

รหัสโครงการ SUT7-708-55-12-66

รายงานการวิจัย

ชุดโครงการวิจัย

การพัฒนาแหล่งเกลือหินสำหรับกักเก็บของเสีย

จากภาคอุตสาหกรรมในระยะยาว

(Long-Term Storage of Industrial Wastes in Rock Salt)

โครงการวิจัยย่อย

การขึ้นรูปกระเบื้องเซรามิกชนิดทนกรดเกลือ

สำหรับการใช้งานที่อุณหภูมิสูง

(Fabrication of Salt Acid-resistant Ceramic Tile
for High Temperature Application)

คณะผู้วิจัย

ผู้อำนวยการชุดโครงการวิจัย	หัวหน้าโครงการวิจัยย่อย
รองศาสตราจารย์ ดร.กิตติเทพ เพ็ญขจร	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.สุขเกษม กังวานตระกูล
สาขาวิชาเทคโนโลยีธรณี	สาขาวิชาวิศวกรรมเซรามิก
สำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์	สำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์

ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจากมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ปีงบประมาณ พ.ศ. 2555

ผลงานวิจัยเป็นความรับผิดชอบของหัวหน้าโครงการวิจัยแต่เพียงผู้เดียว

มิถุนายน 2556



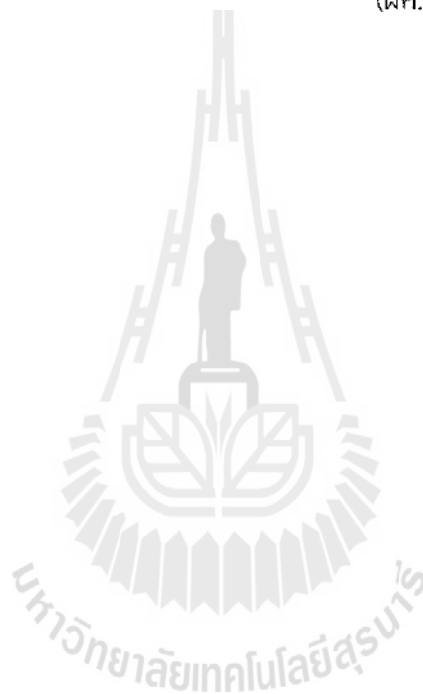
ศูนย์บรรณสารและสื่อการศึกษา
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ประสบความสำเร็จลุล่วงด้วยดีโดยได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจากมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ปีงบประมาณ 2555 ผู้วิจัยขอขอบคุณ ผู้ช่วยวิจัย และขอขอบคุณเจ้าหน้าที่ประจำศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ที่ให้ความช่วยเหลือตลอดจนอำนวยความสะดวกในการใช้เครื่องมือต่างๆจนผู้วิจัยสามารถดำเนินการวิจัยจนสำเร็จลุล่วงได้ด้วยดี

(ผศ.ดร.สุขเกษม กิ่งวานตระกูล)

ผู้วิจัย



บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ได้เน้นการปรับปรุงสมบัติทางด้านเคมีของกระเบื้องเซรามิกสำหรับการใช้งานที่อุณหภูมิสูง โดยใช้วัสดุเคลือบที่มีส่วนผสมของ CaO , ZrO_2 และ SiO_2 หรือเรียกว่า เคลือบ CZS เพื่อใช้เป็นวัสดุในการก่อสร้างผนังของโพรงเกลือเพื่อเป็นตัวสัมผัสกับสภาพความเป็นกรดของชั้นเกลือหิน เนื่องจากเคลือบชนิดนี้มีความทนต่อการกัดกร่อนทางเคมีสูง มีความแข็งแรงเชิงกลสูง และมีสมบัติทนต่อความร้อนได้ดี ซึ่งจะแตกต่างจากกระเบื้องเซรามิกเคลือบที่มีใช้กันอยู่ทั่วไปในปัจจุบันในรูปแบบของกระเบื้องปูพื้น-ปูผนัง สำหรับบ้านหรืออาคารต่างๆ ในการทดลองจะใช้ส่วนผสมของสารเคลือบกระเบื้องที่ประกอบด้วย SiO_2 ปริมาณร้อยละ 53 โดยน้ำหนัก CaO ปริมาณร้อยละ 31-35 โดยน้ำหนัก และ ZrO_2 ปริมาณร้อยละ 12-16 โดยน้ำหนัก เป็นวัตถุดิบตั้งต้น แล้วทำการหลอมส่วนผสมทั้งหมดที่อุณหภูมิ 1500°C โดยใช้เข้าหลอม Platinum Crucible จากนั้นทำให้เย็นตัวอย่างรวดเร็วด้วยการเทน้ำแก้วลงในน้ำ (Quenching) เพื่อให้ได้ฟริต (Frits) และบดให้ได้อนุภาคที่ละเอียดสำหรับนำไปเคลือบบนผิวของกระเบื้อง แล้วนำผงฟริตที่ได้ไปวิเคราะห์หาวิฤภาคด้วยเครื่อง XRD ตรวจสอบการเกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่างๆ ด้วยเครื่อง DTA นำชิ้นงานกระเบื้องที่ผ่านการเผาเคลือบมาทดสอบความทนทานต่อการกัดกร่อนของกรดเกลือภายใต้อุณหภูมิสูง ด้วยการแช่ชิ้นงานลงในสารละลายที่มีส่วนผสมของโซเดียมคลอไรด์ความเข้มข้นร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก (เกลือ 5 ส่วน และน้ำกลั่น 95 ส่วน) เป็นเวลา 6 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 120°C องศาเซลเซียส โดยทำการควบคุมค่าความเป็นกรด (pH) ของสารละลาย น้ำเกลืออยู่ระหว่าง 6.5-7.5 หลังจากครบเวลา 6 ชั่วโมง ทำการชั่งน้ำหนักก่อน-หลังการทดสอบเพื่อหาน้ำหนักที่หายไป แล้วนำชิ้นงานที่ผ่านการทดสอบไปตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคของผิวเคลือบด้วยกล้อง SEM ทั้งก่อนและหลังการทดสอบการกัดกร่อนภายใต้อุณหภูมิสูงเพื่อเปรียบเทียบความแตกต่าง

ผลการทดลองพบว่าเมื่อเติม CaO ลงในเนื้อเคลือบที่มีองค์ประกอบของ SiO_2 เป็นหลักจะสามารถทนต่อการกัดกร่อนจากกรดได้ แต่อย่างไรก็ตามหากมีการเติม ZrO_2 ในปริมาณที่ไม่เกินร้อยละ 14 โดยน้ำหนัก จะสามารถทำให้ต้านทานการกร่อนจากกรดเพิ่มขึ้น เนื่องจาก CaO , ZrO_2 และ SiO_2 จะทำให้เกิดสารประกอบใหม่ในเคลือบ ได้แก่ Wollastonite (CaSiO_3) และ Calcium zirconium silicate (Ca_2ZrSi_4 , $\text{Ca}_3\text{ZrSi}_2\text{O}_9$, $\text{CaZrSi}_2\text{O}_9$ 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 จะทำให้เคลือบจะแตกเป็นผงได้ง่ายทำให้เกิดรูพรุน เมื่อทำการทดสอบความต้านทานต่อการกัดกร่อนจากกรดที่อุณหภูมิ 120°C องศา พบว่าส่วนผสมของเคลือบที่มี ZrO_2 ในปริมาณ 14 ร้อยละโดยน้ำหนัก จะมีความต้านทานต่อการกัดกร่อนจากกรดได้ดีที่สุด เมื่อเปรียบเทียบส่วนผสมอื่นๆ เนื่องจากปริมาณของเฟส Wollastonite เกิดขึ้นจำนวนมาก และมีค่าน้ำหนักที่หายไปหลังทดสอบการทนกรดที่อุณหภูมิต่างๆ น้อยที่สุดคือมีค่าเพียง 0.20 ร้อยละโดยน้ำหนัก ซึ่งเหมาะสมสำหรับทำกระเบื้องเซรามิกชนิดทนกรดภายใต้การใช้งานที่มีความร้อนเพื่อปกป้องโครงสร้างทางวิศวกรรมในชั้นเกลือหิน

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. Then fired ceramic tiles was analyzed the corrosion resistant by testing in the 5vol% NaCl solution with 95 vol% distillation water under the temperature of 120°C for 6 hours. The glaze 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 at the temperature of 120°C, with highest corrosion resistant and lowest weight loss of 0.20% was obtained from the mixture with 14wt% ZrO₂ consists the large amount of Wollastonite phase which is suitable for acid-resistant ceramic tiles to protect engineering structures in rock salt under high temperature condition.

สารบัญ

	หน้า
กิตติกรรมประกาศ	ก
บทคัดย่อ (ภาษาไทย)	ข
บทคัดย่อ (ภาษาอังกฤษ)	ค
สารบัญ	ง
สารบัญตาราง	จ
สารบัญรูป	ฉ
บทที่ 1 บทนำ	1
บทที่ 2 ปรีทัศน์วรรณกรรมผลงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	5
บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย	9
บทที่ 4 ผลการทดลอง และวิเคราะห์ผลการทดลอง	15
บทที่ 5 สรุปผลการทดลอง	29
เอกสารอ้างอิง	30



สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 3.1 อัตราส่วนผสมของสารตั้งต้นสำหรับเคลือบผิวกระเบื้องเซรามิก	10
ตารางที่ 3.2 แสดงส่วนผสมของมวลเคลือบสำหรับนำไปเคลือบผิวกระเบื้อง	11
ตารางที่ 4.1 แสดงอุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยาจากการวิเคราะห์ด้วย Differential thermal analysis (DTA)	18
ตารางที่ 4.2 ม้วนหนักที่หายไปก่อนทำการทดสอบ และ หลังทำการทดสอบที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส	27

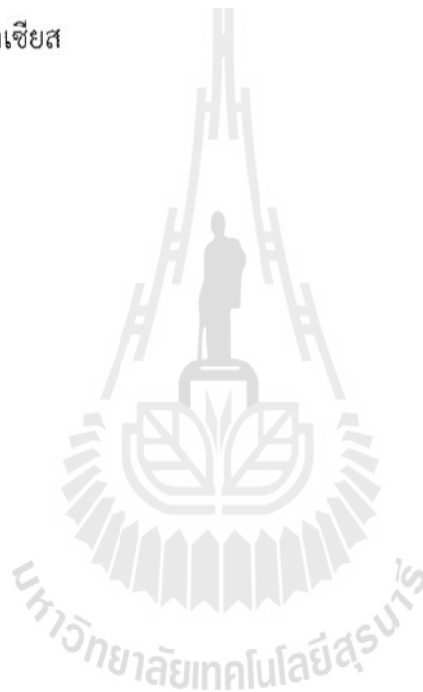


สารบัญรูป

	หน้า
รูปที่ 1.1 แสดงให้เห็นถึงภายในของโพรงเกลือซึ่งเกิดจากหลุมยุบตามธรรมชาติของบ่อเกลือ	2
รูปที่ 1.2 แผนภูมิสมดุลวัฏภาค (Phase diagram of the $\text{CaO-ZrO}_2\text{-SiO}_2$) ของ Matsumoto แสดงให้เห็นถึงการเกิดวัฏภาคต่างๆของระบบ CZS	3
รูปที่ 1.3 แผนภาพสมดุลของวัฏภาค $\text{CaO-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ (CZS) แสดงถึงความสมดุลระหว่างวัฏภาคที่อุณหภูมิ 1400-1500°C	3
รูปที่ 2.1 แสดงเกลือที่มีองค์ประกอบของ CaO , ZrO_2 และ SiO_2 ในระบบ $\text{CaO-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ ซึ่งปริมาณของสารจะมีผลต่อการเกิดสารประกอบเกลือชนิดต่างๆ [K.J. Hong และคณะ, (2003)]	6
รูปที่ 2.2 แสดงการรวมตัวของวัฏภาคต่างๆ ที่เกิดขึ้นบริเวณขอบเกรนในระบบ $\text{CaO-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ [K.J. Hong และคณะ, (2003)]	6
รูปที่ 3.1 แผนภาพแสดงการเตรียมชิ้นงานกระเบื้องสำหรับเคลือบผิว	9
รูปที่ 3.2 ชิ้นงานกระเบื้องดิบที่ผ่านการอัดขึ้นรูปแล้ว	10
รูปที่ 3.3 แผนผังแสดงขั้นตอนและวิธีการเตรียมสารสำหรับเคลือบกระเบื้อง	11
รูปที่ 3.4 แผนผังแสดงขั้นตอนกระบวนการขึ้นรูปกระเบื้องเซรามิกชนิดทนกรด	12
รูปที่ 3.5 ชิ้นงานที่ผ่านการเผาดิบและชิ้นงานกระเบื้องสูตร Z13 และ Z14 หลังทำการเผาเคลือบแล้ว	13
รูปที่ 3.6 การทดสอบความต้านทานการกัดกร่อนของเคลือบ	13
รูปที่ 3.7 แผนภาพแสดงช่วงอุณหภูมิในการเผากระเบื้องเคลือบ	14
รูปที่ 4.1 การวิเคราะห์ห้ด้วยเครื่อง Differential thermal analysis (DTA) สูตรที่ Z12	15
รูปที่ 4.2 การวิเคราะห์ห้ด้วยเครื่อง Differential thermal analysis (DTA) สูตรที่ Z13	16
รูปที่ 4.3 การวิเคราะห์ห้ด้วยเครื่อง Differential thermal analysis (DTA) สูตรที่ Z14	16

รูปที่ 4.4 การวิเคราะห์ด้วยเครื่อง Differential thermal analysis (DTA) สูตรที่ Z15	17
รูปที่ 4.5 การวิเคราะห์ด้วยเครื่อง Differential thermal analysis (DTA) สูตรที่ Z16	18
รูปที่ 4.6 ผลการวิเคราะห์เคลือบด้วยเครื่อง X-Ray Diffraction (XRD) ของสูตร Z16, Z15, Z14, Z13 และ Z12	19
รูปที่ 4.7 ภาพของชิ้นงานกระเบื้องสูตรต่างๆที่ผ่านการเผาเคลือบแล้ว	20
รูปที่ 4.8 การวิเคราะห์ด้วยกล้อง Scanning Electron Microscope (SEM) ของแหล่งข้อมูลอ้างอิง ([K.J. Hong และคณะ, (2003)])	21
รูปที่ 4.9 Scanning electron microscope (SEM) ก่อนทดสอบความต้านทานการกัดกร่อนของเคลือบสูตร Z13 ที่ไม่ได้ทำการตกผลึก (recrystallization) ที่อุณหภูมิ 1050°C	22
รูปที่ 4.10 Scanning electron microscope (SEM) หลังทดสอบความต้านทานการกัดกร่อนของเคลือบสูตร Z13 ที่ไม่ได้ทำการตกผลึก(recrystallization) ที่อุณหภูมิ 1050°C	22
รูปที่ 4.11 Scanning electron microscope (SEM)ก่อนทดสอบความต้านทานการกัดกร่อนของเคลือบสูตร Z14 ที่ไม่ได้ทำการตกผลึก (recrystallization) ที่อุณหภูมิ 1050°C	23
รูปที่ 4.12 Scanning electron microscope (SEM) หลังทดสอบความต้านทานการกัดกร่อนของเคลือบสูตร Z14 ที่ไม่ได้ทำการตกผลึก (recrystallization) ที่อุณหภูมิ 1050°C	23
รูปที่ 4.13 Scanning Electron Microscope (SEM) โดยการทำการทดสอบความต้านทานการกัดกร่อนของสูตร Z12 ที่ทำการตกผลึก (recrystallization) ที่อุณหภูมิ 1050°C เป็นเวลา 30 นาที	24
รูปที่ 4.14 SEM ของผิวเคลือบกระเบื้องที่ทำการเคลือบด้วยเคลือบสูตร Z13 (a) และ Z14 (b) ที่ทำการตกผลึกที่อุณหภูมิ 1050°C เป็นเวลา 30 นาที ก่อนทำการทดสอบความต้านทานการกัดกร่อน	25

