



รายงานผลการวิจัย

เรื่อง

การศึกษาอิทธิพลของสารแม่เหล็กชนิด M-Hexaferrite ต่อสมบัติของ

เซรามิกไฮดรอกซีอะพาไทต์

Effect of M-Type Hexaferrite on Properties of Hydroxyapatite Ceramics

โดย

เรวดี วงศ์มณีรุ่ง

มหาวิทยาลัยแม่โจ้

2559

รหัสโครงการวิจัย มจ. 1-58-011



รายงานผลการวิจัย

เรื่อง การศึกษาอิทธิพลของสารแม่เหล็กชนิด M-Hexaferrite ต่อสมบัติของเซรามิก
ไฮดรอกซีอะพาไทต์

Effect of M-Type Hexaferrite on Properties of Hydroxyapatite Ceramics

ได้รับการจัดสรรงบประมาณวิจัย ประจำปี 2558

จำนวน 234,000 บาท

หัวหน้าโครงการ

นางสาวเรวดี วงศ์มณีรุ่ง

งานวิจัยเสร็จสิ้นสมบูรณ์

30/กันยายน/2559

กิตติกรรมประกาศ

โครงการวิจัยเรื่อง การศึกษาอิทธิพลของสารแม่เหล็กชนิด M-Hexaferrite ต่อสมบัติของ เซรามิกไฮดรอกซีอะพาไทต์ (Effect of M-Type Hexaferrite on Properties of Hydroxyapatite Ceramics) ได้สำเร็จลุล่วง โดยได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจากสำนักวิจัยและส่งเสริมวิชาการ การเกษตร มหาวิทยาลัยแม่โจ้ ประจำปีงบประมาณ 2558 ผู้วิจัยขอขอบคุณ สาขาวิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยแม่โจ้ที่อนุเคราะห์เรื่องสถานที่ และอุปกรณ์บางอย่างที่ใช้ในการ ดำเนินการวิจัยให้เสร็จสิ้นสมบูรณ์

เรวดี วงศ์มณีรุ่ง

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. เรวดี วงศ์มณีรุ่ง)

หัวหน้าโครงการ

สารบัญ

หน้า

กิตติกรรมประกาศ	ก
สารบัญ	ข
สารบัญตาราง	ค
สารบัญภาพ	ง
บทคัดย่อ (ภาษาไทย)	1
บทคัดย่อ (ภาษาอังกฤษ)	2
คำนำ	3
วัตถุประสงค์ของการวิจัย	4
ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	4
การตรวจเอกสาร	4
อุปกรณ์และวิธีการวิจัย	16
ผลการวิจัยและวิจารณ์ผลการวิจัย	30
สรุปผลการวิจัย	65
เอกสารอ้างอิง	66
ภาคผนวก	70

สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 1 องค์ประกอบทางเคมีของเปลือกหอยแครง	39
ตารางที่ 2 ค่าความหนาแน่น ค่าร้อยละการหดตัว และค่าร้อยละการสูญเสียน้ำหนักหลังเผาของเซรามิกไฮดรอกซีอะพาไทต์-M-type hexaferrite ที่ผ่านการเผาซินเตอร์ด้วยอุณหภูมิ 1200 °C	49
ตารางที่ 3 ขนาดเกรนของเซรามิกไฮดรอกซีอะพาไทต์-M-type hexaferrite ที่ได้จากการเผาซินเตอร์ด้วยอุณหภูมิ 1200 °C	54
ตารางที่ 4 ค่าความทนต่อการอัด การดัด และความแข็งของเซรามิกไฮดรอกซีอะพาไทต์-M-type hexaferrite ที่ได้จากการเผาซินเตอร์ด้วยอุณหภูมิ 1200 °C	58
ตารางที่ 5 สมบัติแม่เหล็กของเซรามิกไฮดรอกซีอะพาไทต์-M-type hexaferrite ที่ได้จากการเผาซินเตอร์ด้วยอุณหภูมิ 1200 °C	63

สารบัญภาพ

	หน้า
ภาพที่ 1 โครงสร้างผลึกแบบแมกนีโดพลัมไบต์	5
ภาพที่ 2 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของ (a) สารตั้งต้น (b) สารที่ผ่านการแคลไซน์ 800 °C (c) 1000 °C และ (d) 1200 °C นาน 2 ชั่วโมง	6
ภาพที่ 3 ผลของอุณหภูมิในการบดอววนฮีสเทอรีซิส (M-H loop) ของผงแบเรียมเฮกซะเฟอร์ไรต์	7
ภาพที่ 4 ลักษณะสัญญาณของผงแบเรียมเฮกซะเฟอร์ไรต์ที่เตรียมด้วยวิธีทางเซรามิก	7
ภาพที่ 5 วงวนฮีสเทอรีซิส (M-H loop) ของเซรามิกแบเรียมเฮกซะเฟอร์ไรต์	8
ภาพที่ 6 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงสตรอนเชียมเฮกซะเฟอร์ไรต์ที่เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล โดยใช้เวลา (a) 10 นาที (b) 20 นาที (c) 30 นาที (d) 60 นาที และ (e) 720 นาที	9
ภาพที่ 7 ลักษณะสัญญาณของผงสตรอนเชียมเฮกซะเฟอร์ไรต์ที่เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล โดยใช้เวลา (a) 10 นาที (b) 30 นาที และ (c) 60 นาที	10
ภาพที่ 8 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผง CaO และ CaHPO ₄ ที่ผ่านการบดด้วยระยะเวลาต่างกัน โดย (▲): CaO, (●): CaHPO ₄ , (◆): Ca(OH) ₂ , (■): HA	11
ภาพที่ 9 ภาพถ่ายกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านของผงไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่ผ่านการบดนาน 25 ชั่วโมง	11
ภาพที่ 10 สเปกตรัม FTIR ของผงไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่ผ่านการเผาด้วยอุณหภูมิ 1000 °C นาน 1 ชั่วโมง โดยที่ใช้ (a) อะซิโตน และ (b) น้ำเป็นสารช่วยกระจายตัว	12
ภาพที่ 11 ค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ของเซรามิกไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่มีการเติมสารเจือเทียบกับอุณหภูมิการเผาซินเตอร์	13
ภาพที่ 12 ค่าความต้านทานแรงกดของเซรามิกไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่มีการเติมสารเจือและเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่างกัน	13
ภาพที่ 13 ภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาคของเซรามิกไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่มีการเติม Cu ร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก และเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 780 °C	14
ภาพที่ 14 วงวนฮีสเทอรีซิส (M-H loop) ของเซรามิกไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่มีการเติม Cu ร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก และเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 500 °C	15

ภาพที่ 15 วงวนฮีสเทอรีซิส (M-H loop) ของเซรามิกไฮดรอกซีอะพาไทด์ที่มี การเติม Fe หรือ Fe_3O_4 ร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก และเผาซินเตอร์ที่ อุณหภูมิ 500 °C	15
ภาพที่ 16 วงวนฮีสเทอรีซิส (M-H loop) ของเซรามิกไฮดรอกซีอะพาไทด์ที่มี การเติม Fe หรือ Cu ร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก และเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 780 °C	15
ภาพที่ 17 แผนผังแสดงขั้นตอนการเตรียมผงแบเรียมเฮกซะเฟอโรไรต์และ สตรอนเทียมเฮกซะเฟอโรไรต์	18
ภาพที่ 18 แผนผังแสดงขั้นตอนการเตรียมผงไฮดรอกซีอะพาไทด์	19
ภาพที่ 19 (ก) เครื่องอัดขึ้นรูประบบไฮดรอลิก (ข) แม่พิมพ์โลหะขนาด เส้นผ่านศูนย์กลาง 10 มิลลิเมตร (ค) แม่พิมพ์โลหะขนาด 5×5×5 ลูกบาศก์ เซนติเมตร และ (ง) แม่พิมพ์โลหะกว้าง 3 ยาว 15 เซนติเมตร	20
ภาพที่ 20 เครื่องดีฟเฟอเรเชียล เทอร์มอล อนาไลซิส (รุ่น PERKIN ELMER DTA7)	22
ภาพที่ 21 หลักการวิเคราะห์ด้วยเครื่องวิเคราะห์การสูญเสียน้ำหนักเชิงความร้อน	23
ภาพที่ 22 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (รุ่น JSM 840A)	26
ภาพที่ 23 เครื่องทดสอบอเนกประสงค์ (universal testing)	26
ภาพที่ 24 พฤติกรรมของชิ้นงานที่ได้รับแรงสำหรับการทดสอบความแข็งแรง ต่อการกดอัด	27
ภาพที่ 25 กราฟความสัมพันธ์ความเค้น-ความเครียดแสดงเส้นทางสำหรับการ การผิดรูปแบบยืดหยุ่น	28
ภาพที่ 26 การทดสอบความแข็งแรงการดัดงอแบบรับแรงสามจุด	29
ภาพที่ 27 เครื่องมือแมกนีโตมิเตอร์แบบสั่นตัวอย่าง (Vibrating Sample Magnetometer)	30
ภาพที่ 28 กราฟแสดงพฤติกรรมทางความร้อนของสารผสม BaCO_3 กับ Fe_2O_3 ด้วยเทคนิค DTA	31
ภาพที่ 29 กราฟแสดงพฤติกรรมทางความร้อนของสารผสม BaCO_3 กับ Fe_2O_3 ด้วยเทคนิค TGA	31
ภาพที่ 30 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของสารผสมระหว่าง BaCO_3 และ Fe_2O_3 ในอัตราส่วน 1:6	32
ภาพที่ 31 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของผงแบเรียมเฮกซะเฟอโรไรต์ที่เตรียมได้	33

ภาพที่ 32 ภาพถ่ายลักษณะสัณฐานของผงแบเรียมเฮกซะเฟอไรท์ เมื่อเผาแคลไซน์ที่ 1100 °C นาน 2 ชั่วโมง	33
ภาพที่ 33 กราฟแสดงพฤติกรรมทางความร้อนของสารผสม SrCO ₃ กับ Fe ₂ O ₃ ด้วยเทคนิค DTA	34
ภาพที่ 34 กราฟแสดงพฤติกรรมทางความร้อนของสารผสม SrCO ₃ กับ Fe ₂ O ₃ ด้วยเทคนิค TGA	35
ภาพที่ 35 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของสารผสมระหว่าง SrCO ₃ และ Fe ₂ O ₃ ในอัตราส่วน 1:6	35
ภาพที่ 36 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของผงสตรอนเชียมเฮกซะเฟอไรท์ ที่เตรียมได้	36
ภาพที่ 37 ภาพถ่ายลักษณะสัณฐานของผงสตรอนเชียมเฮกซะเฟอไรท์ เมื่อเผาแคลไซน์ที่ 1100 °C	37
ภาพที่ 38 ลักษณะเปลือกหอยแครงก่อนและหลังแช่ด้วยสารละลายไฮโดรเจน เปอร์ออกไซด์เข้มข้นร้อยละ 30 โดยน้ำหนัก	37
ภาพที่ 39 ลักษณะเปลือกหอยแครงหลังเผาที่อุณหภูมิ 650 °C นาน 2 ชั่วโมง	38
ภาพที่ 40 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของผงแคลเซียมคาร์บอเนตที่เตรียม ได้จากเปลือกหอย	39
ภาพที่ 41 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของผงแคลเซียมคาร์บอเนต ที่เตรียมได้ผสมกับแอมโมเนียมไดไฮโดรเจนซัลเฟต เมื่อผ่านการ เผาแคลไซน์ด้วยเงื่อนไขที่แตกต่างกัน	41
ภาพที่ 42 ภาพถ่ายลักษณะสัณฐานของ (ก) สารผสมระหว่างแคลเซียม คาร์บอเนตกับแอมโมเนียมไดไฮโดรเจนซัลเฟต และ (ข) ผงที่เผาแคลไซน์ ที่อุณหภูมิ 900 °C นาน 2 ชั่วโมง	42
ภาพที่ 43 สเปกตรัม FTIR ของผงไฮดรอกซีอะพาไทด์ที่เผาแคลไซน์ อุณหภูมิ 900 °C นาน 2 ชั่วโมง	42
ภาพที่ 44 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของผงผสมระหว่างไฮดรอกซีอะพาไทด์ กับผงแบเรียมเฮกซะเฟอไรท์ (● ไฮดรอกซีอะพาไทด์ และ * แบเรียม เฮกซะเฟอไรท์)	44

