

บทที่ 4

ผลการทดลอง

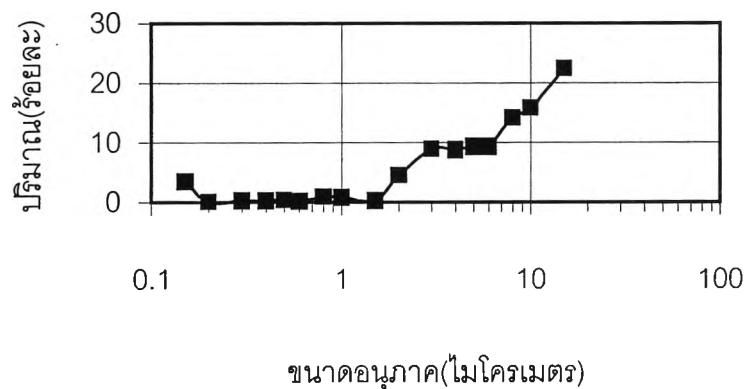
ผลการทดลองที่ได้นำมาเสนอประกอบด้วย 2 ส่วน คือ ผลการวิเคราะห์สารตั้งต้นที่ใช้เตรียม สารเลดเซอร์โคเนตไททานेटที่เตรียมขึ้นและสารที่ใช้ในการขึ้นรูปวัสดุเชิงประกอบ โดยได้ศึกษาการกระจายขนาดของอนุภาค ลักษณะอนุภาค ลักษณะโครงสร้างของสารและลักษณะการเปลี่ยนแปลงของสารเมื่อได้รับความร้อน และผลการขึ้นรูปวัสดุเชิงประกอบ โดยทำการศึกษาผลของการผสมสารและวิธีการขึ้นรูปจากสมบัติทางกายภาพ ได้แก่ ความหนาแน่นและลักษณะจุล-โครงสร้างของวัสดุเชิงประกอบที่เตรียมขึ้น

4.1 ผลการวิเคราะห์วัตถุดิบ

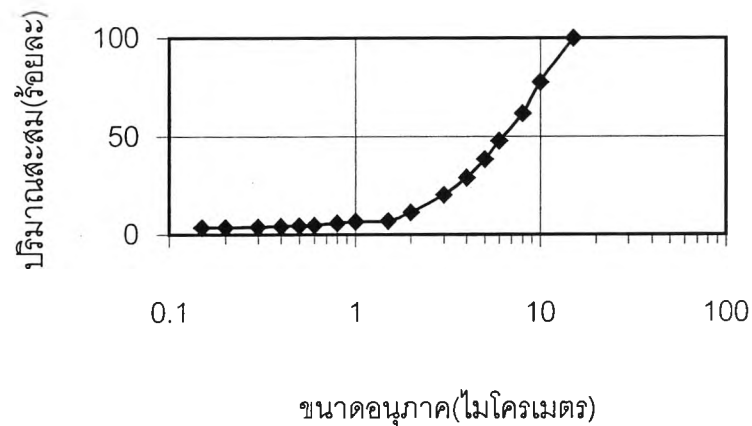
สาร PbO , ZrO_2 และ TiO_2 และวัตถุดิบที่ใช้ในการขึ้นรูปวัสดุเชิงประกอบ เช่น PZT ที่เตรียมขึ้นและPVDF ถูกนำมาตรวจสอบคุณสมบัติทางกายภาพ เช่น การกระจายขนาดอนุภาค ลักษณะจุลโครงสร้าง เฟสของสารตั้งต้น การเกิดปฏิกิริยาเมื่อได้รับความร้อน รายละเอียดมีดังต่อไปนี้

4.1.1 การกระจายขนาดอนุภาค

จากการวิเคราะห์พบว่า เลดออกไซด์ (PbO) มีการกระจายขนาดอนุภาคอยู่ในช่วง 0.15-15 ไมโครเมตร โดยอนุภาคที่เล็กกว่า 2 ไมโครเมตร จะมีปริมาณน้อย ส่วนอนุภาคที่ใหญ่กว่า 2 ไมโครเมตร จะมีปริมาณมาก และอนุภาคส่วนใหญ่จะมีขนาด 15 ไมโครเมตร ขนาดอนุภาคเฉลี่ยที่ร้อยละ 50 (d_{50}) เท่ากับ 6.3 ไมโครเมตร กราฟการกระจายขนาดอนุภาคแสดงในรูปที่ 4.1 และ 4.2

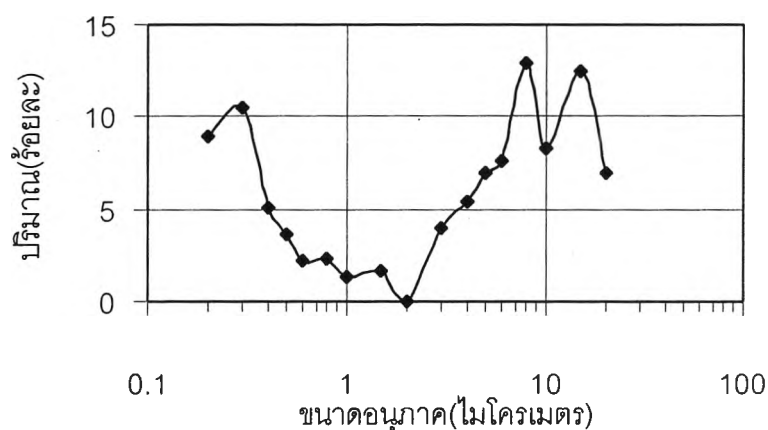


รูปที่ 4.1 กราฟแสดงการกระจายขนาดอนุภาคของเลดออกไซด์

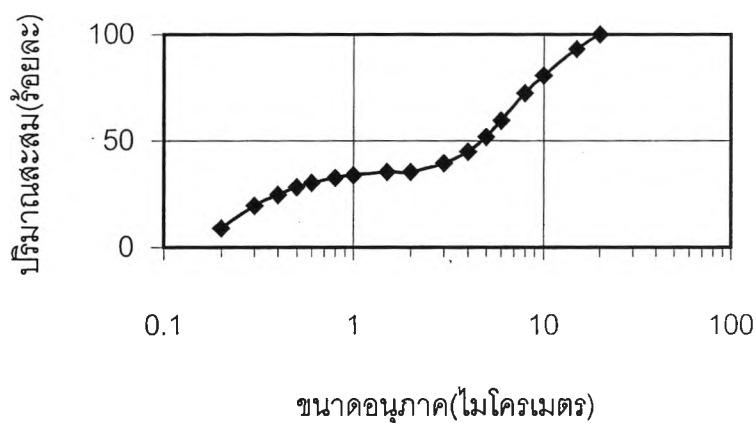


รูปที่ 4.2 กราฟแสดงการกระจายขนาดอนุภาคแบบสะสมของเลดออกไซด์

เซอร์โคเนียมออกไซด์ (ZrO_2) มีการกระจายขนาดของอนุภาคในช่วง 0.15-20 ไมโครเมตร กลุ่มแรกมีขนาดอนุภาคส่วนใหญ่ประมาณ 0.3 ไมโครเมตร กลุ่มที่สองมีขนาดอนุภาคส่วนใหญ่อยู่ในช่วง 7-11 ไมโครเมตร อนุภาคเฉลี่ยที่ร้อยละ 50 (d_{50}) เท่ากับ 4.7 ไมโครเมตร กราฟการกระจายขนาดอนุภาคแสดงในรูปที่ 4.3 และ 4.4

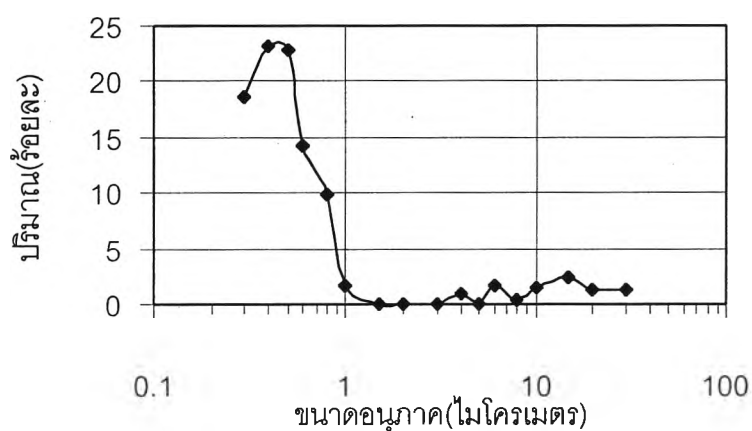


รูปที่ 4.3 กราฟแสดงการกระจายขนาดอนุภาคของเซอร์โคเนียมออกไซด์

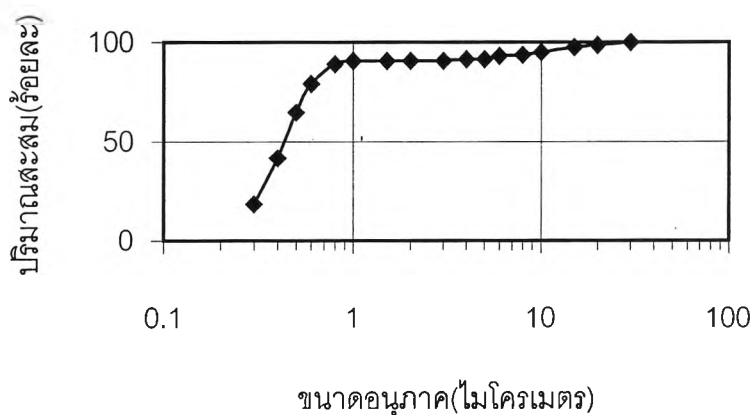


รูปที่ 4.4 กราฟแสดงการกระจายขนาดอนุภาคแบบสะสมของเซอร์โคเนียมออกไซด์

ไททาเนียมออกไซด์ (TiO₂) มีการกระจายขนาดอนุภาคในช่วง 0.3-30 ไมโครเมตร กลุ่มที่มีขนาดเล็กกว่า 2 ไมโครเมตร จะมีปริมาณมาก ส่วนอนุภาคที่มีขนาดใหญ่กว่า 2 ไมโครเมตร มีปริมาณน้อย โดยอนุภาคส่วนใหญ่จะมีขนาด 0.4-0.5 ไมโครเมตร ขนาดอนุภาคเฉลี่ยที่ร้อยละ 50 (d₅₀) เท่ากับ 0.44 ไมโครเมตร กราฟการกระจายขนาดอนุภาคแสดงในรูปที่ 4.5 และ 4.6

