



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ การเตรียมและการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของอลูมินา-เซอร์โคเนีย

โดย นางอรรรณ ฤทธิเดช

กรกฎาคม 2551

สัญญาเลขที่ MRG4880012

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ การเตรียมและการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของอลูมินา-เซอร์โคเนีย

คณะผู้วิจัย

สังกัด

1. นางอรรพรรณ ฤทธิเดช

คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหาสารคาม

สนับสนุนโดยสำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา และสำนักงานกองทุนสนับสนุน
การวิจัย

(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย สกอ. และ สกว. ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยเรื่อง “การเตรียมและการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของอลูมินา-เซอร์โคเนีย” สำเร็จลงได้
อย่างสมบูรณ์ ผู้วิจัยขอกราบขอบพระคุณ ศ.ดร. ทวี ตันขศิริ นักวิจัยที่ปรึกษาที่คอยดูแลเอาใจใส่
พร้อมให้คำปรึกษาแก่ผู้วิจัยตลอดมา ที่สำคัญยิ่งขอขอบคุณสำนักงานคณะกรรมการการ
อุดมศึกษา (สกอ.) และสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.) ที่สนับสนุนทุนวิจัยในครั้งนี้

อรรรรณ ฤทธิเดช

ผู้วิจัย

รหัสโครงการ: MRG4880012

ชื่อโครงการ: การเตรียมและการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของอลูมินา-เซอร์โคเนีย

ชื่อนักวิจัย: นางอรรพรรณ ฤทธิเดช คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหาสารคาม

E-mail Address: au_wow@yahoo.com

ระยะเวลาโครงการ: 1 มิถุนายน 2548 - 30 มิถุนายน 2551

บทคัดย่อ

การวิจัยครั้งนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อ สังเคราะห์เซรามิกอลูมินาเซอร์โคเนีย ด้วยวิธีแบบดั้งเดิม และวิธีตกตะกอนร่วม จากนั้นทำการศึกษาเฟสองค์ประกอบที่เกิดขึ้นด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ รวมทั้งศึกษาถึงสมบัติทางกายภาพคือร้อยละการหดตัวและความหนาแน่น นอกจากนี้ยังได้มีการหาลักษณะเฉพาะเชิงกลคือความแข็งแรงทางจุลภาคจากเทคนิควิกเกอร์ส ศึกษาลักษณะฐานทางจุลภาคด้วยเทคนิคจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ความหนาแน่นของเซรามิก $Al_2O_3 - ZrO_2$ จากทุกเงื่อนไขที่เตรียมโดยวิธีโซลิตสเตริแอคชันให้ค่าระหว่าง 2.265 – 4.470 กรัม/ลูกบาศก์เซนติเมตร ส่วนเซรามิกที่เตรียมโดยวิธีตกตะกอนร่วมให้ค่าระหว่าง 1.579 – 4.506 กรัม/ลูกบาศก์เซนติเมตร การเกิดเฟสของเซรามิกอลูมินาเซอร์โคเนียที่เตรียมได้จากทั้งสองวิธีพบว่า มีเฟสหลักเป็นเฟสอโรโมโบไซต์ของอลูมินาและเฟสรองคือเฟสโมโนคลีนิกและเฟสเตตระโกนอลของเซอร์โคเนีย โดยที่เฟสโมโนคลีนิกเพิ่มขึ้นตามสัดส่วนของความเข้มข้นเซอร์โคเนียสำหรับ ZrO_2 ในระบบเตตระโกนอล เพิ่มขึ้นสูงสุดที่สัดส่วนการเจือ ZrO_2 ร้อยละ 25 โดยโมล การศึกษาโครงสร้างของอนุภาคในระดับจุลภาคโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดพบว่า ลักษณะเกรนของเซรามิกอะลูมินา-เซอร์โคเนียที่เตรียมได้จากทั้งสองวิธีมีรูปร่างเป็นทรงกลมและรูปหลายเหลี่ยมปะปนกัน โดยเกรนมีขนาดใหญ่มากขึ้นตามอุณหภูมิซินเตอร์ที่สูงขึ้น โดยเซรามิกที่เตรียมแบบตกตะกอนร่วมเกรนมีขนาดระหว่าง 0.23 – 1.89 ไมโครเมตร ซึ่งพบว่า สัดส่วนการเจือเซอร์โคเนียที่เพิ่มขึ้นไม่มีผลต่อรูปร่างของเกรนแต่ส่งผลต่อการเจริญเติบโตของเกรน ส่วนเซรามิกที่เตรียมแบบโซลิตสเตริแอคชันให้เกรนที่มีขนาดระหว่าง 0.27 – 1.60 ไมโครเมตร โดยลักษณะเกรนของเซรามิกทั้งสองแบบมีแนวโน้มใหญ่ขึ้นเมื่ออุณหภูมิในการซินเตอร์สูงขึ้น ผลการวัดค่าความแข็งแรงจุลภาคแบบวิกเกอร์สของเซรามิก $Al_2O_3-ZrO_2$ ที่เตรียมแบบโซลิตสเตริแอคชันที่เผาซินเตอร์ พบว่าที่สัดส่วนให้ค่าความแข็งแรงระหว่าง 0.173-0.686 MPa และพบว่าค่าความแข็งแรงมีแนวโน้มลดลงเมื่อสัดส่วนการเจือ ZrO_2 เพิ่มขึ้นตั้งแต่ที่สัดส่วนร้อยละ 15 โดยโมล สำหรับเซรามิกที่เตรียมแบบตกตะกอนร่วมพบว่า มีค่าความแข็งแรงอยู่ในช่วง 3.011 – 17.433 GPa โดยพบว่าการเปลี่ยนแปลงของค่าความแข็งแรงเป็นไปในลักษณะเดียวกับตัวอย่างที่เตรียมแบบโซลิตสเตริแอคชัน เมื่อเปรียบเทียบผลของค่าความแข็งแรงของเซรามิกที่เตรียมจากทั้งสองวิธีพบว่า

เซรามิกที่เตรียมแบบตกตะกอนร่วมให้ค่าความแข็งที่สูงกว่ามากและเมื่อพิจารณาที่สัดส่วนของเฟสพบว่าวิธีการเตรียมแบบตกตะกอนร่วมให้สัดส่วนของเฟสเตตระโกนอลที่สูงกว่าวิธีเตรียมแบบโซลิตสเทรีแอกชันแสดงให้เห็นว่าสัดส่วนของเฟสเตตระโกนอลมีผลต่อสมบัติเชิงกลของเซรามิก

Abstract

The aim of this project is to investigate the characterization of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ ceramics in different percentage mole of ZrO_2 as 1% mol to 50 % mol which prepared by solid state reaction method and Co-precipitation route. Samples were interested the condition of sintering temperature between 1200 – 1650 °C. $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ ceramics different ratios from Co-precipitation route were showed the density as between 1.579 – 4.506 g/cm^3 and found maximum density at $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ ceramics by doped 35 mol% of ZrO_2 with sintering at 1650 °C while ceramics from solid state reaction were obtained the density as between 2.265 – 4.470 g/cm^3 . XRD were used to identity phase formation in variation of ZrO_2 ratios and successfully found that XRD patterns from ceramics preparing by two method showed different phase formation with consistent phase of $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{rhombohedral}$, $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{rhombohedral}$, $\text{ZrO}_2 - \text{monoclinic}$ and $\text{ZrO}_2 - \text{tetragonal}$. XRD analysis were found that ratios of $\text{ZrO}_2 - \text{monoclinic}$ and $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{rhombohedral}$ are nearly constant with high sintering temperature while ratios of $\text{ZrO}_2 - \text{tetragonal}$ decreased. However, $\text{ZrO}_2 - \text{monoclinic}$ phase were obtained with increasing of ZrO_2 contents while $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{rhombohedral}$ phase decreased. Microstructure analysis via SEM were showed increasing of grain growth with high sintering temperature and found that size of grain samples with content of ZrO_2 between 1 – 35 mol% from Co-precipitation method were of obtained decreasing while the higher of concentration up to 35 mol% were showed increasing of grains size. The size of grains in $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ ceramics from Co-precipitation method are between 0.272 – 2.275 μm and from solid state reaction are between 0.27 – 1.60 μm . Morphology of $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ ceramics with varies content were revealed facet shape combination of circular shape and it is not clearly differ in shape with increasing of ZrO_2 concentration. The mechanical properties of ceramic $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ which is prepared by Co-precipitation route showed that hardness vicker as between 3.011 – 17.433 GPa while the other obtained as 0.173-0.686 MPa. It was found that micro hardness depend on ratios of ZrO_2 tetragonal phase

in $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ ceramics. $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ ceramics prepared by Co-precipitation route obtained higher ratios of ZrO_2 tetragonal phase then they showed strength of ceramics.

ค
สารบัญ

	หน้า
กิตติกรรมประกาศ	ก
บทคัดย่อ	ข
สารบัญ	ค
สารบัญภาพและตาราง	ง
บทที่ 1 บทนำ	1
บทที่ 2 ทฤษฎี	5
บทที่ 3 วิธีการทดลอง	26
บทที่ 4 ผลและการวิเคราะห์ผลการทดลอง	36
บทที่ 5 สรุปผลการทดสอบและข้อเสนอแนะ	103
เอกสารอ้างอิง	105
Output จากโครงการวิจัย	107
ภาคผนวก	
ผลงานการตีพิมพ์	108

สารบัญภาพและตาราง

	หน้า
ภาพประกอบ 2.1 โครงสร้างผลึกของอะลูมินา	6
ภาพประกอบ 2.2 โครงสร้างผลึกของเซอร์โคเนีย คิวบิก เตตระโกนอล และ โมโนคลินิก	6
ภาพประกอบ 2.3 พฤติกรรมการขึ้นเตอรแบบสถานะของแข็งทั่ว ๆ ไปในรูปของความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกับอุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในการเผา	9
ภาพประกอบ 2.4 โครงสร้างจุลภาคที่เกิดจากการขึ้นเตอรแบบสถานะของแข็ง	10
ภาพประกอบ 2.5 ลักษณะของกลไกการแน่นตัว	11
ภาพประกอบ 2.8 การกระเจิงของรังสีเอ็กซ์โดยชุดระนาบของผลึก	11
ภาพประกอบ 2.9 แผนภาพการทำงานของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด	17
ภาพประกอบ 2.10 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเค้นกับความเครียดของวัสดุ	19
ภาพประกอบ 2.11 รอยกดบนผิวหน้าของชิ้นงานที่เกิดจากหั่วกดแบบนูน	23
ภาพประกอบ 2.12 รอยกดบนผิวของชิ้นงานที่เกิดจากหั่วกดแบบวิกเกอร์	23
ภาพประกอบ 2.13 ลักษณะรอยกดจากหั่วเพชรของการทดสอบความแข็งแบบวิกเกอร์	24
ภาพประกอบ 2.14 ลักษณะของรอยแยกที่เกิดจากการใช้หั่วกดแบบวิกเกอร์	25
ภาพประกอบ 3.1 การจัดเรียงชั้นเซรามิกในถ้วยอะลูมินาสำหรับการเผาขึ้นเตอร	29
ภาพประกอบ 3.2 แผนผังการเผาขึ้นเตอร	29
ภาพประกอบ 3.3 ลำดับขั้นตอนการเตรียมผงอะลูมินาเซอร์โคเนียโดยการตกตะกอนร่วม	31
ภาพประกอบ 3.4 แผนผังการให้ความร้อนในการเผาแคลไซน์	32
ภาพประกอบ 3.5 วิธีการหาขนาดของเกรนเฉลี่ย	33
ภาพประกอบ 4.1 แสดงร้อยละของการหดตัวหลังการเผาขึ้นเตอรที่อุณหภูมิ 1600 °ซ	37
ภาพประกอบ 4.2 กราฟแสดงค่าความหนาแน่นของเซรามิก $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ เผาขึ้นเตอรที่อุณหภูมิ 1600 °ซ	39
ภาพประกอบ 4.3 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของเซรามิก $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ ที่สัดส่วนการเจือ ZrO_2 ร้อยละ 1 5 10 15 20 25 30 35 40 45 และ 50 โดยโมลที่อุณหภูมิขึ้นเตอร 1650 °ซ	41
ภาพประกอบ 4.4 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของเซรามิก $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ ที่อุณหภูมิขึ้นเตอร 1200 1250 1300 1350 1400 1450 1500 1550 1600 และ 1650 °ซ ที่สัดส่วนการเจือ ZrO_2 ร้อยละ 35 โดยโมล	43
ภาพประกอบ 4.5 ภาพถ่าย (SEM) ของเซรามิก $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$	44
ภาพประกอบ 4.6 ภาพถ่าย SEM ของผิวหน้าเซรามิก $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ ที่สัดส่วนต่าง ๆ	46

ภาพประกอบ 4.7 การวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุด้วยเทคนิค EDX ของเซรามิก $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ ที่ สัดส่วนร้อยละโดยโมล ZrO_2 ต่าง ๆ	48
ภาพประกอบ 4.8 ภาพรอยกดจากการทดสอบความแข็งแบบวิกเกอร์ของเซรามิก $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ ที่ อัตราการขึ้น/ลงของอุณหภูมิ 10°C /นาที่ นาน 120 นาที ที่สัดส่วนต่างๆ กัน	50
ภาพประกอบ 4.9 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง เวลาในการเผาเข้ากับค่าความแข็งของเซรามิก $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ ที่อัตราการขึ้น/ลงของอุณหภูมิ 10°C /นาที่ ของเซรามิก $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ ที่สัดส่วน ต่าง ๆ กัน	51
ภาพประกอบ 4.10 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิในการซินเตอร์กับร้อยละการหดตัวของ เซรามิก $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ ในทุกสัดส่วนของการเจือ ZrO_2 ตั้งแต่ 1% ถึง 50% โดยโมล	52
ภาพประกอบ 4.11 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณการเจือเซอร์โคเนียที่สัดส่วนต่างๆ กับ ร้อยละการหดตัวของเซรามิก $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ ในทุกอุณหภูมิของการเผาซินเตอร์ตั้งแต่ 1200 ถึง 1650°C	52
ภาพประกอบ 4.12 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิในการซินเตอร์กับค่าความหนาแน่น ของเซรามิก $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ ในทุกสัดส่วนของการเจือ ZrO_2 ตั้งแต่ 1% ถึง 50% โดยโมล	53
ภาพประกอบ 4.13 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณการเจือ ZrO_2 ที่สัดส่วนต่างๆ กับค่า ความหนาแน่นของเซรามิก $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ ในทุกอุณหภูมิของการเผาซินเตอร์ระหว่าง 1200 ถึง 1650°C	54
ภาพประกอบ 4.14 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของเซรามิกอะลูมินา-เซอร์โคเนีย ที่สัดส่วน การเจือ ZrO_2 ต่างๆ กัน เมื่อเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1300°C	57
ภาพประกอบ 4.15 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของเซรามิกอะลูมินา-เซอร์โคเนีย ที่ สัดส่วนการเจือ ZrO_2 ต่างๆ กัน เมื่อเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1400°C	58
ภาพประกอบ 4.16 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของเซรามิกอะลูมินา-เซอร์โคเนีย ที่ สัดส่วนการเจือ ZrO_2 ต่างๆ กัน เมื่อเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1500°C	59
ภาพประกอบ 4.17 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของเซรามิกอะลูมินา-เซอร์โคเนีย ที่ สัดส่วนการเจือ ZrO_2 ต่างๆ กัน เมื่อเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1600°C	60
ภาพประกอบ 4.18 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของเซรามิกอะลูมินา-เซอร์โคเนีย ที่ สัดส่วนการเจือ ZrO_2 1% โดยโมล	61
ภาพประกอบ 4.19 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของเซรามิกอะลูมินา-เซอร์โคเนีย ที่ สัดส่วนการเจือ ZrO_2 5% โดยโมล	62
ภาพประกอบ 4.20 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของเซรามิกอะลูมินา-เซอร์โคเนีย ที่ สัดส่วนการเจือ ZrO_2 25% โดยโมล	63
ภาพประกอบ 4.21 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของเซรามิกอะลูมินา-เซอร์โคเนีย ที่สัดส่วน การเจือ ZrO_2 50% โดยโมล	64

ภาพประกอบ 4.22	ภาพถ่าย SEM ของเซรามิกอะลูมินา-เซอร์โคเนีย ที่สัดส่วนการเจือ เซอร์โคเนีย 25% ที่อุณหภูมิการเผาซินเตอร์ต่างๆกันคือ (ก) 1300 °ซ (ข) 1400 °ซ (ค) 1500 °ซ (ง) 1600 °ซ	66
ภาพประกอบ 4.23	ภาพถ่าย SEM ของเซรามิกอะลูมินา-เซอร์โคเนียที่อุณหภูมิการเผา ซินเตอร์ 1300 °ซ ที่สัดส่วนการเจือเซอร์โคเนียต่างๆกัน	67
ภาพประกอบ 4.24	ภาพถ่าย SEM ของเซรามิกอะลูมินา-เซอร์โคเนียที่อุณหภูมิการเผา ซินเตอร์ 1400 °ซ ที่สัดส่วนการเจือเซอร์โคเนียต่างๆกัน	68
ภาพประกอบ 4.25	ภาพถ่าย SEM ของเซรามิกอะลูมินา-เซอร์โคเนียที่อุณหภูมิการเผา ซินเตอร์ 1500 °ซ ที่สัดส่วนการเจือเซอร์โคเนียต่างๆกัน	69
ภาพประกอบ 4.26	ภาพถ่าย SEM ของเซรามิกอะลูมินา-เซอร์โคเนียที่อุณหภูมิการเผาซินเตอร์ 1600 °ซ ที่สัดส่วนการเจือเซอร์โคเนียต่างๆกัน	70
ภาพประกอบ 4.27	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิในการเผาซินเตอร์กับขนาดเกรน เฉลี่ยของเซรามิกอะลูมินา-เซอร์โคเนียที่สัดส่วนการเจือเซอร์โคเนียต่างๆ	71
ภาพประกอบ 4.28	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างสัดส่วนการเจือเซอร์โคเนียกับขนาดเกรน เฉลี่ยของเซรามิกอะลูมินา-เซอร์โคเนียที่อุณหภูมิการเผาซินเตอร์ต่างๆ	71
ภาพประกอบ 4.29	ภาพการวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบของเซรามิกอะลูมินา-เซอร์โคเนีย ใน สัดส่วนการเจือเซอร์โคเนียต่างๆกัน ที่อุณหภูมิการเผาซินเตอร์ 1600 °ซ	73
ภาพประกอบ 4.30	ภาพการวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบของเซรามิกอะลูมินา-เซอร์โคเนีย ใน สัดส่วนการเจือเซอร์โคเนีย 25% ที่อุณหภูมิการเผาซินเตอร์ต่างๆกัน	74
ภาพประกอบ 4.31	กราฟความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิในการเผาซินเตอร์กับค่าความแข็งวิก เกอร์สของเซรามิกอะลูมินา-เซอร์โคเนีย ในสัดส่วนการเจือ ZrO_2 ที่ร้อยละ 1, 5, 25 และร้อยละ 50 โดยโมล	75
ภาพประกอบ 4.32	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณการเจือเซอร์โคเนียที่สัดส่วน ร้อย ละ 1, 5, 25 และร้อยละ 50 โดยโมล กับค่าความแข็งของเซรามิกอะลูมินา-เซอร์โคเนีย ที่ อุณหภูมิการเผาซินเตอร์ที่ 1300, 1400, 1500 และ 1600 องศาเซลเซียส	76
ภาพประกอบ 4.33	ลักษณะความเข้มข้นการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่ได้จากการคำนวณและการ ทดลองของเซรามิกอะลูมินา-เซอร์โคเนียที่สัดส่วน ZrO_2 ร้อยละ 1 โดยโมล ที่อุณหภูมิซินเตอร์ 1300 °ซ	79
ภาพประกอบ 4.34	ลักษณะความเข้มข้นการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่ได้จากการคำนวณและการ ทดลองของเซรามิกอะลูมินา-เซอร์โคเนียที่สัดส่วน ZrO_2 ร้อยละ 25 โดยโมล ที่อุณหภูมิซินเตอร์ 1300 °ซ	81

[illegible]

ตาราง 2.1 แสดงสมบัติเชิงกลของเซรามิกบางชนิด	21
ตารางที่ 4.1 ค่าเปอร์เซ็นต์การหดตัวหลังการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1600 °ซ ของ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ ที่เวลาต่างๆ	36
ตารางที่ 4.3 ขนาดเกรนเฉลี่ยที่เวลาเผาซินเตอร์ต่างกัน ของ อะลูมิเนียม – เซอร์โคเนียม	45
ตารางที่ 4.4 ตารางสัดส่วนธาตุที่เป็นองค์ประกอบของ อะลูมิเนียม – เซอร์โคเนียม ที่เวลาเผา 180 นาที	47
ตาราง 4.5 ผลการวิเคราะห์สัดส่วนธาตุองค์ประกอบของเซรามิกอะลูมินา-เซอร์โคเนีย	72
ตาราง 4.6 พารามิเตอร์โครงสร้างของเซรามิกอะลูมินา-เซอร์โคเนียในระบบบรอมโบइटโรล โมโนคลินิก และเตตระโกนอล ที่สัดส่วนการเจือ ZrO_2 1% โดยโมล ที่อุณหภูมิซินเตอร์ 1300 °ซ	78
ตาราง 4.7 พารามิเตอร์โครงสร้างของเซรามิกอะลูมินา-เซอร์โคเนียในระบบบรอมโบइटโรล โมโนคลินิก และเตตระโกนอล ที่สัดส่วนการเจือ ZrO_2 25% โดยโมล ที่อุณหภูมิซินเตอร์ 1300 °ซ	80
ตาราง 4.8 พารามิเตอร์โครงสร้างของเซรามิกอะลูมินา-เซอร์โคเนียในระบบบรอมโบइटโรล โมโนคลินิก และเตตระโกนอล ที่สัดส่วนการเจือ ZrO_2 50% โดยโมล ที่อุณหภูมิซินเตอร์ 1300 °ซ	82
ตาราง 4.9 พารามิเตอร์โครงสร้างของเซรามิกอะลูมินา-เซอร์โคเนียในระบบบรอมโบइटโรล โมโนคลินิก และเตตระโกนอล ที่สัดส่วนการเจือ ZrO_2 1% โดยโมล ที่อุณหภูมิซินเตอร์ 1400 °ซ	84
ตาราง 4.10 พารามิเตอร์โครงสร้างของเซรามิกอะลูมินา-เซอร์โคเนียในระบบบรอมโบइटโรล โมโนคลินิก และเตตระโกนอล ที่สัดส่วนการเจือ ZrO_2 25% โดยโมล ที่อุณหภูมิซินเตอร์ 1400 °ซ	86
ตาราง 4.11 พารามิเตอร์โครงสร้างของเซรามิกอะลูมินา-เซอร์โคเนียในระบบบรอมโบइटโรล โมโนคลินิก และเตตระโกนอล ที่สัดส่วนการเจือ ZrO_2 50% โดยโมล ที่อุณหภูมิซินเตอร์ 1400 °ซ	88
ตาราง 4.12 พารามิเตอร์โครงสร้างของเซรามิกอะลูมินา-เซอร์โคเนียในระบบบรอมโบइटโรล โมโนคลินิก และเตตระโกนอล ที่สัดส่วนการเจือ ZrO_2 1% โดยโมล ที่อุณหภูมิซินเตอร์ 1500 °ซ	90
ตาราง 4.13 พารามิเตอร์โครงสร้างของเซรามิกอะลูมินา-เซอร์โคเนียในระบบบรอมโบइटโรล	

โมนอคลิติก และเตตระโกนอล ที่สัดส่วนการเจือ ZrO_2 25% โดยโมล ที่อุณหภูมิซินเตอร์ 1500°C	92
ตาราง 4.14 พารามิเตอร์โครงสร้างของเซรามิกอะลูมินา-เซอร์โคเนียในระบบบรอมโบइटโรล โมนอคลิติก และเตตระโกนอล ที่สัดส่วนการเจือ ZrO_2 50% โดยโมล ที่อุณหภูมิซินเตอร์ 1500°C	94
ตาราง 4.15 พารามิเตอร์โครงสร้างของเซรามิกอะลูมินา-เซอร์โคเนียในระบบบรอมโบइटโรล โมนอคลิติก และเตตระโกนอล ที่สัดส่วนการเจือ ZrO_2 1% โดยโมล ที่อุณหภูมิซินเตอร์ 1600°C	96
ตาราง 4.16 พารามิเตอร์โครงสร้างของเซรามิกอะลูมินา-เซอร์โคเนียในระบบบรอมโบइटโรล โมนอคลิติก และเตตระโกนอล ที่สัดส่วนการเจือ ZrO_2 25% โดยโมล ที่อุณหภูมิซินเตอร์ 1600°C	98
ตาราง 4.17 พารามิเตอร์โครงสร้างของเซรามิกอะลูมินา-เซอร์โคเนียในระบบบรอมโบइटโรล โมนอคลิติก และเตตระโกนอล ที่สัดส่วนการเจือ ZrO_2 50% โดยโมล ที่อุณหภูมิซินเตอร์ 1600°C	100
ตาราง 4.18 แสดงสัดส่วนร้อยละของระบบเฟสของเซรามิกอะลูมินา-เซอร์โคเนีย ที่สัดส่วนต่างๆ ที่ได้จากการคำนวณด้วยวิธีการปรับพารามิเตอร์ของรีทเวลด์	102

บทที่ 1

บทนำ

1. ความสำคัญและที่มา

เซรามิกยุคใหม่ (Advanced ceramics) เป็นวัสดุพิเศษที่ถูกสร้างขึ้นเพื่อนำไปใช้งานที่ต้องการความเที่ยงตรงและความแน่นอนสูง สามารถแบ่งได้เป็น 2 กลุ่มใหญ่ ๆ คือ¹

1. Functional Ceramics เป็นเซรามิกที่นิยมใช้สำหรับงานทางด้านอิเล็กทรอนิกส์ เช่น ตัวเก็บประจุ (Capacitors) และ ไอซี (I.C. Packages)

2. Structural Ceramics เป็นเซรามิกที่มีสมบัติทางกายภาพที่ทนต่อความร้อนและการกัดกร่อนจึงถูกนำไปใช้งานในด้านที่เกี่ยวกับความร้อนและเชิงกล เช่น งานทางด้านไฟฟ้าและในเชิงวิศวกรรม อาทิเช่นแผ่นรองวงจร (substrate) หัวเทียน (start-plug) เทอร์โมคัปเปิล (thermocouple) และคลุชีเบิล (crucible) หรือถูกนำไปประยุกต์ใช้ในทางการแพทย์ ทันตกรรม อาทิเช่น เป็นส่วนประกอบของฟันปลอม

ซึ่งพบว่าในปัจจุบันนี้ประเทศไทยยังคงมีการนำเข้าของวัสดุในกลุ่มเซรามิกยุคใหม่ที่ตั้งนั้นในการวิจัยและพัฒนาวัสดุในกลุ่มนี้จึงยังคงมีความสำคัญเป็นอย่างยิ่ง เพื่อเป็นแนวทางในการที่จะพัฒนาองค์ความรู้ในการเตรียมวัสดุในกลุ่มนี้รวมทั้งเป็นแนวทางในการสร้างและปรับปรุงวัสดุในกลุ่มนี้ได้เพื่อลดการนำเข้า

ในงานวิจัยนี้ได้ให้ความสนใจกับวัสดุในกลุ่ม Structural Ceramics ที่มีองค์ประกอบของเซอร์โคเนีย (ZrO_2) และ อลูมินา (Al_2O_3) โดยจากสมบัติของเซรามิกอลูมินา พบว่าเป็นเซรามิกที่ให้ความแข็งแรงดีเยี่ยม มีความทนทานต่อปฏิกิริยาเคมีและทนต่ออุณหภูมิสูงได้ดีแต่มีความเหนียว(toughness)ไม่สูงมากนัก จึงมีการปรับปรุงให้มีความเหนียวเพิ่มขึ้นโดยการเติมเซอร์โคเนียเนื่องจากเซอร์โคเนียมีสมบัติเชิงกล ในด้านความเหนียวที่ดีเยี่ยม วัสดุที่เตรียมได้จากองค์ประกอบของเซอร์โคเนียและอลูมินาจึงเป็นวัสดุที่ทนความร้อนได้ดี มีสมบัติเชิงกลทางด้านความแข็งแรงและความเหนียวสูง จากการศึกษาที่ผ่านมาพบว่าโครงสร้างผลึกจัดว่าเป็นองค์ประกอบที่สำคัญต่อการแสดงสมบัติในด้านต่างๆของวัสดุ โดยพบว่าที่อุณหภูมิห้องเซอร์โคเนียจะมีโครงสร้างผลึกอยู่ในระบบโมโนคลินิกและสามารถแสดงระบบผลึกเตตระโกนอลและระบบผลึกคิวบิกที่อุณหภูมิที่สูงมากกว่า $1127\text{ }^{\circ}\text{C}$ ดังนั้นเมื่อต้องการให้เซอร์โคเนียอยู่ในระบบเตตระโกนอลหรือคิวบิกที่อุณหภูมิห้อง สามารถทำได้โดยการเติมสารเจือ (impurity) ลงในเซอร์โคเนีย โดยสารเจือต้องเป็นองค์ประกอบของธาตุหนักที่มีขนาดใกล้เคียงกับขนาดของเซอร์โคเนีย เช่น แมกนีเซียม (Mg) แคลเซียม (Ca) อิตเทรียม (Y)² พบว่าเมื่อต้องการให้เซอร์โคเนียมีความเหนียวสูง เซอร์โคเนียบางส่วนควรมีผลึกอยู่ในแบบเตตระโกนอลเนื่องมาจากว่าถ้าวัสดุนั้นได้รับแรงกดที่สูงมากๆ จะมีผลทำให้วัสดุมีการเปลี่ยนโครงสร้างผลึกจากระบบเตตระโกนอลไปเป็นโมโนคลินิกและจะทำให้ความเค้น (stress) ที่วัสดุนั้นได้รับจากแรงกดอ่อนคลายลงเนื่องมาจากการเปลี่ยนโครงสร้างผลึกซึ่งมีผลทำให้วัสดุเกิดการขยายตัวและมีปริมาตร

เพิ่มขึ้นถึงประมาณ 5 เปอร์เซ็นต์ ดังนั้นเซอร์โคเนียที่เหมาะสมต่อการนำไปใช้งานในเชิงวิศวกรรมได้ดีควรมีโครงสร้างระบบผลึกแบบเตตระโกนอล ปนอยู่ในสัดส่วนที่สูง ดังนั้นความเหนียวของวัสดุจึงขึ้นกับปัจจัย 2 ข้อ ปริมาณเตตระโกนอลที่เปลี่ยนไปเป็นโมโนคลินิกและความสามารถในการเปลี่ยนเฟสซึ่งเรียกว่า Transformability จึงได้มีการพัฒนาการเตรียมเซอร์โคเนียให้มีสมบัติที่สนองต่อการนำไปใช้งานเชิงกลและความร้อนโดยการผสมสารเจือที่เหมาะสมเพื่อให้มีโครงสร้างผลึกที่มีสัดส่วนของเตตระโกนอลที่สูง ซึ่งจะนำไปสู่การมีสมบัติเชิงกลที่ดีคือมีความแข็งแรงสูงและมีความทนทานต่อการแตกหัก วิธีการเตรียมหรือสังเคราะห์วัสดุจึงเป็นปัจจัยที่สำคัญต่อการเกิดผลึกที่ต้องการ โดยเทคนิคที่นิยมนำมาใช้ในศึกษาโครงสร้างผลึกคือการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction)⁷ โดยรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ที่ได้สามารถนำมาวิเคราะห์เชิงปริมาณของระบบผลึกที่เป็นองค์ประกอบของวัสดุนั้นได้

2. งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง(literature review) และเอกสารอ้างอิง

2.1 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการเตรียมและการศึกษาโครงสร้าง ZrO_2 ที่เจือสารต่างๆเช่น MgO , CeO_2 และ BaO

Hill et al. (1990)⁴ ได้หาสัดส่วนของระบบผลึกคิวบิก เตตระโกนอล โมโนคลินิก ออร์โธโรมบิก ของเซอร์โคเนีย ซึ่งเจือด้วย MgO 3.4 wt% โดยศึกษาโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนนิวตรอน โดยให้ความสนใจสัดส่วนของระบบผลึกที่เกิดขึ้นกับตัวอย่างที่มีการขัดเรียบและขัดให้มันวาวพบว่าการขัดผิวไม่มีผลต่อระบบผลึกคิวบิกแต่มีผลต่อการ transform ของระบบผลึกจากระบบเตตระโกนอลไปเป็นโมโนคลินิก

