



รายงานผลการวิจัย

เรื่อง

การเตรียมและสมบัติทางไฟฟ้าของวัสดุผสม
ซีเมนต์เถ้าแกลบ-เซรามิกเพียโซอิเล็กทริก

**Preparation and Electrical Properties of Rice Husk Ash
Cement Based – Piezoelectric Ceramic Composite**

โดย

นิตยา ใจทอง

มหาวิทยาลัยแม่โจ้

2557

รหัสโครงการวิจัย มจ.1-56-027



รายงานผลการวิจัย

เรื่อง การเตรียมและสมบัติทางไฟฟ้าของวัสดุผสมซีเมนต์เถ้าแกลบ-เซรามิกเพียโซอิเล็กทริก
Preparation and Electrical Properties of Rice Husk Ash Cement Based-Piezoelectric
Ceramic Composite

ได้รับการจัดสรรงบประมาณวิจัย ประจำปี 2556

จำนวน 149,940 บาท

หัวหน้าโครงการ

นางสาว นิตยา ใจทอง

งานวิจัยเสร็จสิ้นสมบูรณ์

30 กันยายน 2557

การเตรียมและสมบัติทางไฟฟ้าของวัสดุผสมซีเมนต์เถ้าแกลบ-เซรามิกเพียโซอิเล็กทริก

Preparation and Electrical Properties of Rice Husk Ash Cement Based – Piezoelectric Ceramic Composite

นิตยา ใจทอง

Nittaya Jaitanong

คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยแม่โจ้ จ.เชียงใหม่ 50290

บทคัดย่อ

ทำการตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคและสมบัติไดอิเล็กทริกของวัสดุผสมเซรามิกเลดไนโอเบตเซอร์โคเนตไทเทเนต ซีเถ้าแกลบ และปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์โดยใช้ซีเถ้าแกลบแทนที่ปูนซีเมนต์ร้อยละ 20 โดยน้ำหนักขงปูนซีเมนต์ซึ่งซีเถ้าแกลบจะถูกบดเป็นเวลา 180 นาทีก่อนนำมาใช้ผสมและได้เลือกใช้เซรามิกเลดไนโอเบตเซอร์โคเนตไทเทเนตขนาดประมาณ 450 ไมโครเมตร ร้อยละ 30 50 และ 70 โดยปริมาตรในการเตรียมวัสดุผสม จากนั้นทำการผสมและขึ้นรูปวัสดุผสมโดยการอัดและนำไปวางไว้ในอ่างควบคุมอุณหภูมิที่มีความชื้นสัมพัทธ์ 97% เป็นเวลา 3 วัน ก่อนนำไปทดสอบสมบัติ การทดสอบสมบัติไดอิเล็กทริกจะกระทำภายใต้อุณหภูมิห้องในความถี่ที่แตกต่างกันซึ่งผลการทดลองพบว่าสมบัติไดอิเล็กทริกของวัสดุผสมมีค่าเพิ่มขึ้นตามปริมาณเซรามิกเลดไนโอเบตเซอร์โคเนตไทเทเนตที่เพิ่มขึ้น

Abstract

The microstructure and dielectric properties of lead niobate zirconate titanate (PNZT), rice husk ash (RHA) and Ordinary Portland cement (OPC) composites were investigated. Ordinary Portland cement was partially replaced with rice husk ash at 20% by weight of binder. The rice husk ash was ground for 180 minutes before using. PNZT of mid particle sizes ($450\mu\text{m}$) were used at 30%, 50% and 70% by volume to produce the composites. The composites were mixed and pressed together and cured with 97%RH in chamber water bath for 3 days before measurements. The dielectric properties were measured under room temperature at different frequency. The results indicate that the dielectric constant of the PC/RHA-PNZT composites increased with increasing PNZT content

Key words: Cement, RHA, PNZT, composites

กิตติกรรมประกาศ

โครงการวิจัยเรื่อง การเตรียมและสมบัติทางไฟฟ้าของวัสดุผสมซีเมนต์เถ้าแกลบ-เซรามิกเพียโซอิเล็กทริก (Preparation and Electrical Properties of Rice Husk Ash Cement Based – Piezoelectric Ceramic Composite) ได้สำเร็จลุล่วงโดยได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจากสำนักวิจัยและส่งเสริมวิชาการการเกษตร มหาวิทยาลัยแม่โจ้ประจำปีงบประมาณ 2556 ผู้วิจัยขอขอบคุณ สาขาวิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยแม่โจ้ และภาควิชาฟิสิกส์และวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ ที่อนุเคราะห์เรื่องสถานที่ และอุปกรณ์บางอย่างที่ใช้ในการดำเนินการวิจัยให้เสร็จสิ้นสมบูรณ์

ผู้วิจัย



สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อ	ก
Abstract	ก
กิตติกรรมประกาศ	ข
บทนำ	
1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหาที่ทำการวิจัย	1
1.2 ขอบเขตของโครงการวิจัย	2
1.3 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย	2
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	2
เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	
2.1 ปูนซีเมนต์และองค์ประกอบทางเคมี	2
2.2 การพัฒนาโครงสร้างของซีเมนต์เพสต์	6
2.3 เถ้าแกลบในงานคอนกรีต	8
2.4 ข้อมูลเบื้องต้นของสารเซรามิกเลดเซอร์โคเนตไททาเนต (PZT)	9
2.5 สมมุติฐาน และกรอบแนวความคิดของโครงการวิจัย	13
2.6 การทบทวนวรรณกรรม/สารสนเทศ (information) ที่เกี่ยวข้อง	15
วิธีการดำเนินการวิจัย	
3.1 สารเคมี วัสดุอุปกรณ์ และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง	19
3.2 กระบวนการเตรียม เซรามิกเลดโอเบตเซอร์โคเนตไททาเนต (PNZT)	20
3.3 กระบวนการเตรียมเถ้าแกลบ (Rice husk ash, RHA)	24
3.4 การเตรียมวัสดุผสม PC-RHA-PNZT	25
ผลการทดลองและวิเคราะห์ผล	
4.1 การตรวจสอบการกระจายของขนาดอนุภาค	26
4.2 การตรวจสอบองค์ประกอบทางเคมี	27
4.3 การตรวจสอบการเกิดเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD)	29

4.4 การตรวจสอบความหนาแน่นของวัสดุผสม	30
4.5 การตรวจสอบสมบัติไดอิเล็กทริก ของวัสดุผสม PC-RHA-PNZT ด้วย LCZ meter	33
4.6 การตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคและองค์ประกอบเคมีของวัสดุผสม PC-RHA-PNZT ด้วยกล้อง SEM และเทคนิค EDS	35
สรุปผลทดลองและข้อเสนอแนะ	
5.1 สรุปผลทดลอง	38
5.2 ข้อเสนอแนะ	38
เอกสารอ้างอิง	39
ภาคผนวก	



สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 2.1 ค่าออกไซด์ต่าง ๆ ที่เป็นองค์ประกอบของปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์	4
ตารางที่ 2.2 สารประกอบที่สำคัญของปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์	4
ตารางที่ 2.3 องค์ประกอบทางเคมีของเถ้าแกลบ	8
ตารางที่ 2.4 การแทนที่ด้วยวัสดุที่มีจำนวนไอออนต่างๆ(aliovalent substitution)	11
ตารางที่ 2.5 สมบัติของ Hard และ Soft PZT	13



สารบัญภาพ

หน้า

รูปที่ 2.1	แผนภาพแสดงปฏิกิริยาเคมีเชื่อมซิติเกต	5
รูปที่ 2.2	แผนภาพแสดงการเกิดปฏิกิริยาไฮเดรชันและการพัฒนาโครงสร้างซีเมนต์เพสต์	7
รูปที่ 2.3	ลักษณะโครงสร้างผลึกแบบเพรอฟสไกต์ของเซรามิกเลดเซอร์โคเนตไทเทเนต	10
รูปที่ 3.1	แผนผังการเผาแคลไซน์ผง PNZT	21
รูปที่ 3.2	ครกบดสาร (Agate mortar)	21
รูปที่ 3.3	แม่พิมพ์โลหะซึ่งมีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 15 มิลลิเมตร	22
รูปที่ 3.4	ลักษณะการจัดชิ้นงานสำหรับการเผาซินเตอร์	22
รูปที่ 3.5	แผนผังการเผาซินเตอร์เซรามิก PNZT	22
รูปที่ 3.6	ครกบดสารสแตนเลส (stainless mortar)	23
รูปที่ 3.7	ตะแกรง (sieve) คัดขนาด	23
รูปที่ 3.8 (ก-ง)	แสดงกระบวนการเตรียมซีเมนต์	24
รูปที่ 3.9	แสดงเตาสำหรับอบสารไล่ความชื้น	24
รูปที่ 3.10	แสดงเครื่องควบคุมอุณหภูมิและความชื้น (water bath chamber)	25
รูปที่ 4.1	แสดงการกระจายขนาดอนุภาคของซีเมนต์ด้วยเครื่อง particle size distribution	26
รูปที่ 4.2	แสดงโครงสร้างจุลภาคของผงซีเมนต์ที่ถ่ายด้วยกล้อง SEM	27
รูปที่ 4.3	แสดงองค์ประกอบทางเคมีของปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์ที่ผ่านการตรวจสอบ ด้วยเครื่อง XRF	28
รูปที่ 4.4	แสดงองค์ประกอบทางเคมีของซีเมนต์ที่ผ่านการตรวจสอบด้วยเครื่อง XRF	28
รูปที่ 4.5	แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ของซีเมนต์เพสต์ และซีเมนต์เพสต์ ผสมซีเมนต์บดเป็นเวลา 3 ชั่วโมง	29
รูปที่ 4.6	แสดงผลการตรวจสอบความหนาแน่นของวัสดุผสม PC-PNZT ที่สัดส่วนของ PNZT เป็นร้อยละ 30, 50 และ 70 โดยปริมาตร	32
รูปที่ 4.7	แสดงผลการตรวจสอบความหนาแน่นของวัสดุผสม PC-RHA-50PNZT ที่สัดส่วนการแทนที่ PC ด้วย RHA เป็นร้อยละ 20, 30 และ 40 โดยน้ำหนัก	32

รูปที่ 4.8 แสดงผลการตรวจสอบสมบัติไดอิเล็กทริกของวัสดุผสม PC-PNZT ที่สัดส่วนของ PNZT เป็นร้อยละ 30, 50 และ 70 โดยปริมาตร	33
รูปที่ 4.9 แสดงผลการตรวจสอบสมบัติไดอิเล็กทริกของวัสดุผสม PC-RHA-50PNZT ที่สัดส่วนการแทนที่ PC ด้วย RHA เป็นร้อยละ 20, 30 และ 40 โดยน้ำหนัก	34
รูปที่ 4.10 แสดงผลการตรวจสอบสมบัติไดอิเล็กทริกต่อความถี่ที่เพิ่มขึ้นของวัสดุผสม PC-PNZT ที่สัดส่วนของ PNZT เป็นร้อยละ 30, 50 และ 70 โดยปริมาตร	35
รูปที่ 4.11 โครงสร้างทางจุลภาคและการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของวัสดุผสม	37





บทนำ

1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหาที่ทำการวิจัย

ในปัจจุบันวัสดุผสมผลึกกำลังเป็นที่สนใจอย่างกว้างขวาง นักวิจัยได้ให้ความสำคัญในการวิจัยและพัฒนาเพื่อนำมาประยุกต์ใช้ให้เกิดประโยชน์มากขึ้น ซึ่งงานวิจัยทางด้านวัสดุผสมเพียโซอิเล็กทริก และ ปูนซีเมนต์กำลังได้รับความสนใจอย่างมาก เนื่องจาก วัสดุผสมแนวใหม่นี้มีความสำคัญอย่างมากในการพัฒนาเพื่อประยุกต์ใช้เป็นตัวตรวจวัดการสั่นสะเทือนในโครงสร้างคอนกรีตซึ่งการพัฒนาวัสดุผสมผลึกนี้ถือว่าเป็นงานวิจัยที่ค่อนข้างใหม่และยังไม่แพร่หลายเท่าที่ควร

เซรามิกเพียโซอิเล็กทริก เป็นวัสดุเซรามิกชนิดหนึ่งที่มีสมบัติทางไฟฟ้าที่โดดเด่นโดยเฉพาะสมบัติเพียโซอิเล็กทริก ซึ่งนิยมนำมาประยุกต์ใช้ในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ต่างๆ สมบัติเพียโซอิเล็กทริกเป็นสมบัติเฉพาะของสาร นั่นคือ สารสามารถเปลี่ยนพลังงานไฟฟ้าที่ได้รับไปเป็นพลังงานกล ในทางกลับกันยังสามารถเปลี่ยนพลังงานกลไปเป็นพลังงานไฟฟ้าได้อีกด้วยเรียกปรากฏการณ์นี้ว่า ปรากฏการณ์เพียโซอิเล็กทริก กล่าวคือเมื่อให้แรงอัดแก่เซรามิกเพียโซอิเล็กทริก เซรามิกเพียโซอิเล็กทริกจะให้แรงดันไฟฟ้าออกมา ในทางตรงกันข้ามหากให้แรงดันไฟฟ้าแก่วัสดุเพียโซอิเล็กทริก วัสดุจะเกิดพลังงานกลขึ้นภายในโดยจะเกิดการเปลี่ยนแปลงรูปร่างขึ้น

จากหลักการข้างต้นพบว่าเมื่อนำวัสดุเพียโซอิเล็กทริกมาผสมกับปูนซีเมนต์จะสามารถนำไปประยุกต์ทำเป็นผลิตภัณฑ์ตัวตรวจวัดการสั่นสะเทือน (เซนเซอร์) สำหรับวัดความสั่นสะเทือนในโครงสร้างตึกคอนกรีตได้ซึ่งการผสมปูนซีเมนต์ลงไปจะช่วยทำให้ค่าความต้านทานเสียดสีของโครงสร้างตึกคอนกรีตเมื่อนำผลิตภัณฑ์เซนเซอร์ที่ผลิตจากเซรามิกเพียโซอิเล็กทริกและปูนซีเมนต์ใส่ในโครงสร้างตึกหากตึกได้รับแรงสั่นสะเทือนจากแผ่นดินไหว ผลิตภัณฑ์เซนเซอร์ในตึกจะเปลี่ยนแรงสั่นสะเทือนไปเป็นพลังงานไฟฟ้าแล้วส่งพลังงานไฟฟ้าผ่านเครื่องแปลงสัญญาณเพื่อรายงานค่าความสั่นสะเทือนนอกจากนี้ เนื่องจากการเผาวัตถุดิบเพื่อผลิตปูนซีเมนต์มักจะก่อให้เกิดมลภาวะทางอากาศ และปัญหาโลกร้อน ดังนั้น จึงมีแนวคิดที่จะนำเถ้าแกลบซึ่งเป็นวัตถุดิบเหลือใช้จากธรรมชาติมาใช้เป็นส่วนผสมเพื่อช่วยลดปริมาณการใช้ปูนซีเมนต์ลงในการที่จะผลิตวัสดุผสมผลึกข้างต้นอีกด้วย เนื่องจากว่าส่วนประกอบหลักของปูนซีเมนต์มีสารซิลิกาเป็นองค์ประกอบ และตัวเถ้าแกลบเองซึ่งเป็นวัสดุเหลือใช้จากโรงงานและมีซิลิกาเป็นองค์ประกอบสูงถึง 70-90% จึงมีความเป็นไปได้ที่จะนำเถ้าแกลบมาผสมเพื่อลดปริมาณการใช้ปูนซีเมนต์ลงและเป็นการช่วยรักษาสิ่งแวดล้อมได้อีกแนวทางหนึ่งอีกด้วย

1.2 ขอบเขตของโครงการวิจัย

1. ศึกษาสมบัติทางกายภาพ โครงสร้างจุลภาค และ อัตราส่วนองค์ประกอบของเถ้าแกลบและแกลบดิบรวมไปถึงศึกษาอุณหภูมิในการเผาเถ้าแกลบให้มีคุณสมบัติที่ดีตามที่ต้องการ
2. หาอัตราส่วนที่เหมาะสมในการแทนที่ปูนซีเมนต์ด้วยเถ้าแกลบและปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในขณะเซตตัวของปูนซีเมนต์
3. ผสมปูนซีเมนต์ที่ถูกแทนที่ด้วยเถ้าแกลบกับเซรามิกเพียโซอิเล็กทริก
4. ขึ้นรูปวัสดุผสมด้วยวิธีทางวัสดุศาสตร์
5. ศึกษาโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)
6. ศึกษาสมบัติไดอิเล็กทริกโดยใช้เครื่อง LCZ meter
7. ศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างโครงสร้างจุลภาคและสมบัติทางไฟฟ้าของวัสดุผสม
8. เผยแพร่ผลการศึกษาในการประชุมวิชาการระดับชาติหรือนานาชาติ

1.3 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย

1. วิจัยและพัฒนาวัสดุปูนซีเมนต์ที่ทดแทนด้วยเถ้าแกลบ
2. วิจัยและพัฒนาวัสดุผสมปูนซีเมนต์เถ้าแกลบ-เซรามิกเพียโซอิเล็กทริก
3. ศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างโครงสร้างและสมบัติทางไฟฟ้าของวัสดุผสมปูนซีเมนต์เถ้าแกลบ-เซรามิกเพียโซอิเล็กทริก

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. สามารถหาอัตราส่วนผสมที่เหมาะสมในการใช้เถ้าแกลบแทนที่ในปูนซีเมนต์ได้
2. สามารถเตรียมและขึ้นรูปวัสดุผสมในอัตราส่วนที่เหมาะสมของเซรามิกเลดในโอเบตเซอร์โคเนตไทเทเนต และปูนซีเมนต์โดยใช้เถ้าแกลบทดแทนบางส่วนได้
3. สามารถเตรียมวัสดุผสมเซรามิกเลดในโอเบตเซอร์โคเนตไทเทเนต ปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์ และเถ้าแกลบที่มีสมบัติทางไฟฟ้าที่ดีได้
4. ได้องค์ความรู้ใหม่ในการวิจัยเพื่อต่อยอดและพัฒนาวัสดุผสมแนวใหม่ไปประยุกต์เป็นผลิตภัณฑ์ตัวตรวจวัดการสั่นสะเทือนในโครงสร้างตึกได้
5. สามารถนำผลงานวิจัยเข้าร่วมการประชุมวิชาการระดับนานาชาติและเผยแพร่ผลงานวิจัยในวารสารวิชาการระดับนานาชาติได้

เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 ปูนซีเมนต์และองค์ประกอบทางเคมี [1-2]

ซีเมนต์ (cement) โดยทั่วไปหมายถึงวัสดุประสานซึ่งสามารถยึดวัตถุชิ้นเล็ก ๆ เข้าด้วยกัน คำว่าซีเมนต์นี้ยังมีความหมายถึงสารซีเมนต์หลายประเภท แต่สำหรับงานด้านวิศวกรรมโยธาและการก่อสร้างแล้ว ซีเมนต์ หมายถึง วัสดุผงละเอียดสีเทาหรือเทาเข้มเมื่อผสมน้ำจะสามารถใช้เป็นวัสดุประสานยึดวัสดุประเภท อิฐ หิน และ ทราช เข้าด้วยกันปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์ประกอบด้วยส่วนผสมที่สำคัญดังนี้

1. Calcareous material ได้แก่ หินปูน (limestone) และดินสอพอง (chalk)
2. Argillaceous material ได้แก่ ซิลิกา อะลูมินา ซึ่งอยู่ในรูปของดินดำหรือดินเหนียว (clay) และหินดินดาน (shale)
3. Iron oxide material ได้แก่ แร่เหล็ก (iron ore) หรือคิลาแดง (laterite)

เมื่อวัตถุดิบต่างๆ ถูกเผาในหม้อเผา ปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นเป็นขั้นตอนดังนี้

1. น้ำจะระเหยออกจากส่วนผสมทั้งหมด
2. ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) จะถูกขับออกจากหินปูนและดินสอพอง เหลือไว้เพียง CaO
3. เกิดการหลอมตัวของออกไซด์ ระหว่าง CaO จากหินปูนและดินสอพอง, ซิลิกา, อะลูมินา และเหล็กออกไซด์ จากดินดำหรือดินเหนียว และดินดาน
4. เกิดการรวมตัวทางเคมีของออกไซด์ต่างๆ และตามด้วยขบวนการตกผลึกเมื่อเย็นตัวลง

ปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์ที่ได้จะประกอบด้วยออกไซด์ 2 กลุ่มใหญ่คือ

- ออกไซด์หลัก ได้แก่ CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 ซึ่งรวมกันประมาณ 90% ของน้ำหนักซีเมนต์

- ออกไซด์รอง ได้แก่ MgO , Na_2O , TiO_2 , P_2O_5 และ ยิบซัม ปริมาณออกไซด์ต่างๆ ที่เป็นองค์ประกอบของปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์ แสดงในตาราง 2.1

ตารางที่ 2.1 ค่าออกไซด์ต่าง ๆ ที่เป็นองค์ประกอบของปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์[1]

ออกไซด์	เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก
ออกไซด์หลัก	
CaO	60-70
SiO ₂	17-25
Al ₂ O ₃	3-8
Fe ₂ O ₃	0.5-0.6
ออกไซด์รอง	
MgO	0.1-5.5
Na ₂ O + K ₂ O	0.5-1.3
TiO ₂	0.1-0.4
P ₂ O ₅	0.1-0.2

