

บทที่ 3

การดำเนินการทดลอง อุปกรณ์ที่ใช้

ในการทดลองนี้ได้ทำการศึกษาหาภาวะที่เหมาะสม ในการเตรียมแคลเซียมไฮดรอกไซด์ เซอร์โคเนียโดยวิธีการตกตะกอนร่วม เพื่อใช้เป็นตัววัดออกซิเจน โดยใช้สารตั้งต้น คือ เซอร์โคเนีย ออกไซด์คลอไรด์ออกตะไฮเดรต

3.1 เครื่องมือและสารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

3.1.1 เครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง มีดังนี้

1. เครื่องวัด pH (pH meter)
2. เครื่องให้ความร้อนพร้อมเครื่องคนแม่เหล็ก (hot plate with magnetic stirrer)
3. กรวย Buchner Funnel และเครื่องดูดสุญญากาศ (vacuum pump)
4. ตู้อบไฟฟ้า (oven)
5. โกร่ง
6. เครื่องบดแบบ ball mill
7. เครื่องวิเคราะห์สมบัติทางความร้อนของวัสดุ ด้วยวิธี Differential Thermal Analysis (DTA) และวิธี Thermogravimetric Analysis (TGA) (Netzsch STA 409 C)
8. เตาไฟฟ้า (electric furnace)
9. เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟร็กโตมิเตอร์ (X-Ray Diffraction Spectrometer, XRD) (JEOL : JDX-3530)
10. เครื่องอัดขึ้นรูปแบบไฮดรอลิก (hydraulic press, Uniaxial press)
11. เครื่องวัดขนาดการกระจายตัวของอนุภาค (Shimadzu SA-CP2 particle size analyzer)
12. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM) (JEOL : JSM-5410)
13. เครื่อง Stereomicroscope (Zeiss)
14. ตะแกรงร่อน (Sieve)

15. เครื่องวัดอัตราการไหลของอนุภาคแบบฮอลล์ (Hall Flowmeter)
16. เครื่องหาความหนาแน่นหลังการเคาะของอนุภาคแบบกระแทก (Stamp Volumeter)
17. เวอร์เนียร์ คาลิเปอร์
18. เครื่อง Impedance analyzer (HP 4192A)

3.1.2 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

1. เซอร์โคเนียมออกไซด์คลอไรด์ออกตะไฮเดรต (zirconyl oxychloride octahydrate, $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$) (WAKO Pure Chemical Industries.,Ltd : 99 %)

ตารางที่ 3.1 แสดงลักษณะเฉพาะและส่วนประกอบทางเคมีของ
เซอร์โคเนียมออกไซด์คลอไรด์ออกตะไฮเดรตที่ใช้ในการทดลอง

Appearance	White~slightly yellow, Crystals~crystalline powder
Solubility in Water	to pass test
Nitrate	to pass test (NO ₃) : max. about 0.003 %
Sulfate (SO ₄)	max. 0.003 %
Heavy metals (as Pb)	max. 0.002 %
Sodium (Na)	max. 0.05 %
Potassium (K)	max. 0.01 %
Calcium (Ca)	max. 0.01 %
Cerium and Titanium	to pass test (Ce : max. about 0.005 %) (Ti : max. about 0.0005 %)
Iron (Fe)	max. 0.002 %
Assay	min. 99.0 %

2. แคลเซียมคลอไรด์ (calcium chloride, CaCl_2) (MERCK : > 95 %)
3. กรดออกซาลิก (oxalic acid, $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (MERCK : > 99.5 %)
4. สารละลายแอมโมเนีย (ammonia solution) (MERCK : 25 %)
5. อีทานอล (ethanol absolute, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) (MERCK : 99.8 %)