Yashima et al. (1993)⁶ ได้ศึกษาการเปลี่ยนแปลงระบบผลึกระหว่าง โมโนคลินิกและเตตระโกนอล ของเซอร์โคเนียที่เจือด้วย CeO_2 ซึ่งเตรียมสารให้อยู่ในรูปสารละลายของแข็งของผลึก $Zr_{1-x}Ce_xO_2$ ที่สัดส่วนของ x ระหว่าง 0.00-0.15 พบว่าสัดส่วนของระบบผลึกเตตระโกนอลจะเพิ่มขึ้นตามอัตราส่วนของ CeO_2

Maschino et al. (2004)¹⁰ ได้เตรียมสารเซอร์โคเนียที่เจือด้วย BaO ที่สัดส่วนระหว่าง 4-16 โมลเปอร์เซ็นต์ ด้วยวิธีตกตะกอนร่วม พบว่าที่สัดส่วน BaO ระหว่าง 10-12 โมล สารที่เตรียมได้มีระบบผลึกแบบคิวบิกที่อุณหภูมิห้อง สารจะมีระบบผลึกแบบเตตระโกนอลที่สัดส่วน BaO เท่ากับ 16 โมล ที่สัดส่วน BaO น้อย ๆ สารที่เตรียมได้จะมีระบบผลึกแบบโมโนคลินิกและคิวบิก

ซึ่งจากงานวิจัยที่กล่าวมาข้างต้นพบว่าผู้วิจัยไม่ได้กล่าวถึงรายละเอียดของขบวนการเตรียมรวมทั้งเงื่อนไขของการให้ความร้อนที่เหมาะสมในการก่อเกิดเฟสของวัสดุที่ต้องการ ดังนั้นขบวนการเตรียมวัสดุจึงยังคงเป็นโจทย์ที่ต้องให้ความสนใจเป็นอย่างยิ่ง

2.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการเตรียมและการศึกษาโครงสร้าง $ZrO_2-Al_2O_3$

Kisi et al. (1990)⁵ ได้ศึกษาการเตรียม Al_2O_3 ที่เจือด้วย ZrO_2 ที่มีค่าระหว่างร้อยละ 5- 50 ด้วยวิธี มิกซ์ออกไซด์ และใช้การเลี้ยวเบนนิวตรอนศึกษาโครงสร้างผลึก พบว่าวัสดุมี

ความเหนียวเพิ่มขึ้นตามสัดส่วนของเตตระโกนอล โดยเพิ่มขึ้นตามสัดส่วนของเซอร์โคเนีย แต่เมื่อวัสดุเย็นตัวลงพบว่าระบบผลึกส่วนใหญ่กลับไปเป็นระบบโมโนคลินิกจึงได้มีการเติม Y_2O_3 ประมาณร้อยละ 2 เพื่อเพิ่มความเสถียรในการมีระบบผลึกแบบเตตระโกนอล

Szutkowska (2004) ได้ทำการเตรียมวัสดุผสมระหว่าง $ZrO_2-Al_2O_3$ โดยมีเฟสหลักคือ Al_2O_3 เฟสรองคือ ZrO_2 ที่ได้จากการเตรียมโดยวิธีตกตะกอนร่วม โดยเปรียบเทียบสมบัติเชิงกลของวัสดุผสมของเฟสรองจาก ZrO_2 บริสุทธิ์และ ZrO_2 ที่เจือ Y_2O_3 พบว่าวัสดุผสมจากเฟสรอง ZrO_2 บริสุทธิ์ ให้ค่า fracture toughness ที่สูงกว่า

โดยจากงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่าวัสดุในกลุ่ม $ZrO_2-Al_2O_3$ ยังมีความน่าสนใจในการศึกษาถึงการขบวนการเตรียมที่จะทำให้ก่อเกิดเฟสของวัสดุที่มีสมบัติที่ตอบสนองต่อการนำไปใช้งานเชิงกล โดยเฉพาะอย่างยิ่งการเตรียมแบบดั้งเดิมซึ่งเป็นวิธีที่ง่าย ตรงไปตรงมา ใช้ต้นทุนในการเตรียมไม่สูงมากเมื่อเทียบกับวิธีการทางเคมีดังที่กล่าวมาข้างต้น โดยถ้ามีนำเอาเทคนิคที่ไม่ซับซ้อนมาก เช่น การบดย่อยสารเข้ามาช่วย ก็จะทำให้สามารถพัฒนาการเตรียมวัสดุในกลุ่มนี้ได้เช่นเดียวกัน ในส่วนของการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์และคำนวณสัดส่วนระบบผลึกที่เกิดขึ้นเป็นสิ่งที่ช่วยยืนยันผลที่ได้ในระดับผลึก อีกทั้งการทดสอบเชิงกลก็จะเป็นข้อมูลที่สนับสนุนถึงความเหมาะสมต่อการนำไปใช้งาน

3. วัตถุประสงค์

3.1 เพื่อเตรียมวัสดุในระบบ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ รวมทั้งหาเงื่อนไขที่เหมาะสมในการเตรียมที่ให้ระบบผลึกเตตระโกนอลในสัดส่วนที่สูง

3.2 วิเคราะห์สัดส่วนของระบบผลึกเตตระโกนอลต่อโมโนคลินิกที่ได้จากรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ด้วยวิธีปรับค่าพารามิเตอร์แบบ Rietveld

4. ประโยชน์ของโครงการ

4.1 ได้วัสดุที่มีโครงสร้างเฟสที่เหมาะสมต่อการนำไปใช้งาน

4.2 ได้ผลงานที่จะตีพิมพ์เรื่อง “The Phase Formation of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-25 mol% ZrO}_2$ Synthesized by Co-Precipitation Method” ในวารสาร Phase Transitions และ “Influence of heat treatment in sintering process on characteristics of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ ceramics systems” ในวารสาร American Journal of Applied Sciences

5. ขอบเขต

5.1 เตรียมเซรามิก $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ ที่สัดส่วนและเงื่อนไขต่าง ๆ ด้วยวิธีโซลิตสเทรียแอกชันและวิธีตกตะกอนร่วม

5.2 ทดสอบลักษณะเฉพาะทางกายภาพ เฟสและสัณฐานทางจุลภาคของเซรามิก $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$

บทที่ 2

ทฤษฎี

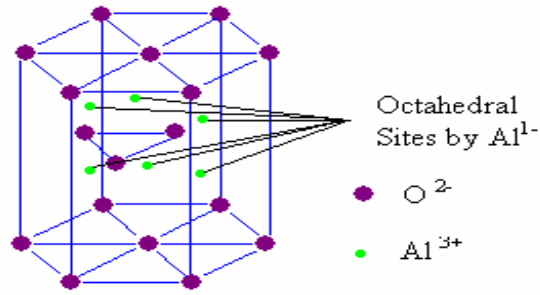
ในบทนี้จะกล่าวถึงข้อมูลเบื้องต้นของเซรามิกอะลูมินา (Al_2O_3) เซอร์โคเนีย (ZrO_2) การขึ้นเตาที่อุณหภูมิสูง การบดย่อยแบบบอลมิลลิ่ง (Ball milling) การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ เทคนิคการถ่ายภาพด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด การวิเคราะห์องค์ประกอบ สัดส่วนธาตุด้วยเทคนิค EDX และสมบัติเชิงกลด้านความแข็งแรงของเซรามิกด้วยหัตถดแบบวิกเกอร์

2.1 คุณสมบัติทั่วไปของอะลูมินา

อะลูมิเนียมออกไซด์ (Al_2O_3) หรือชื่อทั่วไปเรียกว่า อะลูมินา เป็นวัสดุที่รู้จักกันมานาน และ นิยมนำมาเป็นวัตถุดิบในการผลิตในการผลิตอะลูมิเนียม แต่ปัจจุบันนี้อะลูมินาจัดเป็นวัสดุเซรามิก ยุคใหม่ (advances ceramic) ที่สำคัญคือเป็นวัสดุทนความร้อนสูงและความแข็งแรง จึงถูกนำไปทำเซรามิก อะลูมินา ถ้วยอะลูมินา (Alumina crucible) หัวเทียน ดังนั้นการศึกษาถึงเงื่อนไขของการเตรียมและลักษณะเฉพาะของเซรามิกอะลูมินาจึงยังคงเป็นสิ่งที่สำคัญและจำเป็นอย่างยิ่งเพื่อจะได้นำไปประยุกต์หรือปรับปรุงสมบัติของอะลูมินาให้ดีขึ้นและเหมาะสมต่อการนำไปใช้งาน

อะลูมินานั้นเป็นสารประกอบที่เกิดจากอะลูมิเนียมทำปฏิกิริยากับออกซิเจนซึ่งสกัดได้จากแร่ธรรมชาติบอกไซต์ (Bauxite) โดยกระบวนการเบเยอร์ (Bayer process) ซึ่งอะลูมินาที่ได้จะอยู่ในรูปของผลึกผง (Powder crystal) สีขาว ที่มีความบริสุทธิ์สูง ถ้ามีการไล่น้ำออกที่อุณหภูมิต่ำกว่า 1000°C จะได้อะลูมินาที่อยู่ในรูปของแกมมาอะลูมินา ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) และถ้าอุณหภูมิสูงกว่า 1000°C จะอยู่ในรูปของแอลฟาอะลูมินา ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) หรือที่เรียกว่าคอร์รันดัม (corundum) มีจุดหลอมเหลวค่อนข้างสูงมากถึง 2050°C จึงนิยมนำไปทำเป็นอุปกรณ์ที่ทนความร้อนสูง¹¹

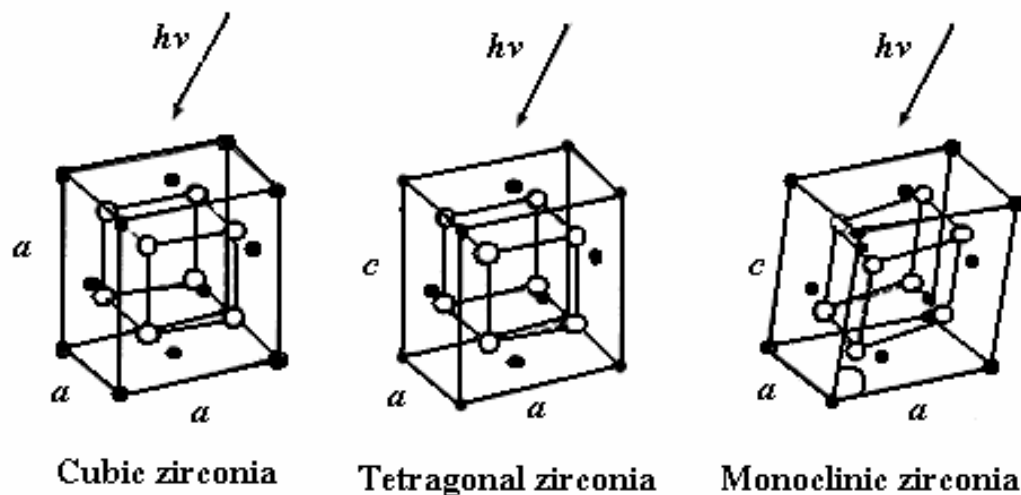
โครงสร้างผลึกของอะลูมินาเกิดจากอะตอมของอะลูมิเนียมกับอะตอมของออกซิเจน พันธะที่เกิดขึ้นคือพันธะไอออนิกซึ่งเกิดจากการให้และรับอิเล็กตรอนของอะลูมิเนียมและออกซิเจนอะตอมตามลำดับ แลตทิซของอะลูมินาจะเป็นเฮกซะโกนอลแบบปิด (Hexagonal close packed : HCP) ซึ่งเป็นแลตทิซที่มีความบรรจุแน่นในหน่วยเซลล์ (Unit cell) ของ HCP นั้นจะมีตำแหน่งที่ว่างซึ่งเรียกว่าออกตาฮีดรอน (Octahedral) และเตตระฮีดรอล (Tetrahedral) ซึ่งจะให้รูปที่เป็น 8 ด้านและ 4 ด้านตามลำดับ แต่สำหรับในกรณีของอะลูมินานั้น ตำแหน่งของอะลูมิเนียมจะอยู่ในตำแหน่งที่เป็น ออกตาฮีดรอล ส่วนออกซิเจนจะอยู่ในตำแหน่งที่เป็น HCP เพื่อให้ประจุเป็นกลางดังนั้นอะตอมของอะลูมิเนียมจะจับกับอะตอมออกซิเจนในอัตราส่วน 3: 2 ดังภาพประกอบ 2.1



ภาพประกอบ 2.1 โครงสร้างผลึกของอะลูมินา¹²

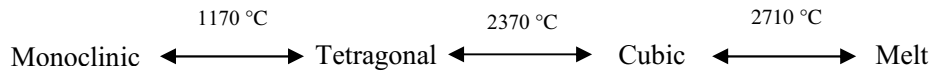
2.2 สมบัติทั่วไปของเซอร์โคเนีย

เซอร์โคเนียบริสุทธิ์จะมีลักษณะเป็นผงสีขาว โครงสร้างผลึกสี่แบบ คือ โมโนคลินิก (Monoclinic) , เตตระโกนอล (Tetragonal) , ออโรรอมบิก (Orthorhombic) และคิวบิก (Cubic) ดังภาพประกอบ 2.1



ภาพประกอบ 2.2 โครงสร้างผลึกของเซอร์โคเนีย คิวบิก , เตตระโกนอล และ โมโนคลินิก ตามลำดับ¹³

โครงสร้างผลึกแบบโมโนคลินิก จะเสถียรตั้งแต่อุณหภูมิห้องถึง 1100 °ซ โดยประมาณ เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นจะเปลี่ยนแปลงโครงสร้างไปเป็นเตตระโกนอล การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกนี้ขึ้นกับอุณหภูมิไม่ขึ้นกับเวลา การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างจากเตตระโกนอลไปเป็นคิวบิก จะเกิดขึ้นที่อุณหภูมิประมาณ 2370 °ซ และจะหลอมเหลวที่อุณหภูมิประมาณ 2710 °ซ การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างนี้จะเป็นแบบผันกลับได้ (Reversible transformation) แสดงความสัมพันธ์ได้ดังนี้¹⁴



โครงสร้างผลึกแบบอโรมบิก จะพบในสภาวะที่มีความดันสูง เป็นสภาวะที่กึ่งเสถียร (Metastable) และสามารถเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกไปเป็นโมโนคลินิก ที่อุณหภูมิประมาณ 300 °ซ ดังนั้นโครงสร้างผลึกอโรมบิก จึงเป็นเสมือนผลึกรูปที่สองของเตตระโกนอล

ในธรรมชาติเซอร์โคเนีย จะประกอบไปด้วย $\text{HfO}_2 \sim 2\%$ เรียกว่า “Baddeleyite” เซอร์โคเนียที่มีโครงสร้างเป็นโมโนคลินิกจะมีความแข็ง (Hardness) สูงแต่จะเปราะ มีการหดตัวในแต่ละแกนไม่เท่ากัน

เมื่อเราผสมสารประเภทแคลเซียมออกไซด์ (CaO) แมกนีเซียมออกไซด์ (MgO) หรือ อิตเทรียมออกไซด์ (Y_2O_3) ในปริมาณที่เหมาะสมให้กับเซอร์โคเนีย แล้วเผาให้สุกตัว สารที่เติมลงไปจะมีผลทำให้รูปผลึกที่อุณหภูมิสูง (เตตระโกนอล และ/หรือ คิวบิก) สามารถคงรูปอยู่ได้แม้ว่าจะลดอุณหภูมิจนถึงอุณหภูมิห้อง ถ้าหากปรับปริมาณสารที่เติมลงไปให้เหมาะสมและควบคุมการเผาให้อยู่ในสภาวะที่เหมาะสมก็จะได้ ชิ้นงานเซอร์โคเนียที่มีโครงสร้างระดับจุลภาคประกอบด้วยผลึกเตตระโกนอลผสมอยู่ และพร้อมจะเปลี่ยนเป็นโมโนคลินิกเมื่อได้รับแรงเค้นในระดับที่เพียงพอมากระทำกับผลึก

ชิ้นงานเซอร์โคเนียที่เตรียมได้หากอยู่ในรูปแบบกึ่งเสถียร โดยประกอบด้วยผลึกหลาย รูปแบบรวมกันเรียกว่า partially stabilized zirconia (PSZ) ถ้าหากชิ้นงานประกอบด้วยผลึกของ เตตระโกนอลเกือบทั้งหมดเรียกว่า tetragonal zirconia polycrystal (TZP) และถ้าหากประกอบด้วยเฟสคิวบิกเกือบทั้งหมดเรียกว่า fully stabilized zirconia (FSZ)¹⁵

2.3 ขบวนการให้ความร้อนโดยการซินเตอร์

เป็นกระบวนการที่มีความสำคัญอย่างมากต่อการผลิตเซรามิกเนื่องจากเซรามิกส่วนใหญ่ ได้มาจากการเผาที่อุณหภูมิสูง เพื่อให้มีโครงสร้างทางจุลภาค และสมบัติตามต้องการ การซินเตอร์มักนิยมใช้กับผลิตภัณฑ์ที่ต้องการความแน่นตัว และการหดตัว

ในขบวนการซินเตอร์ปกติอาศัยการให้ความร้อนแก่อนุภาค ผงที่ผ่านการอัดขึ้นรูปแล้ว ซึ่งขบวนการที่เกิดขึ้น ในขณะที่มีการให้ความร้อนแก่ชิ้นงานจะถูกควบคุมโดย คุณสมบัติเฉพาะของชิ้นงาน บรรยากาศ ความดัน อุณหภูมิ เวลาในการเผา และรวมถึงอัตราขึ้นลง (heating/cooling rate) ของอุณหภูมิที่ใช้

2.4 กระบวนการก่อนการซินเตอร์¹⁶

ปกติแล้วการซินเตอร์จะไม่เกิดขึ้นจนกว่าอุณหภูมิในผลิตภัณฑ์จะสูงเกินครึ่งหนึ่ง หรือประมาณสองในสามของอุณหภูมิการหลอมเหลวของชิ้นงาน ซึ่งเป็นช่วงที่อุณหภูมิเพียงพอต่อการทำให้ชิ้นงานเกิดการซินเตอร์แบบสถานะของแข็ง ที่แต่ละอะตอมสามารถเกิดมีการแพร่กระจายได้อย่างมีนัยสำคัญ

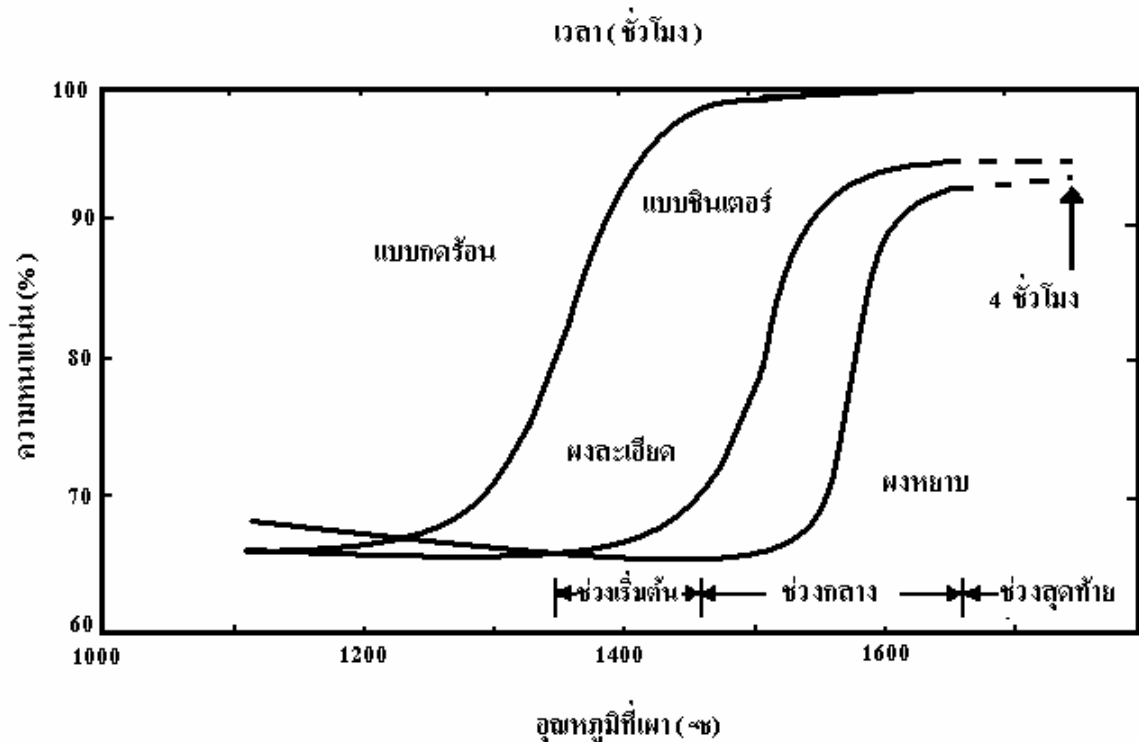
การกำจัดสารอินทรีย์ด้วยความร้อน (organic burnout) หรือเทอร์โมไลซิส (thermolysis) เป็นการกำจัดพวสารอินทรีย์ ที่ตกค้างอยู่ในชิ้นงานหลังจากการอบแห้ง ซึ่งถือว่าเป็นขั้นตอนที่สำคัญมากก่อนที่จะเกิดการแน่นตัว ด้วยการเผาซินเตอร์เพราะการกำจัดสาร ยึดเหนี่ยวที่ไม่สมบูรณ์ และไม่สามารถควบคุมการเกิดเทอร์โมไลซิสได้ดีนั้น มักจะทำให้เกิดตำหนิลักษณะใหม่ ๆ ขึ้นในชิ้นงานได้เสมอ

2.5 การซินเตอร์แบบสถานะของแข็ง

การซินเตอร์ (sintering) คือขบวนการทางความร้อนที่ทำให้อนุภาคเกิดการสร้างพันธะกันอย่างสมดุล โดยมีโครงสร้างหลักเป็นของแข็งที่พัฒนามาจาก การเคลื่อนย้ายมวลลักษณะต่าง ๆ ที่มักจะเกิดขึ้นในระดับอะตอม การเกิดพันธะเชื่อมต่อกันดังกล่าวทำให้ระบบมีความแข็งแรงสูงขึ้น และมีพลังงานลดลง นอกจากนี้ยังอาจจะกล่าวได้ว่าการซินเตอร์นั้น การกำจัดรูพรุนที่อยู่ระหว่างอนุภาคผงเริ่มต้น โดยอาศัยการหดตัวขององค์ประกอบ ที่เชื่อมอยู่ติดกันแล้วเกิดการเติบโตไปด้วย โดยมีการสร้างพันธะที่แข็งแรงระหว่างอนุภาคที่อยู่ติดกันขึ้นมา ทุกขั้นตอนที่อยู่ระหว่างการเปลี่ยนแปลงสภาพชิ้นงานที่ผ่านการอัดขึ้นรูป ไปเป็นโครงสร้างจุลภาคที่ประกอบไปด้วยการยึดเกาะกัน ของเกรนต่าง ๆ ล้วนแต่เป็นส่วนหนึ่งของการซินเตอร์ทั้งสิ้น

แรงขับเคลื่อนสำหรับการซินเตอร์นั้นได้มาจาก การลดพื้นที่ผิวและพลังงานของพื้นที่ผิว ด้วยการใช้ของแข็งที่เชื่อมยึดกันโดยมีพลังงานขอบเกรนแบบของแข็ง - ของแข็ง (γ_{gb}) ที่ค่อนข้างต่ำเข้าไปแทนที่ กลุ่มอนุภาคที่ยึดกันอยู่อย่างหลวม ๆ ซึ่งจะมีพลังงานพื้นผิวแบบของแข็ง-ไอ (γ_{sv}) ที่สูงมาก ด้วยเหตุนี้เอง การผลิตเซรามิกส่วนใหญ่ ยิ่งนิยมใช้อุณหภูมิเริ่มต้นที่มีขนาดเล็ก เนื่องจากอนุภาคผงที่มีขนาดยิ่งเล็เท่าไรก็ยิ่งมีพื้นที่ผิวมากเท่านั้น จึงทำให้ระบบมีแรงขับเคลื่อนสำหรับการซินเตอร์ที่สูงขึ้นตามไปด้วย ทำให้ชิ้นงานเกิดการแน่นตัวได้ดี จึงมีความหนาแน่นสูง หรือสามารถใช้อุณหภูมิที่เผ่ต่ำลงได้

การหดตัวของชิ้นงานเซรามิกขณะที่ทำการเผาซินเตอร์ สามารถตรวจสอบได้จากการวัดขนาด หรือหาความหนาแน่นของชิ้นงานขณะที่มีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ และเวลาในการเผา ดังเช่น ตัวอย่างพฤติกรรมการณ์การซินเตอร์แบบสถานะของแข็ง (solid-state sintering) ทั่วๆไปที่แสดงในภาพประกอบ 2.3 ซึ่งประกอบไปด้วยสามขั้นตอนหลัก ที่มีความคาบเกี่ยวต่อเนื่อง กันอยู่คือ



ภาพประกอบ 2.3 พฤติกรรมการซินเตอร์แบบสถานะของแข็งทั่ว ๆ ไปในรูปของความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกับอุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในการเผา¹⁶

1. การซินเตอร์ช่วงเริ่มต้น (initial sintering)

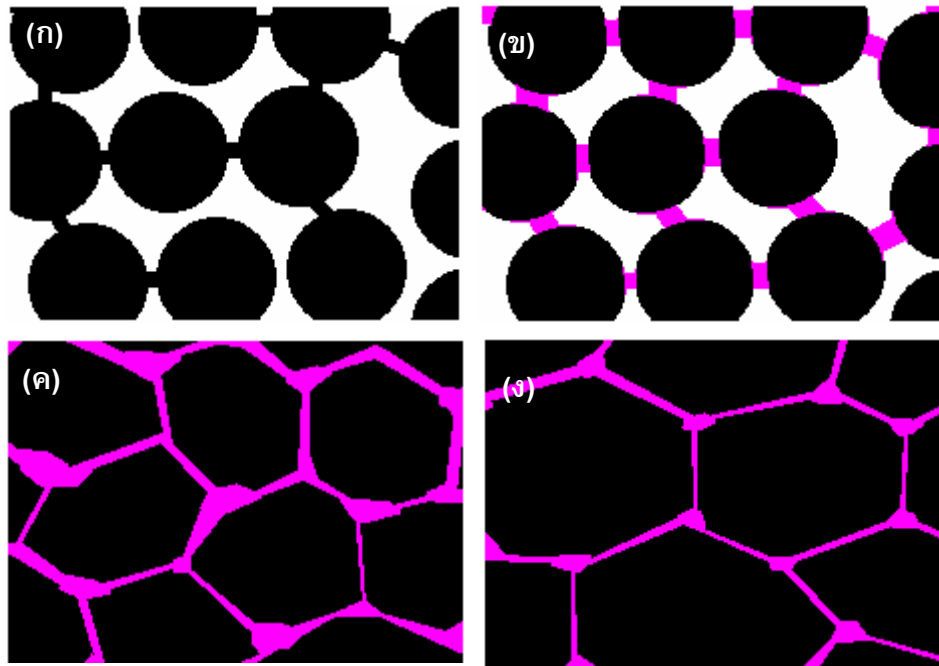
จะเกี่ยวข้องกับการเรียงตัวใหม่อีกครั้งหนึ่งของอนุภาคผงภายในชิ้นงานและเกิดพันธะที่แข็งแรง หรือคอ (neck) ขึ้นมาที่บริเวณจุดสัมผัสระหว่างอนุภาคผง ความหนาแน่นสัมพัทธ์ของชิ้นงานในช่วงนี้อาจจะเพิ่มขึ้นจาก 0.5 ไปถึง 0.6 ส่วนใหญ่ก็เนื่องมาจากอนุภาคผง มีการแตกตัวกันมากยิ่งขึ้นนั่นเอง ดังแสดงในภาพประกอบ 2.4 (ข)

2. การซินเตอร์ช่วงกลาง(intermediate sintering)

เป็นช่วงที่ขนาดของคอเริ่มโตขึ้นและปริมาณความพรุนในชิ้นงานจะเริ่มลดลงอย่างรวดเร็ว เนื่องจากอนุภาคเริ่มเข้ามาใกล้ชิดติดกันมากขึ้น ทำให้ชิ้นงานเกิดมีการหดตัวลงอย่างชัดเจน เริ่มมีเกรนและขอบเกรนเกิดขึ้นพร้อมกับการเคลื่อนที่ของสิ่งเหล่านี้ ทำให้เกิดมีการเติบโตของเกรนบางเกรนเกิดขึ้น ขั้นตอนนี้จะดำเนินไปเรื่อย ๆ อย่างต่อเนื่องขณะที่ช่องว่างในรูพรุนเกิดการเชื่อมต่อกัน (พวกรูพรุนเปิด) และจะสิ้นสุดพฤติกรรมนี้ในทันทีเมื่อรูพรุนมีการแยกตัวออกไปอยู่ต่างหาก (พวกรูพรุนปิด) การหดตัวของชิ้นงานจะเกิดขึ้นมากที่สุดในการซินเตอร์ช่วงกลาง และอาจทำให้ความหนาแน่นสัมพัทธ์ของชิ้นงานมีค่าสูงถึงประมาณ 0.9 ได้ ภาพประกอบ 2.4 (ค)

3. การซินเตอร์ช่วงสุดท้าย (final stage sintering)

เป็นช่วงที่รูพรุนในชิ้นงานเริ่มปิดตัวเองลง และค่อย ๆ ถูกกำจัดให้หมดไปจากชิ้นงานอย่างช้า ๆ โดยอาศัยกลไกการแพร่ของอากาศจากรูพรุนออกมาตามแนวของขอบเกรน แล้วหลุดออกไปตามแนวผิวของชิ้นงาน ซึ่งจะทำให้ชิ้นงานเกิดการแน่นตัวเพิ่มขึ้นในการขึ้นเตอร์ช่วงสุดท้ายนี้ ดังภาพประกอบ 2.4 (ง)



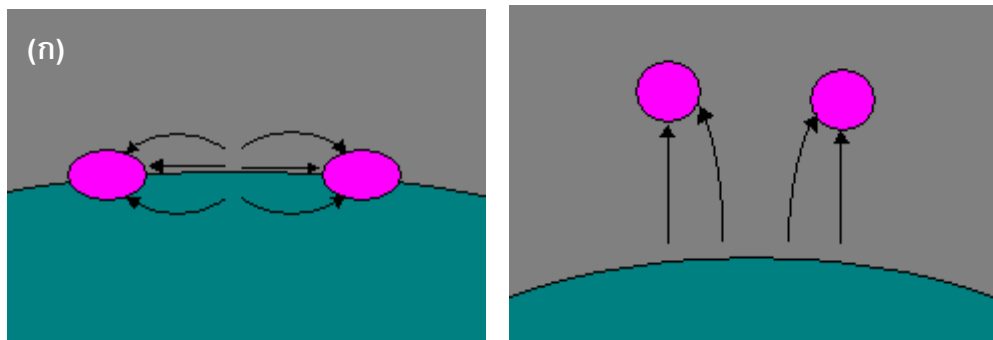
ภาพประกอบ 2.4 โครงสร้างจุลภาคที่เกิดจากการขึ้นเตอร์แบบสถานะของแข็ง¹⁶

- (ก) อนุภาคผงยึดกันอยู่อย่างหลวม ๆ หลังการอัดขึ้นรูป
- (ข) การขึ้นเตอร์ช่วงเริ่มต้น
- (ค) การขึ้นเตอร์ช่วงกลาง
- (ง) การขึ้นเตอร์ช่วงสุดท้าย

