กระบวนการเผาผนึกแบบเย็นในวัสดุเซรามิกซีเรียมออกไซด์ ผลของอุณหภูมิและเวลาที่มีผลต่อสมบัติทางกายภาพ และสมบัติทางไฟฟ้า

COLD SINTERING PROCESS OF CeO_2: EFFECT OF TEMPERATURE AND TIME ON PHYSICAL AND ELECTRICAL PROPERTIES

พรไพลิน กรุดสุพัฒน์
วิรินทร์ บวรสมสฤษดิ์
สุดาพร สุนทร

โครงงานพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
ปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต (เคมีอุตสาหกรรม)
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
ปีการศึกษา 2560

กระบวนการเผาผนึกแบบเย็นในวัสดุเซรามิกซีเรียมออกไซด์ ผลของอุณหภูมิและเวลาที่มีผลต่อสมบัติทางกายภาพ และสมบัติทางไฟฟ้า

COLD SINTERING PROCESS OF CeO_2: EFFECT OF TEMPERATURE AND TIME ON PHYSICAL AND ELECTRICAL PROPERTIES

พรไพลิน กรุดสุพัฒน์
วิรินทร์ บวรสมสฤษดิ์
สุดาพร สุนทร

โครงงานพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
ปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต (เคมีอุตสาหกรรม)
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
ปีการศึกษา 2560

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้ ... เท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

COLD SINTERING PROCESS OF CeO_2: EFFECT OF TEMPERATURE AND TIME ON PHYSICAL AND ELECTRICAL PROPERTIES

PORNPAILIN KRUDSUPAT
WIRIN BOWONSOMSARIT
SUDAPORN SOONTHORN

A SPECIAL PROJECT SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT OF
THE REQUIREMENT FOR
THE DEGREE OF BACHELOR OF SCIENCE (INDUSTRIAL CHEMISTRY)
DEPARTMENT OF CHEMISTRY, FACULTY OF SCIENCE
KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG
ACADEMIC YEAR 2017

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หัวข้อโครงงานพิเศษ	กระบวนการเผาผนึกแบบเย็นในวัสดุเซรามิกซีเรียมออกไซด์ผลของอุณหภูมิและเวลาที่มีผลต่อสมบัติทางกายภาพ และสมบัติทางไฟฟ้า Cold sintering process of CeO_2: Effect of temperature and time on Physical and Electrical properties
ชื่อนักศึกษา	นางสาว พรไพลิน กรุดสุพัฒน์ รหัสนักศึกษา 57050466 นางสาว วิรินทร์ บวรสมสฤษดิ์ รหัสนักศึกษา 57050507 นางสาว สุดาพร สุนทร รหัสนักศึกษา 57050535
ปริญญา	วิทยาศาสตรบัณฑิต (เคมีอุตสาหกรรม)
ภาควิชา	เคมี
ปีการศึกษา	2560
อาจารย์ที่ปรึกษา	รศ.ดร.นราธิป วิทยากร

คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง (สจล.) อนุมัติให้โครงงานพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต (เคมี-อุตสาหกรรม) ประจำปีการศึกษา 2560

คณะกรรมการสอบ	ลายมือชื่อ
ผศ.ดร.ภิเษก รุ่งโรจน์ชัยพร ประธานกรรมการ	
ผศ.ดร.ปานไพลิน สีหาราช กรรมการ	
รศ.ดร.นราธิป วิทยากร กรรมการและอาจารย์ที่ปรึกษา	

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หัวข้อโครงงานพิเศษ	กระบวนการเผาผนึกแบบเย็นในวัสดุเซรามิกซีเรียมออกไซด์ ผลของอุณหภูมิและเวลาที่มีผลต่อสมบัติทางกายภาพ และสมบัติทางไฟฟ้า
ชื่อนักศึกษา	นางสาว พรไพลิน กรุดสุพัฒน์ รหัสนักศึกษา 57050466 นางสาว วิรินทร์ บวรสมสฤษดิ์ รหัสนักศึกษา 57050507 นางสาว สุดาพร สุนทร รหัสนักศึกษา 57050535
ปริญญา	วิทยาศาสตรบัณฑิต (เคมีอุตสาหกรรม)
ภาควิชา	เคมี
คณะ	วิทยาศาสตร์
มหาวิทยาลัย	สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง (สจล.)
ปีการศึกษา	2560
อาจารย์ที่ปรึกษา	รศ.ดร.นราธิป วิทยากร

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ศึกษากระบวนการเผาผนึกแบบเย็น (Cold Sintering process) ของซีเรียมออกไซด์ (CeO_2) ด้วยการเลือกสารละลายกรดมาโลนิก (Malonic acid) มาละลายผงซีเรียมออกไซด์ โดยนำไปอัดขึ้นรูปภายใต้ความดันสูงด้วยแม่พิมพ์ทังสเตนคาร์ไบด์ (Tungsten carbide) ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาระยะเวลาการให้ความดันและอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาผนึกแบบเย็นที่ส่งผลต่อการแน่นตัวของเซรามิกซีเรียมออกไซด์ โดยวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพของชิ้นงานเซรามิก เช่น ความหนาแน่นของชิ้นงาน ด้วยหลักการของอาร์คิมิดิส (Archimedes) การหดตัวของชิ้นงาน และ สัณฐานวิทยาด้วย กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope; SEM) ตรวจวิเคราะห์องค์ประกอบและหมู่ฟังก์ชัน ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-Ray Diffraction; XRD) และเทคนิคฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโคปี (Fourier transform infrared spectroscopy; FTIR) ตรวจวิเคราะห์สมบัติทางแสง และสมบัติทางไฟฟ้าด้วย เทคนิคโฟโต้ลูมิเนสเซ้นส์สเปกโตรมิเตอร์ (Photoluminescence spectrometer; PL) และสมบัติการนำไฟฟ้า ในงานวิจัยนี้พบว่า สภาวะที่ใช้ในกระบวนการเผาผนึกแบบเย็นไม่ส่งผลต่อความหนาแน่นอย่างมีนัยสำคัญ โดยชิ้นงานหลังผ่านกระบวนการเผาผนึกแบบเย็นยังไม่เกิดการแน่นตัวสูงที่สุด โครงสร้างทางจุลภาคของชิ้นงานหลังผ่านกระบวนการเผาผนึกแบบเย็นมีลักษณะเป็นกลุ่มก้อนอย่างไม่สม่ำเสมอ ยังไม่มีการเกิดเกรนและขอบเกรนขึ้นอย่างชัดเจน จึงนำชิ้นงานที่ได้มาปรับปรุงด้วยเทคนิคการเผาผนึกแบบสองขั้นตอน (Two-step sintering) เพื่อที่จะเพิ่มการแน่นตัว โดยความหนาแน่นของชิ้นงานหลังจากนำมาปรับปรุงด้วยเทคนิคการเผาผนึกแบบสองขั้นตอนเพิ่มขึ้นอย่างมีนัยสำคัญ มีโครงสร้างทางจุลภาคที่เป็นเนื้อเดียวกัน แต่ยังพบรูพรุนเพียงเล็กน้อย ดังนั้นจึงต้องใช้เทคนิคเผาผนึกแบบสองขั้นตอนร่วมกันกับการเผาผนึกแบบเย็นเพื่อปรับปรุงทำให้เกิดการแน่นตัวอย่างสมบูรณ์ และช่วยให้ชิ้นงานมีประสิทธิภาพที่ดีขึ้น

คำสำคัญ : การเผาผนึกแบบเย็น, ซีเรียมออกไซด์, การเผาผนึกแบบสองขั้นตอน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Title	Cold sintering process of CeO_2: Effect of temperature and time on Physical and Electrical properties
Students	Miss Pornpailin Krudsupat Student ID 57050466
	Miss Wirin Bowonsomsarit Student ID 57050507
	Miss Sudaporn Soonthorn Student ID 57050535
Degree	Bachelor of Science (Industrial Chemistry)
Department	Chemistry
Faculty	Science
University	King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang (KMITL)
Academic Year	2017
Advisor	Assoc. Prof. Naratip Vittayakorn

Abstract

The Cold Sintering Process (CSP) of CeO_2 was investigated in this work. The malonic acid was selected to dissolve CeO_2 powder. The CSP was carried in Tungsten carbide die under high pressure. Effect of reaction time and temperature on the densification of CeO_2 ceramic was studied in this work. Physical properties such as density and shrinkage and morphology of the ceramics have been considered. Physical properties, optical, structure, functional group and electrical properties were characterized by Archimedes's principle, Scanning electron microscope; SEM, X-ray diffraction; XRD, Fourier transform infrared spectroscopy; FTIR, Photoluminescence spectrometer; PL, and electrical conductivity measurement. The relationship between CPS conditions and density of the ceramics were not clearly seemed in this work. Fully dense CeO_2 ceramics were not observed after CSP. The microstructure of the ceramic obtained by CSP consists of agglomerated irregular particles. The formation of grains and grain boundaries were not clearly presented in this process. To improve the densification, two-step sintering process was applied to the cold sintered ceramics. The ceramic density improved significantly after two-step sintering, nearly pore-free and homogeneous microstructure were observed. The combination of CSP and two-step sintering in ceramic fabrication effectively accelerated the densification and resulted in the enhancement of ceramics performance.

Keywords : Cold sintering process , Cerium oxide , Two-step sintering process

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กิตติกรรมประกาศ

โครงงานพิเศษเล่มนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี โดยได้รับความอนุเคราะห์จากบุคคลและหน่วยงานต่าง ๆ ซึ่งผู้วิจัยต้องขอขอบคุณไว้ ณ ที่นี้

รศ.ดร.นราธิป วิทยากร ที่ได้มอบหมายงานนี้ให้แก่กลุ่มของข้าพเจ้า และให้เกียรติเป็นอาจารย์ที่ปรึกษาโครงงานพิเศษ เป็นผู้ให้ความรู้ สอนทักษะต่าง ๆ ในการทำงาน จึงขอขอบคุณเป็นอย่างสูง ณ ที่นี้ด้วย

ผศ.ดร.ภิเษก รุ่งโรจน์ชัยพร และ ผศ.ดร.ปานไพลิน สีหาราช ที่เป็นคณะกรรมการในการสอบและตรวจทานแก้ไขโครงงานพิเศษฉบับนี้ให้สำเร็จไปได้ด้วยดี

เหล่าคณาจารย์ภาควิชาเคมีทุกท่านที่ไม่ได้กล่าวถึงในที่นี้ ที่ช่วยประสิทธิ์ประสาทวิชาและประสบการณ์ให้แก่กลุ่มของข้าพเจ้าโดยตลอดมา

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ที่ได้ให้การสนับสนุน ทั้งทางด้านทุนวิจัย สารเคมี อุปกรณ์ และเครื่องมือต่าง ๆ อีกทั้งยังอำนวยความสะดวกตลอดระยะเวลาการทำงานวิจัยครั้งนี้

ขอบคุณพี่ ๆ นักศึกษาปริญญาโทและปริญญาเอกภาคเคมีทุกคน ที่ได้คอยให้คำแนะนำและให้คำปรึกษาเกี่ยวกับงานวิจัยในครั้งนี้ จนทำให้งานวิจัยสำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

ขอกราบขอบพระคุณ คุณพ่อ คุณแม่ และทุกคนในครอบครัวที่ให้โอกาสในการศึกษาและการเรียนรู้ อีกทั้งยังคอยเป็นกำลังใจให้สามารถผ่านไปได้ด้วยดี

พรไพลิน กรุดสุพัฒน์
วิรินทร์ บวรสมสฤษดิ์
สุดาพร สุนทร

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อ ..... ก
Abstract ..... ข
กิตติกรรมประกาศ ..... ค
สารบัญ ..... ง
สารบัญตาราง ..... ช
สารบัญรูป ..... ซ
สัญลักษณ์ ..... ฏ
บทที่ 1 บทนำ 1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของโครงงาน 1
1.2 วัตถุประสงค์ของโครงงาน 2
1.3 ขอบเขตของโครงงาน 2
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ 3
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง 4
2.1 กระบวนการเผาผนึก (Sintering process) 5
2.1.1 การโตของเกรน (Grain growth) 6
2.1.2 การเผาผนึกในเฟสของเหลว (Liquid phase sintering) 7
2.1.3 ขั้นในการเผาผนึก (Stage of sintering) 8
2.1.4 ช่วงอุณหภูมิการเผาผนึก (Temperature zone in sintering process) 10
2.1.5 การเผาผนึกประเภทอื่น ๆ 11
2.2 กลไกพื้นฐานของกระบวนการเผาผนึกแบบเย็น 17
2.3 กรดมาโลนิก [$CH_2(COOH)_2$] 27
2.4 ซีเรียมออกไซด์ (CeO_2) 27
2.4.1 โครงสร้างของซีเรียมออกไซด์ 28
2.4.2 การนำซีเรียมออกไซด์ไปใช้งาน 28
2.5 การขึ้นรูปเซรามิกด้วยวิธีการอัดแกนเดียว (Uniaxial (die) pressing) 29
2.6 การศึกษาและวิเคราะห์เกี่ยวกับโมเลกุลของซีเรียมออกไซด์ (CeO_2) ด้วยเครื่อง ฟูเรียร์ทรานฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์ (Fourier transform infrared spectroscopy; FT-IR) 31
2.7 การตรวจสอบการเกิดเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-raydiffrac-trometer; XRD) 32
2.8 การตรวจสอบสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด(Scanning electron microscope; SEM) 33
2.9 วิเคราะห์สมบัติทางแสงด้วยเครื่องวัดการวาวแสง – เรืองแสงของวัสดุ (Photoluminescence spectrometer; PL) 34
2.10 วิเคราะห์หาปริมาณธาตุโดยเครื่องมือวิเคราะห์แร่ธาตุระดับความเข้มข้นต่ำ (Inductively coupled plasma-mass spectrometry; ICP-MS) 35

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 3 วิธีการดำเนินงานวิจัย 37
3.1 สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย 37
3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง 37
3.3 การเตรียมสารละลายกรดมาโลนิก (Malonic acid) ความเข้มข้น 1 โมลาร์ 250 มิลลิลิตร 38
3.4 การเตรียมผงซีเรียมออกไซด์ (CeO_2) 38
3.5 การอัดขึ้นรูป 39
3.6 การทดสอบสมบัติต่างๆ 41
3.6.1 การตรวจวิเคราะห์ความสามารถในการละลายซีเรียมออกไซด์ของกรดมาโลกนิก ด้วยเครื่องมือวิเคราะห์แร่ธาตุระดับความเข้มข้นต่ำ (Inductively coupled plasma-mass spectrometry; ICP-MS) 41
3.6.2 การวัดความหนาแน่น 41
3.6.3 การตรวจสอบโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-raydiffrac-trometer; XRD) 41
3.6.4 การตรวจหาหมู่ฟังก์ชันของซีเรียมออกไซด์ (CeO_2) และกรดมาโลนิก ด้วยเครื่องฟูเรียร์ทรานฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์ (Fourier transform infrared spectroscopy; FT-IR) 41
3.6.5 การตรวจสอบสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด(Scanning electron microscope; SEM) 41
3.6.6 วิเคราะห์สมบัติทางแสงด้วยเครื่องวัดการวาวแสง - เรืองแสงของวัสดุ (Photoluminescence spectrometer; PL) 41
3.6.7 การวัดสมบัติการนำไฟฟ้าไฟฟ้าด้วยเครื่องวัดแอลซีอาร์ (LCR meter) 41
บทที่ 4 ผลการวิจัยและการอภิปรายผล 42
4.1 ผลจากการตรวจวิเคราะห์ความสามารถในการละลายซีเรียมออกไซด์ของกรดมาโลนิก ด้วยเครื่องมือวิเคราะห์แร่ธาตุระดับความเข้มข้นต่ำ (Inductively coupled plasma-mass spectrometry; ICP-MS) 42
4.2 การตรวจสอบเอกลักษณ์ของซีเรียมออกไซด์ 43
4.2.1 ลักษณะทางกายภาพและผลจากการวัดความหนาแน่นของซีเรียมออกไซด์ 43
4.2.2 ผลจากการตรวจสอบสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope; SEM) 49
4.2.3 ผลจากการตรวจสอบโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-ray dif-fract-trometer; XRD) 56
4.2.4 ผลจากการตรวจหาหมู่ฟังก์ชันของซีเรียมออกไซด์ (CeO_2) และกรดมาโลนิก ด้วยเครื่องฟูเรียร์ทรานฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์ (Fourier transform infrared spectroscopy; FT-IR) 62
4.2.5 ผลจากการวิเคราะห์สมบัติทางแสงด้วยเครื่องวัดการวาวแสง - เรืองแสงของวัสดุ (Photoluminescence spectrometer; PL) 66
4.2.6 ผลจากการวัดสมบัติการนำไฟฟ้าด้วยเครื่องวัดแอลซีอาร์ (LCR Meter) 68
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ 75

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

5.1 สรุปผลการทดลอง........ 75
5.2 ข้อเสนอแนะ........ 76
เอกสารอ้างอิง........ 77
ภาคผนวก........ 82
ภาคผนวก ก........ 83
ภาคผนวก ข........ 84
ภาคผนวก ค........ 85
ภาคผนวก ง........ 87
ภาคผนวก จ........ 89
ภาคผนวก ฉ........ 90
ภาคผนวก ช........ 91

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญตาราง

หน้า

ตารางที่ 2.1 แสดงรายละเอียดการขนส่งมวลตามแบบต่าง ๆ 6
ตารางที่ 2.2 แสดงสิ่งที่เกิดขึ้นในกระบวนการเผาผนึก 10
ตารางที่ 2.3 วัสดุที่ผ่านการเผาผนึกโดยใช้กระบวนการเผาผนึกเย็น 23
ตารางที่ 4.1 ตารางแสดงปริมาณ CE4+ ที่ละลายได้ในกรดมาโลนิก 42
ตารางที่ 4.2 แสดงค่าการหดตัวของซีเรียมออกไซด์ที่ผ่านการเผาผนึกแบบเย็น 44
ตารางที่ 4.3 แสดงความหนาแน่นสัมพัทธ์ของซีเรียมออกไซด์หลังผ่านการเผาผนึกแบบเย็น 44
ตารางที่ 4.4 แสดงค่าการหดตัวของซีเรียมออกไซด์ที่ผ่านการเผาผนึกแบบเย็นแล้วนำไปเผาผนึกอีกครั้งด้วยเทคนิคที่แตกต่างกัน 47
ตารางที่ 4.5 เปรียบเทียบความหนาแน่นสัมพัทธ์ของซีเรียมออกไซด์ที่ผ่านการเผาผนึกแบบเย็นแล้วนำไปเผาผนึกอีกครั้งด้วยเทคนิคที่แตกต่างกัน 48
ตารางที่ 4.6 แสดงขนาดเกรนเฉลี่ยของซีเรียมออกไซด์ที่ผ่านการเผาผนึกแบบเย็นในสภาวะต่างกันแล้วนำไปเผาผนึกแบบสองขั้นตอน เปรียบเทียบกับการเผาผนึกแบบปกติ 53
ตารางที่ 4.7 แสดงค่าแลตทิซพารามิเตอร์เฉลี่ยของซีเรียมออกไซด์ที่ผ่านการเผาผนึกแบบเย็นที่มีการให้ความดันเป็นเวลาต่างกัน และมีการให้ความร้อนที่อุณหภูมิต่างกัน 60
ตารางที่ 4.8 แสดงค่าขนาดจุลผลึกของซีเรียมออกไซด์ที่ผ่านการเผาผนึกแบบเย็นที่มีการให้ความดันเป็นเวลาต่างกัน และมีการให้ความร้อนที่อุณหภูมิต่างกัน 61
ตารางที่ 4.9 แสดงค่าแลตทิซพารามิเตอร์เฉลี่ยของซีเรียมออกไซด์ที่ผ่านการเผาผนึกแบบเย็นแล้วนำไปเผาผนึกแบบสองขั้นตอน 63
ตารางที่ 4.10 แสดงค่าขนาดจุลผลึกของซีเรียมออกไซด์ที่ผ่านการเผาผนึกแบบเย็นแล้วนำไปเผาผนึกแบบสองขั้นตอน 64
ตารางที่ 4.11 แสดงค่าพลังงานกระตุ้นของตัวอย่าง 5B, F เปรียบเทียบกับค่าพลังงานกระตุ้นของงานวิจัยอื่น ๆ 74

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูป

หน้า

รูปที่ 2.1 แสดงกระบวนการเผาผนึก 5
รูปที่ 2.2 การเกิดกลไกประเภทต่าง ๆ ในกระบวนการเผาผนึก 5
รูปที่ 2.3 แสดงการเกิดคอคอด (ก) ก่อนเกิดคอ (ข) ขณะเกิดคอ (ค) เมื่อเกิดคอแล้ว 6
รูปที่ 2.4 แสดงโครงสร้างจุลภาคของผลึกเชิงซ้อนในสองมิติ โดยถ้าขอบเกรนทั้งหมดที่เข้ามาแนบชิดกันทำมุม 120° ต่อกันทั้งหมด จะทำให้ได้เกรนรูปหกเหลี่ยมที่มีการเคลื่อนย้ายเข้าและออกของอะตอมที่บริเวณขอบเกรนเท่ากัน ลูกศรในรูปจะบอกถึงทิศทางที่ขอบเกรนที่มีการเคลื่อนย้ายที่ 7
รูปที่ 2.5 แสดงกระบวนการที่เกิดขึ้นในการเผาผนึกในเฟสของเหลว 8
รูปที่ 2.6 ตัวอย่างลักษณะทางโครงสร้างจุลภาคของเซรามิกในขั้นของการเผาผนึก (ก) ขั้นต้นของการเผาผนึก (ข) ขั้นกลางของการเผาผนึก (ค) ขั้นสุดท้ายของการเผาผนึก 9
รูปที่ 2.7 แสดงการแบ่งช่วงอุณหภูมิในการเผาผนึกด้วยความสัมพันธ์ระหว่างเวลาที่การเผาผนึกดำเนินไปกับอุณหภูมิ 10
รูปที่ 2.8 แผนผังของระบบขึ้นรูปชิ้นงานด้วยการเผาผนึกแบบสปาร์กพลาสมา 11
รูปที่ 2.9 แสดงโครงสร้างพื้นผิวที่แตกหักของอิตเทรียออกไซด์ หลังการเผาผนึกแบบสปาร์ก-พลาสมา ที่อุณหภูมิ 1400 °C และมีการให้ความดัน 100 MPa ใช้เวลา 5นาที บริเวณลูกศรแสดงตำแหน่งของรูพรุน ในโครงสร้าง 12
รูปที่ 2.10 แสดงโครงสร้างทางจุลภาค ของอะลูมิเนียมออกไซด์ หลังการเผาผนึกแบบสปาร์ก-พลาสมา ที่อุณหภูมิ 1200 °C และมีการให้ความดัน 150 MPa ใช้เวลา 3 นาที 12
รูปที่ 2.11 แผนผังของระบบขึ้นรูปชิ้นงานด้วยการเผาผนึกแบบไมโครเวฟ 13
รูปที่ 2.12 แสดงโครงสร้างพื้นผิวที่แตกหักของอินเดียมตินออกไซด์ ที่มีการเจือซิงค์ออกไซด์ ปริมาณ 16.7 wt.% ที่ผ่านการเผาผนึกแบบไมโครเวฟที่อุณหภูมิ 1358 °C ใช้เวลา 25นาที 14
รูปที่ 2.13 แสดงโครงสร้างทางจุลภาคของแบเรียมไททาเนต (a) ผ่านการเผาผนึกแบบไมโครเวฟที่อุณหภูมิ 1150 °C เป็นเวลา 20 นาที (b) ผ่านการเผาผนึกแบบดั้งเดิมที่อุณหภูมิ 1250 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง (c-f) ผ่านการเผาผนึกแบบไมโครเวฟที่อุณหภูมิ 1200 °C เป็นเวลา 1, 2, 4 และ 8 ชั่วโมง ตามลำดับ 14
รูปที่ 2.14 ระบบของการอัดด้วยความดันทุกทิศทางแบบร้อน 15
รูปที่ 2.15 แสดงความแตกต่างของการเผาผนึกแบบสองขั้นตอนทั้งสองแบบ (ก) แบบที่ขั้นแรกของการเผาผนึกมีอุณหภูมิการเผาผนึกที่สูงกว่า และ (ข) แบบที่ขั้นแรกของการเผาผนึกมีอุณหภูมิการเผาผนึกที่ต่ำกว่า 16
รูปที่ 2.16 แสดงการเกิดการแน่นตัวของเซรามิกด้วยการโตของเกรน เปรียบเทียบกับระหว่างการเผาผนึกแบบดั้งเดิม และการเผาผนึกแบบสองขั้นตอน 17
รูปที่ 2.17 แผนผังพลังงานอิสระกิบส์ (Gibbs free energy) ในระบบองค์ประกอบเดียว 18
รูปที่ 2.18 สรุปขั้นตอนการทำงานของกระบวนการเผาผนึกแบบเย็น 19
รูปที่ 2.19 โครงสร้างจุลภาคและกลไกของกระบวนการเผาผนึกแบบเย็น 20
รูปที่ 2.20 พลังงานอิสระในกระบวนการเผาผนึกแบบเย็น และแบบดั้งเดิม 22

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

รูปที่ 2.21 (ก) แสดงความสัมพันธ์ของความหนาแน่นของ NaCl ต่อเวลาที่เปลี่ยนไปเมื่อถูกเผาผนึกในบรรยากาศ (25 °C) ที่มีความชื้นสัมพัทธ์ 75 % และ 85 % (ข) แสดงความสัมพันธ์ของความหนาแน่นของ NaCl ต่อเวลาที่เปลี่ยนไปที่อุณหภูมิการเผาผนึกที่ 600 °C และ 700 °C 24
รูปที่ 2.22 (ก),(ข) โครงสร้างจุลภาค NaCl ความหนาแน่น 90 % ที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิห้องในบรรยากาศที่มีความชื้นสัมพัทธ์ 75 % และ 85 % ตามลำดับ (ค),(ง) โครงสร้างจุลภาค NaCl ที่ผ่านการเผาผนึกด้วยความร้อนที่อุณหภูมิ 600 °C และ 700 °C ตามลำดับ 25
รูปที่ 2.23 วิวัฒนาการความหนาแน่นของ KH_2PO_4 ที่เผาผนึกที่อุณหภูมิ 120 °C ภายใต้ความดัน 350 MPa 25
รูปที่ 2.24 โครงสร้างจุลภาคของ KH_2PO_4 ที่เผาผนึกที่อุณหภูมิ 120 °C ภายใต้ความดัน 350 MPa เป็นเวลา 30 นาที..................... 26
รูปที่ 2.25 วิวัฒนาการความหนาแน่นของ $BaTiO_3$ ต่อเวลาที่เปลี่ยนไปเมื่อถูกเผาผนึกที่อุณหภูมิ 180 °C..................... 26
รูปที่ 2.26 สูตรโครงสร้างของกรดมาโลนิก 27
รูปที่ 2.27 โครงสร้างผลึกฟลูออไรต์ของซีเรียมออกไซด์ 28
รูปที่ 2.28 การขึ้นรูปเซรามิกด้วยเครื่องอัดแกนเดียว 30
รูปที่ 2.29 การกระจายความเค้นในผงอัดแน่นภายใต้แรงกดในแกนเดียว ตามแบบจำลองของ Janssen-Walker ความเครียดจะลดลงอย่างมากจากขอบของภาชนะบรรจุ และมีค่าน้อยที่สุดที่เส้นศูนย์กลาง..................... 31
รูปที่ 2.30 หลักการของ FT-IR ในรูป FFT Computer..................... 32
รูปที่ 2.31 การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ในผลึก 33
รูปที่ 2.32 ส่วนประกอบและการทำงานของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด..................... 34
รูปที่ 2.33 กระบวนการวิเคราะห์ด้วยเครื่องมือวิเคราะห์แร่ธาตุระดับความเข้มข้นต่ำ (Inductively coupled plasma-mass spectrometry; ICP-MS)..................... 36
รูปที่ 3.1 (ก) การละลายผงมาโลนิกในบีกเกอร์ (ข) การปรับปริมาตรด้วยขวดปรับปริมาตรขนาด 250 ml..................... 38
รูปที่ 3.2 (ก) การชั่งผงซีเรียมออกไซด์ (ข) เทผงซีเรียมออกไซด์ลงโกร่งบดสาร (ค) หยดน้ำกลั่น หรือกรดมาโลนิก (ง) บดสารให้เข้ากัน 39
รูปที่ 3.3 (ก) ส่วนประกอบของแม่พิมพ์ (ข) และ (ค) การประกอบฐานแม่พิมพ์ (ง) และ (จ) การบรรจุสารลงแม่พิมพ์ (ฉ) และ (ช) การประกอบแม่พิมพ์ให้สมบูรณ์ 40
รูปที่ 3.4 (ก) การใส่ฮีตเตอร์ (ข) การอัดด้วยเครื่องอัดความดัน (ค) ความดันที่ใช้ 40
รูปที่ 4.1 แสดงลักษณะทางกายภาพของซีเรียมออกไซด์ที่ผ่านการอัดขึ้นรูปแบบปกติ (CeO_2 before CSP) เปรียบเทียบกับ ซีเรียมออกไซด์ที่ผ่านการเผาผนึกแบบเย็น (CSP)..................... 43
รูปที่ 4.2 แสดงลักษณะทางกายภาพของซีเรียมออกไซด์ที่ผ่านการอัดขึ้นรูปแบบปกติ(CeO_2 before CSP) ซีเรียมออกไซด์ที่ผ่านการเผาผนึกแบบเย็น(CSP) ซีเรียมออกไซด์ที่ผ่านการเผาผนึกแบบเย็นแล้วนำไปเผาผนึกแบบปกติ (CSP cal 1100 °C) ซีเรียมออกไซด์ที่ผ่านการเผาผนึกแบบเย็นแล้วนำไปเผาผนึกแบบสองขั้นตอน (CSP cal 2steps) ซีเรียมออกไซด์ที่ผ่านการเผาผนึกแบบปกติที่ 1500°C (CeO_2 cal 1500 °C)..................... 46

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

รูปที่ 4.3 กราฟแสดงความหนาแน่นสัมพัทธ์ของชิ้นงานที่ได้จากการการเผาผนึกแบบเย็นร่วมกับการเผาผนึกแบบปกติที่อุณหภูมิต่าง ๆ เปรียบเทียบกับความหนาแน่นสัมพัทธ์ของชิ้นงานที่ได้จากการการเผาผนึกแบบเย็นร่วมกับการเผาผนึกแบบสองขั้นตอนที่อุณหภูมิ 1400 °C แล้วลดลงมาที่อุณหภูมิ 1100 °C 49
รูปที่ 4.4 ภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดแสดงสัณฐานวิทยาบริเวณพื้นผิวของซีเรียมออกไซด์ที่ผ่านกระบวนการเผาผนึกแบบเย็นที่มีการให้ความดันเป็นเวลา 24 ชั่วโมง และมีการให้ความร้อนที่อุณหภูมิต่างกัน (1A-S) 120 °C (2A-S) 150 °C และ (3A-S) 180 °C เปรียบเทียบกับซีเรียมออกไซด์ที่ผ่านการเผาผนึกแบบเย็นที่สภาวะเดียวกัน (1B-S) 120 °C (2B-S) 150 °C และ (3B-S) 180 °C แล้วนำไปเผาผนึกแบบสองขั้นตอน........ 50
รูปที่ 4.5 ภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด แสดงสัณฐานวิทยาบริเวณพื้นผิวของซีเรียมออกไซด์ที่ผ่านการเผาผนึกแบบเย็นที่มีการให้ความดันเป็นเวลา 60 ชั่วโมงและมีการให้ความร้อนที่อุณหภูมิต่างกัน (4A-S) 120 °C (5A-S) 150 °C และ (6A-S) 180 °C เปรียบเทียบกับซี -เรียมออกไซด์ที่ผ่านการเผาผนึกแบบเย็นที่สภาวะเดียวกัน (4B-S) 120 °C (5B-S) 150 °C และ (6B-S) 180 °C แล้วนำไปเผาผนึกแบบสองขั้นตอน........ 51
รูปที่ 4.6 ภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดแสดงสัณฐานวิทยาบริเวณภาคตัดขวางของซีเรียมออกไซด์ที่ผ่านการเผาผนึกแบบเย็นที่มีการให้ความดันเป็นเวลา 24 ชั่วโมง และมีการให้ความร้อนที่อุณหภูมิต่างกัน (1A-C) 120 °C (2A-C) 150 °C และ (3A-C) 180 °C เปรียบเทียบกับซีเรียมออกไซด์ที่ผ่านการเผาผนึกแบบเย็นที่สภาวะเดียวกัน (1B-C) 120 °C (2B-C) 150 °C และ (3B-C) 180 °C แล้วนำไปเผาผนึกแบบสองขั้นตอน 53
รูปที่ 4.7 ภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดแสดงสัณฐานวิทยาบริเวณภาคตัดขวางของซีเรียมออกไซด์ที่ผ่านการเผาผนึกแบบเย็นที่มีการให้ความดันเป็นเวลา 60 ชั่วโมง และมีการให้ความร้อนที่อุณหภูมิต่างกัน (4A-C) 120 °C (5A-C) 150 °C และ (6A-C) 180 °C เปรียบเทียบกับซีเรียมออกไซด์ที่ผ่านการเผาผนึกแบบเย็นที่สภาวะเดียวกัน (4B-C) 120 °C (5B-C) 150 °C และ (6B-C) 180 °C แล้วนำไปเผาผนึกแบบสองขั้นตอน 54
รูปที่ 4.8 ภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดแสดงสัณฐานวิทยาบริเวณพื้นผิว (ซ้าย) และภาคตัดขวาง(ขวา) ของซีเรียมออกไซด์ที่ผ่านการเผาผนึกแบบปกติที่ 1500 °C รูป (F-S),(F-C) ซีเรียมออกไซด์ที่ผ่านการเผาผนึกแบบสองขั้นตอน รูป (E-S),(E-C) และ ซีเรียมออกไซด์ที่ผ่านการเผาผนึกแบบเย็นที่มีการให้ความดันเป็นเวลา 60 ชั่วโมง และมีการให้ความร้อนที่อุณหูมิ 150 °C แล้วนำไปเผาผนึกแบบสองขั้นตอน รูป (5B-S),(5B-C) 55
รูปที่ 4.9 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของซีเรียมออกไซด์ที่ผ่านการเผาผนึกแบบเย็นที่มีการให้ความดันเป็นเวลาต่างกัน และมีการให้ความร้อนที่อุณหภูมิต่างกัน 57
รูปที่ 4.10 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของซีเรียมออกไซด์ที่ผ่านการเผาผนึกแบบเย็นแล้วนำไปเผาผนึกแบบสองขั้นตอน 60
รูปที่ 4.11 ผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่องฟูเรียทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ของซีเรียมออกไซด์ที่ผ่านการเผาผนึกแบบเย็น กรดมาโลนิก และซีเรียมออกไซด์บริสุทธิ์........ 64
รูปที่ 4.12 ผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่องฟูเรียทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ของซีเรียมออก-ไซด์ที่ผ่านการเผาผนึกแบบเย็นแล้วนำไปเผาผนึกแบบสองขั้นตอน กรดมาโลนิก และซีเรียมออกไซด์บริสุทธิ์........ 65

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

รูปที่ 4.13 แสดงสเปกตรัมการคายแสงของซีเรียมออกไซด์ที่ผ่านการเผาผนึกแบบเย็น ซึ่งมีการให้ความดันเป็นเวลาที่ต่างกัน และมีการให้ความร้อนที่อุณหภูมิต่างกัน 67
รูปที่ 4.14 แสดงสเปกตรัมการคายแสงของซีเรียมออกไซด์ที่ผ่านการเผาผนึกแบบเย็น และซีเรียม-ออกไซด์ที่ผ่านการเผาผนึกแบบเย็นแล้วนำไปเผาผนึกแบบสองขั้นตอน 68
รูปที่ 4.15 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างอิเมจินนารีอิมพีแดนซ์ (Imaginary Z) และเรียลอิมพี-แดนซ์ (Real Z) ของซีเรียมออกไซด์ที่ผ่านการเผาผนึกแบบเย็นที่มีการให้ความดันเป็นเวลา 60 ชั่ว-โมง และมีการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 150 °C แล้วนำไปเผาผนึกแบบสองขั้นตอน (ตัวอย่าง 5B) 69
รูปที่ 4.16 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างอิเมจินนารีอิมพีแดนซ์ (Imaginary Z) และเรียลอิมพี - แดนซ์ (Real Z) ของซีเรียมออกไซด์ที่ผ่านการเผาผนึกแบบปกติที่ 1500 °C (ตัวอย่าง F)... 71
รูปที่ 4.17 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง ln(σ) และ 1/T ของซีเรียมออกไซด์ที่ผ่านการเผาผนึกแบบเย็นที่มีการให้ความดันเป็นเวลา 60 ชั่วโมงและมีการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 150 °C แล้วนำไปเผาผนึกแบบสองขั้นตอน (ตัวอย่าง 5B) 72
รูปที่ 4.18 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง ln(σ) และ 1/T ของซีเรียมออกไซด์ที่ผ่านการเผาผนึกแบบปกติ (ตัวอย่าง F) 73

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สัญลักษณ์

ชื่อตัวอย่าง	สภาวะของตัวอย่าง
A	เผาผนึกแบบเย็นที่สภาวะต่างๆ
1A	24 ชั่วโมง/120 °C
2A	24 ชั่วโมง/150 °C
3A	24 ชั่วโมง/180 °C
4A	60 ชั่วโมง/120 °C
5A	60 ชั่วโมง/150 °C
6A	60 ชั่วโมง/180 °C
B	เผาผนึกแบบเย็นที่สภาวะต่างๆร่วมกับการเผาผนึกแบบสองขั้นตอนที่อุณหภูมิ 1400 °C แล้วลดลงมาที่อุณหภูมิ 1100 °C
1B	24 ชั่วโมง/120 °C
2B	24 ชั่วโมง/150 °C
3B	24 ชั่วโมง/180 °C
4B	60 ชั่วโมง/120 °C
5B	60 ชั่วโมง/150 °C
6B	60 ชั่วโมง/180 °C
C	ซีเรียมออกไซด์ที่อัดขึ้นรูปปกติ
D	ซีเรียมออกไซด์ที่เผาผนึกแบบเย็นร่วมกับการเผาผนึกแบบปกติที่ 1100 °C
E	ซีเรียมออกไซด์ที่เผาผนึกแบบสองขั้นตอนที่ 1400 °C แล้วลงมาที่ 1100 °C
F	ซีเรียมออกไซด์ที่เผาผนึกแบบปกติที่ 1500 °C

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของโครงงาน

ในการขึ้นรูปชิ้นงานเซรามิก จะต้องมีกระบวนการหนึ่งที่สำคัญและขาดไม่ได้ คือกระบวนการเผาผนึก (Sintering) เนื่องจากกระบวนการเผาผนึกเป็นกระบวนการหลังการขึ้นรูปชิ้นงานเซรามิก ไม่ว่าจะเป็นการขึ้นรูปชิ้นงานเซรามิกด้วยวิธีใดก็ตามแล้วนั้น จะต้องผ่านกระบวนเผาผนึกเสมอ เพื่อให้เป็นชิ้นงานเซรามิกที่สมบูรณ์ การเผาผนึกจึงเป็นวิธีการที่จะสามารถเปลี่ยนชิ้นงานจากชิ้นงานดิบ (Green body) ไปเป็นชิ้นงานเซรามิกที่มีรูปร่างคงตัว สามารถนำไปใช้งานได้ กระบวนการเผาผนึกเป็นกระบวนการที่ทำให้อนุภาคของวัสดุเชื่อมเข้าหากัน ทำให้เกิดการแน่นตัวเพื่อเพิ่มความหนาแน่นของวัสดุให้สูงที่สุด ก่อนจะเป็นชิ้นงานเซรามิกในรูปร่างตามต้องการ โดยมีตัวกลางคือพลังงานความร้อนเพื่อให้เกิดการแพร่มวลสาร ในการนำพาอนุภาคของมวลสารให้เคลื่อนชิดติดกัน รวมกันเป็นพหุผลึก (Polycystalline) การจะเกิดการเผาผนึกได้นั้น จะต้องมีการลดพลังงานอิสระ (Free energy) ของระบบลง การเกิดพื้นผิวโค้งเมื่อให้ความดันภายนอกที่เหมาะสมเข้าไป ทำให้เกิดแรงขับเคลื่อน (Driving force) จนเกิดเป็นกระบวนการเผาผนึกขึ้น

เป็นที่ทราบกันดีว่าวัสดุเซรามิกส่วนใหญ่เป็นออกไซด์ที่มีอุณหภูมิหลอมเหลวที่สูง ดังนั้นอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาผนึกจึงจำเป็นต้องสูงตามไปด้วย โดยอุณหภูมิเผาผนึกจะอยู่ที่ประมาณ 50 % - 80 % ของอุณหภูมิหลอมเหลว โดยจะไม่มีการหลอมเหลวเกิดขึ้น แต่จะเกิดการเชื่อมต่อเข้าหากันของอนุภาค และมีการลดรูพรุนลง หรือเกิดการแน่นตัวขึ้น ในวัสดุส่วนใหญ่ที่นำมาขึ้นรูปเป็นเซรามิกมักจะมีอุณหภูมิเผาผนึกอยู่ประมาณ 1000 °C – 3500 °C ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่สูงมาก อีกทั้งใช้เวลาในกระบวนการเผาผนึก ตั้งแต่ 2 ชั่วโมง ไปจนถึง 10 วัน ซึ่งเป็นอีกหนึ่งปัจจัยที่สำคัญในกระบวนการอุณหภูมิที่สูงและการใช้เวลาที่นานนี้แสดงให้เห็นชัดว่าเป็นการใช้พลังงานอย่างสิ้นเปลือง จึงมีงานวิจัยต่าง ๆ ที่ได้ศึกษาและพยายามปรับปรุงกระบวนการเผาผนึกให้มีอุณหภูมิเผาผนึกที่ต่ำลงในหลายทศวรรษที่ผ่านมา ด้วยเทคนิคต่าง ๆ โดยการพยายามที่จะลดอุณหภูมิการเผาผนึกด้วยการเติมสารตัวเติม (Additives) ในเฟสของเหลว เช่น การเติมสารตัวเติม หรือ ฟลักซ์ แต่อย่างไรก็ตาม วิธีเหล่านี้สามารถที่จะลดอุณหภูมิการเผาผนึกจากการเผาผนึกแบบดั้งเดิมได้เพียง 10 - 20 % เท่านั้น [1] นอกจากนั้นยังได้มีการปรับปรุงกระบวนการเผาผนึกให้มีประสิทธิภาพที่ดีขึ้นด้วยเทคนิคต่าง ๆ ด้วยการสามารถควบคุมอุณหภูมิและความดันได้ เช่น การเผาผนึกแบบไมโครเวฟ (Microwave sintering) [2] การเผาผนึกแบบสปาร์กพลาสมา (Spark plasma sintering) [3] เป็นต้น ซึ่งวิธีการที่กล่าวมาข้างต้น ยังจำเป็นต้องใช้อุณหภูมิการเผาผนึกสูงมากกว่า 400 °C เมื่อไม่นานมานี้ ได้มีการนำเสนอกระบวนการเผาผนึกแบบเย็น (Cold sintering process; CSP) ขึ้นมา ด้วยวิธีการที่ไม่ยุ่งยากซับซ้อน โดยได้นำวัสดุโพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟต (KH_2PO_4) มาบดผสมกับน้ำปราศจากไอออน (Deionized water) 7 wt% หลังจากนั้นนำไปอัดขึ้นรูปด้วยการอัดขึ้นรูปแบบทิศทางเดียว (Uniaxial pressing) ภายใต้ความดัน 350 MPa ที่อุณหภูมิ 120 °C เป็นเวลา 1 นาทีถึง 3 ชั่วโมง ชิ้นงานเซรามิกโพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟสที่ได้นั้นมีความหนาแน่นสัมพัทธ์มากกว่า 98 % และได้บดผสมวัสดุโซเดียมไนไตรต์ ($NaNO_2$) กับน้ำปราศจากไอออน 7 wt% แล้วนำไปอัดขึ้นรูปด้วยวิธีการเดียวกัน ชิ้นงานเซรามิกโซเดียมไนไตรต์ที่ได้มีความหนาแน่นสัมพัทธ์เท่ากับ 85 % ซึ่งวิธีที่

เอกสารนี้...เพื่อการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กล่าวมาข้างต้น เป็นวิธีการที่อาศัยการเกิดเฟสของเหลวด้วยการเลือกตัวทำละลายที่เหมาะสม ซึ่งจะทำให้เกิดการตกตะกอนและเกิดการเติบโตของผลึก แล้วเกิดการแน่นตัว ให้ชิ้นงานเซรามิกที่มีความหนาแน่นสูง [4] นอกเหนือไปกว่านั้น ยังมีการศึกษาและพัฒนากระบวนการเผาผนึกแบบเย็นและได้ประสบความสำเร็จในวัสดุหลายชนิด เช่น NaCl $BaTiO_3$ ZnO $K_2Mo_2O_7$ เป็นต้น [5]

โครงงานนี้จึงได้ตระหนักถึงการที่ต้องใช้อุณหภูมิสูงในการขึ้นรูปชิ้นงานเซรามิก ซึ่งเป็นสิ่งที่ทำให้สิ้นเปลืองพลังงาน จึงได้มีการศึกษาและประยุกต์ใช้การเผาผนึกแบบเย็นขึ้นมาในเซรามิก CeO_2 เนื่องจาก CeO_2 เป็นวัสดุที่มีความสำคัญในการนำมาใช้เป็นเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ในรูปของแข็ง (Solid oxide fuel cell; SOFC) และเป็นตัวเร่งในปฏิกิริยา (Catalyst) ซึ่งเซรามิก CeO_2 เป็นวัสดุที่มีอุณหภูมิการเผาผนึกสูงถึง 1650 °C โดยมีจุดประสงค์เพื่อลดอุณหภูมิการเผาผนึกลงจากกระบวนการเผาผนึกแบบดั้งเดิมของเซรามิก CeO_2 และยังคงซึ่งประสิทธิภาพของชิ้นงานเซรามิก CeO_2 ไว้ได้ด้วยกระบวนการที่ไม่ยุ่งยากซับซ้อน โดยอาศัยการเกิดเฟสของเหลวที่อุณหภูมิต่ำ และได้รับแรงดันในขนาด MPa ภายในระยะเวลาอันสั้น และทำให้ได้เซรามิกที่มีความหนาแน่นสูงถึง 80 - 90 % ของทฤษฎี

1.2 วัตถุประสงค์ของโครงงาน

1.2.1 ศึกษากระบวนการเผาผนึกแบบเย็น และประยุกต์ใช้การเผาผนึกแบบเย็นในการช่วยลดอุณหภูมิในการเผาผนึกสำหรับเซรามิก CeO_2

1.2.2 ศึกษาปัจจัยที่เกี่ยวข้องต่อกระบวนการเผาผนึกแบบเย็น เช่น ตัวทำละลาย อุณหภูมิ เวลา และ ความดัน

1.2.3 ศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก CeO_2 ที่เตรียมได้จากกระบวนการเผาผนึกแบบเย็น

1.2.4 ศึกษาสัณฐานวิทยาของเซรามิก CeO_2 ที่เตรียมได้จากกระบวนการเผาผนึกแบบเย็น

1.2.5 ศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างกระบวนการเผาผนึกและสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก CeO_2 ที่เตรียมได้จากกระบวนการเผาผนึกแบบเย็น

1.3 ขอบเขตของโครงงาน

1.3.1 เตรียมเซรามิก CeO_2 ด้วยกระบวนการเผาผนึกแบบเย็นให้มีความหนาแน่นมากกว่า 80 %

1.3.2 ศึกษาตัวทำละลาย 2 ชนิด คือ น้ำ และ กรดมาโลนิก ในกระบวนการเผาผนึกแบบเย็น

1.3.3 ศึกษาการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิที่ใช้ในกระบวนการเผาผนึกแบบเย็น 120, 150 และ 180 °C ที่มีผลต่อการเกิดเฟส สมบัติทางไฟฟ้า ความหนาแน่น และ สัณฐานวิทยาของเซรา-มิก

