



การสังเคราะห์แก้วเซรามิกชนิดไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่มีการเติมเซอร์โคเนียม
สำหรับการประยุกต์ใช้ในทางทันตกรรม

Fabrication of Hydroxyapatite Glass-ceramic by
adding ZrO_2 for Dental Application

วิไลวรรณ สีนะกุล

ธนาพร บุญชู

งานวิจัยนี้ได้รับทุนสนับสนุนจากงบประมาณเงินรายได้คณะ ประจำปีงบประมาณ พ.ศ. ๒๕๖๐

คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลพระนคร

บทคัดย่อ

งานวิจัยโครงการนี้มีวัตถุประสงค์ที่จะทำการสังเคราะห์แก้วเซรามิกชนิดไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่มีการเติมเซอร์โคเนียม โดยทำการสังเคราะห์ด้วยการหลอมแบบดั้งเดิม จากนั้นทำการเตรียมแก้วเซรามิกโดยการผ่านกระบวนการทางความร้อนเพื่อทำให้เกิดผลึก เพื่อศึกษาสมบัติที่เกี่ยวข้องนั่นคือ การทดสอบสมบัติทางกายภาพ จุลภาค สมบัติทางกล โดยการใช้เอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน การส่องกล้องอิเล็กตรอนแบบส่องกราด การทดสอบความแข็ง การหด พบว่าเมื่อทำการวิเคราะห์ลักษณะทางกายภาพด้าน สี ความวาว และความใกล้เคียงกับชิ้นงานจากโรงงานพบว่าแก้วที่มีลักษณะที่ใกล้เคียงกับชิ้นงานต้นแบบมากที่สุดมาจากชิ้นงานแก้วสูตร Li1-1450 ที่ผ่านการปลูกผลึกที่อุณหภูมิ 830 องศาเซลเซียส เกิดเฟสองค์ประกอบของลิเทียมไดซิลิเกตที่เป็นเฟสสำคัญที่มีผลทำให้ค่าสมบัติทางกล

Abstract

The aim of this work was to fabrication of Hydroxyapatite Glass-ceramic by adding ZrO_2 for Dental Application. The glasses were prepared by conventional melting of the coprecipitation derived starting products and heat treated at different temperatures. The structure mechanical properties and microstructure of the samples were characterized by X-ray diffraction, Vicker hardness, energy dispersive X-ray analysis (EDXA) and scanning electron microscopy. The data showed that the samples with condition Li1-1450 and heated treatment at 830 C having high strength and proper crystallinity showed good translucency, which comparable with that of the sample from factory. XRD analysis revealed that the peak corresponds to the crystallization of Li_2SiO_3 , SiO_2 or Li_6SiO_8 which are important phases have effect to increasing the mechanical properties of samples.

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยฉบับนี้สำเร็จลุล่วงด้วยดี เนื่องจากความกรุณาจากคณาจารย์ และบุคคลที่เกี่ยวข้องหลายฝ่ายด้วยกัน ผู้วิจัยขอขอบพระคุณ น.ส.ปรารธนา อินตะวิน ผู้ช่วยนักวิจัยที่มีบทบาทสำคัญในงานวิจัยทุกๆส่วน

ขอขอบคุณคณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี ที่สนับสนุนเงินวิจัยในโครงการวิจัยเงินงบประมาณรายได้ ปี พ.ศ. 2560

อนึ่งผู้วิจัยหวังว่า งานวิจัยฉบับนี้จะมีประโยชน์อยู่ไม่น้อย จึงขอมอบส่วนดีทั้งหมดนี้ให้แก่เหล่าคณาจารย์ ที่ได้ประสิทธิประสาทวิชาทำให้ผลงานวิจัยเป็นประโยชน์ต่อผู้ที่เกี่ยวข้อง และขอขอบคุณความกตัญญูทศเวทิตาคณ แต่บิดา มารดา และผู้มีพระคุณทุกท่าน สำหรับข้อบกพร่องต่างๆที่จะเกิดขึ้นนั้น ผู้วิจัยขอน้อมรับผิดเพียงผู้เดียว และพร้อมที่จะรับคำแนะนำของทุกท่าน เพื่อเป็นประโยชน์ในการพัฒนา งานวิจัยต่อไป

คณะผู้วิจัย
ตุลาคม 2560



สารบัญ

	หน้า
กิตติกรรมประกาศ	(ก)
บทคัดย่อ	(ข)
บทคัดย่ออังกฤษ	(ข)
สารบัญ	(ค)
สารบัญรูป	(ฉ)
สารบัญตาราง	(ช)
บทที่ 1 บทนำ	
1.1 ที่มาและความสำคัญ	1
1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย	2
บทที่ 2 ทฤษฎี สมมติฐาน และงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	3
2.1 แกว (Glasses)	3
2.2 แกวและแก้วเซรามิกที่เป็นวัสดุทางชีวภาพ	8
2.3 กลไกการเกิดพันธะกับกระดูก	9
2.4 ไฮดรอกซีอะพาไทต์	9
2.5 การเตรียมวัสดุผงไฮดรอกซีอะพาไทต์ด้วยวิธีการตกตะกอนทางเคมี	10
2.6 เซอร์โคเนีย	11
บทที่ 3 วัสดุ อุปกรณ์ และวิธีการทดลอง	13
3.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง	13
3.2 อุปกรณ์ และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง	13
3.3 วิธีการทดลอง	15
3.4 วิธีการวัดและการตรวจวิเคราะห์หาลักษณะเฉพาะของสารตัวอย่าง	19
บทที่ 4 ผลการทดลองและอภิปรายผล	
4.1 ผลการวิจัยและการวิเคราะห์ผลการวิจัย	23
บทที่ 5 สรุปผล	28
5.1 สรุปผลการทดลอง	28

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
อ้างอิง	30
ประวัติการศึกษา	31



สารบัญรูป

รูป	หน้า
รูปที่ 2.1 ภาพการเปรียบเทียบโครงสร้างผลึก (crystal structures) ของทรายและแก้วแบบสองมิติ	4
รูปที่ 2.2 ภาพการเรียงตัวของอะตอมของผลึกและการเรียงตัวของอะตอมของแก้ว หลังจากการทำให้เย็นตัวลงแบบช้า (slow cool) และแบบเร็ว (fast cool) จากของเหลวเมื่อได้รับความร้อน	4
รูปที่ 2.3 แผนภาพแสดงชนิดของการเกิดนิวเคลียสผลึก (nucleation)	5
รูปที่ 2.4 กราฟระหว่างพลังงานอิสระที่เปลี่ยนไปในการเกิดนิวเคลียสผลึก (ΔG) กับขนาดของนิวเคลียส (r)	6
รูปที่ 2.5 โครงสร้างของไฮดรอกซีอะพาไทต์	10
รูปที่ 3.1 แสดงขั้นตอนการเตรียมชิ้นงาน	16
รูปที่ 3.2 แผนผังแสดงเงื่อนไขของอุณหภูมิที่ใช้ในการหลอมแก้ว	16
รูปที่ 3.3 ถ้วยหลอมอะลูมินา	17
รูปที่ 3.4 เตาเผาไฟฟ้า (furnace) สำหรับหลอมแก้ว	17
รูปที่ 3.5 เตาแผ่นความร้อนอุณหภูมิสูงและโมลแม่พิมพ์ทรงกระบอก	18
รูปที่ 3.6 แผนผังแสดงขั้นตอนการเตรียมแก้ว	18
รูปที่ 3.7 เครื่อง High Temperature DTA Cell Adaptor	19
รูปที่ 3.8 X-ray diffractometer	21
รูปที่ 3.9 เครื่อง sputtering รุ่น JFC-1100E	22
รูปที่ 3.10 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดชนิด Low vacuum (JEOL JSM 5910LV)	22
รูปที่ 4.1 แสดงผลการวิเคราะห์ DTA ก) แก้วสูตร Li1-1400 ข) แก้วสูตร Li1-1450	23
รูปที่ 4.2 แสดงผลการวิเคราะห์ XRD ของ แก้วสูตร Li1400 ที่ผ่านการ heat ที่ 830C	25
รูปที่ 4.3 แสดงชิ้นงานแก้วที่ผ่านการหลอมและชิ้นงานแก้วที่ผ่านการให้ กระบวนการทางความร้อนที่อุณหภูมิ 830 องศาเซลเซียส	26
รูป 4.4 แสดงผลการทดสอบความแข็ง	27
รูป 4.5 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของแก้วที่ผ่านการหลอมด้วยเงื่อนไขต่างๆ	34

สารบัญตาราง

ตาราง	หน้า
ตาราง 2.1 สวนประกอบทางเคมีของแก้วชีวภาพแต่ละชนิด (รอยละโดยน้ำหนัก)	8
ตาราง 2.2 แสดงผลของอันตรกิริยาระหว่างวัสดุเทียบกับเนื้อเยื่อ	11
ตาราง 2.3 แสดงจุดหลอมเหลวของสารประกอบต่างๆ	14
ตารางที่ 2.4 แสดงชนิดการยึดติดกับเนื้อเยื่อของเซรามิกชีวภาพและชนิดของเซรามิกชีวภาพ	17
ตารางที่ 3.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง	13
ตารางที่ 3.2 แสดงส่วนประกอบของแก้วสูตรต่างๆ	15
ตารางที่ 4.1 แสดงข้อมูลที่ได้จากกราฟ DTA	24



บทที่ 1

บทนำ

1.1 ที่มาและความสำคัญ

ปัจจุบันวัสดุเซรามิกได้มีการนำมาใช้ในทางทันตกรรมกันอย่างกว้างขวาง โดยที่เซรามิกเหล่านี้ได้มีการพัฒนาด้านสมบัติความแข็งแรงมาอย่างต่อเนื่อง เพื่อนำไปใช้งานในส่วนของการเป็นวัสดุแทนโครงโลหะในงานใส่ฟันส่วนชนิดติดแน่น ครอบฟันและสะพานฟัน นอกจากการคำนึงถึงเรื่องการใช้งานเป็นสำคัญแล้ว ความเข้ากันได้ทางชีวภาพ (biocompatibility) และความสวยงามของวัสดุล้วนเป็นสิ่งที่มีความสำคัญเช่นกัน แก้วและแก้วเซรามิกชีวภาพ (bioactive glasses and glass-ceramics) เป็นวัสดุที่น่าสนใจวัสดุหนึ่ง เนื่องจากการศึกษาและพัฒนาอย่างต่อเนื่อง จนสามารถนำมาใช้งานได้จริงในร่างกายสิ่งมีชีวิตในที่สุด โดยแก้วทางการค้าที่ใช้กันในปัจจุบันคือแก้วชีวภาพ 45S5 (Bioglass[®]) ซึ่งสามารถเอาไปใช้ในร่างกายมนุษย์และมีความเข้ากันได้ทางชีวภาพได้เป็นอย่างดี แก้วชนิดนี้ประกอบไปด้วยร้อยละของซิลิกา (SiO₂) แคลเซียมออกไซด์ (CaO) โซเดียมออกไซด์ (Na₂O) และฟอสฟอรัสออกไซด์ (P₂O₅) ในปริมาณ 45.0 24.5 24.5 และ 6.0 ตามลำดับ อย่างไรก็ตามข้อจำกัดของแก้วชนิดนี้คือเกิดการแตกหักง่าย มีความเปราะ สมบัติด้านความแข็งแรงต่ำ ดังนั้นนักวิจัยทางทันตกรรมจำนวนมากจึงได้มีการพัฒนาแก้วให้มีความแข็งแรงเพิ่มมากขึ้น โดยการเติมสารที่มีผลทำให้สมบัติทางความแข็งแรงเพิ่มขึ้น อย่างเช่น อลูมินา หรือ เซอร์เนีย รวมไปถึงการเพิ่มปริมาณวัฏภาคผลึกด้วยกระบวนการทางความร้อน (heat treatment) ซึ่งเป็นกระบวนการควบคุมการเกิดผลึก (controlled crystallization) ร่วมกับการใส่สารสร้างนิวเคลียส (nucleating agent) เพื่อให้เกิดผลึกที่มีความเสถียรมีสมบัติเป็นเนื้อเดียวกัน (homogeneity) และมีปริมาณผลึกกระจายเท่ากัน โดยปริมาณของผลึกที่เพิ่มขึ้นนี้จะส่งผลให้ความแข็งแรงของแก้วเซรามิกชีวภาพมีค่าเพิ่มขึ้นมากเช่นกัน [1] ซึ่งเพียงพอที่จะนำมาใช้ทำครอบฟันเซรามิกทั้งสิ้นได้

