

การทำให้อนุภาคเซรามิกแขวนลอยอย่างเสถียรในน้ำสลิป II

สุธรรม ศรีหล่มสัก*

Sutham Srilomsak. (2006). Stabilization of Ceramic Slips II. Suranaree J. Sci. Technol. 13(3):268-281*

Received: Jan 18, 2006; Revised: Mar 27, 2006; Accepted: Mar 27, 2006

บทคัดย่อ

บทความนี้ได้กล่าวถึงการทำให้อนุภาคเซรามิกแขวนลอยอย่างเสถียร (stabilization of ceramic slip) ตั้งแต่สาเหตุของการที่อนุภาคจับกัน (agglomeration) ไปจนถึงวิธีการสำคัญที่ทำให้อนุภาคแขวนลอยอย่างเสถียรวิธีต่างๆ เนื่องจากบทความมีความยาวเกินกว่าที่จะตีพิมพ์ในตอนเดียว จึงได้แบ่งตีพิมพ์ออกเป็น 2 ตอน ตอนที่หนึ่งการทำให้อนุภาคเซรามิกแขวนลอยอย่างเสถียรในน้ำสลิป I (สุธรรม ศรีหล่มสัก, 49) อธิบายถึงสาเหตุของการเกิด agglomeration และวิธีการทำให้อนุภาคแขวนลอยอย่างเสถียรแบบ Electrostatic stabilization ตอนที่สอง (Stabilization of Ceramic Slip II) กล่าวถึงวิธีการทำให้อนุภาคแขวนลอยอย่างเสถียรแบบ Electrostatic stabilization ต่อไปจนจบ และตามด้วยวิธีการทำให้อนุภาคแขวนลอยอย่างเสถียรแบบ Steric stabilization และ Electrosteric stabilization

Abstract

Stabilization of ceramic slip is reviewed starting from the cause of agglomeration to important stabilization methods. Due to the fact that this article is too long to be published in one part, it is divided into 2 parts. Causes of agglomeration and electrostatic stabilization are explained in part one, Stabilization of Ceramic Slip I. Part two, Stabilization of Ceramic Slip II consists of Electrostatic stabilization (continued), Steric stabilization and Electrosteric stabilization.

* สาขาวิชาวิศวกรรมเซรามิก มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี อำเภอเมือง จังหวัดนครราชสีมา 30000
โทรศัพท์ 0-4422-4459, โทรสาร 0-4422-4220, E-mail: sutamsri@sut.ac.th และ sriloms@hotmail.com

* ผู้เขียนที่ให้การติดต่อ

ศักย์ไฟฟ้าเซต้า (Zeta Potential) และ Iso-electric Point

ศักย์ไฟฟ้าเซต้า (zeta potential; ζ) เป็นศักย์ไฟฟ้าที่ shear plane ของ double layer เนื่องจากการวัด zeta potential ทำได้ง่ายกว่าการวัดศักย์ไฟฟ้าที่ผิวอนุภาค (Nernst potential; ψ_0) และ zeta potential มีความสัมพันธ์โดยตรงกับพลังงานศักย์ผลัก (Repulsive potential energy; V_R) ดังนั้นจึงมีการศึกษา zeta potential เพื่อนำไปเป็นตัวบอกระดับความเสถียรของอนุภาคที่แขวนลอยในน้ำสลิป อนุภาคที่มี zeta potential มากจะมีความเสถียรมากกว่าอนุภาคที่มี zeta potential น้อยเพราะว่าอนุภาคที่มี zeta potential มากจะมี V_R มาก ทำให้อนุภาคผลักกันได้มาก โอกาสที่อนุภาคจะชนกันแล้วดูดซับกันจึงมีน้อยลง (สุธรรมศรีหล่มสัก, 2549) zeta potential ของอนุภาคใดมีค่าเปลี่ยนแปลงไปตามปัจจัยสำคัญ 2 ประการคือ 1) ความเป็นกรด-ด่าง (pH) ของน้ำสลิป 2) ความเข้มข้นของอิเล็กโทรไลต์ที่ละลายอยู่ในน้ำสลิป รูปที่ 1 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง zeta potential และ pH ของ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ที่แขวนลอยในน้ำเกลือ (NaCl solution) ที่ความเข้มข้นต่าง จะเห็นว่าเส้นกราฟของ zeta potential มีลักษณะเป็นรูปตัว S กลับซ้ายเป็นขวา และ zeta potential มีค่าตั้งแต่เป็นบวกมาก ไปจนถึงติดลบมาก ขึ้นกับ pH ของ

สารละลาย เรียก pH ที่ zeta potential เป็นศูนย์ว่า "Isoelectric point" เขียนย่อ ๆ ว่า IEP ที่ pH ต่ำกว่า IEP zeta potential มีค่าเป็นบวก แสดงว่าที่ pH นี้ อนุภาคมีประจุเป็นบวก ดังนั้นที่ pH นี้ อนุภาคจึงมี counter-ion เป็นไอออนที่มีประจุเป็นลบ (anion) ผลก็คือที่ pH ต่ำกว่า IEP อนุภาคจึงดูดซับ anion ได้มากกว่า cation ในทางตรงกันข้ามที่ pH สูงกว่า IEP zeta potential มีค่าเป็นลบ แสดงว่าอนุภาคมีประจุเป็นลบ ดังนั้นที่ pH นี้ อนุภาคมี counter-ion เป็นไอออนที่มีประจุเป็นบวก (cation) ผลก็คือที่ pH สูงกว่า IEP อนุภาคจึงดูดซับ cation ได้มากกว่า anion จากรูปที่ 1 จะเห็นว่า $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ที่แขวนลอยในน้ำเกลือมี IEP ที่ pH ประมาณ 6.5 ดังนั้นที่ pH ต่ำกว่า 6.5 อนุภาค $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ จะดูดซับ Cl^- ได้มากกว่า Na^+ แต่ที่ pH สูงกว่า 6.5 อนุภาค $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ จะดูดซับ Na^+ ได้มากกว่า Cl^- อาจกล่าวได้ว่า IEP เป็นจุดที่อนุภาคเปลี่ยนแปลงพฤติกรรมการดูดซับไอออน

กราฟ zeta potential ต่อ pH ของน้ำสลิปที่มีอนุภาคของของแข็งชนิดอื่นแขวนลอยอยู่ก็จะมีลักษณะทั่วไปคล้าย ๆ กับกราฟ zeta potential ของ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ในน้ำเกลือ ดังรูปที่ 1 กล่าวคือ เป็นรูปตัว S กลับซ้ายเป็นขวาเหมือนกัน จะแตกต่างกันบ้างตรงจุด IEP เนื่องจากวัสดุแต่ละชนิดจะมี IEP ที่ pH แตกต่างกัน ดังนั้นตำแหน่งจุด IEP ของกราฟ zeta potential ของวัสดุต่าง จึงอยู่ที่ pH แตกต่างกัน

