



## รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

การวิจัยและพัฒนาอิเล็กทรอนิกส์ไร้สารตะกั่ว แก้วและแก้วเซรามิกชีวภาพ  
เพื่อการประยุกต์ทางอิเล็กทรอนิกส์และการแพทย์

**Research and development of lead free electroceramics, bioglasses  
and glass-ceramics for electronic and medical applications**

โดย ผศ.ดร.กมลพรรณ เพ็งพัค

มิถุนายน 2557

## รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

การวิจัยและพัฒนาอิเล็กทรอนิกส์ไร้สารตะกั่ว แก้วและแก้วเซรามิก  
ชีวภาพเพื่อการประยุกต์ทางอิเล็กทรอนิกส์และการแพทย์

**Research and development of lead free electroceramics, bioglasses  
and glass-ceramics for electronic and medical applications**

โดย ผศ.ดร.กมลพรรณ เพ็งพัค

ภาควิชาฟิสิกส์และวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์  
มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

สนับสนุนโดยสำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา  
และสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย

(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย สกอ. และ สกว. ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

## กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยใคร่ขอขอบคุณ สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.) เป็นอย่างสูงที่ให้การสนับสนุนเงินวิจัยในครั้งนี้

ขอขอบคุณ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ ที่ได้สนับสนุนงานวิจัยและพัฒนาครั้งนี้มาโดยตลอด

ขอขอบคุณภาควิชาฟิสิกส์และวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ ที่ได้ให้ใช้สถานที่และเครื่องมือต่างๆ

ขอกราบขอบพระคุณ ศาสตราจารย์เกียรติคุณ ดร. ทวี ตันฉศิริ รองศาสตราจารย์ ดร. กอบวุฒิ รุจิณากุล ผศ.ดร. สุขุม อีสเสียม ที่ได้ให้คำชี้แนะ และการสนับสนุนอย่างต่อเนื่องจนงานวิจัยสำเร็จลงไปด้วยดี

ขอขอบคุณเพื่อนร่วมงาน อาทิ ดร. อุไรวรรณ อินตะธา ดร. อโนชา หมั่นภักดี ดร. ภาควณี จารุภูมิ ดร. ปฐมาภรณ์ ประพิศพงศ์วานิช ดร. ภูมิพัฒน์ กันธา ดร. ณัฐพล พิสิฐพิพัฒน์สิน และดร. วิไลวรรณ ลีนะกุล รวมถึงนักศึกษาทั้งปริญญาตรี โทและเอก ได้แก่ น.ส. ประรณนา อินตะวิน นายพิชิตชัย บุตรน้อย น.ส. สิริพร ธิกันทา และ น.ส. พลอยไพลิน ยงศิริ ที่มีส่วนช่วยในการวิจัยในครั้งนี้เป็นอย่างมาก

ขอขอบคุณนางสาวดวงพร เล็กสวัสดิ์ และบุคลากรในกองปฏิบัติการอิเล็กทรอนิกส์ทุกท่าน ที่ช่วยสนับสนุนให้การทำการวิจัยเป็นไปได้โดยสะดวกตลอดมา

สุดท้ายนี้ขอกราบขอบพระคุณ คุณพ่อ คุณแม่ ตลอดจนญาติพี่น้องทุกท่านที่ได้ส่งเสริมสนับสนุนและเป็นกำลังใจตลอดมา และหากมีสิ่งใดขาดตกบกพร่อง หัวหน้าโครงการต้องขออภัยเป็นอย่างสูง และหวังว่ารายงานฉบับสมบูรณ์นี้จะเป็นประโยชน์สำหรับผู้สนใจในงานด้านนี้ต่อไปไม่มากนัก

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. กมลพรรณ เพ็งพัค  
(หัวหน้าโครงการ)

## บทคัดย่อ

รหัสโครงการ: RSA5480027

ชื่อโครงการ: การวิจัยและพัฒนาอิเล็กทรอนิกส์เซรามิกไร้สารตะกั่ว แก้วและแก้วเซรามิก  
ชีวภาพเพื่อการประยุกต์ทางอิเล็กทรอนิกส์และการแพทย์

ชื่อนักวิจัย: นางสาวกมลพรรณ เพ็งพัด  
ภาควิชาฟิสิกส์และวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์  
มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ 50200

E-mail Address: kamonpan.p@cmu.ac.th

ระยะเวลาโครงการ: 3 ปี

คำสำคัญ: แก้ว, แก้วเซรามิก, อิเล็กทรอนิกส์เซรามิกไร้สารตะกั่ว, วัสดุอิเล็กทรอนิกส์, วัสดุ  
ชีวภาพ

งานวิจัยนี้ผู้วิจัยจะดำเนินการวิจัยในการวิจัยและพัฒนาสมบัติของ 1. วัสดุอิเล็กทรอนิกส์เซรามิกที่ไร้สารตะกั่ว 2. แก้วและแก้วเซรามิกชีวภาพขนานกันไป ซึ่งมีได้สรุปงานภายใน 3 ปี  
สั้นๆ ดังต่อไปนี้

ในเรื่องของวัสดุอิเล็กทรอนิกส์เซรามิก ได้ทำการพัฒนาวัสดุเพอร์โรอิเล็กทริกไร้สารตะกั่ว  
อย่างต่อเนื่อง อีกทั้งยังนำวัสดุเพอร์โรอิเล็กทริกที่ได้ไปประยุกต์เป็นแก้วเซรามิกที่มีสมบัติเพอร์โร  
อิเล็กทริก สามารถนำไปใช้ได้ในงานทั้งทางด้านแสงเชิงไฟฟ้า (electro-optic) และเซลล์  
แสงอาทิตย์ (solar cell) ดังแสดงตัวอย่างในเรื่อง “การศึกษาสัณฐานวิทยาของผลึกเพอร์โร  
อิเล็กทริกโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบตในระบบแก้วซิลิเกต” และ “การวิเคราะห์สมบัติแก้ว  
เซรามิกที่ประกอบด้วยผลึกเพอร์โรอิเล็กทริกของสารประกอบโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบตใน  
ฐานแก้วเทลลูไรต์” และสามารถนำผลงานไปตีพิมพ์ในวารสารวิชาการระดับนานาชาติที่มี  
impact factor สูง ได้หลายเรื่อง

ส่วนในเรื่องของแก้วเซรามิกชีวภาพ ได้ทำการพัฒนาสมบัติของแก้วและแก้วเซรามิก  
ชีวภาพในระบบที่มีแคลเซียมโซเดียมฟอสเฟตเป็นฐาน จากทั้งระบบซิลิกอนโซเดียมแคลเซียม

ฟอสเฟต ( $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO-P}_2\text{O}_5$ ) และระบบ ( $\text{Na}_2\text{O-CaO-P}_2\text{O}_5$ ) ตัวอย่างผลงานได้แก่ “การประดิษฐ์แก้วฟอสฟอรัสแคลเซียมโซเดียมออกไซด์เจือด้วยแมกนีเซียมออกไซด์ เพื่อประยุกต์เป็นกระดูกเทียม” และ “ผลจากการเติมการบูรต่อสมบัติเชิงกลและสมบัติทางชีวภาพของแก้วฟอสฟอรัสแคลเซียมโซเดียมออกไซด์” นอกจากนี้ยังทำการศึกษาผลกระทบของการใช้แก้วกลายเป็นสารตั้งต้นต่อสมบัติต่างๆ ของแก้วชิวะ 45S5® ซึ่งเป็นแก้วที่ใช้เป็นสารทดแทนกระดูก (bone replacement) ทางการค้าที่ใช้อยู่ในปัจจุบัน นอกจากนี้ยังได้นำสารอิเล็กโทรเซรามิกที่มีสมบัติทางด้านแม่เหล็ก อาทิสารเฟอร์ไรต์แมกเนติกและเฟอร์โรแมกเนติก มาผสมกับแก้วเซรามิกชีวภาพ เพื่อช่วยทำหน้าที่เยียวรักษาโรคอาทิ การประยุกต์ทางด้านไฮเปอร์เทอร์เมีย (hyperthermia) ในการรักษามะเร็งเฉพาะที่ อาทิ มะเร็งกระดูก เป็นต้น จนสามารถนำผลงานไปตีพิมพ์ในวารสารในวารสารที่มี impact factor ดังตัวอย่างผลงานเรื่อง “ลักษณะทางโครงสร้างและสมบัติทางแม่เหล็กของแก้ว  $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$  ที่มีการเจือสารแบเรียมเฮกซะเฟอร์ไรต์” และ “การประดิษฐ์และการหาลักษณะเฉพาะของแก้วเซรามิกชีวภาพเฟอร์ไรต์แมกเนติกที่ประกอบด้วยสารแบเรียมเฮกซะเฟอร์ไรต์” เป็นต้น

## Abstract

Project Code: RSA5480027

Project Title: Research and development of lead free electroceramics, bioglasses and glass-ceramics for electronic and medical applications

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

E-mail Address: kamonpan.p@cmu.ac.th

Project Period: 3 years

Keywords: Glasses, Glass-ceramics, Lead-free electroceramics, Electronic materials, Biomaterials

This project has been carried out into two parallel topics of 1. Lead-free electroceramics and 2. Bioactive glasses and glass-ceramics. The works within 3 years are summarized briefly below.

In the topic lead-free electroceramics, we have continuously developed newly lead-free ferroelectric materials which were also applied in producing ferroelectric glass-ceramics. They can be used in many applications such as in electro-optic and solar cell. The examples of these works are in the topics of “Morphological study of potassium sodium niobate ferroelectric in silica glass system” and “Materials characterization of potassium sodium niobate based tellurite glass-ceramics”. Furthermore, we have published some of related works in the high impact factor in international academic journals.

In the topic of bioactive glasses and glass-ceramics, we have developed the properties of bioactive glasses and glass-ceramics from calcium phosphate based glass systems in both silicon sodium calcium phosphate ( $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO-P}_2\text{O}_5$ ) and sodium calcium phosphate ( $\text{Na}_2\text{O-CaO-P}_2\text{O}_5$ ) glasses. Examples of these works are in the

topics of “Fabrication of phosphorus calcium sodium oxide glass doped with magnesium oxide” and “Effects of camphor addition on mechanical and bioactivity of phosphorus calcium sodium oxide glass”. Apart from these, we have also studied the effect of rice husk ash as a precursor on properties of glass ceramics derived from 45S5 bioglass®, which is one of the commercial bioactive glass for bone replacement available nowadays. We also added some of the electroceramic materials having magnetic property, such as ferromagnetics and ferromagnetics to our prepared bioglasses for medical applications. One of the examples is the application in hyperthermia treatment for locally healing cancer such as in bone. Parts of the results have been published in international journal with high impact factor such in the topics of “Structural and magnetic properties of  $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$  containing  $\text{BaO-Fe}_2\text{O}_3$  glass-ceramics” and “Fabrication and characterization of ferrimagnetic bioactive glass-ceramic containing  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ”.

## หน้าสรุปโครงการ (Executive Summary)

### ทุนเพิ่มขีดความสามารถด้านการวิจัยของอาจารย์รุ่นใหม่กลางในสถาบันอุดมศึกษา

- ชื่อโครงการ (ภาษาไทย) การวิจัยและพัฒนาอิเล็กทรอนิกส์ไร้สารตะกั่ว แก้วและแก้วเซรามิกชีวภาพเพื่อการประยุกต์ทางอิเล็กทรอนิกส์และการแพทย์  
(ภาษาอังกฤษ) Research and development of lead free electroceramics, bioglasses and glass-ceramics for electronic and medical applications
- 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: [kamonpan.p@cmu.ac.th](mailto:kamonpan.p@cmu.ac.th)
- สาขาวิชาที่ทำการวิจัย วัสดุศาสตร์  
Keywords ของข้อเสนอโครงการ : แก้ว, แก้วเซรามิก, อิเล็กทรอนิกส์ไร้สารตะกั่ว, วัสดุอิเล็กทรอนิกส์, วัสดุชีวภาพ
- งบประมาณรวมทั้งโครงการ 1,200,000 บาท
- ระยะเวลาดำเนินงาน 3 ปี
- ได้เสนอโครงการนี้ หรือโครงการที่มีส่วนเหมือนกับเรื่องนี้บางส่วน เพื่อขอทุนต่อแหล่งทุนอื่นที่ใดบ้าง  
☒ ไม่ได้เสนอต่อแหล่งทุนอื่น  
☐ เสนอต่อ \_\_\_\_\_  
ชื่อโครงการที่เสนอ \_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_   
กำหนดทราบผล (หรือสถานภาพเท่าที่ทราบ) \_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_



## 7. ปัญหาที่ทำการวิจัย และความสำคัญของปัญหา

ปัจจุบันโลกของเรากำลังอยู่ในสภาวะวิกฤติ ทั้งในเรื่องของสภาวะอากาศที่แปรปรวน ทรัพยากรธรรมชาติที่ถูกทำลายเนื่องมาจากการเจริญเติบโตทางเศรษฐกิจอย่างรวดเร็ว มลภาวะทางอากาศที่เป็นพิษมากขึ้นทุกวัน ทำให้มนุษย์ต้องเผชิญกับปัญหานานัปการ ไม่ว่าจะเป็นปัญหาโลกร้อน หรือการเกิดขึ้นของโรคร้ายจากเชื้อโรคสายพันธุ์ใหม่ ความพิการจากอุบัติเหตุต่าง ๆ รวมไปถึงความเครียดที่เกิดจากสังคมที่มีการแข่งขันกันมากขึ้น มนุษย์จึงหันมาสนใจความสำคัญของการที่จะมีทั้งสุขภาพจิตและกายที่ดี ทั้งยังมีความพยายามที่จะมีอายุยืนยาว เรื่องนี้มีผลทำให้วิวัฒนาการทางด้านการแพทย์ ยารักษาโรค อุปกรณ์เพื่อรักษาสุขภาพและความงาม เติบโตอย่างก้าวกระโดดในระยะเวลาหลายสิบปีที่ผ่านมา

นักวิทยาศาสตร์จึงเริ่มหันมาสนใจในการที่จะประดิษฐ์คิดค้น นวัตกรรมใหม่ๆ เพื่อนำมาประยุกต์ทางด้านการแพทย์และส่งเสริมสุขภาพของมนุษย์เพิ่มมากขึ้น ตัวอย่างเช่น อุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ทางการแพทย์ อาทิ อุปกรณ์อัลตราโซนิกส์ (ultrasonic devices) เพื่อใช้ถ่ายภาพเด็กในครรภ์ รวมถึงอวัยวะต่างๆ ในการวินิจฉัยโรคของแพทย์ในคลินิกและโรงพยาบาลทั่วไป หรือเครื่องตรวจวัดความดัน ตรวจวัดน้ำตาลในเลือด เครื่องชั่งน้ำหนักและมวลไขมันแบบพกพา สามารถใช้ได้ประจำบ้าน ซึ่งสามารถช่วยเฝ้าระวังปัญหาที่มักเกิดขึ้นจากการมีวิถีชีวิตประจำวันไม่ถูกสุขลักษณะ รวมไปถึงเครื่องนวดหน้าอัลตราโซนิกส์เพื่อเสริมความงาม เป็นต้น

อุปกรณ์ทางด้านอิเล็กทรอนิกส์ดังกล่าวมาข้างต้น ต้องอาศัยวัสดุที่มีสมบัติทางไฟฟ้าเป็นส่วนประกอบหลัก ทั้งนี้วัสดุ “อิเล็กทรอนิกส์เซรามิก” ซึ่งเป็น เซรามิกที่มีคุณสมบัติเด่นทางด้านไฟฟ้า มีบทบาทสำคัญในอุตสาหกรรมผลิตอุปกรณ์ดังกล่าวเป็นอย่างมาก อย่างไรก็ตามสารที่นำมาใช้ทำเป็นวัสดุพีโซอิเล็กทริกในปัจจุบันที่สำคัญได้แก่ สารในกลุ่มของเลดเซอร์โคเนตไททาเนต ( $\text{Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3$ , PZT) และเลดแมกนีเซียมไนโอเบต ( $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ , PMN) ซึ่งประกอบไปด้วยสารตะกั่ว จึงทำให้เกิดมลพิษต่อสิ่งแวดล้อม ซึ่งเป็นปัญหาที่สำคัญและทำให้ปัจจุบันรัฐบาลเกือบทุกประเทศได้มีการรณรงค์ให้นักวิจัยในภาคส่วนต่างๆ ค้นคว้าหาสารชนิดใหม่ที่ไร้สารตะกั่วมาใช้ทดแทนสารพีโซอิเล็กทริกที่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบหลักเหล่านี้ ซึ่งเป็นหัวข้อวิจัยที่กำลังเป็นที่สนใจและมีการศึกษากันอย่างกว้างขวาง ในวงการวัสดุศาสตร์ทางด้านอิเล็กทรอนิกส์ในปัจจุบัน

วัสดุชีวภาพเพื่อนำมาใช้ทดแทนส่วนที่สึกหรอของร่างกายมนุษย์ เป็นเรื่องที่สำคัญในวงการแพทย์และการส่งเสริมสุขภาพ ไม่แพ้เรื่องของอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ทางการแพทย์ วิวัฒนาการของงานวิจัยทางด้านวิทยาศาสตร์สุขภาพของวัสดุชีวภาพในช่วง 50 ปีที่ผ่านมา สามารถนำมาพัฒนาคุณภาพของชีวิตของมนุษย์อย่างมากมาย ซึ่งนอกจากจะช่วยรักษาชีวิตของมนุษย์จากการประสบอุบัติเหตุจนสูญเสียอวัยวะที่สำคัญของร่างกายแล้ว ยังช่วยยืดอายุไขของมนุษย์ให้ยาวนานขึ้นอีกด้วย หนึ่งในงานวิจัยนั้นคือการค้นพบแก้วชีวภาพ 45S5 หรือที่นิยมเรียกกันว่ากระดูกโนวา (Novabone) ซึ่ง

ได้นำมาใช้เป็นสารทดแทนกระดูก ทั้งในส่วนที่สึกหรอไปตามวัยที่ชราภาพลง หรือได้รับความเสียหายจากอุบัติเหตุต่างๆ เป็นต้น ซึ่งการค้นพบแก้วชีวภาพนี้ ทำให้นักวิทยาศาสตร์รุ่นหลังได้พัฒนาต่อยอดจนสามารถผลิตเป็นวัสดุทดแทน (spare parts) ที่นำมาใช้งานจริงในมนุษย์ในที่สุด หลังจากนั้นจึงมีการขยายขอบข่ายงานไปยังภาคอุตสาหกรรม จนกลายเป็นธุรกิจวัสดุทดแทนที่ทำเงินอย่างมหาศาลที่มีมูลค่าสูงถึงพันล้านดอลลาร์สหรัฐ [1] ซึ่งทำให้ประเทศสหรัฐเป็นผู้นำและส่งออกวัสดุชนิดนี้ไปทั่วโลก

จากที่กล่าวมาข้างต้น ทางผู้วิจัยจึงมีแนวคิดที่จะทำการวิจัยและพัฒนาวัสดุทางการแพทย์ โดยแบ่งออกเป็นสองแนวทางหลักๆ คือ 1. การพัฒนาวัสดุอิเล็กทรอนิกส์โรรามิกไร้สารตะกั่ว โดยจะมุ่งเน้นที่จะพัฒนาสารในหลายๆ ระบบ ด้วยวิธีการเตรียมสารด้วยกระบวนการวิธีแบบสารละลายของแข็ง (solid solution method) และแก้วเซรามิก (glass ceramic method) และ 2. การพัฒนาแก้วและแก้วเซรามิกชีวภาพเพื่อใช้ประยุกต์เป็นสารทดแทนกระดูก โดยจะมุ่งเน้นสารในกลุ่มที่มีแคลเซียมฟอสเฟสเป็นองค์ประกอบหลัก เนื่องจากต้องการระบบแก้วใหม่ที่ไร้สารซิลิกาซึ่งเป็นสารที่มีอยู่ในร่างกายในปริมาณที่น้อยมาก

ทางผู้วิจัยมีความคาดหวังที่จะสร้างองค์ความรู้และกระบวนการใหม่ในการพัฒนาสมบัติของวัสดุดังกล่าวให้สามารถนำไปใช้งานจริง เพื่อประโยชน์เชิงพาณิชย์ในการลดการนำเข้าของวัสดุชีวภาพ และอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ราคาสูงจากต่างประเทศในอนาคต อีกทั้งยังนำความรู้ที่ได้รับจากงานวิจัยไปเผยแพร่ในการประชุมวิชาการต่างๆ และตีพิมพ์ในวารสารทางวิชาการที่มี Impact factor สูง ซึ่งคำแนะนำและข้อวิจารณ์ต่างๆ ที่จะได้รับจากผู้ทบทวน (reviewers) ที่มีความเชี่ยวชาญระดับชาติและนานาชาตินั้น จะมีส่วนช่วยในการพัฒนางานวิจัยให้มีความสำเร็จลุล่วงตามวัตถุประสงค์ได้มากยิ่งขึ้น

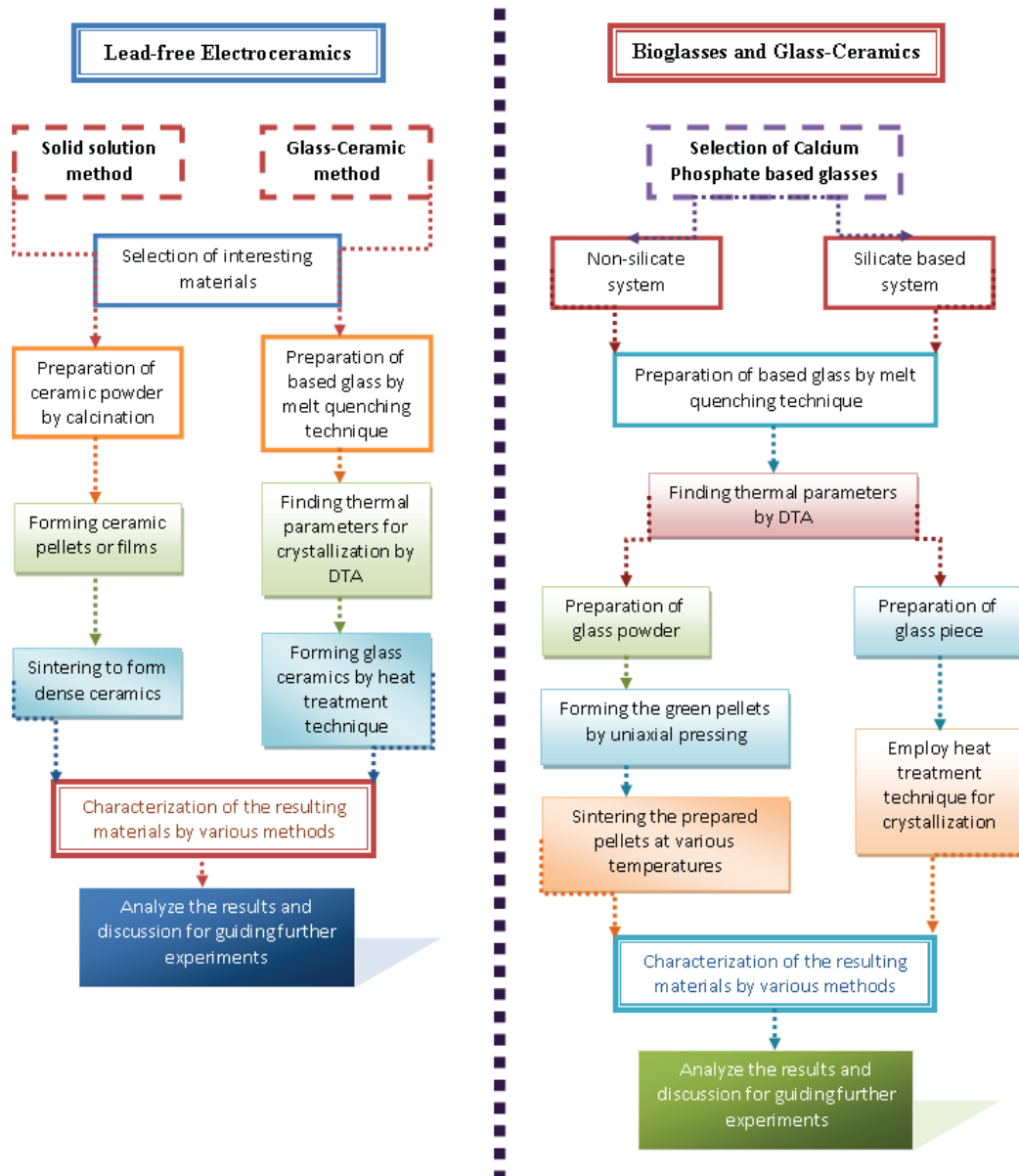
## 8. วัตถุประสงค์

- 8.1 เพื่อวิจัยและพัฒนาวัสดุอิเล็กทรอนิกส์โรรามิกไร้สารตะกั่วให้มีสมบัติที่ดีขึ้น โดยใช้กระบวนการวิธีแบบสารละลายของแข็ง และแก้วเซรามิก
- 8.2 เพื่อวิจัยและพัฒนาแก้วและแก้วเซรามิกชีวภาพจากระบบที่มีแคลเซียมฟอสเฟตเป็นองค์ประกอบหลัก เพื่อไปใช้เป็นสารทดแทนกระดูก
- 8.3 เพื่อสร้างองค์ความรู้และเทคโนโลยีใหม่ในเรื่องของวัสดุอิเล็กทรอนิกส์โรรามิกไร้สารตะกั่วและวัสดุชีวภาพ
- 8.4 เพื่อศึกษาความเป็นได้ในการนำวัสดุหรือเทคโนโลยีใหม่ที่ได้จากงานวิจัย ไปใช้ประโยชน์ได้จริงต่อการประยุกต์ทางด้านอิเล็กทรอนิกส์และการแพทย์
- 8.5 เพื่อนำผลงานวิจัยที่ได้ไปเผยแพร่สู่ชุมชนต่างๆ ทั้งในรูปแบบการประชุม/สัมมนา และตีพิมพ์ในวารสารวิชาการที่มี Impact factor ทั้งในระดับชาติและนานาชาติ

## 9. ระเบียบวิธีวิจัย

### การวางแผนการวิจัย

ในงาวิจัยนี้ผู้วิจัยจะดำเนินการวิจัยในการวิจัยและพัฒนาสมบัติของของ 1. วัสดุอิเล็กทรอนิกส์เซรามิกที่ไร้สารตะกั่ว 2. แก้วและแก้วเซรามิกชีวภาพ ขนานกันไป ดังแสดงในไต่อะแกรมการดำเนินงาน (รูปที่ 1)



รูป 1 ไต่อะแกรมแสดงแผนการดำเนินการวิจัย

## ระเบียบวิธีการวิจัย

### 1. วัสดุอิเล็กทรอนิกส์ไร้สารตะกั่ว (Lead-free Electroceramics)

ในงานวิจัยหัวข้อนี้จะแบ่งออกเป็นสองกระบวนการเตรียมสารคือ การเตรียมด้วยกระบวนการวิธีสารละลายของแข็ง (Solid solution method) และกระบวนการวิธีแบบแก้วเซรามิก (Glass-ceramic method) ซึ่งทั้งสองกระบวนการนี้จะมีระเบียบวิธีขั้นตอนในการวิจัยที่แตกต่างกันออกไปดังนี้

#### ระเบียบวิธีการวิจัยแบบสารละลายของแข็ง (Solid solution method)

- ศึกษาค้นคว้าและรวบรวมข้อมูลที่เกี่ยวข้อง เพื่อเลือกกระบวนการสารละลายของแข็งที่สนใจ ในที่นี้จะกรอบให้ระบบที่สนใจมีอยู่ 3 ระบบหลัก คือ ระบบที่มีบิสมาทออกไซด์เป็นองค์ประกอบหลัก ระบบที่มีสารแบเรียมไททาเนตเป็นองค์ประกอบหลัก และระบบที่มีสารโพแทสเซียมไนโอเบตเป็นองค์ประกอบหลัก
- จัดเตรียมหรือจัดซื้อวัสดุ อุปกรณ์ สารเคมี ที่จำเป็น
- ทำการเตรียมผงเซรามิกจากระบบต่างๆ ที่เลือกไว้ด้วยวิธีมิกซ์ออกไซด์แบบดั้งเดิม (conventional mixed oxide method) ร่วมกับวิธีการแคลไซน์ (calcination method) ซึ่งคือการทำให้ผงของสารตั้งต้นเกิดปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (solid-state reaction) จนกลายเป็นสารประกอบเพอร์โรอิเล็กทริกที่ต้องการ
- ทำการขึ้นรูปผงเซรามิกที่เตรียมได้ด้วยกระบวนการวิธีต่างๆ ทั้งการอัดแบบแกนเดียว (uniaxial pressing) หรือการขึ้นรูปให้เป็นฟิล์มแบบหนาหรือบาง (thick or thin films) ด้วยกระบวนการวิธีแบบหล่อแถบ (tape casting) หรือเทคนิคการเตรียมฟิล์มบาง (thin films) เป็นต้น
- ทำการเผาผนึก (sintering) ชิ้นงานที่ขึ้นรูปด้วยวิธีต่างๆ ณ อุณหภูมิที่ตั้งไว้ โดยอาจได้ข้อมูลอุณหภูมิดังกล่าว มาจากการศึกษาผลงานที่มีมาก่อน หรือการหาจากการเทคนิคการวิเคราะห์เชิงความร้อน อาทิ การวิเคราะห์เชิงความร้อนแบบอนุพันธ์ (differential thermal analysis: DTA) เป็นต้น
- ทำการหาลักษณะเฉพาะของชิ้นงานเซรามิกที่เตรียมได้ ด้วยเทคนิคการวิเคราะห์ต่างๆ ในเรื่องของสมบัติทางกายภาพ (Physical property) สมบัติทางความร้อน (Thermal property) สมบัติทางไฟฟ้า (Electrical property) โครงสร้างจุลภาค (microstructure) และการระบุเฟสที่เกิดขึ้น (Phase identification) เป็นต้น
- ทำการวิเคราะห์ผลที่ได้และอภิปรายผลเพื่อหาแนวทางการวิจัยเพื่อพัฒนาสมบัติของสารให้ดีขึ้น ซึ่งอาจจะเป็นได้ทั้งการปรับกระบวนการในขั้นตอนต่างๆ หรือการปรับปรุงสมบัติด้วยการเจือสารชนิดใหม่ๆ เป็นต้น

- นำผลงานที่ได้ไปเผยแพร่ในรูปแบบของการประชุมสัมมนาหรือการตีพิมพ์ในวารสารที่มี impact factor ตามที่ตั้งเป้าหมายไว้

*ระเบียบวิธีการวิจัยแบบแก้วเซรามิก (Glass-ceramic method)*

- ศึกษาค้นคว้าและรวบรวมข้อมูลที่เกี่ยวข้อง และเลือกกระบวนแก้วและแก้วเซรามิกที่จะทำการศึกษา
- จัดซื้อวัสดุ อุปกรณ์ และสารเคมีที่จำเป็น
- ทำการเตรียมแก้วด้วยกระบวนการหลอมจากระบบที่เหมาะสมในการปลูกผลึกเฟรโรอิเล็กทริก ซึ่งเน้นระบบแก้วที่ไร้สารตะกั่วเช่น บิสมัทเจอร์มาเนต ( $\text{Bi}_2\text{GeO}_5$ ) หรือ โพแทสเซียมไนโอเบต ( $\text{KNbO}_3$ ) เป็นต้น
- ทำการศึกษาสมบัติทางความร้อนด้วยกระบวนการวิเคราะห์ทางความร้อนแบบอนุพันธ์ของอุณหภูมิ (differential thermal analysis, DTA) เพื่อหาเงื่อนไขของอุณหภูมิและอัตราการขึ้น/ลงของอุณหภูมิที่เหมาะสม ต่อการเผาผนึกและการตกผลึกในแก้ว
- นำแก้วที่ได้ไปผ่านกระบวนการทางความร้อน (heat treatment) ที่อุณหภูมิการตกผลึก (crystallization temperatures) ที่ได้จากผลของ DTA เพื่อทำให้เกิดการตกผลึก
- ศึกษาเฟสและองค์ประกอบของเฟสของแก้วและแก้วเซรามิกที่เตรียมได้ด้วยวิธีการเลี้ยวเบนแบบรังสีเอ็กซ์ (x-ray diffraction)
- ทำการศึกษาสมบัติต่างๆ ของแก้วเซรามิกที่เตรียมได้ อาทิ สมบัติทางกายภาพ สมบัติทางกล สมบัติทางไฟฟ้าสำหรับแก้วที่จะไปประยุกต์ทางด้านไฟฟ้า
- ทำการศึกษาโครงสร้างจุลภาคของแก้วและแก้วเซรามิกที่เตรียมได้ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) และศึกษาองค์ประกอบทางเคมีของแก้วและผลึกที่ได้ด้วยวิธีการวิเคราะห์แบบการกระจายของพลังงาน (energy dispersive analysis: EDS)
- ทำการวิเคราะห์ชนิด ขนาดและรูปร่างจากผลที่ได้จากโครงสร้างจุลภาค เพื่อหาความสัมพันธ์ระหว่างตัวแปรดังกล่าวกับสมบัติของแก้วเซรามิก
- ทำการอภิปรายผลที่ได้ โดยเชื่อมโยงกับงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง และทำการสรุปถึงปัญหาที่เกิดขึ้น ในการสมบัติให้ดียิ่งขึ้นและเพื่อหาแนวทางในการทำการทดลองในเฟสต่อไป
- นำผลงานที่ได้ไปเผยแพร่ในรูปแบบของการประชุมสัมมนาหรือการตีพิมพ์ในวารสารที่มี impact factor ตามที่ตั้งเป้าหมายไว้

## 2. แก้วและแก้วเซรามิกชีวภาพ (Bioglasses and glass-ceramics)

งานวิจัยในหัวข้อนี้จะแบ่งออกเป็นระบบแก้วที่สนใจแตกต่างกันสองระบบคือระบบแก้วที่ไม่มีซิลิกา ( $\text{SiO}_2$ ) เป็นองค์ประกอบ (Non-silicate systems) และระบบที่มีซิลิกาเป็นองค์ประกอบ (Silicate based systems) เนื่องจากถึงแม้ว่าแก้วชีวภาพทางการค้าที่ใช้กันในปัจจุบันจะมาจากระบบที่มีซิลิกาเป็นองค์ประกอบหลัก เช่น แก้วในสูตร 45S5 อย่างไรก็ตามซิลิกาเป็นสารที่มีอยู่ในร่างกายในปริมาณที่น้อยมากทำให้ ความสนใจที่จะหาระบบแก้วที่ไร้ซิลิกามาทดแทน ทั้งนี้ทางผู้วิจัยจึงจะศึกษาแก้วทั้งสองระบบขนานกันไป เพื่อเปรียบเทียบสมบัติและแนวโน้มในการลดปริมาณซิลิกาจากระบบที่มีซิลิกาเป็นองค์ประกอบหลัก ทั้งนี้ระเบียบวิธีการวิจัยในการเตรียมแก้วทั้งสองระบบไม่แตกต่างกัน ดังนี้

### ระเบียบวิธีการวิจัยแก้วและแก้วเซรามิกชีวภาพ (Bioglasses and glass ceramics)

- ศึกษาค้นคว้าและรวบรวมข้อมูลที่เกี่ยวข้อง และเลือกระบบแก้วชีวภาพทั้งที่ไม่มีซิลิกาและมีซิลิกาเป็นองค์ประกอบ
- เตรียมแก้วชีวภาพจากระบบที่เลือกได้โดยกระบวนการหลอมแก้วแบบดั้งเดิม (melt quenching method)
- ทำการศึกษาสมบัติทางความร้อนด้วยกระบวนการวิเคราะห์ทางความร้อนแบบอนุพันธ์ของอุณหภูมิ (differential thermal analysis, DTA) เพื่อหาเงื่อนไขของอุณหภูมิและอัตราการขึ้น/ลงของอุณหภูมิที่เหมาะสม ต่อการเผาผนึกและการตกผลึกในแก้ว
- เตรียมอนุภาคผงจากแก้วที่หลอมได้ โดยนำแก้วไปย่อยด้วยครกบดสาร จากนั้นนำไปบดให้ละเอียดด้วยเทคนิคบดผสมด้วยลูกบด (ball milling)
- เตรียมชิ้นงานแก้วโดยไม่ผ่านการบดให้ได้ขนาดตามต้องการ
- นำผงแก้วที่เตรียมได้ไปขึ้นรูปด้วยวิธีการอัดแบบแกนเดียว (uniaxial pressing)
- ตรวจสอบโครงสร้างทางจุลภาค ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Secondary electron Microscope) ตรวจสอบสมบัติทางกายภาพ เช่น ความหนาแน่น การหดตัว ตรวจสอบสมบัติทางเคมีด้วยการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอ็กซ์ (XRD) และตรวจสอบสมบัติเชิงกล เช่น ความแข็ง (hardness) ความแข็งแรง (strength)
- ศึกษาอิทธิพลของอัตราส่วนทางเคมีที่เปลี่ยนไป อาทิ  $\text{CaO}$  และ  $\text{Na}_2\text{O}$  ที่มีผลต่อโครงสร้างทางจุลภาค สมบัติทางกายภาพ สมบัติทางเคมี และ สมบัติเชิงกล ของเซรามิกกลุ่มแคลเซียมฟอสเฟตที่เตรียมได้

- ศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิเผาผนึก ที่มีผลต่อโครงสร้างทางจุลภาค สมบัติทางกายภาพ สมบัติทางเคมี สมบัติเชิงกล สมบัติทางชีวภาพ ของเซรามิกกลุ่มแคลเซียมฟอสเฟตที่เตรียมได้
- ทำการวิเคราะห์ผลที่ได้และอภิปรายผลเพื่อหาแนวทางการวิจัยเพื่อพัฒนาสมบัติของสารให้ดีขึ้น ซึ่งอาจจะเป็นได้ทั้งการปรับกระบวนการในขั้นตอนต่างๆ หรือการปรับปรุงสูตรแก้วให้เหมาะสมยิ่งขึ้น

นำผลงานที่ได้ไปเผยแพร่ในรูปแบบของการประชุมสัมมนาหรือการตีพิมพ์ในวารสารที่มี impact factor ตามที่ตั้งเป้าหมายไว้

#### 10. จำนวนโครงการที่ผู้วิจัยกำลังดำเนินการอยู่ 1 โครงการดังนี้

##### 10.1 ชื่อโครงการ: โครงการวิจัยและพัฒนาวัสดุเพื่อการประยุกต์ทางด้านวิทยาศาสตร์ชีวภาพและการแพทย์

ระยะเวลาโครงการ 1 ปี ตั้งแต่ 1 ตุลาคม 2556 ถึง 30 กันยายน 2557

แหล่งทุนที่ให้การสนับสนุน สำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา (สกอ.) :โครงการมหาวิทยาลัยวิจัยแห่งชาติ สำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา

งบประมาณที่ได้รับ 1,500,000 บาท

สถานะของหัวหน้าโครงการ ☐ หัวหน้าโครงการ

☒ ผู้ร่วมโครงการ

เวลาที่ใช้ทำวิจัยในโครงการนี้ชั่วโมงต่อสัปดาห์ 20

#### 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-Schiller ประเทศเยอรมันนี ซึ่งเป็นผู้เชี่ยวชาญทางด้านแก้วเซรามิกอีกท่านหนึ่ง โดยตีพิมพ์ผลงานวิจัยที่เกี่ยวกับแก้วเซรามิกที่มีสารเพอร์โรอิเล็กทริกเป็นองค์ประกอบหลักเป็นจำนวนมาก อีกทั้งผู้วิจัยยังได้ส่งนักศึกษา

ในระดับปริญญาเอกที่ผู้วิจัยเป็นอาจารย์ที่ปรึกษาไปทำงานวิจัยที่มหาวิทยาลัยดังกล่าว และมีการติดต่อกันอย่างสม่ำเสมอ จึงคาดว่าทุกท่านจะช่วยให้คำปรึกษาและทำให้การดำเนินการวิจัยเป็นไปอย่างสะดวกและรวดเร็วขึ้น นอกจากนี้ทางผู้วิจัยกำลังติดต่อกับ Prof. Dr. Amar Bhalla จาก The University of Texas at San Antonio ผู้ที่มีความเชี่ยวชาญอย่างมากในเรื่องของสารเพอร์โรอีเล็กทริก และการนำไปประยุกต์ทางไฟฟ้าและทางแสง เพื่อที่จะส่งนักศึกษาที่ได้ทุน คปก. ไปทำงานวิจัยร่วมเป็นเวลา 1 ปี จึงคาดว่าจะได้ผลงานและประสบการณ์ทางการวิจัยเพิ่มมากขึ้นอีกด้วย



## สารบัญ

|                                                                                   |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------|----|
| กิตติกรรมประกาศ                                                                   | ก  |
| บทคัดย่อ                                                                          | ข  |
| Abstract                                                                          | ง  |
| หน้าสรุปโครงการ                                                                   | ฉ  |
| สารบัญตาราง                                                                       | ด  |
| สารบัญภาพ                                                                         | ต  |
| บทที่ 1 บทนำ                                                                      |    |
| 1.1 บทนำ                                                                          | 1  |
| 1.2 วัตถุประสงค์ของการศึกษา                                                       | 3  |
| บทที่ 2 ทฤษฎีและทบทวนเอกสารทางวิชาการ                                             |    |
| 2.1 วัสดุอิเล็กทรอนิกส์เซรามิก                                                    | 4  |
| 2.1.1 สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก                                                     | 4  |
| 2.1.2 สมบัติไดอิเล็กทริก                                                          | 6  |
| 2.1.3 สมบัติไพโซอิเล็กทริก                                                        | 9  |
| 2.2 วัสดุอิเล็กทรอนิกส์เซรามิกไร้สารตะกั่ว                                        | 14 |
| 2.2.1 การพัฒนาวัสดุอิเล็กทรอนิกส์เซรามิกด้วยกระบวนการวิธีสารละลายของแข็ง          | 14 |
| 2.3 แก้ว                                                                          | 20 |
| 2.3.1 นิยามของแก้ว                                                                | 20 |
| 2.3.2 ทฤษฎีโครงสร้างของการเกิดแก้ว                                                | 25 |
| 2.3.3 จลนพลศาสตร์ของการเกิดแก้ว                                                   | 33 |
| 2.4 แก้วเซรามิก                                                                   | 38 |
| 2.4.1 ความเป็นมาของแก้วเซรามิก                                                    | 38 |
| 2.4.2 ทฤษฎีของแก้วเซรามิก                                                         | 39 |
| 2.5 แก้วเซรามิกชีวภาพ                                                             | 40 |
| บทที่ 3 วิธีการทดลอง                                                              |    |
| 3.1 แก้วเซรามิกชีวภาพจากระบบโซเดียมแคลเซียมฟอสเฟต                                 | 46 |
| 3.1.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง                                                     | 46 |
| 3.1.2 อุปกรณ์ และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง                                       | 46 |
| 3.1.3 วิธีการทดลอง                                                                | 47 |
| 3.2 แก้วเซรามิกระบบเทลลูไรต์ที่มีผลึกเฟอร์โรอิเล็กทริกของโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบต | 62 |

|         |                                                                    |     |
|---------|--------------------------------------------------------------------|-----|
| 3.2.1   | สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง                                            | 62  |
| 3.2.2   | อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง                               | 62  |
| 3.2.3   | วิธีการทดลอง                                                       | 63  |
| 3.3     | วิธีการวัดและการตรวจวิเคราะห์หาลักษณะเฉพาะของสารตัวอย่าง           | 69  |
| 3.3.1   | การหาค่าความหนาแน่น                                                | 69  |
| 3.3.2   | การตรวจสอบเฟสองค์ประกอบด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์         | 70  |
| 3.3.3   | การวิเคราะห์ทางความร้อนด้วยกระบวนการวิธีแบบอนุพันธ์                | 71  |
| 3.3.4   | การศึกษาโครงสร้างจุลภาคโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน              | 72  |
|         | แบบส่องกราด                                                        |     |
| 3.3.5   | การตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้าของแก้วเซรามิก                             | 74  |
| บทที่ 4 | ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง                                   |     |
| 4.1     | ผลการศึกษาการเตรียมแก้วเซรามิก และเซรามิกชีวภาพที่ประกอบด้วยสาร    | 76  |
|         | ไพโอซีอีเล็กทริก                                                   |     |
| 4.1.1   | ผลการศึกษาการเตรียมแก้วชีวภาพแคลเซียมฟอสเฟต                        | 76  |
| 4.1.2   | ผลการศึกษาการเตรียมสารไพโอซีอีเล็กทริกแบบเรียบ                     | 78  |
|         | เซอร์โคเนียมไททาเนต                                                |     |
| 4.1.3   | ผลการศึกษาการเตรียม แก้วเซรามิกชีวภาพแคลเซียมฟอสเฟต                | 80  |
|         | แบบเรียบ เซอร์โคเนียมไททาเนต (CPGs/BZT0.05 glass-ceramics)         |     |
| 4.1.4   | ผลการศึกษาการเตรียมเซรามิกชีวภาพแคลเซียมฟอสเฟต                     | 98  |
|         | แบบเรียบเซอร์โคเนียมไททาเนต (CPGs/BZT0.10 ceramics)                |     |
| 4.2     | ผลการศึกษาการเตรียมแก้วเซรามิกระบบเทลลูไรต์ที่มีผลึกเฟโรอิเล็กทริก | 106 |
|         | ของโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบต                                        |     |
| 4.2.1   | ผลการศึกษาการเตรียมผงโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบต                      | 106 |
| 4.2.2   | ผลการศึกษาการเตรียมแก้วโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบต                    | 109 |
|         | ในระบบแก้วเทลลูไรต์                                                |     |
| บทที่ 5 | สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ                                        |     |
| 5.1     | สรุปผลการทดลอง                                                     | 120 |
| 5.1.1   | แก้วเซรามิกชีวภาพ และเซรามิกชีวภาพแคลเซียมฟอสเฟตที่เติม            | 120 |
|         | สารไพโอซีอีเล็กทริกแบบเรียบเซอร์โคเนียมไททาเนต                     |     |
| 5.1.2   | แก้วเซรามิกทางไฟฟ้าในระบบเทลลูไรต์ที่มีผลึกเฟโรอิเล็กทริกของ       | 122 |
|         | โพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบต                                           |     |
|         | เอกสารอ้างอิง                                                      | 123 |

## สารบัญตาราง

| ตารางที่                                                                                                            | หน้าที่ |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|
| 2.1 อัตราส่วนรัศมีอะตอม $R_M/R_O$ ของออกไซด์ที่เป็นฟอเมอร์ของแก้ว                                                   | 26      |
| 2.2 แสดงถึงชนิดของการยึดติดกับเนื้อเยื่อของเซรามิกชีวภาพและชนิดของเซรามิกชีวภาพ                                     | 41      |
| 3.1 อัตราส่วนของสารตั้งต้นที่ใช้สำหรับเตรียมแก้วชีวภาพแคลเซียมฟอสเฟต (CPGs) ในปริมาณ 75 กรัม                        | 48      |
| 3.2 แสดงอัตราส่วนของสารตั้งต้นที่ใช้สำหรับเตรียมสารแบเรียมเซอร์โคเนียมไททาเนตในระบบ BZT0.05 ในปริมาณ 100 กรัม       | 51      |
| 3.3 แสดงอัตราส่วนของสารตั้งต้นที่ใช้สำหรับเตรียมสารแบเรียมเซอร์โคเนียมไททาเนตในระบบ BZT0.10 ในปริมาณ 100 กรัม       | 51      |
| 3.4 แสดงอัตราส่วนผสมของสารตั้งต้นโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบต                                                           | 64      |
| 4.1 ค่าความแข็ง ค่าความหนาแน่น และค่าสัมประสิทธิ์โพไอโซอิเล็กทริกของเซรามิกชีวภาพระบบ CPGs/BZT0.10 ในอัตราส่วนต่างๆ | 100     |
| 4.2 ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบของผง KNN ที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียสนาน 5 ชั่วโมง                    | 108     |
| 4.3 ตารางแสดงอุณหภูมิที่ใช้ในการปลูกผลึกแก้วหรือ HT ของแก้วแต่ละเงื่อนไข                                            | 110     |
| 4.4 ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของผลึกโดยเฉลี่ย ที่คำนวณได้จากสมการของ Scherrer                                           | 113     |
| 4.5 แสดงค่าดัชนีหักเหของแก้วเซรามิกทั้ง 2 ชุด ที่ผ่านการปลูกผลึกที่อุณหภูมิต่างๆ                                    | 118     |

## สารบัญภาพ

| รูปที่                                                                                                                                                         | หน้าที่ |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|
| 2.1 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างสนามไฟฟ้า (E) กับโพลาริเซชัน (P) ของสารเฟอร์โรอิเล็กทริก                                                                            | 5       |
| 2.2 แสดงการจัดเรียงไดโพลภายในเนื้อสารก่อนและภายหลังการให้สนามไฟฟ้า                                                                                             | 6       |
| 2.3 ตัวเก็บประจุของแผ่นคู่ขนานเมื่อไม่มีสารไดอิเล็กทริก                                                                                                        | 7       |
| 2.4 การแบ่งกลุ่มของผลึกของวัสดุใน 32 กลุ่ม                                                                                                                     | 10      |
| 2.5 ปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นในสารไพโซอิเล็กทริก                                                                                                                   | 11      |
| 2.6 ไดโพลภายในเนื้อสาร (ก) ก่อนทำการโพลลิง (ข) ภายหลังการโพลลิง                                                                                                | 12      |
| 2.7 ทิศทางของแนวการเคลื่อนที่ของวัสดุไพโซอิเล็กทริก                                                                                                            | 13      |
| 2.8 แสดงโครงสร้างผลึกของโซเดียมโพแทสเซียมไนโอเบตในช่วงอุณหภูมิต่างๆ                                                                                            | 15      |
| 2.9 การเปรียบเทียบแบบจำลองโครงสร้างแบบสองมิติ                                                                                                                  | 21      |
| 2.10 ภาพการเรียงตัวของอะตอมของผลึกและการเรียงตัวของอะตอมของแก้วหลังจากการทำให้เย็นตัวลงแบบช้า (slow cool) และแบบเร็ว (fast cool) จากของเหลวเมื่อได้รับความร้อน | 22      |
| 2.11 ผลกระทบของอุณหภูมิต่อเอนทัลปีของการหลอมเหลวในการเกิดแก้ว                                                                                                  | 23      |
| 2.12 การเชื่อมโยงของ $\text{SiO}_4$ ทรงเหลี่ยมสี่หน้า                                                                                                          | 27      |
| 2.13 หน่วยโครงสร้างแบบทรงเหลี่ยมสี่หน้าของซิลิเกต                                                                                                              | 31      |
| 2.14 แผนภาพแสดงชนิดของการเกิดนิวเคลียสผลึก                                                                                                                     | 33      |
| 2.15 แบบจำลองนิวเคลียสผลึกทรงกลมที่เกิดขึ้นในของเหลว                                                                                                           | 34      |
| 2.16 กราฟระหว่างพลังอิสระที่เปลี่ยนไปในการเกิดนิวเคลียสผลึก ( $\Delta G$ ) กับขนาดของนิวเคลียส ( $r$ )                                                         | 36      |
| 2.17 ผลของอุณหภูมิต่ออัตราการเกิดนิวเคลียสและการเติบโตของผลึกสำหรับน้ำแก้วหลอม                                                                                 | 37      |
| 3.1 แผนผังเงื่อนไขอุณหภูมิที่ใช้ในการหลอมแก้วชีวภาพแคลเซียมฟอสเฟต                                                                                              | 49      |
| 3.2 ขั้นตอนการเตรียมแก้วชีวภาพแคลเซียมฟอสเฟต (CPGs bioglass) ในระบบ $45\text{P}_2\text{O}_5\text{-}40\text{CaO-}15\text{Na}_2\text{O}$                         | 50      |
| 3.3 แผนผังเงื่อนไขอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาแคลไซน์ BZT0.05 และ BZT0.10                                                                                            | 52      |
| 3.4 ขั้นตอนการเตรียมสารแบเรียมเซอร์โคเนียมไททาเนต BZT0.05 และ BZT0.10                                                                                          | 53      |

| รูปที่ | หน้าที่                                                                                                                   |    |
|--------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 3.5    | เงื่อนไขอุณหภูมิของการหลอมแก้วเซรามิกชีวภาพ CPG/BZT0.05                                                                   | 55 |
| 3.6    | เตาไฟฟ้าสำหรับหลอมแก้ว                                                                                                    | 55 |
| 3.7    | ถ้วยหลอมอะลูมินา                                                                                                          | 56 |
| 3.8    | แผ่นเหล็กกล้าไร้สนิมสำหรับกดทับน้ำแก้ว                                                                                    | 56 |
| 3.9    | ขั้นตอนการเตรียมแก้วเซรามิกชีวภาพ CPG/BZT0.05                                                                             | 57 |
| 3.10   | ขั้นตอนการเตรียมเซรามิกชีวภาพ CPG/BZT0.10                                                                                 | 59 |
| 3.11   | แม่พิมพ์ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 1.0 เซนติเมตร                                                                               | 60 |
| 3.12   | เครื่องอัดไฮโดรลิก                                                                                                        | 60 |
| 3.13   | ลักษณะการวางชิ้นงานตัวอย่างบนฝาของถ้วยหลอมแพลตตินัม                                                                       | 61 |
| 3.14   | เตาเผาไฟฟ้า                                                                                                               | 61 |
| 3.15   | แผนภาพแสดงขั้นตอนการเตรียมผงโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบต                                                                      | 65 |
| 3.16   | ขวดบดสารชนิดโพลีเอทิลีนและลูกบดเซอร์โคเนีย                                                                                | 65 |
| 3.17   | เครื่องบดผสมด้วยลูกบอล                                                                                                    | 66 |
| 3.18   | แผนผังแสดงเงื่อนไขของการหลอมแก้วเซรามิกโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบต (KNN) ในระบบแก้วเทลลูเรียม (TeO <sub>2</sub> )            | 67 |
| 3.19   | แผนผังเงื่อนไขของอุณหภูมิที่ใช้ในการปลูกผลึกแก้วโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบต (KNN)ในระบบแก้วเทลลูเรียม (TeO <sub>2</sub> )    | 67 |
| 3.20   | ถ้วยหลอมทองคำขาวหรือถ้วยหลอมแพลตตินัม                                                                                     | 68 |
| 3.21   | แผ่นเหล็กกล้าไร้สนิมสำหรับกดทับแก้ว                                                                                       | 68 |
| 3.22   | โถรงบดสารขนาดเล็ก                                                                                                         | 69 |
| 3.23   | เครื่องชั่งระบบดิจิทัลสำหรับวัดความหนาแน่น                                                                                | 70 |
| 3.24   | เครื่อง X-ray diffractometer                                                                                              | 71 |
| 3.25   | เครื่อง Differential thermal analysis (DTA)                                                                               | 72 |
| 3.26   | เครื่อง sputtering                                                                                                        | 73 |
| 3.27   | กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)                                                                                 | 73 |
| 3.28   | เครื่องวัดค่าทางไฟฟ้า                                                                                                     | 75 |
| 4.1    | รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของแก้วแคลเซียมฟอสเฟตก่อนการให้ความร้อน                                                    | 77 |
| 4.2    | การตรวจสอบสมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิคการวิเคราะห์ความร้อน                                                                 | 78 |
| 4.3    | รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของสารแบเรียมเซอร์โคเนียไททาเนตระบบ BaZr <sub>0.05</sub> Ti <sub>0.95</sub> O <sub>3</sub> | 79 |
| 4.4    | รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของสารแบเรียมเซอร์โคเนียไททาเนตระบบ BaZr <sub>0.10</sub> Ti <sub>0.90</sub> O <sub>3</sub> | 80 |

| รูปที่                                                                                                                                                                                                  | หน้า |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| 4.5 ผลการวิเคราะห์สมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิคการวิเคราะห์ความร้อนเชิงอนุพันธ์                                                                                                                           | 81   |
| 4.6 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของแก้วเซรามิกชีวภาพระบบ CPGs/BZT0.05 ที่ผ่านการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส                                                                              | 82   |
| 4.7 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของแก้วเซรามิกชีวภาพระบบ CPGs/BZT0.05 ที่ผ่านการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส                                                                              | 83   |
| 4.8 กราฟค่าความหนาแน่นของแก้วเซรามิกชีวภาพระบบ CPGs/BZT0.05 ที่ผ่านการให้ความร้อน (Heat treatment) ที่อุณหภูมิ 500 และ 550 องศาเซลเซียส                                                                 | 84   |
| 4.9 กราฟค่าความแข็งของแก้วเซรามิกชีวภาพระบบ CPGs/BZT0.05 ที่ผ่านการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 500 และ 550 องศาเซลเซียส                                                                                      | 85   |
| 4.10 ผลการทดสอบค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ( $\epsilon_r$ ) ที่อุณหภูมิห้อง ของแก้วเซรามิกชีวภาพระบบ CPGs/BZT0.05 ที่ผ่านการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส โดยใช้ความถี่ตั้งแต่ 1 ถึง 1000 กิโลเฮิร์ต | 86   |
| 4.11 ผลการทดสอบค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ( $\epsilon_r$ ) ที่อุณหภูมิห้อง ของแก้วเซรามิกชีวภาพระบบ CPGs/BZT0.05 ที่ผ่านการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส โดยใช้ความถี่ตั้งแต่ 1 ถึง 1000 กิโลเฮิร์ต | 87   |
| 4.12 ค่าสัมประสิทธิ์โพธิ์โซอิเล็กทริกของแก้วเซรามิกชีวภาพระบบ CPGs/BZT0.05 ที่ผ่านการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส                                                                            | 88   |
| 4.13 ค่าสัมประสิทธิ์โพธิ์โซอิเล็กทริกของแก้วเซรามิกชีวภาพระบบ CPGs/BZT0.05 ที่ผ่านการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส                                                                            | 89   |
| 4.14 โครงสร้างจุลภาคของแก้วเซรามิกชีวภาพระบบ CPGs/BZT0.05 ก่อนการให้ความร้อน                                                                                                                            | 90   |
| 4.15 โครงสร้างจุลภาคของแก้วเซรามิกชีวภาพระบบ CPGs/BZT0.05 หลังการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส                                                                                                | 91   |
| 4.16 โครงสร้างจุลภาคของแก้วเซรามิกชีวภาพระบบ CPGs/BZT0.05 หลังการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส                                                                                                | 92   |
| 4.17 โครงสร้างจุลภาคของแก้วเซรามิกชีวภาพระบบ CPGs/BZT0.05 ที่ผ่านการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส และแช่ในสารละลายจำลองไออนพลาสมาของเลือดมนุษย์ (stimulated body fluids: SBF) เป็นเวลา 7 วัน  | 93   |
| 4.18 โครงสร้างจุลภาคของแก้วเซรามิกชีวภาพระบบ CPGs/BZT0.05 ที่ผ่านการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส และแช่ในสารละลายจำลองไออนพลาสมาของเลือดมนุษย์ (stimulated body fluids: SBF) เป็นเวลา 7 วัน  | 95   |

| รูปที่                                                                                                                                                                                                                                                                | หน้าที่ |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|
| 4.19 โครงสร้างจุลภาคของแก้วเซรามิกชีวภาพระบบ CPGs/BZT0.05 ที่ผ่านการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส และแช่ในสารละลายจำลองไอออนพลาสมาของเลือดมนุษย์ เป็นเวลา 14 วัน                                                                                            | 96      |
| 4.20 โครงสร้างจุลภาคของแก้วเซรามิกชีวภาพระบบ CPGs/BZT0.05 ที่ผ่านการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส และแช่ในสารละลายจำลองไอออนพลาสมาของเลือดมนุษย์ เป็นเวลา 14 วัน                                                                                            | 97      |
| 4.21 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิกชีวภาพระบบ CPGs/BZT0.10                                                                                                                                                                                                 | 99      |
| 4.22 ค่าความหนาแน่นและค่าความแข็งของเซรามิกชีวภาพระบบ CPGs/BZT0.10                                                                                                                                                                                                    | 100     |
| 4.23 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความถี่และค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของเซรามิกชีวภาพระบบ CPGs/BZT0.10                                                                                                                                                                           | 102     |
| 4.24 ค่าสัมประสิทธิ์โพโลโซไดอิเล็กทริกของเซรามิกชีวภาพในระบบ CPGs/BZT0.10                                                                                                                                                                                             | 103     |
| 4.25 โครงสร้างพื้นผิวของเซรามิกชีวภาพระบบ CPGs/BZT0.10                                                                                                                                                                                                                | 104     |
| 4.26 โครงสร้างจุลภาคของเซรามิกชีวภาพระบบ CPGs/BZT0.10 หลังการแช่ในสารละลาย SBF เป็นเวลา 7 วัน                                                                                                                                                                         | 105     |
| 4.27 โครงสร้างจุลภาคของเซรามิกชีวภาพระบบ CPGs/BZT0.10 หลังการแช่ในสารละลาย SBF เป็นเวลา 14 วัน                                                                                                                                                                        | 106     |
| 4.28 แสดงผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ของ KNN จำนวน 2 ครั้ง โดยเติม $\text{Na}_2\text{CO}_3$ และ $\text{K}_2\text{CO}_3$ เกินไปเป็นปริมาณร้อยละ 5 โดยโมล โดยมีสัดส่วนของ Na ต่อ K คือ 1 ต่อ 1 และผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลานาน 5 ชั่วโมง | 107     |
| 4.29 ภาพแสดงสัญญาณวิทยาของผง KNN เฟสเดียวที่ได้จากการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียสนาน 5 ชั่วโมง                                                                                                                                                                 | 108     |
| 4.30 กราฟแสดงผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค DTA ของแก้วที่ผ่านการหลอมเหลวที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 15 นาที ของแก้วที่มีอัตราส่วนของ KNN และ $\text{TeO}_2$ คือร้อยละ 30:70 และ 20:80 โดยโมล                                                                     | 109     |
| 4.31 ลักษณะชั้นงานทางกายภาพของแก้วที่มีอัตราส่วนของ KNN และ $\text{TeO}_2$ คือ 30:70                                                                                                                                                                                  | 110     |
| 4.32 ลักษณะชั้นงานทางกายภาพของแก้วที่มีอัตราส่วนของ KNN และ $\text{TeO}_2$ คือ 20:80                                                                                                                                                                                  | 111     |
| 4.33 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ในแก้วเซรามิกทั้ง 2 เงื่อนไข ซึ่งผ่านการปลูกผลึกที่อุณหภูมิต่างๆ                                                                                                                                                                  | 112     |
| 4.34 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (a) และค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริก (b) ของแก้วเซรามิกทั้ง 2 ชุดที่ผ่านการปลูกผลึกที่อุณหภูมิต่างๆ                                                                                                                                          | 115     |
| 4.35 ค่าความหนาแน่นของของแก้วเซรามิกทั้ง 2 ชุดเทียบกับอุณหภูมิที่ใช้ในการปลูกผลึก                                                                                                                                                                                     | 116     |

| รูปที่                                                                                                                            | หน้าที่ |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|
| 4.36 แสดงความสามารถในการส่งผ่านแสงของแก้วเซรามิกทั้ง 2 ชุด ที่ผ่านการ<br>ปลูกผลึกที่อุณหภูมิต่างๆ คิดเป็นเปอร์เซ็นต์              | 117     |
| 4.37 ภาพถ่ายโครงสร้างทางจุลภาคของแก้วเซรามิกชุด 20KNN-80TeO <sub>2</sub> ที่ผ่านการ<br>ปลูกผลึกที่อุณหภูมิ 300 – 408 องศาเซลเซียส | 119     |



# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1 บทนำ

ปัจจุบันโลกของเรากำลังอยู่ในสภาวะวิกฤติ ทั้งในเรื่องของสภาวะอากาศที่แปรปรวน ทรัพยากรธรรมชาติที่ถูกทำลายเนื่องมาจากการเจริญเติบโตทางเศรษฐกิจอย่างรวดเร็ว มลภาวะทางอากาศที่เป็นพิษมากขึ้นทุกวัน ทำให้มนุษย์ต้องเผชิญกับปัญหานานัปการ ไม่ว่าจะเป็นปัญหาโลกร้อน หรือการเกิดขึ้นของโรคร้ายจากเชื้อโรคสายพันธุ์ใหม่ ความพิการจากอุบัติเหตุต่างๆ รวมไปถึงความเครียดที่เกิดจากสังคมที่มีการแข่งขันกันมากขึ้น มนุษย์จึงหันมาสนใจความสำคัญของการที่จะมีทั้งสุขภาพจิตและกายที่ดี ทั้งยังมีความพยายามที่จะมีอายุยืนยาว เรื่องนี้มีผลทำให้วิวัฒนาการทางด้านการแพทย์ ยารักษาโรค อุปกรณ์เพื่อรักษาสุขภาพ และความงาม เติบโตอย่างก้าวกระโดดในระยะเวลาหลายสิบปีที่ผ่านมา

นักวิทยาศาสตร์จึงเริ่มหันมาสนใจในการที่จะประดิษฐ์คิดค้นนวัตกรรมใหม่ๆ เพื่อนำมาประยุกต์ใช้ในการแพทย์และส่งเสริมสุขภาพของมนุษย์เพิ่มมากขึ้น ตัวอย่างเช่น อุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ทางการแพทย์ อาทิ อุปกรณ์อัลตราโซนิกส์ (ultrasonic devices) เพื่อใช้ถ่ายภาพเด็กในครรภ์ รวมถึงอวัยวะต่างๆ ในการวินิจฉัยโรคของแพทย์ในคลินิกและโรงพยาบาลทั่วไป หรือเครื่องตรวจวัดความดัน ตรวจวัดน้ำตาลในเลือด เครื่องชั่งน้ำหนักและมวลไขมันแบบพกพาสามารถใช้ได้ประจำบ้าน ซึ่งสามารถช่วยเฝ้าระวังปัญหาที่มักเกิดขึ้นจากการมีวิถีชีวิตประจำวันที่ไม่ถูกสุขลักษณะ รวมไปถึงเครื่องนวดหน้าอัลตราโซนิกส์เพื่อเสริมความงาม เป็นต้น

อุปกรณ์ทางด้านอิเล็กทรอนิกส์ดังกล่าวมาข้างต้น ต้องอาศัยวัสดุที่มีสมบัติทางไฟฟ้าเป็นส่วนประกอบหลัก ทั้งนี้วัสดุ “อิเล็กทรอนิกส์เซรามิก” ซึ่งเป็นเซรามิกที่มีคุณสมบัติเด่นทางด้านไฟฟ้า มีบทบาทสำคัญในอุตสาหกรรมผลิตอุปกรณ์ดังกล่าวเป็นอย่างมาก อย่างไรก็ตามสารที่นำมาใช้ทำเป็นวัสดุไพโซอิเล็กทริกในปัจจุบันที่สำคัญได้แก่ สารในกลุ่มของเลดเซอร์โคเนตไททาเนต ( $\text{Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3$ , PZT) และเลดแมกนีเซียมไนโอเบต ( $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ , PMN) ซึ่งประกอบไปด้วยสารตะกั่ว จึงทำให้เกิดมลพิษต่อสิ่งแวดล้อม ซึ่งเป็นปัญหาที่สำคัญและทำให้ปัจจุบันรัฐบาลเกือบทุกประเทศได้มีการณรงค์ให้นักวิจัยในภาคส่วนต่างๆ ค้นคว้าหาสารชนิดใหม่ที่ไร้สารตะกั่วมาใช้ทดแทนสารไพโซอิเล็กทริกที่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบหลักเหล่านี้ ซึ่งเป็นหัวข้อวิจัยที่กำลังเป็นที่สนใจและมีการศึกษากันอย่างกว้างขวางในวงการวัสดุศาสตร์ทางด้านอิเล็กทรอนิกส์ในปัจจุบัน

วัสดุชีวภาพเพื่อนำมาใช้ทดแทนส่วนที่สึกหรอของร่างกายมนุษย์ เป็นเรื่องที่สำคัญในวงการแพทย์และการส่งเสริมสุขภาพ ไม่แพ้เรื่องของอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ทางการแพทย์ วิวัฒนาการของงานวิจัยทางด้านวิทยาศาสตร์สุขภาพของวัสดุชีวภาพในช่วง 50 ปีที่ผ่านมาสามารถนำมาพัฒนาคุณภาพของชีวิตของมนุษย์อย่างมากมาย ซึ่งนอกจากจะช่วยรักษาชีวิตของมนุษย์จากการประสบอุบัติเหตุจนสูญเสียอวัยวะที่สำคัญของร่างกายแล้ว ยังช่วยยืดอายุไขของมนุษย์ให้ยาวนานขึ้นอีกด้วย หนึ่งในงานวิจัยนั้นคือการค้นพบแก้วชีวภาพ 45S5 หรือที่นิยมเรียกกันว่ากระดูกโนวา (Novabone) ซึ่งได้นำมาใช้เป็นสารทดแทนกระดูก ทั้งในส่วนที่สึกหรอไปตามวัยที่ชราภาพลง หรือได้รับความเสียหายจากอุบัติเหตุต่างๆ เป็นต้น ซึ่งการค้นพบแก้วชีวภาพนี้ ทำให้นักวิทยาศาสตร์รุ่นหลังได้พัฒนาต่อยอดจนสามารถผลิตเป็นวัสดุทดแทน (spare parts) ที่นำมาใช้งานจริงในมนุษย์ในที่สุด หลังจากนั้นจึงมีการขยายขอบข่ายงานไปยังภาคอุตสาหกรรม จนกลายเป็นธุรกิจวัสดุทดแทนที่ทำเงินอย่างมหาศาลที่มีมูลค่าสูงถึงพันล้านดอลลาร์สหรัฐ [1] ซึ่งทำให้ประเทศสหรัฐเป็นผู้นำและส่งออกวัสดุชนิดนี้ไปทั่วโลก

จากที่กล่าวมาข้างต้น ทางผู้วิจัยจึงมีแนวคิดที่จะทำการวิจัยและพัฒนาวัสดุทางการแพทย์ โดยแบ่งออกเป็นสองแนวทางหลักๆ คือ 1. การพัฒนาวัสดุอิเล็กทรอนิกส์ไร้สารตะกั่ว โดยจะมุ่งเน้นที่จะพัฒนาสารในหลายๆ ระบบ ด้วยวิธีการเตรียมสารด้วยกระบวนการวิธีแบบสารละลายของแข็ง (solid solution method) และแก้วเซรามิก (glass ceramic method) และ 2. การพัฒนาแก้วและแก้วเซรามิกชีวภาพเพื่อใช้ประยุกต์เป็นสารทดแทนกระดูก โดยจะมุ่งเน้นสารในกลุ่มที่มีแคลเซียมฟอสเฟสเป็นองค์ประกอบหลัก เนื่องจากต้องการระบบแก้วใหม่ที่ไร้สารซิลิกาซึ่งเป็นสารที่มีอยู่ในร่างกายในปริมาณที่น้อยมาก

ทางผู้วิจัยมีความคาดหวังที่จะสร้างองค์ความรู้และกระบวนการใหม่ในการพัฒนาสมบัติของวัสดุดังกล่าวให้สามารถนำไปใช้งานจริงเพื่อประโยชน์เชิงพาณิชย์ในการลดการนำเข้าของวัสดุชีวภาพ และอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ราคาสูงจากต่างประเทศในอนาคต อีกทั้งยังนำความรู้ที่ได้รับจากงานวิจัยไปเผยแพร่ในการประชุมวิชาการต่างๆ และตีพิมพ์ในวารสารทางวิชาการที่มี Impact factor สูง ซึ่งคำแนะนำและข้อวิจารณ์ต่างๆ ที่จะได้รับจากผู้ทบทวน (reviewers) ที่มีความเชี่ยวชาญระดับชาติและนานาชาตินั้น จะมีส่วนช่วยในการพัฒนางานวิจัยให้มีความสำเร็จลุล่วงตามวัตถุประสงค์ได้มากยิ่งขึ้น

## 1.2 วัตถุประสงค์ของการศึกษา

1.2.1 เพื่อวิจัยและพัฒนาวัสดุอิเล็กทรอนิกส์โรรเซรามิกที่ไร้สารตะกั่วให้มีสมบัติที่ดีขึ้น โดยใช้กระบวนการวิธีแบบสารละลายของแข็ง และแก้วเซรามิก

1.2.2 เพื่อวิจัยและพัฒนาแก้วและแก้วเซรามิกชีวภาพจากระบบที่มีแคลเซียมฟอสเฟตเป็นองค์ประกอบหลัก เพื่อไปใช้เป็นสารทดแทนกระดูก

1.2.3 เพื่อสร้างองค์ความรู้และเทคโนโลยีใหม่ในเรื่องของวัสดุอิเล็กทรอนิกส์โรรเซรามิกไร้สารตะกั่วและวัสดุชีวภาพ

1.2.4 เพื่อศึกษาความเป็นได้ในการนำวัสดุหรือเทคโนโลยีใหม่ที่ได้จากงานวิจัย ไปใช้ประโยชน์ได้จริงต่อการประยุกต์ทางด้านอิเล็กทรอนิกส์และการแพทย์

1.2.5 เพื่อนำผลงานวิจัยที่ได้ไปเผยแพร่สู่ชุมชนต่างๆ ทั้งในรูปแบบการประชุม/สัมมนา และตีพิมพ์ในวารสารวิชาการที่มี Impact factor ทั้งในระดับชาติและนานาชาติ

## บทที่ 2

### ทฤษฎีและทบทวนเอกสารทางวิชาการ

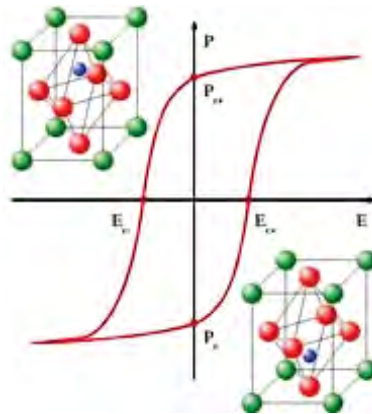
#### 2.1 วัสดุอิเล็กทรอนิกส์เซรามิก

วัสดุอิเล็กทรอนิกส์เซรามิกจัดอยู่ในวัสดุกลุ่มเซรามิกที่มีสมบัติทางไฟฟ้า ต่างไปจากเซรามิกแบบดั้งเดิม (conventional ceramics) บางครั้งจึงถูกจัดให้เป็นเซรามิกขั้นสูง (advanced ceramics) อีกชนิดหนึ่ง นอกจากสมบัติทางไฟฟ้าแล้ววัสดุในกลุ่มนี้ยังมีสมบัติอื่นๆ อาทิ ทางแสงและทางแม่เหล็ก ซึ่งทำให้วัสดุเหล่านี้มีความสำคัญต่อการประยุกต์ทางด้านอิเล็กทรอนิกส์มาเป็นระยะเวลาหลายสิบปี หัวข้อต่อไปนี้จะกล่าวถึงสมบัติสำคัญของวัสดุชนิดนี้

##### 2.1.1 สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก [2-5]

จาก 20 point group ของผลึกที่ไม่มีสมมาตรของศูนย์กลาง (noncentrosymmetric) ที่เป็นวัสดุไพโซอิเล็กทริกจะมีอยู่ 10 point group ที่มีขั้ว (polar) และเกิดไดโพลโมเมนต์ได้ด้วยตัวเอง แม้ไม่ได้รับสนามไฟฟ้ากระทำซึ่งเรียกกลุ่มสารพวกนี้ว่าโพลาริเซชันแบบเกิดขึ้นได้เอง (spontaneous polarization) โดยที่ผลึกมีขั้วเหล่านี้จะมีสภาพเป็นไพโซอิเล็กทริกที่ดี ในกรณีที่ให้สนามไฟฟ้าแรงพอที่ทำให้ทิศทางของเวกเตอร์โพลาริเซชันเปลี่ยนแปลงได้ ซึ่งสารใน point group นี้เรียกว่าเฟอร์โรอิเล็กทริก กล่าวคือสารเฟอร์โรอิเล็กทริกทุกชนิดมีสภาพเป็นไพโซอิเล็กทริก แต่สารไพโซอิเล็กทริกไม่จำเป็นจะต้องมีสภาพเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริก

ผลึกเฟอร์โรอิเล็กทริกจะแสดงสมบัติของโมเมนต์คู่ควบ (dipole moment) ถึงแม้ว่าจะไม่มีสนามไฟฟ้าแล้วก็ตาม จากเหตุผลที่จุดศูนย์กลางประจุบวกของผลึกไม่ได้อยู่ในตำแหน่งเดียวกับประจุลบ มีผลทำให้เกิดโมเมนต์คู่ควบถาวรอยู่ในผลึกในสถานะเฟอร์โรอิเล็กทริก และเมื่อนำสารเฟอร์โรอิเล็กทริกมาอยู่ในสนามไฟฟ้าพร้อมทั้งลดสนามไฟฟ้าลงจนเป็นศูนย์ จะพบว่าโพลาริเซชันในสารเฟอร์โรอิเล็กทริกจะไม่เป็นศูนย์ แต่มักจะเป็นศูนย์เมื่อ  $E = E_c$  ดังแสดงในรูป 2.1 ซึ่งแสดงให้เห็นว่าสารนี้มีโมเมนต์คู่ควบถาวรอยู่แล้ว หรือแสดงให้เห็นว่าสารนั้นแสดงสภาพเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริกโดยไม่ต้องใช้สนามไฟฟ้าเลย



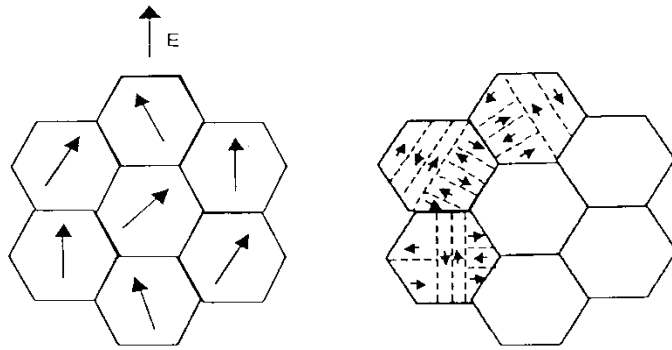
รูป 2.1 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างสนามไฟฟ้า ( $E$ ) กับโพลาไรเซชัน ( $P$ ) ของสารเฟอร์โรอิเล็กทริก [2]

- อุณหภูมิคูรี และการเปลี่ยนเฟส (Curie temperature and phase transition) [2,6]

การเปลี่ยนแปลงของเฟสในสารเฟอร์โรอิเล็กทริก จะสอดคล้องกับการเกิดการเปลี่ยนแปลงของโครงสร้างผลึก ซึ่งเป็นผลจากการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิ และโพลาไรเซชันทางไฟฟ้าของวัสดุ อุณหภูมิคูรี (Curie temperature,  $T_c$ ) เป็นอุณหภูมิที่เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของเฟสพาราอิเล็กทริก (paraelectric phase) ที่อุณหภูมิ  $T > T_c$  ซึ่งวัสดุจะไม่แสดงสมบัติความเป็นโพลาไรเซชันแบบเกิดขึ้นเอง (spontaneous polarization) ไปเป็นเฟสเฟอร์โรอิเล็กทริก (ferroelectric phase) ที่อุณหภูมิ  $T < T_c$  ซึ่งวัสดุจะแสดงสมบัติโพลาไรเซชันแบบเกิดขึ้นเอง อีกทั้งค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (relative permittivity) ของวัสดุจะมีการเปลี่ยนแปลงและมีค่าเพิ่มขึ้นสูงสุดที่อุณหภูมิคูรีด้วย ที่อุณหภูมิที่สูงกว่าอุณหภูมิคูรีโครงสร้างเฟสจะมีโครงสร้างเป็นพาราอิเล็กทริก และจะไม่มี การแสดงสมบัติความเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริกใดๆ ออกมา ซึ่งโครงสร้างเฟอร์โรอิเล็กทริกจะเกิดขึ้นจากการบิดเบี้ยว หรือเสียรูปร่างไปของโครงสร้างพาราอิเล็กทริก โดยที่โครงสร้างเฟอร์โรอิเล็กทริกจะมีความสมมาตรของโครงสร้างที่น้อยกว่าโครงสร้างพาราอิเล็กทริก นอกจากนี้ที่อุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิคูรี ไอออนจะมีการเคลื่อนไปอยู่ในตำแหน่งที่สมดุล ซึ่งจะทำให้เกิดโพลาไรเซชันแบบเกิดขึ้นเองได้

- โพลาไรเซชัน (Polarization) [2,3,5]

หากพิจารณาสารเซรามิกที่ประกอบด้วยผลึกขนาดเล็กที่มีทิศทางของไดโพลต่างกัน การที่ไดโพลเรียงตัวไม่เป็นระเบียบ มีผลทำให้เซรามิกไม่สามารถแสดงสมบัติ และวัดค่าโพธิ์โซอิเล็กทริกได้ แต่เมื่อมีการให้สนามไฟฟ้าเข้าไปจะเป็นการสร้างขั้วให้แก่สาร ซึ่งจะทำให้เกิดโพลาไรเซชัน หรือไดโพลภายในเนื้อสารให้อยู่ในทิศทางใกล้เคียงกัน หรือทิศทางเดียวกับทิศทางของสนามไฟฟ้าที่ให้เข้าไป ดังรูป 2.2 เพื่อเพิ่มสมบัติการเป็นโพธิ์โซอิเล็กทริก และสมบัติทางไฟฟ้าด้วย



รูป 2.2 แสดงการจัดเรียงไดโพลภายในเนื้อสารก่อนและภายหลังการให้สนามไฟฟ้า [5]

### 2.1.2 สมบัติไดอิเล็กทริก (Dielectric properties) [2,4,5]

วัสดุไดอิเล็กทริก ถือได้ว่าเป็นวัสดุที่มีความสำคัญเป็นอย่างมากในทางอุตสาหกรรม โดยทั่วไปแล้ววัสดุไดอิเล็กทริกจะมีสมบัติเป็นฉนวนไฟฟ้าซึ่งไม่นำไฟฟ้า แต่จะมีความแตกต่างจากฉนวนไฟฟ้าโดยทั่วไปคือการมีสมบัติของการเก็บประจุไฟฟ้า ซึ่งค่าความสามารถในการกักเก็บประจุไฟฟ้าของสารไดอิเล็กทริกนี้จะเรียกว่า ค่าความจุไฟฟ้า (capacitance) เมื่อทำการให้สนามไฟฟ้าแก่สารไดอิเล็กทริก สารไดอิเล็กทริกจะเกิดโพลาริเซชันขึ้น ซึ่งจะมีค่าเท่ากับผลรวมของโพลาริเซชันต่อหนึ่งหน่วยปริมาตร (net polarization/unit volume) ซึ่งถ้ามีค่าโพลาริเซชันสูงจะส่งผลให้สารไดอิเล็กทริกมีค่าความจุไฟฟ้าสูงขึ้นตามไปด้วย โดยสมบัติทางไดอิเล็กทริกนี้มีพารามิเตอร์ที่สำคัญซึ่งเกี่ยวข้องอยู่ 4 ตัวคือ ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (relative permittivity;  $\epsilon_r$ ) ค่าความสูญเสียไดอิเล็กทริก (dielectric loss;  $\tan\delta$ ) แฟกเตอร์กลไฟฟ้าคู่ควบ (electromechanical coupling factor;  $k$ ) และค่าคงที่ความถี่ (frequency constant;  $N$ )

#### - ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (Relative permittivity; $\epsilon_r$ ) [2, 4, 5, 6]

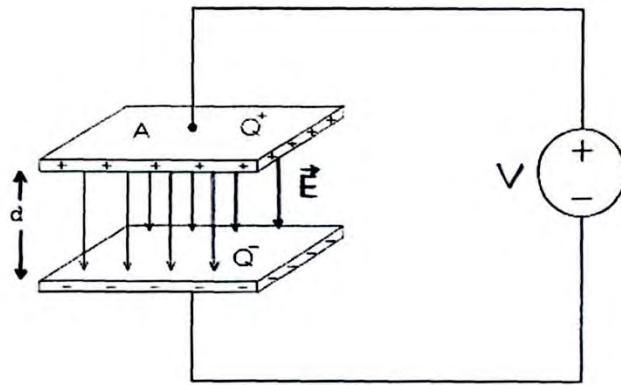
จากรูป 2.3 เป็นตัวเก็บประจุอย่างง่ายคือ เป็นแผ่นขนานที่ทำด้วยโลหะโดยมีระยะห่างเท่ากับ  $d$  พื้นที่ของแผ่นเท่ากับ  $A$  ระหว่างแผ่นขนานเป็นสุญญากาศ เมื่อมีศักย์ไฟฟ้า  $V$  คร่อมแผ่นขนาน โดยที่แผ่นโลหะแผ่นหนึ่งจะเป็นแผ่นประจุ  $+Q$  และอีกแผ่นหนึ่งจะเป็นประจุ  $-Q$  ค่าประจุนี้จะเป็นสัดส่วนกับ  $V$  ดังสมการ 2.1

$$Q = CV \quad (2.1)$$

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

หรือ

เมื่อ  $C$  คือ ค่าความจุไฟฟ้า (capacitance) มีหน่วยเป็นคูลอมบ์ต่อโวลต์ (C/V) หรือ ฟารัด (F)



รูป 2.3 ตัวเก็บประจุของแผ่นคู่ขนานเมื่อไม่มีสารไดอิเล็กทริก [7]

สารไดอิเล็กทริกเป็นฉนวนที่ใช้ทำหน้าที่คั่นระหว่างตัวนำของตัวเก็บประจุ เพื่อกันให้ความหนาแน่นประจุสูงขึ้นกว่าแก๊สรวมของทั้งอากาศ โดยมีค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (relative permittivity) เป็นตัวเลขที่บอกให้ทราบว่าค่าความจุของตัวเก็บประจุที่ใช้สารไดอิเล็กทริกจะเพิ่มขึ้นเป็นกี่เท่าของตัวเก็บประจุอากาศ ดังสมการ 2.2

$$C = \epsilon C_0 \quad (2.2)$$

เมื่อ  $C_0$  คือ ค่าความจุของตัวเก็บประจุของตัวเก็บประจุสุญญากาศ  
 $C$  คือ ค่าความจุของตัวเก็บประจุที่มีสารไดอิเล็กทริก  
 $\epsilon$  คือ ค่าสภาพยอมของในสุญญากาศ

โดยปกติค่าสภาพยอมจะแสดงเป็นค่าสัมพัทธ์ ( $\epsilon_r$ ) เทียบกับค่าสภาพยอมของสุญญากาศ ( $\epsilon_0$ ) ดังสมการที่ 2.3

$$\epsilon = \epsilon_0 \epsilon_r \quad (2.3)$$

เมื่อ  $\epsilon_0$  คือ ค่าสภาพยอมของสุญญากาศมีค่า  $8.854 \times 10^{-12}$  ฟารัดต่อเมตร  
 $\epsilon_r$  คือ ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์หรือค่าคงที่ไดอิเล็กทริก

และจากความสัมพันธ์  $C = Q/V$  สำหรับที่ไม่มีสารไดอิเล็กทริกจะได้ว่า

$$C = C_0 \frac{\epsilon_0 A}{d_0} \quad (2.4)$$

เมื่อ  $A$  คือ พื้นที่หน้าตัดของแผ่นไดอิเล็กทริก

$d_0$  คือ ระยะห่างระหว่างแผ่นคู่ขนานที่ไม่มีสารไดอิเล็กทริก

สำหรับตัวเก็บประจุที่มีสารไดอิเล็กทริกที่มีค่าสภาพยอมสัมพัทธ์  $\epsilon_r$  จะได้ว่า

$$C = \frac{\epsilon_r \epsilon_0 A}{d} \quad (2.5)$$

เมื่อ  $\epsilon_0$  คือ ค่าสภาพยอมของสุญญากาศมีค่า  $8.854 \times 10^{-12}$  ฟารัดต่อเมตร

$\epsilon_r$  คือ ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์

$C$  คือ ค่าความจุของตัวเก็บประจุที่มีสารไดอิเล็กทริก

$A$  เมื่อ พื้นที่หน้าตัดของแผ่นไดอิเล็กทริก

$d$  เมื่อ ความหนาของสารไดอิเล็กทริก

ความจุไฟฟ้าบอกถึงความสามารถในการเก็บประจุ ยิ่งมีความจุไฟฟ้ามากเท่าใดยิ่งเก็บประจุได้มากเท่านั้น ถ้าหากตัวเก็บประจุมีขนาดพื้นที่หน้าตัดมากกว่าระยะห่างระหว่างแผ่นคู่ขนาน จะได้ว่าความจุไฟฟ้ามีค่าดังสมการ 2.5 การมีไดอิเล็กทริกอยู่ในตัวเก็บประจุ จะช่วยเพิ่มพลังงานสะสมในตัวเก็บประจุให้สามารถสร้างตัวเก็บประจุขนาดเล็กแต่ความจุไฟฟ้าสูงได้

#### - ค่าความสูญเสียไดอิเล็กทริก (Dielectric Loss; $\tan\delta$ ) [2,4,5]

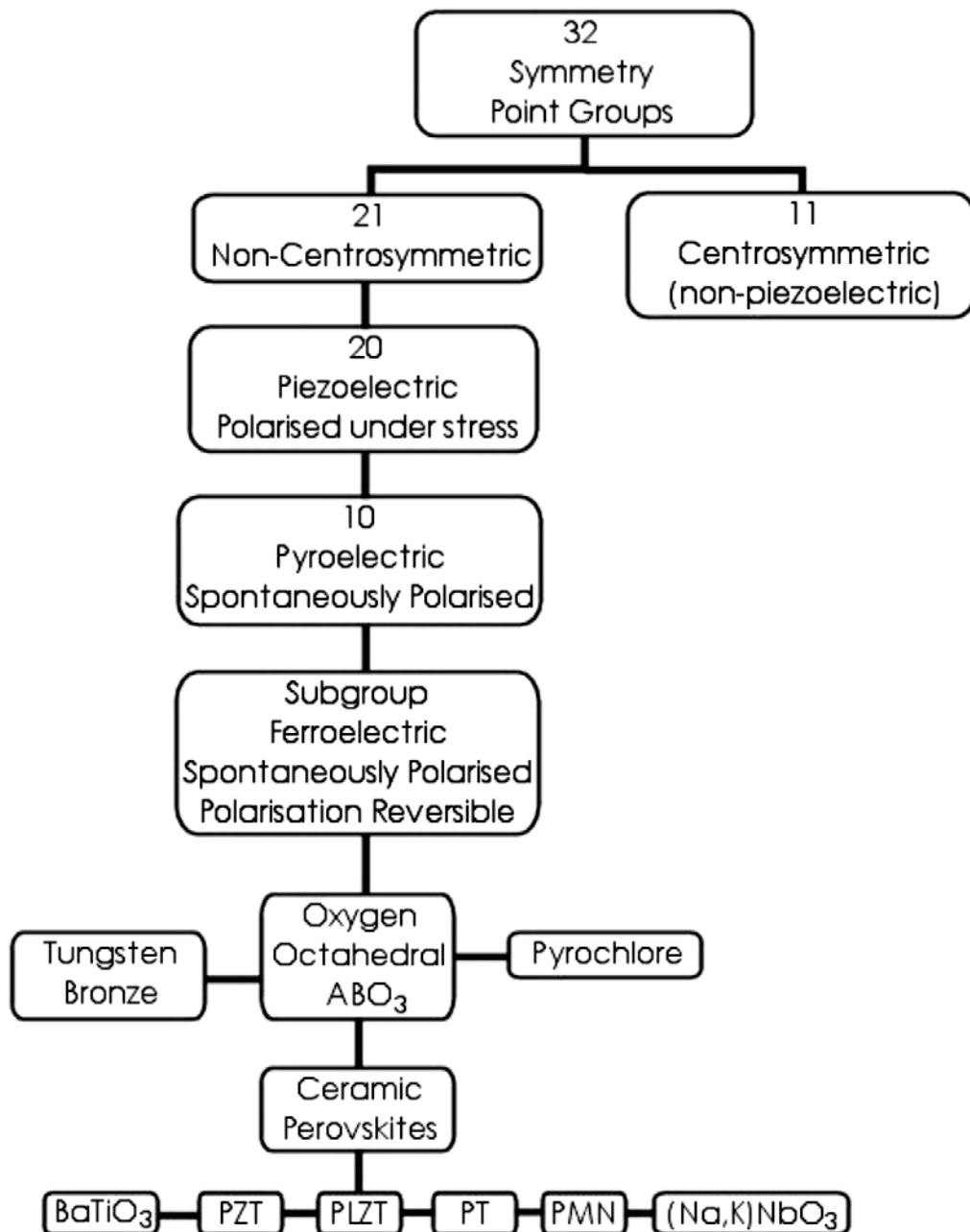
ค่าความสูญเสียไดอิเล็กทริก (dielectric loss,  $\tan\delta$ ) สำหรับเซรามิกนั้นเป็นค่าความสูญเสียที่เกิดขึ้นจากการให้พลังงานไฟฟ้าแล้วเกิดการเปลี่ยนแปลงพลังงานไปเป็นรูปแบบอื่นๆ เช่นเปลี่ยนแปลงเป็นพลังงานความร้อนเป็นต้น ซึ่งสามารถประมาณได้จากสัดส่วนของความได้เปรียบทางพลังงานของวงจรแผ่นตัวนำคู่ขนาน และสามารถวัดได้จากวงจรอิมพีแดนซ์ ซึ่งปริมาณของค่าความสูญเสียไดอิเล็กทริกนั้นสามารถประมาณได้ในช่วงความถี่ 1 กิโลเฮิรตซ์ ถึง 1 เมกะเฮิรตซ์



### 2.1.3 สมบัติไพโซอิเล็กทริก (Piezoelectric) [3, 8-9]

ในปี ค.ศ.1880 ชองส์ และ ปีแอร์ คิวรี (Jacques and Pierre Curie) ได้ทำการค้นพบว่าวัสดุบางกลุ่มมีสภาพไพโซอิเล็กทริก ขณะที่ได้ทำการศึกษาถึงผลของความดันต่อประจุไฟฟ้าในผลึกของสารประกอบเชิงเดี่ยว (single crystal compound) บางประเภท เช่น ควอตซ์ (quartz) ซิงค์เบลน (zincblende) และ ทัวมาลีน (tourmaline) คำว่า “ไพโซ” ซึ่งมาจากภาษากรีกแปลว่า “กด” ดังนั้นสมบัติไพโซอิเล็กทริก คือ การเกิดกระแสไฟฟ้าที่เป็นผลมาจากการได้รับแรงกดซึ่งเป็นแรงทางกล ทำให้เกิดความเครียด (strain) ในผลึก ซึ่งเกิดการจัดเรียงตัวไปในทิศทางเดียวกัน เรียกว่า การโพลาไรเซชัน (polarization) และให้กระแสไฟฟ้าออกมาปริมาณและเครื่องหมายของการโพลาไรเซชันจะแปรผันตามความเครียดที่ได้รับ ความเข้าใจในโครงสร้างภายในของวัสดุนั้นเป็นพื้นฐานที่สำคัญในการศึกษาสมบัติไพโซอิเล็กทริกของแข็ง เมื่อทำการพิจารณาวัสดุที่มีผลึกเดี่ยวพบว่า ผลึกมีองค์ประกอบทางเคมีคงที่ และประกอบด้วยไอออน (อะตอมที่มีประจุ) เรียงตัวกันซ้ำๆ ต่อกันเป็นเครือข่ายเกิดเป็นระนาบผลึก (lattice) หน่วยที่เล็กที่สุดที่มีความสมมาตรเรียกว่า หน่วยเซลล์ (unit cell) และเป็นตัวบอกความเป็นไปได้ของการมีสมบัติไพโซอิเล็กทริกในผลึก

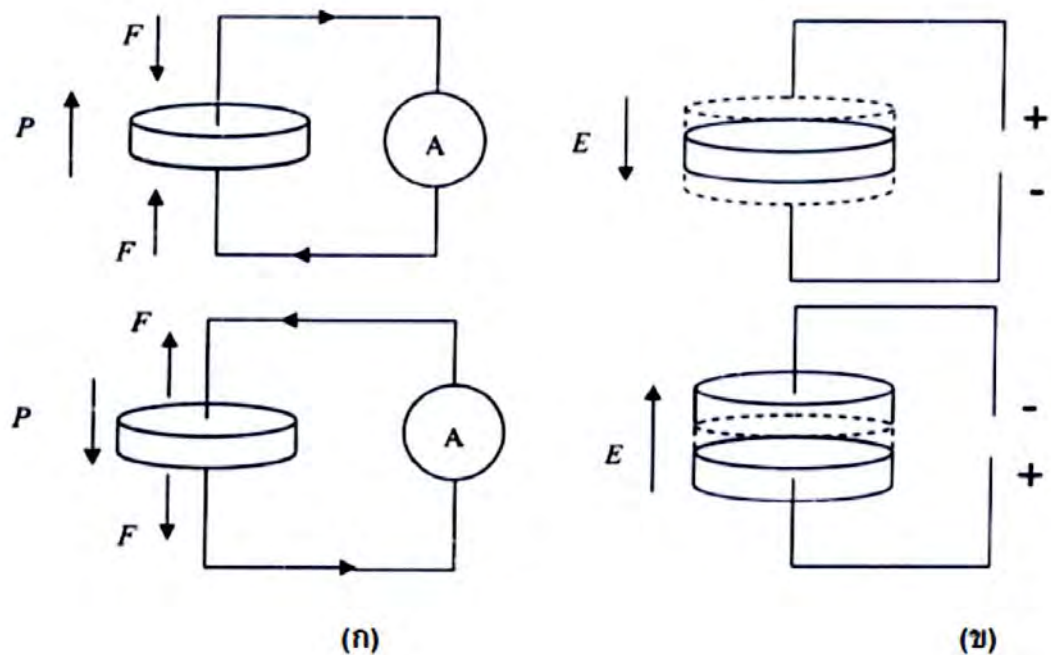
เนื่องจากความสมมาตรของโครงสร้างผลึกภายในถูกสะท้อนด้วยความสมมาตรของสมบัติที่วัสดุนั้นแสดงออกมา นักฟิสิกส์ศาสตร์แบ่งผลึกเป็น 32 กลุ่ม ดังแสดงในรูป 2.4 จากผลึก 32 กลุ่มดังกล่าว มี 21 กลุ่มที่ไม่มีสมมาตรของศูนย์กลาง (noncentrosymmetric) ซึ่งเป็นลักษณะที่สำคัญที่ทำให้เกิดปรากฏการณ์ไพโซอิเล็กทริก ซึ่งพบถึง 20 กลุ่ม อีกหนึ่งกลุ่มที่เหลือไม่มีสภาพเป็นไพโซอิเล็กทริกแม้จะอยู่ในกลุ่มที่ไม่มีสมมาตรของศูนย์กลาง เพราะเกิดปรากฏการณ์พิเศษบางอย่าง การไม่มีสมมาตรของศูนย์กลางเป็นสภาวะสำคัญที่ทำให้เกิดสภาพไพโซอิเล็กทริก เนื่องจากแรงกดที่ให้กับวัสดุเป็นแบบที่มีสมมาตรของศูนย์กลาง จึงทำให้ผลรวมของการเคลื่อนที่ของประจุบวกและลบสามารถสร้างไดโพลไฟฟ้าขึ้นมา หรือที่เรียกว่าเกิดโพลาไรเซชัน ความแตกต่างของวัสดุที่เป็นไพโซอิเล็กทริกกับเฟอร์โรอิเล็กทริก คือ วัสดุไพโซอิเล็กทริกไม่สามารถเกิดโพลาไรเซชันด้วยตัวเอง แต่จะเกิดเมื่อให้แรงทางกลต่อผลึกเท่านั้น



รูป 2.4 การแบ่งกลุ่มของผลึกของวัสดุใน 32 กลุ่ม [10]

สภาพไพโซอิเล็กทริกเกิดขึ้นได้สองแบบ คือ แบบที่เป็นเส้นตรง (direct effect) และแบบผกผันได้ (converse effect) ซึ่งแบบแรกเป็นการเปลี่ยนแปลงพลังงานกลเป็นพลังงานไฟฟ้า โดยการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นนี้เกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนแปลงโพลาไรเซชัน เมื่อสารถูกแรงกลกระทำ หรือเกิดความเค้น (stress) เรียกปรากฏการณ์นี้ว่าเป็นปรากฏการณ์ไพโซอิเล็กทริกแบบเส้นตรง เช่น เครื่องกำเนิดสัญญาณ (generator) ส่วนอีกแบบเป็นการเปลี่ยน

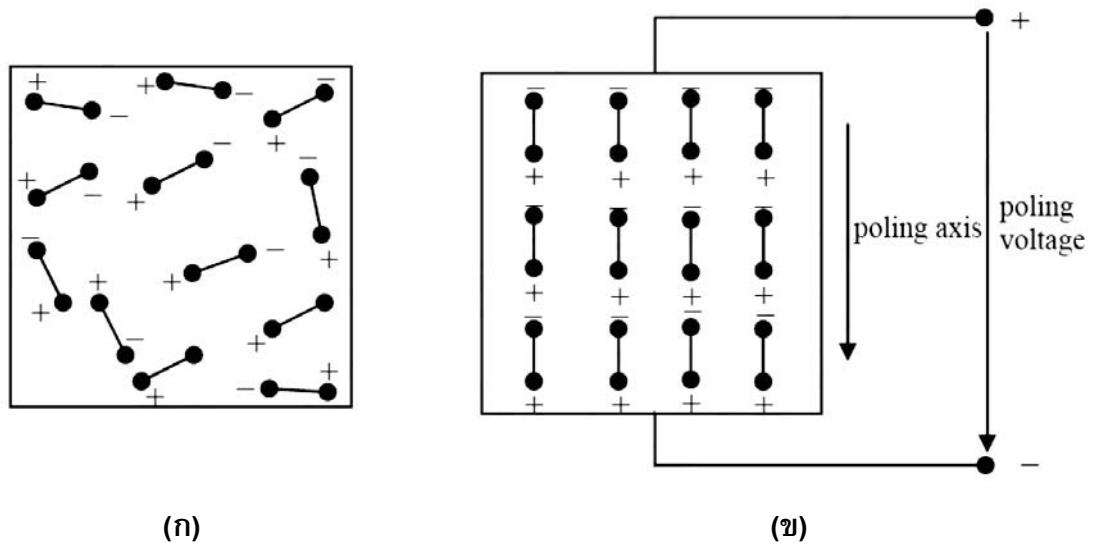
พลังงานไฟฟ้าเป็นพลังงานกล จะเกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนแปลงขนาด หรือเกิดความเครียดในสนามไฟฟ้าที่ให้เข้าไป เรียกว่าเป็นปรากฏการณ์ไพโซอิเล็กทริกแบบผันกลับ ดังแสดงในรูป 2.5 และระดับการเกิดโพลาริเซชันจะขึ้นกับระดับความเครียดที่เกิดจากแรงที่ได้รับ และเครื่องหมายของประจุที่เกิดขึ้นอยู่กับว่าแรงที่ให้เป็นแรงดึงหรือแรงกด



รูป 2.5 ปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นในสารไพโซอิเล็กทริก

(ก) แบบ direct effect (ข) แบบ converse effect [5]

กระบวนการโพลลิง (poling) เป็นกระบวนการที่สำคัญที่จะทำให้เกิดสภาพไพโซอิเล็กทริกในเซรามิกชนิดเฟอร์โรอิเล็กทริก ในระหว่างกระบวนการโพลลิงวัสดุจะเกิดการขยายตัวตามแนวแกนสนามไฟฟ้าเล็กน้อย และเกิดการหดตัวในทิศทางที่ตั้งฉากทั้งสองทิศทางเล็กน้อยเช่นกัน ระดับความแรงของสนามไฟฟ้า และอุณหภูมิในการโพลลิง เป็นปัจจัยที่สำคัญในการกำหนดการจัดทิศทางและสมบัติที่ดีของวัสดุ เซรามิกทุกชนิดที่ผ่านการเผาซินเตอร์แล้วจะมีสมบัติโดยรวมที่เหมือนกันในทุกทิศทาง (isotropic) หากไม่มีการโพลลิงเซรามิกจะไม่เปลี่ยนสภาพแม้ว่าแต่ละผลึกจะมีสมบัติไพโซอิเล็กทริกอยู่แล้วก็ตาม ดังแสดงในรูป 2.6 เซรามิกที่ผ่านการโพลลิงมีประโยชน์มากมายเมื่อใช้งานที่อุณหภูมิไม่เกินอุณหภูมิคูรี (Curie temperature,  $T_C$ ) เพราะเซรามิกจะเสียสภาพโพลาริเซชันที่เกิดจากการโพลลิงที่อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิคูรี ( $T_C$ )



รูป 2.6 ไดโพลภายในเนื้อสาร (ก) ก่อนทำการโพลลิง (ข) ภายหลังการโพลลิง [10]

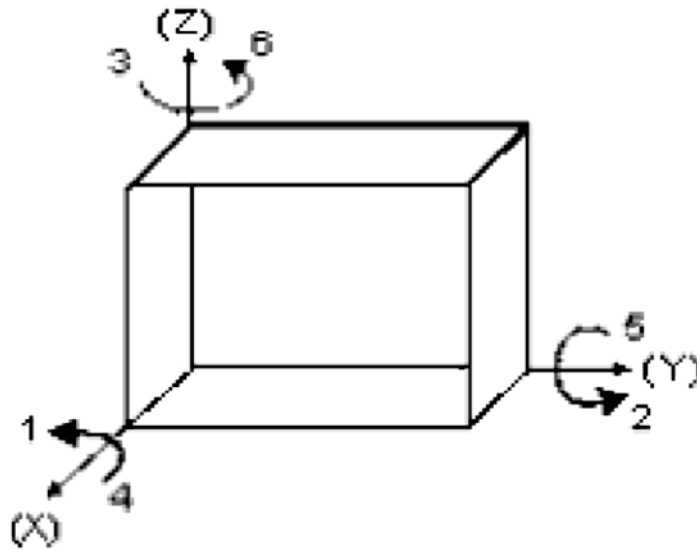
- สัมประสิทธิ์ไพโซอิเล็กทริก (Piezoelectric coefficient:  $d_{33}$ ) [5]

ปรากฏการณ์ไพโซอิเล็กทริกมีพารามิเตอร์ที่เกี่ยวข้อง ได้แก่ ความเครียดเชิงกล (mechanical strain;  $S$ ) ความเค้นเชิงกล (mechanical stress;  $T$ ) สนามไฟฟ้า (electric field;  $E$ ) และการขจัดไดอิเล็กทริก (dielectric displacement;  $D$ ) ซึ่งเป็นความสัมพันธ์กับค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (dielectric constant;  $\epsilon^T$ ) ค่าคงที่ไพโซอิเล็กทริก (piezoelectric charge constant;  $d$ ) และค่าคงที่ยืดหยุ่น (elasticity constant;  $S^E$ ) เนื่องจากเป็นค่าที่ขึ้นกับสมบัติที่ไม่เหมือนกันในทุกทิศทาง (anisotropy) ของวัสดุไพโซอิเล็กทริก

$$D = dT + \epsilon^T E \quad (2.6)$$

$$S = S^E T + dE \quad (2.7)$$

จากสมการ 2.6 และ 2.7 จะเห็นได้ว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ( $\epsilon^T$ ) นั้นมีความสัมพันธ์กับสนามไฟฟ้า ( $E$ ) การกระจัดไดอิเล็กทริก ( $D$ ) ความเค้นเชิงกล ( $S$ ) และความเครียดเชิงกล ( $S^E$ ) ซึ่งมีผลมาจากทิศทางเป็นสำคัญพารามิเตอร์ในด้านของทิศทางนั้นถูกกำกับไว้ด้วยตัวเลข 1 2 และ 3 ซึ่งจะสอดคล้องกับทิศทางในแนวแกน  $x$   $y$  และ  $z$  ตามลำดับ ความเค้นเฉือนเชิงกลและความเครียดเฉือน ในทิศทางตามแนวแกน  $x$   $y$  และ  $z$  ซึ่งแสดงออกมาด้วยตัวเลข 4 5 และ 6 ตามลำดับ ดังแสดงในรูป 2.7



รูป 2.7 ทิศทางของแนวการเคลื่อนที่ของวัสดุไพโซอิเล็กทริก [8]

สัมประสิทธิ์ไพโซอิเล็กทริก ( $d_{33}$  และ  $d_{31}$ ) และสัมประสิทธิ์ความต่างศักย์ (voltage coefficients;  $g_{33}$   $g_{31}$  และ  $g_{15}$ ) แสดงให้เห็นถึงพารามิเตอร์ทางด้านไฟฟ้า ทางกลของวัสดุไพโซอิเล็กทริกเซรามิก ระหว่างการขจัด และความเค้น หรือความเครียด และสนามไฟฟ้า ซึ่งมีความสัมพันธ์กันดังนี้

$$d = \frac{D}{T} = \frac{S}{E} \quad (2.13)$$

สำหรับสัมประสิทธิ์ไพโซอิเล็กทริก ( $d$ ) เป็นค่าสัมประสิทธิ์ที่เหมือนกันในทางตัวเลขของทั้งสองปรากฏการณ์ ซึ่งค่าสัมประสิทธิ์ไพโซอิเล็กทริกที่มากนั้นจะนิยมนำมาใช้ในด้านการเคลื่อนที่หรืออุปกรณ์ที่ต้องการการสั่น อีกทั้งสัมประสิทธิ์ความต่างศักย์นั้นยังมีความสัมพันธ์กับสัมประสิทธิ์ไพโซอิเล็กทริกโดยทางค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ ( $\epsilon_r$ ) ดังนี้

$$g = \frac{d}{\epsilon_r \epsilon_0} = \frac{E}{T} = \frac{S}{D} \quad (2.14)$$

ส่วนค่าสัมประสิทธิ์ความต่างศักย์ ( $g$ ) นั้นจะนิยมนำมาใช้ในด้านของวัสดุที่ต้องการสร้างความต่างศักย์ในการตอบสนองความเค้นเชิงกล

## 2.2 วัสดุอิเล็กทรอนิกส์สารตัว

### 2.2.1 การพัฒนาวัสดุอิเล็กทรอนิกส์ด้วยกระบวนการวิธีสารละลายของแข็ง

วัสดุอิเล็กทรอนิกส์ในกลุ่มนี้ จะเน้นในเรื่องของสารไพโซอิเล็กทริกเซรามิกและเพโรอิเล็กทริกเป็นหลัก เนื่องจากเป็นสารที่มีคุณสมบัติโดดเด่นทางด้านไฟฟ้าและสามารถนำไปประยุกต์ในหลายๆ ด้าน ตัวอย่างเช่น สมบัติไพโซอิเล็กทริก (piezoelectric) ซึ่งเป็นปรากฏการณ์ที่วัสดุสามารถแปลงพลังงานจากไฟฟ้าเป็นพลังงานกล หรือจากพลังงานกลเป็นพลังงานไฟฟ้าได้ ด้วยเหตุนี้สารไพโซอิเล็กทริกเซรามิกจึงเป็นที่สนใจซึ่งถูกค้นพบตั้งแต่ปี 1880 โดยชองส์ และปีแอร์ กูรี หลังจากนั้นก็ได้มีการนำความรู้มาศึกษาวิจัยต่อ จนสามารถพัฒนาวัสดุไพโซอิเล็กทริกได้สำเร็จและนำมาใช้กันอย่างแพร่หลาย โดยเฉพาะอย่างยิ่งทางด้านอิเล็กทรอนิกส์ ซึ่งสามารถนำมาประยุกต์ใช้เป็นอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ อาทิ ตัวแปลงไฟฟ้าแรงดัน (piezoelectric transducer) หัวจุดแก๊ส (gas igniters) ไมโครโฟน (microphone) ลำโพง (speaker) ตัวเก็บประจุ (capacitor) เครื่องตรวจจับ (sensors) และตัวขับเคลื่อน (actuator) เป็นต้น นอกจากนี้ยังถูกนำไปใช้ในการสร้างเครื่องมือทางการแพทย์ เช่น เครื่องอัลตราโซนิกส์ มอเตอร์ (ultrasonic motors) ที่มีประสิทธิภาพในการทำลายเนื้อ

วัสดุไพโซอิเล็กทริกที่นำมาใช้กันอยู่ในปัจจุบันคือ เลดเซอร์โคเนตไททาเนต (lead zirconate titanate) หรือ PZT ซึ่งมีตะกั่วเป็นองค์ประกอบหลัก ซึ่งก่อให้เกิดปัญหาทั้งในกระบวนการผลิต และการใช้งาน เนื่องจากออกไซด์ของตะกั่วเป็นพิษต่อมนุษย์และสิ่งแวดล้อม ด้วยเหตุนี้นักวิจัยหลายกลุ่มจึงได้มีความพยายามทำการวิจัยและพัฒนาวัสดุไพโซอิเล็กทริกให้ปลอดจากออกไซด์ของตะกั่ว หรือให้มีสารประเภทนี้เป็นองค์ประกอบในปริมาณน้อยที่สุด ซึ่งในปัจจุบันได้มีการศึกษาสารในหลายระบบดังตัวอย่างของระบบที่น่าสนใจดังนี้

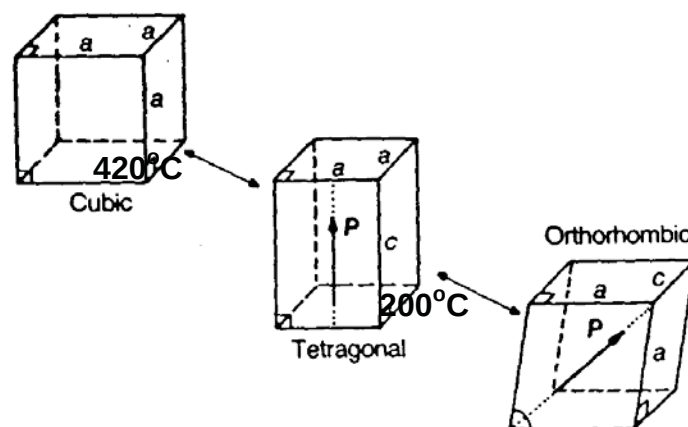
#### 1. ระบบที่มีบิสมาทออกไซด์เป็นองค์ประกอบหลัก

ระบบที่น่าสนใจระบบหนึ่งคือวัสดุที่มีบิสมาทออกไซด์เป็นองค์ประกอบหลัก เนื่องจากวัสดุที่มีบิสมาทไอออน ( $\text{Bi}^{3+}$ ) เป็นองค์ประกอบมีสมบัติที่สำคัญและคล้ายคลึงกับวัสดุที่มีไอออนของตะกั่ว ( $\text{Pb}^{2+}$ ) คือมีค่าสัมประสิทธิ์ทางแสงเชิงไฟฟ้า (an electro-optic coefficient) ที่สูงมาก มีผลทำให้เกิดสารประกอบที่มีขั้วได้ง่าย และส่งผลต่อการปรับปรุงสมบัติของสารไพโซอิเล็กทริกได้เป็นอย่างดี ดังนั้นหลายปีที่ผ่านนักวิทยาศาสตร์หลายกลุ่มได้ศึกษาสารเซรามิกในกลุ่มที่มีสารที่มีบิสมาทออกไซด์เป็นองค์ประกอบหลัก อาทิ สารในกลุ่ม BNT ซึ่งมีสมบัติทางเพโรอิเล็กทริกที่ดี และสมบัติทางไพโซอิเล็กทริกที่ดี แต่ยังมีค่าด้อยกว่าสารในกลุ่ม PZT หรือ PMN ที่ใช้อยู่ในปัจจุบัน จึงได้ทำการศึกษาค้นคว้าเพิ่มเติม เพื่อปรับปรุงคุณสมบัติไพโซอิเล็กทริกของสาร BNT โดยเน้นในการศึกษาผลกระทบของสารเจือที่มีต่อสมบัติทางไพโซอิเล็กทริกของสารละลายของแข็งที่มี BNT เป็นองค์ประกอบหลัก อาทิเช่น สารละลายของแข็งในระบบ  $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{1-x}\text{Me}_x\text{TiO}_3$  โดยที่ Me คือหมู่โลหะ K, Cd, Ba, Ca, Sc ฯลฯ

[4, 11-17] พบว่าสารละลายของแข็งเหล่านี้ที่มีค่า  $x$  เหมาะสม จะสามารถปรับเปลี่ยนค่าทางไพโซอิเล็กทริกและเพโรอิเล็กทริกได้ แต่อย่างไรก็ตามก็ยังไม่สามารถพัฒนาสมบัติทางไพโซอิเล็กทริกได้สูงพอที่จะไปใช้ทดแทนสารในกลุ่ม PMN และ PZT นอกจากนี้ยังนักวิจัยบางกลุ่มยังพยายามเจือสารประกอบของตะกั่วลงไปในสาร BNT อาทิเช่น เจือสาร  $\text{PbTiO}_3$ ,  $\text{PbZrO}_3$  เป็นต้น [18-22] พบว่าเมื่อเจือสารตะกั่วลงไปในสาร BNT ทำให้ค่าทั้งทางไพโซอิเล็กทริกและเพโรอิเล็กทริกเพิ่มขึ้นเป็นอย่างมาก สามารถนำไปประยุกต์ใช้ในงานที่กว้างขึ้นได้ อาทิเช่น สาร BNT + 6.5%Sr และ 6.5%Pb ถูกนำไปประยุกต์ใช้เป็นอัลตราโซนิกส์ทรานสดิวเซอร์ (Ultrasonic transducers) ที่ความถี่สูงขึ้นได้ [23]

## 2. ระบบที่มีสารโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบตเป็นองค์ประกอบหลัก

สารเพโรอิเล็กทริกที่น่าสนใจอีกกลุ่มหนึ่งกลุ่มที่มีโซเดียมโพแทสเซียมไนโอเบต (potassium sodium niobate:  $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ ) หรือ KNN เป็นเพโรอิเล็กทริกที่มีโครงสร้างเพอโรฟสไกต์เชิงซ้อน (complex perovskite) โดยทั่วไปมีสูตรโครงสร้างเป็น  $\text{ABO}_3$  สารเซรามิกโซเดียมโพแทสเซียมไนโอเบต KNN มีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของผลึกตามอุณหภูมิ โดย ณ อุณหภูมิห้อง ( $25^\circ\text{C}$ ) โครงสร้างผลึกของ KNN จะเป็นแบบออร์โทโรมบิก (orthorhombic) ซึ่งมีสมบัติเป็นเพโรอิเล็กทริก และเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นที่ประมาณ  $200^\circ\text{C}$  โครงสร้างผลึกจะเปลี่ยนไปเป็นเทตระโกนัล (tetragonal) ซึ่งมีสมบัติเป็นเพโรอิเล็กทริก และเปลี่ยนไปเป็นคิวบิก (cubic) ที่อุณหภูมิประมาณ  $420^\circ\text{C}$  ซึ่งมีสมบัติเป็นพาราอิเล็กทริกตามลำดับ ดังแสดงในรูป 2.8