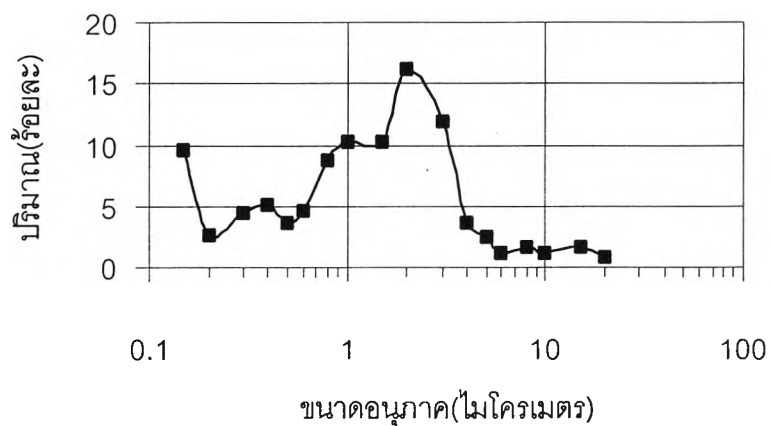


รูปที่ 4.5 กราฟแสดงการกระจายขนาดอนุภาคของไททาเนียมออกไซด์

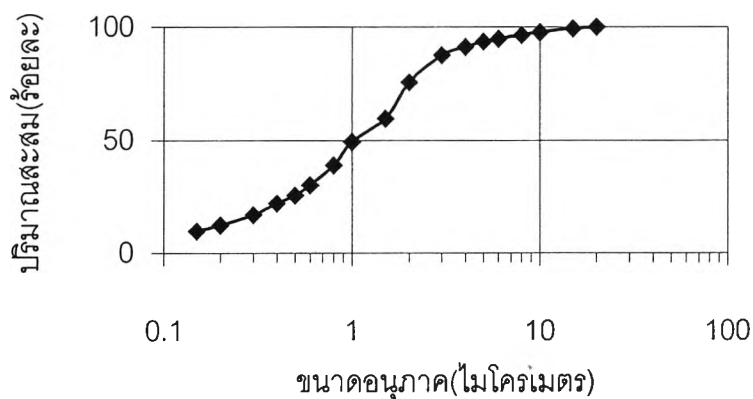


รูปที่ 4.6 กราฟแสดงการกระจายขนาดอนุภาคแบบสะสมของไททาเนียมออกไซด์

เลดเซอร์โคเนตไททาเนต (PZT) หลังจากการบด 16 ชั่วโมง มีการกระจายขนาดอนุภาค อยู่ในช่วง 0.15-20 ไมโครเมตร อนุภาคส่วนใหญ่อยู่ในช่วง 1-3 ไมโครเมตร ขนาดอนุภาคเฉลี่ยที่ร้อยละ 50 (d_{50}) เท่ากับ 1 ไมโครเมตร กราฟการกระจายขนาดอนุภาคแสดงในรูปที่ 4.7 และ 4.8

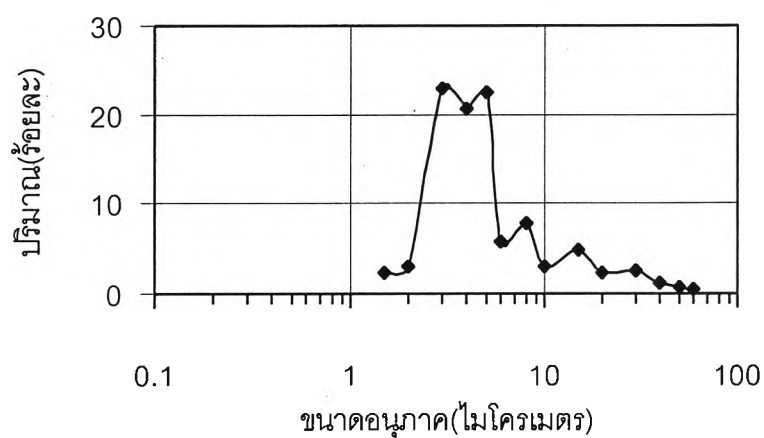


รูปที่ 4.7 กราฟแสดงการกระจายขนาดอนุภาคของเลดเซอร์โคเนตไททาเนต

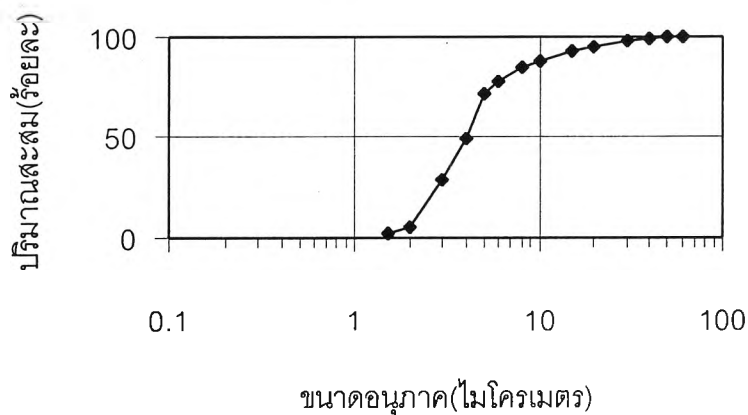


รูปที่ 4.8 กราฟแสดงการกระจายขนาดอนุภาคแบบสะสมของเลดเซอร์โคเนตไททาเนต

พอลิไวนิลิดีนฟลูออไรด์ (PVDF) มีการกระจายขนาดอนุภาคอยู่ในช่วง 1.5-60 ไมโครเมตร อนุภาคที่เล็กกว่า 6 ไมโครเมตร มีปริมาณมาก และอนุภาคที่ใหญ่กว่า 6 ไมโครเมตร มีปริมาณน้อย ขนาดอนุภาคส่วนใหญ่อยู่ในช่วง 3-5 ไมโครเมตร ขนาดอนุภาคเฉลี่ยที่ร้อยละ 50 (d_{50}) เท่ากับ 4 ไมโครเมตร กราฟการกระจายขนาดอนุภาคแสดงในรูปที่ 4.9 และ 4.10



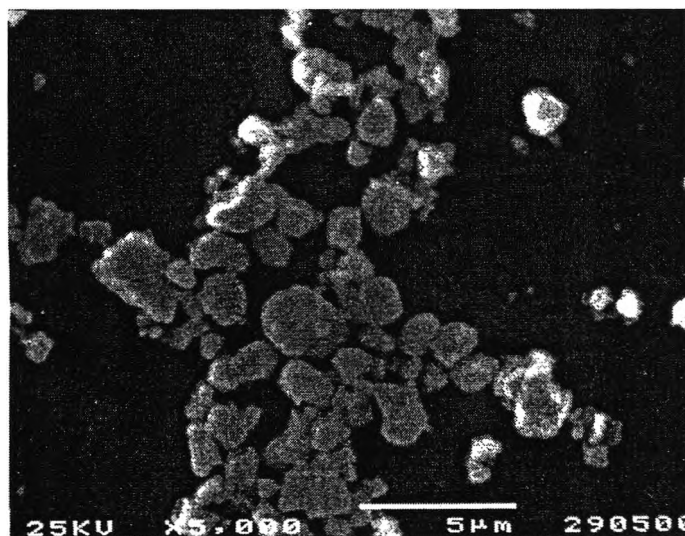
รูปที่ 4.9 กราฟแสดงการกระจายขนาดอนุภาคของพอลิไวนิลิดีนฟลูออไรด์



รูปที่ 4.10 กราฟแสดงการกระจายขนาดอนุภาคแบบสะสมของพอลิไวนิลิดีนฟลูออไรด์

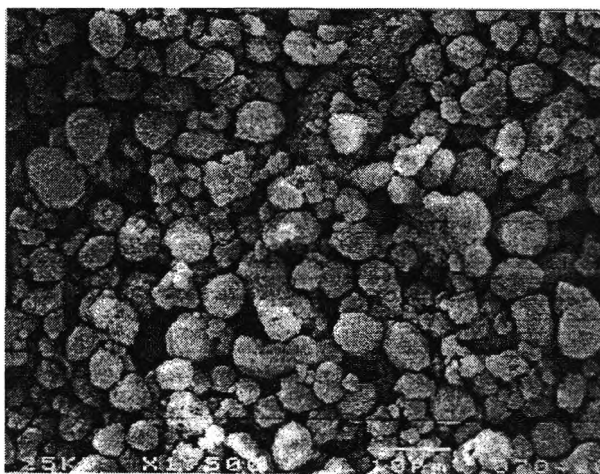
4.1.2 ลักษณะอนุภาควัตถุดิบที่ใช้ในการขึ้นรูปวัสดุเชิงประกอบ

การวิเคราะห์ลักษณะอนุภาคของวัตถุดิบโดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดพบว่าอนุภาคของเลดเซอร์โคเนตไททานेट (PZT) ส่วนใหญ่จะมีขนาดอยู่ในช่วง 1-3 ไมโครเมตร แสดงในรูปที่ 4.11 ซึ่งสอดคล้องกับผลของการกระจายขนาดของอนุภาคดังที่กล่าวไว้แล้ว

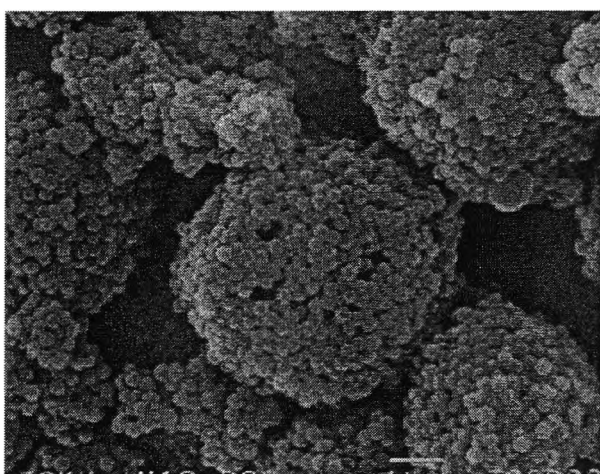


รูปที่ 4.11 ลักษณะอนุภาคของเลดเซอร์โคเนตไททานेटที่เตรียมขึ้นและผ่านการบดละเอียด

ลักษณะอนุภาคของพอลิไวนิลิดีนฟลูออไรด์ มีลักษณะกลมมน ซึ่งประกอบด้วยอนุภาค 2 ชนิดคือ primary particles และ secondary particles โดย primary particles มีขนาดอยู่ในช่วงประมาณ 0.2 ไมโครเมตร และ secondary particles มีขนาดอยู่ในช่วง 4-5 ไมโครเมตร โดย secondary particles เกิดจากการรวมตัวกัน (agglomerate) ของ primary particles ดังแสดงในรูปที่ 4.12 ซึ่งขนาดของ secondary particles ที่วัดภายใต้กล้อง SEM จะมีขนาดใกล้เคียงกับขนาดอนุภาคที่ได้โดยใช้เครื่อง particle sizer ดังกล่าวแล้ว