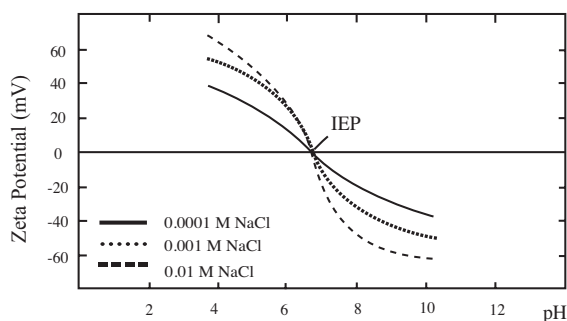


Figure 1. Variation of zeta potential of goethite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ with pH and NaCl concentration (Adapted from Reed, 1995)

ตารางที่ 1 แสดงตำแหน่งจุด IEP ของสารประกอบเซรามิกชนิดต่าง ๆ จากตารางจะเห็นได้ว่า Al_2O_3 มี IEP ที่ pH ประมาณ 9 ดังนั้น กราฟ zeta potential ของ Al_2O_3 จึงมีจุด IEP ที่ pH ประมาณ 9 ดังรูปที่ 2 ฉะนั้นหากนำ Al_2O_3 ไปแขวนลอยในน้ำกลั่น (pH 7) อนุภาค Al_2O_3 จึงมีประจุเป็นบวกชนิด และดูดซับ anion ได้ดี ในทางตรงกันข้าม SiO_2 มี IEP ที่ pH ประมาณ 3 ดังนั้นอนุภาคของ SiO_2 ที่แขวนลอยในน้ำกลั่นจึงมีประจุเป็นลบและดูดซับ cation ได้ดี

Point of Zero Charge

Nernst potential คือศักย์ไฟฟ้าที่ผิวของอนุภาค Nernst potential มีค่าเปลี่ยนแปลงไปตาม pH ของน้ำสลิป เช่นเดียวกันกับ zeta potential เรียก pH ที่ Nernst potential มีค่าเป็นศูนย์ว่า "Point of zero charge" หรือ PZC ที่สำคัญที่ต้องทราบเกี่ยวกับ PZC คือถึงแม้ PZC เป็นจุดที่ potential ที่ผิวของอนุภาคเป็นศูนย์แต่ PZC ไม่ใช่จุดที่ไม่มีไอออนที่ผิวของอนุภาค ในทางกลับกัน PZC เป็นจุดที่ซึ่งประจุบวกและประจุลบที่ผิวของอนุภาคมีค่าเท่ากันพอดี ดังนั้น potential จึงเป็นศูนย์ ในทำนองเดียวกันที่ IEC ประจุบวกและประจุลบที่ shear plane มีค่าเท่ากันพอดี

ปกติแล้ว pH ที่จุด PZC มักจะไม่ใช่ pH เดียวกันกับ pH ที่จุด IEC แต่ก็มีบางกรณีเหมือน

กันที่ pH ที่จุด PZC เป็น pH เดียวกันกับ pH ที่จุด IEP กรณีนี้จะเป็นกรณีพิเศษที่ net charge ที่ผิวของอนุภาคเท่ากับ net charge ที่ shear plane และเท่ากับศูนย์พร้อมกัน กรณีนี้จะเกิดขึ้นต่อเมื่อทั้ง cation และ anion ในน้ำสลิปมีความสามารถในการดูดซับกับผิวของอนุภาคเท่ากัน (cation and anion have an equal affinity for particle surface) นักวิจัยเรียกอิเล็กโทรไลต์ที่ cation และ anion มี affinity กับผิวของอนุภาคเท่ากันว่า "Indifferent electrolyte"

Table 1. Isoelectric points (IEP) of ceramic materials (Lewis, 2000)

Material	IEP
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	8-9
$3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	6-8
BaTiO_3	5-6
CeO_2	6.7
Cr_2O_3	7
CuO	9.5
Fe_3O_4	6.5
La_2O_3	10.4
MgO	12.4
MnO_2	4-4.5
NiO	10-11
SiO_2 (amorphous)	2-3
Si_3N_4	9
SnO_2	7.3
TiO_2	4-6
ZnO	9
ZrO_2	4-6

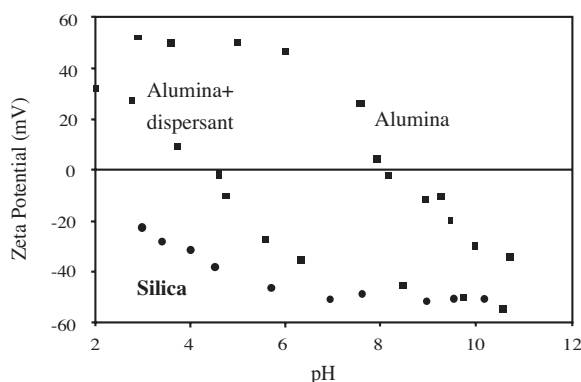


Figure 2. Zeta potential measurements for silica and alumina (Adapted from "Zeta Potential", 2005)

ตัวอย่าง indifferent electrolyte สำหรับ Al_2O_3 คือ สารละลาย NaCl ซึ่ง Na^+ และ Cl^- มี affinity กับผิวของอนุภาค Al_2O_3 เท่ากัน หรือกล่าวอีกอย่างว่า อนุภาค Al_2O_3 มีความสามารถในการดูดซับ Cl^- ในช่วง $\text{pH} < \text{IEP}$ ของอนุภาค เท่ากับความสามารถในการดูดซับ Na^+ ในช่วง $\text{pH} > \text{IEP}$

ศักย์ไฟฟ้าเซตากับเสถียรภาพของอนุภาค (Zeta Potential and Stability of Particles)

ดังที่กล่าวมาแล้วข้างต้นว่า zeta potential มีความสัมพันธ์กับเสถียรภาพของการแขวนลอยของอนุภาคในน้ำสลิป และการที่ zeta potential มีค่าเปลี่ยนแปลงไปตาม pH ดังนั้นเราอาจจะใช้กราฟ zeta potential ต่อ pH บอกช่วง pH ที่อนุภาคจะแขวนลอยอย่างเสถียรในน้ำสลิปได้ โดยใช้หลักว่า อนุภาคจะแขวนลอยอย่างเสถียรในน้ำสลิปเมื่ออนุภาคมี zeta potential ที่มากกว่า +30 มิลลิโวลต์ (mV) หรือน้อยกว่า -30 มิลลิโวลต์ ("Zeta Potential An Introduction in 30 Minutes", 2005) รูปที่ 3 เป็นตัวอย่างการใช้กราฟ zeta potential บอกช่วง pH ที่อนุภาคจะแขวนลอยอย่างเสถียรโดย 1) ลากเส้นขนานแกน x ออกมาจากจุดที่ zeta potential เท่ากับ +30 และ -30 mV ไปตัดกับกราฟ zeta potential; 2) ที่จุดตัดลากเส้นขนานกับแกน y ไปตัดแกน x ได้ช่วง pH ที่อนุภาคจะแขวนลอยอย่างเสถียรคือช่วง $\text{pH} < 4$ ลงไป และช่วง $\text{pH} > 7.2$ ขึ้นไป

