

การขึ้นรูปกระเบื้องเซรามิกชนิดทนกรดเกลือ



นายกมล ไตรปัญญา

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิศวกรรมเซรามิก

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ปีการศึกษา 2557

**FABRICATION OF SALT-ACID RESISTANCE
CERAMIC TILE**



Kamol Traipanya

**A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for the
Degree of Master of Engineering in Ceramic Engineering**

Suranaree University of Technology

Academic Year 2014

การขึ้นรูปกระเบื้องเซรามิกชนิดทนกรดเกลือ

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี อนุมัติให้บัณฑิตวิทยาลัยฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา
ตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

(รศ. ดร.สุทิน กุหาเรืองรอง)

ประธานกรรมการ

(ผศ. ดร.สุขเกษม วัชรมัชกุล)

กรรมการ (อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์)

(รศ. ดร.สุธรรม ศรีหล่มสัก)

กรรมการ

(ศ. ดร.ชูกิจ ลิ้มปิจำนงค์)

รองอธิการบดีฝ่ายวิชาการและนวัตกรรม

(รศ. ร.อ. ดร.กนต์ธร ชำนิประศาสน์)

คณบดีสำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์

กมล ไตรปัญญา : การขึ้นรูปกระเบื้องเซรามิกชนิดทนกรดเกลือ (FABRICATION OF SALT-ACID RESISTANCE CERAMIC TILE) อาจารย์ที่ปรึกษา : ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. สุขเกษม วัชรมัชสกุล, 94 หน้า.

งานวิจัยนี้ศึกษาเกี่ยวกับการขึ้นรูปกระเบื้องเซรามิกที่มีผิวเคลือบทนกรดเกลือ โดยใช้แก้ว $\text{CaO-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ เป็นวัสดุเคลือบ มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาคุณสมบัติของแก้ว $\text{CaO-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ ได้แก่ ปริมาณของเซอร์โคเนีย อุณหภูมิเผา และระยะเวลา ที่มีผลต่อสมบัติเชิงความร้อน สมบัติเชิงกายภาพ สมบัติเชิงกล โดยใช้ส่วนผสมของแก้วที่มีปริมาณเซอร์โคเนีย 12-16% โดยน้ำหนัก หลอมแก้วที่อุณหภูมิ 1550°C เผาเคลือบที่อุณหภูมิ 1350°C จากนั้น Annealing ที่อุณหภูมิ 1050°C และ 1150°C เป็นเวลา 30 และ 45 นาที แล้วนำไปวิเคราะห์หาลักษณะเฉพาะ ได้แก่ ลักษณะเฉพาะเชิงความร้อน ค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวเชิงความร้อน วัฏภาค ความหนาแน่น โครงสร้างจุลภาค ความแข็งแรงและความแข็ง ผลการวิจัยพบว่า แก้วมีค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวเชิงความร้อนลดลงตามปริมาณเซอร์โคเนียที่เพิ่มขึ้น จากการเผาที่อุณหภูมิ 1050°C และ 1150°C เผาเป็นเวลา 30 และ 45 นาที พบว่าเกิดวัฏภาค Wollastonite, Cristobalite และ Calcium Zirconium Silicate โดยตัวอย่างที่มีปริมาณเซอร์โคเนีย 12-15% จะเกิด Wollastonite มากกว่า Calcium Zirconium Silicate มากกว่า ตัวอย่างที่มีปริมาณเซอร์โคเนีย 16% และในตัวอย่างที่มีเซอร์โคเนีย 14% มีค่าความทนต่อการตัดโค้งสูงสุดเท่ากับ 148.88 ± 6.40 MPa มีค่าความแข็งสูงสุดเท่ากับ 975.65 ± 59.54 MPa โครงสร้างจุลภาคประกอบไปด้วยผลึก Wollastonite และ Calcium Zirconium Silicate ที่เติบโตบนผลึกของ Wollastonite การทดสอบความทนทานการกัดกร่อนพบว่า มีความทนทานการกัดกร่อนต่อกรดไฮโดรคลอริกต่ำกว่าร้อยละ 1 โดยน้ำหนักในทุกตัวอย่าง

KAMOL TRAIpanya : FABRICATION OF SALT-ACID RESISTANCE

CERAMIC TILE. THESIS ADVISOR : ASST. PROF. SUKASEM

WATCHARAMAISAKUL., Ph.D., 94 PP.

CERAMIC TILE/GLASS COATING/SALT-ACID RESISTANCE

The purpose of this work was to study the CaO-ZrO₂-SiO₂ glass ceramic coating on porcelain tile, which improve tile salt-acid resistance. The effects of the amount of zirconia, firing temperature and soaking time were investigated on the thermal, physical and mechanical properties of glazed tiles. The glaze compositions contained 12-16 % wt. zirconia were melted at 1550°C, then glazed and fired at 1350°C before annealed at 1050°C and 1150°C for 30 and 45 min, respectively. The crystallization temperature and coefficient of thermal expansion were measured for CaO-ZrO₂-SiO₂ glass powder. Glazed tiles were analyzed on the phase composition, density and microstructure. The mechanical properties measured were flexural strength and hardness. The presence of wollastonite, pseudo-wollastonite, calcium zirconium silicate and cristobalite phases were confirmed by XRD analysis. The highest flexural strength of 148.88±6.40 MPa and hardness of 975.65±59.54 MPa were obtained with the sample of 14 % zirconia annealed at 1150 °C for 45 min. Microstructural analysis demonstrated growth of calcium zirconium silicate from wollastonite crystal. The weight loss in corrosion resistance test was confirmed to be less than 1% for all samples.

School of Ceramic Engineering

Academic Year 2557

Student's Signature _____

Advisor's Signature _____

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์นี้สำเร็จลุล่วงด้วยดี เนื่องจากการช่วยเหลืออย่างดียิ่งทั้งทางด้านการวิชาการ และการดำเนินงานวิจัย จากบุคคลและกลุ่มบุคคลผู้มีพระคุณต่าง ๆ ได้แก่

บิดา มารดา และน้องสาว ครอบครัวที่เป็นกำลังใจให้การทำวิทยานิพนธ์สำเร็จได้ด้วยดี

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.สุขเกษม วัชรมัชสกุล หัวหน้าสาขาวิชาวิศวกรรมเซรามิกและ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ผู้มีพระคุณที่ให้โอกาสทางการศึกษาและให้ความช่วยเหลือในการ แก้ปัญหาทั้งเรื่องงานและเรื่องส่วนตัวมารวมถึงกำลังใจมาโดยตลอด รวมทั้งช่วยตรวจทานและ แก้ไขวิทยานิพนธ์นี้จนเสร็จสมบูรณ์

อาจารย์ ดร.วิระยุทธ ลอประยูร และ รองศาสตราจารย์ ดร.จรัสศรี ลอประยูร อาจารย์ประจำ สาขาวิชาวิศวกรรมเซรามิกบุคคลผู้เป็นเสมือนบิดาและมารดาที่ให้คำปรึกษาทั้งทางวิชาการ และเรื่องส่วนตัว รวมถึงได้ประสิทธิ์ประสาทวิชาแก่ผู้ทำวิจัยตั้งแต่การศึกษาระดับปริญญาตรี ปริญญาโท จนประสบความสำเร็จ

รองศาสตราจารย์ ดร.สุทิน ภูหาเรืองรอง และ รองศาสตราจารย์ ดร.สุธรรม ศรีหล่มลัก อาจารย์ประจำสาขาวิชาวิศวกรรมเซรามิก ผู้มีพระคุณอย่างสูงที่ได้ให้ความช่วยเหลือ คำปรึกษาและ โอกาสทางการศึกษาแก่ผู้วิจัยมาโดยตลอด

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. Boris Golman อาจารย์ประจำสาขาวิชาวิศวกรรมเคมีที่คอยให้ คำปรึกษาและความช่วยเหลือแก่ผู้ทำวิจัย จนงานสำเร็จลุล่วงได้ด้วยดี

คุณพันทิพา นำสว่างรุ่งเรือง เลขาสาขาวิชาวิศวกรรมเซรามิกที่คอยให้ความช่วยเหลือ ในการจัดการเกี่ยวกับวิทยานิพนธ์ และขอขอบคุณเพื่อน พี่และน้องบัณฑิตศึกษาที่ช่วยเหลือทั้งเรื่อง งานและเรื่องส่วนตัว

คุณงามความดีที่เกิดจากการทำวิทยานิพนธ์นี้ ขออุทิศแด่บิดา มารดาและน้องสาว รวมถึง คณาจารย์และบุคคลากรผู้เป็นที่รักและเคารพทุกท่าน ที่ได้ช่วยสนับสนุนและถ่ายทอดวิชาความรู้ และประสบการณ์จนทำให้ประสบความสำเร็จในชีวิต

กมล ไตรปัญญา

สารบัญ

หน้า

| | |
|---|-----------|
| บทคัดย่อ (ภาษาไทย)..... | ก |
| บทคัดย่อ (ภาษาอังกฤษ)..... | ข |
| กิตติกรรมประกาศ..... | ค |
| สารบัญ..... | ง |
| สารบัญตาราง..... | ช |
| สารบัญรูป..... | ซ |
| บทที่ | |
| 1 บทนำ..... | 1 |
| 1.1 ที่มาและความสำคัญของปัญหา..... | 1 |
| 1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย..... | 2 |
| 1.3 ขอบเขตของการวิจัย..... | 2 |
| 1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ..... | 2 |
| 2 ปรีक्षणวรรณกรรมและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง..... | 3 |
| 2.1 โพรงเกลือ..... | 3 |
| 2.2 กระบวนการเกิดเป็นนิวเคลียส..... | 8 |
| 2.3 กระบวนการเติบโตของผลึก..... | 12 |
| 2.4 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง..... | 15 |
| 3 วิธีการดำเนินการวิจัย..... | 19 |
| 3.1 อุปกรณ์การทดลอง..... | 19 |
| 3.2 วัสดุและสารเคมี..... | 20 |
| 3.3 วิธีการทดลอง..... | 21 |
| 3.3.1 การเตรียมฟريت..... | 21 |
| 3.3.2 การขึ้นรูปฟريتเพื่อวิเคราะห์วัฏภาค..... | 21 |
| 3.3.3 การขึ้นรูปกระเบื้องเซรามิกและการเคลือบผิวหน้าของกระเบื้อง..... | 22 |
| 3.3.4 การตรวจสอบสมบัติเฉพาะเชิงความร้อน(Differential Thermal Analysis)..... | 26 |

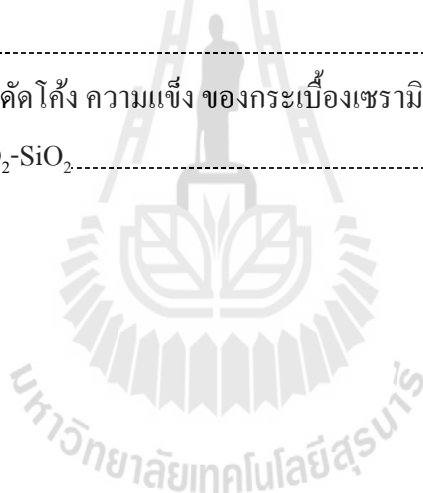
สารบัญ

หน้า

| | |
|--|-----------|
| 3.3.5 การทดสอบการขยายตัวทางความร้อน (Coefficient of Thermal Expansion)..... | 26 |
| 3.3.6 การตรวจวิเคราะห์องค์ประกอบวัฏภาค (Phase composition)..... | 27 |
| 3.3.7 การทดสอบความทนทานต่อการดัดโค้งของกระเบื้องเซรามิกชนิดทนกรดเกลือ (Flexural Strength)..... | 27 |
| 3.3.8 การหาความหนาแน่นของตัวอย่าง..... | 30 |
| 3.3.9 การตรวจสอบโครงสร้างจุลภาค (Microstructure Analysis)..... | 30 |
| 3.3.10 การทดสอบความทนทานต่อการกัดกร่อนของกรดไฮโดรคลอริก..... | 31 |
| 4 ผลการทดลองและอภิปรายผล..... | 32 |
| 4.1 การศึกษาลักษณะเฉพาะทางความร้อนของแก้ว $\text{CaO-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ | 32 |
| 4.2 การศึกษาหาค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวเชิงเส้นของแก้ว $\text{CaO-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ | 33 |
| 4.3 ผลของปริมาณเซอร์โคเนียที่มีต่อการเกิดวัฏภาคต่าง ๆ เมื่อนำไปเผาให้เกิดการตกผลึกของแก้ว $\text{CaO-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ ที่อุณหภูมิ 1050 °C..... | 34 |
| 4.4 ผลของปริมาณเซอร์โคเนียที่มีต่อการเกิดวัฏภาคต่าง ๆ เมื่อนำไปเผาให้เกิดการตกผลึกของแก้ว $\text{CaO-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ ที่อุณหภูมิ 1150 °C..... | 37 |
| 4.5 ผลของปริมาณเซอร์โคเนีย อุณหภูมิเผาและเวลาในการเผาเซ้ที่มีต่อความหนาแน่นของกระเบื้องที่ผ่านการเคลือบด้วยแก้ว $\text{CaO-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ | 39 |
| 4.6 ผลของปริมาณเซอร์โคเนีย อุณหภูมิและเวลาในการเผาที่มีต่อโครงสร้างจุลภาค..... | 41 |
| 4.7 ผลของปริมาณเซอร์โคเนียที่มีต่อความแข็งแรงของกระเบื้องที่ผ่านการเคลือบด้วยแก้ว $\text{CaO-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ และเผาที่อุณหภูมิ 1050°C และ 1150 °C เผาเซ้เป็นเวลา 30 และ 45 นาที ตามลำดับ..... | 49 |
| 4.8 ผลของปริมาณเซอร์โคเนียที่มีต่อค่าความแข็งของกระเบื้องที่ผ่านการเคลือบด้วยแก้ว $\text{CaO-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ และเผาที่อุณหภูมิ 1050°C และ 1150 °C เผาเซ้เป็นเวลา 30 และ 45 นาที ตามลำดับ..... | 52 |
| 4.9 ผลของปริมาณเซอร์โคเนียที่มีต่อความสามารถในการทนทานการกัดกร่อนจากกรดเกลือ..... | 53 |

สารบัญตาราง

| ตารางที่ | หน้า |
|----------|---|
| 3.1 | แสดงอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง.....19 |
| 3.2 | แสดงวัสดุและสารเคมีที่ใช้ในการทดลอง.....20 |
| 3.3 | องค์ประกอบทางเคมีของเนื้อดินพอร์ซเลน PCA.....20 |
| 3.4 | แสดงอัตราส่วนผสมของสารตั้งต้นของเคลือบ CaO- ZrO ₂ - SiO ₂33 |
| 4.1 | ค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวเชิงเส้นของแก้ว CaO-ZrO ₂ -SiO ₂38 |
| 4.2 | ค่าความหนาแน่น (Bulk Density) ของกระเบื้องเซรามิกที่เคลือบด้วยแก้ว CaO-ZrO ₂ -SiO ₂39 |
| 4.3 | ค่าความทนต่อการตัด โค้ง ความแข็ง ของกระเบื้องเซรามิกที่ผ่านการเคลือบ ด้วยแก้ว CaO-ZrO ₂ -SiO ₂49 |



สารบัญรูป

| รูปที่ | หน้า |
|--------|---|
| 2.1 | แสดงหน้าตัดขวางภายในโพรงเกลือ (web.evs.anl.gov).....4 |
| 2.2 | แผนภูมิสมดุลวัฏภาค(Phase diagram of the CaO-ZrO ₂ -SiO ₂) ของ Matsumoto ที่ถูกตีพิมพ์ในปี 1954 แสดงให้เห็นถึงการเกิดวัฏภาคต่าง ๆ ของระบบ CZS.....5 |
| 2.3 | แผนภาพสมดุลของวัฏภาค CaO-SiO ₂ -ZrO ₂ (CZS) แสดงถึงความสมดุล ระหว่างวัฏภาคที่อุณหภูมิ 1400-1500 °C.....6 |
| 2.4 | แผนภาพ Volume-Temperature ของ Glass และ Crystal (Varshneya, 1994 หน้า 15).....7 |
| 2.5 | แสดงความสัมพันธ์ระหว่างรัศมีของนิวเคลียสกับการเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระ.....9 |
| 2.6 | จากภาพด้านบนแสดงให้เห็นถึง Heterogeneous nucleation ซึ่งอาศัยความสัมพันธ์ ของมุมสัมผัสตามสมการของ Young (Holand et al, 2002) หน้า 40-43.....10 |
| 2.7 | แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการเกิดนิวเคลียส (Nucleation rate) และ อัตราการเจริญเติบโตของผลึก (Crystal growth rate) กับอุณหภูมิ (Varshneya, 1994 หน้า 53).....12 |
| 2.8 | Time-Temperature-Transformation (Varshneya, 1994 หน้า 55).....14 |
| 3.1 | การเผาเกลือ CaO – ZrO ₂ – SiO ₂ ที่อุณหภูมิ 1050 °C เวลา 30 และ 45 นาที และ 1150 °C เป็นเวลา 30 และ 45 นาทีตามลำดับ.....23 |
| 3.2 | แสดงกระบวนการขึ้นรูปกระเบื้องเซรามิกชนิดทนกรด.....25 |
| 4.1 | กราฟ DTA ของแก้ว CaO-ZrO ₂ -SiO ₂ โดย Z แสดงถึงปริมาณเซอร์โคเนีย ที่เติมลงไปในส่วนผสม.....32 |
| 4.2 | กราฟแสดงการขยายตัวทางความร้อนของแก้ว CaO-ZrO ₂ -SiO ₂ และเนื้อดินพอร์ซเลน (Body).....33 |
| 4.3 | XRD แพทเทิร์นของ แก้ว CaO-ZrO ₂ -SiO ₂ เผาที่อุณหภูมิ 1050 °Cเป็นเวลา 30 นาที W = Wollastonite (CaSiO ₃), C = Cristobalite และ CZS = Calcium Zirconium Silicate (Ca ₂ ZrSi ₄ O ₁₂).....34 |

สารบัญรูป

| รูปที่ | หน้า |
|--|------|
| 4.4 XRD แพทเทิร์นของแก้ว CaO-ZrO ₂ -SiO ₂ เผาแห้งเป็นเวลา 45 นาที W = Wollastonite(CaSiO ₃), C = Cristobaliteและ CZS = Calcium Zirconium Silicate (Ca ₂ ZrSi ₄ O ₁₂)..... | 36 |
| 4.5 XRD แพทเทิร์นของแก้ว CaO-ZrO ₂ -SiO ₂ เผาแห้งเป็นเวลา 30 นาที W = Wollastonite (CaSiO ₃), C = Cristobalite(SiO ₂) และ CZS = Calcium Zirconium Silicate (Ca ₂ ZrSi ₄ O ₁₂)..... | 37 |
| 4.6 XRD แพทเทิร์นของแก้ว CaO-ZrO ₂ -SiO ₂ เผาแห้งเป็นเวลา 45 นาที W = Wollastonite(CaSiO ₃), C = Cristobalite (SiO ₂)และ CZS = Calcium Zirconium Silicate (Ca ₂ ZrSi ₄ O ₁₂)..... | 38 |
| 4.7 ผลของ Bulk density ของกระเบื้องที่ผ่านการขึ้นรูปและเผาที่อุณหภูมิ 1050°C และ 1150 °C เผาแห้งเป็นเวลา 30 และ 45 นาที ตามลำดับ..... | 40 |
| 4.8 โครงสร้างจุลภาคของผิวเคลือบเผาที่อุณหภูมิ 1050°C เผาแห้งเป็นเวลา 30 นาที (A) ผิวเคลือบที่มีปริมาณเซอร์โคเนีย 12%, (B) 13%, (C) 14%, (D) 15%, (E) 16%โดยน้ำหนัก..... | 42 |
| 4.9 โครงสร้างจุลภาคของผิวเคลือบเผาที่อุณหภูมิ 1050°C เผาแห้งเป็นเวลา 45 นาที (A) ผิวเคลือบที่มีปริมาณเซอร์โคเนีย 12%, (B) 13%, (C) 14%, (D) 15% และ(E) 16%โดยน้ำหนัก..... | 43 |
| 4.10 โครงสร้างจุลภาคของผิวเคลือบเผาที่อุณหภูมิ 1150°C เผาแห้งเป็นเวลา 30 นาที (A) ผิวเคลือบที่มีปริมาณเซอร์โคเนีย 12%, (B) 13%, (C) 14%, (D) 15% และ (E) 16%โดยน้ำหนัก..... | 44 |
| 4.11 โครงสร้างจุลภาคของผิวเคลือบเผาที่อุณหภูมิ 1150°C เผาแห้งเป็นเวลา 45 นาที (A) ผิวเคลือบที่มีปริมาณเซอร์โคเนีย 12%, (B) 13%, (C) 14%, (D) 15% และ (E) 16%โดยน้ำหนัก..... | 45 |
| 4.12 แสดงผล EDX ของวัฏภาค Calcium Zirconium Silicate (Ca ₂ ZrSi ₄ O ₁₂)..... | 46 |
| 4.13 ทางด้านซ้ายแสดงผล EDX ของผลึก Wollastonite และทางด้านขวาผลึก Calcium Zirconium Silicate ที่เกิดบนผลึกของ Wollastonite..... | 47 |

สารบัญรูป

| รูปที่ | หน้า |
|--|------|
| 4.14 แสดงถึงผลึกลักษณะรูปทรงหลายเหลี่ยมทางด้านซ้ายและทางด้านขวาเป็นลักษณะของผลึกที่พบเป็นจำนวนมากในตัวอย่างที่มีปริมาณเซอร์โคเนีย 15% และ 16%..... | 48 |
| 4.15 ค่าความทนต่อการดัดโค้ง (Flexural strength) ของกระเบื้องที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิเผาที่อุณหภูมิ 1050°C และ 1150 °Cเป็นเวลา 30 และ 45 นาทีที่ปริมาณเซอร์โคเนียต่างกัน..... | 50 |
| 4.16 ผลของปริมาณเซอร์โคเนียที่มีต่อความแข็งของกระเบื้องเผาที่อุณหภูมิ 1050°C และ 1150 °C เผาแช่เป็นเวลา 30 และ 45 นาที ตามลำดับ..... | 52 |
| 4.17 ลักษณะโครงสร้างจุลภาคของผิวเคลือบเผาที่อุณหภูมิ 1050°Cเผาแช่เป็นเวลา 30 นาที หลังจากทดสอบการกัดกร่อนด้วยกรดเกลือ (A) ผิวเคลือบที่มีปริมาณเซอร์โคเนีย 12%, (B) 13%, (C) 14%, (D) 15%, (E) 16%โดยน้ำหนัก..... | 53 |
| 4.18 ลักษณะโครงสร้างจุลภาคของผิวเคลือบเผาที่อุณหภูมิ 1050°C และเผาแช่เป็นเวลา 45 นาที หลังจากทดสอบการกัดกร่อนด้วยกรดเกลือ(A) ผิวเคลือบที่มีปริมาณเซอร์โคเนีย 12%, (B) 13%, (C) 14%, (D) 15%, (E) 16%โดยน้ำหนัก..... | 54 |
| 4.19 ลักษณะโครงสร้างจุลภาคของผิวเคลือบเผาที่อุณหภูมิ 1150 °C เผาแช่เป็นเวลา 30 นาที ตามลำดับหลังจากทดสอบการกัดกร่อนด้วยกรดเกลือ (A) ผิวเคลือบที่มีปริมาณเซอร์โคเนีย 12%, (B) 13%, (C) 14%, (D) 15%, (E) 16%โดยน้ำหนัก..... | 55 |
| 4.20 ลักษณะโครงสร้างจุลภาคของผิวเคลือบเผาที่อุณหภูมิ 1150 °C เผาแช่เป็นเวลา 45 นาที หลังจากทดสอบการกัดกร่อนด้วยกรดเกลือ (A) ผิวเคลือบที่มีปริมาณเซอร์โคเนีย 12%, (B) 13%, (C) 14%, (D) 15%และ(E) 16%โดยน้ำหนัก..... | 26 |
| 4.21 แสดงผลการทดสอบความต้านทานการกัดกร่อนต่อกรดเกลือของผิวเคลือบที่ทำการเผาที่อุณหภูมิ 1050°C และ 1150 °C เผาแช่เป็นเวลา 30 และ 45 นาที ตามลำดับ..... | 28 |

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ที่มาและความสำคัญของปัญหา

ในปัจจุบันการกักเก็บของเสียจากภาคอุตสาหกรรมหรือการกักเก็บขยะมีพิษ กากนิวเคลียร์ จะใช้วิธีการกักเก็บในโพรงเกลือใต้ดิน (Salt cavern) ในชั้นหินเกลือซึ่งจำเป็นต้องอาศัย โครงสร้างทางวิศวกรรมต่าง ๆ ประกอบกันในการก่อสร้างผนังของโพรงเกลือ โดยใช้วัสดุก่อสร้าง อาทิเช่น ซีเมนต์ คอนกรีต หรือกระทั่งถึงเหล็กหนาที่ใช้สำหรับเก็บกากของเสียเหล่านี้ ล้วนต้อง สัมผัสกับความเปราะของชั้นหินเกลือทั้งสิ้น ทำให้เกิดการผุกร่อน ซึ่งการผุกร่อนนี้จะส่งผลให้ วัสดุต่าง ๆ มีความแข็งแรงหรือมีเสถียรภาพลดลง โดยเฉพาะอย่างยิ่งโครงสร้างทางวิศวกรรม ซึ่งจะ ส่งผลกระทบอย่างมากต่อโครงสร้างที่ต้องคงอยู่เป็นระยะเวลายาวนาน ซึ่งต้องกักเก็บไม่น้อยกว่า 50 ปี การสรรหาวัสดุที่มีความสามารถในการทนต่อการกัดกร่อนของกรดเกลือจึงเป็นอีกทางเลือก หนึ่งในการรักษาความคงทนแข็งแรงของผนังโพรงเกลือ ซึ่งเซรามิกก็เป็นวัสดุที่นิยมใช้อย่าง แพร่หลายในอุตสาหกรรมต่าง ๆ เนื่องจากมีความแข็งแรงสูง (Hardness) ทนต่อการขัดสีได้ดี (Wear resistance) ทนต่อความร้อนสูง (High temperature) สัมประสิทธิ์การขยายตัวต่ำ (Low coefficient of thermal expansion) ทำให้ทนต่อการแตกหักอันเนื่องมาจากการเปลี่ยนอุณหภูมิโดยฉับพลันได้ดี (Thermal shock resistance) ทนสภาวะกรดและด่างได้ดี (Chemical resistance) สามารถนำไปขึ้นรูป เป็นผลิตภัณฑ์ที่มีประโยชน์ได้หลายชนิด เช่น ใช้ทำวัสดุทนไฟในเตาเผาและเตาหลอม วัสดุขัดถู กบดและผนังกรูหม้ออบสำหรับอุตสาหกรรมเซรามิก ใช้ทำส่วนประกอบของเกราะกันกระสุน ใช้ทำ ถ้วยเผาสาร (Crucible) สำหรับอุตสาหกรรมอัญมณี ใช้ทำหัวพันทรายสำหรับงานตกแต่งผิวโลหะ ใช้ทำแผ่นรองวงจรไฟฟ้ารวม (IC) สำหรับอุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์ ใช้ทำหัวเทียน ชิ้นส่วน เครื่องยนต์ของรถยนต์สำหรับอุตสาหกรรมยานยนต์ใช้ทำฝาครอบหลอดไฟโซเดียมที่ให้ความสว่าง สูง และยังใช้เป็นชิ้นส่วนของอวัยวะทดแทนเช่น ข้อต่อกระดูกเทียม เป็นต้น โดยการก่อสร้างผนัง ของโพรงเกลือโดยใช้วัสดุประเภทซีเมนต์ คอนกรีต ถึงแม้จะมีความแข็งแรงสูงแต่ก็อาจจะไม่ สามารถทนต่อการกัดกร่อนจากกรดเกลือเมื่อใช้งานเป็นระยะเวลานาน

ในงานวิจัยนี้จึงมีแนวคิดที่จะใช้วัสดุเซรามิกช่วยในการก่อสร้างผนังของโพรงเกลือเพื่อเป็น ตัวสัมผัสกับสภาพความเป็นกรดของชั้นหินเกลือสำหรับการใช้งานเซรามิกในด้านความคงทนต่อ การกัดกร่อนของกรดนั้น จำเป็นอย่างยิ่งที่จะต้องมีการปรับปรุงสมบัติทางด้านเคมีด้วยการเคลือบ สารที่มีสมบัติทนต่อการกัดกร่อนจากกรดลงบนผิวของกระเบื้องเซรามิกอีกทีหนึ่ง ซึ่งสารเคลือบ

ดังกล่าวต้องมีสมบัติทั้งทางด้านเชิงกลและเคมีที่แตกต่างจากกระเบื้องเซรามิกเคลือบที่มีใช้กันอยู่ทั่วไปในปัจจุบันในรูปแบบของกระเบื้องปูพื้น-ปูผนัง บ้านหรืออาคารต่าง ๆ

1.2 วัตถุประสงค์การวิจัย

- 1.2.1 ทำการขึ้นรูปกระเบื้องเซรามิกชนิดทนของกรดเกลือ
- 1.2.2 เพื่อศึกษาสมบัติทางเคมีสมบัติเชิงกล และสมบัติความคงทนต่อความร้อน ได้แก่ ความคงทนต่อการกัดกร่อนจากกรดเกลือ และความแข็งแรงของกระเบื้องเซรามิกชนิดทนกรดเกลือ
- 1.2.3 เพื่อศึกษาลักษณะเฉพาะ ได้แก่ วัฏภาค โครงสร้างจุลภาค และความหนาแน่นของกระเบื้องเซรามิกชนิดทนกรดเกลือ

1.3 ขอบเขตการวิจัย

- 1.3.1 ศึกษาตัวแปรต่าง ๆ ได้แก่ ปริมาณของ CaO , ZrO_2 และ SiO_2 ที่มีอยู่ในสารเคลือบที่ส่งผลต่อสมบัติทางเคมี สมบัติเชิงกลและสมบัติความคงทนต่อความร้อนของกระเบื้องเซรามิกชนิดทนกรดเกลือ
- 1.3.2 ศึกษาอุณหภูมิการเผาเคลือบและเผาผนึกที่เหมาะสมกับวัสดุกระเบื้องเซรามิกชนิดทนกรดเกลือ
- 1.3.3 ศึกษาสมบัติทางเคมี สมบัติเชิงกล และสมบัติความคงทนต่อความร้อน ลักษณะเฉพาะของกระเบื้องเซรามิกชนิดทนกรดเกลือ

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

- 1.4.1 ทำให้ทราบถึงภาวะและตัวแปรที่สำคัญเกี่ยวกับระบบ $\text{CaO-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ (CZS) ที่ส่งผลต่อความสามารถในการทนทานการกัดกร่อนจากกรด
- 1.4.2 ทำให้ทราบถึงปริมาณส่วนผสมที่มีต่อสมบัติทางเคมีและเชิงกลของเคลือบในระบบ CZS
- 1.4.3 ทำให้ทราบถึงลักษณะเฉพาะของเคลือบในระบบ CZS

บทที่ 2

ปริทัศน์วรรณกรรมและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 โพรงเกลือ

การเกิดโพรงเกลือ (Salt Cavern) มีที่มาจากการทำงานเหมือนแร่แบบละลายเกลือโดยการอัดน้ำแรงดันสูงเข้าสู่โพรงใต้ดินที่มีเกลือความเข้มข้นสูงปะปนอยู่ทำให้เกิดเป็นสารละลายน้ำเกลือออกมา แล้วนำผลผลิตเกลือที่ได้ไปใช้ในการบริโภครหรืออุตสาหกรรมถนอมอาหาร ทำให้เกิดเป็นโพรงใต้ดินขึ้นจึงทำให้มีแนวคิดที่จะนำโพรงเกลือไปใช้ประโยชน์ในด้านการกักเก็บวัตถุต่าง ๆ เช่น ขยะมีพิษ พลังงานเชื้อเพลิงจำพวกน้ำมัน แก๊ส และอากาศอัดความดันสูง เป็นต้น

โพรงเกลือที่เกิดขึ้นตามธรรมชาติ ส่วนมากมักจะพบอยู่ในชั้นต่ำกว่าน้ำใต้ดิน จะมี 2 แบบหลักคือ

1. Salt Domes เกลือที่เกิดจะมีความเป็นเนื้อเดียวกันสูง มีปริมาณมากและใช้เวลาในการเกิดเป็นระยะเวลานาน สาเหตุเกิดจากการแพร่สะสมของเกลือจากบริเวณรอบข้างทำให้โพรงมีขนาดลึกประมาณ 0.5 – 2.5 ไมล์และกินบริเวณกว้างสามารถทำเหมืองเกลือได้เป็นระยะเวลานานกว่าจะหมด

2. Bedded Salt เกลือที่เกิดจะมีแร่ธาตุอื่นปะปนอยู่ทำให้มีความบริสุทธิ์น้อยกว่าเกลือที่ได้จาก Salt Domes มีบริเวณการเกิดไม่ใหญ่มากและเป็นลักษณะของชั้นหินที่มีแร่ธาตุปะปนกัน โพรงเกลือที่เกิดมีความลึกประมาณ 500 – 2,000 ฟุตจากพื้นผิวดังนั้นเมื่อมีการทำเหมืองนำเอาเกลือและแร่ธาตุต่าง ๆ ไปใช้จะก่อให้เกิดโพรงขนาดใหญ่บริเวณใต้ดินเกิดขึ้นจึงมีผู้สนใจที่จะใช้โพรงในการกักเก็บสิ่งของต่าง ๆ

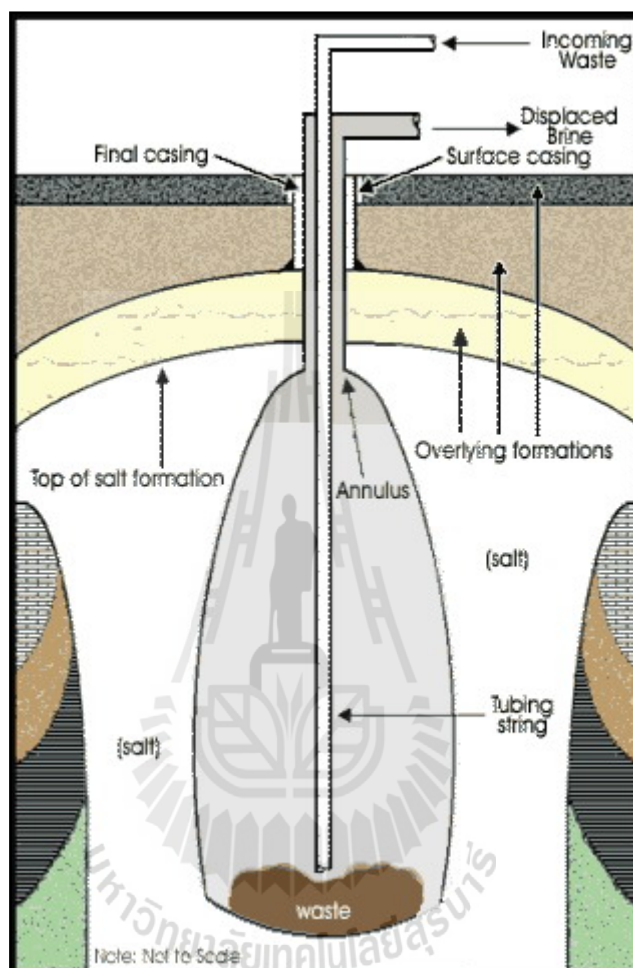
เหตุผลหลักที่เลือกใช้โพรงเกลือมีด้วยกัน 4 ประการคือ

1. มีอัตราการซึมผ่านที่ต่ำ (Low permeability) โดยหินเกลือมีอัตราการซึมผ่านประมาณ $10^{-21} - 10^{-24} \text{ m}^2$ ซึ่งแสดงถึงความสามารถในการปิดกั้นการรั่วไหลได้อย่างดี

2. มีคุณสมบัติเชิงกลที่ดี (Good mechanical properties) เนื่องจากหินเกลือมีความสามารถในการเชื่อมประสานตัวเองได้ ทำให้ปลอดภัยจากการเปลี่ยนแปลงความดันของแก๊สที่มักเกิดขึ้นบ่อยครั้งในระหว่างใช้งานโพรงเกลือ

3. ความสามารถในการละลายน้ำของหินเกลือทำให้ง่ายต่อการปรับแต่งรูปทรงของโพรงเกลือให้เหมาะสมสำหรับการกักเก็บวัตถุต่าง ๆ

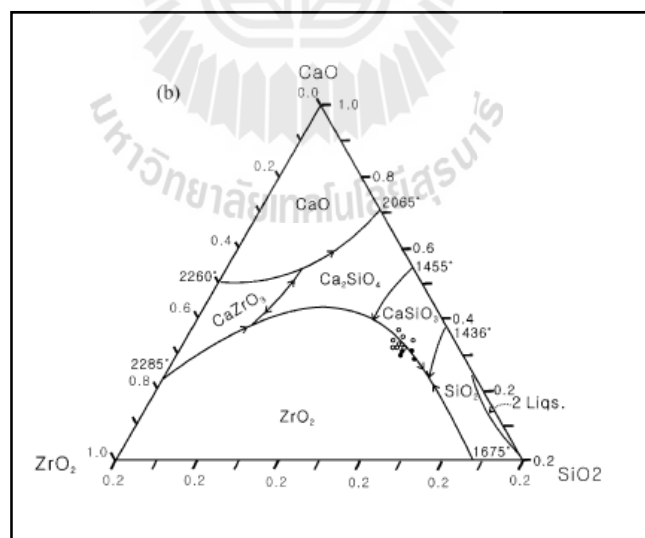
4. แหล่งเกลือมีอยู่ทั่วไป ง่ายดาย นอกจากจะนำเกลือไปใช้ประโยชน์แล้วยังใช้โพรงเกลือในการสร้างที่กักเก็บสารเคมี ขยะมีพิษหรือเก็บเชื้อเพลิง



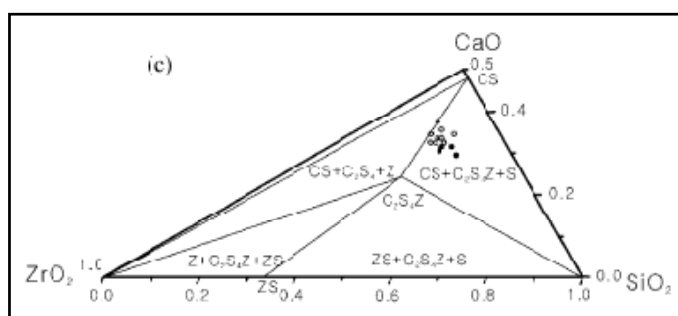
รูปที่ 2.1 แสดงหน้าตัดขวางภายในโพรงเกลือ (web.evs.anl.gov)

จากภาพที่แสดงให้เห็นถึงภายในของโพรงเกลือซึ่งเกิดจากหลุมยุบตามธรรมชาติของบ่อเกลือซึ่งสามารถนำมาใช้ประโยชน์ในการกักเก็บของเสียหรือก๊าซและน้ำมัน โดยจะต้องมีการก่อสร้างผนังบริเวณปากบ่อเพื่อนำของเสียไปกักเก็บและมีทางระบายให้น้ำเกลือ (Brine) สามารถถูกดันออกไปได้ จะเห็นได้ว่าในส่วนของ Surface casing ที่จะต้องสัมผัสกับผิวดินซึ่งจะมีเกลือแพร่ดันออกมาตลอดอาจส่งผลให้วัสดุโครงสร้างเกิดการกัดกร่อนจึงได้มีแนวคิดที่จะใช้วัสดุเซรามิกในการสัมผัสกับผิวหน้าของปากบ่อแทนที่จะใช้คอนกรีตหรือซีเมนต์

ดังนั้นเพื่อให้กระเบื้องเซรามิกดังกล่าวมีความทนต่อการใช้งานในสถานะที่เป็นกรด ด้วยการปรับปรุงสมบัติทางด้านเคมีของกระเบื้องเซรามิกโดยใช้วัสดุเคลือบที่มีส่วนผสมของ CaO , ZrO_2 และ SiO_2 หรือเรียกว่าเคลือบ CZS ตามแผนภูมิสมมูลวัฏภาค (Phase diagram) ในรูปที่ 2.2 เนื่องจากพบว่าองค์ประกอบที่เกิดขึ้นในระหว่างการเผาเคลือบชนิดนี้จะได้วัฏภาคที่มีความทนต่อการกัดกร่อนทางเคมีสูง และมีความแข็งแรงเชิงกลสูง Hong et al., (2003) จากการค้นคว้าเอกสารงานวิจัยนั้นพบว่า ระบบของแก้วที่มีองค์ประกอบเป็น $\text{CaO-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ (CZS) นั้นมีสมบัติที่เหมาะสมกับการนำไปเคลือบผิวของวัสดุเพื่อเพิ่มความทนทานต่อการกัดกร่อนจากกรด ดังนั้นเพื่อพัฒนาเคลือบชนิดนี้ให้มีคุณสมบัติที่ดีเหมาะสมกับกระเบื้องจึงได้มีผู้ทำการวิจัยทดลองศึกษาทั้งการใช้กระบวนการเผาแบบ Microwave หรือกระบวนการแบบดั้งเดิม (Conventional firing) แต่อย่างไรก็ตามงานวิจัยก็ยังจำกัดอยู่ในช่วงส่วนผสมของเคลือบที่อยู่ในช่วงแคบ คือ 31-33% CaO – 12-16% ZrO_2 และ 51-55% SiO_2 โดยอาจจะมีการเติมพวก $\text{Li(Na,K)}_2\text{O}$ ลงไปบ้าง แต่อย่างไรก็ตาม ผลของส่วนผสมต่าง ๆ ที่มีต่อการเกิดเคลือบก็ยังไม่ได้รับการศึกษาอย่างชัดเจน โดยช่วงของส่วนผสมที่ทำการทดลองเป็นการคาดคะเนจากแผนภาพวัฏภาคของ $\text{CaO-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ (Matsumoto et al., 1954) แต่โดยส่วนมากแล้วการอ้างอิงถึงการนำเคลือบชนิด CZS ไปใช้งานนั้นมักจะใช้แผนภาพวัฏภาคของ Ternary phase ที่ Wollastonite มีความเสถียรเป็นหลัก

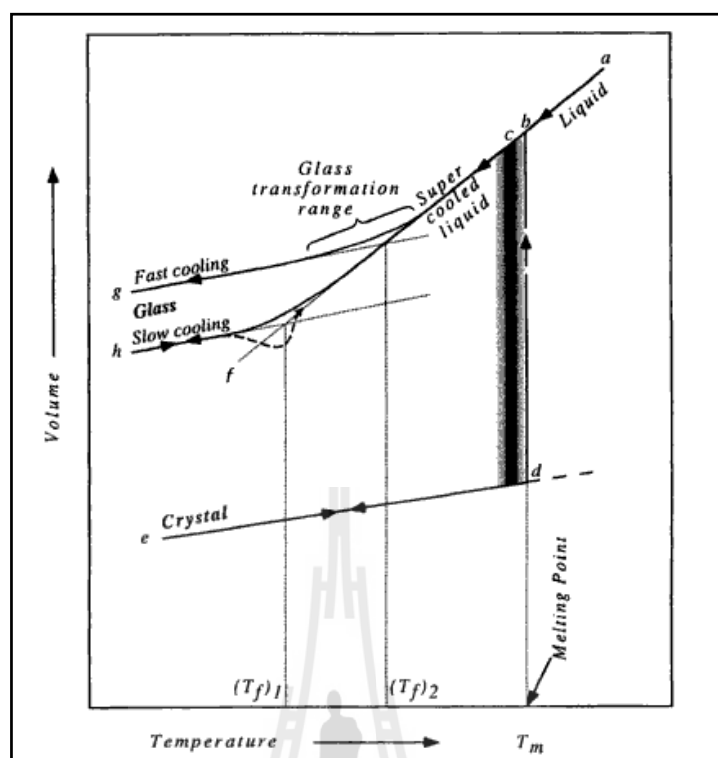


รูปที่ 2.2 แผนภูมิสมมูลวัฏภาค (Phase diagram of the $\text{CaO-ZrO}_2\text{-SiO}_2$) ของ Matsumoto ที่ถูกตีพิมพ์ในปี 1954 แสดงให้เห็นถึงการเกิดวัฏภาคต่าง ๆ ของระบบ CZS