รูป 2.8 แสดงโครงสร้างผลึกของโซเดียมโพแทสเซียมไนโอเบตในช่วงอุณหภูมิต่างๆ [24]



ในปี ค.ศ. 1959 Egerton และ Dillon [25] ได้เริ่มทำการศึกษาทางด้านสมบัติไพโซอิเล็กทริก และไดอิเล็กทริกของเซรามิกในระบบ KNN เพื่อนำไปประยุกต์ใช้เป็นสายหน่วงอัลตราโซนิกส์ (ultrasonic delay line) ซึ่งมีสมบัติในการใช้งานได้ที่ความถี่สูง อีกทั้งต้องมีความบางในการนำไปใช้ โดยได้เริ่มทำการศึกษาโดยการปรับเปลี่ยนร้อยละโดยโมลของโซเดียมไนโอเบต ( $\text{NaNbO}_3$ ) ที่ผสมกับโพแทสเซียมไนโอเบต ( $\text{KNbO}_3$ ) ตั้งแต่ร้อยละ 50 ไปจนถึง ร้อยละ 98 โดยโมล ซึ่งผลการทดลองในเบื้องต้นพบว่าอัตราส่วนระหว่างโซเดียมไนโอเบต และโพแทสเซียมไนโอเบต ที่มีความเหมาะสมและมีสมบัติไดอิเล็กทริกที่ดีที่สุดอยู่ที่ร้อยละ 50 โดยโมล โดยมีอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟส (phase transition temperature) ที่  $220^\circ\text{C}$  และที่  $360^\circ\text{C}$  โดยพบว่าเป็นการเปลี่ยนแปลงของโครงสร้างจากออร์โธโรมบิกไปเป็นเททราโกนัลและผลึกลูกบาศก์ตามลำดับ ซึ่งผลของการเปลี่ยนแปลงของเฟสดังกล่าวจะส่งผลต่อการตอบสนองต่อช่วงความถี่ของวัสดุได้ดียิ่งขึ้นอีกด้วย อย่างไรก็ตามพบว่าสมบัติความเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริกสูญเสียไปเมื่อทำการเพิ่มปริมาณโซเดียมไนโอเบตไปจนถึงร้อยละ 98 โดยโมล

ต่อมาในปี ค.ศ. 1962 Jaeger และ Egerton [26] ได้ทำการศึกษาและเปลี่ยนแปลงกระบวนการเตรียมเซรามิกโซเดียมโพแทสเซียมไนโอเบต โดยใช้วิธีการอัดแบบกดร้อน (hot pressing) ซึ่งพบว่าสามารถทำการเตรียมเซรามิกที่มีความหนาแน่นได้ถึงร้อยละ 99 ของความหนาแน่นทางทฤษฎี อีกทั้งยังมีลักษณะของโครงสร้างทางจุลภาคที่มีขนาดเล็ก และรูพรุนน้อยมากอีกด้วย ผลการทดลองพบว่าเทคนิคการกดร้อนนี้สามารถทำให้สมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิกโซเดียมโพแทสเซียมไนโอเบตเพิ่มมากขึ้น โดยมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (dielectric constant;  $\epsilon_r$ ) อยู่ที่ 420 และสามารถเพิ่มค่าสัมประสิทธิ์ไพโซอิเล็กทริก (piezoelectric coefficient,  $d_{33}$ ) มาอยู่ที่  $160 \text{ pC/N}$  ที่อัตราส่วนของโซเดียมไนโอเบต และโพแทสเซียมไนโอเบตที่ ร้อยละ 50 โดยโมล

ต่อมาในปี ค.ศ. 1965 Dungan และ Golding [27] ได้ทำการศึกษาถึงสภาพคงเหลือของโพลาริเซชัน และค่าโพลาริเซชันแบบเกิดขึ้นเอง (spontaneous polarization;  $P_s$ ) ของเซรามิกโซเดียมโพแทสเซียมไนโอเบต ซึ่งพบว่าที่อัตราส่วนของโซเดียมไนโอเบต และโพแทสเซียมไนโอเบตที่ร้อยละ 50 โดยโมล จะมีสภาพคงเหลือของโพลาริเซชันที่สูงที่สุดคือ  $21 \mu\text{C/cm}^2$  ด้วยค่าสนามลบล้างแม่เหล็ก (coercive field) เท่ากับ  $30 \text{ V/mm}$

ต่อมาในปี ค.ศ. 1967 Haertling [28] ได้ทำการศึกษาถึงสมบัติความเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริกของเซรามิกโซเดียมโพแทสเซียมไนโอเบต โดยได้ทำการศึกษาถึงลักษณะและค่าที่ได้จากวงฮิสเทอรีซิส (hysteresis loop) ที่อัตราส่วนร้อยละของโพแทสเซียมไนโอเบตที่แตกต่างกัน โดยพบว่าเกิดการเพิ่มขึ้นของสภาพคงเหลือของโพลาริเซชันเมื่อเพิ่มปริมาณของโพแทสเซียมไนโอเบตนั้น เกิดขึ้นเนื่องจาก โซเดียมไนโอเบตมีสมบัติที่ไม่เป็นเฟอร์โรอิเล็กทริกนั่นเอง โดยจะแสดงสมบัติเป็นแอนไทเฟอร์โรอิเล็กทริก และพบว่าอัตราส่วนร้อยละของโซเดียม



ไนโอเบต และโพแทสเซียมไนโอเบตที่ ร้อยละ 50 โดยโมลจะมีค่าโพลาริเซชันแบบเกิดขึ้นเอง สูงที่สุดที่  $15 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  และมีค่าสภาพคงเหลือของโพลาริเซชันที่ต่ำที่สุดที่  $8 \text{ kV}/\text{cm}$

ต่อมาในปี ค.ศ. 1971 Jaffe และ Cook [29] ได้ทำการศึกษาในรายละเอียดของ ลักษณะการเปลี่ยนแปลงของโครงสร้างของสารประกอบโซเดียมโพแทสเซียมไนโอเบต ที่ อัตราส่วนร้อยละของ โซเดียมไนโอเบต และโพแทสเซียมไนโอเบต ต่างๆ ในช่วงอุณหภูมิตั้งแต่ ประมาณ  $-200^\circ\text{C}$  ขึ้นไปจนถึงที่ ประมาณ  $1450^\circ\text{C}$  โดยแสดงออกมาในรูปแบบของแผนที่เฟส (phase diagram) ซึ่งแสดงให้เห็นว่าที่อัตราส่วนร้อยละของโซเดียมไนโอเบต และโพแทสเซียม ไนโอเบตที่ ร้อยละ 50 โดยโมล จะมีโครงสร้างของเฟสเป็นออร์โทโรมบิก ในช่วงของอุณหภูมิ ตั้งแต่ประมาณ  $-120^\circ\text{C}$  ไปจนถึงที่อุณหภูมิประมาณ  $220^\circ\text{C}$  และจะเกิดการเปลี่ยนแปลงของ โครงสร้างเฟสไปเป็นเทตระโกนัล ในช่วงของอุณหภูมิตั้งแต่ประมาณ  $220^\circ\text{C}$  ไปจนถึงที่ อุณหภูมิประมาณ  $420^\circ\text{C}$  และสุดท้ายจะเกิดการเปลี่ยนแปลงของโครงสร้างเฟสไปเป็นผลึก ลูกบาศก์ ในช่วงของอุณหภูมิตั้งแต่ประมาณ  $420^\circ\text{C}$  ไปจนถึงที่อุณหภูมิประมาณ  $1030^\circ\text{C}$  และจะเริ่มเกิดเฟสของของเหลว (liquid phase) ในช่วงนี้จนหลอมเหลวหมดที่อุณหภูมิประมาณ  $1200^\circ\text{C}$

และเมื่อไม่นานมานี้ในปี ค.ศ. 2004 Saito และคณะ [30] ได้ศึกษาสารประกอบ โซเดียมโพแทสเซียมไนโอเบตในลักษณะเทคนิคของการจัดเรียงผิวเซรามิก (texture ceramic) ของสารประกอบโซเดียมโพแทสเซียมไนโอเบต ซึ่งจากการศึกษาพบว่าเซรามิกที่ได้สามารถให้ ค่าสมบัติทางไพโซอิเล็กทริกที่ดีกว่าการเตรียมด้วยวิธีมิกซ์ออกไซด์แบบเดิม และยังมีค่าสูง กว่าการใช้เทคนิคการอัดแบบกดร้อนอีกด้วย อีกทั้งยังได้ทำการเติมสารเจือเข้าไปในโครงสร้าง ของเซรามิก โดยสามารถแสดงค่าที่สูงที่สุดของค่าสัมประสิทธิ์ไพโซอิเล็กทริกไว้ที่  $416 \text{ pC}/\text{N}$  ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่  $1570$  ด้วยอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสที่  $253^\circ\text{C}$  ซึ่งหากดูจากค่าสมบัติที่ แสดงออกมานั้น จะพบว่ามีค่าที่ใกล้เคียงกับสารประกอบเลดเซอร์โคเนตไททาเนตในทางการค้า เลยทีเดียว

ในช่วงระยะเวลาเดียวกัน Birol และ Damjanovic [31] ได้ศึกษาสารประกอบ โซเดียมโพแทสเซียมไนโอเบตด้วยวิธีการด้วยวิธีมิกซ์ออกไซด์แบบเดิม เพื่อเป็นการลดขั้นตอน การเตรียมที่ซับซ้อน และยุ่งยากจากการใช้เทคนิคการอัดแบบกดร้อน โดยอาศัยการควบคุม ปัจจัยต่างๆ ทั้งความชื้น และอุณหภูมิในการเผาไหม้เพื่อให้ได้ชิ้นงานเซรามิกที่มีความ หนาแน่นที่สูง จากการศึกษพบว่าสามารถทำการเตรียมชิ้นงานเซรามิกให้มีความหนาแน่นสูง ถึงร้อยละ 95 ของความหนาแน่นทางทฤษฎี ซึ่งจะให้ค่าสัมประสิทธิ์ไพโซอิเล็กทริกอยู่ที่ ประมาณ  $100 \text{ pC}/\text{N}$  จากนั้นได้ทำการศึกษาวงฮิสเทอรีซิส ซึ่งได้ค่าสนามลบล้างแม่เหล็กที่ ประมาณ  $20 \text{ kV}/\text{cm}$  และสภาพคงเหลือของโพลาริเซชัน  $20 \mu\text{C}/\text{cm}^2$

จากการค้นคว้าเอกสารอ้างอิงที่เกี่ยวข้อง ผู้วิจัยจึงสนใจจะศึกษาเตรียมสารประกอบจากระบบดังกล่าวเป็นองค์ประกอบหลักด้วยวิธีแบบสารละลายของแข็ง โดยจะมีการเติมสารเจือที่ต่างๆ ที่น่าสนใจ หรือการพัฒนากระบวนการเตรียมสารด้วยการปรับปรุงกระบวนการทางความร้อน ซึ่งในการศึกษาเบื้องต้นพบว่าน่าจะสามารถปรับปรุงสมบัติของเซรามิกชนิดนี้ให้ดีขึ้นได้ ซึ่งถ้างานวิจัยบรรลุเป้าหมายตามวัตถุประสงค์ที่ตั้ง ทางผู้วิจัยคาดว่าจะสามารถสร้างองค์ความรู้ใหม่ๆ ที่มีประโยชน์ต่อการศึกษาค้นคว้าเรื่องของวัสดุพีโซอิเล็กทริกชนิดใหม่ๆ ที่ไร้สารตะกั่วและมีสมบัติที่ดี เพื่อที่จะสามารถนำไปพัฒนาต่อยอดเพื่อให้มีสมบัติที่นำไปใช้งานได้จริงในที่สุด อีกทั้งยังจะสามารถนำไปประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์ได้หลากหลายมากขึ้นอีกด้วย

- การพัฒนาวัสดุอิเล็กโทรเซรามิกด้วยกระบวนการวิธีแบบแก้วเซรามิก

การปลูกผลึกของสารจำพวกเพอร์โรอิเล็กทริกลงไปในแก้วชนิดต่างๆ เป็นหัวข้องานวิจัยทางด้านแก้วเซรามิกที่น่าสนใจเรื่องหนึ่ง ซึ่งก็ได้เริ่มวิจัยกันตั้งแต่ประมาณปี 1960 โดยที่ Thwin [32] และคณะได้รายงานผลของการปลูกผลึกของสารแบเรียมไททาเนต ( $\text{BaTiO}_3$ ) ลงไปในแก้วที่มีองค์ประกอบของ  $\text{BaTiO}_3$  อยู่ร้อยละ 90 และโบรอนออกไซด์อยู่ร้อยละ 10 ( $90\%\text{BaTiO}_3:10\%\text{B}_2\text{O}_3$ ) ซึ่งทำให้แก้วเซรามิกมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเพิ่มขึ้นเท่ากับ 200 ที่อุณหภูมิห้องและมีค่าสูญเสียทางความร้อนที่ต่ำประมาณร้อยละ 1 ถึง 3 เท่านั้น หลังจากนั้นต่อมาก็ได้มีการศึกษาวิจัยในเรื่องนี้กันมากยิ่งขึ้น โดยมีการปลูกผลึกของสารเพอร์โรอิเล็กทริกชนิดต่างๆ ในแก้วซิลิกาหลายๆ ระบบ เช่น  $\text{PbNb}_2\text{O}_6$  ในแก้วอะลูมิเนียมซิลิเกต ( $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) [33]  $\text{NaNbO}_3$  ในแก้วโซเดียมไนโอเบียมซิลิเกต ( $\text{Na}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ ) [34]  $\text{PbTiO}_3$  ในแก้ว  $\text{PbO-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  เป็นต้น ซึ่งผลการทดลองโดยรวมพบว่า ความใสของแก้วขึ้นอยู่กับปริมาณของ  $\text{SiO}_2$  เป็นอย่างมาก ยิ่งปริมาณของ  $\text{SiO}_2$  น้อยๆ ประมาณร้อยละ 5-20 โดยน้ำหนัก ยิ่งมีโอกาสในการทำให้แก้วใสได้มากยิ่งขึ้น [35]

นอกจากนี้ ขนาดของผลึกยังมีบทบาทที่สำคัญต่อความใสอย่างที่ได้กล่าวมาแล้วข้างต้น อย่างไรก็ตามค่าคงที่ไดอิเล็กทริกกับมีแนวโน้มในทางตรงกันข้าม นั่นคือยิ่งผลึกมีขนาดใหญ่เท่าใดค่าคงที่ไดอิเล็กทริกก็จะมากขึ้น ดังนั้นการที่จะผลิตแก้วเซรามิกให้มีความใสเพื่อการประยุกต์ในเชิงแสงอาจจะต้องยอมให้ค่าไดอิเล็กทริกนั้นมีค่าต่ำลง ซึ่งก็ขึ้นอยู่กับนำไปประยุกต์นั่นเอง

นักวิทยาศาสตร์หลายกลุ่มจึงมีแนวคิดในการศึกษาระบบแก้วที่มีค่าดัชนีหักเหใกล้เคียงกับผลึกของสารเพอร์โรอิเล็กทริกให้มากที่สุด เพื่อเป็นการลดปริมาณของแสงที่จะกระเจิงออกไป ทำให้แก้วมีความใสได้ และยังยอมที่จะให้ผลึกมีขนาดที่ใหญ่ขึ้นในระดับไมโครเมตร เพื่อเป็นการเพิ่มสมบัติทางไดอิเล็กทริกของสาร ในปี ค.ศ. 1991 Komatsu [36] ได้

ศึกษาแก้วในระบบที่มีเทลลูเรียมออกไซด์ ( $\text{TeO}_2$ ) ซึ่งเป็นแก้วที่มีสมบัติของแสงที่ไม่เป็นเชิงเส้นที่ดี นั่นคือมีดัชนีหักเหสูงใกล้เคียงกับผลึกของสารเพอร์โรอิเล็กทริก ซึ่งเราสามารถปลูกผลึกเพอร์โรอิเล็กทริกในแก้วเทลลูไรด์นี้หลายชนิด อาทิ  $\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3$  และ  $\text{KNbO}_3$  และพบว่าสามารถปลูกผลึกในแก้วได้ขนาดใหญ่ที่สุดประมาณ 10 ไมโครเมตรและยังทำให้แก้วมีความใสได้

นอกจากจะใช้แก้วในระบบซิลิเกตมาปลูกผลึกของสารเพอร์โรอิเล็กทริกได้แล้วนั้น แก้วในระบบอื่นก็สามารถนำมาใช้ได้ อาทิ เช่นแก้วในระบบฟอสเฟต ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ) และบอเรต ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ) ที่สามารถใช้ปลูกผลึกเพอร์โรอิเล็กทริก  $\text{LiNbO}_3$  [37]  $\text{PbTiO}_3$  [38-39] และ  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  [40] ได้เป็นต้น อย่างไรก็ตามจะสังเกตได้ว่า การปลูกผลึกของสารเพอร์โรอิเล็กทริกดังที่กล่าวมาข้างต้น ยังอาศัยแก้วพื้นฐานที่ประกอบไปด้วยออกไซด์ที่ทำให้เกิดแก้ว (glass-forming oxide) ซึ่งก็คือ  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Pb}_2\text{O}_5$  และ  $\text{B}_2\text{O}_3$  เป็นตัวช่วยสร้างโครงข่ายของโครงสร้างของแก้วที่ใช้ในการตกผลึก ซึ่งจะทำให้เกิดปัญหาที่พบบ่อยครั้งก็คือ ถึงแม้ว่าจะสามารถปลูกผลึกของเพอร์โรอิเล็กทริกได้สำเร็จก็ตาม แต่ก็มักจะมีเฟสที่ไม่ต้องการเกิดขึ้นมาพร้อมกันด้วย ซึ่งต้องใช้เวลาและความพยายามในการควบคุมการตกผลึกที่ต้องการให้ได้ ดังนั้นประมาณ 30 ปีที่ผ่านมา มีนักวิทยาศาสตร์ทางด้านนี้พยายามที่จะปลูกผลึกของสารเพอร์โรอิเล็กทริก ที่ประกอบไปด้วย glass-forming oxide อยู่ในโครงสร้างอยู่แล้ว ทำให้ไม่มีความจำเป็นที่จะต้องใส่ glass-forming oxide ตัวอื่นเพิ่มเข้าไปอีก ตัวอย่างเช่น สารเพอร์โรอิเล็กทริก  $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$  [41]  $\text{Pb}_5\text{Si}_3\text{O}_{11}$  [42] ที่มี glass-forming oxide ที่ดีของ  $\text{GeO}_2$  และ  $\text{SiO}_2$  อยู่ในองค์ประกอบทางเคมีอยู่แล้ว เป็นต้น นอกจากสารเพอร์โรอิเล็กทริกที่ประกอบไปด้วยตะกั่วแล้ว สารเพอร์โรอิเล็กทริกที่ไร้สารตะกั่วและที่ประกอบไปด้วย glass-forming oxide อื่นๆ ก็เป็นที่สนใจนำมาศึกษา อาทิ  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  [41]  $\text{LaBGeO}_5$  [43]  $\text{KNbSi}_2\text{O}_7$  [44] และ  $\text{LiPbPO}_4$  [45] เป็นต้น

ในปี ค.ศ. 2003 Pengpat และ Holland [46-47] ได้ค้นพบแก้วเซรามิกที่ประกอบไปด้วยผลึกของสารเพอร์โรอิเล็กทริกเฟสใหม่คือ  $\text{Bi}_2\text{GeO}_5$  ซึ่งมี  $\text{GeO}_2$  เป็น glass-forming oxide ในองค์ประกอบ ซึ่งพบว่าสามารถสร้างแก้วเซรามิกเพอร์โรอิเล็กทริกที่มีค่าทางไฟฟ้าที่ค่อนข้างดี โดยมีค่าสโตนเทเนียสโพราไลเซชัน (Ps) อยู่สูงถึง  $14 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  ซึ่งเป็นค่าที่เทียบได้กับสารเพอร์โรอิเล็ก-ทริกโดยทั่วไป อาทิ  $\text{BaTiO}_3$  อย่างไรก็ตามแก้วเซรามิกที่ได้ยังไม่มี ความใส เนื่องจากผลึกของ  $\text{Bi}_2\text{GeO}_5$  จะเติบโตอย่างรวดเร็วเป็นแบบการตกผลึกจากพื้นผิว

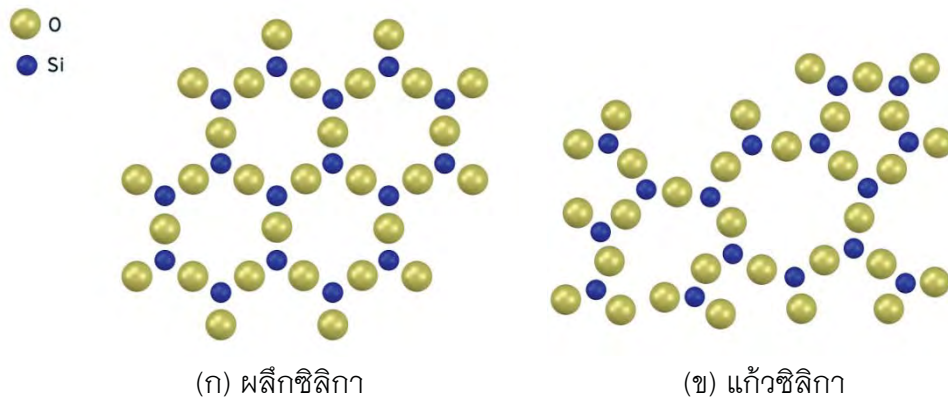
สารประกอบที่มีโพแทสเซียมไนโอเบต ( $\text{KNbO}_3$ : KN) เป็นองค์ประกอบหลักเป็น หนึ่งในสารเพอร์โรอิเล็กทริกที่มีสมบัติทางไพโซอิเล็กทริกที่สูง ทำให้นักวิทยาศาสตร์ทางด้านแก้วเซรามิกเพอร์โรอิเล็กทริกหลายท่าน ทำการวิจัยในเรื่องของการปลูกผลึก KN ลงในแก้วระบบต่างๆ อาทิ Vernacotola และคณะ [48] ได้ทำการปลูกผลึก KN ในระบบแก้วซิลิเกต โดยมีปริมาณซิลิกาน้อยกว่าร้อยละ 36 โดยโมล และยังรายงานเพิ่มเติมว่าถ้าให้ปริมาณของซิลิกา

ดังนั้น ในงานวิจัยนี้จึงมีความสนใจที่จะสร้างแก้วเซรามิกเพอร์โรอิเล็กทริก โดยจะ  
 ทำการศึกษาตัวแปรในการควบคุมการตกผลึก ของแก้วเซรามิกเพอร์โรอิเล็กทริกในระบบทั้งที่มี  
 glass-forming oxide อยู่ในองค์ประกอบของสารเพอร์โรอิเล็กทริกอยู่แล้ว อย่างเช่น  $\text{Bi}_2\text{GeO}_5$   
 $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$  หรือในระบบที่ไม่มี glass-forming oxide อยู่ในองค์ประกอบ อาทิเช่น  $\text{LiNbO}_3$   
 หรือ  $\text{KNbO}_3$  โดยจะทำการควบคุมตัวแปรต่างๆ ที่มีผลต่อขนาดของผลึก อาทิ องค์ประกอบ  
 ทางเคมี อุณหภูมิ อัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิ และระยะเวลาในการตกผลึก และเนื่องจาก  
 งานวิจัยส่วนใหญ่ยังไม่มี การอภิปรายในเรื่องของผลของตัวแปรต่างๆ ต่อการควบคุมการตก  
 ผลึก จึงมีความน่าสนใจที่จะศึกษาเรื่องนี้ให้ลึกซึ้งยิ่งขึ้น ซึ่งอาจจะต้องศึกษาลึกลงไปในเรื่องของ  
 ก ร และ กิ ด  
 นิวคลีเอชันในแก้วเหล่านี้ เพราะอุณหภูมิหรืออัตราเร็วในการเกิดนิวคลีเอชัน ก็มีความสำคัญต่อ  
 การตกผลึกเป็นอย่างมาก นอกจากนั้นแล้วยังจะทำการศึกษสมบัติต่างๆ ของแก้วเซรามิกที่  
 เตรียมได้ ทั้งในทางกายภาพ ทางแสง ทางไฟฟ้า และอิทธิพลของขนาดของผลึกในแก้วเซรามิ  
 กต่อสมบัติดังกล่าว

### 2.3.1 นิยามของแก้ว (definition of glass)

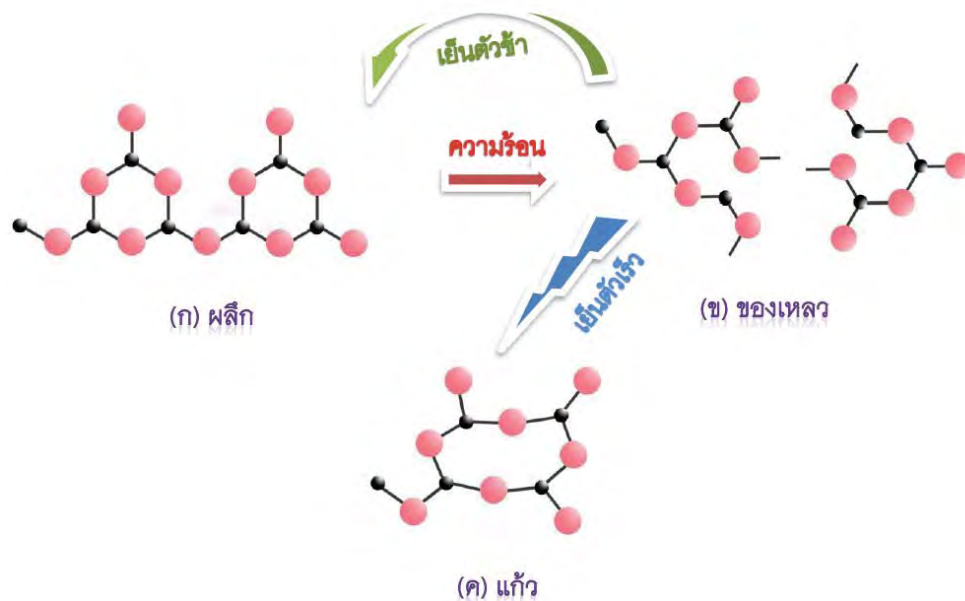
แก้วคือวัสดุอสัณฐานชนิดหนึ่ง และในทางสาขาวัสดุศาสตร์ยังจัดแก้วให้อยู่ในกลุ่มของเซรามิก นอกจากนี้นักวิทยาศาสตร์บางกลุ่มพยายามนิยามให้แก้วเป็นอีกสถานะหนึ่งของสสาร นอกจากของแข็ง (solid) ของเหลว (liquid) และแก๊ส ทั้งนี้เนื่องจากแก้วซึ่งแม้จะมีลักษณะคล้ายของแข็งแต่ไม่มีความเป็นผลึกเหมือนของแข็งทั่วไป กลับมีโครงสร้างที่ไม่ต่อเนื่องคล้ายกับโครงสร้างของของเหลว ดังแสดงให้เห็นในรูป 2.9 ซึ่งเปรียบเทียบโครงสร้างแบบสองมิติ (two-dimensional structure) ระหว่าง (ก) โครงสร้างผลึกของสารซิลิกา (silica) หรือซิลิกอนไดออกไซด์ ( $\text{SiO}_2$ ) และ (ข) โครงสร้างอสัณฐานของแก้วซิลิกา (silica glass) ซึ่งประกอบด้วยอะตอมของซิลิกอน (Si) และออกซิเจน (O) ที่เรียงตัวกันอย่างไม่เป็นระเบียบแบบสุ่ม (random disordered arrangement) ดังนั้นแก้วจึงประกอบด้วยสมบัติของทั้งของแข็งและของเหลว โดย

แก้วมีสภาพแข็งเกร็งเชิงกล (mechanical rigidity) เหมือนของแข็ง แต่มีการเรียงตัวของอะตอมหรือโมเลกุลแบบสุ่มเหมือนของเหลวนั่นเอง



**รูป 2.9** การเปรียบเทียบแบบจำลองโครงสร้างแบบสองมิติของ (ก) ผลึกซิลิกา และ (ข) แก้วซิลิกา [ปรับเปลี่ยนจาก [24]]

ในการศึกษาเรื่องของการทำให้เกิดแก้ว (glass formation) สามารถพิจารณาได้โดยเริ่มจากการหลอมตัวของผลึกของของแข็ง ดังแผนภาพในรูป 2.10 ซึ่งแสดงถึงการแตกตัวของพันธะ (bond dissociation) เมื่อผลึก (รูป 2.10(ก)) ได้รับความร้อนจนกลายเป็นของเหลวที่อุณหภูมิสูง (รูป 2.10(ข)) และเมื่อของเหลวนั้นถูกทำให้เย็นลงอย่างรวดเร็ว (fast cool) อะตอมจะถูกล็อกให้อยู่ในสถานะแบบไม่มีระเบียบหรือแบบสุ่ม (รูป 2.10(ค)) จนไม่สามารถเรียงตัวกลับไปเป็นผลึกที่สมบูรณ์ (perfect crystal arrangement) ได้ดังเดิม ดังนั้นจะเห็นได้ว่าปัจจัยที่สำคัญต่อการทำให้เกิดแก้วจากการหลอมคืออัตราการเย็นตัว (cooling rate) โดยการทำให้ของเหลวเย็นตัวอย่างช้าๆ หรือมีอัตราการเย็นตัวต่ำ อะตอมในของเหลวมีโอกาสที่จะกลับมาเรียงตัวกันอย่างเป็นระเบียบเพื่อเป็นผลึกที่มีพลังงานอิสระ (free energy) ต่ำที่สุด หรือเป็นโครงสร้างที่เสถียรที่สุดได้ ในขณะที่การใช้อัตราการเย็นตัวที่เร็วจะไปขัดขวางการเรียงตัวของอะตอมเพื่อกลับไปเป็นผลึก ดังนั้นแก้วซึ่งเป็นวัสดุอสัณฐานที่มีพลังงานอิสระสูงกว่าหรือความเสถียรทางอุณหพลศาสตร์น้อยกว่าของผลึกจึงเกิดขึ้นได้ในกรณีนี้



**รูป 2.10** ภาพการเรียงตัวของอะตอมของผลึกและการเรียงตัวของอะตอมของแก้วหลังจากการทำให้เย็นตัวลงแบบช้า (slow cool) และแบบเร็ว (fast cool) จากของเหลวเมื่อได้รับความร้อน [ปรับเปลี่ยนจาก [49]]

อย่างไรก็ตาม วัสดุแต่ละชนิดต้องใช้อัตราการเย็นตัวเพื่อกลายเป็นแก้ว หรือวัสดุอสัณฐานเร็วหรือช้าแตกต่างกัน อาทิ การทำให้เกิดโลหะอสัณฐาน (amorphous metal) อาจต้องใช้อัตราการเย็นตัวที่เร็วมากในช่วงล้านองศาเซลเซียสต่อวินาที ในขณะที่เกิดแก้วอย่างง่าย (easy glass) ต้องการอัตราการเย็นตัวเพียง 0.1 ถึง 1.0 องศาเซลเซียสต่อวินาทีเท่านั้น

แก้วที่เราใช้กันมาตั้งแต่ดึกดำบรรพ์จนกระทั่งถึงปัจจุบันนี้ มีส่วนประกอบทางเคมีที่สำคัญที่สุดคือทราย (sand) ซึ่งก็คือซิลิกอนไดออกไซด์หรือเรียกอีกอย่างหนึ่งว่าซิลิกานั่นเอง แต่ก็ไม่จำเป็นที่แก้วทุกชนิดจะต้องใช้ซิลิกาเป็นส่วนประกอบหลักเสมอไป เนื่องจากในปัจจุบันมีการผลิตแก้วได้หลากหลายชนิดมากขึ้น โดยบางชนิดไม่จำเป็นต้องมีซิลิกาในส่วนผสมเลยก็ได้ การผลิตแก้วส่วนใหญ่มาจากการนำส่วนผสมของวัตถุดิบของแก้วไปหลอมที่อุณหภูมิสูงแล้วทำให้เย็นตัวอย่างรวดเร็ว อย่างไรก็ตามในปัจจุบันการพัฒนาของเทคโนโลยีต่างๆ ทำให้สามารถผลิตแก้วได้จากการตกสะสมของไอ (vapor deposition) โดยกระบวนการโซลเจล (sol-gel processing) ของสารละลาย (solution) หรือการฉายรังสีนิวตรอน (neutron irradiation) ไปยังวัสดุที่เป็นผลึก เป็นต้น นอกจากนี้แก้วแบบดั้งเดิมมักจะเป็นสารอนินทรีย์ (inorganic substance) หรือ สารที่ไม่ใช่โลหะ (non-metallic substance) ขณะนี้เราสามารถผลิตแก้วที่เป็นสารอินทรีย์ (organic substance) ได้แล้ว และแก้วที่ทำมาจากโลหะก็กลายเป็นเรื่องปกติเมื่อ



ไม่กี่ปีที่ผ่านมา ดังนั้นจึงเห็นได้อย่างชัดเจนว่าธรรมชาติทางเคมีของวัสดุไม่สามารถนำมานิยามคำว่าแก้วได้อย่างถูกต้อง

มีนักวิทยาศาสตร์ผู้เชี่ยวชาญทางด้านแก้วหลายท่าน ได้พยายามนิยามความหมายของแก้วให้เหมาะสมที่สุด ตามพื้นฐานความรู้และมุมมองที่แตกต่างกัน ซึ่งผู้เขียนได้เลือกแสดงคำนิยามที่สำคัญดังต่อไปนี้

**- เชลล์บี (Shelby)(ค.ศ. 2005) [50]**

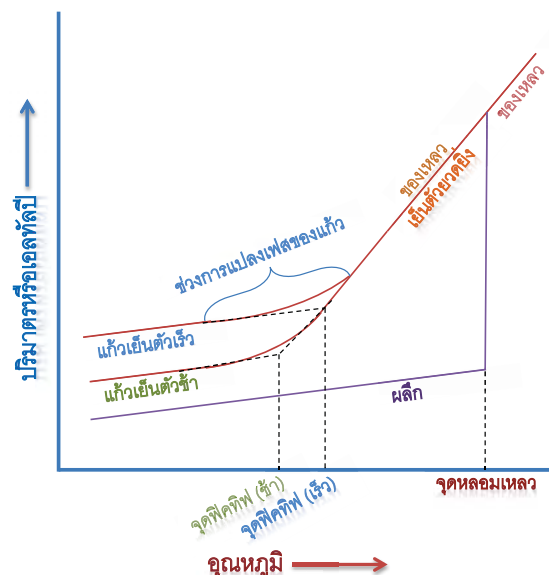
มีความเห็นว่าแก้วทุกชนิดมีลักษณะเฉพาะที่เหมือนกันอยู่ 2 ข้อคือ

1. มีการเรียงตัวของอะตอมในระยะสั้น (a short range, periodic atomic arrangement)
2. มีพฤติกรรมการแปลงเฟสของแก้วที่ขึ้นอยู่กับเวลา (time-dependent glass transformation behavior) ซึ่งจะเกิดขึ้นในช่วงอุณหภูมิหนึ่งๆ เรียกกันว่า บริเวณการแปลงเฟสของแก้ว (glass transformation region)

เขาจึงได้ให้คำนิยามสั้นๆ ของแก้วว่า

“ของแข็งอสัณฐาน (an amorphous solid) ที่ไม่มีการเรียงตัวของอะตอมแบบยาวและแสดงบริเวณที่มีพฤติกรรมการแปลงเฟสของแก้ว”

จากนิยามนี้จึงสามารถสรุปได้ว่า แก้วเกิดขึ้นได้จากสารอินทรีย์ สารอินทรีย์ (organic) หรือโลหะ โดยใช้เทคนิคใดๆ ก็ได้ แต่ต้องสามารถแสดงพฤติกรรมการแปลงเฟสของแก้วได้



**รูป 2.11** ผลกระทบของอุณหภูมิต่อเอนทัลปีของการหลอมเหลวในการเกิดแก้ว [ปรับเปลี่ยนจาก [50]]

รูป 2.11 แสดงถึงช่วงการแปลงเฟสของแก้วซึ่งเป็นช่วงของอุณหภูมิที่แตกต่างกับการตกผลึก (crystallization) ของของแข็งโดยทั่วไป ที่เกิดขึ้น ณ อุณหภูมิค่าใดค่าหนึ่ง หรือที่เรียกกันว่าจุดหลอมเหลว (melting point,  $T_m$ ) นั่นเอง ตามความจริง การเปลี่ยนแปลงปริมาตรกับอุณหภูมิมีพฤติกรรมเหมือนกับการเปลี่ยนแปลงเอนทัลปีกับอุณหภูมิ ในกรณีนี้ทราบกันดีว่าของเหลวส่วนมาก เมื่อได้รับความร้อนจะขยายตัวนั่นก็คือ ทั้งปริมาตรและเอนทัลปีจะเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิด้วย ดังกราฟในรูป 2.11 เมื่อของเหลวถูกลดอุณหภูมิลง ค่าเอนทัลปีก็จะลดลงจนถึงจุดหลอมเหลวซึ่ง ณ จุดนี้ของเหลวจะเริ่มเปลี่ยนสถานะเป็นของแข็ง และถ้าของแข็งนั้นมีการตกผลึก การเปลี่ยนแปลงปริมาตรหรือเอนทัลปีของสารก็จะเกิดขึ้นอย่างฉับพลันแบบไม่ต่อเนื่อง (discontinuous change) ซึ่งจะเกิดขึ้น ณ จุดหลอมเหลวนั่นเอง หลังจากนั้นการเปลี่ยนแปลงก็จะเริ่มช้าลงอย่างคงที่ จนกระทั่งอุณหภูมิลดลงถึงอุณหภูมิห้อง (room temperature) และสารที่ได้ก็จะเป็นของแข็งที่มีผลึก อย่างไรก็ตาม ถ้าของเหลวถูกทำให้เย็นตัวลง โดยที่ไม่มีการตกผลึก ณ จุด  $T_m$  ของเหลวจะกลายเป็นของเหลวเย็นตัวยวดยิ่ง (super-cooled liquid) ที่มีความหนืดสูง (high viscosity) ซึ่ง ณ ที่นี้ การเปลี่ยนแปลงของเอนทัลปี หรือปริมาตรจะเป็นไปแบบต่อเนื่อง (continuous) จนกระทั่งเมื่อถึงช่วงการแปลงเฟสของแก้ว (glass transformation range) การเปลี่ยนแปลงของเอนทัลปีเทียบกับอุณหภูมิจะเกิดขึ้นอย่างช้าๆ สังเกตได้จากความชันของกราฟเปลี่ยนไปจากช่วงของเหลวที่เย็นตัวแบบยวดยิ่งจนกระทั่งถึงอุณหภูมิห้อง สารที่ได้ก็เป็นของแข็งที่ไม่มีผลึก (non-crystalline solid) หรือเรียกกันอีกอย่างหนึ่งคือ “แก้ว” นั่นเอง ดังนั้นการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนของการเกิดแก้วกับการเกิดผลึกจึงต่างกันโดยสิ้นเชิง จะเห็นได้จากการกลายเป็นของแข็งแบบแก้วมีการเปลี่ยนแปลงอย่างต่อเนื่อง โดยช่วงการแปลงเฟสของแก้วจะเป็นช่วงแบ่งระหว่างความเป็นของเหลวและของแข็งที่เกิดขึ้นในบริเวณใกล้ๆ จุดหลอมเหลวของสาร ดังนั้น นักวิทยาศาสตร์จึงพยายามนิยามอุณหภูมิค่าหนึ่งที่เรียกว่าอุณหภูมิฟิคทีฟ (Fictive temperature;  $T_F$ ) ขึ้นเพื่อใช้แทนช่วงการแปลงเฟสของแก้ว ซึ่งก็คือจุดตัดของสัมผัสเส้นกราฟของเหลวเย็นตัวยวดยิ่ง และเส้นสัมผัสของเส้นกราฟของแก้ว ณ อุณหภูมินี้เอง โครงสร้างของแก้วจะเหมือนกับของเหลวที่อยู่ในภาวะสมดุล (equilibrium liquid) ดังนั้น แก้วต่างชนิดกันก็น่าจะมีโครงสร้างที่ต่างกัน อย่างไรก็ตามถึงแม้ว่าจะเป็นแก้วชนิดเดียวกัน แต่ถ้ามีอุณหภูมิฟิคทีฟที่ต่างกัน กล่าวคือเป็นแก้วที่ได้จากการทำให้แก้วเย็นตัวลงในอัตราเร็วที่ต่างกัน อาทิ แบบช้าๆ (slow cooled glass) หรือแบบรวดเร็ว (fast cooled glass) ก็จะได้แก้วที่มีเอนทัลปีหรือปริมาตรสุดท้ายต่างกันมากที่สุด ซึ่งเป็นผลทำให้แก้วที่เย็นตัวอย่างช้าๆ มีความเสถียร (stability) ในโครงสร้างมากกว่าแก้วที่เย็นอย่างรวดเร็ว เนื่องจากการแปลงเฟสของแก้วเกิดขึ้นในลักษณะที่เป็นช่วงของอุณหภูมิไม่ใช่อุณหภูมิใดอุณหภูมิหนึ่ง แต่เพื่อความสะดวกในการใช้athomที่เหมาะสม จึงมีการนิยามอุณหภูมิการแปลงเฟสของแก้ว (glass transformation temperature;  $T_g$  หรือ glass transition temperature) ขึ้น ซึ่งอุณหภูมิดังกล่าวคืออุณหภูมิที่เส้นกราฟของการวิเคราะห์เชิงความร้อน (thermal



analysis) หรือเส้นกราฟของการขยายตัวทางความร้อน (thermal expansion) ของแก้วที่มีการเปลี่ยนแปลงนั่นเอง ซึ่งรายละเอียดในเรื่องของอุณหภูมิการแปลงเฟสของแก้วนี้จะอธิบายในบทต่อไป

- มาตรฐานเอเอสทีเอ็มสำหรับแก้ว (ASTM Standards for Glass, ASTM standard no. C 162-92) [51,52]

ได้ให้คำนิยามของแก้วไว้ดังนี้ “แก้วคือผลิตภัณฑ์สารอนินทรีย์ของการหลอมซึ่งได้ถูกทำให้เย็นตัวลงเป็นสภาพแข็งเกร็ง (rigid condition) โดยไม่มีการตกผลึก”

### 2.3.2 ทฤษฎีโครงสร้างของการเกิดแก้ว (Structural theories of glass formation) [50]

ในการศึกษาเรื่องโครงสร้างของแก้วซึ่งเป็นวัสดุอสัณฐาน เริ่มจากการพิจารณาคุณสมบัติพื้นฐานของศาสตร์ทางด้านสถานะของแข็ง (solid state) ดังนี้ “แก้วที่มีส่วนประกอบทางเคมีเหมือนกันแต่ผลิตจากห้องปฏิบัติการต่างกันสองแห่ง เมื่อนำมาทดสอบสมบัติพื้นฐานปรากฏว่าแก้วจากทั้งสองแห่งมีสมบัติเหมือนกันในระดับหนึ่ง” จึงสรุปได้ว่าอย่างน้อยที่สุดแก้วจากทั้งสองแห่งนี้มีโครงสร้างที่เหมือนกัน อย่างไรก็ตามมีคำถามตามมาว่า ทำไมแก้วที่เป็นวัสดุที่ปราศจากโครงสร้างที่มีการเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบเป็นสายยาว (long range, periodic structure) เหมือนของผลึก จึงสามารถมีโครงสร้างเฉพาะตัวได้ ดังนั้นในบทนี้จะทำการอธิบายทฤษฎีต่างๆ ที่เกี่ยวข้องกับการทำให้เกิดแก้ว

ทฤษฎีแรกเริ่มและง่ายที่สุดคือทฤษฎีของโกลด์ชมิทท์ (Goldschmidt) เขาได้สรุปว่า แก้วที่มีสูตรอย่างง่ายเป็น  $M_xO_y$  ซึ่งในการพิจารณาเชิงเรขาคณิตพบว่า ออกไซด์ที่สามารถทำให้เกิดแก้วได้ควรมีอัตราส่วนรัศมีอะตอมของไอออนบวก (M) กับออกซิเจน (O) คือ  $R_M/R_O$  อยู่ในช่วง 0.2 ถึง 0.4 ดังตัวอย่างออกไซด์บางชนิดที่แสดงไว้ในตารางที่ 2.1 เนื่องจากอัตราส่วนรัศมีอะตอมในช่วงของ Goldschmidt มีแนวโน้มที่จะผลิตไอออนบวกที่ล้อมรอบด้วยออกซิเจนไอออน 4 ตัว ในรูปของทรงเหลี่ยมสี่หน้า (tetrahedral) ทำให้เขาเชื่อว่าน้ำแก้วหลอมที่ประกอบไปด้วยไอออนชนิดนี้เท่านั้นที่จะทำให้แก้วได้ ซึ่งเขาพบว่าออกไซด์บางชนิด อาทิ ซิลิกอนออกไซด์ ( $SiO_2$ ) เจอร์มาเนียมออกไซด์ ( $Ge_2O_5$ ) และ ฟอสฟอรัสออกไซด์ ( $P_2O_5$ ) มีอัตราส่วน  $R_M/R_O$  อยู่ในช่วงนี้ จึงสามารถนำออกไซด์ดังกล่าวไปทำให้เกิดแก้วด้วยตัวมันเองได้เป็นอย่างดี และเรียกออกไซด์เหล่านี้ว่าฟอเมอร์ของแก้ว (glass former) ที่ดีนั่นเอง

ตาราง 2.1 อัตราส่วนรัศมีอะตอม  $R_M/R_O$  ของออกไซด์ที่เป็นฟอเมอร์ของแก้ว [53]

| Compound | Radius Ratio ( $R_M/R_O$ )                                        |
|----------|-------------------------------------------------------------------|
| $SiO_2$  | $R_{Si}:R_O = 0.39 \text{ \AA}:1.4 \text{ \AA} \approx 0.28$      |
| $B_2O_3$ | $\bullet R_B:R_O = 0.20 \text{ \AA}:1.4 \text{ \AA} \approx 0.15$ |
| $P_2O_5$ | $R_P:R_O = 0.34 \text{ \AA}:1.4 \text{ \AA} \approx 0.25$         |
| $GeO_2$  | $R_{Ge}:R_O = 0.44 \text{ \AA}:1.4 \text{ \AA} \approx 0.31$      |
| $BeF_2$  | $R_{Be}:R_F = 0.34 \text{ \AA}:1.36 \text{ \AA} \approx 0.25$     |

จากตาราง 2.1 จะเห็นได้ว่าออกไซด์เกือบทุกชนิดมีค่า  $R_M/R_O$  อยู่ในช่วงของโกลชมิติททั้งหมด ยกเว้นโบรอนออกไซด์ ( $B_2O_3$ ) ดังนั้นออกไซด์ชนิดนี้จึงนำมาสร้างแก้วที่มีโครงสร้างต่างจากฟอเมอร์ออกไซด์ชนิดอื่นๆ ซึ่งรายละเอียดจะอธิบายในหัวข้อต่อไป อย่างไรก็ตาม สมมุติฐานของโกลชมิติทไม่ถูกเสมอไป เนื่องจากสาเหตุดังต่อไปนี้

1. ถ้าสมมุติฐานนี้ถูกต้อง น้ำแก้วหลอมที่ประกอบด้วยไอออนที่มีโคออร์ดิเนชันเป็นแบบทรงเหลี่ยมสี่หน้าเท่านั้นที่สามารถทำให้เกิดแก้วได้
2. ไม่มีคำอธิบายอย่างชัดเจนว่า ทำไมโคออร์ดิเนชันที่เป็นแบบทรงเหลี่ยมสี่หน้าจึงเอื้ออำนวยการทำให้เกิดแก้ว

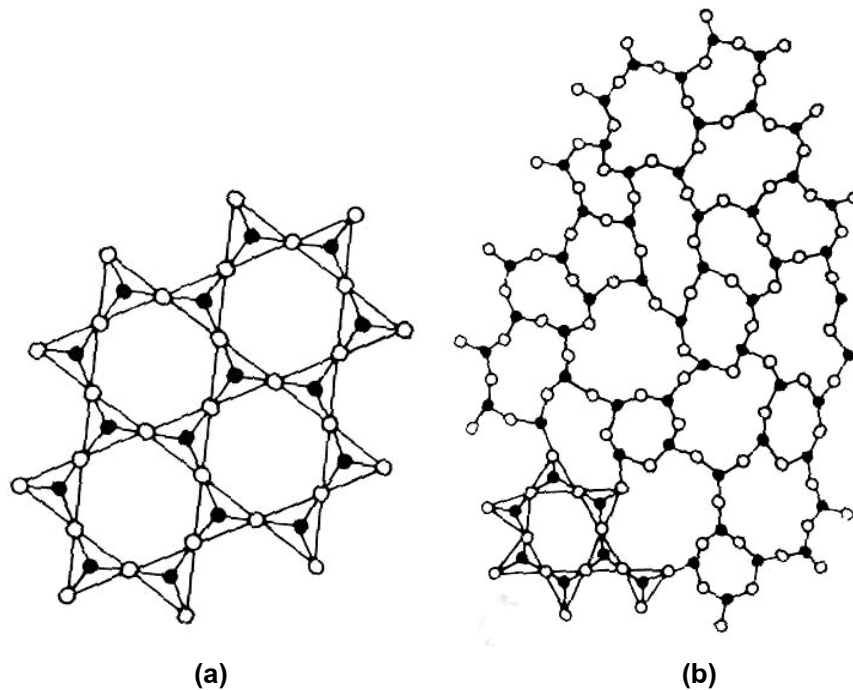
ดังนั้นในปี ค.ศ. 1932 ซาคาเรียสเซน (Zachariasen) [54] จึงพัฒนาทฤษฎีเครือข่ายแบบสุมของโครงสร้างแก้วขึ้นมา ซึ่งเป็นการขยายความทฤษฎีของโกลชมิติทให้ครอบคลุมมากยิ่งขึ้น โดยเขาพยายามอธิบายว่าไอออนที่มีเลขโคออร์ดิเนชัน (coordination number) เฉพาะค่าเท่านั้นที่อาจจะมีความเหมาะสมในโครงสร้างของแก้ว โดยต่อมาวอร์เรน (Warren) (ค.ศ. 1933) [55] ได้ใช้ผลการทดลองด้านการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction) ช่วยเสริมทฤษฎีของซาคาเรียสเซน ซึ่งต่อมาได้มีการเรียกทฤษฎีนี้ว่า ทฤษฎีเครือข่ายของซาคาเรียสเซนและวอร์เรน (The Zachariasen-Warren network theory) และได้กลายเป็นทฤษฎีพื้นฐานที่ใช้ในการอธิบายแบบจำลองของแก้วกันอย่างกว้างขวางที่สุด

โดยซาคาเรียสเซนได้สรุปทฤษฎีของเขาเป็นหัวข้อสำคัญดังต่อไปนี้

1. แก้วซิลิกาเกิดที่เกิดหลังจากการทำให้ผลึกซิลิกาหลอมเย็นตัวลงอย่างรวดเร็วจะมีโครงสร้างที่ตรงกันข้ามกับโครงสร้างบรรจุชิดสุด (close-packed structure) ส่วนโครงสร้างบรรจุชิดนั้นจะเกิดขึ้นถ้าเกิดการตกผลึกซ้ำ (recrystallization) อีกครั้ง

2. เครือข่ายของแกวซิลิเกตนี้จะประกอบไปด้วยโครงสร้างทรงเหลี่ยมสี่หน้าที่มีการเชื่อมต่อที่มุมทั้งสี่ คล้ายกับโครงสร้างผลึกซิลิกาแต่โครงร่างตาข่ายนี้จะไม่ต่อเนื่องและสมมาตรเหมือนกับของผลึกซิลิกา
3. เครือข่ายของแกวซิลิเกตนี้จะเชื่อมขยายต่อเนื่องไปเป็นแบบ 3 มิติ โดยที่พฤติกรรมเฉลี่ยของโครงสร้างเหมือนกันทุกทิศทาง ทำให้สมบัติต่างๆ ของแก้วมีความเป็นไอโซทรอปิก (isotropic)

ตัวอย่างของการเชื่อมโยงของ  $\text{SiO}_4$  ทรงเหลี่ยมสี่หน้าในแกวซิลิเกตกับผลึกซิลิกาแสดงไว้ในรูปที่ 2.12



รูป 2.12 การเชื่อมโยงของ  $\text{SiO}_4$  ทรงเหลี่ยมสี่หน้า โดย ● = ซิลิกอน (Si) และ ○ = ออกซิเจน (O) [53]

- (a) บล็อกโครงสร้าง (building block) ของ  $\text{SiO}_4$  ที่มีการจัดเรียงตัวแบบปกติ ในผลึกซิลิกา ( $\text{SiO}_2$ ) (ในที่นี้มีเพียงออกซิเจน 3 อะตอม ส่วนออกซิเจนตัวที่ 4 จะวางอยู่บนหรือล่างซิลิกอนอะตอม)
- (b) บล็อกโครงสร้าง (building block) ของ  $\text{SiO}_4$  ที่มีการเรียงตัวอย่างไม่เป็นระเบียบในแกวซิลิเกต ( $\text{SiO}_2$  glass)

ซาคาเรียสเซนยังยืนยันอีกว่า ความสามารถในการเกิดเครือข่ายนี้มีความจำเป็นต่อการทำให้เกิดแก้ว และเขายังพิจารณากฎเพิ่มเติมเกี่ยวกับการจัดเรียงโครงสร้างที่จะทำให้เกิดเครือข่ายของแก้ว ดังต่อไปนี้

1. ออกซิเจนอะตอมต้องไม่สร้างพันธะกับไอออนบวกเกินกว่า 2 ตัว เนื่องจากถ้าจับตัวเกินกว่า 2 จะเป็นการยับยั้งการปรับเปลี่ยนมุมระหว่างพันธะของ ออกซิเจน-ไอออนบวก-ออกซิเจน ตัวอย่างเช่นมุมระหว่างพันธะ O-Si-O ไม่ให้ความหลากหลาย ทั้งนี้จะไม่สามารถทำให้เกิดเป็นเครือข่ายของแก้วที่เรียงตัวกันแบบไม่ต่อเนื่อง (non-periodic network) ได้ดังรูป 2.12(b)
2. ออกซิเจนที่ล้อมรอบไอออนบวกเครือข่ายต้องมีจำนวนน้อยๆ ประมาณ 3 ถึง 4 อะตอม
3. ออกซิเจนจะต้องเชื่อมต่อที่มุม (corners) ของทรงเหลี่ยมหลายหน้า (polyhedra) เท่านั้นไม่ใช่ที่ขอบ (edges) และหน้า (faces) ทำให้เครือข่ายที่เกิดขึ้นเป็นโครงสร้างแบบเปิด (open structure)
4. อย่างน้อยที่สุดมุมทั้งสามของออกซิเจนจะต้องถูกเชื่อมโยงเพื่อที่จะทำให้เกิดเครือข่ายแบบ 3 มิติ
5. ออกไซด์ของแก้วจะเกิดขึ้นได้ก็ต่อเมื่อแก้วนั้นๆ ประกอบไปด้วยสัดส่วนของไอออนบวกที่ค่อนข้างสูงที่ถูกล้อมล้อมด้วยออกซิเจนแบบสามเหลี่ยม (triangular) หรือแบบทรงเหลี่ยมสี่หน้า
6. โครงสร้างทรงเหลี่ยมสี่หน้าและโครงสร้างแบบสามเหลี่ยมแต่ละอัน จะเชื่อมต่อกันที่มุมเท่านั้น
7. ออกซิเจนบางตัวจะเชื่อมต่อกับไอออนบวกเครือข่าย (network cations) 2 ตัวและไม่สร้างพันธะกับไอออนบวกอื่นๆ ต่อไป

แก้วที่เป็นที่รู้จักในช่วงนั้นประกอบด้วยออกไซด์ของไอออนบวกเครือข่าย ที่มีโครงสร้างแบบสามเหลี่ยม เช่นโบรอนออกไซด์ ( $B_2O_3$ ) หรือแบบทรงเหลี่ยมสี่หน้า เช่น ซิลิกอนไดออกไซด์ ( $SiO_2$ ) เจอร์เมเนียมออกไซด์ ( $GeO_2$ ) และฟอสฟอรัสออกไซด์ ( $P_2O_5$ ) เป็นต้น

ซาคาเรียสเซนยังได้ตีพิมพ์เผยแพร่ข้อมูลที่สำคัญเพิ่มเติม เพื่อเป็นพื้นฐานของแบบจำลองสำหรับโครงสร้างของแก้ว (the models for glass structure) ที่เรียกกันว่าทฤษฎีเครือข่ายแบบสุ่มดังที่กล่าวมาแล้วข้างต้น ซึ่งอันที่จริงแล้วคำว่าแบบสุ่ม (random) เกิดขึ้นมาทีหลังเพราะซาคาเรียสเซน ได้ตั้งชื่อทฤษฎีของเขาในครั้งแรกว่าทฤษฎีเครือข่ายอสัณฐาน (the vitreous network theory) [50]

ทฤษฎีอื่นๆ อีกหลายทฤษฎีของการทำให้เกิดแก้วมีพื้นฐานมาจากธรรมชาติของพันธะในวัสดุ ดังตัวอย่างต่อไปนี้

### 1. ทฤษฎีของสมิแคล (Smekal) (ค.ศ. 1951) [56]

แก้วสามารถทำให้เกิดขึ้นได้จากของหลอมซึ่งประกอบไปด้วยพันธะที่มีลักษณะเฉพาะที่อยู่ท่ามกลางระหว่าง “พันธะโคเวเลนต์บริสุทธิ์ (purely covalent)” และ “พันธะไอออนิกบริสุทธิ์ (purely ionic)” เนื่องมาจากสาเหตุดังต่อไปนี้

- พันธะไอออนิกบริสุทธิ์ปราศจากลักษณะเฉพาะของทิศทาง (direction characteristic) ดังนั้นวัสดุที่ประกอบไปด้วยพันธะที่มีความเป็นไอออนิกสูง จึงไม่สามารถสร้างโครงสร้างที่เป็นเครือข่ายได้
- พันธะโคเวเลนต์บริสุทธิ์มีแนวโน้มที่จะสร้างมุมพันธะที่มีค่าแน่นอน จึงไม่สามารถสร้างเครือข่ายแบบไม่ต่อเนื่องของแก้วได้เช่นกัน

ดังนั้นสารที่จะทำให้เกิดแก้ว (glassforming substances) ได้นั้นจะต้องอยู่ในประเภทของสารประกอบอนินทรีย์ (inorganic compounds) ที่ประกอบไปด้วยพันธะที่มีความเป็นไอออนิกบางส่วนและโคเวเลนต์ในบางส่วน หรืออาจเป็นสารประกอบอนินทรีย์หรือสารประกอบอินทรีย์ (organic compounds) ซึ่งสร้างโครงสร้างแบบลูกโซ่ (chain structures) ด้วยพันธะโคเวเลนต์ภายในลูกโซ่และพันธะแวนเดอร์วาลส์ (van der waals) ระหว่างสายโซ่