(ก)



(ข)

รูปที่ 4.12 อนุภาคและการเกาะตัวกัน (agglomerate) ของพอลิไวนิลิดีนฟลูออไรด์

กำลังขยาย ก) 1500 เท่า ข) 10000 เท่า

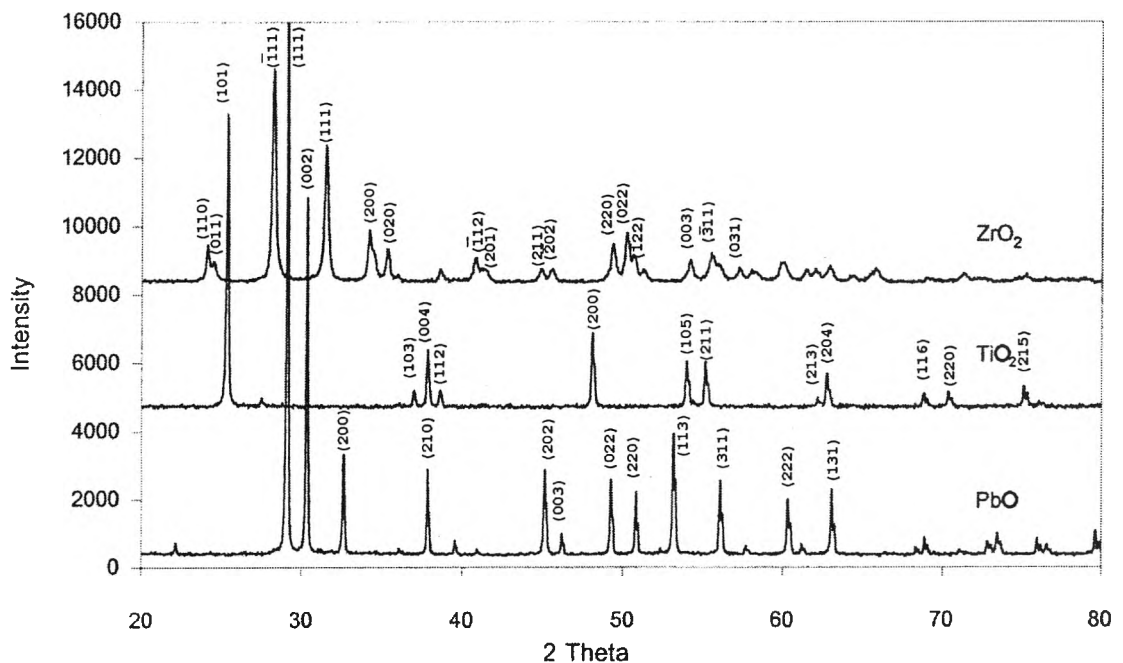
4.1.3 ลักษณะเฟสของวัสดุดิบ

จากการวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างของสารตั้งต้น โดย XRD ของ PbO พบพีคที่ 2θ เท่ากับ 29.09 30.33 และ 53.12 องศา โดยสอดคล้องกับการวัดมาตรฐาน JCPDS เลขที่ 05-0570 ซึ่งมีค่า 2θ ของ 3 พีคหลักที่ 29.09 30.31 และ 53.07 องศา

TiO₂ พบพีค 2θ หลัก 3 พีคที่ 25.33 48.06 และ 37.82 องศา ซึ่งตรงกับการวัดมาตรฐาน JCPDS เลขที่ 04-0477 โดยมีค่า 2θ ของ 3 พีคหลักที่ 25.35 48.07 และ 37.78 องศา

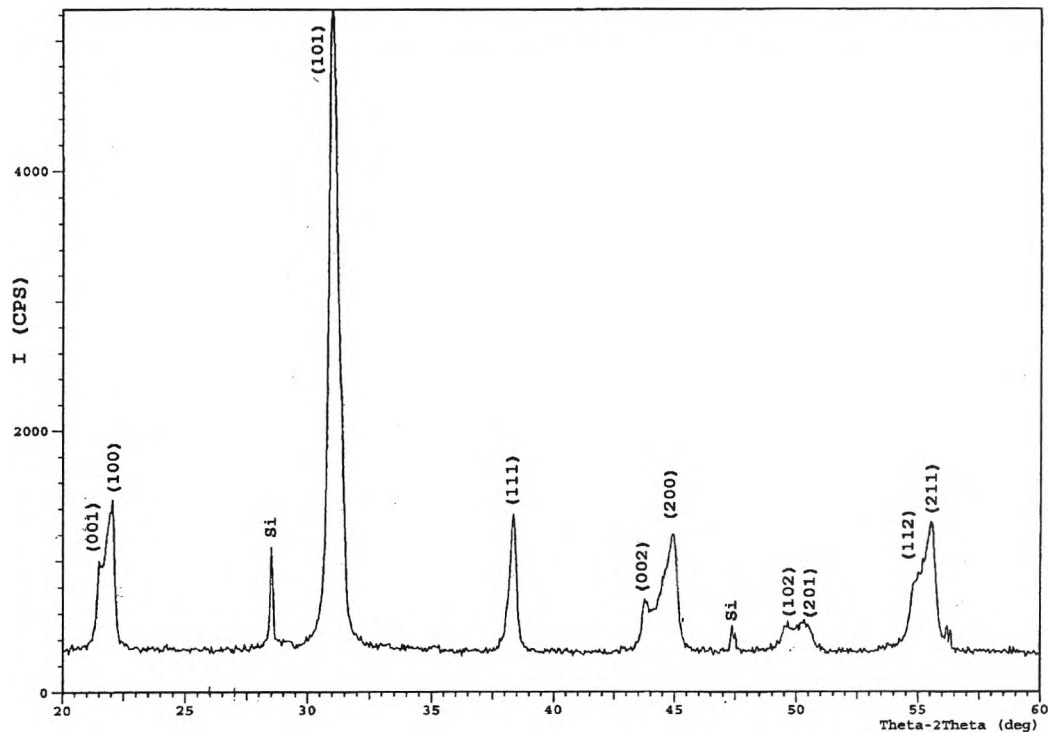
ZrO₂ ตำแหน่งของพีค หลัก 3 พีคที่ 2θ 28.21 31.48 และ 50.16 องศาตามลำดับ ซึ่งตรงกับการวัดมาตรฐาน JCPDS เลขที่ 37-1484 โดยมีตำแหน่ง 2θ ของ 3 พีคหลัก เท่ากับ 28.17 31.46 และ 50.11 องศา

ผลการวิเคราะห์วัสดุดิบของสารตั้งต้นทั้ง 3 ชนิด ด้วย XRD ไม่ปรากฏพบเฟสอื่นปนมา



รูปที่ 4.13 กราฟ XRD ของสาร PbO TiO₂ และ ZrO₂

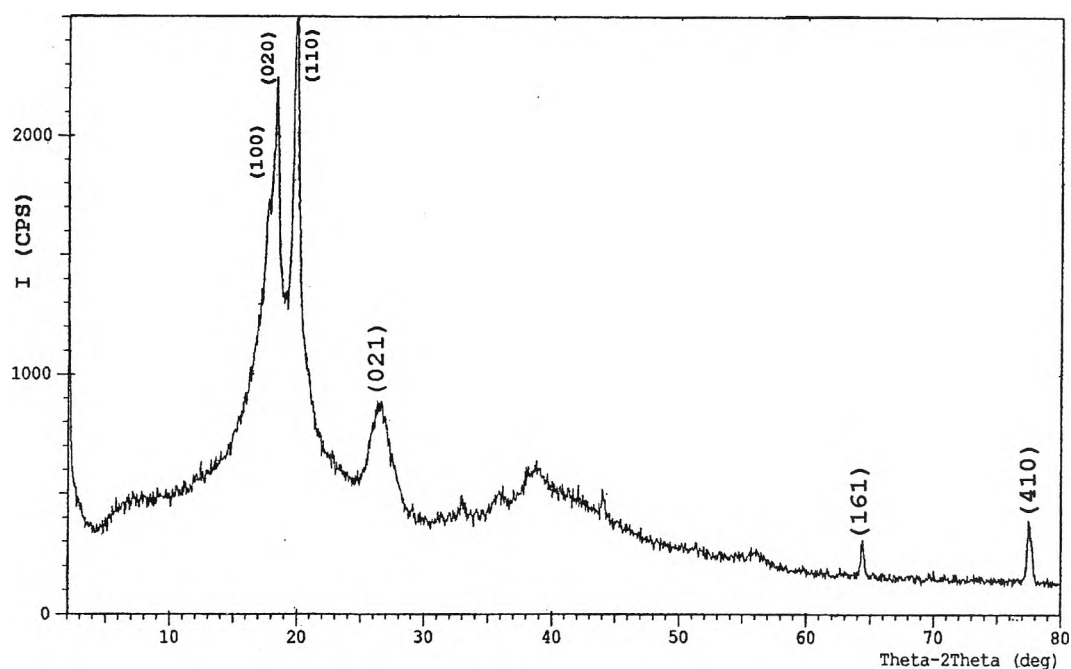
จากการวิเคราะห์โครงสร้างของสาร $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ หลังการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 850 องศาเซลเซียส นาน 4 ชั่วโมง โดยผลจาก XRD พบว่าพีค 2θ ที่ 21.45 21.95 31.06 38.32 43.80 44.45 44.90 49.45 49.80 50.40 54.9 และ 55.5 ซึ่งแสดงในรูปที่ 4.14 จากลักษณะพีคที่ได้ใกล้เคียงกับการวัดมาตรฐาน JCPDS เลขที่ 33-0784 และจากเฟสไดอะแกรม สาร PZT สัดส่วน Zr:Ti ที่ 52:48 นี้จะมีโครงสร้างผลึกในรูปเตตระโกนอลและรวมโบฮีตรออลอยู่ร่วมกันซึ่งสอดคล้องกับกราฟที่ได้ เนื่องจากพีคในระนาบ (001) กับ (100) และ (002) กับ (200) ซึ่งเป็นพีคที่แสดงถึงโครงสร้างเตตระโกนอล ไม่ได้แยกออกจากกันอย่างชัดเจน