- 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 ที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส 28

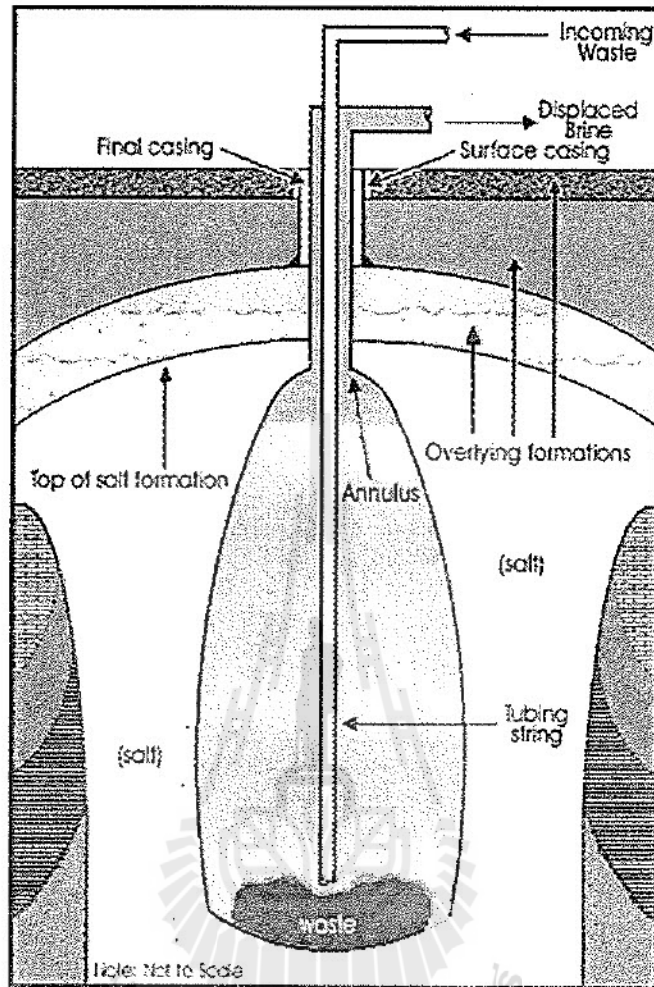


บทที่ 1

บทนำ

ความสำคัญและความเป็นมาของปัญหาที่ทำการวิจัย

ในปัจจุบันการกักเก็บของเสียจากภาคอุตสาหกรรมหรือการกักเก็บขยะมีพิษ ภาคนิวเคลียร์ จะใช้วิธีการกักเก็บในโพรงเกลือใต้ดินในชั้นเกลือหิน (Salt cavern) ซึ่งจำเป็นต้องอาศัยโครงสร้างทางวิศวกรรมต่างๆ ประกอบกันในการก่อสร้างผนังของโพรงเกลือ โดยใช้วัสดุก่อสร้าง อาทิเช่น ซีเมนต์ คอนกรีต หรือกระทั่งถึงเหล็กหนาที่ใช้สำหรับเก็บกากของเสียเหล่านี้ ล้วนต้องสัมผัสกับความเป็นกรดของชั้นเกลือหินทั้งสิ้น ทำให้เกิดการผุกร่อน ซึ่งการผุกร่อนนี้จะส่งผลให้วัสดุต่างๆ มีความแข็งแรงหรือมีเสถียรภาพลดลง โดยเฉพาะอย่างยิ่งโครงสร้างทางวิศวกรรม ซึ่งจะส่งผลกระทบต่อโครงสร้างที่ต้องคงอยู่เป็นระยะเวลายาวนาน ซึ่งต้องกักเก็บไม่น้อยกว่า 50 ปี การสรรหาวัสดุที่มีความสามารถในการทนต่อการกัดกร่อนของกรดเกลือจึงเป็นอีกทางเลือกหนึ่งในการรักษาความคงทนแข็งแรงของผนังโพรงเกลือ ซึ่งเซรามิกก็เป็นวัสดุที่นิยมใช้อย่างแพร่หลายในอุตสาหกรรมต่างๆ เนื่องจากมีความแข็งสูง (Hardness) ทนต่อการขัดสีได้ดี (Wear resistance) ทนต่อความร้อนสูง (High temperature) สัมประสิทธิ์การขยายตัวต่ำ (Low coefficient of thermal expansion) ทำให้ทนต่อการแตกหักอันเนื่องมาจากการเปลี่ยนอุณหภูมิโดยฉับพลันได้ดี (Thermal shock resistance) ทนสภาวะกรดและด่างได้ดี (Chemical resistance) สามารถนำไปขึ้นรูปเป็นผลิตภัณฑ์ที่มีประโยชน์ได้หลายชนิด เช่น ใช้ทำวัสดุทนไฟในเตาเผาและเตาหลอม วัสดุขัดถูลูกบิดและผนังกรูหม้ออบสำหรับอุตสาหกรรมเซรามิก ใช้ทำส่วนประกอบของเกราะกันกระสุนสำหรับอุตสาหกรรมทหาร ใช้ทำถ้วยเผาสาร (Crucible) สำหรับอุตสาหกรรมอัญมณี ใช้ทำหัวพ่นทรายสำหรับงานตกแต่งผิวโลหะ ใช้ทำแผ่นรองวงจรไฟฟ้ารวม (IC) สำหรับอุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์ ใช้ทำหัวเทียน ชิ้นส่วนเครื่องยนต์ของรถยนต์สำหรับอุตสาหกรรมยานยนต์ ใช้ทำฝาครอบหลอดไฟโซเดียมที่ให้ความสว่างสูง และยังใช้เป็นชิ้นส่วนของอวัยวะทดแทนเช่น ข้อต่อกระดูกเทียม เป็นต้น โดยการก่อสร้างผนังของโพรงเกลือโดยใช้วัสดุประเภทซีเมนต์ คอนกรีต ถึงแม้จะมีความแข็งแรงสูงแต่ก็อาจจะไม่สามารถทนต่อการกัดกร่อนจากกรดเกลือเมื่อใช้งานเป็นระยะเวลานาน

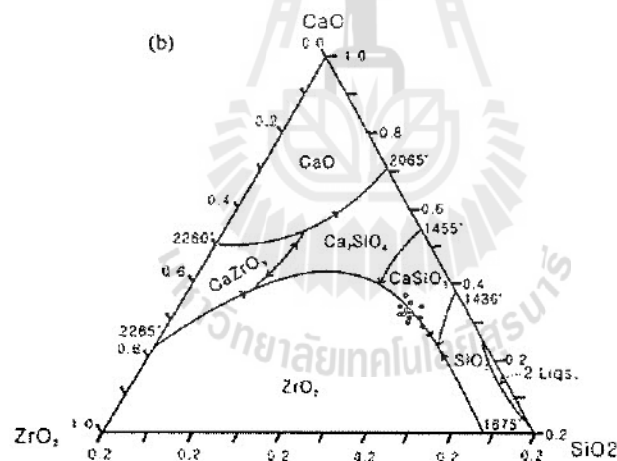


รูปที่ 1 แสดงหน้าตัดขวางภายในโพรงเกลือ

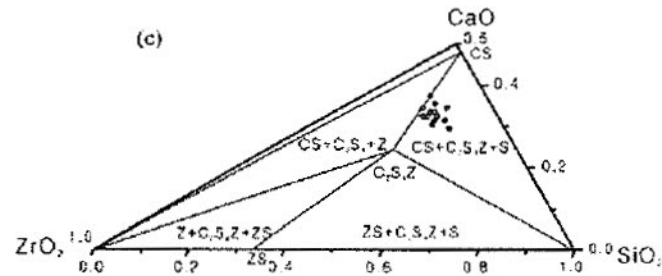
รูปที่ 1.1 แสดงให้เห็นถึงภายในของโพรงเกลือซึ่งเกิดจากหลุมยุบตามธรรมชาติของบ่อเกลือ

จากรูปที่ 1 แสดงให้เห็นถึงภายในของโพรงเกลือซึ่งเกิดจากหลุมยุบตามธรรมชาติของบ่อเกลือซึ่งสามารถนำมาใช้ประโยชน์ในการกักเก็บของเสียหรือก๊าซและน้ำมัน โดยจะต้องมีการก่อสร้างผนังบริเวณปากบ่อเพื่อทำการนำของเสียไปกักเก็บและมีทางระบายให้น้ำเกลือ (brine) สามารถถูกดันออกไปได้ จะเห็นได้ว่าในส่วนของ surface casing ที่จะต้องสัมผัสกับผิวดินซึ่งจะมีเกลือแพร่ดันออกมาตลอดอาจจะส่งผลให้วัสดุโครงสร้างเกิดการกัดกร่อนจึงได้มีแนวคิดที่จะใช้วัสดุเซรามิกในการสัมผัสกับผิวดินของปากบ่อแทนที่จะใช้คอนกรีตหรือซีเมนต์

ดังนั้นเพื่อให้กระเบื้องเซรามิกดังกล่าวมีความคงทนต่อการใช้งานในสภาวะที่เป็นกรด ด้วยการปรับปรุงสมบัติทางด้านเคมีของกระเบื้องเซรามิกโดยใช้วัสดุเคลือบที่มีส่วนผสมของ CaO , ZrO_2 และ SiO_2 หรือเรียกว่าเคลือบ CZS ตามแผนภูมิสมมูลวัฏภาค (Phase diagram) เนื่องจากพบว่าองค์ประกอบที่เกิดขึ้นในระหว่างการเผาเคลือบชนิดนี้จะได้วัฏภาคที่มีความทนต่อการกัดกร่อนทางเคมีสูง และมีความแข็งแรงเชิงกลสูง [K.J. Hongและคณะ, (2003)]จากการค้นคว้าเอกสารงานวิจัยนั้นพบว่า ระบบของแก้วที่มีองค์ประกอบเป็น $\text{CaO-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ (CZS) นั้นมีคุณสมบัติที่เหมาะสมกับการนำไปเคลือบผิวของวัสดุเพื่อเพิ่มความทนทานต่อการกัดกร่อนจากกรด ดังนั้นเพื่อพัฒนาเคลือบชนิดนี้ให้มีคุณสมบัติที่เหมาะสมกับกระเบื้องจึงได้มีผู้ทำการวิจัยทดลองศึกษาทั้งการใช้กระบวนการเผาแบบ Microwave หรือกระบวนการแบบดั้งเดิม (conventional heating) แต่อย่างไรก็ตามงานวิจัยก็ยังจำกัดอยู่ในช่วงส่วนผสมของเคลือบที่อยู่ในช่วงแคบ คือ 31-33% CaO - 12-16% ZrO_2 และ 51-55% SiO_2 โดยอาจจะมีการเติมพวก $\text{Li(Na,K)}_2\text{O}$ ลงไปบ้าง แต่อย่างไรก็ตาม ผลของส่วนผสมต่างๆที่มีต่อการเกิดเคลือบก็ยังไม่ได้รับการศึกษาอย่างชัดเจน โดยช่วงของส่วนผสมที่ทำการทดลองเป็นการคาดคะเนจากแผนภาพวัฏภาคของ $\text{CaO-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ (Matsumoto et al. in 1954) แต่โดยส่วนมากแล้วการอ้างอิงถึงการนำเคลือบชนิด CZS ไปใช้งานนั้นมักจะใช้แผนภาพวัฏภาคของ ternary phase ที่ wollastonite มีความเสถียรเป็นหลัก



รูปที่ 1.2 แผนภูมิสมมูลวัฏภาค (Phase diagram of the $\text{CaO-ZrO}_2\text{-SiO}_2$) ของ Matsumoto แสดงให้เห็นถึงการเกิดวัฏภาคต่างๆของระบบ CZS

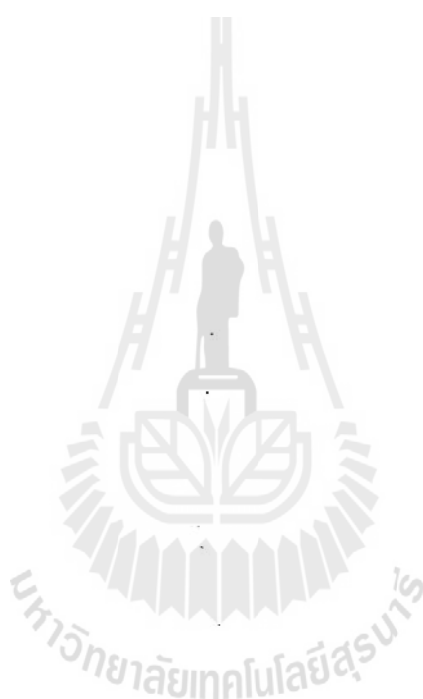


รูปที่ 1.3 แผนภาพสมดุลของวัฏภาค $\text{CaO-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ (CZS) แสดงถึงความสมดุลระหว่างวัฏภาคที่อุณหภูมิ $1400\text{-}1500^\circ\text{C}$

