

บทที่ 2

หลักการและทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

2.1 แกลบข้าว และเถ้าแกลบ [3]

ส่วนประกอบต่างๆ ของแกลบข้าวและเถ้าแกลบข้าวในแต่ละแห่งจะแตกต่างกันแปรเปลี่ยนไปตามเงื่อนไขต่างๆ เช่น สภาพของดินและธรรมชาติของการเพาะปลูก การวิเคราะห์ทางเคมีของแกลบข้าว แสดงไว้ดังตารางที่ 2.1 จะมี SiO_2 22.12 เปอร์เซ็นต์ คาร์บอนและน้ำรวมกัน 74 เปอร์เซ็นต์ และ $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \text{MgO}$ รวมกันประมาณ 4 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก จำนวนเปอร์เซ็นต์ของซิลิกอนไดออกไซด์จากรายงานอื่นๆ พบว่า มีค่าต่างๆ ใกล้เคียงกันประมาณ 15 ถึง 20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และส่วนประกอบอินทรีย์ จะมีพวก cellulose, lignin และ hemicellulose ซึ่งเป็นส่วนผสมของ D-xylose, L-arabinose, methylglucuronic acid และ D-galactose แสดงในตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.1 แสดงองค์ประกอบของแกลบข้าว

ส่วนประกอบ	น้ำหนักบรรจุ (wt %)
อินทรีย์สาร และความชื้น	73.87
Al_2O_3	1.23
FeO_3	1.28
CaO	1.24
MgO	0.21
SiO_2	22.12 *
MnO_2	0.074

* โดยวิธี atomic absorption spectrometry

ตารางที่ 2.2 แสดงองค์ประกอบสารอินทรีย์ของแกลบข้าว [3]

สารประกอบ	น้ำหนักบรรจุ (wt %)	
	สารอินทรีย์	คาร์บอน
Cellulose	43.3	19.22
Lignin	22.00	17.93
D-Xylose	17.52	7.008
L-Arabinose	6.53	2.612
Methyl glucuronic acid	6.53	1.82
D-Galactose	2.37	0.846

2.2 ซิลิกา หรือ ซิลิกอนไดออกไซด์ [4]

2.2.1 ความรู้เบื้องต้นเกี่ยวกับซิลิกา

ซิลิกา หรือ ซิลิกอนไดออกไซด์ (SiO_2) เป็นสารประกอบที่เกิดจากการรวมตัวของซิลิกอนและออกซิเจน เป็นผลึกไม่มีสี หรือเป็นผลึกสีขาว ไม่มีกลิ่น ไม่มีรส มีความถ่วงจำเพาะในช่วง 2.2-2.6 จุดหลอมเหลว 1,170 องศาเซลเซียส ขึ้นกับรูปแบบของซิลิกา ไม่ละลายน้ำหรือละลายน้ำได้เล็กน้อย ไม่ละลายในกรดทุกชนิด ยกเว้นกรดไฮโดรฟลูออริก แต่สามารถละลายได้โดยการหลอมกับด่าง และรวมตัวกับออกไซด์ของโลหะส่วนใหญ่ได้ ไม่ลุกติดไฟที่สามารถหลอมเป็นแก้วที่มีสมบัติการแตกตัวต่ำ มีค่าการนำความร้อนประมาณครึ่งหนึ่งของแก้ว ค่า dielectric constant สูง ในทางการค้า ซิลิกาเป็นแหล่งผลิตซิลิกอน และถูกใช้ในปริมาณมาก ซึ่งเป็นส่วนของวัสดุก่อสร้าง ส่วนซิลิกาอสัณฐาน (Amorphous Silica) ถูกใช้เป็นสารดูดความชื้น สารดูดซับ สารเพิ่มความแข็งแรง สารเติมแต่ง และองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา

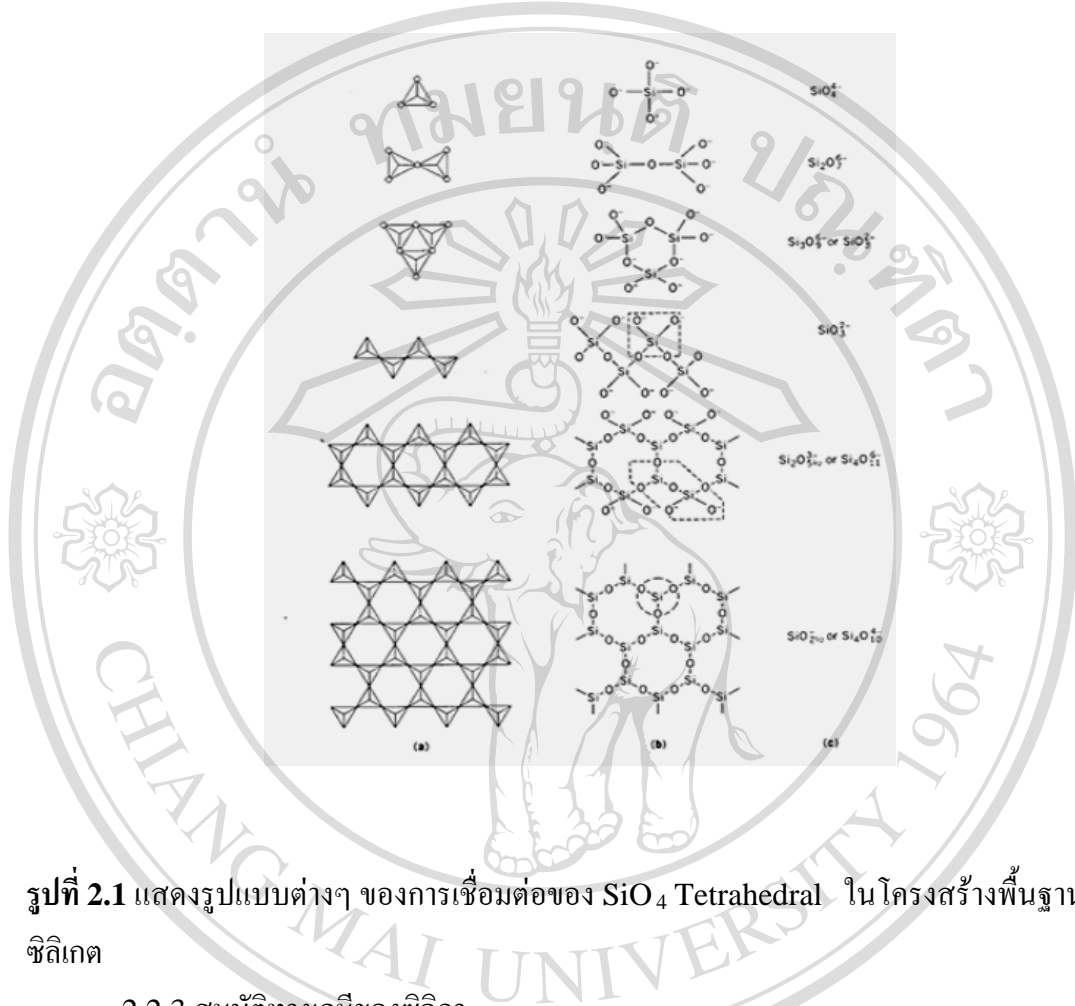
2.2.2 สมบัติทางกายภาพทั่วไปของซิลิกา [5]

ชื่อทั่วไป	silica, quartz, free crystalline silica, silica flour, silica
สูตรโมเลกุล	SiO_2
น้ำหนักโมเลกุล	60.1
สถานะ	ของแข็งสีขาว ไม่มีกลิ่น
ความถ่วงจำเพาะ	2.2
จุดเดือด	> 2200 °ซ
จุดหลอมเหลว	1713 °ซ

2.2.3 โครงสร้างและพันธะทางเคมี

ซิลิกาเป็นสารประกอบที่ประกอบด้วยธาตุ 2 ธาตุ คือ ซิลิกอน (Si) และออกซิเจน (O) ลักษณะที่พบอาจอยู่ในรูปซิลิเกต โครงสร้างพื้นฐานของซิลิกาและซิลิเกต จะมีการจัดเรียงตัวแบบเตตระฮีดรอล (Tetrahedral) ซิลิกอนเป็นอะตอมกลาง และล้อมด้วยออกซิเจน 4 อะตอม เป็น SiO_4 ซึ่งมีอะตอมของออกซิเจน เป็นตัวเชื่อมต่อกับออกซิเจน เป็นตัวเชื่อมต่อกับตัวซิลิกอนที่อยู่ใน SiO_4 ที่อยู่ใกล้เคียงกัน โดยทางโครงสร้างซิลิกาจะมีลักษณะเป็นโครงสร้างตาข่าย 3 มิติแบบไม่รู้จบ (Infinite Tree Dimensional Network) การเปลี่ยนแปลงรูปของซิลิกาจะเกิดขึ้นได้ช้ามาก เนื่องจากการจัดเรียงตัวของ SiO_4 ซึ่งเป็นรูปแบบเตตระฮีดรอล แต่จะเกิดขึ้นได้เร็วมากเมื่อ

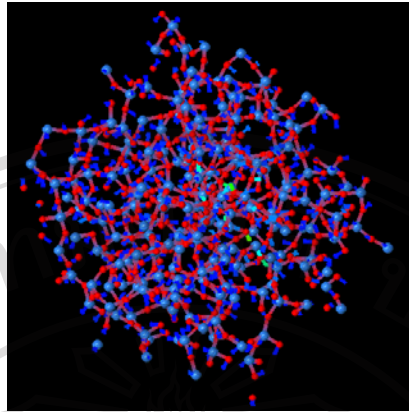
หลอมรวมด้วย alkali, vanadate, chloride หรือ borate การเปลี่ยนแปลงรูปแบบของซิลิกาจะไม่ทำให้สมบัติทางกายภาพของซิลิกาเปลี่ยนแปลงไปมากนัก



รูปที่ 2.1 แสดงรูปแบบต่างๆ ของการเชื่อมต่อของ SiO₄ Tetrahedral ในโครงสร้างพื้นฐานของซิลิกา

2.2.3 สมบัติทางเคมีของซิลิกา

ซิลิกามีสมบัติทางเคมีที่ค่อนข้างเสถียรที่อุณหภูมิปกติ และไม่ทำปฏิกิริยาต่อสารเคมีหลายชนิด แต่อย่างไรก็ตามไม่ได้หมายความว่า ซิลิกาจะไม่ทำปฏิกิริยาใดๆเลย เพราะซิลิกาสามารถเปลี่ยนรูปแบบได้ และอุณหภูมิสูงความว่องไวในปฏิกิริยาของซิลิกาจะขึ้นอยู่กับรูปแบบของซิลิกา การเตรียม และสถานะของซิลิกาชนิดอสัณฐาน (Amorphous Silica) จะว่องไวมากกว่าผลึกซิลิกา (Crystalline Silica) ที่เป็นเช่นนั้นเพราะอสัณฐานซิลิกามีพื้นที่ผิวมาก



รูป 2.2 แสดงโครงสร้างของอสัณฐานซิลิกา [6]

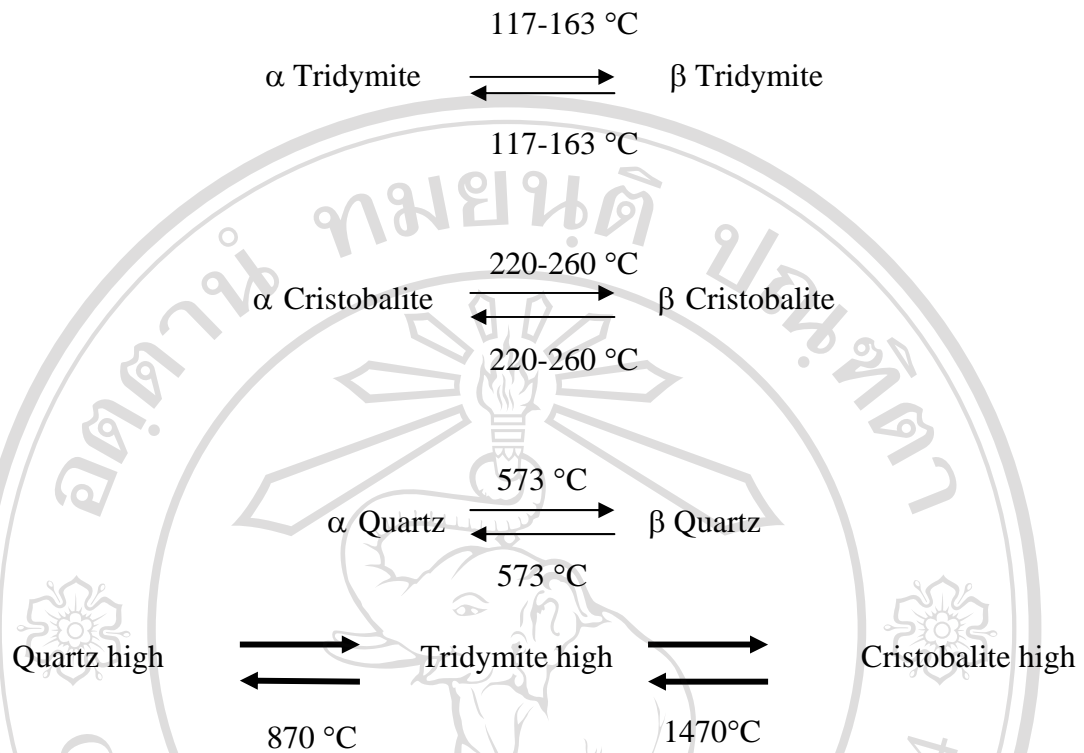
ปกติแล้วสารละลายกรดจะไม่มีผลต่อซิลิกา ยกเว้นกรดไฮโดรฟลูออริก ซึ่งจะทำปฏิกิริยากับซิลิกาแล้วเปลี่ยนเป็น H_2SiF_6 ซิลิกาในรูปแบบต่างๆ จะเกิดปฏิกิริยากับกรดไฮโดรฟลูออริกได้ไม่เท่ากันขึ้นกับความหนาแน่น (σ) รูปแบบของซิลิกาที่มีความหนาแน่นสูง จะเกิดปฏิกิริยากับกรดไฮโดรฟลูออริกได้ไม่มากนัก รูปแบบของซิลิกาที่ว่องไวต่อปฏิกิริยาเคมีเรียงลำดับจากน้อยไปมากดังนี้

Vitreous Silica ($\sigma = 2.2 \text{ g/cm}^3$) < Tridymite ($\sigma = 2.22 \text{ g/cm}^3$) \cong Cristobalite ($\sigma = 2.33 \text{ g/cm}^3$) < Quartz ($\sigma = 2.65 \text{ g/cm}^3$) ส่วน Coesite ($\sigma = 3.01 \text{ g/cm}^3$) จะไม่ละลายในกรดไฮโดรฟลูออริก และ Stishovite ($\sigma = 4.35 \text{ g/cm}^3$) จะละลายได้น้อยมาก

2.2.5 รูปแบบของซิลิกา

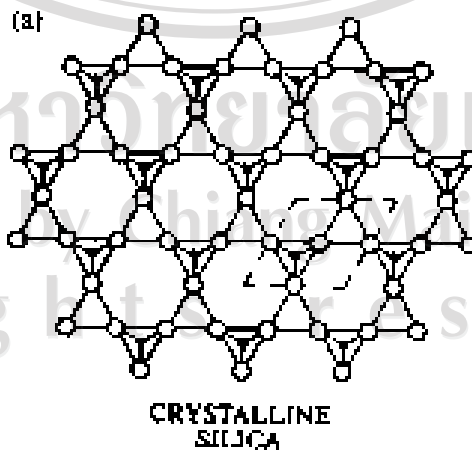
2.2.4.1 Crystalline Silica

ที่ความดันบรรยากาศ Crystalline Silica มี 3 รูปแบบ คือ Quartz เสถียรที่อุณหภูมิต่ำกว่า 870 องศาเซลเซียส Tridymite เสถียรที่อุณหภูมิประมาณ 870-1,470 องศาเซลเซียส และ Cristobalite เสถียรที่อุณหภูมิ 1470 องศาเซลเซียส ถึงจุดหลอมเหลวที่ประมาณ 1,723 องศาเซลเซียส ซึ่งรูปแบบทั้งหมดทุกโครงสร้างมีพื้นฐานเป็น SiO_4 Tetrahedral ซึ่งเชื่อมต่อกันด้วยออกซิเจนทุกอะตอม โดยเป็นการใช้ออกซิเจนร่วมกันระหว่างซิลิกอน 2 อะตอม แต่อย่างไรก็ตามโครงสร้างเหล่านี้จะมีความแตกต่างกันในรายละเอียด



รูปที่ 2.3 แสดงการเปลี่ยนแปลงเฟสของซิลิกา [7]

ทั้ง Quartz, Tridymite และ Cristobalite เป็นรูปแบบที่เกิดขึ้นในธรรมชาติสำหรับ Cristobalite เป็นรูปแบบที่เกิดขึ้นในธรรมชาติสำหรับ Cristobalite Silica ที่สังเคราะห์ได้ ได้แก่ Keatite, Coesite, Stishovite และ Silica



รูปที่ 2.4 แสดงโครงสร้างของ Crystalline Silica [8]