ถ้าการขนส่งมวลของสสารเกิดจากการเคลื่อนที่ของขอบเกรน (ทำให้เกิดการเติบโตของเกรน) ขั้นตอนการขึ้นเตอร์ในช่วงกลางก็ไม่มีกระบวนการแน่นตัวหรือการหดตัวเกิดขึ้น การเติบโตของเกรนที่มากเกินไปหรือไม่ปกติ (abnormal grain growth) เช่นนี้มักจะทำให้เกิดรูพรุนแบบปิดที่ถูกขังอยู่ในเกรนขึ้นได้ ซึ่งสามารถกำจัดได้ยากเนื่องจากการแพร่ของแลคทีซเป็นกลไกที่ค่อนข้างช้า แต่ถ้าเป็นรูพรุนที่ติดอยู่กับบริเวณขอบเกรนก็สามารถกำจัดออกไปได้มากกว่า เนื่องจากการแพร่ของอะตอมเข้าไปในรูพรุนจะเป็นไปอย่างรวดเร็ว ดังนั้นรูพรุนที่อยู่ติดกับขอบเกรนจะมีดีอยู่สองอย่าง ข้อแรกคือความเร็วในการเคลื่อนย้ายรูพรุนเหล่านี้ ด้วยกลไกของการแพร่ของขอบเกรนสามารถกระทำได้ง่าย และข้อสองคือรูพรุนเหล่านี้ สามารถยับยั้ง

พฤติกรรม การเติบโตของเกรนได้ด้วยการยึดตรึงของขอบเกรนไว้นั่นเอง
ภาพประกอบ 2.5

ดังแสดงใน



ภาพประกอบ 2.5 ลักษณะของกลไกการแน่นตัวในกรณีนี้¹⁶

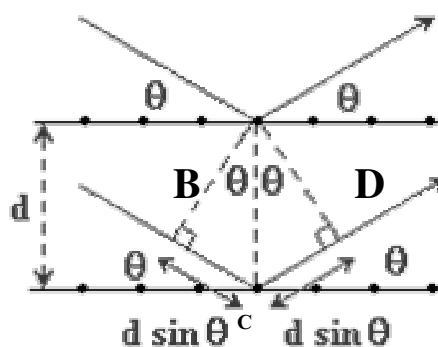
(ก) รูพรุนอยู่ติดกับขอบเกรน

(ข) รูพรุนแยกออกมาจากขอบเกรน

2.6 การศึกษาการเกิดเฟสด้วยเครื่องเอ็กซเรย์ดิฟแฟรคโตมิเตอร์

การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์

การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์เกิดขึ้นเมื่อรังสีเอ็กซ์ ซึ่งเป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าตกกระทบบนผลึกเกิดการกระเจิง (scattering) โดยการชนกับอิเล็กตรอนในอะตอมของผลึก โดยรังสีเอ็กซ์ที่กระเจิงนั้นยังคงมีค่าความยาวคลื่นที่ไม่เปลี่ยนแปลงไปจากเดิมเกิดการเสริมสร้างและหักล้างกันของคลื่นการกระเจิงหรือการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์แบบนี้เป็นการกระเจิงแบบอาพันธ์ (coherent scattering) และเรียกระเบิดการกระเจิงแบบนี้ว่า การกระเจิงแบบแบรกก์ (Bragg scattering) พิจารณาการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ด้วยกฎของแบรกก์ (Bragg law) ดังภาพประกอบ 2.8¹⁷



ภาพประกอบ 2.8 การกระเจิงของรังสีเอ็กซ์โดยชุดระนาบของผลึก¹⁸

เมื่อรังสีเอ็กซ์ที่มีความยาวคลื่น λ ตกกระทบผลึกเกิดการกระเจิงจากชุดระนาบเดียวกัน พิจารณารังสีตกกระทบแล้วเกิดการกระเจิงสำหรับระนาบสองระนาบพบว่ารังสีทั้งสองมีความแตกต่างของทางเดิน (path difference) เท่ากับ $BC + CD$ และถ้ารังสีเอ็กซ์ทั้งสองอยู่ในเฟสเดียวกันจะมีค่า $BC + CD$ เป็นจำนวนเท่าของความยาวคลื่นที่ตกกระทบ

$$BC + CD = n\lambda \quad (2.7)$$

เมื่อ n คือ เลขจำนวนเต็มที่มีค่าเท่ากับ 1, 2, 3

เนื่องจาก $BC + CD = 2d \sin \theta$
(2.8)

โดยที่ θ คือ มุมที่เกิดขึ้นระหว่างรังสีตกกระทบกับระนาบของผลึก
 d คือ ระยะห่างระหว่างระนาบของผลึก
ดังนั้น

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (2.9)$$

ซึ่งสมการที่ 2.9 คือ สมการแบรกก์

2.7 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยวิธีรีทเวลด¹⁹

การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยวิธีการปรับค่าพารามิเตอร์ของรีทเวลด เป็นการปรับโครงสร้างผลึกโดยพิจารณาเปรียบเทียบความเข้มข้นของรูปแบบการเลี้ยวเบนที่ได้จากการคำนวณกับผลจากการทดลอง ซึ่งเป็นข้อมูลจำนวนนับที่มุมเลี้ยวเบนหนึ่งๆ ตั้งแต่มุมเริ่มต้นจนถึงมุมสุดท้ายตามที่ได้กำหนดไว้ โดยเว้นช่วงห่างเท่าๆกัน (Step-Scan) แทนการคำนวณแบบเดิมที่เปรียบเทียบค่าความเข้มอินทิเกรตของพีค ถ้าการปรับค่าพารามิเตอร์ต่างๆของโครงสร้างผลึกเป็นไปอย่างเหมาะสม รูปแบบการเลี้ยวเบนที่ได้จากการคำนวณจะมีรูปแบบใกล้เคียงกันกับผลการทดลอง

ความเข้ม Y_{ic} ณ จุดหนึ่งจุดใดบนโปรไฟล์คำนวณจากสมการ

$$Y_{ic} = Y_{ib} + \sum_{k=\frac{1}{2}}^{k=\frac{1}{2}} G_{ik} I_k + \sum_{k=\frac{1}{2}}^{k=\frac{1}{2}} G_{ik} I_k \quad (2.4)$$

เมื่อ

Y_{ib} = ความเข้มของรังสีพื้นหลัง

G_{ik} = พิคโปรไฟล์ฟังก์ชัน

I_k = ความเข้มที่เกิดจากระนาบการเลี้ยวเบน

ความเข้ม I_k เป็นไปตามสมการ

$$I_k = S M_k L_k |F_k| P_k \quad (2.5)$$

เมื่อ

S = เป็นสเกลแฟคเตอร์

M_k = จำนวนเชิงซ้อน

L_k = แฟคเตอร์ลอเรนซ์-โพลาไรเซชัน

P_k = แฟคเตอร์เลื่อนตำแหน่ง

F_k = แฟคเตอร์โครงสร้างซึ่งหาได้จากสูตร

$$F_k = \sum_j^N f_j \exp[2\pi i(h_k x_j + k_k y_j + l_k z_j)] \quad (2.6)$$

โดย

f_j = ระยะทางการกระเจิงของอะตอมตัวที่ j

x_j, y_j, z_j = ตำแหน่งของพิกัดของอะตอมตัวที่ j

h_j, k_j, l_j = ดัชนีมิลเลอร์ของระนาบที่ k

พิคโปรไฟล์ฟังก์ชันสามารถหาได้จากสมการต่อไปนี้

1. Psudo-Voigt

$$G_{ik} = \frac{c_1^{1/2}}{H_k \pi} [1 + c_0 x_{ik}^2]^{-1} + (1 + y) \frac{c_1^{1/2}}{H_k \pi^{1/2}} \exp[-c_1 x_{ik}^2] \quad (2.7)$$

$$c_0 = 4, \quad C_1 = 4 \ln 2$$

H_k = ค่าความกว้างของพีกที่ครึ่งหนึ่งของความสูง (FWHM) ของรีเวิร์กการเลี้ยวเบนจาก
ระนาบที่ k

$$x_{ik} = (2\theta_1 - 2\theta_k) / H_k$$

γ = พารามิเตอร์ที่ปรับค่าได้

2. Voigt

$$G_{ik} = \frac{c_1^{1/2}}{H_{GK} \pi^{1/2}} \operatorname{Re} \left[\left(c_1^{1/2} x_{ik} + i c_3 H_{LK} \right) \right] \quad (2.8)$$

$$C_1 = 4 \ln 2, \quad C_3 = 2^{-3/2}$$

H_{GK} = ค่าความกว้างของพีคที่ครึ่งหนึ่งของความสูงจากแก๊สเซียน

H_{LK} = ค่าความกว้างของพีคที่ครึ่งหนึ่งของความสูงจากลอเรนซ์

ค่าความกว้างของพีคที่ครึ่งหนึ่งของความสูงสำหรับสองแบบเขียนในรูป

$$H_k = \left(U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W \right)^{1/2} \quad (2.9)$$

เมื่อ U, V, W เป็นพารามิเตอร์ที่สามารถปรับค่าได้

ความสอดคล้องระหว่างผลการทดลองกับผลการคำนวณซึ่งได้จากโครงสร้างของผลึก สมมติพิจารณาจากค่าความเชื่อถือต่อไปนี้

$$1. \quad \text{Profile } R_p = \sum \left| \frac{Y_{io} - Y_{ic}}{\sum Y_{io}} \right|$$

$$2. \quad \text{Weight Profile } R_{wp} = \left[\frac{\sum W_i (Y_{io} - Y_{ic})^2}{\sum W_i Y_{io}^2} \right]^{1/2}$$

$$3. \quad \text{Bragg } R_B = \sum \left| \frac{I_{ko} - I_{kc}}{\sum I_{ko}} \right|$$

$$4. \quad \text{The expect } R_{exp} = \left[\frac{N - P}{\sum W_i Y_{io}^2} \right]^2$$

$$5. \quad \text{The goodness of fit (GOF)} = \frac{\sum W_i (Y_{io} - Y_{ic})}{N - P}$$

เมื่อ Weight $W_i = 1/\sigma_i^2 = n/Y_{ic}$

Y_{io} = เป็นความเข้มการทดลองที่มุม i

Y_{ic} = เป็นความเข้มการคำนวณที่มุม i

- I_{ko} = เป็นความเข้มข้นที่เกรตของฟีดการเลี้ยงเบนจากการทดลองของระนาบ k
 I_{kc} = เป็นความเข้มข้นที่เกรตของฟีดการเลี้ยงเบนจากการคำนวณของระนาบ k
 N = เป็นจำนวนข้อมูล
 P = เป็นจำนวนพารามิเตอร์ที่ต้องการปรับค่า
 N = เป็นจำนวนหัววัด

การหาปริมาณเพลสโดยวิธีการคำนวณของริทเวลด์ (Rietveld)

สัดส่วนโดยน้ำหนักของเพลสในของผสมที่ต้องการศึกษา มีความสัมพันธ์โดยตรงกับค่าสเกลแฟคเตอร์ (Scale Factor) ในสมการ 2.5 สามารถแสดงความสัมพันธ์ของสัดส่วนโดยน้ำหนักของเพลสได้คือ

$$W_p = S_p (SMV)_p / \sum_i S_i (ZMV)_i \quad (2.10)$$

เมื่อ

- S_p = สเกลแฟคเตอร์ของเพลส P ที่ต้องการคำนวณน้ำหนัก
 S_i = สเกลแฟคเตอร์ของเพลส i ในสารตัวอย่าง
 Z = เลขโครงสร้างแต่ละผลึก
 M = มวลโครงสร้างผลึก
 V = ปริมาตรโครงสร้างผลึก

เมื่อพิจารณาค่า S_p ซึ่งสามารถแสดงรายละเอียดได้ดังนี้

$$S_p = m_p / (Z_p M_p V_p) C \quad (2.11)$$

- m_p = มวลเพลส
 Z_p = เลขโครงสร้างแต่ละผลึก
 M_p = มวลเพลสโครงสร้างผลึก
 V_p = ปริมาตรโครงสร้างผลึก
 C = ค่าคงที่ของเครื่องมือที่ใช้ในการบันทึกการเลี้ยงเบน

องค์ประกอบของมวลเพลสแสดงได้ดังนี้

$$m_p a S_p (Z_p M_p V_p) \quad (2.12)$$

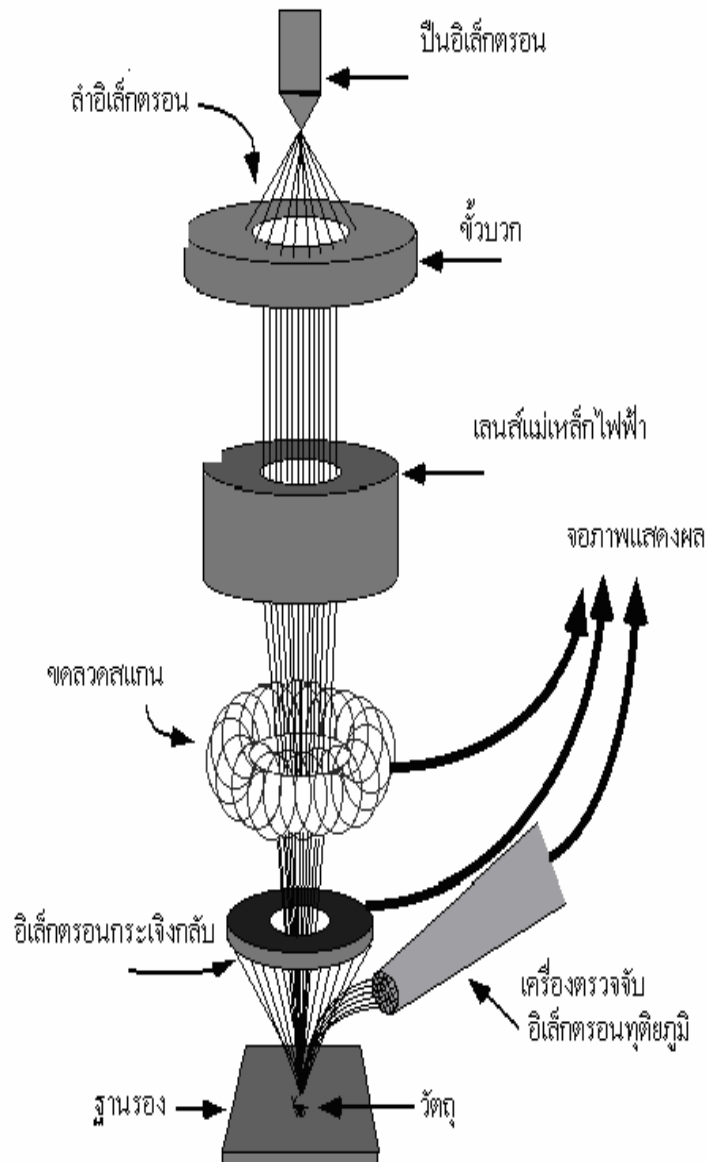
ดังนั้นในการหาสัดส่วนโดยน้ำหนักของเฟสโดยวิธีการของริทเวลด์จะขึ้นอยู่กับค่าสเกลแฟคเตอร์ของเฟส มวลและปริมาตรของหน่วยเซลล์

2.8 การศึกษาโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

โครงสร้างจุลภาคของเซรามิกนั้นจะประกอบด้วยผลึกขนาดเล็กๆ เรียกว่าเกรน (grain) ที่เกิดจากการจัดเรียงตัวของโครงผลึก (lattice) อย่างเป็นระเบียบในแต่ละเกรนเดียวกัน จากการที่เซรามิกมีหลายผลึกนั้นอาจกล่าวได้ว่าเซรามิกเป็นวัสดุโพลีคริสตัลไลน์ (polycrystalline) คุณสมบัติต่างๆ ของเซรามิกจึงเป็นแบบวิวิธพันธ์(anisotropic)ที่ขึ้นกับทิศทางการจัดเรียงตัวของผลึกและความบกพร่อง (defect) ต่างๆภายในเนื้อสารวัสดุ เช่นเดียวกับคุณสมบัติเชิงกลที่ขึ้นกับโครงสร้างจุลภากดังกล่าว ซึ่งการศึกษาโครงสร้างขนาดเล็กๆ นี้จะต้องใช้เครื่องมือหรือเทคนิคเฉพาะทาง ซึ่งในปัจจุบันนี้มีกล้องจุลทรรศน์ที่มีกำลังขยายสูงถึงแสนเท่า สามารถทำให้เห็นโครงสร้างขนาดเล็กนั้นได้ ตัวอย่างเช่น กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope) หรือ SEM ซึ่งใช้ หลักการ อันตรกิริยาระหว่าง อิเล็กตรอน กับวัตถุ ซึ่งจะเกิดสัญญาณต่างๆ ออกมาหลายประเภท สามารถใช้เครื่องตรวจจับและแสดงผลเป็นภาพได้²⁰

การทำงานของ SEM แสดงได้ดังภาพประกอบ 2.9 เริ่มจากแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนซึ่งเรียกว่าปืนอิเล็กตรอน (electron gun) ผลิตอิเล็กตรอนออกมาแล้ว ถูกเร่งด้วยความต่างศักย์ ในช่วง 1-30 kV (บางครั้งสูงถึง50kV)ให้เคลื่อนที่ตามคอลัมน์และถูกบังคับทิศทางด้วยเลนส์แม่เหล็กไฟฟ้า (electromagnetic lens) 2 ชุด ชุดแรกเรียกว่าเลนส์คอนเดนเซอร์อันแรก (first condenser lens) ทำหน้าที่ในการบีบลำอิเล็กตรอนให้มีพื้นที่หน้าตัดเล็กลง (demagnification) ส่วนเลนส์ชุดสุดท้ายจะเป็นเลนส์วัตถุ (objective lens) ทำหน้าที่โฟกัสลำอิเล็กตรอนไปตกกระทบบนผิวของวัตถุเป้าหมาย โดยมีคอยด์กวาดภาพ (an coil) ทำหน้าที่กวาดลำอิเล็กตรอนบนผิววัตถุในกรอบสี่เหลี่ยมอิเล็กตรอนที่มีกำลังสูงตกกระทบบนผิววัตถุจะเกิดอันตรกิริยาและส่งสัญญาณต่างๆออกมาซึ่งสัญญาณที่สำคัญได้แก่

- 1) อิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary electron) ให้ข้อมูลลักษณะพื้นผิวและเป็นสัญญาณที่นำมาสร้างภาพมากที่สุด
 - 2) อิเล็กตรอนที่กระเจิงกลับ(Backscattered electron)ให้ข้อมูลเกี่ยวกับส่วนผสมทางเคมีและ ลักษณะโทโพกราฟของผิว
 - 3) เอ็กซ์เรย์ (X-ray)ให้ข้อมูลเกี่ยวกับองค์ประกอบของธาตุโดยใช้เทคนิคการวัดการกระจายพลังงานรังสีเอ็กซ์ (Energy dispersive X- ray spectroscopy, EDX)
- นอกเหนือไปจากสัญญาณหลักทั้ง 3 แบบที่กล่าวมาแล้วยังมีสัญญาณอื่นๆ อีก เช่น คลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าอื่นๆ (electromagnetic wave) โอเจิอิเล็กตรอน (Auger electron) คลื่นเสียงและกระแสที่เกิดจากตัวอย่าง (specimen current) เป็นต้น สัญญาณเหล่านี้สามารถให้ข้อมูลเกี่ยวกับสสารที่กำลังศึกษาได้



ภาพประกอบ 2.9 แผนภาพการทำงานของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ²¹

2.9 การวิเคราะห์สัณฐานธาตุด้วยเทคนิค EDX

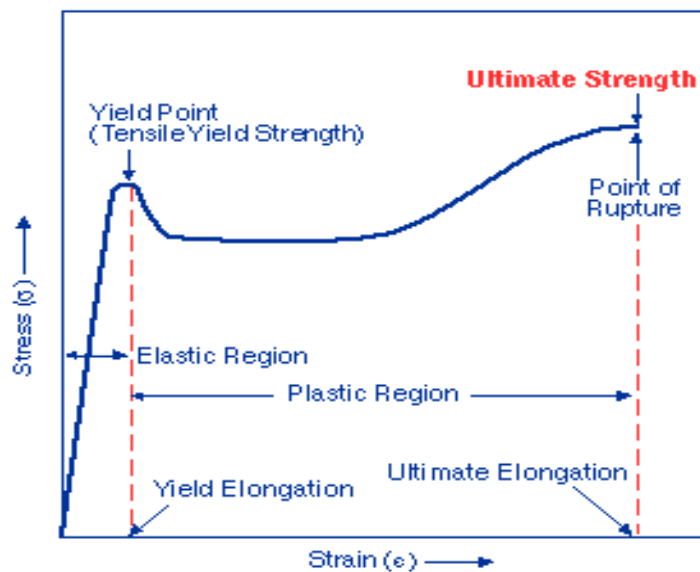
Energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX หรือ EDS) เป็นเทคนิคในการวิเคราะห์ชนิดและปริมาณของธาตุจากพลังงานของรังสีเอ็กซ์ที่เกิดขึ้นจาก อันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนกับสารที่กำลังศึกษา มักจะใช้ร่วมกับเทคนิคถ่ายภาพด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด(SEM)²² ซึ่งหลักการทำงานของ EDX เป็นการวิเคราะห์องค์ประกอบเคมีด้วยการวัดการกระจายพลังงานของรังสีเอ็กซ์ โดยมีหลักการทำงานคือ เมื่อให้ลำแสงพลังงานสูงตกกระทบบยังพื้นผิวของสารตัวอย่าง (Incident height – kV beam) จะทำให้อิเล็กตรอนชั้นในของอะตอมสารหลุดออกไปและมีอิเล็กตรอนชั้นถัดไปเข้ามาแทนที่ซึ่งคาย

พลังงานที่มีความถี่สูงออกมาในรูปของรังสีเอ็กซ์โดยพลังงานที่คายออกมาจะมีค่าเฉพาะเจาะจงกับชนิดของอะตอมหรือธาตุมีการวิเคราะห์คือ

- อ่านค่าพลังงานของรังสีเอ็กซ์บนสเปกตรัมการกระจายพลังงานของรังสีเอ็กซ์ที่ตรวจวัดได้ ซึ่งจะรายงานค่าความเข้มของรังสีบนแกนตั้งและ ค่าพลังงานของรังสีบนแกนนอน
- พลังงานของรังสีเอ็กซ์ที่คายออกมาเนื่องจากการเปลี่ยนระดับพลังงานของอิเล็กตรอนในอะตอมของธาตุหนึ่งๆ จะมีความเฉพาะเจาะจงแยกแยะจากธาตุอื่นๆ ได้
- แม้ว่าจะมีการซ้อนทับกันของตำแหน่งพีค แต่ส่วนใหญ่สามารถทราบได้ว่ามีธาตุใดเป็นส่วนประกอบ โดยพิจารณาจากตำแหน่งและความเข้มของพีคข้างเคียง
- ในกรณีที่ไม่เกิดการชน อิเล็กตรอนปฐมภูมิก็เคลื่อนที่ช้าลงและ สูญเสียพลังงานจนในรูปรังสีเอ็กซ์ เมื่อวิ่งผ่านอะตอมต่างๆ ในชิ้นงานในกรณีนี้พลังงานของรังสีเอ็กซ์ที่เกิดขึ้นจะไม่เฉพาะเจาะจงกับชนิดของอะตอมในชิ้นงาน รังสีเอ็กซ์ที่เกิดขึ้นในกรณีนี้จะเป็นเส้นฐานในสเปกตรัมการกระจายพลังงานของรังสีเอ็กซ์และ เรียกว่าเบรมสตราลุง (Bremsstrahlung หรือ Continuum radiation)

2.10 สมบัติเชิงกลของเซรามิก

สมบัติทางกลของวัสดุเป็นคุณสมบัติที่สำคัญมากสำหรับงานทางด้านวิศวกรรมเพราะเป็นข้อมูลที่ถูกนำมาใช้ในการตัดสินใจเลือกใช้วัสดุได้อย่างมีประสิทธิภาพการทดสอบวัสดุโดยทั่วไปจะเป็นการทดสอบเพื่อหาคุณสมบัติและศึกษาถึงพฤติกรรมของวัสดุเมื่อได้รับแรงมากระทำ เพราะสมบัติทางกลจะแสดงผลของความเค้นหรือความเครียด หรือทั้งความเค้นและความเครียดที่เกิดขึ้นกับวัสดุในการตอบสนองแรงที่มากระทำ หากใช้สมบัติเชิงกลเป็นเกณฑ์ในการพิจารณาถึงความแตกต่างของวัสดุจะสามารถจำแนกวัสดุออกได้เป็น 3 จำพวกใหญ่ๆ คือ พวกโลหะ-อโลหะ เซรามิก และโพลิเมอร์ ซึ่งพิจารณาจากกราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเค้นกับความเครียดของวัสดุ ดังภาพประกอบ 2.10



ภาพประกอบ 2.10 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเค้นกับความเครียดของวัสดุ²³

วัสดุพวกเซรามิกจะมีช่วงการเปลี่ยนรูปแบบพลาสติก (plastic deformation) ที่น้อยมาก หรือแทบจะกล่าวได้ว่าไม่มีเลยเมื่อเทียบกับวัสดุอื่นๆ ในขณะที่วัสดุที่มีความยืดหยุ่นสูงๆ เช่น พลาสติกหรือพลาสติกนั้นจะมีช่วงของการเปลี่ยนรูปแบบพลาสติกที่กว้างมากอย่างเห็นได้ชัด จากการที่เซรามิกมีช่วงการเปลี่ยนรูปที่น้อยมากนั้นทำให้เซรามิกมีสมบัติแข็งแรงไม่สามารถตี ยืดเป็นเส้นได้แต่เซรามิกก็มีช่วงของการทนแรงดึง (tensile strength) ที่กว้างมากกล่าวคือตั้งแต่ 100 psi (0.69 MPa) จนถึง 10^6 psi (7×10^3 MPa) และยังมีความต้านทานแรงอัด (compressive strength) ที่สูงกว่าความต้านทานแรงดึงมากถึง 10 เท่า ดังแสดงในตาราง 2.1 เหตุผลที่ทำให้เซรามิกมีคุณสมบัติเหล่านี้ อันเนื่องมาจากพันธะระหว่างอะตอมหรือไอออน ภายในโครงสร้างเซรามิกมีพันธะแบบไอออนิก-โควาเลนต์ ซึ่งเป็นพันธะที่แข็งแรงดังนั้นวัสดุ เซรามิกหลายชนิดจึงมักแข็งและมีค่าความต้านทานรอยแตก(fracture toughness) ที่ต่ำ เพราะว่าภายในเนื้อเซรามิกจะมีรอยแตกเล็กๆ อยู่จำนวนมาก เมื่อมีแรงมากระทำแทรกเข้าไปใน เนื้อเซรามิกก็จะแตกตามรอยแตกเล็กๆ เหล่านี้ อย่างไรก็ตามก็มีวัสดุเซรามิกบางชนิดที่มีความ อ่อนง่ายต่อการเปลี่ยนแปลงรูปร่างเช่น plasticized clay เนื่องจากพันธะระหว่างชั้นเป็นพันธะ แบบอ่อน ซึ่งปัจจัยต่างๆ ที่ทำให้เซรามิกแต่ละชนิดมีคุณสมบัติเชิงกลต่างกันั้นขึ้นอยู่กับ

- 1) โครงสร้างจุลภาค (Microstructure) คือพวกความบกพร่องหรือความผิดปกติใน โครงสร้าง (structure defect) เช่น รอยแตก ร้าว รูพรุน (voids หรือ porosity) สิ่ง แปลกปลอมหรือเกรนที่มีขนาดใหญ่ ซึ่งอธิบายได้ดังนี้

รูปพรุนในวัสดุเซรามิกที่เปราะเป็นบริเวณที่มีความเค้นสูง ดังนั้นค่าความเค้นที่รูปพรุนมีค่าเกินกว่าค่าวิกฤติการแตกร้าวก็จะเริ่มเกิดขึ้นและจะเกิดมากขึ้นจนกระทั่งวัสดุเกิดการแตกหัก นอกจากนี้รูปพรุนยังมีส่วนทำให้ความแข็งแรงของวัสดุเซรามิกลดน้อยลงด้วยเพราะรูปพรุนจะทำให้พื้นที่หน้าตัดที่ใช้ในการรับแรงนั้นลดลง ดังนั้น ขนาดและสัดส่วนปริมาตรของรูปพรุนภายในเซรามิก จึงเป็นปัจจัยที่สำคัญที่มีผลต่อความแข็งแรงของวัสดุ รอยแตกร้าวในเซรามิกจะเป็นตัวกำหนดค่าความต้านทานต่อการขยายตัวของรอยแตกของวัสดุเซรามิก รอยแตกร้าวใหญ่อาจจะเป็นปัจจัยหลักที่มีผลต่อความแข็งแรงต่อวัสดุเซรามิก ในวัสดุเซรามิกที่มีความหนาแน่นสูงปราศจากรูปพรุนขนาดใหญ่ ขนาดของรอยแตกร้าวมักจะมีความสัมพันธ์กับขนาดของเกรน เซรามิกที่มีขนาดเกรนละเอียดกว่าก็จะทำให้ขนาดของรอยแตกร้าวที่ขอบเขตเกรนของเกรนมีขนาดเล็กกว่าเช่นกันดังนั้นจึงทำให้วัสดุที่มีเกรนเล็กสม่ำเสมอจะแข็งแรงกว่าวัสดุที่มีเกรนขนาดใหญ่กว่า

2) กระบวนการผลิต (processing) ซึ่งเกี่ยวกับวิธีการเตรียมและการเลือกใช้วัสดุให้เหมาะสมกับขั้นตอนการผลิต

ซึ่งปัจจัยทั้ง 2 ข้อนี้มีความสัมพันธ์กันอยู่ เนื่องจากโครงสร้างจุลภาคที่เกิดขึ้นภายในเซรามิกนั้นมีเหตุผลสำคัญอย่างหนึ่งมาจากกระบวนการผลิต มีการเตรียมและการควบคุมสัดส่วนให้มอดูลประกอบที่ดีตรงตามความต้องการ ดังที่กล่าวไปแล้วว่าเซรามิกจะทนแรงกดได้มากกว่าแรงดึง ซึ่งเป็นคุณสมบัติที่สำคัญของเซรามิก ดังนั้นอาจพิจารณาสมบัติของเซรามิกได้ 2 กลุ่มคือ ค่าความแข็งแรงและค่าความแข็ง ซึ่งการที่เซรามิกไม่สามารถดึงออกเป็นเส้นได้เนื่องจากเซรามิกมีความเค้นคลาก(yieldstress)ที่สูงมากจึงไม่นิยมทดสอบการดึงเซรามิกแต่นิยมการทดสอบความแข็ง (hardness test) โดยการกดชิ้นงาน

ตาราง 2.1 แสดงสมบัติเชิงกลของเซรามิกบางชนิด²⁴

วัสดุ	ความหนาแน่น (g/cm ³)	ความต้านทานแรงอัด		ความต้านทานแรงดึง		ความต้านทานรอยแตก	
		MPa	Ksi	MPa	Ksi	MPa	Ksi
Al ₂ O ₃ (99%)	3.85	2585	375	207	30	4	3.63
Si ₃ N ₄ (hot - pressed)	3.19	3450	500	-	-	6.6	5.99
Si ₃ N ₄ (reaction - bonded)	2.8	770	112	-	-	3.6	3.27
SiC (sintered)	3.1	3860	560	170	25	4	3.63
ZrO ₂ , 9% MgO (partially stabilized)	5.5	1860	270	-	-	8+	7.26 +

2.10.1 ความแข็ง

ความแข็งเป็นคุณสมบัติเชิงกลที่สำคัญ เพราะสามารถใช้เป็นข้อมูลที่ระบุถึงความต้านทานในการเปลี่ยนแปลงขนาดรูปร่างและความเสียหายที่ผิวของวัสดุได้ เช่นความต้านทานต่อการเสียดสี ความต้านทานต่อการขีดข่วน และความต้านทานต่อการกดซึมลึก ซึ่งการทดสอบความแข็งนั้นมีหลายวิธีแต่วิธีที่นิยมใช้ในงานการทดสอบโดยการกดให้เกิดรอยบุ๋ม เพราะเป็นวิธีการทดสอบมาตรฐานให้ผลการทดสอบที่ถูกต้องแน่นอนและสามารถระบุค่าความแข็งได้เนื่องจากใช้เครื่องทดสอบที่เป็นมาตรฐานสำหรับหลักการของการทดสอบความแข็งโดยวิธีนี้คือกดบนผิววัสดุจนทดสอบทำให้เกิดรอยบุ๋มถาวร (permanent indentation) แล้วทำการวัดขนาดความโต หรือความลึกของรอยบุ๋ม ซึ่งมีหลายวิธีเช่น การทดสอบความแข็งบริเนลล์ (Brinell hardness test) วิธีการคือ ใช้ลูกบอลเหล็กที่ผ่านชุบแข็งกดลงชิ้นงาน การทดสอบความแข็งร็อคเวลล์ (Rockwell hardness) จะคล้ายกับบริเนลล์ แต่หัวกดจะเล็กกว่า และการทดสอบความแข็งวิกเกอร์ (Vickers hardness) จะใช้หัวกดเพชรขนาดเล็กกดลงชิ้นงานที่แข็งกว่าสองวิธีแรก จึงมักใช้งานในการทดสอบวัสดุในกลุ่มเซรามิก ซึ่งในโครงการนี้ได้ทดสอบ