Zeta potential ยังเปลี่ยนแปลงไปตามไอออนภายนอกที่เดิมเข้าไปในระบบซึ่งละลายอยู่ใน medium อีกด้วย ดังแสดงในรูปที่ 1 และ 2; รูปที่ 1 แสดงให้เห็นว่า zeta potential ของ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อความเข้มข้นของน้ำเกลือเพิ่มขึ้น ส่วนรูปที่ 2 แสดงให้เห็นว่า dispersant ทำให้ zeta potential ของ Al_2O_3 เปลี่ยนไป นอกจากนี้รูปที่ 4 แสดงให้เห็นว่า zeta potential ของ Al_2O_3 เพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วเมื่อเติม deflocculant ชนิด Polyacrylate

เข้าไป พร้อมกันนี้ได้แสดงว่าความหนืด (viscosity) ของน้ำสลิปลดลงอย่างรวดเร็วด้วยเมื่อเติม deflocculant เข้าไป ทฤษฎี DLVO ช่วยอธิบายสาเหตุที่ zeta potential มีค่าเปลี่ยนแปลงไปตามไอออนที่ดูดซับที่ผิวได้ดังนี้

- 1) พิจารณาสมการหาความหนาของ double layer

$$\kappa^{-1} = \left(\frac{\epsilon_r \epsilon_0 N_A k_B T}{F^2 \sum N_i z_i^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1)$$

เมื่อ κ^{-1} = ความหนาของชั้น double layer หรือ Debye-Huckel screening length หน่วยเป็น m

ϵ_r = relative dielectric constant ของตัวกลางที่อนุภาคแขวนลอย ϵ_r ของน้ำบริสุทธิ์ที่ 25°C เท่ากับ 80 (ไม่มีหน่วย)

ϵ_0 = สภาพยอม (permittivity) ของสุญญากาศ = 8.85×10^{-12} Coulomb/ J.m

N_A = Avogadro's number = 6.02×10^{23} particle/mole

k_B = Boltzmann's constant = 1.381×10^{-23} Joule/mole.K

T = อุณหภูมิหน่วยเป็น Kelvin

F = ค่าคงที่ Faraday = 9.65×10^4 coulomb/mole

N_i = ความเข้มข้นของไอออนชนิด i ในน้ำสลิป หน่วยเป็น particle/ m^3

z_i = ขนาดของประจุของไอออนชนิด i ในน้ำสลิป เช่น +1, -1 เป็นต้น

จะเห็นว่าตามทฤษฎี DLVO ไอออนภายนอกที่เดิมเข้าไปในน้ำสลิป ทำให้ความเข้มข้นของไอออนชนิด i ในน้ำสลิป (N_i) เปลี่ยนแปลงไป ดังนั้นไอออนภายนอกที่เดิมเข้าไปในน้ำสลิป จึงทำให้ความหนาของ double layer (κ^{-1}) เปลี่ยนแปลงไปด้วย

2) พิจารณาสมการพลังงานศักย์ผลึก (Repulsive potential energy; V_R) ที่ว่า

$$V_R = 2\pi\epsilon_r\epsilon_0\psi_0^2\ln[1+\exp(-\kappa h)] \text{ (joule) (2)}$$

เมื่อ ψ_0 = ศักย์ไฟฟ้าที่ผิวอนุภาค หรือ surface potential หรือ Nernst potential

κ = ส่วนกลับของ κ^{-1} (ความหนาของชั้น double layer) (m^{-1})

h = ระยะห่างระหว่างอนุภาค interparticle separation (m)

จะเห็นว่าความหนาของ double layer มีผลต่อ V_R

3) เป็นที่ทราบแล้วว่า V_R มีความสัมพันธ์กับ Nernst potential และ zeta potential ดังนั้น zeta potential จึงมีค่าเปลี่ยนไปตามไอออนภายนอกที่เติมเข้าไปในน้ำสลิป

ความหนาของ Double Layer

ความหนาของ double layer มีความสัมพันธ์กับ zeta potential ดังรูปที่ 5 จากรูปจะเห็นว่าอนุภาคที่มี zeta potential มากจะมีความหนาของ double layer มากไปด้วย และเนื่องจากอนุภาคที่มี zeta potential มาก

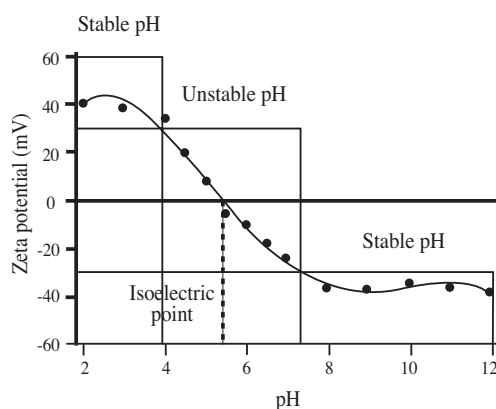


Figure 3. Plot of zeta-potential versus pH showing the position of the isoelectric point and the pH values where the dispersion would be expected to be stable. (Adapted from "Zeta Potential Theory", 2005)

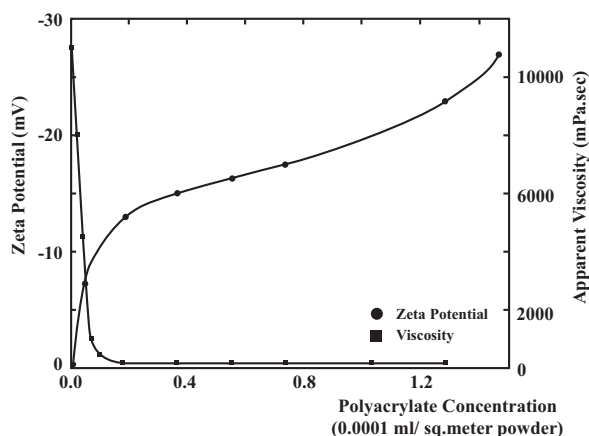


Figure 4. Deflocculation of an aqueous slurry containing 50 vol % calcined alumina using an ammonium polyacrylate deflocculant (Adapted from Reed, 1995)