จากการศึกษางานวิจัยในส่วนที่เกี่ยวกับกระเบื้องเซรามิกในด้านของการทนทานต่อการกัดกร่อนพบว่าได้ให้ความสำคัญกับตัวเคลือบที่มีความสามารถทนทานต่อการขีดสี มีความแข็งแรงสูง ทนต่อการกัดกร่อนจากสภาพแวดล้อมต่างๆ ซึ่งได้มีการทดลองใช้วิธีการต่างๆ เพื่อทำการเคลือบผิวหน้าและทดลองเกี่ยวกับเคลือบที่มี Glass-ceramic เป็นองค์ประกอบหลักเนื่องจากความต้องการใช้งานกระเบื้องทั้งแบบบุผนัง (wall tiles) และปูพื้น (floor tiles) ทั้งนี้ Glass-ceramic เป็นวัสดุเซรามิกที่มีกระบวนการขึ้นรูปและควบคุมกระบวนการ nucleation และ crystal growth ให้เกิดผลึกขององค์ประกอบทางเคมีที่ต้องการในเนื้อของแก้วซึ่งในกระบวนการผลิตเคลือบเพื่อให้ได้เคลือบที่มีผลึก Glass-ceramic ที่มีคุณสมบัติตามต้องการ เช่น ความทนทานต่อสารเคมีที่เป็นกรดต่าง ผิวหน้ามีความเรียบ ความทนทานต่อการเกิดรอยขีดข่วน ความแข็งแรง จึงจำเป็นต้องศึกษากระบวนการผลิตเพื่อควบคุมการเกิดโครงสร้างจุลภาคของเคลือบ (microstructures modification) ให้มีการ devitrification ได้ผลึกของ Glass-ceramic ที่มีองค์ประกอบทางเคมีและวัฏภาค (phases) ตามต้องการ โดยกระบวนการทำให้เคลือบมีผลึกของ Glass-ceramic นั้นจำเป็นต้องอย่างยิ่งที่จะต้องควบคุมปัจจัย (factor) ต่างๆ ของกระบวนการคือ องค์ประกอบพื้นฐานทางเคมี (basic composition), ตัวล่อผลึก (Nucleating agents), และกระบวนการเผาเคลือบ (Heat treatment) เพื่อให้เกิดวัฏภาคของผลึก (crystal phases), ขนาด (size) และ ความเป็นผลึก (crystallinity) อันจะทำให้ได้คุณสมบัติของแก้วที่ดี เนื่องจากงานวิจัยนี้เน้นไปทางด้านคุณสมบัติของสารเคลือบจึงจำเป็นต้องศึกษาความเป็นมาเกี่ยวกับการเกิดเป็น Glass และ Glass-ceramic ซึ่งเป็นสิ่งสำคัญที่จะช่วยให้ได้เคลือบที่เกิดองค์ประกอบทางเคมีที่มีความต้านทานการกัดกร่อนและมีความแข็งแรงซึ่งหลักการในการเกิด Glass และ Glass-ceramic

สำหรับการใช้งานวัสดุเซรามิกช่วยในการก่อสร้างผนังของโพรงเกลือเพื่อเป็นตัวสัมผัสกับสภาพความเป็นกรดของชั้นเกลือหินและสามารถใช้ภายใต้การใช้งานที่อุณหภูมิสูงได้ จำเป็นอย่างยิ่งที่จะต้องมีการปรับปรุงสมบัติทางด้านเคมีด้วยการเคลือบสารที่มีสมบัติทนต่อการกัดกร่อนจากกรดลงบนผิวของกระเบื้องเซรามิกอีกทีหนึ่ง ซึ่งสารเคลือบดังกล่าวต้องมีสมบัติทั้งทางด้านเชิงกลและเคมี อีกทั้งต้องมีสมบัติทนต่อความร้อนได้

ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงมีแนวคิดที่จะนำผลการวิจัยจากโครงการแรกที่ได้ทำการวิจัยเสร็จสิ้นไปแล้วในปีงบประมาณ 2554 ชื่อโครงการ “การขึ้นรูปกระเบื้องเซรามิกชนิดทนกรดเพื่อปกป้องโครงสร้างทางวิศวกรรมในชั้นเกลือหิน” โดยใช้วัสดุเคลือบที่มีส่วนผสมของ CaO , ZrO_2 และ SiO_2 หรือเรียกว่า เคลือบ CZS เนื่องจากมีความทนต่อการกัดกร่อนทางเคมีสูงมีความแข็งแรงเชิงกลสูง และมีสมบัติทนต่อความร้อนได้ ซึ่งจะแตกต่างจากกระเบื้องเซรามิกเคลือบที่มีใช้กันอยู่ทั่วไปในปัจจุบันในรูปแบบของกระเบื้องปูพื้น-ปูผนัง บ้านหรืออาคารต่างๆ

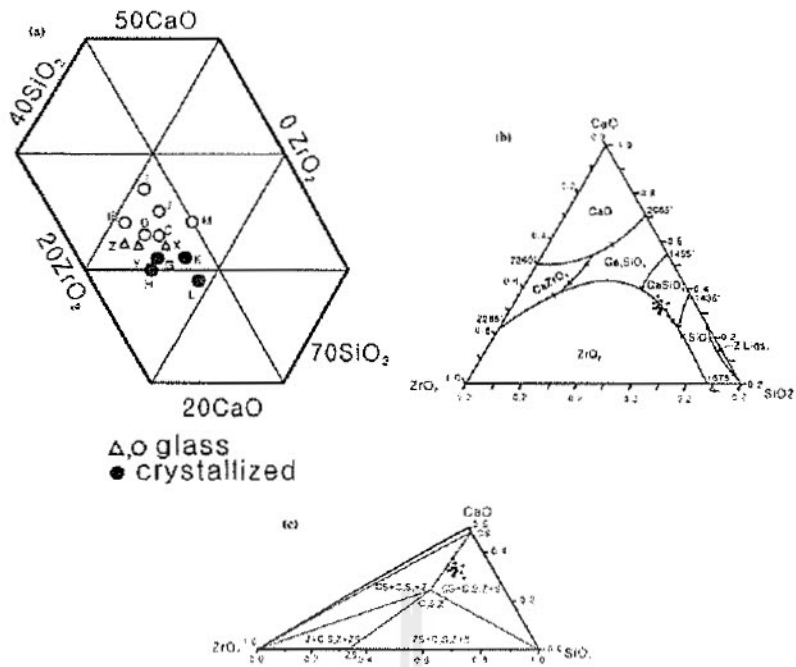


บทที่ 2

ทฤษฎี และงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

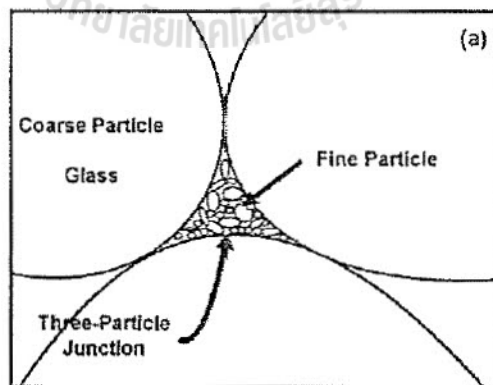
ปริทัศน์วรรณกรรม และ งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

การใช้งานเซรามิกในด้านความคงทนต่อการกัดกร่อนของกรดเกลือ นั้น จำเป็นอย่างยิ่งที่จะต้องมีการปรับปรุงสมบัติทางด้านเคมี โดยการเคลือบสารที่มีสมบัติทนต่อการกัดกร่อนจากกรดเกลือ ลงบนผิวของกระเบื้องเซรามิกอีกทีหนึ่ง ซึ่งสารเคลือบดังกล่าวต้องมีสมบัติทั้งทางด้านเชิงกลและเคมีที่แตกต่างจากกระเบื้องเซรามิกเคลือบที่มีใช้กันอยู่ทั่วไปในปัจจุบันในรูปแบบของกระเบื้องปูพื้น-ปูผนัง บ้านหรืออาคารต่างๆ ดังนั้น เพื่อให้กระเบื้องเซรามิกดังกล่าวมีความคงทนต่อการใช้งานในสภาวะที่เป็นกรดเกลือ ในงานวิจัยนี้ได้เน้นงานวิจัยปรับปรุงสมบัติทางด้านเคมีของกระเบื้องเซรามิกโดยใช้วัสดุเคลือบที่มีส่วนผสมของ CaO , ZrO_2 และ SiO_2 หรือเรียกว่า เคลือบ CZS เนื่องจากมีความทนต่อการกัดกร่อนทางเคมีสูง และมีความแข็งแรงเชิงกลสูง [K.J. Hong และคณะ, (2003)] จากการศึกษาข้อมูลพบว่า การเติม CaO ลงในเนื้อเคลือบที่มีองค์ประกอบของ SiO_2 เป็นหลักจะสามารถต้านทานการกัดกร่อนจากกรดเกลือ ได้ แต่อย่างไรก็ตามหากมีการเติม ZrO_2 ในปริมาณที่ไม่เกินร้อยละ 14 โดยน้ำหนัก [V. Cannillo และคณะ, (2009)] ก็จะสามารถทำให้ความต้านทานการกัดกร่อนจากกรดเกลือ เพิ่ม 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 4



รูปที่ 2.1 แสดงเคลือบที่มีองค์ประกอบของ CaO, ZrO₂ และ SiO₂ ในระบบ CaO-ZrO₂-SiO₂ ซึ่งปริมาณของสารจะมีผลต่อการเกิดสารประกอบเคลือบชนิดต่างๆ [K.J. Hong และคณะ, (2003)]

ซึ่งวัฏภาคต่างๆ ที่เกิดขึ้นได้แก่ Ca₃ZrSi₂O₉, CaZrSi₂O₉ และ Ca₁₂Si_{4.3}Zr_{0.2}O₈ ในระบบ CaO-ZrO₂-SiO₂ จะไปรวมตัวกันอยู่ที่บริเวณขอบเกรนดังรูปที่ 5



รูปที่ 2.2 แสดงการรวมตัวของวัฏภาคต่างๆ ที่เกิดขึ้นบริเวณขอบเกรนในระบบ CaO-ZrO₂-SiO₂ [K.J. Hong และคณะ, (2003)]

การทบทวนวรรณกรรม (reviewed literature) /สารสนเทศ (information) ที่เกี่ยวข้อง

Hong K.J. et al. ทำการทดลองเคลือบ $\text{CaO-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ ที่มีความสามารถในการทนทานการขัดสี (wear resistance) และทนต่อการกัดกร่อนของกรดต่าง (acid resistance) โดยนำเตรียมส่วนผสมเคลือบ glass ceramic โดยใช้ $\text{CaO-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ เป็นวัตถุดิบในการเตรียม frit โดยใช้การ heat treatment แบบ single stage heat treatment โดยใช้กระบวนการแบบ conventional ซึ่งได้ค้นพบว่า glass ceramic นั้นประกอบไปด้วยวัฏภาคของ wallastonite (CaSiO_3) และ calcium zirconium silicate ($\text{Ca}_2\text{ZrSi}_4\text{O}_{12}$) เป็นหลัก ซึ่งมีกลไกการเกิดเป็นผลึกจากผิวหน้าสู่ภายในของโครงสร้างจุลภาค ซึ่งจากผลการทดสอบการขัดสีและความทนต่อกรดต่างพบว่า วัฏภาคของ calcium zirconium silicate ($\text{Ca}_2\text{ZrSi}_4\text{O}_{12}$) มีผลต่อคุณสมบัติทางกายภาพและคุณสมบัติทางการกลเนื่องจากมี ZrO_2 ที่ส่งผลต่อความแข็งแรงของเคลือบและทำให้ทนทานต่อการกัดกร่อนด้วย

Siligardi C. et al โดยใช้กระบวนการ Microwave เพื่อทำการ sintering glass ceramic ในระบบ ternary ของ $\text{CaO-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ ในบริเวณที่ wallastonite (CaSiO_3) และ zirconia มีความเสถียรเพื่อทำการ sintering ที่อุณหภูมิต่ำและพบว่า glass ceramic ที่ได้มีความแตกต่างกันในด้านของกลไกการตกผลึกโดยจากงานวิจัยนี้ทำให้ทราบว่ากระบวนการ Microwave สามารถทำการ sintering glass ceramic ได้ที่อุณหภูมิต่ำในช่วง 900-1050 องศาเซลเซียสและจากการ heat treatment ทำให้เกิดวัฏภาคของ glass ceramic เป็นวัฏภาคของ CaSiO_3 และ $\text{Ca}_2\text{ZrSi}_4\text{O}_{12}$ ซึ่งผลจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนทำให้มองเห็นลักษณะผลึกของ CaSiO_3 และ $\text{Ca}_2\text{ZrSi}_4\text{O}_{12}$ ได้ชัดเจน โดยคุณสมบัติต่างๆของ glass ceramic ขึ้นอยู่กับกระบวนการตกผลึก ส่วนผสมของแก้ว และลักษณะของผลึกที่เกิดขึ้นส่งผลต่อความแข็งแรงของ glass ceramic ด้วย

Bolelli G. et al ทำการ Plasma-sprayed ผง glass ceramic เคลือบบนผิวหน้าของกระเบื้องเซรามิก เพื่อทำการศึกษาโครงสร้างจุลภาค ความทนทานต่อสารเคมี และคุณสมบัติเชิงกล โดยทำการทดลองเปรียบเทียบระหว่าง เคลือบ frit ที่มีส่วนผสมของ $\text{CaO-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ (CZS) และ เคลือบ frit ที่มีส่วนผสมของ $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (CAS) โดยใช้กระบวนการ Plasma-sprayed เปรียบเทียบกับกระบวนการเผาแบบ conventional process เคลือบบนผิวของกระเบื้องปูผนังและเนื้อ porcelain stoneware โดยใช้กระบวนการ heat treatment ทั้งแบบ single isotherm และ double isotherm เพื่อเปรียบเทียบกันโดยพบว่ากระบวนการ Plasma-sprayed จะทำให้ได้การยึดเกาะกันระหว่างเคลือบกับกระเบื้องได้ดีซึ่งส่งผลต่อคุณสมบัติความแข็งแรงและพบว่ากระบวนการ heat treatment แบบ double isotherm ที่อุณหภูมิ 850°C เป็นเวลา 30 นาที และที่อุณหภูมิ 1050 เป็นเวลา 15 นาที จะทำให้เคลือบมีความทนทานต่อการขัดสีซึ่งจากรายงานการวิจัยระบุว่าความเหนียวจะสัมพันธ์กับความสามารถในการทนทานต่อการขัดสี ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับลักษณะโครงสร้างจุลภาคของผลึกที่จะสามารถยับยั้งรอยแตกที่เกิดขึ้น โดยผลึกที่เกิดขึ้นในเคลือบนั้นจะประกอบไปด้วยผลึกของ CaSiO_3 (wallastonite) และ $\text{Ca}_2\text{ZrSi}_4\text{O}_{12}$ ซึ่งสามารถทนทานต่อการกัดกร่อนของ

กรดได้และการ heat treatment ที่เหมาะสมจะช่วยให้สามารถควบคุมขนาดและปริมาณของผลึกซึ่งส่งผลโดยรวมต่อสมบัติเชิงกลและเคมีของเคลือบด้วย