ภาพที่ 45 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของผงผสมระหว่างไฮดรอกซีอะพาไทต์ กับผงสตรอนเชียมเฮกซะเฟอโรไรท์ (• ไฮดรอกซีอะพาไทต์ และ + สตรอนเชียม เฮกซะเฟอโรไรท์)	44
ภาพที่ 46 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของเซรามิกไฮดรอกซีอะพาไทต์	45
ภาพที่ 47 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของเซรามิกไฮดรอกซีอะพาไทต์-แบเรียม เฮกซะเฟอโรไรท์ เมื่อผ่านการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1100 °C	46
ภาพที่ 48 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของเซรามิกไฮดรอกซีอะพาไทต์-แบเรียม เฮกซะเฟอโรไรท์ เมื่อผ่านการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1200 °C	46
ภาพที่ 49 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของเซรามิกไฮดรอกซีอะพาไทต์-สตรอน เชียมเฮกซะเฟอโรไรท์ เมื่อผ่านการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1100 °C	47
ภาพที่ 50 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของเซรามิกไฮดรอกซีอะพาไทต์-สตรอน เชียมเฮกซะเฟอโรไรท์ เมื่อผ่านการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1200 °C	47
ภาพที่ 51 ชิ้นงานหลังเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1200 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดย (ก) เซรามิกไฮดรอกซีอะพาไทต์ (ข) เซรามิกไฮดรอกซีอะพาไทต์-แบเรียม เฮกซะเฟอโรไรท์ และ (ค) เซรามิกไฮดรอกซีอะพาไทต์-สตรอนเชียม เฮกซะเฟอโรไรท์	48
ภาพที่ 52 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าความหนาแน่นและปริมาณของแบเรียมเฮกซะ เฟอโรไรท์ที่เติมในไฮดรอกซีอะพาไทต์	50
ภาพที่ 53 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าความหนาแน่นและปริมาณของสตรอนเชียมเฮกซะ เฟอโรไรท์ที่เติมในไฮดรอกซีอะพาไทต์	50
ภาพที่ 54 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าการหดตัวและปริมาณของแบเรียมเฮกซะเฟอโรไรท์ ที่เติมในไฮดรอกซีอะพาไทต์	51
ภาพที่ 55 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าการหดตัวและปริมาณของสตรอนเชียมเฮกซะเฟอโรไรท์ ที่เติมในไฮดรอกซีอะพาไทต์	52
ภาพที่ 56 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าน้ำหนักที่สูญเสียและปริมาณของแบเรียมเฮกซะ เฟอโรไรท์ที่เติมในไฮดรอกซีอะพาไทต์	53
ภาพที่ 57 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าน้ำหนักที่สูญเสียและปริมาณของสตรอนเชียมเฮกซะ เฟอโรไรท์ที่เติมในไฮดรอกซีอะพาไทต์	53
ภาพที่ 58 ภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาคของผิวหน้าเซรามิกไฮดรอกซีอะพาไทต์	55

ภาพที่ 59 ภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาคของผิวหน้าเซรามิกไฮดรอกซีอะพาไทด์ ที่เติมแบเรียมเฮกซะเฟอโรไรท์ร้อยละ (ก) 30 (ข) 40 และ (ค) 50 โดยน้ำหนัก	56
ภาพที่ 60 ภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาคของผิวหน้าเซรามิกไฮดรอกซีอะพาไทด์ ที่เติมสตรอนเชียมเฮกซะเฟอโรไรท์ร้อยละ (ก) 30 (ข) 40 และ (ค) 50 โดยน้ำหนัก	57
ภาพที่ 61 ค่าความทนต่อการอัดของ (ก) เซรามิกไฮดรอกซีอะพาไทด์-แบเรียม เฮกซะเฟอโรไรท์ และ (ข) เซรามิกไฮดรอกซีอะพาไทด์-สตรอนเชียมเฮกซะ เฟอโรไรท์ ที่ได้จากการเผาซินเตอร์ด้วยอุณหภูมิ 1200 °C	59
ภาพที่ 62 ค่าความทนต่อการัดของ (ก) เซรามิกไฮดรอกซีอะพาไทด์-แบเรียม เฮกซะเฟอโรไรท์ และ (ข) เซรามิกไฮดรอกซีอะพาไทด์-สตรอนเชียมเฮกซะ เฟอโรไรท์ ที่ได้จากการเผาซินเตอร์ด้วยอุณหภูมิ 1200 °C	60
ภาพที่ 63 ค่าความแข็งวิกเกอร์ของ (ก) เซรามิกไฮดรอกซีอะพาไทด์-แบเรียมเฮกซะ เฟอโรไรท์ และ (ข) เซรามิกไฮดรอกซีอะพาไทด์-สตรอนเชียมเฮกซะเฟอโรไรท์ ที่ได้จากการเผาซินเตอร์ด้วยอุณหภูมิ 1200 °C	61
ภาพที่ 64 M-H hysteresis loops ของเซรามิกไฮดรอกซีอะพาไทด์ที่ได้จาก การเผาซินเตอร์ด้วยอุณหภูมิ 1200 °C	63
ภาพที่ 65 M-H hysteresis loops ของเซรามิกไฮดรอกซีอะพาไทด์-แบเรียมเฮกซะ เฟอโรไรท์ ที่ได้จากการเผาซินเตอร์ด้วยอุณหภูมิ 1200 °C	64
ภาพที่ 66 M-H hysteresis loops ของเซรามิกไฮดรอกซีอะพาไทด์-สตรอนเชียมเฮกซะ เฟอโรไรท์ ที่ได้จากการเผาซินเตอร์ด้วยอุณหภูมิ 1200 °C	64

การศึกษาอิทธิพลของสารแม่เหล็กชนิด M-Hexaferrite ต่อสมบัติของเซรามิกไฮดรอกซีอะพาไทต์

Effect of M-Type Hexaferrite on Properties of Hydroxyapatite Ceramics

เรวดี วงศ์มนเริง

Rewadee Wongmaneerung

คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยแม่โจ้ จ.เชียงใหม่ 50290

บทคัดย่อ

ในงานวิจัยนี้เป็นการศึกษาอิทธิพลของสารแม่เหล็กชนิด M-Hexaferrite ต่อสมบัติของเซรามิกไฮดรอกซีอะพาไทต์ โดยศึกษาความสัมพันธ์ของปัจจัยที่ใช้ในการผลิตต่อการเกิดเฟส โครงสร้างจุลภาค สมบัติเชิงกล และสมบัติแม่เหล็กของสารในระบบนี้ เพื่อสามารถใช้งานเป็นวัสดุสำหรับทดแทนกระดูกและประยุกต์ใช้งานทางด้านชีวภาพได้อย่างมีประสิทธิภาพ โดยเริ่มจากการเตรียมผงของแบเรียมเฮกซะเฟอร์ไรท์ สตรอนเชียมเฮกซะเฟอร์ไรท์ และผงไฮดรอกซีอะพาไทต์จากเปลือกหอยแครง จากนั้นนำผงที่ได้มาผสมและขึ้นรูปโดยใช้อัตราส่วนตามที่กำหนด นำเซรามิกที่ได้ไปเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1100-1300 องศาเซลเซียส นาน 2 ชั่วโมง แล้วตรวจสอบการเกิดเฟส โครงสร้างจุลภาค สมบัติเชิงกล และสมบัติแม่เหล็ก ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด เครื่องวัดคุณสมบัติ (Universal testing) และแม่เหล็ก (VSM) ตามลำดับ จากผลการทดลองพบว่า เซรามิกในทุกอัตราส่วนมีเฟสผสมระหว่างไฮดรอกซีอะพาไทต์และสารแม่เหล็กเกิดขึ้น โครงสร้างจุลภาคที่ได้มีกระบวนการแน่นตัวที่แตกต่างกันตามปริมาณของแบเรียมเฮกซะเฟอร์ไรท์ และสตรอนเชียมเฮกซะเฟอร์ไรท์ พบการเกาะกันของเกรนหลากหลายขนาด ส่วนสมบัติเชิงกลที่ได้นั้นพบว่าค่าความทนการอัดและการดัดของเซรามิกเพิ่มขึ้นตามปริมาณของแบเรียมเฮกซะเฟอร์ไรท์ และสตรอนเชียมเฮกซะเฟอร์ไรท์ที่เติมลงไป แต่ไม่มีความแตกต่างกันอย่างเห็นได้ชัด เช่นเดียวกันกับค่าความแข็งของเซรามิกในแต่ละอัตราส่วนของไม่ได้แตกต่างกัน เนื่องจากสารที่ผสมลงไปไม่ใช่วัสดุที่มีค่าความแข็งสูง สำหรับสมบัติแม่เหล็กนั้น เซรามิกมีพฤติกรรมทางแม่เหล็กเปลี่ยนไปจากไดอะแมกเนติกไปเป็นแบบเฟอร์โรแมกเนติก

คำสำคัญ: แม่เหล็กถาวรเฮกซะเฟอร์ไรท์ ไฮดรอกซีอะพาไทต์ สมบัติแม่เหล็ก สมบัติเชิงกล วัสดุผสม

Abstract

The overall aim of this study is to establish the inter-relationships between key processing parameters, phase formations, microstructures, mechanical properties and magnetic properties of the novel ceramic in hydroxyapatite system for biomaterial applications. First, barium hexaferrite, strontium hexaferrite and hydroxyapatite powders were prepared. After that, all samples will be fabricated by using the mixed-oxide method via a combination between hydroxyapatite+barium hexaferrite and hydroxyapatite+strontium hexaferrite, shaping and sintering at 1100-1300 °C for 2 h. The sintered samples were characterized phase formation, microstructure, mechanical and magnetic properties by using X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), universal testing and VSM measurements, respectively. It can be seen that that XRD patterns for all samples showed a combination between hydroxyapatite and magnetic phases. Moreover, it should be noted that the overall microstructure of composites are totally different due to densification mechanism and amount of barium hexaferrite and strontium hexaferrite. SEM micrographs pointed out a heterogeneous microstructure with different grain size distribution. Compressive and bending strength of all samples tend to increasing with barium hexaferrite and strontium hexaferrite increase. However, there are no significant. The same results show in Vicker's hardness because barium hexaferrite and strontium hexaferrite are not the materials has high hardness. For magnetic properties, the coexistence of barium hexaferrite and strontium hexaferrite phases reveal magnetic hysteresis loops, showing the change from diamagnetic to ferromagnetic behavior.

Key words: hexaferrite magnetic, hydroxyapatite, magnetic properties, mechanic properties, composite

คำนำ

เซรามิก (Ceramics) ถือได้ว่าเป็นวัสดุที่มนุษย์ใช้มานาน ปัจจุบันได้พัฒนามาใช้ในงาน ประเทอิเล็กทรอนิกส์ (Electronic) ทางแสง (Optical) งานที่เกี่ยวข้องกับพลังงาน และทาง การแพทย์ (Bioceramics) โดยวัสดุแม่เหล็กถือว่าเป็นเซรามิกที่สำคัญอีกชนิดหนึ่งที่มีต้องงาน ออกแบบทางด้านวิศวกรรม วัสดุแม่เหล็กที่ใช้ในอุตสาหกรรมจะเป็นสารเฟอร์โรแมกเนติก (Ferroelectric) ที่มีค่าแมกเนไทเซชัน (Magnetization) สูง ส่วนใหญ่ทำมาจากวัสดุอัลลอยด์ของ เหล็ก-โคบอลต์-นิกเกิล หรือมาจากการรวมตัวกันของธาตุในกลุ่ม rare-earth [1] โดยทั่วไปวัสดุ แม่เหล็กจะมีอยู่ 2 ประเภท คือ แม่เหล็กชั่วคราวและแม่เหล็กถาวร แม่เหล็กชั่วคราวจะเป็นวัสดุที่ ง่ายต่อการทำให้เกิดและหมดสภาวะแม่เหล็กได้ง่าย มีค่า permeability และค่า saturation induction สูง แต่มีค่า coercive force ต่ำ ในขณะที่วัสดุแม่เหล็กถาวรจะเป็นวัสดุที่ยากต่อการทำให้เกิดและหมด ไปของสภาวะแม่เหล็ก ซึ่งจะมีค่า saturation induction และ coercive force ที่สูง สามารถนำไป ประยุกต์ใช้งานได้หลากหลาย ทั้งทางด้านไฟฟ้าและไมโครเวฟ เครื่องบันทึกข้อมูล และมอเตอร์ ขนาดเล็ก [1,2] นอกจากนี้ แม่เหล็กถาวรมีข้อดีกว่าแม่เหล็กไฟฟ้าในด้านความสม่ำเสมอของ สนามแม่เหล็กและประหยัดไฟ รวมทั้งยังไม่มีความร้อนเกิดขึ้นในระหว่างการใช้งาน ซึ่ง สารประกอบเฟอร์ไรต์เป็นสารที่นิยมนำมาทำเป็นวัสดุแม่เหล็กชั่วคราวและถาวร สำหรับสารที่ นำมาทำเป็นแม่เหล็กถาวรมัน มีสูตรทั่วไปคือ $MO \cdot 6Fe_2O_3$ (M-type hexaferrite) เมื่อ M คือไอออน ของแบเรียม (Ba) และสตรอนเชียม (Sr) [3] เนื่องจากสารเหล่านี้มีราคาไม่สูงมากและมีความ หนาแน่นต่ำ นอกจากนี้ ในปัจจุบัน นักวิจัยต่างมุ่งเน้นในการนำเซรามิกที่มีสมบัติแม่เหล็กไป ประยุกต์ใช้ในงานทางด้านชีวภาพ เช่น MRI contrast agents [4], cell label [5] และ hyperthermia สำหรับการรักษาโรคมะเร็ง [6]

การประยุกต์ใช้เซรามิกในทางการแพทย์นั้นได้รับความสนใจเป็นอย่างมากในช่วงทศวรรษ ที่ผ่านมามีโดยเฉพาะอย่างยิ่งงานวิจัยด้านศัลยกรรมกระดูก โดยเริ่มจากการนำวัสดุต่างๆ เช่น โลหะ พลาสติก หรือเซรามิก มาทดแทนและใช้ในการเปลี่ยนถ่ายและซ่อมแซมกระดูกในส่วนที่เกิดความ บกพร่องเนื่องจากได้รับอุบัติเหตุต่างๆ ซึ่งวัสดุทดแทนเหล่านี้ส่งผลกระทบต่อผู้ป่วยภายหลัง จึง ส่งผลให้ปัจจุบันมีการคิดค้นพัฒนาวัสดุเพื่อทดแทนและมีความใกล้เคียงกับกระดูกจริงมากที่สุด รวมทั้งมีผลกระทบต่อร่างกายน้อยที่สุด [7] เซรามิกชีวภาพ (Bioceramics) จึงเป็นทางเลือกหนึ่งในการ นำมาทำเป็นวัสดุทดแทนกระดูก และสามารถนำไปใช้งานในการเสริมหรือแทนที่ส่วนต่างๆ ใน ร่างกาย เนื่องจากเซรามิกชนิดนี้เข้ากันได้ดีกับร่างกายมนุษย์ เพราะว่ามีคุณสมบัติของไหล ในร่างกาย มีความแข็งแรงต่อการกดอัดสูง (High compressive strength) จากผลงานวิจัยที่ผ่านมา ไฮดรอกซีอะพาไทต์ (Hydroxyapatite) ซึ่งมีสูตรทางเคมีคือ $Ca_{10}(OH)_2(PO_4)_6$ สามารถนำมาทำเป็น