รูปที่ 2.3 แผนภาพสมดุลของวัฏภาค CaO-SiO₂-ZrO₂ (CZS) แสดงถึงความสมดุลระหว่างวัฏภาคที่อุณหภูมิ 1400-1500°C

จากการศึกษาวิจัยในส่วนที่เกี่ยวกับกระเบื้องเซรามิกในด้านของการทนทานต่อการกัดกร่อนพบว่าได้ให้ความสำคัญกับตัวเคลือบที่มีความสามารถทนทานต่อการขัดสี มีความแข็งแรงสูงทนต่อการกัดกร่อนจากสภาพแวดล้อมต่าง ๆ ซึ่งได้มีการทดลองใช้วิธีการต่าง ๆ เพื่อทำการเคลือบผิวหน้าและทดลองเกี่ยวกับเคลือบที่มี Glass-ceramic เป็นองค์ประกอบหลักเนื่องมาจากความต้องการใช้งานกระเบื้องทั้งแบบบุผนัง (wall tiles) และปูพื้น (floor tiles) ทั้งนี้ Glass-ceramic เป็นวัสดุเซรามิกที่มีกระบวนการขึ้นรูปและควบคุมกระบวนการเกิดนิวเคลียส (Nucleation) และกระบวนการเจริญเติบโตของผลึก (Crystal growth) ให้เกิดผลึกขององค์ประกอบทางเคมีที่ต้องการในเนื้อของแก้วซึ่งในกระบวนการผลิตเคลือบเพื่อทำให้ได้เคลือบที่มีผลึก Glass-ceramic ที่มีสมบัติตามต้องการ เช่น ความทนทานต่อสารเคมีที่เป็นกรดต่าง ผิวหน้ามีความเรียบ ความทนทานต่อการเกิดรอยขีดข่วน ความแข็งแรง จึงจำเป็นต้องศึกษากระบวนการผลิตเพื่อควบคุมการเกิดโครงสร้างจุลภาคของเคลือบ (Microstructures modification) ให้มีการ Devitrification ได้ผลึกของ Glass-ceramic ที่มีองค์ประกอบทางเคมีและวัฏภาค (phases) ตามต้องการ โดยกระบวนการทำให้เคลือบมีผลึกของ Glass-ceramic นั้นจำเป็นอย่างยิ่งที่จะต้องควบคุมปัจจัย (Factor) ต่าง ๆ ของกระบวนการคือ องค์ประกอบพื้นฐานทางเคมี (Basic composition) ตัวต่อผลึก (Nucleating agents) และกระบวนการเผาเคลือบ (Heat treatment) เพื่อทำให้เกิดวัฏภาคของผลึก (Crystal phases) ขนาด (Size) และ ความเป็นผลึก (Crystallinity) อันจะทำให้ได้สมบัติของแก้วที่ดี เนื่องจากงานวิจัยนี้เน้นไปทางด้านสมบัติของสารเคลือบจึงจำเป็นต้องศึกษาความเป็นมาเกี่ยวกับการเกิดเป็นแก้วและ Glass-ceramic ซึ่งเป็นสิ่งสำคัญที่จะช่วยให้ได้เคลือบที่เกิดองค์ประกอบทางเคมีที่มีความต้านทานการกัดกร่อนและมีความแข็งแรงซึ่งหลักการในการเกิดแก้วและ Glass-ceramic สามารถอธิบายได้ดังนี้



รูปที่ 2.4 แผนภาพ Volume-Temperature ของ Glass และ Crystal (Varshneya,1994 หน้า15)

เมื่อพิจารณาแผนภาพของแก้วและผลึกโดยพิจารณาที่สถานะของเหลวของวัสดุที่จุด a โดยทำการปล่อยให้เย็นตัวลงช้า ๆ ตามเส้น abc โดย T_m คือจุดหลอมเหลว ซึ่งเมื่อพิจารณาจากความดันไอของแข็งกับของเหลวมีค่าเท่ากันและมีพลังงานอิสระเท่ากัน (Gibb's free energy) และเริ่มมีผลึกปริมาณเล็กน้อยเกิดขึ้น โดยถ้ามีจำนวนของ nuclei มากพอและมีอัตราการเกิดที่เหมาะสมก็จะเกิดการตกผลึกในช่วงแรกเราได้จุด c ต่ำกว่าจุดหลอมเหลวเล็กน้อย ซึ่งจะขึ้นอยู่กับแรงขับ (Driving force) ที่เกิดจากการเคลื่อนที่ของอะตอมหรือเกิดจากการเปลี่ยนสถานะจากของแข็งไปเป็นของเหลวขึ้นอยู่กับความเร็วของอะตอมที่เคลื่อนที่ผ่านผิวระหว่างผลึกกับของเหลว ซึ่งจะเกิดการเปลี่ยนแปลงปริมาตรถ้าหากเราทำการลดอุณหภูมิลงต่อไปก็จะเกิดผลึกตามแนวเส้น d-e เรียกว่าเส้นทางการตกผลึก (Crystallization path) ในกรณีที่อัตราการเย็นตัวของของเหลวเกิดขึ้นอย่างรวดเร็วเกินไป จะทำให้ของเหลวมีลักษณะเป็น Supercool liquid ตามเส้น bcf ต่อเนื่องมาจากเส้น abc โดยตามแนวเส้นทางการเย็นตัวนี้จะเกิดการเปลี่ยนแปลงปริมาตรอย่างต่อเนื่องผิดกับผลึกเมื่อเราให้มันเย็นตัวลงไปเรื่อย ๆ จนอะตอมหรือโมเลกุลเคลื่อนที่ได้ยากขึ้น ความหนืดของมันจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วจนไม่สามารถไหลได้อีกต่อไป ซึ่งจะสังเกตได้ว่าเส้นกราฟมีลักษณะ Smooth ทั้งในกรณีของ Slow cooling และ Fast cooling rate โดยเราเรียกสถานะวัสดุที่มีพฤติกรรม

ตาม V-T diagram แบบนี้ว่า Glassy state ซึ่งเมื่อเราพิจารณาตามแนวเส้นที่ตัดกัน ณ อุณหภูมิ T_g และ T_{g2} จากช่วง Onset ของ Supercooled liquid จนถึงเริ่มเปลี่ยนสถานะเป็นของแข็งว่า Glass transition region หรือ Glass transformation range โดยช่วงการเปลี่ยนจาก Supercooled liquid เป็นแก้วนั้นเกิดจาก ไม่ได้เฉพาะเจาะจงว่าเป็นอุณหภูมิใด โดยช่วงที่ความหนืดของแก้วเหนือช่วง Transition มีค่าประมาณ 10^8 Pa.s หรือน้อยกว่านั้น และช่วงที่ความหนืดของแก้วในสถานะ glassy state มีค่าประมาณ 10^{15} Pa.s หรือมากกว่านั้น ซึ่งจะมีลักษณะเป็นของแข็งนั้น จุดตัดระหว่างแนวเส้น Supercooled liquid และ Glassy state นั้นเราเรียกว่า Fictive temperature ซึ่งได้นิยามไว้ว่าเป็น อุณหภูมิที่โครงสร้างของ Supercooled liquid แข็งตัวทันทีเป็นแก้วซึ่งลักษณะเฉพาะของเส้น Supercooled liquid ขึ้นอยู่กับอัตราการเย็นตัวของมันเอง โดยถ้าอัตราการเย็นตัวช้าก็จะทำให้ โครงสร้างของแก้วมีปริมาตรต่ำแต่ความหนาแน่นสูง แต่ถ้าอัตราการเย็นตัวเร็วก็จะทำให้แก้วนั้นมี ปริมาตรสูงแต่ความหนาแน่นต่ำ ทั้งนี้เนื่องมาจากอัตราการเย็นตัวแบบช้านั้นจะทำให้โมเลกุล สามารถเคลื่อนที่เข้าหากันและจัดเรียงตัวมันเองโดยที่ยังไม่เกิดการแข็งตัว ซึ่งจะต่างจากการเย็นตัว แบบรวดเร็วซึ่งไม่มีเวลาพอให้โมเลกุลเคลื่อนที่และจัดเรียงระเบียบได้มากพอจึงทำให้มีความ หนาแน่นต่ำ ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับลักษณะเฉพาะตัวของแก้วแต่ละชนิดด้วย (Varshneya, 1994) กระบวนการตกผลึก (Crystallization process) นั้นต้องอาศัยสองกลไกที่สำคัญคือกระบวนการเกิด เป็นนิวเคลียส (Nucleation) และกระบวนการเจริญเติบโตของผลึก (Crystal growth) ซึ่งอธิบายได้ ดังนี้

2.2 กระบวนการเกิดเป็นนิวเคลียส

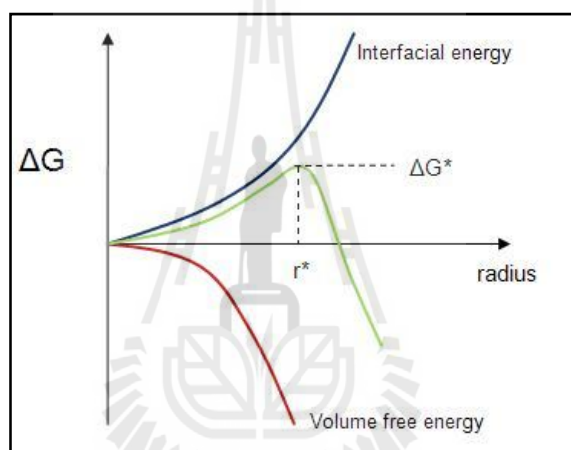
กระบวนการเกิดเป็นนิวเคลียส (Nucleation) คือกระบวนการเริ่มเกิดนิวเคลียสของผลึกเริ่ม จากการที่อะตอมมีการสั่นและเคลื่อนที่ซึ่งเป็นผลมาจากพลังงานความร้อนในระบบซึ่งถ้าทุก ๆ การสั่นของอะตอมก่อให้เกิดการรวมตัวกันเป็นนิวเคลียสจะต้องข้ามขอบเขตสองชนิดถึงจะทำให้ เกิดเป็นนิวเคลียสคือ Kinetic barrier ที่จะต้องมีพลังงานกระตุ้น (Activation energy) ที่มากพอจะ ทำให้อะตอมเกิดการเคลื่อนที่ผ่านพื้นผิวระหว่าง ของเหลว-นิวเคลียสและรวมถึงการสลายพันธะ และจัดเรียงตัวใหม่บริเวณผิวของนิวเคลียสและ Thermodynamic barrier ซึ่งเป็นการเปลี่ยนแปลง พลังงานอิสระรวมของระบบในการเกิดเป็นนิวเคลียสโดยเราสามารถแบ่งแยกกระบวนการเกิด นิวเคลียสออกได้เป็นสองแบบคือ

1. Homogeneous nucleation จะเกิดในลักษณะที่จะทำให้การรวมตัวของอะตอมเกิดเป็นวัฏ ภาควที่มีองค์ประกอบทางเคมีที่แตกต่างไปจากเดิมโดยไม่มี การเกิดขอบเขตที่แตกต่างและมีทิศทาง ที่จะทำให้พลังงานรวมของระบบลดต่ำลงในทุกบริเวณของระบบ โดยเราสามารถจะอธิบายได้จาก งานของ Volmer (1939) จาก Glass-crystal phase transition ตามสมการดังนี้

$$\Delta G = -\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \gamma \quad (1)$$

- เมื่อ ΔG คือ การเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระรวมหลังจากเกิด nucleus
 ΔG_v คือ การเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระต่อหน่วยปริมาตรของการเกิดนิวเคลียส
 γ คือ พลังงานที่ต้องใช้ต่อพื้นที่ผิวที่เกิดใหม่ของนิวเคลียส
 r คือ รัศมีของนิวเคลียส

ซึ่งเมื่อพลอตค่าระหว่าง ΔG กับ r จะได้กราฟดังรูปที่ 2.5



รูปที่ 2.5 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างรัศมีของนิวเคลียสกับการเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระ

โดยการที่จะเกิดเป็นนิวเคลียสได้นั้นค่าพลังงานอิสระ ΔG จะติดลบซึ่งเมื่อเราพิจารณาจากสมการด้านบนจะพบว่าเมื่อ r หรือรัศมีของนิวเคลียสตอนเริ่มเกิดจะมีขนาดเล็กจึงมีค่าน้อยทำให้ค่าการเปลี่ยนแปลงพลังงานของผิวหน้าเนื่องมาจากการเกิดเป็นพื้นผิวใหม่ของนิวเคลียสในพจน์ที่ 2 ของสมการโดดเด่นและมีแนวโน้มทำให้พลังงานรวมเพิ่มขึ้นไปในทิศทางบวก แต่เมื่อนิวเคลียสเกิดการเติบโตต่อไปเรื่อยๆ จะทำให้ นิวเคลียสโตขึ้นทำให้ค่าการเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระต่อหน่วยปริมาตรของการเกิดนิวเคลียสเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วทำให้ค่าการเปลี่ยนแปลงพลังงานรวมมีค่าลดลง โดยเราเรียกค่ารัศมีที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงพลังงานรวมมีค่าสูงสุด ณ จุดที่ r^* ว่ารัศมีวิกฤต (Critical radius) หรือ Critical nucleus size ซึ่งเมื่อเราทำการหาความชัน ณ จุดสูงสุดของกราฟระหว่าง ΔG กับ r จะได้สมการดังนี้

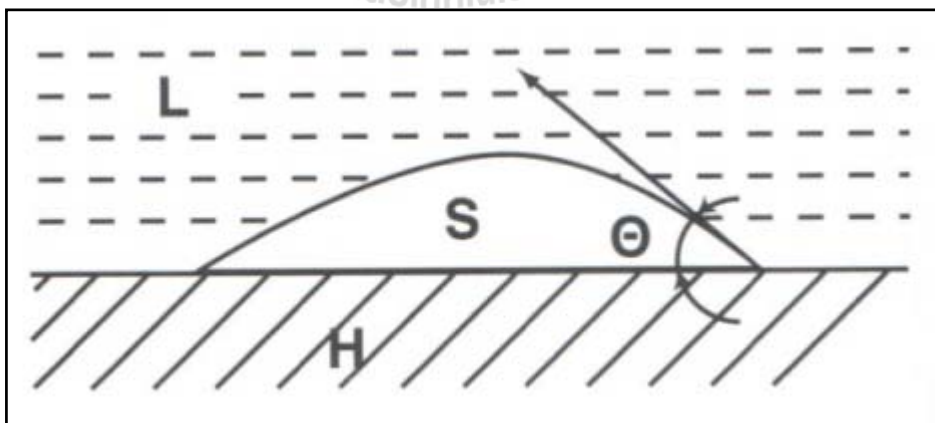
$$\frac{dG}{dr} = 4\pi r^2 \Delta G_v + 8\pi r \gamma = 0$$

เมื่อ $r = r^*$ เพราะฉะนั้น $r^* = -\frac{2\gamma}{\Delta G_v}$ และเมื่อเราแทนค่า r^* เข้าไปในสมการ (1) จะได้ว่าพลังงานรวมที่น้อยที่สุดที่ต้องการสำหรับทำให้เกิด nucleation จะเท่ากับ

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma^3}{3(\Delta G_v)^2}$$

โดยนิวเคลียสที่เกิดขึ้นมาถ้ามีขนาดใหญ่กว่ารัศมีวิกฤตก็จะมีโอกาสที่จะเกิดการเติบโตเป็นผลึกต่อไปได้ แต่ถ้ามีค่าน้อยกว่ารัศมีวิกฤตก็จะไม่สามารถเกิดการเติบโตเป็นผลึกต่อไปได้ ซึ่งการศึกษาจลนศาสตร์ของการเกิดเป็นนิวเคลียสในสภาวะต่าง ๆ จะมีประโยชน์อย่างมากในการช่วยศึกษาการเกิดเป็นผลึกซึ่งถ้าหากเราศึกษาอัตราการเกิดเป็นนิวเคลียส (nucleation, I) กับอุณหภูมิ (T) ก็จะเป็นประโยชน์อย่างมากในการสร้าง Time-temperature-transformation diagram ซึ่งเป็นสิ่งที่สามารถจับอกได้ถึงส่วนผสมของแก้วชนิดใดจะสามารถเกิดการตกผลึกที่อุณหภูมิและเวลาต่าง ๆ หรือไม่ (Holand, 2002)

2. Heterogeneous nucleation จะเกิดในลักษณะที่จะทำให้เกิดการรวมตัวกันบริเวณผิวสัมผัสต่างชนิดกัน เช่น Substrate ขอบเกรน (Grain boundaries) และ Catalysts nucleation ซึ่งจะเกิดเมื่อแรงขับ (Driving forces) ของการเกิดเป็นวัสดุใหม่มีมากกว่าวัสดุเดิมในการเกิดการเปลี่ยนแปลงเป็นผลึก



รูปที่ 2.6 จากภาพด้านบนแสดงให้เห็นถึง Heterogeneous nucleation ซึ่งอาศัยความสัมพันธ์ของมุมสัมผัสตามสมการของ Young (Holand et al, 2002) หน้า 40-43

$$\Delta G_H^* = \Delta G^* f(\theta)$$

$$\text{เมื่อ } f(\theta) = \frac{(2+\cos\theta)(1-\cos\theta)^2}{4}$$

เราสามารถอธิบายสมการด้านบนได้ดังนี้

อันดับแรก ถ้ากระบวนการ Heterogeneous บน substrate (H) เป็นแบบ non wetting มุมสัมผัสจะเท่ากับ 180° และ $f(\theta) = 1$ ซึ่งปรากฏการณ์นี้จะกลับไปเป็นกระบวนการ Homogeneous อันดับสองถ้ากระบวนการบนผิวของ H เกิดการเปียกอย่างสมบูรณ์จะทำให้มุมสัมผัสมีค่าเท่ากับ 0° ดังนั้น $f(\theta) \geq 0$ และ ΔG_H^* มีขนาดเล็กมาก ๆ ด้วยเหตุนี้ ถ้า $\theta < 180^\circ$ จะทำให้ปรากฏการณ์ Heterogeneous nucleation จะมีผลมากกว่าปรากฏการณ์ Homogeneous nucleation และจะต้องเกิดเมื่อ nucleus ที่เกิดมีขนาดมากกว่ารัศมีวิกฤตด้วย ความสัมพันธ์ระหว่างความแตกต่างของ Interfacial energy ของทั้งสามวัฏภาคคือ ผลึก, Heterogeneous Substrate (H) และ Liquid/melt (L) อาจจะมีข้อกำหนดที่แตกต่างกันซึ่งอาจจะขึ้นอยู่กับ Nucleating agent ด้วย

เราสามารถสรุปเกี่ยวกับมุมสัมผัสที่ทำให้เกิดกระบวนการ Heterogeneous nucleation ได้ดังนี้

$\theta = 0^\circ$ จะไม่เกิดปรากฏการณ์แบบ Heterogeneous

$\theta = 180^\circ$ จะเกิดทั้งปรากฏการณ์แบบ Heterogeneous และ Homogeneous

และเราอาจจะกล่าวได้อีกว่า ถ้าเกิดการเปียกอย่างสมบูรณ์บน Substrate นั้นจะทำให้เกิดการเติบโตของผลึกโดยจะทำให้อะตอมเคลื่อนที่จากของเหลวไปสู่ผลึกได้สมบูรณ์

สมการที่ (3) แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง Interfacial energy ของ Heterogeneous substrate และ Liquid γ_{HL} ดังสมการ

$$\gamma_{HL} = \gamma_{SH} + \gamma_{SL} \cos\theta \quad (3)$$

ตัวอย่างของเงื่อนไขที่จะส่งผลถึงการเกิดปรากฏการณ์แบบ Heterogeneous nucleation มีดังนี้

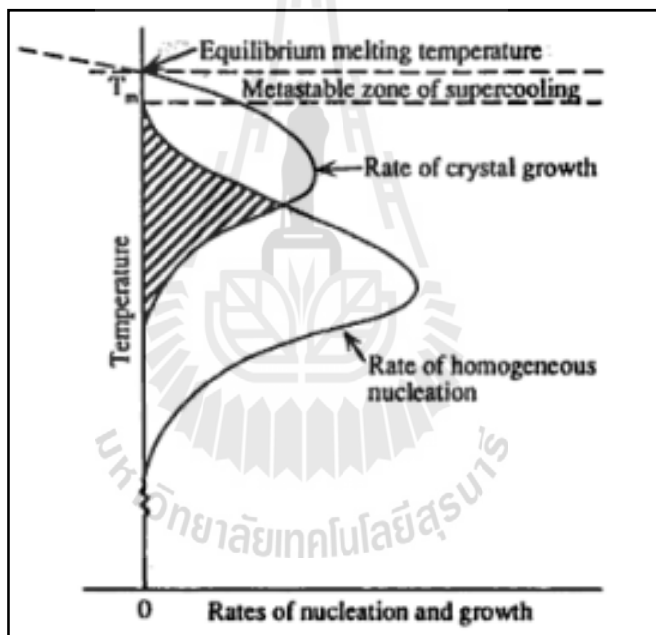
ถ้าค่า γ_{SH} มีค่าน้อยแสดงถึงมีค่า Interfacial energy ต่ำระหว่าง Heterogeneous catalyst และผลึกที่เกิดใหม่

ถ้าค่า γ_{HL} มีค่ามากจะบ่งชี้ว่าจะมีการเกิดความไม่เหมาะสมกันของค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนเมื่อเปรียบเทียบกับ Solid/Heterogeneous substrate

ค่า Lattice parameter ที่เหมือนกันของผลึกที่เกิดแบบ Heterogeneous บน substrate และผลึกที่เริ่มเกิดใหม่จะทำให้การเกิดปฏิกิริยาแบบ Solid-state ในลักษณะของ Epitaxial growth ซึ่งการจะเกิดผลึกแบบนี้ได้นั้นจะต้องมีความแตกต่างของ Lattice parameter น้อยกว่า 15 %

2.3 กระบวนการเติบโตของผลึก

Crystal growth หรือกระบวนการเติบโตของผลึกนั้นหลังจากที่เกิดนิวเคลียสแล้วจะขึ้นอยู่กับว่าอะตอมสามารถที่จะแพร่ผ่านผิวบริเวณของวัฏภาคของเหลวไปสู่ผิวของนิวเคลียสได้เร็วเพียงใดโดยอะตอมที่อยู่ใกล้กับผิวระหว่าง ของเหลว-นิวเคลียส จะมีศักยภาพมากกว่าอะตอมที่อยู่ไกลในการที่จะเคลื่อนที่ผ่านไปอยู่กับนิวเคลียสได้ ทั้งนี้นิวเคลียสจะต้องมีขนาดมากกว่ารัศมีวิกฤต



รูปที่ 2.7 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการเกิดนิวเคลียส (Nucleation rate) และอัตราการเจริญเติบโตของผลึก (Crystal growth rate) กับอุณหภูมิ (Varshneya, 1994 หน้า 53)

ถ้าเราพิจารณาภาพด้านบนจากการพลอตกราฟระหว่างอัตราการเกิดนิวเคลียส (Nucleation rate) และอัตราการเจริญเติบโตของผลึก (Crystals growth rate) ซึ่งกับอุณหภูมิจะเห็นว่ากราฟระหว่าง Nucleation rate (I) กับ อุณหภูมิ (T) จะอยู่ต่ำกว่ากราฟของ Crystals growth rate (u) กับ อุณหภูมิ (T) เนื่องจากในกระบวนการตกผลึกนั้นการเกิดนิวเคลียสนั้นจะต้องมาก่อนที่จะเกิดการ

เจริญเติบโตของผลึก ซึ่งตรงจุดนี้สามารถใช้อธิบายได้ว่า บริเวณพื้นที่แรงแจในภาพซึ่งเป็นส่วนที่ทับซ้อนกันระหว่างเส้นกราฟสองเส้นจะบ่งบอกความสามารถของวัฏภาคหลอมเหลวในการที่จะเกิดเป็นแก้วได้อีกด้วย ซึ่งถ้ามีการทับซ้อนกันน้อย โอกาสที่เกิดเป็นแก้วจะมีมากกว่าเกิดการตกผลึก ซึ่งกระบวนการเติบโตของผลึกนั้น โดยแบบจำลองพื้นฐานที่นำมาอธิบายการเกิดการเจริญเติบโตของผลึก คือ Normal crystal growth, Surface nucleated growth และ Spiral growth ในการพัฒนาวัสดุ Glass-ceramic นั้นการเจริญเติบโตของผลึกแบบต่าง ๆ จะมีความสำคัญแตกต่างกันไป โดย Normal growth นั้นมีแบบจำลองที่พิจารณาในระดับโครงสร้างจุลภาคที่บริเวณผิวระหว่างหน้าสัมผัสตามสมการ

$$V = va(1 - \exp(-\frac{\Delta G}{\Delta kT}))$$

เมื่อ v คือ ความถี่ของอะตอมที่เคลื่อนที่ผ่านผิวหน้า
 a คือ ระยะทางเมื่อเปรียบเทียบกับเส้นผ่านศูนย์กลางในการเคลื่อนที่
 k คือ ค่าคงที่

โดยการที่อะตอมจะเคลื่อนที่ผ่านระหว่างของเหลวกับผลึกนั้นจะต้องอาศัยพลังงานกระตุ้นเพื่อทำให้เกิดการเจริญเติบโตของผลึกด้วยเมื่ออุณหภูมิสูงกว่าจุดหลอมเหลวค่าพลังงานอิสระยังคงเป็นบวกจึงยังไม่เกิดการเติบโตของผลึกแต่เมื่ออุณหภูมิต่ำกว่าจุดหลอมเหลวที่มีการเกิดนิวเคลียสนั้นจะทำให้ค่าพลังงานอิสระเป็นลบและอัตราการเกิดผลึกจะเพิ่มขึ้นหรือ Primary growth นั้นจะสมมติว่าอะตอมมีโอกาสที่จะเคลื่อนที่ผ่านเข้าออกหรือยึดติดระหว่างพื้นผิวของ ผลึก-ของเหลวได้เท่า ๆ กันและพื้นผิวของกลุ่มอะตอมที่รวมกันมีความหนาแน่นไม่ราบเรียบซึ่งจะใช้กับกรณีของการขึ้นรูปให้เป็น Glass-ceramic แบบพื้นฐานเช่น SiO_2 และ GeO_2

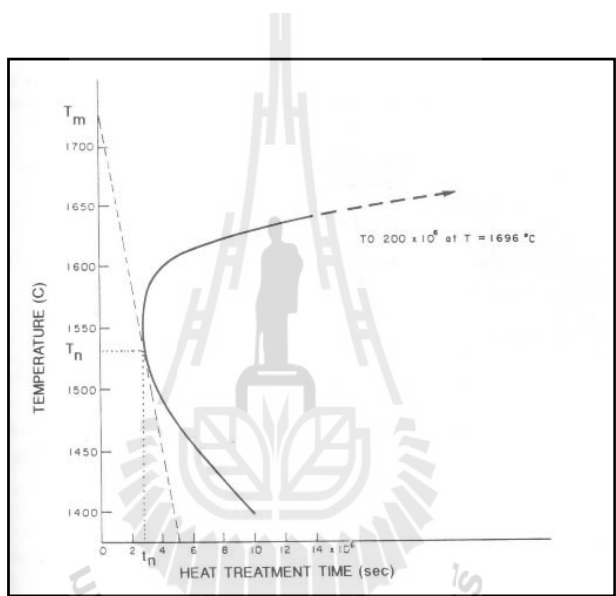
Spiral growth

เกิดจากการเจริญเติบโตของผลึกอันเนื่องมาจากความไม่สมบูรณ์ของผลึก ซึ่งแต่ละอะตอมที่จะมาจัดเรียงตัวกันเป็นผลึกนั้นจะค่อย ๆ มาเกาะบริเวณที่เกิดตำหนิของโครงสร้างที่ผิวของผลึก การเจริญเติบโตแบบนี้อาศัยกลไกของการเติบโตแบบ Screw dislocation mechanism

Surface nucleated growth

ถ้าเกิดการเริ่มจับตัวกันเป็นนิวเคลียสโดยที่อะตอมมีการจัดเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบเรียบร้อยและมีความต่อเนื่องก็จะทำให้อะตอมที่เหลือที่จะมาเกิดการเจริญเติบโตเป็นผลึกนั้นสามารถเข้ามาได้เป็นทิศทางที่เป็นระเบียบมากขึ้น ซึ่งการเจริญเติบโตแบบนี้จะต้องอาศัยกลไกการซึมซับซึ่งจะทำให้เกิดการเจริญเติบโตได้ โดยเริ่มประสบความสำเร็จจากการพัฒนา Cordierite และ

Leucite glass-ceramic เมื่อเริ่มเกิด surface nucleation ต่อมาคือการเติบโตของผลึก โดยมีกลไกที่สามารถอธิบายได้ดังนี้คือ การเจริญเติบโตของผลึกที่เกิดจากอนุภาคเล็ก ๆ ที่มีองค์ประกอบของวัฏภาคหลักเริ่มเกิดการเติบโตจากที่ผิวหน้าเข้าไปสู่เนื้อของแก้ว จากนั้นจะเริ่มเกิดผลึกในลักษณะของการเกิดเป็นผลึกกระจายออกจากจุดที่เริ่มเกิดผลึกค่อย ๆ เติบโต โดยนิวเคลียสขนาดเล็กของผลึกที่บริเวณอื่น ๆ จะเริ่มเกิดการเติบโตคล้าย ๆ กัน โดยการเจริญเติบโตของผลึกแบบนี้จะต้องมีกระบวนการเตรียมที่จะทำ Glass-ceramic โดยวิธีการขึ้นรูปของแก้วจะใช้ผงที่มีองค์ประกอบพื้นฐานของแก้วในการมาอัดขึ้นรูปซึ่งผงที่ละเอียดจากการบดมาอย่างดินนั้นจะทำหน้าที่เป็นตัวล่อผลึกสำหรับกระบวนการตกผลึกที่จะเกิดขึ้น Time-temperature-transformation



รูปที่ 2.8 Time-Temperature-Transformation (Varshneya,1994 หน้า 55)

ในการศึกษาการเกิดกระบวนการตกผลึกเราจำเป็นต้องอาศัยความเข้าใจเกี่ยวกับเรื่องของจลนศาสตร์ซึ่งจะอาศัยกราฟ Nucleation rate (I) กับอุณหภูมิ (T) และ Crystal growth rate (u) กับอุณหภูมิ (T) ในสัดส่วนที่แตกต่างกันของปริมาณองค์ประกอบที่จะทำให้เกิดการตกผลึก โดยทำให้เป็นฟังก์ชันกับช่วงเวลาในการ Heat treatment time (t) โดยอาศัยสมการของ Johnson-Mehl-Avrami

$$X = \frac{V_x}{V_0} = 1 - \exp \left[-\frac{\pi I u^3 t^4}{3} \right]$$

$$X \cong \pi I u^3 t^4 / 3$$

เมื่อ V_x คือ ปริมาตรของผลึก และ V_0 คือปริมาตรทั้งหมด ถ้าเราสมมติว่าฟังก์ชันที่ขึ้นกับอุณหภูมิของ I และ u นั้น ๆ นำไปพลอตกับระยะเวลาที่ใช้ในการ Heat treatment (t) ของแต่ละสัดส่วน X ของผลึกที่แตกต่างกันในการทำ Isothermal heat treatment ที่อุณหภูมิ T ดังนั้นเราจะเรียกรูปแบบนี้ว่า Time-temperature-transformation diagram (T-T-T diagram) โดยแต่ละสัดส่วนของ X ที่ต่างกันก็จะทำให้กราฟนี้มีลักษณะของ Nose หรือปลายสุดของกราฟที่แตกต่างกันไป ซึ่งกราฟนี้มีประโยชน์ในการที่จะหาว่าเราควรจะใช้เวลาในการ Heat treatment เป็นระยะเวลาเท่าไรที่จะทำให้เกิดการตกผลึกขึ้นมาในเนื้อของแก้วซึ่งอาจจะอธิบายในด้านของแก้วว่าที่จุดหลอมเหลว การจะเกิดมีผลึกขึ้นนั้นจะไม่สามารถเกิดได้ถ้าหากว่าอัตราในการทำให้เย็นตัวของแก้วลดลงอย่างรวดเร็วก่อนที่เส้นสัมผัสจะแตะที่ปลายจุมกของเส้นโค้ง แก้วนั้นจะไม่เกิดการตกผลึก แต่ถ้าปล่อยระยะเวลานานไปกว่านั้นจะเริ่มเกิดการตกผลึกขึ้นตามกลไกคั้งที่ได้อธิบายมาข้างต้นจะเห็นได้ว่าการที่จะให้เกิดผลึกได้ในเนื้อแก้วหรือผิวเคลือบกลายเป็น Glass-ceramic นั้นจะต้องศึกษาความรู้พื้นฐานและจำเป็นจะต้องทำความเข้าใจเกี่ยวกับกลไกการเกิด Nucleation และ Crystal growth เป็นส่วนประกอบด้วย และจากการการค้นคว้างานวิจัยต่าง ๆ ได้มีการทดลองเคลือบเซรามิกชนิดทนกรดโดยใช้วัสดุดิบในระบบ $\text{CaO-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ ดังนี้

2.4 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Hong et al., (2003) ทำการทดลองเคลือบ $\text{CaO-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ ที่มีความสามารถในการทนทานการขัดสี (wear resistance) และทนต่อการกัดกร่อนของกรด (acid resistance) โดยนำเตรียมส่วนผสมเคลือบ glass-ceramic โดยใช้ $\text{CaO-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ เป็นวัสดุดิบในการเตรียมพริตโดยใช้การ Heat treatment แบบ Single stage heat treatment โดยใช้กระบวนการแบบ Conventional ซึ่งได้ค้นพบว่า glass-ceramic นั้นประกอบไปด้วยวัฏภาคของ Wollastonite (CaSiO_3) และ Calcium zirconium silicate ($\text{Ca}_2\text{ZrSi}_4\text{O}_{12}$) เป็นหลัก ซึ่งมีกลไกการเกิดเป็นผลึกจากผิวหน้าสู่ภายในของโครงสร้างจุลภาค ซึ่งจากผลการทดสอบการขัดสีและความทนต่อกรดต่างพบว่า วัฏภาคของ Calcium zirconium silicate ($\text{Ca}_2\text{ZrSi}_4\text{O}_{12}$) มีผลต่อสมบัติทางกายภาพและสมบัติทางการกลเนื่องจากมี ZrO_2 ที่ส่งผลต่อความแข็งแรงของเคลือบและทำให้ทนทานต่อการกัดกร่อนด้วย

Siligardi et al., (2005) โดยใช้กระบวนการ Microwave เพื่อทำการเผาผนึก Glass-ceramic ในระบบ ternary ของ $\text{CaO-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ ในบริเวณที่ Wollastonite (CaSiO_3) และ เซอร์โคเนีย (ZrO_2) มีความเสถียรเพื่อทำการเผาผนึกที่อุณหภูมิต่ำและพบว่า glass-ceramic ที่ได้มีความแตกต่างกันในด้านของกลไกการตกผลึกโดยจากงานวิจัยนี้ทำให้ทราบว่ากระบวนการ Microwave สามารถทำการเผาผนึก Glass-ceramic ได้ที่อุณหภูมิต่ำในช่วง $900\text{-}1050\text{ }^\circ\text{C}$ และจากการ Heat treatment ทำให้เกิดวัฏภาคของ Glass ceramic เป็นวัฏภาคของ CaSiO_3 และ $\text{Ca}_2\text{ZrSi}_4\text{O}_{12}$ ซึ่งผลจากกล้องจุลทรรศน์

อิเล็กตรอนทำให้มองเห็นลักษณะผลึกของ CaSiO_3 และ $\text{Ca}_2\text{ZrSi}_4\text{O}_{12}$ ได้ชัดเจน โดยสมบัติต่าง ๆ ของ Glass-ceramic ขึ้นอยู่กับกระบวนการตกผลึก ส่วนผสมของแก้ว และลักษณะของผลึกที่เกิดขึ้น ส่งผลต่อความแข็งของ Glass-ceramic ด้วย

Bolelli et al., (2005) ทำการ Plasma-sprayed ผง Glass ceramic เคลือบบนผิวหน้าของกระเบื้องเซรามิก เพื่อทำการศึกษาโครงสร้างจุลภาค ความทนทานต่อสารเคมี และสมบัติเชิงกล โดยทำการทดลองเปรียบเทียบระหว่าง เคลือบพริตที่มีส่วนผสมของ $\text{CaO-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ (CZS) และเคลือบพริตที่มีส่วนผสมของ $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (CAS) โดยใช้กระบวนการ Plasma-sprayed เปรียบเทียบกับกระบวนการเผาแบบ Conventional process เคลือบบนผิวของกระเบื้องบุผนังและเนื้อ porcelain stoneware โดยใช้กระบวนการ Heat treatment ทั้งแบบ Single isotherm และ Double isotherm เพื่อเปรียบเทียบกัน โดยพบว่ากระบวนการ Plasma-sprayed จะทำให้ได้การยึดเกาะกันระหว่างเคลือบกับกระเบื้องได้ดีซึ่งส่งผลต่อความแข็งแรงและพบว่ากระบวนการ Heat treatment แบบ Double isotherm ที่อุณหภูมิ 850°C เป็นเวลา 30 นาทีและที่อุณหภูมิ 1050°C เป็นเวลา 15 นาที จะทำให้เคลือบมีความทนทานต่อการขีดสีซึ่งจากรายงานการวิจัยระบุว่าความเหนียวจะสัมพันธ์กับความสามารถในการทนทานต่อการขีดสี ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับลักษณะ โครงสร้างจุลภาคของผลึกที่สามารถยับยั้งรอยแตกที่เกิดขึ้น โดยผลึกที่เกิดขึ้นในเคลือบนั้นจะประกอบไปด้วยผลึกของ Wollastonite (CaSiO_3) และ Calcium zirconium silicate ($\text{Ca}_2\text{ZrSi}_4\text{O}_{12}$) ซึ่งสามารถทนทานต่อการกัดกร่อนของกรดได้และการ Heat treatment ที่เหมาะสมจะช่วยให้สามารถควบคุมขนาดและปริมาณของผลึกซึ่งส่งผลโดยรวมต่อสมบัติเชิงกลและเคมีของเคลือบด้วย

Siligardi et al., (2000) ศึกษาพฤติกรรมระหว่างเผาผนึกของ Glass-ceramic ในระบบ CZS ทำการศึกษาลักษณะเฉพาะเชิงความร้อนจากผลของ Differential thermal analysis (DTA) และ Heating microscope analysis (HeMA) โดยใช้การเติมออกไซด์ชนิดต่าง ๆ 5 mol% เช่น Li_2O , Na_2O , K_2O , MgO , BaO , ZnO , TiO_2 และ P_2O_5 โดยนำมาหลอมทำเป็น frit บดละเอียดแล้วนำไปวิเคราะห์ DTA และ HeMA จากนั้นทำการอัดขึ้นงานเตรียมเป็น bulk glass นำไปทำการ heat treatment ที่อุณหภูมิ 800, 900 และ 1000°C ใช้ Heating rate $20^\circ\text{C}/\text{min}$ ผลที่ได้พบว่า พฤติกรรมของพริตที่มีส่วนผสมต่าง ๆ สามารถแบ่งแยกออกได้เป็นสองชนิดคือ ชนิด A ซึ่งจะเกิดการหดตัวระหว่างเผาผนึกก่อนที่จะเกิดการตกผลึกและชนิด B ซึ่งจะเกิดการตกผลึกก่อนที่จะเกิดการหดตัว นอกจากนี้ผลของออกไซด์ที่เติมลงไปนั้นเป็นพวกธาตุหมู่อัลคาไลน์และอัลคาไลน์เอิร์ธ ซึ่งส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างซึ่งมีทั้งช่วยลดความหนืด (P_2O_5 , TiO_2 , MgO และ ZnO) และเพิ่มความหนืด (CaO และ BaO) ในระหว่างการเผาผนึกและธาตุบางตัวเช่น TiO_2 ยังช่วยเป็น Nucleating agent อีกด้วย

Siligardi et al., (2011) ศึกษาผลของการนำแก้วในระบบ CaO-ZrO₂-Al₂O₃-SiO₂ โดยการเติม Al₂O₃ ปริมาณ 1,3,5 และ 10 mol% แล้วนำไปเคลือบบน Porcelain stoneware โดยใช้กระบวนการเผาที่อุณหภูมิ 1220 °C ในระยะเวลา 50 นาทีเหมือนกับในระบบอุตสาหกรรมจริง พบว่าตัวอย่างที่มีการเติม Al₂O₃ 5 mol% มีสมบัติเชิงกลและทางกายภาพที่ดีที่สุดในบรรดาตัวอย่างทั้งหมดคือมีค่า linear shrinkage 3.5%, water absorption 0.01% และมีค่า Modulus of rupture 63.3 N/mm²

Siligardi et al., (2006) เติม V₂O₅ เพื่อศึกษาการเผาผนึกและการตกผลึกของ CaO-ZrO₂-SiO₂ Glass-ceramic พบว่าได้วัสดุ Glass-ceramic ที่มีความหนาแน่น 95% ของความหนาแน่นตามทฤษฎีหลังจากการเผาผนึกที่ 900 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมงในตัวอย่างที่เติม V₂O₅ และพบว่าวัฏภาคที่เกิดขึ้นในตัวอย่างนั้นประกอบไปด้วย Wollastonite (CaSiO₃) , Calcium zirconium silicate (Ca₂ZrSi₄O₁₂) และ Calcium zirconium oxide ผลของ V₂O₅ ช่วยลดอุณหภูมิในการเผาผนึกและยังช่วยเรื่องการนำไฟฟ้าของ CaO-ZrO₂-SiO₂ glass-ceramic อีกด้วย

Bolleli et al., (2007) ได้ใช้ฟrit 3 ชนิดที่ใช้ในอุตสาหกรรมได้แก่ BaO-Al₂O₃-SiO₂ (BAS) ,CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ และ CaO-ZrO₂- Al₂O₃-SiO₂ (CZAS) ทำการ Plasma-sprayed ลงบน Porcelain stoneware tile พบว่าฟrit ที่ทำการ Plasma-spray นั้นหลอมละลายติดกับตัว Porcelain stoneware tile ได้ดี แต่ยังไม่มีความสม่ำเสมอราบเรียบของผิวหน้าเนื่องมาจากการ Plasma-sprayed และเกิดรอยร้าวเนื่องจาก Residual stress และพบว่าหลังจากการทำ Heat treatment แล้วเมื่อเปรียบเทียบสมบัติของฟrit ที่เคลือบก่อนและหลังทำการ treatment พบว่ากระบวนการ Heat treatment มีผลต่อสมบัติเชิงกลได้แก่ ความแข็ง ความเหนียว และทำให้เคลือบสามารถทนทานต่อการขัดสีได้ดีกว่า ทั้งนี้เป็นผลมาจากการตกผลึกที่เกิดขึ้นในเนื้อเคลือบทำให้สมบัติต่าง ๆ ดีขึ้น