### 2. ทฤษฎีของสแตนเวิร์ธ (Stanworth) (ค.ศ. 1950) [57]

สแตนเวิร์ธมีความพยายามที่จะใช้แนวคิดของพันธะผสม (the mixed bond concept) โดยอาศัยแบบจำลองของลักษณะเฉพาะของไอออนิกบางส่วน (partial ionic character model) ของพอลิง (Pauling) ในการจำแนกออกไซด์ออกเป็น 3 กลุ่ม โดยใช้พื้นฐานของสภาพไฟฟ้าลบของไอออนบวก (the electronegativity of the cation:  $E_c$ ) และเนื่องจากในกรณีนี้ไอออนลบคือออกซิเจนเสมอ จึงสามารถใช้ลักษณะเฉพาะของไอออนิกแบบเศษส่วน (fractional ionic character) ของพันธะระหว่างไอออนบวกกับไอออนลบ (the cation-anion bond) ในการจัดกลุ่มออกไซด์ได้ออกเป็น 3 กลุ่มดังนี้

กลุ่ม 1. ฟอเมอร์เครือข่าย (Network formers): เป็นไอออนบวกที่สร้างพันธะกับออกซิเจนด้วยค่าลักษณะเฉพาะแบบเศษส่วนที่มีค่าใกล้เคียงกับร้อยละ 50 ซึ่งจะสามารถนำไปผลิตเป็นแก้วได้ด้วยตัวมันเอง

ตัวอย่างของ ซิลิกอนไดออกไซด์ ( $\text{SiO}_2$ ) โบรอนออกไซด์ ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ) ฟอสฟอรัสออกไซด์ ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ) และเจอร์มาเนียมออกไซด์ ( $\text{GeO}_2$ ) เป็นต้น

กลุ่ม 2. อินเทอมีเดียท (intermediates): เป็นไอออนบวกที่ค่าสภาพไฟฟ้าลบต่ำกว่าฟอเมอร์เครือข่ายเล็กน้อย ซึ่งจะสร้างพันธะแบบไอออนิกได้ดีกว่าฟอเมอร์เครือข่าย

ออกไซด์ของไอออนชนิดนี้ไม่สามารถทำให้เกิดแก้วด้วยตัวมันเอง แต่จะไปแทนที่ไอออนบวกของไอออนชนิดฟอเมอร์เครือข่ายในบางส่วน และ

เนื่องจากไอออนชนิดนี้มีสมบัติอยู่ท่ามกลางระหว่างไอออนบวกของฟอสเฟตที่ทำให้เกิดแก้วด้วยตัวมันเอง และไอออนที่มีความเป็นไอออนิกสูงมากและไม่สามารถเกิดแก้วด้วยตัวมันเอง ทำให้ไอออนชนิดนี้มีชื่อเรียกว่า อินเทอร์มีเดียท ซึ่งแปลว่าระหว่างกลางหรือกึ่งกลาง

กลุ่ม 3. ตัวดัดแปร (modifiers): เป็นไอออนบวกที่มีค่าสภาพไฟฟ้าลบต่ำมาก และสร้างพันธะแบบไอออนิกกับออกซิเจนได้ดีมาก และไม่สามารถทำให้เกิดแก้วด้วยตัวมันเอง

ออกไซด์ของไอออนชนิดนี้จะทำให้ที่ดัดแปรโครงสร้างเครือข่ายของแก้วที่เกิดมาจากออกไซด์ของฟอสเฟตเครือข่าย

### 3. ทฤษฎีของซัน (Sun) (ค.ศ. 1947) [58]

เนื่องจากความแข็งแรงของพันธะ (bond strength) สามารถนำมาใช้เป็นเกณฑ์ในการทำนายความง่ายในการทำให้เกิดแก้ว ทำให้ซันมีข้อโต้แย้งว่า ความแข็งแรงของพันธะต่อต้านการจัดระบบซ้ำ (reorganization) ของโครงสร้างน้ำแก้วหลอม (melt structure) ไปเป็นโครงสร้างผลึก (crystalline structure) ระหว่างการทำให้แก้วหลอมเย็นตัวลง ดังนั้นน่าจะช่วยให้เกิดแก้วได้ดีขึ้น

ในกรณีนี้เฉพาะนี้ ความแข็งแรงพันธะสามารถนิยามได้คือ พลังงานที่ต้องการในการแตกตัว (dissociate) ออกไซด์ให้เป็นอะตอมขององค์ประกอบในสถานะแก๊ส (gaseous state)

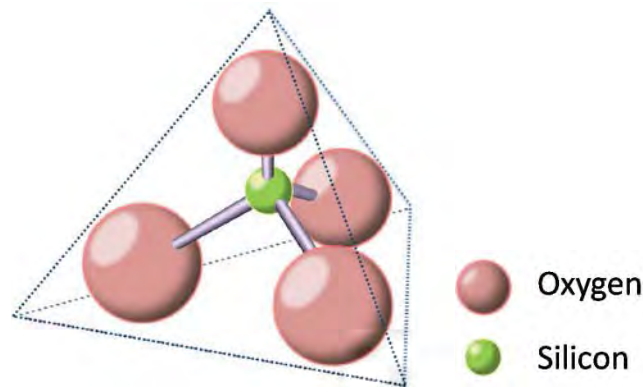
เนื่องจากค่าจากการทดลองของพลังงานนี้รวมถึงพลังงานที่ได้มาจากพันธะระหว่างไอออนบวกกับไอออนลบทั้งหมด ดังนั้นค่าความแข็งแรงของพันธะเดี่ยว ( $S_{\text{single}}$ ) จึงมีค่าดังสมการที่ 2.14

$$S_{\text{single}} = \frac{E_d}{N} \quad (2.14)$$

โดยที่  $E_d$  คือพลังงานในการแตกตัวของพันธะ (dissociation energy)

$N$  คือจำนวนพันธะระหว่างไอออนบวกและไอออนลบของหน่วยโคออร์ดิเนชัน

ดังตัวอย่าง  $N = 4$  ของหน่วยโครงสร้างแบบทรงเหลี่ยมสี่หน้าของซิลิกेटดังแสดงในรูปที่ 2.13 ซึ่งมีจำนวนพันธะระหว่างไอออนบวก (Si) กับไอออนลบ (O) เท่ากับ 4



รูป 2.13 หน่วยโครงสร้างแบบทรงเหลี่ยมสี่หน้าของซิลิเกต

การใช้เกณฑ์ของชั้นสามารถจำแนกออกไซด์ได้เหมือนของสแตนเวิร์ธซึ่งแบ่งกลุ่มออกเป็น 3 กลุ่มของไอออนของฟอสเฟตหรือซิลิเกต อินทรีย์มีดีอิก และตัวตัดแปรรวมถึงแม้ว่าแบบจำลองนี้จะได้ผลดีกับข้อสังเกตโดยประสบการณ์ (empirical observation) แต่ยังไม่สามารถพิสูจน์ได้อย่างลึกซึ้ง เพื่อใช้อธิบายกระบวนการของการทำให้เกิดแก้วได้จริง

#### 4. ทฤษฎีของรอร์สัน (Rawson) (ค.ศ. 1967) [59]

เขาได้แนะนำว่าชั้นละเลยความสำคัญของอุณหภูมิในแบบจำลองของเขา และได้เสนอความคิดเห็นเพิ่มเติมในเรื่องของอุณหภูมิดังนี้คือ

การหลอมเหลวที่อุณหภูมิสูงจะมีพลังงานมากเพียงพอต่อการทำพันธะของสารประกอบแตกออกจากกัน (bond disruption) มากกว่าการที่อุณหภูมิต่ำ ดังนั้นจึงทำให้สรุปได้ว่า “วัสดุที่มีความแข็งแรงของพันธะเดี่ยวสูง (a large single bond strength) และมีอุณหภูมิการหลอมเหลวต่ำ (low melting temperature) จะเป็นฟอสเฟตแก้ว (glass former) ที่ดีกว่าวัสดุที่มีความแข็งแรงของพันธะเดี่ยวสูงเหมือนกัน แต่มีอุณหภูมิการหลอมเหลวสูงกว่า”

นอกจากนี้ชั้นยังกล่าวว่า วัสดุที่มีความแข็งแรงพันธะสูงเมื่อถูกหลอมและทำให้เย็นตัวลงจะเกิดกระบวนการต้านการตกผลึกซ้ำอีกครั้ง อย่างไรก็ตามรอร์สันได้เสริมว่า ถ้าจุดหลอมเหลวของวัสดุนั้นสูงเกินไปอาจทำให้มีพลังงานมาก ซึ่งจะทำให้พันธะแตกกระจายออกจากกัน เป็นผลทำให้มีโอกาสที่จะตกผลึกซ้ำได้มากกว่าน้ำแก้วหลอมที่อุณหภูมิต่ำและมีพลังงานน้อยกว่า

การประยุกต์แบบจำลองของชั้นกับออกไซด์ที่มีไอออนบวกตัวเดียว ไม่ได้รับการตอบรับที่ดีและได้ข้อมูลเพิ่มเติมมากนัก แต่สามารถนำแบบจำลองของเขาไปทำนายลักษณะเฉพาะของบอริกออกไซด์ (boric oxide) ว่าเป็นสารที่ทำให้เกิดแก้วหรือแก้วฟอสเฟตที่ดีมากได้



นอกจากนี้ได้มีการขยายขอบเขตการศึกษาไปในระบบสารประกอบพหุธาตุ (binary compound) หรือสารประกอบไตรธาตุ (ternary compound) ซึ่งได้ทำการทำนายความง่ายของการทำให้เกิดแก้วในระบบสารประกอบเหล่านี้ และพบว่าส่วนประกอบที่ใกล้ส่วนผสมยูเทกติก (eutectic mixture) ทั้งในระบบสารประกอบพหุธาตุหรือสารประกอบไตรธาตุ จะเป็นฟอเมอร์แก้วที่ดี ซึ่งปรากฏการณ์นี้สามารถพบได้บ่อยครั้งในการผลิตวัสดุเซรามิกเรียกว่า “ผลของอุณหภูมิแนวการหลอมตัว (liquidus temperature effect) ต่อการทำให้เกิดแก้วของระบบสารประกอบธาตุคู่” โดยมีการวิจัยในระบบแคลเซียมอะลูมิเนต ( $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ ) ในบริเวณที่ใกล้จุดยูเทกติกเป็นตัวอย่างหนึ่งที่ได้รับการอ้างอิงหลายครั้ง

ดังที่กล่าวมาข้างต้น จะเห็นได้ว่าทฤษฎีช่วงแรก (previous theories) จะมีความสนใจในเรื่องของความยากง่ายของการทำให้เกิดแก้วของสารประกอบต่าง ๆ โดยเฉพาะออกไซด์ ซึ่งนักวิทยาศาสตร์ในช่วงยุคแรก ๆ สนใจที่จะจำแนกกลุ่มของออกไซด์ที่สามารถมาทำให้เกิดแก้วได้ดีหรือไม่คืออะไรบ้าง ซึ่งก็สามารถสรุปได้โดยรวมว่า

- ฟอเมอร์แก้วที่ดี ‘Good’ glass former คือสารประกอบหรือสารผสมใดๆ ที่ทำให้เกิดแก้วระหว่างการเย็นตัวลงจากน้ำแก้วหลอมด้วยอัตราการเย็นตัวที่ปานกลาง (a moderate cooling rate)
- ฟอเมอร์แก้วที่ไม่ดี ‘Poor’ glass former คือสารประกอบหรือสารผสมใดๆ ที่ทำให้เกิดแก้วระหว่างการเย็นตัวลงจากน้ำแก้วหลอมด้วยอัตราการเย็นตัวที่รวดเร็วกว่าของฟอเมอร์แก้วที่ดี
- ไม่ใช่ฟอเมอร์แก้ว ‘Non-glass former’ คือน้ำแก้วหลอมที่ไม่สามารถเย็นตัวลงแล้วเกิดเป็นแก้วได้ถ้าไม่ใช่อัตราการเย็นตัวที่เร็วมากๆ

ทฤษฎีในปัจจุบันได้ตระหนักว่า วัสดุทุกชนิดสามารถทำให้เกิดแก้วได้ถ้าสามารถทำให้น้ำแก้วหลอมเย็นตัวลงได้อย่างรวดเร็วเพียงพอที่จะหลีกเลี่ยงการจัดเรียงตัวซ้ำ (reorganization) ไปเป็นโครงสร้างที่มีการจัดเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบที่เกิดขึ้นในการตกผลึก (crystallization) นั่นเอง ดังนั้นคำถามของนักวิทยาศาสตร์ทางด้านแก้วในปัจจุบันจึงเปลี่ยนจาก ‘จะทำให้วัสดุเกิดเป็นแก้วได้อย่างไร (What will a material form a glass?)’ ไปเป็น ‘จะต้องทำให้วัสดุเย็นตัวเร็วเท่าไรจึงจะหลีกเลี่ยงการตกผลึกได้ (How fast a material must be cooled to avoid crystallization?)’ ทำให้นำไปสู่ทฤษฎีใหม่เกี่ยวกับจลนพลศาสตร์ของการทำให้เกิดแก้ว



### 2.3.3 จลนพลศาสตร์ของการเกิดแก้ว (Kinetic of glass formation)

ทฤษฎีจลน์ของการทำให้เกิดแก้วตระหนักว่าวัสดุทุกชนิดสามารถทำให้เกิดแก้วได้ ถ้าสามารถทำให้เย็นตัวได้อย่างรวดเร็วพอที่จะหลีกเลี่ยงการตกผลึก ดังนั้นทฤษฎีนี้จึงให้ความสำคัญของกลไกในการตกผลึก (crystallization) ของสาร ซึ่งเป็นการรวมกระบวนการที่สำคัญสองกระบวนการเข้าด้วยกันคือ

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

การตกผลึกต้องการการปรากฏของนิวเคลียสก่อนที่จะมีการเติบโตเป็นผลึกที่มีขนาดที่สามารถตรวจหาได้ (detectable size)

#### - การเกิดนิวเคลียสผลึก (nucleation)

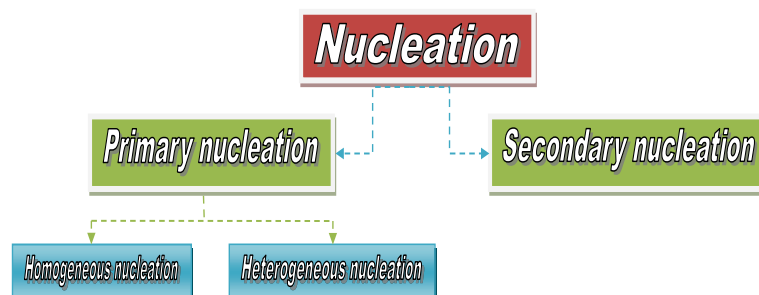
การเกิดนิวเคลียสผลึกแบ่งออกเป็นสองชนิดหลักคือ

1. การเกิดนิวเคลียสผลึกปฐมภูมิ (primary nucleation) ซึ่งคือกรณีของการเกิดนิวเคลียสผลึกทุกกรณีในระบบที่ไม่ประกอบไปด้วยสารที่เป็นผลึกอยู่ก่อน ซึ่งแบ่งออกเป็นสองชนิดย่อยคือ

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

2. การเกิดนิวเคลียสผลึกทุติยภูมิ (secondary nucleation) คือการที่มีผลึกปรากฏอยู่ในระบบที่อ้อมตัวยังยวดเพื่อสร้างนิวเคลียสทุติยภูมิต่อไป

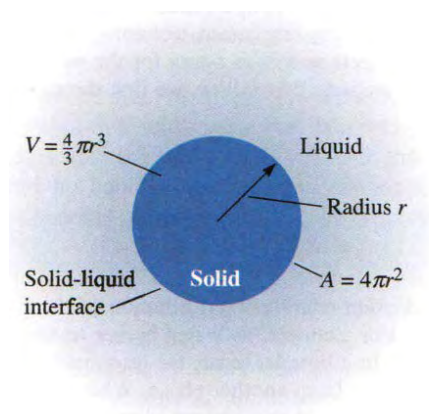
แผนภาพแสดงชนิดของการเกิดนิวเคลียสได้แสดงไว้ในรูปที่ 2.14



รูป 2.14 แผนภาพแสดงชนิดของการเกิดนิวเคลียสผลึก (nucleation) [ปรับจาก 60]

ในที่นี้จะพิจารณาเฉพาะการเกิดนิวเคลียสผลึกปฐมภูมิ และคำว่านิวเคลียสในที่นี้คือนิวเคลียสของผลึก (crystal nucleus) ซึ่งแตกต่างไปจากนิวเคลียสของอะตอม (atomic nucleus) ถ้าน้ำแก้วหลอมใดๆ ไม่มีการเกิดนิวเคลียสผลึกแล้ว น้ำแก้วหลอมนั้นเมื่อเย็นตัวลงจะกลายเป็นแก้ว

ในการศึกษาเรื่องการเกิดนิวเคลียสผลึกยังมีความสับสนในเรื่องของศัพท์เฉพาะ (terminology) ที่ใช้ในการอธิบายเรื่องของนิวเคลียส และการใช้สัญลักษณ์ (symbol) หรือหน่วย (unit) ที่แตกต่างกันไปในหนังสือแต่ละเล่ม อย่างไรก็ตามการเกิดนิวเคลียสผลึกเริ่มต้นจากการเกิดนิวเคลียสทรงกลม (a spherical nucleus) ที่มีรัศมี ( $r$ ) ปริมาตร ( $V = \frac{4}{3}\pi r^3$ ) พื้นผิวทรงกลม ( $A = 4\pi r^2$ ) ดังแสดงในรูปที่ 2.15 ซึ่งในที่นี้สมมุติให้ของเหลวคือน้ำแก้วหลอม ดังนั้นหน้าสัมผัสของแข็ง-ของเหลว (Solid-liquid interface) ก็คือหน้าสัมผัสระหว่างนิวเคลียสผลึกและน้ำแก้วหลอมนั่นเอง



รูป 2.15 แบบจำลองนิวเคลียสผลึกทรงกลมที่เกิดขึ้นในของเหลว [61]

ในการเกิดนิวเคลียสผลึกนั้น จะมีเครื่องขวางกั้นสองชนิดที่ทำหน้าที่ต่อต้านการเกิดได้แก่

1. เครื่องขวางกั้นอุณหพลศาสตร์ (thermodynamic barrier) ซึ่งเกี่ยวข้องกับพลังงานอิสระ (free energy) ที่เปลี่ยนไปในระบบเมื่อมีการเกิดนิวเคลียสเกิดขึ้น
2. เครื่องขวางกั้นจลนพลศาสตร์ (kinetic barrier) เกิดขึ้นเนื่องจากความต้องการในการเคลื่อนที่ของมวลหรือการจัดเรียงตัวใหม่ในช่องว่าง เพื่อที่จะยอมให้การเติบโตของอนุภาคที่เป็นระเบียบ (หรือผลึก) เกิดขึ้นได้จากของเหลวที่ไม่เป็นระเบียบ

ดังนั้นการเปลี่ยนแปลงสองชนิดของพลังงานในระบบคือ

1. เครื่องขวางกั้นอุณหพลศาสตร์
2. พลังงานพื้นผิว (surface energy)

การจัดเรียงตัวของอะตอมในนิวเคลียสจะทำให้พลังงานอิสระเชิงปริมาตร (volume free energy) ลดลง แต่พลังงานพื้นผิวของการเกิดหน้าสัมผัสใหม่ (a new interface) จะเพิ่มขึ้น ดังนั้นพลังงานอิสระที่เกินมาทั้งหมด (the overall excess free energy) จะมีค่าเป็นไปตามสมการที่ 2.15

$$\Delta G = \Delta G_{surface} + \Delta G_{volume}$$

$$\Delta G = 4\pi r^2 \sigma_{sl} + \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_V \quad (2.15)$$

โดยที่  $\Delta G$  คือพลังงานอิสระที่เปลี่ยนไปต่อหน่วยปริมาตร

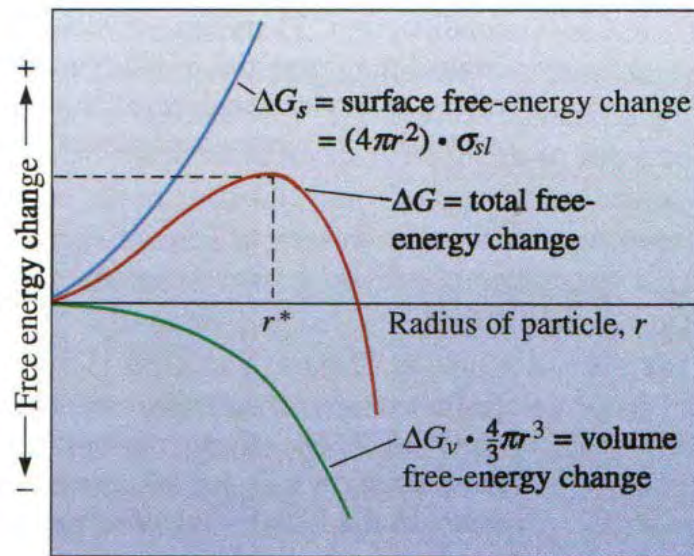
$\sigma_{sl}$  คือพลังงานการเกิดหน้าสัมผัส (the interfacial energy)

$\Delta G_{volume}$  มีปริมาณเป็นลบ (a negative quantity) เนื่องจากการเปลี่ยนเฟสเป็นไปตามกฎของเทอร์โมไดนามิก ในขณะที่  $\Delta G_{surface}$  มีปริมาณเป็นบวก (a positive quantity) และเมื่อทำการสร้างกราฟระหว่างพลังงานอิสระที่เปลี่ยนไปทั้งหมดกับขนาดของนิวเคลียสจะได้กราฟดังรูปที่ 2.16 ซึ่งจะเห็นได้ว่าพลังงานอิสระที่เปลี่ยนไปจะผ่านจุดสูงสุดที่  $r^*$  โดยเรียกว่า นิวเคลียสวิกฤต (the critical nucleus)

ถ้าหาอนุพันธ์ของ  $\Delta G$  ด้วยขนาดของนิวเคลียส  $r$  และให้มีค่าเท่ากับศูนย์ (สมการที่ 2.16) จะได้สมการที่ 2.17

$$\frac{\Delta G}{dr} = 0 \quad (2.16)$$

$$\frac{\Delta G}{dr} = 8\pi r \sigma_{sl} + 4\pi r^2 \Delta G_V = 0 \quad (2.17)$$



รูป 2.16 กราฟระหว่างพลังงานอิสระที่เปลี่ยนไปในการเกิดนิวเคลียสผลึก ( $\Delta G$ ) กับ ขนาดของนิวเคลียส ( $r$ ) [61]

เมื่อทำการแก้สมการจะได้  $r_c$  ดังสมการที่ 2.18

$$r^* = \frac{-2\sigma_{sl}}{\Delta G_v} \quad (2.18)$$

และจากสมการที่ 2.17 และ 2.18 จะได้ค่าพลังงานอิสระที่เปลี่ยนไปที่จุดวิกฤติ ( $\Delta G_{crit}$ ) ดังสมการที่ 2.19

$$\Delta G_{crit} = \frac{16\pi\sigma_{sl}^3}{3(\Delta G_v)^2} = \frac{4\pi\sigma_{sl}r^{*2}}{3} \quad (2.19)$$

ขนาดของนิวเคลียสวิกฤต  $r^*$  จะเป็นขนาดที่ต่ำที่สุดที่เป็นไปได้ของนิวเคลียสเสถียร (a stable nucleus) โดยที่

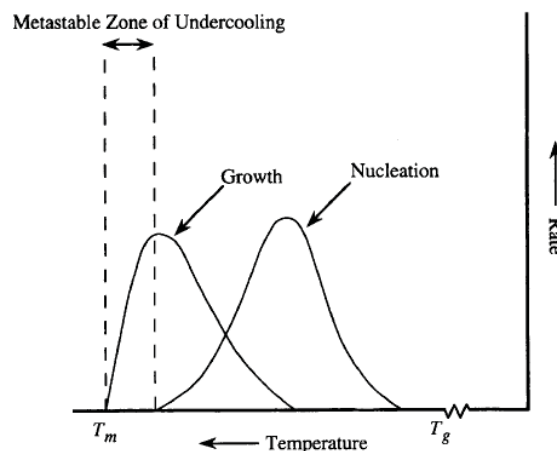
$r > r^*$  เป็นนิวเคลียสเสถียร และจะมีการเติบโตต่อไป

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

อย่างไรก็ตามบางครั้งอาจมีความสับสนในการเรียกนิวเคลียสว่าเป็นเอ็มบริโอ (embryo) ได้ และจากไดอะแกรมของพลังงานอิสระที่เปลี่ยนไป (รูป 2.5) จะเห็นได้ว่าไม่มีการอธิบายในเชิงปริมาณของพลังงาน  $\Delta G_{crit}$  ที่ใช้ในการเกิดนิวเคลียสเสถียร ดังนั้นจึงมีการใช้อัตราการเกิดนิวเคลียสผลึก (the nucleation rate,  $I$ ) แทนพลังงานอิสระที่เปลี่ยนไป ซึ่ง  $I$  ก็คือจำนวนนิวเคลียสที่เกิดขึ้นต่อหนึ่งหน่วยเวลาต่อปริมาตรนั่นเอง

ในทางปฏิบัติ  $I$  จะสามารถหาได้จากอัตราส่วนระหว่างความเข้มข้นของนิวเคลียส (concentration of nuclei) ต่อเวลาทั้งหมดที่ใช้ในกระบวนการทางความร้อนแบบอุณหภูมิคงตัว (isothermal heat treatment) ณ อุณหภูมิการตกผลึก (crystallization temperature)

ปรกติแล้วแก้วจะเกิดขึ้นจากการทำให้ของเหลวเย็นตัวลง จากอุณหภูมิเหนือจุดหลอมเหลว ( $T_m$ ) ดังนั้นการศึกษาเรื่องการหลอมแก้วจึงมุ่งเน้นไปที่ผลของอุณหภูมิต่อการเกิดนิวเคลียสในทิศทางจากอุณหภูมิสูงไปต่ำ ดังตัวอย่างของกราฟในรูปที่ 2.6 แสดงถึงแผนภาพเค้าร่างไดอะแกรมของอัตราการเกิดนิวเคลียสผลึก (nucleation rate) และอัตราการเติบโตของผลึก (crystal growth rate) ของน้ำแก้วหลอมหนึ่งๆ



รูป 2.17 ผลของอุณหภูมิต่ออัตราการเกิดนิวเคลียสและการเติบโตของผลึกสำหรับน้ำแก้วหลอม [50]

จากรูปที่ 2.17 จะเห็นได้ว่าเมื่อน้ำแก้วหลอมถูกทิ้งไว้ที่อุณหภูมิสูงกว่า  $T_m$  จะยังไม่มีแนวโน้มที่จะมีการเกิดนิวเคลียสขึ้น อย่างไรก็ตามเมื่อน้ำแก้วถูกทำให้เย็นตัวลงมาที่อุณหภูมิต่ำกว่า  $T_m$  จะมีการเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระของระบบที่น่าจะทำให้เกิดนิวเคลียสเสถียรขึ้น อย่างไรก็ตามเมื่ออุณหภูมิเริ่มเข้าใกล้  $T_m$  มากขึ้นจะทำให้ค่า  $\Delta G_V$  น้อยลงมากๆ ทำให้ขนาดของนิวเคลียสใหญ่ขึ้นเป็นอย่างมาก ดังแสดงในสมการที่ 2.5 แต่เนื่องจากความน่าจะเป็นของการเกิดนิวเคลียสที่ใหญ่มากๆ นั้น มีน้อยมาก จึงยังไม่มีเกิดนิวเคลียสในน้ำแก้วหลอม ณ อุณหภูมินี้ หรือเมื่ออุณหภูมิต่ำลงกว่า  $T_m$  แต่เมื่ออุณหภูมิต่ำลงมาเรื่อยๆ ค่า  $\Delta G_V$  จะ

เพิ่มขึ้น ในขณะที่รัศมีนิวเคลียสวิกฤต ( $r^*$ ) ลดลง ซึ่งมักพบว่า สามารถมีค่าต่ำลงประมาณ 20-30 นาโนเมตร ทำให้ความน่าจะเป็นของการเกิดนิวเคลียสสูงพอที่จะทำให้เกิดนิวเคลียสที่สามารถตรวจวัดจำนวนได้ในน้ำแก้วหลอม จากที่กล่าวมาข้างต้นจึงสามารถนิยามดีกรีของสภาพเย็นยวดยิ่ง (degree of undercooling,  $\Delta T$ ) ได้คือความแตกต่างของอุณหภูมิระหว่าง  $T_m$  กับอุณหภูมิที่น้ำแก้วหลอมเริ่มเกิดนิวเคลียสที่สามารถวัดจำนวนได้ ดังแสดงให้เห็นเป็นโซนกึ่งเสถียรของการเย็นตัวยวดยิ่ง (metastable zone of undercooling) ในรูปที่ 2.17 ซึ่ง  $\Delta T$  อาจมีค่าได้ตั้งแต่ 1 องศาจนถึง 200-300 องศาก็เป็นได้

เมื่อน้ำแก้วหลอมถูกทำให้เย็นตัวลงต่ำกว่าขอบล่างของโซนกึ่งเสถียรของการเย็นตัวยวดยิ่ง เครื่องขวางกั้นอุณหพลศาสตร์ (thermodynamic barrier) จะมีค่าต่ำลงทำให้อัตราการเกิดนิวเคลียสมีค่าสูงขึ้น นอกจากนี้ถ้าน้ำแก้วหลอมนั้นมีความหนืดต่ำเครื่องกั้นขวางทางจลนพลศาสตร์ (kinetic barrier) ย่อมมีค่าน้อยลงทำให้การเกิดนิวเคลียสเป็นไปได้ง่ายขึ้น อัตราการเกิดนิวเคลียสจึงสูงขึ้นอย่างรวดเร็วเมื่ออุณหภูมิต่ำลง อย่างไรก็ตาม เป็นที่ทราบกันดีว่าความหนืดของน้ำแก้วหลอมจะสูงขึ้นเมื่ออุณหภูมิลดลง ซึ่งจะมีผลทำให้เครื่องกั้นขวางทางจลนพลศาสตร์มีค่าสูงขึ้น ดังนั้นจะเห็นได้ว่าอัตราการเกิดนิวเคลียสจะขึ้นไปสู่จุดสูงสุดแล้วลดต่ำลงจนมีค่าเข้าใกล้ศูนย์เมื่ออุณหภูมิลดต่ำลงมาถึงจุดหนึ่งดังแสดงในรูปที่ 2.17

ในเรื่องของอัตราการเติบโตของผลึก (crystal growth) ได้มีการรายงานไว้ในวารสารทางวิชาการต่างๆ มากมาย ซึ่งก็แตกต่างกันไปตามกลไกของการเติบโตของผลึกชนิดต่างๆ ส่วนใหญ่แล้วจะกล่าวถึงในรูปของสมการและแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ อย่างไรก็ตามแบบจำลองที่ง่ายที่สุดจะมีส่วนคล้ายคลึงกับอัตราการเกิดผลึก ซึ่งสามารถวาดกราฟระหว่างอัตราการเติบโตของผลึกกับอุณหภูมิที่เปลี่ยนไปได้ดังรูปที่ 2.17

## 2.4 แก้วเซรามิก

### 2.4.1 ความเป็นมาของแก้วเซรามิก [62]

ในอดีตเป็นที่ทราบกันดีว่าแก้วสามารถตกผลึกได้หากมีการเลือกใช้ความร้อนที่อุณหภูมิและระยะเวลาที่เหมาะสม แต่ยังไม่มีการพัฒนาระบบการศึกษาและสร้างแก้วเซรามิกที่แน่นอนทำให้กระบวนการที่ใช้ในการสร้างระบบแก้วเซรามิกที่เหมาะสมนั้นยังไม่เกิดขึ้น จนกระทั่งในช่วงคริสต์ศักราชที่ 1950 แก้วเซรามิกได้ถือกำเนิดขึ้นด้วยความบังเอิญของสแตนเลย์ โดแนล สตูกี้ (Stanley Donald Stookey) [63] นักประดิษฐ์ชาวอเมริกา จากบริษัทคอร์นิง (Corning glass work) บริษัทผู้ผลิตแก้วรายใหญ่ ที่ได้ค้นพบแก้วพิเศษที่มีคุณสมบัติของเซรามิกหรือที่เรียกว่าแก้วเซรามิก สตูกี้เป็นนักวิทยาศาสตร์สาขาแก้วเคมีที่มีชื่อเสียง ในตอนแรกนั้นเขาไม่ได้มีความสนใจในเซรามิก มากนัก เขามีความสนใจที่จะพัฒนาคุณสมบัติเชิงแสงของแก้วด้วยการตกผลึกของอนุภาคเงินในแก้วเพื่องานทางด้านภาพถ่าย โดยเขาเลือกใช้แก้วระบบลิเทียมซิลิ

เกิดในการทดลองตกผลึกของอนุภาคเงิน เนื่องจากจะสามารถพัฒนาความทนทานต่อเคมีของแก้วได้ ในการทดลองปกตินั้นสตูก็จะใช้ความร้อนเหนืออุณหภูมิทรานซิชันเล็กน้อยคือประมาณ 450 องศาเซลเซียส ในการทำให้แก้วมีความสามารถส่องผ่านแสงอัลตราไวโอเลตได้ แต่ด้วยความผิดพลาดในการปรับตั้งอุปกรณ์ เขาได้บังเอิญใช้ความร้อนที่สูงประมาณ 850 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่เขาคาดว่าจะทำให้ได้แก้วที่หลอมและมีคุณสมบัติที่ไม่ดี แต่ผลที่ได้กลับตรงกันข้ามกับสิ่งที่สตูก็คาดไว้ ชิ้นงานแก้วที่ได้นั้นกลับมีลักษณะที่ขาวทึบและไม่ได้มีการเปลี่ยนแปลงรูปร่างเนื่องจากการหลอมอย่างใด ซึ่งเป็นคุณสมบัติที่พบได้ในเซรามิก และภายหลังการทดสอบเชิงกลก็ทำให้ทราบว่าชิ้นงานแก้วนี้มีคุณสมบัติที่ดีเทียบเท่าหรือมากกว่าโลหะ จากการทดลองที่บังเอิญเกิดขึ้นนี้ พบว่าผลึกที่พบนี้คือผลึกลิเทียมอะลูมิโนซิลิเกต (lithium aluminosilicate crystal) ตามส่วนผสมที่ผสมเข้าไปและจากการรายงานบ่งชี้ว่าแก้วเซรามิกนี้มีการขยายตัวทางความร้อนค่อนข้างต่ำ (low thermal expansion) องค์ประกอบเฟสภายในคือเบต้าสปอดูเมน ( $\beta$ -spodumene) และการเกิดนิวเคลียสภายในแก้วเซรามิกนั้นไม่ได้เกิดมาจากอนุภาคของเงินแต่เป็นผลมาจากอนุภาคของลิเทียมที่เป็นปัจจัยหลักของการก่อเกิดของนิวเคลียสของระบบแก้วอะลูมิโนซิลิเกต หลังจากนั้นสตูก็ได้ทดลองเติมสารอื่น อาทิ ซิงค์ซัลไฟด์ (zinc sulfide) หรือ ไททาเนีย (titania) ผลที่น่าสนใจเกิดขึ้นในแก้วอะลูมิโนซิลิเกตที่มีการเติมไททาเนียคือแก้วที่ได้มีความแข็งแรงและทนทานต่อการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิได้ค่อนข้างสูง ภายหลังการศึกษาและพัฒนาคุณสมบัตินานร่วมสองปี แก้วเซรามิกนี้ก็สามารถขายออกสู่ท้องตลาดในการนำไปใช้งานเป็นภาชนะทำอาหารที่มีความสามารถในการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิได้ดีเช่น เมื่อนำภาชนะแก้วเซรามิกนี้ออกจากตู้เย็นแล้ว ก็สามารถนำให้ความร้อนสูงได้ทันที หรือสามารถนำเข้าไมโครเวฟอุ่นอาหารได้โดยไม่ต้องเปลี่ยนภาชนะ โดยมีชื่อทางการค้าว่าคอรินนิ่งแวร์ (CORNINGWARE®) นอกจากนี้ยังนำไปประยุกต์ใช้งานทางด้านการทหารเช่น การทำหัวจรวดมิสไซล์ที่มีความแข็งแรงและทนความร้อนสูงได้ดีอีกด้วย ด้วยจุดเริ่มต้นดังกล่าวทำให้การศึกษาแก้วเซรามิกเริ่มขึ้นและเป็นที่แพร่หลายในปัจจุบัน

## 2.4.2 ทฤษฎีของแก้วเซรามิก

ลักษณะที่สำคัญของแก้วเซรามิกคือกระบวนการเกิดนิวเคลียสและการเติบโตของผลึกเนื่องจากน้ำแก้วที่ได้จากการหลอมนั้นจะมีความหนืดที่ค่อนข้างสูง ดังนั้นกระบวนการแพร่และกระบวนการจัดเรียงตัวอะตอมใหม่จะเกิดขึ้นอย่างช้าๆ ด้วยลักษณะนี้ทำให้เราสามารถควบคุมกระบวนการตกผลึกและการเติบโตของผลึกได้ การทำให้เย็นตัวลงอย่างรวดเร็วของน้ำแก้ว (quenching) จะนำมาใช้ช่วยลดการเกิดผลึกขึ้นในระหว่างการเย็นตัว อย่างไรก็ตามถ้าหากเย็นตัวช้าๆ จะทำให้แก้วสามารถจัดระเบียบโครงสร้างและทำให้เกิดผลึกภายในแก้วที่จะนำไปสร้างเป็นแก้วเซรามิกที่ดีจึงควรเป็นแก้วที่โครงสร้างไม่เป็นระเบียบมาก่อนมากกว่า



ปรากฏการณ์ที่สำคัญที่พบได้ในแก้วเซรามิก คือการแยกชั้นของเฟสสองชนิดในเนื้อแก้ว (phase separation) ที่จะส่งผลอย่างมากต่อการเกิดแก้วเซรามิกและความเสถียรของแก้ว เพราะแก้วหลอมเป็นตัวทำละลายที่ดีสำหรับสารออกไซด์ จึงทำให้เราสามารถสร้างระบบแก้วเซรามิกได้จากสารหลายชนิด เกิดเป็นแก้วเซรามิกหลากหลายระบบให้เลือกศึกษา และยังทำให้ได้แก้วเซรามิกที่ผลึกหลากหลายชนิดเช่น 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 หรือมีค่าความแตกต่างของดัชนีหักเหแสงของแก้วใสและผลึกที่ดำมากๆ นั่นเอง

## 2.5 แก้วเซรามิกชีวภาพ (Bioactive Glass Ceramics, BGC)

ได้มีการนำแก้วเซรามิกชีวภาพมาใช้ในทางการแพทย์ตั้งแต่ปี ค.ศ. 1984 โดยส่วนใหญ่นำมาใช้ในงานศัลยกรรมกระดูกและศัลยกรรมตกแต่ง รวมทั้งศัลยกรรม หู คอ จมูก โดยนำเอาไปทดแทนกระดูก 3 ชั้นที่จะเชื่อมต่อหูชั้นในรูปหอยโข่ง (cochlea) กับ เยื่อแก้วหู (tympanic membrane) นอกจากนี้ยังนำแก้วเซรามิกชีวภาพชนิดผงมาใช้ในงานด้านทันตกรรม ในการรักษาร่องลึกและปริทันต์อีกด้วย

แก้วเซรามิกชีวภาพประกอบด้วยมีองค์ประกอบทางเคมีหลักๆ คือ ซิลิกอนไดออกไซด์ ( $\text{SiO}_2$ ) โซเดียมออกไซด์ ( $\text{Na}_2\text{O}$ ) แคลเซียมออกไซด์ ( $\text{CaO}$ ) และฟอสฟอรัสเพนเตออกไซด์ ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ) เมื่อนำมาลดแล้วจะมีขนาดผงต่างๆกัน ตั้งแต่ประมาณ 90-710  $\mu\text{m}$  และมีรูปร่างไม่แน่นอน

### - แก้วแคลเซียมฟอสเฟต

ในปัจจุบันได้มีการนำวัสดุปลูกถ่ายทดแทนกระดูก (bone grafts) มาใช้จริงในร่างกายมนุษย์กันอย่างกว้างขวางในวงการแพทย์ ทั้งนี้เป็นการเพิ่มคุณภาพชีวิตและยืดอายุขัยของมนุษย์ให้ยาวนานขึ้น นักวิจัยทางด้านวัสดุศาสตร์และทางการแพทย์จึงมีความสนใจในการศึกษาวัสดุชนิดนี้มาอย่างต่อเนื่อง เซรามิกชีวภาพ (bioceramics) เป็นวัสดุที่ได้รับความสนใจเป็นอย่างมากวัสดุหนึ่ง ซึ่งได้มีการศึกษาและพัฒนาวัสดุชนิดนี้มากกว่าครึ่งศตวรรษ [64]



จนสามารถผลิตและนำมาใช้ในการปลูกถ่ายทดแทนกระดูกได้จริงในที่สุด วัสดุเซรามิกชีวภาพสามารถแบ่งแยกได้ตามการยึดติดกับเนื้อเยื่อ (tissue attachment) เป็น 4 ชนิดหลักๆ ดังตาราง 2.2 นี้

**ตาราง 2.2** แสดงถึงชนิดของการยึดติดกับเนื้อเยื่อของเซรามิกชีวภาพและชนิดของเซรามิกชีวภาพ [62]

| ชนิดของการยึดติดกับเนื้อเยื่อ                                                                                                                                                                                                    | ชนิดเซรามิกชีวภาพ                                                                             |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|
| เซรามิกเนื้อแน่น ปราศจากรูพรุนและเนื้อเยื่อ ซึ่งยึดติดกับกระดูกได้โดยการเติบโตของกระดูกในพื้นที่ผิวแบบไม่ปกติที่ได้ทำการยึดติดกับกระดูกส่วนที่สูญเสียด้วยวิธีการเชื่อมด้วยซีเมนต์หรือการอัดเข้าไปในส่วนของกระดูกที่มีความบกพร่อง | อะลูมินา ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )<br>เซอร์โคเนีย ( $\text{ZrO}_2$ )                        |
| เซรามิกที่มีรูพรุน โดยจะมีการเชื่อมต่อแบบเชิงกลกับกระดูกเดิมด้วยการเติบโตของกระดูกและเนื้อเยื่อใหม่ในรูพรุนของเซรามิกชีวภาพนั้นๆ                                                                                                 | ไฮดรอกซีอะพาไทต์แบบพรุน<br>โลหะที่เคลือบด้วยไฮดรอกซีอะพาไทต์                                  |
| เซรามิก แก้วและแก้วเซรามิกที่มีพื้นผิวแบบตอบสนองได้ดีต่อเนื้อเยื่อ ซึ่งจะยึดติดกับกระดูกเดิมโดยตรงด้วยพันธะเคมี                                                                                                                  | แก้วและแก้วเซรามิกชีวภาพ<br>ไฮดรอกซีอะพาไทต์แบบแน่น                                           |
| เซรามิกหรือแก้วที่สามารถสลายตัวได้ในเนื้อเยื่อ (resorbable ceramics and glasses) ไม่ว่าจะอยู่ในรูปของผงหรือก้อนของแข็ง ซึ่งในที่สุดจะถูกแทนที่ด้วยกระดูกจริงอย่างช้าๆ                                                            | แคลเซียมซิลิเฟต<br>ไตรแคลเซียมฟอสเฟต<br>เกลือแคลเซียมฟอสเฟต<br>แก้วชีวภาพ (bioactive glasses) |

ในบรรดาวัสดุเซรามิกชีวภาพที่กล่าวมาข้างต้น แก้วและแก้วเซรามิกชีวภาพ (bioactive glasses and glassceramics) เป็นวัสดุที่น่าสนใจวัสดุหนึ่ง เนื่องจากได้มีการศึกษาและพัฒนาอย่างต่อเนื่อง จนสามารถนำมาใช้งานได้จริงในการนำไปปลูกถ่ายทดแทนกระดูกในร่างกายสิ่งมีชีวิตในที่สุด โดยแก้วทางการค้าที่ใช้กันในปัจจุบันคือแก้วชีวภาพ 45S5 (Bioglass<sup>®</sup> 45S5) ซึ่งสามารถเอาไปใช้ในร่างกายมนุษย์และมีความเข้ากันได้ทางชีวภาพได้เป็นอย่างดี แก้วชนิดนี้ประกอบไปด้วยร้อยละของซิลิกา ( $\text{SiO}_2$ ) แคลเซียมออกไซด์ ( $\text{CaO}$ ) โซเดียมออกไซด์ ( $\text{Na}_2\text{O}$ ) และฟอสฟอรัสออกไซด์ ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ) ในปริมาณ 45.0 24.5 24.5 และ 6.0 ตามลำดับ อย่างไรก็ตามเนื่องจากในร่างกายมนุษย์มีธาตุที่สำคัญ อาทิ Ca Na K P Mg Cl Fe Mn O N S

Zn C H I และ Si เป็นต้น [65,66] โดยที่พบว่าธาตุซิลิกอน (Si) มีอยู่ในร่างกายในปริมาณที่น้อยมาก ทำให้นักวิจัยบางส่วนมีความสนใจที่จะหาแก้วชีวภาพชนิดใหม่ที่ไม่ใช่ซิลิกอนในองค์ประกอบ (a new silicon-free composition) ซึ่งแก้วในกลุ่มที่มีฟอสฟอรัสออกไซด์เป็นองค์ประกอบหลัก อาทิ ในระบบ  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5$  เป็นตัวเลือกที่ดีระบบหนึ่ง เนื่องจากมีส่วนประกอบทางเคมีที่ใกล้เคียงกระดูกจริงมากที่สุด และสามารถนำไปประยุกต์ได้ทั้งกระดูกเทียม (artificial bone) อุปกรณ์ควบคุมแบคทีเรีย (bacterial control device) นำไปซ่อมแซมเส้นประสาท (neural repair) การพัฒนาสุขภาพในช่องปาก (oral healthcare) เป็นต้น [67]

แก้วหรือแก้วเซรามิกชีวภาพจากระบบโซเดียมแคลเซียมฟอสเฟต ( $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5$ ) มีความสามารถในการสลายตัวได้ในร่างกาย (bioresorbable) เนื่องจากในเบื้องต้น เมื่อนำแก้วหรือแก้วเซรามิกชีวภาพนี้ไปทดแทน ซ่อมแซมส่วนที่สึกหรอของกระดูก ที่อาจเกิดจากอุบัติเหตุ หรือภาวะเสื่อมถอยของกระดูกในคนอายุมากก็ตาม ในระยะเวลาผ่านไป กระดูกหรือเนื้อเยื่อใหม่จะสามารถเติบโตไปแทนที่วัสดุที่นำไปทดแทนได้ โดยวัสดุดังกล่าวจะสลายไปในร่างกายโดยไม่สร้างพิษใดๆ ต่อร่างกายมนุษย์ อย่างไรก็ตามเนื่องจากความสามารถในการละลายของแก้วชนิดนี้ในน้ำมีค่าค่อนข้างสูง ซึ่งจะมีผลเสียคือทำให้การนำไปใช้งานในการซ่อมแซมส่วนที่สึกหรอดังกล่าวเกิดปัญหา เนื่องจากวัสดุทดแทนนี้จะสลายตัวเร็วเกินไปก่อนที่จะมีการสร้างกระดูกหรือเนื้อเยื่อใหม่เข้ามาทดแทน ดังนั้นจึงมีนักวิทยาศาสตร์หลายกลุ่ม อาทิ I. Ahmed และคณะ [68-70] D. Carta และคณะ [71-72] K. Franks และคณะ [73] และ M. Uo และคณะ [74] ได้พยายามค้นคว้าวิจัยเพื่อแก้ปัญหาดังกล่าวข้างต้น โดยงานวิจัยส่วนใหญ่มุ่งเน้นในการศึกษาและพัฒนากระบวนการเตรียม (preparation method) โครงสร้างของแก้ว (glass structures) สมบัติทางความร้อน (thermal properties) สมบัติในการละลาย (dissolution properties) และความเป็นพิษต่อเซลล์สิ่งมีชีวิต (cytotoxicity) จากงานวิจัยที่ผ่านมาดังกล่าวพบว่า การเปลี่ยนแปลงองค์ประกอบทางเคมีของแก้วในระบบ  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5$  โดยเฉพาะอย่างยิ่งอัตราส่วนระหว่าง CaO กับ  $\text{P}_2\text{O}_5$  มีผลต่อสมบัติของแก้วทั้งทางด้านกายภาพ และอัตราการสลายตัวของแก้วนี้ในของเหลวจากร่างกายมนุษย์ นักวิจัยบางกลุ่มได้ทดลองเติมสารประกอบบางชนิดเข้าไปในระบบแก้ว  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5$  ดังตัวอย่างของระบบแก้ว  $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5$   $\text{Na}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5$  และ  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{CaF}_2-\text{P}_2\text{O}_5$  [75] เป็นต้น ซึ่งพบว่าการเติม  $\text{K}_2\text{O}$  เข้าไปช่วยชะลอการสลายตัวของแก้วและแก้วเซรามิกชีวภาพให้ช้าลง ในขณะที่  $\text{MgO}$  มีผลทำให้สมบัติการเข้ากันได้ดีทางชีวภาพ (biocompatibility) ของแก้วและแก้วเซรามิก นี้ลดลง ส่วนการเติม  $\text{CaF}_2$  เข้าไปในระบบแก้วดังกล่าว มีผลทำให้การตอบสนองทางชีวภาพของวัสดุดีขึ้น และยังช่วยให้โครงสร้างอะพาไทต์ในกระดูกมีความเสถียรเพิ่มขึ้นอีกด้วย นอกจากนี้เนื่องจากแก้วและแก้วเซรามิกชีวภาพชนิดนี้ประกอบด้วยสารประกอบฟลูออไรด์ ทำให้เมื่อนำไปใช้งานทางด้านทันตกรรม จะช่วยทำให้โครงสร้างของฟันแข็งแรงและป้องกันฟัน

ผุจากแบคทีเรียได้อีกต่อหนึ่ง อย่างไรก็ตามข้อเสียของสารประกอบฟลูออไรด์ชนิดนี้คือ เมื่อละลายน้ำจะเกิดเป็นกรดกัดแก้วหรือ HF ซึ่งอาจทำให้เกิดพิษต่อร่างกายก็เป็นได้

นอกจากองค์ประกอบทางเคมีของแก้วจะมีความสำคัญต่อสมบัติของวัสดุชีวภาพดังกล่าวมาข้างต้น การศึกษาถึงการตกผลึก (crystallization) และสมบัติทางความร้อนก็ยังมี ความสำคัญต่อการพัฒนาสมบัติและการนำวัสดุเหล่านี้ไปใช้งานจริงเป็นอย่างมาก ตัวอย่าง งานวิจัยที่สำคัญได้แก่ งานของ K. Franks และคณะ [73] ซึ่งได้รายงานถึงสมบัติทางความร้อน และการตกผลึกของแก้วและแก้วเซรามิกชีวภาพในระบบ  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5$  โดยพวกเขาพบว่า เมื่อมีการเพิ่มปริมาณของ CaO ในแก้ว จะทำให้อุณหภูมิการแปลงเฟสของแก้ว ( $T_g$ ) อุณหภูมิ การตกผลึกในแก้ว ( $T_c$ ) และ จุดหลอมเหลวของแก้ว ( $T_m$ ) มีค่าสูงขึ้นตามไปด้วย นอกจากนี้ยัง พบว่ามีการตกผลึกของเฟส  $\text{NaPO}_3$  และ  $\text{Na}_4\text{Ca}(\text{PO}_3)_6$  ในแก้วดังกล่าว ขึ้นอยู่กับปริมาณ CaO ที่ต่างๆ กันไปในแก้วแต่ละสูตร ซึ่งองค์ประกอบทางเคมีและเฟสของแก้วและแก้วเซรามิก มีผลกระทบโดยตรงต่อสมบัติต่างๆ รวมถึง สมบัติทางกายภาพ เชิงกลและความสามารถในการ สลายตัวในของเหลวของสิ่งมีชีวิต เพราะฉะนั้นการควบคุมสมบัติต่างๆ ของแก้วและแก้ว เซรามิกชีวภาพดังกล่าวจึงขึ้นอยู่กับปัจจัยหลายประการ ไม่ว่าจะเป็นตัวแปรในเรื่องของ องค์ประกอบทางเคมี หรือตัวแปรต่างๆ ในกระบวนการการผลิต อาทิ วัตถุดิบ อุณหภูมิในการ เผาผนึก อัตราการขึ้น/ลงของอุณหภูมิ ขนาดของอนุภาคของผงแก้วก่อนขึ้นรูป อุณหภูมิในการ ตกผลึก ฯลฯ ทั้งนี้ได้มีการพยายามศึกษาและทดลองเตรียมแก้วและแก้วเซรามิกชีวภาพมา อย่างต่อเนื่อง ไม่ว่าจะเป็นการเปลี่ยนวิธีการเตรียมแก้วแบบดั้งเดิมไปเป็นวิธีทางเคมี เช่น วิธีการเตรียมแบบโซลเจล (sol-gel method) [71] ก็ตาม ซึ่งพบว่าสมบัติของแก้วและแก้ว เซรามิกที่เตรียมได้จากวิธีนี้ไม่แตกต่างไปจากวิธีการเตรียมแบบดั้งเดิมมากนัก

จากการศึกษางานวิจัยที่ผ่านมาดังกล่าว จะเห็นได้ว่าการศึกษาแก้วในระบบที่มี แคลเซียมฟอสเฟตเป็นองค์ประกอบหลักจากระบบ  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5$  ยังมีค่อนข้างน้อยเมื่อ เทียบกับแก้วที่ใช้ในทางการค้าอย่างเช่น แก้วชีวภาพ 45S5 โดยเฉพาะอย่างยิ่งในเรื่องของการ ตกผลึกและความสัมพันธ์ระหว่างเฟสที่เกิดขึ้นและโครงสร้างจุลภาคกับสมบัติต่างๆ อาทิ สมบัติ เชิงกล เป็นต้น ซึ่งถ้าสามารถเข้าใจความสัมพันธ์ดังกล่าวน่าจะเป็นการพัฒนาความเสถียรของ แก้วและแก้วเซรามิกนี้ในร่างกายของสิ่งมีชีวิตให้ดียิ่งขึ้น ทางผู้วิจัยจึงมีความสนใจที่จะศึกษา เพิ่มเติมในเรื่องของการตกผลึก และตัวแปรที่มีผลต่อการตกผลึกในแก้วและแก้วเซรามิกชีวภาพ ในระบบ  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5$  อย่างละเอียด อีกทั้งยังจะทำการศึกษาถึงผลขององค์ประกอบทาง เคมี เฟส และโครงสร้างจุลภาคของเฟส ต่อสมบัติทั้งทางกายภาพ เชิงกลและสมบัติทางชีวภาพ ของวัสดุชีวภาพที่เตรียมได้ เพื่อศึกษาถึงความเป็นไปได้ในการนำไปใช้งานจริงในร่างกาย มนุษย์ในอนาคต ซึ่งทางผู้วิจัยมีความคาดหวังว่า ความสำเร็จของงานวิจัยนี้น่าจะเป็นการนำมา ซึ่งองค์ความรู้ใหม่ที่จะสามารถนำไปใช้ในการพัฒนาแก้วและแก้วเซรามิกชีวภาพในระบบที่มี แคลเซียมฟอสเฟตเป็นองค์ประกอบหลัก ให้สามารถไปใช้งานจริงทางการค้า ได้เหมือนกับแก้ว

45S5 ที่ใช้กันอยู่ในปัจจุบัน ทั้งยังสามารถนำองค์ความรู้ที่ได้ไปเผยแพร่ให้กับกลุ่มผู้สนใจทั้งทางภาครัฐและเอกชน และตีพิมพ์ผลงานในวารสารทางวิชาการที่มี impact factor สูงได้ โดยเฉพาะอย่างยิ่งด้านวัสดุทางการแพทย์ซึ่งจะเป็นการช่วยส่งเสริมคุณภาพชีวิตและยืดอายุขัยของมนุษย์ได้ นอกจากนี้ผลสัมฤทธิ์ที่น่าจะได้อีกในอนาคตคือสามารถผลิตแก้วและแก้วชีวภาพได้เองในประเทศ ซึ่งจะเป็นการลดการนำเข้าของวัสดุชีวภาพจากต่างประเทศที่มีราคาค่อนข้างสูงได้อีกด้วย

### - ปฏิกริยาของแก้วเซรามิกชีวภาพ (Bioactive glass ceramics: BGC) ในการเชื่อมต่อกับกระดูก

เมื่อแก้วเซรามิกชีวภาพที่ประกอบด้วย โซเดียมออกไซด์ แคลเซียม ฟอสเฟต และซิลิกอนไดออกไซด์ สัมผัสกับของเหลวในร่างกาย จะเกิดปฏิกิริยาทางเคมีได้ผลลัพธ์เป็นชั้นไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่จะไปเชื่อมต่อกับกระดูกได้

ปฏิกิริยาทางเคมีเกิด 3 ขั้นตอน คือ

1. **การซึมชะละลาย (leaching)** จะเกิดการแลกเปลี่ยนไอออน โดยโซเดียมไอออนจะถูกขับออกมาและถูกแทนที่ด้วยโปรตรอนจากของเหลวในร่างกาย ซึ่งจะมีความสำคัญในการปรับเปลี่ยนภาวะความเป็นกรดต่างของบริเวณนั้นให้อยู่ในสภาวะสะเทิน (neutral) หรือเป็นด่างอ่อนๆ ซึ่งจะช่วยให้มีการสมาน (healing) เกิดได้ดีขึ้น

2. **การสลายตัว (dissolution)** ปฏิกิริยาการสลายตัวจะเกิดโดยกลุ่มไฮดรอกซี (hydroxyl group) จากของเหลวในร่างกายจะไปรบกวนพันธะระหว่างซิลิกอนกับออกซิเจน (silicon – oxygen bond) และมีการปล่อยกรดซิลิก (silicic acid) ออกมา จากนั้นกลุ่มของซิลานอล (silanol) จะเริ่มสร้างชั้นของไฮเดรต (hydrate layer) ที่บริเวณพื้นผิวของ BGC และสะสมรวมตัวกันหนาขึ้นเกิดเป็นซิลิกาเจล (silica gel) ซึ่งเจลที่อุดมไปด้วยซิลิกานี้จะมีประจุที่พื้นผิวเป็นลบ และจะเป็นจุดเริ่มให้มีการสะสมชั้นของแคลเซียมฟอสเฟตต่อไป

3. **การตกตะกอน (precipitation)** แคลเซียมฟอสเฟตที่ผิวของ BGC จะค่อยๆ มีการตกผลึกซ้ำ (recrystallization) ไปเป็นชั้นของไฮดรอกซีคาร์บอเนตอะพาไทต์ (hydroxyl-carbonate apatite) โดยอาศัยคาร์บอเนตไอออน (carbonate anions) จากของเหลวในร่างกาย และชั้นของแคลเซียมฟอสเฟตเอง นอกจากนี้ยังอาศัยสารพวกคอลลาเจน คอนดรอยตินซัลเฟต (chondroitin sulfate) ไกลโคซามิโนไกลแคน (glycosaminoglycan) ที่อยู่บริเวณนั้นมาช่วยเสริมสร้างการสะสมชั้นของไฮดรอกซีคาร์บอเนตอะพาไทต์ด้วย

หลังจากการสร้างชั้นของไฮดรอกซีคาร์บอเนตอะพาไทต์แล้วเซลล์ออสติโอลาสต์ (osteoblast) จะปล่อยสารอินทรีย์ทั้งหลายออกมา และยังมีการสะสมแร่ธาตุต่างๆ

