รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

การศึกษาการตกผลึกในแก้วและแก้วเซรามิกเพื่อการประยุกต์ทางไฟฟ้าและทางการแพทย์

Crystallization Study in Glasses and Glass-ceramics for Electrical and Medical Applications

โดย ผศ.ดร.กมลพรรณ เพ็งพัด

พฤษภาคม 2554

สัญญาเลขที่ RMU5180038

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

การศึกษาการตกผลึกในแก้วและแก้วเซรามิกเพื่อการประยุกต์ทางไฟฟ้าและทางการแพทย์

Crystallization Study in Glasses and Glass-ceramics for Electrical and Medical Applications

โดย ผศ.ดร.กมลพรรณ เพ็งพัด

ภาควิชาฟิสิกส์และวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์
มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

สนับสนุนโดยสำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา
และสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย

(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย สกอ. และ สกว. ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยใคร่ขอขอบคุณ สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.) และสำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา (สกอ.) เป็นอย่างสูงที่ให้การสนับสนุนเงินวิจัยในครั้งนี้

ขอขอบคุณ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ ที่ได้สนับสนุนงานวิจัยและพัฒนาครั้งนี้มาโดยตลอด

ขอขอบคุณภาควิชาฟิสิกส์และวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ ที่ได้ให้ใช้สถานที่และเครื่องมือต่างๆ

ขอกราบขอบพระคุณ ศาสตราจารย์เกียรติคุณ ดร. ทวี ตันฆศิริ รองศาสตราจารย์ ดร. จีระพงษ์ ตันตระกูล รองศาสตราจารย์ ดร. กอบวุฒิ รุจิจนากุล ที่ได้ให้คำชี้แนะ และการสนับสนุนอย่างต่อเนื่องจนงานวิจัยสำเร็จลุล่วงไปด้วยดี

ขอขอบคุณเพื่อนร่วมงาน อาทิ ดร. สุขุม อิสเสงี่ยม ดร. อุไรวรรณ อินต๊ะถา ดร. อโนชา หมั่นภักดี ดร. ภาคภูมิ จารุภูมิ และดร. ปฐมาภรณ์ ประพิศพงศ์วานิช รวมถึงนักศึกษาทั้งปริญญาตรี โทและเอก ได้แก่ นายภูริพัฒน์ กันธา นายณัฐพล พิสิฐพิพัฒน์สิน น.ส. วิไลวรรณ ลีนะกุล น.ส. พลอยไพลิน ยงศิริ น.ส. สุดารัตน์ สมบูรณ์ชัย นายเอกพันธ์ สิงคะตา ที่มีส่วนช่วยในการวิจัยในครั้งนี้เป็นอย่างมาก

ขอขอบคุณนางสาวดวงพร เล็กสวัสดิ์ และบุคลากรในห้องปฏิบัติการอิเล็กโทรเซรามิกส์ทุกท่าน ที่ช่วยสนับสนุนให้การทำการวิจัยเป็นไปได้โดยสะดวกตลอดมา

สุดท้ายนี้ขอกราบขอบพระคุณ คุณพ่อ คุณแม่ ตลอดจนญาติพี่น้องทุกท่านที่ได้ส่งเสริมสนับสนุนและเป็นกำลังใจตลอดมา และหากมีสิ่งใดขาดตกบกพร่อง หัวหน้าโครงการต้องขออภัยเป็นอย่างสูง และหวังว่ารายงานฉบับสมบูรณ์นี้จะเป็นประโยชน์สำหรับผู้ที่สนใจในงานด้านนี้ต่อไปไม่มากก็น้อย

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. กมลพรรณ เพ็งพัด

(หัวหน้าโครงการ)

บทคัดย่อ

รหัสโครงการ: RMU5180038

ชื่อโครงการ: การศึกษาการตกผลึกในแก้วและแก้วเซรามิกเพื่อการประยุกต์ทางไฟฟ้าและทางการแพทย์

ชื่อนักวิจัย: นางสาวกมลพรรณ เพ็งพัด
ภาควิชาฟิสิกส์และวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์
มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ 50200

E-mail Address: kamonpan@chiangmai.ac.th

ระยะเวลาโครงการ: 3 ปี

คำสำคัญ: การตกผลึก เฟร์โรอิเล็กทริก ลิเทียมไนโอเบต โพแทสเซียมไนโอเบต แคลเซียม-ฟอสเฟต แก้วเซรามิก

งานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาการตกผลึกในแก้วเซรามิกที่ประกอบไปด้วยผลึกเฟร์โร-อิเล็กทริก และในแก้วที่มีแคลเซียมฟอสเฟตเป็นองค์ประกอบหลัก ซึ่งผู้วิจัยได้ทำการเลือกระบบแก้วหลายระบบโดยคำนึงถึงการนำไปประยุกต์ทั้งทางด้านไฟฟ้าและทางการแพทย์ สารเฟร์โร-อิเล็กทริกที่เลือกจะเน้นที่ไม่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบเพื่อลดปัญหาทางด้านสิ่งแวดล้อม ส่วนแก้วชีวภาพก็สนในระบบที่ไม่มีซิลิกาอยู่ในองค์ประกอบ เนื่องจากซิลิกอนเป็นธาตุที่พบอยู่ในร่างกายมนุษย์เป็นปริมาณที่น้อยมาก จากงานวิจัยที่ทำมาได้มีผลงานและทำการตีพิมพ์หลายเรื่อง แต่จะขอเลือกสรุปงานในบางส่วนที่สำคัญดังต่อไปนี้

ได้ทำการประดิษฐ์แก้วเซรามิกจากระบบ $LiNbO_3$-SiO_2 โดยกระบวนวิธีการหลอมแก้วแบบดั้งเดิม ซึ่งสามารถผลิตแก้วใสได้เมื่อปริมาณของซิลิกอนไดออกไซด์อยู่ในช่วงร้อยละ 20 ถึง 35 โดยโมล โดยมีการยืนยันความเป็นอสัณฐานของแก้วที่ผลิตได้ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอ็กซ์ อย่างไรก็ตามได้พบการแยกเฟสของแก้วโดยมีหยดเล็กๆ ที่มีซิลิกาในปริมาณสูงแยกออกมาจากเมทริกซ์ที่มี $LiNbO_3$ เฟสในปริมาณสูง และยังพบว่าขนาดของหยดที่มีซิลิกาสูงจะมีขนาดเพิ่มขึ้นในแก้วตัวอย่างที่มีปริมาณซิลิกาเพิ่มขึ้น หลังจากที่นำแก้วที่ผลิตได้ไปผ่านกระบวนการทางความร้อนที่อุณหภูมิต่างๆ พบว่าตัวอย่างแก้วที่ได้บางชิ้นงานยังมีความเป็นอสัณฐานเหมือนเดิม บางชิ้นงานมีการตกผลึกบางส่วนหรือตกผลึกทั้งชิ้นงาน ซึ่งพบว่าเฟสที่ตกผลึกออกมาเป็นเฟสของ $LiNbO_3$ ตามที่ต้องการ แต่มีขนาดและรูปร่างแตกต่างกันออกไป นอกจากนี้ยังมีการพบผลึกระดับนาโนในแก้วเซรามิกบางชิ้นงานอีกด้วย ในขนาดที่แก้วที่ผ่านกระบวนการทางความร้อนที่อุณหภูมิ 580 องศาเซลเซียสนั้นยังมีความใส สุดท้ายจึงทำการทดสอบสมบัติต่างๆ ของแก้วเซรามิกที่ผลิตได้ทั้งในด้านไดอิเล็กทริกและทางแสง

ได้ทำการประดิษฐ์แก้วเซรามิกในระบบโซเดียมโพแทสเซียมไนโอเบียมซิลิเกต โดยใช้สารตั้งต้นทั้งหมด 4 ตัวคือ โซเดียมคาร์บอเนต โพแทสเซียมคาร์บอเนต ไนโอเบียมเพนตอกไซด์ และซิลิกา ทำการผสมในอัตราส่วนตามสูตร $(0.25(100-x))Na_2O$ $(0.25(100-x))K_2O$ $(0.5(100-x))Nb_2O_5$ $xSiO_2$ (x=10-70 เปอร์เซนต์โดยโมล) แล้วนำไปเข้าเตาหลอมแบบแก้ว หลังจากนั้นนำแก้วไปวิเคราะห์ทางความร้อน เพื่อหาอุณหภูมิการตกผลึก และทำการ heat treatment ที่อุณหภูมิการตกผลึก และทดสอบสมบัติทางกายภาพ คือความหนาแน่น ผลการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ โครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก พบว่า แก้วเซรามิกในระบบนี้ที่ได้มีค่าความหนาแน่นแปรผกผันกับปริมาณของซิลิกาในส่วนประกอบ และแปรผันตามอุณหภูมิในกระบวนการทางความร้อน เฟสที่ปรากฏมีอยู่ 2 เฟส คือ $K_3Nb_8O_{21}$ และ $K_6Nb_{10.88}O_{30}$ ผลึกมีขนาดใหญ่ขึ้นเมื่ออุณหภูมิในกระบวนการทางความร้อนสูงขึ้น และค่าคงที่ไดอิเล็กทริกขึ้นอยู่กับเฟสที่ปรากฏ

ผลกระทบของซิงค์ออกไซด์ที่เจือลงไปในแก้วในระบบแคลเซียมโซเดียมฟอสเฟต โดยมีสูตรของแก้วเป็น $45P_2O_5 – (30\text{-}x)CaO – 25Na_2O – xZnO$ เมื่อ x มีปริมาณร้อยละ 0, 1, 2, 3, 4 และ 5 โดยโมล โดยการสังเคราะห์แก้วในระบบนี้ใช้เทคนิคการหลอมแก้วแบบดั้งเดิมด้วยเตาไฟฟ้าอุณหภูมิสูงที่ 1000 องศาเซลเซียส มีอัตราการขึ้น/ลงของอุณหภูมิเป็น 10 องศาต่อนาทีและทำการแช่ทิ้งไว้ที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากผลการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์พบว่าแก้วในระบบนี้ไม่มีการตกผลึกเกิดขึ้น แต่เมื่อนำแก้วระบบนี้ไปผ่านกระบวนการเผาผนึกพบว่ามีการตกผลึกของแก้วเป็น $Ca_2P_2O_7$(โมโนคลินิก) , $NaPO_3$ และ $Ca_2(P_2O_7)$(เตตระโกนอล) และจากการตรวจสอบสมบัติการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนพบว่าแก้วแคลเซียมโซเดียมฟอสเฟตที่ทำการเจือด้วยซิงค์ออกไซด์ในปริมาณต่าง ๆนี้มีช่วงอุณหภูมิของการเกิดแก้วอยู่ในช่วง 150-200 องศาเซียลเซียส และยังพบอีกว่าแก้วชีวภาพในระบบแคลเซียมโซเดียมฟอสเฟตที่ทำการเจือด้วยซิงค์ออกไซด์ในปริมาณต่าง ๆ ที่ให้ค่าความหนาแน่นสูงสุดคือ แก้วเซรามิกที่มีการเจือซิงค์ออกไซด์ในปริมาณร้อยละ 3 โดยโมล ที่เผาด้วยอุณหภูมิ 400 องศาเซียลเซียส ซึ่งมีค่าเท่ากับ 2.01 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตรและ ส่วนชิ้นงานแก้วแคลเซียมโซเดียมฟอสเฟตที่ไม่มีการเจือซิงค์ออกไซด์และเผาผนึกด้วยอุณหภูมิ 400 องศา-เซลเซียสจะให้ค่าความแข็งแบบวิกเกอร์สูงที่สุดซึ่งมีค่าเท่ากับ 3.048 GPa

Abstract

Project Code: RMU5180038

Project Title: Crystallization study in glasses and glassceramics for electrical and medical applications

Investigator : Ms.Kamonpan Pengpat
Department of Physics and Materials Science, Faculty of Science, Chiang Mai University

E-mail Address: kamonpan@chiangmai.ac.th

Project Period: 3 years

Keywords: Crystallization, Ferroelectrics, $LiNbO_3$, $KNbO_3$, BFN, Calcium Phosphate, Glass-ceramics,

In this work, the crystallizations in glass ceramics containing ferroelectric crystals and in calcium phosphate based glasses were extensively studied electrical and medical applications. Many systems of interest in both electric7al and medical purposes were carefully selected. Lead free ferroelectric materials were of particular interest to reduce the environmental problem which inevitably found in the lead based ferroelectric materials. The bioglass-ceramics were preferably prepared from silica free calcium sodium phosphate glass system as silicon is a trace element found in human body. In

this project, we have published a number of papers and some important works were selected and summarized as follows.

Glass ceramics from $LiNbO_3$-SiO_2 system were fabricated by conventional melt-quenching technique. The transparent glass samples were obtained from the compositions, where x ranging between 20 and 35. By using X-ray diffraction (XRD) technique, it can be proved that the as-received transparent glasses are all amorphous. Phase separation was observed in these glasses, showing the SiO_2-rich droplets in $LiNbO_3$-rich matrix phase. The size of the droplets increased with increasing SiO_2-concentration. Heat treatment process was applied to all transparent glasses at different temperatures and the products obtained were amorphous, partly or fully crystalline glass ceramics, containing $LiNbO_3$ of various sizes and shapes. Nano-crystals were found to precipitate in some glass samples and samples annealed at temperatures up to 580 ^{O}C were transparent. The dielectric and optical properties of the selected glass-ceramics were also examined.

The fabrication of sodium potassium niobium silicate glass ceramic was carried out. The powders of sodium carbonate, potassium carbonate, niobium pentoxide and silica were use as raw materials. The mixture was taken in the composition $(0.25(100-x))Na_2O$ $(0.25(100-x))K_2O$ $(0.5(100-x))Nb_2O_5$ $xSiO_2$ (x=10-70 mol%). After melting glass process, the crystallization temperatures were analyzed by differential thermal analysis. The glasses were then heated at the observed crystallization temperature. The density of glass ceramics were measured. Phase formations were examined by XRD and the morphology of the glass ceramics were investigated using scanning electron microscope. Dielectric constant and dielectric loss measurement of the glass ceramics were also carried out. It was found that the densities depended on the amount of silica and heat treatment temperature. The phase occurred in most of the glass ceramics were $K_3Nb_8O_{21}$ and $K_6Nb_{10.88}O_{30}$. The crystal sizes were found to increase with

increasing heat treatment temperature, leading to the enhancement of the dielectric properties of the observed glass ceramics.

Effect of Zinc oxide doped in Calcium Sodium Phosphate glass system has been studied. The glasses with compositions of $45P_2O_5$ – (30-x)CaO – $25Na_2O$ – xZnO where x = 0 , 1 , 2 , 3 , 4 , 5 were prepared by conventional glass melting technique at 1000 ^{o}C in electric furnace using heating/cooling rate of 10 ^{o}C/min with 1 hour dwell time. The X-ray diffraction (XRD) result showed that all glasses exhibited amorphous patterns without occurrence of any crystal. However after these glasses were subjected to sintering process, three phases of $Ca_2P_2O_7$(monoclinic) , $NaPO_3$, $Ca_2(P_2O_7)$(tetragonal) formed. Moreover, the differential thermal analysis (DTA) revealed glass transitions temperature of the prepared glasses ranging between 150-200 ^{o}C .The maximum density value was found at 2.01 g/cm^3 for CNP3 sample sintered at 400 ^{o}C and the maximum microhardness value was found at 3.048 GPa for CNP sample sintered at 400 ^{o}C.

สารบัญ

	หน้าที่
กิตติกรรมประกาศ	ก
บทคัดย่อ	ข
Abstract	จ
สารบัญ	ซ
สารบัญภาพ	ฎ
สารบัญตาราง	ต
Executive Summary	ถ
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 บทนำ	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย	6
บทที่ 2 ทฤษฎีและทบทวนเอกสารทางวิชาการ	
2.1 แก้วเซรามิกทางไฟฟ้า	7
2.1.1 แก้วเซรามิก	7
2.1.2 การตกผลึก	9
2.1.3 สารเฟร์โรอิเล็กทริก	16
2.2 แก้วชีวภาพแคลเซียมฟอสเฟต	21
2.3 การค้นคว้างานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	29
2.3.1 แก้วเซรามิกเฟร์โรอิเล็กทริก	29
2.3.2 แก้วแคลเซียมฟอสเฟต	32
บทที่ 3 วิธีการทดลอง	
3.1 แก้วเซรามิกทางไฟฟ้า	37
3.1.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง	37
3.1.2 อุปกรณ์ และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง	37
3.1.3 วิธีการทดลอง	39

		หน้าที่
3.2	แก้วแคลเซียมฟอสเฟต	44
	3.2.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง	44
	3.2.2 อุปกรณ์ และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง	44
	3.2.3 วิธีการทดลอง	47
3.3	วิธีการวัดและการตรวจวิเคราะห์หาลักษณะเฉพาะของสารตัวอย่าง	51
	3.3.1 การตรวจสอบสมบัติทางกายภาพของเซรามิก	51
	3.3.2 การตรวจสอบเฟสองค์ประกอบด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์	52
	3.3.3 การวิเคราะห์ทางความร้อนด้วยกระบวนวิธีแบบอนุพันธ์	53
	3.3.4 การศึกษาโครงสร้างจุลภาคโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด	54
	3.3.5 การตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้าของแก้วเซรามิก	56
บทที่ 4 ผลการทดลองและอภิปรายผล		
4.1	แก้วและแก้วเซรามิกทางไฟฟ้า	58
	4.1.1 ระบบ Li_2O_3-Nb_2O_5-SiO_2	58
	4.1.2 ผลการเตรียมแก้วเซรามิกจากระบบ Li_2O_3-Nb_2O_5-SiO_2	69
	4.1.3 ระบบโซเดียมโพแทสเซียมไนโอเบียมซิลิเกต	76
4.2	แก้วและแก้วเซรามิกชีวภาพจากระบบโซเดียมแคลเซียมฟอสเฟต	99
	4.2.1 ผลการศึกษาเบื้องต้นของการเตรียมแก้วชีวภาพในระบบ CaO-Na_2O-P_2O_5	99
	4.2.2 ผลการศึกษาการเตรียมแก้วชีวภาพในระบบ CaO-Na_2O-P_2O_5 ที่ทำการเจือซิงค์ ออกไซด์ลงไปในปริมาณต่าง ๆ	101
	4.2.3 ผลการศึกษาการเตรียมแก้วชีวภาพในระบบ CaO-Na_2O-P_2O_5 ที่ทำการเจือซิงค์ออกไซด์ลงไปในปริมาณต่าง ๆ โดยใช้การบดย่อยเป็นเวลา 1 สัปดาห์	103

หน้าที่

4.2.4 ผลการศึกษาการเตรียมแก้วชีวภาพในระบบ $CaO-Na_2O-P_2O_5$ ที่ทำการเจือซิงค์ออกไซด์ลงไปในปริมาณต่าง ๆ โดยใช้การบดย่อยเป็นเวลา 1 วัน 107

บทที่ 5 สรุปผลการทดลอง

5.1 สรุปผลการทดลอง 125

5.1.1 แก้วและแก้วเซรามิกทางไฟฟ้า 125

5.1.2 แก้วและแก้วเซรามิกชีวภาพ 127

5.2 ข้อเสนอแนะ 128

5.2.1 แก้วและแก้วเซรามิกทางไฟฟ้า 128

5.2.2 แก้วและแก้วเซรามิกชีวภาพ 129

เอกสารอ้างอิง 130

Output ที่ได้จากโครงการ 133

ภาคผนวก

สารบัญภาพ

รูปที่		หน้าที่
2.1	แผนภาพแสดงชนิดของการเกิดนิวเคลียสผลึก	10
2.2	กราฟระหว่างพลังอิสระที่เปลี่ยนไปในการเกิดนิวเคลียสผลึก กับขนาดของนิวเคลียส	12
2.3	อัตราการเกิดนิวเคลียสและการเติบโตของผลึกเทียบกับอุณหภูมิที่เปลี่ยนไปของของเหลวที่มีความหนืดสูง	15
2.4	แสดงความสัมพันธ์ระหว่างสนามไฟฟ้ากับโพลาไรเซชันของสารเฟอร์โรอิเล็กทริก	17
2.5	แสดงการจัดเรียงไดโพลภายในเนื้อสารก่อน และภายหลังการให้สนามไฟฟ้า	18
2.6	ตัวเก็บประจุของแผ่นคู่ขนานเมื่อไม่มีสารไดอิเล็กทริก	19
2.7	ภาพถ่าย SEM ของแก้วเซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริกที่มีการตกผลึกจากพื้นผิวเป็นแบบเข็มของสาร Bi_2GeO_5	31
3.1	แผนผังการหลอมแก้วในระบบโซเดียมโพแทสเซียมไนโอเบียมซิลิเกต	41
3.2	แผนผังแสดงขั้นตอนการเตรียมแก้วในระบบโซเดียมโพแทสเซียมไนโอเบียมซิลิเกต	42
3.3	ถ้วยหลอมอะลูมินา	42
3.4	เตาเผาไฟฟ้า (electric furnace) ที่ใช้ในการหลอมแก้ว	43
3.5	แผนผังการผ่านกระบวนการทางความร้อนของแก้วในระบบโซเดียมโพแทสเซียม-ไนโอเบียมซิลิเกต	44
3.6	ตัวอย่างเครื่องมือ/อุปกรณ์สำคัญที่ใช้ในงานวิจัย	46
3.7	แผ่นเหล็กกล้าไร้สนิม (stainless steel plate) สำหรับกดทับแก้ว	49
3.8	แผนผังการหลอมแก้วแบบดั้งเดิม	49
3.9	แผนผังแสดงการใช้อุณหภูมิในการเผาผนึกเซรามิก	50
3.10	แสดงลักษณะการจัดชิ้นงานในถ้วยอะลูมินาสำหรับเผาผนึกโดยการเผากลบ	50

รูปที่ **หน้าที่**

3.11 เครื่องชั่งระบบดิจิตอลสำหรับวัดความหนาแน่น 51

3.12 เครื่อง X-ray diffractrometer 53

3.13 เครื่อง Differential thermal analysis (DTA) 54

3.14 เครื่อง sputtering 55

3.15 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) 55

3.16 เครื่องวัดค่าทางไฟฟ้า 57

4.1 ลักษณะภายนอกของแก้วที่ได้จากการหลอม 60

4.2 รูปถ่ายทางจุลทรรศนศาสตร์ของแก้วที่ได้จากการหลอม 63

4.3 กราฟ DTA ของแก้วที่ผ่านการหลอมในสูตร $80LiNbO_3$ - $20SiO_2$ 64

4.4 กราฟ DTA ของแก้วที่ผ่านการหลอมในสูตร $75LiNbO_3$ - $25SiO_2$ 65

4.5 กราฟ DTA ของแก้วที่ผ่านการหลอมในสูตร $70LiNbO_3$ - $30SiO_2$ 65

4.6 กราฟ DTA ของแก้วที่ผ่านการหลอมในสูตร $65LiNbO_3$ - $35SiO_2$ 66

4.7 กราฟ DTA ของแก้วที่ผ่านการหลอมในสูตร $60LiNbO_3$ - $40SiO_2$ 66

4.8 กราฟ DTA ของแก้วที่ผ่านการหลอมในสูตร $50LiNbO_3$ - $50SiO_2$ 67

4.9 กราฟ DTA ของแก้วที่ผ่านการหลอมในสูตร $40LiNbO_3$ - $60SiO_2$ 67

4.10 ลักษณะภายนอกของแก้วเซรามิกลิเทียมไนโอเบต ที่ได้จากกระบวนการทางความร้อน (heat treatment process) 69

4.11 ภาพถ่าย SEM ของแก้วและแก้วเซรามิกสูตร $80LiNbO_3$ - $20SiO_2$ ที่ผ่านกระบวนการทางความร้อนที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง 70

4.12 ภาพถ่าย SEM ของแก้วและแก้วเซรามิกสูตร $75LiNbO_3$ - $25SiO_2$ ที่ผ่านกระบวนการทางความร้อนที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง 71

4.13 ภาพถ่าย SEM ของแก้วและแก้วเซรามิกสูตร $70LiNbO_3$ - $30SiO_2$ ที่ผ่านกระบวนการทางความร้อนที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง 72

4.14 ภาพถ่าย SEM ของแก้วและแก้วเซรามิกสูตร $65LiNbO_3$ - $35SiO_2$ ที่ผ่านกระบวนการทางความร้อนที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง 73

รูปที่ **หน้าที่**

4.15 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของแก้วและแก้วเซรามิกสูตร $80LiNbO_3$ - $20SiO_2$ ที่ผ่านกระบวนการทางความร้อนที่อุณหภูมิต่าง ๆ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง 74

4.16 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของแก้วและแก้วเซรามิกสูตร $75LiNbO_3$-$25SiO_2$ ที่ผ่านกระบวนการทางความร้อนที่อุณหภูมิต่าง ๆ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง 74

4.17 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของแก้วและแก้วเซรามิกสูตร $70LiNbO_3$-$30SiO_2$ ที่ผ่านกระบวนการทางความร้อนที่อุณหภูมิต่าง ๆ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง 75

4.18 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของแก้วและแก้วเซรามิกสูตร $65LiNbO_3$-$35SiO_2$ ที่ผ่านกระบวนการทางความร้อนที่อุณหภูมิต่าง ๆ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง 75

4.19 แก้วหลอมในระบบโซเดียมโพแทสเซียมไนโอเบียมซิลิเกต สูตร A1-A8 76

4.20 ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นของชิ้นงานแก้วหลอมกับปริมาณของ SiO_2 77

4.21 กราฟแสดงการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของแก้วหลอมสูตร A1-A8 78

4.22 ผลการทดสอบ Differential thermal analysis ของแก้วสูตร A1-A5 ในระบบโซเดียม-โพแทสเซียมไนโอเบียมซิลิเกต 79

4.23 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละโดยโมลของซิลิกาที่เพิ่มขึ้นกับอุณหภูมิการตกผลึกของแก้ว 80

4.24 ภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาคโดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของแก้วหลอมสูตร A1-A8 82

4.25 แก้วเซรามิกที่ผ่านกระบวนการทางความร้อนในสูตร A1-A5 83

4.26 ความหนาแน่นของแก้วเซรามิกสูตร A1-A5 ที่อุณหภูมิต่าง ๆ 84

4.27 ผลการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของแก้วใสสูตร A1 ที่อุณหภูมิต่าง ๆ 86

4.28 ผลการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของแก้วใสสูตร A2 ที่อุณหภูมิต่าง ๆ 86

รูปที่		หน้าที่
4.29	ผลการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของแก้วใสสูตร A3 ที่อุณหภูมิต่างๆ	87
4.30	ผลการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของแก้วใสสูตร A4 ที่อุณหภูมิต่างๆ	87
4.31	ผลการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของแก้วใสสูตร A5 ที่อุณหภูมิต่างๆ	88
4.32	แก้วเซรามิกสูตร A4 heat treatment ที่อุณหภูมิ 575 องศาเซลเซียส	89
4.33	แก้วเซรามิกสูตร A4 heat treatment ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส	89
4.34	แก้วเซรามิกสูตร A4 heat treatment ที่อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียส	90
4.35	แก้วเซรามิกสูตร A4 heat treatment ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส	91
4.36	แก้วเซรามิกสูตร A4 heat treatment ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส	91
4.37	แก้วเซรามิกสูตร A4 heat treatment ที่อุณหภูมิ 1,000 องศาเซลเซียส	92
4.38	แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของแก้วเซรามิกสูตร A1 ที่ heat treatment ที่อุณหภูมิต่างๆ	93
4.39	แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของแก้วเซรามิกสูตร A2 ที่ heat treatment ที่อุณหภูมิต่างๆ	94
4.40	แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของแก้วเซรามิกสูตร A3 ที่ heat treatment ที่อุณหภูมิต่างๆ	94
4.41	แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของแก้วเซรามิกสูตร A4 ที่ heat treatment ที่อุณหภูมิต่างๆ	95
4.42	แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของแก้วเซรามิกสูตร A5 ที่ heat treatment ที่อุณหภูมิต่างๆ	95
4.43	แสดงค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกของแก้วเซรามิกสูตร A1 ที่ heat treatment ที่อุณหภูมิต่าง ๆ	96
4.44	แสดงค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกของแก้วเซรามิกสูตร A2 ที่ heat treatment ที่อุณหภูมิต่างๆ	97
4.45	แสดงค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกของแก้วเซรามิกสูตร A3 ที่ heat treatment ที่อุณหภูมิต่างๆ	97

รูปที่		หน้าที่
4.46	แสดงค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกของแก้วเซรามิกสูตร A4 ที่ heat treatment ที่อุณหภูมิต่าง ๆ	98
4.47	แสดงค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกของแก้วเซรามิกสูตร A5 ที่ heat treatment ที่อุณหภูมิต่าง ๆ	98
4.48	แสดงลักษณะของชิ้นงานแก้วแคลเซียมโซเดียมฟอสเฟตหลังการเผา	99
4.49	แสดงลักษณะชิ้นงานแก้วแคลเซียมโซเดียมฟอสเฟตที่ได้จากการเผาในแต่ละอัตราส่วนที่ทำการเจือซิงค์ออกไซด์ลงไป	101
4.50	กราฟแสดงเฟสองค์ประกอบของแก้วในระบบแคลเซียมโซเดียมฟอสเฟต ที่ทำการเจือด้วยซิงค์ออกไซด์ในปริมาณต่าง ๆ ที่ผ่านการบดละเอียด	102
4.51	แสดงลักษณะของผงแก้วแคลเซียมโซเดียมฟอสเฟตที่ทำการเจือด้วย ซิงค์ออกไซด์ในปริมาณต่าง ๆ	103
4.52	แสดงลักษณะของชิ้นงาน (green body) ของแก้วแคลเซียมโซเดียมฟอสเฟต ที่ทำการเจือด้วยซิงค์ออกไซด์ในปริมาณต่าง ๆ	103
4.53	แสดงลักษณะของชิ้นงานแก้วแคลเซียมโซเดียมฟอสเฟตที่ทำการเจือด้วย ซิงค์ออกไซด์ในปริมาณต่าง ๆ	104
4.54	แสดงลักษณะของชิ้นงานแก้วแคลเซียมโซเดียมฟอสเฟตที่ทำการเจือด้วย ซิงค์ออกไซด์ ซึ่งผ่านกระบวนการเผาเผาผนึกที่อุณหภูมิ 200 °C	104
4.55	แสดงลักษณะของชิ้นงานแก้วแคลเซียมโซเดียมฟอสเฟตที่ทำการเจือด้วย ซิงค์ออกไซด์เผาเผาผนึกที่อุณหภูมิ 400 °C และทำการกลบด้วย ZrO_2	105
4.56	แสดงลักษณะของชิ้นงานแก้วแคลเซียมโซเดียมฟอสเฟตที่ทำการเจือด้วย ซิงค์ออกไซด์เผาเผาผนึกที่อุณหภูมิ 400°C และทำการกลบด้วย Al_2O_3	105
4.57	แสดงลักษณะชิ้นงานแก้วแคลเซียมโซเดียมฟอสเฟตที่ทำการเจือด้วย ซิงค์ออกไซด์ใน ปริมาณต่าง ๆ ซึ่งผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 200 °C โดยไม่มีสารกลบ	106

รูปที่		หน้าที่
4.58	กราฟแสดงเฟสองค์ประกอบของชิ้นงานแก้วแคลเซียมโซเดียมฟอสเฟต ที่ทำการเจือด้วยซิงค์ออกไซด์ ซึ่งเผาที่อุณหภูมิต่างๆ โดยใช้ผงแก้วที่ผ่านการบดย่อยเป็นเวลา 1 สัปดาห์	107
4.59	แสดงลักษณะของผงแก้วแคลเซียมโซเดียมฟอสเฟตที่ทำการเจือด้วยซิงค์ออกไซด์ ในปริมาณต่างๆ	108
4.60	แสดงลักษณะของชิ้นงานแก้วแคลเซียมโซเดียมฟอสเฟตที่ทำการเจือด้วย ซิงค์ออกไซด์ ในปริมาณต่างๆ ที่ผ่านการอัดขึ้นรูปเป็นเม็ดเซรามิกก่อนเผา	108
4.61	แสดงลักษณะของชิ้นงานแก้วแคลเซียมโซเดียมฟอสเฟตที่ทำการเจือด้วย ซิงค์ออกไซด์ในปริมาณต่างๆ ที่ผ่านการอัดขึ้นรูปเป็นเม็ดเซรามิก เผาเผาผนึกที่อุณหภูมิ 400 °C	109
4.62	แสดงลักษณะของชิ้นงานแก้วแคลเซียมโซเดียมฟอสเฟตที่ทำการเจือด้วย ซิงค์ออกไซด์ในปริมาณต่างๆ เผาเผาผนึกที่อุณหภูมิ 500 °C	109
4.63	แสดงลักษณะของชิ้นงานแก้วแคลเซียมโซเดียมฟอสเฟตที่ทำการเจือด้วย ซิงค์ออกไซด์ ในปริมาณต่างๆ เผาเผาผนึกที่อุณหภูมิ 600 °C	110
4.64	กราฟแสดงความหนาแน่นของชิ้นงานแก้วแคลเซียมโซเดียมฟอสเฟตที่ทำการเจือด้วยซิงค์ออกไซด์ในปริมาณต่างๆ	111
4.65	กราฟแสดงเฟสองค์ประกอบของชิ้นงานแก้วแคลเซียมโซเดียมฟอสเฟต ที่ทำการเจือด้วยซิงค์ออกไซด์ในปริมาณต่างๆ หลังการเผาเผาผนึกที่ 400 °C	112
4.66	กราฟแสดงเฟสองค์ประกอบของชิ้นงานแก้วแคลเซียมโซเดียมฟอสเฟต ที่ทำการเจือด้วยซิงค์ออกไซด์โดยใช้ผงแก้ว หลังการเผาเผาผนึกที่ 500 °C	113
4.67	กราฟแสดงเฟสองค์ประกอบของชิ้นงานแก้วแคลเซียมโซเดียมฟอสเฟต ที่ทำการเจือด้วยซิงค์ออกไซด์ในปริมาณต่างๆ หลังการเผาเผาผนึกที่ 600 °C	114
4.68	แสดงลักษณะของรอยกดที่ได้จากการทดสอบด้วยหัวกดแบบวิกเกอร์ของชิ้นงานแก้วแคลเซียมโซเดียมฟอสเฟตผ่านการเผาผนึกที่ 400 °C	116