นาโนวิทยา (Nanoscience) และ นาโนเทคโนโลยี (Nanotechnology) เป็นวิทยาการใหม่ที่เกิดจากการบูรณาการของหลายสาขาวิชา ได้แก่ เคมี ฟิสิกส์ คณิตศาสตร์ ชีววิทยา และวิศวกรรมศาสตร์ การพัฒนางานนาโนเป็นแนวทางที่จะเพิ่มขีดสมรรถนะของประเทศในการแข่งขันระดับสากล ซึ่งปัจจุบันแนวโน้มของการนำวัสดุอุปกรณ์ที่ประยุกต์จากงานด้านนาโนมาใช้ทดแทนวัสดุเดิมในอุตสาหกรรมต่างๆ ทั้งด้านชีวภาพ และกายภาพ อาทิ อาหาร การแพทย์ อิเล็กทรอนิกส์ ยานยนต์ พลังงานสิ่งแวดล้อม กำลังขยายขอบเขตไปทั่วโลก

2.3 การสังเคราะห์วัสดุนาโนด้วยกระบวนการทางเคมี [9]

การสังเคราะห์วัสดุนาโนด้วยกระบวนการทางเคมี ประกอบด้วย

1. กระบวนการซอล เจล
2. กระบวนการไฮโดรเทอร์มอล
3. กระบวนการเฟลมสเปร์ย์ไพโรไลซิส
4. กระบวนการตกตะกอน

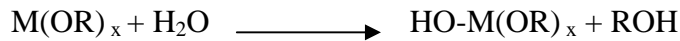
2.3.1 กระบวนการซอล-เจล

พื้นฐานของการสังเคราะห์ด้วยกระบวนการซอล เจล จะเกี่ยวข้องกับการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสและปฏิกิริยากอนเดนเซชันของโลหะอัลคอกไซด์

ซอล คือสารของแข็งแขวนลอยกระจุกกระจายในของเหลว ส่วนเจลเป็นของเหลวแขวนลอยชนิดหนึ่งซึ่งจับตัวแข็งเป็นวุ้น ทำให้มีความหนืด และความยืดหยุ่นสูง ที่เป็นเช่นนั้นเนื่องจากโครงข่าย (Net Work) ของเฟสที่กระจาย (Dispersed Phase) และสารตัวกลางทำกระจาย (Dispersion Medium) วนเวียนอยู่ทั่วโครงข่ายนั้น การเปลี่ยนจากซอลเป็นเจลจะทำให้ความหนืดสูงขึ้น ในระบบของซอล เจล จะอธิบายได้เป็นสองแบบซึ่งแตกต่างกัน

- 1) ระบบอนุภาคที่แขวนลอย จะเกี่ยวข้องกับการกระจายของโลหะออกไซด์หรืออนุภาคของไฮดรอกไซด์ในของเหลว จะเป็นซอลและซอลจะรวมตัวเป็นเจล
- 2) ในระบบของพอลิเมอร์ จะเกี่ยวข้องกับการเกิดพอลิเมอร์ของสารเคมีอินทรีย์ของโลหะแอลคอกไซด์ที่จะผลิตเจลได้พอลิเมอร์ ที่มีลักษณะเป็นโครงข่าย

สำหรับระบบของพอลิเมอร์ โมเลกุลขนาดใหญ่ที่เป็นโครงข่ายที่ได้จากการเกิดพอลิเมอร์ของโลหะอินทรีย์ เช่น โลหะแอลคอกไซด์ โลหะแอลคอกไซด์จะประกอบด้วยอะตอมโลหะกับหมู่แอลคิล ที่ต่อกับออกซิเจน เช่น $-\text{CH}_3$ (เมทิล) $-\text{C}_2\text{H}_5$ (เอทิล) เป็นต้น ปฏิกิริยาข้างล่างนี้เป็นโลหะแอลคอกไซด์สายสั้นๆ สำหรับ $\text{M}(\text{OR})_x$ ที่ถูกไฮโดรไลซิสทั้งหมด



ปฏิกิริยาต่อมาเป็นการต่อสายโซ่ (Chain) จากปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน (Polycondensation Reaction)



ออกโซเลชัน (oxolation)

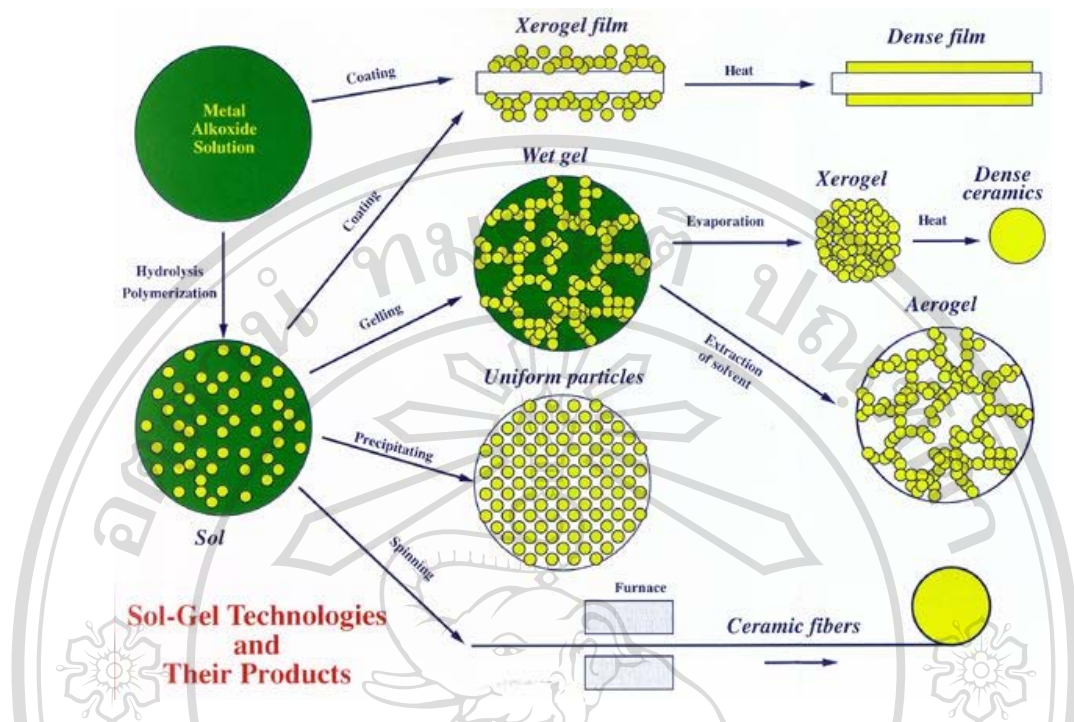


แอลโคโซเลชัน (alcoxolation)

ในระบบนี้จะมีเจลเลชัน (gelation) เกิดขึ้นเมื่อมีสารที่มีโมเลกุลเป็นสายยาวเป็นผลิตภัณฑ์จากการเกิดไฮโดรลิซิสและพอลิคอนเดนเซชันของแอลคอกไซด์ ผลิตภัณฑ์จะมีลักษณะเป็นโครงข่ายขึ้นอย่างรวดเร็ว จุดที่เริ่มเป็นเจลเป็นเวลาซึ่งจะเกิดโมเลกุลขนาดใหญ่ที่ล้อมรอบซอลสามารถสังเกตได้จากการทดลอง พบว่าความหนืดเพิ่มขึ้น พฤติกรรมการเปลี่ยนแปลงรูปร่างและการไหลของเจลที่เหมาะสมสามารถทำเป็นฟิล์มไฟเบอร์หรือการขึ้นรูปต่างๆ

ขั้นตอนการทำแห้งเจลที่เปียก เมื่อทำแห้งจะเกิดมีรูพรุน และเป็นของแข็งอสังฐานที่อนุภาคของเจล ตัวอย่างการทำให้แห้งโดยการระเหยเจลจะอยู่ในรูปของ เซอโรเจล (Xerogel) ซึ่งจะมีการยุบตัวของผิวหน้าเจลเท่านั้น แต่การทำให้เจลแห้งภายใต้สภาวะวิกฤติเช่น ที่ความดันวิกฤติและอุณหภูมิวิกฤติ เมื่อของเหลวและไออยู่ในสมดุลซึ่งกันและกัน สามารถกำจัดของเหลวและไอที่อยู่ระหว่างผิวทั้งสอง ผลทำให้เกิดรูพรุนทั่วทั้งหมด ซึ่งเรียกว่า แอโรเจล (Aerogel)

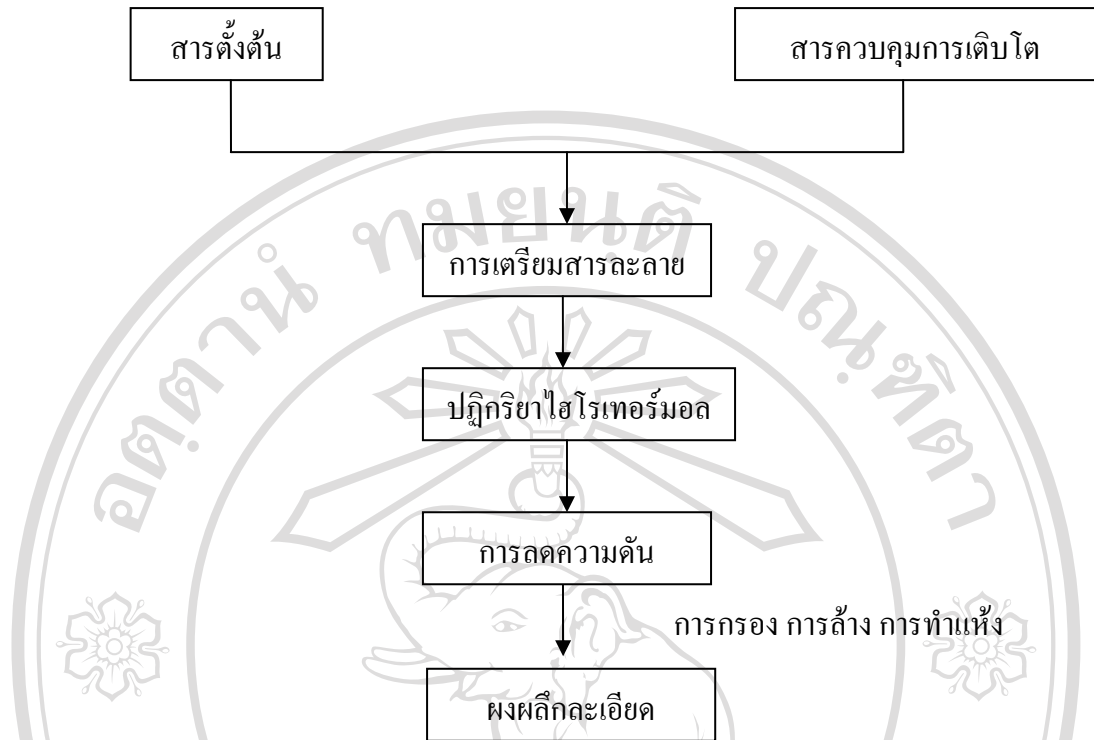
ในกระบวนการซอล เจลได้ใช้ในการสังเคราะห์สารประกอบซิลิกอนไดออกไซด์ เช่น เตตระเอทิลโทซิลิเกต (TEOS) $Si(OC_2H_5)_4$ Geffcken และ Berger [10] ได้ใช้ในกระบวนการซอล เจลแบบจุ่มเพื่อเคลือบ โดยออกไซด์อิสระจากโลหะแอลคอกไซด์ในสารละลาย และทำเป็นฟิล์มโดยใช้ซิลิกอนไดออกไซด์ (SiO_2) เป็นตัวเคลือบแก้ว การเคลือบไม่ทำให้เกิดการสะท้อนแสงและการเตรียมอนุภาคทรงกลมของออกไซด์ที่เป็นพวกริงส์สำหรับหลอดพลังงานนิวเคลียร์



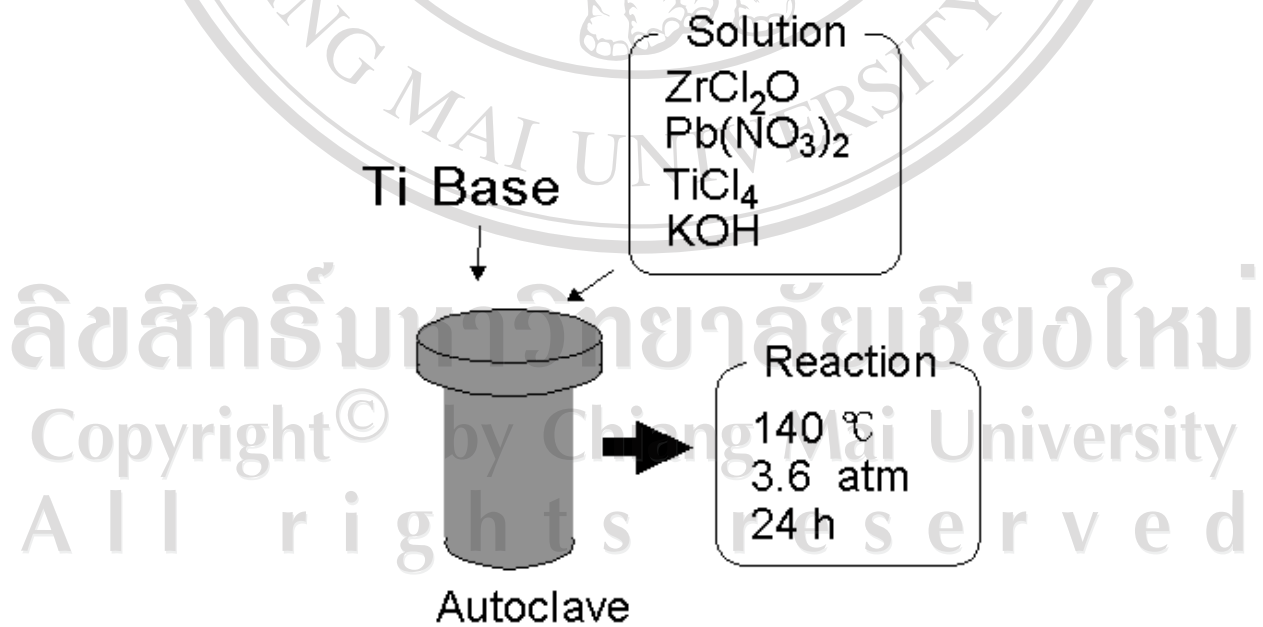
รูปที่ 2.5 การสังเคราะห์ด้วยกระบวนการซอลเจล [11]

2.3.2 การสังเคราะห์วัสดุด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล

การสังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล เป็นกระบวนการที่สารละลายหรือสารแขวนลอยของสารตั้งต้นในน้ำ เกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิในภาชนะภายใต้ความดัน เป็นการสังเคราะห์ทางเคมีของผลึก หรือผงเซรามิกออกไซด์ที่ปราศจากน้ำที่แตกต่างจากกระบวนการอื่นๆ เช่น ซอลเจล หรือการตกตะกอนร่วม โดยอาศัยอุณหภูมิและความดันในการเกิดปฏิกิริยาดังแสดงในรูป 2.6 อุณหภูมิที่ใช้อุณหภูมิระหว่าง 100 องศาเซลเซียส จนถึงอุณหภูมิวิกฤติ ที่ 374 องศาเซลเซียส และความดันสูงถึง 15 MPa สภาพเฉพาะที่ใช้อุณหภูมิกับการรักษาเฟสของสารละลายทำให้เกิดการเคลื่อนย้ายมวลเพื่อเกิดการเปลี่ยนเฟส ผลโดยรวมของความดันและอุณหภูมิสามารถลดพลังงานอิสระสำหรับการเกิดเฟสที่เสถียร ซึ่งไม่สามารถทำให้เสถียรที่อุณหภูมิต่ำ กลไกของกระบวนการเกิดอนุภาคของเซรามิกออกไซด์อธิบายได้เป็น กระบวนการการละลายและกระบวนการการตกตะกอน หรือกระบวนการเปลี่ยนแปลงภายใน กลไกของการละลายและการตกตะกอนเกิดขึ้นเมื่ออนุภาคของสารตั้งต้นซึ่งเป็นออกไซด์ หรือองค์ประกอบของออกไซด์สามารถละลายได้สู่อุณหภูมิสูง เกิดเป็นสารละลายอิ่มตัว เกิดปฏิกิริยาภายใต้สภาวะดังกล่าวข้างต้น และตกตะกอนเป็นอนุภาคของผลิตภัณฑ์ แรงกระตุ้นที่ทำให้เกิดปฏิกิริยามาจากความแตกต่างของการละลายได้ระหว่างเฟสออกไซด์และสารตั้งต้นที่ละลายได้น้อยที่สุด หรือสารอินทรีย์มีเดียท



รูป 2.6 แผนผังการสังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล [12]



รูป 2.7 แสดงการสังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล [13]