(mineralization) เพิ่มขึ้นจนเกิดการเชื่อมต่อที่แข็งแรง เป็นชั้นของกระดูกแก้วซิลิกาเจลไฮดรอกซีคาร์บอเนตอะพาไทต์ (glass-silica gelhydroxycarbonate apatite-bone)

นอกจาก BGC จะเชื่อมต่อกับกระดูกได้อย่างดีแล้วยังเชื่อมต่อกับเนื้อเยื่ออ่อน (soft connective tissue) ได้ดีอีกด้วย

### บทที่ 3

#### วิธีการทดลอง

ในบทนี้ จะกล่าวถึงระเบียบวิธีการทดลองที่เกี่ยวข้องกับวัสดุ อุปกรณ์ วิธีการทดลอง รวมถึงขั้นตอนในการตรวจวิเคราะห์แก้วเซรามิกที่ผลิตได้ทั้งในทางไฟฟ้า และในแก้วเซรามิกเคลือบฟอสเฟต จากนั้นทำการศึกษาสมบัติ ทั้งด้านการศึกษาวิวัฒนาการของเฟส การตกผลึก สมบัติทางกายภาพ สมบัติเชิงกล โครงสร้างจุลภาค สมบัติทางไดอิเล็กทริก และสมบัติทางไพโซอิเล็กทริก เป็นต้น

#### 3.1 แก้วเซรามิกชีวภาพจากระบบโซเดียมแคลเซียมฟอสเฟต

##### 3.1.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

1. ผงแคลเซียมคาร์บอเนต ( $\text{CaCO}_3$ ) ความบริสุทธิ์ 99.8% บริษัท Riedel-de Haen
2. ผงโซเดียมคาร์บอเนต ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) ความบริสุทธิ์ 98.5% บริษัท Riedel-de Haen
3. ผงไดแอมโมเนียมไฮโดรเจนฟอสเฟต  $((\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4)$  98% บริษัท Fluka
4. เอทิลแอลกอฮอล์ (ethyl alcohol) ความบริสุทธิ์ 95% บริษัท Merck

##### 3.1.2 อุปกรณ์ และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง

1. ถ้วยอลูมินา (crucible alumina) พร้อมฝาปิด
2. ลูกบดเซอร์โคเนีย (zirconia ball)
3. แท่งแม่เหล็กสำหรับกวนสาร (magnetic bar)
4. เครื่องผสมสารแบบแม่เหล็ก (magnetic stirrer) พร้อมตัวให้ความร้อน (heater)
5. ครกบดสารขนาดเล็ก (agate mortar)
6. เตาไฟฟ้าอุณหภูมิสูง
7. เวอร์เนียคาลิเปอร์ระบบดิจิตอล ความละเอียด 0.01 มิลลิเมตร
8. ช้อนตักสารทำด้วยแตนเลส
9. ปีกเกอร์ขนาดต่างๆ
10. เครื่องชั่งดิจิตอลความละเอียด 0.0001 กรัม ผลิตโดยบริษัท AND รุ่น HM-300
11. ตู้อบสารอุณหภูมิประมาณ 120 องศาเซลเซียส
12. แม่พิมพ์โลหะสำหรับอัดขึ้นรูปขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 10 มิลลิเมตร
13. เครื่องอัดระบบไฮดรอลิก
14. เครื่องบดย่อยผสมสารด้วยลูกบอล (ball-mill)
15. กระดาษเบอร์ 500, 800 และ 1200

16. ผ้าร่อนคัดขนาดผง (nylon sieve) ขนาด 120 ไมโครเมตร
17. แผ่นเหล็กกล้าไร้สนิม (stainless steel plate) สำหรับกดทับแก้ว
18. ผงขัดอะลูมินาขนาด 0.1 ไมครอน
19. แท่งทองเหลือง (stub)
20. เทปคาร์บอน (carbon tape)
21. เครื่องกำเนิดรังสีเอกซ์ (x-ray diffractometer) รุ่น D500 ผลิตโดยบริษัท Siemens ประเทศไทย
22. เครื่อง High Temperature DTA Cell Adaptor ใช้สำหรับวิเคราะห์สมบัติทางความร้อน
23. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscopy: SEM) ชนิด Low vacuum (JEOL JSM 5910LV) รุ่น 7274 ผลิตโดยประเทศอังกฤษ
24. เครื่อง sputtering รุ่น JFC-1100E ผลิตโดยบริษัท JEOL ประเทศญี่ปุ่น
25. เครื่อง LCZ มิเตอร์ รุ่น HP 4276A ใช้สำหรับวัดค่าความจุไฟฟ้า และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก (dielectric loss) ในช่วงความถี่ 20 เฮิร์ต ถึง 10 กิโลเฮิร์ต
26. เครื่องทดสอบสมบัติไพโอโซอิเล็กทริก ( $d_{33}$  meter รุ่น 35865)

### 3.1.3 วิธีการทดลอง

ในการเตรียมแก้วและแก้วเซรามิกชีวภาพจากระบบโซเดียมแคลเซียมฟอสเฟตนี้ได้แบ่งขั้นตอนวิจัยออกเป็น 2 ส่วนหลักๆ ดังนี้

#### 3.1.3.1 การเตรียมสารตั้งต้น

3.1.3.1.1 การเตรียมแก้วชีวภาพแคลเซียมฟอสเฟต (CPGs bioglass)

3.1.3.1.2 การเตรียมสารไพโอโซอิเล็กทริกแบบเรียมเซอร์โคเนียมไททาเนต  $\text{BaZr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95}\text{O}_3$  (BZT0.05) และ  $\text{BaZr}_{0.10}\text{Ti}_{0.90}\text{O}_3$  (BZT0.10)

#### 3.1.3.2 การเตรียมชิ้นงานตัวอย่าง

3.1.3.2.1 การเตรียมแก้วเซรามิกชีวภาพแคลเซียมฟอสเฟต แบบเรียมเซอร์โคเนียมไททาเนต (CPGs/BZT0.05 glass-ceramics)

3.1.3.2.2 การเตรียมเซรามิกชีวภาพแคลเซียมฟอสเฟต แบบเรียมเซอร์โคเนียมไททาเนต (CPGs/BZT0.10 ceramics)

### 3.1.3.1 การเตรียมสารตั้งต้น

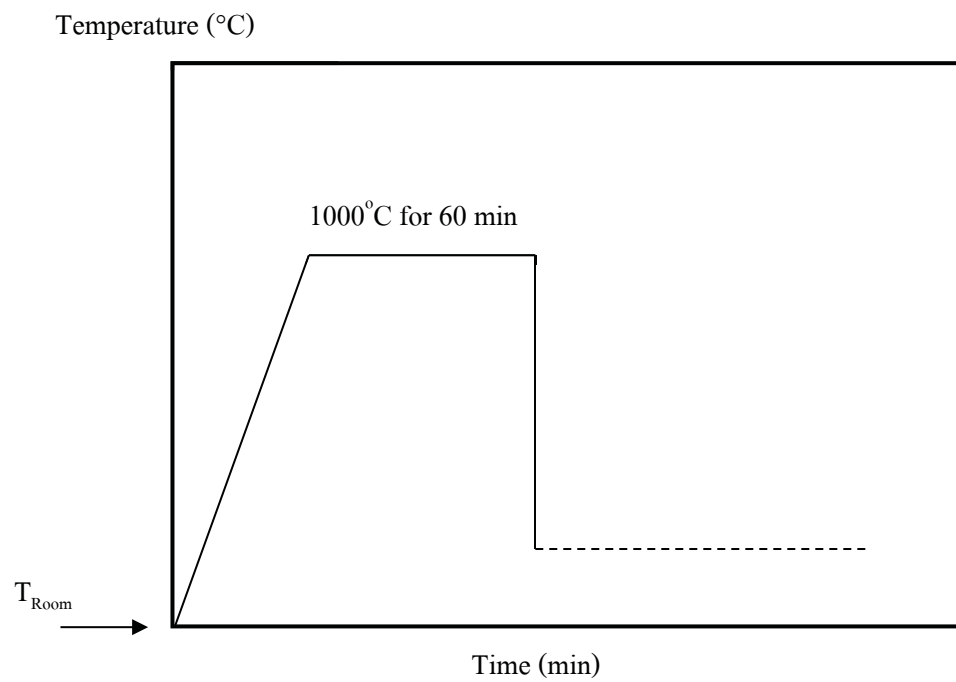
#### 3.1.3.1.1 ขั้นตอนการเตรียมแก้วชีวภาพแคลเซียมฟอสเฟต (CPGs bioglass)

ในการเตรียมแก้วชีวภาพแคลเซียมฟอสเฟตในระบบฟอสฟอรัสแคลเซียมโซเดียมออกไซด์ ( $45\text{P}_2\text{O}_5\text{-}40\text{CaO-}15\text{Na}_2\text{O}$  bioglass) จะเตรียมด้วยวิธีการหลอมแบบแก้ว โดยเริ่มจากการผสมสารตั้งต้น ซึ่งได้แก่ แคลเซียมคาร์บอเนต ( $\text{CaCO}_3$ ) ไดแอมโมเนียมไฮโดรเจนฟอสเฟต ( $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ) และโซเดียมคาร์บอเนต ( $\text{NaCO}_3$ ) เข้าด้วยกันตามอัตราส่วนที่คำนวณได้ ดังแสดงในตาราง 3.1 จากนั้นนำผงที่ผสมได้มาหลอมที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 60 นาที โดยมีอัตราการขึ้นของอุณหภูมิ คือ 10 องศาเซลเซียสต่อนาที ตามแผนผังแสดงเงื่อนไขการหลอมดังรูป 3.1 ในถ้วยหลอมอลูมินา (alumina crucible) จากนั้นทำให้สารหลอมเหลวเย็นตัวลงอย่างรวดเร็ว (quenched) โดยการเทน้ำแก้วลงในน้ำที่อุณหภูมิห้อง แล้วจึงนำแก้วที่ได้ไปบดด้วยโกร่งบดสาร แล้วกรองผงผ่านผ้าคัดขนาดอนุภาค (nylon sieve) ขนาด 120 ไมโครเมตร เพื่อนำไปวิเคราะห์ทางความร้อนด้วยเทคนิคการวิเคราะห์ความร้อนเชิงอนุพันธ์ (Differential thermal analysis, DTA) เพื่อหาเงื่อนไขของอุณหภูมิที่เหมาะสมในการอบอ่อน (heat treatment) แก้วต่อไป

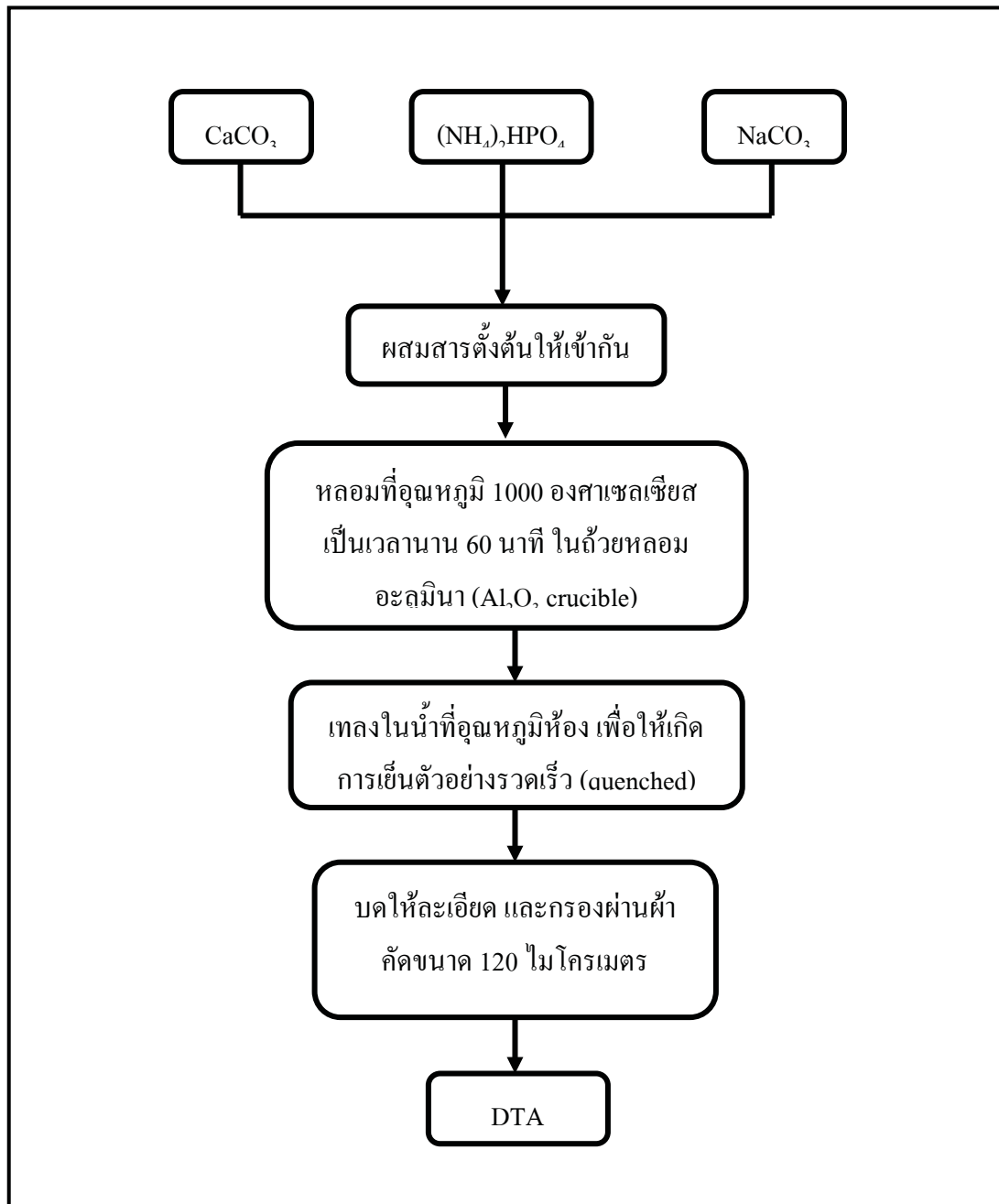
ตาราง 3.1 อัตราส่วนของสารตั้งต้นที่ใช้สำหรับเตรียมแก้วชีวภาพแคลเซียมฟอสเฟต (CPGs) ในปริมาณ 75 กรัม

| Mole | Raw materials                 | M.W.    | M.W. * mole | W.F.   | 75 g.   |
|------|-------------------------------|---------|-------------|--------|---------|
| 0.90 | $\text{CaCO}_3$               | 132.056 | 118.8504    | 1.2431 | 93.2376 |
| 0.45 | $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ | 100.088 | 40.0352     | 0.4187 | 31.4074 |
| 0.15 | $\text{NaCO}_3$               | 105.988 | 15.8982     | 0.1662 | 12.4720 |





รูป 3.1 แผนผังเงื่อนไขอุณหภูมิที่ใช้ในการหลอมแก้วชีวภาพแคลเซียมฟอสเฟต



รูป 3.2 ขั้นตอนการเตรียมแก้วชีวภาพแคลเซียมฟอสเฟต (CPGs bioglass) ในระบบ  $45\text{P}_2\text{O}_5$ - $40\text{CaO}$ - $15\text{Na}_2\text{O}$

### 3.1.3.1.2 ขั้นตอนการเตรียมสารไพโอโซอิเล็กทริกแบเรียมเซอร์โคเนียมไททาเนต (BZT)

การเตรียมสารไพโอโซอิเล็กทริกแบเรียมเซอร์โคเนียมไททาเนตจากสารตั้งต้น คือ แบเรียมคาร์บอเนต ( $\text{BaCO}_3$ ) เซอร์โคเนียมไดออกไซด์ ( $\text{ZrO}_2$ ) และ ไททาเนียมไดออกไซด์ ( $\text{TiO}_2$ ) ด้วยการบดผสมด้วยลูกบอล (ball mill) ตามอัตราส่วนต่างๆ ที่คำนวณได้ ซึ่งในระบบ  $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  ที่  $x = 0.05$  (BZT0.05) แสดงในตาราง 3.2 และระบบ  $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  ที่  $x = 0.10$  (BZT0.10) แสดงในตาราง 3.3 โดยใช้เอทานอลเป็นตัวกลางที่ช่วยให้สารเกิดการกระจายตัวได้ดี จากนั้นนำสารผสมดังกล่าวมาทำให้แห้งโดยการกวน (stirred) ด้วยแท่งแม่เหล็กพร้อมกับให้ความร้อน จนกระทั่งสารเริ่มแห้งหมด จึงนำไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิประมาณ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง แล้วนำมาเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1250 องศาเซลเซียส สำหรับระบบ BZT0.05 และที่อุณหภูมิ 1400 องศาเซลเซียส สำหรับระบบ BZT0.10 เป็นเวลา 120 นาที โดยมีอัตราขึ้นลงของอุณหภูมิ 5 องศาเซลเซียสต่อนาที ตามแผนผังแสดงเงื่อนไขการเผาแคลไซน์ดังรูป 3.3 สารที่ผ่านการแคลไซน์มีการจับตัวกันเป็นก้อน จึงต้องบดด้วยโกร่งบดสาร แล้วกรองผงผ่านผ้าคัดขนาดอนุภาค (nylon sieve) ขนาด 120 ไมโครเมตร เพื่อนำไปวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-Ray diffraction) ต่อไป

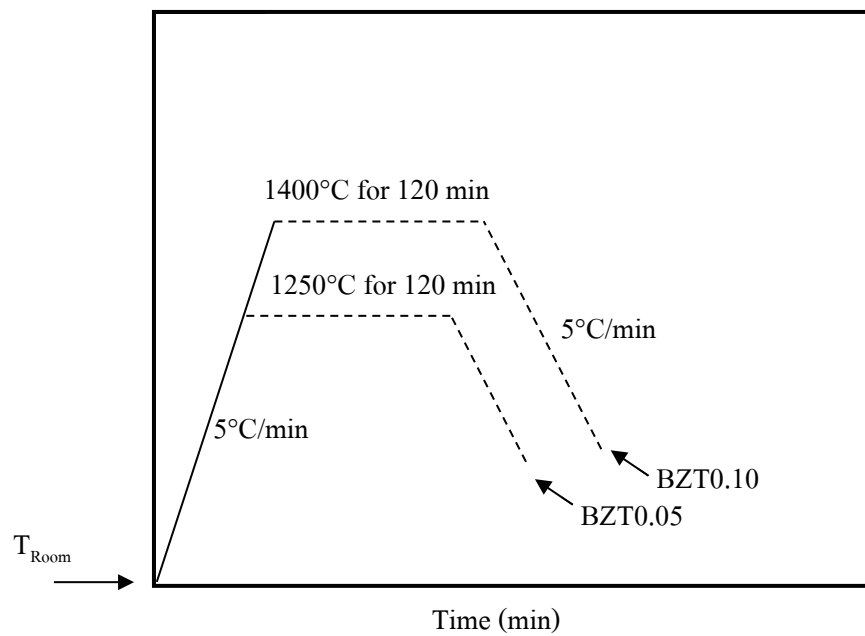
ตาราง 3.2 แสดงอัตราส่วนของสารตั้งต้นที่ใช้สำหรับเตรียมสารแบเรียมเซอร์โคเนียมไททาเนตในระบบ BZT0.05 ในปริมาณ 100 กรัม

| Mole | Raw materials   | M.W.   | M.W. * mole | W.F.   | 100 g.  |
|------|-----------------|--------|-------------|--------|---------|
| 1.0  | $\text{BaCO}_3$ | 197.32 | 197.32      | 0.8384 | 83.8419 |
| 0.95 | $\text{TiO}_2$  | 79.85  | 75.85       | 0.3223 | 32.2321 |
| 0.05 | $\text{ZrO}_2$  | 123.20 | 6.16        | 0.0261 | 2.6174  |

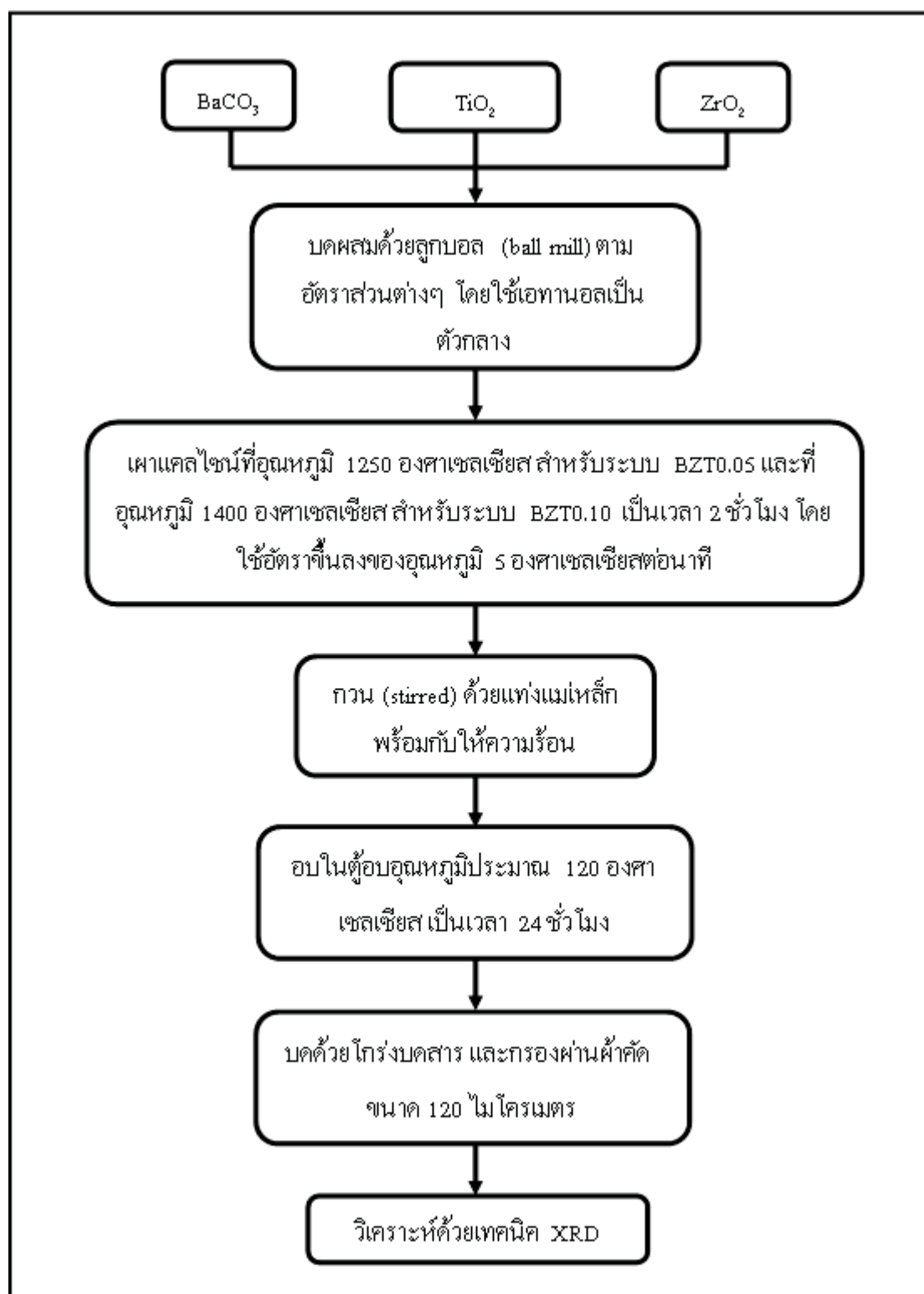
ตาราง 3.3 แสดงอัตราส่วนของสารตั้งต้นที่ใช้สำหรับเตรียมสารแบเรียมเซอร์โคเนียมไททาเนตในระบบ BZT0.10 ในปริมาณ 100 กรัม

| Mole | Raw materials   | M.W.   | M.W. * mole | W.F.   | 100 g. |
|------|-----------------|--------|-------------|--------|--------|
| 1.0  | $\text{BaCO}_3$ | 197.32 | 197.32      | 0.8307 | 83.076 |
| 0.9  | $\text{TiO}_2$  | 79.85  | 71.865      | 0.3025 | 30.257 |
| 0.1  | $\text{ZrO}_2$  | 123.20 | 12.32       | 0.0518 | 5.187  |

Temperature (°C)



รูป 3.3 แผนผังเงื่อนไขอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาแคลไซน์ BZT0.05 และ BZT0.10



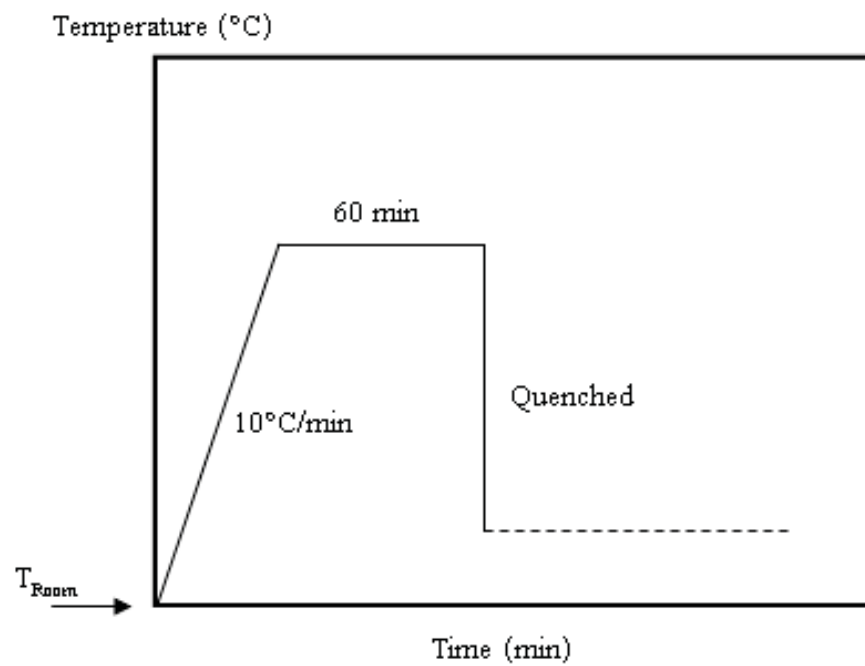
รูป 3.4 ขั้นตอนการเตรียมสารแบเรียมเซอร์โคเนียมไททาเนต BZT0.05 และ BZT0.10

### 3.1.3.2 การเตรียมชิ้นงานตัวอย่าง

#### 3.1.3.2.1 การเตรียมแก้วเซรามิกชีวภาพแคลเซียมฟอสเฟตแบเรียมเซอร์โคเนียม

##### ไททาเนต (CPGs/BZT0.05 glass-ceramics)

ในการเตรียมแก้วเซรามิกชีวภาพแคลเซียมฟอสเฟต แบเรียมเซอร์โคเนียมไททาเนต (CPGs/BZT0.05 glass-ceramics) เริ่มจากการนำชิ้นงานแก้วชีวภาพที่ผ่านการคัดขนาดอนุภาคแล้ว (จากขั้นตอน 3.3.1.1) และผงแบเรียมเซอร์โคเนียมไททาเนต BZT0.05 (จากขั้นตอน 3.3.1.2) ตามอัตราส่วน CPGs:BZT0.05 เท่ากับ 100:0 90:10 80:20 70:30 60:40 และ 50:50 ร้อยละโดยน้ำหนัก มาผสมให้เข้ากันด้วยการบดด้วยลูกบอล (ball mill) เป็นเวลา 24 ชั่วโมง พร้อมกับเอทานอลที่เป็นตัวกลางช่วยให้สารเกิดการกระจายตัวได้ดี จากนั้นนำสารผสมดังกล่าวมากรน (stirred) ให้แห้งด้วยแท่งแม่เหล็ก (magnetic bar) พร้อมกับให้ความร้อนไปด้วย จนกระทั่งสารเริ่มแห้งหมดจึงนำไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิประมาณ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง แล้วนำไปเข้าเตาหลอมแก้วเพื่อทำการหลอมที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 60 นาทีโดยมีอัตราการขึ้นลงอุณหภูมิ 10 องศาเซลเซียสต่อนาที ตามแผนผังแสดงเงื่อนไขการหลอมดังรูป 3.5 ในถ้วยหลอมอะลูมินา (alumina crucible) จากนั้นทำให้สารหลอมเหลวเย็นตัวลงอย่างรวดเร็ว (quenched) โดยการเทน้ำแก้วลงบนแผ่นเหล็กกล้าไร้สนิม (stainless steel plate) ที่มีอุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส แล้วกดทับและนำเข้าเตาเผาที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียสอย่างรวดเร็ว จากนั้น 8 ชั่วโมงต่อมา แผ่นแก้วจะถูกนำออกจากเตา เพื่อนำไปตัดและขัดให้มีขนาดความกว้าง 5 มิลลิเมตร ความยาว 5 มิลลิเมตร และความหนา 1 มิลลิเมตร แล้วนำไปตรวจวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะต่างๆ ดังนี้ การศึกษาโครงสร้างเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) การศึกษาโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องอิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) การหาความหนาแน่น (Density) การทดสอบความแข็ง (Hardness) การทดสอบความเข้ากันได้ทางชีวภาพโดยการแช่ในสารละลายจำลองสภาวะร่างกายมนุษย์ (SBF) อีกทั้งการวิเคราะห์สมบัติทางไฟฟ้า ได้แก่ ค่าคงที่โพลาไรซ์อิเล็กทริก และค่าคงที่ไดอิเล็กทริก



รูป 3.5 เงื่อนไขอุณหภูมิของการหลอมแก้วเซรามิกชีวภาพ CPG/BZT0.05



รูป 3.6 เตาไฟฟ้าสำหรับหลอมแก้ว



รูป 3.7 ถ้วยหลอมอะลูมินา (alumina crucible)



รูป 3.8 แผ่นเหล็กกล้าไร้สนิม (stainless steel plate) สำหรับกดทับน้ำแก้ว





รูป 3.9 ขั้นตอนการเตรียมแก้วเซรามิกชีวภาพ CPG/BZT0.05

### 3.1.3.2.2 การเตรียมเซรามิกชีวภาพแคลเซียมฟอสเฟตแบบเรียมเซอร์โคเนียมไททาเนต (CPGs/BZT0.10)

ในการเตรียมแก้วชีวภาพแคลเซียมฟอสเฟต แบบเรียมเซอร์โคเนียมไททาเนต (CPGs/BZT0.10 ceramics) เริ่มจากการนำชิ้นงานแก้วชีวภาพที่ผ่านการคัดขนาดอนุภาคแล้ว (จากขั้นตอน 3.3.1.1) และผงแบบเรียมเซอร์โคเนียมไททาเนต BZT0.10 (จากขั้นตอน 3.3.1.2) ตามอัตราส่วนร้อยละโดยน้ำหนัก CPGs:BZT0.10 เท่ากับ 100:0 90:10 70:30 50:50 30:70 10:90 และ 5:95 มาผสมให้เข้ากันด้วยการบดด้วยลูกบอล (ball mill) เป็นเวลา 24 ชั่วโมง พร้อมกับเอทานอลที่เป็นตัวกลางช่วยให้สารเกิดการกระจายตัวได้ดี จากนั้นนำสารผสมดังกล่าว มากวน (stirred) ให้แห้งด้วยแท่งแม่เหล็ก (magnetic bar) พร้อมกับให้ความร้อนไปด้วย จนกระทั่งสารเริ่มแห้งหมดจึงนำไปอบให้แห้งที่ตู้อบอุณหภูมิประมาณ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง แล้วจึงบดด้วยโกรนบดสาร และกรองผงผ่านผ้าคัดขนาดอนุภาค (nylon sieve) ขนาด 120 ไมโครเมตร เพื่อให้ผงที่ได้มีขนาดใกล้เคียงกัน จากนั้นนำผงที่เตรียมได้ไปชั่ง น้ำหนักประมาณ 0.35 กรัม ก่อนนำไปอัดขึ้นรูปเป็นแผ่นกลมที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 1.0 เซนติเมตร ด้วยเครื่องอัดระบบไฮดรอลิกแบบทิศทางเดียว (uniaxial pressing) ด้วยแรงดัน 1 ตัน เป็นเวลานาน 20 วินาที จากนั้นนำชิ้นงานที่ผ่านการอัดขึ้นรูปมาวางเรียงลงบนฝาของถ้วย แพลตินัม เพื่อทำการเผาซินเตอร์ด้วยเตาไฟฟ้าที่อุณหภูมิ 377 427 และ 477 องศาเซลเซียส เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง โดยมีอัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิ คือ 5 องศาเซลเซียสต่อนาที ตามแผนผังการเผาซินเตอร์ ดังรูป 3.10 ชิ้นงานเซรามิกที่ผ่านการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่างๆ แล้ว จะถูกนำมาทำการตรวจวิเคราะห์ผลึกที่เกิดขึ้นด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) ความหนาแน่น ความแข็ง โครงสร้างจุลภาค ความเข้ากันได้ทางชีวภาพ ตลอดจนสมบัติทางไฟฟ้า อาทิ สมบัติไดอิเล็กทริก และสมบัติไพโซอิเล็กทริก ตามลำดับ

**รูป 3.10** ขั้นตอนการเตรียมเซรามิกชีวภาพ CPG/BZT0.10



รูป 3.11 แม่พิมพ์ (punch and die) ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 1.0 เซนติเมตร



รูป 3.12 เครื่องอัดไฮดรอลิก



รูป 3.13 ลักษณะการวางชิ้นงานตัวอย่างบนฝาของถ้วยหลอมแพลตินัม



### 3.2 แก้วเซรามิกระบบเทลลูไรต์ที่มีผลึกเฟรโรอิเล็กทริกของโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบต

#### 3.2.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

1. โซเดียมคาร์บอเนต ( $\text{NaCO}_3$ ) ความบริสุทธิ์ 99.8% บริษัท Riedel-de Haen
2. โพแทสเซียมคาร์บอเนต ( $\text{KCO}_3$ ) ความบริสุทธิ์ 90+% บริษัท Aldrich
3. ไนโอเบียมออกไซด์ ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) ความบริสุทธิ์ 99.95% บริษัท Cerac
4. เทลลูเรียมออกไซด์ ( $\text{TeO}_2$ ) ความบริสุทธิ์  $\geq 99\%$  บริษัท Aldrich
5. เออร์เบียมออกไซด์ ( $\text{Er}_2\text{O}_3$ ) ความบริสุทธิ์ 99.9% บริษัท Aldrich
6. เอทิลแอลกอฮอล์ (ethyl alcohol) ความบริสุทธิ์ 95% บริษัท Merck
7. อะซีโตน (acetone)

#### 3.2.2 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง

1. ช้อนตักสารโลหะขนาดต่างๆ
2. ปีกเกอร์ขนาดต่างๆ
3. เบ้าหลอมทองคำขาวหรือถ้วยแพลทินัม (platinum crucible) พร้อมฝาปิด
4. ขวดบดสารชนิด Polyethylene
5. แผ่นเหล็กกล้าไร้สนิม (stainless steel plate)
6. เครื่องชั่งระบบดิจิตอล (ความละเอียด 0.0001 กรัม) ผลิตโดยบริษัท AND รุ่น HM-300
7. โกร่งบดสารขนาดเล็ก (agate mortar)
8. แผ่นอะลูมิเนียมฟอยล์ (aluminium foil)
9. เตาไฟฟ้า (furnace)
10. โถดูดความชื้น (desiccators)
11. เวอร์เนียคาร์ลิปเปอร์ระบบดิจิตอลความละเอียด 0.01 มิลลิเมตร
12. กระดาษทรายเบอร์ 500, 800, 1000, 1200
13. ผงขัดอะลูมินา 0.3 ไมครอน
14. ลูกบดเซอร์โคเนีย (Zirconia ball)
15. แท่งทองเหลือง (stub)
16. เทปคาร์บอน (carbon tape)
17. เครื่องบดผสมสารแบบลูกบอล (ball-milling)
18. ตะแกรงกรองสารพลาสติก
19. เตาอบไฟฟ้าอุณหภูมิ 120 °C
20. แท่งแม่เหล็กสำหรับหมุนผสมสาร (magnetic bar)
21. แผ่นให้ความร้อน (hot plate)

22. ผ้าคัดขนาดผง (nylon seive) ขนาด 120 ไมโครเมตร
23. เครื่องขัดไฟฟ้า
24. เครื่องกำเนิดรังสีเอกซ์ (x-ray diffractometer) รุ่น D500 ผลิตโดยบริษัท Siemens ประเทศไทย
25. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscopy: SEM ) ชนิด Field emission
26. เครื่อง sputtering รุ่น JFC-1100E ผลิตโดยบริษัท JEOL ประเทศญี่ปุ่น
27. เครื่อง LCZ มิเตอร์รุ่น Agilent E4980A ใช้วัดค่าความจุไฟฟ้าและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก (dielectric loss) ในช่วงความถี่ 20 Hz ถึง 2 MHz
28. เครื่อง LCR มิเตอร์รุ่น Agilent E4970A ใช้วัดค่าความจุไฟฟ้าและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก (dielectric loss) ในช่วงความถี่ 20 Hz ถึง 2 MHz ช่วงอุณหภูมิ 0 – 500 องศาเซลเซียส
29. เครื่อง High Temperature DTA Cell Adaptor ใช้สำหรับวิเคราะห์สมบัติทางความร้อน
30. เครื่อง Hysteresis analyzer ผลิตโดยบริษัท RADIANT (Technologie, inc.) model 6093
31. เครื่อง UV-Visible spectrophotometer รุ่น VARIAN Cary 50 Conc
32. เครื่อง Spectroscopic Ellipsometer รุ่น alpha-SE ผลิตโดย J.A. Woollam
33. เครื่อง Multichannel spectrometer รุ่น Avantes

### 3.2.3 วิธีการทดลอง

ในงานวิจัยนี้ ได้ทำการศึกษาลักษณะเฉพาะของแก้วเซรามิกที่มีองค์ประกอบของสารเฟอร์โรอิเล็กทริก โพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบต ( $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$  หรือ KNN) ในระบบแก้วเทลลูไรด์ ( $TeO_2$ ) เป็นองค์ประกอบหลัก ในระบบแก้วนี้โดยกระบวนการเตรียมชิ้นงานเลือกใช้วิธีการหลอมและการทำให้เย็นตัวอย่างรวดเร็ว (melting-quenching) สำหรับการทดลองจะแบ่งเป็น 2 ขั้นตอนหลักๆ คือ

3.2.3.1 ขั้นตอนการเตรียมผงตั้งต้น ได้แก่ สารประกอบโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบต (calcination process)

3.2.3.2 ขั้นตอนการเตรียมแก้ว (melting and quenching method) และขั้นตอนการปลูกผลึกแก้วเซรามิก (crystallization process or heat treatment process)

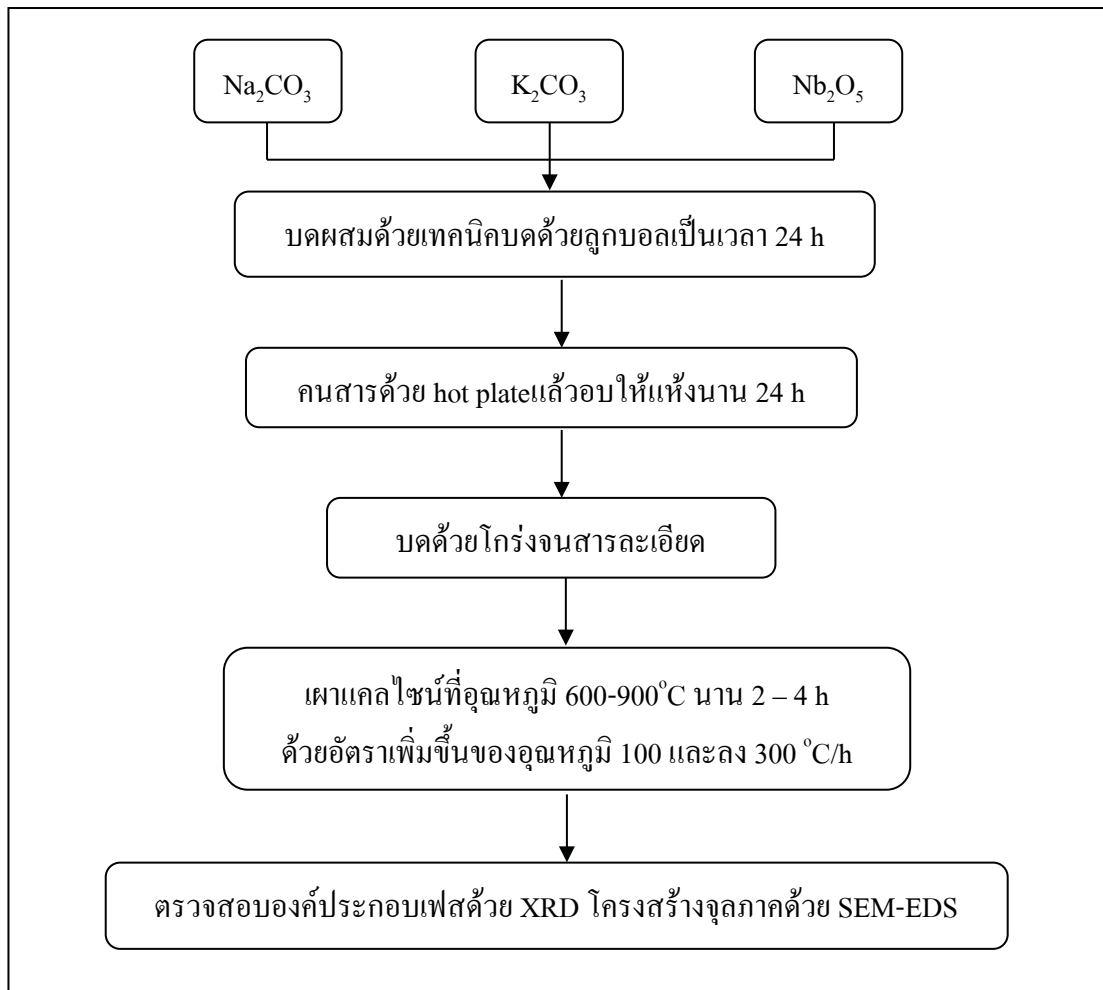
### 3.2.3.1 การเตรียมสารตั้งต้นโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบต

ในการเตรียมสารตั้งต้นโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบตจะอาศัยวิธีการมิกซ์ออกไซด์แบบดั้งเดิมช่วยในการผสมสารตั้งต้นเข้าด้วยกันและใช้เทคนิคการบดผสมแบบลูกบอลหมุนวนในขวดบดสารด้วยลูกบดเซอรโคเนียเป็นระยะเวลานาน 24 ชั่วโมงหลังจากนั้นจึงนำผงที่ได้มาทำการแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆและศึกษาหาเงื่อนไขที่เหมาะสมในการแคลไซน์ด้วยการตรวจสอบรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์การตรวจสอบโครงสร้างทางจุลภาคสำหรับการเตรียมสารโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบตทำได้โดยเลือกใช้สารตั้งต้นดังต่อไปนี้คือโซเดียมคาร์บอเนตหรือ  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (Riedel-de Haën, 99.9%) โพแทสเซียมคาร์บอเนตหรือ  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (Sigma-Aldrich, 99.9%) และไนโอเบียมออกไซด์หรือ  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (Sigma-Aldrich, 99.9%) มาผสมกันเป็นสัดส่วนดังตารางที่ 3.4 จากนั้นจึงนำผงตั้งต้นที่ซึ่งผสมกันด้วยเทคนิคการบดเปียกด้วยลูกบดเซอรโคเนีย (ball milling) เป็นระยะเวลา 24 ชั่วโมงในสารละลายอะซีโตนโดยใช้ภาชนะบรรจุคือโพลีเอทิลีนหมุนวนเป็นระยะเวลา 24 ชั่วโมงแล้วจึงนำมาอบให้แห้งด้วยการคนด้วยแท่งแม่เหล็ก (magnetic bar) พร้อมให้ความร้อนเพื่อกำจัดสารละลายอะซีโตนออกจากนั้นอบผงให้แห้งสนิทในเตาอบไฟฟ้าแล้วจึงนำผงที่ได้มาบดด้วยโกรนบดสารโดยระมัดระวังเรื่องของความชื้นเป็นพิเศษ จากนั้นจึงนำไปแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 – 900 องศาเซลเซียสนาน 2 และ 4 ชั่วโมงด้วยอัตราการเพิ่มและลดของอุณหภูมิเท่ากับ 100 และ 300 องศาเซลเซียสต่อชั่วโมงตามลำดับแล้วจึงนำไปตรวจสอบองค์ประกอบของเฟสด้วยเทคนิคการกระจายของรังสีเอกซ์ (Xray diffraction, XRD) โครงสร้างทางจุลภาคและองค์ประกอบของสารด้วยเทคนิค SEM-EDS ขั้นตอนการเตรียมแสดงดังในรูป 3.15

ตาราง 3.4 แสดงอัตราส่วนผสมของสารตั้งต้นโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบต

|                          | Weight of powder (g) |         |          |          |
|--------------------------|----------------------|---------|----------|----------|
|                          | 50                   | 100     | 150      | 200      |
| $\text{Na}_2\text{CO}_3$ | 6.8307               | 13.6614 | 20.4921  | 35.6278  |
| $\text{K}_2\text{CO}_3$  | 8.9069               | 17.8139 | 26.7208  | 35.6278  |
| $\text{Nb}_2\text{O}_5$  | 34.2624              | 68.5247 | 102.7871 | 137.0495 |
| Total weight             | 50.0000              | 100.000 | 150.0000 | 200.0000 |





รูป 3.15 แผนภาพแสดงขั้นตอนการเตรียมผงโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบต



รูป 3.16 ขวดบรรจุสารชนิดโพลีเอทิลีนและลูกบดเซอร์โคเนีย



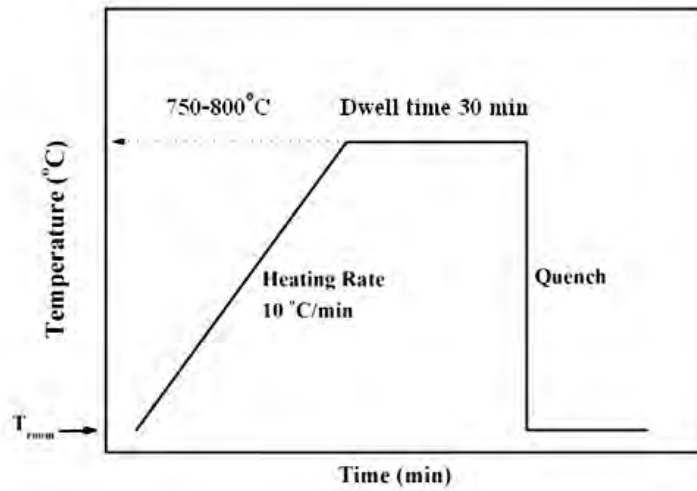
รูป 3.17 เครื่องบดผสมด้วยลูกบอล

### 3.2.3.2 การเตรียมแก้วโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบตในระบบแก้วเทลลูไรด์

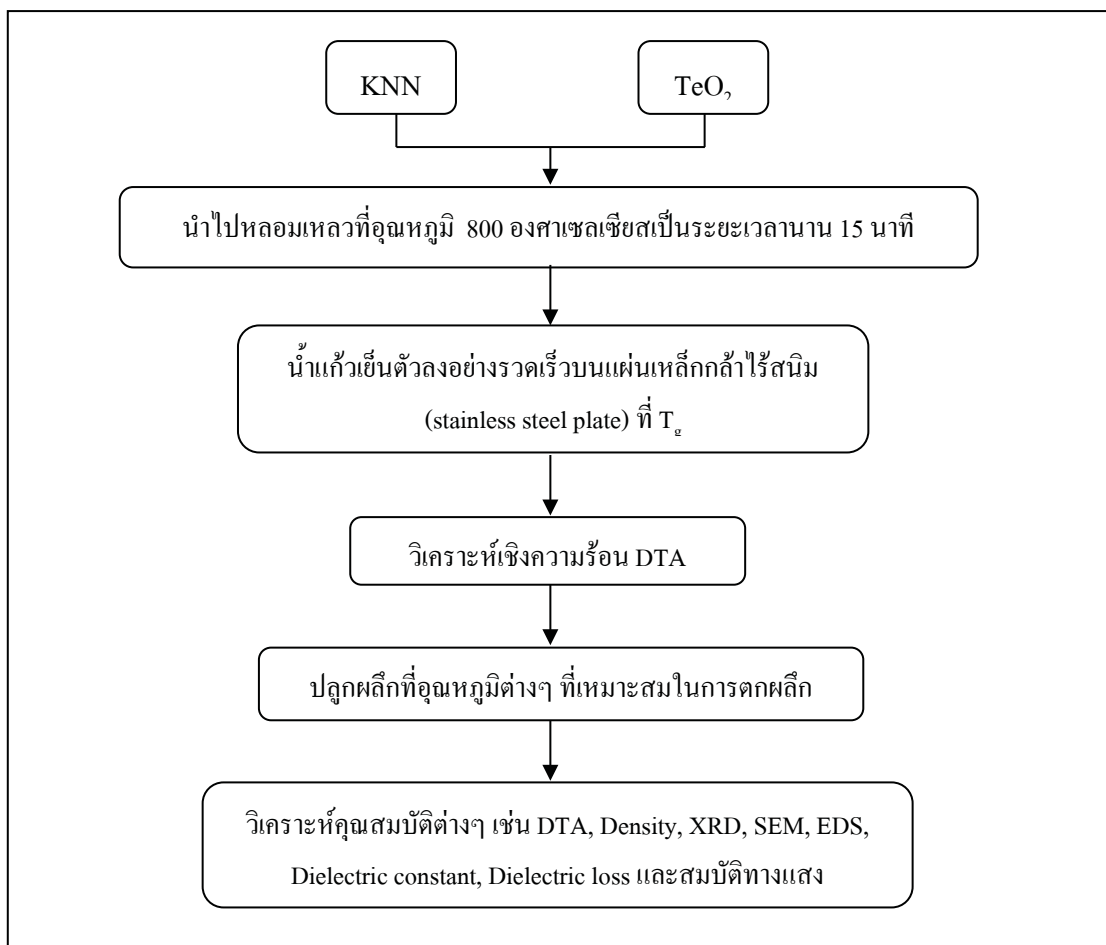
สำหรับงานวิจัยชิ้นนี้ เป็นศึกษาโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบต ( $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$  หรือ KNN) ในระบบแก้วเทลลูเรียม ( $TeO_2$ ) ที่เป็นองค์ประกอบหลัก เพื่อศึกษาความเป็นได้ของการเตรียมแก้ว โดยได้ทำการศึกษาอุณหภูมิการหลอมที่เหมาะสมสำหรับการเตรียมแก้ว

ในการเตรียมแก้วเซรามิกนั้น ทำโดยการนำผงโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบตที่มีความบริสุทธิ์มาใช้ในการสร้างแก้ว โดยผงที่ได้จะนำไปผสมกับเทลลูเรียมในอัตราส่วน 20 - 30 โมลเปอร์เซ็นต์ของโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบตต่อ 70 - 80 โมลเปอร์เซ็นต์ของเทลลูเรียม จากนั้นนำไปหลอมเหลวที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียสเป็นระยะเวลานาน 15 นาที ด้วยอัตราขึ้นของอุณหภูมิคือ 10 องศาเซลเซียสต่อนาที ในบ้าหลอมทองคำขาวหรือถ้วยแพลตินัมและทำให้น้ำแก้วเย็นตัวลงอย่างรวดเร็วด้วยการเทลงบนแผ่นเหล็กกล้าไร้สนิมแล้วกดทับทันทีที่อุณหภูมิห้องและที่อุณหภูมิการเปลี่ยนเป็นแก้ว (glass transition temperature,  $T_g$ ) โดยเลือกช่วงอุณหภูมิ  $T_g$  ได้จากการศึกษาการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนของแก้ว (Differential thermal analysis : DTA) และสามารถเลือกช่วงอุณหภูมิที่จะให้แก่แก้วเพื่อปลูกผลึกได้จากเทคนิคเดียวกันนี้เช่นกัน

หลังจากนั้นนำแก้วเซรามิกที่ได้มาวิเคราะห์เฟสองค์ประกอบด้วย XRD หาความหนาแน่นของชิ้นงานด้วยหลักการแทนที่น้ำของ Archimedes ตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้า ตรวจสอบโครงสร้างทางจุลภาคและวิเคราะห์องค์ประกอบด้วยเทคนิค SEM-EDS เพื่อหาเงื่อนไขที่เหมาะสมในการเตรียมแก้วเซรามิกโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบต (KNN) ในระบบแก้วเทลลูเรียม ( $TeO_2$ ) ต่อไป ขั้นตอนการเตรียมแก้วแก้วเซรามิกโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบต (KNN) ในระบบแก้วเทลลูเรียม ( $TeO_2$ ) แสดงให้เห็นดังรูป 3.19



รูป 3.18 แผนผังแสดงเงื่อนไขของการหลอมแก้วเซรามิกโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบต (KNN) ในระบบแก้วเทลลูเรียม ( $\text{TeO}_2$ )



รูป 3.19 แผนผังเงื่อนไขของอุณหภูมิที่ใช้ในการปลูกผลึกแก้วโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบต (KNN) ในระบบแก้วเทลลูเรียม ( $\text{TeO}_2$ )



รูป 3.20 ถ้วยหลอมทองคำขาวหรือถ้วยหลอมแพลตตินัม(Platinum crucible)



รูป 3.21 แผ่นเหล็กกล้าไร้สนิม (stainless steel plate) สำหรับกดทับแก้ว



รูป 3.22 โกร่งบดสารขนาดเล็ก (agate mortar)

### 3.3 วิธีการวัดและการตรวจวิเคราะห์หาลักษณะเฉพาะของสารตัวอย่าง

#### 3.3.1 การหาค่าความหนาแน่น

การทดลองนี้ ได้ทำการหาค่าความหนาแน่นของชิ้นงานแก้วเซรามิก และเซรามิกที่เตรียมได้โดยใช้หลักการแทนที่ของ Archimedes ซึ่งทำการทดลองโดยนำชิ้นงานตัวอย่างที่เตรียมได้มาต้มในน้ำกลั่น เป็นเวลา 5 ชั่วโมง ทิ้งไว้ให้เย็นในอากาศ แล้วจึงนำชิ้นงานตัวอย่างมาชั่งน้ำหนักในน้ำ ( $W_3$ ) ทั้งนี้เพื่อเป็นการกำจัดผลของรูพรุนภายนอกของชิ้นงานตัวอย่าง จากนั้นนำชิ้นงานที่ผ่านการต้มมาชั่งน้ำหนักในอากาศ ( $W_2$ ) แล้วจึงนำไปอบอุณหภูมิ  $120^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 24 ชั่วโมงให้แห้ง ก่อนนำมาชั่งน้ำหนักในอากาศอีกครั้งหนึ่ง ( $W_1$ ) แล้วจึงทำการคำนวณหาค่าความหนาแน่นของชิ้นงานจากสมการ 3.1

$$\rho_s = \frac{W_1}{W_2 - W_3} \times \rho_{st} \quad (3.1)$$

|       |                          |                                                    |
|-------|--------------------------|----------------------------------------------------|
| เมื่อ | $\rho_s$ และ $\rho_{st}$ | คือ ความหนาแน่นของชิ้นงานและของน้ำตามลำดับ         |
|       | $W_1$                    | คือ น้ำหนักของชิ้นงานหลังจากอบแห้ง                 |
|       | $W_2$                    | คือ น้ำหนักของชิ้นงานที่ชั่งในอากาศหลังจากต้มในน้ำ |
|       | $W_3$                    | คือ น้ำหนักของชิ้นงานที่ชั่งในน้ำหลังจากต้มในน้ำ   |



รูป 3.23 เครื่องชั่งระบบดิจิตอลสำหรับวัดความหนาแน่น

### 3.3.2 การตรวจสอบเฟสองค์ประกอบด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์

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

สำหรับการตรวจสอบนั้น จะมีขั้นตอนในการเตรียมสารตัวอย่างดังต่อไปนี้ คือ

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

2. เริ่มทำการทดสอบโดยให้มุมเริ่มต้นที่  $2\theta$  เท่ากับ  $10^\circ$  และมุมสุดท้าย  $2\theta$  เท่ากับ  $60^\circ$

3. ผลที่แสดงออกมาจะอยู่ในรูปของกราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มกับมุม  $2\theta$  จากนั้นนำผลที่ได้มาเปรียบเทียบกับข้อมูลในแฟ้ม JCPDS เพื่อตรวจสอบเฟสองค์ประกอบและความบริสุทธิ์ของชิ้นงานตัวอย่างที่เกิดขึ้นโดยนำค่ามุม  $2\theta$  ที่ได้มาหาค่า d-spacing จากกฎของแบรกก์ ดังสมการที่ 3.2

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad (3.2)$$

โดยที่ d คือ ระยะห่างระหว่างระนาบ (d-spacing)

$\lambda$  คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ในกรณีนี้ ( $\lambda = 1.54439 \text{ \AA}$ )



รูป 3.24 เครื่อง X-ray diffractometer

### 3.3.3 การวิเคราะห์ทางความร้อนด้วยกระบวนการวิธีแบบอนุพันธ์ (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 3.25) ทำการตรวจสอบผงที่ได้ โดยใช้เงื่อนไขในการทดสอบดังนี้ คือ ตั้งแต่อุณหภูมิห้องจนถึงอุณหภูมิ  $1000^\circ\text{C}$  ด้วยอัตราการขึ้นของอุณหภูมิคือ  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  และใช้ผงซิลิกอนไดออกไซด์ ( $\text{SiO}_2$ ) เป็นตัวเทียบมาตรฐาน





รูป 3.25 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. ตัดชิ้นงานบนแท่งอลูมิเนียม (stub) โดยใช้กาว crystal bronze เพื่อใช้เป็นตัวจับ
2. ขัดด้วยเครื่องขัดกระดาษทราย เริ่มต้นที่เบอร์ 1,000 และ 1,200
3. ขัดด้วยผงขัดอลูมินาขนาด 0.3 ไมโครเมตร
4. ส่องด้วยกล้องจุลทรรศน์แสงเพื่อตรวจสอบวิवरอย
5. ทำความสะอาดชิ้นงานด้วยเครื่องอัลตราโซนิก (ultrasonic)
6. อบชิ้นงานเป็นเวลา 12 ชั่วโมง
7. ตัดชิ้นงานบน stub ทองเหลืองด้วยเทปคาร์บอน
8. Coat ชิ้นงานด้วยทอง ด้วยวิธีการ sputtering เป็นเวลา 30 วินาที แล้วนำเข้าเครื่อง SEM





รูป 3.26 เครื่อง sputtering



รูป 3.27 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)

### 3.3.5 การตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้าของแก้วเซรามิก

- การทดสอบค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (Relative permittivity,  $\epsilon_r$ ) และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก (Dielectric loss,  $\tan\delta$ ) ที่อุณหภูมิห้อง

ในการตรวจสอบค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกนั้น ในการทดลองนี้ ได้ทำการตรวจสอบเบื้องต้นที่อุณหภูมิห้อง คือ ประมาณ 28°C สามารถหาค่าได้โดยใช้เครื่อง LCR HiTESTER รุ่น 3532-50 ดังรูปที่ 3.28 ซึ่งสามารถวัดค่าความจุไฟฟ้า (C) และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก ( $\tan\delta$ ) ในช่วงความถี่ 1 kHz – 20 kHz การเตรียมชิ้นงานทำโดย

