การขึ้นรูปวัสดุเชิงประกอบของเพียโซอิเล็กทริกเลดเซอร์โคเนตไททาเนต-พอลิไวนิลิดีนฟลูออไรด์ชนิด 0-3

นางสาวปิยาลัคน์ เงินชูกลิ่น

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาเทคโนโลยีเซรามิก ภาควิชาวัสดุศาสตร์
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2543

ISBN 974-346-715-7

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

I19450679

FABRICATION OF 0-3 PIEZOELECTRIC LEAD ZIRCONATE TITANATE-POLYVINYLIDENE FLUORIDE COMPOSITES

Miss Piyalak Ngernchuklin

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Master of Science in Ceramic Technology

Department of Materials Science

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic Year 2000

ISBN 974-346-715-7

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การขึ้นรูปวัสดุเชิงประกอบของเพียโซอิเล็กทริกเลดเซอร์โคเนต-ไททาเนต-พอลิไวนิลิดีนฟลูออไรด์ชนิด 0-3
โดย	นางสาว ปิยาลัคน์ เงินชูกลิ่น
ภาควิชา	วัสดุศาสตร์
อาจารย์ที่ปรึกษา	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. สุทิน คูหาเรืองรอง
อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม	ดร. ชุติมา เอี่ยมโชติชวลิต

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้นับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญามหาบัณฑิต

..... คณบดีคณะวิทยาศาสตร์
(รองศาสตราจารย์ ดร. วันชัย โพธิ์พิจิตร)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร. เข็มชัย เหมะจันทร)

..... อาจารย์ที่ปรึกษา
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. สุทิน คูหาเรืองรอง)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม
(ดร. ชุติมา เอี่ยมโชติชวลิต)

..... กรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร. สุพัตรา จินาวัฒน์)

ปิยาลัคน์ เงินชูกลิ่น : การขึ้นรูปวัสดุเชิงประกอบของเพียโซอิเล็กทริกเลดเซอร์โคเนตไททาเนต-พอลิไวนิลิดีนฟลูออไรด์ชนิด 0-3 (FABRICATION OF 0-3 PIEZOELECTRIC LEAD ZIRCONATE TITANATE-POLYVINYLIDENE FLUORIDE COMPOSITES) อ. ที่ปรึกษา : ผศ.ดร.สุทิน คูหาเรืองรอง, อ. ที่ปรึกษาร่วม : ดร.ชุติมา เอี่ยมโชติชวลิต, 88 หน้า ISBN 974-346-715-7

ปัจจุบันมีความพยายามในการนำสารเพียโซอิเล็กทริกเซรามิกมาใช้ประโยชน์ทางการแพทย์ เพื่อใช้ตรวจวิเคราะห์ความผิดปรกติในร่างกายหรือใช้ในการรักษา ข้อเสียของการใช้สารเพียโซอิเล็กทริกเซรามิกเพียงอย่างเดียว คือการรับส่งสัญญาณผ่านตัวกลางจะไม่ดีพอ จึงมีการนำสารพอลิเมอร์มาผสมกับสารเซรามิกเป็นวัสดุเชิงประกอบ (composite) เพื่อทำให้การส่งสัญญาณผ่านตัวกลางดีขึ้น การเตรียมวัสดุเชิงประกอบเซรามิก-พอลิเมอร์มีหลายรูปแบบด้วยกัน ในงานวิจัยครั้งนี้ได้ศึกษาวิธีการเตรียมขึ้นรูปวัสดุเชิงประกอบเซรามิก-พอลิเมอร์ชนิด 0-3 โดยใช้สารเลดเซอร์โคเนตไททาเนต (PZT) เป็นเฟสเซรามิกและพอลิไวนิลิดีนฟลูออไรด์ (PVDF) เป็นเฟสพอลิเมอร์มาผสมกันแล้วทำการขึ้นรูปโดยวิธี hot-press และการอัด เผา ในการกระจายของเฟสเซรามิก ได้ศึกษาเปรียบเทียบความสามารถในการละลายระหว่างสารละลายเอทานอลและเมทิล เอทิล คีโตน (MEK) และเปรียบเทียบการขึ้นรูปโดยการอัด เผา และการ hot-press จากการตรวจสอบด้วย SEM พบว่า การใช้สารละลาย MEK ในการผสมจะช่วยให้ PVDF ละลายและสามารถเคลือบผิวอนุภาคเซรามิกได้ สำหรับการขึ้นรูปโดยวิธี hot-press ที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส จะลดอัตราการเกิดรูพรุนส่งผลให้มีความหนาแน่นของชิ้นงานเพิ่มขึ้น

ภาควิชา วัสดุศาสตร์
สาขาวิชา เทคโนโลยีเซรามิก
ปีการศึกษา 2543

ลายมือชื่อนิสิต ปิยาลัคน์ เงินชูกลิ่น
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา .....
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม .....