วัสดุตั้งต้นในการทำเป็นกระดุกเทียมได้ โดยไม่ทำให้เกิดการอักเสบ ไม่ตอบสนองต่อสิ่งแปลกปลอม มีโครงสร้างทางเคมีใกล้เคียงกับกระดูกธรรมชาติมากที่สุด และในการผลิตไฮดรอกซีอะพาไทต์จากวัสดุธรรมชาติ เช่น กระดุกและเปลือกหอย [8] ด้วยเทคนิคเกิดปฏิกิริยาในสถานะของแข็งเป็นอีกหนึ่งทางเลือกที่เริ่มมีการนำมาใช้มากขึ้น นอกจากจะได้ผงไฮดรอกซีอะพาไทต์แล้วยังช่วยลดปริมาณของเหลือทิ้งที่ไม่ต้องการได้ เนื่องจากไฮดรอกซีอะพาไทต์มีสมบัติที่เข้ากับร่างกายมนุษย์ได้ดี ในขณะที่วัสดุแม่เหล็กชนิด M-type hexaferrite ก็มีสมบัติแม่เหล็กที่ดี ดังนั้น ในงานวิจัยนี้จึงสนใจที่จะศึกษาอิทธิพลของการเติมวัสดุแม่เหล็กชนิด M-type hexaferrite ที่มีต่อสมบัติของสารไฮดรอกซีอะพาไทต์ โดยสารไฮดรอกซีอะพาไทต์นั้นจะเตรียมด้วยวิธีการเกิดปฏิกิริยาในสถานะของแข็งจากวัสดุธรรมชาติ

วัตถุประสงค์ของการวิจัย

1. เพื่อศึกษาอิทธิพลของการเติมวัสดุแม่เหล็กชนิด M-type hexaferrite ที่มีต่อสมบัติของสารไฮดรอกซีอะพาไทต์
2. เพื่อสร้างองค์ความรู้ใหม่และสามารถประยุกต์ใช้ในการทางการแพทย์ได้

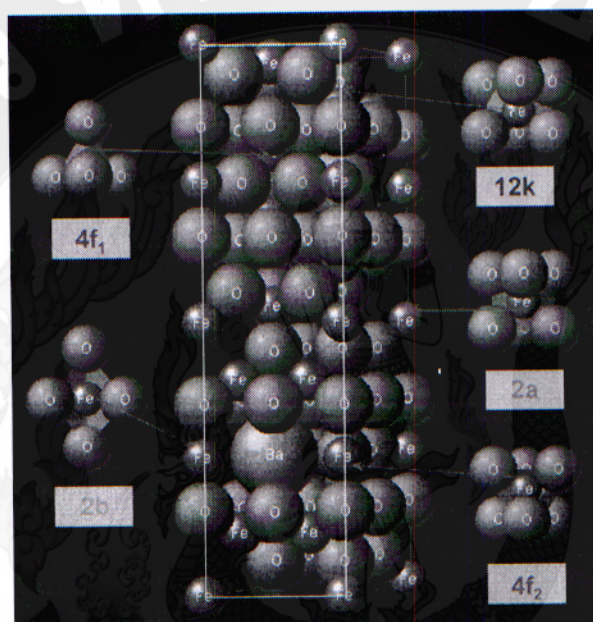
ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. ได้องค์ความรู้ใหม่ในการศึกษาและพัฒนาเซรามิกเพื่อใช้ในการแพทย์
2. ได้สร้างองค์ความรู้พื้นฐานให้กับหน่วยงานและบุคลากรของหน่วยงานที่เกี่ยวข้อง
3. เผยแพร่ผลงานวิจัยในที่ประชุมวิชาการทั้งในระดับชาติและนานาชาติ
4. ได้ตีพิมพ์ผลงานวิจัยในวารสารทางวิชาการในระดับนานาชาติ

การตรวจเอกสาร

เฟอร์ไรต์เป็นเซรามิกที่มีสมบัติแม่เหล็กซึ่งเกิดจากการมีกลุ่มไอออน Fe_2O_3 อยู่ในโครงสร้างผลึก โดยสามารถแบ่งเฟอร์ไรต์ออกเป็น 2 กลุ่ม ตามชนิดของโครงสร้างผลึก คือ โครงสร้างลูกบาศก์ ซึ่งมีสูตรทั่วไปคือ MFe_2O_4 และ $\text{R}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ และโครงสร้างเฮกซะโกนอล โดยมีสูตรทั่วไปคือ RFeO_3 และ $\text{M}_6\text{Fe}_2\text{O}_3$ สารเฟอร์ไรต์เป็นวัสดุที่นำไปใช้ประโยชน์อย่างกว้างขวาง โดยเฉพาะในทางอิเล็กทรอนิกส์ ซึ่งสารที่มีการค้นคว้าและวิจัยอย่างแพร่หลายคือ แบเรียมเฮกซะเฟอร์ไรต์ ($\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$) และสตรอนเชียมเฮกซะเฟอร์ไรต์ ($\text{SrO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$) ที่มีโครงสร้างผลึกแบบเฮกซะโกนอลซับซ้อนในกลุ่มแมกนีโตพลัมไบต์ [9] มีการจัดเรียงตัวของ Fe^{3+} 12 ไอออนใน 1 หน่วยเซลล์ดังนี้ Fe^{3+} 2 ไอออนอยู่ในตำแหน่งช่องว่างเททราฮีดรัล Fe^{3+} 9 ไอออนอยู่ในตำแหน่งช่องว่าง

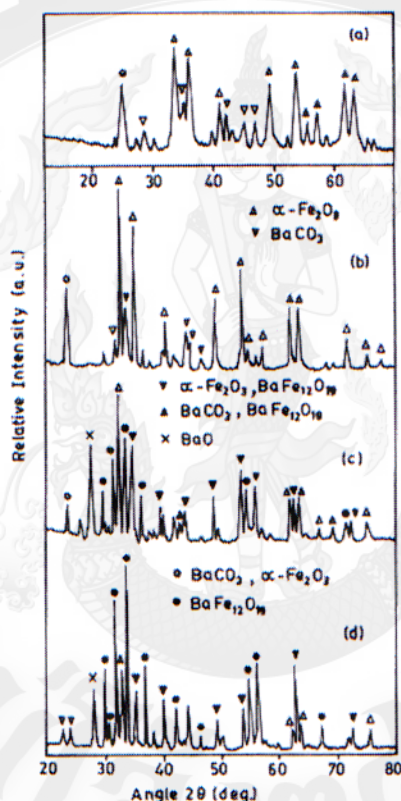
ออกตะฮีดรอล และ Fe^{3+} 1 ให้ออนอยู่ในตำแหน่งช่องว่างเฮกซะโกนอล ดังแสดงในภาพที่ 1 ซึ่งส่งผลให้เกิดการจัดเรียงตัวของขั้วแม่เหล็กแบบแกนเดี่ยว เกิดเป็นวัสดุแม่เหล็กถาวรที่สำคัญ และมีค่า coercive force, ค่า saturation magnetization ที่สูง สารแบเรียมเฮกซะเฟอร์ไรท์ถูกใช้อย่างกว้างขวางในการผลิตวัสดุแม่เหล็กถาวร ตัวบันทึกข้อมูลในคอมพิวเตอร์ ตัวบันทึกข้อมูลแบบแม่เหล็ก-แสง และอุปกรณ์ไมโครเวฟ [10,11] อย่างไรก็ตาม สมบัติแม่เหล็กที่ดีขึ้นอยู่กับกระบวนการผลิตด้วย



ภาพที่ 1 โครงสร้างผลึกแบบแมกนีโตพลาไมต์

การผลิตสารแบเรียมเฮกซะเฟอร์ไรท์เริ่มมาจากการทำปฏิกิริยาของแบเรียมคาร์บอเนตกับฮีมาไทต์ สารในระบบนี้สามารถเกิดเฟสได้ 3 เฟส คือ $2\text{BaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{BaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ และ $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ ในช่วงอุณหภูมิตั้งแต่ $1000-1380^\circ\text{C}$ [12] นอกจากนี้ ยังมีงานวิจัยที่รายงานว่า ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 1000°C ก็สามารถเกิดเฟสของสารประกอบทั้ง 3 ได้เช่นกัน [13] ในทางทฤษฎี ค่า coercive force ในตัวของสารระบบนี้จะขึ้นอยู่กับปัจจัยเรื่องขนาดอนุภาค นั่นคือ จะต้องมีความยาวอนุภาคที่น้อยกว่า 1 ไมโครเมตร และจะต้องใช้งานที่อุณหภูมิสูงประมาณ 1200°C เท่านั้น [14] สารในระบบนี้จึงจะแสดงสมบัติที่เป็นเลิศ ดังนั้น กระบวนการผลิตสารแบเรียมเฮกซะเฟอร์ไรท์จึงมีความสำคัญเป็นอย่างมากเพื่อให้ได้ขนาดอนุภาคตามที่ต้องการ ในปัจจุบัน มีการพัฒนากระบวนการผลิตมากมายเพื่อให้ได้สมบัติที่ต้องการและนำไปประยุกต์ใช้ได้อย่างแพร่หลาย ไม่ว่าจะเป็นการผลิตทางเคมี เช่น การตกตะกอนร่วม [15] sonochemical [16] เทคนิคไฮโดรเทอร์มอล [17] และ วิธีโซล-เจล [18] หรือวิธีการผลิตเซรามิกแบบดั้งเดิม เช่น การเผาที่อุณหภูมิสูง โดยวิธีทางเคมีนั้นสามารถผลิตสารที่

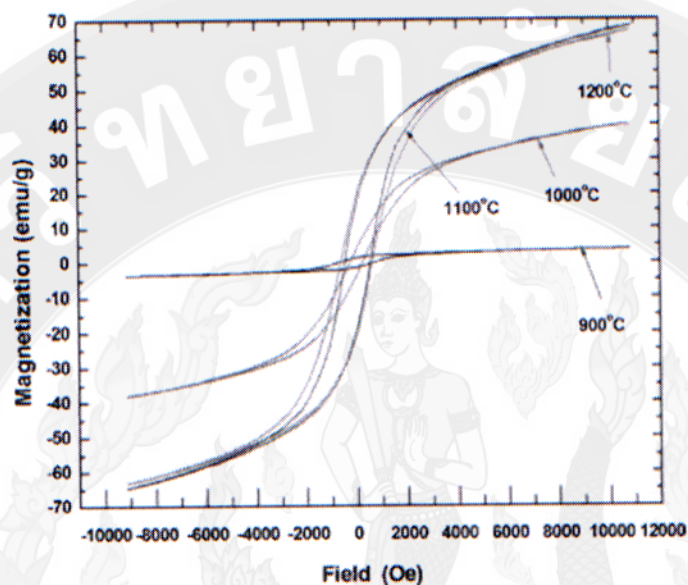
มีค่า coercive force ได้สูงถึง 2800-4500 Oe ดังในปี ค.ศ. 2004 D. Mishra และคณะ [19] ได้ศึกษาโครงสร้างและสมบัติแม่เหล็กของสารในระบบนี้ด้วยเทคนิคร่วมระหว่างไฮโดรเทอร์มอล การตกตะกอนและการเผาแคลไซน์ของสารตั้งต้นแบเรียมและไอรอนไนเตรท พบว่า ในระหว่างกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่ 180 °C นาน 2 ชั่วโมง เกิดสารแบเรียมคาร์บอเนตและซีมาไทต์ขึ้น ดังแสดงในภาพที่ 2 เมื่อนำไปเผาแคลไซน์ที่ 800-1200 °C เกิดเฟสของสารแบเรียมเฮกซะเฟอร์ไรท์ ที่มีขนาดอนุภาค 40 นาโนเมตร มีค่า saturation magnetization และ coercive force 40 emu/g และ 2870 Oe



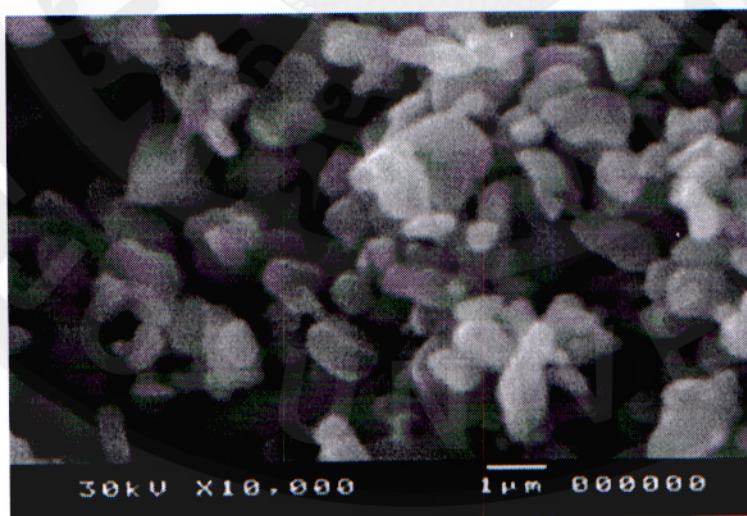
ภาพที่ 2 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของ (a) สารตั้งต้น (b) สารที่ผ่านการแคลไซน์ 800 °C (c) 1000 °C และ (d) 1200 °C นาน 2 ชั่วโมง [19]