ในหลายกรณี สารตั้งต้นแขวนลอยไม่สามารถละลายได้พอเพียงในน้ำ จึงต้องเติมแร่ธาตุไลเซอร์ (mineralizer) เช่น เบส หรือ กรด อนุภาคเซรามิกเกิดขึ้นโดยผ่านกระบวนการเปลี่ยนแปลงภายในที่อนุภาคแขวนลอยเกิดพอลิมอร์ฟิก (polymorphic) หรือการเปลี่ยนแปลงเฟสทางเคมี ในบางกรณี กลไกเกิดทั้งสองกรณีขึ้นกับสภาวะการสังเคราะห์ กระบวนการสังเคราะห์ไฮโดรเทอร์มอลของผงอนุภาคเซรามิก และการใช้สารตั้งต้นราคาไม่แพง โดยเฉพาะออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ ภายใต้สภาวะไฮโดรเทอร์มอล ได้แก่ ผงอนุภาคอิเล็กโทรเซรามิกของแบเรียมไทเทเนต (BNT) บิสมัทแลนทานัมเซอโคเนตไทเทเนต (PLZT) บิสมัทโซเดียมไทเทเนต (BNT) บิสมัทแลนทานัมโซเดียมไทเทเนต ซิงค์ออกไซด์ และทินออกไซด์

ข้อเสีย

1. เครื่องมือมีราคาค่อนข้างแพง
2. มีข้อควรระวังเกี่ยวกับกระบวนการที่เกี่ยวข้องกับความดันสูง
3. การสึกกร่อนของเครื่องมือที่เกิดจากกรดหรือเบสที่เป็นแร่ธาตุไลเซอร์

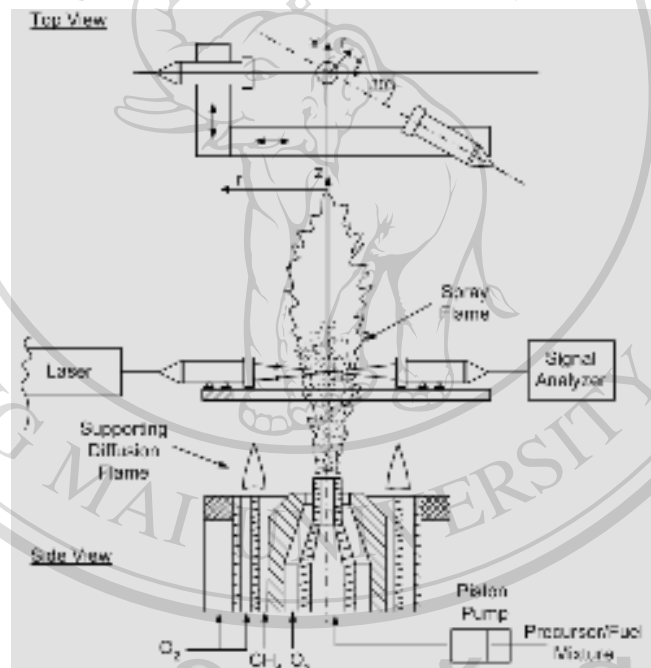
2.3.3 การสังเคราะห์วัสดุด้วยกระบวนการเปลวสเปรย์ไพโรไลซิส

กระบวนการเปลวสเปรย์ไพโรไลซิส เป็นกระบวนการผลิตวัสดุนาโนที่สามารถประยุกต์ไปสู่การผลิตในระดับอุตสาหกรรมได้ จึงเป็นวิธีที่เหมาะสมต่อการศึกษาวิจัยทางด้านนาโนเทคโนโลยี โดยที่สามารถสังเคราะห์อนุภาคนาโนขนาดเล็ก 5-20 นาโนเมตร ที่มีขนาดสม่ำเสมอ มีความบริสุทธิ์สูง ในปริมาณมากในระยะเวลาสั้นเพียงขั้นตอนเดียว ปริมาณการผลิตโดยวิธีนี้จะได้อนุภาคนาโน 1.1 กิโลกรัมในเวลา 1 ชั่วโมง [14]

อนุภาคนาโนของโลหะออกไซด์ที่มีความบริสุทธิ์สูงและการกระจายขนาดสัมพัทธ์ที่แคบสามารถสังเคราะห์อย่างมีประสิทธิภาพในเปลวแอโรซอลรีแอกเตอร์ รีแอกเตอร์เหล่านี้ใช้กันอย่างแพร่หลายในอุตสาหกรรมของวัสดุที่มีประโยชน์ (commodities) เช่น SiO_2 , Al_2O_3 และโลหะออกไซด์อื่นๆ โดยการเผาไหม้ไอของโลหะฮาไลด์และไฮโดรคาร์บอนในขณะที่การเผาไหม้ของสเปรย์จะใช้ได้กว้างขวางกว่าสำหรับสารตั้งต้นของเหลวมากกว่าการเผาไหม้ของแอโรซอล การเผาไหม้ของสารตั้งต้น ของเหลวที่ใช้สังเคราะห์โลหะออกไซด์ และโลหะผสม เรียกว่าเปลวสเปรย์ไพโรไลซิส เอเฟสพี (Flame Spray Pyrolysis, FSP) โลหะออกไซด์ และโลหะผสมเหล่านี้ ได้แก่ TiO_2 , MgAl_2O_4 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Al_2O_3 , และ ZrO_2

เอเฟสพี สามารถผลิตผงโลหะออกไซด์ในขนาดระหว่าง 1-200 nm จากสารตั้งต้นราคาถูกลง [15] ในอัตราการผลิตถึง 250 g/h ในกระบวนการสเปรย์ไพโรไลซิสดั้งเดิม สารละลายของเกลือของโลหะทำให้เป็นฝอยผ่านเข้าไปในรีแอกเตอร์ที่มีผนังภายในร้อน แอโรซอลจะผ่านกระบวนการ

ระเหย ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของตัวถูกละลายที่อยู่ภายในจนทำให้แห้ง อนุภาคเกิดการตกตะกอนที่อุณหภูมิสูงเป็นอนุภาคที่เกิดภายใน และในที่สุดเกิดการซินเตอร์เป็นเซรามิกของโลหะออกไซด์ กระบวนการเอฟเอสพีใช้เปลวไฟเป็นแหล่งของความร้อนโดยที่สเปรย์เกิดเปลวไฟที่เผาไหม้เอง ทำให้เกิดการระเหย และการเผาไหม้ของละอองฝอย นอกจากนี้ยังมีกระบวนการเอฟเอสพีอื่นที่มีเชื้อเพลิงอื่นเพิ่มเติมจากสารละลายตั้งต้นเช่นแก๊สไฮโดรเจนในเปลวไฟ ออกซิ-ไฮโดรเจน ทำให้เป็นละอองฝอยระเหยอย่างรวดเร็ว สารตั้งต้นสามารถทำปฏิกิริยากับออกซิเจน กระบวนการหลังนี้นำไปใช้ในการสังเคราะห์ผงของโลหะออกไซด์ผสม เช่น β - SrMn_2O_4 และ NiMn_2O_4 ตัวนำยิ่งยวด และ BaTiO_3 ในกระบวนการเหล่านี้ได้อนุภาคที่มีความหนาแน่นสูง มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 100-500 nm



รูป 2.8 แสดงการสังเคราะห์ด้วยกระบวนการเฟลมสเปรย์ไฟโรลิสซิส [16]

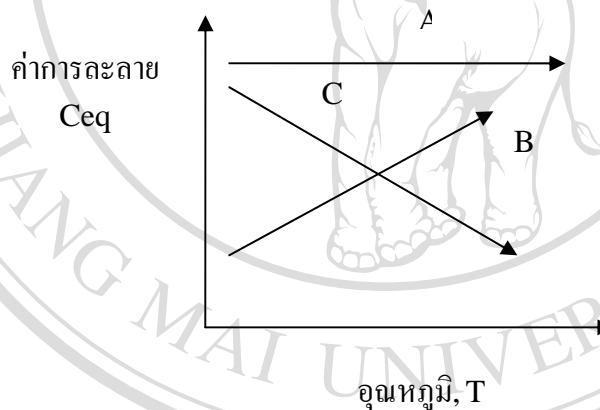
2.3.4 การสังเคราะห์วัสดุด้วยกระบวนการตกตะกอนร่วม

เทคนิคการตกตะกอนจะอาศัยวิธีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิหรือความดันของสารละลาย ซึ่งกระบวนการหลักที่เกิดขึ้นในการตกตะกอนจะประกอบด้วย การเกิดนิวเคลียส (nucleation) และการเติบโต (growth) โดยทั่วไปแล้วถ้าระบบมีอัตราการเกิดนิวเคลียสที่สูง แต่มีอัตราการเติบโตที่ช้า อนุภาคของตะกอนที่ได้ออกมาจะมีขนาดเล็ก ตัวแปรสำคัญที่มีผลต่อความบริสุทธิ์และ

ลักษณะทางกายภาพของตะกอนที่เตรียมได้ ได้แก่ ความเข้มข้นของสารตั้งต้น พีเอช และอัตราการผสมสารละลาย และอุณหภูมิเป็นต้น

กระบวนการตกตะกอนเป็นเทคนิคที่ถูกนำมาใช้ในการสังเคราะห์ผงเซรามิกกันอย่างแพร่หลายในปัจจุบัน เนื่องจากทำให้สามารถเกิดผลิตภัณฑ์ที่มีความบริสุทธิ์สูงและยังสามารถควบคุมสัณฐานวิทยา และการแจกแจงของขนาดอนุภาค (Particle size distribution) ได้เป็นอย่างดี แต่อย่างไรก็ตามกระบวนการตกตะกอนดังกล่าวมีข้อเสียตรงที่จะต้องมีการแยกตะกอนออกจากสารละลาย การทำให้แห้งและการให้ความร้อนแก่ตะกอนทำให้เกิดเป็นผงเซรามิกตามต้องการ ซึ่งวิธีการทำให้แห้งและการเคลือบมักทำให้ตะกอนและผงเซรามิกเกิดการเกาะกลุ่มกันเป็นกลุ่มก้อน (agglomerate)

การทำให้การเกิดสารละลายอิ่มตัวยิ่งยวด (supersaturated solution) จะเหนี่ยวนำให้เกิดนิวเคลียสและการเติบโตขึ้น ซึ่งการทำให้เกิดสารละลายอิ่มตัวยิ่งยวดนั้นมีหลายวิธีดังแสดงในรูป 2.9



รูป 2.9 เป็นกราฟแสดงค่าการละลายของผลึกต่างๆ เมื่อเส้นกราฟ A เป็นระบบที่พฤติกรรมในการละลายที่ไม่ขึ้นกับการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิ การระเหยจะสามารถทำให้เกิดสารละลายอิ่มตัวยิ่งยวด กราฟ B เป็นระบบที่มีพฤติกรรมในการละลายเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิ การลดอุณหภูมิของระบบลงจะทำให้เกิดสารละลายอิ่มตัวยิ่งยวดได้ ส่วนกราฟ C เป็นระบบพฤติกรรมในการละลายลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น จึงสามารถทำให้เกิดสารละลายอิ่มตัวยิ่งยวดโดยการเพิ่มอุณหภูมิ

นอกจากนี้ยังสามารถทำให้สารละลายเกิดการอิ่มตัวยิ่งยวด และเกิดการตกตะกอนได้โดยใช้ความดันที่เหมาะสม หรือใช้วิธีการเติมสารเคมีที่เหมาะสมลงไป เรียกว่าสารเคมีที่เติมลงไปเพื่อทำให้เกิดตะกอนนี้ว่า ตัวตกตะกอน (precipitating agent) เมื่อเติมสารเคมีนี้ลงไปจะทำให้เกิดตะกอนขององค์ประกอบที่สามารถละลายได้เล็กน้อย ทำให้การละลายเกิดการอิ่มตัวยิ่งยวดสูงขึ้น

ส่งผลทำให้ระบบมีอัตราการเกิดนิวเคลียสสูงขึ้น จนทำให้ตะกอนที่ได้มีขนาดอนุภาคเล็กกลงหรือ อาจจะทำให้มีการตกตะกอนของไอออนทั้งหมดอย่างรวดเร็ว ซึ่งก็อาจจะทำให้มีโมเลกุลหรือ ไอออนของสารแลกเปลี่ยนเข้ามาในเนื้อของตะกอนได้ ดังนั้นการเติมตัวตกตะกอนจึงควรเติมลง ไปอย่างช้าๆ และคนสารละลายอย่างสม่ำเสมอ เพื่อช่วยให้ระบบมีการตกตะกอนช้าๆ และเป็นไป อย่างทั่วถึง และการให้อุณหภูมิในสารละลายที่เหมาะสมจะทำให้ตะกอนที่ได้มีขนาดใหญ่ขึ้นและ สะดวกต่อการกรองไปใช้งานต่อไป

การควบคุมการตกตะกอน สามารถจะกระทำได้โดยการควบคุมอัตราการผสมกันอุณหภูมิ ของสารละลาย ความเข้มข้นของสารละลาย ถ้าความเข้มข้นของสารละลาย ถ้าความเข้มข้นของ สารละลายมากเกินไปจะทำให้อนุภาคมีขนาดใหญ่ขึ้น และค่า pH รวมทั้งการคนสารละลาย เช่น ทำการผสมกันในเครื่องอุตราโซนิก จะทำให้ขนาดอนุภาคที่เกิดขึ้นมีขนาดเล็กสม่ำเสมอ นอกจากนี้ยังต้องมีการตั้งสารละลายทิ้งไว้ให้เกิดตะกอนอย่างสมบูรณ์ บางกรณีจะใช้เวลาเพียง 5 นาที บางกรณีอาจใช้เวลานานกว่า 24 ชั่วโมง ทั้งนี้ขึ้นกับชนิดของปฏิกิริยา กระบวนการสังเคราะห์ ผงด้วยเทคนิคการตกตะกอนสามารถแสดงได้ดังรูป 2.10



รูป 2.10 กระบวนการที่เกิดขึ้นในการตกตะกอน

เทคนิคที่นิยมใช้ในการสังเคราะห์ผงเซรามิก โดยการตกตะกอนสารตั้งต้นที่อยู่ในรูปของ เกลือด้วยการใช้สารช่วยตกตะกอน แล้วผ่านกระบวนการแคลไซน์เพื่อให้ได้เป็นสารประกอบ ออกไซด์ เรียกว่าเทคนิคการตกตะกอนร่วม ซึ่งเป็นวิธีการที่สามารถผสมสารให้เข้ากันในระดับ

อะตอมได้ โดยเริ่มจากการผสมสารละลายของโลหะที่ต้องการสังเคราะห์ หลังจากนั้นจึงเติมสารช่วยตกตะกอน เช่น ออกซาลิก กรดซิตริก หรือแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ เป็นต้น เนื่องจากสารประกอบของโลหะเหล่านี้มีความสามารถในการละลายต่ำ และจะเรียกชื่อของแต่ละกระบวนการตามชนิดของสารช่วยตกตะกอนที่ใช้ เช่น กระบวนการออกซาเลต หรือกระบวนการซิเตรต เป็นต้น สำหรับกระบวนการที่อาจเกิดขึ้นในการตกตะกอนร่วมนั้นมี 2 ชนิด

- 1) การตกตะกอนร่วมแบบที่เรียกว่าการตกตะกอนร่วมแท้ (true coprecipitation) ซึ่งเป็นการตกตะกอนของผลึกโลหะผสมด้วยอัตราส่วนที่แน่นอน โดยการนำสารละลาย A และสารละลาย B มาผสมกัน จากนั้นจึงตกตะกอนสารละลายทั้งสองโดยการเติมสารละลาย X ลงไปในสารละลายผสมทั้งสองซึ่งสามารถแสดงการเกิดปฏิกิริยาได้ดังสมการ



เมื่อ n และ m คือจำนวนโมลของ B และ X ตามลำดับ

จากปฏิกิริยาดังกล่าวสารผลิตภัณฑ์ที่เตรียมได้จะมีค่าความสามารถในการละลายขึ้นอยู่กับค่าคงที่ของการละลาย (K_{sp}) ของ AB_nX_m

- 2) การตกตะกอนร่วมแบบที่เรียกว่า การตกตะกอนและจับตัวพร้อมกัน (simultaneous precipitation and coaggregation) ซึ่งเป็นการแยกตะกอนของอนุภาคของสารให้อยู่ในรูปโลหะออกซาเลต (metal oxalate) สามารถแสดงปฏิกิริยาได้ดังสมการ



ละลายได้ตามค่า K_{sp} ของ AX_2



ละลายได้ตามค่า K_{sp} ของ BX_3

จากปฏิกิริยาข้างต้นจะเกิด AX_2 และ BX_3 ซึ่งสามารถเกาะกลุ่มกันแล้วตกตะกอนลงมา การตกตะกอนแบบนี้จะต้องคำนึงถึงความสามารถในการละลายของเกลือทั้งสองเพื่อให้ได้ก้อนของตะกอนที่มีสัดส่วนองค์ประกอบทางเคมีที่แน่นอน ซึ่งกระบวนการที่เกิดขึ้นจะเป็นแบบที่ 1) หรือแบบที่ 2) นั้นขึ้นอยู่กับพฤติกรรมทางเทอร์โมไดนามิกส์ของสารละลายเป็นสำคัญ

ประโยชน์ของอนุภาคระดับนาโนเมตร

1. พื้นที่ผิวต่อปริมาตรสูง เพิ่มขึ้นตามขนาดเกรนที่ลดลง
2. ความหนาแน่นต่อหน่วยบรรจุสูง
3. ว่องไวต่อปฏิกิริยาเคมี
4. โปร่งแสง
5. มีผิวสัมผัสระหว่างหน่วยย่อยสูง ทำให้แข็งแรง ทนทานของวัสดุผสม
6. สามารถแสดงปรากฏการณ์ทางควอนตัมเด่นชัด