4172366823 : MAJOR CERAMIC TECHNOLOGY

KEY WORD: PIEZOELECTRIC / 0-3 CERAMIC-POLYMER COMPOSITES / LEAD ZIRCONATE TITANATE / POLYVINYLIDENE FLUORIDE

PIYALAK NGERNCHUKLIN : FABRICATION OF 0-3 PIEZOELECTRIC LEAD ZIRCONATE TITANATE-POLYVINYLIDENE FLUORIDE COMPOSITES.

THESIS ADVISOR : ASSIST. PROF. SUTIN KUHARUANGRONG, Ph.D. THESIS COADVISOR : CHUTIMA EAMCHOCHAWALIT, Ph.D. 88 pp. ISBN 974-346-715-7.

Recently there have been several attempts to use piezoelectric ceramic for medical applications such as ultrasonic diagnostic and ultrasound therapy. The disadvantage of piezoelectric ceramic for those applications is impedance mismatch to human body. The combination of ceramic-polymer composites would be the solution for transmitting signal to human body. The variety of ceramic-polymer composites was studied. In this study the proper methods for preparing 0-3 piezoelectric ceramic polymer composites were investigated. Lead Zirconate Titanate (PZT) was used as piezoelectric ceramic and polyvinylidene Fluoride (PVDF) was used as polymer. The fabrication of composite has been done by conventional technique and hot-press. The effect of solvent, ethanol and Methyl Ethyl Ketone (MEK) on dissolving PVDF and mixing of PZT and PVDF was investigated. It was found that MEK could dissolve PVDF and coated on the surface of ceramic particles as detected by SEM. In addition, process fabrication by hot pressing at 150 °C decreased porosity, resulting in an increase density of the sample.

Department Materials Science — Student's signature ปิยาลักษณ์ เงินธรรเลิน

Field of study Ceramic Technology — Advisor's signature Sutin Kuharuangrong

Academic year 2000 — Co-advisor's signature Chutima Eamchochawalit

หอสมุดกลาง สถาบันวิทยบริการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์เล่มนี้สำเร็จได้ ด้วยความช่วยเหลืออย่างดียิ่งของ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. สุทิน คูหาเรืองรอง และ ดร. ชุติมา เอี่ยมโชติชวลิต อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ซึ่งกรุณาให้คำปรึกษา คำแนะนำ และข้อคิดเห็นต่างๆ ในการวิจัยด้วยดีตลอดมา ขอกราบขอบพระคุณคณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ทุกท่านที่ให้ข้อเสนอแนะ และตรวจแก้ไขวิทยานิพนธ์ให้สมบูรณ์ยิ่งขึ้น

ขอขอบพระคุณ ฝ่ายเทคโนโลยีวัสดุ สถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย ที่ให้การสนับสนุนการทำงานในทุกๆด้าน โดยเฉพาะอย่างยิ่งอำนวยความสะดวกในการใช้เครื่องมือทดลองและวิเคราะห์ทดสอบตลอดโครงการจนงานวิจัยนี้สามารถสำเร็จลุล่วงด้วยดี

ขอขอบพระคุณ ดร. สุทธิพร ชีวสาธน์ ที่กรุณาให้ข้อเสนอแนะด้วยดีตลอดมา ขอขอบคุณ คุณนพฤทธิ์ แซ่อึ้ง คุณแสงเดือน ดวงดาว และคุณนิตยา แก้วแพรก ที่ช่วยให้คำปรึกษาในการเตรียมและขึ้นรูปวัสดุเชิงประกอบ ขอขอบคุณ คุณชนินทร์ สุหร่ายนาค คุณสมศรี ทวีถาวร คุณชุมพล บุษบก คุณเฉลิมชัย จีระพันธ์ คุณประสงค์ เจริญพรพิทักษ์ และคุณวาสนา ฆ้องวงศ์ ที่ช่วยเหลือในการวิเคราะห์ทดสอบ และขอขอบคุณ คุณจุฬาพร คุวารนันท์เจริญและคุณพรเพ็ญ ศิริดำรงค์ ที่คอยให้กำลังใจและคำปรึกษา