รูปที่		หน้าที่
4.69	แสดงลักษณะของรอยกดที่ได้จากการทดสอบด้วยหัวกดแบบวิกเกอร์ของชิ้นงานแก้วแคลเซียมโซเดียมฟอสเฟต ผ่านการเผาผนึกที่ 500 °C	117
4.70	แสดงลักษณะของรอยกดที่ได้จากการทดสอบด้วยหัวกดแบบวิกเกอร์ของชิ้นงานแก้วแคลเซียมโซเดียมฟอสเฟต ผ่านการเผาผนึกที่ 600 °C	118
4.71	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าความแข็งกับอัตราส่วนการเติม ZnO ของแก้วในระบบแคลเซียมโซเดียมฟอสเฟต ผ่านการเผาเผาผนึกที่อุณหภูมิ 400 °C	119
4.72	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าความแข็งกับอัตราส่วนการเติม ZnO ของแก้วในระบบแคลเซียมโซเดียมฟอสเฟต ซึ่งผ่านการเผาเผาผนึกที่อุณหภูมิ 500 °C	120
4.73	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าความแข็งกับอัตราส่วนการเติม ZnO ของแก้วในระบบแคลเซียมโซเดียมฟอสเฟต ซึ่งผ่านการเผาเผาผนึกที่อุณหภูมิ 600 °C	121
4.77	กราฟแสดงผลการวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงทางความร้อนของชิ้นงานแก้วแคลเซียมโซเดียมฟอสเฟตที่ทำการเจือซิงค์ออกไซด์ในปริมาณต่างๆ	122
4.75	กราฟแสดงค่า Tg เทียบกับปริมาณซิงค์ออกไซด์ที่ทำการเจือลงไปในแก้วระบบแคลเซียมโซเดียมฟอสเฟต	123
4.76	กราฟแสดงค่า T_{x1} เทียบกับปริมาณซิงค์ออกไซด์ที่ทำการเจือลงไปในแก้วระบบแคลเซียมโซเดียมฟอสเฟต	124
4.77	กราฟแสดงค่า T_{x2} เทียบกับปริมาณซิงค์ออกไซด์ที่ทำการเจือลงไปในแก้วระบบแคลเซียมโซเดียมฟอสเฟต	124

สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้าที่
2.1	แสดงชนิดของกระดูกเทียม Hydroxyapatite	23
2.2	แสดงชนิดของกระดูกเทียมสังเคราะห์พวก ไตรแคลเซียมฟอสเฟต	25
2.3	แสดงถึงชนิดของการยึดติดกับเนื้อเยื่อของเซรามิกชีวภาพและชนิดของเซรามิกชีวภาพ	33
3.1	แสดงสัดส่วนโดยโมลขององค์ประกอบในการเตรียมแก้วโซเดียมโพแทสเซียมไนโอเบียมซิลิเกต และน้ำหนักของสารตั้งต้นเมื่อทำการเตรียมปริมาณ 20 กรัม	41
3.2	แสดงตารางสรุปส่วนประกอบของสารประกอบในแก้วแคลเซียมโซเดียมฟอสเฟตที่ทำการหลอมในอุณหภูมิต่าง ๆ	47
3.3	แสดงส่วนประกอบของสารประกอบในแก้วแคลเซียมโซเดียมฟอสเฟตที่ทำการเจือด้วยซิงค์ออกไซด์ในแต่ละระบบ (ในการผสมสารเคมีของแก้วทั้งหมด 50 กรัม)	48
4.1	สัดส่วนทางเคมีและขนาดของเฟสที่สำรวจได้ในแก้วที่ได้จากการหลอม	63
4.2	ผลของอุณหภูมิที่สำคัญที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยกระบวนวิธีวิเคราะห์ทางความร้อนแบบอุณหภูมิอนุพันธ์	68
4.3	อุณหภูมิการตกผลึกของแก้วสูตร A1-A5	80
4.4	แสดงอัตราส่วนของส่วนผสมของแก้วชีวภาพในระบบแคลเซียมโซเดียมฟอสเฟตที่ทำการเจือซิงค์ออกไซด์ในปริมาณต่าง ๆ	101
4.5	แสดงความหนาแน่นเฉลี่ยของชิ้นงานแก้วแคลเซียมโซเดียมฟอสเฟตที่ทำการเจือด้วยซิงค์ออกไซด์ซึ่งได้จากการใช้ผงแก้วที่ผ่านการบดละเอียดโดยเครื่องบด	110

หน้าสรุปโครงการ (Executive Summary)
ทุนเพิ่มขีดความสามารถด้านการวิจัยของอาจารย์รุ่นกลางในสถาบันอุดมศึกษา

1. ชื่อโครงการ (ภาษาไทย) การศึกษาการตกผลึกในแก้วและแก้วเซรามิกเพื่อการประยุกต์ทางไฟฟ้าและทางการแพทย์

   (ภาษาอังกฤษ) Crystallization study in glasses and glass-ceramics for electrical and medical applications

2. ชื่อหัวหน้าโครงการ หน่วยงานที่สังกัด ที่อยู่ หมายเลขโทรศัพท์ โทรสาร และ e-mail

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.กมลพรรณ เพ็งพัด
ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
โทรศัพท์ 0-5394-3376, โทรสาร 0-5335-7512
e-mail: kpengpat@gmail.com

3. สาขาวิชาที่ทำการวิจัย วัสดุศาสตร์

Keywords ของข้อเสนอโครงการ : แก้วเซรามิก วัสดุชีวภาพ ผลึกระดับนาโนเมตร อิเล็กโทรเซรามิก

6. ได้เสนอโครงการนี้ หรือโครงการที่มีส่วนเหมือนกับเรื่องนี้บางส่วน เพื่อขอทุนต่อแหล่งทุนอื่นที่ใดบ้าง

☑ ไม่ได้เสนอต่อแหล่งทุนอื่น

☐ เสนอต่อ _____

ชื่อโครงการที่เสนอ_____

_____

กำหนดทราบผล (หรือสถานภาพเท่าที่ทราบ)_____

_____

7. ปัญหาที่ทำการวิจัย และความสำคัญของปัญหา

กระบวนวิธีการผลิตแบบแก้วเซรามิก (glass ceramic) เป็นกระบวนการใหม่ที่แตกต่างจากการผลิตเซรามิกด้วยวิธีแบบดั้งเดิม (conventional ceramic method) โดยเริ่มจากการเตรียมแก้วฐาน (based glass) ที่มีส่วนประกอบทางเคมีที่ต้องการแล้วจึงทำการปลูกผลึกด้วยกระบวนวิธีทางความร้อน (heat treatment) ที่อุณหภูมิและระยะเวลาที่เพียงพอต่อการเกิดนิวคลีเอชัน (nucleation) และการเติบโตของผลึก (crystal growth) ในแก้ว ซึ่งเป็นกระบวนวิธีในการควบคุมขนาดและชนิดของผลึกที่จะเกิดขึ้นได้ตั้งแต่ระดับนาโนเมตรเป็นต้นไป ซึ่งแก้วเซรามิกที่ได้จากวิธีการเตรียมแบบนี้จะมีสมบัติที่ดีคือ ความโปร่งใส (transparency) มีรูพรุน (porosity) ต่ำกว่าเซรามิกแบบดั้งเดิม มีความแข็งแรงเชิงกล (mechanical strength) และความทนทานต่อการขัดสีที่สูงกว่าแก้วโดยทั่วไป ทั้งนี้ผู้ที่เริ่มพัฒนาแก้วเซรามิกขึ้นเป็นคนแรกได้แก่ ดร. สแตนลี โดนัล สตูคีย์ (Dr. Stanley Donald Stookey) จากบริษัทคอร์นนิงกลาส์สเวอร์ค (Corning glass Work) ประเทศสหรัฐอเมริกา ซึ่งมีประวัติความเป็นมาในการพัฒนาและเป็นต้นคิดในการประดิษฐ์แก้วที่นำไปประยุกต์ในด้านต่างๆ อย่างมากมาย โดย ดร. สตูคีย์ได้คิดค้นแก้วเซรามิกเป็นคนแรกที่มีชื่อทางการค้าว่าไพโรเซรัม (Pyroceram) สามารถนำไปประยุกต์เป็นเครื่องครัว แผ่นนำความร้อนสำหรับเตาไฟฟ้า เตารีด หรือที่หนีบผมไฟฟ้า เป็นต้น ทั้งยังมีสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนต่ำมาก (very low thermal expansion coefficient) มีความทนทานต่อการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิอย่างฉับพลัน (thermal shock resistance) ที่ดี และยังทนทานต่อการกัดกร่อนทางเคมี (corrosion resistance) ได้ดีเยี่ยมอีกด้วย หลังจากนั้นจึงมีนักวิทยาศาสตร์ที่ให้ความสนใจงานทางด้านแก้วและแก้วเซรามิกนี้เกิดขึ้นหลายกลุ่มและได้ทำการศึกษาวิจัยพัฒนาแก้วเซรามิกมาอย่างต่อเนื่องมาเป็นเวลากว่า 20 ปี ซึ่งทำให้สามารถนำกระบวนการการผลิตแก้วเซรามิกนี้ไปประยุกต์กับการผลิตวัสดุกลุ่มเซรามิกได้เกือบทุกชนิด ไม่ว่าจะเป็นในด้านเครื่องใช้ในครัวเรือน ดังที่กล่าวมาข้างต้น เป็นส่วนประกอบในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ต่างๆ เช่น ที่เก็บไอออนในแบตเตอรี โทรศัพท์มือถือ แก้วเซรามิกกันรั่ว (glass ceramic seal) ในเซลล์เชื้อเพลิง (fuel cell) นอกจากนี้นักวัสดุศาสตร์ยังได้ร่วมกับนักวิทยาศาสตร์ทางการแพทย์ในการนำแก้วเซรามิกมาประยุกต์ในการสร้างแก้วและแก้วเซรามิกชีวภาพ (bioactive glasses and glassceramics) ที่สามารถนำไปใช้ในเป็นวัสดุในการปลูกถ่ายทดแทนกระดูก (bone grafts) ได้อีกด้วย

จากที่กล่าวมาข้างต้นจะเห็นได้ว่าวัสดุในกลุ่มเซรามิกซึ่งรวมถึงแก้วและแก้วเซรามิกเป็นวัสดุที่มีความสำคัญและถูกนำเอามาใช้ในชีวิตประจำวันมาเป็นระยะเวลายาวนานตั้งแต่สมัยที่มนุษย์สามารถผลิตเครื่องปั้นดินเผาได้ ซึ่งได้มีการพัฒนาและประยุกต์วัสดุเหล่านี้เพื่อนำไปใช้ในงานที่หลากหลายมากยิ่งขึ้นอย่างต่อเนื่อง จนถึงปัจจุบันเราจะเห็นได้ว่าวัสดุเซรามิกเป็นวัสดุที่พบเห็นและนำมาใช้กันในชีวิตประจำวันอย่างหลีกเลี่ยงไม่ได้ อย่างไรก็ตามการผลิตเซรามิกโดยทั่วไปจะเริ่มจากการเตรียมผงของวัตถุดิบให้มีขนาดเล็กโดยการบดย่อยด้วยวิธีต่างๆ เพื่อให้ส่วนผสมเข้ากันได้ดี จากนั้นจึงนำผงที่เตรียม

ได้ไปขึ้นรูปเพื่อเตรียมเป็นชิ้นงานก่อนเผา (green body) ทั้งนี้ถ้าต้องการรูปร่างของชิ้นงานที่ซับซ้อน วิธีการขึ้นรูปก็จะมีความยุ่งยากเพิ่มมากขึ้น เช่น อาจต้องทำผงดินที่ได้ให้เป็นน้ำสลิปหรือน้ำดินเพื่อนำไปหล่อขึ้นรูปในแม่พิมพ์ที่เตรียมไว้ รอจนแห้งแล้วจึงนำชิ้นงานก่อนเผานั้นมาเผาผนึก (sintering) อีกครั้ง ที่อุณหภูมิสูงเพื่อให้เกิดการลดขนาดของรูพรุนและทำให้เซรามิกมีความแข็งแรงเชิงกลที่ดีขึ้น จะเห็นได้ว่าการผลิตเซรามิกด้วยวิธีแบบดั้งเดิมนั้นมีหลายขั้นตอน ซึ่งแต่ละขั้นตอนยังต้องทำการค้นคว้าหาตัวแปรในการควบคุมการผลิตที่เหมาะสมเพื่อให้ได้เซรามิกที่มีสมบัติเป็นไปตามที่ต้องการต่างๆ กันไป เช่น ขนาดของผงวัตถุดิบก็จะมีผลต่อความหนาแน่นของชิ้นงานก่อนเผา และอุณหภูมิ อัตราการขึ้น/ลง ของอุณหภูมิในการเผาผนึกก็จะมีผลต่อเนื่องถึงสมบัติต่างๆ ของชิ้นงานเซรามิกหลังเผาเป็นอย่างมาก โดยเฉพาะอย่างยิ่งถ้าต้องการนำเซรามิกไปใช้งานที่ต้องการความแม่นยำของสมบัติต่างๆ สูง อาทิ การใช้งานทางด้านไฟฟ้า หรืออิเล็กทรอนิกส์เป็นต้น ดังนั้นจึงได้มีความต้องการที่จะพัฒนากระบวนการการผลิตเซรามิกให้มีความยุ่งยากลดน้อยลง โดยวิธีการเตรียมแก้วเซรามิกก็เป็นอีกวิธีหนึ่งที่หน้าสนใจ ซึ่งเป็นกระบวนการที่ไม่ยุ่งยากและใช้เวลาน้อยกว่า ทั้งยังได้เซรามิกที่เป็นวัสดุผสมระหว่างแก้วและเซรามิกที่มีการรวมเอาข้อดีของแก้วและเซรามิกมาไว้ด้วยกันอย่างลงตัวดังที่กล่าวมาแล้วข้างต้น

จากการค้นคว้าวิจัยเกี่ยวกับเรื่องกระบวนการผลิตแก้วเซรามิกพบว่าความสำเร็จของงานวิจัยส่วนมากที่มีการนำผลผลิตไปใช้งานได้จริงจะเป็นแก้วเซรามิกที่เกี่ยวกับเครื่องใช้ในครัวเรือน ส่วนในเรื่องของการนำไปใช้ในการผลิตแก้วเซรามิกที่มีสมบัติทางด้านไฟฟ้าหรือไฟฟ้าเชิงแสง (electrical and opto-electrical properties) ยังมีค่อนข้างน้อย ซึ่งถ้าสามารถผลิตแก้วเซรามิกที่มีผลึกที่มีสมบัติทางไฟฟ้าและไฟฟ้าที่เชิงแสงที่ดีได้ จะสามารถนำไปประยุกต์ใช้ในอุปกรณ์ทางอิเล็กทรอนิกส์ได้อย่างหลากหลายมากยิ่งขึ้น อาทิ ฟิลเตอร์สี (colour filter) อุปกรณ์แสดงผล (display device) หน่วยเก็บภาพ (image storage) เส้นใยนำแสง (fiber optic) สวิตช์ทางแสง (optical switch) ตัวแยกทางแสง (optical isolator) หน้าต่างรังสีอินฟราเรด (infared window) เป็นต้น โดยปกติแล้วแก้วที่ประกอบด้วยแคตไอออนหนัก (heavy cations) ที่มีคู่อิเล็กตรอนแบบ ns^2 (Bi^{3+} Pb^{2+} Te^{4+} Tl^{+}) อยู่ในโครงสร้าง จะมีสมบัติเชิงแสงต่างๆ อาทิ ดรรชนีหักเห (refractive index) การตอบสนองแบบนอนลิเนียร์ (nonlinear response) ที่ดีมากมีผลทำให้สมบัติทางด้านแสงเชิงไฟฟ้าดีขึ้นไปด้วย อย่างไรก็ตามถ้าเทียบสมบัติเหล่านี้ของแก้วกับผลึกเชิงเดี่ยวของสารจำพวกเฟอร์โรอิเล็กทริกหรือผลึกที่อยู่ในกลุ่มที่มีขั้ว (polar classed crystal) แก้วชนิดนี้ก็ยังมีสมบัติทางแสงเชิงไฟฟ้าที่ด้อยกว่า และเนื่องจากการผลิตเซรามิกโดยวิธีแบบดั้งเดิมของสารจำพวกเฟอร์โรอิเล็กทริกให้มีความใสนั้นก็เป็นไปได้ยาก เนื่องจากรูพรุนและขอบเกรนของสารเซรามิกจะกระเจิงแสงออกไป แสงจึงไม่สามารถทะลุผ่านได้ จึงมีนักวิจัยทางด้านแก้วเซรามิกหลายท่าน ได้พยามปลูกผลึกของสารเฟอร์โรอิเล็กทริกที่มีสมบัติทางด้านแสงเชิงไฟฟ้าที่ดีลงไปในแก้ว อาทิ ลิเทียมไนโอเบต ($LiNbO_3$) โพแทสเซียมไนโอเบต ($NaNbO_3$) แบเรียมไททาเนต ($BaTiO_3$) และ เลดไทเทเนต ($PbTiO_3$) และพบว่าสามารถปรับปรุงสมบัติทางด้านนี้ได้เป็นอย่างดี โดยตัวแปร

สำคัญที่จะต้องคำนึงถึงในการผลิตวัสดุชนิดนี้คือขนาดของผลึกซึ่งสามารถทำได้ตั้งแต่ระดับไมโครเมตร จนถึงในระดับนาโนเมตร นอกจากนี้ปริมาณของผลึกที่สามารถปลูกได้ในแก้วยังมีความสำคัญเป็นอย่างมากต่อการผลิตแก้วเซรามิกให้มีสมบัติดังที่ต้องการ ส่วนใหญ่แล้วสมบัติที่เป็นที่ต้องการของแก้วเซรามิกชนิดนี้คือความใสเหมือนแก้วและมีสมบัติของผลึกที่ปลูกได้ ดังนั้นถ้าผลึกที่ปลูกได้อยู่ในระดับนาโนเมตรก็จะมีโอกาสที่จะทำให้แสงทะลุผ่านได้มากกว่าผลึกในระดับไมโครเมตร ซึ่งมักจะกระเจิงแสงออกไป อย่างไรก็ตามยังมีปัจจัยอีกหลายประการที่มีผลต่อความใสของแก้วเซรามิก อาทิ ความแตกต่างระหว่างดรรชนีหักเหของแก้วและผลึก และความแตกต่างระหว่างสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนของแก้วและผลึกซึ่งจะมีผลทำให้เกิดข้อบกพร่อง (defects) หรือรูพรุน (porosity) ในชิ้นงาน สามารถสะท้อนแสงออกไปได้ทำให้แก้วเซรามิกทึบแสง เป็นต้น ในปัจจุบันนักวิทยาศาตร์ทางด้านแก้วเซรามิกมุ่งเน้นที่จะนำวิธีการผลิต ทั้งของแบบแก้วและการปลูกผลึก มาประยุกต์ในการผลิตวัสดุผสมระหว่างแก้วกับผลึกในระดับนาโนเมตร ($\leq$ 100 nm) หรือที่เรียกกันว่าแก้วเซรามิก ซึ่งคาดหวังว่าสมบัติของวัสดุผสมที่ได้นั้นจะดีกว่าสมบัติของเซรามิก และกระบวนวิธีการผลิตก็ง่ายกว่าการปลูกผลึกเชิงเดี่ยว ยิ่งไปกว่านั้นถ้ามีการควบคุมการผลิตได้อย่างเหมาะสมที่สุด อาจจะสามารถผลิตวัสดุผสมที่มีสมบัติใหม่ที่ดียิ่งไปกว่าทั้งเซรามิกหรือแก้วก็เป็นได้ ซึ่งเรียกสมบัติดังกล่าวว่า สมบัติไฮบริด (hybrid property)

นอกจากแก้วเซรามิกจะสามารถนำไปประยุกต์ทางด้านไฟฟ้าเชิงแสงได้แล้ว ยังสามารถนำไปประยุกต์เป็นวัสดุทางชีวภาพ (biomaterials) ได้อีกด้วย เช่น วัสดุที่ใช้ในการทดแทนกระดูกและฟันเป็นต้น โดยวัสดุปลูกถ่ายทดแทนกระดูกส่วนใหญ่จะเป็นวัสดุในจำพวกเซรามิก หรือเป็นที่รู้จักกันในนามของเซรามิกชีวภาพ (bioceramics) ซึ่งอาจเป็นได้ทั้งผลึกเชิงซ้อนของอะลูมินาหรือไฮดรอกซีอะพาไทต์ แก้วและแก้วเซรามิกชีวภาพ (bioactive glasses and glassceramics) จนถึงวัสดุผสมชีวภาพ (bioactive composites) ระหว่างโพลีเอธีลีนกับไฮดรอกซี-อะพาไทต์ เนื่องจากวัสดุเซรามิกชีวภาพนี้มีความเข้ากันได้กับเนื้อเยื่อของมนุษย์หรือสัตว์ได้ดีกว่าวัสดุทดแทนกระดูกชนิดอื่นๆ อาทิวัสดุจำพวกโลหะหรืออัลลอยด์เป็นต้น ซึ่งได้มีการศึกษาค้นคว้ามาในเรื่องของวัสดุชีวภาพนี้มาเป็นเวลามากกว่าครึ่งศตวรรษจนกระทั่งสามารถนำมาใช้จริงในทางการแพทย์แล้วในปัจจุบัน อาทิ วัสดุไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่มีรูพรุน (porous hydroxyapatite) เพื่อใช้ในการปลูกถ่ายโอนกระดูกที่สูญเสียไป โดยจะมีการเติบโตของกระดูกใหม่ (bone intergrowth) และทำให้เกิดการเชื่อมโยงทางกล (mechanically attaches) กับกระดูกที่มีอยู่เดิมได้ดีขึ้น และวัสดุแก้วชีวภาพ แก้วเซรามิกชีวภาพหรือไฮดรอกซีอะพาไทต์แบบแน่น (dense hydroxyapatite) ซึ่งสามารถยึดติดกับกระดูกเดิมได้ด้วยการสร้างพันธะทางเคมี (chemical bonding) ทำให้มีการเชื่อมติดกับกระดูกจริงได้ดีมากยิ่งขึ้น นอกจากนี้ยังมีวัสดุเซรามิกหรือแก้วที่สามารถสลายได้ในเนื้อเยื่อ (resorbable ceramics and glasses) ไม่ว่าจะอยู่ในรูปของผงหรือก้อนของแข็ง ซึ่งในที่สุดจะถูก

แทนที่ด้วยกระดูกจริงอย่างช้าๆ ในบรรดาวัสดุเซรามิกชีวภาพที่กล่าวมาข้างต้น แก้วหรือแก้วเซรามิกชีวภาพที่ประกอบไปด้วย ซิลิกอนไดออกไซด์ (SiO_2) โซเดียมออกไซด์ (Na_2O) แคลเซียมออกไซด์ (CaO) และฟอสฟอรัสออกไซด์ (P_2O_5) ที่มีอัตราส่วนเฉพาะหนึ่งๆ ถูกนำไปใช้เป็นวัสดุชีวภาพทางการค้าและไปใช้ปลูกถ่ายทดแทนกระดูกได้จริงในมนุษย์ ซึ่งมีสมบัติที่พิเศษคือสามารถสร้างรอยต่อที่แข็งแรง (an adherent interface) ระหว่างกระดูกและเนื้อเยื่อได้ดี โดยจะมีการสร้างชั้นที่ตอบสนองได้ดีทางชีวภาพของอะพาไทต์ที่เหมือนกระดูก (a biologically active bonelike apatite layer) ที่ผิวของแก้วชีวภาพในเนื้อเยื่อสิ่งมีชีวิต จึงมีผลทำให้รอยต่อมีความแข็งแรงและมีความสามารถในการต้านทานแรงเชิงกลได้ดีอีกด้วย แก้วชีวภาพชนิดนี้มีชื่อเรียกทางการค้าว่า “45S5” โดยมีปริมาณร้อยละโดยน้ำหนักของ SiO_2 เท่ากับ 45 อย่างไรก็ตามเนื่องจากในร่างกายของมนุษย์มีปริมาณของธาตุ Si น้อยมาก ทำให้ผู้วิจัยมีความสนใจที่จะศึกษาแก้วชีวภาพในกลุ่มที่มี SiO_2 ในปริมาณน้อยหรือไม่มีเลย ซึ่งแก้วในกลุ่มที่มีฟอสฟอรัสออกไซด์เป็นองค์ประกอบหลัก อาทิ ในระบบ Na_2O-CaO-P_2O_5 น่าจะเป็นตัวเลือกที่ดีเนื่องจากมีส่วนประกอบทางเคมีที่ใกล้เคียงกระดูกจริงมากที่สุด

ในงานวิจัยนี้ จึงมีความสนใจที่จะนำกระบวนการผลิตวัสดุแบบแก้วเซรามิกไปใช้ในการผลิตแก้วเซรามิกที่มาจากระบบแก้วต่างๆ กันไป ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับการนำไปใช้งาน โดยการใช้งานทางด้านไฟฟ้าผู้วิจัยจะมุ่งเน้นในการผลิตแก้วเซรามิกที่มีผลึกของสารเฟอร์โรอิเล็กทริกเป็นองค์ ประกอบหลักดังที่กล่าวมาข้างต้น ส่วนทางด้านการใช้งานทางการแพทย์จะมุ่งเน้นในส่วนของแก้วเซรามิกในกลุ่มที่มีฟอสฟอรัสออกไซด์เป็นองค์ประกอบหลักและพัฒนาให้มีสมบัติที่สามารถนำไปใช้เป็นกระดูกเทียมได้ โดยจะทำการศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการตกผลึกในแก้ว และกระบวน การควบคุมการตกผลึกเพื่อให้ได้ผลึกที่มีสมบัติตามที่ต้องการ ไม่ว่าจะเป็นในเรื่องของชนิด ปริมาณ และขนาด เพื่อความเหมาะสมในการนำไปประยุกต์ทั้งทางไฟฟ้าและทางการแพทย์ต่อไป ซึ่งทางผู้วิจัยมีความคาดหวังว่าผลสำเร็จของงานวิจัยนี้จะสามารถนำไปสู่องค์ความรู้ใหม่ที่เกี่ยวกับการพัฒนาแก้วและแก้วเซรามิกให้กับประเทศ ซึ่งสามารถเผยแพร่ต่อกลุ่มของผู้ที่มีความสนใจในด้านนี้ทั้งภาครัฐและภาคเอกชน ทั้งนี้น่าจะเป็นการเสริมสร้างการพึ่งพาตนเองของประเทศจากการลดการนำเข้าแก้วเซรามิกทั้งทางด้านไฟฟ้าและทางการแพทย์จากต่างประเทศซึ่งมีราคาสูง และยังจะเป็นการเพิ่มคุณภาพชีวิตของคนในประเทศได้อีกต่อหนึ่ง ทั้งนี้เนื่องจากวัสดุชนิดนี้โดยเฉพาะอย่างยิ่งแก้วเซรามิกที่จะนำไปประยุกต์ทางด้านการแพทย์ได้รับความสนใจมาอย่างต่อเนื่องระหว่างนักวิทยาศาสตร์ทางการแพทย์ทั่วโลก จึงคาดว่าจะสามารถตีพิมพ์ผลงานในวารสารทางวิชาการที่มีการถูกอ้างอิง (impact factor) สูงได้อีกด้วย

8. วัตถุประสงค์
   8.1 เพื่อศึกษาการตกผลึกของสารเฟอร์โรอิเล็กทริกในแก้วที่มีชนิด ขนาด และปริมาณของผลึกต่างๆ กันไป โดยกระบวนวิธีการผลิตแบบแก้วเซรามิก
   8.2 เพื่อศึกษาและพัฒนาแก้วและแก้วเซรามิกชีวภาพจากระบบที่มีฟอสฟอรัสออกไซด์เป็นองค์ประกอบหลักให้มีสมบัติที่ทัดเทียมกระดูกจริง
   8.3 เพื่อศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อชนิด ขนาดและปริมาณผลึกของแก้วเซรามิกที่เตรียมได้
   8.4 เพื่อศึกษาถึงความสัมพันธ์ของชนิด ขนาดและปริมาณของผลึกในแก้วเซรามิกกับสมบัติของแก้วเซรามิกทั้งในการนำไปประยุกต์ทางด้านไฟฟ้า และทางการแพทย์
   8.5 เพื่อศึกษาความเป็นได้ในการนำแก้วและแก้วเซรามิกที่เตรียมได้ไปใช้งานจริงทั้งทางด้านไฟฟ้าและทางการแพทย์
   8.6 เพื่อนำผลงานวิจัยที่ได้ไปเผยแพร่และตีพิมพ์ในวารสารวิชาการระดับนานาชาติที่มี impact factor สูง

9. ระเบียบวิธีวิจัย

เฟสที่ 1 (ปีที่ 1)

   9.1 ศึกษาค้นคว้าและรวบรวมข้อมูลที่เกี่ยวข้อง และเลือกระบบแก้วและแก้วเซรามิกที่จะทำการศึกษาทั้งในการนำไปประยุกต์ทางไฟฟ้า
   9.2 จัดซื้อวัสดุ อุปกรณ์
   9.3 ทำการเตรียมแก้วด้วยกระบวนวิธีการหลอมจากระบบที่เหมาะสมในการปลูกผลึกเฟอร์โรอิเล็กทริกสำหรับนำไปประยุกต์ทางด้านไฟฟ้า และระบบแก้วที่มีฟอสฟอรัสออกไซด์เป็นองค์ประกอบหลักสำหรับประยุกต์เป็นวัสดุทดแทนกระดูก
   9.4 ทำการศึกษาสมบัติของแก้วที่เตรียมได้ ทั้งทางด้านกายภาพ ไฟฟ้า และทางแสง
   9.5 ทำการศึกษาสมบัติทางความร้อนด้วยกระบวนวิธีวิเคราะห์ทางความร้อนแบบอนุพันธ์ของอุณหภูมิ (differential thermal analysis, DTA) เพื่อหาเงื่อนไขของอุณหภูมิและอัตราการขึ้น/ลงของอุณหภูมิที่เหมาะสม ต่อการเผาผนึกและการตกผลึกในแก้ว
   9.6 ทำรายงานความก้าวหน้า 6 เดือน
   9.7 นำแก้วที่ได้ไปผ่านกระบวนการทางความร้อน (heat treatment) ที่อุณหภูมิการตกผลึก (crystallization temperatures) ที่หาได้จากผลของ DTA เพื่อทำให้เกิดการตกผลึก
   9.8 ศึกษาเฟสและองค์ประกอบของเฟสของแก้วและแก้วเซรามิกที่เตรียมได้ด้วยวิธีการเลี้ยวเบนแบบรังสีเอ็กซ์ (x-ray diffraction)

9.9 อภิปรายผลที่ได้จากการศึกษาสมบัติของแก้วและผลของอุณหภูมิการตกผลึกที่มีต่อเฟสที่เกิดขึ้นในแก้วเซรามิก

9.10 สรุปและทำรายงาน1 ปี พร้อมทั้งเตรียมผลงานเพื่อการตีพิมพ์ (ปีที่ 1) ในวารสารวิชาการที่ได้รับการยอมรับต่อไป

เฟสที่ 2 (ปีที่ 2)

9.11 ทำการศึกษาสมบัติต่างๆ ของแก้วเซรามิกที่เตรียมได้ อาทิ สมบัติทางกายภาพ สมบัติทางกล สมบัติทางไฟฟ้าสำหรับแก้วที่จะไปประยุกต์ทางด้านไฟฟ้า และสมบัติทางกายภาพ สมบัติเชิงกล สมบัติการเข้ากันได้ทางชีวภาพ สำหรับแก้วเซรามิกที่จะนำไปประยุกต์เป็นวัสดุทดแทนกระดูก

9.12 ทำการศึกษาโครงสร้างจุลภาคของแก้วและแก้วเซรามิกที่เตรียมได้ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) และศึกษาองค์ประกอบทางเคมีของแก้วและผลึกที่ได้ด้วยวิธีการวิเคราะห์แบบการกระจายของพลังงาน (energy dispersive analysis: EDS)

9.13 ทำการวิเคราะห์ชนิด ขนาดและรูปร่างจากผลที่ได้จากโครงสร้างจุลภาค เพื่อหาความสัมพันธ์ระหว่างตัวแปรดังกล่าวกับสมบัติที่วัดได้จากตอนที่ 8.11

9.14 ทำรายงานความก้าวหน้า 18 เดือน

9.15 ทำการอภิปรายผลที่ได้ โดยเชื่อมโยงกับงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง และทำการสรุปถึงปัญหาที่เกิดขึ้น ในการที่จะนำวัสดุที่ผลิตได้ไปใช้งานได้จริง

9.16 ทำการค้นคว้าและหากระบวนวิธีที่จะปรับปรุงสมบัติของแก้วเซรามิกที่ได้ อาจจะเป็นการปรับปรุงในเรื่องของกระบวนการผลิต หรือจะเป็นการเติมสารอื่นๆ เข้าไปในระบบเพื่อปรับปรุงสมบัติให้ดีขึ้น

9.17 อภิปรายผลการศึกษา

9.18 สรุปและทำรายงาน 2 ปี และเรียบเรียงผลงานเพื่อการตีพิมพ์ (ปีที่ 2)

เฟสที่ 3

9.19 สร้างแผนการปรับปรุงสมบัติของแก้วเซรามิกที่ได้ จากผลการค้นคว้าจากเฟสที่ 2

9.20 ทำการเตรียมแก้วเซรามิกจากระบบของแก้วที่สนใจที่จะปรับปรุง

9.21 ทำการวิเคราะห์หาเฟส ปริมาณของเฟส ขนาดและรูปร่างของผลึกในแก้วเซรามิกที่เตรียมได้ด้วยวิธีแบบ XRD SEM และ EDS

9.22 ทำรายงานความก้าวหน้า 30 เดือน

9.23 ทำการศึกษาสมบัติต่าง ๆ ของแก้วเซรามิกที่เตรียมได้ ทั้งในทางกายภาพ ทางไฟฟ้า ทางกล ทางเคมีและทางชีวภาพ

9.24 เปรียบเทียบผลที่ได้ของแก้วเซรามิกที่พยายามทำการปรับปรุงกับแก้วเซรามิกเดิม

9.25 ทำการอภิปรายผลงานวิจัยโดยรวมทั้งหมด พร้อมทั้งข้อเสนอแนะในการที่จะพัฒนาวัสดุแก้วเซรามิกในการนำไปใช้งานได้จริงทั้งทางด้านทางไฟฟ้าและทางการแพทย์

9.26 ทำการเรียบเรียงผลงานเพื่อการตีพิมพ์ (ปีที่ 3) สรุปและทำรายงานฉบับสมบูรณ์

10. จำนวนโครงการที่ผู้วิจัยกำลังดำเนินการอยู่ 3 โครงการดังนี้

10.1 ชื่อโครงการ: การประดิษฐ์แก้วเซรามิกที่ประกอบไปด้วยผลึกเฟอร์โรอิเล็กทริกระดับนาโน
ระยะเวลาโครงการ 2 ปี ตั้งแต่ 1 กรกฎาคม 2550 ถึง 30 มิถุนายน 2551
แหล่งทุนที่ให้การสนับสนุน สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย
งบประมาณที่ได้รับ 480,000 บาท
สถานะของหัวหน้าโครงการ ☑ หัวหน้าโครงการ
☐ ผู้ร่วมโครงการ
เวลาที่ใช้ทำวิจัยในโครงการนี้กี่ชั่วโมงต่อสัปดาห์ 20