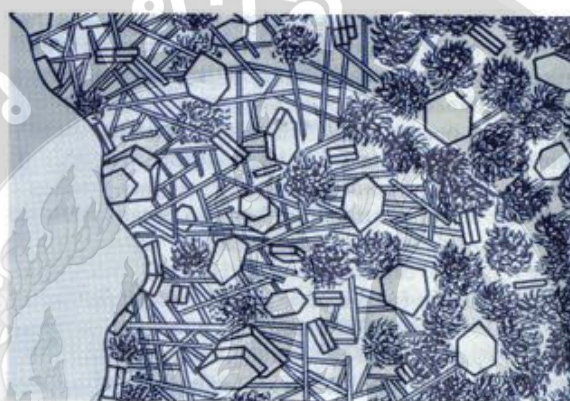
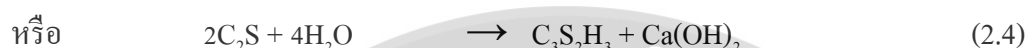
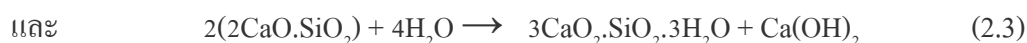
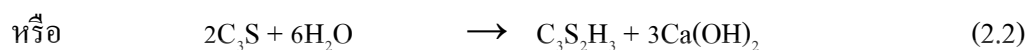
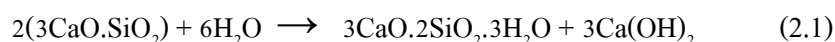
ออกไซด์หลักจะรวมตัวในระหว่างการเกิดปูนเม็ด (clinker) เกิดเป็นสารประกอบที่สำคัญ 4 อย่าง ดังแสดงในตาราง 2.2

ตารางที่ 2.2 สารประกอบที่สำคัญของปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์ [1]

ชื่อสารประกอบ	ส่วนประกอบทางเคมี	ชื่อย่อ
ไตรแคลเซียม ซิลิเกต (Tricalcium Silicate)	$3 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$	C ₃ S
ไดแคลเซียม ซิลิเกต (Dicalcium Silicate)	$2 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$	C ₂ S
ไตรแคลเซียมอลูมิเนต (TricalciumAluminate)	$3 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	C ₃ A
เตตราแคลเซียมอลูมิโนเฟอร์ไรท์ (TetracalciumAluminoferrite)	$4 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	C ₄ AF

ปฏิกิริยาไฮเดรชันของคัลเซียมซิลิเกต (C_3S, C_2S)

คัลเซียมซิลิเกตจะทำปฏิกิริยากับน้ำ ก่อให้เกิด $Ca(OH)_2$ และ Calcium Silicate Hydrate (CSH) ที่ทำหน้าที่เป็นตัวประสาน ตามสมการการเกิดปฏิกิริยาดังนี้



CSH

$Ca(OH)_2$

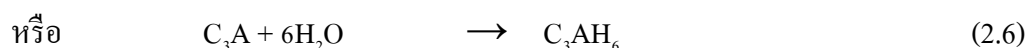
Ettringite

รูปที่ 2.1 แผนภาพแสดงปฏิกิริยาคัลเซียมซิลิเกต [1]

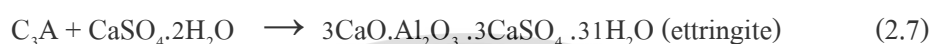
จากปฏิกิริยาไฮเดรชัน จะเกิดเจล (gel) ซึ่งเมื่อแข็งตัวจะมีลักษณะที่สำคัญ 2 ประการ คือ โครงสร้างไม่สม่ำเสมอและมีรูพรุน องค์ประกอบทางเคมีของ CSH นี้ ขึ้นอยู่กับอายุ อุณหภูมิ และอัตราส่วนน้ำต่อซีเมนต์ ในที่นี้จะใช้ตัวย่อ CSH แทน Calcium Silicate Hydrate ที่เกิดขึ้นไม่ว่าจะมีองค์ประกอบและโครงสร้างเป็นอย่างไร $Ca(OH)_2$ ที่ได้จากปฏิกิริยาไฮเดรชัน ทำให้ซีเมนต์เพสต์มีคุณสมบัติเป็นด่างอย่างมาก คือ มี pH ประมาณ 12.5 ซึ่งป้องกันการกัดกร่อนของเหล็กเสริมได้อย่างดีมาก

ปฏิกิริยาไฮเดรชันของไตรแคลเซียมอลูมิเนต (C_3A)

ปฏิกิริยาไฮเดรชันของ C_3A จะเกิดขึ้นที่ทันใด และก่อให้เกิดการแข็งตัวอย่างรวดเร็วของซีเมนต์เพสต์ ดังสมการ



เพื่อหน่วงไม่ให้เกิดปฏิกิริยานี้อย่างรวดเร็ว จึงใส่ยิปซัม($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) เข้าไปในระหว่างขั้นตอนการบดซีเมนต์ ยิปซัมจะทำปฏิกิริยากับ C_3A ก่อให้เกิดชั้นของ ettringite บนผิวของอนุภาค C_3A ดังสมการ



ชั้นของ ettringite ก่อให้เกิดการหน่วงการก่อตัวของ C_3A และทำให้การก่อตัวในช่วงแรกนี้ขึ้นอยู่กับปฏิกิริยาไฮเดรชันของ C_3S และ C_2S เป็นส่วนใหญ่ แต่ชั้นของ ettringite ไม่ได้หยุดการเกิดปฏิกิริยาไฮเดรชันของ C_3A กล่าวคือ เมื่อเกิด ettringite จะเกิดแรงดันที่มากจากการเพิ่มปริมาตรของของแข็ง แรงดันนี้จะทำให้ชั้นของ ettringite แตกออก และเกิดปฏิกิริยาไฮเดรชันของ C_3A แต่เมื่อเกิดการแตกตัว จะเกิด ettringite ใหม่เข้าไปแทนที่เป็นการหน่วงปฏิกิริยาไฮเดรชันอีกครั้งหนึ่ง ขั้นตอนจะเป็นอย่างนี้ไปจนกระทั่ง sulphate ions มีปริมาณไม่เพียงพอที่จะก่อให้เกิด ettringite จะเกิดปฏิกิริยาไฮเดรชันของ C_3A โดยเปลี่ยน ettringite ไปเป็น monosulphate

ปฏิกิริยาไฮเดรชันของเตตราแคลเซียมอลูมิโนเฟอร์ไรต์ (C_4AF)

ปฏิกิริยาไฮเดรชันของ C_4AF นี้จะเกิดในช่วงต้น โดย C_4AF จะทำปฏิกิริยากับยิปซัม และ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ก่อให้เกิดอนุภาคที่มีรูปร่างเหมือนเข็มของ sulphotoaluminate และ sulphoto ferrite ดังสมการ



2.2 การพัฒนาโครงสร้างของซีเมนต์เพสต์ [1-2]

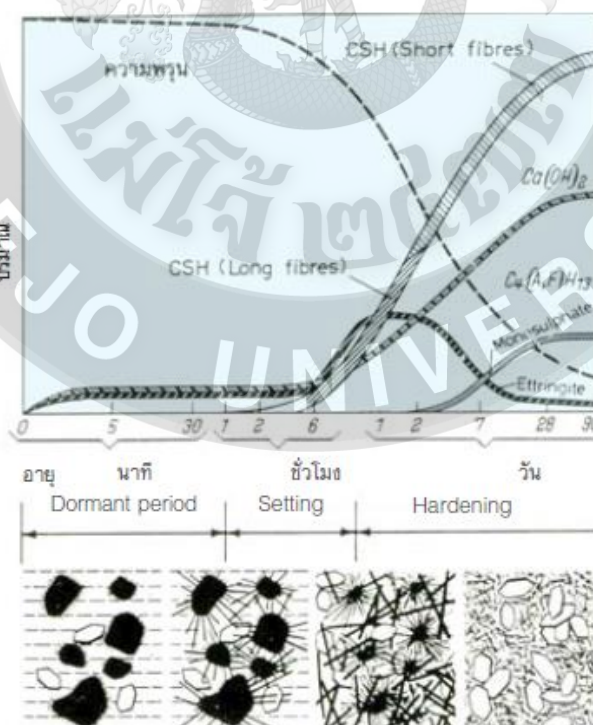
ผลจากปฏิกิริยาไฮเดรชันโดยรวมของสารประกอบหลักทั้ง 4 นั้นจะเกิดเจลของแคลเซียมซิลิเกตไฮเดรต (CSH gel) และ ettringite เคลือบอยู่บนเม็ดซีเมนต์ จะเป็นการหน่วงการเกิดปฏิกิริยาไฮเดรชัน ซึ่งอธิบายการเกิด “dormant period” อันเป็นช่วงเวลาที่ค่อนข้างจะไม่มีอะไรเกิดขึ้นเป็นเวลา 1-2 ชั่วโมง ในขณะที่ซีเมนต์จะยังคงเหลวและมีความสามารถในการเทได้

เมื่อสิ้นสุดช่วง “dormant period” ก็จะเข้าสู่จุดแข็งตัวเริ่มต้น (initial set) ซึ่งเป็นช่วงที่ CSH ที่เคลือบอยู่บนเม็ดซีเมนต์แตกตัวออกด้วยแรงดัน osmotic ซึ่งแรงดันนี้เกิดจากความแตกต่างระหว่างความเข้มข้นของไอออนในสารละลายที่อยู่ระหว่างเจลกับอนุภาคปูนซีเมนต์ และไอออนของสารละลายที่อยู่รอบๆ CSH จะเกิดการทำให้ปฏิกิริยาไฮเดรชันต่อไป ปริมาณผลิตภัณฑ์ที่เกิดจาก

ปฏิกิริยาไฮเดรชัน จะมีขนาดใหญ่กว่า 2 เท่าของซีเมนต์ก่อนทำปฏิกิริยา ส่งผลให้ผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากปฏิกิริยาไฮเดรชันนี้จะเข้าไปอุดช่องว่างระหว่างเม็ดซีเมนต์ และเกิดผิวสัมผัสก่อให้เกิดการก่อตัวของซีเมนต์เพสต์ เวลาผ่านไปความเข้มข้นของปฏิกิริยาที่เกิดจากปฏิกิริยาไฮเดรชันจะมากขึ้น ก่อให้เกิดความเข้มของจุดสัมผัส จำกัดการเคลื่อนที่ของเม็ดซีเมนต์ ส่งผลให้ซีเมนต์เพสต์กลายเป็นของแข็ง นั่นคือ การเข้าสู่จุดแข็งตัวสุดท้าย (Final Set) ดังแสดงในรูปที่ 2.2

แผนภาพแสดงขบวนการเกิดปฏิกิริยาไฮเดรชัน และโครงสร้างของเพสต์ แสดงในรูปที่ 2.7 โดยซีเมนต์จะแสดงด้วยเม็ดสีดำ ในขณะที่ Ca(OH)_2 จะแสดงด้วยรูปเหลี่ยม ผลึกของ ettringite แสดงโดยเส้นบางๆ สั้นๆ และ CSH เส้นเข็มมีความยาวพอสมควร จากรูปที่ 2.2 จะพบว่า dormant period เม็ดซีเมนต์จะเกิดปฏิกิริยาไฮเดรชัน ก่อให้เกิด Ca(OH)_2 และ ettringite เป็นส่วนใหญ่ หลังจาก 1 ชั่วโมง CSH gel เริ่มเกิดขึ้น โดยมีรูปร่างเป็นเส้นใยยาว การเกิดและขยายตัวของ CSH gel นี้ ก่อให้เกิดการก่อตัว ในขณะที่ปริมาณเพิ่มขึ้น ความพรุนของเพสต์จะลดลง และกำลังเริ่มพัฒนาขึ้น

หลังจาก 24 ชั่วโมงแล้ว sulphate ions ถูกใช้หมดไป อลูมิเนียมและเหล็กออกไซด์ เริ่มก่อตัว และ ettringite ถูกเปลี่ยนไปเป็น monosulphate ส่วน C_3S และ C_2S จะเกิดปฏิกิริยาไฮเดรชันไป ได้ CSH ที่มีลักษณะเป็นเส้นใยนั้นผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาไฮเดรชันทั้งหมดนี้จะไปอุดช่องว่างระหว่างเม็ดซีเมนต์ ทำให้ความพรุนของเพสต์ลดลงในระยะยาว



รูปที่ 2.2 แผนภาพแสดงการเกิดปฏิกิริยาไฮเดรชันและการพัฒนาโครงสร้างซีเมนต์เพสต์ [1]

2.3 เถ้าแกลบในงานคอนกรีต [2]

ข้าวเป็นผลิตผลทางการเกษตรที่สำคัญมาก ซึ่งประเทศไทยเป็นประเทศที่ส่งออกข้าวมากที่สุด มีกำลังการผลิตปีละ 25 ล้านตัน ในปีหนึ่งๆ จะได้แกลบจากการสีข้าวประมาณ 5 ล้านตัน ในแต่ละตันเมื่อสีแล้วจะมีแกลบอยู่ประมาณ 200 กิโลกรัม และเมื่อนำแกลบไปเผาจะได้เถ้าแกลบประมาณร้อยละ 20 ของน้ำหนักของแกลบ หรือประมาณ 40 กิโลกรัม เนื่องจากเถ้าแกลบมีปริมาณซิลิกาสูง จึงเป็นผลิตผลทางการเกษตรที่เหมาะสมสำหรับการนำมาพัฒนาทำเป็นวัสดุปอซโซลาน

2.3.1 องค์ประกอบทางเคมีของเถ้าแกลบ

องค์ประกอบทางเคมีของเถ้าแกลบแสดงในตารางที่ 2.5 ซึ่งพบว่าเถ้าแกลบมี SiO_2 สูงมาก ถึงประมาณร้อยละ 90 ซึ่งเถ้าแกลบที่เผาในประเทศไทยมี SiO_2 อยู่ร้อยละ 92.28, 95.36, และ 91.84 ตามลำดับ ส่วนที่เหลือเป็นออกไซด์ของโซเดียม โพแทสเซียม แคลเซียม แมกนีเซียม เหล็ก ฟอสฟอรัส และซัลเฟอร์ และค่าการสูญเสียน้ำหนักเนื่องจากการเผา (loss on ignition หรือ LOI) ซึ่งตามปกติมี LOI อยู่ประมาณร้อยละ 2-5 อุณหภูมิที่ใช้ในการเผาแกลบมีผลต่อค่า LOI เพราะการเผาไหม้ที่ไม่สมบูรณ์จะทำให้เถ้าแกลบมี LOI สูงขึ้น LOI ที่อยู่ในเถ้าแกลบส่วนใหญ่จะเป็นธาตุถ่าน คือน้ำสูง และถ้ามีจำนวนมากจะทำให้กำลังของคอนกรีตลดลงได้ [2]

ตารางที่ 2.3 องค์ประกอบทางเคมีของเถ้าแกลบ [2]

สารประกอบ	เถ้าแกลบ
SiO_2	90
Al_2O_3	0.5
Fe_2O_3	2.0
CaO	0.5
MgO	0.2
SO_3	1.5
LOI.	4.7

2.3.2 คุณสมบัติของถ้ำเคลือบ

ความถ่วงจำเพาะ

ความถ่วงจำเพาะของถ้ำเคลือบขึ้นอยู่กับวิธีการเผาไหม้ไม่สมบูรณ์จะมีสิ่งที่ไม่เผาไหม้ไม่หมด และคาร์บอนปนอยู่มากจะมีความถ่วงจำเพาะต่ำ ความถ่วงจำเพาะถ้ำเคลือบที่เผาไหม้ค่อนข้างสมบูรณ์มีค่าระหว่าง 1.9–2.3 และขึ้นอยู่กับอุณหภูมิในการเผา ถ้ำเคลือบเผาที่อุณหภูมิ 500 °C มีความถ่วงจำเพาะประมาณ 2.06 และความถ่วงจำเพาะจะเพิ่มเป็น 2.2 และ 2.3 ที่อุณหภูมิการเผา 800 และ 1000°C ตามลำดับ การเพิ่มขึ้นของความถ่วงจำเพาะเนื่องมาจากปริมาณคาร์บอนลดน้อยลง [3]

ความละเอียดของถ้ำเคลือบ

การวัดของอนุภาคของถ้ำเคลือบนิยมใช้พื้นที่ผิวจำเพาะ ความละเอียดของถ้ำเคลือบนอกจากขึ้นอยู่กับเวลา และวิธีในการบดแล้ว ยังขึ้นอยู่กับวิธีการเผาเคลือบ เช่น ที่อุณหภูมิเผาเคลือบ 500 °C ใช้ถ้ำเคลือบที่มีพื้นที่ผิวสูงสุด ที่อุณหภูมิสูงกว่านี้พื้นที่ผิวจะลดลงอย่างมาก จากการเป็นผลึก และการทำลายโครงสร้างเซลล์ที่มีพอร์ การวัดความละเอียดโดยพื้นที่ผิวจำเพาะของถ้ำเคลือบจะต้องระบุวิธีการวัดให้ชัดเจน ถ้ำเคลือบส่วนใหญ่ที่ใช้กันมีขนาดอนุภาคใกล้เคียงกับปูนซีเมนต์ ขนาดเฉลี่ยอนุภาคอยู่ในช่วงประมาณ 5–20 ไมครอน

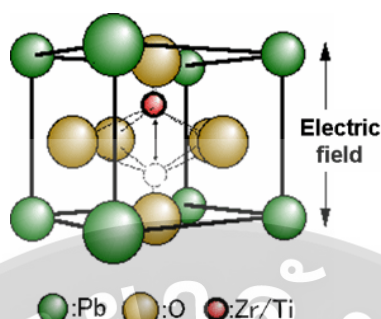
2.3.3 ความเป็นวัสดุพอซโซลานของถ้ำเคลือบ

ความเป็นวัสดุพอซโซลานของถ้ำเคลือบสามารถวัดได้โดยการทดสอบค่าดัชนีกำลังตามมาตรฐาน ASTM C311 โดยใช้การทดสอบกำลังอัดที่อายุ 7 และ 28 วัน ของมอร์ตาร์ที่ทำจากปูนซีเมนต์ หรือที่มีการแทนที่ปูนซีเมนต์ด้วยถ้ำเคลือบร้อยละ 20 โดยน้ำหนักวัสดุประสาน ค่าดัชนีกำลังคือ ค่ากำลังที่ทดสอบได้เมื่อเปรียบเทียบกับกำลังของมอร์ตาร์ที่ใช้ปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์ล้วน หากค่าดัชนีกำลังมีค่าสูงแสดงถึงความเป็นวัสดุพอซโซลานที่ดีของถ้ำเคลือบ

2.4 ข้อมูลเบื้องต้นของสารเซรามิกเลเซอร์โคเนดไทเทเนต (PZT) [3]

เซรามิกเลเซอร์โคเนดไทเทเนต (PZT) เป็นสารเซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริกที่จัดอยู่ในกลุ่มของเซรามิกที่มีโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์ (perovskite) ซึ่งเป็นชื่อของกลุ่มที่มีโครงสร้างผลึกคล้ายคลึงกับโครงสร้างของแร่แคลเซียมไทเทเนต (CaTiO_3) ที่มีสูตรทั่วไปเป็น ABO_3 แต่แคลเซียมไทเทเนตไม่ได้แสดงสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกแต่สารที่ถูกค้นพบภายหลังที่มีสมบัติทางเฟอร์โรอิเล็กทริกหลาย ๆ ชนิดมีโครงสร้างอยู่ในกลุ่มนี้เช่น แบเรียมไทเทเนต (BaTiO_3 , BT) เลดไทเทเนต (PbTiO_3 , PT) เลเซอร์โคเนดไทเทเนต ($\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$, PZT) และเลดแมกนีเซียมไนโอ

เบต ($\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$, PMN) เป็นต้น ซึ่งลักษณะโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์จะมีลักษณะเป็นโครงสร้างแบบ Cubic closed-pack ดังแสดงในรูป 2.3



รูปที่ 2.3 ลักษณะโครงสร้างผลึกแบบเพอโรฟสไกต์ของเซรามิกเลเซอร์โคเนตไทเทเนต[4]

เลเซอร์โคเนตไทเทเนต ($\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$, PZT) เป็นสารละลายของแข็งระหว่างเลเซอร์โคเนต (PbZrO_3) กับเลดไทเทเนต (PbTiO_3) ซึ่งอัตราส่วนระหว่าง Zr/Ti จะมีความสำคัญอย่างมากในการทำให้เซรามิกมีสมบัติเพียโซอิเล็กทริกที่ดี สูตรที่นิยมเตรียมกันมาก คือ ผงที่มีสัดส่วนองค์ประกอบระหว่างเลเซอร์โคเนตต่อเลดไทเทเนต (Zr/Ti) เป็น 0.52:0.48 ซึ่งเป็นสัดส่วนองค์ประกอบที่อยู่ในบริเวณรอยต่อเฟส (morphotropic phase boundary (MPB)) ระหว่างเฟสเตตระโกนอล (tetragonal) และเฟสโรมโบอีดรอล (rhombohedral) ทำให้ง่ายต่อการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างที่มีขึ้นเมื่อได้รับพลังงานจากภายนอกและเป็นสัดส่วนองค์ประกอบที่แสดงสมบัติเพียโซอิเล็กทริกได้ดีที่สุด