ขอขอบคุณ พี่ๆ เพื่อนๆ และน้องๆ ปริญญาโททุกคน ที่คอยให้ความช่วยเหลือในขณะทำวิทยานิพนธ์ และคอยให้กำลังใจที่ดีเสมอมา

ข้าพเจ้าขอกราบขอบพระคุณ บิดา มารดา และญาติๆ ที่ให้ความสนับสนุนและเป็นกำลังในการศึกษามาโดยตลอด

สุดท้ายนี้ขอขอบคุณบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ให้การสนับสนุนด้านการเงินด้วยทุนสนับสนุนการวิจัยของบัณฑิตวิทยาลัย

สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อภาษาไทย ..... ง

บทคัดย่อภาษาอังกฤษ ..... จ

กิตติกรรมประกาศ ..... ฉ

สารบัญ ..... ช

สารบัญตาราง..... ฌ

สารบัญรูป ..... ญ

บทที่

1 บทนำ 1

2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง 3

2.1 ทฤษฎีเฟอร์โรอิเล็กทริก 3

2.2 ทฤษฎีพื้นฐานเพียโซอิเล็กทริก 6

2.3 สมบัติเพียโซอิเล็กทริก 8

2.4 สารเพียโซอิเล็กทริก 13

2.4.1 สารเพียโซอิเล็กทริกในธรรมชาติ 13

2.4.2 สารเพียโซอิเล็กทริกสังเคราะห์ 14

2.5 พอลิเมอร์ที่มีสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก 17

2.6 วัสดุเชิงประกอบเซรามิก-พอลิเมอร์ 22

2.6.1 การนำวัสดุเชิงประกอบไปใช้งานทางไฟฟ้า 22

2.6.2 การเชื่อมต่อกัน (Connectivity) 24

2.6.3 วัสดุเชิงประกอบชนิด 0-3 26

2.6.4 วัสดุเชิงประกอบชนิด 1-3 29

2.6.5 วัสดุเชิงประกอบชนิด 3-3 34

3 การทดลองและวิเคราะห์ทดสอบ 35

3.1 การศึกษาลักษณะทางกายภาพของสาร 37

3.1.1 การวัดการกระจายขนาดอนุภาค 37

3.1.2 การศึกษาลักษณะจุลโครงสร้าง 37

3.1.3 การศึกษาลักษณะเฟส 38

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

บทที่

3.1.4 อิทธิพลของความร้อนต่อสารพอลิเมอร์และวัสดุเชิงประกอบ 38

3.1.5 การวัดค่าความหนาแน่น 39

3.2 การเตรียมสารเลดเซอร์โคเนตไททาเนต (PZT) 43

3.3 วิธีการขึนรูปวัสดุเชิงประกอบ 45

วิธีที่ 1 การใช้เอทานอลเป็นสารละลายในการผสม PZT-PVDF และขึ้นรูปโดยการอัดไฮดรอลิกและอัดต่อด้วย Cold Isostatic Press เผาที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส 46

วิธีที่ 2 การใช้เอทานอลเป็นสารละลายในการผสม PZT-PVDF และขึ้นรูปโดยวิธี hot-press ที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส 48

วิธีที่ 3 การใช้เมทิล เอทิล คีโตน (MEK) เป็นสารละลายในการผสม PZT-PVDF และขึ้นรูปโดยวิธี hot-pressที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส 50