2.4 การใช้ประโยชน์ในอุตสาหกรรมต่างๆ

2.4.1 การใช้ประโยชน์ในอุตสาหกรรมยาง[17]

ซิลิกาเป็นสารเสริมแรงที่มีความสำคัญในอุตสาหกรรมยาง เพราะการเติมสารตัวเติมลงไป ในยางจะช่วยปรับปรุงสมบัติเชิงกลต่างๆของยางให้ดีขึ้น โดยเฉพาะค่าความแข็ง (hardness) โมดูลัส (modulus), ความทนทานต่อแรงดึง (tensile strength), ความทนทานต่อการฉีกขาด (tear strength) และความต้านทานต่อการขัดถู (abrasion resistance) เป็นต้น โดยซิลิกาที่นิยมใช้ มีขนาดอนุภาคอยู่ในช่วง 10-40 nm ซิลิกาจะไม่อยู่โดดเดี่ยวๆ ในรูปของอนุภาคปฐมภูมิ แต่จะจับกลุ่มรวมกันเป็นก้อนที่เรียกว่าแอกกรีเกต (aggregate) เกิดเป็นโครงสร้างปฐมภูมิ (primary structure) ซึ่งโครงสร้างนี้ไม่สามารถถูกทำลายได้ในระหว่างการกวนผสม

ปัจจุบันซิลิกาที่นิยมใช้เป็นสารตัวเติมในยางคือพรีซิพิตซิลิกา (precipitate silica) ซึ่งสามารถแบ่งได้หลายเกรด ซิลิกาแต่ละเกรดจะแตกต่างกันตามขนาดของอนุภาคปฐมภูมิ (primary particle size) หรือพื้นที่ผิวจำเพาะ (specific surface area) โดยทั่วไป ซิลิกาอนุภาคปฐมภูมิเล็ก หรือพื้นที่ผิวจำเพาะสูงจะช่วยเสริมแรงได้ดีกว่าอนุภาคใหญ่

2.4.2 การใช้ประโยชน์ในซีเมนต์ [18]

การใช้ประโยชน์จากซิลิกอนไดออกไซด์ (SiO_2) ที่มีขนาดอนุภาคระดับนาโนเมตร เพื่อใช้เป็นส่วนผสมเพิ่มเติม (additive) เพื่อทำให้คอนกรีตคุณภาพสูง หรือ คอนกรีตไหลเข้าแบบได้ด้วยตนเอง ซึ่งการใช้ซิลิกอนไดออกไซด์ขนาดนาโนทำให้คอนกรีตมีความสามารถในการไหลที่ดีขึ้นและยังเพิ่มกำลังอัดประลัยให้กับคอนกรีตอีกด้วย

จากผลการศึกษาพบว่ากำลังอัดและกำลังดึงของมอร์ตาร์ที่ผสมอนุภาคระดับนาโนข้างต้นมีค่าเพิ่มขึ้น หรือการซึมผ่านน้ำของคอนกรีตน้อยลงเนื่องจาก

อนุภาคระดับนาโนมีการกระจายตัวดีขึ้นในส่วนผสม เพิ่มความหนืดของของเหลวในมอร์ตาร์ (เพราะอนุภาคนาโนเล็กมาก) จึงทำให้เม็ดปูนซีเมนต์ และมวลรวมสามารถลอยอยู่ในของเหลว (ระหว่างที่เป็นมอร์ตาร์สด)

2.5 การตรวจวิเคราะห์สารตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้

2.5.1 การวิเคราะห์โดยวิธีฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี [19]

การดูดกลืนรังสีอินฟราเรดของสาร ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงพลังงานในการสั่นของโมเลกุลอินฟราเรด เป็นช่วงหนึ่งของสเปกตรัมของการแผ่รังสีแม่เหล็กไฟฟ้าซึ่งมีเลขคลื่น (wave number) อยู่ในช่วงประมาณ 12,800 ถึง 10^2 cm^{-1} หรือช่วงความยาวคลื่นจาก 0.78-1000 μm ช่วงของอินฟราเรดแบ่งได้เป็น 3 ช่วง คือ

- ช่วงใกล้อินฟราเรด (near IR region) เป็นช่วงที่อยู่ใกล้กับช่วงวิสิเบิล พบว่าแถบการดูดกลืน (absorption band) ที่ได้ค่อนข้างต่ำ มีประโยชน์ในการวิเคราะห์สารประกอบอะโรมาติก (aromatic compounds)

- ช่วงกลางอินฟราเรด (middle IR region) ช่วงนี้แบ่งออกเป็น group – frequency region อยู่ระหว่าง $4000\text{-}1300 \text{ cm}^{-1}$ ซึ่งสเปกตรัมที่ได้ในช่วงนี้ส่วนใหญ่ได้จากพวกหมู่ฟังก์ชัน (functional groups) แต่ไม่ให้โครงสร้างของโมเลกุลที่สมบูรณ์และ finger print region อยู่ระหว่าง $1300\text{-}200 \text{ cm}^{-1}$ สเปกตรัมที่ได้ในช่วงนี้ส่วนใหญ่เกิดจากโครงสร้างของโมเลกุลที่สมบูรณ์ ดังนั้นสเปกตรัมที่ได้จึงค่อนข้างยุ่งยาก การวิเคราะห์จึงต้องใช้วิธีเปรียบเทียบกับสเปกตรัมของสารที่ทราบโครงสร้างแล้ว

- ช่วงไกลอินฟราเรด (far IR region) ช่วงนี้ไม่ค่อยได้ใช้ ในการวิเคราะห์ เนื่องจากสเปกตรัมช่วงนี้มักจะเกิดจากการสั่นของโครงสร้างหรือเกิดการหมุนของโมเลกุล ช่วงนี้อยู่ระหว่าง $200\text{-}10 \text{ cm}^{-1}$

สำหรับช่วงเลขคลื่นที่ใช้ประโยชน์ในการวิเคราะห์นั้น เป็นช่วงกลางอินฟราเรดเป็นส่วนใหญ่ คือ $4000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$ กระบวนการดูดกลืนแสงอินฟราเรด โมเลกุลของสารจะดูดกลืนแสงอินฟราเรดได้ต้องมีลักษณะ และสภาวะที่เหมาะสม คือ

1. รังสีหรือแสงนั้นจะต้องมีพลังงานพอเหมาะพอดี ที่จะทำให้เกิดทรานซิชัน
2. ต้องเกิดการคู่ควบ (coupling) พอดีระหว่างสนามไฟฟ้าจากการแผ่รังสี กับสารนั้น เมื่อมีการดูดกลืนพลังงานแล้วจะทำให้เกิดโมเมนต์ขั้วคู่ของโมเลกุลนั้นเปลี่ยนไป

ดังนั้นเมื่อแสงอินฟราเรดผ่านเข้าไปในโมเลกุลของสารใดก็ตาม แล้วเกิดปรากฏการณ์

ทั้งสองอย่างข้างบนนี้เรียกระบุสารนั้นว่า IR active ถ้าไม่มีการเปลี่ยนแปลงโมเมนต์ขั้วคู่แสดงว่าสารนั้นเป็น IR inactive ถือว่าไม่มีการดูดกลืนแสงอินฟราเรด ถ้ามีการเปลี่ยนแปลงโมเมนต์ขั้วคู่มากจะได้พีคแถบดูดกลืนสูง ถ้าเปลี่ยนแปลงน้อยจะได้พีคแถบดูดกลืนต่ำ

ก) การเตรียมสารตัวอย่าง

สารตัวอย่างที่เป็นของแข็ง

1. เทคนิคมัลล์ (mull technique) เป็นวิธีการเตรียมสาร โดยการบดสารใน Mineral oil เช่น นูจอล (nujol) การเตรียมสารที่เป็นของแข็งมักมีปัญหาเกี่ยวกับการกระเจิงแสง จึงแก้ปัญหาโดยการบดสารตัวอย่างให้เป็นผงละเอียด และให้แขวนลอยในของเหลวที่มีดัชนีหักเหใกล้เคียงกับของแข็งเพื่อตัดการกระเจิงแสง

2. วิธีการอัดเม็ด (pellet method) วิธีนี้ให้ของแข็งแขวนลอยในเม็ดโพแทสเซียมโบรไมด์ ซึ่งถูกอัดด้วยความดันสูงด้วยเครื่องไฮโดรลิก เม็ดของสารตัวอย่างโปร่งแสง จึงใช้วิเคราะห์คุณภาพและปริมาณได้

3. เทคนิคฟิล์ม (film technique) ทำได้โดยตัดวางตัวอย่างให้เป็นแผ่นบางๆ โดยใช้เครื่องตัดหรือหลอม สารตัวอย่างแล้วทิ้งให้แห้งจนได้เป็นแผ่นฟิล์ม

4. วิธีเตรียมสารตัวอย่างให้เป็นของเหลว นำตัวอย่างมาละลายในตัวทำละลายที่เหมาะสมโดยมีของแข็งประมาณ 5 เปอร์เซ็นต์

สารตัวอย่างที่เป็นของเหลว

ตัวอย่างที่เป็นของเหลววิเคราะห์ได้ในสภาพของเหลวที่บริสุทธิ์โดยเตรียมใส่เซลล์ที่มีความหนาพอประมาณ ถ้าใช้ตัวทำละลายต้องเป็นตัวทำละลายที่ไม่มีขั้ว เพื่อป้องกันไม่ให้ตัวทำละลายดูดกลืนแสงอินฟราเรด

สารตัวอย่างที่เป็นแก๊ส

ตัวอย่างที่เป็นแก๊สใส่ในเซลล์บรรจุแก๊สที่เป็นหลอดแก้วคล้ายท่อมีหน้าต่างทำด้วยโซเดียมคลอไรด์ โพแทสเซียมโบรไมด์ หรือ แคลเซียมฟลูออไรด์

ข) เครื่องอินฟราเรดสเปกโทรสโคปี

เครื่องอินฟราเรดสเปกโทรโฟโตมิเตอร์แบ่งออกเป็น 2 แบบ คือ

1) เครื่องอินฟราเรดสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ที่ใช้ระบบกระจายแสง (dispersive infrared spectrophotometer) ซึ่งมีทั้งลำแสงเดี่ยว (single beam) และชนิดลำแสงคู่ (double beam) แต่ลำแสงคู่เป็นเครื่องที่ได้รับความนิยมมากกว่า และพบเห็นโดยทั่วไปเพราะแบลคกราวนด์ (background) ที่เกิดจากแก๊สในบรรยากาศเช่น แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ และไอน้ำ จะหมดปัญหาไป

2) เครื่องฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์ม อินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ (Fourier Transform Infrared Spectrometer, FT-IR) โดยทั่วไปเครื่องมือทางสเปกโทรสโกปี นั้นมักใช้หลักการกระจายแสงของสเปกตรัม การแผ่รังสีแม่เหล็กไฟฟ้าในช่วงที่สนใจ เป็นตัวกำหนด เช่น ในช่วงของอินฟราเรดดังที่กล่าวมาแล้ว จากการบันทึกผลของค่าความเข้มข้นของแสงต่อความถี่ หรือความยาวคลื่นซึ่งได้ออกมาเป็นสเปกตรัมเรียกว่า frequency-domain spectrum ดังที่เป็นกันอยู่แต่ถ้าใช้วิธีการวัดต่างไปโดยวัดความเข้มข้นของแสงหรือกำลังของแสงที่ความยาวคลื่นต่างๆกันอย่างต่อเนื่องเทียบกับเวลาเรียกว่า Time-domain spectroscopy หรือโดยทั่วไปเรียก Fourier Transform Spectroscopy ซึ่งจะให้สเปกตรัมที่ได้จากการวัดการดูดกลืนแสงที่ความถี่ต่างๆ พร้อมกันหมด ดังนั้นจึงสามารถช่วยให้การวิเคราะห์รวดเร็วขึ้น การแยก (resolution) ก็ดีขึ้น หรือเป็นการทำให้ signal-to-noise ratio ดีขึ้นกว่าวิธีธรรมดา

ข้อดีของการใช้เทคนิคฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์ม ที่เห็นได้ชัดก็คือ ช่วยให้การวิเคราะห์หรือการวัดสเปกตรัมของสารตัวอย่างทำได้เร็วกว่าเครื่องอินฟราเรดสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ธรรมดาหลายเท่า เพราะการวัดด้วยเครื่องธรรมดาจะเป็นแบบวัดทีละความถี่ ส่วน FT-IR วัดที่ความถี่ต่างๆอย่างต่อเนื่อง นอกจากนี้ยังสามารถช่วยให้การวิเคราะห์ง่าย และสะดวกขึ้นด้วยการใช้คอมพิวเตอร์ควบคุมการทำงาน ส่วนข้อเสีย คือ FT-IR เป็นเครื่องมือที่มีราคาแพง และต้องเสียค่าบำรุงรักษาสูง

ส่วนประกอบของเครื่องอินฟราเรดสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ โดยทั่วไป มีส่วนประกอบสำคัญ คือ

1. ต้นกำเนิดแสงอินฟราเรด (IR Source)
2. เซลล์ที่ใส่ตัวอย่าง (Sample Cell)
3. โมโนโครเมเตอร์ (Monochromator)
4. เครื่องวัดแสงอินฟราเรด (IR Detector)
5. เครื่องบันทึกสเปกตรัม (Recorder หรือ Readout Devices)



รูป 2.11 แผนภาพองค์ประกอบของเครื่องอินฟราเรดสเปกโทรโฟโตมิเตอร์

2.6 การวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction) [20]

เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์เป็นเทคนิคการวิเคราะห์แบบไม่ทำลายสารตัวอย่าง (non-destructive analysis) ซึ่งนำมาใช้ในการตรวจวิเคราะห์ชนิดของเฟสที่ปรากฏในวัสดุเบื้องต้น ข้อมูลที่ได้จากการตรวจวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์จะประกอบด้วย ข้อมูลของชุดค่า d-spacing และความเข้มของรังสีที่ตรวจจับได้ ซึ่งสามารถนำไปใช้การคำนวณหา ค่าแลตทิซพารามิเตอร์ (Lattice Parameters) โครงสร้างผลึก (Crystal Structure) อย่างคร่าวๆ ชนิดของเฟสที่ปรากฏ ขนาดของเกรน (Grain Size) และในบางกรณียังสามารถใช้ในการวิเคราะห์ ลักษณะการจัดเรียงของส่วนประกอบของโครงสร้าง (Texture Analysis) ได้อีกด้วย

รังสีเอกซ์เป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่มีค่าความยาวคลื่นอยู่ในช่วง 0.01 ถึง 10 นาโนเมตร เมื่อรังสีเอกซ์เกิดอันตรกิริยากับสสารจะทำให้เกิดปรากฏการณ์ต่างๆ เช่น การเปล่งแสง การดูดกลืน การกระเจิงแสงหรือการเลี้ยวเบน ซึ่งปรากฏเหล่านี้จะมีลักษณะเฉพาะที่ขึ้นอยู่กับสารตัวอย่างแต่ละชนิด เนื่องจากของแข็งที่เป็นผลึกจะมีการจัดเรียงอะตอมอย่างเป็นระเบียบในสามมิติและมีหลายชุดระนาบ เมื่อรังสีเอกซ์มาตกกระทบบนผิวของชุดระนาบต่างๆ ด้วยมุมที่เหมาะสมจะทำให้เกิด ปรากฏการณ์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ขึ้น

ความเข้ม (Intensity, I) ของรังสีเอกซ์ ขึ้นกับกระแสไฟฟ้าที่ใช้ (Current, i) ความต่างศักย์ (Voltage, V) และเลขอะตอมของธาตุที่เป็นเป้า (Z) ตัวแปรทั้งหมดมีความสัมพันธ์ตามสมการ

$$I = kiZV^2 \quad \text{เมื่อ } k \text{ เป็นค่าคงที่}$$

ส่วนความถี่ของรังสีเอกซ์แบบเฉพาะจะเป็นฟังก์ชันกับเลขอะตอมตามกฎของมอสลีย์ (Moseley 's Law)

$$\nu = k(z-1) \quad \text{เมื่อ } k \text{ เป็นค่าคงที่}$$

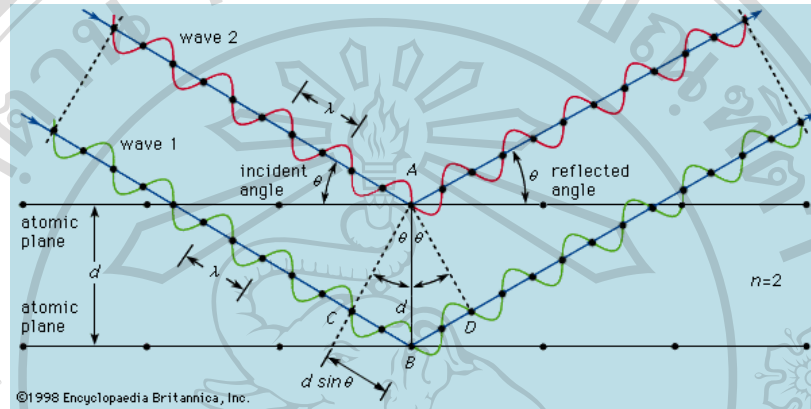
การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ แบ่งออกเป็นสองชนิดคือ สำหรับตัวอย่างที่เป็นผง (Powder X-ray Diffraction) และสำหรับตัวอย่างที่เป็นผลึกเดี่ยว (Single -Crystal X-ray Diffraction)