ในช่วง 20 ปีที่ผ่านมา นักวิทยาศาสตร์ทางการแพทย์หลายกลุ่มได้ทำการพัฒนากระดูกฟันเทียมให้มีความแข็งแรงสามารถนำมาใช้แทนกระดูกฟันทางธรรมชาติ [2-3] วัสดุจำพวกเซอร์โคเนียเป็นวัสดุหนึ่งที่ได้รับคามนิยมอย่างแพร่หลายในทางทันตกรรม เนื่องจากเป็นสารที่มีคุณสมบัติทางกลที่ดีมาก มีจุดหลอมเหลวสูง [4] แต่อย่างไรก็ตามเซอร์โคเนียเป็นสารที่มีสมบัติทางชีวภาพต่ำ ดังนั้นจึงถูกนิยมนำไปใช้เป็นวัสดุที่มีสมบัติเฉื่อย (bioinert materials) ในขณะเดียวกันไฮดรอกซีอะพาไทต์เป็นสารชนิดหนึ่งที่ถูกนำมาใช้กันอย่างกว้างขวางในทางการแพทย์ในส่วนของการปลูกฟันเทียม เนื่องจากเป็นวัสดุที่มีสมบัติทางเคมีเหมือนกับองค์ประกอบทางเคมีของกระดูก และมีสมบัติความเข้ากันได้ดีทางชีวภาพ (Biocompatibility) อย่างดีเยี่ยมกับเนื้อเยื่อแข็งของมนุษย์ [5] วัสดุชนิดนี้จึงถูกนำมาศึกษาเพื่อที่จะนำไปใช้ประโยชน์เป็นวัสดุทดแทนกระดูก อย่างไรก็ตามการใช้วัสดุไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่สังเคราะห์ขึ้นมาค่อนข้างจำกัด โดยจะถูกนำมาใช้เฉพาะเป็นวัสดุแทนแบบไม่รองรับน้ำหนักเท่านั้น ทั้งนี้เพราะว่าไฮดรอกซีอะพาไทต์มีสมบัติเชิงกลที่ไม่ดี กล่าวคือ มีความแข็งแรง (Strength) และความต้านทานต่อการแตก (fracture toughness) ต่ำ เมื่อเทียบกับกระดูกจริงของมนุษย์ ในทางทันตกรรมเองได้มีการนำไฮดรอกซีอะพาไทต์มาประยุกต์ใช้เพื่อเป็นกระดูกฟันเทียม นั่นคือ แก้วเซรามิกข

นิตไฮดรอกซีอะพาไทต์ (Hydroxyapatite glass-ceramic) เป็นแก้วเซรามิกชีวภาพที่มีผลึกเป็นออกซีอะพาไทต์ (oxyapatite) เมื่ออยู่ในสภาวะที่มีความชื้นจะเปลี่ยนไปเป็นไฮดรอกซีอะพาไทต์ (hydroxyapatite; $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{OH}_2$) [6]

ในงานวิจัยนี้ผู้วิจัยจึงให้ความสนใจในการศึกษาการประดิษฐ์วัสดุผสมแก้วเซรามิกชีวภาพ 45S5 ที่ประกอบไปด้วยสารไฮดรอกซีอะพาไทต์ขนาดระดับนาโนและเซอร์โคเนียเป็นองค์ประกอบ เพื่อเพิ่มคุณสมบัติทางกลและทางชีวภาพ โดยเริ่มจากการเตรียมแก้วชีวภาพ 45S5 ด้วยวิธีการหลอมแบบดั้งเดิม ก่อนจะนำมาผสมกับเซอร์โคเนียและสารสังเคราะห์ไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่เตรียมด้วยวิธีตกตะกอนเพื่อให้ได้อนุภาคระดับนาโน โดยจะทำการศึกษาถึงสมบัติการเข้ากันได้ดีทางชีวภาพ สมบัติทางกลและกายภาพ รวมถึงการทดสอบความเป็นพิษต่อไป

ดังนั้นผู้วิจัยจึงมีความคาดหวังว่าโครงการประดิษฐ์แก้วเซรามิกชีวภาพที่ประกอบไปด้วยสารไฮดรอกซีอะพาไทต์ขนาดระดับนาโนและเซอร์โคเนียเป็นองค์ประกอบนี้ จะสามารถผลิตต้นแบบที่มีจุดขายที่โดดเด่นคือเป็นแก้วเซรามิกชีวภาพที่อนุภาคระดับนาโนด้วยเทคนิคที่ง่าย ใช้ต้นทุนการผลิตต่ำ ซึ่งน่าจะสามารถสร้างนวัตกรรมใหม่ๆ และสามารถต่อยอดในการจดสิทธิบัตรได้อีกต่อหนึ่ง

1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย

- หาเงื่อนไขที่ดีที่สุดต่อสมบัติทางกลและทางชีวภาพของแก้วชีวภาพ จากการเติมสารไฮดรอกซีอะพาไทต์และเซอร์โคเนียในแก้วชีวภาพ
- ศึกษาผลของการเติมไฮดรอกซีอะพาไทต์และเซอร์โคเนียต่อสมบัติของแก้วเซรามิกชีวภาพ 45S5



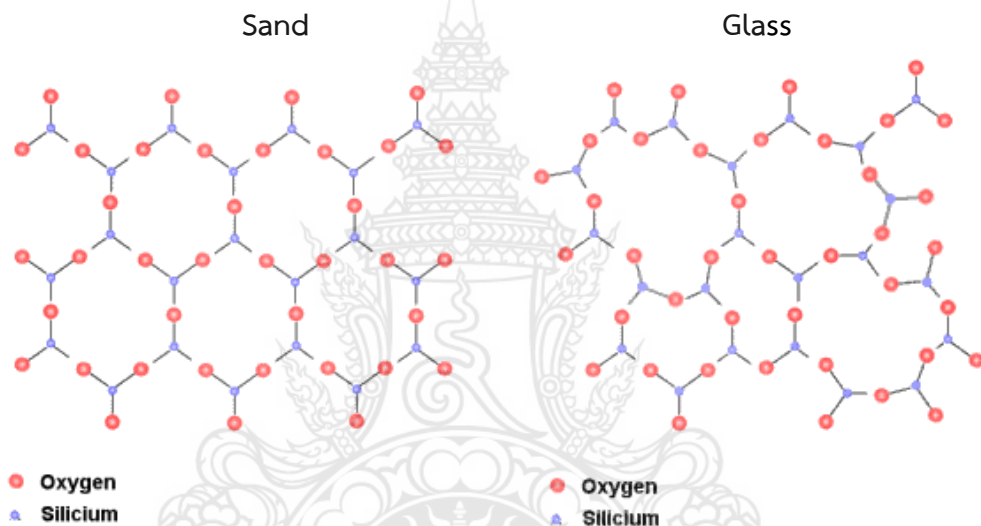
บทที่ 2

ทฤษฎี สมบัติฐาน และงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 แก้ว (Glasses)

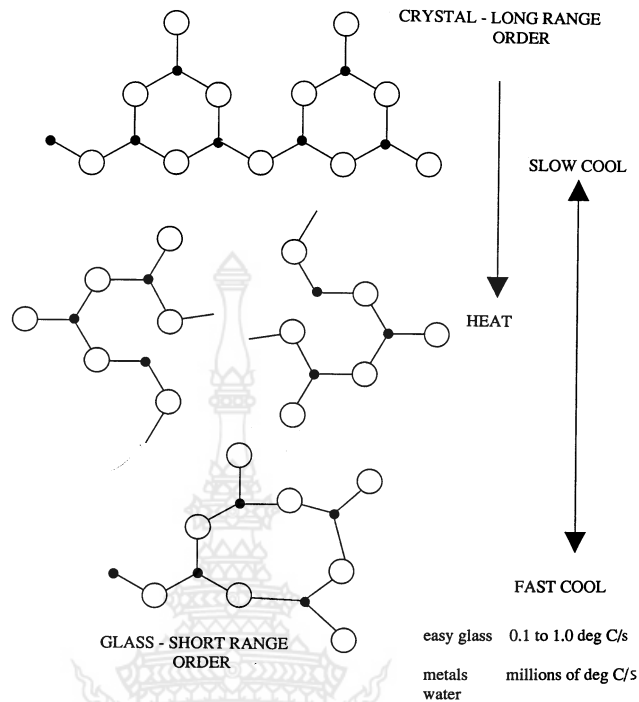
2.1.1 คำนิยามของแก้ว (Definitions of glasses) [7]

แก้วไม่มีความเป็นผลึกเหมือนของแข็งทั่วไปและมีโครงสร้างที่ไม่ต่อเนื่องเหมือนของเหลว นักวิทยาศาสตร์บางกลุ่มจึงถือว่าแก้วเป็นอีกสถานะหนึ่งของสสาร นอกเหนือจาก ของเหลว (liquid) ของแข็ง (solid) และก๊าซ (gas) ดังรูป 2.1 แสดงให้เห็นถึงโครงสร้างของทราย (sand) ที่เป็นผลึกของ สารซิลิกาหรือซิลิกอนไดออกไซด์ (SiO_2) ซึ่งแตกต่างจากแก้วที่ประกอบไปด้วยอะตอมของ Si และ O ที่เรียงตัวกันแบบสุ่ม (random disordered arrangement



รูป 2.1 ภาพการเปรียบเทียบโครงสร้างผลึก (crystal structures) ของทรายและแก้วแบบสองมิติ [8]

นักวิทยาศาสตร์ผู้มีความเชี่ยวชาญทางด้านแก้วหลายท่านพยายามให้คำนิยามที่เหมาะสมที่สุดของแก้ว ตามที่พื้นฐานความรู้ และมุมมองที่ต่างกัน จนสรุปคำนิยามของแก้วไว้เป็นมาตรฐานตาม ASTM standards ไว้ว่า “แก้วคือผลิตภัณฑ์สารอนินทรีย์ของการหลอมซึ่งได้ถูกทำให้เย็นตัวลงเป็นภาวะแข็งเกร็ง (rigid condition) โดยไม่มีการตกผลึก” สมบัติที่สำคัญที่สุดของแก้วคือ ความโปร่งใส ซึ่งเกิดเนื่องจากแก้วปราศจากขอบของเกรน (grain boundary) และสิ่งแปลกปลอม (inclusion) ที่เป็นเหตุของการกระเจิงของแสง (scattering of light) ซึ่งแตกต่างจากเซรามิก (ceramic) โดยทั่วไปที่มีขอบเกรนและรูพรุน ทำให้เซรามิกทึบแสง ถึงแม้ว่าเซรามิกส่วนใหญ่จะมีความเป็นฉนวนเหมือนแก้วซึ่งมีค่าช่องว่างของพลังงาน (energy gap) ระหว่างแถบการนำ (conduction band) และแถบวาเลนซ์ (valence band) ที่มากกว่า 1 อิเล็กตรอนโวลต์เหมือนกันก็ตาม



รูป 2.2 ภาพการเรียงตัวของอะตอมของผลึกและการเรียงตัวของอะตอมของแก้วหลังจากการทำให้เย็นตัวลงแบบช้า (slow cool) และแบบเร็ว (fast cool) จากของเหลวเมื่อได้รับความร้อน [7]

2.1.2 ทฤษฎีจลนพลศาสตร์ของการทำให้เกิดแก้ว (Kinetic theories of glass formation) [8]

ทฤษฎีจลนพลศาสตร์ของการทำให้เกิดแก้ว ระบุว่าวัสดุทุกชนิดสามารถทำให้เกิดแก้วได้ ถ้าสามารถทำให้เย็นตัวได้อย่างรวดเร็วพอที่จะหลีกเลี่ยงการตกผลึก ดังนั้น ทฤษฎีนี้จึงให้ความสำคัญกับกลไกในการตกผลึกของสาร ซึ่งเป็นการรวมกระบวนการที่สำคัญสองกระบวนการเข้าด้วยกันคือ

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

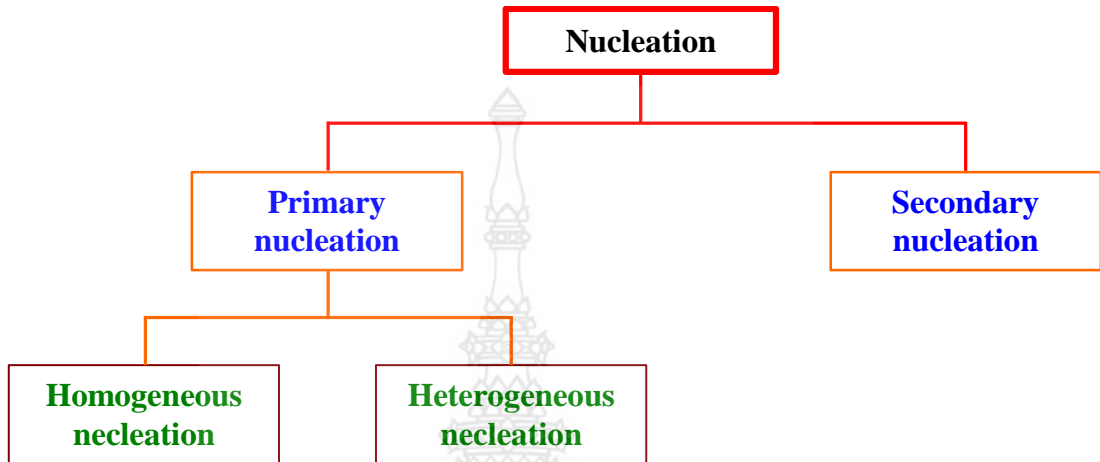
2.1.2.1 การเกิดนิวเคลียสผลึก (nucleation)