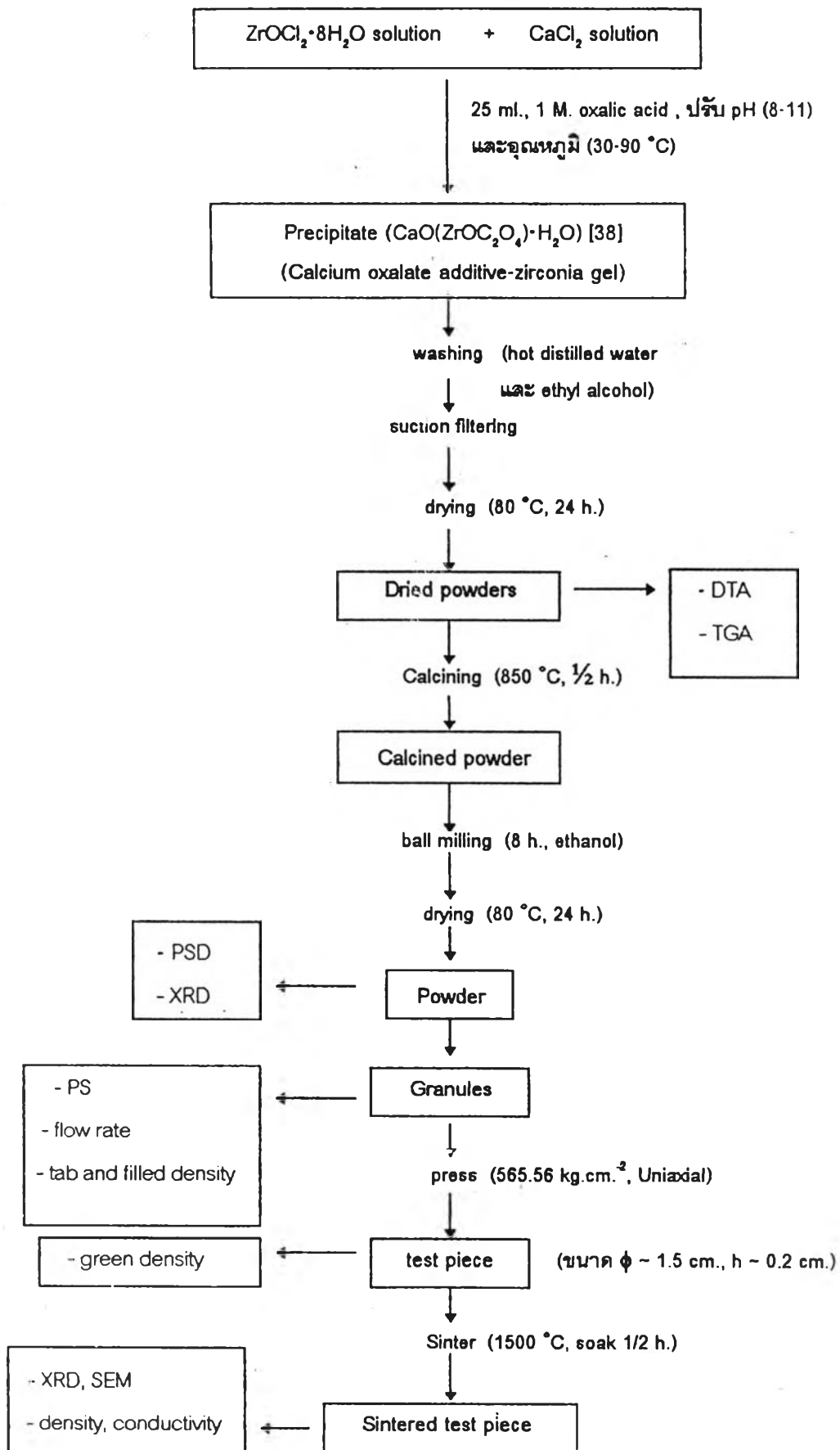
3.2 วิธีการทดลอง [28, 29]

นำเซอร์โคเนียออกไซด์ออกตะไฮเดรต มาละลายในน้ำกลั่น ทำปฏิกิริยากับแคลเซียมคลอไรด์ในอัตราส่วนต่าง ๆ ดังนี้ 8, 10, 13 และ 16 เปอร์เซ็นต์โดยโมล (mol. %) กวนผสม จากนั้นหยดกรดออกซาลิกที่มีความเข้มข้น 1 โมล/ลิตร และปรับ pH ด้วยสารละลายแอมโมเนีย เกิดเป็นแคลเซียมออกซาลेट แอดติฟ เซอร์โคเนียเจล (calcium oxalate additive-zirconia gel) ขึ้น นำเจลที่ได้ไปทำการเผาแคลไซน์ (calcine) ที่อุณหภูมิ 850 °C อัตราการให้ความร้อน 4 °C/นาที เผาแช่เป็นเวลา ½ ชั่วโมง ให้ได้เป็นแคลเซียมเตทราไฮดรอกไซด์เซอร์โคเนีย นำผงที่ได้มาบดในขวดพลาสติกโดยใช้อีทานอลเป็นตัวกลาง และลูกบดเซอร์โคเนีย เป็นเวลา 8 ชั่วโมง แล้วนำไปอบแห้งที่ 80 °C เป็นเวลาประมาณ 24 ชั่วโมง หลังจากนั้นนำมาทำเป็นแกรนูล (granules) กดขึ้นรูปชิ้นงานและเผาผนึก (sinter) ที่อุณหภูมิ 1500 °C อัตราการให้ความร้อน 4 °C/นาที เผาแช่เป็นเวลา ½ ชั่วโมง ทำการตรวจสอบสมบัติต่าง ๆ ที่เหมาะสมในการนำแคลเซียมเตทราไฮดรอกไซด์เซอร์โคเนียที่เตรียมได้ไปใช้เป็นตัววัดออกซิเจน วิธีการทดลองได้แสดงดังแผนผังในรูปที่ 3.1

3.3 การออกแบบการทดลอง

วิธีการออกแบบการทดลองในการหาภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมแคลเซียมเตทราไฮดรอกไซด์เซอร์โคเนียเพื่อใช้เป็นตัววัดออกซิเจนนี้มีจำนวนตัวแปร 6 ตัว คือ

1. pH
2. อุณหภูมิ
3. ความเข้มข้นของสารละลายตั้งต้น
4. ความเข้มข้นของสารละลายแอมโมเนียที่ใช้ในการปรับ pH
5. เวลาในการบดเจลที่เตรียมได้หลังผ่านการอบแห้งแล้ว
6. ปริมาณแคลเซียมคลอไรด์ที่ใช้ทำปฏิกิริยา



รูปที่ 3.1 แผนผังแสดงขั้นตอนและวิธีการทดลอง

3.4 การตรวจลักษณะเฉพาะ

3.4.1 การตรวจวิเคราะห์สมบัติทางความร้อน

ทำการวิเคราะห์สมบัติทางความร้อนด้วยเครื่อง Differential Thermal Analysis (DTA) และเครื่อง Thermogravimetric Analysis (TGA)

3.4.2 การตรวจการกระจายขนาดอนุภาคภายหลังการบดและภายหลังการแคลไซน์

ทำการวิเคราะห์การกระจายของอนุภาคสารด้วยเครื่อง particle size analyzer

3.4.3 การวิเคราะห์เฟส (Phase analysis)

นำตัวอย่างที่ต้องการทราบองค์ประกอบเฟสไปตรวจด้วยเครื่อง X-ray diffractometer ใช้ Cu เป็น source โดยมีค่า 2θ ตั้งแต่ 20° ถึง 90°

3.4.4 การตรวจลักษณะเฉพาะของแกรนูล

3.4.4.1 อัตราการไหล โดยใช้เครื่องวัดอัตราการไหลของอนุภาคแบบฮอลล์ และทำการวัดตามวิธี ASTM Designation : B213-90 โดยชั่งเม็ดแคลเซียมไฮดรอกไซด์โคเนียที่ทำแกรนูลเสร็จแล้ว ปล่อยให้เม็ดแคลเซียมไฮดรอกไซด์โคเนียไหลออกจากภาชนะรูปกรวยจนหมดพร้อมจับเวลา แล้วนำไปหาค่าตามสูตร

$$\text{อัตราการไหล} = \frac{\text{น้ำหนักเม็ดแคลเซียมไฮดรอกไซด์โคเนีย (10 กรัม)}}{\text{เวลาที่เม็ดแคลเซียมไฮดรอกไซด์โคเนียไหลออกจากกรวยจนหมด (วินาที)}}$$

3.4.4.2 ความหนาแน่นบรรจุ (Filled density) และความหนาแน่นภายหลังการเคาะ (Tap density) ทำการวัดตามวิธีของ ASTM Designation : B527-93 ทดสอบโดยชั่งน้ำหนักเม็ดแคลเซียมไฮดรอกไซด์โคเนีย 10 กรัม เทใส่ในกระบอกแก้วตวงขนาด 25 ลูกบาศก์เซนติเมตร วัดปริมาตรของเม็ดแคลเซียมไฮดรอกไซด์โคเนียทั้งหมดจากขีดบอกริมาตรข้างกระบอกตวง แล้วนำไปคำนวณ

$$\text{ความหนาแน่นบรรจุ} = \frac{\text{น้ำหนักเม็ดเคลือบสแตบิลไลซ์เซอร์โคเนีย (10 กรัม)}}{\text{ปริมาตรเม็ดเคลือบสแตบิลไลซ์เซอร์โคเนีย (ลูกบาศก์เซนติเมตร)}}$$

จากนั้นนำไปใส่ในเครื่องหาความหนาแน่นหลังการเคาะของอนุภาคแบบกระแทก ทำการเคาะ 3,000 ครั้ง เมื่อครบแล้ววัดปริมาตรจากขีดข้างกระบอกตวงอีกครั้ง แล้วนำไปคำนวณ

$$\text{ความหนาแน่นภายหลังการเคาะ} = \frac{\text{น้ำหนักเม็ดเคลือบสแตบิลไลซ์เซอร์โคเนีย (10 กรัม)}}{\text{ปริมาตร (ลูกบาศก์เซนติเมตร)}}$$

อัตราส่วนระหว่างความหนาแน่นบรรจุกับความหนาแน่นภายหลังการเคาะ (Tab density / Filled density) จะแสดงถึงความสามารถในการอัดตัวของเม็ดเคลือบสแตบิลไลซ์เซอร์โคเนีย

3.4.4.3 เปอร์เซ็นต์ความชื้นของเม็ดเคลือบสแตบิลไลซ์เซอร์โคเนีย โดยสุ่มชั่งน้ำหนักเม็ดเคลือบสแตบิลไลซ์เซอร์โคเนีย จำนวน 1 กรัม นำไปทำการอบแห้งใช้อุณหภูมิ 80 °C เป็นเวลา 1 วัน แล้วนำไปชั่งน้ำหนักอีกครั้ง

$$\text{เปอร์เซ็นต์ความชื้น} = \frac{(\text{น้ำหนักก่อนอบแห้ง} - \text{น้ำหนักหลังอบแห้ง})}{\text{น้ำหนักก่อนอบแห้ง}} \times 100$$

3.4.4.4 การตรวจรูปร่างของเม็ดเคลือบสแตบิลไลซ์เซอร์โคเนีย โดยนำไปตรวจด้วยเครื่อง Stereomicroscope ที่กำลังขยายของเลนส์วัตถุ 4 เท่า (Objective lens 4x)

3.4.5 การตรวจลักษณะของชิ้นงานภายหลังการขึ้นรูปและภายหลังการเผาปิก

ทำการหาความหนาแน่นของชิ้นงานภายหลังการขึ้นรูป (Green density) และความหนาแน่นของชิ้นงานหลังการเผาปิก (Apparent density) โดยวัดขนาดและชั่งน้ำหนักชิ้นงานภายหลังการขึ้นรูป และภายหลังการเผาปิกโดยใช้เวอร์เนียร์ คาลิปเปอร์ และเครื่องชั่งน้ำหนักไฟฟ้า