1. Powder X-ray Diffraction ซึ่งสามารถวิเคราะห์ชนิดของวัสดุได้เนื่องจากการเกิด รังสีเอกซ์ Diffraction จะให้สเปกตรัมที่เป็นลักษณะเฉพาะของแต่ละธาตุ สามารถบอกวิถุภาคเชิง ผลึกของวัสดุได้ว่ามีความเป็นผลึก หรืออสัณฐาน เทคนิคนี้มีประโยชน์ในการวิเคราะห์ลักษณะของ ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิหพันธุ์เพราะสามารถบอกชนิดของสารที่อยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยา รวมทั้งวิถุภาคของ วัสดุได้

2. Single-Crystal X-ray Diffraction หรือ X-ray Crystallography สามารถหา โครงสร้างของโมเลกุลได้ คือ สามารถบอกการจัดเรียงตัวของอะตอม ความยาวพันธะ มุมระหว่าง อะตอมในโมเลกุลได้ คือ สามารถบอกการจัดเรียงตัวของอะตอม ความยาวพันธะ มุมระหว่าง

อะตอมในโมเลกุลได้เนื่องจากวัสดุตัวอย่างสำหรับเทคนิคนี้ต้องเป็นผลึกเดี่ยว ดังนั้นขั้นตอนการตกผลึกจึงมีความสำคัญมากในการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์นั้น

ขนาดความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ อยู่ในช่วงเดียวกับระยะห่างระหว่างอะตอมในผลึกของแข็ง ซึ่งทำให้รังสีเอกซ์สามารถเกิดการเลี้ยวเบน ได้ดังแสดงในรูป 2.12



รูป 2.12 การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์เกิดจากการกระเจิงและแทรกสอดของรังสี [21]

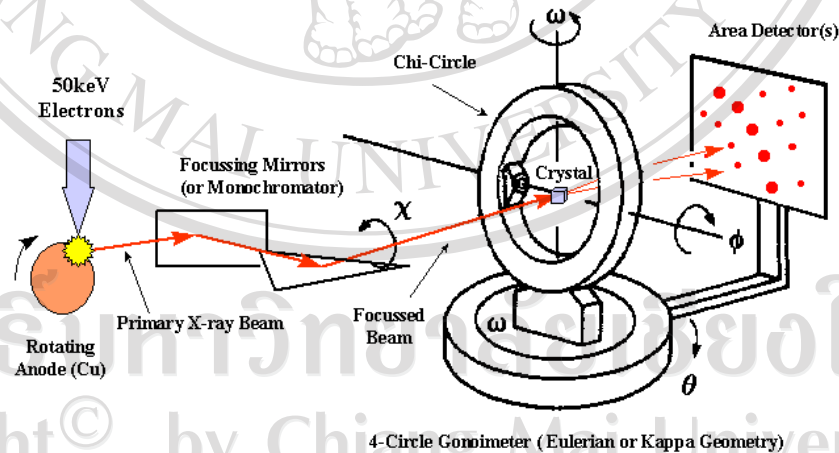
การเลี้ยวเบนประกอบด้วย 2 ขั้นตอน ขั้นตอนแรก คือ การกระเจิง (scattering) ของรังสีตกกระทบซึ่งทำมุม θ กับผิวหน้าของของแข็ง มุมของรังสีกระเจิงจะเท่ากับมุมของรังสีตกกระทบ ซึ่งในแต่ละระนาบของโครงสร้างผลึกจะมีการกระเจิงของรังสีเอกซ์ ขั้นตอนที่สองคือการเกิดการแทรกสอด (interference) ของรังสีกระเจิงที่เกิดขึ้นจากระนาบต่างๆ ถ้าการแทรกสอดเป็นแบบเสริม (Constructive interference) เนื่องจากตำแหน่งของคลื่นจากต่างระนาบตรงกัน จะทำให้รังสีกระเจิงมีค่าสูงของคลื่นเพิ่มขึ้น ซึ่งเมื่อนำฟิล์มมารองรับจะเห็นเป็นจุดสว่างใหญ่ขึ้น ถ้าการแทรกสอดเป็นแบบหักล้าง (destructive interference) เนื่องจากตำแหน่งของคลื่นต่างเฟสกัน รังสีกระเจิงจะมีค่าแอมพลิจูดลดลง ถ้านำฟิล์มมารองรับจะเห็นเป็นจุดที่เล็กกว่าหรือไม่เห็นเลยถ้าเกิดการหักล้างอย่างสมบูรณ์ โดยความสัมพันธ์ระหว่างค่าความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ กับระยะห่างระหว่างระนาบผลึกและมุมตกกระทบ สามารถอธิบายโดยใช้กฎของแบรกก์ (Bragg ' law) ดังสมการ

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

โดย n คือ จำนวนเต็มที่เรียกว่าอันดับของการสะท้อน λ คือ ความยาวคลื่นของรังสีที่ใช้ d คือระยะห่างระหว่างระนาบผลึก และ θ คือมุมระหว่างรังสีตกกระทบกับระนาบผลึก

เครื่องมือที่วัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์คือเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคโตมิเตอร์ (X-ray Diffractometer) โดยมีหลักการทำงานคือ เมื่อปล่อยกระแสเข้าไปยังขั้วแคโทด ซึ่งเป็นเส้นลวดให้ความร้อน เพื่อให้ไส้หลอดร้อนขึ้นหรือมีพลังงานสูงพอ ทำให้อิเล็กตรอนพลังงานสูงหลุดออกมา

จากขั้วแคโทดและฟุ้งเข้าชนแอโนด ซึ่งเป็นโลหะที่นำความร้อนได้ดี (โลหะที่นิยมใช้เป็นขั้วแอโนดคือทองแดงและโมลิบดีนัม โดยหลอดที่ใช้ทองแดงจะเป็นแหล่งกำเนิดแสงที่เหมาะสมกับผลึกขนาดเล็กหรือมีขนาดหน่วยเซลล์ใหญ่ ส่วน โมลิบดีนัมเหมาะสำหรับผลึกขนาดใหญ่หรือผลึกที่มีการดูดกลืนรังสีเอกซ์ได้ดี) จึงทำให้อิเล็กตรอนวงในหลุดออกมา เมื่ออิเล็กตรอนชั้นอื่นเข้าไปแทนที่ออร์บิทัลที่ว่าง แอโนดจะคายพลังงานออกมาในรูปรังสีเอกซ์ และความร้อนจะต้องมีน้ำหล่อเย็น โดยทั่วไปรังสีเอกซ์จะเกิดขึ้นโดยประมาณ 1 % ของพลังงานที่คายออกมาทั้งหมด รังสีเอกซ์ที่คายออกมามีทั้งรังสีเอกซ์แบบเฉพาะตัว (Characteristic) ที่เป็น K_{α} และ K_{β} จากนั้นจึงใช้แผ่นกรองแสงซึ่งเป็นตัวดูดกลืนความยาวคลื่นที่ไม่ต้องการ กำจัดเอาฟลักของ K_{β} ออกไปเพื่อให้เหลือรังสีเอกซ์ที่มีการเลี้ยวเบนจะถูกตรวจวัดโดยดีเทกเตอร์ (Detector) ซึ่งสามารถวัดรังสีกระเจิงได้ ณ มุมต่างๆ ทำให้หาค่า 2θ ได้ ข้อมูลที่บันทึกผลออกมาแสดงในรูปกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าความเข้ม (Intensity) และค่ามุม 2θ โดยสารแต่ละชนิดจะให้รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่แตกต่างกันไป โดยสามารถทำการตรวจสอบรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่ได้โดยการนำไปเปรียบเทียบกับข้อมูลมาตรฐานที่อยู่ในแฟ้มข้อมูล joint Committee on Powder Diffraction Standard (JCPDS) ส่วนประกอบที่สำคัญของเครื่อง (X-ray Diffractometer) ดังแสดงดังรูป



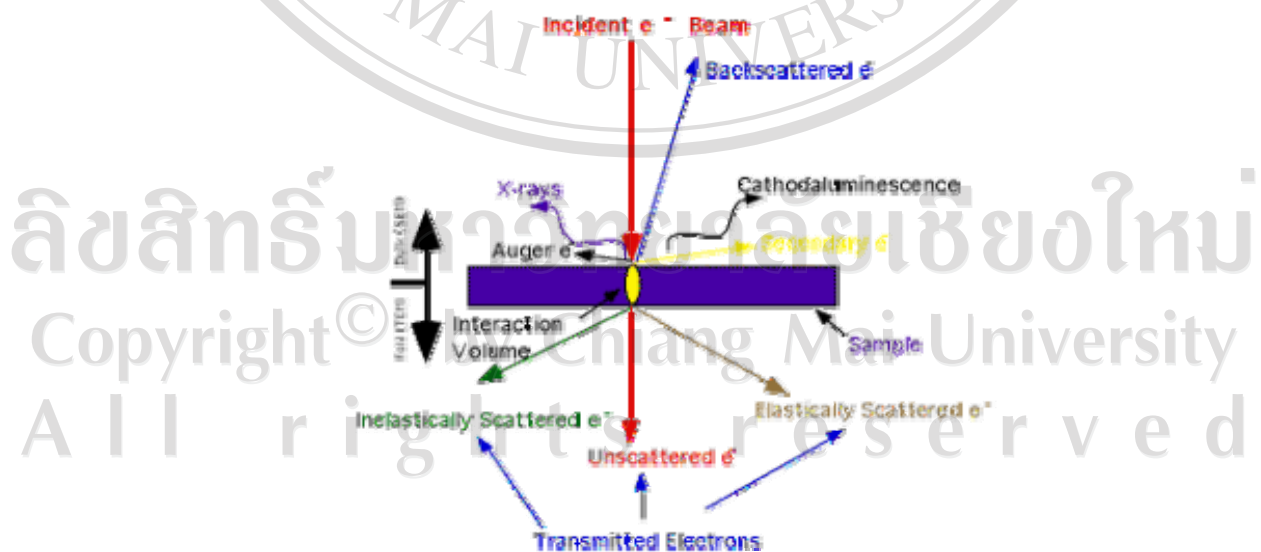
รูป 2.13 แสดงส่วนประกอบที่สำคัญของเครื่อง (X-ray Diffractometer) [22]

2.7 เทคนิคจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscopy, TEM) [23]

เทคนิคจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน เป็นเทคนิคที่ใช้ในการศึกษาโครงสร้างจุลภาคของวัสดุ โดยการใช้ลำอิเล็กตรอนผ่านชิ้นงานและศึกษาลำอิเล็กตรอนที่เกิดการเลี้ยวเบนจากระนาบต่างๆ ในชิ้นงานและผ่านออกมาทางด้านล่างของชิ้นงาน สามารถใช้ร่วมกับเทคนิคอื่นเช่น Energy Dispersive Spectrometry (EDS) หรือ Electron Energy Loss Spectrometry (EELS) เทคนิคเหล่านี้เป็นเทคนิคที่ใช้ศึกษาองค์ประกอบทางเคมีของวัสดุ

2.7.1 หลักการทำงานของ TEM

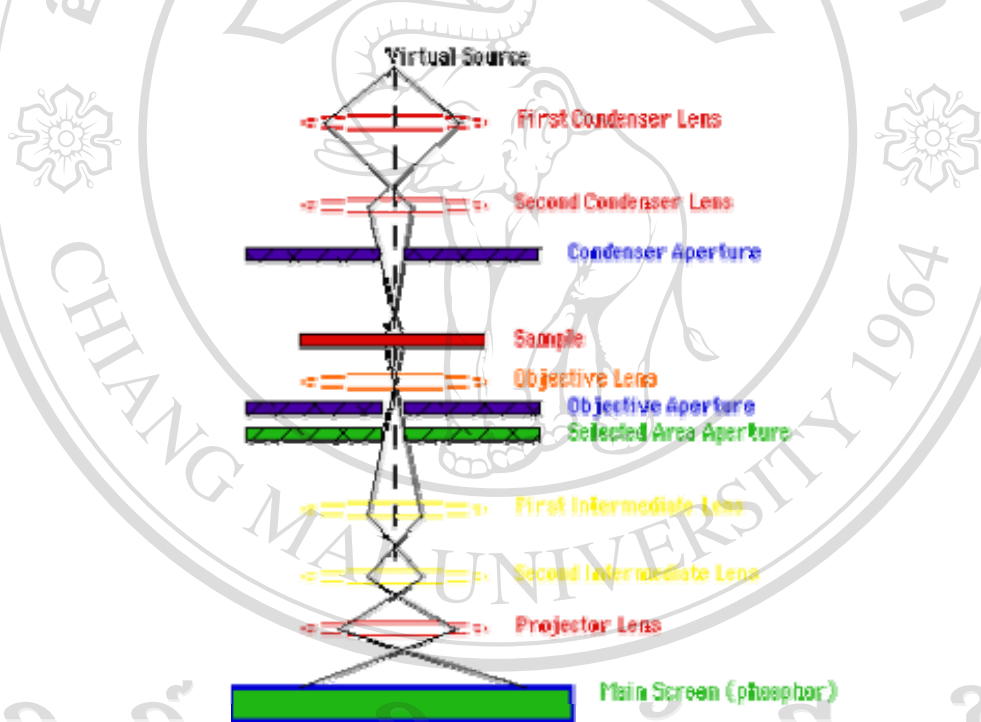
ลักษณะการทำงานของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน หรือ TEM จะเหมือนกับกล้องจุลทรรศน์ธรรมดา เพียงแต่ใช้อิเล็กตรอนแทนแสงและเลนส์แม่เหล็กไฟฟ้า (Electromagnetic Lenses) การทำงานของเครื่องมือ เริ่มจากลำอิเล็กตรอนปฐมภูมิที่มีพลังงานและความเข้มสูงผ่านเลนส์รวมแสง กลายเป็นลำอิเล็กตรอนที่ขนานกัน เข้ากระทบกับตัวอย่าง การลดลงของความเข้มแสงที่ผ่านออกมา จะขึ้นกับความเข้มของอิเล็กตรอนปฐมภูมิและความหนาของตัวอย่าง อิเล็กตรอนที่ผ่านออกมาจะทำให้เกิดภาพฉาย (Projection) แบบสองมิติขึ้น ซึ่งจะถูกขยายต่อไปด้วยออปติกส์อิเล็กตรอน (Electron Optics) ทำให้เกิดภาพที่เรียกว่า ภาพสนามสว่าง (Bright Field Image) ส่วนภาพสนามมืด (Dark Field Image) นั้นจะเกิดจากอิเล็กตรอนที่เลี้ยวเบนซึ่งจะมีมุมต่างจากอิเล็กตรอนสำหรับ TEM และ SEM รูปแสดงลักษณะของอิเล็กตรอนที่เกิดอันตรกิริยาระหว่างลำอิเล็กตรอนที่มีพลังงานสูงกับชิ้นส่วนตัวอย่าง



รูป 2.14 ลักษณะของอิเล็กตรอนที่เกิดอันตรกิริยากับชิ้นส่วนตัวอย่าง [24]

สภาวะการทำงานของ TEM ส่วนใหญ่จะใช้ลำอิเล็กตรอนที่มีพลังงาน 100-200 กิโลอิเล็กตรอนโวลต์ ความเป็นสุญญากาศ 10^{-6} bar และความละเอียด 0.5 นาโนเมตร โดยมีกำลังขยายประมาณ 3×10^5 ถึง 10^6 เท่า

ลักษณะความเปรียบต่างหรือคอนทราสต์ (Contrast) ของภาพจาก TEM เกิดจากความเข้มของอิเล็กตรอนปฐมภูมิ ความหนาของตัวอย่างรวมถึงการเลี้ยวเบนและเกิดการแทรกสอดด้วย ตัวอย่างเช่น อนุภาคใน TEM จะแสดงคอนทราสต์ที่น้อยกว่าอนุภาคที่เหมือนกันทุกประการ ถ้าอยู่ในทิศทางที่ทำให้เกิดการเลี้ยวเบน (Bragg Diffraction) ได้ดี เนื่องจาก อิเล็กตรอนเบนจะไม่เกี่ยวข้องกับการทำให้เกิดภาพ การเอียงเพื่อปรับมุมของตัวอย่างจะทำให้เกิดคอนทราสต์มากขึ้น แผนภาพแสดงส่วนประกอบของกล้อง TEM ที่อยู่ในสุญญากาศ แสดงดังรูป



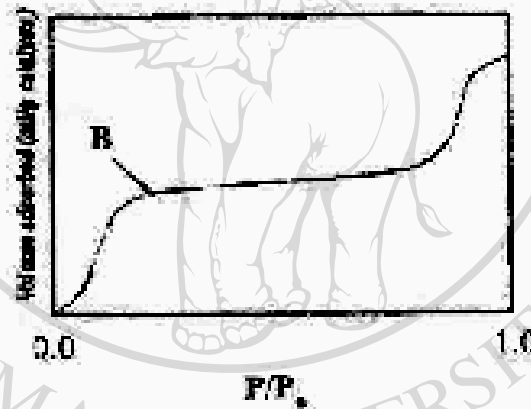
รูป 2.15 แผนภาพของส่วนประกอบกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน [25]

2.8 การวัดพื้นที่ผิวและขนาดอนุภาครูพรุน โดยวิธีบีอีที (BET) [26]