เลเซอร์โคเนต (PbZrO_3) มีอุณหภูมิคูรีอยู่ที่ 234°C โดยมีโครงสร้างแบบออร์โทโรมบิก คล้ายคลึงกับ แบบเรียมไทเทเนตแบบออร์โทโรมบิก แต่มีสมบัติเป็นแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก (antiferroelectric) อันเนื่องมาจากไดโพลซึ่งเกิดจากการจัดของไอออน Zr^{4+} เมื่อเทียบกับไอออน O^{2-} ที่อยู่รอบทั้ง 6 นั้น จะมีการจัดเรียงตัวในลักษณะที่ชี้ในทิศทางตรงข้ามสลับกันไปทำให้การมีขั้วไฟฟ้าแบบเกิดขึ้นเองมีค่ารวมเป็นศูนย์

เลดไทเทเนต (PbTiO_3) จะมีจุดคูรีที่สูงกว่าเลเซอร์โคเนตโดยอยู่ที่ 495°C และมีโครงสร้างแบบเตตระโกนอลคล้ายคลึงกับแบบเรียมไทเทเนต แต่เนื่องจากแกน C ของเลดไทเทเนตนั้นมีความยาวถึง 6% มากกว่าแกน a ทำให้เซรามิกเลดไทเทเนตนั้นยากในการทำขั้วและมักจะแตกเป็นชิ้น ๆ ภายใต้อานาไฟฟ้ากระแสตรงสูง ๆ

ในทางปฏิบัติแล้วเลเซอร์โคเนตและเลดไทเทเนตนั้นไม่มีประโยชน์มากนัก แต่การพัฒนาสารละลายของแข็งของวัสดุทั้งสอง กล่าวคือ PbZrO_3 - PbTiO_3 หรือ $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ หรือที่รู้จัก

ในชื่อ PZT นั้นก่อให้เกิดประโยชน์มากมายในการประยุกต์ใช้งานเป็นเซรามิกพiezoelectric ซึ่งในการพัฒนาระบบ PZT นั้นได้เกิดขึ้นในช่วงทศวรรษ 1950

เลดเซอร์โคเนตไททานेट ($\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ หรือ PZT) นั้นมีโครงสร้างแบบเพอรอฟสไกต์ และเป็นวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริก แผนภูมิวัฏภาค (phase diagram) ของระบบ PZT นี้ให้เห็นถึงลักษณะที่สำคัญอย่างหนึ่งคือ รอยต่อเฟสที่มีฐานเหมือนกัน (Morphotropic Phase Boundary : MPB) ซึ่งเป็นการเปลี่ยนโครงสร้างอย่างทันทีทันใดที่ส่วนผสมใด ๆ ในช่วงของสารละลายของแข็งโดยไม่มีการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิ ในระบบ PZT นั้น MPB เกิดขึ้นใกล้เคียงกันที่ส่วนผสมของ $\text{PbZrO}_3:\text{PbTiO}_3$ เป็น 1:1 ซึ่งที่ MPB นี้จะมีสมบัติไดอิเล็กทริกและสัมประสิทธิ์การเชื่อมต่อ (coupling coefficient) สูงสุด ซึ่งได้มีการนำส่วนผสมนี้ไปประยุกต์ใช้งานอย่างกว้างขวาง

การแทนที่ Zr ด้วยฮาฟเนียม (Hf) ซึ่งมีจำนวนประจุเท่ากันนั้น จะมีผลในการเลื่อน MPB ไปที่ 52% โดยโมลของ PbTiO_3 ในขณะที่ดิน (Sn) จะมีผลในการเลื่อน MPB ไปที่ 42% โดยโมลของ PbTiO_3 และลดจุดคูรีจาก 370°C ไปที่ 250°C การแทนที่ Pb ในตำแหน่ง A ด้วยไอออนที่มีประจุเท่ากัน เช่น แบเรียม (Ba) สตรอนเทียม (Sr) และ แคลเซียม (Ca) มีผลทำให้จุดคูรีต่ำลง แต่ไม่ค่อยมีอิทธิพลต่อ MPB นัก แต่ผลกระทบที่เด่นชัดจะเป็นสมบัติไดอิเล็กทริกและเพียโซอิเล็กทริก โดยเมื่อมีการแทนที่ในระดับ 5-10% โดยโมลนั้น สมบัติดังกล่าวจะดีขึ้น

การแทนที่ด้วยไอออนที่มีจำนวนประจุแตกต่างจากไอออนที่ถูกแทนที่ (aliovalent substitution) นั้น มีผลต่อสมบัติของ PZT อย่างชัดเจน สารเจือตัวให้ (donor dopants) คือสารเจือที่มีจำนวนประจุมากกว่าไอออนที่ถูกแทนที่ ซึ่งจะต้องมีการชดเชยด้วยตำแหน่งว่างของแคตไอออน (cation vacancies) ในขณะที่สารเจือตัวรับ (acceptor dopants) คือสารเจือที่มีจำนวนประจุน้อยกว่าไอออนที่ถูกแทนที่ และมีการชดเชยด้วยตำแหน่งว่างของออกซิเจน (oxygen vacancies) ตารางที่ 2.1 แสดงสารเจือที่ใช้โดยทั่วไปในเซรามิกชนิดเพอรอฟสไกต์

ตารางที่ 2.4 การแทนที่ด้วยวัสดุที่มีจำนวนไอออนต่าง ๆ (aliovalent substitution) [3]

Donors		Acceptors	
A-site	B-site	A-site	B-site
La^{3+} , Bi^{3+} , Nd^{3+}	Nb^{5+} , Ta^{5+} , Sb^{5+}	K^+ , Rb^+	Co^{3+} , Fe^{3+} , Se^{3+} , Ga^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+}

โดยทั่วไปแล้วตำแหน่งว่างของแคโทดไอออนจะเคลื่อนที่ได้ยากกว่าตำแหน่งว่างของออกซิเจน ทั้งนี้เนื่องจากไอออนของออกซิเจนจะมีตำแหน่งในแลตทิซที่ต่อเนื่องทำให้การเปลี่ยนตำแหน่งระหว่างไอออนกับตำแหน่งว่างง่ายขึ้น ซึ่งเปรียบเสมือนว่าตำแหน่งว่างของออกซิเจนนั้นเคลื่อนที่ได้ง่าย และเนื่องจากการเติมสารเจือซึ่งโดยทั่วไปจะมีปริมาณ 0.05-5 เปอร์เซ็นต์โดยอะตอม มักจะก่อให้เกิดข้อบกพร่องโพสิทีฟระหว่างไอออนของสารเจือกับตำแหน่งว่าง (vacancies) ยกตัวอย่างเช่น $2\text{La}_A-\text{V}_A$ หรือ $2\text{Fe}_B-\text{V}_O$ เป็นต้น และเชื่อได้ว่า ข้อบกพร่องระหว่างตัวรับกับตำแหน่งว่างของออกซิเจนนั้นจะเคลื่อนที่ได้ง่ายกว่า ทำให้อาจจะถูกจัดเรียงตัวใหม่ได้ง่ายกว่าภายใต้สนามไฟฟ้า และมีผลช่วยในการทำให้โครงสร้างโดเมนเสถียรขึ้น ด้วยลักษณะเช่นนี้ การเคลื่อนที่ของผนังโดเมนก็จะถูกจำกัด ส่งผลให้สภาพยอมทางไฟฟ้าและการสูญเสียทางไฟฟ้าและทางกลลดลง แต่สนามลบถ่วง (coercive field) จะเพิ่มขึ้น ซึ่ง PZT ที่ผ่านการเจือด้วยตัวรับที่มีสมบัติเหล่านี้ถูกเรียกว่า “Hard PZT” ในทางตรงกันข้ามการเจือด้วยตัวให้ (donor doping) จะมีผลให้ผนังโดเมนเคลื่อนที่ได้ง่ายขึ้น และสัมประสิทธิ์การเชื่อมต่อสูงขึ้น แต่ค่า electromechanical coupling coefficient, Q ทางกลและสนามลบถ่วงจะมีค่าต่ำลง ซึ่งลักษณะเช่นนี้เรียกว่า “Soft PZT”

เนื่องจาก PZT ที่เจือด้วยตัวให้มีสภาพยอมทางไฟฟ้าและสัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริกที่สูงกว่า PZT ที่เจือด้วยตัวรับ ทำให้เหมาะที่จะใช้ในการแปลงการสั่นทางกลไปเป็นการสั่นทางไฟฟ้า และด้วยเหตุที่ PZT ที่เจือด้วยตัวให้ มีตัวแปรการสูญเสียมากกว่า ทำให้ไม่เหมาะที่จะนำไปใช้เป็นตัวกรองคลื่น (wave filters) แต่อย่างไรก็ตามด้วยสัมประสิทธิ์การเสื่อมตามอายุ (aging) ที่ต่ำ PZT ที่เจือด้วยตัวให้จะมีประโยชน์ในหลายกรณีเช่นกัน

PZT ที่เจือด้วยตัวรับสามารถทำให้มีสัมประสิทธิ์อุณหภูมิของความถี่สั่นพ้องที่มีค่าต่ำลงได้ด้วยการเติมธาตุแอลคาไลน์เอิร์ทเข้าไปแทนที่ตะกั่ว และปรับอัตราส่วนของเซอร์โคเนียมต่อไททานเนียม นอกจากนี้การเติมโครเมียม (Cr^{3+}) หรือ ลิเทียม (Li^{2+}) (<1%) ลงในตำแหน่ง B จะช่วยในการลดการเสื่อมตามอายุที่มีมากใน PZT ที่เจือด้วยตัวรับ ส่วนในบางกรณีที่ต้องการ PZT ที่มีการสูญเสียทางกลและทางไดอิเล็กทริกที่ต่ำ รวมทั้งสมบัติเพียโซอิเล็กทริกที่สูงนั้นสามารถทำได้โดยมีประสิทธิผลที่สุดด้วยการแทนที่ตำแหน่ง B ด้วยการผสมระหว่างตัวให้และตัวรับ เช่น นีโอเบียม (Nb^{5+}) และแมกนีเซียม (Mg^{2+}) ด้วยสัดส่วนอะตอม 2:1 ตารางที่ 2.5 เปรียบเทียบสมบัติต่าง ๆ ของ PZT แต่ละประเภท

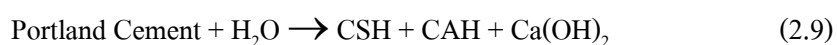
ตารางที่ 2.5 สมบัติของ Hard และ Soft PZT [3]

ตัวแปร	Soft PZT		Hard PZT	
	APC-855	PKI-552	APC-840	PKI-406
Density (g/cm^3)	7.5	7.6	7.6	7.7
Curie temperature ($^{\circ}\text{C}$)	195	200	340	300
Relative dielectric constant, ϵ_r	3250	3400	1250	1500
Dielectric loss tangent, $\tan \delta$	0.020	0.022	0.004	0.005
Piezoelectric charge coefficient d_{33} (10^{-12} m/V)	590	550	300	320
Piezoelectric voltage coefficient g_{33} (10^{-3} Vm/N)	19.5	18.3	26.0	24.1
Electromechanical coupling factor, k_{33}	0.75	0.71	0.70	0.70
Planar coupling factor k_p	0.65	0.63	0.62	0.55

** APC-855, 840 และ PKI-552, 406 คือ รหัสสินค้าตามท้องตลาด

2.5 สมมุติฐาน และกรอบแนวความคิดของโครงการวิจัย

การจะนำเถ้าแกลบมาแทนที่ในปูนซีเมนต์จะอาศัยการทำปฏิกิริยาของเถ้าแกลบ เถ้าแกลบซึ่งมี SiO_2 อยู่เป็นหลัก เมื่อผสมกับปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์ (Portland cement) และน้ำ (H_2O) ปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์จะทำปฏิกิริยากับน้ำได้เป็นผลผลิตไฮเดรชัน (Hydration product) ซึ่งส่วนใหญ่ได้แก่ แคลเซียมซิลิเกตไฮเดรต (Calcium silicate hydrate; CSH) และแคลเซียมอลูมิเนตไฮเดรต (Calcium aluminate hydrate; CAH) รวมทั้งแคลเซียมไฮดรอกไซด์ (Calcium hydroxide; Ca(OH)_2) และ SiO_2 จากเถ้าแกลบจะทำปฏิกิริยากับไอออนของแคลเซียม (Ca^{2+}) และไฮดรอกไซด์ (OH^-) ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาของปูนซีเมนต์กับน้ำได้เป็นแคลเซียมซิลิเกตไฮเดรต เพิ่มขึ้นดังสมการ [2.10]



ซึ่งกำลังอัดของปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์ที่ อายุ 28 วัน เมื่อผสมเข้าเกลบจะอยู่ในช่วง 17-50 เมกะปาสกาล [5] จะเห็นว่าเกลบสามารถพัฒนากำลังอัดของซีเมนต์เพสต์ในระยะยาวได้

วัสดุเพียโซอิเล็กทริกประกอบไปด้วย เซรามิกเพียโซอิเล็กทริก, พอลิเมอร์เพียโซอิเล็กทริก และวัสดุผสมเพียโซอิเล็กทริก ซึ่งพอลิเมอร์เพียโซอิเล็กทริกมีค่าความต้านทานเสียงเชิงซ้อน (acoustic impedance) ที่ค่อนข้างต่ำ และยังมีค่าสัมประสิทธิ์ความเครียดเพียโซอิเล็กทริก (piezoelectric strain coefficient, d_{33}) และค่าสัมประสิทธิ์คู่ควบไฟฟ้าเชิงกล (electromechanical coupling coefficient, k) ที่ต่ำมากอีกด้วยเมื่อเทียบกับเซรามิกเพียโซอิเล็กทริกซึ่งมีค่าความต้านทานเสียงเชิงซ้อนสัมประสิทธิ์ความเครียดเพียโซอิเล็กทริก และสัมประสิทธิ์คู่ควบไฟฟ้าเชิงกลที่ค่อนข้างสูงและมีการตอบสนองที่ไวมาก [6] อย่างไรก็ตามมันยังคงมีความเปราะซึ่งเป็นข้อจำกัดของการที่จะนำไปประยุกต์ใช้ในทางเชิงกลของเซรามิกเพียโซอิเล็กทริก

วัสดุผสมเพียโซอิเล็กทริกและปูนซีเมนต์เป็นวัสดุผสมอีกประเภทหนึ่งที่กำลังได้รับความสนใจอย่างมากเมื่อไม่นานมานี้ ซึ่งวัสดุผสมแนวใหม่ที่มีความสำคัญอย่างมากในการพัฒนาความก้าวหน้าของโครงสร้างทางวิศวกรรมโยธาในการที่จะพัฒนาไปเป็นโครงสร้างฉลาด [6,7] ด้วยเหตุเช่นนี้วัสดุผสมเพียโซอิเล็กทริกและปูนซีเมนต์จึงเป็นงานวิจัยอีกทางเลือกหนึ่งที่มีความน่าสนใจ และยังมีการศึกษาวิจัยกันน้อย ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงมีเป้าหมายในการที่จะศึกษาถึงเทคนิคการเตรียมพร้อมทั้งศึกษาถึงสมบัติทาง ไฟฟ้า ตลอดจน โครงสร้างทางจุลภาคและสมบัติเชิงกลที่ยังเป็นข้อด้อยของวัสดุผสมเพียโซอิเล็กทริกและปูนซีเมนต์อยู่ ซึ่งจะเป็นการสร้างองค์ความรู้ใหม่เพื่อเป็นพื้นฐานและแนวทางในการศึกษาวิจัยและพัฒนาเพื่อการประยุกต์ใช้ในระดับสูงต่อไป

วัสดุผสมเพียโซอิเล็กทริกและปูนซีเมนต์ได้มีการศึกษาโดย Zongjin Li, Biqin และ Dong Zhang จาก Hong Kong University of Sciences and Technology และ Tongji University ซึ่งได้ทำการเตรียมวัสดุผสม 0-3 เลดเซอร์โคเนตไทเทเนตและปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์ ด้วยวิธีการผสมและการเท (mixing and spreading method) โดยทำเป็นลักษณะเพสต์ (paste) ต่อมาพบว่าวัสดุผสมแบบ 0-3 เพียโซอิเล็กทริกและปูนซีเมนต์มีค่าสัมประสิทธิ์ความเครียดเพียโซอิเล็กทริกและค่าสัมประสิทธิ์คู่ควบไฟฟ้าเชิงกลสูงกว่าวัสดุผสมแบบ 0-3 เลดเซอร์โคเนตไทเทเนตและพอลิเมอร์ ดังนั้นจึงได้มีการพยายามที่จะนำวัสดุผสมแบบ 0-3 เพียโซอิเล็กทริกและปูนซีเมนต์ไปประยุกต์ใช้ทางด้านเซ็นเซอร์ในวิศวกรรมโยธาเป็นต้น [6,7] ถึงแม้ว่าวัสดุดังกล่าวนี้จะมีสมบัติทางไฟฟ้าที่ดีขึ้นแต่ยังมีข้อจำกัดอื่น ๆ อีกมากมาย เช่น ข้อจำกัดทางด้านเชิงกล ซึ่งในงานวิจัยนี้มีแนวคิดที่จะนำวัสดุเหลือใช้เกลบมาทดแทนปูนซีเมนต์เพื่อลดปริมาณการใช้ปูนซีเมนต์และเพื่อปรับปรุงสมบัติเชิงกลของปูนซีเมนต์ ซึ่งส่วนประกอบหลักของซีเมนต์คือซิลิกา (SiO_2) สามารถนำไปทำให้บริสุทธิ์ด้วยการบวนการทางเคมีและการเผาที่อุณหภูมิสูง ซิลิกาในซีเมนต์มีทั้งที่เป็น ซิลิกาฟลัก

(Crystalline Silica) และซิลิกาอสัณฐาน (Amorphous Silica) เช่นเดียวกับปูนซีเมนต์ที่มีซิลิกาเป็นส่วนประกอบหลักและมีโครงสร้างที่เป็นทั้งผลึกและอสัณฐาน

2.6 การทบทวนวรรณกรรม/สารสนเทศ (information) ที่เกี่ยวข้อง

บุรฉัตร และวัชรกร (2011)[8] ได้ทำการศึกษาพฤติกรรมทางกลของคอนกรีตผสมเถ้ากลบละเอียด โดยจะทดสอบคุณสมบัติของคอนกรีตผสมเถ้ากลบละเอียดกับคอนกรีตธรรมดาแล้วนำมาเปรียบเทียบกัน ซึ่งมีอัตราการแทนที่ปูนซีเมนต์ด้วยเถ้ากลบอยู่ร้อยละ 0, 20 และ 40 โดยน้ำหนัก แล้วพิจารณา ค่าการยุบตัว หน่วยน้ำหนักในสภาพสด กำลังรับแรงอัด โมดูลัสความยืดหยุ่น และอุณหภูมิของปฏิกิริยาไฮเดรชัน พบว่าอัตราการแทนที่ปูนซีเมนต์ด้วยเถ้ากลบร้อยละ 20 ดีที่สุด ทั้งค่าการยุบตัว น้ำหนักที่เบากว่า และกำลังรับแรงอัดที่สูงกว่า คอนกรีตธรรมดา

บุรฉัตร และ ทวีสินห์ (2012) [9] ได้ทำการศึกษาความทนทานของคอนกรีตผสมเถ้ากลบดำจากโรงสีข้าว โดยมีคุณสมบัติการหดตัวแบบแห้งและการหดตัวแบบออโตจีเนียส ซึ่งมีอัตราการแทนที่ปูนซีเมนต์ด้วยเถ้ากลบดำร้อยละ 20 และ 40 โดยน้ำหนัก พบว่าคอนกรีตผสมเถ้ากลบดำจะมีการหดตัวแบบแห้งที่สูงกว่าคอนกรีตปกติ โดยอัตราการแทนที่ปูนซีเมนต์ด้วยเถ้ากลบดำร้อยละ 20 จะมีค่ามากกว่าร้อยละ 40 ส่วนการหดตัวแบบออโตจีเนียสของคอนกรีตผสมเถ้ากลบดำจะมีค่าต่ำกว่าคอนกรีตปกติ

Rendell *et al.* (2003) [10] ได้ทำการศึกษาสมบัติของซีเมนต์ผสมเถ้ากลบ โดยทำเป็นคอนกรีตมวลเบา ซึ่งจะเตรียมชิ้นงานในแม่พิมพ์ที่มีขนาด 40x40x160 ลูกบาศก์มิลลิเมตร แล้วนำไปเก็บที่อุณหภูมิ 20 องศาเซลเซียส ในห้องที่มีความชื้นสัมพัทธ์ 50 และ 95% เป็นเวลา 1 ปี จากนั้นนำตัวอย่างที่ได้ไปทดสอบโดยใช้เทคนิค XRD, SEM และ EDX แล้วสังเกตการเปลี่ยนแปลงทางเคมีเชิงกลซึ่งได้แก่ ผลของความหนาแน่น ความยืดหยุ่น แรงอัด และ แรงดัด พบว่าที่บ่มในความชื้นสัมพัทธ์ 50% มีค่าการรับแรงอัดที่ต่ำ แต่มีค่าการรับแรงดัดที่สูง และมีความยืดหยุ่นมาก ซึ่งจะได้ค่าที่ตรงกันข้ามกับที่บ่มในความชื้นสัมพัทธ์ 95%