Siligardi C. et al ทำการศึกษาพฤติกรรมระหว่างเผาผนึก (sintering) ของ Glass-ceramic frits ในระบบ CZS ทำการศึกษาลักษณะเฉพาะเชิงความร้อนจากผลของ Differential thermal analysis (DTA) และ Heating microscope analysis (HeMA) โดยใช้การเติมออกไซด์ชนิดต่างๆ 5 mol% เช่น Li_2O , Na_2O , K_2O , MgO , BaO , ZnO , TiO_2 และ P_2O_5 โดยนำมาหลอมทำเป็น frit บดละเอียดแล้วนำไปวิเคราะห์ DTA และ HeMA จากนั้นทำการอัดขึ้นงานเตรียมเป็น bulk glass นำไปทำการ heat treatment ที่อุณหภูมิ 800, 900 และ 1000 °C ใช้ heating rate 20 °C/min ผลที่ได้พบว่า พฤติกรรมของ frit ที่ส่วนผสมต่างๆ สามารถแบ่งแยกออกได้เป็นสองชนิดคือ ชนิด A ซึ่งจะเกิดการหดตัวระหว่างเผาผนึกก่อนที่จะเกิดการตกผลึก และชนิด B ซึ่งจะเกิดการตกผลึกก่อนที่จะเกิดการหดตัว นอกจากนี้ผลของออกไซด์ที่เติมลงไปนั้นเป็นพวกธาตุหมู่อัลคาไลน์และอัลคาไลน์เอิร์ธ ซึ่งส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างซึ่งมีทั้งช่วยลดความหนืด (P_2O_5 , TiO_2 , MgO และ ZnO) และเพิ่มความหนืด (CaO และ BaO) ในระหว่างการเผาผนึกและธาตุบางตัวเช่น TiO_2 ยังช่วยเป็น nucleating agent อีกด้วย

Siligardi C. et al ทำการศึกษาค่าผลของการนำ Glass ในระบบ $\text{CaO-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ โดยการเติม Al_2O_3 ปริมาณ 1, 3, 5 และ 10 mol% แล้วนำไปเคลือบบน porcelain stoneware โดยใช้กระบวนการเผาที่อุณหภูมิ 1220 °C ในระยะเวลา 50 นาทีเหมือนกับในระบบอุตสาหกรรมจริง พบว่าตัวอย่างที่มีการเติม Al_2O_3 5 mol% มีสมบัติเชิงกลและทางกายภาพที่ดีที่สุดในบรรดาตัวอย่างทั้งหมดคือมีค่า linear shrinkage 3.5% water absorption 0.01% และมีค่า Modulus of rupture 63.3 N/mm²

Siligardi C. et al ทำการเติม V_2O_5 เพื่อศึกษาทำการเผาผนึกและทำการตกผลึกของ $\text{CaO-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ glass-ceramic พบว่าได้วัสดุ glass-ceramic ที่มีความหนาแน่น 95% ของความหนาแน่นตามทฤษฎีหลังจากทำการเผาผนึกที่ 900 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมงในตัวอย่างที่ทำการเติม V_2O_5 และพบว่าวัฏภาคที่เกิดขึ้นในตัวอย่างนั้นประกอบไปด้วย wollastonite, calcium zirconium silicate และ calcium zirconium oxide ผลของ V_2O_5 ช่วยลดอุณหภูมิในการเผาผนึกและยังช่วยเรื่องการนำไฟฟ้าของ $\text{CaO-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ glass-ceramic อีกด้วย

Bolleli G. et al ได้ใช้ frit 3 ชนิดที่ใช้ในอุตสาหกรรมได้แก่ $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (BAS), $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ และ $\text{CaO-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (CZAS) ทำการ plasma-spray ลงบน porcelain stoneware tile พบว่า frit ที่ทำการ plasma-spray นั้นหลอมละลายติดกับตัว porcelain stoneware tile ได้ดี แต่ยังมี ความไม่สม่ำเสมอราบเรียบของผิวหน้าเนื่องมาจากการ spray และเกิดรอยร้าวเนื่องจาก residual stress และพบว่าหลังจากการทำ heat treatment แล้วเมื่อเปรียบเทียบคุณสมบัติของ frit ที่เคลือบก่อนและหลังทำการ treatment พบว่ากระบวนการ heat treatment มีผลต่อสมบัติเชิงกลได้แก่ ความแข็ง ความเหนียว และทำให้เคลือบสามารถทนทานต่อการขัดสีได้ดีกว่า ทั้งนี้เป็นผลมาจากการตกผลึกที่เกิดขึ้นในเนื้อเคลือบทำให้สมบัติต่างๆดีขึ้น

จากการค้นคว้าพบว่าในปัจจุบันกระบวนการขึ้นรูปกระเบื้องเคลือบเซรามิกชนิดทนทานต่อการกัดกร่อนของกรดภายใต้การใช้งานที่อุณหภูมิสูง หากมีการผสมของ $\text{CaO-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ glass-ceramic ก็จะสามารถทำให้ได้คุณสมบัติตามต้องการ และงานวิจัยนี้เน้นที่จะทำการศึกษาและวิจัยเกี่ยวกับกระบวนการเคลือบผิวของกระเบื้องเซรามิกโดยใช้กระบวนการแบบ conventional ซึ่งจะช่วยลดต้นทุนให้น้อยลงจึงเหมาะกับการนำไปประยุกต์ใช้กับอุตสาหกรรมของประเทศไทย

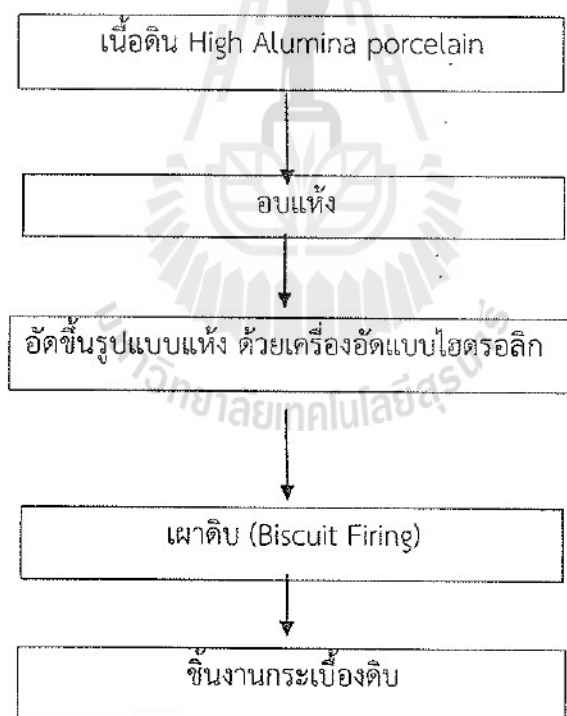


บทที่ 3

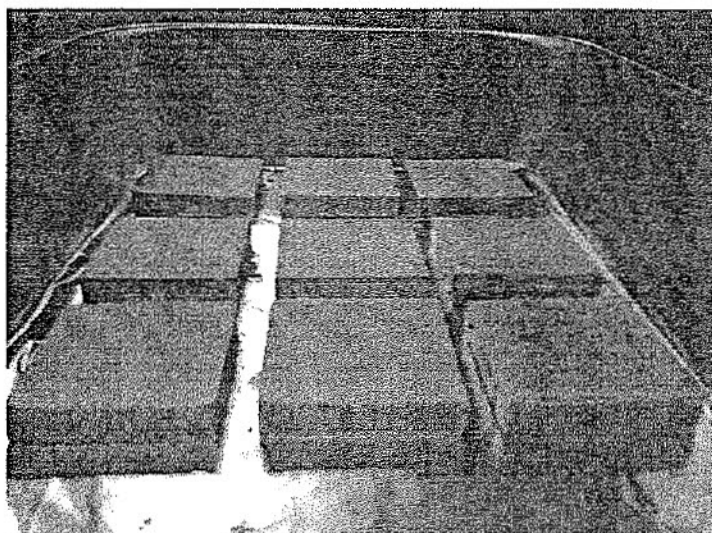
วิธีดำเนินการวิจัย

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. แล้วทำการเผาติดโดยใช้อุณหภูมิในการเผาที่ 1000°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ก่อนนำไปเคลือบผิวด้วยสารเคลือบต่อไป ขั้นตอนและวิธีการโดยสรุปตามแผนภาพ รูปที่ 3.1



รูปที่ 3.1 แผนภาพแสดงการเตรียมชิ้นงานกระเบื้องสำหรับเคลือบผิว



รูปที่ 3.2 ชิ้นงานกระเบื้องดิบที่ผ่านการอัดขึ้นรูปแล้ว

การเตรียมสารเคลือบสำหรับเคลือบผิวกระเบื้อง

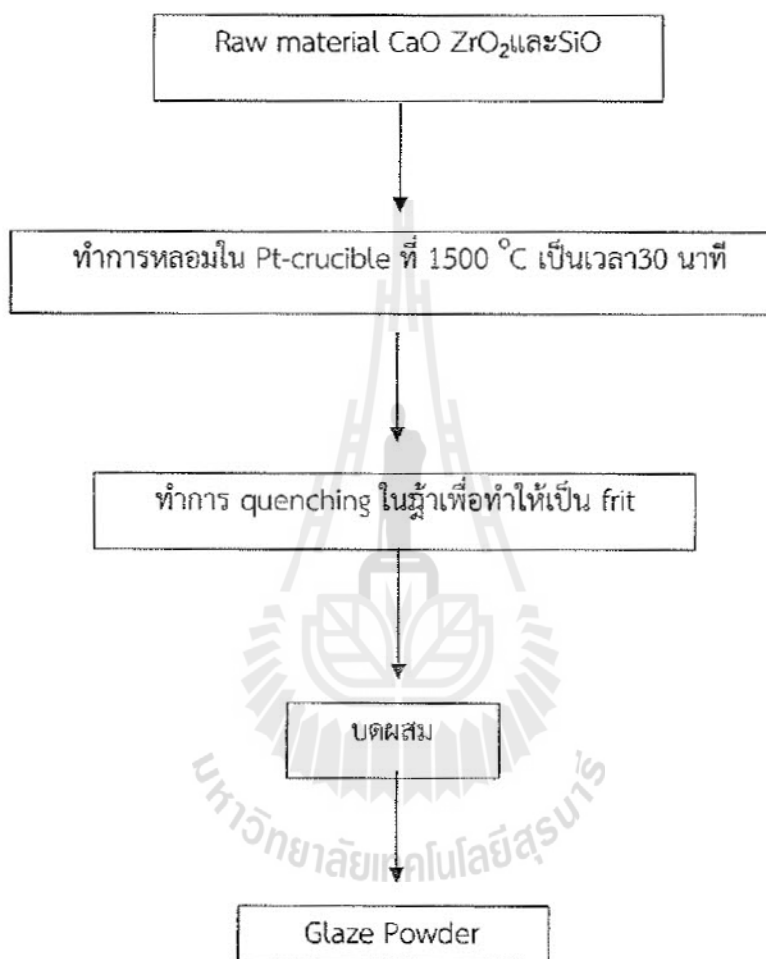
ส่วนผสมของสารเคลือบกระเบื้องประกอบด้วย SiO_2 ปริมาณร้อยละ 53 โดยน้ำหนัก CaO ปริมาณร้อยละ 31-35 โดยน้ำหนัก และ ZrO_2 ปริมาณร้อยละ 12-16 โดยน้ำหนัก เป็นวัตถุดิบตั้งต้น ดังแสดงในตารางที่ 3.1 แล้วทำการหลอมส่วนผสมทั้งหมดที่อุณหภูมิ 1500°C โดยใช้เตาหลอม Platinum Crucible จากนั้นทำให้เย็นตัวอย่างรวดเร็วด้วยการเทน้ำแก้วลงในน้ำ (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

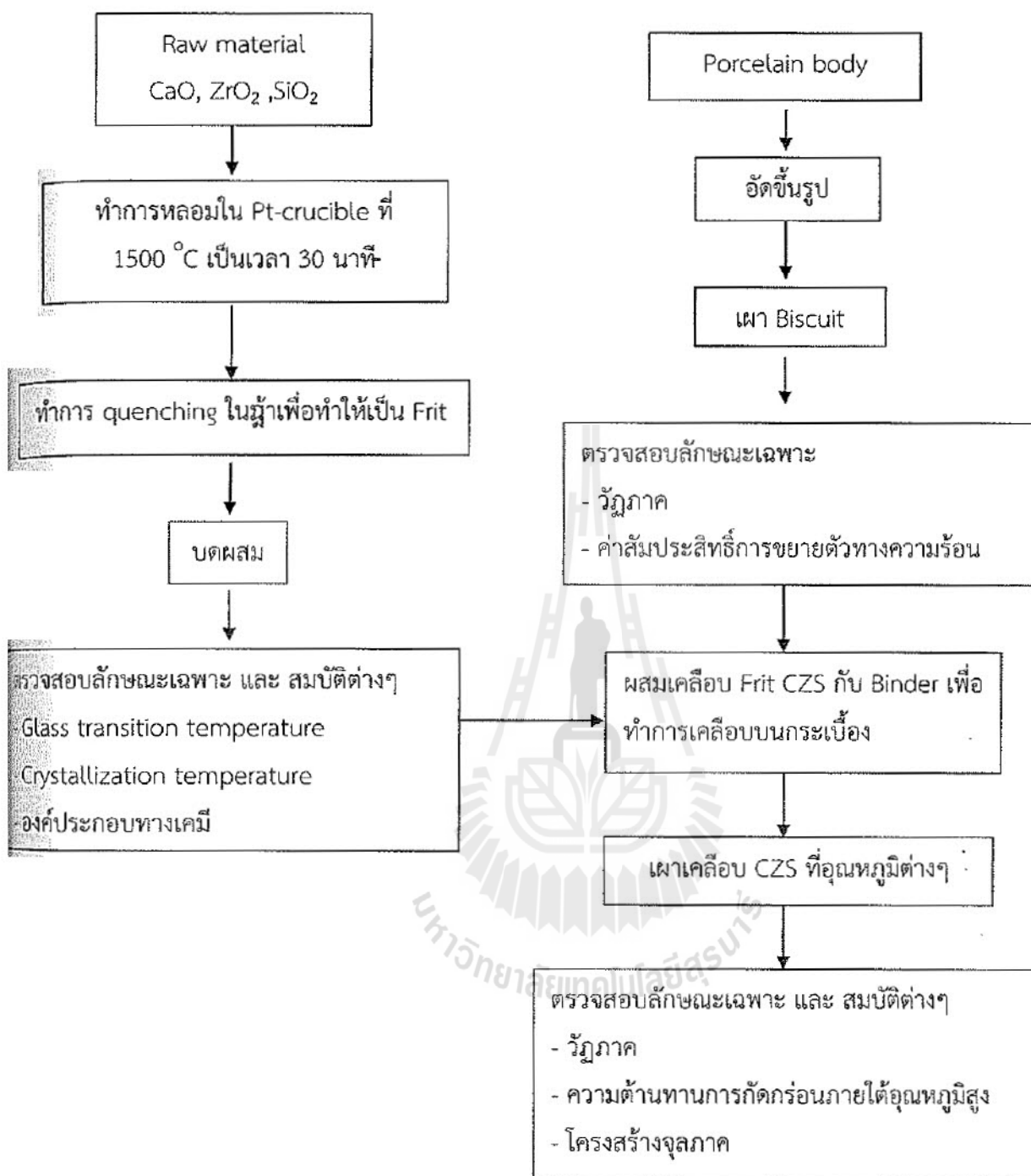
นำสารเคลือบหรือฟritteที่ได้มาผสมกับ Binder ได้แก่ CMC, Sodium Carboxymethyl Cellulose และน้ำกลั่น ดังส่วนผสมในตารางที่ 3.2 แล้วนำน้ำเคลือบที่ได้ไปเคลือบที่ผิวของกระเบื้องด้วยการพ่น แล้วนำไปเผาเคลือบตามแผนภาพการเผา หลังจากนั้นนำชิ้นงานไปตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคของผิวเคลือบและทดสอบการทนต่อการกัดกร่อนของกรด