10.2 ชื่อโครงการ: การประดิษฐ์แก้วบางสำหรับการประยุกต์เป็นกระจกเกรียบ
ระยะเวลาโครงการ 1 ปี ตั้งแต่ 1 เมษายน 2550 ถึง 31 มีนาคม 2551
แหล่งทุนที่ให้การสนับสนุน สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ
เครือข่ายภาคเหนือ
งบประมาณที่ได้รับ 200,000 บาท
สถานะของหัวหน้าโครงการ ☑ หัวหน้าโครงการ
☐ ผู้ร่วมโครงการ
เวลาที่ใช้ทำวิจัยในโครงการนี้กี่ชั่วโมงต่อสัปดาห์ 10

10.3 ชื่อโครงการ: การประดิษฐ์แก้วคริสตัลสีเพื่อใช้ในอุตสาหกรรมเครื่องประดับ
ระยะเวลาโครงการ 1 ปี ตั้งแต่ 1 ตุลาคม 2550 ถึง 30 กันยายน 2551
แหล่งทุนที่ให้การสนับสนุน สถาบันวิจัยและพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี ม.เชียงใหม่
งบประมาณที่ได้รับ 365,200 บาท
สถานะของหัวหน้าโครงการ ☑ หัวหน้าโครงการ
☐ ผู้ร่วมโครงการ
เวลาที่ใช้ทำวิจัยในโครงการนี้กี่ชั่วโมงต่อสัปดาห์ 10

11. ความเชื่อมโยงกับต่างประเทศ

ผู้วิจัยได้มีโอกาสร่วมงานกับผู้เชี่ยวชาญทางด้าน Advanced Materials อาทิเช่น Professor M.H. Lewis ที่เชี่ยวชาญในด้าน Electron Microscopy Dr. D. Holland ที่เชี่ยวชาญทางด้าน Glass-ceramic และ Thermal Analysis และ Dr. P Thomas ซึ่งเชี่ยวชาญในด้านสาร Ferroelectrics ซึ่งทั้งสามท่านนี้เป็นอาจารย์ของผู้วิจัยในระดับปริญญาโท สาขาวิชา Physical Method of Materials Characterisation นอกจากนี้ผู้วิจัยยังได้ทำปริญญาเอกกับ Dr. D. Holland ในเรื่องของ Ferroelectric Glass-Ceramic อีกด้วย ทั้งสามท่านนี้อยู่ใน กลุ่ม Centre for Advanced Materials ที่ภาควิชาฟิสิกส์ มหาวิทยาลัย Warwick สหราชอาณาจักร ซึ่งผู้วิจัยได้มีการติดต่อเชื่อมโยงความสัมพันธ์อย่างสม่ำเสมอ นอกจากนี้ผู้วิจัยยังได้มีความร่วมมือกับ Prof. Dr. Christian Russel จากมหาวิทยาลัย Friedrich-Shiller ประเทศเยอรมันนี ซึ่งเป็นผู้เชี่ยวชาญทางด้านแก้วเซรามิกอีกท่านหนึ่ง โดยตีพิมพ์ผลงานวิจัยที่เกี่ยวกับแก้วเซรามิกที่มีสารเฟอร์โรอิเล็กทริกเป็นองค์ประกอบหลักเป็นจำนวนมาก อีกทั้งผู้วิจัยยังได้ส่งนักศึกษาในระดับปริญญาเอกที่ผู้วิจัยเป็นอาจารย์ที่ปรึกษาไปทำงานวิจัยที่มหาวิทยาลัยดังกล่าว และมีการติดต่อกันอย่างสม่ำเสมอ จึงคาดว่าทุกท่านจะช่วยให้คำปรึกษาและทำให้การดำเนินการวิจัยเป็นไปอย่างสะดวกและรวดเร็วขึ้น

บทที่ 1
บทนำ

1.1 บทนำ

กระบวนวิธีการผลิตแบบแก้วเซรามิก (glass ceramic) เป็นกระบวนการใหม่ที่แตกต่างจากการผลิตเซรามิกด้วยวิธีแบบดั้งเดิม (conventional ceramic method) โดยเริ่มจากการเตรียมแก้วฐาน (based glass) ที่มีส่วนประกอบทางเคมีที่ต้องการแล้วจึงทำการปลูกผลึกด้วยกระบวนวิธีทางความร้อน (heat treatment) ที่อุณหภูมิ และระยะเวลาที่เพียงพอต่อการเกิดนิวคลีเอชัน (nucleation) และการเติบโตของผลึก (crystal growth) ในแก้ว ซึ่งเป็นกระบวนวิธีในการควบคุมขนาดและชนิดของผลึกที่จะเกิดขึ้นได้ตั้งแต่ระดับนาโนเมตรเป็นต้นไป ซึ่งแก้วเซรามิกที่ได้จากวิธีการเตรียมแบบนี้จะมีสมบัติที่ดีคือ ความโปร่งใส (transparency) มีรูพรุน (porosity) ต่ำกว่าเซรามิกแบบดั้งเดิม มีความแข็งแรงเชิงกล (mechanical strength) และความทนทานต่อการขัดสีที่สูงกว่าแก้วโดยทั่วไป ทั้งนี้ผู้ที่เริ่มพัฒนาแก้วเซรามิกขึ้นเป็นคนแรกได้แก่ ดร.สแตนลี โดนัล สตูคีย์ (Dr.Stanley Donald Stookey) จากบริษัทคอร์นนิงกลาส์สเวอร์ค (Corning glass Work) ประเทศสหรัฐอเมริกา ซึ่งมีประวัติความเป็นมาในการพัฒนาและเป็นต้นคิดในการประดิษฐ์แก้วที่นำไปประยุกต์ในด้านต่างๆ อย่างมากมาย โดย ดร.สตูคีย์ ได้คิดค้นแก้วเซรามิกเป็นคนแรกที่มีชื่อทางการค้าว่าไพโรเซรัม (Pyroceram) สามารถนำไปประยุกต์เป็นเครื่องครัว แผ่นนำความร้อนสำหรับเตาไฟฟ้า เตารีด หรือที่หนีบผมไฟฟ้า เป็นต้น ทั้งยังมีสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนต่ำมาก (very low thermal expansion coefficient) มีความทนทานต่อการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิอย่างฉับพลัน (thermal shock resistance) ที่ดี และยังทนทานต่อการกัดกร่อนทางเคมี (corrosion resistance) ได้ดีเยี่ยมอีกด้วย หลังจากนั้นจึงมีนักวิทยาศาสตร์ที่ให้ความสนใจงานทางด้านแก้วและแก้วเซรามิกนี้เกิดขึ้นหลายกลุ่มและได้ทำการศึกษาวิจัยพัฒนาแก้วเซรามิกมาอย่างต่อเนื่องมาเป็นเวลากว่า 20 ปี ซึ่งทำให้สามารถนำกระบวนการการผลิตแก้วเซรามิกนี้ไปประยุกต์กับการผลิตวัสดุกลุ่มเซรามิกได้เกือบทุกชนิด ไม่ว่าจะเป็นในด้านเครื่องใช้ในครัวเรือน ดังที่กล่าวมาข้างต้น เป็นส่วนประกอบในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ต่างๆ เช่น ที่เก็บไอออนในแบตเตอรีโทรศัพท์มือถือ แก้วเซรามิกกันรั่ว (glass

ceramic seal) ในเซลล์เชื้อเพลิง (fuel cell) นอกจากนี้นักวัสดุศาสตร์ยังได้ร่วมกับนักวิทยาศาสตร์ทางการแพทย์ในการนำแก้วเซรามิกมาประยุกต์ในการสร้างแก้วและแก้วเซรามิกชีวภาพ (bioactive glasses and glassceramics) ที่สามารถนำไปใช้เป็นวัสดุในการปลูกถ่ายทดแทนกระดูก (bone grafts) ได้อีกด้วย

จากที่กล่าวมาข้างต้นจะเห็นได้ว่าวัสดุในกลุ่มเซรามิกซึ่งรวมถึงแก้วและแก้วเซรามิกเป็นวัสดุที่มีความสำคัญและถูกนำเอามาใช้ในชีวิตประจำวันมาเป็นระยะเวลายาวนานตั้งแต่สมัยที่มนุษย์สามารถผลิตเครื่องปั้นดินเผาได้ ซึ่งได้มีการพัฒนาและประยุกต์วัสดุเหล่านี้เพื่อนำไปใช้ในงานที่หลากหลายมากยิ่งขึ้นอย่างต่อเนื่องจนถึงปัจจุบัน เราจะเห็นได้ว่าวัสดุเซรามิกเป็นวัสดุที่พบเห็นและนำมาใช้กันในชีวิตประจำวันอย่างหลีกเลี่ยงไม่ได้ อย่างไรก็ตามการผลิตเซรามิกโดยทั่วไปจะเริ่มจากการเตรียมผงของวัตถุดิบให้มีขนาดเล็กโดยการบดย่อยด้วยวิธีต่าง ๆ เพื่อให้ส่วนผสมเข้ากันได้ดี จากนั้นจึงนำผงที่เตรียมได้ไปขึ้นรูปเพื่อเตรียมเป็นชิ้นงานก่อนเผา (green body) ทั้งนี้ถ้าต้องการรูปร่างของชิ้นงานที่ซับซ้อน วิธีการขึ้นรูปก็จะมีความยุ่งยากเพิ่มมากขึ้น เช่น อาจต้องทำผงดินที่ได้ให้เป็นน้ำสลิปหรือน้ำดินเพื่อนำไปหล่อขึ้นรูปในแม่พิมพ์ที่เตรียมไว้ รอจนแห้งแล้วจึงนำชิ้นงานก่อนเผานั้นมาเผาผนึก (sintering) อีกครั้งที่อุณหภูมิสูงเพื่อให้เกิดการลดขนาดของรูพรุนและทำให้เซรามิกมีความแข็งแรงเชิงกลที่ดีขึ้น จะเห็นได้ว่าการผลิตเซรามิกด้วยวิธีแบบดั้งเดิมนั้นมีหลายขั้นตอน ซึ่งแต่ละขั้นตอนยังต้องทำการค้นคว้าหาตัวแปรในการควบคุมการผลิตที่เหมาะสมเพื่อให้ได้เซรามิกที่มีสมบัติเป็นไปตามที่ต้องการต่าง ๆ กันไป เช่น ขนาดของผงวัตถุดิบก็จะมีผลต่อความหนาแน่นของชิ้นงานก่อนเผา และอุณหภูมิอัตราการขึ้น/ลงของอุณหภูมิในการเผาผนึกก็จะมีผลต่อเนื่องถึงสมบัติต่าง ๆ ของชิ้นงานเซรามิกหลังเผาเป็นอย่างมาก โดยเฉพาะอย่างยิ่งถ้าต้องการนำเซรามิกไปใช้งานที่ต้องการความแม่นยำของสมบัติต่าง ๆ สูง อาทิ การใช้งานทางด้านไฟฟ้า หรืออิเล็กทรอนิกส์เป็นต้น ดังนั้นจึงได้มีความต้องการที่จะพัฒนากระบวนการการผลิตเซรามิกให้มีความยุ่งยากลดน้อยลงโดยวิธีการเตรียมแก้วเซรามิกก็เป็นอีกวิธีหนึ่งที่น่าสนใจ ซึ่งเป็นกระบวนการที่ไม่ยุ่งยากและใช้เวลาน้อยกว่า ทั้งยังได้เซรามิกที่เป็นวัสดุผสมระหว่างแก้วและเซรามิกที่มีการรวมเอาข้อดีของแก้วและเซรามิกมาไว้ด้วยกันอย่างลงตัวดังที่กล่าวมาแล้วข้างต้น

จากการค้นคว้าวิจัยเกี่ยวกับเรื่องกระบวนการผลิตแก้วเซรามิกพบว่าความสำเร็จของงานวิจัยส่วนมากที่มีการนำผลผลิตไปใช้งานได้จริงจะเป็นแก้วเซรามิกที่เกี่ยวกับเครื่องใช้ในครัวเรือน ส่วนในเรื่องของการนำไปใช้ในการผลิตแก้วเซรามิกที่มีสมบัติทางด้านไฟฟ้าหรือไฟฟ้าเชิงแสง (electrical and opto-electrical properties) ยังมีค่อนข้างน้อย ซึ่งถ้าสามารถผลิตแก้วเซรามิกที่มีผลึกที่มีสมบัติทางไฟฟ้าและไฟฟ้าที่เชิงแสงที่ดีได้ จะสามารถนำไปประยุกต์ใช้ในอุปกรณ์ทางอิเล็กทรอนิกส์ได้อย่างหลากหลายมากยิ่งขึ้น อาทิ ฟิลเตอร์สี (color filter) อุปกรณ์แสดงผล (display device) หน่วยเก็บภาพ (image storage) เส้นใยนำแสง (fiber optic) สวิตช์ทางแสง (optical switch) ตัวแยกทางแสง (optical isolator) หน้าต่างรังสีอินฟราเรด (infared window) เป็นต้น โดยปกติแล้วแก้วที่ประกอบด้วยแคตไอออนหนัก (heavy cations) ที่มีคู่อิเล็กตรอนแบบ ns^2 (Bi^{3+} Pb^{2+} Te^{4+} Tl^{+}) อยู่ในโครงสร้าง จะมีสมบัติเชิงแสงต่างๆ อาทิ ดรรชนีหักเห (refractive index) การตอบสนองแบบนอนลิเนียร์ (nonlinear response) ที่ดีมาก มีผลทำให้สมบัติทางด้านแสงเชิงไฟฟ้าดีขึ้นไปด้วย อย่างไรก็ตามถ้าเทียบสมบัติเหล่านี้ของแก้วกับผลึกเชิงเดี่ยวของสารจำพวกเฟอร์โรอิเล็กทริกหรือผลึกที่อยู่ในกลุ่มที่มีขั้ว (polar classed crystal) แก้วชนิดนี้ก็ยังมีสมบัติทางแสงเชิงไฟฟ้าที่ด้อยกว่า และเนื่องจากการผลิตเซรามิกโดยวิธีแบบดั้งเดิมของสารจำพวกเฟอร์โรอิเล็กทริกให้มีความใสนั้นก็เป็นไปได้ยาก เนื่องจากรูพรุนและขอบเกรนของสารเซรามิกจะกระเจิงแสงออกไป แสงจึงไม่สามารถทะลุผ่านได้ จึงมีนักวิจัยทางด้านแก้วเซรามิกหลายท่านได้พยายามปลูกผลึกของสารเฟอร์โรอิเล็กทริกที่มีสมบัติทางด้านแสงเชิงไฟฟ้าที่ดีลงไปในแก้ว อาทิ ลิเทียมไนโอเบต ($LiNbO_3$) โพแทสเซียมไนโอเบต ($NaNbO_3$) แบเรียมไททาเนต ($BaTiO_3$) และ เลดไทเทเนต ($PbTiO_3$) และพบว่าสามารถปรับปรุงสมบัติทางด้านนี้ได้เป็นอย่างดี โดยตัวแปรสำคัญที่จะต้องคำนึงถึงในการผลิตวัสดุชนิดนี้คือขนาดของผลึกซึ่งสามารถทำได้ตั้งแต่ระดับไมโครเมตรจนถึงในระดับนาโนเมตร นอกจากนี้ปริมาณของผลึกที่สามารถปลูกได้ในแก้วยังมีความสำคัญเป็นอย่างมากต่อการผลิตแก้วเซรามิกให้มีสมบัติดังที่ต้องการ ส่วนใหญ่แล้วสมบัติที่เป็นที่ต้องการของแก้วเซรามิกชนิดนี้คือความใสเหมือนแก้วและมีสมบัติของผลึกที่ปลูกได้ ดังนั้นถ้าผลึกที่ปลูกได้อยู่ในระดับนาโนเมตรก็จะมีโอกาสที่จะทำให้แสงทะลุผ่านได้มากกว่าผลึกในระดับไมโครเมตร ซึ่งมักจะกระเจิงแสงออกไป อย่างไรก็ตามยังมีปัจจัยอีกหลายประการที่มีผลต่อความใสของแก้ว

เซรามิก อาทิ ความแตกต่างระหว่างดรรชนีหักเหของแก้วและผลึก และความแตกต่างระหว่างสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนของแก้วและผลึกซึ่งจะมีผลทำให้เกิดข้อบกพร่อง (defects) หรือรูพรุน (porosity) ในชิ้นงาน สามารถสะท้อนแสงออกไปได้ทำให้แก้วเซรามิกทึบแสง เป็นต้น ในปัจจุบันนักวิทยาศาตร์ทางด้านแก้วเซรามิกมุ่งเน้นที่จะนำวิธีการผลิต ทั้งของแบบแก้วและการปลูกผลึก มาประยุกต์ในการผลิตวัสดุผสมระหว่างแก้วกับผลึกในระดับนาโนเมตร ($\leq$ 100 nm) หรือที่เรียกกันว่าแก้วเซรามิก ซึ่งคาดหวังว่าสมบัติของวัสดุผสมที่ได้นั้นจะดีกว่าสมบัติของเซรามิก และกระบวนวิธีการผลิตก็ง่ายกว่าการปลูกผลึกเชิงเดี่ยว ยิ่งไปกว่านั้นถ้ามีการควบคุมการผลิตได้อย่างเหมาะสมที่สุด อาจจะสามารถผลิตวัสดุผสมที่มีสมบัติใหม่ที่ดียิ่งไปกว่าทั้งเซรามิกหรือแก้วก็เป็นได้ ซึ่งเรียกสมบัติดังกล่าวว่า สมบัติไฮบริด (hybrid property)

นอกจากแก้วเซรามิกจะสามารถนำไปประยุกต์ทางด้านไฟฟ้าเชิงแสงได้แล้ว ยังสามารถนำไปประยุกต์เป็นวัสดุทางชีวภาพ (biomaterials) ได้อีกด้วย เช่น วัสดุที่ใช้ในการทดแทนกระดูกและฟันเป็นต้น โดยวัสดุปลูกถ่ายทดแทนกระดูกส่วนใหญ่จะเป็นวัสดุในจำพวกเซรามิกหรือเป็นที่รู้จักกันในนามของเซรามิกชีวภาพ (bioceramics) ซึ่งอาจเป็นได้ทั้งผลึกเชิงซ้อนของอะลูมินาหรือไฮดรอกซีอะพาไทต์ แก้วและแก้วเซรามิกชีวภาพ (bioactive glasses and glassceramics) จนถึงวัสดุผสมชีวภาพ (bioactive composites) ระหว่างโพลีเอธีลีนกับไฮดรอกซี-อะพาไทต์ เนื่องจากวัสดุเซรามิกชีวภาพนี้มีความเข้ากันได้กับเนื้อเยื่อของมนุษย์หรือสัตว์ได้ดีกว่าวัสดุทดแทนกระดูกชนิดอื่นๆ อาทิวัสดุจำพวกโลหะหรืออัลลอยด์เป็นต้น ซึ่งได้มีการศึกษาค้นคว้ามาในเรื่องของวัสดุชีวภาพนี้มาเป็นเวลามากกว่าครึ่งศตวรรษ จนกระทั่งสามารถนำมาใช้จริงในทางการแพทย์แล้วในปัจจุบัน อาทิ วัสดุไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่มีรูพรุน (porous hydroxyapatite) เพื่อใช้ในการปลูกถ่ายโอนกระดูกที่สูญเสียไป โดยจะมีการเติบโตของกระดูกใหม่ (bone intergrowth) และทำให้เกิดการเชื่อมโยงทางกล (mechanically attaches) กับกระดูกที่มีอยู่เดิมได้ดีขึ้น และวัสดุแก้วชีวภาพ แก้วเซรามิกชีวภาพหรือไฮดรอกซีอะพาไทต์แบบแน่น (dense hydroxyapatite) ซึ่งสามารถยึดติดกับกระดูกเดิมได้ด้วยการสร้างพันธะทางเคมี (chemical bonding) ทำให้มีการเชื่อมติดกับกระดูกจริงได้ดีมากยิ่งขึ้น นอกจากนี้ยังมีวัสดุเซรามิกหรือแก้วที่สามารถสลายได้ในเนื้อเยื่อ (resorbable ceramics and glasses) ไม่ว่าจะอยู่

ในรูปของผงหรือก้อนของแข็ง ซึ่งในที่สุดจะถูกแทนที่ด้วยกระดูกจริงอย่างช้าๆ ในบรรดาวัสดุเซรามิกชีวภาพที่กล่าวมาข้างต้น แก้วหรือแก้วเซรามิกชีวภาพที่ประกอบไปด้วยซิลิกอนไดออกไซด์ (SiO_2) โซเดียมออกไซด์ (Na_2O) แคลเซียมออกไซด์ (CaO) และฟอสฟอรัสออกไซด์ (P_2O_5) ที่มีอัตราส่วนเฉพาะหนึ่งๆ ถูกนำไปใช้เป็นวัสดุชีวภาพทางการค้าและไปใช้ปลูกถ่ายทดแทนกระดูกได้จริงในมนุษย์ ซึ่งมีสมบัติที่พิเศษคือสามารถสร้างรอยต่อที่แข็งแรง (an adherent interface) ระหว่างกระดูกและเนื้อเยื่อได้ดี โดยจะมีการสร้างชั้นที่ตอบสนองได้ดีทางชีวภาพของอะพาไทต์ที่เหมือนกระดูก (a biologically active bonelike apatite layer) ที่ผิวของแก้วชีวภาพในเนื้อเยื่อสิ่งมีชีวิต จึงมีผลทำให้รอยต่อมีความแข็งแรงและมีความสามารถในการต้านทานแรงเชิงกลได้ดีอีกด้วย แก้วชีวภาพชนิดนี้มีชื่อเรียกทางการค้าว่า “45S5” โดยมีปริมาณร้อยละโดยน้ำหนักของ SiO_2 เท่ากับ 45 อย่างไรก็ตามเนื่องจากในร่างกายของมนุษย์มีปริมาณของธาตุ Si น้อยมาก ทำให้ผู้วิจัยมีความสนใจที่จะศึกษาแก้วชีวภาพในกลุ่มที่มี SiO_2 ในปริมาณน้อยหรือไม่มีเลย ซึ่งแก้วในกลุ่มที่มีฟอสฟอรัสออกไซด์เป็นองค์ประกอบหลัก อาทิ ในระบบ Na_2O-CaO-P_2O_5 น่าจะเป็นตัวเลือกที่ดี เนื่องจากมีส่วนประกอบทางเคมีที่ใกล้เคียงกระดูกจริงมากที่สุด

ในงานวิจัยนี้ จึงมีความสนใจที่จะนำกระบวนการผลิตวัสดุแบบแก้วเซรามิกไปใช้ในการผลิตแก้วเซรามิกที่มาจากระบบแก้วต่างๆ กันไป ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับการนำไปใช้งาน โดยการใช้งานทางด้านไฟฟ้าผู้วิจัยจะมุ่งเน้นในการผลิตแก้วเซรามิกที่มีผลึกของสารเฟอร์โรอิเล็กทริกเป็นองค์ประกอบหลักดังที่กล่าวมาข้างต้น ส่วนทางด้านการใช้งานทางการแพทย์จะมุ่งเน้นในส่วนของแก้วเซรามิกในกลุ่มที่มีฟอสฟอรัสออกไซด์เป็นองค์ประกอบหลักและพัฒนาให้มีสมบัติที่สามารถนำไปใช้เป็นกระดูกเทียมได้ โดยจะทำการศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการตกผลึกในแก้ว และกระบวนการควบคุมการตกผลึกเพื่อให้ได้ผลึกที่มีสมบัติตามที่ต้องการ ไม่ว่าจะเป็นในเรื่องของชนิด ปริมาณ และขนาด เพื่อความเหมาะสมในการนำไปประยุกต์ทั้งทางไฟฟ้าและทางการแพทย์ต่อไป ซึ่งทางผู้วิจัยมีความคาดหวังว่าผลสำเร็จของงานวิจัยนี้จะสามารถนำไปสู่องค์ความรู้ใหม่ที่เกี่ยวกับการพัฒนาแก้วและแก้วเซรามิกให้กับประเทศ ซึ่งสามารถเผยแพร่ต่อกลุ่มของผู้ที่มีความสนใจในด้านนี้ทั้งภาครัฐและภาคเอกชน ทั้งนี้น่าจะเป็นการเสริมสร้างการพึ่งพาตนเองของประเทศจากการลดการนำเข้าแก้วเซรามิกทั้งทางด้านไฟฟ้าและทางการแพทย์จาก

ต่างประเทศซึ่งมีราคาสูง และยังจะเป็นการเพิ่มคุณภาพชีวิตของคนในประเทศได้อีกต่อหนึ่ง ทั้งนี้เนื่องจากวัสดุชนิดนี้โดยเฉพาะอย่างยิ่งแก้วเซรามิกที่จะนำไปประยุกต์ทางด้านการแพทย์ ได้รับความสนใจมาอย่างต่อเนื่องระหว่างนักวิทยาศาสตร์ทางการแพทย์ทั่วโลก จึงคาดว่าจะสามารถตีพิมพ์ผลงานในวารสารทางวิชาการที่มีการถูกอ้างอิง (impact factor) สูงได้อีกด้วย

1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

1.2.1 เพื่อศึกษาการตกผลึกของสารเฟอร์โรอิเล็กทริกในแก้วที่มีชนิด ขนาด และปริมาณของผลึกต่างๆ กันไป โดยกระบวนวิธีการผลิตแบบแก้วเซรามิก

1.2.2 เพื่อศึกษาและพัฒนาแก้วและแก้วเซรามิกชีวภาพจากระบบที่มีฟอสฟอรัสออกไซด์เป็นองค์ประกอบหลักให้มีสมบัติที่ทัดเทียมกระดูกจริง

1.2.3 เพื่อศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อชนิด ขนาดและปริมาณผลึกของแก้วเซรามิกที่เตรียมได้

1.2.4 เพื่อศึกษาถึงความสัมพันธ์ของชนิด ขนาดและปริมาณของผลึกในแก้วเซรามิกกับสมบัติของแก้วเซรามิกทั้งในการนำไปประยุกต์ทางด้านไฟฟ้า และทางการแพทย์

บทที่ 2
ทฤษฎีและทบทวนเอกสารทางวิชาการ

2.1 แก้วเซรามิกทางไฟฟ้า

2.1.1 แก้วเซรามิก

- ความเป็นมาของแก้วเซรามิก

ในอดีตเป็นที่ทราบกันดีว่าแก้วสามารถตกผลึกได้หากมีการเลือกใช้ความร้อนที่อุณหภูมิและระยะเวลาที่เหมาะสม แต่ยังไม่มีการพัฒนาระบบการศึกษาและสร้างแก้วเซรามิกที่แน่นอน ทำให้กระบวนการที่ใช้ในการสร้างระบบแก้วเซรามิกที่เหมาะสมนั้นยังไม่เกิดขึ้น จนกระทั่งในช่วงคริสตศักราชที่ 1950 แก้วเซรามิกได้ถือกำเนิดขึ้นด้วยความบังเอิญของสแตนเลย์ โดนัล สตูกี้ (Stanley Donald Stookey) [1] นักประดิษฐ์ชาวอเมริกา จากบริษัทคอร์นนิ่ง (Corning glass work) บริษัทผู้ผลิตแก้วรายใหญ่ ที่ได้ค้นพบแก้วพิเศษที่มีคุณสมบัติของเซรามิกหรือที่เรียกว่าแก้วเซรามิก สตูกี้เป็นนักวิทยาศาสตร์สาขาแก้วเคมีที่มีชื่อเสียง ในตอนแรกนั้นเขาไม่ได้มีความสนใจในเซรามิก มากนัก เขามีความสนใจที่จะพัฒนาคุณสมบัติเชิงแสงของแก้วด้วยการตกผลึกของอนุภาคเงินในแก้วเพื่องานทางด้านภาพถ่าย โดยเขาเลือกใช้แก้วระบบลิเทียมซิลิเกตในการทดลองตกผลึกของอนุภาคเงินเนื่องจากจะสามารถพัฒนาความทนทานต่อเคมีของแก้วได้ ในการทดลองปกตินั้นสตูกี้จะใช้ความร้อนเหนืออุณหภูมิแทรนซิชั่นเล็กน้อยคือประมาณ 450 องศาเซลเซียส ในการทำให้แก้วมีความสามารถส่องผ่านแสงอัลตราไวโอเลตได้ แต่ด้วยความผิดพลาดในการปรับตั้งอุปกรณ์ เขาได้บังเอิญใช้ความร้อนที่สูงประมาณ 850 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่เขาคาดว่าจะทำให้ได้แก้วที่หลอมและมีคุณสมบัติที่ไม่ดี แต่ผลที่ได้กลับตรงกันข้ามกับสิ่งที่สตูกี้คาดไว้ ชิ้นงานแก้วที่ได้นั้นกลับมีลักษณะที่ขาวทึบและไม่ได้มีการเปลี่ยนแปลงรูปร่างเนื่องจากการหลอมอย่างใดซึ่งเป็นคุณสมบัติที่พบได้ในเซรามิก และภายหลังการทดสอบเชิงกลก็ทำให้ทราบว่าชิ้นงานแก้วนี้มีคุณสมบัติที่ดีเทียบเท่าหรือมากกว่าโลหะ จากการทดลองที่บังเอิญเกิดขึ้นนี้ พบว่าผลึกที่พบนี้คือผลึกลิเทียมอะลูมิโนซิลิเกต (lithium aluminosilicate crystal) ตามส่วนผสมที่ผสมเข้าไปและจากการรายงานบ่งชี้ว่าแก้วเซรามิกนี้มีการขยายตัวทางความร้อนค่อนข้างต่ำ (low thermal expansion) องค์ประกอบเฟส

ภายในคือเบต้าสโปดูเมน (β-spodumene) และการเกิดนิวเคลียสภายในแก้วเซรามิกนั้นไม่ได้เกิดมาจากอนุภาคของเงินแต่เป็นผลมาจากอนุภาคของลิเทียมที่เป็นปัจจัยหลักของการก่อเกิดของนิวเคลียสของระบบแก้วอะลูมิโนซิลิเกต หลังจากนั้นสตูกี้ก็ได้ทดลองเติมสารอื่น อาทิ ซิงค์ซัลไฟด์ (zinc sulfide) หรือ ไททาเนีย (titania) ผลที่น่าสนใจเกิดขึ้นในแก้วอะลูมิโนซิลิเกตที่มีการเติมไททาเนียคือแก้วที่ได้มีความแข็งแรงและทนทานต่อการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิได้ค่อนข้างสูง ภายหลังการศึกษาและพัฒนาคุณสมบัตินานร่วมสองปี แก้วเซรามิกนี้ก็สามารถขายออกสู่ท้องตลาดในการนำไปใช้งานเป็นภาชนะทำอาหารที่มีความสามารถในการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิได้ดีเช่น เมื่อนำภาชนะแก้วเซรามิกนี้ออกจากตู้เย็นแล้ว ก็สามารถนำให้ความร้อนสูงได้ทันที หรือสามารถนำเข้าไมโครเวฟอุ่นอาหารได้โดยไม่ต้องเปลี่ยนภาชนะ โดยมีชื่อทางการค้าว่าคอนนิ่งแวร์ (CORNINGWARE®) นอกจากนี้ยังนำไปประยุกต์ใช้งานทางด้านการทหารเช่นการทำหัวจรวดมิสไซล์ที่มีความแข็งแรงและทนความร้อนสูงได้ดีอีกด้วย ด้วยจุดเริ่มต้นดังกล่าวทำให้การศึกษาแก้วเซรามิกเริ่มขึ้นและเป็นที่แพร่หลายในปัจจุบัน

- ทฤษฎีของแก้วเซรามิก

ลักษณะที่สำคัญของแก้วเซรามิกคือกระบวนการเกิดนิวเคลียสและการเติบโตของผลึก เนื่องจากน้ำแก้วที่ได้จากการหลอมนั้นจะมีความหนืดที่ค่อนข้างสูง ดังนั้นกระบวนการแพร่และกระบวนการจัดเรียงตัวอะตอมใหม่จะเกิดขึ้นอย่างช้าๆ ด้วยลักษณะนี้ทำให้เราสามารถควบคุมกระบวนการตกผลึกและการเติบโตของผลึกได้ การทำให้เย็นตัวลงอย่างรวดเร็วของน้ำแก้ว (quenching) จะนำมาใช้ช่วยลดการเกิดผลึกขึ้นในระหว่างการเย็นตัว อย่างที่ได้กล่าวไว้ก่อนหน้านี้ การเย็นตัวอย่างช้าๆ จะทำให้แก้วสามารถจัดระเบียบโครงสร้างและทำให้เกิดผลึกภายในแก้วที่จะนำไปสร้างเป็นแก้วเซรามิกที่ดีจึงควรเป็นแก้วที่โครงสร้างไม่เป็นระเบียบมาก่อนมากกว่า

ปรากฏการณ์ที่สำคัญที่พบได้ในแก้วเซรามิก คือการแยกชั้นของเฟสสองชนิดในเนื้อแก้ว (phase separation) ที่จะส่งผลอย่างมากต่อการเกิดแก้วเซรามิกและความเสถียรของแก้ว เพราะแก้วหลอมเป็นตัวทำละลายที่ดีสำหรับสารออกไซด์ จึงทำให้เราสามารถสร้างระบบแก้วเซรามิกได้จากสารหลายชนิด เกิดเป็นแก้วเซรามิกหลากหลายระบบให้เลือกศึกษา และยังทำให้

ได้แก้วเซรามิกที่ผลึกหลากหลายชนิดเช่น เฟสกึ่งเสถียร (metastable phase) และสารละลายของแข็ง (solid solution) เป็นต้น ปรกติแก้วเซรามิกที่มีขนาดเกรนที่เล็กกว่า 1 ไมครอน จะทำให้แก้วเซรามิกที่มีคุณสมบัติที่ดีเพิ่มขึ้นด้วย เช่นมีความแข็งแรงเชิงกลที่สูงและทนต่อการแตกหักได้ดี เกรนที่มีความเล็กละเอียดนี้เองที่ทำให้แก้วเซรามิกมีความแข็งแรงมากกว่าแก้วปรกติกับเซรามิกแบบดั้งเดิม ด้วยเหตุผลดังกล่าวการควบคุมปริมาณการเกิดผลึกในแก้วก็ได้นำไปสู่การศึกษาถึงความเสียหายเชิงกล (mechanical failure) และการศึกษาถึงคุณสมบัติที่เกี่ยวข้องการแพร่เช่น การพาของไอออน (ionic conductivity) ในแก้วเซรามิกเป็นต้น

โดยปรกติแล้วแก้วเซรามิกจะไม่โปร่งใสในช่วงแสงขาว (visible light) แต่อย่างไรก็ตามก็สามารถสร้างแก้วเซรามิกที่มีความใสได้ถ้าผลึกในเนื้อแก้วมีขนาดที่เล็กกว่าความยาวคลื่นของช่วงแสงขาว หรือมีค่าความแตกต่างของดัชนีหักเหแสงของแก้วใสและผลึกที่ต่ำมากๆ นั่นเอง

2.1.2 การตกผลึก

- ทฤษฎีจลน์ของการทำให้เกิดแก้ว (Kinetic theories of glass formation) [2]