We *et al.* (1981) [11] ได้ศึกษาการผลิตเถ้ากลบและการประยุกต์ใช้ในมอร์ต้าและคอนกรีต พบว่าที่อัตราการแทนที่ปูนซีเมนต์ด้วยเถ้ากลบไม่เกินร้อยละ 35 กำลังรับแรงอัดที่อายุ 28 วันของมอร์ต้ามีค่าใกล้เคียงกับมอร์ต้าปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์ ส่วนในกรณีของคอนกรีต พบว่าที่อายุและสัดส่วนปูนซีเมนต์แตกต่างกันสำหรับคอนกรีตผสมเถ้ากลบ พบว่าการผสมเถ้ากลบไม่มีผลให้กำลังของคอนกรีตลดลง

ต่อมาในปี Zhang และ Malhotra (1996) [12] ได้ศึกษาคอนกรีตสมรรถนะสูง เมื่อผสมเถ้ากลบเป็นวัสดุเสริมซีเมนต์ พบว่าคอนกรีตผสมเถ้ากลบที่อัตราการแทนที่ปูนซีเมนต์ด้วยเถ้า

เกลบร้อยละ 15 มีกำลังรับแรงอัดสูงกว่าคอนกรีตที่ผสมด้วยปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์ควบคุม โดยที่ กำลังของคอนกรีตผสมเถ้าเกลบมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อลดอัตราส่วนน้ำต่อวัสดุผสม

Li *et al.* (2002) [6] ได้ทำการศึกษาวัสดุผสมแบบ 0-3 เพียโซอิเล็กทริกและปูนซีเมนต์ โดย ศึกษาถึงขนาดของผงเลเซอร์โคเนดไทเทเนตที่มีต่อค่าความต้านทานเชิงเชิงซ้อน ค่าสัมประสิทธิ์ คู่ควบไฟฟ้าเชิงกลและค่าสัมประสิทธิ์ความเครียดเพียโซอิเล็กทริก ซึ่งพบปัญหาในขั้นตอนของการ ผสม คือ เมื่อเพิ่มปริมาณเลเซอร์โคเนดไทเทเนตมากขึ้นถึง 70 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร จะเกิดการ ไม่เข้ากันของวัสดุผสมเกิดขึ้น ซึ่งกลุ่มนักวิจัยดังกล่าวได้แก้ปัญหาโดยการเติมสารที่ช่วยในการยึด เหนียวเข้าไป คือซูเปอร์พลาสติกไซเซอร์ (superplasticizer) นอกจากนี้ยังมีปัญหาที่เป็นอุปสรรค อย่างมากในเรื่องของการทำขั้ว (poling) ที่ค่อนข้างยากของวัสดุผสม ซึ่งถ้าให้สนามไฟฟ้ามากเกินไป จะทำให้เกิดการทะลาย (breakdown) ของวัสดุผสมได้ ซึ่งสาเหตุส่วนใหญ่มาจากความพรุนหรือ ความหนาแน่นน้อยของตัวปูนซีเมนต์นั่นเอง

ต่อมา Li *et al.* (2005) [13] ได้ทำการศึกษาถึงสมบัติเพียโซอิเล็กทริกและลักษณะเฉพาะของ วัสดุเพียโซอิเล็กทริก ซึ่งจะเน้นไปทางปัจจัยที่เป็นผลของพฤติกรรมการทำขั้ว เช่น สนามไฟฟ้าที่ ให้ หรือ ปริมาณเลเซอร์โคเนดไทเทเนตในระบบซึ่งจากการทดลองพบว่าเมื่อเพิ่มสนามไฟฟ้า ในการทำขั้วและเพิ่มปริมาณเลเซอร์โคเนดไทเทเนตในระบบ จะให้ค่าสัมประสิทธิ์ ความเครียดเพียโซอิเล็กทริกที่ดีขึ้น

นอกจากนี้ Dong และ Li (2005)[14] ได้ทำการศึกษาถึงการเชื่อมต่อของวัสดุผสมในแบบ 2-2 เพิ่มเข้ามาอีกด้วย และยังศึกษาถึงผลการทดสอบความสามารถในการเป็นตัวขับเคลื่อน (actuator) และ เซ็นเซอร์ (sensor) ซึ่งผลที่ได้เป็นที่น่าพอใจแต่ยังไม่ดีพอในการนำไปใช้งานได้จริง

Huang *et al.* (2003-2004)[7] ได้ให้ความสนใจในการศึกษาวัสดุผสมเพียโซอิเล็กทริกและ ปูนซีเมนต์ซัลเฟอร์ออลูมิเนต (sulfoaluminate cement) ซึ่งปูนซีเมนต์ซัลเฟอร์ออลูมิเนตจะมีสมบัติเด่น ทางด้านมีความแข็งแรงสูงและสามารถต้านทานการกัดกร่อนได้ดีกว่าปูนซีเมนต์ธรรมดา และ นอกจากนี้กลุ่มนักวิจัยดังกล่าวยังให้ความสนใจในเรื่องของผลของสนามไฟฟ้าและเวลาในการทำ ขั้วเช่นเดียวกันกับ Li *et al.* (2002)[6] และคณะ

ต่อมา Huang *et al.* (2006) [15] ยังได้ทำการศึกษาอย่างจริงจังถึงผลของสนามไฟฟ้า,ผลของ เวลาในการทำขั้วก่อนที่จะทำการวัดค่าสัมประสิทธิ์ความเครียดเพียโซอิเล็กทริกและผลของ โครงสร้างทางจุลภาคของวัสดุผสมเพียโซอิเล็กทริกและปูนซีเมนต์ซัลเฟอร์ออลูมิเนต ซึ่งอุณหภูมิที่ ใช้ในการทำขั้วจะอยู่ประมาณ 120 องศาเซลเซียส เนื่องจากว่าที่อุณหภูมิสูงกว่านี้พวกเขาพบว่าค่า สัมประสิทธิ์ความเครียดเพียโซอิเล็กทริกจะมีค่าลดลงอีกทั้งยังยากในการทำขั้วเนื่องจากยิ่งอุณหภูมิ

ในการทำซ้ำสูงโอกาสที่จะเกิดการทะลุของสนามไฟฟ้าก็จะสูงตามไปด้วย จึงมีความจำเป็นที่จะต้องมีการปรับปรุงวัสดุผสมให้มีความแน่นตัวให้มากขึ้น

Tuan และ Lung (2011) [16, 17] ได้ศึกษาผลของการแทนที่ปูนซีเมนต์ด้วยเถ้าแกลบต่อสมบัติเชิงกลของคอนกรีต เช่น ความแข็งแรง (strength) และ ความแข็งแกร่ง (durability) เป็นต้น และยังศึกษาถึงโครงสร้างจุลภาคและการเกิดปฏิกิริยาไฮเดรชันซึ่งจะส่งผลต่อประสิทธิภาพการใช้งานของคอนกรีต ซึ่งจากผลการศึกษาพบว่า การแทนที่ปูนซีเมนต์ด้วยเถ้าแกลบในอัตราส่วนที่เหมาะสมและระยะเวลาการเกิดปฏิกิริยาไฮเดรชันที่เพียงพอจะส่งผลทำให้คอนกรีตมีความแข็งแรงและความแข็งแกร่งสูงขึ้นแสดงว่าคอนกรีตมีความแน่นตัวที่ดีขึ้น

ด้วยเหตุเช่นนี้วัสดุผสมเพียโซอิเล็กทริกและปูนซีเมนต์ที่ปรับปรุงสมบัติเชิงกลด้วยการแทนที่ด้วยเถ้าแกลบจึงเป็นงานวิจัยอีกทางเลือกหนึ่งที่มีความน่าสนใจ และยังมีการศึกษาวิจัยกันน้อย ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงมีเป้าหมายในการที่จะศึกษาถึงเทคนิคการเตรียมพร้อมทั้งศึกษาถึงสมบัติทางไฟฟ้า ตลอดจนโครงสร้างทางจุลภาคและสมบัติเชิงกลที่ยังเป็นข้อดีของวัสดุผสมเพียโซอิเล็กทริกและปูนซีเมนต์อยู่ ซึ่งจะเป็นการสร้างองค์ความรู้ใหม่เพื่อเป็นพื้นฐานและแนวทางในการศึกษาวิจัยและพัฒนาเพื่อการประยุกต์ใช้ในระดับสูงต่อไป

วิธีการดำเนินการวิจัย

3.1 สารเคมี วัสดุอุปกรณ์ และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง

3.1.1 สารเคมี

- เลดออกไซด์ (Lead oxide: PbO) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.0
- เซอร์โคเนียมออกไซด์ (Zirconium dioxide: ZrO_2) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.0
- ไทเทเนียมออกไซด์ (Titanium dioxide: TiO_2) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 98.5
- อะลูมินาไดออกไซด์ (Alumina oxide, Al_2O_3) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.7
- ไนโอเบียมออกไซด์ (Niobium oxide, Nb_2O_5) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.99
- เอทิลแอลกอฮอล์ (Ethyl alcohol) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.8
- โพลีไวนิลแอลกอฮอล์ (Polyvinyl alcohol, PVA)
- ปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์ (Portland cement) ตราช้าง ผลิตโดยเครือซีเมนต์ไทย ประเทศไทย
- ขี้เถ้าแกลบ (Rice husk ash) จากโรงงานขนมจีน จังหวัดเชียงใหม่
- กาวเงิน (silver paint)

3.1.2 วัสดุอุปกรณ์

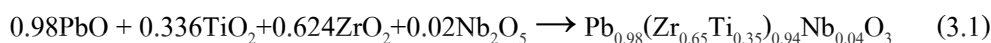
- กระเบื้องพลาสติกพร้อมฝาปิดใช้สำหรับบดย่อย
- ช้อนตักสาร
- เทปกาว
- บีกเกอร์ขนาด 100 250 500 และ 1000 มิลลิลิตร
- ลูกบดอะลูมินา (alumina milling ball)
- ครกบดสาร (Agate mortar)
- แท่งกวนสารที่ทำจากแท่งแม่เหล็ก (Magnetic stirrer)
- ถ้วยอะลูมินา (Alumina crucible)
- กระดวยทรายน้ำ เบอร์ 400 600 800 และ 1000
- แม่พิมพ์โลหะสำหรับอัดขึ้นรูป ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 15 มิลลิเมตร
- ตะแกรงร่อน (Sieve)
- ครกบดสารสแตนเลส

3.1.3 เครื่องมือ

- เตาแผ่นความร้อน (Hot plate)
- เครื่องอัดระบบไฮดรอลิก (Hydrolic press)
- เครื่องบดผสมแบบ Ball milling ความเร็ว 60 รอบ/นาที
- เครื่องชั่งดิจิตอล ความละเอียด 0.0001 กรัม
- ตู้อบสารอุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส
- เตาไฟฟ้าอุณหภูมิ 1500 องศาเซลเซียส
- เครื่องวัดขนาดอนุภาค (Partical size analyzer) ภาควิชาเคมีอุตสาหกรรม คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
- เครื่องเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนส์สเปกโตรมิเตอร์ (X-ray fluorescence Spectrometer, XRF) ภาควิชาธรณีวิทยา คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
- เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคโตมิเตอร์ (X-ray diffractometer, XRD) ภาควิชาฟิสิกส์และวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
- กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope, SEM) คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
- เครื่อง LCZ Meter ภาควิชาฟิสิกส์และวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
- เครื่องควบคุมอุณหภูมิแบบอ่าง (Water bath chamber) รุ่น THERMAL ROBO TR-1A

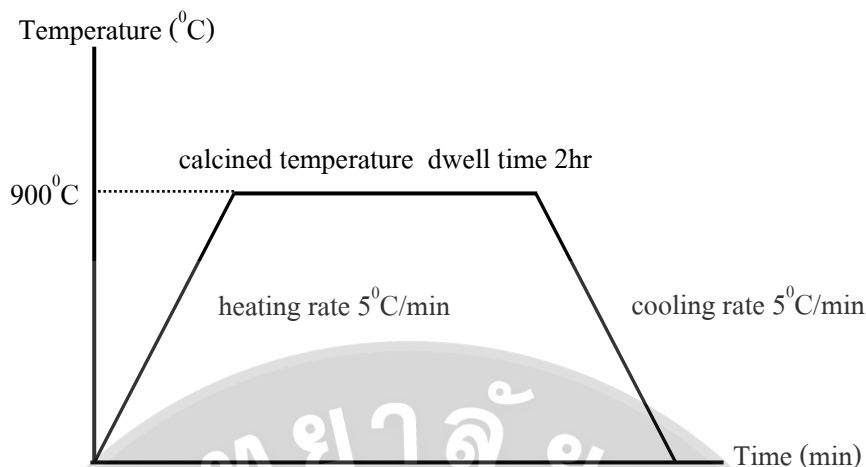
3.2 กระบวนการเตรียม เซรามิกเลดโอเบตเซอร์โคเนตไทเทเนต (PNZT)

ในการทดลองนี้เลือกใช้เทคนิคการเตรียมแบบ Solid state reaction หรือ อาจเรียกว่า mixed oxide เนื่องจากสามารถทำการเตรียมได้ในปริมาณมากโดยเริ่มจาก การเตรียมผง PbO, TiO₂, ZrO₂, และ Nb₂O₅ จากสมการ 3.1



โดยเริ่มจากการชั่งสารด้วยเครื่องชั่งแบบดิจิตอลความละเอียด 0.0001 มิลลิกรัม สามารถชั่งได้สูงสุดไม่เกิน 210 กรัม และผสมสารตั้งต้น กับตัวช่วยกระจาย (dispersing agent) โดยใช้เอทิลแอลกอฮอล์ หรือ เอทานอล เป็นตัวทำละลายเนื่องจาก เอทานอล ไม่ทำปฏิกิริยากับสารตั้งต้น และเป็นสารที่ระเหยง่าย หลังจากนั้น ทำการบรรจุสารละลายลงในภาชนะ ซึ่งเป็นกระป๋องพลาสติก พร้อมกับใส่ลูกบดอะลูมินา (aluminaa milling ball) โดยใส่ประมาณ 1 ใน 3 ของ กระป๋องแล้วปิดฝาให้สนิท จากนั้นนำไปวางบนเครื่องบดผสมสารแบบ ball milling โดยมีมอเตอร์เป็นตัวหมุนแกนหลักด้วยความเร็ว 60 รอบต่อนาที ทำการ ball-mill เป็นเวลา 24 ชั่วโมง โดยใช้จังหวะการหมุนคือ หมุน 4 ชั่วโมง พัก 2 ชั่วโมง ทำจนครบการหมุน 24 ชั่วโมง เพื่อให้ลูกบดช่วยผสมสารตั้งต้นให้เข้ากันและกระจายตัวผสมกันอย่างสม่ำเสมอ เรียกวิธีการนี้ว่า wet ball-mill

หลังจากนั้นนำสารละลายที่ได้ออกมาตั้งบนเตาแผ่นความร้อน (hot plate) พร้อมกับคนสารด้วย magnetic stirrer ไปด้วยจนเอทานอลระเหยออกจนหมด สารที่ได้จะมีลักษณะหมาดๆ นำสารละลายที่ได้เข้าอบที่ตู้อบอุณหภูมิ 100⁰ซ เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เพื่อให้แน่ใจได้ว่าเอทานอลได้ระเหยออกไปหมดแล้ว ซึ่งลักษณะของสารจะแห้งและจับตัวเป็นก้อน จากนั้นนำสารที่ได้มาบดด้วยครกบดสาร (agate mortar) พร้อมกับร่อนด้วยตะแกรงไนลอนเบอร์ 120 (~80 ไมครอน) จากนั้นนำสารที่ได้ใส่ในถ้วยอะลูมินา (alumina crucible) พร้อมกับปิดฝา ซึ่งถ้วยอะลูมินานี้จะสามารถทนความร้อนได้สูงถึง 1600⁰ซ จากนั้นนำถ้วยที่บรรจุสารเข้าสู่กระบวนการแคลไซน์โดยใช้เตาไฟฟ้าอุณหภูมิ 1500⁰ซ ซึ่งในการเผาแคลไซน์ ผงเลดเซอร์โคเนต ในการทดลองนี้ใช้อุณหภูมิ 900⁰ซ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยใช้อัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิเท่ากับ 5⁰ซ ต่อนาที แผนผังการเผาแคลไซน์แสดงดังรูป 3.1



รูปที่ 3.1 แผนผังการเผาแคลไซน์ผง PNZT

เมื่อได้ผง PNZT แล้วจะทำการบดผสมผง PNZT กับสารละลาย PVA ความเข้มข้นร้อยละ 3 โดยน้ำหนัก เป็นตัวช่วยในการอัดขึ้นรูปในอัตรา 1 หยดต่อผง PNZT 1.5 กรัม โดยใช้ครกบดสาร (agate mortar ดังรูป 3.2

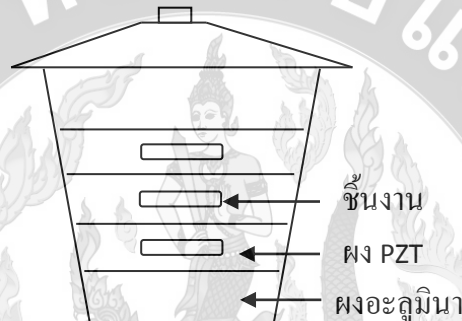


รูปที่ 3.2 ครกบดสาร (Agate mortar)

จากนั้นอัดขึ้นรูปชิ้นงานด้วยเครื่องอัดไฮดรอลิก ด้วยแรง 1 ตัน เป็นเวลา 10 วินาที ในแม่พิมพ์โลหะซึ่งมีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 15 มิลลิเมตรดังรูป 3.3 จากนั้นนำชิ้นงานที่ผ่านการขึ้นรูปแล้ว (green body) มาจัดเรียงลงในถ้วยอะลูมินา และเนื่องจากอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาซินเตอร์นั้นสูงกว่าจุดหลอมเหลวของตะกั่วออกไซด์ (PbO) ดังนั้นเพื่อเป็นการช่วยป้องกันไม่ให้ตะกั่วออกไซด์ระเหยออกไปหรือระเหยออกไปน้อยที่สุด คือ ต้องเพิ่มบรรยากาศของตะกั่วออกไซด์ เข้าไป โดยใช้วิธีการกลบชิ้นงานด้วยผง PZT ก่อนที่จะทำการปิดฝาให้สนิท ดังแสดงในรูป 3.4

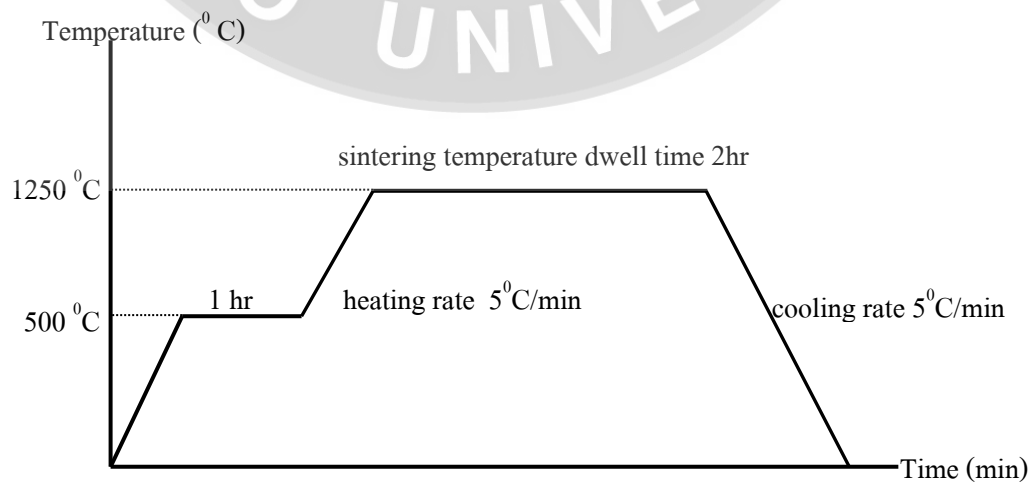


รูปที่ 3.3 แม่พิมพ์โลหะซึ่งมีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 15 มิลลิเมตร



รูปที่ 3.4 ลักษณะการจัดชั้นงานสำหรับการเผาซินเตอร์

จากนั้นนำไปเผาซินเตอร์ด้วยอุณหภูมิ 1250^oซ เป็นเวลา 2 ชั่วโมงโดยใช้อัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิเท่ากับ 5^oซ ต่อนาที ดังแผนผังการเผาซินเตอร์ในรูป 3.5 โดยจะต้องทำการเผาแซ่ที่อุณหภูมิ 500^oซ เป็นเวลา 1 ชั่วโมงก่อนเพื่อทำการไล่ PVA ที่ใช้ผสมผง PNZT ในตอนต้น



