



รหัสโครงการ SUT7-708-54-12-56

รายงานการวิจัย

ชุดโครงการวิจัย

การพัฒนาแหล่งเกลือหินสำหรับกักเก็บของเสียจากภาคอุตสาหกรรม
(Industrial Wastes Storage in Rock Salt)

โครงการวิจัยย่อย

การขึ้นรูปกระเบื้องเซรามิกชนิดทนกรด
เพื่อปกป้องโครงสร้างทางวิศวกรรมในชั้นเกลือหิน
(Fabrication of Acid Resistant Ceramic Tile
to Protect Engineering Structures in Salt)

ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจาก
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ผลงานวิจัยเป็นความรับผิดชอบของหัวหน้าโครงการวิจัยแต่เพียงผู้เดียว



รหัสโครงการ SUT7-708-54-12-56

รายงานการวิจัย

ชุดโครงการวิจัย

การพัฒนาแหล่งเกลือหินสำหรับกักเก็บของเสียจากภาคอุตสาหกรรม
(Industrial Wastes Storage in Rock Salt)

โครงการวิจัยย่อย

การทดสอบประสิทธิภาพการอุดของส่วนผสมเกล็ดเกลือ
กับเบนโทไนต์ในรอยแตกของเกลือหิน
(Sealing Performance of Cement-Bentonite
Mixtures in Salt Fractures)

คณะผู้วิจัย

ผู้อำนวยการชุดโครงการวิจัย

รองศาสตราจารย์ ดร.กิตติเทพ เฟื่องขจร
สาขาวิชาเทคโนโลยีธรณี
สำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์

หัวหน้าโครงการวิจัยย่อย

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.สุขเกษม กังวานตระกูล
สาขาวิชาวิศวกรรมเซรามิก
สำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์

ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจากมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ปีงบประมาณ พ.ศ. 2554
ผลงานวิจัยเป็นความรับผิดชอบของหัวหน้าโครงการวิจัยแต่เพียงผู้เดียว

มิถุนายน 2554

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ประสบความสำเร็จลุล่วงด้วยดีโดยได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจากมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ปีงบประมาณ 2554 ผู้วิจัยขอขอบคุณ ผู้ช่วยวิจัย และขอขอบคุณเจ้าหน้าที่ประจำศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ที่ให้ความช่วยเหลือตลอดจนอำนวยความสะดวกในการใช้เครื่องมือต่างๆจนผู้วิจัยสามารถดำเนินการวิจัยจนสำเร็จลุล่วงได้ด้วยดี

(ผศ.ดร.สุขเกษม กังวานตระกูล)

ผู้วิจัย



บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ได้เน้นการปรับปรุงสมบัติทางด้านเคมีของกระเบื้องเซรามิกโดยใช้วัสดุเคลือบที่มีส่วนผสมของ CaO , ZrO_2 และ SiO_2 หรือเรียกว่า เคลือบ CZS เนื่องจากมีความทนต่อการกัดกร่อนทางเคมีสูง และมีความแข็งแรงเชิงกลสูง ในการทดลองจะใช้ส่วนผสมของสารเคลือบกระเบื้องที่ประกอบด้วย SiO_2 ปริมาณร้อยละ 53 โดยน้ำหนัก CaO ปริมาณร้อยละ 31-35 โดยน้ำหนัก และ ZrO_2 ปริมาณร้อยละ 12-16 โดยน้ำหนัก เป็นวัตถุดิบตั้งต้น แล้วทำการหลอมส่วนผสมทั้งหมดที่อุณหภูมิ 1500°C โดยใช้เตาหลอม Platinum Crucible จากนั้นทำให้เย็นตัวอย่างรวดเร็วด้วยการเทน้ำแก้วลงในน้ำ (Quenching) เพื่อให้ได้ฟريت (Frits) และบดให้ได้อนุภาคที่ละเอียดสำหรับนำไปเคลือบบนผิวของกระเบื้อง แล้วนำผงฟريتที่ได้ไปวิเคราะห์หาวัฏภาคด้วยเครื่อง XRD ตรวจสอบการเกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่างๆ ด้วยเครื่อง DTA และตรวจสอบโครงสร้างของผิวเคลือบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)

ผลการทดลองพบว่าเมื่อเติม CaO ลงในเนื้อเคลือบที่มีองค์ประกอบของ SiO_2 เป็นหลักจะสามารถทนต่อการกัดกร่อนจากกรดได้ แต่อย่างไรก็ตามหากมีการเติม ZrO_2 ในปริมาณที่ไม่เกินร้อยละ 14 โดยน้ำหนัก จะสามารถทำให้ต้านทานการกร่อนจากกรดเพิ่ม เนื่องจาก CaO , ZrO_2 และ SiO_2 จะทำให้เกิดสารประกอบใหม่ในเคลือบ ได้แก่ Wollastonite (CaSiO_3) และ Calcium zirconium silicate ($\text{Ca}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_9$, $\text{Ca}_3\text{ZrSi}_2\text{O}_9$, $\text{CaZrSi}_2\text{O}_9$ และ $\text{Ca}_{1.2}\text{Si}_{4.3}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_8$) ในระบบ $\text{CaO-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ system แต่ถ้ามีปริมาณ CaO มากเกินไป จะทำให้เคลือบจะเดือดเป็นฟองได้ง่ายทำให้เกิดรูพรุน เมื่อทำการทดสอบความต้านทานต่อการกัดกร่อนจากกรดพบว่าส่วนผสมของเคลือบที่มี ZrO_2 ในปริมาณ 13 ร้อยละโดยน้ำหนัก จะมีความต้านทานต่อการกัดกร่อนจากกรดได้ดีที่สุด เนื่องจากปริมาณของเฟส Wollastonite เกิดขึ้นจำนวนมาก และมีค่าน้ำหนักที่หายไปหลังทดสอบการทนกรดน้อยที่สุด คือมีค่าเพียง 0.20 ร้อยละโดยน้ำหนัก ซึ่งเหมาะสมสำหรับทำกระเบื้องเซรามิกชนิดทนกรดเพื่อปกป้องโครงสร้างทางวิศวกรรมในชั้นเคลือบ

Abstract

In this research has been focused on the improvement of chemical properties of the ceramic tile by using the mixture of CaO, ZrO₂ and SiO₂ as CZS glaze material due to their possess high corrosion resistance and high strength. The glaze compositions were contained 53 wt% SiO₂ wt%, 31-35 wt% of CaO and 12-16% of ZrO₂. Then the mixtures were melted at 1500°C by using platinum crucible and quenched in the water to obtain frit and ground as glaze powder materials. The various compositions of frit powder were analyzed phase composition by XRD, chemical reaction by DTA and the surface morphology of the as-received tile was observed by using a scanning electron microscope (SEM).

The results showed that the addition of CaO in the SiO₂ composition it could be enhance the corrosion resistant. However, with the addition of 12-14 wt% ZrO₂ in to the CaO-SiO₂ glaze mixture, the corrosion resistant was increased in comparison with ordinary CaO-SiO₂ glaze. This is because CaO, ZrO₂ and SiO₂ compound could be generate the new phase such as Wollastonite (CaSiO₃) and Calcium zirconium silicate (Ca₂ZrSi₁₂, Ca₃ZrSi₂O₉, CaZrSi₂O₉ and Ca_{1.2}Si_{4.3}Zr_{0.2}O₈) in the system CaO-ZrO₂-SiO₂ system. Nevertheless, the excess amount of CaO was produced many pore in the glaze matrix. As the result from the corrosion test, with highest corrosion resistant and lowest weight loss of 0.20% was obtained from the mixture with 13wt% ZrO₂ consists the large amount of Wollastonite phase which is suitable for acid-resistant ceramic tiles to protect engineering structures in rock salt.

สารบัญ

	หน้า
กิตติกรรมประกาศ	ก
บทคัดย่อ (ภาษาไทย)	ข
บทคัดย่อ (ภาษาอังกฤษ)	ค
สารบัญ	ง
สารบัญตาราง	จ
สารบัญรูป	ฉ
บทที่ 1 บทนำ	1
บทที่ 2 ปรัชศน์วรรณกรรมผลงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	2
บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย	7
บทที่ 4 ผลการทดลอง และวิเคราะห์ผลการทดลอง	14
บทที่ 5 สรุปผลการทดลอง	29
เอกสารอ้างอิง	30



สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 2.1 แสดงส่วนผสมเคลือบทนกรด	3
ตารางที่ 2.2 แสดงผลการทดสอบการทนกรด	4
ตารางที่ 3.1 อัตราส่วนผสมของสารตั้งต้นสำหรับเคลือบผิวกระเบื้องเซรามิก	8
ตารางที่ 3.2 แสดงส่วนผสมของน้ำเคลือบสำหรับนำไปเคลือบผิวกระเบื้อง	9
ตารางที่ 4.1 แสดงอุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยาจากการวิเคราะห์ด้วย Differential thermal analysis (DTA)	17
ตารางที่ 4.2 น้ำหนักที่หายไปก่อนทำการทดสอบ และหลังทำการทดสอบ	27



สารบัญรูป

หน้า

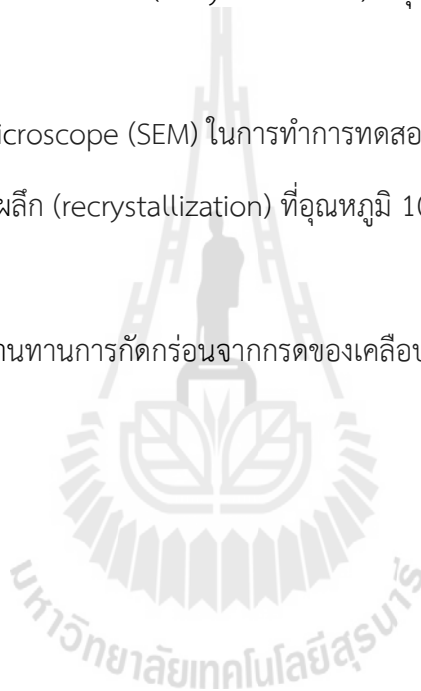
รูปที่ 2.1 แสดงเคลือบที่มีองค์ประกอบของ CaO, ZrO ₂ และ SiO ₂ ในระบบ CaO–ZrO ₂ –SiO ₂ ซึ่งปริมาณของสาร จะมีผลต่อการเกิดสารประกอบเคลือบชนิดต่าง ๆ	2
รูปที่ 2.2 แสดงการรวมตัวของวัฏภาคต่างๆ ที่เกิดขึ้นบริเวณขอบเกรนในระบบ CaO–ZrO ₂ –SiO ₂	3
รูปที่ 2.3 ความหนาแน่นของเคลือบในระบบ CaO–ZrO ₂ –SiO ₂	4
รูปที่ 2.4 ปริมาณรูพรุนของเคลือบในระบบ CaO–ZrO ₂ –SiO ₂	4
รูปที่ 3.1 แผนภาพแสดงการเตรียมชิ้นงานกระเบื้องสำหรับเคลือบผิว	7
รูปที่ 3.2 ชิ้นงานกระเบื้องดิบที่ผ่านการอัดขึ้นรูปแล้ว	8
รูปที่ 3.3 แผนผังแสดงขั้นตอนและวิธีการเตรียมสารสำหรับเคลือบกระเบื้อง	9
รูปที่ 3.4 แผนผังแสดงขั้นตอน และวิธีการเตรียมกระเบื้องเคลือบ	10
รูปที่ 3.5 ชิ้นงานที่ผ่านการเผาดิบและชิ้นงานกระเบื้องสูตร Z13 และ Z14 หลังทำการเผาเคลือบแล้ว	11
รูปที่ 3.6 การทดสอบความต้านทานการกัดกร่อนของเคลือบ	12
รูปที่ 3.7 แผนภาพแสดงช่วงอุณหภูมิในการเผากระเบื้องเคลือบ	
รูปที่ 4.1 การวิเคราะห์ด้วยเครื่อง Differential thermal analysis (DTA) สูตรที่ Z12	14
รูปที่ 4.2 การวิเคราะห์ด้วยเครื่อง Differential thermal analysis (DTA) สูตรที่ Z13	15
รูปที่ 4.3 การวิเคราะห์ด้วยเครื่อง Differential thermal analysis (DTA) สูตรที่ Z14	15
รูปที่ 4.4 การวิเคราะห์ด้วยเครื่อง Differential thermal analysis (DTA) สูตรที่ Z15	16
รูปที่ 4.5 การวิเคราะห์ด้วยเครื่อง Differential thermal analysis (DTA) สูตรที่ Z16	17

สารบัญรูป (ต่อ)

	หน้า
รูปที่ 4.6 ผลการวิเคราะห์เคลือบด้วยเครื่อง X-Ray Diffraction (XRD) ของสูตร Z16 = a , สูตร Z15 = b , สูตร Z14 = c ,สูตร Z13 = d , สูตร Z12 = e สูตร Z12(ยังไม่ได้เผา) = f, Body = g	18
รูปที่ 4.7 ภาพของชิ้นงานกระเบื้องสูตรต่างๆที่ผ่านการเผาเคลือบแล้ว	19
รูปที่ 4.8 การวิเคราะห์ด้วยเครื่อง Scanning Electron Microscope (SEM)	20
รูปที่ 4.9 Scanning electron microscope (SEM) ก่อนทดสอบความต้านทานการ กัดกร่อนของเคลือบสูตร Z13 ที่ไม่ได้ทำการตกผลึก (recrystallization) ที่อุณหภูมิ 1050°C	21
รูปที่ 4.10 Scanning electron microscope (SEM)หลังทดสอบความต้านทานการกัดกร่อน ของเคลือบสูตร Z13 ที่ไม่ได้ทำการตกผลึก(recrystallization) ที่อุณหภูมิ 1050°C	21
รูปที่ 4.11 Scanning electron microscope (SEM)ก่อนทดสอบความต้านทานการกัดกร่อนของ เคลือบสูตร Z14 ที่ไม่ได้ทำการตกผลึก (recrystallization) ที่อุณหภูมิ 1050°C	22
รูปที่ 4.12 Scanning electron microscope (SEM) หลังทดสอบความต้านทานการกัดกร่อน ของเคลือบสูตร Z14 ที่ไม่ได้ทำการตกผลึก (recrystallization) ที่อุณหภูมิ 1050°C	23
รูปที่ 4.13 Scanning Electron Microscope (SEM) โดยการทำการทดสอบความต้านทานการกัด กร่อนของสูตร Z12 ที่ทำการตกผลึก (recrystallization) ที่อุณหภูมิ 1050°C เป็นเวลา 30 นาที	23