การเกิดนิวเคลียสผลึกแบ่งออกเป็นสองชนิดหลักคือ

1. การเกิดนิวเคลียสผลึกปฐมภูมิ (primary nucleation) คือ กรณีของการเกิดนิวเคลียสผลึกทุกกรณีในระบบที่ไม่ประกอบไปด้วยสารที่เป็นผลึกอยู่ก่อน ซึ่งแบ่งออกเป็นสองชนิดย่อย คือ
 - ก. การเกิดนิวเคลียสผลึกแบบเป็นเนื้อเดียวกัน (Homogeneous nucleation) การเกิดนิวเคลียสผลึกโดยไม่อาศัยสิ่งที่มีอยู่ก่อนที่ไม่เป็นเนื้อเดียวกันกับน้ำแก้วหลอม
 - ข. การเกิดนิวเคลียสผลึกแบบไม่เป็นเนื้อเดียวกัน (Heterogeneous nucleation) นิวเคลียสผลึกเกิดจากสิ่งที่มีอยู่ก่อนที่ไม่เป็นเนื้อเดียวกันกับน้ำแก้วหลอม อาทิ ผนังเตา (furnace wall) สิ่งแปลกปลอมที่ไม่ละลาย (insoluble inclusions) หรือแม้กระทั่งพื้นผิวอิสระ (free surface)

2. การเกิดนิวเคลียสทุติยภูมิ (secondary nucleation) คือ การที่มีผลึกปรากฏอยู่ในระบบที่อิ่มตัวยังยวดเพื่อสร้างนิวเคลียสทุติยภูมิต่อไป

แผนภาพแสดงชนิดของการเกิดนิวเคลียสได้แสดงไว้ ดังรูป 2.4



รูป 2.3 แผนภาพแสดงชนิดของการเกิดนิวเคลียสผลึก (nucleation) [7]

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

1. เครื่องขวางกั้นอุณหพลศาสตร์ (thermodynamic barrier) ซึ่งเกี่ยวข้องกับพลังงานอิสระ (free energy) ที่เปลี่ยนไปในระบบเมื่อมีการเกิดนิวเคลียสขึ้น
2. เครื่องขวางกั้นจลนพลศาสตร์ (kinetic barrier) เกิดขึ้นเนื่องจากความต้องการในการเคลื่อนที่ของมวลหรือการจัดเรียงตัวใหม่ในช่องว่าง เพื่อให้การเติบโตของอนุภาคที่เป็นระเบียบ (หรือผลึก) เกิดขึ้นได้ จากของเหลวที่ไม่เป็นระเบียบ

ดังนั้นระบบจะมีการเปลี่ยนแปลงของพลังงานสองชนิดคือ

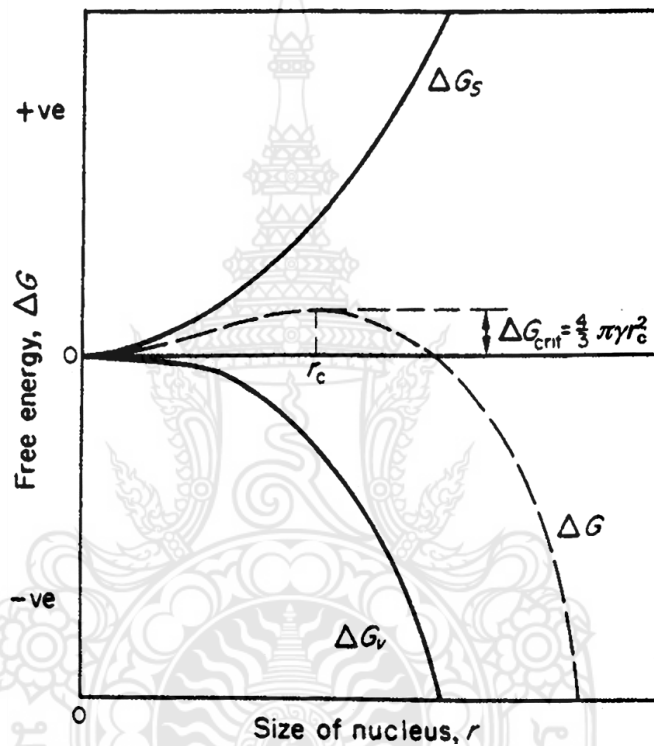
1. พลังงานอิสระ (free energy)
2. พลังงานพื้นผิว (surface energy)

การจัดเรียงตัวของอะตอมในนิวเคลียสจะทำให้พลังงานอิสระเชิงปริมาตร (volume free energy) ลดลงแต่พลังงานพื้นผิวของการเกิดผิวร่วมใหม่ (a new interface) เพิ่มขึ้น ดังนั้นพลังงานอิสระที่เกินมาทั้งหมด (the overall excess free energy) จะมีค่าเป็นไป ดังสมการ 2.1

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

- โดยที่ ΔG คือ พลังงานอิสระที่เปลี่ยนไปต่อหน่วยปริมาตร
 γ คือ พลังงานการเกิดพื้นผิวรวม (the interfacial energy)
 ΔG_v มีปริมาณเป็นลบ (a negative quantity)
 ΔG_s มีปริมาณเป็นบวก (a positive quantity)

เมื่อทำการสร้างกราฟระหว่างพลังงานอิสระที่เปลี่ยนไปทั้งหมดกับขนาดของนิวเคลียสจะได้กราฟดังรูปที่ 2.4



รูป 2.4 กราฟระหว่างพลังงานอิสระที่เปลี่ยนไปในการเกิดนิวเคลียสผลึก (ΔG) กับขนาดของนิวเคลียส (r) [7]

จากรูปที่ 2.5 แสดงให้เห็นว่าพลังงานอิสระที่เปลี่ยนไปจะผ่านจุดสูงสุดที่ r_c ที่เรียกว่า นิวเคลียสวิกฤต (the critical nucleus)

ถ้าหาอนุพันธ์ของ ΔG (สมการที่ 2.1) ด้วยขนาดของนิวเคลียส r และให้มีค่าเท่ากับศูนย์ จะได้

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

จะได้ดังสมการที่ 2.3

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

เมื่อทำการแก้สมการจะได้ r_c ดังสมการที่ 2.4

$$r_c = \frac{-2\gamma}{\Delta G_V} \quad (2.4)$$

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

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

ขนาดของนิวเคลียสวิกฤต r_c เป็นขนาดที่ต่ำที่สุดที่เป็นไปได้ของนิวเคลียสเสถียร (a stable nucleus) โดยที่

$r > r_c$ เป็นนิวเคลียสเสถียร และจะมีการเติบโตต่อไป

$r < r_c$ เป็นนิวเคลียสที่ไม่เสถียร (unstable nucleus) จะละลายหรือระเหยหายไป (dissolve or evaporate)

2.2 แก้วและแก้วเซรามิกชีวภาพ (Bioactive glass and glass-ceramics)

แก้วและแก้วเซรามิกชีวภาพ (bioactive glasses and glass ceramics) เป็นวัสดุกำลังเป็นที่สนใจวัสดุหนึ่ง เนื่องจากได้มีการศึกษาและพัฒนาอย่างต่อเนื่อง จนสามารถนำมาใช้งานได้จริงในการนำไปปลูกถ่ายทดแทนกระดูกในร่างกายสิ่งมีชีวิตในที่สุด การเกิดพันธะกับกระดูกที่พบครั้งแรก แก้วชีวภาพ ซึ่งมีส่วนผสมของ SiO_2 , Na_2O , CaO และ P_2O_5 ที่มีสัดส่วนเฉพาะ ซึ่งสามารถแสดงได้ดังตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 ส่วนประกอบทางเคมีของแก้วชีวภาพแต่ละชนิด (ร้อยละโดยน้ำหนัก) [9]

	45S5 Bioglass	45S5F Bioglass	45S5.4F Bioglass	40S5B5 Bioglass	52S4.6 Bioglass	55S4.3 Bioglass
ส่วนประกอบทางเคมี (%)						
SiO ₂	45.0	45.0	45.0	40.0	52.0	55.0
P ₂ O ₅	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
CaO	24.5	12.25	14.7	24.5	21.0	19.5
CaF ₂	-	12.25	9.8	-	-	-
Na ₂ O	24.5	24.5	24.5	24.5	21.0	19.5
B ₂ O ₃	-	-	-	5.0	-	-
แหล่งอ้างอิง	Hench et al. (1972)	Hench et al. (1972)	Hench et al. (1972)	Hench et al. (1972)	Hench et al. (1972)	Hench et al. (1972)

หมายเหตุ : จากหนังสือ Biomaterials Science (An Introduction to Materials in Medicine 2nd edition) โดย Buddy D. Ratner และคณะ, 2004, United States of America: Elsevier Academic Press.

จากรายงานของ Hench และคณะ (1972) [10] องค์ประกอบทางเคมีของแก้วชีวภาพนั้นแตกต่างจากของแก้ว ที่ใช้กันโดยทั่วไป ซึ่งเป็นแก้วโซดาไลม์ โดยจะมีองค์ประกอบของ SiO₂ ร้อยละ 45-55, CaO ร้อยละ 12.25-24.5, Na₂O ร้อยละ 19.5-24.5 และ P₂O₅ ร้อยละ 6.0 ในบางครั้งเติม CaF₂ ร้อยละ 9.8-12.25 และ B₂O₃ ร้อยละ 0-5.0 โดยสรุปขอแตกต่างมี 3 ประการดังนี้

- 1) มีปริมาณ SiO₂ น้อยกว่า ร้อยละ 60 โดยน้ำหนัก
- 2) มีปริมาณ Na₂O และ CaO มากกว่าในแก้วธรรมดา
- 3) มีอัตราส่วนระหว่าง CaO/P₂O₅ สูง

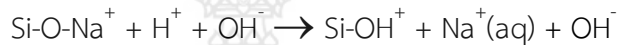
การที่มี ปริมาณ Na₂O และ CaO สูง จึงทำให้พื้นที่ผิวเกิดปฏิกิริยากับสารละลายได้ง่ายขึ้น สำหรับพันธะที่ เกิดขึ้นนั้นเกิดโดยปฏิกิริยาเคมีระหว่างองค์ประกอบเคมีภายในแก้วกับของเหลวในร่างกาย มีผลทำให้เกิดชั้นของอะพาไทต์ซึ่งกระดูกสามารถสร้างพันธะด้วยได้

จากที่กล่าวมาข้างต้น แก้วทางการค้าที่นิยมใช้กันในปัจจุบันคือแก้วชีวภาพ 45S5 (Bioglass[®] 45S5) ซึ่งสามารถเอาไปใช้ในร่างกายมนุษย์และมีความเข้ากันได้ทางชีวภาพได้เป็นอย่างดี แก้วชนิดนี้ถูกสร้างและพัฒนาโดย Hench ในปี 1969 ประกอบไปด้วยร้อยละของซิลิกา (SiO₂) แคลเซียมออกไซด์ (CaO) โซเดียมออกไซด์ (Na₂O) และฟอสฟอรัสออกไซด์ (P₂O₅) ในปริมาณ 45.0 24.5 24.5 และ 6.0 ตามลำดับ

2.3 กลไกการเกิดพันธะกับกระดูก [11]

กลไกในการเกิดพันธะกับกระดูกบนพื้นผิวของเนื้อเยื่อเป็นผลมาจากการเกิดชั้นผิวคาร์บอนอะตอม (HCA) บนผิวของแก้วกับของเหลวภายในร่างกาย HCA มีองค์ประกอบทางเคมีคล้ายคลึงกับกระดูกจริงดังนั้นจึงสามารถที่จะเกิดพันธะกับกระดูกได้ ในการทดสอบภายนอกร่างกายของ Bioglass[®] แสดงให้เห็นว่า สามารถที่จะเกิดการเชื่อมต่อหรือเกิดพันธะกับกระดูกโดยการเกิดชั้นของอะพาไทต์ องค์ประกอบของการเกิดชั้นไฮดรอกซีคาร์บอนอะตอมอะพาไทต์เป็นผลมาจากปฏิกิริยาเคมีที่เกิดบนพื้นผิวของสิ่งมีชีวิตเมื่ออยู่ในสารละลายพลาสมาจำลองไอออนของมนุษย์ ซึ่งมีขั้นตอนดังต่อไปนี้คือ

1) เกิดการแลกเปลี่ยนไอออนของโซเดียมและแคลเซียมที่อยู่ภายในแก้วกับไอออนของไฮโดรเจนหรือไอออนของไฮโดรเนียมที่อยู่ในสารละลายของเหลวในร่างกายเป็นผลให้เกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสเกิดเป็นซิลานอล (Si-OH) ดังสมการ



เป็นผลทำให้ค่าความเป็นเบสเพิ่มมากกว่า 7.4 ซึ่งเป็นค่าที่ควบคุมไว้

2) การเพิ่มขึ้นของความเป็นเบสในขั้นตอนที่ 1 ทำให้เกิดการละลายของแก้ว (network dissolution) โดยการแตกตัวของพันธะ $-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-$ และปล่อย Si ลงในสารละลายในรูปของ $\text{Si}(\text{OH})_4$ จากนั้นจะเกิดองค์ประกอบของ SiOH (silanols) ที่รอยต่อระหว่างแก้วและสารละลายเกิดเป็นบริเวณที่มีซิลิกาสูง