Bolleli et al., (2007) ทำการ Plasma-sprayed แก้วและ Glass-ceramic โดยใช้ CaO- Al₂O₃-SiO₂ (CAS) และ CaO-ZrO₂-SiO₂ (CZS) ทำการหลอมเป็นฟrit โดยพบว่า CZS มีการตกผลึกที่บริเวณผิวหน้าที่อุณหภูมิ 1050 °C ซึ่งพบว่าพฤติกรรมการตกผลึกแบบนี้ไม่ถ่วงน้ำหนักที่จะทำให้เกิดกับชิ้นงานที่เป็น Glass-ceramic ทั้งชิ้น แต่ด้วยกระบวนการ Plasma-sprayed จึงทำให้ผงของฟrit ที่พ่นลงไปทำหน้าที่เหมือนตัวหล่อผลึกให้เกิดขึ้นและเมื่อทำการ Heat treatment ที่อุณหภูมิ 850 °C เป็นเวลา 30 นาทีและ 1050 °C เป็นเวลา 15 นาทีพบว่าตกผลึกได้อย่างสมบูรณ์และมีการเผาผนึกที่ดี และมีสมบัติเชิงกลที่ดีกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับ CAS ซึ่งพบว่ากระบวนการ Heat treatment ที่อุณหภูมิ 850 °C เป็นเวลา 30 นาทีและ 950 °C เป็นเวลา 30 นาทีไม่สามารถทำให้เกิดการตกผลึกและทำให้เปราะเนื่องจากยังเป็นแก้วอยู่

Linda et al., (2009) ศึกษาผลของ soaking time ที่มีต่อองค์ประกอบวัฏภาค รูปทรง และโครงสร้างจุลภาคของเคลือบที่มีส่วนผสมของ CaO-MgO-Na₂O-K₂O-Al₂O₃-SiO₂ ในปริมาณที่

แตกต่างกัน 10 สูตร โดยเลือกเผาในสองแบบคือ แบบอุตสาหกรรม (Fast firing) และแบบห้องปฏิบัติการทดลอง (Laboratory firing) ที่อุณหภูมิ 1215^oC โดยใช้ soaking time ที่ 1,4 และ 24 ชั่วโมง พบว่า ระยะเวลาในการเผาจะมีผลต่อวัฏภาคที่เกิดขึ้นโดยสูตรที่มีปริมาณของ MgO 5% โดยน้ำหนักมีปริมาณของวัฏภาค Diopside เป็นหลักและเมื่อเพิ่มระยะเวลาในการเผาจะมีปริมาณของวัฏภาค Diopside และ Anorthite เพิ่มขึ้น แสดงให้เห็นถึงระยะเวลาที่เผาจะมีผลต่อวัฏภาค, ปริมาณและการเติบโตของผลึก นอกจากนี้เคลือบสูตรที่มีปริมาณของ CaO 17% โดยน้ำหนักจะเกิดเป็นผลึก Pseudo-wollastonite และเมื่อเพิ่มเวลาในการเผาจะทำให้ปริมาณของ Pseudo-wollastonite มากขึ้นนอกจากนี้ที่อัตราส่วนโดยประมาณของ MgO ต่อ CaO คือ 0.22 จะทำให้เกิดวัฏภาค Wollastonite เป็นหลัก

Linda et al., (2007) ศึกษาผลของตัวแปรในการเผาที่มีอิทธิพลต่อองค์ประกอบวัฏภาคของเคลือบที่มีส่วนผสมของ CaO-MgO-Na₂O-K₂O-Al₂O₃-SiO₂ พบว่าการใช้ระยะเวลาเผาแช่ที่นานขึ้นจะทำให้เกิดวัฏภาคที่แตกต่างกันไปและพบว่า อัตราส่วนของ MgO ต่อ CaO มากกว่า 0.2 จะเกิดวัฏภาค Diopside เป็นหลัก ถ้าอัตราส่วนโดยประมาณของ MgO ต่อ CaO คือ 0.2 จะทำให้เกิดวัฏภาค Diopside และ Wollastonite เป็นหลัก ถ้า CaO มากกว่า MgO จะเกิดวัฏภาค Wollastonite และ Pseudowollastonite นอกจากนี้ ปริมาณของ SiO₂ จะส่งผลต่อการเกิด Wollastonite และ Diopside ด้วย ระยะเวลาในการเผาที่นานขึ้นจะทำให้เกิดการเปลี่ยนวัฏภาคจาก Wollastonite เป็น Pseudowollastonite

Linda et al., (2009) ศึกษาผลความทนทานของผลึก Diopside, Plagioclase, Anorthite, Wollastonite และ Pseudowollastonite ในเคลือบที่บ่มต่อสารละลายตามมาตรฐาน ISO 10541-13 พบว่า ผลึก Diopside ไม่ถูกกัดกร่อน ผลึก Plagioclase ถูกกัดกร่อนจากกรดซัลฟูริกและกรดไฮโดรคลอริกที่บริเวณรอยต่อระหว่างเนื้อแก้วกับผลึกแต่ไม่ถูกกัดกร่อนโดยน้ำบริสุทธิ์ ฟงซัคฟอกหรือโพแทสเซียม ไฮดรอกไซด์ ผลึก Anorthite ไม่ถูกกัดกร่อนโดยกรดทุกชนิด เนื่องจากมีปริมาณของ Al₂O₃ ทำให้เพิ่มความทนทานต่อการกัดกร่อนสูง ผลึกของ Wollastonite ที่มีรูปทรงเป็นเข็มถูกกัดกร่อนโดยสารละลายที่มีฤทธิ์เป็นด่าง ส่วนผลึกของ Wollastonite ที่มีรูปทรงแบบ dendrite สามารถทนการกัดกร่อนจากด่างได้ดีกว่าและสารละลายกรดไม่สามารถกัดกร่อนได้

จากการค้นคว้าพบว่าในปัจจุบันกระบวนการขึ้นรูปกระเบื้องเคลือบเซรามิกชนิดทนทานต่อการกัดกร่อนของกรดได้เน้นการใช้ Plasma-sprayed เป็นหลักและนอกจากนี้ยังสามารถนำไปประยุกต์ใช้กับวัสดุเซรามิกได้หลายประเภทและได้สมบัติตามต้องการ แต่เนื่องจากกระบวนการ Plasma-sprayed นั้นยังมีข้อจำกัดในด้านของอุปกรณ์ซึ่งยังมีราคาแพง ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงเน้นที่จะทำการศึกษาและวิจัยเกี่ยวกับกระบวนการเคลือบผิวของกระเบื้องเซรามิกโดยใช้กระบวนการแบบ Conventional ซึ่งจะช่วยลดต้นทุนให้น้อยลงจึงเหมาะกับการนำไปประยุกต์ใช้กับอุตสาหกรรมของประเทศไทย

บทที่ 3

วิธีดำเนินการวิจัย

3.1 อุปกรณ์การทดลอง

เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการเตรียมตัวอย่าง วิเคราะห์และทดสอบสมบัติแสดงในตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 แสดงอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

| อุปกรณ์ | ผู้ผลิต | แบบ/รุ่น |
|---|-------------------------------|------------------------|
| X-ray Diffractometer (XRD) | Bruker | D2 PHASER |
| Furnace | Carbolite | RHF 1500 |
| Glass Furnace | ELITE | BEB 17/5- 2416+2116 |
| Hydraulic press | CARVER | Model 2702 |
| Scanning Electron Microscope | JEOL | JSM-6010LV |
| Universal Testing Machine(50 kN) | Instron | 5569 |
| Simultaneous Thermal Analyzer (STA) | NETZSCH | STA 449 F3 Jupiter |
| Diamond Saw | Buehler | Isomet 1000 |
| Ball Mill | - | Polyethylene Jar |
| Dilatometer | NETZSCH | DIL 402 |
| Vicker hardness tester | Galileo micro-hardness tester | - |
| Field-emission scanning electron microscope | JEOL | JSM-7800F |
| Hardened Steel Mold | - | - |

3.2 วัสดุและสารเคมี

ตารางที่ 3.2 แสดงวัสดุและสารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

| ประเภทสาร | ชื่อการค้า | เกรด | ผู้ผลิต |
|--------------------|---------------------------------|------------------|---------------|
| สารตั้งต้น | Silicon Dioxide | Industrial Grade | Sibelco |
| | Zirconium Oxide | 99% pure | Sigma-Aldrich |
| | Calcium Oxide | 95% pure | Ajax Finechem |
| สารเพิ่มการยึดเกาะ | Sodium Carboxy Methyl Cellulose | Industrial Grade | - |
| Body | PCA body | Industrial Grade | Compound Clay |

ตารางที่ 3.3 องค์ประกอบทางเคมีของเนื้อดินพอร์ซเลน PCA

| องค์ประกอบทางเคมี | ร้อยละโดยน้ำหนัก |
|--------------------------------|------------------|
| SiO ₂ | 43.30 |
| Al ₂ O ₃ | 44.90 |
| Fe ₂ O ₃ | 0.89 |
| MgO | 0.44 |
| CaO | 0.23 |
| Na ₂ O | 1.02 |
| K ₂ O | 2.94 |
| TiO ₂ | 0.25 |
| Loss of ignition | 6.03 |

3.2.1 สมบัติทางกายภาพและหลังเผาของเนื้อดินพอร์ซเลน PCA

| | |
|-------------------------------------|-----------------------------------|
| ความถ่วงจำเพาะ | = 1.75-1.78 |
| ความหนืด | = 1.8-2.5 poise |
| ความแข็งแรงก่อนเผา | = 50-75 กิโลกรัมต่อตารางเซนติเมตร |
| ขนาดความละเอียดดิน >10 ไมครอน | = 15-30 % |
| ขนาดดิน โดยเฉลี่ย D_{50} (ไมครอน) | = 3-6 ไมครอน |
| การหดตัวหลังอบ | = 3-5 % |
| การหดตัวรวม | = 13-15 % |
| การดูดซึมน้ำ | = 0.00-0.14 % |
| ความแข็งแรงหลังเผา(1280 °C) | = 1250 กิโลกรัมต่อตารางเซนติเมตร |

3.3 วิธีการทดลอง

3.3.1 การเตรียมพริต

- นำวัตถุดิบ ได้แก่ แคลเซียมออกไซด์, เซอร์โคเนีย และซิลิกา มาผสมกันตามปริมาณที่ระบุไว้ในตารางที่ 3.3 โดยใช้หม้ออบ (Polyethylene jar) เป็นเวลา 6 ชั่วโมง
- หลอมวัตถุดิบใน Pt-crucible โดยใช้เตาอุณหภูมิสูง 1700 °C ที่อุณหภูมิ 1550°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นทำให้เย็นตัวลงโดยเทวัตถุดิบที่หลอมเป็นแก้วลงในน้ำอย่างรวดเร็ว
- บดลดขนาดพริตที่ได้โดยใช้โม่ร่อนผ่านตะแกรง 325 เมช แล้วนำผงพริตไปวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะ เช่น หา Glass transition temperature (T_g), อุณหภูมิตกผลึก (Crystallization temperature) และค่าสัมประสิทธิ์เฉพาะของการขยายตัวทางความร้อน (Coefficient of thermal expansion)

3.3.2 การขึ้นรูปพริตเพื่อวิเคราะห์ห้วงภาค

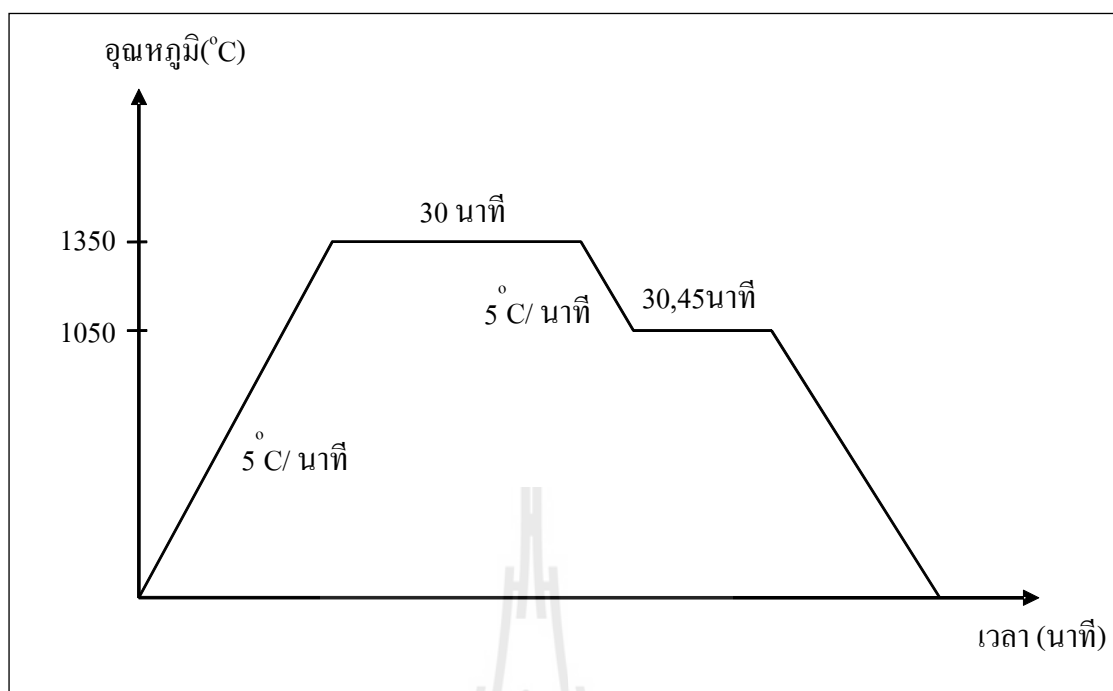
- นำผงพริตที่ร่อนผ่านตะแกรง 325 เมช ชั่งน้ำหนักด้วยเครื่องชั่ง 2 ตำแหน่งให้ได้ตัวอย่างละ 1.5 กรัม
- นำผงพริตที่ชั่งน้ำหนักแล้วผสมกับ PVA ความเข้มข้น 5 % โดยใช้โม่ร่อนผสม จากนั้นอบให้แห้ง
- อัดขึ้นรูปในแบบทรงกระบอกขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 1 เซนติเมตร แชนแรงอัดที่ 3 นาที่แล้วจึงถอดแบบออก

4) นำไปเผาให้สุกตัวที่อุณหภูมิ 1350 °C เป็นเวลา 30 นาที จากนั้นลดอุณหภูมิลง มาที่ 1050 °C เป็นเวลา 30 และ 45 นาทีแล้วปล่อยให้เย็นตัวลงที่อุณหภูมิห้อง และเผาให้สุกตัว ที่อุณหภูมิ 1350 °C เป็นเวลา 30 นาที จากนั้นลดอุณหภูมิลงมาที่ 1150 °C เป็นเวลา 30 และ 45 นาที แล้วปล่อยให้เย็นตัวลงที่อุณหภูมิห้องตามแผนภาพที่ 3.1

5) นำตัวอย่างที่ได้ไปบดละเอียดแล้วนำไปวิเคราะห์ห้วงภาคที่เกิดขึ้นโดยใช้เครื่อง X-ray Diffractometer

3.3.3 การขึ้นรูปกระเบื้องเซรามิกและการเคลือบผิวหน้าของกระเบื้อง

- 1) นำดินพอร์ซเลน PCA มาอบแห้งที่อุณหภูมิ 100 °C
- 2) ร่อนผ่านตะแกรงขนาด 200 เมช จากนั้นนำไปชั่งน้ำหนักด้วยเครื่องชั่ง 2 ตำแหน่งให้ได้ตัวอย่างละ 65 กรัม
- 3) อัดขึ้นรูปโดยใช้แม่แบบเหล็กกล้าทรงสี่เหลี่ยมจัตุรัสขนาด 5.5 x 5.5 cm ด้วย กระบวนการอัดแห้ง (Dry pressing) ที่ความดัน 500 Kg/cm² แรงอัด 5 นาทีจากนั้นถอดออก จากแบบ
- 4) นำชิ้นงานที่ขึ้นรูปได้ไปเผา Biscuit ที่อุณหภูมิ 800 °C จากนั้นพักชิ้นงานเพื่อ เตรียมเคลือบต่อไป
- 5) ผสมผงฟritที่ได้จากขั้นตอนการเตรียมฟritกับน้ำในอัตราส่วนฟritต่อน้ำ 55 : 45 % โดยน้ำหนักและใส่สารเพิ่มการยึดเกาะ 0.1 % โดยน้ำหนักในหม้อบด (Polyethylene jar) เป็นเวลา 6 ชั่วโมง
- 6) จุ่มชิ้นงานผ่านการเผา Biscuit ด้วยน้ำเคลือบที่ให้ทั่วชิ้นงาน ทิ้งไว้ให้แห้ง
- 7) นำไปเผาให้สุกตัวที่อุณหภูมิ 1350 °C เป็นเวลา 30 นาที จากนั้นลดอุณหภูมิลง มาที่ 1050 °C เป็นเวลา 30 และ 45 นาทีแล้วปล่อยให้เย็นตัวลงที่อุณหภูมิห้องและเผาให้สุกตัวที่ อุณหภูมิ 1350 °C เป็นเวลา 30 นาที จากนั้นลดอุณหภูมิลงมาที่ 1150 °C เป็นเวลา 30 และ 45 นาที แล้วปล่อยให้เย็นตัวลงที่อุณหภูมิห้องตามแผนภาพที่ 3.1



รูปที่ 3.1 การเผาเคลือบ $\text{CaO} - \text{ZrO}_2 - \text{SiO}_2$ ที่อุณหภูมิ 1050 °C เวลา 30 และ 45 นาที และ 1150 °C เป็นเวลา 30 และ 45 นาทีตามลำดับ

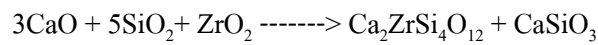
จากข้อ 3.3.3 สามารถสรุปอัตราส่วนผสมและอุณหภูมิเผา รวมถึงอุณหภูมิที่ใช้ในการ Annealing ได้ดังตารางที่ 3.3

ตารางที่ 3.4 แสดงอัตราส่วนผสมของสารตั้งต้นของเคลือบ CaO- ZrO₂- SiO₂

| SiO ₂ (%wt) | CaO (%wt) | ZrO ₂ (%wt) | อุณหภูมิเผา (°C) | Annealing | |
|---------------------------|--------------|---------------------------|---------------------|------------------|----------------|
| | | | | อุณหภูมิ (°C) | เวลา (นาที) |
| 53 | 35 | 12 | 1350 | 1050 | 30 |
| 53 | 34 | 13 | | | |
| 3 | 33 | 14 | | | |
| 53 | 32 | 15 | | | |
| 53 | 31 | 16 | | | |
| 53 | 35 | 12 | | | |
| 53 | 34 | 13 | | 1150 | 30 |
| 53 | 33 | 14 | | | |
| 53 | 32 | 15 | | | |
| 53 | 31 | 16 | | | |
| 53 | 35 | 12 | | | |
| 53 | 34 | 13 | | | |
| 53 | 33 | 14 | 1150 | 45 | |
| 53 | 32 | 15 | | | |
| 53 | 31 | 16 | | | |
| 53 | 35 | 12 | | | |
| 53 | 34 | 13 | | | |
| 53 | 33 | 14 | | | |

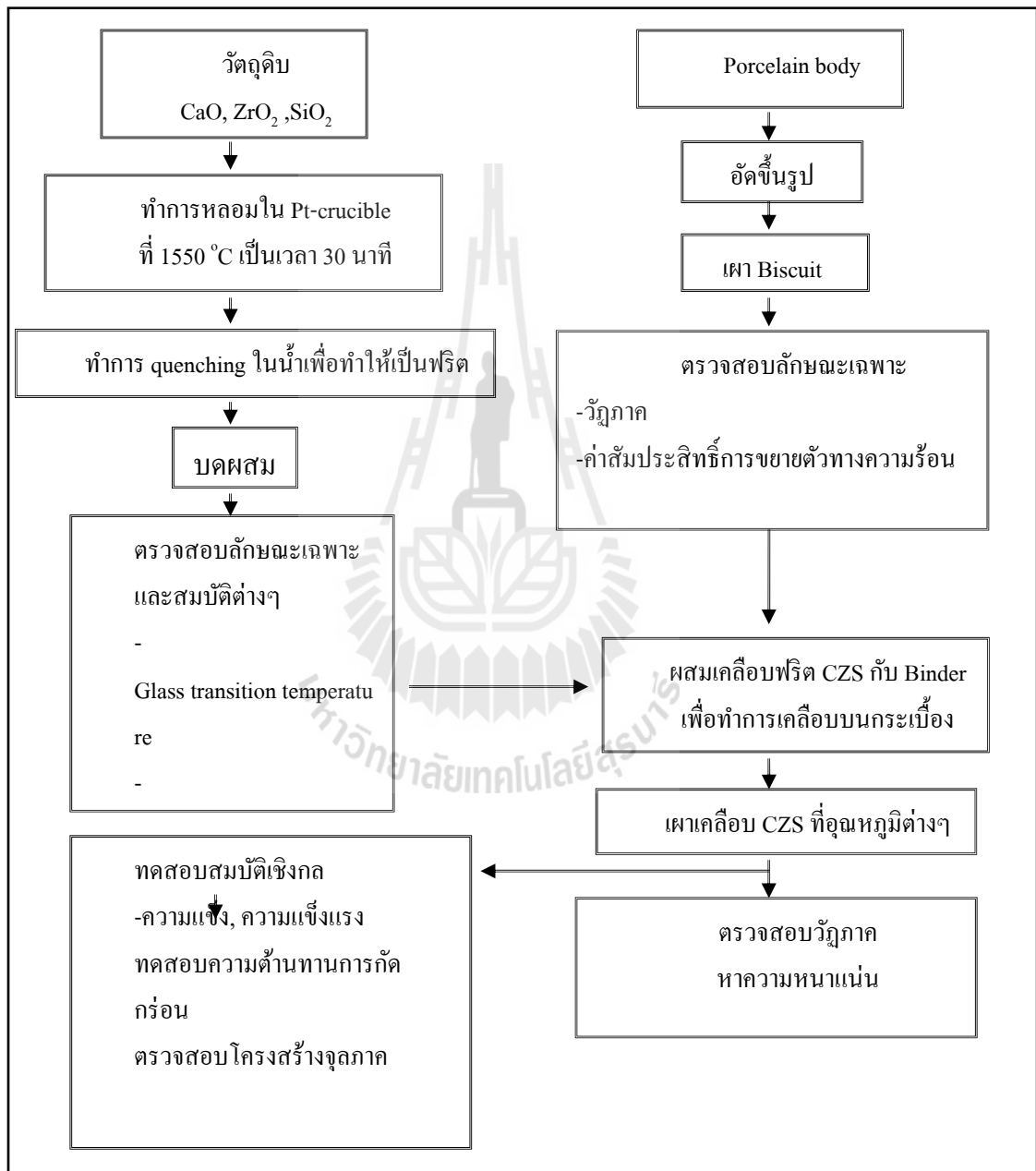
*อุณหภูมิในการ Annealing ตรวจสอบจากลักษณะเฉพาะเชิงความร้อนด้วยผลจาก Differential Thermal Analysis เพื่อหาอุณหภูมิที่เหมาะสมกับส่วนผสมนั้น ๆ

อัตราส่วนผสมที่ปริมาณ ZrO_2 12-16(%wt.) ดังแสดงในตารางคำนวณจาก



$$3(40.08+16)+5(28.09+(16 \times 2))+(91.22+(16 \times 2)) \longrightarrow (475.74)+(116.17)$$

เพราะฉะนั้นจะใช้ $CaO \sim 29\%$, $SiO_2 \sim 51\%$, $ZrO_2 \sim 20\%$



รูปที่ 3.2 แสดงกระบวนการขึ้นรูปกระเบื้องเซรามิกชนิดทนกรด

ทั้งนี้เมื่อเผาแล้วจึงวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะของผิวเคลือบที่เคลือบบนชิ้นงาน ได้แก่ วัฏภาค (Phase), โครงสร้างจุลภาค (Microstructure), ทดสอบสมบัติเชิงกลในด้านความแข็ง (Hardness) และความแข็งแรง (Strength) และทดสอบความต้านทานการกัดกร่อน (Chemical resistance)

3.3.4 การตรวจสอบสมบัติเฉพาะเชิงความร้อน(Differential Thermal Analysis)

การตรวจสอบสมบัติเชิงความร้อนใช้หลักการวัดความแตกต่างของอุณหภูมิเมื่อวัสดุได้รับความร้อนในปริมาณที่เท่ากัน

วิธีการทดสอบ

1) อบผงฟritt ที่บดละเอียดผ่านตะแกรง 325 เมชให้แห้งแล้วนำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่อง Simultaneous Thermal Analyzer (NETZSCH รุ่น STA 449 F3 Jupiter)

2) ผงฟritt เป็นแก้วที่ผ่านการหลอมเหลวแล้วทำให้เย็นตัวลง ดังนั้นเลือกใช้ที่ใส่ตัวอย่างทำจากแพลตตินัม เพื่อป้องกันการติดของผงฟritt กับภาชนะอื่น

สภาวะที่ใช้ในการทดสอบ

| | | |
|-----------------------|---|-------------------|
| อุณหภูมิ | = | 1350 °C |
| บรรยากาศ | = | ไนโตรเจน |
| อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ | = | 5 °C/นาที |
| อัตราการไหลของแก๊ส | = | 50 มิลลิลิตร/นาที |
| จำนวนตัวอย่าง | = | 5 |

3.3.5 การทดสอบการขยายตัวทางความร้อน (Coefficient of Thermal Expansion)

การทดสอบสมบัติการขยายตัวของวัสดุใช้ Dilatometric expansion ด้วยเครื่องวัดการขยายตัวทางความร้อน (Dilatometer) ยี่ห้อ NETZSCH รุ่น DIL 402

1) นำแก้วที่ผ่านการหลอมจนเป็นฟritt นำมาเทใส่แบบโลหะทรงสี่เหลี่ยม แล้วปล่อยให้เย็นตัวลงช้า ๆ ในเตาเผาเพื่อป้องกันการแตกร้าวของตัวอย่าง

2) นำตัวอย่างที่ได้ไปตัดเป็นรูปทรงสี่เหลี่ยมด้วยเครื่องตัดที่ใช้ใบตัดเพชร ให้ได้ขนาด 5 x 50 x 5 (กว้าง x ยาว x สูง) มิลลิเมตร (± 0.5 มิลลิเมตร)

3) การทดสอบสมบัติการขยายตัวทางความร้อน

เป็นการทดสอบหาค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนของวัสดุเมื่อได้รับอุณหภูมิสูงขึ้น

สภาวะที่ใช้ในการทดสอบ

ช่วงอุณหภูมิที่ใช้ = 950 °C

อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ = 5 °C/นาที

จำนวนตัวอย่าง = 6

3.3.6 การตรวจวิเคราะห์องค์ประกอบวัฏภาค (Phase composition)

การตรวจวิเคราะห์องค์ประกอบวัฏภาคที่เกิดขึ้นในตัวอย่าง ใช้หลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ผ่านผลึกซึ่งจะให้ลักษณะเฉพาะตัวของรูปแบบหรือฟิสิกที่ปรากฏขึ้นตามกฎของแบรกก์ (Bragg's Law) โดยใช้เครื่องวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ผ่านผลึก ยี่ห้อ BRUKER รุ่น D2 PHASER

วิธีการทดสอบ

1) นำผงฟritt ที่ได้จากการอัดแห้งผ่านการเผาและบดให้ละเอียดมาใส่ในที่ใส่ตัวอย่าง (Sample Holder) ปาดหน้าของผงตัวอย่างให้เรียบเสมอกันกับขอบของที่ใส่ตัวอย่าง

2) นำที่ใส่ตัวอย่างใส่เข้าไปประกอบกับแท่นวางตัวอย่าง รั้วระวางอย่างให้ตัวอย่างหกอออกมา

สภาวะที่ใช้ในการทดสอบ

Generator Voltage = 25 KV

Generator current = 12 mA

Start angle (2θ) = 10°

End angle (2θ) = 70°

Step time = 0.5 s

Step size = 0.02°

3.3.7 การทดสอบความทนทานต่อการดัดโค้งของกระเบื้องเซรามิกชนิดทนกรดเกลือ (Flexural Strength)

ทดสอบความทนต่อการดัดโค้งตามมาตรฐาน ASTM C1161-90 โดยใช้เครื่องทดสอบแรงดึงและแรงกดของวัสดุ (Universal Testing Machine)

1) การเตรียมตัวอย่างเพื่อทดสอบ

- ตัดตัวอย่างกระเบื้องให้มีรูปทรงสี่เหลี่ยมขนาด 10 x 50 x 10 (กว้าง x ยาว x สูง) มิลลิเมตร (± 0.5 มิลลิเมตร) ด้วยเครื่องตัดความเร็วต่ำใช้ใบตัดเพชร

- ลบเหลี่ยมมุมของตัวอย่างโดยใช้กระดาษทรายละเอียดแล้วนำไป

ทดสอบ

สภาวะที่ใช้ในการตัด

ใบตัดเพชรขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 5 นิ้ว

ความเร็วรอบ = 150 รอบ/นาที

น้ำหนักกดตัด = 250 กรัม

2) การทดสอบความทนต่อการตัดโค้ง

เป็นการทดสอบความทนต่อการตัดโค้ง โดยใช้เครื่องมือทดสอบแรงดึงและแรงกดของวัสดุ ใช้แรงกระทำกับชิ้นงาน 3 จุด (Three-point flexure)

สภาวะที่ใช้ในการทดสอบ

ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของจตุรกรรับตัวอย่าง = 2 มิลลิเมตร

ความกว้างของจตุรกรรับตัวอย่าง (support span) = 30 มิลลิเมตร

ความเร็วในการกดตัดโค้ง (Crosshead speed) = 0.25 มิลลิเมตร/นาที

จำนวนส่วนผสม = 20 ส่วนผสม

ทดสอบซ้ำตัวอย่างละ = 3 ครั้ง

ทดสอบที่อุณหภูมิห้อง

การคำนวณความทนต่อการตัดโค้งคำนวณได้จากสมการ (3.1)

$$\text{MOR} = \frac{3PL}{2bd^2} \text{MPa} \quad (3.1)$$

โดย MOR = ความทนต่อการตัดโค้งของชิ้นงานมีหน่วยเป็น MPa

P = ขนาดของแรงกดที่ทำให้ชิ้นงานแตกหัก มีหน่วยเป็น นิวตัน

L = ความกว้างของจตุรกรรับตัวอย่าง มีหน่วยเป็น มิลลิเมตร

b = ความกว้างของตัวอย่าง มีหน่วยเป็น มิลลิเมตร

d = ความสูงของตัวอย่างมีหน่วยเป็น มิลลิเมตร

การคำนวณค่าเฉลี่ยความทนต่อการตัดโค้งคำนวณได้จากสมการ

$$\bar{x} = \sum X / N \quad (3.2)$$

โดย \bar{x} = ค่าเฉลี่ยของความทนต่อการตัดโค้ง
 $\sum X$ = ผลรวมของความทนต่อการตัดโค้ง
 N = จำนวนตัวอย่าง

การคำนวณส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานของความทนต่อการตัดโค้งคำนวณได้จาก
 สมการ (3.3)

$$S.D. = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (X_i - \bar{X})^2}{N}} \quad (3.3)$$

โดย S.D. = ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน
 X_i = ค่าความทนต่อการตัดโค้งของตัวอย่าง
 \bar{X} = ค่าเฉลี่ยความทนต่อการตัดโค้ง
 N = จำนวนตัวอย่าง

3.3.7 การทดสอบความแข็ง (Vicker's Hardness Test)

การทดสอบความแข็งตามมาตรฐาน ASTM C1327-96a

เครื่องมือ Vicker's Hardness Tester ของบริษัท

วิธีทดสอบ

1) เตรียมตัวอย่างกระเบื้องที่เผาแล้วทำความสะอาดผิวหน้าให้สะอาดด้วยน้ำและ
 แอลกอฮอล์เพื่อขจัดคราบสกปรกที่เกิดขึ้น

2) สภาพที่ใช้ในการทดสอบ

น้ำหนักกด = 5 กิโลกรัม (49 นิวตัน)

เวลากดแช่ = 15 วินาที

จำนวนตัวอย่าง = 20 ตัวอย่าง

จำนวนจุดกด = 5 จุด/ตัวอย่าง

หัวกดเป็นเพชรรูปทรงปิรามิดมีมุมปลายแหลม 136 องศา

การคำนวณหาความแข็งแบบวิกเกอร์ส์ (Vicker Hardness) คำนวณตาม

สมการ (3.4)

$$H_v = 0.1891F/d^2 \quad (3.4)$$

โดย H_v = ความแข็งวิกเกอร์ หน่วยเป็น นิวตัน/ตารางมิลลิเมตร

d = เส้นทแยงมุมรอยกด หน่วยเป็น มิลลิเมตรหาได้จาก $(d_1+d_2)/2$

F = แรงที่ใช้กด หน่วยเป็น นิวตัน

3.3.8 การหาความหนาแน่นของตัวอย่าง

การทดสอบความหนาแน่นของตัวอย่างตามมาตรฐาน ASTM C373-88

วิธีการทดสอบความหนาแน่น

1) นำชิ้นงานกระเบื้องเซรามิกที่ผ่านการเผาเรียบร้อยแล้วไปอบแห้งที่อุณหภูมิ $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ จากนั้นพักไว้ให้เย็นในหม้อดูดความชื้น (Dessicator) แล้วนำไปชั่งน้ำหนักแห้ง (W_D)

2) นำชิ้นงานไปต้มในน้ำกลั่นเป็นเวลา 5 ชั่วโมง ตลอดระยะเวลาการต้มจะต้องระมัดระวังน้ำแห้งและต้องคอยเติมน้ำให้ท่วมชิ้นงานตลอดเวลาแล้วปล่อยให้เย็นตัวลงเป็นเวลา 24 ชั่วโมง

3) นำตัวอย่างที่เย็นลงแล้วไปชั่งน้ำหนักแขวนลอยในน้ำ (W_{SS})

4) นำตัวอย่างที่ผ่านการชั่งน้ำหนักแขวนลอยในน้ำแล้วมาชั่งน้ำหนักอิมมัวในน้ำ (W_S) โดยใช้ฟองน้ำชุบน้ำบิดให้หมาด เช็ดน้ำส่วนเกินที่ผิวตัวอย่างระมัดระวังแล้วชั่งน้ำหนัก จากนั้นคำนวณหาค่าความหนาแน่น

5) การคำนวณหาความหนาแน่นของตัวอย่าง

$$\text{ปริมาตรของตัวอย่าง (V)} = (W_S - W_{SS}) / \square$$

\square คือความหนาแน่นของน้ำเท่ากับ 1 g/cm^3

$$\text{ความหนาแน่นของตัวอย่าง (Bulk Density)} = W_D / V$$

3.3.9 การตรวจสอบโครงสร้างจุลภาค (Microstructure Analysis)

การศึกษาโครงสร้างจุลภาคของตัวอย่างใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM model JSM 6010LV)

การเตรียมตัวอย่างเพื่อศึกษาโครงสร้างจุลภาค

1) ตัดกระเบื้องให้มีขนาดเล็กเพื่อที่จะใส่เข้าไปวิเคราะห์ในกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

2) ทำความสะอาดผิวหน้าของตัวอย่างด้วยน้ำกลั่นและแอลกอฮอล์จากนั้นอบตัวอย่างกระเบื้องให้แห้ง

3) นำตัวอย่างที่ได้มาติดกับแท่นรองตัวอย่างทำจากทองเหลืองโดยใช้กระดาษกาวคาร์บอนในการติดตัวอย่าง

4) นำตัวอย่างไปฉาบทองด้วยเครื่องเคลือบผิวตัวอย่างด้วยไอออน (Ion Sputtering Device ของบริษัท JEOL)

5) นำตัวอย่างที่ผ่านการฉาบทองไปถ่ายรูปโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM,6010LV)

3.3.10 การทดสอบความทนทานต่อการกัดกร่อนของกรดไฮโดรคลอริก

การทดสอบความทนทานต่อการกัดกร่อนของกรดไฮโดรคลอริกหรือกรดเกลือมีขั้นตอนดังนี้

1) การทดสอบจะต้องกระทำในเครื่องดูดอากาศ (Hood) เพื่อป้องกันไอของกรดไฮโดรคลอริกที่จะทำอันตรายกับร่างกายของผู้ทดลอง และตรวจเช็คความสะอาด ระบบระบายอากาศ ระบบน้ำให้อยู่ในสภาพพร้อมใช้งานทุกครั้งทั้งก่อนและหลังทำการทดลอง

2) นำตัวอย่างไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 150°C

3) ชั่งน้ำหนักโดยใช้เครื่องชั่ง 4 ตำแหน่งบันทึกผลเป็นน้ำหนักก่อนแช่กรด

4) ผสมกรดไฮโดรคลอริกกับน้ำเจือจางให้ได้ความเข้มข้น 6 N โดยกรดไฮโดรคลอริกมีความเข้มข้น 12 N เพราะฉะนั้นใส่น้ำเท่ากับปริมาณของกรด

5) นำตัวอย่างมาแช่ในน้ำกรดที่เจือจางแล้วในข้อ 4) โดยให้ส่วนผิวหน้าของเคลือบสัมผัสกับน้ำกรดให้ทั่วพื้นผิว แช่ทิ้งไว้เป็นเวลา 6 ชั่วโมง

6) เมื่อครบ 6 ชั่วโมงแล้วให้ล้างผิวหน้าของเคลือบให้สะอาดไม่ให้มีกรดตกค้างอยู่แล้วนำไปอบให้แห้ง

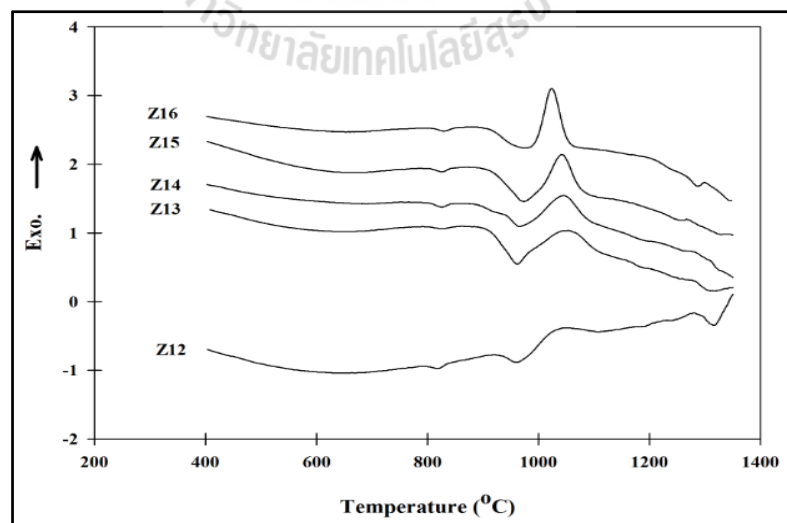
7) ชั่งน้ำหนักของกระเบื้องหลังผ่านการทดสอบโดยใช้เครื่องชั่ง 4 ตำแหน่งแล้วคำนวณหาเปอร์เซ็นต์น้ำหนักที่หายไปเมื่อเทียบกับน้ำหนักเริ่มต้น

บทที่ 4

ผลการทดลองและอภิปรายผล

4.1 การศึกษาลักษณะเฉพาะทางความร้อนของแก้ว $\text{CaO-ZrO}_2\text{-SiO}_2$

การวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะทางความร้อนของแก้ว $\text{CaO-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ ที่มีปริมาณส่วนผสมดังที่ได้ระบุไว้ในตารางที่ 3.4 ด้วยเครื่อง Simultaneous Thermal Analyzer (STA) แสดงให้เห็นถึงการเกิดปฏิกิริยาที่เกิดการเปลี่ยนแปลงในแก้ว $\text{CaO-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ ดังรูปที่ 4.1 พบว่า Glass transition temperature ของแก้วที่มีปริมาณเซอร์โคเนียต่าง ๆ กันจะมีอุณหภูมิในการเปลี่ยนสถานะของแก้ว (Glass transition temperature) แตกต่างกันเล็กน้อย และที่อุณหภูมิ 1050°C เกิดพีคของปฏิกิริยาคายความร้อนโดยเป็นปฏิกิริยาการตกผลึกของวัฏภาค Wollastonite (CaSiO_3) ซึ่งพีคที่ปรากฏในแก้วที่มีปริมาณเซอร์โคเนีย 12% จะยังไม่ปรากฏเป็นพีคชัดเจน ซึ่งเมื่อปริมาณเซอร์โคเนียเพิ่มขึ้นที่ปริมาณ 13%, 14%, 15% และ 16% พีคที่เกิดปฏิกิริยาการตกผลึกจะชัดเจนขึ้นซึ่งบ่งชี้ว่า ปริมาณของเซอร์โคเนียมีผลต่อการตกผลึกของวัฏภาค Wollastonite และที่อุณหภูมิ 1350°C แสดงให้เห็นถึงพีคของการเกิดปฏิกิริยาคูดความร้อนในแก้วที่มีปริมาณเซอร์โคเนีย 12% เป็นผลมาจากการละลายของแก้วหรือการเปลี่ยนแปลงวัฏภาค เช่น Wollastonite กลายเป็น Pseudo-Wollastonite ที่เป็นวัฏภาคที่เกิดจากการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างที่อุณหภูมิสูงของ Wollastonite



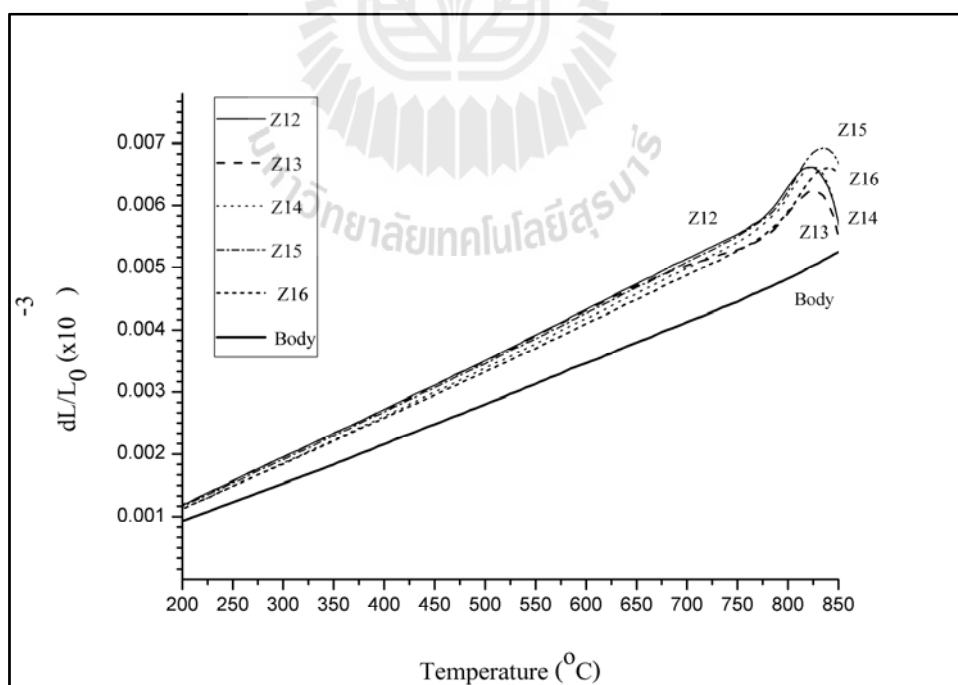
รูปที่ 4.1 กราฟ DTA ของแก้ว $\text{CaO-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ โดย Z แสดงถึงปริมาณเซอร์โคเนียที่เติมลงไปในส่วนผสม

4.2 การศึกษาหาค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวเชิงเส้นของแก้ว $\text{CaO-ZrO}_2\text{-SiO}_2$