CeO_2 ที่เตรียมได้จากกระบวนการเผาผนึกแบบเย็น

1.3.4 ศึกษาการเปลี่ยนแปลงระยะเวลาที่ใช้ในกระบวนการเผาผนึกแบบเย็น 24 และ 60 ชั่วโมง ที่มีผลต่อการเกิดเฟส สมบัติทางไฟฟ้า ความหนาแน่น และ สัณฐานวิทยาของเซรามิก CeO_2 ที่เตรียมได้จากกระบวนการเผาผนึกแบบเย็น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

1.3.5 ศึกษาความหนาแน่น การเกิดเฟส สมบัติทางไฟฟ้า และ สัณฐานวิทยา ของเซรามิก CeO_2 ที่เตรียมได้จากกระบวนการเผาผนึกแบบเย็น

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1.4.1 ทราบอิทธิพลของระยะเวลาในการอัดให้ความดันในกระบวนการเผาผนึกแบบเย็นที่มีผลต่อการเผาผนึกของเซรามิก CeO_2

1.4.2 ทราบอิทธิพลของอุณหภูมิที่ให้ในการกำจัดของเหลวที่มีผลต่อกระบวนการเผาผนึกแบบเย็นของเซรามิก CeO_2

1.4.3 สามารถเตรียมเซรามิก CeO_2 ให้มีความหนาแน่นสูง ด้วยกระบวนการเผาผนึกแบบเย็น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

งานวิจัยเกี่ยวกับการเผาผนึก ของวัสดุเซรามิกได้รับความสนใจเป็นอย่างมากในทศวรรษที่ผ่านมาและยังคงเป็นที่นิยม เนื่องจากวัสดุเซรามิกส่วนมากมีอุณหภูมิการหลอมเหลวสูง การเผาผนึกแบบดั้งเดิมจึงทำได้ที่อุณหภูมิสูง ประมาณ 50 – 80 % ของจุดหลอมเหลว สำหรับวัสดุหลายชนิด เช่น ออกไซด์ทั่วไป อุณหภูมิการเผาผนึกจะอยู่ที่ประมาณ 1000 °C และเวลาที่ใช้ในการเผาผนึกอาจนานหลายชั่วโมง ไปจนถึงใช้เวลาหลายวัน แม้ว่าจะมีการพัฒนาเทคนิคใหม่ๆจำนวนมาก แต่กระบวนการเผาผนึกก็ยังคงใช้อุณหภูมิสูง กระบวนการที่อุณหภูมิสูงนี้ใช้พลังงานมาก ดังนั้นการพัฒนาเทคนิคการเผาผนึกในอุณหภูมิต่ำจึงเป็นที่สนใจในการวิจัยทั่วโลกในวงการวิทยาศาสตร์และองค์กรอุตสาหกรรมในช่วงหลายทศวรรษที่ผ่านมา เมื่อไม่นานมานี้ได้มีการคิดค้นวิธีใหม่ คือ การเผาผนึกแบบเย็น เพื่อให้ได้เซรามิกที่มีความหนาแน่นสูงที่อุณหภูมิต่ำกว่า 300 °C เทคนิคดังกล่าวจะกลายเป็นทางเลือกใหม่สำหรับการประหยัดค่าใช้จ่าย และการประหยัดพลังงานในกระบวนการผลิตเซรามิกในอนาคต งานวิจัยนี้จึงมีความสนใจในการศึกษาและประยุกต์ใช้กระบวนการเผาผนึกแบบเย็น

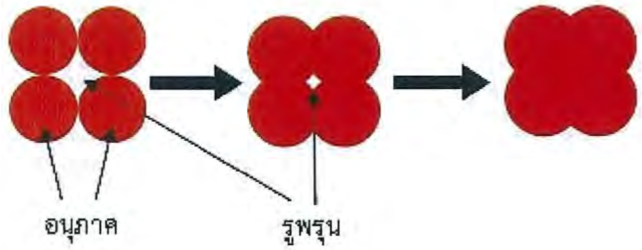
2.1 กระบวนการเผาผนึก (Sintering process)

กระบวนการเผาผนึก คือ กระบวนการทางความร้อนที่เปลี่ยนชิ้นงานจากชิ้นงานดิบที่อัดกันแน่น (Green body) ไปเป็นชิ้นงานเซรามิกที่คงตัว มีความแข็งแรง และสามารถนำไปใช้งานได้ โดยไม่ว่าจะเป็นเซรามิกชนิดไหนก็ตาม ทุกชนิดจะต้องผ่านกระบวนการเผาผนึก ด้วยการทำให้อนุภาคของวัสดุเกิดการเคลื่อนมวล โดยเคลื่อนที่เข้าหากันด้วยการแพร่ แล้วจึงเชื่อมต่อเข้าหากัน ดังรูปที่ 2.1 ทำให้วัสดุเกิดการแน่นตัว และมีความหนาแน่นเพิ่มขึ้น จนได้รูปร่างคงตัวตามที่ต้องการ โดยการแพร่นั้นจะมีตัวกลางที่สำคัญคือพลังงานความร้อน โดยมีอุณหภูมิในการให้ความร้อนสูง แต่ต่ำกว่าจุดหลอมเหลว กระบวนการเผาผนึกจึงมีข้อดีคือ สามารถทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ขั้นสุดท้ายที่ได้มีความหนาแน่นสูง และมีขั้นตอนไม่ซับซ้อนสามารถใช้ผลิตในงานอุตสาหกรรมได้ แต่จะมีข้อเสียในเรื่องของพลังงานที่ใช้ เนื่องจากการเผาผนึกแบบดั้งเดิมใช้อุณหภูมิการเผาที่สูง และใช้เวลานาน จึงทำให้ใช้พลังงานมากไปด้วย

เมื่อวัสดุที่อัดรวมกันแน่นเป็นชิ้นงานดิบได้รับความร้อน อนุภาคภายในจะลดพลังงานอิสระ (Free energy) หรือ พลังงานพื้นผิว (Surface energy) ลง โดยการเกิดเส้นโค้งของพลังงานอิสระบนพื้นผิวและเมื่อให้ความดันเข้าไป ทำให้เกิดการเคลื่อนตัวหรือแรงขับเคลื่อนในวัสดุเซรามิกแบบผลึก การเคลื่อนตัวของมวลสารนั้นจะถูกกำหนดโดย การแพร่ของอะตอม ไอออน หรือประจุชนิดอื่น ๆ การแพร่ของแข็งนั้นเกิดขึ้นได้หลายวิธีที่จะสามารถแสดงกลไกเพื่ออธิบายการแพร่และการเผาผนึกได้ ปกติแล้วการเผาผนึกแบ่งออกได้หลายประเภท ขึ้นอยู่กับระบบ สำหรับวัสดุแบบพหุผลึก จะทำการเผาผนึกโดยให้ความร้อนแก่อนุภาคของสารให้เกิดการรวมตัวกัน จากวัตถุที่เป็นผงอัดแน่นให้กลายเป็นวัตถุที่เป็นก้อน ด้วยอุณหภูมิอยู่ในช่วงประมาณ 50 – 80 % ของอุณหภูมิหลอมเหลวของวัสดุนั้น จึงไม่มีการหลอมของผงเกิดขึ้น แต่จะมีการเคลื่อนรอยต่อเข้าหากัน และมีการลดลงของรูพรุน และในกระบวนการเผาผนึกของวัสดุเซรามิกแบบพหุผลึกนั้นจะอยู่ในประเภทการเผาผนึกในเฟส

เอกสารนี้เป็นของ...ไม่ใช้เพื่อการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ของแข็ง (Solid-state sintering) และในวัสดุที่ใช้สารตัวเติมเป็นเฟสของเหลว จัดอยู่ในประเภทการเผาผนึกในเฟสของเหลว (Liquid phase sintering) ซึ่งเฟสของเหลวนี้จะอยู่ระหว่างอนุภาคหรือเกรน



รูปที่ 2.1 แสดงกระบวนการเผาผนึก [ดัดแปลงจาก [6]]

เนื่องจากกระบวนการเผาผนึก คือ การลดพลังงานอิสระของระบบลง โดยสิ่งที่ทำให้เกิดการลดพลังงานอิสระลงนั้นก็คือ แรงขับเคลื่อน โดยมีแรงขับเคลื่อนที่เป็นไปได้อยู่ 3 อย่าง คือ การเกิดเส้นโค้งกันบนพื้นผิวของอนุภาค การใช้แรงดันเข้าช่วย และการเกิดปฏิกิริยาเคมี

การเผาผนึกของวัสดุพหุผลึกนั้นจะเกิดขึ้นโดยการขนส่งมวลสารตามเส้นทางที่แน่นอน โดยจะแพร่จากจุดที่มีความเข้มข้นสูงกว่าไปยังจุดที่มีความเข้มข้นที่ต่ำกว่า กลไกในการเผาผนึกวัสดุที่เป็นพหุผลึกนั้น จะมีอย่างน้อย 6 กลไกด้วยกัน โดยแต่ละกลไกทั้ง 6 นั้นเกิดจากการที่อนุภาคเกิดการแพร่ในบริเวณพื้นผิวของอนุภาค ดังรูปที่ 2.2 ซึ่งจะเกิดจากความแตกต่างของพลังงานที่อยู่บนพื้นผิวของอนุภาค ดังตารางที่ 2.1 และจะมีการเกิดพันธะซึ่งกันและกันและมีการเชื่อมเข้าหากันเกิดเป็นคอ (Neck) ระหว่างอนุภาค

รูปที่ 2.2 การเกิดกลไกประเภทต่าง ๆ ในกระบวนการเผาผนึก [ดัดแปลงจาก [7]]

ดังนั้นความแข็งแรงของวัสดุแบบผงที่อัดแน่นกันนั้นจะเพิ่มขึ้นเมื่อกระบวนการเผาผนึกดำเนินไป โดยทั้งหมด 6 กลไกนั้น ได้แก่ การแพร่เชิงพื้นผิว (Surface diffusion) การแพร่เชิงแลตทิซ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

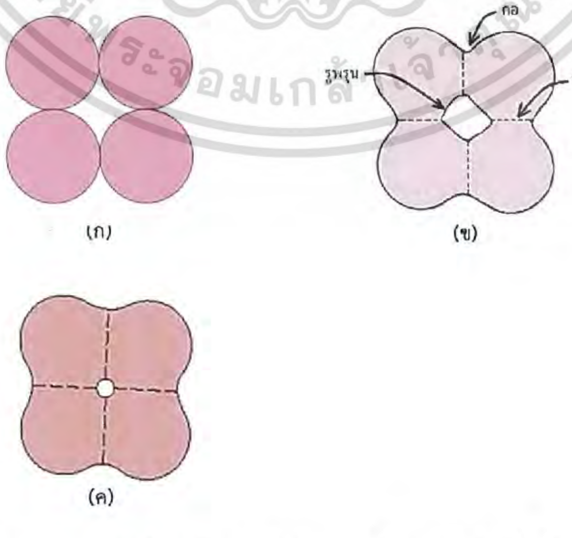
(Lattice diffusion) การระเหยเป็นไอ (Vapor diffusion) การแพร่เชิงขอบเกรน (Grain boundary diffusion) การแพร่เชิงแลตทิซ และ การแพร่เชิงแลตทิซ โดยเฉพาะกลไกการแพร่เชิงขอบเกรน และการแพร่เชิงแลตทิซจะเป็นกลไกที่สำคัญที่สุดในการเกิดการแน่นตัวของวัสดุเซรามิกแบบพหุผลึก การแพร่จากเกรนไปยัง รูพรุนนั้นเป็นตัวที่ทำให้เกิดคอ เช่นเดียวกันกับทำให้เกิดการแน่นตัว

ตารางที่ 2.1 แสดงรายละเอียดการขนส่งมวลตามแบบต่าง ๆ [ดัดแปลงจาก [7]]

หมายเลขกลไก	เส้นทางการขนส่งมวล	จุดเริ่มต้นของมวลสาร	ปลายทางของมวลสาร
1	การแพร่เชิงพื้นผิว	พื้นผิว	คอ
2	การแพร่เชิงแลตทิซ	พื้นผิว	คอ
3	การระเหยเป็นไอ	พื้นผิว	คอ
4	การแพร่เชิงขอบเกรน	ขอบเกรน	คอ
5	การแพร่เชิงแลตทิซ	ขอบเกรน	คอ
6	การแพร่เชิงแลตทิซ	ดิสโลเคชัน	คอ

2.1.1 การโตของเกรน (Grain growth)

สมบัติของวัสดุเซรามิกนั้นขึ้นอยู่กับโครงสร้างทางจุลภาค โดยความสำคัญของแต่ละอย่าง ไม่ว่าจะเป็นขนาดและรูปร่างของเกรน จำนวนรูพรุน ขนาดรูพรุน และการกระจายตัวของรูพรุน ในการเกิดตัวการแน่นตัวของผงแบบพหุผลึกนั้นจะเกิดพร้อมกันกับการเพิ่มขนาดเฉลี่ยทั้งของเกรนและรู-พรุน ในขณะที่จำนวนเกรนและรูพรุนลดลง ในกระบวนการเผาผนึก เมื่อให้พลังงานความร้อนเข้าไปอนุภาคจะเกิดการเคลื่อนมวล โดยการแพร่จากบริเวณพื้นผิวไปยังบริเวณรอยต่อของอนุภาค จนทำให้เข้ามาชิดติดกัน เกิดเป็นคอคอด (Necking) ดังรูปที่ 2.3 และรูพรุนที่มีอยู่จึงลดลง เนื่องจากอนุภาคเกิดการเชื่อมกันปิดรูพรุน



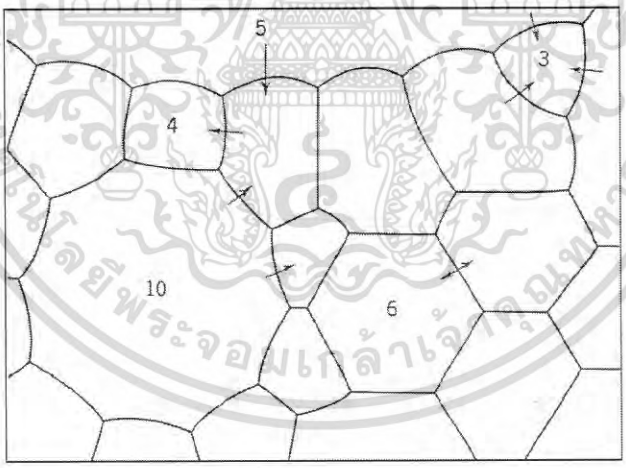
รูปที่ 2.3 แสดงการเกิดคอคอด (ก) ก่อนเกิดคอ (ข) ขณะเกิดคอ (ค) เมื่อเกิดคอแล้ว [ดัดแปลงจาก [8]]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ในการโตของเกรนนั้นจะใช้ในการอธิบายถึงการขยายขนาดของเกรน การโตของเกรนจะเกิดในวัสดุที่มีการแน่นตัวหรือวัสดุที่มีรูพรุนที่อุณหภูมิสูง โดยจะเกิดขึ้นพร้อมกันกับการหายไปของเกรนในบางส่วน ซึ่งเกรนที่หายไปนั้นจะเป็นเกรนที่เล็กกว่า ในวัสดุที่มีรูพรุนจะมีการขยายขนาดของเกรนและรูพรุนในขณะที่จำนวนของเกรนและรูพรุนลดลง เนื่องจากปฏิกิริยาระหว่างเกรนและรูพรุน

การโตของเกรนและขนาดเกรนจะสัมพันธ์กับความหนาแน่นสัมพัทธ์ โดย จะเริ่มจาก เมื่ออนุภาคอยู่รวมกันแบบสุ่ม แล้วมีการให้ความร้อนในกระบวนการเผาผนึกขั้นกลางมีการจำกัดการโตของเกรนโดยรูพรุน เมื่อกระบวนการเผาผนึกดำเนินไปจนความหนาแน่นเพิ่มเป็น 92 % จะทำให้มีการหลุดออกไปของช่องของรูพรุน หรือรูพรุนถูกกำจัดออกไป หลังจากนั้นจะเกิดการโตของเกรนอย่างรวดเร็วในพื้นที่ที่มีความหนาแน่นของอนุภาคเต็มแล้ว ในขณะที่มีการเผาผนึกอย่างต่อเนื่องเมื่อกำจัดรูพรุนสุดท้ายออกไป หลังจากที่รูพรุนสุดท้ายถูกกำจัด จะทำให้เกิดลักษณะของอนุภาคเซรามิกที่มีการแน่นตัวแล้ว

ขนาดของเกรนเฉลี่ยจะเพิ่มขึ้นในระหว่างที่เกรนกำลังโต จำนวนของเกรนทั้งหมดในระบบจึงต้องมีค่าลดลงเพื่อรักษาปริมาตรโดยรวมให้คงเดิม ขอบเกรนที่มีพลังงานเท่ากันและมาชนกันที่บริเวณรอยต่อระหว่างเกรนสามเกรนพอดี จะทำมุม 120° ต่อกัน โดยสามารถใช้รูปที่ 2.4 อธิบายได้ ซึ่งจะเห็นได้ว่า ถ้าขอบเกรนทั้งหมดที่เข้ามาแนบชิดกันนั้นทำมุม 120° ต่อกันทั้งหมด จะได้เกรนรูปหกเหลี่ยม เกรนที่มีจำนวนขอบเกรนมากกว่า 6 ด้าน เมื่อขอบเกรนมีการเคลื่อนย้ายที่ เกรนเหล่านี้จึงขยายตัวออก ขนาดของเกรนจึงโตขึ้น แต่ถ้าหากเกรนที่มีจำนวนขอบเกรนน้อยกว่า 6 ด้าน เมื่อขอบเกรนมีการย้ายที่เข้าหาจุดศูนย์กลางของความโค้ง เกรนเหล่านี้จะหดตัวลงจนกระทั่งหายไป [9]



รูปที่ 2.4 แสดงโครงสร้างจุลภาคของผลึกเชิงซ้อนในสองมิติ โดยถ้าขอบเกรนทั้งหมดที่เข้ามาแนบชิดกันทำมุม 120° ต่อกันทั้งหมด จะทำให้ได้เกรนรูปหกเหลี่ยมที่มีการเคลื่อนย้ายเข้าและออกของอะตอมที่บริเวณขอบเกรนเท่ากัน ลูกศรในรูปจะบอกถึงทิศทางที่ขอบเกรนที่มีการเคลื่อนย้ายที่ [จาก [9]]

2.1.2 การเผาผนึกในเฟสของเหลว (Liquid phase sintering)

เมื่อให้ความร้อนแก่วัสดุเซรามิกแล้ว องค์ประกอบบางส่วนจะเกิดการหลอมละลายกลายเป็นของเหลว (Flux) แล้วแพร่เข้าไปในช่องว่างของวัสดุ ซึ่งการเกิดเฟสของเหลวนี้เป็นส่วนที่มีความสำคัญ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

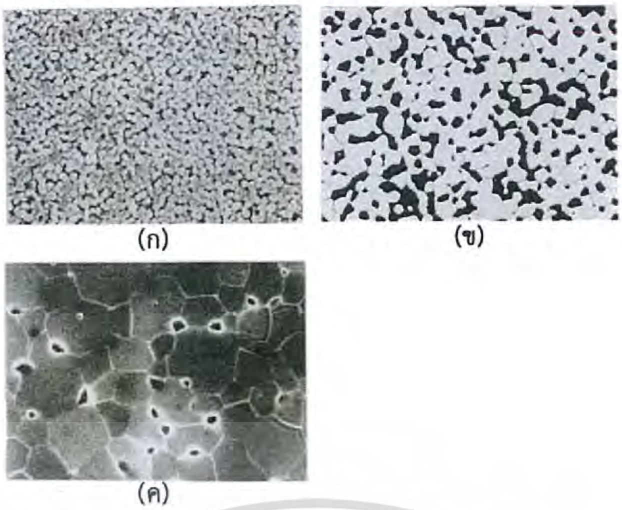
เนื่องจากจะเป็นตัวช่วยในการทำให้อนุภาคหรือมวลสารเคลื่อนที่เข้ามาหากันหรือเชื่อมกัน ปิดรูพรุน เพื่อให้เกิดการแน่นตัว เมื่ออุณหภูมิลดลง ของเหลวคล้ายแก้วจะเกิดการแข็งตัวและช่วยยึดอนุภาคให้เนื้อวัสดุชิดติดกัน จนมีความหนาแน่นสูงที่สุดหรือเกิดการแน่นตัวสูงที่สุด ข้อดีของการเผาผนึกในเฟสของเหลวคือสามารถทำให้กระบวนการเผาผนึกเกิดการแน่นตัวได้เร็วขึ้น และยังสามารถช่วยลดอุณหภูมิในการเผาผนึกได้ ในการเผาผนึกในเฟสของเหลว จะมีทั้งหมด 3 กระบวนการคือ การฟอร์ม-ตัวของของเหลว (Liquid formation) คือการเกิดเฟสของของเหลวในระหว่าง กระบวนการเผา การเรียงตัวใหม่ของอนุภาค (Particle rearrangement) เฟสของเหลวที่เกิดขึ้นในขั้นตอนที่หนึ่งจะช่วยทำหน้าที่เป็นสารหล่อลื่นทำให้อนุภาคสามารถที่จะจัดเรียงตัวใหม่ได้อย่างรวดเร็วขึ้น และกระบวนการ การตกผลึกของสารละลาย (Solution reprecipitation) ดังรูปที่ 2.5

รูปที่ 2.5 แสดงกระบวนการที่เกิดขึ้นในการเผาผนึกในเฟสของเหลว [จาก [10]]

2.1.3 ขั้นในการเผาผนึก (Stage of sintering)

การเผาผนึกแบ่งออกเป็น 3 ขั้นตอน ได้แก่ ขั้นต้น (Initial stage) ขั้นกลาง (Intermediate stage) และขั้นสุดท้าย (Final stage) ซึ่งแต่ในละขั้นนั้นจะมีผลต่อความหนาแน่น และลักษณะทางโครงสร้างจุลภาค ดังรูปที่ 2.6 และจะมีความหนาแน่นเพิ่มขึ้นตามลำดับขั้น เนื่องจากการที่อนุภาคเคลื่อนที่เข้ามาเชื่อมต่อกัน ปัจจัยและสิ่งที่เกิดขึ้นในขั้นของการเผาผนึกสามารถสรุปได้ ดังแสดงในตารางที่ 2.2

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.6 ตัวอย่างลักษณะทางโครงสร้างจุลภาคของเซรามิกในขั้นของการเผาผนึก (ก) ขั้นต้นของการเผาผนึก (ข) ขั้นกลางของการเผาผนึก (ค) ขั้นสุดท้ายของการเผาผนึก [ดัดแปลงจาก [11]]

2.1.3.1 ขั้นต้น (Initial stage)

ในขั้นต้นของการเผาผนึกนี้จะเกิดการเคลื่อนที่ของอนุภาคเข้ามาสัมผัสกันด้วยการแพร่ และยังไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงทางรูปร่าง ส่วนที่แตกต่างออกไปที่อยู่ตรงรอยโค้งของพื้นผิวอนุภาคจะหลุดออกไปในขั้นตอนนี้ จะเริ่มเกิดการโตของคอ หรือ คอคอด เพื่อที่จะสร้างจุดสัมผัสระหว่างอนุภาคที่อยู่ข้างกัน ซึ่งการแพร่เชิงพื้นผิว จึงเป็นกลไกสำคัญในการเคลื่อนที่ของอนุภาค ในช่วงแรกของการเกิดคอ ขั้นตอนนี้จะมีความหนาแน่นเพิ่มขึ้นจาก 60 % ไปจนถึง 65 %

2.1.3.2 ขั้นกลาง (Intermediate stage)

การเกิดการผาผนึกขั้นกลางนี้จะเริ่มเมื่อส่วนที่เป็นคอ มีพื้นที่สัมผัสกันมากขึ้นจากขั้นต้น เพราะมีการชนกันกับอนุภาคข้างเคียง เกิดการโตของคอมากขึ้น รูพรุนต่าง ๆ จะลดลงอย่างชัดเจน จึงเป็นขั้นตอนการเพิ่มความหนาแน่น โดยความหนาแน่นจะเพิ่มจาก 65 % ไปจนถึง 90 %

2.1.3.3 ขั้นสุดท้าย (Final stage)

ในขั้นสุดท้ายของการเผาผนึกจะเกิดขึ้นเมื่อรูพรุนส่วนใหญ่ได้ปิดลงแล้ว ขนาดเกรนโตขึ้น รูพรุนได้หดลงอย่างต่อเนื่องจนปิดตัวลง ซึ่งรูพรุนจะถูกกำจัดออกโดยการแพร่ ความหนาแน่นจะเพิ่มขึ้นจาก 95 % ไปจนถึง 99 %

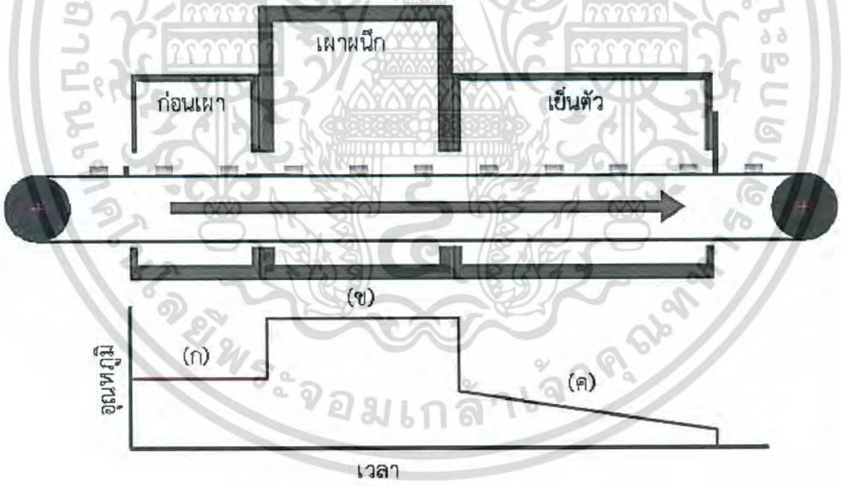
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 2.2 แสดงสิ่งที่เกิดขึ้นในกระบวนการเผาผนึก [ดัดแปลงจาก [7]]

ขั้นในการซินเตอร์	ลักษณะในโครงสร้างจุลภาค	ความหนาแน่นสัมพัทธ์	สิ่งที่เกิดขึ้น
ขั้นต้น	คอของแต่ละอนุภาคเข้ามาสัมผัสกัน	เพิ่มขึ้นจนถึง 65 %	อนุภาคเข้ามาแตะสัมผัสกัน
ขั้นกลาง	มีการลดรูพรุนต่าง ๆ ลง	เพิ่มจาก 65 % - 90 %	เกิดการโตของคอเกรนโตขึ้น รูพรุนลดลง
ขั้นสุดท้าย	เห็นขอบเกรน	มากกว่า 90 %	เกรนโตเต็มที่รูพรุนปิดตัวลง

2.1.4 ช่วงอุณหภูมิการเผาผนึก (Temperature zone in sintering process)

อุณหภูมิในการเผาผนึก แบ่งออกเป็น 3 ช่วง ตามระยะเวลาที่ให้อุณหภูมิ ได้แก่ ช่วงเตรียมการเผาผนึก (Preheat / Pre – sintering zone) ช่วงการเผาผนึก (Sintering zone) และช่วงเย็นตัว ช่วงเย็นตัว (Cooling zone) ดังรูปที่ 2.7 ซึ่งจะส่งผลต่อการทำให้เกิดการแน่นตัวของเซรามิก



รูปที่ 2.7 แสดงการแบ่งช่วงอุณหภูมิในการเผาผนึกด้วยความสัมพันธ์ระหว่างเวลาที่การเผาผนึกดำเนินไปกับอุณหภูมิ [ดัดแปลงจาก [12]]

2.1.4.1 ช่วงเตรียมการเผาผนึก (Preheat / Pre – sintering zone)

เนื่องจากในการขึ้นรูปเซรามิกมักจะมีการเติมสารตัวเติม หรือสารหล่อลื่นเข้าไป ดังนั้นช่วงเตรียมการเผาผนึก จะเป็นช่วงที่เกิดการกำจัดสารตัวเติม สารหล่อลื่นต่าง ๆ และสารอินทรีย์อื่น ๆ ซึ่งปะปนอยู่ออกไปทั้งหมด เกิดการแยกสลายทางองค์ประกอบ และมีการออกซิเดชันของโลหะทรานซิชันหากอยู่ในชิ้นงาน อุณหภูมิในเตาเผาของช่วงนี้จะมีการเพิ่มขึ้นอย่างช้า ๆ ซึ่งอุณหภูมิจะอยู่ในช่วงมากกว่า $\frac{1}{2}$ แต่น้อยกว่า $\frac{2}{3}$ ของจุดหลอมเหลว

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.1.4.2 ช่วงการเผาผนึก (Sintering zone)

เมื่อกำจัดเฟสของเหลวออกไปในช่วงเตรียมการเผาผนึกแล้ว ชิ้นงานเซรามิกจะเข้าสู่ช่วงการเผาผนึกซึ่งเป็นช่วงสำคัญที่ทำให้เกิดกระบวนการแน่นตัวของเซรามิก เนื่องจากอนุภาคมีการเคลื่อนเข้าหากันด้วยการแพร่ แล้วเชื่อมต่อเข้าหากัน เป็นช่วงที่มีการลดลงของรูพรุน จะทำให้มีการเปลี่ยนแปลงทางโครงสร้างทางจุลภาค ซึ่งอุณหภูมิในช่วงนี้จะเป็น $\frac{2}{3}$ ของจุดหลอมเหลวขึ้นไป

2.1.4.3 ช่วงเย็นตัว (Cooling zone)

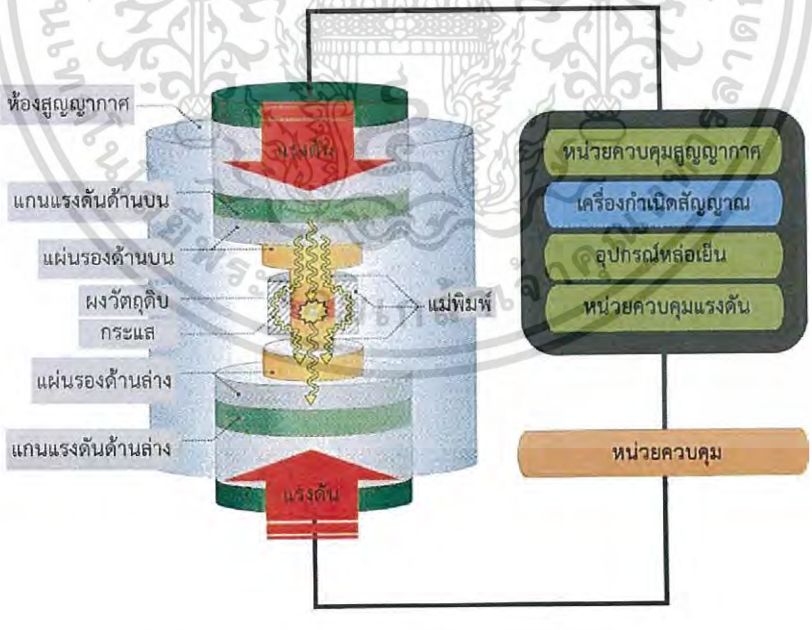
เมื่อเซรามิกเกิดการแน่นตัวเสร็จแล้วจากช่วงการเผาผนึกเรียบร้อยแล้ว อุณหภูมิจะลดลงในช่วงเย็นตัว ซึ่งจะเป็นช่วงที่พยายามคงสภาพเซรามิกไว้ไม่ให้เกิดรอยร้าว และเกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนเฟสในโครงสร้าง หากวัสดุมีการเปลี่ยนเฟสในช่วงที่ลดอุณหภูมิอยู่แล้ววัสดุมีการเปลี่ยนแปลงเฟสอย่างรวดเร็ว จะทำให้เกิดรอยร้าวในชิ้นงานเซรามิกได้

2.1.5 การเผาผนึกประเภทอื่น ๆ

เนื่องจากการเผาผนึกแบบดั้งเดิม เป็นวิธีที่ต้องทำที่อุณหภูมิสูงตั้งแต่ 1000 °C ขึ้นไป และจำเป็นต้องใช้เวลานาน เป็นเหตุให้สิ้นเปลืองพลังงาน จึงได้มีการ พัฒนาวิธีการเผาผนึกแบบใหม่ ๆ ขึ้นมาเพื่อช่วยแก้ปัญหา ดังเช่นการเผาผนึกแต่ละประเภทต่อไปนี้

2.1.5.1 การเผาผนึกแบบสปาร์กพลาสมา (Spark plasma sintering)

การเผาผนึกแบบสปาร์กพลาสมา คือ การใช้กระแสไฟฟ้าเป็นแหล่งสร้างความร้อนในชิ้นงานพร้อมกับมีระบบการให้ความดันร่วมด้วย ดังแสดงแผนผังในรูปที่ 2.8



รูปที่ 2.8 แผนผังของระบบขึ้นรูปชิ้นงานด้วยการเผาผนึกแบบสปาร์กพลาสมา [ดัดแปลงจาก [13]]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หลักการทำงานของเครื่องสปาร์กพลาสมา คือ เมื่อบรรจุผงวัสดุที่ต้องการขึ้นรูปลงในเบ้าแกรไฟต์ ระบบจ่ายไฟฟ้ากระแสตรงจะให้กระแสไฟฟ้าตรงแบบเป็นจังหวะ (Direct current pulse) ผ่านเข้าไปในชิ้นงานเพื่อทำให้เกิดความร้อนขึ้นอย่างรวดเร็วพร้อมกับที่ระบบให้แรงอัดความดันจะอัดแรงดันผ่านแกนแกรไฟต์ไปยังชิ้นงานจึงทำให้ชิ้นงานที่ได้มีความหนาแน่นสูงในเวลาอันรวดเร็วโดยใช้อุณหภูมิต่ำกว่าปกติ

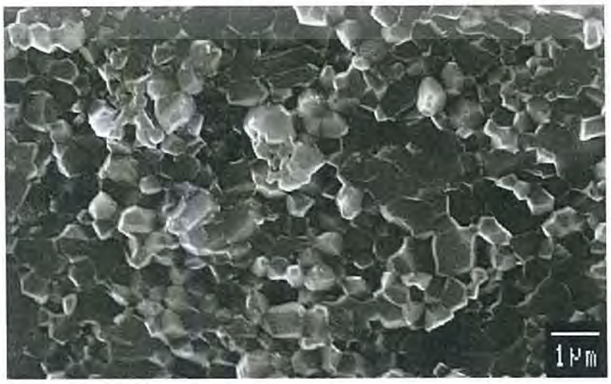
ข้อได้เปรียบกว่าเมื่อเทียบกับการเผาผนึกแบบดั้งเดิม คือ ใช้เวลาในการเผาสั้นมาก (1 - 20 นาทีสำหรับการเผาแต่ละครั้ง) และใช้อุณหภูมิในการเผาต่ำกว่าวิธีเผาผนึกแบบดั้งเดิม 200 – 500 °C นอกจากนี้ยังทำให้วัสดุมีสมบัติที่ดีขึ้นกว่าการเผาด้วยวิธีแบบดั้งเดิมอีกด้วย แต่มีข้อจำกัดในการขึ้นรูปชิ้นงานที่ซับซ้อนและถึงแม้ว่าจะลดอุณหภูมิการเผาได้ แต่ก็ยังไม่มากนัก [14]

ตัวอย่างเซรามิกเผาผนึกด้วยเทคนิคการเผาผนึกแบบสปาร์กพลาสมา

อิตเทรียออกไซด์ (Yttrium oxide) หรือ Y_2O_3 ซึ่งมีอุณหภูมิในเผาผนึกอยู่ที่ ประมาณ 1750 °C [15] แสดงโครงสร้างของอิตเทรียออกไซด์หลังการเผาผนึกแบบสปาร์กพลาสมาดังรูปที่ 2.9

รูปที่ 2.9 แสดงโครงสร้างพื้นผิวที่แตกหักของอิตเทรียออกไซด์ หลังการเผาผนึกแบบสปาร์ก-พลาสมาที่อุณหภูมิ 1400 °C และมีการให้ความดัน 100 MPa ใช้เวลา 5 นาที บริเวณลูกศรแสดงตำแหน่งของรูพรุน ในโครงสร้าง [จาก [16]]

อะลูมิเนียมออกไซด์ (Alumium oxide) หรือ Al_2O_3 มีอุณหภูมิเผาผนึกอยู่ที่ ประมาณ 1800 °C แสดงโครงสร้างหลังการเผาผนึก ดังรูปที่ 2.10

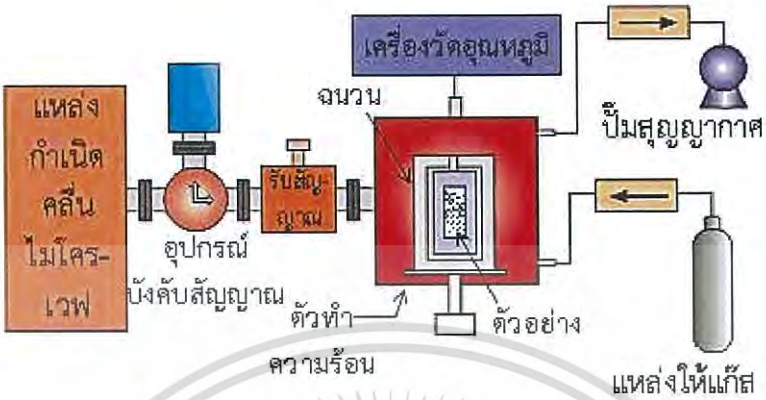


รูปที่ 2.10 แสดงโครงสร้างทางจุลภาคของอะลูมิเนียมออกไซด์ หลังการเผาผนึกแบบสปาร์ก-พลาสมา ที่อุณหภูมิ 1200 °C และมีการให้ความดัน 150 MPa ใช้เวลา 3 นาที [จาก [17]]

ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.1.5.2 การเผาผนึกแบบไมโครเวฟ (Microwave sintering)

การเผาผนึกแบบไมโครเวฟ เป็นการใช้คลื่นไมโครเวฟเป็นแหล่งให้ความร้อนกับชิ้นงาน ดังแสดงแผนผังในรูปที่ 2.11



รูปที่ 2.11 แผนผังของระบบขึ้นรูปชิ้นงานด้วยการเผาผนึกแบบไมโครเวฟ [ดัดแปลงจาก [18]]

คลื่นไมโครเวฟ คือ คลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า (Electromagnetic wave) ที่มีความถี่ระหว่าง 300 MHz - 300 GHz ความยาวคลื่นตั้งแต่ 1 mm ถึง 1 m ซึ่งมีความถี่คลื่นสูงสุดประมาณ 2450 ล้านรอบ/วินาที โดยมีใช้ทางอุตสาหกรรมที่ความถี่ในช่วง 915 – 2450 MHz ส่วนคลื่นความถี่ไมโครเวฟที่เหลือจะสงวนไว้ใช้ในการวิจัยและงานอื่น ๆ

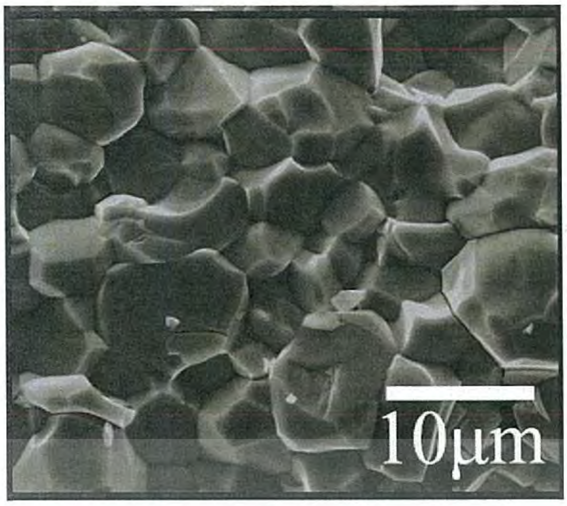
หลักการของเทคนิคนี้ คือ เมื่อ ให้คลื่นไมโครเวฟ ผ่านเข้าไปในวัสดุ ที่เป็นเซรามิก วัสดุจะดูดซับคลื่นไมโครเวฟเอาไว้ ซึ่งตัวคลื่นไมโครเวฟเองไม่ได้เป็นตัวให้ความร้อน แต่ความร้อนที่เกิดขึ้นในวัสดุนั้นเกิดจากการดูดซับคลื่นไมโครเวฟแล้วเปลี่ยนเป็นพลังงานความร้อน องค์ประกอบภายในของเซรามิกคือส่วนที่เกิดปฏิสัมพันธ์กับคลื่นไมโครเวฟ (Interaction) เมื่ออยู่ในสนามไฟฟ้าคลื่นไมโครเวฟ โมเลกุลภายในวัสดุจะจัดเรียงตัวให้เป็นไปในทิศทางเดียวกับสนามไฟฟ้าคลื่นไมโครเวฟ แต่เนื่องจากทิศทางของขั้วสนามไฟฟ้าคลื่นไมโครเวฟเปลี่ยนสลับไปมาหลายล้าน ๆ ครั้งต่อวินาที โมเลกุลซึ่งถูกจำกัดด้วยพื้นที่เล็ก ๆ ในชิ้นงานก็จะเริ่มหมุนในทิศทางหนึ่ง เมื่อสนามไฟฟ้าสลับขั้วโมเลกุลก็จะหมุนในอีกทิศทางหนึ่งด้วยความถี่สูงเช่นกัน การหมุนสลับกันนี้ทำให้เกิดพลังงานจลน์สูงและเปลี่ยนเป็นพลังงานความร้อนได้ในที่สุด [7]

ข้อดีของเทคนิคนี้คือ ใช้เวลาในการเผาผนึกสั้นกว่า สามารถเผาผนึกได้ในอุณหภูมิที่ต่ำกว่าการเผาผนึกแบบดั้งเดิม วัสดุที่ได้มีโครงสร้างทางจุลภาคที่ดี แต่มีข้อเสียในเรื่องของการควบคุมความร้อนให้สม่ำเสมอทั่วชิ้นงานนั้นทำได้ยาก

ตัวอย่างเซรามิกเผาผนึกด้วยเทคนิคการเผาผนึกแบบไมโครเวฟ

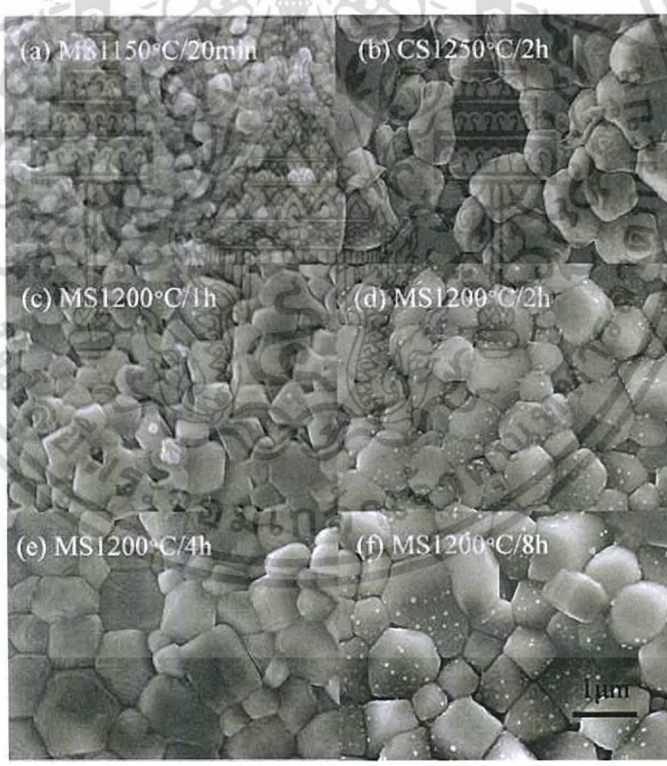
อินเดียมตินออกไซด์ (Indium Tin oxide) หรือ ITO รูปที่ 2.12 แสดงโครงสร้างทางจุลภาคที่ผ่านการเผาผนึกแบบไมโครเวฟ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.12 แสดงโครงสร้างพื้นผิวที่แตกหักของอินเดียมตินออกไซด์ ที่มีการเจือซิงค์ออกไซด์ ปริมาณ 16.7 wt.% ที่ผ่านการเผาผนึกแบบไมโครเวฟที่อุณหภูมิ 1358 °C ใช้เวลา 25นาที [จาก [19]]

แบเรียมไททาเนต(Barium titanate) หรือ $BaTiO_3$ แสดงดังรูปที่ 2.13



รูปที่ 2.13 แสดงโครงสร้างทางจุลภาคของแบเรียมไททาเนต (a) ผ่านการเผาผนึกแบบไมโครเวฟที่อุณหภูมิ 1150 °C เป็นเวลา 20 นาที (b) ผ่านการเผาผนึกแบบดั้งเดิมที่อุณหภูมิ 1250 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง (c-f) ผ่านการเผาผนึกแบบไมโครเวฟที่อุณหภูมิ 1200 °C เป็นเวลา 1, 2, 4 และ 8 ชั่วโมง ตามลำดับ [จาก [20]]

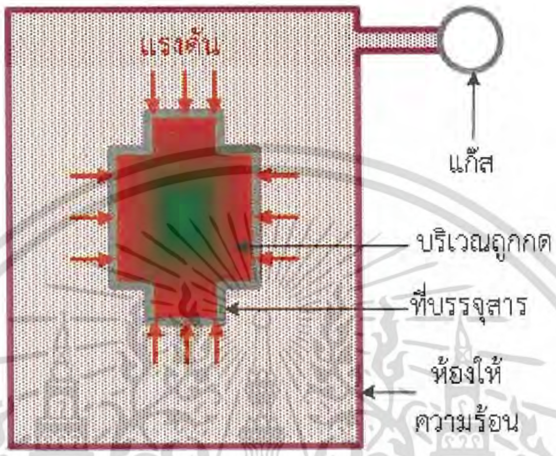
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.1.5.3 การเผาผนึกร่วมกับการให้ความดัน (Pressure-assisted sintering)

2.1.5.3.1 การอัดขึ้นรูปด้วยความร้อน (Hot pressing)

การอัดขึ้นรูปด้วยความร้อนทำได้โดย ให้ความดันในทิศทางเดียว กับผงเซรามิกหรือชิ้นงานที่อยู่ในแม่แบบ ร่วมกับการให้ความร้อนสูง (1000 – 2000 °C) ในระบบสุญญา-กาศ

2.1.5.3.2 การอัดด้วยความดันทุกทิศทางแบบร้อน (Hot Isostatic pressing)



รูปที่ 2.14 ระบบของการอัดด้วยความดันทุกทิศทางแบบร้อน [ดัดแปลงจาก [6]]

การอัดด้วยความดันทุกทิศทางแบบร้อน คือ มีการให้แรงดันกับผงเซรามิกหรือชิ้นงานที่อยู่ในแม่แบบ ในทุกทิศทาง โดยมีแก๊สเป็นตัวกลางในการส่งผ่านแรงดัน นิยมใช้ อาร์กอน (Ar) หรือ ฮีเลียม (He) ภายใต้อุณภูมิสูง (ประมาณ 2000 °C)[7] ระบบการอัดด้วยความดันทุกทิศทางแบบร้อนแสดงดังรูปที่ 2.14

ข้อดีของการซินเตอร์ร่วมกับการให้ความดันคือ สามารถทำให้ชิ้นงานเกิดการแน่นตัวได้เร็วขึ้น มีเกรนที่ละเอียดเล็ก แต่มีข้อเสียคือ เป็นเทคนิคที่ราคาสูง อีกทั้งขนาดและรูปร่างของชิ้นงานที่สามารถขึ้นรูปได้มีจำกัด โดยจะสามารถขึ้นรูปชิ้นงานที่ซับซ้อนได้เพียงวิธีการอัดด้วยความดันทุกทิศทางแบบร้อนเท่านั้น