รูปที่ 4.14 กราฟ XRD ของเลดเซอร์โคเนตไททาเนต

สารซิลิกอนใช้เป็นสารมาตรฐาน ที่ผสมไปกับผงของ PZT เพื่อทำการตรวจสอบความคลาดเคลื่อนของพีคที่เกิดขึ้น ณ ตำแหน่ง 2θ ต่างๆของ PZT หลังจากทำการคำนวณค่า 2θ ที่ถูกต้องโดยเทียบกับ 2θ มาตรฐานของซิลิกอนแล้ว นำค่าที่ได้ไปคำนวณหา lattice parameter ของ PZT ที่เตรียมขึ้นแล้วนำไปคำนวณหาค่า X-ray density พบว่าได้ 7.90 g/cm^3

การวิเคราะห์โครงสร้างของพอลิไวนิลิดีนฟลูออไรด์โดย XRD พบพีค เกิดขึ้นที่ 2θ เท่ากับ 17.55 18.25 และ 19.80 องศา เมื่อเปรียบเทียบกับพีคของการวัดมาตรฐาน JCPDS เลขที่ 42-1650 พบว่า เป็น PVDF ที่มีโครงสร้างเป็นโมโนคลินิก (monoclinic) อย่างไรก็ตามจากลักษณะของพีค พบว่าพีคที่ได้มีลักษณะเป็นโค้งกว้างปนอยู่กับพีคที่ชัดเจนแสดงว่า PVDF ที่ใช้น่าจะมีส่วนผสมของเฟสที่มีโครงสร้างผลึกปะปนอยู่กับเฟสอสัณฐาน ดังแสดงในรูปที่ 4.15

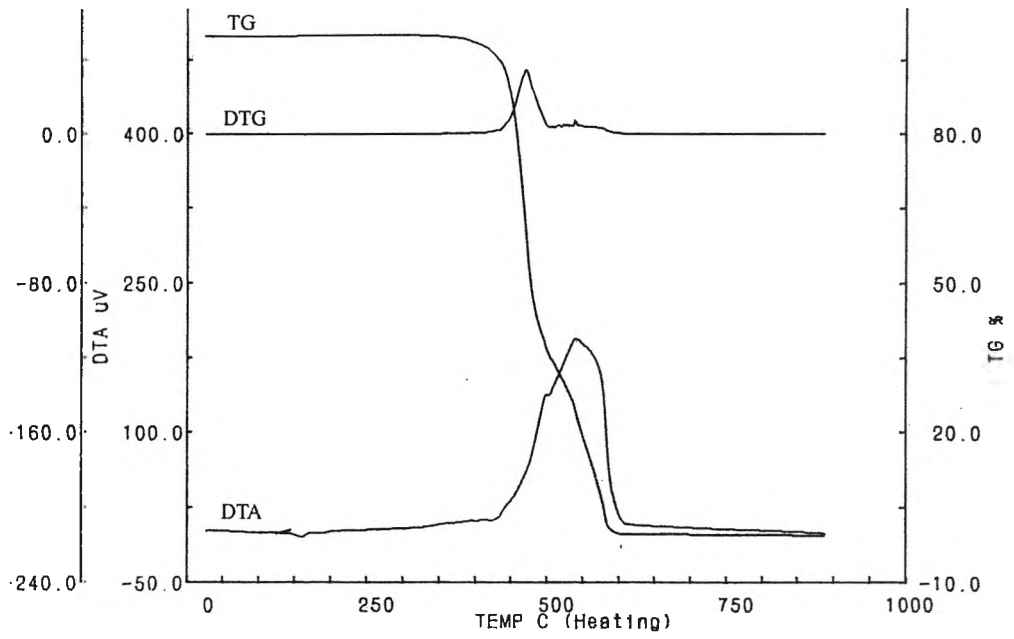


รูปที่ 4.15 กราฟ XRD ของพอลิไวนิลิดีนฟลูออไรด์

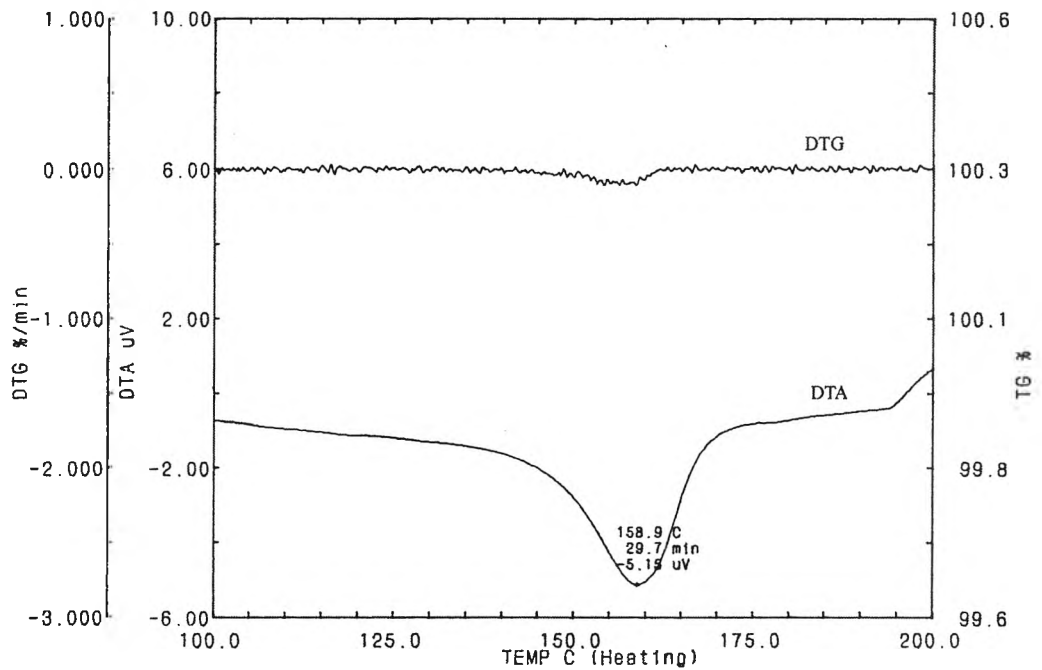
อนึ่ง เฟสของ PVDF ที่พบดังกล่าวไม่ได้มีคุณสมบัติของเพียโซอิเล็กทริก เนื่องจากกราฟที่ได้สอดคล้องกับโครงสร้างของ PVDF แบบที่ 2 (α -phase) ซึ่งทิศของโมเมนต์ขั้วคู่ (dipole moment) จะอยู่ตรงข้ามกัน จึงเกิดการหักล้างทำให้โครงสร้างนี้ไม่มีขั้วทางไฟฟ้า⁽¹⁰⁾

4.1.4 อิทธิพลของความร้อนต่อสารพอลิเมอร์และวัสดุเชิงประกอบ

จากการนำพอลิเมอร์ PVDF มาให้ความร้อนที่อุณหภูมิตั้งแต่ 30 ถึง 900 แล้วทำการศึกษาอุณหภูมิที่เกิดปฏิกิริยาโดยเครื่อง DTA และน้ำหนักที่สูญเสียไป โดยเครื่อง TGA ผลปรากฏดังแสดงในรูปที่ 4.16 พบว่า พอลิเมอร์ PVDF มีช่วงเกิดปฏิกิริยาอยู่ 2 ช่วง คือ ช่วงแรกเกิดขึ้นที่อุณหภูมิระหว่าง 150-170 องศาเซลเซียส แสดงในรูปขยายที่ 4.16 ข ช่วงที่สองเกิดขึ้นที่อุณหภูมิระหว่าง 400-600 องศาเซลเซียส ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในช่วงแรกเป็นปฏิกิริยาดูดความร้อน ซึ่งสารจะดูดความร้อนเข้าไปเพื่อเปลี่ยนสถานะ ทั้งนี้เมื่อพิจารณาจากกราฟ TGA พบว่า ช่วง 150-170 องศาเซลเซียส ไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงของน้ำหนักสาร แสดงว่าปฏิกิริยาในช่วง 150-170 องศาเซลเซียส เป็นการเปลี่ยนแปลงสถานะจากของแข็งเป็นของเหลวของพอลิเมอร์⁽⁴⁵⁾ ส่วนปฏิกิริยาในช่วงที่สองเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน ที่เกิดจากการเผาไหม้ของสารอินทรีย์ซึ่งเป็นองค์ประกอบของพอลิเมอร์ PVDF ทั้งนี้จากผลวิเคราะห์ TGA แสดงการเปลี่ยนแปลงของน้ำหนักที่สูญหายไปเกือบทั้งหมดในช่วงอุณหภูมิดังกล่าว



(ก)

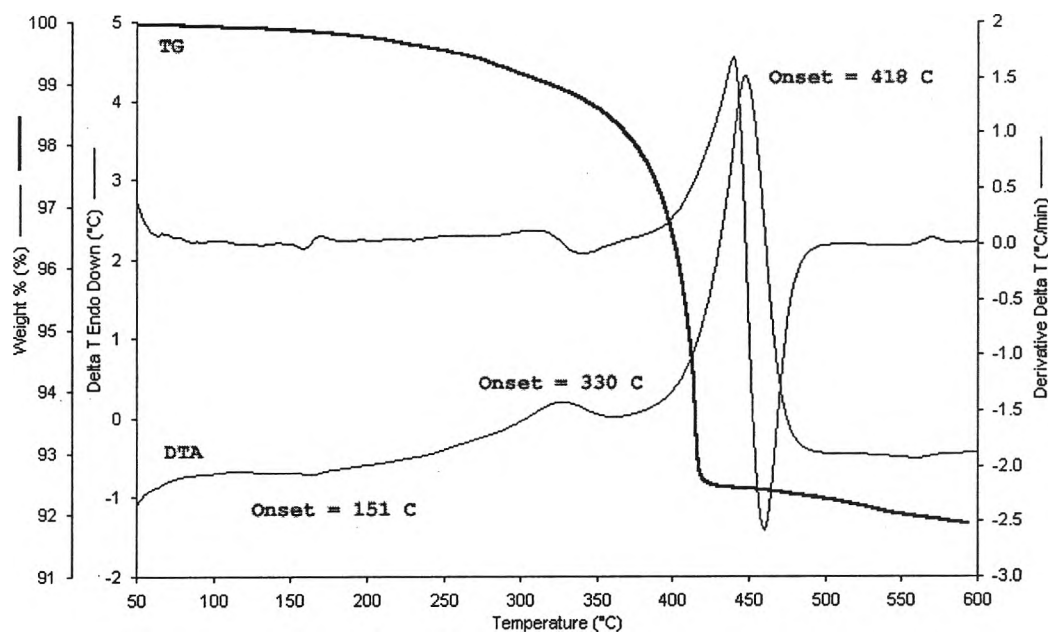


(ข)