ผลจากการหาค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวเชิงเส้นเป็นดังรูปที่ 4.2 โดยค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนของแก้วที่มีเซอร์โคเนียในปริมาณที่แตกต่างกันกับเนื้อดินพอร์ซเลน (Body) สรุปผลดังตารางที่ 4.1 ค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวเชิงความร้อนของแก้ว $\text{CaO-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ และเนื้อดินพอร์ซเลน (Body)

ตารางที่ 4.1 ค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวเชิงเส้นของแก้ว $\text{CaO-ZrO}_2\text{-SiO}_2$

| ตัวอย่าง | ค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวเชิงความร้อน ($\times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$) |
|----------|---|
| Z12 | 8.07 |
| Z13 | 7.55 |
| Z14 | 7.87 |
| Z15 | 7.97 |
| Z16 | 7.51 |
| Body | 6.44 |

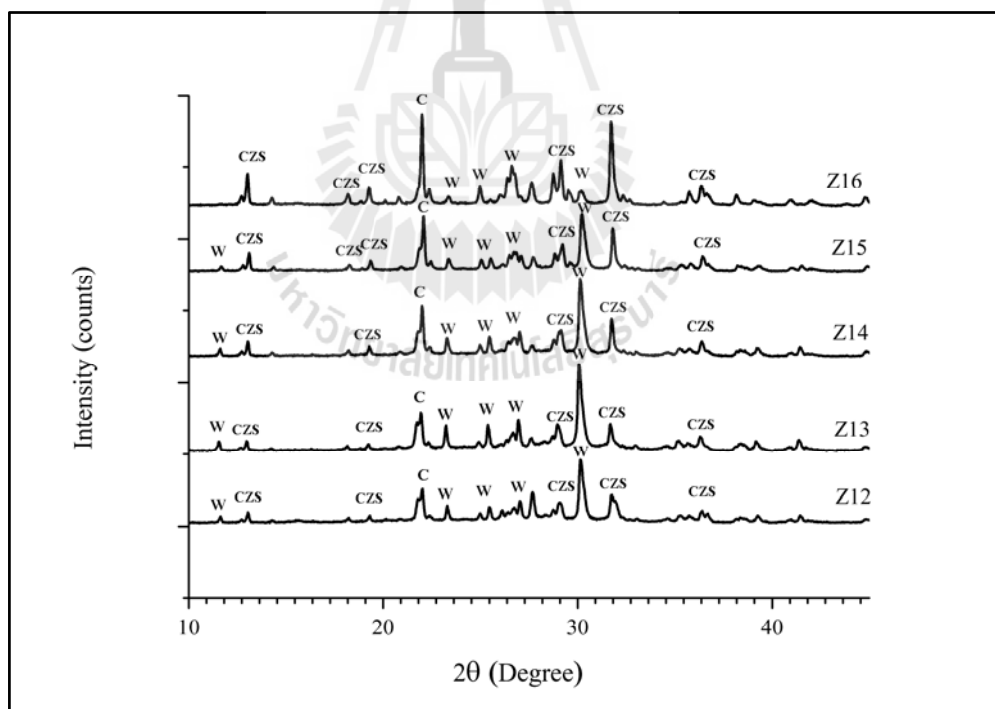


รูปที่ 4.2 กราฟแสดงการขยายตัวทางความร้อนของแก้ว $\text{CaO-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ และเนื้อดินพอร์ซเลน(Body)

จากการวัดค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวเชิงความร้อนของแก้ว $\text{CaO-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ พบว่ามีความแตกต่างกันไม่มากนัก โดยแก้วที่มีส่วนผสมของเซอร์โคเนีย 12% มีค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวสูงที่สุดคือ $8.07 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ ในขณะที่แก้วที่มีปริมาณเซอร์โคเนีย 16% มีค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวต่ำที่สุดคือ $7.51 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ โดยแก้วทั้งหมดเมื่อเปรียบเทียบกับค่าการขยายตัวเชิงความร้อนกับเนื้อดินพอร์ซเลน (Body) มีความแตกต่างกันพอสมควร ซึ่งงานวิจัยของ Honget et. al., (2003) และ Ryanet et. al., (1987) อธิบายว่า ถ้าเนื้อดินมีความแตกต่างทางด้านสัมประสิทธิ์การขยายตัวเชิงความร้อนกับแก้วมากกว่า $1.0 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ ที่นำไปเคลือบมากเกินไปจะทำให้เกิดการร้าวของเคลือบได้

4.3 ผลของปริมาณเซอร์โคเนียที่มีต่อการเกิดวัฏภาคต่าง ๆ เมื่อนำไปเผาให้เกิดการตกผลึกของแก้ว $\text{CaO-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ ที่อุณหภูมิ 1050°C

4.3.1 ผลของปริมาณเซอร์โคเนียที่มีต่อการเกิดวัฏภาคเมื่อนำไปเผาให้เกิดการตกผลึกของแก้ว $\text{CaO-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ เผาที่อุณหภูมิ 1050°C เป็นเวลา 30 นาที

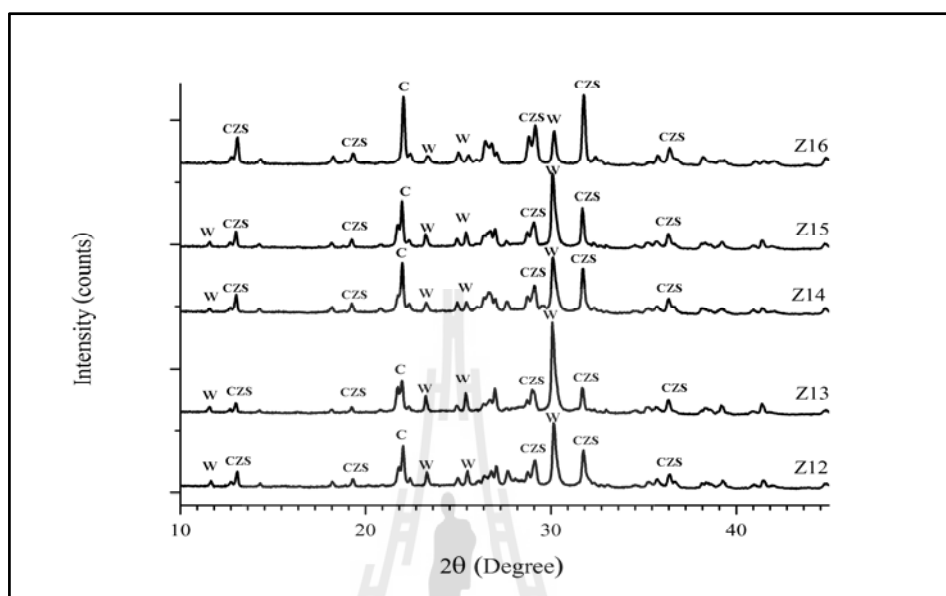


รูปที่ 4.3 XRD แพทเทิร์นของ แก้ว $\text{CaO-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ เผาที่อุณหภูมิ 1050°C เป็นเวลา 30 นาที

W = Wollastonite (CaSiO_3), C = Cristobalite และ CZS = Calcium Zirconium Silicate ($\text{Ca}_2\text{ZrSi}_4\text{O}_{12}$)

ผล XRD แพทเทิร์นของแก้ว $\text{CaO-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ เเผาที่อุณหภูมิ $1050\text{ }^\circ\text{C}$ และเผาแช่เป็นเวลา 30 นาทีดังแสดงในรูปที่ 4.3 พบว่าปริมาณของเซอร์โคเนียมีผลต่อการเกิดวัฏภาค Wollastonite (CaSiO_3 , JCPDS No.27-0088) และ Calcium Zirconium Silicate ($\text{Ca}_2\text{ZrSi}_4\text{O}_{12}$, JCPDS No.49-0696) อย่างเห็นได้ชัด แก้วที่มีปริมาณเซอร์โคเนีย 12% แสดงให้เห็นถึงการตกผลึกเกิดเป็นวัฏภาคต่าง ๆ ได้แก่ Cristobalite (SiO_2 , JCPDS No.39-1425), Wollastonite และ Calcium Zirconium Silicate เกิดขึ้นเพียงเล็กน้อยเมื่อเทียบกับความสูงของพีคในแก้วที่มีปริมาณ 13%, 14%, 15% และ 16% ตามลำดับซึ่งการเกิดวัฏภาค Wollastonite นั้นสอดคล้องกับผลของ DTA ที่เกิดปฏิกิริยาคายความร้อนเป็นปฏิกิริยาการตกผลึกออกมาและพบว่าแก้วที่มีปริมาณเซอร์โคเนีย 13% และ 14% พบพีคของ Wollastonite เป็นหลักและเริ่มปรากฏพีคของวัฏภาค Calcium Zirconium Silicate เพิ่มขึ้น ในขณะที่แก้วที่มีปริมาณเซอร์โคเนีย 15% พีคของ Calcium Zirconium Silicate มีความสูงเกือบเท่ากับพีคของวัฏภาค Wollastonite ในขณะที่ปริมาณของ Cristobalite ก็เพิ่มขึ้นด้วย ทั้งนี้เนื่องจากการเพิ่มของวัฏภาค Calcium Zirconium Silicate นั้นต้องมีปริมาณของเซอร์โคเนียมากพอและอาศัยผลึกของวัฏภาค Wollastonite ในการเกิดขึ้นมาซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Bolleli et al., (2005) ที่กล่าวว่าผลึก Calcium Zirconium Silicate เกิดขึ้นจากผลึก Wollastonite ได้ถ้ามีปริมาณของเซอร์โคเนียมากพอและปริมาณของแคลเซียมออกไซด์ลดลง สอดคล้องกับส่วนผสมของสารตั้งต้นในตารางที่ 3.3 จะเห็นได้ว่าปริมาณของซิลิกาที่แต่ที่เปลี่ยนแปลงคือปริมาณของเซอร์โคเนียกับแคลเซียมออกไซด์ แสดงให้เห็นว่า ถ้าปริมาณของเซอร์โคเนียเพิ่มมากขึ้นปริมาณของแคลเซียมออกไซด์ลดลงจะส่งต่อการเกิดของวัฏภาค Calcium Zirconium Silicate

4.3.2 ผลของปริมาณเซอร์โคเนียที่มีต่อการเกิดวัฏภาคเมื่อนำไปเผาให้เกิดการตกผลึกของแก้ว CaO-ZrO₂-SiO₂ เเผาที่อุณหภูมิ 1050 °C เป็นเวลา 45 นาที



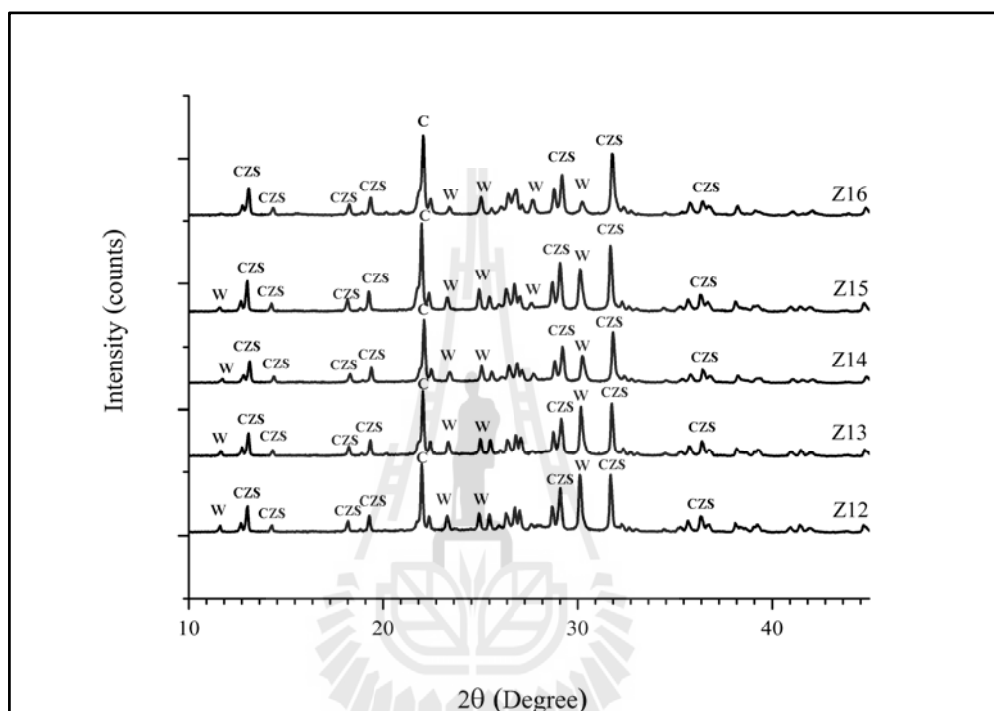
รูปที่ 4.4 XRD แพทเทิร์นของแก้ว CaO-ZrO₂-SiO₂ เเผาเป็นเวลา 45 นาที

W = Wollastonite(CaSiO₃), C = Cristobalite และ CZS = Calcium Zirconium Silicate (Ca₂ZrSi₄O₁₂)

ผล XRD แพทเทิร์นของ แก้ว CaO-ZrO₂-SiO₂ เเผาที่อุณหภูมิ 1050 °C เป็นเวลา 45 นาที พบว่าลักษณะของพีคที่เกิดขึ้นมีความใกล้เคียงกับ XRD แพทเทิร์นของแก้ว CaO-ZrO₂-SiO₂ เเผาที่อุณหภูมิ 1050 °C และเผาเป็นเวลา 30 นาทีและเมื่อพิจารณาจะพบว่า ในแก้วที่มีปริมาณเซอร์โคเนีย 12% นั้น ความแตกต่างของความสูงพีคเมื่อเปรียบเทียบกับพบว่า พีคของวัฏภาค Calcium Zirconium Silicate สูงเป็นครึ่งหนึ่งของพีคของวัฏภาค Wollastonite ในขณะที่ความแตกต่างที่สังเกตได้จากแก้วที่มีปริมาณเซอร์โคเนีย 16% พบว่าความสูงของพีคของวัฏภาค Wollastonite เปรียบเทียบกับความสูงของพีคของวัฏภาค Calcium Zirconium Silicate นั้นมีความสูงมากกว่า ตัวอย่าง ที่เผาเป็นเวลา 30 นาที เนื่องจากระยะเวลาในการเผาที่นานขึ้นส่งผลต่อการเกิดผลึกที่ทำให้มีระยะเวลาในการที่ผลึกจะมีการเติบโตรวมถึงที่อุณหภูมิ 1050 °C เป็นอุณหภูมิที่ทำให้เกิดวัฏภาค Wollastonite ได้ดีอ้างอิงจากผล DTA ถึงแม้ว่า Calcium Zirconium Silicate จะตกผลึกได้นั้นต้องอาศัย Wollastonite ก็ตาม แต่เมื่อเผานานขึ้นก็ทำให้ผลึกของวัฏภาค Wollastonite มีปริมาณมากขึ้นด้วย

4.4 ผลของปริมาณเซอร์โคเนียที่มีต่อการเกิดวัฏภาคต่าง ๆ เมื่อนำไปเผาให้เกิดการตกผลึกของแก้ว $\text{CaO-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ ที่อุณหภูมิ $1150\text{ }^\circ\text{C}$

4.4.1 ผลของปริมาณเซอร์โคเนียที่มีต่อการเกิดวัฏภาคเมื่อนำไปเผาให้เกิดการตกผลึกของแก้ว $\text{CaO-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ เผาที่อุณหภูมิ $1150\text{ }^\circ\text{C}$ เป็นเวลา 30 นาที



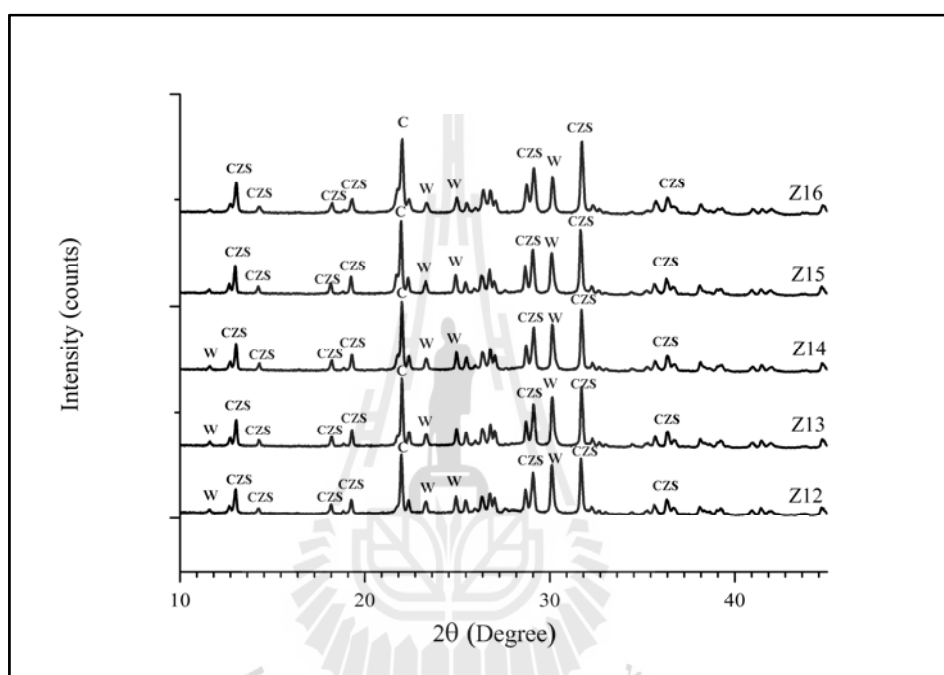
รูปที่ 4.5 XRD แพทเทิร์นของแก้ว $\text{CaO-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ เผาแช่เป็นเวลา 30 นาที

W = Wollastonite (CaSiO_3), C = Cristobalite (SiO_2) และ CZS = Calcium Zirconium Silicate ($\text{Ca}_2\text{ZrSi}_4\text{O}_{12}$)

จากผล XRD แพทเทิร์นของแก้ว $\text{CaO-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ เผาแช่เป็นเวลา 30 นาทีพบว่า แก้วที่มีปริมาณเซอร์โคเนีย 12% ประกอบไปด้วยวัฏภาค Cristobalite, Wollastonite และ Calcium Zirconium Silicate ซึ่งมีความแตกต่างกับแก้วที่เผาที่อุณหภูมิ $1050\text{ }^\circ\text{C}$ เพราะเมื่อดูจากพีคจะพบว่าความสูงของพีคที่สูงที่สุดของ Wollastonite และ Calcium Zirconium Silicate นั้นมีความสูงเท่ากัน บ่งชี้ว่ามีปริมาณการเกิดใกล้เคียงกันและแก้วที่มีปริมาณเซอร์โคเนีย 13%, 14% และ 15% นั้นความสูงของพีค Calcium Zirconium Silicate จะเพิ่มขึ้นในขณะที่ความสูงของพีค Wollastonite ลดลง แสดงให้เห็นถึงปริมาณของ Calcium Zirconium Silicate เพิ่มขึ้นได้รวดเร็วกว่าการเผาที่อุณหภูมิ $1050\text{ }^\circ\text{C}$ ทั้งนี้สอดคล้องกับงานวิจัยของ Hong et al. (2003) ที่กล่าวว่าวัฏภาค Calcium Zirconium

Silicate จะเกิดได้ดีถ้าอุณหภูมิสูงขึ้น ทั้งนี้เนื่องจากวัฏภาค Calcium Zirconium Silicate จะเกิดได้นั้นต้องอาศัยวัฏภาค Wollastonite ในการเกิดและเติบโตด้วย

4.4.2 ผลของปริมาณเซอร์โคเนียที่มีต่อการเกิดวัฏภาคเมื่อนำไปเผาให้เกิดการตกผลึกของแก้ว $\text{CaO-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ เผาแช่เป็นเวลา 45 นาที



รูปที่ 4.6 XRD แพทเทิร์นของแก้ว $\text{CaO-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ เผาแช่เป็นเวลา 45 นาที

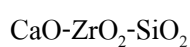
W = Wollastonite(CaSiO_3), C = Cristobalite (SiO_2) และ CZS = Calcium Zirconium Silicate ($\text{Ca}_2\text{ZrSi}_4\text{O}_{12}$)

จากผล XRD แพทเทิร์นของแก้ว $\text{CaO-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ เผาแช่เป็นเวลา 45 นาทีพบว่าแก้วที่มีปริมาณเซอร์โคเนีย 12% เห็นได้ว่าพิกที่สูงที่สุดของวัฏภาค Calcium Zirconium Silicate จะสูงกว่าพิกของ Wollastonite และเมื่อปริมาณเซอร์โคเนียเพิ่มขึ้นจะพบว่า พิกของวัฏภาคทั้งสองคือ Calcium Zirconium Silicate และ Wollastonite มีความสูงแตกต่างกันไม่มากนัก บ่งชี้ว่าระยะเวลาในการเผาแช่ที่เพิ่มขึ้นรวมถึงที่อุณหภูมิ 1150 °C ส่งผลต่อการเกิดวัฏภาคที่มีเซอร์โคเนียเป็นองค์ประกอบเมื่อเปรียบเทียบกับทั้ง 2 อุณหภูมิที่ใช้ในการ annealing พบว่าอุณหภูมิ 1050 °C และ 1150 °C มีผลต่อการเกิดวัฏภาคดังที่ได้แสดงดังภาพ โดยผลจาก DTA ระบุว่าอุณหภูมิที่ 1050 °C

ส่งผลต่อการเกิดวัฏภาค Wollastonite และยังช่วยในการตกผลึกเกิดเป็นวัฏภาค Calcium Zirconium Silicate อีกด้วย ทั้งนี้ระยะเวลาในการเผาเซ็ก็มีผลต่อปริมาณการเกิดผลึกที่เห็นได้จากผล XRD แสดงถึงความสูงของพีคเมื่อนำมาเปรียบเทียบกันได้อย่างชัดเจน

4.5 ผลของปริมาณเซอร์โคเนีย อุณหภูมิเผาและเวลาในการเผาเซ็ที่มีต่อความหนาแน่นของกระเบื้องที่ผ่านการเคลือบด้วยแก้ว $\text{CaO-ZrO}_2\text{-SiO}_2$

ตารางที่ 4.2 ค่าความหนาแน่น (Bulk Density) ของกระเบื้องเซรามิกที่เคลือบด้วยแก้ว

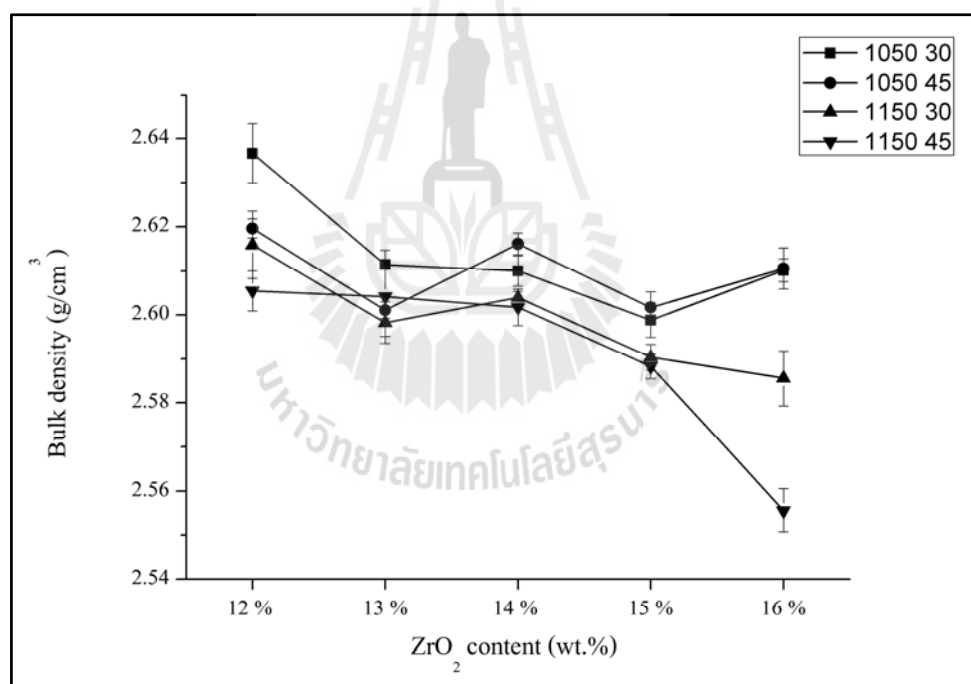


| อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส) / เวลาในการเผาเซ็ (นาทื) | ปริมาณเซอร์โคเนีย (ร้อยละโดยน้ำหนัก) | ความหนาแน่น (กรัม/ลูกบาศก์เซนติเมตร) |
|--|--------------------------------------|--------------------------------------|
| 1050/30 | 12 | 2.64±0.01 |
| | 13 | 2.61±0.01 |
| | 14 | 2.62±0.01 |
| | 15 | 2.60±0.01 |
| | 16 | 2.61±0.01 |
| 1050/45 | 12 | 2.62±0.01 |
| | 13 | 2.60±0.01 |
| | 14 | 2.61±0.01 |
| | 15 | 2.60±0.01 |
| | 16 | 2.61±0.01 |
| 1150/30 | 12 | 2.62±0.01 |
| | 13 | 2.60±0.01 |
| | 14 | 2.60±0.01 |
| | 15 | 2.59±0.01 |
| | 16 | 2.59±0.01 |

ตารางที่ 4.2 ค่าความหนาแน่น (Bulk Density) ของกระเบื้องเซรามิกที่เคลือบด้วยแก้ว

CaO-ZrO₂-SiO₂ (ต่อ)

| อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส) / เวลาในการเผา (นาที) | ปริมาณเซอร์โคเนีย (ร้อยละ โดยน้ำหนัก) | ความหนาแน่น (กรัม/ลูกบาศก์เซนติเมตร) |
|---|---------------------------------------|--------------------------------------|
| 1150/45 | 12 | 2.61±0.01 |
| | 13 | 2.60±0.01 |
| | 14 | 2.60±0.01 |
| | 15 | 2.59±0.01 |
| | 16 | 2.56±0.01 |



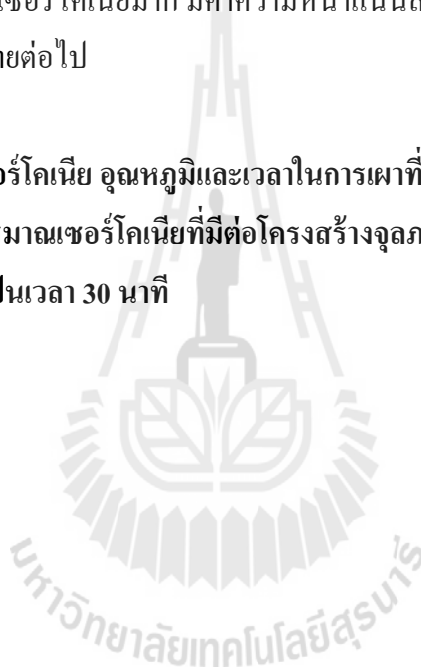
รูปที่ 4.7 ผลของ Bulk density ของกระเบื้องที่ผ่านการขึ้นรูปและเผาที่อุณหภูมิ 1050°C และ 1150 °C เผาแห้งเป็นเวลา 30 และ 45 นาที ตามลำดับ

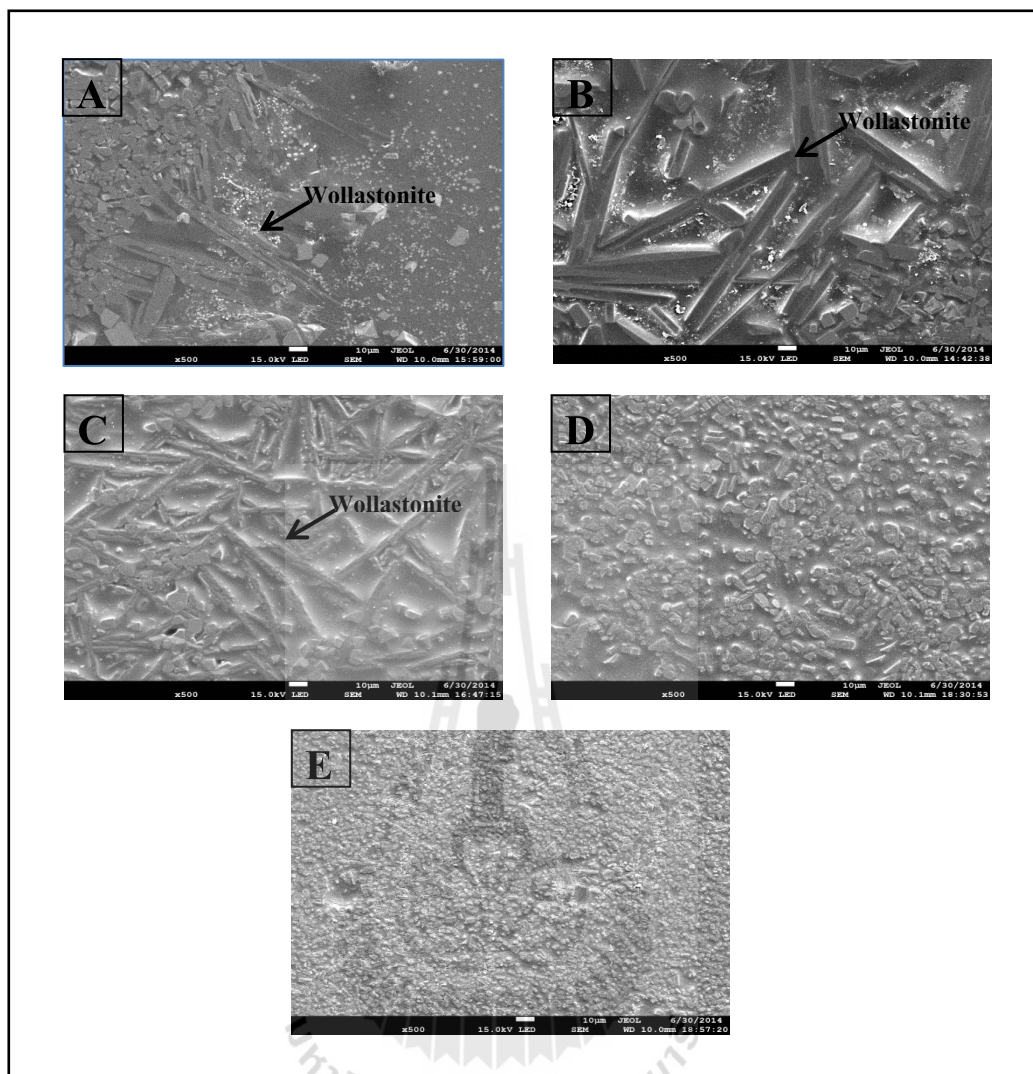
จากกราฟแสดงผลของปริมาณเซอร์โคเนียที่มีต่อความหนาแน่นของกระเบื้องที่ทำการขึ้นรูปและผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 1050°C และ 1150 °C เผาแห้งเป็นเวลา 30 และ 45 นาที จะเห็นได้ว่าที่อุณหภูมิเผา 1050°C มีความหนาแน่นสูงกว่ากระเบื้องที่ทำการเผาที่อุณหภูมิ 1150 °C

ในขณะที่เดียวกันระยะเวลาในการเผาเซ็ก็มีผลต่อความหนาแน่นเช่นกัน โดยระยะเวลาในการเผาเซ็ที่ 30 นาทีจะทำให้กระเบื้องมีความหนาแน่นมากกว่าการเผาเซ็ที่ 45 นาที ทั้งนี้มาจากลักษณะของวัฏภาคที่ต่างกันส่งผลให้ความหนาแน่นลดลงเมื่อเพิ่มอุณหภูมิและระยะเวลาในการเผาเซ็ ทำให้สามารถอธิบายได้ว่า การเกิดวัฏภาค เช่น Wollastonite และ Calcium Zirconium Silicate ส่งผลต่อความหนาแน่นของกระเบื้องที่ผ่านการเคลือบและเผาแล้ว โดยถ้าในเนื้อเคลือบเกิดการตกผลึกมากไปจะทำให้ความหนาแน่นลดลงเพราะการเติบโตของผลึกมีกลไกการเกิดของ Calcium Zirconium Silicate ที่บริเวณผิวหน้า (Surface Crystallization) ของเนื้อเคลือบทำให้เกิดเป็นผลึกและมีรูพรุนเกิดขึ้นในเนื้อเคลือบรวมถึงเซอร์โคเนียจัดเป็นสารประกอบออกไซด์ที่มีจุดหลอมตัวสูง ทำให้กระเบื้องที่มีปริมาณเซอร์โคเนียมาก มีค่าความหนาแน่นลดลง อันจะส่งผลต่อความแข็งแรงของกระเบื้องดังจะได้อธิบายต่อไป

4.6 ผลของปริมาณเซอร์โคเนีย อุณหภูมิและเวลาในการเผาที่มีต่อโครงสร้างจุลภาค

4.6.1 ผลของปริมาณเซอร์โคเนียที่มีต่อโครงสร้างจุลภาคของผิวเคลือบเผาที่อุณหภูมิ 1050°C เป็นเวลา 30 นาที

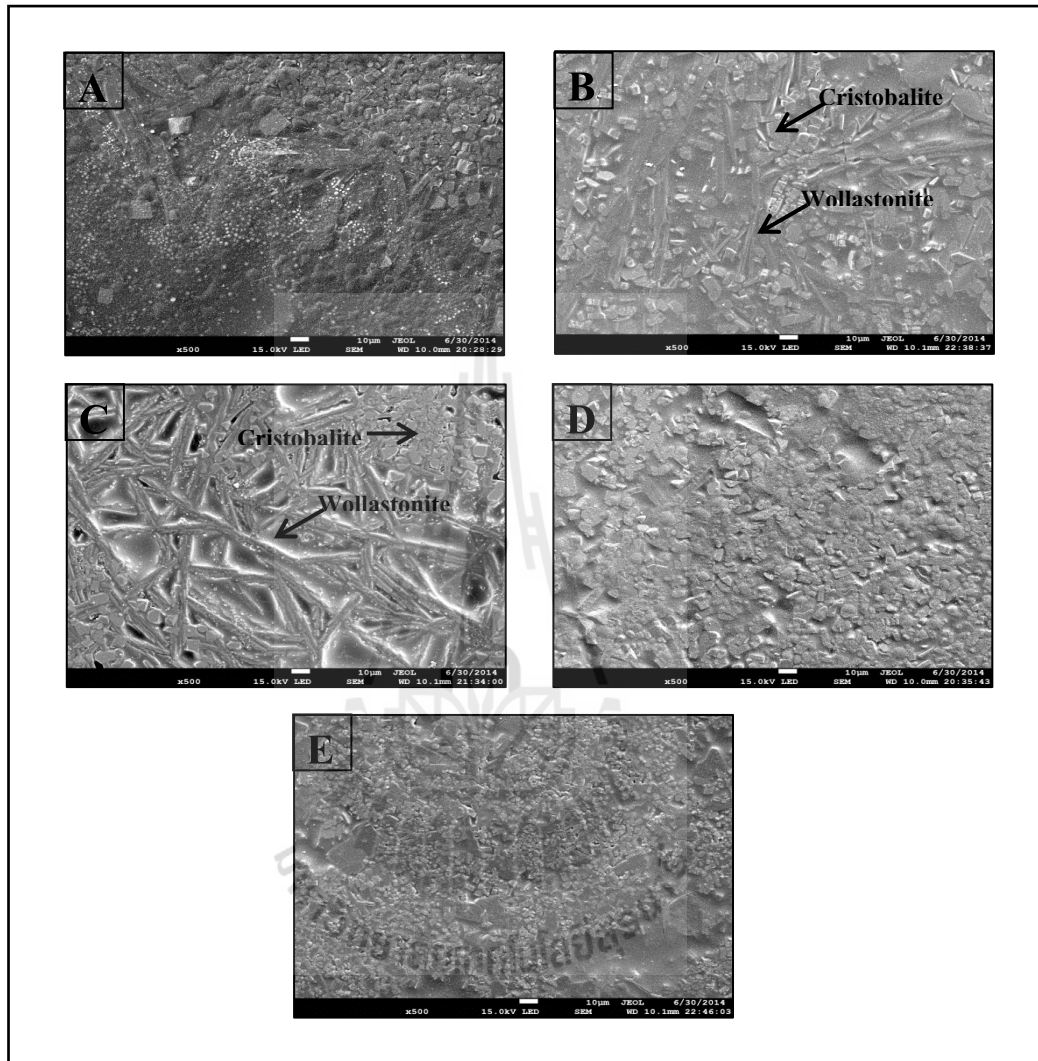




รูปที่ 4.8 โครงสร้างจุลภาคของผิวเคลือบเผาที่อุณหภูมิ 1050°C เผาแช่เป็นเวลา 30 นาที
 (A) ผิวเคลือบที่มีปริมาณเซอร์โคเนีย 12%, (B) 13%, (C) 14%, (D) 15%,
 (E) 16% โดยน้ำหนัก

ตัวอย่าง A, B และ C มีปริมาณเซอร์โคเนีย 12%- 15% โดยน้ำหนักจะเห็นผลึกของวัฏภาคต่าง ๆ มีทั้งผลึกรูปเข็มที่เป็นผลึกของวัฏภาค Wollastonite ผลึกลักษณะกลมมนสีขาวมีขนาดเล็กกระจายอยู่ทั่วไปซึ่งเป็นผลึกของ Calcium Zirconium Silicate และผลึกรูปทรงหลายเหลี่ยมที่อาจจะเป็นผลึกของ Cristobalite หรือเซอร์โคเนีย ในขณะที่ตัวอย่าง B และ C ประกอบไปด้วยผลึกรูปเข็มเป็นส่วนใหญ่ ส่วนตัวอย่าง D และ E จะประกอบด้วยผลึกลักษณะรูปทรงหลายเหลี่ยมและมีปริมาณมาก โดยเมื่อตัวอย่างที่ E ที่มีปริมาณเซอร์โคเนีย 16% จะเกิดการตกผลึกมากที่สุด

4.6.2 ผลของปริมาณเซอร์โคเนียที่มีต่อโครงสร้างจุลภาคของผิวเคลือบเผาที่อุณหภูมิ 1050°C เผาแห้งเป็นเวลา 45 นาที

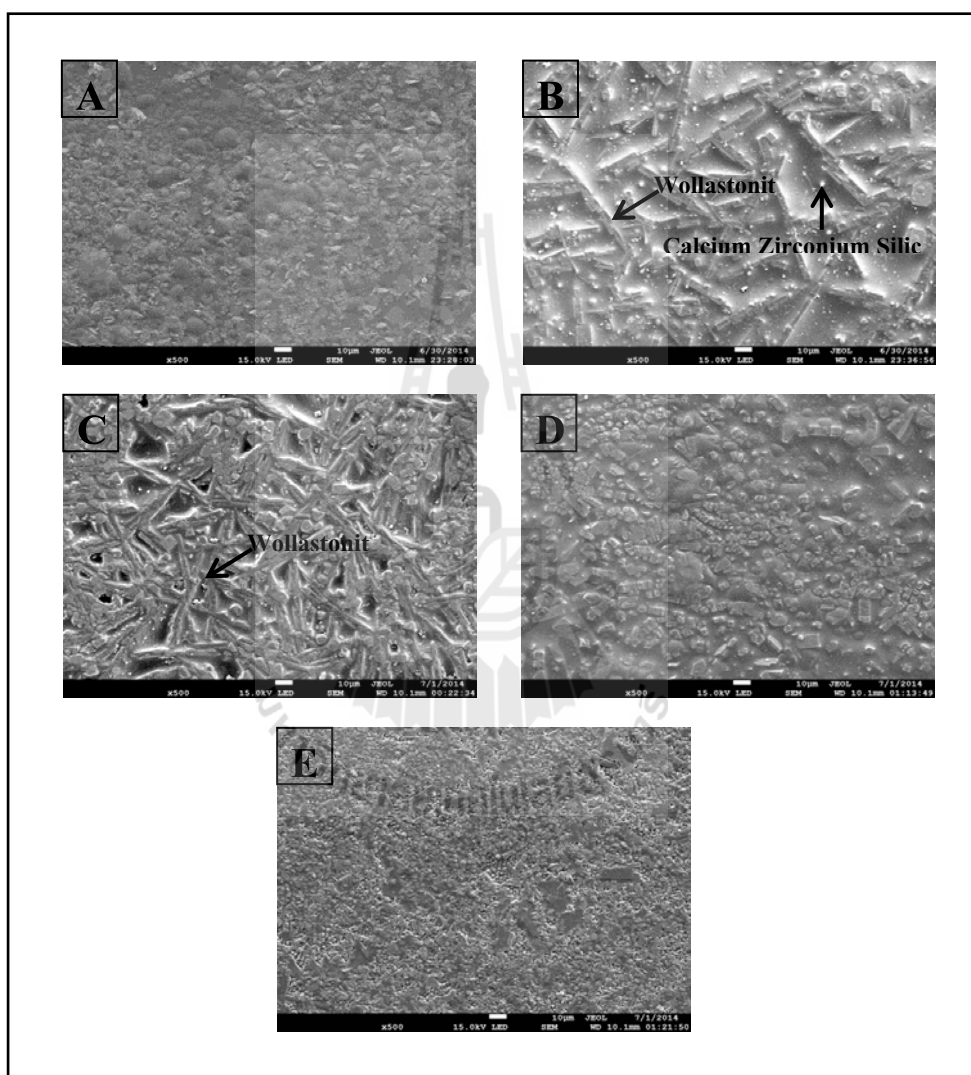


รูปที่ 4.9 โครงสร้างจุลภาคของผิวเคลือบเผาที่อุณหภูมิ 1050°C เผาแห้งเป็นเวลา 45 นาที
(A) ผิวเคลือบที่มีปริมาณเซอร์โคเนีย 12%, (B) 13%, (C) 14%, (D) 15%
และ (E) 16% โดยน้ำหนัก

จากรูปที่ 4.9 ตัวอย่าง A มีลักษณะโครงสร้างจุลภาคคล้ายคลึงกับตัวอย่าง A ในรูปที่ 4.8 แต่เมื่อเราพิจารณาในตัวอย่าง B และ C พบว่าโครงสร้างจุลภาคเริ่มมีผลึกลักษณะรูปทรงหลายเหลี่ยมเป็นผลึกของ Cristobalite ปะปนอยู่กับผลึกรูปเข็มของ Wollastonite ด้วย ในขณะที่ตัวอย่าง D และ E นั้นแสดงให้เห็นถึงผลึกรูปทรงหลายเหลี่ยมแต่เป็นผลึกของ Calcium Zirconium

Silicate ทั้งนี้สอดคล้องกับ XRD แพทเทิร์นของตัวอย่างที่มีปริมาณเซอร์โคเนีย 16% จะมีปริมาณ Calcium Zirconium Silicate มากกว่าตัวอย่างอื่น เมื่อดูที่กำลังขยายเท่ากันพบว่าผลึก Calcium Zirconium Silicate ที่เกิดขึ้นนั้นในตัวอย่าง E จะมีขนาดเล็กกว่าของตัวอย่าง D