ตัวอย่างเซรามิกที่เผาผนึกด้วยเทคนิคการเผาผนึกร่วมกับการให้ความดัน

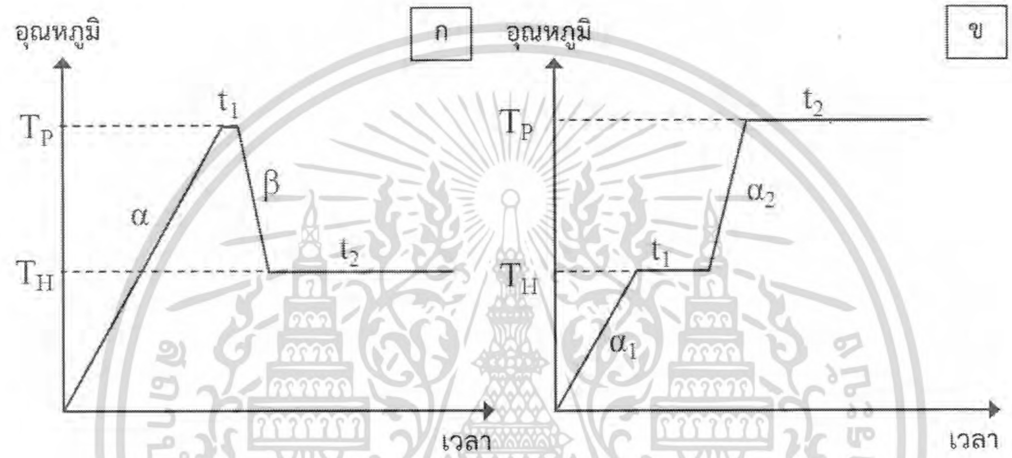
เทคนิคนี้จะนิยมใช้กับเซรามิกที่ต้องการให้เกิดความหนานแน่นสูงและมีอุณหภูมิการเผาผนึกที่สูงมากๆ เช่น อะลูมิเนียมออกไซด์ (Alumium oxide) โบรอนไนไตรด์ (Boron nitride) ซิลิกอน-ไนไตรด์ (Silicon nitride) ซิลิกอนคาร์ไบด์ (Silicon carbide) และยังสามารถขึ้นรูปเซรามิกที่ต้องการให้เกิดความโปร่งใสในชิ้นงานได้ด้วย

2.1.5.4 การเผาผนึกแบบสองขั้นตอน (Two-step sintering)

นอกเหนือจากการเผาผนึกประเภทอื่น ๆ ที่สามารถทำให้ได้เกรนที่สม่ำเสมอตามที่กล่าวมาข้างต้นแล้ว ยังมีการเผาผนึกอีกวิธีหนึ่งคือ การเผาผนึกแบบสองขั้นตอน เป็นวิธีการที่ทำให้ได้เกรนในโครงสร้างจุลภาคของเซรามิกที่สม่ำเสมอไปพร้อมกันกับการมีความหนาแน่นที่สูง และสามารถประหยัดต้นทุนได้ เนื่องจากการมีเกรนที่สม่ำเสมอจะช่วยในเรื่องของสมบัติต่าง ๆ เช่น สมบัติเชิงกล

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สมบัติทางไฟฟ้า สมบัติทางแม่เหล็ก และ สมบัติของเพียโซอิเล็กทริกเซรามิก ที่มีการใช้งานกันอย่างกว้างขวาง การเผาผนึกแบบสองขั้นตอนนั้นสามารถนำไปใช้ได้กับงานเซรามิกทุกประเภท เช่น เซรา-มิกโครงสร้าง เซรามิกชีวภาพ เฟอร์ไรต์ เพียโซอิเล็กทริก และ เซรามิกอิเล็กโทรไลต์ ในการเผาผนึกของเซรามิกนั้นจะเห็นได้ว่า ในขั้นสุดท้ายของการเผาผนึกจะไม่มีการเติบโตของเกรนอีกต่อไปและในขั้นนี้ยังทำให้เซรามิก มีความหนาแน่นสัมพัทธ์ที่สูง การเผาผนึกแบบสองขั้นตอนจะมีการให้ความร้อนในสองขั้น และจะมีการเผาผนึกแบบสองขั้นตอนอยู่ 2 แบบ ดังแสดงในรูปที่ 2.15 (ก) จะเห็นได้ว่าขั้นแรกของการเผาผนึกมีอุณหภูมิการเผาผนึกที่สูงกว่าขั้นที่สอง และเวลาที่แช่ในการเผาผนึกสั้นกว่าขั้นที่สอง ส่วนรูปที่ 2.15 (ข) จะมีอุณหภูมิในการเผาผนึกในขั้นแรกต่ำกว่าขั้นที่สอง และเวลาที่แช่การเผาผนึกในชั้นแรกนานกว่าในแบบ (ก)



รูปที่ 2.15 แสดงความแตกต่างของการเผาผนึกแบบสองขั้นตอนทั้งสองแบบ (ก) แบบที่ขั้นแรกของการเผาผนึกมีอุณหภูมิการเผาผนึกที่สูงกว่า และ (ข) แบบที่ขั้นแรกของการเผาผนึกมีอุณหภูมิการเผาผนึกที่ต่ำกว่า [ดัดแปลงจาก [21]]

ในงานวิจัยเล่มนี้ ขอกล่าวถึงเพียงการเผาผนึกแบบสองขั้นตอนในแบบแรก คือ แบบที่ขั้นแรกของการเผาผนึกที่มีอุณหภูมิการเผาผนึกสูงกว่า (High first-step sintering temperature)

2.1.5.4.1 การเผาผนึกแบบสองขั้นตอนแบบขั้นแรกของการเผาผนึกที่มีอุณหภูมิการเผาผนึกสูงกว่า

ได้มีการเผาผนึกในแบบนี้อย่างหลากหลายเพื่อที่จะได้ความหนาแน่นของเซรามิกที่สูงที่สุดและสามารถควบคุมการโตของเกรนได้ ซึ่งการเผาผนึกในแบบนี้อธิบายได้ในรูปที่ 2.15 (ก) ซึ่งมีอยู่ 2 ปัจจัยคือ เวลาที่แช่ไว้ (Holding time; t_1) และ อัตราการเย็นตัวลง (Cooling rate; β)

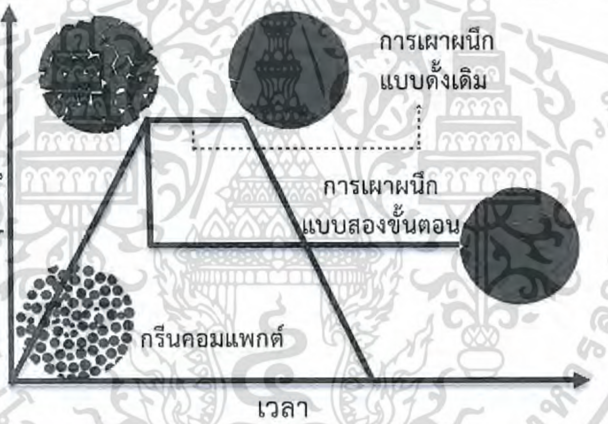
มีงานวิจัยที่ได้ทำการเผาผนึกแบบสองขั้นตอนในแบบนี้ด้วยวัสดุ Y_2O_3 [22] ในวิธีนี้เซรามิกตัวอย่างได้ถูกให้ความร้อนขึ้นไปในอุณหภูมิที่สูงขึ้น เพื่อที่จะได้ถึงความหนาแน่นวิกฤต (Critical density) และลดอุณหภูมิลงมาอย่างรวดเร็วที่อุณหภูมิต่ำกว่า และแช่การเผาผนึกไว้ที่อุณหภูมินั้นเป็นเวลานานเพื่อที่จะได้เกิดการแน่นตัวที่สูงที่สุด ความหนาแน่นของเซรามิกที่ผ่านการเผาผนึกมานั้นจะเพิ่มขึ้นไปพร้อมกันกับการเพิ่มขึ้นของขนาดเกรนในระหว่างการเผาผนึกในขั้นแรก อย่างไรก็ตาม การโตของเกรนจะถูกจำกัดที่การเผาผนึกขั้นที่สอง ในทำนองเดียวกัน ยังได้มีงานวิจัยที่

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ได้ใช้การเผาผนึกในวิธีนี้กับวัสดุเซรามิกอื่น ๆ เช่น Mg Nb-doped Y_2O_3 [22] ZnO [23] Ni-Cu-Zn เฟอร์ไรต์เซรามิก $BaTiO_3$ [24] และ $0.89Bi_{0.5}$ $Na_{0.5}TiO_{3-0}.5K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ แอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกเซรามิกปลอดตะกั่ว [25]

2.1.5.4.1.1 กลไกของการเผาผนึกแบบสองขั้นตอนในแบบที่ขั้นแรกมีอุณหภูมิการเผาผนึกสูงกว่า

โดยจะมีกลไกตามปกติคือ การที่ขอบเกรนเชื่อมเข้าหากันเพื่อที่จะได้มีการโตของเกรนอย่างรวดเร็วในขั้นสุดท้ายตามการเผาผนึกแบบดั้งเดิม แต่การแน่นตัวของเซรามิกและการโตของเกรนนั้นจะถูกหยุดที่ขั้นที่สองในแบบการเผาผนึกแบบสองขั้นตอนนี้ คือเกิดการเคลื่อนกันของขอบเกรน และการที่ขอบเกรนนั้นลดลง สามารถอธิบายได้ดังในรูปที่ 2.16 ในการเผาผนึกแบบดั้งเดิมแบบขั้นตอนเดียว (Cenventional single - step sintering;SSS) ซึ่งการโตของเกรนจะถูกเร่งเนื่องจากเกิดการแพร่เข้าหากันของขอบเกรนในขั้นสุดท้ายของการเผาผนึก และมีการเย็นตัวลงอย่างรวดเร็ว การเย็นตัวลงอย่างรวดเร็วในขั้นที่สองของการเผาผนึกแบบสองขั้นตอนนั้นจะเป็นการตรึงไว้ซึ่งโครงสร้างทางจุลภาคด้วยการหยุดการเคลื่อนที่เข้าหากันของสามตำแหน่งที่เชื่อมต่อกันและทำให้เกิดการแน่นตัวอย่างต่อเนื่องด้วยการแพร่เข้าหากันของขอบเกรน



รูปที่ 2.16 แสดงการเกิดการแน่นตัวของเซรามิกด้วยการโตของเกรน เปรียบเทียบกับระหว่างการเผาผนึกแบบดั้งเดิม และการเผาผนึกแบบสองขั้นตอน [ดัดแปลงจาก [21]]

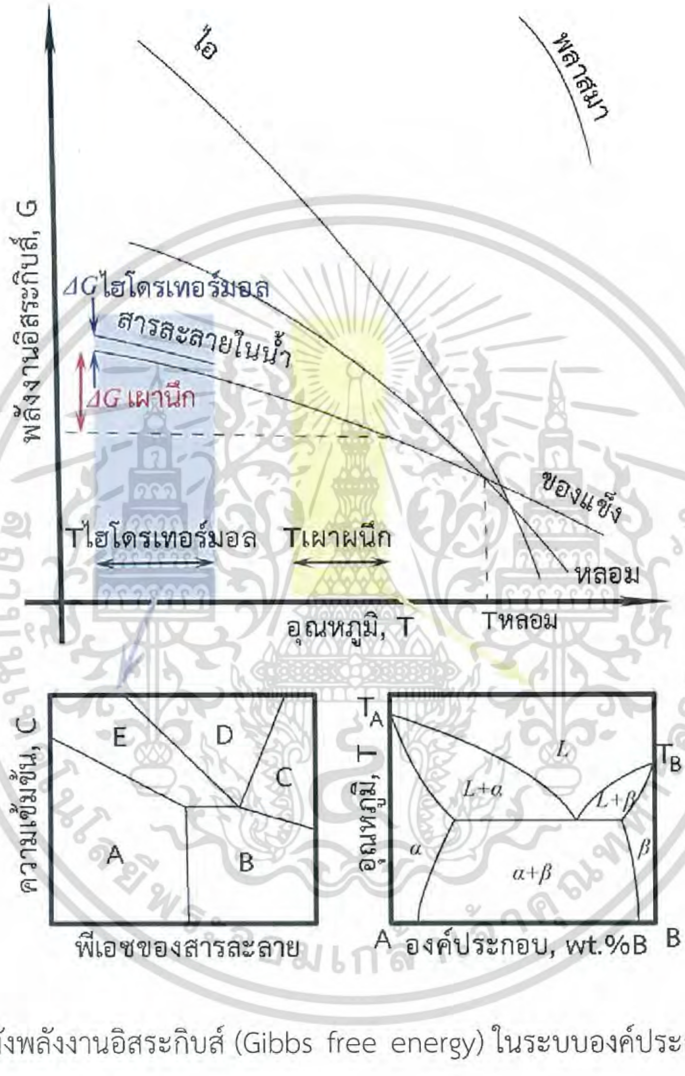
ในการที่จะทำการเผาผนึกแบบสองขั้นตอนด้วยแบบที่ขั้นแรกมีอุณหภูมิการเผาผนึกสูงกว่าให้ได้ผลลัพธ์ที่ดีแล้วนั้น จะต้องขึ้นกับสภาวะบางประการในส่วนสุดท้ายของขั้นแรก ตัวอย่างเซรามิกนั้นจะต้องมีความหนาแน่นจนถึงความหนาแน่นวิกฤตก่อนที่ส่วนสุดท้ายของขั้นแรกเพื่อที่จะได้เกิดการแน่นตัวได้ในขั้นสุดท้ายของการเผาผนึก

2.2 กลไกพื้นฐานของกระบวนการเผาผนึกแบบเย็น

ในกระบวนการเผาผนึกแบบเย็น การใช้สารละลายของเหลวที่เหมาะสมมีบทบาทสำคัญในการลดอุณหภูมิของการเผาผนึกในกระบวนการเผาผนึกแบบเย็น สารละลายเหล่านี้ช่วยให้สภาพแวดล้อมที่จำเป็นสำหรับการตกตะกอน การเผาผนึกเป็นกระบวนการที่ต้องใช้การเคลื่อนตัวของสารเพื่อรวมอนุภาค ในกรณีของการเผาผนึกด้วยความร้อนแบบเดิมมักต้องการอุณหภูมิสูงเพื่อให้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารสามารถเคลื่อนตัวระหว่างอนุภาคของแข็งและของแข็ง หรือสร้างของเหลวในบริเวณขอบของเกรนเพื่อให้ได้ผลเช่นเดียวกัน การเคลื่อนย้ายไอออน กลุ่มอะตอม โมเลกุล ลิแกนด์ ในสารละลายที่มีตัวทำละลายเป็นน้ำ (Aqueous solution) จะมีประสิทธิภาพมากกว่าในของแข็ง หรือของเหลว เนื่องจากการเคลื่อนที่ของอนุภาคอะตอมเหล่านี้จะถูกขัดขวางอย่างมากจากคริสตัลแลตทิซ (Crystal lattice) ในของแข็ง หรือถูกขัดขวางจากความหนืดที่สูงมากในของเหลว



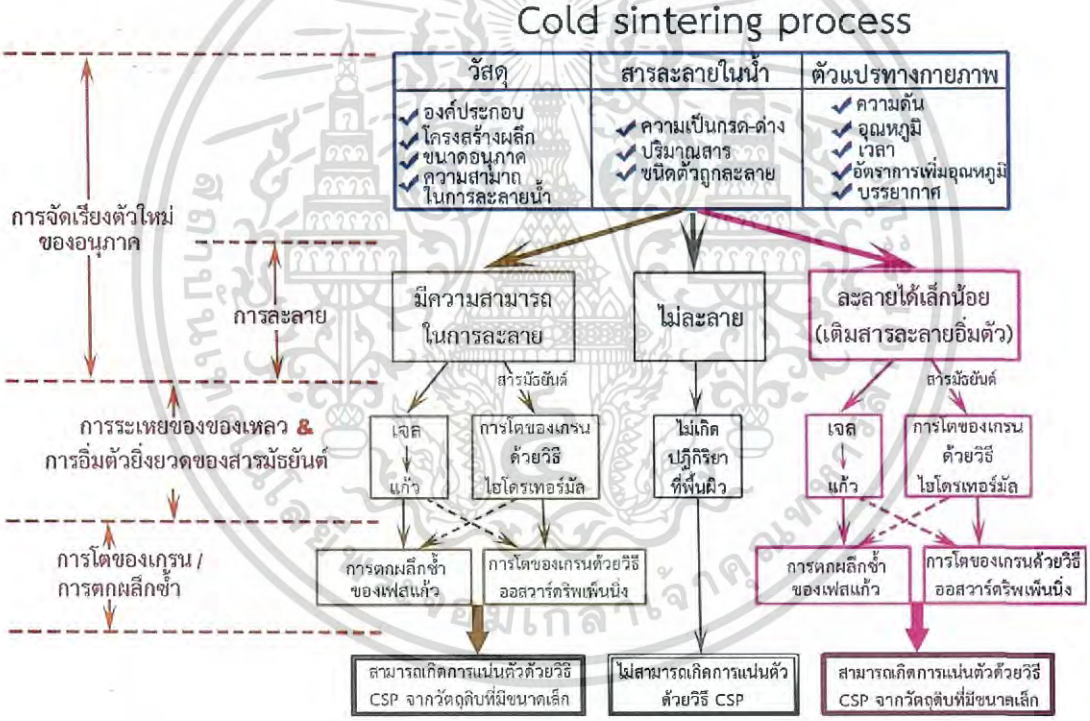
รูปที่ 2.17 แผนผังพลังงานอิสระกิบส์ (Gibbs free energy) ในระบบองค์ประกอบเดียว [ดัดแปลงจาก [4]]

จากรูปที่ 2.17 แสดงแผนผังพลังงานอิสระกิบส์ (Gibbs free energy) ในระบบองค์ประกอบเดียวเกี่ยวกับเสถียรภาพที่ขึ้นกับอุณหภูมิของขั้นตอนต่าง ๆ ในการเผาผนึกแบบดั้งเดิมซึ่งต้องใช้อุณหภูมิประมาณ 50 – 75 % ของจุดหลอมเหลวของวัสดุ เห็นได้ชัดว่าการเผาผนึกแบบดั้งเดิมใช้พลังงานอิสระกิบส์สูงกว่าการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothermal) นอกจากนี้ยังเห็นได้ว่าการเปลี่ยนแปลงของพลังงานอิสระกิบส์ สำหรับการตกผลึกจากสารละลายในน้ำเพื่อสร้างของแข็งต่ำกว่าที่ใช้กับการเผาผนึกแบบดั้งเดิม

ข้อแตกต่างที่สำคัญระหว่างกระบวนการเผาผนึกแบบเย็น และการเผาผนึกแบบเดิม คือ ประเภทของแหล่งข้อมูลที่ใช้ในการกำหนดขั้นตอนการเผาผนึก ในการเผาผนึกแบบดั้งเดิมใช้

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

แผนผังวัฏภาค (Phase diagram) เป็นข้อมูลที่ช่วยให้ประสิทธิภาพในการเผาผนึกทำได้อย่างถูกต้อง เช่น จุดหลอมเหลว จุดยูเทคติค (Eutectic point) และ ปริมาณสัมพันธ์ ส่วนกระบวนการเผาผนึกแบบเย็น จะให้ความสำคัญกับปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothermal reaction) โดยจะใช้แผนภาพ (Predominance diagram) เพื่อดูความเสถียรของสารประกอบ สารมัธยันตร์ (Inter mediate) ชนิดไอออน พีเอช (pH) และ บรรยากาศ นอกจากนี้ยังมีปัจจัยอย่างอื่นที่ควรพิจารณาตามที่ระบุไว้ในแผนผัง (Flowchart) รูปที่ 2.18 ซึ่งสรุปปัจจัยที่ทำให้เกิดการตกผลึก และการแน่นตัวของอนุภาค โดยพิจารณาจากลักษณะภายในและอิทธิพลจากภายนอก ลักษณะภายในขึ้นกับ สิ่งที่สำคัญดังต่อไปนี้ องค์ประกอบ โครงสร้างผลึก ขนาดอนุภาค และ ความสามารถในการละลายน้ำ สำหรับอิทธิพลภายนอก สารละลายน้ำที่เหมาะสมช่วยให้สภาพแวดล้อมเกิดปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มอลได้ และปัจจัยจากค่าพีเอช ความเข้มข้น ธรรมชาติของตัวละลาย และ กระบวนการจลศาสตร์ (Kinetic process) ถูกกำหนดโดยตัวแปรทางกายภาพ เช่น ความดัน อุณหภูมิ เวลาในการเผา อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ และ ชนิดของบรรยากาศ



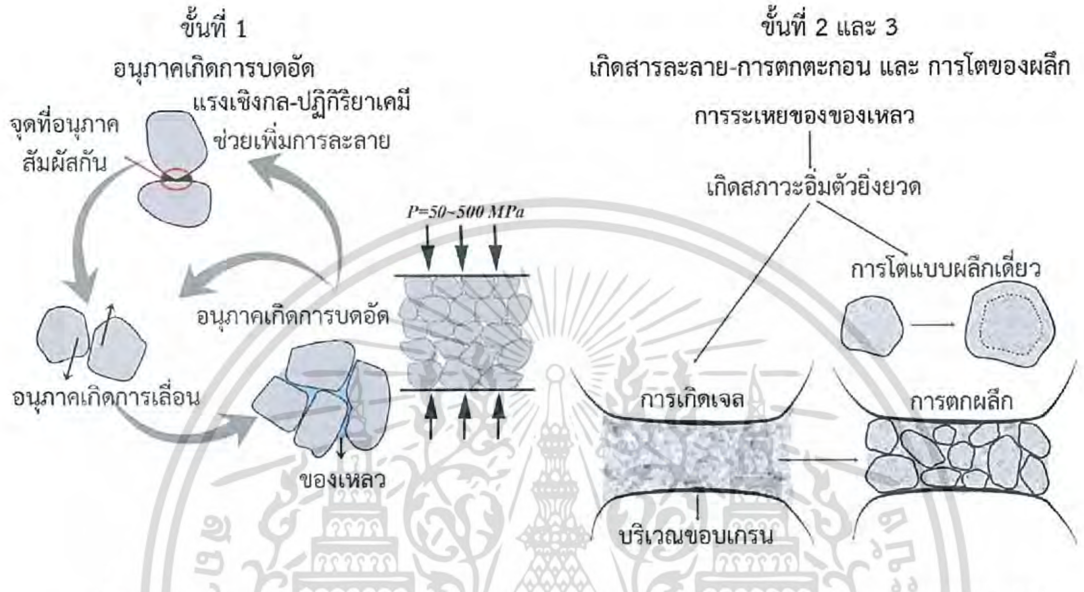
รูปที่ 2.18 สรุปขั้นตอนการทำงานของกระบวนการเผาผนึกแบบเย็น [ดัดแปลงจาก [4]]

กระบวนการเผาผนึกแบบเย็นนั้นค่อนข้างง่าย เริ่มจากพื้นผิวของวัสดุที่สามารถละลายได้ง่ายในน้ำ และ มีความเป็นเนื้อเดียวกัน สารละลายน้ำที่เกิดขึ้นจะช่วยให้สภาพแวดล้อมเหมาะสำหรับการตกตะกอน และ การเติบโตของผลึก สำหรับวัสดุที่ไม่ละลายพื้นผิวจะเกิดการแยกส่วนของน้ำและผลึก ซึ่งขัดขวางกระบวนการตกตะกอน และ การแน่นตัว

ขั้นตอนแรกในระหว่างกระบวนการเผาผนึกแบบเย็น มักเกี่ยวข้องกับการจัดเรียงตัวใหม่ของอนุภาค การละลาย การเติบโตของผลึก หรือ การก่อตัวของเฟสสารมัธยันตร์ และ การเติบโตของเกรน ขั้นตอนเหล่านี้อธิบายไว้ในรูปที่ 2.19 ในช่วงเริ่มต้นของขั้นตอนแรก เฟสของเหลวทำให้อนุภาค

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เชื่อมต่อกัน หลังจากอนุภาคมีความชุ่มชื้นเป็นเนื้อเดียวกันด้วยปริมาณสารละลายน้ำที่เหมาะสม (หรือน้ำ-บริสุทธิ์ หรือสารระเหยที่ระเหยได้) เฟสของเหลวหล่อลื่นผิวอนุภาคซึ่งเป็นประโยชน์ต่อการจัดเรียงตัวใหม่ของอนุภาค โดยส่วนที่คมของอนุภาคจะละลายลงในเฟสของเหลวบางส่วน ทำให้มีพื้นที่ในการเคลื่อนตัวมากขึ้น เนื่องจากความดันภายนอกที่ใช้ เฟสของเหลวสามารถเคลื่อนตัวเข้าไปอยู่ระหว่างอนุภาคได้ ทำให้เกิดการบดอัดของอนุภาคครั้งแรกในระยะแรกของกระบวนการ



รูปที่ 2.19 โครงสร้างจุลภาคและกลไกของกระบวนการเผาผนึกแบบเย็น [ดัดแปลงจาก [4]]

สิ่งที่เป็นไปได้เมื่อมีเหลวระหว่างอนุภาค

1. กระบวนการละลายที่เกิดจากความดัน (Pressure solution) ที่ผิวระหว่างอนุภาค จากการส่องด้วยกล้องจุลทรรศน์ในระดับเกรน ความเค้นที่ต่างกันระหว่างเกรน ความสามารถในการละลายจึงถูกนำมาใช้ในการเชื่อมระหว่างเกรน การเคลื่อนที่ของของเหลวจะทำให้เกิดการละลายที่พื้นผิวของอนุภาคและเกิดการแพร่ โดยเมื่อเกิดการละลายที่พื้นผิวของอนุภาค อนุภาคที่ละลายจะตกตะกอนในช่องว่างขณะที่ของเหลวเคลื่อนที่เข้าไปในช่องว่างระหว่างอนุภาค

2. การไหลแบบมารานโกนี (Marangoni flow) (ที่ผิวหน้าชั้นของไหลด้านบน ถือว่าความเร็วในแนวตั้งฉาก และแรงเฉือนในแนวขวางมีค่าเท่ากับศูนย์ เนื่องจากอิทธิพลของแรงตึงผิว) ซึ่ง มารานโกนีเอฟเฟกต์ (Marangoni effect) ได้ถูกค้นพบครั้งแรกในปรากฏการณ์ ขาไวน์ (Tears of wine) ใน ค.ศ.1855 ซึ่งเป็นการอธิบายการเคลื่อนที่ของสารระหว่างของเหลวเนื่องจากแรงตึงผิว (Surface tension) ระหว่างของเหลว โดยเกิดจากการไล่ระดับความเข้มข้น หรือการไล่ระดับอุณหภูมิ ในสภาพแวดล้อมที่อุณหภูมิคงที่เนื่องจากการละลายของอนุภาคเกิดขึ้นที่ชั้นน้ำใกล้กับพื้นผิวของอนุภาค การไหลแบบมารานโกนี่ อาจเกิดจากการไล่ระดับความเข้มข้นโดยที่ความเข้มข้นของตัวถูกละลายในสารละลายในน้ำจะค่อยๆ เจือจางลงเมื่อเคลื่อนออกจากพื้นผิวอนุภาค นอกจากนี้ ความดันยังทำให้การละลายเพิ่มมากขึ้น อาจเป็นอีกสาเหตุหนึ่งที่ทำให้เกิดการไล่ระดับความเข้มข้น ซึ่งการกระจายตัวของตัวถูกละลายจะกระจายตัวแบบไม่เป็นระเบียบ

3. การแพร่แบบดิฟฟูซิโอโฟรีซิส (Diffusiophoresis) ที่ผิวของอนุภาคและของเหลว การแพร่แบบดิฟฟูซิโอโฟรีซิสอธิบายการเคลื่อนที่ของอนุภาคคอลลอยด์ (Colloid) โดยการไล่ระดับความ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เข้มข้นของตัวถูกละลาย ซึ่งทำให้เกิดความความเร็วในการไหลที่ผิวระหว่างอนุภาค และของเหลวในการทำให้อนุภาคคอลลอยด์เคลื่อนที่ผ่านของเหลว โดยทั่วไปแล้วการแพร่แบบดิฟฟูซิโอโฟรีซิส มีสองประเภท คือ อิเล็กโตรโฟรีซิส (Electrophoresis) เกี่ยวข้องกับระบบอิเลคโตรไลต์ (Electrolyte systems) และ เคมิโฟรีซิส (Chemiphoresis) ในกลุ่มที่ไม่ใช่อิเล็กโตรโฟรีซิส (Nonelectrolyte systems) ในกรณีของ อิเล็กโตรโฟเรซิส การเคลื่อนที่ของอนุภาคเกิดจากสนามไฟฟ้าธรรมชาติ ในขณะที่สำหรับ เคมิโฟรีซิส การเคลื่อนที่ของอนุภาคเกิดจากการไล่ระดับความดันในอนุภาคอันเนื่องมาจากปฏิกิริยาระหว่างอนุภาคกับของไหล เช่น การแยกโดยการเกิดแรงผลักแบบสเตอริก (Steric repulsion) หรือ ปฏิกิริยาระหว่างแรงแวนเดอร์วาลส์ (Van der waals) การบดอัดของอนุภาคเป็นผลจากการเกิดปฏิกิริยาเคมีเชิงกลหลายชนิด ซึ่งส่งผลให้การเคลื่อนที่ของอนุภาคเพิ่มขึ้น และผลดังกล่าวเป็นประโยชน์ต่อการแน่นตัวของอนุภาครวมถึงกระบวนการเติบโตของผลึกดังต่อไปนี้

ในทางเทอร์โมไดนามิกส์ (Thermodynamically) แล้วอนุภาคที่เปียกชื้น และสภาพแวดล้อมรอบข้างที่เป็นระบบเปิด เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นขั้นตอนการละลาย และการตกผลึกที่ตามมาจะขึ้นอยู่กับกระบวนการไดนามิกส์ที่เกิดขึ้นจากการระเหยของน้ำ ทำให้เกิดสถานะอิ่มตัวของของเหลวในอุณหภูมิต่ำกว่าจุดเดือดของของเหลว ซึ่งกระตุ้นปฏิกิริยาทางเคมีทั้งเฟสของแข็งและของเหลวเพื่อให้เกิดสภาวะสมดุล อาจเกิดกรณีที่เป็นไปได้ 2 กรณีที่ให้ผลลัพธ์เดียวกัน

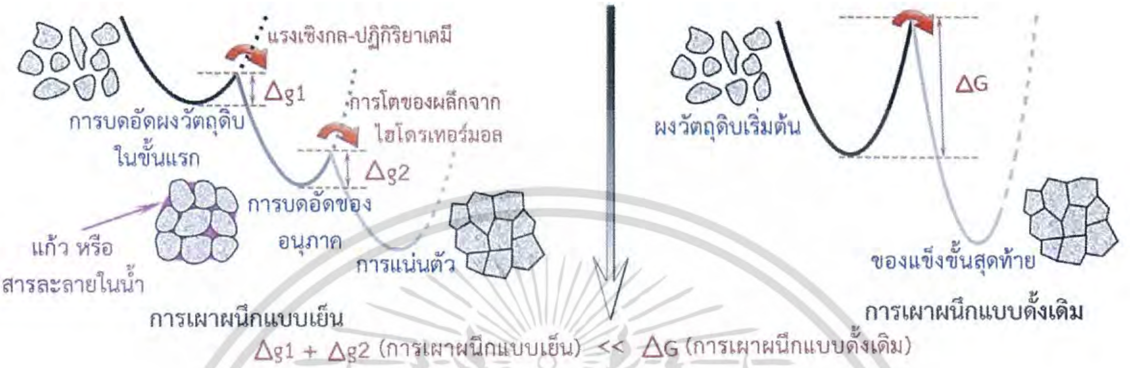
1. เกิดการตกตะกอนโดยตรง อนุภาคไอออน และ/หรือ กลุ่มอะตอม ที่แพร่เข้าไปในของเหลวแล้วตกตะกอนในบริเวณผลึกที่มีศักย์เคมี (Chemical potential) ลดลง เนื่องจากปฏิกิริยาเทอร์โมไดนามิกส์สามารถเกิดขึ้นได้เอง การเคลื่อนที่ในระหว่างกระบวนการนี้จะลดพลังงานส่วนเกินและลดพื้นที่ผิว รูพรุน เนื่องจากการแน่นตัวของอนุภาค ในขณะเดียวกัน รูปร่างของผลึกที่ได้เป็นผลึกที่เกิดแบบการซ้อนกันเป็นชั้น ๆ (Epitaxial crystals) โดยมีลักษณะกลมเมื่อเฟสของเหลวมีมาก และมีรูปทรงหลายเหลี่ยมที่มีมุมเมื่อของเหลวลดลงอย่างมาก เมื่อขั้นตอนการตกตะกอนเสร็จสิ้นการเชื่อมกันของอนุภาคกับอนุภาคจะเพิ่มขึ้น และการเติบโตของผลึกแบบออสท์วอลด์ริพเพ็นนิ่ง (Ostwald ripening) อาจเกิดขึ้นได้โดยการรวมกันของผลึกขนาดเล็กกลายเป็นขนาดใหญ่ ถ้าแรงขับเคลื่อนแบบไดนามิกส์ยังคงมากพอที่จะทำให้กระบวนการนี้เกิดขึ้นได้

2. เกิดวัฏภาคกึ่งเสถียร (Metastable phase) หรือ สารประกอบที่ไม่เสถียร (Intermediate compounds) ซึ่งจะเกิดขึ้นขั้นกลางระหว่างการที่สารละลายเริ่มต้นเปลี่ยนเป็นผลิตภัณฑ์ขั้นสุดท้าย กระบวนการนี้เรียกว่ากฎขั้นตอนออสท์วอลด์ (Oswald step rule) ภายใต้กระบวนการนี้ สารละลายอิ่มตัวยิ่งยวดก่อตัวเป็นเฟสอสัณฐาน (Amorphous phase) ที่มีเสถียรภาพน้อยมาก โดยเฉพาะอย่างยิ่งเมื่ออัตราการเกิดเฟสอสัณฐานมีมากกว่าเฟสที่มีเสถียรภาพหลังจากนั้นผลึกจะเกิดขึ้นจากการตกผลึกใหม่ (Recrystallization) ของเฟสคล้ายแก้ว นี่เป็นอีกกรณีหนึ่งในการลดพลังงานของระบบ แต่ก่อให้เกิดวัฏภาคกึ่งเสถียร ที่อาจจำกัดแรงที่ต้องการสำหรับการตกผลึก เนื่องจากการแพร่กระจายที่ขอบเกรนถูกยับยั้งโดยเฟสอสัณฐาน แต่อย่างไรก็ตามปัญหานี้สามารถแก้ได้โดยการให้ความร้อนที่จะช่วยในการตกผลึก หรือการเติบโตของผลึก

กระบวนการตกตะกอนได้รับอิทธิพลมาจากการเคลื่อนที่ของอนุภาค จึงเพิ่มความสามารถในการเคลื่อนที่ของอนุภาคโดยอาศัยผลกระทบทางกลทางเคมีดังกล่าวข้างต้น (คือ กระบวนการละลายที่เกิดจากความดัน, ผลจากการไหลแบบมารานโกนี่ และการแพร่แบบดิฟฟูซิโอโฟรีซิส) ในการช่วยเกี่ยวกับการตกตะกอน หรือขั้นตอนการเติบโตของผลึก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เนื่องจากกระบวนการเผาผนึกแบบเย็นสามารถผลิตเซรามิกที่มีความหนาแน่นได้ที่อุณหภูมิลดลงอย่างมาก สำหรับการลดพลังงานอิสระในระบบการผลิตเซรามิกช่วง กระบวนการเผาผนึกแบบเย็นจึงน้อยกว่าเมื่อเทียบกับการเผาผนึกแบบเดิม ดังรูปที่ 2.20 ในทางตรงกันข้าม การเผาผนึกแบบเดิมที่มีอุปสรรคในด้านการใช้พลังงานสูง และกระบวนการลดพลังงานอิสระ



รูปที่ 2.20 พลังงานอิสระในกระบวนการเผาผนึกแบบเย็น และแบบดั้งเดิม [ดัดแปลงจาก [4]]

กระบวนการเผาผนึกแบบเย็นสามารถใช้ได้กับวัสดุหลายชนิดตามตารางที่ 2.3 แสดงถึงวัสดุทางเทคนิคที่สำคัญซึ่งมีฟังก์ชั่นการทำงานเชิงกล และไฟฟ้าหลายชนิดที่สามารถทำได้ด้วยกระบวนการเผาผนึกแบบเย็น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

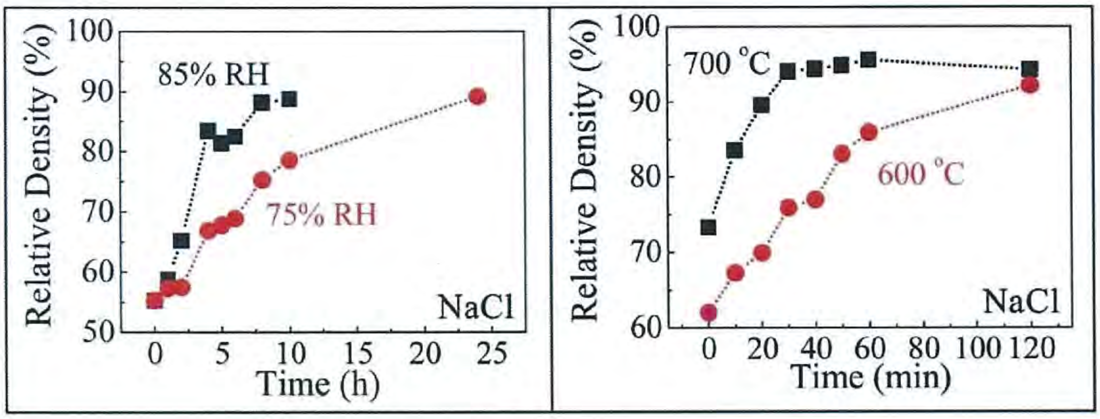
ตารางที่ 2.3 วัสดุที่ผ่านการเผาผนึกโดยใช้กระบวนการเผาผนึกเย็น [จาก [26]]

Binary Compounds	Ternary Compounds	Quaternary Compounds	Quinary Compounds
MoO_3	Li_2CO_3	$LiFePO_4$	$LiAl_{0.5}Ge_{1.5}(PO_4)_3$
WO_3	$CsSO_4$	$LiCoPO_4$	$Li_{0.5x}Bi_{1-0.5x}Mo_xV_{1-x}O_4$
V_2O_3	Li_2MoO_4	KH_2PO_4	
V_2O_5	$Na_2Mo_2O_7$	$Ca_5(PO_4)_3(OH)$	
ZnO	$K_2Mo_2O_7$	$(LiBi)_{0.5}MoO_4$	
Bi_2O_3	$ZnMoO_4$		
C_5Br	$Gd_2(MoO_4)_3$		
MgO	Li_2WO_4		
PbTe	Na_2WO_4		
Bi_2Te_3	$LiVO_3$		
NaCl	$BiVO_4$		
ZnTe	$AgVO_3$		
AgI	Na_2ZrO_3		
$CuCl_2$	$BaTiO_3$		
ZrF_4	Na_2ZrO_3		
α-Al_2O_3	$Mg_2P_2O_7$		
ZrO_2	$BaMoO_4$		
	Cs_2WO_4		
	$Na_xCo_2O_4$		
	$Ca_3Co_4O_9$		
	KPO_3		

ในปีค.ศ.2016 ที่ผ่านมาได้มีงานวิจัยหลายงานที่ศึกษากระบวนการเผาผนึกแบบเย็นโดยนำมาใช้กับวัสดุชนิดต่างๆและได้ประสบความสำเร็จ เช่น

1. การเผาผนึกแบบเย็นของโซเดียมคลอไรด์ (NaCl) โดยผงโซเดียมคลอไรด์จะถูกอัดด้วยเครื่องอัดแกนเดียวที่มีแม่พิมพ์ขนาด 12.5 mm ด้วยความดัน 5 MPa เพื่อให้ตัวอย่างมีความหนาแน่น 55 % ก่อนการเผาผนึก สำหรับการเผาผนึกแบบเย็นที่อุณหภูมิห้อง (25 °C) ตัวอย่างจะอยู่ในสภาวะที่มีความชื้นสัมพัทธ์คงที่ซึ่งมีสารละลายโซเดียมคลอไรด์ หรือ โพแทสเซียมคลอไรด์ (KCl) อิ่มตัวยิ่งยวดเพื่อให้ได้ความชื้นสัมพัทธ์ 75 % หรือ 85 % ตามลำดับ เป็นเวลา 24 ชั่วโมง สำหรับตัวอย่างที่ถูกเผาผนึกแบบดั้งเดิมด้วยความร้อนจะถูกเผาผนึกในบรรยากาศด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 5 °C / นาที จนถึง 600 °C และ 700 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



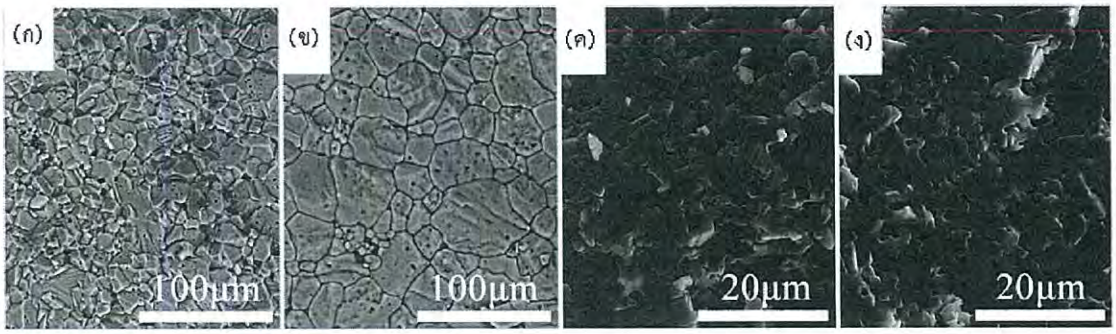
(ก) (ข)

รูปที่ 2.21 (ก) แสดงความสัมพันธ์ของความหนาแน่นของ NaCl ต่อเวลาที่เปลี่ยนไปเมื่อถูกเผาผนึกในบรรยากาศ (25 °C) ที่มีความชื้นสัมพัทธ์ 75 % และ 85 % (ข) แสดงความสัมพันธ์ของความหนาแน่นของ NaCl ต่อเวลาที่เปลี่ยนไปที่อุณหภูมิการเผาผนึกที่ 600 °C และ 700 °C [ดัดแปลงจาก [26]]

จากข้อมูลในรูปที่ 2.21 (ก) แสดงความหนาแน่นของการเผาผนึกที่อุณหภูมิของโซเดียมคลอไรด์ที่มีความหนาแน่นก่อนการเผา 55 % ในสภาวะที่มีความชื้นสัมพัทธ์ 75 % หรือ 85 % นาน 24 ชั่วโมง ตัวอย่างมีความหนาแน่นจาก 55 % ถึง 69 % ในเวลา 5 ชั่วโมง และมีความหนาแน่น 90 % หลังจาก 24 ชั่วโมงในบรรยากาศที่มีความชื้นสัมพัทธ์ 75 % ส่วนตัวอย่างที่ได้จากการเผาผนึกที่อุณหภูมิห้องในบรรยากาศที่มีความชื้นสัมพัทธ์ 85 % ให้ความหนาแน่น 65 % และ 90 % หลังจาก 2 ชั่วโมงและ 10 ชั่วโมงตามลำดับ ในโครงสร้างจุลภาคของตัวอย่างเผาผนึกที่อุณหภูมิห้องที่ความหนาแน่น 90 % เกรนมีขนาดเฉลี่ยประมาณ 20 ถึง 30 ไมโครเมตร (รูปที่ 2.22 ก และ ข) การเจริญเติบโตของเกรนคล้ายกับที่พบได้ในเซรามิกที่เผาผนึกในเฟสของเหลว

ในรูปที่ 2.21 (ข) เปรียบเทียบความหนาแน่นเมื่อเผาผนึกด้วยความร้อนที่ 600 °C และ 700 °C แม้ว่าตัวอย่างเหล่านี้จะถูกให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 600 °C และ 700 °C แต่มีความหนาแน่นเพียง 84 % หลังจาก 50 นาทีและ 10 นาทีตามลำดับ โครงสร้างจุลภาคแสดงการเจริญเติบโตของเกรนที่เกิดขึ้นเล็กน้อยเมื่อเทียบกับผงโซเดียมคลอไรด์เริ่มต้น (ขนาดประมาณ 3 μm) ซึ่งเป็นผลมาจากความพรุน (รูปที่ 2.22 (ค) และ (ง))[26]

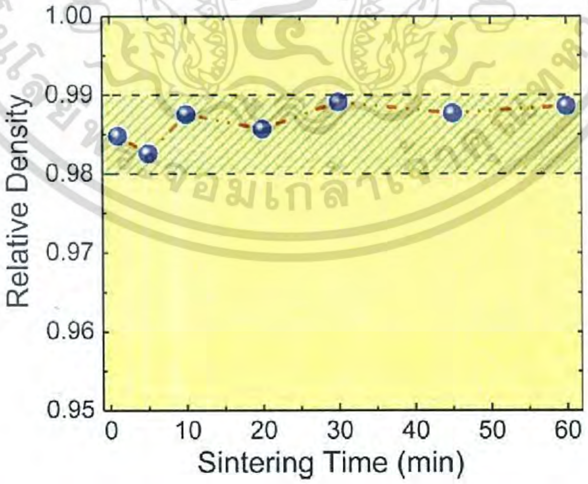
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.22 (ก),(ข) โครงสร้างจุลภาค NaCl ความหนาแน่น 90 % ที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิห้อง ในบรรยากาศที่มีความชื้นสัมพัทธ์ 75 % และ 85 % ตามลำดับ (ค),(ง) โครงสร้างจุลภาค NaCl ที่ผ่านการเผาผนึกด้วยความร้อนที่อุณหภูมิ 600 °C และ 700 °C ตามลำดับ [ดัดแปลงจาก [26]]

2. การเผาผนึกแบบเย็นของโซเดียมไนไตรต์ ($NaNO_2$) โดยบดผสมผงโซเดียมไนไตรต์ กับน้ำปราศจากไอออน (Deionized water) 7 wt% 1 - 2 นาที จากนั้นอัดด้วยเครื่องอัดแกนเดียว (เส้นผ่าศูนย์กลางแม่พิมพ์ 12.7 มม.) ภายใต้ความดัน 350 MPa ที่อุณหภูมิ 120 °C เป็นเวลา 1 นาทีถึง 3 ชั่วโมง พบว่าเซรามิกโซเดียมไนไตรต์ที่ผ่านการเผาผนึกแบบเย็นที่อุณหภูมิ 120 °C มีความหนาแน่น 98 %[4]

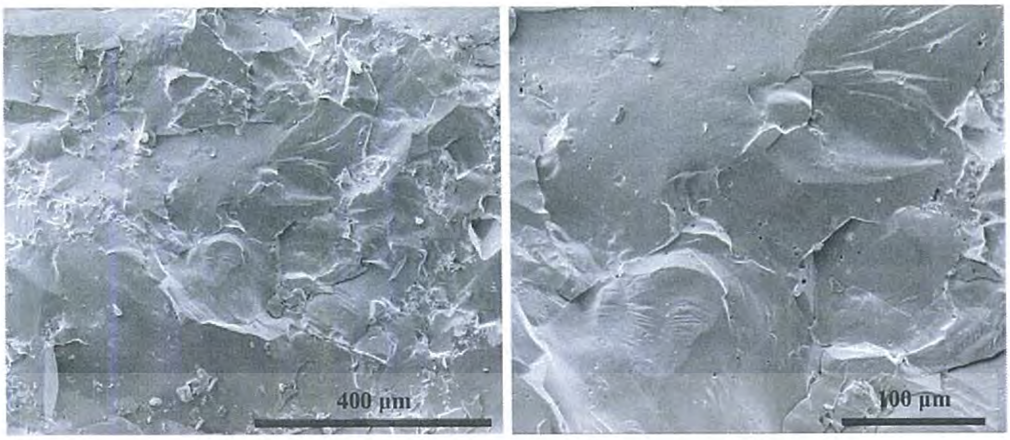
3. การเผาผนึกแบบเย็นของโพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟต (KH_2PO_4) โดยบดผสมผงโพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟต กับน้ำปราศจากไอออน (Deionized water) 7 wt% 1 - 2 นาที จากนั้นด้วยเครื่องอัดแกนเดียว (เส้นผ่าศูนย์กลางแม่พิมพ์ 12.7 มม.) ภายใต้ความดัน 350 MPa ที่อุณหภูมิ 120 °C เป็นเวลา 1 นาทีถึง 3 ชั่วโมง



