



## 2.1 อะลูมินา

สารตั้งต้น ที่ใช้ในการผลิต ผลิตภัณฑ์ อะลูมินาเซรามิกทั่วไป คือ ผงอะลูมินา มีสูตรทางเคมี คือ  $Al_2O_3$  น้ำหนักโมเลกุล 101.94 ความถ่วงจำเพาะ 3.4-4.0 มีโครงสร้างหลายรูปแบบ อัลฟา-อะลูมินา เป็นรูปแบบที่หนาแน่นที่สุด ไม่ละลายน้ำ ทนทานต่อสารเคมีเกือบทุกชนิด อัลฟา-อะลูมินา หลอมเหลวที่ 2040-2050 องศาเซลเซียส (Swanson อ้างถึงใน Dorre และ Hubner, 1984) ตามธรรมชาติ พบในรูปของแร่คอรัันดัม (Corundum) ใช้เป็นวัสดุขัดถู และ พากอิฐมณี เช่น ทัปทิม พลอย แต่พบในปริมาณน้อย

โครงสร้างของอัลฟา-อะลูมินา อยู่ในรูป เฮกซะโกนอล หน่วยเซลล์โครงสร้าง (Crystallographic unit cell) ประกอบด้วยชั้นของไอออน 6 ชั้นขนานกัน แต่ละชั้นประกอบด้วยอะลูมิเนียมไอออน และ ออกซิเจนไอออน ในระนาบของออกซิเจนไอออน ทุกตำแหน่งมีออกซิเจนไอออนบรรจุอยู่ ในระนาบของอะลูมิเนียมไอออน มีอะลูมิเนียมไอออนบรรจุอยู่เพียง 2 ใน 3 ของตำแหน่งทั้งหมด (di-octahedron) เพื่อให้ประจุสมดุลระนาบของอะลูมิเนียมไอออน มีการจัดเรียงตัว 3 รูปแบบ ตามตำแหน่งของช่องว่างจากโครงสร้าง ทำให้เลขโคออดิเนตของไอออนบวก เท่ากับ 6 และของไอออนลบเท่ากับ 4 รัศมีไอออนของอะลูมิเนียมไอออน เท่ากับ 0.053 นาโนเมตร และ รัศมีไอออนของออกซิเจนไอออน เท่ากับ 0.138 นาโนเมตร (Kronberg อ้างถึงใน Dorre และ Hubner, 1984) การจัดเรียงตัวของอะตอมในระนาบผลึกของอะลูมินา แสดงในรูปที่ 2.1 ค่าความหนาแน่นทางทฤษฎีที่คำนวณจากขนาดโครงสร้างผลึก จากการศึกษาของ Swanson ใน ปีค.ศ. 1960, Jan ในปี ค.ศ. 1960 และ Rossi และ Lawrence ในปี ค.ศ. 1970 แสดง

ในตารางที่ 2.1 (อ้างใน Dorre และ Hubner, 1984) ในงานวิจัยนี้ เลือกใช้ค่าความหนาแน่นทางทฤษฎี เท่ากับ 3.987 กรัมต่อตารางเซนติเมตร

ตารางที่ 2.1 แสดงค่าความหนาแน่นทางทฤษฎีที่อุณหภูมิห้องของอัลฟาอะลูมินา

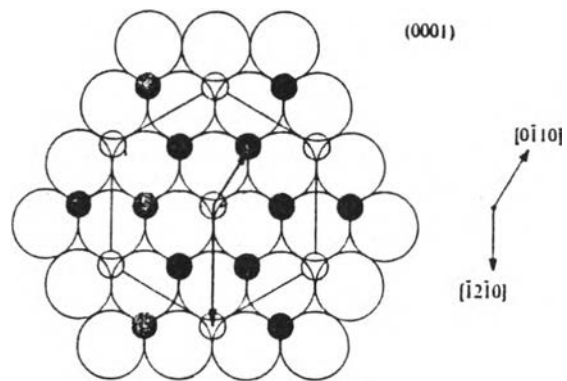
ผู้วิจัย	$a_0$ (นาโนเมตร)	$c_0$ (นาโนเมตร)	ความหนาแน่นทางทฤษฎี (กรัม/ลูกบาศก์เซนติเมตร)
Swanson (1960)	0.4758	1.2991	3.987
Jan (1960)	0.47591	1.29894	3.9862
Rossi และ Lawrence (1970)	0.4758	1.2990	3.987

แหล่งวัตถุดิบหลักของอะลูมินา ได้แก่ แร่บอกไซต์ เป็นแร่ที่ประกอบไปด้วยสารประกอบอะลูมินาเป็นส่วนใหญ่ มีอะลูมินาอยู่ในช่วงร้อยละ 60 ถึงมากกว่าร้อยละ 80 ขึ้นกับแหล่งแร่ ซึ่งมีอยู่จำนวนมาก ตามส่วนต่าง ๆ ทั่วโลก สารประกอบอะลูมินาที่อยู่ในแร่บอกไซต์อยู่ในรูปของ ฮิปไซท์ ( $Al(OH)_3$ ) โบไมท์ ( $AlOOH$ ) และ ไดอะสเปอร์ ( $AlOOH$ ) เฟสใดเฟสหนึ่ง หรือหลายเฟสประกอบกัน

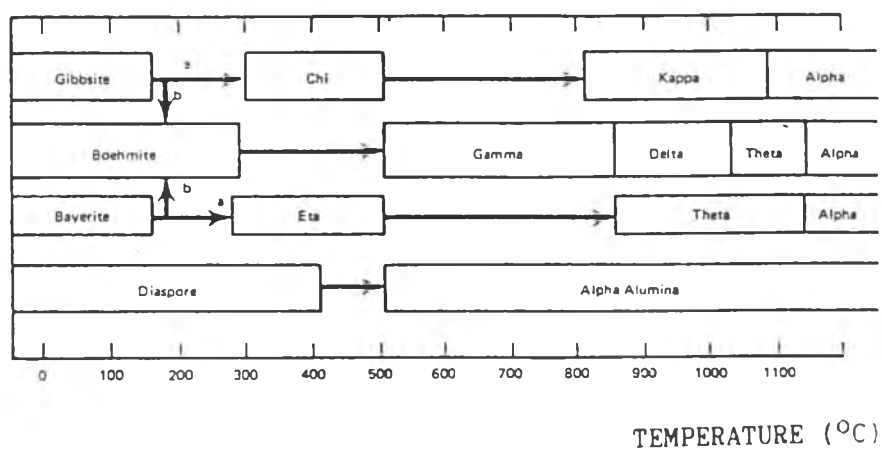
สิ่งเจือปนหลัก ที่มักพบในแร่บอกไซต์ คือ ซิลิกา เหล็กออกไซด์ และไททาเนียมออกไซด์ การสกัดแร่บอกไซต์ โดยทั่วไปทำโดยใช้กระบวนการแบบเปียกที่ใช้แอลคาไลน์ รู้จักกันในชื่อขบวนการเบเยอร์ (Bayer Process) ซึ่งเป็นวิธีแยกบอกไซต์ ที่ประหยัดที่สุดในปัจจุบัน แผนภาพของกระบวนการเบเยอร์ แสดงในรูป 2.2 ขั้นตอนของกระบวนการนี้ คือ นำแร่บอกไซต์ มาทำให้สลายตัวโดยใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ภายใต้ความดัน และอุณหภูมิสูงประมาณ 300 องศาเซลเซียส จากนั้นจึงทำการแยกสิ่งเจือปนที่ไม่ต้องการออก จากขบวนการจะได้อะลูมินาไฮเดรต ที่มีปริมาณน้ำในโครงสร้างผลึกปริมาณต่าง ๆ กัน เมื่อให้ความร้อนกับอะลูมินาไฮเดรต จะเกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้าง คือ สูญเสียน้ำในผลึกไป ในที่สุดจะได้อัลฟาอะลูมินา ซึ่งเป็นเฟส ที่ต้องการในผลิตภัณฑ์อะลูมินาเซรามิก รูปที่ 2.3 แสดงลำดับการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึก เนื่องจากการสูญเสียน้ำในช่วงอุณหภูมิต่าง ๆ ได้มีการใช้กระบวนการเบเยอร์มาแล้วกว่า 100 ปีแล้ว และยังเป็นวิธีที่ใช้อยู่ในปัจจุบัน