1. ขัดด้วยกระดาษทรายเบอร์ 1,000 เพื่อให้ผิวหน้าทั้งสองด้านของชิ้นงานขนานกัน
2. วัดค่าความหนาของชิ้นงาน
3. ทำขั้วไฟฟ้าโดยใช้กาวเงินแบบแห้ง (air-dry silver paint) ด้านหนึ่งทาให้ทั่ว ส่วนอีกด้านทาเป็นพื้นที่ 2x2 มิลลิเมตร
4. นำชิ้นงานมาทำการวัดค่าความจุ และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก ที่ความถี่ 1 10 และ 20 kHz ตามลำดับ แล้วนำค่าความจุไฟฟ้าที่ได้มาทำการคำนวณหาค่าคงที่ไดอิเล็กทริก จากสมการที่ 3.3

$$\epsilon_r = \frac{Cd}{\epsilon_0 A} \quad (3.3)$$

|       |              |                                                                   |
|-------|--------------|-------------------------------------------------------------------|
| เมื่อ | $\epsilon_r$ | คือ ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ของชิ้นงานตัวอย่าง                          |
|       | C            | คือ ค่าความจุไฟฟ้า มีหน่วยเป็นฟารัด (F)                           |
|       | d            | คือ ความหนาของสารไดอิเล็กทริก มีหน่วยเป็นเมตร (m)                 |
|       | A            | คือ พื้นที่ของไดอิเล็กทริก มีหน่วยเป็นตารางเมตร (m <sup>2</sup> ) |
|       | $\epsilon_0$ | คือ ค่าสภาพยอมของสุญญากาศมีค่าเท่ากับ 8.854x10 <sup>-12</sup> F/m |



รูป 3.28 เครื่องวัดค่าทางไฟฟ้า

## บทที่ 4

### ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง

ในบทนี้ เป็นการนำเสนอผลการทดลอง จากการศึกษาแก้วชีวภาพที่ประกอบด้วยสารไพโซอิเล็กทริก (piezoelectric bioglass-ceramics) และแก้วเซรามิกระบบเทลลูไรต์ที่มีผลึกเฟโรอิเล็กทริกของโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบต ซึ่งในงานวิจัยมีจุดมุ่งหมายเพื่อศึกษาขั้นตอน และวิธีการเตรียมแก้วเซรามิก รวมถึงปัจจัยต่างๆที่เกี่ยวข้อง ตลอดจนศึกษาสมบัติในด้านต่างๆ ของแก้วเซรามิกดังกล่าว เช่น สมบัติทางกายภาพ โครงสร้างทางจุลภาค สมบัติทางความร้อน สมบัติทางไฟฟ้า และสมบัติความเข้ากันได้ทางชีวภาพ นอกจากนี้ ยังได้มีการศึกษาต่อในด้านการเตรียมแบบ และเซรามิก ตลอดจนการวิเคราะห์สมบัติต่างๆ อีกด้วย

โดยในงานวิจัยนี้ได้มีแบ่งผลการทดลองและการวิเคราะห์ผลการทดลองออกเป็น 2 ส่วนหลัก ดังนี้

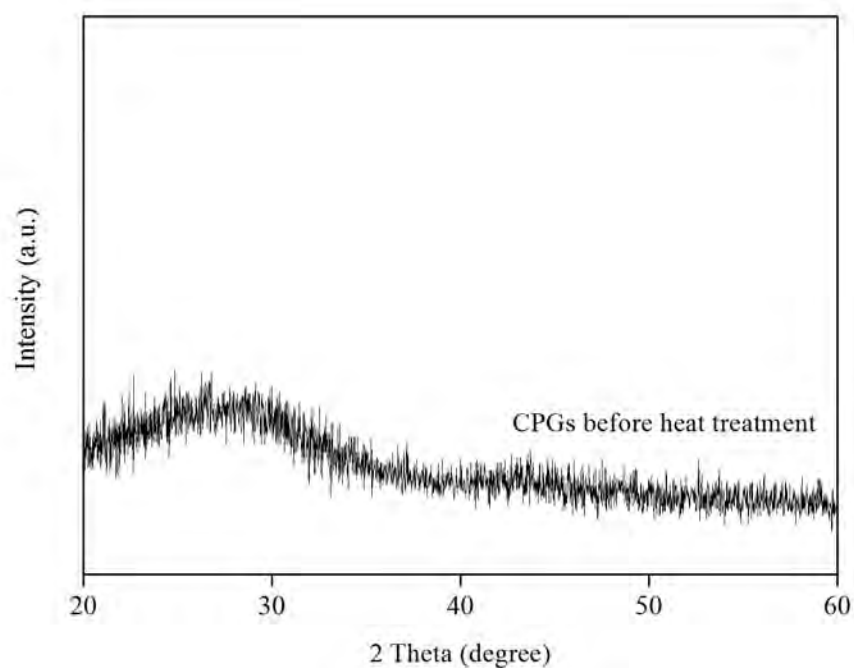
- 4.1 ผลการศึกษาการเตรียมแก้วเซรามิก และเซรามิกชีวภาพที่ประกอบด้วยสารไพโซอิเล็กทริก
- 4.2 ผลการศึกษาการเตรียมแก้วเซรามิกระบบเทลลูไรต์ที่มีผลึกเฟโรอิเล็กทริกของโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบต

#### 4.1 ผลการศึกษาการเตรียมแก้วเซรามิก และเซรามิกชีวภาพที่ประกอบด้วยสารไพโซอิเล็กทริก

##### 4.1.1 ผลการศึกษาการเตรียมแก้วชีวภาพแคลเซียมฟอสเฟต

##### 4.1.1.1 ผลการตรวจสอบเฟสองค์ประกอบด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction technique)

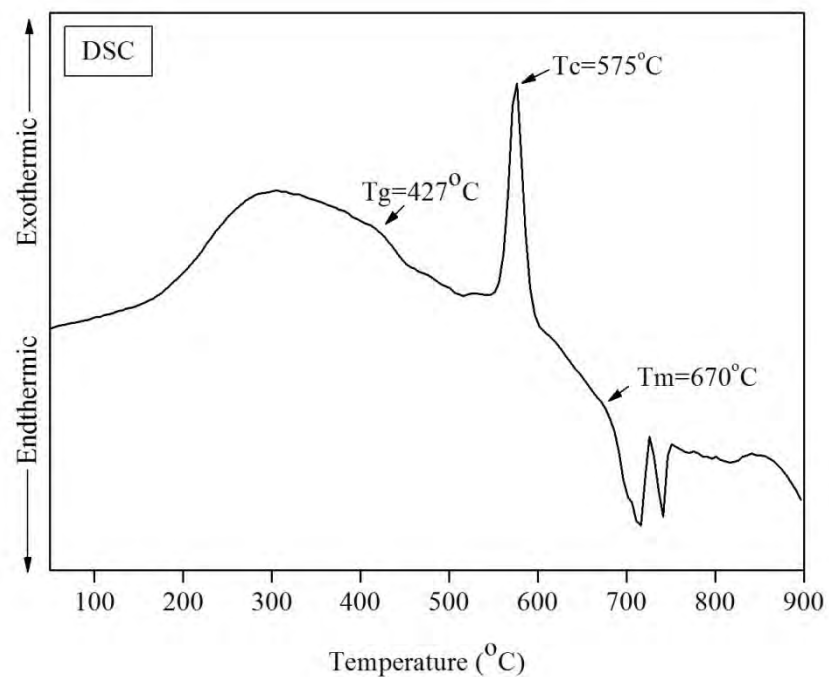
จากตรวจสอบเฟสองค์ประกอบของแก้วแคลเซียมฟอสเฟตก่อนทำการให้ความร้อน (Heat treatment) ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ พบว่า รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของแก้วชีวภาพแคลเซียมฟอสเฟตก่อนการให้ความร้อน แสดงแค่เฟส ออสตราณ ซึ่งอาจเกิดจากแก้วชีวภาพนี้ยังไม่ผ่านการให้ความร้อนที่เหมาะสมสำหรับเกิดการตกผลึก จึงทำให้แก้วชีวภาพนี้แสดงแค่เฟสออสตราณ ดังรูป 4.1



**รูป 4.1** รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของแก้วเคลือบฟอสเฟตก่อนการให้ความร้อน (Heat treatment)

#### 4.1.1.2 ผลการตรวจสอบสมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิคการวิเคราะห์ความร้อน (Differential scanning calorimeter: DSC)

จากการตรวจสอบสมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิคการวิเคราะห์ความร้อน (Differential scanning calorimeter: DSC) ของแก้วชีวภาพเคลือบฟอสเฟต เพื่อตรวจสอบหาอุณหภูมิที่เหมาะสมสำหรับการให้ความร้อน (Heat treatment) พบว่า เกิดปฏิกิริยาดูดความร้อน เนื่องจากการเปลี่ยนสถานะแก้วที่อุณหภูมิ 427 องศาเซลเซียส จากนั้นจะพบปฏิกิริยาคายความร้อน เนื่องจากการเกิดการสลายตัวของสารอินทรีย์ที่อุณหภูมิ 575 องศาเซลเซียส และ 670 องศาเซลเซียส ดังรูป 4.2



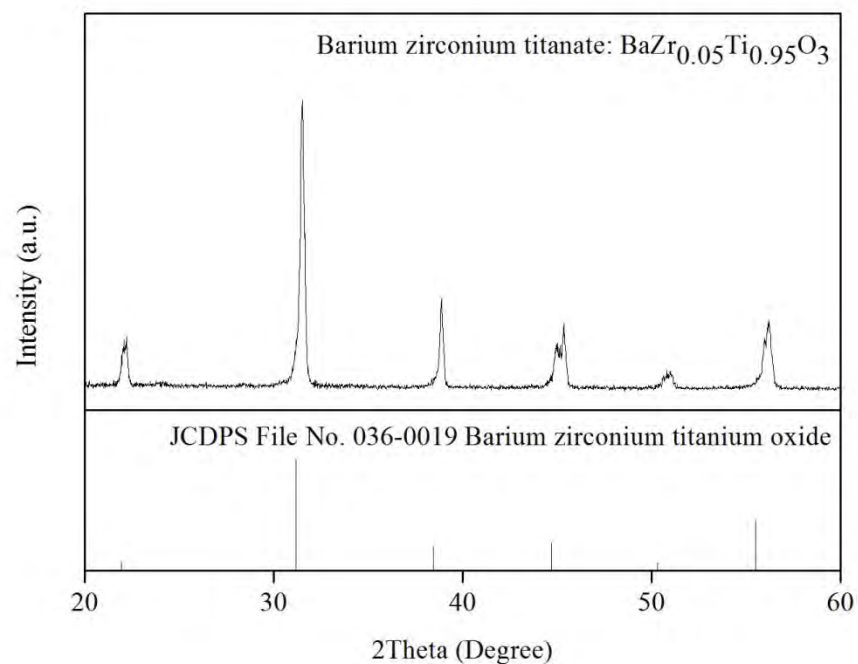
รูป 4.2 การตรวจสอบสมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิคการวิเคราะห์ความร้อน (Differential scanning calorimeter: DSC)

#### 4.1.2 ผลการศึกษาการเตรียมสารไพโรโซอิลีกทริกแบเรียมเซอร์โคเนียมไททาเนต

##### 4.1.2.1 ผลการตรวจสอบเฟสองค์ประกอบของแบเรียมเซอร์โคเนียมไททาเนต

ระบบ  $\text{BaZr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95}\text{O}_3$  ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction technique)

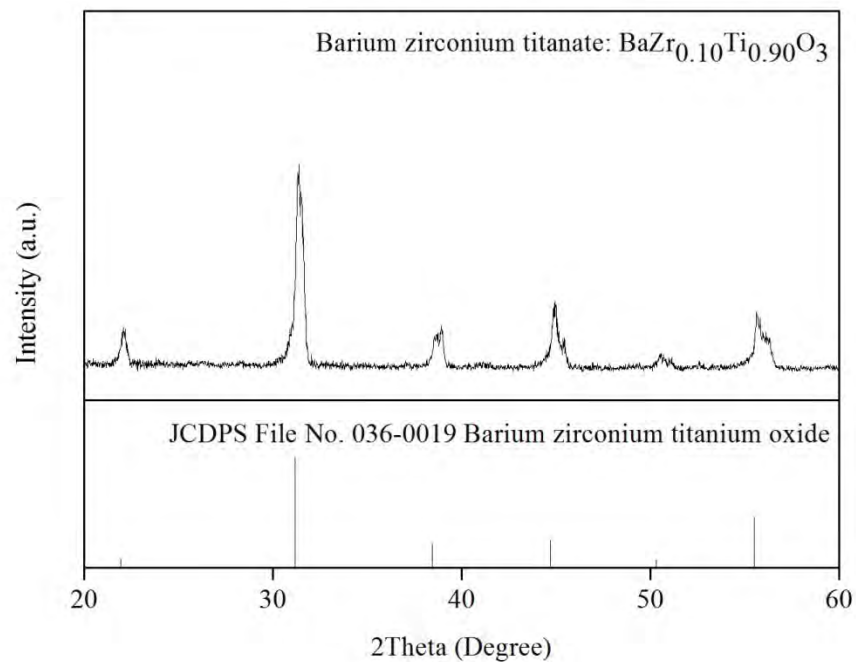
จากการตรวจสอบเฟสองค์ประกอบของสารแบเรียมเซอร์โคเนียมไททาเนตระบบ  $\text{BaZr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95}\text{O}_3$  ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ พบว่า รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของสารแบเรียมเซอร์โคเนียมไททาเนตระบบ  $\text{BaZr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95}\text{O}_3$  แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนที่สอดคล้องกับแฟ้มข้อมูลมาตรฐานหมายเลข 036-0019 ดังรูป 4.3



**รูป 4.3** รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของสารแบเรียมเซอร์โคเนียมไททาเนตระบบ  $\text{BaZr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95}\text{O}_3$

#### 4.1.2.2 ผลการตรวจสอบเฟสองค์ประกอบของแบเรียมเซอร์โคเนียมไททาเนตระบบ $\text{BaZr}_{0.10}\text{Ti}_{0.90}\text{O}_3$ ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction technique)

จากการตรวจสอบเฟสองค์ประกอบของสารแบเรียมเซอร์โคเนียมไททาเนตระบบ  $\text{BaZr}_{0.10}\text{Ti}_{0.90}\text{O}_3$  ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ พบว่า รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของสารแบเรียมเซอร์โคเนียมไททาเนตระบบ  $\text{BaZr}_{0.10}\text{Ti}_{0.90}\text{O}_3$  แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนที่สอดคล้องกับแฟ้มข้อมูลมาตรฐานหมายเลข 036-0019 ดังรูป 4.4



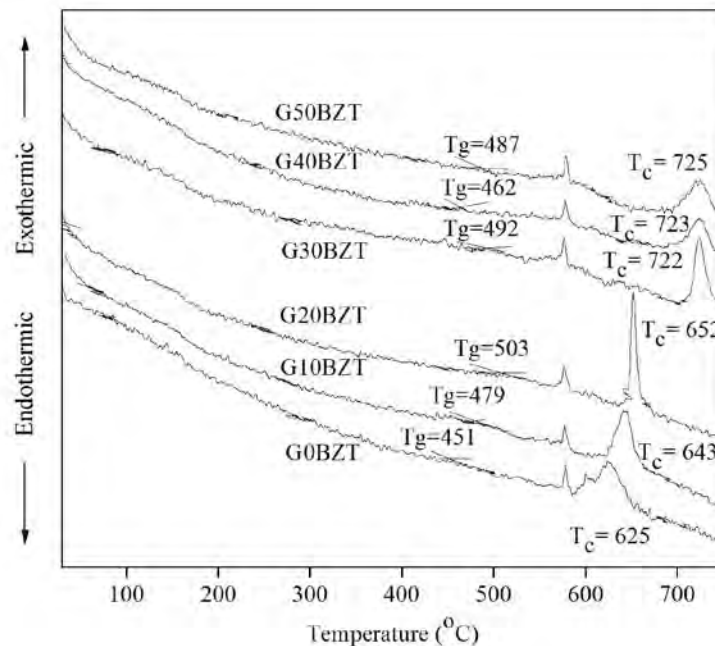
รูป 4.4 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของสารแบเรียมเซอร์โคเนียมไททาเนตระบบ  $\text{BaZr}_{0.10}\text{Ti}_{0.90}\text{O}_3$

#### 4.1.3 ผลการศึกษาการเตรียม แก้วเซรามิกชีวภาพแคลเซียมฟอสเฟต แบเรียมเซอร์โคเนียมไททาเนต (CPGs/BZT0.05 glass-ceramics)

##### 4.1.3.1 ผลการศึกษาสมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิคการวิเคราะห์ทางความร้อนเชิงอนุพันธ์ (Differential thermal analysis: DTA)

จากการศึกษาสมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิคการวิเคราะห์ความร้อนเชิงอนุพันธ์ (Differential thermal analysis: DTA) ของแก้วเซรามิกชีวภาพก่อนการนำไปให้ความร้อน (Heat treatment) พบว่า อุณหภูมิในการเกิดผลึกของแก้วจะเกิดในช่วง 625 ถึง 725 องศาเซลเซียส โดยจะพบว่า การเติม BZT ในปริมาณสูง จะส่งผลให้อุณหภูมิการเกิดผลึกของแก้วสูงขึ้นกว่าการเติมในปริมาณน้อยๆ ดังนั้น การเผาอบที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส จึงทำให้แก้วเซรามิกที่เติมแบเรียมเซอร์โคเนียมไททาเนตในปริมาณสูงแสดงเฟสอสังฐานต่างจากการเติมในปริมาณน้อยๆ ดังแสดงในรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์



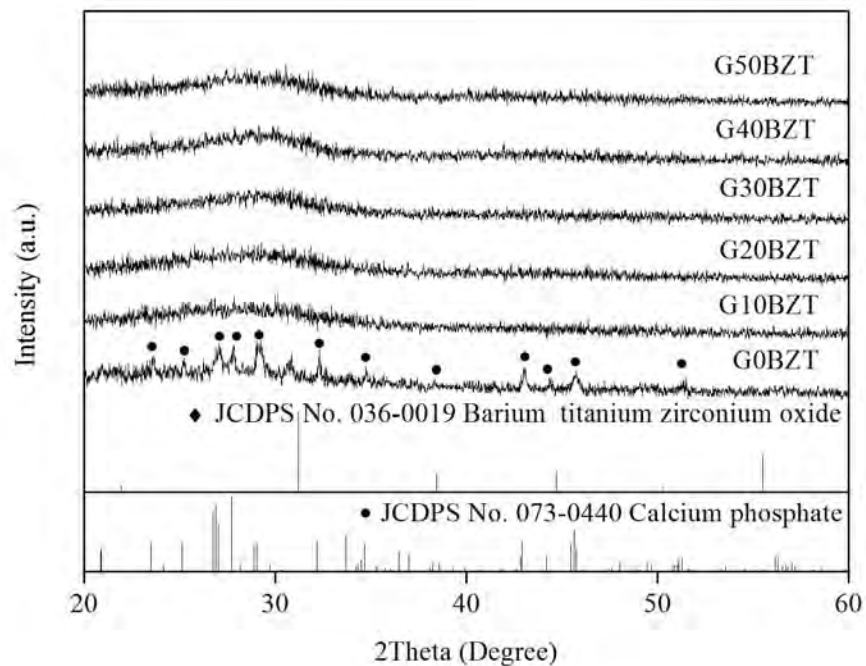


รูป 4.5 ผลการวิเคราะห์สมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิคการวิเคราะห์ความร้อนเชิงอนุพันธ์

#### 4.1.3.2 ผลการตรวจสอบเฟสองค์ประกอบของแก้วเซรามิกชีวภาพแคลเซียมฟอสเฟต แบเรียมเซอร์โคเนียมไททาเนต (CPGs/BZT0.05 glass-ceramics) ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-Ray diffraction technique)

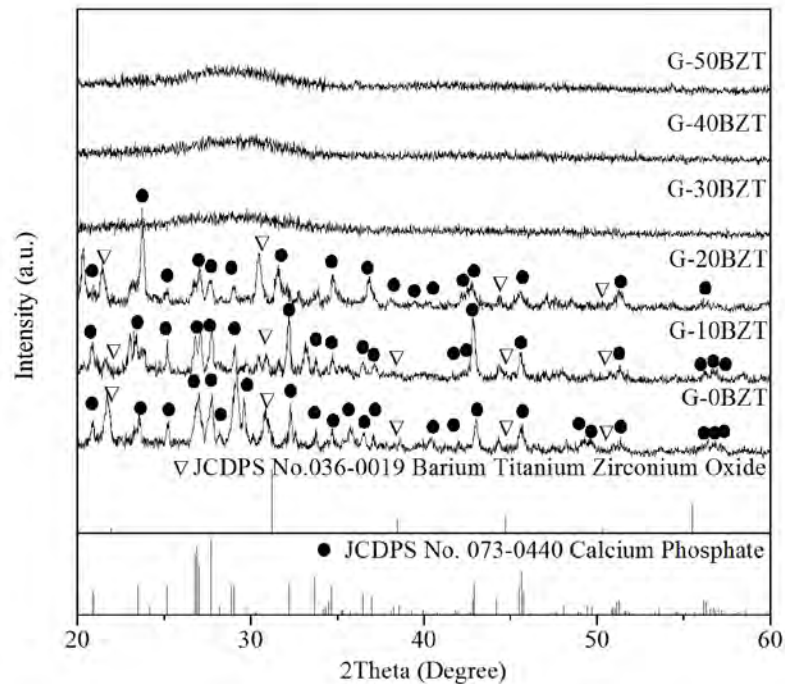
จากการตรวจสอบองค์ประกอบเฟสของแก้วเซรามิกชีวภาพแคลเซียมฟอสเฟต แบเรียมเซอร์โคเนียมไททาเนตระบบ  $40\text{CaO}-45\text{P}_2\text{O}_5-15\text{Na}_2\text{O}-x\text{BaZr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95}\text{O}_3$  (CPGs/BZT0.05) ที่ผ่านการให้ความร้อน (Heat treatment) ที่อุณหภูมิ 500 และ 550 องศาเซลเซียส เพื่อให้เกิดการตกผลึกในเนื้อแก้ว พบว่า

รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของแก้วเซรามิกชีวภาพที่ผ่านการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ยังคงแสดงแค่เฟสออสติฐานเป็นส่วนใหญ่ ยกเว้นในแก้วเซรามิกชีวภาพที่ไม่มีการเติมแบเรียมเซอร์โคเนียมไททาเนต (BZT0.05) ที่แสดงเฟสแคลเซียมฟอสเฟตตรงกับแฟ้มมาตรฐานหมายเลข 073-0440 ดังภาพ 4.6



**รูป 4.6** รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของแก้วเซรามิกชีวภาพระบบ CPGs/BZT0.05 ที่ผ่านการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส

รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของแก้วเซรามิกชีวภาพที่ผ่านการให้ความร้อนที่ 550 องศาเซลเซียส แสดงผลที่แตกต่างกันขึ้นกับส่วนผสมทางเคมีของแต่ละชิ้นงาน โดยแก้วเซรามิกชีวภาพที่ไม่มีการเติมสารแบเรียมเซอร์โคเนียมไททาเนต แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่ตรงกับแฟ้มมาตรฐานแคลเซียมฟอสเฟต (calcium phosphate หรือ  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ) หมายเลข 073-0440 แก้วเซรามิกชีวภาพที่เติมสารแบเรียมเซอร์โคเนียมไททาเนต ในปริมาณร้อยละ 10 และ 20 โดยน้ำหนัก จะแสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนที่ตรงกับแฟ้มมาตรฐานแคลเซียมฟอสเฟต (calcium phosphate หรือ  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ) หมายเลข 073-0440 และแฟ้มมาตรฐานแบเรียมไททาเนียมเซอร์โคเนียมออกไซด์ (barium titanium zirconium oxide phase) หมายเลข 036-0019 ในขณะที่แก้วเซรามิกชีวภาพที่เติมสารแบเรียมเซอร์โคเนียมไททาเนตในปริมาณร้อยละ 30 40 และ 50 โดยน้ำหนัก ยังคงแสดงแค่เฟสออสตรา ดังภาพ 4.7



รูป 4.7 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของแก้วเซรามิกชีวภาพระบบ CPGs/BZT0.05 ที่ผ่านการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส

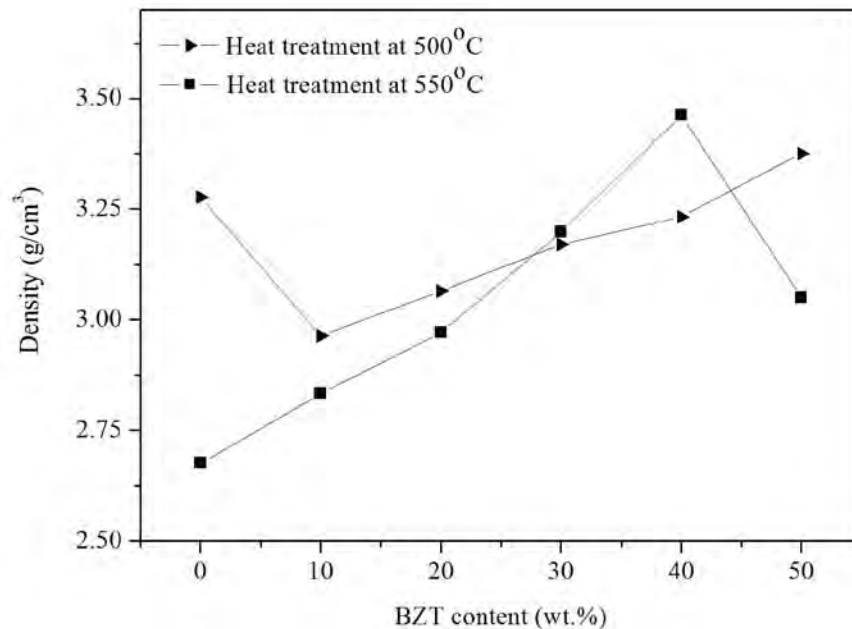
#### 4.1.3.3 ผลการตรวจสอบค่าความหนาแน่น (Density) ของแก้วเซรามิกชีวภาพแคลเซียมฟอสเฟตแบเรียมเซอร์โคเนียมไททาเนต (CPGs/BZT0.05 glass-ceramics) ด้วยหลักการของอาร์คิมิดีส (Archimedes')

จากการวัดค่าความหนาแน่นของแก้วเซรามิกชีวภาพแคลเซียมฟอสเฟตแบเรียมเซอร์โคเนียมไททาเนต (CPGs/BZT0.05 glass-ceramics) ด้วยหลักการของอาร์คิมิดีสพบว่า

แก้วเซรามิกชีวภาพที่ผ่านการให้ความร้อน (Heat treatment) ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส มีค่าความหนาแน่นอยู่ในช่วง 2.96 ถึง 3.37 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร โดยค่าความหนาแน่นของแก้วเซรามิกชีวภาพ จะมีแนวโน้มลดลงในช่วงแรก จากนั้นจะเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณแบเรียมเซอร์โคเนียมไททาเนต และมีค่าสูงสุดที่การเติมแบเรียมเซอร์โคเนียมไททาเนตร้อยละ 50 โดยน้ำหนัก โดยจะเท่ากับ 3.37 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร

แก้วเซรามิกชีวภาพที่ผ่านการให้ความร้อน (Heat treatment) ที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส จะมีค่าความหนาแน่นอยู่ในช่วง 2.67 ถึง 3.46 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร โดยที่ค่าความหนาแน่นของแก้วเซรามิกชีวภาพนี้ จะมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามการเพิ่มปริมาณการเติม

สารแบเรียมเซอร์โคเนียมไททาเนต จนกระทั่งถึงที่ปริมาณการเติมร้อยละ 40 โดยน้ำหนัก แล้วจะแนวโน้มที่ลดลง ดังรูป 4.8



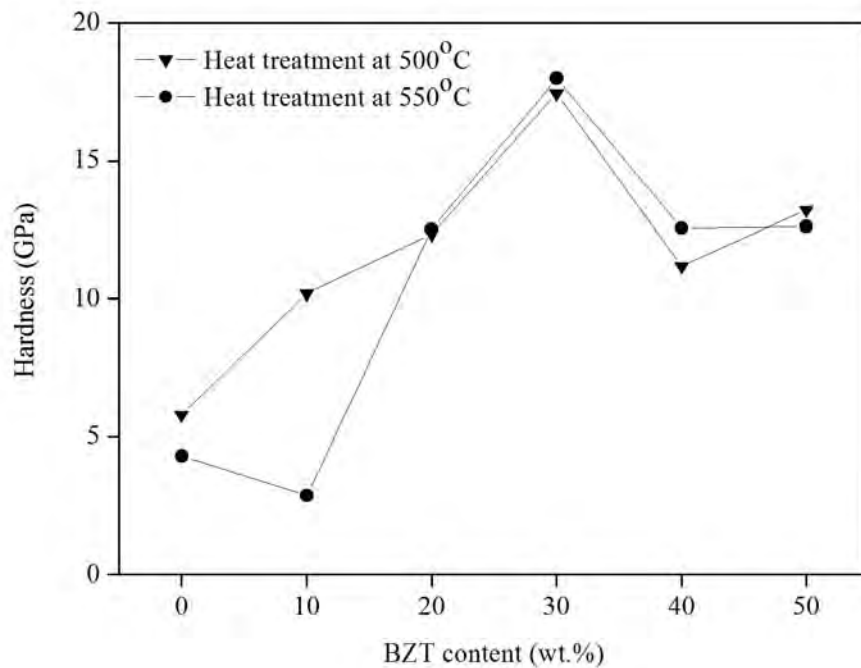
รูป 4.8 กราฟค่าความหนาแน่นของแก้วเซรามิกชีวภาพระบบ CPGs/BZT0.05 ที่ผ่านการให้ความร้อน (Heat treatment) ที่อุณหภูมิ 500 และ 550 องศาเซลเซียส

#### 4.1.3.4 ผลการตรวจสอบค่าความแข็ง (Hardness) ของแก้วเซรามิกชีวภาพแคลเซียมฟอสเฟตแบเรียมเซอร์โคเนียมไททาเนต (CPGs/BZT0.05 glass-ceramics) ด้วยการวัดความแข็งแบบวิกเกอร์ (vicker's hardness)

จากการตรวจสอบค่าความแข็งของแก้วเซรามิกชีวภาพแคลเซียมฟอสเฟตแบเรียมเซอร์โคเนียมไททาเนต (CPGs/BZT0.05 glass-ceramics) พบว่า

แก้วเซรามิกชีวภาพที่ผ่านการให้ความร้อน (Heat treatment) ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส มีค่าความแข็ง (Hardness) อยู่ในช่วง 5.79 ถึง 17.44 จิกกะปาร์สคาร์ล โดยมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามปริมาณการเติมสารแบเรียมเซอร์โคเนียมไททาเนต ซึ่งมีค่าความแข็งสูงสุดที่ปริมาณการเติมร้อยละ 30 โดยน้ำหนัก จากนั้นมีแนวโน้มลดลง

แก้วเซรามิกชีวภาพที่ผ่านการให้ความร้อน (Heat treatment) ที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส มีค่าความแข็ง (Hardness) อยู่ในช่วง 2.86 ถึง 17.98 จิกกะปาร์สคาร์ล โดยมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามปริมาณการเติมสารแบเรียมเซอร์โคเนียมไททาเนต ซึ่งมีค่าความแข็งสูงสุดที่ปริมาณการเติมร้อยละ 30 โดยน้ำหนัก จากนั้นมีแนวโน้มลดลง ดังรูป 4.9

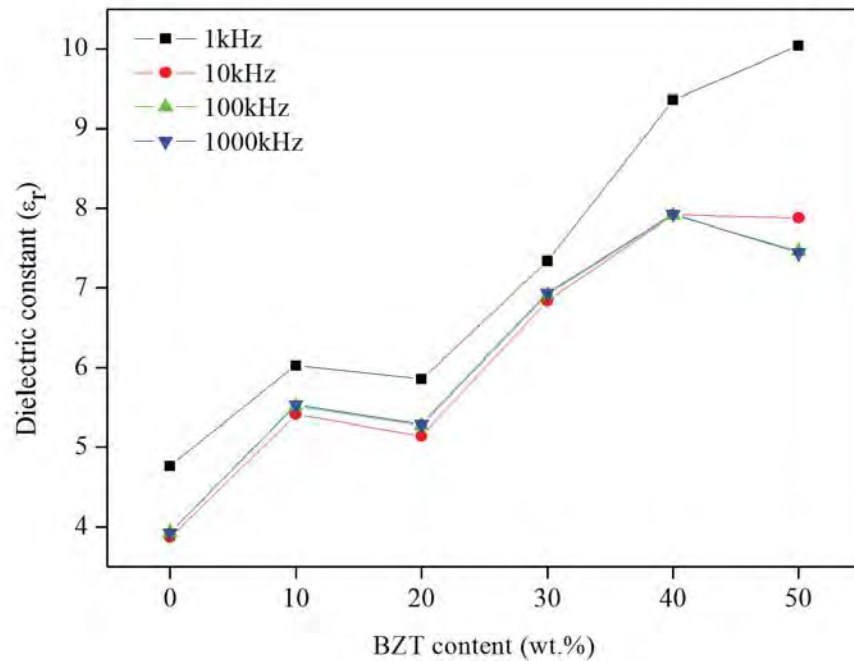


รูป 4.9 กราฟค่าความแข็งของแก้วเซรามิกชีวภาพระบบ CPGs/BZT0.05 ที่ผ่านการให้ความร้อน (Heat treatment) ที่อุณหภูมิ 500 และ 550 องศาเซลเซียส

#### 4.1.3.5 ผลจากการทดสอบค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (Dielectric constant) ของแก้วเซรามิกชีวภาพแคลเซียมฟอสเฟตแบเรียมเซอร์โคเนียมไททาเนต (CPGs/BZT0.05)

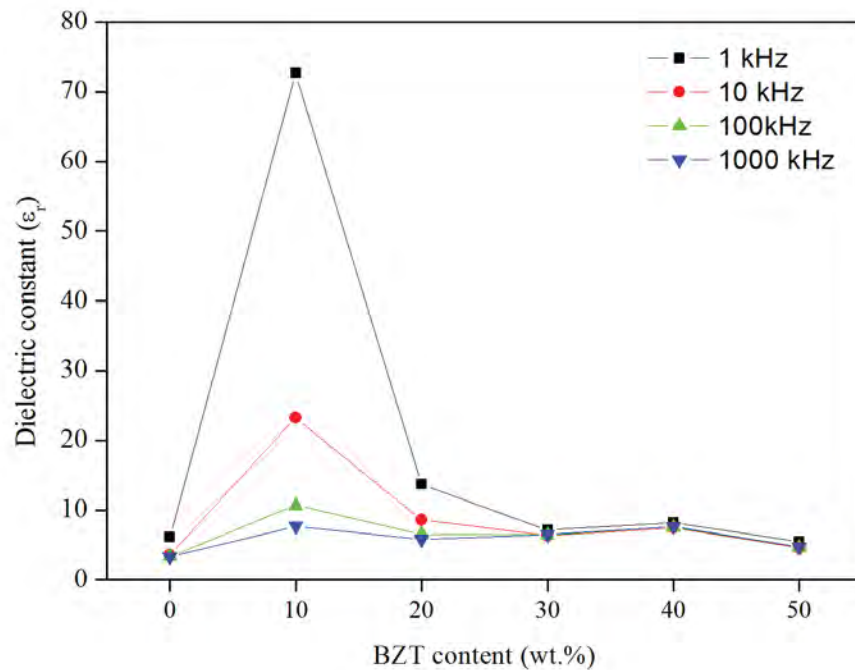
จากการทดสอบค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (Dielectric constant) ที่อุณหภูมิห้อง ของแก้วเซรามิกชีวภาพแคลเซียมฟอสเฟตแบเรียมเซอร์โคเนียมไททาเนต (CPGs/BZT0.05 glass-ceramics) โดยใช้ความถี่ตั้งแต่ 1 ถึง 1000 กิโลเฮิร์ต พบว่า

แก้วเซรามิกชีวภาพที่ผ่านการให้ความร้อน (Heat treatment) ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามปริมาณการเติมสารแบเรียมเซอร์โคเนียมไททาเนต และมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสุดในทุกความถี่ที่การเติมสารแบเรียมเซอร์โคเนียมร้อยละ 50 โดยน้ำหนัก ซึ่งมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเท่ากับ 10.039 ที่ความถี่ 1 กิโลเฮิร์ต ดังรูป 4.10



**รูป 4.10** ผลการทดสอบค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ( $\epsilon_r$ ) ที่อุณหภูมิห้อง ของแก้วเซรามิกชีวภาพระบบ CPGs/BZT0.05 ที่ผ่านการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส โดยใช้ความถี่ ตั้งแต่ 1 ถึง 1000 กิโลเฮิร์ต

แก้วเซรามิกชีวภาพที่ผ่านการให้ความร้อน (Heat treatment) ที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมีแนวโน้มที่จะเพิ่มขึ้นที่ปริมาณการเติมสารแบเรียม เซอร์โคเนียมไททาเนตต่ำๆ จากนั้นมีแนวโน้มที่จะลดลงเมื่อมีการเติมสารแบเรียม เซอร์โคเนียมไททาเนตที่สูงขึ้น โดยพบว่า แก้วเซรามิกชีวภาพนี้มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสุดในทุกความถี่ที่ การเติมสารแบเรียม เซอร์โคเนียมไททาเนต ปริมาณร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก ซึ่งมีค่าคงที่ ไดอิเล็กทริกเท่ากับ 72.652 ที่ความถี่ 1 กิโลเฮิร์ต ดังรูป 4.11

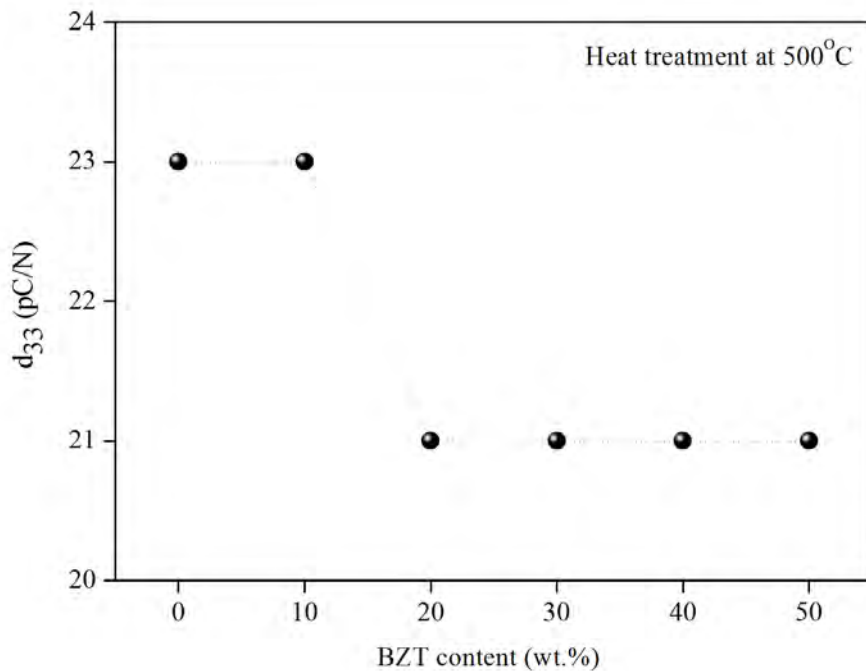


รูป 4.11 ผลการทดสอบค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ( $\epsilon_r$ ) ที่อุณหภูมิห้อง ของแก้วเซรามิกชีวภาพระบบ CPGs/BZT0.05 ที่ผ่านการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส โดยใช้ความถี่ ตั้งแต่ 1 ถึง 1000 กิโลเฮิร์ต

#### 4.1.3.6 ผลจากการทดสอบค่าสัมประสิทธิ์ไพโซอิเล็กทริก (Piezoelectric coefficient: $d_{33}$ ) ของแก้วเซรามิกชีวภาพแคลเซียมฟอสเฟตแบบเรียบมเซอร์โคเนียมไททาเนต

จากการทดสอบค่าสัมประสิทธิ์ไพโซอิเล็กทริก (piezoelectric coefficient:  $d_{33}$ ) ของแก้วเซรามิกชีวภาพแคลเซียมฟอสเฟตแบบเรียบมเซอร์โคเนียมไททาเนต (CPGs/BZT0.05 glass-ceramics) พบว่า

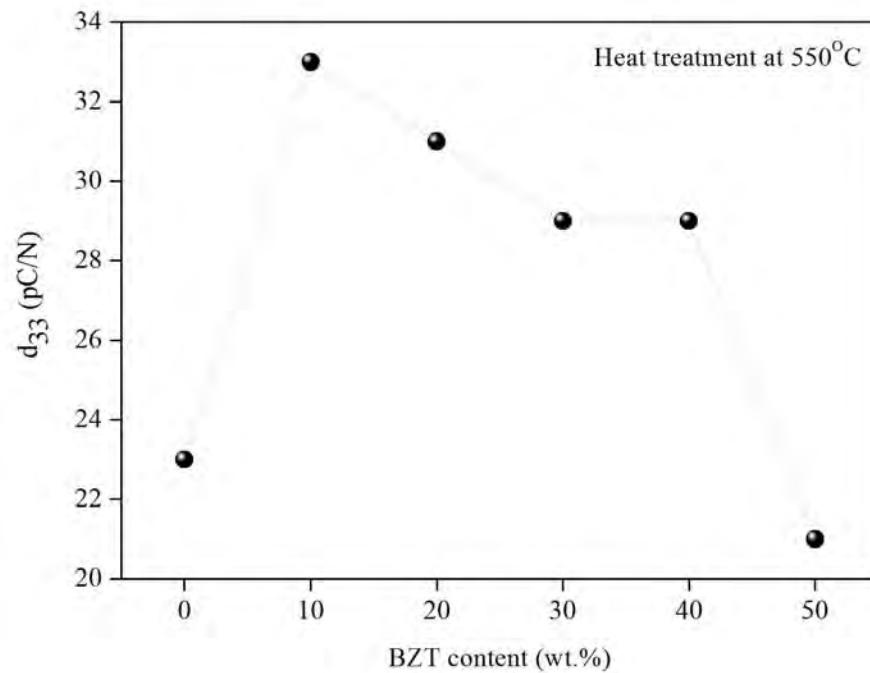
แก้วเซรามิกชีวภาพที่ผ่านการให้ความร้อน (Heat treatment) ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส แสดงค่าสัมประสิทธิ์ไพโซอิเล็กทริกในช่วง 21 ถึง 23 พิโคคูลอมบ์ต่อนิวตัน โดยที่ค่าสัมประสิทธิ์ไพโซอิเล็กทริกของแก้วเซรามิกชีวภาพ มีค่าลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณสารแบบเรียบมเซอร์โคเนียมไททาเนตที่เติมลงไป โดยคาดว่าอาจสัมพันธ์กับการเกิดเฟสฐานของแก้วเซรามิกชีวภาพนี้จากการตรวจสอบองค์ประกอบเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction: XRD) ดังแสดงในข้างต้น



**รูป 4.12** ค่าสัมประสิทธิ์ไพโซอิเล็กทริกของแก้วเซรามิกชีวภาพระบบ CPGs/BZT0.05 ที่ผ่านการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส

แก้วเซรามิกชีวภาพที่ผ่านการให้ความร้อน (Heat treatment) ที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส แสดงค่าสัมประสิทธิ์ไพโซอิเล็กทริกในช่วง 21 ถึง 33 พิโคคูลอมบ์ต่อนิวตัน และมีค่าสัมประสิทธิ์ไพโซอิเล็กทริกสูงสุดที่การเติมสารแบเรียมเซอร์โคเนียมไททาเนตในปริมาณร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก ดังรูป 4.13 ซึ่งเป็นที่น่าสังเกตว่า การเติมสารแบเรียมเซอร์โคเนียมไททาเนตในปริมาณสูง (ที่ปริมาณร้อยละ 30 ถึง 50 โดยน้ำหนัก) จะแสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและไพโซอิเล็กทริกที่ต่ำกว่า ซึ่งอาจเกิดจากการเติมปริมาณร้อยละ 30 ถึง 50 โดยน้ำหนัก แสดงเฟสอสัณฐานและไม่ปรากฏเฟสของผลึกเฟอร์โรอิเล็กทริกแบเรียมเซอร์โคเนียมไททาเนต ดังผลจากการทดสอบด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-Ray diffraction: XRD) ดังที่ได้กล่าวไว้ในข้างต้น



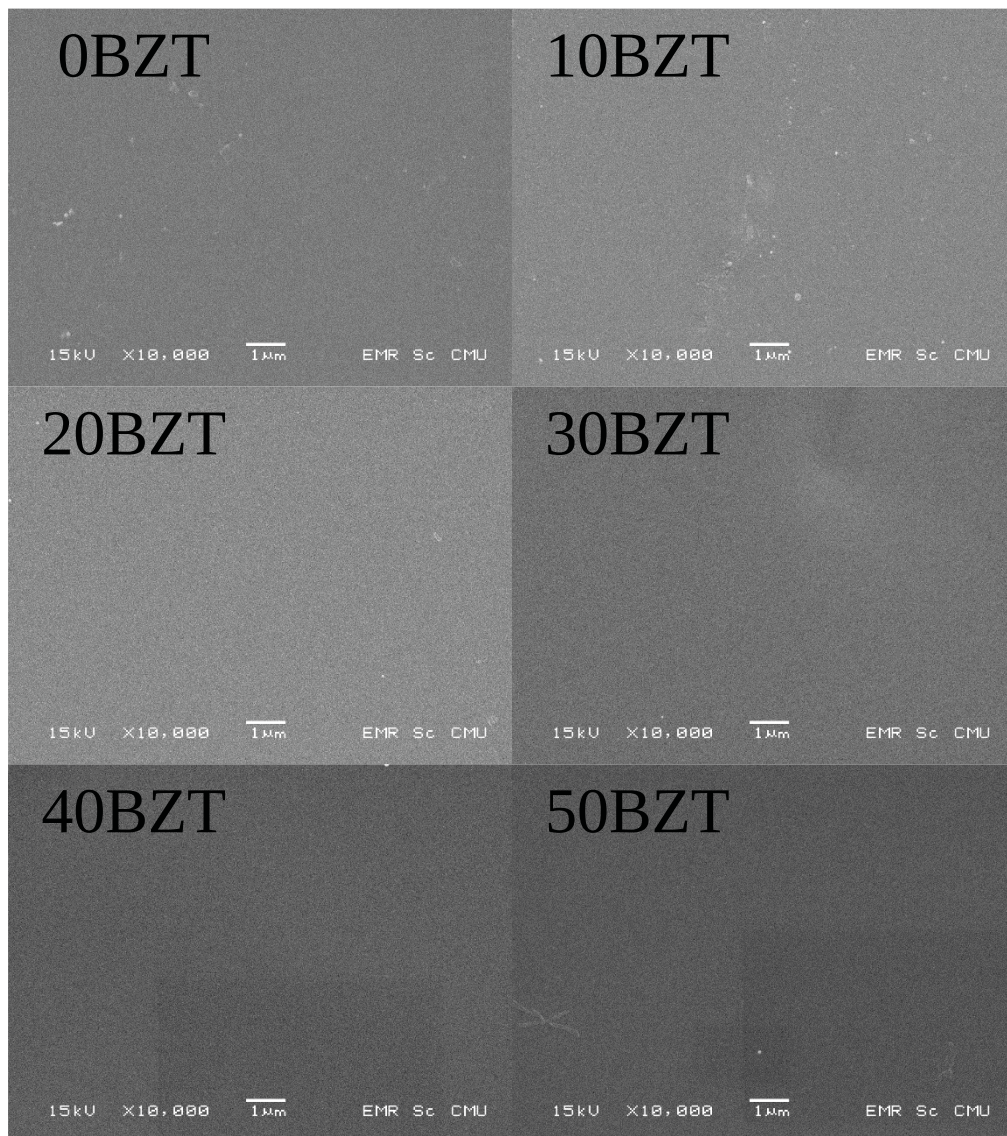


รูป 4.13 ค่าสัมประสิทธิ์ไพโซอิเล็กทริกของแก้วเซรามิกชีวภาพระบบ CPGs/BZT0.05 ที่ผ่านการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส

#### 4.1.3.7 ผลการศึกษาโครงสร้างทางจุลภาคของแก้วเซรามิกชีวภาพแคลเซียมฟอสเฟตแบบเรียมเซอร์โคเนียมไททานเตดด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope: SEM)

จากการศึกษาโครงสร้างทางจุลภาคของแก้วเซรามิกชีวภาพแคลเซียมฟอสเฟตแบบเรียมเซอร์โคเนียมไททานเตด (CPGs/BZT0.05 glass-ceramics) ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope: SEM) พบว่า

โครงสร้างจุลภาคของแก้วเซรามิกชีวภาพก่อนการให้ความร้อน (Heat treatment) ที่อุณหภูมิต่างๆ มีลักษณะเรียบในทุกอัตราส่วนผสม โดยอาจเกิดจากการที่ยังไม่เกิดการตกผลึกขึ้นในเนื้อแก้ว ดังรูป 4.14

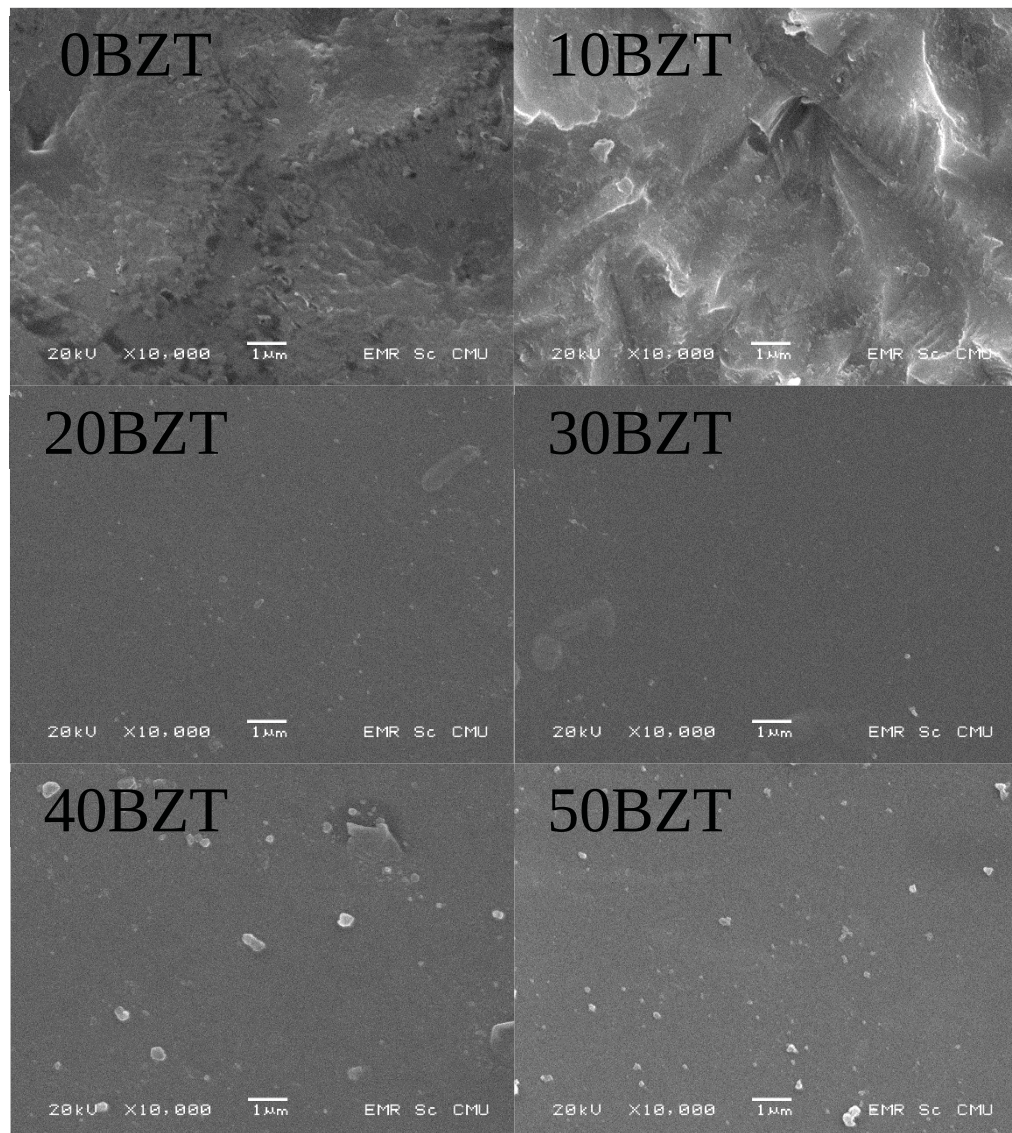


**รูป 4.14** โครงสร้างจุลภาคของแก้วเซรามิกชีวภาพระบบ CPGs/BZT0.05 ก่อนการให้ความร้อน (Heat treatment)

โครงสร้างจุลภาคของแก้วเซรามิกชีวภาพหลังจากการให้ความร้อน (Heat treatment) ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส มีลักษณะที่แตกต่างจากโครงสร้างจุลภาคของแก้วเซรามิกชีวภาพก่อนการให้ความร้อน โดยในแก้วเซรามิกชีวภาพที่ไม่มีการเติมสารแบเรียมเซอร์โคเนียมไททาเนต และในแก้วเซรามิกชีวภาพที่มีการเติมสารแบเรียมเซอร์โคเนียมไททาเนตปริมาณร้อยละ 10 โดยน้ำหนักจะมีลักษณะที่เปลี่ยนไปอย่างเห็นได้ชัด โดยมีความพรุนตัวเพิ่มขึ้น ดังรูป 4.15 ซึ่งอาจเกิดจากการตกผลึกแบเรียมเซอร์โคเนียมไททาเนตขึ้นใน

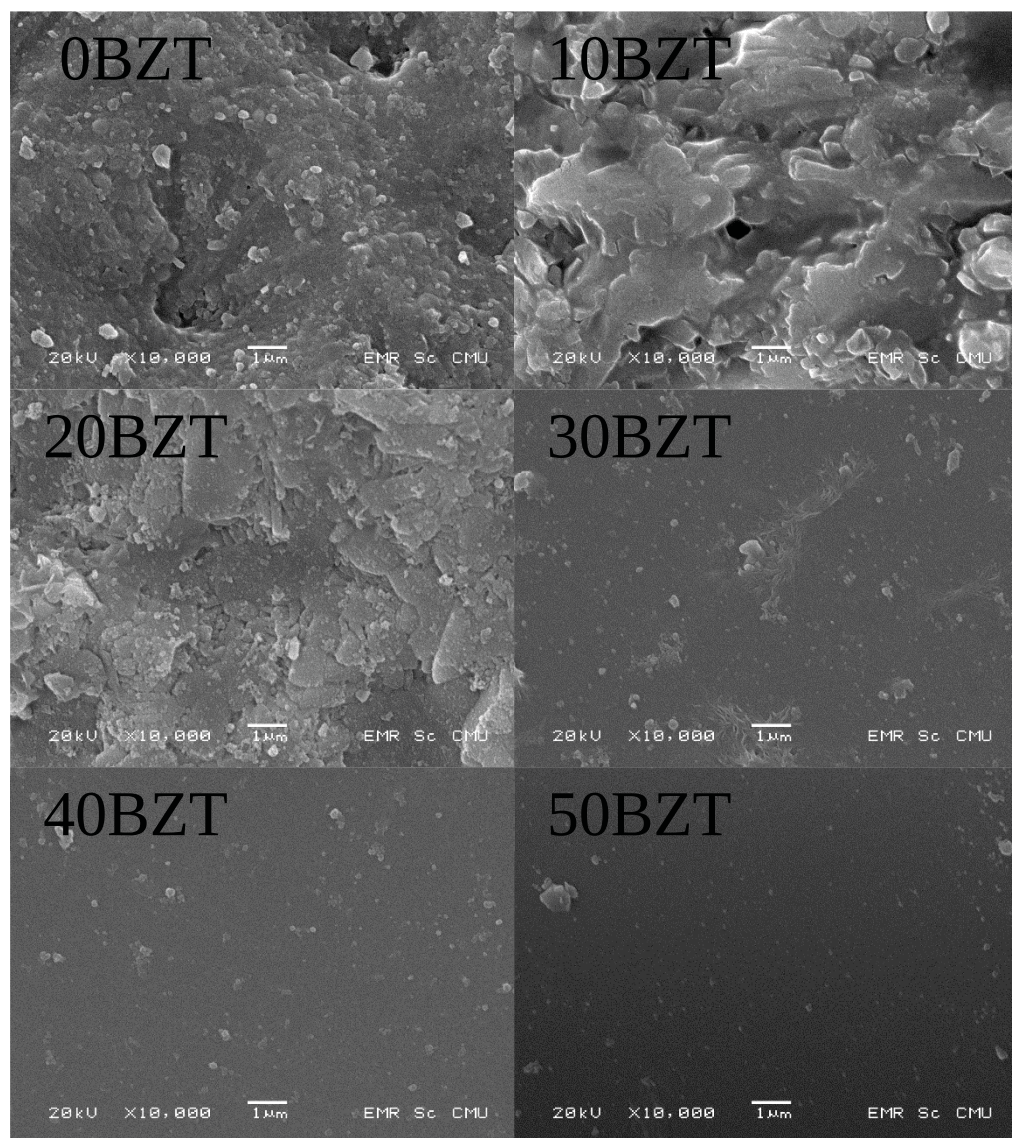


แก้วเซรามิกชีวภาพนี้ สอดคล้องกับการตรวจสอบความหนาแน่นด้วยหลักการของอาร์คิมิดีสก์ ในรูป 4.8 ที่มีค่าความหนาแน่นลดลง และสอดคล้องกับการตรวจสอบด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction: XRD)



**รูป 4.15** โครงสร้างจุลภาคของแก้วเซรามิกชีวภาพระบบ CPGs/BZT0.05 หลังการให้ความร้อน (Heat treatment) ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส

โครงสร้างจุลภาคของแก้วเซรามิกชีวภาพหลังการให้ความร้อน (Heat treatment) ที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส ในแก้วเซรามิกชีวภาพที่ไม่เติมสารแบเรียมเซอร์โคเนียมไททาเนต แก้วเซรามิกชีวภาพที่เติมสารแบเรียมเซอร์โคเนียมไททาเนตปริมาณร้อยละ 10 และ 20 โดยน้ำหนัก จะมีรูพรุนมากกว่าในแก้วเซรามิกชีวภาพที่การเติมสารแบเรียมเซอร์โคเนียมไททาเนตปริมาณร้อยละ 30 40 และ 50 โดยน้ำหนัก ดังรูป 4.16