รูปที่ 3.5 แผนผังการเผาซินเตอร์เซรามิก PNZT

การคัดขนาดผงเซรามิกเลดเซอร์โคเนตไทเทเนตโดยวิธีการ บด-ร่อน

เมื่อผง PNZT ได้ผ่านกระบวนการซินเตอร์เป็นเม็ดเซรามิก PNZT แล้ว จากนั้นทำการนำเม็ดเซรามิก PNZT มาขัดผิวหน้าเพื่อกำจัดสิ่งสกปรกที่ติดมา ด้วยกระดาษทรายเบอร์ 600 แล้วจึงนำมาบดด้วยครกบดสแตนเลส (stanless motar) ดังรูป 3.6 จากนั้นนำผงเซรามิกที่ผ่านการบดมา ร่อนผ่านตะแกรง (sieve) เพื่อคัดขนาดซึ่งจะใช้ตะแกรงอยู่ 3 ขนาดด้วยกัน คือ ตะแกรงเบอร์ 30 , 50 และ 100 ดังรูป 3.7 ซึ่งผงเซรามิกที่ผ่านจะมีขนาด 600, 300 และ 150 ไมครอน ซึ่งขนาดผง PNZT ที่เลือกใช้ในการทดลองนี้จะอยู่ในช่วง 300-600 ไมครอน



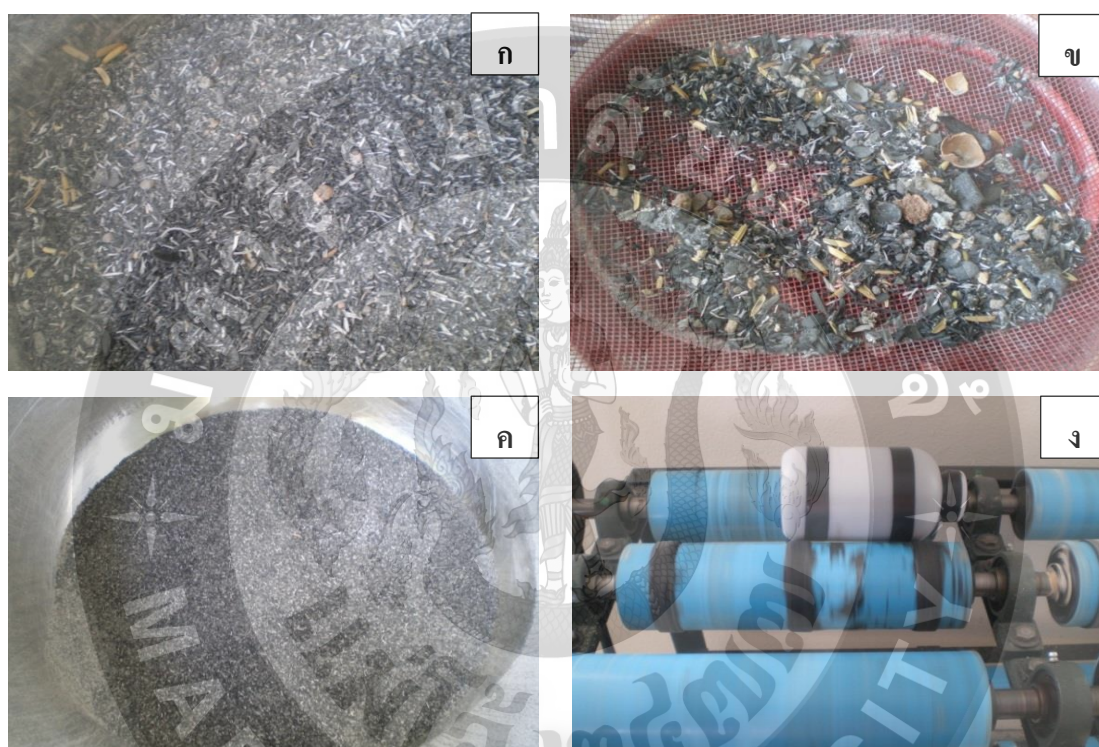
รูปที่ 3.6 ครกบดสแตนเลส (stanless motar)



รูปที่ 3.7 ตะแกรง (sieve) คัดขนาด

3.3 กระบวนการเตรียมขี้เถ้าแกลบ (Rice husk ash, RHA)

เนื่องจากขี้เถ้าแกลบที่ได้จากการเผาแกลบเป็นเชื้อเพลิงจากโรงงานขมจีน ยังคงมีขนาดใหญ่อยู่ และมีเศษดินที่ไม่ต้องการปนอยู่จึงต้องทำการแยกเศษดินและสิ่งแปลกปนอื่นๆที่ไม่ต้องการออก แล้วทำการบดเถ้าแกลบ โดยใช้การบดแบบ ball milling เป็นเวลา 180 นาที ก่อนนำมาผสมกับปูนซีเมนต์ กระบวนการเตรียมขี้เถ้าแกลบแสดงดังรูป 3.8 (ก-ค) จากนั้นนำไปอบเพื่อไล่ความชื้นที่อุณหภูมิ 100°C เป็นเวลา 1 วัน ในเตาอบสารอบดังรูป 3.9



รูปที่ 3.8 (ก-ง) แสดงกระบวนการเตรียมขี้เถ้าแกลบ



รูปที่ 3.9 แสดงเตาสำหรับอบสารไล่ความชื้น

3.4 การเตรียมวัสดุผสม PC-RHA-PNZT

วัสดุผสมที่เลือกใช้ในการทดลองนี้ คือ ปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์ที่ถูกทดแทนด้วยซีเถ้าแกลบบางส่วน (PC-RHA) โดยทำหน้าที่เป็นเมทริกซ์เฟสหรือเฟสหลัก และให้เซรามิกเลดไนโอเบตเซอร์โคเนตไทเทเนต (PNZT) ทำหน้าที่เป็นดิสเพิร์สเฟสหรือเฟสรอง กระบวนการเตรียมจะเริ่มจากการร่อนปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์ไม่ให้จับตัวกันเป็นก้อน จากนั้นจึงนำไปผสมกับเซรามิก PNZT ที่ผ่านการบดคัดขนาดในช่วง 300-600 ไมครอน โดยวิธีการผสมแบบธรรมดา (normal mixing) ด้วยอัตราส่วน 0, 30, 50 และ 70 ร้อยละโดยปริมาตรของ PNZT และใช้ซีเถ้าแกลบทดแทนปูนซีเมนต์ร้อยละ 20, 30 และ 40 โดยน้ำหนักของปูนซีเมนต์เฉพาะที่อัตราส่วนร้อยละ 50 โดยปริมาตรของ PNZT จากนั้นนำไปอัดขึ้นรูปด้วยเครื่องอัดไฮดรอลิกในแม่พิมพ์โลหะ ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 15 มิลลิเมตร จากนั้นนำชิ้นงานที่ผ่านการขึ้นรูปแล้วมา จัดเรียงในเครื่องควบคุมอุณหภูมิ (water bath chamber) ดังรูป 3.10 ที่สามารถควบคุมความชื้นได้ถึง 97 เปอร์เซ็นต์ที่อุณหภูมิ 60°C เป็นเวลา 3 วัน เพื่อให้ปูนซีเมนต์ซึ่งที่เป็นเมทริกซ์เฟส เกิดการเซตตัวเชื่อมประสานเซรามิก PNZTซึ่งเป็นดิสเพิร์สเฟส และเพื่อให้เกิดปฏิกิริยาไฮเดรชันที่สมบูรณ์ จากนั้นจึงนำไปตรวจสอบสมบัติต่างๆ

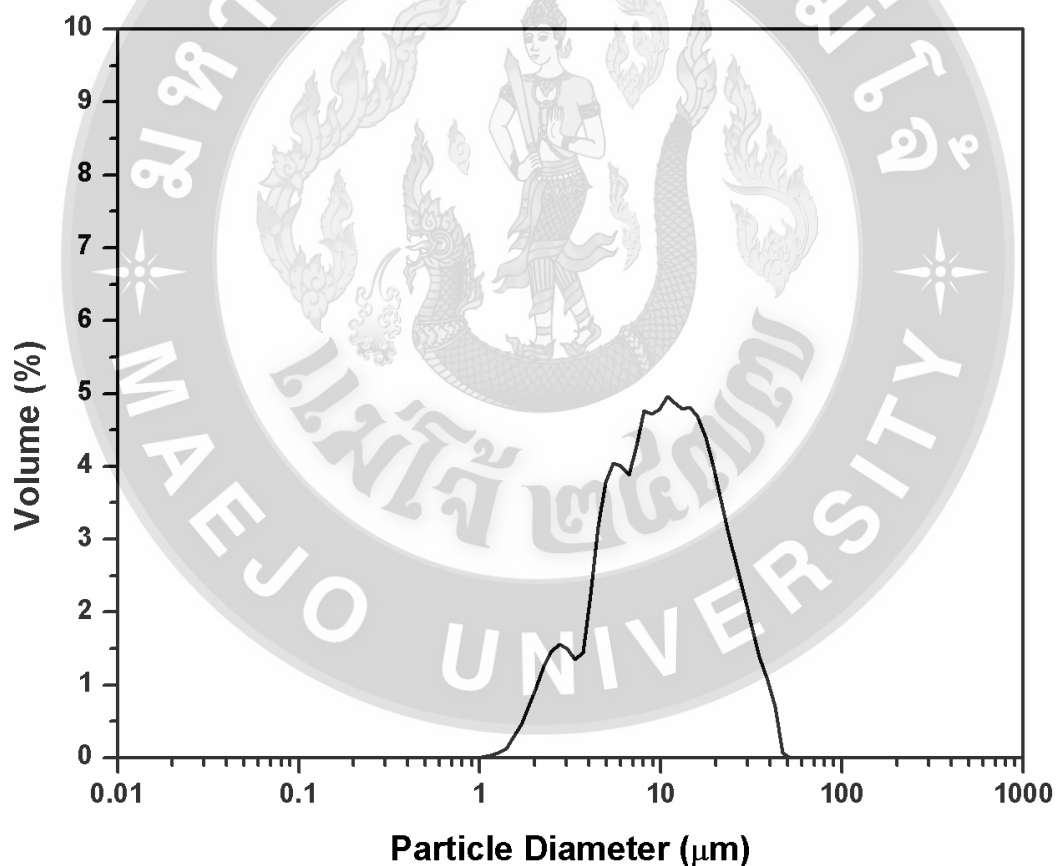


รูปที่ 3.10 แสดงเครื่องควบคุมอุณหภูมิและความชื้น (water bath chamber)

ผลการทดลองและวิเคราะห์ผล

4.1 การตรวจสอบการกระจายของขนาดอนุภาค

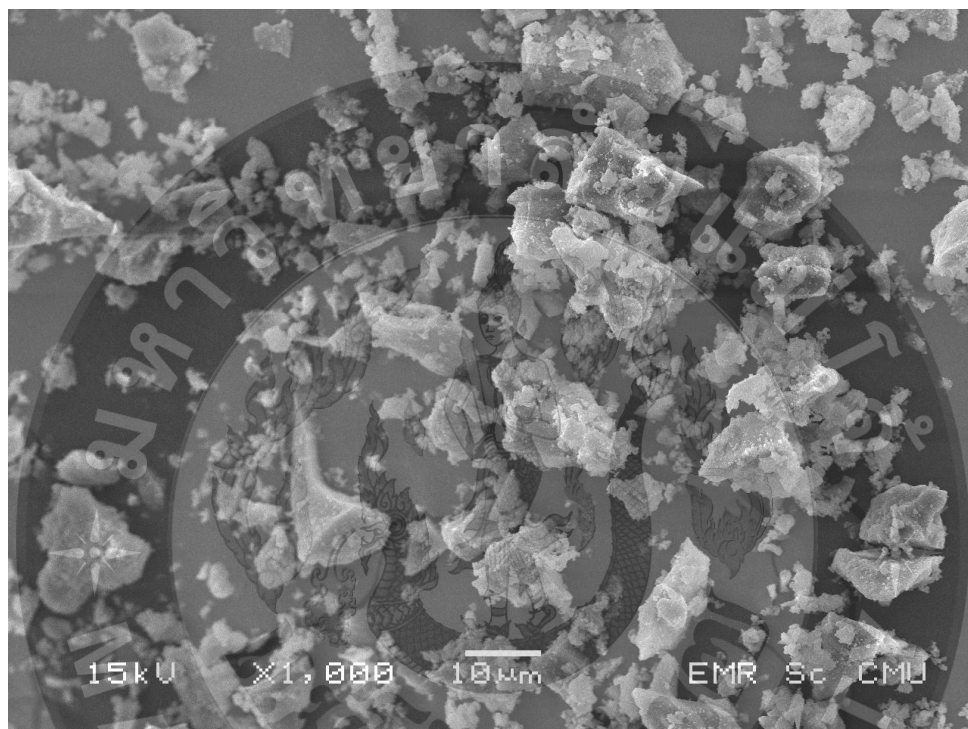
จากการทดสอบการกระจายขนาดของอนุภาคของจีเถ้าเคลือบด้วยเครื่องวัดการกระจายขนาดอนุภาค (particle size distribution) หลังผ่านการบดเป็นเวลา 180 นาที ผลการทดลองของบรรณิธร และ วัชรกร (2544)[8] พบว่าการบดจีเถ้าเคลือบ เป็นเวลา 180 นาที จะให้ขนาดที่ใกล้เคียงกับปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์มากที่สุดและจะให้ผลเชิงกลดีที่สุด ซึ่งก่อนทำการทดสอบได้มีการนำผงจีเถ้าเคลือบไปผ่านกระบวนการสั่นให้กระจายตัวในน้ำเป็นเวลา 2 นาที (ultrasonic) เพื่อป้องกันไม่ให้จีเถ้าเกาะตัวกันเป็นก้อนซึ่งอาจจะทำให้ไม่ได้ขนาดของผงจีเถ้าเคลือบที่ถูกต้อง ผลการทดสอบแสดงดังรูป 4.1



รูปที่ 4.1 แสดงการกระจายขนาดอนุภาคของจีเถ้าเคลือบด้วยเครื่อง particle size distribution

ผลการทดลองพบว่าจีเถ้าเคลือบมีขนาดอนุภาคส่วนใหญ่อยู่ในช่วง 1-50 ไมโครเมตรซึ่งสอดคล้องกับขนาดของจีเถ้าเคลือบที่ผ่านการตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์

อิเล็กทรอนิกส์แบบส่องกราดที่กำลังขยาย 1000 เท่า ซึ่งพบว่าซีเมนต์เม็ดมีขนาดโดยประมาณ 10 ไมโครเมตร มีขนาดอนุภาคแตกต่างกันและมีลักษณะค่อนข้างหยาบ มีผิวขรุขระรูปร่างเป็นเหลี่ยมมุม ซึ่งลักษณะอนุภาคเช่นนี้จะมีความต้องการน้ำมากกล่าวคือลักษณะผิวขรุขระเป็นโพรง มีความพรุนสูงและรูปร่างเป็นเหลี่ยมมุมจะทำให้โมเลกุลของน้ำสามารถมาเกาะบริเวณผิวได้มากขึ้น โครงสร้างจุลภาคของซีเมนต์เม็ดที่แสดงขนาดอนุภาคแสดงดังรูป 4.2

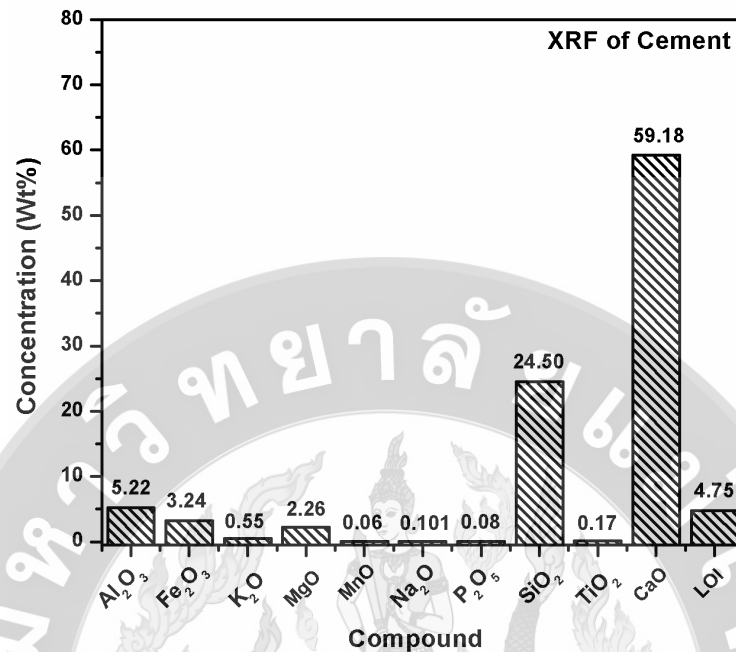


รูปที่ 4.2 แสดงโครงสร้างจุลภาคของผงซีเมนต์เม็ดที่ถ่ายด้วยกล้อง SEM

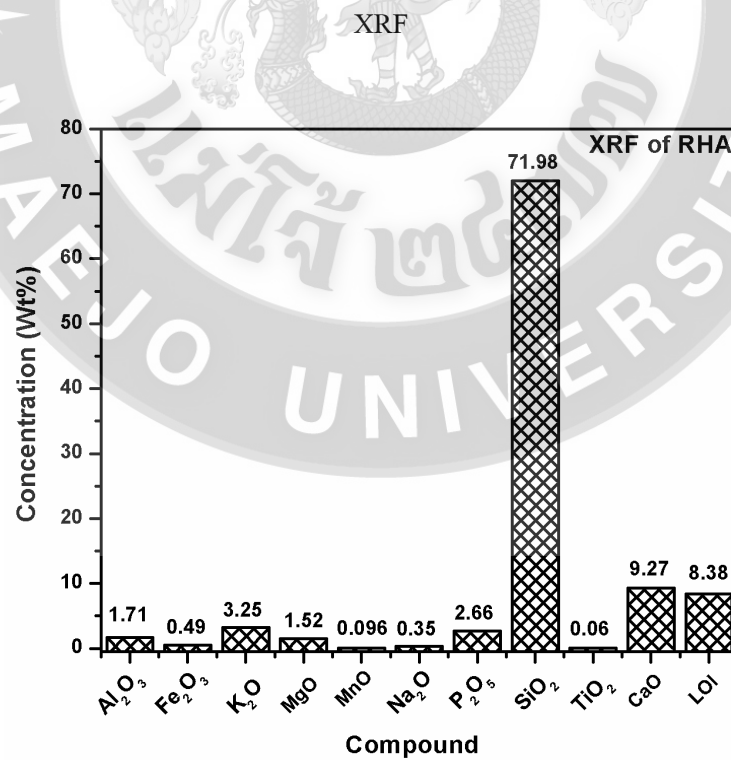
4.2 การตรวจสอบองค์ประกอบทางเคมี

ผลการทดสอบองค์ประกอบทางเคมีของปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์และซีเมนต์เม็ดด้วยเครื่องเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนส์สเปกโตรมิเตอร์ (X-ray fluorescence Spectrometer, XRF) แสดงดังรูป 4.3 และ 4.4 ตามลำดับผลการทดลองพบว่า ปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์ มี CaO เป็นองค์ประกอบหลักเท่ากับร้อยละ 59.18 มีปริมาณของ SiO_2 เท่ากับร้อยละ 24.50 ซีเมนต์เม็ดที่ 3 ชั่วโมงมีปริมาณของ SiO_2 เป็นองค์ประกอบหลักเท่ากับร้อยละ 71.98 เมื่อพิจารณาองค์ประกอบทางเคมีและสมบัติทางกายภาพของซีเมนต์เม็ดจัดเป็นวัสดุปอซโซลาน Class N ตามมาตรฐาน ASTM C 618 [18] ปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์ซึ่งมีแคลเซียมออกไซด์สูงเมื่อทำปฏิกิริยากับน้ำจะได้แคลเซียมไฮดรอกไซด์ Ca(OH)_2 และแคลเซียมซิลิเกตไฮเดรต (CSH) ซึ่งเรียกว่าปฏิกิริยาไฮเดรชัน จากนั้น Ca(OH)_2 จะ

สามารถทำปฏิกิริยาปอซโซลานิกกับซิลิคอนไดออกไซด์ SiO_2 จากเถ้าแกลบบดได้สารประกอบแคลเซียมซิลิเกตไฮเดรต (CSH) ที่เพิ่มขึ้น



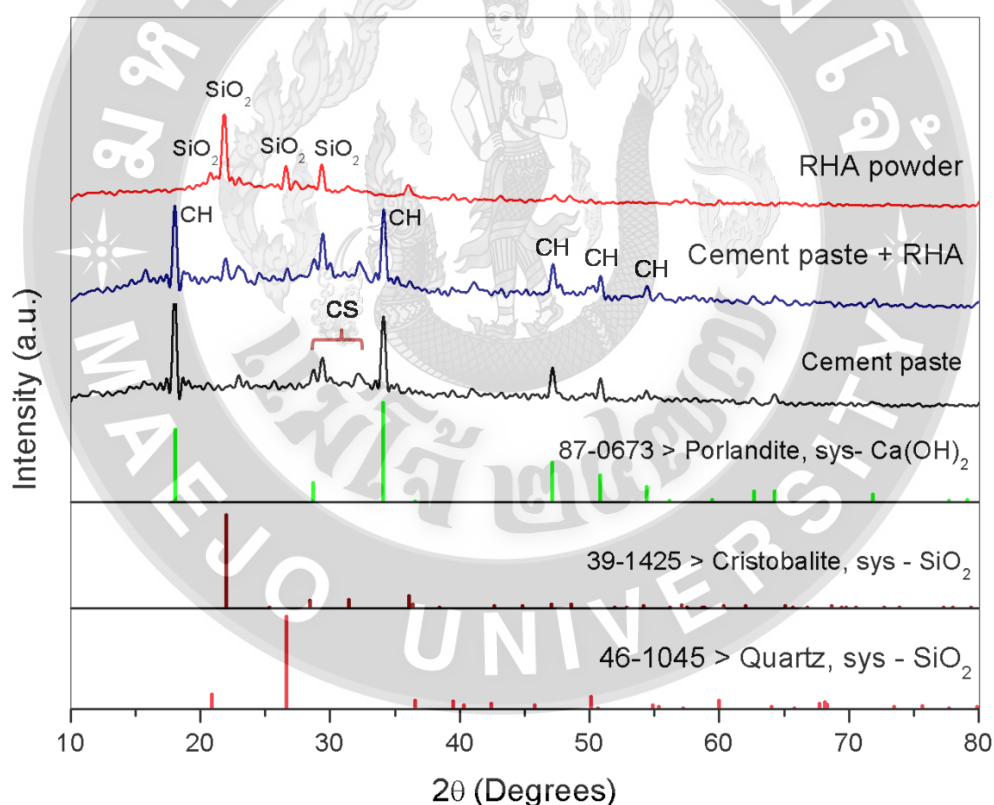
รูปที่ 4.3 แสดงองค์ประกอบทางเคมีของปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์ที่ผ่านการตรวจสอบด้วยเครื่อง