รูปที่ 2.23 วิวัฒนาการความหนาแน่นของ KH_2PO_4 ที่เผาผนึกที่อุณหภูมิ 120 °C ภายใต้ความดัน 350 MPa [จาก [4]]

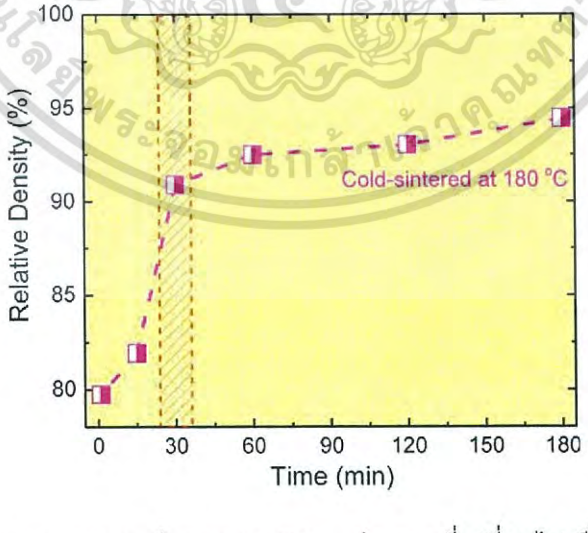
จากรูปที่ 2.23 แสดงวิวัฒนาการความหนาแน่นของเซรามิกโพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟต สังเกตได้ว่าเซรามิกที่ได้มีความหนาแน่นสูงกว่า 98 % นอกจากนี้รูปที่ 2.24 ภาพ SEM ของพื้นผิวรอยแตกยังแสดงให้เห็นถึงโครงสร้างจุลภาคที่มีความหนาแน่น[4]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.24 โครงสร้างจุลภาคของ KH_2PO_4 ที่เผาผนึกที่อุณหภูมิ 120 °C ภายใต้ความดัน 350 MPa เป็นเวลา 30 นาที [ดัดแปลงจาก [4]]

4. การเผาผนึกแบบเย็นของแบเรียมไททาเนต ($BaTiO_3$) โดยบดผสมผงแบเรียมไททาเนตขนาดนาโนกับสารละลายผสมแบเรียมไฮดรอกไซด์กับไททาเนียมไดออกไซด์ ($Ba(OH)_2/TiO_2$) 25 wt% จากนั้นอัดด้วยเครื่องอัดแกนเดียว (เส้นผ่าศูนย์กลางแม่พิมพ์ 12.7 มม.) ภายใต้ความดัน 430 MPa ที่อุณหภูมิห้อง (25 °C) เป็นเวลา 10 นาที จากนั้นเพิ่มอุณหภูมิด้วยอัตรา 9 °C / นาที จนถึง 180 °C รักษาอุณหภูมิไว้ 1 นาที ถึง 3 ชั่วโมง พบว่าเซรามิกแบเรียมไททาเนตที่ผ่านการเผาผนึกแบบเย็นมีความหนาแน่นสูงถึง 90 % ด้วยระยะเวลาเพียง 30 นาที (รูปที่ 2.25) ตรงกันข้ามกับเซรามิกแบเรียมไททาเนตที่ผ่านการเผาผนึกแบบดั้งเดิม ซึ่งโดยทั่วไปจะมีความหนาแน่นสูงที่อุณหภูมิสูงกว่า 1200 – 1400 °C และใช้เวลาหลายชั่วโมง [4]



รูปที่ 2.25 วิวัฒนาการความหนาแน่นของ $BaTiO_3$ ต่อเวลาที่เปลี่ยนไปเมื่อถูกเผาผนึกที่อุณหภูมิ 180 °C [ดัดแปลงจาก [4]]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ในกรณีของสารดูดความชื้น เช่น NaCl $NaNO_2$ KH_2PO_4 โครงสร้างของสารเราเหล่านี้สามารถทำปฏิกิริยากับน้ำได้อย่างง่ายดาย และด้วยเหตุนี้กระบวนการเกิดสารละลาย – การตกตะกอนจึงเกิดขึ้นได้ง่าย แต่สำหรับสารที่มีความสามารถในการละลายต่ำไม่สามารถใช้น้ำเป็นตัวทำละลายได้ เช่น $BaTiO_3$ จึงจำเป็นที่จะต้องหาสารละลายที่เหมาะสม ($Ba(OH)_2/TiO_2$) เพื่อทำให้กระบวนการเกิดสารละลาย – การตกตะกอน เกิดขึ้นได้ ดังนั้นการเลือกใช้สารละลายที่เหมาะจึงเป็นสิ่งสำคัญ

โครงงานนี้ได้สนใจซีเรียมออกไซด์จึงได้เลือกใช้กรดมาโลนิก (Malonic acid) เป็นตัวทำละลาย เนื่องจาก

1. มีจุดเดือดต่ำดังนั้นสามารถกำจัดได้ที่อุณหภูมิต่ำ
2. ไม่มีองค์ประกอบที่กำจัดยากซึ่งอาจทำให้เกิดการตกค้าง
3. สามารถละลายซีเรียมออกไซด์ได้
4. ไม่ทำปฏิกิริยากับซีเรียมออกไซด์

2.3 กรดมาโลนิก [$CH_2(COOH)_2$]

รูปที่ 2.26 สูตรโครงสร้างของกรดมาโลนิก [จาก [27]]

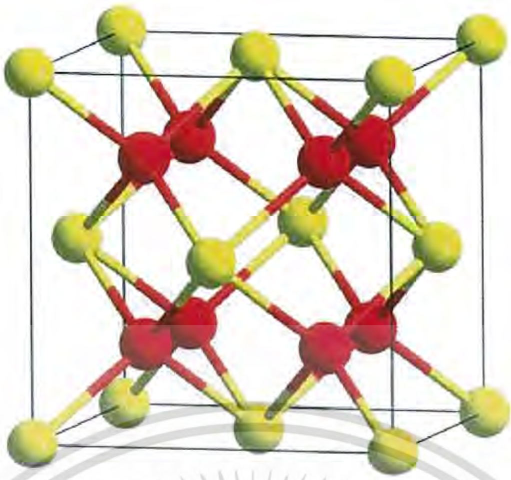
กรดมาโลนิก (Malonic acid) IUPAC name คือ กรดโพรเพนไดโออิก (Propanedioic acid) มีสูตรเคมีเป็น $C_3H_4O_4$ มวลโมเลกุลเท่ากับ 104.06 g/mol หลอมเหลวอยู่ที่ 137 °C จุดเดือด (ที่ความดันบรรยากาศ 1 atm) เท่ากับ 140 °C เป็นกรดอินทรีย์ชนิดไดคาร์บอกซิลิก (Dicarboxylic acid) ที่ค่อนข้างไม่เสถียร และมีการใช้งานน้อย เกลือแคลเซียมของกรดมาโลนิกเกิดขึ้นในบีทรูท (ผักกาดฝรั่ง) แต่ตัวกรดมาโลนิก มักเตรียมโดยการไฮโดรไลซิสไดเอทิลมาโลเนท(Diethyl malonate) กรดมาโลนิกในสถานะปกติจะเป็นผลึกสีขาว ซึ่งออกฤทธิ์ต้านเอนไซม์ซัคซิเนตดีไฮโดรจีเนส (Succinate dehydrogenase (complex II)) ในระบบขนส่งทางเดินหายใจ

2.4 ซีเรียมออกไซด์ (CeO_2)

ซีเรียมออกไซด์ หรือชื่ออื่น ๆ คือ ซีริกออกไซด์ (Ceric oxide) ซีริกไดออกไซด์ (Ceric dioxide) ซีเรีย (Ceria) หรือ ซีเรียมไดออกไซด์ (Cerium dioxide) มวลโมเลกุลเท่ากับ 172.115 g/mol ความหนาแน่น 7.65 g/cm^3 มีจุดหลอมเหลวอยู่ที่ 2400 °C จัดเป็นสารไม่ละลายน้ำ (Water insoluble) มีลักษณะเป็นผงสีเหลืองอ่อน เป็นผลิตภัณฑ์เชิงพาณิชย์ที่สำคัญ และเป็นตัวกลางในการทำให้ธาตุจากสินแร่มีความบริสุทธิ์ โดยอุณหภูมิการซินเตอร์ของเซรามิกซีเรียมออกไซด์ อยู่ที่ประมาณ 1400 – 1650 °C

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.4.1 โครงสร้างของซีเรียมออกไซด์



รูปที่ 2.27 โครงสร้างผลึกฟลูออไรต์ของซีเรียมออกไซด์ [จาก [28]]

โครงสร้างของซีเรียมออกไซด์ เป็นโครงสร้างในรูปแบบผลึกฟลูออไรต์ (Fluorite) อะตอมของออกซิเจนอยู่ในทุกระนาบของโครงสร้างผลึก จึงทำให้เกิดการถ่ายเทออกซิเจนได้ง่ายและรวดเร็ว ทำให้เกิดช่องว่างของอะตอมออกซิเจนเกิดขึ้นในโครงสร้าง ที่จะสามารถหมุนเวียนออกซิเจนไปตามช่องว่างต่าง ๆ และนำไปใช้งานเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาได้ดี โดยซีเรียมออกไซด์สามารถถูกรีดิวซ์ (Reduce) กลายเป็นซีเรียมออกไซด์ที่มี เลขออกซิเดชันเป็น 3+ ได้ ซึ่งทำให้ขนาดของซีเรียมออกไซด์มีขนาดเล็กลงในระดับนาโน จากลักษณะสมบัติเฉพาะดังกล่าวของซีเรียมออกไซด์ จึงได้มีการนำซีเรียมออกไซด์มาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เซลล์เชื้อเพลิง และสารอิเลคโทรไลต์ (Electrolyte) ในการใช้งานอุตสาหกรรม

2.4.2 การนำซีเรียมออกไซด์ไปใช้งาน

ลักษณะสมบัติเฉพาะที่สำคัญของซีเรียมออกไซด์ คือ สารที่ทนความร้อนได้สูง มีออกซิเจนในโครงสร้างผลึก สามารถถ่ายเทออกซิเจนออกไปสู่ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นได้ง่าย (High oxygen ion conductivity) ที่อุณหภูมิประมาณ 500 – 800 °C ซีเรียมออกไซด์จึงเป็นที่รู้จักในฐานะเป็นเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ในรูปของแข็ง (Solid oxide fuel cell; SOFC) ซีเรียมออกไซด์จึงสามารถให้ออกซิเจนกับปฏิกิริยาเผาไหม้ ทำให้เกิดปฏิกิริยาการเผาไหม้ที่สมบูรณ์

2.4.2.1 การนำซีเรียมออกไซด์ไปใช้เป็นวัสดุสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ในรูปของแข็ง

เซลล์เชื้อเพลิง คือ อุปกรณ์ที่ใช้ผลิตกระแสไฟฟ้า จากกระบวนการทางเคมี ซึ่งประกอบด้วยขั้วไฟฟ้าแอโนด (Anode) และแคโทด (Cathode) ถูกคั่นกลางด้วยวัสดุอิเล็กโทรไลต์ (Electrolyte) โดยเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็ง จะใช้เซรามิกทนความร้อนสูงเป็นวัสดุอิเล็กโตรไลต์ สารตั้งต้นที่ใช้โดยทั่วไปในเซลล์เชื้อเพลิงได้แก่ แก๊สไฮโดรเจน (H_2) ที่ขั้วแอโนด และแก๊สออกซิเจน (O_2) ที่ขั้วแคโทด หลักการคือ แก๊สไฮโดรเจน จะถูกส่งเข้าไปที่ขั้วแอโนดและเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน มีการปล่อยอิเล็กตรอนออกสู่วงจรภายนอกเซลล์ ในขณะที่แก๊สออกซิเจน หรือ อากาศ จะถูกส่งเข้า ไปที่ขั้วแคโทดและรับอิเล็กตรอนที่ส่งมาจากวงจรภายนอก เกิดปฏิกิริยารีดักชันขึ้น ทำให้เกิดกระแสไฟฟ้า

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตรงขึ้น จากการไหลของอิเล็กตรอนจากขั้วแอโนดไปยังขั้วแคโทด นอกจากนี้ยังมีความร้อนเกิดขึ้นด้วย ส่วนวัสดุอิเล็กโทรไลต์ จะมีหน้าที่หลัก คือเป็นตัวนำพาไอออนผ่านระหว่างขั้วไฟฟ้าทั้งสอง [29]

ได้มีการนำซีเรียมออกไซด์ไปประยุกต์ใช้งานเป็นขั้วแอโนด และวัสดุอิเล็กโทรไลต์ในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ในรูปของแข็ง สารที่นิยมใช้ทำขั้วแอโนด จะเป็นสารผสมระหว่างโลหะและเซรามิก (Cermet) เช่น Ni/Yttria-Stabilized Zirconia หรือ สารออกไซด์ของโลหะ เช่น ซีเรียม-ออกไซด์ (CeO_2) ที่สามารถนำไฟฟ้าได้ดีและทำงานร่วมกับ Yttria-Stabilized Zirconia ได้ดีกว่าโลหะบริสุทธิ์ มีงานวิจัยที่ทำการศึกษาและเปรียบเทียบ ประสิทธิภาพระหว่าง ขั้วแอโนดของเซลล์เชื้อเพลิงของแข็ง ที่ทำจาก คอมโพสิต Ni-YSZ กับ ขั้วแอโนด ที่ทำจาก $Cu–CeO_2–YSZ$ พบว่าขั้วแอโนดที่มีการเจือซีเรียมออกไซด์มีประสิทธิภาพที่ดีกว่า เนื่องจากสามารถทำงานร่วมกับ YSZ (Yttria-Stabilized Zirconia) ได้ดี [30] และงานวิจัยที่พูดถึงการ ใช้ซีเรียมออกไซด์ ในงานเซลล์เชื้อเพลิงของแข็ง ในส่วนที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาร่วม พบว่า การเติมซีเรียมออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมกับกับตัวเร่งอื่น ๆ เช่น แพลเลเดียม (Pd) หรือ นิกเกิ้ล (Ni) ช่วยเพิ่มประสิทธิภาพของแอโนดโดยไปช่วยลดการสะสมของคาร์บอนที่เกิดขึ้นได้ [31]

ส่วนวัสดุแคโทดต้องนำไฟฟ้าได้ดี มีค่าการขยายตัวทางความร้อนใกล้เคียงกับวัสดุอิเลคโทรไลต์ สามารถนำไอออนของออกซิเจนได้ดี มีรูพรุนเพียงพอเพื่อให้แก๊สออกซิเจนไหลผ่านได้ ตัวออย่างสารที่นิยมนำมาใช้ ได้แก่ สารประกอบออกไซด์ของ แลนทานัม (Lanthanum) กาโดลิเนียม (Gadolinium) สตรอนเทียม (Strontium) และ อิทเทรีย (Yttria) [32]

ชั้นอิเล็กโทรไลต์ที่ดีต้องสามารถนำไอออนออกซิเจนจากขั้วแคโทคไปยังขั้วแอโนดได้ผ่านกลไก Oxygen Vacancy Hopping ซึ่งใช้ความร้อนในการเกิดปฏิกิริยา และสารที่นำมาใช้จะต้องมีความแข็งแรงเชิงกลและความเสถียรต่อปฏิกิริยาเคมีในช่วงตั้งแต่อุณหภูมิห้องจนถึง 1000 °C ซึ่งมีการใช้สารประกอบใน กลุ่มซีเรีย (Ceria) ตัวอย่างเช่น Gadolinium Doped Ceria หรือ Samaria Doped Ceria [33]

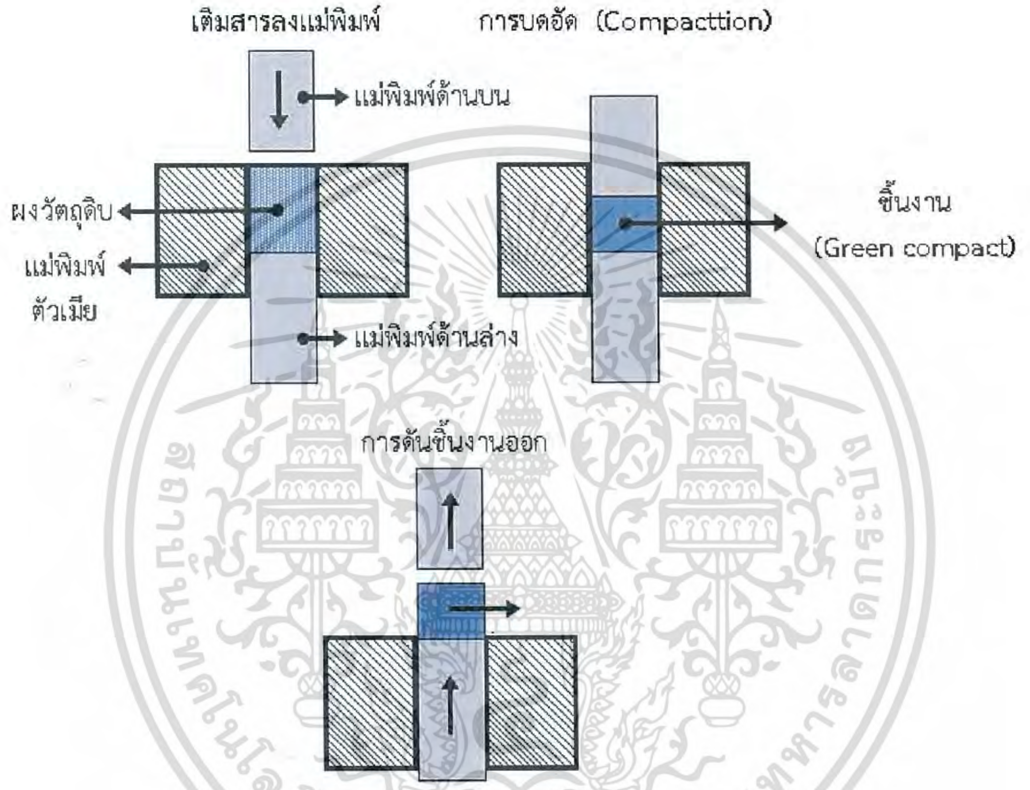
เนื่องจากเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็งสามารถใช้เชื้อเพลิงไฮโดรเจนที่ไม่บริสุทธิ์ได้จึงสามารถใช้แก๊สธรรมชาติ เอทานอล เมทานอล ที่มีราคาไม่แพงเป็นเชื้อเพลิงได้ และไม่จำเป็นต้องใช้แพลติตนัมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้ลดต้นทุนของเซลล์เชื้อเพลิงลง เซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็งจึง ได้รับความนิยม เอามาใช้เพื่อผลิตไฟฟ้าในภาคอุตสาหกรรมมากกว่า เซลล์เชื้อเพลิงชนิดอื่น ๆ นอกจากนี้เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ยังให้ประสิทธิภาพการผลิตไฟฟ้าสูง และไม่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม [32]

2.5 การขึ้นรูปเซรามิกด้วยวิธีการอัดแกนเดียว (Uniaxial (die) pressing)

การขึ้นรูปโดยการกดอัดผงเซรามิกให้เป็น เม็ด เป็นเทคโนโลยีการขึ้นรูปที่เก่าแก่ที่สุด และแพร่หลายมากที่สุดสำหรับเซรามิกขั้นสูง ซึ่งการขึ้นรูปด้วยวิธีอัดแกนเดียวเป็นวิธีหนึ่งที่ได้รับความนิยมมาก โดยหลักการของวิธีนี้ คือ จะมีการให้ความดันในทิศทางแกนเดียวกับผงเซรามิกที่ใส่ลงไปในแม่แบบ เพื่อให้ผงเกิดการอัดตัวเป็นเม็ดที่มีความหนาแน่น ซึ่งจะทำในสภาวะแห้ง และไม่มีการให้ความร้อน โดยปัจจัยที่มีผลต่อความหนาแน่นของชิ้นงานก่อนเผา ในการขึ้นรูปด้วยวิธีนี้คือ ความดันที่ใช้ในการกดอัด เวลาที่ให้ความดัน และชนิดของวัสดุ แสดงวิธีการขึ้นรูปเซรามิกด้วยเครื่องอัดแกนเดียว ดังรูปที่ 2.28

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

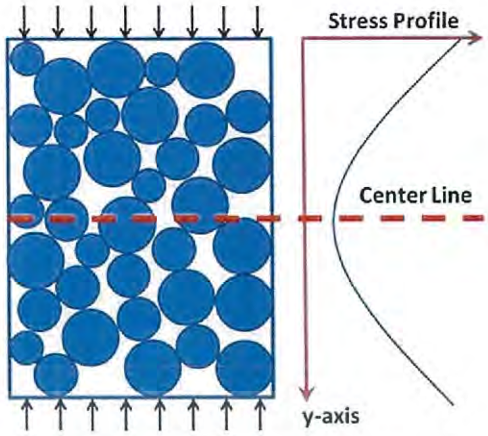
ข้อดีของวิธีการขึ้นรูปแบบนี้ คือ เป็นการขึ้นรูปที่ทำได้ง่ายในสภาวะแห้ง ปริมาณความชื้นในผงก่อนกดจะต่ำมาก (ต่ำกว่า 3 % โดยมวล) ซึ่งส่งผลให้ไม่จำเป็นต้องมีการกำจัดความชื้นก่อนการเผา ชิ้นงานที่ได้จากการกดอัดมีความแข็งแรง ทำให้ง่ายต่อการจัดเก็บ รูปร่าง และขนาดของชิ้นงานคงที่ พื้นผิวของชิ้นงานเรียบสม่ำเสมอ แต่วิธีนี้ก็ยังมีข้อจำกัดในบางประการอยู่ คือ เหมาะสำหรับการขึ้นรูปชิ้นงานที่มีรูปร่าง หรือรูปทรงเรขาคณิตง่าย ๆ และมีขนาดเล็ก ถ้าหากชิ้นงานมีขนาดใหญ่เกินไป จะส่งผลให้ความหนาแน่นของชิ้นงานจากบนลงล่างไม่สม่ำเสมอกัน



รูปที่ 2.28 การขึ้นรูปเซรามิกด้วยเครื่องอัดแกนเดียว [ดัดแปลงจาก [6]]

เมื่อให้แรงจากภายนอก อนุภาคจะเกิดการเคลื่อนตัวไปที่บริเวณเส้นศูนย์กลางเพื่อให้โครงสร้างมีความหนาแน่นมากขึ้น เกิดการอัดตัวเป็นชิ้นงานที่มีความหนาแน่น ดังแสดงในรูปที่ 2.29

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



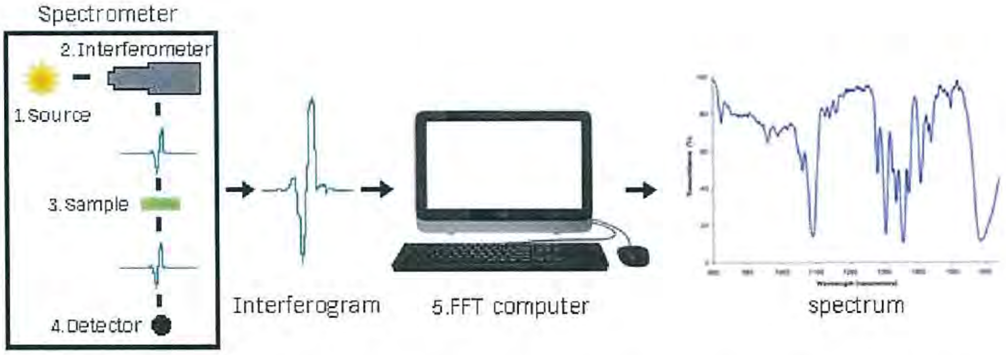
รูปที่ 2.29 การกระจายความเค้นในผงอัดแน่นภายใต้แรงกดในแกนเดียว ตามแบบจำลองของ Janssen-Walker ความเครียดจะลดลงอย่างมากจากขอบของภาชนะบรรจุ และมีค่าน้อยที่สุดที่เส้นศูนย์กลาง [ดัดแปลงจาก [34]]

2.6 การศึกษาและวิเคราะห์เกี่ยวกับโมเลกุลของซีเรียมออกไซด์ (CeO_2) ด้วยเครื่องฟูเรียร์ทรานฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์ (Fourier transform infrared spectroscopy; FT-IR)

เป็นเครื่องมือวิเคราะห์ที่ใช้จำแนกประเภทของสารอินทรีย์ สารอนินทรีย์ และพันธะเคมีในโมเลกุล รวมถึงสามารถบอกถึงปริมาณองค์ประกอบที่มีอยู่ในโมเลกุลของสารผสมตัวอย่างที่ไม่ทราบชนิด โดยอาศัยหลักการของการดูดกลืนคลื่นรังสีช่วงกลางอินฟราเรด (Middle infrared region) ประมาณ 400 - 4000 cm^{-1} เมื่อโมเลกุลได้รับพลังงานจากคลื่นรังสีอินฟราเรด ที่มีความถี่ตรงกับความ ถี่ของการสั่น (Stretching) หรือการหมุน (Bending) ของพันธะโควาเลนซ์ในโมเลกุลจะทำให้โมเลกุลดังกล่าวเกิดการดูดกลืนแสงอินฟราเรด (IR) และมีการเปลี่ยนแปลงค่าโมเมนต์ขั้วคู่ (Dipole moment) ของโมเลกุล จากนั้นเครื่องมือจะวัดค่าความเข้มแสงต่อความถี่ หรือความยาวคลื่น (Wave number) ได้เป็นสเปคตรัม ซึ่งในแต่ละพันธะของหมู่ฟังก์ชันจะแสดงค่าความยาวคลื่นเฉพาะต่างกัน

เครื่องฟูเรียร์ทรานฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์ มีส่วนประกอบที่สำคัญ คือ เมื่อรังสีอินฟราเรดที่มีหลายความถี่จากแหล่งคลื่นรังสีอินฟราเรดผ่านเข้าไปยังอินเทอร์โฟโรมิเตอร์ (Interferometer) ลำแสงจะถูกแบ่งเป็น 2 ส่วน ส่วนที่เป็นตัวแยกลำแสง (Beam splitter) ลำแสงครึ่งหนึ่งจะผ่านไปยังกระจกที่ตรึงอยู่กับที่ และกระจกที่เคลื่อนที่ได้ด้วยความเร็วคงที่ เมื่อลำแสงสะท้อนกลับมาที่ตัวแยกลำแสง จะเกิดการแทรกสอดแบบเสริมกัน หรือการแทรกสอดแบบหักล้างของแต่ละความยาวคลื่น เมื่อแสงผ่านสารตัวอย่างไปยังตัววัดสัญญาณ สัญญาณที่ตัววัดสัญญาณอ่านได้จะอยู่ในรูปอินเทอร์โฟโรแกรม (Interferogram) ตามรูปที่ 2.30

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.30 หลักการของ FT-IR ในรูป FFT Computer คือ คอมพิวเตอร์ที่ใช้สำหรับทำการแปลงแบบ ฟูเรียร์โดยอาศัยอัลกอริธึมทางคณิตศาสตร์ที่เรียกว่า Fast Fourier Transform (FFT) [ดัดแปลงจาก [35]]

2.7 การตรวจสอบการเกิดเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-raydiffractrometer; XRD)

เป็นเครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์สมบัติของวัสดุ โดยอาศัยหลักการของการยิงรังสีเอ็กซ์ไปกระทบที่ชิ้นงาน ทำให้เกิดการเลี้ยวเบน และสะท้อนออกมาที่มุมต่างๆกันดังรูปที่ 2.31 โดยมีหัววัดสัญญาณ (Detector) เป็นตัวรับข้อมูล องค์ประกอบและโครงสร้างของสารจะมีองศาในการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ ในมุมที่แตกต่างกันออกไปขึ้นกับองค์ประกอบ รูปร่าง และลักษณะผลึก ผลที่ได้จึงสามารถบ่งชี้ชนิดของสารประกอบที่มีอยู่ในสารตัวอย่าง และสามารถนำมาใช้ใช้ศึกษารายละเอียดเกี่ยวกับโครงสร้างของผลึกของสารตัวอย่างนั้นๆได้ นอกจากนั้นยังสามารถศึกษาและวิเคราะห์ปริมาณความเป็นผลึก ขนาดของผลึก ความสมบูรณ์ของผลึก และความเค้นของสารประกอบในสารตัวอย่าง และเมื่อวิเคราะห์กับอุปกรณ์เสริม เช่น อุปกรณ์ให้ความเย็น-ร้อน จะสามารถศึกษาการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกในขณะที่สภาวะทดสอบเปลี่ยนไป ในผลึกของตัวอย่างแต่ละชนิดจะมีขนาดของหน่วยเซลล์ (Unit cell) ที่ไม่เท่ากันทำให้รูปแบบ (XRD pattern) ของการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ที่ออกมาไม่เท่ากัน ทำให้สามารถหาความสัมพันธ์ของสารประกอบต่างๆ กับรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ได้ ซึ่งจะทำให้ทราบว่าในตัวอย่างนั้นๆมีสารประกอบใดอยู่บ้าง

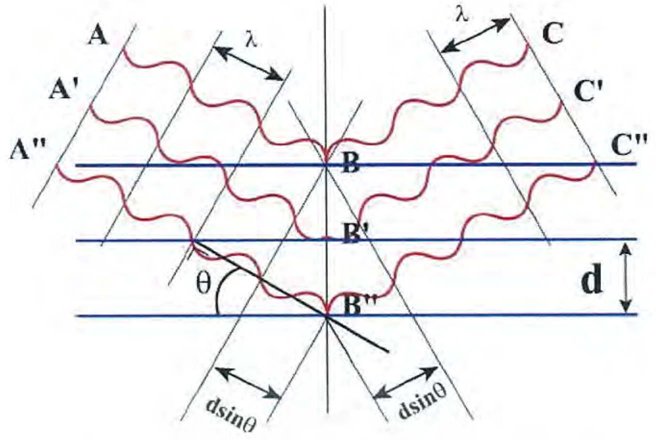
เครื่องตรวจสอบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ เป็นเครื่องมือวิเคราะห์เลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ในผลึกของตัวอย่าง โดยอาศัยกฎของแบรกก์ (Bragg's law) คือ

$$2d\sin\theta = n\lambda$$

โดยที่ λ แทน ความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์ (อังสตรอม)
n แทน ลำดับการสะท้อน
d แทน ระยะห่างระหว่างระนาบ (อังสตรอม)

ในการคำนวณค่าการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่ยิงผ่านชั้นผลึกที่อยู่ในตัวอย่าง โดยจะใช้หัววัดสัญญาณรับความเข้มของรังสีเอ็กซ์ที่เกิดจากการเลี้ยวเบนในมุมต่างๆของการทดสอบ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

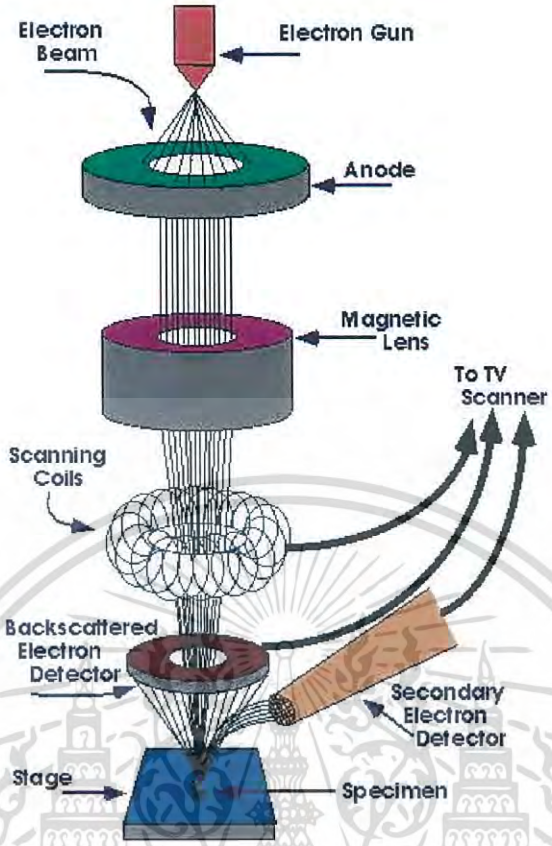


รูปที่ 2.31 การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ในผลึก [จาก [36]]

2.8 การตรวจสอบสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope; SEM)

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด เป็นกล้องจุลทรรศน์ที่ใช้อิเล็กตรอนเป็นแหล่งกำเนิดแสง เป็นเครื่องมือที่ใช้ศึกษาลักษณะสัณฐานของวัสดุในระดับจุลภาคซึ่งเป็นรายละเอียดที่เล็กมาก และเนื่องจากข้อจำกัดของกล้องจุลทรรศน์แบบแสงที่มีความยาวคลื่นแสงขนาดใหญ่กว่าลักษณะสัณฐานบางชนิดที่ต้องการศึกษา และกำลังความสามารถในการแยกความละเอียดของกล้องจุลทรรศน์แบบแสงธรรมดามีค่าต่ำใช้ดูวัตถุเล็กสุดประมาณ 0.2 μm และให้กำลังขยายสูงสุดไม่เกิน 3000 เท่า ซึ่งไม่สามารถตรวจสอบรายละเอียดของวัตถุที่มีขนาดเล็กมากๆได้ จึงมีความจำเป็นอย่างยิ่งที่จะต้องใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนที่มีกำลังขยายสูง มีความสามารถในการแยกความละเอียดดี เนื่องจากมีความยาวคลื่นสั้นเพื่อช่วยในการวิเคราะห์ลักษณะสัณฐานของวัสดุ โดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดมีกำลังขยายมากกว่า 3000 เท่า จนถึงระดับมากกว่า 100000 เท่า และสามารถแจกแจงรายละเอียดของภาพซึ่งขึ้นกับลักษณะตัวอย่างได้ตั้งแต่ 3 ถึง 100 nm อีกทั้งยังสามารถใช้งานร่วมกับเทคนิคการวิเคราะห์อื่น เช่น Energy Dispersive Spectrometry (EDS) และ Wavelength Dispersive Spectrometry (WDS) ที่เป็นข้อมูลทางเคมี

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.32 ส่วนประกอบและการทำงานของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด [จาก [37]]

จากรูปที่ 2.32 หลักการทำงานของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด จะประกอบด้วยแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนซึ่งทำหน้าที่ผลิตอิเล็กตรอนเพื่อป้อนให้กับระบบ โดยกลุ่มอิเล็กตรอนที่ได้จากแหล่งกำเนิดจะถูกเร่งด้วยสนามไฟฟ้า จากนั้นกลุ่มอิเล็กตรอนจะผ่านเลนส์รวบรวมรังสี (Condenser lens) เพื่อทำให้กลุ่มอิเล็กตรอนกลายเป็นลำอิเล็กตรอน ซึ่งสามารถปรับให้ขนาดของลำอิเล็กตรอนใหญ่หรือเล็กได้ตามต้องการ หากต้องการภาพที่มีความคมชัดจะปรับให้ลำอิเล็กตรอนมีขนาดเล็ก หลังจากนั้นลำอิเล็กตรอนจะถูกปรับระยะโฟกัสโดยเลนส์ใกล้วัตถุ (Objective lens) ลงไปบนผิวชิ้นงานที่ต้องการศึกษา หลังจากลำอิเล็กตรอนถูกกราดลงบนชิ้นงานจะทำให้เกิดอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary electron) ขึ้นซึ่งสัญญาณจากอิเล็กตรอนทุติยภูมินี้จะถูกบันทึกและแปลงไปเป็นสัญญาณทางอิเล็กทรอนิกส์ และถูกนำไปสร้างเป็นภาพบนจอโทรทัศน์ต่อไป

2.9 วิเคราะห์สมบัติทางแสงด้วยเครื่องวัดการวาวแสง – เรืองแสงของวัสดุ (Photoluminescence spectrometer; PL)

การวิเคราะห์สมบัติทางแสง ด้วยเครื่องวัดการวาวแสง-เรืองแสงของวัสดุนั้นจะอาศัยปรากฏการณ์ทางแสงอยู่ 3 แบบ ได้แก่ การสะท้อน การดูดกลืน และการส่งผ่านแสง ในตัวกลางที่นำมาทดสอบ ซึ่งตัวกลางที่นำมาทดสอบจะมีอันตรกิริยากับแสงซึ่งโดยทั่วไปเป็นเลเซอร์ แตกต่างกัน

ข้อมูลที่ได้รับจากการทดสอบนั้นจะเป็นผลจากการที่แสงแผ่รังสีออกมาจากสารตัวกลางหลังจากที่มีการดูดกลืนแสงที่ได้รับจากการฉายเลเซอร์ซึ่งเกิดขึ้นอย่างรวดเร็วหลังจากที่ได้รับพลังงานจากแสงเลเซอร์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โดยปกติวัตถุของแข็งรวมทั้งกรณีของเซมิคอนดักเตอร์ (Semiconductor) จะมีสมบัติอย่างหนึ่ง คือ ค่าพลังงานช่องว่าง (Energy gap) ซึ่งแตกต่างกันไปตามชนิดของวัสดุ ซึ่งเป็นตัวกั้นระหว่างชั้นนำไฟฟ้า (Conduction band) และชั้นวาเลนซ์ (Valence band) เมื่ออิเล็กตรอนที่อยู่ในชั้นวาเลนซ์ ได้รับพลังงานจากแสงเลเซอร์ และพลังงานนั้นมีค่ามากกว่าพลังงานช่องว่าง อิเล็กตรอนจะดูดกลืนพลังงานงานนั้น และถูกกระตุ้นให้กระโดดขึ้นไปอยู่ในชั้นนำไฟฟ้า แต่ภาวะที่ถูกกระตุ้นนี้เป็นสภาวะที่ไม่เสถียร อิเล็กตรอนจึงจำเป็นต้องคายพลังงานออกไป และย้ายกลับมาอยู่ในชั้นที่มีพลังงานต่ำเช่นเดิม ซึ่งการย้ายกลับมานี้จะเป็นการย้ายกลับมาโดยตรง หรือเป็นขั้นๆโดยผ่านชั้นพลังงานก่อนหน้านั้นก็ได้ ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับสมบัติของวัสดุนั้น ซึ่งพลังงานที่ปลดปล่อยออกมานั้นจะออกมาในรูปโฟตอน (Photon) ซึ่งเป็นอนุภาคของแสง และสมบัติของโฟตอนนี้ยังมีความเกี่ยวพันกับสมบัติทางไฟฟ้าของวัสดุอีกด้วย

2.10 วิเคราะห์หาปริมาณธาตุโดยเครื่องมือวิเคราะห์แร่ธาตุระดับความเข้มข้นต่ำ (Inductively coupled plasma-mass spectrometry; ICP-MS)

เป็นเครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์ธาตุ (Elemental analysis) โดยอาศัยหลักการของอะตอมมิกสเปกโทรสโกปี (Atomic spectroscopy) การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคนี้ เป็นการใช้เลเซอร์ยิงไปที่ตัวอย่างให้เกิดการระเหิด (Laser ablation) แล้วโมเลกุลดังกล่าวจะถูกส่งต่อไปยังเครื่อง ICP เพื่อให้พลังงานจากพลาสมาในการทำให้อิเล็กตรอนวงนอก ของอะตอมหลุดออกเกิดเป็นไอออนบวกเกิดขึ้น จากนั้นไอออนบวกจะถูกแยกและวิเคราะห์ด้วยเทคนิคแมสสเปกโทรสโกปี (Mass spectroscopy) ซึ่งปริมาณไอออนบวกที่เกิดขึ้นจะมีความสัมพันธ์โดยตรงกับความเข้มข้นของสารตัวอย่าง

เครื่องมือนี้เป็นเครื่องมือที่มีการพัฒนาให้วิเคราะห์ได้อย่างรวดเร็ว สามารถวิเคราะห์ธาตุได้พร้อมกันหลายตัวในเวลาเดียวกัน และที่สำคัญคือมีความไวในการวิเคราะห์สูง สามารถทำการวิเคราะห์หาชนิดของธาตุ ที่มีความเข้มข้นระดับต่ำได้ถึงระดับส่วนในพันล้านส่วน (Parts per billion parts, ppb) เครื่องมือประกอบด้วย

1. ระบบนำส่งตัวอย่าง (Sample introduction system) ซึ่งมีทั้งชนิดที่ใช้กับตัวอย่างที่เป็นของเหลว ของแข็ง และแก๊ส ตัวอย่างส่วนใหญ่เตรียมในรูปสารละลาย ซึ่งมีการดูดพ่นให้เป็นละอองฝอย (Pneumatic nebulization) เป็นระบบมาตรฐานทั่วไปในการนำส่งตัวอย่างของเหลว ส่วนตัวอย่างในรูปของแข็งใช้ระบบยิงด้วยเลเซอร์ให้เป็นไอของอนุภาคในการนำส่งตัวอย่าง

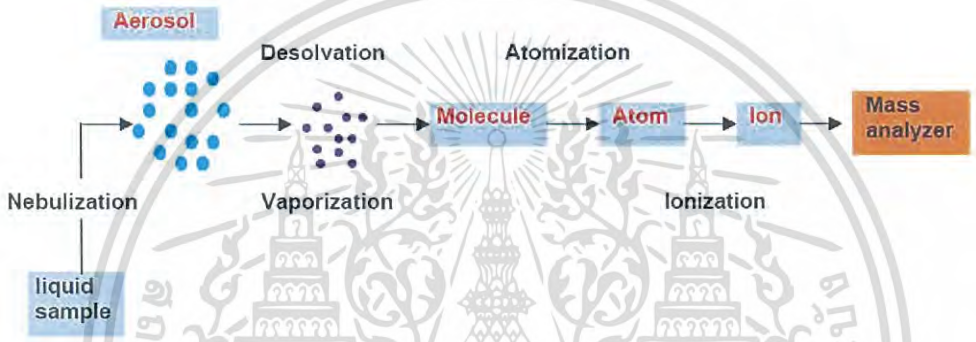
2. แหล่งกำเนิดพลาสมา (Plasma sources) เป็นส่วนที่ผ่านกระแสของแก๊สอาร์กอน เข้าไประหว่างหลอดที่ทำจากควอทซ์สามหลอดที่มีจุดศูนย์กลางร่วม หรือเรียกว่า คบพลาสมา (Plasma torch) ขณะที่ผ่านขดลวดเหนี่ยวนำคลื่นวิทยุ พลังงานของสนามคลื่นวิทยุทำให้แก๊สอาร์กอนเกิดการชนกันและแตกตัวเป็นไอออนเกิดเป็นพลาสมาที่มีพลังงานสูง มีอุณหภูมิในช่วง 6000 - 10000 องศาสมบูรณ์ โดยบริเวณตรงกลางพลาสมามีอุณหภูมิสูงสุด การใช้พลาสมาอาร์กอนที่มีอุณหภูมิสูงทำให้สามารถวิเคราะห์ธาตุทนไฟหลายตัวที่ไม่สามารถทำให้เป็นอะตอมได้โดยการใช้เปลวไฟ นอกจากนี้อาร์กอนเป็นแก๊สเฉื่อยจึงไม่เกิดปฏิกิริยากับบรรยากาศ ตัวอย่างเข้าไปในพลาสมาโดยการพ่นเป็นฝอยละเอียดเข้าไปในละอองฝอยของแก๊สอาร์กอน แล้วถูกนำผ่านหลอดควอทซ์อันในสุด ซึ่งตัวอย่างจะระเหยเป็นไอเปลี่ยนเป็นอะตอมและแตกตัวเป็นไอออนไปพร้อม ๆ กัน

3. รอยต่อ (Interface) เป็นส่วนที่ไอออนของอะตอมถูกแยกออกจากพลาสมา บริเวณนี้มีแรงดูดสุญญากาศที่สูงโดยการใช้ปั๊ม

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4. เครื่องวิเคราะห์มวล (Mass analyzer) เครื่องวิเคราะห์มวลเป็นแมสสเปกโทรมิเตอร์ ที่ทำหน้าที่เป็นตัวกรองมวลโดยการแยกไอออนที่มีอัตราส่วนของมวลต่อประจุเฉพาะออกจากลำของไอออนที่มีหลายมวลต่อประจุ หลังการแยก ลำของไอออนแต่ละตัวที่มีลักษณะของประจุไอโซโทปเฉพาะจะวิ่งตรงยังเครื่องตรวจวัดต่อไป

5. เครื่องตรวจวัดและบันทึกผล (Detector and Recorder) เครื่องตรวจวัดทำหน้าที่วัดกระแสไอออน ที่ถูกแยกออกจากเครื่องวิเคราะห์มวล ซึ่งเป็นสัดส่วนโดยตรงกับปริมาณของไอโซโทปหรือธาตุในตัวอย่าง ส่วนเครื่องบันทึกผลทำการบันทึกผลเป็นแมสสเปกตรัม (Mass spectrum) ซึ่งแกนตั้งเป็นความเข้มของพีกเป็นสัดส่วนโดยตรงกับปริมาณของไอโซโทป หรือธาตุในตัวอย่าง และแกนนอนเป็นมวลของไอโซโทป หรือธาตุในตัวอย่าง



รูปที่ 2.33 กระบวนการวิเคราะห์ด้วยเครื่องมือวิเคราะห์แร่ธาตุระดับความเข้มข้นต่ำ (Inductively coupled plasma-mass spectrometry; ICP-MS) [จาก [38]]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 3

วิธีการดำเนินงานวิจัย

ในงานวิจัยนี้จะแบ่งขั้นตอนการวิจัยออกเป็น 3 ขั้นตอน ได้แก่ การเตรียมผงซีเรียมออกไซด์ (CeO_2) การอัดขึ้นรูป และการตรวจวิเคราะห์เม็ดซีเรียมออกไซด์ ด้วยวิธีการต่างๆ โดยจะเริ่มอธิบายตั้งแต่สารเคมี เครื่องมือและอุปกรณ์ การเตรียมกรดมาโลนิก (Malonic acid) การเตรียมผงซีเรียมออกไซด์ จากนั้นทำการอัดขึ้นรูป รวมไปถึงการตรวจวิเคราะห์เกี่ยวกับโมเลกุลของซีเรียมออกไซด์ด้วยเครื่องฟูเรียร์ทรานฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์ (Fourier transform infrared spectroscopy; FT-IR) การตรวจสอบการเกิดเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffractrometer; XRD) การตรวจสอบสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope; SEM) การวิเคราะห์ด้วยเครื่องตรวจวัดสารด้วยการดูดกลืนแสง (UV-VIS spectrophotometer) การตรวจสอบการกระเจิงของสารด้วยเครื่องรามานสเปกโตรมิเตอร์ (Raman spectrometer) และการวิเคราะห์สมบัติทางแสงด้วยเครื่องวัดการวาวแสง-เรืองแสงของวัสดุ(Photoluminescence spectrometer; PL) ตามลำดับ

3.1 สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย

3.1.1 ผงซีเรียมออกไซด์ (CeO_2) ความบริสุทธิ์ 99.99 % ผลิตโดย Sigma-Aldrich ประเทศจีน

3.1.2 ผงมาโลนิก (Malonic acid) ความบริสุทธิ์ 99.0 % ผลิตโดย Sigma-Aldrich ประเทศจีน

3.1.3 น้ำกลั่น (Distilled water)

3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง

3.2.1 ช้อนตักสาร

3.2.2 อลูมิเนียมฟอยล์ (Aluminium foil)

3.2.3 หลอดหยด

3.2.4 บีกเกอร์

3.2.5 แท่งคนสาร

3.2.6 ขวดปรับปริมาตรขนาด 250 ml

3.2.7 เครื่องชั่งสารความละเอียดสี่ตำแหน่ง

3.2.8 โกร่งบดสาร (A mortar and pestle)

3.2.9 แม่พิมพ์

3.2.10 ฮีตเตอร์ (Heat jacket)

3.2.11 เครื่องอัดความดัน (Hydraulic press)

3.2.12 เครื่องมือวิเคราะห์แร่ธาตุระดับความเข้มข้นต่ำ (Inductively coupled plasma mass spectrometry; ICP-MS)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่จะเผยแพร่ให้ใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.2.13 เครื่องตรวจสอบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffractrometer; XRD)

3.2.14 เครื่องฟูเรียร์ทรานฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Fourier transform infrared spectroscopy; FT-IR)

3.2.15 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope; SEM)

3.2.16 เครื่องวัดการวาวแสง-เรืองแสงของวัสดุ (Photoluminescence spectrometer; PL)

3.2.17 เครื่องวัดแอลซีอาร์ (LCR meter)

3.3 การเตรียมสารละลายกรดมาโลนิก (Malonic acid) ความเข้มข้น 1 โมลาร์ 250 มิลลิลิตร

3.3.1 ชั่งผงมาโลนิก 26.0150 กรัม ด้วยเครื่องชั่งทศนิยม 4 ตำแหน่ง (รูปที่ 3.1 (ก) การละลายผงมาโลนิกในบีกเกอร์ (ข) การปรับปริมาตรด้วยขวดปรับปริมาตรขนาด 250 ml รูปที่ 3.1 (ก))

3.3.2 นำผงมาโลนิกที่ชั่งได้มาละลายในบีกเกอร์ และปรับปริมาตรด้วยขวดปรับปริมาตรขนาด 250 ml (รูปที่ 3.1 (ก) การละลายผงมาโลนิกในบีกเกอร์ (ข) การปรับปริมาตรด้วยขวดปรับปริมาตรขนาด 250 ml รูปที่ 3.1 (ข))

(ก) (ข) (ค)

รูปที่ 3.1 (ก) การละลายผงมาโลนิกในบีกเกอร์ (ข) การปรับปริมาตรด้วยขวดปรับปริมาตรขนาด 250 ml

3.4 การเตรียมผงซีเรียมออกไซด์ (CeO_2)

3.4.1 การเตรียมผงซีเรียมออกไซด์ผสมกับน้ำกลั่น

3.4.1.1 ชั่งผงซีเรียมออกไซด์ 1.2000 กรัม โดยใช้เครื่องชั่งทศนิยม 4 ตำแหน่ง (รูปที่ 3.2 (ก))

3.4.1.2 นำผงซีเรียมออกไซด์ที่ชั่งได้ใส่โกร่งบดสาร เติมน้ำกลั่น 0.0840 กรัม (ประมาณ 3 หยด หรือคิดเป็นประมาณ 7 wt%) แล้วทำการบดสารให้เข้ากันเป็นเวลาประมาณ 2 นาที (รูปที่ 3.2 (ข) - (ง))

3.4.2 การเตรียมผงซีเรียมออกไซด์ผสมกับกรดมาโลนิก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.4.2.1 ชั่งผงซีเรียมออกไซด์ 1.2000 กรัม โดยใช้เครื่องชั่งทศนิยม 4 ตำแหน่ง (รูปที่ 3.2 (ก))

3.4.2.2 นำผงซีเรียมออกไซด์ที่ชั่งได้ใส่โกร่งบดสาร เติมกรดมาโลนิก 0.0808 กรัม (ประมาณ 3 หยดหรือคิดเป็นประมาณ 7 wt%) แล้วทำการบดสารให้เข้ากันเป็นเวลาประมาณ 2 นาที (รูปที่ 3.2 (ข) - (ง))

(ก) (ข) (ค) (ง)

รูปที่ 3.2 (ก) การชั่งผงซีเรียมออกไซด์ (ข) เทผงซีเรียมออกไซด์ลงโกร่งบดสาร (ค) หยดน้ำกลั่นหรือ กรดมาโลนิก (ง) บดสารให้เข้ากัน

3.5 การอัดขึ้นรูป

3.5.1 การอัดขึ้นรูปของผงซีเรียมออกไซด์ผสมกับน้ำกลั่น

3.5.1.1 ประกอบฐานของแม่พิมพ์ตามรูปที่ 3.3 (ข) และ (ค) นำสารที่เตรียมได้จาก 3.4.1 บรรจุลงแม่พิมพ์ จากนั้นประกอบแม่พิมพ์ให้สมบูรณ์ตามรูปที่ 3.3 (ฉ) และ (ช)

3.5.1.2 นำแม่พิมพ์ที่บรรจุสารที่เตรียมได้จาก 3.4.1 เรียบร้อยแล้วใส่ฮีตเตอร์ตามรูปที่ 3.4 (ก) จากนั้นกดอัดด้วยเครื่องอัดความดันตามรูปที่ 3.4 (ข)

3.5.1.3 ให้ความดันที่ 600 MPa พร้อมกับให้ความร้อนที่ 100 °C 120 °C 150 °C และ 180 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง รอให้เย็นนำเม็ดซีเรียมออกไซด์ออกจากแม่พิมพ์ จากนั้นนำไปตรวจวิเคราะห์ด้วยวิธีการต่างๆ

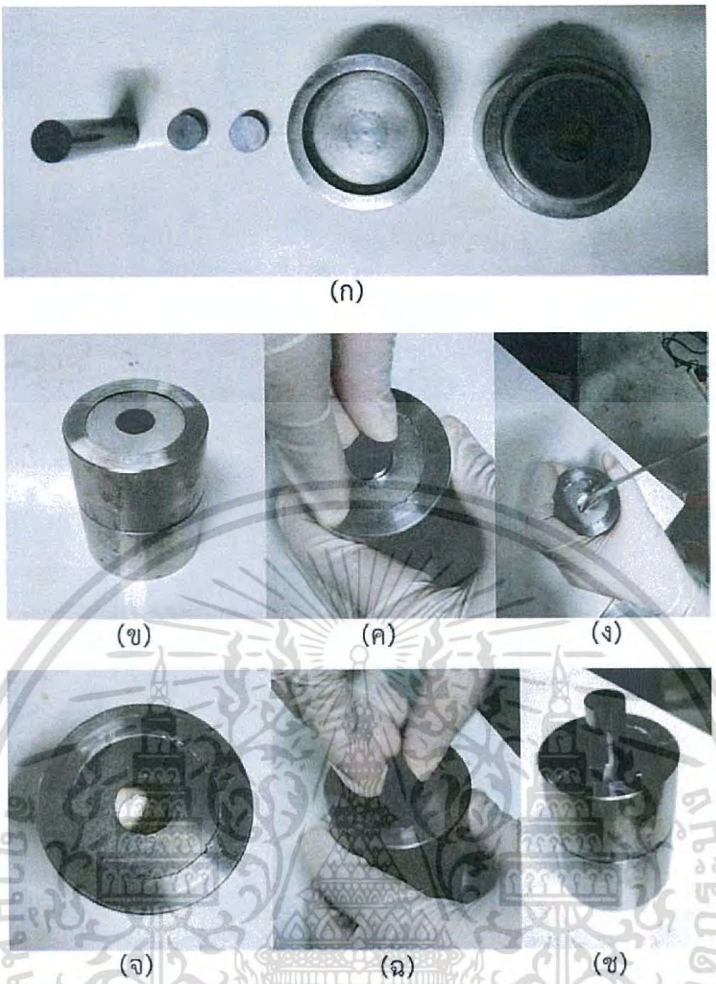
3.5.2 การอัดขึ้นรูปของผงซีเรียมออกไซด์ผสมกับกรดมาโลนิก

3.5.2.1 ประกอบฐานของแม่พิมพ์ตามรูปที่ 3.3 (ข) และ (ค) นำสารที่เตรียมได้จาก 3.4.2 บรรจุลงแม่พิมพ์ จากนั้นประกอบแม่พิมพ์ให้สมบูรณ์ตามรูปที่ 3.3 (ฉ) และ (ช)

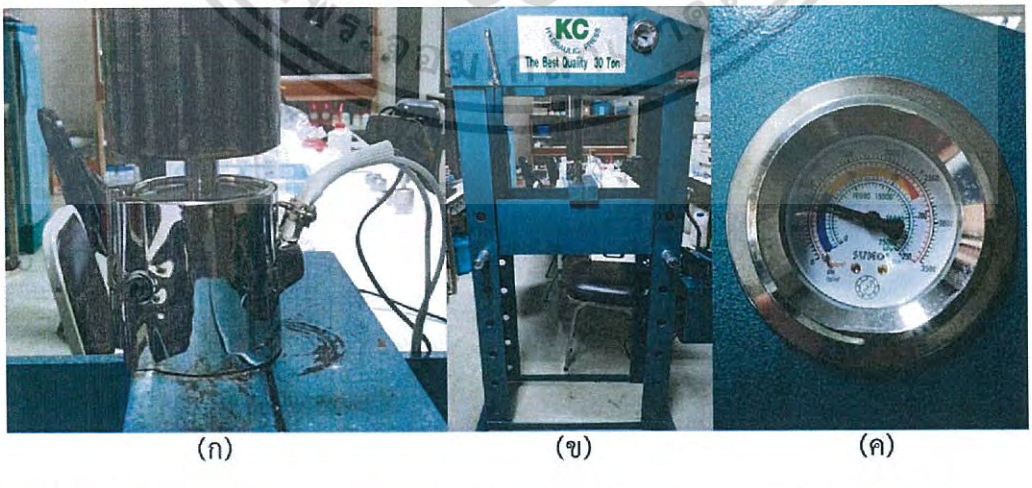
3.5.2.2 นำแม่พิมพ์ที่บรรจุสารที่เตรียมได้จาก 3.4.2 เรียบร้อยแล้วใส่ฮีตเตอร์ตามรูปที่ 3.4 (ก) จากนั้นกดอัดด้วยเครื่องอัดความดันตามรูปที่ 3.4 (ข)

3.5.2.3 ให้ความดันที่ 600 MPa เป็นเวลา 24 ชั่วโมง และ 60 ชั่วโมง หลังจากนั้นจึงให้ความร้อนที่ 120 °C 150 °C และ 180 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง รอให้เย็นนำเม็ดซีเรียม-ออกไซด์ออกจากแม่พิมพ์ จากนั้นนำไปตรวจวิเคราะห์ด้วยวิธีการต่างๆ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3.3 (ก) ส่วนประกอบของแม่พิมพ์ (ข) และ (ค) การประกอบฐานแม่พิมพ์ (ง) และ (จ) การบรรจุสารลงแม่พิมพ์ (ฉ) และ (ช) การประกอบแม่พิมพ์ให้สมบูรณ์



รูปที่ 3.4 (ก) การใส่ฮีตเตอร์ (ข) การอัดด้วยเครื่องอัดความดัน (ค) ความดันที่ใช้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.6 การทดสอบสมบัติต่างๆ

3.6.1 การตรวจวิเคราะห์ความสามารถในการละลายซีเรียมออกไซด์ของกรดมาโลกนิกด้วยเครื่องมือวิเคราะห์แร่ธาตุระดับความเข้มข้นต่ำ (Inductively coupled plasma-mass spectrometry; ICP-MS)

เตรียมตัวอย่างโดยนำผงซีเรียมออกไซด์มาแช่ในสารละลายกรดมาโลนิกความเข้มข้น 1 โมลาร์ เพื่อให้เกิดการละลายของผงซีเรียมออกไซด์ หลังจากนั้นนำส่วนของสารละลายไปทำการตรวจวัด

3.6.2 การวัดความหนาแน่น

เม็ดตัวอย่างที่ผ่านกระบวนการเผาผนึกแบบเย็นนั้นยังไม่แน่นตัวพอที่จะสามารถวัดความหนาแน่นแบบเปียกได้ (Wet process) จึงใช้วิธีการวัดความหนาแน่นแบบแห้ง (Dry process)

3.6.3 การตรวจสอบโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-raydiffractrometer; XRD)

โดยทำการตรวจวัดเม็ดตัวอย่างที่มุม 2θ ที่ 20 - 120 มีองศาในการขยับ (Step size) 0.01 องศา และใช้เวลาในการวัดแต่ละองศา (Time step) 1 วินาที

3.6.4 การตรวจหาหมู่ฟังก์ชันของซีเรียมออกไซด์ (CeO_2) และกรดมาโลนิก ด้วยเครื่องฟูเรียร์ทรานฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์ (Fourier transform infrared spectroscopy; FT-IR)

เตรียมตัวอย่างโดยการนำตัวอย่างไปบดผสมกับ KBr (ควรใช้ตัวอย่างปริมาณ 1 - 5 %) เมื่อตัวอย่างถูกบดผสมเข้ากับ KBr แล้วให้นำไปใส่เบ้าแล้วนำไปอัดให้เป็นแผ่น หลังจากนั้นนำไปใส่ในช่องใส่ตัวอย่างแล้วทำการวัดที่ช่วง 400 – 4000 nm

3.6.5 การตรวจสอบสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope; SEM)

เตรียมตัวอย่างโดยติดตัวอย่างลงบนสตับโลหะโดยใช้เทปกาวคาร์บอน (Cabon tape) ติดลงบนสตับโลหะก่อนจึงติดตัวอย่างทับลงไป และทำการฉาบผิวชิ้นงานด้วยทองก่อนนำเข้าเครื่องวัดต่อไป

3.6.6 วิเคราะห์สมบัติทางแสงด้วยเครื่องวัดการวาวแสง - เรืองแสงของวัสดุ (Photoluminescence spectrometer; PL)

เตรียมตัวอย่างโดยนำตัวอย่างติดลงบนสตับแล้วนำเข้าเครื่องตรวจวัด ซึ่งทำการวัดที่อุณหภูมิห้อง โดยมีการกระตุ้นที่ความยาวคลื่น 290 nm

3.6.7 การวัดสมบัติการนำไฟฟ้าไฟฟ้าด้วยเครื่องวัดแอลซีอาร์ (LCR meter)

โดยทำการวัดที่อุณหภูมิห้อง ถึง 400 °C ที่ความถี่ 100 ถึง 1000000 Hz

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 4

ผลการวิจัยและการอภิปรายผล

ในบทนี้จะรายงานผลและอภิปรายผลจากการตรวจวิเคราะห์ความสามารถในการละลายซีเรียมออกไซด์ของกรดมาโลนิก และการตรวจสอบเอกลักษณ์ของซีเรียมออกไซด์ที่ผ่านการเผาผนึกแบบเย็นซึ่งมีการให้ความดันเป็นเวลาต่างกัน และมีการให้ความร้อนที่อุณหภูมิต่างกัน

4.1 ผลจากการตรวจวิเคราะห์ความสามารถในการละลายซีเรียมออกไซด์ของกรดมาโลนิก ด้วยเครื่องมือวิเคราะห์แร่ธาตุระดับความเข้มข้นต่ำ (Inductively coupled plasma-mass spectrometry; ICP-MS)

สิ่งสำคัญในการเผาผนึกแบบเย็น คือ การเลือกใช้สารละลายที่เหมาะสมในการเป็นตัวทำละลาย เช่น การเลือกใช้น้ำเป็นตัวทำละลายของโพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟต (KH_2PO_4) และโซเดียมไนไตรต์ ($NaNO_2$) [4] ซึ่งทั้งโพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟตและโซเดียมไนไตรต์เป็นสารประกอบที่ละลายได้ในน้ำจึงสามารถใช้น้ำเป็นตัวทำละลายได้ อย่างไรก็ตามในงานวิจัยนี้ซีเรียมออกไซด์ไม่สามารถละลายได้ในน้ำจึงต้องหาตัวทำละลายอื่นที่สามารถละลายซีเรียมออกไซด์ได้ โดยในงานวิจัยนี้ได้เลือกใช้สารละลายที่เป็นกรด คือ กรดมาโลนิก

ได้ทำการตรวจหาปริมาณของซีเรียมออกไซด์ที่ละลายได้ในกรดมาโลนิก โดยนำผงซีเรียมออกไซด์แช่ในกรดมาโลนิกความเข้มข้น 1 โมลาร์ แล้วนำไปตรวจหาปริมาณที่ละลายได้ ด้วยเครื่องมือวิเคราะห์แร่ธาตุระดับความเข้มข้นต่ำ (ICP - MS) พบว่า ซีเรียมออกไซด์สามารถละลายได้ในกรดมาโลนิก โดยมีปริมาณ 243.15 ppm ในกรดมาโลนิกเข้มข้น 1 โมลาร์ แสดงผลการละลาย ในตารางที่ 4.1

ตารางที่ 4.1 ตารางแสดงปริมาณ Ce^{4+} ที่ละลายได้ในกรดมาโลนิก

ความเข้มข้นของกรดมาโลนิก	ปริมาณของ Ce^{4+} (ppm)
1 โมลาร์	243.15

จากผลการตรวจหาปริมาณ Ce^{4+} ในกรดมาโลนิกที่แช่ซีเรียมออกไซด์ไว้ สามารถแสดงให้เห็นว่า ใช้กรดมาโลนิกเป็นตัวทำละลายในการเผาผนึกแบบเย็นซีเรียมออกไซด์ได้ ในการทดลองนี้จึงเลือกใช้กรดมาโลนิกความเข้มข้น 1 โมลาร์ เป็นตัวทำละลาย

หลังจากเลือกตัวทำละลายสำหรับซีเรียมออกไซด์ได้แล้วจึงทำการขึ้นรูปซีเรียมออกไซด์ตามขั้นตอนการทดลอง และนำไปตรวจสอบเอกลักษณ์ด้วยวิธีการต่างๆต่อไป

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.2 การตรวจสอบเอกลักษณ์ของซีเรียมออกไซด์

4.2.1 ลักษณะทางกายภาพและผลจากการวัดความหนาแน่นของซีเรียมออกไซด์

เมื่อทำการขึ้นรูปซีเรียมออกไซด์ตามขั้นตอนการทดลองเรียบร้อยแล้วจึงนำซีเรียมออกไซด์ที่ผ่านการเผาผนึกแบบเย็นและซีเรียมออกไซด์ที่ผ่านการอัดขึ้นรูปแบบปกติมาเปรียบเทียบ เพื่อสังเกตลักษณะต่างๆ

จากรูปที่ 4.1 แสดงลักษณะทางกายภาพของซีเรียมออกไซด์ ที่ผ่านการเผาผนึกแบบเย็นเปรียบเทียบกับการอัดขึ้นรูปซีเรียมออกไซด์แบบปกติ

รูปที่ 4.1 แสดงลักษณะทางกายภาพของซีเรียมออกไซด์ที่ผ่านการอัดขึ้นรูปแบบปกติ (CeO_2 before CSP) เปรียบเทียบกับ ซีเรียมออกไซด์ที่ผ่านการเผาผนึกแบบเย็น (CSP)

ลักษณะที่สามารถเห็นได้ด้วยตาเปล่าของซีเรียมออกไซด์ที่อัดขึ้นรูปแบบปกติและซีเรียมออกไซด์ที่ผ่านการเผาผนึกแบบเย็นจะสังเกตได้ว่ามีสีที่ใกล้เคียงกัน และมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเท่ากับ 1.3 เซนติเมตรเท่ากัน แสดงว่าการเผาผนึกแบบเย็นไม่ได้ทำให้ซีเรียมออกไซด์เกิดการแน่นตัวสูงสุด จึงมีขนาดของเม็ดเท่ากันกับการอัดขึ้นรูปแบบปกติ เพราะไม่มีการหดตัวเกิดขึ้นหรือเกิดการหดตัวน้อยมาก ดังนั้นจึงได้นำซีเรียมออกไซด์ที่ผ่านการเผาผนึกแบบเย็นในสภาวะเวลาที่ให้ความดันและอุณหภูมิต่าง ๆ กันคือ 24 ชั่วโมง / 120 °C (ตัวอย่าง 1A), 24 ชั่วโมง / 150 °C (ตัวอย่าง 2A), 24 ชั่วโมง /180 °C (ตัวอย่าง 3A), 60 ชั่วโมง / 120 °C (ตัวอย่าง 4A), 60 ชั่วโมง / 150 °C (ตัวอย่าง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

5A) และ 60 ชั่วโมง / 180 °C (ตัวอย่าง 6A) ไปวัดความหนาแน่นสัมพัทธ์และค่าการหดตัวเพื่อยืนยันว่าซีเรียมออกไซด์ที่ได้นั้นยังไม่เกิดการแน่นตัวสูงสุด

เมื่อทำการวัดค่าการหดตัวของซีเรียมออกไซด์ที่ผ่านการเผาผนึกแบบเย็นพบว่ามีค่าการหดตัวอยู่ในช่วง 2 – 3 % แสดงค่าการหดตัว ดังตารางที่ 4.2

ตารางที่ 4.2 แสดงค่าการหดตัวของซีเรียมออกไซด์ที่ผ่านการเผาผนึกแบบเย็น

เวลา (ชั่วโมง)	อุณหภูมิ (°C)	การหดตัว(%) หลังผ่านการเผาผนึกแบบเย็น
24	120	2.72 ± 1.01
	150	3.10 ± 0.49
	180	2.93 ± 0.19
60	120	3.11 ± 0.65
	150	3.46 ± 0.11
	180	3.33 ± 0.68

ค่าการหดตัวของซีเรียมออกไซด์ที่ผ่านการเผาผนึกแบบเย็นในสภาวะเวลาที่ให้ความดันและอุณหภูมิต่าง ๆ กัน คือ 24 ชั่วโมง / 120 °C (ตัวอย่าง 1A), 24 ชั่วโมง / 150 °C (ตัวอย่าง 2A), 24 ชั่วโมง /180 °C (ตัวอย่าง 3A), 60 ชั่วโมง / 120 °C (ตัวอย่าง 4A), 60 ชั่วโมง / 150 °C (ตัวอย่าง 5A) และ 60 ชั่วโมง / 180 °C (ตัวอย่าง 6A) มีค่าเท่ากับ 2.72 ± 1.01%, 3.10 ± 0.49%, 2.93 ± 0.19%, 3.11 ± 0.65%, 3.46 ± 0.11% และ 3.33 ± 0.68% ตามลำดับ เมื่อพิจารณาแล้วพบว่าชิ้นงานเกิดการหดตัวน้อยมากซึ่งค่าการหดตัวอยู่ในช่วง 2 - 3% เท่านั้น จึงทำให้เม็ดซีเรียมออกไซด์หลังจากผ่านการเผาผนึกแบบเย็นมีขนาดเท่ากับเม็ดซีเรียมออกไซด์ที่อัดขึ้นรูปแบบปกติ

เมื่อได้ทำการวัดความหนาแน่นสัมพัทธ์ของซีเรียมออกไซด์ที่เผาผนึกแบบเย็น พบว่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ยังมีค่าต่ำกว่า 80 % แสดงความหนาแน่น ดังตารางที่ 4.3

ตารางที่ 4.3 แสดงความหนาแน่นสัมพัทธ์ของซีเรียมออกไซด์หลังผ่านการเผาผนึกแบบเย็น

เวลา(ชั่วโมง)	อุณหภูมิ(°C)	ความหนาแน่นสัมพัทธ์ (%)
24	120	70.0 ± 1.5
	150	68.4 ± 0.8
	180	66.1 ± 3.3
60	120	68.7 ± 0.6
	150	67.8 ± 2.0
	180	69.4 ± 0.6

ค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ของซีเรียมออกไซด์ที่ผ่านการเผาผนึกแบบเย็นในสภาวะเวลาที่ให้ความดันและอุณหภูมิต่าง ๆ กัน คือ 24 ชั่วโมง / 120 °C (ตัวอย่าง 1A), 24 ชั่วโมง / 150 °C (ตัวอย่าง 2A), 24 ชั่วโมง /180 °C (ตัวอย่าง 3A), 60 ชั่วโมง / 120 °C (ตัวอย่าง 4A), 60 ชั่วโมง /

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

150 °C (ตัวอย่าง 5A) และ 60 ชั่วโมง / 180 °C (ตัวอย่าง 6A) มีค่าเท่ากับ 70.0 ± 1.5%, 68.4 ± 0.8%, 66.1 ± 3.3%, 68.7 ± 0.6%, 67.8 ± 2.0% และ 69.4 ± 0.6% ตามลำดับ

เมื่อพิจารณาในสภาวะที่มีการให้ความดันเป็นเวลาเท่ากัน สำหรับการให้ความดันเป็นเวลา 24 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิแตกต่างกัน เมื่อมีการให้ความร้อนที่อุณหภูมิสูงขึ้น ความหนาแน่นที่ได้มีแนวโน้มลดลงแต่ก็ไม่ได้แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ ส่วนในการให้ความดันเป็นเวลา 60 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิแตกต่างกัน ความหนาแน่นของชิ้นงานไม่ได้เพิ่มขึ้นหรือลดลงอย่างมีแนวโน้ม เนื่องจากในกระบวนการเผาผนึกแบบเย็นนั้น การให้ความร้อนในกระบวนการเป็นขั้นตอนในการกำจัดตัวทำละลายหรือเฟสของเหลว จึงไม่ได้มีส่วนทำให้ความหนาแน่นเพิ่มขึ้นเมื่อมีการให้อุณหภูมิที่สูงขึ้นในกระบวนการเผาผนึกแบบเย็น นอกจากนี้เมื่อพิจารณาสภาวะที่มีการให้ความร้อนที่อุณหภูมิเดียวกันแต่เวลาในการให้ความดันแตกต่างกัน ที่อุณหภูมิ 120 °C และ 150 °C การให้ความดันเป็นเวลา 24 ชั่วโมง ความหนาแน่นของชิ้นงานสูงกว่าการให้ความดันเป็นเวลา 60 ชั่วโมง แต่ที่อุณหภูมิ 180 °C การให้ความดันเป็นเวลา 60 ชั่วโมง ให้ความหนาแน่นที่สูงกว่า แต่ค่าความหนาแน่นที่ได้ไม่ได้มีความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ โดยค่าเฉลี่ยของความหนาแน่นที่ได้จากการให้ความดันเป็นเป็นเวลา 24 ชั่วโมง และ 60 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิต่างๆนั้น มีค่าที่ใกล้เคียงกัน เนื่องจากการให้ความดันในการกระบวนเผาผนึกแบบเย็นเป็นการช่วยให้ตัวทำละลายหรือเฟสของเหลวเข้าไปอยู่ระหว่างอนุภาคได้มากขึ้นเพื่อให้อนุภาคสัมผัสกับเฟสของเหลวได้มากขึ้นและเกิดการละลายที่สม่ำเสมอในทุกๆบริเวณ แต่ความสามารถในการละลายอนุภาคขึ้นกับชนิดตัวทำละลายที่ใช้เป็นหลัก ดังนั้นเวลาในการให้ความดันจึงไม่ได้ส่งผลกับความหนาแน่นอย่างมีนัยสำคัญ

สรุปผลจากการทดลอง ความหนาแน่นสัมพัทธ์ของชิ้นงานในสภาวะของการเผาผนึกแบบเย็นที่แตกต่างกันไม่มีความสัมพันธ์ที่เป็นแนวโน้มกับเวลาในการให้ความดันและอุณหภูมิในการให้ความร้อน ดังนั้นเวลาและอุณหภูมิ ไม่มีผลอย่างมีนัยสำคัญกับความหนาแน่นของชิ้นงาน แต่การเผาผนึกแบบเย็นสามารถทำให้ชิ้นงานมีความหนาแน่นสัมพัทธ์อยู่ในช่วง 66 – 70 %

การเผาผนึกแบ่งออกเป็น 3 ขั้นตอน ได้แก่ ขั้นต้น ขั้นกลาง และขั้นสุดท้าย ซึ่งแต่ในละขั้นจะมีผลต่อความหนาแน่น และลักษณะของโครงสร้างทางจุลภาค เมื่อพิจารณาตารางที่ 2.2 แสดงสิ่งที่เกิดขึ้นในกระบวนการเผาผนึก พบว่า ความหนาแน่นสัมพัทธ์ของเซรามิกที่อยู่ในช่วง 65 – 70 % เป็นความหนาแน่นที่เกิดขึ้นในขั้นกลางของการเผาผนึก ซึ่งเป็นขั้นตอนที่โครงสร้างเกิดคอเชื่อมติดกันระหว่างอนุภาคและเริ่มมีโตของคอขึ้นแล้ว จึงกล่าวได้ว่า การเผาผนึกแบบเย็นเป็นกระบวนการที่ทำให้เกิดคอเชื่อมติดกันของอนุภาคในโครงสร้างได้

เนื่องจากการเผาผนึกแบบเย็นยังไม่สามารถทำให้ชิ้นงานเกิดการแน่นตัวได้สมบูรณ์เพราะความหนาแน่นสัมพัทธ์ของชิ้นงานเป็นความหนาแน่นที่แสดงถึงการแน่นตัวที่อยู่ในช่วงขั้นกลางของการเผาผนึก ซึ่งไม่มากพอที่จะทำให้ซีเรียมออกไซด์มีความแข็งแรงและสามารถนำไปใช้งานได้อย่างมีประสิทธิภาพ จึงจำเป็นต้องหาวิธีการเพิ่มความหนาแน่นของซีเรียมออกไซด์โดยวิธีที่ใช้ คือ

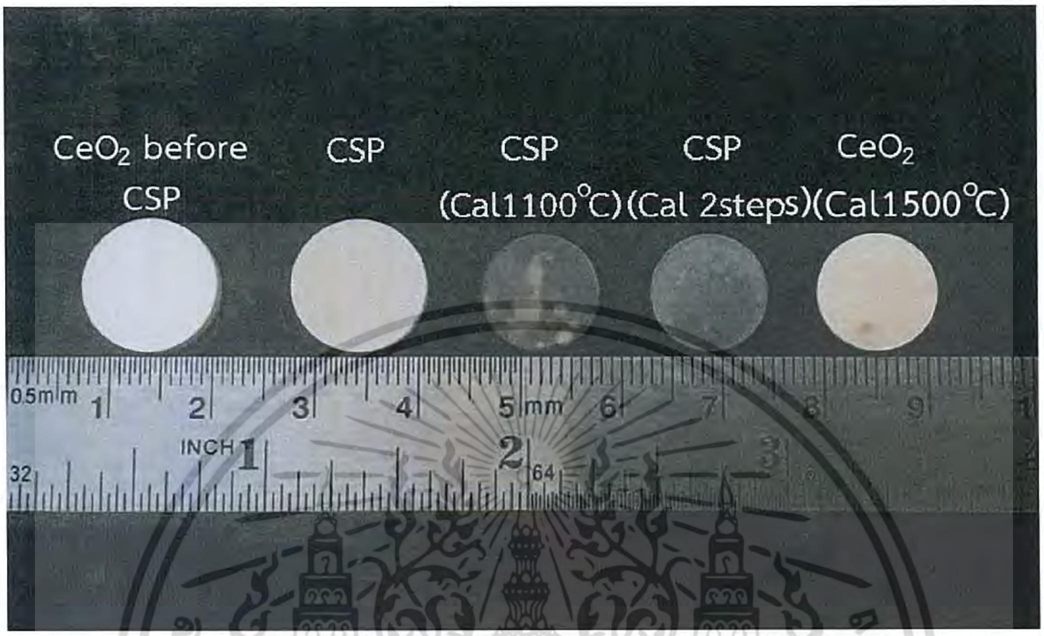
1. นำซีเรียมออกไซด์ที่ผ่านการเผาผนึกแบบเย็นแล้วไปเผาผนึกแบบปกติที่อุณหภูมิ 1100 °C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง

2. นำซีเรียมออกไซด์ที่ผ่านการเผาผนึกแบบเย็นแล้วไปเผาผนึกแบบสองขั้นตอนที่ อุณหภูมิ 1400 °C แล้วลดลงมาที่อุณหภูมิ 1100 °C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง

เมื่อนำตัวอย่างที่เผาผนึกแบบเย็นแล้ว ไปเผาผนึกแบบปกติและแบบสองขั้นตอน พบว่าลักษณะที่มองเห็นได้ด้วยตาเปล่ามีความแตกต่างกันจากก่อนเผาทั้งสีและขนาด โดยขนาดของซีเรียม

เอกสารนี้... ห้ามมิให้ใช้เพื่อการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ออกไซด์ที่ผ่านการเผาผนึกแบบเย็นแล้วนำไปเผาผนึกแบบปกติและแบบสองขั้นตอนมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเท่ากัน คือ 1.1 เซนติเมตร ซึ่งมีขนาดเท่ากันกับซีเรียมออกไซด์ที่เผาผนึกแบบปกติที่ 1500 °C ดังรูปที่ 4.2



รูปที่ 4.2 แสดงลักษณะทางกายภาพของซีเรียมออกไซด์ที่ผ่านการอัดขึ้นรูปแบบปกติ(CeO_2 before CSP) ซีเรียมออกไซด์ที่ผ่านการเผาผนึกแบบเย็น(CSP) ซีเรียมออกไซด์ที่ผ่านการเผาผนึกแบบเย็นแล้วนำไปเผาผนึกแบบปกติ (CSP cal 1100 °C) ซีเรียมออกไซด์ที่ผ่านการเผาผนึกแบบเย็นแล้วนำไปเผาผนึกแบบสองขั้นตอน (CSP cal 2steps) ซีเรียมออกไซด์ที่ผ่านการเผาผนึกแบบปกติที่ 1500°C (CeO_2 cal 1500 °C)

จากรูปที่ 4.2 แสดงลักษณะทางกายภาพของซีเรียมออกไซด์ที่ผ่านการเผาผนึกแบบเย็นแล้วนำไปเผาผนึกอีกครั้งด้วยเทคนิคที่ต่างกัน เปรียบเทียบกับซีเรียมออกไซด์ที่อัดขึ้นรูปแบบปกติ และซีเรียมออกไซด์ที่ผ่านการเผาผนึกแบบปกติ

ลักษณะทางกายภาพของซีเรียมออกไซด์ที่ผ่านการเผาผนึกแบบเย็นมีลักษณะทางกายภาพที่แตกต่างจากการเผาผนึกแบบปกติที่ 1500 °C ซึ่งเป็นอุณหภูมิการเผาผนึกปกติในการผลิตเซรามิกซีเรียมออกไซด์ คือ จะมีความคงตัวน้อยกว่า มีขนาดที่ต่างกันและมีสีที่ใกล้เคียงกัน ดังรูปที่ 4.2 เมื่อนำซีเรียมออกไซด์ที่ผ่านการเผาผนึกแบบเย็นแล้วนำไปเผาผนึกแบบปกติอีกครั้งที่อุณหภูมิ 1100 °C พบว่ามีความคงรูปมากขึ้นและมีขนาดที่เล็กลง เช่นเดียวกันกับการนำไปเผาผนึกแบบสองขั้นตอนที่อุณหภูมิ 1400 °C แล้วลดอุณหภูมิลงมาที่ 1100 °C โดยซีเรียมออกไซด์ที่ได้จากการนำไปเผาผนึกอีกครั้งนี้ มีลักษณะทางกายภาพใกล้เคียงกับการเผาผนึกแบบปกติที่ 1500 °C มีเพียงสีเท่านั้นที่แตกต่างกัน

พิจารณาสีที่แตกต่างกันของซีเรียมออกไซด์ที่ผ่านการเผาผนึกแบบเย็นแล้วนำไปเผาผนึกอีกครั้งด้วยการเผาผนึกแบบปกติและเผาผนึกแบบสองขั้นตอน เปรียบเทียบกับซีเรียมออกไซด์ที่อัดขึ้นรูปแบบปกติ และซีเรียมออกไซด์ที่ผ่านการเผาผนึกแบบปกติ พบว่าสีของซีเรียมออกไซด์ที่ผ่านการเผาผนึกแบบเย็นแล้วนำไปเผาผนึกอีกครั้งด้วยการเผาผนึกแบบปกติและการเผาผนึกแบบสองขั้นตอน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

มีสีที่เปลี่ยนไปจากเดิม คือ สีเทาเข้ม ซึ่งมีสาเหตุมาจาก Ce^{3+} ที่เกิดขึ้นจากการถูกรีดิวซ์ (Reduction) ของซีเรียมออกไซด์หรือ Ce^{4+} ภายหลังจากการเผาผนึกแบบเย็นร่วมกับเผาผนึกแบบปกติและเผาผนึกแบบสองขั้นตอน เนื่องจากซีเรียมออกไซด์สามารถถูกรีดิวซ์ได้ง่าย จึงทำให้มีสีที่เปลี่ยนไปเป็นสีเทาเข้ม

เมื่อทำการวัด ค่าการหดตัวของซีเรียมออกไซด์ที่เผาผนึกแบบเย็น แล้วเผาผนึกอีกครั้งด้วยเทคนิคที่แตกต่างกันคือ เผาผนึกแบบปกติที่ และเผาผนึกแบบสองขั้นตอน พบว่า มีค่าการหดตัวเพิ่มขึ้นจากค่าการหดตัวที่เกิดจากการเผาผนึกผนึกแบบเย็นในขั้นต้น แสดงค่าการหดตัวดังตารางที่ 4.4

ตารางที่ 4.4 แสดงค่าการหดตัวของซีเรียมออกไซด์ที่ผ่านการเผาผนึกแบบเย็นแล้วนำไปเผาผนึกอีกครั้งด้วยเทคนิคที่แตกต่างกัน

เวลา (ชั่วโมง)	อุณหภูมิ (°C)	เผาผนึกปกติที่อุณหภูมิ 1100 (°C)	เผาผนึกแบบสองขั้นตอนที่อุณหภูมิ 1400 °C แล้วลดลงมาที่ อุณหภูมิ 1100 °C
		ค่าการหดตัว (%)	
24	120	25.2 ± 2.3	27.1 ± 1.8
	150	25.3 ± 2.7	28.6 ± 0.1
	180	24.7 ± 1.0	30.9 ± 0.4
60	120	26.0 ± 0.6	28.7 ± 1.5
	150	26.0 ± 0.5	30.5 ± 1.0
	180	28.4 ± 3.3	32.6 ± 0.9

จากตารางที่ 4.4 ค่าการหดตัวของซีเรียมออกไซด์ที่ผ่านการเผาผนึกแบบเย็นในสภาวะเวลาที่ให้ความดันและอุณหภูมิต่าง ๆ กัน คือ 24 ชั่วโมง / 120 °C , 24 ชั่วโมง / 150 °C , 24 ชั่วโมง /180 °C , 60 ชั่วโมง / 120 °C , 60 ชั่วโมง / 150 °C และ 60 ชั่วโมง / 180°C แล้วนำไปเผาผนึกด้วยเทคนิคการเผาผนึกแบบปกติ มีค่าเท่ากับ 25.2 ± 2.3%, 25.3 ±2.7%, 24.7 ± 1.0%, 26.0 ± 0.6%, 26.0 ± 0.5% และ 28.4 ± 3.3% ตามลำดับ ส่วนค่าการหดตัวของซีเรียมออกไซด์ที่ผ่านการเผาผนึกแบบเย็นในสภาวะเวลาที่ให้ความดันและอุณหภูมิต่าง ๆ กัน แล้วนำไปเผาผนึกด้วยเทคนิคการเผาผนึกแบบสองขั้นตอน โดยสภาวะในการเผาผนึกแบบเย็น คือ 24 ชั่วโมง / 120 °C (ตัวอย่าง 1B), 24 ชั่วโมง / 150 °C (ตัวอย่าง 2B), 24 ชั่วโมง /180 °C (ตัวอย่าง 3B), 60 ชั่วโมง / 120 °C (ตัวอย่าง 4B), 60 ชั่วโมง / 150 °C (ตัวอย่าง 5B) และ 60 ชั่วโมง / 180 °C (ตัวอย่าง 6B) มีค่าเท่ากับ 27.1 ± 1.8%, 28.6 ± 0.1%, 30.9 ± 0.4%, 28.7 ± 1.5%, 30.5 ± 1.0% และ 32.6 ± 0.9% ตามลำดับ

ซีเรียมออกไซด์ที่เผาผนึกแบบเย็นแล้วเผาผนึกอีกครั้งด้วยเทคนิคที่แตกต่างกันคือ เผาผนึกแบบปกติ และเผาผนึกแบบสองขั้นตอน มีค่าการหดตัวอยู่ในช่วง 24 - 32% ซึ่งแสดงถึงการหดตัวที่สูงขึ้นอย่างชัดเจนเมื่อเปรียบเทียบกับซีเรียมออกไซด์ที่ผ่านการเผาผนึกแบบเย็นเพียงกระบวนการเดียว หรือสามารถเห็นได้จากขนาดของเม็ดซีเรียมออกไซด์ที่ผ่านการเผาผนึกแบบเย็นแล้วนำไปเผา

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ผนึกแบบปกติและแบบสองขั้นตอนซึ่งมีขนาดที่เล็กกว่า เมื่อเทียบกับซีเรียมออกไซด์ที่อัดขึ้นรูปแบบปกติและซีเรียมออกไซด์ที่ผ่านการเผาผนึกแบบเย็น

ผลการวัดความหนาแน่นสัมพัทธ์ของซีเรียมออกไซด์ที่ผ่านการเผาผนึกแบบเย็นแล้วนำไปเผาผนึกอีกครั้งด้วยเทคนิคที่แตกต่างกัน ดังตารางที่ 4.5

ตารางที่ 4.5 เปรียบเทียบความหนาแน่นสัมพัทธ์ของซีเรียมออกไซด์ที่ผ่านการเผาผนึกแบบเย็นแล้วนำไปเผาผนึกอีกครั้งด้วยเทคนิคที่แตกต่างกัน

เวลา(ชั่วโมง)	อุณหภูมิ(°C)	เผาผนึกปกติที่ 1100 °C	เผาผนึกแบบสองขั้นตอนที่อุณหภูมิ 1400 °C แล้วลดลงมาที่อุณหภูมิ 1100 °C
		ความหนาแน่นสัมพัทธ์ (%)	
24	120	95.2	92.2
	150	95.0	97.2
	180	95.1	97.7
60	120	93.9	97.1
	150	94.2	98.0
	180	93.7	97.3
ซีเรียมออกไซด์ เผาผนึกแบบปกติที่ 1500 °C		มากกว่า 95	
ซีเรียมออกไซด์ เผาผนึกแบบปกติที่ 1600 °C [39]		มากกว่า 95	
ซีเรียมออกไซด์ เผาผนึกแบบปกติที่ 1700 °C [40]		98	

จากตารางที่ 4.5 ความหนาแน่นสัมพัทธ์ของซีเรียมออกไซด์ที่ผ่านการเผาผนึกแบบเย็นในสภาวะเวลาที่ให้ความดันและอุณหภูมิต่าง ๆ กัน คือ 24 ชั่วโมง / 120 °C, 24 ชั่วโมง / 150 °C, 24 ชั่วโมง /180 °C, 60 ชั่วโมง / 120 °C, 60 ชั่วโมง / 150 °C และ 60 ชั่วโมง / 180 °C แล้วนำไปเผาผนึกด้วยเทคนิคการเผาผนึกแบบปกติที่อุณหภูมิ 1100 °C มีค่าเท่ากับ 95.2%, 95.0%, 95.1%, 93.9%, 94.2% และ 93.7% ตามลำดับ ส่วนความหนาแน่นสัมพัทธ์ของซีเรียมออกไซด์ที่ผ่านการเผาผนึกแบบเย็นในสภาวะเวลาที่ให้ความดันและอุณหภูมิต่าง ๆ กัน แล้วนำไปเผาผนึกด้วยเทคนิคการเผาผนึกแบบสองขั้นตอนที่อุณหภูมิ 1400 °C แล้วลดลงมาที่ 1100 °C โดยสภาวะในการเผาผนึกแบบเย็น คือ 24 ชั่วโมง / 120 °C (ตัวอย่าง 1B), 24 ชั่วโมง / 150 °C (ตัวอย่าง 2B), 24 ชั่วโมง /180 °C (ตัวอย่าง 3B), 60 ชั่วโมง / 120 °C (ตัวอย่าง 4B), 60 ชั่วโมง / 150°C (ตัวอย่าง 5B) และ 60 ชั่วโมง / 180 °C (ตัวอย่าง 2B) มีค่าเท่ากับ 92.2%, 97.2%, 97.7%, 97.1%, 98.0% และ 97.3% ตามลำดับ

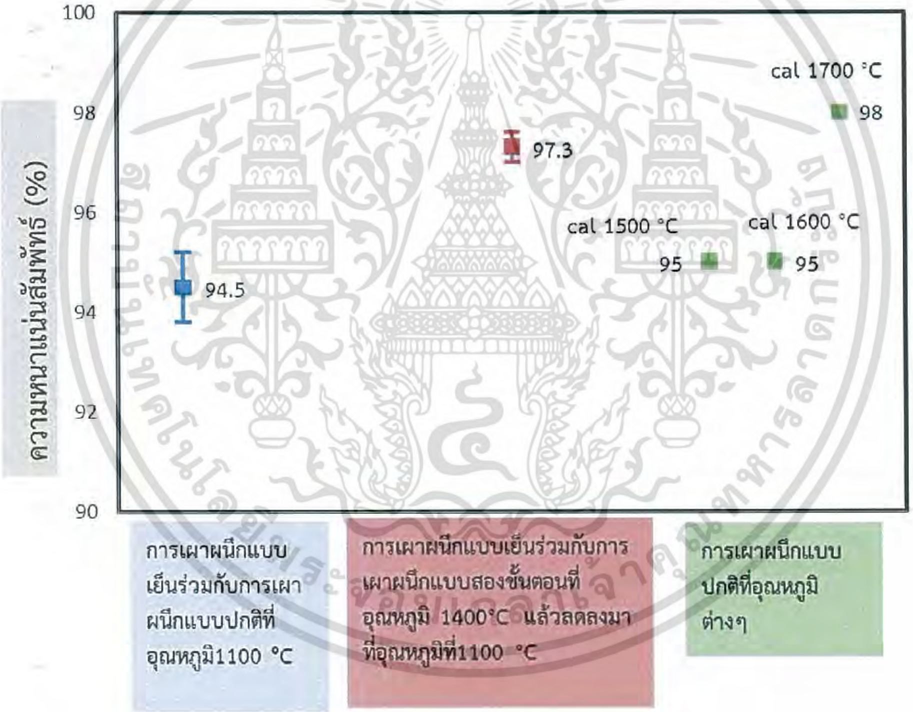
พบว่า ความหนาแน่นสัมพัทธ์ของซีเรียมออกไซด์ที่ได้จากการเผาผนึกแบบเย็นแล้วนำไปเผาผนึกอีกครั้งจากทั้งสองเทคนิคได้ความหนาแน่นสัมพัทธ์เกินกว่า 90% เมื่อเปรียบเทียบจากตารางที่ 2.2 แล้วความหนาแน่นสัมพัทธ์ที่ได้แสดงถึงการแน่นตัวที่เกิดขึ้นในขั้นสุดท้ายของการเผาผนึกที่ชิ้นงานมีความหนาแน่นมากกว่า 90% ซึ่งในขั้นนี้จะเกิดการแน่นตัวอย่างสมบูรณ์

เอกสารนี้... นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ได้ทำการเปรียบเทียบความหนาแน่นสัมพัทธ์ของชิ้นงานที่ได้จากการการเผาผนึกแบบเย็นแล้วนำไปเผาผนึกแบบปกติ กับความหนาแน่นสัมพัทธ์ของชิ้นงานที่ได้จากการเผาผนึกแบบเย็นแล้วนำไปเผาผนึกแบบสองขั้นตอน ดังรูปที่ 4.3

พบว่าซีเรียมออกไซด์ที่ได้ผ่านการเผาผนึกแบบเย็นแล้วนำไปเผาผนึกแบบสองขั้นตอนมีความหนาแน่นสัมพัทธ์เฉลี่ยมากกว่า 96 % ซึ่งสูงกว่าการเผาผนึกแบบปกติที่มีความหนาแน่นสัมพัทธ์เฉลี่ยอยู่ที่ประมาณ 94 – 95 % และมีค่าที่ใกล้เคียงกับซีเรียมออกไซด์ที่ได้จากการเผาผนึกแบบปกติที่อุณหภูมิ 1500 °C ขึ้นไป ซึ่งมีความหนาแน่นสัมพัทธ์มากกว่า 95% ดังนั้น จึงได้เลือกใช้การเผาผนึกแบบสองขั้นตอนในการเพิ่มความหนาแน่นของซีเรียมออกไซด์ในงานวิจัยนี้

หลังจากที่วัดความหนาแน่นสัมพัทธ์แล้ว เพื่อเป็นยืนยันว่าซีเรียมออกไซด์ที่เผาผนึกแบบเย็นไม่มีการแน่นตัวเกิดขึ้น และซีเรียมออกไซด์ที่เผาผนึกแบบเย็นแล้วนำไปเผาผนึกแบบสองขั้นตอนมีโครงสร้างที่เกิดการแน่นตัวขึ้นจริง จึงได้ทำการตรวจสอบสัณฐานวิทยาของซีเรียมออกไซด์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด เพื่อแสดงโครงสร้างทางจุลภาคของซีเรียมออกไซด์ให้ชัดเจนยิ่งขึ้น