หลังจากนั้นในปี ค.ศ. 2010 Q. Mohsen [20] ได้ทดลองสังเคราะห์สารแบเรียมเฮกซะเฟอร์ไรท์ด้วยวิธีออกซะเลท แล้วศึกษาอิทธิพลของอัตราส่วนระหว่าง $\text{Fe}^{3+}/\text{Ba}^{2+}$ ผลการทดลองพบว่าสามารถเตรียมสารในระบบนี้ได้ โดยมีค่า saturation magnetization 66.36 emu/g ดังแสดงในภาพที่ 3 ต่อมาในปี ค.ศ. 2002 V.Babu และคณะ [21] ได้ทดลองเตรียมสารแบเรียมเฮกซะเฟอร์ไรท์ด้วยเทคนิคการบดย่อยด้วย ball-mill จากสารตั้งต้นของแบเรียมออกไซด์และไอรอนออกไซด์ จากผลการทดลองพบว่าสามารถสังเคราะห์สารให้มีขนาดเล็กกว่า 1 ไมโครเมตรและมีค่า coercive force ที่

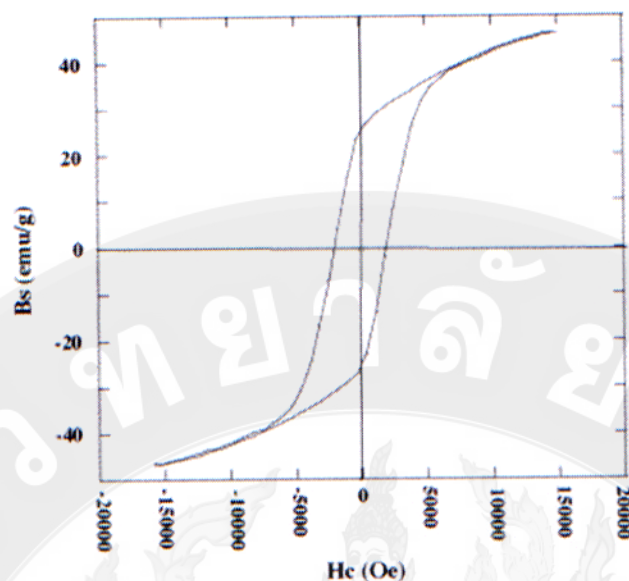
สูงกว่าวิธีทางเคมีได้ ในปี ค.ศ. 2007 M.M. Hessian และคณะ [22] ทดลองเตรียมสารแบเรียมเฮกซะเฟอร์ไรต์ด้วยวิธีทางกายภาพแบบดั้งเดิม โดยสามารถสังเคราะห์ผงให้มีขนาดอนุภาคประมาณ 220 นาโนเมตร มีค่า saturation magnetization 46.4 emu/g และค่า coercive force 1954 Oe ดังแสดงในภาพที่ 4 และ 5



ภาพที่ 3 ผลของอุณหภูมิในการรอบต่อวงวนฮิสเทอรีซิส (M-H loop) ของผงแบเรียมเฮกซะเฟอร์ไรต์ [20]



ภาพที่ 4 ลักษณะพื้นฐานของผงแบเรียมเฮกซะเฟอร์ไรต์ที่เตรียมด้วยวิธีทางเซรามิก [22]



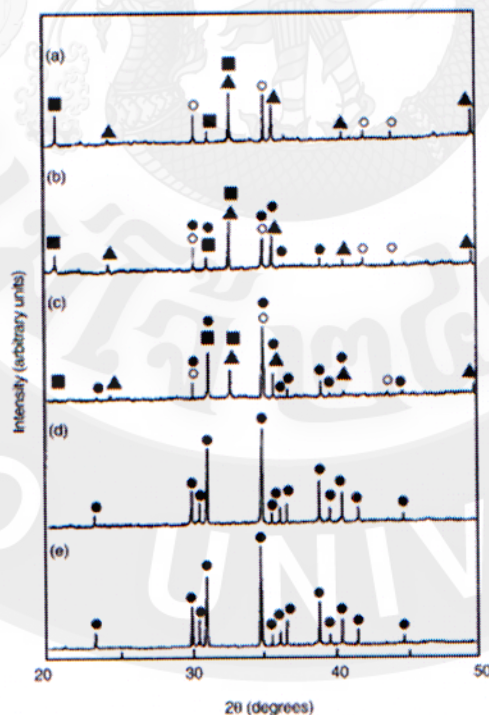
ภาพที่ 5 ววนฮีสเทอรีซิส (M-H loop) ของเซรามิกแบเรียมเฮกซะเฟอร์ไรต์ [22]

สำหรับสารสตรอนเชียมเฮกซะเฟอร์ไรต์นั้นมีโครงสร้างแบบเดียวกับแบเรียมเฮกซะเฟอร์ไรต์ และถูกนำไปใช้งานเป็นแม่เหล็กถาวรมากที่สุดในบรรดาสารแม่เหล็กทั้งหมด เช่น หัวฉีด และแถบบันทึกข้อมูลแม่เหล็ก [23] ในโครงสร้างมีไอออนของ Fe 5 ไอออน ซึ่งเข้าไปอยู่ในช่องว่างของโครงสร้างทั้ง 3 ตำแหน่ง ส่งผลทำให้เกิดสมบัติแม่เหล็กที่ดีมาก มีค่า coercive force และค่า saturation magnetization ที่สูง เนื่องจากมีพฤติกรรมที่เรียกว่า magnetocrystalline anisotropy สูง แต่อย่างไรก็ตาม สมบัติแม่เหล็กที่ดีเลิศจะเกิดขึ้นได้เมื่อมีกระบวนการผลิตที่เหมาะสมเช่นเดียวกับแบเรียมเฮกซะเฟอร์ไรต์ โดยทั่วไป การเตรียมสตรอนเชียมเฮกซะเฟอร์ไรต์นิยมใช้การเตรียมแบบดั้งเดิม คือ การผสมออกไซด์แล้วเผาเพื่อให้เกิดปฏิกิริยาในสถานะของแข็ง ดังเช่นในปี 1976 F. Haberey [24] และคณะได้ทำการเตรียมสตรอนเชียมเฮกซะเฟอร์ไรต์จากสารตั้งต้น Fe_2O_3 และ SrCO_3 บริสุทธิ์ จากนั้นนำไปเผาที่อุณหภูมิต่างๆ และศึกษาพฤติกรรมการเกิดเฟส พบว่าสารตั้งต้นมีการทำปฏิกิริยาอยู่ 2 ขั้นตอน ดังสมการ

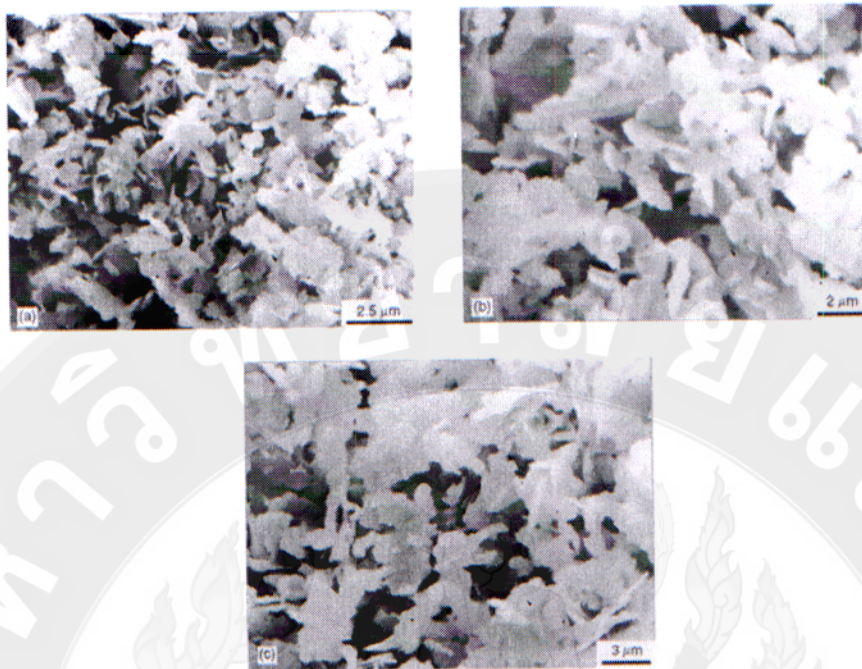


โดย SrFeO_3 จะเกิดที่อุณหภูมิ 660-730 °C และเมื่อเผาที่อุณหภูมิ 810 หรือ 1000 °C จะเกิดปฏิกิริยาระหว่างสารเพรอฟสไกต์กับ Fe_2O_3 เกิดเป็นสตรอนเชียมเฮกซะเฟอร์ไรต์ ต่อมาเริ่มมีการใช้เทคนิคทางเคมี เช่น การตกตะกอนร่วม [25] วิซิอล-เจด [26] และไฮโดรเทอร์มอล [27] มาใช้ในการเตรียมสตรอนเชียมเฮกซะเฟอร์ไรต์ เช่นในปี ค.ศ. 1993 V.V. Pankov และคณะ [25] ได้ทดลองเตรียมผงสตรอนเชียมเฮกซะเฟอร์ไรต์ที่เจือด้วย Co และ Ti ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม พบว่า

สามารถเตรียมผงที่มีขนาดอยู่ในช่วง 50-80 นาโนเมตรได้ ซึ่งผงที่มีขนาดเล็กในระดับนาโนจะช่วยให้สมบัติแม่เหล็กดีขึ้น ในปีเดียวกัน C. Sürig และคณะ [26] ได้ศึกษาอัตราส่วนของ Fe/Sr ในการเตรียมสตรอนเชียมเฮกซะเฟอร์ไรต์ด้วยเทคนิคโซล-เจล จากการทดลองพบว่าค่าสภาพแม่เหล็ก coercive และ anisotropy field strength ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิที่ใช้ในการทำให้เกิดเจลและอัตราส่วนของ Fe/Sr นอกจากนี้ยังพบอีกว่าถ้าใช้อุณหภูมิในการเตรียมแบบสองขั้นตอนจะได้ค่าสมบัติแม่เหล็กที่สูงมาก โดยมีค่า specific magnetization (σ_s) ประมาณ $695 \text{ Acm}^2/\text{g}$ และ coercive field strength $H_{CM} = 416 \text{ kA/m}$ ต่อมาในปี ค.ศ. 1996 J.H. Lee และคณะ [27] ได้ศึกษาการเตรียมสตรอนเชียมเฮกซะเฟอร์ไรต์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 250°C โดยการใช้ค่า pH ที่แตกต่างกัน ผลการทดลองพบว่าเกิดสารแปลกปลอมเกิดขึ้น ซึ่งเมื่อตรวจสอบด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์พบว่า เป็นเฟสของ Fe_2O_3 ที่เกิดขึ้นได้ง่าย และเมื่อตรวจสอบค่าสภาพแม่เหล็กพบว่า ที่ pH เท่ากับ 13 จะได้ค่า saturation magnetization สูงกว่าเงื่อนไขอื่นๆ โดยมีค่าเท่ากับ 58.6 emu/g แต่อย่างไรก็ตาม ค่าที่ได้ยังต่ำกว่าทางทฤษฎี (62.3 emu/g) อยู่ จากงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับสารแบเรียม-และสตรอนเชียมเฮกซะเฟอร์ไรต์ จะเห็นได้ว่าสารทั้งสองมีวิธีการเตรียมที่ไม่ยุ่งยากและให้สมบัติแม่เหล็กที่ดี ดังแสดงในภาพที่ 6 และ 7



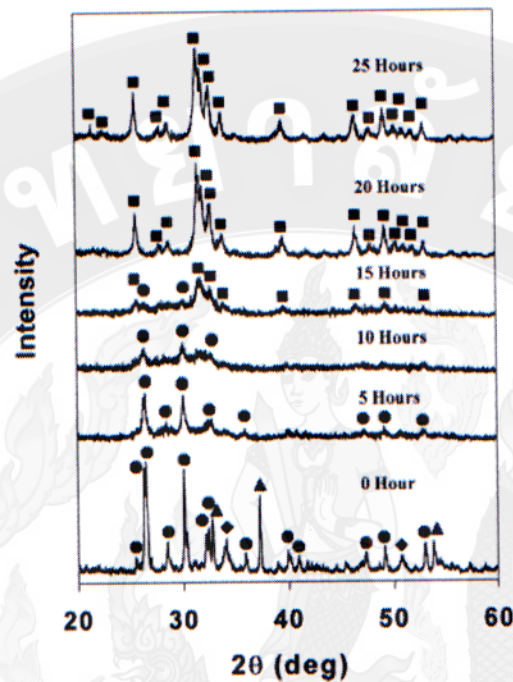
ภาพที่ 6 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของผงสตรอนเชียมเฮกซะเฟอร์ไรต์ที่เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล โดยใช้เวลา (a) 10 นาที (b) 20 นาที (c) 30 นาที (d) 60 นาที และ (e) 720 นาที [27]