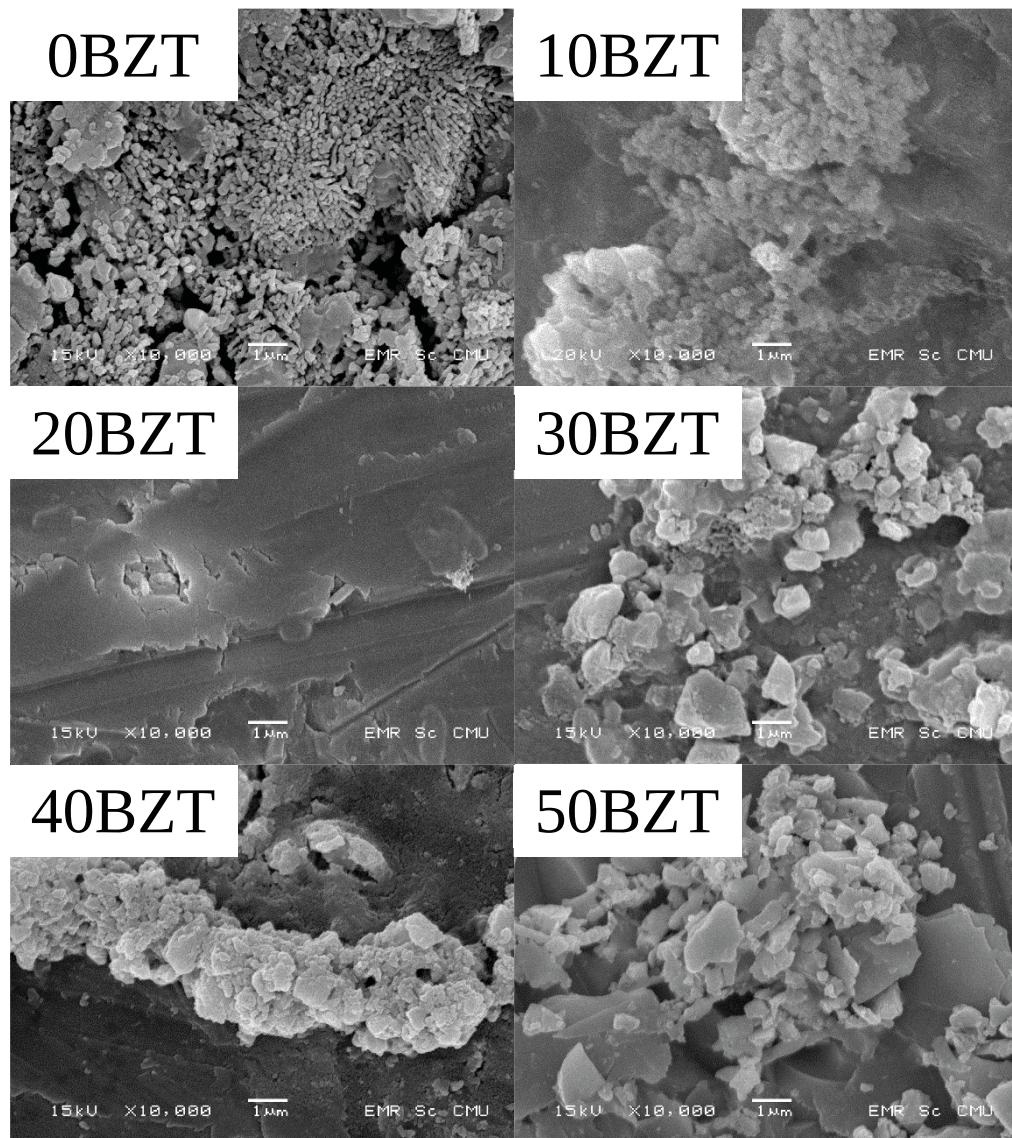
**รูป 4.16** โครงสร้างจุลภาคของแก้วเซรามิกชีวภาพระบบ CPGs/BZT0.05 หลังการให้ความร้อน (Heat treatment) ที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส



จากผลการทดสอบดังกล่าว สันนิษฐานได้ว่าอาจเกี่ยวกับการตกผลึกของแบรียมเซอร์โคเนียมไททาเนตในแก้วเซรามิกชีวภาพนี้ ซึ่งสอดคล้องกับผลจากการตรวจสอบด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction: XRD)

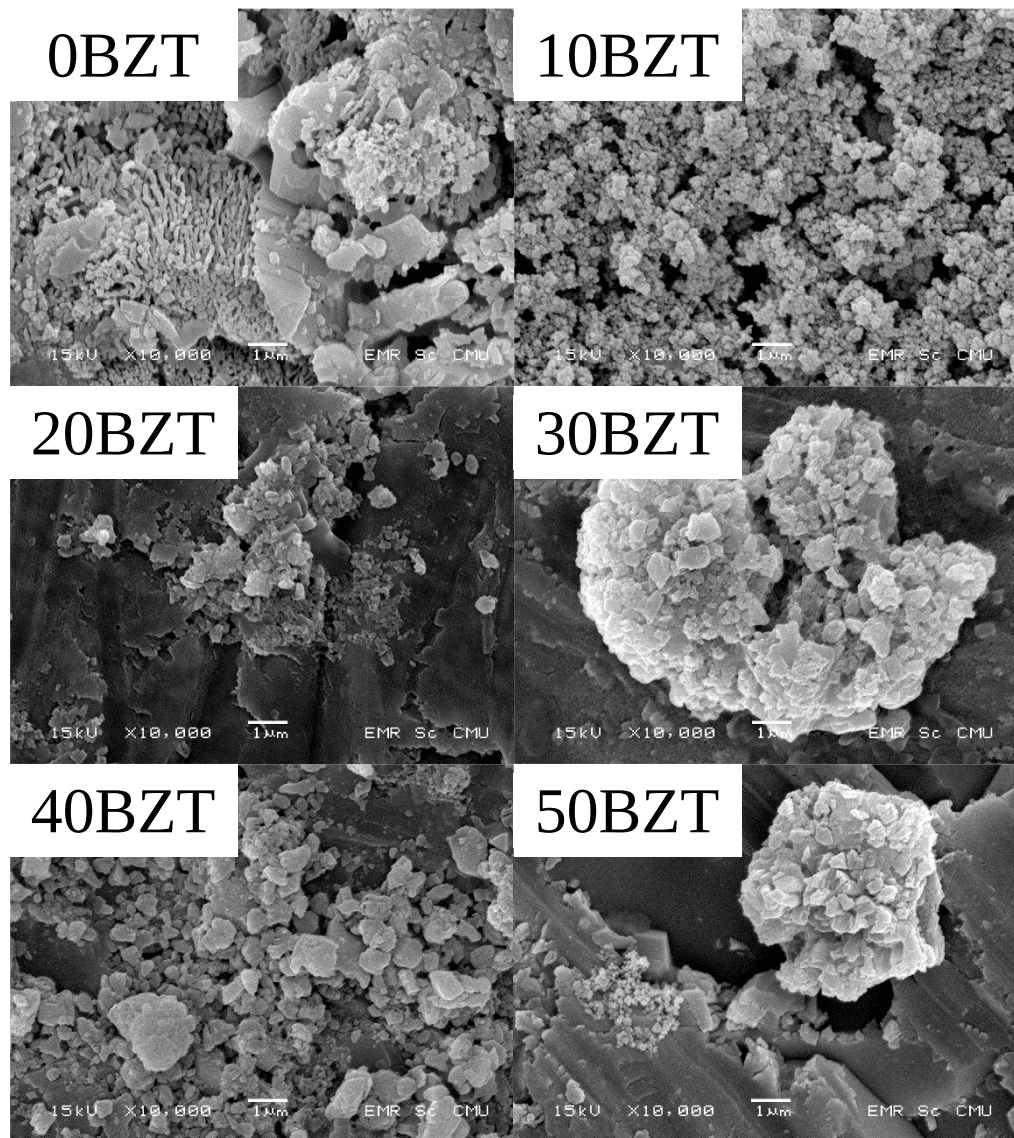
โครงสร้างจุลภาคของแก้วเซรามิกชีวภาพที่ผ่านการให้ความร้อน (Heat treatment) ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส และแช่ในสารละลายจำลองไอออนพลาสมาของเลือดมนุษย์ (stimulated body fluids: SBF) เป็นเวลา 7 วัน แสดงการเกิดชั้นอะพาไทต์ (apatite-like layer) ขึ้นบนผิวของชิ้นงานในทุกอัตราส่วนผสม โดยในแก้วเซรามิกชีวภาพที่ไม่มีการเติมสารแบรียมเซอร์โคเนียมไททาเนตจะเกิดชั้นอะพาไทต์ในปริมาณมากกว่าแก้วเซรามิกชีวภาพที่มีการเติมสารแบรียมเซอร์โคเนียมไททาเนต ดังรูป 4.17 ซึ่งการเกิดชั้นของชั้นอะพาไทต์นี้อาจเกิดจากเฟสที่ปรากฏของแก้วเซรามิกชีวภาพนี้ จากการตรวจสอบด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่พบว่าแก้วที่มีการเติมสารแบรียมเซอร์โคเนียมไททาเนตแสดงแค่เฟสออสตราอีน ดังที่ได้แสดงไว้ในข้างต้น

โครงสร้างจุลภาคของแก้วแคลเซียมฟอสเฟตที่ผ่านการให้ความร้อน (Heat treatment) ที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส และแช่ในสารละลายจำลองไอออนพลาสมาเลือดมนุษย์ (stimulated body fluids: SBF) เป็นเวลา 7 วัน แสดงการเกิดชั้นอะพาไทต์ (apatite-like layer) ขึ้นในทุกชิ้นงาน แต่จะเกิดมากที่สุดที่แก้วที่ไม่มีการเติมและมีการเติมสารแบรียมเซอร์โคเนียมไททาเนตในปริมาณร้อยละ 10 ถึง 20 โดยน้ำหนัก ดังรูป 4.18 ซึ่งการเกิดชั้นอะพาไทต์นี้อาจเกิดจากเฟสที่ปรากฏของแก้วเซรามิกชีวภาพนี้ จากการตรวจสอบด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่พบว่าแก้วที่มีการเติมสารแบรียมเซอร์โคเนียมไททาเนตในปริมาณร้อยละ 30 ถึง 50 แสดงแค่เฟสออสตราอีน ดังที่ได้แสดงไว้ในข้างต้น



**รูป 4.17** โครงสร้างจุลภาคของแก้วเซรามิกชีวภาพระบบ CPGs/BZT0.05 ที่ผ่านการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส และแช่ในสารละลายจำลองไอออนพลาสมาของเลือดมนุษย์ (stimulated body fluids: SBF) เป็นเวลา 7 วัน

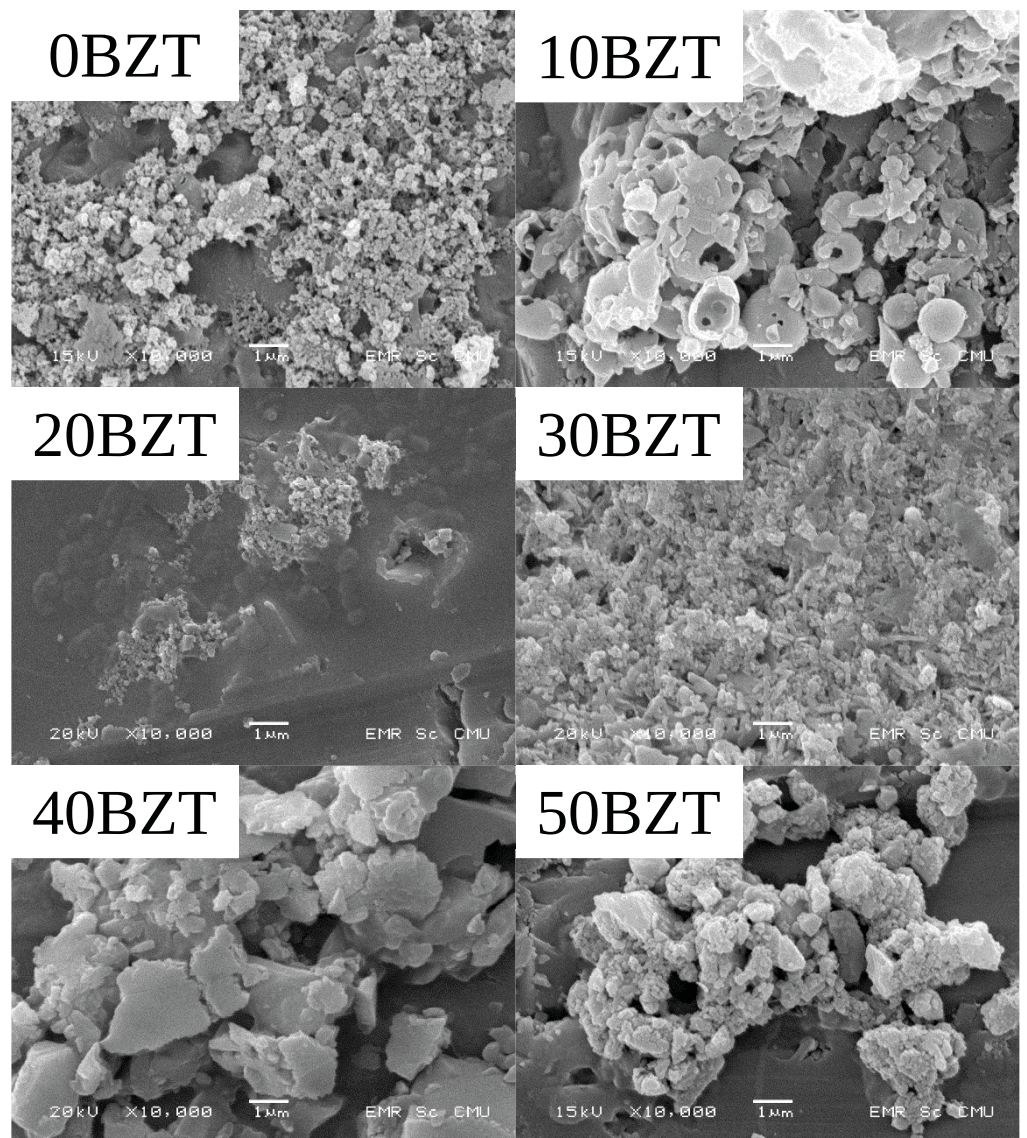




**รูป 4.18** โครงสร้างจุลภาคของแก้วเซรามิกชีวภาพระบบ CPGs/BZT0.05 ที่ผ่านการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส และแช่ในสารละลายจำลองไอออนพลาสมาของเลือดมนุษย์ (stimulated body fluids: SBF) เป็นเวลา 7 วัน

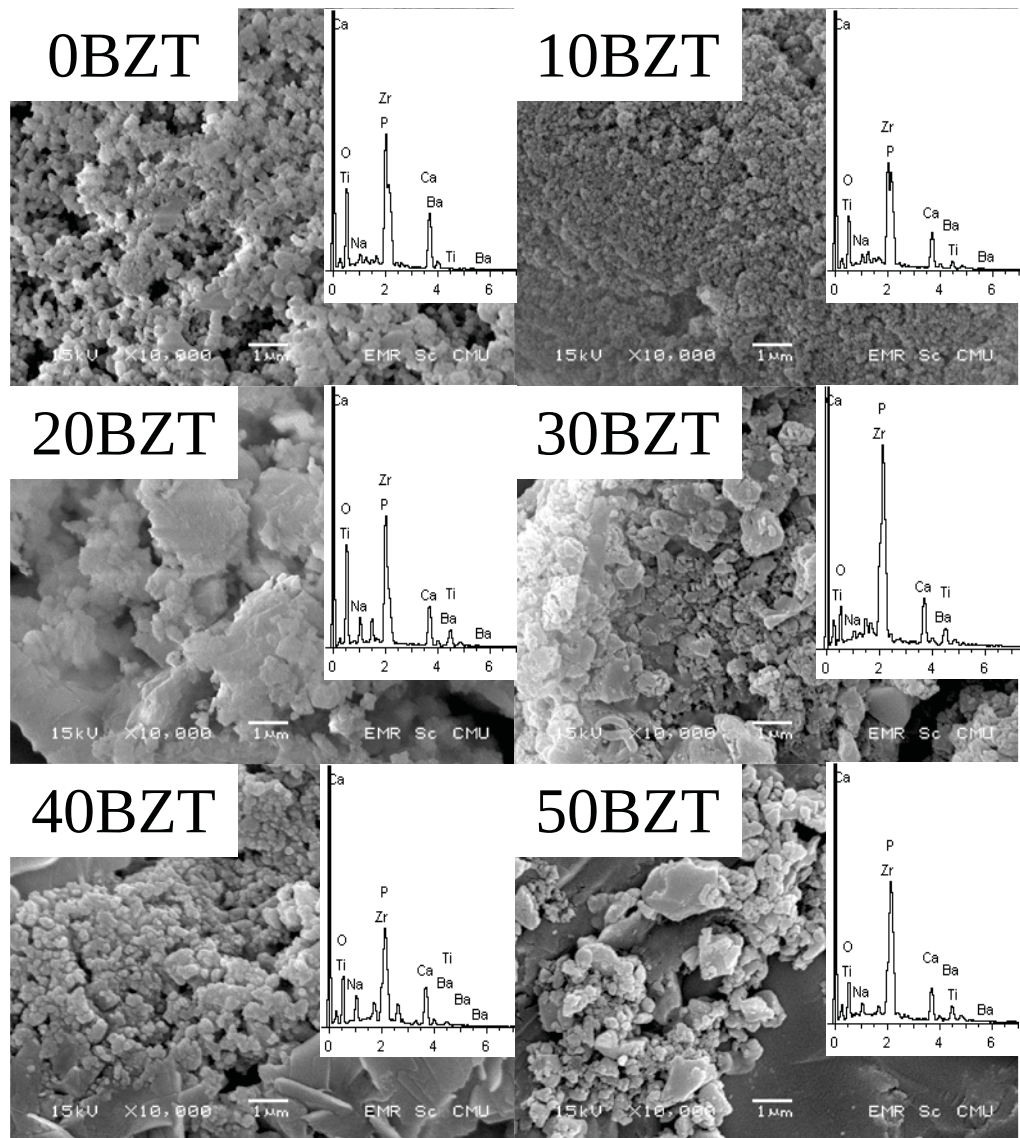
โครงสร้างจุลภาคของแก้วแคลเซียมฟอสเฟตที่ผ่านการให้ความร้อน (Heat treatment) ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส และแช่ในสารละลายจำลองไอออนพลาสมาเลือดมนุษย์ (stimulated body fluids: SBF) เป็นเวลา 14 วัน ดังรูป 4.19 เกิดชั้นอะพาไทต์บนผิวแก้วเซรามิกชีวภาพเพิ่มขึ้นจากการแช่ในสารละลายจำลองไอออนพลาสมาเลือดมนุษย์เป็นเวลา 7 วันในทุกอัตราส่วน โดยจะเกิดมากที่สุดที่ปริมาณการเติมสารแบเรียมเซอร์โคเนียมไททาเนตร้อยละ 30 โดยน้ำหนัก





**รูป 4.19** โครงสร้างจุลภาคของแก้วเซรามิกชีวภาพระบบ CPGs/BZT0.05 ที่ผ่านการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส และแช่ในสารละลายจำลองไอออนพลาสมาของเลือดมนุษย์ (stimulated body fluids: SBF) เป็นเวลา 14 วัน





**รูป 4.20** โครงสร้างจุลภาคของแก้วเซรามิกชีวภาพระบบ CPGs/BZT0.05 ที่ผ่านการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส และแช่ในสารละลายจำลองไอออนพลาสมาของเลือดมนุษย์ (stimulated body fluids: SBF) เป็นเวลา 14 วัน

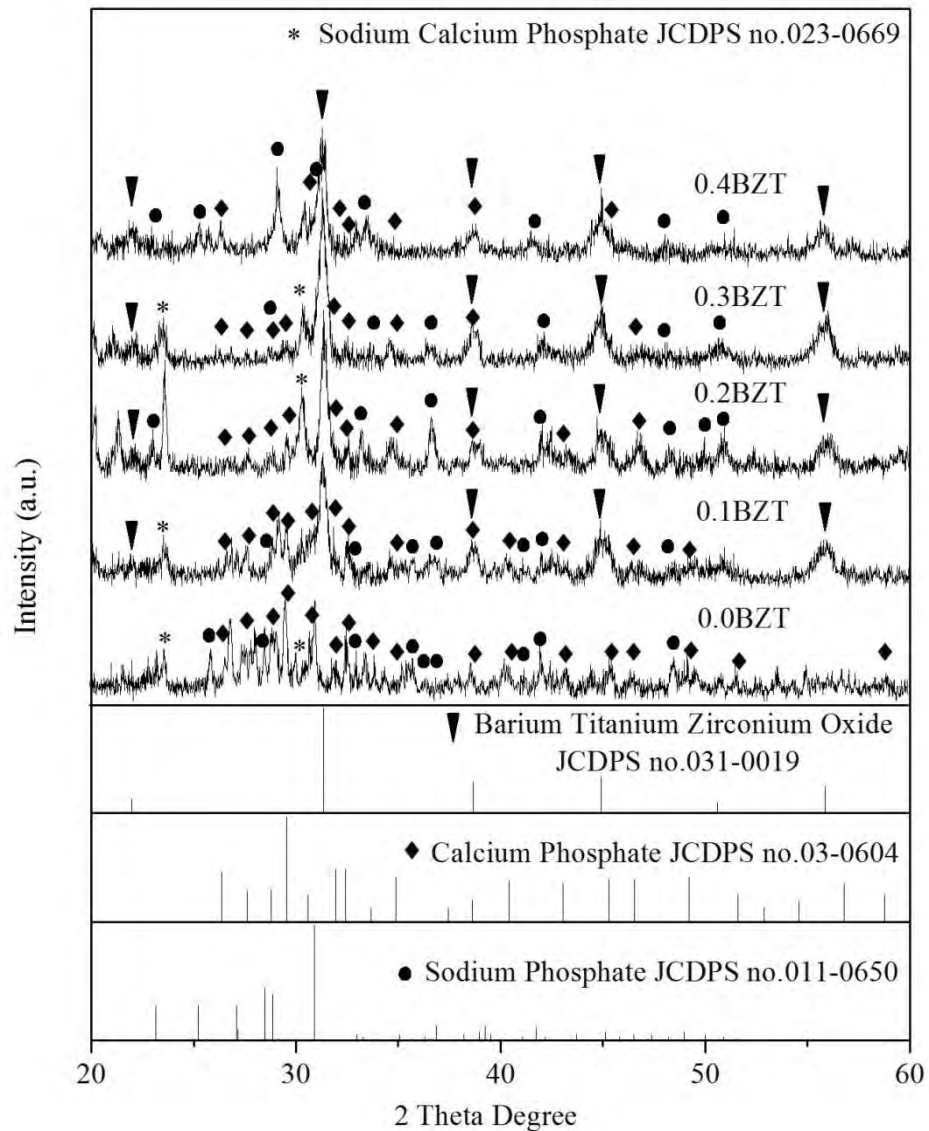
โครงสร้างจุลภาคของแก้วแคลเซียมฟอสเฟตที่ผ่านการให้ความร้อน (Heat treatment) ที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส และแช่ในสารละลายจำลองไอออนพลาสมาเลือดมนุษย์ (stimulated body fluids: SBF) เป็นเวลา 14 วัน ดังรูป 4.20 เกิดชั้นอะพาไทต์บนผิวแก้วเซรามิกชีวภาพเพิ่มขึ้นจากการแช่ในสารละลายจำลองไอออนพลาสมาเลือดมนุษย์เป็นเวลา 7 วันในทุกอัตราส่วนและเกิดมากที่สุดสำหรับการเติมสารแบเรียมเซอร์โคเนียมไททาเนต ปริมาณร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก จากผลการตรวจสอบนี้ สามารถยืนยันด้วยเทคนิคการวัดการ

กระจายพลังงาน (Energy Dispersive X-ray: EDX) ที่แสดงอัตราส่วนแคลเซียมต่อฟอสเฟต (Ca/P) สูงที่สุดที่การเติมสารแบเรียมเซอร์โคเนียมไททาเนตปริมาณร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก เช่นเดียวกัน ซึ่งสามารถสันนิษฐานได้ว่าการเติมสารฟิโอสอิลิกทริกแบเรียมเซอร์โคเนียมไททาเนต (BZT0.05) ในแก้วชีวภาพแคลเซียมฟอสเฟต (CPGs) ในปริมาณร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก ส่งผลให้แก้วเซรามิกชีวภาพนี้แสดงความเข้ากันได้ทางชีวภาพที่ดี ทั้งยังแสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและสัมประสิทธิ์ฟิโอสอิลิกทริกที่สูงที่สุดอีกด้วย

#### **4.1.4 ผลการศึกษาการเตรียมเซรามิกชีวภาพแคลเซียมฟอสเฟต แบเรียมเซอร์โคเนียมไททาเนต (CPGs/BZT0.10 ceramics)**

##### **4.1.4.1 ผลการศึกษาองค์ประกอบเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction: XRD) ของแก้วเซรามิกแคลเซียมฟอสเฟตแบเรียมเซอร์โคเนียมไททาเนต (CPGs/BZT0.10 ceramics)**

ผลจากการศึกษาองค์ประกอบเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction: XRD) ของเซรามิกชีวภาพแคลเซียมฟอสเฟตแบเรียมเซอร์โคเนียมไททาเนต (CPGs/BZT0.10 ceramics) ดังรูป 4.21 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของชิ้นงานตัวอย่างทุกอัตราส่วน มีความสอดคล้องกับเฟสของแบเรียมเซอร์โคเนียมไททาเนต ตรงกับแฟ้มมาตรฐาน (JCDPS file) หมายเลข 031-0019 เฟสของแคลเซียมฟอสเฟต หรือ  $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  ตรงกับแฟ้มมาตรฐานหมายเลข 03-0604 และโซเดียมฟอสเฟต หรือ  $\text{NaPO}_3$  ตรงกับ แฟ้มมาตรฐานหมายเลข 011-0650 โดยจะพบว่าปริมาณเฟสของแบเรียมเซอร์โคเนียมไททาเนต (BZT) เพิ่มขึ้น เมื่อเพิ่มปริมาณของแบเรียมเซอร์โคเนียมไททาเนต (BZT0.10)

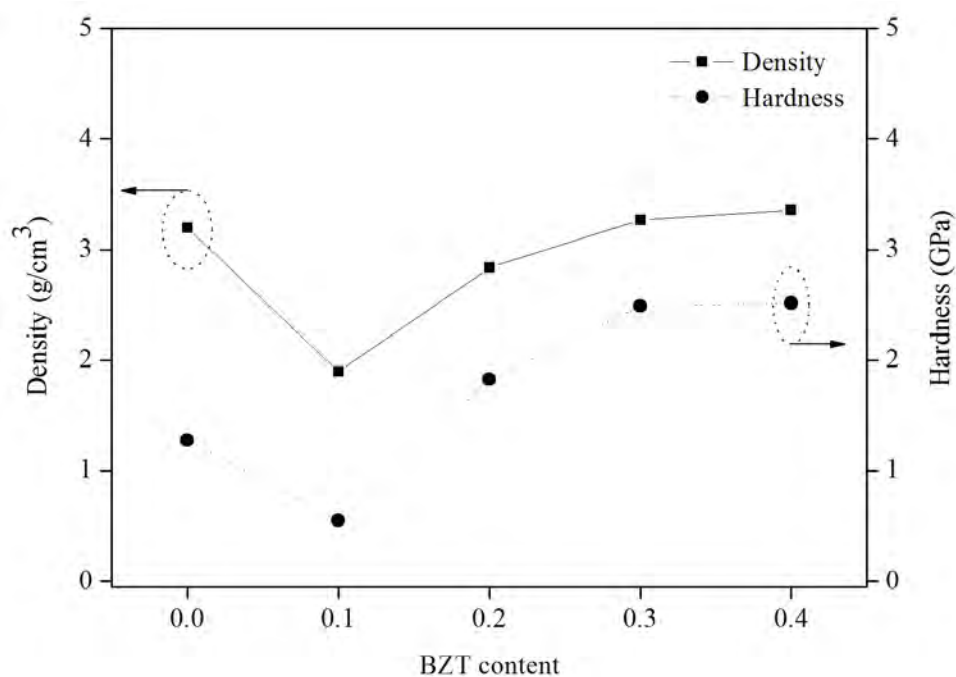


รูป 4.21 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิกชีวภาพระบบ CPGs/BZT0.10

#### 4.1.4.2 ผลการศึกษาค่าความหนาแน่น (Density) ของเซรามิกชีวภาพแคลเซียมฟอสเฟตแบเรียมเซอร์โคเนียมไททาเนต (CPGs/BZT0.10 ceramics)

ผลการศึกษาค่าความหนาแน่นของเซรามิกชีวภาพแคลเซียมฟอสเฟตแบเรียมเซอร์โคเนียมไททาเนต (CPGs/BZT 0.10) พบว่า ค่าความหนาแน่นของเซรามิกชีวภาพในทุกอัตราส่วน ดังตาราง 4.1 มีแนวโน้มที่เพิ่มขึ้นตามปริมาณการเติมสารแบเรียมเซอร์โคเนียม

ไททาเนต โดยที่ค่าความหนาแน่นของเซรามิกชีวภาพจะอยู่ในช่วง 1.90 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร ถึง 3.36 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร และพบว่าเซรามิกแคลเซียมฟอสเฟตแบเรียมเซอร์โคเนียมไททาเนตที่การเติมสารแบเรียมเซอร์โคเนียมไททาเนตปริมาณ 0.4 โมล มีค่าความหนาแน่นสูงสุด ดังภาพ 4.22



รูป 4.22 ค่าความหนาแน่นและค่าความแข็งของเซรามิกชีวภาพระบบ CPGs/BZT0.10

ตาราง 4.1 ค่าความแข็ง ค่าความหนาแน่น และค่าสัมประสิทธิ์ไพโซโซอิเล็กทริกของเซรามิกชีวภาพระบบ CPGs/BZT0.10 ในอัตราส่วนต่างๆ

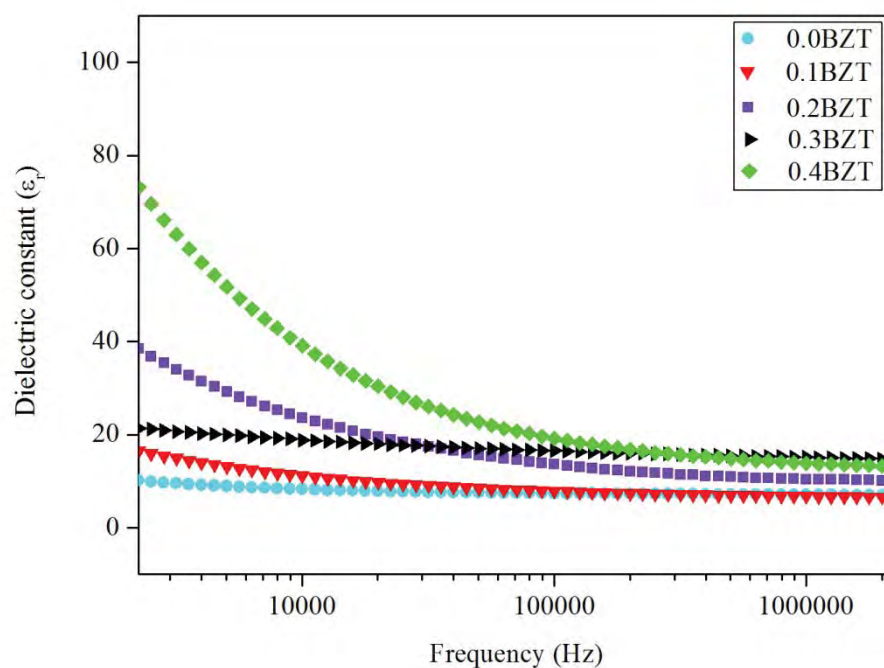
| (1-x)CPG-xBZT<br>เมื่อ x เท่ากับ | ค่าความแข็ง<br>(GPa) | ค่าความ<br>หนาแน่น<br>(g/cm <sup>3</sup> ) | ค่าสัมประสิทธิ์<br>ไพโซอิเล็กทริก<br>( $d_{33}$ ) |
|----------------------------------|----------------------|--------------------------------------------|---------------------------------------------------|
| 0.0                              | 1.28                 | 3.20                                       | 0                                                 |
| 0.1                              | 0.55                 | 1.90                                       | 0                                                 |
| 0.2                              | 1.83                 | 2.84                                       | 0                                                 |
| 0.3                              | 2.49                 | 3.27                                       | 3                                                 |
| 0.4                              | 2.52                 | 3.36                                       | 7                                                 |

#### 4.1.4.3 ผลการศึกษาค่าความแข็ง (Hardness) ของเซรามิกชีวภาพแคลเซียม ฟอสเฟตแบเรียมเซอร์โคเนียมไททาเนต (CPGs/BZT0.10 ceramics)

ผลจากการศึกษาค่าความแข็ง (Hardness) ของเซรามิกชีวภาพแคลเซียมฟอสเฟตแบเรียมเซอร์โคเนียมไททาเนต (CPGs/BZT0.10) พบว่า ค่าความแข็งของเซรามิกชีวภาพมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น เมื่อเพิ่มปริมาณการเติมสารแบเรียมเซอร์โคเนียมไททาเนต ดังรูป 4.22 โดยค่าความแข็งของเซรามิกชีวภาพนี้จะอยู่ในช่วง 0.55 จิกกะปาร์สคาล ถึง 2.52 จิกกะปาร์สคาล และมีค่าความแข็งสูงสุดที่การเติมสารแบเรียมเซอร์โคเนียมไททาเนตที่ 0.4 โมล เช่นเดียวกับผลการศึกษาค่าความหนาแน่น (Density)

#### 4.1.4.4 ผลการศึกษาค่าไดอิเล็กทริก (Dielectric constant) ของเซรามิก แคลเซียมฟอสเฟตแบเรียมเซอร์โคเนียมไททาเนต (CPGs/BZT0.10)

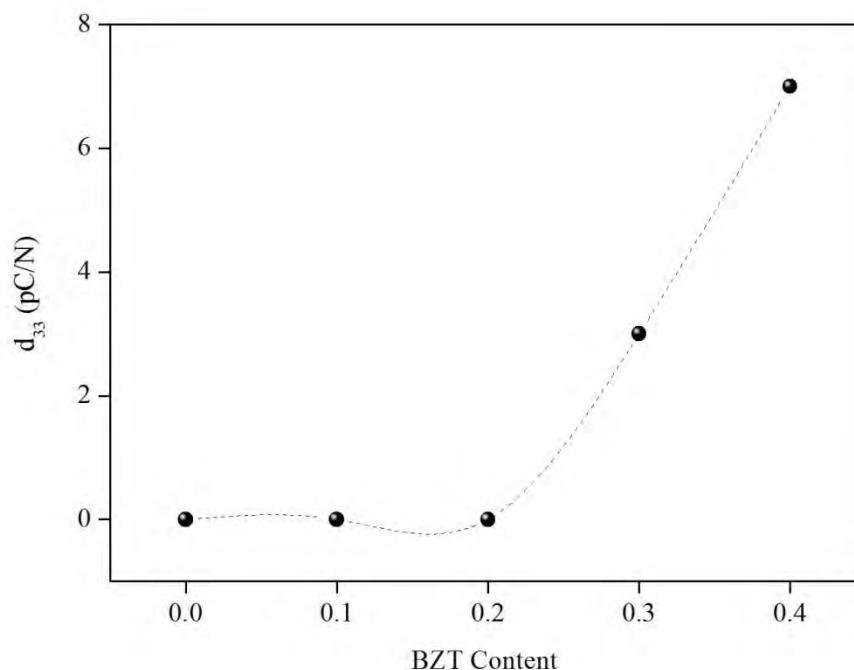
จากการศึกษาค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (Dielectric constant) ที่อุณหภูมิห้องของเซรามิกชีวภาพแคลเซียมฟอสเฟตแบเรียมเซอร์โคเนียมไททาเนต (CPGs/BZT0.10) พบว่า ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของเซรามิกชีวภาพนี้มีค่าสูงสุดที่การเติมสารแบเรียมเซอร์โคเนียมไททาเนต 0.4 โมล สอดคล้องกับผลจากการศึกษาค่าความหนาแน่น จากกราฟความสัมพันธ์ของค่าความถี่และค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ ( $\epsilon_r$ ) ของเซรามิกชีวภาพ เซรามิกชีวภาพทุกอัตราส่วนผสมจะแสดงลักษณะการกระจายตัวของค่าไดอิเล็กทริกที่ความถี่ต่ำ ( $f < 10$  kHz) เมื่อปริมาณการเติมสารแบเรียมเซอร์โคเนียมไททาเนตสูงขึ้น จะส่งผลให้ขนาดสภาพยอมสัมพัทธ์ (permittivity magnitude) และระดับการกระจายตัวเพิ่มขึ้น ดังรูป 4.23 ซึ่งการกระจายตัวอาจเกิดจากไดโพลโมเมนต์ของไอออนในเนื้อเซรามิกชีวภาพ



รูป 4.23 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความถี่และค่าคงที่ได้ไอเล็กทริกของเซรามิกชีวภาพระบบ CPGs/BZT0.10

จากการศึกษาความสัมพันธ์โพโซอิเล็กทริก (Piezoelectric coefficient:  $d_{33}$ ) ของเซรามิกชีวภาพแคลเซียมฟอสเฟตแบเรียมเซอร์โคเนียมไททาเนต พบว่า ค่าสัมประสิทธิ์โพโซอิเล็กทริกมีแนวโน้มสูงขึ้น เมื่อเพิ่มปริมาณสารแบเรียมเซอร์โคเนียมไททาเนต ดังภาพ 4.24 ซึ่งอาจเกิดจากการปรากฏเฟสเฟอร์โรอิเล็กทริกของสารแบเรียมเซอร์โคเนียมไททาเนตในเซรามิกชีวภาพนี้





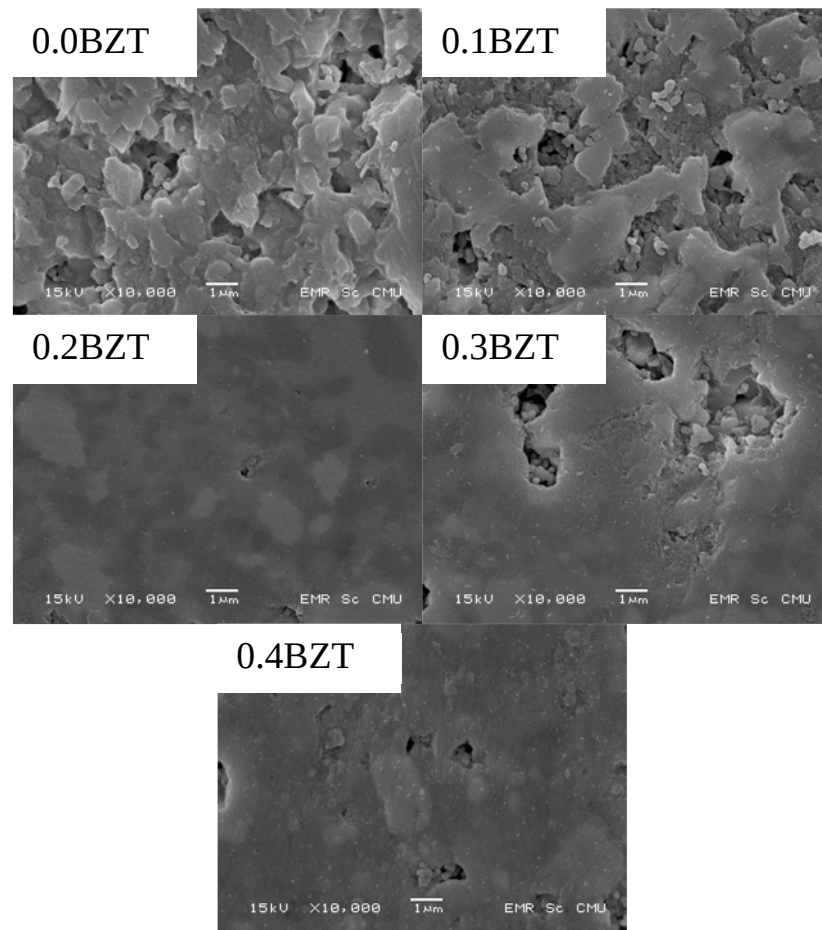
รูป 4.24 ค่าสัมประสิทธิ์ไพโซอิเล็กทริกของเซรามิกชีวภาพในระบบ CPGs/BZT0.10

#### 4.1.4.6 ผลการศึกษาโครงสร้างทางจุลภาคของเซรามิกแคลเซียมฟอสเฟต แบบเรียมเซอร์โคเนียมไททาเนต (CPGs/BZT0.10) ด้วยกล้องจุลทรรศน์ อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope: SEM)

จากการศึกษาโครงสร้างทางจุลภาคของพื้นผิวเซรามิกชีวภาพแคลเซียมฟอสเฟตแบบเรียมเซอร์โคเนียมไททาเนต (CPGs/BZT0.10) ก่อนและหลังการแช่ในสารละลายจำลองไอออนพลาสมาของเลือดมนุษย์ (stimulated body fluids: SBF) ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope: SEM) พบว่า

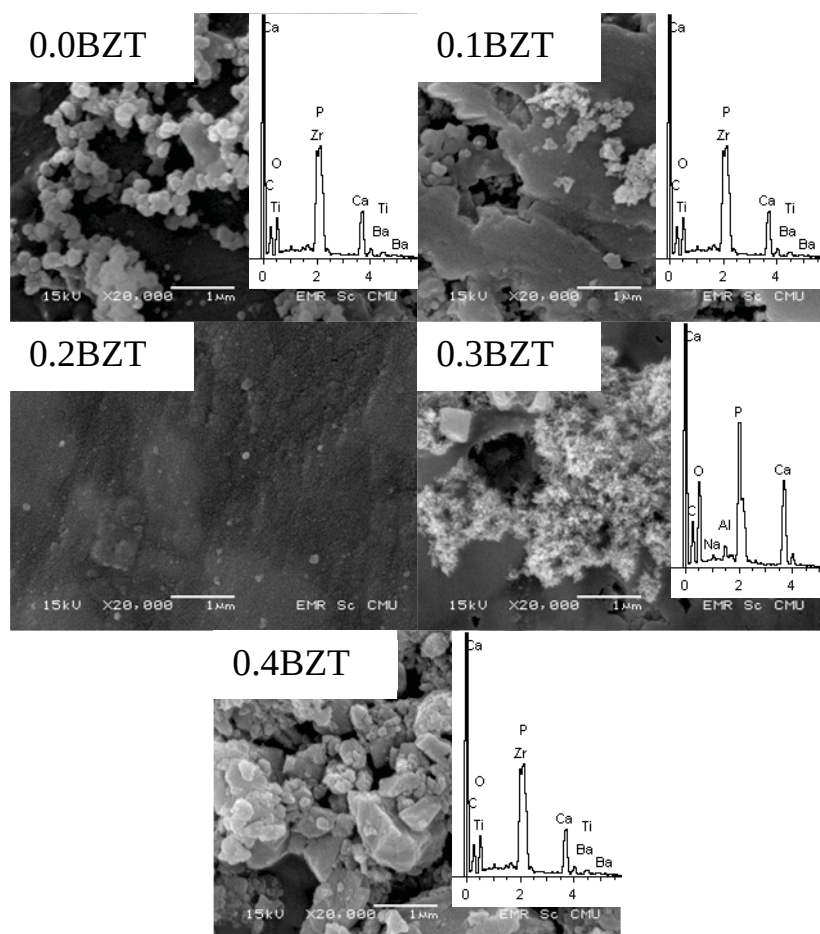
โครงสร้างจุลภาคของเซรามิกชีวภาพแคลเซียมฟอสเฟตแบบเรียมเซอร์โคเนียมไททาเนตก่อนการแช่ในสารละลายจำลองไอออนพลาสมาของเลือดมนุษย์ (stimulated body fluids: SBF) มีความพรุนลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณการเติมสารแบบเรียมเซอร์โคเนียมไททาเนต สอดคล้องกับผลการศึกษาค่าความหนาแน่น





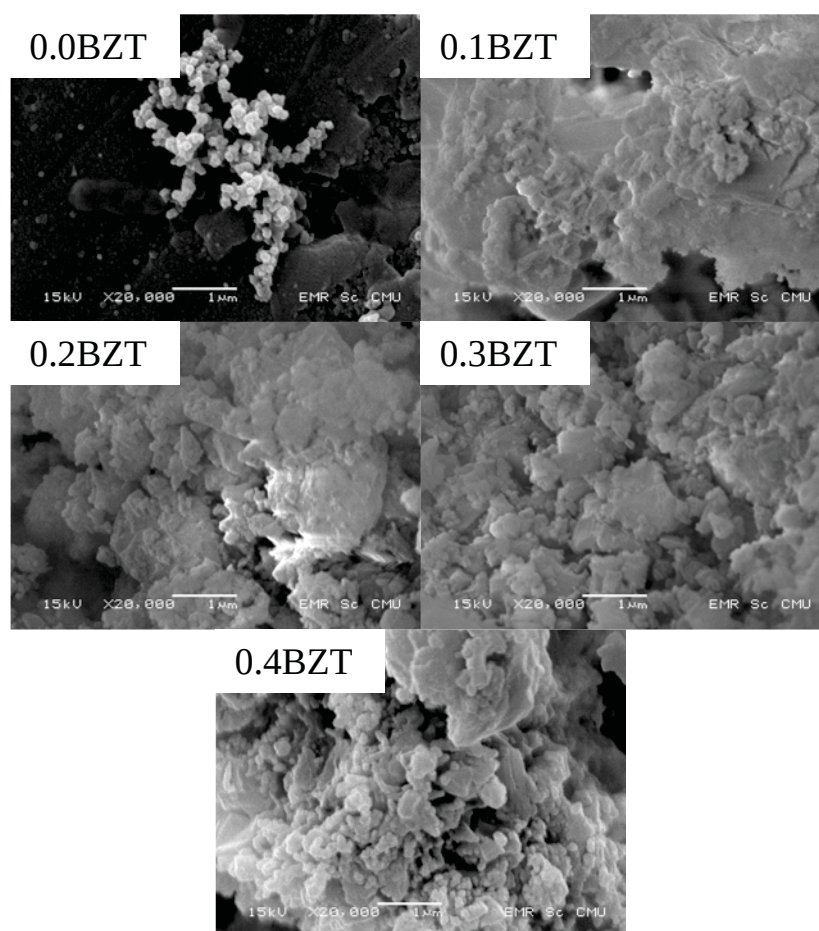
**รูป 4.25** โครงสร้างพื้นผิวของเซรามิกชีวภาพระบบ CPGs/BZT0.10

โครงสร้างจุลภาคของเซรามิกชีวภาพแคลเซียมฟอสเฟตแบบเรียมเซอร์โคเนียมไททาเนตที่ผ่านการแช่ในสารละลายจำลองไอออนพลาสมาของเลือดมนุษย์ (stimulated body fluids: SBF) เป็นเวลา 7 วัน เกิดชั้นอะพาไทต์ก่อตัวบนผิวเซรามิกชีวภาพเกือบทุกชิ้น ยกเว้นเซรามิกชีวภาพที่เติมสารแบเรียมเซอร์โคเนียมไททาเนตปริมาณ 0.2 โมล



**รูป 4.26** โครงสร้างจุลภาคของเซรามิกชีวภาพระบบ CPGs/BZT0.10 หลังการแช่ในสารละลาย SBF เป็นเวลา 7 วัน

โครงสร้างทางจุลภาคของแก้วเคลือบฟอสเฟตแบบเรียมเซอร์โคเนียมไททานेटที่ผ่านการแช่ในสารละลายจำลองไฮดรอกซิดของเลือดมนุษย์ (stimulated body fluids: SBF) เป็นเวลา 14 วัน เกิดชั้นอะพาไทต์บนผิวเซรามิกชีวภาพทุกชิ้น แต่จะเกิดน้อยสุดในแก้วที่ไม่มีการเติมสารแบบเรียมเซอร์โคเนียมไททานेट ซึ่งอาจสันนิษฐานได้ว่าการเติมสารโพซิโวลีเอทริกแบบเรียมเซอร์โคเนียมไททานेटลงในแก้วชีวภาพเคลือบฟอสเฟต อาจช่วยพัฒนาสมบัติทางชีวภาพของแก้วเคลือบฟอสเฟตได้



รูป 4.27 โครงสร้างจุลภาคของเซรามิกชีวภาพระบบ CPGs/BZT0.10 หลังการแช่ในสารละลาย SBF เป็นเวลา 14 วัน

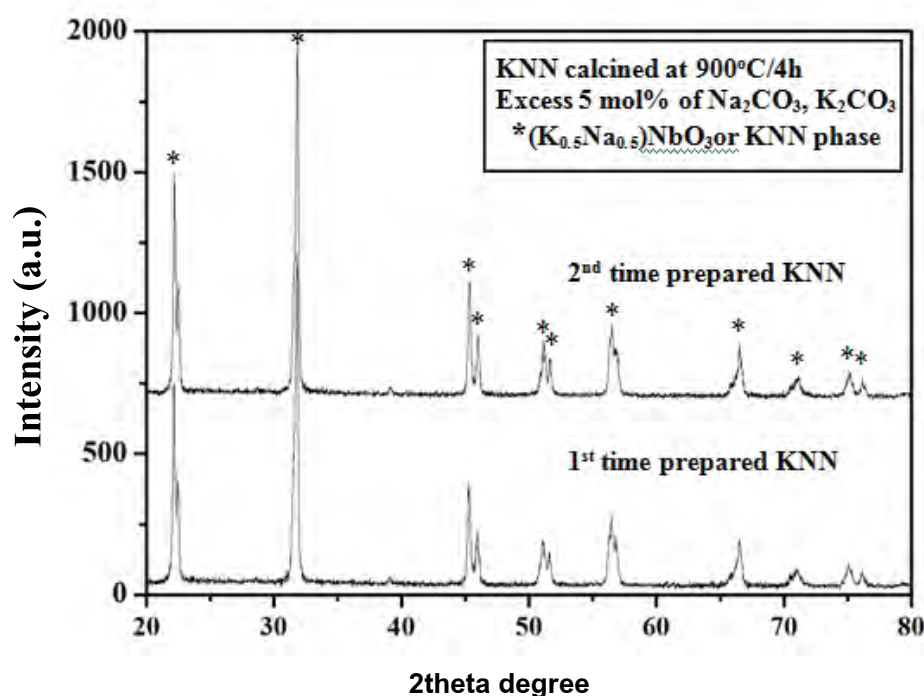
## 4.2 ผลการศึกษาการเตรียมแก้วเซรามิกระบบเทลลูไรต์ที่มีผลึกเฟโรอิเล็กทริกของโพแทสเซียมโซเดียมไฮดรอกไซด์

### 4.2.1 ผลการศึกษาการเตรียมผงโพแทสเซียมโซเดียมไฮดรอกไซด์

#### 4.2.1.1 ผลการตรวจสอบเฟสองค์ประกอบด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction technique)

ในขั้นตอนการเตรียมผงโพแทสเซียมโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่มีความบริสุทธิ์ เริ่มจากการนำสารตั้งต้น โซเดียมคาร์บอเนตหรือ  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (Riedel-de Haën, 99.9%) โพแทสเซียมคาร์บอเนตหรือ  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (Sigma-Aldrich, 99.9%) และไนโอเบียมออกไซด์หรือ  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (Sigma-Aldrich, 99.9%) มาบดผสมด้วยเทคนิคการบดด้วยลูกบอลอะลูมินา (ball milling) เป็นระยะเวลา 24 ชั่วโมง ในสารละลายอะซิโตน จากนั้นจึงนำมาอบให้แห้งเพื่อกำจัด

สารละลายอะซิโตนออก นำผงที่แห้งดีแล้วมาบดด้วยโกร้งบดสารแล้วจึงนำไปเผาด้วยกระบวนการเผาผสมแบบดั้งเดิม (conventional mixed oxide method) หรือการเผาแคลไซน์ (calcination process) ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลานาน 4 ชั่วโมง ด้วยอัตราการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิเท่ากับ 1.7 องศาเซลเซียสต่อนาที และอัตราการลดลงของอุณหภูมิเท่ากับ 5 องศาเซลเซียสต่อนาที ร่อนสารด้วยผ้าร่อนขนาดประมาณ 50 ไมโครเมตร แล้วจึงนำไปวิเคราะห์องค์ประกอบเฟสด้วย XRD ผลการวิเคราะห์ที่ได้เป็นไปดังรูป 4.28



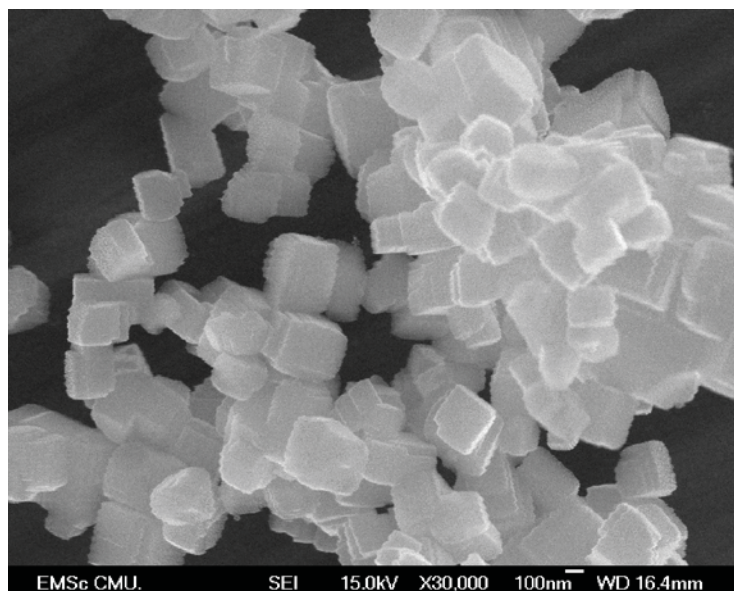
รูป 4.28 แสดงผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ของ KNN จำนวน 2 ครั้ง โดยเติม  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  และ  $\text{K}_2\text{CO}_3$  เกินไปเป็นปริมาณร้อยละ 5 โดยโมล โดยมีสัดส่วนของ Na ต่อ K คือ 1 ต่อ 1 และผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลา 5 ชั่วโมง

#### 4.2.1.1 ผลการตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดชนิด FE (Field emission scanning electron microscope; FE-SEM)

หลังจากนั้นนำผงที่เตรียมได้ไปศึกษาโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดชนิด FE (Field emission scanning electron microscope; FE-SEM) พบว่าผง KNN ที่ได้มีสัญญาณแบบคิวบิก มีขนาดประมาณ 100 -200 นาโนเมตร ลักษณะแสดงให้เห็นในรูปที่ 2 และเมื่อทำการวิเคราะห์องค์ประกอบด้วยสเปกโตรสโกปีของการกระจาย

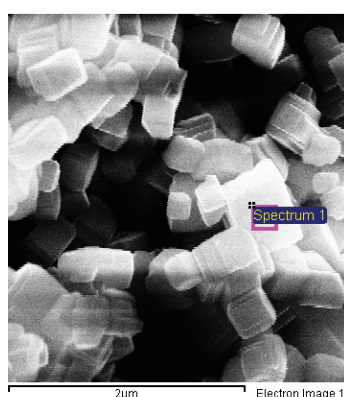


พลังงาน (energy dispersive spectroscopy; EDS) ตรวจพบธาตุองค์ประกอบของผง KNN ที่เตรียมได้ คือธาตุ K, Na, Nb และ O ในตาราง 4.2 ซึ่งแสดงผลเป็นปริมาณร้อยละโดยน้ำหนักตามลำดับและมีอัตราส่วนของ Na และ K เท่ากับ 1 : 1



รูป 4.29 ภาพแสดงสัญญาณวิทยภาพของผง KNN เฟสเดียวที่ได้จากการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียสนาน 5 ชั่วโมง

ตาราง 4.2 ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบของผง KNN ที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียสนาน 5 ชั่วโมง

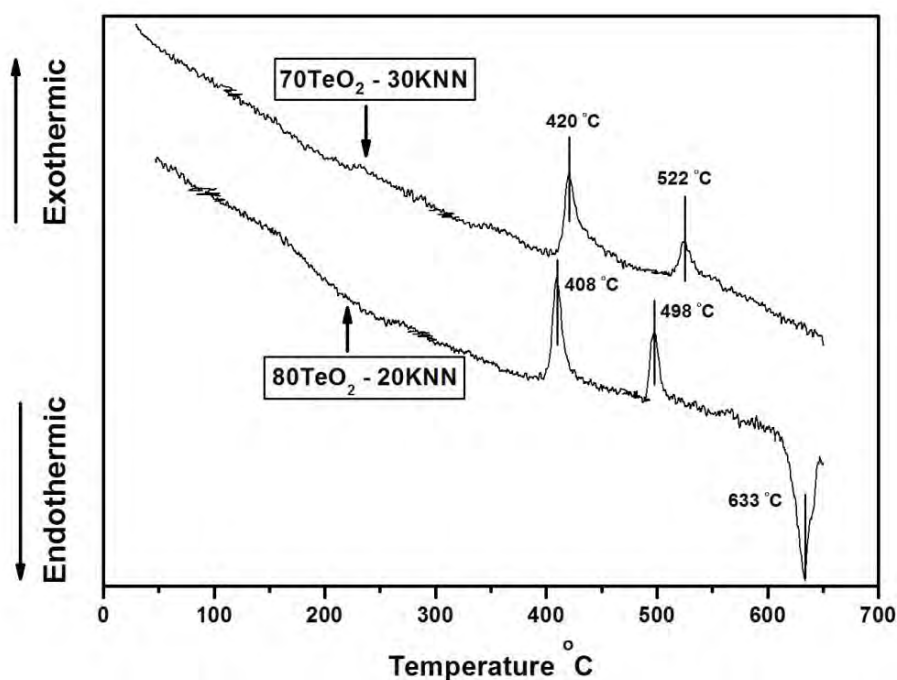


| Element | Weight% | Atomic% |
|---------|---------|---------|
| O K     | 41.35   | 72.88   |
| Na K    | 6.14    | 7.53    |
| K K     | 8.73    | 6.30    |
| Nb L    | 43.78   | 13.29   |
| Totals  | 100.00  |         |

## 4.2.2 ผลการศึกษาการเตรียมแก้วโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบตในระบบแก้วเทลลูไรต์

### 4.2.2.1 ผลการศึกษสมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิคการวิเคราะห์ทางความร้อนเชิงอนุพันธ์ (Differential thermal analysis: DTA)

เมื่อผงเซรามิกที่เตรียมได้เป็นเฟสของ KNN ที่มีความบริสุทธิ์ดีแล้ว หลังจากนั้นจะนำสารตั้งต้นนี้มาผสมกับสารที่ทำให้เกิดแก้วคือ แทลูเลียมไดออกไซด์ (Tellurium dioxide;  $\text{TeO}_2$ ) โดยมีอัตราส่วนของ KNN และ  $\text{TeO}_2$  คือ 30:70 และ 20:80 โดยเลือกหลอมที่อุณหภูมิประมาณ 800 องศาเซลเซียสเป็นระยะเวลานาน 15 นาที ด้วยอัตราการเพิ่มของอุณหภูมิ 10 องศาเซลเซียสต่อนาที แล้วทำให้เย็นตัวอย่างรวดเร็ว (quenching) ลงบนโลหะสแตนเลสที่มีอุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส แล้วจึงอบอ่อนเป็นระยะเวลานาน 6 ชั่วโมง ซึ่งเป็นการลดความเครียดในแก้วเพื่อไม่ให้ชิ้นงานแก้วที่ได้แตกหักเนื่องจากความร้อนที่เปลี่ยนแปลงอย่างรวดเร็ว (thermal shock) ลักษณะแก้วที่ได้โปร่งใสและมีสีส้ม จากนั้นนำแก้วทั้ง 2 เงื่อนไขมาวิเคราะห์เชิงความร้อนด้วยเทคนิค DTA (Differential thermal analysis) เพื่อหาช่วงอุณหภูมิที่เหมาะสมต่อการตกผลึก ผลการวิเคราะห์เชิงความร้อนที่ได้แสดงในรูป 4.30