สารอะลูมินา จากกระบวนการเบเยอร์ ที่นำมาใช้ประโยชน์ด้านต่าง ๆ ในอุตสาหกรรม แบ่งได้อย่างกว้าง ๆ เป็น 4 ประเภท คือ

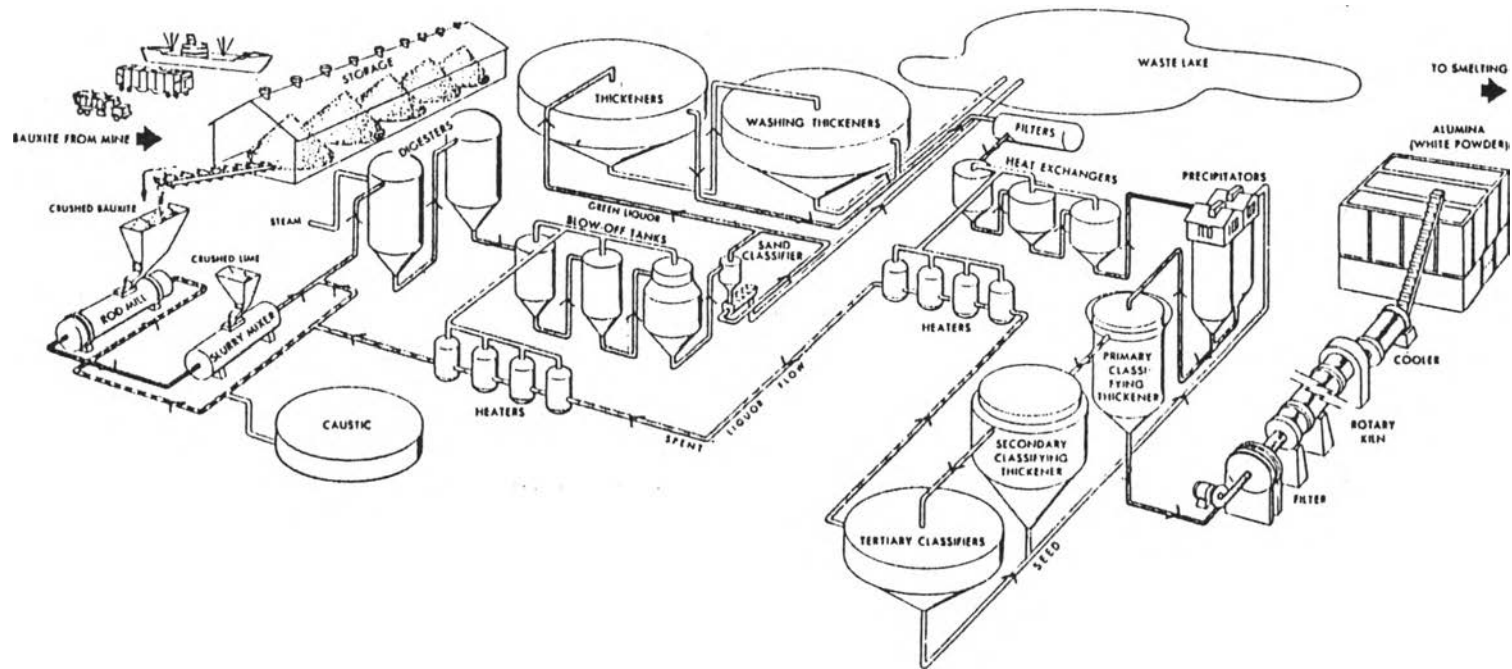
1. อะลูมินาไฮเดรต (hydrated alumina) เป็นสารอะลูมินาไตรไฮเดรต มีน้ำในผลึก 3 โมเลกุล หรือประมาณร้อยละ 35 โดยน้ำหนัก โครงสร้างอยู่ในรูปฮิปไซท์ ความแข็ง สเกลมอร์ 2.4-3.0 ค่าความล่องจำเพาะ 2.4 กรัม/ลูกบาศก์เซนติเมตร ใช้มากในอุตสาหกรรมเคมี อุตสาหกรรมเซรามิก เป็นสารตัวเติมช่วยป้องกันไฟ และควัน ในสารประเภทพลาสติก ยาง และเซลล์โวลต์ เป็นผงขัด และทำความสะอาดแม่แบบ เป็นวัตถุดิบในการผลิตแก้ว เคลือบ



รูปที่ 2.1 แสดงการจัดเรียงตัวของอะตอมในระนาบผลึกของอลูมินา  
(Kronberg อ้างถึงใน Dorre และ Hubner, 1984)



รูปที่ 2.3 แสดงลำดับการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกของอลูมินา  
ที่ช่วงอุณหภูมิต่างๆ (Gitzen, 1970)



รูปที่ 2.2 แสดงกระบวนการสกัดแร่บอกไซด์โดยกระบวนการเบเออร์ (Reed, 1988)

และฟريت เป็นวัตถุดิบในผลิตภัณฑ์อะลูมินา เป็นต้น

2. อะลูมินาแคลไซด์ (calcined alumina) ได้จากการนำไฮดรอกไซด์อะลูมินา มาให้ความร้อนประมาณ 1200 องศาเซลเซียส มีปริมาณอะลูมินามากกว่าร้อยละ 98-99 โครงสร้างส่วนใหญ่อยู่ในรูปเฟสอัลฟา ค่าความถ่วงจำเพาะ 3.3-3.9 มีโซเดียมออกไซด์เป็นสิ่งเจือปนหลัก ใช้เป็นสารตัวเติมในอุตสาหกรรมเคลือบ แก้ว และเป็นวัตถุดิบหลักในการผลิต ผลิตภัณฑ์อะลูมินาเซรามิก

3. อะลูมินาแทบูลาร์ (tabular alumina) เป็นสารอะลูมินาที่มีความหนาแน่นสูง มีปริมาณเฟสอัลฟาสูงกว่าอะลูมินาแคลไซด์ เนื่องจากผ่านการให้ความร้อนที่กว่า 1650 องศาเซลเซียส ส่วนใหญ่ใช้ในการผลิต วัสดุทนไฟที่ทนอุณหภูมิสูง และนิยมใช้เป็นสารให้ความแข็งแรงในปูนหล่อทนไฟ

4. อะลูมินาฟิวด์ (fused alumina) ได้จากการหลอม อะลูมินา-แคลไซด์ ในเตาไฟฟ้าที่อุณหภูมิสูงกว่า 2000 องศาเซลเซียส รูปผลึกจะเปลี่ยนแปลงเป็นเฟสอัลฟา อย่างสมบูรณ์ อาจเติมสารไททาเนียมออกไซด์ลงไป เพื่อเพิ่มความเหนียวของเกรน (grain toughness)

สารอะลูมินา ที่ได้จากการบวนการเบเออร์ จะมีปริมาณโซเดียมออกไซด์ค่อนข้างสูง ซึ่งส่วนใหญ่ความบริสุทธิ์ที่ได้ไม่เพียงพอ ในการนำไปใช้เป็นสารตั้งต้นสำหรับผลิตภัณฑ์ที่มีปริมาณอะลูมินาสูงมาก ๆ

วิธีการเตรียม สารอะลูมินาที่มีความบริสุทธิ์สูงมาก ๆ ที่ใช้ในปัจจุบัน ได้จากการเตรียมด้วยกระบวนการอัลัม โดยอาศัยหลักการละลาย และตกผลึกซ้ำ เพื่อลดสิ่งเจือปน วัตถุดิบที่ใช้ คือ สารประกอบแอมโมเนีย และซิลเฟต ของอะลูมินา เช่น แอมโมเนีย-อะลัม นำมาผ่านปฏิกิริยาดังสมการ