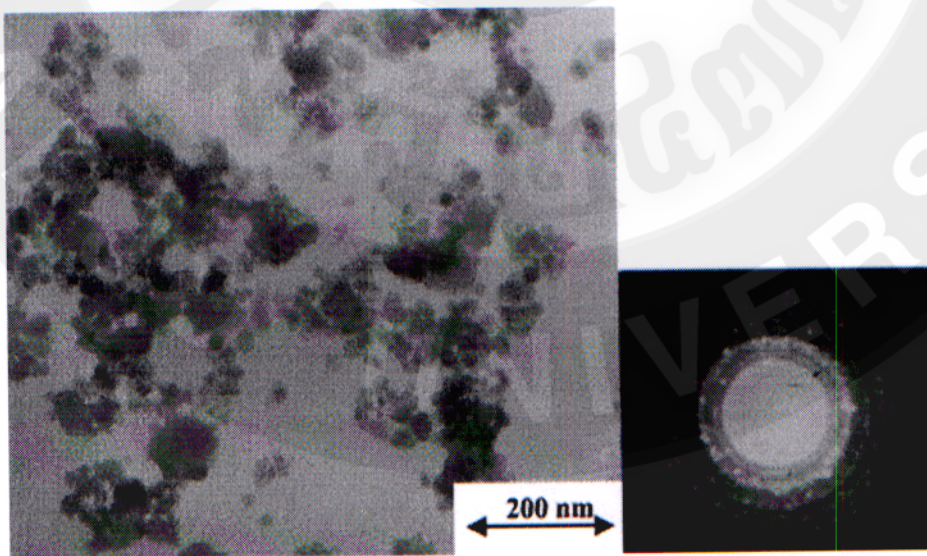
ภาพที่ 7 ลักษณะสัณฐานของผงสตรอนเซียมเฮกซะเฟอโรไรท์ที่เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล โดยใช้เวลา (a) 10 นาที (b) 30 นาที และ (c) 60 นาที [27]

วัสดุเซรามิกที่เป็นที่นิยมนำมาประยุกต์ใช้ทางการแพทย์ เช่น วัสดุคาร์บอน ได้ถูกนำมาใช้ทำเป็นลิ้นหัวใจเทียม สายนำที่สอดผ่านผิวหนังเข้าไปในร่างกาย (Percutaneous lead) และในทางทันตกรรม (Dentistry) ข้อดีของคาร์บอนคือ ทำได้ง่ายและสามารถเข้ากับเนื้อเยื่อในร่างกายได้เป็นอย่างดี นอกจากนี้ยังได้มีการนำเอาอลูมินา (Alumina) มาใช้งานเกี่ยวกับกระดูกและข้อต่อเทียม เพราะเป็นวัสดุที่ทนต่อแรงกดได้มากและมีความแข็งอย่างยิ่งยวด ในเรื่องของกระดูกและข้อต่อเทียมนี้ได้มีการพัฒนานำเอาซิลิกอนไนไตรด์ (Silicon nitride) มาใช้แทนอลูมินา เพราะมีความแข็งแรงที่สูงกว่า เปราะน้อยกว่า และง่ายต่อการขึ้นรูปในแบบต่างๆ นอกจากนี้ ยังมีไฮดรอกซีอะพาไทต์ (Hydroxyapatite) ก็ได้ถูกนำมาใช้เป็นวัสดุที่ฝังเข้าไปในร่างกาย ความนิยมในการใช้ไฮดรอกซีอะพาไทต์เนื่องจากมีความเสถียรอย่างดียิ่งเยี่ยมที่ pH สูงกว่า 4.3 ผงไฮดรอกซีอะพาไทต์สามารถสังเคราะห์ได้หลายกระบวนการ จากหลายปฏิกิริยาดังกันภายใต้กระบวนการที่แตกต่างกัน ทำให้ลักษณะเฉพาะของผงไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่ได้มีสัณฐานวิทยา ปริมาณสารสัมพันธ์ และระดับชั้นของการเกิดผลึกเปลี่ยนแปลงไปตามกระบวนการผลิต เช่น ในปี ค.ศ. 2001 K.C.B. Yeong และคณะ [28] ได้เตรียมผงไฮดรอกซีอะพาไทต์ขนาดนาโนด้วยเทคนิคทางเคมี-กล (Mechanochemical) จาก CaO และ CaHPO_4 จากการทดลองพบว่าได้ผลดังแสดงในภาพที่ 8 และ 9 เมื่อบดนานกว่า 20 ชั่วโมง สามารถเตรียมผงไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่มีความบริสุทธิ์ได้โดยไม่ต้องนำไปเผาที่อุณหภูมิสูง

อีกครั้ง ผงที่ได้มีขนาดอนุภาคประมาณ 25 นาโนเมตร และมีพื้นที่ผิวจำเพาะ $76.06 \text{ m}^2/\text{g}$ และเมื่อนำไปขึ้นรูปและเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1200°C นาน 2 ชั่วโมง จะได้เซรามิกที่มีความหนาแน่นร้อยละ 98.2 ถัดมาในปี

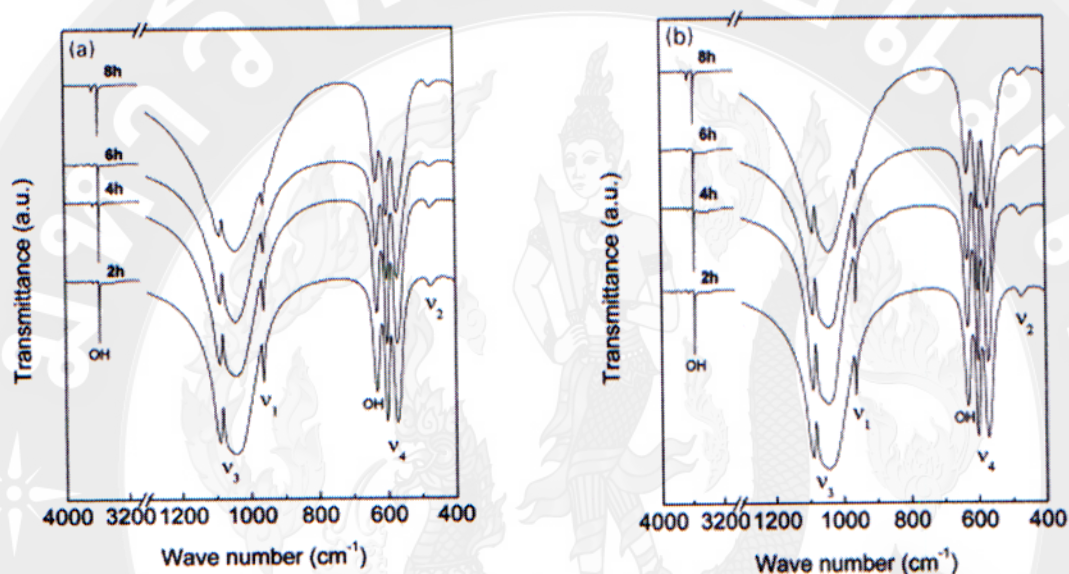


ภาพที่ 8 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของผง CaO และ CaHPO_4 ที่ผ่านการบดด้วยระยะเวลาต่างกัน โดย ($\blacktriangle$): CaO, ($\bullet$): CaHPO_4 , ($\blacklozenge$): Ca(OH)_2 , ($\blacksquare$): HA [28]



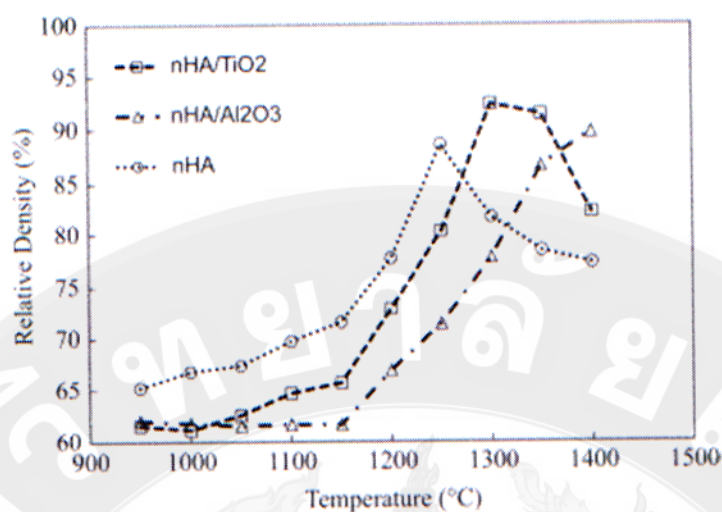
ภาพที่ 9 ภาพถ่ายกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านของผงไฮดรอกซีอะพาไทต์ ที่ผ่านการบดนาน 25 ชั่วโมง [28]

ค.ศ. 2002 S.-H. Rhee ได้ศึกษาการเตรียมผงไฮดรอกซีอะพาไทต์ด้วยวิธีเดียวกันกับ K.C.B. Yeong [29] แต่ใช้ CaCO_3 และ $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ เป็นสารตั้งต้น นำไปปดโดยใช้ น้ำและอะซีโตนเป็นสารช่วยกระจายตัว นำสารผสมที่ได้ไปเผาที่อุณหภูมิต่างๆ พบว่าสามารถเกิดไฮดรอกซีอะพาไทต์บริสุทธิ์จากการปดโดยใช้ น้ำเป็นตัวกลาง และเผาที่อุณหภูมิ 1100°C นาน 1 ชั่วโมง และจากผลการทดลองที่ได้บ่งบอกว่าการปฏิกิริยาที่ได้ในระหว่างการปดด้วยเทคนิคทางเคมี-กลทำให้เกิดหมู่ไฮดรอกซิลที่เป็นสารตั้งต้นของการเกิดไฮดรอกซีอะพาไทต์ ดังแสดงในภาพที่ 10

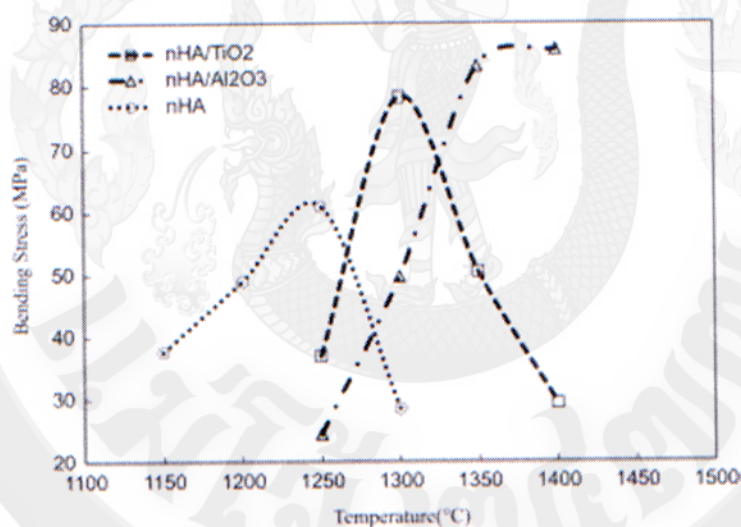


ภาพที่ 10 สเปกตรัม FTIR ของผงไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่ผ่านการเผากับอุณหภูมิ 1000°C นาน 1 ชั่วโมง โดยใช้ (a) อะซีโตน และ (b) น้ำ เป็นสารช่วยกระจายตัว [29]

หลังจากนั้น ในปี ค.ศ. 2013 M. Aminzare และคณะ [30] ได้ทดลองประดิษฐ์เซรามิกไฮดรอกซีอะพาไทต์โดยเติมออกไซด์ 2 ชนิด คือ อลูมินาและไทเทเนียมลงไปร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก ทำการขึ้นรูปและเผาซินเตอร์ ปรากฏว่าออกไซด์ที่เติมลงไปช่วยในการแน่นตัวของเซรามิกไฮดรอกซีอะพาไทต์และทำให้การทนแรงดัดดีขึ้นประมาณร้อยละ 40 เมื่อเติมอลูมินา และร้อยละ 27 เมื่อเติมไทเทเนียม เมื่อเทียบกับเซรามิกไฮดรอกซีอะพาไทต์บริสุทธิ์ รวมทั้งทำให้ความแข็งดีขึ้นจาก 2.52 เป็น 5.12 (อลูมินา) และ 4.21 (ไทเทเนียม) GPa ดังแสดงในภาพที่ 11 และ 12



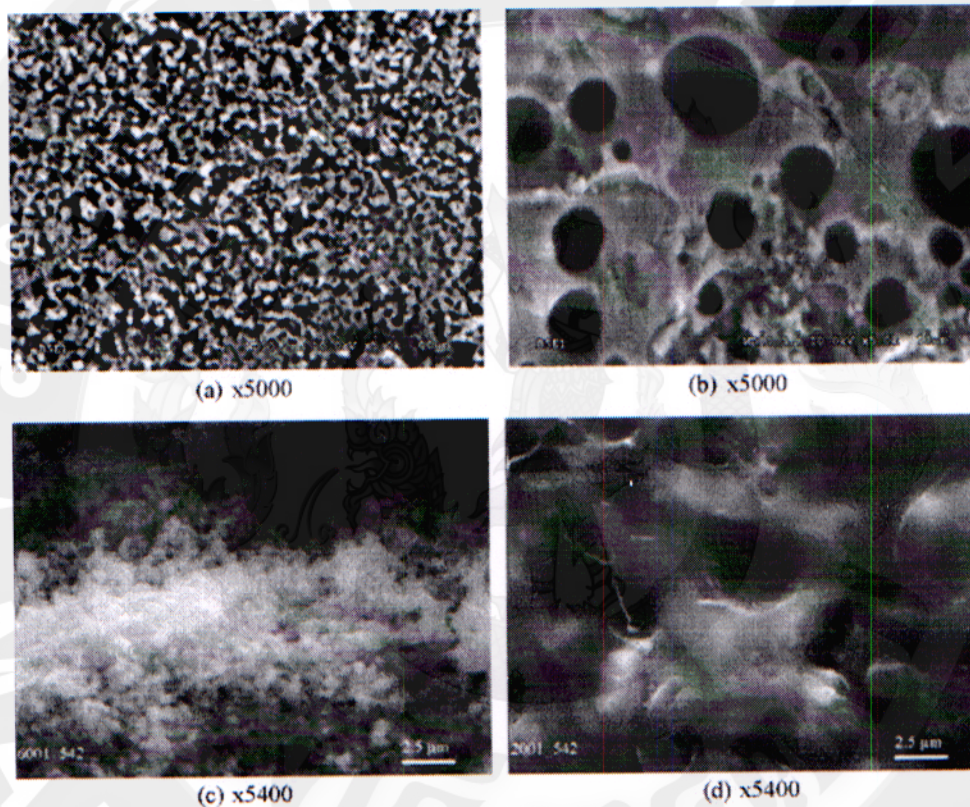
ภาพที่ 11 ค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ของเซรามิกไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่มีการเติมสารเจือเทียบกับ อุณหภูมิการเผาซินเตอร์ [30]