กว่าจะแขวนลอยอย่างเสถียรได้ดีกว่าอนุภาคที่มี zeta potential น้อย ดังนั้นอนุภาคที่มีความหนาของ double layer มากจึงแขวนลอยอย่างเสถียรได้ดีกว่าอนุภาคที่มีความหนาของ double layer น้อย อนึ่ง อาจพิจารณาว่าอนุภาคที่มีความหนาของ double layer มากเสมือนว่าเป็นอนุภาคที่มีชั้นของเกราะป้องกันหนาจึงช่วยกันไม่ให้อนุภาคชนกันได้ดี ดังนั้นโอกาสที่อนุภาคแบบนี้จะชนแล้วเกาะกันเกิด agglomerate จึงเกิดได้ยากกว่าอนุภาคที่มีความหนาของ double layer น้อย จากสมการที่ 1 จะเห็นว่าความหนา double layer จะเปลี่ยนตามความเข้มข้นของไอออน (N_i) และประจุของไอออน (z_i) ในน้ำสลิป รูปที่ 6 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความหนาของ double layer กับความเข้มข้นของไอออนและประจุของไอออนในน้ำสลิป จากรูปจะเห็นว่า ความหนาของ double layer จะลดลงเมื่อความเข้มข้นของไอออนและประจุของไอออนในน้ำสลิปมีค่ามากขึ้น เนื่องจากอนุภาคที่มี double layer บางจะมีเสถียรภาพน้อยจึงอาจกล่าวได้ว่าไอออนที่มีประจุมาก ๆ ($z = 2, 3$) และมีความเข้มข้นสูง จะทำให้ความเสถียรของอนุภาคที่แขวนลอยในน้ำสลิปลดลง ในทางตรงกันข้ามไอออนที่มีประจุน้อย ๆ ($z = 1$) ที่มีความเข้มข้นที่เหมาะสมไม่มากเกินไปจะทำให้ความหนาของ double layer

มากขึ้น อนุภาคจึงแขวนลอยได้อย่างเสถียรมากขึ้น เรื่องนี้เข้ากันได้กับความรู้พื้นฐานของนักเซรามิกที่ทำงานหล่อแบบ (slip casting) ผลิตภัณฑ์เซรามิก เช่น สุขภัณฑ์ เพราะเป็นที่ทราบกันดีในหมู่นักหล่อแบบเซรามิกว่า เราสามารถช่วยให้อนุภาคดินแขวนลอยในน้ำสลิปได้ดียิ่งขึ้นโดยเติมสารพวก deflocculant ในปริมาณที่เหมาะสมเข้าไปในน้ำสลิป และการเติม flocculant หรือ coagulant เข้าไปในน้ำสลิปจะทำให้อนุภาคดินจับตัวกันแล้วตกตะกอนลงมา เพราะว่าส่วนใหญ่แล้ว deflocculant เป็นอิเล็กโทรไลต์ที่แตกตัวแล้วให้อิออนที่มีประจุ (z_i) น้อย ๆ เช่น $1+$ ขณะที่ flocculant ซึ่งเป็นอิเล็กโทรไลต์ที่เติมเข้าไปในน้ำสลิปแล้วแตกตัวแล้วให้อิออนที่มีประจุมาก เช่น $2+$ หรือ $3+$ และเป็นที่ทราบกันดีด้วยว่าการเติม deflocculant มากเกินไป (N_i มากเกินไป) จะทำให้อนุภาคดินตกตะกอนได้เร็วกว่าเกิด over deflocculate เพื่อให้เห็นภาพพจน์ของผลกระทบของประจุของไอออนและความเข้มข้นของไอออนต่อเสถียรภาพของการแขวนลอยของอนุภาคมากยิ่งขึ้น ขอให้พิจารณาผลการทดลองการเติมอิเล็กโทรไลต์ชนิดต่าง ๆ เข้าไปในน้ำสลิปของ As_2S_3 , AgI และ Al_2O_3 แล้ววัดค่า critical coagulate concentration (CCC) ซึ่งเป็นค่าความเข้มข้นของอิเล็กโทรไลต์ชนิดต่าง ๆ ที่เติมเข้าไปใน

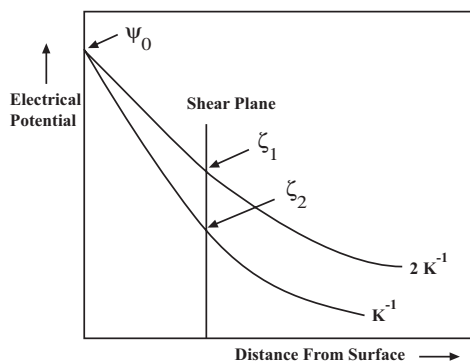


Figure 5. A reduction of the thickness of the double layer reduces the zeta potential and may produce coagulation. (Adapted from Reed, 1995)

น้ำสลิปแล้วทำให้อนุภาคของ As_2S_3 , AgI และ Al_2O_3 เกิด coagulation ตกตะกอนลงมาดังแสดงในตารางที่ 2 ซึ่งอธิบายได้ดังนี้

1) กรณี Al_2O_3 ซึ่งเป็นอนุภาคที่มี IEP = 8 - 9 ดังนั้นที่ pH 7 อนุภาค Al_2O_3 จึงมีประจุเป็นบวกนิด ๆ และดูดซับ anion ได้ดี เมื่อเติม NaCl เข้าไป NaCl จะแตกตัวให้ Na^+ และ Cl^- อนุภาค Al_2O_3 ซึ่งมีประจุบวกจึงดูดซับ Cl^- ion ไว้ที่ผิวทำให้เกิดชั้นของ double layer รอบผิวของอนุภาค เมื่อใส่ NaCl เข้าไปถึงระดับหนึ่งจะพบว่า การเพิ่ม NaCl เข้าไปอีกจะทำให้ความหนาของ double layer น้อยลง (เพราะความหนาของ double layer จะลดลงเมื่อความเข้มข้นของไอออนและประจุของไอออนในน้ำสลิปมีค่ามากขึ้น) และเมื่อใส่ NaCl เข้าไปอีกจนเท่ากับ CCC จะทำให้ความหนาของ double layer ของอนุภาค Al_2O_3 ลดลงมากจนถึงขนาดที่ว่เมื่ออนุภาคชนกันด้วย Brownian motion อนุภาคจะดูดซับกันได้แล้วตกตะกอนลงมาได้ การเติมอิเล็กโทรไลต์ตัวอื่น เช่น KCl , KNO_3 ลงไปในน้ำสลิปของ Al_2O_3 ก็จะทำให้ผลเหมือนกันกับการเติม NaCl เพราะประจุของ anion ที่แตกตัวออกมาจากอิเล็กโทรไลต์ทั้งสองมีค่าเท่ากับประจุของ anion ที่แตกตัวออกมา

