การเตรียมสเตบิไลซ์เซอร์โคเนียโดยวิธีการตกตะกอนร่วม

นาย พิชญ์รัตน์ อินทร์เอื้อ

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาเทคโนโลยีเซรามิก ภาควิชาวัสดุศาสตร์
บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2542

ISBN 974-333-143-3

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

I19515558

PREPARATION OF STABILIZED ZIRCONIA BY COPRECIPITATION METHOD

Mr Pitcharat Ineure

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science in Ceramics Technology
Department of Materials Science
Graduate School
Chulalongkorn University
Academic Year 1999

ISBN 974-333-143-3

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การเตรียมสเตบิไลซ์เซอร์โคเนียโดยวิธีการตกตะกอนร่วม
โดย	นาย พิชญ์รัตน์ อินทร์เอื้อ
ภาควิชา	วัสดุศาสตร์
อาจารย์ที่ปรึกษา	รองศาสตราจารย์ ดร.สุพัตรา จินาวัฒน์

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้นับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญามหาบัณฑิต

..... คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

(รองศาสตราจารย์ ดร. สุชาดา กีระนันทน์)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการ

(รองศาสตราจารย์ ไพพรรณ ลันติสุข)

..... อาจารย์ที่ปรึกษา

(รองศาสตราจารย์ ดร. สุพัตรา จินาวัฒน์)

..... กรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. สุทิน คูหาเรืองรอง)

..... กรรมการ

(ดร. อารี ธนบุญสมบัติ)

พิชญ์รัตน์ อินทร์เอื้อ : การเตรียมสเตบิไลซ์เซอร์โคเนียโดยวิธีการตกตะกอนร่วม (Preparation of Stabilized Zirconia by Coprecipitation Method) อ. ที่ปรึกษา : รศ. ดร. สุพัตรา จินาวัฒน์, 82 หน้า. ISBN 974-333-143-3.

งานวิจัยนี้ได้ทำการเตรียมแคลเซียสเตบิไลซ์เซอร์โคเนียโดยวิธีการตกตะกอนร่วมจากสารตั้งต้นเซอร์โคนิลออกซีคลอไรด์ออกตะไฮเดรต กับแคลเซียมคลอไรด์ที่มีความบริสุทธิ์สูงในอัตราส่วน 8-16 เปอร์เซ็นต์โดยโมล ที่ pH 10 โดยนำแคลเซียมออกซาเลต แอดดิทิฟ เซอร์โคเนียเจลที่ได้ไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 850 °C ได้เป็นแคลเซียสเตบิไลซ์เซอร์โคเนีย ซึ่งเมื่อผ่านการทำเป็นแกรนูล ขึ้นรูปเป็นชิ้นงาน และเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1,500 °C แล้ว พบว่า ชิ้นงานจากส่วนผสม 8 และ 10 โมล% มีค่าความหนาแน่นบัลค์ 5.55 กรัม/ลูกบาศก์เซนติเมตร และ 5.36 กรัม/ลูกบาศก์เซนติเมตร ตามลำดับ และประกอบไปด้วยเฟสโมโนคลินิก, เตตระโกนอลและลูกบาศก์ โดยมีค่า activation energy ในการนำไฟฟ้า เท่ากับ 0.81 eV. และ 0.87 eV. และค่าความสามารถในการนำไฟฟ้าวัดที่ 710 °C เท่ากับ 3.68×10^{-5} และ 4.02×10^{-5} $ohm^{-1} cm.^{1}$ ตามลำดับ ส่วนชิ้นงานจากส่วนผสม 13 และ 16 โมล% มีความหนาแน่นบัลค์ 4.96 กรัม/ลูกบาศก์เซนติเมตร และ 4.83 กรัม/ลูกบาศก์เซนติเมตร ประกอบด้วยคิวบิกเฟสเป็นส่วนใหญ่

ภาควิชา วัสดุศาสตร์ ลายมือชื่อนิสิต พิชญ์รัตน์ อินทร์เอื้อ

สาขาวิชา เทคโนโลยีเซรามิก ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา

ปีการศึกษา 2542 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

4072333023 : MAJOR MATERIAL SCIENCE

KEY WORD: CALCIA STABILIZED ZIRCONIA / OXYGEN SENSOR / COPRECIPITATION

PITCHARAT INEURE : PREPARATION OF STABILIZED ZIRCONIA BY COPRECIPITATION METHOD. THESIS ADVISOR : ASSOC. PROF. SUPATTRA JINAWAT, Ph.D. 82 pp. ISBN 974-333-143-3.