ทฤษฎีจลน์ของการทำให้เกิดแก้วตระหนักว่าวัสดุทุกชนิดสามารถทำให้เกิดแก้วได้ถ้าสามารถทำให้เย็นตัวได้อย่างรวดเร็วพอที่จะหลีกเลี่ยงการตกผลึก ดังนั้นทฤษฎีนี้จึงให้ความสำคัญของกลไกในการตกผลึกของสาร ซึ่งเป็นการรวมกระบวนการที่สำคัญสองกระบวนการเข้าด้วยกันคือ

1. การเกิดนิวเคลียสผลึก (nucleation)
2. การเติบโตของผลึก (crystal growth)

การตกผลึกต้องการการปรากฏของนิวเคลียสก่อนที่จะมีการเติบโตเป็นผลึกที่มีขนาดที่สามารถตรวจหาได้ (detectable size)

- การเกิดนิวเคลียสผลึก (nucleation)

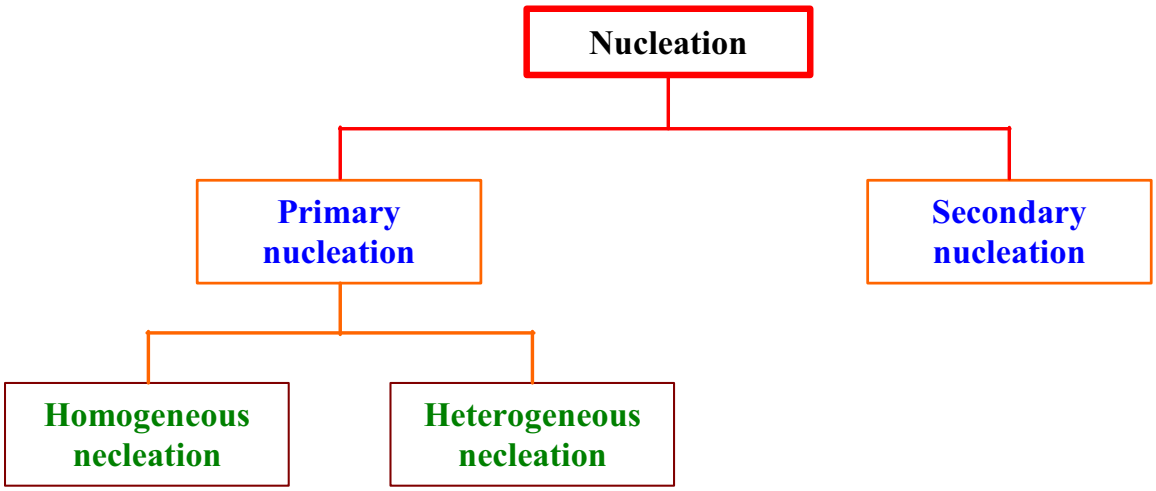
  การเกิดนิวเคลียสผลึกแบ่งออกเป็นสองชนิดหลักคือ

  1. การเกิดนิวเคลียสผลึกปฐมภูมิ (primary nucleation) ซึ่งคือกรณีของการเกิดนิวเคลียสผลึกทุกกรณีในระบบที่ไม่ประกอบไปด้วยสสารที่เป็นผลึกอยู่ก่อน ซึ่งแบ่งออกเป็นสองชนิดย่อยคือ

- การเกิดนิวเคลียสผลึกแบบเป็นเนื้อเดียวกัน (Homogeneous nucleation) อ้างถึงการเกิดนิวเคลียสผลึกที่เกิดขึ้นโดยสิ่งที่มีอยู่ก่อนที่ไม่เป็นเนื้อเดียวกันกับน้ำแก้วหลอม
- การเกิดนิวเคลียสผลึกแบบไม่เป็นเนื้อเดียวกัน (Heterogeneous nucleation) เกิดขึ้นเมื่อมีสิ่งที่มีอยู่ก่อนที่ไม่เป็นเนื้อเดียวกันกับน้ำแก้วหลอม อาทิ ผนังเตา (furnace wall) สิ่งแปลกปลอมที่ไม่ละลาย (insoluble inclusions) ในน้ำแก้วหลอม หรือแม้กระทั่งพื้นผิวอิสระ (free surface)

2. การเกิดนิวเคลียสผลึกทุติยภูมิ (secondary nucleation) คือการที่มีผลึกปรากฏอยู่ในระบบที่อิ่มตัวยิ่งยวดเพื่อสร้างนิวเคลียสทุติยภูมิต่อไป

แผนภาพแสดงชนิดของการเกิดนิวเคลียสได้แสดงไว้ในรูปที่ 2.1



รูป 2.1 แผนภาพแสดงชนิดของการเกิดนิวเคลียสผลึก (nucleation)

ในที่นี้จะพิจารณาเฉพาะการเกิดนิวเคลียสผลึกปฐมภูมิ ถ้าน้ำแก้วหลอมใดๆ ไม่มีการเกิดนิวเคลียสผลึกแล้ว น้ำแก้วหลอมนั้นเมื่อเย็นตัวลงจะกลายเป็นแก้ว ในการศึกษาเรื่องการเกิดนิวเคลียสผลึกยังมีความสับสนในเรื่องของศัพท์เฉพาะ (terminology) ที่ใช้ในการอธิบาย

เรื่องของนิวเคลียส และการใช้สัญลักษณ์ (symbol) หรือหน่วย (unit) ที่แตกต่างกันไปในหนังสือแต่ละเล่ม อย่างไรก็ตามการเกิดนิวเคลียสผลึกเริ่มต้นจากการเกิดนิวเคลียสทรงกลม (a spherical nucleus)

ในการเกิดนิวเคลียสผลึกนั้น คำว่านิวเคลียสในที่นี้คือนิวเคลียสของผลึก (crystal nucleus) ซึ่งแตกต่างไปจากนิวเคลียสของอะตอม (atomic nucleus) โดยการเกิดนิวเคลียสผลึกนั้นจะถูกต่อต้านด้วยเครื่องขวางกั้นสองชนิด คือ

1. เครื่องขวางกั้นอุณหพลศาสตร์ (thermodynamic barrier) ซึ่งเกี่ยวข้องกับพลังงานอิสระ (free energy) ที่เปลี่ยนไปในระบบเมื่อมีการเกิดนิวเคลียสเกิดขึ้น
2. เครื่องขวางกั้นจนพลศาสตร์ (kinetic barrier) เกิดขึ้นเนื่องมาจากความต้องการในการเคลื่อนที่ของมวลหรือการจัดเรียงตัวใหม่ในช่องว่าง เพื่อที่จะยอมให้การเติบโตของอนุภาคที่เป็นระเบียบ (หรือผลึก) เกิดขึ้นได้ จากของเหลวที่ไม่เป็นระเบียบ

ดังนั้นการเปลี่ยนแปลงสองชนิดของพลังงานในระบบคือ

1. เครื่องขวางกั้นอุณหพลศาสตร์
2. พลังงานพื้นผิว (surface energy)

การจัดเรียงตัวของอะตอมในนิวเคลียสจะทำให้พลังงานอิสระเชิงปริมาตร (volume free energy) ลดลงแต่พลังงานพื้นผิวของการเกิดผิวร่วมใหม่ (a new interface) จะเพิ่มขึ้น ดังนั้นพลังงานอิสระที่เกินมาทั้งหมด (the overall excess free energy) จะมีค่าเป็นไปดังสมการที่ 2.1

$$\begin{aligned}\Delta G &= \Delta G_{Surface} + \Delta G_{Volume} \\ &= 4\pi r^2\gamma + \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_V \end{aligned} \qquad (2.1)$$

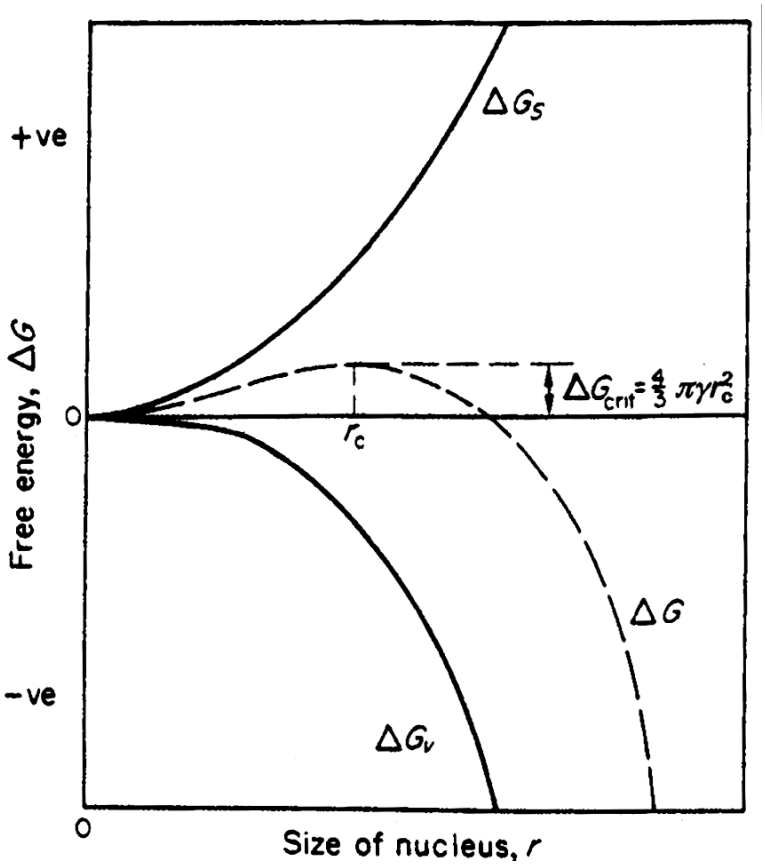
โดยที่ ΔG คือพลังงานอิสระที่เปลี่ยนไปต่อหน่วยปริมาตร

γ คือพลังงานการเกิดพื้นผิวร่วม (the interfacial energy)

ΔG_V มีปริมาณเป็นลบ (a negative quantity)

ΔG_S มีปริมาณเป็นบวก (a positive quantity)

ซึ่งเมื่อทำการสร้างกราฟระหว่างพลังงานอิสระที่เปลี่ยนไปทั้งหมดกับขนาดของนิวเคลียสจะได้กราฟดังรูปที่ 2.2



รูป 2.2 กราฟระหว่างพลังอิสระที่เปลี่ยนไปในการเกิดนิวเคลียสผลึก (ΔG) กับขนาดของนิวเคลียส (r) [2]

จากภาพแสดงให้เห็นว่าพลังงานอิสระที่เปลี่ยนไปจะผ่านจุดสูงสุดที่ r_C ที่เรียกว่านิวเคลียสวิกฤต (the critical nucleus)

ถ้าหาอนุพันธ์ของ ΔG ด้วยขนาดของนิวเคลียส r และให้มีค่าเท่ากับศูนย์ จะได้ดังสมการที่ 2.2

$$\frac{d\Delta G}{dr} = 0 \qquad (2.2)$$

จะได้ดังสมการที่ 2.3

$$\frac{d\Delta G}{dr} = 8\pi r\gamma + 4\pi r^2 \Delta G_V = 0 \qquad (2.3)$$

เมื่อทำการแก้สมการจะได้ r_C ดังสมการที่ 2.4

$$r_C = \frac{-2\gamma}{\Delta G_V} \qquad (2.4)$$

และพลังงานอิสระที่จุดวิกฤต (ΔG_{crit}) จะหาได้จากสมการที่ 2.3 และ 2.4 ดังสมการที่ 2.5

$$\Delta G_{crit} = \frac{16\pi\gamma^3}{3(\Delta G_V)^2} = \frac{4\pi\gamma r_C^2}{3} \qquad (2.5)$$

ขนาดของนิวเคลียสวิกฤต **r_c** จะเป็นขนาดที่ต่ำที่สุดที่เป็นไปได้ของนิวเคลียสเสถียร (a stable nucleus) โดยที่

$r > r_C$ เป็นนิวเคลียสเสถียร และจะมีการเติบโตต่อไป

$r < r_C$ เป็นนิวเคลียสที่ไม่เสถียร (unstable nucleus) และจะละลายหรือระเหยหายไป(dissolve or evaporate)

อย่างไรก็ตามบางครั้งอาจมีความสับสนในการเรียกนิวเคลียสว่าเป็นเอ็มบริโอ (embryo) ได้ และจากไดอะแกรมของพลังงานอิสระที่เปลี่ยนไป (รูป 2.2) จะเห็นได้ว่าไม่มีการอธิบายในเชิงปริมาณของพลังงาน ΔG_{crit} ที่ใช้ในการเกิดนิวเคลียสเสถียร ดังนั้นจึงมีการใช้อัตราการเกิดนิวเคลียสผลึก (the nucleation rate, J) แทนพลังงานอิสระที่เปลี่ยนไป ซึ่ง J ก็คือจำนวนนิวเคลียสที่เกิดขึ้นต่อหนึ่งหน่วยเวลาต่อปริมาตร

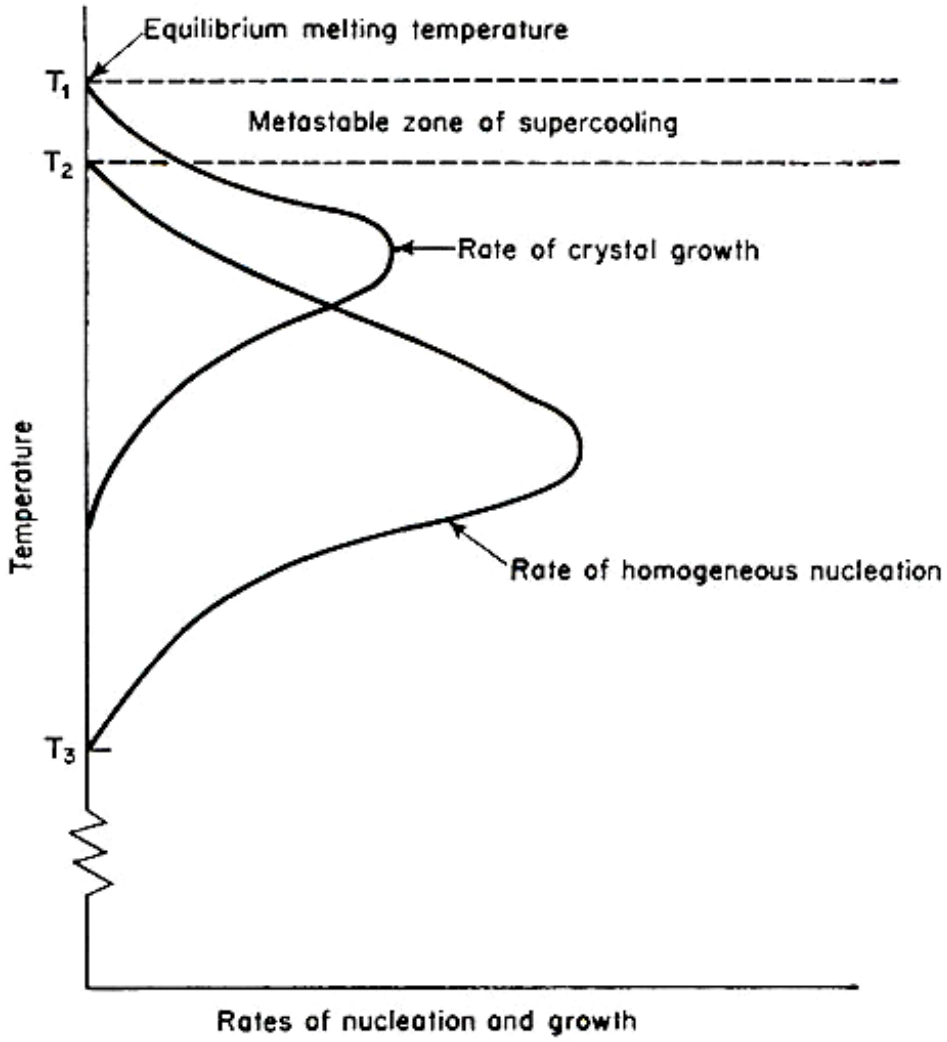
- การเติบโตของผลึก (crystal growth)

เมื่อนิวเคลียสเสถียรเกิดขึ้นในระบบอิ่มตัวยิ่งยวด (a supersaturated system) หรือระบบเย็นตัวยิ่งยวด (a supercooled system) นิวเคลียสเสถียรเหล่านั้นจะเริ่มเติบโตเป็นผลึกที่ในขนาดที่มองเห็นได้

ได้มีการเสนอความคิดเกี่ยวกับกลไกของการเติบโตของผลึก (crystal growth mechanisms) หลายกลไกดังจะยกตัวอย่างต่อไปนี้

1. ทฤษฎีพลังงานพื้นผิว (Surface energy theories)
   มีพื้นฐานมาจากสมมุติฐานที่ว่า
   'ผลึกจะเติบโตในรูปร่างที่มีพลังงานพื้นผิวต่ำที่สุด'
2. ทฤษฎีชั้นดูดซับ (Adsorption layer theories)
   แนวคิดหลักของกลไกการเติบโตของผลึกขึ้นอยู่กับ
   'การเกิดขึ้นของชั้นดูดซับของอะตอมที่ของตัวละลาย (solute) หรือโมเลกุลบนหน้าสัมผัสของผลึก (a crystal face)'
3. ทฤษฎีจลน์ (Kinematic theories)
   เกี่ยวข้องกับกระบวนการ 2 กระบวนการในชั้นของผลึกที่เติบโต คือ
   1. การให้กำเนิดขั้น (steps) จากแหล่งกำเนิดบางอย่างบนหน้าสัมผัสของผลึก
   2. มีการเคลื่อนที่ของชั้นผ่านหน้าสัมผัสของผลึก
4. ทฤษฎีปฏิกิริยาการแพร่ (Diffusion reaction theories)
   ได้มีการสันนิษฐานในเรื่องของการเติบโตของผลึกว่าเกิดจากการที่
   'สสารที่ตกสะสมอย่างต่อเนื่องบนหน้าสัมผัสผลึกด้วยอัตราเร็วที่แปรผันตามกับความเข้มข้นระหว่างจุดที่เกิดการตกสะสมกับเนื้อของสารละลาย (bulk of the solution)

จากการพิจารณาของเหลวที่มีความหนืดสูง ทำให้สามารถเขียนแผนภาพเค้าร่างไดอะแกรมของอัตราการเกิดนิวเคลียสผลึก (nucleation rate) และอัตราการเติบโตของผลึก (crystal growth rate) เทียบกับอุณหภูมิได้ดังรูปที่ 2.3



รูป 2.3 อัตราการเกิดนิวเคลียสและการเติบโตของผลึกเทียบกับอุณหภูมิที่เปลี่ยนไปของของเหลวที่มีความหนืดสูง (viscous liquid) [2]

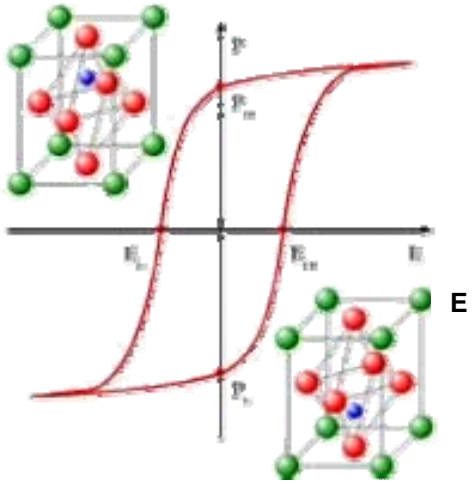
จากรูปที่ 2.3 จะเห็นได้ว่าอัตราการเติบโตของผลึกจะเริ่มเกิดขึ้นที่อุณหภูมิ T_1 ที่เรียกว่าอุณหภูมิหลอมเหลวสมดุล (equilibrium melting temperature) ในขณะที่อัตราการเกิดนิวเคลียสผลึกจะเริ่มเกิดขึ้นที่อุณหภูมิต่ำกว่า (T_2) ทำให้เกิดโซนกึ่งเสถียรของการเย็นตัวยิ่งยวด (metastable zone of supercooling) ระหว่าง T_1 และ T_2 ซึ่งเป็นโซนที่ไม่มีการเกิดนิวเคลียสผลึกในของเหลวหรือน้ำแก้ว เมื่อของเหลวถูกทำให้เย็นตัวผ่านโซนกึ่งเสถียรนี้จากช่วง

อุณหภูมิ T_1 ถึง T_3 ลงอย่างรวดเร็ว จึงมีโอกาสที่ของเหลวจะไม่เกิดการตกผลึกและกลายเป็นแก้วได้ สารที่มีโซนกึ่งเสถียรของการเย็นตัวยิ่งยวดที่กว้าง ส่วนใหญ่แล้วเป็นสารที่มีความหนืดสูง (viscous liquid)

2.1.3 สารเฟร์โรอิเล็กทริก [3,4,5,6]

จาก 20 point group ของผลึกที่ไม่มีสมมาตรของศูนย์กลาง (noncentrosymmetric) ที่เป็นวัสดุเพียโซอิเล็กทริกจะมีอยู่ 10 point group ที่มีขั้ว (polar) และเกิดไดโพลโมเมนต์ได้ด้วยตัวเอง แม้ไม่ได้รับสนามไฟฟ้ากระทำซึ่งเรียกกลุ่มสารพวกนี้ว่าโพลาไรเซชันแบบเกิดขึ้นได้เอง (spontaneous polarization) โดยที่ผลึกมีขั้วเหล่านี้จะมีสภาพเป็นเพียโซอิเล็กทริกที่ดี ในกรณีที่ให้สนามไฟฟ้าแรงพอที่ทำให้ทิศทางของเวกเตอร์โพลาไรเซชันเปลี่ยนแปลงได้ ซึ่งสารใน point group นี้เรียกว่าเฟอร์โรอิเล็กทริก กล่าวคือสารเฟอร์โรอิเล็กทริกทุกชนิดมีสภาพเป็นเพียโซอิเล็กทริก แต่สารเพียโซอิเล็กทริกไม่จำเป็นจะต้องมีสภาพเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริก

ผลึกเฟอร์โรอิเล็กทริกจะแสดงสมบัติของโมเมนต์คู่ควบ (dipole moment) ถึงแม้ว่าจะไม่มีสนามไฟฟ้าแล้วก็ตาม จากเหตุผลที่จุดศูนย์กลางประจุบวกของผลึกไม่ได้อยู่ในตำแหน่งเดียวกับประจุลบ มีผลทำให้เกิดโมเมนต์คู่ควบถาวรอยู่ในผลึกในสถานะเฟอร์โรอิเล็กทริก และเมื่อนำสารเฟอร์โรอิเล็กทริกมาอยู่ในสนามไฟฟ้าพร้อมทั้งลดสนามไฟฟ้าลงจนเป็นศูนย์ จะพบว่าโพลาไรเซชันในสารเฟอร์โรอิเล็กทริกจะไม่เป็นศูนย์ แต่มักจะเป็นศูนย์เมื่อ $E = E_c$ ดังแสดงในรูป 2.4 ซึ่งแสดงให้เห็นว่าสารนี้มีโมเมนค์คู่ควบถาวรอยู่แล้ว หรือแสดงให้เห็นว่าสารนั้นแสดงสภาพเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริกโดยไม่ต้องใช้สนามไฟฟ้าเลย



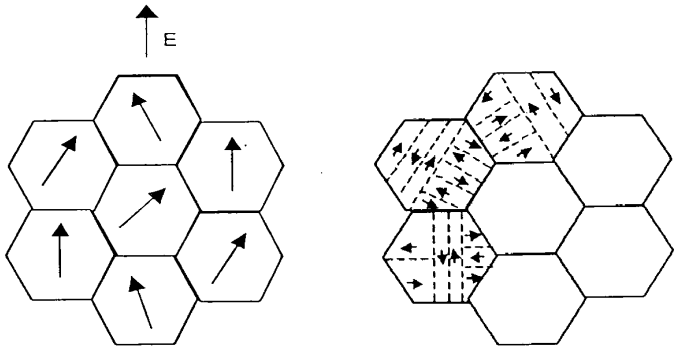
รูป 2.4 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างสนามไฟฟ้า (E) กับโพลาไรเซชัน (P) ของสารเฟอร์โรอิเล็กทริก [3]

- อุณหภูมิคูรี และการเปลี่ยนเฟส (Curie temperature and phase transition) [3,7]

การเปลี่ยนแปลงของเฟสในสารเฟอร์โรอิเล็กทริก จะสอดคล้องกับการเกิดการเปลี่ยนแปลงของโครงสร้างผลึก ซึ่งเป็นผลจากการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิ และโพลาไรเซชันทางไฟฟ้าของวัสดุ อุณหภูมิคูรี (Curie temperature, T_c) เป็นอุณหภูมิที่เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของเฟสจาก พาราอิเล็กทริกเฟส (paraelectric phase) ที่อุณหภูมิ $T > T_c$ ซึ่งวัสดุจะไม่แสดงสมบัติความเป็นโพลาไรเซชันแบบเกิดขึ้นเอง (spontaneous polarization) ไปยังเฟอร์โรอิเล็กทริกเฟส (ferroelectric phase) ที่อุณหภูมิ $T < T_c$ ซึ่งวัสดุจะแสดงสมบัติโพลา-ไรเซชันแบบเกิดขึ้นเอง อีกทั้งค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (relative permittivity) ของวัสดุจะมีการเปลี่ยนแปลง และมีค่าเพิ่มขึ้นสูงสุดที่อุณหภูมิคูรีด้วย ที่อุณหภูมิที่สูงกว่าอุณหภูมิคูรี โครงสร้างเฟสจะมีโครงสร้างเป็นพาราอิเล็กทริก และจะไม่มีการแสดงสมบัติความเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริกใดๆ ออกมา ซึ่งโครงสร้างเฟอร์โรอิเล็กทริกจะเกิดขึ้นจากการบิดเบี้ยว หรือเสียรูปร่างไปของโครงสร้างพาราอิเล็กทริก โดยที่โครงสร้างเฟอร์โรอิเล็กทริกจะมีความสมมาตรของโครงสร้างที่น้อยกว่าโครงสร้างพาราอิเล็กทริก ที่อุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิคูรีไอออนจะมีการเคลื่อนในตำแหน่งที่สมดุล ซึ่งจะทำให้เกิดโพลาไรเซชันแบบเกิดขึ้นเองเกิดขึ้น

- โพลาไรเซชัน (Polarization) [3,4,6]

หากพิจารณาสารเซรามิกที่ประกอบด้วยผลึกขนาดเล็กที่มีทิศทางของไดโพลต่างกัน การที่ไดโพลเรียงตัวไม่เป็นระเบียบ มีผลทำให้เซรามิกไม่สามารถแสดงสมบัติ และวัดค่าเพียโซอิเล็กทริกได้ แต่เมื่อมีการให้สนามไฟฟ้าเข้าไป จะเป็นการสร้างขั้วให้แก่สาร ซึ่งจะทำให้เกิดโพลาไรเซชัน หรือไดโพลภายในเนื้อสารให้อยู่ในทิศทางใกล้เคียงกัน หรือทิศทางเดียวกับทิศทางของสนามไฟฟ้าที่ให้เข้าไป ดังรูป 2.5 เพื่อเพิ่มสมบัติการเป็นเพียโซอิเล็กทริก และสมบัติทางไฟฟ้าด้วย



รูป 2.5 แสดงการจัดเรียงไดโพลภายในเนื้อสารก่อน และภายหลังการให้สนามไฟฟ้า [6]

- สมบัติไดอิเล็กทริก (Dielectric properties) [3,5,6]

วัสดุไดอิเล็กทริก ถือได้ว่าเป็นวัสดุที่มีความสำคัญเป็นอย่างมากในทางอุตสาหกรรมโดยทั่วไปแล้ววัสดุไดอิเล็กทริกจะมีสมบัติเป็นฉนวนไฟฟ้าซึ่งไม่นำไฟฟ้า แต่จะมีความแตกต่างจากฉนวนไฟฟ้าโดยทั่วไปคือการมีสมบัติของการเก็บประจุไฟฟ้า ซึ่งค่าความสามารถในการกักเก็บประจุไฟฟ้าของสารไดอิเล็กทริกนี้จะเรียกว่า ค่าความจุไฟฟ้า (capacitance) เมื่อทำการให้สนามไฟฟ้าแก่สารไดอิเล็กทริก สารไดอิเล็กทริกจะเกิดโพลาไรเซชันขึ้น ซึ่งจะมีค่าเท่ากับผลรวมของโพลาไรเซชันต่อหนึ่งหน่วยปริมาตร (net polarization/unit volume) ซึ่งถ้ามีค่าโพลาไรเซชันสูงจะส่งผลให้สารไดอิเล็กทริกมีค่าความจุไฟฟ้าสูงขึ้นตามไปด้วย โดยสมบัติทางไดอิเล็กทริกนี้มีพารามิเตอร์ที่สำคัญซึ่งเกี่ยวข้องอยู่ 4 ตัวคือ ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (relative

permittivity; ε_r) ค่าความสูญเสียไดอิเล็กทริก (dielectric loss; tanδ) แฟกเตอร์กลไฟฟ้าคู่ควบ (electromechanical coupling factor; k) และค่าคงที่ความถี่ (frequency constant; N)

- ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (Relative permittivity; ε_r) [3,5,6,7]

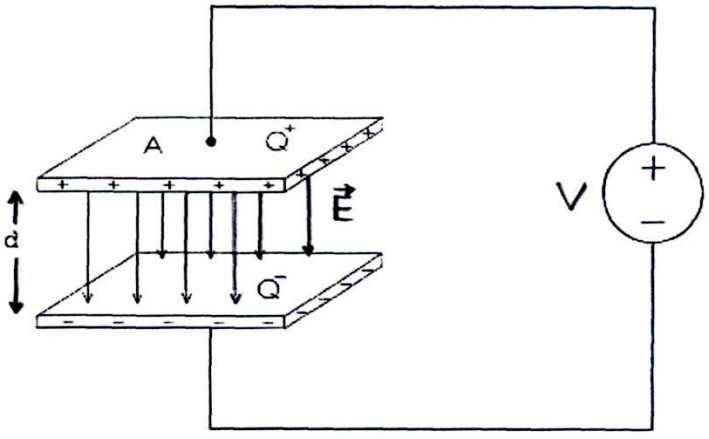
จากรูป 2.6 เป็นตัวเก็บประจุอย่างง่ายคือ เป็นแผ่นขนานที่ทำด้วยโลหะโดยมีระยะห่างเท่ากับ d พื้นที่ของแผ่นเท่ากับ A ระหว่างแผ่นขนานเป็นสุญญากาศ เมื่อมีศักย์ไฟฟ้า V คร่อมแผ่นขนานโดยที่แผ่นโลหะแผ่นหนึ่งจะเป็นแผ่นประจุ +Q และอีกแผ่นหนึ่งจะเป็นประจุ –Q ค่าประจุนี้จะเป็นสัดส่วนกับ V ดังสมการ 2.6

$$Q = CV \tag{2.6}$$

หรือ

$$C = \frac{Q}{V}$$

เมื่อ C คือ ค่าความจุไฟฟ้า (capacitance) มีหน่วยเป็นคูลอมบ์ต่อโวลต์ (C/V) หรือฟารัด (F)



รูป 2.6 ตัวเก็บประจุของแผ่นคู่ขนานเมื่อไม่มีสารไดอิเล็กทริก [8]

สารไดอิเล็กทริกเป็นฉนวนที่ใช้ทำหน้าที่คั่นระหว่างตัวนำของตัวเก็บประจุ เพื่อกั้นให้ความหนาแน่นประจุสูงขึ้นกว่าแก๊สรวมของทั้งอากาศ โดยมีค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (relative permittivity) เป็นตัวเลขที่บอกให้ทราบว่าค่าความจุของตัวเก็บประจุที่ใช้สารไดอิเล็กทริกจะเพิ่มขึ้นเป็นกี่เท่าของตัวเก็บประจุอากาศ ดังสมการ 2.7

$$C = \varepsilon C_0 \tag{2.7}$$

เมื่อ C_0 คือ ค่าความจุของตัวเก็บประจุของตัวเก็บประจุสุญญากาศ

C คือ ค่าความจุของตัวเก็บประจุที่มีสารไดอิเล็กทริก

ε คือ ค่าสภาพยอมของในสุญญากาศ

โดยปกติค่าสภาพยอมจะแสดงเป็นค่าสัมพัทธ์ (ε_r) เทียบกับค่าสภาพยอมของสุญญากาศ (ε_0) คือ

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \varepsilon_r \tag{2.8}$$

เมื่อ ε_0 คือ ค่าสภาพยอมของสุญญากาศมีค่า 8.854 x 10^{-12} ฟารัดต่อเมตร

ε_r คือ ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์หรือค่าคงที่ไดอิเล็กทริก

และจากความสัมพันธ์ C = Q/V สำหรับที่ไม่มีสารไดอิเล็กทริกจะได้ว่า

$$C = C_0 \frac{\varepsilon_0 A}{d_0} \tag{2.9}$$

เมื่อ A คือ พื้นที่หน้าตัดของแผ่นไดอิเล็กทริก

d_0 คือ ระยะห่างระหว่างแผ่นคู่ขนานที่ไม่มีสารไดอิเล็กทริก

สำหรับตัวเก็บประจุที่มีสารไดอิเล็กทริกที่มีค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ ε_r จะได้ว่า

$$C = \frac{\varepsilon_r \varepsilon_0 A}{d} \tag{2.10}$$

เมื่อ ε_0 คือ ค่าสภาพยอมของสุญญากาศมีค่า 8.854 x 10^{-12} ฟารัดต่อเมตร

ε_r คือ ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์

C คือ ค่าความจุของตัวเก็บประจุที่มีสารไดอิเล็กทริก

A เมื่อ พื้นที่หน้าตัดของแผ่นไดอิเล็กทริก

d เมื่อ ความหนาของสารไดอิเล็กทริก

ความจุไฟฟ้าบอกถึงความสามารถในการเก็บประจุ ยิ่งมีความจุไฟฟ้ามากเท่าใดยิ่งเก็บประจุได้มากเท่านั้น ถ้าหากตัวเก็บประจุมีขนาดพื้นที่หน้าตัดมากกว่าระยะห่างระหว่างแผ่นคู่ขนาน จะได้ว่าความจุไฟฟ้ามีค่าดังสมการ 2.10 การมีไดอิเล็กทริกอยู่ในตัวเก็บประจุ จะช่วยเพิ่มพลังงานสะสมในตัวเก็บประจุให้สามารถสร้างตัวเก็บประจุขนาดเล็กแต่ความจุไฟฟ้าสูงได้

- ค่าความสูญเสียไดอิเล็กทริก (Dielectric Loss; tanδ) [3,5,6]