ความแข็งของเซรามิกที่เตรียมได้โดยทดสอบความแข็งวิกเกอร์ จึงขอล่าวในภาพละเอียดของการทดสอบความแข็งเฉพาะแบบวิกเกอร์โดยได้มีการให้คำจำกัดความของความแข็งตามวิธีการออกเป็น 3 แบบหลักๆ ได้แก่ ค่าความแข็งเชิงเปรียบเทียบ ค่าความแข็งที่ได้จากการกดและค่าที่ได้จากการสะท้อน

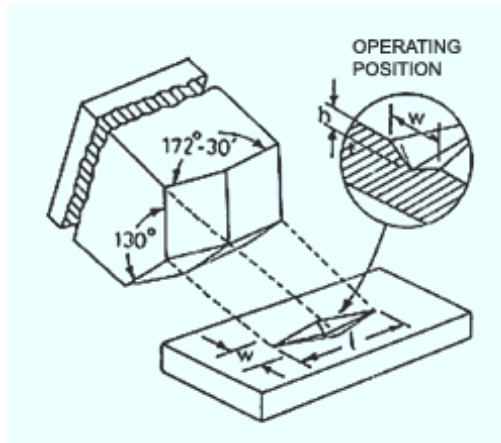
1) ค่าความแข็งเชิงเปรียบเทียบ (Scratch Hardness) มักถูกนำไปใช้ในการวัดความแข็งของแร่ แร่ที่มีความแข็งมากกว่าจะทำให้แร่ที่มีความแข็งน้อยกว่าเกิดริ้วรอยขีดข่วนขึ้น เป็นที่ทราบกันดีว่าเพชรบริสุทธิ์เป็นสารที่มีความแข็งมากที่สุดดังนั้นเพชรจึงถูกนำไปใช้ในการทดสอบความแข็งของแร่ตัวอื่นๆ และทดสอบคุณภาพของเพชรด้วยตนเอง

2) ค่าความแข็งที่ได้จากการกด (Indentation Hardness) โดยหลักแล้ว จะนำไปใช้ในทางด้านวิศวกรรมและโลหะ หาความต้านทานในการเกิดรอยของวัสดุ ซึ่งจะทำให้การวัดโดยใช้หัวกดที่มีรูปร่างและขนาดต่างๆ กดลงบนวัสดุ และคำนวณทิศทางของผลการกดที่เกิดขึ้นค่าความแข็งที่ได้จากการกดมีวิธีการที่ใช้ในการวัดความแข็งอย่างหลากหลายแต่โดยทั่วไปแล้วได้แก่ การทดสอบความแข็งแบบบริเนลล์ การทดสอบความแข็งแบบร็อกเวล การทดสอบความแข็งแบบวิกเกอร์ และการทดสอบความแข็งแบบนูป ผลที่ได้จากวิธีการต่างๆ นี้จะไม่มีมีความเกี่ยวข้องกันเลย

3) ความแข็งที่ได้จากการสะท้อน (Rebound Hardness) หรือ ความแข็งที่แท้จริง (Absolute Hardness) ใช้ในการวัดการคืนรูปของวัสดุ โดยใช้อุปกรณ์ที่เรียกว่า Scleroscope

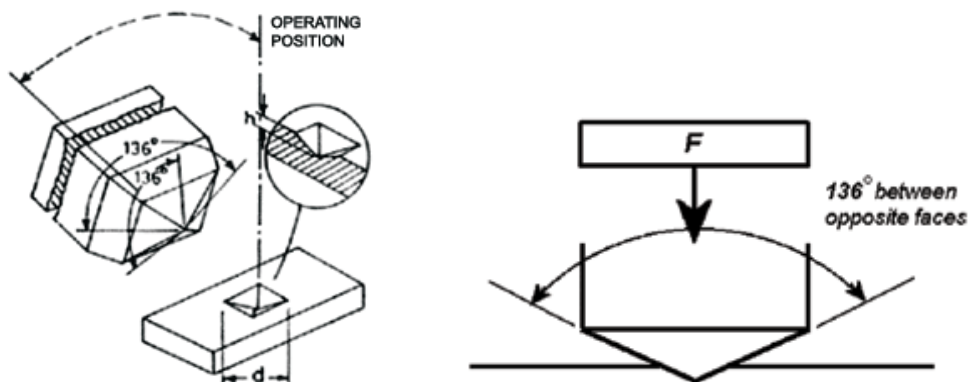
2.10.2 เทคนิคที่ใช้กดทดสอบค่าความแข็ง

1.การกดแบบนูป (Knoop indentation) วิธีการนี้จะคล้ายคลึงกับวิธีแบบวิกเกอร์แต่หัวกดที่ใช้เป็นเพชรรูปร่างปิระมิดที่มีมุมเป็น 130 องศา และ 172 องศา 30 ลิปดา เนื่องจากหัวกดมีลักษณะเรียวยาวจึงสร้างรอยกดที่มีความยาวของเส้นทแยงมุมมากกว่าวิธีการอื่นๆ ถึง 7 เท่า ทำให้สามารถเห็นภาพรอยกดได้อย่างชัดเจนแม้ใช้แรงกดต่ำ เทคนิคนี้จึงเหมาะสำหรับการทดสอบฟิล์มบาง หรือวัสดุที่เปราะแตกง่าย รวมถึงการทดสอบสมบัติที่ขึ้นอยู่กับทิศทาง (anisotropy) ได้



ภาพประกอบ 2.11 รอยกดบนผิวหน้าของชิ้นงานที่เกิดจากหัวกดแบบรูป²⁵

2. การกดแบบวิกเกอร์ (Vicker indentation) เทคนิคนี้เป็นการพัฒนามาจากการทดสอบแบบบริแนลล์ เพื่อลดปัญหาของความถูกต้องในการวัด หัวกดที่ใช้ในวิธีการนี้ คือ เพชร ซึ่งมีรูปร่างเป็นปิระมิดฐานสี่เหลี่ยมจัตุรัสและมีมุมระหว่างผิวหน้าด้านตรงข้ามกันเท่ากับ 136° แรงกดที่ใช้อยู่ระหว่าง 1 กรัม - 100 กิโลกรัม ใช้ระยะเวลากดประมาณ 10-15 วินาที รอยที่เกิดขึ้นมีขนาดเล็กในระดับไมครอนจึงต้องอาศัยกล้องจุลทรรศน์ในการช่วยคำนวณความแข็ง ค่าความแข็งที่ได้จะแสดงออกมา เช่น 800 HV/10 ซึ่งหมายถึง มีค่าความแข็งวิกเกอร์ 800 และใช้แรงกด 10 กิโลกรัม ค่าความแข็งที่ได้จากวิธีการนี้จะให้ผลที่ชัดเจนและเป็นรูปแบบมากกว่า



ภาพประกอบ 2.12 รอยกดบนผิวของชิ้นงานที่เกิดจากหัวกดแบบวิกเกอร์²⁵

การทดสอบแบบนี้เหมาะสำหรับใช้วัดความแข็งของวัสดุหรือโลหะอ่อนจนกระทั่งแข็งมากได้ เนื่องจากการทดสอบความแข็งวิกเกอร์นี้ใช้หัวกดทำด้วยเพชรรูปพีระมิดฐานสี่เหลี่ยมจัตุรัส มุมที่ยอดแหลม 136° กดลงไปบนผิววัสดุด้วยแรงกดทดสอบคงที่ ซึ่งมีขนาดแตกต่างกันให้เลือกตั้งแต่ 1 กิโลกรัม ถึง 120 กิโลกรัมแรง กดนานเวลาหนึ่งจึงเอาแรงออกจะเกิดรอยบุ๋มถาวรบนผิววัสดุ แล้ววัดขนาดเส้นทแยงมุมของรอยบุ๋มเพื่อหาค่าความแข็งต่อไป สำหรับค่าความแข็งวิกเกอร์ เป็นอัตราส่วนระหว่างแรงที่ใช้กดทดสอบต่อพื้นที่ผิวเอียงของรอยบุ๋ม ดังภาพประกอบ 2.14 ซึ่งคำนวณได้จาก

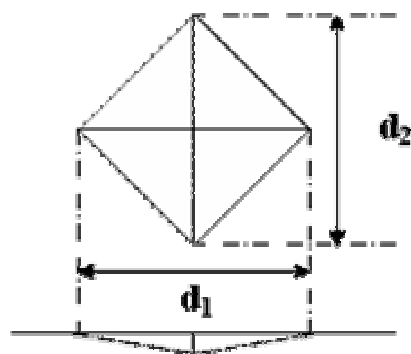
ค่าความแข็งวิกเกอร์ (HV) = แรงกด / พื้นที่ผิวเอียงของรอยบุ๋ม

$$\begin{aligned}
 &= \frac{F \sin \frac{136^{\circ}}{2}}{2 \times \left(\frac{1}{2} \times d \times \frac{d}{2} \right)} \\
 &= \frac{1.854F}{d^2} \quad (2.6)
 \end{aligned}$$

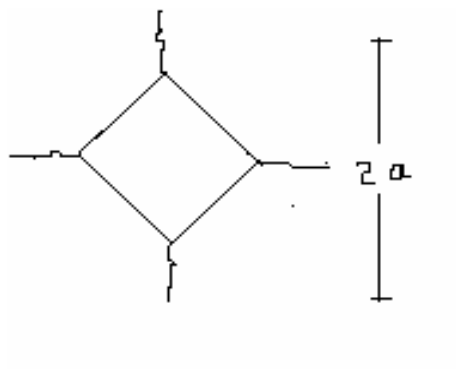
เมื่อ HV คือ ค่าความแข็งวิกเกอร์

F คือ แรงกดทดสอบ

d คือ ค่าเฉลี่ยของเส้นทแยงมุมทั้งสอง คือ $\frac{d_1 + d_2}{2}$



ภาพประกอบ 2.13 ลักษณะรอยกดจากหัวเพชรของการทดสอบความแข็งแบบวิกเกอร์²⁶



ภาพประกอบ 2.14 ลักษณะของรอยแยกที่เกิดจากการใช้หัวกดแบบวิกเกอร์ (a คือค่าความยาวของ²⁶

บทที่ 3

อุปกรณ์การทดลองและขั้นตอนการดำเนินงาน

สำหรับในบทนี้จะกล่าวถึงขั้นตอนการเตรียมเซรามิก อะลูมินา - เซอร์โคเนีย ซึ่งประกอบไปด้วยขั้นตอนการเตรียมวัสดุผงและการเตรียมเซรามิก เพื่อนำไปศึกษา สมบัติการเกิดเฟส โครงสร้างทางจุลภาค สมบัติทางกายภาพ ทดสอบสมบัติเชิงกลด้านความแข็งด้วยหัวกดแบบวิกเกอร์

3.1 สารเคมี

สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมแบบมิกซ์ออกไซด์

1. อะลูมิเนียมออกไซด์ (Al_2O_3) ความบริสุทธิ์ 95.0%
2. เซอร์โคเนียออกไซด์ (ZrO_2) ความบริสุทธิ์ 95.0%
3. โพลีไวนิลแอลกอฮอล์ (PVA) ความบริสุทธิ์ 95.0%
4. เอทานอลบริสุทธิ์ 99.7%
5. น้ำกลั่น

สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมแบบตกตะกอนร่วม

- | | |
|---|-------------------|
| 1. $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ | ความบริสุทธิ์ 99% |
| 2. $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | ความบริสุทธิ์ 99% |
| 3. NH_4OH | ความบริสุทธิ์ 99% |
| 4. น้ำกลั่น | ความบริสุทธิ์ 98% |
| 5. โพลีไวนิลแอลกอฮอล์ (PVA) | ความบริสุทธิ์ 95% |
| 6. AgNO_3 | |

3.2 อุปกรณ์

อุปกรณ์ที่ใช้ในโคร่งงานมีดังนี้

1. เตาเผาไฟฟ้า อุณหภูมิ 1700°C
2. เตาเผาไฟฟ้ารุ่น Cabolite 201
3. เครื่องเอ็กซเรดิฟแฟรคโตมิเตอร์ (XRD)
4. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) รวมถึงชุดวิเคราะห์สัดส่วนธาตุองค์ประกอบด้วยเทคนิค (EDX)
5. ชุดทดสอบวัดค่าความแข็ง (hardness tester) ด้วยเครื่องวัดความแข็งจุลภาค (Microscan OD) ระบบทดสอบแบบวิกเกอร์
6. เครื่องบดย่อยแบบ (Ball milling)

7. เครื่องอัดขึ้นรูป
8. แผ่นให้ความร้อน (hot plate)
9. เม็ดแม่เหล็กที่ใช้คนสาร (magnetic stirrer)
10. เครื่องชั่งดิจิตอลความละเอียด 0.0001 กรัม
11. บีกเกอร์ขนาด 100 500 และ 1000 มิลลิลิตร
12. ครกบดสาร
13. ถ้วยอะลูมินา (alumina crucible)
14. ช้อนตักสาร
15. กระดาษทรายเบอร์ 800 1000 และ 1200
16. กระดาษฟอล์ย(foil)
17. กระป๋องพลาสติกพร้อมฝาปิด
18. ลูกบดเซอร์โคเนีย (ZrO₂)
19. ตะแกรงกรอง (พอดีกับบีกเกอร์ขนาด 1000 มิลลิลิตร)
20. เทปกาวยพลาสติก

3.3 ขั้นตอนการเตรียมเซรามิกอะลูมินาเซอร์โคเนีย

3.3.1 เตรียมโดยวิธีโซลิตสเทร็ทเอกซัน

3.3.1.1 การเตรียมวัสดุผง

สำหรับการเตรียมวัสดุผงอะลูมินาออกไซด์ที่เจือด้วยเซอร์โคเนีย (ZrO₂) 11 สัดส่วน คือร้อยละ 1 5 10 15 20 25 30 35 40 45 และ 50 โดยโมลตามลำดับเริ่มต้นจากการชั่งสารทั้งสองตามสัดส่วนที่ต้องการผสมรวมกันในบีกเกอร์ โดยใช้เอทานอลเป็นตัวช่วยผสม จากนั้นนำสารที่ได้ไปบดย่อยด้วยเครื่องบดแบบลูกบอล (Ball milling) เป็นเวลา 24 ชั่วโมง นำสารที่ผ่านการบดย่อยแล้วคนให้เข้ากันโดยใช้เม็ดแม่เหล็กเป็นเวลา 1 ชั่วโมง แล้วให้ความร้อนเพื่อไล่เอทานอลออกจากสารจนแห้ง นำสารออกจากบีกเกอร์ แล้วนำไปบดในครกบดสาร 1 ชั่วโมง จากนั้น นำผงที่เตรียมได้นี้ใส่ในถ้วยอะลูมินา แล้วนำไปเผาแคลไซน์ ด้วยเตาเผาไฟฟ้าที่อุณหภูมิ 1200°ซ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ด้วยอัตราขึ้น/ลง ของอุณหภูมิ 10°ซ ต่อนาที

3.3.1.2 การเตรียมเซรามิก

หลังจากนำสารที่ได้ไปแคลไซน์แล้วขั้นตอนต่อไปคือ นำสารที่ได้ไปอัดขึ้นรูปด้วยเครื่องอัดความดันให้เป็นเม็ด เพื่อเพิ่มความแน่นตัวก่อนนำไปเผาซินเตอร์ด้วยอุณหภูมิสูง ซึ่งขั้นตอนการอัดขึ้นรูปสารเริ่มจากตวงสาร 0.7 กรัม บดผสมด้วย ฟิวเอ เพื่อช่วยในการอัดขึ้นรูปเสร็จแล้วจึงใส่ลงในแม่พิมพ์ปิดแม่พิมพ์ใส่เข้าไปในเครื่องอัด ทำการอัดโดยใช้แรงดัน 2 นิวตัน ทิ้งไว้ 1 นาที แล้วนำสารออกจากแม่พิมพ์ ซึ่งจะต้องทำด้วยความระมัดระวังมากเพราะเม็ดสารที่ได้อาจแตกได้ ชิ้นงานที่ผ่านการอัดขึ้นรูปเรียบร้อยแล้ว (green body) จะมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง

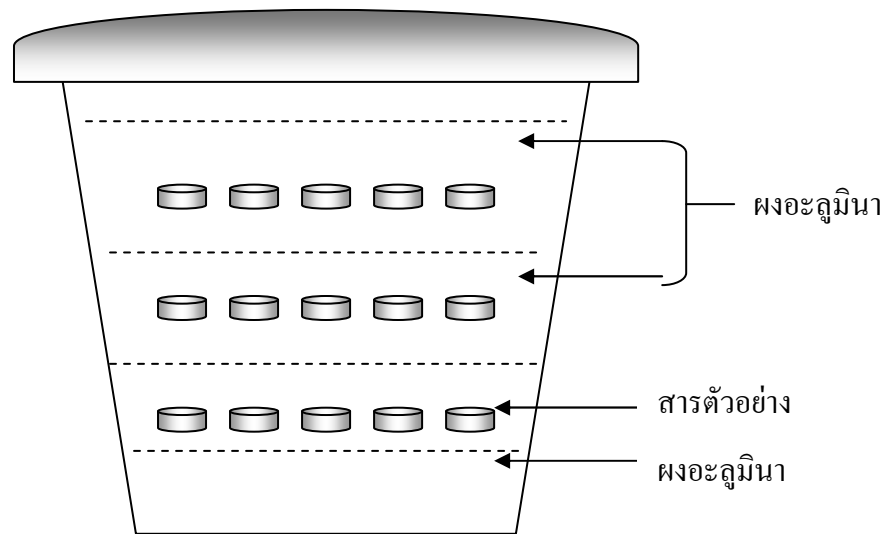
1.3 เซนติเมตร นำเม็ดอะลูมินาที่ได้มาจัดเรียงลงถ้วยอะลูมินา (alumina crucible) ซึ่งเรียงเป็นชั้นแล้วกลบด้วยผงอะลูมินาบริสุทธิ์เพื่อรักษาอุณหภูมิให้เท่ากันทุกทิศทางดังภาพประกอบ 3.1 แล้วนำเข้าเตาเผาอุณหภูมิสูง ซึ่งใช้อุณหภูมิในการเผาช่วงแรกคือ 500°C นาน 1 ชั่วโมงเพื่อเป็นการเผาไล่ฟิวเอ จากนั้นก็เผาซินเตอร์ ช่วงที่สองคือช่วงอุณหภูมิที่ต้องการเผา ซึ่งในการเผาซินเตอร์ แบ่งออกเป็น 2 ตอนคือ

ตอนที่ 1

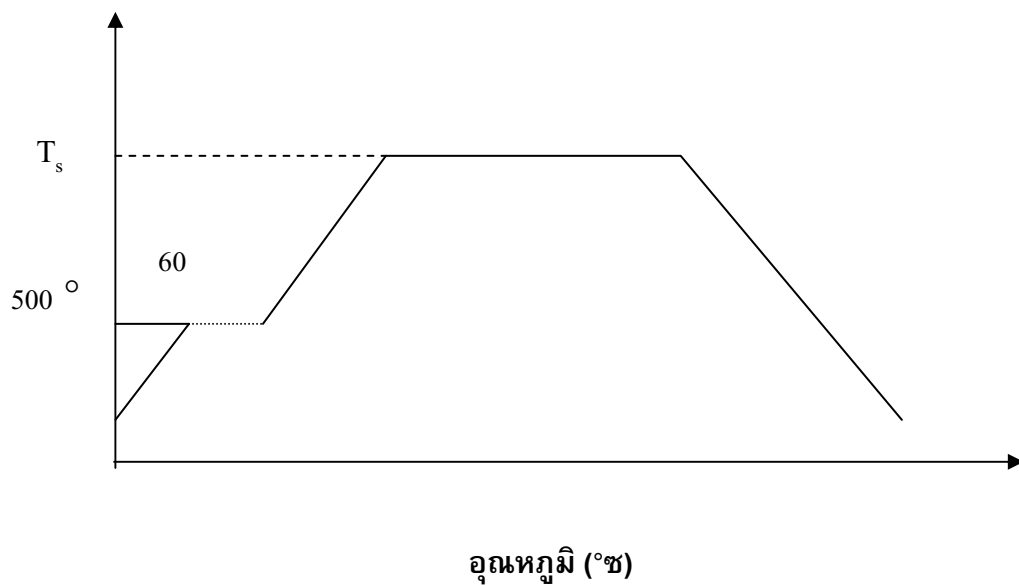
นำชิ้นงานที่ผ่านการอัดขึ้นรูปแล้ว เผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1600°C อัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิเป็น 10 องศาต่อนาที ที่เวลาในการเผาแต่ละช่วง คือ 60 90 120 180 และ 240 นาที ตามลำดับ เมื่อทำการเผาซินเตอร์เรียบร้อยแล้ว นำ เซรามิกอะลูมินา – เซอร์โคเนีย ที่ได้มาวิเคราะห์ผล

ตอนที่ 2

เมื่อได้เวลาในการเผาแต่ละช่วงเหมาะสมแล้ว นำชิ้นงานที่ผ่านการอัดขึ้นรูปแล้ว เผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1600°C เวลาในการเผาแต่ละช่วงเป็นเวลาที่ได้จากการวิเคราะห์ผลในการเผาซินเตอร์ตอนที่ 1 โดยใช้อัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิเป็น 1,3,5,7 และ 10 ตามลำดับเมื่อทำการเผาซินเตอร์เรียบร้อยแล้ว นำ เซรามิกอะลูมินา – เซอร์โคเนีย ที่ได้มาวิเคราะห์ผล



ภาพประกอบ 3.1 การจัดเรียงชั้นเซรามิกในถ้วยอะลูมินาสำหรับการเผาซินเตอร์



ภาพประกอบ 3.2 แผนผังการเผาซินเตอร์ (โดย T_s คืออุณหภูมิที่ใช้ในการเผาซินเตอร์)

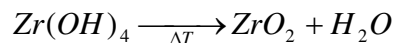
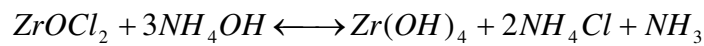
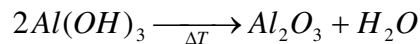
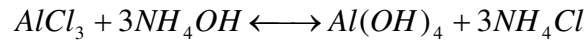
เมื่อผ่านกระบวนการเผาซินเตอร์อะลูมินาแล้วจะได้เซรามิกอะลูมินาที่มีความแน่นตัวขึ้น เนื่องมาจากการหดตัวของชิ้นงานและการขยายตัวของเม็ดเกรนให้เชื่อมกันพร้อมทั้งเป็นการไล่สิ่งเจือปนและรูพรุนภายในเนื้อเซรามิก

3.3.2 ขบวนการเตรียมโดยวิธีตกตะกอนร่วม

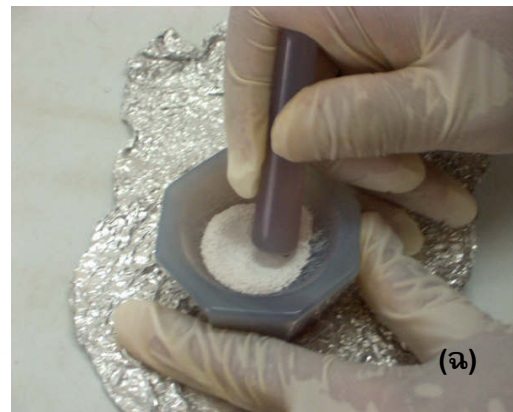
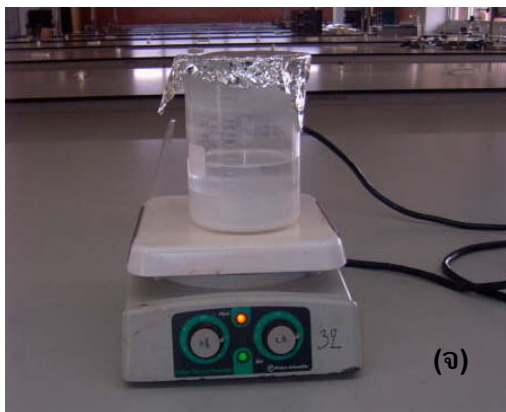
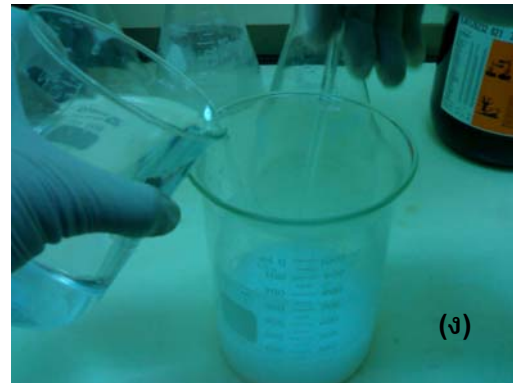
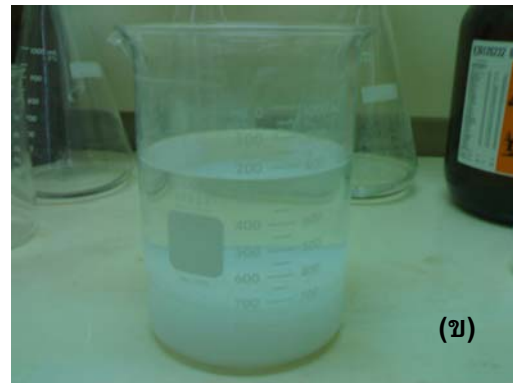
เตรียมผงอะลูมินา-เซอร์โคเนีย ((1-x) Al₂O₃ - xZrO₂) โดยวิธีการตกตะกอนร่วมสาร ZrOCl₂·8H₂O และ AlCl₃·6H₂O โดยทำการเตรียมในตู้ดูดควัน ตามขั้นตอน ดังนี้

คำนวณและชั่งสาร ZrOCl₂·8H₂O กับ AlCl₃·6H₂O ตามสัดส่วนที่กำหนดทั้งสิ้น 11 สัดส่วน

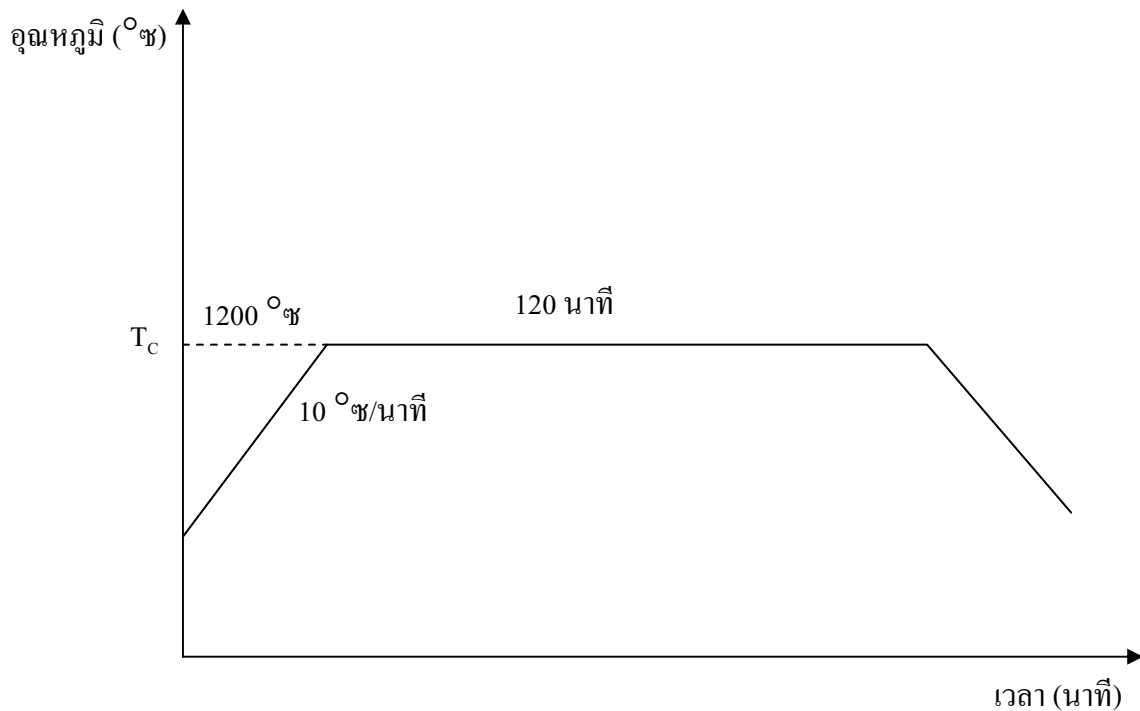
โดยอาศัยปฏิกิริยาเคมีดังสมการ



นำสารที่ชั่งได้ละลายในน้ำกลั่นที่อุณหภูมิห้อง เติมสารละลายแอมโมเนีย (NH₄OH) และกระตุ้นด้วยการคน เพื่อเร่งให้เกิดตะกอน ดังภาพประกอบ 3.3 (ก) โดยเพิ่มปริมาณแอมโมเนียมากขึ้นจนเกิดตะกอนของ Al(OH)₃-Zr(OH)₄ แล้วทิ้งไว้ให้ตกตะกอนเป็นเวลา 2 ชั่วโมง ดังภาพประกอบ 3.3 (ข) กรองตะกอนและล้างตะกอนด้วยน้ำกลั่นที่อุณหภูมิห้อง เพื่อกำจัดไอออนของคลอไรด์ โดยทำการล้างซ้ำ 10 ครั้ง ดังภาพประกอบ 3.3 (ค) และภาพประกอบ 3.3 (ง) แต่ครั้งทิ้งให้ตกตะกอนเป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นทดสอบคลอไรด์ด้วย AgNO₃ ทำให้แห้งที่อุณหภูมิ 100 °ซ และนำผงแห้งไปบดด้วยครกบด ได้ผง ((1-x) Al₂O₃ · xZrO₂) นำผง (1-x) Al₂O₃ · xZrO₂ ไปเผาแคลไซน์ ที่อุณหภูมิ 1100 °ซ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยอัตราการเพิ่ม/ลด ของอุณหภูมิ 10 °ซ /นาที่ แสดงแผนผังการให้ความร้อนดังภาพประกอบ 3.4



ภาพประกอบ 3.3 ลำดับขั้นตอนการเตรียมผงอะลูมินา-เซอร์โคเนีย โดยการตกตะกอนร่วม



ภาพประกอบ 3.4 แผนผังการให้ความร้อนในการเผาแคลไซต์ (T_c คืออุณหภูมิในการเผาแคลไซต์)

3.3.2.2 การเตรียมเซรามิกอะลูมินา-เซอร์โคเนีย

รายละเอียดเช่นเดียวกันกับหัวข้อ 3.3.1.2

3.3.3 การหาลักษณะเฉพาะของเซรามิกอะลูมินาเซอร์โคเนียที่เตรียมได้

3.3.3.1 กระบวนการตรวจสอบด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD)

กระบวนการในการตรวจสอบเฟสของเซรามิกที่ผ่านกระบวนการซินเตอร์สามารถตรวจสอบโดยวิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์และหาปริมาณของเฟสที่เกิดขึ้นโดยอาศัยหลักการตกกระทบของรังสีเอ็กซ์ลงบนพื้นผิวของวัสดุแล้วเกิดการกระเจิงและเกิดการเลี้ยวเบนโดยมีมุมการเลี้ยวเบนที่แตกต่างกันออกไป ขึ้นอยู่กับโครงสร้างผลึกและระนาบ (hkl) ที่รังสีเอ็กซ์ ตกกระทบภายในวัสดุนั้นโดยรูปแบบการเลี้ยวเบนของวัสดุแต่ละชนิดก็จะมีเฉพาะเจาะจงสำหรับวัสดุนั้นๆ เมื่อนำเอาเครื่องตรวจจับ มารองรับรังสีเอ็กซ์ที่กระเจิงออกมาจากวัสดุในตำแหน่งต่างๆ ก็จะสามารถที่จะจำแนกสารหรือวัสดุนั้นออกได้ว่าเป็นสารหรือวัสดุชนิดใดโดยพิจารณาความสัมพันธ์ระหว่างค่ามุมแบรกก์และค่าความเข้มของการเลี้ยวเบนที่ปรากฏซึ่ง