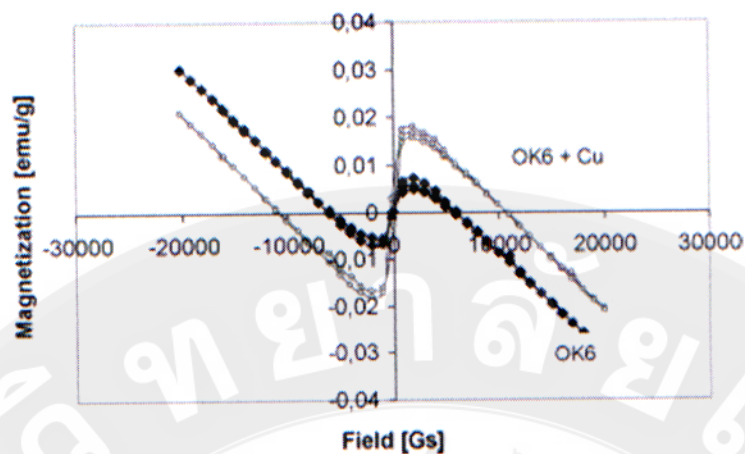
ภาพที่ 12 ค่าความต้านทานแรงกดของเซรามิกไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่มีการเติมสารเจือและ เพาซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่างกัน [30]

สำหรับการพัฒนาไฮดรอกซีอะพาไทต์โดยการเติมสารแม่เหล็กลงไปนั้น มีงานวิจัยที่เกี่ยวข้องดังนี้ ในปี ค.ศ. 2009 O. Kuda และคณะ [31] ได้ศึกษาอิทธิพลของการเติม Fe_3O_4 , Fe และ Cu ลงในวัสดุผสมไฮดรอกซีอะพาไทต์และแก้ว ซึ่งวัสดุผสมมีอัตราส่วนของไฮดรอกซีอะพาไทต์: แก้ว เป็น 51.3:48.7 และ 85:15 ศึกษาสมบัติแม่เหล็กและความเข้ากันได้ทางชีวภาพ โดยเติมสารเจือเหล่านี้ในปริมาณร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก แล้วเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 500-780 °C โครงสร้างจุลภาคของวัสดุผสมที่บ่งบอกว่าเป็นวัสดุพอร์น โดยพอร์นมีขนาดในช่วง 0.2-600 และ 0.1-200 ไมโครเมตร

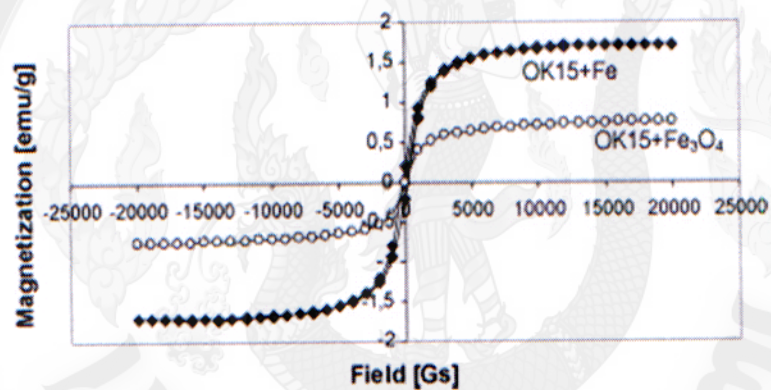
สำหรับส่วนผสมที่ 1 และ 2 ตามลำดับ สมบัติแม่เหล็กจะขึ้นอยู่กับอัตราส่วนของวัสดุผสมและชนิดของสารเจือที่เติมลงไป นอกจากนี้ จากการตรวจสอบความเข้ากันทางชีวภาพ พบว่าวัสดุผสมที่มีอัตราส่วนของไฮดรอกซีอะพาไทต์:แก้ว เป็น 85:15 และเติม Fe_3O_4 ลงไป มีสมบัติเฟรโรแมกเนติก และสามารถใช้เป็นเป้าหมายในการฉายาได้ ดังแสดงในภาพที่ 13-16 และในปี 2012 A. Tampieri และคณะได้ศึกษาความเป็นแม่เหล็กในตัวและ hyperthermia ในไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่เจือด้วย Fe เนื่องจากสามารถใช้สารแม่เหล็กเป็นตัวกระตุ้นในการปลูกถ่ายกระดูกได้



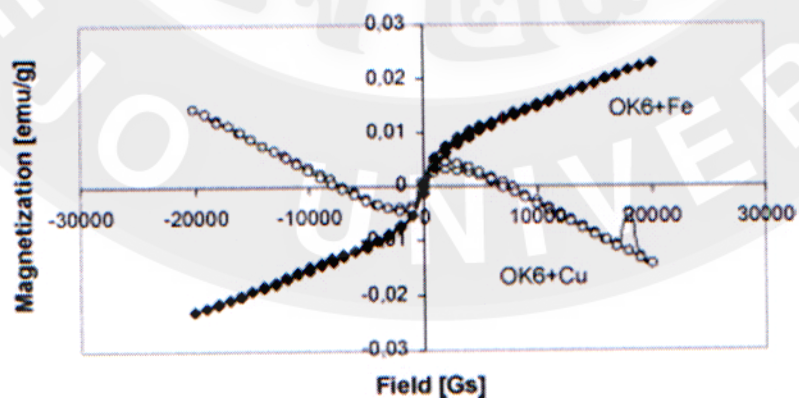
ภาพที่ 13 ภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาคของเซรามิกไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่มีการเติม Cu ร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก และเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 780 °C [31]



ภาพที่ 14 วงวนฮิสเทอรีซิส (M-H loop) ของเซรามิกไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่มีการเติม Cu ร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก และเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 500 °C [31]



ภาพที่ 15 วงวนฮิสเทอรีซิส (M-H loop) ของเซรามิกไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่มีการเติม Fe หรือ Fe_3O_4 ร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก และเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 500 °C [31]



ภาพที่ 16 วงวนฮิสเทอรีซิส (M-H loop) ของเซรามิกไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่มีการเติม Fe หรือ Cu ร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก และเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 780 °C [31]

จากงานวิจัยที่กล่าวมาข้างต้น เห็นได้ว่าเริ่มมีการนำสารแม่เหล็กเข้ามาใช้ทางการแพทย์โดยการทำเป็นเซรามิกหรือวัสดุผสมชีวภาพมากขึ้น และคาดว่าในอนาคตน่าจะมีการพัฒนาความรู้เหล่านี้เพื่อประยุกต์ใช้งานได้หลากหลายขึ้น ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงสนใจที่จะประดิษฐ์เซรามิกชีวภาพจากการผสมกันระหว่างไฮดรอกซีอะพาไทต์และสารแม่เหล็กที่เป็นเซรามิก

อุปกรณ์และวิธีการวิจัย

ในหัวข้อนี้จะนำเสนอรายละเอียดของวิธีการดำเนินการทดลองที่ใช้ในงานวิจัย ซึ่งจะประกอบด้วยสองขั้นตอนหลัก คือ ขั้นตอนการเตรียมสารตัวอย่าง และขั้นตอนการตรวจสอบสารที่เตรียมได้ โดยจะเริ่มจากการเตรียมผงแบเรียมเฮกซะเฟอโรไรต์ สตรอนเชียมเฮกซะเฟอโรไรต์ และไฮดรอกซีอะพาไทต์ และการเตรียมเซรามิก จากนั้นจึงกล่าวถึงขั้นตอนการตรวจสอบเฟส สมบัติทางกายภาพ ลักษณะพื้นฐานและโครงสร้างจุลภาค สมบัติเชิงกลและสมบัติแม่เหล็ก โดยมีรายละเอียดแสดงไว้ตามลำดับดังนี้

1. สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

1. แบเรียมคาร์บอเนต (BaCO_3) ความบริสุทธิ์ 99.9 ของ Sigma-Aldrich
2. สตรอนเชียมคาร์บอเนต (SrCO_3) ความบริสุทธิ์ >99.8 ของ Sigma-Aldrich
3. ไอรอนออกไซด์ (Fe_2O_3) ความบริสุทธิ์ >99.5 ของ Fluka
4. แอมโมเนียม ไดไฮโดรเจนฟอสเฟต ความบริสุทธิ์ >99.5 ของ Merck
5. สารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ เข้มข้นร้อยละ 30 โดยน้ำหนัก ของ Merck
6. สารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (NH_4OH) เข้มข้นร้อยละ 30 ของ J.T. Baker
7. เอทิลแอลกอฮอล์ (Ethyl alcohol) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.5 ของ Merck
8. น้ำ deionized
9. เปลือกหอยแครง

2. อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

1. ถ้วยอะลูมินาพร้อมฝาปิดสำหรับเผาสาร
2. บีกเกอร์ขนาด 250, 500 และ 1000 มิลลิลิตร
3. ครกบดสาร (agate mortar and pestle)
4. ช้อนตักสาร
5. แบบหล่อพลาสติกทรงกระบอกขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 10 มิลลิเมตร
6. แบบหล่อรูปทรงลูกบาศก์ ขนาด $5 \times 5 \times 5$ ลูกบาศก์เซนติเมตร

7. แบบหล่อรูปทรงแท่งสี่เหลี่ยม ขนาดกว้าง 3 เซนติเมตร × ยาว 15 เซนติเมตร

3. เครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง

1. เครื่องบดย่อยสารแบบหม้อบด (ball milling)
2. เครื่องตรวจสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometer)
3. เครื่องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM)
4. ตู้อบสารอุณหภูมิประมาณ 150 °C
5. เตาไฟฟ้าอุณหภูมิ 1400 °C
6. เครื่องชั่งดิจิทัลความละเอียด 0.0001 กรัม
7. เครื่องอัดระบบไฮดรอลิก
8. เครื่องทดสอบแรงดึง (universal testing)
9. เครื่องวัดสมบัติแม่เหล็ก VSM

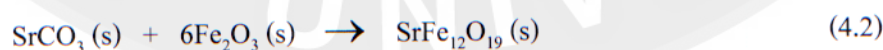
4. วิธีการทดลอง

4.1 การเตรียมสารตัวอย่าง

สำหรับขั้นตอนการเตรียมสารตัวอย่างในงานวิจัยนี้ประกอบด้วยการเตรียมผงแบเรียมเฮกซะเฟอร์ไรต์ สตรอนเชียมเฮกซะเฟอร์ไรต์ และไฮดรอกซีอะพาไทต์ และการเตรียมเซรามิกจากผงไฮดรอกซีอะพาไทต์-แบเรียมเฮกซะเฟอร์ไรต์ และผงไฮดรอกซีอะพาไทต์-สตรอนเชียมเฮกซะเฟอร์ไรต์ โดยมีรายละเอียดดังนี้

4.1.1 การเตรียมผงแบเรียมเฮกซะเฟอร์ไรต์และสตรอนเชียมเฮกซะเฟอร์ไรต์

ในการทดลองนี้ได้ทำการเตรียมผงแบเรียมเฮกซะเฟอร์ไรต์และสตรอนเชียมเฮกซะเฟอร์ไรต์ ด้วยวิธี mixed oxides แบบ ball-milling ที่ใช้สารตั้งต้นเกรดทางการค้า และมีขั้นตอนการเตรียมแสดงดังภาพที่ 17 โดยเริ่มจากการชั่งสารตั้งต้นตามสัดส่วนที่เหมาะสมโดยอาศัยสมการเคมีที่ 4.1 และ 4.2 ดังนี้

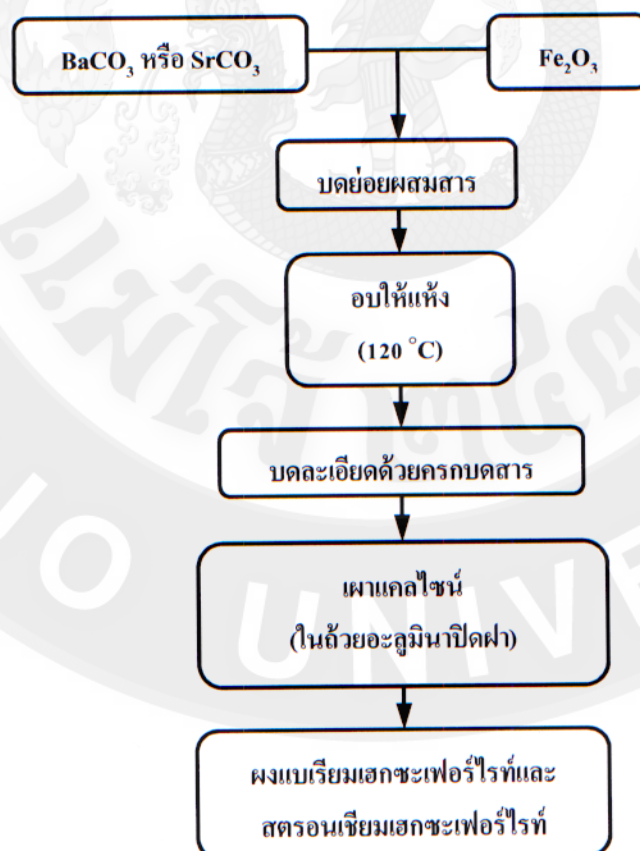


จากนั้นนำมาใส่ในกระป๋องพลาสติกที่บรรจุลูกบดเซอร์โคเนีย เติมน้ำมันอลลงไปช่วยในการหล่อลื่น ปิดฝาให้สนิทแล้วนำไปทำการบดย่อยผสมสารด้วยเครื่อง ball-milling เป็นเวลานาน 24 ชั่วโมง แล้วจึงนำไปอบให้แห้ง จากนั้นนำผงผสมที่ได้นี้ใส่ในถ้วยอะลูมินาปิดฝาให้สนิทแล้วนำไปเผาแคลไซน์ด้วยเตาไฟฟ้า ที่อุณหภูมิ 1000-1200 °C เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้น/