$\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  (มีสิ่งเจือปน)  $\xrightarrow{\text{H}_2\text{O (ความร้อน)}}$  สารละลาย  
 สารละลาย  $\xrightarrow{\text{(เย็นตัวลง)}}$   $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  (บริสุทธิ์) +  $\text{H}_2\text{O}$  (มีสิ่งเจือปน)

จากนั้น จึงนำอะลัมที่บริสุทธิ์ มาให้ความร้อน จะเกิดการสลายตัวได้เป็น อะลูมินาไฮเดรต แล้วเปลี่ยนเฟสไปเรื่อย ๆ ที่ช่วงอุณหภูมิต่าง ๆ จนเมื่ออุณหภูมิ สูงถึง 1100-1200 องศาเซลเซียส จะเปลี่ยนเฟสอยู่ในรูปที่มีเสถียรภาพที่สุด คือ อัลฟา-อะลูมินา วัชนี้ สามารถผลิตสารอะลูมินา ที่มีความบริสุทธิ์สูงมากกว่าร้อยละ 99.995

ลักษณะเฉพาะของสารตั้งต้นทางเซรามิก คือ ส่วนประกอบทางเคมี สิ่งเจือปน รูปแบบเฟส รูปร่าง ขนาดอนุภาค และการกระจายขนาดอนุภาค ความหนาแน่น พื้นที่ผิว

## 2.2 กระบวนการอัดขึ้นรูป

กระบวนการขึ้นรูป สำหรับผลิตอะลูมินาเซรามิก สามารถทำได้หลายวิธี ในงานวิจัยนี้ เลือกใช้การอัดขึ้นรูปแบบไฮโพรสแตติก ขั้นตอนการเตรียมตัวอย่าง (Onoda และ Hench, 1978) เริ่มจากการบด เพื่อแยกกลุ่มอนุภาคที่เกาะติดกัน อยู่ อาจใช้สารอิเล็กโทรไลต์ ช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการบด อะลูมินาเป็นสารที่ไม่มีความเหนียว จึงมักใช้สารอินทรีย์ผสมลงไป ในปริมาณร้อยละ 0.5-5 ของ น้ำหนักอะลูมินา ช่วยให้อนุภาคเกาะติดกันเป็นรูปร่างขึ้นงานได้ การอัดขึ้นรูปที่มี ประสิทธิภาพจำเป็นต้องทำการอัดจากแกรนูล (granules) ที่ได้จากการแกรนูเลต (granulation)

### 2.2.1 สารช่วยการกระจายลอยตัว (Deflocculant)

ผงอะลูมินา เมื่ออยู่ในสถานะที่มีความชื้น บริเวณผิวของอนุภาค จะดูดความชื้น ดังแสดงในรูปที่ 2.4 (Dorre และ Hubner, 1984) และจะจับ

เกาะตัวกัน (agglomeration) เมื่อนำไปผสมกับน้ำ ในกระบวนการบดผสมแบบเปียก ปฏิกิริยาอะลูมินากับน้ำ ระหว่างการบดด้วยน้ำ แสดงดังรูปที่ 2.5

การเติมอ็อกไซด์ หรือโมเลกุลที่มีขั้ว ลงในสเลอรี่ จะไปทำให้ผิวของอนุภาคมีประจุ ถ้าเกิดประจุที่เหมือนกัน อนุภาคจะผลักกัน แต่ถ้าเกิดประจุที่ต่างกันอนุภาคจะดูดกัน ยกตัวอย่างปฏิกิริยาของผิวอะลูมินาที่ดูดน้ำไว้ กับไฮดรอกซิลอ็อกไซด์ ( $\text{OH}^-$ ) และไฮโดรเนียมอ็อกไซด์ ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) แสดงในรูป 2.6

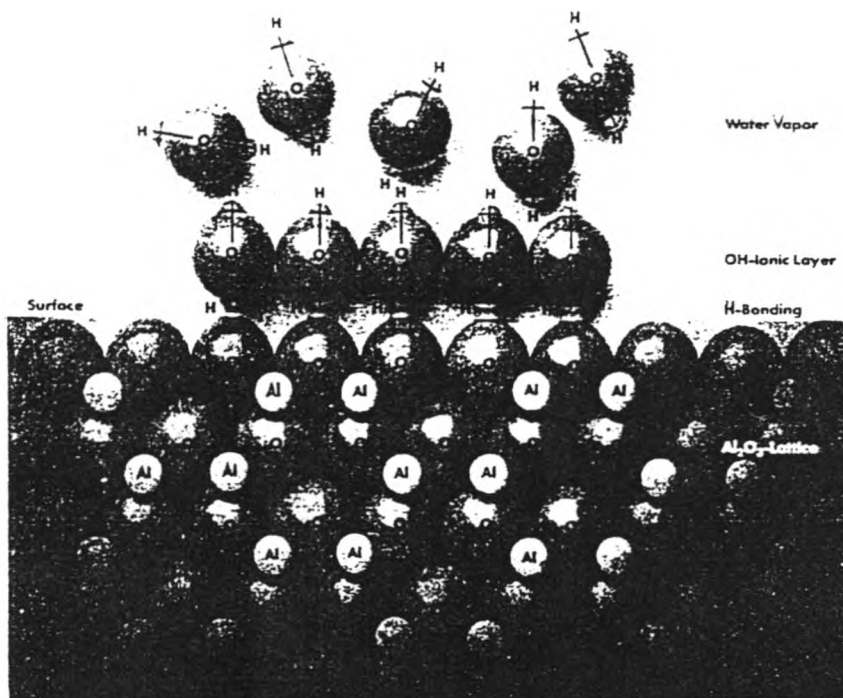
### 2.2.2 สารเพิ่มการยึดเกาะ (Binder)

สารเพิ่มการยึดเกาะ ช่วยเพิ่มความแข็งแรงให้ชิ้นงานก่อนการเผา การเลือกใช้สารเพิ่มการยึดเกาะ ควรพิจารณาตาม ส่วนประกอบทางเคมี การละลาย น้ำหนักโมเลกุล ความหนืด กลไกการยึดเกาะ อณูภูมิกลศาสตร์นาซีชัน และลักษณะการเผาไหม้ (Onoda และ Hench, 1978) สารเพิ่มการยึดเกาะที่ใช้ในงานวิจัยคือ โพลีไวนิลแอลกอฮอล์ประเภทที่ถูกไฮโดรไลซ์บางส่วน มีโครงสร้างแสดงในรูปที่ 2.7 สารเพิ่มการยึดเกาะ ไม่ควรเกิดโพลีเมอร์ไรเซชันระหว่างการอบแห้ง ซึ่งสามารถป้องกันได้โดยการเติมตัวพลาสติกไซเซออร์ เพื่อปรับปรุงสมบัติความยืดหยุ่น และการไหลตัว พลาสติกไซเซออร์ ที่ทั่วไปที่ใช้กับโพลีไวนิลแอลกอฮอล์ เช่น กลีเซอรอล และเอซิดีไกลคอลที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ เป็นต้น การใช้สารหล่อลื่นเป็นการช่วยให้อนุภาคเคลื่อนตัวได้ดีขึ้น สารหล่อลื่นที่ใช้ทั่วไป เช่น กรดสเตียริก อะลูมิเนียมสเตียเรท ซิงค์สเตียเรท ทิลคัม เป็นต้น สารป้องกันการเกิดฟอง เป็นสารที่มีค่าแรงตึงผิวต่ำ สารป้องกันการเกิดฟองในสารละลายน้ำ เช่น ฟลูออโรคาร์บอน ซิลิโคน อัลกอฮอล์โมเลกุลสูง อะลูมิเนียมสเตียเรท เป็นต้น