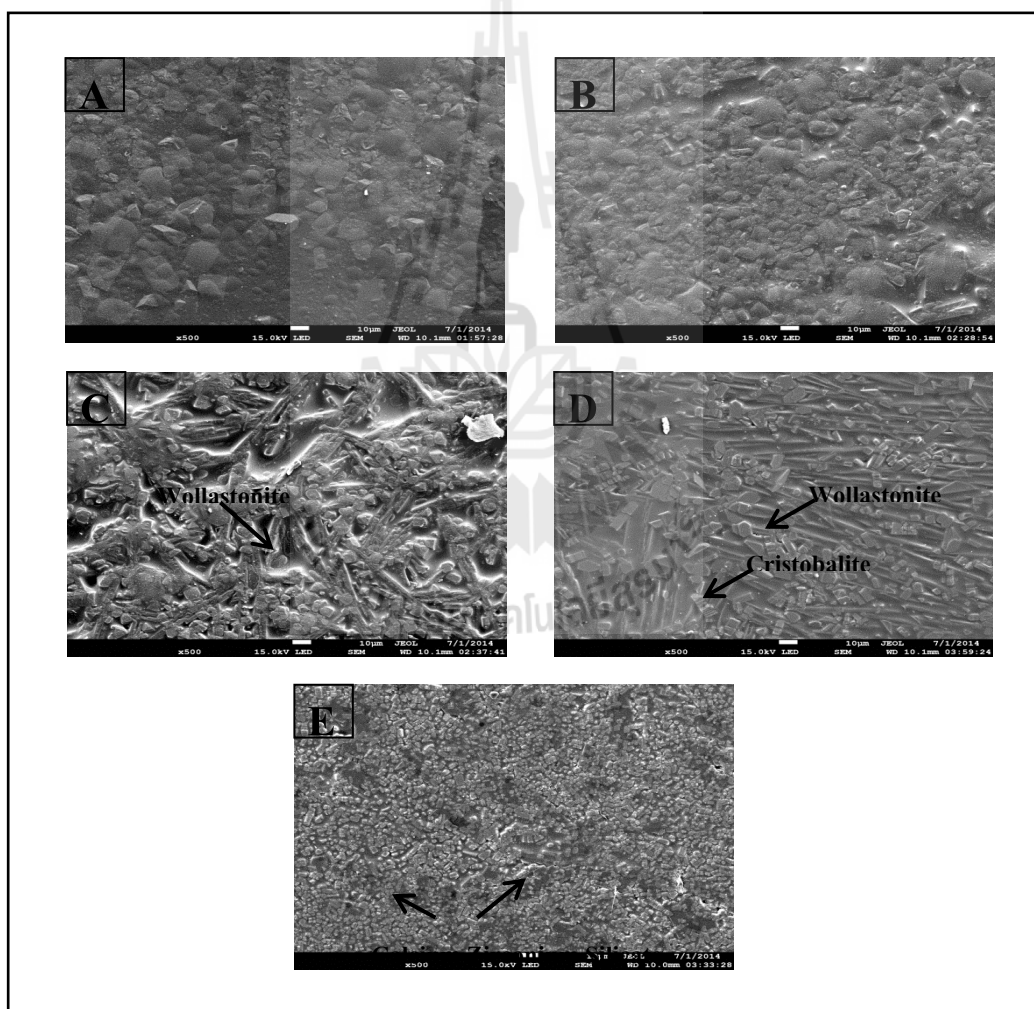
4.6.3 ผลของปริมาณเซอร์โคเนียที่มีต่อโครงสร้างจุลภาคของผิวเคลือบเผาที่อุณหภูมิ 1150°C เผาแห้งเป็นเวลา 30 นาที



รูปที่ 4.10 โครงสร้างจุลภาคของผิวเคลือบเผาที่อุณหภูมิ 1150°C เผาแห้งเป็นเวลา 30 นาที (A) ผิวเคลือบที่มีปริมาณเซอร์โคเนีย 12%, (B) 13%, (C) 14%, (D) 15% และ (E) 16% โดยน้ำหนัก

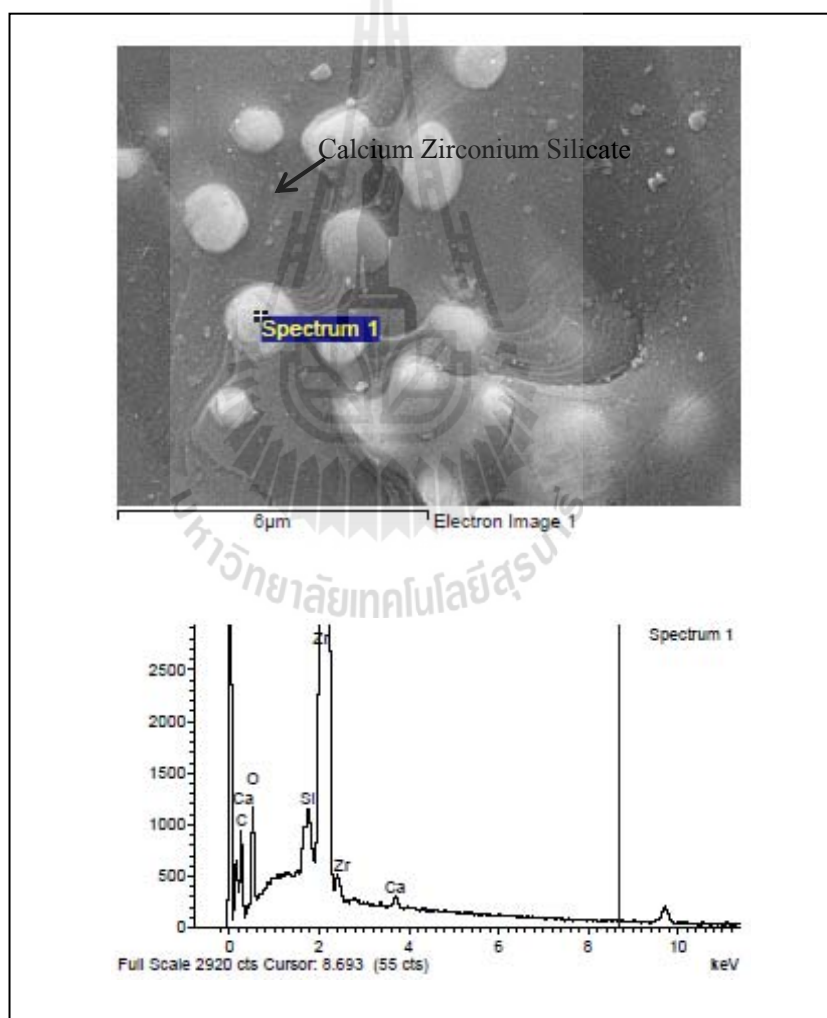
จากรูปที่ 4.10 ตัวอย่าง A มีลักษณะโครงสร้างจุลภาคคล้ายคลึงกับตัวอย่าง A ในรูปที่ผ่านมา แต่เมื่อเราพิจารณาในตัวอย่าง B และ C พบว่าโครงสร้างจุลภาคเริ่มมีผลึกของ Cristobalite อยู่ปะปนอยู่กับผลึกของ Wollastonite ด้วย ในขณะที่ตัวอย่าง D และ E นั้นแสดงให้เห็นถึงผลึกรูปทรงหลายเหลี่ยม โดยที่ผลึกรูปทรงหลายเหลี่ยมที่เกิดขึ้นนั้นในตัวอย่าง E จะมีขนาดเล็กกว่าตัวอย่าง D และผลึกที่เกิดขึ้นมีขนาดเล็กกว่าผลึกของโครงสร้างจุลภาคที่เผาที่อุณหภูมิ 1050°C

4.6.4 ผลของปริมาณเซอร์โคเนียที่มีต่อโครงสร้างจุลภาคของผิวเคลือบเผาที่อุณหภูมิ 1150°C เผาแห้งเป็นเวลา 45 นาที



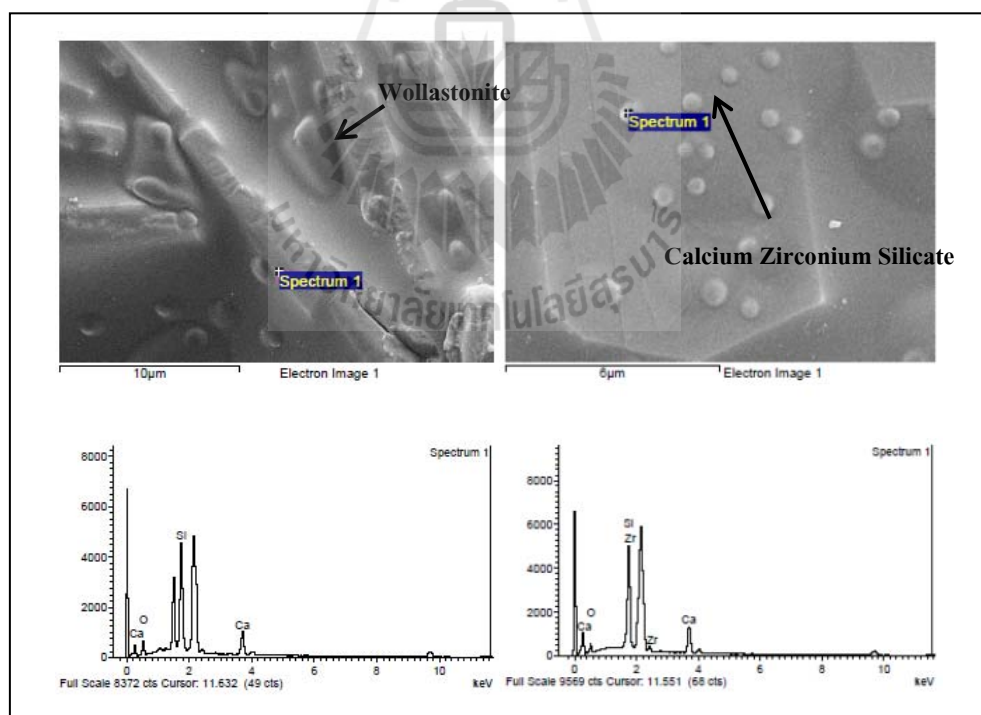
รูปที่ 4.11 โครงสร้างจุลภาคของผิวเคลือบเผาที่อุณหภูมิ 1150°C เผาแห้งเป็นเวลา 45 นาที
(A) ผิวเคลือบที่มีปริมาณเซอร์โคเนีย 12%, (B) 13%, (C) 14%, (D) 15% และ (E) 16% โดยน้ำหนัก

จากภาพโครงสร้างจุลภาคของตัวอย่างผิวเคลือบเผาที่อุณหภูมิ 1050 °C และ 1150°C เผาแช่เป็นเวลา 30 และ 45 นาทีนั้น จะพบว่ามีลักษณะของผลึกที่เกิดขึ้นคือ ผลึกของ Calcium Zirconium Silicate รูปทรงกลมมน ขนาดประมาณ 1 ไมครอน กระจายอยู่ทั่วบริเวณของเนื้อเคลือบ จากจุดสีขาวที่เห็นในรูปที่ 4.12 ประกอบกับผล EDX ดังภาพแสดงให้เห็นถึงพีคของธาตุที่เป็นองค์ประกอบของวัสดุได้แก่ แคลเซียม, ออกซิเจน, เซอร์โคเนียม และซิลิกอนตามลำดับ แสดงให้เห็นถึงองค์ประกอบของธาตุที่เป็นส่วนประกอบของวัสดุ Calcium Zirconium Silicate เมื่อเปรียบเทียบระหว่าง ตัวอย่างที่มีเซอร์โคเนีย 12% กับ 16% จะเห็นขนาดผลึกต่างกัน โดยในตัวอย่างที่มีเซอร์โคเนีย 12% ผลึกของ Calcium Zirconium Silicate จะมีขนาดเล็กกว่าที่ 16%

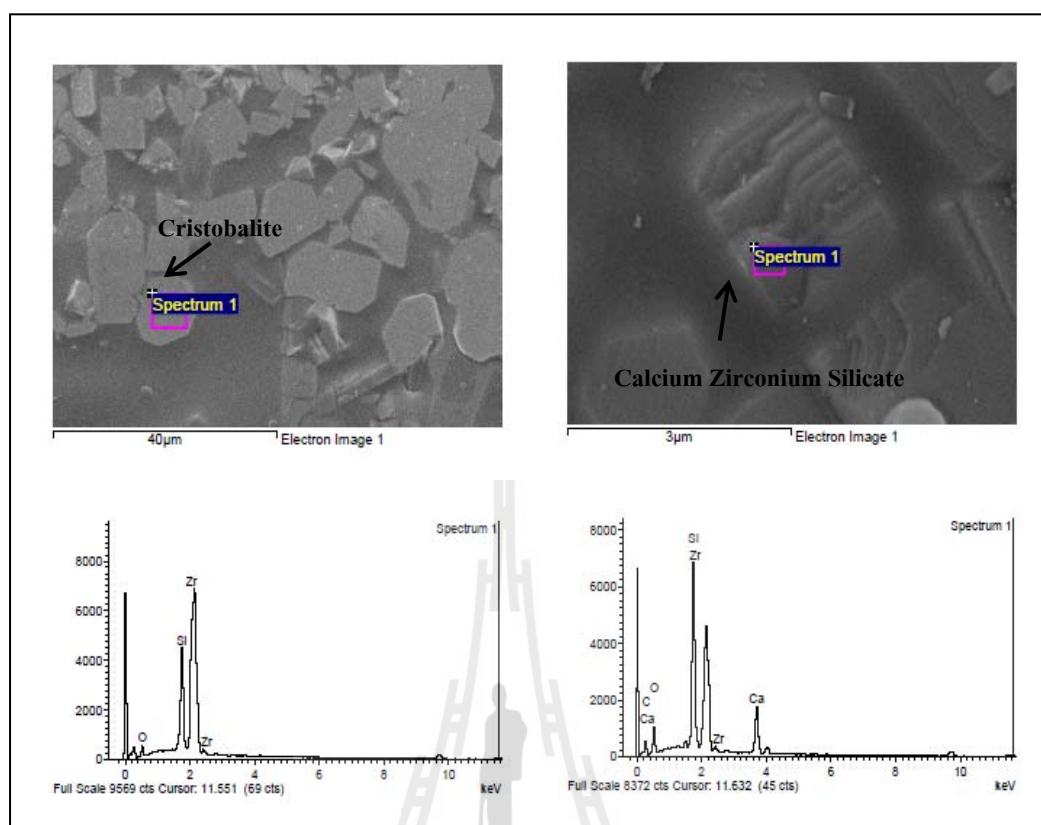


รูปที่ 4.12 แสดงผล EDX ของวัสดุ Calcium Zirconium Silicate ($\text{Ca}_2\text{ZrSi}_4\text{O}_{12}$)

นอกจากนี้จากภาพ โครงสร้างจุลภาคที่ผ่านมาหากพิจารณาความแตกต่างจะเห็นได้ว่า ในตัวอย่าง B และ C เสาที่อุณหภูมิ 1050 °C และ 1150 °C นั้นผลึกที่เกิดขึ้นจะมีรูปร่างคล้ายเข็ม ในขณะที่ตัวอย่าง D และ E นั้นผลึกที่เกิดขึ้นจะมีลักษณะเป็นรูปทรงหลายเหลี่ยม โดยที่ตัวอย่าง E ผลึกที่เกิดขึ้นเป็นจำนวนมากเมื่อเทียบกับตัวอย่างอื่น ๆ โดยผลึกรูปเข็มนั้นจากรูปที่ 4.13 ประกอบกับผล EDX พบว่าผลึกรูปเข็มนั้นประกอบไปด้วยธาตุคือ แคลเซียม, ซิลิกอน และออกซิเจน ซึ่งเป็นองค์ประกอบของวัฏภาค Wollastonite โดยงานวิจัยของ Fronberg et al., (2009) ที่แสดงถึงผลึกของ Wollastonite จะมีลักษณะเป็นรูปร่างคล้ายเข็มและงานวิจัยของ Hong et al., (2003) อธิบายความแตกต่างของการเกิดผลึกระหว่างผลึกของ Wollastonite และผลึกของ Calcium Zirconium Silicate ว่าผลึกของ Wollastonite นั้นเป็นการเจริญเติบโตของผลึกที่เกิดจากในเนื้อขึ้นมาสู่ผิวหน้าของแก้ว (Internal Crystallization) ในขณะที่ผลึกของ Calcium Zirconium Silicate นั้นเป็นการเจริญเติบโตโดยอาศัยผลึกของ Wollastonite ในการเจริญเติบโตจากพื้นผิวดังรูปที่ 4.13 ทางด้านขวาและจากรูปที่ 4.13 ทางด้านซ้ายจะเห็นได้ว่าผลึกของ Calcium Zirconium Silicate จะเห็นเด่นชัดที่พื้นผิวของเคลือบมากกว่าในขณะที่ผลึกของ Wollastonite จะมีลักษณะจมลึกในเนื้อเคลือบมากกว่า



รูปที่ 4.13 ทางด้านซ้ายแสดงผล EDX ของผลึก Wollastonite และทางด้านขวาผลึก Calcium Zirconium Silicate ที่เกิดบนผลึกของ Wollastonite



รูปที่ 4.14 แสดงถึงผลึกลักษณะรูปทรงหลายเหลี่ยมทางด้านซ้ายและทางด้านขวาเป็นลักษณะของผลึกที่พบเป็นจำนวนมากในตัวอย่างที่มีปริมาณเซอร์โคเนีย 15% และ 16%

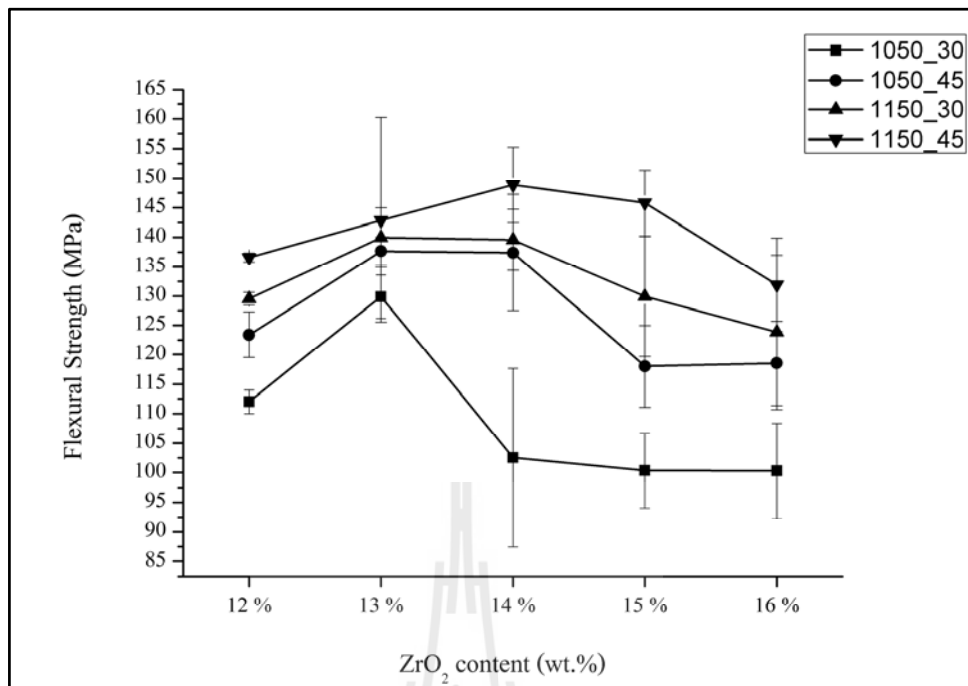
จากรูปที่ 4.13 ผลึกที่เกิดขึ้นมีลักษณะรูปทรงหลายเหลี่ยม จากผลวิเคราะห์ EDX แบบส่องกราดเป็นพื้นที่ทางด้านซ้ายเป็นพื้นที่พบว่ามียอดประกอบของธาตุ คือ ซิลิกอน, เซอร์โคเนีย และ ออกซิเจน ซึ่งเป็นไปได้ที่จะเป็นวัฏภาค Cristobalite นอกจากนี้งานวิจัยของ Fronberg et al., (2007) อธิบายว่าผลึกที่มีลักษณะรูปทรงหลายเหลี่ยมหรือหกเหลี่ยมนั้นเป็นลักษณะของผลึก Pseudo-Wollastonite และเมื่อตรวจสอบด้วย EDX ผลทางด้านขวาพบว่ามียอดประกอบของธาตุแคลเซียม ออกซิเจน เซอร์โคเนียและซิลิกอน ซึ่งเป็นองค์ประกอบของผลึก Calcium Zirconium Silicate เกิดการเจริญเติบโตอย่างเต็มที่และมีอยู่ทั่วบริเวณของโครงสร้างจุลภาคที่มีปริมาณเซอร์โคเนีย 15% และ 16% ซึ่งสอดคล้องกับผล XRD ที่แสดงความสูงของพีค Calcium Zirconium Silicate เป็นจำนวนมาก

4.7 ผลของปริมาณเซอร์โคเนียที่มีต่อความแข็งแรงของกระเบื้องที่ผ่านการเคลือบด้วยแก้ว CaO-ZrO₂-SiO₂ และเผาที่อุณหภูมิ 1050 °C และ 1150 °C เผาแช่เป็นเวลา 30 และ 45 นาที ตามลำดับ

ตารางที่ 4.3 ค่าความทนต่อการตัดโค้ง ความแข็ง ของกระเบื้องเซรามิกที่ผ่านการเคลือบด้วยแก้ว CaO-ZrO₂-SiO₂

| อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)/เวลา ในการเผาแช่ (นาที) | ปริมาณเซอร์โคเนีย | ความทนต่อการตัด โค้ง* (เมกกะปาสคาล) | ความแข็งวิกเกอร์* (เมกกะปาสคาล) |
|---|-------------------|---|------------------------------------|
| 1050/30 | 12 | 112.04 ±2.00 | 577.17±76.23 |
| | 13 | 129.88±3.72 | 614.09±19.01 |
| | 14 | 102.55±15.11 | 695.35±85.92 |
| | 15 | 100.34±6.33 | 682.42±73.43 |
| | 16 | 100.29±8.06 | 671.91±44.42 |
| 1050/45 | 12 | 123.38±3.87 | 613.76±98.49 |
| | 13 | 137.66±2.37 | 636.28±75.56 |
| | 14 | 137.40±9.87 | 752.88±179.71 |
| | 15 | 118.01±6.95 | 705.03±80.45 |
| | 16 | 118.52±7.16 | 795.41±56.42 |
| 1150/30 | 12 | 129.56±1.10 | 703.01±72.61 |
| | 13 | 139.98±4.99 | 710.49±27.44 |
| | 14 | 139.59±5.19 | 898.58±38.60 |
| | 15 | 129.92±10.26 | 715.01±92.54 |
| | 16 | 123.83±13.14 | 774.56±115.10 |
| 1150/45 | 12 | 136.60±0.76 | 693.92±54.63 |
| | 13 | 142.89±17.35 | 734±49.42 |
| | 14 | 148.88±6.40 | 975.65±59.54 |
| | 15 | 145.81±5.58 | 751.39±78.77 |
| | 16 | 131.91±7.97 | 801.65±76.66 |

หมายเหตุ:*ได้จากตัวอย่างจำนวน 3 ชิ้น



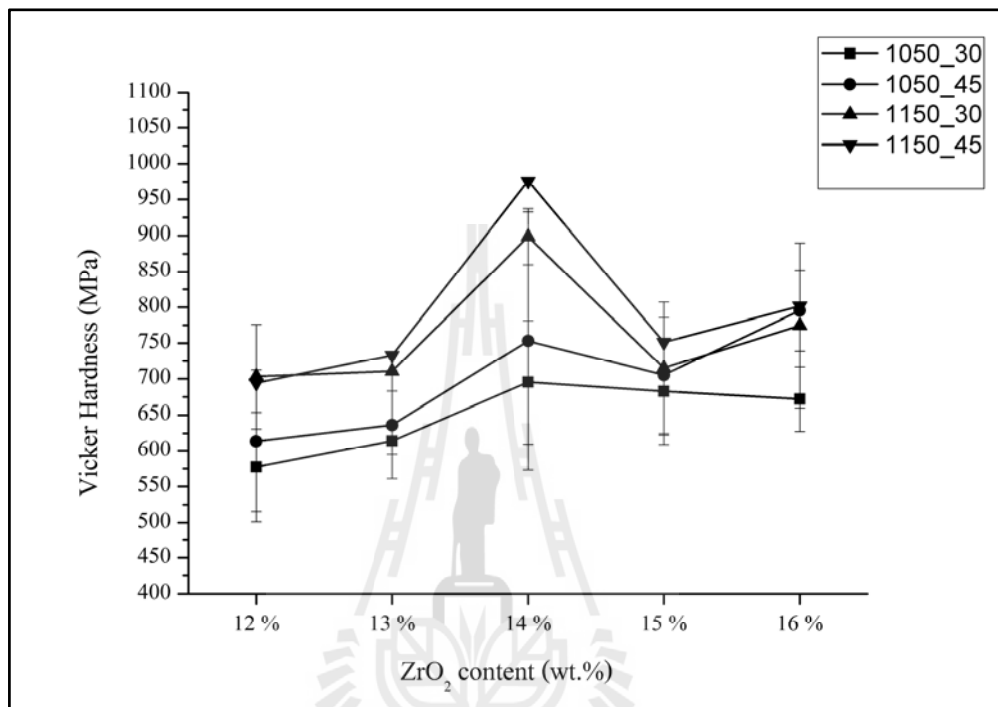
รูปที่ 4.15 ค่าความทนต่อการดัดโค้ง (Flexural strength) ของกระเบื้องที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ
เผาที่อุณหภูมิ 1050 °C และ 1150 °C เป็นเวลา 30 และ 45 นาทีที่ปริมาณ
เซอร์โคเนียต่างกัน

จากตารางที่ 4.3 และรูปที่ 4.15 แสดงค่าความทนต่อการดัดโค้งของกระเบื้องที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 1050 °C และ 1150 °C เผาแห้งเป็นเวลา 30 และ 45 นาทีจากการทดลองพบว่าปริมาณเซอร์โคเนียในเนื้อเคลือบมีผลต่อความแข็งแรงของตัวกระเบื้อง โดยกระเบื้องที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 1050 °C เผาแห้งเป็นเวลา 30 นาทีของเนื้อเคลือบที่มีปริมาณเซอร์โคเนีย 12%, 13%, 14%, 15% และ 16% จะมีค่าความทนต่อการดัดโค้งเฉลี่ยเท่ากับ 112, 130, 102, 100 และ 100 เมกกะปาสคาลตามลำดับและกระเบื้องที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 1050 °C เผาแห้งเป็นเวลา 45 นาทีมีค่าความทนต่อการดัดโค้งเท่ากับ 123, 137, 137, 118 และ 118 เมกกะปาสคาลตามลำดับ กระเบื้องที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 1150 °C เผาแห้งเป็นเวลา 30 นาทีมีค่าความทนต่อการดัดโค้งเท่ากับ 129, 139, 139, 129 และ 123 เมกกะปาสคาลตามลำดับในขณะที่กระเบื้องที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 1150 °C เผาแห้งเป็นเวลา 45 นาทีมีค่าความทนต่อการดัดโค้งเท่ากับ 136, 142, 148, 145 และ 131 เมกกะปาสคาลตามลำดับเมื่อพิจารณาประกอบกับผล XRD แพทเทิร์นที่เกิดวัฏภาคต่าง ๆ เช่น Calcium Zirconium Silicate ($\text{Ca}_2\text{ZrSi}_4\text{O}_{12}$) และ Wollastonite จะมีผลต่อความแข็งแรง โดยจะเห็นได้ว่า กระเบื้องที่เผาที่อุณหภูมิ 1150 °C จะมีความแข็งแรงสูงกว่ากระเบื้องที่เผาที่อุณหภูมิ 1050 °C ทั้งนี้เป็นเพราะความแตกต่างกันของวัฏภาคของผลึกที่เกิดขึ้นจากผล XRD แสดงให้เห็นว่า ที่อุณหภูมิ 1050 °C วัฏภาค

ในตัวอย่างที่มีปริมาณเซอร์โคเนีย 12%, 13%, 14% และ 15% จะเกิด Wollastonite เป็นส่วนใหญ่ทำให้ความแข็งแรงของกระเบื้องมีค่าน้อยกว่ากระเบื้องที่เผาที่อุณหภูมิ 1150 °C ที่ประกอบไปด้วยวัฏภาค Calcium Zirconium Silicate ($\text{Ca}_2\text{ZrSi}_4\text{O}_{12}$) เป็นส่วนใหญ่ ดังนั้นถ้าปริมาณของวัฏภาค Calcium Zirconium Silicate ($\text{Ca}_2\text{ZrSi}_4\text{O}_{12}$) เพิ่มมากขึ้นจะทำให้ความแข็งแรงของกระเบื้องเพิ่มมากขึ้น ทำให้สามารถอธิบายได้ว่าปริมาณของเซอร์โคเนียมีผลทำให้เกิด Calcium Zirconium Silicate ($\text{Ca}_2\text{ZrSi}_4\text{O}_{12}$) เพิ่มความแข็งแรงของกระเบื้องและระยะเวลาในการเผาแช่ทำให้กระเบื้องมีความแข็งแรงเพิ่มมากขึ้นด้วยโดยที่อุณหภูมิในการเผาแช่เท่ากันกระเบื้องที่ใช้เวลาในการเผาแช่ 45 นาที จะมีความแข็งแรงมากกว่ากระเบื้องที่เผาแช่ที่ 30 นาทีแต่เมื่อปริมาณของเซอร์โคเนียเพิ่มมากขึ้นที่ระยะเวลาในการเผาแช่เท่ากัน แม้ว่าปริมาณของ Calcium Zirconium Silicate จะมีมากขึ้นแต่ค่าความแข็งแรงกลับลดลงทั้งนี้เพราะผลึกที่เกิดขึ้นมากเกินไปทำให้เนื้อเคลือบอาจเกิดรูพรุนและปริมาณเซอร์โคเนียที่มากขึ้นอาจทำให้เคลือบสุกด้วยยาก สอดคล้องกับผลการทดลองหาค่าความหนาแน่นในหัวข้อ 4.4



4.8 ผลของปริมาณเซอร์โคเนียที่มีต่อค่าความแข็งของกระเบื้องที่ผ่านการเคลือบด้วยแก้ว
CaO-ZrO₂-SiO₂ และเผาที่อุณหภูมิ 1050 °C และ 1150 °C เผาแช่เป็นเวลา 30 และ
45 นาที ตามลำดับ

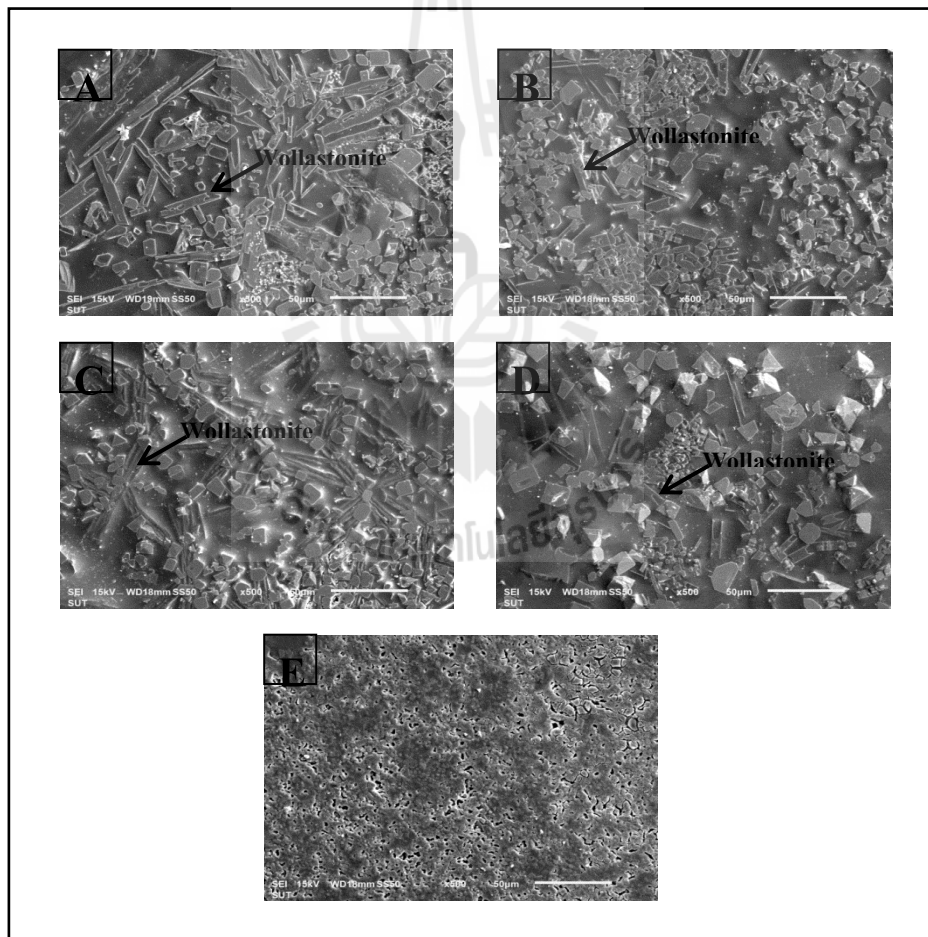


รูปที่ 4.16 ผลของปริมาณเซอร์โคเนียที่มีต่อความแข็งของกระเบื้องเผาที่อุณหภูมิ 1050 °C และ 1150 °C เผาแช่เป็นเวลา 30 และ 45 นาที ตามลำดับ

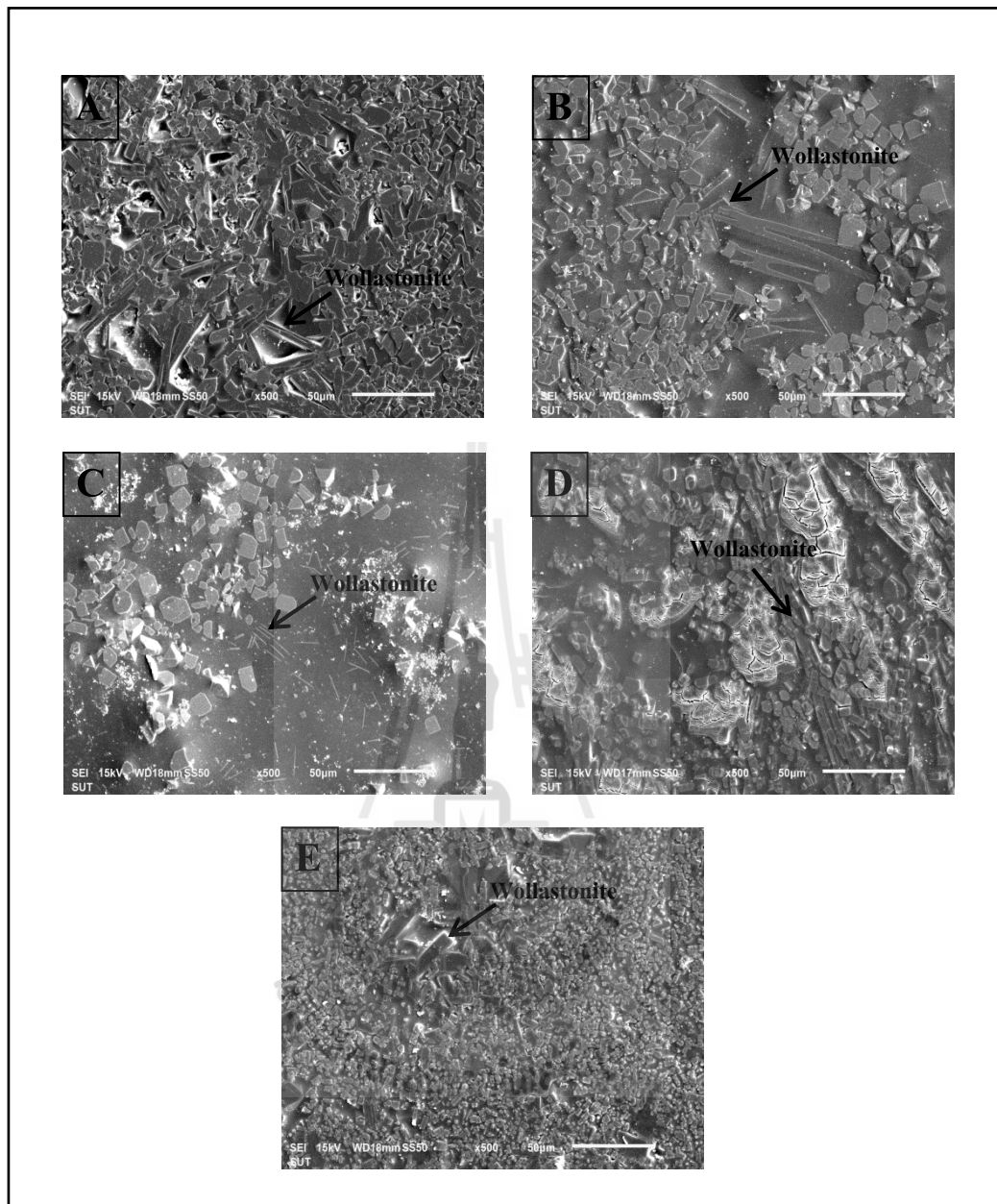
จากตารางที่ 4.2 และรูปที่ 4.16 จากการวิเคราะห์หาค่าความแข็งของผิวกระเบื้องพบว่า ที่ปริมาณเซอร์โคเนีย 14% เผาที่อุณหภูมิ 1150 °C เผาแช่เป็นเวลา 45 นาทีมีค่าความแข็งแรงสูงสุดที่ 975 เมกกะปาสคาลซึ่งแนวโน้มความแข็งมีค่าเพิ่มขึ้นที่จุดนี้ เมื่อพิจารณาประกอบกับลักษณะของโครงสร้างจุลภาค พบว่า กระเบื้องเคลือบที่มีปริมาณเซอร์โคเนีย 14% เผาที่อุณหภูมิ 1150 °C เผาแช่เป็นเวลา 45 นาทีประกอบไปด้วยผลึกรูปเข็มของ Wollastonite จะสานตัวกันอย่างหนาแน่นและผลึกของ Calcium Zirconium Silicate ที่โตขึ้นอยู่บนผลึกของ Wollastonite ที่มีขนาดผลึกเล็กมีความแข็งแรงสูงกระจายอยู่ทั่วไป จึงส่งผลให้กระเบื้องมีค่าความแข็งที่ดี ในขณะที่เมื่อปริมาณเซอร์โคเนียเพิ่มขึ้นจะเห็นได้ว่าผลึกของ Calcium Zirconium Silicate จะโตและมีขนาดใหญ่ส่งผลให้ค่าความแข็งลดลงสอดคล้องกับผลจากค่าความแข็งแรงที่มีแนวโน้มลดลง อันเนื่องมาจากขนาดผลึกที่แตกต่างกัน ถึงแม้ว่าผลจากการทดลองหาค่าความหนาแน่นจะพบว่าที่อุณหภูมิ 1150 °C เผาแช่เป็น

เวลา 45 นาที จะมีค่าความแน่นต่ำกว่าอุณหภูมิ 1050 °C แต่ในกรณีนี้ลักษณะของผลึก ขนาด และการจัดเรียงตัวจะมีผลมากกว่าเพราะรอยคดวิกเกอร์วัดความสามารถในการทนทานต่อการเกิดรอย จึงส่งผลกระทบต่อผิวหน้าของเคลือบเท่านั้น แต่ทั้งนี้เนื่องจากความแตกต่างระหว่างค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวเชิงเส้นของเคลือบที่สูงกว่าเนื้อดินพอร์ซเลน ส่งผลให้มีการร้าวเกิดขึ้น ทำให้ค่าความคลาดเคลื่อนของความแข็งมีค่าสูง ประกอบกับเคลือบมีลักษณะเป็นแก้ว จึงทำให้ความแม่นยำในการวัดรอยคดคลดลง อย่างไรก็ตามเมื่อพิจารณาจากลักษณะการใช้งานสำหรับบุผนังของ โพรงเคลือบที่ไม่ต้องขัดสีกับวัตถุอื่น ทำให้ความแข็งของผิวเคลือบไม่ส่งผลมากนัก

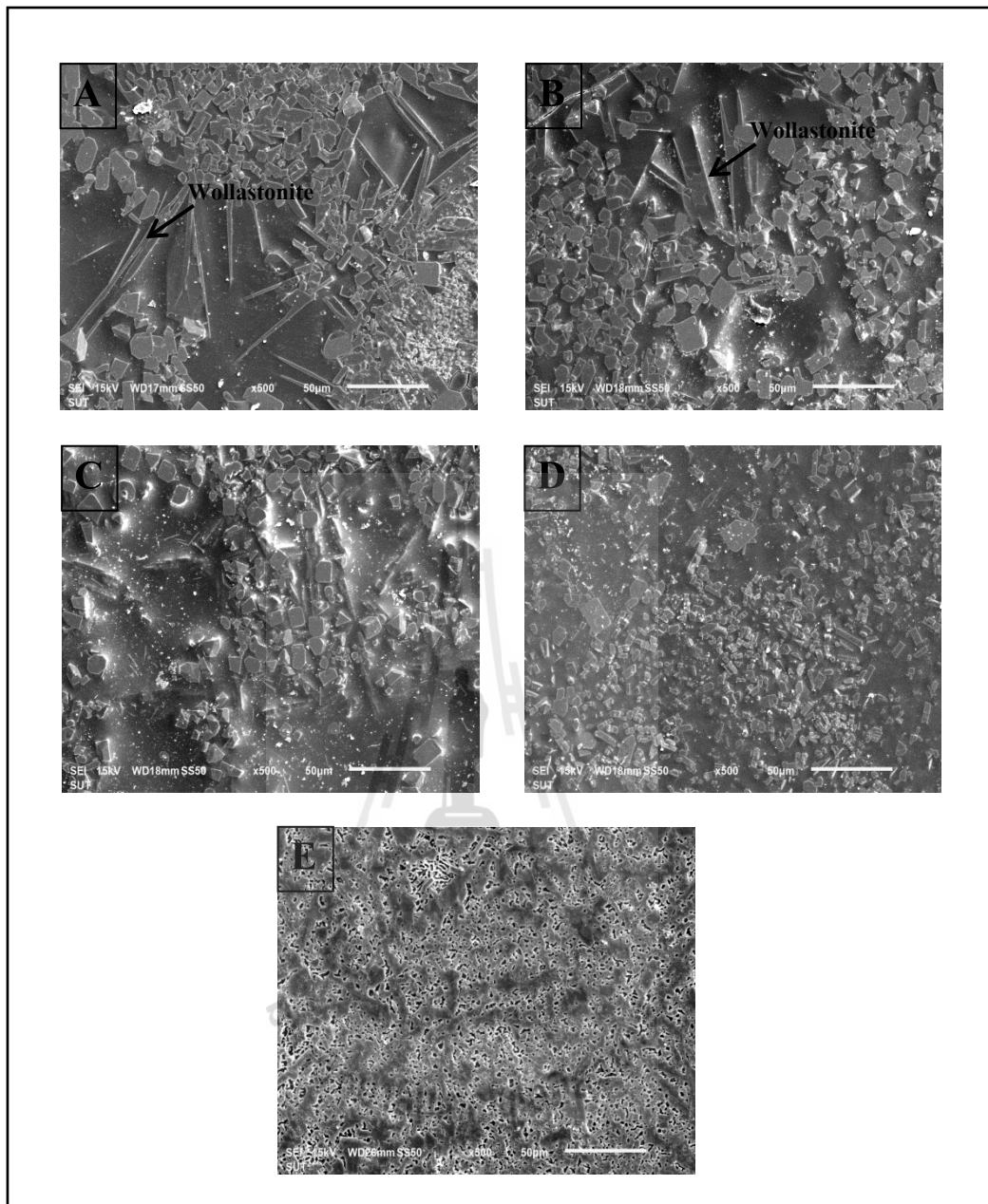
4.9 ผลของปริมาณเซอร์โคเนียที่มีต่อความสามารถในการทนทานการกัดกร่อนจากกรดเกลือ