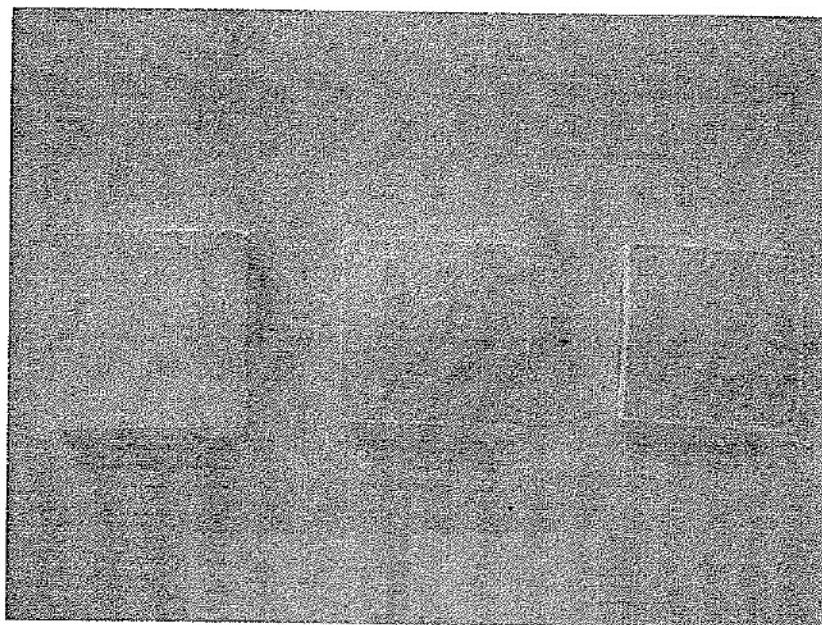
รูปที่ 3.3 แผนผังแสดงขั้นตอนและวิธีการเตรียมสารสำหรับเคลือบกระเบื้อง

ตารางที่ 3.2 แสดงส่วนผสมของน้ำเคลือบสำหรับนำไปเคลือบผิวกระเบื้อง

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



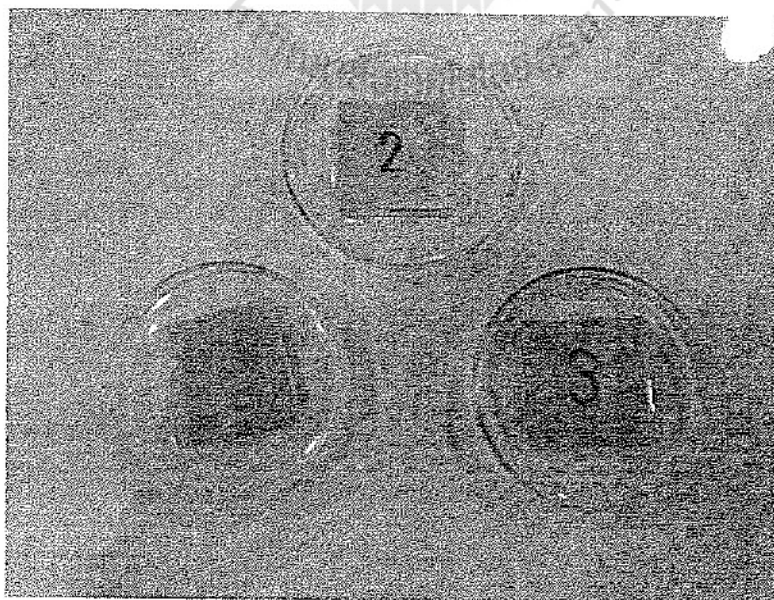
รูปที่ 3.4 แผนผังแสดงขั้นตอนกระบวนการขึ้นรูปกระเบื้องเซรามิกชนิดทนกรด



รูปที่ 3.5 ชิ้นงานที่ผ่านการเผาติดและชิ้นงานกระเบื้องสูตร Z13 และ Z14 หลังทำการเผาเคลือบแล้ว

การทดสอบความทนทานต่อการกัดกร่อนของกรดของผิวเคลือบ

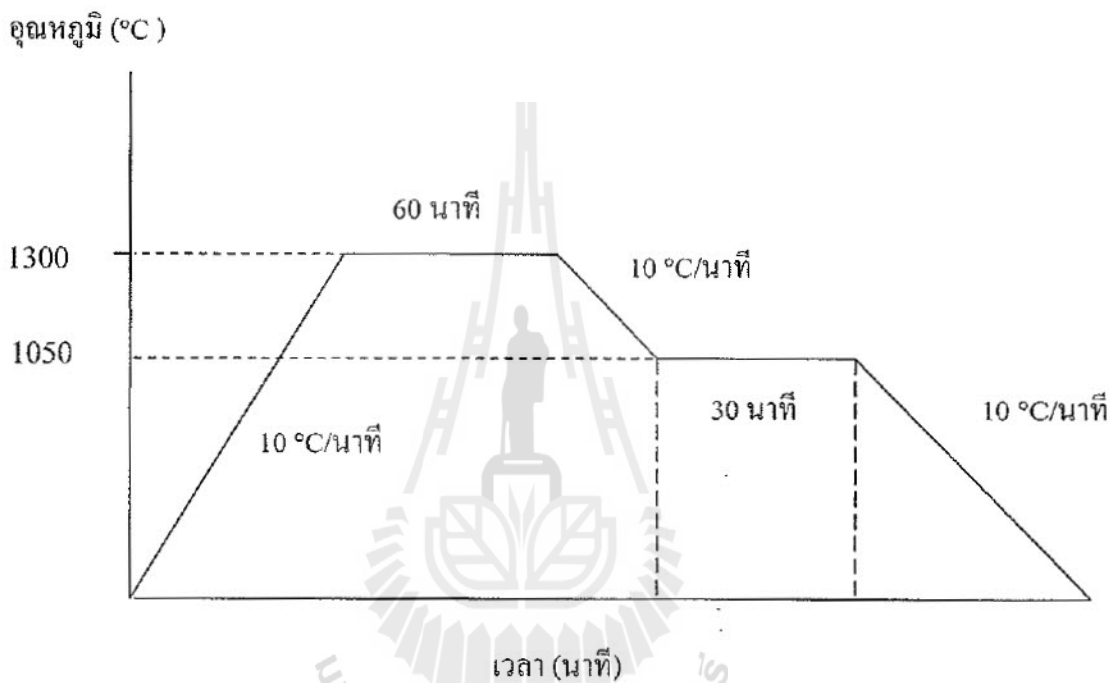
นำชิ้นงานที่ผ่านการเผาเคลือบมาทดสอบความทนทานต่อการกัดกร่อนของกรดด้วยการแช่ผิวหน้าของชิ้นงานลงในสารละลายของกรดไฮโดรคลอริกความเข้มข้น 6 N เป็นเวลา 6 ชั่วโมง โดยทำการชั่งน้ำหนักก่อน-หลังการทดสอบเพื่อหาน้ำหนักที่หายไป แล้วนำชิ้นงานที่ผ่านการทดสอบไปตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคของผิวเคลือบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด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



รูปที่ 3.6 การทดสอบความต้านทานการกัดกร่อนของเคลือบ

การทดสอบหาอุณหภูมิการตกผลึก (crystallization temperature)

นำผงพรีตไปทำการตรวจสอบการเกิดปฏิกิริยาทางความร้อนเพื่อทำการหาช่วงอุณหภูมิในการเผาเคลือบที่เหมาะสมโดยใช้วิธีการ Differential Thermal Analysis(DTA) และโดยกระบวนการเผาจะเป็นสองแบบคือแบบแรกจะทำการเผาเคลือบโดยไม่ทำการตกผลึกซึ่งจะทำการเผาโดยใช้ 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 นาทีจากนั้นจึงปล่อยให้เย็นลงจนถึงอุณหภูมิห้องตั้งแผนภาพ



รูปที่ 3.7 แผนภาพแสดงช่วงอุณหภูมิในการเผากระเบื้องเคลือบ

การทดสอบความทนทานต่อการกัดกร่อนของกรดเกลือภายใต้อุณหภูมิสูงของผิวเคลือบ

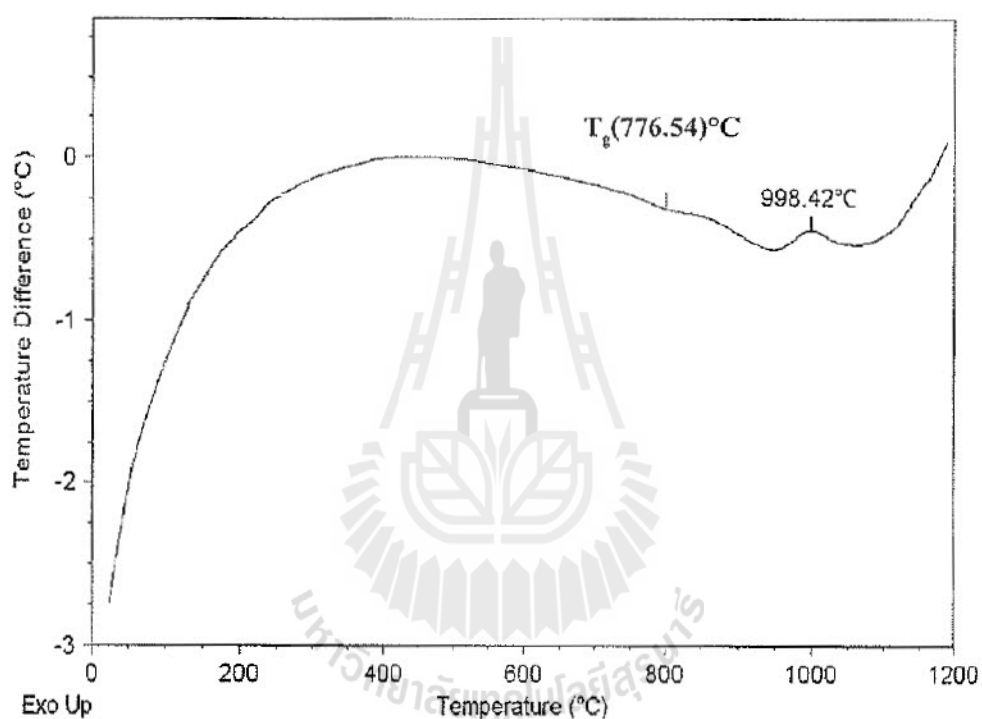
นำชิ้นงานที่ผ่านการเผาเคลือบมาทดสอบความทนทานต่อการกัดกร่อนของกรดเกลือภายใต้ อุณหภูมิสูง ด้วยการแช่ชิ้นงานลงในสารละลายที่มีส่วนผสมของโซเดียมคลอไรด์ความเข้มข้นร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก (เกลือ 5 ส่วน และน้ำกลั่น 95 ส่วน) เป็นเวลา 6 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส โดยทำการควบคุมค่าความเป็นกรด (pH) ของสารละลายน้ำเกลืออยู่ระหว่าง 6.5-7.5 หลังจากครบเวลา 6 ชั่วโมง ทำการล้างน้ำหนักร่อน-หลังการทดสอบเพื่อหาปริมาณที่หายไป แล้วนำชิ้นงานที่ผ่านการทดสอบไป ตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคของผิวเคลือบด้วยกล้อง OM ทั้งก่อนและหลังการทดสอบการกัดกร่อนภายใต้ อุณหภูมิสูงเพื่อเปรียบเทียบความแตกต่าง

บทที่ 4

ผลการทดลอง และ วิเคราะห์ผลการทดลอง

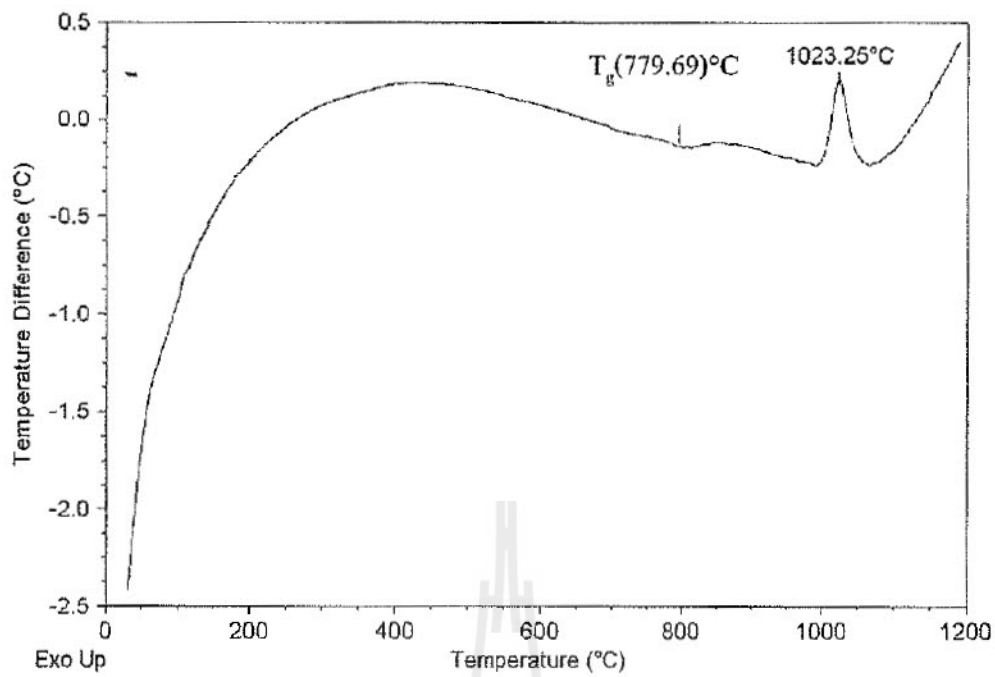
การตรวจสอบการเกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่าง ๆ โดยเครื่อง DTA

ผลการทดสอบเคลือบด้วยการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง Differential thermal analysis (DTA)