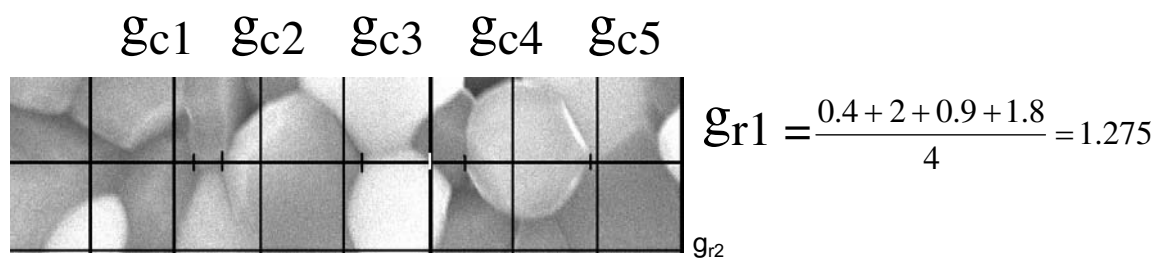
รูปแบบการเลี้ยวเบนที่เกิดขึ้น สามารถที่จะนำมาเปรียบเทียบกับฐานข้อมูลมาตรฐาน (JCPDS files) เพื่อตรวจสอบปริมาณเฟสที่เกิดขึ้น ว่าเป็นสารชนิดใด

3.3.3.2 การเปรียบเทียบพารามิเตอร์แบบรีทเวลด์

การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยวิธีการปรับค่าพารามิเตอร์ของรีทเวลด์ เป็นการปรับโครงสร้างผลึกโดยพิจารณาเปรียบเทียบความเข้มข้นของรูปแบบการเลี้ยวเบนที่ได้จากการคำนวณกับผลจากการทดลอง ซึ่งเป็นข้อมูลจำนวนนับที่มุมเลี้ยวเบนหนึ่งๆ ตั้งแต่มุมเริ่มต้นจนถึงมุมสุดท้ายตามที่ได้กำหนดไว้ โดยเว้นช่วงห่างเท่าๆกัน (Step-Scan) แทนการคำนวณแบบเดิมที่เปรียบเทียบค่าความเข้มอินทิเกรตของพีค ถ้าการปรับค่าพารามิเตอร์ต่างๆของโครงสร้างผลึกเป็นไปอย่างเหมาะสม รูปแบบการเลี้ยวเบนที่ได้จากการคำนวณจะมีรูปแบบใกล้เคียงกันกับผลการทดลอง

3.3.3.3 กระบวนการตรวจสอบโครงสร้างจุลภาค

นำชิ้นงานอะลูมินาเซรามิกสัณฐานต่างๆร้อยละโดยน้ำหนักมาทำการตรวจสอบลักษณะของโครงสร้างจุลภาคโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) และวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุด้วยเทคนิค EDX เพื่อนำข้อมูลที่ได้มาประกอบในการอธิบายความสัมพันธ์ระหว่าง โครงสร้างจุลภาคและสมบัติเชิงกลของเซรามิกที่เตรียมได้ โดยเริ่มจากการหักชิ้นเซรามิกเป็นชิ้นเล็กๆและทำความสะอาดเซรามิกโดยขัดผิวหน้าเม็ดเซรามิกแล้วนำไปติดบนแท่นทองเหลือง (stub) ด้วยเทปกาวสองหน้า โดยจัดให้ผิวหน้าวางตัวอยู่ในแนวที่เหมาะสมต่อการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM ทำการเคลือบผิวของชิ้นงานด้วยทองคำ โดยเทคนิคการเคลือบฟิล์มแบบสปัตเตอริง (sputtering) ประมาณ 5 นาที่ จากนั้นจึงนำไปศึกษาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) เมื่อได้ภาพถ่ายแล้วนำไปทำการตรวจวัดเกรนเฉลี่ยโดยวิธีจุดตัดเชิงเส้น (linear interception) ซึ่งเป็นการวัดขนาดเกรนโดยใช้ค่าทางสถิติโดยเริ่มการใช้ไม้บรรทัดแบ่งช่องขนาด 1×1 ซม. ให้เต็มดังภาพประกอบ 3.5 จากนั้นทำการวัดขนาดเกรนที่มีขอบเกรนตัดเส้นที่ 1 รวมค่าที่วัดได้แล้วหารด้วยจำนวนเกรนของเส้นที่ 1 เป็นค่า g_{r1} จากนั้นทำการวัดเกรนเฉลี่ยในเส้นที่ 2, 3, 4... n ซึ่งจะทำให้ได้ค่า $g_{r2}, g_{r3}, g_{r4}... g_n$ ตามลำดับ



ภาพประกอบ 3.5 วิธีการหาขนาดของเกรนเฉลี่ย

หาค่าเฉลี่ยเกรนตามแถว จากสมการ

$$G_r = \frac{\sum_{i=1}^n g_{ri}}{n_r} \quad (3.1)$$

เมื่อ G_r คือ เกรนเฉลี่ยตามเส้นแถว

n_r คือ จำนวนเส้นแถว

สำหรับกรณีของเส้นหลัก (Column) ทำการวัดในทำนองเดียวกันและ ได้ค่า

$$G_c = \frac{\sum_{i=1}^n g_{ci}}{n_c} \quad (3.2)$$

เมื่อ G_c คือ เกรนเฉลี่ยตามเส้นหลัก

n_c คือ จำนวนเส้นหลัก สุดท้ายจะได้ค่าเฉลี่ยของเกรนทั้งหมดจากสมการ

$$G_a = \frac{G_r + G_c}{2} \quad (3.3)$$

ซึ่งค่าที่ได้จะเป็นค่าขนาดเกรนเฉลี่ยที่ได้จาก อัตราการขยายภาพจากกล้อง SEM ดังนั้นจึงต้องทำการเทียบมาตราให้เป็นขนาดในระดับจริง ซึ่งจะทำให้ได้ขนาดเฉลี่ยเกรนอยู่ในระดับไมโครเมตร

3.3.3.4 การหาค่าร้อยละการหดตัวหลังการเผาซินเตอร์ (shrinkage)

หลังการผ่านกระบวนการเผาซินเตอร์เม็ดอะลูมินาเรียบร้อยแล้ว นำมาหาค่าการหดตัวของเซรามิกภายหลังการเผาในรูปของ การหดตัวเชิงเส้น (Linear shrinkage) ซึ่งวัดขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของเม็ดอะลูมินาก่อนการซินเตอร์ (L_1) จากนั้นวัดเส้นผ่านศูนย์กลางของเม็ดอะลูมินาหลังการซินเตอร์ (L_2) เลือกเม็ดที่สมบูรณ์ที่สุดที่ไม่มีการแตกหัก สัดส่วนละ 3 เม็ด วัดโดยใช้เวอร์เนียร์ จากนั้นนำค่าที่ได้มาคำนวณหาร้อยละการหดตัวของเซรามิกจากสมการ 3.4 ดังนี้

$$\text{เปอร์เซ็นต์การหดตัว} = \left(\frac{L_1 - L_2}{L_1} \right) \times 100 \quad (3.4)$$

เมื่อ L_1 และ L_2 เป็นเส้นผ่านศูนย์กลางของเซรามิกก่อนและหลังการเผาซินเตอร์ตามลำดับ

3.3.3.5 การหาค่าความหนาแน่น

นำเม็ดอะลูมินาที่ผ่านกระบวนการเผาซินเตอร์ มาหาความหนาแน่นของชิ้นงาน ซึ่งจะใช้หลักการแทนที่ของน้ำภายในเนื้อสาร มีวิธีการคือ เริ่มจากนำเม็ดอะลูมินาที่ได้นำมาชั่งในอากาศแทนค่าเป็นน้ำหนักชั่งแห้ง (W_1) แล้วนำไปต้มในน้ำบริสุทธิ์ที่เดือดนาน 2 ชั่วโมง ทิ้งให้เย็นในอากาศ จากนั้นทำการชั่งแทนค่าเป็นน้ำหนักชั่งเปียก (W_2) และชั่งน้ำหนักในน้ำบริสุทธิ์แทนค่าเป็นชั่งในน้ำ (W_3) นำค่าที่ได้มาคำนวณหาค่าความหนาแน่นจากสมการ 3.5 ดังนี้

$$\rho_c = \left(\frac{W_1}{W_2 - W_3} \right) \times \rho_{H_2O} \quad (3.5)$$

- เมื่อ ρ_c คือ ความหนาแน่นของเซรามิก
 ρ_{H_2O} คือ ความหนาแน่นของน้ำที่อุณหภูมิขณะทำการทดลอง
 w_1 คือ น้ำหนักของเซรามิกที่ชั่งในอากาศขณะแห้ง
 w_2 คือ น้ำหนักของเซรามิกที่ชั่งในอากาศขณะเปียก
 w_3 คือ น้ำหนักของเซรามิกที่ชั่งในอากาศขณะชั่งในน้ำ

3.3.3.6 การทดสอบคุณสมบัติเชิงกลด้านความแข็งของเซรามิกอะลูมินา – แมกนีเซีย

นำเซรามิกที่เตรียมได้ไปทดสอบสมบัติเชิงกล โดยทดสอบความแข็งของเซรามิกโดยการทดสอบความแข็งของเซรามิกด้วยการกดชิ้นงานด้วยเครื่องวัดความแข็งจุลภาค (Microscan OD) ซึ่งเป็นการกดโดยใช้หัวกดแบบวิกเกอร์ (Vickers) เพื่อดูรอยกดแล้วนำมาคำนวณหาค่าความแข็งในหน่วยวิกเกอร์ ดังสมการ (3.6)

$$HV = \frac{1.854F}{d^2} \quad (3.6)$$

- เมื่อ HV = ค่าความแข็งวิกเกอร์
 F = แรงกดทดสอบ
 d = ค่าเฉลี่ยของเส้นทแยงมุมทั้งสอง

บทที่ 4

ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผลการทดลอง

ในบทนี้กล่าวถึงผลและการวิเคราะห์ผลการทดลองของเซรามิกอะลูมินา-เซอร์โคเนีย โดยแบ่งออกเป็นสองตอน โดยตอนที่ 1 เป็นผลการทดลองที่ได้จาก เซรามิกที่เตรียมโดยวิธีโซลิตสเทรียแอกชัน และในตอนี่ 2 เป็นผลการทดลองที่ได้จากการเซรามิกที่เตรียมโดยวิธีตกตะกอนร่วม

4.1 ผลการทดลองที่ได้จาก เซรามิกที่เตรียมโดยวิธีโซลิตสเทรียแอกชัน

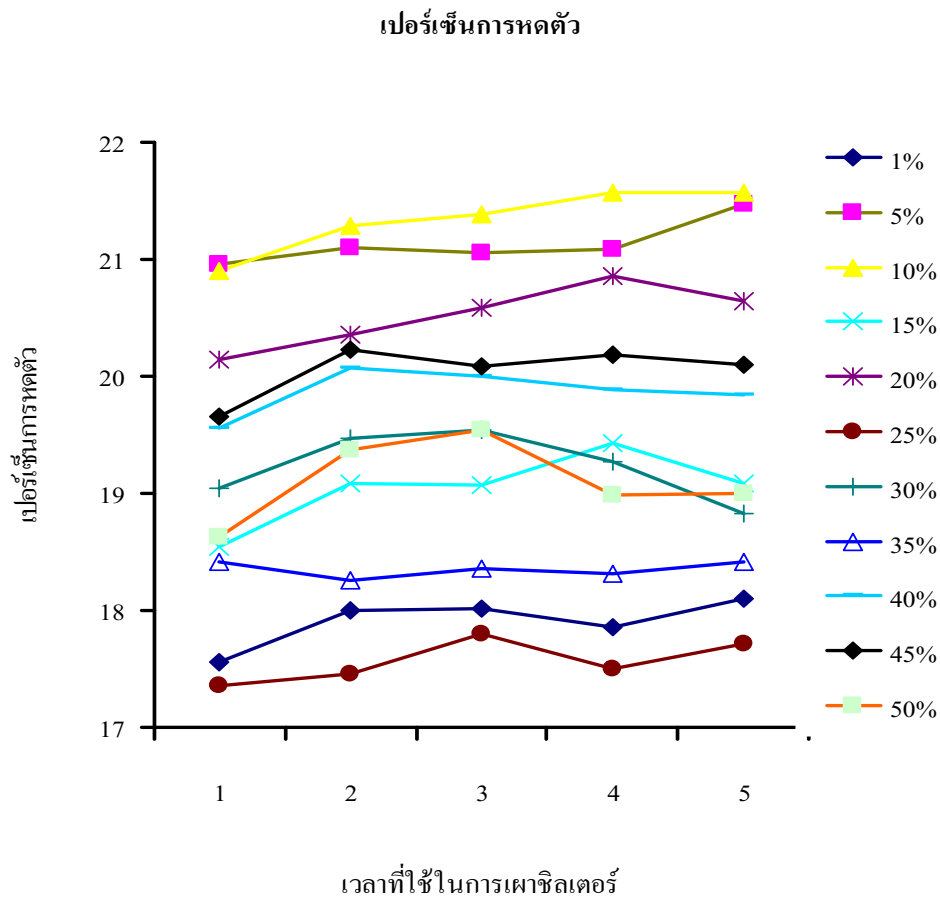
4.1.1 สมบัติทางกายภาพ

4.1.1.1 การหำร้อยละของการหดตัวหลังการเผาซินเตอร์

เซรามิก อะลูมินา-เซอร์โคเนีย ที่ผ่านการเผาซินเตอร์ที่เวลาต่าง ๆ คือ 60, 90, 120, 180, และ 240 นาที โดยใช้อุณหภูมิในการเผา 1600°C อัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิ 10 องศาต่อนาที พบว่าเปอร์เซ็นต์การหดตัว มีค่าแปรผันตรงกับเวลาในการเผา คือ เมื่อเวลาในการเผาเพิ่มขึ้นเปอร์เซ็นต์การหดตัวก็เพิ่มขึ้นตาม ดังตาราง ที่ 4.1ที่เป็นเช่นนี้ เนื่องจากอนุภาคของสารได้รับพลังงานสูง เป็นเวลานานขึ้น จึงทำให้โครงสร้างภายในของเซรามิก อะลูมินา-เซอร์โคเนีย เกิดการหดตัวเชื่อมติดกัน ซึ่งทำให้ช่องว่างในเนื้อสารลดลง และมีการหดตัวเพิ่มขึ้น

ตารางที่ 4.1 ค่าเปอร์เซ็นต์การหดตัวหลังการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1600°C ของ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ ที่เวลาต่างๆ

เวลา (นาที)	เปอร์เซ็นต์การหดตัวหลังการเผาซินเตอร์ของ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ ที่สัดส่วนต่างๆ										
	1%	5%	10%	15%	20%	25%	30%	35%	40%	45%	50%
60	17.557	20.952	20.897	18.547	20.137	17.359	19.048	18.411	19.564	19.656	18.625
90	18.004	21.097	21.279	19.084	20.363	17.456	19.466	18.26	20.074	20.229	19.37
120	18.015	21.05	21.385	19.075	20.58	17.794	19.54	18.358	20.001	20.087	19.541
180	17.864	21.088	21.565	19.429	20.857	17.502	19.275	18.317	19.88	20.19	18.989
240	18.095	21.469	21.565	19.084	20.65	17.71	18.829	18.412	19.847	20.095	18.993



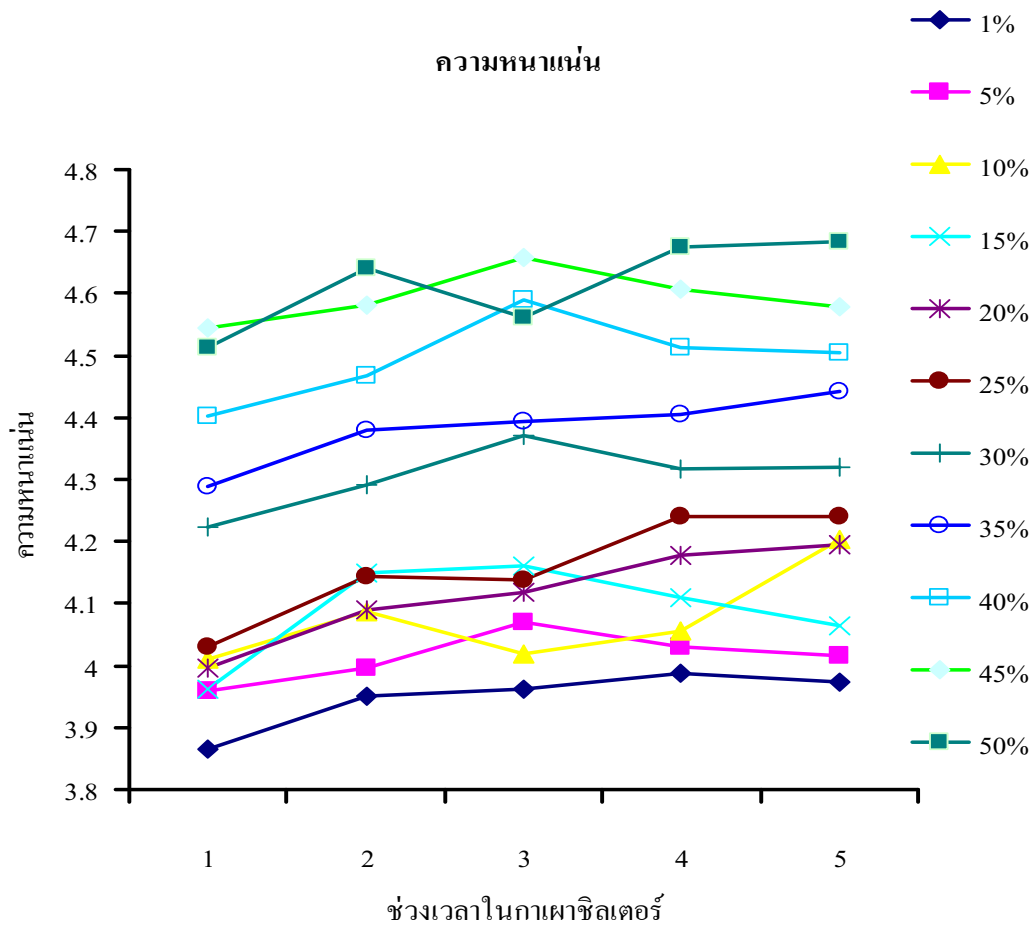
ภาพประกอบ 4.1 แสดงร้อยละของการหดตัวหลังการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1600 °C ของ Al₂O₃-ZrO₂ ที่เวลาต่างๆ

4.1.1.2 ผลการวัดความหนาแน่น

เซรามิก อะลูมินา-เซอร์โคเนีย ที่ผ่านการเผาซินเตอร์ที่เวลาต่าง ๆ คือ 60, 90, 120, 180, และ 240 นาที โดยใช้อุณหภูมิในการเผา 1600°C อัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิ 10 องศาต่อนาที ซึ่งสามารถหาความหนาแน่นได้ดังแสดงใน ตารางที่ 4.2 พบว่า ความหนาแน่นจะเพิ่มขึ้นตามสัดส่วนของเซอร์โคเนียที่เจือลงไป ในเนื้อสารอะลูมินา ที่เป็นเช่นนี้เนื่องจากเซอร์โคเนียที่เจือลงไปจะส่งผลภายใต้อุณหภูมิของการซินเตอร์ ในสภาวะเช่นนี้จะต่อมของอะลูมินาจะมีพลังงานมากพอที่จะเคลื่อนย้ายอะตอมข้ามเกรนได้ซึ่งเป็นการขยายตัวของเกรนอะลูมินา และมีการไล่อะตอมของสารเจือไปไว้ที่ขอบเกรนซึ่งก็คือ เซอร์โคเนีย นั่นเอง ดังนั้นการโตของเกรนบางเกรนจะมีขีดจำกัดเพราะมีสิ่งเจือเป็นตัวลดความสามารถในการโตของเกรนส่งผลให้เกรนของอะลูมินามีการโตที่สม่ำเสมอ ดังนั้นจึงมีรูพรุนในเนื้อสารลดลงเป็นผลดีในแง่ของความหนาแน่นและความสม่ำเสมอของเกรนซึ่งจะมีความสอดคล้องกันดังจะเห็นได้จากการหาขนาดเกรนเฉลี่ย

ตารางที่ 4.2 ความหนาแน่นหลังการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1600 °ซ ของ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ ที่เวลาต่างๆ

เวลา (นา ที่)	ความหนาแน่นหลังการเผาซินเตอร์ของ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ ที่สัดส่วนต่างๆ										
	1%	5%	10%	15%	20%	25%	30%	35%	40%	45%	50%
60	3.86 5	3.96	4.01 07	3.96 08	3.99 61	4.03 07	4.22 4	4.28 98	4.40 16	4.54 52	4.51 35
90	3.95 19	3.99 7	4.08 8	4.14 94	4.09 11	4.14 31	4.29 11	4.38 01	4.46 84	4.58 02	4.64 02
120	3.96 28	4.06 96	4.01 87	4.15 96	4.11 8	4.13 7	4.37 2	4.39 3	4.59 1	4.65 68	4.56 2
180	3.98 78	4.03 06	4.05 6	4.10 83	4.17 84	4.24	4.31 81	4.40 46	4.51 38	4.60 68	4.67 51
240	3.97 32	4.01 59	4.20 39	4.06 49	4.19 41	4.23 94	4.32	4.44 14	4.50 55	4.57 9	4.68 23



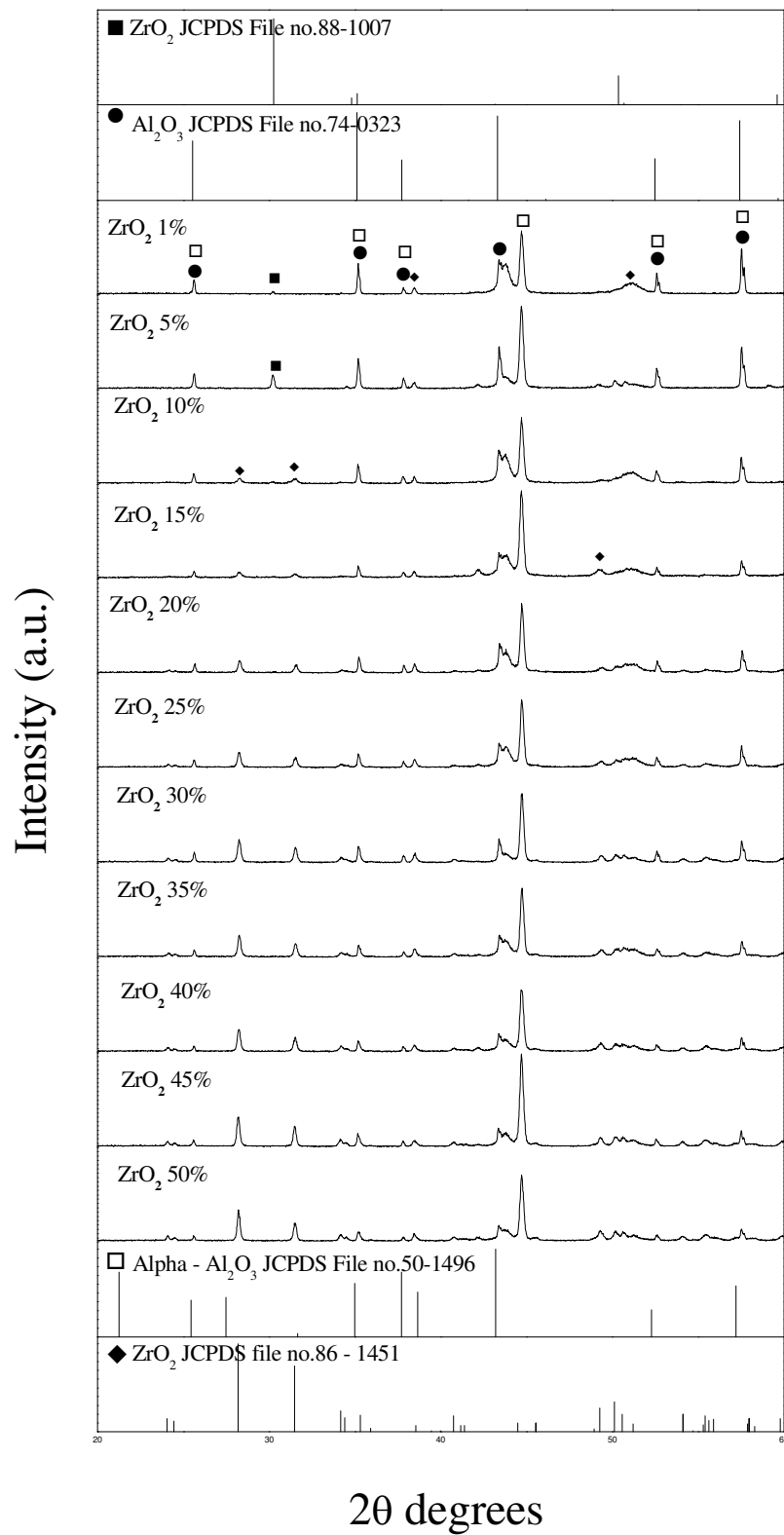
ภาพประกอบ 4.2 กราฟแสดงค่าความหนาแน่นของเซรามิก $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ เผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1600°C ที่เวลาต่างๆ

4.1.2 ผลการตรวจสอบการก่อเกิดเฟสของเซรามิกอะลูมินา-เซอร์โคเนียโดยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์

จากการศึกษาเซรามิก $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ มีสัดส่วนการเจือเซอร์โคเนีย 11 สัดส่วน คือ ร้อยละ 1 5 10 15 20 25 30 35 40 45 และ 50 โดยโมล ซึ่งเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1100°C ด้วยอัตราเพิ่ม/ลดอุณหภูมิ $10^\circ\text{C}/\text{นาที}$ และเลือกอุณหภูมิเผาซินเตอร์ 10 ช่วง อุณหภูมิ คือ อุณหภูมิ 1200 1250 1300 1350 1400 1450 1500 1550 1600 1650°C ด้วยอัตราเพิ่ม/ลดอุณหภูมิ $5^\circ\text{C}/\text{นาที}$ โดยเวลาในการเผาแช่นาน 2 ชั่วโมง

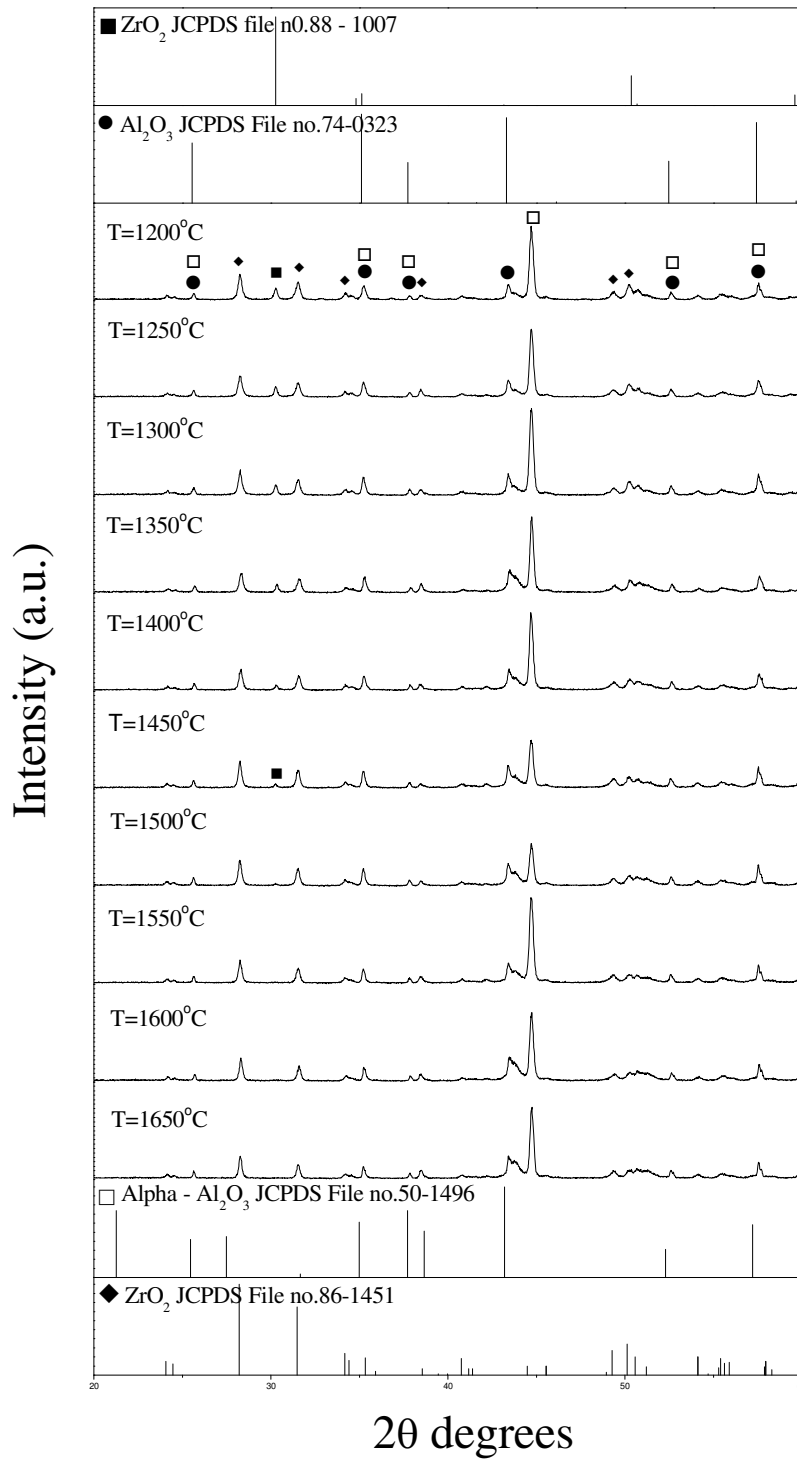
เซรามิก $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ ที่สัดส่วนต่างๆ ที่ผ่านการซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1650°C ให้ค่าความหนาแน่นของชิ้นงานที่ดี จึงได้เลือกเงื่อนไขการเผาซินเตอร์นี้ในการศึกษาการจัดเรียงตัวของอะตอมในผลึก ผลการตรวจสอบเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ ของเซรามิก $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ ที่อุณหภูมิซินเตอร์ 1650°C ทั้ง 11 สัดส่วน โดยรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์แสดงได้ดังภาพประกอบ 4.3 จากภาพพบว่าพีคหลักของสารที่เกิดขึ้น คือ Al_2O_3 ใน

ระบบรอมโบอีตรอล โดยมีพีคหลักที่มุม 2θ ตำแหน่ง 26.5° 35° 37.5° 43.5° 52.75° และ 57.7° ซึ่งตรงกับแฟ้มมาตรฐานของเฟส Al_2O_3 หมายเลข 74 – 0323 (JCPDS file no. 74 – 0323) และพีคหลักของ Al_2O_3 ในระบบแอลฟา – รอมโบอีตรอลมีพีคหลักที่มุม 2θ ตำแหน่ง 25.46° 34.99° 37.720° 43.210° 52.296° และ 57.22° ซึ่งตรงกับแฟ้มมาตรฐานของเฟส Al_2O_3 หมายเลข 50 – 1496 (JCPDS file no. 50 - 1496) โดยปรากฏพีคย่อยของ ZrO_2 ในระบบเตตระโกนอลมีพีคหลัก 2θ ที่ตำแหน่ง 26.5° 31.75° 49.5° และ 51.75° ซึ่งตรงกับแฟ้มมาตรฐานของเฟส ZrO_2 หมายเลข 88 – 1007 (JCPDS file no. 88 – 1007) และพีคย่อยของเฟส ZrO_2 ในระบบโมโนคลินิกมีพีคหลัก 2θ ในตำแหน่ง 24.5° 25° 28.25° 31.5° 34° 34.5° 40.75° 44° 49.25° 50.25° 50.5° 54° 55.25° และ 59.75° ซึ่งตรงกับแฟ้มมาตรฐานของเฟส ZrO_2 หมายเลข 86 – 1451 (JCPDS file no. 86 – 1451) จากภาพยังพบอีกว่าเมื่อปริมาณการเจือ ZrO_2 เพิ่มขึ้นจากร้อยละ 1 เป็นร้อยละ 5 เฟสแบบเตตระโกนอลของ ZrO_2 จะมีความเข้มพีคเพิ่มขึ้นสูงที่สุดในทุกสัดส่วน ที่พีคหลัก 2θ ในตำแหน่ง 31.660° และเริ่มลดลงเมื่อปริมาณการเจือ ZrO_2 เพิ่มขึ้นเป็นร้อยละ 10 ที่เป็นเช่นนี้เพราะปริมาณการเจือ ZrO_2 ส่งผลให้เฟสของ ZrO_2 ในระบบเตตระโกนอลเปลี่ยนเป็นเฟสของ ZrO_2 ในระบบโมโนคลินิกมากขึ้น จากรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ ที่สัดส่วนการเจือ ZrO_2 ร้อยละ 1 ถึง 40 โดยโมล พบว่าเฟส ZrO_2 ในระบบโมโนคลินิกมีแนวโน้มสูงขึ้นตามปริมาณการเจือ ZrO_2 แสดงว่า ZrO_2 มีการละลายได้มากขึ้นเมื่อปริมาณการเจือ ZrO_2 เพิ่มขึ้น ในขณะเดียวกันความเข้มพีคของ Al_2O_3 ในระบบรอมโบอีตรอลและ Al_2O_3 ในระบบแอลฟา – รอมโบอีตรอลจะมีแนวโน้มลดลงตามสัดส่วนการเจือ ZrO_2 ที่เพิ่มขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDX นั่นคือ เมื่อสัดส่วนการเจือ ZrO_2 เพิ่มขึ้นโดยที่อุณหภูมิซินเตอร์ครั้งที่ 1650°C ร้อยละอะตอมธาตุองค์ประกอบหลักของอะลูมิเนียมจะมีปริมาณลดลง และร้อยละอะตอมของธาตุเซอร์โคเนียมจะเพิ่มขึ้นตามปริมาณที่เจือลงไป ดังแสดงในภาพประกอบ 4.10 ส่วนรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ที่สัดส่วนการเจือ ZrO_2 ร้อยละ 40 ถึง 50 โดยโมล พบว่าเฟส ZrO_2 ในระบบโมโนคลินิกมีการเปลี่ยนแปลงเกือบคงที่ แสดงว่า ZrO_2 มีการละลายได้ในปริมาณที่จำกัดแม้ว่าปริมาณการเจือ ZrO_2 เพิ่มขึ้นก็ตาม