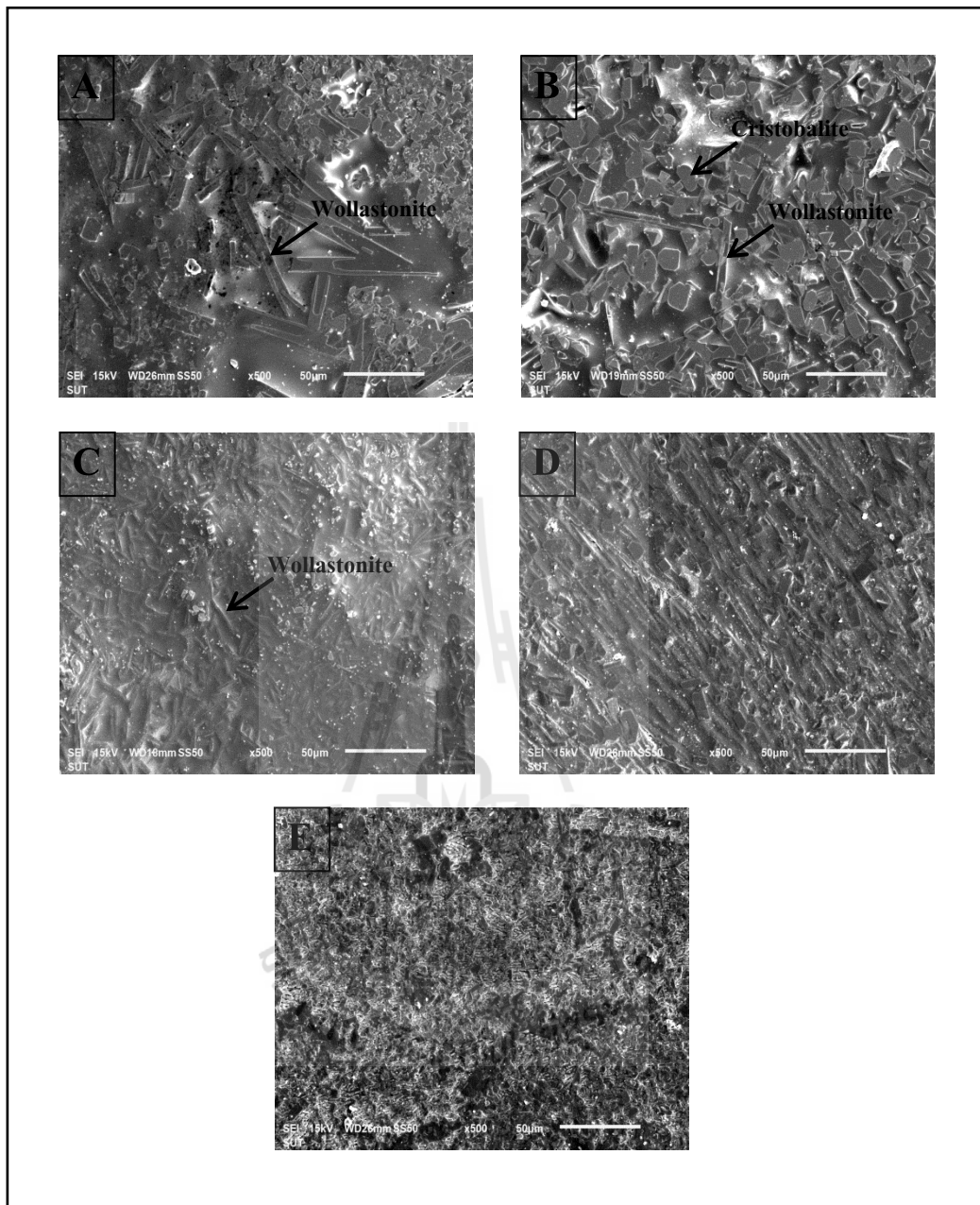
รูปที่ 4.17 ลักษณะโครงสร้างจุลภาคของผิวเคลือบเผาที่อุณหภูมิ 1050°C เผาแช่เป็นเวลา 30 นาที หลังจากทดสอบการกัดกร่อนด้วยกรดเกลือ (A) ผิวเคลือบที่มีปริมาณเซอร์โคเนีย 12%, (B) 13%, (C) 14%, (D) 15%, (E) 16% โดยน้ำหนัก



รูปที่ 4.18 ลักษณะโครงสร้างจุลภาคของฟิวเคลือบเผาที่อุณหภูมิ 1050°C และเผาแช่เป็นเวลา 45 นาที หลังจากทดสอบการกัดกร่อนด้วยกรดเกลือ(A) ฟิวเคลือบที่มีปริมาณ เซอร์โคเนีย 12%, (B) 13%, (C) 14%, (D) 15%, (E) 16% โดยน้ำหนัก

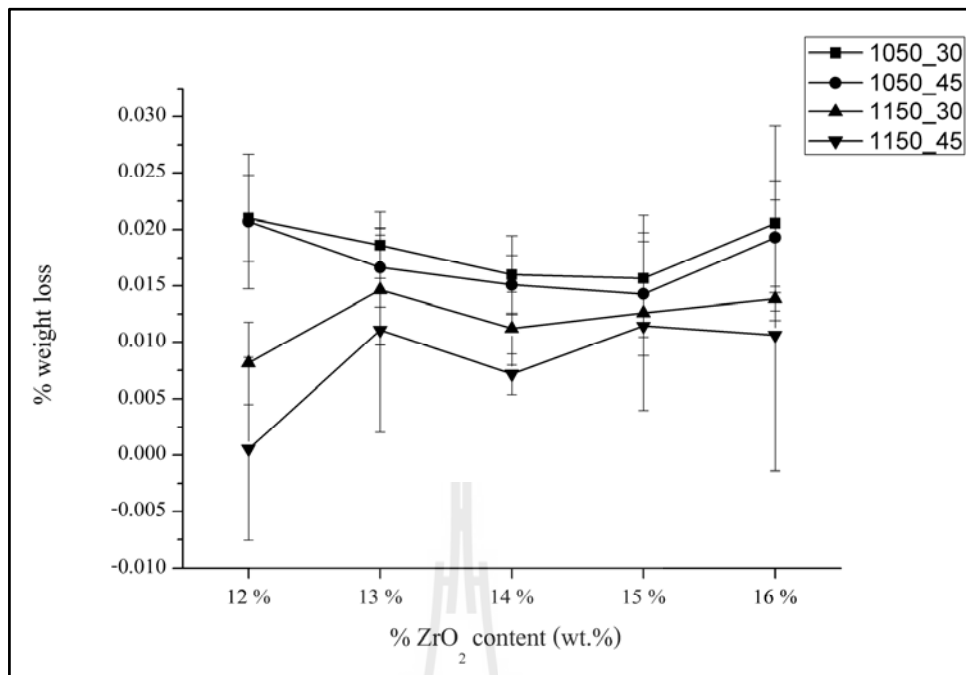


รูปที่ 4.19 ลักษณะ โครงสร้างจุลภาคของผิวเคลือบเผาที่อุณหภูมิ 1150 °C เผาแช่เป็นเวลา 30 นาที ตามลำดับหลังจากทดสอบการกัดกร่อนด้วยกรดเกลือ (A) ผิวเคลือบที่มีปริมาณ เซอร์โคเนีย 12%, (B) 13%, (C) 14%, (D) 15%, (E) 16% โดยน้ำหนัก



รูปที่ 4.20 ลักษณะ โครงสร้างจุลภาคของผิวเคลือบเผาที่อุณหภูมิ 1150 °C เผาเซ้เป็นเวลา 45 นาที หลังจากทดสอบการกัดกร่อนด้วยกรดเกลือ (A) ผิวเคลือบที่มีปริมาณเซอร์โคเนีย 12%, (B) 13%, (C) 14%, (D) 15% และ (E) 16% โดยน้ำหนัก

จากรูปที่ 4.16 ถึงรูปที่ 4.20 แสดงลักษณะโครงสร้างจุลภาคของผิวเคลือบเมื่อทดสอบด้วยการแช่กรดเกลือหรือกรดไฮโดรคลอริกความเข้มข้น 6 N เป็นเวลา 6 ชั่วโมง หลังจากการทดสอบทำให้เห็น โครงสร้างจุลภาคได้อย่างชัดเจนมากขึ้นพบว่าผลึกของวัฏภาคต่าง ๆ ที่เกิดขึ้น เช่น Wollastonite หรือ Calcium Zirconium Silicate นั้นสามารถทนทานต่อการกัดกร่อนของกรดเกลือได้เป็นอย่างดี และเมื่อพิจารณาถึงลักษณะโครงสร้างจุลภาคที่เกิดขึ้นหลังจากถูกกรดเกลือกัดกร่อนจะพบว่าผิวเคลือบที่มีปริมาณเซอร์โคเนีย 12-15% (รูปที่ 4.16-4.19,A-D) นั้นมีลักษณะการกัดกร่อนไม่มากนักเมื่อเปรียบเทียบกับผิวเคลือบที่มีปริมาณเซอร์โคเนีย 16% (รูปที่ 4.16- 4.19, E) พบว่าเนื้อส่วนที่เป็นแก้ว (Glassy Phase) เกิดการกัดกร่อนทำให้เห็นรูปทรงของผลึกชัดเจนขึ้น ในส่วนของตัวอย่างกระเบื้องที่ทดสอบพบว่า ในตัวอย่างที่มีปริมาณเซอร์โคเนีย 16% จะเกิดการกัดกร่อนบริเวณรอยต่อของผลึกจนเกิดเป็นรูพรุนและช่องว่างมาก ซึ่งจากผล XRD บ่งชี้ว่าการเกิดผลึก Calcium Zirconium Silicate รวมถึงจากงานวิจัยของ Hong et al. (2003) อธิบายว่า ปริมาณเซอร์โคเนียที่เพิ่มขึ้นทำให้เกิด Calcium Zirconium Silicate มากขึ้นส่งผลให้เคลือบมีความทนทานต่อการกัดกร่อนมากขึ้น แต่เนื่องจากเซอร์โคเนียมีความสามารถในการทนทานต่อการหลอมตัวสูงจึงทำให้เคลือบที่เผาขึ้นอาจจะสุกตัวไม่เต็มที่เลยทำให้ความทนทานต่อการกัดกร่อนมีประสิทธิภาพลดลง อย่างไรก็ตามการเกิด Cristobalite ที่มีซิลิกาเป็นองค์ประกอบสามารถช่วยสร้างสมดุลความต้านทานการกัดกร่อนของกรดได้ เพราะซิลิกาเป็นวัฏภาคที่มีความสามารถในการทนทานการกัดกร่อนได้ดี ทั้งนี้ความแข็งแรงของกระเบื้องนั้นขึ้นอยู่กับการยึดเหนี่ยวของเคลือบกับกระเบื้อง แต่ความสามารถในการทนทานต่อการกัดกร่อนนั้นขึ้นอยู่กับความสุกตัวของกระเบื้องที่ทำให้กรดไม่สามารถทำลายผลึกได้นอกจากนี้ค่าความหนาแน่นของกระเบื้องจะเห็นได้ว่ามีแนวโน้มลดลงเมื่อปริมาณของเซอร์โคเนียเพิ่มขึ้น จึงส่งผลทำให้ความต้านทานการกัดกร่อนลดลงด้วย โดยผลการทดสอบน้ำหนักที่หายไปหลังจากแช่ในกรดเกลือให้ผลดังรูปที่ 4.21



รูปที่ 4.21 แสดงผลการทดสอบความต้านทานการกัดกร่อนต่อกรดเกลือของผิวเคลือบที่ทำการเผาที่อุณหภูมิ 1050 °C และ 1150 °C เผาเซ้เป็นเวลา 30 และ 45 นาที ตามลำดับ

เมื่อพิจารณาจากน้ำหนักที่หายไปจะพบว่ากระเบื้องที่เผาที่อุณหภูมิ 1050 °C จะมีน้ำหนักหายไปมากกว่ากระเบื้องที่เผาที่อุณหภูมิ 1150 °C และระยะเวลาในการเผานั้นมีผลต่อความสามารถในการทนทานการกัดกร่อน โดยพบว่าการเผาเซ้ที่เวลา 45 นาที จะทำให้กระเบื้องมีความทนทานต่อการกัดกร่อนได้ดีกว่าการเผาเซ้ที่เวลา 30 นาที อย่างไรก็ตามน้ำหนักที่หายไปเมื่อคิดเป็นร้อยละ ดังรูปที่ 4.21 มีค่าน้อยกว่าร้อยละ 1 ซึ่งในการใช้งานจริงนั้นกรดเกลือที่เกิดจากการทำเหมืองจะค่อย ๆ แพร่ออกมาด้วยความเข้มข้นที่ไม่สูงเท่ากับที่ใช้ในการทดลองนี้ จึงน่าจะเป็นทางเลือกสำหรับการก่อสร้างวัสดุป้องกันการกัดกร่อนในโพรงเกลือได้

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการวิจัย

การศึกษาการขึ้นรูปกระเบื้องเซรามิกชนิดทนกรดเกลือ โดยใช้แก้ว $\text{CaO-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ เคลือบผิวหน้าและทดสอบสมบัติต่าง ๆ ในระหว่างการทดลองนั้นพบว่าได้กระเบื้องที่มีความสามารถในการทนทานการกัดกร่อนต่อกรดเกลือได้ดี โดยสามารถสรุปผลการทดลองได้ดังนี้

1. ปริมาณเซอร์โคเนียมีผลต่อการเกิดวัฏภาคต่าง ๆ โดยวัฏภาคที่เกิดขึ้นประกอบด้วย Wollastonite, Cristobalite และ Calcium Zirconium Silicate เป็นหลัก

2. อุณหภูมิและระยะเวลาในการเผาเคลือบมีผลต่อการเกิดวัฏภาคต่าง ๆ ของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจะมีปริมาณมากขึ้น เมื่อเปรียบเทียบพีคของ XRD แพทเทิร์นพบว่า เคลือบที่เผาที่อุณหภูมิ $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$ จะเกิดวัฏภาค Wollastonite ในลักษณะของผลิตภัณฑ์ โดยที่ปริมาณเซอร์โคเนีย 12-15 % นั้น การเกิดของ Wollastonite จะมีมากกว่าการเกิดวัฏภาค Calcium Zirconium Silicate ในขณะที่เคลือบเผาที่อุณหภูมิ $1150\text{ }^{\circ}\text{C}$ จะเกิดวัฏภาค Calcium Zirconium Silicate มากพอ ๆ กับวัฏภาค Wollastonite นอกจากนี้ระยะเวลาในการเผาซึ่งส่งผลถึงปริมาณการเกิดที่แตกต่างกันอีกด้วย

3. ความหนาแน่นของกระเบื้องที่ทำทดสอบพบว่าค่าความหนาแน่นลดลงเมื่อปริมาณของเซอร์โคเนียเพิ่มมากขึ้น เนื่องจากเซอร์โคเนียมีจุดหลอมตัวสูงและปริมาณผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นในเนื้อเคลือบนั้นมีมากจนทำให้มีรูพรุน ซึ่งเห็นได้อย่างชัดเจนหลังจากทดสอบการกัดกร่อน

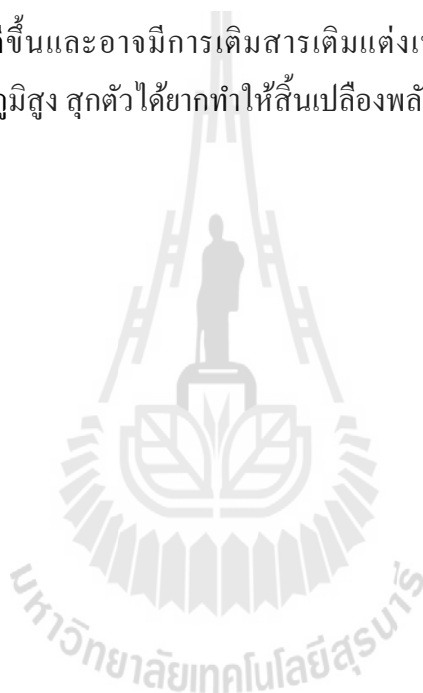
4. ค่าความทนต่อการตัดโค้งของกระเบื้องเซรามิกชนิดทนกรดเกลือมีค่าสูงสุดคือ 148.88 ± 6.40 และความแข็งสูงสุดที่ 975.65 ± 59.54 ในตัวอย่างที่มีปริมาณเซอร์โคเนีย 14% เผาที่อุณหภูมิ $1150\text{ }^{\circ}\text{C}$ เผาแช่เป็นเวลา 45 นาทีตามลำดับ

5. การทดสอบความต้านทานการกัดกร่อนจากโครงสร้างจุลภาคพบว่า การกัดกร่อนของกระเบื้องเซรามิกชนิดทนกรดเกลือที่มีต่อกรดไฮโดรคลอริกนั้นมีค่าต่ำกว่าร้อยละ 1 เมื่อพิจารณาจากน้ำหนักที่หายไปในช่วงทดสอบ โดยปริมาณเซอร์โคเนียที่เติมลงไปเคลือบส่งผลชัดเจนต่อความทนทานการกัดกร่อนของกรดไฮโดรคลอริก โดยภาพโครงสร้างจุลภาคสามารถยืนยันได้ว่าผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นนั้นสามารถคงอยู่ได้หลังจากทำการกัดกร่อนโดยกรดแล้ว

5.2 ข้อเสนอแนะ

ในการวิจัยและทดลองนี้สามารถปรับปรุงและพัฒนาให้ดีขึ้นได้ดังต่อไปนี้

1. การเลือกเนื้อดิน (Body) อาจจะมีการปรับปรุงให้เนื้อดินและเคลือบมีค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวเชิงความร้อนใกล้เคียงกันมากขึ้น เพื่อเพิ่มความแข็งแรงของกระเบื้อง
2. ในการทดลองนี้ใช้ปริมาณของเซอร์โคเนียที่ใกล้เคียงกันมาก อาจทำให้เห็นความแตกต่างของสมบัติเชิงกลไม่มากนัก ควรจะเพิ่มปริมาณของเซอร์โคเนีย หรือเพิ่มปริมาณของสารตั้งต้นตัวอื่นเพื่อคุณสมบัติเชิงกลที่ดีกว่าเดิม
3. ควรมีการทำการทดลองหาสัดส่วนปริมาณของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น ทำให้เข้าใจกระบวนการเจริญเติบโตของผลิตภัณฑ์ได้ดีขึ้นและอาจมีการเติมสารเติมแต่งเพื่อลดอุณหภูมิในการเผาด้วย เนื่องจากเคลือบเผาที่อุณหภูมิสูง สุกตัวได้ยากทำให้สิ้นเปลืองพลังงาน



รายการอ้างอิง

- American Society for Testing and Material (ASTM).(1991). Standard Test Method for Water Absorption, Bulk density, Apparent Porosity, and Specific Gravity for Fired Whiteware Products. **ASTM C373-88**. New York: ASTM.
- American Society for Testing and Material (ASTM).(1996). Standard Test Method for Flexural Strength of Advanced Ceramic at Ambient Temperature. **ASTM C1161-90**. New York: ASTM.
- American Society for Testing and Material (ASTM).(1996). Standard Test Method for Vickers Indentation Hardness of Advanced Ceramics. **ASTM C1327-96a**. New York: ASTM
- Bolelli, G., Lusvarghi, L., Manfredini, T., Parsini, E., and Siligardi, C. (2007). **BAS,CMAS and CZAS glass coatings deposited by plasma spraying**.J. European Ceram. Soc., 37:4575-4588.
- Bolelli, G., Cannillo, V., Lusvarghi, L., Manfredini, T., Siligardi,C., Bartuli, C., Loreto, A., and Valente, T. (2005). **Plasma-sprayed glass-ceramic coatings on ceramic tiles:microstructure,chemical resistance and mechanical properties**.J. European Ceram. Soc., 25:1835-1853.
- Bolelli, G., Lusvarghi, L., Manfredini, T., Parsini, E., and Siligardi, C. (2007). **Devitrification behaviour of plasma-sprayed glass coatings**. J. European Ceram. Soc., 27:623-628.
- Bolelli, G., Lusvarghi, L., Manfredini, T., and Siligardi, C. (2005). **Influence of manufacturing process on the crystallization behavior of a CZS glass system**. J. Non-Crystalline Solids., 351:2537-2546.
- Froberg, L., Hupa, L., and Hupa, M. (2009).**Corrosion of the crystalline phases of matte glazes in aqueous solutions**. J. European Ceram. Soc.,29:7-14.
- Froberg, L., Kronberg, T., Tornblom, S., and Hupa, L. (2007). **Chemical durability of glazed surfaces**. J. European Ceram. Soc., 27:1811-1816.

- Froberg, L., Kronberg, T., Tornblom, S., and Hupa, L. (2009). **Effect of soaking time on phase composition and topography and surface microstructure in vitrocrySTALLINE white ware glazes.** J. European Ceram. Soc., 29:2153-2161.
- Froberg, L., Kronberg, T., Tornblom, S., Hupa, L., and Hupa, M. (2007). **Influence of firing parameter on phase composition of raw glazes.** J. European Ceram. Soc., 27:1671-1675.
- Holand, W., Beall, G. (2002). **Glass Ceramic Technology.** The American Ceramic Society. Westerville. USA., :38-73.
- Hong, K.J., Kim, J.M., and Kim. J.K. (2003). **Microstructure and properties of CaO₂-ZrO₂-SiO₂ glass-ceramics prepared by sintering.** J. European Ceram. Soc., 23:2193-2202.
- Kronberg, T., Hupa, L., and Froberg, L. (2004). **Durability of Mat Glaze in Hydrochloric Acid Solution.** Key Engineering Material., 264-268:1565-1568
- Matsumoto, K., Sawamoto, T., Koide S. (1964). **Phase Diagram for Ceramists.**:664:P231
- Pekkan, K., and Karasu, B. (2009). **Zircon-free frits suitable for single fast-firing opaque wall tile glazes and their industrial productions.** J. European Ceram. Soc.,29:1571-1578.
- Ryan, W., and Radford, C. (1987). **White wares Production, Testing and Quality Control.** The Institute of Ceramics. Pergamon Press. North Staffordshire Polytechnic. UK. :233-240.
- Siligardi, C., D'Arrigo, M.C., Leonelli, C. (2000). **Sintering behavior of glass-ceramic frits.** The American Ceramic Society Bulletin.
- Siligardi, C., Leonelli, C., Bondioli, F., Corradi, A., Pellacani, G.C. (2000). **Densification of glass powders belonging to the CaO-ZrO₂-SiO₂ system by microwave heating.** J. European Ceram. Soc., 20:177-183.
- Siligardi, C., Miselli, P., Lusvarghi, L., Reginelli, M. (2011). **Influence of CaO-ZrO₂-Al₂O₃-SiO₂ glass-ceramic frits on the technological properties of porcelain stoneware bodies.** Ceramic International., 37:2851-1858.
- Siligardi, C., Wu, J.P., Boccaccini, A.R. (2006). **Sintering and crystallization of vanadium doped CaO-ZrO₂-SiO₂ glass-ceramics.** Materials Letters., 60:1607-1612.
- Varshneya, A.K. (1994). **Fundamentals of Inorganic Glasses.** Academic Press, Inc., : 14-60.



ภาคผนวก ก

มาตรฐานการทดสอบความทนต่อการดัดโค้ง ความแข็ง และความหนาแน่น



Designation: C 1161 - 94 (Reapproved 1996)

Standard Test Method for Flexural Strength of Advanced Ceramics at Ambient Temperature¹

This standard is issued under the fixed designation C 1161; the number immediately following the designation indicates the year of original adoption or, in the case of revision, the year of last revision. A number in parentheses indicates the year of last reapproval. A superscript epsilon (ϵ) indicates an editorial change since the last revision or reapproval.

1. Scope

1.1 This test method covers the determination of flexural strength of advanced ceramic materials at ambient temperature. Four-point- $1/4$ point and three-point loadings with prescribed spans are the standard. Rectangular specimens of prescribed cross-section sizes are used with specified features in prescribed specimen-fixture combinations.

1.2 The values stated in SI units are to be regarded as the standard. The values given in parentheses are for information only.

1.3 *This standard does not purport to address all of the safety concerns, if any, associated with its use. It is the responsibility of the user of this standard to establish appropriate safety and health practices and determine the applicability of regulatory limitations prior to use.*

2. Referenced Documents

2.1 ASTM Standards:

E 4 Practices for Force Verification of Testing Machines²

E 337 Test Method for Measured Humidity with a Psychrometer (The Measurement of Wet- and Dry-Bulb Temperatures)³

2.2 Military Standard:

MIL-STD-1942 (MR) Flexural Strength of High Performance Ceramics at Ambient Temperature⁴

3. Terminology

3.1 Definitions:

3.1.1 *flexural strength*—a measure of the ultimate strength of a specified beam in bending.

3.1.2 *four-point- $1/4$ point flexure*—configuration of flexural strength testing where a specimen is symmetrically loaded at two locations that are situated one quarter of the overall span, away from the outer two support bearings (see Fig. 1).

3.1.3 *three-point flexure*—configuration of flexural strength testing where a specimen is loaded at a location midway between two support bearings (see Fig. 1).

4. Significance and Use

4.1 This test method may be used for material development, quality control, characterization, and design data generation purposes.

4.2 The flexure stress is computed based on simple beam theory with assumptions that the material is isotropic and homogeneous, the moduli of elasticity in tension and compression are identical, and the material is linearly elastic. The average grain size should be no greater than one fiftieth of the beam thickness. The homogeneity and isotropy assumption in the standard rule out the use of this test for continuous fiber-reinforced ceramics.

4.3 Flexural strength of a group of test specimens is influenced by several parameters associated with the test procedure. Such factors include the loading rate, test environment, specimen size, specimen preparation, and test fixtures. Specimen sizes and fixtures were chosen to provide a balance between practical configurations and resulting errors, as discussed in MIL-STD 1942 (MR) and Refs (1) and (2).⁵ Specific fixture and specimen configurations were designated in order to permit ready comparison of data without the need for Weibull-size scaling.

4.4 The flexural strength of a ceramic material is dependent on both its inherent resistance to fracture and the presence of defects. Analysis of a fracture surface, fractography, though beyond the scope of this test method, is highly recommended for all purposes, especially for design data as discussed in MIL-STD-1942 (MR) and Refs (2-5).

5. Interferences

5.1 The effects of time-dependent phenomena, such as stress corrosion or slow crack growth on strength tests conducted at ambient temperature, can be meaningful even for the relatively short times involved during testing. Such influences must be considered if flexure tests are to be used to generate design data.

5.2 Surface preparation of test specimens can introduce machining flaws which may have a pronounced effect on flexural strength. Machining damage imposed during specimen preparation can be either a random interfering factor, or an inherent part of the strength characteristic to be measured. Surface preparation can also lead to residual stresses. Universal or standardized test methods of surface preparation do not exist. It should be understood that final machining steps may or may not negate machining damage

¹ This test method is under the jurisdiction of ASTM Committee C-28 on Advanced Ceramics and is the direct responsibility of Subcommittee C28.01 on Properties and Performance.

Current edition approved July 25, 1994. Published February 1995. Originally published as C 1161 - 90. Last previous edition C 1161 - 90.

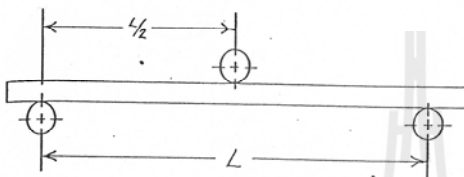
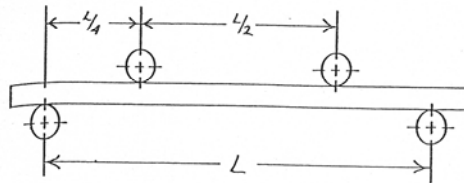
² Annual Book of ASTM Standards, Vol 03.01.

³ Annual Book of ASTM Standards, Vol 11.03.

⁴ Available from Standardization Documents, Order Desk, Bldg. 4, Section D, 700 Robbins Ave., Philadelphia, PA 19111-5094.

⁵ The boldface numbers in parentheses refer to the references at the end of this test method.

C 1161



NOTE—Configuration:
 A: $L = 20$ mm
 B: $L = 40$ mm
 C: $L = 80$ mm

FIG. 1 The Four-Point- $\frac{1}{4}$ Point and Three-Point Fixture Configuration

introduced during the early course or intermediate machining.

6. Apparatus

6.1 *Loading*—Specimens may be loaded in any suitable testing machine provided that uniform rates of direct loading can be maintained. The load-measuring system shall be free of initial lag at the loading rates used and shall be equipped with a means for retaining read-out of the maximum load applied to the specimen. The accuracy of the testing machine shall be in accordance with Practices E 4 but within 0.5 %.

6.2 *Four-Point Flexure*—Four-point- $\frac{1}{4}$ point fixtures (Fig. 1) shall have support and loading spans as shown in Table 1.

6.3 *Three-Point Flexure*—Three-point fixtures (Fig. 1) shall have a support span as shown in Table 1.

6.4 *Bearings*—Three- and four-point flexure:

6.4.1 Cylindrical bearing edges shall be used for the support of the test specimen and for the application of load. The cylinders shall be made of hardened steel which has a hardness no less than HRC 40 or which has a yield strength no less than 1240 MPa (~ 180 ksi). Alternatively, the cylinders may be made of a ceramic with an elastic modulus between 2.0 and 4.0×10^5 MPa (30 – 60×10^6 psi) and a flexural strength no less than 275 MPa (~ 40 ksi). The portions of the test fixture that support the bearings may need to be hardened to prevent permanent deformation. The cylindrical bearing length shall be at least three times the specimen width. The above requirements are intended to ensure that ceramics with strengths up to 1400 MPa (~ 200 ksi) and elastic moduli as high as 4.8×10^5 MPa (70×10^6 psi) can be tested without fixture damage. Higher strength

TABLE 1 Fixture Spans

| Configuration | Support Span (L), mm | Loading Span, mm |
|---------------|--------------------------|------------------|
| A | 20 | 10 |
| B | 40 | 20 |
| C | 80 | 40 |

TABLE 2 Nominal Bearing Diameters

| Configuration | Diameter, mm |
|---------------|--------------|
| A | 2.0 to 2.5 |
| B | 4.5 |
| C | 9.0 |

TABLE 3 Specimen Size

| Configuration | Width (b), mm | Depth (d), mm | Length (L), mm |
|---------------|-------------------|-------------------|--------------------|
| A | 2.0 | 1.5 | 25 |
| B | 4.0 | 3.0 | 45 |
| C | 8.0 | 6.0 | 90 |

and stiffer ceramic specimens may require harder bearings.

6.4.2 The bearing cylinder diameter shall be approximately 1.5 times the beam depth of the test specimen size employed. See Table 2.

6.4.3 The bearing cylinders shall be carefully positioned such that the spans are accurate within ± 0.10 mm. The load application bearing for the three-point configurations shall be positioned midway between the support bearing within ± 0.10 mm. The load application (inner) bearings for the four-point configurations shall be centered with respect to the support (outer) bearings within ± 0.10 mm.

6.4.4 The bearing cylinders shall be free to rotate in order to relieve frictional constraints (with the exception of the middle-load bearing in three-point flexure which need not rotate). This can be accomplished by mounting the cylinders in needle bearing assemblies, or more simply by mounting the cylinders as shown in Figs. 2 and 3. Note that the outer-support bearings roll *outward* and the inner-loading bearings roll *inward*.

6.5 *Semiarticulating-Four-Point Fixture*—Specimens prepared in accordance with the parallelism requirements of 7.1 may be tested in a semiarticulating fixture as illustrated in Fig. 2. The bearing cylinders themselves must be parallel to each other to within 0.015 mm (over their length).

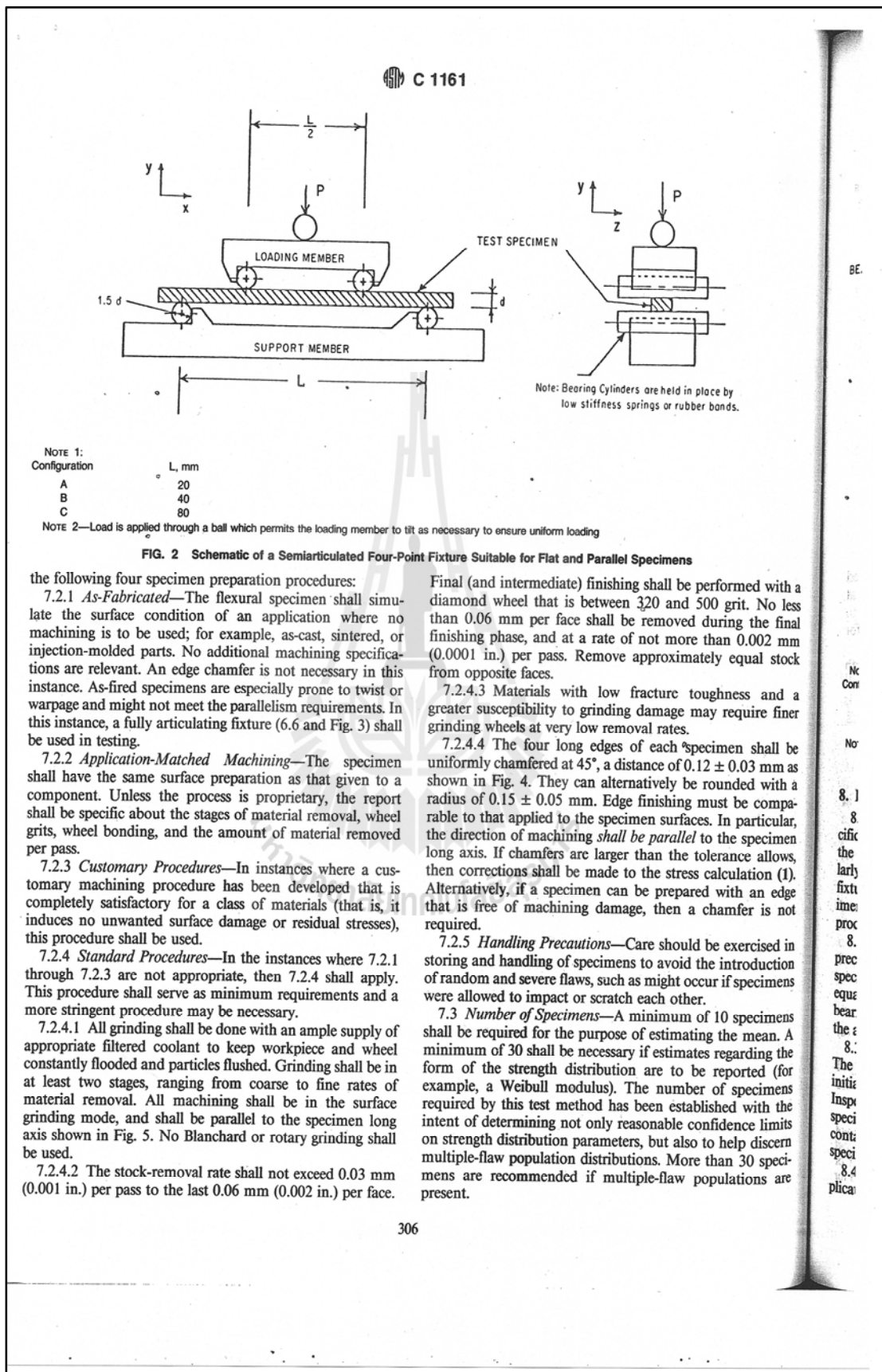
6.6 *Fully Articulating-Four-Point Fixture*—Specimens that are as-fired, heat treated, or oxidized often have slight twists or unevenness. Specimens which do not meet the parallelism requirements of 7.1 shall be tested in a fully articulating fixture as illustrated in Fig. 3.

6.7 The fixture shall be stiffer than the specimen, so that most of the crosshead travel is imposed onto the specimen.

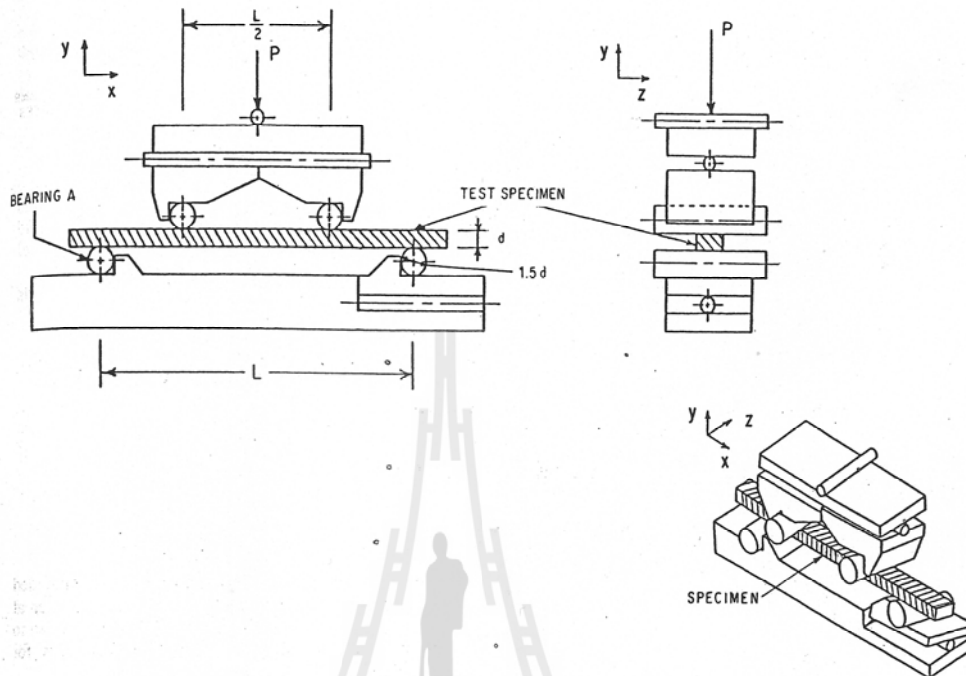
7. Specimen

7.1 *Specimen Size*—Dimensions are given in Table 3 and shown in Fig. 4. Cross-sectional dimensional tolerances are ± 0.13 mm for B and C specimens, and ± 0.05 mm for A. The parallelism tolerances on the four longitudinal faces are 0.015 mm for A and B and 0.03 mm for C. The two end faces need not be precision machined.

7.2 *Specimen Preparation*—Depending upon the intended application of the flexural strength data, use one of



C 1161



NOTE 1:

| Configuration | L, mm |
|---------------|-------|
| A | 20 |
| B | 40 |
| C | 80 |

NOTE 2—Bearing A is fixed so that it will not pivot about the x axis. The other three bearings are free to pivot about the x axis.

FIG. 3 Schematic of a Fully Articulating Four-Point Fixture Suitable for Twisted or Uneven Specimens

8. Procedure

8.1 Test specimens on their appropriate fixtures in specific testing configurations. Test specimens Size A on either the four-point A fixture or the three-point A fixture. Similarly, test B specimens on B fixtures, and C specimens on C fixtures. A fully articulating fixture is required if the specimen parallelism requirements cannot be met. An alternative procedure with a D specimen is given in the Appendix.

8.2 Carefully place each specimen into the test fixture to preclude possible damage and to ensure alignment of the specimen in the fixture. In particular, there should be an equal amount of overhang of the specimen beyond the outer bearings and the specimen should be directly centered below the axis of the applied load.

8.3 Slowly apply the load at right angles to the fixture. The maximum permissible stress in the specimen due to initial load shall not exceed 25 % of the mean strength. Inspect the points of contact between the bearings and the specimen to ensure even line loading and that no dirt or contamination is present. If uneven line loading of the specimen occurs, use fully articulating fixtures.

8.4 Mark the specimen to identify the points of load application and also so that the tensile and compression faces

can be distinguished. Carefully drawn pencil marks will suffice.

8.5 Put cotton, crumpled tissues, or other appropriate material around specimen to prevent pieces from flying out of the fixtures upon fracture. This step may help ensure operator's safety and preserve primary fracture pieces for subsequent fractographic analysis.

8.6 *Loading Rates*—The crosshead rates are chosen so that the strain rate upon the specimen shall be of the order of $1.0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

8.6.1 The strain rate for either the three- or four-point- $1/4$ point mode of loading is as follows:

$$\dot{\epsilon} = 6 ds/L^2$$

where:

$\dot{\epsilon}$ = strain rate,

TABLE 4 Crosshead Speeds for Displacement-Controlled Testing Machine

| Configuration | Crosshead Speeds, mm/min |
|---------------|--------------------------|
| A | 0.2 |
| B | 0.5 |
| C | 1.0 |

C 1161

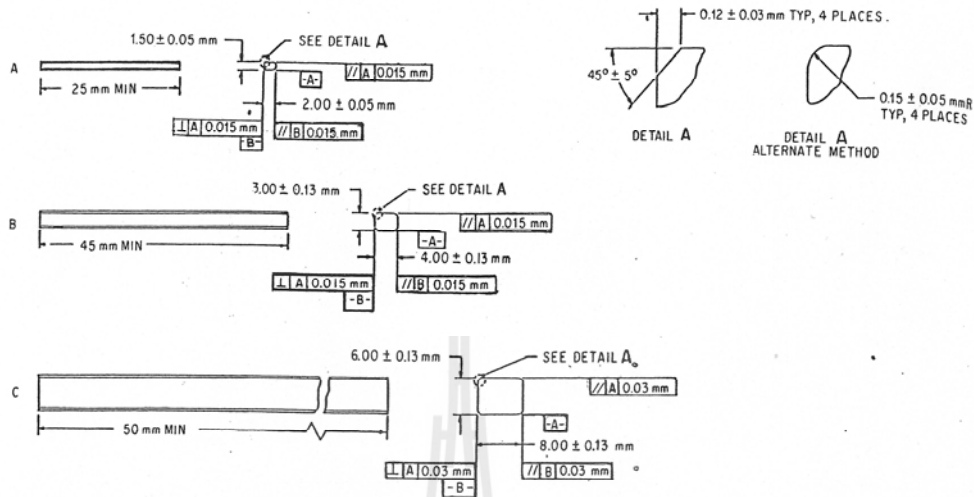


FIG. 4 The Standard Test Specimens.

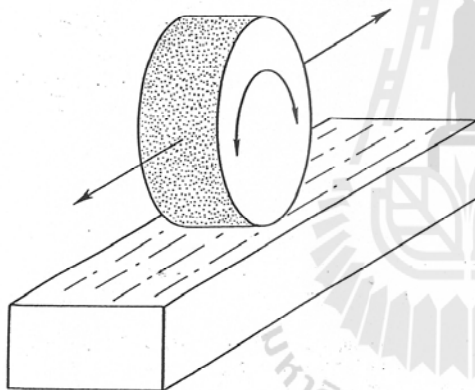


FIG. 5 Surface Grinding Parallel to the Specimen Longitudinal Axis

d = specimen thickness,
 s = crosshead speed, and
 L = outer (support) span.

8.6.2 Crosshead speeds for the different testing configurations are given in Table 4.

8.6.3 Times to failure for typical ceramics will range from 3 to 30 s. It is assumed that the fixtures are relatively rigid and that most of the testing-machine crosshead travel is imposed as strain on the test specimen.

8.7 *Breakload*—Measure the breakload with an accuracy of $\pm 0.5\%$.

8.8 *Specimen Dimension*—Determine the thickness and width of each specimen to within 0.0025 mm (0.0001 in.). In

order to avoid damage in the critical area, it is recommended that measurement be made after the specimen has broken at a point near the fracture origin. It is highly recommended to retain and preserve all primary fracture fragments for fractographic analysis.

8.9 Determine the relative humidity in accordance with Test Method E 337.

8.10 The occasional use of a strain-gaged specimen is recommended to verify that there is negligible error in stress, in accordance with 11.2.

9. Calculation

9.1 The standard formula for the strength of a beam in four-point- $1/4$ point flexure is as follows:

$$S = \frac{3 PL}{4 bd^2} \quad (1)$$

where:

P = breakload,
 L = outer (support) span,
 b = specimen width, and
 d = specimen thickness.

9.2 The standard formula for the strength of a beam in three-point flexure is as follows:

$$S = \frac{3 PL}{2 bd^2} \quad (2)$$

9.3 Equations 1 and 2 shall be used for the reporting of results and are the common equations used for the flexure strength of a specimen.