ค่าความสูญเสียไดอิเล็กทริก (dielectric loss, tanδ) สำหรับเซรามิกนั้นเป็นค่าความสูญเสียที่เกิดขึ้นจากการให้พลังงานไฟฟ้าแล้วเกิดการเปลี่ยนแปลงพลังงานไปเป็นรูปแบบอื่นๆ เช่นเปลี่ยนแปลงเป็นพลังงานความร้อนเป็นต้น ซึ่งสามารถประมาณได้จากสัดส่วนของความได้เปรียบทางพลังงานของวงจรแผ่นตัวนำคู่ขนาน และสามารถวัดได้จากวงจรอิมพีแดนซ์ ซึ่งปริมาณของค่าความสูญเสียไดอิเล็กทริกนั้นสามารถประมาณได้ในช่วงความถี่ 1 กิโลเฮิรตซ์ ถึง 1 เมกะเฮิรตซ์

2.2 แก้วชีวภาพแคลเซียมฟอสเฟต

ในอดีตวัสดุที่ใช้ทำกระดูกเทียมสังเคราะห์ที่นิยมมากคือ แคลเซียมฟอสเฟต เซรามิก (calcium phosphate ceramic) ได้แก่ ไฮดรอกซีอะพาไทต์ (Hydroxyapatite , HA) และ ไตรแคลเซียมฟอสเฟต (Tricalcium phosphate, TCP) ซึ่งวัสดุพวกนี้จะทำให้เกิดปฏิกิริยาการเหนี่ยวนำให้เนื้อเยื่อกระดูกโดยรอบ ตรงตำแหน่งที่รับให้มีการเจริญเข้าไป (osteoconduction)

โดยแคลเซียมจะถูกนำไปเติมในช่องว่างในกระดูก (bone defect) ที่เอารอยโรคออกไปแล้ว โดยหวังผลให้มีการเจริญของกระดูกใหม่ ซึ่งกระดูกเทียมเป็นโครงร่างให้กระดูกใหม่เจริญเข้าไปภายในได้ ข้อเสียนั้นมักพบว่าแคลเซียมฟอสเฟตที่อยู่ห่างจากขอบของกระดูกจริงจะถูกหุ้มด้วยเนื้อเยื่อเส้นใย (fibrous tissue) แทนที่จะเป็นกระดูก ตัววัสดุกระดูกเทียมเป็นเม็ดเล็กๆ ทำให้ไม่สามารถคงตัวอยู่ได้ อาจกระจายไปได้โดยทั่วทำให้เข้าไปยังเนื้อเยื่ออ่อนโดยรอบ (soft tissue) ได้ มีความเปราะ ไม่มีรูพรุนต่อเนื่อง ต่อเมื่อมีการเจริญของกระดูกเข้าไประหว่างเม็ดของวัสดุจะช่วยเพิ่มความแข็งแรงให้วัสดุได้ นอกจากนี้ยังต้องการทั้งเซลล์สร้างกระดูก (osteogenic cell) และ growth factors เพื่อให้การสร้างกระดูกได้ผลดียิ่งขึ้น

- ไฮดรอกซีอะพาไทต์ (Hydroxyapatite, HA)

ไฮดรอกซีอะพาไทต์ เป็นส่วนประกอบที่เป็นสารอนินทรีย์ (inorganic) ของกระดูกและฟัน มีสูตรทางเคมีคือ $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ เป็นวัสดุที่เข้ากันได้กับร่างกายมนุษย์และสามารถเชื่อมกันได้กับทั้งกระดูกและเนื้อเยื่ออ่อน สมบัติทางเคมีและฟิสิกส์ของไฮดรอกซีอะพาไทต์มีผลต่ออัตราการสูญสลายด้วย

สมบัติทางเคมี ได้แก่ อัตราส่วนของแคลเซียมต่อฟอสเฟต ความบริสุทธิ์ของสาร การทดแทน ด้วยไอออน(ion) ในตัวไฮดรอกซีอะพาไทต์เอง และสภาวะความเป็นกรดเบสหรือ pH ของบริเวณที่นำไฮดรอกซีอะพาไทต์มาใส่

สมบัติทางฟิสิกส์ ได้แก่ ลักษณะของไฮดรอกซีอะพาไทต์ เช่น เป็น particle หรือ แท่ง ความมีรูพรุน ความหนาแน่น ความเป็นผลึก (crystalline) และความเป็นอสัณฐาน (amorphous) ถ้าเป็นผลึกขนาดใหญ่จะสูญสลายได้ยากกว่าผลึกขนาดเล็ก ถ้าเป็นอสัณฐานจะสูญสลายง่ายกว่า

ความมีรูพรุนจะช่วยให้เส้นเลือดเจริญเข้าไปภายในได้ง่ายขึ้น รูพรุนขนาด 150-200 μm เป็นขนาดที่เหมาะสมที่จะช่วยให้กระดูกมีการเจริญเข้าไป และมีการสะสมแร่ธาตุเป็นกระดูกสมบูรณ์ (mineralized bone) แต่ถ้ามีรูพรุนจำนวนมากเกินไปจะทำให้ความแข็งแรงของวัสดุลดลง

ไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่อยู่ชิดกระดูกจริงจะมี Osteoblast สร้าง collagen ขึ้นมาเป็นชั้นของ glycoaminoglycan อยู่ระหว่างผิวของไฮดรอกซีอะพาไทต์ ที่มีแคลเซียมเป็นส่วนประกอบอยู่แล้ว และเซลล์ที่สร้างกระดูกทั้งหลาย ทำให้เกิดการติดต่อหรือเชื่อมกันของกระดูกเทียมกับ Matrix ของกระดูกที่ถูกสร้างขึ้นใหม่ ซึ่งชั้นของ glycoaminoglycan นี้เหมือนกับสารที่เป็นโครงสร้างของกระดูกธรรมชาตินั่นเอง การสะสมของแร่ธาตุต่างๆ ต่อมาบนชั้นของไฮดรอกซีอะพาไทต์ เป็นพวกคาร์บอเนต (carbonate) เหมือนของไฮดรอกซีอะพาไทต์ของกระดูกธรรมชาตินั่นเอง หรืออาจอธิบายได้ว่าจะมีการสะสมของอะพาไทต์

ตารางที่ 2.1 แสดงชนิดของกระดูกเทียม Hydroxyapatite [9]

Properties	**Products**
Dense nonresorbable particles	Calcitite, Allotropat, Alveograft
	HA
Porous natural particle	Osteograft / N
Low density-synthetic particles	Osteograft / LD
Dense synthetic particles	Osteograft / D
High porous resorbable crystalline Nonceramic particulates	OsteoGen, HA Resorb
Natural macroporous granules or block	Interpore 200, Osprovit
(mixture of HA+TCP)	Alveoset, HA Friedrichsfeld
Dense nonresorbable synthetic particles	Orthomatrix HA 10000 (420 μm – 840 μm)
	Orthomatrix HA 500 (250 μm – 420 μm)

การสร้างกระดูกในรูพรุนของกระดูกเทียมแคลเซียมฟอสเฟต จะพบได้ตรงกลางของรูพรุนบริเวณใกล้เคียงกับเส้นเลือด central vessel ที่เจริญจากกระดูกจริงเข้าไปหรือพบที่ผิวของกระดูกเทียม ในระยะแรกรูพรุนนี้จะเต็มไปด้วยเนื้อเยื่อเกี่ยวพันที่อยู่กันอย่างหลวมๆ และมี

เส้นเลือดขนาดใหญ่ผนังบางอยู่ตรงกลาง มีไฟโบรบลาสอยู่รอบๆ จะพบ mononuclear cell ในส่วนที่มีการ resorption รอบๆ mononuclear cell จะพบ collagen bundle ยื่นออกมาจากกระดูกเทียมเข้าไปยังเนื้อเยื่อเกี่ยวพันที่อยู่ในรูพรุนคล้ายกับว่า mononuclear cell จะต้องสูญสลายไปก่อน และมีการสร้าง collagen ตามมา เพราะการทำ section บริเวณนี้ไม่พบเซลล์ที่ไม่มีชีวิตหรือเซลล์ที่ถูกทำลายเลย รูพรุนบางอันของกระดูกเทียมจะเต็มไปด้วยกระดูกโดยที่ผิวด้านในของรูพรุนจะพบ osteoid และ osteoblast lamina lumitans (strongly starred line) พบได้บ่อยระหว่างชั้นของกระดูกเทียม และกระดูกที่สร้างขึ้นใหม่

- ไตรแคลเซียมฟอสเฟต (Tricalcium phosphate ,TCP)

ไตรแคลเซียมฟอสเฟต เป็นสารที่มีสูตรทางเคมีคล้ายๆ ไฮดรอกซีอะพาไทต์ แต่ไม่ได้เป็นส่วนประกอบธรรมชาติของกระดูก มีสูตรเคมีคือ $Ca_3(PO_4)_2$ ที่นำมาใช้เป็นกระดูกเทียมสังเคราะห์มี 2 รูปแบบคือ แอลฟา-ไตรแคลเซียมฟอสเฟต (α-Tricalcium phosphate) และบีต้า-ไตรแคลเซียมฟอสเฟต (β- Tricalcium phosphate) ซึ่งมีสูตรทางเคมีเหมือนกันแต่เมื่ออยู่ในร่างกายแล้วจะแตกต่างกันโดยที่ α-TCP จะสูญสลายตัวช้ากว่า และสามารถตรวจพบได้เมื่อเวลาผ่านไปหลายปีแล้ว แต่ บีต้า-ไตรแคลเซียมฟอสเฟต จะสูญสลายได้หมดภายในเวลา 8-12 เดือน และถูกแทนที่ทั้งหมดด้วยกระดูก ไตรแคลเซียมฟอสเฟต ไม่ทนต่อแรงอัด และสูญสลายตัวได้ง่ายเมื่อเปรียบเทียบกับไฮดรอกซีอะพาไทต์ ซึ่งเป็นสารที่ทนต่อแรงกดอัดและสลายตัวช้ามากหรือแทบไม่มีการสูญสลายตัวเลย

ปกติกระดูกเทียมสังเคราะห์ที่มีส่วนประกอบเป็นแคลเซียมและฟอสเฟต จะไม่มีการสลายตัวหมดที่แท้จริง แต่จะเป็นการแตกสลายเป็นชิ้นส่วนเล็กๆ จากปฏิกิริยาทางเคมีและทางฟิสิกส์ และความเร็วในการแตกสลายจะขึ้นกับความหนาแน่นของวัสดุเองด้วย ความร้อนและกระบวนการทำให้กระดูกเทียมปราศจากเชื้อ ก่อนนำมาใช้สามารถเปลี่ยนโครงสร้างทางเคมีได้และทำให้อัตราการสูญสลายเปลี่ยนไปได้ด้วยการสลายตัวของไตรแคลเซียมฟอสเฟต จะเกิดค่อนข้างเร็ว พื้นที่ผิวของไตรแคลเซียมฟอสเฟตจะไม่มีพวก apatite เหลืออยู่ แต่จะเอื้อให้มีการสร้างกระดูกใหม่เกิดขึ้นได้

ไตรแคลเซียมฟอสเฟตจะทำให้เกิดการเหนี่ยวนำให้เนื้อเยื่อกระดูกโดยรอบ (osteoconduction) ได้ คือตัวไตรแคลเซียมฟอสเฟตเองจะทำหน้าที่เป็นโครงร่างเอื้อสำหรับการเจริญของกระดูกใหม่เข้าไปภายใน ส่วนมากจะนำไปใช้ในบริเวณที่ต้องการซ่อมสร้างกระดูกโดยหวังผลว่ากระดูกเทียมจะค่อยๆ สูญสลายไปและถูกแทนที่ด้วยกระดูกใหม่ตามมา กระดูกเทียมสังเคราะห์พวกไตรแคลเซียมฟอสเฟต มีหลายชนิดดังตารางที่ 2

ตารางที่ 2.2 แสดงชนิดของกระดูกเทียมสังเคราะห์พวก ไตรแคลเซียมฟอสเฟต [10]

ชื่อทางการค้าของ TCP	ลักษณะ
Calci Resorb®	Porous form
Cerasorb®	Particles (many sizes)
Synthograft®	Dense, small particle
Augmen®	Dense, larger particle

- calcium carbonate

  ปะการัง(Coralline)

กระดูกเทียมสังเคราะห์ที่ผลิตจากวัสดุที่มีอยู่ในธรรมชาติ ได้แก่ พวกปะการัง สามารถนำมาใช้ได้อย่างมีประสิทธิภาพ เพราะปะการังมีส่วนประกอบของแคลเซียมฟอสเฟต และส่วนประกอบต่างๆ รวมทั้งมีรูพรุนของโครงสร้างเหมือนกระดูกคน ปะการังมีความเข้ากันได้กับร่างกายมนุษย์ (biocompatible) และมีสมบัติเหนี่ยวนำเนื้อเยื่อโดยรอบให้เจริญเข้าไป (osteoconduction)

ส่วนประกอบสำคัญของปะการังคือ แคลเซียมคาร์บอเนตในรูปของ aragonite, แมกนีเซียม และ สารอื่นๆ เช่น ฟลูออรีน (fluorine) สตรอนเตียม (strontium) สังกะสี (zine) เหล็กและทองแดงในปริมาณที่เท่าๆ กับที่พบในกระดูกมนุษย์ ส่วนแร่ธาตุอื่นๆ และสารอินทรีย์ทั้งหลายพบได้ในแต่ละชนิดปะการังในปริมาณที่ต่างกัน

กระดูกเทียมที่ผลิตจากปะการัง ได้แก่ Bio-Coral® Interpore 200®, Pro-osteon 500® วัสดุพวกนี้มีรูพรุนตั้งแต่ 150 μm-500 μm และมีพื้นที่ผิวโครงสร้างภายในที่มีรูพรุน

มากกว่า 1 m^2/1gm ของวัสดุ ซึ่งเอื้อให้เส้นเลือดมีการเจริญแทรกเข้าไปภายในได้ง่าย รวมทั้งเซลสร้างกระดูกต่างๆ ด้วย จากนั้นมีการเปลี่ยนสภาพ (remodeling) จนเป็นเหมือนกระดูกปกติได้ Bio-Coral® มีการสูญสลายตัวได้ค่อนข้างเร็ว เมื่อเทียบกับกระดูกเทียมชนิดอื่นซึ่งเป็นข้อด้อยอย่างหนึ่ง

กระดูกวัว(Anorganic Bovine Bone)

กระดูกเทียมสังเคราะห์จากกระดูกวัวที่ผ่านกระบวนการสกัดเอาสารอินทรีย์ (organic components) ออกหมดเหลือเฉพาะส่วนอนินทรีย์ของกระดูก (anorganic bone) สามารถนำมาใช้ทดแทนกระดูกได้

ปกติกระดูกเทียมควรมีลักษณะโครงสร้างเหมือนกระดูกจริงของมนุษย์ให้มากที่สุด ลักษณะของผลึก (crystalline structure) มีความสำคัญในการเป็นโครงร่างที่เอื้อให้กระดูกใหม่เจริญเข้าไปภายในได้ กรรมวิธีทางความร้อน (heat treatment) ที่นำมาใช้เพื่อขจัดเอาส่วนอินทรียวัตถุในกระดูกออก จะมีส่วนต่อลักษณะผลึกของกระดูกได้ ทั้งนี้ถ้าใช้ความร้อนตั้งแต่ 600 °C ขึ้นไปจะเกิดผลึกใหม่ (recrystallization) ทำให้ผลึกของกระดูกมีลักษณะใหญ่ขึ้น รูปร่างลักษณะภายในเปลี่ยนไป ส่วนประกอบต่างๆ เปลี่ยนไป มีการหดตัวบริเวณพื้นผิว (surface shrinkage) และจำนวนรูพรุนในกระดูกลดลง ความยืดหยุ่นลดลง

กระดูกคนปกติประกอบด้วยแร่ธาตุต่างๆ 70% และ 30% เป็นพวกอินทรียวัตถุ กระดูกเทียมที่เหมาะสม นำมาใช้ได้ดีควรมีแร่ธาตุและลักษณะทางกายภาพเหมือนกระดูกจริง สารอินทรีย์และโปรตีนทั้งหลายในกระดูกควรถูกกำจัดออกหมด เพื่อป้องกันไม่ให้เกิดปฏิกิริยาการแพ้ และการติดเชื้อ โดยเฉพาะช่วยป้องกันการเกิดโรคไข้สมองอักเสบจากวัว

กรรมวิธีการเตรียมกระดูกดังกล่าวอาจใช้สารเคมีเข้าช่วย เช่น แอลกอฮอล์ กรด ด่าง หรือ Organic solvent พวกฟีนอล, haxylene glycol, ฟอร์มัลดีไฮด์ อาจใช้เดี่ยวๆ หรือหลายตัวผสมกัน นอกจากนี้มีวิธีไม่ใช้สารเคมีแต่ใช้ความร้อน ไอน้ำ และความดันก็ได้

Bio-Oss® เป็นกระดูกวัวที่ผ่านกระบวนการทางความร้อน 300 °C ทำให้ผลึกของ hydroxyapatite ที่เหลืออยู่ ในกระดูกไม่มีการเปลี่ยนแปลงและมีขนาดเท่าๆ กันกับผลึกของกระดูกมนุษย์ คือประมาณ 10-16 nm ความมีรูพรุนของกระดูกเทียมชนิดนี้จะช่วยให้เส้นเลือด

ใหม่เจริญเข้าไปได้ง่ายและมีเซลสร้างกระดูกตามเข้าไป ด้วย ซึ่งมีรูพรุนถึง 70-75% ลักษณะของรูพรุนใน Bio-Oss® แบ่งออกเป็น 3 ระบบ คือ

1. รูพรุนขนาดใหญ่ (macropore) ขนาดของ pore ระหว่าง 300-1500 μm
2. รูพรุนขนาดเล็ก (micropore) คือส่วนของ haversian canals และช่องว่างของเส้นเลือดเล็กๆ ใน bone marrow
3. ช่องว่างในระหว่างผลึกของกระดูก (intercrystalline space) ขนาดของรูพรุนเล็กมากระหว่าง 3-26 nm

รูพรุนนี้ทำให้พื้นที่ผิวของโครงสร้างมีความสำคัญต่อการสัมผัส osteoblast และ pluripotential osteogenic cell ที่จะเจริญงอกเข้าไป osteoblast จะสามารถใช้พื้นที่ผิวของ Bio-Oss® ซึ่งมีลักษณะของผลึก apatite เหมือนกระดูกคนปกติเป็นที่สร้างกระดูกใหม่ได้

- Biocompatible Composite Polymer

กระดูกเทียมสังเคราะห์ที่ผลิตจากโพลิเมอร์ที่ไม่ละลายตัวถูกผลิตและพัฒนามาใช้ในวงการทันตแพทย์ตั้งแต่ปี ค.ศ.1968 โดย US.Surgical Corp. มีชื่อทางการค้าคือ Bioplant HRT® (Hard Tissue Replacement) มีลักษณะเป็นเม็ดทรงกลม ดูคล้ายว่าผิวเรียบแต่แท้จริงเต็มไปด้วยรูพรุนมากมาย ขนาด 150- 350 μm และวัสดุมีความพรุนประมาณ 20-30% มีแกนกลางเป็น Polymethylmetacrylate (PMMN) ช่วยสร้างความแข็งแรง และช่วยให้วัสดุคงรูปอยู่ได้ ชั้นถัดมาเป็นชั้นของ polyhydroethyl methactylate (PHEMA) ซึ่งมีคุณสมบัติในการห้ามเลือดและเป็น hydrophilic ชั้นนอกสุดซึ่งเป็นชั้นที่ต้องสัมผัสโดยตรงกับกระดูกจะเคลือบด้วย calcium hydroxide[$Ca(HO)_2$] ซึ่งจะช่วยให้เกิดการเชื่อมต่อกับกระดูกเกิดได้ดี และช่วยเอื้อให้ภาวะแวดล้อมเหมาะสมกับการเกิดกระดูกใหม่ Bioplant HRT® มีประจุบนผิวเป็นลบ ซึ่งนอกจากจะมีส่วนในการเหนี่ยวนำให้เกิดการสร้างกระดูกแล้ว ยังทำให้ HRT มีสภาวะที่ไม่เหมาะสมกับการเจริญเติบโตของแบคทีเรีย เนื่องจากแบคทีเรียมีประจุที่ผนังเซลเป็นลบเช่นกัน

- Bioactive Glass Ceramics (BGC)

Bioactive glass ceramics ถูกนำมาใช้ในทางการแพทย์ตั้งแต่ปี ค.ศ. 1984 โดยนำเอามาใช้ในงานศัลยกรรมกระดูกและศัลยกรรมตกแต่ง รวมทั้งศัลยกรรม หู คอ จมูก โดยนำเอาไปทดแทนกระดูก 3 ชิ้น ที่จะเชื่อมต่อ Cochlea กับ tympanic membrane Bioactive glass ceramics ชนิดผง ถูกนำมาใช้ในทางทันตกรรมเมื่อไม่นานมานี้ ในการรักษาร่องลึกปริทันต์

Bioactive glass ceramics ประกอบด้วย (โดยน้ำหนัก) silicon dioxide (SiO_2) 45%, sodium oxide (Na_2O) 24.5%, calcium oxide (CaO) 24.5% และ phosphorus pentoxide (P_2O_5) 6% มีขนาดผงต่างๆ กัน ตั้งแต่ประมาณ 90-710 μm และมีรูปร่างไม่แน่นอน

ปฏิกิริยาของ Bioactive glass ceramics ในการเชื่อมต่อกับกระดูก

เมื่อ Bioactive glass ceramic ที่ประกอบด้วย โซเดียม เกลือ แคลเซียม ฟอสเฟต และซิลิกอนไดออกไซด์ สัมผัสกับของเหลวในร่างกาย จะเกิดปฏิกิริยาทางเคมีได้ผลลัพธ์เป็นชั้นไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่จะไปเชื่อมกับกระดูกได้

ปฏิกิริยาทางเคมีเกิด 3 ขั้นตอน คือ Leaching จะเกิดการแลกเปลี่ยนไอออน โดยโซเดียมไอออนจะถูกขับออกมาและถูกแทนที่ด้วยโปรตอนจากของเหลวในร่างกาย ซึ่งจะมีความสำคัญในการปรับเปลี่ยนภาวะความเป็นกรดด่างของบริเวณนั้นให้อยู่ในสภาวะสะเทิน (neutral) หรือเป็นด่างอ่อนๆ ซึ่งจะช่วยทำให้มีการ healing เกิดได้ดีขึ้น

Dissolution

ปฏิกิริยา dissolution จะเกิดโดย hydroxyl group จากของเหลวในร่างกายจะไปรบกวน silicon – oxygen bone มีการปล่อย silicic acid ออกมา จากนั้นกลุ่มของ silanol จะเริ่มสร้างชั้นของ hydrate (hydrate layer) ที่บริเวณพื้นผิวของ BGC และสะสมรวมตัวกันหนาขึ้นเกิดเป็น silica gel เจลที่อุดมไปด้วยซิลิกานี้จะมีประจุที่พื้นผิวเป็นลบ และจะเป็นจุดเริ่มให้มีการสะสมชั้นของแคลเซียมฟอสเฟต

Precipitation

แคลเซียมฟอสเฟตที่ผิวของ BEG จะค่อยๆ มีการเปลี่ยนแปลงเป็นผลึก (recrystallized) ไปเป็นชั้นของไฮดรอกซีคาร์บอเนตอะพาไทต์ (hydroxycarbonate apatite) โดยอาศัย carbonate anions จากของเหลวในร่างกาย และชั้นของแคลเซียมฟอสเฟสเอง นอกจากนี้ยังอาศัยสารพวกคอลลาเจน chondroitin sulfate, glycosaminoglycan ที่อยู่บริเวณนั้นมาช่วยเสริมสร้างการสะสมชั้นของไฮดรอกซีคาร์บอเนตอะพาไทต์ด้วย

Osteoblast จะเข้ามายังไฮดรอกซีคาร์บอเนตอะพาไทต์ และปล่อยสารอินทรีย์ทั้งหลายออกมา จากนั้นมีการสะสมแร่ธาตุต่างๆ (mineralization) เพิ่มขึ้นจนเกิดการเชื่อมต่อที่แข็งแรงเป็นชั้นของ glass-silica gelhydroxycabonate apatite-bone

Bioactive glass ceramic นอกจากจะเชื่อมต่อกับกระดูกได้อย่างดีแล้วยังเชื่อมต่อกับเนื้อเยื่ออ่อน (soft connective tissue) ได้ดีด้วย

2.3 การค้นคว้างานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.3.1 แก้วเซรามิกเฟร์โรอิเล็กทริก

การพัฒนาแก้วเซรามิกเพื่อนำไปประยุกต์ทางด้านไฟฟ้ามีความสำคัญไม่แพ้กันกับการประยุกต์ทางด้านอื่นๆ อาทิ แก้วเซรามิกที่มีค่าไดอิเล็กทริกสูงมากก็สามารถสร้างได้จากแก้วในระบบ MgO-Al_2O_3-SiO_2 โดยอาศัยตัวกระทำให้เกิดนิวคลีเอชัน (neclating agent) เช่น ไทเทเนียมออกไซด์ (TiO_2) ช่วยในการตกผลึกของแก้วพื้นฐานที่มีใช้มีองค์ประกอบหลักเป็นคอร์ดิเออไรท์ (cordierite: $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$) [11] ขนาดของผลึกในแก้วก็มีความสำคัญมากต่อสมบัติทางแสงของแก้ว ซึ่งถ้ามีการควบคุมตัวแปรในการผลิตแก้วเซรามิก อาทิ องค์ประกอบทางเคมี อุณหภูมิที่ให้ในการตกผลึก ระยะเวลาและอัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิที่เหมาะสม ก็สามารถที่จะปลูกผลึกขนาดประมาณ 1 นาโนเมตร จนถึงขนาดใหญ่ในเรือนของไมโครเมตรได้ อาทิ ในการปลูกผลึกในแก้วระบบ Li_2O-Al_2O_3-SiO_2 สามารถที่จะปลูกผลึกที่เล็กมากประมาณ 1 นาโนเมตร ผลึกขนาดประมาณ 50 ไมโครเมตร จนกระทั่งผลึกที่มีขนาดประมาณ 0.2-0.3 ไมโครเมตร ซึ่งขนาดของผลึกที่ต่างกันนั้นจะทำให้สารมีสมบัติที่แตกต่างกันไปด้วย เช่น ถ้าขนาดของผลึกต่ำกว่า 100 นาโนเมตร แก้วก็จะใส และมีสมบัติทางแสงที่ดี ในขณะเมื่อผลึกเริ่ม

โตขึ้น แก้วก็จะเริ่มมีความโปร่งแสงหรือขุ่นจนกระทั่งทึบแสงในที่สุด [12] นอกจากนี้สัดส่วนความเป็นผลึกในแก้วเซรามิก (crystallinity) ซึ่งก็คืออัตราส่วนโดยปริมาตรของผลึกกับแก้วเมทริกซ์ก็มีความสำคัญเป็นอย่างมาก ต่อการผลิตแก้วเซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริกที่มีคุณภาพ ดังนั้นถึงแม้ว่าผลึกในแก้วจะมีขนาดเล็กแต่ถ้ามีความเป็น crystallinity ต่ำ ก็จะทำให้แก้วเซรามิกนั้นมีสมบัติทางแสงหรือทางไฟฟ้าที่ด้อยลงตามไปด้วย ดังที่กล่าวมาข้างต้น จะเห็นได้ว่าชนิดและขนาดของผลึกมีบทบาทที่สำคัญต่อสมบัติของแก้วเซรามิกเป็นอย่างมาก นอกจากนี้รูปร่างและทิศทางการเติบโตของผลึกก็ยังมีความสำคัญต่อสมบัติของแก้วเซรามิกนี้อีกด้วย จึงมีนักวิทยาศาสตร์หลายกลุ่มที่ได้ทำการศึกษาเรื่องแก้วเซรามิกนี้กันมาอย่างต่อเนื่อง

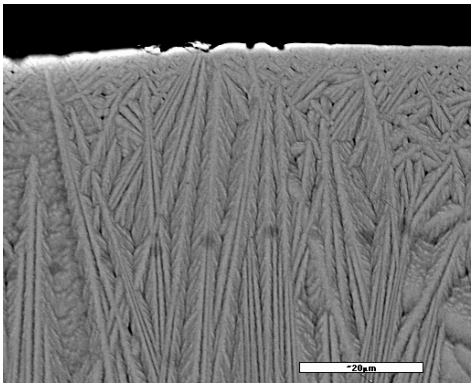
การปลูกผลึกของสารจำพวกเฟอร์โรอิเล็กทริกลงไปในแก้วชนิดต่างๆ ก็เป็นหัวข้องานวิจัยทางด้านแก้วเซรามิกที่น่าสนใจเรื่องหนึ่ง ซึ่งก็ได้เริ่มวิจัยกันตั้งแต่ประมาณปี 1960 โดยที่ Thwin และคณะ [13] ได้รายงานผลของการปลูกผลึกของสารแบเรียมไทเทเนต ($BaTiO_3$) ลงไปในแก้วที่มีองค์ประกอบของ $BaTiO_3$ อยู่ร้อยละ 90 และโบรอนออกไซด์อยู่ร้อยละ 10 ($90\%BaTiO_3{:}10\%B_2O_3$) ซึ่งทำให้แก้วเซรามิกมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเพิ่มขึ้นเท่ากับ 200 ที่อุณหภูมิห้องและมีค่าสูญเสียทางความร้อนที่ต่ำประมาณร้อยละ 1 ถึง 3 เท่านั้น หลังจากนั้นต่อมาก็ได้มีการศึกษาวิจัยในเรื่องนี้กันมากยิ่งขึ้น โดยมีการปลูกผลึกของสารเฟอร์โรอิเล็กทริกชนิดต่างๆ ในแก้วซิลิกาหลายๆ ระบบ เช่น $PbNb_2O_6$ ในแก้วอะลูมิโนซิลิเกต (SiO_2-Al_2O_3) [14] $NaNbO_3$ ในแก้วโซเดียมไนโอเบียมซิลิเกต (Na_2O-Nb_2O_5-SiO_2) [15] $PbTiO_3$ ในแก้ว PbO-TiO_2-Al_2O_3-SiO_2 เป็นต้น ซึ่งผลการทดลองโดยรวมพบว่า ความใสของแก้วขึ้นอยู่กับปริมาณของ SiO_2 เป็นอย่างมาก ยิ่งปริมาณของ SiO_2 น้อยๆ ประมาณร้อยละ 5-20 โดยน้ำหนัก ยิ่งมีโอกาสในการทำให้แก้วใสได้มากยิ่งขึ้น [16] นอกจากนี้ ขนาดของผลึกยังมีบทบาทที่สำคัญต่อความใสอย่างที่ได้กล่าวมาแล้วข้างต้น อย่างไรก็ตามค่าคงที่ไดอิเล็กทริกกับมีแนวโน้มในทางตรงกันข้าม นั่นคือยิ่งผลึกมีขนาดใหญ่เท่าใดค่าคงที่ไดอิเล็กทริกก็จะมากขึ้น ดังนั้นการที่จะผลิตแก้วเซรามิกให้มีความใสเพื่อการประยุกต์ในเชิงแสงอาจจะต้องยอมให้ค่าไดอิเล็กทริกนั้นมีค่าต่ำลง ซึ่งก็ขึ้นอยู่กับการไปประยุกต์นั่นเอง

นักวิทยาศาตร์หลายกลุ่มจึงมีแนวคิดในการศึกษาระบบแก้วที่มีค่าดรรชนีหักเหใกล้เคียงกับผลึกของสารเฟอร์โรอิเล็กทริกให้มากที่สุด เพื่อเป็นการลดประมาณของแสงที่จะกระเจิง

ออกไปทำให้แก้วมีความใสได้ และยังยอมที่จะให้ผลึกมีขนาดที่ใหญ่ขึ้นในระดับไมโครเมตร เพื่อเป็นการเพิ่มสมบัติทางไดอิเล็กทริกของสาร ในปี ค.ศ. 1991 Komatsu [17] ได้ศึกษาแก้วในระบบที่มีเทลยูเรียมออกไซด์ (TeO_2) ซึ่งเป็นแก้วที่มีสมบัติของแสงที่ไม่เป็นเชิงเส้นที่ดี นั่นคือมีดรรชนีหักเหสูงใกล้เคียงกลับผลึกของสารเฟอร์โรอิเล็กทริก ซึ่งเขาสามารถปลูกผลึกเฟอร์โรอิเล็กทริกในแก้วเทลยูไรด์นี้หลายชนิด อาทิ $LiNbO_3$ $BaTiO_3$ และ $KNbO_3$ และพบว่าสามารถปลูกผลึกในแก้วได้ขนาดใหญ่ที่สุดประมาณ 10 ไมโครเมตร และยังทำให้แก้วมีความใสได้ นอกจากจะใช้แก้วในระบบซิลิเกตมาปลูกผลึกของสารเฟอร์โรอิเล็กทริกได้แล้วนั้น แก้วในระบบอื่นก็สามารถนำมาใช้ได้ อาทิ เช่นแก้วในระบบฟอสเฟต (P_2O_5) และบอเรต (B_2O_3) ที่สามารถใช้ปลูกผลึกเฟอร์โรอิเล็กทริก $LiNbO_3$ [18] $PbTiO_3$ [19-20] และ $Bi_4Ti_3O_{12}$ [21] ได้เป็นต้น อย่างไรก็ตามจะสังเกตได้ว่า การปลูกผลึกของสารเฟอร์โรอิเล็กทริกดังที่กล่าวมาข้างต้น ยังอาศัยแก้วพื้นฐานที่ประกอบไปด้วยออกไซด์ที่ทำให้เกิดแก้ว (glass-forming oxide) ซึ่งก็คือ SiO_2 Pb_2O_5 และ B_2O_3 เป็นตัวช่วยสร้างโครงข่ายของโครงสร้างของแก้วที่ใช้ในการตกผลึก ซึ่งจะทำให้เกิดปัญหาที่พบบ่อยครั้งก็คือ ถึงแม้ว่าจะสามารถปลูกผลึกของเฟสเฟอร์โรอิเล็กทริกได้สำเร็จก็ตามแต่ก็มักจะมีเฟสที่ไม่ต้องการเกิดขึ้นมาพร้อมกันด้วย ซึ่งต้องใช้เวลาและความพยายามในการควบคุมการตกผลึกที่ต้องการให้ได้ ดังนั้นประมาณ 30 ปีที่ผ่านมา มีนักวิทยาศาสตร์ทางด้านนี้พยายามที่จะปลูกผลึกของสารเฟอร์โรอิเล็กทริก ที่ประกอบไปด้วย glass-forming oxide อยู่ในโครงสร้างอยู่แล้ว ทำให้ไม่มีความจำเป็นที่จะต้องใส่ glass-forming oxide ตัวอื่นเพิ่มเข้าไปอีก ตัวอย่างเช่น สารเฟอร์โรอิเล็กทริก $Pb_5Ge_3O_{11}$ [22] $Pb_5Si_3O_{11}$ [23] ที่มี glass-forming oxide ที่ดีของ GeO_2 และ SiO_2 อยู่ในองค์ประกอบทางเคมีอยู่แล้ว เป็นต้น นอกจากสารเฟอร์โรอิเล็กทริกที่ประกอบไปด้วยตะกั่วแล้ว สารเฟอร์โรอิเล็กทริกที่ไร้สารตะกั่วและที่ประกอบไปด้วย glass-forming oxide อื่นๆ ก็เป็นที่สนใจนำมาศึกษา อาทิ $Bi_4Ge_3O_{12}$ [22] $LaBGeO_5$ [24] $KNbSi_2O_7$ [25] และ $LiPbPO_4$ [26] เป็นต้น