รูปที่ 4.4 แสดงองค์ประกอบทางเคมีของเถ้าแกลบที่ผ่านการตรวจสอบด้วยเครื่อง XRF

4.3 การตรวจสอบการเกิดเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD)

จากการวิเคราะห์รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของซีเมนต์เพสต์ และซีเมนต์เพสต์ผสมเถ้า-แกลบ ที่ผ่านการบ่มที่อุณหภูมิ 60°C ในความชื้นสัมพัทธ์ 97% เป็นเวลา 3 วัน และเถ้าแกลบที่บดเป็นเวลา 3 ชั่วโมง ผลการตรวจสอบแสดงดังรูปที่ 4.5 พบว่า ซีเมนต์เพสต์ และซีเมนต์เพสต์ผสมเถ้าแกลบ มีลักษณะการเกิดเฟสที่สอดคล้องกับค่ามาตรฐานจาก Joint Committee Powder Diffraction Standards (JCPDS) file หมายเลข 87-0673 ของแคลเซียมไฮดรอกไซด์ ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) ซึ่งมีลักษณะโครงสร้างผลึกแบบเฮกซะโกนอล สำหรับเถ้าแกลบที่บด 3 ชั่วโมง มีลักษณะการเกิดเฟสที่สอดคล้องกับ JCPDS หมายเลข 39-1425 และหมายเลข 46-1045 ของซิลิกอนไดออกไซด์ (SiO_2) ซึ่งมีลักษณะโครงสร้างผลึกแบบเตตระโกนอล และเฮกซะโกนอล และนอกจากนี้ยังพบ แคลเซียมซิลิเกต (C_2S , C_3S) ที่ตำแหน่ง $2\theta = 32.32^{\circ}$ ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Trezza [19]



รูปที่ 4.5 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ของซีเมนต์เพสต์ และซีเมนต์เพสต์ผสมเถ้าแกลบ บดเป็นเวลา 3 ชั่วโมง

4.4 การตรวจสอบความหนาแน่นของวัสดุผสม

โดยทดสอบตามหลักการของอาร์คิมิดีส โดยนำชิ้นงานที่ต้องการทดสอบไปแช่เตอบด้วยความร้อน 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง แล้วนำมาชั่งน้ำหนัก ซึ่งถือว่าเป็นน้ำหนักแห้ง จากนั้นนำชิ้นงานไปแช่ในน้ำ 24 ชั่วโมง เพื่อให้ชิ้นงานอิ่มตัวในน้ำ หลังจากนั้นก็นำชิ้นงานไปชั่งน้ำหนักในน้ำ โดยใช้ชุดทดสอบสำหรับชั่งน้ำหนักในน้ำ แล้วจะได้ค่าน้ำหนักในน้ำ จากนั้นนำมาคำนวณตามสมการ

$$\text{Apparent density} = \frac{W_d}{W_d - W_{ss}} \quad (4.1)$$

โดยที่	Apparent density	=	ความหนาแน่นปรากฏ (g/cm ³)
	W_d	=	น้ำหนักแห้ง (g)
	W_{ss}	=	น้ำหนักในน้ำ (g)

4.4.1 วัสดุผสม PC-PNZT

จากการผสมและขึ้นรูปวัสดุผสมปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์และเซรามิกเลดไนโอเบตเซอร์โคเนตไทเทเนต (PC-PNZT) โดยมีอัตราส่วนของเซรามิก PNZT ร้อยละ 30, 50 และ 70 โดยปริมาตร โดยใช้เซรามิก PNZT ที่มีขนาดอนุภาคโดยเฉลี่ยประมาณ 450 ไมโครเมตรผลการทดลองแสดงดังรูป 4.6 ผลการทดลองพบว่าค่าความหนาแน่นมีค่าเพิ่มขึ้นตามปริมาณเซรามิก PNZT ที่เพิ่มขึ้นซึ่งสามารถอธิบายความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นของวัสดุผสมกับอัตราส่วนโดยปริมาตรของเซรามิก PNZT และปูนซีเมนต์ได้จากกฎทรงมวลดังสมการ 4.2

$$M = M_{PNZT} + M_{PC} \quad (4.2)$$

โดยที่	M	คือ	มวลของวัสดุผสม
	M_{PNZT}	คือ	มวลของ PNZT ในวัสดุผสม
	M_{PC}	คือ	มวลของ PC ในวัสดุผสม

จากนิยามความหนาแน่น	$\rho = \frac{M}{V}$	(4.3)
---------------------	----------------------	-------

$$M = \rho V \quad (4.4)$$

แทนค่า 4.4 ใน 4.2 จะได้	$\rho V = \rho_{PNZT} V_{PNZT} + \rho_{PC} V_{PC}$	(4.5)
-------------------------	--	-------

โดยที่	V	คือ	ปริมาตรของวัสดุผสม
	V_{PNZT}	คือ	ปริมาตรของ PNZT ในวัสดุผสม
	V_{PC}	คือ	ปริมาตรของ PC ในวัสดุผสม
	ρ_{PNZT}	คือ	ความหนาแน่นของ PNZT ในวัสดุผสม
	ρ_{PC}	คือ	ความหนาแน่นของ PC ในวัสดุผสม

ซึ่งความหนาแน่นมีความสัมพันธ์เชิงเส้นดังนี้

$$V = V_{PNZT} + V_{PC} \quad (4.6)$$

แทน $V_{PNZT} = V - V_{PC}$ ลงในสมการ 4.6

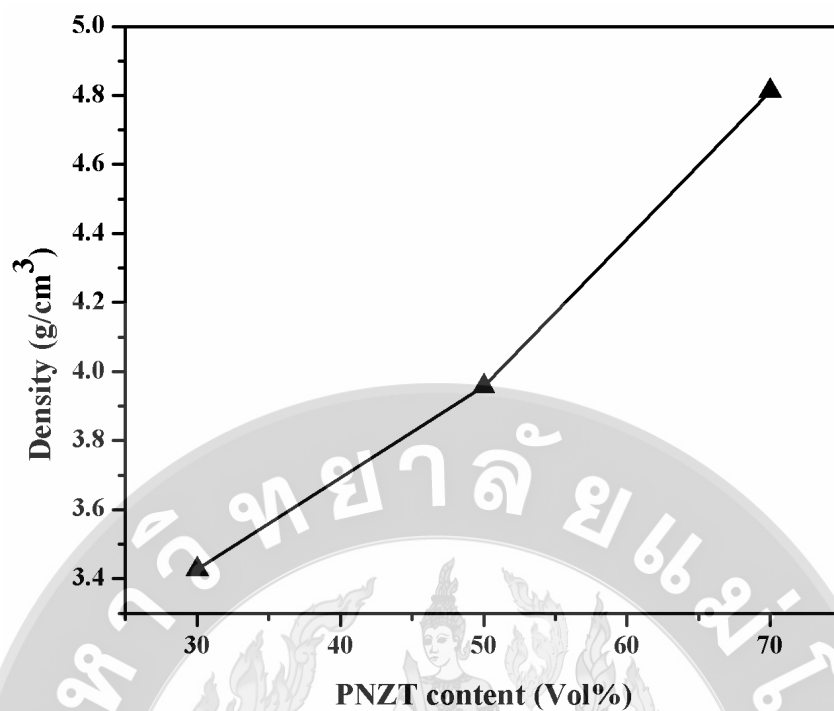
จะได้
$$\rho V = \rho_{PNZT} V_{PNZT} + \rho_{PC}(V - V_{PNZT}) \quad (4.7)$$

$$\rho = (\rho_{PNZT} - \rho_{PC}) + \rho_{PC} \quad (4.8)$$

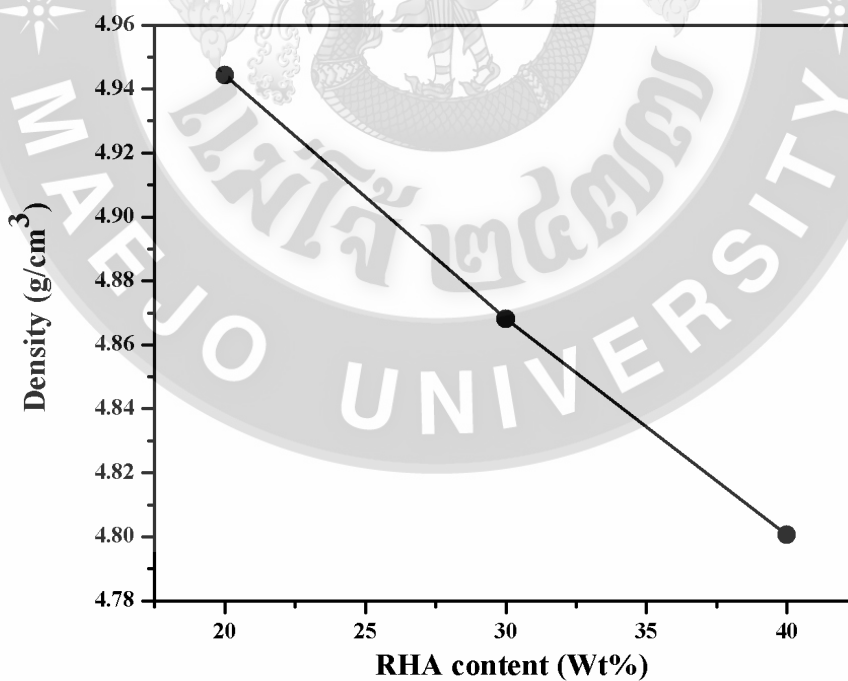
ดังนั้นจากสมการ 4.8 จะเห็นว่าความสัมพันธ์ระหว่างอัตราส่วนของผงเซรามิก PNZT กับ ปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์ PC กับความหนาแน่นของวัสดุผสมจะมีลักษณะเป็นเส้นตรงมีความชันเท่ากับ $(\rho_{PNZT} - \rho_{PC})$

4.4.2 วัสดุผสม PC-RHA-50PNZT

จากการผสมและขึ้นรูปวัสดุผสมปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์ (PC) ซีเมนต์แกลบ (RHA) และเซรามิกเลดไนโอเบตเซอร์โคเนตไทเทเนต (PNZT) โดยมีอัตราส่วนของเซรามิก PNZT ร้อยละ 50 โดยปริมาตรและแทนที่ปูนซีเมนต์ด้วยซีเมนต์แกลบร้อยละ 20, 30 และ 40 โดยน้ำหนักผลการทดลองแสดงดังรูป 4.7 ผลการทดลองพบว่าค่าความหนาแน่นมีค่าลดลงตามปริมาณ RHA ที่เพิ่มขึ้น การทดแทนปูนซีเมนต์ด้วยซีเมนต์แกลบในอัตราส่วนที่เหมาะสมจะทำให้ได้สมบัติที่ดีขึ้นเนื่องจากปฏิกิริยาปอซโซลานิกของซีเมนต์แกลบและจะทำให้การเข้มน้ำของซีเมนต์ลดลง เนื่องจากซีเมนต์มีพื้นที่ผิวสูง แต่ถ้าปริมาณซีเมนต์แกลบที่ใส่ทดแทนมากเกินไปจะทำให้เกิดปฏิกิริยาไฮเดรชันไม่สมบูรณ์เนื่องจากน้ำในการทำปฏิกิริยาไม่เพียงพอส่งผลทำให้เกิดรูพรุนจำนวนมากในโครงสร้างและจะส่งผลทำให้ความหนาแน่นลดลงด้วย



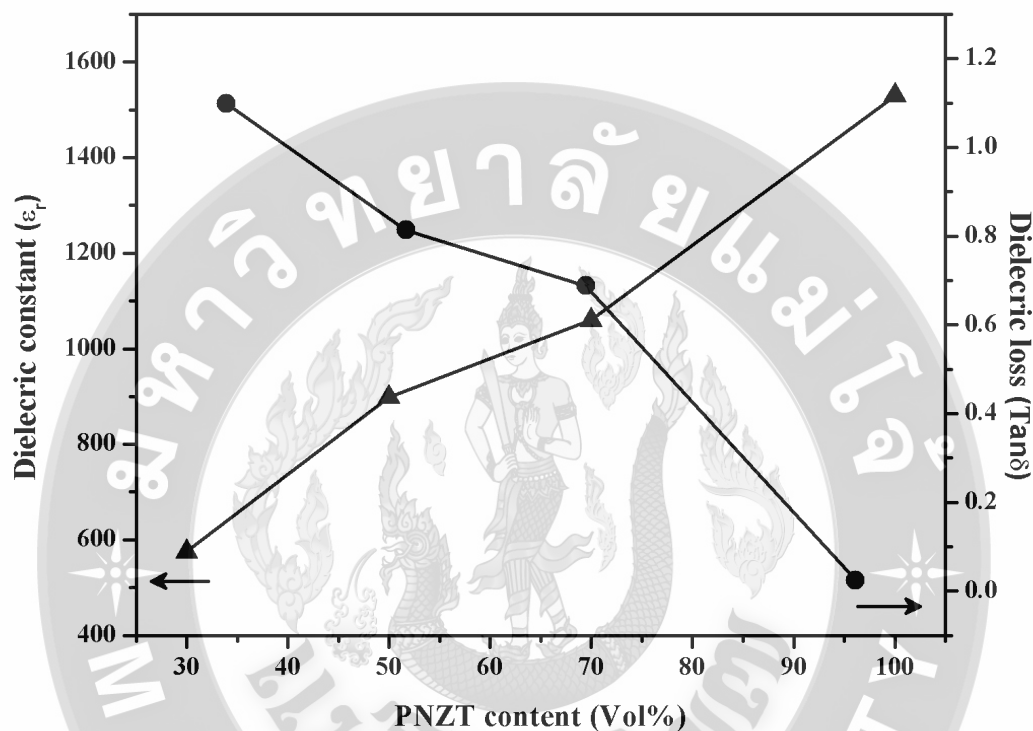
รูปที่ 4.6 แสดงผลการตรวจสอบความหนาแน่นของวัสดุผสม PC-PNZT ที่สัดส่วนของ PNZT เป็นร้อยละ 30, 50 และ 70 โดยปริมาตร



รูปที่ 4.7 แสดงผลการตรวจสอบความหนาแน่นของวัสดุผสม PC-RHA-50PNZT ที่สัดส่วนการแทนที่ PC ด้วย RHA เป็นร้อยละ 20, 30 และ 40 โดยน้ำหนัก

4.5 การตรวจสอบสมบัติไดอิเล็กทริก ของวัสดุผสม PC-RHA-PNZT ด้วย LCZ meter

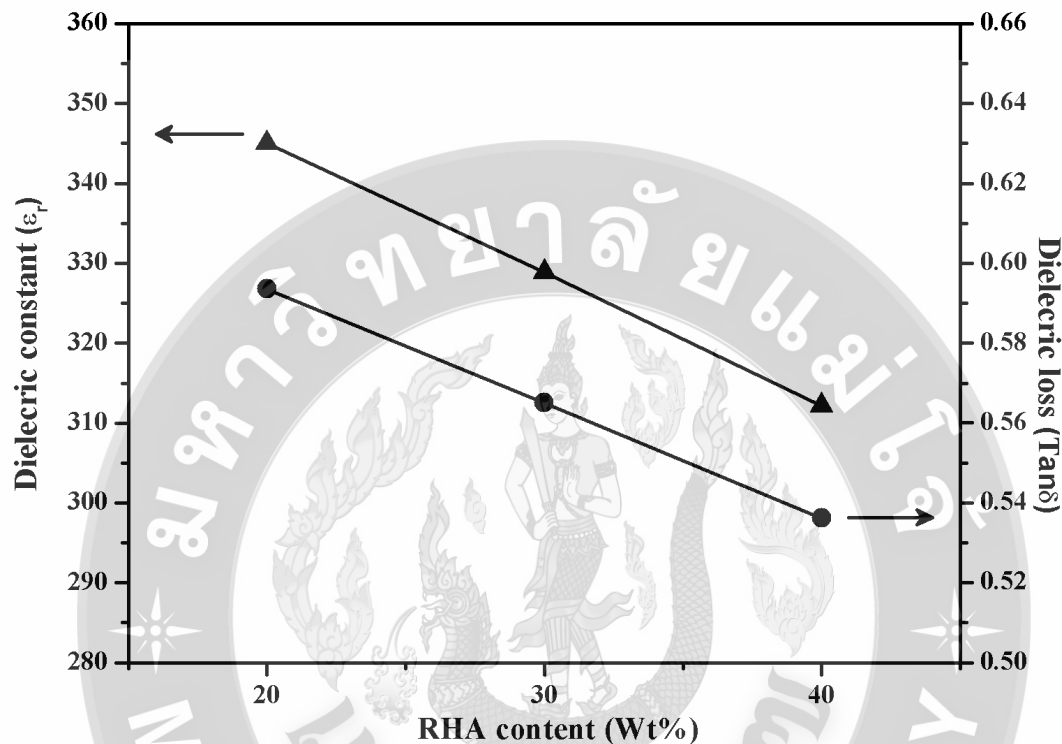
จากการตรวจสอบค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิห้องและความถี่ 1 กิโลเฮิร์ตซ์ของวัสดุผสมแบบ ในระบบ PC-PNZT ที่ร้อยละโดยปริมาตรของ PNZT เป็น 30, 50 และ 70 แสดงผลดังรูป 4.8



รูปที่ 4.8 แสดงผลการตรวจสอบสมบัติไดอิเล็กทริกของวัสดุผสม PC-PNZT ที่สัดส่วนของ PNZT เป็นร้อยละ 30, 50 และ 70 โดยปริมาตร

จากการวิเคราะห์สมบัติไดอิเล็กทริกของวัสดุผสม PC-PNZT ที่อุณหภูมิห้องและความถี่ 1 กิโลเฮิร์ตซ์ พบว่ามีค่าสูงขึ้นเมื่อมีปริมาณเซรามิก PNZT ในระบบเพิ่มขึ้น[7,13] แต่จะมีค่าอยู่ระหว่างค่าไดอิเล็กทริกของเซรามิก PNZT ซึ่งมีค่าประมาณ 1500 และปูน PC จะมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกประมาณ 98 ซึ่งค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของวัสดุผสม จะเป็นผลรวมของค่าไดอิเล็กทริกในแต่ละเฟสรวมกันเรียกว่า “sum property” [20] ซึ่ง Newnham (1986) พบว่า การรวมกันของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกจะมีทั้งแบบอนุกรม (series) และแบบขนาน (parallel) และกฎการรวมกัน (mixing rules) จะเกี่ยวข้องกับ ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก และ สัดส่วนโดยปริมาตร(volume fraction) เท่านั้น

ผลการตรวจสอบสมบัติไดอิเล็กทริกของวัสดุผสมปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์ (PC) จี๊เจ้าเกลบ (RHA) และเซรามิกเลดไนโอเบตเซอร์โคเนตไทเทเนต (PNZT) โดยมีอัตราส่วนของเซรามิก PNZT ร้อยละ 50 โดยปริมาตรและแทนที่ปูนซีเมนต์ด้วยจี๊เจ้าเกลบร้อยละ 20, 30 และ 40 โดยน้ำหนัก แสดงดังรูป 4.9