รูปที่ 4.16 ก) กราฟ DTA และ TGA ของสารพอลิเมอร์ PVDF

ข) ภาพขยายของ DTA ช่วงอุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส

ผลการนำสารผสมระหว่าง PZT-PVDF มาทดสอบหาจุดหลอมตัวโดยเครื่อง DTA และ TGA แสดงในรูปที่ 4.17 พบว่าเกิดปฏิกิริยา 2 ช่วง คือ ช่วงอุณหภูมิ 150-180 องศาเซลเซียส และช่วงอุณหภูมิ 400-500 องศาเซลเซียส ซึ่งตรงกับผลที่เกิดขึ้นใน PVDF กล่าวคือ ช่วงอุณหภูมิ 150-180 องศาเซลเซียสเป็นปฏิกิริยาดูดความร้อน โดยจะเกิดการหลอมตัวของพอลิเมอร์ และช่วงอุณหภูมิ 400-500 องศาเซลเซียสเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน จะเกิดการเผาไหม้ของพอลิเมอร์ เพราะถ้าอุณหภูมิสูงกว่านี้อาจทำให้เกิดการเผาไหม้ของ PVDF ได้ นอกจากนี้ปรากฏพีคของปฏิกิริยาคายความร้อนที่อุณหภูมิประมาณ 330 องศาเซลเซียส ซึ่งคาดว่าจะเป็อุณหภูมิของการเปลี่ยนเฟสของสาร PZT⁽⁷⁾ จากโครงสร้างผลึกแบบเตตระโกนอลและรอมโบฮีดรอล ซึ่งมีสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก ไปเป็นโครงสร้างผลึกแบบคิวบิกซึ่งมีสมบัติเป็นพาราอิเล็กทริก ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงเลือกอุณหภูมิในช่วง 150-180 องศาเซลเซียส มาใช้ในการขึ้นรูปวัสดุเชิงประกอบ ในการทดลองจริงใช้อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส เนื่องจากต้องการให้เลยจุด softening ซึ่งพอลิเมอร์สามารถไหลตัวและเชื่อมติดกันได้



รูปที่ 4.17 กราฟ DTA และ TGA ของสารผสมระหว่าง PZT-PVDF

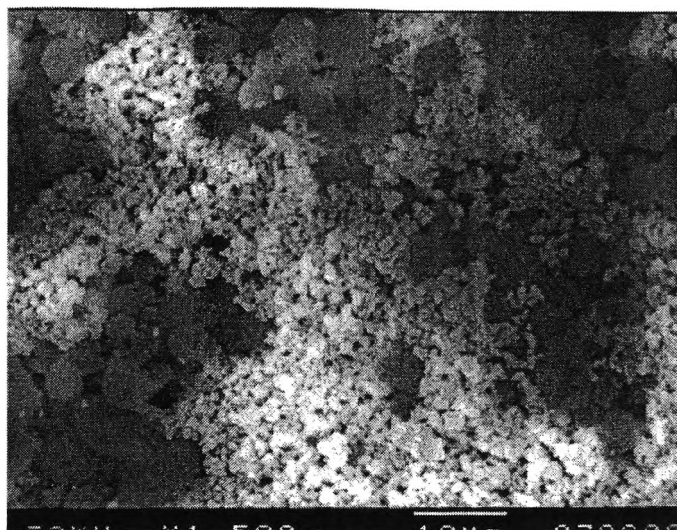
4.2 ผลการขึ้นรูปวัสดุเชิงประกอบ

4.2.1 ลักษณะจุลโครงสร้างของสารผสม

จากการศึกษาลักษณะจุลโครงสร้างของการผสมระหว่าง PZT-PVDF ในอัตราส่วน 60:40 70:30 และ 80:20 ในเอทานอล ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนที่กำลังขยาย 1500 และ 10000 เท่า ดังแสดงในรูปที่ 4.18 ก และ 4.18 ข ตามลำดับ พบว่าการผสมของ PZT และ PVDF มีการกระจายตัวไม่สม่ำเสมอ อนุภาคของ PZT และ PVDF ยังคงเกาะกันเป็นกลุ่มก้อน โดยจากภาพถ่ายดังกล่าว อนุภาคขนาดเล็กสีขาวที่กระจายอยู่ทั่วไป คือ อนุภาคของ PZT และอนุภาคขนาดใหญ่มีสีดำ คืออนุภาคของ PVDF ซึ่งมีขนาดสอดคล้องกับผลการกระจายขนาดอนุภาค และเนื่องจาก PVDF ยังคงลักษณะรูปร่างของอนุภาคเหมือนเดิม แสดงให้เห็นว่าเอทานอลนั้นไม่สามารถละลาย หรือไม่สามารถทำให้อนุภาคของ PVDF เกิดการแตกตัวเป็น primary particles ได้ ดังนั้นการใช้เอทานอลเป็นตัวกลางในการผสมจึงไม่สามารถเกิดลักษณะการผสมในแบบของวัสดุเชิงประกอบชนิด 0-3 ได้เนื่องจากอนุภาคของ PZT ไม่ได้ถูกล้อมรอบโดยอนุภาค PVDF

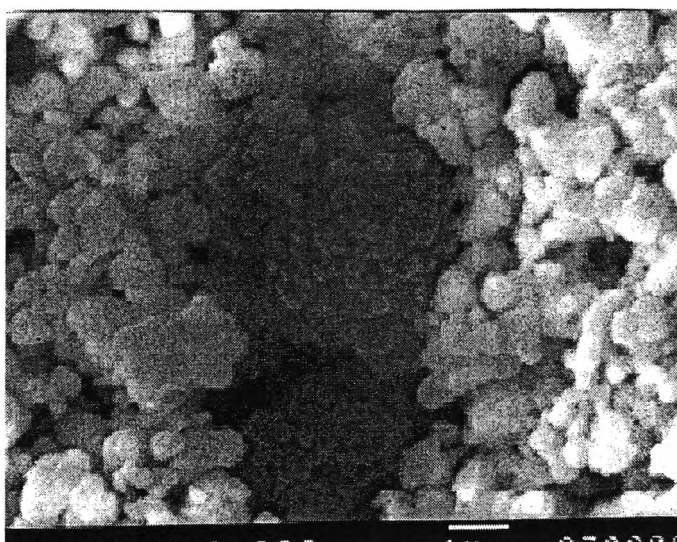
เมื่อใช้ MEK เป็นตัวทำละลาย PVDF จะได้สารละลายขุ่นขาวและเมื่อให้ความร้อนต่อไปเรื่อยๆ สารละลายจะเริ่มใสขึ้น จากนั้นจึงใส่ผง PZT ลงไปเมื่อผสมสารละลายที่ผสมด้วย MEK PVDF และ PZT ขึ้นมาหยดลง stud สิ่งที่สังเกตเห็นคือ เมื่อสารละลายบน stud แห้งจะเห็นลักษณะของฟิล์ม และเมื่อนำฟิล์มที่ได้ไปวิเคราะห์ด้วย SEM พบว่าจะไม่พบอนุภาคของ PVDF เนื่องจาก PVDF จะละลายอยู่ในรูปของฟิล์มบางๆ และเคลือบอยู่บนผิวอนุภาค PZT ดังแสดงในรูปที่ 4.19

เมื่อเปรียบเทียบการผสม PZT-PVDF โดยใช้เอทานอลกับที่ใช้ MEK เป็นตัวกลางที่ช่วยในการผสมนั้น จะเห็นว่าการใช้ตัวทำละลาย MEK ในการผสมจะมีลักษณะการเคลือบผิวของ PVDF บนสาร PZT ซึ่งเป็นวิธีการเตรียมการผสมที่ต้องการ ก่อนที่จะนำไปทำการขึ้นรูปวัสดุเชิงประกอบชนิด 0-3



10μm

(ก)

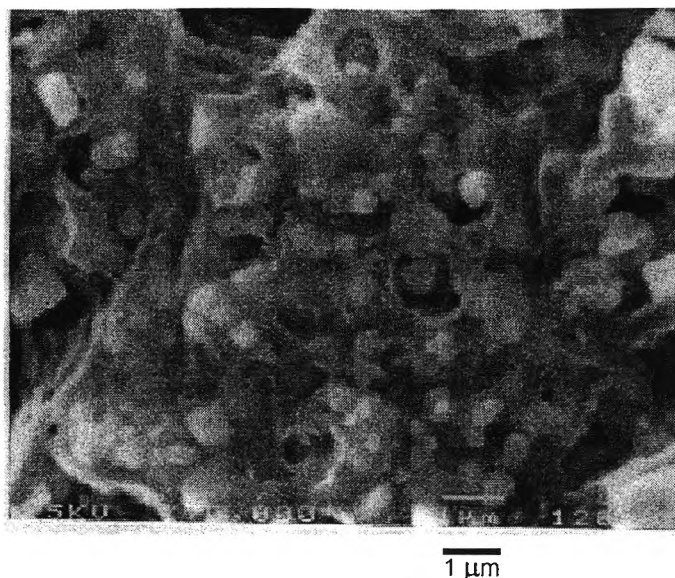


1μm

(ข)

รูปที่ 4.18 ลักษณะจุลโครงสร้างการผสมระหว่าง PZT-PVDF ในเอทานอล ที่กำลังขยาย

ก) 1500 เท่า ข) 10000 เท่า



รูปที่ 4.19 ลักษณะการผสมระหว่าง PZT – PVDF ในตัวทำละลาย MEK ที่กำลังขยาย 10000 เท่า