4 ผลการทดลอง 52

4.1 ผลการวิเคราะห์วัตถุดิบ (ในการเตรียมสาร PZT และวัสดุเชิงประกอบ) ... 52

4.1.1 การกระจายขนาดอนุภาค 53

4.1.2 ลักษณะอนุภาควัตถุดิบที่ใช้ในการขึ้นรูปวัสดุเชิงประกอบ 58

4.1.3 ลักษณะเฟสของวัตถุดิบ 60

4.1.4 อิทธิพลของความร้อนต่อสารพอลิเมอร์และวัสดุเชิงประกอบ 63

4.2 ผลการขึ้นรูปวัสดุเชิงประกอบ 66

4.2.1 ลักษณะจุลโครงสร้างของสารผสม 66

4.2.2 ลักษณะของ PZT-PVDF หลังการผสมด้วยเอทานอลและ MEK ... 68

4.2.3 ผลการอัดขึ้นรูปวัสดุเชิงประกอบ 69

4.2.4 ผลของความหนาแน่นและความพรุนตัว 70

4.2.5 ลักษณะจุลโครงสร้าง 72

5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ 78

รายการอ้างอิง 80

ภาคผนวก 84

ภาคผนวก ก 85

ประวัติผู้วิจัย 88

สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
2.1	การนำสารเพียโซอิเล็กทริกไปใช้ประโยชน์	11
2.2	สมบัติของเฟอร์โรอิเล็กทริกพอลิเมอร์	17
2.3	การเปรียบเทียบสมบัติของเพียโซอิเล็กทริกเซรามิก พอลิเมอร์และวัสดุเชิงประกอบ	24
3.1	รายละเอียดของสารเคมีที่ใช้ในการทดลอง	35
3.2	รายการอุปกรณ์และเครื่องมือ	36
4.1	ค่าความหนาแน่นและความพรุนตัวของชิ้นงานที่ใช้เอทานอลในการผสมและขึ้นรูปโดยการอัดและเผาที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส	71
4.2	ค่าความหนาแน่นและความพรุนตัวของชิ้นงานที่ใช้ MEK ในการละลาย PVDF และขึ้นรูป hot-press ที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส	71

สารบัญรูป

รูปที่		หน้า
2.1	การจำแนกระบบโครงสร้างผลึกใน 32 กลุ่ม	4
2.2	Hysteresis loop ของสารเฟอร์โรอิเล็กทริก	5
2.3	ปรากฏการณ์เพียโซอิเล็กทริก	10
2.4	ทิศทางระบุแกนและระนาบของวัสดุเพียโซอิเล็กทริก	12
2.5	โครงสร้างเพอร์รอฟสไกส์ของสารแบเรียมไททาเนต	15
2.6	แผนภาพเฟสไดอะแกรมของ $Pb(Ti_{1-x}Zr_x)O_3$	16
2.7	ค่า Coupling coefficient (k_p) และ Permittivity (ε_r) ที่ส่วนผสมต่าง ๆ ระหว่าง $PbZrO_3$ และ $PbTiO_3$	16
2.8	โครงสร้างแบบสเฟียรูไรท์ของ PVDF	18
2.9	การจัดเรียงตัวของโมเมนต์ขั้วคู่ของ PVDF	19
2.10	แผนภาพแสดงการเปลี่ยนโครงสร้างผลึกแบบต่าง ๆ ของ PVDF	19
2.11	โครงสร้างของ Nylon-10 และ Nylon-11	20
2.12	โครงสร้าง P(VDCN/VAc)	21
2.13	โครงสร้าง P(VDF/TrFE) และ P(VDF/TtFE)	22
2.14	ลักษณะการเชื่อมต่อกัน (Connectivity) ของวัสดุเชิงประกอบเซรามิก-พอลิเมอร์	25
2.15	ส่วนประกอบของเครื่อง Corona poling	27
2.16	ลักษณะโครงสร้างอนุภาควัสดุเชิงประกอบที่เตรียมโดย ก) การผสมกันของออกไซด์ ข) วิธีคอลลอยด์	28
2.17	Rod placement	32
2.18	Dice and fill	32
2.19	Lost-mold	32
2.20	การเตรียมแท่งเซรามิกโดย Injection molding	33
2.21	Tape-lamination	33
2.22	Relic process	33
3.1	ขั้นตอนการเตรียมสารเลดเซอร์โคเนตไททาเนต (PZT) สำหรับขึ้นรูปวัสดุเชิงประกอบ	44
3.2	แผนภูมิการเพิ่มอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ (Calcination profile)	45
3.3	ขั้นตอนการขึ้นรูปวัสดุเชิงประกอบโดยวิธีการอัดและเผาชิ้นงาน	47