3) การตกตะกอน (precipitation) โดย Ca^{2+} และ PO_4^{3-} ที่มีอยู่ในเนื้อแก้ว และจากสารละลาย (body fluid) จะเกาะกันบนบริเวณที่มีซิลิกาสูงและมีสภาพเป็นเจลทำปฏิกิริยากันได้อัญรูปของแคลเซียมฟอสเฟต ซึ่งภายหลังกลายเป็นผลึกของไฮดรอกซีคาร์บอนอะตอมอะพาไทต์ที่มี CO_3^{2-} จากสารละลายรวมอยู่ด้วย

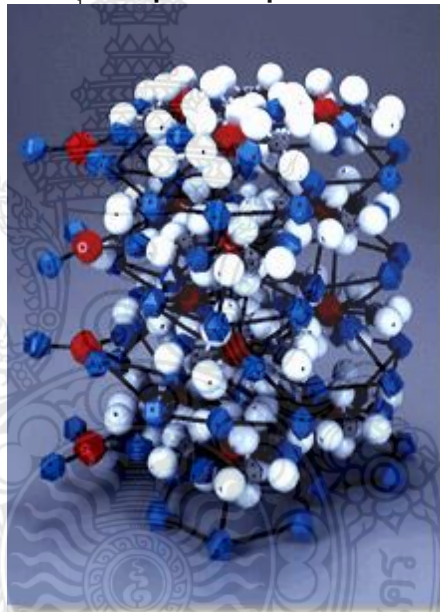
2.4 ไฮดรอกซีอะพาไทต์ (Hydroxyapatite)

ไฮดรอกซีอะพาไทต์ (Hydroxyapatite, HAp) มีสูตรทางเคมีเป็น $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ จัดเป็นวัสดุที่มีโครงสร้างและลักษณะทางเคมีคล้ายกับโครงสร้างทางเคมีของกระดูกของสัตว์มีกระดูกสันหลังทั่วไปและเป็นวัสดุที่มีสมบัติความเข้ากันได้ทางชีวภาพ (Biocompatibility) อย่างดีเยี่ยมกับเนื้อเยื่อแข็งของมนุษย์ (Human hard tissue) วัสดุชนิดนี้จึงถูกนำมาศึกษาเพื่อที่จะถูกนำมาใช้ประโยชน์เป็นวัสดุทดแทนกระดูก (Bone replacement material) แต่การใช้วัสดุไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่สังเคราะห์ขึ้นมา ค่อนข้างจำกัดในเรื่องของการนำมาใช้เฉพาะเป็น วัสดุแบบไม่รองรับน้ำหนัก (Non-load-bearing implant) เท่านั้น ทั้งนี้เพราะว่าไฮดรอกซีอะพาไทต์มีสมบัติเชิงกลที่ไม่ดีกล่าวคือ ความแข็งแรง (Strength) และความต้านทานต่อการแตกร้าว (Fracture toughness) ต่ำเมื่อเทียบกับกระดูกจริงของมนุษย์ ผลสืบเนื่องมาจากความแตกต่างทางด้านองค์ประกอบรอง (Minor composition) และโครงสร้างจุลภาค (Microstructure) ระหว่างกระดูกจริงกับวัสดุสังเคราะห์ไฮดรอกซีอะพาไทต์ โดยทั่วไปแล้ววัสดุสังเคราะห์ไฮดรอกซีอะพาไทต์จะเป็นแบบ ไอโซโทรปิก (Isotropic) คือสมบัติไม่ขึ้นกับทิศทางหรือการจัดตัวของผลึกและส่วนใหญ่มีขนาดเกรน (Grain size) ที่ใหญ่กว่ากระดูกจริง นอกจากนี้กระดูกจริงจะประกอบไปด้วยวัสดุผสมระหว่างสารอินทรีย์คอลลาเจน

(Organic collagen) และสารอนินทรีย์ คือ แอปาไทต์ชีวภาพ (Biological apatite) ดังนั้นโครงสร้างของวัสดุ สังเคราะห์ของไฮดรอกซีอะพาไทต์ จึงต้องเข้าได้ดีกับองค์ประกอบของกระดูกจริงและต้องมีสมบัติเชิงกลที่ดี

2.4.1 โครงสร้างไฮดรอกซีอะพาไทต์

ในเทอมของแอปาไทต์ (Apatite) อธิบายได้ว่าเป็นกลุ่มของสารประกอบที่มีโครงสร้างเหมือนกันแต่ไม่จำเป็นต้องมีองค์ประกอบเดียวกันกับไฮดรอกซีอะพาไทต์ โดยเฉพาะ แคลเซียมไฮดรอกซีอะพาไทต์ ซึ่งอยู่ในรูปของสารประกอบ $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ โครงสร้างของแคลเซียมไฮดรอกซีอะพาไทต์ แสดงตำแหน่งที่แน่นอนในผลึก ซึ่งถูกกำหนดจากแร่ธาตุแต่ละธาตุ โดยโครงสร้างแคลเซียมไฮดรอกซีอะพาไทต์จะมีโครงสร้างแบบเฮกซะโกนอลมีกลุ่มปริภูมิ (Space group) $P6_3/m$ มีค่า $a = b = 9.43$ และ $c = 6.88$ angstrom และมุม $\alpha = \beta = 90$, $\gamma = 120^\circ$



รูปที่ 2.5 โครงสร้างของไฮดรอกซีอะพาไทต์ [12] (<http://www.hgs-model.com>)

2.4.2 องค์ประกอบของไฮดรอกซีอะพาไทต์

ไฮดรอกซีอะพาไทต์บริสุทธิ์มีองค์ประกอบทางทฤษฎีคือ มี Ca อยู่ 39.68% โดยน้ำหนัก และ P 18.45% โดยน้ำหนัก และมีอัตราส่วนระหว่าง Ca/P คือ 2.151 โดยน้ำหนัก หรือ 1.67 โดยโมล เฟสที่เกิดขึ้นจะขึ้นอยู่กับอัตราส่วนของ Ca/P ในเชิงพาณิชย์อัตราส่วนโดยโมลระหว่าง Ca/P ของวัสดุไฮดรอกซีอะพาไทต์จะอยู่ในช่วง 1.57-1.70

2.5 การเตรียมวัสดุผงไฮดรอกซีอะพาไทต์ด้วยวิธีการตกตะกอนทางเคมี

การเตรียมวัสดุไฮดรอกซีอะพาไทต์มีอยู่หลายวิธี ซึ่งแต่ละวิธีมีขั้นตอนการเตรียมและข้อดีข้อเสียแตกต่างกันไป วิธีหลัก ๆ ที่ใช้กันอยู่ในปัจจุบันมีอยู่ 5 วิธี ได้แก่ การเตรียมวัสดุผง จาก

ปฏิกิริยาสถานะของแข็ง การเตรียมวัสดุผงจากการตกตะกอน การเตรียมวัสดุผงด้วยเทคนิค ไฮโดรเทอร์มอล การเตรียมวัสดุผงด้วยเทคนิคโซล-เจลและวิธีการสังเคราะห์วัสดุผงโดยวิธี Pechini หรือวิธีพอลิเมอร์เชิงซ้อน สำหรับในงานวิจัยนี้จะเตรียมโดยใช้วิธีการตกตะกอนทางเคมี

2.5.1 การเตรียมวัสดุผงจากการตกตะกอนทางเคมี

การเตรียมวัสดุผงจากการตกตะกอนทางเคมี (Precipitation) เป็นเทคนิคเชิงเคมี ประเภทปริมาณวิเคราะห์ (Quantitative analysis) แบบเปียกประเภทหนึ่งที่มีมานานและถูกนำมาใช้ ในการเตรียมสารประกอบของเกลืออนินทรีย์ต่างๆ ได้อย่างมากมาย การตกตะกอนเป็นการทำให้โมเลกุล หรือไอออนที่ละลายอยู่ใน สารละลายเกิดการแยกตัวออกมาจากสารละลาย โดยอาศัยการเติม สารเคมีที่เหมาะสมที่เรียกว่า ปริซิปิแทนต์ (Precipitant) อย่างช้า ๆ ในปริมาณที่พอเหมาะ หรือมีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิหรือ ความดันเพื่อลดขีดความสามารถในการละลายของระบบลดลงทำให้ ระบบมีการตกตะกอนเกิดขึ้นได้ ซึ่งการตกตะกอนจะประกอบด้วยกลไกสำคัญคือ การเกิดนิวเคลียส (Nucleation) และการ เติบโต (Growth) โมเลกุลหรือไอออนของสารแปลกปลอมที่ปะปนอยู่ใน สารละลาย โดยการเกาะแนบอยู่กับพื้นผิวบางส่วนของอนุภาคอะตอม สามารถที่จะทำให้กลไกการ เติบโตของระบบ เปลี่ยนแปลงได้อยู่เสมอ นอกจากนี้การเติบโตของตะกอนตามแนวแกนของผลึกด้วย อัตราการเติบโตที่แตกต่างกัน ยังเป็นสาเหตุสำคัญที่ทำให้ตะกอนที่ได้มีรูปร่างเป็นแบบขึ้นกับทิศทาง (Anisotropy) การควบคุมการตกตะกอนนั้น สามารถทำได้ด้วยการควบคุมอัตราการผสมกับอุณหภูมิ ของสารละลาย นอกจากนี้ยังมีตัวแปรที่สำคัญอื่น ๆ อีก ได้แก่ ความเข้มข้นของสารละลาย ค่าพีเอช (pH) อัตราการผสมกันและการกวนสารละลายให้เข้ากัน ในการตกตะกอนนั้น จำเป็นจะต้องมีการทิ้ง สารละลายเอาไว้ช่วงเวลาหนึ่ง เพื่อให้การตกตะกอนเป็นไปอย่างสมบูรณ์ เทคนิคการตกตะกอน สามารถใช้วัสดุที่มีความบริสุทธิ์สูงและมีขนาดอนุภาคเล็ก ตัวอย่างการนำเทคนิคการตกตะกอนไป ใช้ในการเตรียมวัสดุผงไฮดรอกซีอะพาไทต์ จากรายงานวิจัยของ Sung และคณะ [13] โดยในการ เตรียมจะใช้การทำปฏิกิริยาของแคลเซียมไนเตรต ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) และแอมโมเนียมไฮโดรเจน ฟอสเฟต ($(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$) ที่ละลายในน้ำกลั่น จากนั้นคนให้สารละลายเข้ากัน เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ซึ่งจะ เกิดการตกตะกอนที่สมบูรณ์แล้วปล่อยให้ทิ้งไว้ 12 ชั่วโมงโดยที่ไม่มีการคน ทำการล้างด้วยน้ำกลั่นแล้ว กรองเอาตะกอนจากสารละลายทิ้งให้ตะกอนแห้งที่อุณหภูมิห้องในอากาศ ซึ่งจะได้วัสดุผงไฮดรอก ซีอะพาไทต์ที่ยังไม่เป็นผลึก จากนั้นทำการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500- 1000 °C ซึ่งจะได้วัสดุผงไฮดรอก ซีอะพาไทต์ที่เป็นผลึกเกิดขึ้น

2.6 เซอร์โคเนีย (Zirconia)

เซอร์โคเนียที่เกิดตามธรรมชาติโดยทั่วไปจะพบอยู่ในรูปของแร่แบดเดอไลต์ (Baddeleyite) หรือเซอร์คอน (ZrSiO_4) ซึ่งการที่จะได้เซอร์โคเนียที่บริสุทธิ์นั้น จะต้องทำการแยก สิ่งเจือปนที่ไม่ ต้องการออก โดยผ่านกรรมวิธีการผลิตที่ซับซ้อนและทันสมัย เซอร์โคเนียบริสุทธิ์ที่ได้จะอยู่ในวัฏภาค แบบโมนอคลีนิก (Monoclinic) ที่อุณหภูมิห้องและ จะเกิดการเปลี่ยนวัฏภาคเป็นเตตระโกนอล (Tetragonal Phase) และลูกบาศก์ (Cubic Phase) เมื่อมี การเปลี่ยนอุณหภูมิเป็น 1173 °C และ 2370 °C ซึ่งผลของการเปลี่ยนโครงสร้างนี้ จะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงปริมาตรสูงถึง 3%-5% ซึ่ง ผลของการเปลี่ยนแปลงดังกล่าวทำให้เราไม่สามารถใช้ ประโยชน์จากเซอร์โคเนียบริสุทธิ์ได้ แต่ผล

ของการเปลี่ยนแปลงปริมาตรดังกล่าวนี้ก็เป็นจุดเด่นพิเศษของเซอร์โคเนียที่สามารถนำมาใช้ประโยชน์ได้โดยการเติมสารบางตัวที่เรียกว่าสารสร้างความเสถียร (Stabilizer) เมื่อเติมสารดังกล่าวแล้ว เซอร์โคเนียจะสามารถนำมาใช้งานที่อุณหภูมิห้องได้และยังเกิดสมบัติพิเศษที่สำคัญประการหนึ่งคือ ความเหนียว