ในปี ค.ศ. 2003 Pengpat และ Holland ได้ค้นพบแก้วเซรามิกที่ประกอบไปด้วยผลึกของสารเฟอร์อิเล็กทริกเฟสใหม่คือ Bi_2GeO_5 ซึ่งมี GeO_2 เป็น glass-forming oxide ในองค์ประกอบ ซึ่งพบว่าสามารถสร้างแก้วเซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริกที่มีค่าทางไฟฟ้าที่ค่อนข้างดี โดยมีค่าสปอนเทเนียสโพราไลเซชัน (Ps) อยู่สูงถึง 14 $\mu C/cm^2$ ซึ่งเป็นค่าที่เทียบได้กับสาร

เฟอร์โรอิเล็กทริกโดยทั่วไป อาทิ $BaTiO_3$ อย่างไรก็ตามแก้วเซรามิกที่ได้ยังไม่มีความใส เนื่องจากผลึกของ Bi_2GeO_5 จะเติบโตอย่างรวดเร็วเป็นแบบการตกผลึกจากพื้นผิว ดังแสดงให้เห็นในรูปที่ 2.7 ซึ่งเป็นภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope: SEM) ซึ่งจะเห็นได้ชัดเจนว่าการเติบโตของผลึกจะเป็นลักษณะแบบเข็มแทงลงมาจากผิวของแก้วเซรามิก [27-28] ดังนั้นถ้าหาสามารถปรับปรุงกระบวนการผลิต ในการที่จะทำให้สามารถปลูกผลึกชนิดนี้ให้มีขนาดในระดับนาโนเมตรได้ ก็จะทำให้แก้วเซรามิกที่ได้ใส เนื่องจากผลึกที่มีขนาดระดับนาโนจะการกระเจิงของแสงได้ ซึ่งยังเป็นปัญหาที่นักวิทยาศาสตร์สนจะแก้ไขต่อไป



รูป 2.7 ภาพถ่าย SEM ของแก้วเซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริกที่มีการตกผลึกจากพื้นผิวเป็นแบบเข็มของสาร Bi_2GeO_5 [27]

2.3.2 แก้วแคลเซียมฟอสเฟต

ในปัจจุบันได้มีการนำวัสดุปลูกถ่ายทดแทนกระดูก (bone grafts) มาใช้จริงในร่างกายมนุษย์กันอย่างกว้างขวางในวงการแพทย์ ทั้งนี้เป็นการเพิ่มคุณภาพชีวิตและยืดอายุขัยของมนุษย์ให้ยาวนานขึ้น นักวิจัยทางด้านวัสดุศาสตร์และทางการแพทย์จึงมีความสนใจในการศึกษาวัสดุชนิดนี้มาอย่างต่อเนื่อง เซรามิกชีวภาพ (bioceramics) เป็นวัสดุที่ได้รับความสนใจเป็นอย่างมากวัสดุหนึ่ง ซึ่งได้มีการศึกษาและพัฒนาวัสดุชนิดนี้มากกว่าครึ่งศตวรรษ [29] จนสามารถผลิตและนำมาใช้ในการปลูกถ่ายทดแทนกระดูกได้จริงในที่สุด วัสดุเซรามิกชีวภาพ

สามารถแบ่งแยกได้ตามการยึดติดกับเนื้อเยื่อ (tissue attachment) เป็น 4 ชนิดหลักๆ ดังตารางที่ 2.3 นี้

ตารางที่ 2.3 แสดงถึงชนิดของการยึดติดกับเนื้อเยื่อของเซรามิกชีวภาพและชนิดของเซรามิกชีวภาพ [2]

ชนิดของการยึดติดกับเนื้อเยื่อ	ชนิดเซรามิกชีวภาพ
เซรามิกเนื้อแน่น ปราศจากรูพรุนและเฉื่อย ซึ่งยึดติดกับกระดูกได้โดยการเติบโตของกระดูกในพื้นผิวแบบไม่ปรกติที่ได้ทำการยึดติดกับกระดูกส่วนที่สูญเสียด้วยวิธีการเชื่อมด้วยซีเมนต์หรือการอัดเข้าไปในส่วนของกระดูกที่มีความบกพร่อง	อะลูมินา (Al_2O_3) เซอร์โคเนีย (ZrO_2)
เซรามิกที่มีรูพรุน โดยจะมีการเชื่อมต่อแบบเชิงกลกับกระดูกเดิมด้วยการเติบโตของกระดูกและเนื้อเยื่อใหม่ในรูพรุนของเซรามิกชีวภาพนั้นๆ	ไฮดรอกซีอะพาไทต์แบบพรุน โลหะที่เคลือบด้วยไฮดรอกซีอะพาไทต์
เซรามิก แก้วและแก้วเซรามิกที่มีพื้นผิวแบบตอบสนองได้ดีต่อเนื้อเยื่อ ซึ่งจะยึดติดกับกระดูกเดิมโดยตรงด้วยพันธะเคมี	แก้วและแก้วเซรามิกชีวภาพ ไฮดรอกซีอะพาไทต์แบบแน่น
เซรามิกหรือแก้วที่สามารถสลายตัวได้ในเนื้อเยื่อ (resorbable ceramics and glasses) ไม่ว่าจะอยู่ในรูปของผงหรือก้อนของแข็ง ซึ่งในที่สุดจะถูกแทนที่ด้วยกระดูกจริงอย่างช้าๆ	แคลเซียมซัลเฟต ไตรแคลเซียมฟอสเฟต เกลือแคลเซียมฟอสเฟต แก้วชีวภาพ (bioactive glasses)

ในบรรดาวัสดุเซรามิกชีวภาพที่กล่าวมาข้างต้น แก้วและแก้วเซรามิกชีวภาพ (bioactive glasses and glassceramics) เป็นวัสดุที่น่าสนใจวัสดุหนึ่ง เนื่องจากได้มีการศึกษาและพัฒนามาอย่างต่อเนื่อง จนสามารถนำมาใช้งานได้จริงในการนำไปปลูกถ่ายทดแทนกระดูกในร่างกายสิ่งมีชีวิตในที่สุด โดยแก้วทางการค้าที่ใช้กันในปัจจุบันคือแก้วชีวภาพ 45S5 (Bioglass® 45S5) ซึ่งสามารถเอาไปใช้ในร่างกายมนุษย์และมีความเข้ากันได้ทางชีวภาพได้เป็นอย่างดี แก้วชนิดนี้ประกอบไปด้วยร้อยละของซิลิกา (SiO_2) แคลเซียมออกไซด์ (CaO) โซเดียมออกไซด์ (Na_2O) และฟอสฟอรัสออกไซด์ (P_2O_5) ในปริมาณ 45.0 24.5 24.5 และ 6.0 ตามลำดับ อย่างไรก็ตาม เนื่องจากในร่างกายมนุษย์มีธาตุที่สำคัญ อาทิ Ca Na K P Mg Cl Fe Mn O N S Zn

C H I และ Si เป็นต้น [30,31] โดยที่พบว่าธาตุซิลิกอน (Si) มีอยู่ในร่างกายในปริมาณที่น้อยมาก ทำให้นักวิจัยบางส่วนมีความสนใจที่จะหาแก้วชีวภาพชนิดใหม่ที่ไม่มีซิลิกอนในองค์ประกอบ (a new silicon-free composition) ซึ่งแก้วในกลุ่มที่มีฟอสฟอรัสออกไซด์เป็นองค์ประกอบหลัก อาทิ ในระบบ Na_2O-CaO-P_2O_5 เป็นตัวเลือกที่ดีระบบหนึ่ง เนื่องจากมีส่วนประกอบทางเคมีที่ใกล้เคียงกระดูกจริงมากที่สุด และสามารถนำไปประยุกต์ได้ทั้งกระดูกเทียม (artificial bone) อุปกรณ์ควบคุมแบคทีเรีย (bacterial control device) นำไปซ่อมแซมเส้นประสาท (neural repair) การพัฒนาสุขภาพในช่องปาก (oral healthcare) เป็นต้น [32]

แก้วหรือแก้วเซรามิกชีวภาพจากระบบโซเดียมแคลเซียมฟอสเฟต (Na_2O-CaO-P_2O_5) มีความสามารถในการสลายตัวได้ในร่างกาย (bioresorbable) เนื่องจากในเบื้องต้น เมื่อนำแก้วหรือแก้วเซรามิกชีวภาพนี้ไปทดแทน ซ่อมแซมส่วนที่สึกหรอของกระดูก ที่อาจเกิดจากอุบัติเหตุหรือภาวะเสื่อมถอยของกระดูกในคนอายุมากก็ตาม ในระยะเวลาผ่านไป กระดูกหรือเนื้อเยื่อใหม่จะสามารถเติบโตไปแทนที่วัสดุที่นำไปทดแทนได้ โดยวัสดุดังกล่าวจะสลายไปในร่างกายโดยไม่สร้างพิษใดๆ ต่อร่างกายมนุษย์ อย่างไรก็ตามเนื่องจากความสามารถในการละลายของแก้วชนิดนี้ในน้ำมีค่าค่อนข้างสูง ซึ่งจะมีผลเสียคือทำให้การนำไปใช้งานในการซ่อมแซมส่วนที่สึกหรอดังกล่าวเกิดปัญหา เนื่องจากวัสดุทดแทนนี้จะสลายตัวเร็วเกินไปก่อนที่จะมีการสร้างกระดูกหรือเนื้อเยื่อใหม่เข้ามาทดแทน ดังนั้นจึงมีนักวิทยาศาสตร์หลายกลุ่ม อาทิ I. Ahmed และคณะ [33-35] D. Carta และคณะ [36, 37] K. Franks และคณะ [38] และ M. Uo และคณะ [39] ได้พยายามค้นคว้าวิจัยเพื่อแก้ปัญหาดังกล่าวข้างต้น โดยงานวิจัยส่วนใหญ่มุ่งเน้นในการศึกษาและพัฒนากระบวนวิธีการเตรียม (preparation method) โครงสร้างของแก้ว (glass structures) สมบัติทางความร้อน (thermal properties) สมบัติในการละลาย (dissolution properties) และ ความเป็นพิษต่อเซลล์สิ่งมีชีวิต (cytotoxicity) จากงานวิจัยที่ผ่านมาดังกล่าวพบว่า การเปลี่ยนแปลงองค์ประกอบทางเคมีของแก้วในระบบ Na_2O-CaO-P_2O_5 โดยเฉพาะอย่างยิ่ง อัตราส่วนระหว่าง CaO กับ P_2O_5 มีผลต่อสมบัติของแก้วทั้งทางด้านกายภาพ และอัตราการสลายตัวของแก้วนี้ในของเหลวจากร่างกายมนุษย์ นักวิจัยบางกลุ่มได้ทดลองเติมสารประกอบบางชนิดเข้าไปในระบบแก้ว Na_2O-CaO-P_2O_5 ดังตัวอย่างของระบบแก้ว Na_2O-K_2O-CaO-P_2O_5 Na_2O-MgO-CaO-P_2O_5 และ Na_2O-CaO-CaF_2-P_2O_5 [11] เป็นต้น ซึ่งพบว่า

การเติม K_2O เข้าไปช่วยชะลอการสลายตัวของแก้วและแก้วเซรามิกชีวภาพให้ช้าลง ในขณะที่ MgO มีผลทำให้สมบัติการเข้ากันได้ดีทางชีวภาพ (biocompatibility) ของแก้วและแก้วเซรามิกนี้ลดลง ส่วนการเติม CaF_2 เข้าไปในระบบแก้วดังกล่าว มีผลทำให้การตอบสนองทางชีวภาพของวัสดุดีขึ้น และยังช่วยให้โครงสร้างอะพาไทต์ในกระดูกมีความเสถียรเพิ่มขึ้นอีกด้วย นอกจากนี้ เนื่องจากแก้วและแก้วเซรามิกชีวภาพชนิดนี้ประกอบด้วยสารประกอบฟลูออไรด์ ทำให้เมื่อนำไปใช้งานทางด้านทันตกรรม จะช่วยทำให้โครงสร้างของฟันแข็งแรงและป้องกันฟันผุจากแบคทีเรียได้อีกต่อหนึ่ง อย่างไรก็ตามข้อเสียของสารประกอบฟลูออไรด์ชนิดนี้คือ เมื่อละลายน้ำจะเกิดเป็นกรดกัดแก้วหรือ HF ซึ่งอาจทำให้เกิดพิษต่อร่างกายก็เป็นได้

นอกจากองค์ประกอบทางเคมีของแก้วจะมีความสำคัญต่อสมบัติของวัสดุชีวภาพดังกล่าวมาข้างต้น การศึกษาถึงการตกผลึก (crystallization) และสมบัติทางความร้อนก็ยังมีความสำคัญต่อการพัฒนาสมบัติและการนำวัสดุเหล่านี้ไปใช้งานจริงเป็นอย่างมาก ตัวอย่างงานวิจัยที่สำคัญได้แก่ งานของ K. Franks และคณะ [38] ซึ่งได้รายงานถึงสมบัติทางความร้อนและการตกผลึกของแก้วและแก้วเซรามิกชีวภาพในระบบ Na_2O-CaO-P_2O_5 โดยพวกเขาพบว่าเมื่อมีการเพิ่มปริมาณของ CaO ในแก้ว จะทำให้อุณหภูมิการแปลงเฟสของแก้ว (T_g) อุณหภูมิการตกผลึกในแก้ว (T_c) และ จุดหลอมเหลวของแก้ว (T_m) มีค่าสูงขึ้นตามไปด้วย นอกจากนี้ยังพบว่ามีการตกผลึกของเฟส $NaPO_3$ และ $Na_4Ca(PO_3)_6$ ในแก้วดังกล่าว ขึ้นอยู่กับปริมาณ CaO ที่ต่างๆ กันไปในแก้วแต่ละสูตร ซึ่งองค์ประกอบทางเคมีและเฟสของแก้วและแก้วเซรามิกมีผลกระทบโดยตรงต่อสมบัติต่างๆ รวมถึง สมบัติทางกายภาพ สมบัติเชิงกล และความสามารถในการสลายตัวในของเหลวของสิ่งมีชีวิต เพราะฉะนั้นการควบคุมสมบัติต่างๆ ของแก้วและแก้วเซรามิกชีวภาพดังกล่าวจึงขึ้นอยู่กับปัจจัยหลายประการ ไม่ว่าจะเป็นตัวแปรในเรื่องขององค์ประกอบทางเคมี หรือตัวแปรต่างๆ ในกระบวนการการผลิต อาทิ วัตถุดิบ อุณหภูมิในการเผาผนึก อัตราการขึ้น/ลงของอุณหภูมิ ขนาดของอนุภาคของผงแก้วก่อนขึ้นรูป อุณหภูมิในการตกผลึก ฯลฯ ทั้งนี้ได้มีการพยายามศึกษาและทดลองเตรียมแก้วและแก้วเซรามิกชีวภาพมาอย่างต่อเนื่อง ไม่ว่าจะเป็นการเปลี่ยนวิธีการเตรียมแก้วแบบดั้งเดิมไปเป็นวิธีทางเคมี เช่น วิธีการเตรียมแบบโซลเจล (sol-gel method) [36] ก็ตาม ซึ่งพบว่าสมบัติของแก้วและแก้วเซรามิกที่เตรียมได้จากวิธีนี้ไม่แตกต่างไปจากวิธีการเตรียมแบบดั้งเดิมมากนัก

จากการศึกษางานวิจัยที่ผ่านมาดังกล่าว จะเห็นได้ว่าการศึกษาแก้วในระบบที่มีแคลเซียมฟอสเฟตเป็นองค์ประกอบหลักจากระบบ Na_2O-CaO-P_2O_5 ยังมีค่อนข้างน้อยเมื่อเทียบกับแก้วที่ใช้ในทางการค้าอย่างเช่น แก้วชีวภาพ 45S5 โดยเฉพาะอย่างยิ่งในเรื่องของการตกผลึกและความสัมพันธ์ระหว่างเฟสที่เกิดขึ้นและโครงสร้างจุลภาคกับสมบัติต่างๆ อาทิ สมบัติเชิงกล เป็นต้น ซึ่งถ้าสามารถเข้าใจความสัมพันธ์ดังกล่าวน่าจะเป็นการพัฒนาความเสถียรของแก้วและแก้วเซรามิกนี้ในร่างกายของสิ่งมีชีวิตให้ดียิ่งขึ้น ทางผู้วิจัยจึงมีความสนใจที่จะศึกษาเพิ่มเติมในเรื่องของการตกผลึก และตัวแปรที่มีผลต่อการตกผลึกในแก้วและแก้วเซรามิกชีวภาพในระบบ Na_2O-CaO-P_2O_5 อย่างละเอียด อีกทั้งยังจะทำการศึกษาถึงผลขององค์ประกอบทางเคมี เฟส และโครงสร้างจุลภาคของเฟส ต่อสมบัติทั้งทางกายภาพ สมบัติเชิงกลและสมบัติทางชีวภาพของวัสดุชีวภาพที่เตรียมได้ เพื่อศึกษาถึงความเป็นไปได้ในการนำไปใช้งานจริงในร่างกายมนุษย์ในอนาคต ซึ่งทางผู้วิจัยมีความคาดหวังว่า ความสำเร็จของงานวิจัยนี้น่าจะเป็นการนำมาซึ่งองค์ความรู้ใหม่ที่จะสามารถนำไปใช้ในการพัฒนาแก้วและแก้วเซรามิกชีวภาพในระบบที่มีแคลเซียมฟอสเฟตเป็นองค์ประกอบหลัก ให้สามารถไปใช้งานจริงทางการค้า ได้เหมือนกับแก้ว 45S5 ที่ใช้กันอยู่ในปัจจุบัน ทั้งยังจะสามารถนำองค์ความรู้ที่ได้ไปเผยแพร่ให้กับกลุ่มผู้สนใจทั้งทางภาครัฐและเอกชน และตีพิมพ์ผลงานในวารสารทางวิชาการที่มี impact factor สูงได้ โดยเฉพาะอย่างยิ่งด้านวัสดุทางการแพทย์ซึ่งจะเป็นการช่วยส่งเสริมคุณภาพชีวิตและยืดอายุขัยของมนุษย์ได้ นอกจากนี้ผลสัมฤทธิ์ที่น่าจะได้อีกในอนาคตคือสามารถผลิตแก้วและแก้วชีวภาพได้เองในประเทศ ซึ่งจะเป็นการลดการนำเข้าของวัสดุชีวภาพจากต่างประเทศที่มีราคาค่อนข้างสูงได้อีกด้วย

บทที่ 3
วิธีการทดลอง

ในบทนี้จะกล่าวถึงระเบียบวิธีการทดลองที่เกี่ยวข้องกับ วัสดุ อุปกรณ์ วิธีการทดลอง รวมถึงขั้นตอนในการตรวจวิเคราะห์แก้วเซรามิกที่ผลิตได้ทั้งในทางไฟฟ้า และในแก้วเซรามิกแคลเซียมฟอสเฟต จากนั้นทำการศึกษาสมบัติ ทั้งด้านการศึกษาวิวัฒนาการของเฟส การตกผลึก สมบัติทางกายภาพ สมบัติเชิงกล โครงสร้างจุลภาค สมบัติทางไดอิเล็กทริก และสมบัติทางพีโซอิเล็กทริก เลือกตามความเหมาะสมของสารแต่ละชนิด

3.1 แก้วเซรามิกทางไฟฟ้า

3.1.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

1. ลิเทียมคาร์บอเนต (Li_2CO_3) ความบริสุทธิ์ 99.8% บริษัท *Riedel*-de Haen
2. โซเดียมคาร์บอเนต ($NaCO_3$) ความบริสุทธิ์ 99.8% บริษัท *Riedel*-de Haen
3. โพแทสเซียมคาร์บอเนต (KCO_3) ความบริสุทธิ์ 90+% บริษัท Aldrich
4. ไนโอเบียมออกไซด์ (Nb_2O_5) ความบริสุทธิ์ 99.95% บริษัท Cerac
5. ซิลิกอนไดออกไซด์ (SiO_2) ความบริสุทธิ์ >99% บริษัท *Riedel*-de Haen
6. เอทิลแอลกฮอล์ (ethyl alcohol) ความบริสุทธิ์ 95% บริษัท Merck
7. อะซีโตน (acetone)
8. น้ำมันซิลิโคน (silicone oil)

3.1.2 อุปกรณ์ และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง

1. ช้อนตักสารพลาสติกขนาดต่างๆ
2. บีกเกอร์ขนาดต่างๆ
3. ถ้วยอะลูมินา (alumina crucible) พร้อมฝาปิด
4. ถ้วยแพลทินัม (platinum crucible) พร้อมฝาปิด
5. แผ่นเหล็กกล้าไร้สนิม (stainless steel plate)

6. เครื่องชั่งระบบดิจิตอล (ความละเอียด 0.0001 กรัม) ผลิตโดยบริษัท AND รุ่น HM-300
7. ขวดพลาสติกสำหรับบดผสม
8. ลูกบดเซอร์โคเนีย (zirconia balls) ทรงกระบอก
9. เครื่องบดผสมสารแบบสั่น (vibro-milling)
10. ตะแกรงพลาสติก
11. แผ่นอะลูมิเนียมฟอยล์ (aluminium foil)
12. เตาอบไฟฟ้าอุณหภูมิ 120°C
13. เตาเผาไฟฟ้า (furnace)
14. แท่งแม่เหล็กสำหรับหมุนผสมสาร (magnetic bar)
15. แผงให้ความร้อน (hot plate)
16. ผ้าร่อนคัดขนาดผง (nylon sieve) ขนาด 120 ไมโครเมตร
17. โกร่งบดสารขนาดเล็ก (agate mortar)
18. โถดูดความชื้น (desiccators)
19. แม่พิมพ์ (punch and die) ใช้ในการอัดสารขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 1.0 เซนติเมตร
20. เครื่องอัดขึ้นรูประบบไฮโดรลิก
21. เวอร์เนียคาร์ลิบเปอร์ระบบดิจิตอล ความละเอียด 0.01 มิลลิเมตร
22. กระดาษทรายเบอร์ 600, 800 และ 1200
23. ผงขัดอะลูมินาขนาด 0.1 ไมครอน
24. แท่งทองเหลือง (stub)
25. เทปคาร์บอน (carbon tape)
26. เครื่องกำเนิดรังสีเอ็กซ์ (x-ray diffractometer) รุ่น D500 ผลิตโดยบริษัท Siemens ประเทศอังกฤษ
27. เครื่อง High Temperature DTA Cell Adaptor ใช้สำหรับวิเคราะห์สมบัติทางความร้อน

28. เครื่องวัด Raman spectrometer (JOBIN YVON HORIBA, T6400 triplemonochromator)
29. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscopy: SEM) ชนิด Low vacuum (JEOL JSM 5910LV) รุ่น 7274 ผลิตโดยประเทศอังกฤษ
30. เครื่อง sputtering รุ่น JFC-1100E ผลิตโดยบริษัท JEOL ประเทศญี่ปุ่น
31. เครื่อง LCZ มิเตอร์ รุ่น HP 4276A ใช้สำหรับวัดค่าความจุไฟฟ้า และค่าการสูญเสียไดอิ-เล็กทริก (dielectric loss) ในช่วงความถี่ 100 Hz ถึง 10 kHz
32. เครื่อง LCR HiTESTER รุ่น 3532-50 ผลิตโดยบริษัท HIOKI ใช้สำหรับวัดค่าความจุไฟฟ้า และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก (dielectric loss) ในช่วงอุณหภูมิ 0-500°C
33. เครื่อง LCR meter รุ่น E4980A สำหรับวัดค่าสภาพนำไฟฟ้า
34. เครื่องวัดวงฮีสเทอรีซีส (hysteresis analyzer) จากบริษัท RADIANT (TECHNOLOGIE, INC.) model 6093
35. เครื่อง HIPOT TESTER รุ่น HD100 ใช้สำหรับโพลลิงสารตัวอย่าง
36. เครื่องทดสอบสมบัติเพียโซอิเล็กทริก (d_{33} meter รุ่น 35865)

3.1.3 วิธีการทดลอง

ในการทดลองนี้ จะกล่าวถึงการเตรียมแก้วฐานในที่นี้จะยกตัวอย่างจากระบบ Li_2O_3-Nb_2O_5-SiO_2 และแก้วโซเดียมโพแทสเซียมไนโอเบต ($K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$glass) เพื่อให้ได้แก้วที่เหมาะสมต่อการนำไปปลูกผลึก $LiNbO_3$ และ (K,Na)NbO_3 ซึ่งคือขั้นตอนการทำให้แก้วเป็นแก้วเซรามิกด้วยกระบวนวิธีทางความร้อน (heat treatment method)

- การเตรียมแก้วลิเทียมไนโอเบียมออกไซด์ ($LiNbO_3$ glasses)

ในการเตรียมแก้วลิเทียมไนโอเบียมออกไซด์นี้ เป็นการเตรียมแบบอินคอร์ปอเรชัน (Incorporation method) ซึ่งคือการรวมเอากระบวนวิธีการเตรียมผงเซรามิกด้วยวิธีแคลไซน์มาผสมกับการหลอมแก้วแบบดั้งเดิม โดยวัตถุดิบของผง Li_2CO_3 และ Nb_2O_5 จะถูกแคลไซน์ที่

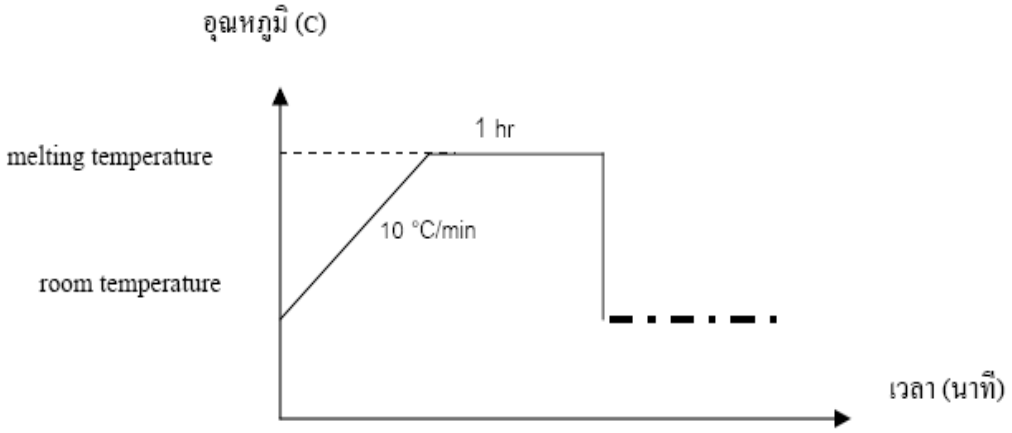
อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมงในอากาศ เพื่อให้เกิดปฏิกิริยาสถานะของแข็งระหว่างสารประกอบทั้งสอง แล้วกลายเป็นสารประกอบใหม่ $LiNbO_3$ หลังจากนั้นจึงนำผงลิเทียมไนโอเบตที่แคลไซน์ได้มาผสมกับ ซิลิคอนไดออกไซด์ (SiO_2) ในอัตราส่วนตามสูตร $(100-x)LiNbO_3$-$xSiO_2$ โดยค่า x มีค่าอยู่ระหว่าง 20 ถึง 35 ร้อยละโดยโมล หลังจากนั้นจึงทำการหลอมแก้วสูตรต่างๆ โดยชั่งสูตรละ 30 กรัม ลงในเบ้าหลอมทองคำขาว (platinum crucible) หลอมที่อุณหภูมิระหว่าง 1300 ถึง 1350 องศาเซลเซียส โดยใช้เตาไฟฟ้า หลังจากได้น้ำแก้วหลอมแล้วจึงนำไปทำให้เย็นตัวอย่างรวดเร็ว (quenching) โดยการเทลงบนแม่พิมพ์ที่ทำมาจากทองเหลืองและกดทับด้วยแท่งทองเหลืองอย่างรวดเร็ว ทั้งนี้จะทำให้สามารถได้ชิ้นงานแก้วที่มีลักษณะเป็นแผ่นหนาประมาณ 1.5 ถึง 2.0 มิลลิเมตร หลังจากนั้นจึงนำชิ้นงานแก้วไปอบอ่อนที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง และลดอุณหภูมิลงมาที่อุณหภูมิห้องด้วยอัตราเร็ว 1 เคลวินต่อนาที

- *การเตรียมแก้วในระบบโซเดียมโพแทสเซียมไนโอเบียมซิลิเกต*

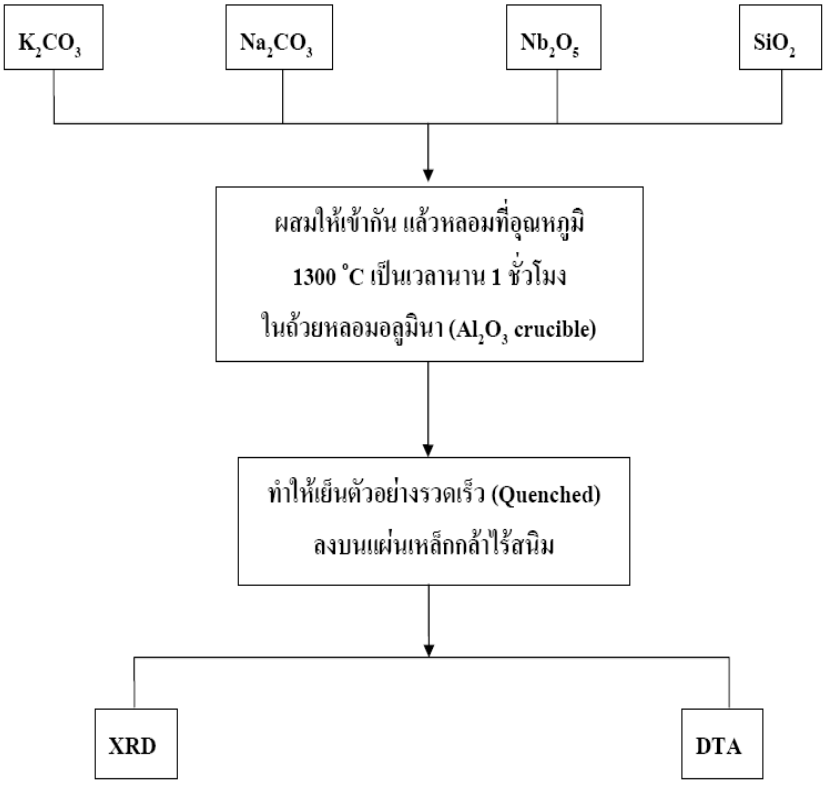
การเตรียมแก้วโซเดียมโพแทสเซียมไนโอเบียมซิลิเกต เริ่มจากสารตั้งต้นที่ใช้คือ โพแทสเซียมคาร์บอเนต (K_2CO_3) โซเดียมคาร์บอเนต (Na_2CO_3) ไนโอเบียมเพนตะออกไซด์ (Nb_2O_5) และซิลิกอนไดออกไซด์ (SiO_2) โดยมีอัตราส่วนของส่วนประกอบคือ $(0.25(100-x))Na_2O$ $(0.25(100-x))K_2O$ $(0.5(100-x))Nb_2O_5$ $xSiO_2$ (mol%) (x=10-70) ในการทดลองนี้ได้ทำการทดลองทั้งหมด 7 สูตร โดยเปลี่ยนแปลงสัดส่วนของซิลิกา แสดงดังตารางที่ 3.1 ทำการชั่งสารตั้งต้นทั้งหมดด้วยเครื่องชั่งทศนิยมสี่ตำแหน่ง แล้วคลุกให้เข้ากันใส่ลงในถ้วยหลอมอะลูมินา จากนั้นนำผงผสมที่ได้มาทำการหลอมที่อุณหภูมิ 1300 °C โดยมีอัตราการขึ้นของอุณหภูมิ คือ 10 °C/min แช่เป็นระยะเวลา 1 ชั่วโมง และทำให้เย็นตัวทันที (quenched) โดยการเทน้ำแก้วลงบนแผ่นเหล็กกล้าไร้สนิม (stainless steel plate) แล้วกดทับอย่างรวดเร็ว แผนผังแสดงเงื่อนไขการหลอมดังแผนภาพในรูปที่ 3.1

ตาราง 3.1 แสดงสัดส่วนโดยโมลขององค์ประกอบในการเตรียมแก้วโซเดียมโพแทสเซียมไนโอเบียมซิลิเกต และน้ำหนักของสารตั้งต้นเมื่อทำการเตรียมปริมาณ 20 กรัม

สูตร	Mol%		น้ำหนัก			
	NKN	SiO_2	Na_2CO_3	K_2CO_3	Nb_2O_5	SiO_2
A1	90	10	2.966785	3.868576	14.88094	0.747492
A2	80	20	2.834368	3.69591	14.21676	1.606791
A3	75	25	2.760444	3.599515	13.84597	2.086512
A4	70	30	2.680544	3.495329	13.4452	2.605009
A5	60	40	2.499665	3.259469	12.53794	3.778798
A6	50	50	2.283904	2.978126	11.45572	5.178942
A7	40	60	2.022096	2.636738	10.14253	6.877907
A8	30	70	1.697738	2.213787	8.515598	8.982779



รูป 3.1 แผนผังการหลอมแก้วในระบบโซเดียมโพแทสเซียมไนโอเบียมซิลิเกต



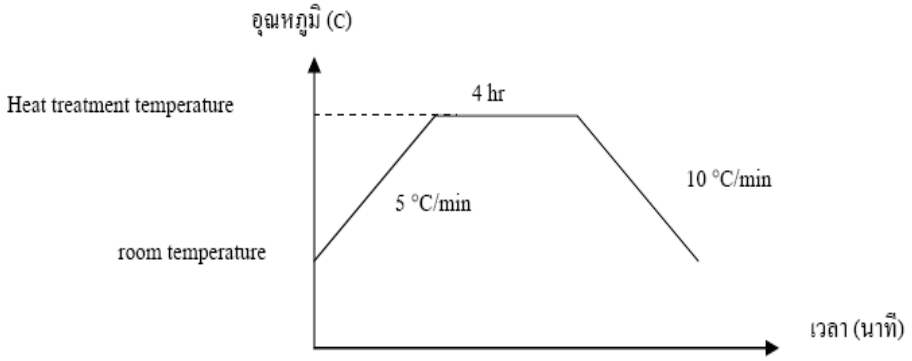
รูป 3.2 แผนผังแสดงขั้นตอนการเตรียมแก้วในระบบโซเดียมโพแทสเซียมไนโอเบียมซิลิเกต

รูป 3.3 ถ้วยหลอมอะลูมินา

รูป 3.4 เตาเผาไฟฟ้า (electric furnace) ที่ใช้ในการหลอมแก้ว

- *การเตรียมแก้วให้เป็นแก้วเซรามิกด้วยกระบวนวิธีทางความร้อน (heat treatment method)*