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่		หน้า
3.4	เครื่อง hot-press	48
3.5	ขั้นตอนการเตรียมวัสดุเชิงประกอบ PZT-PVDF โดยใช้เอทานอลเป็นตัวผสมและขึ้นรูปโดยวิธี hot-press	49
3.6	ขั้นตอนการเตรียมวัสดุเชิงประกอบ PZT-PVDF โดยใช้ MEK เป็นสารละลายในการผสมและขึ้นรูปโดยวิธี hot-press	51
4.1	กราฟแสดงการกระจายขนาดอนุภาคของเลดออกไซด์	53
4.2	กราฟแสดงการกระจายขนาดอนุภาคแบบสะสมของเลดออกไซด์	53
4.3	กราฟแสดงการกระจายขนาดอนุภาคของเซอร์โคเนียมออกไซด์	54
4.4	กราฟแสดงการกระจายขนาดอนุภาคแบบสะสมของเซอร์โคเนียมออกไซด์	54
4.5	กราฟแสดงการกระจายขนาดอนุภาคของไททาเนียมออกไซด์	55
4.6	กราฟแสดงการกระจายขนาดอนุภาคแบบสะสมของไททาเนียมออกไซด์ ..	55
4.7	กราฟแสดงการกระจายขนาดอนุภาคของเลดเซอร์โคเนตไททาเนต	56
4.8	กราฟแสดงการกระจายขนาดอนุภาคแบบสะสมของเลดเซอร์โคเนตไททาเนต	56
4.9	กราฟแสดงการกระจายขนาดอนุภาคของพอลิไวนิลิดีนฟลูออไรด์	57
4.10	กราฟแสดงการกระจายขนาดอนุภาคแบบสะสมของพอลิไวนิลิดีนฟลูออไรด์	57
4.11	ลักษณะอนุภาคของเลดเซอร์โคเนตไททาเนตที่เตรียมขึ้นและผ่านการบดละเอียด	58
4.12	อนุภาคและการเกาะกัน (agglomerate) ของพอลิไวนิลิดีนฟลูออไรด์ กำลังขยาย ก) 1500 เท่า ข) 10000 เท่า	59
4.13	กราฟ XRD ของสาร PbO TiO_2 และ ZrO_2	60
4.14	กราฟ XRD ของสารเลดเซอร์โคเนตไททาเนต	61
4.15	กราฟ XRD ของสารพอลิไวนิลิดีนฟลูออไรด์	62
4.16	ก) กราฟ DTA และ TGA ของสารพอลิเมอร์ PVDF ข) ภาพขยายของ DTA ช่วงอุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส	64
4.17	กราฟ DTA และ TGA ของสารผสมระหว่าง PZT-PVDF	65

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่		หน้า
4.18	ลักษณะจุลโครงสร้างการผสมระหว่าง PZT-PVDF ในเอทานอลที่กำลังขยาย ก) 1500 เท่า ข) 10000 เท่า	67
4.19	ลักษณะการผสมระหว่าง PZT-PVDF ในตัวทำละลาย MEK ที่กำลังขยาย 10000 เท่า	68
4.20	ลักษณะจุลโครงสร้างของส่วนผสม PZT:PVDF เท่ากับ 70:30 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร ขึ้นรูปโดยการอัดและเผาที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 30 นาที ก) แสดงลักษณะรูพรุน ข) แสดงการเกาะเป็นกลุ่มก้อน	74
4.21	ลักษณะจุลโครงสร้างของส่วนผสม PZT:PVDF เท่ากับ 70:30 เปอร์เซนต์โดยปริมาตร ขึ้นรูปโดยการ hot-press ที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 30 นาที ที่กำลังขยาย ก) 100 เท่าบริเวณผิวหน้า ข) 1500 เท่าบริเวณผิวหน้า ค) 10000 เท่าโดยการหักชิ้นงาน	75
4.22	ลักษณะจุลโครงสร้าง fracture surface ของส่วนผสม PZT:PVDF เท่ากับ ก) 70:30 ข) 75:25 ค) 80:20 เปอร์เซนต์โดยปริมาตร โดยละลายใน MEK และขึ้นรูปโดย hot-press ที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที	76
4.23	ลักษณะจุลโครงสร้างวัสดุเชิงประกอบของส่วนผสม PZT:PVDF เท่ากับ 70:30 เปอร์เซนต์โดยปริมาตร ผ่านการขัดผิวและทำ Thermal etching ที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 18 นาที	77