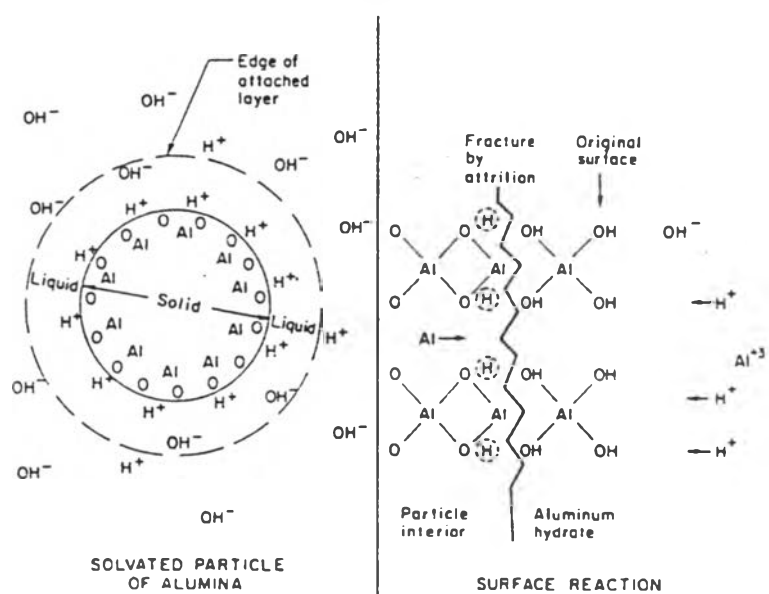
### 2.2.3 การแกรนูล (Granulation)

การแกรนูลทำเพื่อต้องการให้ได้แกรนูลสำหรับชั้นรูปที่มีการ

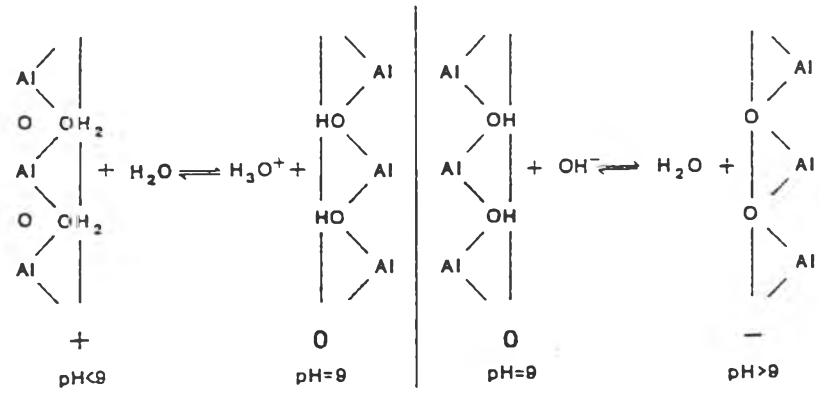




รูปที่ 2.4 แสดงพฤติกรรมการดูดซับของอะลูมินา



รูปที่ 2.5 แสดงปฏิกิริยาระหว่างอะลูมินากับน้ำระหว่างบดด้วยน้ำ



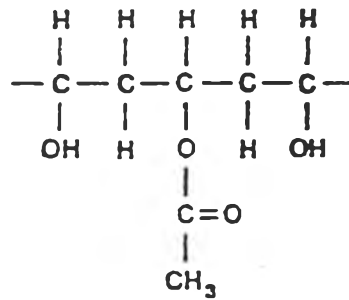
รูปที่ 2.6 ปฏิกิริยาระหว่างผิวอะลูมินาที่อิ่มตัวด้วยน้ำกับ H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> หรือ OH<sup>-</sup>

ไหลตัวดี อัดตัวกันแน่น และ สม่่าเสมอ เมื่อได้รับความดันค่าหนึ่ง การแกรนูลเลททำได้โดยตรง และผ่านสเปร์ยดรายเออร์ เมื่อของเหลวหยดลงไป และถูกดูดที่ผิวของอนุภาค จะเกิดการรวมตัวกัน การเกาะตัวกัน เกิดจากแรงคະปิลารี และผลจากสารเพิ่มการยึดเกาะ ความชื้นในการแกรนูลเลท จะมีปริมาณที่พอเหมาะสำหรับแต่ละระบบ สำหรับความชื้นที่เหมาะสมกับการแกรนูลเลทที่ไม่ผ่านสเปร์ยดรายเออร์ อยู่ในช่วงร้อยละ 5-10 โดยน้ำหนัก (Hoffman, 1972)

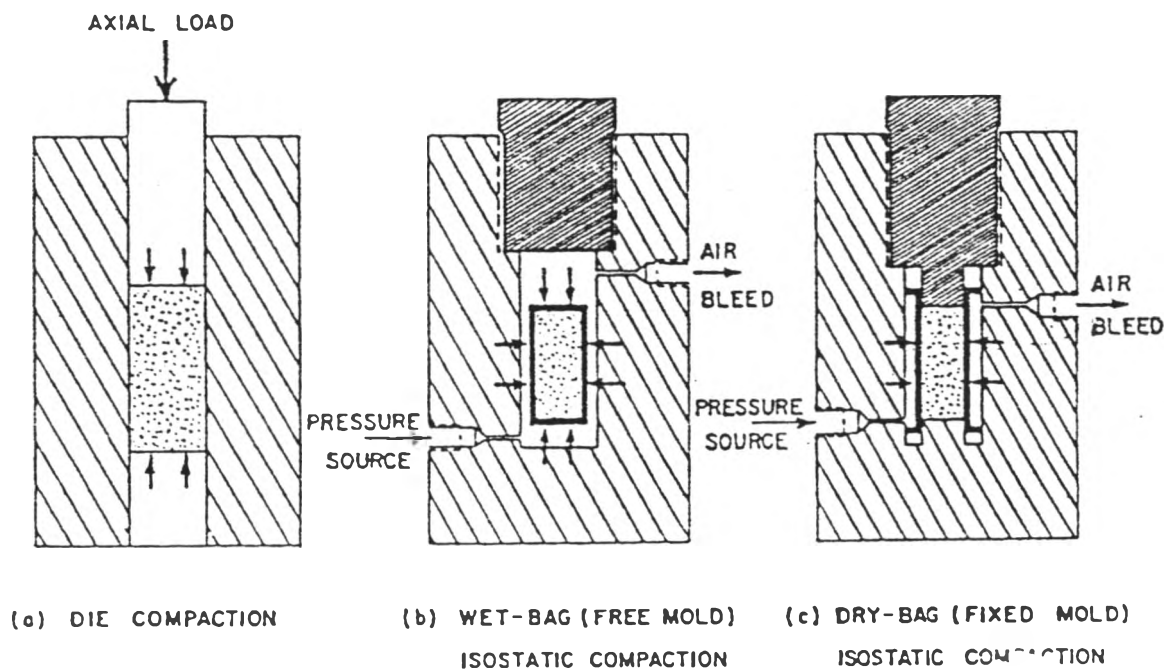
ลักษณะเฉพาะของแกรนูล ที่มีผลกับการอัดขึ้นรูป คือ ปริมาณความชื้น ขนาด และการกระจายขนาด รูปร่าง ลักษณะผิว อัตราการไหล ความหนาแน่นบรรจุ (fill density) ความหนาแน่นหลังการเคาะ (tap density)