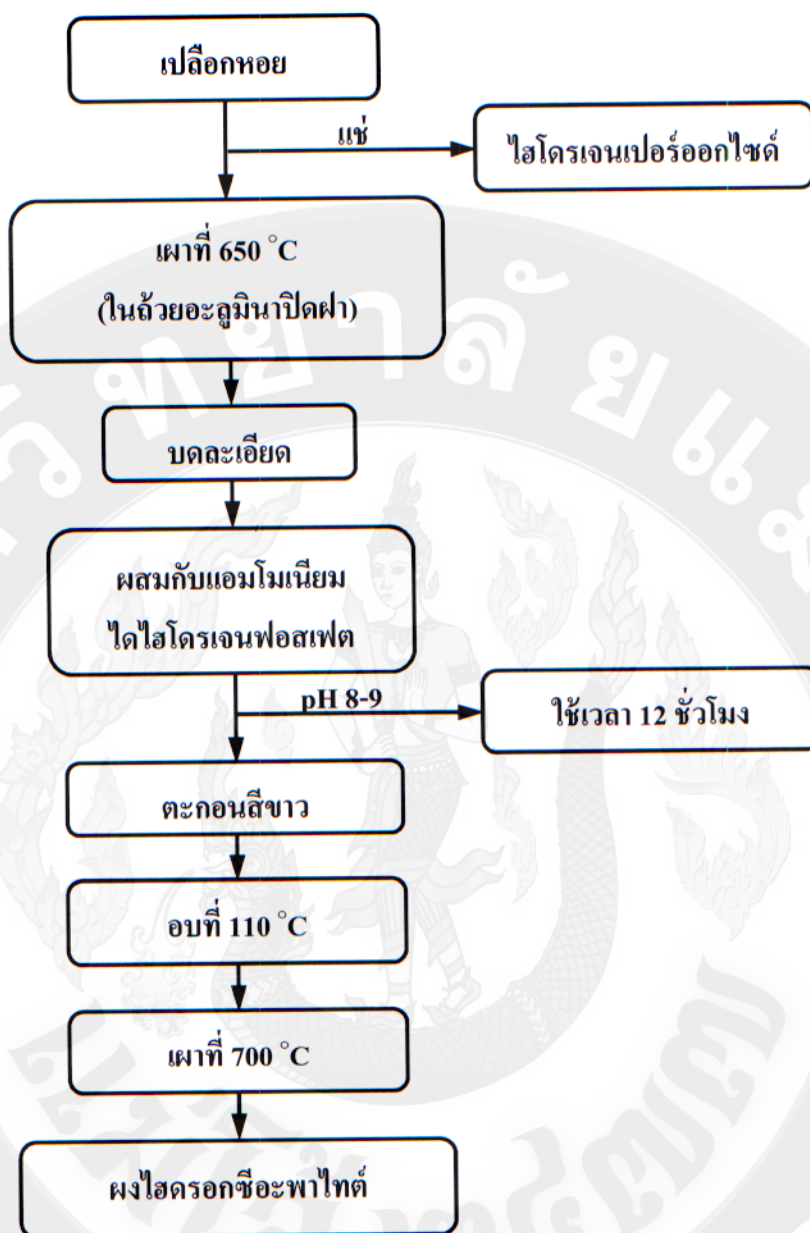
ลงอุณหภูมิ 5 °C/นาที่ แล้วจึงนำสารที่ได้ไปตรวจสอบหาปริมาณเฟสของแบเรียมเฮกซะเฟอร์ไรต์ และสตรอนเชียมเฮกซะเฟอร์ไรต์ที่เกิดขึ้นด้วยการใช้เทคนิค XRD ต่อไป

4.1.2 การเตรียมผงไฮดรอกซีอะพาไทต์

ในขั้นตอนนี้จะทำการเตรียมผงไฮดรอกซีอะพาไทต์จากเปลือกหอยแครง โดยการนำเปลือกหอยแครงมาทำความสะอาดโดยการดม้ในน้ำเดือดเพื่อฆ่าเชื้อ แล้วแช่ในสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ นำไปเผาที่อุณหภูมิ 650 °C นาน 2 ชั่วโมง เพื่อให้ได้ผงแคลเซียมคาร์บอเนต จากนั้นนำผงที่ได้จากการบดละเอียดไปเป็นสารตั้งต้นในการเตรียมผงไฮดรอกซีอะพาไทต์โดยวิธีการตกตะกอนร่วม โดยการนำผงที่ได้ผสมกับแอมโมเนียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟต เพื่อให้เกิดปฏิกิริยาดังสมการที่ 4.3 ทำการปรับ pH ให้อยู่ในช่วง 8-9 รอให้สารเกิดปฏิกิริยาประมาณ 12 ชั่วโมง จะมีตะกอนเกิดขึ้น ล้างตะกอนและกรอง อบให้แห้งที่อุณหภูมิ 110 °C นำผงที่ได้ไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700 °C นาน 2 ชั่วโมง ตรวจสอบเฟสที่เกิดขึ้นด้วยเทคนิค XRD ดังแสดงในภาพที่ 18



ภาพที่ 17 แผนผังแสดงขั้นตอนการเตรียมผงแบเรียมเฮกซะเฟอร์ไรต์และสตรอนเชียมเฮกซะเฟอร์ไรต์



ภาพที่ 18 แผนผังแสดงขั้นตอนการเตรียมผงไฮดรอกซีอะพาไทต์

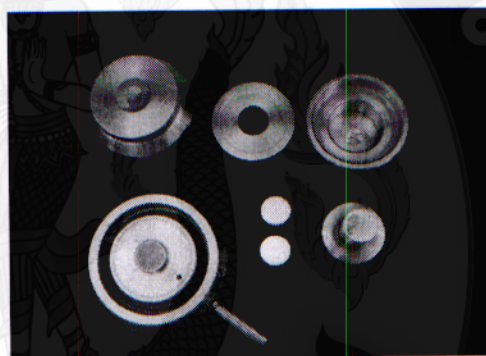
4.1.3 การเตรียมเซรามิก

นำผงที่เตรียมได้จากหัวข้อ 4.1.1 และ 4.1.2 มาผสมกันในอัตราส่วนไฮดรอกซีอะพาไทต์ : ผง $\text{MO}_6\text{Fe}_2\text{O}_3$ เป็น 90:10, 80:20, 70:30, 60:40 และ 50:50 โดยน้ำหนัก ด้วยเทคนิค ball milling นำไปอบให้แห้ง นำผงผสมที่ได้มาอัดขึ้นรูปโดยแบ่งเป็น 2 กลุ่ม คือรูปทรงแบบเหรียญและทรงลูกบาศก์ โดยการเตรียมเซรามิกรูปทรงแบบเหรียญจะใช้วิธีการอัดขึ้นรูปแบบแกนเดียว (uniaxial dry-pressing) โดยใช้ผงครั้งละประมาณ 1 กรัม ผสมกับ PVA ที่มีความเข้มข้นร้อยละ 3 โดยน้ำหนัก ลงไปด้วยประมาณ 1-2 หยด เพื่อเป็นตัวช่วยประสานให้ผงเกาะกันดีขึ้น โดยชิ้นงานที่ขึ้นรูปได้จะมี

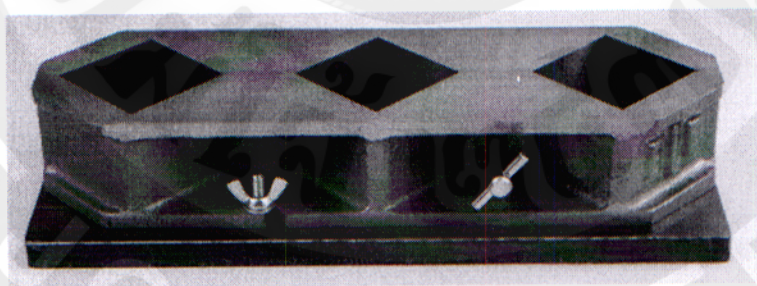
ลักษณะเป็นแผ่นกลม (disk) ที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 10 มิลลิเมตร ทำการอัดในแม่พิมพ์โลหะด้วยเครื่องอัดระบบไฮดรอลิก (ภาพที่ 19) ด้วยความดัน 1.0 ตัน เป็นเวลานาน 15 วินาที เมื่อได้ชิ้นงานที่ผ่านการอัดขึ้นรูป (green body) แล้วจึงนำมาจัดเรียงลงในถ้วยอะลูมินา จากนั้นปิดฝาให้สนิทแล้วนำไปเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1000-1300 °ซ หลังจากเผาซินเตอร์แล้วเตรียมชิ้นงานเซรามิกไปตรวจสอบการเกิดเฟส โครงสร้างจุลภาค สมบัติทางกายภาพและสมบัติแม่เหล็กต่อไป สำหรับการขึ้นรูปแบบทรงลูกบาศก์ จะทำการชั่งผงประมาณ 15 กรัม นำไปขึ้นรูปด้วยแม่พิมพ์ขนาด 5×5×5 ลูกบาศก์เซนติเมตร และการขึ้นรูปแบบทรงสี่เหลี่ยม จะทำการชั่งผงประมาณ 10 กรัม นำไปขึ้นรูปด้วยแม่พิมพ์ขนาด กว้าง 3 เซนติเมตร ยาว 15 เซนติเมตร ขั้นตอนต่อไปนี้จะเหมือนกับการขึ้นรูปแบบแรกทุกประการ จากนั้นนำไปตรวจสอบสมบัติเชิงกล คือ ค่าการทนแรงอัดและแรงดัด ตามลำดับ



(ก)

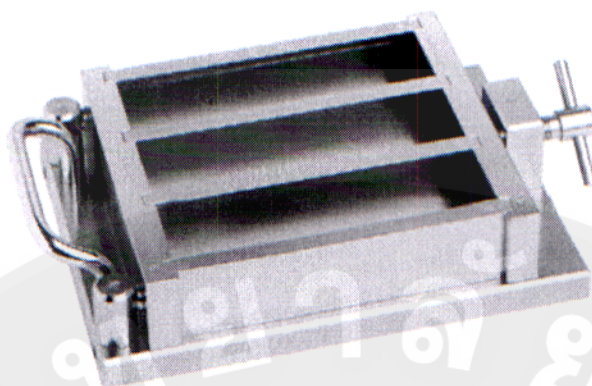


(ข)



(ค)

ภาพที่ 19 (ก) เครื่องอัดขึ้นรูประบบไฮดรอลิก (ข) แม่พิมพ์โลหะขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 10 มิลลิเมตร (ค) แม่พิมพ์โลหะขนาด 5×5 ลูกบาศก์เซนติเมตร และ (ง) แม่พิมพ์โลหะกว้าง 3 ยาว 15 เซนติเมตร



(ง)

ภาพที่ 19 (ต่อ)

4.2 การตรวจสอบสารตัวอย่าง

หลังจากที่ได้ทำการเตรียมผง และเซรามิก ด้วยการใช้เงื่อนไขต่างๆ กันแล้ว จึงนำวัสดุที่ได้มาทำการหาลักษณะเฉพาะโดยเริ่มจากการตรวจสอบชนิดของเฟสที่ปรากฏ โครงสร้างจุลภาค สมบัติทางกายภาพ สมบัติเชิงกล และสมบัติแม่เหล็ก ด้วยการใช้เทคนิคต่างๆ ดังรายละเอียดต่อไปนี้

4.2.1 การตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อนด้วยเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลเทอร์มอลอนาไลซิส (DTA)

การตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อนของผงนั้น สามารถทำได้ด้วยการใช้เครื่องมือที่เรียกว่า ดิฟเฟอเรนเชียล เทอร์มอล อนาไลซิส หรือ DTA ซึ่งเป็นเทคนิคที่ใช้ในการวิเคราะห์สารจากการเปรียบเทียบความแตกต่างของอุณหภูมิของสารตัวอย่างกับสารอ้างอิง (reference materials) โดยมีการควบคุมสารตัวอย่างและสารอ้างอิงให้อยู่ในสิ่งแวดล้อมเดียวกัน ซึ่งผลจะปรากฏออกมาในรูปของการดูดหรือคายความร้อนที่เป็นผลของการเปลี่ยนเฟส (phase transition) หรือการเกิดปฏิกิริยาทางเคมี (chemical reaction)

ในงานวิจัยนี้ได้ใช้เครื่อง DTA รุ่น PERKIN ELMER DTA7 (ภาพที่ 20) ในการตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อนของผง ด้วยการนำผงที่ผ่านการผสมแล้ว กับสารอ้างอิง (Al_2O_3) ประมาณอย่างละ 25 มิลลิกรัม ใส่ในถ้วยอะลูมินาขนาดเล็ก แล้วทำการเพิ่มอุณหภูมิด้วยอัตราการขึ้นอุณหภูมิ $10^\circ\text{C}/\text{นาที}$ จนถึงอุณหภูมิประมาณ 1300°C จึงทำการลดอุณหภูมิตลง ซึ่งหากมีการเกิดปฏิกิริยาดูด หรือคายความร้อนขึ้นในช่วงที่ทำการเพิ่มอุณหภูมิก็จะมีศักย์ไฟฟ้าเกิดขึ้นที่ปลายของเทอร์มोकัปเปิล (thermocouple) และเครื่อง DTA จะแสดงผลออกมาในรูปของเทอร์โมแกรม (thermogram) โดยเส้นกราฟส่วนที่อยู่เหนือค่าศูนย์จะแสดงถึงพฤติกรรมเปลี่ยนแปลงของสาร