จาก NaCl ดังนั้น CCC ของ KCl และ KNO_3 นี้จึงมีค่าใกล้เคียงกับ CCC ของ NaCl อนึ่งกฎของ Schulze-Hardy ในย่อหน้าถัดไปจะอธิบายว่าทำไมความแตกต่างระหว่าง CCC ของ NaCl กับ CCC ของ KNO_3 จึงมากกว่าความแตกต่างระหว่าง CCC ของ NaCl กับ CCC ของ KCl อย่างไรก็ตาม K_2SO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, K_2 -oxalate และ $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ มี CCC น้อยกว่า NaCl มาก เพราะว่ามีอิเล็กโทรไลต์เหล่านี้แตกตัวให้ anion ที่มีประจุเป็น 2- และ 3- ตามลำดับ และความหนาของ double layer จะลดลงเมื่อประจุของไอออนในน้ำสลิปมีค่ามากขึ้น การที่ความหนาของ double layer ลดลงทำให้ความเสถียรของอนุภาค Al_2O_3 ในน้ำสลิปลดลง จึงอาจจะกล่าวได้ว่าอิเล็กโทรไลต์พวก K_2SO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, K_2 -oxalate ซึ่งแตกตัวให้ไอออนที่มีประจุสูงจะมี CCC น้อยและทำให้เสถียรภาพของอนุภาค Al_2O_3 ในน้ำสลิปที่ pH 7 ลดลง ในทำนองเดียวกัน $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ซึ่งแตกตัวให้ anion ที่มีประจุ 3- จะมี CCC น้อยกว่า NaCl ถึงกว่า 500 เท่า และจะทำให้เสถียรภาพของ Al_2O_3 ในน้ำสลิปที่ pH 7 ลดลงอย่างมาก

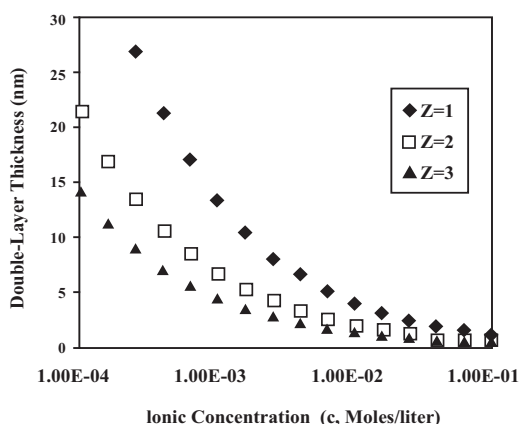


Figure 6. The double layer thickness as a function of the ionic strength for monovalent, divalent and trivalent counter-ions. Although the concentration of ions plays an important role in compressing the double layer, the charge on the counter-ion is therefore much more effective at inducing agglomeration (Adapted from Carty, 1998)

2) กรณีของ As_2S_3 และ AgI เป็นกรณีที่อนุภาคมีประจุเป็นลบ ดังนั้นกรณีนี้ต้องพิจารณา cation ของอิเล็กโทรไลต์ที่ใส่เข้าไปในน้ำสลิป จะเห็นได้ว่าอิเล็กโทรไลต์ซึ่งแตกตัวให้ cation ที่มีประจุเป็นบวกน้อย เช่น LiNO_3 , NaNO_3 , KNO_3 , LiCl , NaCl ; KCl จะมี CCC มากกว่าอิเล็กโทรไลต์ที่แตกตัวแล้วให้ cation ที่มีประจุบวกมาก เช่น $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, MgCl_2 , $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, AlCl_3

Schulze และ Hardy เขียนกฎขึ้นมาอธิบายผลของ counter-ion ที่มีต่อการเกิด coagulation ในลักษณะแบบเดียวกับการทดลองข้างต้นว่า counter-ion ที่มีประจุมากกว่าจะมีผลทำให้เกิด coagulation มากกว่า counter-ion ที่มีประจุน้อย กรณีที่ counter-ion มีประจุเท่ากันจะถือว่า counter-ion ตัวใดมีผลทำให้เกิด coagulation มากกว่ากันได้โดยดู charge/ionic radius กล่าวคือ counter-ion ตัวใดมี charge/ionic radius มากกว่า counter-ion ตัวนั้นจะทำให้เกิด coagulation มากกว่า ดังนั้นเราอาจจะเขียน coagulation power ของ cations บวกได้ว่า $\text{Al}^{3+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ba}^{2+} > \text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Rb}^+ > \text{NH}_4^+$ ในทำนองเดียวกัน coagulation power ของ anions คือ $\text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^-$ นักเซรามิกเรียก

อิเล็กโทรไลต์ที่เมื่อเติมเข้าไปในน้ำสลิปแล้วแตกตัวให้อิออนที่ไปทำให้อนุภาคเซรามิกแขวนลอยไม่ตกตะกอนว่า deflocculant ตารางที่ 3 แสดงตัวอย่าง deflocculants ที่ใช้กันอย่างแพร่หลายในอุตสาหกรรมเซรามิก ในทางตรงกันข้ามนักเซรามิกเรียกอิเล็กโทรไลต์ที่เมื่อแตกตัวแล้วให้อิออนที่ไปทำให้อนุภาคของเซรามิกตกตะกอนว่า coagulant ตัวอย่างของ coagulants ได้แก่ CaCl_2 , CaCO_3 , MgCl_2 , MgSO_4 หรือ AlCl_3 อนึ่ง deflocculants และ coagulants บางตัวที่ใส่เข้าไปในน้ำสลิปอาจจะทำให้ pH ของน้ำสลิปเปลี่ยนแปลงไปด้วยจึงจะต้องระมัดระวังในการเลือกใช้ให้เหมาะสม

Electrostatic Stabilization

การควบคุมความเสถียรของอนุภาคโดยการเติมไอออนภายนอกหรือปรับ pH นี้จัดเป็น electrostatic stabilization และเป็นวิธีการที่ทำได้ง่ายและค่าใช้จ่ายไม่มากจึงใช้กันมากในงานการเตรียมสลิปสำหรับการหล่อเซรามิกพื้นฐาน (conventional ceramics) อย่างไรก็ตามการ stabilization แบบนี้มีข้อเสียโดยเฉพาะอย่างยิ่งในกรณีที่เรากำลังปรับ pH

Table 2. The critical coagulation concentration (CCC) in milli-moles/liter (mM) for a variety of ionic salts in slips of Al_2O_3 , AgI and As_2S_3 (Carty, 1998)

Al_2O_3 (weakly positive)		AgI (strongly negative)		As_2S_3 (weakly negative)	
Material	CCC	Material	CCC	Material	CCC
NaCl	43.5	LiNO_3	165	LiCl	58
KCl	46	NaNO_3	140	NaCl	51
KNO_3	60	KNO_3	136	KCl	49.5
		RbNO_3	126	KNO_3	50
K_2SO_4	0.30	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	2.40	CaCl_2	0.65
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	0.63	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	2.60	MgCl_2	0.72
K_2 -oxalate	0.69	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	2.43	MgSO_4	0.81
$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	0.08	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	0.067	AlCl_3	0.093
		$\text{La}(\text{NO}_3)_3$	0.069	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	0.095
		$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$	0.069		