3.4.6 การตรวจลักษณะเฉพาะชิ้นงานที่ผ่านการเผาผนึก

หาความหนาแน่นบัลค์ (Bulk density), เปอร์เซ็นต์การดูดซึมน้ำ และเปอร์เซ็นต์เอพพาเรนท์โพโรซิติตี ทำการวัดตามวิธีของ ASTM Designation : C373-88 (Reapproved 1994) โดยนำชิ้นงานไปต้มในน้ำกลั่นให้เดือดเป็นเวลา 5 ชั่วโมง โดยให้น้ำท่วมชิ้นงานตลอดเวลา แลชิ้นงานทิ้งไว้ 24 ชั่วโมง แล้วนำไปชั่งน้ำหนักในน้ำ (Suspended weight) และชั่งน้ำหนักเปียก (Saturated weight) นำมาหาค่าสมบัติต่าง ๆ ตามสูตร

$$\% \text{ เอพพาเรนท์โพโรซิติตี} = [(M - D) / V] \times 100$$

$$\% \text{ การดูดซึมน้ำ} = [(M - D) / D] \times 100$$

$$\text{ความหนาแน่นบัลค์} = D / (M - S)$$

$$\text{เมื่อ } D = \text{น้ำหนักแห้ง (กรัม)}$$

$$S = \text{น้ำหนักในน้ำ (กรัม)}$$

$$M = \text{น้ำหนักเปียก (กรัม)}$$

$$V = \text{ปริมาตร (ลูกบาศก์เซนติเมตร)}$$

3.4.7 การตรวจโครงสร้างจุลภาค

ตรวจโครงสร้างจุลภาคของชิ้นงานที่ผ่านการเผาผนึกแล้ว โดยใช้เครื่อง Scanning Electron Microscope ทำโดยการนำตัวอย่างชิ้นงานที่ได้ไปทำการทาบให้แตกแล้วนำไปติดกับสตั๊ด (Stud) ทองเหลือง อบให้แห้ง จากนั้นนำไปเคลือบด้วยทองโดยวิธี sputtering แล้วนำเข้าเครื่อง

3.4.8 การตรวจสมบัติทางไฟฟ้า

ทำการตรวจสอบค่า ionic conductivity โดยเครื่อง Impedance analyzer โดยใช้ความถี่ที่ 1,000 รอบต่อวินาที ใช้กระแสไฟแบบสลับ (A.C.) [39]

ที่อุณหภูมิ 480-710 °C โดยคำนวณจากสูตร

$$\sigma = L \cdot G / A$$

เมื่อ	σ	=	ค่าความสามารถในการนำไฟฟ้า (conductivity ; $\text{ohm}^{-1} \text{cm.}^{-1}$)
	L	=	ความหนาของชิ้นงาน (เซนติเมตร)
	G	=	ค่าการนำไฟฟ้า (conductance ; siemens, ohm^{-1})
	A	=	พื้นที่หน้าตัดของชิ้นงาน (ตารางเซนติเมตร)

จากนั้นทำการหาค่า activation energy โดยนำค่าความสามารถในการนำไฟฟ้าที่ได้มาวางงานผลแบบกราฟในช่วงอุณหภูมิต่าง ๆ ค่าความชัน (slope) ของกราฟ สามารถนำมาคำนวณหาค่า activation energy ได้จากสมการของ Arrhenius (Arrhenius equation) [40]

$$\sigma T = \sigma_0 \cdot \exp(-E_a / kT)$$

เมื่อ	σ	=	ค่าความสามารถในการนำไฟฟ้า (conductivity ; $\text{ohm}^{-1} \text{cm.}^{-1}$)
	σ_0	=	pre-exponential factor
	E_a	=	activation energy of ionic motion
	k	=	Boltzmann constant ($1.38 \times 10^{-23} \text{ J / K}$)
	T	=	อุณหภูมิสัมบูรณ์ (absolute temperature, K)

โดยทำการเขียนเป็นกราฟระหว่าง $\ln(\sigma \cdot T)$ กับ $1/T$ ความชันของเส้นกราฟที่ได้มีค่าเท่ากับ E_a / k แทนค่าหาค่า activation energy ได้