สารบัญรูป (ต่อ)

	หน้า
รูปที่ 4.14 SEM ของผิวเคลือบกระเบื้องที่ทำการเคลือบด้วยเคลือบสูตร Z13 (a) และ Z14 (b) ที่ทำการตกผลึกที่อุณหภูมิ 1050°C เป็นเวลา 30 นาที ก่อนทำการทดสอบความต้านทานการกัดกร่อน	24
รูปที่ 4.15 Scanning Electron Microscope (SEM) ในการทำการทดสอบความต้านทานการกัดกร่อนของสูตร Z13 ที่ทำการตกผลึก (recrystallization) ที่อุณหภูมิ 1050°C เป็นเวลา 30 นาที	25
รูปที่ 4.16 Scanning Electron Microscope (SEM) ในการทำการทดสอบความต้านทานการกัดกร่อนของสูตร Z14 ที่ทำการตกผลึก (recrystallization) ที่อุณหภูมิ 1050°C เป็นเวลา 30 นาที	26
รูปที่ 4.17 แสดงผลทดสอบความต้านทานการกัดกร่อนจากกรดของเคลือบสูตรต่างๆ	27



บทที่ 1

บทนำ

ความสำคัญและความเป็นมาของปัญหาที่ทำการวิจัย

ในสภาวะการกักเก็บของเสียจากภาคอุตสาหกรรมด้วยโพรงเกลือในชั้นเกลือหิน โครงสร้างทางวิศวกรรมต่างๆที่รองรับ เช่น ซีเมนต์ คอนกรีต หรือถังที่ใช้สำหรับเก็บกากของเสียที่เป็นเหล็กหนา จะต้องสัมผัสกับความเป็นกรดของชั้นเกลือหิน ซึ่งจะทำให้เกิดการผุกร่อนส่งผลให้วัสดุมีความแข็งแรง หรือมีเสถียรภาพลดลง โดยเฉพาะอย่างยิ่งโครงสร้างทางวิศวกรรม ซึ่งต้องอยู่กับสภาพความเป็นกรดต่างเป็นเวลานาน การสรรหาวัสดุที่มีความสามารถทนทานต่อการกัดกร่อนของกรดจึงเป็นอีกทางเลือกหนึ่งในการรักษาความคงทนแข็งแรงของโครงสร้างทางวิศวกรรม ซึ่งในงานวิจัยนี้จะศึกษาวัสดุทนกรดประเภทเซรามิก

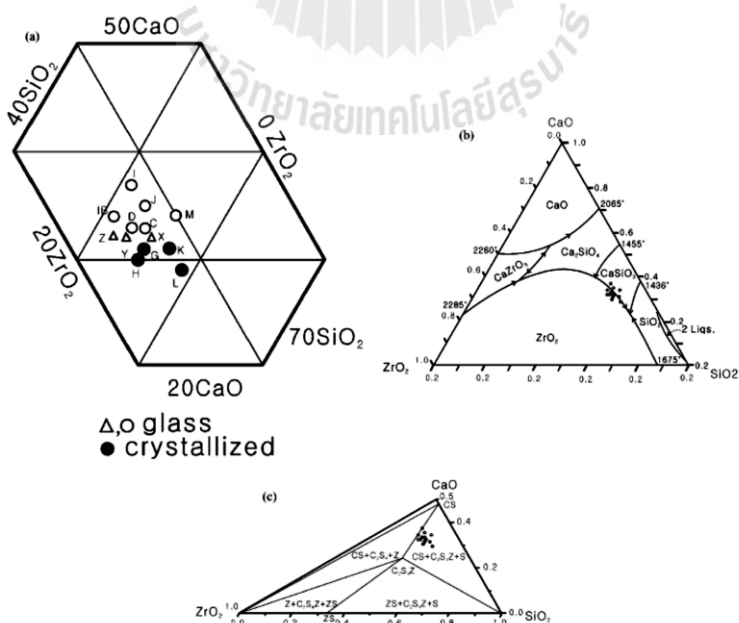
เซรามิก เป็นวัสดุที่นิยมใช้อย่างแพร่หลายในอุตสาหกรรมต่าง ๆ เนื่องจากมีความแข็ง(Hardness) และความแข็งแรงสูง(High Strength) สามารถทนต่อการขีดสีได้ดี(Wear resistance) มีค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนต่ำ(Low thermal expansion) ทำให้ทนต่อการแตกหักอันเนื่องมาจากการเปลี่ยนอุณหภูมิโดยฉับพลันได้ดี(Thermal shock resistance) ทนสภาวะกรดต่างได้ดี(Cheical resistance) สามารถนำไปขึ้นรูปเป็นผลิตภัณฑ์ที่มีประโยชน์ได้หลายชนิด เช่น ใช้ทำวัสดุทนไฟในเตาเผาและเตาหลอม วัสดุขัดถู ลูกบิด และผนังกรูหม้ออบสำหรับอุตสาหกรรมเซรามิก ใช้ทำส่วนประกอบของเกราะกันกระสุนสำหรับอุตสาหกรรมทหาร ใช้ทำถ้วยเผาสาร (Crucible) สำหรับอุตสาหกรรมอัญมณี ใช้ทำหัวพ่นทรายสำหรับงานตกแต่งผิวโลหะ ใช้ทำแผ่นรองวงจรไฟฟ้ารวม (IC) สำหรับอุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์ ใช้ทำหัวเทียน ชิ้นส่วนรถยนต์ ใช้ทำฝาครอบหลอดไฟโซเดียมที่ให้ความสว่างสูง และยังใช้เป็นชิ้นส่วนของอวัยวะทดแทน เช่น ข้อต่อกระดูกเทียม เป็นต้น สำหรับการใช้งานเซรามิกในด้านความคงทนต่อการกัดกร่อนของกรดนั้น จำเป็นอย่างยิ่งที่จะต้องมีการปรับปรุงสมบัติทางด้านเคมีด้วยการเคลือบผิวหน้าของกระเบื้องโดยใช้เคลือบที่มีสมบัติทนต่อการกัดกร่อนจากกรดลงบนผิวของกระเบื้องเซรามิกอีกทีหนึ่งซึ่งเคลือบดังกล่าวต้องมีสมบัติทั้งทางด้านเชิงกลและเคมีที่แตกต่างไปจากกระเบื้องเซรามิกเคลือบที่มีใช้กันอยู่ทั่วไปในปัจจุบันในรูปแบบของกระเบื้องปูพื้น บุผนัง บ้านหรืออาคารต่าง ๆ ดังนั้น เพื่อให้กระเบื้องเซรามิกดังกล่าวมีความคงทนต่อการใช้งานในสภาวะที่เป็นกรด ในงานวิจัยนี้ได้เน้นการปรับปรุงสมบัติทางด้านเคมีของกระเบื้องเซรามิกโดยใช้วัสดุเคลือบที่มีส่วนผสมของ CaO , ZrO_2 และ SiO_2 หรือเรียกว่า เคลือบ CZS เนื่องจากมีความทนต่อการกัดกร่อนทางเคมีสูง และมีความแข็งแรงเชิงกลสูง[K.J. Hong และคณะ, (2003)]

บทที่ 2

ทฤษฎี และงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

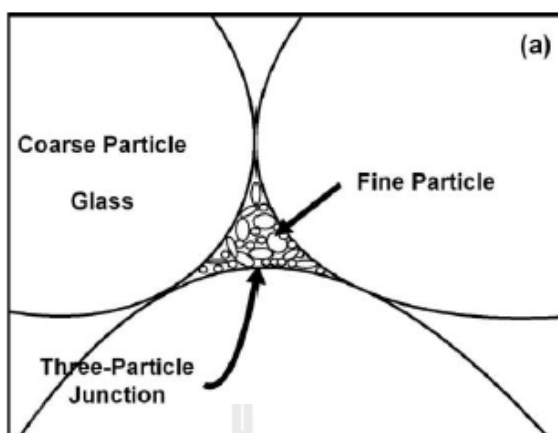
ปริทัศน์วรรณกรรมผลงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

การใช้งานเซรามิกในด้านความคงทนต่อการกัดกร่อนของกรดนั้น จำเป็นอย่างยิ่งที่จะต้องมีการปรับปรุงสมบัติทางด้านเคมี โดยการเคลือบสารที่มีสมบัติทนต่อการกัดกร่อนจากกรดลงบนผิวของกระเบื้องเซรามิกอีกทีหนึ่ง ซึ่งสารเคลือบดังกล่าวต้องมีสมบัติทั้งทางด้านเชิงกลและเคมีที่แตกต่างจากกระเบื้องเซรามิกเคลือบที่มีใช้กันอยู่ทั่วไปในปัจจุบันในรูปแบบของกระเบื้องปูพื้น-ปูผนัง บ้านหรืออาคารต่างๆ ดังนั้น เพื่อให้กระเบื้องเซรามิกดังกล่าวมีความคงทนต่อการใช้งานในสภาพที่เป็นกรด ในงานวิจัยนี้ได้เน้นงานวิจัยปรับปรุงสมบัติทางด้านเคมีของกระเบื้องเซรามิกโดยใช้วัสดุเคลือบที่มีส่วนผสมของ CaO , ZrO_2 และ SiO_2 หรือเรียกว่า เคลือบ CZS เนื่องจากมีความทนต่อการกัดกร่อนทางเคมีสูง และมีความแข็งแรงเชิงกลสูง [K.J. Hong และคณะ, (2003)] จากการศึกษาข้อมูลพบว่า การเติม CaO ลงในเนื้อเคลือบที่มีองค์ประกอบของ SiO_2 เป็นหลักจะสามารถต้านทานการกัดกร่อนจากกรดได้ แต่อย่างไรก็ตามหากมีการเติม ZrO_2 ในปริมาณที่ไม่เกินร้อยละ 14 โดยน้ำหนัก [V. Cannillo และคณะ, (2009)] ก็จะสามารถทำให้ความต้านทานการกัดกร่อนจากกรดเพิ่ม เนื่องจาก CaO , ZrO_2 ลง SiO_2 จะทำให้เกิดสารประกอบใหม่ในเคลือบ ได้แก่ Wollastonite (CaSiO_3) และ Calcium zirconium silicate ($\text{Ca}_2\text{ZrSi}_4\text{O}_{12}$, $\text{Ca}_3\text{ZrSi}_2\text{O}_9$, $\text{CaZrSi}_2\text{O}_9$ และ $\text{Ca}_{1.2}\text{Si}_{4.3}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_8$) ในระบบ $\text{CaO-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ system [K.J. Hong และคณะ, (2003)] ดัง Phase diagram ในรูปที่ 2.1



รูปที่ 2.1 แสดงเคลือบที่มีองค์ประกอบของ CaO , ZrO_2 และ SiO_2 ในระบบ $\text{CaO-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ ซึ่งปริมาณของสาร จะมีผลต่อการเกิดสารประกอบเคลือบชนิดต่าง ๆ [K.J. Hong และคณะ, (2003)]

ซึ่งวัฏภาคต่างๆ ที่เกิดขึ้นได้แก่ $\text{Ca}_3\text{ZrSi}_2\text{O}_9$, $\text{CaZrSi}_2\text{O}_9$ และ $\text{Ca}_{1.2}\text{Si}_{4.3}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_8$ ในระบบ $\text{CaO-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ จะไปรวมตัวกันอยู่ที่บริเวณขอบเกรนดังรูปที่ 2.2



รูปที่ 2.2 แสดงการรวมตัวของวัฏภาคต่างๆ ที่เกิดขึ้นบริเวณขอบเกรนในระบบ $\text{CaO-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ [K.J. Hong และคณะ, (2003)]

K.J. Hong และคณะ ได้ทำการศึกษาสมบัติของสารเคลือบในระบบ $\text{CaO-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ system พบว่า การเติม CaO และ ZrO_2 ลงในเนื้อเคลือบที่มีองค์ประกอบของ SiO_2 เป็นหลัก ในปริมาณต่างๆ ดังตารางที่ 2.1 พบว่าจะสามารถต้านทานการกัดกร่อนจากกรดได้ เนื่องจาก CaO , ZrO_2 ลง SiO_2 จะทำให้เกิดสารประกอบใหม่ในเคลือบ ได้แก่ Wollastonite (CaSiO_3) and Calcium zirconium silicate ($\text{Ca}_2\text{ZrSi}_4\text{O}_{12}$, $\text{Ca}_3\text{ZrSi}_2\text{O}_9$, $\text{CaZrSi}_2\text{O}_9$ และ $\text{Ca}_{1.2}\text{Si}_{4.3}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_8$)

ตารางที่ 2.1 แสดงส่วนผสมเคลือบทนกรด [K.J. Hong และคณะ, (2003)]

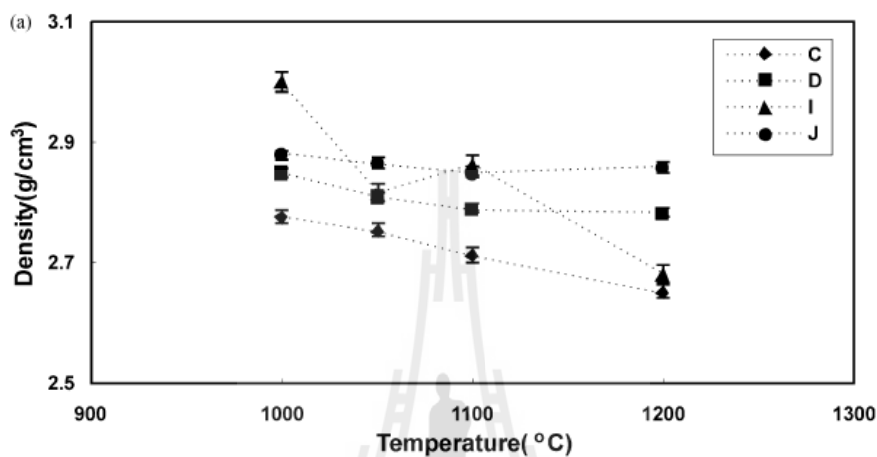
Samples	SiO_2	CaO	ZrO_2
C	54	33	13
D	53	33	14
G	55	31	14
H	55	30	15
I	51	37	12
J	53	35	12
K	57	31	12
L	59	29	12
M	56	34	10
IB	51	34	15