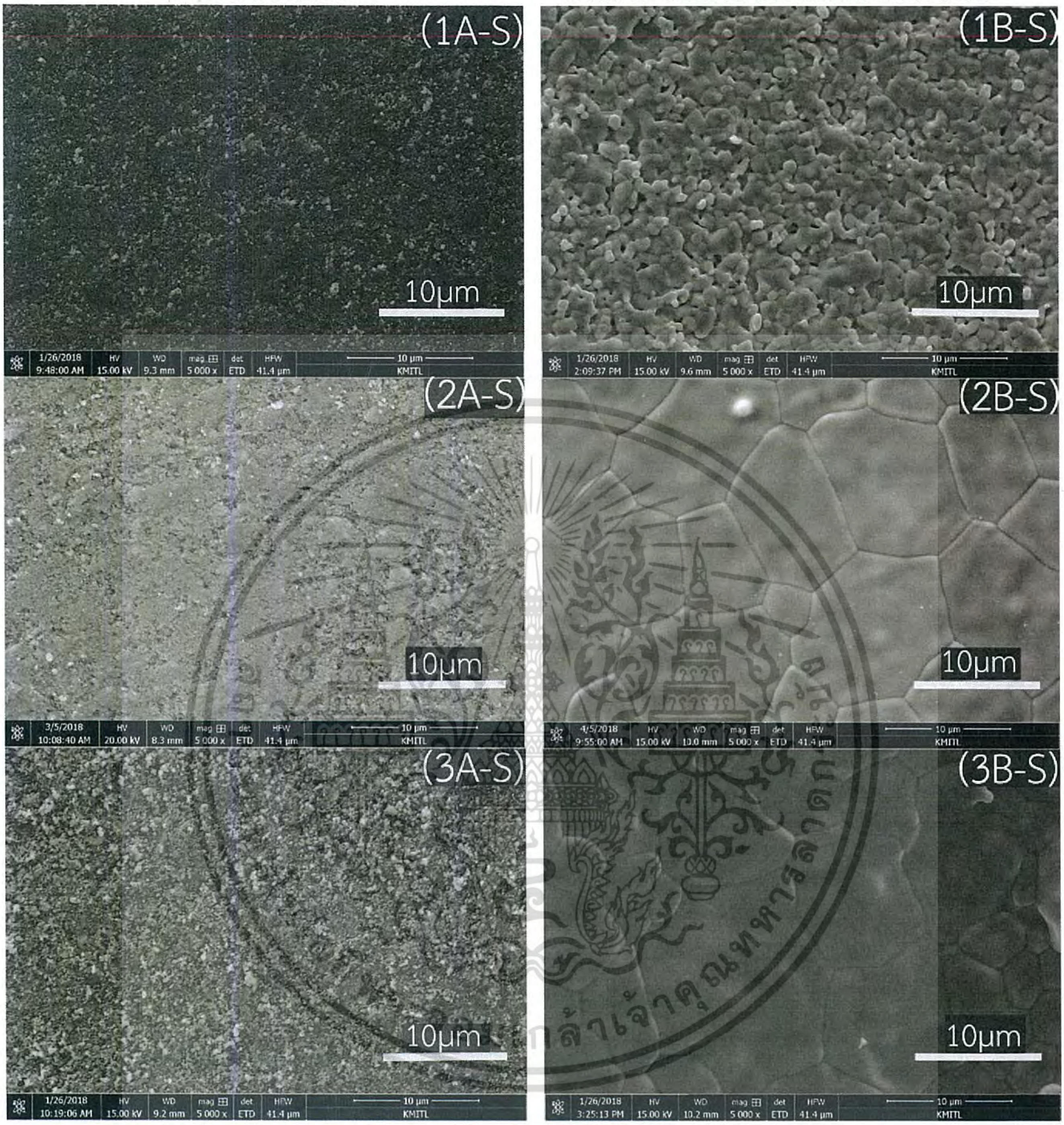
รูปที่ 4.3 กราฟแสดงความหนาแน่นสัมพัทธ์ของชิ้นงานที่ได้จากการการเผาผนึกแบบเย็นร่วมกับการเผาผนึกแบบปกติที่อุณหภูมิต่าง ๆ เปรียบเทียบกับความหนาแน่นสัมพัทธ์ของชิ้นงานที่ได้จากการการเผาผนึกแบบเย็นร่วมกับการเผาผนึกแบบสองขั้นตอนที่อุณหภูมิ 1400 °C แล้วลดลงมาที่อุณหภูมิ 1100 °C

4.2.2 ผลจากการตรวจสอบสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope; SEM)

เมื่อนำซีเรียมออกไซด์ที่ได้ไปตรวจสอบลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด แสดงภาพถ่ายบริเวณพื้นผิวดังรูปที่ 4.4 และ รูปที่ 4.5

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งหามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

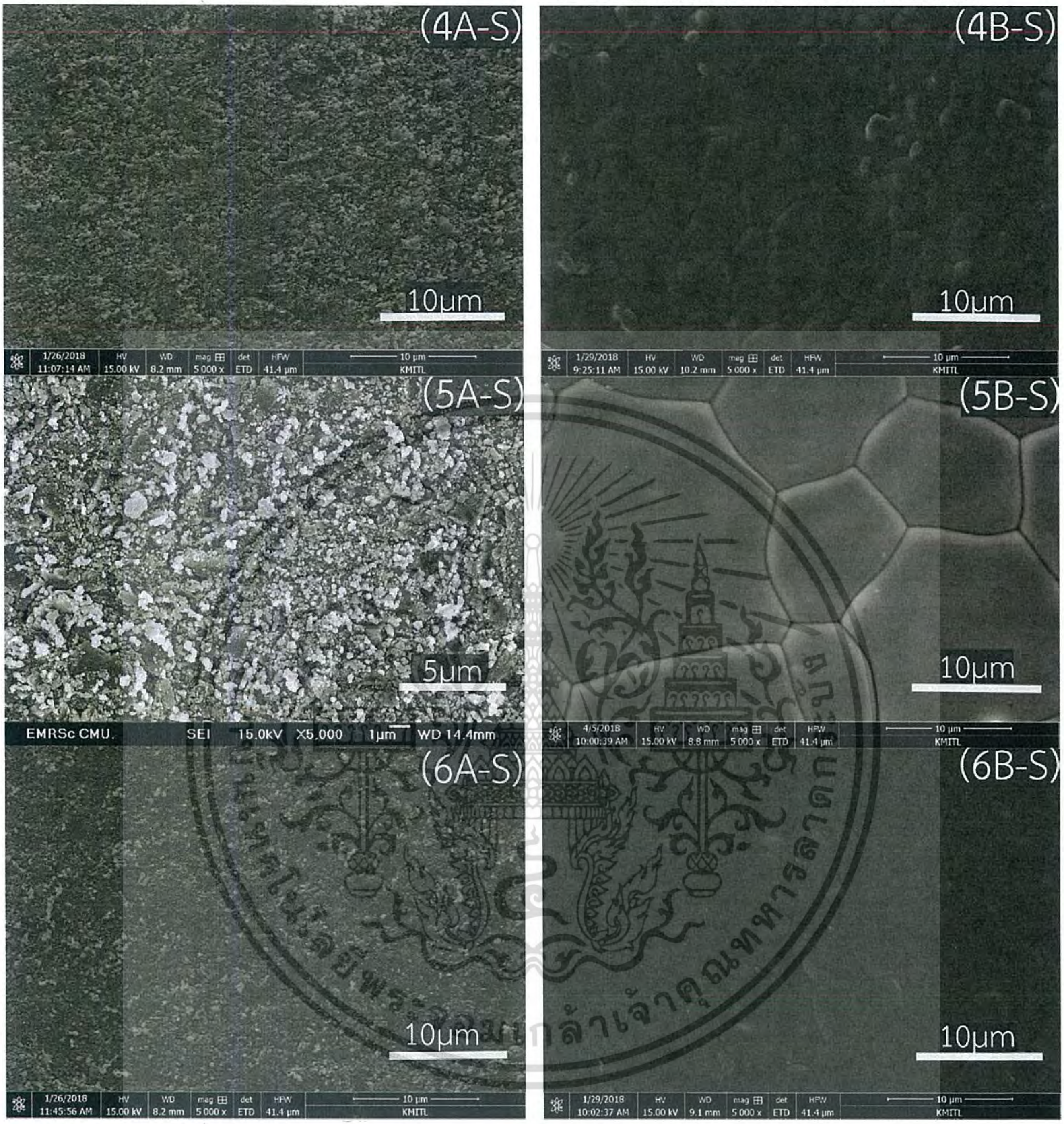
เผาผนึกแบบเย็น | เผาผนึกแบบเย็นร่วมกับเผาผนึกแบบสองขั้นตอน



รูปที่ 4.4 ภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดแสดงสัณฐานวิทยาบริเวณพื้นผิวของซีเรียมออกไซด์ที่ผ่านกระบวนการเผาผนึกแบบเย็นที่มีการให้ความดันเป็นเวลา 24 ชั่วโมง และมีการให้ความร้อนที่อุณหภูมิต่างกัน (1A-S) 120 °C (2A-S) 150 °C และ (3A-S) 180 °C เปรียบเทียบกับซีเรียมออกไซด์ที่ผ่านการเผาผนึกแบบเย็นที่สภาวะเดียวกัน (1B-S) 120 °C (2B-S) 150 °C และ (3B-S) 180 °C แล้วนำไปเผาผนึกแบบสองขั้นตอน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เผาผนึกแบบเย็น เผาผนึกแบบเย็นร่วมกับเผาผนึกแบบสองขั้นตอน



รูปที่ 4.5 ภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด แสดงสัณฐานวิทยาบริเวณพื้นผิวของซีเรียมออกไซด์ที่ผ่านการเผาผนึกแบบเย็นที่มีการให้ความดันเป็นเวลา 60 ชั่วโมงและมีการให้ความร้อนที่อุณหภูมิต่างกัน (4A-S) 120 °C (5A-S) 150 °C และ (6A-S) 180 °C เปรียบเทียบกับซี - เรียมออกไซด์ที่ผ่านการเผาผนึกแบบเย็นที่สภาวะเดียวกัน (4B-S) 120 °C (5B-S) 150 °C และ (6B-S) 180 °C แล้วนำไปเผาผนึกแบบสองขั้นตอน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

รูปที่ 4.4 และ รูปที่ 4.5 แสดงให้เห็นพื้นผิวของซีเรียมออกไซด์ที่ผ่านการเผาผนึกแบบเย็นในสภาวะเวลาที่ให้ความดันและอุณหภูมิต่าง ๆ กันคือ 24 ชั่วโมง / 120 °C, 24 ชั่วโมง / 150 °C, 24 ชั่วโมง /180 °C, 60 ชั่วโมง / 120 °C, 60 ชั่วโมง / 150 °C และ 60 ชั่วโมง / 180 °C ดังรูป (1A-S), (2A-S), (3A-S), (4A-S), (5A-S) และ (6A-S) ที่มีลักษณะของอนุภาคที่เรียงชิดติดกันและเกิดการเชื่อมติดกัน ซึ่งแสดงลักษณะที่เกิดขึ้นในขั้นกลางของการเผาผนึกผนึก คือขั้นที่เกิดการเติบโตของส่วนที่เป็นคอ มีบริเวณที่สัมผัสกันมากขึ้นกับอนุภาคใกล้เคียง เมื่อคอเกิดการโตขึ้น รูพรุนจะค่อยๆปิดตัวลง ซึ่งทำให้โครงสร้างมีความหนาแน่นเพิ่มมากขึ้น ส่วนพื้นผิวของซีเรียมออกไซด์ที่ผ่านการเผาผนึกแบบเย็นแล้วนำไปเผาผนึกแบบสองขั้นตอนรูป (1B-S) แสดงถึงการเกิดคอเชื่อมกันของอนุภาค แต่ยังไม่เกิดการสร้างเกรนในโครงสร้างซึ่งต่างจากพื้นผิวของซีเรียมออกไซด์ที่ผ่านการเผาผนึกแบบเย็นแล้วนำไปเผาผนึกแบบสองขั้นตอน รูป (2B-S), (3B-S), (4B-S), (5B-S) และ (6B-S) ตามลำดับ มีลักษณะของเกรนที่เกิดขึ้นอย่างเห็นได้ชัด แสดงถึงการแน่นตัวสูงสุดที่เกิดในขั้นสุดท้ายของการเผาผนึก คือรูพรุนส่วนใหญ่ได้ปิดลง ขนาดเกรนโตขึ้นจนรูพรุนทั้งหมดถูกกำจัดออกโดยการแพร่ โดยในขั้นสุดท้ายของการเผาผนึกนี้จะทำให้มีความหนาแน่นเพิ่มขึ้นจาก 95% ถึง 99% โดยขนาดเกรนของแต่ละรูปจะแตกต่างกัน ซึ่งมีสาเหตุมาจากขนาดและรูปร่างของอนุภาคเริ่มต้น เมื่อทำการหาขนาดเกรนเฉลี่ยด้วยวิธี linear intercept ได้ขนาดเกรนเฉลี่ย 5.75 ± 0.56 µm, 5.32 ± 0.68 µm, 3.58 ± 0.35 µm, 10.5 ± 3.59 µm และ 4.84 ± 0.93 µm สำหรับสภาวะเวลาที่ให้ความดันและอุณหภูมิต่าง ๆ กันดังนี้ 24 ชั่วโมง / 150 °C, 24 ชั่วโมง / 180 °C, 60 ชั่วโมง / 120 °C, 60 ชั่วโมง / 150 °C และ 60 ชั่วโมง / 180 °C ตามลำดับ แสดงขนาดเกรนเฉลี่ยของแต่ละสภาวะดังตารางที่ 4.6

ตารางที่ 4.6 แสดงขนาดเกรนเฉลี่ยของซีเรียมออกไซด์ที่ผ่านการเผาผนึกแบบเย็นในสภาวะต่างกันแล้วนำไปเผาผนึกแบบสองขั้นตอน เปรียบเทียบกับการเผาผนึกแบบปกติ

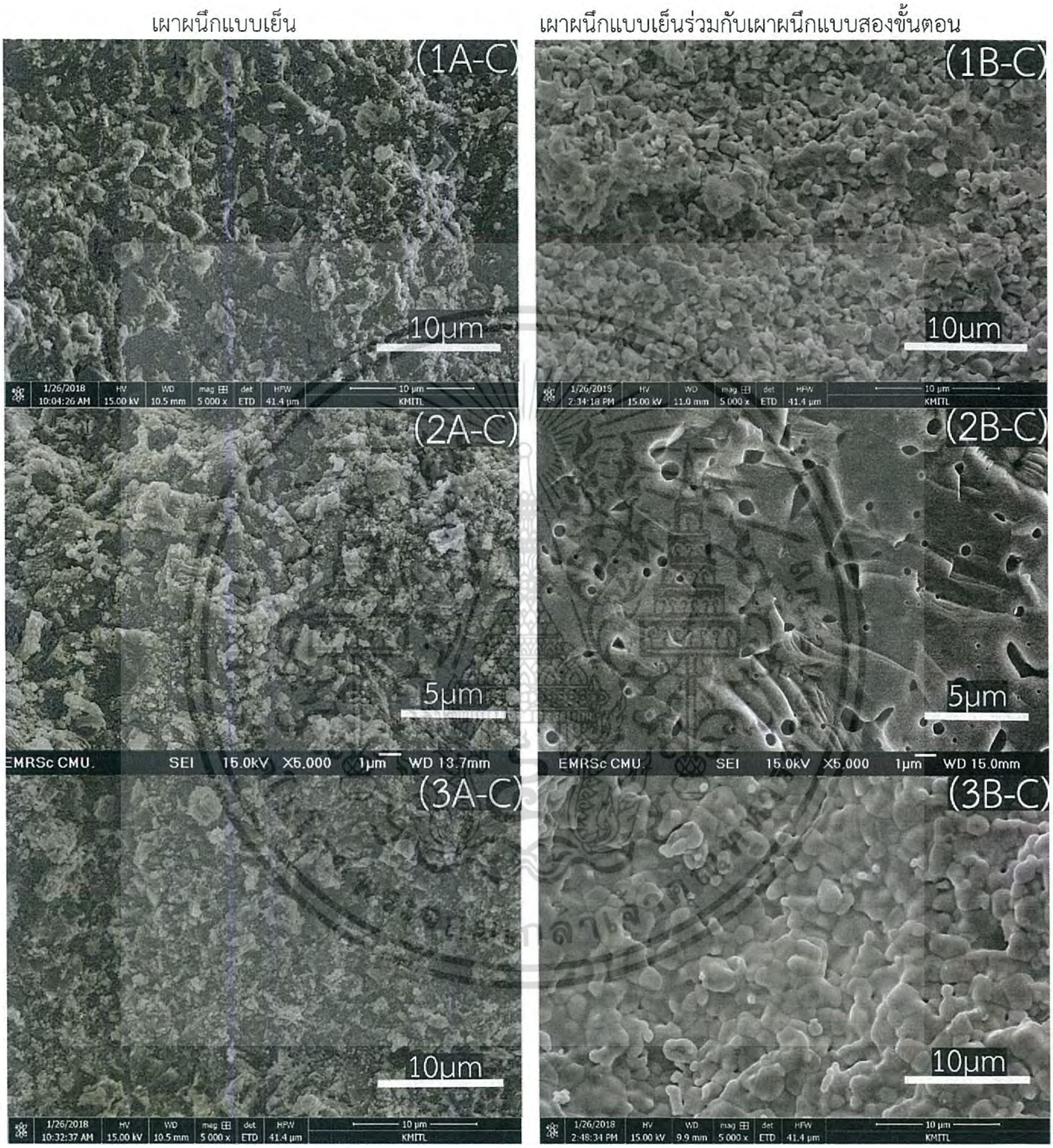
เวลา(ชั่วโมง)	อุณหภูมิ(°C)	ขนาดเกรนเฉลี่ย (µm)
24	150	5.75 ± 0.56
	180	5.32 ± 0.68
60	120	3.58 ± 0.35
	150	10.5 ± 3.59
	180	4.84 ± 0.93
ซีเรียมออกไซด์ เผาผนึกแบบปกติที่ 1500 °C		8.06 ± 1.88
ซีเรียมออกไซด์ เผาผนึกแบบปกติที่ 1600 °C [39]		2.99 ± 0.45
ซีเรียมออกไซด์ เผาผนึกแบบปกติที่ 1700 °C [40]		26.4

ขนาดเกรนเฉลี่ยของซีเรียมออกไซด์ที่ได้แต่ละสภาวะมีความแตกต่างกันเป็นผลมาจากขนาดอนุภาคเริ่มต้นที่แตกต่างกัน และรูปร่างของอนุภาคที่แตกต่างกัน สามารถส่งผลให้เกิดการโตของเกรนในทิศทางที่แตกต่างกันได้ ซีเรียมออกไซด์ที่มีการให้ความดันเป็นเวลา 60 ชั่วโมง และมีการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 150 °C ในการเผาผนึกแบบเย็น มีขนาดเกรนเฉลี่ยเท่ากับ 10.5 ± 3.59 µm ซึ่งมีลักษณะและขนาดของเกรนใกล้เคียงกับเกรนของซีเรียมออกไซด์ที่ผ่านการเผาผนึกแบบปกติมากที่สุด

เมื่อพิจารณาสัณฐานวิทยาบริเวณพื้นผิวแล้ว ได้ทำการวิเคราะห์สัณฐานวิทยาบริเวณภาคตัดขวางของซีเรียมออกไซด์เพื่อยืนยันถึงการแน่นตัวในโครงสร้างหลังจากการเผาผนึกแบบสอง

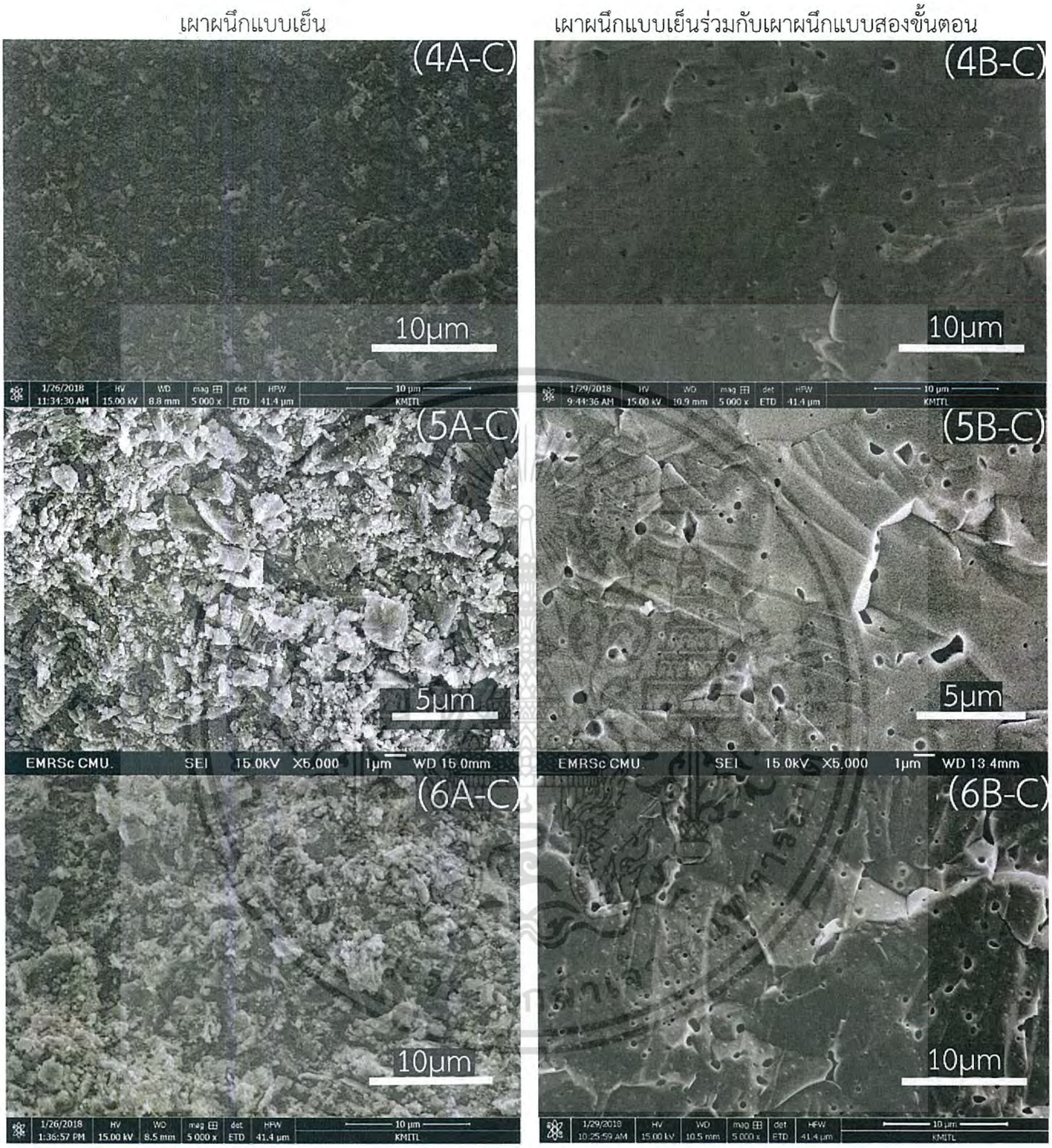
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ขั้นตอน แสดงภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดบริเวณภาคตัดขวางของซีเรียมออกไซด์ ดังรูปที่ 4.6 และ รูปที่ 4.7



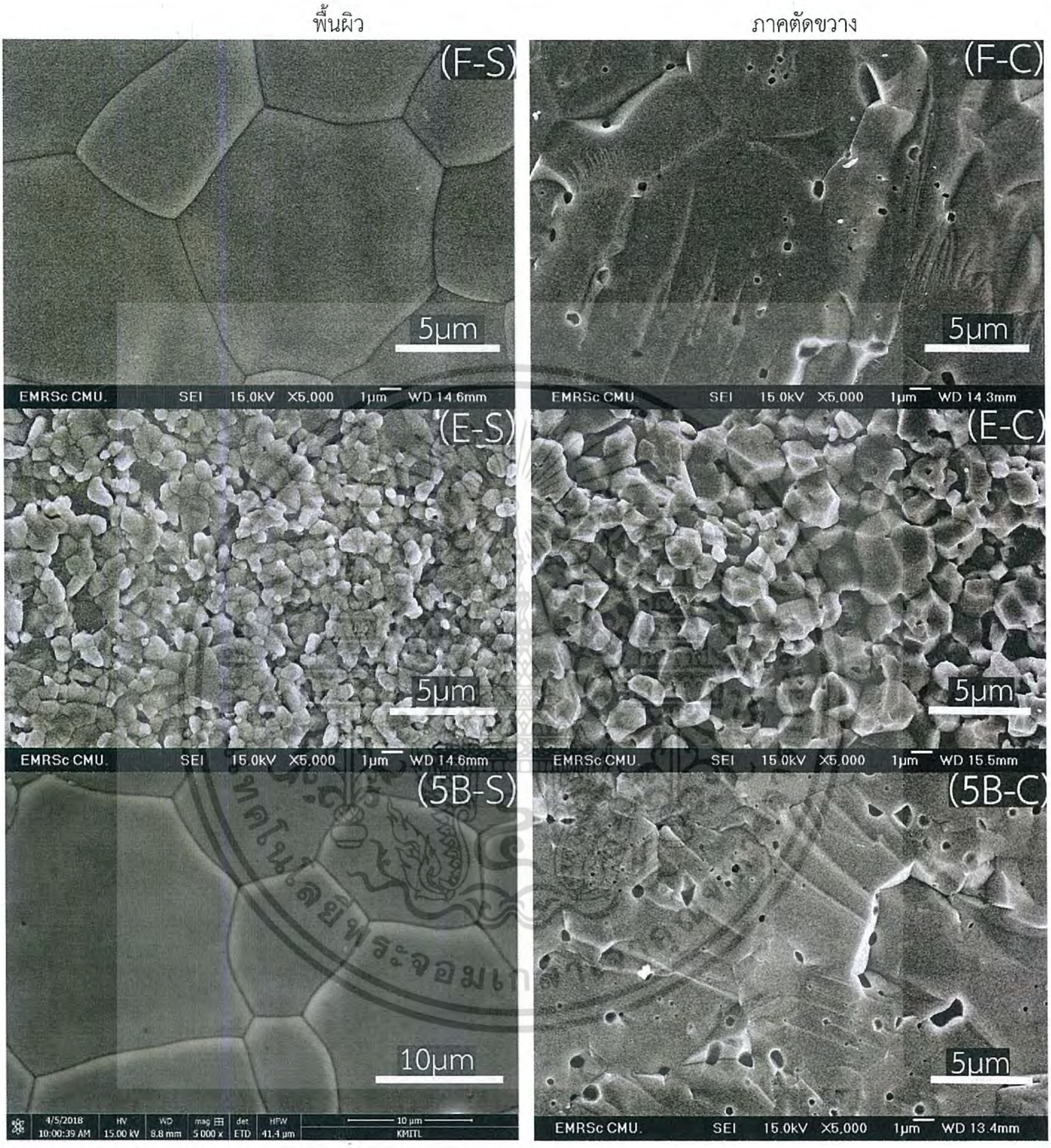
รูปที่ 4.6 ภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดแสดงสัณฐานวิทยาบริเวณภาคตัดขวางของซีเรียมออกไซด์ที่ผ่านการเผาผนึกแบบเย็นที่มีการให้ความดันเป็นเวลา 24 ชั่วโมง และมีการให้ความร้อนที่อุณหภูมิต่างกัน (1A-C) 120 °C (2A-C) 150 °C และ (3A-C) 180 °C เปรียบเทียบกับซีเรียมออกไซด์ที่ผ่านการเผาผนึกแบบเย็นที่สภาวะเดียวกัน (1B-C) 120 °C (2B-C) 150 °C และ (3B-C) 180 °C แล้วนำไปเผาผนึกแบบสองขั้นตอน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.7 ภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดแสดงสัณฐานวิทยาบริเวณภาคตัดขวางของซีเรียมออกไซด์ที่ผ่านการเผาผนึกแบบเย็นที่มีการให้ความดันเป็นเวลา 60 ชั่วโมง และมีการให้ความร้อนที่อุณหภูมิต่างกัน (4A-C) 120 °C (5A-C) 150 °C และ (6A-C) 180 °C เปรียบเทียบกับซีเรียมออกไซด์ที่ผ่านการเผาผนึกแบบเย็นที่สภาวะเดียวกัน (4B-C) 120 °C (5B-C) 150 °C และ (6B-C) 180 °C แล้วนำไปเผาผนึกแบบสองขั้นตอน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.8 ภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดแสดงสัณฐานวิทยาบริเวณพื้นผิว (ซ้าย) และภาคตัดขวาง(ขวา) ของซีเรียมออกไซด์ที่ผ่านการเผาผนึกแบบปกติที่ 1500 °C รูป (F-S),(F-C) ซีเรียมออกไซด์ที่ผ่านการเผาผนึกแบบสองขั้นตอน รูป (E-S),(E-C) และ ซีเรียมออกไซด์ที่ผ่านการเผาผนึกแบบเย็นที่มีการให้ความดันเป็นเวลา 60 ชั่วโมง และมีการให้ความร้อนที่อุณหูมิ 150 °C แล้วนำไปเผาผนึกแบบสองขั้นตอน รูป (5B-S),(5B-C)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากรูปที่ 4.6 และ รูปที่ 4.7 แสดงให้เห็นบริเวณภาคตัดขวางของซีเรียมออกไซด์ที่ผ่านการเผาผนึกแบบเย็นในสภาวะเวลาที่ให้ความดันและอุณหภูมิต่าง ๆ กันคือ 24 ชั่วโมง / 120 °C, 24 ชั่วโมง / 150 °C, 24 ชั่วโมง /180 °C, 60 ชั่วโมง / 120 °C, 60 ชั่วโมง / 150 °C และ 60 ชั่วโมง / 180 °C ดังรูป (1A-C), (2A-C), (3A-C), (4A-C), (5A-C) และ (6A-C) มีลักษณะผิวขรุขระ รอยแตกไม่สม่ำเสมอ เนื่องจากอยู่ในขั้นที่ยังไม่เกิดการแน่นตัวสูงสุด อนุภาคยังไม่เชื่อมติดจนกลายเป็นเนื้อเดียวกัน แต่เมื่อนำไปเผาผนึกแบบสองขั้นตอนแล้ว ลักษณะรอยแตกที่ภาคตัดขวางมีผิวเรียบขึ้นและเห็นรูพรุนที่เกิดขึ้นในโครงสร้างตามรูป (1B-C), (2B-C), (3B-C), (4B-C), (5B-C) และ (6B-C) ตามลำดับ แสดงถึงการที่เกรนเติบโตขึ้นแต่ยังปิดรูพรุนได้ไม่หมด แต่มีความเป็นเนื้อเดียวกันภายในโครงสร้าง เนื่องจากเกิดการแน่นตัวสูงสุดแล้ว ทำให้มีความหนาแน่นที่สูงขึ้น

จากผลการวัดความหนาแน่นสัมพัทธ์และผลจากภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ตัวอย่างที่ให้ผลของความหนาแน่นและเกรนที่ดีที่สุด คือ ซีเรียมออกไซด์ที่มีการให้ความดันเป็นเวลา 60 ชั่วโมง และมีการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 150 °C ในการเผาผนึกแบบเย็นแล้วนำไปเผาผนึกแบบสองขั้นตอน แสดงภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดเปรียบเทียบพื้นผิวและภาคตัดขวางของตัวอย่างที่ดีที่สุด กับซีเรียมออกไซด์ที่ผ่านการเผาผนึกแบบปกติที่ 1500 °C และซีเรียมออกไซด์ที่ผ่านการเผาผนึกแบบสองขั้นตอน ดังรูปที่ 4.8

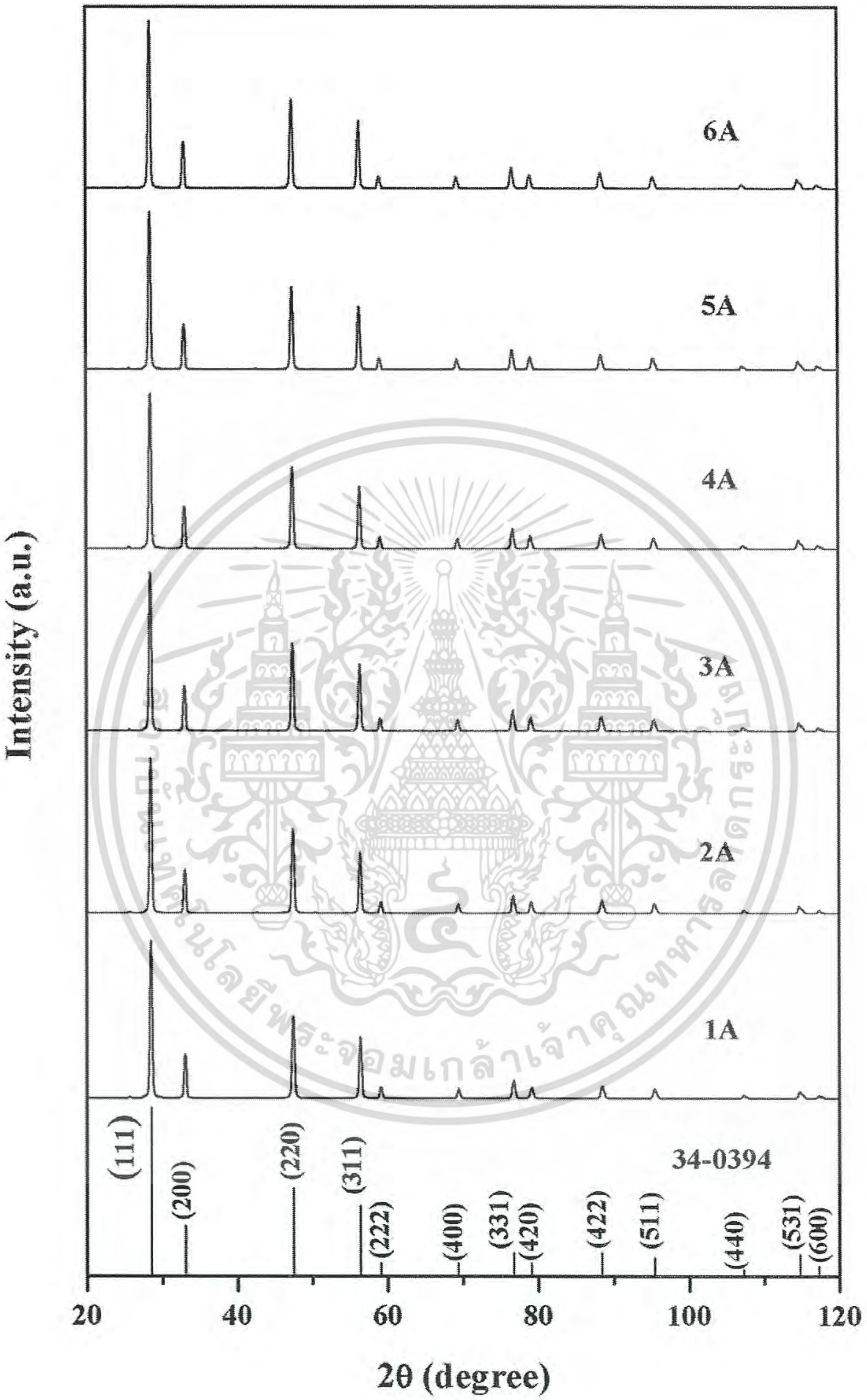
จากรูปที่ 4.8 จะเห็นว่าพื้นผิวและภาคตัดขวางของซีเรียมออกไซด์ที่มีการให้ความดันเป็นเวลา 60 ชั่วโมง และมีการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 150 °C ในการเผาผนึกแบบเย็นแล้วนำไปเผาผนึกแบบสองขั้นตอน รูป (5B-S), (5B-C) แสดงลักษณะที่เหมือนกับกับพื้นผิวและภาคตัดขวางของซีเรียมออกไซด์ที่ผ่านการเผาผนึกแบบปกติที่ 1500 °C รูป (E-S), (E-C) ซึ่งยืนยันได้ว่าตัวอย่างที่เลือกมานี้เป็นสภาวะที่ดีที่สุดที่ทำให้ซีเรียมออกไซด์มีการแน่นตัวสูงสุดได้เทียบเท่ากับการเผาผนึกแบบปกติที่อุณหภูมิสูง (1500 °C)

สรุปผลการทดลอง งานวิจัยนี้สามารถทำการลดอุณหภูมิการเผาผนึกของซีเรียมออกไซด์ลงได้ โดยใช้การเผาผนึกแบบสองขั้นตอนที่อุณหภูมิ 1400°C แล้วลดลงมาที่อุณหภูมิ 1100 °C ซึ่งต้องทำร่วมกับการเผาผนึกแบบเย็นในขั้นแรกเพื่อเพิ่มความหนาแน่นให้อยู่ในขั้นกลางของการเผาผนึกแบบปกติ ก่อนนำไปเผาผนึกอีกครั้งด้วยอุณหภูมิการเผาผนึกที่ต่ำลงได้ โดย รูป (F-S), (F-C) แสดงพื้นผิวและภาคตัดขวางของซีเรียมออกไซด์ที่ผ่านการเผาผนึกแบบสองขั้นตอนที่อุณหภูมิ 1400 °C แล้วลดลงมาที่อุณหภูมิ 1100 °C โดยที่ไม่ได้ผ่านการเผาผนึกแบบเย็น แสดงลักษณะของอนุภาคที่เชื่อมติดกันและเริ่มเกิดการโตของคอขึ้น แต่ยังไม่เกิดการแน่นตัวสูงสุด เป็นข้อมูลที่ใช้ยืนยันได้ว่ากระบวนการเผาผนึกแบบเย็นมีผลต่อการลดอุณหภูมิการเผาผนึกแบบปกติของซีเรียมออกไซด์ลงได้

4.2.3 ผลจากการตรวจสอบโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffract-trometer; XRD)

เมื่อนำซีเรียมออกไซด์ที่ได้จากการเผาผนึกแบบเย็นในสภาวะที่ให้ความดันเป็นเวลาต่างกันและให้ความร้อนที่อุณหภูมิต่าง ๆ กันคือ 24 ชั่วโมง / 120 °C (ตัวอย่าง 1A) , 24 ชั่วโมง / 150 °C (ตัวอย่าง 2A), 24 ชั่วโมง /180 °C (ตัวอย่าง 3A) , 60 ชั่วโมง / 120 °C (ตัวอย่าง 4A) , 60 ชั่วโมง / 150 °C (ตัวอย่าง 5A) และ 60 ชั่วโมง / 180 °C (ตัวอย่าง 6A) ตามลำดับ มาตรวจวัดหาองค์ประกอบด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ได้ผลดังรูปที่ 4.9

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.9 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของซีเรียมออกไซด์ที่ผ่านการเผาผนึกแบบเย็นที่มีการให้ความดันเป็นเวลาต่างกัน และมีการให้ความร้อนที่อุณหภูมิต่างกัน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากรูปที่ 4.9 เป็นผลการตรวจสอบองค์ประกอบและเฟสที่เกิดขึ้นของซีเรียมออกไซด์ ที่ผ่านการเผาผนึกแบบเย็นในสภาวะเวลาที่ให้ความดันและอุณหภูมิต่าง ๆ กันคือ 24 ชั่วโมง / 120 °C (ตัวอย่าง 1A), 24 ชั่วโมง / 150 °C (ตัวอย่าง 2A), 24 ชั่วโมง /180 °C (ตัวอย่าง 3A), 60 ชั่วโมง / 120 °C (ตัวอย่าง 4A), 60 ชั่วโมง / 150 °C (ตัวอย่าง 5A) และ 60 ชั่วโมง / 180 °C (ตัวอย่าง 6A) ตามลำดับ จากรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ทั้งหมดที่ได้ (1A, 2A, 3A, 4A. 5A, 6A) ตรงกันกับแฟ้มข้อมูล JCDPS หมายเลข 34-0394 แสดงให้เห็นว่าซีเรียมออกไซด์ ที่ได้จากการเผาผนึกแบบเย็นในสภาวะเวลาที่ให้ความดันและอุณหภูมิต่าง ๆ กันคือยังคงมีองค์ประกอบที่เป็นซีเรียมออกไซด์ที่บริสุทธิ์ ไม่มีเฟสแปลกปลอมหรือเฟสใหม่เกิดขึ้น ซึ่งสามารถคำนวณหาค่าแลตทิซพารามิเตอร์เฉลี่ย (Average lattice parameter) ได้ดังแสดงดังตารางที่ 4.7

ตารางที่ 4.7 แสดงค่าแลตทิซพารามิเตอร์เฉลี่ยของซีเรียมออกไซด์ที่ผ่านการเผาผนึกแบบเย็นที่มีการให้ความดันเป็นเวลาต่างกัน และมีการให้ความร้อนที่อุณหภูมิต่างกัน

เวลา (ชั่วโมง)	อุณหภูมิการเผาผนึกแบบเย็น (°C)	ค่าแลตทิซพารามิเตอร์เฉลี่ย (Å)
24	120	5.4058 ± 0.0031
	150	5.4061 ± 0.0025
	180	5.4067 ± 0.0027
60	120	5.4053 ± 0.0026
	150	5.4070 ± 0.0018
	180	5.4062 ± 0.0025
JCDPS หมายเลข 34 - 0394		5.4095 ± 0.0006

จากตารางที่ 4.7 แสดงค่าแลตทิซพารามิเตอร์เฉลี่ยของซีเรียมออกไซด์ที่ได้จากการเผาผนึกแบบเย็นในสภาวะที่มีการให้ความดันและอุณหภูมิที่แตกต่างกันคือ 24 ชั่วโมง / 120 °C (ตัวอย่าง 1A), 24 ชั่วโมง / 150 °C (ตัวอย่าง 2A), 24 ชั่วโมง / 180 °C (ตัวอย่าง 3A), 60 ชั่วโมง / 120 °C (ตัวอย่าง 4A), 60 ชั่วโมง / 150 °C (ตัวอย่าง 5A) และ 60 ชั่วโมง / 180 °C (ตัวอย่าง 6A) มีค่าแลตทิซพารามิเตอร์เฉลี่ย เท่ากับ 5.4058 ± 0.0031 Å, 5.4061 ± 0.0025 Å, 5.4067 ± 0.0027 Å, 5.4053 ± 0.0026 Å, 5.4070 ± 0.0018 Å และ 5.4062 ± 0.0006 Å ตามลำดับ โดยค่าแลตทิซพา-ราามิเตอร์เฉลี่ยจากแฟ้มข้อมูล JCDPS หมายเลข 34 - 0394 นั้นอยู่ที่ 5.4095 ± 0.0006 Å ซึ่งค่าแลตทิซพารามิเตอร์เฉลี่ยที่ได้จากการเผาผนึกแบบเย็นในทุก ๆ สภาวะนั้น ไม่แตกต่างกับค่าแลตทิซพารามิเตอร์เฉลี่ยจากแฟ้มข้อมูล JCDPS หมายเลข 34 - 0394 อย่างมีนัยสำคัญ ดังนั้นการเผาผนึกแบบเย็นในสภาวะเวลาที่ให้ความดันและอุณหภูมิต่าง ๆ กันจึงไม่ได้ทำให้ค่าแลตทิซพารามิเตอร์ของซีเรียมออกไซด์เปลี่ยนแปลงไป ซีเรียมออกไซด์ที่ได้จากกระบวนการยังคงมีโครงสร้างผลึกแบบคิวบิก (Cubic) หรือฟลูออไรต์อยู่ และคำนวณค่าขนาดจุดผลึกเฉลี่ย (Average crystallite size) โดยใช้สมการของเชอร์เรอร์ (Scherrer equation) ได้ดังตารางที่ 4.8

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.8 แสดงค่าขนาดจุลผลึกของซีเรียมออกไซด์ที่ผ่านการเผาผนึกแบบเย็นที่มีการให้ความดันเป็นเวลาต่างกัน และมีการให้ความร้อนที่อุณหภูมิต่างกัน

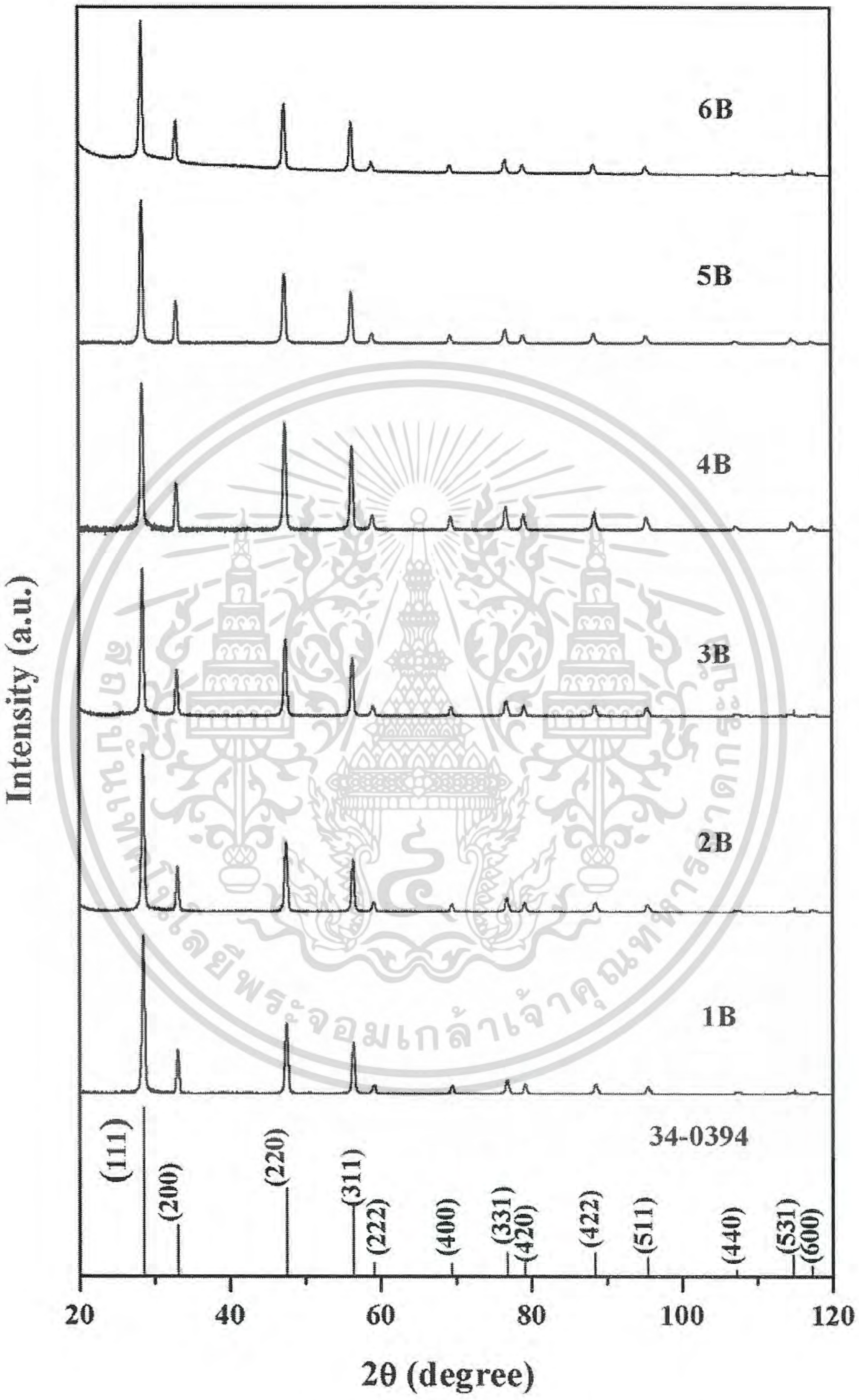
เวลา (ชั่วโมง)	อุณหภูมิ (°C)	ขนาดจุลผลึก (nm)
24	120	24.3 ± 6.29
	150	24.7 ± 5.92
	180	28.8 ± 12.8
60	120	23.7 ± 3.55
	150	23.8 ± 4.36
	180	25.4 ± 5.88