พื้นที่ผิว (Surface Area) ของสาร เป็นสมบัติทางภาพภาพที่มีความสำคัญต่อการนำไปใช้ประกอบการพิจารณาเพื่อนำสารนั้นไปพัฒนาเป็นผลิตภัณฑ์ต่างๆ ที่มีคุณภาพตามที่ต้องการหรือตามที่มาตรฐานกำหนด การวัดพื้นที่ผิวภายในวัสดุที่มีความพรุนทำได้โดยการศึกษาการดูดซับของแก๊สไนโตรเจนหรือแก๊สอื่นที่มีขนาดเล็ก เช่น อาร์กอน โดยใช้ประโยชน์จากไอโซเทอร์มของการดูดซับทางกายภาพ หรือวิธีบีอีที (BET ย่อมาจาก Brunauer- Emmett-Teller Method) ที่

อุณหภูมิของแก๊สเหลว (ในที่นี้เป็นอุณหภูมิของไนโตรเจนเหลวหรืออาร์กอนเหลว) ซึ่งขึ้นอยู่กับ การดูดซับ โดยจะหาจำนวนโมเลกุลที่ใช้เพื่อเกิดการดูดซับแบบชั้นเดียว ซึ่งจะทำให้สามารถ สามารถคำนวณหาพื้นที่ผิวภายในได้ การดูดซับของ N_2 ดังรูป จะเกิดได้เร็วในช่วงแรกโดยจะเพิ่ม ตามความดัน จนกระทั่งถึงจุดเปลี่ยนแปลง (ตำแหน่ง B) ซึ่งเส้นกราฟจะราบ แสดงถึงปรากฏการณ์ ที่การดูดซับบนพื้นผิวแบบชั้นเดียว จะเกิดการควบแน่นของไนโตรเจนในรูพรุนทำให้ปริมาตรของ การดูดซับเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)P}{V_m C P_0}$$

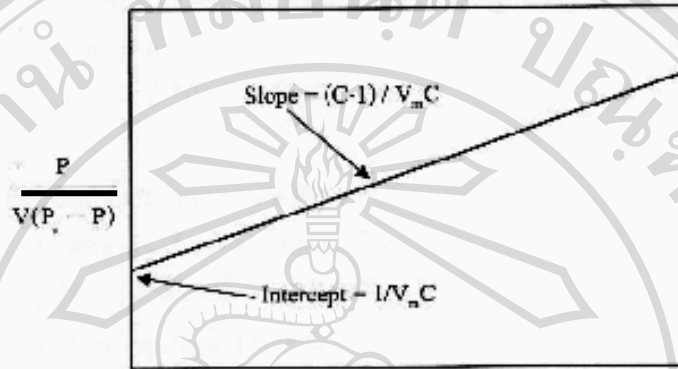


รูป 2.16 กราฟการวัดพื้นที่ผิวโดยวิธีการดูดซับของแก๊สด้วยบีอีที [27]

สมการที่แสดงความสัมพันธ์ของปริมาตรที่ถูกดูดซับที่ความดันย่อยต่างๆ และ ปริมาตรที่ถูกดูดซับแล้วเกิดการเป็นการดูดซับชั้นเดียว คือ สมการของบีอีที แสดงในสมการ

เมื่อ	P	คือ ความดันย่อยของแก๊สไนโตรเจน
	P_0	คือ ความดันอิ่มตัวของแก๊สไนโตรเจน ณ อุณหภูมิที่ศึกษา
	V	คือ ปริมาตรที่ถูกดูดซับที่ความดัน P
	V_m	คือ ปริมาตรที่ถูกดูดซับที่ทำให้เกิดการปกคลุมชั้นเดียว
	C	คือ ค่าคงที่

สมการนี้เขียนให้อยู่ในรูปของกราฟเส้นตรง $Y = a + bx$ เมื่อให้ X เป็น P/P_0 , Y เป็น $P/V(P_0 - P)$, a คือจุดตัดแกน Y เป็น $1/V_m C$ และเทอม b ความชัน เป็น $(C-1) / V_m C$ จากนั้นทำการเขียนกราฟที่ได้จากการคำนวณในรูปเส้นตรงของสมการบีอีที ดังรูป 2.17



รูป 2.17 กราฟที่ได้จากการคำนวณในรูปเส้นตรงของสมการบีอีที [28]

จากสมการของบีอีที สามารถคำนวณหาพื้นที่ผิวจำเพาะของสารได้ โดยนำค่าปริมาตรของแก๊สในโตรเจนที่ใช้ในการคลุมผิวของสาร หรือค่า V_m ที่ได้สมการ 1.11 ไปคำนวณหาจำนวนโมเลกุลของแก๊สในโตรเจนที่ถูกดูดซับในสภาพ 1 ชั้นโมเลกุล แล้วจึงนำไปคำนวณหาพื้นที่ผิวจำเพาะโดยใช้สมการ ดังนี้

$$S_{sp} = N_A \cdot a_{max} \cdot S_0 / W$$

โดยที่ S_{sp} คือ พื้นที่ผิวจำเพาะของสาร (หน่วยเป็นตารางเมตรต่อกรัม), N_A คือเลขอาโวกาโดร (6.02×10^{23}) (หน่วยเป็นโมเลกุลต่อกรัม โมล), a_{max} คือ จำนวนโมเลกุลของแก๊สที่ถูกดูดซับในสภาพ 1 ชั้นโมเลกุล (เท่ากับ $V_m/22414$)

S_0 คือพื้นที่ผิวหน้าตัดของโมเลกุลของแก๊สที่ถูกดูดซับ (1.62×10^{-20}) (หน่วยเป็นตารางเมตร) และ W คือน้ำหนักของสารหรือตัวดูดซับ (หน่วยเป็นกรัม)

2.9 ปูนซีเมนต์ [29]

ปูนซีเมนต์เป็นวัสดุประสานที่ใช้กำลังแก่คอนกรีต ที่ใช้กันมากที่สุดในปัจจุบันคือ ปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์ซึ่งแบ่งออกได้เป็นหลายประเภทตามความเหมาะสมกับงานที่นำไปใช้นอกจากนี้ยังมีปูนซีเมนต์อื่นที่ได้พัฒนาขึ้นมาให้มีความเหมาะสมกับงานที่หลากหลาย โดยเฉพาะด้านความแข็งแรง ความทนทาน ความสวยงาม และ การใช้งานเฉพาะด้าน

2.9.1 ปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์แบ่งเป็น 5 ประเภท

ประเภทที่ 1 ปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์ธรรมดา (Ordinary Portland Cement) ปูนซีเมนต์ประเภทนี้ในกันมากในงานคอนกรีต ประมาณร้อยละ 90 ของปูนซีเมนต์ที่ผลิตในสหรัฐอเมริกา เป็นปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์ประเภทนี้

ประเภทที่ 2 ปูนซีเมนต์ชนิดนี้เป็นปูนซีเมนต์ดัดแปลง (Modified Cement) เป็นปูนซีเมนต์ที่ให้ความร้อนไม่สูงมากนัก ความร้อนที่เกิดขึ้นมีค่าน้อยกว่าปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์ประเภทที่ 1 แต่สูงกว่าปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์ความร้อนต่ำ (ประเภทที่ 4) และให้กำลังใกล้เคียงกับปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์ประเภทที่ 1 เหมาะสำหรับใช้ในการทำคอนกรีตหรือผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรมใดที่เกิดความร้อนและความทนทานต่อการกัดกร่อนของสารละลายซัลเฟตได้ปานกลาง ปูนซีเมนต์ประเภทนี้มีใช้ค่อนข้างน้อยในประเทศไทย

ประเภทที่ 3 ปูนซีเมนต์แข็งตัวเร็ว (Rapid Hardening Portland Cement) เป็นปูนซีเมนต์ที่ให้กำลังสูงในระยะแรก ให้ความร้อนแก่ปฏิกิริยาสูงในระยะแรก ให้ความร้อนแก่ปฏิกิริยาไฮเดรชันสูงเพราะมีปริมาณ C_3S สูงและความละเอียดสูงกว่าปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์ประเภทที่ 1 มาก เหมาะสำหรับการใช้งานเร็ว เช่นงานซ่อมแซม หรืองานที่ต้องการถอดแบบเร็ว เช่น เสาเข็มคอนกรีต

ประเภทที่ 4 ปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์ความร้อนต่ำ (Low Heat Portland Cement) ปูนซีเมนต์ชนิดนี้ให้ความร้อนจากปฏิกิริยาไฮเดรชันที่ต่ำมากเพราะมีปริมาณของ C_3S ต่ำ คือโดยเฉลี่ยมีค่าปริมาณร้อยละ 25 ถึง 30 แต่จะมี C_2S ที่ค่อนข้างสูงคือโดยเฉลี่ยประมาณร้อยละ 50 ถึง 60 ปูนซีเมนต์ชนิดนี้จึงเหมาะกับงานก่อสร้างคอนกรีตหนา เช่นเขื่อนคอนกรีตต่อม่อขนาดใหญ่

ประเภทที่ 5 ปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์ทนซัลเฟต (Sulfate Resisting Portland) เป็นปูนซีเมนต์ที่ทนซัลเฟตได้สูง ปูนซีเมนต์ประเภทนี้จะมีปริมาณของ C_3A ต่ำมากโดยทั่วไปไม่เกินร้อยละ 5 เพราะ C_3A จะทำให้เกิดการรวมตัวกับซัลเฟตได้ง่าย ดังนั้นเมื่อ C_3A มีปริมาณน้อยจึงมีการทำปฏิกิริยากับซัลเฟตได้น้อยหรือไม่ได้เลย

นอกจากปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์ 5 ประเภทที่ประกอบด้วย C_3S , C_2S , C_3A และ C_4AF ในปริมาณที่ต่างกัน ยังมีปูนซีเมนต์ที่ทำมาจากการผสมสารอื่นบดกับเม็ดปูนเม็ด

1. ปูนซีเมนต์ผสม ปูนซีเมนต์ผสมหรือปูนซีเมนต์ซิลิกา (Mixed Cement หรือ Silica Cement) ได้จากการบดปูนเม็ดกับวัสดุเนื้อจำพวกทรายซึ่งประกอบด้วยซิลิกาหรือบดรวมกับหินปูนที่เนื้อต่อการเกิดปฏิกิริยา ปริมาณวัสดุเนื้อที่ทำปฏิกิริยาร้อยละ 20 ถึง 30 โดยน้ำหนัก

2. ปูนซีเมนต์ขาว สีเทาในปูนซีเมนต์เกิดจากสารออกไซด์ของเหล็กและแมงกานีส ดังนั้นการผลิตปูนขาว (White Cement) จึงทำได้โดยการลดปริมาณสารดังกล่าวให้ต่ำลง ซึ่งอาจใช้ดิน

ขาวจีน (China Clay) กับดินสอพองหรือหินปูนที่ไม่มีออกไซด์ของธาตุเหล็กเป็นวัตถุดิบในการผลิต โดยทั่วไปแล้วจะกำหนดให้ออกไซด์ของเหล็กในปูนซีเมนต์ขาวต่ำกว่าร้อยละ 0.5

3. ปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์ปอซโซลาน ปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์ปอซโซลาน (Portland Pozzolana Cement) ได้จากการผสมปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์กับวัสดุปอซโซลาน (Pozzolanic Material) วัสดุปอซโซลาน คือ วัสดุที่มีซิลิกา หรือซิลิกาและอลูมินาที่ละเอียด โดยตัวของมันเอง จะไม่มีคุณสมบัติเชื่อมประสาน แต่เมื่อทำปฏิกิริยากับแคลเซียมไฮดรอกไซด์ (Calcium Hydroxide) และน้ำที่อุณหภูมิปกติจะได้สารที่มีคุณสมบัติเชื่อมประสาน วัสดุปอซโซลาน ได้แก่ ดินเหนียวเผา เถ้าถ่านหิน (Fly Ash) ซิลิกาฟุ้ง (Silica Fume) และเถ้าแกลบบดละเอียด เป็นต้น ซิลิกาในวัสดุปอซโซลานต้องอยู่ในรูปอสัณฐาน (Amorphous) คือไม่เป็นผลึก เพราะเป็นผลึกซิลิกา จะเฉื่อยต่อการทำปฏิกิริยา

4. ปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์ตะกรันเตาถลุงเหล็ก ปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์ตะกรันเหล็ก (Portland Blast Furnace Slag Cement) เป็นปูนซีเมนต์ที่ได้จากการบดตะกรันถลุงเหล็ก (Blast Furnace Slag) กับปูนเม็ด ตะกรันเตาถลุงเหล็กเป็นวัสดุสิ่งเหลือทิ้งจากการถลุงเหล็กประกอบด้วย CaO , SiO_2 และ Al_2O_3 ซึ่งเป็นองค์ประกอบหลักของปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์ ส่วนมากแล้วจะใช้ตะกรันเหล็กในช่วง 25 ถึง 70 ของวัสดุซีเมนต์เตาถลุงเหล็ก

5. ปูนซีเมนต์ซัลเฟตสูง ปูนซีเมนต์ซัลเฟต (Supersulfated Cement) ทำจากการบดตะกรันเตาถลุงเหล็กประมาณร้อยละ 80 ถึง 85 กับสารแคลเซียมซัลเฟต (ยิปซัมที่ผ่านการเผาจนน้ำ) ประมาณร้อยละ 10 ถึง 15 และปูนเม็ดประมาณร้อยละ 5 ปูนซีเมนต์ชนิดนี้มีความร้อนจากปฏิกิริยาไฮเดรชันต่ำกว่าและทนต่อสารซัลเฟตได้ดีกว่าปูนซีเมนต์ตะกรันเตาถลุงเหล็ก สามารถทนทานต่อการกัดกร่อนของกรด

6. ปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์แข็งตัวพิเศษ ปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์แข็งตัวเร็วพิเศษ (Extra Rapid Hardening Portland Cement) ทำจากการบดสารแคลเซียมคลอไรด์ (Calcium Chloride) ประมาณร้อยละ 1 ถึง 2 กับปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์แข็งตัวเร็ว แคลเซียมคลอไรด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (Accelerator) ของปูนซีเมนต์ให้ก่อตัวเร็วและแข็งตัวเร็ว เนื่องจากปูนซีเมนต์ชนิดนี้แข็งตัวเร็วมากจึงไม่ควรเก็บไว้นานและเหมาะสมสำหรับใช้ในการทำคอนกรีตที่อุณหภูมิต่ำ หรือเมื่อต้องการกำลังระยะแรกสูงเป็นพิเศษ

7. ปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์กำลังระยะแรกสูงพิเศษ ปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์กำลังระยะแรกสูงพิเศษ (Ultra High Early Strength Portland Cement) ทำได้โดยการบดปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์เพื่อเพิ่มความละเอียดให้สูงถึง 7,000 ถึง 9,000 ซม²/ก และเพิ่มปริมาณยิปซัมด้วยโดยมี SO_3

คิดเป็นร้อยละ 4 เนื่องจากมีความละเอียดมากจึงทำปฏิกิริยากับน้ำอย่างรวดเร็วทำให้เกิดความร้อนจากปฏิกิริยาไฮเดรชันในระยะแรกสูง

8. ปูนซีเมนต์งานก่อ ปูนซีเมนต์งานก่อ (Masonry Cement) เป็นปูนซีเมนต์ที่ทำจากการบดปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์กับหินปูน และสารกักกระจายฟองอากาศ (Air Entraining Agent) หรือทำจากการบดปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์กับปูนขาว วัสดุเฉื่อย และสารกักกระจายฟองอากาศ ปูนซีเมนต์ชนิดนี้มีความเป็นพลาสติกมากกว่าปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์และมีกำลังต่ำ มีความสามารถในการอุ้มน้ำ (Water Retention) ดี เหมาะสำหรับงานก่ออิฐเช่นเดียวกับปูนซีเมนต์ผสม

9. ปูนซีเมนต์ขยายตัว ปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์มีจุดอ่อนคือจะหดตัวเมื่อตากแห้งทำให้เกิดการแตกร้าวขึ้น จึงได้มีการพัฒนาปูนซีเมนต์ที่มีการหดตัวน้อย โดยใช้หลักการของการขยายตัวเริ่มแรกก่อนจะมีการหดตัว การขยายตัวของปูนซีเมนต์ขยายตัว (Expansive Cement) อาศัยการทำให้เกิดการขยายตัวของเอททริงไคต์ในช่วงอายุแรกโดยการใส่สารแคลเซียมอลูมิเนตและสารซัลเฟต

10. ปูนซีเมนต์ก่อตัวเร็วและแข็งตัวเร็ว การเกิดเอททริงไคต์ในปริมาณมาก สามารถทำให้ปูนซีเมนต์ก่อตัวเร็วภายในเวลา 2 ถึง 45 นาที และมีกำลังภายใน 1 ถึง 2 ชั่วโมง ปูนซีเมนต์ก่อตัวเร็วและแข็งตัวเร็ว (Rapid Setting and Hardening Cement) จะมีขั้วซึมและแคลเซียมซัลโฟลูมิเนตผสมอยู่มาก ปฏิกิริยาระหว่างน้ำกับปูนซีเมนต์ชนิดนี้จะทำให้เกิดความร้อนและเกิดเอททริงไคต์ขึ้นจำนวนมากก่อนที่แคลเซียมซัลเฟตจะทำปฏิกิริยา ซีเมนต์เพสต์จะได้กำลังได้รวดเร็ว