ของน้ำสลิปให้เป็นกรดหรือด่างมากเกินไปเพราะการทำเช่นนั้นจะทำให้ผิวของอนุภาคถูกกัดกร่อน (corrosion) ทำให้ไอออนที่ผิวของอนุภาคละลายหลุดออกมาอยู่ในน้ำสลิป ทำให้ความเข้มข้นของไอออนในน้ำสลิปมากขึ้น ซึ่งจะส่งผลให้ความหนาของ double layer ลดลง (รูปที่ 6) และจะส่งผลให้การไหลตัว (rheology) ของน้ำสลิปเปลี่ยนแปลงไป เรียกปรากฏการณ์ดังกล่าวว่า "Aging" อนึ่งการ aging ไม่ได้เกิดจากการละลายตัวของอนุภาคแต่เพียงอย่างเดียว แต่อาจจะเกิดจากปรากฏการณ์อื่นด้วย เช่น ในระบบบนดิน (clay water system) การ aging อาจเกิดจากการดูดซับไอออนกลับมาใหม่ (re-adsorption) ของอนุภาคดินทำให้อนุภาคตกตะกอนลงมาเมื่อเวลาผ่านไป หากเราวัด pH ของน้ำสลิปจะพบว่า pH ของน้ำสลิปจะเปลี่ยนไปในระหว่างที่เกิดการ aging

Steric Stabilization

เป็นการ stabilization โดยการเติมพอลิเมอร์ให้เข้าไปเคลือบบนผิวของอนุภาค แล้วชั้นของพอลิเมอร์จะทำตัวเป็นเกราะกันชนไม่ให้อนุภาคในน้ำสลิปเข้าชนกันแรง ๆ วิธีการนี้จะได้ผลต่อเมื่อน้ำของพอลิเมอร์ที่เคลือบอยู่บนผิวของอนุภาคมีความหนาและยึดจับกับอนุภาคแน่นพอที่จะไม่หลุดออกเมื่ออนุภาคชนกัน นอกจากนี้พอลิเมอร์ที่ยึดอยู่บนอนุภาคหนึ่ง ๆ จะต้องไม่ไปยึดเกาะกับอนุภาคอื่นเสมือนว่าทำตัวเป็นสะพานเชื่อมให้อนุภาคเกาะติดกัน

อนึ่งพอลิเมอร์ที่ใส่เข้าไปอาจจะยึดเกาะกับอนุภาคได้หลายรูปแบบขึ้นอยู่กับความหนาแน่นและ pH ของตัวกลาง (medium) ประจุที่ผิวของอนุภาค ชนิด ความเข้มข้น และลักษณะโมเลกุลของพอลิเมอร์เอง ฯลฯ รูปที่ 7 แสดงการยึดเกาะของพอลิเมอร์แบบต่าง บนผิวอนุภาคเซรามิก รูปที่ 7(a) เป็นการยึดเกาะของ homopolymer ที่มีลักษณะเป็นเส้นยาว ไม่มีกิ่งก้าน พอลิเมอร์พวกนี้อาจจะเอาส่วนใดส่วนหนึ่งของสายโซ่ไปยึดเกาะกับผิวของอนุภาคเซรามิก รูปที่ 7(b) เป็นการยึดเกาะของ diblock copolymer ซึ่งมีลักษณะเป็นเส้นที่ประกอบด้วยสองส่วน ส่วนแรกเป็นเส้นสั้น แต่ยึดเกาะกับผิวอนุภาคได้ดี ส่วนที่สองเป็นเส้นยาว ที่ไม่ยึดเกาะกับผิวอนุภาค รูปที่ 7(c) เป็นการยึดเกาะของพอลิเมอร์ที่มีลักษณะคล้ายหวี (comblike copolymer) ซึ่งเอาส่วนสั้นหวีไปยึดเกาะกับผิวอนุภาคและปล่อยให้ส่วนที่เป็นซี่หวีเป็นอิสระ และรูปที่ 7(d) เป็นการยึดเกาะของพอลิเมอร์ที่มีหัวเป็นกระจุกและหางสั้น (functional short-chain polymer) ที่เอาส่วนหัวไปยึดจับกับผิวอนุภาค ข้อดีของการ steric stabilization คือ (Cooper, 2005) 1) ไม่ขึ้นกับอิเล็กโตรไลต์ในน้ำสลิป 2) ใช้ได้ดีกับน้ำสลิปที่ใช้ตัวกลางทั้งชนิดมีขั้ว (polar) และไม่มีขั้ว (nonpolar) 3) ใช้ได้ดีกับน้ำสลิปที่มีความเข้มข้น (concentration) ของอนุภาคทั้งมากและน้อย 4) การตกตะกอนของอนุภาคในน้ำสลิปแบบนี้มักเป็นแบบ flocculation ซึ่งกลับมาแขวนลอยใหม่ได้ (reversible) อย่างไรก็ดีตามในทางปฏิบัตินักเซรามิก

Table 3. Common deflocculants used in ceramic slip (Reed, 1995)

Inorganic	Organic
Sodium carbonate	Sodium polymethacrylate
Sodium silicate	Ammonium polyacrylate
Sodium borate	Sodium citrate
Tetrasodium pyrophosphate	Sodium succinate
	Sodium tartrate
	Sodium polysulfonate
	Ammonium citrate

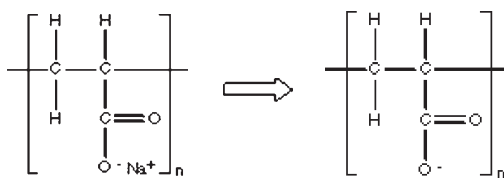
มักจะไมทำการ stabilization น้ำสลิปด้วยวิธีนี้ เพราะว่าการ stabilization แบบนี้มีต้นทุนสูง และมีความยุ่งยากในการกำจัดพอลิเมอร์ออกไปก่อนที่จะทำการ sintering ขึ้นงานอีกด้วย

Electrosteric Stabilization

ถึงแม้ว่าตามชื่อแล้วการ stabilization แบบนี้น่าจะเป็นการ stabilization โดยใช้หลักการของทั้ง electrostatic และ steric stabilization อย่างละครึ่ง แต่ในความเป็นจริงแล้วการ stabilization แบบนี้เป็น การ stabilization โดย electrostatic stabilization เป็นส่วนใหญ่และ steric stabilization เป็นส่วนน้อย การ stabilization แบบนี้มีข้อดีสองประการ ประการแรกคือทำให้เราสามารถ stabilize ที่ pH กลางได้โดยไม่ต้องปรับ pH ให้มีความเป็นกรดหรือด่างมากเกินไป การปรับ pH ให้เป็นกรดหรือด่างมากเกินไปจะทำให้ผิวของอนุภาคถูกกัดกร่อนแล้ว ทำให้ความเสถียรของอนุภาคในน้ำสลิปลดลงไปตามเวลาเรียกว่าการ aging ดังที่กล่าวไปแล้ว ดังนั้น