#### 2.2.4 การอัดขึ้นรูปแบบไอโซสแตติก

หลักการของการอัดขึ้นรูปแบบไอโซสแตติก คือ หลักการส่งผ่านแรงดันโดยของไหล จากกฎของปาสคาล (Pascal's Law) (Wagner และ Harman, 1951) พฤติกรรมของอนุภาคเมื่อได้รับแรงดัน ขึ้นกับจำนวนทิศทางของแรงที่ได้รับ การให้แรงดันอย่างเท่ากันทุกทิศทางจึงเป็นวิธีที่ดีในการขึ้นรูปวัสดุ ที่เป็นผงให้เป็นชิ้นงาน เพื่อให้มีการหดตัวเท่ากันทุกทิศทาง แรงอัดแบบไอโซสแตติกที่แท้จริงจะทำให้ปริมาตรลดลงโดยไม่ได้รับแรงเฉือน (Reed, 1988) หรือ เกิดการเปลี่ยนแปลงรูปร่าง (deformation) การอัดแบบไอโซสแตติกมี 2 ประเภท คือ แบบที่โมลด์สัมผัสกับของเหลวที่ส่งผ่านแรงดัน (wet-bag) และแบบที่โมลด์ไม่สัมผัสกับของเหลวที่ส่งผ่านแรงดัน (dry-bag) หลักการของการอัดทั้ง 2 แบบ แสดงในรูปที่ 2.8 (Yeh และ Sack, 1988) ความแตกต่างของ 2 วิธีนี้ (Wheeler, 1986) คือ แบบโมลด์สัมผัสของเหลว ใช้กับการอัดจำนวนชิ้นงานน้อย ๆ ชิ้นงานที่มีขนาดใหญ่ สามารถใช้แรงดันได้สูงกว่า (20.7-689 เมกะปาสคาล) ต้นทุนในการอัด และอุปกรณ์ ราคาถูก ในกรณีที่เกิดจากการรั่วของโมลด์ จะมีมลทินเจือปนในสารตั้งต้น และในของเหลวที่ใช้ส่งผ่านแรง แบบโมลด์ไม่สัมผัส



รูปที่ 2.7 แสดงโครงสร้างโมเลกุลของโพลีไวนิลแอลกอฮอล์  
 ประเภทที่ถูกไฮโดรไลซ์บางส่วน



รูปที่ 2.8 แสดงแผนภาพการอัดขึ้นรูปแบบไอโซสแตติก  
 (Yeh และ Sack, 1988)

ของเหลว สามารถทำให้ได้ อัตราการผลิตสูงจากระบบอัตโนมัติหรือกึ่งอัตโนมัติ ไม่มีสิ่งปนเปื้อน รูปร่างของชิ้นงานที่ได้มีขนาดที่แน่นอน ไม่สามารถอัดชิ้นงานที่มีขนาดใหญ่มาก ๆ ใช้ความดันได้ต่ำอยู่ในช่วงไม่เกิน 276 เมกะปาสคาล

ปริมาณการอัดตัว (Compaction) ของชิ้นงานขึ้นกับ ลักษณะเฉพาะของแกรนูล ขนาด และ รูปร่างของตัวอย่าง เทคนิคการเติมอนุภาคลงในแบบ ความดันที่ใช้ (Morgan และ Hall, 1967)

## 2.3 การซินเทอรั

### 2.3.1 การซินเทอรัและการโตของเกรน

การซินเทอรั (Sintering) เป็นคำที่อธิบายกระบวนการที่อนุภาคในชิ้นงานเกิดติดกันแน่นเป็นแอกริเกต (aggregate) ที่มีความแข็งแรงระหว่างเกรน (Reed, 1988) ขั้นตอนการซินเทอรัแบ่งได้เป็น 3 ขั้นตอน (Dorre และ Hobner, 1984) คือ

ขั้นแรก : ลักษณะเฉพาะของขั้นนี้ คือมีการโตของช่องแคบ ๆ ที่เป็นจุดต่อระหว่างอนุภาคที่เป็นผงตั้งต้น (neck growth) ความหนาแน่นเพิ่มขึ้นประมาณร้อยละ 10

ขั้นกลาง : เกิดขึ้นพร้อมกัน กับการเริ่มโตของเกรน ช่วงนี้ อนุภาคจะโตขึ้นจนมีรูปร่างแบบเกรน รูพรุนจะเกิดเป็นช่องทรงกระบอกที่มีช่องต่อกันอยู่ตรงขอบของ 3 เกรน ความหนาแน่นเพิ่มขึ้นสูง

ขั้นสุดท้าย : เริ่มที่ค่าความหนาแน่นประมาณร้อยละ 95 เมื่อรูพรุนรูปร่างทรงกระบอกเปลี่ยนไปเป็นช่องว่างทรงกลม ช่วงนี้รูพรุนจะไม่ต่อเนื่องกันและอยู่ที่มุมของ 4 เกรน

แรงขับเคลื่อน (driving force) ของการขึ้นเทออร์ ในสถานะของแข็ง (Solid state) คือ การลดพลังงานอิสระของระบบรวม ( $\Delta G_T$ ) ดังสมการ

$$\Delta G_T = \Delta G_v + \Delta G_b + \Delta G_s \quad \text{----- 1)}$$

โดยที่  $\Delta G$  หมายถึง การเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระ  
 $v, b, s$  หมายถึง ปริมาตรของเกรน ขอบเขตของเกรน และ  
 พื้นผิวของเกรน

กลไกสำหรับการเคลื่อนที่ของมวล (matter transport) ที่เกิดระหว่างการขึ้นเทออร์ มี 6 ประเภท แสดงในรูปที่ 2.9 กลไกที่ 1 คือการแพร่ของพื้นผิว (Surface diffusion) กลไกที่ 2 คือการแพร่ของผลึก (lattice diffusion) จากบริเวณผิว กลไกที่ 3 คือการเคลื่อนที่ของไอ (Vapor transport) กลไกที่ 4 คือการแพร่ของขอบเกรน (boundary diffusion) กลไกที่ 5 คือการแพร่ของผลึกจากบริเวณขอบเกรน กลไกที่ 6 คือ การแพร่ของผลึกจากการเคลื่อนที่ตำแหน่ง (dislocation) หรือจากแหล่งภายในอื่น ไปที่ผิวของช่องแคบที่เป็นจุดต่อของอนุภาค (neck surface)

กลไกการเคลื่อนที่เหล่านี้แบ่งได้เป็น 2 ประเภทคือ

1. กลไกที่ทำให้เกิดการหดตัว คือ การแพร่ตามขอบเกรน และผ่านผลึก ได้แก่ กลไกที่ 4-6
2. กลไกที่ไม่ทำให้เกิดการหดตัว เป็นกลไกทั่วไปที่สามารถทำให้พื้นผิวเรียบ อนุภาคติดกัน ทำให้รูปทรงกลม ได้แก่ กลไกที่ 1-3

นักวิจัยหลายท่าน ศึกษาการขึ้นเทออร์จากการหดตัวของช่องว่างในผลึกทรงกลมขนาดเท่ากัน ที่อัดตัวกันอย่างสม่ำเสมอ (Reed, 1988) ดังแสดง

ในรูปที่ 2.10 เนื่องจากความแตกต่างของศักย์ภาพทางเคมี ความเข้มข้นของช่องว่าง (vacancies) ภายใต้อผิวเว้า (concave) สูงกว่าภายใต้อผิวราบหรือผิวนูน (convex) การเคลื่อนที่ของช่องว่างจากผิวเว้าจึงเกิดได้จากกลไกการแพร่ของผลึก หรือขอบเกรน พร้อมกับการไหลของอะตอมไปในทิศทางตรงกันข้าม ทำให้รูพรุนมีรูปร่างกลมขึ้น และเป็นการลดพลังงานอิสระของพื้นผิวรวม

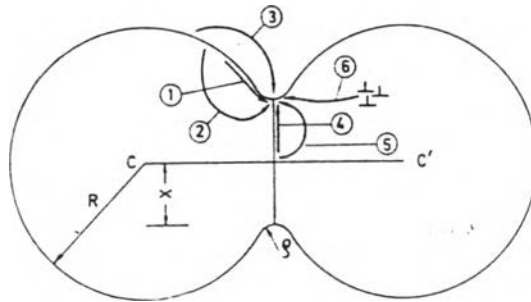
Burke และ Rosolowski อธิบายว่า ในขั้นต้นของการขึ้นเทออร์ การกลมของรูพรุนทำให้ลดการเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระของพื้นผิว, ( $\Delta G_s$ ) เป็นสัดส่วนกับการลดพื้นที่ผิว แต่มีการเกิดขอบเกรน (grain boundary) ซึ่งก็เป็นการเพิ่มการเปลี่ยนแปลงพลังงานของขอบเกรน, ( $\Delta G_b$ ) ขึ้นมา มุมของรอยตัดของรูพรุนที่จุดต่อของรูพรุนและขอบเกรน,  $\phi$  มีความสัมพันธ์ดังสมการ

$$\cos \frac{\phi}{2} = \frac{r_b}{2r_p} \dots\dots\dots 2)$$

โดยที่  $r_b$  = แรงดึงระหว่างผิวของขอบเกรน  
 $r_p$  = แรงดึงของผิว

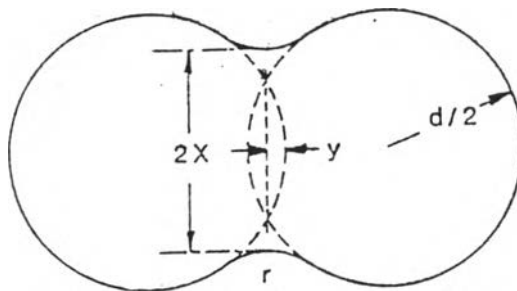
การโตของช่องแคบเล็ก ๆ ที่จุดต่อของเกรน ควรเกิดขึ้นเมื่อ  $r_b < \sqrt{3} r_p$  สำหรับวัสดุทั่วไป  $r_b < r_p$  และมุม  $\phi$  กว้าง การหดตัวของรูพรุน เกิดโดยการแพร่ของช่องว่าง (vacancies) ไปที่ขอบเกรน แล้วช่องว่างนี้ก็หายไปที่ขอบเกรน รูพรุนเป็นแหล่งช่องว่าง (vacancies) ขอบเกรนเป็นบริเวณที่ช่องว่างซึมหายไป

นักวิจัยหลายท่าน ทำการศึกษาการหดตัว ( $\Delta L/L_0$ ) ในระบบทรงกลมที่อัดตัวกันสม่ำเสมอ เทียบกับเวลา ในการขึ้นเทออร์ขั้นต้น ได้ความสัมพันธ์ดังสมการ



รูปที่ 2.9 แสดงกลไกการเคลื่อนที่มวล ในการซินเทอร์

(Kingery, Berg และ Ashby อ้างถึง Dorre และ Hubner, 1984)



รูปที่ 2.10 รูปแบบการซินเทอร์ ขั้นตอนของอนุภาคทรงกลม 2 อนุภาค

(Reed, 1988)





$$\frac{\Delta L}{L_0} = \left[ \frac{KD_v r_s V_v t}{k_B T_d^n} \right]^m \dots\dots\dots 3)$$

โดยที่

- Dv = ความสามารถในการแพร่ปรากฏของช่องว่าง
- Vv = ปริมาตรของช่องว่าง
- d = ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเกรน
- K = ค่าคงที่ ขึ้นกับลักษณะรูปร่าง
- m, n = ค่าคงที่ ขึ้นกับกลไกการเคลื่อนที่ของมวล
- K<sub>B</sub> = ค่าคงที่ของโบลทซ์มาน (Boltzman's Constant)
- t = เวลา
- T = อุณหภูมิสัมบูรณ์ (absolute temperature)

โดยทั่วไป n มีค่าประมาณ 3 ถ้าการแพร่ของผิวเป็นกลไกหลัก ค่า m ปกติจะกระจายอยู่ในช่วง 0.3-0.5 การหดตัว ขึ้นกับอุณหภูมิเป็นอย่างมาก เนื่องจากความสามารถในการแพร่ปรากฏของช่องว่าง เปลี่ยนแปลงแบบเลขยกกำลังเมื่อเทียบกับเวลา [exp (-Q/k<sub>B</sub> T)]

จากสมการที่ 3) แสดงว่าถ้าอนุภาคมีขนาดเล็กลง จะต้องใช้เวลาที่ทำให้เกิดการหดตัวเท่ากันน้อยกว่า

การขึ้นเทอร์ขึ้นกลาง รูปแบบการหดตัวจะเกี่ยวข้องกับการโตของเกรน และการเปลี่ยนลักษณะรูปร่างของรูพรุน การเปลี่ยนแปลงลักษณะจุลโครงสร้าง ขึ้นกับกลไกการเคลื่อนที่ของมวลหลายแบบ

การขึ้นเทอร์ในขั้นนี้ ขึ้นอยู่กับตัวแปรในสมการที่ 3) รวมทั้ง

ขนาด รูปร่าง และการอัดตัวของอนุภาค และสิ่งเจือปนทางเคมี ซึ่งเพิ่มการไหลตัวที่บริเวณช่องว่างของกลุ่มที่มีการแพร่ต่ำกว่า การเพิ่มการกระจายตัวของอนุภาคที่เกาะกันอยู่ โดยการบดกลุ่มอนุภาคก่อนขึ้นรูป แม้ว่าจะเพิ่มความหนาแน่นก่อนเผาไม่มาก แต่ก็ช่วยทำให้การอัดตัวกัน และพฤติกรรมในการขึ้นเทอร์ขึ้นกลางดีขึ้น และเกิดการเปลี่ยนขั้นตอนการขึ้นเทอร์ไปเป็นขั้นสุดท้าย พฤติกรรมการเพิ่มความหนาแน่น ขึ้นกับ การเชื่อมติดกันของรูพรุนกับขอบเกรน อัตรา และลักษณะการโตของเกรน การเคลื่อนที่ของขอบเกรน เกิดจากการแพร่ของอะตอมข้ามผ่านขอบเกรนและบริเวณที่ไม่เป็นระเบียบระหว่างเกรน การให้ความร้อนทำให้บางเกรนโตขึ้นโดยไปแทนที่เกรนอื่น ซึ่งจะหดตัวไป ผลที่ได้คือขนาดเฉลี่ยของเกรนเพิ่มขึ้น และพื้นที่ของขอบเกรนรวมลดลง เนื่องจากรูปร่างทางเรขาคณิตของขอบเกรนในของแข็งและผนังเซลล์ในฟอง (foam) เหมือนกัน จึงได้ใช้รูปแบบสำหรับการเคลื่อนที่ของขอบเขตโค้งในฟอง ในการอธิบายการโตของเกรนในของแข็ง สำหรับเกรนที่มีแรงดึงระหว่างพื้นผิว (interfacial tension) เกือบเท่ากันทุกทิศทาง พวกเกรนที่มีด้านน้อยกว่า 6 ด้าน มีขอบเขตที่เว้า จะเกิดการหดตัว เกรนที่มีมากกว่า 6 ด้าน มีขอบเขตที่โค้งจะเกิดการโต ดังแสดงในรูปที่ 2.11 การแพร่ข้ามผ่านขอบเกรน จะทำให้ขอบเกรนเคลื่อนที่ไปที่จุดศูนย์กลางโค้งของตัวเอง ด้วยความเร็วตามสมการ

$$V_b = M_b r_b (1/r_1 - 1/r_2) \dots\dots\dots 4)$$

โดยที่  $M_b =$  การเคลื่อนที่ของขอบเกรน ซึ่งขึ้นกับ  $[ \exp(-Q_b/K_b T) ] / T$

$r_1, r_2 =$  รัศมีหลักของโค้ง

เมื่อขนาดเฉลี่ยของเกรนเป็นสัดส่วน โดยตรงกับรัศมีของโค้ง และค่า  $M_b$  คงที่ ขนาดเฉลี่ยของเกรน จะขึ้นกับเวลา, (t) ตามสมการ

$$d_t^n - d_o^n = 2AMB r b t \dots\dots\dots 5)$$

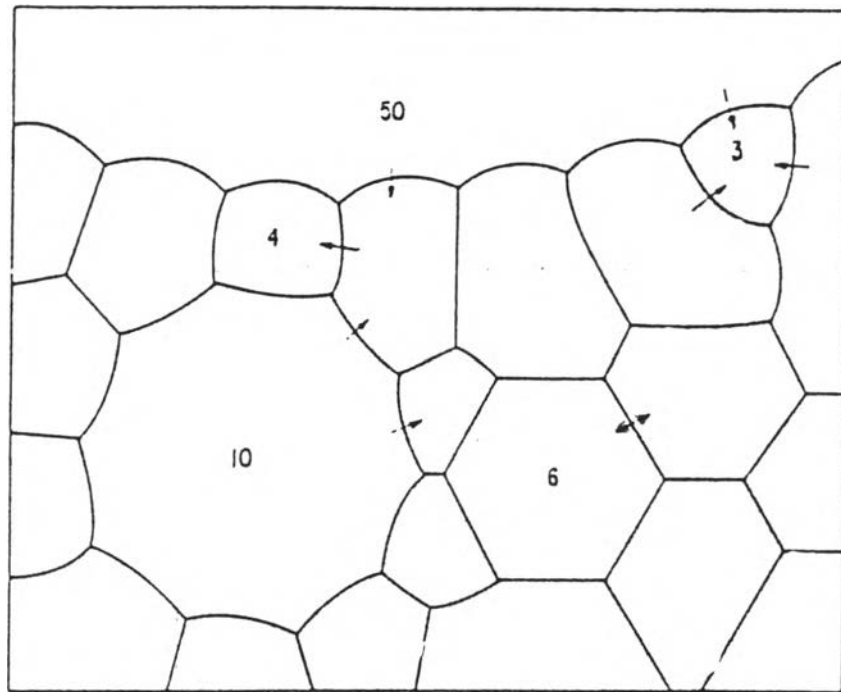
- โดยที่
- $d_o$  = ขนาดเฉลี่ยของเกรนเริ่มต้น
  - $d_t$  = ขนาดเฉลี่ยของเกรนเมื่อเวลา  $t$
  - $A$  = ค่าคงที่ขึ้นกับลักษณะรูปทรง
  - $n$  = ประมาณ 2-3

ข้อมูลจากการศึกษาเรื่องการโตของเกรน ส่วนใหญ่จะเป็นไปตามสมการ 5) สมการที่ 5) สร้างขึ้นจากสมมติฐานที่ว่า รูปแบบการกระจายขนาดเกรนคงที่เมื่อเทียบกับเวลา

บริเวณขอบเกรน อาจมีรูพรุน และอินคลูชันของแข็ง (solid inclusion) ที่มีขนาดเล็กกว่าเกรนติดอยู่ เมื่ออินคลูชันพวกนี้หายไปจากขอบเกรนมักพบเกรนที่มีขนาดใหญ่ผิดปกติในจุลโครงสร้าง การเกิดการโตขึ้นของเกรนแบบนี้เรียกว่า การโตของเกรนอย่างผิดปกติ หรือการโตของเกรนอย่างไม่ต่อเนื่อง ซึ่งมักไม่เป็นที่ต้องการ อินคลูชันที่ติดกับขอบเกรน จะทำให้เกิดแรงลากดึง (drag force) บนขอบเกรน และลดการเคลื่อนที่ในชั้นกลาง และช่วงแรกของขั้นสุดท้าย รูพรุนที่ติดกับขอบเกรนจะยับยั้งการโตของเกรน การดึงของขอบเกรน อาจทำให้รูพรุนเคลื่อนที่ด้วยความสามารถในการเคลื่อนที่,  $M_p$  โดยการเคลื่อนที่ของมวลข้ามผ่านรูพรุน สภาวะการติดกันอยู่ของรูพรุน ขึ้นกับอัตราส่วน  $M_p/M_b$  และสัดส่วนโดยปริมาตรของรูพรุนและรัศมีของรูพรุน,  $r_o$  Brook (1976 อ้างถึงใน Reed, 1988) ได้แสดงความสามารถในการเคลื่อนที่ของการเคลื่อนที่ของรูพรุน โดยการแพร่ของพื้นผิวไว้ดังสมการ

$$M_p = \frac{K D_s}{T \cdot r_o^4} \dots\dots\dots 6)$$

- โดยที่
- $D_s$  = ความสามารถในการแพร่ของพื้นผิว



รูปที่ 2.11 แสดงภาพตัดขวางของวัสดุที่ประกอบด้วยเกรนที่มีจำนวนด้านต่างกัน  
: ลูกศรแสดงทิศทางการเคลื่อนไหวของขอบเกรน (Reed, 1988)

จากสมการแสดงว่า รูพรุนที่มีขนาดเล็กกว่า จะมีความสามารถในการเคลื่อนที่มากกว่า การโตของรูพรุนอาจเกิดจากการรวมตัวกันของรูพรุนบนขอบเกรน หรือ การแพร่ของช่องว่าง (vacancies) ของรูพรุนที่เล็กกว่า ไปที่รูพรุนขนาดใหญ่กว่า มากกว่าจะไปที่ขอบเกรน ลักษณะเช่นนี้เรียก "Ostwald ripening"

ในการขึ้นเทอร์ขั้นสุดท้าย ถ้ามีการควบคุมการผลิตไม่ดี มักพบเกรนที่มีขนาดใหญ่ผิดปกติแยกตัวจากรูพรุน ในจุลโครงสร้างบางบริเวณที่ประกอบด้วยอนุภาคละเอียดอัดตัวกันแน่นมาก และ สารยับยั้งการโตของเกรนกระจายสม่ำเสมอ จะได้ผลิตภัณฑ์ที่มีความหนาแน่นสูง ขนาดของเกรนเล็ก

การขึ้นเทอร์อะลูมินา มักใช้แมกนีเซียมออกไซด์เป็นสารช่วยยับยั้งการโตของเกรน และเพิ่มอัตราการเพิ่มความหนาแน่น อุณหภูมิที่ใช้ขึ้นเทอร์ อะลูมินาอยู่ในช่วง 1600-1800 องศาเซลเซียส (dorre และ Hubner, 1984) ขึ้นกับอิทธิพลของ พันผิว ขนาดการกระจายของเกรน และสารที่เติมลงไป เวลาที่ใช้ในการขึ้นเทอร์ และอัตราการให้ความร้อนที่เหมาะสม ขึ้นกับขนาดและความหนาแน่นของชิ้นงาน อุณหภูมิที่ใช้ขึ้นเทอร์จริง พลังงานที่ใช้ สำหรับการขึ้นเทอร์เนื้อผลิตภัณฑ์อะลูมินาเซรามิกที่มีความบริสุทธิ์สูง อยู่ในช่วงระหว่าง 10-30 เมกะจูลต่อผลิตภัณฑ์ 1 กิโลกรัม

### 2.3.2 อิทธิพลของแมกนีเซียมออกไซด์ในการขึ้นเทอร์สารอะลูมินา

ในปี ค.ศ. 1961 Coble ได้ตีพิมพ์รายงานการค้นพบว่า เมื่อใช้แมกนีเซียมออกไซด์ ปริมาณร้อยละ 0.25 โดยน้ำหนัก เป็นส่วนผสมในการขึ้นเทอร์สารอะลูมินา สามารถทำให้ขึ้นเทอร์อะลูมินา ได้ค่าความหนาแน่นสูง ปริมาตรรูพรุนเกือบเป็นศูนย์ (อ้างถึงใน Dorre และ Hubner, 1984) และได้ตั้งสมมติฐานว่า สิ่งที่ควบคุมการเพิ่มความหนาแน่นคือ การแพร่ของอนุภาคของอะลูมิเนียมไอออน โดยที่ออกซิเจนเคลื่อนที่ไปตามขอบเกรน และได้สรุปไว้ว่า ในการควบคุมความสามารถในการขึ้นเทอร์อะลูมินา ให้ได้ค่าความหนาแน่นใกล้เคียงกับค่า

ทางทฤษฎีนั้น แมกนีเซียมออกไซด์ไม่ได้ห้ามการโตของเกรน แต่เพิ่มอัตราเร็วในการขึ้นเทออร์ ทำให้ไม่มีเวลาที่จะเกิดการโตของเกรน

หลังจากนั้น ได้มีการศึกษาเรื่องอิทธิพลของแมกนีเซียมออกไซด์ในการขึ้นเทออร์อะลูมินา จำนวนมาก โดยมีรายงานที่ตีพิมพ์เรื่องนี้ ไม่ต่ำกว่า 60 ฉบับ ในช่วง 30 ปีที่ผ่านมา (Bennison และ Harmer, 1989) และยังไม่มีสามารถหาข้อสรุปที่เป็นที่ยอมรับกันทั่วไป จนกระทั่งปัจจุบัน แต่ก็ช่วยให้ความเข้าใจในทางปรากฏการณ์ของเรื่องนี้เพิ่มขึ้นเรื่อย ๆ คือ แมกนีเซียมออกไซด์มีอิทธิพลกับการควบคุมการเคลื่อนที่ของขอบเกรน โดยการลดความสามารถในการเคลื่อนที่ของขอบเกรน

### ข้อสรุปที่ได้จากงานวิจัยที่ผ่านมา มีดังนี้คือ

1. การเติมแมกนีเซียมออกไซด์ จะมีผลกับตัวแปรทุกตัวที่ควบคุมการขึ้นเทออร์ริงของอะลูมินา คือ ความสามารถในการแพร่ของผลึก ของขอบเกรน และของพื้นผิวเกรน ความสามารถในการเคลื่อนที่ของขอบเกรน และอัตราส่วนระหว่างแรงดึงระหว่างผิวของพื้นผิว ต่อแรงดึงระหว่างผิวของขอบเกรน โดยทั่วไป แมกนีเซียมออกไซด์ จะไปควบคุมตัวแปรพวกนี้ ในทางที่ทำให้คุณลักษณะจุลโครงสร้างได้ดีขึ้น
2. การเพิ่มประสิทธิภาพในการขึ้นเทออร์ ด้วยการเติมแมกนีเซียมออกไซด์นี้ จะมากหรือน้อย ขึ้นกับประเภทและปริมาณของสิ่งเจือปนเดิมที่มีอยู่ เช่น แมกนีเซียม อาจไปเติม หรือลดอัตราการเพิ่มความหนาแน่น ขึ้นกับสารตั้งต้น โดยทั่วไป เมื่อเติมแมกนีเซียมลงไป ความสามารถในการแพร่ของผิวเพิ่มขึ้น ในขณะที่ อัตราการเคลื่อนที่ของขอบเกรนลดลง

3. อาจสรุปได้ว่า ผลที่สำคัญจากการเติมเมกนีเซียม คือการลดความสามารถของการเคลื่อนที่ของขอบเกรน ลดแนวโน้มในการแยกตัวของรูพรุนและขอบเกรน ป้องกันการเกิดการโตของเกรนอย่างผิดปกติ จากการเพิ่มความหนาแน่นที่ไม่เป็นเนื้อเดียวกัน และ/หรือ การกระจายของเฟสของเหลว (liquid phase) ที่ไม่สม่ำเสมอ ในบางกรณีเป็นการช่วยเพิ่มอัตราการเพิ่มความหนาแน่นทางอ้อม

#### 2.4 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับกระบวนการเตรียมสมบัติของอะลูมินา มีดังนี้

Kelly (1961) ทำการศึกษาอิทธิพลของความดันที่ใช้อัดขึ้นรูปแบบไอโซสแตติก โดยใช้ความดัน 0-690 เมกะปาสคาล พบว่า เมื่อใช้ความดันสูงขึ้น ความหนาแน่นของตัวอย่างก่อนเผาสูงขึ้นเรื่อยๆ การใช้ความดันสูงกว่า 138 เมกะปาสคาล ความหนาแน่นของตัวอย่างหลังเผาไม่สูงขึ้น

Roosen และ H.Kent Bowen (1988) ทำการศึกษาอิทธิพลของความดันที่ใช้อัดขึ้นรูปแบบไอโซสแตติก ต่อขนาดของรูพรุน พบว่า เมื่อใช้ความดันในการอัดขึ้นรูปสูงขึ้น ขนาดของรูพรุนเล็กลง ช่วงความดันที่ทำให้โครงสร้างของรูพรุนเปลี่ยนแปลงมากที่สุด คือ ช่วงความดันจาก 50 เมกะปาสคาล ถึง 100 เมกะปาสคาล และได้เลือกสารอะลูมินา เป็นสารตั้งต้น ศึกษาเกี่ยวกับอิทธิพลของสารตั้งต้น และ กระบวนการขึ้นรูป ใช้การวิเคราะห์ TGA เพื่อการหาตารางการเผา จากการศึกษาในห้องปฏิบัติการ ได้เลือกใช้ อัตราการให้ความร้อน 2 องศาเซลเซียส ต่อนาทีจนถึงอุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เพื่อเผาไล่สารอินทรีย์

Mosser (1987) ทำการศึกษาขั้นตอนการกำจัดจุดบกพร่อง ในแผ่นรองวงจรรีเลย์กรอนิกส์อะลูมินา ที่ขึ้นรูปโดยการอัด พบว่าขนาดและรูปร่างของแกรนูลมีความสำคัญกับลักษณะของรูพรุนระหว่างเกรน ซึ่งเป็นจุดบกพร่องที่มีอิทธิพลกับความ

แข็งแรงมาก แกรนูลที่ทำให้แผ่นรองวงจรมีความแข็งแรงสูง คือแกรนูลที่ถูกปรับปรุงให้มีความยืดหยุ่นดี (well-plasticized) และมีขนาดเล็กกว่า 100 ไมโครเมตร

Smith และ Messing (1984) ทำการศึกษาการขึ้นเทอรอะลูมินา ที่ช่วงอุณหภูมิ 1500-1600 องศาเซลเซียส ตรวจสอบลักษณะจุลโครงสร้าง จากตัวอย่างที่ผ่านการกัดขอบเกรนด้วยความร้อน โดยใช้อุณหภูมิในการกัดขอบเกรน 1500 องศาเซลเซียส จากการศึกษาการตรวจสอบลักษณะด้วยวิธีนี้ เมื่อเปรียบเทียบกับการใช้กรดฟอสฟอริกกัดขอบเกรน พบว่าการกัดขอบเกรนด้วยความร้อน ไม่ทำให้ขนาดเกรน ขนาดรูพรุน เปลี่ยนแปลง และไม่ทำให้ตัวอย่างหนาแน่นขึ้น

Cuttler (1957) ทำการศึกษาสัมบัติด้านความแข็งแรงของอะลูมินา พบว่า ค่าโมดูลัสของการแตกหัก ขึ้นกับปริมาณรูพรุนและขนาดของเกรน การตกผลึกซ้ำ (recrystallization) ไม่มีผลกับความแข็งแรง

Passmore และ (1965) ทำการศึกษา ความสัมพันธ์ระหว่างความแข็งแรง ขนาดของเกรน และปริมาณรูพรุน ในอะลูมินา พบว่า ที่อุณหภูมิห้อง มีความสัมพันธ์ตามสมการ

$$S = 142,500 e^{-11.83P} G^{-0.60+3.33P}$$

โดยที่ S,G,P แทน ค่าความแข็งแรง (ทนการหักงอ) ขนาดเกรน และปริมาณรูพรุน ตามลำดับ ปฏิกริยาระหว่างรูพรุนและรอยแตกของตัวอย่างจะเห็นชัดเจนขึ้น เมื่อตัวอย่างมีขนาดเกรนใหญ่ขึ้น