จากผลการทดลองพบว่าตัวอย่างสารเคลือบสูตร D ที่มีปริมาณ SiO_2 ปริมาณร้อยละ 53 โดยน้ำหนัก CaO ปริมาณร้อยละ 33 โดยน้ำหนัก และ ZrO_2 ปริมาณร้อยละ 14 โดยน้ำหนัก มีความต้านทานการกัดกร่อนจากกรดได้ดีที่สุด ดังแสดงในตารางที่ 2.2

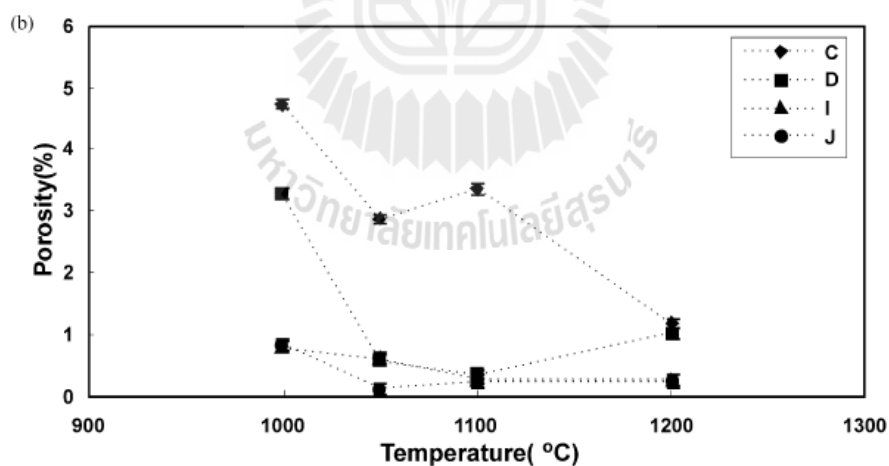
ตารางที่ 2.2 แสดงผลการทดสอบการทนกรด [K.J. Hong และคณะ, (2003)]

Properties	C	D	I	J
Erosion test, wear rate ($\times 10^{-4}$ g/cm ²)	9	2	4	3
Chemical durability, weight loss ($\times 10^{-1}$ g/cm ³)	0.4	1.6	1.2	10

และสูตร D มีความหนาแน่นสูงสุด และมีปริมาณรูพรุนต่ำสุดดังรูปที่ 2.3 และรูปที่ 2.4



รูปที่ 2.3 ความหนาแน่นของเคลือบในระบบ CaO-ZrO₂-SiO₂ [K.J. Hong และคณะ, (2003)]



รูปที่ 2.4 ปริมาณรูพรุนของเคลือบในระบบ CaO-ZrO₂-SiO₂ [K.J. Hong และคณะ, (2003)]

จากข้อมูลที่ศึกษาจาก Phase Diagram K.J. Hong และคณะ ได้ทำการศึกษาสมบัติของสารเคลือบในระบบ $\text{CaO-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ system พบว่าการเติม CaO และ ZrO_2 ลงในเนื้อเคลือบที่มีองค์ประกอบของ SiO_2 เป็นหลักในปริมาณต่าง ๆ พบว่าจะสามารถต้านทานการกัดกร่อนจากกรดได้ เนื่องจากการเติม CaO , ZrO_2 ลงในเนื้อเคลือบที่มีองค์ประกอบของ SiO_2 จะทำให้เกิดสารประกอบในเคลือบได้แก่ Wollastonite (CaSiO_3) และ Calcium zirconium silicate ($\text{Ca}_2\text{ZrSi}_4\text{O}_{12}$) ซึ่ง Wollastonite เป็นแร่ที่เกิดขึ้นตามธรรมชาติ Wollastonite จากธรรมชาติมีราคาที่สูงเนื่องจากไม่ได้เป็นแร่ที่มีปริมาณมาก การสังเคราะห์ Wollastonite จากวัตถุดิบตั้งต้นที่มีราคาถูกจึงเป็นอีกทางเลือกหนึ่งที่จะได้ Wollastonite ที่มีลักษณะผลึกแบบรูปเข็มที่ทำให้มีคุณสมบัติที่ดีในด้านความแข็งแรงและทำให้เกิดความทนทานต่อการขีดขูดและขัดสีได้เป็นอย่างดี วัตถุดิบตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์ Wollastonite นั้นได้แก่วัตถุดิบที่มี CaO และ SiO_2

คุณสมบัติของสารเคมีที่ใช้เป็นส่วนผสมเคลือบ

1. แคลเซียมออกไซด์ (calcium oxide , CaO)

สูตรทางเคมีคือ CaO ลักษณะโดยทั่วไปเป็นผงสีขาว มีฤทธิ์เป็นด่าง ทนการกัดกร่อนได้โดยปกติแล้วจะผลิตแคลเซียมออกไซด์, CaO จากการเผาวัสดุใดๆ ที่มีส่วนผสมของหินปูน (แคลเซียมคาร์บอเนต, CaCO_3) เป็นองค์ประกอบ ณ อุณหภูมิมากกว่า 825 องศาเซลเซียส เรียกกระบวนการเผาใหม่นี้ว่า calcination และจะมีการปลดปล่อยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) ออกมา ปูนขาวนี้ สามารถทำปฏิกิริยากับ CO_2 ที่อยู่ในอากาศโดยอาศัยระยะเวลาที่นานพอ กลับกลายเป็น CaCO_3 ได้ ดังนั้นการเก็บรักษาต้องระวังไม่ให้อากาศสามารถผ่านเข้าไปในภาชนะที่ใช้จัดเก็บได้

2. เซอร์โคเนีย (Zirconia , ZrO_2)

เตรียมได้จากแร่เซอร์โคเนียม (ZrSiO_4) เซอร์โคเนีย เป็นวัตถุดิบทนไฟสูง และมีค่าความแข็งสูงกว่าซิลิกา จึงบดให้ละเอียดได้ยาก และทนต่อ Thermal Shock วัตถุดิบเซอร์โคเนีย ถูกนำมาใช้ในการเตรียม น้ำเคลือบสีขาวทึบ ใช้ทำอุปกรณ์ทนไฟในเตาเผา และนำมาใช้พ่นแผ่นรองเตาเผา เมื่อนำมาบดละเอียด โดยผสมกับดินขาวในปริมาณ 10% เซอร์โคเนียมีจุดหลอมเหลวสูงถึง 2550°C รูปผลึกเป็นแท่งสี่เหลี่ยมผืนผ้า มียอดปริมิตด้านบนและล่าง ประโยชน์ของเซอร์โคเนีย ใช้พ่นบุผนังเตาหลอมอะลูมิเนียม และทำแม่พิมพ์หล่ออะลูมิเนียม เนื่องจากเซอร์โคเนีย วัตถุที่ไม่เปียกอะลูมิเนียม ใช้ทำเซอร์คอนพอร์ซเลน โดยใช้เซอร์โคเนียในปริมาณ 60-70% เนื้อดินหลังการเผามีความแข็งแรงสูง และมีน้ำหนักมาก เนื่องจาก เซอร์โคเนียมีค่าความถ่วงจำเพาะสูง สามารถทนต่อการกัดกร่อน ของสารเคมีได้ดี ใช้ทำอุปกรณ์ในห้องปฏิบัติการเคมี ผลึกของเซอร์โคเนีย เป็นอัญมณีมีค่าชนิด ซึ่งเรียกชื่อไทยว่า เพทาย

3. ซิลิกา (Silica, SiO_2)

ทรายซิลิกาสำหรับอุตสาหกรรมแก้วต้องมีคุณสมบัติตามที่ระบุไว้อย่างเคร่งครัด สิ่งปลอมปนเล็กน้อย ๆ เช่น เหล็ก แมงกานีส สังกะสี โครเมียม แคลเซียม หรืออลูมิเนียม อาจมีผลต่อสี และลักษณะทางกายภาพของผลิตภัณฑ์แก้ว ส่วนทราย สำหรับหล่อประกอบด้วยคุณสมบัติหลายประการ เช่น ทนทานต่อความร้อน จากการหลอมละลายของโลหะ รักษารูปทรงของเบ้าพิมพ์ เมื่อเกิดความชื้น อากาศแทรกผ่านได้แข็งแรงเพียงพอที่จะรองรับน้ำหนักของโลหะ และมีพื้นผิวเรียบ เหมาะสำหรับการเป็นเบ้าหล่อ ส่วนทรายขัดสำหรับพ่น บด และขัดถูจะมีขนาดเม็ด เท่ากันเกือบทั้งหมด ทั้งนี้ต้องประกอบด้วยเหลี่ยมมุมที่ค่อนข้างแหลมสำหรับทราย ซึ่งใช้เป็นสารฟิลเลอร์ในสี พลาสติก ยาง และเซรามิก มักอยู่ในรูปของทรายบด หรือผงซิลิกา

ซิลิกา มักใช้ในการผลิตแก้ว นอกจากนี้ยังสามารถเชื่อมทรายซิลิกาเข้ากับ เรซินสังเคราะห์ เพื่อใช้เป็นแม่พิมพ์สำหรับการหล่อโลหะได้อีกด้วย แร่ควอตไซต์ ยังใช้ในอุตสาหกรรมการถลุงโลหะ อีกทั้งเป็นวัตถุดิบสำหรับการผลิต เฟอร์โรซิลิคอน และที่สำคัญ ซิลิกาเป็นวัตถุดิบในการผลิตเซรามิก แก้ว และสาร ซิลิคอนต่าง ๆ เช่น ซิลิโคน และโลหะซิลิคอนในอุปกรณ์กึ่งตัวนำ

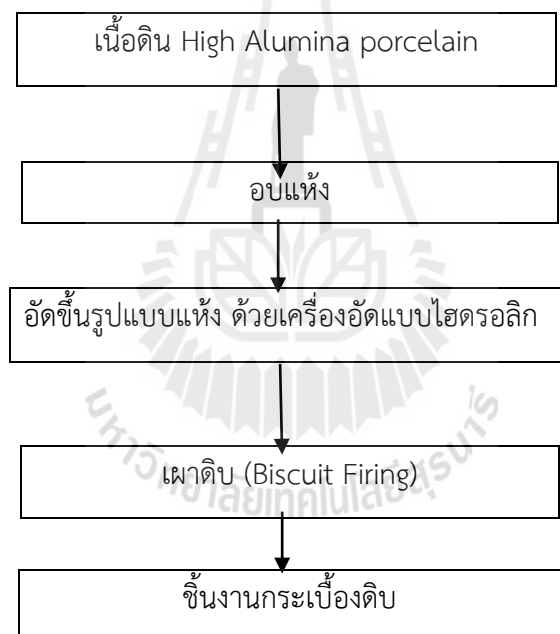


บทที่ 3

วิธีดำเนินการวิจัย

การเตรียมชิ้นงานกระเบื้องสำหรับเคลือบผิว

ส่วนผสมของตัวอย่างชิ้นงานกระเบื้องจะใช้เนื้อดิน High Alumina porcelain ดังแสดงในตารางที่ 3.1 แล้วทำการบดผสมแบบเปียกในหม้อบด Ball mill เป็นเวลา 24 ชั่วโมง หลังจากนั้นนำของผสมที่ได้ไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 100°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง แล้วนำผงแห้งไปอัดขึ้นรูปแบบแห้ง ด้วยเครื่องอัดแบบไฮดรอลิก ใช้แรงดันอัด 5 ตัน จะได้ขนาดชิ้นงาน 5×5 ซม. ความหนา 0.5 ซม. แล้วทำการเผาโดยใช้อุณหภูมิในการเผาที่ 1000°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ก่อนนำไปเคลือบผิวด้วยสารเคลือบต่อไป ขั้นตอนและวิธีการโดยสรุปตามแผนภาพ รูปที่ 3.1



รูปที่ 3.1 แผนภาพแสดงการเตรียมชิ้นงานกระเบื้องสำหรับเคลือบผิว



รูปที่ 3.2 ชิ้นงานกระเบื้องดิบที่ผ่านการอัดขึ้นรูปแล้ว

การเตรียมสารเคลือบสำหรับเคลือบผิวกระเบื้อง

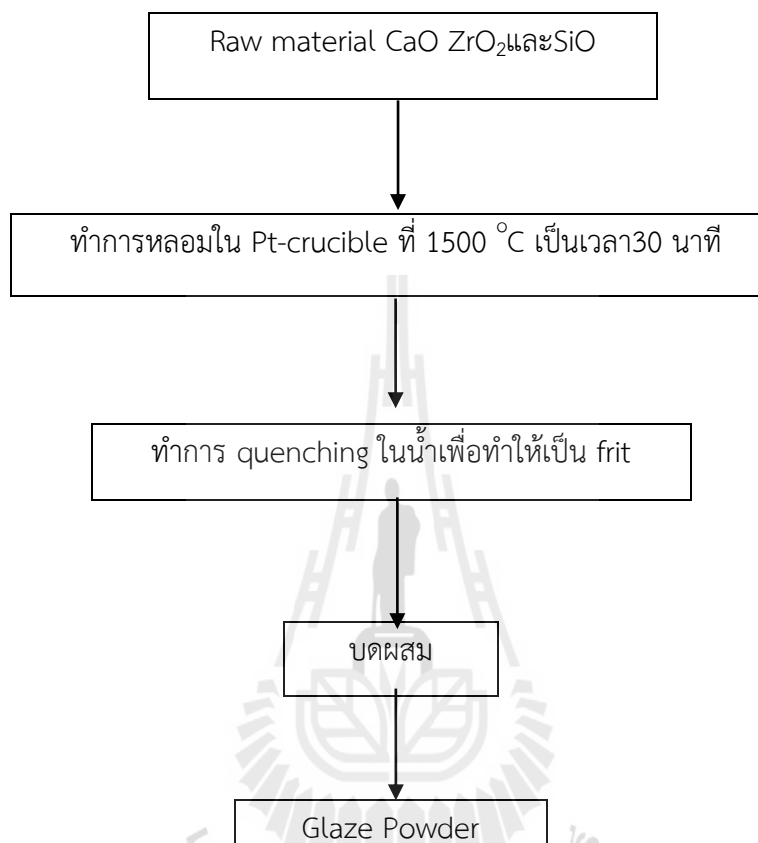
ส่วนผสมของสารเคลือบกระเบื้องประกอบด้วย SiO_2 ปริมาณร้อยละ 53 โดยน้ำหนัก CaO ปริมาณร้อยละ 31-35 โดยน้ำหนัก และ ZrO_2 ปริมาณร้อยละ 12-16 โดยน้ำหนัก เป็นวัตถุดิบตั้งต้น ดังแสดงในตารางที่ 3.1 แล้วทำการหลอมส่วนผสมทั้งหมดที่อุณหภูมิ 1500°C โดยใช้เตาหลอม Platinum Crucible จากนั้นทำให้เย็นตัวอย่างรวดเร็วด้วยการเทน้ำแก้วลงในน้ำ (Quenching) เพื่อให้ได้ฟริต (Frits) และบดให้ได้อนุภาคที่ละเอียดสำหรับนำไปเคลือบบนผิวกระเบื้อง แล้วนำผงฟริตที่ได้ไปวิเคราะห์หาวิฤภาคด้วยเครื่อง XRD และตรวจสอบการเกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่างๆ ด้วยเครื่อง DTA