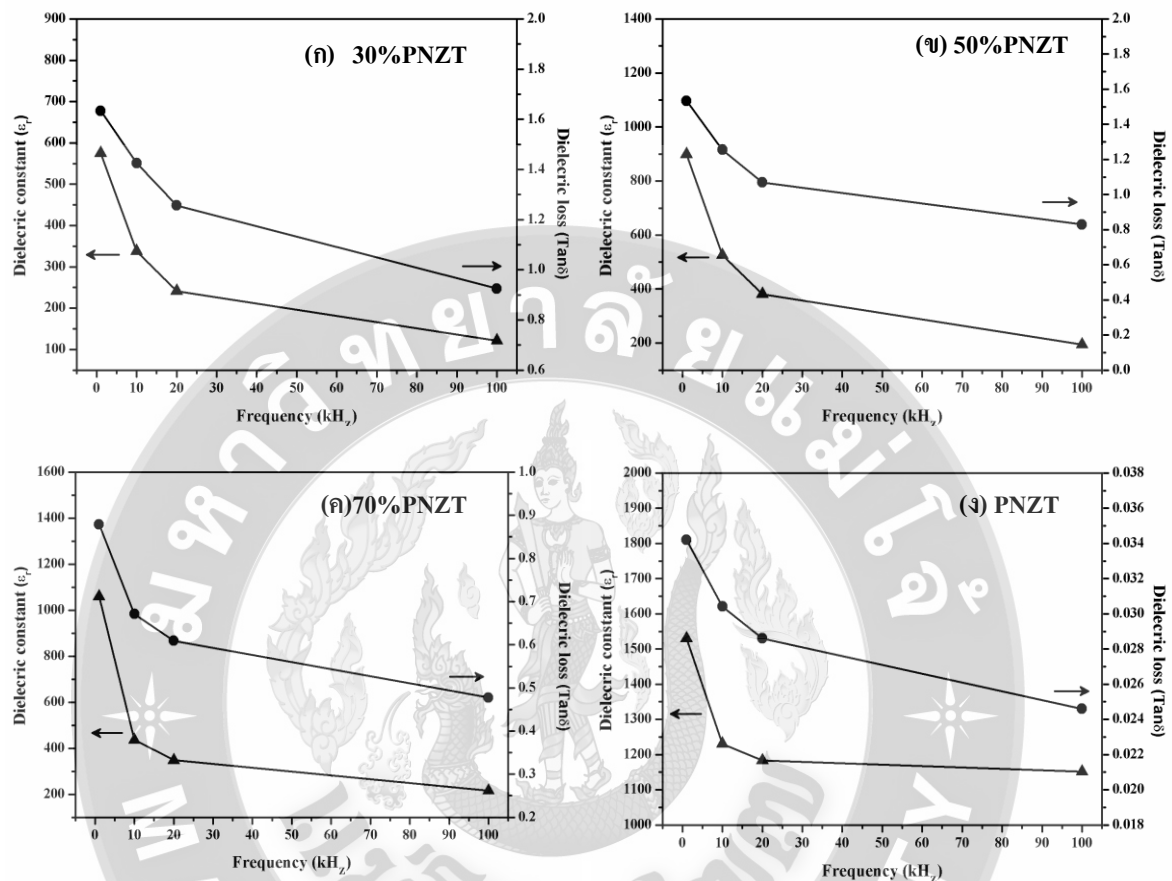


รูปที่ 4.9 แสดงผลการตรวจสอบสมบัติไดอิเล็กทริกของวัสดุผสม PC-RHA-50PNZT ที่สัดส่วนการแทนที่ PC ด้วย RHA เป็นร้อยละ 20, 30 และ 40 โดยน้ำหนัก

จากการวิเคราะห์ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของวัสดุผสม ที่อุณหภูมิห้องและความถี่ 1 กิโลเฮิร์ตซ์ พบว่ามีค่าลดลงเมื่อมีปริมาณ RHA เพิ่มขึ้น เนื่องจาก RHA มีสมบัติเป็นฉนวนไฟฟ้าและมีความพรุนสูงเมื่อนำมาผสมในระบบวัสดุผสมจึงส่งผลทำให้สมบัติไดอิเล็กทริกของระบบมีค่าลดลง ซึ่งอัตราส่วนผสมของจี๊เจ้าเกลบที่ใช้แทนที่ปูนซีเมนต์ในงานวิจัยนี้ที่เหมาะสมที่สุดคือ ร้อยละ 20 โดยน้ำหนักของปูนซีเมนต์

นอกจากนี้ยังได้ทำการตรวจสอบสมบัติไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิห้องและที่ความถี่เท่ากับ 1, 10, 20 และ 100 กิโลเฮิร์ตซ์ ของวัสดุผสมระบบ PC-PNZT ที่สัดส่วนของ PNZT เป็นร้อยละ 30, 50 และ 70 โดยปริมาตร ผลการทดลองพบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมีค่าลดลงเมื่อความถี่เพิ่มขึ้นในทุก

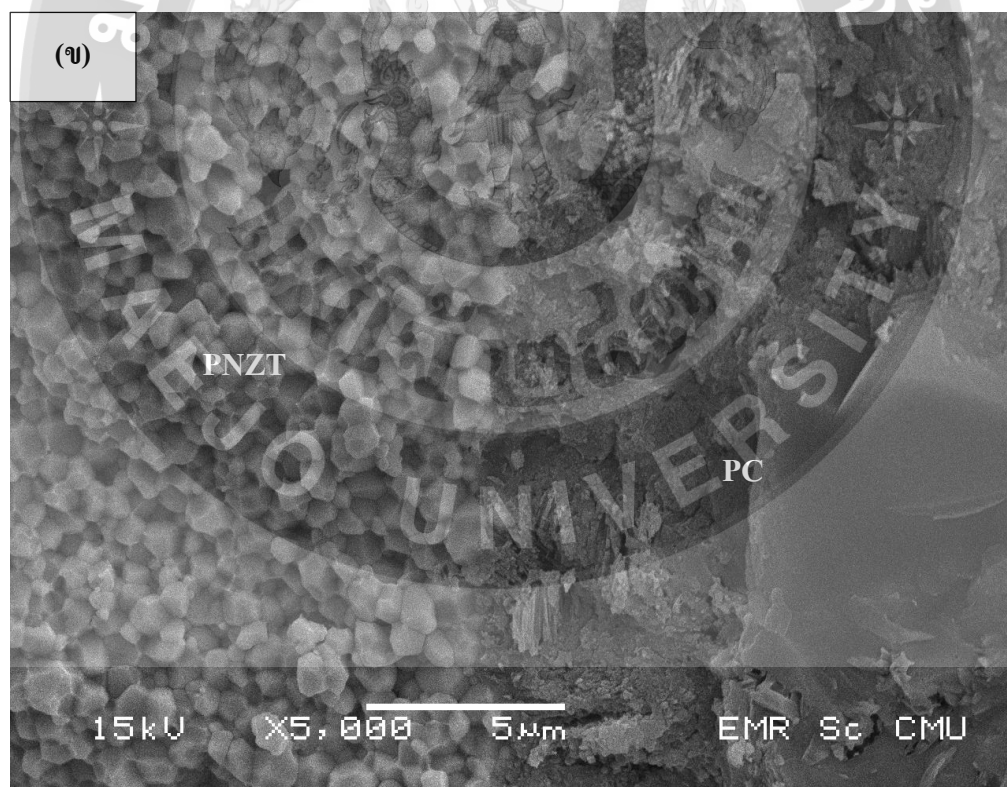
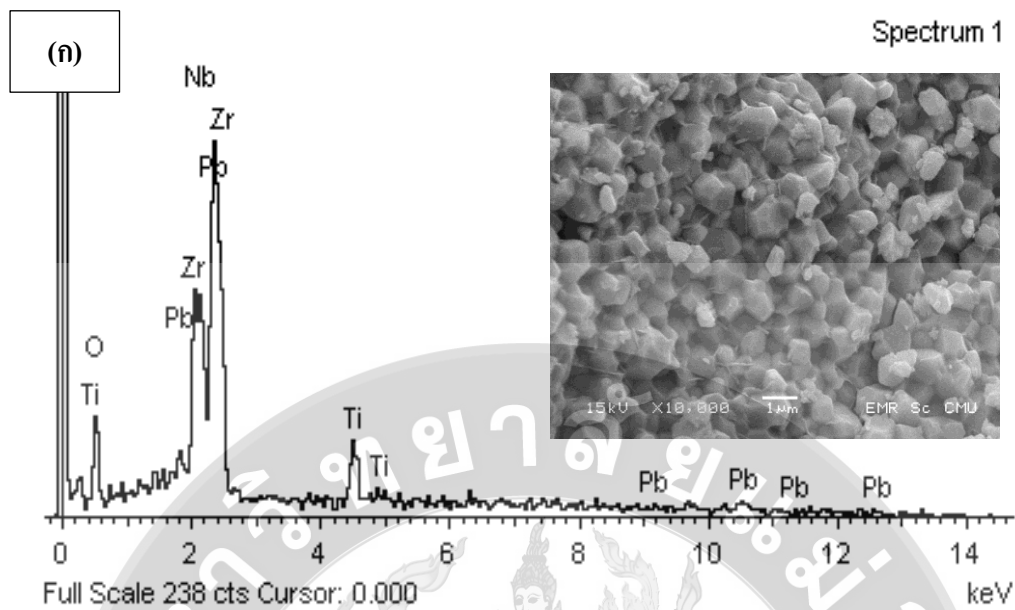
สัดส่วนผสม อาจจะเนื่องมาจากการปรับตัวของไดโพลในเซรามิก PNZT ปรับตัวไม่ทันตามความถี่ที่เพิ่มขึ้นซึ่งเป็นธรรมชาติของเซรามิกกลุ่ม normal ferroelectric ผลการทดลองแสดงดังรูป 4.10

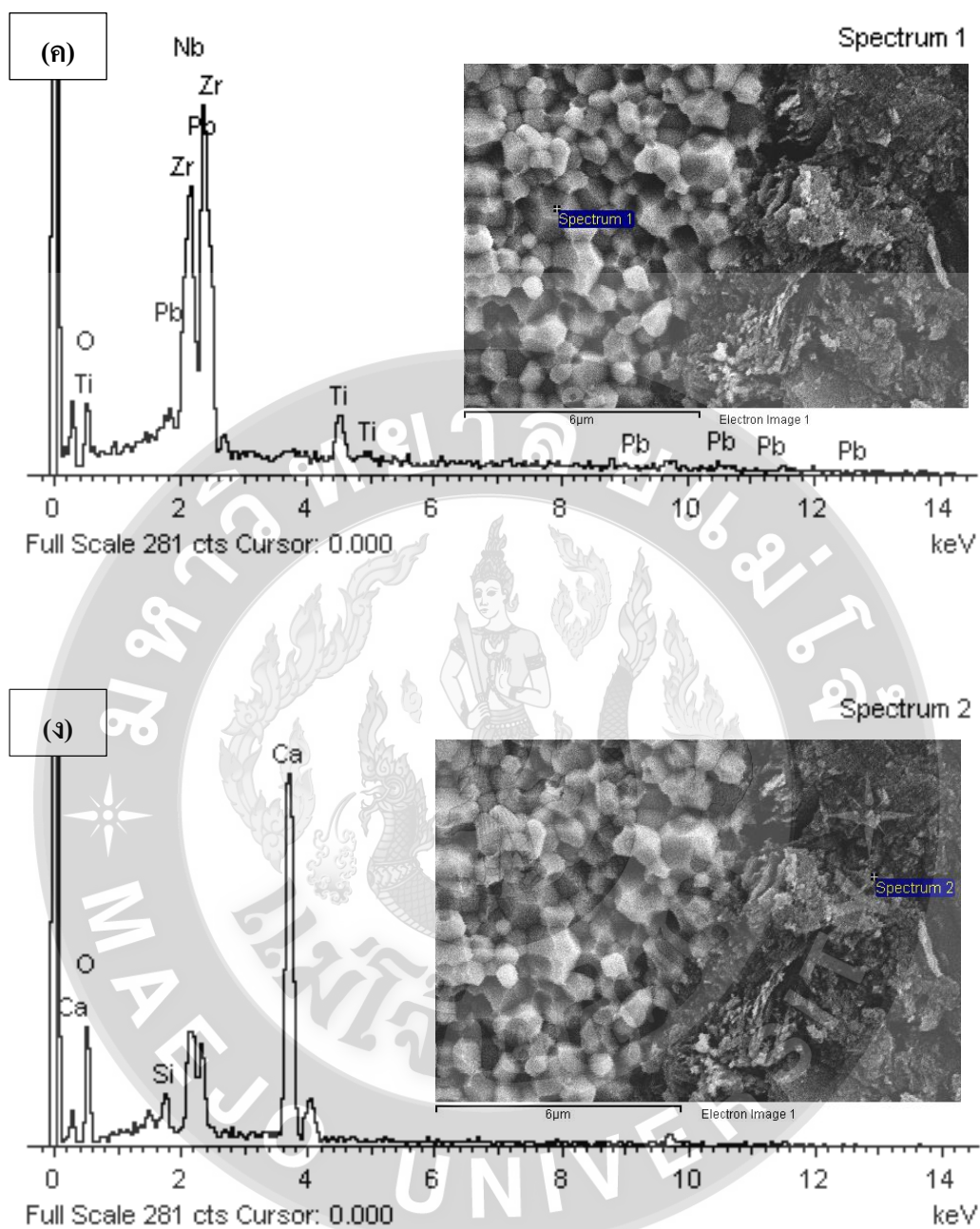


รูปที่ 4.10 แสดงผลการตรวจสอบสมบัติไดอิเล็กทริกต่อความถี่ที่เพิ่มขึ้นของวัสดุผสม PC-PNZT ที่สัดส่วนของ PNZT เป็นร้อยละ 30, 50 และ 70 โดยปริมาตร

4.6 การตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคและองค์ประกอบเคมีของวัสดุผสม PC-RHA-PNZT ด้วยกล้อง SEM และเทคนิค EDS

ในส่วนของการศึกษาโครงสร้างจุลภาคและองค์ประกอบเคมีของวัสดุผสม PC-RHA-PNZT แสดงดังรูป 4.11 จากรูป 4.11 (ก) เป็นโครงสร้างทางจุลภาคของ PNZT ที่มีลักษณะของเกรนเป็นเหลี่ยมมุม รูป 4.11 (ข) เป็นโครงสร้างทางจุลภาคบริเวณรอยต่อระหว่างเฟสของวัสดุผสม PC-RHA-PNZT ซึ่งจะเห็นการแยกเฟส PC และ PNZT ออกจากกันอย่างชัดเจนโดยใน รูป 4.11 (ค) และ (ง) จะเป็นการวิเคราะห์องค์ประกอบเคมีเพื่อยืนยัน ธาตุองค์ประกอบของเฟส PC และ PNZT ด้วยสเปกตรัม 1 และ 2 ด้วยเทคนิค EDS ตามลำดับ





รูปที่ 4.11 โครงสร้างทางจุลภาคและการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของวัสดุผสม

(ก) SEM และ EDS ของ PNZT (ข) SEM ของ PC-RHA-PNZT

(ค), (ง) SEM และ EDS ของ PC-RHA-PNZT

สรุปผลทดลองและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลทดลอง

5.1.1 สามารถเตรียมเซรามิก PNZT ที่มีรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่สอดคล้องกับข้อมูลของสาร PZT ในแฟ้มข้อมูล JCPDS หมายเลข 33-0784 ซึ่งมีโครงสร้างผลึกเป็นเตตระโกนอล (tetragonal) และทำการเผาซินเตอร์ด้วยอุณหภูมิ 1250⁰ซ เป็นเวลา 2 ชั่วโมงโดยใช้อัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิเท่ากับ 5⁰ซ ต่อนาที

5.1.2 การบดขี้เถ้าเคลบเวลา 180 นาที ให้ขนาดที่ใกล้เคียงกับปูนซีเมนต์มากที่สุดและการแทนที่ขี้เถ้าเคลบในปูนซีเมนต์ที่ร้อยละ 20 โดยน้ำหนักของปูนซีเมนต์ให้ผลการทดลองทั้งความหนาแน่น และสมบัติไดอิเล็กทริกดีที่สุด เนื่องจากรถทำปฏิกิริยาปอซโซลานิกได้อย่างเหมาะสม

5.1.3 เฟสของเซรามิก PNZT กับ เฟสของ ปูน PC ไม่เกิดปฏิกิริยาซึ่งกันและกันและแยกออกจากกันอย่างชัดเจน มีการเกิดปฏิกิริยาไฮเดรชันของปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์ขึ้นและยังสังเกตพบความไม่สม่ำเสมอของโครงสร้างและรูพรุน

5.1.4 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริก ที่อุณหภูมิห้องและความถี่ 1 กิโลเฮิร์ตซ์พบว่ามีค่าสูงขึ้นเมื่อมีปริมาณ PNZT ในระบบเพิ่มขึ้น แต่จะมีค่าลดลงเมื่อปริมาณขี้เถ้าเคลบในระบบเพิ่มมากขึ้น

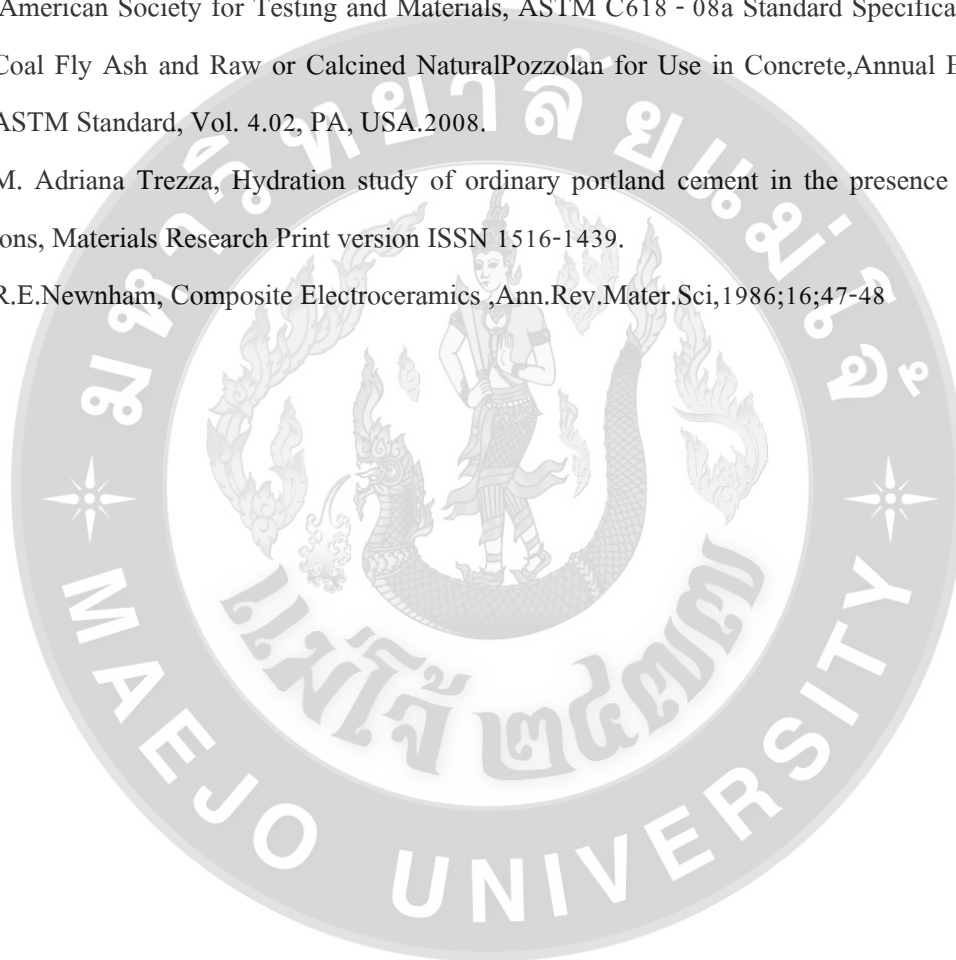
5.2 ข้อเสนอแนะ

จากผลการวิจัยที่ได้พบว่ายังมีประเด็นปัญหาและข้อสงสัยที่น่าสนใจอีกมากมายที่ต้องการการศึกษาเพิ่มเติมอย่างละเอียด โดยเฉพาะความสัมพันธ์ของปัจจัยต่างๆที่เป็นแนวทางในการนำไปสู่การพัฒนาวัสดุผสมพีโซอิเล็กทริกให้มีประสิทธิภาพดียิ่งขึ้น

เอกสารอ้างอิง

1. ชัชวาลย์ เศรษฐบุตร, คอนกรีต เทคโนโลยี, บริษัทผลิตภัณฑ์และวัสดุก่อสร้าง จำกัด CPAC กรุงเทพมหานคร, 2543
2. ปริญญา จินดาประเสริฐ และ ชัย จาตุรพิทักษ์กุล, ปูนซีเมนต์ ปอชโซลาน และคอนกรีต, กรุงเทพฯ: สมาคมคอนกรีตแห่งประเทศไทย, 2553
3. H. Haertling, Ferroelectric Ceramics:History and Technology, J.Am.Ceram.Soc, 1999;82:p797-818.
4. Y. Xu, Ferroelectric Material and Their Applications, University of California Los Angeles,CA,USA,1991
5. ผศ.ดร.อุบลลักษณ์ รัตนศักดิ์ และ ศ.ดร.ปริญญา จินดาประเสริฐ, ถิ่นเกลบในงานคอนกรีต สำนักพิมพ์ไชนส์แอนด์เอ็นจิเนียริง, อุบลราชธานี, 2552
6. Z. Li, D. Zhang and K.Wu, Cement-Based 0-3 piezoelectric composites, J. Amer. Ceram. Soc, 2002; 85: p305-313.
7. S.Huang, J.Chang, R. Xu, F. Liu, L. Lu, Z. Ye and X.Cheng, Piezoelectric properties of 0-3 PZT/sulfoaluminate cement composites, Smart. Mat. Struct, 2004; 13:p 270-274.
8. บุรณัฏฐ นัฏวีระ, วัชรกร วงศ์คำจันทร์, พฤติกรรมทางกลของคอนกรีตผสมถ่านเกลบละเอียด, วารสารวิจัยและพัฒนา มจร., 3, 2544.
9. บุรณัฏฐ นัฏวีระ, ทวีสินห์ คงทรัพย์, ความทนทานของคอนกรีตผสมถ่านเกลบดำจากโรงสีข้าว, วารสารวิจัยและพัฒนา มจร., 4, 2545
10. F. Rendell, I. Khalil Cisse, R. Janberthie, S. Tamba, Properties of cement-rice husk mixture, Construction and Building Materials, 2003;17:p 239-243.
11. A.B. We, Production of RHA and Its Applications in Mortar and Concrete, Master's Thesis No. ST-81-20, School of Civil Engineering, Asian Institute of Technology, 1981.
12. M. Zhang and V.M. Malhotra, High-Performance Concrete Incorporating Rice Husk Ash as a Supplementary Cementing Material. ACI Material Journal, 1996; 93:p 629-636.
13. Z. Li, B. Dong, D. Zhang, Influence of polarization on properties of 0-3 cement-based PZT composites, Cement. Con. Compo, 2005;25:p 27-32.
14. B. Dong, Z. Li, Cement-based piezoelectric ceramic smart composites, Compo. Sci.Tech, 2005; 65:p1363-1371.