4.2.2 ลักษณะของ PZT-PVDF หลังการผสมด้วยเอทานอลและ MEK

ในการผสมโดยใช้เอทานอลเป็นตัวกลางในการผสมเมื่อระเหยเอทานอลออกแล้ว พบว่า ผงของส่วนผสมทุกอัตราส่วน PZT:PVDF เท่ากับ 60:40 70:30 และ 80:20 สามารถร่อนผ่าน ตะแกรงเบอร์ 100 เมช ได้ทั้งหมด เนื่องจากขนาดอนุภาคทั้งของ PZT และ PVDF มีขนาดเล็กกว่า 150 ไมโครเมตร นอกจากนี้ไม่มีการเปลี่ยนแปลงขนาดของสารก่อนการขึ้นรูปเนื่องจาก PVDF ไม่สามารถละลายด้วยเอทานอล

ส่วนการผสมโดยใช้ MEK เป็นตัวกลางในการผสม อัตราส่วนผสม PZT-PVDF ที่อัตรา ส่วนผสม เท่ากับ 65:35 70:30 75:25 80:20 และ 85:15 พบว่า PVDF สามารถละลายได้และเมื่อ ทำให้ MEK ระเหยแล้วนำมากรองผ่านตะแกรงขนาด 50 เมช พบว่า PZT:PVDF อัตราส่วน 70:30 สามารถผ่านตะแกรงได้ร้อยละ 70 ทั้งนี้อาจเป็นเพราะ PVDF กลายเป็นฟิล์มบางต่อเนื่องกันตลอด โดยมี PZT กระจายอยู่ทั่วไปภายในฟิล์มของ PVDF ดังแสดงในผลที่ได้จาก SEM รูปที่ 4.19 ในขณะที่อัตราส่วน 80:20 และ 85:15 สามารถร่อนผ่านตะแกรงขนาด 50 เมช ได้ทั้งหมด อาจเป็น เพราะปริมาณของ PVDF มีน้อย การเกิดฟิล์มของ PVDF จึงมีไม่ทั่วถึงครอบคลุมผง PZT ซึ่งมี ปริมาณมากได้ ส่วนที่อัตราส่วน 65:35 เมื่อระเหย MEK ออก PVDF จะจับตัวอยู่กับอนุภาค PZT เป็นแผ่นหนาและแข็งไม่สามารถบดให้มีขนาดเล็กได้ ทำให้ไม่สามารถร่อนผ่านตะแกรงขนาด 50 เมช ได้จึงไม่นำอัตราส่วนนี้มาขึ้นรูปขึ้นงาน

4.2.3 ผลการอัดขึ้นรูปวัสดุเชิงประกอบ

4.2.3.1 การขึ้นรูปโดยการเผา

เตรียมส่วนผสมโดยใช้เอทานอลเป็นตัวทำละลาย PZT:PVDF ในอัตราส่วน 60:40 70:30 และ 80:20 จากนั้นระเหยเอทานอลออก นำสารที่ได้มากรองผ่านตะแกรงขนาด 100 เมช แล้วขึ้นรูปพบว่า ขึ้นงานสามารถขึ้นรูปเป็นเม็ดโดยมีเส้นผ่านศูนย์กลาง 1.5 เซนติเมตร หนาประมาณ 1 มิลลิเมตร จากนั้นนำไปเผาที่ 200 องศาเซลเซียส พบว่าสีของขึ้นงานเป็นสีน้ำตาลและมีจุดสีขาวๆ ทั่วขึ้นงาน เกิดจากการกระจายตัวของ PZT และ PVDF ไม่สม่ำเสมอ ส่วนพอลิเมอร์ที่หลอมจะไม่ไหลออกนอกขึ้นงาน ขึ้นงานค่อนข้างแข็งสามารถจับและเคลื่อนย้ายได้

4.2.3.2 การขึ้นรูปโดยวิธี hot-press ใช้เอทานอลเป็นตัวทำละลาย

หลังจากที่ใช้เอทานอลเป็นตัวทำละลายในการผสม PZT:PVDF ในอัตราส่วน 60:40 70:30 และ 80:20 และทำให้เป็นผง โดยผ่านตะแกรงขนาด 50 เมช แล้วนำมาอัดขึ้นรูปโดยวิธี hot-press ที่อุณหภูมิประมาณ 200 องศาเซลเซียส สังเกตเห็นว่า พอลิเมอร์ที่อยู่ในส่วนผสมหลอมออกมาติดบริเวณผิวหน้าของแบบพิมพ์ทำให้ไม่สามารถนำขึ้นงานออกจากแบบพิมพ์ได้ ลักษณะผิวหน้าของขึ้นงานจึงขรุขระ อาจเป็นเพราะว่าอุณหภูมิที่ 200 องศาเซลเซียส เป็นอุณหภูมิที่สูงเกินไป ดังนั้นในการทดลองต่อไปจึงเปลี่ยนอุณหภูมิในการขึ้นรูปโดยวิธี hot-press เป็น 150 องศาเซลเซียส

4.2.3.3 การขึ้นรูปโดยวิธี hot-press ใช้ MEK เป็นตัวทำละลาย

การขึ้นรูปโดยนำสารละลาย MEK มาละลาย PVDF ในอัตราส่วน PZT:PVDF เท่ากับ 70:30 75:25 80:20 และ 85:15 และร่อนผ่านตะแกรงขนาด 50 เมช แล้วนำมาอัดขึ้นรูปโดยวิธี hot-press ที่อุณหภูมิประมาณ 150 องศาเซลเซียส พบว่าที่อัตราส่วนผสมระหว่าง PZT:PVDF เท่ากับ 70:30 75:25 80:20 สามารถขึ้นรูปขึ้นงานได้ โดยไม่เกิดการหลอมของพอลิเมอร์และขึ้นงานที่อัดได้ไม่แตก แต่อัตราส่วน 85:15 นั้นไม่สามารถขึ้นรูปขึ้นงานได้ อาจเป็นเพราะว่าอัตราส่วนนี้ปริมาณของพอลิเมอร์น้อยมาก จึงทำให้การเคลือบบนผิวของอนุภาคเซรามิกน้อยเกินไป จึงไม่เกิดการยึดเกาะกันระหว่างอนุภาค ทำให้ขึ้นงานแตกขณะอัด ซึ่งสังเกตได้จากในขณะนำขึ้นงานไปขัดด้วยแผ่นขัดซิลิกอนคาร์ไบด์เบอร์ 2400 เนื้อสารมักจะหลุดออกมาเป็นจำนวนมาก ในขณะที่อัตราส่วนอื่นๆเนื้อสารไม่หลุดออกมามากนัก

4.2.4 ผลของความหนาแน่นและความพรุนตัว

ผลของความหนาแน่นและความพรุนตัวของวัสดุเชิงประกอบ PZT-PVDF ที่ขึ้นรูปโดยใช้เอทานอลเป็นตัวกลางในการผสม ผ่านการอัดและเผาที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส พบว่า ค่าความหนาแน่นและความพรุนตัวของแต่ละส่วนผสมที่วัดได้ค่อนข้างใกล้เคียงกัน ดังนั้นความหนาแน่นจะอยู่ในช่วง 4.10-4.60 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร ซึ่งขึ้นกับปริมาณของ PZT กับ PVDF เนื่องจากค่าความหนาแน่นของ PZT (7.90 g/cm^3) เองมีค่าสูงกว่าของ PVDF (1.80 g/cm^3) มาก โดยที่ปริมาณของ PZT ในส่วนผสมถ้ามีมากความหนาแน่นของส่วนผสมก็จะสูงขึ้น แต่เมื่อเทียบกับความหนาแน่นของวัสดุเชิงประกอบที่คำนวณได้จากความหนาแน่นของส่วนผสม PZT และ PVDF กับปริมาตรของแต่ละตัวที่ใช้ พบว่าเปอร์เซ็นต์ความหนาแน่นทางทฤษฎีมีค่าลดลงเมื่อปริมาณของ PZT เพิ่มขึ้น ส่วนค่าความพรุนตัวของแต่ละตัวอย่างจะอยู่ในช่วงร้อยละ 0.5 ดังแสดงในตารางที่ 4.1

สำหรับความหนาแน่นของวัสดุเชิงประกอบ PZT-PVDF ที่ผ่านการขึ้นรูปโดยใช้เอทานอลเป็นตัวกลางในการผสม PZT-PVDF แล้วทำ hot-press ที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส ไม่ได้ทำการวัด เนื่องจากชิ้นงานที่ทำการขึ้นรูปไม่สามารถแกะออกจากแบบได้สมบูรณ์ ทั้งนี้เนื่องจากอุณหภูมิที่ใช้ในการขึ้นรูปสูงเกินไปจนทำให้พอลิเมอร์หลอมติดแบบพิมพ์ จึงไม่สามารถวัดความพรุนตัวของสารได้อีกด้วย

ผลความหนาแน่นและความพรุนตัวของวัสดุเชิงประกอบ PZT-PVDF ที่ผ่านการขึ้นรูปโดยใช้ MEK ในการละลาย PVDF และขึ้นรูปโดยวิธี hot-press ที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส พบว่าเมื่อปริมาณพอลิเมอร์น้อยลง ความหนาแน่นที่วัดได้ก็จะลดลงด้วย แต่ปริมาณที่ลดลงไม่แตกต่างกันมาก ดังแสดงในตารางที่ 4.2 เนื่องจากในสูตรที่มีอัตราส่วน PZT:PVDF เท่ากับ 80:20 ปริมาณพอลิเมอร์ที่ใช้จะน้อยกว่าในอัตราส่วน 75:25 และ 70:30 ดังนั้นในขณะที่ขึ้นรูปโดย hot-press ความร้อนที่เพียงพอจะทำให้พอลิเมอร์หลอมตัวและอาจจะไหลไปตามช่องว่างระหว่างอนุภาคเซรามิก แต่ในอัตราส่วน 80:20 ซึ่งมีปริมาณพอลิเมอร์น้อยกว่า โอกาสของพอลิเมอร์ที่จะไหลไปตามช่องว่างระหว่างอนุภาคเซรามิกจึงน้อยลง การยึดเกาะหรือเชื่อมกันระหว่างเฟสของ PVDF ด้วย PZT จึงน้อยตามไปด้วย ซึ่งส่งผลให้ความหนาแน่นในสูตรนี้ลดลง ในขณะที่ความพรุนตัวเพิ่มขึ้น แต่เมื่อเทียบกับเปอร์เซ็นต์ความหนาแน่นทางทฤษฎีแล้ว มีค่าที่ลดลงเมื่อปริมาณของ PZT เพิ่มขึ้นเช่นเดียวกับวิธีที่ใช้เอทานอล แต่เนื่องจากวิธี hot-press ใช้ความดันช่วยในขณะที่ให้