ตารางที่ 3.1 อัตราส่วนผสมของสารตั้งต้นสำหรับเคลือบผิวกระเบื้องเซรามิก

ชื่อตัวอย่าง	SiO_2	CaO	ZrO_2
Z12	53	35	12
Z13	53	34	13
Z14	53	33	14
Z15	53	32	15
Z16	53	31	16

การเคลือบผิวกระเบื้อง

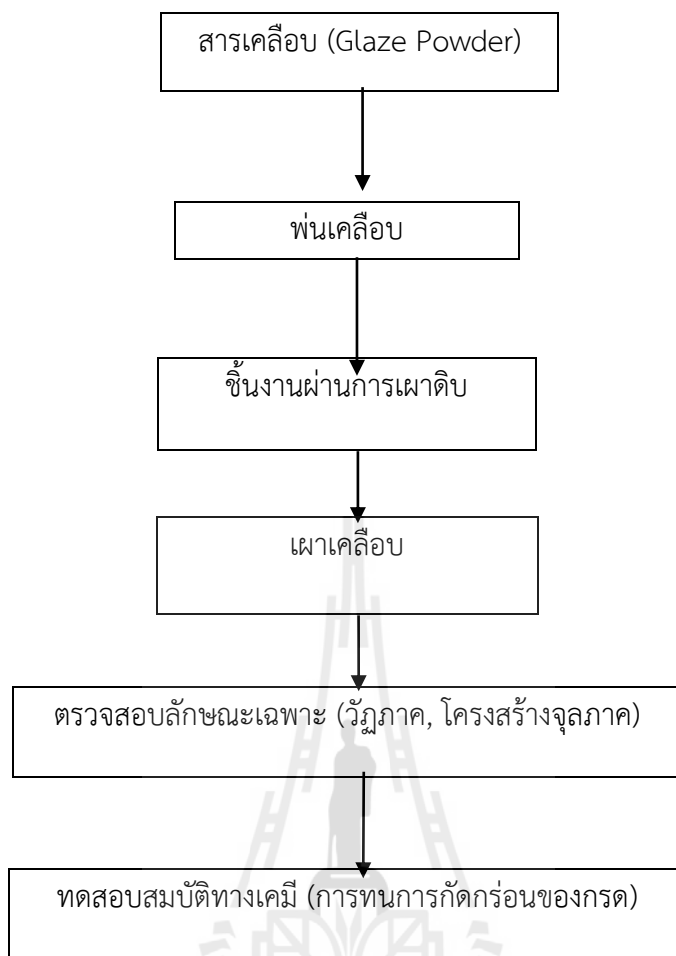
นำสารเคลือบหรือฟริตที่ได้มาผสมกับ Binder ได้แก่ CMC, Sodium Carboxymethyl Cellulose และน้ำกลั่น ดังส่วนผสมในตารางที่ 3.2 แล้วนำน้ำเคลือบที่ได้ไปเคลือบที่ผิวของกระเบื้องด้วยการพ่น แล้วนำไปเผาเคลือบตามแผนภาพการเผา หลังจากนั้นนำชิ้นงานไปตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคของผิวเคลือบและทดสอบการทนต่อการกัดกร่อนของกรด



รูปที่ 3.3 แผนผังแสดงขั้นตอนและวิธีการเตรียมสารสำหรับเคลือบกระเบื้อง

ตารางที่ 3.2 แสดงส่วนผสมของน้ำเคลือบสำหรับนำไปเคลือบผิวกระเบื้อง

วัตถุดิบ	Frit powder	CMC*	น้ำกลั่น
ปริมาณ	20 vol%	0.005 vol%	79.995 vol%



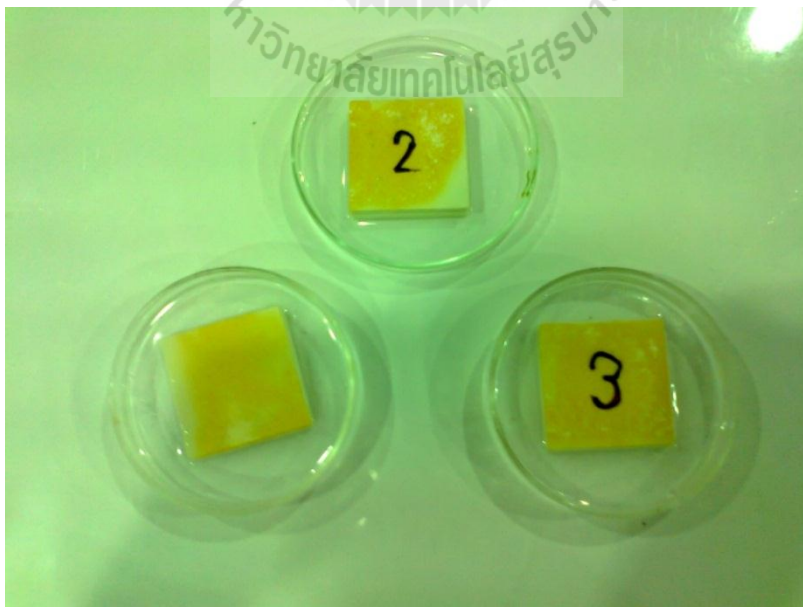
รูปที่ 3.4 แผนผังแสดงขั้นตอน และวิธีการเตรียมกระเบื้องเคลือบ



รูปที่ 3.5 ชิ้นงานที่ผ่านการเผาติดและชิ้นงานกระเบื้องสูตร Z13 และ Z14 หลังทำการเผาเคลือบแล้ว

การทดสอบความทนทานต่อการกัดกร่อนของกรดของผิวเคลือบ

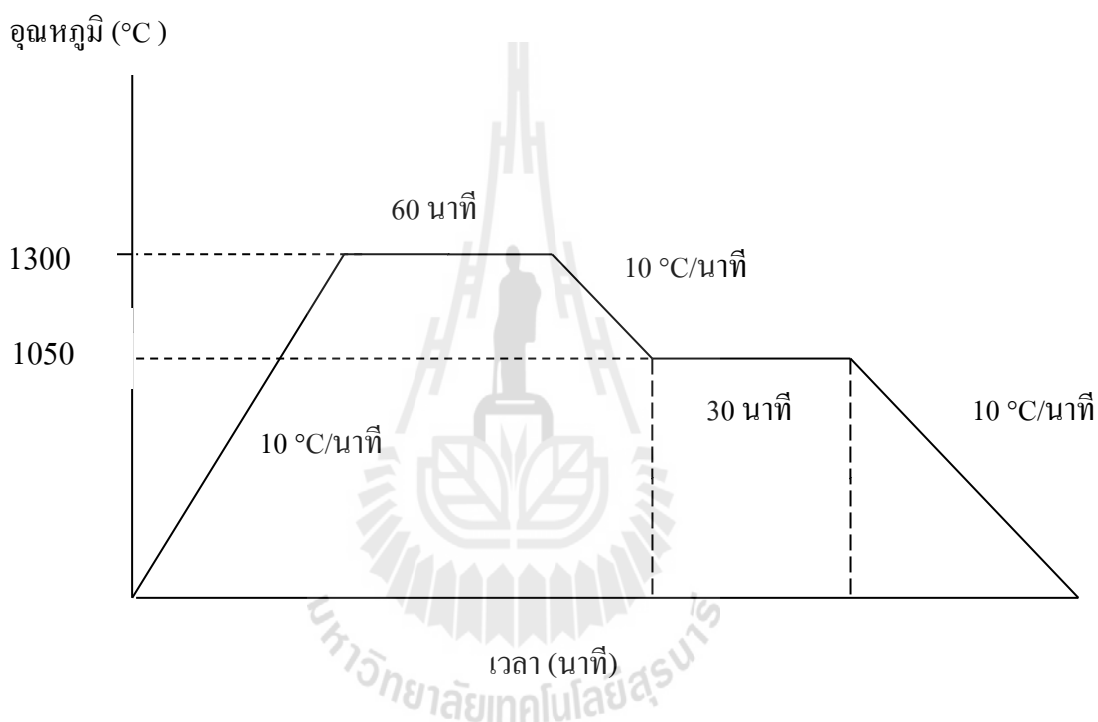
นำชิ้นงานที่ผ่านการเผาเคลือบมาทดสอบความทนทานต่อการกัดกร่อนของกรดด้วยการแช่ผิวหน้าของชิ้นงานลงในสารละลายของกรดไฮโดรคลอริกความเข้มข้น 6 N เป็นเวลา 6 ชั่วโมง โดยทำการชั่งน้ำหนักก่อน-หลังการทดสอบเพื่อหาน้ำหนักที่หายไป แล้วนำชิ้นงานที่ผ่านการทดสอบไปตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคของผิวเคลือบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ทั้งก่อนและหลังการทดสอบการกัดกร่อนเพื่อเปรียบเทียบความแตกต่าง



รูปที่ 3.6 การทดสอบความต้านทานการกัดกร่อนของเคลือบ

การทดสอบหาอุณหภูมิการตกผลึก (crystallization temperature)

นำผงพรีตไปทำการตรวจสอบการเกิดปฏิกิริยาทางความร้อนเพื่อทำการหาช่วงอุณหภูมิในการเผาเคลือบที่เหมาะสมโดยใช้วิธีการ Differential Thermal Analysis(DTA) และโดยกระบวนการเผาจะทำเป็นสองแบบคือแบบแรกจะทำการเผาเคลือบโดยไม่ทำการตกผลึกซึ่งจะทำการเผาโดยใช้ Heating rate $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ จนถึงอุณหภูมิ 1300°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง และแบบที่สองจะทำการเผาเคลือบให้สอดคล้องกับช่วงอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาโดยจะทำการเผาโดยใช้ Heating rate $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ จนถึงอุณหภูมิ 1300°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมงและทำการลดอุณหภูมิลงโดยใช้ rate $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ จนถึงอุณหภูมิ 1050°C เป็นเวลา 30 นาทีจากนั้นจึงปล่อยให้เย็นลงจนถึงอุณหภูมิห้องดังแผนภาพ



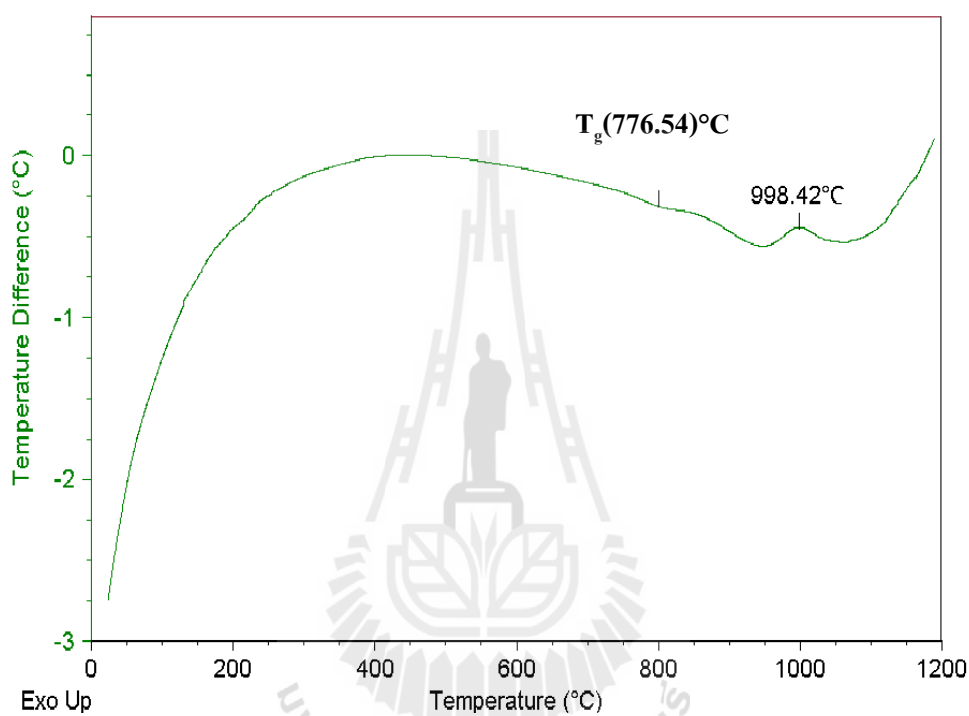
รูปที่ 3.7 แผนภาพแสดงช่วงอุณหภูมิในการเผากระเบื้องเคลือบ