2.6.1 รูปแบบเสถียรของเซอร์โคเนีย

ดังที่ได้กล่าวในเบื้องต้นแล้วว่า เซอร์โคเนียไม่สามารถนำมาใช้งานได้ตามลำพังที่อุณหภูมิห้องจำเป็นที่จะต้องเติมสารสร้างความเสถียรบางตัวเข้าไป โดยสารที่นิยมใช้โดยทั่วไปได้แก่ แมกนีเซียมออกไซด์ (MgO) อิตเทียมออกไซด์ (Y_2O_3) แคลเซียมออกไซด์ (CaO) โดยสารดังกล่าวนี้จะทำให้เซอร์โคเนียสามารถใช้งานได้ที่อุณหภูมิห้องโดยจะไปทำให้โครงสร้างของเซอร์โคเนีย เสถียรในรูปแบบเตตระโกนอลหรือลูกบาศก์ การเติมสารสร้างความเสถียรที่ต่างชนิดและปริมาณที่ต่างกันจะทำให้ได้ โครงสร้างจุลภาคที่ต่างกัน ซึ่งสามารถแบ่งลักษณะความต่างของโครงสร้าง จุลภาค ได้เป็น 3 ลักษณะคือ

1. Partially Stabilised Zirconia
2. Tetragonal Zirconia Polycrystal
3. Partially Stabilised Zirconia in a non Zirconia matrix



บทที่ 3

วัสดุ อุปกรณ์ และวิธีการทดลอง

ในบทนี้ จะกล่าวถึงรายละเอียดที่เกี่ยวข้องกับ วัสดุ อุปกรณ์ที่ใช้ วิธีการทดลอง รวมถึงขั้นตอนต่างๆ ที่ใช้ในการตรวจสอบและวิเคราะห์ชิ้นงาน ซึ่งได้แก่ แก้ว แก้วเซรามิกที่เตรียมได้ ทั้งทางด้านการศึกษาวิวัฒนาการของเฟส การวิเคราะห์ทางความร้อน สมบัติทางกายภาพ โครงสร้างจุลภาค และศึกษาสมบัติทางกลของวัสดุ

3.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

ตารางที่ 3.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

ชื่อสารเคมี	ผู้ผลิต	มวลโมเลกุล (กรัมต่อโมล)	ความบริสุทธิ์ (ร้อยละ)
ซิลิกาไดออกไซด์ (SiO_2)	Redel-dehaën	74.20	>98.5
อะลูมินาออกไซด์ (Al_2O_3)	Fluka	101.96	>98.0
ลิเทียมคาร์บอเนต (Li_2CO_3)	Sigma Aldrich	73.89	>98.0
ซีเรียมไดออกไซด์ (CeO_2)	Sigma Aldrich	172.10	>99.95
แมกนีเซียมออกไซด์ (MgO)	Sigma Aldrich	40.30	>99.0
โพแทสเซียมคาร์บอเนต (K_2CO_3)	Sigma Aldrich	138.16	>99.0
ไดแอมโมเนียมไฮโดรเจนฟอสเฟต ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$)	Fluka	132.06	>98.0
แคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO_3)	Fluka	100.09	>98.5
เซอร์โคเนียมไดออกไซด์ (ZrO_2)	Sigma Aldrich	123.22	>99.0
วานเดียม (V_2O_5)	Fluka	181.88	>98.0

3.2 อุปกรณ์ และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง

- 3.2.1 ซ้อนตักสารเหล็กกล้าไร้สนิม (stainless steel)
- 3.2.2 ปีกเกอร์ขนาดต่างๆ
- 3.2.3 ถ้วยอะลูมินา (alumina crucible) พร้อมฝาปิด
- 3.2.4 แผ่นเหล็กกล้าไร้สนิม (stainless steel plate)
- 3.2.5 แผ่นอะลูมิเนียมฟอยล์ (aluminium foil)

- 3.2.6 อุปกรณ์ป้องกันอันตรายจากความร้อน ประกอบด้วย ถุงมือหนัง หน้ากาก ร้องเท้า เสื้อคลุม และอุปกรณ์คีบถ้วยอะลูมินาจากเตาหลอมแก้ว
- 3.2.7 ปากคีบ (forceps) เหล็กกล้าไร้สนิม
- 3.2.8 โกร่งบดสารขนาดเล็ก (agate mortar)
- 3.2.9 กระปุกพลาสติกสำหรับใส่สารแบบผง
- 3.2.10 งานเพาะเชื้อ
- 3.2.11 โถดูดความชื้น (desiccators)
- 3.2.12 แม่พิมพ์ (mold) ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 1.0 เซนติเมตร
- 3.2.13 เครื่องอัดขึ้นรูประบบไฮดรอลิก รุ่น Carver 3853-0 ผลิตโดยบริษัท CARVER
- 3.2.14 กระดาษทรายเบอร์ 600, 800, 1000 และ 1200
- 3.2.15 ผงขัดอะลูมินาขนาด 0.1 ไมครอน
- 3.2.16 แท่งทองเหลือง (stub)
- 3.2.17 เทปคาร์บอน (carbon tape)
- 3.2.18 กระดาษชั่งสาร (paper weight)
- 3.2.19 ขวดบีบสำหรับใส่ เอทิลแอลกอฮอล์
- 3.2.20 แท่งกวนแม่เหล็ก (magnetic bar)
- 3.2.21 เม็ดบดเซอร์โคเรเนียนทรงกลม
- 3.2.22 เตาแผ่นความร้อน (hot plate)
- 3.2.23 เครื่องชั่งระบบดิจิตอล (ความละเอียด 0.0001 กรัม) รุ่น HM-300 ผลิตโดยบริษัท AND
- 3.2.24 เครื่องชั่งระบบดิจิตอล (ความละเอียด 0.0001 กรัม) ที่ประกอบด้วยอุปกรณ์วัดค่าความหนาแน่น รุ่น HM-300 ผลิตโดยบริษัท AND
- 3.2.25 เวอร์เนียคาร์ลิบเปอร์ระบบดิจิตอล ความละเอียด 0.01 มิลลิเมตร
- 3.2.26 เครื่องบดไฟฟ้า ผลิตโดยบริษัท Retsch
- 3.2.27 เครื่องขัดไฟฟ้า ผลิตโดยบริษัท Struers
- 3.2.28 เตาอบไฟฟ้าอุณหภูมิ 120°C รุ่น UE-300 ผลิตโดยบริษัท Memmert
- 3.2.29 เตาเผาไฟฟ้า (furnace) สำหรับหลอมแก้ว
- 3.2.30 เตาเผาไฟฟ้า (furnace) สำหรับเผาผนึก รุ่น Type 46100 ผลิตโดยบริษัท SYBRON
- 3.2.31 เครื่องกำเนิดรังสีเอ็กซ์ (x-ray diffractometer) รุ่น D8 ADVANCE ผลิตโดยบริษัท Bruker AXS
- 3.2.32 เครื่อง High Temperature DTA Cell Adaptor รุ่น DTA model 673-4 ผลิตโดยบริษัท Stanton redcroft
- 3.2.33 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscopy: SEM) ชนิด Low vacuum รุ่น JSM 5910LV ผลิตโดยบริษัท JEOL
- 3.2.34 เครื่อง sputtering รุ่น JFC-1100E ผลิตโดยบริษัท JEOL
- 3.2.35 สารละลายที่คล้ายกับของเหลวของมนุษย์ (simulate body fluid: SBF)

ตารางที่ 3.2 แสดงส่วนประกอบของแก้วสูตรต่างๆ

สูตร	สารตั้งต้น ร้อยละโดยน้ำหนัก (%wt)								อ้างอิง
	SiO ₂	K ₂ O	Li ₂ O	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	ZrO ₂	CaO ₂	MgO	
Li1-1450	72.00	3.00	15.00	3.00	2.00	3.00	2.00	-	Thing Zhao et al
Li2-1450	72.00	3.08	14.87	3.33	2.58	3.13	0.63	2.00	Kun Yuan et al.
Li3-1450	80.00	3.00	11.75	-	1.83	3.10	0.20	-	Kun Yuan et al.

3.3 วิธีการทดลอง

4.1 ทำการหลอมแก้วด้วยวิธีการหลอมแบบดั้งเดิมตามสูตรต่างๆ ดังตารางที่ 3.4 ของสารตั้งต้นที่ใช้ในการหลอมแก้ว โดยมีเงื่อนไขในการหลอมที่อุณหภูมิ 1450 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราการขึ้น-ลงของอุณหภูมิเท่ากับ 10 องศาเซลเซียสต่อนาทีเป็นเวลา 2 ชั่วโมง

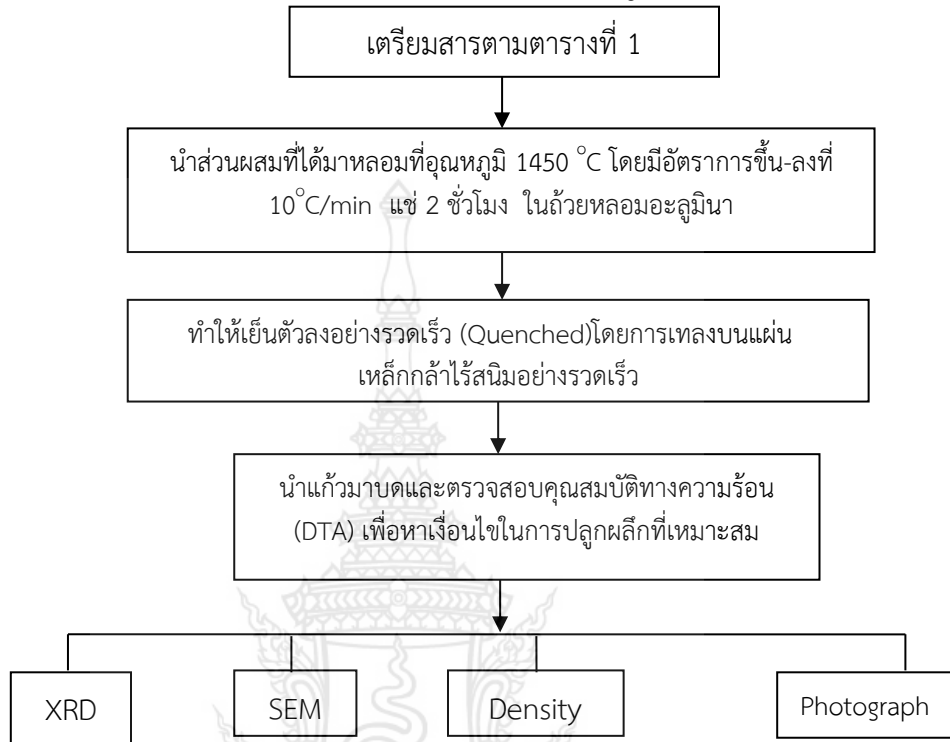
4.2 ทำการวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิโดยใช้เครื่องมือวิเคราะห์ความร้อนเชิงอนุพันธ์ (Differential Thermal Analysis: DTA) ด้วยอัตราการขึ้น-ลงของอุณหภูมิเท่ากับ 10 องศาเซลเซียสต่อนาทีเป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยมีสารอ้างอิงเป็นซิลิกา

4.3 นำแก้วที่ได้ผ่านกระบวนการทางความร้อน (heat treatment) ที่อุณหภูมิต่างๆกันตามผลของการวิเคราะห์ด้วยเครื่องมือวิเคราะห์ความร้อนเชิงอนุพันธ์ ด้วยอัตราการขึ้น-ลงของอุณหภูมิเท่ากับ 10 องศาเซลเซียสต่อนาทีเป็นเวลา 2 ชั่วโมง

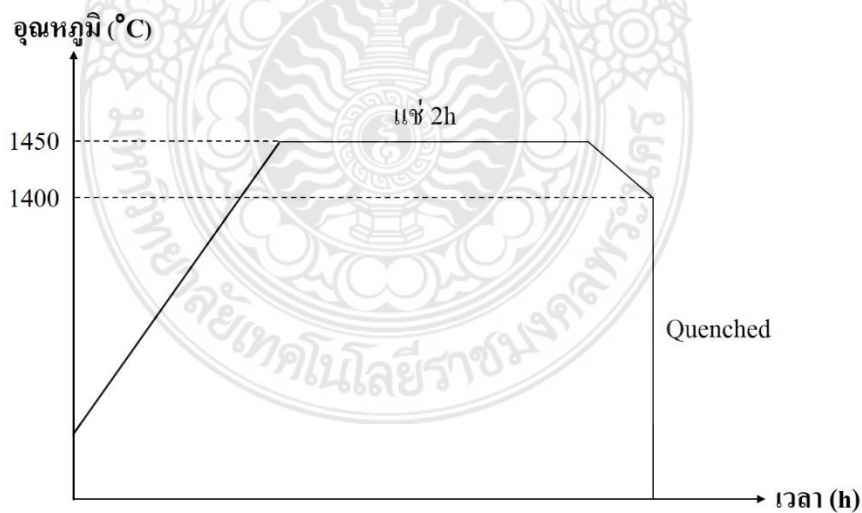
4.4 นำชิ้นงานที่ได้ไปวิเคราะห์สมบัติเฟสองค์ประกอบด้วยเครื่องวิเคราะห์ห่องค์ประกอบสารด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction)

4.5 เปรียบเทียบลักษณะทางกายภาพของชิ้นงานที่ผ่านกระบวนการทางความร้อนที่อุณหภูมิต่างๆกัน