11. ปูนซีเมนต์บ่อน้ำมัน ปูนซีเมนต์บ่อน้ำมัน (Oil Well Cement) ใช้สำหรับงานบ่อน้ำมัน เพื่อป้องกันน้ำใต้ดินเข้ามาในหลุมน้ำมัน ปูนซีเมนต์จะต้องก่อตัวช้าภายใต้อุณหภูมิ ความดัน และอุณหภูมิที่มีการกักความร้อนสูง อุณหภูมิในบ่อน้ำมันที่ลึกมากอาจสูงเกิน 260 องศาเซลเซียส ปูนซีเมนต์ผสมกับน้ำจนเป็นน้ำโคลนและสูบส่งลงในบ่อน้ำมัน

12. ปูนซีเมนต์อะลูมินาสูง ปูนซีเมนต์อะลูมินาสูง (High Alumina Cement) เป็นปูนซีเมนต์อีกชนิดหนึ่งที่ใช้กันมากในต่างประเทศ ปูนซีเมนต์ชนิดนี้ผลิตจากหินปูนและบอกไซต์ (Bauxite) ซึ่งประกอบด้วยอะลูมินาออกไซด์ของเหล็กและซิลิกา อุณหภูมิที่ใช้ในการเผาประมาณ 1,600 องศาเซลเซียส ปูนซีเมนต์ชนิดนี้มีปริมาณของอะลูมินาผสมอยู่ประมาณร้อยละ 40

2.10 ปฏิกิริยาระหว่างปูนซีเมนต์กับน้ำ [30]

ปฏิกิริยาระหว่างปูนซีเมนต์กับน้ำทำให้เกิดความร้อน เกิดการก่อตัว และการแข็งตัวของปูนซีเมนต์เพสต์ ปฏิกิริยาไฮเดรชันขึ้นกับสารประกอบในปูนซีเมนต์ ดังนั้นการศึกษาปฏิกิริยาทาง

เคมีระหว่างสารประกอบกับน้ำจึงเป็นเรื่องสำคัญ สามารถนำไปอธิบายปฏิกิริยาของปูนซีเมนต์กับน้ำได้ดี

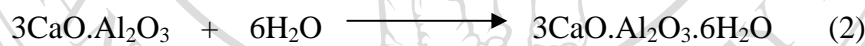
2.10.1 แคลเซียมซิลิเกต

ไตรแคลเซียมซิลิเกต (C_3S) และ ไดแคลเซียมซิลิเกต (C_2S) เป็นสารประกอบหลักของปูนซีเมนต์ เมื่อผสมกับน้ำจะทำปฏิกิริยาได้แคลเซียมซิลิเกตไฮเดรต (Calcium silicate hydrate) $3CaO \cdot 2SiO_2 \cdot 3H_2O$, CSH โดยอัตราส่วน CaO , SiO_2 และ H_2O เป็นค่าโดยประมาณ และแคลเซียมไฮดรอกไซด์ (Calcium Hydroxide, $Ca(OH)_2$, CH) ดังสมการต่อไปนี้



2.10.2 แคลเซียมอลูมิเนตและเฟอร์ไรต์

ไตรแคลเซียมอลูมิเนต (C_3A) ทำปฏิกิริยากับน้ำอย่างรวดเร็วและได้แคลเซียมอลูมิเนตไฮเดรต (Calcium Aluminate Hydrate, CAH) ดังสมการ (2) ปฏิกิริยาดังกล่าวทำให้เกิดการก่อตัวอย่างรวดเร็วจึงจำเป็นต้องผสมยิปซัมเพื่อหน่วงปฏิกิริยา เพราะ C_3A จะทำปฏิกิริยากับไอออนของซัลเฟตได้แคลเซียมซัลโฟอลูมิเนต (Calcium Sulfoaluminate Hydrate, $6CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3SO_3 \cdot 32H_2O$) หรือเรียกว่าเอททริงไทต์ (ettringite) ดังสมการ (2)



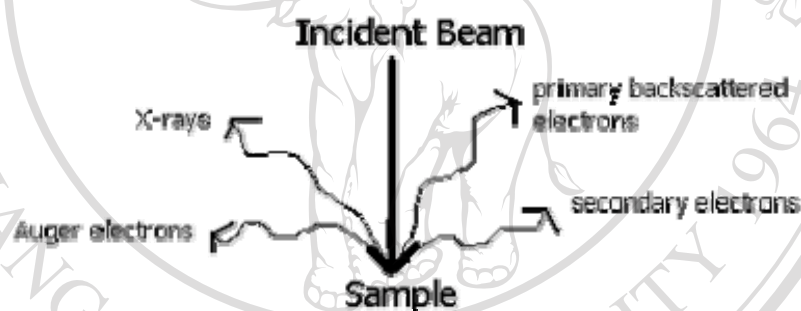
2.11 การศึกษาโครงสร้างจุลภาคด้วยเทคนิคจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy, SEM) [31]

เป็นเทคนิคที่เกิดจากการคิดค้นเพื่อพัฒนาประสิทธิภาพในการมองเห็นวัตถุของกล้องจุลทรรศน์ให้สามารถแจกแจงรายละเอียดของภาพได้มากขึ้นกว่าเดิม โดยการประยุกต์นำเอาอิเล็กตรอนให้สามารถแจกแจงรายละเอียดของภาพได้มากขึ้นกว่าเดิม ที่มีช่วงคลื่นสั้นกว่าคลื่นแสงมาใช้แทนคลื่นแสงและใช้เลนส์สนามไฟฟ้ามาแทนเลนส์กระจก และมีตัวตรวจวัดที่จะมาจับสัญญาณอิเล็กตรอนที่เกิดจากการที่ลำอิเล็กตรอนไปกระทบผิวตัวอย่าง จากนั้นก็จะมีอุปกรณ์ในการแปลงสัญญาณที่ได้ให้เป็นสัญญาณภาพที่ปรากฏบนจอรับภาพต่อไป เทคนิคนี้มีการใช้งานอย่างกว้างขวางในหลายสาขา เช่น วัสดุศาสตร์ ไมโครอิเล็กทรอนิกส์ ธรณีวิทยา ชีววิทยา และการแพทย์ ซึ่งมีจุดเด่นที่สำคัญ 3 ประการ ได้แก่ (1) สามารถให้ภาพที่มีความชัดลึกสูง (High Depth of Field) (2) สามารถให้กำลังแยกแยะเชิงสูง (High Spatial Resolution) (3) สามารถใช้ร่วมกับเทคนิคอื่น เช่น Energy Dispersive Spectrometry (EDS) และ Wavelength

Dispersive Spectrometry (WDS) เพื่อเป็นข้อมูลเชิงเคมี โดยเครื่องมือที่ใช้ เรียกว่า กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope)

หลักการการทำงานของ SEM

เมื่อจากการผ่านลำอิเล็กตรอนปฐมภูมิจากแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน (Electron Gun) ภายใต้อากาศสุญญากาศ ผ่านชุดเลนส์รวมแสง (Condenser Lens) ซึ่งทำหน้าที่ปรับลำอิเล็กตรอน (Electron Beam) ให้มีขนาดแคบลง เพื่อเป็นการเพิ่มความเข้มของอิเล็กตรอนจากนั้นลำอิเล็กตรอนจะวิ่งสู่เบื้องล่างผ่านเลนส์วัตถุ (Objective Lens) ซึ่งมีหน้าที่ในการปรับลำอิเล็กตรอนปฐมภูมิให้มีจุดโฟกัสบนผิวตัวอย่างพอดี และลำอิเล็กตรอนที่ตกกระทบผิววัตถุหรือตัวอย่างจะมีขนาดในช่วง 5 ถึง 200 นาโนเมตร โดยมีชุดขดลวดควบคุมการส่องกราด (Scanning Coil) ของลำอิเล็กตรอน ทำหน้าที่ในการควบคุมทิศทางและการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนบนพื้นผิวที่ระดับต่างๆ ทำให้เกิดการปลดปล่อยสัญญาณชนิดต่างๆ ออกมา ดังแสดงในรูป



รูป 2.18 การเกิดอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนปฐมภูมิกับอะตอมตัวอย่าง [32]

สัญญาณที่ได้จากสัญญาณอิเล็กตรอนชนิดต่างๆ ที่เกิดขึ้น คือ

1. สัญญาณภาพจากอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary Electron) เป็นกลุ่มอิเล็กตรอนพลังงานต่ำประมาณ 3-5 อิเล็กตรอนโวลต์ เกิดที่ผิวระดับไมลิก (ไม่เกิน 10 นาโนเมตร) โดยเกิดกับธาตุที่มีแรงยึดเหนี่ยวที่ผิวอิเล็กตรอนต่ำ
2. สัญญาณภาพจากอิเล็กตรอนกระเจิงกลับ (Backscattered Electron) เป็นกลุ่มอิเล็กตรอนที่เสียพลังงานให้กับอะตอมในชิ้นงานเพียงบางส่วนและกระเจิงกลับออกมา ซึ่งมีพลังงานสูงกว่าอิเล็กตรอนทุติยภูมิ เกิดที่พื้นผิวระดับลึกกว่า 10 นาโนเมตร โดยเกิดได้ดีกับธาตุที่มีเลขอะตอมสูง
3. สัญญาณภาพจากรังสีเอกซ์ ชนิดที่เป็นรังสีเอกซ์เฉพาะตัว เป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่เกิดจากอิเล็กตรอนจากชั้นโคจรถัดไปเข้ามาแทนที่ และต้องลดพลังงานภายในเนื่องจากอิเล็กตรอนที่ถูกดึงมาแทนที่มีพลังงานสูงกว่า โดยการปลดปล่อยพลังงานส่วนเกินออกมาในรูปคลื่น

แม่เหล็กไฟฟ้า เพื่อให้ตัวเองมีพลังงานมากพอจนหลุดออกจากวงจรออกมา ทำให้อิเล็กตรอนต้องรักษาสมดุลของโครงสร้างภายในอะตอม โดยการดึงอิเล็กตรอนจากชั้นโคจรถัดไปเข้ามาแทนที่ และต้องลดพลังงานภายในเนื่องจากอิเล็กตรอนที่ถูกดึงมาแทนที่มีระดับพลังงานสูงกว่า โดยการปลดปล่อยพลังงานส่วนเกินออกมาในรูปคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า เพื่อให้ตัวเองมีพลังงานเท่ากับชั้นโคจรที่เข้ามาแทนที่ ซึ่งคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้านี้มีความยาวคลื่นเฉพาะในแต่ละธาตุ จึงสามารถนำมาใช้ประโยชน์ในการวิเคราะห์ธาตุตามลำดับพลังงานของตัวอย่างได้ทั้งเชิงปริมาณและคุณภาพ

ส่วนประกอบของ SEM

ส่วนประกอบของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด แสดงดังรูป 2.19 และมีส่วนประกอบสำคัญอยู่ในท่อสุญญากาศ โดยหน้าที่ของส่วนประกอบแต่ละอันมีรายละเอียดดังนี้

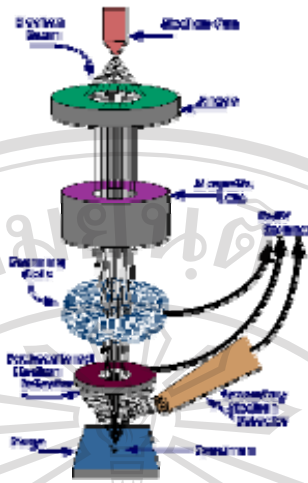
1) แหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนแบบปืนอิเล็กตรอน (Electron Gun) โดยทั่วไปใช้ขดลวดทั้งสแตติน อิเล็กตรอนที่ใช้ในกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด คือ อิเล็กตรอนที่กระเจิงกลับและอิเล็กตรอนทุติยภูมิ

2) เลนส์รวมแรง (Condenser Lens) ทำหน้าที่บังคับให้อิเล็กตรอนมีขนาด และความเข้มขึ้นเหมาะสมกับตัวอย่าง เพื่อให้ได้ภาพที่ชัดที่สุดที่กำลังขยายที่ต้องการ การลดขนาดของลำอิเล็กตรอนจะช่วยเพิ่มขนาดของกำลังขยาย

3) ขดลวดสำหรับการส่องกราด (Scanning Coil) ทำหน้าที่บังคับให้อิเล็กตรอนเคลื่อนในแนวนอนและแกนตั้งบนระนาบของตัวอย่าง

4) เลนส์วัตถุ (Objective Lens) เป็นเลนส์ที่ทำให้อิเล็กตรอนเกิดภาพขั้นต้น อาศัยอำนาจสนามไฟฟ้าและสนามแม่เหล็ก สามารถปรับเปลี่ยนกำลังขยายความคมชัดของภาพได้ โดยการปรับปริมาณกระแสไฟฟ้าในขดลวดแม่เหล็กไฟฟ้า เพื่อให้เกิดการเปลี่ยนแปลงความหนาแน่นของเส้นแรงแม่เหล็ก

5) ตัวตรวจวัดอิเล็กตรอน (Detector) ตัวเปลี่ยนสัญญาณอิเล็กตรอนให้เป็นสัญญาณไฟฟ้าหรือสัญญาณภาพ โดยเก็บสัญญาณแต่ละจุดจากปลายอิเล็กตรอน ปรากฏเป็นภาพบนจอภาพ

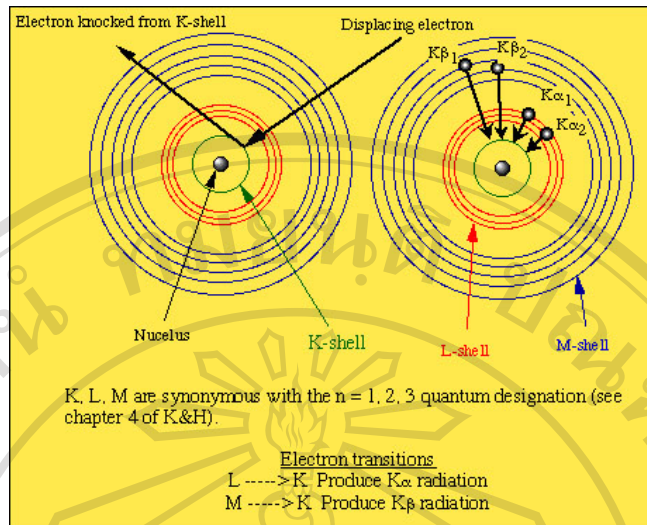


รูป 2.19 แผนภาพขององค์ประกอบกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด [33]

ตัวอย่างที่ใช้ในการวิเคราะห์ต้องเป็นตัวอย่างที่นำไฟฟ้า และต้องทำให้แห้งด้วยการอบไล่ความชื้น ถ้าตัวอย่างไม่นำไฟฟ้าต้องนำมาทำเคลือบเพื่อให้นำไฟฟ้า การเคลือบจะช่วยลดการสะสมของประจุ และเพิ่มปริมาณของอิเล็กตรอนทุติยภูมิ ส่วนมากใช้ทองเป็นโลหะเคลือบ เทคนิคที่นิยมใช้ได้แก่ การสปัตเตอร์ (Sputtering)

การวิเคราะห์ธาตุด้วยรังสีเอกซ์ สำหรับ SEM ในระบบวิเคราะห์แบบ Energy Dispersive Spectrometry (EDS)

มีหลักการวิเคราะห์ คือ เมื่อลำอิเล็กตรอนพลังงานสูงเคลื่อนที่เข้าชนอิเล็กตรอนในวงโคจรในชั้นของอะตอม เช่น ชั้น K หรือ L แล้วเกิดการถ่ายโอนพลังงานให้แก่อิเล็กตรอน ทำให้อิเล็กตรอนในชั้นที่ได้รับพลังงานดังกล่าวมีพลังงานสูงขึ้นเกิน พลังงานยึดเหนี่ยว (Binding Energy) ของชั้นโคจรจึงหลุดออกจากวงโคจรและทำให้เกิดที่ว่างของอิเล็กตรอนในชั้นโคจร จากนั้นอะตอมของวงโคจรชั้นถัดไปจะลดระดับพลังงานลงมาให้เท่ากับพลังงานยึดเหนี่ยวของวงโคจรที่เกิดที่ว่างของอิเล็กตรอน ด้วยการปล่อยพลังงานส่วนเกินในรูปของรังสีเอกซ์ แล้วอิเล็กตรอนจะเข้ามาแทนที่พลังงานส่วนเกินนี้มีพลังงานเท่ากับความแตกต่างของระดับพลังงานยึดเหนี่ยวเฉพาะชั้นโคจรของอิเล็กตรอน และเฉพาะของธาตุนั้นๆ จึงมีค่าพลังงานเฉพาะค่า เรียกรังสีเอกซ์ชนิดนี้ว่า รังสีเอกซ์เฉพาะตัว ซึ่งแสดงกระตุ้นให้เกิดรังสีเอกซ์เฉพาะตัวดังรูป



รูป 2.20 การกระตุ้นให้เกิดรังสีเอกซ์เฉพาะตัวโดยใช้ลำอิเล็กตรอน [34]