บทที่ 4

ผลการทดลอง และ วิเคราะห์ผลการทดลอง

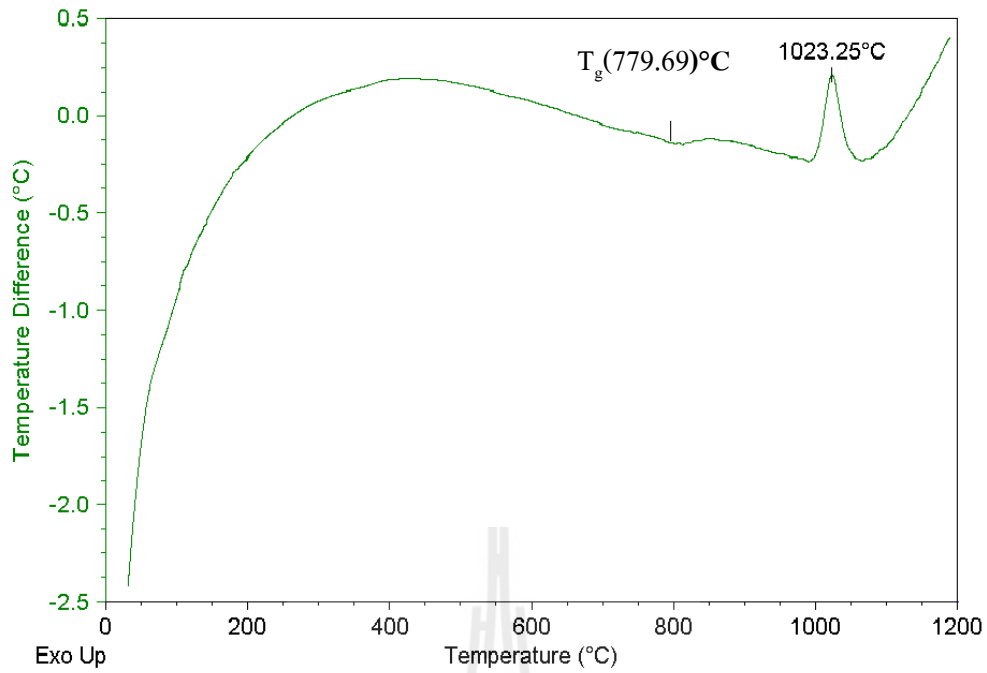
การตรวจสอบการเกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่าง ๆ โดยเครื่อง DTA

ผลการทดสอบเคลือบด้วยการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง Differential thermal analysis (DTA)



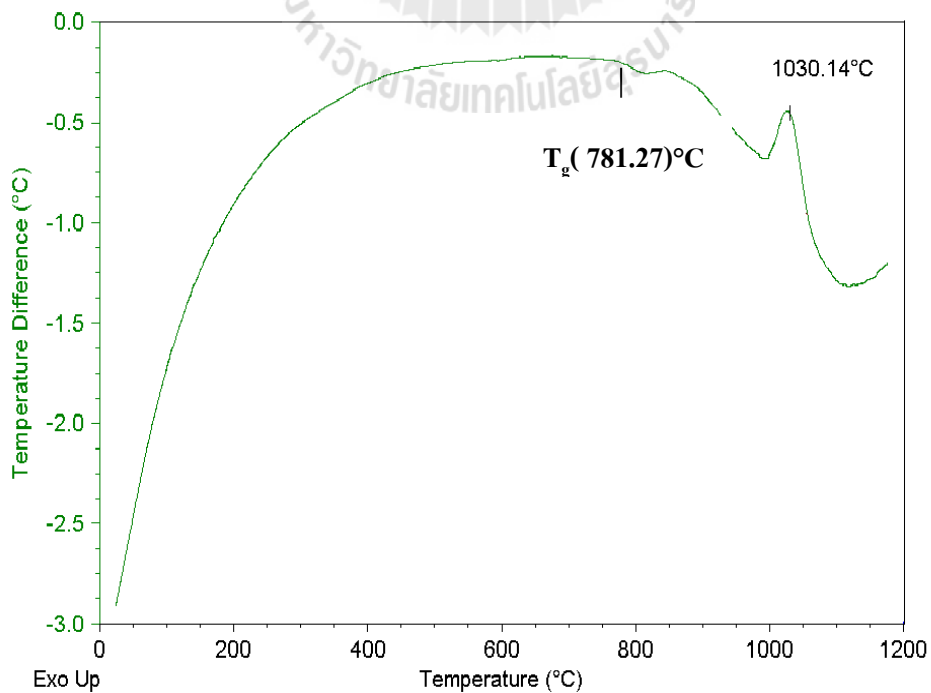
รูปที่ 4.1 การวิเคราะห์ด้วยเครื่อง Differential thermal analysis (DTA) สูตรที่ Z12

จากรูปที่ 4.1 จะเห็นได้ว่าช่วง Glass transition temperature ของเคลือบสูตร Z12 จะอยู่ที่อุณหภูมิ 776.54 °C และ Crystallization temperature ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่ทำให้เกิดการตกผลึกจะเห็นได้จากปฏิกิริยาคายความร้อนเกิดขึ้นที่อุณหภูมิ 998.42 °C



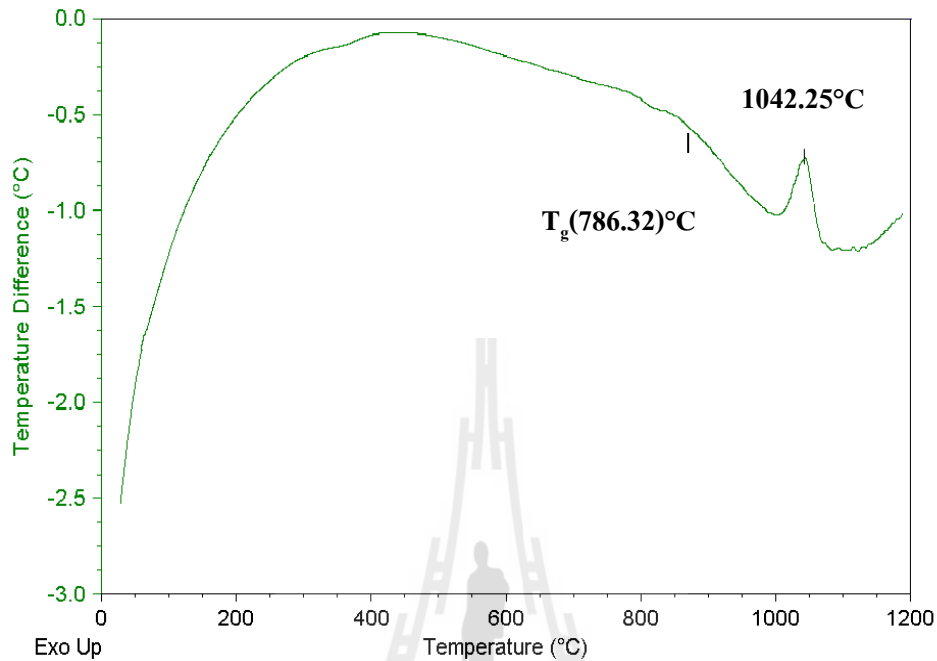
รูปที่ 4.2 การวิเคราะห์ด้วยเครื่อง Differential thermal analysis (DTA) สูตรที่ Z13

จากรูปที่ 4.2 จะเห็นได้ว่าช่วง Glass transition temperature ของเคลือบสูตร Z12 จะอยู่ที่อุณหภูมิ 779.69 °C และ Crystallization temperature ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่ทำให้เกิดการตกผลึกจะเห็นได้จากปฏิกิริยาคายความร้อนเกิดขึ้นที่อุณหภูมิ 1023.25 °C



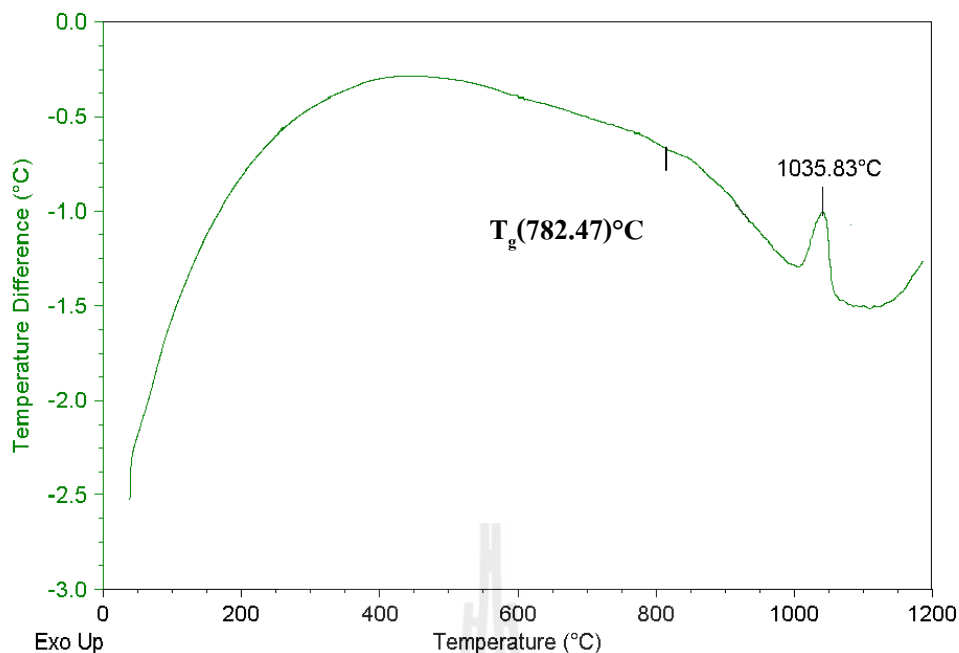
รูปที่ 4.3 การวิเคราะห์ด้วยเครื่อง Differential thermal analysis (DTA) สูตรที่ Z14

จากรูปที่ 4.3 จะเห็นได้ว่าช่วง Glass transition temperature ของเคลือบสูตร Z12 จะอยู่ที่อุณหภูมิ 781.27 °C และ Crystallization temperature ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่ทำให้เกิดการตกผลึกจะเห็นได้จากปฏิกิริยาคายความร้อนเกิดขึ้นที่อุณหภูมิ 1030.14 °C



รูปที่ 4.4 การวิเคราะห์ด้วยเครื่อง Differential thermal analysis (DTA) สูตรที่ Z15

จากรูปที่ 4.4 จะเห็นได้ว่าช่วง Glass transition temperature ของเคลือบสูตร Z12 จะอยู่ที่อุณหภูมิ 786.32 °C และ Crystallization temperature ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่ทำให้เกิดการตกผลึกจะเห็นได้จากปฏิกิริยาคายความร้อนเกิดขึ้นที่อุณหภูมิ 1042.25 °C



รูปที่ 4.5 การวิเคราะห์ด้วยเครื่อง Differential thermal analysis (DTA) สูตรที่ Z16

จากรูปที่ 4.5 จะเห็นได้ว่าช่วง Glass transition temperature ของเคลือบสูตร Z12 จะอยู่ที่อุณหภูมิ 782.47 °C และ Crystallization temperature ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่ทำให้เกิดการตกผลึกจะเห็นได้จากปฏิกิริยาคายความร้อนเกิดขึ้นที่อุณหภูมิ 1035.83 °C

ตารางที่ 4.1 แสดงอุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยาจากการวิเคราะห์ด้วย Differential thermal analysis (DTA)

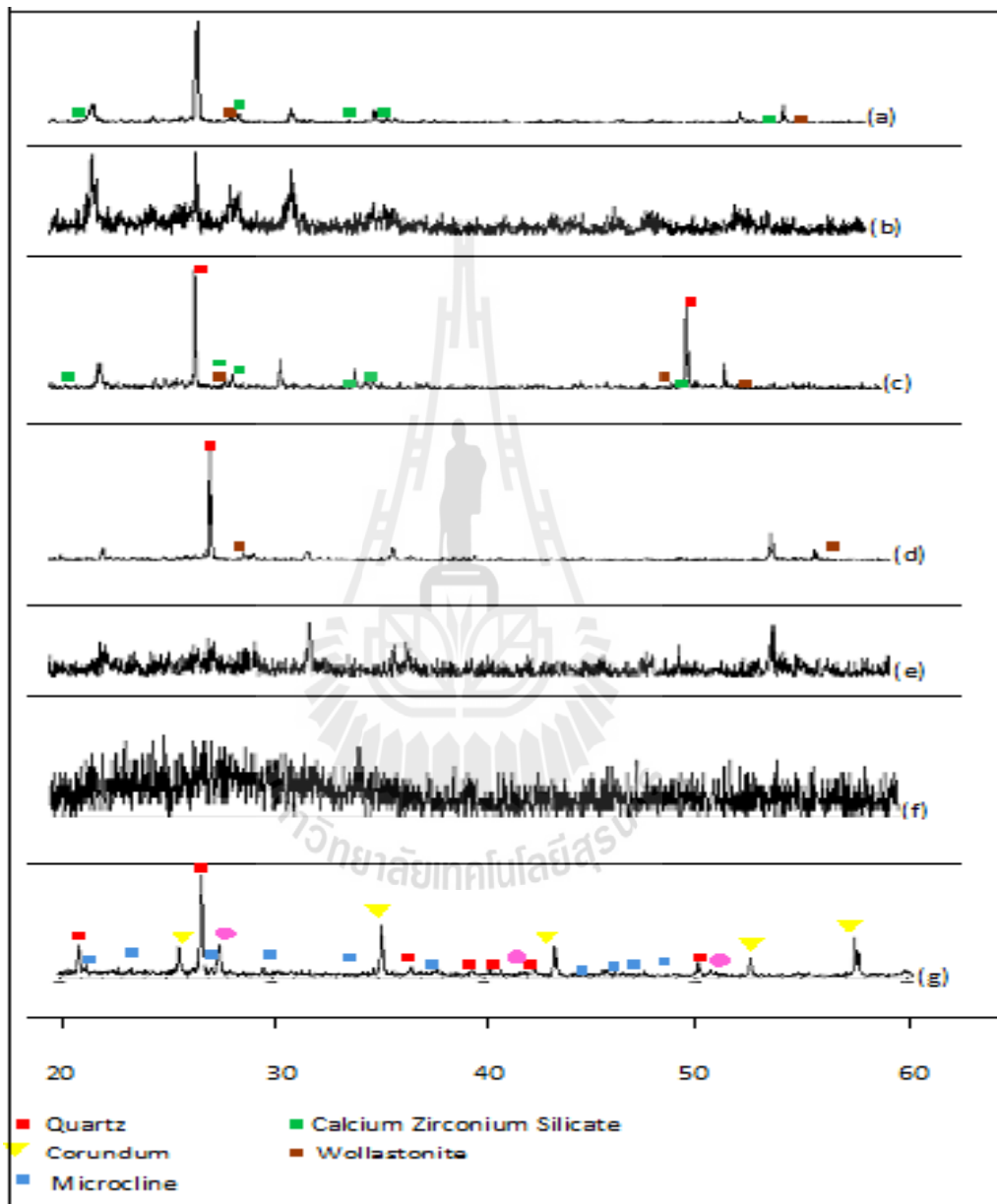
Glass powder		
ชื่อสาร	T_g (°C)	T_p (°C)
Z12	776.54	998.42
Z13	779.69	1023.25
Z14	781.27	1030.14
Z15	786.32	1042.25
Z16	782.42	1035.83