NOTE 1—It should be recognized however, that Eqs 1 and 2 do not necessarily give the stress that was acting directly upon the flaw that caused failure. (In some instances, for example, for fracture mirror or fracture toughness calculations, the fracture stress must be corrected for subsurface origins and breaks outside the gage length.)

C 1161

NOTE 2—The conversion between pounds per square inch (psi) and megapascals (MPa) is included for convenience (145.04 psi = 1 MPa; therefore, 100 000 psi = 100 ksi = 689.5 MPa.)

10. Report

- 10.1 Test reports shall include the following:
- 10.1.1 Test configuration and specimen size used.
 - 10.1.2 The number of specimens (n) used.
 - 10.1.3 All relevant material data including vintage data or billet identification data. (Did all specimens come from one billet?) As a minimum, the date the material was manufactured shall be reported.
 - 10.1.4 Exact method of specimen preparation, including all stages of machining.
 - 10.1.5 Heat treatments or exposures, if any.
 - 10.1.6 Test environment including humidity (Test Method E 337) and temperature.
 - 10.1.7 Strain rate or crosshead rate.
 - 10.1.8 Report the strength of every specimen in megapascals (pounds per square inch) to three significant figures.
 - 10.1.9 Mean (\bar{S}) and standard deviation (SD) where:

$$\bar{S} = \frac{\sum S}{n} \quad (3)$$

$$SD = \sqrt{\frac{\sum (S - \bar{S})^2}{(n - 1)}} \quad (4)$$

- 10.1.10 Report of any deviations and alterations from the procedures described in this test method.

11. Precision and Bias

11.1 The flexure strength of a ceramic is not a deterministic quantity, but will vary from one specimen to another. There will be an inherent statistical scatter in the results for finite sample sizes (for example, 30 specimens). Weibull statistics can model this variability as discussed in Refs (1) and (6–10). This test method has been devised so that the precision is very high and the bias very low compared to the inherent variability of strength of the material.

11.2 Experimental Errors:

11.2.1 The experimental errors in the flexure test have been thoroughly analyzed and documented in Ref (1). The specifications and tolerances in this test method have been chosen such that the individual errors are typically less than 0.5 % each and the total error is probably less than 3 % for

four-point configurations B and C. (A conservative upper limit is of the order of 5 %.) This is the maximum possible error in stress for an individual specimen.

11.2.2 The error due to cross-section reduction associated with chamfering the edges can be of the order of 1 % for configuration B and less for configuration C in either three or four-point loadings, as discussed in Ref (1). The chamfer sizes in this test method have been reduced relative to those allowed in MIL-STD-1942 (MR). Chamfers larger than specified in this test method shall require a correction to stress calculations as discussed in Ref (1).

11.2.3 Configuration A is somewhat more prone to error which is probably greater than 5 % in four-point loading. Chamfer error due to reduction of cross-section areas is 4.1 %. For this reason, this configuration is not recommended for design purposes, but only for characterization and materials development.

11.3 An intralaboratory comparison of strength values of a high purity (99.9 %) sintered alumina was held (7). Three different individuals with three different universal testing machines on three different days compared the strength of lots of 30 specimens from a common batch of material. Three different fixtures, but of a common design, were used. The mean strengths varied by a maximum of 2.4 % and the Weibull moduli by a maximum of 27 % (average of 11.4). Both variations are well within the inherent scatter predicted for sample sizes of 30 as shown in Refs (1), (7), and (9).

11.4 An interlaboratory comparison of strength of the same alumina as cited in 11.3 was made between two laboratories. A 1.3 % difference in the mean and an 18 % difference in Weibull modulus was observed, both of which are well within the inherent variability of the material.

11.5 An interlaboratory comparison of strength of a different alumina and of a silicon nitride was made between seven international laboratories. Reference (7) is a comprehensive report on this study which tested over 2000 specimens. Experimental results for strength variability on B specimens, in both three- and four-point testing, were generally consistent with analytical predictions of Ref (9). For a material with a Weibull modulus of 10, estimates of the mean (or characteristic strength) for samples of 30 specimens will have a coefficient of variance of 2.2 %. The coefficient of variance for estimates of the Weibull modulus is 18 %.

12. Keywords

12.1 advanced ceramics; flexural strength; four-point flexure; three-point flexure

C 1161

APPENDIX

(Nonmandatory Information)

XI. ALTERNATIVE PROCEDURE

X1.1 An alternative procedure is given in the following paragraphs. This alternate procedure may be used when the procedures in the main text are not suitable.

X1.2 *Fixture Spans*—A support span of 38.10 mm (1.5 in.) shall be used for three- or four-point loading, and a loading span of 19.05 mm (0.75 in.) shall be used for the four-point loading.

X1.3 *Bearing Diameter*—A bearing diameter of 4.5 to 5.0 mm diameter shall be used.

X1.4 *Specimen Size*—The specimen size D shall be as given in Fig. X1.1. The width is 6.35 mm (0.25 in.); the

thickness, 3.18 mm (0.125 in.) and the length greater than 45 mm (1.8 in.).

X1.5 *Crosshead Speed*—Crosshead speed shall be 0.5 mm/min (0.02 in./min).

X1.6 All other testing procedures and tolerances are as specified in the main text for the B configuration.

X1.7 *Precision and Bias*—Data on precision and bias obtained during an interlaboratory round robin study of the flexure strength of a sintered silicon nitride will be published soon. This study was conducted as a subtask of a larger International Energy Agency (IEA) round robin effect (11).

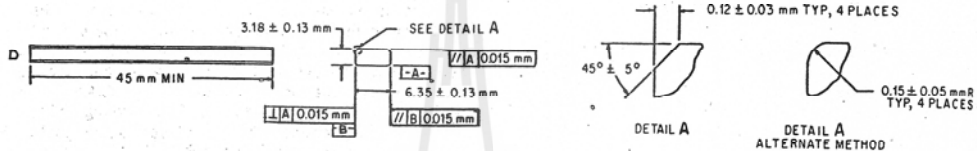


FIG. X1.1 The Alternative 'D' Test Specimen

REFERENCES

- (1) Baratta, F. I., Quinn, G. D., and Matthews, W. T., "Errors Associated With Flexure Testing of Brittle Materials," U.S. Army MTL TR 87-35, July 1987.
- (2) Quinn, G. D., Baratta, F. I., and Conway, J. A., "Commentary on U.S. Army Standard Test Method for Flexural Strength of High Performance Ceramics at Ambient Temperature," U.S. Army AMMRC 85-21, August 1985.
- (3) Hoagland, R., Marshall, C., and Duckworth, W., "Reduction of Errors in Ceramic Bend Tests," *Journal of the American Ceramic Society*, Vol 59, No. 5-6, May-June, 1976, pp. 189-192.
- (4) Quinn, G. D., and Baratta, F. I., "Flexure Data, Can It Be Used For Ceramics Part Design?" *Advanced Materials and Processes*, December 1985, pp. 31-35.
- (5) Quinn, G. D., "Properties Testing and Materials Evaluation," *Ceramic Engineering and Science Proceedings*, Vol 5, May-June 1984, pp. 298-311.
- (6) Quinn, G. D., "Fractographic Analysis and the Army Flexure Test Method," *Fractography of Glass and Ceramics*, Vol 22 of *Advances in Ceramics*, American Ceramic Society, 1988, pp. 314-334.
- (7) Quinn, G. D., "Flexure Strength of Advanced Ceramics—A Round Robin Exercise," U.S. Army MTL TR 89-62, July 1989.
- (8) Davies, D. G. S., "The Statistical Approach to Engineering Design in Ceramics," *Proceedings of the British Ceramic Society*, Vol 22, 1979, pp. 429-452.
- (9) Ritter, J. Jr., Bandyopadhyay, N., and Jakus, K., "Statistical Reproducibility of the Dynamic and Static Fatigue Experiments," *Ceramic Bulletin*, Vol 60, No. 8, 1981, pp. 798-806.
- (10) Weibull, W., "Statistical Distribution Function of Wide Applicability," *Journal of Applied Mechanics*, Vol 18, 1951, p. 293.
- (11) Tennery, V., "International Energy Agency Annex II," *Ceramic Technology Newsletter*, Number 23, April-June 1989.

The American Society for Testing and Materials takes no position respecting the validity of any patent rights asserted in connection with any item mentioned in this standard. Users of this standard are expressly advised that determination of the validity of any such patent rights, and the risk of infringement of such rights, are entirely their own responsibility.

This standard is subject to revision at any time by the responsible technical committee and must be reviewed every five years and if not revised, either reapproved or withdrawn. Your comments are invited either for revision of this standard or for additional standards and should be addressed to ASTM Headquarters. Your comments will receive careful consideration at a meeting of the responsible technical committee, which you may attend. If you feel that your comments have not received a fair hearing you should make your views known to the ASTM Committee on Standards, 100 Barr Harbor Drive, West Conshohocken, PA 19428.



Designation: C 1327 - 96a

Standard Test Method for Vickers Indentation Hardness of Advanced Ceramics¹

This standard is issued under the fixed designation C 1327; the number immediately following the designation indicates the year of original adoption or, in the case of revision, the year of last revision. A number in parentheses indicates the year of last reappraisal. A superscript epsilon (ϵ) indicates an editorial change since the last revision or reappraisal.

1. Scope

1.1 This test method covers the determination of the Vickers indentation hardness of advanced ceramics.

1.2 *This standard does not purport to address all of the safety concerns, if any, associated with its use. It is the responsibility of the user of this standard to establish appropriate safety and health practices and determine the applicability of regulatory limitations prior to use.*

2. Referenced Documents

2.1 ASTM Standards:

- E 4 Practices for Force Verification of Testing Machines²
- E 177 Practice for Use of the Terms Precision and Bias in ASTM Test Methods³
- E 380 Practice for Use of the International System of Units (SI) (the Modernized Metric System)³
- E 384 Test Method for Microhardness of Materials²
- E 691 Practice for Conducting an Interlaboratory Study to Determine the Precision of a Test Method³

2.2 European Standard:

CEN ENV 843-4 Advanced Technical Ceramics, Monolithic Ceramics, Mechanical Properties at Room Temperature, Part 4: Vickers, Knoop and Rockwell Superficial Hardness⁴

2.3 Japanese Standard:

JIS R 1610 Testing Method for Vickers Hardness of High Performance Ceramics⁵

2.4 ISO Standard:

ISO 6507/2 Metallic Materials—Hardness test—Vickers test—Part 2: HV0.2 to less than HV5⁶

3. Terminology

3.1 Definition:

3.1.1 *Vickers hardness number (HV), n*—the number obtained by dividing the applied load in kilograms-force by the surface area of the indentation in square millimetres computed from the mean of the measured diagonals of the indentation. It is assumed that the indentation is an imprint of the undeformed indenter.

4. Summary of Test Method

4.1 This test method describes an indentation hardness test using a calibrated machine to force a pointed, square base, pyramidal diamond indenter having specified face angles, under a predetermined load, into the surface of the material under test and to measure the surface-projected diagonals of the resulting impression after removal of the load.

NOTE 1—A general description of the Vickers indentation hardness test is given in Test Method E 384. The present method is very similar, has most of the same requirements, and differs only in areas required by the special nature of advanced ceramics. This test method also has many elements in common with standards ENV 843-4 and JIS R 1610, which are also for advanced ceramics.

5. Significance and Use

5.1 For advanced ceramics, Vickers indenters are used to create indentations whose surface-projected diagonals are measured with optical microscopes. The Vickers indenter creates a square impression from which two surface-projected diagonal lengths are measured. Vickers hardness is calculated from the ratio of the applied load to the area of contact of the four faces of the undeformed indenter. (In contrast, Knoop indenters are also used to measure hardness, but Knoop hardness is calculated from the ratio of the applied load to the projected area on the specimen surface.)

5.2 Vickers indentation hardness is one of many properties that is used to characterize advanced ceramics. Attempts have been made to relate Vickers indentation hardness to other hardness scales, but no generally accepted methods are available. Such conversions are limited in scope and should be used with caution, except for special cases where a reliable basis for the conversion has been obtained by comparison tests.

5.3 Vickers indentation diagonal lengths are approximately 2.8 times shorter than the long diagonal of Knoop indentations, and the indentation depth is approximately 1.5 times deeper than Knoop indentations made at the same load.

5.4 Vickers indentations are influenced less by specimen surface flatness, parallelism, and surface finish than Knoop indentations, but these parameters must be considered nonetheless.

5.5 Vickers indentations are much more likely to cause cracks in advanced ceramics than Knoop indentations. The cracks may influence the measured hardness by fundamentally altering the deformation processes that contribute to the formation of an impression, and they may impair or preclude measurement of the diagonal lengths due to excessive damage at the indentation tips or sides.

5.6 A full hardness characterization includes measure-

¹ This test method is under the jurisdiction of ASTM Committee C-28 on Advanced Ceramics and is the direct responsibility of Subcommittee C28.01 on Properties and Performance.

Current edition approved Dec. 10, 1996. Published February 1997. Originally published as C 1327 - 96. Last previous edition C 1327 - 96.

² Annual Book of ASTM Standards, Vol 03.01.

³ Annual Book of ASTM Standards, Vol 14.02.

⁴ Available from European Committee for Standardization, Brussels, Belgium.

⁵ Available from Japanese Standards Association, Tokyo, Japan.

⁶ Available from International Standards Organization, Geneva, Switzerland.

C 1327

ments over a broad range of indentation loads. A comprehensive characterization of this type is recommended but is beyond the scope of this test method, which measures hardness at a single, designated load.

6. Interferences

6.1 Cracking from the indentation tips can interfere with determination of tip location and thus the diagonal length measurements.

6.2 Cracking or spalling around the Vickers impression may occur and alter the shape and clarity of the indentation, especially for coarse-grained ceramics whereby grains may cleave and dislodge. The cracking may occur in a time-dependent manner (minutes or hours) after the impression is made.

6.3 Porosity (either on or just below the surface) may interfere with measuring Vickers hardness, especially if the indentation falls directly onto a large pore or if the indentation tip falls in a pore.

6.4 At higher magnifications in the optical microscope, it may be difficult to obtain a sharp contrast between the indentation tip and the polished surface of some advanced ceramics. This may be overcome by careful adjustment of the lighting as discussed in Test Method E 384.

7. Apparatus

7.1 Testing Machines:

7.1.1 There are two general types of machines available for making this test. One type is a self-contained unit built for this purpose, and the other type is an accessory available to existing microscopes. Usually, this second type is fitted on an inverted-stage microscope. Descriptions of the various machines are available (1-3).⁷

7.1.2 Design of the machine should be such that the loading rate, dwell time, and applied load can be set within the limits set forth in 10.5. It is an advantage to eliminate the human element whenever possible by appropriate machine design. The machine should be designed so that vibrations induced at the beginning of a test will be damped out by the time the indenter touches the sample.

7.1.3 The calibration of the balance beam should be checked monthly or as needed. Indentations in standard reference materials may also be used to check calibration when needed.

7.2 Indenter:

7.2.1 The indenter shall meet the specifications for Vickers indenters. See Test Method E 384. The four edges formed by the four faces of the indenter shall be sharp. Chamfered edges (as in Ref (4)) are not permitted. The tip offset shall be not more than 0.5 μm in length.

7.2.2 Figure 1 shows the indenter. The depth of the indentation is $1/3$ the length of the diagonal. The indenter has an angle between opposite faces of $136^\circ 0 \text{ min}$ ($\pm 30 \text{ min}$).

7.2.3 The diamond should be examined periodically; and if it is loose in the mounting material, chipped, or cracked, it shall be replaced.

⁷ The boldface numbers in parentheses refer to the list of references at the end of this test method.

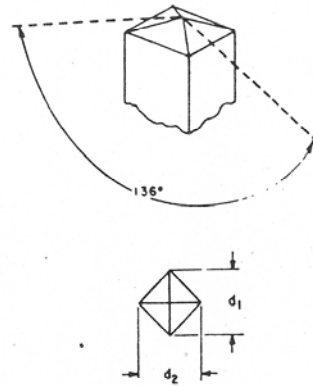


FIG. 1 Vickers Indenter

NOTE 2—This requirement is from Test Method E 384 and is especially pertinent to Vickers indenters used for advanced ceramics. Vickers indenters are often used at high loads in advanced ceramics in order to create cracks. Such usage can lead to indenter damage. The diamond indenter can be examined with a scanning electron microscope, or indents can be made into soft copper to help determine if a chip or crack is present.

7.3 Measuring Microscope:

7.3.1 The measurement system shall be constructed so that the length of the diagonals can be determined with errors not exceeding $\pm 0.0005 \text{ mm}$.

NOTE 3—Stage micrometres with uncertainties less than this should be used to establish calibration constants for the microscope. See Test Method E 384. Ordinary stage micrometres, which are intended for determining the approximate magnification of photographs, may be too coarsely ruled or may not have the required accuracy and precision.

7.3.2 The numerical aperture (NA) of the objective lens shall be between 0.65 and 0.90.

NOTE 4—The apparent length of a Vickers indentation will increase as the resolving power and NA of a lens increases. The variation is much less than that observed in Knoop indentations, however (2, 5, 6). The range of NA specified by this test method corresponds to 40 to 100 \times objective lenses. The higher power lenses may have higher resolution, but the contrast between the indentation tips and the polished surface may be less.

7.3.3 A filter may be used to provide monochromatic illumination. Green filters have proved to be useful.

8. Preparation of Apparatus

8.1 *Verification of Load*—Most of the machines available for Vickers hardness testing use a loaded beam. This beam shall be tested for zero load. An indentation should not be visible with zero load, but the indenter should contact the sample. Methods of verifying the load application are given in Practices E 4.

8.2 *Separate Verification of Load, Indenter, and Measuring Microscope*—Procedures in Test Method E 384, Section 14, may be followed.

8.3 *Verification by Standard Reference Materials*—Standard reference blocks, SRM No. 2831, of tungsten carbide that are available from the National Institute of Standards

C 1327

and Technology⁸ can be used to verify that an apparatus produces a Vickers hardness within $\pm 5\%$ of the certified value.

9. Test Specimens

9.1 The Vickers indentation hardness test is adaptable to a wide variety of advanced ceramic specimens. In general, the accuracy of the test will depend on the smoothness of the surface and, whenever possible, ground and polished specimens should be used. The back of the specimen shall be fixed so that the specimen cannot rock or shift during the test.

9.1.1 *Thickness*—As long as the specimen is over ten times as thick as the indentation depth, the test will not be affected. In general, if specimens are at least 0.50 mm thick, the hardness will not be affected by variations in the thickness.

9.1.2 *Surface Finish*—Specimens should have a ground and polished surface. The roughness should be less than 0.1 μm rms. However, if one is investigating a surface coating or treatment, one cannot grind and polish the specimen.

⁵NOTE 5—This requirement is necessary to ensure that the surface is flat and that the indentation is sharp. Residual stresses from polishing are of less concern for most advanced ceramics than for glasses or metals. References (7) and (8) report that surfaces prepared with 1 μm or finer diamond abrasive had no effect on measured ceramic hardness. Hardness was only affected when the surface finish had an optically resolvable amount of abrasive damage (7). (Extra caution may be appropriate during polishing of transformation toughening ceramics, such as some zirconias, since the effect upon hardness is not known.)

10. Procedure

10.1 *Specimen Placement*—Place the specimen on the stage of the machine so that the specimen will not rock or shift during the measurement. The specimen surface shall be clean and free of any grease or film.

10.2 Specimen Leveling:

10.2.1 The surface of the specimen being tested shall lie in a plane normal to the axis of the indenter. The angle of the indenter and specimen surface should be within 2° perpendicular.

⁶NOTE 6—Greater amounts of tilting produce nonuniform indentations and invalid test results. A 2° tilt will cause an asymmetrical indentation which is just noticeable, and will cause a 1% error in hardness (9).

10.2.2 If one leg of a diagonal is noticeably longer than the other leg of the same diagonal, resulting in a deformed indentation, misalignment is probably present and should be corrected before proceeding with any measurements. See Test Method E 384.

10.2.3 Leveling the specimen is facilitated if one has a leveling device.⁹

10.3 *Magnitude of Test Load*—A test load of 9.81 N (1 kgf) is specified. If another load is used because of a special

requirement, or due to cracking problems at 9.81 N, then the reporting procedure of 12.6 shall be used.

10.4 *Clean the Indenter*—The indenter shall be cleaned prior to and during a test series. A cotton swab with ethanol, methanol, or isopropanol may be used. Indenting into soft copper also may help remove debris.

⁷NOTE 7—Ceramic powders or fragments from the ceramic test piece can adhere to the diamond indenter.

10.5 Application of Test Load:

10.5.1 Start the machine smoothly. The rate of indenter motion prior to contact with the specimen shall be 0.015 to 0.070 mm/s. If the machine is loaded by an electrical system or a dash-pot lever system, it should be mounted on shock absorbers which damp out all vibrations by the time the indenter touches the specimen.

⁸NOTE 8—This rate of loading is consistent with Test Method E 384.

10.5.2 The time of application of the full test load shall be 15 s (± 2) unless otherwise specified. After the indenter has been in contact with the specimen from this required dwell time, raise it carefully off the specimen to avoid a vibration impact.

10.5.3 The operator shall not bump or inadvertently contact the test machine or associated support (for example, the table) during the period of indenter contact with the specimen.

10.6 *Spacing of Indentations*—Allow a distance of at least four diagonal lengths between the centers of the indentations as illustrated in Fig. 2. If there is cracking from the indentations, the spacing shall be increased to at least five times the length of the cracks, as shown in Fig. 2.

10.7 Acceptability of Indentations:

10.7.1 If there is excessive cracking from the indentation tips and sides, or the indentation is asymmetric, the indent shall be rejected for measurement. Figure 3 provides guid-

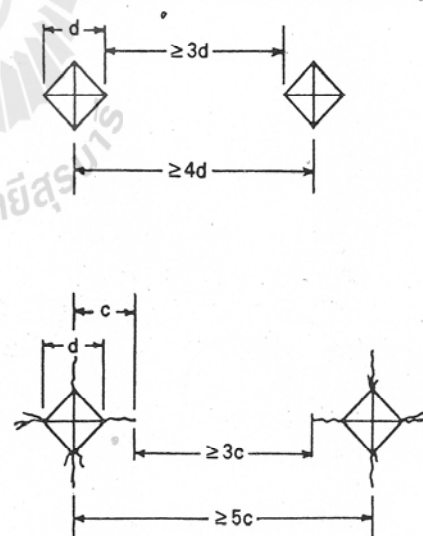


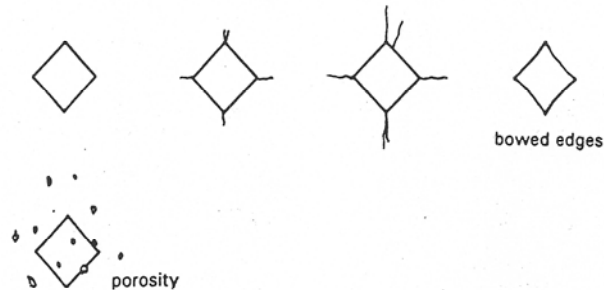
FIG. 2 Closest Permitted Spacing for Vickers Indentations

⁸ National Institute of Standards and Technology, Standard Reference Materials Program, Gaithersburg, MD 20899.

⁹ The sole source of supply of the apparatus known to the committee at this time is the Tukon Tester leveling device, available from the Wilson Division of Instron Corp. If you are aware of alternative suppliers, please provide this information to ASTM Headquarters. Your comments will receive careful consideration at a meeting of the responsible technical committee, which you may attend.

C 1327

ACCEPTABLE INDENTATIONS



UNACCEPTABLE INDENTATIONS

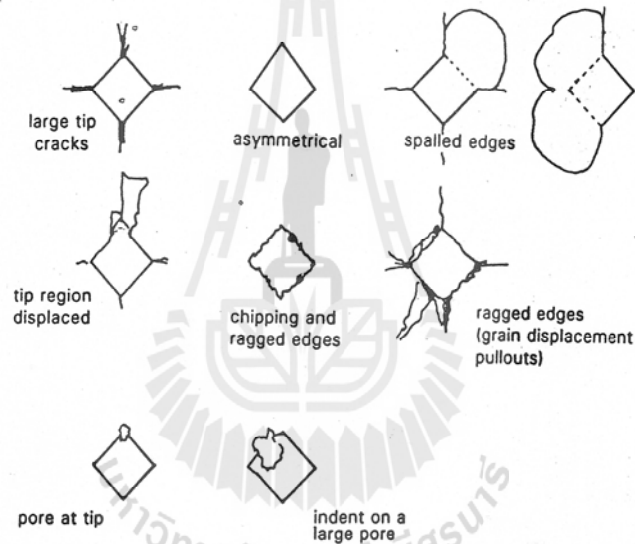


FIG. 3 Guidelines for the Acceptance of Indentations

ance in this assessment. If this occurs on most indentations, a lower indentation load (recommended 4.90 N) may be tried.

NOTE 9—If the indentations are still not acceptable, this test method shall not be used to measure hardness. It is recommended that hardness be evaluated by the Knoop hardness method.

10.7.2 If an indentation tip falls in a pore, the indentation shall be rejected. If the indentation lies in or on a large pore, the indent shall be rejected.

NOTE 10—In many ceramics, porosity may be small and finely distributed. The indentations will intersect some porosity. The measured hardness in such instances properly reflects a diminished hardness relative to the fully dense advanced ceramic. The intent of the restrictions in 10.6 is to rule out obviously unsatisfactory or atypical

indentations for measurement purposes.

10.7.3 If the impression has an irregularity that indicates the indenter is chipped or cracked, the indent shall be rejected and the indenter shall be replaced.

10.8 In some materials, cracking around the indent may occur in a time dependent manner. If this occurs, the indentation size measurements specified in Section 11 should be made as soon as is practical after the indentation is made. That is, each indent should be measured immediately after it is made (instead of making five or ten indentations and then measuring them).

10.9 *Location of Indentations*—Indentations shall be made in representative areas of the advanced ceramic

 C 1327

microstructure. They shall not be restricted to high density regions if such regions exist.

10.10 *Number of Indentations*—For homogeneous and fully dense advanced ceramics, at least five and preferably ten acceptable indentations shall be made. If the ceramic is multiphase, not homogeneous, or not fully dense, ten acceptable indentations shall be made.

11. Measurement of Indentation

11.1 The accuracy of the test method depends to a very large extent on this measurement, as follows:

11.1.1 If the measuring system contains a light source, take care to use the system only after it has reached equilibrium temperature. This is because the magnification of a microscope depends on the tube length.

11.1.2 Calibrate the measuring system carefully with an accurate and precision stage micrometer or with an optical grating.

11.1.3 Adjust the illumination and focusing conditions carefully as specified in Test Method E 384 to obtain the optimum view and clarity of the impression. Proper focus and illumination are critical for accurate and precise readings. Both indentation tips shall be in focus at the same time. Do not change the focus once the measurement of the diagonal length has begun.

NOTE 11—The lighting intensity and the settings of the field and aperture diaphragms can have a noticeable effect upon the apparent location of the tips in Vickers indentations. Consult the manufacturer's guidelines for optimum procedures. Additional information is presented in Test Method E 384. In general, the field diaphragm can be closed so that it barely enters or just disappears from the field of view. The aperture diaphragm can be closed in order to reduce glare and sharpen the image, but it should not be closed so much as to cause diffraction that distorts the edges of the indentation.

NOTE 12—Uplift and curvature of the sides of the impressions may be substantial in impressions in advanced ceramics, which may cause the sides of the impression to be slightly out of focus. The tips of the impression shall be focused on for measurement of the indentation diagonals. It may be helpful to focus on a small microstructural feature on the flat specimen surface just beyond the indentation tips.

11.1.4 If either a measuring microscope or a filar micrometer eyepiece is used, always rotate the drum in the same direction to eliminate backlash errors.

11.1.5 Follow the manufacturer's guidelines for the use of crosshairs or graduated lines. To eliminate the influence of the thickness of the line, always use the same edge of the crosshair or graduation line. **CAUTION**—Serious systematic errors can occur due to improper crosshair usage. Procedures vary considerably between different equipment. In nearly all instances, the crosshairs should not be placed entirely over or fully cover the indentation tip as shown in Fig. 4a. The indentation tip should be just visible in the fringe of light on the side of the crosshair or graduated line as shown in Fig. 4b or 4c. In some measuring systems with twin crosshairs, the measurement is made with the inside edge of the two lines as shown in Fig. 4b. In other measuring systems, particularly those with a single moveable crosshair, the measurement is made with the same side of the crosshair as shown in Fig. 4c.

11.1.6 Read the two diagonals of the indent to within 0.00025 mm and determine the average of the diagonal lengths.

11.1.7 Use the same filters in the light system at all times. Usually a green filter is used.

11.1.8 For transparent or translucent ceramics, where contrast is poor, the specimen may be coated (for example, a gold/palladium coating) to improve the measurability of the indents (4). Such coatings shall be less than 50 nm thick and shall be applied after the indentations have been made. Never indent into coatings made to enhance visibility.

12. Calculation

12.1 Vickers hardness may be calculated and reported either in units of GPa (12.2) or as Vickers hardness number (12.3).

12.2 The Vickers hardness with units of GPa is computed as follows:

$$HV = 0.0018544 (P/d^2) \quad (1)$$

where:

P = load, N, and

d = average length of the two diagonals of the indentation, mm.

NOTE 13—This computation and set of units are in accordance with the recommendations of Practice E 380.

12.3 The Vickers hardness number is computed as follows:

$$HV = 1.8544 (P/d^2) \quad (2)$$

where:

P = load, kgf, and

d = average length of the two diagonals of the indentation, mm.

NOTE 14—This computation is consistent with Test Method E 384.

Alternately, the Vickers hardness number also may be computed as follows:

$$HV = (0.102)(1.8544)(P/d^2) \quad (3)$$

where:

P = load, N, and

d = average length of the two diagonals of the indentation, mm.

NOTE 15—This computation is consistent with ISO 6507/2, ENV 843-4, and JIS R 1610.

NOTE 16—Equations 2 and 3 compute the Vickers hardness number, which is a dimensionless number; for example, $HV = 1500$. HV formerly had been assigned units of kgf/mm². Equations 2 and 3 produce the same Vickers hardness number.

NOTE 17—The factor 0.102 in Eq 3 becomes necessary through the introduction of the SI unit newton for the test force instead of kilogram-force to avoid changing the value of the Vickers hardness number from its traditional units.

12.4 The mean hardness, \overline{HV} , is:

$$\overline{HV} = \frac{\sum HV_n}{n} \quad (4)$$

where:

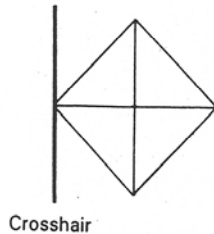
HV_n = HV obtained from n th indentation and

n = number of indentations.

12.5 The standard deviation, S , is:

$$S = \sqrt{\frac{\sum (HV - HV_n)^2}{n - 1}} \quad (5)$$

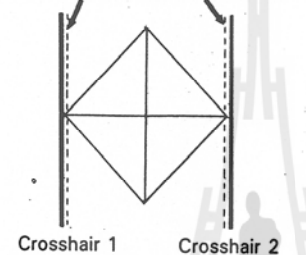
C 1327



Crosshair

- (a) **INCORRECT.** Crosshair completely covers the tip.

Light fringe (Size is exaggerated)



Crosshair 1

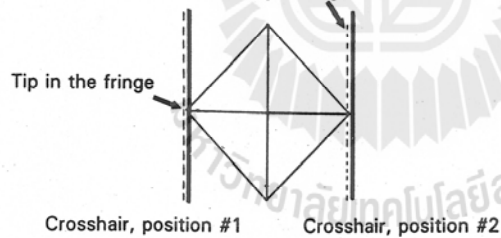
Crosshair 2

Setting the Zero



- (b) **CORRECT.** Double crosshair measurement system, whereby the indentation is intended to be measured between two crosshairs or measuring lines. Indentation tips should be on the inside edge (in the fringe) of each crosshair. The measuring system is zeroed by bringing the inside measuring line inside edges together as shown on the right.

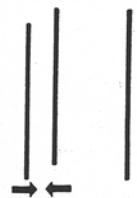
Light fringe



Crosshair, position #1

Crosshair, position #2

Setting the Zero



- (c) **CORRECT.** Single crosshair and some double crosshair measurement systems. The indentation tip is on the same side of the crosshair line(s). The measuring system is zeroed with the tip on the same side of one line for a single crosshair system, or with both lines superimposed in a double crosshair system as shown on the right.

FIG. 4. Crosshair Measurement Systems

12.6 The hardness symbol *HV* shall be supplemented by a number indicating the test force used, expressed in newtons multiplied by 0.102 (and therefore equal to the test force expressed in kilograms-force), and optionally a number indicating the duration of test force applications in seconds. So,

for example, *HV*1/15 means the Vickers hardness for an applied test force of 9.81 N (1 kgf) applied for 15 s at full load.

13. Report

13.1 The report shall include the following information:

 C 1327

- 13.1.1 Mean *HV*,
- 13.1.2 Test load,
- 13.1.3 Duration of test load,
- 13.1.4 Standard deviation,
- 13.1.5 Test temperature and humidity,
- 13.1.6 Number of satisfactory indentations measured, as well as the total number of indents made,
- 13.1.7 Surface conditions and surface preparation,
- 13.1.8 Thermal history of the sample,
- 13.1.9 The extent of cracking (if any) observed, and
- 13.1.10 Deviations from the specified procedures, if any.

14. Precision and Bias

14.1 The precision and bias of microhardness measurements depend on strict adherence to the stated test procedure and are influenced by instrumental and material factors and indentation measurement errors.

14.2 The consistency of agreement for repeated tests on the same material is dependent on the homogeneity of the material, repeatability and reproducibility of the hardness tester, and consistent, careful measurements of the indents by a competent operator.

14.3 Instrumental factors that can affect test results include accuracy of loading, inertia effects, speed of loading, vibrations, the angle of indentation, lateral movement of the indenter or sample, indentation, and indenter shape deviations. Results are particularly sensitive to vibration or impact, which will produce larger indents and lower apparent hardness results.

14.4 The largest source of error or uncertainty in hardness usually arises from the error and uncertainty in the measurement of the diagonal length.

14.4.1 The harder the material, the smaller the indent size is. Therefore, hardness uncertainties are usually greater for harder materials.

14.4.2 Diagonal length measurement errors include inaccurate calibration of the measuring device, inadequate resolving power of the objective, insufficient magnification, operator bias in sizing the indents, poor image quality, and nonuniform illumination. These can contribute to both bias and precision errors.

14.4.3 The numerical aperture (NA) of the objective lens determines the maximum useful magnification and the resolving power of the microscope. The higher the NA of the lens, the longer the indentation will appear. This limited resolution leads to a bias error since the microscope is not able to resolve the exact tip and thus leads to underestimates

TABLE 1 Precision of Diagonal Length Measurements Estimated from an Interlaboratory Round Robin Project (10, 11)

| Load, <i>P</i> (N) | Number of Laboratories | Average Diagonal Length, <i>d</i> (μm) | Within-Laboratory Repeatability | | Between-Laboratory Reproducibility | |
|--------------------|------------------------|--|--|-----------------------------|--|-----------------------------|
| | | | Expanded Uncertainty ^c (μm) | Coefficient of Variation, % | Expanded Uncertainty ^c (μm) | Coefficient of Variation, % |
| 9.81 ^A | 10 | 34.52 | 0.56 | 0.58 | 2.94 | 3.05 |
| 9.81 ^B | 8 | 34.57 | 0.62 | 0.64 | 2.70 | 2.79 |

^A Indentations made by organizing laboratory. Outlier results from one laboratory deleted.

^B Indentations made by participating laboratories. Outlier results from two laboratories deleted. One other laboratory did not do this part of the exercise.

^C Coverage factor of 2.8, corresponding to a 95 % confidence interval.

of the true length. The theoretical shortening is estimated to be $\lambda/2NA$, where λ is the wavelength of the light used (2, 5). Experimental evidence indicates that actual shortening is less than this, but the use of different NA objective lenses will contribute to a reproducibility (between-laboratory) uncertainty of less than $\pm 0.2 \mu\text{m}$ (5, 6). (This error is substantially less for Vickers indentations than for Knoop indentations.)

14.5 A round robin was conducted to evaluate the suitability of tungsten carbide-cobalt specimens as standard hardness test blocks (10, 11). The results of this eleven-laboratory round robin can be used to evaluate the precision of Vickers hardness measurements for a hard material (~15 GPa) that does not pose difficult measuring problems. Within-laboratory repeatability and between-laboratory reproducibility were evaluated in accordance with Practices E 177 and E 691. The results are listed in Table 1, which shows the repeatability and reproducibility in measured diagonal lengths. The hardness repeatability interval when expressed as a percentage is double the diagonal-length repeatability interval. Participants read five indents made at 9.81 N at the organizing laboratory, and also made and measured five of their own indents at the same load. The within-laboratory hardness repeatabilities were 1.2 and 1.3 % (coefficient of variation, COV), respectively. The between-laboratory hardness reproducibilities were 6.1 and 5.6 % (COV), respectively. The reproducibility estimates were made after deleting one or two outlier sets as noted in Table 1. The reproducibility uncertainty includes both the hardness measurement uncertainty and the variations in hardness ($\pm 2.8 \%$, COV) of the eight blocks used in the round robin.

15. Keywords

15.1 advanced ceramics; cracks; indentation; microscope; Vickers hardness

 C 1327

REFERENCES

- (1) Small, L., *Hardness Theory and Practice (Part I: Practice)*, Service Diamond Tool Co., Ann Arbor, MI, 1960, pp. 241-243.
- (2) Mott, B. W., *Micro-Indentation Hardness Testing*, Butterworth's Scientific Publications, London, 1956.
- (3) Blau, P. J., "Methods and Applications of Microindentation Hardness Testing," *Applied Metallography*, Vander Voort, G. F., ed., Van Nostrand-Reinhold, 1986, pp. 123-138.
- (4) Clinton, D. J., and Morrell, R., "Hardness Testing of Ceramic Materials," *Material Chemistry and Physics*, Vol 17, 1987, pp. 461-473.
- (5) Brown, A. R. G., and Ineson, E., "Experimental Survey of Low-Load Hardness Testing Machines," *Journal of Iron and Steel Institute*, Vol 169, 1951, pp. 376-388.
- (6) Gahn, J., "Neuere Erkenntnisse zur Mikro-Härte," (New Results on Microhardness), *Verein Deutscher Ingenieure-Berichte (Society of German Engineers, Reports)*, Nr 160, 1972, pp. 25-41.
- (7) Naylor, M. G. S., and Page, T. F., "Microhardness, Friction and Wear of SiC and Si₃N₄ Materials as a Function of Load, Temperature and Environment," Third Annual Technical Report, October 1981, Cambridge University, England.
- (8) Thibault, N. W., and Nyquist, H. L., "The Measured Hardness of Hard Substances and Factors Affecting Its Determination," *Transactions of the American Society of Metals*, Vol 38, 1947, pp. 271-330.
- (9) Mulhearn, T. O., and Samuels, L. E., "The Errors Introduced into Diamond Pyramid Hardness Testing by Tilting the Specimen," *Journal of Iron and Steel Institute*, August 1955, pp. 354-359.
- (10) Gettings, R. J., Quinn, G. D., Ruff, A. W., and Ives, L. K., "Development of Ceramic Hardness Reference Materials," *New Horizons for Materials, Proceedings of the 8th World Congress on Ceramics*, Florence, Italy, July 1994, Vincenzini, P., ed., Techna, Faenza, 1995, pp. 617-624.
- (11) Gettings, R. J., Quinn, G. D., Ruff, A. W., and Ives, L. K., "Hardness Standard Reference Materials (SRM) for Advanced Ceramics," *Verein Deutscher Ingenieure Reports*, 1194, 1995, pp. 255-264.

The American Society for Testing and Materials takes no position respecting the validity of any patent rights asserted in connection with any item mentioned in this standard. Users of this standard are expressly advised that determination of the validity of any such patent rights, and the risk of infringement of such rights, are entirely their own responsibility.

This standard is subject to revision at any time by the responsible technical committee and must be reviewed every five years and if not revised, either reapproved or withdrawn. Your comments are invited either for revision of this standard or for additional standards and should be addressed to ASTM Headquarters. Your comments will receive careful consideration at a meeting of the responsible technical committee, which you may attend. If you feel that your comments have not received a fair hearing you should make your views known to the ASTM Committee on Standards, 100 Barr Harbor Drive, West Conshohocken, PA 19428.





Designation: C 373 - 88 (Reapproved 1994)

Standard Test Method for Water Absorption, Bulk Density, Apparent Porosity, and Apparent Specific Gravity of Fired Whiteware Products¹

This standard is issued under the fixed designation C 373; the number immediately following the designation indicates the year of original adoption or, in the case of revision, the year of last revision. A number in parentheses indicates the year of last reapproval. A superscript epsilon (ϵ) indicates an editorial change since the last revision or reapproval.

1. Scope

1.1 This test method covers procedures for determining water absorption, bulk density, apparent porosity, and apparent specific gravity of fired unglazed whiteware products.

1.2 *This standard does not purport to address all of the safety concerns, if any, associated with its use. It is the responsibility of the user of this standard to establish appropriate safety and health practices and determine the applicability of regulatory limitations prior to use.*

2. Significance and Use

2.1 Measurement of density, porosity, and specific gravity is a tool for determining the degree of maturation of a ceramic body, or for determining structural properties that may be required for a given application.

3. Apparatus and Materials

3.1 *Balance*, of adequate capacity, suitable to weigh accurately to 0.01 g.

3.2 *Oven*, capable of maintaining a temperature of $150 \pm 5^\circ\text{C}$ ($302 \pm 9^\circ\text{F}$).

3.3 *Wire Loop, Halter, or Basket*, capable of supporting specimens under water for making suspended mass measurements.

3.4 *Container*—A glass beaker or similar container of such size and shape that the sample, when suspended from the balance by the wire loop, specified in 3.3, is completely immersed in water with the sample and the wire loop being completely free of contact with any part of the container.

3.5 *Pan*, in which the specimens may be boiled.

3.6 *Distilled Water*.

4. Test Specimens

4.1 At least five representative test specimens shall be selected. The specimens shall be unglazed and shall have as much of the surface freshly fractured as is practical. Sharp edges or corners shall be removed. The specimens shall contain no cracks. The individual test specimens shall weigh at least 50 g.

5. Procedure

5.1 Dry the test specimens to constant mass (Note) by

¹ This test method is under the jurisdiction of ASTM Committee C-21 on Ceramic Whitewares and Related Products and is the direct responsibility of Subcommittee C21.03 on Fundamental Properties.

Current edition approved Sept. 30, 1988. Published November 1988. Originally published as C 373 - 55 T. Last previous edition C 373 - 72 (1982).

heating in an oven at 150°C (302°F), followed by cooling in a desiccator. Determine the dry mass, D , to the nearest 0.01 g.

NOTE—The drying of the specimens to constant mass and the determination of their masses may be done either before or after the specimens have been impregnated with water. Usually the dry mass is determined before impregnation. However, if the specimens are friable or evidence indicates that particles have broken loose during the impregnation, the specimens shall be dried and weighed after the suspended mass and the saturated mass have been determined, in accordance with 5.3 and 5.4. In this case, the second dry mass shall be used in all appropriate calculations.

5.2 Place the specimens in a pan of distilled water and boil for 5 h, taking care that the specimens are covered with water at all times. Use setter pins or some similar device to separate the specimens from the bottom and sides of the pan and from each other. After the 5-h boil, allow the specimens to soak for an additional 24 h.

5.3 After impregnation of the test specimens, determine to the nearest 0.01 g the mass, S , of each specimen while suspended in water. Perform the weighing by placing the specimen in a wire loop, halter, or basket that is suspended from one arm of the balance. Before actually weighing, counterbalance the scale with the loop, halter, or basket in place and immerse in water to the same depth as is used when the specimens are in place. If it is desired to determine only the percentage of water absorption, omit the suspended mass operation.