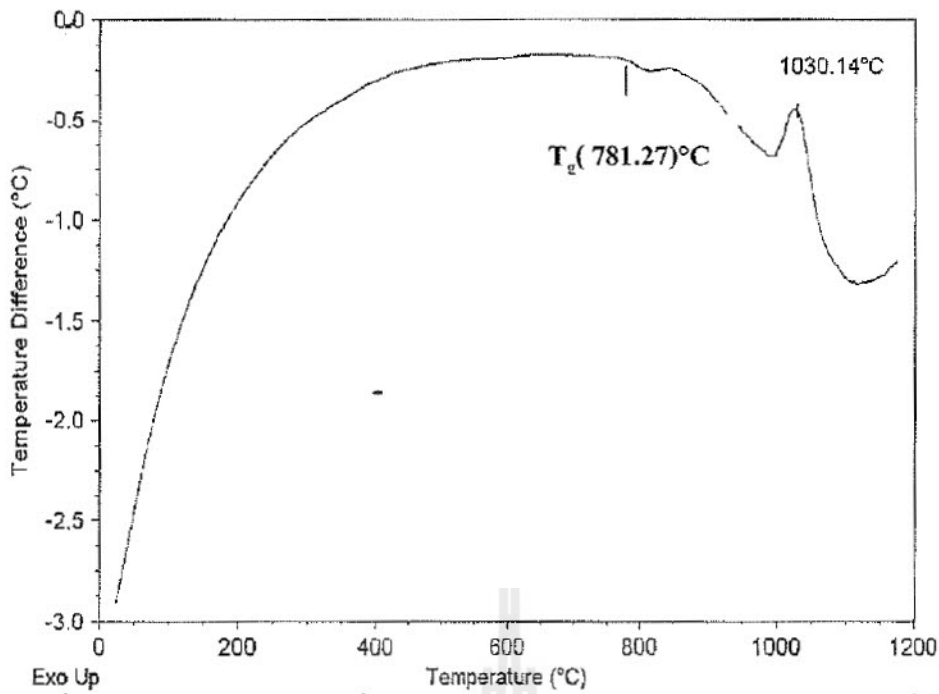
รูปที่ 4.1 การวิเคราะห์ด้วยเครื่อง Differential thermal analysis (DTA) สูตรที่ Z12

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



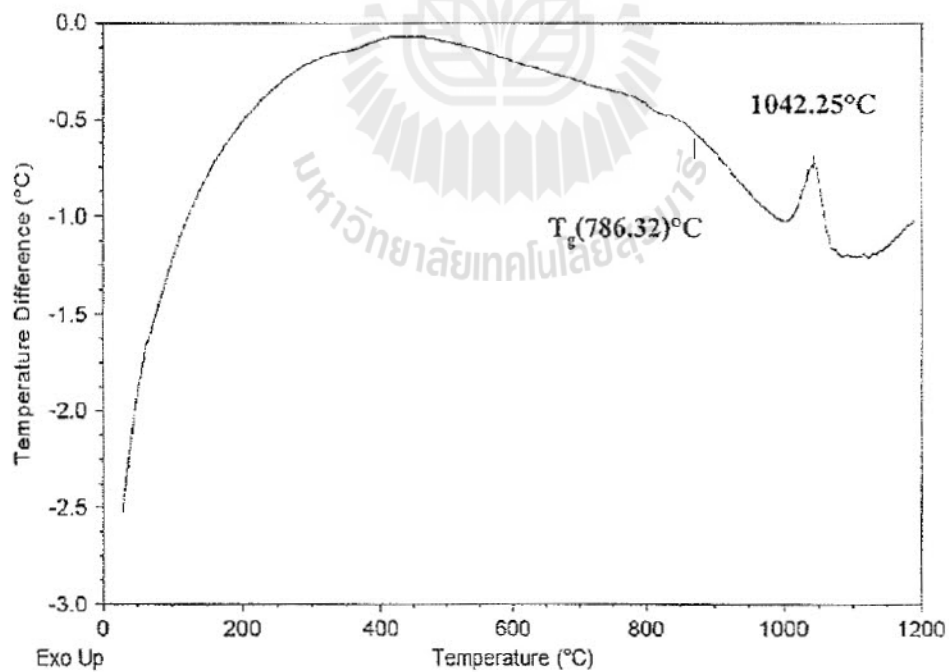
รูปที่ 4.2 การวิเคราะห์ด้วยเครื่อง Differential thermal analysis (DTA) สูตรที่ Z13

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



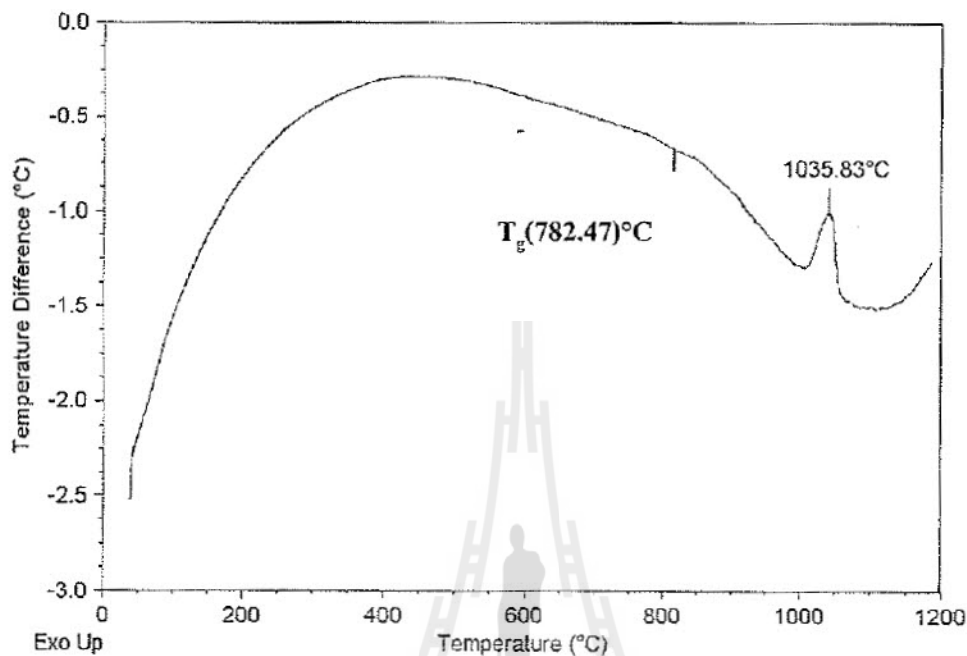
รูปที่ 4.3 การวิเคราะห์ด้วยเครื่อง Differential thermal analysis (DTA) สูตรที่ Z14

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)

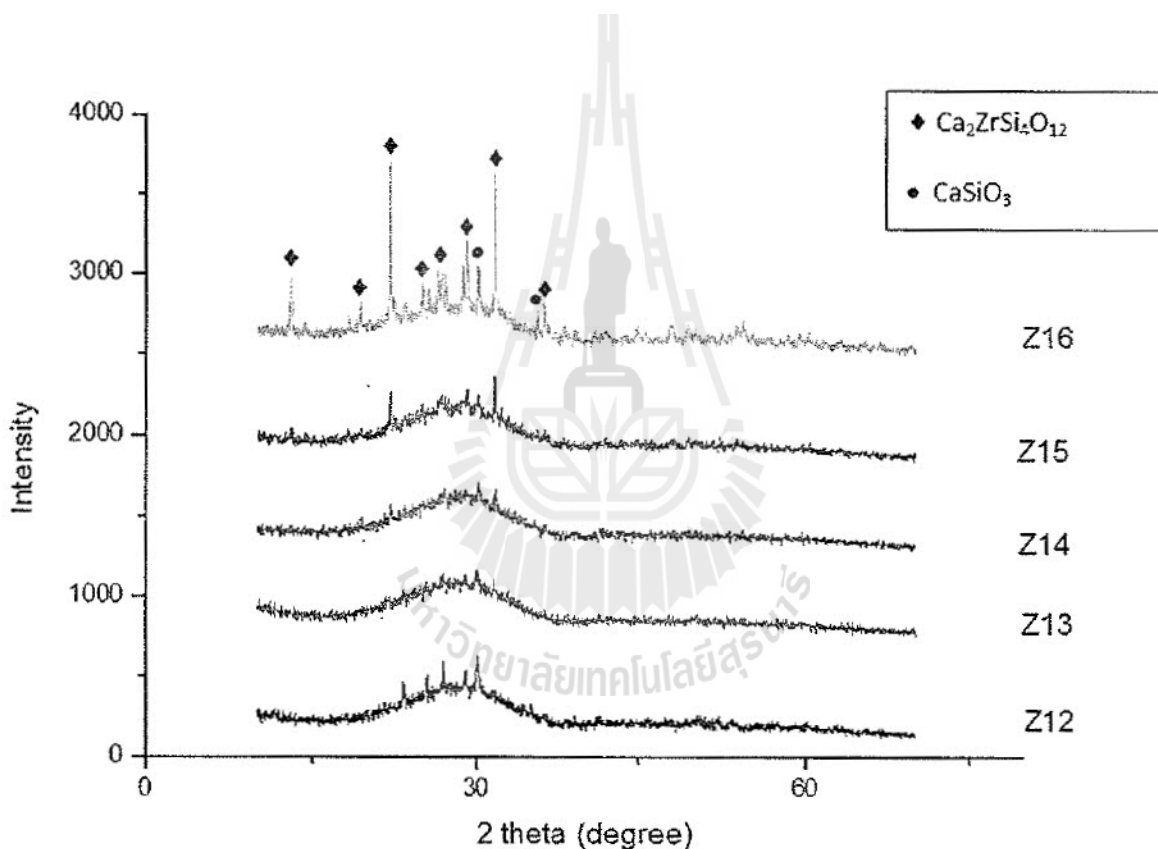
Glass powder		
ชื่อสาร	T_g (°C)	T_p (°C)
Z12	776.54	998.42
Z13	779.69	1023.25
Z14	781.27	1030.14
Z15	786.32	1042.25
Z16	782.42	1035.83

T_p = the crystallization temperature , T_g = glass transition temperature

จากผลการตรวจสอบหาปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นทางความร้อนพบว่าผงเคลือบแต่ละสูตรจะมีอุณหภูมิในช่วง Glass transition ใกล้เคียงกันและอุณหภูมิในการตกผลึก (crystallization temperature) ดังแสดงในตารางด้านล่าง

ผลจากการตรวจวิฤภาคจาก X-ray diffraction pattern

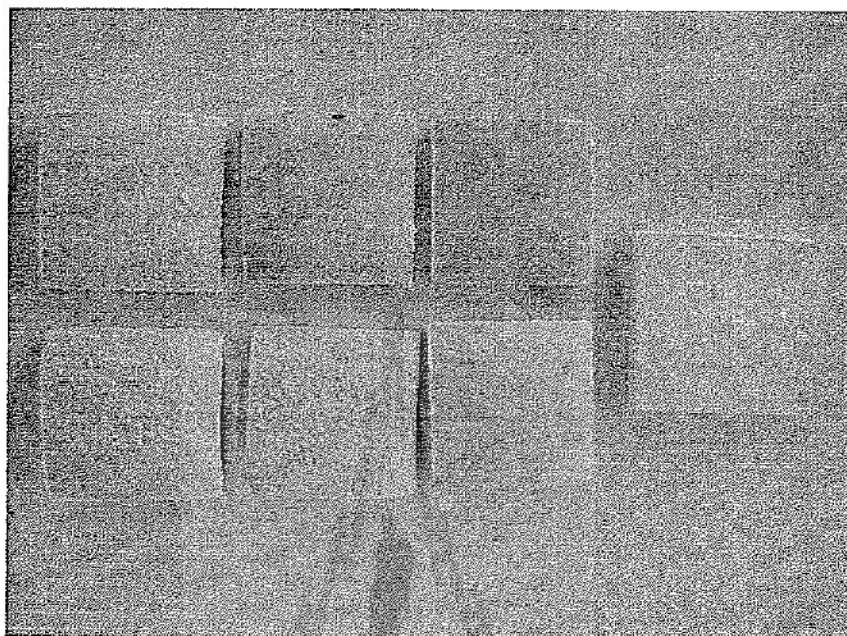
จากการตรวจสอบวิฤภาคที่เกิดขึ้นบริเวณผิวเคลือบพบว่าวิฤภาคของ Wallastonite และ Calcium Zirconium Silicate เกิดขึ้นที่บริเวณผิวเคลือบซึ่งปริมาณที่เกิดขึ้นยังไม่มากนักโดยอาจจะเกิดจากกระบวนการเผาซึ่งยังไม่ทำให้ผลึกที่เกิดขึ้นมีปริมาณและขนาดที่ใหญ่มากพอจะต้องมีการปรับเปลี่ยนกระบวนการเผาเพื่อให้ได้ปริมาณผลึกมากเพิ่มขึ้น อย่างไรก็ตามพบว่าส่วนผสมเมื่อ ZrO_2 มีปริมาณเพิ่มขึ้นจะมีวิฤภาคของ Wallastonite และ Calcium Zirconium Silicate เพิ่มขึ้นเช่นกัน สังเกตได้จากความเข้มของพีคเอ็กซ์เรย์ที่ปรากฏ ดังรูปที่ 4.6



รูปที่ 4.6 ผลการวิเคราะห์เคลือบด้วยเครื่อง X-Ray Diffraction (XRD) ของสูตร Z16, Z15, Z14, Z13 และ Z12

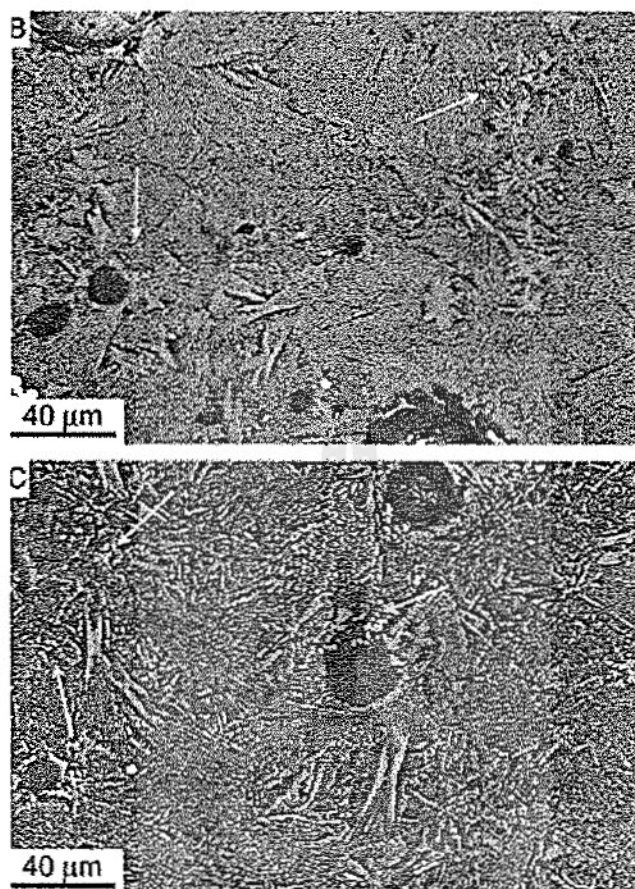
การศึกษาลักษณะโครงสร้างจุลภาคของกระเบื้องเซรามิกชนิดทนกรด