T_p = the crystallization temperature , T_g = glass transition temperature

จากผลการตรวจสอบหาปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นทางความร้อนพบว่าผงเคลือบแต่ละสูตรจะมีอุณหภูมิในช่วง Glass transition ใกล้เคียงกันและอุณหภูมิในการตกผลึก (crystallization temperature) ดังแสดงในตารางด้านบน

ผลจากการตรวจวิเคราะห์จาก X-ray diffraction pattern

จากการตรวจสอบวิเคราะห์ที่เกิดขึ้นบริเวณผิวเคลือบพบว่า มีวัฏภาคของ Wallastonite และ Calcium Zirconium Silicate เกิดขึ้นที่บริเวณผิวเคลือบซึ่งปริมาณที่เกิดขึ้นยังไม่มากนักโดยอาจจะเกิดจากกระบวนการเผาซึ่งยังไม่ทำให้ผลึกที่เกิดขึ้นมีปริมาณและขนาดที่ใหญ่มากพอจึงอาจจะต้องมีการปรับเปลี่ยนกระบวนการเผาเพื่อให้ได้ปริมาณผลึกมากขึ้น สังเกตได้จากความเข้มของพีคเอ็กซ์เรย์ที่ปรากฏ ดังรูปที่ 4.6



รูปที่ 4.6 ผลการวิเคราะห์เคลือบด้วยเครื่อง X-Ray Diffraction (XRD) ของสูตร Z16 = a , สูตร Z15 = b , สูตร Z14 = c , สูตร Z13 = d , สูตร Z12 = e สูตร Z12(ยังไม่ได้เผา) = f , Body = g

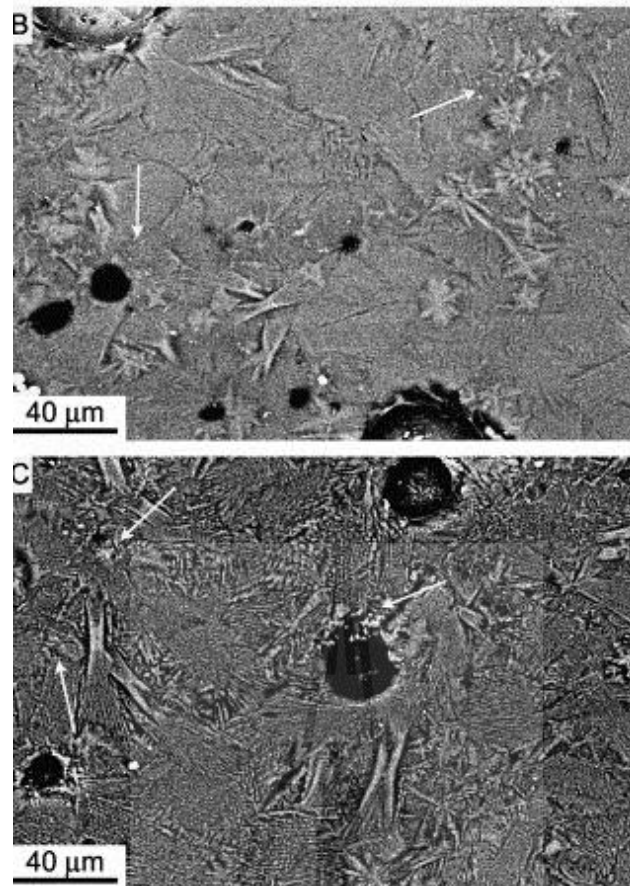
การศึกษาลักษณะโครงสร้างจุลภาคของกระเบื้องเซรามิกชนิดทนกรด

การศึกษาลักษณะเฉพาะของกระเบื้องเซรามิกชนิดทนกรด



รูปที่ 4.7 ภาพของชิ้นงานกระเบื้องสูตรต่างๆที่ผ่านการเผาเคลือบแล้ว

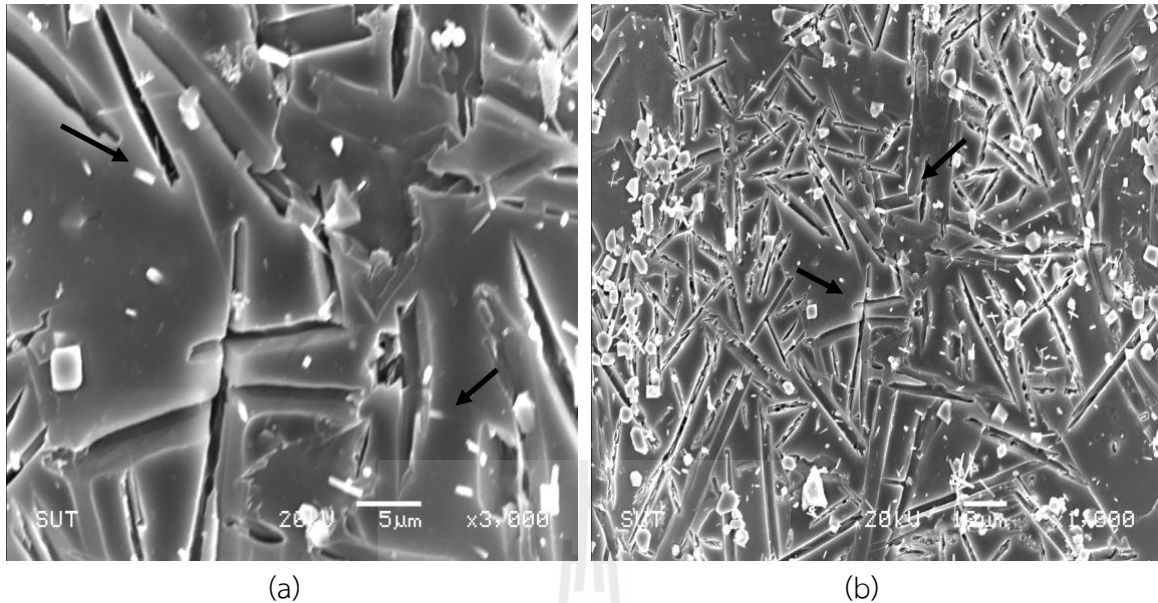
ภาพแสดงลักษณะโครงสร้างจุลภาคของกระเบื้องเซรามิกชนิดทนกรดโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน ของแหล่งข้อมูลอ้างอิง(K.J. Hong, J.M. Kim, H.S. Kim)



รูปที่ 4.8 การวิเคราะห์ด้วยเครื่อง Scanning Electron Microscope (SEM) ของแหล่งข้อมูลอ้างอิง ([K.J. Hong และคณะ, (2003)])

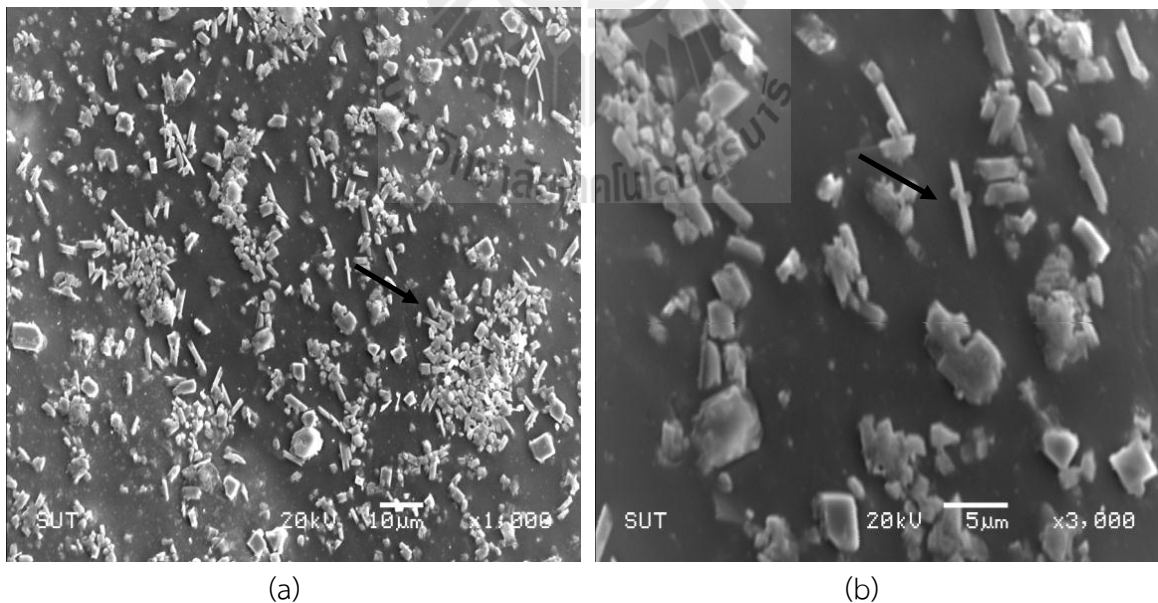
จากรูปที่ 4.8 แสดงให้เห็นถึงผลึก Wollastonite และ Calcium zirconium silicate โดยบริเวณที่ลูกศรชี้จะพบผลึกของ Wollastonite ที่บริเวณผิวหน้าของเคลือบและเกิดการตกผลึกของ Calcium zirconium silicate เป็นเม็ดสีขาวๆเกิดขึ้นที่บริเวณรูพรุนของผิวเคลือบ

ภาพแสดงลักษณะโครงสร้างจุลภาคของกระเบื้องเซรามิกชนิดทนกรดโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน



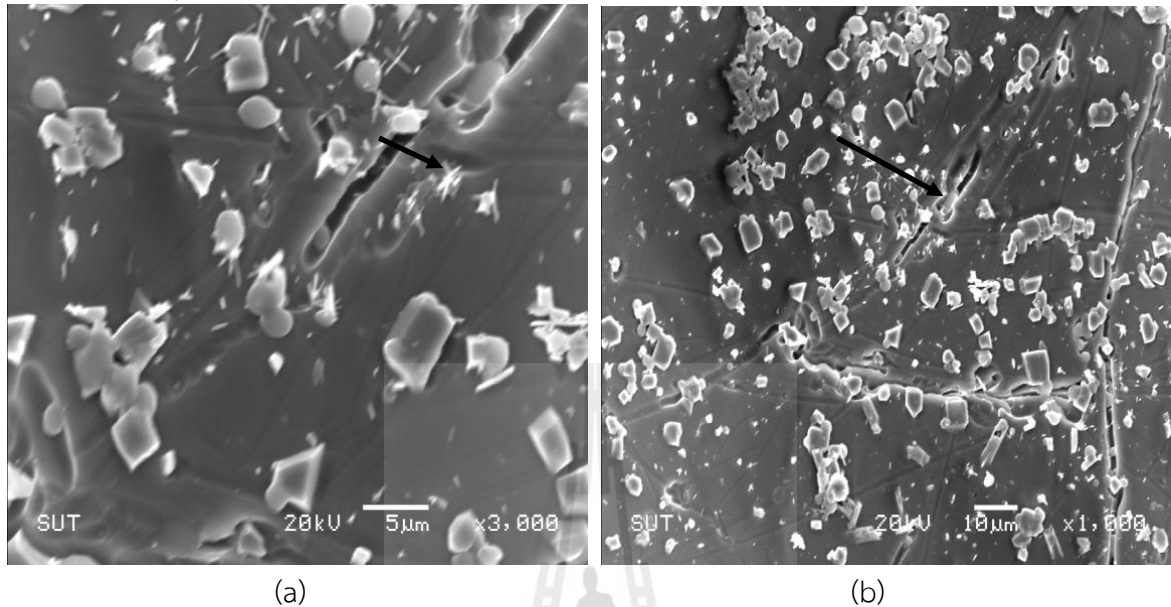
รูปที่ 4.9 Scanning electron microscope (SEM) ก่อนทดสอบความต้านทานการกัดกร่อนของเคลือบสูตร Z13 ที่ไม่ได้ทำการตกผลึก (recrystallization) ที่อุณหภูมิ 1050°C

จากรูปที่ 4.9 (a) และ (b) ที่กำลังขยายต่างกันจะเห็นได้ว่าผิวเคลือบยังหลอมตัวได้ไม่สมบูรณ์แต่ในขณะเดียวกันก็เกิดผลึกรูปเข็มเป็นแท่งขึ้นบริเวณผิวของเคลือบ แต่ยังมีขนาดเล็กมาก ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบกับแหล่งข้อมูลอ้างอิงจะพบว่ามีปริมาณผลึกที่เกิดขึ้นน้อย และผิวเคลือบยังไม่สุกตัวเท่าที่ควร



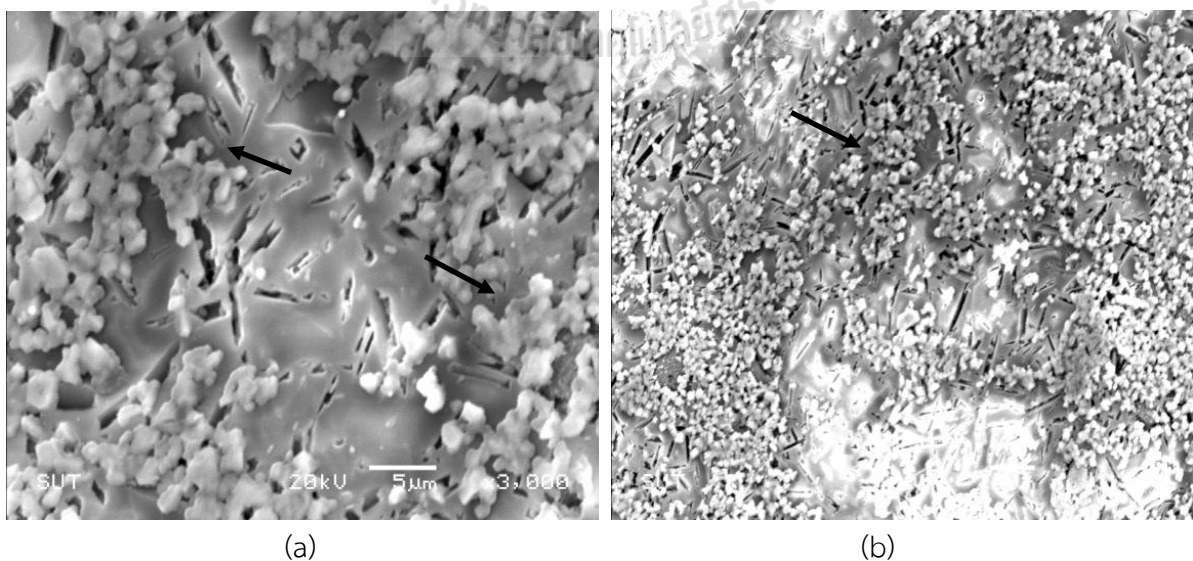
รูปที่ 4.10 Scanning electron microscope (SEM) หลังทดสอบความต้านทานการกัดกร่อนของเคลือบสูตร Z13 ที่ไม่ได้ทำการตกผลึก (recrystallization) ที่อุณหภูมิ 1050°C