การเตรียมแก้วเซรามิกในระบบโซเดียมโพแทสเซียมไนโอเบียมซิลิเกต เริ่มจากการนำแก้วสูตรที่มีความเป็นอสัญฐาน และความโปร่งแสง (transparent) ซึ่งวิเคราะห์เฟสได้โดยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (x-ray diffraction) มาผ่านกระบวนการทางความร้อนที่อุณหภูมิการตกผลึกของแก้วแต่ละสูตร ซึ่งหาได้จากการทดสอบสมบัติทางความร้อนด้วยการวิเคราะห์ทางความร้อนแบบอนุพันธ์ (differential thermal analysis: DTA) นำแก้วเข้าเตาโดยวางบนแผ่นแพลทินัม ใช้อัตราการขึ้นของอุณหภูมิคือ 5 °C/min แช่ไว้ที่อุณหภูมิการตกผลึกเป็นเวลา 4 ชั่วโมง และมีอัตราการลงของอุณหภูมิคือ 10 °C/min ดังรูปที่ 3.5



รูป 3.5 แผนผังการผ่านกระบวนการทางความร้อนของแก้วในระบบโซเดียมโพแทสเซียม-ไนโอเบียมซิลิเกต

3.2 แก้วแคลเซียมฟอสเฟต

3.2.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

1. ผงแคลเซียมคาร์บอเน็ต ($CaCO_3$) ความบริสุทธิ์ 99.8% บริษัท Riedel-de Haen
2. ผงโซเดียมคาร์บอเน็ต (Na_2CO_3) ความบริสุทธิ์ 98.5% บริษัท Riedel-de Haen
3. ผงไดแอมโมเนียมไฮโตรเจนฟอสเฟต ($(NH_4)_2HPO_3$) 98% บริษัท Fluka
4. ผงซิงค์ออกไซด์ (ZnO)
5. เอทิลแอลกฮอล์ (ethyl alcohol) ความบริสุทธิ์ 95% บริษัท Merck

3.2.2 อุปกรณ์ และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง

1. ถ้วยอะลูมินา (crucible alumina)
2. ลูกบดอะลูมินา (alumina milling media) ทรงกระบอกเส้นผ่านศูนย์กลาง เซนติเมตร
3. แท่งแม่เหล็กสำหรับกวนสาร (magmetic bar)
4. เครื่องผสมสารแบบแม่เหล็ก (magnetic stirrer) พร้อมตัวให้ความร้อน (heater)
5. ครกบดสารขนาดเล็ก (agate mortar)
6. เตาไฟฟ้าอุณหภูมิสูง (รูป 3.6 (ก))
7. เวอร์เนียร์คาลิปเปอร์ระบบดิจิตอล

8. ช้อนตักสารทำด้วยแตนเลส
9. บีกเกอร์ขนาดต่าง ๆ
10. เครื่องชั่งดิจิตอลความระเอียด 0.0001 กรัม ผลิตโดย
11. ตู้อบสารอุณหภูมิประมาณ 120 องศาเซลเซียส
12. แม่พิมพ์โลหะสำหรับอัดขึ้นรูปขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 15 มิลลิเมตร
13. เครื่องอัดระบบไฮโดรลิก (รูป 3.6 (ข))
14. เครื่องบดย่อยผสมสารด้วยลูกบอล (ball-mill) (รูป 3.6 (ค))
15. กระดาษฝอย
16. แผ่นเหล็กกล้าไร้สนิม (stainless steel plate) สำหรับกดทับแก้ว

(ก)

(ข)

(ค)

(ง)

(จ)

รูป 3.6 ตัวอย่างเครื่องมือ/อุปกรณ์สำคัญที่ใช้ในงานวิจัย (ก) เตาไฟฟ้าสำหรับเผาสารอุณหภูมิสูง(ข) เครื่องอัดระบบไฮดรอลิก (ค) เครื่องบดย่อยผสมสารแบบเม็ดบอล (ง) ถ้วยหลอมอะลูมินา (Al_2O_3 crucible) และ (จ) ครกบดสารขนาดเล็ก (agate mortar)

3.2.3 วิธีการทดลอง

- *การเตรียมชิ้นงานแก้วในระบบแคลเซียมโซเดียมฟอสเฟต*

1. ทำการเตรียมแก้วในระบบแคลเซียมโซเดียมฟอสเฟตในอัตราส่วนของไฮดรอกซีอะพาไทต์ คือ Ca/P = 10/6 ($60CaO - 22Na_2O - 18P_2O_5$) หลอมที่ 1000 องศาเซลเซียส
2. ทำการเตรียมแก้วในระบบแคลเซียมโซเดียมฟอสเฟตโดยมีอัตราส่วน ($60CaO - 22Na_2O - 18P_2O_5$) หลอมที่ 1200 องศาเซลเซียส
3. ทำการเตรียมแก้วในระบบแคลเซียมโซเดียมฟอสเฟตโดยมีอัตราส่วน ($42CaO - 45Na_2O - 13P_2O_5$) หลอมที่ 1300 องศาเซลเซียส
4. นำสารตั้งต้นที่เตรียมได้ดังกล่าวมาหลอมตามอุณหภูมิที่กำหนดให้ข้างต้นด้วยอัตราการขึ้น/ลงของอุณหภูมิเป็น 10 องศาเซลเซียสต่อนาที ทิ้งไว้ 1 ชั่วโมง และทำให้เย็นตัวอย่างรวดเร็วที่อุณหภูมิห้อง

ตาราง 3.2 แสดงตารางสรุปส่วนประกอบของสารประกอบในแก้วแคลเซียมโซเดียมฟอสเฟตที่ทำการหลอมในอุณหภูมิต่างๆ

ชุดที่	$CaCO_3$(mol%)	Na_2CO_3(mol%)	$(NH_4)_2HPO_4$(mol%)	อุณหภูมิ
1	60	22	18	1000°C
2	60	22	18	1200°C
3	42	45	13	1300°C

- การเตรียมแก้วในระบบแคลเซียมโซเดียมฟอสเฟตที่ทำการเจือด้วยซิงค์ออกไซด์

1. ทำการเตรียมแก้วในระบบแคลเซียมโซเดียมฟอสเฟตที่ทำการเจือซิงค์ออกไซด์โดยมีสูตรของแก้วเป็น $45P_2O_5 - (30\text{-}x)CaO - 25Na_2O - xZnO$ (เมื่อ x มีค่าเท่ากับ 1, 2, 3, 4, 5 ร้อยละโดยโมลของทั้งหมด) โดยใช้สารประกอบ $CaCO_3$-Na_2CO_3-$(NH_4)_2HPO_4$-ZnO ด้วยอัตราส่วนของแก้วแต่ละระบบเป็นดังตาราง 3.3

ตาราง 3.3 แสดงส่วนประกอบของสารประกอบในแก้วแคลเซียมโซเดียมฟอสเฟตที่ทำการเจือด้วยซิงค์ออกไซด์ในแต่ละระบบ (ในการผสมสารเคมีของแก้วทั้งหมด 50 กรัม)

sample	CaO		Na_2O		P_2O_5		ZnO	
	สัดส่วนโดยโมล	สัดส่วนโดยน้ำหนักของ$CaCO_3$	สัดส่วนโดยโมล	สัดส่วนโดยน้ำหนักของ Na_2CO_3	สัดส่วนโดยโมล	สัดส่วนโดยน้ำหนักของ $(NH_4)_2HPO_4$	สัดส่วนโดยโมล	สัดส่วนโดยน้ำหนักของ ZnO
CNP	30	15.5661	25	13.7741	45	72.7080	0	0.0000
CNP1	29	15.0054	25	13.7399	45	72.5219	1	0.4220
CNP2	28	14.4536	25	13.6971	45	72.3357	2	0.8400
CNP3	27	13.9018	25	13.6629	45	72.1386	3	1.2600
CNP4	26	13.3493	25	13.6287	45	71.9533	4	1.6750
CNP5	25	12.8025	25	13.5933	45	71.7663	5	2.0883

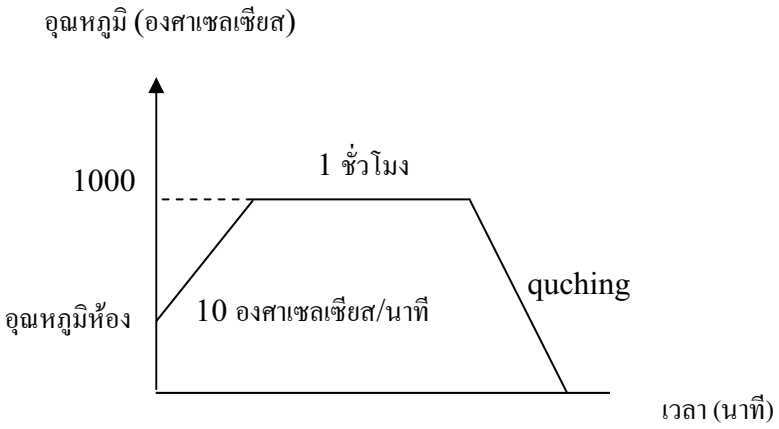
หมายเหตุ CNP คือ Calcium Sodium Phosphate

CNP1 คือ Calcium Sodium Phosphate doped Zinc Oxide 1 mol%

2. นำสารประกอบตั้งต้นที่เตรียมเสร็จแล้วนำมาบดด้วยครก BT จากนั้นเทรวมกันลงในบีกเกอร์ คนให้เข้ากัน หลังจากนั้นนำสารประกอบนี้เทลงในถ้วยอะลูมินา (crucible alumina)
3. นำสารประกอบที่เตรียมไว้ในถ้วยอะลูมินานำไปหลอมในเตาไฟฟ้าอุณหภูมิสูง (รูป 3.6 (ก)) ที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้น/ลงของอุณหภูมิ 10 องศาเซลเซียส เพื่อให้เกิดปฏิกิริยากันระหว่างอนุภาคของสารตั้งต้น จากนั้นนำถ้วยอะลูมินาออกมาจากเตาอย่างรวดเร็วเพื่อนำน้ำแก้วข้างใน

ถ้วยอะลูมินาเทลงบนแผ่นเหล็กกล้าไร้สนิม (stainless steel plate)(รูป 3.7) จากนั้นทำการลดอุณหภูมิแก้วอย่างรวดเร็วดังแผนผังดังรูป 3.8

รูป 3.7 แผ่นเหล็กกล้าไร้สนิม (stainless steel plate) สำหรับกดทับแก้ว

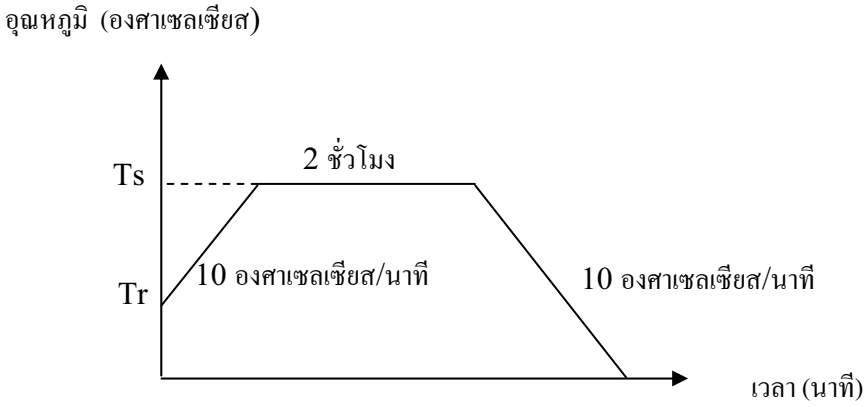


รูป 3.8 แผนผังการหลอมแก้วแบบดั้งเดิม

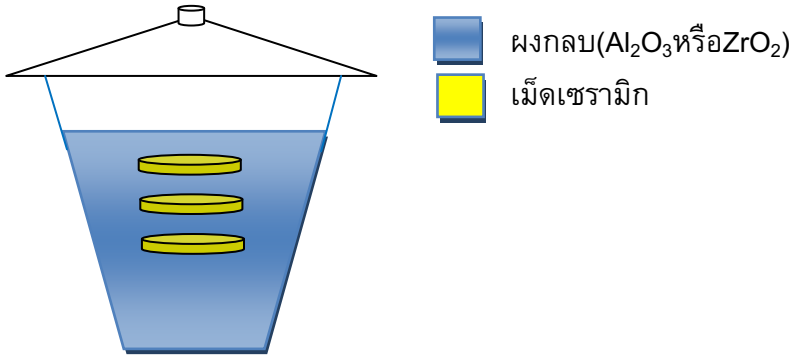
4. นำแก้วแคลเซียมโซเดียมฟอสเฟตที่ทำการเจือด้วยซิงค์ออกไซด์ในปริมาณต่างๆ ที่เตรียมได้ นำมาบดด้วยด้วยครก (รูป 3.6 (จ)) (ระวังอย่าให้แก้วแต่ละชุดปนกัน) หลังจากนั้นนำไปบดในเครื่องบดย่อยผสมสารด้วยลูกบอล (ball-mill) (รูป 3.6 (ค))

โดยแบ่งเป็นส่วนหนึ่งนำไปบดย่อยเป็นเวลา 1 วัน และอีกส่วนหนึ่งนำไปบดย่อยเป็นเวลา 1 สัปดาห์

5. นำผงแก้วแคลเซียมโซเดียมฟอสเฟตที่ทำการเจือด้วยซิงค์ออกไซด์ในปริมาณต่างๆ ที่ผ่านการบดแล้วนำมาอัดขึ้นรูปเป็นเม็ดเซรามิกด้วยเครื่องอัดระบบไฮโดรลิก (รูป 3.6 (ข))
6. นำผงแก้วที่ผ่านการอัดขึ้นรูปเป็นเม็ดเซรามิกแล้วมาผ่านกระบวนเผาผนึก (ดังรูปที่ 3.9) ด้วยอุณหภูมิต่างๆ โดยการเผาผนึกนี้จะใช้วิธีการวางชิ้นงานแบบมีสารเผากลบและไม่มีสารกลบ(ดังรูปที่ 3.10)



รูป 3.9 แผนผังแสดงการใช้อุณหภูมิในการเผาผนึกเซรามิก เมื่อ Tr คือ อุณหภูมิห้อง และ Ts คือ อุณหภูมิผนึก



รูป 3.10 แสดงลักษณะการจัดชิ้นงานในถ้วยอะลูมินาสำหรับเผาผนึกโดยการเผากลบ

3.3 วิธีการวัดและการตรวจวิเคราะห์หาลักษณะเฉพาะของสารตัวอย่าง

3.3.1 การตรวจสอบสมบัติทางกายภาพของเซรามิก

- การหาค่าความหนาแน่น

การทดลองนี้ ได้ทำการหาค่าความหนาแน่นของชิ้นงานแก้วเซรามิก และเซรามิกที่เตรียมได้ โดยใช้หลักการแทนที่ของ Archimedes ซึ่งทำการทดลองโดยนำชิ้นงานตัวอย่างที่เตรียมได้มาต้มในน้ำกลั่น เป็นเวลา 5 ชั่วโมง ทิ้งไว้ให้เย็นในอากาศ แล้วจึงนำชิ้นงานตัวอย่างมาชั่งน้ำหนักในน้ำ (W_3) ทั้งนี้เพื่อเป็นการกำจัดผลของรูพรุนภายนอกของชิ้นงานตัวอย่าง จากนั้นนำชิ้นงานที่ผ่านการต้มมาชั่งน้ำหนักในอากาศ (W_2) แล้วจึงนำในตู้อบอุณหภูมิ 120 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ให้แห้ง ก่อนนำมาชั่งน้ำหนักในอากาศอีกครั้งหนึ่ง (W_1) แล้วจึงทำการคำนวณหาค่าความหนาแน่นของชิ้นงานจากสมการ 3.1

$$\rho_s = \frac{W_1}{W_2 - W_3} \tag{3.1}$$

เมื่อ ρ_s และ ρ_{st} คือ ความหนาแน่นของชิ้นงานและของน้ำตามลำดับ

W_1 คือ น้ำหนักของชิ้นงานหลังจากอบแห้ง

W_2 คือ น้ำหนักของชิ้นงานที่ชั่งในอากาศหลังจากต้มในน้ำ

W_3 คือ น้ำหนักของชิ้นงานที่ชั่งในน้ำหลังจากต้มในน้ำ

รูป 3.11 เครื่องชั่งระบบดิจิตอลสำหรับวัดความหนาแน่น

3.3.2 การตรวจสอบเฟสองค์ประกอบด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์

เทคนิคนี้เป็นการตรวจสอบเฟสองค์ประกอบของสารโดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction technique) เมื่อรังสีเอกซ์ตกกระทบบนผิววัสดุซึ่งมีโครงสร้างเป็นรูปผลึก และมีการจัดเรียงของอะตอมอย่างมีระเบียบที่มีลักษณะเป็นระนาบ (hkl) จะทำให้เกิดการกระเจิง (scattering) ของรังสีเอกซ์เกิดขึ้น หลังจากนั้นรังสีเอกซ์จะเกิดการเลี้ยวเบน โดยที่มุมเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่ออกจากผลึกจะเป็นลักษณะเฉพาะตามชุดระนาบนั้นๆ ดังนั้น เมื่อนำเครื่องมือสำหรับตรวจวัด (detector) มารองรับรังสีเอ็กซ์ที่กระเจิงออกมาจากวัสดุในตำแหน่งต่างๆ ก็จะสามารถตรวจสอบได้ว่าวัสดุนั้นเป็นวัสดุหรือสารชนิดใด นอกจากนี้รังสีที่ตรวจจับได้นั้นยังสามารถบอกได้ว่ามาจากระนาบใดและมีปริมาณเท่าใดอีกด้วย โดยดูจากค่ามุม (Bragg's angle) และความเข้มของรูปแบบการเลี้ยวเบนที่ปรากฏ ซึ่งสารแต่ละชนิดก็จะมีรูปแบบการเลี้ยวเบนที่เป็นลักษณะเฉพาะแตกต่างกันไปตามลักษณะของโครงสร้าง

สำหรับการตรวจสอบนั้น จะมีขั้นตอนในการเตรียมสารตัวอย่างดังต่อไปนี้ คือ

1. นำผงและชิ้นงานที่เตรียมได้มาบรรจุใส่ในแผ่นบรรจุชิ้นงาน (sample holder) จากนั้นนำไปวางที่บริเวณช่องสำหรับวางชิ้นงานในเครื่อง X-ray diffractometer (ในกรณีที่สารตัวอย่างเป็นผงให้นำมาบดให้ละเอียดแล้วบรรจุลงในแผ่นบรรจุสารตัวอย่างก่อนจากนั้นเกลี่ยผงตัวอย่างให้เรียบโดยใช้กระจกสไลด์)

2. เริ่มทำการทดสอบโดยให้มุมเริ่มต้นที่ 2θ เท่ากับ 10° และมุมสุดท้าย 2θ เท่ากับ 60°

3. ผลที่แสดงออกมาจะอยู่ในรูปของกราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มกับมุม 2θ จากนั้นนำผลที่ได้มาเปรียบเทียบกับข้อมูลในแฟ้ม JCPDS เพื่อตรวจสอบเฟสองค์ประกอบและความบริสุทธิ์ของชิ้นงานตัวอย่างที่เกิดขึ้นโดยนำค่ามุม 2θ ที่ได้มาหาค่า d-spacing จากกฎของแบรก ดังสมการที่ 3.2

$$d = \frac{\lambda}{2\sin\theta} \tag{3.2}$$

โดยที่ d คือ ระยะห่างระหว่างระนาบ (d-spacing)

λ คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์ในกรณีนี้ (λ = 1.54439 Å)

รูป 3.12 เครื่อง X-ray diffractrometer

3.3.3 การวิเคราะห์ทางความร้อนด้วยกระบวนวิธีแบบอนุพันธ์ (Differential thermal analysis)

ในการทดลองนี้ ได้ทำการศึกษาพฤติกรรมทางความร้อนของแก้วที่เตรียมได้จากระบบต่างๆ เพื่อหาอุณหภูมิการตกผลึก (crystallization temperature, T_c) ใช้ในกระบวนการทางความร้อน (heat treatment) เพื่อให้เป็นแก้วเซรามิกที่มีผลึกที่ต้องการโดยเทคนิคการวิเคราะห์ทางความร้อน (thermal analysis) ที่ใช้ในการทดลองนี้คือ เทคนิคการวิเคราะห์เชิงความร้อนแบบอนุพันธ์ (differential thermal analysis : DTA) ซึ่งเป็นเทคนิคที่เหมาะสมในการใช้ตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อนของวัสดุที่มีลักษณะเป็นผง ดังนั้น ก่อนการตรวจสอบสมบัติทางความร้อนจะต้องทำการบดชิ้นงานที่ต้องการวิเคราะห์ให้เป็นผงก่อน จากนั้นใช้เครื่อง High Temperature DTA Cell Adaptor (ดังแสดงในรูปที่ 3.13) ทำการตรวจสอบผงที่ได้ โดยใช้เงื่อนไขในการทดสอบดังนี้ คือ ตั้งแต่อุณหภูมิห้องจนถึงอุณหภูมิ 1000 °C ด้วยอัตราการขึ้นของอุณหภูมิคือ 10 °C/min และใช้ผงซิลิกอนไดออกไซด์ (SiO_2) เป็นตัวเทียบมาตรฐาน

รูป 3.13 เครื่อง Differential thermal analysis (DTA)

3.3.4 การศึกษาโครงสร้างจุลภาคโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

ในการทดลองนี้ได้ทำการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคโดยการส่องด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) โดยทำการวิเคราะห์ใน 2 โหมด คือ โหมดอิเล็กตรอนแบบกระเจิงกลับ (back scatted electron) และโหมดธรรมดา (scanning electron image) โดยมีวิธีการเตรียมชิ้นงานดังนี้

1) ติดชิ้นงานบนแท่งอลูมิเนียม (stub) โดยใช้กาว crystal bronze เพื่อใช้เป็นตัวจับ
2) ขัดด้วยเครื่องขัดกระดาษทราย เริ่มต้นที่เบอร์ 1,000 และ 1,200
3) ขัดด้วยผงขัดอะลูมินาขนาด 0.3 ไมโครเมตร
4) ส่องด้วยกล้องจุลทรรศน์แสงเพื่อตรวจสอบริ้วรอย
5) ทำความสะอาดชิ้นงานด้วยเครื่องอัลตร้าโซนิค (ultrasonic)
6) อบชิ้นงานเป็นเวลา 12 ชั่วโมง
7) ติดชิ้นงานบน stub ทองเหลืองด้วยเทปคาร์บอน
8) Coat ชิ้นงานด้วยทอง ด้วยวิธีการ sputtering เป็นเวลา 30 วินาที แล้วนำเข้าเครื่อง SEM

รูป 3.14 เครื่อง sputtering

รูป 3.15 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)

3.3.5 การตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้าของแก้วเซรามิก

- การทดสอบค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (Relative permittivity, ε_r) และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก (Dielectric loss, tanδ) ที่อุณหภูมิห้อง

ในการตรวจสอบค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกนั้น ในการทดลองนี้ ได้ทำการตรวจสอบเบื้องต้นที่อุณหภูมิห้อง คือ ประมาณ 28 °C สามารถหาค่าได้โดยใช้เครื่อง LCR HiTESTER รุ่น 3532-50 ดังรูปที่ 3.13 ซึ่งสามารถวัดค่าความจุไฟฟ้า (C) และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก (tanδ) ในช่วงความถี่ 1 kHz – 20 kHz การเตรียมชิ้นงานทำโดย

1) ขัดด้วยกระดาษทรายเบอร์ 1,000 เพื่อให้ผิวหน้าทั้งสองด้านของชิ้นงานขนานกัน
2) วัดค่าความหนาของชิ้นงาน
3) ทำขั้วไฟฟ้าโดยใช้กาวเงินแบบแห้ง(air-dry silver paint) ด้านหนึ่งทาให้ทั่ว ส่วนอีกด้านทาเป็นพื้นที่ 2×2 มิลลิเมตร
4) นำชิ้นงานมาทำการวัดค่าความจุ และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก ที่ความถี่ 1 10 และ 20 kHz ตามลำดับ แล้วนำค่าความจุไฟฟ้าที่ได้มาทำการคำนวณหาค่าคงที่ไดอิเล็กทริก จากสมการที่ 3.3

$$\varepsilon_r = \frac{Cd}{\varepsilon_0 A} \tag{3.3}$$

เมื่อ ε_r คือ ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ของชิ้นงานตัวอย่าง

C คือ ค่าความจุไฟฟ้า มีหน่วยเป็นฟารัด (F)

d คือ ความหนาของสารไดอิเล็กทริก มีหน่วยเป็นเมตร (m)

A คือ พื้นที่ของไดอิเล็กทริก มีหน่วยเป็นตารางเมตร (m2)

ε_0 คือ ค่าสภาพยอมของสุญญากาศมีค่าเท่ากับ 8.854x10-12 F/m

รูป 3.16 เครื่องวัดค่าทางไฟฟ้า

บทที่ 4

ผลการทดลองและอภิปรายผล

ในบทนี้ เป็นการนำเสนอผลการทดลอง โดยเริ่มจากการศึกษาแก้วเซรามิกทางไฟฟ้าที่ประกอบด้วยผลึกเฟอร์โรอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วในระบบ Li_2O_3-Nb_2O_5-SiO_2 และ แก้วโซเดียมโพแทสเซียมไนโอเบต ($K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ glass) ซึ่งในงานวิจัยนี้ได้เลือกทำการศึกษาผลึก $LiNbO_3$ และ $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ ซึ่งผลึกทั้งสองชนิดมีสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกที่น่าสนใจ และแก้วชีวภาพจากระบบแคลเซียมฟอสเฟต โดยมีจุดมุ่งหมายเพื่อศึกษาขั้นตอน และวิธีการเตรียมแบบแก้วเซรามิก รวมถึงปัจจัยต่างๆ ที่เกี่ยวข้อง ตลอดจนศึกษาถึงสมบัติในด้านต่างๆ ของแก้วเซรามิกดังกล่าว เช่น สมบัติทางกายภาพ โครงสร้างทางจุลภาค สมบัติทางความร้อน และสมบัติทางไฟฟ้าที่สำคัญๆ อันได้แก่ สมบัติไดอิเล็กทริก สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก นอกจากนี้ ยังได้มีการศึกษาต่อในด้านการเตรียมแบบเซรามิกตลอดจนการวิเคราะห์สมบัติต่างๆ อีกด้วย โดยมีรายละเอียดของผลการทดลองดังนี้

4.1 แก้วและแก้วเซรามิกทางไฟฟ้า

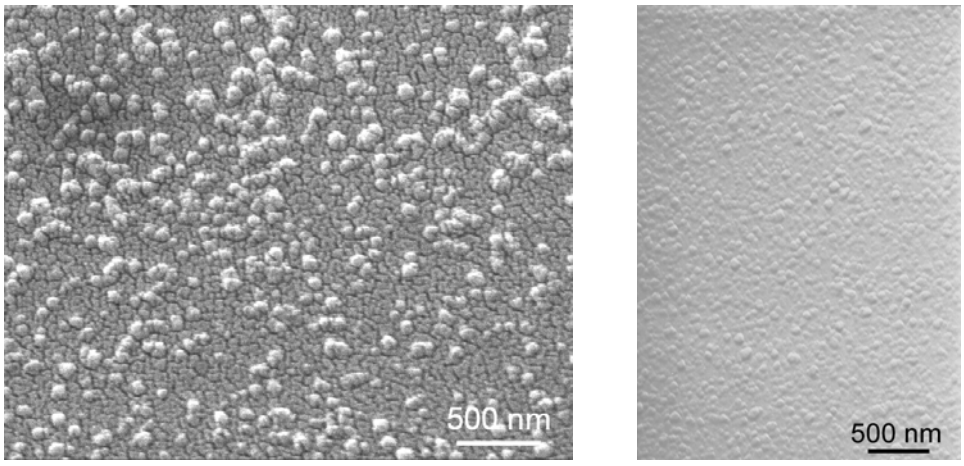
4.1.1 ระบบ Li_2O_3-Nb_2O_5-SiO_2

- *ผลการเตรียมแก้วจากระบบ Li_2O_3-Nb_2O_5-SiO_2*

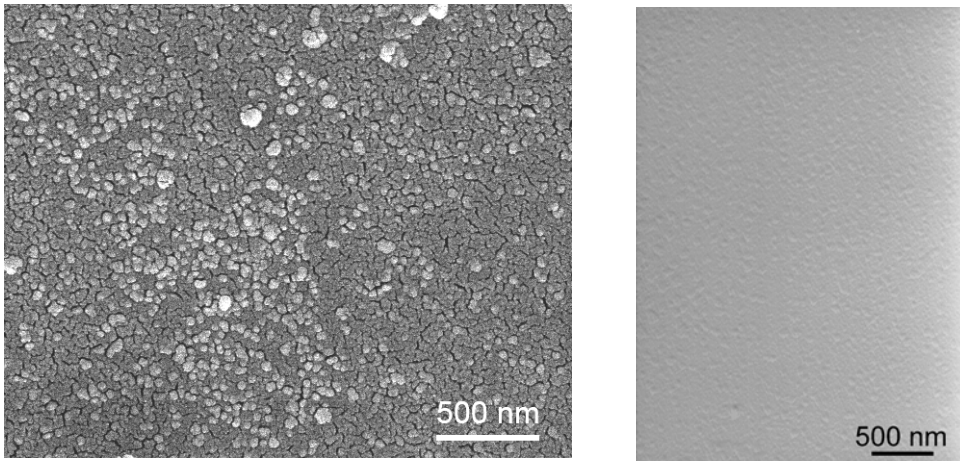
ในการเตรียมชิ้นงานแก้วจากระบบ Li_2O_3-Nb_2O_5-SiO_2 ได้ทำการเตรียมแก้วตามสูตร (1-x)$LiNbO_3$-xSiO_2 โดยมีอัตราส่วนของ x ตั้งแต่ร้อยละ 10 ถึง 60 พบว่าสามารถเตรียมแก้วที่มีความใสออกสีเหลือได้ในสูตรที่มีร้อยละโดยโมลของ SiO_2 ในช่วง 20 ถึง 35 ส่วนแก้วที่มีปริมาณ SiO_2 เท่ากับร้อยละ 10 40 50 และ60 จะมีสีขาวขุ่น ดังแสดงให้เห็นในรูป 4.1 จากการตรวจสอบด้วยวิธีการวิเคราะห์แบบจุลทรรศนศาสตร์ ทั้งด้วยกล้องอิเล็กตรอนแบบส่องกราดและแบบทะลุผ่านดังแสดงในรูป 4.2 พบว่า แก้วที่ลักษณะภายนอกใสอย่างแก้วตัวอย่างที่มีปริมาณร้อยละโดยโมลของ SiO_2 ในช่วง 20 ถึง 30 มีการเกิดนิวคลีเอชันของเฟส $LiNbO_3$ ที่มีขนาดเล็กมากๆ โดยมีขนาดอยู่ในช่วง 80 ถึง 150 นาโนเมตร ดังแสดงในตาราง 4.1 นอกจากนี้ยังพบว่า

แก้วที่มีลักษณะภายนอกขุ่น ดังตัวอย่างของแก้วที่มีสูตรที่มีปริมาณ SiO_2 เท่ากับร้อยละ 40 50 และ 60 ไม่พบว่ามีการเกิดผลึกอย่างที่คาดไว้ แต่ความขุ่นที่เกิดขึ้นมีผลมาจากการเกิดการแยกตัวของเฟสแก้วที่มีสัดส่วนทางเคมีที่ต่างๆ กัน ทั้งนี้ทำให้มีการเลี้ยวเบนของแสงบริเวณรอยต่อของเฟสทั้งสอง จึงทำให้แสงไม่สามารถผ่านได้ทั้งหมด แก้วดังกล่าวจึงมีลักษณะขุ่น จากรูปถ่ายทางจุลทรรศนศาสตร์ของแก้วดังกล่าวดังแสดงในรูป 4.2 (จ) ถึง (ซ) จะเห็นได้ว่าการแยกตัวของเฟสมีลักษณะคล้ายกับการเกิดการแยกตัวของของเหลวที่มีความหนาแน่นต่างกัน อย่างเช่นน้ำมันที่ผสมอยู่ในน้ำแล้วเขย่าให้เข้ากัน ซึ่งการเกิดการแยกเฟสของแก้วนี้มีสาเหตุมาจากการที่แก้วทั้งสอง ณ จุดหลอมเหลวมีความหนาแน่นที่แตกต่างกันมากๆ นั่นเอง จึงทำให้ไม่สามารถรวมตัวเป็นของเหลวที่เป็นเนื้อเดียวกันได้ ซึ่งของเหลวทั้งสองเมื่อแข็งตัวที่อุณหภูมิห้องจะไม่เกิดการตกผลึก เหมือนดังเช่นแก้วตัวอย่างที่ใสแต่มีการเกิดนิวคลีเอชันของเฟสของแข็ง $LiNbO_3$ ดังรูป 4.2 (ก) ถึง (ค) ซึ่งถ้าให้พลังงานเพิ่มเข้าไปอาจทำให้เกิดการเติบโตของผลึกที่มีขนาดที่เสถียรและใหญ่กว่าได้

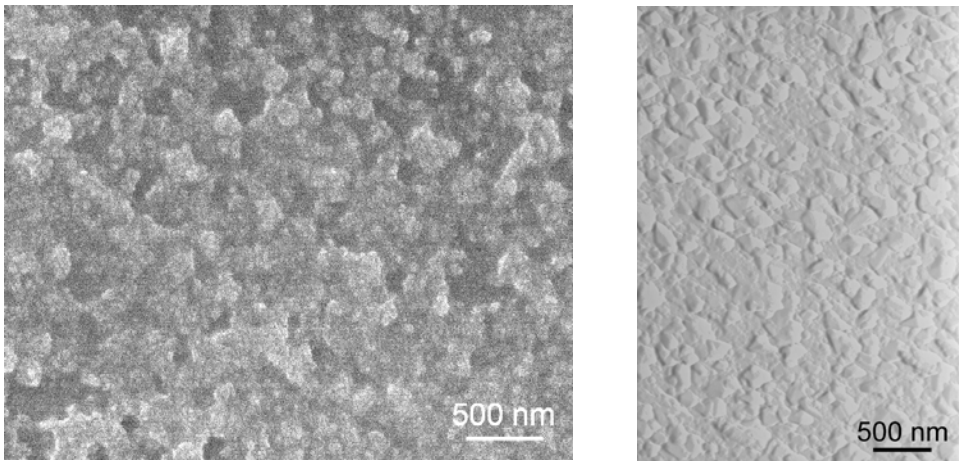
รูป 4.1 ลักษณะภายนอกของแก้วที่ได้จากการหลอม



