่ำ สารแขวนลอยควรมีความหนืดสูงเพื่อให้เกาะอยู่บนวัสดุรองรับได้ไม่ไหลไปมา พฤติกรรมการไหลตัวของสารแขวนลอยข้างต้นสอดคล้องกับการวิจัยของ H.S. Shin และคณะ [2]



รูปที่ 4.5 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างแรงเฉือน (Shear rate) และความหนืดของสารแขวนลอย PZT ที่ปริมาณ Dispex A40 ที่แตกต่างกัน

พฤติกรรมการไหลตัวแบบ shear thinning นี้จะสอดคล้องตาม power law model [17] ซึ่งเป็นสมการที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความหนืด (η) และแรงเฉือน ($\dot{\gamma}$) ดังนี้

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

โดยที่ K = consistency และ n = power law index (flow index) โดยของเหลวที่มีพฤติกรรมการไหลตัวแบบ shear thinning จะมีค่า n อยู่ในช่วง $0 < n < 1$ ถ้า n มีค่าเข้าใกล้ 0 มาก แสดงว่าสารแขวนลอยระบบนั้นมีความเป็น shear thinning มาก ค่า n ของสารแขวนลอย PZT ในน้ำที่ปริมาณ Dispex A40 ต่าง ๆ สามารถคำนวณได้จากการ fit curve ในรูปที่ 4.5 ด้วย power law model ค่า n ที่ได้แสดงในตารางที่ 4.3 จากผลการทดลอง พบว่า ที่ปริมาณ Dispex A40 น้อย ๆ ($< 0.5\%$ โดยน้ำหนัก) สารแขวนลอยมีความเป็น shear thinning fluid ดีกว่าที่ปริมาณ Dispex A40 ที่เพิ่มขึ้น ($> 0.5\%$ โดยน้ำหนัก) นั่นคือ ความเป็น shear thinning มีแนวโน้มลดลง เมื่อ

ปริมาณ Dispex A40 เพิ่มขึ้น ดังนั้น เพื่อไม่ให้สารแขวนลอยที่เตรียมได้สูญเสียความเป็น shear thinning จึงต้องระวังในการเติม Dispex A40 ไม่ให้มีปริมาณมากเกินไป

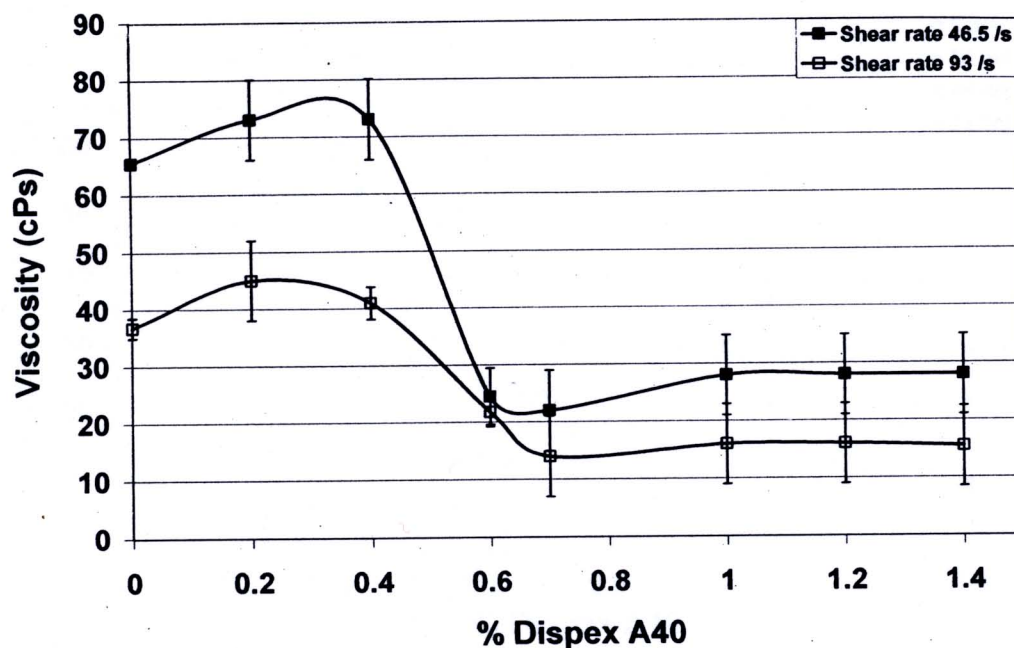
ตารางที่ 4.3 ค่า power law index (n) ของสารแขวนลอยที่ปริมาณ Dispex A40 ต่าง ๆ

% Dispex A40	Power Law Index, n
0	0.12
0.2	0.09
0.4	0.12
0.6	0.53
0.7	0.30
1.0	0.24
1.2	0.27
1.4	0.24

4.2.5 ปริมาณ Dispex A40 ที่เหมาะสม

จากการศึกษาผลของปริมาณ Dispex A40 ต่อความหนืดของสารแขวนลอยดังรูปที่ 4.6 พบว่า ความหนืดของสารแขวนลอยเริ่มลดลงที่ปริมาณ Dispex A40 0.4% โดยน้ำหนักของของแข็ง และลดลงอย่างรวดเร็วจนมีค่าต่ำสุด 22 cPs (46.5 /s) และ 14 cPs (93 /s) ที่ปริมาณ Dispex A40 0.7% โดยน้ำหนักของของแข็ง จากนั้นค่าความหนืดจะค่อนข้างคงที่ถึงแม้ว่าจะเติม Dispex A40 ในปริมาณที่มากขึ้นก็ตาม ลักษณะของกราฟจากการวัดที่ shear rate 46.5 และ 93 /s มีแนวโน้มเช่นเดียวกัน แสดงว่าปริมาณ Dispex A40 ที่น้อยที่สุดที่สามารถใช้ในการเตรียมให้ได้สารแขวนลอยที่มีการกระจายตัวที่ดีอยู่ที่ปริมาณ 0.7% โดยน้ำหนักของของแข็ง และเมื่อพิจารณาค่า n จากตารางที่ 4.3 สารแขวนลอยที่เติม Dispex A40 ในปริมาณ 0.7% โดยน้ำหนักของของแข็ง มีค่า $n = 0.30$ ซึ่งถือว่ามีความใกล้เคียง 0 แสดงว่าสารแขวนลอยนี้มีความเป็น shear thinning ค่อนข้างดี จึงสรุปได้ว่า Dispex A40 0.7% โดยน้ำหนักของของแข็งเป็นปริมาณที่เหมาะสมในการเตรียมสารแขวนลอย PZT ในน้ำ

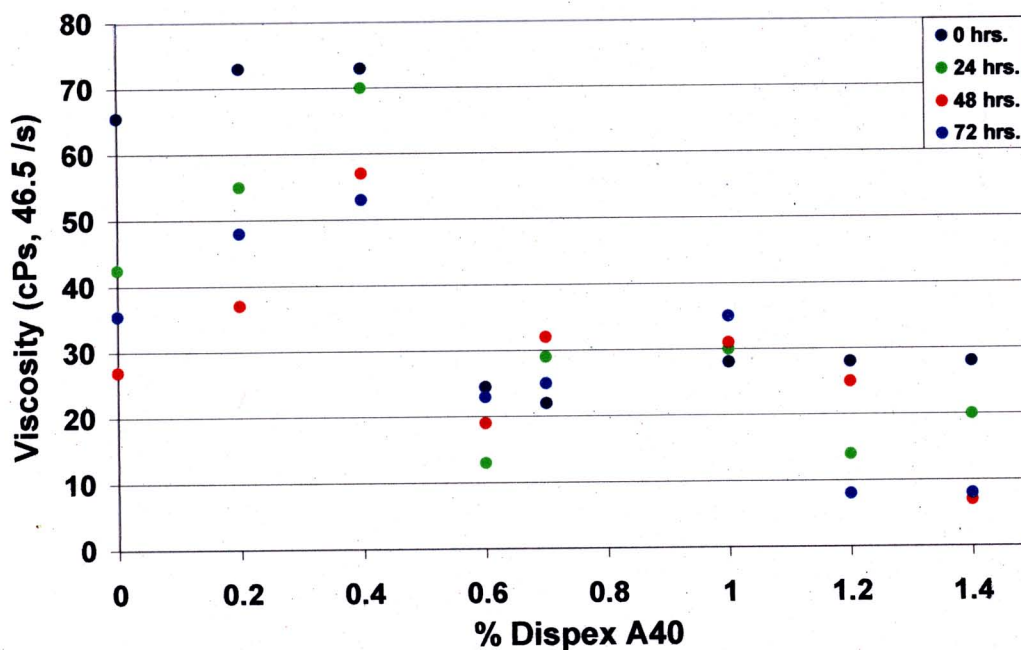




รูปที่ 4.6 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณ Displex A40 และความหนืดที่ shear rate 46.5 และ 93 /s ของสารแขวนลอย PZT