การสังเคราะห์แก้วเซรามิกชนิดไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่มีการเติมเซอร์โคเนียมีแผนการดำเนินงาน
ดังแสดงในไดอะแกรมขั้นตอนการทำงานในรูปที่ 2 ดังนี้



รูปที่ 3.1 แสดงขั้นตอนการเตรียมชิ้นงาน



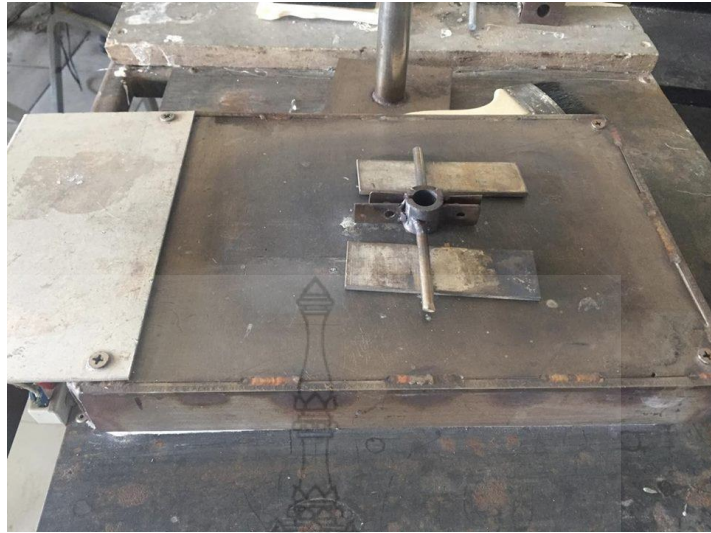
รูปที่ 3.2 แผนผังแสดงเงื่อนไขของอุณหภูมิที่ใช้ในการหลอมแก้ว



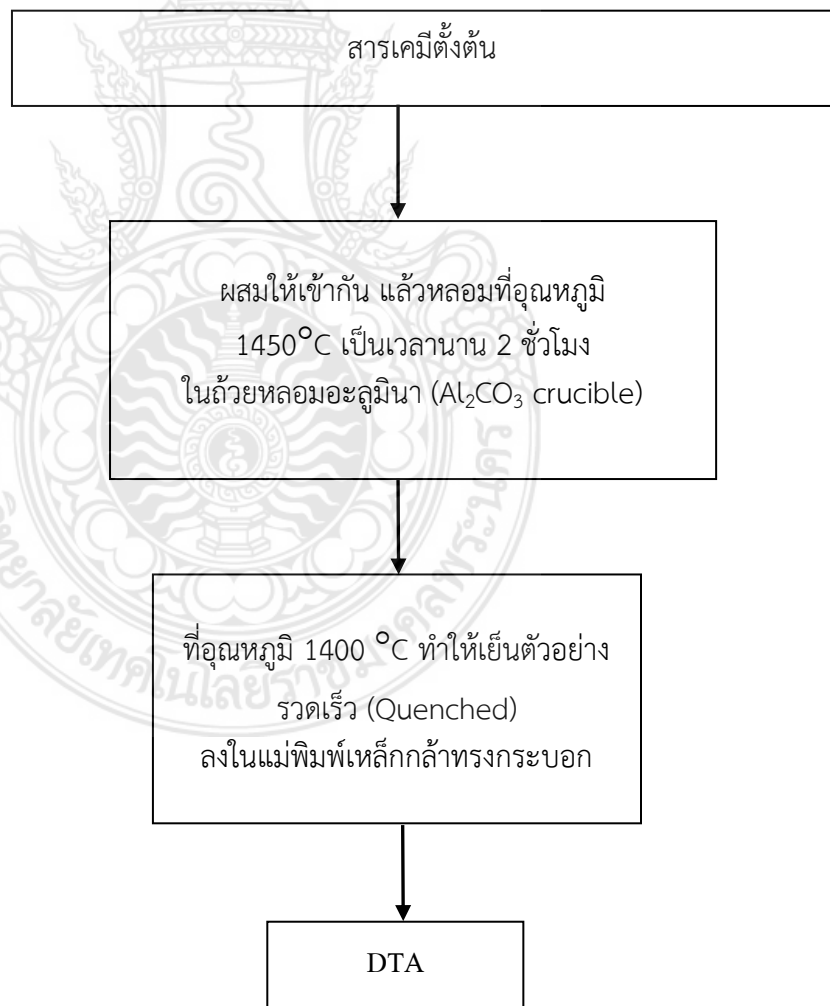
รูปที่ 3.3 ถ้วยหลอมอะลูมินา (Al₂O₃ crucible)



รูปที่ 3.4 เตาเผาไฟฟ้า (furnace) สำหรับหลอมแก้ว



รูปที่ 3.5 เตาแผ่นความร้อนอุณหภูมิสูงและโมลแม่พิมพ์ทรงกระบอก



รูป 3.6 แผนผังแสดงขั้นตอนการเตรียมแก้ว

3.4 วิธีการวัดและการตรวจวิเคราะห์หาลักษณะเฉพาะของสารตัวอย่าง (Characterization and Measurement Method)

หลังจากที่ได้ทำการเตรียมชิ้นงานตัวอย่าง ด้วยการใช้เงื่อนไขต่างๆ แล้ว จึงนำชิ้นงานที่เตรียมได้มาทำการหาลักษณะเฉพาะ โดยเริ่มจากการวิเคราะห์ทางความร้อน การตรวจสอบชนิดของเฟสที่ปรากฏ สมบัติทางกายภาพ โครงสร้างจุลภาคและศึกษาสมบัติความเข้ากันได้ทางชีวภาพ ซึ่งมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

3.4.1 การวิเคราะห์ทางความร้อน (thermal analysis)

ในการทดลองนี้ ได้ทำการศึกษาถึงรายละเอียดของพฤติกรรมทางความร้อนแก้วเซรามิกชนิดไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่มีการเติม เซอร์โคเนียมส่าในอัตราส่วนต่างๆ ซึ่งมีจุดประสงค์ในการตรวจสอบหาสถานะของอุณหภูมิที่เหมาะสมสำหรับการปลูกผลึกด้วยวิธีการทางความร้อน (heat treatment) โดยเทคนิคการวิเคราะห์ทางความร้อน (thermal analysis) ที่ใช้ในการทดลองนี้คือ เทคนิคการวิเคราะห์เชิงความร้อนแบบอนุพันธ์ (differential thermal analysis: DTA) ซึ่งเป็นเทคนิคที่เหมาะสมในการใช้ตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อนของวัสดุที่มีลักษณะเป็นผง ดังนั้น ก่อนการตรวจสอบสมบัติทางความร้อนจะต้องทำการบดชิ้นงานที่ต้องการวิเคราะห์ให้เป็นผงก่อน จากนั้นใช้เครื่อง High Temperature DTA Cell Adaptor (ดังแสดงในรูป 3.20) ทำการตรวจสอบผงที่ได้ โดยใช้เงื่อนไขในการทดสอบดังนี้ คือ ตั้งแต่อุณหภูมิห้องจนถึงอุณหภูมิ 700°C ด้วยอัตราการขึ้นของอุณหภูมิคือ 10°C/min และใช้ผงอะลูมิเนียมออกไซด์ (Al_2O_3) เป็นตัวเทียบมาตรฐาน ซึ่งข้อมูลที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยวิธีการนี้สามารถนำไปใช้ในการประมาณช่วงของอุณหภูมิที่เหมาะสมของการปลูกผลึกในแก้วเซรามิกต่อไป



รูป 3.7 เครื่อง High Temperature DTA Cell Adaptor

3.4.2 การตรวจสอบเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction technique: XRD)

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

สำหรับการตรวจสอบนั้น จะมีขั้นตอนในการเตรียมสารตัวอย่างดังต่อไปนี้ คือ

1. นำผงและชิ้นงานที่เตรียมได้มาบรรจุใส่ในแผ่นบรรจุชิ้นงาน (sample holder) จากนั้นนำไปวางที่บริเวณช่องสำหรับวางชิ้นงานในเครื่อง X-ray diffractometer (ในกรณีที่สารตัวอย่างเป็นผงให้นำมาบดให้ละเอียดแล้วบรรจุลงในแผ่นบรรจุสารตัวอย่างก่อน จากนั้นเกลี่ยผงตัวอย่างให้เรียบโดยใช้กระจกสไลด์)
2. เริ่มทำการทดสอบโดยให้มุมเริ่มต้นที่ 2θ เท่ากับ 10 องศา และมุมสุดท้าย 2θ เท่ากับ 60 องศา
3. ผลที่แสดงออกมาจะอยู่ในรูปของกราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มกับมุม 2θ จากนั้นนำผลที่ได้มาเปรียบเทียบกับข้อมูลในแฟ้ม JCPDS เพื่อตรวจสอบเฟสองค์ประกอบและความบริสุทธิ์ของชิ้นงานตัวอย่างที่เกิดขึ้นโดยนำค่ามุม 2θ ที่ได้มาหาค่า d-spacing จากกฎของแบร็ก ดังสมการที่ 3.1

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad (3.1)$$

โดยที่ d คือ ระยะห่างระหว่างระนาบ (d-spacing)

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



รูป 3.8 X-ray diffractometer

3.4.3 การศึกษาโครงสร้างจุลภาคโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscopy: SEM)

ในการศึกษาโครงสร้างจุลภาค จะทำการตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคของแก้วเซรามิกแคลเซียมฟอสเฟตที่มีรูพรุนด้วยการใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด โดยชิ้นงานแก้วเซรามิกจะทำการตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคในโหมดอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (secondary electron) นอกจากนี้ยังได้ทำการวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบที่เกิดขึ้นด้วยเทคนิค EDS อีกด้วย เพื่อนำข้อมูลที่ได้มาใช้ประกอบการอธิบายถึงลักษณะโครงสร้างจุลภาคของเม็ดสารที่เตรียมได้ รวมถึงลักษณะและเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยของรูพรุนในเม็ดสารที่เตรียมได้ โดยมีขั้นตอนในการเตรียมชิ้นงานตัวอย่างดังนี้

1. นำชิ้นงานแก้วเซรามิกที่เตรียมได้มาทำการขัดผิวหน้าชิ้นงานด้วยกระดาษทรายเบอร์ 800 1000 และ 1200 ตามลำดับ แล้วนำไปขัดต่อด้วยผงขัดอะลูมินาขนาด 0.1 ไมครอน จนผิวหน้าของชิ้นงานมีความมันวาวคล้ายกระจก จากนั้นทำความสะอาดด้วยการใช้เครื่องอัลตราโซนิค เป็นเวลา 15 นาที เพื่อกำจัดเศษสิ่งสกปรกให้หลุดออกไปจากผิวชิ้นงาน แล้วนำชิ้นงานไปอบในตู้อบ เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เพื่อเป็นการกำจัดความชื้นออกไปจากชิ้นงาน
2. ในส่วนของชิ้นงานที่เป็นเซรามิกนั้นจะถูกนำไปทำความสะอาดด้วยการใช้เครื่องอัลตราโซนิค เป็นเวลา 15 นาที เพื่อกำจัดเศษสิ่งสกปรกให้หลุดออกไปจากผิวชิ้นงาน แล้วนำไปอบในตู้อบ เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เพื่อให้ชิ้นงานแห้งเช่นเดียวกับชิ้นงานที่เป็นแก้วเซรามิก จากนั้นทำการติดชิ้นงานตัวอย่างบนแท่งทองเหลือง (stub) ด้วยเทปคาร์บอน

3. ทำการเคลือบผิวของชิ้นงานที่เตรียมได้ด้วยทองคำ โดยใช้เทคนิค sputtering เป็นเวลานาน 1 นาที ก่อนที่จะนำไปตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดในโหมดต่างๆ ตามความเหมาะสม เพื่อทำการศึกษาลักษณะโครงสร้างจุลภาคของชิ้นงานต่อไป



รูป 3.9 เครื่อง sputtering รุ่น JFC-1100E



รูป 3.10 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดชนิด Low vacuum (JEOL JSM 5910LV)

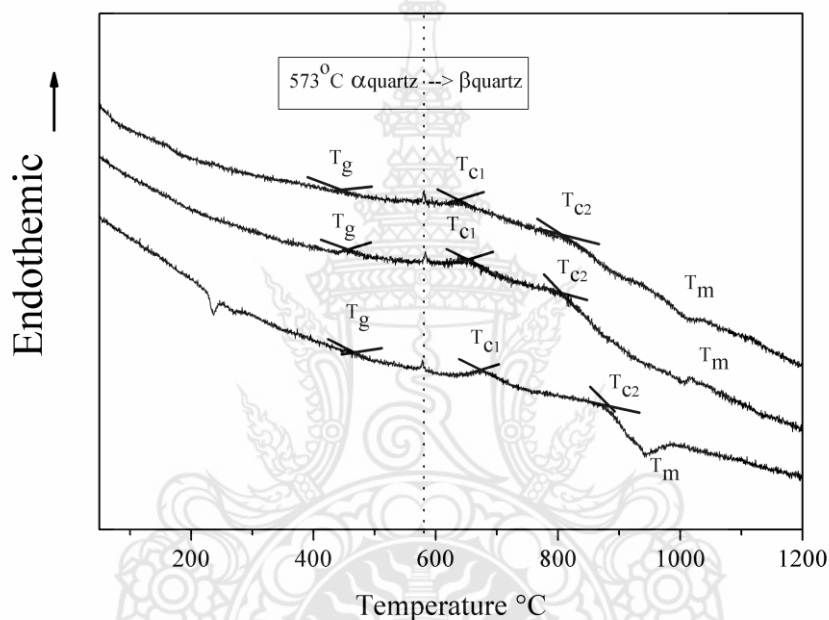
บทที่ 4

ผลการทดลองและอภิปรายผล

ในบทนี้ เป็นการนำเสนอผลการทดลองและการอภิปรายผลที่ได้จากการเตรียมชิ้นงานที่เงื่อนไขต่างๆ โดยจะเริ่มจากการหาสูตรแก้วที่เหมาะสม จึงนำแก้วที่ได้ไปศึกษาสมบัติทางความร้อน สมบัติทางกายภาพ และสมบัติทางกล เพื่อให้ได้ชิ้นงานที่มีสมบัติที่ต่อเหมาะสมควรต่อการนำไปใช้ต่อไป