การศึกษาลักษณะเฉพาะของกระเบื้องเซรามิกชนิดทนกรด



รูปที่ 4.7 ภาพของชิ้นงานกระเบื้องสูตรต่างๆที่ผ่านการเผาเคลือบแล้ว

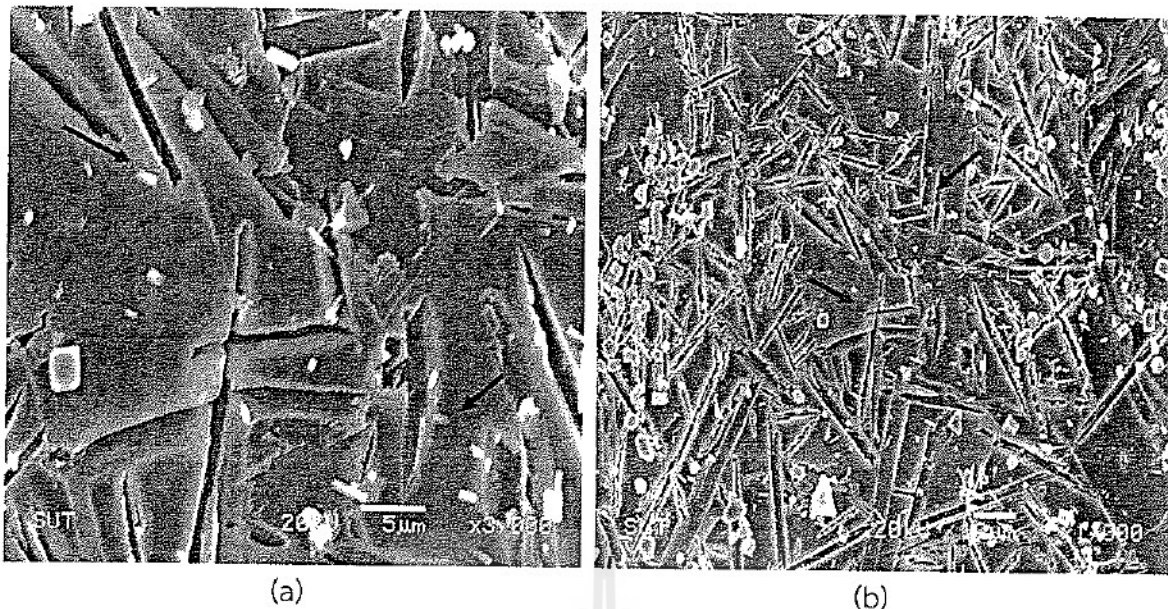
ภาพแสดงลักษณะโครงสร้างจุลภาคของกระเบื้องเซรามิกชนิดทนกรดโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของแหล่งข้อมูลอ้างอิง(K.J. Hong, J.M. Kim, H.S. Kim)



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

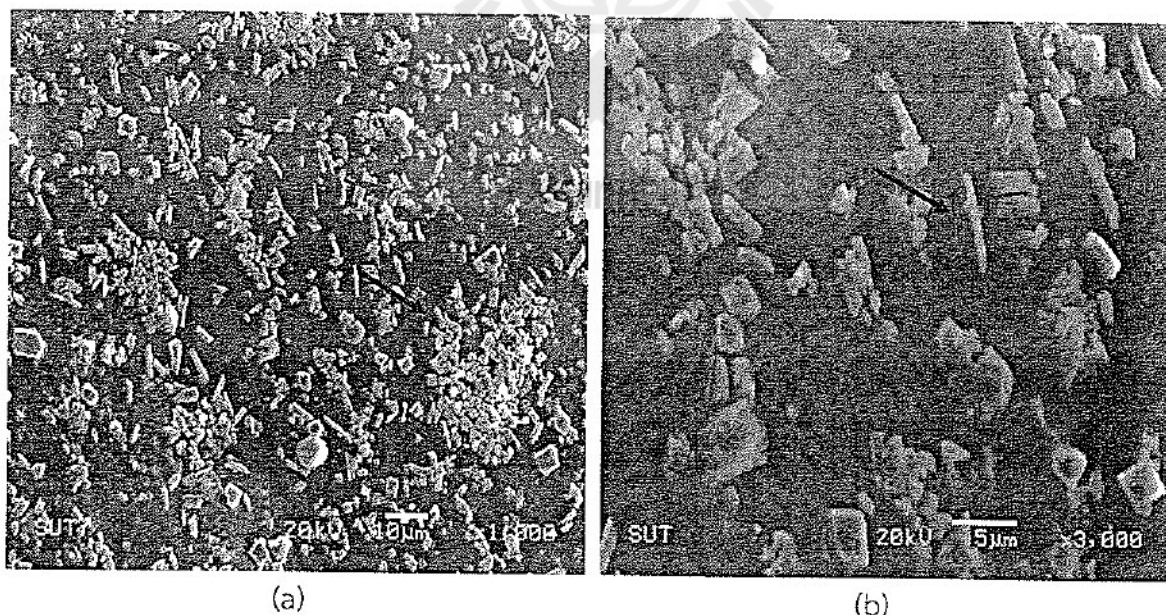
จากรูปที่ 4.8 แสดงให้เห็นถึงผลึก Wollastonite และ Calcium zirconium silicate โดยบริเวณที่ลูกศรชี้จะพบผลึกของ Wollastonite ที่บริเวณผิวหน้าของเคลือบและเกิดการตกผลึกของ Calcium zirconium silicate เป็นเม็ดสีขาวๆเกิดขึ้นที่บริเวณรูพรุนของผิวเคลือบ

ภาพแสดงลักษณะโครงสร้างจุลภาคของกระเบื้องเซรามิกชนิดทนกรดโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด



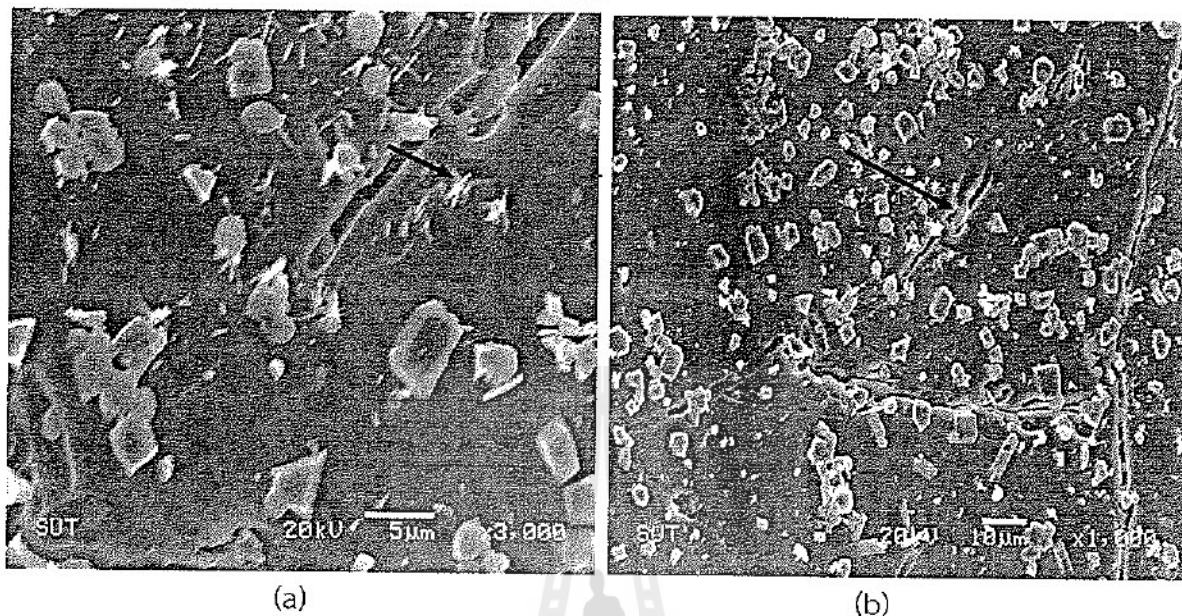
รูปที่ 4.9 Scanning electron microscope (SEM) ก่อนทดสอบความต้านทานการกัดกร่อนของเคลือบสูตร Z13 ที่ไม่ได้ทำการตกผลึก (recrystallization) ที่อุณหภูมิ 1050°C

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



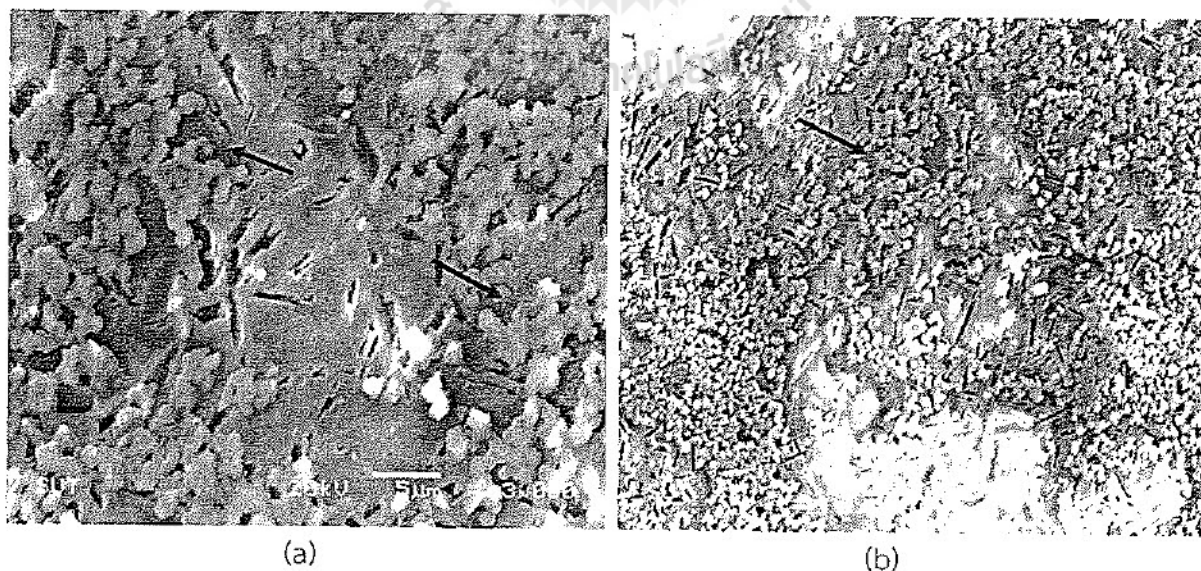
รูปที่ 4.10 Scanning electron microscope (SEM) หลังทดสอบความต้านทานการกัดกร่อนของเคลือบสูตร Z13 ที่ไม่ได้ทำการตกผลึก (recrystallization) ที่อุณหภูมิ 1050°C

จากรูปที่ 4.10 (a) และ (b) จะพบว่าหลังจากทำการทดสอบความต้านทานการกัดกร่อนของเคลือบ จะเห็นว่าบริเวณที่ไม่ถูกการกัดกร่อนจากกรดที่ใช้ทดสอบจะเป็นผลึก ในขณะที่เนื้อเคลือบที่เป็นแก้วนั้นถูกกัดกร่อนลงไป เมื่อวิเคราะห์จากภาพกำลังขยายสูงขึ้นไปจะเห็นว่ากระบวนการตกผลึกนั้นจะเกิดจากบริเวณ ผิวหน้าแล้วค่อยๆเป็นผลึกเติบโตเข้าไปในเนื้อของเคลือบ



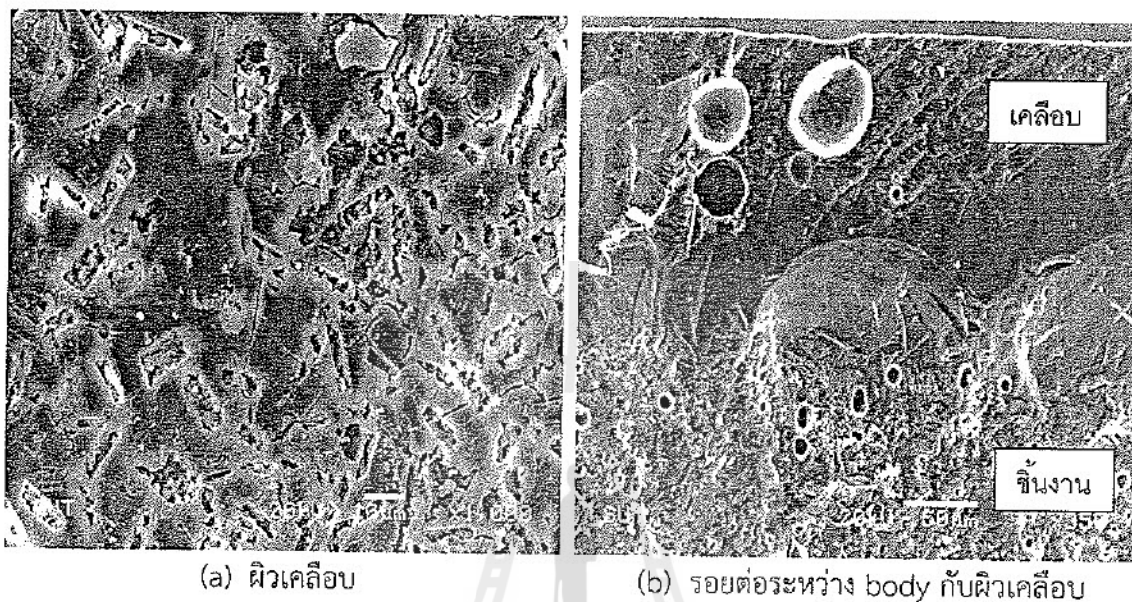
รูปที่ 4.11 Scanning electron microscope (SEM) ก่อนทดสอบความต้านทานการกัดกร่อนของเคลือบสูตร Z14 ที่ไม่ได้ทำการตกผลึก (recrystallization) ที่อุณหภูมิ 1050°C