จากรูปที่ 4.10 (a) และ (b) จะพบว่าหลังจากทำการทดสอบความต้านทานการกัดกร่อนของเคลือบ จะเห็นว่าบริเวณที่ไม่ถูกการกัดกร่อนจากกรดที่ใช้ทดสอบจะเป็นผลึกในขณะที่เนื้อเคลือบที่เป็นแก้วนั้นถูกกัดกร่อนลงไป เมื่อวิเคราะห์จากภาพกำลังขยายสูงขึ้นไปจะเห็นได้ว่ากระบวนการตกผลึกนั้นจะเกิดจากบริเวณ ผิวหน้าแล้วค่อยๆเป็นผลึกเติบโตเข้าไปในเนื้อของเคลือบ



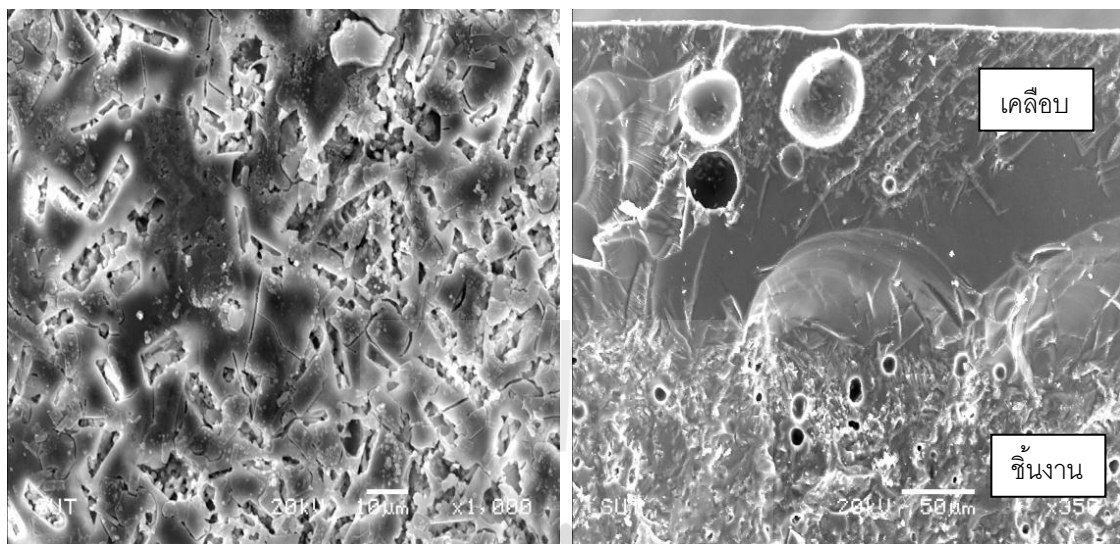
รูปที่ 4.11 Scanning electron microscope (SEM) ก่อนทดสอบความต้านทานการกัดกร่อนของเคลือบสูตร Z14 ที่ไม่ได้ทำการตกผลึก (recrystallization) ที่อุณหภูมิ 1050°C

จากรูปที่ 4.11 ของสูตร Z14 ทั้งภาพ (a) และ (b) จะเห็นได้ว่าผิวเคลือบเริ่มจะมีการหลอบตัวที่ดีขึ้น แต่ยังคงพบว่าเกิดรอยร้าวขึ้นอันเนื่องมาจากค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนที่แตกต่างกันระหว่างผิวเคลือบกับชิ้นงานกระเบื้องและจะพบว่าเกิดเป็นผลึกรูปเข็มของ Wollastonite ขึ้นที่บริเวณผิวหน้าของเคลือบเช่นเดียวกัน



รูปที่ 4.12 Scanning electron microscope (SEM) หลังทดสอบความต้านทานการกัดกร่อนของเคลือบสูตร Z14 ที่ไม่ได้ทำการตกผลึก (recrystallization) ที่อุณหภูมิ 1050°C

จากรูปที่ 4.12 ทั้ง (a) และ (b) จะพบว่าเนื้อเคลือบที่เป็นแก้วถูกกัดกร่อนลงไปมากคงเหลือแต่ส่วนที่เป็นผลึกและยังไม่เกิดการเติบโตของผลึกเป็นรูปร่างที่ชัดเจนซึ่งเมื่อเปรียบเทียบกับรูปที่ 4.11 ทั้ง (a) และ (b) นั้นจะเห็นได้ว่าการทำการเผาเคลือบนั้นจะให้ความหนาแน่นที่ดียังคงทำได้ยากเนื่องจากความหนืดของเคลือบเป็นอุปสรรคต่อการกำจัดรูพรุนที่เกิดขึ้นในเนื้อเคลือบที่เป็นแก้ว

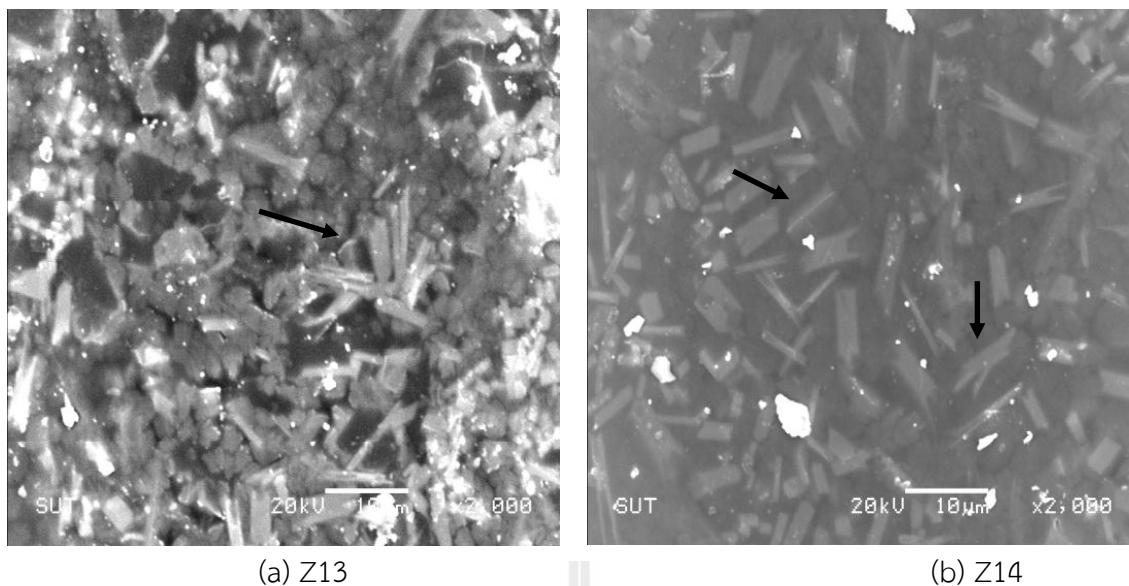


(a) ผิวเคลือบ

(b) รอยต่อระหว่าง body กับผิวเคลือบ

รูปที่ 4.13 Scanning Electron Microscope (SEM) โดยการทำการทดสอบความต้านทานการกัดกร่อนของสูตร Z12 ที่ทำการตกผลึก (recrystallization) ที่อุณหภูมิ 1050°C เป็นเวลา 30 นาที

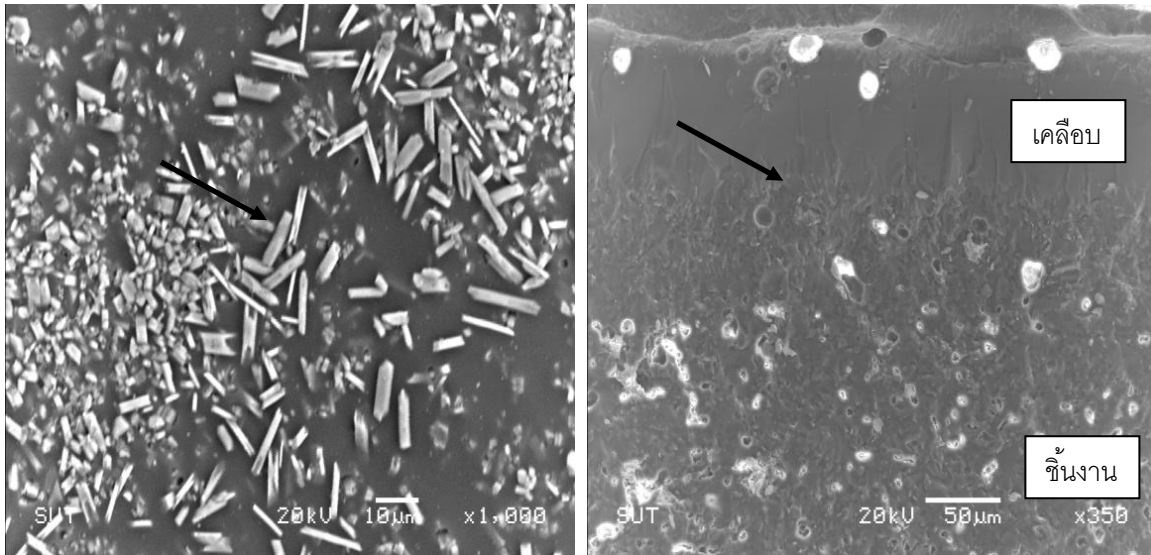
จากรูปที่ 4.13 ภาพ (a) เป็นบริเวณผิวเคลือบหลังถูกทดสอบความทนทานการกัดกร่อนจากกรด และ (b) เป็นรอยต่อระหว่างผิวเคลือบกับชิ้นงานจะพบว่าเนื่องจากเคลือบสูตร Z12 เมื่อทำการเผาแล้วเคลือบเกิดการไม่สุกตัวทำให้เมื่อทำการทดสอบด้วยกรดจึงเกิดการกัดกร่อนบริเวณผิวเคลือบ และจะพบว่ายังคงมีรูพรุนเกิดขึ้นทั้งในเนื้อเคลือบ และบริเวณรอยต่อของเคลือบกับชิ้นงาน



รูปที่ 4.14 SEM ของผิวเคลือบกระเบื้องที่ทำการเคลือบด้วยเคลือบสูตร Z13 (a) และ Z14 (b) ที่ทำการตกผลึกที่อุณหภูมิ 1050 °C เป็นเวลา 30 นาที ก่อนทำการทดสอบความต้านทานการกัดกร่อน

จากรูปที่ 4.14 ภาพ SEM แสดงโครงสร้างจุลภาคของกระเบื้องเซรามิกชนิดทนกรด เมื่อทำการตกผลึกที่อุณหภูมิ 1050 °C เป็นเวลา 30 นาทีจะพบความแตกต่างที่ชัดเจนบริเวณผิวเคลือบเมื่อเปรียบเทียบกับชิ้นงานเคลือบที่ไม่ได้ทำการตกผลึกที่อุณหภูมิเดียวกัน โดยเคลือบที่ทำการตกผลึกนั้นจะเกิดผลึกขึ้นชัดเจนและมีขนาดใหญ่กว่าเคลือบที่ไม่ได้ทำการตกผลึกซึ่งแสดงให้เห็นถึงกระบวนการเผาเคลือบที่มีผลต่อการตกผลึกและขนาดของผลึก



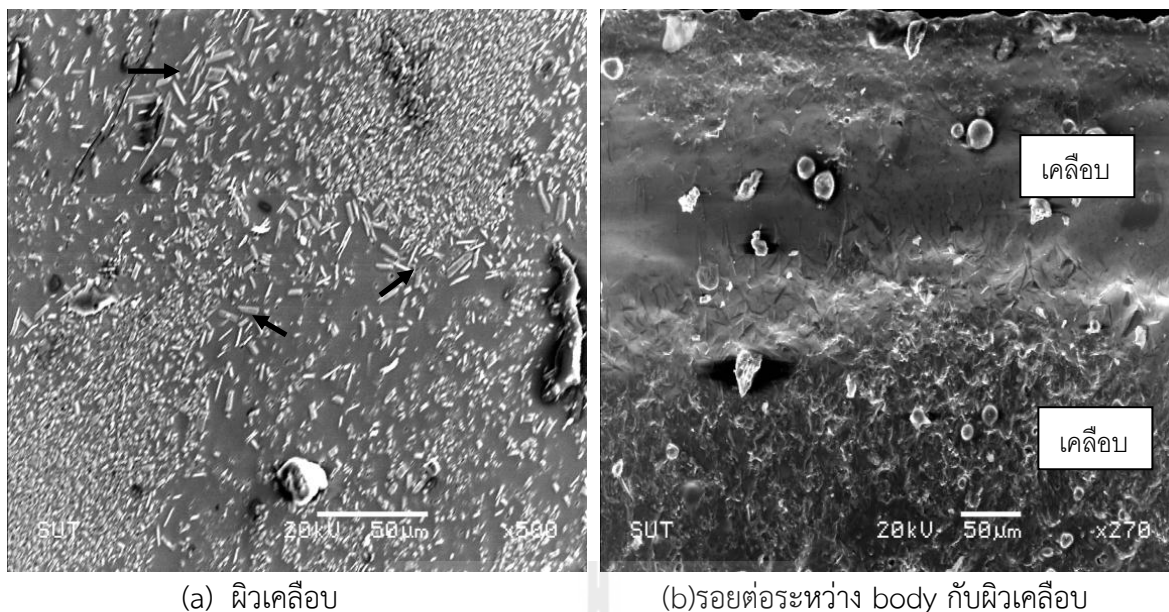


(a) ผิวเคลือบ

(b)รอยต่อระหว่าง body กับผิวเคลือบ

รูปที่ 4.15 Scanning Electron Microscope (SEM) ในการทำการทดสอบความต้านทานการกัดกร่อนของสูตร Z13 ที่ทำการตกผลึก (recrystallization) ที่อุณหภูมิ 1050°C เป็นเวลา 30 นาที