4.1 ผลการวิจัยและการวิเคราะห์ผลการวิจัย

- การวิเคราะห์สมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิค DTA



รูปที่ 4.1 แสดงผลการวิเคราะห์ DTA ก) แก้วสูตร Li1-1400 ข) แก้วสูตร Li1-1450

จากการทดลองพบว่า เมื่อนำแก้วสูตรที่ Li1-1400 และ Li1-1450 องศาเซลเซียส ไปทำการหลอมที่อุณหภูมิ 1400 และ 1450 องศาเซลเซียสตามลำดับ พบว่า ชิ้นงานที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิต่ำ กว่านั้นคือ 1400 องศาเซลเซียส มีฟองอากาศเกิดขึ้นภายในเนื้อแก้วเป็นจำนวนมาก แตกต่างจากการเผาที่อุณหภูมิ 1450 องศาเซลเซียส สาเหตุที่เป็นเช่นนั้นอาจเป็นเพราะว่าที่เป็นช่วงอุณหภูมิที่ไม่ใช่จุดหลอมเหลวอย่างสมบูรณ์ของแก้วในสูตรนี้ พอมีการเพิ่มอุณหภูมิที่สูงขึ้นจึงมีความเหมาะสมมากกว่าทำให้ฟองอากาศที่มีอยู่ภายในน้ำแก้วสามารถเดือดออกไปภายนอกทำให้ภายในน้ำแก้วเองมีฟองที่ลดน้อยลงนั่นเอง

ดังนั้น จากผลการทดลองดังกล่าวทำให้นักวิจัยทำการปรับอุณหภูมิการหลอมของแก้วทั้งหมดเป็นอุณหภูมิที่สูงขึ้นนั่นคือที่ 1450 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่เหมาะสมในการลดฟองซึ่งเป็นตัวแปรหนึ่งที่มีความสำคัญและมีผลต่อคุณภาพของเนื้อแก้ว

แก้วตัวอย่าง Li1-1450 – Li3-1450 ได้ถูกทำการวิเคราะห์สมบัติทางความร้อนด้วยเครื่องวิเคราะห์อนุพันธ์ทางความร้อน (DTA) พบว่า มีอุณหภูมิในการแปลงเฟสของแก้ว (The glass transition temperature; T_g) อุณหภูมิในการเกิดผลึกของแก้วตัวแรกและตัวที่สอง (The first crystallization temperature; T_{c1} and the second crystallization temperature; T_{c2}) ดังแสดงในตารางที่ 4.1

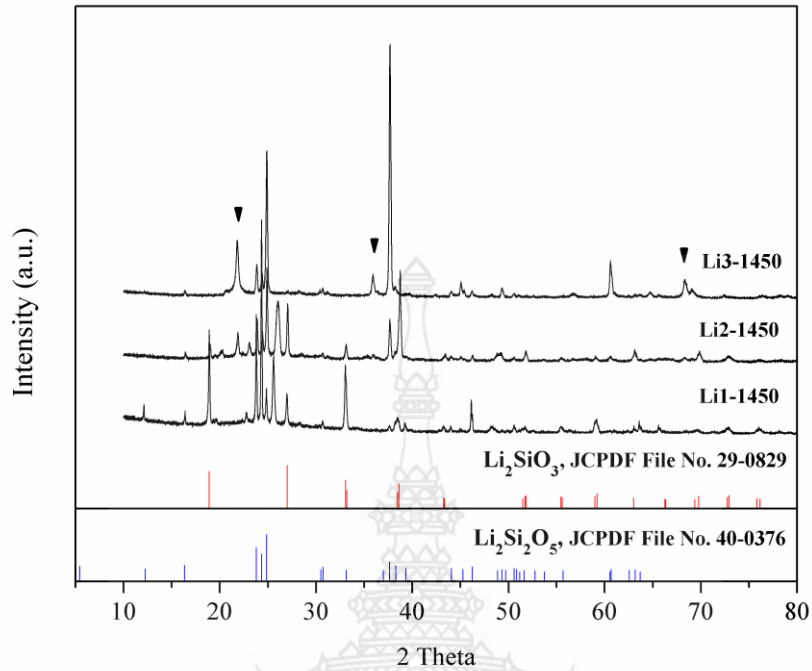
ตารางที่ 4.1 แสดงข้อมูลที่ได้จากกราฟ DTA

สูตร	ตัวแปรของอุณหภูมิต่างๆที่ได้จากกราฟ DTA			
	T_{g1} (°C)	T_{c1} (°C)	T_{c2} (°C)	T_m (°C)
Li1-1450	440	634	809	945
Li2-1450	460	645	801	1008
Li3-1450	466	647	882	1023

** อุณหภูมิ 573°C เป็นอุณหภูมิของ SiO_2 ในการเปลี่ยนเฟสจาก α เป็น β

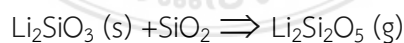
จากข้อมูลวิเคราะห์ทางความร้อนดังกล่าวจะสังเกตได้ว่า ในสูตรการเตรียมชิ้นงานหมายเลข 3 (Li3-1450) จะมีค่าทางความร้อนสูงกว่าชิ้นงานตัวอย่างอื่นๆ สาเหตุที่เป็นเช่นนั้นเป็นผลมาจากการที่มีปริมาณ SiO_2 ในปริมาณที่สูงกว่าสารตัวอย่างตัวอื่นๆนั่นเอง (จุดเดือดของ SiO_2 อยู่ที่ 1617 องศาเซลเซียส) แต่อย่างไรก็ตามลักษณะของอุณหภูมิในการแปลงเฟสของแก้ว อุณหภูมิการเกิดผลึก หรืออุณหภูมิในการหลอมของแก้ว ทั้ง 3 ตัวอย่างล้วนมีแนวโน้มเดียวกัน จากศึกษาวิจัยของ Zhang และคณะ [19] พบว่า อุณหภูมิการเกิด T_g , T_{c1} , T_{c2} และ T_m ของสารตัวอย่างมีค่าใกล้เคียงกันกับอุณหภูมิ T_g , T_{c1} , T_{c2} และ T_m ของทีมผู้วิจัย ดังนั้นทางผู้วิจัยจึงได้ทำการปลูกผลึกโดยใช้อุณหภูมิเดียวกันนั้น คือ ที่อุณหภูมิ 830 องศาเซลเซียส โดยใช้อัตราการขึ้น-ลงของอุณหภูมิด้วยอัตรา 5 องศาเซลเซียสต่อนาที เป็นเวลา 2 ชั่วโมงตามลำดับ นอกจากนั้นที่ทางผู้วิจัยได้เลือกอุณหภูมิดังกล่าวเหตุผลต่อมา เนื่องจากที่อุณหภูมิดังกล่าวอาจเป็นช่วงอุณหภูมิของการเกิดผลึกโดยสมบูรณ์ของการเกิดผลึกทั้งหมดในสารตัวอย่าง โดยจากงานวิจัยต่างๆที่ผ่านมาต่างแสดงผลการทดลองและสรุปไว้ว่า ในการเกิดผลึกของลิเทียมไดซิลิเกตจะเกิดกระบวนการเกิดผลึกดังนี้คือ ในช่วงแรก ซึ่งจากกราฟ DTA โดยส่วนใหญ่จะพบว่า เฟสองค์ประกอบที่ได้เป็นผลึกของเมตะซิลิเกต; Li_2SiO_3 และเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นจะเกิดผลึกของลิเทียมไดซิลิเกต; $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$

- การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD



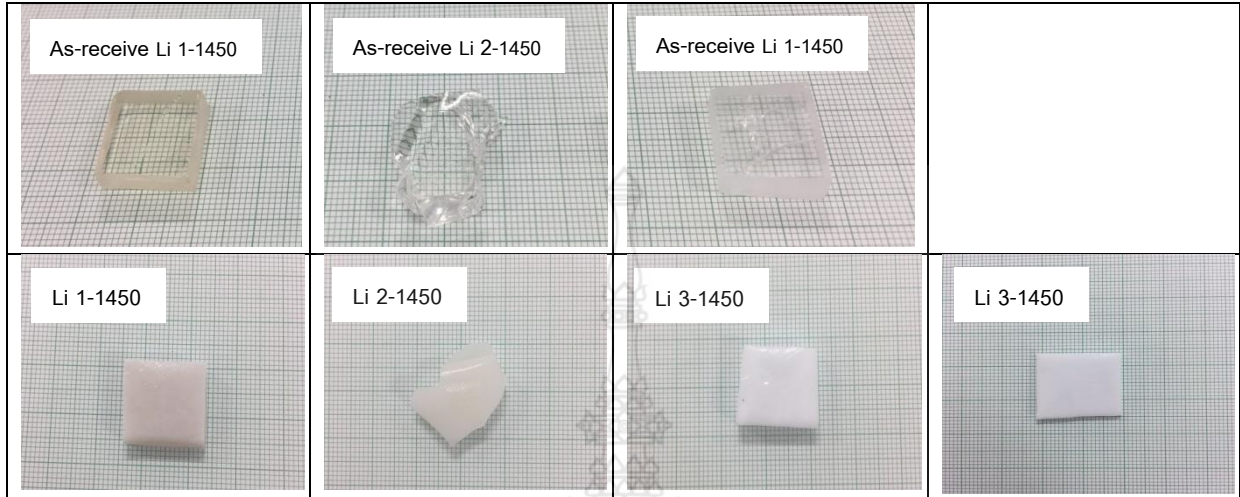
รูปที่ 4.2 แสดงผลการวิเคราะห์ XRD ของ แก้วสูตร Li1400 ที่ผ่านการ heat ที่ 830°C

จากการวิเคราะห์พบว่า ที่อุณหภูมิ 830 °C ที่ขึ้นงานตัวอย่างที่ 1 และ 2 (Li1-1450 และ Li2-1450) พบว่ามีแนวโน้มในการเกิดเฟสสองประกอบคล้ายคลึงกันนั่นคือ พบเฟสองค์ประกอบของลิเทียมซิลิเกต (Li_2SiO_3) และ ลิเทียมไดซิลิเกต ($\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) ผลการทดลองดังกล่าวเป็นผลมาจากกระบวนการทางความร้อนที่ให้แก่วัขนั่นคือ เมื่อทำการให้ความร้อนแก่แก้วเซรามิกชนิดไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่มีการเติม เซอร์โคเนียม เริ่มจากการเปลี่ยนโครงสร้างภายในเนื้อแก้วจากโครงสร้างแบบอสัณฐานกลายเป็นโครงสร้างที่มีผลึก โดยเมื่อผ่านช่วงอุณหภูมิของ T_{c1} จะพบเฟสของ Li_2SiO_3 และเมื่อเผาที่อุณหภูมิสูงขึ้นเรื่อยๆเฟสของ Li_2SiO_3 ซึ่งไม่เสถียรจะไปรวมตัวกับ SiO_2 ที่กระจายในเนื้อแก้วกลายเป็นเฟสของ $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ซึ่งมีความเสถียรมากกว่าเมื่อผ่านกระบวนการทางความร้อนที่ประมาณ 830 องศาเซลเซียส (T_{c2}) ดังสมการ



ในขณะที่ขึ้นงานที่ Li3-1450 เฟสองค์ประกอบที่ได้ตรงกับเฟสของ $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ โดยไม่พบเฟสของ Li_2SiO_3 แต่กลับพบเฟสองค์ประกอบของ SiO_2 (◆)

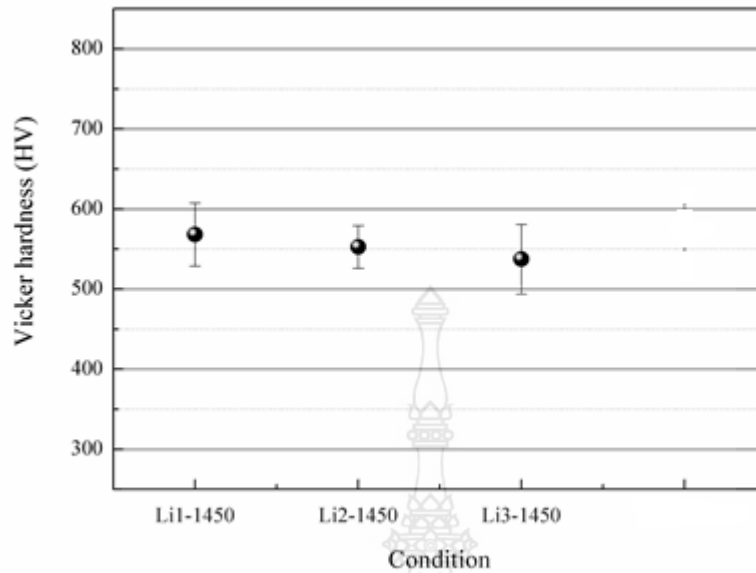
- การวิเคราะห์โครงสร้างภายนอกของชิ้นงานที่เตรียมได้