4.2.6 ความเสถียรของสารแขวนลอย : การเปลี่ยนแปลงของค่าความหนืด

จากการศึกษาผลของปริมาณ Displex A40 ต่อการเปลี่ยนแปลงค่าความหนืดของสารแขวนลอย PZT ที่ shear rate 46.5 /s ได้ผลดังรูปที่ 4.7 โดยรวมแล้ว พบว่า เมื่อเวลาผ่านไป 24 , 48 และ 72 ชั่วโมง สารแขวนลอยมีค่าความหนืดลดลงตามเวลา แสดงว่าเป็นสารแขวนลอยมีพฤติกรรมการไหลตัวแบบนอนนิวโทเนียนชนิด shear thinning ประเภท thixotropic และจากตารางที่ 4.4 พบว่า การเปลี่ยนแปลงค่าความหนืดในช่วงระยะเวลา 72 ชั่วโมง สารแขวนลอยที่ไม่มีการเติม Displex A40 มีช่วงการเปลี่ยนแปลงค่าความหนืดมากที่สุด 38.5 cPs และเมื่อเติม Displex A40 เพิ่มขึ้นสารแขวนลอยจะมีช่วงการเปลี่ยนแปลงค่าความหนืดลดลง จนกระทั่งเติมถึง 0.6 , 0.7 และ 1.0% โดยน้ำหนักของของแข็ง จะมีช่วงการเปลี่ยนแปลงค่าความหนืดอยู่ในช่วงแคบ ๆ คือ 11.5 , 10 และ 7 cPs ตามลำดับ ซึ่งแสดงว่าสารแขวนลอยมีความเสถียรมาก เมื่อเพิ่มปริมาณ Displex A40 เป็น 1.2 และ 1.4% โดยน้ำหนักของของแข็ง ช่วงการเปลี่ยนแปลงค่าความหนืดมีค่าใกล้เคียงกัน คือ 20 และ 21 cPs จากผลการทดลองสรุปได้ว่าการเติม Displex A40 ในช่วง 0.6 – 1.0% โดยน้ำหนักจะช่วยให้สารแขวนลอยมีช่วงการเปลี่ยนแปลงค่าความหนืดแคบหรือมีความเสถียรนั่นเอง



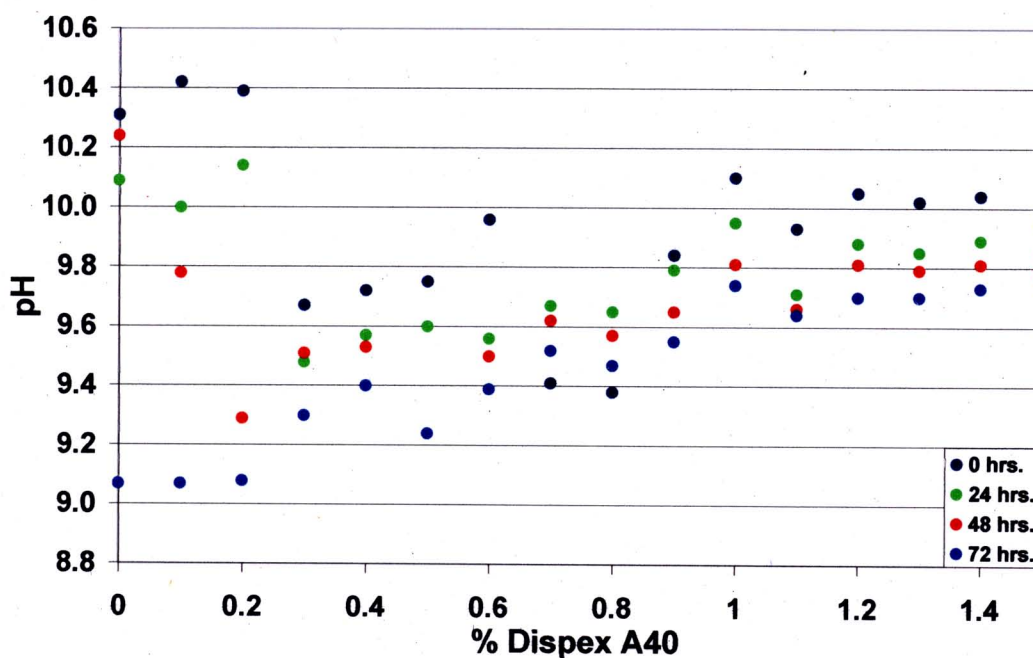
รูปที่ 4.7 ความหนืดของสารแขวนลอย PZT ที่ shear rate 46.5 /s เมื่อเวลาผ่านไป 24 , 48 และ 72 ชั่วโมง ที่ปริมาณ Dispex A40 ต่าง ๆ

ตารางที่ 4.4 ช่วงการเปลี่ยนแปลงค่าความหนืดของสารแขวนลอย PZT ในน้ำที่ปริมาณ Dispex A40 ค่าต่าง ๆ ในระยะเวลา 72 ชั่วโมง

% Dispex A40	ช่วงการเปลี่ยนแปลงค่าความหนืด (cPs)
0	38.5
0.2	36.0
0.4	20.0
0.6	11.5
0.7	10.0
1.0	7.0
1.2	20.0
1.4	21.0

4.2.7 ความเสถียรของสารแขวนลอย : การเปลี่ยนแปลงของค่า pH

จากการศึกษาการเปลี่ยนแปลงค่า pH ของสารแขวนลอย PZT ในช่วงระยะเวลา 72 ชั่วโมง ได้ผลแสดงดังรูปที่ 4.8 โดยรวมแล้ว พบว่า เมื่อเวลาผ่านไป 24 , 48 และ 72 ชั่วโมง สารแขวนลอยมีค่า pH ลดลงตามเวลา และจากช่วงการเปลี่ยนแปลงค่า pH ในตารางที่ 4.5 พบว่า ในช่วงระยะเวลา 72 ชั่วโมง สารแขวนลอยที่ไม่เติมและเติม Dispex A40 0.2% โดยน้ำหนักของของแข็งมีช่วงการเปลี่ยนแปลงค่า pH มากที่สุด คือ 1.2 และ 1.3 ตามลำดับ เมื่อเติม Dispex A40 ในปริมาณมากขึ้นตั้งแต่ 0.4% โดยน้ำหนักของของแข็งขึ้นไปช่วงการเปลี่ยนแปลงค่า pH ลดลง โดยมีค่าอยู่ในช่วง 0.3 ถึง 0.6 ซึ่งผลการทดลองแสดงให้เห็นว่า Dispex A40 ช่วยให้สารแขวนลอยมีความเสถียรมากขึ้น



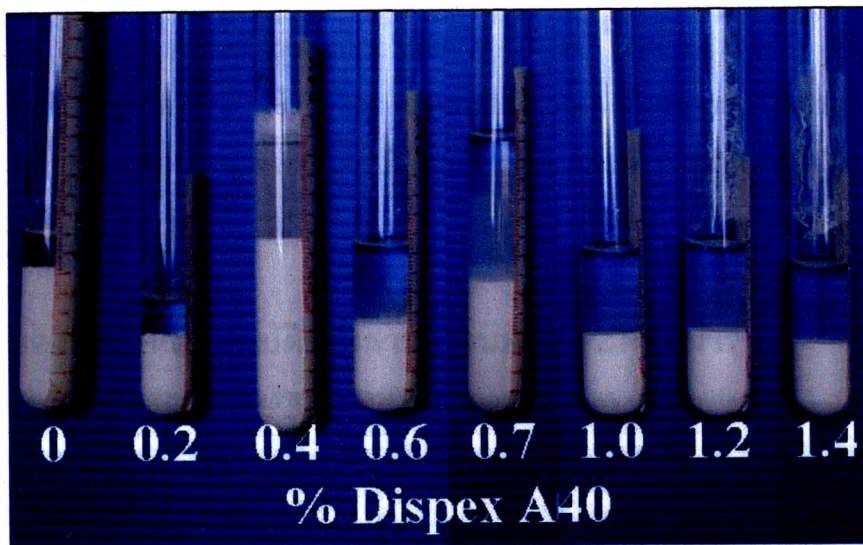
รูปที่ 4.8 ค่า pH ของสารแขวนลอย PZT เมื่อเวลาผ่านไป 24 , 48 และ 72 ชั่วโมงที่ปริมาณ Dispex A40 ต่าง ๆ

ตารางที่ 4.5 ช่วงการเปลี่ยนแปลงค่า pH ของสารแขวนลอย PZT ในน้ำที่ปริมาณ Dispex A40 ค่าต่าง ๆ ในระยะเวลา 72 ชั่วโมง

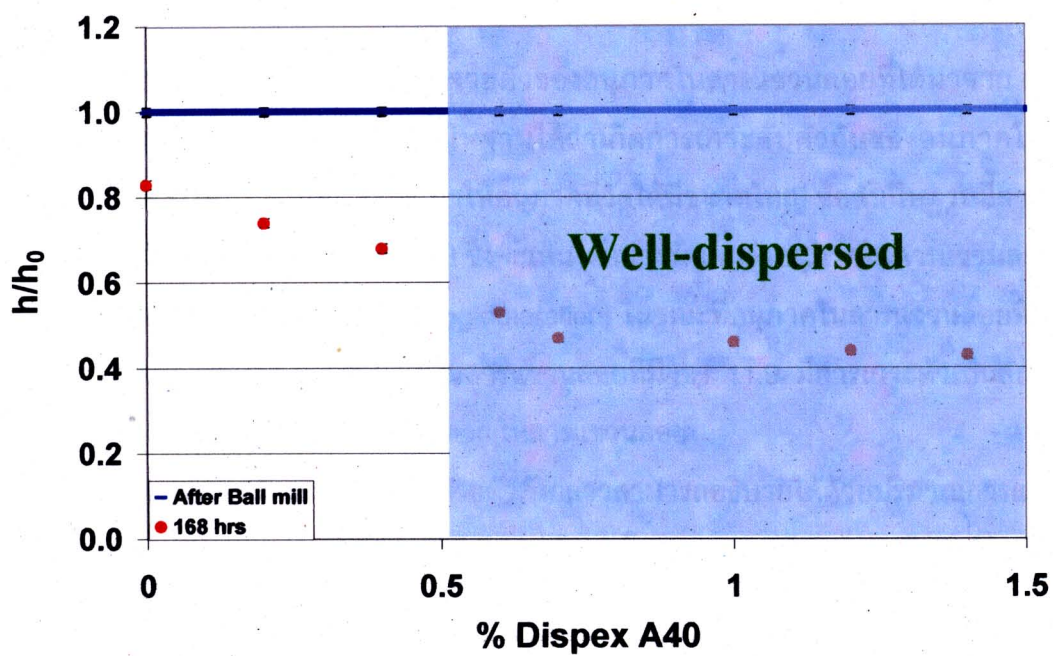
% Dispex A40	ช่วงการเปลี่ยนแปลงค่า pH
0	1.2
0.2	1.3
0.4	0.3
0.6	0.6
0.7	0.3
1.0	0.4
1.2	0.4
1.4	0.3

4.2.8 ความเสถียรของสารแขวนลอย : พฤติกรรมการตกตะกอน

จากการศึกษาพฤติกรรมการตกตะกอนของสารแขวนลอย PZT ในน้ำที่ปริมาณ Dispex A40 ค่าต่าง ๆ พบว่า สารแขวนลอยที่มีปริมาณ Dispex A40 0 – 0.4% โดยน้ำหนักของของแข็ง มีการตกตะกอนสมบูรณ์หลังจาก 3 วัน เหลือของเหลวใส (clear supernatant) ไว้ส่วนบน สำหรับ สารแขวนลอยที่เติม Dispex A40 0.6% โดยน้ำหนักของของแข็งขึ้นไป ยังตกตะกอนไม่สมบูรณ์ หลังจากผ่านไป 7 วัน โดยของเหลวส่วนบนมีลักษณะขุ่น (cloudy supernatant) ดังแสดงในรูปที่ 4.9 พฤติกรรมการตกตะกอนดังกล่าว แสดงว่าสารแขวนลอยที่มีปริมาณ Dispex A40 0 – 0.4 % โดยน้ำหนักของของแข็ง มีการกระจายตัวของอนุภาคไม่ดีและไม่เสถียรในขณะที่สารแขวนลอยที่มี ปริมาณ Dispex A40 ตั้งแต่ 0.6% โดยน้ำหนักของของแข็งขึ้นไปมีการกระจายตัวของอนุภาคดี และเสถียร ความสูงของการตกตะกอนสามารถบอกถึงการกระจายตัวของสารแขวนลอย คือ สารแขวนลอยที่มีความสูงของการตกตะกอนต่ำแสดงว่ามีการกระจายตัวของอนุภาคในสารแขวนลอย ดี แต่ถ้าความสูงของตะกอนสูงแสดงว่ามีการกระจายตัวของอนุภาคในสารแขวนลอยไม่ดี [2] ดังนั้น เมื่อคำนวณสัดส่วนความสูงของตะกอน (h) ต่อความสูงของสารแขวนลอยเริ่มต้น (h_0) และได้ค่าดังแสดงในรูปที่ 4.10 จะพบว่า สารแขวนลอยที่มีปริมาณ Dispex A40 0 – 0.4% โดย น้ำหนักของของแข็งมีสัดส่วน h/h_0 เท่ากับ 0.83 , 0.74 และ 0.68 ตามลำดับ ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกัน และสัดส่วน h/h_0 ลดลงเป็น 0.53 , 0.47 , 0.46 , 0.44 และ 0.43 เมื่อเพิ่มปริมาณ Dispex A40 เป็น 0.6 , 0.7 , 1.0 , 1.2 และ 1.4% โดยน้ำหนักของของแข็ง ตามลำดับ แสดงว่าสารช่วยกระจาย ตัว Dispex A40 ช่วยให้สารแขวนลอยกระจายตัวดีขึ้นและมีความเสถียรภาพมากขึ้น



รูปที่ 4.9 การตกตะกอนของสารแขวนลอยที่เตรียมด้วยปริมาณ DispersA40 ต่าง ๆ เมื่อเวลาผ่านไป 7 วัน



รูปที่ 4.10 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณ Dispers A40 และสัดส่วนของความสูงของตะกอน (h) กับความสูงของสารแขวนลอย PZT เริ่มต้น (h_0)

จากการศึกษาผลของปริมาณ Displex A40 ต่อสมบัติต่างๆ ของสารแขวนลอย PZT ในน้ำ พบว่า สารช่วยกระจายตัว ammonium polyacrylate (APA) ในรูปของ Displex A40 ช่วยในการกระจายตัวของอนุภาค PZT ทำให้สารแขวนลอยมีความเสถียรสูงและมีสมบัติการไหลตัวที่เหมาะสมกับการขึ้นรูปแบบหล่อเทป โดยปริมาณ Displex A40 ที่เหมาะสมคือ 0.7% โดยน้ำหนักของของแข็ง

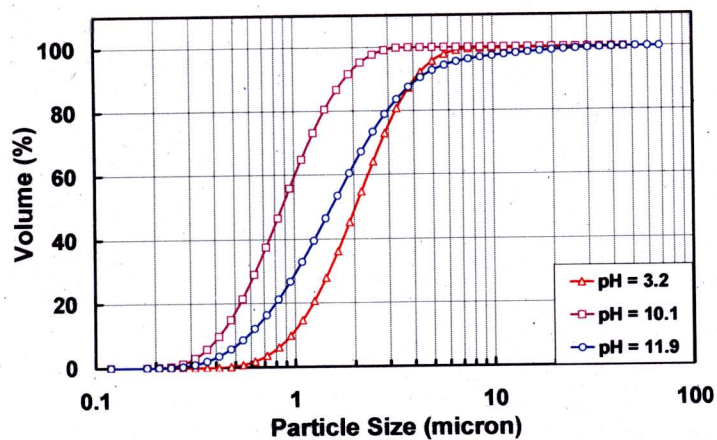
4.3 ผลของค่า pH ต่อสมบัติของสารแขวนลอย PZT ในน้ำ

4.3.1 การกระจายของขนาดอนุภาค (particle size distribution)

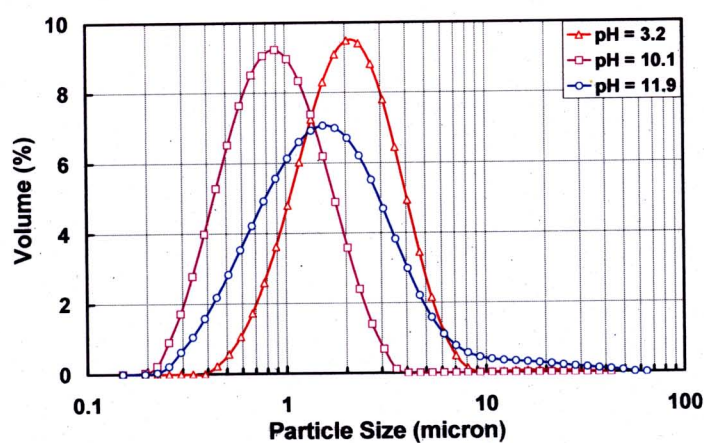
จากการศึกษาผลของค่า pH ต่อการกระจายตัวของขนาดอนุภาค PZT ในสารแขวนลอยที่ 60% โดยน้ำหนัก ที่เติม Displex A40 1% โดยน้ำหนักของของแข็งโดยเทคนิค laser scattering ได้ผลดังรูปที่ 4.11 พบว่า เมื่อนำสารแขวนลอยที่มาจากการเตรียมใน batch เดียวกันมาปรับค่า pH ขนาดอนุภาคที่วัดได้มีความแตกต่างกัน โดยอนุภาคในสารแขวนลอยที่มี pH 3.2 มีขนาดใหญ่ที่สุดและมีการกระจายตัวของขนาดแคบ รองลงมา คือ อนุภาคในสารแขวนลอยที่มี pH 11.9 ส่วนอนุภาคในสารแขวนลอยที่มี pH 10.1 มีขนาดเล็กที่สุด โดยมีลักษณะการกระจายตัวใกล้เคียงกับที่ pH 3.2 ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยของอนุภาคในสารแขวนลอยที่ pH ต่าง ๆ แสดงดังรูปที่ 4.12

เมื่อขนาดและลักษณะการกระจายตัวของอนุภาคในสารแขวนลอยที่ได้มาจาก batch เดียวกัน มีความแตกต่างกันทำให้สันนิษฐานได้ว่าการเกาะจับตัวกันของอนุภาคในสารแขวนลอยที่มีค่า pH 3.2 และ 11.9 ทำให้อนุภาคที่วัดได้มีขนาดใหญ่ ข้อสันนิษฐานนี้สามารถยืนยันได้ด้วยภาพจาก SEM ดังรูปที่ 4.13 ซึ่งจะเห็นได้อย่างชัดเจนว่าอนุภาคในสารแขวนลอยที่มี pH 3.2 มีการเกาะจับตัวกันเป็นกลุ่ม (agglomeration) ในขณะที่อนุภาคในสารแขวนลอยที่มี pH 10.1 มีการกระจายตัวที่ดี ส่วนอนุภาคในสารแขวนลอยที่มี pH 11.9 มีการเกาะตัวเป็นลักษณะโครงตาข่าย ซึ่งแสดงถึงการเกิด flocculation ในสารแขวนลอย

ผลของ pH ต่อลักษณะการกระจายตัวดังกล่าวสามารถอธิบายได้ด้วยปริมาณการแตกตัวของ polyelectrolyte รูปร่างของสายโซ่สารพอลิเมอร์ และการดูดซับของพอลิเมอร์บนพื้นผิวอนุภาคที่ pH ต่าง ๆ

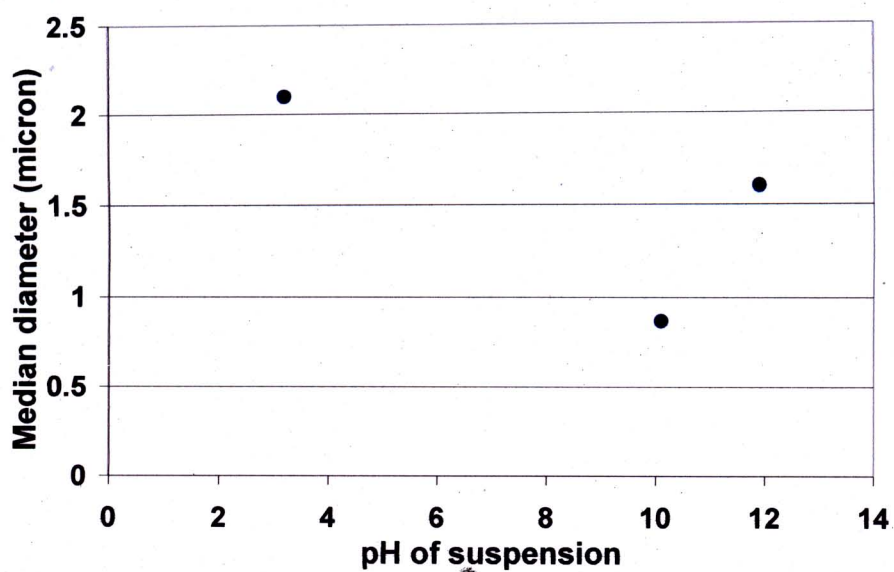


(ก)

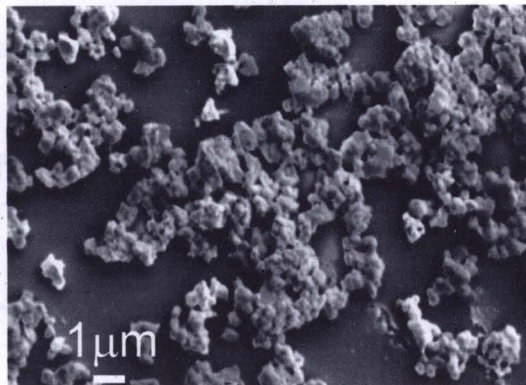
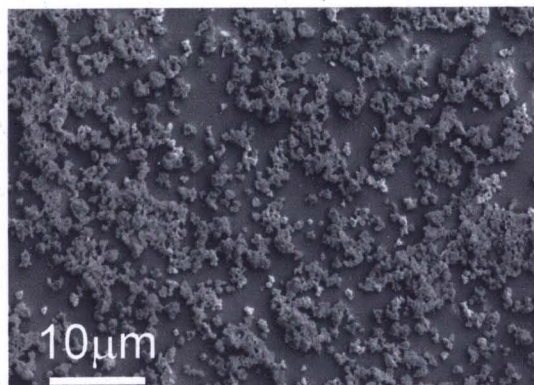


(ข)

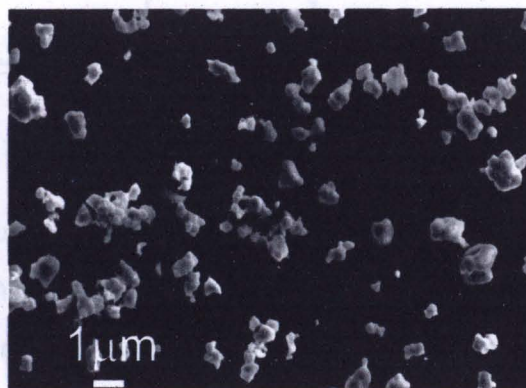
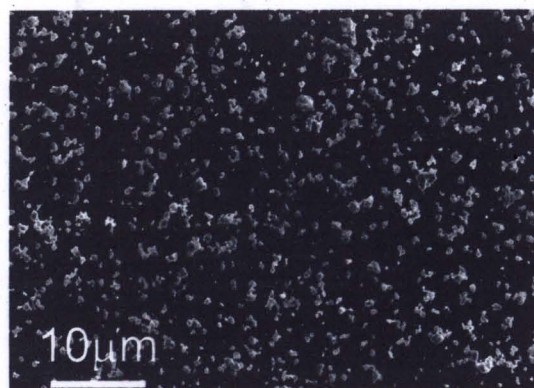
รูปที่ 4.11 (ก , ข) การกระจายของขนาดอนุภาคของสารแขวนลอย PZT 60 % โดยน้ำหนักรที่เติม Displex A40 1 % โดยน้ำหนักของของแข็งที่มี pH เป็น 3.2 , 10.1 และ 11.9



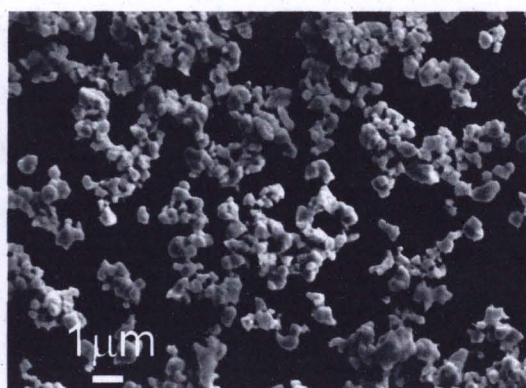
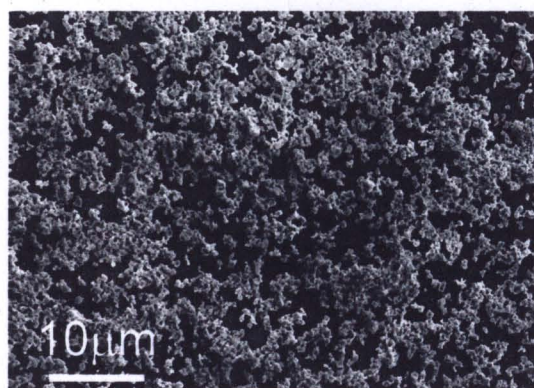
รูปที่ 4.12 ขนาดอนุภาคเฉลี่ยของสารแขวนลอยที่มี pH เป็น 3.2, 10.1 และ 11.9



(ก)



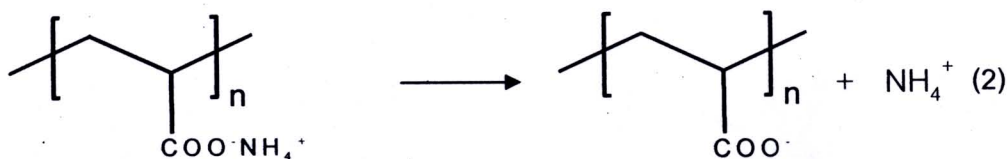
(ข)



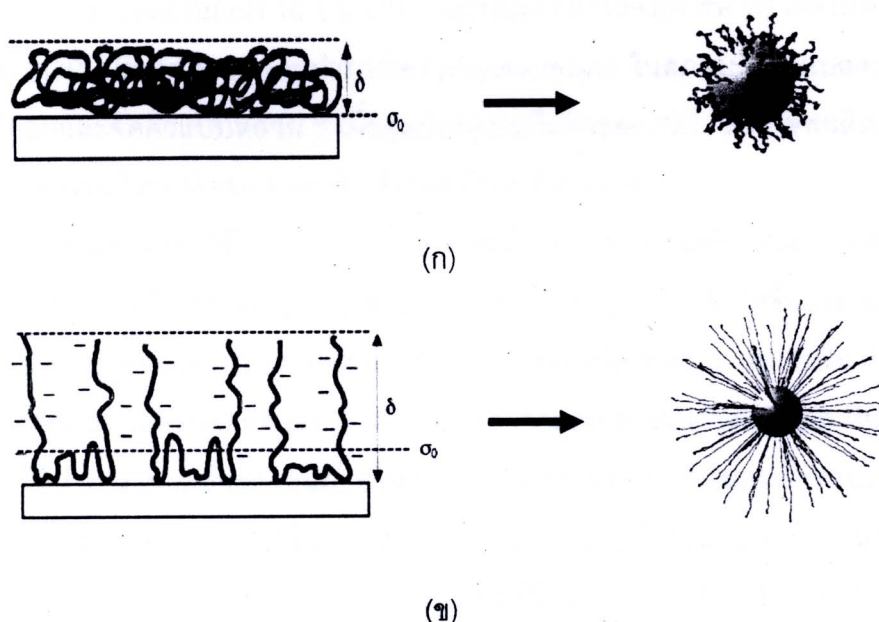
(ค)

รูปที่ 4.13 ลักษณะการกระจายตัวของอนุภาคในสารแขวนลอย PZT ในน้ำที่มี
ค่า pH ต่าง ๆ (ก) pH = 3.2 (ข) pH = 10.1 (ค) pH = 11.9

การแตกตัวในน้ำของสารช่วยกระจายตัว ammonium polyacrylate (APA) ซึ่งเป็นพอลิเมอร์ประเภท polyelectrolyte สามารถแสดงดังสมการต่อไปนี้



Ammonium polyacrylate จัดเป็น anionic polyelectrolyte เนื่องจากแตกตัวให้สายโซ่พอลิเมอร์ที่มีประจุเป็นลบกับ cation ขนาดเล็ก คือ NH_4^+ ออกมาดังสมการ (2) ในสถานะที่เหมาะสมสายโซ่พอลิเมอร์ที่มีหมู่ COO^- จะดูดซับบนผิวของอนุภาค PZT และทำให้เกิด electrosteric stabilization แก่ระบบ อย่างไรก็ตามในสถานะที่มี H^+ ในระบบมาก ๆ จะทำให้เกิดสายโซ่พอลิเมอร์ที่มีหมู่ COOH แทน ซึ่งไม่ช่วยในกระบวนการ stabilization นอกเหนือจากการแตกตัวแล้ว pH ยังส่งผลต่อรูปแบบของ polyelectrolyte ด้วย โดย polyelectrolyte จะเป็นก้อนอัดกันแน่น (compact coil configuration) ที่ pH ต่ำ (กรด) ดังรูปที่ 4.14 (ก) แต่ที่ pH สูง (เบส) anionic polyelectrolyte จัดตัวแบบหลวม ๆ (open coil configuration) ดังรูปที่ 4.14 (ข) ดังนั้นที่ pH ต่ำ anionic polyelectrolyte จึงไม่ช่วยให้อนุภาคแขวนลอยอย่างเสถียรต้องควบคุม pH ให้สูง เพื่อให้ชั้นพอลิเมอร์ที่ดูดเกาะที่ผิวของอนุภาคมีความหนาและแยกอนุภาคออกจากกัน ทำให้อนุภาคกระจายตัวในสารแขวนลอย [10 , 18]



รูปที่ 4.14 รูปแบบ anionic polyelectrolyte บนผิวของอนุภาคที่เปลี่ยนแปลงตาม pH และความเข้มข้นของไอออนในสารแขวนลอย (ionic strength) (δ คือความหนาของชั้นที่ดูดซับ และ σ_0 คือระนาบของประจุ) [10] (ก) กรณีที่ pH ต่ำ (กรด) และความเข้มข้นของไอออนสูง (ข) กรณีที่ pH สูง (เบส) และความเข้มข้นของไอออนต่ำ

จากสมการการแตกตัวของ APA ในน้ำและผลของ pH ต่อรูปแบบของ polyelectrolyte ที่กล่าวไปข้างต้น สามารถนำมาอธิบายผลของ pH ต่อขนาดและลักษณะการกระจายตัวของอนุภาคดังรูปที่ 4.11 – 4.13 ได้ดังนี้

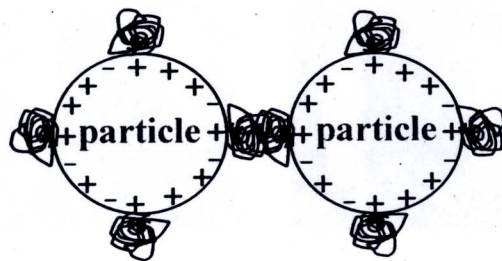
ในสารแขวนลอยที่มีสถานะเป็นกรด (pH 3.2) มี H^+ ในระบบมาก H^+ นี้จะทำปฏิกิริยากับ OH^- เพื่อปรับเข้าสู่สมดุล ทำให้สมการที่ (4) เกิดไปทางขวา เกิดหมู่ $COOH$ ปริมาณมากในสารแขวนลอย นั่นคือ มีหมู่ COO^- ซึ่งจะดูดซับบนพื้นผิวของ PZT ในปริมาณน้อยนั่นเอง นอกจากนี้รูปแบบของ polyelectrolyte ในสถานะที่เป็นกรดจะม้วนเป็นก้อนอัดกันแน่น (compact coil configuration) ดังนั้น ลักษณะการดูดซับของหมู่ COO^- บนพื้นผิวของอนุภาค PZT ในสารแขวนลอยที่มี pH เป็นกรดจะแสดงได้ดังรูปที่ 4.15 (ก) นั่นคือ ถึงแม้ว่าพื้นผิวของอนุภาคจะมีประจุโดยรวมเป็นบวก [13] สามารถดึงดูดพอลิเมอร์ที่มีประจุลบได้ดี แต่ปริมาณของหมู่ COO^- ที่จะดูดซับบนพื้นผิวของอนุภาคมีน้อยและหมู่ COO^- ดังกล่าวขดตัวเป็นก้อนทำให้ไม่สามารถแยกอนุภาคออกจากกันได้ นอกจากนี้ รูปแบบของหมู่ COO^- ยังก่อให้เกิด polymer bridging ดึงอนุภาค PZT ไว้ด้วยกัน ทำให้อนุภาคในสารแขวนลอยที่มี pH 3.2 มีการเกาะตัวกันดังแสดงในรูปที่ 4.13 (ก)

ในสารแขวนลอยที่มี pH 10.1 มี OH⁻ ในระบบมากทำให้สมการที่ (4) เกิดไปทางซ้าย นั่นคือ เกิดหมู่ COO⁻ ปริมาณมากและรูปแบบของ polyelectrolyte ในสภาวะที่เป็นเบสจะยืดสายโซ่พอลิเมอร์ออกและจัดตัวแบบหลวม ๆ เมื่อดูดซับลงบนพื้นผิวของ PZT สายโซ่พอลิเมอร์จะแยกอนุภาคออกจากกันด้วยแรง electrosteric ดังแสดงในรูปที่ 4.13 (ข)

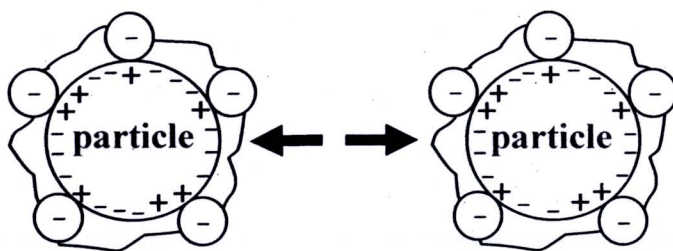
ส่วนสารแขวนลอยที่มี pH 11.9 ถึงแม้ว่าจะเกิดหมู่ COO⁻ ในปริมาณมาก แต่พื้นผิวของอนุภาค PZT ที่ pH นี้มีประจุโดยรวมเป็นลบมาก [13] ทำให้หมู่ COO⁻ ที่เกิดขึ้นไม่สามารถดูดซับบนพื้นผิวของอนุภาคและช่วยในการกระจายตัวได้ ดังแสดงในรูปที่ 4.15 (ค) ดังนั้น การกระจายตัวของอนุภาคในสารแขวนลอยที่ pH 11.9 นี้จะเกิดจากแรงผลักระหว่างประจุบนพื้นผิวอนุภาคเท่านั้น ทำให้การกระจายตัวของอนุภาคในสารแขวนลอยไม่ดีเท่ากับในกรณีของแรงผลักแบบ electrosteric จะเห็นได้ว่าอนุภาคในสารแขวนลอยที่ pH 11.9 มีการเกาะตัวกันดังแสดงในรูปที่ 4.13 (ค) และขนาดอนุภาคที่ใหญ่กว่าในสารแขวนลอยที่มี pH 10.1 (รูปที่ 4.11 และ 4.12)

4.3.2 พฤติกรรมการตกตะกอนของสารแขวนลอย

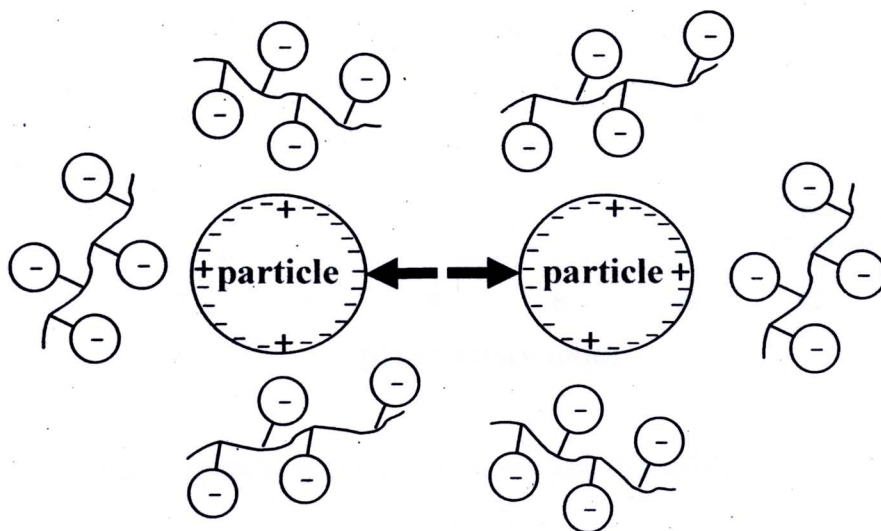
เมื่อทำการศึกษาผลของ pH ต่อพฤติกรรมการตกตะกอนของสารแขวนลอย PZT ในน้ำที่เติม Dispers A40 1% โดยน้ำหนักของของแข็งได้ผลดังแสดงในรูปที่ 4.16 โดยเมื่อเวลาผ่านไป 3 วัน พบว่า สารแขวนลอยที่มี pH 3.2 ตกตะกอนสมบูรณ์เหลือสารละลายใสไว้ส่วนบน ส่วนสารแขวนลอยที่มี pH 10.1 และ 11.9 ยังตกตะกอนไม่สมบูรณ์มีบางส่วนตกตะกอนเหลือสารละลายขุ่นไว้ส่วนบน เมื่อเวลาผ่านไป 7 วัน (รูปที่ 4.17) พบว่า สารแขวนลอยที่มี pH 10.1 และ 11.9 ยังคงตกตะกอนไม่สมบูรณ์และสารละลายส่วนบนยังขุ่น เมื่อคำนวณสัดส่วนความสูงของตะกอน (h/h_0) จะได้ว่าสารแขวนลอยที่มี pH 3.2 มีสัดส่วนความสูงของตะกอนสูงที่สุด (0.84) ซึ่งแสดงว่าสารแขวนลอยกระจายตัวไม่ดีและไม่เสถียร แต่สารแขวนลอยที่มี pH เป็น 10.1 และ 11.9 มีสัดส่วนความสูงของตะกอนต่ำ (0.33 และ 0.53 ตามลำดับ) ซึ่งแสดงว่าสารแขวนลอยที่มี pH 10.1 มีการกระจายตัวดีและเสถียรที่สุด ทั้งนี้เนื่องจากกระบวนการ electrosteric stabilization ในสารแขวนลอยดังที่ได้อธิบายไว้ข้างต้นนั่นเอง ซึ่งพฤติกรรมการตกตะกอนและค่า h/h_0 ที่คำนวณได้นี้สอดคล้องกับผลการทดลองเกี่ยวกับขนาดอนุภาคและลักษณะการกระจายตัวของอนุภาค (รูปที่ 4.11 – 4.13)



(ก)

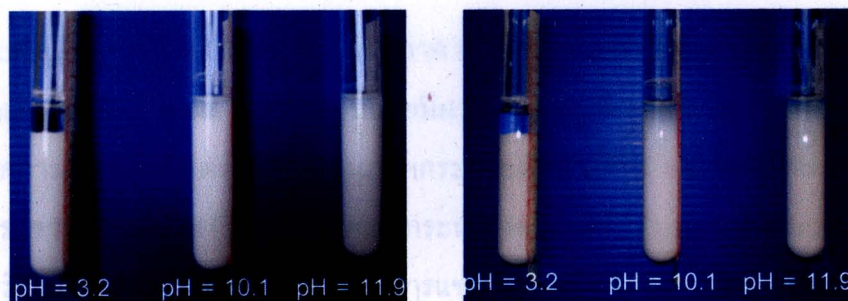


(ข)



(ค)

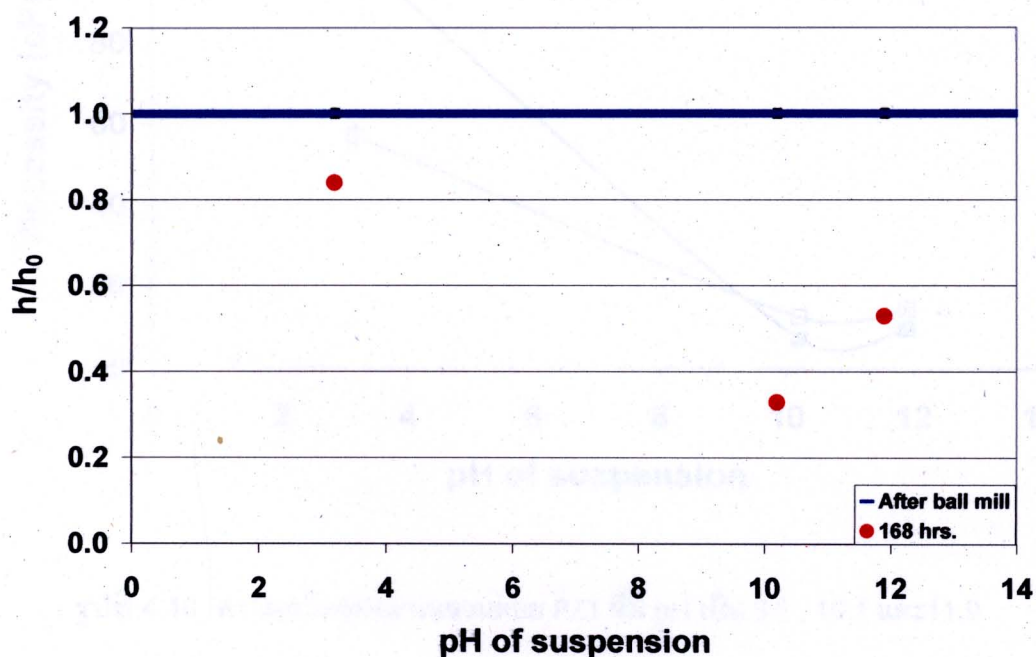
รูปที่ 4.15 โมเดลของอนุภาคในสารแขวนลอย PZT (ก) สารแขวนลอยที่มี pH เป็น 3.2 (ข) สารแขวนลอยที่มี pH เป็น 10.1 (ค) สารแขวนลอยที่มี pH เป็น 11.9



(ก)

(ข)

รูปที่ 4.16 การตกตะกอนของสารแขวนลอย PZT ที่มี pH เป็น 3.2 ,10.1 และ11.9 เมื่อเวลาผ่านไป (ก) 3 วัน (ข) 7 วัน

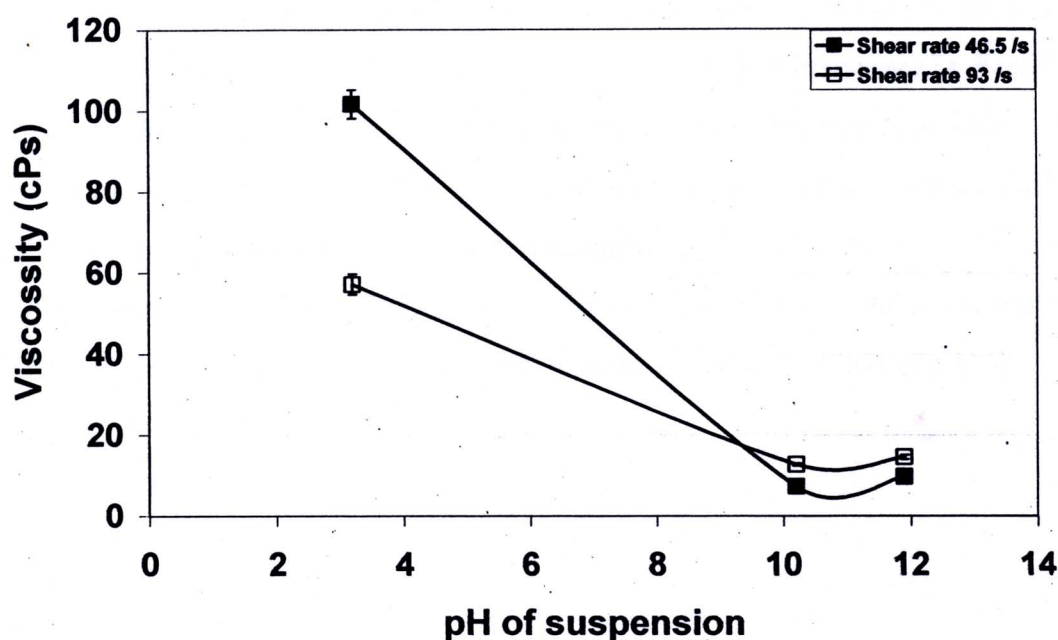


รูปที่ 4.17 สัดส่วนความสูงของตกตะกอนของสารแขวนลอย PZT ที่มี pH เป็น 3.2 , 10.1 และ 11.9 เมื่อเวลาผ่านไป 7 วัน

4.3.3 พฤติกรรมการไหลตัวของสารแขวนลอย

จากการวัดค่าความหนืดของสารแขวนลอย PZT ในน้ำที่เติม Dispex A40 1% โดยน้ำหนักของของแข็งที่มีค่า pH ต่าง ๆ ได้ผลแสดงดังรูปที่ 4.18 พบว่า สารแขวนลอยที่มี pH เป็น 3.2 มีค่าความหนืดสูงที่สุดเนื่องจากหมู่ COO^- ของสารช่วยกระจายตัวมีปริมาณน้อยและมีรูปแบบของ polyelectrolyte เป็นก้อนอัดกันแน่น (compact coil configuration) รวมทั้งเกิด

polymer bridging (รูปที่ 4.15 (ก)) ทำให้อนุภาค PZT กระจายตัวได้ไม่ดี เกิดการเกาะตัวกันเป็นกลุ่ม (agglomeration) ส่งผลให้สารแขวนลอยมีความหนืดสูง สำหรับสารแขวนลอยที่มี pH เป็น 10.1 มีค่าความหนืดต่ำที่สุดเนื่องจากอนุภาคกระจายตัวได้ดีด้วย electrosteric stabilization ส่วนในสารแขวนลอยที่มี pH 11.9 แรงผลักระหว่างอนุภาคมีเพียงแรง electrostatic เท่านั้น อนุภาคจึงมีการเกาะตัวกันบางส่วนส่งผลให้สารแขวนลอยที่มี pH 11.9 มีความหนืดสูงกว่าที่ pH 10.1 เล็กน้อย ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ J. Cesarona และคณะ [19] ซึ่งศึกษาผลของ pH ในระบบสารแขวนลอยอะลูมินาในน้ำโดยมี polyelectrolyte เป็นสารช่วยกระจายตัว



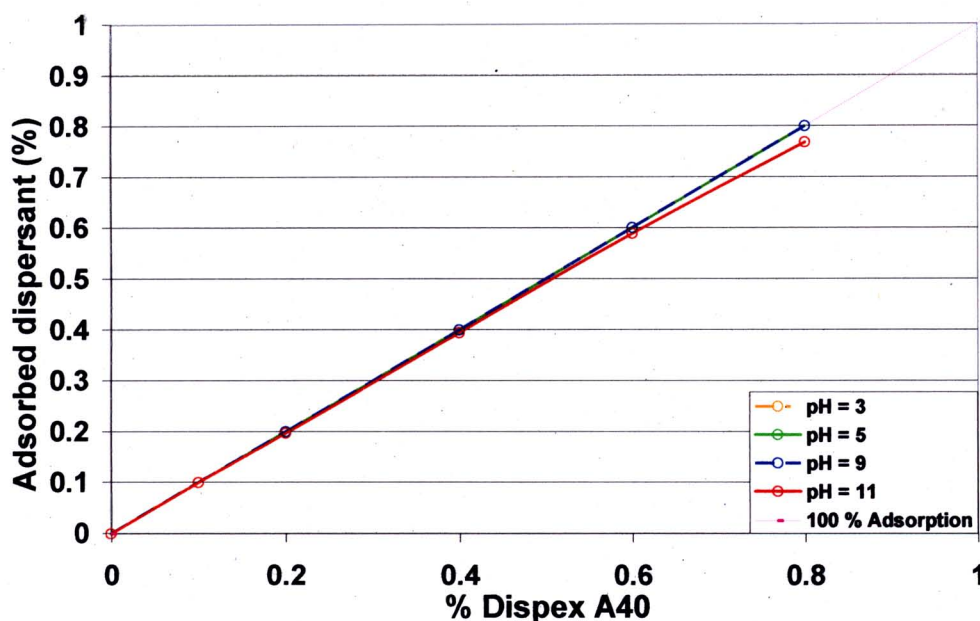
รูปที่ 4.18 ความหนืดของสารแขวนลอย PZT ที่มี pH เป็น 3.2 , 10.1 และ 11.9

จากการศึกษาผลของ pH ต่อสมบัติต่าง ๆ ของสารแขวนลอย PZT ในน้ำพบว่า ที่ pH เป็นกรดอนุภาคในสารแขวนลอยมีการเกาะตัวกัน ส่งผลให้สารแขวนลอยไม่เสถียรและมีความหนืดสูง ส่วนในสารแขวนลอยที่มี pH เป็นเบส อนุภาคในสารแขวนลอยมีการกระจายตัวที่ดี สารแขวนลอยจึงมีความเสถียรสูงและความหนืดต่ำ ทั้งนี้เนื่องมาจากการแตกตัวของสารช่วยกระจายตัว polyelectrolyte และรูปร่างของสายโซ่พอลิเมอร์ในสภาวะต่างๆ



4.4 ผลของปริมาณ Displex A40 และค่า pH ต่อการดูดซับของสารช่วยกระจายตัว Displex A40 บนพื้นผิวอนุภาค PZT

จากการศึกษาปริมาณการดูดซับของสารช่วยกระจายตัว ammonium polyacrylate ในรูปของ Displex A40 บนพื้นผิวอนุภาค PZT ในสารแขวนลอยที่ pH ต่าง ๆ โดยศึกษาตั้งแต่ปริมาณ Displex A40 ที่ 0% โดยน้ำหนักของของแข็งจนถึงปริมาณที่สารแขวนลอยมีค่าความหนืดต่ำที่สุด ได้ผลแสดงดังรูปที่ 4.19 จากผลการทดลองพบว่า สารแขวนลอยทุกค่า pH มีปริมาณการดูดซับเพิ่มขึ้น เมื่อความเข้มข้นของ Displex A40 เพิ่มขึ้น โดยที่ความเข้มข้นของ Displex A40 ต่ำ มีปริมาณการดูดซับ 100% ที่ทุกค่า pH เมื่อความเข้มข้นของ Displex A40 สูงขึ้น สารแขวนลอยที่มี pH 3, 5 และ 9 ยังคงมีปริมาณการดูดซับ 100 % ในขณะที่สารแขวนลอยที่มี pH 11 มีปริมาณการดูดซับต่ำกว่า 100% ในช่วง Displex A40 0.6 – 0.8% โดยน้ำหนักของของแข็ง ซึ่งระดับปริมาณการดูดซับที่น้อยกว่า 100 % แสดงถึงการอิ่มตัวของการดูดซับที่พื้นผิวอนุภาค ดังนั้น จากรูปที่ 4.19 สามารถบอกได้ว่าสารแขวนลอยที่มี pH สูงต้องการปริมาณสารช่วยกระจายตัวเพื่อเข้าสู่จุดอิ่มตัวของการดูดซับบนพื้นผิวน้อยกว่าสารแขวนลอยที่มี pH ต่ำ นั่นคือสารแขวนลอยที่มี pH สูง ต้องการสารช่วยกระจายตัวในปริมาณที่น้อยกว่าในการทำให้อนุภาคกระจายตัวดีและระบบมีเสถียรภาพ ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Z.G. Shen และคณะ [14] และ L. Palmqvist [15]



รูปที่ 4.19 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณการดูดซับของสารช่วยกระจายตัว ammonium polyacrylate ในรูปของ Displex A40 บนพื้นผิวอนุภาค PZT ในสารแขวนลอยที่ pH ต่าง ๆ