จากรูปที่ 4.15 ภาพ SEM แสดงโครงสร้างจุลภาคของกระเบื้องเซรามิกชนิดทนกรด ในการทำ Chemical Etchingสามารถอธิบายได้ว่า (a) ผิวเคลือบ เคลือบมีการสุกตัวดี จึงสามารถเห็นผลึกบนผิวเคลือบได้อย่างชัดเจนซึ่งมีลักษณะเป็นรูปเข็มของ Wollastonite (b) รอยต่อระหว่าง body กับผิวเคลือบ จะพบว่าเคลือบสามารถยึดติดกับ ชิ้นผิว body ได้ดี แต่จะสังเกตเห็นว่าจะมีรูพรุนเพียงเล็กน้อย



รูปที่ 4.16 Scanning Electron Microscope (SEM) ในการทำการทดสอบความต้านทานการกัดกร่อนของสูตร Z14 ที่ทำการตกผลึก (recrystallization) ที่อุณหภูมิ 1050°C เป็นเวลา 30 นาที

จากรูปที่ 4.16 ภาพ SEM แสดงโครงสร้างจุลภาคของกระเบื้องเซรามิกชนิดทนกรด ในการทำ Chemical Etchingสามารถอธิบายได้ว่าที่ผิวเคลือบ จะสังเกตเห็นว่า ผลึกรูปเข็ม ที่ปรากฏไม่ชัดเจนเนื่องจากเคลือบไม่สุกตัวและรอยต่อระหว่าง body กับผิวเคลือบ จะพบว่าเคลือบสามารถยึดติดกับ ชั้นผิว body ได้ดี แต่จะมีรูพรุนเกิดขึ้นเนื่องจากเคลือบมีความหนืด และแรงตึงผิวสูง จึงเกิดเป็นฟองอากาศที่ไม่สามารถหลุดออกไปในช่วงการหลอมตัว ซึ่งโดยทั่วไปแล้วเคลือบทุกชนิดจะมีฟองอากาศอยู่ภายในซึ่งเป็นฟองอากาศเล็ก ๆ อยู่มากมาย ซึ่งไม่ได้เป็นปัญหากับตัวเคลือบมากมายนัก แต่ถ้าฟองอากาศนั้นมีขนาดใหญ่หรืออยู่ใกล้ผิวเคลือบมาก มันก็จะเป็นตัวทำให้เกิดปัญหากับผิวเคลือบได้เช่นความแข็งแรงลดลง

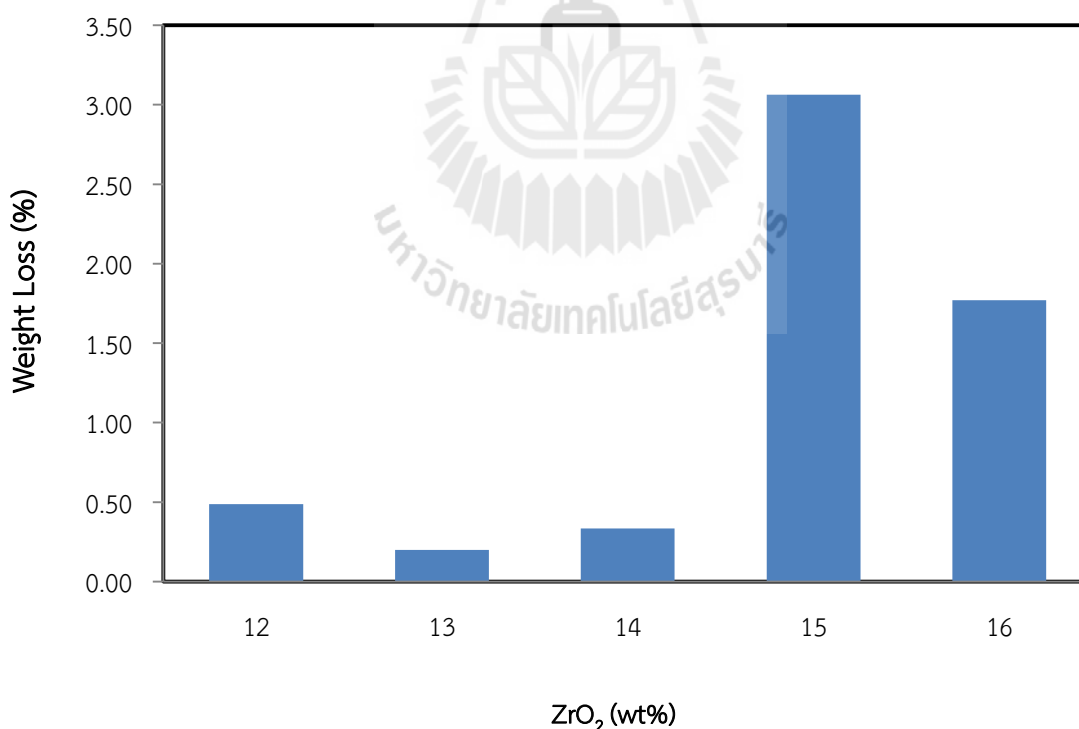
หมายเหตุ : เคลือบของสูตร Z15 และเคลือบของสูตร Z16 จะมีลักษณะคล้ายกับเคลือบของสูตร Z12 เนื่องจากเคลือบไม่สุกตัวเพราะมีปริมาณของเซอร์โคเนียมากเกินไปจึงทำให้เคลือบมีความทนไฟสูงจึงไม่หลอมตัวแล้วเกิดการตกผลึกในช่วงอุณหภูมิที่ทำการเผา

การทดสอบการทนการกัดกร่อนกรด

จากการทดสอบชิ้นงานที่ผ่านการเผาเคลือบมาทดสอบความทนทานต่อการกัดกร่อนของกรดด้วยการแช่ผิวหน้าของชิ้นงานลงในสารละลายของกรดไฮโดรคลอริกความเข้มข้น 6 N เป็นเวลา 6 ชั่วโมง โดย ทำการชั่งน้ำหนักก่อน-หลังการทดสอบเพื่อคำนวณหา น้ำหนักร้อยละที่หายไป ได้ผลดังแสดงในตารางที่ 4.2

ตารางที่ 4.2 น้ำหนักที่หายไปก่อนทำการทดสอบ และหลังทำการทดสอบ

ลำดับชิ้นงาน	น้ำหนักก่อนแช่(g)	น้ำหนักหลังแช่ (g)	น้ำหนักที่หายไป(g)	น้ำหนักที่หายไป(%)
สูตร Z12	38.546	38.358	0.188	0.49
สูตร Z13	38.522	38.445	0.077	0.20
สูตร Z14	38.641	38.512	0.129	0.33
สูตร Z15	38.301	37.128	1.173	3.06
สูตร Z16	38.314	37.636	0.678	1.77



รูปที่ 4.17 แสดงผลทดสอบความต้านทานการกัดกร่อนจากกรดของเคลือบสูตรต่างๆ

สารเคลือบสูตร Z13 จะมีความต้านทานการกัดกร่อนจากกรดได้ดีที่สุดโดยเมื่อพิจารณาประกอบจาก น้ำหนักที่หายไปมีค่าน้อยที่สุด ดังแสดงในตารางที่ 4.2 และ กราฟรูปที่ 4.17 และจากภาพถ่ายของกล้อง Scanning Electron Microscope ในรูปที่ 4.15 จะพบว่าเคลือบมีการยึดเกาะกับผิวของกระเบื้องได้เป็นอย่างดี และมีผลึกของ Wollastonite มีปริมาณรูพรุนน้อยเมื่อเปรียบเทียบกับเคลือบในสูตร Z12, Z14, Z15 และ Z16 ที่เคลือบไม่สุกตัว ซึ่งความสามารถในการทนทานการกัดกร่อนของผิวเคลือบนั้นจะมาจากแรงยึดเหนี่ยวระหว่างผิวเคลือบกับตัวกระเบื้องเป็นหลัก เมื่อเคลือบมีการยึดเกาะกับตัวกระเบื้องได้ดีจึงทำให้มีความสามารถในการทนทานการกัดกร่อนได้ดี และเมื่อพิจารณาจากโครงสร้างจุลภาคของเคลือบที่ไม่ได้ทำการตกผลึกที่ อุณหภูมิ 1050°C จะเห็นความแตกต่างอย่างชัดเจนเพราะเคลือบที่ไม่มีผลึกเกิดขึ้นนั้นจะเกิดการกัดกร่อนเอาเนื้อเคลือบออกไป เนื่องจากผลึกที่เกิดขึ้นนั้นสามารถทนทานการกัดกร่อนของกรดได้เป็นอย่างดี



บทที่ 5

สรุปผลการทดลอง

การศึกษาผลของตัวแปรต่าง ๆ ได้แก่ ปริมาณของ CaO, ZrO₂ และ SiO₂ ที่อยู่ในสารเคลือบที่ส่งผลต่อสมบัติทางเคมีของกระเบื้องเซรามิกชนิดทนกรด รวมถึงการศึกษาอุณหภูมิการเผาเคลือบและเผาผนึกที่เหมาะสมกับวัสดุกระเบื้องเซรามิกชนิดทนกรด รวมทั้งการศึกษาสมบัติทางเคมี และลักษณะเฉพาะของกระเบื้องเซรามิกชนิดทนกรด ในการทดลองพบว่าสูตรเคลือบต่าง ๆ มีคุณสมบัติที่สามารถสรุปผลการทดลองได้ดังนี้

1. ผลจากกระบวนการเผาเคลือบที่แตกต่างกันแสดงให้เห็นถึงโครงสร้างจุลภาคที่แตกต่างกันของเคลือบในแต่ละสูตรโดยจะเห็นได้จากภาพถ่าย SEM ที่แสดงให้เห็นถึงการตกผลึกซึ่งส่งผลต่อความสามารถในการต้านทานความกัดกร่อนของผิวเคลือบได้เป็นอย่างดี

2. เมื่อเติม CaO ลงในเนื้อเคลือบที่มีองค์ประกอบของ SiO₂ เป็นหลักจะสามารถทนต่อการกัดกร่อนจากกรดได้แต่อย่างไรก็ตามหากมีการเติม ZrO₂ ในปริมาณที่ไม่เกินร้อยละ 14 โดยน้ำหนัก [V.Cannillo และคณะ,(2009)] ก็ยังสามารถทำให้ต้านทานการกร่อนจากกรดเพิ่ม เนื่องจาก CaO, ZrO₂ และ SiO₂ จะทำให้เกิดสารประกอบใหม่ในเคลือบ ได้แก่ Wollastonite (CaSiO₃) และ Calcium zirconium silicate (Ca₂ZrSi₁₂, Ca₃ZrSi₂O₉, CaZrSi₂O₉ และ Ca_{1.2}Si_{4.3}Zr_{0.2}O₈) ในระบบ CaO-ZrO₂-SiO₂ system [K.J.Hong และคณะ ,(2003)] แต่ถ้ามีปริมาณ CaO มาก จะทำให้เคลือบจะเดือดเป็นฟองได้ง่าย ทำให้เกิดรูพรุน ซึ่งตัวอย่างของสูตรเคลือบ Z12 จะเกิดรูพรุนของเคลือบมากโดยปริมาณ CaO ในปริมาณที่ไม่เกินร้อยละ 35 โดยน้ำหนัก

3. เมื่อทำการทดสอบความต้านทานต่อการกัดกร่อนจากกรด ซึ่งได้ทำการทดสอบของสูตรเคลือบ Z13 และ Z14 เนื่องจากชิ้นงานของ 2 สูตรนี้สุกตัว จะเห็นได้ว่า เคลือบของสูตร Z13 มีความต้านทานต่อการกัดกร่อนจากกรดได้ดี เนื่องจากน้ำหนักที่หายไปหลังทดสอบมีค่าน้อยกว่า Z14 เท่ากับ 0.13 กรัม สามารถพิจารณาได้จาก ตารางแสดงน้ำหนักที่หายไปก่อนทำการทดสอบ และหลังทำการทดสอบ

4. จากภาพถ่าย Scanning electron microscope (SEM) พบว่าผลึกที่มีลักษณะรูเข็มจะมีขนาดเล็ก และไม่โต ส่งผลต่อความต้านทานการกัดกร่อนของกรด เพราะผลึกรูเข็ม Wollastonite ซึ่งมีคุณสมบัติต้านทานการกัดกร่อนได้ดี และเป็นวัสดุภาค ที่ต้องการให้เกิดขึ้นโดยรอยต่อระหว่าง เนื้อ body กับผิวเคลือบสามารถยึดติดกันได้อย่างดี ซึ่งจะส่งผลให้กรดไม่สามารถซึมผ่านชั้นเคลือบเข้าเนื้อ body ได้

เอกสารอ้างอิง

1. K.J. Hong, J.M. Kim, H.S. Kim, Microstructure and properties of CaO–ZrO₂–SiO₂ glass–ceramics prepared by sintering, *Journal of the European Ceramic Society*, 23 (2003) 2193–2202
2. G. Bolelli, V. Cannillo, L. Lusvardi, T. Manfredini, C. Siligardi, C. Bartuli, A. Loreto, T. Valente, Plasma-sprayed glass-ceramic coatings on ceramic tiles: microstructure, chemical resistance and mechanical properties, *Journal of the European Ceramic Society*, 25(11) 2005, 1835-1853
3. M. Piispanen a, J. Määttä b, S. Arevac, A.-M. Sjöberg b, M. Hupaa, L. Hupaa, Chemical resistance and cleaning properties of coated glazed surfaces, *Journal of the European Ceramic Society* 29 (2009) 1855–1860
4. V. Cannillo, L. Esposito, E. Rambaldi, A. Sola, A. Tucci, Microstructural and mechanical changes by chemical ageing of glazed ceramic surfaces, *Journal of the European Ceramic Society* 29 (2009) 1561–1569
5. C. Siligardi, P. Miselli, L. Lusvardi, M. Reginelli, Influence of CaO–ZrO₂–Al₂O₃– SiO₂ glass-ceramic frits on the technological properties of porcelain stoneware bodies, *Ceramic International*, 37(2011) 1851-1858
6. ASTM B 117 Practice for operating salt spray (Fog) apparatus