รูปที่ 4.3 แสดงชิ้นงานแก้วที่ผ่านการหลอมและชิ้นงานแก้วที่ผ่านการให้กระบวนการทางความร้อนที่อุณหภูมิ 830 องศาเซลเซียส

หลังจากนำแก้วที่ผ่านการหลอมไปทำการอบอ่อนแล้ว แก้วจะถูกนำไปทำการผ่านกระบวนการทางความร้อนเพื่อเปลี่ยนโครงสร้างของแก้วจากโครงสร้างอสัณฐานกลายเป็นโครงสร้างที่มีการเรียงตัวกันของผลึกอย่างเป็นระเบียบที่อุณหภูมิ 830 องศาเซลเซียส ผลของการวิเคราะห์สมบัติทางความร้อนด้วย DTA พบว่า แก้วเซรามิกที่ได้มีสีที่แตกต่างกันดังแสดงในภาพที่ 4.3 โดยมีการเปลี่ยนสีจากแก้วใสเป็นสีขาวขุ่น

- การวิเคราะห์สมบัติทางกล



รูปที่ 4.4 แสดงผลการทดสอบความแข็ง

ผลการทดสอบความแข็งแรงของวัสดุ (Hardness test) หลังจากการให้แรง 200 กรัม เป็นเวลา 10 วินาที พบว่า ชิ้นงานทั้งหมด มีค่าของสมบัติความแข็งใกล้เคียงกัน โดยค่าที่มากที่สุดได้จากชิ้นงานที่ Li-1450 50 โดยมีค่าเท่ากับ 568 HV



บทที่ 5

สรุปผลการทดลอง

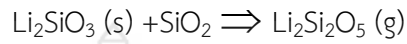
5.1 สรุปผลการทดลอง

ในการวิจัยนี้ทางผู้วิจัยได้ทำการศึกษาแก้วเซรามิกทางทันตกรรมในกลุ่มของแก้วเซรามิกชนิด ลิเทียมไดซิลิเกตที่เตรียมมาจากระบบแก้วเซรามิกชนิดไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่มีการเติม เซอร์โคเนีย อันเนื่องมาจากความต้องการของโรงงานอุตสาหกรรมที่ต้องการผลิตวัสดุทางทันตกรรมภายในประเทศเพื่อตอบสนองต่อความต้องการของผู้ป่วยทางทันตกรรมให้มีคุณภาพชีวิตที่ดีขึ้น ซึ่งมาจากการใช้วัสดุที่มีราคาถูกลง ลดการนำเข้าจากต่างประเทศ โดยเริ่มจากได้มีการศึกษาถึงข้อมูล และการพัฒนางานวิจัยทางด้านนี้ จากการศึกษาพบว่า แก้วเซรามิกชนิดที่มีผลึกของลิเทียมไดซิลิเกต เป็นองค์ประกอบหลัก โดยทั่วไปแล้วจะเกิดจากการเตรียมด้วยองค์ประกอบทางเคมีหลักๆที่สำคัญอยู่ สองชนิดนั่นคือ ลิเทียมไดออกไซด์ และ ซิลิกาไดออกไซด์ และจะมีการเติมองค์ประกอบออกไซด์ ต่างๆเข้าไป อาทิเช่น เซอร์โคเนีย ฟอสฟอรัส อลูมินา ฯลฯ เพื่อให้แก้วเซรามิกชนิดนี้มีสมบัติที่ดีขึ้น ไม่ว่าจะเป็น สมบัติเชิงกล ความสวยงาม หรือการลดกระบวนการผลิตเพื่อให้ลดต้นทุนในการใช้ ง่าย เป็นต้น นอกจากการเติมองค์ประกอบทางเคมีที่แตกต่างกันเพื่อให้สมบัติดีขึ้นแล้ว กระบวนการในการเปลี่ยนโครงสร้างที่เป็นแก้วให้เป็นแก้วเซรามิกนั้นจะมีผลทำให้สมบัติทางกลของ วัสดุมีค่าเพิ่มสูงขึ้นด้วย ดังนั้นการเปลี่ยนโครงสร้างของวัสดุประเภทแก้วจำเป็นต้องมีการควบคุมการ เกิดผลึกที่เหมาะสม

จากเหตุผลดังกล่าวมานั้น เริ่มต้นทางผู้วิจัยจึงได้ทำการกำหนดเงื่อนไขในการเตรียมจากระบบแก้วที่มีองค์ประกอบทางเคมีที่ต่างกัน และเปรียบเทียบสารประกอบออกไซด์ต่างๆว่ามีผลต่อการเกิดผลึกอย่างไร รวมถึงศึกษาลักษณะทางชิ้นงานที่สำคัญนั่นคือ สี ความวาว ความแข็ง ซึ่งเป็น เป้าหมายสำคัญของทางโรงงานที่ต้องการให้ชิ้นงานที่ได้มีคุณสมบัติที่เหมือนหรือใกล้เคียงกับ ผลิตภัณฑ์จากโรงงานมากที่สุด จากนั้นทำการศึกษาผลึกที่เกิดขึ้นจากการควบคุมกระบวนการ ทางความร้อนที่แตกต่างกันของแต่ละระบบ ซึ่งในการวิจัยครั้งนี้ได้ทำการเปรียบเทียบการกันระหว่าง การปลูกผลึกแบบหนึ่งและสองขั้นตอน เพื่อจะได้สูตรแก้วที่ดีที่สุดในการศึกษาสมบัติต่างๆต่อไป โดย ผลการทดลองสามารถสรุปได้ดังนี้คือ

- แก้วสูตรต่างๆที่ทำการสังเคราะห์ได้นั้นมีปัญหาในการเพิ่มขึ้นรูปเนื่องมาจากการแตกร้าว ภายในเมื่อมีการเทที่อุณหภูมิการหลอมของแก้วนั้นๆ ทางกลุ่มผู้วิจัยจึงได้ทำการ ปรับปรุงปัญหาดังกล่าวโดยการหลอมแก้วสองขั้นตอน นั่นคือลดอุณหภูมิการหลอมโดย อุณหภูมิในการเทแก้วที่เหมาะสมได้แก่ การเทที่อุณหภูมิ 1450 องศาเซลเซียส ซึ่ง สามารถลดปัญหาการแตกร้าวภายในของชิ้นงานแก้วได้
- แก้ว มีการเกิดช่วงอุณหภูมิในการเกิดผลึก การแปลงสถานะของแก้วรวมถึงอุณหภูมิ ในการหลอมที่แตกต่างกันขึ้นอยู่กับปริมาณ ซิลิกาและลิเทียมที่แตกต่างกันออกไป โดย

แก้วแต่ละสูตรจะมีขั้นตอนในการเกิดผลึกอยู่ 2 ขั้นตอนด้วยกัน ขั้นตอนแรกจะเป็นการเกิดผลึกของเมตะซิลิเกต Li_2SiO_3 ในช่วงของอุณหภูมิ 600-650 องศาเซลเซียสและเมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิเพิ่มขึ้น เฟสของ Li_2SiO_3 ซึ่งไม่มีความเสถียรจะไปรวมตัวกับ SiO_2 ที่กระจายในเนื้อแก้วกลายเป็นเฟสของ $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ซึ่งมีความเสถียรมากกว่าเมื่อผ่านกระบวนการทางความร้อนที่สูงขึ้นตามสมการ

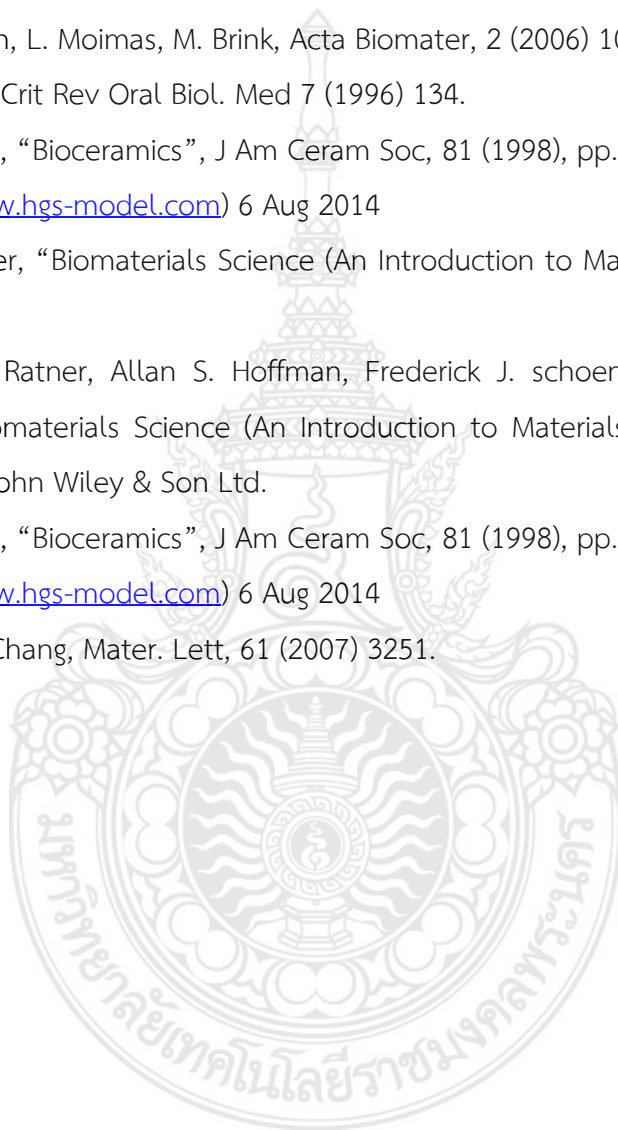


- เมื่อทำการวิเคราะห์ลักษณะทางกายภาพด้าน สี ความวาว และความใกล้เคียงกับชิ้นงานจากโรงงานพบว่าแก้วที่มีลักษณะที่ใกล้เคียงกับชิ้นงานต้นแบบมากที่สุดมาจากชิ้นงานแก้วสูตร Li1-1450 ที่ผ่านการปลุกผลึกที่อุณหภูมิ 830 องศาเซลเซียส เกิดเฟสองค์ประกอบของลิเทียมไดซิลิเกตที่เป็นเฟสสำคัญที่มีผลทำให้ค่าสมบัติทางกล และความสวยงามใกล้เคียงกับพื้นจริงมากที่สุด



เอกสารอ้างอิง

- [1] Noort RV. Introduction to dental materials. 2 nd ed. Mosby (2002) 231.
- [2] A. Beswick, A.W. Blom, Injury, 42 (2011) S40.
- [3] I. Denry, J.A. Holloway, Materials, 3 (2010) 351.
- [4] C.R. Mariappan, D.M. Yunos, A.R. Boccaccini, B. Roling, Acta Biomater, 5 (2009) 1274.
- [5] E. Pirhonen, L. Moimas, M. Brink, Acta Biomater, 2 (2006) 103
- [6] Deany IL, Crit Rev Oral Biol. Med 7 (1996) 134.
- [7] L.L. Hench, “Bioceramics”, J Am Ceram Soc, 81 (1998), pp. 1705–1728.
- [8] <http://www.hgs-model.com>) 6 Aug 2014
- [9] B. D. Ratner, “Biomaterials Science (An Introduction to Materials in Medicine 2nd edition)”
- [10] Buddy D. Ratner, Allan S. Hoffman, Frederick J. schoen and Jack E. Lemons (2004). Biomaterials Science (An Introduction to Materials in Medicine 2nd ed). England: John Wiley & Son Ltd.
- [11] L.L. Hench, “Bioceramics”, J Am Ceram Soc, 81 (1998), pp. 1705–1728.
- [12] <http://www.hgs-model.com>) 6 Aug 2014
- [13] W. Xia, J. Chang, Mater. Lett, 61 (2007) 3251.



ประวัติการศึกษา

ชื่อ – นามสกุล (ภาษาไทย)	ดร. วิไลวรรณ สีนะกุล
(ภาษาอังกฤษ)	Dr. Wilaiwan Leenakul
ประวัติการศึกษา	
วท.บ. (วัสดุศาสตร์)	มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
วศ.ม. (วิศวกรรมพลังงาน)	มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
ปร.ด. (วัสดุศาสตร์)	มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
สาขาวิชาการที่มีความชำนาญพิเศษ (แตกต่างจากวุฒิการศึกษา) ระบุสาขาวิชาการ	
<ul style="list-style-type: none"> ● Glass and Glass-ceramics (Lead-free) ● Glass and Glass-ceramics (Bioactive glass ceramics) 	