15. S.Huang, J.Chang, L. Lu, F. Liu, Z. Ye and X. Cheng, Preparation and polarization of 0-3 cement based Piezoelectric composites, *Mat. Res. Bull.*, 2006; 41:p 291-297.
16. N.V. Tuan, G. Ye, K. V. Breugel, O.Copuroglu, Hydration and microstructure of ultra-high performance concrete incorporating ricehusk ash, *Cement. Con. Res.*, 2011;41:p1104–1111.
17. H. C. Lung, B. Le A. Tuan, C. C.Tsun, Effect of rice husk ash on the strength and durability characteristics of concrete, *Con. Buil. Mats*, 2011;25:p 3768–3772.
18. American Society for Testing and Materials, ASTM C618 - 08a Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined NaturalPozzolan for Use in Concrete,Annual Book of ASTM Standard, Vol. 4.02, PA, USA.2008.
19. M. Adriana Trezza, Hydration study of ordinary portland cement in the presence of zinc ions, *Materials Research Print* version ISSN 1516-1439.
20. R.E.Newnham, Composite Electroceramics ,*Ann.Rev.Mater.Sci*,1986;16;47-48



ภาคผนวก

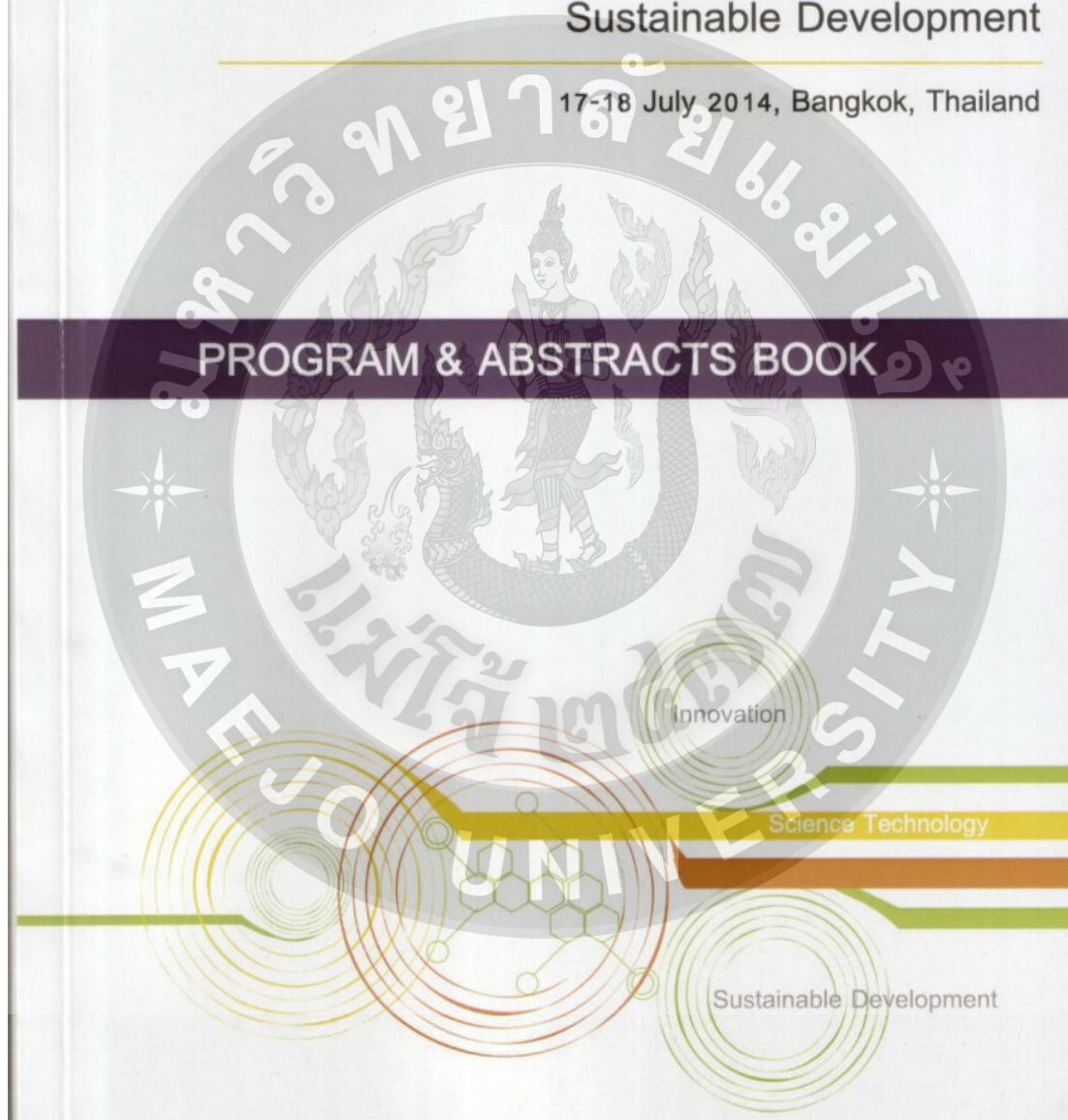




The 5th RMUTP International Conference on
Science Technology and Innovation for
Sustainable Development

17-18 July 2014, Bangkok, Thailand

PROGRAM & ABSTRACTS BOOK





MICROSTRUCTURE AND DIELECTRIC PROPERTIES OF CEMENT/RHA/PNZT CERAMIC COMPOSITE

Nittaya Jaitanong*

*Program in Materials Science, Faculty of Science, Maejo University,
Chiang Mai, 50290, Thailand*

* Corresponding author: njaitanong@gmail.com

Abstract

The microstructure and dielectric properties of lead niobate zirconate titanate (PNZT), rice husk ash (RHA) and Ordinary Portland cement (OPC) composites were investigated. Ordinary Portland cement was partially replaced with rice husk ash at 20% by weight of binder. The rice husk ash was ground for 180 minutes before using. PNZT of mid particle sizes (450 μ m) were used at 30%, 50% and 70% by volume to produce the composites. The composites were mixed and pressed together and cured with 97%RH in chamber water bath for 3 days before measurements. The dielectric properties were measured under room temperature at different frequency. The results indicate that the dielectric constant of the PC-RHA-PNZT composites increased with increasing PNZT content.

Keywords: Cement, RHA, PNZT, composites

Microstructure and Dielectric Properties of Cement/RHA-PNZT Ceramic Composites

N.Jaitanong^{1, a} and A.Chaipanich

¹ Program in Materials Science, Faculty of Science, Maejo University, Chiang Mai, 50290, Thailand

² Department of Physics and Materials Science, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand

^anjaitanong@gmail.com

Keywords: Cement, RHA, PNZT, composites

Abstract. The microstructure and dielectric properties of lead niobate zirconate titanate (PNZT), rice husk ash (RHA) and Ordinary Portland cement (OPC) composites were investigated. Ordinary Portland cement was partially replaced with rice husk ash at 20% by weight of binder. The rice husk ash was ground for 180 minutes before using. PNZT of mid particle sizes ($450\mu\text{m}$) were used at 30%, 50% and 70% by volume to produce the composites. The composites were mixed and pressed together and cured with 97%RH in chamber water bath for 3 days before measurements. The dielectric properties were measured under room temperature at different frequency. The results indicate that the dielectric constant of the PC/RHA-PNZT composites increased with increasing PNZT content

Introduction

Cement, such as Portland cement, has long been used as structural materials. Cement-based piezoelectric composite has good compatibility with civil engineering's main structural material-concrete. Therefore, research and development of the cement based piezoelectric composite play an extremely important role in advancing all kinds of civil engineering structure to be intelligent [1]. In addition, the benefit from the use of such piezoelectric-cement based composites is that these composites possessed better matching to the host structure than the normal piezoelectric ceramic or other

types of piezoelectric composites. One of the mostly used piezoelectric ceramic materials is lead zirconate titanate (PZT) as it has very high piezoelectric coefficient (d_{33}) and dielectric constant (ϵ_r) [2-3] and most of the piezoelectric-cement based composites were produced using PZT as the piezoelectric ceramic in the composite [4-6]. Moreover, it is well known that PZT ceramics could be modified with different additives to make them more attractive for specific applications [7–8]. Niobium (Nb) is one of the most used additives to evaluate the dielectric and piezoelectric properties of PZT [9–11]. Also furthermore, it is well known that rice husk ash (RHA), an agricultural waste material, can be a highly reactive pozzolanic material produced by controlled burning of rice husk and providing several advantages, such as improved strength and durability properties, reduced materials cost due to cement savings and environmental benefits [12]. Reactivity of RHA is attributed to its high content of non-crystalline silica, and to its very large surface area governed by the cellular structure of the particles [13-14]. Thus, it is interesting to study the fabrication process and properties of Cement/RHA-PNZT ceramic composites where the rice husk ash in 20% replacements of Portland cement by mass in cement, without optimization of the ash by controlled burning. In this work, composites consist of Portland cement (PC) together with rice husk ash (RHA) matrix and lead niobate zirconate titanate (PNZT) ceramics were prepared and investigated.

Experimental Procedure

The following materials were used in this work: Ordinary Portland cement (OPC), Type I, rice husk ash (RHA) and lead niobate zirconate titanate (PNZT) ceramics. Ordinary Portland cement was partially replaced with rice husk ash at 20% by weight of cement (the rice husk ash was ground for 180 minutes before using). Lead niobate zirconate titanate (PNZT) ceramic particles of composition $\text{Pb}_{(1-x),\text{Nb}_x}(\text{Zr}_{0.53},\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$ where $x=0.04$ were produced using PNZT powder sintered at 1250°C for 2 hours. The variations of PNZT ceramic of mid particle sizes (450 μm) were used at 30%, 50% and 70% by volume. Then, PC, RHA and PNZT ceramic were mixed together and

axially pressed into disks of 15 mm in diameter and about 1.75 mm in thickness to form PC-RHA-PNZT composite. Thereafter, the composites were placed for curing at 60°C and 98% relative humidity for 3 days before measurement. Dielectric properties such as dielectric constant (ϵ_r) and dielectric loss ($\tan\delta$) were investigated at room temperature after the pellet composite were coated with high purity silver paint. Scanning Electron Microscope was used to study the microstructure of the composites

Results and Discussion

Fig. 1 showed the dielectric properties of PC-RHA-PNZT composites were investigated. The dielectric properties of the both composites are measured as a function of content of PNZT ceramic has been studied at frequency for 1 kHz at room temperatures. It can be seen that there is a roughly nonlinear increase of the dielectric constant values of the composites as a function of the PNZT content. It can also be explained that with increasing the PNZT volume fraction, the dielectric value of the composite increased gradually.

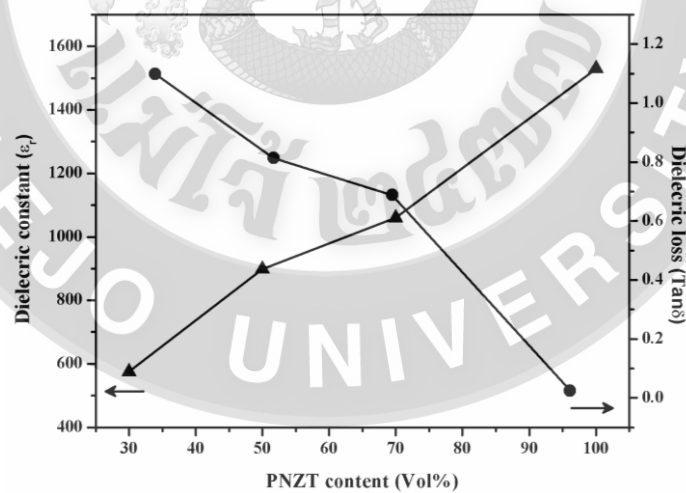


Fig. 1 Effect of PNZT content on dielectric constant and dielectric loss of PC/RHA-PNZT composites.

The reason is probably that the larger the volume fraction of PNZT ceramic, the larger the contribution of the interface polarization on the total polarization of the composite, which leads to an increase of the dielectric

value of the composite. This means that the change of the dielectric constants of the composites is mainly caused by interface polarization of the composites and various polarization of the cement/RHA matrix. Moreover, the enhancement in ϵ_r value can be attributed to the introducing of PNZT content which with high dielectric constant of cement/RHA-based composite. PNZT ceramic exists in the composites as tiny grains, just as introduces a lot of tiny capacitors. The more PNZT content, the more tiny capacitors introduced. Therefore, the higher dielectric constant appears in the composites with higher content of the PNZT ceramic [15]. On the other hand, the dielectric loss results were found to decrease with increasing PNZT ceramic content due to loss cement/RHA being used. Conduction ion in the cement/RHA matrix would contribute to the loss in the dielectric. A reasonably low $\tan \delta$ value was obtained for composite with high ceramic disperse phase content [4, 6].

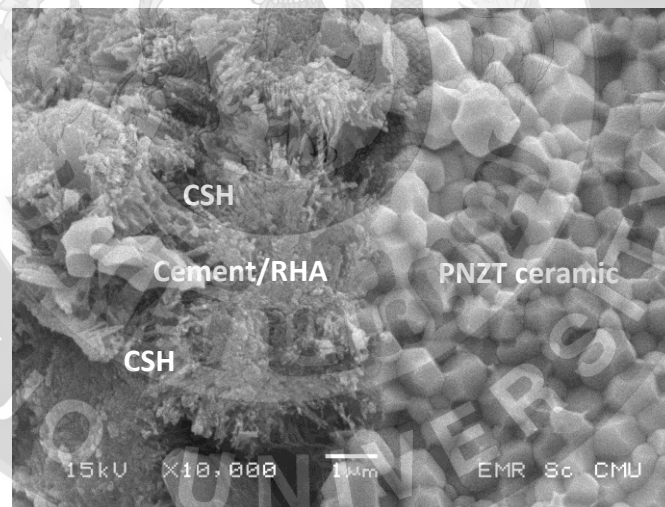


Fig. 2 SEM micrographs at interfacial zone of PC/RHA-PNZT composites

The SEM images of the PC/RHA-PNZT composites are shown in Fig. 2. The SEM micrograph reveal that a typical microstructure of the composites at the interfacial zone between the PNZT ceramic particle and the cement/RHA matrix where PNZT ceramic grains can be seen next to cement hydration products such as calcium silicate hydrates (CSH), Calcium hydroxide $\text{Ca}(\text{OH})_2$

and ettringite (the SEM micrographs of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and ettringite do not show any specific crystalline form). Moreover, the angular shape PNZT particle is believed to contribute to better mechanical interlocking with the cement/RHA phase due to the angular aggregate having rough surface appearing to provide better mechanical interlocking with the cement/RHA phase [16].

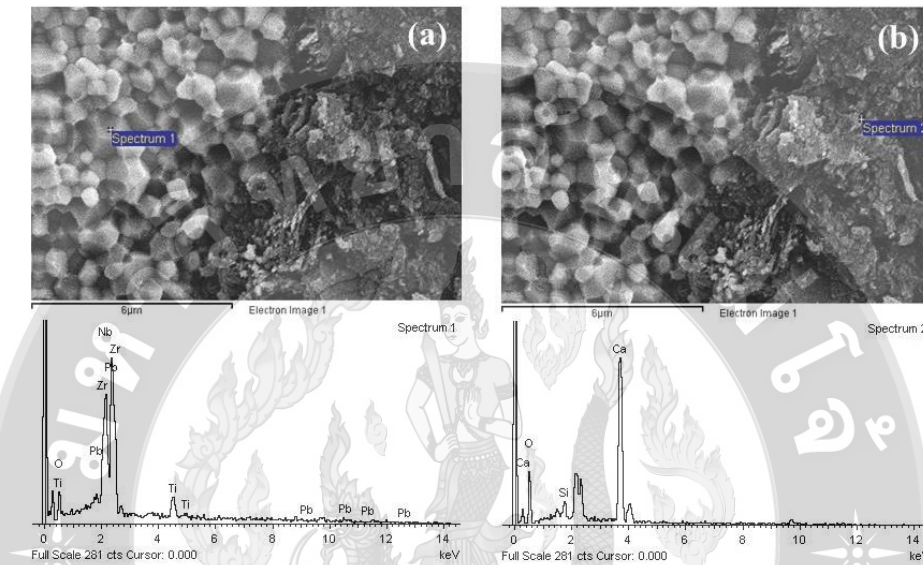


Fig. 3 EDS spectrum of PC/RHA-PNZT composites at interfacial zone : (a) spectrum of PNZT ceramic phase, (b) spectrum of Cement/RHA phase.

However, the properties of cement based products are largely dictated by CSH. Hydrated phases, mostly CSH, form slowly and the material consolidates as space is filled with CSH and crystals of Calcium hydroxide and Ettringite phase. Furthermore, RHA which contains high amount of silica, as in cement, is important as a minor cement substitute. When water is added to cement, the hydration starts topically and showed product of cement hydration which were calcium silicates hydrate, CSH and calcium hydroxide, $\text{Ca}(\text{OH})_2$. The SiO_2 will combine with the released $\text{Ca}(\text{OH})_2$ which contains more CSH [17]. The energy dispersive x-ray diffraction of PC/RHA-PNZT composites can be seen in fig. 3. The elements of PNZT ceramic (fig. 3(a)) such as Pb, Nb, Zr, Ti and O were detected for confirmation also the elements of cement hydrates (fig. 3 (b)).

Conclusions

The composites consist of Portland cement (PC) together with rice husk ash (RHA) matrix and lead niobate zirconate titanate (PNZT) ceramics were prepared. The results found that the dielectric constant of PC/RHA-PNZT composite increased when volume percentage of PNZT was increased while the dielectric loss result was found to decrease with increasing PNZT content. Moreover, SEM micrographs show angular PNZT ceramic particle bond well with the cement/RHA matrix with the percentages of cement replaced by 20% RHA.

Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge The Thailand Research Fund (TRF), Faculty of Science, Maejo University and the Official Agricultural Research and Extension, Maejo University, Thailand.

References

- [1] D. D. L.Chung : J Electroceram. Vol. 6 (2001), p75.
- [2] S.Schwarzer. A. Roosen: J. Eur. Ceram. Soc. Vol. 19 (1999), p.1007.
- [3] S. T. Lau, K.W. Kwok, H.L.W. Chan. C.L. Choy: Sens. Actuators A. Vol.96 (2000), p14.
- [4] Z. Li, D. Zhang, K. Wu: J. Am. Ceram. Soc. Vol. 85 (2002), p305.
- [5] B. Dong, Z. Li: Compos. Sci. Technol. Vol. 65 (2005), p1363.
- [6] A. Chaipanich : Curr App Phys.Vol. 7 (2007), p 537.
- [7] V.Singh , H.H. Kumar, D.K. Kharat , S. Hait, M.P. Kulkarni :Mater. Lett.Vol. 60 (2006),p2964.
- [8] D.W.Wang, D.Q.Zhang, J.Yuan , Q.L. Zhao, H.M.Liu , Z.Y.Wang, M.S.Cao: Chin. Phys. B.Vol. 18(2009),p2596.
- [9] N.Duan, N. Cereceda, B.Noheda, J.A.Gonzalo: J. Appl. Phys.Vol.82(1996),p779.
- [10] Z.Ujma, J. Handerek , G.E.Kugel: Ferroelectrics.Vol. 198(1997),p77.
- [11] D.W.Wang, M.S.Cao, J.Yuan, Q.L.Zhao, H.B.Li, D.Q. Zhang, S.Agathopoulos : J Am Ceram Soc.Vol. 94(2011),p647.

- [12] E.M.R. Fairbairn: J. Environ. Manage.Vol. 91(2010),p1864.
- [13] M.Safiuddin, J. West, K. Soudki: Con. Buil. Mats. Vol. 30 (2012),p463.
- [14] M.F.M. Zain: Con. Buil. Mats.Vol. 25(2011),p 2.
- [15] N. Jaitanong, R. Rianyoi, R. Potong, R. Yimnirun,and A. Chaipanich:
Int.Ferro.Vol. 107(2009),p43.
- [16]]N. Jaitanong, H.R. Zeng, G.R. Li, Q.R. Yin, W.C. Vittayakorn , R.
Yimnirun , A. Chaipanich: Appl. Sur. Sci.Vol. 256 (2010), p 3245.
- [17] U. Dabai, C. Muhammad, B.U. Bagudo and A. Musa: J. Basic. Appl
Sci.Vol. 17 (2009),p252.