ในระบบการวิเคราะห์ธาตุด้วยรังสีเอกซ์แบบ EDS หัววัดรังสีที่นิยมใช้ในปัจจุบันคือ หัววัดรังสีแบบ Si(Li) ซึ่งเหมาะสำหรับการวัดรังสีเอกซ์เฉพาะตัวที่มีพลังงานในช่วง 1 ถึง 30 กิโลอิเล็กตรอนโวลต์ หรือ หัววัดชนิดเจอร์มาเนียมความบริสุทธิ์สูง (High Purity Germanium, HPGe) ซึ่งสามารถรังสีเฉพาะตัวในช่วงกว้าง คือ 3 ถึง 200 กิโลอิเล็กตรอนโวลต์ ทั้งนี้หัววัดรังสีเอกซ์ทั้งสองแบบ จะเปลี่ยนแปลงพลังงานของรังสีให้เป็นสัญญาณไฟฟ้าในรูปของศักย์ไฟฟ้า โดยขนาดของสัญญาณไฟฟ้าที่ทางออกของหัววัดจะแปรผันตรงกับพลังงานของรังสีที่ตกกระทบบนหัววัด จากนั้นวงจรขยายแบบช่องเดียวหรือหลายช่องจะเก็บสัญญาณไฟฟ้าจากหัววัดในหน่วยความจำที่อยู่ภายในเครื่อง และแสดงผลการวิเคราะห์บนจอภาพในรูปของสเปกตรัม พร้อมทั้งผลการวิเคราะห์เชิงปริมาณและคุณภาพโดยโปรแกรมสำเร็จรูป

2.12 สารสำคัญของงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Kalopathy และคณะ (2000) [35] โดยศึกษาการสกัดซิลิกาจากเถ้าแกลบข้าว โดยวิธีอัลคาไลน์ โดยนำเถ้าแกลบข้าวที่ล้างด้วยน้ำที่มีสถานะแตกต่างกัน คือมีค่าความเป็นกรดเท่ากับ 1, 3, 5 และ 7 ตามลำดับก่อนนำมาสกัดด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ความเข้มข้นต่างๆ ผลการทดลองพบว่า เถ้าแกลบข้าวที่ล้างด้วยน้ำที่มีสภาพเป็นกลางและนำมาสกัดด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ความเข้มข้นของ 1 นอร์มอล สามารถสกัดซิลิกาได้มากที่สุด 91 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และเมื่อนำซิลิกาที่สกัดได้ไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FTIR พบว่าสารที่สกัดได้ประกอบด้วยซิลิกา จากการบ่งชี้ด้วยกลุ่มไซโลเซน (siloxane) ซึ่งมีพันธะ Si-O-Si และกลุ่มซิลานอล (silanol) ซึ่งมีพันธะ Si-OH

Souza และคณะ (2000) [36] ศึกษาหากระบวนการที่เหมาะสมในการเตรียมซิลิกาจาก แกลบ โดยนำแกลบไปต้มในกรดไฮโดรคลอริก 20 เปอร์เซ็นต์ และกรดซัลฟูริก 20 เปอร์เซ็นต์ เป็นเวลา 24 ชั่วโมง แล้วนำไปล้างด้วยน้ำกลั่น จากนั้นนำแกลบไปเผาที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง และวิเคราะห์หาโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ พบว่าซิลิกาที่ได้มีโครงสร้างเป็นออสถันฐาน เมื่อวิเคราะห์ปริมาณซิลิกาที่ได้ พบว่าแกลบที่ได้ซิลิกาเป็นองค์ประกอบในปริมาณ 99.69 เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนัก

Della และคณะ (2002) [37] ศึกษาการเตรียมซิลิกาจากแกลบข้าว โดยนำแกลบข้าว ไปวิเคราะห์หาองค์ประกอบทางเคมีก่อนเผาด้วยเครื่องเอ็กซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์ (XRF) พบว่ามีซิลิกาเป็นองค์ประกอบประมาณ 72.10 เปอร์เซ็นต์ หลังจากนั้นได้นำแกลบข้าวไปเผาที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง พบว่าในแกลบข้าวมีซิลิกาเป็นองค์ประกอบประมาณ 94.95 เปอร์เซ็นต์ และเมื่อนำแกลบไปวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ พบว่าซิลิกาที่ได้มีโครงสร้างเป็นแบบออสถันฐาน

Jal และคณะ (2004) [38] ศึกษาการเตรียมนาโนซิลิกาด้วยวิธีการตกผลึก ทดลองโดยนำซิลิกาไปทำปฏิกิริยากับกรดไฮโดรคลอริกความเข้มข้น 6 นอร์มอล เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ล้างด้วยน้ำปราศจากไอออนและนำมาทำปฏิกิริยากับสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 2 นอร์มอล เป็นเวลา 2 วัน หลังจากนั้นเติมกรดซัลฟูริกลงในสารละลายอัลคาไลน์ซิลิกเจตจนกระทั่งมีค่าพีเอชอยู่ในช่วง 7.5-8.5 จากนั้นนำซิลิกาที่ได้ศึกษาด้วยกล้องอิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน พบว่าอนุภาคที่สังเคราะห์ได้มีขนาดอนุภาคเท่ากับ 50 นาโนเมตร พื้นที่ผิวจำเพาะเท่ากับ 560 ตารางเมตรต่อกรัม

Gengying และคณะ (2004) [39] ศึกษาผลของการเตรียมนาโนซิลิกาในการปรับปรุงสมบัติคอนกรีตที่เติมเถ้าลอยเพื่อเร่งปฏิกิริยาปอซโซลานของเถ้าลอย ทดลองโดยนำเถ้าลอย 40 เปอร์เซ็นต์แทนที่ซีเมนต์โดยรวมกับนาโนซิลิกาเปรียบเทียบกับส่วนอื่นๆ คือ ปอร์ตแลนด์ซีเมนต์ และคอนกรีตที่มีปริมาณของเถ้าลอยตามลำดับ และนำส่วนผสมที่ได้ไปทดสอบกำลังอัดของคอนกรีตแต่ละชนิด จากผลการทดลองพบว่าในส่วนผสมที่มีนาโนซิลิกาสามารถรวมกับเถ้าลอยในคอนกรีตเร่งให้เกิดปฏิกิริยาปอซโซลานเพิ่มขึ้น และนำไปสู่การเพิ่มความแข็งแรงในระยะสั้น และระยะยาวและสามารถทนต่อแรงอัดสูง

Hui และคณะ (2004) [40] ศึกษาโครงสร้างระดับจุลภาคของซีเมนต์มอร์ต้าเมื่อทำการเตรียมนาโนซิลิกานาอนุภาค 50 นาโนเมตรและมีพื้นที่ผิวจำเพาะ 15 ตารางเมตรต่อกรัม จากบริษัท Zhaushan Minigri Nanophase Material Company โดยนำนาโนซิลิกาแทนที่ซีเมนต์ในอัตราส่วน 2%, 3%, 5% และ 10% ตามลำดับ ขึ้นรูปเป็นรูปลูกบาศก์ขนาด 40×40×40

มิลลิเมตร³ เพื่อทดสอบความแข็งแรง และขึ้นรูปขนาด 40×40×160 มิลลิเมตร³ เพื่อทดสอบ flexural testing โดยนำมาทำการบ่มเพื่อให้เกิดปฏิกิริยาไฮเดรชันที่อุณหภูมิ 20±1 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 7 วัน และ 28 วัน ก่อนนำไปทดสอบคุณสมบัติต่างๆที่กล่าวมาข้างต้น และนำส่วนที่เกิดการแตกหักจากการทดสอบคุณสมบัติความแข็งแรง ไปศึกษาโครงสร้างระดับจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)

จากการศึกษาพบว่าเมื่อเปรียบเทียบความแข็งแรงของซีเมนต์มอร์ต้าที่เติมนาโนซิลิกาเปรียบเทียบกับที่ไม่ได้เติม พบว่าความแข็งแรงที่ระยะเวลา 7 วัน และ 28 วัน ซีเมนต์มอร์ต้าที่เติมนาโนซิลิกามีความแข็งแรงสูงกว่าซีเมนต์มอร์ต้าที่ไม่ได้เติมนาโนซิลิกา และมีแนวโน้มความแข็งแรงเพิ่มขึ้นตามจำนวนนาโนซิลิกาที่เพิ่มขึ้น และจากการศึกษาโครงสร้างระดับจุลภาคพบว่านาโนซิลิกาทำปฏิกิริยากับแคลเซียมไฮดรอกไซด์ ได้ผลิตผลเป็นแคลเซียมซิลิเกตไฮเดรต ซึ่งทำให้ความแข็งแรงเพิ่มขึ้น

Bjornstrom และคณะ (2005) [41] ศึกษาปฏิกิริยาไฮเดรชันของไตรแคลเซียมซิลิเกตของซีเมนต์จากการเติมคอลลอยด์ซิลิกาที่มีขนาดในช่วง 1-500 นาโนเมตรในซีเมนต์ เพื่อเร่งการเกิดแคลเซียมซิลิเกตไฮเดรต และทดสอบด้วยเทคนิค FTIR จากการศึกษพบว่าคอลลอยด์ซิลิกาจะช่วยเร่งการละลายของไตรแคลเซียมซิลิเกตและเพิ่มอัตราการเกิดแคลเซียมซิลิเกตไฮเดรตในช่วงต้นของปฏิกิริยาไฮเดรชันและทำหน้าที่เป็นตัวล่อการควบแน่น

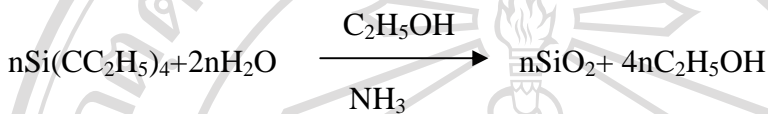
Qing และคณะ (2005) [42] ศึกษาอิทธิพลของนาโนซิลิกาที่มีต่อคุณลักษณะของซีเมนต์เพสต์โดยเปรียบเทียบกับซิลิกาฟุ่ม โดยใช้นาโนซิลิกากขนาด 15 นาโนเมตร: น้ำ: สารซูเปอร์พลาสติกไซเซอร์ ในอัตรา 1: 0.22: 0.025 เปรียบเทียบกับซิลิกาฟุ่มในอัตราส่วนที่เท่ากัน เมื่อได้ส่วนผสมดังกล่าวนำไปขึ้นรูปขนาด 25 ×25× 25 มิลลิเมตร³ ทิ้งไว้ 24 ชม. และนำไปบ่มที่เวลา 7 วัน และ 28 วันเพื่อนำไปทดสอบกำลังอัด (compressive strength) และนำส่วนแตกหักศึกษาโครงสร้างจุลภาคและอินเตอร์เฟสด้วย SEM และติดตามปริมาณแคลเซียมไฮดรอกไซด์ที่เปลี่ยนแปลงไปด้วย XRD

ผลการทดสอบพบว่าซีเมนต์เพสต์ที่เติมนาโนซิลิกามีความแข็งแรงมากกว่าที่เติมซิลิกาฟุ่ม โดยเฉพาะในเวลาช่วงต้น แต่ซิลิกาฟุ่มกลับลดลง และผลจากการศึกษาโครงสร้างจุลภาคพบว่านาโนซิลิกาสามารถเกิดปฏิกิริยาปอซโซลานได้รวดเร็วกว่าซิลิกาฟุ่มเนื่องจากปริมาณเฟสแคลเซียมไฮดรอกไซด์ในโครงสร้างลดลงซึ่งสอดคล้องกับเทคนิค XRD

Jeng และคณะ (2006) [43] ศึกษาสมบัติและผลของการเติมนาโนซิลิกาในส่วนผสมปอร์ตแลนด์ซีเมนต์ โดยใช้นาโนซิลิกาที่มีขนาดอนุภาค 20 นาโนเมตร ปริมาณ 0.60 เปอร์เซ็นต์เติมลงในปอร์ตแลนด์ซีเมนต์ โดยสามารถทนต่อกำลังอัดเพิ่มขึ้นประมาณ 43.8 เปอร์เซ็นต์ จากการ

ทดลองพบว่าปอร์ตแลนด์ซีเมนต์สามารถทนต่อแรงอัดเมื่อเทียบกับปอร์ตแลนด์ซีเมนต์ที่ไม่มีการเติมนาโนซิลิกา

Konstantion (2006) [44] ศึกษาการแก้ไขปรับปรุงอนุภาคระดับนาโนในซีเมนต์ โดยทำการศึกษาการเตรียมอนุภาคนาโนซิลิกาโดยกระบวนการโซลเจล โดยใช้สารตั้งต้น TMOS/TEOS เป็นสารตั้งต้นโดยอาศัยการเกิดปฏิกิริยา hydrolysis, condensation และ polymerization การเติบโตของอนุภาค โดยติดตามรูปแบบของโครงข่ายอนุภาคซิลิกาจากสมการ



หลังจากนั้นนำผงนาโนซิลิกาที่ได้ในสมการมาทำให้แห้ง พบว่าอนุภาคมีลักษณะเกาะกลุ่ม (agglomerate) เมื่อตรวจสอบโครงสร้างพื้นฐานด้วย TEM พบว่ามีขนาดอนุภาค 5-50 นาโนเมตร และนำมาตรวจสอบรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ด้วยเทคนิค XRD พบว่ามีลักษณะพื้นฐาน (amorphous phase) และนำอนุภาคที่ได้ไปปรับปรุงซีเมนต์ โดยศึกษาความแข็งแรงและเมื่อความสามารถในการไหล ผลการศึกษาพบว่าการกระจายตัวอย่างดีและสม่ำเสมอของอนุภาคระดับนาโนเมตร ไหลตัวดี ทำปฏิกิริยากับแคลเซียมไฮดรอกไซด์ ได้อย่างรวดเร็ว เพิ่มปริมาณ แคลเซียมซิลิเกต ส่งผลให้ซีเมนต์มีกำลังอัดสูง

Byung และคณะ (2007) [45] ศึกษาคุณสมบัติของซีเมนต์มอร์ต้าที่ทำการเติมนาโนซิลิกาทดแทนซีเมนต์บางส่วน ในอัตราส่วนของซิลิกา 3%, 6%, 10% และ 11% โดยนาโนซิลิกามีขนาดเท่ากับ 40 นาโนเมตรและมีพื้นที่ผิวจำเพาะ 60 ตารางเมตรต่อกรัม โดยใช้โพลีคาร์บอเนตเป็นซูเปอร์พลาสติกไซเซอร์ โดยขึ้นรูปเป็นรูปลูกบาศก์ขนาด 50×50×50 มิลลิเมตร³ บ่มเพื่อให้เกิดปฏิกิริยาไฮเดรชันเป็นเวลา 7 วันและ 28 วัน ก่อนนำไปทดสอบความแข็งแรง และทดสอบโครงสร้างจุลภาคด้วยเทคนิคจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) โดยเปรียบเทียบกับ การเติมซิลิกาฟุ่ม

จากการศึกษาพบว่าที่ระยะเวลาการบ่ม 7 วันและ 28 วัน ซีเมนต์เพสต์ที่ทำการเติมอนุภาคระดับนาโนเมตร พบว่ามีความแข็งแรงสูงกว่าที่เติมซิลิกาฟุ่ม เนื่องจากอนุภาคระดับนาโนมีผลต่อการเกิดปฏิกิริยาปอซโซลานมากกว่าซิลิกาฟุ่ม อนุภาคระดับนาโนเกิดปฏิกิริยาปอซโซลานได้เร็ว และเกิดผลิตภัณฑ์ไปเติมช่องว่างระหว่างมอร์ต้าเพิ่มขึ้น ยืนยันจากโครงสร้างระดับจุลภาคโดยพบว่าการเกิดปฏิกิริยาไฮเดรชันทำให้เกิดแคลเซียมซิลิเกตไฮเดรตและปริมาณแคลเซียมไฮดรอกไซด์ลดลง

2.13 วัตถุประสงค์

1. เพื่อเตรียมผงนาโนซิลิกาจากเถ้าแกลบข้าว
2. ศึกษาผลของผงนาโนซิลิกาที่ได้ไปประยุกต์ใช้กับซีเมนต์เพสต์ เพื่อปรับปรุงสมบัติเชิงกลด้านกำลังอัดของซีเมนต์เพสต์

2.14 ขอบเขตของงานวิจัย

1. ศึกษาหาสภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมซิลิกาบริสุทธิ์ เพื่อนำมาเตรียมเป็นซิลิกาที่มีอนุภาคระดับนาโนเมตร
2. นำผงนาโนซิลิกาที่เตรียมได้ ไปใช้ปรับปรุงสมบัติด้านกำลังอัด (Compressive strength) ของซีเมนต์เพสต์

2.15 ประโยชน์ที่ได้รับจากการศึกษาเชิงทฤษฎี และเชิงประยุกต์

1. ทำให้ทราบถึงแนวทางการเตรียมผงนาโนซิลิกาจากวัสดุสิ่งเหลือใช้ และผลของผงนาโนซิลิกาที่มีต่อสมบัติด้านกำลังอัดของซีเมนต์เพสต์ (Compressive strength)
2. วัสดุผงนาโนซิลิกาที่ได้สามารถนำไปใช้ประโยชน์ในอุตสาหกรรมยางและพลาสติก เพื่อเป็นตัวเติมเสริมแรง รวมทั้งสามารถนำไปประยุกต์ในงานซีเมนต์เพื่อเพิ่มสมบัติเชิงกลด้านกำลังอัดของซีเมนต์เพสต์ (Compressive strength)