อุณหภูมิกับวัสดุเชิงประกอบที่เตรียมขึ้น จึงทำให้เปอร์เซ็นต์ความหนาแน่นทางทฤษฎีมีค่าสูงขึ้นไปทุกส่วนผสม เมื่อเทียบกับวิธีที่ใช้การเผาธรรมดา

ตารางที่ 4.1 ค่าความหนาแน่นและความพรุนตัวของชิ้นงานที่ใช้เอทานอลในการผสมและขึ้นรูป โดยการอัดและเผาที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส

สมบัติ PZT:PVDF (% by vol)	ความหนาแน่น (g/cm ³)	ความหนาแน่น ทางทฤษฎี	% ความหนา แน่นทางทฤษฎี	% ความพรุนตัว
60:40	4.18	5.46	77	0.54
70:30	4.37	6.07	72	0.46
80:20	4.54	6.68	70	0.50

ตารางที่ 4.2 ค่าความหนาแน่นและความพรุนตัวของชิ้นงานที่ใช้ MEK ในการละลาย PVDF และขึ้นรูปโดยวิธี hot-press ที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส

สมบัติ PZT:PVDF (% by vol)	ความหนาแน่น (g/cm ³)	ความหนา แน่นทางทฤษฎี	% ความหนา แน่นทางทฤษฎี	% ความพรุนตัว
70:30	5.32	6.07	88	0.18
75:25	5.23	6.38	82	0.35
80:20	5.18	6.68	78	0.48

เมื่อเปรียบเทียบผลของความหนาแน่นของทั้งสองวิธี คือ วิธีการใช้เอทานอลผสมและขึ้นรูปโดยการอัดและเผาที่ 200 องศาเซลเซียส กับการใช้ MEK ในการผสมและขึ้นรูปโดย hot-press ที่ 150 องศาเซลเซียส พบว่าวิธีการ hot-press จะให้ค่าความหนาแน่นสูงกว่าเมื่อเทียบกับวิธีการอัดและเผา ซึ่งผลการเปรียบเทียบโดยเปอร์เซ็นต์ทางทฤษฎี พบว่า ที่อัตราส่วนเดียวกันระหว่าง PZT:PVDF ที่ 70:30 และ 80:20 ร้อยละของความหนาแน่นทางทฤษฎีของวิธีการอัดและเผา เท่ากับ 72 และ 70 ตามลำดับ ในขณะที่ร้อยละของความหนาแน่นทางทฤษฎีของวิธีการ hot-press ที่ 150 องศาเซลเซียส เท่ากับ 88 และ 78 ตามลำดับ เนื่องจากวิธี hot-press จะใช้แรงดันเข้าช่วยทำให้อนุภาคของ PZT ใกล้ชิดกันมากขึ้นและ PVDF ที่หลอมจะช่วยเชื่อมต่อนุภาคของ PZT อีก

ด้วย ส่วนผลของความพรุนตัวพบว่าวิธีการใช้เอทานอลผสมและขึ้นรูปโดยการอัดและเผาที่มีความพรุนตัวมากกว่าการใช้ MEK ในการผสมและขึ้นรูปโดย hot-press ซึ่งผลที่ได้มีความสอดคล้องกับผลของ SEM รูปที่ 4.20 และ 4.22 ดังแสดงต่อไป เนื่องจากตัวอย่างที่ผ่านการอัดและเผาที่ 200 องศาเซลเซียส มีรูพรุนขนาดใหญ่ซึ่งเป็นบริเวณที่พอลิเมอร์อยู่ก่อนการเผา ในขณะที่วิธี hot-press ซึ่งให้ความร้อนขณะอัด ไม่ปรากฏรูพรุนของพอลิเมอร์ อาจเป็นเพราะว่าขณะที่พอลิเมอร์หลอมตัว รูพรุนจะถูกกำจัดออกไปเพราะแรงอัด

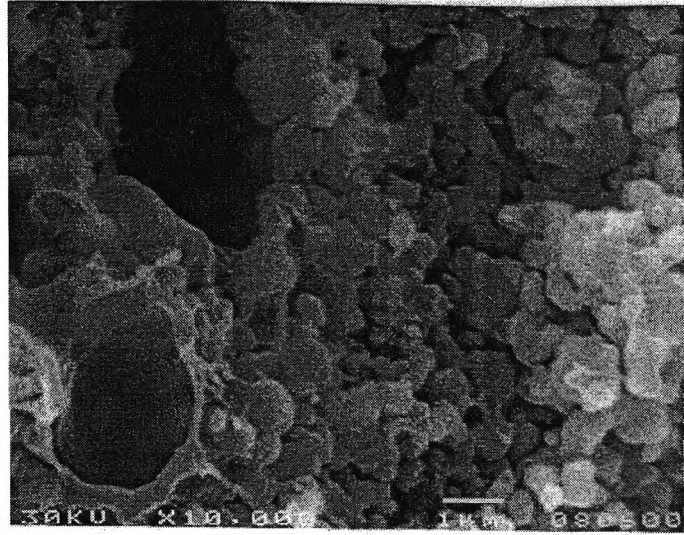
4.2.5 ลักษณะจุลโครงสร้าง

ลักษณะจุลโครงสร้างของชิ้นงานที่ใช้เอทานอลในการผสม และขึ้นรูปโดยการอัดและเผาที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส โดยตรวจสอบจากกล้อง SEM พบว่า ชิ้นงานจะมีรูพรุนขนาดใหญ่ประมาณ 3-4 ไมโครเมตร ดังแสดงในรูปที่ 4.20 ซึ่งรูพรุนนี้เกิดจากการหลอมของพอลิเมอร์โดยสังเกตจากขนาดของรูพรุนที่เกิดขึ้นจะสอดคล้องกับขนาดของ PVDF ที่เป็น secondary particles ที่อนุภาคส่วนใหญ่ของ PVDF จะมีขนาด 4-5 ไมโครเมตร นอกจากนี้ลักษณะของพอลิเมอร์ที่หลอมจะมีลักษณะเป็นฟิล์มคลุมอยู่บนอนุภาคเซรามิกและไม่สม่ำเสมอทั่วทั้งชิ้นงาน และเมื่อพอลิเมอร์ได้รับความร้อนจะเกิดการเปลี่ยนแปลงสถานะจากของแข็งเป็นของเหลว ของเหลวนั้นจะเกิดการไหลตัวไปตามผิวของอนุภาคเซรามิก และเคลือบอยู่บนอนุภาคของเซรามิก ลักษณะการเคลือบเกิดขึ้นบางบริเวณเท่านั้น ซึ่งสอดคล้องกับผลของการผสม PZT และ PVDF โดยใช้เอทานอล (รูปที่ 4.18) ที่การกระจายตัวของอนุภาคเซรามิกและพอลิเมอร์เกิดขึ้นไม่สม่ำเสมอ

จากลักษณะจุลโครงสร้างของชิ้นงานที่ใช้เอทานอลเป็นตัวกลางในการผสม PZT-PVDF และขึ้นรูปโดย hot-press ที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส พบว่าลักษณะผิวชิ้นงาน (surface) ไม่เรียบ มีรูพรุน เนื่องจากมีเนื้อสารติดไปกับแบบพิมพ์ขณะแกะชิ้นงานออกดังแสดงในรูป 4.21 (ก) และเมื่อศึกษาลักษณะผิวที่กำลังขยายสูงขึ้น สังเกตเห็นว่าพอลิเมอร์จะไหลมารวมตัวอยู่บริเวณผิวด้านล่างของชิ้นงาน อาจเกิดจากการใช้อุณหภูมิสูงเกินไป ดังแสดงในรูป 4.21 (ข) พื้นที่ที่เป็นพอลิเมอร์จะมีสีดำ โดยบริเวณที่เป็นเซรามิกจะมีสีอ่อนกว่า และบริเวณส่วนกลางของภาพจะแสดงลักษณะหลุมลึกซึ่งสังเกตเห็นเฉพาะอนุภาคของเซรามิก ในรูปที่ 4.21 (ค) โดยดูจุลโครงสร้างจากการหักชิ้นงาน (fracture surface) จะเห็นลักษณะของพอลิเมอร์กระจายอยู่ทั่วไปแต่ยังไม่สามารถคลุมอนุภาคเซรามิกได้อย่างทั่วถึง

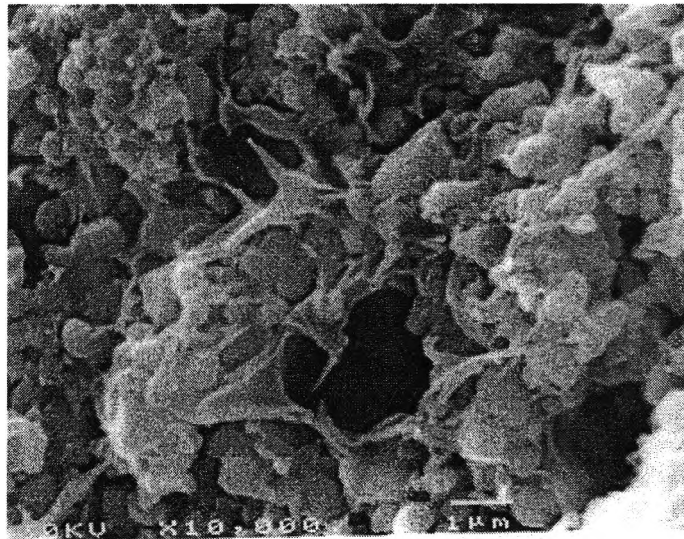
ลักษณะจุลโครงสร้างของชิ้นงานที่ใช้ MEK ในการละลาย PVDF และขึ้นรูปชิ้นงานโดย hot-press ที่ 150 องศาเซลเซียส ที่อัตราส่วน PZT:PVDF เท่ากับ 70:30 75:25 และ 80:20 พบว่าลักษณะของเนื้อภายในชิ้นงานมีการเชื่อมต่อกันของเฟสพอลิเมอร์ซึ่งได้เห็นจากรูปที่ 4.22 ก ซึ่งเป็นของส่วนผสม PZT:PVDF เท่ากับ 70:30 เมื่อปริมาณของ PVDF ลดลงจาก 30 เป็น 25 และ 20 จะเห็นได้จากรูปที่ 4.22 ข และ ค ที่มีการเชื่อมต่อของ PVDF ลดลงอย่างเห็นได้ชัด การเชื่อมต่อของ PVDF ที่เกิดขึ้น ขึ้นอยู่กับปริมาณที่ใช้และอุณหภูมิที่เหมาะสมในการเกิดการหลอมตัวของ PVDF