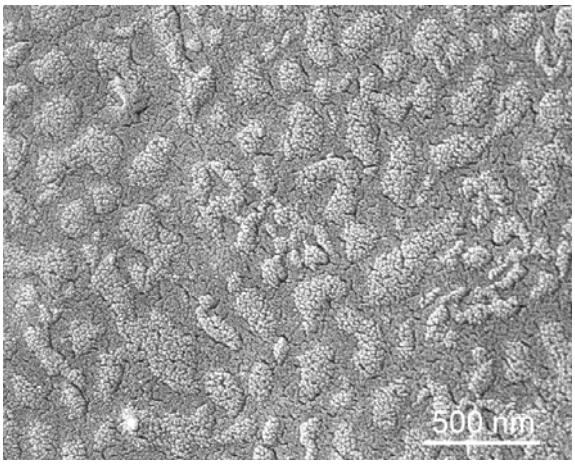
(ก) $80LiNbO_3$ - $20SiO_2$



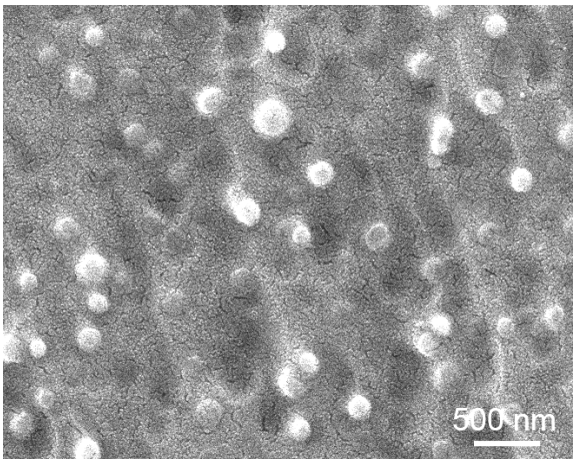
(ข) $75LiNbO_3$ - $25SiO_2$



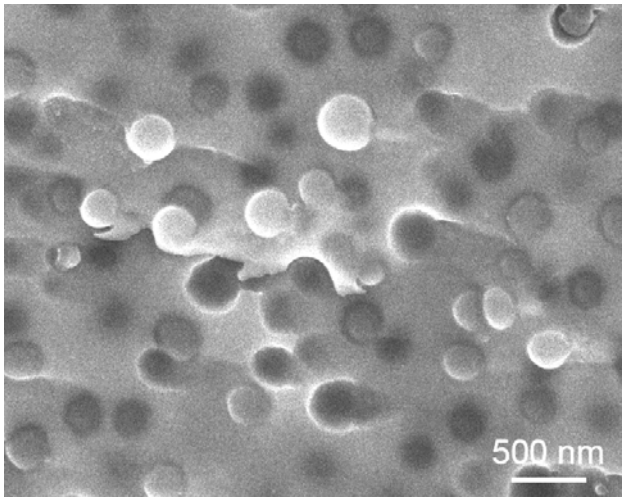
(ค) $70LiNbO_3$ - $30SiO_2$



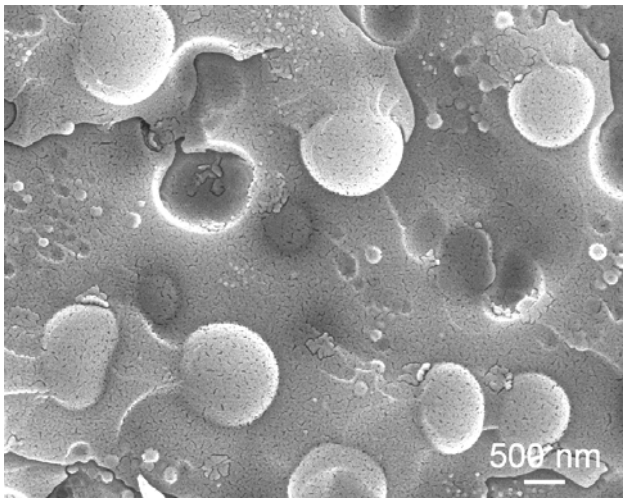
(ง) $65LiNbO_3$ - $35SiO_2$



(จ) $60LiNbO_3$ - $40SiO_2$



(ฉ) $50LiNbO_3$ - $50SiO_2$



(ช) $40LiNbO_3$ - $60SiO_2$

รูป 4.2 รูปถ่ายทางจุลทรรศนศาสตร์ของแก้วที่ได้จากการหลอม

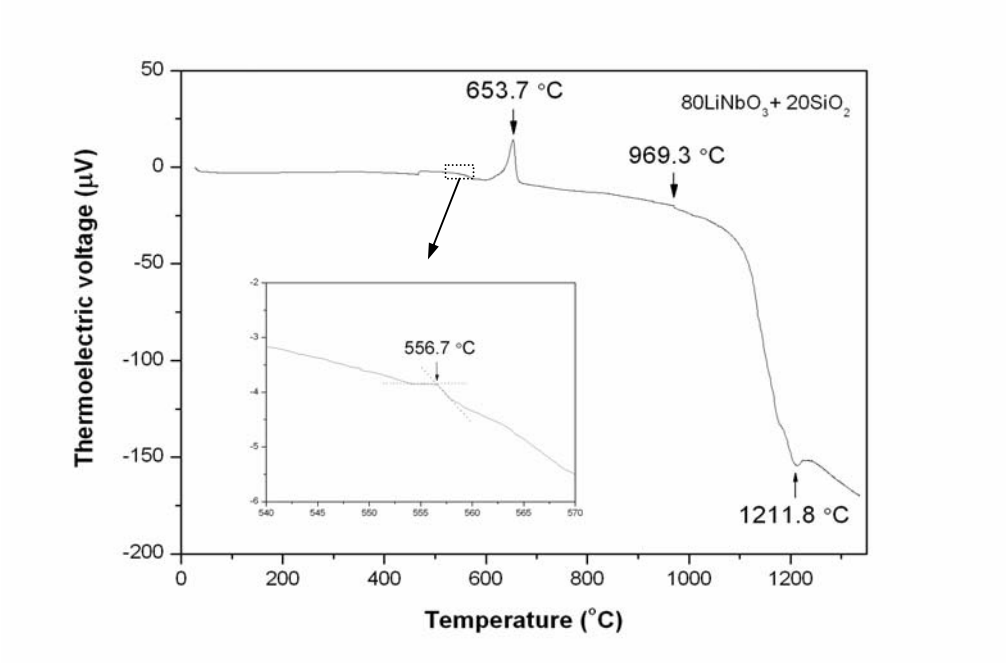
ตาราง 4.1 สัดส่วนทางเคมีและขนาดของเฟสที่สำรวจได้ในแก้วที่ได้จากการหลอม

ปริมาณ SiO_2 (ร้อยละโดยโมล)	**ชนิดของเฟส**	**ขนาดของเฟส (นาโนเมตร)**
20	ผลึกของ $LiNbO_3$	100
25	ผลึกของ $LiNbO_3$	80
30	ผลึกของ $LiNbO_3$	150
35	การแยกตัวของเฟสแก้ว	250
40	การแยกตัวของเฟสแก้ว	350
50	การแยกตัวของเฟสแก้ว	450
60	การแยกตัวของเฟสแก้ว	1200

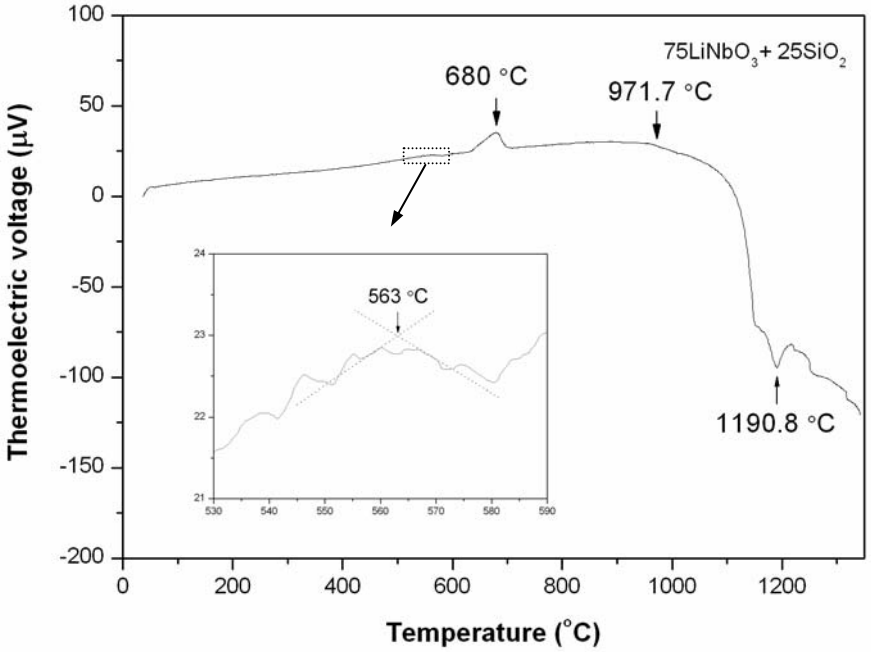
จากผลการทดลองดังกล่าวพบว่าสูตรแก้วที่เหมาะสมในการนำไปทำให้เกิดผลึกในระดับนาโนเมตร คือสูตรที่มีปริมาณ SiO_2 อยู่ในช่วงร้อยละ 20 ถึง 35 โดยโมล เนื่องจากเฟสที่เกิดขึ้นไม่ว่าจะเป็นผลึกของ $LiNbO_3$ หรือการแยกตัวของเฟส ยังอยู่ในระดับนาโนเมตร และเป็นแก้วที่ใสจึงน่าจะสามารถนำไปสร้างเป็นแก้วเซรามิกที่มีความโปร่งใสที่สูงได้

- *ผลการวิเคราะห์ทางความร้อนของแก้วจากระบบ Li_2O_3-Nb_2O_5-SiO_2*

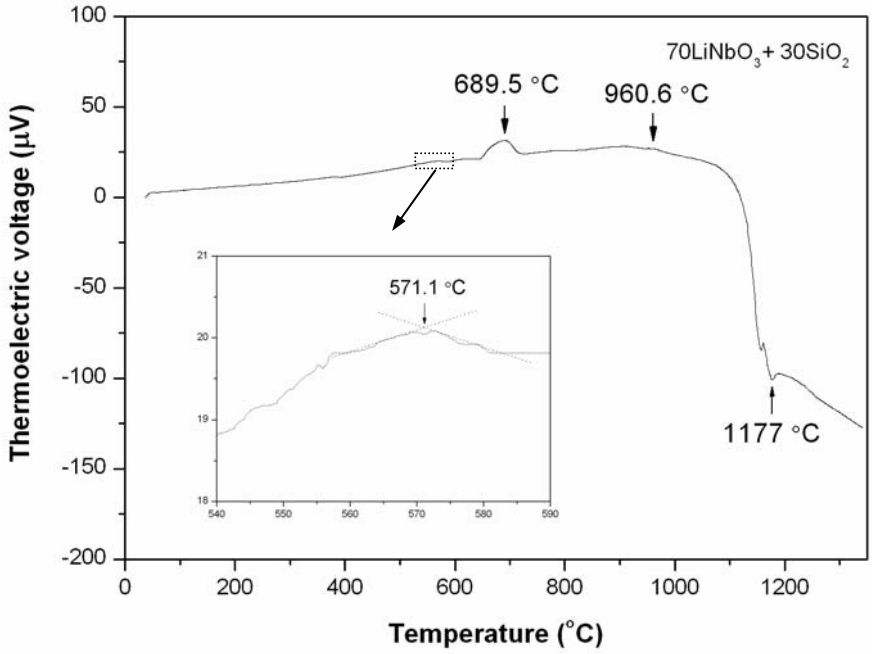
จากการวิเคราะห์ทางความร้อนด้วยเครื่องมือวิเคราะห์แบบอนุพันธ์ของอุณหภูมิ (Differential Thermal analysis) ของแก้วที่ผ่านการหลอมของสูตรที่มีปริมาณ SiO_2 ตั้งแต่ 20 ถึง 60 สามารถแสดงผลการทดลองด้วยกราฟในรูป 4.3 ถึง 4.9



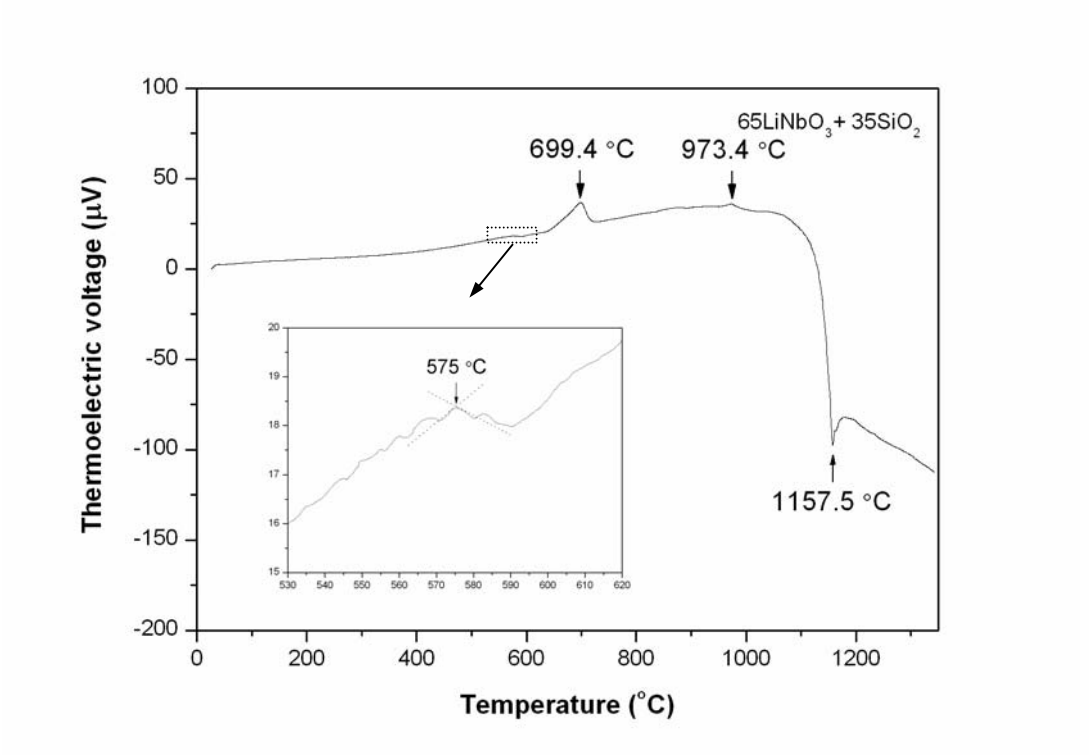
รูป 4.3 กราฟ DTA ของแก้วที่ผ่านการหลอมในสูตร $80LiNbO_3$ - $20SiO_2$



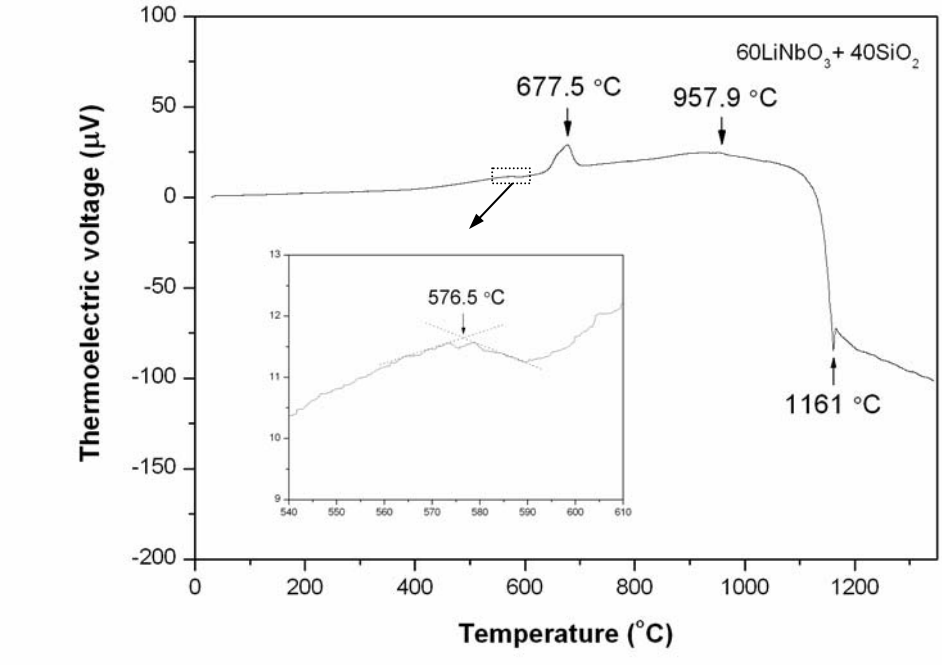
รูป 4.4 กราฟ DTA ของแก้วที่ผ่านการหลอมในสูตร $75LiNbO_3$ - $25SiO_2$



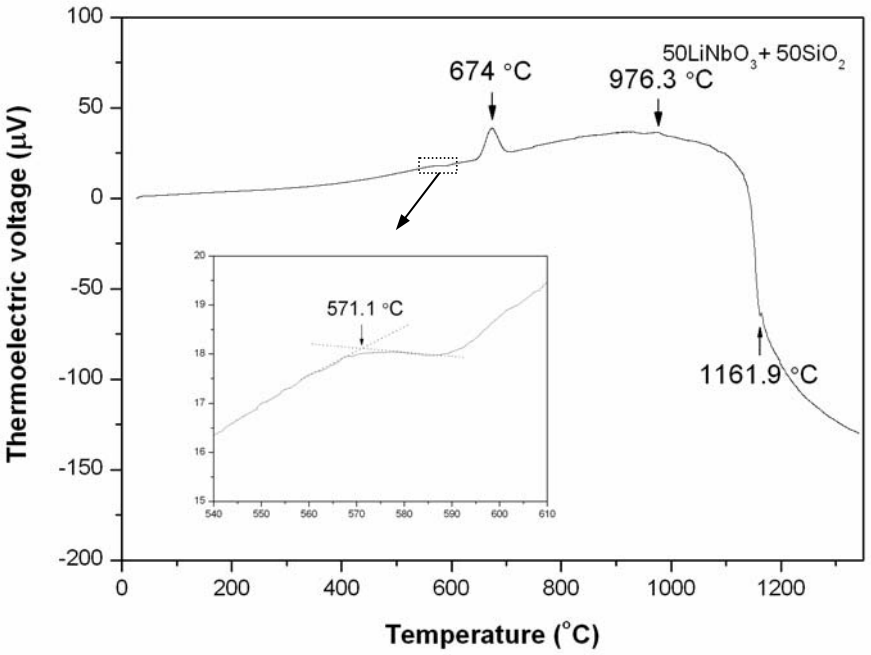
รูป 4.5 กราฟ DTA ของแก้วที่ผ่านการหลอมในสูตร $70LiNbO_3$ - $30SiO_2$



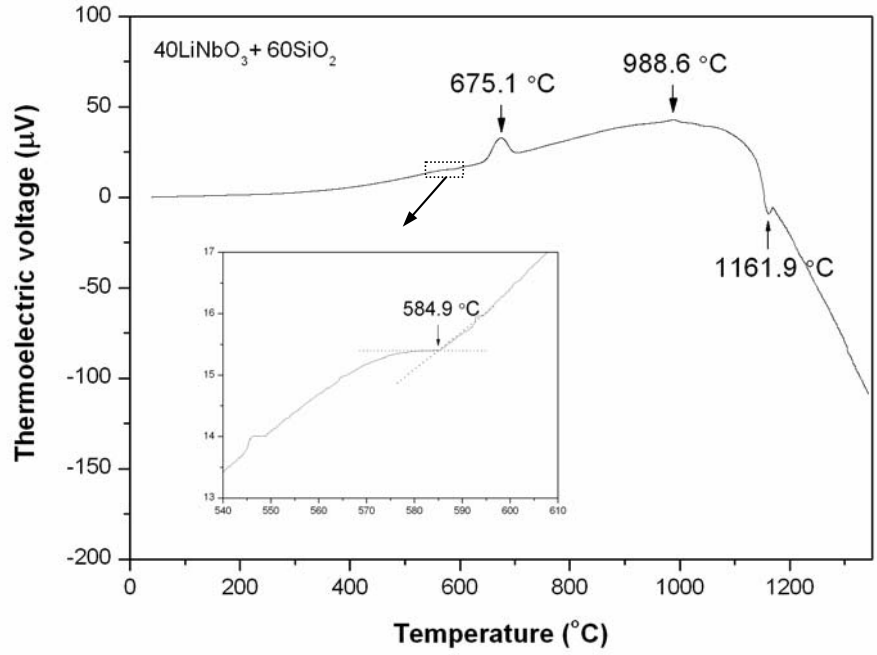
รูป 4.6 กราฟ DTA ของแก้วที่ผ่านการหลอมในสูตร $65LiNbO_3$ - $35SiO_2$



รูป 4.7 กราฟ DTA ของแก้วที่ผ่านการหลอมในสูตร $60LiNbO_3$ - $40SiO_2$



รูป 4.8 กราฟ DTA ของแก้วที่ผ่านการหลอมในสูตร $50LiNbO_3$ - $50SiO_2$



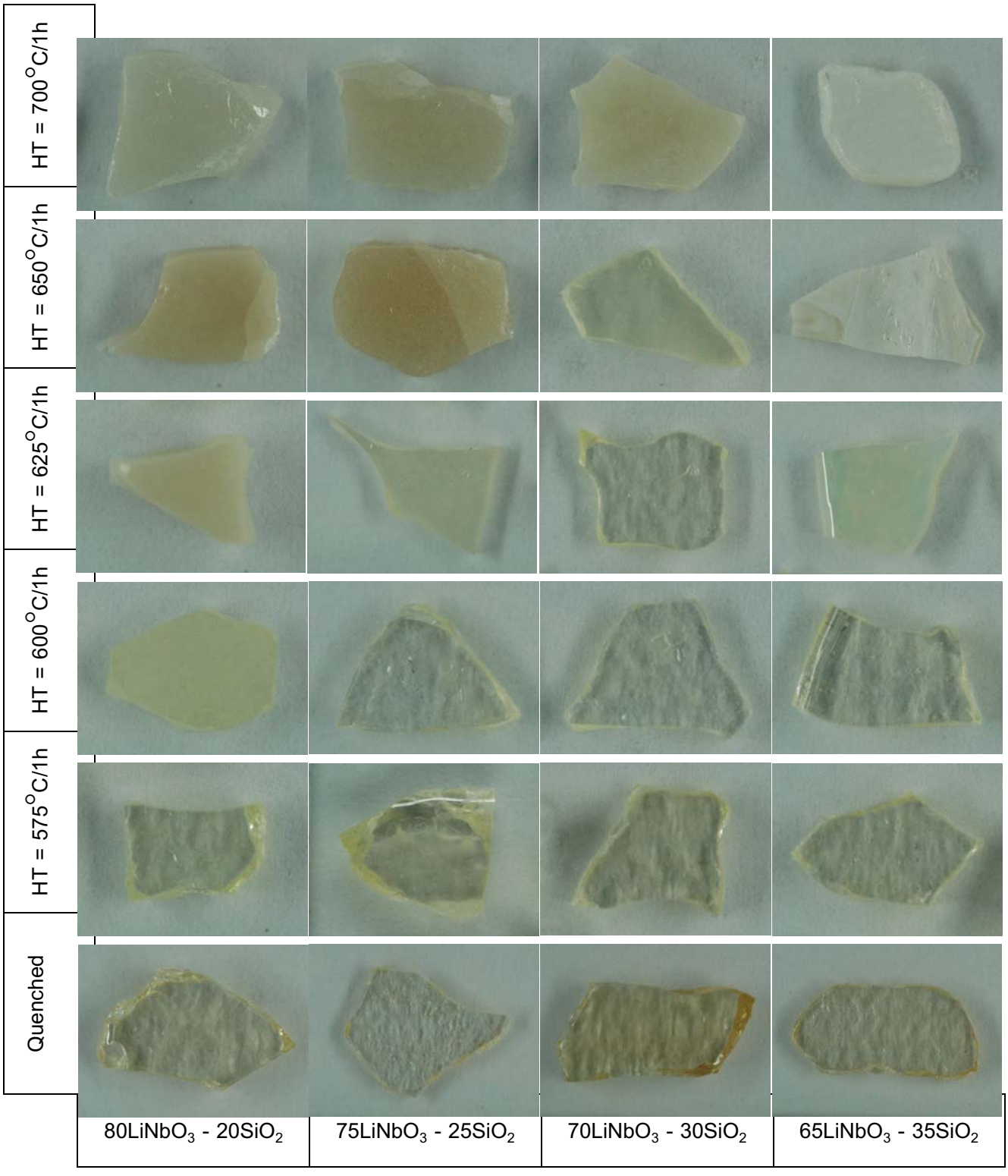
รูป 4.9 กราฟ DTA ของแก้วที่ผ่านการหลอมในสูตร $40LiNbO_3$ - $60SiO_2$

จากผลการวิเคราะห์ด้วยกระบวนวิธีวิเคราะห์ทางความร้อนแบบอุณหภูมิอนุพันธ์ทำให้สามารถทราบถึงอุณหภูมิที่สำคัญของแก้วแต่ละสูตรได้แก่ อุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะของแก้ว (T_g) อุณหภูมิการตกผลึก (T_{cr}) และอุณหภูมิการหลอมเหลวของแก้ว (T_m) ดังแสดงในตาราง 4.2

ตาราง 4.2 ผลของอุณหภูมิที่สำคัญที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยกระบวนวิธีวิเคราะห์ทางความร้อนแบบอุณหภูมิอนุพันธ์

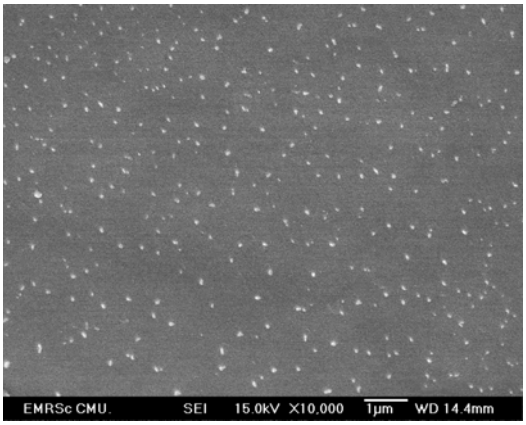
Glass formulas	DTA results			
	T_g (^{O}C)	T_{Cr1} (^{O}C)	T_{Cr2} (^{O}C)	T_m (^{O}C)
$80LiNbO_3 - 20SiO_2$	556.7	653.7	969.3	1211.8
$75LiNbO_3 - 25SiO_2$	563	680	971.7	1190.8
$70LiNbO_3 - 30SiO_2$	571.1	689.5	960.6	1177
$65LiNbO_3 - 35SiO_2$	575	699.4	973.4	1157.5
$60LiNbO_3 - 40SiO_2$	576.5	677.5	957.9	1161
$50LiNbO_3 - 50SiO_2$	571.1	674	976.3	1161.9
$40LiNbO_3 - 60SiO_2$	584.9	675.1	988.6	1161.9

4.1.2 ผลการเตรียมแก้วเซรามิกจากระบบ Li_2O_3-Nb_2O_5-SiO_2

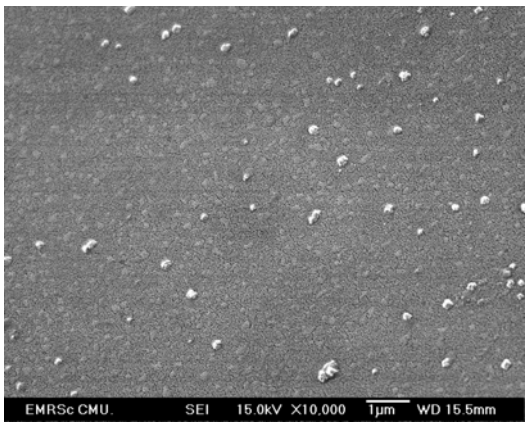


รูป 4.10 ลักษณะภายนอกของแก้วเซรามิกลิเทียมไนโอเบต ($LiNbO_3$ glass ceramics) ที่ได้จากกระบวนการทางความร้อน (heat treatment process)

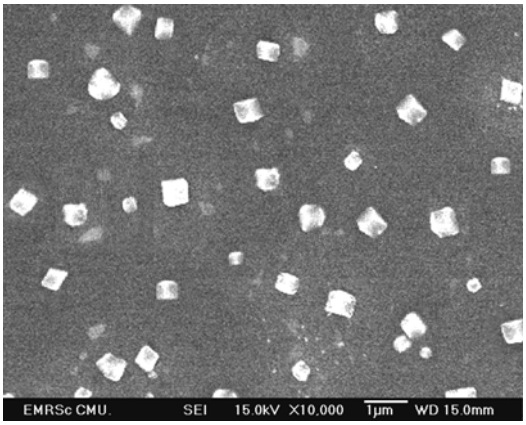
จากผลการวิเคราะห์ทางความร้อนของแก้วที่เตรียมได้ดังตาราง 4.2 สามารถนำข้อมูลของอุณหภูมิการตกผลึก (T_{cr}) มาใช้ในการเปลี่ยนแก้วให้เป็นแก้วเซรามิกได้ด้วยกระบวนการทางความร้อน ซึ่งผลของลักษณะภายนอกของแก้วเซรามิกสูตรที่สนใจ โดยมีค่า x ตั้งแต่ 20 ถึง 35 ที่ผ่านกระบวนการทางความร้อนที่อุณหภูมิต่างๆ แสดงในรูป 4.10 ซึ่งพบว่าเมื่ออุณหภูมิของการตกผลึกมีค่าสูงขึ้นแก้วเซรามิกจะมีความโปร่งใส โปร่งแสง จนถึงทึบแสงได้ ตามลำดับ และพบว่าสูตรที่มีซิลิกอนไดออกไซด์ที่สูง สามารถนำมาผลิตแก้วเซรามิกให้มีความโปร่งใสได้ในช่วงอุณหภูมิที่กว้าง และยังแสดงการตกผลึกจากภาพถ่าย SEM ดังรูป 4.11 – 4.14



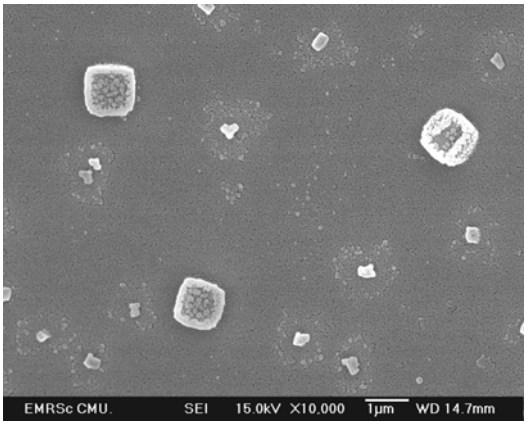
(ก) แก้วฐานที่ผ่านการอบอ่อน



(ข) 600 องศาเซลเซียส

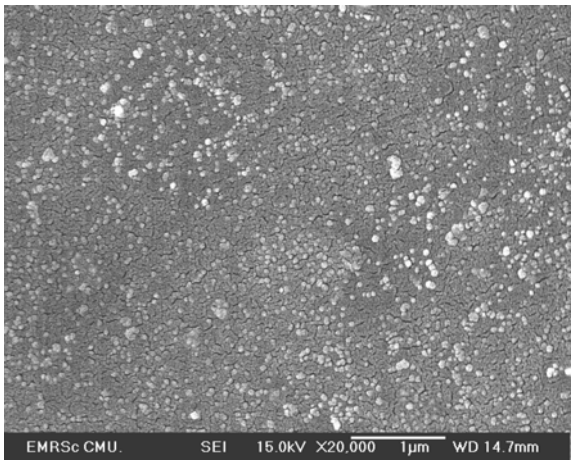


(ค) 650 องศาเซลเซียส

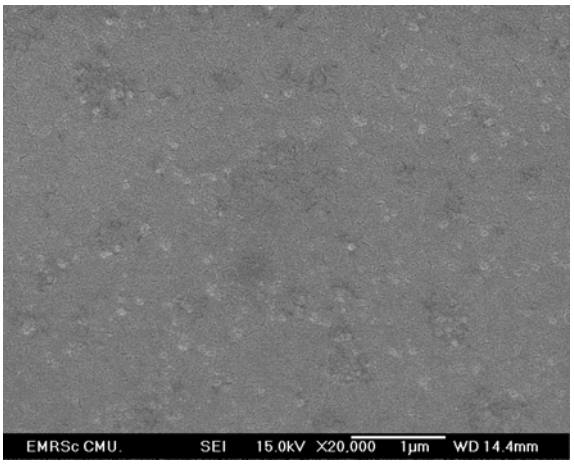


(ง) 700 องศาเซลเซียส

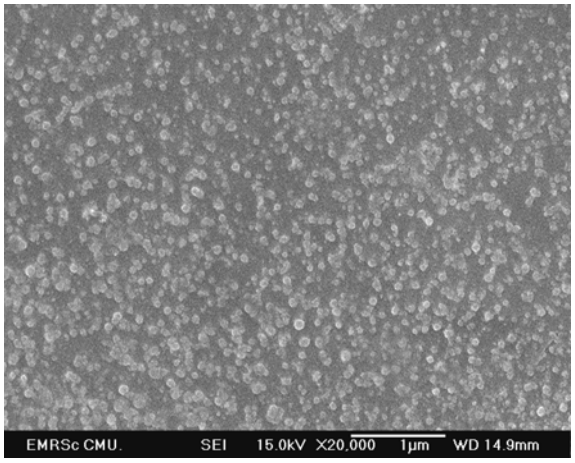
รูป 4.11 ภาพถ่าย SEM ของแก้วและแก้วเซรามิกสูตร $80LiNbO_3$ - $20SiO_2$ ที่ผ่านกระบวนการทางความร้อนที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง



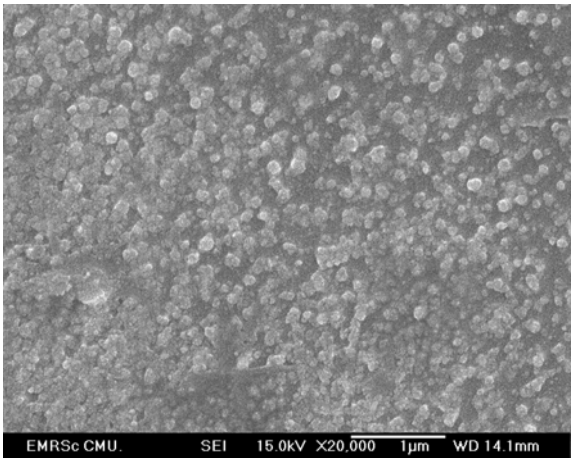
(ก) แก้วฐานที่ผ่านการอบอ่อน



(ข) 600 องศาเซลเซียส



(ค) 650 องศาเซลเซียส



(ง) 700 องศาเซลเซียส

รูป 4.12 ภาพถ่าย SEM ของแก้วและแก้วเซรามิกสูตร $75LiNbO_3$ - $25SiO_2$ ที่ผ่านกระบวนการทางความร้อนที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง