

1. กิจกรรมที่ได้ดำเนินการ

กิจกรรมที่ 1.1 การศึกษาการเคลือบผิวด้วยฟิล์มซิลิกาที่เตรียมโดยกระบวนการ sol-gel โดยใช้เทคนิคการจุ่มเคลือบ

ในส่วนนี้ จะศึกษาสภาวะที่ใช้ในการเตรียมฟิล์มซิลิกาโดยทั่วไป และศึกษาคุณสมบัติของฟิล์มซิลิกาที่ได้

อุปกรณ์ในการทดลอง

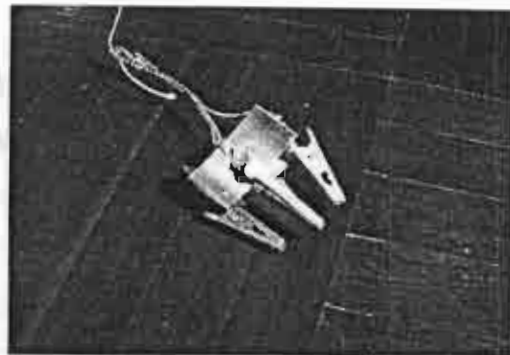
1. เครื่องมือจุ่มเคลือบ dip coating equipment, withdraw speed 15 cm/min

ส่วนประกอบของเครื่อง

- 1.) มอเตอร์ความเร็วรอบต่ำ
- 2.) แกนเพลลา
- 3.) อุปกรณ์จับชิ้นงาน



รูปที่ 1.1.1 เครื่องมือจุ่มเคลือบ



รูปที่ 1.1.2 อุปกรณ์จับชิ้นงาน

กลไกการทำงานของเครื่อง

- เป็นมอเตอร์หมุนในทิศทางเดียว เนื่องจากต้องการควบคุมเฉพาะความเร็วในการดึงชิ้นงานออกจากสารละลายให้คงที่
- มอเตอร์ที่ใช้นั้นสามารถที่จะรับ load ได้มาก ซึ่งจากการทดลองให้ยกวัสดุที่มีน้ำหนักมากกว่าชิ้นงาน 5 เท่า ความเร็วในการดึงขึ้นของมอเตอร์ก็ยังคงที่ไม่ลดลง
- อุปกรณ์จับชิ้นงานสำหรับการจุ่มเคลือบได้ครั้งละ 4 ชิ้น
- เครื่องมือสามารถดึงชิ้นงานขึ้นด้วยความเร็วคงที่ 15 เซนติเมตร ต่อ นาที
- เนื่องจากระยะทางในการดึงชิ้นงานขึ้นนั้นสั้นมากและขนาดของอุปกรณ์จับชิ้นงานนั้นมีขนาดเล็กกว่าบีกเกอร์ซึ่งใช้เป็นภาชนะบรรจุสารละลายเพียงเล็กน้อยจึงทำให้การแกว่งในขณะที่ดึงชิ้นงานขึ้นมีน้อยมาก

2. ชุดเครื่องแก้ว ได้แก่
 - ปีกเกอร์ - งานเพาะเชื้อ
 - ปิเปต - แ่งแก้วคน
3. ตู้อบ
4. magnetic stirrer

สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

1. TEOS (Tetraethoxylorthosilicate)
2. Ethanol ~96-99%
3. น้ำกลั่น
4. H_2SO_4 ~96%
5. HCl

วิธีการทดลอง

จะแบ่งออกเป็น 4 ส่วน คือ การศึกษาเวลาการเกิดเจล เพื่อนำข้อมูลที่ได้ไปเลือกค่าอัตราส่วนเชิงปริมาตรของน้ำต่อสารตั้งต้น TEOS สำหรับเตรียมฟิล์มแก้วที่จะทำการวิเคราะห์, การเตรียมฟิล์มบนชิ้นงาน และการทดสอบคุณสมบัติทางกายภาพ

1.1.1 การศึกษาเวลาการเกิดเจล

ตอนที่ 1. การเตรียมสารละลาย SiO_2 โดยใช้กรดไฮโดรคลอริกปรับค่า pH

1. นำ TEOS ผสมกับ Ethanol และ น้ำกลั่น โดยใช้อัตราส่วนโดยปริมาตรระหว่าง TEOS กับ Ethanol เท่ากับ 1 : 5 และเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนระหว่าง TEOS กับ น้ำกลั่น ให้มีค่าในช่วง 1:2 ถึง 1:6 โดยมีปริมาตรของสารตั้งต้นตามตารางที่ 1.1.1

2. เติม HCl เพื่อเป็น Catalyst และควบคุมค่า pH ของสารละลายให้มีค่าคงที่ประมาณ 1

3. ทำการปิดฝาภาชนะที่ใส่สารละลายด้วยอะลูมิเนียมฟอยล์ และกวนสารละลายที่อุณหภูมิห้องด้วย magnetic stirrer เป็นเวลา 30 นาที

4. นำสารละลายที่ได้มาทำการบ่ม (aging) โดยตั้งสารทิ้งไว้ในตู้อบที่อุณหภูมิ $50^{\circ}C$ และสังเกตเวลาที่สารละลายเป็นเจล โดยสังเกตทุก ๆ 6 ชั่วโมง

ตารางที่ 1.1.1 แสดงปริมาณสารตั้งต้นและค่า pH ที่ใช้ในการศึกษาเวลาการเกิดเจล เมื่อใช้ HCl เป็น catalyst

R	ปริมาณสารตั้งต้น (ml)			pH
	TEOS	H ₂ O	ETOH	
2	1	2	5	1
4	1	4	5	1
6	1	6	5	1

ตอนที่ 2. การเตรียมสารละลาย SiO₂ โดยใช้กรดซัลฟิวริกปรับค่า pH

1. นำ TEOS ผสมกับ Ethanol และ น้ำกลั่น โดยใช้อัตราส่วนโดยปริมาตรระหว่าง TEOS กับ Ethanol เท่ากับ 1 : 5 และเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนระหว่าง TEOS กับ น้ำกลั่น ให้มีค่าในช่วง 1:2 ถึง 1:7 โดยมี ปริมาตรของสารตั้งต้นตามตารางที่ 1.1.2
2. เติม H₂SO₄ เพื่อเป็น Catalyst และควบคุมค่า pH ของสารละลายให้มีค่าคงที่ประมาณ 1
3. ทำการปิดฝาภาชนะที่ใส่สารละลายด้วยอะลูมิเนียมฟอยล์ และกวนสารละลายที่อุณหภูมิห้อง ด้วย magnetic stirrer เป็นเวลา 30 นาที
4. นำสารละลายที่ได้มาทำการบ่ม (aging) โดยตั้งสารทิ้งไว้ในตู้บ่มที่อุณหภูมิ 50°C และสังเกตเวลาที่สารละลายเป็นเจล โดยสังเกตทุก ๆ 6 ชั่วโมง

ตารางที่ 1.1.2 แสดงปริมาณสารตั้งต้นและค่า pH ที่ใช้ในการศึกษาเวลาการเกิดเจล ตอนที่ 2

R	อัตราส่วนผสม			pH
	TEOS	H ₂ O	ETOH	
2	1	2	5	1
3	1	3	5	1
4	1	4	5	1
5	1	5	5	1
6	1	6	5	1
7	1	7	5	1

1.1.2 การเตรียมสารละลายซิลิกาโซล-เจลและฟิล์มซิลิกา

1. เตรียมสารละลาย SiO_2 ชนิดที่ 1 (ไม่ผสมเจลาติน) โดยนำ TEOS ผสมกับ Ethanol และ น้ำกลั่น โดยใช้อัตราส่วนโดยปริมาตรระหว่าง TEOS กับ Ethanol เท่ากับ 1:5 และอัตราส่วนระหว่าง TEOS กับ น้ำกลั่นเท่ากับ 1:3 โดยมีปริมาตรของสารตั้งต้นตามตารางที่ 1.1.3

ตารางที่ 1.1.3 แสดงปริมาตรสารตั้งต้นและค่า pH ที่ใช้ในการเตรียมสารละลายซิลิกาโซล-เจล

Sample No.	ชนิด	ปริมาตรสารตั้งต้น (ml)				pH
		TEOS	H ₂ O	ETOH	H ₂ O+gelatin	
1	1	6	18	30	-	1
2	1	6	18	30	-	1
3	1	6	18	30	-	1
4	1	6	18	30	-	1
5	2	6	-	30	18	1
6	2	6	-	30	18	1

2. เตรียมสารละลาย SiO_2 ชนิดที่ 2 (ผสมเจลาติน) โดยชั่งเจลาตินให้ได้ 2.25 กรัม และนำไปละลายในน้ำ 75 มิลลิลิตร และใช้สารละลายเจลาตินมาใช้เป็นส่วนผสมแทนน้ำในการเตรียมสารละลาย SiO_2 ตามปริมาตรในตารางที่ 1.1.3

3. เติม H_2SO_4 เพื่อเป็น Catalyst และควบคุมค่า pH ของสารละลายทุกบีกเกอร์ ให้มีค่าคงที่ประมาณ 1

4. ทำการปิดฝาภาชนะที่ใส่สารละลายด้วยอะลูมิเนียมฟอยด์ และกวนสารละลายที่อุณหภูมิห้องด้วย magnetic stirrer เป็นเวลา 30 นาที

5. ปิดฝาบีกเกอร์สารละลายด้วยจานเพาะเชื้อ และนำสารละลายที่ได้มาทำการบ่ม (aging) โดยตั้งสารทิ้งไว้ในตู้อบที่อุณหภูมิ 50°C

6. นำแผ่นสแตนเลสสตีลที่มีความหนาประมาณ 0.5 mm มาตัดให้มีขนาด $0.5 \times 0.5 \text{ in.}^2$ และล้างด้วยอะซิโตน และทำให้แห้งสนิทด้วยการเป่าด้วยพัดลม เพื่อใช้เป็นแผ่นชิ้นงานในการจุ่มเคลือบฟิล์ม

7. ทำการจุ่มเคลือบแผ่นชิ้นงานด้วยเครื่องมือจุ่มเคลือบ ในสารละลาย No. 1 และ 5 ที่เวลาการบ่มสารต่าง ๆ กัน คือ 12, 24 และ 36 ชั่วโมง สำหรับสารละลาย No. 3 และ 6 เมื่อบ่มสารเป็นเวลา 12 ชั่วโมง นำไปประเหยให้แห้งทันทีในตู้อบ 110°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง และที่เวลาการบ่มสารถึง 24 ชั่วโมง และ 36 ชั่วโมง นำสารละลาย No. 4 และ 6 ไปประเหยให้แห้งทันที ให้เป็นเจลแข็ง โดยอบในตู้อบ 110°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ตามลำดับ

8. นำชิ้นงานที่ทำการจุ่มเคลือบด้วยฟิล์มซิลิกามาถึงไว้ให้แห้งที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 24 ชั่วโมง หลังจากจุ่มเคลือบ จากนั้นแบ่งชิ้นงานเป็น 3 ส่วน เพื่อแยกไปให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 110 °C และ 200 °C และไม่ให้ความร้อน จากนั้นเก็บใน Desiccator เพื่อดูดความชื้น

1.1.3 การทดสอบคุณสมบัติทางกายภาพของฟิล์มซิลิกา

1. นำชิ้นงานทุกสภาวะการเตรียม ที่ผ่านการให้ความร้อน มาส่องดูพื้นผิวฟิล์มด้วยเครื่อง SEM
2. นำชิ้นงานมาวิเคราะห์หาเฟสของซิลิกา โดยการเอกซเรย์ด้วยเครื่อง XRD
3. นำชิ้นงานทุกสภาวะการเตรียมทั้งที่ให้ความร้อนและไม่ให้ความร้อน มาวัดค่าความหนาด้วยเครื่องวัดความหนาผิว
4. นำเจลทุกสภาวะการเตรียมที่ผ่านการให้ความร้อน ไปวัดพื้นที่ผิวจำเพาะและขนาดของรูพรุน

ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

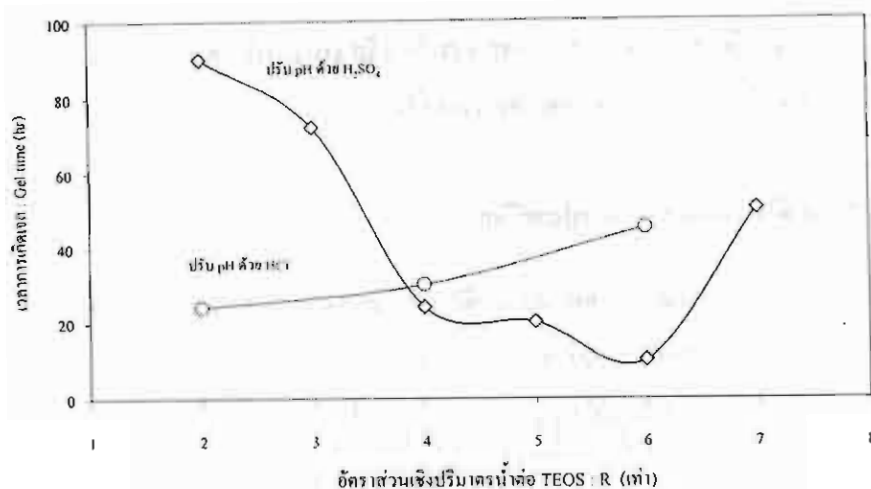
การทดลองเพื่อศึกษาวิธีการเตรียมและวิเคราะห์คุณสมบัติของซิลิกาฟิล์มโดยวิธีการจุ่มเคลือบ โดยใช้ Tetraethoxysilane (TEOS) เป็นสารตั้งต้น ซึ่งมีปฏิกิริยาสุทธิ คือ



มีผลการทดลองดังนี้

1.1.4 การศึกษาเวลาการเกิดเจล (Gel time) ที่อัตราส่วนผสมต่างๆ

การทดลองในส่วนแรก จะเป็นการศึกษาเวลาการเกิดเจล (Gel time) ซึ่งเป็นเวลาที่สารเริ่มแข็งตัว และไม่ไหลย้อนกลับเมื่อคว่ำภาชนะ เพื่อใช้เป็นข้อมูลในการเลือกอัตราส่วนเชิงปริมาณของน้ำต่อสารตั้งต้น (TEOS) เพื่อเตรียมฟิล์มแก้วที่ต้องการ โดยทำการทดลองหาเวลาการเกิดเจลเมื่อเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนเชิงปริมาณของน้ำต่อ TEOS และปรับ pH ด้วยกรดไฮโดรคลอริกหรือกรดซัลฟูริก และสามารถเขียนความสัมพันธ์ ดังแสดงในรูปที่ 3 ซึ่งพบว่า เมื่อใช้กรดไฮโดรคลอริกในการปรับค่า pH และเพิ่มอัตราส่วนเชิงปริมาณของน้ำต่อ TEOS จะทำให้เวลาการเกิดเจล เพิ่มขึ้น จาก 20 เป็น 45 ชั่วโมง ซึ่งขัดแย้งกับทฤษฎีที่กล่าวว่า เมื่ออัตราส่วนน้ำต่อ TEOS เพิ่มขึ้น จะทำให้ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสและปฏิกิริยาการควบแน่นเกิดได้เร็วและสมบูรณ์ขึ้น เนื่องจากมีน้ำพอเพียงที่จะเกิดไฮโดรไลซิสได้อย่างรวดเร็ว จึงทำให้เกิดปฏิกิริยาการควบแน่น (Condensation) ขึ้นอย่างรวดเร็วด้วย



รูปที่ 1.1.3 แสดงผลของอัตราส่วนเชิงปริมาตรของน้ำต่อ TEOS ต่อเวลาการเกิดเจล

ซึ่งปฏิกิริยาการควบแน่นนี้ ทำให้เกิดโครงร่างแหของเจลขึ้น และเมื่อเกิดโครงร่างแหหนาแน่นมากขึ้น จะทำให้สารละลายมีความหนืดเพิ่มขึ้นด้วยอัตราที่เร็วขึ้น ดังนั้นจึงควรทำให้สารละลายเป็นเจลได้เร็วขึ้น สาเหตุที่ผลการทดลองผิดพลาดไปจากทฤษฎี อาจเนื่องมาจากกรดไฮโดรคลอริกที่ใช้ปรับค่า pH มีผลกัดกร่อนต่อแผ่นอลูมิเนียมฟอยด์ที่ใช้ปิดปีกเกอร์ทำให้แผ่นอลูมิเนียมฟอยด์ขาด และทำให้ไม่สามารถควบคุมการระเหยของน้ำและแอลกอฮอล์ให้คงที่ได้ ดังนั้นจึงทำให้การเกิดเจลไม่เป็นไปตามทฤษฎี

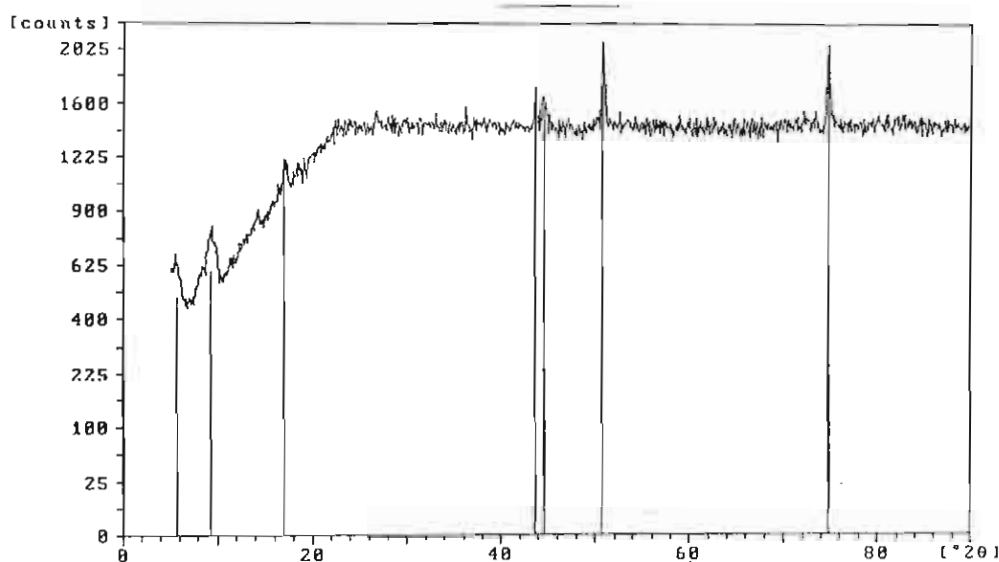
นอกจากนี้กรดไฮโดรคลอริกยังมีผลต่อชิ้นงานที่ทำการจุ่มเคลือบซึ่งเป็นแผ่นสแตนเลสสตีล ทำให้เกิดการกัดกร่อนบนชิ้นงานจึงต้องเปลี่ยนกรดที่ใช้ปรับ pH ไปเป็นกรดซัลฟูริกแทน เนื่องจากไม่ทำให้แผ่นสแตนเลส สตีลและแผ่นอลูมิเนียมฟอยด์ที่ใช้ปิดปีกเกอร์ถูกกัดกร่อนเสียหาย นอกจากนี้ยังพบว่าเวลาการเกิดเจลลดลง เมื่อเพิ่มอัตราส่วนน้ำต่อ TEOS ขึ้นจาก 2 ถึง 6 ซึ่งเป็นไปตามทฤษฎีและสอดคล้องกับ [8] แต่ที่อัตราส่วนน้ำต่อ TEOS เพิ่มขึ้นเป็น 7 จะใช้เวลาการเกิดเจลมากขึ้น เนื่องมาจากที่อัตราส่วนนี้มีน้ำปริมาณมากเมื่อเทียบกับ TEOS จึงทำให้สารละลายเจือจาง ซึ่งจะมีความหนาแน่นของโครงร่างแหต่ำ สารละลายจึงมีความหนืดน้อย และเป็นเจลได้ช้าลง

ดังนั้นในการทดลองนี้จึงเลือกอัตราส่วนน้ำต่อ TEOS เท่ากับ 3 มาใช้ในการทดลองในตอนต่อไป เนื่องจากว่าที่อัตราส่วนนี้มีระยะเวลาการเกิดเจลที่ไม่มาก ไม่น้อยจนเกินไป สามารถออกแบบการทดลองได้เหมาะสม คือถ้าหากเลือกอัตราส่วนต่ำกว่า 3 จะทำให้ใช้เวลานานมากเกินไปในการทดลองแต่ละครั้ง แต่ถ้าหากเลือกอัตราส่วนที่สูงกว่า 3 เวลาการเกิดเจลจะต่ำเกินไป เนื่องจากว่าในการจุ่มเคลือบชิ้นงานนั้นจะมีการแบ่งช่วงเวลาการบ่มสารออกเป็น 3 ช่วง เพื่อศึกษาผลกระทบของเวลาการบ่ม (aging time) ต่อคุณสมบัติต่างๆ ของฟิล์มที่ได้ และในการจุ่มเคลือบชิ้นงานต้องใช้ชิ้นงานตัวอย่างเป็นจำนวนมาก ดังนั้นถ้าช่วงเวลาในการเกิดเจลด้อยความหนืดของสารละลายจะเปลี่ยนแปลงอย่างรวดเร็ว จะทำให้ชิ้นงานที่ได้จากการจุ่มในเวลาบ่มเดียวกันมีคุณสมบัติต่างกันมากเกินไป

1.1.5 การทดสอบคุณสมบัติทางกายภาพของฟิล์ม

1.1.5.1 การวิเคราะห์เฟสของซิลิกาออกไซด์

เมื่อนำแผ่นชิ้นงานที่เคลือบด้วยฟิล์มซิลิกา มาวิเคราะห์เฟสด้วยเครื่อง XRD ได้ผลดังรูปที่ 1.1.4 จะเห็นว่าเมื่อเทียบกับข้อมูลมาตรฐานของซิลิกา ซึ่งเฟสที่มีโครงสร้างเป็นผลึก ใน JCPDS หมายเลข 27-606 ที่มี peak เกิดที่ 2θ เท่ากับ 23.58 พบว่าตัวอย่างที่นำไปวิเคราะห์เฟสไม่มี peak เกิดที่ค่า 2θ นี้ แต่กราฟเปลี่ยนความชันบริเวณ 2θ ประมาณ 24 จึงสันนิษฐานได้ว่าเป็นฟิล์มซิลิกา เนื่องจากซิลิกาที่เตรียม เป็นซิลิกาที่เตรียมโดยวิธีโซล-เจล ซึ่งอาจจะได้ซิลิกาเฟสที่เป็นอสัณฐาน คือไม่มีโครงสร้างผลึกที่แน่นอน เมื่อนำไปวิเคราะห์โดยการเอกซเรย์ จึงไม่สามารถตรวจพบ peak ได้อย่างชัดเจน



รูปที่ 1.1.4 กราฟเอกซเรย์แสดงการวิเคราะห์เฟสของชิ้นงานเคลือบฟิล์มซิลิกา ที่จุ่มเคลือบ ณ เวลาบ่มสาร เท่ากับ 36 ชั่วโมง

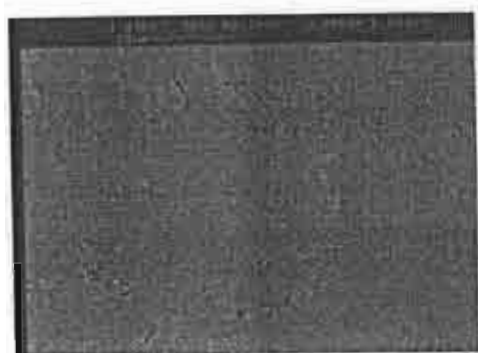
1.1.5.2 การวิเคราะห์หาลักษณะผิวหน้าของฟิล์มโดยเครื่อง SEM

ผลการตรวจสอบลักษณะพื้นผิวของฟิล์มด้วยเครื่อง SEM แสดงดังรูป 1.1.5-1.1.8 พบว่า

- ความหนาของแผ่นฟิล์มมีค่ามากขึ้นจาก $0.7\ \mu\text{m}$ ไป $1.2\ \mu\text{m}$ เมื่อเวลาบ่มสารมากขึ้นจาก 12 ชั่วโมงไป 36 ชั่วโมง โดยการวัดคร่าว ๆ จากรูปที่ถ่ายจากเครื่อง SEM
- ฟิล์มที่ทำให้ความร้อนที่อุณหภูมิ $200\ ^\circ\text{C}$ จะมีลักษณะของการแตกหักที่ผิวฟิล์มมากกว่าและความกว้างของรอยแตกของฟิล์มมากกว่าฟิล์มที่ทำให้ความร้อนที่อุณหภูมิ $110\ ^\circ\text{C}$ และพบว่า เมื่อเวลาการบ่มสารมากขึ้น การแตกหักของผิวฟิล์มลดลง
- ฟิล์มที่มีส่วนผสมของเจลาติน ที่ผิวฟิล์มจะมีความขรุขระมากกว่าฟิล์มที่ไม่มีส่วนผสมเจลาติน แต่มีลักษณะของการแตกหักคล้ายกัน เปรียบเทียบได้จากรูปที่ 1.1.5 และรูปที่ 1.1.6

110 °C

200 °C



รูปที่ 1.1.5 ลักษณะพื้นผิวฟิล์มที่เตรียมจากสารละลายซิลิกาโซล-เจล ณ เวลาบ่มสาร 12 ชั่วโมง เมื่อให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 110 °C และ 200 °C



รูปที่ 1.1.6 ลักษณะพื้นผิวฟิล์มที่เตรียมจากสารละลายซิลิกาโซล-เจล ผสมเจลาติน ณ เวลาบ่มสาร 12 ชั่วโมง เมื่อให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 110 °C และ 200 °C



รูปที่ 1.1.7 ลักษณะพื้นผิวฟิล์มที่เตรียมจากสารละลายซิลิกาโซล-เจล ณ เวลาบ่มสาร 24 ชั่วโมง เมื่อให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 110 °C และ 200 °C

110°C

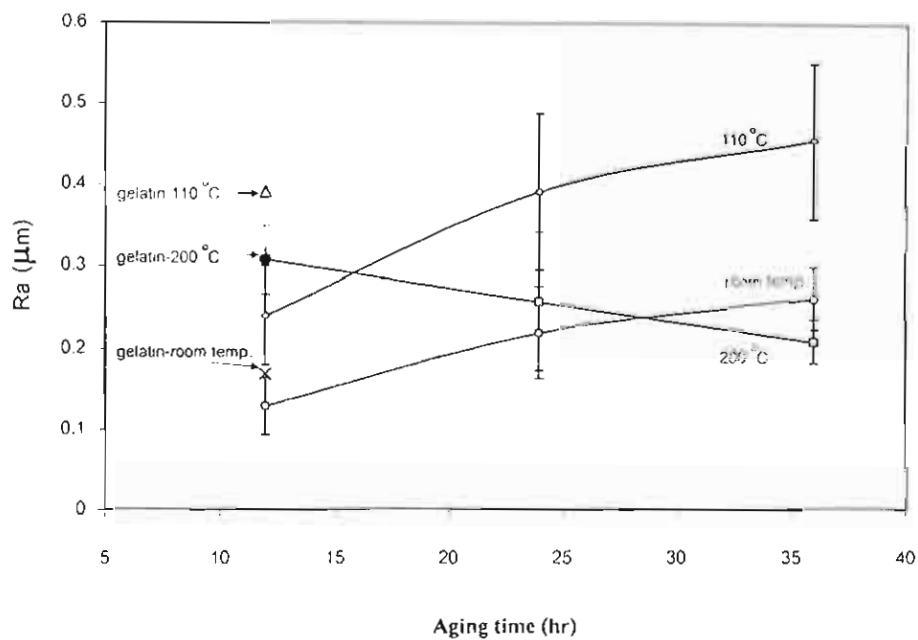


200 °C



รูปที่ 1.1.8 ลักษณะพื้นผิวฟิล์มที่เตรียมจากสารละลายซิลิกาโซล-เจล ณ เวลาบ่มสาร 36 ชั่วโมง เมื่อให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 110 °C และ 200 °C

1.1.5.3 การวิเคราะห์หาความหยาบหรือความขรุขระของผิวหน้าฟิล์ม (Surface roughness :Ra)



รูปที่ 1.1.9 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง เวลาบ่มสารกับความหยาบของผิวฟิล์ม

จากการวัดความหยาบของผิวฟิล์ม ดังรูปที่ 1.1.9 พบว่า

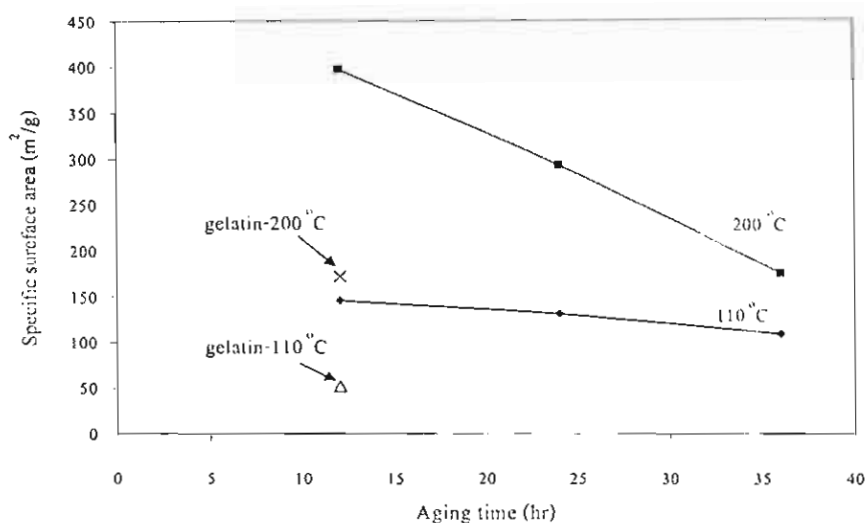
- ฟิล์มที่ไม่ได้ผ่านการให้ความร้อน และฟิล์มที่ทำการให้ความร้อนที่ 110 °C มีค่าความหยาบโดยเฉลี่ยเพิ่มขึ้นเมื่อเวลาบ่มสารมากขึ้น
- ฟิล์มที่ทำการให้ความร้อนที่ 200 °C มีค่าความหยาบลดลงเมื่อ เวลาบ่มสารมากขึ้น
- ฟิล์มที่ทำการให้ความร้อนที่ 110 °C มีค่าความหยาบสูงกว่าฟิล์มที่ไม่ได้ผ่านการให้ความร้อน

- ที่เวลาบ่มสาร 12 ชั่วโมง ความหยาบของผิวฟิล์มมีค่าเพิ่มขึ้น เมื่อทำการให้ความร้อนฟิล์มที่อุณหภูมิสูงขึ้น แต่เมื่อเวลาบ่มสารมากขึ้น คือที่เวลา 36 ชั่วโมง ฟิล์มที่ทำการให้ความร้อนที่ 200°C จะมีค่าความหยาบต่ำสุด
- ฟิล์มมีแนวโน้มที่จะมีความหยาบเพิ่มขึ้นเมื่อมีส่วนผสมของ เจลาติน

1.1.5.4 การวิเคราะห์หาขนาดของพื้นที่ผิวจำเพาะของฟิล์มโดยเครื่อง BET

ผลการวัดพื้นที่ผิวจำเพาะของฟิล์มด้วยเครื่อง BET ได้ผลตามรูปที่ 1.1.10 คือ

- เวลาบ่มสารมากขึ้นมีผลทำให้พื้นที่ผิวจำเพาะของฟิล์มมีค่าลดลง
- เมื่อให้ความร้อนฟิล์มที่อุณหภูมิสูงขึ้นพื้นที่ผิวจำเพาะของฟิล์มมีค่ามากขึ้น
- ฟิล์มที่มีส่วนผสมของ เจลาตินมีพื้นที่ผิวจำเพาะน้อยลง
- ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยของรูพรุนภายในฟิล์มที่เตรียมในแต่ละสภาวะมีค่าใกล้เคียงกัน คือ ประมาณ $10.4\text{-}10.6^{\circ}\text{\AA}$



รูปที่ 1.1.10 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างเวลาบ่มสารกับพื้นที่ผิวจำเพาะ ของฟิล์มที่ทำการให้ความร้อนที่ 110°C และ 200°C

สำหรับการทดสอบความแข็ง (hardness) ของฟิล์ม และการยึดเกาะ (adhesion) ของฟิล์มบนแผ่น Stainless ไม่สามารถทำการวัดได้เนื่องจาก ฟิล์มที่เตรียมได้ มีความหนาที่บางมากและเมื่อทำการชุบติดที่ผิว ฟิล์มมีการหลุดลอกของฟิล์มออกจากแผ่นชิ้นงานได้ แสดงว่ามีความสามารถในการยึดเกาะชิ้นงานต่ำ

จากผลการวิเคราะห์คุณลักษณะทางกายภาพของฟิล์มทั้ง 3 วิธี พบว่าสภาวะในการเตรียมฟิล์มมีผล ต่อคุณสมบัติทางกายภาพของฟิล์มดังนี้

- ผลของเวลาในการบ่มสาร

เมื่อเวลาในการบ่มสารมากขึ้นจาก 12 ชั่วโมง เป็น 36 ชั่วโมง จะมีผลทำให้ได้ฟิล์มที่มีความหนามากขึ้นและมีความหยาบมากขึ้นด้วย แต่พื้นที่ผิวจำเพาะของฟิล์มมีค่าลดลง โดยที่ความหนาของฟิล์มนั้นจะขึ้นกับความหนืดของสารละลาย เมื่อทำการควบคุมให้ความเร็วในการดึงขึ้นงานออกจากสารละลายมีค่าคงที่ ซึ่งความหนืดของสารละลายจะแปรผันตามเวลาในการบ่มสาร เนื่องจากเมื่อเวลาในการบ่มสารมากขึ้น สารละลายสามารถเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสและคอนเดนเซชันได้สมบูรณ์มากขึ้น ทำให้โมเลกุลจับเรียงตัวกันได้โครงสร้างที่หนาแน่นและซับซ้อนมากขึ้น ทำให้สารละลายมีความหนืดมากขึ้น เมื่อเตรียมฟิล์มจะได้ฟิล์มที่มีปริมาณน้ำในฟิล์มน้อยลง และเมื่อน้ำและตัวทำละลายระเหยไป จะได้ฟิล์มที่มีความหนามากขึ้น และมีผลทำให้ฟิล์มมีความหยาบเพิ่มขึ้นเช่นกัน และจากค่าความหยาบที่เพิ่มขึ้นควรจะทำให้ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะเพิ่มขึ้น แต่พบว่าพื้นที่ผิวจำเพาะมีค่าลดลง และจากขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนของฟิล์มที่เตรียมในแต่ละสภาวะมีค่าใกล้เคียงกัน คือมีขนาดอยู่ในช่วง 10.4 – 10.6 อังสตรอม จึงสันนิษฐานได้ว่าการที่พื้นที่ผิวจำเพาะมีค่าลดลงเมื่อเวลาบ่มสารมากขึ้น เนื่องจากจำนวนของรูพรุนของฟิล์มลดลง จากการที่แอลกอฮอล์ (ตัวทำละลาย) และน้ำระเหยออกได้น้อยลง เพราะที่เวลาการบ่มสารน้อยๆ ปฏิกิริยาการเกิดเจลยังเกิดได้ไม่สมบูรณ์ สารละลายจะมีความเข้มข้นของแอลกอฮอล์และน้ำเหลืออยู่มาก เมื่อทำการเคลือบฟิล์มบนชิ้นงาน แอลกอฮอล์และน้ำสามารถที่จะแทรกตัวอยู่ในโครงร่างแหของเจลได้มาก ทำให้แอลกอฮอล์และน้ำระเหยออกไปทำให้ได้ฟิล์มที่บางลงและมีความพรุนสูง ในขณะที่เวลาบ่มสารมากขึ้นการเกิดปฏิกิริยาสมบูรณ์มากขึ้นการจัดเรียงตัวเกิดโครงร่างแหของเจลหนาแน่นขึ้น ปริมาณน้ำและแอลกอฮอล์ที่แทรกในโครงร่างแหของเจลมีน้อยลงทำให้เมื่อน้ำและแอลกอฮอล์ระเหยออกไปรูพรุนที่เกิดขึ้นจึงน้อยลง ดังนั้นพื้นที่ผิวจำเพาะจึงลดลงด้วย ซึ่งผลของความพรุนที่ลดลงเมื่อเวลาการบ่มสารเพิ่มขึ้น อาจจะมีผลต่อค่าพื้นที่ผิวจำเพาะมากกว่าค่าความหยาบที่เพิ่มขึ้น ทำให้เมื่อความหยาบเพิ่มขึ้นพื้นที่ผิวที่ตรวจวัดได้ไม่เพิ่มขึ้นตาม

- ผลของอุณหภูมิในการให้ความร้อนฟิล์ม

เมื่อเปรียบเทียบผลของการให้ความร้อนชิ้นงาน ระหว่างการที่ไม่ได้ให้ความร้อนและให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 110 °C มีผลทำให้ผิวภายนอกของฟิล์มมีลักษณะหยาบมากขึ้น เนื่องจากเกิดการแตกหักของฟิล์มและมีพื้นที่ผิวจำเพาะมากขึ้น เนื่องมาจากที่อุณหภูมิสูงขึ้นจะมีผลทำให้น้ำและแอลกอฮอล์ที่เหลืออยู่ในฟิล์มระเหยออกไปได้มากขึ้น ในขณะที่โครงร่างแหของเจลยังคงแข็งตัวอยู่เช่นเดิม จึงทำให้ฟิล์มมีความพรุนมากขึ้นคือมีจำนวนรูพรุนเพิ่มขึ้น พื้นที่ผิวจำเพาะของฟิล์มจึงมีค่าเพิ่มขึ้นจากเดิม

นอกจากนี้การที่ฟิล์มมีลักษณะการแตกหักมากขึ้นคือความกว้างของรอยแตกใหญ่ขึ้น เนื่องจากที่อุณหภูมิสูงทำให้น้ำระเหยออกจากฟิล์มมากขึ้น และเป็นสาเหตุให้ฟิล์มเกิดการหดตัวมากขึ้น ซึ่งวัสดุเซรามิกจะมีขนาดเปลี่ยนแปลง โดยขนาดจะลดลงเมื่อมีการอบแห้ง และเมื่อการลดลงของขนาดไม่สม่ำเสมอ คือที่ผิวหน้ากับผิวด้านในเกิดการหดตัวไม่เท่ากัน ซึ่งผิวด้านหน้าจะมีการหดตัวมากกว่า จึงเกิด

แรงดึงมากกว่า และเมื่อแรงดึงผิวของด้านหน้ามากกว่าด้านใน มีผลทำให้ผิวฟิล์มแตกแยกออกจากกัน ดังนั้นการแตกหักของฟิล์มจึงมากขึ้น จึงมีผลทำให้ฟิล์มมีลักษณะหยาบขึ้นมากกว่าเดิม

อย่างไรก็ดี เมื่อทำการให้ความร้อนที่อุณหภูมิสูงขึ้น คือเพิ่มอุณหภูมิในการให้ความร้อนเป็น 200°C พบว่าชิ้นงานมีความหยาบต่ำกว่าการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 110°C เนื่องจากอุณหภูมิ 200°C อาจจะมีผลทำให้อนุภาคของฟิล์มที่รวมตัวกันเป็นก้อน (ซึ่งทำให้ฟิล์มขรุขระ) แพร่ออกไปรอบ ๆ เนื่องจากอุณหภูมิที่สูงขึ้นจะมีผลทำให้สัมประสิทธิ์การแพร่เชิงมวลมีค่าสูงขึ้น จึงทำให้การจัดเรียงตัวของอนุภาคเป็นระเบียบมากขึ้น ซึ่งจะช่วยลดแรงดึงที่เกิดจากการหดตัวของผิวลง การแตกจึงลดน้อยลง ผิวฟิล์มราบเรียบมากขึ้น ดังนั้นค่าความหยาบที่วัดได้จึงมีค่าลดลง

- ผลของการผสมเจลาตินในสารละลายซิลิกาโซล-เจล

จากการผสมเจลาตินลงในสารละลายซิลิกาโซล-เจล มีผลทำให้ลักษณะของผิวฟิล์มไม่เรียบ เมื่อเทียบกับฟิล์มที่ไม่มีส่วนผสมของเจลาติน และมีค่าความหยาบ (Ra) เพิ่มขึ้น แต่รอยแตกหักที่เกิดหลังจากการให้ความร้อนมีน้อยลงและมีพื้นที่ผิวจำเพาะลดลง ทั้งนี้เนื่องมาจากอนุภาคของเจลาตินที่ผสมอยู่ในสารละลายซิลิกาโซล-เจล เกิดการรวมตัวกันเองของอนุภาคเจลาตินซึ่งมีลักษณะเป็นโครงร่างแหของกลุ่มก้อนเจลา ทำให้ฟิล์มที่เตรียมได้มีลักษณะไม่เรียบ ขรุขระ แต่การที่ฟิล์มเกิดการแตกหักน้อยลงเมื่อให้ความร้อนชิ้นงาน อาจจะเนื่องมาจากอนุภาคของเจลาตินเป็นตัวเชื่อมประสานแผ่นฟิล์ม ไม่ให้ฟิล์มแตกหักเมื่อให้ความร้อนเนื่องจากมีเจลาตินผสมอยู่ในสารละลายซิลิกาโซล-เจล ทำให้มีโครงร่างแหของเจลาตินแทรกอยู่ระหว่างโครงร่างแหของซิลิกาเจล ดังนั้นในสารละลายจึงมีความหนาแน่นของโครงร่างแหมากกว่าปกติ ความเข้มข้นของน้ำและแอลกอฮอล์ในสารละลายจึงลดลง มีผลทำให้ฟิล์มที่เตรียมได้มีพื้นที่ผิวจำเพาะมากกว่าฟิล์มที่ไม่มีส่วนผสมของเจลาติน และเมื่อน้ำและแอลกอฮอล์ระเหยออกไป รูพรุนที่จะได้จากการระเหยออกไปของน้ำและแอลกอฮอล์อาจมีน้อยลง เนื่องจากอาจมีเจลาตินไปแทนที่น้ำและแอลกอฮอล์ที่ระเหยออกไปทำให้อุณหภูมิรูพรุนลดลงและมีผลทำให้พื้นที่ผิวลดลง

สรุปผลการทดลอง

การศึกษาผลของอัตราส่วนน้ำต่อ TEOS, R ที่มีต่อเวลาการเกิดเจล (Gel time)

- เมื่ออัตราส่วนน้ำต่อ TEOS เพิ่มขึ้นในช่วง 2 ถึง 6 จะทำให้เวลาการเกิดเจลลดลง เนื่องจากผลของการเกิดปฏิกิริยาที่สมบูรณ์มากขึ้น
- เมื่ออัตราส่วนน้ำต่อ TEOS เพิ่มขึ้นในช่วง 6 ถึง 7 จะทำให้เวลาการเกิดเจลเพิ่มขึ้น ซึ่งเป็นผลจากการเจือจางของสารละลาย
- เลือกอัตราส่วนน้ำต่อ TEOS เท่ากับ 3 มาใช้ในการศึกษาคุณสมบัติของฟิล์มเนื่องจากเวลาการเกิดเจลที่เหมาะสม

การศึกษาคุณสมบัติทางกายภาพของฟิล์ม

ในการศึกษาคุณสมบัติทางกายภาพของฟิล์มนั้น ได้ศึกษา 3 ทางคือ การตรวจสอบลักษณะของผิวฟิล์มด้วยเครื่อง SEM การวัดค่าความหยาบของผิวฟิล์ม (Surface Roughness), Ra และการวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวจำเพาะและขนาดของรูพรุนด้วยเครื่อง BET พบว่า

เมื่อเวลาการบ่มสารเพิ่มขึ้น

- ความหนาของฟิล์มมากขึ้นจาก $0.7\ \mu\text{m}$ ไปเป็น $1.2\ \mu\text{m}$ ซึ่งเป็นผลมาจากความสมบูรณ์ในการเกิดปฏิกิริยาทำให้ความหนืดของสารละลายเพิ่มขึ้น ทำให้ค่าความหนาฟิล์มขึ้นตามความหนืดที่เพิ่มขึ้น
- ฟิล์มมีการแตกหัก (Crack) น้อยลง
- ฟิล์มที่ไม่ผ่านการให้ความร้อนและฟิล์มที่ผ่านการให้ความร้อนที่ $110\ ^\circ\text{C}$ จะมีค่าความหยาบ (Ra) ของฟิล์มมากขึ้น และสำหรับฟิล์มที่ผ่านการให้ความร้อนที่ $200\ ^\circ\text{C}$ จะมีความหยาบ (Ra) ของฟิล์มลดลง
- พื้นที่ผิวจำเพาะของฟิล์มลดลง

เมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการให้ความร้อน

- อุณหภูมิไม่มีผลต่อความหนาของฟิล์ม คือไม่มีผลทำให้ฟิล์มหนาขึ้นหรือบางลงอย่างชัดเจน
- ฟิล์มเกิดการแตกหัก (Crack) มากขึ้น
- ที่เวลาการบ่มสารน้อย ๆ (12 ชั่วโมง) จะทำให้ความหยาบ (Ra) มีค่ามากขึ้น แต่ที่เวลาการบ่มสารมาก ๆ (36 ชั่วโมง) ความหยาบจะมีค่าลดลง
- พื้นที่ผิวจำเพาะของฟิล์มมากขึ้น

เมื่อผสมเจลาตินในสารละลายที่ใช้เตรียมฟิล์ม

- ไม่มีผลต่อความหนาของฟิล์ม คือไม่มีผลทำให้ฟิล์มหนาขึ้น หรือบางลงแต่อย่างใด แต่จะมีผลทำให้ผิวฟิล์มไม่เรียบสม่ำเสมอ
- ฟิล์มเกิดการแตกหักน้อยกว่า แต่มีค่าความหยาบมากกว่า ฟิล์มที่ไม่มีเจลาติน
- พื้นที่ผิวจำเพาะของฟิล์มมีค่าน้อยกว่าฟิล์มที่ไม่มีเจลาติน

อย่างไรก็ตามพบว่า การเปลี่ยนแปลงสภาวะการเตรียมฟิล์มไม่ได้มีผลต่อขนาดของรูพรุน ซึ่งมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยอยู่ในช่วง $10.4 - 10.6$ อังสตรอม และสรุปได้ว่า สภาวะที่ดีที่สุดในการเตรียมฟิล์มเพื่อให้ได้ฟิล์มที่มีผิวเรียบ แตกหักน้อย คือใช้เวลาการบ่มสารมาก ๆ และใช้อุณหภูมิสูงๆ ในการอบแห้ง

ข้อสังเกต ฟิล์มซิลิกาที่เตรียมได้มีลักษณะของการแตกร้าว และหลุดลอกได้ง่าย ซึ่งส่งผลกระทบต่อคุณสมบัติทางกายภาพของฟิล์ม เช่น ค่าความหยาบของผิวฟิล์มที่วัดได้ เชื่อถือไม่ได้นักเนื่องจากไม่ใช่ค่าความหยาบจริงที่ผิวฟิล์มแต่มีอิทธิพลจากรอยแตกร้าวของฟิล์ม ซึ่งการศึกษาขั้นต่อไปจึงต้องศึกษาวิธีการลดรอยแตกร้าวของฟิล์ม

กิจกรรมที่ 1.2 การศึกษาผลของตัวแปรที่มีต่อพฤติกรรมความหนืดของฟิล์มซิลิกา และผลของความหนืดต่อคุณสมบัติทางกายภาพของฟิล์มซิลิกา

เนื่องจากการทดลองในกิจกรรมที่ 1.1 ไม่ได้ทำการวัดความหนืดของสารละลายก่อนการจุ่มเคลือบ และพบว่าความหนืดเป็นตัวแปรที่สำคัญต่อลักษณะพื้นผิวของฟิล์มซิลิกา ในการทดลองนี้จึงจะศึกษาหาความหนืดของสารละลายและศึกษาผลของความหนืดต่อคุณสมบัติทางกายภาพของฟิล์มซิลิกา เพื่อให้สามารถเลือกความหนืดที่เหมาะสมในการจุ่มเคลือบต่อไป

อุปกรณ์ในการทดลอง

1. ชุดเครื่องแก้ว ได้แก่

- | | |
|------------|----------------|
| - บีกเกอร์ | - จานเพาะเชื้อ |
| - ปิเปต | - แท่งแก้วคน |

2. ตู้อบ

3. magnetic stirrer

4. แผ่นแก้ว

สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

1. TEOS (Tetraethoxylorthosilicate)
2. Ethanol ~96-99%
3. น้ำกลั่น
4. H_2SO_4 ~96%

วิธีการทดลอง

จะแบ่งออกเป็น การศึกษาผลของอัตราส่วนเชิงโมล, ผลของอุณหภูมิ, ผลของ pH ของสารละลาย และผลของปริมาณอนุภาคเซอร์เนียมออกไซด์ (ZrO_2) ในสารละลายมีต่อความหนืด

1.2.1 การศึกษาผลของอัตราส่วนเชิงโมลต่อความหนืด

1. นำ TEOS ผสมกับ Ethanol และน้ำกลั่นโดยใช้อัตราส่วนเชิงโมลของ TEOS ต่อ Ethanol และ H_2O เท่ากับ 1:4:4 , 1:4:8 และ 1:4:16 ตามลำดับ ซึ่งการผสมจะเริ่มจากการเติมสารละลาย TEOS ตามด้วย ETOH และน้ำ โดยมีปริมาตรของสารตั้งต้นแสดงดังตารางที่ 1.2.1

ตารางที่ 1.2.1 แสดงอัตราส่วนเชิงปริมาตรของสารละลายซิลิกาโซลที่อัตราส่วนเชิงโมลต่างๆ

sample	อัตราส่วนเชิงโมล			อัตราส่วนเชิงปริมาตร(ml)			pH
	TEOS	ETOH	H ₂ O	TEOS	ETOH	H ₂ O	
1	1	4	4	30	31	10	1.6
2	1	4	8	30	31	19	1.6
3	1	4	16	30	31	38	1.6

2. เติม H₂SO₄ เพื่อเป็น Catalyst และควบคุมค่า pH ให้คงที่ประมาณ 1.6
3. ทำการปิดฝาภาชนะที่ใส่สารละลายด้วยอลูมิเนียมฟอยด์ และกวนสารละลายที่อุณหภูมิห้องด้วย magnetic stirrer เป็นเวลา 180 นาที
4. ทำการวัดค่าความหนืดเริ่มต้น
5. ปิดฝาปิ๊งเกอร์ด้วยอลูมิเนียมฟอยด์ และนำสารละลายที่ได้มาทำการบ่ม (aging) โดยตั้งทิ้งไว้ที่อุณหภูมิ 60 °C
6. ทำการแบ่งสารตัวอย่างออกมาครั้งละ 7 มิลลิลิตร เพื่อทำการวัดค่าความหนืด และชั่งน้ำหนักเพื่อใช้คำนวณหาความหนาแน่นทุกๆ 1-4 ชั่วโมง
7. ทำการ casting บนแผ่นกระจกที่เตรียมไว้ด้วยเครื่องมือ casting knife ทุกๆ 1-4 ชั่วโมงเพื่อใช้ในการศึกษาลักษณะพื้นผิวของฟิล์ม
8. นำชิ้นงานที่ทำ casting แล้วในแต่ละครั้งเข้าตู้อบ เพื่อทำการอบให้แห้งสนิทที่อุณหภูมิ 60 °C
9. หยุดทำการวัดค่าความหนืด ชั่งน้ำหนักและ casting เมื่อสารละลายซิลิกาโซลเริ่มฟอร์มตัวเป็นเจล

1.2.2 การศึกษาผลของอุณหภูมิในการอบต่อความหนืด

ทำการเตรียมสารละลายซิลิกาโซลที่อัตราส่วนเชิงโมล 1 : 4 : 8 โดยใช้กระบวนการเตรียมในทำนองเดียวกันกับหัวข้อ 1.2.1 แต่ทำการเปลี่ยนค่าอุณหภูมิในการบ่ม (aging) เป็น 80 และ 100 °C

1.2.3 การศึกษาผลของ pH ของสารละลายต่อความหนืด

ทำการเตรียมสารละลายซิลิกาโซลที่อัตราส่วนเชิงโมล 1 : 4 : 8 โดยใช้กระบวนการเตรียมในทำนองเดียวกันกับหัวข้อ 1.2.1 แต่ทำการ vary ค่า pH ที่ใช้ในการทดลองเป็น 8 และ 10 โดยใช้สารละลาย NaOH ในการปรับค่า pH ให้เป็นค่าดัง

1.2.4 การศึกษาผลของปริมาณอนุภาคเซอร์โคเนียมออกไซด์ (ZrO_2) ในสารละลายต่อความหนืด

1. ทำการเตรียมสารละลายซิลิกาโซลโดยนำ TEOS ผสมกับ Ethanol และน้ำกลั่นที่อัตราส่วนเชิงโมล 1 : 4 : 8 และเติมผงของเซอร์โคเนียมออกไซด์ปริมาณต่าง ๆ กันดังแสดงในตารางที่ 1.2.2

ตารางที่ 1.2.2 แสดงปริมาณผงเซอร์โคเนียมที่ใช้ในการทดลอง

sample	อัตราส่วนเชิงโมล				อุณหภูมิที่ใช้ในการบ่ม (องศาเซลเซียส)	pH
	TEOS	ETOH	H ₂ O	ZrO ₂		
1	1	4	8	0.004	60	1.6
2	1	4	8	0.002	60	1.6
3	1	4	8	0.0004	60	1.6

2. เติม H_2SO_4 เพื่อเป็น Catalyst และควบคุมค่า pH ให้คงที่ประมาณ 1.6
3. ทำการปิดฝาภาชนะที่ใส่สารละลายด้วยอลูมิเนียมฟอยด์ และปั่นสารละลายที่อุณหภูมิห้องด้วย magnetic stirrer เป็นเวลา 180 นาที
4. ทำการวัดค่าความหนืดเริ่มต้น
5. ปิดฝาปิกรเกอร์ด้วยอลูมิเนียมฟอยด์ และนำสารละลายที่ได้มาทำการบ่ม (aging) โดยตั้งทิ้งไว้ที่อุณหภูมิ 60 °C
6. ทำการแบ่งสารตัวอย่างออกมารั้งละ 7 มิลลิลิตร เพื่อทำการวัดค่าความหนืด ซึ่งนำหนักทุกๆ 1-4 ชั่วโมง
7. ทำการ casting บนแผ่นกระจกที่เตรียมไว้ด้วยเครื่องมือ casting knife ทุกๆ 1-4 ชั่วโมง เพื่อใช้ในการศึกษาลักษณะพื้นผิวของฟิล์ม โดยควบคุมให้มีความหนาในการ casting แต่ละครั้งเท่ากัน ด้วยเครื่องมือ casting knife (ปรับสเกลความสูงให้คงที่)
8. นำชิ้นงานที่ทำการ casting แล้วในแต่ละครั้งเข้าตู้อบเพื่อทำการบ่มให้แห้งสนิทที่อุณหภูมิ 60 °C
9. หยุดทำการทดลอง เมื่อสารละลายซิลิกาโซลเริ่มฟอร์มตัวเป็นเจล

1.2.5 การศึกษาผลของการเตรียมฟิล์มในระบบที่มีอัตราการระเหยต่ำ

1. ทำการเตรียมสารละลายซิลิกาโซลโดยนำ TEOS ผสมกับ Ethanol, น้ำกลั่น และผงเซอร์โคเนียมออกไซด์ ที่อัตราส่วนเชิงโมล 1 : 4 : 4 : 0.0004
2. เติม H_2SO_4 เพื่อเป็น Catalyst และควบคุมค่า pH ให้คงที่ประมาณ 3
3. ทำการปิดฝาภาชนะที่ใส่สารละลายด้วยอลูมิเนียมฟอยด์ และปั่นสารละลายที่อุณหภูมิห้องด้วย magnetic stirrer เป็นเวลา 180 นาที

4. ปิดฝาปิกเกอร์ด้วยอลูมิเนียมฟอยล์ และนำสารละลายที่ได้มาทำการบ่ม (aging) โดยตั้งทิ้งไว้ที่อุณหภูมิ 27°C
5. ทำการแบ่งสารตัวอย่างออกมาครั้งละ 7 มิลลิลิตร เพื่อทำการวัดค่าความหนืด ซึ่งนำหนักทุกๆ 6 ชั่วโมง
6. ทำการเตรียมฟิล์มบนจานเพาะเชื้อทุกๆ 6 ชั่วโมง โดยใช้สารละลายโซลครั้งละ 5 มิลลิลิตร เพื่อควบคุมความหนาของชั้นฟิล์ม แล้วทำการเทลงบนจานเพาะเชื้อและปิดฝา เพื่อใช้ในการศึกษาลักษณะพื้นผิวของฟิล์ม และนำตัวอย่างเก็บไว้
7. หยุดทำการทดลอง เมื่อสารละลายซิลิกาโซลเริ่มฟอร์มตัวเป็นเจล

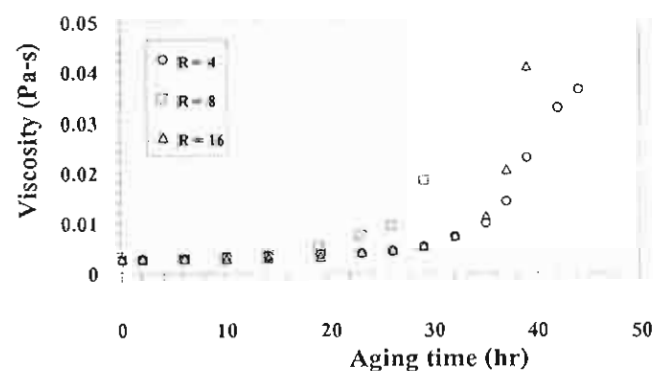
ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

การทดลองเพื่อหาปัจจัยที่มีผลต่อความหนืดของสารละลายซิลิกาโซล-เจล และผลของความหนืดต่อคุณสมบัติของซิลิกาฟิล์มโดยวิธีการหล่อขึ้นรูป (Casting) โดยใช้ Tetraethoxysilane (TEOS) เป็นสารตั้งต้น มีผลการทดลองดังนี้

1.2.6 ผลการศึกษาปัจจัยที่มีอิทธิพลต่อความหนืด

1.2.6.1 การศึกษาผลของอัตราส่วนเชิงโมลต่อความหนืด

ในการทดลองในส่วนแรกจะเป็นการศึกษาผลของอัตราส่วนเชิงโมลของน้ำต่อ TEOS ที่มีต่อความหนืดของสารละลายโซลในช่วงเวลาต่าง ๆ เพื่อนำไปใช้เป็นอัตราส่วนเชิงโมลของสารตั้งต้นในตอนต่อไป โดยทำการเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนเชิงโมลของน้ำ(R) ต่อ TEOS แล้วนำสารละลายโซลที่ได้ไปอบที่อุณหภูมิ 60°C จากนั้นทำการวัดความหนืดทุก ๆ 1-4 ชั่วโมง ผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 1.2.1



รูปที่ 1.2.1 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความหนืดของสารละลายโซลกับเวลาที่อัตราส่วนเชิงโมลของน้ำต่อ TEOS ต่าง ๆ กัน

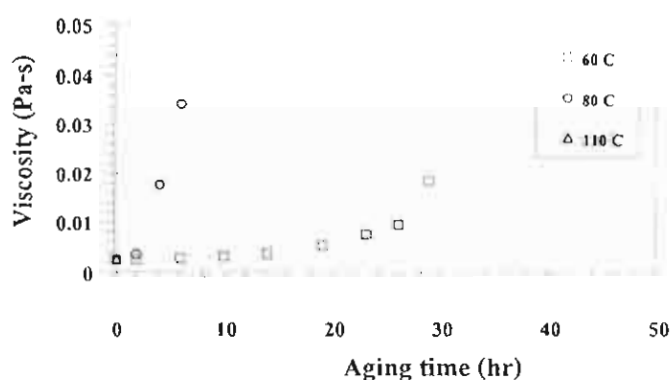
จากรูปที่ 1.2.1 พบว่าเมื่อเวลาในการบ่มสารเพิ่มขึ้น ค่าความหนืดของสารละลายโซลจะค่อย ๆ เพิ่มขึ้นอย่างช้า ๆ จนกระทั่งเมื่อสารละลายใกล้จะเกิดเป็นเจล ค่าความหนืดจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วเพราะว่าเมื่อเวลาผ่านไปปฏิกิริยา Hydrolysis และ Condensation ของสารละลายซิลิกาโซลจะเกิดเพิ่มขึ้นเรื่อย ๆ และเมื่อใกล้จะเกิดเป็นเจล ปฏิกิริยาทั้งสองนั้นจะยิ่งเกิดได้ดีเพราะว่าค่าความหนืดที่เพิ่มขึ้นจะทำให้โมเลกุลของน้ำและซิลิกาไฮดรอกไซด์ค่อนข้างจะอยู่นิ่งและสามารถสร้างพันธะได้ดียิ่งขึ้น ที่อัตราส่วนเชิงโมลของน้ำต่อ TEOS เท่ากับ 8 ค่าความหนืดจะมีค่ามากที่สุด อาจเนื่องมาจากจำนวนโมลของน้ำมีปริมาณมากพอที่จะช่วยเร่งให้ปฏิกิริยา Hydrolysis เกิดขึ้นได้อย่างรวดเร็ว และปริมาณน้ำนี้จะไม่ส่งผลให้เกิดความชื้นภายในระบบมากเกินไป ซึ่งถ้ามีปริมาณความชื้นมากเกินไปนั้นจะส่งผลให้สารละลายโซลมีความหนืดต่ำลง จากเหตุผลดังกล่าวทำให้สารละลายที่มีอัตราส่วนเท่ากับ 8 มีความหนืดมากและเวลาการเกิดเจลอันขึ้น และเนื่องจากมีน้ำเพียงพอที่จะเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสได้อย่างรวดเร็ว จึงทำให้เกิดปฏิกิริยาการควบแน่น (Condensation) ได้อย่างรวดเร็วตามไปด้วย

ปฏิกิริยาการควบแน่นทำให้เกิดโครงร่างแหของเจลขึ้น และเมื่อเกิดโครงร่างแหหนาแน่นมากขึ้นจะทำให้สารละลายมีความหนืดเพิ่มขึ้น และเกิดเป็นเจลเร็วขึ้น สาเหตุที่อัตราส่วนเชิงโมลของน้ำต่อ TEOS เท่ากับ 4 และ 16 มีความหนืดน้อยกว่าอัตราส่วนเท่ากับ 8 ก็เพราะว่าที่อัตราส่วนเท่ากับ 4 มีน้ำเพียงพอที่จะทำให้เกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสได้อย่างสมบูรณ์ แต่ไม่มากพอที่จะช่วยเร่งให้ปฏิกิริยาเกิดได้เร็วขึ้น จึงทำให้ปฏิกิริยาการควบแน่นเกิดช้าตามไปด้วย ส่วนในกรณีอัตราส่วนเท่ากับ 16 มีค่าความหนืดน้อยก็เนื่องจาก มีน้ำมากเกินไปทำให้โซลเจือจางมีความชื้นสูงและเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับได้

ดังนั้นจากผลการทดลองที่ได้ จึงเลือกอัตราส่วนเชิงโมลของน้ำต่อ TEOS เท่ากับ 8 นำไปใช้ในการทดลองต่อไป เนื่องจากที่อัตราส่วนนี้มีความหนืดมากที่สุดในช่วงเวลาเดียวกัน ทำให้สะดวกในการทดลอง

1.2.6.2 การศึกษาผลของอุณหภูมิในการบ่มต่อความหนืด

การทดลองในตอนนี้ใช้อัตราส่วนเชิงโมลของน้ำต่อ TEOS เท่ากับ 8 แล้วทำการเปลี่ยนอุณหภูมิในการบ่ม แล้วทำการวัดความหนืดทุก ๆ 1-4 ชั่วโมง ได้ผลการทดลองดังรูปที่ 1.2.2



รูปที่ 1.2.2 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความหนืดของสารละลายกับเวลา ที่อุณหภูมิในการบ่มต่าง ๆ

จากรูปที่ 1.2.2 พบว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการบ่มสารละลาย จะทำให้ความหนืดเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วในลักษณะเอ็กซ์โปเนนเชียล ซึ่งเป็นไปตามทฤษฎีอัตราการเกิดปฏิกิริยา เนื่องจากค่าคงที่ของอัตราเร็วการเกิดปฏิกิริยาเป็นไปตามสมการ (1.2.1)

$$k = Ae^{(-E/RT)} \quad (1.2.1)$$

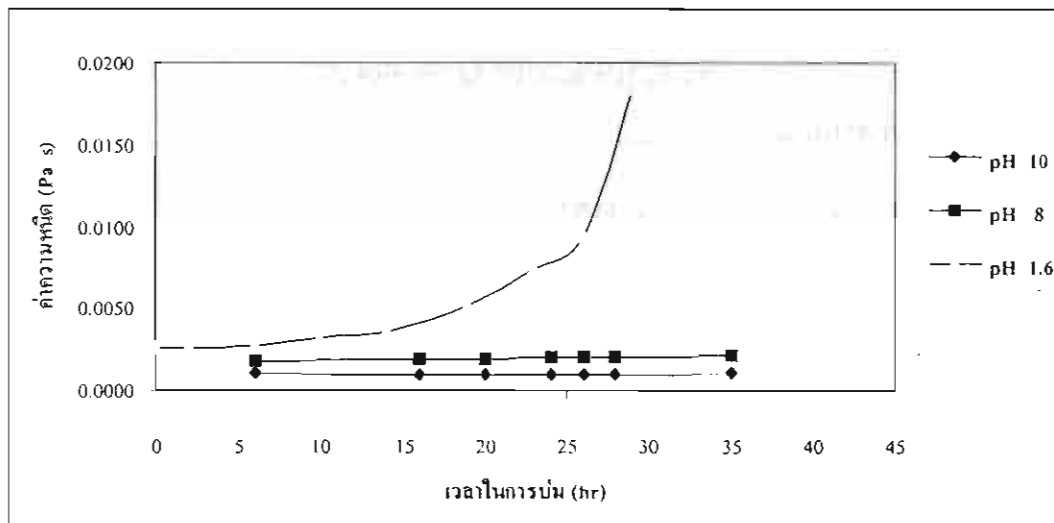
$$d\alpha/dt = k(1-\alpha) \quad (1.2.2)$$

ซึ่งจากทฤษฎี เมื่อเพิ่มอุณหภูมิแล้วจะทำให้ค่าคงที่อัตราเร็วการเกิดปฏิกิริยา (k) เพิ่มขึ้น และเมื่อนำค่าคงที่ไปแทนในสมการการเกิดปฏิกิริยาแบบอันดับหนึ่ง ทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วตามไปด้วยดังสมการ (1.2.2)

อย่างไรก็ดี ที่อุณหภูมิในการบ่ม 110 °C การเกิดเจลจะเกิดขึ้นเร็วมาก ทำให้ไม่สามารถวัดการเปลี่ยนแปลงความหนืดได้

1.2.6.3 การศึกษาผลของ pH ของสารละลายต่อความหนืด

จากการทดลองในสองตอนแรกพบว่า สภาวะที่เหมาะสมในการเกิดเป็นเจลของสารละลาย คือที่อัตราส่วนเชิงโมลของน้ำต่อ TEOS เท่ากับ 8 และอุณหภูมิในการบ่มสาร 60 °C เนื่องจากใช้เวลาไม่มากนักน้อยเกินไปในการทำให้เกิดเจล ทำให้สามารถวัดค่าความหนืดได้ โดยในการทดลองสองตอนแรกนี้ ปฏิกิริยา Hydrolysis และ Condensation จะเป็นปฏิกิริยาที่ทำให้เกิดพันธะ siloxane ขึ้น ซึ่งเป็นสาเหตุที่ทำให้สารละลายซิลิกาโซลมีความหนืดเพิ่มขึ้นเมื่อเวลาผ่านไป แต่ในทางกลับกันปฏิกิริยา Alcoholysis และ Hydrolysis ของพันธะ siloxane สามารถทำให้พันธะ siloxane แตกและเกิดการเรียงตัวใหม่ โดยอัตราการเกิด Hydrolysis ของพันธะ siloxane (การละลายของ silica) จะสูงขึ้น เมื่อค่า pH มีค่าสูงขึ้น โดยในช่วงระหว่างค่า pH 3 ถึง 8 อัตราการละลายจะมีค่าเพิ่มขึ้น ดังนั้นจึงควรเลือกทำการทดลองที่ค่า pH ต่ำกว่า 3 ซึ่งการทดลองสองตอนแรกได้เลือกทำการทดลองที่ค่า pH เท่ากับ 1.6 เนื่องจากถ้าทำการทดลองที่ค่า pH ต่ำกว่านี้ จะทำให้ปริมาณกรดที่เติมนั้นมากเกินไป และจะเป็นการรบกวนปฏิกิริยาในระบบของสารละลายซิลิกาโซล ในการทดลองตอนนี้ จะศึกษาผลของ pH ที่มีต่อค่าความหนืด โดยเปรียบเทียบค่าความหนืดของสารละลายภายใต้สภาวะเป็นกรด คือ pH เท่ากับ 1.6 และในสภาวะเบส pH เท่ากับ 8 และ 10 ซึ่งเป็นช่วงที่มีการเกิด Hydrolysis ของพันธะ siloxane ต่ำ ซึ่งผลการทดลองสามารถแสดงได้ดังรูปที่ 1.2.3

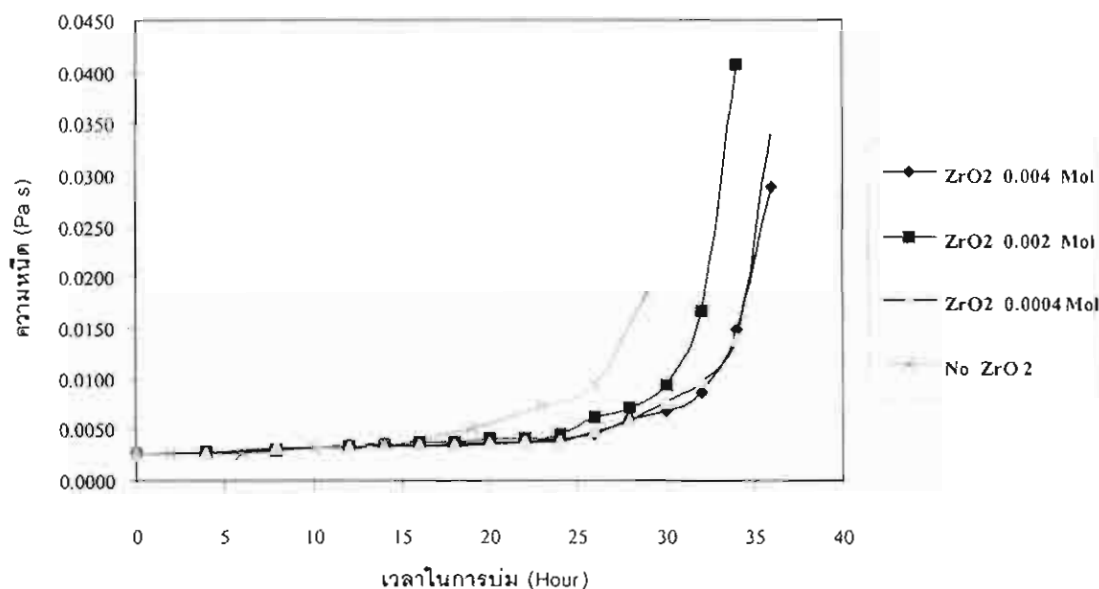


รูปที่ 1.2.3 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความหนืดของสารละลายซีลิกาโซลกับเวลา ที่ค่า pH ต่างๆ

จากกราฟรูปที่ 4.3 แสดงให้เห็นว่า เมื่อค่า pH มีค่าสูงขึ้นหรือสารละลายซีลิกาโซลมีความเป็นเบสมากขึ้น จะทำให้มีเวลาในการเกิดเจลสูงขึ้น เพราะว่าตัวทำละลายที่ใช้ในการเตรียมสารละลายซีลิกาโซล (C_2H_5OH) เป็นตัวทำละลายที่มีความสามารถในการให้โปรตอน ที่เรียกว่าตัวทำละลาย protic ซึ่งการใช้ตัวทำละลาย protic ในปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสที่มีเบสเป็นตัวเร่ง (base-catalyzed) จะทำให้ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสเกิดได้ช้า เนื่องจากโมเลกุลของตัวทำละลาย protic จะสร้างพันธะ hydrogen กับ hydroxyl ions (OH^-) ของเบส ทำให้ประสิทธิภาพของ catalyst ลดลง

1.2.6.4 การศึกษาผลของปริมาณอนุภาคเซอร์โคเนียมออกไซด์ (ZrO_2) ในสารละลายโซลต่อความหนืด

การทดลองตอนนี้จะเป็นการศึกษาผลของ disperse phase ในสารละลายซีลิกาโซล โดยเติมผงเซอร์โคเนียมออกไซด์ (ZrO_2) ที่ปริมาณต่างๆ แล้วทำการวัดความหนืดทุกๆ 1-4 ชั่วโมง ผลการทดลองสามารถแสดงได้ดังรูปที่ 1.2.4 ซึ่งพบว่าการเติมอนุภาคเซอร์โคเนียมออกไซด์ (ZrO_2) มีผลต่อค่าความหนืดของสารละลาย โดยในช่วงแรกจะไม่ค่อยมีผล แต่เมื่อเวลาผ่านไปมากกว่า 15 ชั่วโมง การเติมอนุภาค ZrO_2 จะทำให้สารละลายมีความหนืดน้อยกว่าเมื่อไม่เติม ณ เวลาเดียวกัน ซึ่งจากกราฟรูปที่ 1.2.4 พบว่าการเติม ZrO_2 ที่ปริมาณ 0.002 โมล จะทำให้ความหนืดสูงกว่า เมื่อเทียบกับที่ปริมาณ 0.0004 และ 0.004 โมล สาเหตุที่เป็นเช่นนี้อาจเป็นเพราะว่า ในการทดลองนี้มีปัจจัยที่เป็นตัวแปรสำคัญในการรบกวนการเกิดปฏิกิริยา 2 ตัวแปรด้วยกัน คือ ปริมาณผง ZrO_2 และกรด H_2SO_4 ที่ทำการเติมลงไปในการละลายโซล



รูปที่ 1.2.4 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความหนืดของสารละลายซิลิกาโซลกับเวลา ที่ปริมาณอนุภาคของ ZrO_2 ต่างๆ

ในการเติมผง ZrO_2 ลงไปในสารละลายโซลนั้น อนุภาค ZrO_2 ซึ่งมีขนาดเล็กในระดับไมครอนสามารถเข้าไปขัดขวางการสัมผัสกันหรือรบกวนการทำปฏิกิริยาระหว่าง TEOS กับ น้ำได้ ทำให้ค่าความหนืดของสารละลายที่ไม่ได้เติม ZrO_2 มีค่าสูงกว่า ณ เวลาบ่มสารเดียวกัน เมื่อเติม ZrO_2 ในปริมาณที่มากขึ้น (0.002 โมล) แรงกระทำระหว่างอนุภาค ZrO_2 และสารละลายโซลจะเกิดได้มากขึ้น ส่งผลให้ค่าความหนืดของสารละลายมีค่ามากขึ้น เมื่อเทียบกับการเติม ZrO_2 ในปริมาณที่น้อยกว่า อย่างไรก็ตาม จากการทดลองพบว่าการเติมผง ZrO_2 ลงไปในสารละลายโซล จะทำให้สารละลายนั้นมีความเป็นกรดเพิ่มขึ้น ซึ่งจะส่งผลต่อปริมาณกรด H_2SO_4 ที่ทำการปรับค่า pH โดยเมื่อเติมผง ZrO_2 ในปริมาณที่มากเกินไป จะทำให้สารละลายมีความเป็นกรดมากขึ้น และทำให้ใช้ กรด H_2SO_4 ในการปรับค่า pH ในปริมาณที่น้อยลง การลดลงของปริมาณกรด H_2SO_4 ซึ่งเป็น catalyst ของระบบโซลเจลนี้ ทำให้ปฏิกิริยา hydrolysis และ condensation เกิดได้น้อยลง ซึ่งส่งผลให้สารละลายมีความหนืดลดลง เมื่อเทียบกับที่ปริมาณ ZrO_2 ต่ำๆ

1.2.7 การศึกษาผลของความหนืดที่มีต่อคุณสมบัติทางกายภาพของฟิล์ม ด้วยกล้องจุลทรรศน์

1.2.7.1 ลักษณะผิวของฟิล์มซิลิกาโซลที่ไม่ได้เติม ZrO_2

จากการวิเคราะห์ลักษณะผิวหน้าของฟิล์มที่ทำการ casting บนแผ่นกระจกที่ค่าความหนืดต่างๆ กัน โดยเริ่มที่ค่าความหนืดน้อยไปหามาก พบว่าลักษณะของฟิล์มสามารถแบ่งออกได้เป็น 3 แบบ ดังนี้

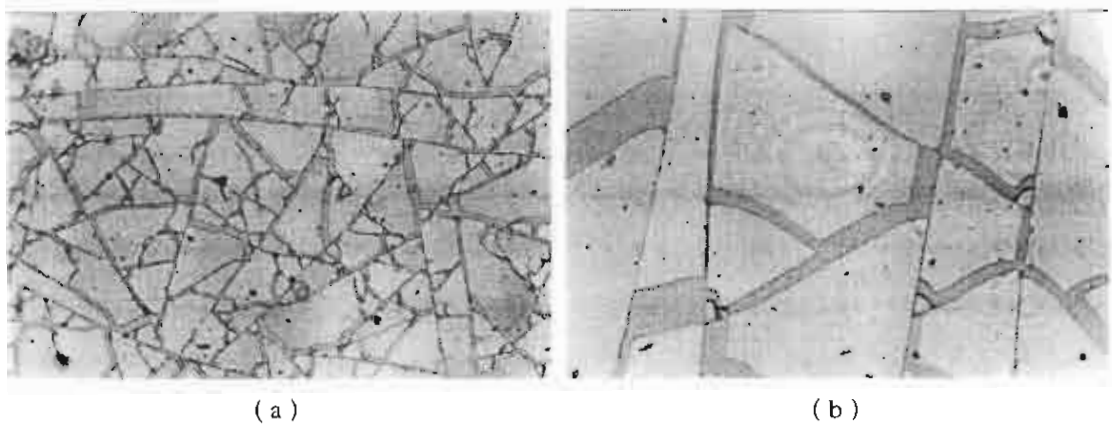
- ขนาด grain ของฟิล์มเพิ่มขึ้นตามค่าความหนืดฟิล์มที่เพิ่มขึ้นก่อนจุดวิกฤตของการแตกหัก
- ขนาด grain ของฟิล์มเล็กลงอย่างฉับพลันที่จุดวิกฤตของการแตกหัก

-ขนาด grain ของฟิล์มเพิ่มขึ้นตามค่าความหนืดฟิล์มที่เพิ่มขึ้นหลังจุดวิกฤตของการแตกหัก

ช่วงที่ 1 ขนาด grain ของฟิล์มเพิ่มขึ้นตามค่าความหนืดฟิล์มที่เพิ่มขึ้นก่อนจุดวิกฤตของการแตกหัก ที่ค่าความหนืดต่ำปฏิกิริยาการเกิดเจลจะน้อยกว่าที่ค่าความหนืดสูง ทำให้สารละลายซิลิกาโซลที่ความหนืดต่ำมีปริมาณ TEOS และน้ำที่ยังไม่ได้ทำปฏิกิริยาภายในระบบมากกว่าที่ความหนืดสูง เมื่อทำการแบ่งสารละลายซิลิกาโซลจากบีกเกอร์ ณ ค่าความหนืด 2 ค่า มาทำการ casting บนแผ่นกระจกแล้วนำเข้าตู้อบที่อุณหภูมิ 60 °C จะทำให้ปริมาณ TEOS และน้ำที่ยังไม่ได้ทำปฏิกิริยาของทั้ง 2 ค่าความหนืดระเหยออกมา ซึ่งเป็นผลให้ฟิล์มซิลิกาโซลที่ค่าความหนืดต่ำมีปริมาณรูพรุนมากกว่าที่ความหนืดสูงเพราะมีปริมาณ TEOS และน้ำที่ยังไม่ได้ทำปฏิกิริยาระเหยออกมามากกว่า จากการที่ฟิล์มที่ความหนืดต่ำมีความพรุนมากกว่าฟิล์มที่ความหนืดสูงซึ่งอ้างอิงจากผลการวิจัยของนางสาววนิดา คำดีและคณะ [8] ที่ทำการวัดพื้นที่ผิวจำเพาะของฟิล์มด้วยเครื่อง BET ดังนั้นจึงทำให้ฟิล์มที่ค่าความหนืดต่ำมีความแข็งแรงน้อยกว่าที่ความหนืดสูงเพราะว่าโครงสร้างของฟิล์มยึดเกาะกันได้น้อยกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับที่ความหนืดสูง (มีรูพรุนเป็นอุปสรรค) เมื่อปฏิกิริยาการเกิดเจลของฟิล์มดำเนินไป ก็จะทำให้เกิดแรง stress ภายในระบบของฟิล์ม ดังนั้นฟิล์มที่ค่าความหนืดต่ำซึ่งมีความแข็งแรงของโครงสร้างน้อยกว่าที่ความหนืดสูง จึงมีประสิทธิภาพในการต้านทานแรง stress ได้น้อยกว่าทำให้เกิดการแตกหักได้ง่ายและส่งผลให้ขนาด grain ของฟิล์มมีขนาดเล็กตามไปด้วย การเพิ่มขนาดของ grain ตามค่าความหนืดที่เพิ่มขึ้นแสดงดังรูปที่ 1.2.5a และ 1.2.5b

ช่วงที่ 2 จุดวิกฤตของการแตกหัก ในช่วงนี้ขนาดของ grain จะมีขนาดเล็กลง เนื่องจากความสามารถในการยึดหยุ่นจะเป็นปฏิกิริยาผกผันกับค่า strength ของวัสดุชนิดนั้นๆ และยิ่งวัสดุมีค่า strength มากขึ้นเท่าไรก็จะมีโอกาสในการแตกหักมากขึ้น ถ้ามีแรง stress ที่เพียงพอมากระทำในทางตรงกันข้ามวัสดุที่มีความสามารถในการยึดหยุ่นสูงก็จะสามารถทนต่อแรง stress ได้โดยไม่เกิดการแตกหัก แต่จะแสดงพฤติกรรมการยึดหยุ่นของชิ้นงานออกมาเพื่อต้านทานแรง stress ที่มากระทำ เมื่อนำมาเปรียบเทียบกับสารละลายซิลิกาโซลที่เกิดปฏิกิริยาฟอร์มตัวกลายเป็นเจล ซึ่งจะทำให้สารละลายนั้นมีการแข็งตัวขึ้นเรื่อยๆ เมื่อเวลาผ่านไป เป็นผลให้สารละลายมีค่า strength เพิ่มขึ้นแต่ความสามารถในการยึดหยุ่นเพื่อต้านทานต่อแรง stress ที่มากระทำน้อยลง ซึ่งที่จุดวิกฤตของการแตกหักนี้คือจุดเริ่มแรกที่ไม่สามารถทำการ casting แล้วความสามารถในการยึดหยุ่นของฟิล์มมีค่าน้อยจนไม่สามารถต้านทานแรง stress ภายในที่เกิดจากปฏิกิริยาการฟอร์มตัวกลายเป็นเจลของระบบ และค่า strength ของฟิล์มก็ยังไม่เพียงพอต่อแรง stress ภายในดังกล่าว จึงทำให้เกิดการแตกหักของฟิล์มเพิ่มมากขึ้นและขนาด grain ของฟิล์มมีขนาดเล็กลงเมื่อเทียบกับ grain ของฟิล์มในช่วงก่อนหน้านี้ ลักษณะของฟิล์มที่จุดวิกฤตของการแตกหักเปรียบเทียบกับช่วงก่อนจุดวิกฤตของการแตกหักนี้แสดงดังรูปที่ 1.2.6a และ 1.2.6b

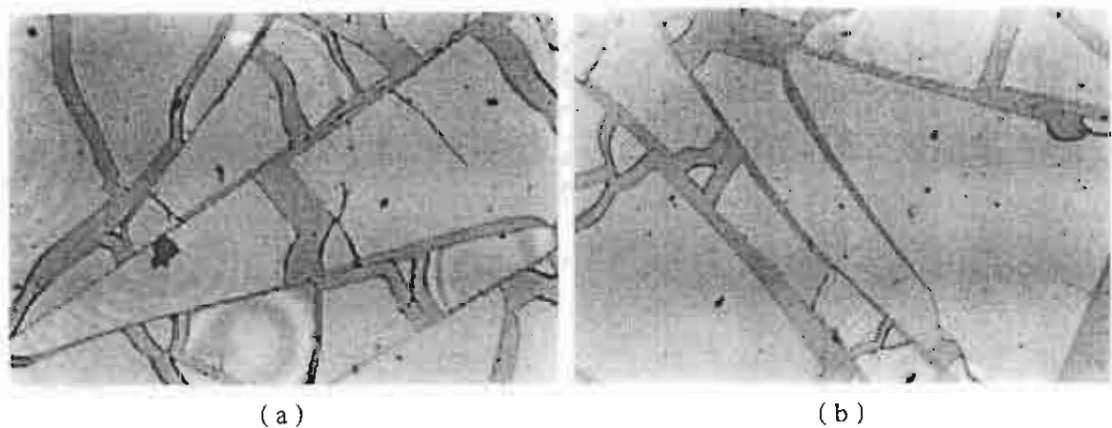
ช่วงที่ 3 ขนาด grain ของฟิล์มเพิ่มขึ้นตามค่าความหนืดฟิล์มที่เพิ่มขึ้นหลังจุดวิกฤตของการแตกหัก หลังจากที่ผ่านมาจุดวิกฤตของการแตกหักไปแล้วปฏิกิริยาการฟอร์มตัวกลายเป็นเจล จะส่งผลให้ค่า strength ของระบบเพิ่มขึ้นเรื่อยๆ เมื่อทำการ casting ก็จะส่งผลให้ฟิล์มมีความสามารถในการต้านแรง stress ภายในได้มากขึ้น และอีกปัจจัยที่ส่งผลให้ grain ของฟิล์มมีขนาดใหญ่เพิ่มขึ้นคือ ความพรุนของฟิล์มมีปริมาณน้อยลง[8] เพราะว่าปฏิกิริยาการเกิดเจลสมบูรณ์มากขึ้น ทำให้มีปริมาณ TEOS และน้ำที่ยังไม่ได้ทำปฏิกิริยาซึ่งจะระเหยออกจากฟิล์มมีปริมาณน้อยลง ลักษณะของฟิล์มในช่วงนี้แสดงดังรูปที่ 1.2.7a และ 1.2.7b



รูปที่ 1.2.5a ขนาด grain ของฟิล์มซิลิกาโซลที่เพิ่มขึ้นตามค่าความหนืดก่อนจุดวิกฤตของการแตกหัก ที่อัตราส่วนเชิงโมลของ TEOS : H₂O เท่ากับ 1 : 8

a. $\eta = 0.0028 \text{ Pa.s}$

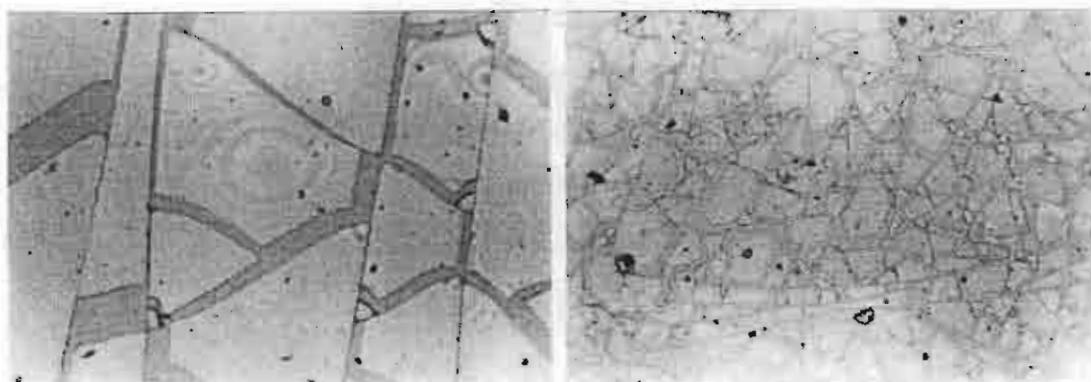
b. $\eta = 0.0086 \text{ Pa.s}$



รูปที่ 1.2.5b ขนาด grain ของฟิล์มซิลิกาโซลที่เพิ่มขึ้นตามค่าความหนืดก่อนจุดวิกฤตของการแตกหัก ที่อัตราส่วนเชิงโมลของ TEOS : H₂O เท่ากับ 1 : 16

a. $\eta = 0.0028 \text{ Pa.s}$

b. $\eta = 0.0032 \text{ Pa.s}$

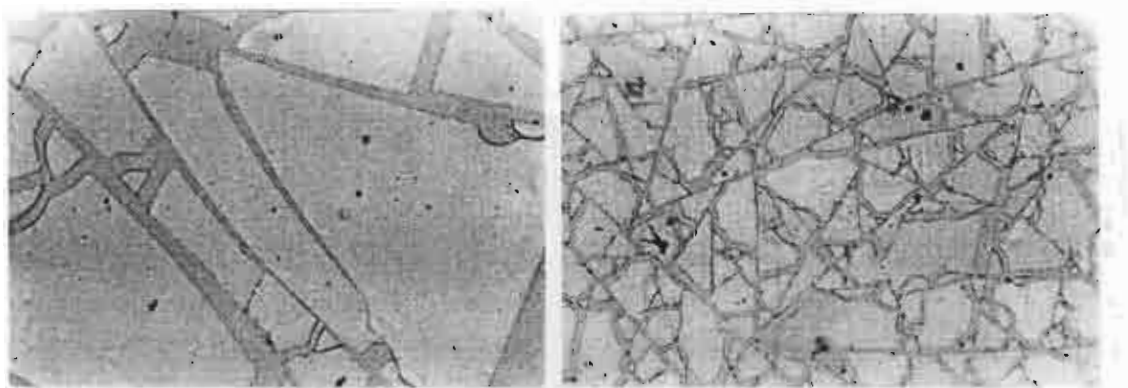


(a)

(b)

รูปที่ 1.2.6a การเปรียบเทียบขนาด grain ของฟิล์มซิลิกาโซล ที่ความหนืดก่อนและหลังจุดก่อนวิกฤตของการแตกหักที่อัตราส่วนโมลของ TEOS : H₂O เท่ากับ 1 : 8

- a. ฟิล์มก่อนจุดวิกฤตของการแตกหัก $\eta = 0.0032$ Pa.s
- b. ฟิล์มหลังจุดวิกฤตของการแตกหัก $\eta = 0.0052$ Pa.s

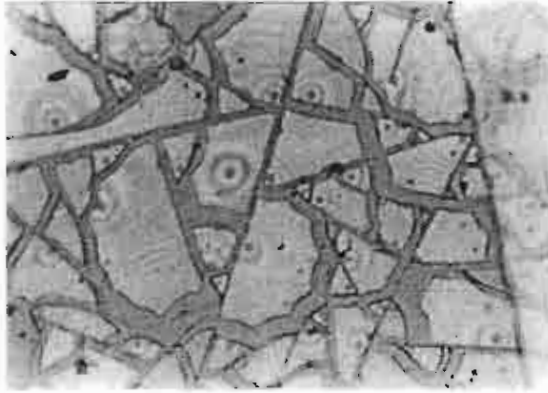


(a)

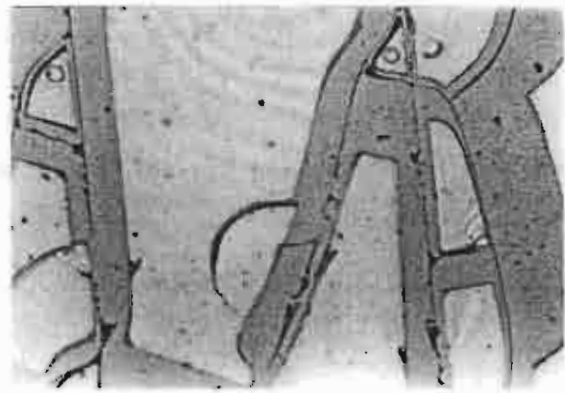
(b)

รูปที่ 1.2.6b การเปรียบเทียบขนาด grain ของฟิล์มซิลิกาโซล ที่ความหนืดก่อนและหลังจุดก่อนวิกฤตการแตกหักที่อัตราส่วนโมลของ TEOS : H₂O เท่ากับ 1 : 16

- a. ฟิล์มก่อนจุดวิกฤตของการแตกหัก $\eta = 0.0032$ Pa.s
- b. ฟิล์มหลังจุดวิกฤตของการแตกหัก $\eta = 0.0072$ Pa.s



(a)

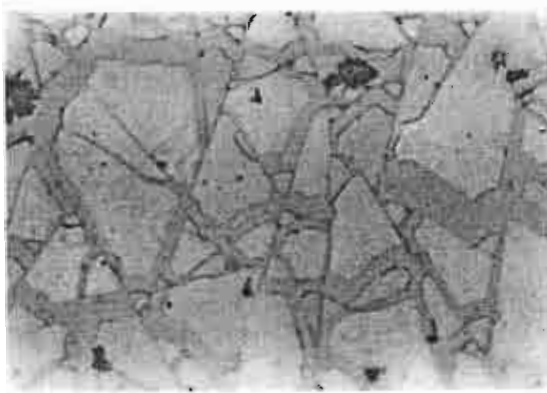


(b)

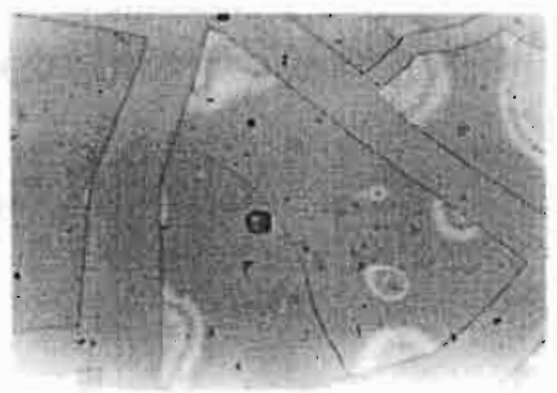
รูปที่ 1.2.7a ขนาด grain ของฟิล์มซิลิกาโซล ที่เพิ่มขึ้นตามค่าความหนืดหลังจุดวิกฤตของการแตกหัก ที่อัตราส่วนโมลของ TEOS : H₂O เท่ากับ 1 : 8

a. $\eta = 0.0774$ Pa.s

b. $\eta = 0.2400$ Pa.s



(a)



(b)

รูปที่ 1.2.7b ขนาด grain ของฟิล์มซิลิกาโซล ที่เพิ่มขึ้นตามค่าความหนืดหลังจุดวิกฤตของการแตกหัก ที่อัตราส่วนโมลของ TEOS : H₂O เท่ากับ 1 : 16

a. $\eta = 0.0788$ Pa.s

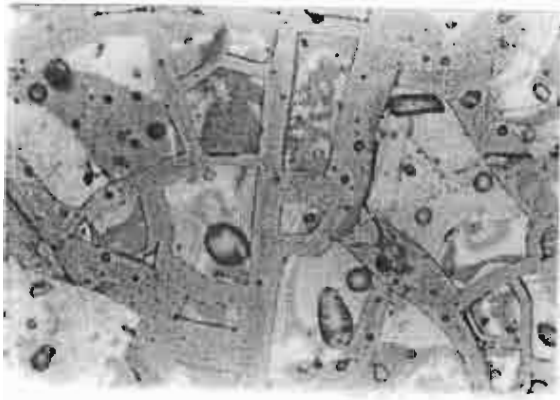
b. $\eta = 0.2912$ Pa.s

1.2.7.2 ลักษณะผิวของฟิล์มซิลิกาโซลที่เติม ZrO_2 เป็น dispersed phase

จากการเติม ZrO_2 ซึ่งเป็น dispersed phase ลงไปในสารละลายซิลิกาโซลที่เป็น matrix ของระบบ ซึ่ง dispersed phase นี้มีคุณสมบัติในการช่วยให้ฟิล์มที่ได้จากการ casting มีค่า Modulus of elasticity มากขึ้น ซึ่งเป็นไปตามทฤษฎีของ composite material เป็นผลให้ฟิล์มมีความแข็งแรงและทนทานต่อแรง stress ภายในที่เกิดจากปฏิกิริยาการเกิดเจลได้มากขึ้น

ที่ค่าความหนืดต่ำการเกิดเจลจะน้อยกว่าที่ความหนืดสูงทำให้มีปริมาณ TEOS และน้ำที่ยังไม่ได้ทำปฏิกิริยามากกว่าที่ความหนืดสูง เมื่อทำการ casting แล้วนำตัวอย่างไปเข้าเตาอบที่อุณหภูมิ $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ก็จะเกิดการระเหยของสารที่ยังไม่ได้ทำปฏิกิริยามากกว่า ซึ่งการระเหยที่มากกว่านี้จะเป็นสาเหตุให้การจัดเรียงตัวของ ZrO_2 มีความไม่เป็นระเบียบมากกว่าที่มีการระเหยน้อย เพราะว่า ZrO_2 นั้นจะไม่ระเหยตามออกมาด้วยแต่จะตกค้างอยู่ภายในฟิล์ม เมื่อทำการเปรียบเทียบระหว่างการจัดเรียงตัวของ ZrO_2 ที่ไม่เป็นระเบียบกับการจัดเรียงตัวที่เป็นระเบียบแล้วการจัดเรียงตัวที่เป็นระเบียบจะมีความแข็งแรงมากกว่า เพราะว่า จะไม่มีการหักล้างกันระหว่างแรงที่ dispersed phase ชี้ดติดอยู่กับ matrix กับแรงของตัว dispersed phase ที่อยู่ข้างเคียง

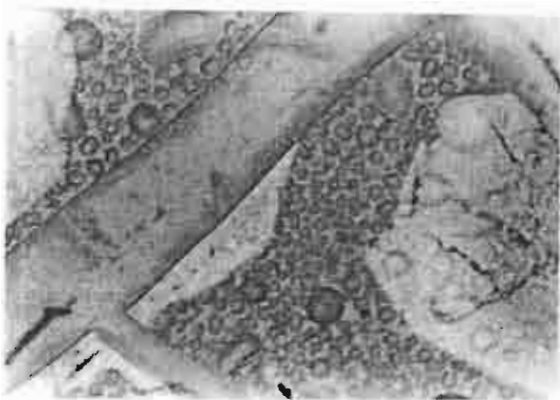
ดังนั้นเมื่อค่าความหนืดมากขึ้น จะส่งผลให้ความพรุนของฟิล์มน้อยลง เพราะว่าสารที่ยังไม่เกิดปฏิกิริยาระเหยไปได้น้อย, การจัดเรียงตัวของ ZrO_2 มีความเป็นระเบียบมากขึ้น และความแข็งแรงของฟิล์มมากขึ้น จึงส่งผลให้ขนาด grain ของฟิล์มมีขนาดใหญ่ขึ้น ซึ่งการ casting ของฟิล์มที่ทำการเติม ZrO_2 แสดงการแตกหักดังรูปที่ 1.2.8a ถึง 1.2.8c



(a)



(b)



(c)



(d)

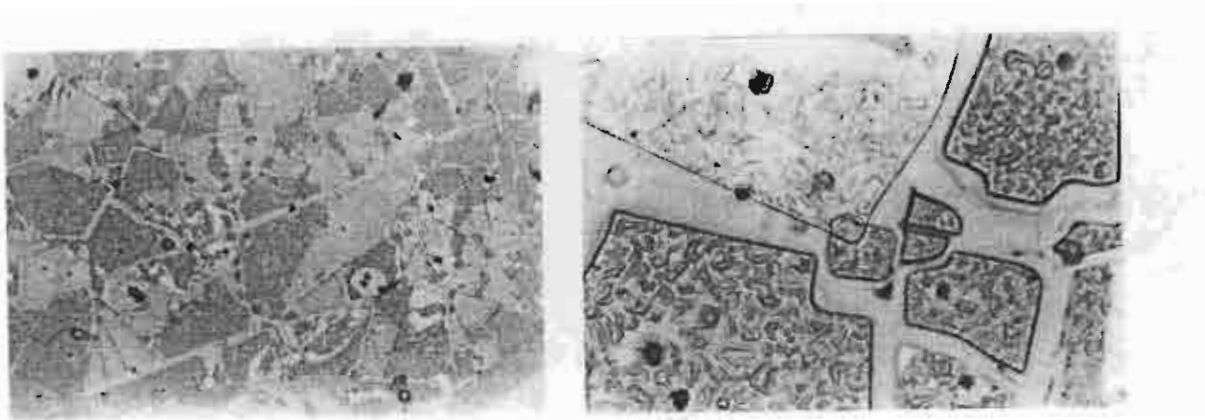
รูปที่ 1.2.8a แสดงขนาด grain ของฟิล์มที่ทำ casting บนแผ่นกระจกโดยเติม ZrO_2 เป็น dispersed phase ซึ่งมีอัตราส่วนเชิงโมลของ $\text{TEOS} : \text{H}_2\text{O} : \text{ZrO}_2$ เท่ากับ 1 : 8 : 0.004

a. $\eta = 0.0027 \text{ Pa.s}$

c. $\eta = 0.0087 \text{ Pa.s}$

b. $\eta = 0.0037 \text{ Pa.s}$

d. $\eta = 0.0147 \text{ Pa.s}$



(a)

(b)



(c)

(d)

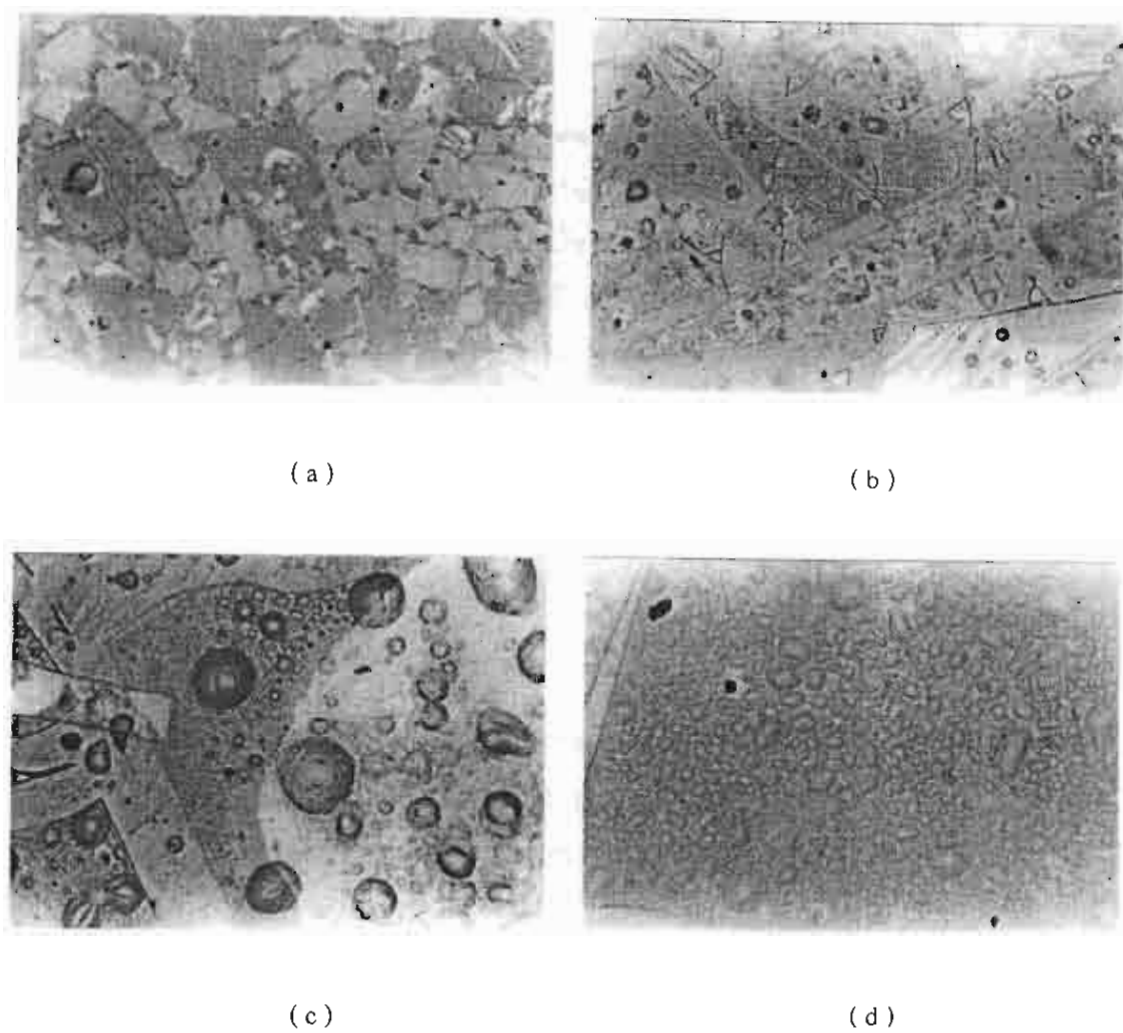
รูปที่ 1.2.8b แสดงขนาด grain ของฟิล์มที่ทำ casting บนแผ่นกระจกโดยเติม ZrO_2 เป็น dispersed phase ซึ่งมีอัตราส่วนเชิงโมลของ TEOS : H_2O : ZrO_2 เท่ากับ 1 : 8 : 0.002

a. $\eta = 0.0027$ Pa.s

c. $\eta = 0.0093$ Pa.s

b. $\eta = 0.0041$ Pa.s

d. $\eta = 0.0166$ Pa.s



รูปที่ 1.2.8c แสดงขนาด grain ของฟิล์มที่ทำ casting บนแผ่นกระจกโดยเติม ZrO_2 เป็น dispersed phase ซึ่งมีอัตราส่วนเชิงโมลของ TEOS : H_2O : ZrO_2 เท่ากับ 1 : 8 : 0.0004

a. $\eta = 0.0027 \text{ Pa.s}$

c. $\eta = 0.0098 \text{ Pa.s}$

b. $\eta = 0.0034 \text{ Pa.s}$

d. $\eta = 0.0139 \text{ Pa.s}$

1.2.7.3 การศึกษาลักษณะทางกายภาพของฟิล์มที่เตรียมในระบบที่มีอัตราการระเหยต่ำด้วยเครื่อง Scanning Electron Microscopy (SEM)

การทดลองส่วนนี้ได้ทำการทดลองที่อัตราส่วนโมลของ TEOS : EtOH : H₂O : ZrO₂ เท่ากับ 1 : 4 : 4 : 0.0004 เพราะว่าที่อัตราส่วนของน้ำเท่ากับ 4 นั้นจะมีปริมาณของน้ำที่เพียงพอต่อการเกิดปฏิกิริยา รวมไปถึงเวลาในการเกิดเจลนั้นมีค่ามากกว่าที่อัตราส่วนโดยโมลของน้ำเท่ากับ 8 จึงทำให้แรง stress ที่เกิดจากการหดตัวของเจลนั้นมีลักษณะค่อยเป็นค่อยไป ซึ่งจะทำให้ฟิล์มที่กำลังจะเกิดขึ้นนั้นจะสามารถรับแรง stress ได้มากกว่า เพราะว่าวัสดุต่างๆ ที่ได้รับแรง stress จนถึงค่า Yield Point แล้วไม่มีแรง stress ที่กระทำต่อไปนั้นจะสามารถทำให้วัสดุชนิดนั้นมีค่า Young Modulus เพิ่มขึ้นได้ เป็นเหตุให้วัสดุชนิดนั้นสามารถรับแรง stress ได้มากขึ้น เมื่อเทียบเวลาในการเกิดเจลระหว่างอัตราส่วนโดยโมลของน้ำเท่ากับ 4 และ 16 จะพบว่าใช้เวลาในการเกิดเจลที่ใกล้เคียงกัน แต่ที่อัตราส่วนเท่ากับ 16 นั้นจะมีปริมาณน้ำที่มากเกินไปที่จะทำปฏิกิริยากับ TEOS ทำให้เมื่อทำการเตรียมฟิล์มแล้ว ปริมาณน้ำที่มากเกินไปจะระเหยออกมาเป็นจำนวนมากจึงเป็นสาเหตุให้โครงสร้างของฟิล์มมีความพรุนสูง และประสิทธิภาพในการรับแรง stress ได้น้อยลง

ค่า pH ที่ใช้ในการทดลองส่วนนี้มีค่าเท่ากับ 3 เพราะว่าถ้าสารละลายโซลมีค่า pH ต่ำจะเป็นการเร่งให้ปฏิกิริยานั้นเกิดเร็วยิ่งขึ้น ซึ่งจะเป็นผลเสียต่อโครงสร้างของฟิล์ม แต่ถ้าทำการเพิ่มค่า pH มากเกินไปก็จะทำให้ EtOH ซึ่งเป็นตัวทำละลาย protic ของสารละลายโซลสร้างพันธะ hydrogen กับ hydroxyl ions (OH⁻) ของเบส

ผลการตรวจสอบลักษณะพื้นผิวของฟิล์มด้วยเครื่อง SEM แสดงดังรูปที่ 1.2.9 พบว่า ลักษณะโดยส่วนใหญ่ของฟิล์มจะเรียบสนิท แต่จะมีบางส่วนของผิวที่มีความขรุขระอยู่บ้าง และความขรุขระจะมีปริมาณลดลงเมื่อความหนืดมีค่าเพิ่มขึ้น เพราะว่าปฏิกิริยาการเกิดเจลที่ความหนืดสูงจะเกิดได้สมบูรณ์มากกว่าที่ความหนืดต่ำ เป็นสาเหตุให้ปริมาณสารที่ผิวหน้าของฟิล์มระเหยไปได้น้อยกว่าจึงทำให้ความขรุขระ ซึ่งเกิดจากผงเซอร์โคเนียมไดออกไซด์ภายในแผ่นฟิล์มซึ่งเผยตัวสู่ผิวหน้าของฟิล์มเมื่อสารที่ผิวหน้าระเหยไปมีปริมาณน้อยกว่า โดยแบบจำลองการระเหยซึ่งแสดงลักษณะผิวหน้าของฟิล์ม สามารถแสดงได้ดังรูปที่ 1.2.10



(a)



(b)



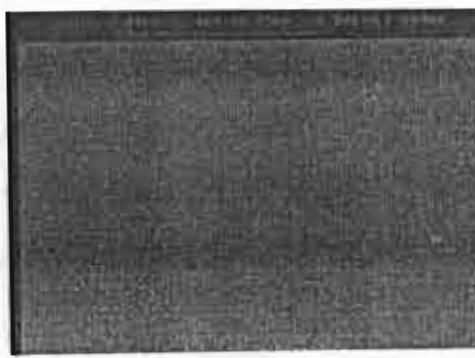
(c)



(d)



(e)



(f)

รูปที่ 1.2.9 แสดงผลการตรวจสอบลักษณะพื้นผิวของฟิล์มด้วยเครื่อง SEM

a. $\eta = 0.0025$ Pa.s

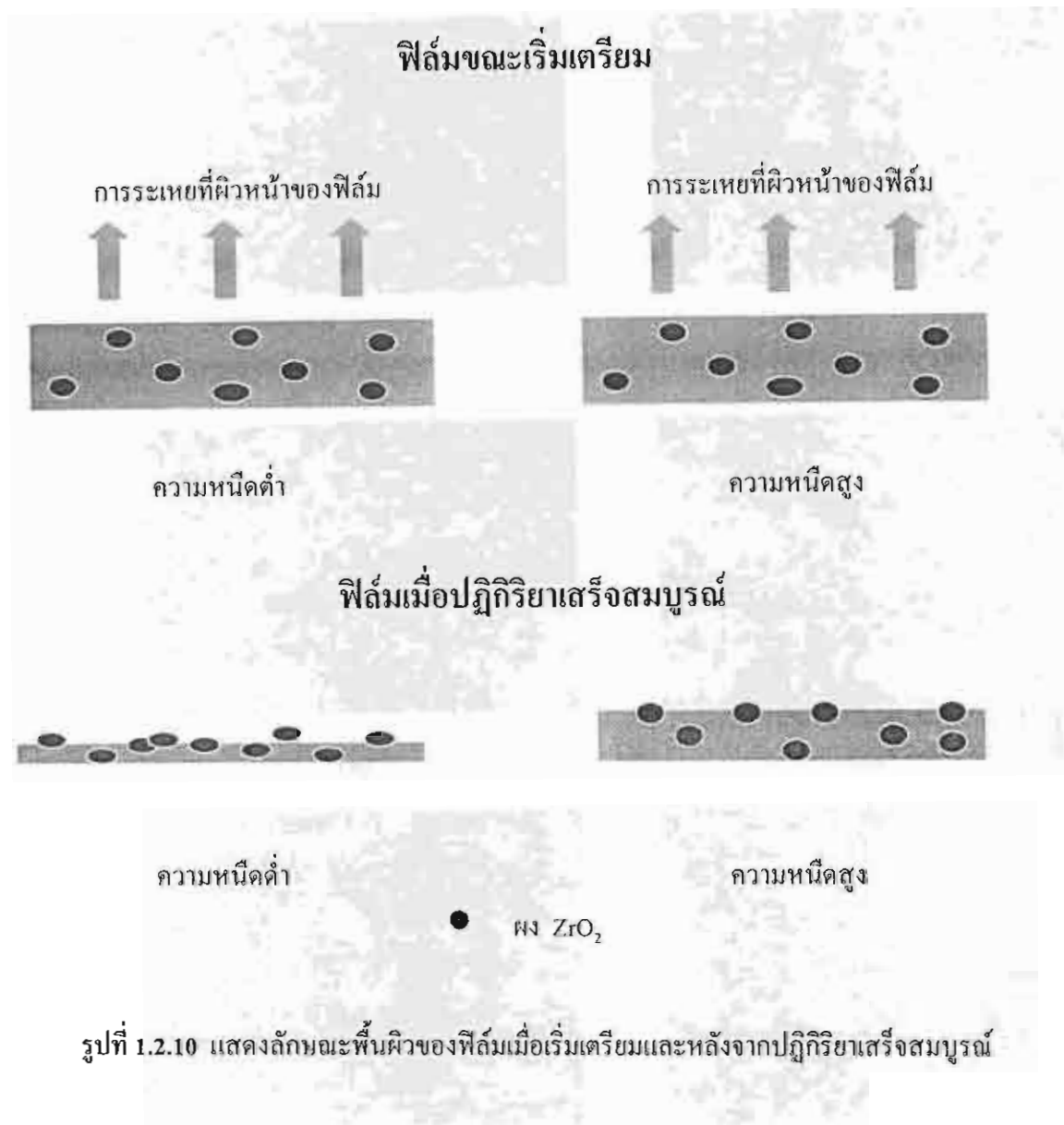
b. $\eta = 0.0029$ Pa.s

c. $\eta = 0.0031$ Pa.s

d. $\eta = 0.0039$ Pa.s

e. $\eta = 0.0054$ Pa.s

f. η ที่จุดเกิดเจล



สรุปผลการทดลอง

การศึกษาผลของอัตราส่วนน้ำต่อ TEOS (R) ที่มีต่อความชื้น

- เมื่ออัตราส่วนของน้ำต่อ TEOS พอดีกัน จะทำให้สารละลายมีความชื้นมากที่สุด เนื่องจากเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส และปฏิกิริยาการควบแน่นที่สมบูรณ์
- เมื่ออัตราส่วนของน้ำต่อ TEOS น้อย จะทำให้สารละลายมีความชื้นน้อยตามไปด้วย เนื่องจากมีปริมาณน้ำไม่เพียงพอในการทำปฏิกิริยา
- เมื่ออัตราส่วนของน้ำต่อ TEOS มาก สารละลายก็จะมีคามชื้นน้อย เนื่องจากมีปริมาณน้ำในปฏิกิริยามากเกินไป

การศึกษาผลของอุณหภูมิในการบ่มสารละลายที่มีต่อความหนืด

- เมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการบ่มสูงขึ้น จะทำให้ความหนืดเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว
- เมื่ออุณหภูมิในการบ่มสูง ๆ จะทำให้สารละลายแข็งอย่างรวดเร็วและเกิดการแตกหักในระหว่างที่บ่ม

การศึกษาผลของ pH ของสารละลายต่อความหนืด

- การเปลี่ยนแปลงความหนืดจะเพิ่มขึ้นเมื่อสารละลายโซลมีความเป็นกรดสูง แต่เมื่อสารละลายเป็นเบสการเปลี่ยนแปลงความหนืดจะลดลงเพราะตัวทำละลายจะสร้างพันธะ hydrogen กับ hydronium ions
- ภายใต้สภาวะที่ใช้ทดลอง เมื่อสารละลายโซลมีความเป็นกรดจะทำให้เวลาการเกิดเจลลดลง แต่เมื่อสารละลายโซลเป็นเบสจะทำให้เวลาในการเกิดเจลเพิ่มขึ้น

การศึกษาผลของปริมาณของอนุภาคในสารละลายที่มีต่อความหนืด

- เมื่อเติมผงเซอร์โคเนียมออกไซด์ (ZrO_2) จะทำให้เวลาการเกิดเจล (Gel time) เพิ่มขึ้น
- เมื่อเติมผงเซอร์โคเนียมออกไซด์ (ZrO_2) จะทำให้ฟิล์มมีการแตกหักน้อยลงที่ความหนืดเดียวกัน ทำให้มีความเหมาะสมที่จะนำมาใช้เป็น dispersed phase ในฟิล์มซิลิกา
- เมื่อความหนืดเพิ่มขึ้น ปริมาณอนุภาคผงเซอร์โคเนียมออกไซด์ (ZrO_2) จะทำให้ฟิล์มมีการแตกหักน้อยลง

การศึกษาผลของความหนืดที่มีต่อคุณสมบัติทางกายภาพของฟิล์มด้วยกล้องจุลทรรศน์

ลักษณะผิวของฟิล์มซิลิกาโซลที่ไม่ได้เติม ZrO_2

จากการวิเคราะห์ลักษณะผิวหน้าของฟิล์มที่ทำการ casting บนแผ่นกระจกที่ค่าความหนืดต่างๆ กัน โดยเริ่มที่ค่าความหนืดน้อยไปหามาก พบว่าพฤติกรรมของฟิล์มสามารถแบ่งออกได้เป็น 3 ช่วง ดังนี้

- ขนาด grain ของฟิล์มที่แตกหักจะเพิ่มขึ้นตามค่าความหนืดฟิล์มที่เพิ่มขึ้นก่อนค่าวิกฤตของการแตกหัก

($\eta \sim 0.0028 - 0.0050 \text{ Pa-s}$)

- วิกฤตของการแตกหัก ($\eta \sim 0.0050 \text{ Pa-s}$)

- ขนาด grain ของฟิล์มเพิ่มขึ้นตามค่าความหนืดฟิล์มที่เพิ่มขึ้นหลังค่าวิกฤตของการแตกหัก ($\eta \sim 0.0050 \text{ Pa-s}$ ขึ้นไป)

ลักษณะผิวของฟิล์มซิลิกาโซลที่เติม ZrO_2 เป็น dispersed phase

- เมื่อค่าความหนืดเพิ่มขึ้น ขนาด grain ของฟิล์มจะมีขนาดใหญ่ขึ้น หรือมีการแตกหักน้อยลง

ลักษณะทางกายภาพของฟิล์มที่เตรียมในระบบที่มีอัตราการระเหยต่ำ

- ในระบบที่ควบคุมให้มีอัตราการระเหยต่ำ การแตกหักของฟิล์มจะลดลง โดยขนาดของฟิล์มจะมีขนาดใหญ่ขึ้นเมื่อความหนืดมีค่าสูงขึ้น และเมื่อความหนืดมีค่าสูงขึ้นผิวฟิล์มจะมีความหยาบลดลง

ข้อเสนอแนะ ปริมาณผงเซอร์โคเนียมไดออกไซด์ที่ใช้เติมลงในสารละลายโซลจะช่วยยึดจับให้ฟิล์มมีความแข็งแรงเพิ่มมากขึ้นและช่วยลดการแตกหักของแผ่นฟิล์ม แต่การเติมผงเซอร์โคเนียมไดออกไซด์จะต้องทำในปริมาณที่เหมาะสม เพราะว่าผงเซอร์โคเนียมไดออกไซด์นี้จะเป็นตัวรบกวนปฏิกิริยาของสารละลายโซล

กิจกรรมที่ 1.3 การศึกษาการเตรียมอนุภาค Zirconia ด้วยวิธีการ sol-gel และศึกษาผลของตัวแปรที่มีต่อขนาดของอนุภาค และการศึกษาอัตราการกัดกร่อนของแผ่นเหล็กกล้าไร้สนิมที่เคลือบผิวด้วยฟิล์มซิลิกาที่ผสมและไม่ผสมอนุภาค zirconia

จากการดำเนินงานในกิจกรรมที่ 1.1 และ 1.2 ทำให้สามารถเข้าใจถึงผลของตัวแปรต่าง ๆ ที่มีต่อการเตรียมซิลิฟิล์ม ซึ่งฟิล์มที่ได้นั้นยังมีการแตกหัก แต่การแตกหักจะลดลงเมื่อเติมผงเซอร์โคเนียที่ซื้อทางการค้าซึ่งมีราคาสูง ดังนั้นในการดำเนินงานในกิจกรรมนี้ จะสังเคราะห์อนุภาคเซอร์โคเนียขึ้นมาโดยใช้สารตั้งต้นที่มีราคาต่ำ และศึกษาผลของการเติมอนุภาคนี้นี้ในฟิล์มซิลิกาที่มีต่อการกัดกร่อนของเหล็กกล้าไร้สนิม

อุปกรณ์ในการทดลอง

- | | |
|------------------|--------------------|
| 1. บีกเกอร์ | 9. Oven |
| 2. Dropper | 10. Muffle furnace |
| 3. แท่งแก้วคน | 11. เครื่องชั่งสาร |
| 4. Magnetic bar | 12. ปิเปต |
| 5. Magnetic stir | 13. pH meter |
| 6. ถ้วยเซรามิก | 14. เครื่อง SEM |
| 7. กรวยแก้ว | 15. เครื่อง XRD |
| 8. กระดาษกรอง | |

สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

- | | |
|----------------------------|--------------|
| 1. $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ | 7. HNO_3 |
| 2. น้ำกลั่น | 8. n-butanol |
| 3. สารละลายแอมโมเนีย | 9. HCl |
| 4. Ethanol | 10. TEOS |
| 5. CaO | |
| 6. $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ | |

วิธีการทดลอง

1.3.1 การทดลองหาวิธีเตรียม ZrO_2 ที่เหมาะสม

ในการทำการทดลองในขั้นตอนนี้ได้ทำการศึกษาวิธีการทดลองจากงานวิจัยอ้างอิง 5 วิธีการทดลองเพื่อหาวิธีการทดลองที่ทำให้ได้ผง ZrO_2 ที่มีขนาดเล็กที่สุด แล้วจึงทำการแปรผันตัวแปรต่าง ๆ ที่มีผลต่อขนาดผง ZrO_2 เพื่อศึกษาอิทธิพลของตัวแปรต่อไป โดยการทดลอง 5 วิธี มีดังนี้

วิธีที่ 1 [15]

ขั้นตอนการทดลอง

1. เตรียมสารละลาย $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 1.307 g ในน้ำ 80 ml
2. ปรับ pH ด้วย NH_3 0.1 M จน pH = 8 (มีการกวนสารตลอดการปรับ pH)
3. ทำการบ่มเป็นเวลา 30 นาทีให้เกิด gel
4. กรอง และล้าง Cl^- ด้วยน้ำกลั่น
5. เติม HNO_3 0.1 M 10 ml และ $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (stabilizer) 0.0479 g
6. ทำการกวนพร้อมกับให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 100 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง
7. นำไปเผาที่อุณหภูมิ 1000 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

วิธีที่ 2 [16]

ขั้นตอนการทดลอง

1. เตรียมสารละลาย $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 1.307 g และ $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 0.0479 g ในน้ำ 40 ml และ ethanol 40 ml
2. ปรับ pH ด้วย NH_3 0.1 M จน pH = 8 (มีการกวนสารตลอดการปรับ pH)
3. ทำการบ่มเป็นเวลา 30 นาทีให้เกิด gel
4. กรอง และล้าง Cl^- ด้วยน้ำกลั่น 3 ครั้ง และล้างด้วย ethanol อีก 3 ครั้ง
5. เติม n-butanol 10 ml
6. ทำการกวนพร้อมกับให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 93 °C เป็นเวลา 30 นาที
7. นำไปเผาที่อุณหภูมิ 600 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

วิธีที่ 3 [13]

ขั้นตอนการทดลอง

1. เตรียมสารละลาย $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 1.307 g ในน้ำ 50 ml
2. นำสารละลายที่เตรียมได้ในข้อ 1 มาหยดลงในน้ำ 30 ml โดยมีการกวนสารตลอดเวลา
3. ปรับ pH ด้วย NH_3 0.1 M จน pH = 10 (มีการกวนสารตลอดการปรับ pH)
4. กวนสารเป็นเวลา 1 ชั่วโมง
5. ทำการบ่มเป็นเวลา 1 วันให้เกิด gel
6. กรอง และล้าง Cl^- ด้วยน้ำกลั่น
7. นำไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 120 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง
8. นำไปเผาที่อุณหภูมิ 800 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

วิธีที่ 4 [10]

ขั้นตอนการทดลอง

1. เตรียมสารละลาย $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 1.307 g และ $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.0479 g ในน้ำ 80 ml
2. เติม HCl 5 ml และ NH_3 5 ml (มีการกวนสารตลอดเวลา)
3. ทำการบ่มเป็นเวลา 30 นาทีให้เกิด gel
4. กรอง และล้าง Cl^- ด้วยน้ำกลั่น
5. นำไปแช่แข็งเป็นเวลา 1 ชั่วโมง
6. นำไปเผาที่อุณหภูมิ 800°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

วิธีที่ 5 [17]

ขั้นตอนการทดลอง

1. เตรียมสารละลาย $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 1.307 g และ $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.0479 g ในน้ำ 80 ml
2. ปรับ pH ด้วย NH_3 0.1 M จน $\text{pH} = 10$ (มีการกวนสารตลอดการปรับ pH)
3. กวนสารเป็นเวลา 1 ชั่วโมง
4. ทำการบ่มเป็นเวลา 30 นาทีให้เกิด gel
5. กรอง และล้างด้วยน้ำกลั่น และ ethanol
6. นำไปเผาที่อุณหภูมิ 800°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

1.3.2 การศึกษาอิทธิพลของตัวแปรที่มีต่อขนาดของผง ZrO_2

ทำการเตรียมผง ZrO_2 ตามวิธีที่ 1 ในหัวข้อ 1.3.1 และทำการศึกษาตัวแปรที่มีผลต่อขนาดผง ZrO_2 3 ตัวแปร ได้แก่ ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลาย $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, อุณหภูมิ และเวลาในการเผาให้เป็นผง โดยเปรียบเทียบการใช้ stabilizer 2 ชนิด คือ $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ และ CaO ซึ่งสภาวะที่ใช้ในการทดลองแสดงดังตารางที่ 1.3.1

1.3.3 การศึกษาอิทธิพลของผง zirconia ใน dispersed phase

ทำการเตรียมฟิล์ม composites ที่มี TEOS เป็น matrix phase และใช้ผง zirconia เป็น dispersed phase และทำการเปลี่ยนอัตราส่วนเชิงโมลของผง zirconia โดยมีวิธีการทดลองดังนี้

1. เตรียมสารละลายผสมระหว่าง TEOS ปริมาตร 30 ml, น้ำ 4.8216 ml และเอทานอล 7.818 ml (1:3:3 โดยโมล) โดยทำการเปลี่ยนอัตราส่วนเชิงโมลของผง zirconia ดังตาราง 1.3.2

ตารางที่ 1.3.1 สภาวะที่ใช้ในการทดลอง

ตัวแปรที่ศึกษา	สภาวะที่ใช้ในการทดลอง				
	C_0 (mol/dm ³)	pH	t_g (hr)	T_c (°C)	t_c (hr)
ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลาย $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$	0.03	8	0.5	1000	4
	0.05	8	0.5	1000	4
	0.07	8	0.5	1000	4
	0.10	8	0.5	1000	4
อุณหภูมิในการเผาเป็นผง	0.05	8	0.5	400	4
	0.05	8	0.5	600	4
	0.05	8	0.5	800	4
	0.05	8	0.5	1000	4
เวลาในการเผาเป็นผง	0.05	8	0.5	1000	3
	0.05	8	0.5	1000	4
	0.05	8	0.5	1000	5
	0.05	8	0.5	1000	6
stabilizer	$Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O : ZrOCl_2 \cdot 8H_2O = 3 \% \text{ mol}$ $CaO : ZrOCl_2 \cdot 8H_2O = 5 \% \text{ mol}$				

เมื่อ C_0 คือ ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลาย $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ (mol/dm³)

t_g คือ เวลาที่ใช้ในการบ่มให้เกิด gel (hr)

T_c คือ อุณหภูมิที่ใช้ในขั้นตอนการเผาเป็นผง (°C)

t_c คือ เวลาที่ใช้ในการเผาเป็นผง (hr)

ตารางที่ 1.3.2 อัตราส่วนเชิงโมลของ ZrO_2 ที่ใช้ในการเตรียมเจล composites เทียบกับ TEOS

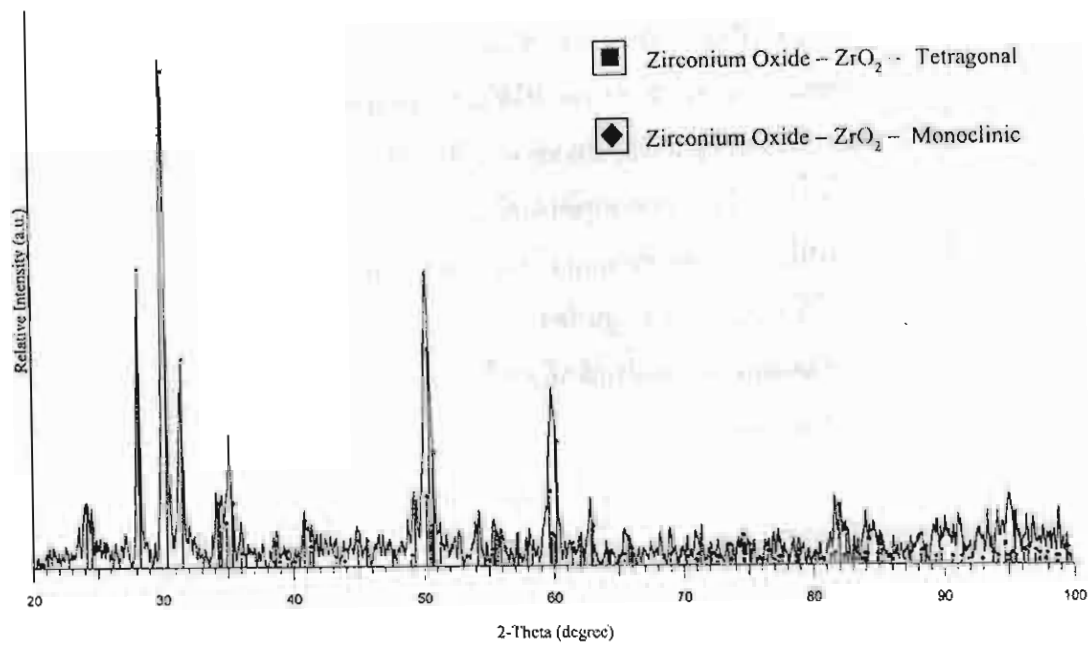
Sample	TEOS	H ₂ O	EtOH	ZrO ₂
1	1	3	3	-
2	1	3	3	0.002
3	1	3	3	0.003
4	1	3	3	0.004

2. กวนสารละลายให้เข้ากันเป็นเวลา 2 ชั่วโมง
3. บ่มให้เป็นเจลที่อุณหภูมิ 80 °c เป็นเวลา 5 ชั่วโมง
4. ชั่งน้ำหนักแผ่นสแตนเลส ขนาด 2*5 cm² ที่ใช้ในการจุ่มเคลือบ
5. จุ่มเคลือบแผ่นสแตนเลสด้วยสารละลายซิลิกาที่เตรียมไว้ โดยให้มีพื้นที่ผิวที่สัมผัสสารละลาย 1*2 cm² และตั้งทิ้งไว้ให้แห้งที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 1 วัน
6. นำแผ่นสแตนเลสที่เคลือบฟิล์มซิลิกาแล้ว ไปจุ่มลงกรด HCl ความเข้มข้น 1 mol/dm³ ปริมาตร 30 ml และตั้งทิ้งไว้ 30 นาที ที่อุณหภูมิห้อง
7. ชั่งน้ำหนักแผ่นสแตนเลส เพื่หาน้ำหนักที่หายไป
8. คำนวณหาอัตราการกัดกร่อน

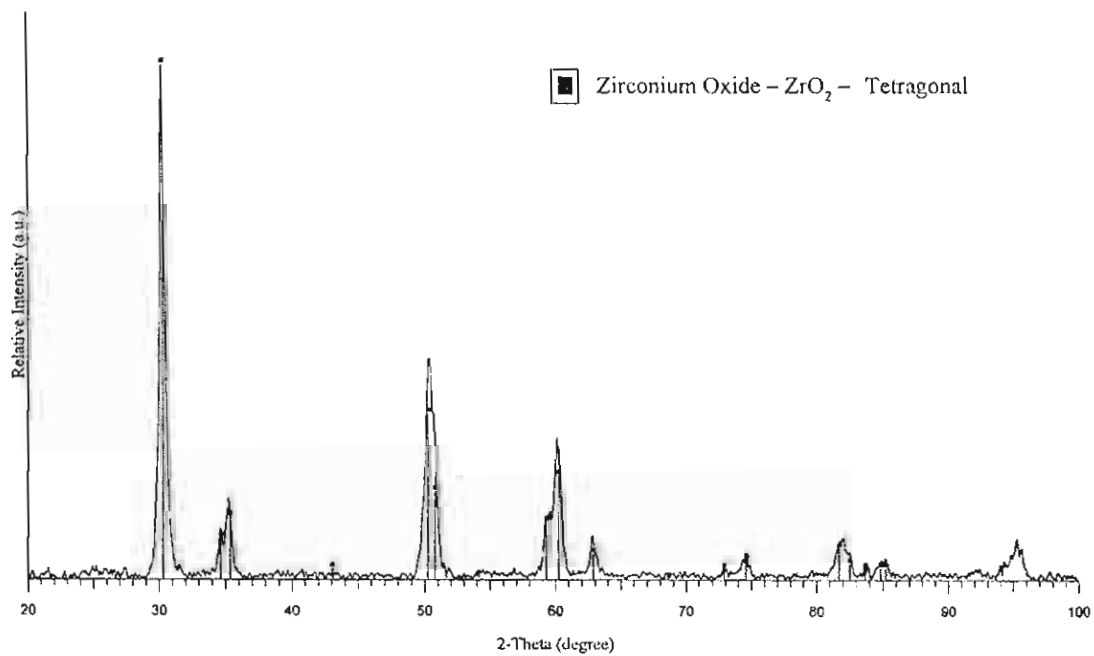
ผลการทดลอง และวิจารณ์ผลการทดลอง

1.3.4 ผลการทดลองหาวิธีเตรียม ZrO₂ ที่เหมาะสม

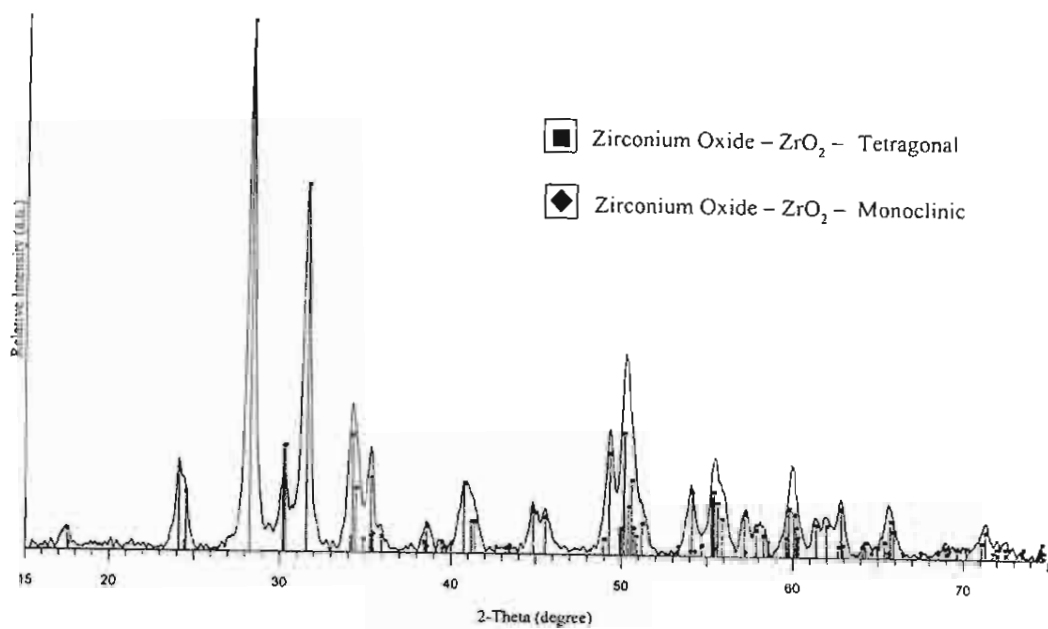
จากการศึกษาวิธีเตรียมผง ZrO₂ จากงานวิจัยอ้างอิง 5 วิธีการทดลอง ในหัวข้อ 1.3.1 เพื่อหาวิธีการทดลองที่ทำให้ได้ผง ZrO₂ ที่มีขนาดเล็กที่สุด ซึ่งเมื่อทำการวิเคราะห์ XRD ได้ผลดังแสดงในรูปที่ 1.3.1-1.3.5 พบว่าอนุภาคที่เตรียมได้ในทุกวิธีนั้นเป็น ZrO₂ โดยวิธีที่ 1 ซึ่งเผาเป็นผงที่อุณหภูมิ 1000 °c เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ได้อนุภาค ZrO₂ ที่มีโครงสร้างผลึกเป็น tetragonal และ monoclinic ซึ่งมีโครงสร้างเหมือนกันกับผง ZrO₂ ที่เตรียมโดยวิธีที่ 3, 4 และ 5 ซึ่งเผาเป็นผงที่อุณหภูมิ 800 °c เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ส่วนผง ZrO₂ ที่เตรียมโดยวิธีที่ 2 ซึ่งเผาเป็นผงที่อุณหภูมิ 600 °c เป็นเวลา 2 ชั่วโมง มีโครงสร้างผลึกเป็น tetragonal และเมื่อพิจารณาลักษณะพื้นผิว ZrO₂ ดังแสดงในรูปที่ 1.3.6-1.3.10 พบว่าผง ZrO₂ ที่เตรียมโดยวิธีที่ 2 - 5 มีลักษณะผลึกเป็นเหลี่ยมรูปทรงไม่แน่นอน โดยผง ZrO₂ ที่เตรียมโดยวิธีที่ 2, 3 และ 5 จะมีพื้นผิวเรียบ ส่วนผง ZrO₂ ที่เตรียมโดยวิธีที่ 1 จะมีลักษณะเป็นเม็ดกลมเล็ก ซึ่งมีขนาดเม็ดใกล้เคียงกันเกาะรวมกันอยู่ โดยขนาดเฉลี่ยของผง ZrO₂ ที่เตรียมจากทั้ง 5 วิธีสามารถแสดงได้ดังตารางที่ 1.3.3



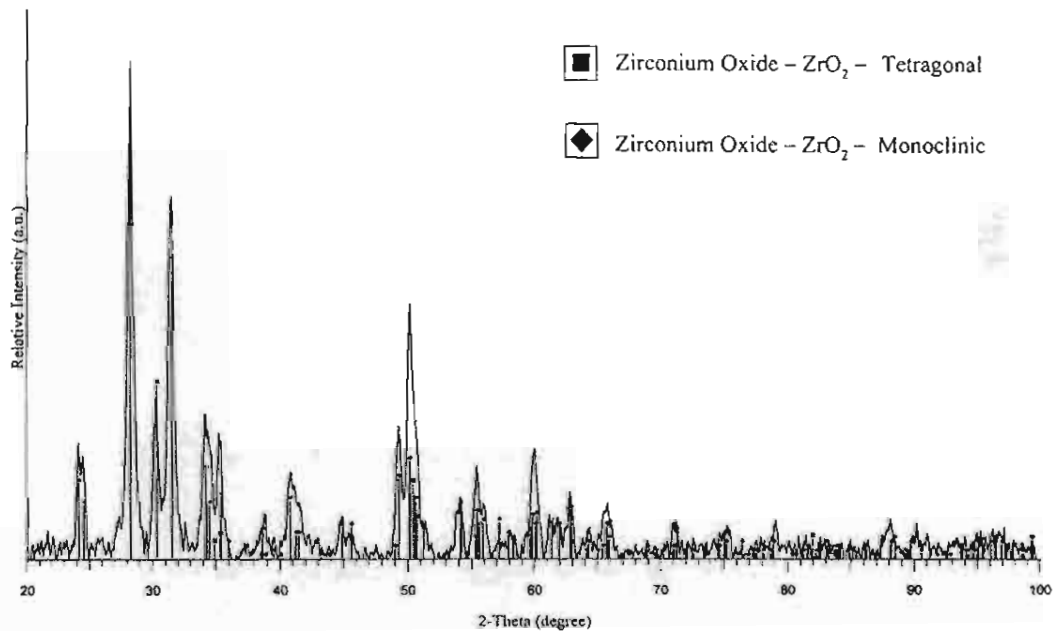
รูปที่ 1.3.1 ผลการวิเคราะห์ XRD ของอนุภาคที่เตรียมโดยวิธีที่ 1 [15]



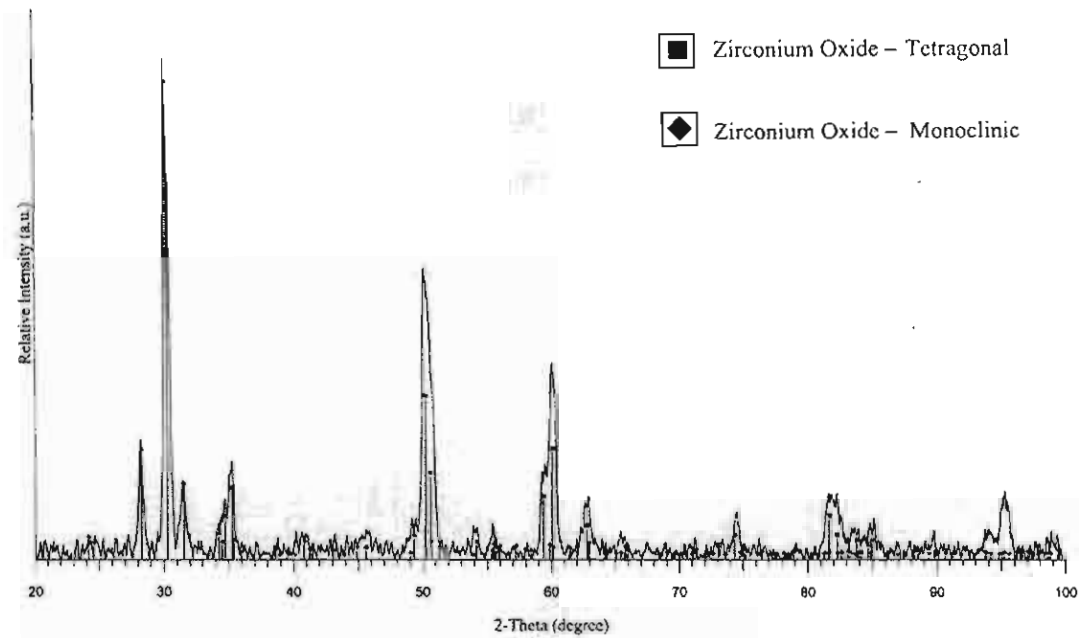
รูปที่ 1.3.2 ผลการวิเคราะห์ XRD ของอนุภาคที่เตรียมโดยวิธีที่ 2 [16]



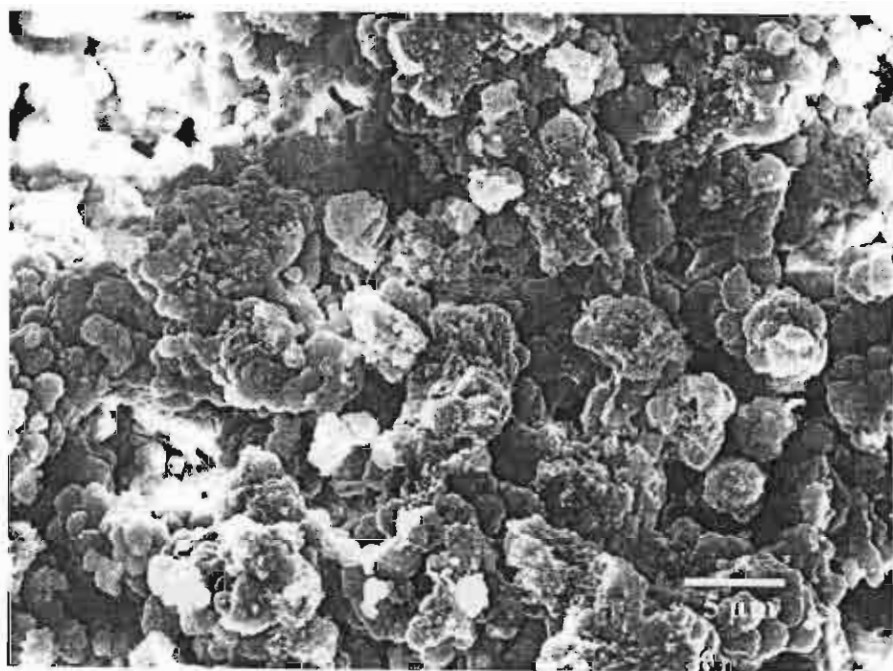
รูปที่ 1.3.3 ผลการวิเคราะห์ XRD ของอนุภาคที่เตรียมโดยวิธีที่ 3 [13]



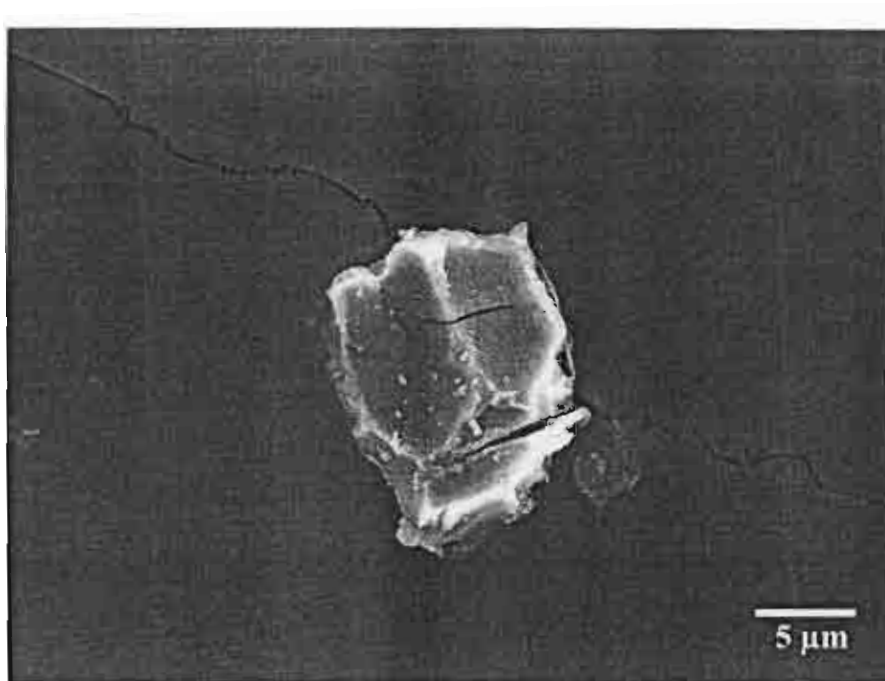
รูปที่ 1.3.4 ผลการวิเคราะห์ XRD ของอนุภาคที่เตรียมโดยวิธีที่ 4 [10]



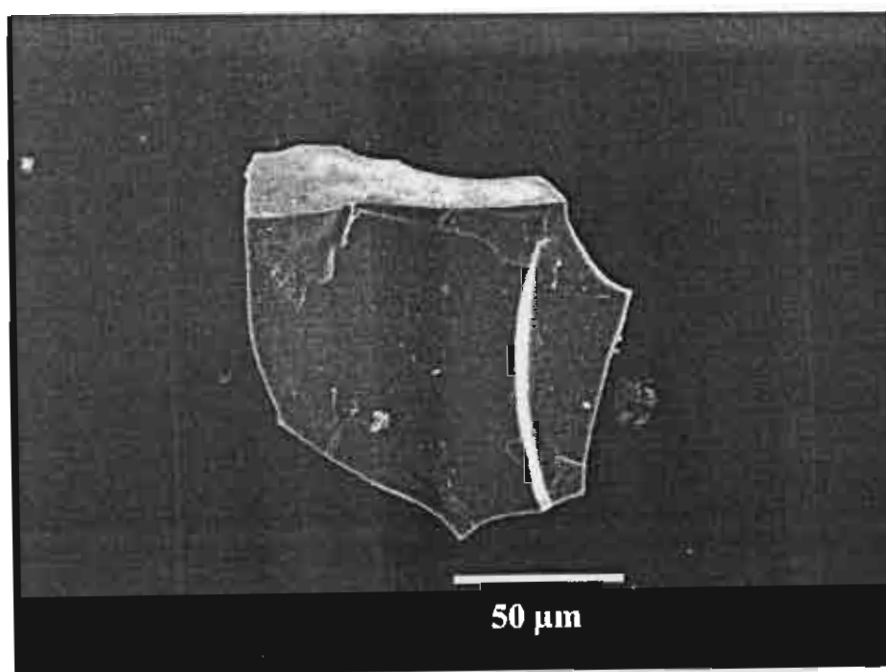
รูปที่ 1.3.5 ผลการวิเคราะห์ XRD ของอนุภาคที่เตรียมโดยวิธีที่ 5 [17]



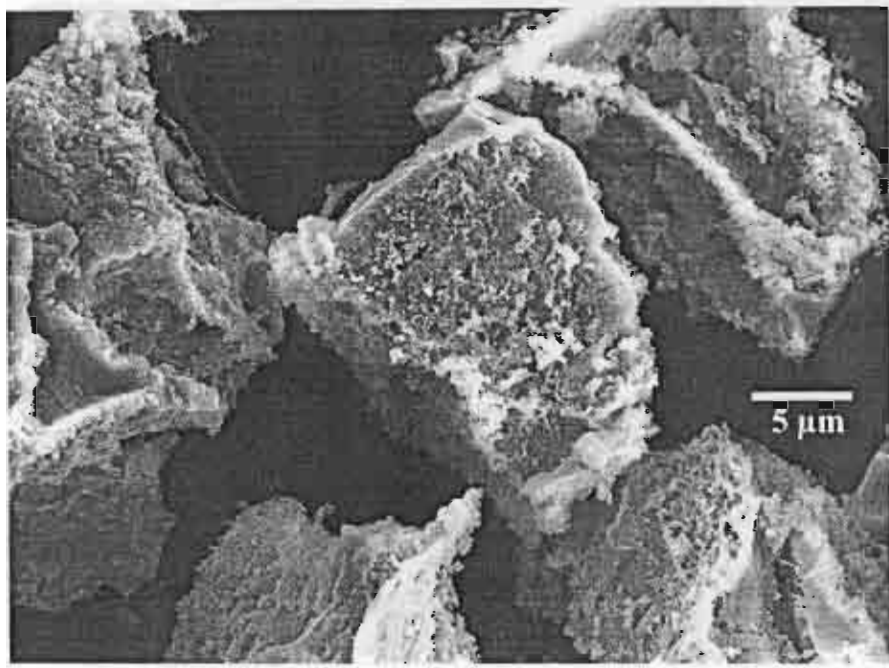
รูปที่ 1.3.6 ผลการวิเคราะห์ SEM แสดงลักษณะพื้นผิวของอนุภาคที่เตรียมโดยวิธีที่ 1 [15]



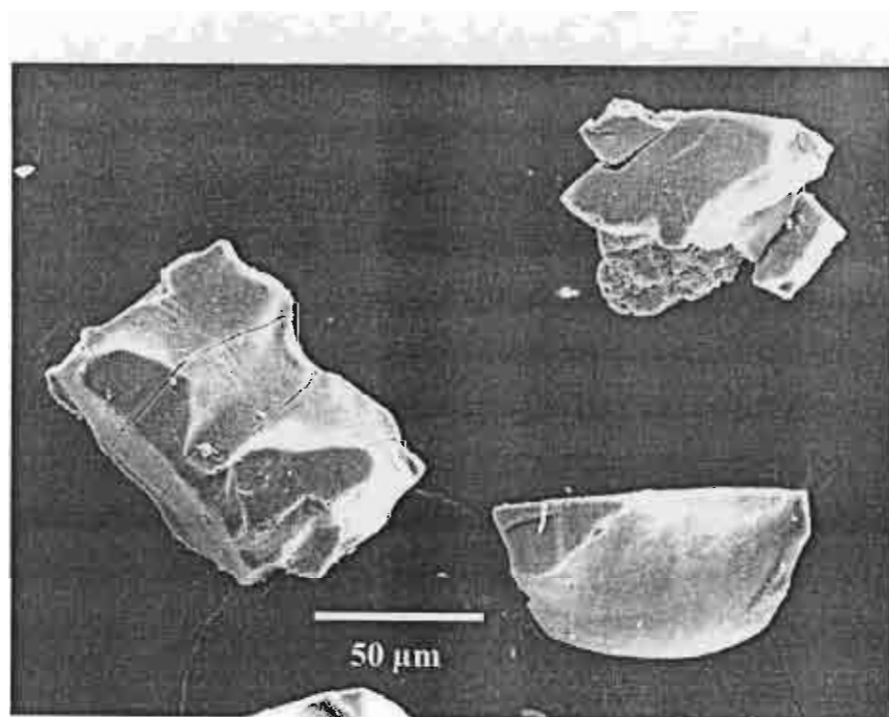
รูปที่ 1.3.7 ผลการวิเคราะห์ SEM แสดงลักษณะพื้นผิวอนุภาคที่เตรียมโดยวิธีที่ 2 [16]



รูปที่ 1.3.8 ผลการวิเคราะห์ SEM แสดงลักษณะพื้นผิวของอนุภาคที่เตรียมโดยวิธีที่ 3 [13]



รูปที่ 1.3.9 ผลการวิเคราะห์ SEM แสดงลักษณะพื้นผิวของอนุภาคที่เตรียมโดยวิธีที่ 4 [10]



รูปที่ 1.3.10 ผลการวิเคราะห์ SEM แสดงลักษณะพื้นผิวของอนุภาคที่เตรียมโดยวิธีที่ 5 [17]

ตารางที่ 1.3.3 สรุปผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึก และขนาดอนุภาค ZrO_2

วิธีที่	สภาวะที่ใช้ในการทดลอง						สารที่เตรียมได้	ขนาด (μm)
	C_0 (mol/dm ³)	pH	t_g (hr)	T_c (°C)	t_c (hr)	R (mole ratio)		
1.	0.05	8	0.5	1000	4	97 : 3	$ZrO_2(t+m)$	0.956
2.	0.05	8	0.5	600	2	97 : 3	$ZrO_2(t)$	12.831
3.	0.05	10	24	800	4	-	$ZrO_2(t+m)$	108.69
4.	0.05	-	0.5	800	4	97 : 3	$ZrO_2(t+m)$	18.676
5.	0.05	10	0.5	800	4	97 : 3	$ZrO_2(t+m)$	69.565

เมื่อ C_0 คือ ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลาย $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ (mol/dm³)

t_g คือ เวลาที่ใช้ในการบ่มให้เกิด gel (hr)

T_c คือ อุณหภูมิที่ใช้ในขั้นตอนการเผาเป็นผง (°C)

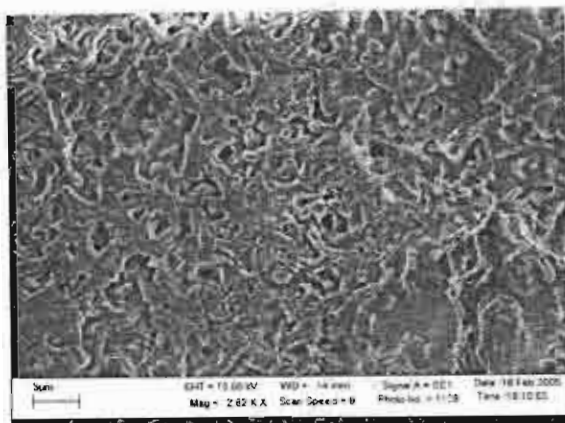
t_c คือ เวลาที่ใช้ในการเผาเป็นผง (hr)

R คือ อัตราส่วนเชิงโมลของ $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$: $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (stabilizer)

ผลการทดลองเตรียมผง ZrO_2 จาก 5 วิธีแสดงให้เห็นว่า ผง ZrO_2 ที่เตรียมโดยวิธีที่ 1, 3, 4 และ 5 มีโครงสร้างผลึกเป็น tetragonal และ monoclinic เช่นเดียวกัน ส่วนผง ZrO_2 ที่เตรียมโดยวิธีที่ 2 ซึ่งเผาเป็นผงที่อุณหภูมิต่ำที่สุด คือ 600 °C มีโครงสร้างผลึกเป็น tetragonal เพียงอย่างเดียว และการเตรียมผง ZrO_2 โดยวิธีที่ 2, 3, 4 และ 5 ทำให้ได้ผง ZrO_2 ที่มีขนาดใหญ่กว่าวิธีที่ 1 ซึ่งวิธีที่ 1 ต่างกับวิธีอื่น คือ มีการปรับ pH ของสารละลาย $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ เป็น 8 และมีการเติม stabilizer [$Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$] และกรด HNO_3 หลังจากกรองและล้างเจล ZrO_2 ด้วยน้ำกลั่น โดยที่วิธีอื่นจะใส่ stabilizer ในขั้นตอนการเตรียมสารละลาย $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ และไม่มีการเติมกรด HNO_3 นอกจากนี้ยังมีการอบที่อุณหภูมิ 100 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ก่อนเผาเป็นผงที่อุณหภูมิสูงกว่าวิธีอื่น คือ ที่อุณหภูมิ 1000 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง โดยผง ZrO_2 ที่เตรียมได้มีลักษณะพื้นผิวเป็นเม็ดกลมที่มีขนาดเล็ก และใกล้เคียงกันมากกว่าวิธีอื่น ทางผู้วิจัยจึงเลือกการเตรียมผง ZrO_2 โดยวิธีที่ 1 และนำสภาวะที่ใช้ในการทดลองมาใช้เป็นสภาวะอ้างอิงสำหรับเปรียบเทียบ เมื่อทำการแปรผันค่าตัวแปรต่าง ๆ เพื่อศึกษาอิทธิพลของตัวแปรในการทดลองต่อไป

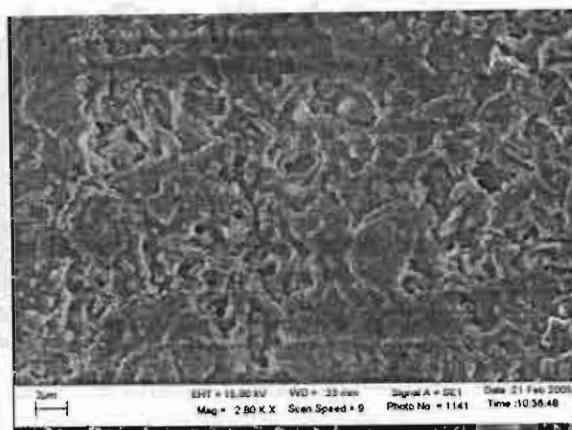
1.3.5 ผลการวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวของผง ZrO_2

การวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวของผง ZrO_2 ที่เตรียมได้จากการแปรผันค่าตัวแปร 3 ตัว ได้แก่ ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลาย $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, อุณหภูมิ และเวลาในการเผาเป็นผง มีผลการทดลองดังแสดงได้ดังรูปที่ 1.3.11-1.3.13



(ก) ความเข้มข้นเริ่มต้น 0.03 mol/dm^3

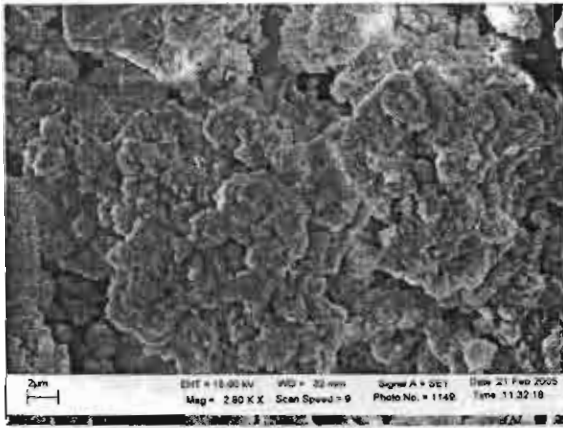
Stabilizer ชนิด $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$



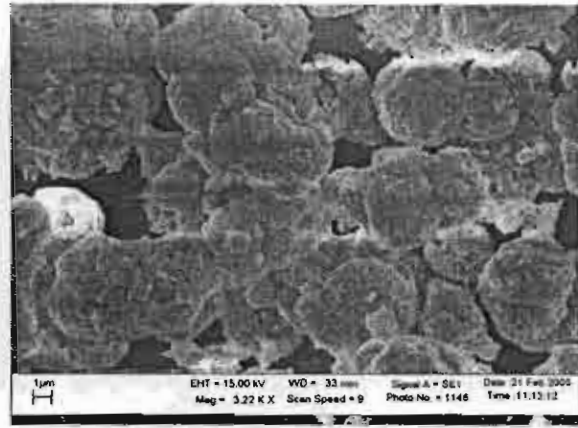
(ข) ความเข้มข้นเริ่มต้น 0.03 mol/dm^3

Stabilizer ชนิด CaO

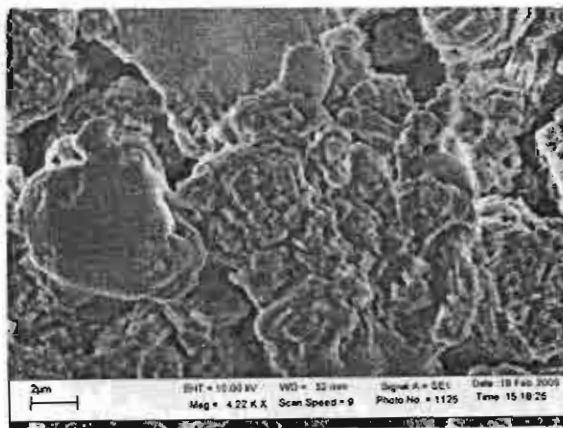
รูปที่ 1.3.11 แสดงลักษณะพื้นผิวผง ZrO_2 ที่ได้จากการเตรียมที่ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลาย $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ ต่างกันโดย (ก), (ข) 0.03 mol/dm^3 (ค), (ง) 0.05 mol/dm^3 (จ), (ฉ) 0.07 mol/dm^3 และ (ช), (ซ) 0.1 mol/dm^3 และเปรียบเทียบลักษณะพื้นผิวผง ZrO_2 จากการใช้ stabilizer 2 ชนิด คือ $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ และ CaO ที่ความเข้มข้นเริ่มต้นเดียวกัน โดยใช้สภาวะอื่น ๆ เหมือนกัน คือ ปรับ pH สารละลายเท่ากับ 8 บ่มให้เกิดเจล 30 นาที เติมกรด HNO_3 10 ml และ stabilizer [$Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O = 3 \% \text{ mol}$, $CaO = 5 \% \text{ mol}$] แล้วอบที่อุณหภูมิ $100^\circ C$ 1 ชั่วโมง และเผาเป็นผงที่อุณหภูมิ $1000^\circ C$ เป็นเวลา 4 ชั่วโมง



(ค) ความเข้มข้นเริ่มต้น 0.05 mol/dm^3
Stabilizer ชนิด $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$



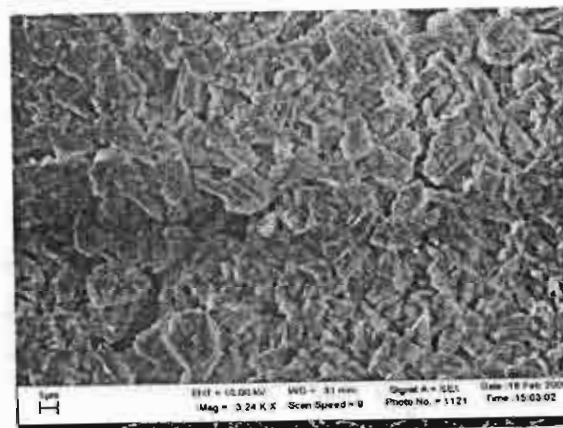
(ง) ความเข้มข้นเริ่มต้น 0.05 mol/dm^3
Stabilizer ชนิด CaO



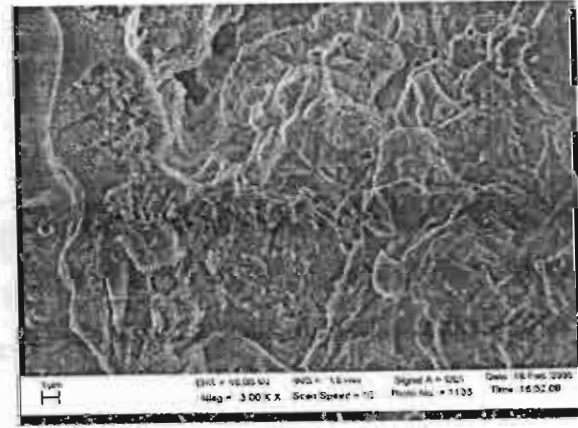
(จ) ความเข้มข้นเริ่มต้น 0.07 mol/dm^3
Stabilizer ชนิด $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$



(ฉ) ความเข้มข้นเริ่มต้น 0.07 mol/dm^3
Stabilizer ชนิด CaO

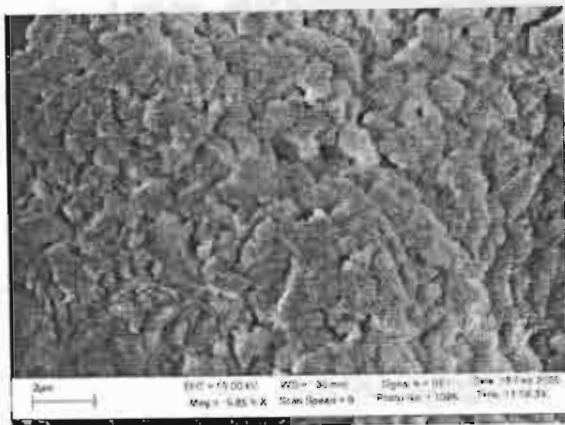


(ช) ความเข้มข้นเริ่มต้น 0.1 mol/dm^3
Stabilizer ชนิด $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

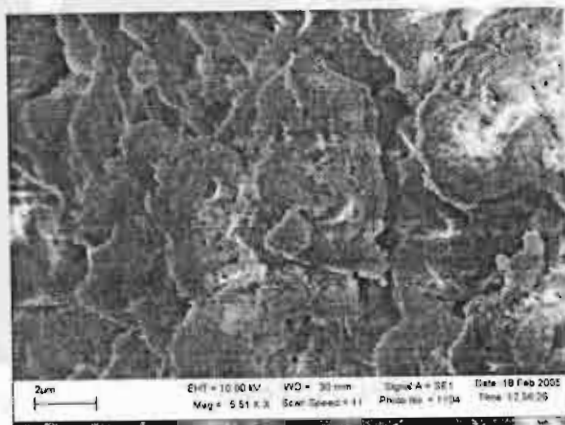


(ซ) ความเข้มข้นเริ่มต้น 0.1 mol/dm^3
Stabilizer ชนิด CaO

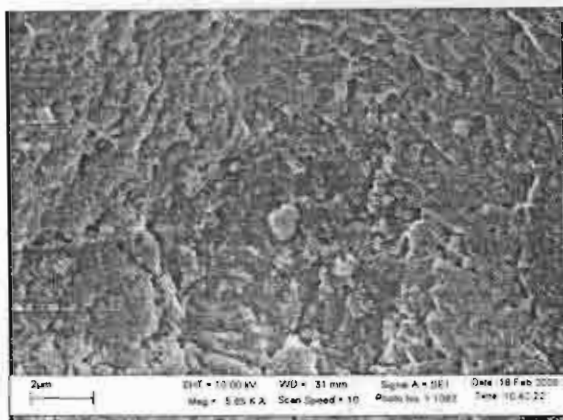
รูปที่ 1.3.11 (ต่อ)



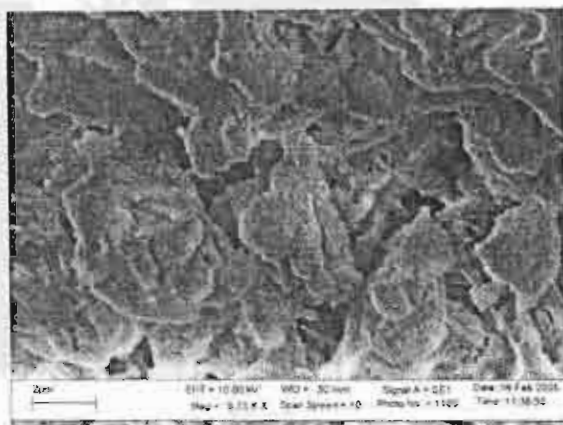
(ก) อุณหภูมิในการเผาเป็นผง 400 °c
Stabilizer ชนิด $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$



(ข) อุณหภูมิในการเผาเป็นผง 400 °c
Stabilizer ชนิด CaO

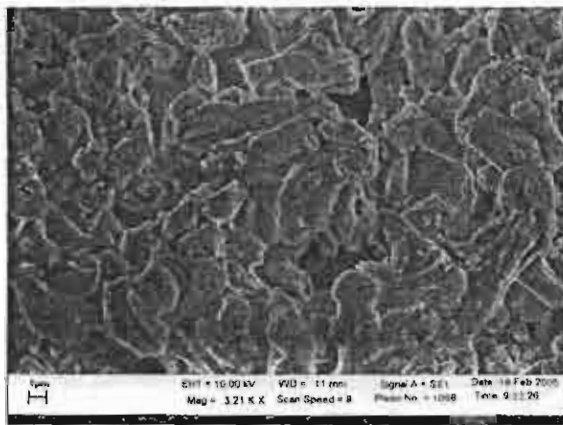


(ค) อุณหภูมิในการเผาเป็นผง 600 °c
Stabilizer ชนิด $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$

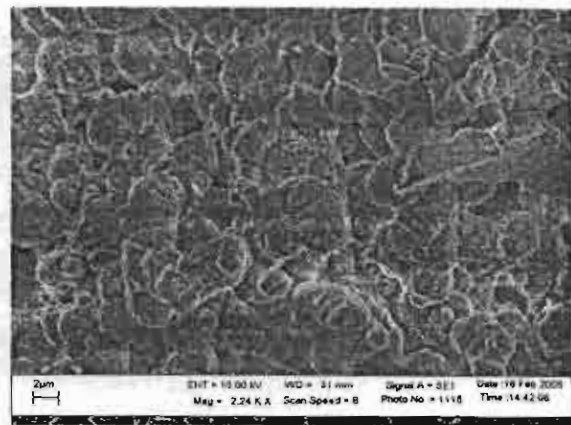


(ง) อุณหภูมิในการเผาเป็นผง 600 °c
Stabilizer ชนิด CaO

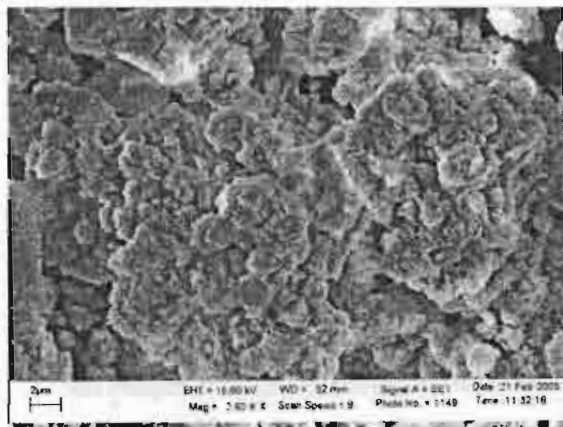
รูปที่ 1.3.12 แสดงลักษณะพื้นผิวผง ZrO_2 ที่ได้จากการเผาเจล ZrO_2 ให้เป็นผงที่อุณหภูมิในการเผต่างกันโดย (ก), (ข) 400 °c (ค), (ง) 600 °c (จ), (ฉ) 800 °c และ (ช), (ซ) 1000 °c เป็นเวลา 4 ชั่วโมง และเปรียบเทียบลักษณะพื้นผิวผง ZrO_2 จากการใช้ stabilizer 2 ชนิด คือ $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ และ CaO ที่อุณหภูมิในการเผาเดียวกัน โดยใช้สภาวะอื่น ๆ เหมือนกัน คือ ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลาย $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 0.05 mol/dm³ ปรับ pH สารละลายเท่ากับ 8 บ่มให้เกิดเจล 30 นาที เติมกรด HNO_3 10 ml และ stabilizer [$Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ = 3 % mol , CaO = 5 % mol] แล้วอบที่อุณหภูมิ 100 °c 1 ชั่วโมง



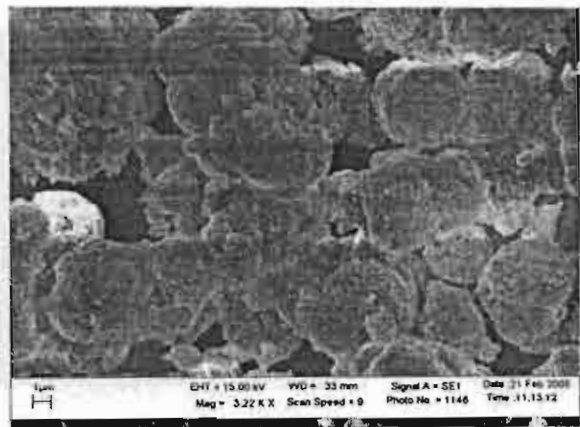
(จ) อุณหภูมิในการเผาเป็นผง 800 °C
Stabilizer ชนิด $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$



(ฉ) อุณหภูมิในการเผาเป็นผง 800 °C
Stabilizer ชนิด CaO

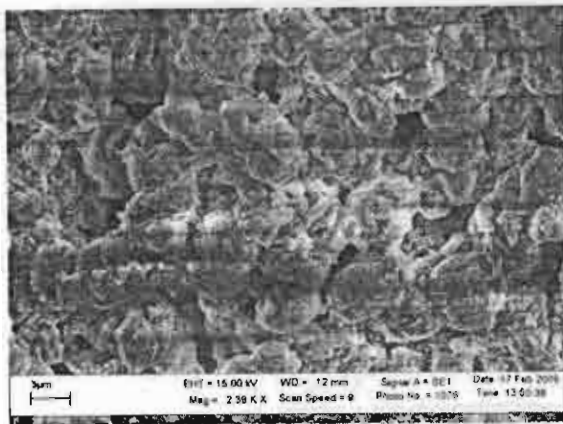


(ช) อุณหภูมิในการเผาเป็นผง 1000 °C
Stabilizer ชนิด $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$

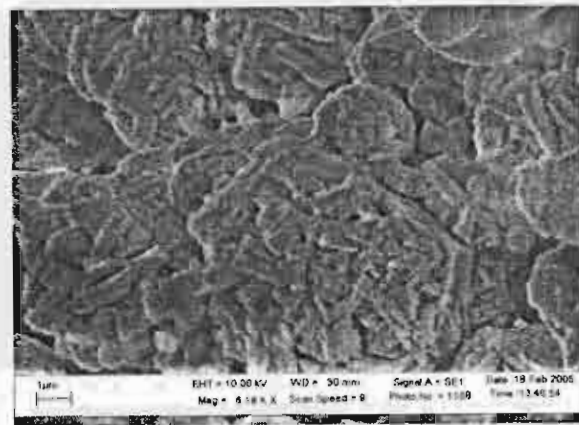


(ซ) อุณหภูมิในการเผาเป็นผง 1000 °C
Stabilizer ชนิด CaO

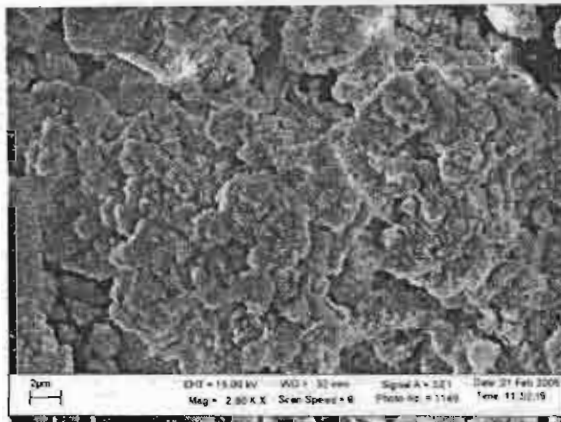
รูปที่ 1.3.12 (ต่อ)



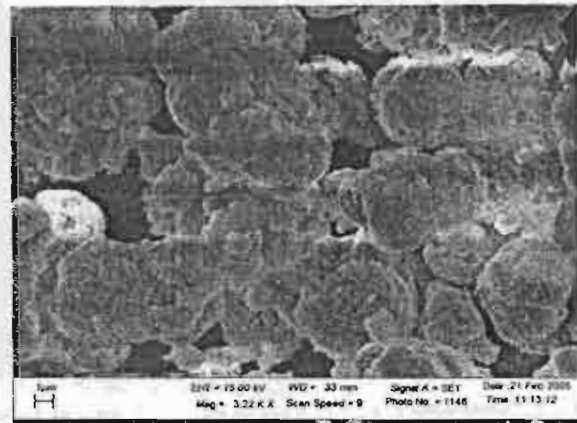
(ก) เวลาในการเผาเป็นผง 3 ชั่วโมง
Stabilizer ชนิด $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$



(ข) เวลาในการเผาเป็นผง 3 ชั่วโมง
Stabilizer ชนิด CaO

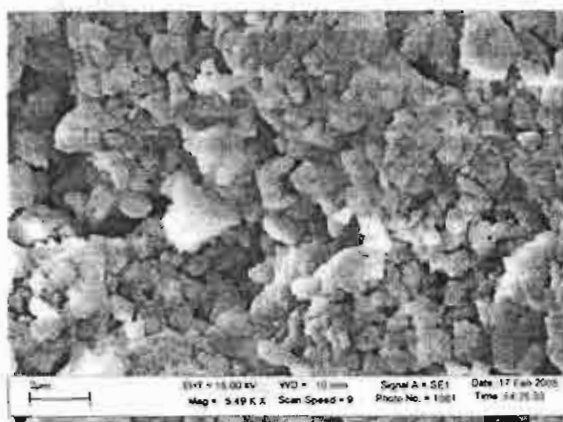


(ค) เวลาในการเผาเป็นผง 4 ชั่วโมง
Stabilizer ชนิด $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$

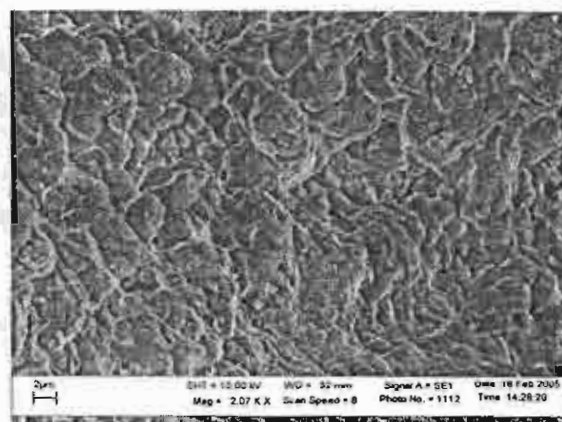


(ง) เวลาในการเผาเป็นผง 4 ชั่วโมง
Stabilizer ชนิด CaO

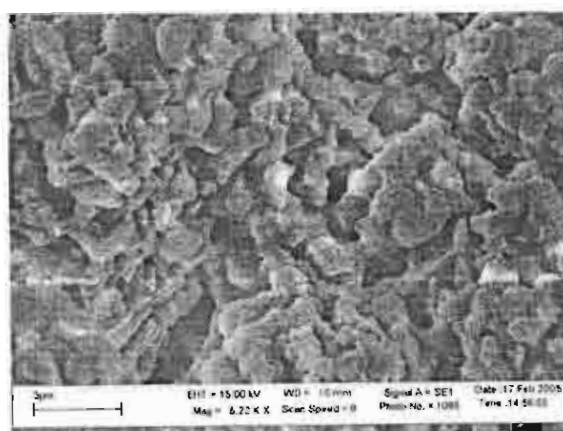
รูปที่ 1.3.13 แสดงลักษณะพื้นผิวผง ZrO_2 ที่ได้จากการเผาเจล ZrO_2 ให้เป็นผงที่เวลาในการเผาต่างกันโดย (ก), (ข) 3 ชั่วโมง (ค), (ง) 4 ชั่วโมง (จ), (ฉ) 5 ชั่วโมง และ (ช), (ซ) 6 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ $1000^\circ C$ และเปรียบเทียบลักษณะพื้นผิวผง ZrO_2 จากการใช้ stabilizer 2 ชนิด คือ $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ และ CaO ที่เวลาในการเผาเดียวกัน โดยใช้สภาวะอื่น ๆ เหมือนกัน คือ ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลาย $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 0.05 mol/dm^3 ปรับ pH สารละลายเท่ากับ 8 บ่มให้เกิดเจล 30 นาที เติมกรด HNO_3 10 ml และ stabilizer [$Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O = 3 \% \text{ mol}$, $CaO = 5 \% \text{ mol}$] แล้วอบที่อุณหภูมิ $100^\circ C$ 1 ชั่วโมง



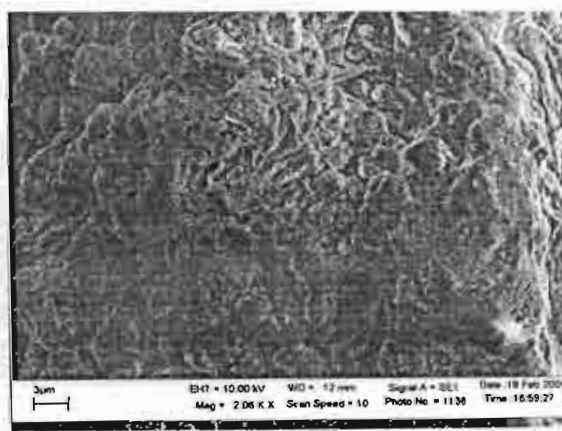
(จ) เวลาในการเผาเป็นผง 5 ชั่วโมง
Stabilizer ชนิด $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$



(ฉ) เวลาในการเผาเป็นผง 6 ชั่วโมง
Stabilizer ชนิด CaO



(ช) เวลาในการเผาเป็นผง 6 ชั่วโมง
Stabilizer ชนิด $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$



(ซ) เวลาในการเผาเป็นผง 6 ชั่วโมง
Stabilizer ชนิด CaO

รูปที่ 1.3.13 (ต่อ)

จากลักษณะพื้นผิวดังแสดงในรูปที่ 1.3.11-1.3.13 พบว่าอนุภาค ZrO_2 ที่เตรียมได้จากทุกสภาวะมีลักษณะอนุภาคเป็นเม็ดกลมที่มีขนาดแตกต่างกัน เมื่อทำการวัดขนาดอนุภาคผง ZrO_2 แล้วนำมาหาขนาดอนุภาคเฉลี่ย ซึ่งสามารถแสดงได้ดังตารางที่ 1.3.4

ตาราง 1.3.4 สรุปผลการวิเคราะห์การกระจายขนาด และขนาดอนุภาคเฉลี่ยของผง ZrO_2

ตัวแปร		การกระจายขนาด (μm)		ขนาดเฉลี่ย (μm)	
		$Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	CaO	$Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	CaO
ความเข้มข้นเริ่มต้น ของ $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$	0.03 mol/dm ³	0.059-1.113	0.136-4.030	0.637	0.882
	0.05 mol/dm ³	0.152-2.091	0.306-5.093	1.037	1.620
	0.07 mol/dm ³	0.414-6.818	0.556-5.095	1.283	2.392
	0.1 mol/dm ³	0.369-3.041	0.211-6.803	0.973	1.511
อุณหภูมิในการเผา	400 °c	0.259-2.790	0.240-4.562	0.950	1.508
	600 °c	0.446-2.290	0.225-4.060	1.112	1.523
	800 °c	0.730-3.810	0.490-4.377	2.351	2.690
	1000 °c	0.152-2.091	0.306-5.093	1.037	1.620
เวลาในการเผา	3 ชั่วโมง	0.106-6.510	0.185-3.471	1.667	1.821
	4 ชั่วโมง	0.152-2.091	0.306-5.093	1.037	1.620
	5 ชั่วโมง	0.355-3.050	0.419-5.139	1.323	1.700
	6 ชั่วโมง	0.411-2.320	0.103-5.958	1.556	2.079

จากขนาดของอนุภาค ZrO_2 ที่ได้จากการวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิว นำไปใช้ในการศึกษาอิทธิพลของตัวแปรที่มีผลต่อขนาดในหัวข้อ 1.3.7 ต่อไป

1.3.6 การศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิที่มีต่อโครงสร้างผลึก ZrO_2

โครงสร้างผลึกของอนุภาค Zirconia มี 3 ลักษณะดังนี้ คือ tetragonal, monoclinic และ cubic ซึ่งการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกจะขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ และชนิดของ stabilizer [13] ในขั้นตอนนี้จึงทำการทดลองเพื่อศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิในการเผาที่มีผลต่อโครงสร้างผลึกของผง ZrO_2 โดยทำการเปรียบเทียบ stabilizer 2 ชนิด คือ CaO และ $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ และทำการทดลองแปรผันค่าอุณหภูมิ 4 ค่า คือ 400, 600, 800 และ 1000 °C ได้ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วย XRD ดังแสดงในภาคผนวก ค ซึ่งสามารถสรุปผลการวิเคราะห์ได้ดังแสดงในตารางที่ 1.3.5

ตารางที่ 1.3.5 สรุปผลการวิเคราะห์อิทธิพลของอุณหภูมิที่มีต่อโครงสร้างผลึก

อุณหภูมิในการเผา (°C)	Tetragonal : Monoclinic (โดยปริมาตร)	
	$\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	CaO
400	91.77 : 8.23	93.40 : 6.6
600	87.32 : 12.68	89.55 : 10.45
800	80.29 : 19.71	81.74 : 18.26
1000	56.45 : 43.55	67.57 : 32.43

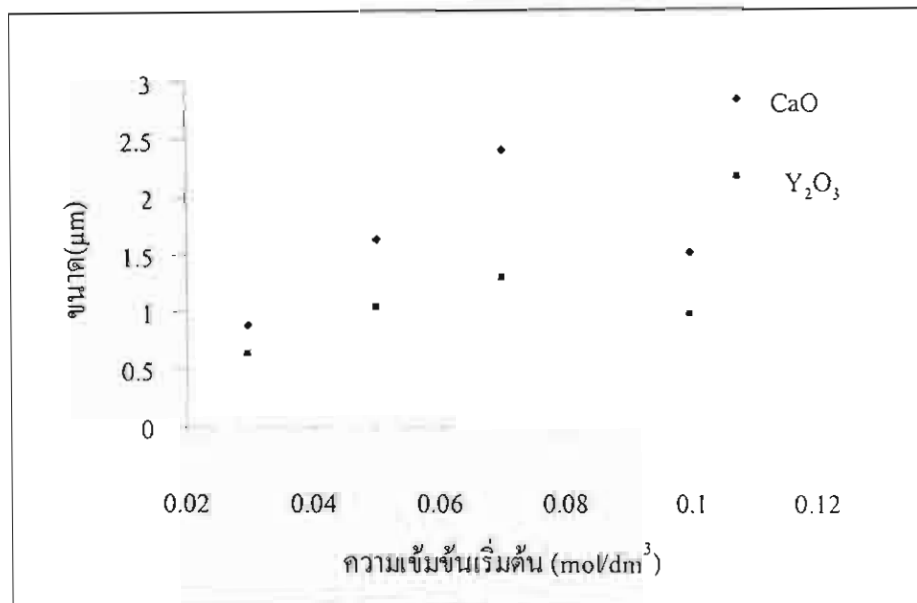
จากผลการทดลองในตารางที่ 1.3.5 แสดงให้เห็นว่า ที่อุณหภูมิ 400 °C อนุภาค ZrO_2 ที่มี stabilizer ทั้ง 2 ชนิด จะมีโครงสร้างแบบ tetragonal เกือบทั้งหมด คือ อนุภาค ZrO_2 ที่มี CaO และ $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ เป็น stabilizer มีโครงสร้างแบบ tetragonal คิดเป็นร้อยละ 93.4 และ 91.77 ตามลำดับ แต่เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นอนุภาค ZrO_2 ที่มี stabilizer ทั้ง 2 ชนิด จะมีโครงสร้างแบบ tetragonal ลดลง และมีโครงสร้างแบบ monoclinic สูงขึ้น โดยที่อุณหภูมิ 600 และ 800 °C สัดส่วนความเป็นผลึกแบบ tetragonal มีการเปลี่ยนแปลงลดลงเพียงเล็กน้อย ในขณะที่ ณ อุณหภูมิ 1000 °C มีการเปลี่ยนแปลงสัดส่วนความเป็นผลึกแบบ tetragonal ลดลงอย่างเห็นได้ชัด และมีสัดส่วนของโครงสร้างผลึกแบบ tetragonal น้อยที่สุด คิดเป็นร้อยละ 67.57 และ 56.45 ของอนุภาค ZrO_2 ที่มี CaO และ $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ เป็น stabilizer ตามลำดับ นอกจากนี้เมื่อเปรียบเทียบ stabilizer ทั้ง 2 ชนิด พบว่าอนุภาค ZrO_2 ที่มี CaO เป็น stabilizer จะมีสัดส่วนความเป็นผลึกแบบ tetragonal สูงกว่าอนุภาค ZrO_2 ที่มี $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ เป็น stabilizer เพียงเล็กน้อยที่ทุก ๆ อุณหภูมิเดียวกัน สาเหตุที่เป็นเช่นนี้อาจเนื่องมาจากการที่ stabilizer ชนิด $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ทำให้อนุภาคมี surface energy สูงกว่า stabilizer ชนิด CaO ส่งผลให้มีความสามารถในการเปลี่ยนโครงสร้างผลึก มากกว่าจึงทำให้อนุภาค ZrO_2 ที่มี $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ เป็น stabilizer มีการเปลี่ยนโครงสร้างผลึกไปเป็น monoclinic มากกว่า

1.3.7 การศึกษาอิทธิพลของตัวแปรที่มีต่อขนาดของผง ZrO_2

เมื่อทำการทดลองตามวิธีที่ 1 ในหัวข้อ 1.3.1 เพื่อศึกษาอิทธิพลของตัวแปรต่างๆที่มีผลต่อลักษณะพื้นผิวโครงสร้างผลึก และขนาดของผง ZrO_2 โดยใช้ $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ เป็นสารตั้งต้น มีผลการทดลองดังนี้

1.3.7.1 การศึกษาอิทธิพลของความเข้มข้นเริ่มต้นที่มีผลต่อขนาดของผง ZrO_2

ในการทดลองส่วนแรกจะเป็นการศึกษาผลของความเข้มข้นเริ่มต้นของ $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ที่มีผลต่อขนาดของผง ZrO_2 โดยเปรียบเทียบ Stabilizer 2 ชนิดคือ CaO และ $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ทำการทดลองโดยแปรผันค่าความเข้มข้นเริ่มต้น 4 ค่า คือ 0.03, 0.05, 0.07, และ 0.1 mol/dm^3 ได้ผลการทดลองดังแสดงในรูปที่ 1.3.14



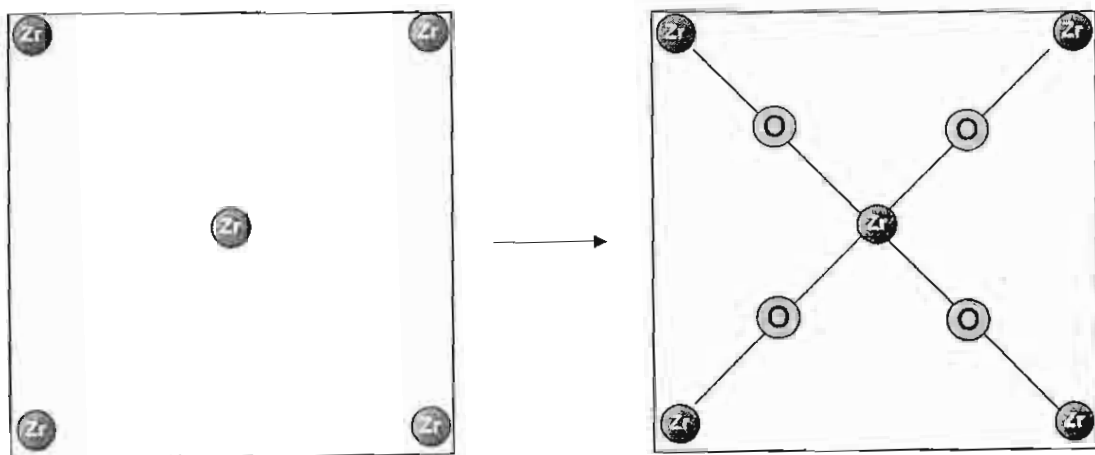
รูปที่ 1.3.14 กราฟแสดงความสัมพันธ์ของขนาดเฉลี่ยของผง ZrO_2 กับความเข้มข้นเริ่มต้น

จากรูปที่ 1.3.14 เส้นกราฟของ Stabilizer ทั้ง 2 ชนิดมีลักษณะแนวโน้มเหมือนกันคือในช่วงแรกที่มีความเข้มข้นเริ่มต้น 0.03-0.07 mol/dm^3 ขนาดอนุภาค ZrO_2 จะใหญ่ขึ้นเมื่อความเข้มข้นเริ่มต้นมากขึ้น ซึ่งความสัมพันธ์ระหว่างขนาดอนุภาคกับความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลาย เป็นไปในทางเดียวกันกับผลการเตรียมอนุภาค ZrO_2 โดยวิธี thermal spray ซึ่งมีความสัมพันธ์ดังนี้ [23]

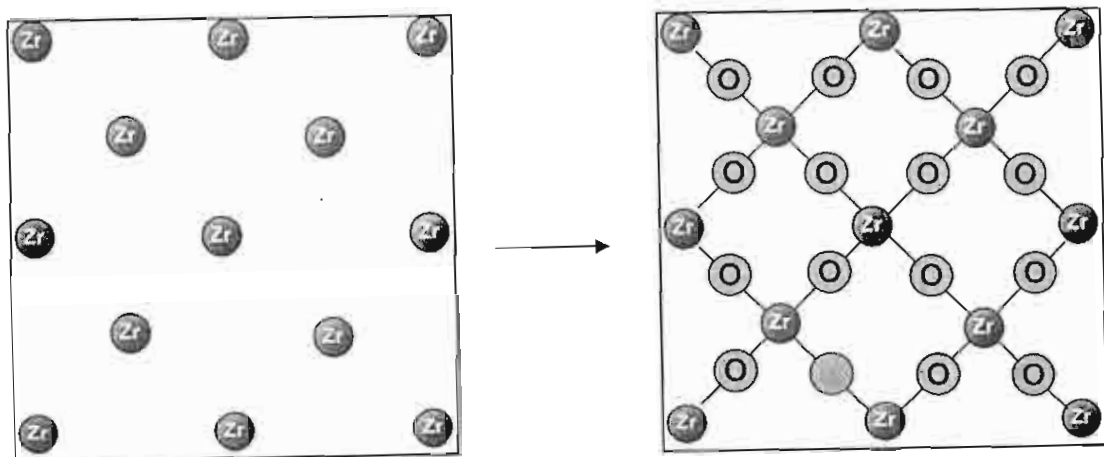
$$d_p \propto C_0^{1/3}$$

เมื่อ d_p คือ ขนาดอนุภาคเฉลี่ย, C_0 คือ ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลาย

ทั้งนี้อาจเป็นเพราะที่ความเข้มข้นต่ำ ๆ จำนวนอนุภาค Zr จะมีน้อย เมื่อเกิดปฏิกิริยา Hydrolysis จะได้โมเลกุล $Zr(OH)_4$ น้อยลงด้วย ส่งผลให้เมื่อเกิดปฏิกิริยา Condensation สร้างโครงข่ายพันธะเกิดเป็น gel ที่ไม่แข็งแรง ซึ่งสามารถแสดงได้ดังรูปที่ 1.3.15 (ก) และ (ข) เมื่อนำไปเผาจึงแตกเป็นผงที่มีขนาดเล็กกว่า แต่ที่ความเข้มข้นเริ่มต้นสูงมากขึ้นที่ 0.1 mol/dm^3 ผง ZrO_2 กลับมีขนาดเล็กลง เนื่องจากปริมาณอนุภาค Zr มีสูงมาก เมื่อเกิดปฏิกิริยา Hydrolysis ทำให้ได้ $Zr(OH)_4$ สูงมากตามไปด้วย อันเป็นผลให้เมื่อเกิดปฏิกิริยา Condensation เกิดเป็น gel ที่มีอนุภาค Zr อยู่ชิดกันมากไป ซึ่งสามารถแสดงได้ดังรูปที่ 1.3.15 (ค) และเมื่อนำไปเผาจะทำให้เจตมึปริมาตรเล็กลง เกิด stress ภายในสูง จึงมีการแตกเป็นผงที่มีขนาดเล็กลง ซึ่งสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ SEM ในรูปที่ 1.3.11

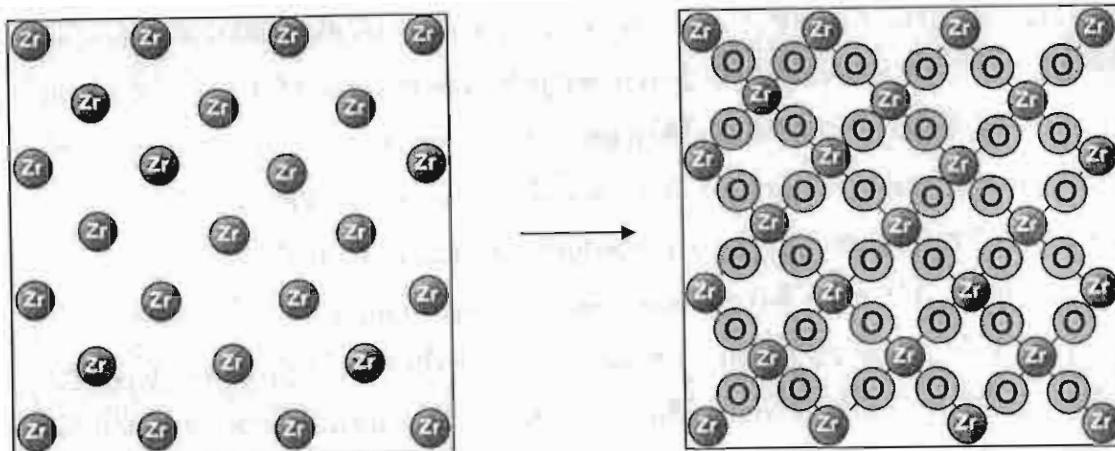


(ก) ความเข้มข้นเริ่มต้นต่ำ



(ข) ความเข้มข้นเริ่มต้นสูง

รูปที่ 1.3.15 แบบจำลองลักษณะพันธะระหว่างโมเลกุล Zr ที่ความเข้มข้นเริ่มต้นต่าง ๆ

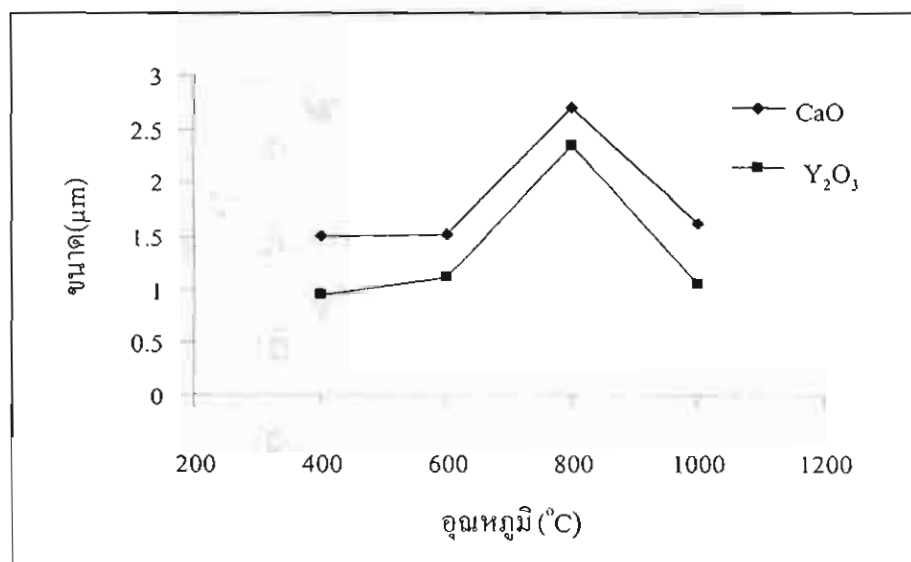


(ค) ความเข้มข้นเริ่มต้นสูงมาก

รูปที่ 1.3.15 (ต่อ)

1.3.7.2 การศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิในการเผาที่มีผลต่อขนาดผง ZrO_2

ในขั้นตอนการเผาเจด ZrO_2 ให้เป็นผงทำการศึกษอิทธิพลของอุณหภูมิในการเผาที่มีผลต่อขนาดผง ZrO_2 โดยเปรียบเทียบ Stabilizer 2 ชนิดคือ CaO และ $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ทำการทดลองโดยแปรผันอุณหภูมิในการเผาให้เป็นผง 4 ค่าคือ 400, 600, 800 และ 1,000 °C ได้ผลการทดลองดังแสดงในรูปที่ 1.3.16

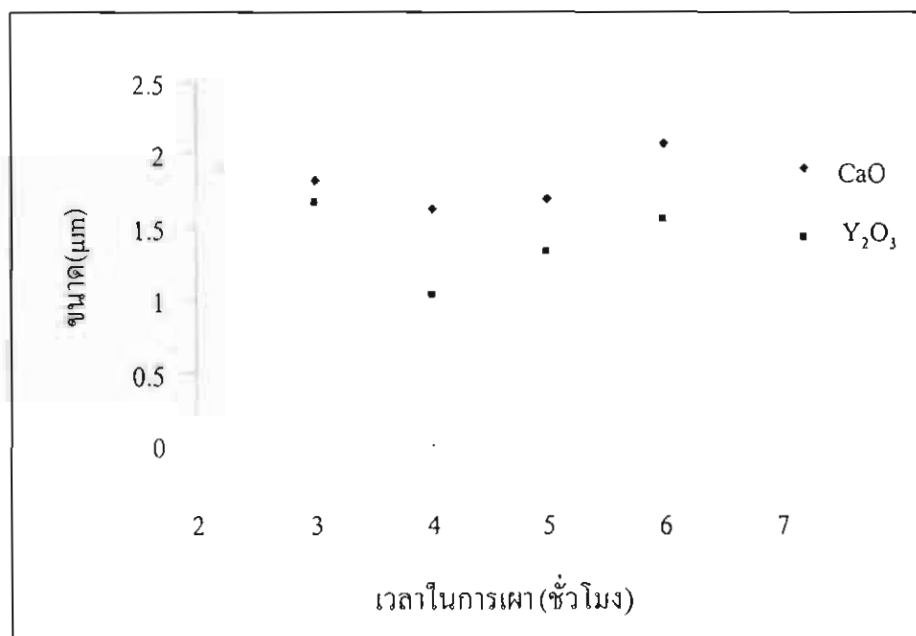


รูปที่ 1.3.16 กราฟแสดงความสัมพันธ์ของขนาดเฉลี่ยของผง ZrO_2 กับอุณหภูมิในการเผาให้เป็นผง

จากรูปที่ 1.3.16 แสดงให้เห็นว่า Stabilizer ทั้ง 2 ชนิด ทำให้มีแนวโน้มของเส้นกราฟในลักษณะเดียวกัน คือ ในช่วงแรกอุณหภูมิ 400-800 °C ในช่วงนี้เมื่ออุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้น ขนาดผง ZrO_2 จะมีขนาดใหญ่ขึ้น เนื่องมาจากเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นอนุภาค ZrO_2 จะเกิดการรวมตัวกัน (agglomerate) กลายเป็นอนุภาค ZrO_2 ที่มีขนาดใหญ่มากขึ้น ในขณะที่อุณหภูมิ 1,000 °C ขนาดอนุภาคมีขนาดเล็กลงทั้งนี้เนื่องมาจาก ที่อุณหภูมิสูงถึง 1,000 °C ZrO_2 จะมีการเปลี่ยนโครงสร้างผลึกจาก tetragonal เป็น monoclinic มากขึ้น (ดังแสดงในตารางที่ 1.3.5 ในหัวข้อ 1.3.6) ซึ่งโครงสร้างผลึกแบบ monoclinic จะมีปริมาตรมากกว่า tetragonal ทำให้ภายในอนุภาค ZrO_2 เกิดการขยายตัวและแตกเป็นเม็ดที่มีขนาดเล็กลง [13] ซึ่งสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ SEM ในรูปที่ 1.3.12

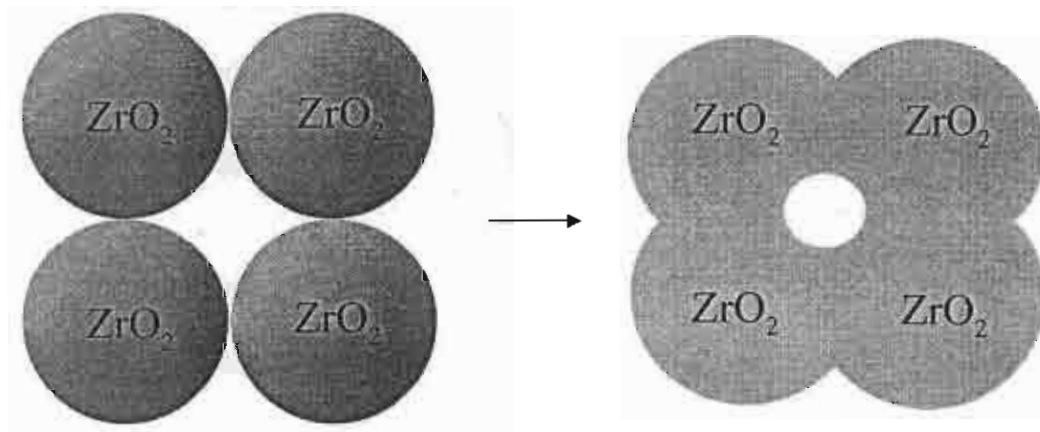
1.3.7.3 การศึกษาอิทธิพลของเวลาในการเผาเป็นผงที่มีต่อขนาดผง ZrO_2

จากการทดลองเตรียมผง ZrO_2 ในขั้นตอนการเผาเป็นผง ทำการศึกษาอิทธิพลของเวลาในการเผาเป็นผงที่มีต่อขนาดผง ZrO_2 โดยเปรียบเทียบระหว่าง stabilizer 2 ชนิด คือ CaO และ $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ทำการแปรผันเวลาในการเผา 4 ค่า คือ 3, 4, 5 และ 6 ชั่วโมง ได้ผลการทดลองดังแสดงในรูปที่ 1.3.17



รูปที่ 1.3.17 กราฟแสดงความสัมพันธ์ของขนาดเฉลี่ยของผง ZrO_2 กับเวลาในการเผาให้เป็นผงที่อุณหภูมิในการเผา 1,000 °C

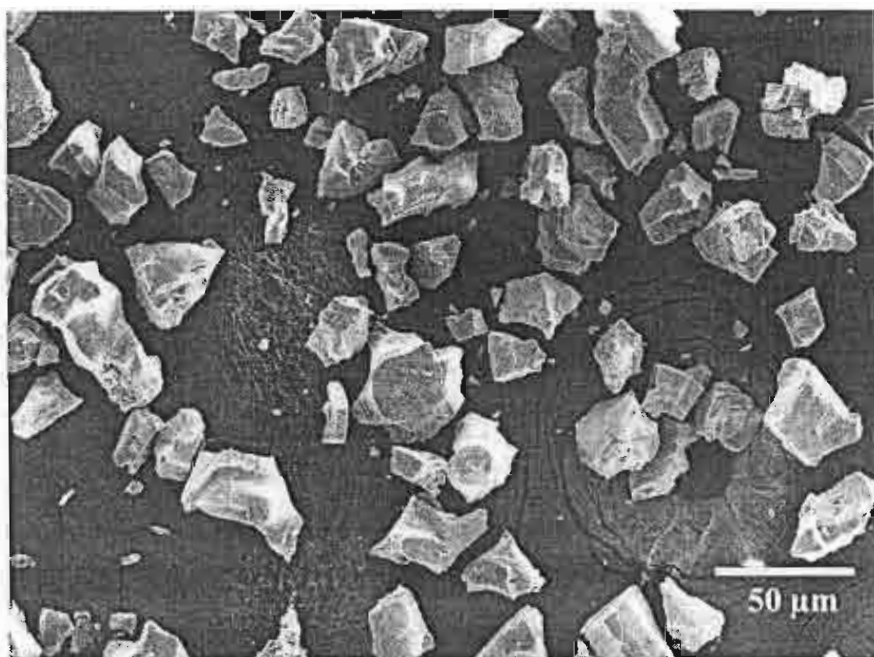
จากรูปที่ 1.3.17 บ่งบอกถึงความสัมพันธ์ของขนาดของผง ZrO_2 กับเวลาในการเผา ที่อุณหภูมิในการเผาเดียวกัน คือ $1,000\text{ }^{\circ}\text{C}$ ซึ่ง ณ อุณหภูมินี้โครงสร้างผลึกผง ZrO_2 จะมีการเปลี่ยนโครงสร้างจาก tetragonal ไปเป็น monoclinic ซึ่งโครงสร้างผลึกแบบ monoclinic จากลักษณะเส้นกราฟของทั้ง 2 stabilizer มีแนวโน้มลักษณะเดียวกัน คือ ที่เวลาเผา 3 ชั่วโมง อนุภาคผง ZrO_2 จะมีขนาดใหญ่ และขนาดอนุภาคจะเล็กลงเมื่อเวลาเผาเพิ่มขึ้นเป็น 4 ชั่วโมง แต่ถ้าทำการเพิ่มเวลาเผาเป็น 5 และ 6 ชั่วโมง อนุภาคผง ZrO_2 กลับมีขนาดใหญ่ขึ้น สาเหตุที่เป็นเช่นนี้อาจเนื่องมาจาก ที่เวลาในการเผาเพิ่มขึ้นจาก 3 ชั่วโมง เป็น 4 ชั่วโมง โครงสร้างผลึกของผง ZrO_2 ค่อย ๆ มีการเปลี่ยนแปลงจาก tetragonal ไปเป็น monoclinic มากขึ้น ซึ่งโครงสร้างผลึกแบบ monoclinic จะมีปริมาตรมากกว่า tetragonal ทำให้ภายในอนุภาค ZrO_2 เกิดการขยายตัวและแตกเป็นเม็ดที่มีขนาดเล็กลง ทำให้ที่เวลา 4 ชั่วโมง อนุภาค ZrO_2 มีขนาดเล็กลง ซึ่งการเปลี่ยนแปลงยังคงเกิดขึ้นอย่างต่อเนื่อง ณ ที่เวลาในการเผา 5 และ 6 ชั่วโมง แต่เนื่องจากอนุภาคได้รับความร้อนอย่างต่อเนื่องเป็นเวลานานจึงทำให้เกิดการ agglomerate กลายเป็นอนุภาคที่มีขนาดใหญ่ขึ้นดังแสดงในรูปที่ 1.3.18 ซึ่งสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ SEM ในรูปที่ 1.3.13



รูปที่ 1.3.18 ลักษณะการหลอมรวมตัวกันของอนุภาค ZrO_2

1.3.7.4 การศึกษาอิทธิพลของ Stabilizer ที่มีต่อขนาดผง ZrO_2

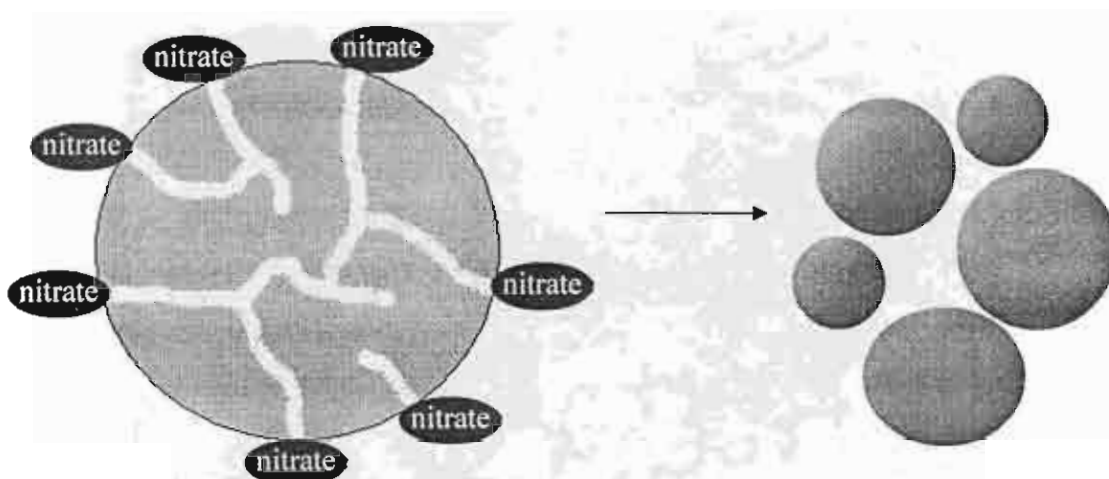
จากผลการทดลองเพื่อเปรียบเทียบขนาดของอนุภาค ZrO_2 ที่ไม่มีการเติม stabilizer กับที่มีการเติม stabilizer ที่สภาวะในการเตรียมเดียวกัน คือ ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลาย $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 0.05 mol/dm^3 เวลาในการบ่ม 30 นาที และเผาเป็นผงที่อุณหภูมิ $1,000^\circ\text{C}$ เป็นเวลา 4 ชั่วโมง พบว่าอนุภาค ZrO_2 ที่มีการเติม stabilizer ชนิด $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ มีขนาดอนุภาคเล็กที่สุด คือ $1.037 \mu\text{m}$ และอนุภาค ZrO_2 ที่มีการเติม stabilizer ชนิด CaO มีขนาดเท่ากับ $1.620 \mu\text{m}$ ซึ่งสามารถแสดงได้ดังรูปที่ 1.3.11(ค) และ (ง) ตามลำดับ โดยอนุภาค ZrO_2 ที่ไม่มีการเติม stabilizer มีขนาดใหญ่ที่สุด คือ $19.82 \mu\text{m}$ ซึ่งสามารถแสดงได้ดังรูปที่ 1.3.19



รูปที่ 1.3.19 แสดงลักษณะพื้นผิวอนุภาค ZrO_2 ที่เตรียมโดยไม่มีการเติม stabilizer

จากผลการทดลองดังกล่าวข้างต้นแสดงให้เห็นว่า การเติม stabilizer ทำให้อนุภาค ZrO_2 มีขนาดเล็กลง และชนิดของ stabilizer มีผลต่อขนาดอนุภาค ZrO_2 ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบที่สภาวะในการเตรียมต่าง ๆ ดังแสดงในหัวข้อ 1.3.5 พบว่าอนุภาค ZrO_2 ที่มี $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ เป็น stabilizer มีขนาดอนุภาคเล็กกว่า ZrO_2 ที่มี CaO เป็น stabilizer ที่ทุก ๆ สภาวะในการเตรียมเดียวกัน อาจเนื่องมาจากอนุภาค ZrO_2 ที่มี stabilizer ชนิด Y_2O_3 มี melting point $2,700^\circ\text{C}$ ซึ่งมากกว่าของอนุภาค ZrO_2 ที่มี stabilizer เป็น CaO ซึ่งมีค่า melting point $2,400^\circ\text{C}$ เมื่อนำเจล ZrO_2 ไปเผาให้เป็นผงจึงทำให้อนุภาค ZrO_2 ที่มี CaO เป็น stabilizer มีโอกาสในการหลอมรวมตัวกันกลายเป็นอนุภาคที่มีขนาด

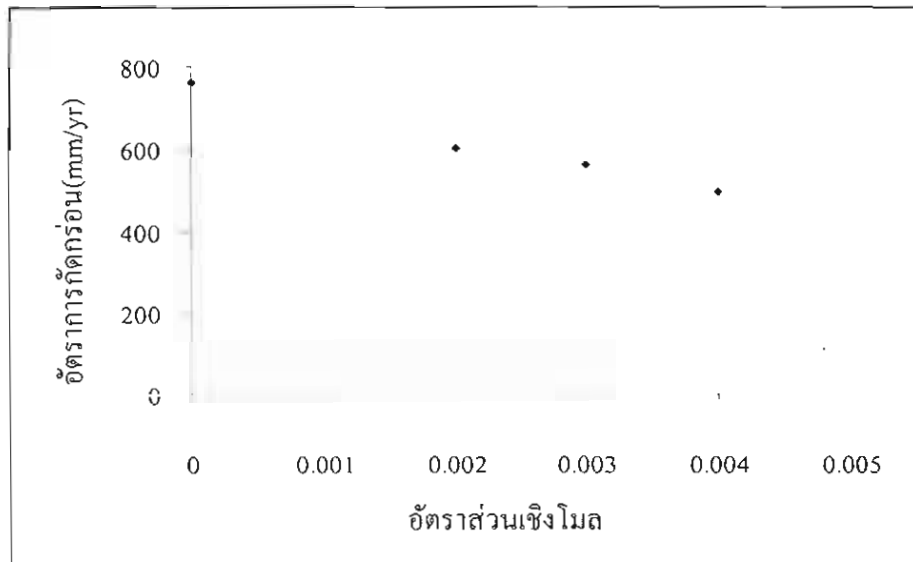
ใหญ่ขึ้นมากกว่าอนุภาค ZrO_2 ที่มี $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ เป็น stabilizer ดังนั้นอนุภาคผง ZrO_2 ที่มี $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ เป็น stabilizer จึงมีขนาดอนุภาคเล็กกว่า นอกจากนี้อนุภาค ZrO_2 ที่มี Y_2O_3 เป็น stabilizer จะมีลักษณะโครงสร้างอนุภาคเป็นรูพรุน โดยไนเตรต จาก $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ซึ่งมีจุดหลอมเหลวต่ำ ทำให้ขณะเผา ไนเตรตจะหลอมเข้าไปอยู่ในรูพรุนของอนุภาค ZrO_2 ทำให้สารละลายที่อยู่ภายในอนุภาคระเหยออกมาไม่ได้ เกิดความดันสูงภายในอนุภาค ทำให้อนุภาคเกิดการระเบิดแตกออกเป็นเม็ดที่มีขนาดเล็กลง [23] ดังแสดงในรูปที่ 1.3.20 ด้วยสาเหตุนี้อนุภาคผง ZrO_2 ที่มี $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ เป็น stabilizer จึงมีขนาดอนุภาคเล็กกว่า ZrO_2 ที่มี CaO เป็น stabilizer



รูปที่ 1.3.20 แสดงลักษณะการแตกตัวของอนุภาค ZrO_2 ที่มี nitrate หลอมปิดรูพรุน

1.3.8 การศึกษาอิทธิพลของผง ZrO_2 ที่มีผลต่อการต้านทานการกัดกร่อน

ทำการทดลองทดสอบการกัดกร่อนของแผ่นสแตนเลส ที่เคลือบฟิล์ม TEOS ที่มี ZrO_2 เป็น dispersed phase โดยทำการแปรผันอัตราส่วนเชิงโมลของ ZrO_2 ต่อ TEOS 4 ค่า คือ 0, 0.002, 0.003 และ 0.004 แล้วนำมาทดสอบการกัดกร่อนโดยการจุ่มกรด HCl ปริมาตร 30 ml ความเข้มข้น 1 mol/dm^3 30 นาที แล้วหาอัตราการกัดกร่อน ในหน่วยระยะลึกต่อเวลา ซึ่งผลการทดสอบสามารถแสดงได้ดังรูปที่ 1.3.21



รูปที่ 1.3.21 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการกัดกร่อนกับอัตราส่วนเชิงโมล ZrO_2

จากกราฟในรูปที่ 1.3.21 แสดงให้เห็นว่า อัตราส่วนเชิงโมลของ ZrO_2 ที่ใช้เป็น dispersed phase มากขึ้น ทำให้อัตราการกัดกร่อนของแผ่นสแตนเลสที่ทำการเคลือบด้วย composite film ลดลง ทั้งนี้เนื่องมาจากการเติมผง ZrO_2 ซึ่งเป็น dispersed phase ลงในสารละลายซิลิกาโซลที่ Matrix phase จะช่วยกระจายแรงที่ matrix phase รับไว้บางส่วน เป็นการ reinforced ทำให้วัสดุ composite สามารถรับแรงได้มากขึ้น และช่วยยึด matrix ไว้ไม่ให้แยกออกจากกัน ด้วยเหตุนี้จึงทำให้ฟิล์มที่เติมผง ZrO_2 ในอัตราส่วนที่เพิ่มมากขึ้น มีการ crack น้อยลง ซึ่งเป็นการลดโอกาสของการที่แผ่นสแตนเลสจะสัมผัสกับกรด HCl โดยตรง ทำให้อัตราการกัดกร่อนลดลง

นอกจากนี้การเติมผง ZrO_2 ยังทำให้เจลมีความหนืดเพิ่มมากขึ้น ณ ที่เวลาบ่มเดียวกัน ซึ่งเมื่อความหนืดของเจลเพิ่มมากขึ้น จะทำให้ฟิล์มที่ทำการจุ่มเคลือบมีความสม่ำเสมอ [22] ดังนั้นเมื่อไม่มีการเติมผง ZrO_2 จะทำให้เกิดบริเวณที่ถูกกัดกร่อนมากกว่าปกติ อันเป็นผลมาจากความไม่สม่ำเสมอของฟิล์มนั่นเอง ซึ่งบริเวณนี้จะมีอัตราการกัดกร่อนสูงกว่าปกติ ทำให้เมื่อใส่ผง ZrO_2 ในอัตราส่วนที่มากขึ้น ฟิล์มมีความสม่ำเสมอมากขึ้น จึงมีอัตราการกัดกร่อนลดลง อย่างไรก็ตาม ความเป็นได้ว่า อัตราการกัดกร่อนที่เกิดขึ้นในทุกตัวอย่าง มีค่าค่อนข้างสูง ซึ่งอาจเกิดจากความหนาของฟิล์มที่เคลือบเพียงชั้นเดียวนั้นไม่เพียงพอ และแผ่นสแตนเลส เป็นวัสดุที่ไม่ค่อยทนทานต่อกรด HCl จึงทำให้การกัดกร่อนมีค่าสูง

สรุปผลการทดลอง

1. อนุภาค zirconia สามารถถูกสังเคราะห์ได้ด้วยวิธี sol-gel โดยใช้ $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ เป็นสารตั้งต้น
2. ขนาดของกลุ่มก้อนอนุภาคที่เล็กที่สุดที่ได้จากการทดลอง มีค่าเท่ากับ $0.637 \mu\text{m}$ ซึ่งสามารถสังเคราะห์ได้เมื่อความเข้มข้นของสารละลาย $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ เริ่มต้น 0.03 M , อุณหภูมิในการเผา 1000°C และเวลาในการเผา 4 ชั่วโมง
3. ขนาดของอนุภาคจะเล็กลง เมื่อลดอุณหภูมิและเวลาในการเผา
4. อนุภาค ZrO_2 ที่มี $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ เป็น stabilizer จะมีขนาดอนุภาคเล็กกว่า ผง ZrO_2 ที่มี CaO เป็น stabilizer ที่ความเข้มข้นเริ่มต้น, อุณหภูมิและเวลาในการเผา เท่ากัน
5. ที่อุณหภูมิในช่วง $400\text{-}1000^\circ \text{C}$ เมื่ออุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้น โครงสร้างผลึก ZrO_2 จะเปลี่ยนจาก tetragonal ไปเป็น monoclinic มากขึ้น
6. फिल्मซิลิกาที่ผสมอนุภาค ZrO_2 ที่มีผิวเรียบและมีการแตกหักน้อยมาก สามารถสังเคราะห์ได้โดยวิธีโซลเจล โดยเมื่ออัตราส่วนเชิงโมลของ ZrO_2 ที่ใช้เป็น dispersed phase มากขึ้น จะทำให้อัตราการกัดกร่อนลดลง โดยอัตราส่วนเชิงโมลของ ZrO_2 เท่ากับ 0.004 ทำให้มีอัตราการกัดกร่อนน้อยที่สุด

2. ผลงาน

2.1 ผลงานตีพิมพ์ในวารสารนานาชาติ/หนังสือ/สิทธิบัตร

-

2.2 ความก้าวหน้าในการสร้างทีมวิจัย

ได้เห็นถึงงานวิจัยที่เกี่ยวข้องทางด้านการสังเคราะห์วัสดุ ceramics และ เทคโนโลยีอนุภาค จากผู้วิจัยท่านอื่น

ซึ่งน่าจะเป็นประโยชน์ต่อการเป็นส่วนร่วมในทีมวิจัยได้ในอนาคต

3. ความเห็นของผู้วิจัย

จากกิจกรรมที่ได้ดำเนินงานทั้งหมด จะเห็นได้ว่า เราสามารถสังเคราะห์อนุภาคผลึกของ ZrO_2 tetragonal phase ซึ่งเป็นหนึ่งในวัสดุวิศวกรรมที่ได้รับความสนใจอย่างแพร่หลายได้ แต่ขนาดอนุภาคที่ได้ในโดยไม่ได้ผ่านการบดใด ๆ มีขนาดระดับ submicron ซึ่งจากเอกสารอ้างอิงต่าง ๆ ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีเดียวกัน และได้ทดสอบด้วยเครื่องวิเคราะห์ระดับสูง เช่น HRTEM พบว่า อนุภาคที่ได้นั้นเกิดจากการรวมตัวกันของอนุภาคผลึกขนาดนาโนเมตร [26] ซึ่งแสดงว่า วัสดุที่สังเคราะห์ได้ในการทดลองนี้ น่าจะเป็นวัสดุในขนาดนาโนเมตรด้วยเช่นกัน แต่อย่างไรก็ดี การนำมาเสริมสร้างความแข็งแรงให้กับฟิล์มซิลิกา เพื่อป้องกันการแตกหัก และการกัดกร่อน ยังคงเป็นไปได้จำกัด ซึ่งอาจเนื่องจากความหนาของชั้นฟิล์มที่น้อยเกินไป และสถานะที่ใช้ในการเตรียมฟิล์มซิลิกาที่ผสมอนุภาคเซอร์โคเนีย ยังเป็นสถานะที่ไม่เหมาะสม และอาจเป็นสถานะที่แตกต่างจากการเตรียมฟิล์มที่ปราศจากอนุภาคเซอร์โคเนีย ดังนั้นจึงควรมีการทดสอบหาสถานะที่เหมาะสมโดยละเอียดในการเตรียมฟิล์มซิลิกาที่ผสมอนุภาคเซอร์โคเนียเพิ่มเติมในอนาคต

4. เอกสารแนบ

ดูเอกสารอ้างอิงและภาคผนวก

ลงนาม

(น.ส. ปานจันทร์ หลงประดิษฐ์)

หัวหน้าโครงการวิจัยย่อยผู้รับทุน

เอกสารอ้างอิง

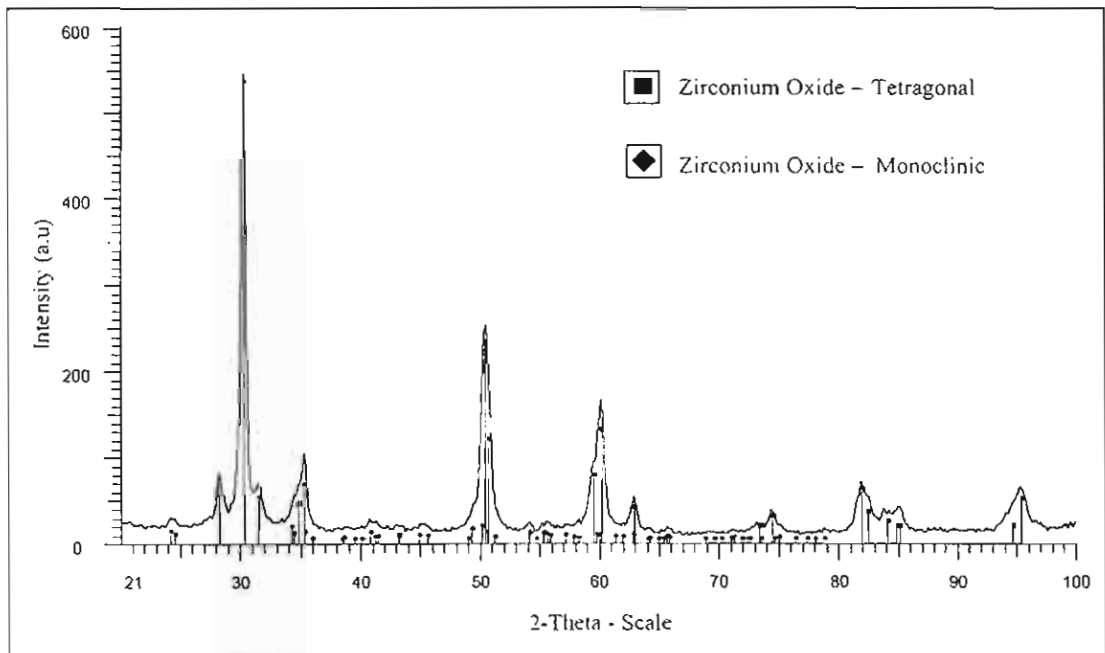
- [1] Chraska, T., King, A. H. and Berndt, C. C. *On the size-dependent phase transformation in nanoparticulate zirconia*. J. of Materials Science and Engineering, 2000, Vol.286, 169-178.
- [2] Weimin Liu, Yunxia Chen, Chengfeng Ye, Pingyu Zhang. *Preparation and characterization of doped sol-gel zirconia films*. J. of Ceramics International, 2000, Vol.28, 349-354.
- [3] Hong, J.K., Kim, H.R. and Park, H.H. *Thin Solid Films*, 1998, Vol. 332, 449-454.
- [4] A.Aronne, A.Marotta, P.Pernice and M.Catauro. *Sol-gel processing and crystallization of yttria-doped zirconia*. J. of Thermochimica Acta, 1995, Vol.275, 75-82.
- [5] Andrew J. Ruys and Yiu-Wing Mai. *The nanoparticle-coating process:a potential sol-gel route to homogenous nanocomposites*. J. of Materials Science and Engineering,1998, Vol.265, 202-207.
- [6] A.Boulle, Z.Oudjedi, R.Guine bretiere, B.Soulestin and A.Dauger. *Ceramic nanocomposites obtained by Sol-Gel coating of submicron powders*. J. of Acta materialia, 2000, Vol.49, 811-816.
- [7] Zirconia (ZrO₂) Stabilised with Yttria – Supplier Data by Goodfellow.htm [Online], Available : <http://www.azom.com> [2004, October 5]
- [8] Zun Chen and Rodney Trice, *Effect of Co-Doping on High Temperature Phase Stability of Plasma-Sprayed Yttria-Stabilized Zirconia* [Online], Available : <http://www.zunIndy2004.htm> [2004, October 5]
- [9] Rick Alexander, *Zirconium Oxide, ZrO₂, and A Grain Zirconia*[Online], Available : <http://www.zircoa.com> [2004, October 5]
- [10] Stanford Materials Company, *Application and Preparations of Zirconia and Stabilized Zirconia Powders* [Online], Available : <http://www.stanfordmaterials.com/zro2.html> [2004, October 1]
- [11] วณิดา คำดี, อุษา มากมูล, จิรกิต ธีรกรนก. *การศึกษาการเคลือบผิวด้วยฟิล์มซิลิกา ที่เตรียมโดยกระบวนการโซล-เจลโดยใช้เทคนิคการจุ่มเคลือบ*. ภาควิชาวิศวกรรมศาสตร์เคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี. 2544
- [12] ฉัตรชัย รุกขพันธุ์, ปิยธิดา ใบเงิน, กุลวุฒิ ชนมงคลสวัสดิ์. *การเคลือบผิวไททานเนียมไดออกไซด์ด้วยวิธีโซลเจล โดยใช้เอทานอลเป็นตัวทำละลาย*. ภาควิชาวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี. 2546

- [13] J.A. Wang, M.A. Valenzuela, J. Salmones, A. Vázquez, A. Garcia-Ruiz, X. Bokhimi. *Comparative study of nanocrystalline zirconia prepared by precipitation and sol-gel methods*. J. of Catalysis Today, 2001, Vol.68, 21–30
- [14] William D. Callister, Jr. *Materials Science and Engineering an Introduction*. John Wiley & Sons. New York. 2004
- [15] Antonio. L. Quinelato, Elson Longo, Leinig A. Perazolli, JoseÂ. Varela. *Effect of ceria content on the sintering of ZrO₂ based ceramics synthesized from a polymeric precursor*. J. of the European Ceramic Society, 2000, Vol. 20, 1077-1084
- [16] Changrong Xia, Shaowu Zha, Weiguang Yang, Ranran Peng, Dingkun Peng, Guangyao Meng, *Preparation of yttria stabilized zirconia membranes on porous substrates by a dip-coating process*. J. of Solid State Ionics, 2000, Vol.133, 287–294
- [17] E.N.S. Muccillo, D.M.Â vila. *Synthesis and characterization of submicron zirconia-12 mol% ceria ceramics*. J. of Ceramics International, 1999, Vol.25, 345-351
- [18] Chemat Technology, Inc., Sol Gel Technology[Online], Available : [http://www. Sol Gel Technology.htm](http://www.SolGelTechnology.htm) [2004, October 1]
- [19] Alain C.Pierre., *Introduction to Sol-Gel Processing : Technology and applications*. Kluwer Academic Publishers, USA. 1998
- [20] Sivarajan Ramesh, Elena Sominsk and Aharon Gedanken. *Synthesis and characterization of submicrospherical silica particles uniformly coated with nanocrystalline yttria stabilized zirconia*. J. of Ultrasonic Chemistry, 2001, Vol.9, 61-64.
- [21] Christel Laberty, Florence Ansart, Simone Castillo and Guillaume Richard. *Synthesis of YSZ powders by the sol-gel method: surfactant effects on the morphology*. J. of Solid State Sciences, 2002, Vol.4, 1053-1059.
- [22] นพรัตน์ วงศ์เกิดสุข, ขจรเกียรติ อมรสิทธิวงศ์, สมบัติ ไชยสุขทักษิณ. *การศึกษาพฤติกรรมการไหลและการเปลี่ยนรูปของสารละลายซิลิกาโซล-เจล*. ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี. 2546
- [23] F.L. Yuan, C.H. Chen, E.M. Kelder, J. Schoonman. *Preparation of zirconia and yttria-stabilized zirconia fine powders by flame-assisted ultrasonic spray pyrolysis*. J. of Solid State Ionics, 1998, Vol.109, 119-123
- [24] McDonagh, C., Sheridan, F., Butler, T. and MacCraith, B.D. *Characterisation of Sol-Gel Derive silica films*. Journal of Non-Crystalline Solid, 1996, Vol. 19, 472-477.

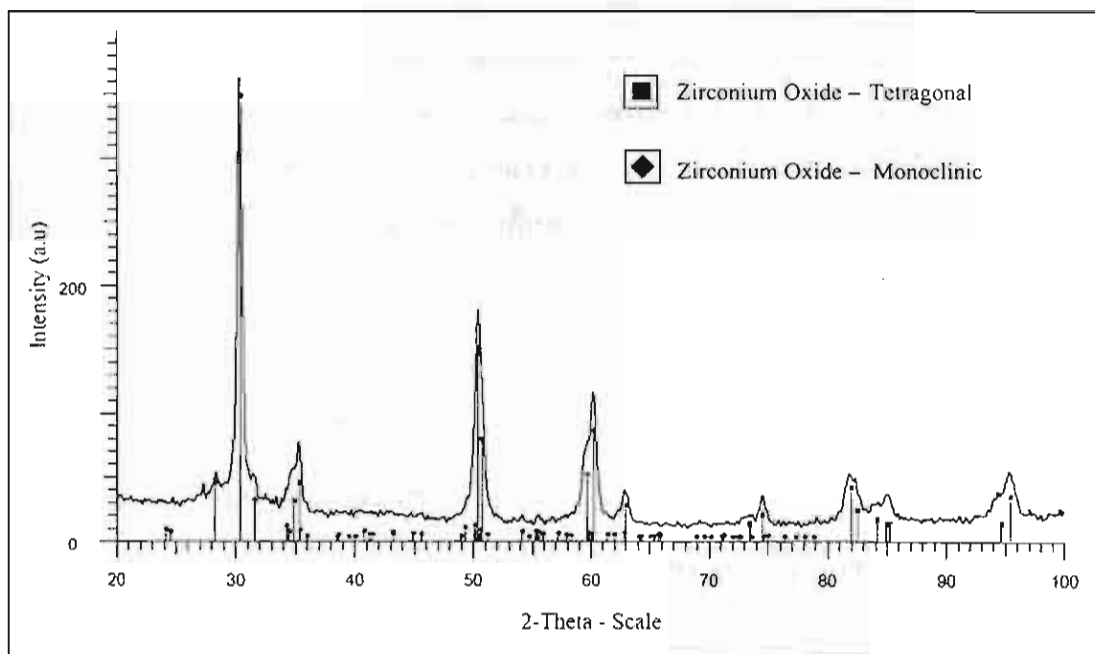
- [25] Vasconcelos, D.C.L., Carvalho, J.A.N., Mantel, M. and Vasconcelos, W.L. *Corrosion resistance of stainless steel coated with sol-gel silica*. Journal of Non-Crystalline Solid, 2000, Vol. 237, 135-139.
- [26] Delgado-Arellano, V.G., Espitia-Cabrera, M.I., Reyes-Gasga, J. and Contreras-Garcia, M.E. *Structural study of zirconia nanoclusters by high-resolution transmission electron microscopy*. Materials Characterization, 2004, Vol. 52, 179-186.
- [27] Schuth, F., Sing, K.S.W. and Weitkamp, J. *ed. Handbook of Porous Solids Volume III*. Wiley -VCH

ภาคผนวก ก

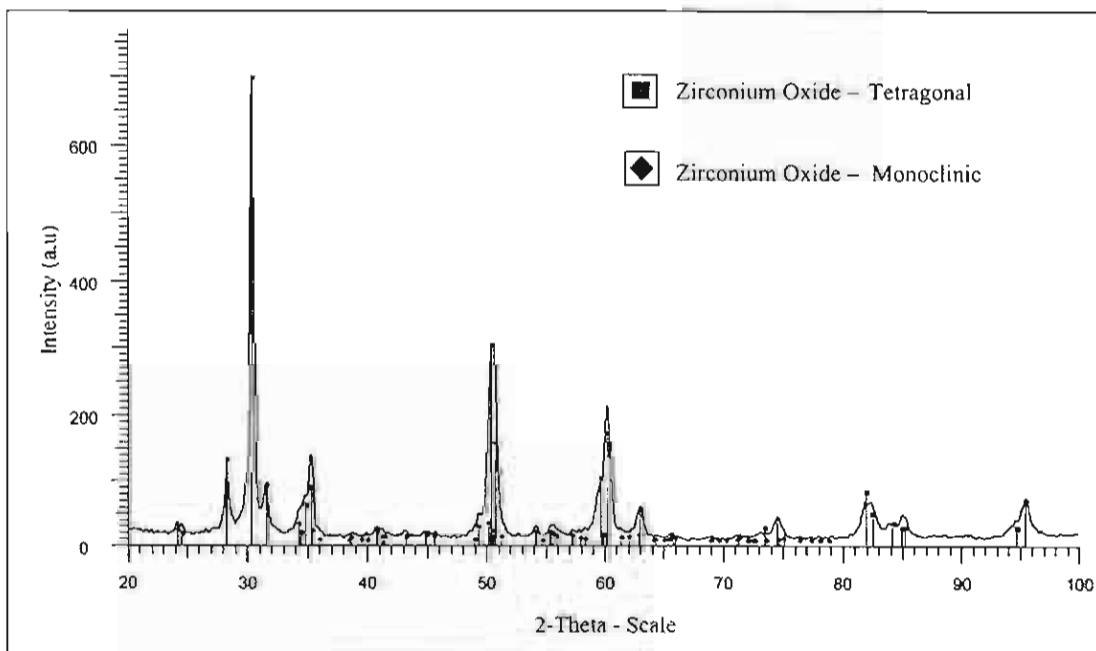
ผลการวิเคราะห์ XRD สำหรับศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิที่มีต่อโครงสร้างผลึกของ ZrO_2 โดยใช้สภาวะอื่น ๆ เหมือนกัน คือ ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลาย $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 0.05 mol/dm^3 ปรับ pH สารละลายเท่ากับ 8 บ่มให้เกิดเจล 30 นาที เติมกรด HNO_3 10 ml และ stabilizer [$\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 3 \% \text{ mol}$, $\text{CaO} = 5 \% \text{ mol}$] แล้วอบที่อุณหภูมิ 100°C 1 ชั่วโมง และเผาเป็นผงเป็นเวลา 4 ชั่วโมง



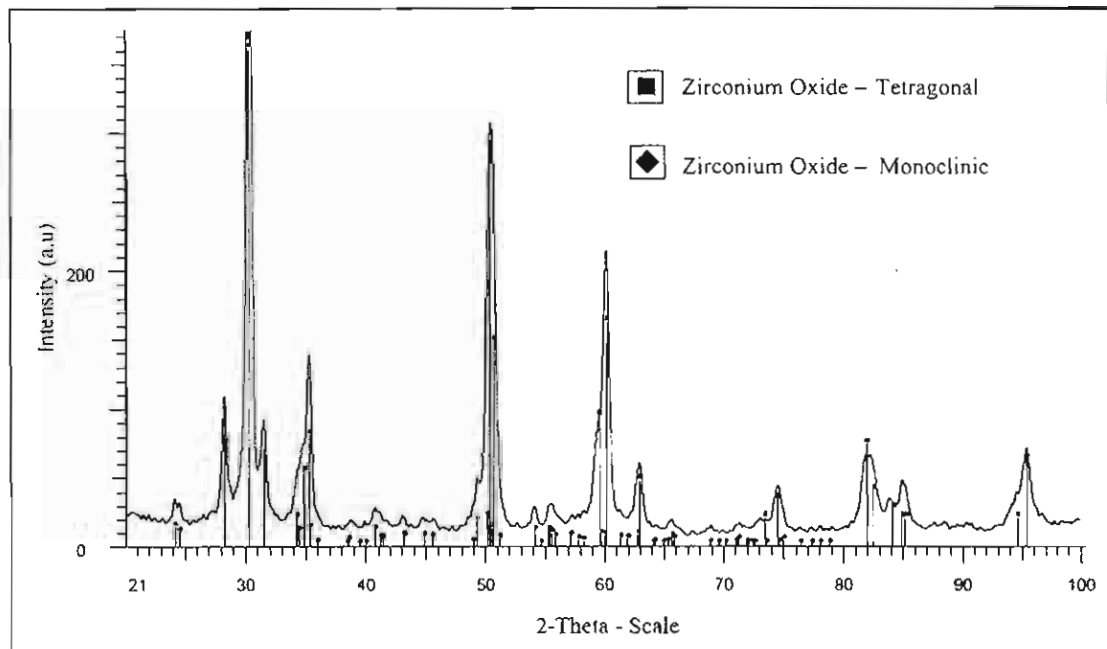
รูปที่ ก.1 เเผที่อุณหภูมิ 400°C stabilizer ชนิด $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$



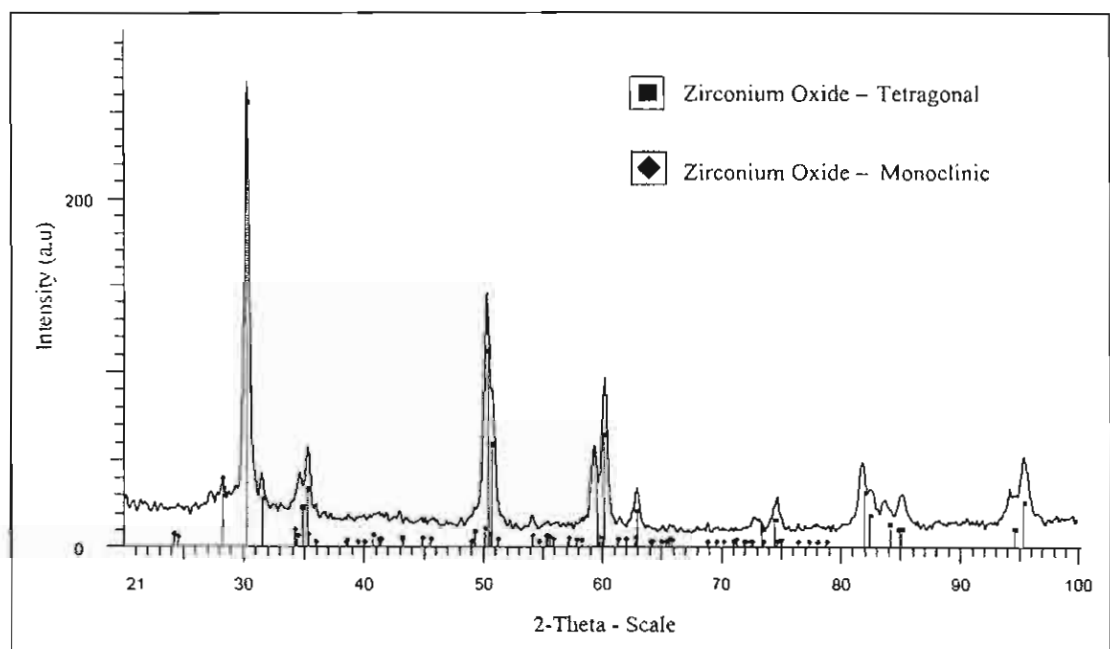
รูปที่ ก.2 เเผที่อุณหภูมิ 600 °c stabilizer ชนิด $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$



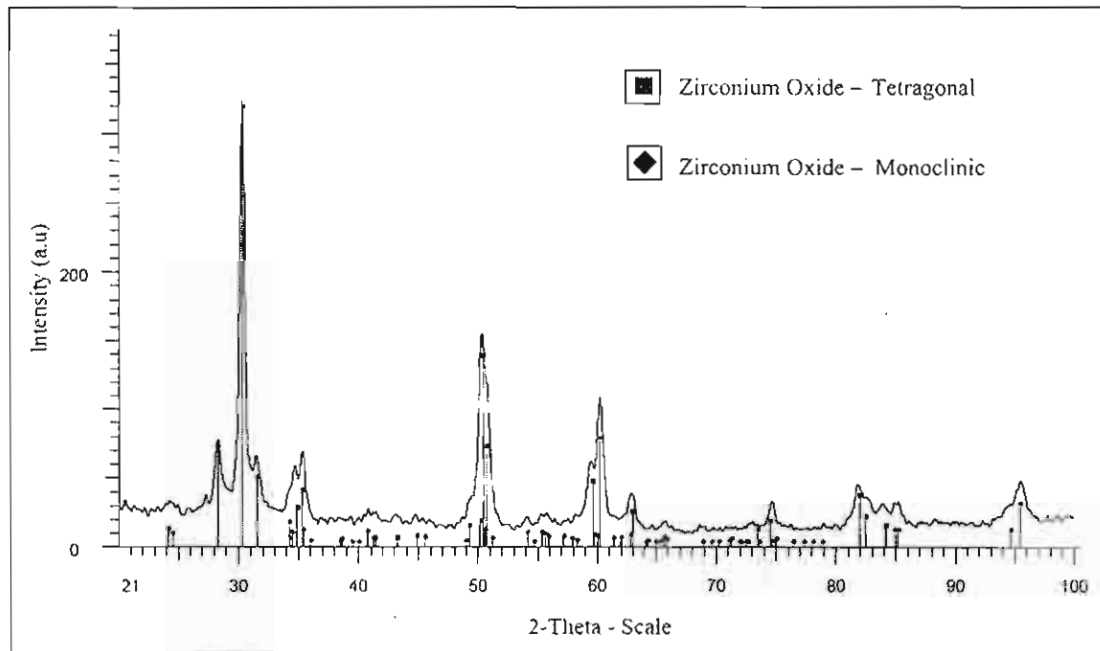
รูปที่ ก.3 เเผที่อุณหภูมิ 800 °c stabilizer ชนิด $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$



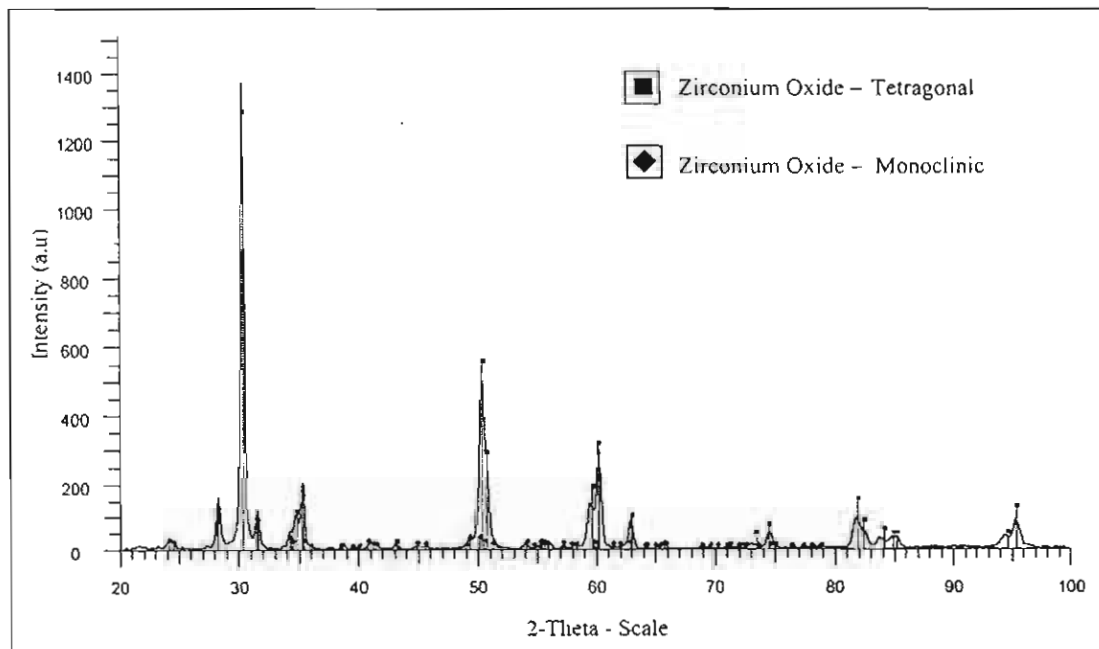
รูปที่ ก.4 เพลที่อุณหภูมิ 1000 °c stabilizer ชนิด $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$



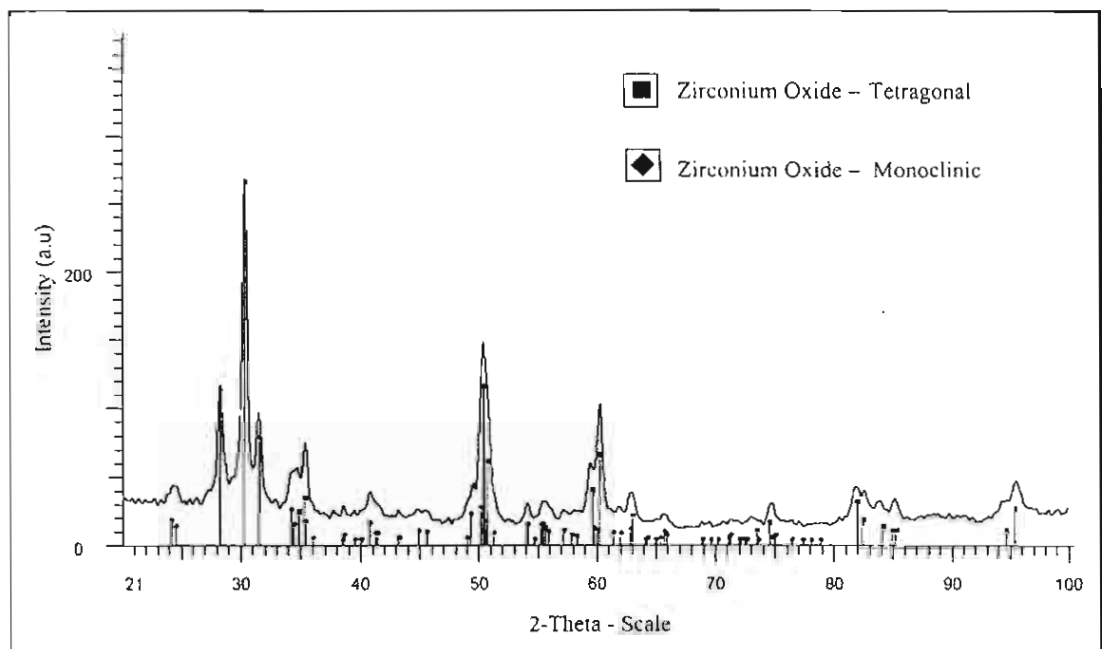
รูปที่ ก.5 เพลที่อุณหภูมิ 400 °c stabilizer ชนิด CaO



รูปที่ ก.6 เพลที่อุณหภูมิ 600 °c stabilizer ชนิด CaO



รูปที่ ก.7 เพลที่อุณหภูมิ 800 °c stabilizer ชนิด CaO



รูปที่ ก.8 เสาที่อุณหภูมิ 1000 °c stabilizer ชนิด CaO

ภาคผนวก ข

ตัวอย่างการคำนวณหาอัตราการกัดกร่อน

$$\text{CPR} = KW / \rho A t$$

โดยที่ CPR คือ อัตราการกัดกร่อนของโลหะ (mm/yr)

K คือ ค่าคงที่เท่ากับ 87.6

W คือ น้ำหนักของโลหะที่หายไป (mg) ภายในเวลา t (hours)

ρ คือ ความหนาแน่นของโลหะ (g/cm^3)

A คือ พื้นที่ของโลหะที่ถูกกัดกร่อน (cm^2)

อัตราส่วนเชิงโมลของผง zirconia = 0.002

$$W = 0.0549 \text{ mg}$$

$$t = 0.5 \text{ hours}$$

$$\rho = 8 \text{ g/cm}^3$$

$$A = 2 \text{ cm}^2$$

$$\begin{aligned} \text{CPR} &= (87.6 * 0.0549) / (8 * 2 * 0.5) \\ &= 601.155 \text{ mm/yr} \end{aligned}$$

ตารางสรุปผลการทดสอบความต้านทานการกัดกร่อนของผง ZrO_2 ใน dispersed phase

Sample	TEOS	H ₂ O	EtOH	ZrO ₂	อัตราการกัดกร่อน (mm/yr)
1	1	3	3	-	758.835
2	1	3	3	0.002	601.155
3	1	3	3	0.003	561.735
4	1	3	3	0.004	497.13