จากลักษณะจุลโครงสร้างของการขึ้นรูปทั้ง 3 วิธี ที่กล่าวแล้วข้างต้น พบว่าวิธีสุดท้าย คือการใช้ MEK ละลาย PVDF ก่อนทำการผสมกับ PZT แล้วจึงนำไปขึ้นรูปโดย hot-press ที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส นาน 30 นาที น่าจะเป็นวิธีที่เหมาะสมที่ใช้ในการขึ้นรูปวัสดุเชิงประกอบชนิด 0-3 ดังนั้นจึงได้นำชิ้นงานที่ขึ้นรูปโดยวิธีนี้ มาขัดผิวให้เรียบเป็นเงา และทำ Thermal etching แล้วตรวจดูลักษณะด้วยกล้อง SEM พบว่าลักษณะการกระจายตัวของเซรามิกและพอลิเมอร์กระจายตัวกันอย่างสม่ำเสมอโดยมีเฟสของพอลิเมอร์เชื่อมต่อกันทุกทิศทางและล้อมรอบเฟสเซรามิก ซึ่งลักษณะดังกล่าวเป็นลักษณะของวัสดุเชิงประกอบเซรามิก-พอลิเมอร์ชนิด 0-3 ดังแสดงในรูปที่ 4.23 อย่างไรก็ตาม จากลักษณะจุลโครงสร้างของส่วนผสม PZT:PVDF เป็น 70:30 นี้ ยังมีปริมาณของ PVDF ไม่ต่อเนื่องกัน อาจเป็นเพราะปริมาณของ PVDF ที่ใช้ยังไม่เหมาะสมหรือขั้นตอนวิธีการเตรียมยังไม่ดีพอ



1 μm

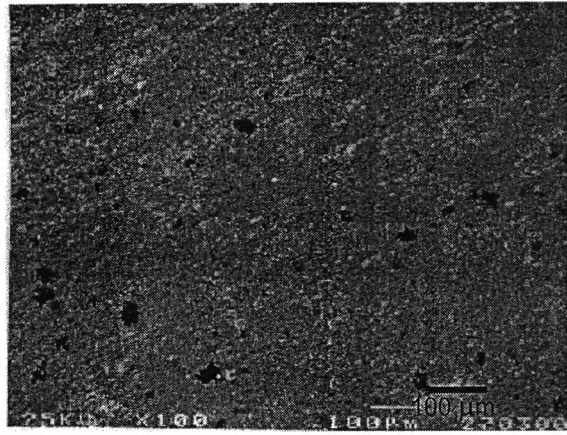
(ก)



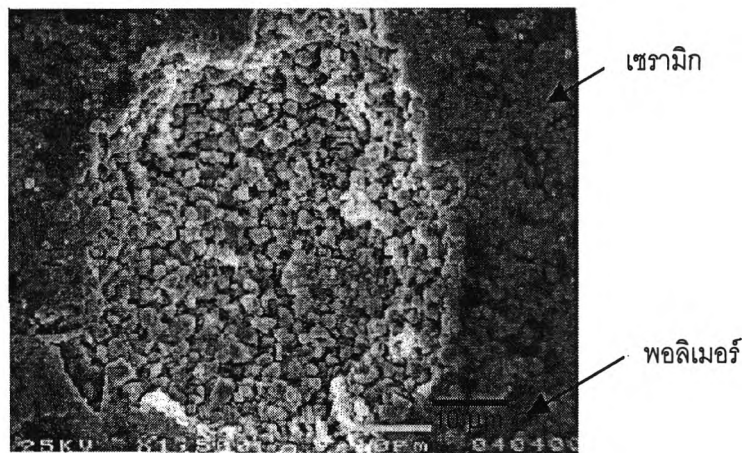
1 μm

(ข)

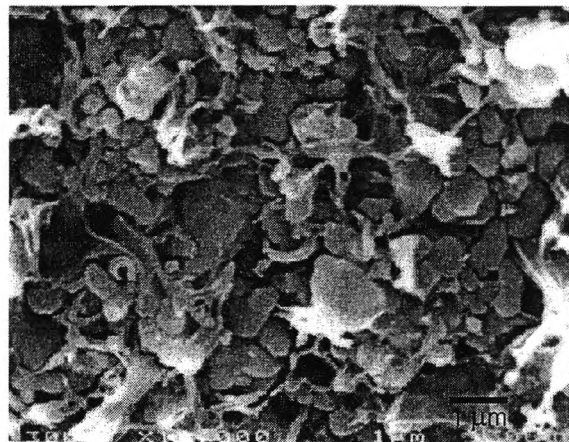
รูปที่ 4.20 ลักษณะจุลโครงสร้างของส่วนผสม PZT:PVDF เท่ากับ 70:30 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร ขึ้นรูปโดยการอัดและเผาที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที
 ก) แสดงลักษณะรูพรุน ข) แสดงการเกาะเป็นกลุ่มก้อน



(ก)

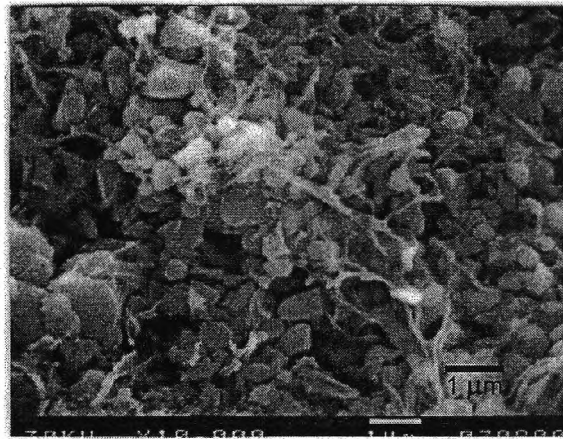


(ข)

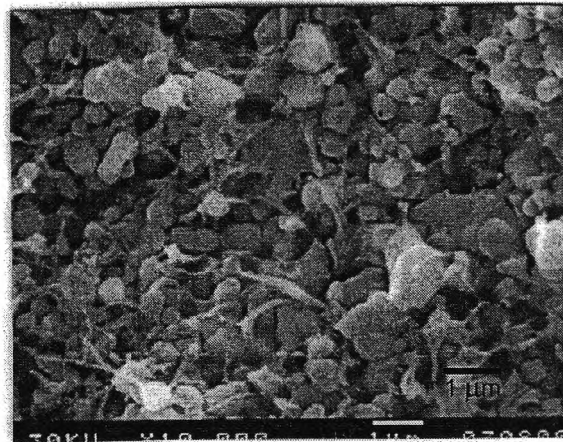


(ค)

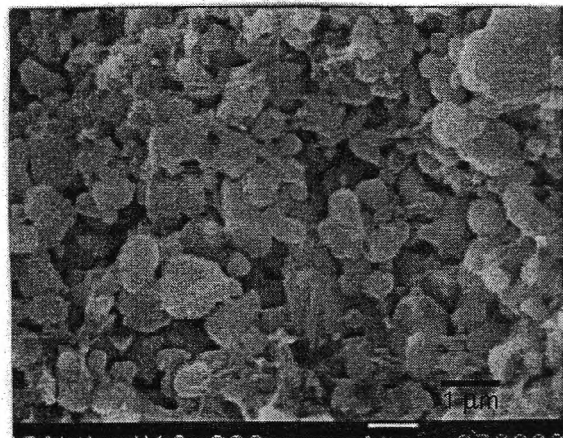
รูปที่ 4.21 ลักษณะจุลโครงสร้างของส่วนผสม PZT:PVDF เท่ากับ 70:30 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร ขึ้นรูปโดยการ hot-press ที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที ที่กำลังขยาย ก) 100 เท่าบริเวณผิวหน้า ข) 1500 เท่าบริเวณผิวหน้า ค) 10000 เท่าโดยการหักชิ้นงาน



(ก)

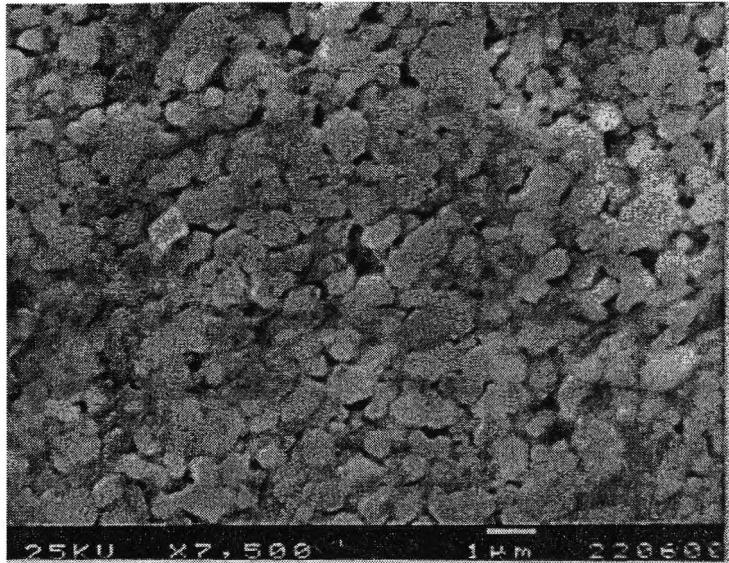


(ข)



(ค)

รูปที่ 4.22 ลักษณะจุลโครงสร้าง fracture surface ของส่วนผสม PZT:PVDF เท่ากับ ก) 70:30 ข) 75:25 และ ค) 80:20 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร โดยละลายใน MEK และขึ้นรูปโดย hot-press ที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที



รูปที่ 4.23 ลักษณะจุลโครงสร้างวัสดุเชิงประกอบของส่วนผสม PZT:PVDF เท่ากับ 70:30 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตรผ่านการขัดผิวและทำ Thermal etching ที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 18 นาที