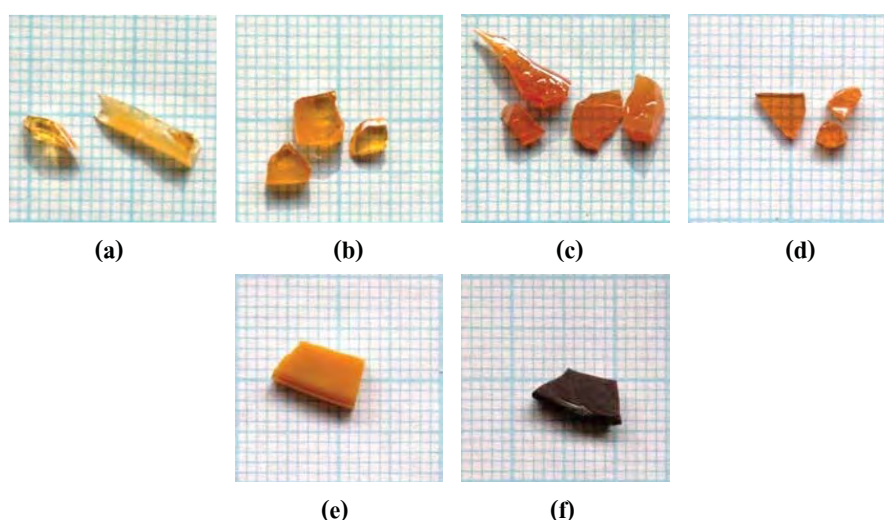


รูป 4.30 กราฟแสดงผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค DTA ของแก้วที่ผ่านการหลอมเหลวที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 15 นาทีของแก้วที่มีอัตราส่วนของ KNN และ  $\text{TeO}_2$  คือ ร้อยละ 30:70 และ 20:80 โดยโมล

จากรูป 4.30 แสดงให้ทราบว่าแก้ว KNN-TeO<sub>2</sub> ที่มีสัดส่วนร้อยละ 30:70 และ 20:80 โดยโมลนั้นจะพบอุณหภูมิที่แก้วเกิดการเปลี่ยนเฟส (glass transition temperature;  $T_g$ ) ที่ประมาณ 420 และ 498 องศาเซลเซียสตามลำดับ และยังพบว่าอุณหภูมิที่แก้วเกิดการตกผลึก (crystallization temperature;  $T_c$ ) อยู่ 2 ช่วงด้วยกัน เรียกเป็น  $T_{c1}$  และ  $T_{c2}$  ซึ่งแก้ว 30KNN-70TeO<sub>2</sub> จะมี  $T_{c1}$  และ  $T_{c2}$  อยู่ในช่วงประมาณ 420 และ 522 องศาเซลเซียสตามลำดับ ส่วนแก้ว 20KNN-80TeO<sub>2</sub> จะมี  $T_{c1}$  และ  $T_{c2}$  อยู่ในช่วงประมาณ 408 และ 498 องศาเซลเซียสตามลำดับ จากนั้นนำแก้วที่ได้มาทำการปลูกผลึกในช่วงอุณหภูมิต่างๆ (heat treatment; HT) ตามที่วิเคราะห์ได้จากการ DTA ตั้งแต่  $T_{c1}$  และ  $T_{c2}$  ไปจนกระทั่งที่อุณหภูมิที่ต่ำพอที่จะทำให้ผลึกเกิดขึ้นในแก้วได้โดยที่แก้วยังคงความใสเช่นเดิมได้ อุณหภูมิที่จะใช้ในการ HT แก้วแสดงดังตารางที่ 4.3 และลักษณะชิ้นงานแก้วเป็นไปดังรูป 4.31 และรูป 4.32

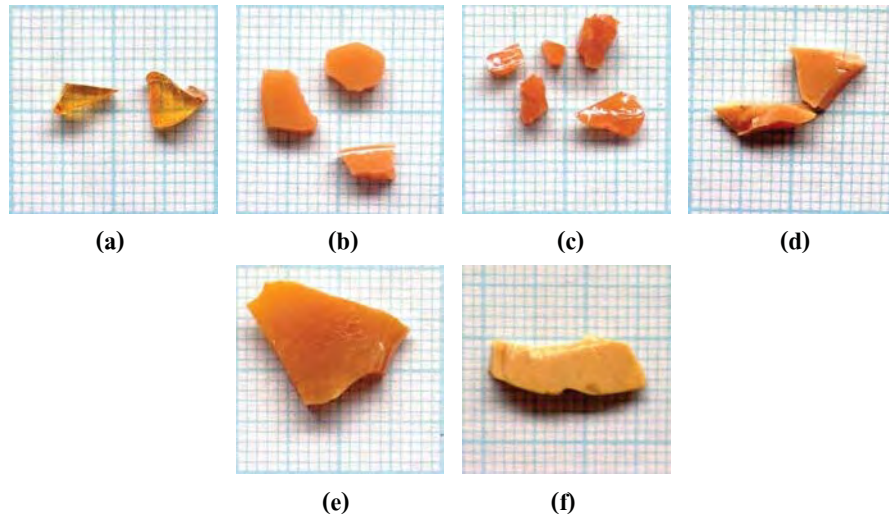
ตาราง 4.3 ตารางแสดงอุณหภูมิที่ใช้ในการปลูกผลึกแก้วหรือ HT ของแก้วแต่ละเงื่อนไข

| KNN : TeO <sub>2</sub><br>(mol%) | ช่วงอุณหภูมิปลูกผลึก HT (องศาเซลเซียส) |     |     |     |     |     |
|----------------------------------|----------------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|
| 30 : 70                          | 498                                    | 408 | 375 | 350 | 325 | 300 |
| 20 : 80                          | 522                                    | 420 | 375 | 350 | 325 | 300 |



รูป 4.31 ลักษณะชิ้นงานทางกายภาพของแก้วที่มีอัตราส่วนของ KNN และ TeO<sub>2</sub> คือ 30:70 (a) แก้ว HT ที่ 300 °C, (b) แก้ว HT ที่ 325 °C, (c) แก้ว HT ที่ 350 °C, (d) แก้ว HT ที่ 375 °C, (e) แก้ว HT ที่ 420 °C และ (f) แก้ว HT ที่ 522 °C



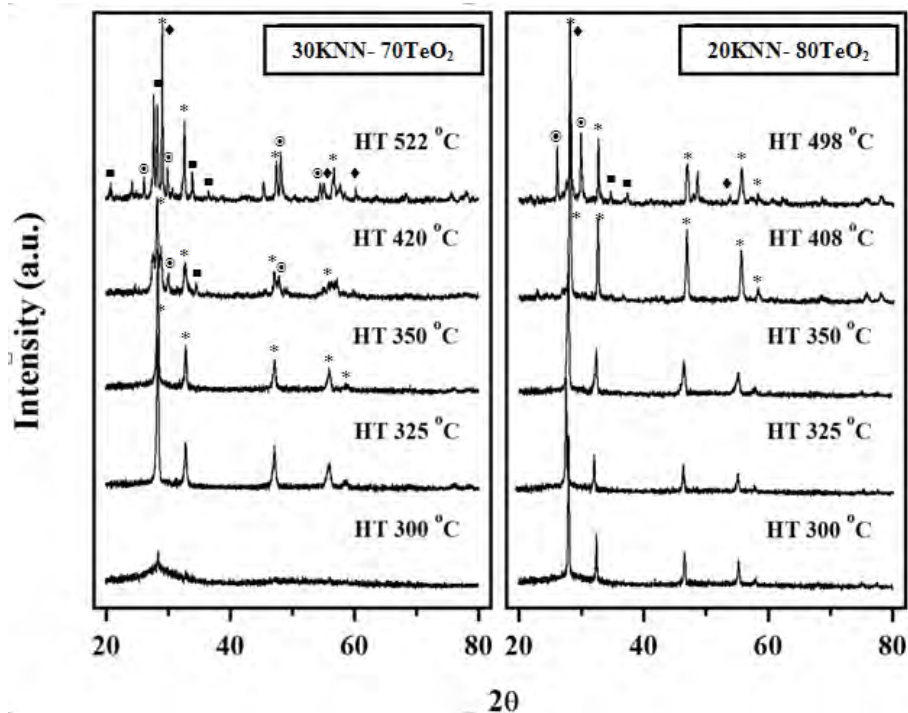


**รูป 4.32** ลักษณะชิ้นงานทางกายภาพของแก้วที่มีอัตราส่วนของ KNN และ  $\text{TeO}_2$  คือ 20:80 (a) แก้ว HT ที่ 300 °C, (b) แก้ว HT ที่ 325 °C, (c) แก้ว HT ที่ 350 °C, (d) แก้ว HT ที่ 375 °C, (e) แก้ว HT ที่ 408 °C และ (f) แก้ว HT ที่ 498 °C

#### 4.2.2.2 ผลการตรวจสอบเฟสองค์ประกอบด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสี

##### เอกซ์ (X-ray diffraction technique)

รูป 4.33 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์แสดงให้เห็นกราฟถึงองค์ประกอบเฟสของแก้วทั้ง 2 เงื่อนไขที่ผ่านการปลูกผลึกที่อุณหภูมิแตกต่างกัน จากภาพพบว่าเฟสของ KNN ที่มีสัดส่วน  $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$  ไม่ปรากฏในแก้วที่ผ่านการปลูกผลึกทั้ง 2 ชุด ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากค่าความหนืดที่ต่ำมากของแก้ว  $\text{TeO}_2$  เมื่อทำการหลอม ทำให้เกิดความไม่แน่นอนขององค์ประกอบในแก้วทั้ง 2 ชุดอย่างไรก็ตามอุณหภูมิที่ใช้ในการปลูกผลึกก็ยังคงแสดงบทบาทที่สำคัญในการควบคุมการเฟสผลึกที่เกิดขึ้นในแก้ว ที่อุณหภูมิการปลูกผลึกช่วง 300 – 350 องศาเซลเซียส จะพบว่าแก้วเซรามิกทั้ง 2 ชุดจะมีเฟสของผลึกที่คล้ายคลึงกันซึ่งสามารถระบุได้ว่าเป็นโครงสร้างคิวบิกของ  $(\text{K},\text{Na})\text{NbO}_3$  ที่มีไอออนของ K และ Na ณ ตำแหน่ง A-site ของหน่วยเซลล์ (unit cell) วางตัวอย่างสลับ ซึ่งมีการรายงานผลในลักษณะที่คล้ายคลึงกันในงานของ Jeong et al. ที่ได้ทำการศึกษา  $x\text{K}_2\text{O}-(14-x)\text{Na}_2\text{O}-14\text{Nb}_2\text{O}_5-72\text{TeO}_2$  โดยให้  $x = 0-12$  โมลเปอร์เซ็นต์แก้วเซรามิก  $30\text{KNN}-70\text{TeO}_2$  ที่ผ่านการปลูกผลึกที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียสจะปรากฏรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์แบบออสัญฐานที่มีผลึกของเฟส  $(\text{K},\text{Na})\text{NbO}_3$  โครงสร้างคิวบิกปะปนมาเล็กน้อย



รูป 4.33 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ในแก้วเซรามิกทั้ง 2 เจือไนซ์ ซึ่งผ่านการปลูกผลึกที่อุณหภูมิต่างๆ

สำหรับแก้วเซรามิกชุด 20KNN-80TeO<sub>2</sub> จะปรากฏเฟสโครงสร้างคิวบิกที่ชัดเจนมากขึ้น บ่งบอกถึงความเป็นผลึกที่มากกว่าชุด 30KNN-70TeO<sub>2</sub> และสำหรับเฟสองค์ประกอบของแก้วเซรามิกที่ผ่านการปลูกผลึกที่อุณหภูมิสูงขึ้น เมื่อได้ทำการศึกษาเพิ่มเติมและหารายงานวิจัยอื่นๆ มายืนยัน แก้วชุด 30KNN-70TeO<sub>2</sub> ที่ผ่านการปลูกผลึกที่อุณหภูมิ 420 °C (T<sub>c1</sub>) จะประกอบได้ด้วยเฟสของสารละลายของแข็ง (K,Na)NbO<sub>3</sub> และปรากฏเฟสอื่นๆ ประปรมาอีก 2 เฟสคือ KNbTeO<sub>6</sub> (■) และ TeO<sub>2</sub> (●) ในขณะที่แก้วเซรามิกชุด 20KNN-80TeO<sub>2</sub> ที่ผ่านการปลูกผลึกที่ T<sub>c1</sub> จะพบเฟสของสารละลายของแข็ง (K,Na)NbO<sub>3</sub> และไม่พบเฟสแปลกปลอมอื่นปรากฏ แต่เมื่อนำแก้วทั้ง 2 ชนิดไปปลูกผลึกที่ T<sub>c2</sub> จะพบเฟสใหม่ของ Na<sub>2</sub>Nb<sub>4</sub>O<sub>11</sub> (♦) เกิดขึ้นพร้อมกับ KNbTeO<sub>6</sub> (■) และ TeO<sub>2</sub> (●) อย่างไรก็ตามในแก้ว 30KNN-70TeO<sub>2</sub> ที่ปลูกผลึกที่ T<sub>c2</sub> จะพบปริมาณของเฟสของ KNbTeO<sub>6</sub> สูงกว่าแก้ว 20KNN-80TeO<sub>2</sub> ที่ปลูกผลึกที่ T<sub>c2</sub>

ผลวิเคราะห์ DTA ของแก้ว 2 ชุด สามารถใช้บ่งบอกความเสถียรของแก้วได้ โดยใช้ความแตกต่างของอุณหภูมิ T<sub>c1</sub> และ T<sub>g</sub> (T<sub>c1</sub>-T<sub>g</sub>) พบว่าในแก้วชุด 30KNN-70TeO<sub>2</sub> (T<sub>c1</sub>-T<sub>g</sub> ≈ 120 °C) มีความเสถียรของแก้วมากกว่าแก้วชุด 20KNN-80TeO<sub>2</sub> (T<sub>c1</sub>-T<sub>g</sub> ≈ 108 °C) ทำให้ยืนยันผลการวิเคราะห์ XRD ของแก้วชุด 30KNN-70TeO<sub>2</sub> ว่าเป็นเจือไนซ์ที่เหมาะสมในการเตรียมมากกว่าแก้วชุด 20KNN-80TeO<sub>2</sub> ซึ่งสอดคล้องกับรายงานของ Jeong et al. เช่นกัน

จากกราฟ XRD ในรูป 4.33 ยังทำให้ทราบค่า full width at half maximum (FWHM) จากพีคที่มีความเข้มแสงสูงที่สุด ซึ่งจะสามารถนำไปหาขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของผลึกโดยเฉลี่ยได้ โดยอาศัยสมการของ Scherrer ดังสมการที่ 4.1

$$d = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (4.1)$$

เมื่อ  $\lambda$  คือความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์เรย์โดยมีค่าคงที่เท่ากับ  $1.5406 \text{ \AA}$   
 $\beta$  คือค่า FWHM ของพีคที่เลี้ยวเบนที่ความเข้มแสงสูงที่สุด  
 $\theta$  คือองศาของพีคที่เลี้ยวเบนที่ความเข้มแสงสูงที่สุด

ซึ่งปรกตินั้นองศาของพีคที่เลี้ยวเบนมักจะระบุเป็น  $2\theta$  จากรูปที่ 4.33 องศาของพีคที่เลี้ยวเบนที่ความเข้มแสงสูงที่สุดอยู่ที่  $2\theta = 28^\circ$  ขนาดของผลึกเฉลี่ยที่คำนวณได้จากสมการแสดงไว้ในตาราง 4.4

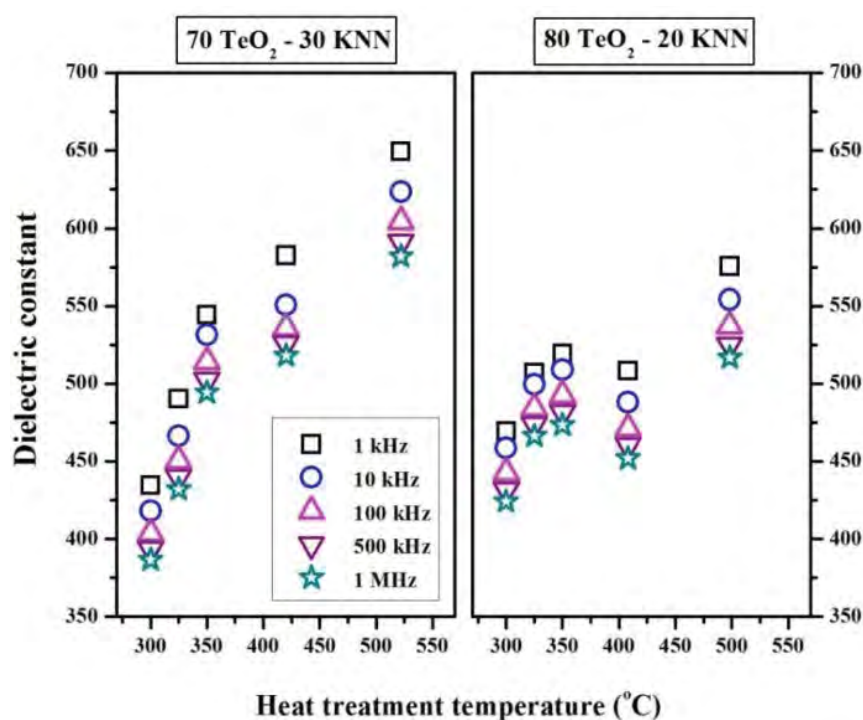
ตาราง 4.4 ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของผลึกโดยเฉลี่ย ที่คำนวณได้จากสมการของ Scherrer

| อุณหภูมิปลูกผลึก (°C)                  | ขนาดของผลึกโดยเฉลี่ย<br>(nm) |
|----------------------------------------|------------------------------|
| <b>แก้วชุด 30KNN-70TeO<sub>2</sub></b> |                              |
| 300                                    | 35                           |
| 325                                    | 62                           |
| 350                                    | 31                           |
| 420 (T <sub>c1</sub> )                 | 35                           |
| 522 (T <sub>c2</sub> )                 | 46                           |
| <b>แก้วชุด 20KNN-80TeO<sub>2</sub></b> |                              |
| 300                                    | 46                           |
| 325                                    | 111                          |
| 350                                    | 69                           |
| 408 (T <sub>c1</sub> )                 | 111                          |
| 498 (T <sub>c2</sub> )                 | 62                           |

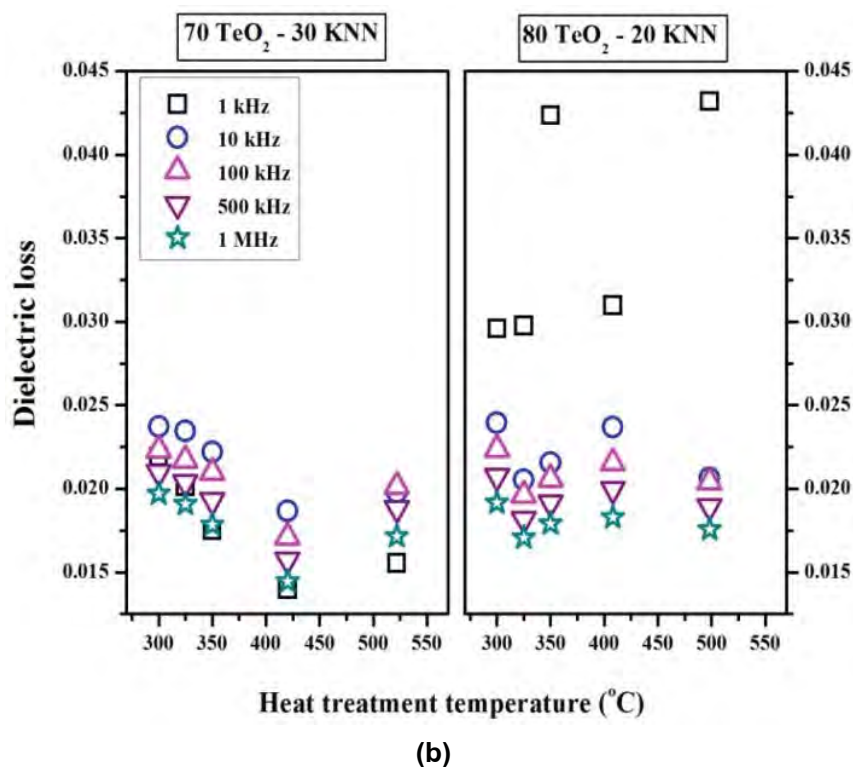
จากตาราง 4.4 จะเห็นได้ว่าขนาดของผลึกที่คำนวณได้จากกราฟ XRD ในรูป 4.33 นั้นจะมีขนาดผลึกเฉลี่ยเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิการปลูกผลึกที่เพิ่มขึ้น อย่างไรก็ตามการที่ขนาดของผลึกเฉลี่ยมีความหลายหลายสืบเนื่องมาจากการเกิดเฟสใหม่ขึ้นตามอุณหภูมิปลูกผลึกนั่นเอง

#### 4.2.2.3 ผลการศึกษาค่าไดอิเล็กทริก (Dielectric constant) ของแก้วเซรามิก โปแทสเซียมโซเดียมไนโอเบตในระบบแก้วเทลลูไรต์ที่ผ่านการปลูกผลึกที่อุณหภูมิแตกต่างกัน

ค่าไดอิเล็กทริกของแก้วเซรามิกที่ผ่านการปลูกผลึกที่อุณหภูมิแตกต่างกัน ค่าไดอิเล็กทริกที่สูงที่สุดพบในแก้วเซรามิกชุด 30KNN- 70TeO<sub>2</sub> ที่ผ่านการปลูกผลึกที่อุณหภูมิ T<sub>c2</sub> ดังรูป 4.34 พบว่ามีค่าไดอิเล็กทริกสูงถึง 650 ที่ความถี่ 1 kHz และมีค่าไดอิเล็กทริกที่ค่อนข้างต่ำคือประมาณ 0.02 จากรูปจะเห็นได้ว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิการปลูกผลึกที่เพิ่มสูงขึ้น นอกจากนี้รูปยังบ่งชี้ว่าแก้วเซรามิกที่มีปริมาณของ KNN สูงกว่า จะมีค่าไดอิเล็กทริกที่สูงกว่า จึงทำให้แก้วเซรามิกชุด 30KNN- 70TeO<sub>2</sub> น่าจะสามารถปรับปรุงคุณสมบัติทางไดอิเล็กทริกในแก้วเซรามิกได้



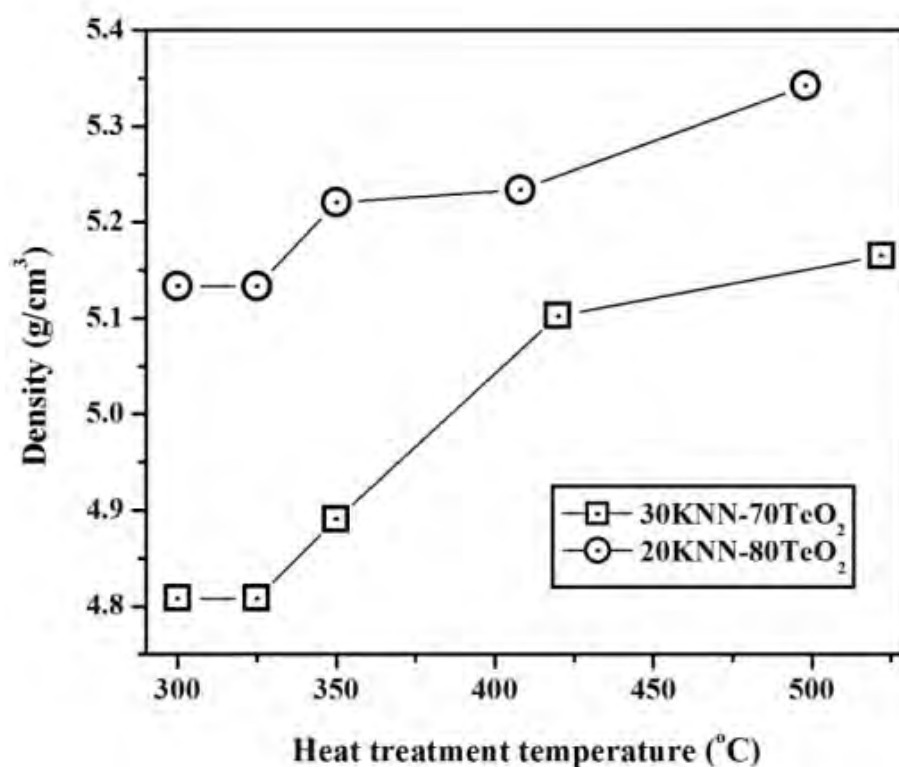
(a)



รูป 4.34 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (a) และค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริก (b) ของแก้วเซรามิกทั้ง 2 ชุดที่ผ่านการปลูกผลึกที่อุณหภูมิต่างๆ

#### 4.2.2.4 ผลการศึกษาค่าความหนาแน่นของแก้วเซรามิกโพแทสเซียมโซเดียมไฮโอเบตในระบบแก้วเทลลูไรต์ที่ผ่านการปลูกผลึกที่อุณหภูมิแตกต่างกัน

ความหนาแน่นของชิ้นงานแก้วเซรามิกทุกชุดแสดงในรูป 4.35 จากรูปจะเห็นว่าความหนาแน่นมีแนวโน้มที่เพิ่มขึ้นคล้ายคลึงกับค่าไดอิเล็กทริกซึ่งเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิการปลูกผลึกที่เพิ่มสูงขึ้น โดยค่าความหนาแน่นที่สูงที่สุดพบในแก้วเซรามิกชุด 20KNN - 80TeO<sub>2</sub> ทั้งนี้อาจจะมีสาเหตุมาจาก KNN ที่มีความหนาแน่นต่ำ ประมาณ 4.64 g/cm<sup>3</sup> ซึ่งต่ำกว่า TeO<sub>2</sub> ที่มีค่าความหนาแน่นประมาณ 5.67 g/cm<sup>3</sup>



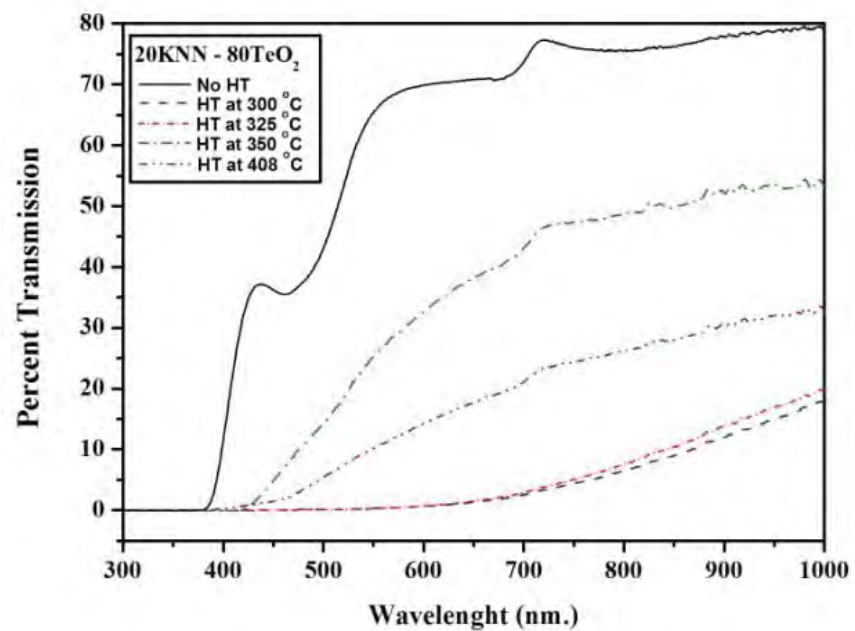
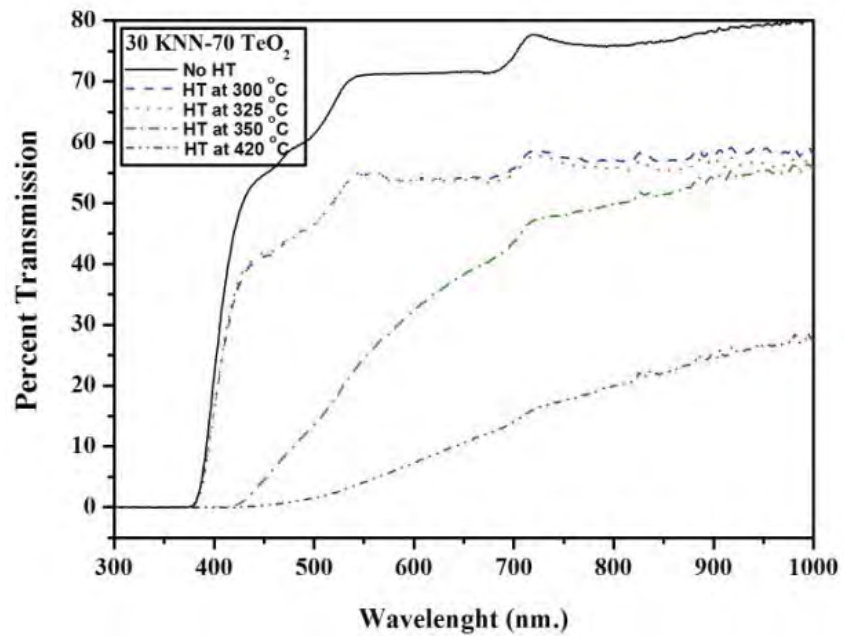
รูป 4.35 ค่าความหนาแน่นของของแก้วเซรามิกทั้ง 2 ชุดเทียบกับอุณหภูมิที่ใช้ในการปลูกผลึก

#### 4.2.2.5 ผลการศึกษาสมบัติทางแสงของแก้วเซรามิกโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบตในระบบแก้วเทลลูไรต์ที่ผ่านการปลูกผลึกที่อุณหภูมิแตกต่างกัน

สมบัติทางแสงของแก้วเซรามิกจะวิเคราะห์จากความสามารถในการส่องผ่านและดัชนีการหักเหของแสง จากรูป 4.36 แสดงความสามารถในการส่องผ่านของแก้วเซรามิก 30KNN-70TeO<sub>2</sub> และ 20KNN-80TeO<sub>2</sub> โดยทำการบันทึกที่อุณหภูมิห้อง จากการทดลองพบว่าเปอร์เซ็นต์การส่องผ่านมีแนวโน้มที่ลดลงตามอุณหภูมิการปลูกผลึกที่เพิ่มขึ้น ค่าการส่องผ่านของแก้วเซรามิกชุด 20KNN-80TeO<sub>2</sub> ที่ผ่านการปลูกผลึกที่อุณหภูมิต่ำประมาณ 300-325 องศาเซลเซียสมีค่าที่ต่ำ สอดคล้องกับลักษณะชิ้นงานของแก้วเซรามิกที่ไม่ได้ใสเมื่อมองด้วยตาเปล่า นอกจากนี้แก้วเซรามิกที่ผ่านการปลูกผลึกที่อุณหภูมิ T<sub>c2</sub> ในทั้ง 2 ชุดจะมีลักษณะที่ทึบแสง

ในตาราง 4.5 แสดงค่าดัชนีหักเหของแก้วเซรามิกทั้ง 2 ชุด โดยทำการวัดค่าในชิ้นงานแก้วเซรามิกที่ยังคงความใส จะเห็นได้ว่าค่าดัชนีหักเหแสงในแก้วเซรามิกชุด 30KNN-70TeO<sub>2</sub> โดยรวมจะมีค่าน้อยกว่าในชุด 20KNN-80TeO<sub>2</sub> ผลที่ได้นี้สอดคล้องกับความหนาแน่น

ของชิ้นงานแก้วเซรามิก ซึ่งปรกตินั้น แก้วเซรามิกที่มีความหนาแน่นสูงก็มักจะมีค่าดัชนีการหักเหแสงที่สูงตามไปด้วย



รูป 4.36 แสดงความสามารถในการส่งผ่านแสงของแก้วเซรามิกทั้ง 2 ชุด ที่ผ่านการปลูกผลึกที่อุณหภูมิต่างๆ คิดเป็นเปอร์เซ็นต์



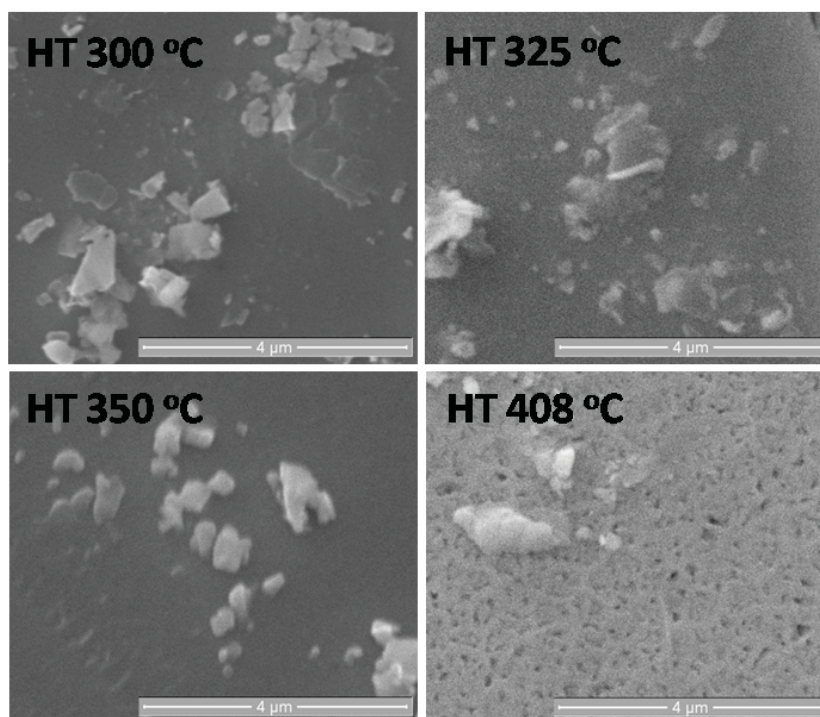
ตาราง 4.5 แสดงค่าดัชนีหักเหของแก้วเซรามิกทั้ง 2 ชุด ที่ผ่านการปลูกผลึกที่อุณหภูมิต่างๆ

| อุณหภูมิปลูกผลึก (°C)          | ค่าดัชนีหักเหแสง (ที่ความยาวคลื่น 532 nm.) |
|--------------------------------|--------------------------------------------|
| <b>30KNN-70TeO<sub>2</sub></b> |                                            |
| 300                            | 2.090                                      |
| 325                            | 2.012                                      |
| 350                            | 2.086                                      |
| 420 (T <sub>c1</sub> )         | 2.154                                      |
| <b>20KNN-80TeO<sub>2</sub></b> |                                            |
| 300                            | 2.165                                      |
| 325                            | 2.183                                      |
| 350                            | 2.089                                      |
| 408 (T <sub>c1</sub> )         | 2.177                                      |

#### 4.2.2.6 ผลการศึกษาโครงสร้างทางจุลภาคของแก้วเซรามิกโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบตในระบบแก้วเทลลูไรต์

อุณหภูมิการปลูกผลึกและเวลาที่ใช้ปลูกจะคอยควบคุมชนิด ปริมาณ และขนาดของผลึกในเนื้อแก้ว จึงส่งผลต่อคุณสมบัติทางแสงของแก้วนั้น โดยปรกติแก้วเซรามิกที่มีผลึกขนาดเล็กกว่า 200 นาโนเมตรจะทำให้แสงที่ผ่านเข้าไปในเนื้อแก้วไม่เกิดการกระเจิง แก้วเซรามิกที่ได้จึงมีความโปร่งใส ในแก้วเซรามิกชุด 30KNN-70TeO<sub>2</sub> อุณหภูมิของการปลูกผลึกจะเข้ามามีบทบาทสำคัญต่อขนาดของผลึก และมีผลต่อความโปร่งใสของแก้ว โดยความโปร่งใสของแก้วเซรามิกชุดนี้จะลดลงเมื่อให้อุณหภูมิที่สูงขึ้น สอดคล้องกับผลที่ได้จาก XRD ในรูปที่ 4.33 ที่ความเป็นผลึกของแก้ว (เฟสของ (K,Na)NbO<sub>3</sub>) เพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิการปลูกผลึกเพิ่มสูงขึ้น และเมื่อให้อุณหภูมิที่ 420 องศาเซลเซียส ปรากฏเฟสลำดับที่ 2 ของ KNbTeO<sub>6</sub> ซึ่งไปลดความโปร่งแสงของแก้วเซรามิกเป็นอย่างมาก สำหรับแก้วเซรามิกชุด 20KNN-80TeO<sub>2</sub> มีแนวโน้มของความโปร่งใสและอุณหภูมิการปลูกผลึกที่แตกต่างออกไป พิจารณาจากกราฟ XRD ในรูป 4.33 ที่จะปรากฏผลึกของเฟส (K,Na)NbO<sub>3</sub> รูปทรงคิวบิกในทุกๆชุดแก้วเซรามิกที่ผ่านการปลูกผลึกที่อุณหภูมิ 300 – 408 องศาเซลเซียส ความเป็นผลึกจะสูงที่สุดในแก้วเซรามิกที่ผ่านการปลูกผลึกที่อุณหภูมิ 408 องศาเซลเซียส สอดคล้องกับรูป 4.37 ภาพถ่ายโครงสร้างทาง

จุลภาคของแก้วเซรามิกชุด 20KNN-80TeO<sub>2</sub> ที่ผลึกที่อุณหภูมิสูงมีขนาดและรูปร่างของผลึกที่ใหญ่ขึ้น และแตกต่างจากผลึกที่อุณหภูมิต่ำ



รูป 4.37 ภาพถ่ายโครงสร้างทางจุลภาคของแก้วเซรามิกชุด 20KNN-80TeO<sub>2</sub> ที่ผ่านการปลูกผลึกที่อุณหภูมิ 300 – 408 องศาเซลเซียส

## บทที่ 5

### สรุปผลการทดลอง

ในงานวิจัยนี้ ได้ทำการศึกษาวิธีการเตรียมแก้วเซรามิกชีวภาพแคลเซียมฟอสเฟตที่เติมสารไฟอโซอิลิกทริกแบเรียมเซอร์โคเนียมไททาเนต ในระบบ  $45\text{P}_2\text{O}_5\text{-}40\text{CaO-}15\text{Na}_2\text{O}/x\text{BaZr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95}\text{O}_3$  (CPGs/BZT0.05 bioglass-ceramics) และเซรามิกชีวภาพแคลเซียมฟอสเฟตที่เติมสารไฟอโซอิลิกทริกแบเรียมเซอร์โคเนียมไททาเนตระบบ  $(1-x)(45\text{P}_2\text{O}_5\text{-}40\text{CaO-}15\text{Na}_2\text{O})\text{-}x(\text{BaZr}_{0.10}\text{Ti}_{0.90}\text{O}_3)$  (CPGs/BZT0.10) ด้วยวิธีการเตรียมแบบแก้วเซรามิก รวมถึงการประดิษฐ์แก้วเซรามิกทางไฟฟ้าในระบบเทลลูไรต์ที่มีผลึกเฟโรอิเล็กทริกของโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบต และซึ่งสามารถสรุปผลการทดลองได้ดังนี้

#### 5.1 แก้วเซรามิกชีวภาพ และเซรามิกชีวภาพแคลเซียมฟอสเฟตที่เติมสารไฟอโซอิลิกทริกแบเรียมเซอร์โคเนียมไททาเนต

##### - ระบบ $45\text{P}_2\text{O}_5\text{-}40\text{CaO-}15\text{Na}_2\text{O}/x\text{BaZr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95}\text{O}_3$ (CPGs/BZT0.05 bioglass-ceramics)

ในระบบแรก ได้ทำการปลูกผลึกแบเรียมเซอร์โคเนียมไททาเนต ( $\text{BaZr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95}\text{O}_3$ , BZT0.05) ซึ่งเป็นสารไฟอโซอิลิกทริกในแก้วระบบ  $45\text{P}_2\text{O}_5\text{-}40\text{CaO-}15\text{Na}_2\text{O}$  (CPGs) ในอัตราส่วนร้อยละ 100:0 90:10 80:20 70:30 60:40 และ 50:50 โดยน้ำหนัก โดยทำการเตรียมด้วยวิธีการหลอมแบบอินคอปอเรชัน จากนั้นจึงนำแก้วที่ได้ไปทำการวิเคราะห์ทางความร้อนด้วยเทคนิคการวิเคราะห์ความร้อนเชิงอนุพันธ์ (Differential Thermal Analysis, DTA) เพื่อหาเงื่อนไขอุณหภูมิที่เหมาะสมในการปลูกผลึก  $\text{BaZr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95}\text{O}_3$  (BZT0.05) จากนั้นจึงนำชิ้นงานที่ผ่านการปลูกผลึกแล้ว ไปทำการวิเคราะห์เฟสองค์ที่เกิดขึ้นด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-Ray Diffraction, XRD) และตรวจสอบสมบัติทางกายภาพ สมบัติทางไฟฟ้า โครงสร้างทางจุลภาค ตลอดจนความเข้ากันได้กับร่างกายมนุษย์ ตามลำดับ ซึ่งสามารถสรุปผลการทดลองได้ ดังนี้

1. แก้วเซรามิกชีวภาพในระบบ  $45\text{P}_2\text{O}_5\text{-}40\text{CaO-}15\text{Na}_2\text{O}/x\text{BaZr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95}\text{O}_3$  (CPGs/BZT0.05 bioglass-ceramics) สามารถเตรียมได้โดยวิธีการหลอมแบบอินคอปอเรชัน ในปริมาณการเติม BZT0.05 ที่ร้อยละ 0 10 20 30 40 และ 50 โดยน้ำหนัก
2. จากการตรวจสอบด้วยเทคนิคการวิเคราะห์ความร้อนเชิงอนุพันธ์ พบว่า อุณหภูมิที่เหมาะสมต่อการตกผลึก  $\text{BaZr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95}\text{O}_3$  ได้อย่างสมบูรณ์ คือที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส
3. จากการตรวจสอบเฟสองค์ประกอบด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ พบว่า แก้วเซรามิกชีวภาพ CPG/BZT0.05 ที่ปริมาณการเติม BZT0.05 ร้อยละ 0 จะแสดงแค่เฟส

$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  สอดคล้องกับ JCPDS หมายเลข 073-0440 ส่วนที่ปริมาณการเติม BZT ร้อยละ 10 และ 20 โดยน้ำหนัก จะแสดงเฟส  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  และเฟส BZT0.05 สอดคล้องกับ JCPDS หมายเลข 073-0440 และหมายเลข 036-0019 ตามลำดับ ที่ปริมาณการเติม BZT0.05 ร้อยละ 30 40 และ 50 โดยน้ำหนัก ยังคงแสดงแต่เฟสสัณฐาน

4. จากการตรวจสอบความหนาแน่น พบว่า แก้วเซรามิกชีวภาพมีความหนาแน่นสูงขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณการเติม BZT0.05 โดยมีความหนาแน่นตั้งแต่ 2.676 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร ถึง 3.463 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร และหนาแน่นสูงสุดที่ร้อยละ 40 โดยน้ำหนัก

5. จากการตรวจสอบค่าความแข็ง พบว่า ค่าความแข็งของแก้ว CPGs/BZT0.05 อยู่ในช่วงตั้งแต่ 3.717 ถึง 18.330 จิกกะปาสคาร์ล และที่การเติม BZT0.05 ในปริมาณร้อยละ 30 โดยน้ำหนัก จะมีค่าความแข็งสูงสุด

6. จากการตรวจสอบค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิห้อง โดยใช้ความถี่ตั้งแต่ 1 ถึง 1000 กิโลเฮิร์ต พบว่า การเติม BZT0.05 ที่ปริมาณร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสุดในทุกความถี่ และสูงสุดที่ความถี่ 1 กิโลเฮิร์ต คือ เท่ากับ 74

7. จากการตรวจสอบค่าสัมประสิทธิ์โพธิโซอิเล็กทริก พบว่า แก้วเซรามิกชีวภาพ CPGs/BZT0.05 มีค่าสัมประสิทธิ์โพธิโซอิเล็กทริกตั้งแต่ 21 ถึง 33 พิโคคูลอมบ์ต่อนิวตันและสูงสุดที่การเติม BZT ในปริมาณร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก

8. จากการตรวจสอบผิวชิ้นงานที่ผ่านการแช่ในสารละลายจำลองไอออนพลาสมาเลือดมนุษย์เป็นเวลา 14 วัน ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด พบว่า เกิดชั้นอะพาไทต์บนผิวแก้วเซรามิกชีวภาพ CPGs/BZT0.05 ทุกอัตราส่วนและเกิดมากที่สุดสำหรับปริมาณการเติม BZT ที่ร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก จากผลการตรวจสอบสามารถยืนยันด้วยเทคนิค EDX ที่แสดงอัตราส่วนแคลเซียมต่อฟอสเฟต (Ca/P) สูงที่สุดที่การเติม BZT ที่ร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก

#### - ระบบ $(1-x)(45\text{P}_2\text{O}_5-40\text{CaO}-15\text{Na}_2\text{O})-x(\text{BaZr}_{0.10}\text{Ti}_{0.90}\text{O}_3)$ (CPGs/BZT0.10)

ในระบบที่สอง ได้ศึกษาการเติมสารโพธิโซอิเล็กทริกแบบเรียมเซอร์โคเนียมไททาเนต ( $\text{BaZr}_{0.10}\text{Ti}_{0.90}\text{O}_3$ : BZT0.10) ที่ส่งผลต่อสมบัติต่างๆ ของแก้วชีวภาพแคลเซียมฟอสเฟต (CPGs) ในอัตราส่วนการเติม BZT0.10 เท่ากับ 0.00 0.10 0.20 0.30 และ 0.40 โมล ด้วยวิธีการเตรียมแบบปฏิกิริยาสถานะของแข็ง แล้วอัดขึ้นรูปเม็ดเซรามิก CPG/BZT0.10 และศึกษาสมบัติทางความร้อนเพื่อหาอุณหภูมิที่เหมาะสมในการเผาซินเตอร์ จากนั้นทำการศึกษาสมบัติทางกายภาพ สมบัติทางไฟฟ้าและความเข้ากันได้ทางชีวภาพกับร่างกายมนุษย์ ซึ่งสามารถสรุปผลการทดลองได้ ดังนี้

1. เซรามิกชีวภาพในระบบ  $(1-x)(45\text{P}_2\text{O}_5-40\text{CaO}-15\text{Na}_2\text{O})-x(\text{BaZr}_{0.10}\text{Ti}_{0.90}\text{O}_3)$  (CPGs/BZT0.10) สามารถเตรียมได้ ที่ปริมาณการเติม BZT0.10 เท่ากับ 0.00 0.10 0.20 0.30 และ 0.40 โดยการเตรียมในระบบปฏิกิริยาสถานะของแข็ง
2. จากการตรวจสอบสมบัติทางความร้อนของแก้วชีวภาพ CPGs พบว่า แก้วจะเกิดการเปลี่ยนเฟสและตกผลึกที่อุณหภูมิ 427 และ 575 องศาเซลเซียส ตามลำดับ ทำให้สามารถประมาณอุณหภูมิในการเผาซินเตอร์ในช่วง 550 ถึง 650 องศาเซลเซียส
3. จากการตรวจสอบเฟสองค์ประกอบด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ พบว่า ที่ปริมาณการเติมต่างๆ เกิดเฟส BZT ตรงกับ JCDPS หมายเลข 031-0019 เฟส  $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  ตรงกับ JCDPS หมายเลข 03-0604 และ  $\text{NaPO}_3$  ตรงกับ JCDPS หมายเลข 011-0650 โดยจะเพิ่มเฟสของ BZT เพิ่มขึ้น เมื่อปริมาณการเติมสูงขึ้น
4. จากการตรวจสอบความหนาแน่น พบว่า ความหนาแน่นของเซรามิก CPGs/BZT0.10 จะอยู่ในช่วง 1.90 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร ถึง 3.36 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร และหนาแน่นสูงสุดที่การเติม BZT ที่ 0.40
5. จากการทดสอบความแข็ง พบว่า เซรามิก CPGs/BZT0.10 มีค่าความแข็งอยู่ในช่วง 0.55 จิกกะปาร์สคาล ถึง 2.52 จิกกะปาร์สคาล และมีค่าความแข็งสูงสุดที่ปริมาณการเติม BZT ที่ 0.4

## 5.2 แก้วเซรามิกทางไฟฟ้าในระบบเทลลูไรต์ที่มีผลึกเฟอร์โรอิเล็กทริกของโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบต

จากผลการทดลองสรุปได้ว่า แก้วเซรามิก  $\text{KNN} - \text{TeO}_2$  โปร่งใสสามารถเตรียมได้โดยกระบวนการอินคัลชัน การศึกษาด้วยเทคนิคต่างๆ พบว่าแก้วเซรามิกที่มีปริมาณ KNN สูง (ร้อยละ 30 โดยโมล) จะมีความเสถียรของแก้วสูงขึ้น จากการศึกษาองค์ประกอบเฟส พบว่าแก้วประกอบด้วยสารละลายของแข็งของ KNN และเมื่อแก้วถูกให้ความร้อนในการปลูกผลึกเพิ่มสูงขึ้น สามารถพบเฟสแปลกปลอมอื่นๆ อาทิ  $\text{Na}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$ ,  $\text{KNbTeO}_6$  และ เฟสของ  $\text{TeO}_2$  โดยปริมาณการเกิดเฟสแปลกปลอมนี้ ยังขึ้นอยู่กับปริมาณของ KNN ที่เติมเข้าไป

## เอกสารอ้างอิง

- [1] L.L. Hench, D.E. Day, W. Holand, and V.M. Rheinberger, "Glass and Medicine," *Int. J. Appl. Glass Sci.*, 1 [1] 104-117 (2010).
- [2] ภาณุภูมิ จารุภูมิ, "การพัฒนาสมบัติเพียโซอิเล็กทริกของโซเดียมโพแทสเซียมในโอเบตเซรามิกไร้สารตะกั่ว", วิทยานิพนธ์วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต มหาวิทยาลัยเชียงใหม่, 2550
- [3] Hartling, G.H., "Ferroelectric Ceramics: History and Technology", *J. A. Ceram. Soc.*, 82, 1999, pp. 797-818.
- [4] G.A. Smolenskii, V.A. Isupov, A.I. Agranovskaya and N.N. Krainik., *Sov. Phys. Solid state*, 2, 2651 1961.
- [5] Moulson, A.J., Herbert, J.M. (2003). *Electroceramics; Material, Properties and application*, 2nd ed. John Willy & Sons, West Sussex.
- [6] C. Jullian., "Investigation of Polarization Switching Over Broad Time and Field Domain in Various Ferroelectrics", Master's Thesis. *Science in Materials Science and Engineering*, University of Compiegne, 2003.
- [7] I. R. Henderson., *Piezoelectric Ceramics: Principle and Applications*, USA; APC international, Ltd, 2002.
- [8] ณัฐพล พิสิฐพิพัฒน์สิน. (2548). ขอบเขตมอร์โฟทรอปิกของสารเพียโซอิเล็กทริกเซรามิกไร้ตะกั่วในระบบบิสมาทโซเดียมแลนทานัมไทเทเนตและแบเรียมไทเทเนต. การค้นคว้าแบบอิสระวิทยาศาสตรบัณฑิต (วัสดุศาสตร์) มหาวิทยาลัยเชียงใหม่.
- [9] ภัทราวรรณ คหะวงศ์. (2543). เซรามิกส์ชนิดเฟอร์โรอิเล็กทริก. *วารสารเทคโนโลยีวัสดุ: ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ*: 55-60.
- [10] ณัฐพล พิสิฐพิพัฒน์สิน. (2553). ผลของการเติมฟลักซ์ลงในเซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริกที่มีตะกั่วเป็นหลัก. วิทยานิพนธ์วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต, มหาวิทยาลัยเชียงใหม่.
- [11] I.J. McCollm, *Dictionary of Ceramic Science and Engineering*, 2<sup>nd</sup>, 1994, (Plenum Press).
- [12] C.F. Buhrer, *J. Chem. Phys.*, (1962), Vol 36, p.798.

- [13] J. Suchanicz, K. Roleder, A. Kania and J. Handerek, *Ferroelectrics*, (1988), Vol.77, p.107.
- [14] K. Roleder, J. Suchanicz and A. Kania, *Ferroelectrics*, (1989), Vol.89, p.1.
- [15] R.C. Buchanan, *Ceram. Maters. Electros. Proc.*, Properties and Application, 1<sup>st</sup> ed., (Marcel Dekker).
- [16] T. Takenaka and K. Sakata, *Ferroelectrics*, (1989), Vol.95, p.153.
- [17] T. Takenaka, K. Sakata and K. Toda, *Ferroelectrics*, (1990), Vol.106, p.375.
- [18] T. Takenaka, K. Maruyama and K. Sakata, *Jpn. J. Appl. Phys.*, (1991), Vol.30, No.9B, p.2236.
- [19] T. Takenaka, A. Huzuki, T. Hata and K. Sakata, *Silicates Industries*, (1993), Vol.58, p.136.
- [20] H. Nagata and T. Takenaka, *Jpn. J. Appl. Phys.*, (1997), Vol.36, p.6055.
- [21] A. Sasaki, T. Chiba, Y.Mamiya and E. Otsuki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, (1999), Vol.38, p.5564.
- [22] H. Ishii, H. Nagata and T. Takenaka, *Jpn. J. Appl. Phys.*, (2001), Vol.40, p.5660.
- [23] A.N. Soukhojak, H. Wang, G.W. Farrey, Y.M. Chiang, *J. Phys. Chem. Solids*, (2000), Vol.61, p.301.
- [24] W. D. Callister, *Materials Science and Engineering an Introduction*, 6<sup>th</sup> ed. John Willy & Sons, 2003.
- [25] L. Egerton and D.M. Dillon, *J. Am. Ceram. Soc.*, **42** (1959), 438-442.
- [26] R. E. Jaeger and L. Egerton, *J. Am. Ceram. Soc.*, **45** (1962), 209-213.
- [27] R. H. Dungan and R. D. Golding, *J. Am. Ceram. Soc.*, **48** (1965), 601.
- [28] G. H. Haertling, Properties of hot-pressed ferroelectric alkali niobate ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.*, **50** (1967), 329-330.
- [29] B. Jaffe, W. R. Cook and H. Jaffe, Piezoelectric Ceramics, *Academic Press*, **82** (1999), 921-926.
- [30] Y. Saito, H. Takao, T. Tani, et al., *Nature.*, **43** (2004), 84-87.



- [31] H. Birol, D. Damjanovic and N. Setter, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **26** (2006), 861-866.
- [32] Thwin M O, Kastenbein E L, Smoke E J and DiVita S. *American Ceramic Society Bulletin*. 1960; **39**: 197.
- [33] Anderson R C and Friedberg A L. *Symposium on Nucleation and Crystallisation in Glasses and Melts*. 1962; 29.
- [34] Allen R E and Herczog A. US patent. 1963; Service Number 3,114,066.
- [35] Laton M M and Herzog A. *Glass Technology*. 1967; **10**: (2) 50.
- [36] Komatsu T, Shioya K and Matusita K. *J. Am. Ceram. Soc.* 1991; **135**: 105.
- [37] Arujo E B, Paiva J A C and Sombra A S B. *J. Phys. Condens. Mat.* 1995; **7**: 9723.
- [38] Singh K and Rokde S. *J. Power Sources*. 1984; **13**: 151.
- [39] Singh K, Gandhi P R and Chaudhari B M. *Solid State Ionics* 1988; **28-30**: 752.
- [40] Varma K B R Shankar M V and Subbanna G N. *Mater. Res. Bull.* 1996; **31**: (5) 475.
- [41] Riebling E G. *Mat. Res. Bull.* 1975; **10**: 23.
- [42] Hasegawa H, Shimada M, Kanamaru F and Koizumi M. *Bull. Chem. Soc. Japan* 1977; **50**: (2) 529.
- [43] Rulmont A and Tarte P. *J. of Solid State Chem.* 1988; **75**: 244.
- [44] Pernice P, Aronne A, Sigaev V N, Sarkisov P D, Molev V I and Stefanovich S Y. *J. Am. Ceram. Soc.* 1999; **82**: 3447.
- [45] Sigaev V N, Sarkisov P D, Stefanovich S Y, Pernice P and Aronne A. *Ferroelectrics* 1999; **233**: (3-4) 165.
- [46] Pengpat K and Holland D. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2003; **23**: 1599.
- [47] Pengpat K and Holland D. *Phys. Chem. Glasses* 2004; **45**: 79.
- [48] D. E. Vernacotola, S. Chatlani, J. E. Shelby, "Ferroelectric Sodium-Potassium-Niobium Silicate Glass-Ceramics", IEEE., 2001.
- [49] Holland, D., 1995, *Hand out in Physical Method of Materials Characterisation*. Physics department, Warwick University, U.K.

- [50] Shelby, J.E., 1997, *Introduction to Glass Science and Technology*, The Royal Society of Chemistry, England. 244 pp.
- [51] American Society for Testing of Materials, 1993, *Designation C 162-92 Standard Terminology of Glass and Glass Products*, Annual Book of ASTM Standards 15.02, Philadelphia: ASTM.
- [52] Doremus, R. H., 1994, *Glass Science*, John Wiley & Sons Inc., USA. 339 pp.
- [53] Vogel, W. 1994, *Glass Chemistry*, 2nd Edition, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Germany, 464 p.
- [54] Zachariasen, W.J. 1932. J. Am. Ceram. Soc. 54, 3841.
- [55] Warren, B.E. 1933, Z. Kristallogr. Mineral. Petrogr., 86, 349.
- [56] Smekal, A. 1951, *J. Soc. Glass Technol.*, **35**, 411T.
- [57] Stanworth, J.E. 1950, *Physical Properties of Glass*, Oxford University Press, London., 224 p.
- [58] Sun, K.H. 1947, J. Am. Ceram. Soc., 30, 277.
- [59] Rawson, H. 1967, *Inorganic Glass-Forming Systems*, Academic Press, London, 329 p.
- [60] Mullin, J.W. 1992, *Crystallization: 3<sup>rd</sup> edition*, Butterworth-Heinemann, 527p.
- [61] Askeland, D.R. and Phule P.P., 2006, *The Science and Engineering of Materials, International Student Edition*, Thomson Canada Limited, 863p.
- [62] McMillan, P.W., 1979, *Glass-Ceramics*, Academic Press, London, U.K., 285 pp.
- [63] Stookey S D. Ind. Eng. Chem., 1959; 51: (7) 805.
- [64] L. L. Hench, "Bioceramics", J. Am. Ceram. Soc., 1998, 81 [7], 1705-1728.
- [65] Innvista, "Major elements in the human body" [Online], Available: <http://www.innvista.com/health/anatomy/elements.htm> [2007, June 25].
- [66] E. Uthman, "Elemental composition of the human body" [Online], Available: [http://web2.airmail.net/uthman/elements\\_of\\_body.html](http://web2.airmail.net/uthman/elements_of_body.html) [2007, June 25].
- [67] J. C. Knowles, "Phosphate based glasses for biomedical applications", J. Mater. Chem., 2003, 13, 2395-2401.