จากตารางที่ 4.8 แสดงค่าขนาดจุลผลึกเฉลี่ยของซีเรียมออกไซด์ที่ได้จากการเผาผนึกแบบเย็นในสภาวะที่มีการให้ความดันและอุณหภูมิที่แตกต่างกัน คือ 24 ชั่วโมง / 120 °C (ตัวอย่าง 1A), 24 ชั่วโมง / 150 °C (ตัวอย่าง 2A), 24 ชั่วโมง / 180 °C (ตัวอย่าง 3A), 60 ชั่วโมง / 120 °C (ตัวอย่าง 4A), 60 ชั่วโมง / 150 °C (ตัวอย่าง 5A) และ 60 ชั่วโมง / 180 °C (ตัวอย่าง 6A) มีค่าขนาดจุลผลึกเฉลี่ยเท่ากับ 24.3 ± 6.29 nm 24.7 ± 5.92 nm 28.8 ± 12.8 nm 23.7 ± 3.55 nm 23.8 ± 4.36 nm และ 25.4 ± 5.88 nm ตามลำดับ จากค่าขนาดจุลผลึกที่เฉลี่ยได้ แสดงให้เห็นว่าอุณหภูมิการเผาผนึกที่เพิ่มขึ้นไม่ส่งผลต่อขนาดจุลผลึกอย่างมีนัยสำคัญ เนื่องจากค่าขนาดจุลผลึกที่ได้ยังมีขนาดใกล้เคียงกัน

เมื่อนำเม็ดซีเรียมออกไซด์ที่ได้จากการเผาผนึกแบบเย็นในสภาวะเวลาที่ให้ความดันและอุณหภูมิต่าง ๆ กันแล้วนำไปเผาผนึกแบบสองขั้นตอนมาตรวจวัดหาองค์ประกอบด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ เพื่อเปรียบเทียบยืนยันองค์ประกอบของซีเรียมออกไซด์ที่ได้ ได้ผลดังรูปที่ 4.10

จากรูปที่ 4.10 เป็นผลการตรวจสอบองค์ประกอบและเฟสที่เกิดขึ้นของซีเรียมออกไซด์ที่ผ่านการเผาผนึกแบบเย็นในสภาวะเวลาที่ให้ความดันและอุณหภูมิต่าง ๆ กัน แล้วนำไปเผาผนึกแบบสองขั้นตอนที่อุณหภูมิ 1400 °C แล้วลดลงมาที่อุณหภูมิ 1100 °C ซึ่งจะได้เป็นเซรามิกซีเรียมออกไซด์ จากรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ทั้งหมดที่ได้ (1B, 2B, 3B, 4B. 5B, 6B) ตรงกันกับแฟ้มข้อมูล JCSPS หมายเลข 34 - 0394 แสดงให้เห็นว่าซีเรียมออกไซด์ที่ได้จากการเผาผนึกแบบเย็นในสภาวะเวลาที่ให้ความดันและอุณหภูมิต่าง ๆ กัน แล้วนำไปเผาผนึกแบบสองขั้นตอนที่อุณหภูมิ 1400 °C แล้วลดลงมาที่อุณหภูมิ 1100 °C ได้องค์ประกอบเป็นซีเรียมออกไซด์ที่บริสุทธิ์ ไม่มีเฟสแปลกปลอมหรือเฟสใหม่เกิดขึ้น ซึ่งสามารถคำนวณหาค่าแลตทิซพารามิเตอร์เฉลี่ยได้ดังตารางที่ 4.9

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.10 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของซีเรียมออกไซด์ที่ผ่านการเผาผนึกแบบเย็นแล้วนำไปเผาผนึกแบบสองขั้นตอน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.9 แสดงค่าแลตทิซพารามิเตอร์เฉลี่ยของซีเรียมออกไซด์ที่ผ่านการเผาผนึกแบบเย็นแล้วนำไปเผาผนึกแบบสองขั้นตอน

เวลา (ชั่วโมง)	อุณหภูมิ (°C)	ค่าแลตทิซพารามิเตอร์เฉลี่ย (Å)
24	120	5.4054 ± 0.0027
	150	5.4039 ± 0.0028
	180	5.4047 ± 0.0033
60	120	5.4054 ± 0.0021
	150	5.4058 ± 0.0022
	180	5.4049 ± 0.0025
JCDPS หมายเลข 34 – 0394		5.4095 ± 0.0006

จากตารางที่ 4.9 แสดงค่าแลตทิซพารามิเตอร์เฉลี่ยของซีเรียมออกไซด์ที่ได้จากการเผาผนึกแบบเย็นในสภาวะที่มีการให้ความดันและอุณหภูมิที่แตกต่างกัน แล้วนำไปเผาผนึกแบบสองขั้นตอนที่อุณหภูมิ 1400 ℃ แล้วลดอุณหภูมิลงมาที่อุณหภูมิ 1100 ℃ คือสภาวะ 24 ชั่วโมง / 120 ℃ (ตัวอย่าง 1B), 24 ชั่วโมง / 150 ℃ (ตัวอย่าง 2B), 24 ชั่วโมง /180 ℃ (ตัวอย่าง 3B), 60 ชั่วโมง / 120 ℃ (ตัวอย่าง 4B), 60 ชั่วโมง / 150° C (ตัวอย่าง 5B) และ 60 ชั่วโมง / 180 ℃ (ตัวอย่าง 6B) มีค่าแลตทิซพารามิเตอร์เฉลี่ยเท่ากับ 5.4054 ± 0.0027 Å 5.4039 ± 0.0028 Å 5.4047 ± 0.0033 Å 5.4054 ± 0.0021 Å 5.4058 ± 0.0022 Å และ 5.4049 ± 0.0025 Å ตามลำดับ โดยค่าแลตทิซพารามิเตอร์เฉลี่ยจากแฟ้มข้อมูล JCDPS หมายเลข 34-0394 นั้นอยู่ที่ 5.4095 ± 0.0006 Å ซึ่งค่าแลตทิซพารามิเตอร์เฉลี่ยที่ได้จากการเผาผนึกแบบเย็นในทุก ๆ สภาวะแล้วนำไปเผาผนึกแบบสองขั้นตอนนั้น ไม่แตกต่างกับค่าแลตทิซพารามิเตอร์เฉลี่ยจากแฟ้มข้อมูล JCDPS หมายเลข 34-0394 อย่างมีนัยสำคัญ ดังนั้นการเผาผนึกแบบเย็นแล้วนำไปเผาผนึกแบบสองขั้นตอนจึงไม่ได้ทำให้ค่าแลตทิซพารามิเตอร์ของซีเรียมออกไซด์เปลี่ยนแปลงไปเช่นเดียวกัน ซีเรียมออกไซด์ที่ได้จากกระบวนการจึงยังคงมีโครงสร้างเป็นแบบคิวบิกหรือฟลูออไรต์อยู่ และคำนวณค่าขนาดจุดผลึกเฉลี่ยได้โดยใช้สมการของเชอร์เรอร์ ได้ดังในตารางที่ 4.10

ตารางที่ 4.10 แสดงค่าขนาดจุลผลึกของซีเรียมออกไซด์ที่ผ่านการเผาผนึกแบบเย็นแล้วนำไปเผาผนึกแบบสองขั้นตอน

เวลา (ชั่วโมง)	อุณหภูมิ (°C)	ขนาดจุลผลึก (nm)
24	120	23.7 ± 3.55
	150	23.8 ± 4.36
	180	25.4 ± 5.88
60	120	26.5 ± 6.98
	150	25.5 ± 6.35
	180	24.5 ± 2.91

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากตารางที่ 4.10 แสดงค่าขนาดจุลผลึกเฉลี่ยของซีเรียมออกไซด์ที่ผ่านการเผาผนึกแบบเย็นในสภาวะที่มีการให้ความดันและอุณหภูมิที่แตกต่างกัน แล้วนำไปเผาผนึกแบบสองขั้นตอนที่อุณหภูมิ 1400 °C แล้วลดอุณหภูมิลงมาที่อุณหภูมิ 1100 °C คือสภาวะ 24 ชั่วโมง / 120 °C (ตัวอย่าง 1B), 24 ชั่วโมง / 150 °C (ตัวอย่าง 2B), 24 ชั่วโมง /180 °C (ตัวอย่าง 3B), 60 ชั่วโมง / 120 °C (ตัวอย่าง 4B), 60 ชั่วโมง / 150 °C (ตัวอย่าง 5B) และ 60 ชั่วโมง / 180 °C (ตัวอย่าง 6B) มีค่าขนาดจุลผลึกเฉลี่ยเท่ากับ 23.7 ± 3.55 nm 23.8 ± 4.36 nm 25.4 ± 5.88 nm 25.6 ± 6.98 nm 25.5 ± 6.35 nm 24.5 ± 2.91 nm ตามลำดับ แสดงให้เห็นว่าการที่อุณหภูมิการเผาผนึกแบบเย็นที่เพิ่มขึ้นแล้วนำไปเผาผนึกแบบสองขั้นตอน ค่าจุลผลึกที่ได้ไม่ได้มีความแตกต่างกันอย่างชัดเจนมากนัก เนื่องจากค่าขนาดจุลผลึกที่ได้ยังมีขนาดใกล้เคียงกัน ดังนั้นอุณหภูมิการเผาผนึกแบบเย็นที่เพิ่มขึ้นจึงไม่ส่งผลต่อขนาดจุลผลึกอย่างมีนัยสำคัญ

จากผลการตรวจสอบเอกลักษณ์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ เป็นการตรวจหาความเป็นผลึก ตรวจสอบองค์ประกอบที่เป็นอนินทรีย์ ไม่สามารถตรวจสอบองค์ประกอบที่เป็นอินทรีย์ได้ จึงได้นำซีเรียมออกไซด์ที่ได้จากการเผาผนึกแบบเย็น และซีเรียมออกไซด์ที่ได้จากการเผาผนึกแบบเย็นแล้วนำไปเผาผนึกแบบสองขั้นตอน มาตรวจหาหมู่ฟังก์ชันของสารประกอบอินทรีย์ที่อยู่ในซีเรียมออกไซด์ที่ได้จากการเผาผนึกแบบเย็น และซีเรียมออกไซด์ที่ได้จากการเผาผนึกแบบเย็นแล้วนำไปเผาผนึกแบบสองขั้นตอน

4.2.4 ผลจากการตรวจหาหมู่ฟังก์ชันของซีเรียมออกไซด์ (CeO_2) และกรดมาโลนิก ด้วยเครื่องฟูเรียร์ทรานฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์ (Fourier transform infrared spectroscopy; FT-IR)

ได้นำซีเรียมออกไซด์ที่ผ่านการเผาผนึกแบบเย็นที่มีการให้ความดันเป็นเวลาต่างกันคือ 24 ชั่วโมง และ 60 ชั่วโมง และมีการให้ความร้อนที่อุณหภูมิต่างกันคือ 120 °C 150 °C และ 180 °C กรดมาโลนิก และซีเรียมออกไซด์บริสุทธิ์มาตรวจสอบด้วยเครื่องฟูเรียทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ ได้ผลดังรูปที่ 4.11

จากรูปที่ 4.11 แสดงถึงผลฟูเรียทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกตรัมของซีเรียมออกไซด์ที่ผ่านการเผาผนึกแบบเย็นในสภาวะเวลาที่ให้ความดันและอุณหภูมิต่าง ๆ กันคือ 24 ชั่วโมง / 120 °C, 24 ชั่วโมง / 150 °C, 24 ชั่วโมง /180 °C, 60 ชั่วโมง / 120 °C, 60 ชั่วโมง / 150 °C และ 60 ชั่วโมง / 180 °C พบการดูดกลืนอยู่ในช่วง 400 - 800 cm^{-1} ซึ่งตรงกันกับช่วงการดูดกลืนอินฟราเรดของซีเรียมออกไซด์บริสุทธิ์ เป็นการสั่นแบบยืดของ Ce-O และสอดคล้องกับผลของงานวิจัย [41][42]

ผลฟูเรียทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกตรัมของกรดมาโลนิก พบการดูดกลืนดังนี้ ที่ช่วงการดูดกลืน 3000 - 3500 cm^{-1} เป็นการสั่นแบบยืดของ O-H พบการดูดกลืนที่ 2800 cm^{-1} เป็นการสั่นแบบยืดของ C-H พบการดูดกลืนที่ 1700 cm^{-1} ซึ่งเป็นการสั่นแบบยืดของ C=O พบการดูดกลืนที่ 1300 - 1400 cm^{-1} ซึ่งเป็นการสั่นแบบบิดของ C-H ฟูเรียทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกตรัมของกรดมาโลนิกที่เกิดขึ้นทั้งหมดนั้นตรงกับหมู่ฟังก์ชันที่เกิดเป็นลายนิ้วมือ (Finger print) ทั้งหมดของกรดมาโลนิก [43]

ผลฟูเรียทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกตรัมของกรดมาโลนิก พบการดูดกลืนดังนี้ ที่ช่วงการดูดกลืน 3000 - 3500 cm^{-1} เป็นการสั่นแบบยืดของ O-H พบการดูดกลืนที่ 2800 cm^{-1} เป็นการสั่นแบบยืดของ C-H พบการดูดกลืนที่ 1700 cm^{-1} ซึ่งเป็นการสั่นแบบยืดของ C=O พบการดูดกลืนที่ 1300 - 1400 cm^{-1} ซึ่งเป็นการสั่นแบบบิดของ C-H ฟูเรียทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกตรัมของกรด

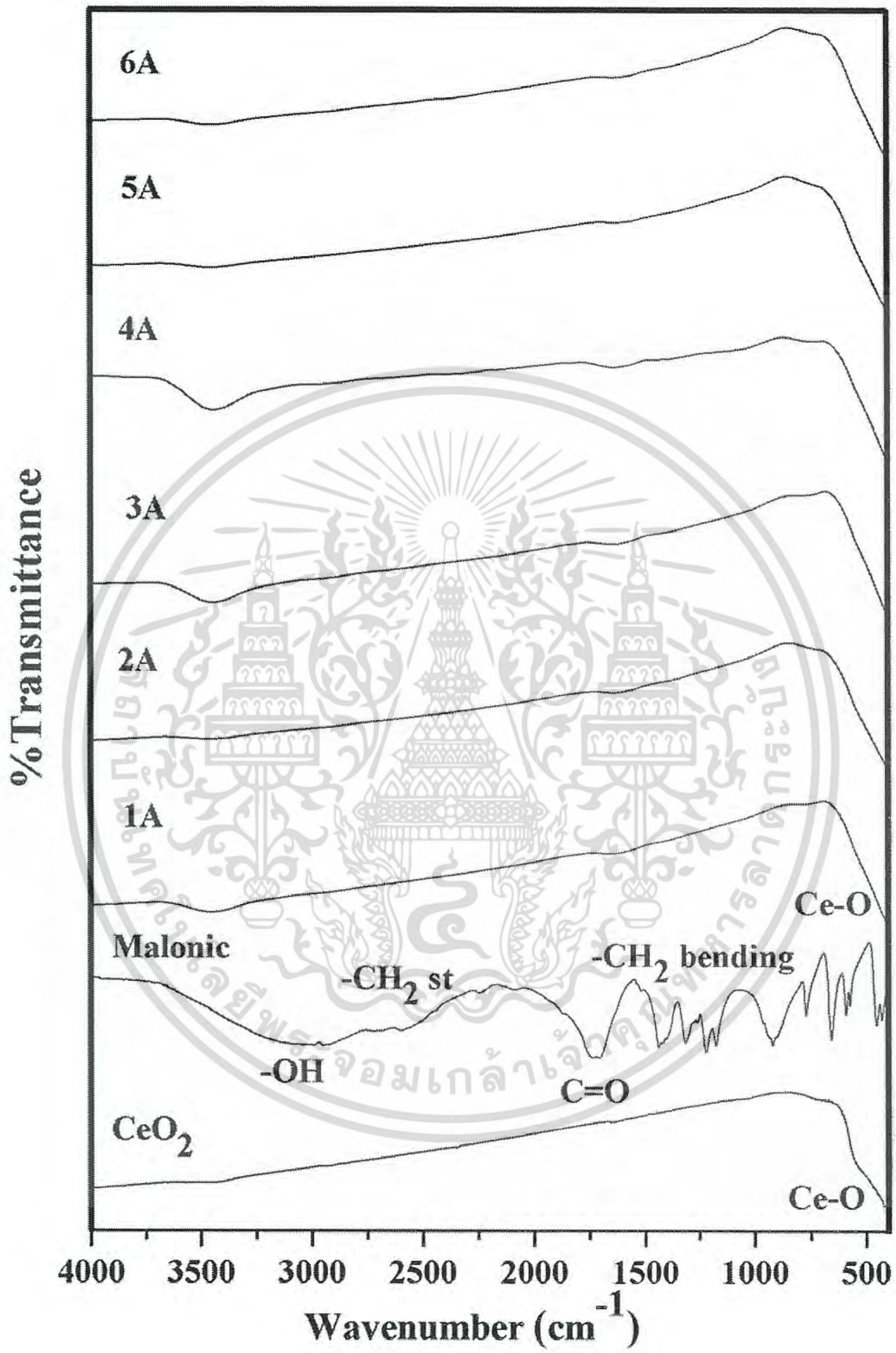
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

มาโลนิกที่เกิดขึ้นทั้งหมดนั้นตรงกับหมู่ฟังก์ชันที่เกิดเป็นลายนิ้วมือ (Finger print) ทั้งหมดของกรดมาโลนิก

จากผลการวิเคราะห์ฟูเรียทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกตรัมของซีเรียมออกไซด์ที่ผ่านการเผาผนึกแบบเย็นในสภาวะเวลาที่ให้ความดันและอุณหภูมิต่าง ๆ กันคือ 24 ชั่วโมง / 120 °C (ตัวอย่าง 1A), 24 ชั่วโมง / 150 °C (ตัวอย่าง 2A), 24 ชั่วโมง /180 °C (ตัวอย่าง 3A), 60 ชั่วโมง / 120 °C (ตัวอย่าง 4A), 60 ชั่วโมง / 150 °C (ตัวอย่าง 5A) และ 60 ชั่วโมง / 180 °C (ตัวอย่าง 6A) แสดงให้เห็นว่า ในซีเรียมออกไซด์ที่ได้นั้นไม่มีสารละลายกรดมาโลนิกหลงเหลืออยู่แล้ว มีเพียงแค่สเปกตรัมที่พบการดูดกลืนที่เป็นของซีเรียมออกไซด์เท่านั้น ดังนั้นกระบวนการเผาผนึกแบบเย็นจึงสามารถได้ซีเรียมออกไซด์ที่บริสุทธิ์ และสามารถกำจัดสารละลายกรดมาโลนิกที่ใช้เป็นตัวทำละลายออกไปได้

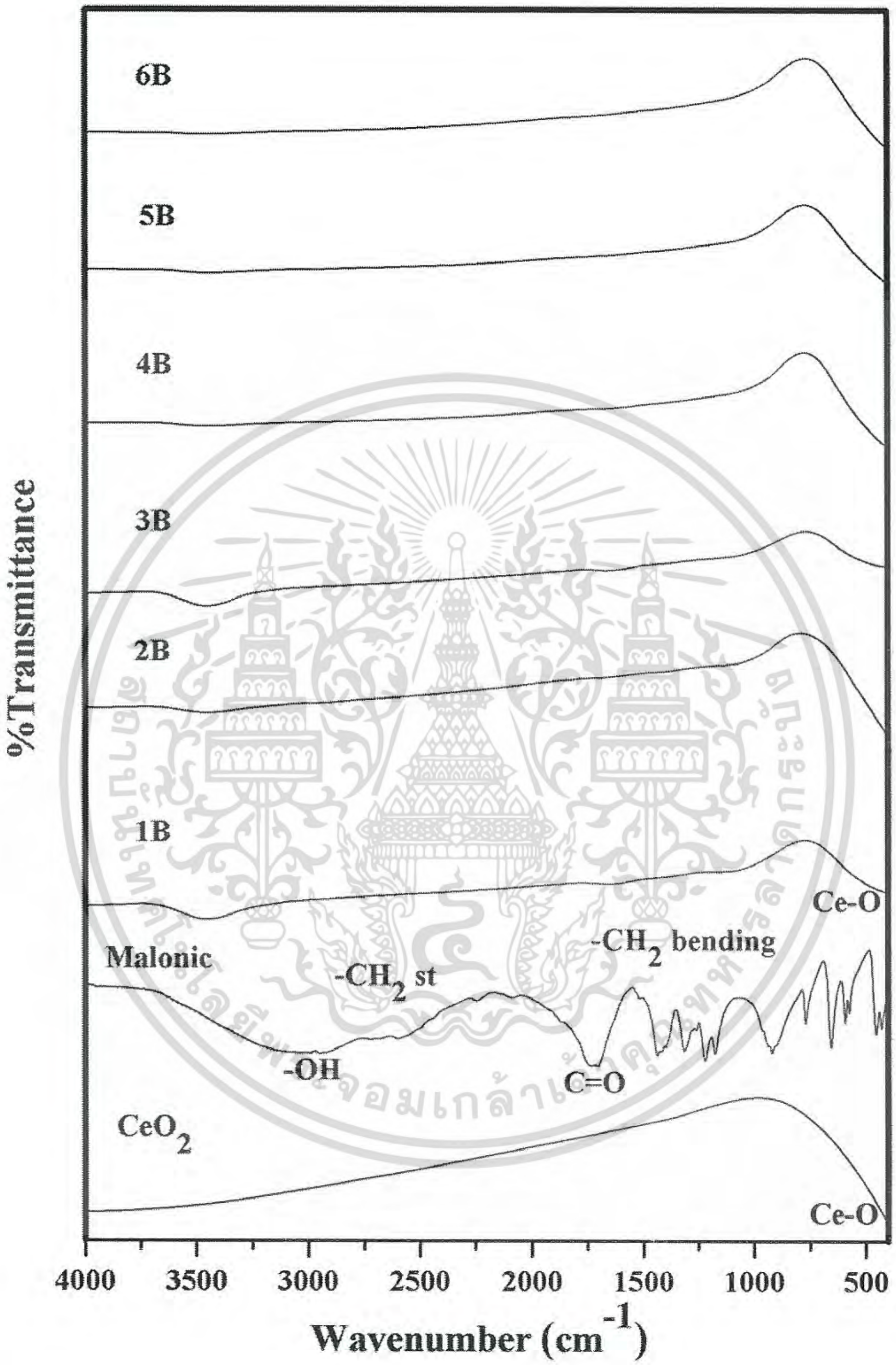
หลังจากนั้น ได้นำซีเรียมออกไซด์ที่ผ่านการเผาผนึกแบบเย็นในสภาวะเวลาที่ให้ความดันและอุณหภูมิต่าง ๆ กันนำไปเผาผนึกแบบสองขั้นตอน ที่อุณหภูมิ 1400 °C แล้วลดอุณหภูมิลงมาที่อุณหภูมิ 1100 °C คือสภาวะ 24 ชั่วโมง / 120 °C (ตัวอย่าง 1B), 24 ชั่วโมง / 150 °C (ตัวอย่าง 2B), 24 ชั่วโมง /180 °C (ตัวอย่าง 3B), 60 ชั่วโมง / 120 °C (ตัวอย่าง 4B), 60 ชั่วโมง / 150 °C (ตัวอย่าง 5B) และ 60 ชั่วโมง / 180 °C (ตัวอย่าง 6B) กรดมาโลนิก และซีเรียมออกไซด์บริสุทธิ์ มาตรวจสอบด้วยเครื่องฟูเรียทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์เช่นเดียวกัน ได้ผลดังรูปที่ 4.12

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.11 ผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่องฟูเรียทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ของซีเรียมออกไซด์ที่ผ่านการเผาผนึกแบบเย็น กรดมาโลนิก และซีเรียมออกไซด์บริสุทธิ์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.12 ผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่องฟูเรียทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ของซีเรียมออก-ไซด์ที่ผ่านการเผาผนึกแบบเย็นแล้วนำไปเผาผนึกแบบสองขั้นตอน กรดมาโลนิก และซีเรียมออกไซด์บริสุทธิ์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากรูปที่ 4.12 แสดงถึงฟูเรียทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกตรัมของซีเรียมออกไซด์ที่ผ่านการเผาผนึกแบบเย็นแล้วนำไปเผาผนึกแบบสองขั้นตอน ที่อุณหภูมิ 1400 °C แล้วลดอุณหภูมิลงมาที่อุณหภูมิ 1100 °C คือสภาวะ 24 ชั่วโมง / 120 °C (ตัวอย่าง 1B), 24 ชั่วโมง / 150 °C (ตัวอย่าง 2B), 24 ชั่วโมง /180 °C (ตัวอย่าง 3B), 60 ชั่วโมง / 120 °C (ตัวอย่าง 4B), 60 ชั่วโมง / 150 °C (ตัวอย่าง 5B) และ 60 ชั่วโมง / 180 °C (ตัวอย่าง 6B) พบการดูดกลืนอยู่ในช่วงที่ต่ำกว่า 450 cm^{-1} ซึ่งตรงกันกับช่วงการดูดกลืนอินฟราเรดของซีเรียมออกไซด์บริสุทธิ์เป็นการสั่นแบบยืดของ Ce-O และสอดคล้องกับผลของงานวิจัย [41][42]

ผลฟูเรียทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกตรัมของกรดมาโลนิก พบการดูดกลืนดังนี้ ที่ช่วงการดูดกลืน 3000 - 3500 cm^{-1} เป็นการสั่นแบบยืดของ O-H พบการดูดกลืนที่ 2800 cm^{-1} เป็นการสั่นแบบยืดของ C-H พบการดูดกลืนที่ 1700 cm^{-1} ซึ่งเป็นการสั่นแบบยืดของ C=O พบการดูดกลืนที่ 1300 - 1400 cm^{-1} ซึ่งเป็นการสั่นแบบบิดของ C-H ฟูเรียทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกตรัมของกรดมาโลนิกที่เกิดขึ้นทั้งหมดนั้นตรงกับหมู่ฟังก์ชันที่เกิดเป็นลายนิ้วมือทั้งหมดของกรดมาโลนิก [43]

จากผลการวิเคราะห์ฟูเรียทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกตรัมของซีเรียมออกไซด์จากการเผาผนึกแบบเย็นแล้วนำไปเผาผนึกแบบสองขั้นตอน พบว่าในซีเรียมออกไซด์ที่ได้นั้น ไม่มีกรดมาโลนิกหลงเหลืออยู่แล้ว เนื่องจากถูกกำจัดออกไปตั้งแต่ขั้นตอนการเผาผนึกแบบเย็น นอกจากนี้ยังไม่มีสารอินทรีย์อื่น ๆ ปนเปื้อน มีเพียงแค่สเปกตรัมที่พบการดูดกลืนที่เป็นของซีเรียมออกไซด์เท่านั้น ดังนั้นในการเผาผนึกแบบเย็น และการเผาผนึกแบบเย็นแล้วนำไปเผาผนึกแบบสองขั้นตอนจึงสามารถได้ซีเรียมออกไซด์ที่บริสุทธิ์

4.2.5 ผลจากการวิเคราะห์สมบัติทางแสงด้วยเครื่องวัดการวาวแสง - เรืองแสงของวัสดุ (Photoluminescence spectrometer; PL)

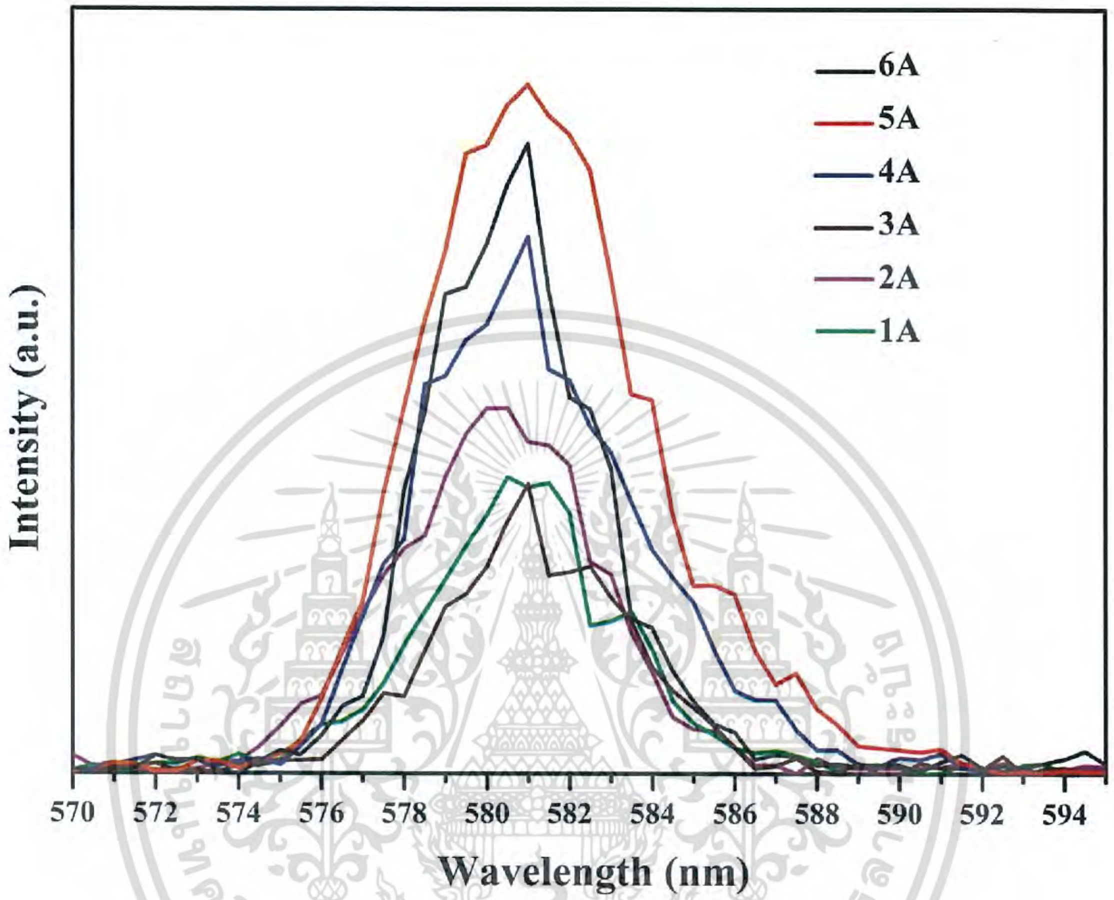
เมื่อนำซีเรียมออกไซด์ที่ผ่านการเผาผนึกแบบเย็นที่มีการให้ความดันเป็นเวลาต่างกันคือ 24 ชั่วโมง และ 60 ชั่วโมง และมีการให้ความร้อนที่อุณหภูมิต่างกันคือ 120 °C 150 °C และ 180 °C มาตรวจสมบัติทางแสงด้วยเครื่องวัดการวาวแสง – เรืองแสงของวัสดุ พบว่า

จากรูปที่ 4.13 แสดงสเปกตรัมการคายแสงของซีเรียมออกไซด์ที่ผ่านการเผาผนึกแบบเย็นซึ่งมีการให้ความดันเป็นเวลาที่ต่างกัน และมีการให้ความร้อนที่อุณหภูมิต่างกัน พีคที่ได้มีความกว้างอยู่ที่ประมาณ 574 – 590 nm ซึ่งการคายแสงนี้เกิดจากการดูดซับพลังงานกระตุ้นจากเครื่องที่ประมาณ 290 nm ทำให้อิเล็กตรอนในแถบวาเลนซ์ (Valence band) ถูกกระตุ้นหลุดจากโครงสร้างข้ามช่องว่างระหว่างแถบพลังงาน (Energy gap) ขึ้นไปยังแถบนำไฟฟ้า (Conduction band) ที่มีระดับพลังงานสูงกว่า ก่อนจะตกลงสู่แถบวาเลนซ์โดยคายพลังงานออกมาซึ่งวัดออกมาได้เป็นพีคตามรูป

จากผลที่ได้ความเข้มของพีคแต่ละตัวอย่างมีความแตกต่างกัน โดยซีเรียมออกไซด์ที่ผ่านการเผาผนึกแบบเย็นที่มีการให้ความดันเป็นเวลา 60 ชั่วโมง และมีการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 150 °C (ตัวอย่าง 5A) มีความเข้มสูงที่สุด รองลงมา คือ สภาวะที่มีการให้ความดันเป็นเวลา 60 ชั่วโมง และมีการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 180 °C (ตัวอย่าง 6A) สภาวะที่มีการให้ความดันเป็นเวลา 60 ชั่วโมง และมีการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 120 °C (ตัวอย่าง 4A) สภาวะที่มีการให้ความดันเป็นเวลา 24 ชั่วโมง และมีการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 150 °C (ตัวอย่าง 2A) สภาวะที่มีการให้ความดันเป็นเวลา 24

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ชั่วโมง และมีการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 120 °C (ตัวอย่าง 1A) และ สภาวะที่มีการให้ความดันเป็นเวลา 24 ชั่วโมง และมีการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 180 °C (ตัวอย่าง 3A) ตามลำดับ



รูปที่ 4.13 แสดงสเปกตรัมการคายแสงของซีเรียมออกไซด์ที่ผ่านการเผาผนึกแบบเย็น ซึ่งมีการให้ความดันเป็นเวลาที่ต่างกัน และมีการให้ความร้อนที่อุณหภูมิต่างกัน

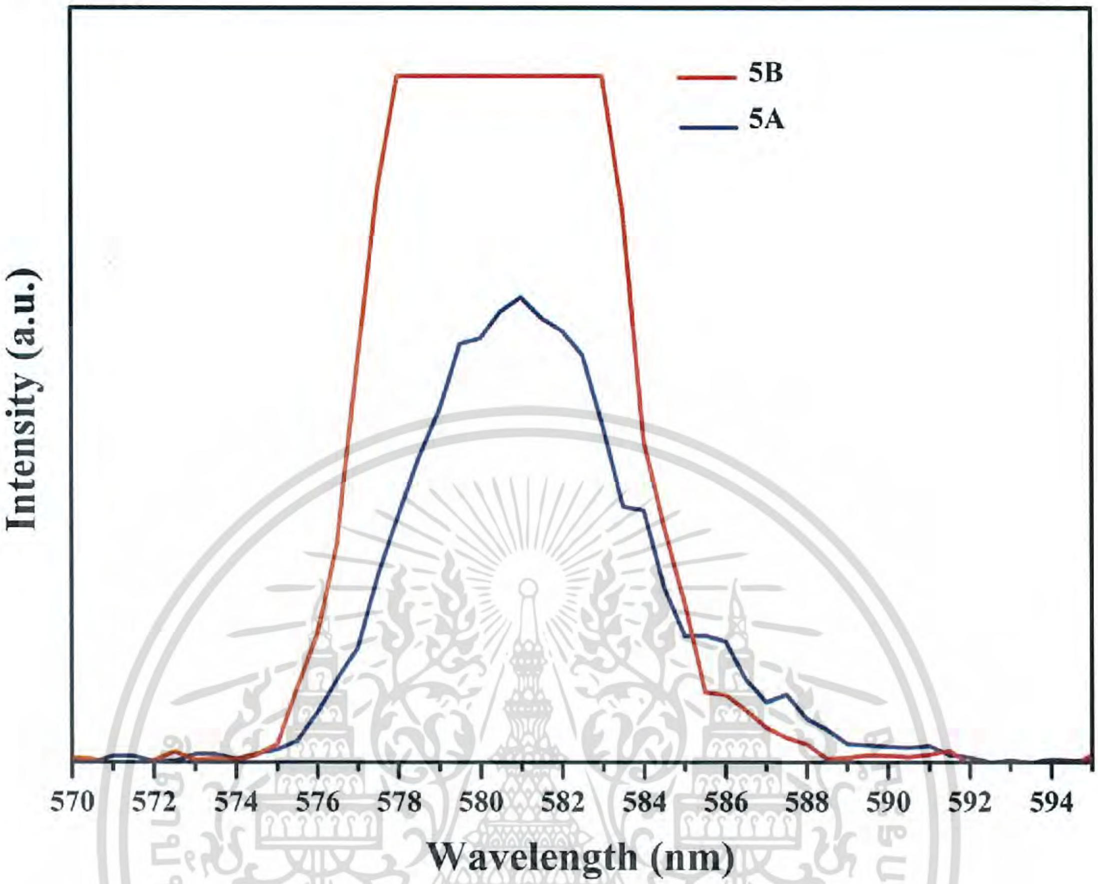
ซึ่งความเข้มของพีคแสดงถึงปริมาณของอิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้น ยิ่งความเข้มพีคสูงยิ่งมีปริมาณอิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นได้มาก ซึ่งสามารถบอกได้ถึงความสามารถในการนำไฟฟ้า

เมื่อพิจารณาในสภาวะที่มีการให้ความดันเป็นเวลาเท่ากันความเข้มพีคที่ได้ไม่สอดคล้องกับอุณหภูมิที่ให้ กล่าวคือ เมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิแนวโน้มของความเข้มพีคที่ได้ไม่ได้เพิ่มขึ้นตาม ดังนั้นอุณหภูมิไม่ส่งผลต่อความเข้มพีคอย่างมีนัยสำคัญ

แต่เมื่อพิจารณาในสภาวะที่มีการให้ความร้อนที่อุณหภูมิเดียวกัน ในทุกอุณหภูมิการให้ความดันเป็นเวลา 60 ชั่วโมง ทำให้ได้ความเข้มพีคที่สูงกว่าการให้ความดันเป็นเวลา 24 ชั่วโมง ดังนั้นความดันส่งผลต่อความเข้มพีคอย่างมีนัยสำคัญ

จากนั้นจึงตรวจวัดซีเรียมออกไซด์ที่ผ่านการเผาผนึกแบบเย็นในสภาวะที่มีการให้ความดันเป็นเวลา 60 ชั่วโมง และมีการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 150 °C แล้วนำไปเผาผนึกแบบสองขั้นตอน (ตัวอย่าง 5B)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.14 แสดงสเปกตรัมการคายแสงของซีเรียมออกไซด์ที่ผ่านการเผาผนึกแบบเย็น และซีเรียม-ออกไซด์ที่ผ่านการเผาผนึกแบบเย็นแล้วนำไปเผานึกแบบสองขั้นตอน

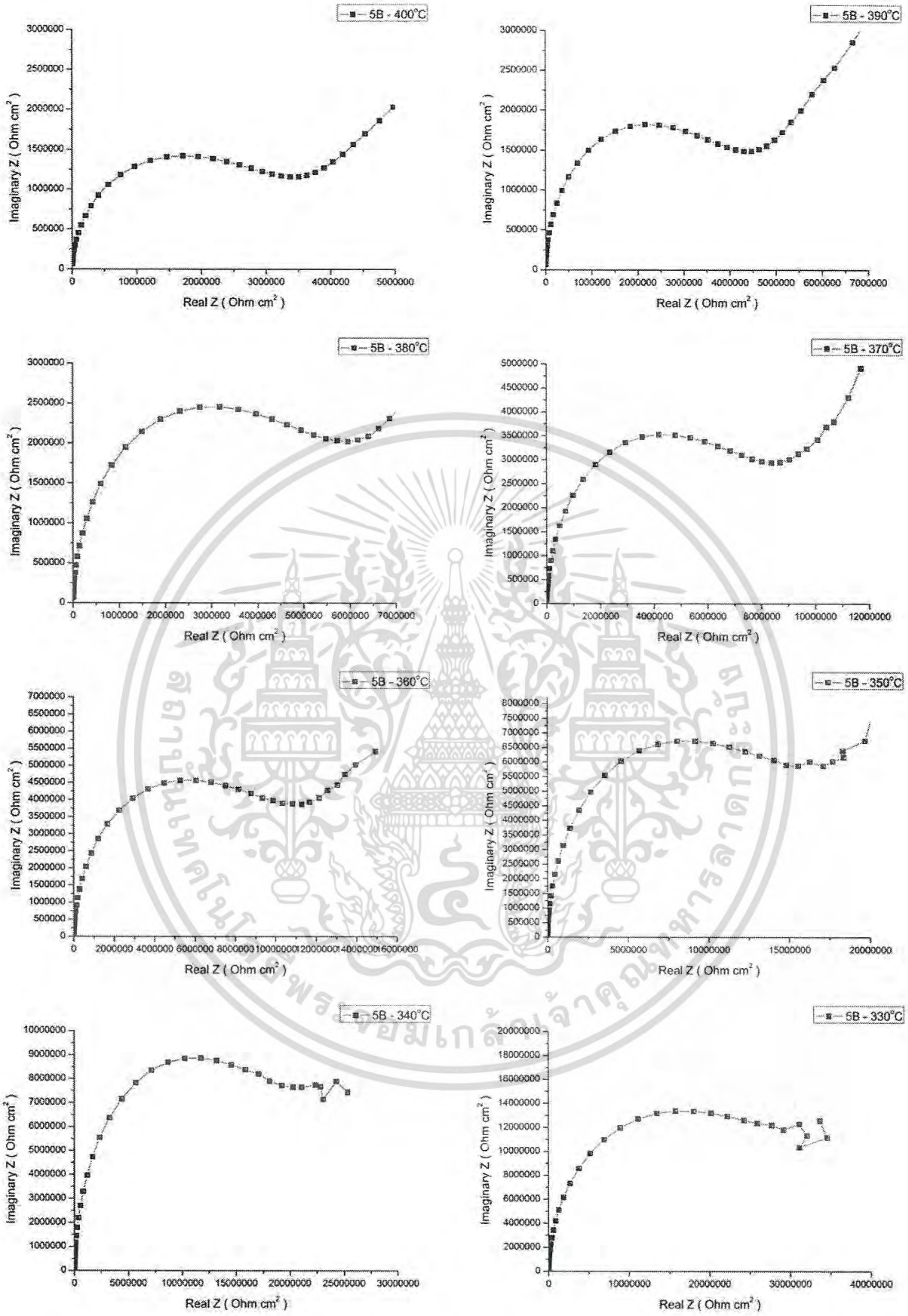
เมื่อนำซีเรียมออกไซด์ที่ผ่านการเผาผนึกแบบเย็นที่มีความเข้มพีคสูงที่สุดไปเผาผนึกแบบสองขั้นตอนพบว่า ซีเรียมออกไซด์ที่ได้มีความเข้มพีคสูงขึ้นซึ่งอนุมานได้ว่าการนำไปเผาผนึกแบบสองขั้นตอนอีกครั้งทำให้อิเล็กตรอนของซีเรียมออกไซด์ถูกกระตุ้นได้มากขึ้น ซึ่งอาจส่งผลให้มีการนำไฟฟ้าได้ดียิ่งขึ้น

ดังนั้นจึงได้นำซีเรียมออกไซด์ที่ผ่านการเผาผนึกแบบเย็นในสภาวะที่มีการให้ความดันเป็นเวลา 60 ชั่วโมง และมีการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 150 °C แล้วนำไปเผาผนึกแบบสองขั้นตอน (ตัวอย่าง 5B) ไปตรวจวัดค่าการนำไฟฟ้า

4.2.6 ผลจากการวัดสมบัติการนำไฟฟ้าด้วยเครื่องวัดแอลซีอาร์ (LCR Meter)

เมื่อนำซีเรียมออกไซด์ที่ผ่านการเผาผนึกแบบเย็นที่มีการให้ความดันเป็นเวลา 60 ชั่วโมง และมีการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 150 °C แล้วนำไปเผาผนึกแบบสองขั้นตอน (ตัวอย่าง 5B) มาวิเคราะห์การนำไฟฟ้า

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.15 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างอิเมจินนารีอิมพีแดนซ์ (Imaginary Z) และเรียลอิมพีแดนซ์ (Real Z) ของซีเรียมออกไซด์ที่ผ่านการเผาผนึกแบบเย็นที่มีการให้ความดันเป็นเวลา 60 ชั่วโมง และมีการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 150 °C แล้วนำไปเผาผนึกแบบสองขั้นตอน (ตัวอย่าง 5B)

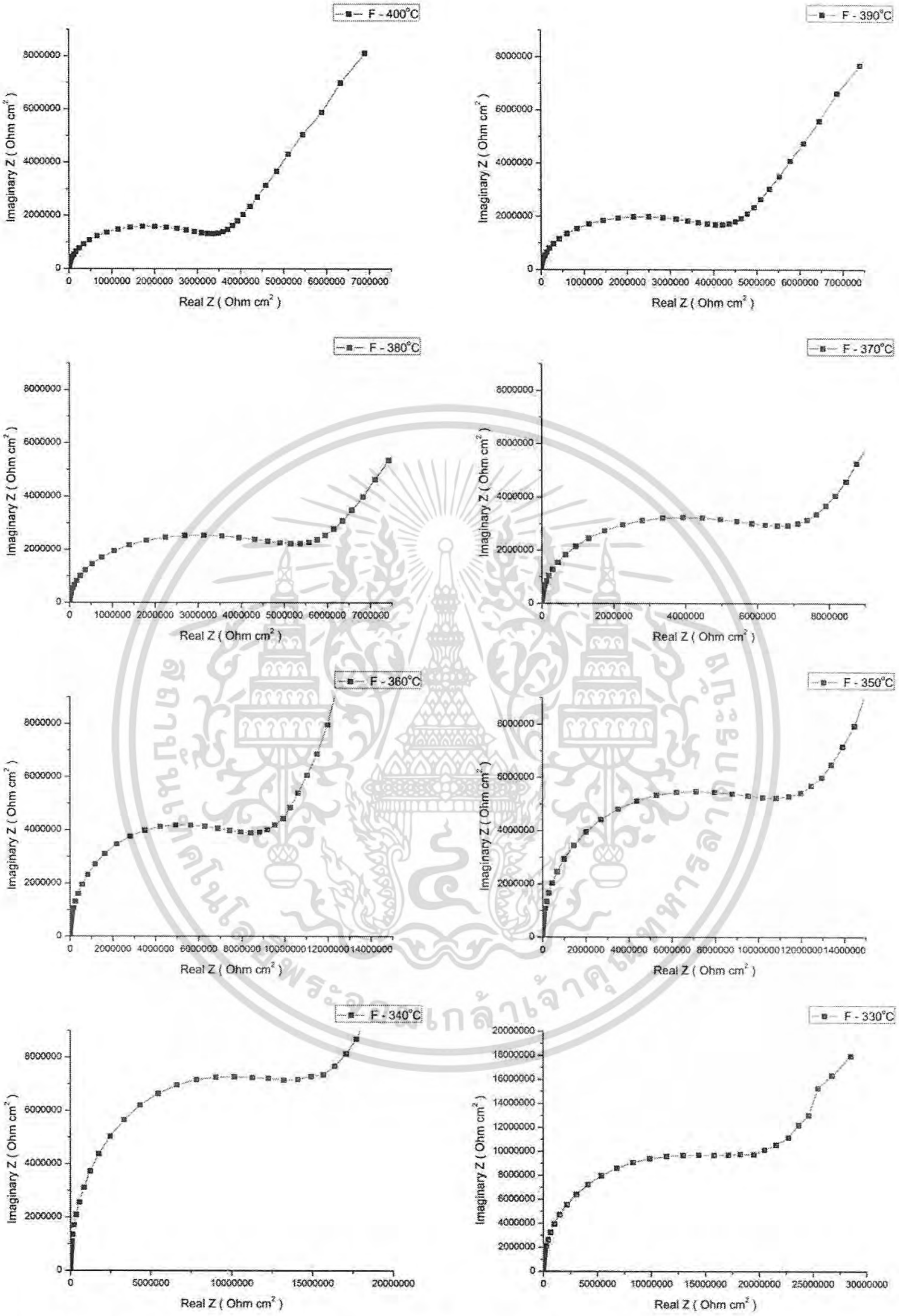
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ค่าการนำไฟฟ้าวัดได้ด้วยการวัดค่าอิมพีแดนซ์ (Impedance; Z) โดยค่าอิมพีแดนซ์ของตัวอย่างจะถูกพลอตเป็นความสัมพันธ์ระหว่างอิเมจินนารีอิมพีแดนซ์ (Imaginary Z) และเรียลอิมพีแดนซ์ (Real Z) ตามรูปที่ 4.15 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างอิเมจินนารีอิมพีแดนซ์ (Imaginary Z) และเรียลอิมพีแดนซ์ (Real Z) ของซีเรียมออกไซด์ที่ผ่านการเผาผนึกแบบเย็นที่มีการให้ความดันเป็นเวลา 60 ชั่วโมง และมีการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 150 °C แล้วนำไปเผาผนึกแบบสองขั้นตอน (ตัวอย่าง 5B) และรูปที่ 4.16 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างอิเมจินนารีอิมพีแดนซ์ (Imaginary Z) และเรียลอิมพีแดนซ์ (Real Z) ของซีเรียมออกไซด์ที่ผ่านการเผาผนึกแบบปกติที่ 1500 °C (ตัวอย่าง F)