การที่เราสามารถ stabilize ที่ pH กลาง ได้จะทำให้เกิด aging ได้น้อยลง ทำให้อนุภาคแขวนลอยอย่างเสถียรในน้ำสลิปได้นานขึ้น ประการที่สองคือการ stabilization แบบนี้ทำให้เราสามารถใช้น้ำของพอลิเมอร์ที่มี molecular weight น้อยลงกว่าการ stabilization แบบ steric stabilization ทำให้การกำจัดพอลิเมอร์ออกไปก่อนการ sintering ทำได้ง่ายขึ้น

พอลิเมอร์ที่ใช้ในการ stabilization แบบนี้ต้องเป็นพอลิเมอร์ที่แตกตัวแล้วให้พอลิเมอร์ที่มีประจุออกมา เช่น sodium polyacrylate ซึ่งแตกตัวออกมาให้ Na^+ และ polyacrylate ออกมาดังสมการต่อไปนี้



เรามักจะเรียกพอลิเมอร์ที่แตกตัวออกมาแล้วให้

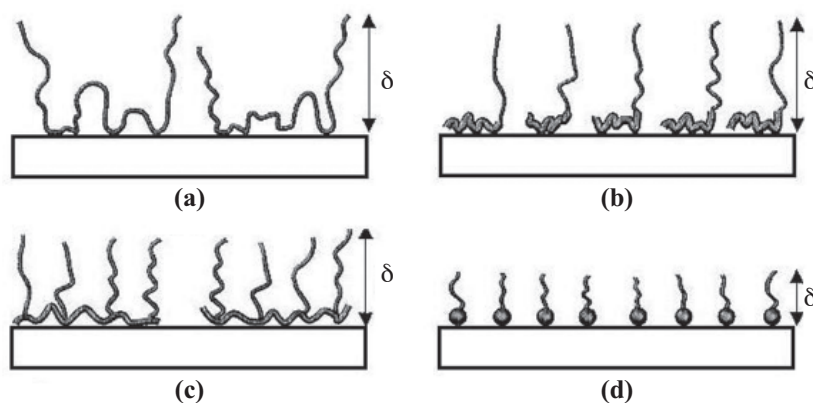


Figure 7. Schematic illustrations of adlayer conformation on an ideal ceramic surface as a function of varying molecular architecture: a) Homopolymer, consisting of tails, loops, and train configuration; b) Diblock copolymer, consisting of short anchor block and extended chain block; c) Comblike copolymer, consisting of extended segments attached to anchored backbone; and d) Functional, short-chain dispersant, consisting of anchoring head group and extended tail (Adapted from Lewis, 2000)

ไอออนในสารละลายว่า "polyelectrolyte" แบ่ง polyelectrolyte ออกเป็น 2 ชนิดตามชนิดของประจุบนสายโซ่พอลิเมอร์คือ 1) Anionic polyelectrolyte ซึ่งจะแตกตัวให้สายโซ่พอลิเมอร์ที่มีประจุเป็นลบกับ cation ขนาดเล็ก เช่น Na^+ , H^+ หรือ NH_4^+ ออกมา ตัวอย่าง anionic polyelectrolyte เช่น sodium polyacrylate ซึ่งจะแตกตัวให้สายโซ่พอลิเมอร์ที่มีประจุเป็นลบกับ Na^+ ออกมาตามสมการเคมีข้างต้น รูปที่ 8 แสดงสายโซ่พอลิเมอร์ที่ได้จากการแตกตัวของ sodium polyacrylate; Polyelectrolyte ประเภทที่ 2 คือ cationic polyelectrolyte เป็น polyelectrolyte ที่ซึ่งจะแตกตัวให้สายโซ่พอลิเมอร์ที่มีประจุเป็นบวกกับ anion ขนาดเล็ก

ในการทำ electrosteric stabilization อนุภาคที่มีประจุเป็นบวกเช่น Al_2O_3 ที่ pH 7 เราต้องใช้ anionic polyelectrolyte ส่วนการทำ electrosteric stabilization อนุภาคที่มีประจุที่มีประจุเป็นลบ เช่น SiO_2 ที่ pH 7 เราต้องใช้ cationic polyelectrolyte ปกติแล้ว anionic polyelectrolyte มีราคาถูกและผลิตได้ง่ายกว่า cationic polyelectrolyte มากจึงมีการนำ anionic polyelectrolyte กันมากกว่า cationic polyelectrolyte อนึ่ง anionic polyelectrolyte ที่ใช้ในเชิงการค้าทั่วไปมักมีหมู่ carboxyl (COOH) เป็นองค์ประกอบหลัก เช่น polyacrylic acid (PAA) ซึ่งเมื่อแตกตัวแล้วให้ $[\text{CH}_2\text{CHCOO}^-]_n$ และ polymethacrylic acid (PMAA) ซึ่งเมื่อแตกตัวแล้ว

ให้ $[\text{CH}_2\text{CCH}_3\text{COO}^-]_n$ ตัวอย่าง anionic polyelectrolyte ที่ใช้อย่างแพร่หลายในอุตสาหกรรมเซรามิกแบบใหม่ (advanced ceramic) คือ Darvan® ซึ่งมีจำหน่ายหลายเบอร์ดังแสดงในตารางที่ 4 แต่ละเบอร์ก็จะเหมาะสมในการใช้งานแตกต่างกัน เช่น ในการทำ stabilization น้ำสลিপของ Al_2O_3 จะนิยมใช้ Darvan® ที่มี PMAA เป็นสายโซ่พอลิเมอร์ แต่ในการทำ stabilization น้ำสลิปของดิน (clay slip) จะนิยมใช้ Darvan® ที่มี PAA เป็นสายโซ่พอลิเมอร์ ในบางกรณีต้องคำนึงถึง cation ที่แตกตัวออกมาด้วย เช่นในการทำ stabilization น้ำสลิปของ Al_2O_3 ที่ใช้งานด้าน electronic ceramic เรานิยมใช้ Darvan® C มากกว่า Darvan 7 เพราะว่าการใช้ Darvan 7 จะทำให้มี Na^+ เหลืออยู่ในชิ้นงานหลังจากนำชิ้นงานไป sintering แล้วซึ่งจะทำให้คุณสมบัติทางไฟฟ้าของชิ้นงานต่ำลง

ข้อสำคัญที่ควรทราบในการใช้ polyelectrolyte อย่างหนึ่งคือ การแตกตัว (dissociation) พฤติกรรม การดูดซับ (adsorption behavior) และรูปแบบ (conformation) ของ polyelectrolyte จะเปลี่ยนแปลงอย่างมากตาม pH และความเข้มข้นของไอออนในน้ำสลิป (ionic strength) ตัวอย่างเช่น anionic polyelectrolyte แตกตัวไม่ดีและมีรูปแบบเป็นก้อนสายที่อัดกันแน่น (compact coil configuration) ที่ pH ต่ำ และ ionic strength สูง ดังรูปที่ 9(a)

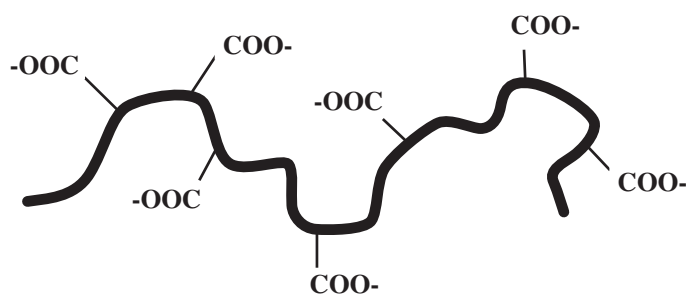


Figure 8. Anionic polyelectrolyte chain dissociated from sodium polyacrylate (Adapted from Cann, 2005)

Table 4. The four major commercial types of polymeric acids, commonly used as ceramic dispersants, sold under the trade name *Darvan* (R. T. Vanderbilt Co., Inc., Norwalk, CT, USA.) (Carty, 1998)

Trade name	Polymer backbone	Cation
Darvan® 811	PAA	Na^+
Darvan® 7	PMAA	Na^+
Darvan® 821A	PAA	Na^+_{4}
Darvan® C	PMAA	Na^+_{4}

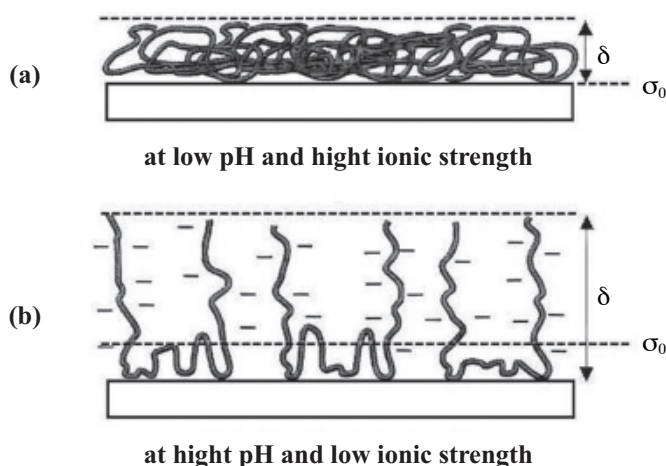


Figure 9. Schematic illustration of adsorbed anionic polyelectrolyte species on an ideal ceramic surface as a function of pH and ionic strength (δ is the adlayer thickness and σ_0 the plane of charge) (Adapted from Lewis, 2000)

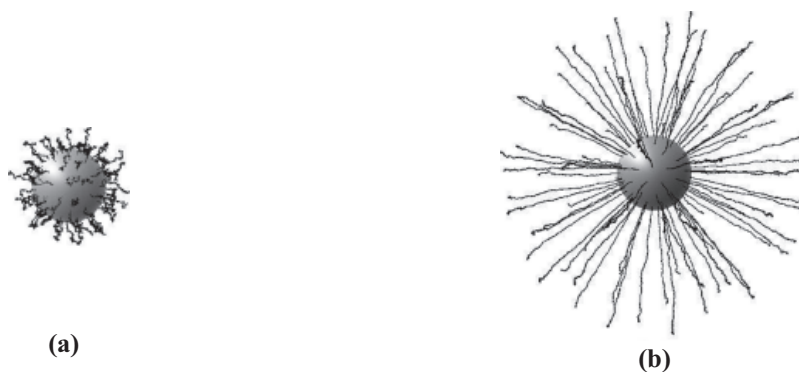


Figure 10. Schematic illustration polyelectrolyte coated particles a) at low pH; b) at high pH (~9) (Adapted from Ronis, 2005)

แต่ที่ pH สูง (ประมาณ 8.5) และ ionic strength ต่ำ anionic polyelectrolyte จะแตกตัวได้ดีและจัดตัวแบบหลวม (open coil configuration) ดังรูปที่ 9(b) ทำให้มีประจุและความหนาของชั้นพอลิเมอร์ที่เคลือบผิวของอนุภาค (d) มาก ดังนั้นที่ pH ต่ำ anionic polyelectrolyte จึงไม่ช่วยให้อนุภาคแขวนลอยอย่างเสถียร หากต้องการให้ anionic polyelectrolyte ช่วยให้อนุภาคแขวนลอยอย่างเสถียรต้องควบคุม pH ให้สูง และมี ionic strength ต่ำ รูปที่ 10 เป็นอีกมุมมองหนึ่งของชั้น anionic polyelectrolyte ที่ pH ต่างกัน จากรูปที่ 9 และ 10 จะเห็นได้ว่าถ้าต้องการให้ polyelectrolyte ที่เติมเข้าไปทำให้อนุภาคแขวนลอยอย่างเสถียรในน้ำสลิปจะต้องควบคุม pH และความเข้มข้นของไอออนในน้ำสลิปให้เหมาะสม

References

- สุธรรม ศรีหล่มสัก. (2549). การทำให้อนุภาคเซรามิกแขวนลอยอย่างเสถียรในน้ำสลิป I. วารสารเทคโนโลยีสุรนารี, 13(3):259-270.
- Cann, M.C. (2005). Thermal Polyaspartate as a Biodegradable Alternative to Polyacrylate and Other Currently Used Water Soluble Polymers. Available from: www.tiger.uofs.edu/faculty/CANNM1/polymer/polymermodule.html. Accessed: on Aug, 2005.
- Carty, W.M. (1998). Ceramic Laboratory III Manual CES205 Introduction to Ceramic Powder Processing. New York State College of Ceramics at Alfred University, p. 1-35.
- Ceram Research Ltd. (2005). Zeta Potential. Available from: www.azom.com/details.asp?ArticleID=935&head=Zeta%2BPotential. Accessed Aug:10, 2005.
- Cooper, S. (2005). Lecture on Interfaces, Colloids, Gels. Available from: www.dur.ac.uk/sharon.cooper/lectures/colloids/interfacesweb1.html. Accessed: Aug 10, 2005.
- Lewis, J.A. (2000). Colloidal Processing of Ceramics. J. Am. Ceram. Soc., 83(10): 2,341-2,359.
- Malvern Instruments Ltd. (2005). Zeta Potential An Introduction in 30 Minutes. Available from: www.nbtc.cornell.edu/facilities/downloads/Zeta%20potential%20-%20An%20introduction%20in%2030%20minutes.pdf. Accessed Aug:10, 2005.
- Malvern Instruments Ltd. (2005). Zeta Potential Theory. Available from: www.nbtc.cornell.edu/facilities/downloads/Zetasizer%20chapter%2016.pdf. Accessed Aug 10, 2005.
- Reed, J.S. (1995). Principles of Ceramics Processing. 2nd ed. John Wiley & Sons, NY, p. 137-171.
- Ronis, D.M. (2005). Correlations and conformations in polymer-coated colloids. Available from: www.ronispc.chem.mcgill.ca/ronis/. Accessed: Aug 10, 2005.