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



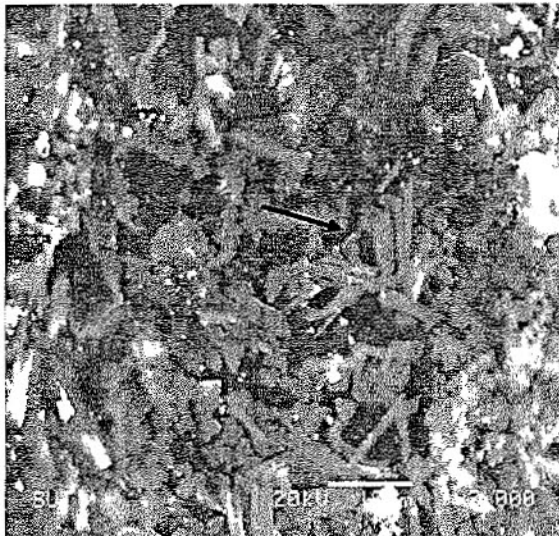
รูปที่ 4.12 Scanning electron microscope (SEM) หลังทดสอบความต้านทานการกัดกร่อนของเคลือบสูตร Z14 ที่ไม่ได้ทำการตกผลึก (recrystallization) ที่อุณหภูมิ 1050°C

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

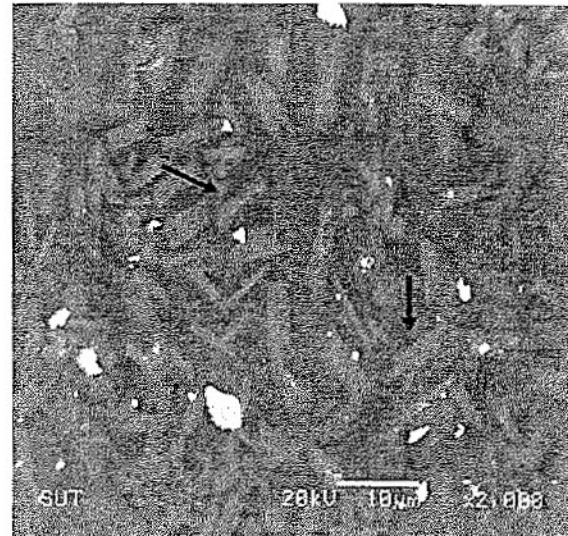


รูปที่ 4.13 Scanning Electron Microscope (SEM) โดยการทำการทดสอบความต้านทานการกัดกร่อนของสูตร Z12 ที่ทำการตกผลึก (recrystallization) ที่อุณหภูมิ 1050°C เป็นเวลา 30 นาที

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



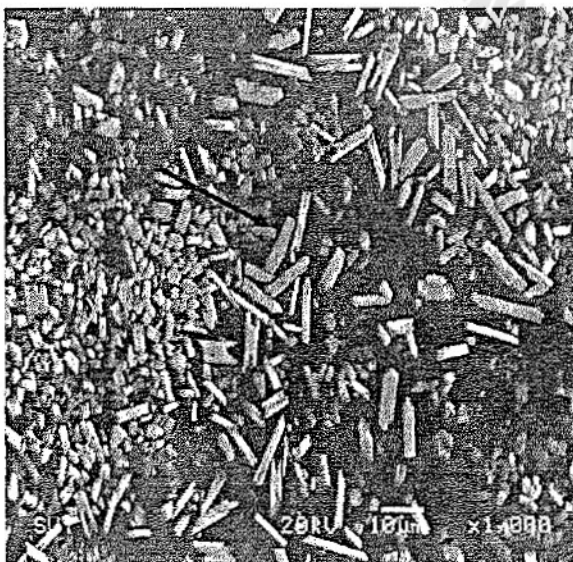
(a) Z13



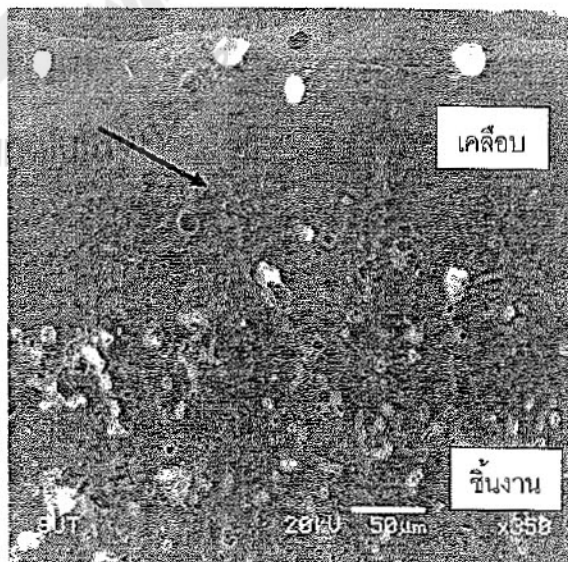
(b) Z14

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



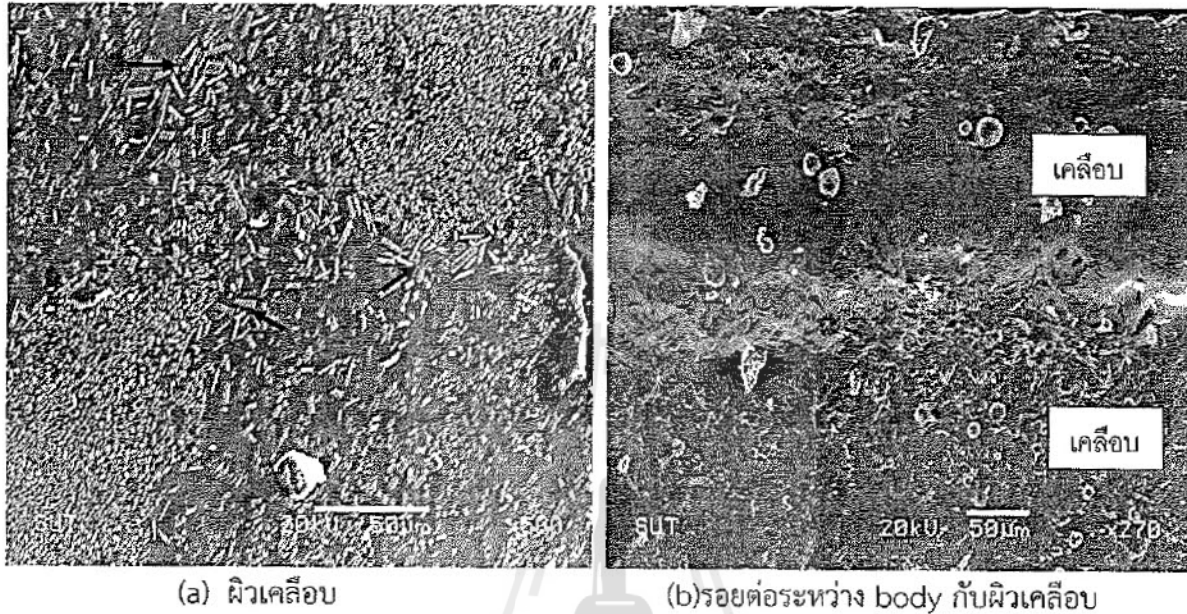
(a) ผิวเคลือบ



(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 ชั้นผิว body ได้ดี แต่จะสังเกตเห็นว่าจะมีรูพรุนเพียงเล็กน้อย



(a) ผิวเคลือบ

(b)รอยต่อระหว่าง body กับผิวเคลือบ

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 และแรงดึงผิวสูง จึงเกิดเป็นฟองอากาศที่ไม่สามารถหลุดออกไปในช่วงการหลอมตัว ซึ่งโดยทั่วไปแล้วเคลือบทุกชนิดจะมีฟองอากาศอยู่ในซึ่งเป็นฟองอากาศเล็ก ๆ อยู่มากมาย ซึ่งไม่ได้เป็นปัญหากับตัวเคลือบมากมายนัก แต่ถ้าฟองอากาศนั้นมีขนาดใหญ่หรืออยู่ใกล้ผิวเคลือบมาก มันก็จะเป็นตัวทำให้เกิดปัญหากับผิวเคลือบได้เช่นความแข็งแรงลดลง

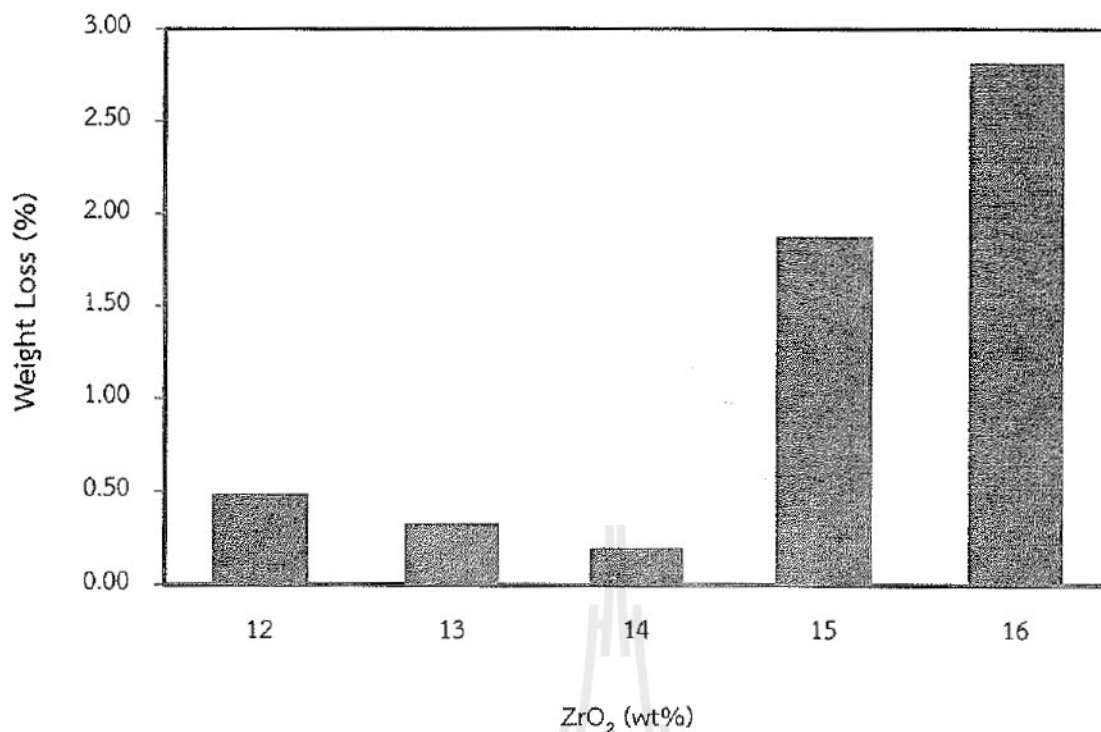
หมายเหตุ : เคลือบของสูตร Z15 และเคลือบของสูตร Z16 จะมีลักษณะคล้ายกับเคลือบของสูตร Z12 เนื่องจากเคลือบไม่สุกตัวเพราะมีปริมาณของเซอร์โคเนียมากเกินไปจึงทำให้เคลือบมีความหนืดสูง จึงไม่หลอมตัวแล้วเกิดการตกผลึกในช่วงอุณหภูมิที่ทำการเผา

ผลการทดสอบการทนการกักกรองกรดเกลือภายใต้อุณหภูมิสูง

นำชิ้นงานที่ผ่านการเผาเคลือบมาทดสอบความทนทานต่อการกักกรองของกรดเกลือภายใต้อุณหภูมิสูง ด้วยการแช่ชิ้นงานลงในสารละลายที่มีส่วนผสมของโซเดียมคลอไรด์ความเข้มข้นร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก (เกลือ 5 ส่วน และน้ำกลั่น 95 ส่วน) เป็นเวลา 6 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส โดยทำการควบคุมค่าความเป็นกรด (pH) ของสารละลายน้ำเกลืออยู่ระหว่าง 6.5-7.5 หลังจากครบเวลา 6 ชั่วโมง ทำการชั่งน้ำหนักก่อน-หลังการทดสอบเพื่อหาน้ำหนักที่หายไป แล้วนำชิ้นงานที่ผ่านการทดสอบไปตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคของผิวเคลือบด้วยกล้อง OM ทั้งก่อนและหลังการทดสอบการกักกรองภายใต้อุณหภูมิสูงเพื่อเปรียบเทียบความแตกต่าง ได้ผลดังแสดงในตารางที่ 4.2

ตารางที่ 4.2 น้ำหนักที่หายไปก่อนทำการทดสอบ และหลังทำการทดสอบ ที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส

ลำดับ ชิ้นงาน	น้ำหนักก่อน แช่(g)	น้ำหนักหลัง แช่ (g)	น้ำหนักที่ หายไป(g)	น้ำหนักที่ หายไป(%)
สูตร Z12	38.546	38.358	0.188	0.49
สูตร Z13	38.641	38.512	0.129	0.33
สูตร Z14	38.522	38.445	0.077	0.20
สูตร Z15	38.301	37.58	0.721	1.88
สูตร Z16	38.314	37.233	1.081	2.82



รูปที่ 4.17 แสดงผลทดสอบความต้านทานการกัดกร่อนจากกรดของเคลือบสูตรต่างๆ ที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส

สารเคลือบสูตร Z14 จะมีความต้านทานการกัดกร่อนจากกรดได้ดีที่สุดโดยเมื่อพิจารณาประกอบจาก ฐานหนักที่หายไปมีค่าน้อยที่สุด ดังแสดงในตารางที่ 4.2 และ กราฟรูปที่ 4.17 และจากภาพถ่ายของกล้อง Scanning Electron Microscope ในรูปที่ 4.16 จะพบว่าเคลือบมีการยึดเกาะกับผิวของกระเบื้องได้เป็นอย่างดี และมีผลึกของ Wollastonite มีปริมาณรูพรุนน้อยเมื่อเปรียบเทียบกับเคลือบในสูตร Z12, Z13, 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)] ก็สามารถทำให้ต้านทานการกร่อนจากกรดเพิ่มขึ้น 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. เมื่อทำการทดสอบความต้านทานต่อการกัดกร่อนจากกรดที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส จะพบว่าเคลือบของสูตร Z14 มีความต้านทานต่อการกัดกร่อนจากกรดได้ดีที่สุด เนื่องจากน้ำหนักที่หายไปหลังทดสอบมีค่าน้อยที่สุด คือ เท่ากับ 0.20 กรัม สามารถพิจารณาได้จาก ตารางแสดงน้ำหนักที่หายไปก่อนทำการทดสอบ และหลังทำการทดสอบ

4. จากภาพถ่าย Scanning electron microscope (SEM) พบว่าผลึกที่มีลักษณะรูเข็มจะมีขนาดเล็ก และไม่โต ส่งผลต่อความต้านทานการกัดกร่อนของกรด เพราะผลึกรูเข็ม Wollastonite ซึ่งมีคุณสมบัติต้านทานการกัดกร่อนได้ดี และเป็นวัฏภาค ที่ต้องการให้เกิดขึ้นโดยรอยต่อระหว่าง เนื้อ body กับผิวเคลือบสามารถยึดติดกันได้ดี เป็นอย่างดี 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. Boilelli, 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