Calcia stabilized zirconia was prepared by calcining the calcium oxalate additive zirconia gel obtained from coprecipitation of zirconyl oxychloride octahydrate and calcium chloride solutions in the proportion of 8-16 mol% $CaCl_2$,pH 10, at 850 $^{\circ}$C. After calcination, the calcia stabilized zirconia powder was granulated, pressed into a test piece and followed by sintering at 1500 $^{\circ}$C. The bulk densities of specimens with 8 and 10 mol.%CaO were 5.55 g./cm.^{3} and 5.36 g./cm.^{3}, respectively and they were composed of monoclinic, tetragonal and cubic phases. Their activation energy of electrical conduction and electrical conductivity at 710 $^{\circ}$C were 0.81 eV., 0.87 eV., 3.66 x 10^{-5} ohm^{-1}cm.$^{-1}$ and 4.02 x 10^{-5} ohm^{-1}cm.^{1},respectively. The specimens with 13 and 16 mol.% were mostly composed of cubic phase and have bulk densities of 4.96 g./cm.^{3} and 4.83 g./cm.^{3}.

ภาควิชา วัสดุศาสตร์ ลายมือชื่อนิสิต พิชญ์รัตน์ อินทร์เอี้ย

สาขาวิชา เทคโนโลยีเซรามิก ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา

ปีการศึกษา 2541 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม –

กิตติกรรมประกาศ

ในการทำวิทยานิพนธ์เรื่องนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดีนั้น ผู้วิจัยต้องขอขอบพระคุณ รศ. ดร. สุพัตรา จินาวัฒน์ อาจารย์ที่ปรึกษาโครงการ ที่ได้ให้คำแนะนำและความช่วยเหลืออย่างดียิ่ง ทั้งในด้านวิชาการและด้านการดำเนินการทดลอง และเนื่องจากทุนการวิจัยครั้งนี้บางส่วนได้รับมาจากทุนอุดหนุนการวิจัยของบัณฑิตวิทยาลัย จึงขอขอบพระคุณบัณฑิตวิทยาลัยมา ณ ที่นี้ด้วย อีกทั้งบุคคลและกลุ่มบุคคลต่าง ๆ อาทิเช่น

- ผศ. ดร. เข็มชัย เหมะจันทร หัวหน้าภาควิชาวัสดุศาสตร์
- ดร. สุธี วัฒนศิริเวช ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ
- ดร. ภาวดี อังค์วัฒนะ ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ
- ผศ. ดร. สุทิน คูหาเรืองรอง อาจารย์ภาควิชาวัสดุศาสตร์
- ผศ. ไพพรรณ สันติสุข อาจารย์ภาควิชาวัสดุศาสตร์
- ดร. อารี ธนบุญสมบัติ ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ
- เจ้าหน้าที่ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
- เจ้าหน้าที่ภาควิชารังสีวิทยา คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
- เจ้าหน้าที่ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ
- เจ้าหน้าที่สถาบันวิจัยโลหะและวัสดุ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
- เจ้าหน้าที่ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
- เจ้าหน้าที่วิทยาลัยปิโตรเลียมและปิโตรเคมี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ท้ายนี้ ผู้วิจัยต้องขอขอบพระคุณ บิดา-มารดา ซึ่งสนับสนุนในด้านการเงินและให้กำลังใจแก่ผู้วิจัยเสมอมา อีกทั้งขอขอบคุณพี่ชายและเหล่าเพื่อน รุ่นพี่รุ่นน้อง ที่ช่วยเหลือผู้วิจัยเท่าที่จะช่วยได้อย่างเต็มใจ

สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อ (ภาษาไทย) i

บทคัดย่อ (ภาษาอังกฤษ) ii

กิตติกรรมประกาศ iii

สารบัญ iv

สารบัญตาราง vii

สารบัญรูป viii

บทที่

1 บทนำ 1

1.1 สาเหตุและที่มา 1

1.2 วัตถุประสงค์และขอบเขตของการวิจัย 1

1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ 2

2 วารสารปริทัศน์ 3

2.1 โครงสร้างผลึกของเซอร์โคเนีย 3

2.1.1 ลูกบาศก์ 5

2.1.2 เตตระโกนอล 5

2.1.3 โมโนคลินิก 5

2.2 CaO-ZrO_2 system 6

2.2.1 การสเตบิไลซ์เซอร์โคเนีย 6

2.2.2 Binary phase diagram of ZrO_2-CaO system 7

2.2.3 Partially stabilized zirconia (PSZ) 9

2.2.4 การใช้งานของเซอร์โคเนียในอุตสาหกรรมเซรามิกส์ 12

2.3 กระบวนการผลิตเซอร์โคเนียจากแร่เซอร์คอน 15

2.3.1 การแยกเซอร์คอนจากทรายตามธรรมชาติ 15

2.3.2 การลดัดเซอร์โคเนียจากเซอร์คอน 16

2.4 กระบวนการผลิตแคลเซียสเตบิไลซ์เซอร์โคเนีย 20

หน้า

2.5 Ionic conductivity 20

2.5.1 Ionic conductivity of calcia doped zirconia ceramics 20

2.5.2 oxygen sensor 22

3. การดำเนินการทดลอง อุปกรณ์ที่ใช้ 25

3.1 เครื่องมือและสารเคมีที่ใช้ในการทดลอง 25

3.1.1 เครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง 25

3.1.2 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง 26

3.2 วิธีการทดลอง 27

3.3 การออกแบบการทดลอง 27

3.4 การตรวจลักษณะเฉพาะ 29

3.4.1 การตรวจวิเคราะห์ลมบัติทางความร้อน 29

3.4.2 การตรวจการกระจายขนาดอนุภาคภายหลังการบด 29
และภายหลังการแคลไซน์

3.4.3 การวิเคราะห์เฟล 29

3.4.4 การตรวจลักษณะเฉพาะของแกรนูล 29

3.4.5 การตรวจลักษณะของชิ้นงานภายหลังการขึ้นรูป 30
และภายหลังการเผาผนึก

3.4.6 การตรวจลักษณะเฉพาะของชิ้นงานที่ผ่านการเผาผนึก 31

3.4.7 การตรวจโครงสร้างจุลภาค 31

3.4.8 การตรวจลมบัติทางไฟฟ้า 31

4 ผลการทดลองและการวิจารณ์ผล 33

4.1 การทดลองเตรียมแคลเซียมออกซาเลต แอดดิทิฟ เซอร์โคเนียเจล 33

4.1.1 การทดลองหา pH ที่เหมาะสม 33

4.1.2 การทดลองหาอุณหภูมิที่เหมาะสม 34

4.1.3 การทดลองหาความเข้มข้นของสารละลายตั้งต้น 36

4.1.4 การทดลองหาความเข้มข้นของสารละลายแอมโมเนียที่เหมาะสม 37

4.2 การทดลองเตรียมแคลเซียสเตบิไลซ์เซอร์โคเนีย 39

4.2.1 การทดลองหาเวลาที่เหมาะสมในการบด 40

4.2.2 การเตรียมแคลเซียมเตบิไลซ์เซอร์โคเนียที่ส่วนผสมต่าง ๆ ... 43
4.2.3 การตรวจวิเคราะห์สมบัติทางความร้อนด้วยเครื่อง 45
Differential Thermal Analyzer
4.3 การเตรียมชิ้นงานแคลเซียมเตบิไลซ์เซอร์โคเนีย 50
4.3.1 การเตรียมแกรนูลของแคลเซียมเตบิไลซ์เซอร์โคเนีย 50
4.3.2 การขึ้นรูปชิ้นงานและเผาผนึก 52
4.3.3 การตรวจสอบเฟส 57
4.3.4 การตรวจสอบค่าการนำไฟฟ้า 61
5 **สรุปผลการวิจัย** 67
6 **ข้อเสนอแนะ** 68
รายการอ้างอิง 69
ภาคผนวก 73
ภาคผนวก ก. 73
ภาคผนวก ข. 76
ประวัติผู้เขียน 82

สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
2.1	lattice parameter ของ โมโนคลินิก, เททระโกนอล และคิวบิกเซอร์โคเนีย	6
2.2	รัศมีแคตไอออนของสเตบิไลซ์ซิงออกไซด์ในเซอร์โคเนีย	7
2.3	ค่ากำลังของวัสดุและความต้านการหักของเนื้อเซอร์โคเนียชนิดต่าง ๆ	11
3.1	ลักษณะเฉพาะและส่วนประกอบทางเคมีของ ..... เซอร์โคนิลออกซีคลอไรด์ออกตะไฮเดรตที่ใช้ในการทดลอง	26
4.1	ผลการทดลองหา pH ที่เหมาะสมในการเตรียม ..... แคลเซียมออกซาเลต แอดดิทิฟ เซอร์โคเนียเจล	33
4.2	ผลการทดลองหาอุณหภูมิที่เหมาะสมในการเตรียม ..... แคลเซียมออกซาเลต แอดดิทิฟ เซอร์โคเนียเจล	35
4.3	ผลการทดลองหาความเข้มข้นของสารละลายตั้งต้นที่เหมาะสม ..... ในการเตรียมแคลเซียมออกซาเลต แอดดิทิฟ เซอร์โคเนียเจล	36
4.4	ผลการทดลองหาความเข้มข้นของสารละลายแอมโมเนียที่เหมาะสม ..... ในการการเตรียมแคลเซียมออกซาเลต แอดดิทิฟ เซอร์โคเนียเจล	38
4.5	ขนาดของอนุภาคกับเวลาที่ใช้ในการบด ..... แคลเซียมออกซาเลต แอดดิทิฟ เซอร์โคเนียเจลที่อบแห้งแล้ว	41
4.6	ขนาดของอนุภาคของแคลเซียมออกซาเลต แอดดิทิฟ ..... เซอร์โคเนียเจลอบแห้งที่ส่วนผสมต่าง ๆ บดเป็นเวลา 8 ชั่วโมง	43
4.7	ขนาดของอนุภาคแคลเซียสเตบิไลซ์เซอร์โคเนียที่ส่วนผสมต่าง ๆ	48
4.8	ลักษณะเฉพาะของเม็ดแกรนูลที่เตรียมได้	50
4.9	ความหนาแน่นของชิ้นงานภายหลังการขึ้นรูปและหลังการเผาผนึก	53
4.10	ลักษณะเฉพาะของชิ้นงานภายหลังการเผาผนึก	54
4.11	ค่าความสามารถในการนำไฟฟ้าของ ..... แคลเซียสเตบิไลซ์เซอร์โคเนียที่อุณหภูมิต่าง ๆ	60