ภาพประกอบ 4.3 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของเซรามิก $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ ที่สัดส่วนการเจือ ZrO_2 ร้อยละ 1 5 10 15 20 25 30 35 40 45 และ 50 โดยโมลที่อุณหภูมิซินเตอร์ 1650 °ซ

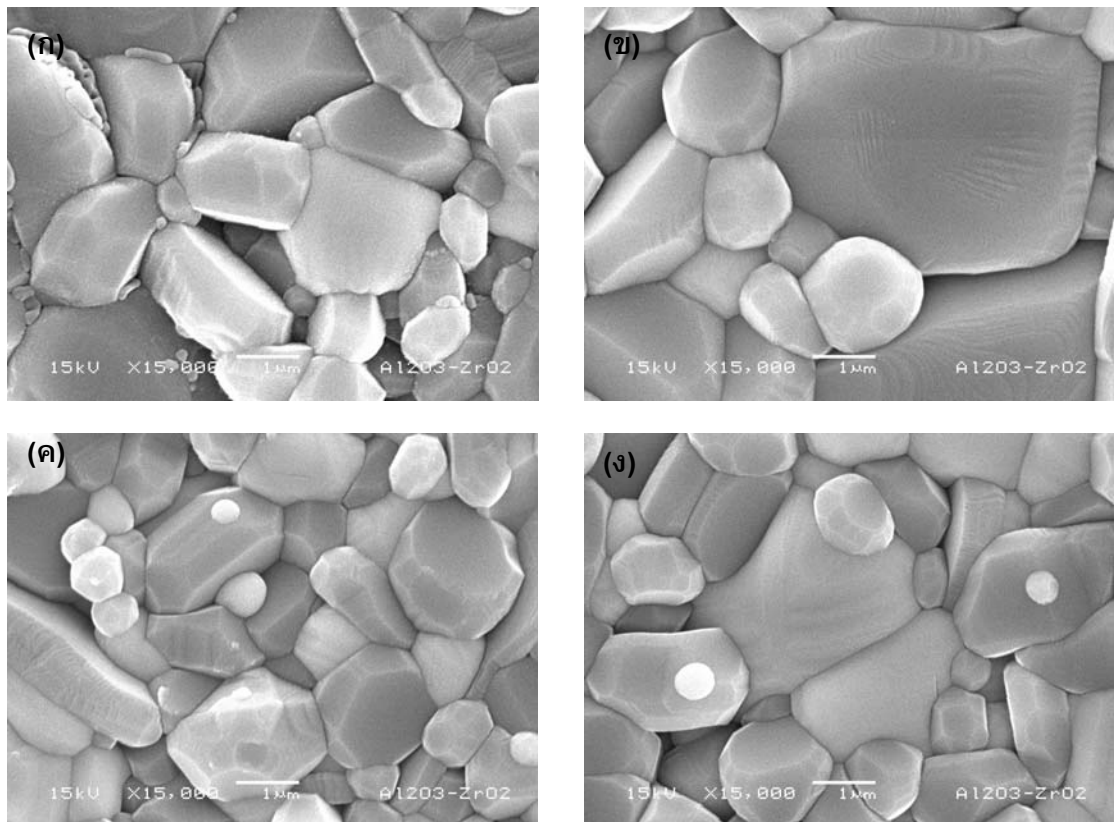
เนื่องจากเซรามิก $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ ที่สัดส่วนการเจือ ZrO_2 ร้อยละ 35 โดยโมลให้ค่าความหนาแน่นของชิ้นงานสูงสุด จึงได้เลือกเซรามิกที่สัดส่วนนี้ในการศึกษาการจัดเรียงตัวของอะตอมในผลึกโดยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ซึ่งผลการตรวจสอบเฟสของเซรามิก $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ ที่สัดส่วนการเจือ ZrO_2 ร้อยละ 35 โดยโมล เมื่ออุณหภูมิเผาขึ้นเตออร์ 1200 1250 1300 1350 1400 1450 1500 1550 และ 1650 °ซ จากภาพประกอบ 4.4 พบว่าพีคหลักของสารที่เกิดขึ้น คือ Al_2O_3 ในระบบรอมโบอีตรอลมีพีคหลักที่มุม 2 θ ตำแหน่ง 26.5° 35° 37.5° 43.5° 52.75° และ 57.7° ซึ่งตรงกับแฟ้มมาตรฐานของเฟส Al_2O_3 หมายเลข 74 - 0323 (JCPDS file no. 74 - 0323) และพีคหลักของ Al_2O_3 ในระบบแอลฟา - รอมโบอีตรอลมีพีคหลักที่มุม 2 θ ตำแหน่ง 25.46° 34.99° 37.720° 43.210° 52.296° และ 57.22° ซึ่งตรงกับแฟ้มมาตรฐานของเฟส Al_2O_3 หมายเลข 50 - 1496 (JCPDS file no. 50 - 1496) โดยปรากฏพีคย่อยของ ZrO_2 ในระบบเตตระโกนอลมีพีคหลักที่มุม 2 θ ที่ตำแหน่ง 26.5° 31.75° 49.5° และ 51.75° ซึ่งตรงกับแฟ้มมาตรฐานของเฟส ZrO_2 หมายเลข 88 - 1007 (JCPDS file no. 88 - 1007) และพีคย่อยของเฟส ZrO_2 ในระบบโมโนคลินิกมีพีคหลักที่มุม 2 θ ในตำแหน่ง 24.5° 25° 28.25° 31.5° 34° 34.5° 40.75° 44° 49.25° 50.25° 50.5° 54° 55.25° และ 59.75° ซึ่งตรงกับแฟ้มมาตรฐานของเฟส ZrO_2 หมายเลข 86 - 1454 (JCPDS file no. 86 - 1454) จากรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์พบว่าเมื่ออุณหภูมิขึ้นเตออร์เพิ่มขึ้นจาก 1200 - 1450 °ซ เฟส ZrO_2 ในระบบเตตระโกนอลที่พีคหลักที่มุม 2 θ ในตำแหน่ง 31.75° มีความเข้มพีค ลดลงที่เป็นเช่นนี้เพราะว่าเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นจะส่งผลต่อการเปลี่ยนเฟสของ ZrO_2 นั่นคือที่อุณหภูมิขึ้นเตออร์สูงขึ้นเฟสของ ZrO_2 ในระบบเตตระโกนอลเปลี่ยนเป็น ZrO_2 ในระบบโมโนคลินิกมากขึ้น ในขณะที่เดียวกันความเข้มพีคของ Al_2O_3 ในระบบแอลฟา - รอมโบอีตรอลมีพีคหลักที่มุม 2 θ ที่ตำแหน่ง 43.210° จะลดลงเรื่อยๆ จนถึงอุณหภูมิเผาขึ้นเตออร์ 1500 °ซ และความเข้มพีคของ Al_2O_3 ในระบบรอมโบอีตรอลจะเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่อง นั่นแสดงว่าเมื่ออุณหภูมิเผาขึ้นเตออร์เพิ่มขึ้นเฟส Al_2O_3 ในระบบแอลฟา - รอมโบอีตรอลจะเปลี่ยนเป็นเฟส Al_2O_3 ในระบบรอมโบอีตรอลในขณะที่ความเข้มพีคของ Al_2O_3 ในระบบรอมโบอีตรอลที่พีคหลักที่มุม 2 θ ในตำแหน่ง 26.5° 35.37.5° 43.5° 52.75° และ 57.7° และเฟส ZrO_2 ในระบบเฟสโมโนคลินิกที่พีคหลักที่มุม 2 θ ในตำแหน่ง 24.5° 25° 28.25° 31.5° 34° 34.5° 40.75° 44° 49.25° 50.25° 50.5° 54° 55.25° และ 59.75° คงที่เกือบสม่ำเสมอแสดงว่าอุณหภูมิไม่มีผลต่อการเปลี่ยนเฟสของ Al_2O_3 ในระบบรอมโบอีตรอลและ ZrO_2 ในระบบโมโนคลินิกซึ่งสอดคล้องกับผลจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDX นั่นคือที่อุณหภูมิขึ้นเตออร์เพิ่มขึ้นโดยที่สัดส่วนการเจือ ZrO_2 คงที่ ปริมาณร้อยละอะตอมของธาตุองค์ประกอบหลัก (Al Zr และ O) จะคงที่อย่างสม่ำเสมอแสดงในภาพประกอบ 4.7



ภาพประกอบ 4.4 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของเซรามิก Al₂O₃ – ZrO₂ ที่อุณหภูมิขึ้นเตออร์ 1200 1250 1300 1350 1400 1450 1500 1550 1600 และ 1650 °ซ ที่สัดส่วนการเจือ ZrO₂ ร้อยละ 35 โดยโมล

4.1.3 ผลการตรวจสอบโครงสร้างระดับจุลภาค

การตรวจสอบโครงสร้างระดับจุลภาคโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด โดยตรวจสอบจากเซรามิกที่ผ่านกระบวนการเผาซินเตอร์ที่เวลาในการเผาแต่ละค่า คือ 60, 90, 120, 180, และ 240 นาที กันดังนี้ ที่สัดส่วนของเซอร์โคเนีย 1 และ 30 เปอร์เซ็นต์โมลของ เซรามิก $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ ซึ่งสามารถแสดงผลการตรวจสอบได้ดังภาพประกอบ 4.5 จะเห็นว่า ลักษณะของเกรนที่ได้เป็นรูปหลายเหลี่ยมเกรนมีขนาดใหญ่และกลมมีเกรนมีขนาดเล็กอยู่รวมกัน ซึ่งที่เวลาในการเผาเพิ่มขึ้น ขนาดของเกรนยิ่งชิดกันมากขึ้นและยังมีขนาดของเกรนใหญ่ขึ้นตามเวลาในการเผาที่เพิ่มขึ้น แสดงว่าเวลาในการเผา มีผลทำให้เกิดการขยายตัวของเกรนเพิ่มขึ้นนั่นเอง



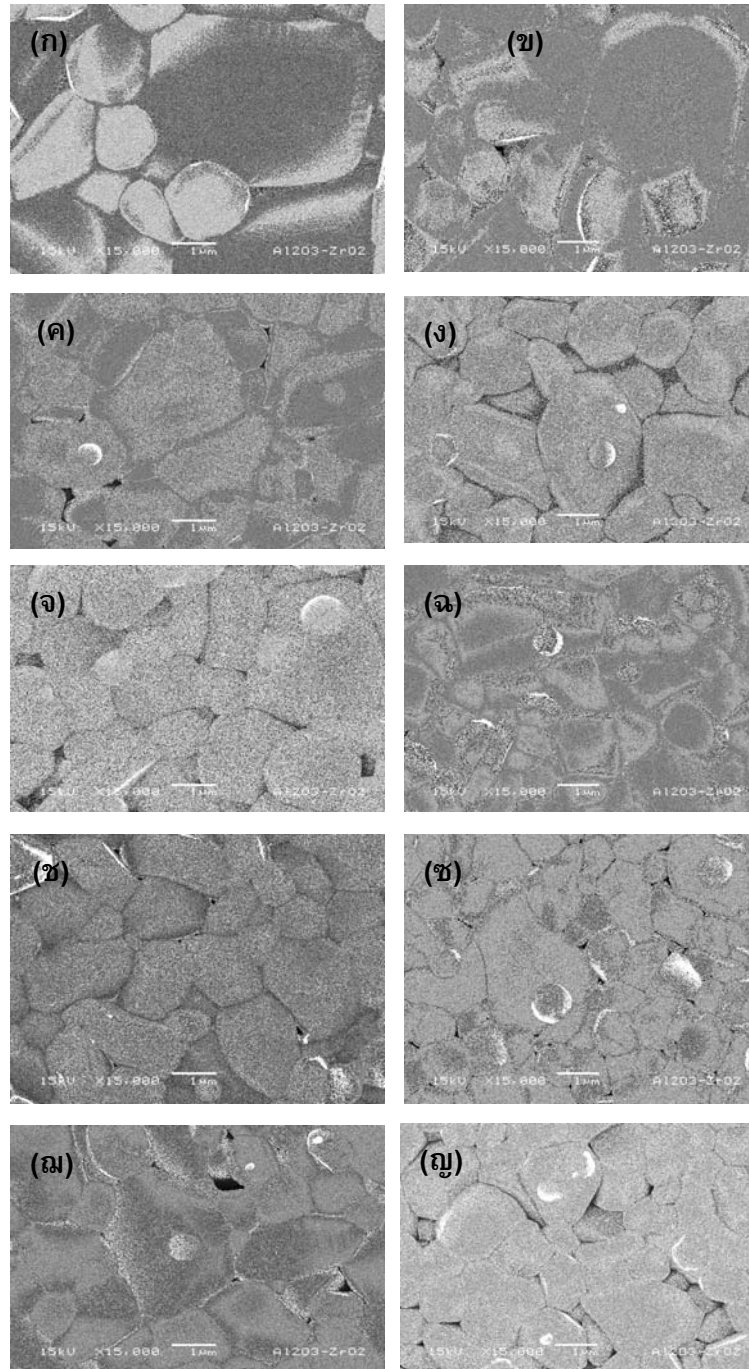
ภาพประกอบ 4.5 ภาพถ่าย (SEM) ของเซรามิก $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$

(ก) ที่สัดส่วน ZrO_2 1% โมล เผา 90 นาที (ข) ที่สัดส่วน ZrO_2 1% โมล เผา 180 นาที
(ค) ที่สัดส่วน ZrO_2 30% โมล เผา 90 นาที (ง) ที่สัดส่วน ZrO_2 30% โมล เผา 180 นาที

ตารางที่ 4.3 ขนาดเกรนเฉลี่ยที่เวลาเผาซินเตอร์ต่างกัน ของ อะลูมิเนียม – เซอร์โคเนียม

สัดส่วนต่าง ๆ (% โมล)	ขนาดเกรนเฉลี่ยที่เวลาเผาซินเตอร์ต่างกัน (ไมโครเมตร)	
	90 นาที	180 นาที
1	1.314	1.6971
5	1.2296	1.5938
10	1.28099	1.2983
15	1.2523	1.2496
20	0.98	1.18725
25	0.9418	1.11243
30	0.9225	1.0007
35	0.9938	1.0725
40	0.858	1.0921
45	0.91712	0.9567
50	0.915	1.1771

สำหรับการตรวจสอบโครงสร้างระดับจุลภาคของเซรามิก $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ ที่สัดส่วนต่าง ๆ กัน เวลาในการเผา 180 นาทีแสดงได้ดังภาพประกอบที่ 4.6 ซึ่งขนาดเกรนที่ได้จากภาพถ่าย SEM เซรามิก $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ ที่สัดส่วนต่าง ๆ กัน เผาที่อุณหภูมิ 1650 °ซ นาน 90 นาทีและ 180 นาที ได้แสดงไว้ในตาราง 4.3 พบว่าลักษณะของเกรนเซรามิกที่สัดส่วนการเจือเซอร์โคเนียที่แตกต่างกันเกรนที่ได้มีทั้งลักษณะกลมรีและเป็นเหลี่ยมทั้งขนาดเล็กและใหญ่ เห็นได้ชัดว่าขนาดของเกรนมีขนาดเล็กลงตามปริมาณของเซอร์โคเนียที่เจือลงไป แสดงว่าเซอร์โคเนียมีผลทำให้เกรนมีขนาดเล็กลงนั่นเอง จากภาพถ่าย SEM สามารถวัดขนาดของเกรนให้ค่าระหว่าง 0.9567-1.697 ไมโครเมตร โดยใช้วิธีวัดจุดตัดเชิงเส้น



ภาพประกอบ 4.6 ภาพถ่าย SEM ของผิวหน้า (surface) เซรามิก $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ ที่สัดส่วนต่าง ๆ ที่เผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1650°C นาน 3 ชม.

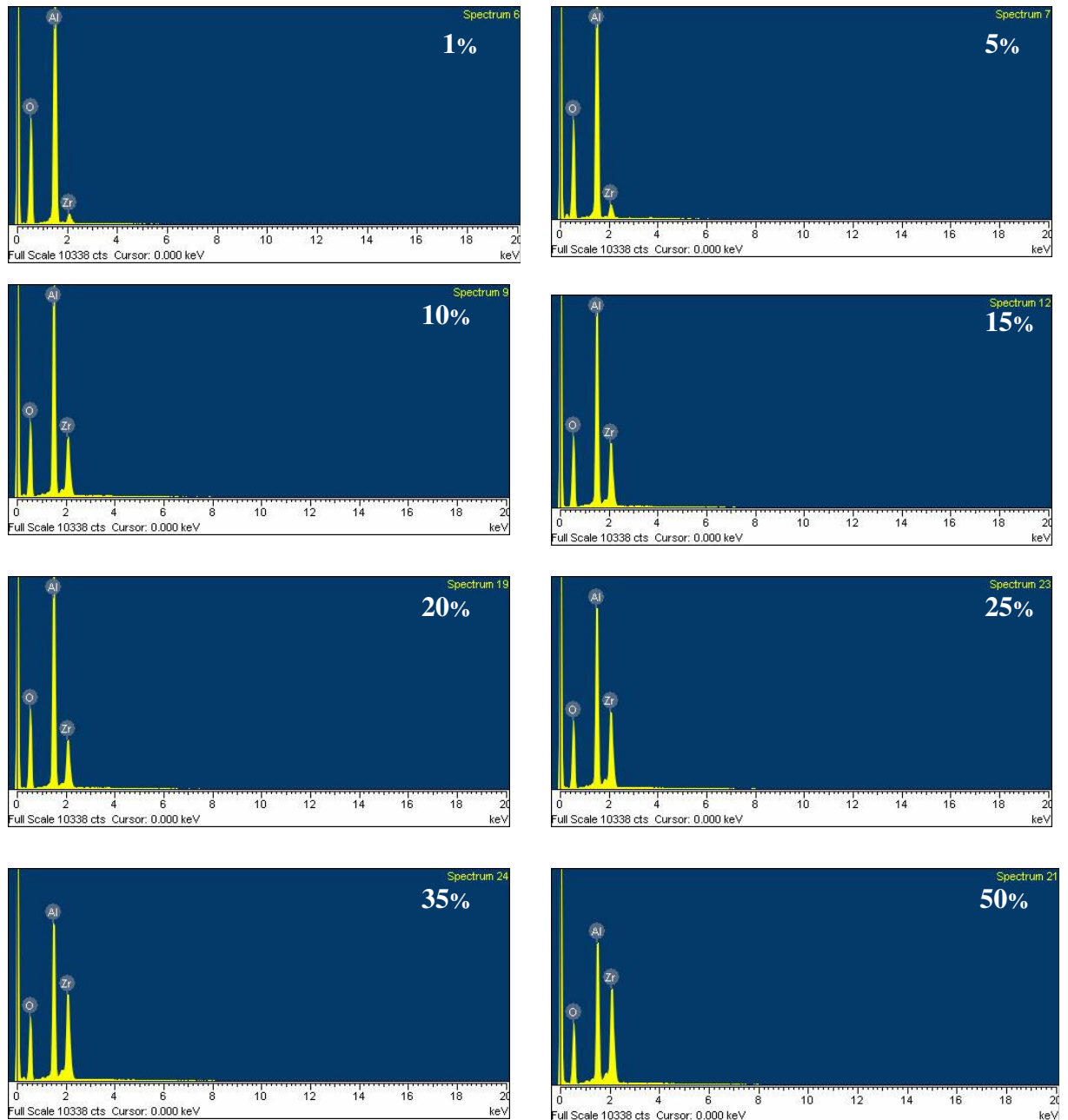
(ก) สัดส่วนของเซอร์โคเนีย 1%(ข)สัดส่วนของเซอร์โคเนีย 5%(ค) สัดส่วนของเซอร์โคเนีย 10%
 (ง) สัดส่วนของเซอร์โคเนีย15%(จ)สัดส่วนของเซอร์โคเนีย20%(ฉ)สัดส่วนของเซอร์โคเนีย 25%
 (ช)สัดส่วนของเซอร์โคเนีย30%(ซ)สัดส่วนของเซอร์โคเนีย35%(ฌ)สัดส่วนของเซอร์โคเนีย 40%
 (ญ) สัดส่วนของเซอร์โคเนีย 45%

4.1.4 ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุด้วยเทคนิค EDX

การตรวจสอบองค์ประกอบธาตุด้วยเทคนิค EDX ปรากฏว่าธาตุที่เป็นองค์ประกอบของ เซรามิกอะลูมินา-เซอร์โคเนียประกอบด้วย อะลูมิเนียม เซอร์โคเนีย และออกซิเจนดังแสดงใน ตาราง 4.4 และภาพประกอบ 4.7 พบว่าปริมาณธาตุองค์ประกอบที่ตรวจพบอะลูมิเนียมใน ปริมาณมากที่สุดและปริมาณของเซอร์โคเนียเพิ่มขึ้นตามปริมาณสารที่เจือเพิ่มลงไป นอกจากนี้ ยังพบออกซิเจนในปริมาณที่ลดลงตามการเจือเซอร์โคเนียที่มากขึ้น

ตารางที่ 4.4 ตารางสัดส่วนธาตุที่เป็นองค์ประกอบของ อะลูมิเนียม – เซอร์โคเนีย ที่เวลาเผา แห้ 180 นาที

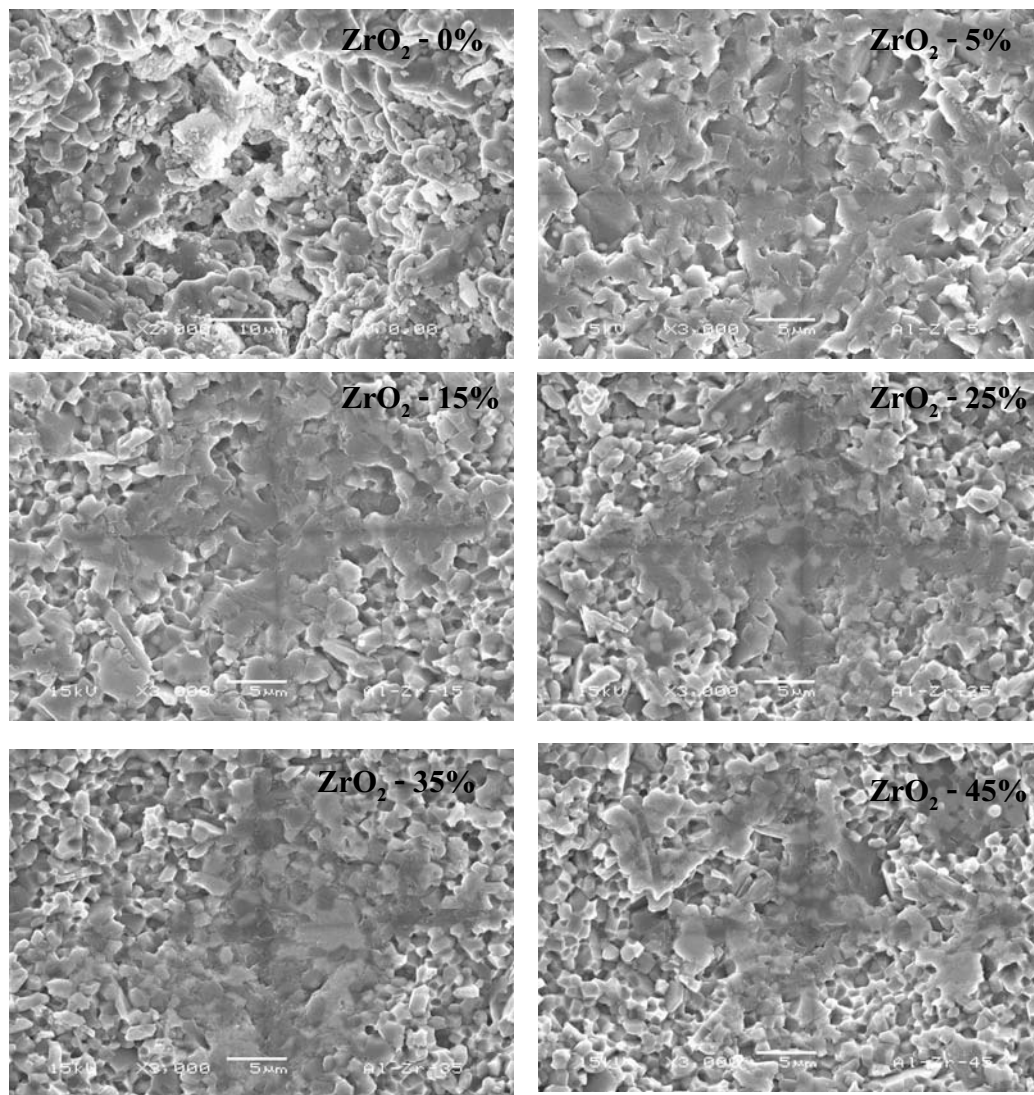
อัตราส่วน (%)	weigh %		
	ออกซิเจน	อะลูมิเนียม	เซอร์โคเนีย
1	48.69	46.15	5.16
5	48.37	44.45	7.18
10	47.28	40.91	11.81
15	47.38	37.49	15.11
20	47.39	34.26	18.35
25	47.29	31.34	21.37
30	45.6	29.07	25.33
35	45.18	27.29	27.23
40	44.62	24.32	31.05
45	44.19	21.42	34.38
50	43	19.53	37.47



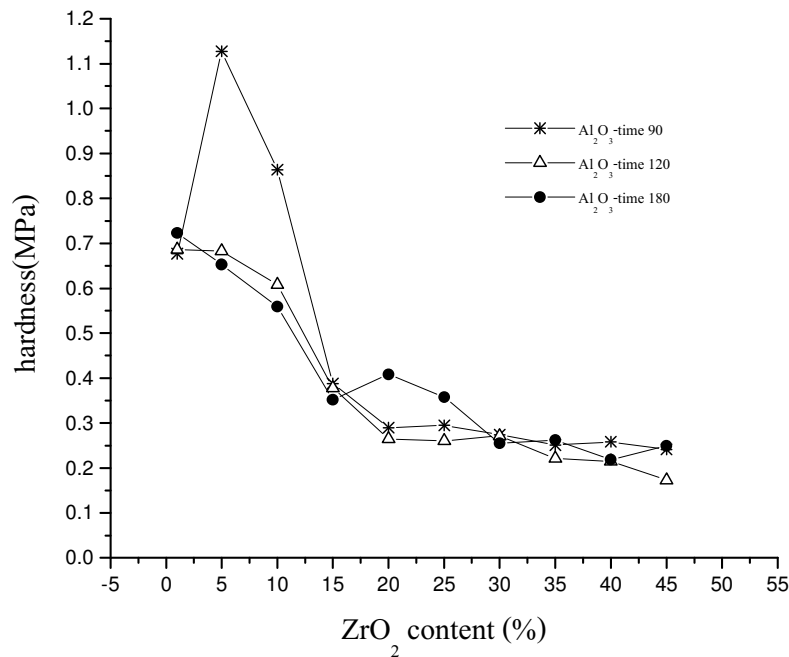
ภาพประกอบ 4.7 การวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุด้วยเทคนิค EDX ของเซรามิก $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ ที่ สัดส่วนร้อยละโดยโมล ZrO_2 ต่าง ๆ

4.1.5 การตรวจสอบสมบัติเชิงกล

จากการตรวจสอบคุณสมบัติเชิงกลของเซรามิก $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ ที่ 11 สัดส่วนคือ 0 1 5 10 15 20 25 30 35 40 และ 45 ร้อยละโดยโมลที่การเจือ ZrO_2 เผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1600 °ซ อัตราขึ้น/ลง 10 °ซ/นาที่ เวลาในการเผาแช่นาน 90 120 และ 180 นาที่ จำนวนทั้งหมด 31 ตัวอย่าง โดยการทดสอบความแข็งด้วยเครื่องทดสอบวัดค่าความแข็งแบบวิกเกอร์ แต่ละชิ้นงาน จะทำการทดสอบ 3 จุด ซึ่งแสดงภาพรอยกดจากการทดสอบความแข็ง แบบวิกเกอร์ของ เซรามิก $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ ที่ 6 ตัวอย่าง คือ 0 5 15 25 35 และ 45 ร้อยละโดยโมลที่การเจือ ZrO_2 ดังภาพประกอบ 4.8 พบว่าจากการทดสอบความแข็งของเซรามิก Al_2O_3 บริสุทธิ์ ไม่สามารถ หาค่าความแข็งได้เนื่องจากไม่สามารถกดทำให้เกิดรอยบุ๋มเพื่อทำการวัดค่าความแข็งได้ แสดง ว่าการเจือ ZrO_2 มีผลต่อคุณสมบัติเชิงกลของเซรามิก $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ และพบว่าค่าความแข็งของ เซรามิก $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ ที่สัดส่วน 1 5 และ 10 ร้อยละโดยโมลที่การเจือ ZrO_2 ของทุกเวลาใน การเผาแช่ มีค่าความแข็งใกล้เคียงกันซึ่ง (แสดงรายละเอียดได้ในตารางที่ จ.1 ภาคผนวก จ.) และที่สัดส่วน 15 20 25 35 40 45 และ 50 ร้อยละโดยโมล พบว่าค่าความแข็งที่ได้มี แนวโน้มลดลงตามสัดส่วนของการเจือ ZrO_2 ที่เพิ่มขึ้นซึ่งแสดงความสัมพันธ์ดังที่กล่าวมา ข้างต้นได้ในภาพประกอบที่ 4.9 ซึ่งเป็นไปได้ว่าเมื่อสัดส่วนการเจือ ZrO_2 มากขึ้น อาจมีการ เกิดเฟสใหม่ขึ้น ซึ่งส่งผลต่อค่าความแข็งของเซรามิกทำให้เซรามิกมีค่าความแข็งที่ลดลง ซึ่ง เมื่อเปรียบเทียบกับค่าความหนาแน่น ที่เพิ่มขึ้นตามสัดส่วนของการเจือ ZrO_2 ไม่สอดคล้องกัน อาจเป็นผลเนื่องมาจาก เมื่อปริมาณ ZrO_2 ที่เจือเข้าไป เพิ่มมากขึ้นจนเกินที่ต้องใช้ในการ ควบคุมการโตของขนาดเกรนเซรามิก จึงทำให้ ZrO_2 ที่เจือลงไปฟอร์มตัวทำให้เกิดสารใหม่ เพิ่มขึ้น ซึ่งมีผลทำให้คุณสมบัติทางด้านความแข็งของเซรามิก $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ ลดลง



ภาพประกอบ 4.8 ภาพรอยกดจากการทดสอบความแข็งแบบวิกเกอร์ของเซรามิก Al_2O_3 - ZrO_2 ที่ อัตราการขึ้น/ลงของอุณหภูมิ 10 °ซ /นาที่ นาน 120 นาที ที่สัดส่วนต่างๆ กัน