5.4 After the determination of the suspended mass or after impregnation, if the suspended mass is not determined, blot each specimen lightly with a moistened, lint-free linen or cotton cloth to remove all excess water from the surface, and determine the saturated mass, M , to the nearest 0.01 g. Perform the blotting operation by rolling the specimen lightly on the wet cloth, which shall previously have been saturated with water and then pressed only enough to remove such water as will drip from the cloth. Excessive blotting will introduce error by withdrawing water from the pores of the specimen. Make the weighing immediately after blotting, the whole operation being completed as quickly as possible to minimize errors due to evaporation of water from the specimen.

6. Calculation

6.1 In the following calculations, the assumption is made that 1 cm^3 of water weighs 1 g. This is true within about 3 parts in 1000 for water at room temperature.

6.1.1 Calculate the exterior volume, V , in cubic centimetres, as follows:

$$V = M - S$$

 C 373

6.1.2 Calculate the volumes of open pores V_{OP} and impervious portions V_{IP} in cubic centimetres as follows:

$$V_{OP} = M - D$$

$$V_{IP} = D - S$$

6.1.3 The apparent porosity, P , expresses, as a percent, the relationship of the volume of the open pores of the specimen to its exterior volume. Calculate the apparent porosity as follows:

$$P = [(M - D)/V] \times 100$$

6.1.4 The water absorption, A , expresses as a percent, the relationship of the mass of water absorbed to the mass of the dry specimen. Calculate the water absorption as follows:

$$A = [(M - D)/D] \times 100$$

6.1.5 Calculate the apparent specific gravity, T , of that portion of the test specimen that is impervious to water, as follows:

$$T = D/(D - S)$$

6.1.6 The bulk density, B , in grams per cubic centimetre, of a specimen is the quotient of its dry mass divided by the exterior volume, including pores. Calculate the bulk density as follows:

$$B = D/V$$

7. Report

7.1 For each property, report the average of the values obtained with at least five specimens, and also the individual values. Where there are pronounced differences among the individual values, test another lot of five specimens and, in addition to individual values, report the average of all ten determinations.

8. Precision and Bias

8.1 This test method is accurate to $\pm 0.2\%$ water absorption in interlaboratory testing when the average value recorded by all laboratories is assumed to be the true water absorption. The precision is approximately $\pm 0.1\%$ water absorption on measurements made by a single experienced operator.

The American Society for Testing and Materials takes no position respecting the validity of any patent rights asserted in connection with any item mentioned in this standard. Users of this standard are expressly advised that determination of the validity of any such patent rights, and the risk of infringement of such rights, are entirely their own responsibility.

This standard is subject to revision at any time by the responsible technical committee and must be reviewed every five years and if not revised, either reapproved or withdrawn. Your comments are invited either for revision of this standard or for additional standards and should be addressed to ASTM Headquarters. Your comments will receive careful consideration at a meeting of the responsible technical committee, which you may attend. If you feel that your comments have not received a fair hearing you should make your views known to the ASTM Committee on Standards, 1916 Race St., Philadelphia, PA 19103.

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี



ภาคผนวก ข

XRD แพทเทิร์นของ CaSiO_3 , $\text{Ca}_2\text{ZrSi}_4\text{O}_{12}$ และ Cristobalite

Pattern: PDF 49-0696 Radiation: 1.54060 Quality: Calculated

| Formula | | Ca ₂ Si ₄ ZrO ₁₂ | | d | 2 θ | l | h | k | i |
|--|---------------|---|--|-----------------------|------------|-----|---|---|----|
| Name | | Calcium Zirconium Silicate | | 7.00000 | 12.636 | 12 | 1 | 0 | 0 |
| Name (mineral) | | | | 6.82500 | 12.961 | 39 | 0 | 2 | 0 |
| Name (common) | | | | 6.22800 | 14.209 | 10 | 1 | 1 | 0 |
| | | | | 4.90300 | 18.078 | 5 | 1 | 0 | -1 |
| | | | | 4.88600 | 18.142 | 11 | 1 | 2 | 0 |
| | | | | 4.71600 | 18.801 | 3 | 0 | 1 | -1 |
| | | | | 4.61500 | 19.217 | 25 | 1 | 1 | -1 |
| | | | | 4.04600 | 21.951 | 89 | 0 | 2 | 1 |
| | | | | 3.98200 | 22.308 | 21 | 1 | 2 | -1 |
| | | | | 3.81500 | 23.298 | 9 | 1 | 3 | 0 |
| | | | | 3.57100 | 24.914 | 29 | 1 | 0 | 1 |
| | | | | 3.50000 | 25.428 | 3 | 2 | 0 | 0 |
| | | | | 3.44200 | 25.864 | 6 | 2 | 0 | -1 |
| | | | | 3.39000 | 26.268 | 26 | 2 | 1 | 0 |
| | | | | 3.37300 | 26.403 | 9 | 0 | 3 | 1 |
| | | | | 3.33700 | 26.693 | 30 | 2 | 1 | -1 |
| | | | | 3.11400 | 28.643 | 41 | 2 | 2 | 0 |
| | | | | 3.07300 | 29.034 | 46 | 2 | 2 | -1 |
| | | | | 3.06700 | 29.092 | 18 | 1 | 4 | 0 |
| | | | | 2.82300 | 31.670 | 100 | 0 | 4 | 1 |
| | | | | 2.77400 | 32.244 | 12 | 2 | 3 | 0 |
| | | | | 2.74500 | 32.594 | 7 | 2 | 3 | -1 |
| | | | | 2.60500 | 34.399 | 5 | 1 | 1 | -2 |
| | | | | 2.54300 | 35.265 | 3 | 1 | 5 | 0 |
| | | | | 2.51500 | 35.671 | 16 | 2 | 0 | 1 |
| | | | | 2.51200 | 35.715 | 2 | 0 | 0 | 2 |
| | | | | 2.47300 | 36.297 | 8 | 2 | 1 | 1 |
| | | | | 2.47300 | 36.297 | 8 | 1 | 2 | -2 |
| | | | | 2.47100 | 36.328 | 15 | 0 | 1 | 2 |
| | | | | 2.45100 | 36.635 | 12 | 2 | 0 | -2 |
| | | | | 2.44300 | 36.759 | 6 | 2 | 4 | 0 |
| | | | | 2.36000 | 38.101 | 7 | 2 | 2 | 1 |
| | | | | 2.35800 | 38.134 | 11 | 0 | 2 | 2 |
| | | | | 2.30700 | 39.011 | 10 | 2 | 2 | -2 |
| | | | | 2.20700 | 40.855 | 3 | 3 | 2 | 0 |
| | | | | 2.20100 | 40.972 | 4 | 2 | 3 | 1 |
| | | | | 2.15800 | 41.826 | 4 | 2 | 3 | -2 |
| | | | | 2.15200 | 41.948 | 5 | 2 | 5 | 0 |
| | | | | 2.15000 | 41.989 | 3 | 3 | 3 | -1 |
| | | | | 2.07200 | 43.649 | 2 | 0 | 6 | 1 |
| | | | | 2.06300 | 43.849 | 3 | 1 | 6 | -1 |
| | | | | 2.02400 | 44.740 | 16 | 2 | 4 | 1 |
| | | | | 2.02300 | 44.763 | 4 | 0 | 4 | 2 |
| | | | | 1.99100 | 45.522 | 12 | 2 | 4 | -2 |
| Primary Reference | | | | 1.90700 | 47.649 | 15 | 2 | 6 | 0 |
| Publication: J. Solid State Chem. | | | | 1.89800 | 47.889 | 19 | 2 | 6 | -1 |
| Detail: volume 102, page 242 (1993) | | | | 1.89000 | 48.104 | 2 | 3 | 3 | -2 |
| Authors: Colin, S., Dupre, B., Venturini, G., Malaman, B., Gleitzer, C. | | | | 1.84900 | 49.241 | 24 | 4 | 0 | -1 |
| | | | | 1.82500 | 49.932 | 3 | 3 | 2 | 1 |
| | | | | 1.82100 | 50.049 | 7 | 1 | 4 | 2 |
| | | | | 1.81200 | 50.315 | 2 | 1 | 7 | -1 |
| Lattice: Monoclinic | | Mol. weight = 475.71 | | | | | | | |
| S.G.: P2 ₁ /m (11) | | Volume [CD] = 507.61 | | | | | | | |
| | | Dx = | | | | | | | |
| | | Dm = | | | | | | | |
| | | I/I _{cor} = -1.000 | | | | | | | |
| a = 7.39900 | alpha = | | | | | | | | |
| b = 13.65100 | beta = 108.90 | | | | | | | | |
| c = 5.31200 | gamma = 0 | | | | | | | | |
| a/b = 0.54201 | Z = 2 | | | | | | | | |
| c/b = 0.38913 | | | | | | | | | |
| Sample Preparation: Prepared by the conventional ceramic technique at 1400 C | | | | | | | | | |
| Additional Pattern: See ICSD 73801 (PDF 01-081-2342) | | | | | | | | | |
| Radiation: CuK α 1 | | | | Filter: Not specified | | | | | |
| Wavelength: 1.54060 | | | | d-spacing: | | | | | |
| SS/FOM: 168 (0.0044,41) | | | | | | | | | |

Pattern: PDF 01-0720 Radiation: 1.54060 Quality: Low precision

| Formula | | Ca Si O3 | | d | 2 θ | I | h | k | l |
|--|---------|----------------------|--|---------|------------|-----|---|---|---|
| Name | | Calcium Silicate | | 5.70000 | 15.533 | 5 | | | |
| Name (mineral) | | | | 3.42000 | 26.033 | 15 | | | |
| Name (common) | | | | 3.23000 | 27.594 | 100 | | | |
| | | | | 2.80000 | 31.937 | 75 | | | |
| | | | | 2.45000 | 36.650 | 10 | | | |
| | | | | 1.98000 | 45.790 | 63 | | | |
| | | | | 1.83000 | 49.786 | 8 | | | |
| | | | | 1.69000 | 54.233 | 3 | | | |
| | | | | 1.61000 | 57.168 | 8 | | | |
| | | | | 1.54000 | 60.026 | 3 | | | |
| Lattice: | | Mol. weight = 116.16 | | 1.48000 | 62.728 | 8 | | | |
| S.G.: | | Volume [CD] = 0 | | 1.40000 | 66.763 | 5 | | | |
| | | Dx = | | 1.29000 | 73.330 | 3 | | | |
| | | Dm = | | 1.25000 | 76.084 | 8 | | | |
| | | I/cor = -1.000 | | 1.18000 | 81.506 | 3 | | | |
| a = | alpha = | | | 1.14000 | 85.017 | 3 | | | |
| b = | beta = | | | 1.11000 | 87.889 | 3 | | | |
| c = | gamma = | | | 1.04000 | 95.578 | 3 | | | |
| a/b = | Z = | | | | | | | | |
| c/b = | | | | | | | | | |
| Deleted By or Rejected By: Delete: Berry parcel of August 6, 1957 | | | | | | | | | |
| Primary Reference Publication: Anal. Chem. Detail: volume 10, page 475 (1938) Authors: Hanawalt. et al. | | | | | | | | | |
| Radiation: MoK α | | Filter: F | | | | | | | |
| Wavelength: 1.54060 | | d-spacing: | | | | | | | |
| SS/FOM: | | | | | | | | | |

Pattern: PDF 39-1425 Radiation: 1.54060 Quality: Star (*)

| Formula | | Si O2 | | d | 2 θ | l | h | k | i |
|---|---------|----------------------|--|---------|------------|-----|---|---|---|
| Name | | Silicon Oxide | | 4.03974 | 21.985 | 100 | 1 | 0 | 1 |
| Name (mineral) | | Cristobalite, syn | | 3.51470 | 25.320 | 1 | 1 | 1 | 0 |
| Name (common) | | | | 3.13592 | 28.439 | 8 | 1 | 1 | 1 |
| | | | | 2.84116 | 31.462 | 9 | 1 | 0 | 2 |
| | | | | 2.48740 | 36.080 | 13 | 2 | 0 | 0 |
| | | | | 2.46750 | 36.381 | 4 | 1 | 1 | 2 |
| | | | | 2.34170 | 38.410 | 1 | 2 | 0 | 1 |
| | | | | 2.11791 | 42.656 | 2 | 2 | 1 | 1 |
| | | | | 2.01957 | 44.843 | 2 | 2 | 0 | 2 |
| Lattice: | | Tetragonal | | 1.92935 | 47.063 | 4 | 1 | 1 | 3 |
| S.G.: | | P41212 (92) | | 1.87147 | 48.611 | 4 | 2 | 1 | 2 |
| | | Mol. weight = 60.08 | | 1.75907 | 51.940 | 1 | 2 | 2 | 0 |
| | | Volume [CD] = 171.24 | | 1.73033 | 52.869 | 1 | 0 | 0 | 4 |
| | | Dx = | | 1.69221 | 54.156 | 2 | 2 | 0 | 3 |
| | | Dm = | | 1.63488 | 56.220 | 1 | 1 | 0 | 4 |
| | | l/cor = -1.000 | | 1.61217 | 57.084 | 3 | 3 | 0 | 1 |
| a = 4.97320 | alpha = | | | 1.60131 | 57.507 | 1 | 2 | 1 | 3 |
| b = | beta = | | | 1.57207 | 58.680 | 1 | 3 | 1 | 0 |
| c = 6.92360 | gamma = | | | 1.56745 | 58.870 | 1 | 2 | 2 | 2 |
| a/b = 1.00000 | Z = 4 | | | 1.53356 | 60.304 | 2 | 3 | 1 | 1 |
| c/b = 1.39218 | | | | 1.49520 | 62.019 | 2 | 3 | 0 | 2 |
| | | | | 1.43165 | 65.102 | 2 | 3 | 1 | 2 |
| | | | | 1.42102 | 65.650 | 1 | 2 | 0 | 4 |
| | | | | 1.39908 | 66.813 | 1 | 2 | 2 | 3 |
| | | | | 1.36560 | 68.676 | 2 | 2 | 1 | 4 |
| | | | | 1.35277 | 69.420 | 1 | 3 | 2 | 1 |
| | | | | 1.34650 | 69.790 | 1 | 3 | 0 | 3 |
| | | | | 1.33398 | 70.542 | 1 | 1 | 0 | 5 |
| | | | | 1.29976 | 72.690 | 1 | 3 | 1 | 3 |
| | | | | 1.28133 | 73.908 | 1 | 3 | 2 | 2 |
| | | | | 1.23318 | 77.312 | 1 | 2 | 2 | 4 |
| | | | | 1.22375 | 78.020 | 1 | 4 | 0 | 1 |
| | | | | 1.20599 | 79.394 | 1 | 4 | 1 | 0 |
| | | | | 1.18427 | 81.150 | 1 | 3 | 2 | 3 |
| | | | | 1.17576 | 81.862 | 1 | 2 | 1 | 5 |
| | | | | 1.16384 | 82.884 | 1 | 3 | 1 | 4 |
| | | | | 1.15546 | 83.620 | 1 | 3 | 3 | 1 |
| | | | | 1.11050 | 87.840 | 1 | 3 | 3 | 2 |
| | | | | 1.09783 | 89.120 | 1 | 4 | 2 | 1 |
| | | | | 1.09628 | 89.280 | 1 | 1 | 1 | 6 |
| Sample Preparation: Cristobalite was prepared by the Trans Tech Company using Berkeley 5 micron MIN-U-SIL(R). A two kilogram sample was heated at 1600 C for eight hours. The sample was then air quenched, treated with 6N HCl and then jet-milled. The +325 mesh fraction was then removed by sieving | | | | | | | | | |
| Additional Pattern: See ICSD 75484 (PDF 01-082-1404); ICSD 75490 (PDF 01-082-1410); ICSD 30269 (PDF 01-075-0923); ICSD 34927 (PDF 01-076-0935); ICSD 34928 (PDF 01-076-0936); ICSD 34929 (PDF 01-076-0937); ICSD 47219 (PDF 01-077-1315); ICSD 47220 (PDF 01-077-1316); ICSD 47221 (PDF 01-077-1317) | | | | | | | | | |
| Color: Colorless | | | | | | | | | |
| Structure: The structure was determined by Peacor (1) | | | | | | | | | |
| Temperature Of Data Collection: The temperature was ~25 C | | | | | | | | | |
| Polymorphism/Phase Transition: There are a number of other forms of O2 | | | | | | | | | |
| Additional Pattern: To replace 00-011-0695 and validated by calculated pattern | | | | | | | | | |
| Structure | | | | | | | | | |
| Publication: Z. Kristallogr., Kristallgeom., Kristallphys., Kristallchem. Detail: volume 138, page 274 (1973) | | | | | | | | | |
| Authors: 1. Peacor, D. | | | | | | | | | |
| Primary Reference | | | | | | | | | |
| Publication: ICDD Grant-in-Aid | | | | | | | | | |
| Authors: Wong-Ng, W., McMurdie, H., Paretzkin, B., Hubbard, C., Drago, A., NBS, Gaithersburg, MD, USA. | | | | | | | | | |
| Radiation: CuK α 1 | | Filter: M | | | | | | | |
| Wavelength: 1.54060 | | d-spacing: | | | | | | | |
| SS/FOM: 83.3 (0.01,36) | | | | | | | | | |

Pattern: PDF 27-0088 Radiation: 1.54060 Quality: Calculated

| Formula | | Ca Si O3 | | d | 2 θ | l | h | k | l |
|--|--|-----------------------|--|---------|------------|-----|-----|---|---|
| Name | | Calcium Silicate | | 7.67900 | 11.514 | 10 | 2 | 0 | 0 |
| Name (mineral) | | Wollastonite-2M | | 5.44900 | 16.254 | 2 | -2 | 0 | 1 |
| Name (common) | | | | 4.72200 | 18.777 | 2 | 1 | 1 | 1 |
| | | | | 4.37100 | 20.300 | 6 | -2 | 1 | 1 |
| | | | | 4.19500 | 21.162 | 3 | 3 | 1 | 0 |
| | | | | 3.83900 | 23.150 | 18 | 4 | 0 | 0 |
| | | | | 3.73200 | 23.823 | 8 | -3 | 1 | 1 |
| | | | | 3.51700 | 25.303 | 23 | 0 | 0 | 2 |
| | | | | 3.40000 | 26.189 | 5 | 4 | 1 | 0 |
| | | | | 3.31800 | 26.848 | 29 | -2 | 0 | 2 |
| Lattice: Monoclinic | | Mol. weight = 116.16 | | 3.24400 | 27.473 | 2 | 4 | 0 | 1 |
| S.G.: P21/a (14) | | Volume [CD] = 794.34 | | 3.20500 | 27.814 | 3 | -1 | 2 | 1 |
| | | Dx = | | 3.15800 | 28.236 | 11 | -1 | 1 | 2 |
| | | Dm = 2.922 | | 3.09000 | 28.871 | 22 | 2 | 0 | 2 |
| | | l/ cor = -1.000 | | 3.02200 | 29.535 | 9 | -2 | 1 | 2 |
| a = 15.42600 | | alpha = | | 2.97700 | 29.992 | 100 | 3 | 2 | 0 |
| b = 7.32000 | | beta = 95.400 | | 2.83200 | 31.566 | 3 | -5 | 1 | 0 |
| c = 7.06600 | | gamma = | | 2.79700 | 31.972 | 6 | -3 | 2 | 1 |
| a/b = 2.10738 | | Z = 12 | | 2.72400 | 32.853 | 5 | -4 | 0 | 2 |
| c/b = 0.96530 | | | | 2.56000 | 35.023 | 5 | 6 | 0 | 0 |
| | | | | 2.55200 | 35.137 | 5 | 5 | 1 | 1 |
| | | | | 2.53000 | 35.452 | 3 | -1 | 2 | 2 |
| | | | | 2.47500 | 36.267 | 15 | 1 | 2 | 2 |
| | | | | 2.35300 | 38.218 | 9 | -5 | 2 | 0 |
| | | | | 2.34500 | 38.354 | 8 | 0 | 0 | 3 |
| | | | | 2.33600 | 38.507 | 7 | 6 | 0 | 1 |
| | | | | 2.30400 | 39.064 | 11 | -2 | 0 | 3 |
| Sample Source Or Locality: Specimen from Sky Blue Hill, Crestmore, California, USA | | | | 2.21400 | 40.721 | 3 | 3 | 2 | 2 |
| General Comments: Same as parawollastonite | | | | 2.18400 | 41.305 | 16 | 5 | 2 | 1 |
| Optical Data: A=1.618, B=1.628, Q=1.631, Sign=-, 2V=57*(calc.) | | | | 2.16900 | 41.604 | 3 | -6 | 0 | 2 |
| Color: White | | | | 2.02400 | 44.740 | 5 | -5 | 2 | 2 |
| | | | | 1.98270 | 45.724 | 4 | 6 | 0 | 2 |
| | | | | 1.91970 | 47.314 | 2 | 8 | 0 | 0 |
| | | | | 1.89350 | 48.010 | 2 | 5 | 2 | 2 |
| | | | | 1.88170 | 48.330 | 4 | 7 | 2 | 0 |
| | | | | 1.85560 | 49.054 | 4 | -7 | 2 | 1 |
| | | | | 1.83000 | 49.786 | 15 | 0 | 4 | 0 |
| | | | | 1.81760 | 50.150 | 3 | -4 | 3 | 2 |
| | | | | 1.80920 | 50.399 | 2 | 8 | 0 | 1 |
| | | | | 1.79500 | 50.826 | 4 | 3 | 2 | 3 |
| | | | | 1.75870 | 51.952 | 6 | 0 | 0 | 4 |
| | | | | 1.75050 | 52.214 | 4 | -2 | 0 | 4 |
| | | | | 1.72420 | 53.072 | 10 | -5 | 2 | 3 |
| | | | | 1.71790 | 53.282 | 10 | -7 | 2 | 2 |
| Primary Reference | | | | 1.62340 | 56.653 | 3 | 0 | 4 | 2 |
| Publication: ICDD Grant-in-Aid | | | | 1.60620 | 57.316 | 6 | 7 | 2 | 2 |
| Authors: Smith et al., Penn State Univ. University Park, PA, USA. | | | | 1.60250 | 57.460 | 8 | -2 | 4 | 2 |
| | | | | 1.57450 | 58.581 | 2 | 2 | 4 | 2 |
| | | | | 1.55190 | 59.519 | 2 | -3 | 2 | 4 |
| | | | | 1.53830 | 60.099 | 2 | -9 | 2 | 1 |
| | | | | 1.53570 | 60.211 | 3 | 10 | 0 | 0 |
| | | | | 1.52910 | 60.498 | 2 | -7 | 2 | 3 |
| | | | | 1.51910 | 60.939 | 2 | -4 | 4 | 2 |
| Radiation: CuK α 1 | | Filter: Not specified | | 1.48870 | 62.320 | 2 | 6 | 4 | 0 |
| Wavelength: 1.54060 | | d-spacing: | | 1.47920 | 62.766 | 5 | 3 | 2 | 4 |
| SS/FOM: 126.1 (0.0028,85) | | | | 1.47250 | 63.084 | 3 | 4 | 4 | 2 |
| | | | | 1.46250 | 63.566 | 2 | -9 | 2 | 2 |
| | | | | 1.45870 | 63.751 | 4 | -10 | 0 | 2 |
| | | | | 1.43300 | 65.033 | 2 | -2 | 4 | 3 |
| | | | | 1.36120 | 68.929 | 4 | 10 | 0 | 2 |

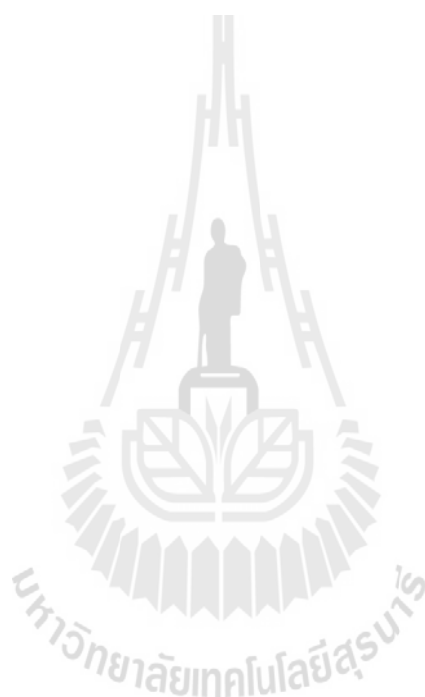


ภาคผนวก ค

บทความทางวิชาการที่ได้รับการเผยแพร่

รายชื่อบทความทางวิชาการที่ได้รับการเผยแพร่

Traipanya1, K., and Watcharamaisakul, S. (2014). **Effect of ZrO₂ additive on phase composition of CaO-ZrO₂-SiO₂ glaze**, Advanced Materials Research, Vols. 931-932, PP. 137-141.



Advanced Materials Research Vols. 931-932 (2014) pp 137-141
 Online available since 2014/May/09 at www.scientific.net
 © (2014) Trans Tech Publications, Switzerland
 doi:10.4028/www.scientific.net/AMR.931-932.137

Effect of ZrO₂ additive on phase composition of CaO-ZrO₂-SiO₂ glaze

Kamol Traipanya^{1, a} and Sukasem Watcharamaisakul^{1, b*}

School of Ceramic Engineering, Suranaree University of Technology, Nakhon-ratchasima,
 Thailand, 30000

^atraipanya@hotmail.com and ^bsukasem@sut.ac.th

Keywords: CaSiO₃, Ca₂ZrSi₄O₁₂, Glass Ceramics

Abstract. The effect of ZrO₂ content on phase composition of CaO-ZrO₂-SiO₂ glass system was investigated in the present research. CaO, ZrO₂ and SiO₂ were used to make frits. It was found that glass samples of high ZrO₂ content contained wollastonite, pseudowollastonite and Ca₂ZrSi₄O₁₂ as the major components of crystalline phase and samples of low ZrO₂ content mainly included non-crystalline phase. The present results also confirmed that firing temperature and soaking time have influence on the phase transition of wollastonite. At high temperature, the wollastonite phase was changed to the pseudowollastonite phase which was verified by thermal analysis. Microstructure observations of glaze samples revealed the formation of crystals in different directions. The thermal expansion mismatch between glaze and body led to the development of microcracks.

Introduction

The CaO-ZrO₂-SiO₂ (CZS) glass system has been studied due to its advantageous properties such as the low thermal expansion, thermal shock resistance and chemical durability [1]. The tile covered with a glass-ceramic layer could be utilized in a hostile environment especially under chemical attack and wear conditions [1]. Hong *et al.* [2] investigated the potential of conventional sintering process and Siligardi *et al.* [3] utilized microwave heating for improvement of CZS glaze properties. Several frits were introduced for production of crystalline glaze in order to enhance chemical and wear resistances of glazed tiles [4]. Glazes containing ZrO₂ have shown a high chemical durability and good mechanical properties. It was found that the control of crystallization process during glaze firing is important for properties such as strength, appearance, wear and chemical durability of the final product [5]. The crystallization mechanism depends on the basic composition, nucleation, crystal growth and heat treatment to determine the crystal phases, size and imperfection of crystals. Zirconia is present in the form of wollastonite (CaSiO₃) and calcium-zirconium-silicate (Ca₂ZrSi₄O₁₂) phases in the glass system. In this work, ZrO₂ additive as a nucleating agent is used to promote the creation of Ca₂ZrSi₄O₁₂ phase in glass system and the effect of the amount of ZrO₂ additive is investigated on the formation of crystalline phases in the glaze on porcelain tile.

Experimental procedure

The glass compositions comprising 53 wt% SiO₂ (Industrial grade, Sibelco), 31-35 wt% CaO (95% pure, Ajax Finechem) and 12-16 wt% ZrO₂ (99% pure, Sigma-Aldrich) were melted in the platinum crucible at 1500 °C for 3 hrs and then quenched in water to make frits. Table 1 shows the chemical composition of raw materials. Mixed oxides were ground in a ball mill for 12 hrs. Particles less than 44 µm in diameter were pressed into pellets with a uniaxial hydraulic press and then annealed at 1050 °C for 30 min. The glass transition and crystallization temperatures were determined by differential thermal analysis (DTA) (NETZSCH, STA 449 F3 Jupiter). Platinum crucibles were used for both sample and reference. The phase composition was analyzed by X-ray diffraction (BRUKER XRD D2 PHASER) using Cu Kα radiation. The glaze was applied on the surface of porcelain tile by a spray gun. The glazed tile bodies were heated at 5 °C/min to 1350 °C and fired for 60 min. Two different thermal treatment schedules were applied for subsequent processing. A single isotherm schedule involved cooling from 1350 °C to 1050 °C at a rate of 5 °C/min, soaking for 60 min and slow cooling to room temperature. The two-step soaking treatment

was also performed according to a double isotherm schedule as follows: cooling from 1350 °C to 950 °C at 5 °C/min, soaking for 60 min, heating at 5 °C/min to 1050 °C, soaking for 60 min and slow cooling. Fired tile samples were chemically etched with 10 % hydrofluoric acid (HF) (Analytical grade, AnalaR) for 10 sec. The microstructures of glazed samples were observed by the scanning electron microscopy (SEM) (JEOL JSM6010 LV). The thermal expansion coefficients of fired samples were determined with the dilatometer method (NETZSCH, DIL 402) using the heating rate of 5 °C/min up to 900 °C.

Table 1: Chemical composition of raw materials (wt%)

| Samples | SiO ₂ | CaO | ZrO ₂ |
|---------|------------------|-----|------------------|
| Z12 | 53 | 35 | 12 |
| Z13 | 53 | 34 | 13 |
| Z14 | 53 | 33 | 14 |
| Z15 | 53 | 32 | 15 |
| Z16 | 53 | 31 | 16 |

Result and Discussion

The XRD patterns of bulk glass samples pressed into pellets and annealed at 1050 °C for 30 min are shown in Fig. 1. These data confirms that samples of higher ZrO₂ content (Z15 and Z16) are more devitrified than those of lower ZrO₂ (Z12, Z13 and Z14) with higher amount of a crystalline phase including wollastonite (CaSiO₃, JCPDS No.27-0088), Ca₂ZrSi₄O₁₂ (JCPDS No.49-0696) and SiO₂ (Cristobalite, JCPDS No.39-1425). Wollastonite and Ca₂ZrSi₄O₁₂ as the main constituents of crystalline phase show the high intensity peaks for the sample Z16. The XRD profiles of the bulk glass samples with low ZrO₂ content evidence high quantities of wollastonite and low of Ca₂ZrSi₄O₁₂. The intensity of XRD peaks of Ca₂ZrSi₄O₁₂ phase increases for samples of high percentage of ZrO₂ in the raw materials (Z15 and Z16), because the amount of ZrO₂ strongly influences on the formation of Ca₂ZrSi₄O₁₂.

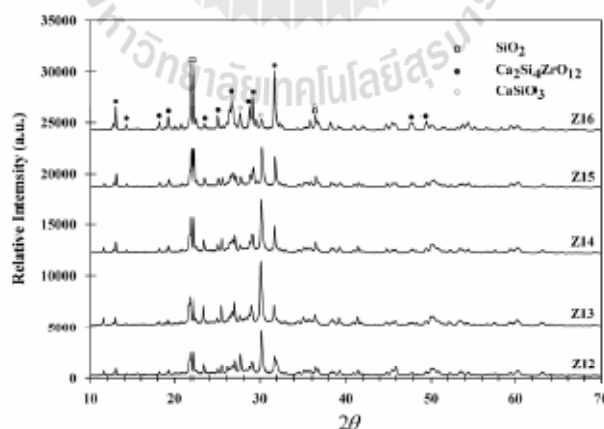


Fig. 1 XRD patterns of bulk glass sample.

The differential thermal analysis curves of glass powder are illustrated in Fig. 2. The glass transition temperatures are detected at 790 800 °C, exothermic crystallization peaks at 1050 °C, endothermic peaks at 1250 °C due to the phase transition from wollastonite to pseudowollastonite phase and endothermic peaks corresponding to melting of glass powder at 1340 °C [6]. Z15 and

Z16 powder glass samples show more sharp exothermic peaks than those of Z12, Z13 and Z14 samples in agreement with XRD results.

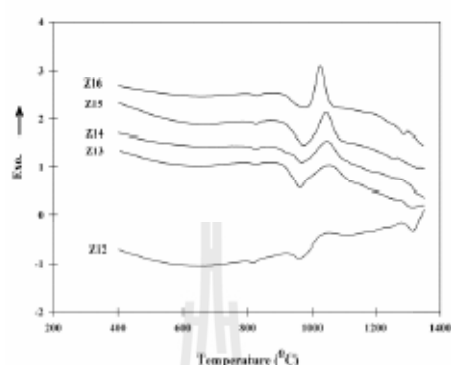


Fig. 2 DTA curves of Z12-Z16 glass powder at 5 °C/min.

SEM images of the surface of glaze samples thermally treated according to the single isotherm schedule are illustrated in Figs. 3(a)-(f). The wollastonite and $\text{Ca}_2\text{ZrSi}_4\text{O}_{12}$ crystals can be observed on these images. Z14 sample shows a columnar structure of wollastonite and a hexagonal of pseudowollastonite [7] due to the high firing temperature and long soaking time. The phase transformation of wollastonite to pseudowollastonite will typically take place at high temperature [6]. The pseudowollastonite phase is not detected in results of XRD analysis of the bulk glass samples because of their low annealing temperature. Wollastonite is usually formed at lower temperatures than $\text{Ca}_2\text{ZrSi}_4\text{O}_{12}$. However, in the case of bulk glass sample, XRD results do not clearly show peaks of $\text{Ca}_2\text{ZrSi}_4\text{O}_{12}$ in Z14, but $\text{Ca}_2\text{ZrSi}_4\text{O}_{12}$ small crystals appear on the SEM microstructure of glaze tile sample. The microstructural observations of surface micrographs of Z15 (Fig. 3b) and Z16 (Fig. 3c) samples confirm the existence of small white crystals of $\text{Ca}_2\text{ZrSi}_4\text{O}_{12}$ in the glassy matrix and in the crystalline phase as well as the transformation of wollastonite to pseudowollastonite as the crystal shape changes from columnar to hexagonal.

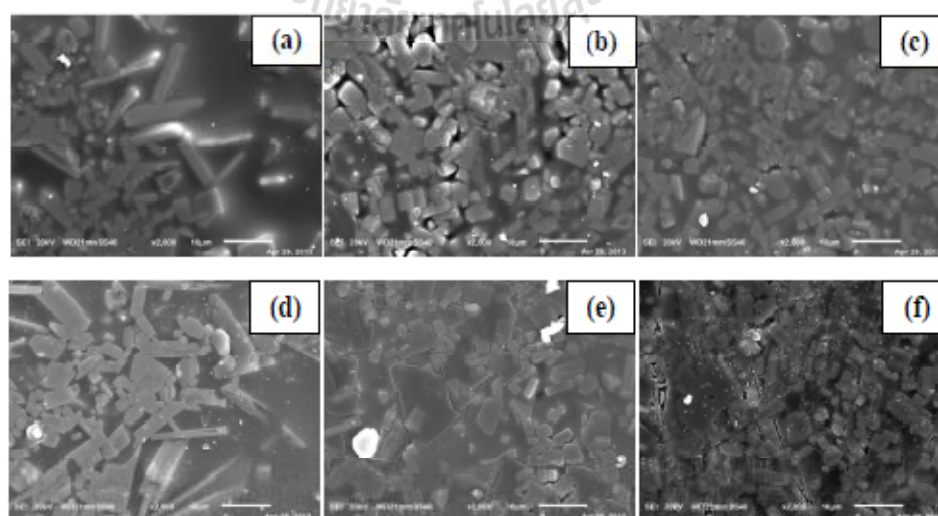


Fig. 3 SEM micrographs of glaze samples annealed following a single isotherm schedule: (a) Z14, (b) Z15, (c) Z16 (non-etching), (d) Z14, (e) Z15, (f) Z16 (etching with HF acid).

The internal crystal structure of glaze layer is observed on the samples of glaze tile body etched with HF acid. Microcracks were detected in Z15 and Z16 samples, but not in Z14 sample, due to the different amount of ZrO_2 in raw materials and probably owing to the formation of pseudowollastonite in Z15 and Z16 during firing at $1350\text{ }^\circ\text{C}$ for long time that could be effected to the change of crystal shape and thermal expansion mismatch between crystal and glassy phases. Crystal growth and thermal expansion mismatch promote the formation of microcracks [6].

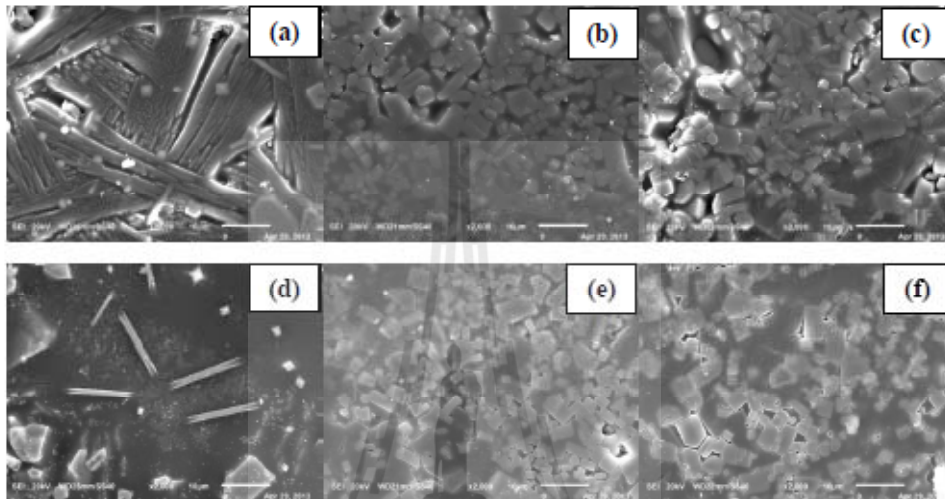


Fig. 4 SEM micrographs of glaze sample annealed following a double isotherm schedule: (a) Z14, (b) Z15, (c) Z16 (non-etching), (d) Z14, (e) Z15, (f) Z16 (etching with HF acid).

Figures 4 (a)-(f) illustrate the microstructure of glaze tile body samples thermally treated according to the double isotherm schedule. The crystal grows in Z14 double-isotherm sample is more pronounced than in Z14 single-isotherm sample due to the additional nucleation step during isothermal heat treatment at $950\text{ }^\circ\text{C}$ for 60 min. The SEM micrographs of Z15 and Z16 double-isotherm samples show $Ca_2ZrSi_4O_{12}$, wollastonite and pseudowollastonite crystalline phases with higher amount of pseudowollastonite than in the case of single-isotherm sample. SEM examination of microstructure Z14 sample (Fig. 4a) reveals the growth of columnar wollastonite crystals in parallel and perpendicular directions to the surface due to the recrystallization process that has enough time for internal crystal formation as well as for crystal growth from the surface to internal. However, the pseudowollastonite phase still remains because of the high firing temperature and long soaking time. SEM analysis of samples etched with HF acid confirms that the crystalline phases could resist acid attack more than glassy phase.

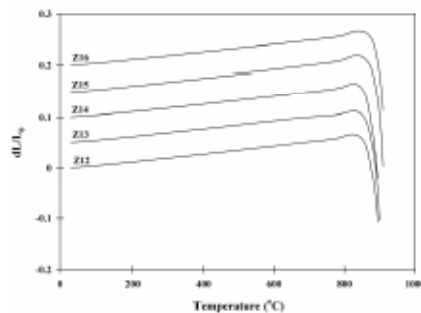


Fig. 5 Thermal expansion of glass.

Figure 5 shows the thermal expansion of glass with sudden shrinkage around 800-900 °C. The thermal expansion mismatch between tile and glaze influences on crack development. A glaze without cracking or peeling should have the difference of thermal expansion coefficients less than $1 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ [8]. In the present case, the thermal expansion coefficients of body and glaze are $6.4 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ and 7.5 to $8.0 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$, respectively, indicating the possibility of crack formation.

Conclusion

The microstructure and phase composition of CaO-ZrO₂-SiO₂ glass system were found to depend on the amount of ZrO₂ additive. Glaze samples of low ZrO₂ content of 12 and 13 wt% mainly contained non-crystalline phase, but samples of 14, 15 and 16 wt% included wollastonite, pseudowollastonite and Ca₂ZrSi₄O₁₂ as the main components of crystalline phase. This study confirmed that the firing temperature and soaking time have influence on the formation of crystal phases. The phase transition from wollastonite to pseudowollastonite was revealed in samples fired at high temperature and soaked for long time. Microstructure observations of glaze samples have verified the formation of crystals both from the inside to the glaze surface and from the surface to the inside of glaze. The microcracks detected in the glazed tile samples of high ZrO₂ content were attributed to the crystal growth and thermal expansion mismatch of glaze and body.

References

- [1] G.H. Beall, W. HÖLAND, *Glass-Ceramic Technology*, Second edition ed., Hoboken, N.J.: Wiley: American Ceramic Society, ©2012., United States of America, 2012
- [2] K.J. Hong, J.M. Kim, H.S. Kim, Microstructure and properties of CaO-ZrO₂-SiO₂ glass-ceramics prepared by sintering, *Journal of the European Ceramic Society*, 23 (2003) 2193-2202.
- [3] C. Siligardi, C. Leonelli, F. Bondioli, A. Corradi, G. Carlo Pellacani, Densification of glass powders belonging to the CaO-ZrO₂-SiO₂ system by microwave heating, *Journal of the European Ceramic Society*, 20 (2000) 177-183.
- [4] L. Fröberg, T. Kronberg, L. Hupa, M. Hupa, Influence of firing parameters on phase composition of raw glazes, *Journal of the European Ceramic Society*, 27 (2007) 1671-1675.
- [5] L. Fröberg, T. Kronberg, L. Hupa, Effect of soaking time on phase composition and topography and surface microstructure in vitrocrySTALLINE whiteware glazes, *Journal of the European Ceramic Society*, 29 (2009) 2153-2161.
- [6] G. Bolelli, V. Cannillo, L. Lusvarghi, T. Manfredini, C. Siligardi, C. Bartuli, A. Loreto, T. Valente, Plasma-sprayed glass-ceramic coatings on ceramic tiles: microstructure, chemical resistance and mechanical properties, *Journal of the European Ceramic Society*, 25 (2005) 1835-1853.
- [7] L. Fröberg, L. Hupa, M. Hupa, Corrosion of the crystalline phases of matte glazes in aqueous solutions, *Journal of the European Ceramic Society*, 29 (2009) 7-14.
- [8] G. Bolelli, L. Lusvarghi, T. Manfredini, C. Siligardi, Influence of the manufacturing process on the crystallization behavior of a CZS glass system, *Journal of Non Crystalline Solids*, 351 (2005) 2537-2546.

ประวัติผู้เขียน

นายกมล ไตรปัญญา เกิดวันที่ 6 ธันวาคม พ.ศ.2525 สำเร็จการศึกษาระดับมัธยมศึกษาจาก โรงเรียนวัดทรงธรรม จ.สมุทรปราการ และสำเร็จการศึกษาระดับปริญญาตรี สาขาวิชาวิศวกรรมเซรามิกจากมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี โดยได้เข้าศึกษาต่อในระดับปริญญาโท สาขาวิชาวิศวกรรมเซรามิก มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ในปี พ.ศ. 2557 ได้รับรางวัลนำเสนอผลงานจากงานประชุมทางวิชาการ KKU international conference 2014 ครั้งที่ 5 ที่ จ.ขอนแก่น และมีผลงานตีพิมพ์ในหัวข้อ Effect of ZrO₂ additive on phase composition of CaO-ZrO₂-SiO₂ glaze โดยมีผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.สุขเกษม วัชรมัชสกุล เป็นอาจารย์ที่ปรึกษา