สารบัญรูป

รูปที่		หน้า
2.1	การเปลี่ยนเฟสของเซอร์โคเนีย	3
2.2	อัญรูปของเซอร์โคเนีย	4
2.3	เฟสไดอะแกรมของ ZrO_2-CaO system	9
2.4	Stress-induced transformation of metastable ZrO_2 particles ..... in the elastic stress field of a propagating crack	10
2.5	transformation zones of (a.) initial stage and ..... (b.) process zone after the initial stage	11
2.6	การแยกเซอร์คอนจากทรายตามธรรมชาติ	16
2.7	แผนผังอย่างง่ายในการเตรียมสารประกอบ ..... เซอร์โคเนียด้วยวิธีการหลอมแร่กับฟลักซ์	19
2.8	ค่าการนำไฟฟ้าของสเตบิไลซ์เซอร์โคเนีย ..... ที่โดปด้วยสารประกอบออกไซด์ต่าง ๆ ที่อุณหภูมิ 1080 K	21
2.9	Zirconia oxygen concentration cell	23
3.1	แผนผังแสดงขั้นตอนและวิธีการทดลอง	28
4.1	ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณแคลเซียมออกซาเลต แอดดิทิฟ ..... เซอร์โคเนียเจลที่เตรียมได้กับ pH ที่ใช้ในการทดลอง	34
4.2	ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณแคลเซียมออกซาเลต แอดดิทิฟ ..... เซอร์โคเนียเจลที่เตรียมได้กับอุณหภูมิที่ใช้ในการทดลอง	35
4.3	ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณแคลเซียมออกซาเลต แอดดิทิฟ	37
4.4	ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณแคลเซียมออกซาเลต แอดดิทิฟ เซอร์โคเนียเจล ที่เตรียมได้กับความเข้มข้นของสารละลายแอมโมเนียที่ใช้ในการทดลอง	38
4.5	ความสัมพันธ์ระหว่างขนาดของอนุภาคกับเวลาที่ใช้ในการบดเปียก ..... แคลเซียมออกซาเลต แอดดิทิฟเซอร์โคเนียเจลที่อบแห้งแล้ว	42
4.6	ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของอนุภาคที่ช่วงขนาดต่าง ๆ กับเวลา ..... ที่ใช้ในการบดแคลเซียมออกซาเลต แอดดิทิฟ เซอร์โคเนียเจลที่อบแห้งแล้ว	42
4.7	ความสัมพันธ์ระหว่างขนาดของอนุภาคของแคลเซียมออกซาเลต แอดดิทิฟ เซอร์โคเนียเจลอบแห้งที่ส่วนผสมต่าง ๆ บดเปียกเป็นเวลา 8 ชั่วโมง	44

รูปที่ หน้า

4.8 ความสัมพันธ์ของปริมาณของอนุภาคที่ช่วงขนาดต่าง ๆ ของ 44
แคลเซียมออกซาเลต แอดดิทิฟ เซอร์โคเนียเจลอบแห้งที่
แต่ละส่วนผสมบดเปียกเป็นเวลา 8 ชั่วโมง

4.9 ผลการวิเคราะห์สมบัติทางความร้อนของ 16 โมล% แคลเซียมออกซาเลต 46
แอดดิทิฟ เซอร์โคเนียเจลที่อบแห้งแล้ว ด้วยเครื่อง DTA

4.10 ผลการวิเคราะห์สมบัติทางความร้อนของ 16 โมล% แคลเซียมออกซาเลต 47
แอดดิทิฟ เซอร์โคเนียเจลที่อบแห้งแล้ว ด้วยเครื่อง TGA

4.11 ความสัมพันธ์ระหว่างขนาดของอนุภาค 49
แคลเซียสเตบิไลซ์เซอร์โคเนียที่ส่วนผสมต่าง ๆ

4.12 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของขนาดอนุภาคที่ช่วงขนาดต่าง ๆ 49
ของแคลเซียสเตบิไลซ์เซอร์โคเนียที่แต่ละส่วนผสม

4.13 รูปร่างลักษณะของเม็ดแกรนูลที่เตรียมได้ 51

4.14 โครงสร้างจุลภาคของชิ้นงานภายหลังการเผาผนึก 55

4.15 เฟสของแคลเซียมออกซาเลตแอดดิทิฟเซอร์โคเนียเจลที่เตรียมได้ 56

4.16 เฟสของแคลเซียสเตบิไลซ์เซอร์โคเนียที่ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 650 °C 57

4.17 เฟสของแคลเซียสเตบิไลซ์เซอร์โคเนียที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1500 °C 58

4.18 ค่าความสามารถในการนำไฟฟ้าของแคลเซียสเตบิไลซ์เซอร์โคเนียที่อุณหภูมิต่าง ๆ 62

4.19 ความสัมพันธ์ระหว่าง ln(σT) กับ 1000/T (1/K) ของ 8 โมล% 64
แคลเซียสเตบิไลซ์เซอร์โคเนียที่อุณหภูมิต่าง ๆ

4.20 ความสัมพันธ์ระหว่าง ln(σT) กับ 1000/T (1/K) ของ 10 โมล% 65
แคลเซียสเตบิไลซ์เซอร์โคเนียที่อุณหภูมิต่าง ๆ