ภาพประกอบ 4.9 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง เวลาในการเผาเข้ากับค่าความแข็งของเซรามิก $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ ที่อัตราการขึ้น/ลงของอุณหภูมิ 10°C /นาที่ ของเซรามิก $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ ที่สัดส่วนต่าง ๆ กัน

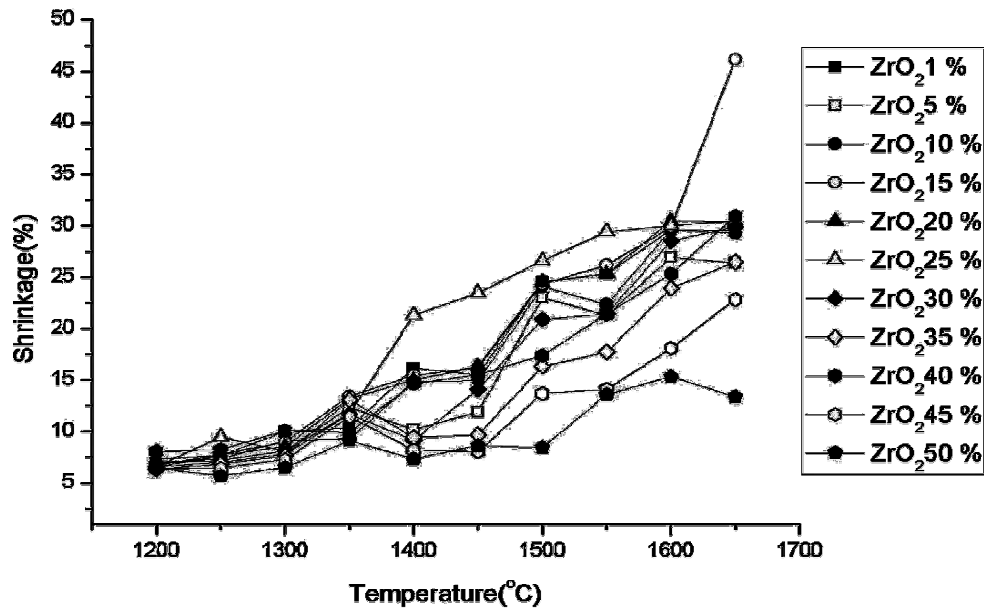
ตอนที่ 2 ผลการทดลองที่ได้จาก เซรามิกที่เตรียมโดยวิธีตกตะกอนร่วม

4.2.1 สมบัติทางกายภาพ

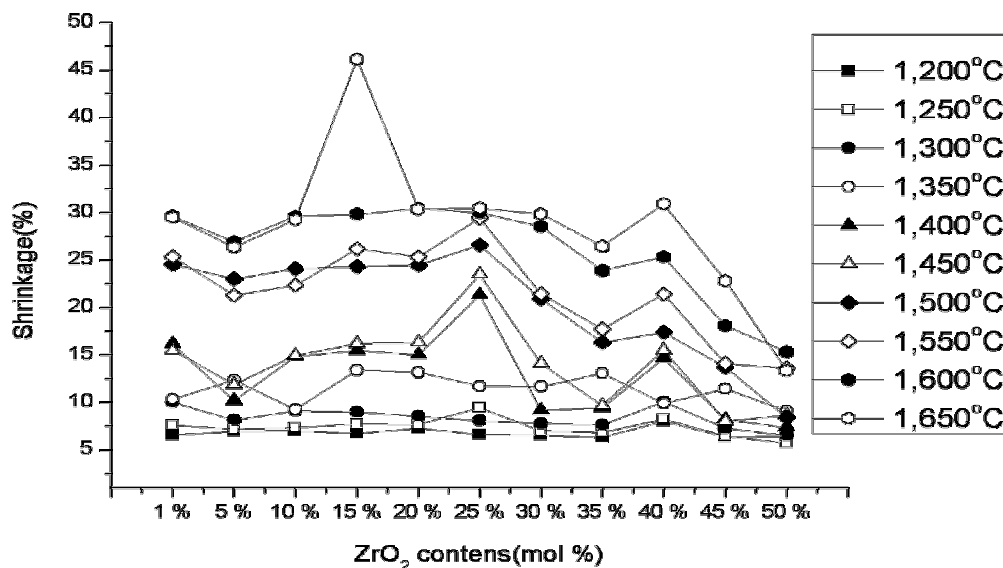
ผลการตรวจสอบร้อยละการหดตัวของเซรามิก $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ หลังการเผาซินเตอร์

จากการหาค่าร้อยละการหดตัวของเซรามิกอะลูมินา-เซอร์โคเนีย ที่สัดส่วนการเจือเซอร์โคเนียร้อยละ 1, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45 และ 50 โดยโมล พบว่าที่สัดส่วนเดียวกัน ค่าร้อยละการหดตัวมีแนวโน้มสูงขึ้นเมื่ออุณหภูมิในการเผาซินเตอร์เพิ่มมากขึ้น ดังภาพประกอบ 4.10 ทั้งนี้เนื่องจากอนุภาคภายในของโครงสร้างอะลูมินา-เซอร์โคเนียได้รับพลังงานที่สูงขึ้นจากกระบวนการเผาซินเตอร์ จึงมีผลทำให้อนุภาคภายในเหล่านั้นมีการจัดเรียงตัวกันใหม่ทำให้เกิดการหดตัวและเชื่อมติดกันเป็นบริเวณที่เรียกว่า เกรน โดยในช่วงอุณหภูมิ 1450, 1500 และ 1550°C ร้อยละการหดตัวมีค่าที่เพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว แสดงให้เห็นว่าพลังงานที่อนุภาคภายในเหล่านั้นได้รับมีผลทำให้อนุภาคมีการเคลื่อนตัวใกล้ชิดกันมากขึ้น ความพรุนหรือช่องว่างของเนื้อสารลดลง และเมื่อพิจารณาจากภาพประกอบ 4.11 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณการเจือเซอร์โคเนียที่สัดส่วนต่าง ๆ กับค่าร้อยละการหดตัวของเซรามิกอะลูมินา-เซอร์โคเนีย พบว่าที่อุณหภูมิเดียวกันค่าร้อยละการหดตัวมีแนวโน้มลดลงตามสัดส่วนการเจือเซอร์โคเนียที่เพิ่มขึ้น ซึ่งอาจกล่าวได้ว่าเซอร์โคเนียที่เจือเข้าไปทำหน้าที่เป็นตัวควบคุมการเติบโตของเกรนที่ผิดปกติของเซรามิก ในขณะที่เดียวกันปริมาณการเจือของสารต้องขึ้นอยู่กับคุณสมบัติของสารตั้งต้นด้วย

ว่ามีความเหมาะสมกันที่ปริมาณการเจือช่วงใดช่วงหนึ่งเท่านั้น ในช่วงสัดส่วนการเจือเซอร์โคเนียร้อยละ 25 โดยโมล พบว่ามีค่าร้อยละการหดตัวมีค่าสูงขึ้น แสดงว่าที่สัดส่วนดังกล่าว เซอร์โคเนียมีการเคลื่อนตัวของอนุภาคภายในที่น้อยทำให้ค่าร้อยละการหดตัวมีค่ามาก



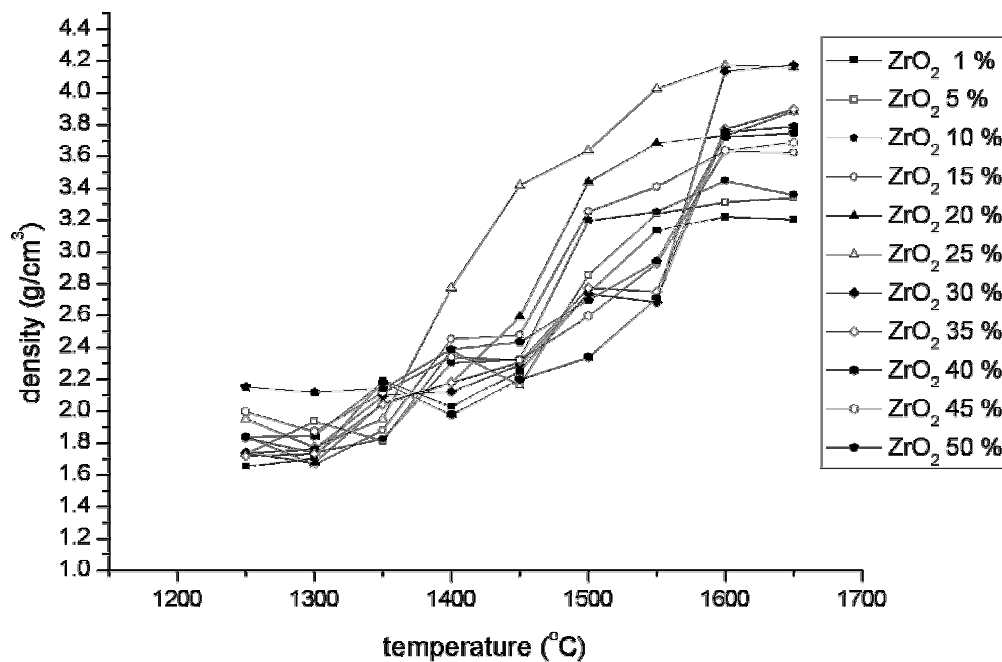
ภาพประกอบ 4.10 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิในการซินเตอร์กับร้อยละการหดตัวของเซรามิก $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ ในทุกสัดส่วนของการเจือ ZrO_2 ตั้งแต่ 1% ถึง 50% โดยโมล



ภาพประกอบ 4.11 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณการเจือเซอร์โคเนียที่สัดส่วนต่างๆกับร้อยละการหดตัวของเซรามิก $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ ในทุกอุณหภูมิของการเผาซินเตอร์ตั้งแต่ 1200 ถึง 1650 °ซ

4.2.2 ผลการตรวจสอบความหนาแน่นของเซรามิกอะลูมินา-เซอร์โคเนีย

เมื่อพิจารณาภาพประกอบ 4.12 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิในการเผาซินเตอร์กับค่าความหนาแน่นของเซรามิกอะลูมินา-เซอร์โคเนีย ในทุกสัดส่วนการเจือเซอร์โคเนียตั้งแต่ 1% ถึง 50% พบว่าค่าความหนาแน่นของเซรามิกอะลูมินา-เซอร์โคเนีย มีค่าเพิ่มขึ้นเรื่อยๆตามอุณหภูมิในการเผาซินเตอร์ที่สูงขึ้น เนื่องจากอนุภาคได้รับพลังงานสูงขึ้นทำให้อนุภาคเกิดการเคลื่อนย้ายระหว่างเกรนมาอยู่ชิดกันและมีการเชื่อมต่องบเกรนเข้าด้วยกันจึงทำให้ค่าความหนาแน่นสูง ความพรุนหรือช่องว่างก็ลดลงน้อยลงและมีการอัดแน่นตัวของสารมากขึ้น โดยในช่วงที่อุณหภูมิ 1400, 1450, 1500, 1550 และ 1600 °C ค่าความหนาแน่นมีค่าเพิ่มมากขึ้นอย่างรวดเร็ว และค่าความหนาแน่นเริ่มมีค่าคงที่ที่อุณหภูมิ 1650 °C เพราะในช่วงนี้อุณหภูมิได้มีการเคลื่อนตัวใกล้ชิดกันมากจนกลายเป็นเกรนที่สมบูรณ์ จึงทำให้โครงสร้างอนุภาคในช่วงอุณหภูมินี้มีการอัดแน่นตัวกันเพียงเล็กน้อยเท่านั้น เมื่อเปรียบเทียบกับช่วงอุณหภูมิที่ต่ำกว่า



ภาพประกอบ 4.12 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิในการซินเตอร์กับค่าความหนาแน่นของเซรามิก $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ ในทุกสัดส่วนของการเจือ ZrO_2 ตั้งแต่ 1% ถึง 50% โดยโมล

เมื่อพิจารณาภาพประกอบ 4.13 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณการเจือเซอร์โคเนียที่สัดส่วนต่างๆกับค่าความหนาแน่นของเซรามิก $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ ในทุกอุณหภูมิของการเผาซินเตอร์ตั้งแต่ 1200 ถึง 1650 °C พบว่าที่อุณหภูมิเดียวกันค่าความหนาแน่นมีแนวโน้มสูงขึ้น เมื่ออนุภาคได้รับพลังงานมากขึ้นเซอร์โคเนียก็จะเคลื่อนตัวเข้าไปเกาะอยู่ระหว่างเกรนทำให้รูพรุนในเนื้อสารลดลง การอัดแน่นตัวของอนุภาคภายในเพิ่มมากขึ้นซึ่งสอดคล้องกับค่าร้อยละการหดตัวที่มีค่าลดลง โดยในสัดส่วนการเจือเซอร์โคเนียที่ร้อยละ 1 ถึง ร้อยละ 20 โดยโมล มีค่าความ

บทที่ 5

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการทดลอง

จากการเตรียมเซรามิกอะลูมินา-เซอร์โคเนียที่สัดส่วนต่างๆ กันด้วยวิธีโซลิตสเทรีแอกชันและวิธีตกตะกอนร่วม เมื่อนำมาศึกษาลักษณะเฉพาะทางกายภาพ การศึกษาโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด การศึกษาการก่อเกิดเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ และการปรับค่าพารามิเตอร์โดยวิธีทเวลด์ สามารถสรุปผลการทดลองได้ดังนี้

1. เงื่อนไขทางความร้อนในการเผาซินเตอร์ที่เหมาะสมของเซรามิกอะลูมินา-เซอร์โคเนีย คือที่อุณหภูมิ 1600°C เนื่องจากได้เซรามิกที่มีความแน่นตัวที่ดี
2. ลักษณะรูปร่างของเซรามิกอะลูมินา-เซอร์โคเนีย มีลักษณะเป็นทรงกลมและรูปหลายเหลี่ยมปะปนกันไป โดยขนาดเกรนมีแนวโน้มใหญ่ขึ้นตามอุณหภูมิซินเตอร์ที่เพิ่มสูงขึ้น ส่วนปริมาณการเจือเซอร์โคเนียที่เพิ่มขึ้นไม่มีผลต่อรูปร่างของเกรนแต่ทำให้เกรนมีขนาดลดลง ขนาดของเกรนเซรามิกอะลูมินา-เซอร์โคเนียอยู่ในช่วง $0.23 - 1.89$ ไมโครเมตร
3. ความหนาแน่นของเซรามิกอะลูมินา-เซอร์โคเนียที่เตรียมจากสองวิธี มีความสัมพันธ์กับความแข็งจุลภาค คือ เมื่ออุณหภูมิการเผาซินเตอร์เพิ่มขึ้นทำให้เซรามิกมีความหนาแน่นที่ดีและมีความแข็งสูง โดยเซรามิกอะลูมินา-เซอร์โคเนียที่เตรียมแบบตกตะกอนร่วมให้ค่าความแข็งมากที่สุด ได้จากสัดส่วนการเจือ ZrO_2 ร้อยละ 5 โดยโมล ที่เผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1600°C มีค่าสูงสุดที่ $17.433.35 \times 10^9 \text{ N/m}^2$ เซรามิกอะลูมินา-เซอร์โคเนียที่เตรียมแบบโซลิตสเทรีแอกชันเมื่อทดสอบความแข็งของเซรามิก $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ ทั้ง 11 สัดส่วน พบว่าที่สัดส่วนการเจือ ZrO_2 ที่สัดส่วนร้อยละ 1-10 โดยโมลของ ZrO_2 ให้ค่าความแข็งที่ดีและมีค่าไม่แตกต่างกันมากนัก ให้ค่าความแข็งวิกเกอร์ระหว่าง $0.608\text{-}0.686 \times 10^6 \text{ N/m}^2$ แต่ที่สัดส่วนร้อยละ 15-45 โดยโมลของ ZrO_2 ค่าความแข็งมีแนวโน้มลดลง อย่างชัดเจน โดยมีค่าระหว่าง $0.173\text{-}0.378 \times 10^6 \text{ N/m}^2$
4. การเจือเซอร์โคเนียในอะลูมินา มีผลทำให้โครงสร้างผลึกเปลี่ยนไปตามสัดส่วนขององค์ประกอบที่เปลี่ยนแปลง โดยพบว่าเฟสที่เป็นสัดส่วนหลักคือเฟสรอมโบอีตรอลของอะลูมินา ส่วนเฟสที่เป็นสัดส่วนรองคือเฟสโมโนคลินิกและเฟสเตตระโกนอลของเซอร์โคเนีย โดยเฟสโมโนคลินิกของเซรามิกจะมีสัดส่วนที่เพิ่มขึ้นตามสัดส่วนการเจือเซอร์โคเนียที่เพิ่มขึ้น ซึ่งจากการปรับค่าพารามิเตอร์ของทเวลด์ พบว่าจากค่าความน่าเชื่อถือถือว่าในเซรามิกที่เตรียมได้น่าจะมีเฟสอื่นปะปนอยู่นอกเหนือจากรอมโบอีตรอล โมโนคลินิก และเตตระโกนอล

5.2 ข้อเสนอแนะ

1. ปรับค่าพารามิเตอร์ให้ละเอียดขึ้นโดยหาข้อมูลเฟสที่เหลือที่ปะปนอยู่ เพื่อให้ได้ค่าความน่าเชื่อถือที่ดียิ่งขึ้น
2. ทำการศึกษาโดยการเตรียมสารตัวอย่างด้วยวิธีอื่นๆเพิ่มเติม เพื่อเปรียบเทียบคุณสมบัติของเซรามิก
3. ศึกษาต่อในการสร้างแบบจำลองโครงสร้างโมเลกุลของเซรามิกอะลูมินาเซอร์โครเนีย

เอกสารอ้างอิง

1. Yuhon, X., *Ferroelectric Materials and Their Applications*, Elsevier Science Publish B.V., New York (1991)
2. Stevens, R., *Introduction to Zirconia*, Magnesium Elektron LTD., Manchester, U.K.(1986)
3. Kisi, E.H. et al. *Neutron News.*, 3: 24-28, (1992).
4. Hill, R.J. et al., *J. Appl Cryst.*, 20 (467-474), 1990.
5. Howard, C.J. et al., *J. Am. Ceram. Soc*, 73: 2828-2833, (1990).
6. Yashima, M. et al., *JAERI NSL Report*. 72, (1993).
7. Cullity, B.D., *Element of X-ray diffraction*, Massachusetts: Addison-Wesley company, 1978.
8. Hill, R.J. et al. A computer Program for Rietveld Analysis of fixed Wavelength X-ray and Neutron powder Diffraction Patterns, Austrian Atomic Energy Commission Research Establishment. pp. 14.
9. Hannink, R.J. et al., *J. Am. Ceram. Soc*, 77: 571-579, (1994).
10. Mashino, S. et al., *J. Euro. Ceram. Soc*, 24: 2241-2246, (2004).
11. สมนึก ศิริสุนทร. “เรื่องน่ารู้เกี่ยวกับอะลูมินา.”MTEC. ,2(50),พย.2539-กพ.2540.
12. วิลเลียม เอฟสมิธ. แม้น อรสิทธิ์ผู้แปล. สมชัย อัครทิวา ผู้ร่วมแปล. วัสดุวิศวกรรม. กรุงเทพฯ : ท้อป, 2546.
13. http://www.rsc.org/CFmuscat/intermediate_abstract.cfm?FURL=/ej/JM/2001/B100909P.PDF&TYP=
14. เพ็ญใจ ศรีมหาโกศล. ลูกบดเซอร์โคเนียสำหรับหม้ออบดเซรามิก. เชียงใหม่ : บัณฑิตมหาวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเชียงใหม่, 2539
15. สุธี วัฒนศิริเวช. “เซรามิกส์เหนียว,”MTEC. 40-44 ; เมษายน – มิถุนายน, 2541
16. สุปล อนันตา. กระบวนการประดิษฐ์เซรามิกขั้นสูง. เชียงใหม่ : ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่, 2543
17. Kittel, Charles. *Introduction to Solid State Physics*. 7th ed. New York : John Wiley & Sons, 1996
18. <http://www.hpc.sussex.ac.uk/~kafx0/B+S2002/L1a/Slide11.JPG>
19. Hill, R. J. (1993). “The Rietveld Method”,ed. by R. A. Young, Oxford University Press, Oxford, Chap. 5.
20. แม้น อมรสิทธิ์ และ สมชัย อัครทิวา. วัสดุวิศวกรรม. กรุงเทพฯ : ท้อป/แมคกรอ-ฮิล, 2546
21. <http://mse.iastate.edu/microscopy/path2.html>
22. [\(10/07/2004\)](http://www.mtec.or.th)

23. <http://www.mtec.or.th/th/research/mstdict/MstDictAll.asp>
24. มานพ ตันตระบัณฑิตย์. งานทดสอบวัสดุวิศวกรรม. พิมพ์ครั้งที่4. กรุงเทพฯ : สมาคมส่งเสริมเทคโนโลยี (ไทย - ญี่ปุ่น) ,2539
25. <http://www.metallography.com/amp/micro.htm> (22/02/49)
26. <http://www.isit.or.th/techinfoview.asp?lnk=object> (22/02/49)

Output จากโครงการวิจัย

1. ได้ผลงานตีพิมพ์ในวารสารวิชาการนานาชาติ

A. Rittidech, T. Tunkasiri, "Influence of heat treatment in sintering process on characteristics of Al_2O_3 - ZrO_2 ceramics systems" American Journal of Applied Sciences 2009 (accepted) อยู่ในฐานข้อมูล ISI

2. ผลงานที่ Submitted ในวารสาร Phase Transitions มี Impact factor 0.89

A. Rittidech, P. Chaithom, T. Tunkasiri "The Phase Formation of Al_2O_3 -25 mol% ZrO_2 Synthesized by Co-Precipitation Method"

2. การนำผลงานวิจัยไปใช้ประโยชน์

2.1 ด้านเชิงวิชาการ ได้ทำให้เกิดการพัฒนาการเรียนการสอนในระดับปริญญาตรี-โท ซึ่งมีนักศึกษาระดับปริญญาตรี ที่จบการศึกษาจากการทำงานวิจัยเรื่องนี้จำนวน 6 คน

ภาคผนวก

Influence of Heat Treatment in Sintering Process on Characteristics of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ Ceramics Systems

¹A.Rittidech and ²T. Tunkasiri

¹Department of Physics, Faculty of Science Mahasarakham University,
Mahasarakham, Thailand 44150

²Department of Physics, Faculty of Science Chiangmai University,
Chiangmai, Thailand 50200

Abstract: $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ ceramics containing 5-50 mol% ZrO_2 were prepared by solid state reaction method. The bulk density, average grain size and microhardness of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ ceramics system as function of ZrO_2 content were investigated. The dense $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ ceramics were successfully by means of carefully control processing parameters that include sintering temperature and heating/cooling rates. These ceramics with higher ZrO_2 content was obtained high bulk densities and small grain sizes. However, the high hardness values were exhibited from $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ ceramics with dopants ZrO_2 between 1-10mol% and its tend to decrease with concentration of ZrO_2 . It can be found that the fast heating/cooling rates are controlled grain growth and obtained high hardness in materials. The results gave good correlation between stoichiometry characteristics, heating/cooling rates in sintering and microstructure of fabricated dense and mechanical properties.

Key words: $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ ceramics, microhardness, heating/cooling rates, sintering

INTRODUCTION

The most widely used ceramic materials are alumina, Al_2O_3 and zirconia, ZrO_2 , because of their excellent bio-compatibility. The main advantage of Al_2O_3 is its high hardness and wear resistance, while ZrO_2 exhibits higher strength and fracture toughness, besides its lower Young's modulus^[1,2,3,4,5]. Tetragonal zirconia in alumina matrix is known as Zirconia Toughened Alumina (ZTA). ZTA is a high purity combination of the low cost of alumina and high strength of zirconia. Moreover, its is a ceramic-ceramic composite with good mechanical properties as shown by Aruna and Rajam^[6]. Then ZTA ceramics are attractive materials due to the combination of both ZrO_2 and Al_2O_3 properties. The stoichiometry of ZTA is known to be an important factor for ensuring phase composition, mechanical properties and microstructure characteristics. To obtain stoichiometric ZTA, different preparative method have been introduced, such as hydrothermal^[7], mixed oxide^[8], and gel casting^[9]. All these techniques are aim to improve properties of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ ceramics. Recently, some researchers have focused their attention on optimal addition ZrO_2 into Al_2O_3 to enhance good mechanical property^[10]. Moreover, they have found that the sinterability of the

ceramics matrix is reduced when a large amount of second phase is added^[11]. Therefore, in the present work focus on $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ ceramics systems difference stoichiometry which are prepared using solid state reaction of mixed oxide route. The effect of heating/cooling rates in sintering conditions on densification, grains size and hardness are investigated in this connection.

EXPERIMENTAL PROCEDURE

The $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ ceramics with (1-x) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-xZrO}_2$ where x = 0.5, 0.15, 0.25, 0.35, 0.45 and 0.50 were prepared from Al_2O_3 and ZrO_2 as precursors and isopropyl alcohol as solvent. All the six different batches were then ball milled with ZrO_2 media under isopropyl alcohol for 24 h. After ball-milling for 24 h, drying in electric furnaces, the resulting powders were calcined for 2 h at 1100°C with 5°C min⁻¹ heating/cooling rate. Powders were uniaxial pressed at 3 MPa to form pellets. Sintering temperature was done at 1600°C for 2 h with heating/cooling rates from 1-10°C min⁻¹. The bulk densities of sintered sample were calculated using Archimedes's method. Microstructural analysis was examined by using Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy-Dispersive X-ray

Corresponding Author: A. Rittidech, Department of Physics, Faculty of Science, Mahasarakham University, Khamriang Campus, Kantharawichai, Mahasarakham, 44150, Thailand

spectrometry (EDX) (JEOL JSM840A) on a polished surface of sintered samples. The average grain sizes of the ceramics were determined using the linear intercept method as suggested by Lee and Rainforth^[12]. Hardness of bulk ceramics were measured using a microscan OD Vickers (Model MAT 24 Brooks).

RESULTS AND DISCUSSION

The densification data of sintered samples are shown in Table 1. Table 1 contains the information of densities of the ceramics. In general, the bulk density was found to slightly increase with heating/cooling rate but the densities were obviously tend to increase with x contents, which could be due to ZrO₂ concentrations.

It is observed that a density of between 3.97 and 4.84 g cm⁻³. SEM micrographs of selection ZTA ceramics are shown in Fig. 1. In general, similar microstructural characteristics were observed in these samples, i.e., uniformly sized grains with a high degree of grain close-packing. By applying the linear intercept method as suggested by to these SEM images, grain sizes were estimated for these samples as given in Fig. 2.

It is obviously seen that heating/cooling rates are the important parameters for the development of ceramic microstructures. In that the average grain size decreases with increasing heating/cooling rate. It may be assumed that, the short heating in sintering process were inhibited growth of grain then in slow heating/cooling rates were obtained a large grains. Further increase in ZrO₂ contents lead to decrease in average grain size. This results indicates that ZrO₂ is to reduce the grain growth in Al₂O₃-ZrO₂ ceramics system and to improve the homogeneity of microstructure and being consistent with literatures^[13,14].

Figure 3 shows the effect of heating/cooling rates on the hardness of Al₂O₃-ZrO₂ ceramics system. It was found that the nearly increase in hardness with fast heating/cooling rates. The maximum hardness of 0.68 MPa is obtained at heating/cooling rate of 10°C min⁻¹ and showed the indenter impression and radial cracks in Fig. 4. In addition, it is observed that the high

concentration of ZrO₂ were reduced the hardness of Al₂O₃-ZrO₂ ceramics. Thus, the optimal addition of ZrO₂ is an important parameter for development of

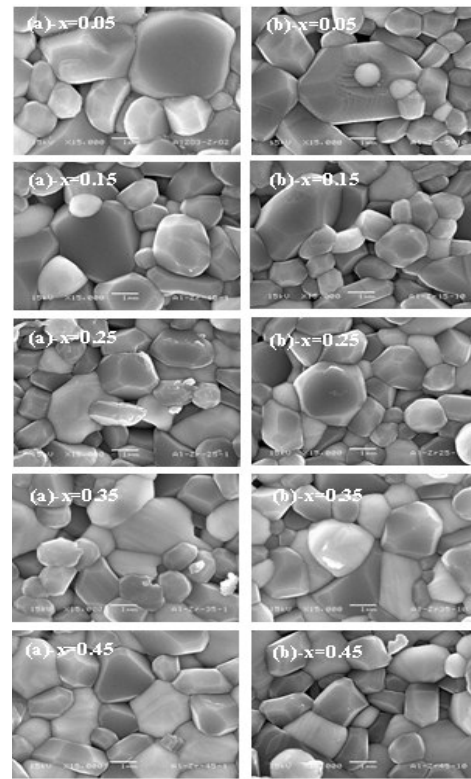


Fig. 1: The SEM images of as-received surfaces of (1-x) Al₂O₃-xZrO₂ ceramics sintered at 1600°C for 2 h with heating/cooling rate of (a) 1°C/min (b) 10°C/min

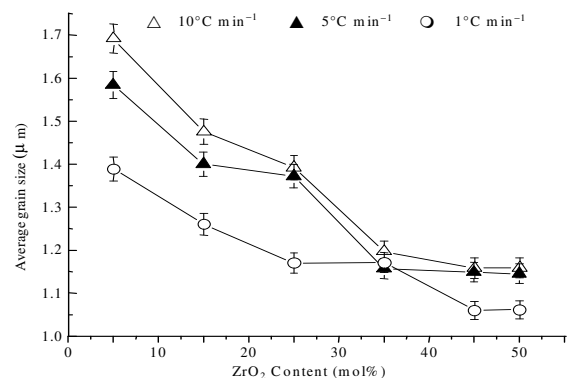


Fig. 2: Average grain sizes of Al₂O₃-ZrO₂ ceramics different ZrO₂ content from various heating/cooling rates sintering temperatures

Table 1: Density of the (1-x) Al₂O₃-xZrO₂ ceramics from sintered various heating/cooling rates

Heating/ cooling rates °C/min	Densities (g cm ⁻³)					
	x = 0.05	x = 0.15	x = 0.25	x = 0.35	x = 0.45	x = 0.50
1	3.97	4.13	4.27	4.45	4.65	4.84
3	4.15	4.16	4.31	4.46	4.58	4.71
5	4.01	4.18	4.25	4.49	4.62	4.82
7	4.02	4.14	4.31	4.48	4.64	4.72
10	4.24	4.21	4.32	4.45	4.68	4.75

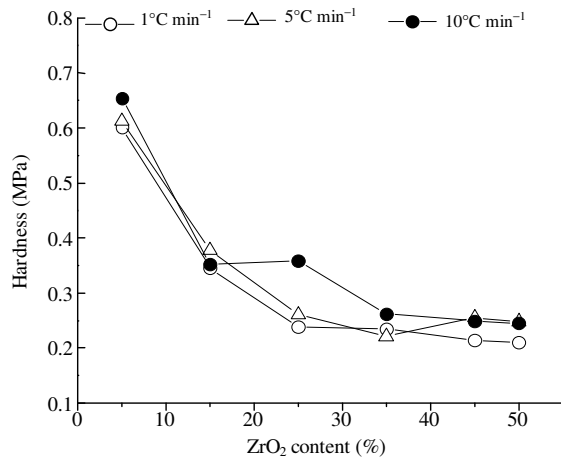


Fig. 3: Vickers hardness of the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ ceramics with variation of ZrO_2 from sintered at different heating/cooling rates

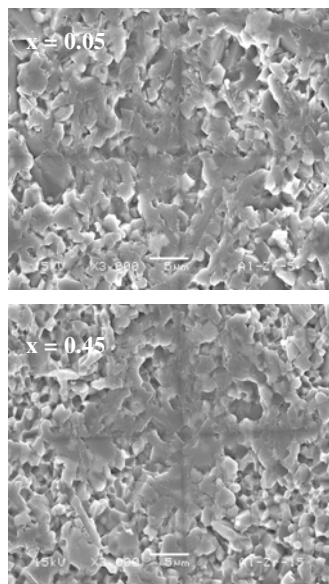


Fig. 4: The indented scar morphologies of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ ceramics with variation of ZrO_2 from sintered at 1600°C with heating/cooling rates of $10^\circ\text{C min}^{-1}$

ceramics microstructure and mechanical properties, in agreement with other studies^[13]. Corresponding EDX analysis and chemical compositions for some of these $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ ceramics system are shown in Fig. 5 and Table 2. It is seen that the Zr concentration increases with increasing ZrO_2 .

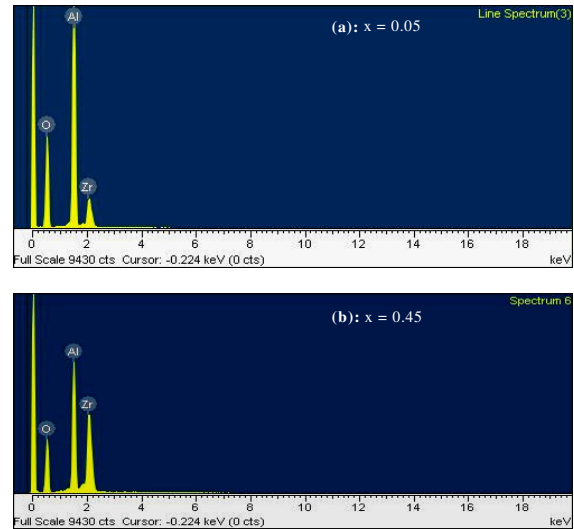


Fig. 5: EDX analysis of $(1-x) \text{Al}_2\text{O}_3\text{-}x\text{ZrO}_2$ ceramics with variation of ZrO_2 contents from sintered at 1600°C for 2 h with heating/cooling rates of $10^\circ\text{C min}^{-1}$

Table 2: Chemical compositions of the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ ceramics system from EDX analysis

Content of ZrO_2 (mol%)	Compositions (at%)					
	1°C min^{-1}			$10^\circ\text{C min}^{-1}$		
	Al(K)	Zr(K)	O(K)	Al(K)	Zr(K)	O(K)
5	28.92	3.40	67.68	28.92	3.40	67.68
15	28.01	3.82	68.17	30.27	3.83	65.90
25	23.12	8.01	68.87	25.81	6.03	68.16
35	25.75	8.89	65.35	22.68	7.82	69.50
45	19.75	9.74	70.51	19.06	9.96	70.98
50	19.68	10.18	70.14	19.10	9.89	71.04

CONCLUSIONS

The highly dense of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ ceramics system were successfully. They possess microstructure and mechanical properties, which can be greatly varied by composition and heat treatment condition. The heating/cooling rates and compositions of ceramics are important parameter in controlling ceramics properties. It is found that the smaller grain size were obtained from the short time in fast heating/cooling rates, where high hardness were observed. A higher amount of ZrO_2 reduced grain sized and micro hardness value.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was supported by the Thailand Research Fund (TRF), the Commission on Higher Education (CHE) and Mahasarakham University, Thailand.

REFERENCES

1. Basu, B. and B.K. Sarkar, 1996. Toughness determination of zirconia toughened alumina ceramics from growth of indentation-induced cracks. *J. Mater. Res.*, 11: 3057-3062.
2. Basu, B., J. Vleugels and B. Van Der, 2004. Al_2O_3 - ZrO_2 composites with tailored toughness. *J. Alloys Compd.*, 365: 266-270.
3. Picconi, C. and G. Maccauro, 1999. Zirconia as a ceramic biomaterial. *Biomaterials*, 20: 1-25.
4. Picconi, C., W. Burger and H.G. Richter, 1998. Y-TZP ceramics for artificial joint replacements. *Biomaterials*, 19: 1489-1494.
5. Stevens, R., 1981. Zirconia: Second phase particle transformation toughening of ceramics. *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, 80: 81-85.
6. Aruna, S.T. and K.S. Rajam, 2004. Mixture of fuels approach for the solution combustion synthesis of Al_2O_3 - ZrO_2 nanocomposite. *Mater. Res. Bull.*, 39: 157-167.
7. Geuzens, E., S. Mullens, J. Coymans, J. Luyten, F. Lemoisson, K.Y. Sastry, L. Froyen, J. D'Haen, M.K. Van Bael, H. Van den Rul and J. Mullens, 2008. Synthesis and mechanical and tribological characterization of alumina yttia-stabilised zirconia nanocomposites with YSZ synthesized by means of aqueous solution gel method or a hydrothermal route. *Ceram. Int.*, 34: 1315-1325.
8. Byong-Taek, L., S. Swapan Kumar and Ho-Yeon, 2008. Microstructure and material properties of double-network type fibrous (Al_2O_3 -m- ZrO_2)/t- ZrO_2 composites. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 28: 229-233.
9. Shen, L., M. Liu, X. Liu and B. Liu, 2007. Thermal shock resistance of the porous $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ ceramics prepared by gelcasting. *Mater. Res. Bull.*, 42: 2048-2056.
10. Claussen, N., J. Steeb and R.F. Fabst, 1977. Effect of induced microcracking on the fracture toughness of ceramics. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 56: 559-562.
11. Sudre, O. and F.F. Lange, 1992. The effect of inclusions on densification: I, microstructural developments in an Al_2O_3 matrix containing a large volume fraction of ZrO_2 inclusion. *J. Am. Ceram. Soc.*, 75: 519-524.
12. Lee W.E. and W.M. Rainforth, 1994. *Ceramic Microstructures Property Control by Processing*. 1st Edn. Chapman and Hall London Publishers, pp: 220.
13. Rao, P.G., M. Iwasa, T. Tanaka, I. Kondoh and T. Inoue, 2003. Preparation and Mechanical properties of Al_2O_3 -15% ZrO_2 composites. *Scripta Mater.*, 48: 437-441.
14. Choi, S.R. and N.P. Bannal, 2005. Mechanical behavior of zirconia/alumina composites. *Ceram. Int.*, 31: 39-46.

The Phase Formation of Al₂O₃-25 mol% ZrO₂ Synthesized by Co-Precipitation Method

A.Rittidech^{a*}, P. Chaithom^a and T. Tunkasiri^b

^a*Department of Physics, Faculty of Science Mahasarakham University, Mahasarakham, Thailand, 44150*

^b*Department of Physics, Faculty of Science Chiangmai University, Chiangmai, Thailand, 50200*

*Corresponding author. Email: au_wow@yahoo.com

ABSTRACT

Al₂O₃-ZrO₂ (AZ_x), with 25 mol% ZrO₂ content, was prepared using the Co-precipitation method. Synthesized powders were characterized by thermal reaction using a differential thermal analysis technique (TG-DTA) and were investigated by phase formation using x-ray diffraction. It indicated that the reaction occurred at 850°C.; cubic(c)-ZrO₂ phase and Al₂O₃ were obtained. By increasing temperature to 1000 °C, a small amount of tetragonal (t) -ZrO₂ phase was detected, although the main phase was c-ZrO₂. The Al₂O₃-25 mol% ZrO₂ was sintered for 2 h in the temperature range of between 1300 and 1600 °C. The majority phases of ceramics were m-ZrO₂ and α-Al₂O₃, although a t-ZrO₂ phase also appeared as a minor phase and decreased with higher temperature. Moreover, morphology and particle size evolution have been determined via the SEM technique. SEM showed that the particles of powder are agglomerated and basically irregular in shape. An SEM micrograph of ceramics exhibits uniform microstructure without abnormal grain growth.

KEY WORDS: Al₂O₃-ZrO₂, TG-DTA, x-ray diffraction, grain growth

INTRODUCTION

Al₂O₃ ceramics is one of the most widely used engineering ceramic materials due to its high elastic modulus, high wear resistance and chemical corrosion resistance, high temperature stability and the retention of strength at high temperatures[1]. It is well known that the mechanical properties of alumina ceramics can be considerably increased by the incorporation of fine zirconia particles [2]. As a structural oxide ceramic, zirconia has received much attention due to its high toughness while alumina is known as a hard, low-cost ceramic with high thermal conductivity [3-5]. The toughening mechanisms associated with zirconia toughened alumina are mainly based on the stress-induced transformation tetragonal-monoclinic martensitic transformation toughening and micro crack toughening. The extent of

a stress-induced transformation toughening depends on the dispersion of tetragonal zirconia in an alumina matrix, its volume fraction and transformability. On the other hand, a uniform distribution of ZrO_2 ceramic matrix is an important factor for optimization of micro crack nucleation-induced toughening [6, 7]. The phase composition structure is the key to control material properties.

In this work, Al_2O_3 -25 mol% ZrO_2 samples were prepared by a co-precipitation route and the influence of heat treatment on phase compositions and microstructure was investigated.

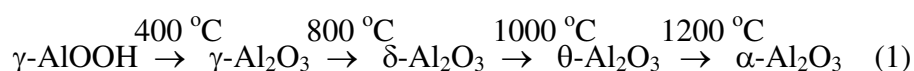
EXPERIMENTAL

The Al_2O_3 - ZrO_2 powders with 25 mol% ZrO_2 , respectively were synthesized using aluminum chloride ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99.9% pure), zirconium oxychloride ($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, 99.9% pure) and ammonia solution (NH_4OH , 28%) as raw materials. Aluminum chloride and zirconium oxychloride were mixed and dissolved in distilled water. The solution was thoroughly stirred at room temperature, and then precipitated by adding ammonia to get $\text{Zr}(\text{OH})_4$ gel. The precipitate was washed repeatedly using distilled water to remove all the chloride ions (as tasted by AgNO_3 solution), and then dried in air at 100 °C. The samples from the precipitate were investigated by thermal analysis using DTA, and after, they were calcined at different temperatures between 700-1000 °C. Then, various sintering conditions were employed by varying the sintering temperatures from 1300 to 1600 °C for 2 h. The crystallized phase of the Al_2O_3 - ZrO_2 solid solution was measured by X-ray diffraction (XRD) using $\text{CuK}\alpha$ radiation. Microstructural evolution of the powders and ceramics were observed using the SEM.

RESULTS AND DISCUSSION

Figure 1 shows the TG and DTA curves of the Al_2O_3 - ZrO_2 (AZ_x) mixed powders, with $x = 25$ mol% ZrO_2 content. It can be seen that the TG curve demonstrates three distinct weight losses below 600°C. The first weight loss occurs below 230°C, the second between 240°C and 282°C and the third above 250°C. In the temperature range of room temperature to ~ 150°C, the sample shows an endothermic peak in the DTA curve at ~100°C, which relates to the first weight loss. This DTA peak is attributed to the elimination of water. The exothermic peak at ~280°C is confirmed to the crystallization of t- ZrO_2 [6]. The second weight loss (240-

282°C) in the TG curve, and then an endothermic peak, was detected in the DTA curve. This result indicates the boiling point of the derivative product and corresponds to the transformation of $\text{Al}(\text{OH})_3$ and $\gamma\text{-AlOOH}$ into γ -alumina, consistent with other works [7]. The phase transformation from $\gamma\text{-AlOOH}$ to $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ follows the following path as reported by a number of workers[8].



The relationship between the TG curve and the DTA curve between 300-700°C (Figure 1) reveals a loss in the weight of raw material (TG), and a corresponding loss in the reaction of zirconium hydroxyl and aluminum hydroxyl (DTA). The DTA curve displays a sharp exothermic peak at 855°C, which is the formation of a crystal line phase of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ solid solution. These curve data were used to select the ranges of temperatures (700-1100 °C) for XRD investigation. To study the effect of heat treatment temperatures on $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-25 mol\% ZrO}_2$, the precursor powders were calcined between 700 and 1100°C for 2 h. All calcined powders were examined by XRD in order to investigate the phase development. As shown in Figure 2(a), phase formation of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-25 mol\% ZrO}_2$ calcined at 700°C. X-ray peaks of $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$, and very broad peaks of c- ZrO_2 phase are present, indicating incomplete reaction. So the sample was calcined at 850°C and the resulting XRD patterns are shown in Figure 2(b). Due to the broad peak observed at 855°C (Figure 1) and the clear intensity peaks of the c- ZrO_2 , $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ phases (Figure 2b) it was concluded that 850°C would complete the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ phase. The broadening of peaks in the XRD patterns confirms that the average crystallite size is small. By increasing the calcination temperature to 950°C, the intensity of the c- ZrO_2 and Al_2O_3 peaks increased and the broad diffraction of peaks decreased gradually. A t- ZrO_2 peak appeared, but the intensity was weak. Further treatment at 1000°C leads to the c- ZrO_2 phase transforming into the tetragonal phase. From the little detection of $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ peaks, it was suspected that some Al_2O_3 phase still existed in an amorphous state even at 1000°C and incompletely transformed to $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Figure 3 shows the morphological evolution of all samples as a function of calcination conditions. In general, the particles are agglomerated and basically irregular in shape. The size of the particles tends to increase when the calcination temperature is increased. However, the

smallest particle size estimated from SEM micrographs was $\sim 0.20 \mu\text{m}$. The phase formations of the sintered ceramics at sintering temperatures ranging from 1300 to 1600 °C are presented via XRD patterns in Figure 4. All sintered ceramics obtained crystalline phase of α - Al_2O_3 , m- ZrO_2 and t- ZrO_2 . Thus, at higher temperatures the ZrO_2 phase changed to become mainly monoclinic (m), while t- ZrO_2 decreased by a few degrees with increased heat-treatment. The particle size of many zirconia may exceed the critical size and so a transformation from t $\rightarrow$ m takes place. Figure 5 shows SEM images of as-received Al_2O_3 -25 mol% ZrO_2 as sintering conditions were varied between 1300 and 1600 °C for 2 h. Almost no abnormal grain growth was observed. The addition of ZrO_2 helped to control the abnormal grain growth in Al_2O_3 ceramics. In Figure 5(a) and Figure 5(b) the free surfaces showed many pores. However, at the higher temperatures similar microstructural characteristics were observed, i.e., uniformly sized grains with a high degree of grain close-packing (Figure 5(a) and Figure 5(b)). The results indicate that the degree of average grain size and irregular shapes tend to increase with sintering temperature. It is to be noted that the stabilization of the tetragonal phase, which may be ascribed to the smaller particle-size and low temperature, is consistent with other works [9-12].

CONCLUSIONS

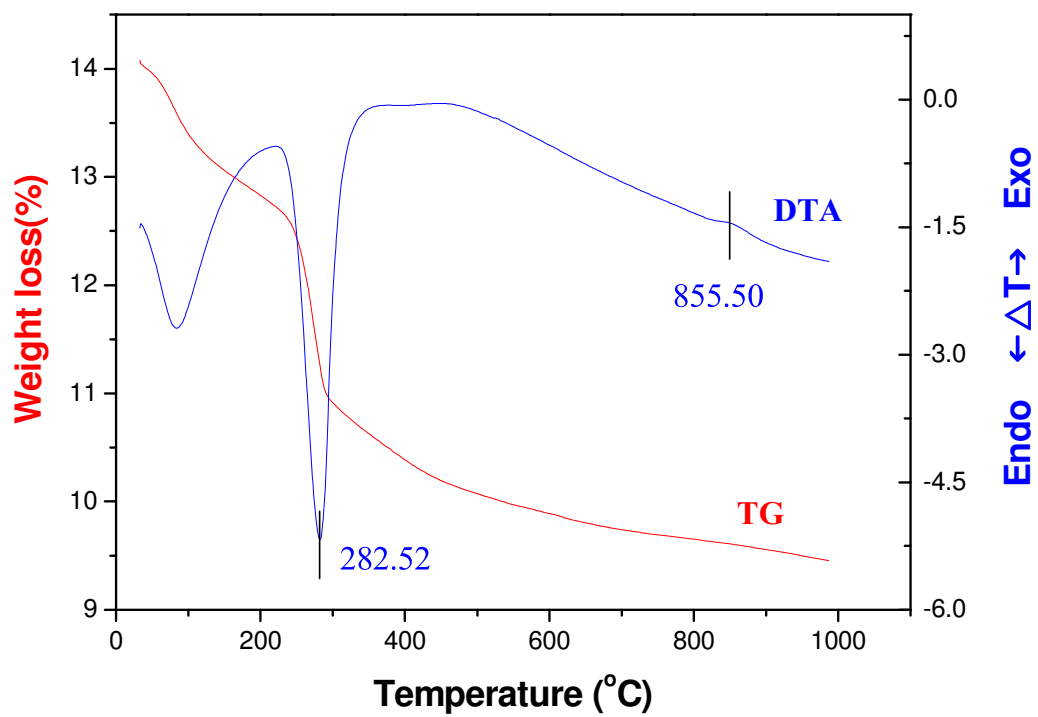
The effect of heat treatment on phase formation and microstructure of Al_2O_3 -25 mol% ZrO_2 synthesized by the co-precipitation method was investigated. This work demonstrated that Al_2O_3 -25 mol% ZrO_2 calcined powders obtained main phase of c- ZrO_2 and combined with some θ - Al_2O_3 and δ - Al_2O_3 phases. At higher calcination temperatures (950-1000 °C), t- ZrO_2 were detected. By increasing the calcination temperature to 1000 °C, the Al_2O_3 particles in the Al_2O_3 -25 mol% ZrO_2 powders were incompletely formed. The sintered ceramics showed the major crystalline phase of α - Al_2O_3 combined with m- ZrO_2 and t- ZrO_2 ; further, it was found that t- ZrO_2 decreased by a few degrees with increased heat-treatment. The resulting Al_2O_3 -25 mol% ZrO_2 powders consisted of a variety of agglomerated particle sizes, depending on calcination conditions. Al_2O_3 -25 mol% ZrO_2 grain ceramics exhibited irregular shaping and growth of grain, both of which increased with higher temperatures.

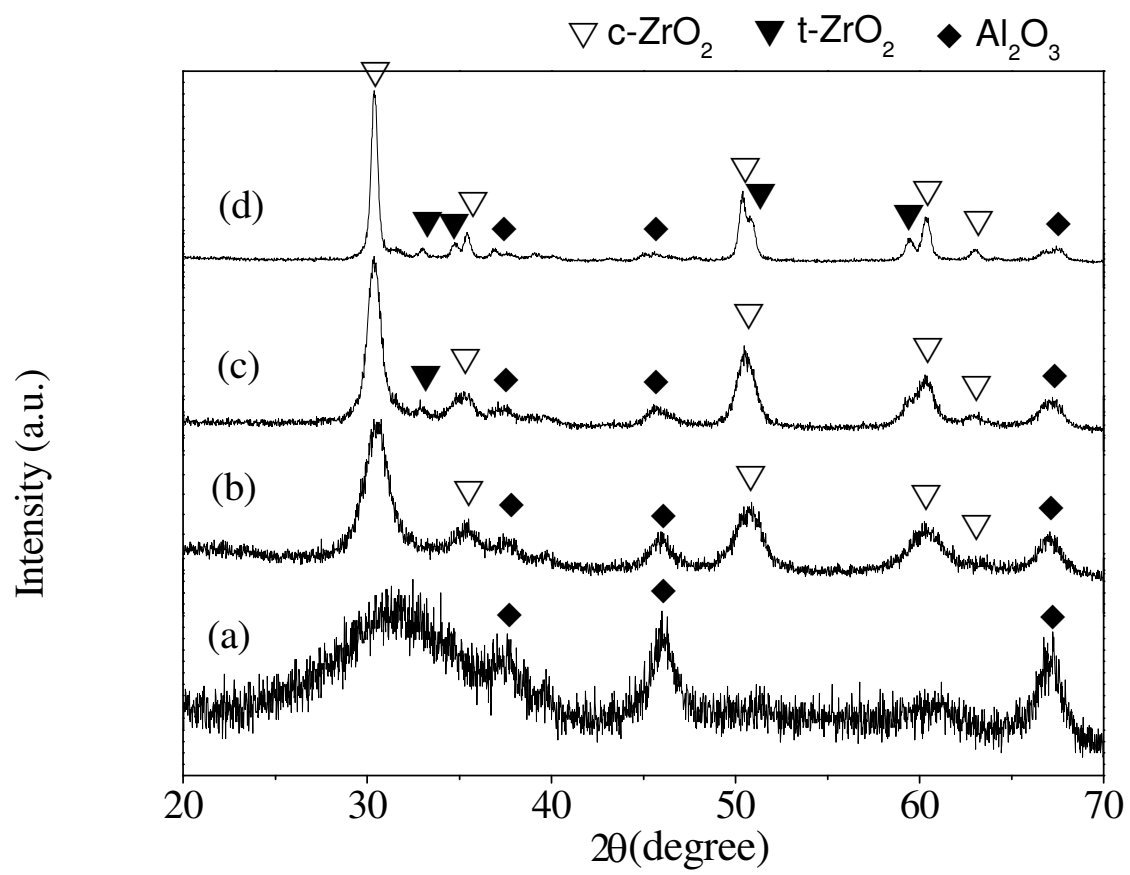
ACKNOWLEDGEMENT

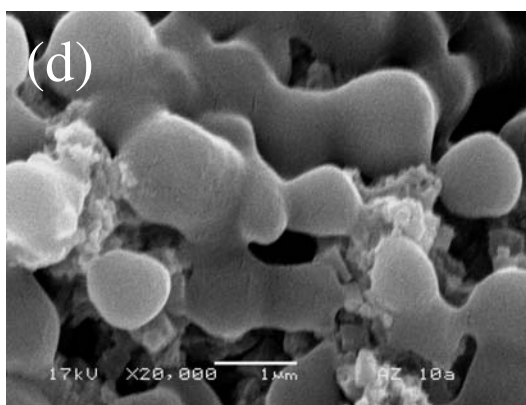
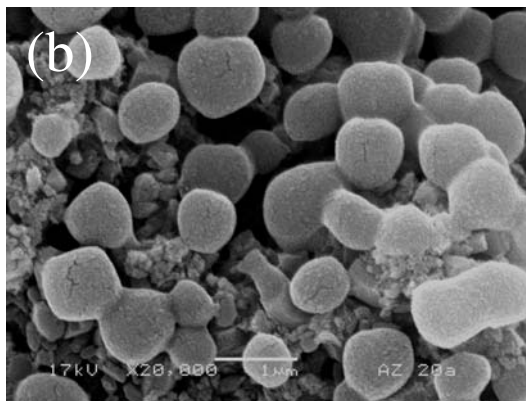
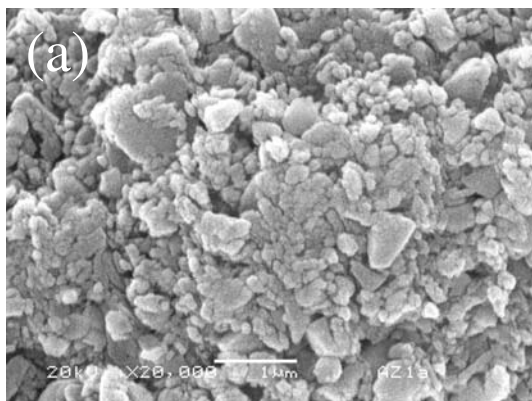
This work was supported by the Thailand Research Fund (TRF) and the Commission on Higher Education (CHE).

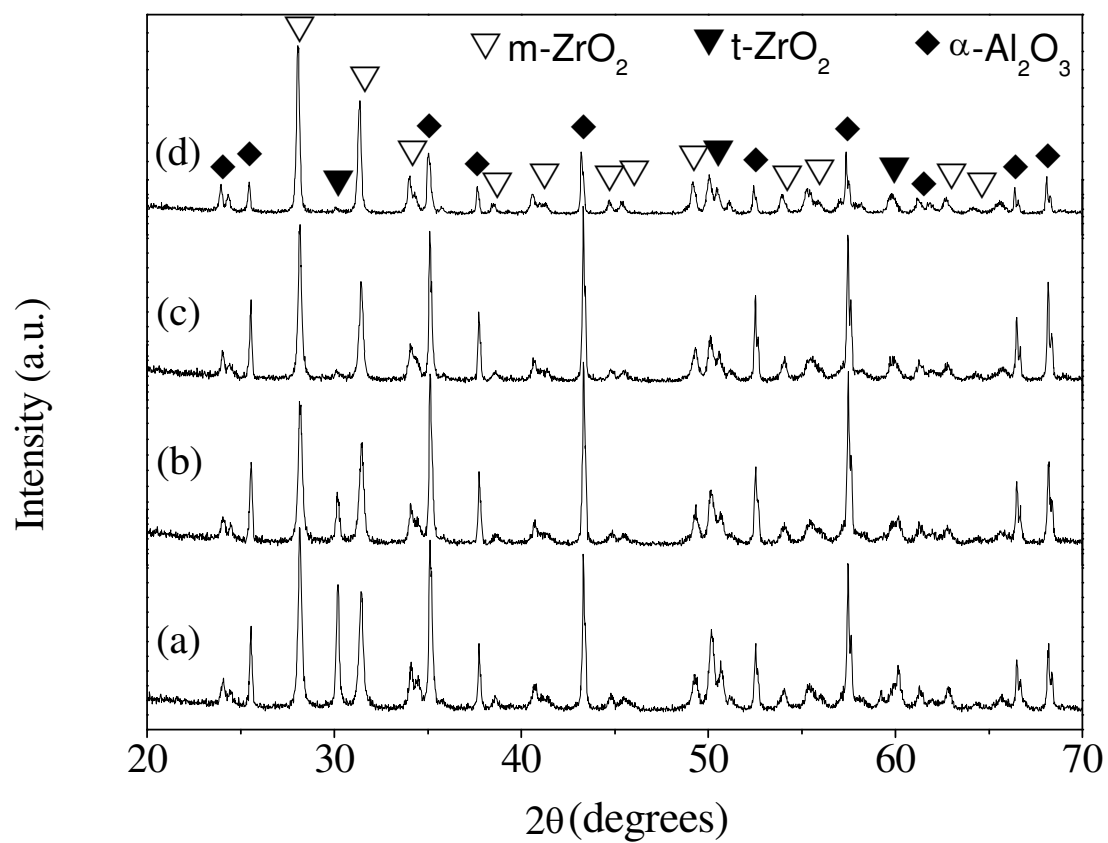
REFERENCES

- [1] P.G. Rao, M. Iwasa, T. Tanaka, I. Kondoh and T. Inoue, *Preparation and mechanical properties of Al_2O_3 -15 wt% ZrO_2 composites*, Scripta Mater. 48(2003), pp. 437-441.
- [2] B. Smuk, M. Szutkowska and J. Walter, *Alumina ceramics with partially stabilized zirconia for cutting tools*, J. Mater. Process. Tech. 133(2003), pp. 195-198.
- [3] K.J. Konsztowicz and R. Langlois, *Effects of heteroflocculation of powders on mechanical properties of zirconia-alumina composites*, J. Mater. Sci. 31(1996), pp. 1633-1641.
- [4] R. Trabelsi, D. Treheux, G. Orange, G. Fantozzi, P. Homerin, F. Thevenot, *Relationship between the mechanical properties and wear-resistance of alumina-zirconia ceramic composites*, Tribol. Trans. 32(1)(1989), pp. 77-84.
- [5] G.S.A.M. Theunissen, J.S. Bouma, A.J.A. Winnubst, A.J. Burggraaf, *Mechanical properties of ultra-fine grained zirconia ceramics*, J. Mater. Sci. 27(1992), pp. 4429-4438.
- [6] B. Basu, J. Vleugels, O. Van Der Biest, *Transformation behavior of tetragonal zirconia : role of dopant content and distribution*, Mater. Sci. Eng. A. 36(2)(2004), pp. 338-347.
- [7] T. Venkateswaran, D. Sarkar and B. Basu, *Tribological properties of WC- ZrO_2 nanocomposites*, J. Am. Ceram. Soc. 88(3)(2005), pp. 691-697.
- [8] X.W. Huang, S.W. Wang and X.X. Huang, *Microstructure and mechanical properties of ZTA fabricated by liquid phase sintering*, Ceram. Int. 29(2003), pp. 765-769.
- [9] D. Sarkar, S. Adak and N.K. Mitra, *Preparation and characterization of an Al_2O_3 - ZrO_2 nanocomposite: Part I: Powder synthesis and transformation behavior during fracture*, Composites:Part A. 38(2007), pp. 124-131.
- [10] B.B. Roger and G.L. Messing, *Effect of seeding and water vapor on the nucleation and growth of alpha Al_2O_3* , J. Am. Ceram. Soc. 82(1999), pp. 820-825.
- [11] J. Chandradass and D.S. Bae, *Nano, α - Al_2O_3 -t- ZrO_2 composite powders by calcining on emulsion precursor at 1100 °C*, J. Alloys and Compound. In Press(2008).
- [12] A.H. Heuer, N. Claussen, W. M. Kriven and M. Ruhle, *Stability of tetragonal ZrO_2 particles in ceramics materials*, J. Am. Ceram. Soc. 65(1982), pp. 642-648.









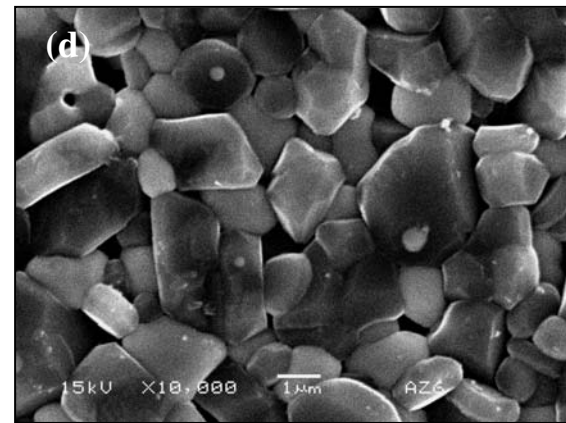
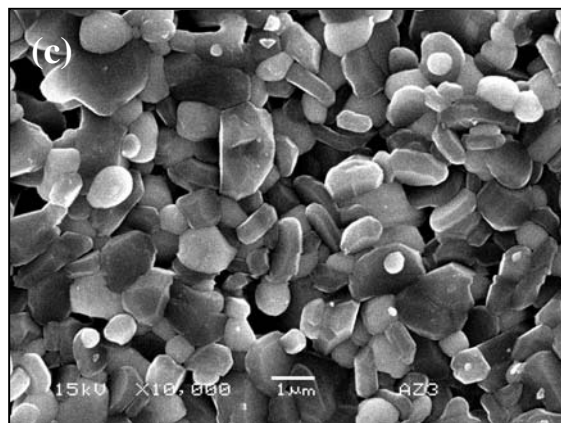
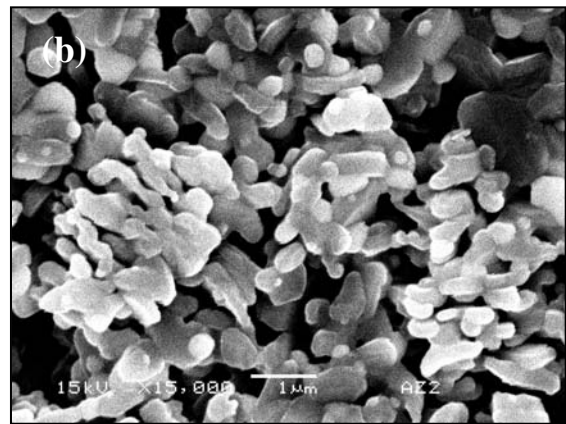
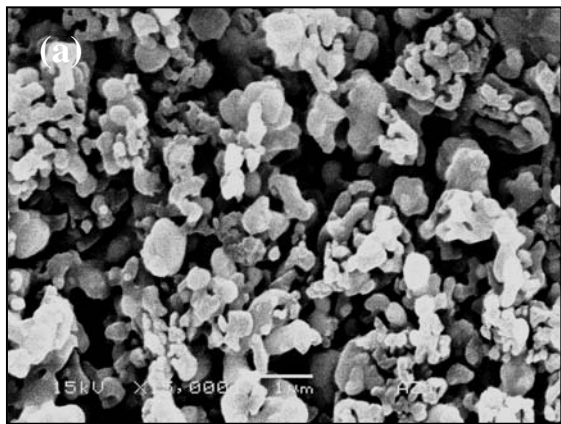


FIGURE CAPTIONS

Fig. 1 A TG-DTA curve for the mixture of Al_2O_3 -25 mol% ZrO_2 powders.

Fig. 2 XRD patterns of Al_2O_3 -25 mol% ZrO_2 powders at various calcinations temperatures for 2 h: (a) 700 °C, (b) 850 °C, (c) 900 °C, (d) 1100 °C.

Fig. 3 SEM micrograph of the Al_2O_3 -25 mol% ZrO_2 powders calcined at (a) 700 °C, (b) 850 °C (c) 900 °C, (d) 1100 °C

Fig. 4 XRD patterns of Al_2O_3 -25 mol% ZrO_2 ceramics at various sintering temperatures for 2 h: (a) 700 °C, (b) 850 °C, (c) 900 °C, (d) 1100 °C.

Fig. 5 SEM micrograph of the Al_2O_3 -25 mol% ZrO_2 ceramics sintered at (a) 1300 °C, (b) 1400 °C (c) 1500 °C, (d) 1600 °C