การคำนวณค่าพลังงานกระตุ้น (Activation energy) ของตัวอย่างหาได้จากการนำค่าเรียลอิมพีแดนซ์ (Real Z) ยอดพีคที่เป็นจุดวกกลับของกราฟครึ่งวงกลม ในกราฟความสัมพันธ์ระหว่างอิ-เมจินนารีอิมพีแดนซ์ (Imaginary Z) และเรียลอิมพีแดนซ์ (Real Z) ไปพลอตกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง ln(σ) และ 1/T ซึ่งกราฟที่ได้จะเป็นเส้นตรง หลังจากนั้นหาค่าความชันของกราฟ ซึ่งค่าความชันของกราฟที่ได้ คือ ค่าพลังงานกระตุ้นของตัวอย่าง

โดยกราฟความสัมพันธ์ระหว่างอิเมจินนารีอิมพีแดนซ์ (Imaginary Z) และเรียลอิมพีแดนซ์ (Real Z) เกิดจากการให้ความถี่ที่ 100 ถึง 1000000 Hz และแต่ละกราฟห่างกัน 10 K

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.16 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างอิเมจินนารีอิมพีแดนซ์ (Imaginary Z) และเรียลอิมพี - แดนซ์ (Real Z) ของซีเรียมออกไซด์ที่ผ่านการเผาผนึกแบบปกติที่ 1500 °C (ตัวอย่าง F)

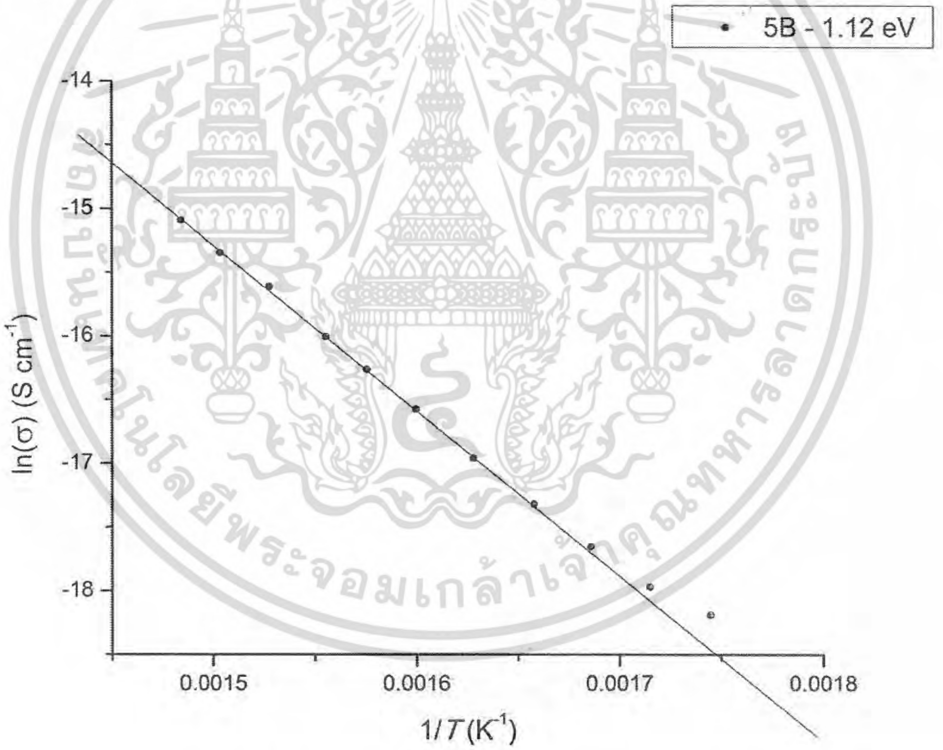
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ค่าการนำไฟฟ้าของซีเรียมออกไซด์ที่ผ่านการเผาผนึกแบบเย็นที่มีการให้ความดันเป็นเวลา 60 ชั่วโมง และมีการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 150 °C แล้วนำไปเผาผนึกแบบสองขั้นตอน (ตัวอย่าง 5B) คือ 1.12 eV แสดงดังรูปที่ 4.17 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง ln(σ) และ 1/T ของซีเรียมออกไซด์ที่ผ่านการเผาผนึกแบบเย็นที่มีการให้ความดันเป็นเวลา 60 ชั่วโมงและมีการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 150 °C แล้วนำไปเผาผนึกแบบสองขั้นตอน

ส่วนค่าการนำไฟฟ้าของซีเรียมออกไซด์ที่ผ่านการเผาผนึกแบบปกติ คือ 0.95 eV แสดงดังรูปที่ 4.18 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง ln(σ) และ 1/T ของซีเรียมออกไซด์ที่ผ่านการเผาผนึกแบบปกติ

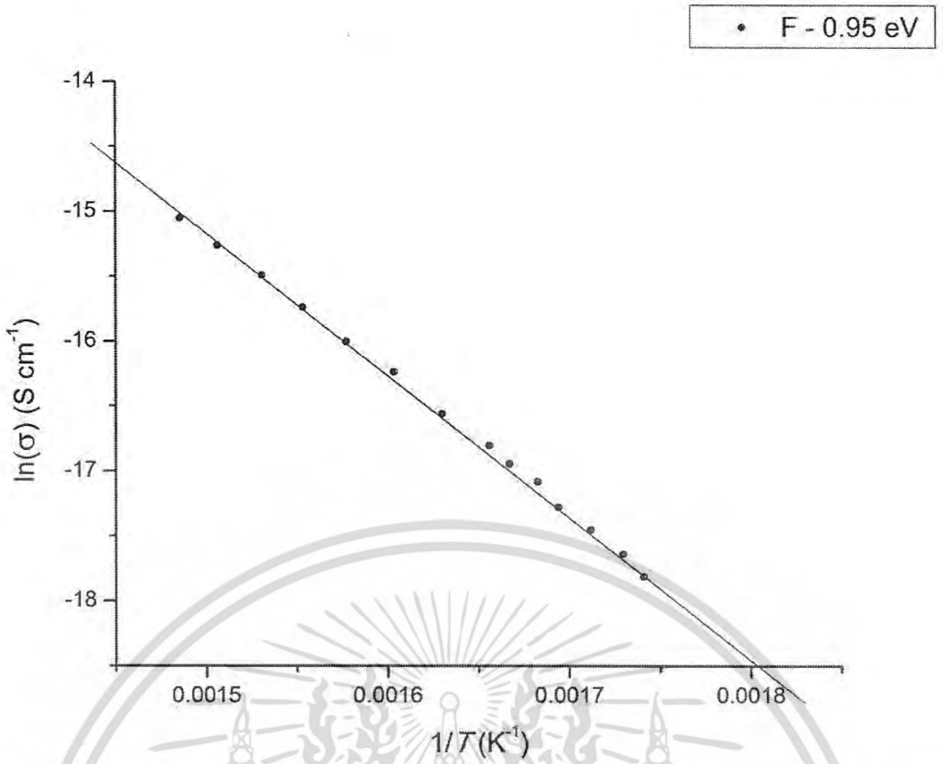
ค่าการนำไฟฟ้าที่ได้นี้ คือ ค่าพลังงานกระตุ้น (Activation energy) หมายถึง ค่าพลังงานที่ต่ำสุดที่ใช้เพื่อกระตุ้นอิเล็กตรอนในแถบวาเลนซ์ให้สามารถหลุดจากโครงสร้างข้ามช่องว่างระหว่างแถบพลังงานขึ้นไปยังแถบนำไฟฟ้าที่มีระดับพลังงานสูงกว่าได้

ค่าการนำไฟฟ้าของซีเรียมออกไซด์ที่ผ่านการเผาผนึกแบบเย็นที่มีการให้ความดันเป็นเวลา 60 ชั่วโมง และมีการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 150 °C แล้วนำไปเผาผนึกแบบสองขั้นตอน (ตัวอย่าง 5B) มีค่าใกล้เคียงกับซีเรียมออกไซด์ที่ผ่านการเผาผนึกแบบปกติ (ตัวอย่าง F) และซีเรียมออกไซด์ที่ได้จากงานวิจัยอื่น ๆ ดังตารางที่ 4.11



รูปที่ 4.17 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง ln(σ) และ 1/T ของซีเรียมออกไซด์ที่ผ่านการเผาผนึกแบบเย็นที่มีการให้ความดันเป็นเวลา 60 ชั่วโมงและมีการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 150 °C แล้วนำไปเผาผนึกแบบสองขั้นตอน (ตัวอย่าง 5B)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.18 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง ln(σ) และ 1/T ของซีเรียมออกไซด์ที่ผ่านการเผาผนึกแบบปกติ (ตัวอย่าง F)

ตารางที่ 4.11 แสดงค่าพลังงานกระตุ้นของตัวอย่าง 5B, F เปรียบเทียบกับค่าพลังงานกระตุ้นของงานวิจัยอื่น ๆ

ซีเรียมออกไซด์	พลังงานกระตุ้น (Activation energy) eV
ตัวอย่าง 5B	1.12
ตัวอย่าง F	0.95
ซีเรียมออกไซด์ขนาดนาโน เผาผนึกที่ 1400 °C [44]	0.83
ซีเรียมออกไซด์ขนาดนาโน เผาผนึกที่ 1500 °C [44]	0.99
ซีเรียมออกไซด์ขนาดนาโนชนิดฟิล์มหนา 75 nm เผาในบรรยากาศ [45]	0.45
ซีเรียมออกไซด์ขนาดนาโนชนิดฟิล์มหนา 75 nm เผาในบรรยากาศรีดิวส์ [45]	0.30
ซีเรียมออกไซด์ขนาดนาโนชนิดฟิล์มหนา 125 nm เผาในบรรยากาศ [45]	0.44
ซีเรียมออกไซด์ขนาดนาโนชนิดฟิล์มหนา 125 nm เผาในบรรยากาศรีดิวส์ [45]	0.28
ซีเรียมออกไซด์ขนาดนาโนชนิดฟิล์มหนา 125 nm เผาในบรรยากาศออกซไดซ์ [45]	0.49

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากผลการทดลองทั้งหมดสามารถบอกได้ว่าซีเรียมออกไซด์ที่ผ่านการเผาผนึกแบบเย็นที่มีการให้ความดันเป็นเวลา 60 ชั่วโมง และมีการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 150 °C แล้วนำไปเผาผนึกแบบสองขั้นตอน (ตัวอย่าง 5B) เป็นตัวอย่างที่ดีที่สุด ทั้งจากผลของความหนาแน่นที่มีค่ามากที่สุดจากตัวอย่างทั้งหมดและมีค่าใกล้เคียงกับความหนาแน่นของซีเรียมออกไซด์ที่เผาผนึกแบบปกติ ผลจากภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดสามารถเห็นได้อย่างชัดเจนว่า ซีเรียมออกไซด์ที่ผ่านการเผาผนึกแบบเย็นที่มีการให้ความดันเป็นเวลา 60 ชั่วโมง และมีการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 150 °C แล้วนำไปเผาผนึกแบบสองขั้นตอน (ตัวอย่าง 5B) มีลักษณะสัณฐานใกล้เคียงกับซีเรียมออกไซด์ที่ผ่านการเผาผนึกแบบปกติที่ 1500 °C (ตัวอย่าง 5B) มากที่สุดทั้งยังมีขนาดเกรนใกล้เคียงกัน นอกจากนี้เมื่อนำไปวัดค่าการนำไฟฟ้าซีเรียมออกไซด์ที่ผ่านการเผาผนึกแบบเย็นที่มีการให้ความดันเป็นเวลา 60 ชั่วโมง และมีการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 150 °C แล้วนำไปเผาผนึกแบบสองขั้นตอน (ตัวอย่าง 5B) ยังมีค่าการนำไฟฟ้าใกล้เคียงกับซีเรียมออกไซด์ที่ผ่านการเผาผนึกแบบปกติ

ทั้งนี้ผลที่ได้อาจเกิดความผิดพลาดซึ่งสาเหตุอาจมาจาก การวัดความหนาแน่นของซีเรียมออกไซด์ที่ผ่านการเผาผนึกแบบเย็น เนื่องจากซีเรียมออกไซด์ที่ได้ไม่แน่นตัวมากพอที่จะวัดความหนาแน่นแบบเปียกได้ ดังนั้นความหนาแน่นที่วัดได้อาจไม่แม่นยำ นอกจากนี้การให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 180 °C ในขั้นตอนของการเผาผนึกแบบเย็นช่วงการให้ความร้อนเป็นเวลา 1 ชั่วโมงที่อุณหภูมิ 180 °C ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่สูงที่สุดในการทดลอง ในสภาวะนี้ฮีตเตอร์ที่ใช้ไม่สามารถคงอุณหภูมิไว้ที่ 180 °C ซึ่งอาจส่งผลต่อการแน่นตัวของซีเรียมออกไซด์ส่งผลให้สภาวะที่มีการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 180 °C มีผลการทดลองที่ผิดพลาด

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 5

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการทดลอง

งานวิจัยนี้ได้ขึ้นรูปผงซีเรียมออกไซด์โดยนำไปผ่านการเผาผนึกแบบเย็นโดยมีการให้ความดันเป็นเวลาที่ต่างกัน และมีการให้ความร้อนที่อุณหภูมิต่างกัน หลังจากนั้นจึงนำไปเผาผนึกด้วย 2 วิธี 1. เผาผนึกแบบปกติ 2. เผาผนึกแบบสองขั้นตอน พบว่า

1. สามารถเลือกใช้กรดมาโลนิกเป็นตัวทำละลายสำหรับซีเรียมออกไซด์ได้

2. ซีเรียมออกไซด์ที่ผ่านการเผาผนึกแบบเย็นมีค่าการหดตัวอยู่ในช่วง 2 – 3 % และมีความหนาแน่นสัมพัทธ์อยู่ที่ประมาณ 66 – 70 % ซึ่งเป็นความหนาแน่นที่เกิดขึ้นในขั้นกลางของการเผาผนึก แสดงถึงการเกิดคอเชื่อมติดกันในอนุภาคขึ้นแล้ว

3. เมื่อนำซีเรียมออกไซด์ที่ผ่านการเผาผนึกแบบเย็นแล้วไปเผาผนึกอีกครั้งด้วยเทคนิคที่แตกต่างกัน ทำให้ได้ซีเรียมออกไซด์ที่มีความหนาแน่นมากขึ้นเกินกว่า 90 % และเกิดการหดตัวมากขึ้นโดยค่าการหดตัวอยู่ในช่วง 24 – 32 % ซึ่งวิธีการเผาผนึกแบบสองขั้นตอนทำให้ได้ความหนาแน่นมากกว่าการเผาผนึกแบบปกติ

4. การให้ความดันเป็นเวลา 60 ชั่วโมง และการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 150 °C ในการเผาผนึกแบบเย็นเป็นสภาวะที่ดีที่สุด ซึ่งเมื่อนำสภาวะดังกล่าวไปเผาผนึกแบบสองขั้นตอนจะได้ซีเรียมออกไซด์ที่มีเกรนเกิดขึ้นในโครงสร้าง เกิดความหนาแน่นสูงที่สุด และสมบัติทางไฟฟ้าใกล้เคียงกับซีเรียมออกไซด์ที่ใช้อยู่ทั่วไป

5. การเผาผนึกแบบเย็นสามารถลดอุณหภูมิการเผาผนึกได้ โดยยืนยันได้จากผลของภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด แสดงพื้นผิวซีเรียมออกไซด์ที่ไม่ผ่านการเผาผนึกแบบเย็นเมื่อนำไปเผาผนึกแบบสองขั้นตอน ซีเรียมออกไซด์ที่ได้ยังไม่เกิดเกรนขึ้นในโครงสร้างแตกต่างจากซีเรียมออกไซด์ที่ผ่านการเผาผนึกแบบเย็นก่อนนำไปเผาผนึกแบบสองขั้นตอน

6. การเพิ่มการให้ความร้อนในการเผาผนึกแบบเย็น ไม่มีความสัมพันธ์กับค่าแลตทิซพารามิเตอร์ของซีเรียมออกไซด์ เนื่องจากค่าแลตทิซพารามิเตอร์ไม่ได้เปลี่ยนแปลงไป โดยยืนยันได้จากการตรวจหาองค์ประกอบด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ซีเรียมออกไซด์ที่ได้จากการเผาผนึกแบบเย็นจึงยังคงมีองค์ประกอบที่เป็นซีเรียมออกไซด์ที่บริสุทธิ์ ที่มีโครงสร้างผลึกเป็นแบบคิวบิก ไม่มีเฟสแปลกปลอมหรือเฟสใหม่เกิดขึ้น

7. ซีเรียมออกไซด์ที่ได้จากการเผาผนึกแบบเย็น และซีเรียมออกไซด์ที่ได้จากการเผาผนึกแบบเย็นแล้วนำไปเผาผนึกแบบสองขั้นตอนนั้นเป็นซีเรียมออกไซด์ที่บริสุทธิ์ ไม่มีสารละลายกรดมาโลนิกหลงเหลืออยู่แล้ว โดยยืนยันได้จากผลการวิเคราะห์ฟูเรียทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกตรัม ที่พบเพียงแค่การดูดกลืนที่เป็นของซีเรียมออกไซด์เท่านั้น ซึ่งกรดมาโลนิกจะถูกกำจัดไปตั้งแต่ขั้นตอนของการเผาผนึกแบบเย็น นอกจากนี้ยังไม่พบหมู่ฟังก์ชันที่เป็นสารอินทรีย์อื่น ๆ ปนเปื้อน

8. ในการวิเคราะห์สมบัติทางแสง การเพิ่มความดันส่งผลให้ความเข้มพีคของซีเรียมออกไซด์ที่ผ่านการเผาผนึกแบบเย็นเพิ่มขึ้น ส่วนการเพิ่มขึ้นอุณหภูมิไม่ส่งผลต่อความเข้มพีค

9. การนำซีเรียมออกไซด์ที่ผ่านการเผาผนึกแบบเย็นแล้วนำไปเผาผนึกอีกครั้ง ส่งผลให้ความเข้มพีคในการวัดสมบัติทางแสงเพิ่มขึ้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

10. ซีเรียมออกไซด์ที่ผ่านการเผาผนึกแบบเย็นแล้วนำไปเผาผนึกอีกครั้งมีค่าการนำไฟฟ้าใกล้เคียงกับค่าการนำไฟฟ้าของซีเรียมออกไซด์ที่ผ่านการเผาผนึกแบบปกติ

5.2 ข้อเสนอแนะ

ในกระบวนการเผาผนึกแบบเย็นตัวทำละลายมีความสำคัญเป็นอย่างมาก หากสามารถหาตัวทำละลายที่สามารถละลายสารตั้งต้นได้มากกว่านี้ก็จะสามารถทำให้สารตั้งต้นแน่นตัวได้มากขึ้น

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เอกสารอ้างอิง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

[1] S.F. Wang, Y.R. Wang, T.C. Yang, P.J. Wang and C.A. Lu. 2000. "Densification and properties of fluxed sintered NiCuZn ferrites." *Journal of magnetism and magnetics materials.* (217). 35-43.

[2] J.D. Katz. 1992. "Microwave sintering of ceramics." *Journal of Annual Reviews material science.* (22). 153-170.

[3] R. Chaim, A. Shlayer and C. Estournes. 2009. "Densification of nanocrystalline Y_2O_3 ceramic powder by spark plasma sintering." *Journal of the european ceramic society.* (29). 91-98.

[4] H. Guo, A. Baker, J. Guo and C. A. Randall. 2016. "Cold Sintering Process: A Novel Technique for Low-Temperature Ceramic." *Journal of the American Ceramic Society.* 11(99). 3489-3507.

[5] H. Guo, A. Baker, J. Guo และ C.A. Randell. 2016. "Protocol for ultralow-temperature ceramic sintering : an integration of nanotechnology and the cold sintering process." *Journal of American chemical society.* 10. 10606-10614.

[6] [Online]. Available: http://www.substech.com. [Accessed 8 January 2018].

[7] M. N. Rahaman. 2008. Sintering of ceramics.

[8] [Online]. Available: https://www.e-education.psu.edu. [Accessed 12 November 2017].

[9] ส. อนันตา, ฟิสิกส์ของเซรามิกขั้นสูง. ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่.

[10] R. M. German, P. Suri and S. J. Park. 2009. "Liquid phase sintering." *Journal material science.* 44. 1-39

[11] R. M.N. 1995. Ceramic processing and sintering.

[12] [Online]. Available: http://thelibraryofmanufacturing.com. [Accessed 12 Novem ber 2017].

[13] [Online]. Available: http://www.njs-japan.co.jp/e_sps.html. [Accessed 12 Decem ber 2017].

[14] S. M., F. A., M.L. J., T. R., U. H., H. J., K. R. and K. T. 2013. Challenges and opportunities for spark plasma sintering: a key technology for a new generation of materials.

[15] B.B. L., L.S. E. and P.N. D. 1970. "Sintering and properties of yttrium oxide ceramics." *Journal of refractories and industrial ceramics.* (11). 717–722.

[16] R. Chaima, A. Shlayer and C. Estournes. 2009. "Densification of nanocrystalline Y2O3 ceramic powder by spark plasma sintering." *Journal of the european ceramic society.* (29). 91–98.

[17] Z. Shen, J. Mats, Z. Zhe and N. Mats. 2002. "Spark plasma sintering of alumina." *Journal of american ceramic society.* 85. 1921–27.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

[18] Microwave sintering of metals. [Online]. Available: https://www.azom.com. [Accessed 22 December 2017].

[19] D. Chen, C. Jiang, H. Sun, B. Feng, X. Lu, J. Weng and J. Wang. 2014. "Sintering study of ITO using a ZnO-doped and microwave hybrid sintering approach." *Journal of asian ceramic societies.* (2). 57-63.

[20] C.S. Chen, P.Y. Chen, C.C. Chou and C.S. Chen. 2012. "Microwave sintering and grain growth behavior of nano-grained $BaTiO_3$ materials." *Journal of ceramics international.* (38). 117-120.

[21] S. Ubenthiran, T. Murugathas and S. Ramesh. Two-Step Sintering of Ceramics. [Online]. Available: https://www.intechopen.com/books/sintering-of-functional-materials/two-step-sintering-of-ceramics. [Accessed 19 April 2018].

[22] I. Chen and X. Wang. 2000. "Sintering dense nanocrystalline ceramics without final-stage grain growth." *Nature.* 1404. 169-171.

[23] P. Durán, J. Tartaj and C. Moure. 2003. "Fully dense, fine-grained, doped zinc oxide varistors with improved nonlinear properties by thermal processing optimization." *Journal of theAmerican Ceramic Society.* 86. 1326-1329.

[24] X. Wang, X. Deng, H. Bai, H. Zhou, W. Qu, L. Li and I. Chen. 2006. "Two-step sintering of ceramics with constant grain-size." *Journal of the American Ceramic Society II.* 86. 438-443.

[25] J. Ding, Y. Liu, Y. Lu, H. Qian, H. Gao, H. Chen and C. Ma, 2014. "Enhanced energy-storage properties of $0.89Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_{3-0}.06BaTiO_{3-0.}05K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ lead-free anti-ferroelectric ceramics by two-step sintering method." *Journal of Materials Letters.* 114. 107-110.

[26] J. Guo, H. Guo, A.L. Baker, M.T. Lanagan, E.R. Kupp, G.L. Messing and C.A. Randall. 2016. "Cold Sintering: A Paradigm Shift for Processing and Integration of." *Journal of Angewandte Chemie.* (128). 38. 11629-11633.

[27] Sigma-aldrich. [Online]. Available: www.sigmaaldrich.com. [Accessed 8 January 2018].

[28] K. Reed, A. Cormack, A. Kulkarn, M. Mayton, D. Sayle, F. Klaessigf and B. Stadlera. 2014. "Properties and applications of nanoceria: is there still plenty of room at the bottom." *Journal of The royal society of chemistr.* (1). 390-405.

[29] T. Montini, M. Melchionna, M. Monai and P. Fornasiero. 2016. "Fundamentals and catalytic applications of CeO_2 based materials." *Journal of American chemical society.* (116). 1004.

[30] C. Nunes, O., Gorte, R. J., Vohs and J. M. 2005. "Comparison of the performance of Cu–CeO_2–YSZ and Ni–YSZ composite SOFC anodes with H_2, CO and syngas."

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Journal of power source. (141). 241–249.

[31] J.S. Kim. V.V. Nair. J.M. Vohs and R.J. Gorte. 2011. “A study of the methane tolerance of LSCM–YSZ composite anodeswith Pt, Ni, Pd and ceria catalysts.” *Journal of Scripta materialia.* (65) 90–95.

[32] J.S. P. 2008. “Development of lanthanum strontium manganite perovskite cathode materials of solidoxide fuel cells: a review.” *Journal of material science.* 43. 6799–6833.

[33] C.J. S. 2005. “Taxonomies of SOFC material and manufacturing alternatives.” *Journal of power source.* 140. 280–296.

[34] [Online]. Available: http://www.aimspress.com. [Accessed 8 January 2018].

[35] the faculty of engineering, Kasetsart university. [Online]. Available: http://www.mic.eng.ku.ac.th. [Accessed 9 November 2017].

[36] [Online]. Available: http://web2.mfu.ac.th/center/stic/. [Accessed 6 January 2018].

[37] Scanning electron microscope (SEM) & how it works. [Online]. Available: http://emicroscope.blogspot.com/. [Accessed 20 November 2017].

[38] ร. ศรีพงษ์. 2552. “เทคนิค ICP-MS ในงานเภสัชวิเคราะห์.” *ไทยไภษัชยนิพนธ์.* 4(13). 141-159.

[39] T. Zhang, P. Hing, H. Huang และ J. Kilner. 2002. “Sintering study on commercial CeO_2 powder with small amount of MnO_2 doping.” *Journal of Materials Letters.* 57. 507– 512.

[40] M. J. Tan and M. T. Jahromi. 2009. “Effects of sintering on Y_2O_3-doped CeO_2.” *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering.* 34(12).

[41] K.K. Babitha, A. Sreedevi, K.P. Priyanka, B. Sabu and T. Varghese. 2015. “Strutural characterization and optical studies of CeO_2 nanoparticles synthesized by chemical precipitation.” *Indian Journal of Pure & Applied physics.* 53. 596-603.

[42] Y.H. Liu, J.C. Zuo, X.F. Ren, L.Yong. 2014. “Synthesis and character of Cerium oxide (CeO2) nanoparticles by the precipitation method.” Metelurgija. 53. 463-465.

[43] NIST Chemistry WebBook. 1962. [Online]. Available: https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C141822&Mask=80. [Accessed 20 Aprial 2018].

[44] E.N.S. Muccillo, R.A. Rocha, S.K. Tadokoro, J.F.Q. Rey, R. Muccillo and M.C. Steil. 2004. “Electrical Conductivity of CeO_2 Prepared from Nanosized Powders.” *Journal of Electroceramics*. 13. 609–612.

[45] Darja Kek-Merl, Jyrki Lappalainen and Harry L. Tuller. 2006. “Electrical

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Properties of Nanocrystalline CeO_2 Thin Films Deposited by In Situ Pulsed Laser Deposition." *Journal of The Electrochemical Society*. 153(3). J15-J20.

[46] Burapha university. [Online]. Available: http://science.buu.ac.th. [Accessed 10 December 2017].

[47] Z. Gui, L. Li, S. Gao and X. Zhang. 1989. "Low-Temperature sintering of Lead-Based Piezoelectric ceramics." *Journal of the american ceramic society*. (72). 486-491.

[48] S. M., F. A., M.L. J. and T. R. 2009. "Ttransparent yttrium aluminium garnet obtained by spark plasma sintering of lyophilized gels." *Journal of nanomaterials*. 1-5.

[49] X. Jin, L. Gao and J. Sun. 2010. "Highly transparent alumina spark plasma sintered from common-grade commercial powder: the effect of powder treatment." *journal of the american ceramic society*. 93. 1232–1236.

[50] [Online]. Available: http://www.ntkcuttingtools.com. [Accessed 5 January 2018].

[51] Cutting machine performs interrupted cuts of hardened steel. [Online]. Available: news.thomasnet.com. [Accessed 7 January 2018].

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ก
วิธีการคำนวณการเตรียมสารละลายกรดมาโลนิก

การคำนวณการเตรียมสารละลายกรดมาโลนิก 1 โมลาร์ 250 มิลลิลิตร โดยใช้สูตร คือ

$$\text{โมล} = \frac{\text{ความเข้มข้น x ปริมาตร}}{1000}$$

$$\frac{\text{กรัม}}{\text{มวลโมเลกุล}} = \frac{\text{ความเข้มข้น x ปริมาตร}}{1000}$$

โดย มวลโมเลกุลของกรดมาโลกนิก = 104.06 g/mol

$$\frac{\text{กรัม}}{104.06} = \frac{(1)(250)}{1000}$$

ดังนั้นต้องชั่งกรดมาโลนิก 26.0150 กรัม

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ข
คำนวณความหนาแน่น

การคำนวณความหนาแน่นสัมพัทธ์โดยการวัดความหนาแน่นแบบแห้งใช้สูตรในการหาความหนาแน่นคือ

$$\text{ความหนาแน่นหลังเผาผนึกแบบเย็น} = \frac{\text{น้ำหนัก (กรัม)}}{\text{ปริมาตร (ลูกบาศก์เซนติเมตร)}}$$

และ

$$\text{ความหนาแน่นสัมพัทธ์ (\%)} = \frac{\text{ความหนาแน่นหลังเผาผนึกแบบเย็น}}{\text{ความหนาแน่นทางทฤษฎีของซีเรียมออกไซด์}} \times 100$$

แสดงการคำนวณความหนาแน่นของซีเรียมออกไซด์ที่เผาผนึกแบบเย็น ที่สภาวะให้ความดัน 60 ชั่วโมง และให้ความร้อนที่อุณหภูมิที่ 150 °C เมื่อน้ำหนักของเม็ด = 1.2099 กรัม และ ปริมาตรของเม็ด = 0.25034 ลูกบาศก์เซนติเมตร

$$\text{ความหนาแน่นหลังเผาผนึกแบบเย็น} = \frac{\text{1.2099 (กรัม)}}{\text{0.25034 (ลูกบาศก์เซนติเมตร)}}$$

ดังนั้นความหนาแน่นหลังเผาผนึกแบบเย็น = 4.8328 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร

แสดงการคำนวณความหนาแน่นสัมพัทธ์ของซีเรียมออกไซด์ที่เผาผนึกแบบเย็น ที่สภาวะให้ความดัน 60 ชั่วโมง และให้ความร้อนที่อุณหภูมิที่ 150 °C

เมื่อความหนาแน่นหลังเผาผนึกแบบเย็น = 4.8328 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร และความหนาแน่นทางทฤษฎีของซีเรียมออกไซด์ = 7.13 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร

$$\text{ความหนาแน่นสัมพัทธ์ (\%)} = \frac{\text{4.8328 (กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร)}}{\text{7.13 (กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร)}} \times 100$$

ดังนั้น ความหนาแน่นสัมพัทธ์หลังเผาผนึกแบบเย็น = 67.8 %

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ค
คำนวณค่าการหดตัว

การคำนวณค่าการหดตัว(%) หลังการเผาผนึกแบบเย็น โดยการวัดปริมาตรก่อนการเผาผนึกแบบเย็นและปริมาตรหลังการเผาผนึกแบบเย็น ใช้สูตรในการหาค่าการหดตัว คือ

$$\text{ค่าการหดตัว(\%)หลังการเผาผนึกแบบเย็น} = \frac{V_1 - V_2}{V_1} \times 100$$

โดยที่ V_1 = ปริมาตรก่อนการเผาผนึกแบบเย็น (ลูกบาศก์เซนติเมตร)
V_2 = ปริมาตรหลังการเผาผนึกแบบเย็น (ลูกบาศก์เซนติเมตร)

แสดงการคำนวณค่าการหดตัว(%) ของซีเรียมออกไซด์ที่เผาผนึกแบบเย็น ที่สภาวะให้ความดัน 60 ชั่วโมง และให้ความร้อนที่อุณหภูมิที่ 150 °C

เมื่อ ปริมาตรก่อนเผาผนึกแบบเย็น = 0.252851 ลูกบาศก์เซนติเมตร
ปริมาตรก่อนเผาผนึกแบบเย็น = 0.244110 ลูกบาศก์เซนติเมตร

$$\text{ค่าการหดตัวหลังการเผาผนึกแบบเย็น (\%)} = \frac{0.252851 - 0.244110 \text{ (กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร)}}{0.252851 \text{ (กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร)}} \times 100$$

ดังนั้น ค่าการหดตัว(%)หลังเผาผนึกแบบเย็น = 3.45697 %
หรือ = 3.46 %

การคำนวณค่าการหดตัว(%) หลังการเผาผนึกแบบเย็นร่วมกับการเผาผนึกแบบปกติและเผาผนึกแบบสองขั้นตอน โดยการวัดปริมาตรหลังเผาผนึกแบบเย็น และปริมาตรหลังการเผาผนึกแบบเย็นร่วมกับการเผาผนึกแบบปกติและแบบสองขั้นตอน ใช้สูตรในการหาค่าการหดตัว คือ

$$\text{ค่าการหดตัว(\%)หลังการเผาผนึกแบบปกติหรือเผาผนึกสองขั้นตอน} = \frac{V_2 - V_3}{V_2} \times 100$$

โดยที่ V_2= ปริมาตรหลังการเผาผนึกแบบเย็น (ลูกบาศก์เซนติเมตร)
V_3 = ปริมาตรหลังการเผาผนึกแบบเย็นร่วมกับการเผาผนึกแบบปกติหรือเผาผนึกแบบสองขั้นตอน (ลูกบาศก์เซนติเมตร)

แสดงการคำนวณค่าการหดตัว(%) ของซีเรียมออกไซด์ที่เผาผนึกแบบเย็น ที่สภาวะให้ความดัน 60 ชั่วโมง และให้ความร้อนที่อุณหภูมิที่ 150 °C และนำไปเผาผนึกแบบสองขั้นตอนที่อุณหภูมิ 1400 °C แล้วลดลงมาที่อุณหภูมิ 1100 °C

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เมื่อปริมาตรหลังเผาผนึกแบบเย็น = 0.244110 ลูกบาศก์เซนติเมตร

ปริมาตรหลังเผาผนึกแบบสองขั้นตอน = 0.169683 ลูกบาศก์เซนติเมตร

$$\text{ค่าการหดตัวหลังการเผาผนึกแบบสองขั้นตอน (\%)} = \frac{0.244110 - 0.169683 \text{ (กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร)}}{0.244110 \text{ (กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร)}} \times 100$$

ดังนั้น ค่าการหดตัว(%)หลังเผาผนึกแบบเย็นร่วมกับการเผาผนึกแบบสองขั้นตอน = 30.4891 %

หรือ = 30.5 %

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ง
การคำนวณหาขนาดเกรนเฉลี่ย

แสดงการคำนวณหาขนาดเกรนเฉลี่ยใช้วิธี linear intercept ของซีเรียมออกไซด์ที่เผาผนึกแบบเย็น ที่สภาวะให้ความดัน 60 ชั่วโมง และให้ความร้อนที่อุณหภูมิที่ 150 °C ร่วมกับการเผาผนึกแบบสองขั้นตอน โดยมีขั้นตอนดังนี้

1. ลากเส้นตรง (เส้นทดสอบ) ที่ทราบความยาวแน่นอนผ่านเกรนในภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

2. คำนวณเทียบความยาวของเส้นทดสอบให้มีความยาวในหน่วยไมครอน โดยเทียบกับเส้นที่แสดงขนาดของภาพที่ให้มาในภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดเป็นค่าความยาวในหน่วยไมโครเมตร

3. ลากเส้นทดสอบจำนวน 20 เส้น ในทิศทางและบริเวณที่แตกต่างกัน ให้ผ่านจำนวนเกรนมากที่สุด

4. นับจำนวนเกรนที่เส้นทดสอบแต่ละเส้นลากผ่าน โดย นับ 1 เมื่อลากทดสอบผ่านเกรน และ นับ $\frac{1}{2}$ ที่จุดสิ้นสุดของเส้นทดสอบ แล้วใส่ข้อมูลลงในช่อง จำนวนเกรนที่นับได้

5. ใส่ข้อมูลลงในตารางให้ครบถ้วน แล้วคำนวณหาค่าความยาวเส้น (ไมโครเมตร) หารด้วยจำนวนเกรนที่นับได้

เส้นทดสอบ	จำนวนเกรน ที่นับได้	ความยาวเส้น (ไมโครเมตร)	ความยาวเส้น (ไมครอน)/ จำนวนเกรนที่นับได้
1	3	39	13
2	4	39	9.57
3	5	39	7.8
4	5	39	7.8
5	2	39	19.5
6	3	39	13
7	4	39	9.75
8	6	39	6.5
9	5	39	7.8
10	5	39	7.8
11	4	39	9.75
12	3	39	13
13	4	39	9.75
14	4	39	9.75
15	5	39	7.8
16	4	39	9.75

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เส้นทดสอบ	จำนวนเกรนที่นับได้	ความยาวเส้น (ไมโครเมตร)	ความยาวเส้น (ไมครอน)/จำนวนเกรนที่นับได้
17	4	39	9.75
18	4	39	9.75
19	5	39	7.8
20	2	39	19.5
		ผลรวม	209.3
		ขนาดเกรนเฉลี่ย(ไมโครเมตร)	10.465
		ค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน	3.59

6. คำนวณผลรวมของช่อง ความยาวเส้น(ไมโครเมตร)ที่หารด้วยจำนวนเกรนที่นับได้ แล้วนำผลรวมไปหารด้วยจำนวนเส้นทดสอบ(20เส้น) จะได้ค่าของขนาดเกรนเฉลี่ย และคำนวณหาค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน

ดังนั้น ขนาดเกรนเฉลี่ยของซีเรียมออกไซด์ที่เผาผนึกแบบเย็น ที่สภาวะให้ความดัน 60 ชั่วโมง และให้ความร้อนที่อุณหภูมิที่ 150 °C ร่วมกับการเผาผนึกแบบสองขั้นตอน = 10.465 $\pm$ 3.59 ไมโครเมตร หรือ = 10.5 $\pm$ 3.59 ไมโครเมตร

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก จ
การคำนวณหาค่าแลตทิซพารามิเตอร์

ในการพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ สามารถคำนวณหาค่าแลตทิซพารามิเตอร์ได้ ด้วยการพิจารณารูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์เพื่อบ่งชี้ค่าดัชนี้มิลเลอร์ (hkl) ของพีคแต่ละพีค ซึ่งจะใช้สมการความสัมพันธ์ระหว่างค่าดัชนีมิลเลอร์กับค่าแลตทิซพารามิเตอร์ร่วมกับสมการของแบรกก์ได้ดังนี้

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2+k^2+l^2}{a^2}$$

และ $2d\sin\theta=n\lambda$

โดยที่ h k l = ดัชนีมิลเลอร์หรือระนาบของผลึก

a = แลตทิซพารามิเตอร์ที่มีโครงสร้างในระบบคิวบิก

d = ระยะห่างระหว่างระนาบโดยใช้สมการของแบรกก์

λ = ค่าความยาวคลื่นที่มีค่าคงที่เท่ากับ 1.5406 Å

n = เลขจำนวนเต็มที่มีค่าเท่ากับ 1

แสดงตัวอย่างการหาค่าแลตทิซพารามิเตอร์ได้ดังนี้ ที่สภาวะให้ความดันเป็นเวลา 60 ชั่วโมง และให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 150 °C ในระนาบที่ 111

สามารถคำนวณหาค่า d ได้จาก

$$2d\sin\theta=n\lambda$$

$$d=\frac{1.5406\ \text{Å}}{2\sin(14.2967)}$$

d=3.1181 Å

และคำนวณหาค่า a (แลตทิซพารามิเตอร์) ได้จาก

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2+k^2+l^2}{a^2}$$

$$\frac{1}{d^2} = \frac{1^2+1^2+1^2}{a^2}$$

a=5.4007 Å

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ฉ
การคำนวณหาค่าขนาดจุลผลึก

จากรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ สามารถคำนวณหาค่าขนาดจุลผลึกได้จากสมการของเชอร์เรอร์ได้ดังนี้

$$B(2\theta)= \frac{k\lambda}{L\cos\theta}$$

โดยที่ B = ค่า FWHM ของพีคในมุมเรเดียนที่ 2θ

K = ค่าคงที่ที่มีค่าเท่ากับ 0.94

λ = ค่าความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ที่มีค่าเท่ากับ 1.5406 Å

L = ค่าขนาดจุลผลึก

θ = มุมของการเลี้ยวเบน

แสดงตัวอย่างการหาค่าขนาดผลึกดังนี้ ที่สภาวะให้ความดันเป็นเวลา 60 ชั่วโมง และให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 150 °C ในระนาบที่ 111 จาก

$$B(2\theta)= \frac{k\lambda}{L\cos\theta}$$

$$0.0033^{c}= \frac{(0.94)\times 1.5406Å}{L\cos\ (14.2642)}$$

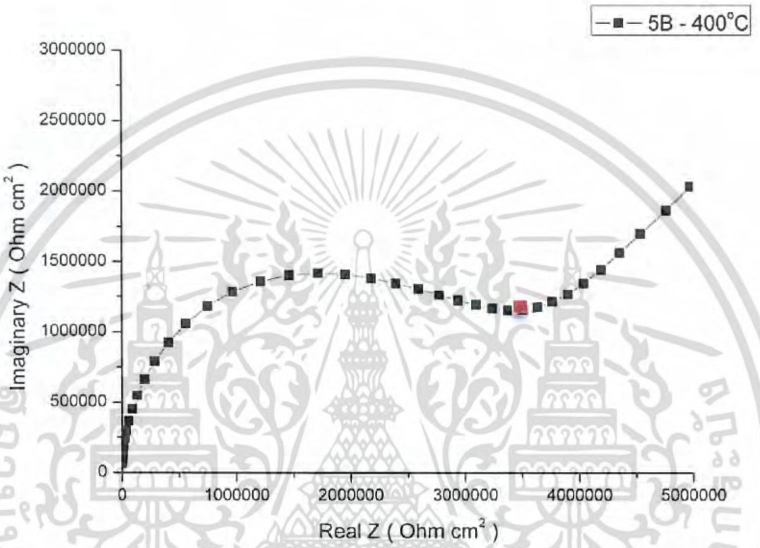
$$L = 44.9\ nm$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

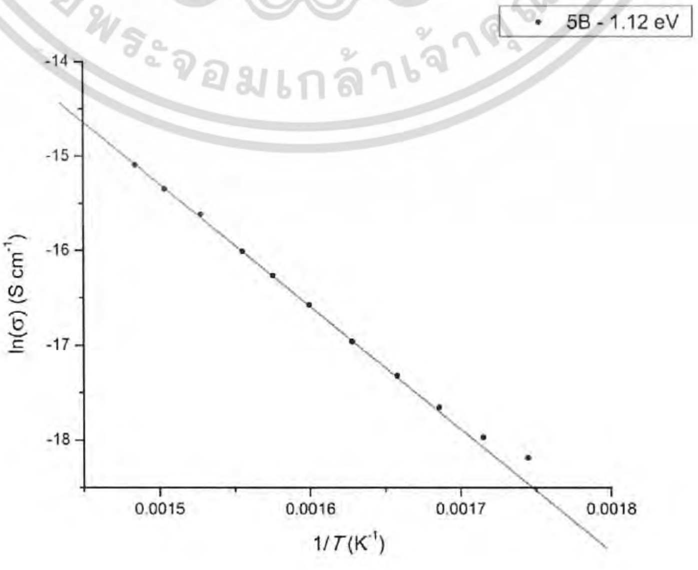
ภาคผนวก ช
การคำนวณหาค่าพลังงานกระตุ้น

การคำนวณค่าพลังงานกระตุ้น (Activation energy) ของตัวอย่างหาได้จากความชันของกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง ln(σ) และ 1/T

โดยเริ่มจากกราฟความสัมพันธ์ระหว่างอิเมจินนารีอิมพีแดนซ์ (Imaginary Z) และเรียลอิมพีแดนซ์ (Real Z) ที่วัดได้จากเครื่องวัดแอลซีอาร์



นำค่าเรียลอิมพีแดนซ์ (Real Z) ที่เป็นจุดวกกลับของกราฟครึ่งวงกลมจากแต่ละอุณหภูมิไปดำเนินการด้วยฟังก์ชั่นลอการิทึม (ln) โดยใช้สูตร $\ln(\sigma) = \ln(\frac{1}{\text{Real Z}})$ แล้วพลอตกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง ln(σ) และ 1/T เพื่อให้ได้กราฟเส้นตรง



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หาความชันของกราฟทำได้โดยหาจุดตัดแกน X และ Y แล้วคำนวณตามสมการ

$$\text{ความชัน (Slope)} = \frac{\Delta Y}{\Delta X}$$

จากกราฟจุดตัดแกน X = 0.00175

จุดตัดแกน Y = -14.63445

$$\text{ความชัน (Slope)} = \frac{(-14.63445)-(-18.5)}{0.00175- 0.00145}$$

ความชัน (Slope) = 13032.86784

$$\text{แปลงหน่วย โดย} = \frac{0.0000861733 \times 13032.86784}{0.001} = 1123.08523 \text{ meV}$$

Ea = 1.12 eV

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

งานทะเบียนคณะวิทยาศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

คำรับรองเล่มโครงงานพิเศษ

วันที่ 22 เดือน พฤษภาคม พ.ศ.2561

ข้าพเจ้า นางสาว พรไพลิน กรุดสุพัฒน์ รหัสประจำตัว 57050466

นางสาว วิรินทร์ บวรสมสฤษดิ์ รหัสประจำตัว 57050507

นางสาว สุดาพร สุนทร รหัสประจำตัว 57050535

นักศึกษาหลักสูตรวิทยาศาสตร์บัณฑิต สาขาวิชา เคมีอุตสาหกรรม ภาควิชา เคมี

ขอรับรองว่าโครงงานพิเศษเรื่อง

กระบวนการเผาผนึกแบบเย็นในวัสดุเซรามิกซีเรียมออกไซด์ ผลของอุณหภูมิและเวลาที่มีผลต่อสมบัติทางกายภาพและสมบัติทางไฟฟ้า

Cold sintering process of CeO_2: Effect of temperature and time on physical and electrical properties

ปีการศึกษา 2560

เป็นผลงานวิจัยที่มิได้คัดลอกหรือละเมิดลิขสิทธิ์ของผู้อื่นและได้ผ่านการตรวจสอบความซ้ำซ้อนเรียบร้อยแล้ว และได้แนบเอกสารการตรวจสอบการลอกเลียนงานวรรณกรรมที่ตรวจสอบจากเล่มโครงงานพิเศษฉบับสมบูรณ์แล้ว

โปรแกรมอักขราวิสุทธิ์ 0.00 %

ลงชื่อ วิรินทร์ บวรสมสฤษดิ์	ลงชื่อ สุดาพร สุนทร	ลงชื่อ พรไพลิน กรุดสุพัฒน์
(น.ส. วิรินทร์ บวรสมสฤษดิ์)	(น.ส. สุดาพร สุนทร)	(น.ส.พรไพลิน กรุดสุพัฒน์)
นักศึกษา	นักศึกษา	นักศึกษา

ข้าพเจ้า รศ.ดร. นราธิป วิทยากร อาจารย์ที่ปรึกษาโครงงานพิเศษ ได้ตรวจสอบโครงงานพิเศษของนักศึกษาข้างต้น แล้ว ขอรับรองว่าเป็นผลงานวิจัยของนักศึกษาจริง และมีเนื้อหาสมบูรณ์ จึงลงชื่อไว้เป็นหลักฐาน

ลงชื่อ.................................

อาจารย์ที่ปรึกษา

เอกสารนี้เป็นของสถาบันฯ ไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Plagiarism Checking Report

Created on Jun 8, 2018 at 13:36 PM

Submission Information

ID	SUBMISSION DATE	SUBMITTED BY	ORGANIZATION	FILENAME	STATUS	SIMILARITY INDEX
855551	Jun 8, 2018 at 13:36 PM	57050466@kmitl.ac.th	สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง	117833_CSP05.06.61.pdf	Completed	0.00 %

Match Overview

NO.	TITLE	AUTHOR(S)	SOURCE	SIMILARITY INDEX
		No data available in table		

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Match Details

TEXT FROM SUBMITTED DOCUMENT

TEXT FROM SOURCE DOCUMENT(S)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้