แบบคายความร้อน ส่วนเส้นกราฟที่อยู่ใต้ค่าศูนย์จะแสดงพฤติกรรมการเปลี่ยนแปลงความร้อนแบบดูดความร้อน

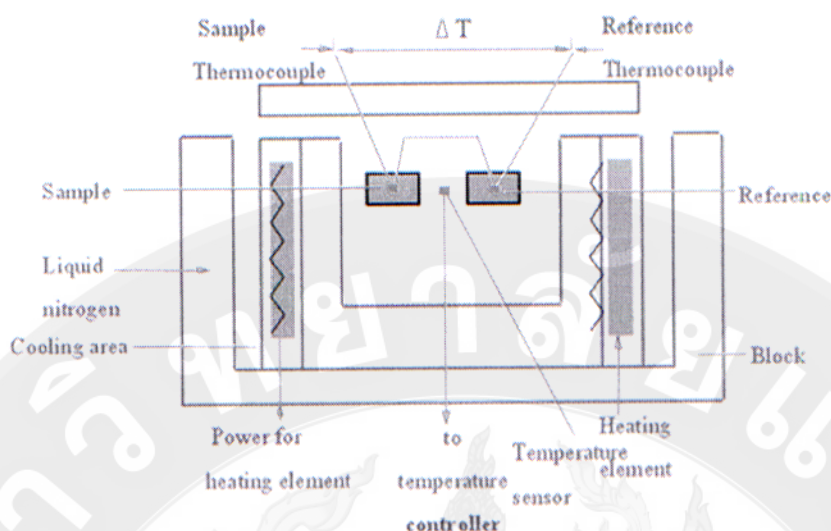


ภาพที่ 20 เครื่องดีฟเฟอแรนเชียล เทอร์มอล อนาไลซิส (รุ่น PERKIN ELMER DTA7)

4.2.2 การตรวจสอบการสูญเสียน้ำหนักเชิงความร้อนด้วยเทคนิคเทอร์มอลกราวิเมตริก (TGA)

การวิเคราะห์การสูญเสียน้ำหนักเชิงความร้อนเป็นเทคนิคที่ใช้วิเคราะห์ความเสถียรของวัสดุเมื่อได้รับความร้อนโดยการวัดน้ำหนักของวัสดุที่เปลี่ยนแปลงในแต่ละช่วงอุณหภูมิด้วยเครื่องชั่งที่มีความไวสูง เทคนิคนี้เหมาะสำหรับการวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงสภาพของวัสดุที่เกี่ยวข้องกับการดูดซับแก๊สหรือระเหยของน้ำ การตกผลึกอันเนื่องมาจากการเปลี่ยนเฟส การแตกตัวของวัสดุ ศึกษาการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันและรีดักชัน หรือปริมาณสารสัมพันธ์

ในการวิเคราะห์ตัวอย่าง ตัวอย่างจะถูกวางบนจานขนาดเล็ก ซึ่งเชื่อมต่อกับเครื่องชั่งละเอียดที่มีความไวต่อการเปลี่ยนแปลงสูง โดยที่ทั้งหมดจะอยู่ในเตาที่สามารถควบคุมอุณหภูมิและบรรยากาศได้ บรรยากาศภายในอาจเป็นแก๊สเฉื่อย หรือแก๊สที่มีความว่องไว โดยน้ำหนักของตัวอย่างที่เปลี่ยนแปลงจะเกิดขึ้นที่อุณหภูมิเฉพาะของสารแต่ละชนิด โดยน้ำหนักที่หายไปนั้นเกิดมาจากการระเหย การย่อยสลาย หรือการเกิดปฏิกิริยาต่างๆ ดังแสดงในภาพที่ 21



ภาพที่ 21 หลักการวิเคราะห์ด้วยเครื่องวิเคราะห์การสูญเสียน้ำหนักเชิงความร้อน

4.2.3 การตรวจสอบเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD)

ในงานวิจัยนี้ได้ใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction technique) โดยใช้เครื่อง Siemens-D500 diffractometer ในการตรวจสอบหาชนิดและปริมาณของเฟสที่เกิดขึ้นโดยอาศัยหลักการตกกระทบของรังสีเอกซ์ลงบนผิววัสดุแล้วเกิดการกระเจิง (scattering) และเลี้ยวเบน โดยมีมุมในการเลี้ยวเบนแตกต่างกันไปขึ้นอยู่กับ โครงสร้างผลึกและระนาบ (hkl) ที่รังสีตกกระทบภายในวัสดุ โดยแบบอย่างการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของวัสดุแต่ละชนิดนั้นก็จะมีเฉพาะเจาะจงสำหรับวัสดุนั้นๆ ดังนั้น เมื่อนำเครื่องมือสำหรับตรวจวัด (detector) มารองรับรังสีเอกซ์ที่กระเจิงออกมาจากวัสดุในตำแหน่งต่างๆ ก็จะสามารถตรวจสอบได้ว่าวัสดุนั้นเป็นวัสดุหรือสารชนิดใด โดยพิจารณาจากข้อมูลของความสัมพันธ์ระหว่างค่ามุมของแบรกก์ (Bragg's angle) และความเข้มของพีการังสีเอกซ์ของแบบอย่างการเลี้ยวเบนที่ปรากฏ ซึ่งดังที่ได้กล่าวมาแล้วว่าสารแต่ละชนิดจะมีรูปแบบของการเลี้ยวเบนที่เป็นลักษณะเฉพาะแตกต่างกันไป จึงสามารถนำแบบอย่างการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ตรวจสอบได้มาเปรียบเทียบกับข้อมูลของสารชนิดต่างๆ ที่มีอยู่ในฐานข้อมูลมาตรฐาน (JCPDS files) เพื่อตรวจสอบชนิดของเฟสที่เกิดขึ้นได้ โดยเริ่มจากการนำผงและชิ้นงานเซรามิกที่เตรียมได้มาแผ่ใส่ใน holder จากนั้นนำไปวางที่บริเวณช่องสำหรับวางชิ้นงานในเครื่อง X-ray diffractometer แล้วจึงเดินเครื่องโดยใช้เป้าทองแดง ($\text{CuK}\alpha$) ที่ให้รังสีเอกซ์ค่าความยาวคลื่นประมาณ $1.54 \text{ \AA}$ ออกมาด้วย step ประมาณ 5 องศาต่ออนาที จากค่ามุม 2θ ที่ 20 องศา ไปจนถึงค่ามุม 2θ ที่ 80 องศา

4.2.4 การตรวจสอบสมบัติทางกายภาพของเซรามิก

(ก) การหาค่าความหนาแน่น (density)

ทำการหาค่าความหนาแน่นของเซรามิกที่เตรียมได้ โดยอาศัยหลักการแทนที่น้ำของอาร์คิมิดีส (Archimedes) เริ่มจากนำเซรามิกที่ต้องการทราบค่ามาต้มในน้ำกลั่นเป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง เพื่อกำจัดอากาศที่อยู่ภายในเนื้อเซรามิกออก ทิ้งไว้ให้เย็นในอากาศ จากนั้นจึงนำมาชั่งในน้ำ (W_3) ชั่งขณะเปียก (W_2) และนำไปอบในเตาอบให้แห้งเพื่อนำมาชั่งขณะแห้ง (W_1) แล้วจึงนำค่าที่ได้ทั้งหมดมาคำนวณหาค่าความหนาแน่นตามสมการ 4.4 ดังนี้

$$\rho_c = \left(\frac{W_1}{W_2 - W_3} \right) \times \rho_{H_2O} \quad (4.4)$$

เมื่อ ρ_c คือ ความหนาแน่นของเซรามิก

ρ_{H_2O} คือ ความหนาแน่นของน้ำที่อุณหภูมิ 25 °C ซึ่งมีค่าเท่ากับ 0.997 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร

W_1, W_2 และ W_3 คือ น้ำหนักของเซรามิกที่ชั่งในอากาศขณะแห้ง ขณะเปียก และในน้ำตามลำดับ

(ข) การหาค่าการหดตัวหลังการเผา (shrinkage)

หลังจากผ่านกระบวนการเผาซินเตอร์เรียบร้อยแล้วจึงนำเซรามิกที่ได้มาตรวจสอบหาค่าการหดตัวของเซรามิกภายหลังการเผาในรูปของการหดตัวเชิงเส้น (linear shrinkage) ด้วยการวัดขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของเซรามิกทั้งก่อนและหลังการเผาซินเตอร์ จากนั้นจึงนำค่าที่ได้มาคำนวณหาร้อยละการหดตัวของเซรามิกจากสมการ 4.5 ดังนี้

$$\text{การหดตัว (\%)} = \left(\frac{d_1 - d_2}{d_1} \right) \times 100 \quad (4.5)$$

เมื่อ d_1 และ d_2 เป็น เส้นผ่านศูนย์กลางของเซรามิกก่อนและหลังการเผาซินเตอร์ตามลำดับ

(ค) การหาปริมาณน้ำหนักที่สูญเสียหลังการเผา (weight loss)

หลังจากผ่านกระบวนการเผาซินเตอร์เรียบร้อยแล้วจึงนำเซรามิกที่ได้มาตรวจสอบหาปริมาณของสารที่สูญเสียไปในระหว่างกระบวนการเผาซินเตอร์ โดยจะใช้น้ำหนักของชิ้นเซรามิกที่เปลี่ยนแปลงไปภายหลังการเผาซินเตอร์มาคำนวณหาร้อยละของปริมาณสารที่สูญเสียไปโดยคำนวณได้จากสมการ 4.6 ดังนี้

$$\text{น้ำหนักที่สูญเสีย (\%)} = \left(\frac{W_1 - W_2}{W_1} \right) \times 100 \quad (4.6)$$

เมื่อ W_1 และ W_2 คือ น้ำหนักของเซรามิกก่อนและหลังการเผาซินเตอร์ตามลำดับ

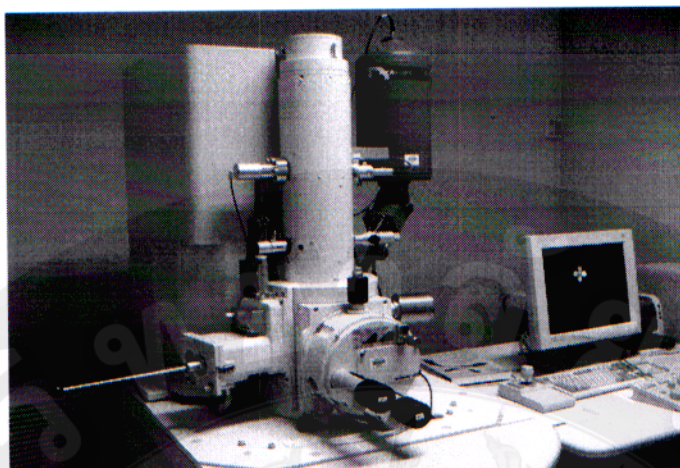
4.2.5 การตรวจสอบลักษณะของผงและโครงสร้างจุลภาคของเซรามิก

(ก) การตรวจสอบลักษณะของผง

นำผงแบบเรียบเซกเซเฟอร์ไรท์ สตรอนเชียมเซกเซเฟอร์ไรท์ และไฮดรอกซีอะพาไทต์ ประมาณ 1 กรัม ใส่ในขวดขนาดเล็ก แล้วเติมเอทานอลลงไปในขวดประมาณ 3 ใน 4 ของปริมาตรขวด จากนั้นนำไปทำการสั่นด้วยเครื่องอัลตราโซนิกส์เป็นเวลานานประมาณ 15 นาที เพื่อให้อนุภาคผงเกาะกันเป็นกลุ่มก้อน นำสารแขวนลอยที่ได้มาหยดลงไปบนแท่นทองเหลือง (stub) ที่มีแผ่นทองแดงติดอยู่แล้วทิ้งไว้ให้แห้ง จากนั้นจึงนำไปเคลือบด้วยทองคำสำหรับทำเป็นขั้วไฟฟ้า โดยใช้เทคนิค sputtering แล้วจึงนำผงดังกล่าวไปทำการตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy หรือ SEM) ดังแสดงในภาพที่ 22 เพื่อศึกษาลักษณะลักษณะของผงทั้งสามชนิดที่เตรียมได้ต่อไป

(ข) การตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคของเซรามิก

นำชิ้นงานเซรามิกที่ผ่านกระบวนการเผาซินเตอร์ด้วยเงื่อนไขที่แตกต่างกันมาทำการตรวจสอบลักษณะของโครงสร้างจุลภาคด้วยการใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด เพื่อนำข้อมูลที่ได้มาใช้ประกอบในการอธิบายถึงความสัมพันธ์ระหว่างโครงสร้างจุลภาคและการแน่นตัวของเซรามิก โดยเริ่มจากการนำชิ้นงานมาทำความสะอาดพื้นผิวก่อนด้วยการใช้เครื่องอัลตราโซนิกส์เป็นเวลานาน 15-30 นาที เพื่อกำจัดสิ่งสกปรกออกไปจากผิวหน้าชิ้นงาน จากนั้นนำไปอบให้แห้ง แล้วจึงหักชิ้นงานออกเป็นชิ้นเล็กๆ นำแต่ละชิ้นไปติดบน stub ด้วยเทปกาวยางสองหน้าแบบบาง โดยจัดให้ผิวหน้า (surface) และรอยแตก (fracture) ของชิ้นงานเซรามิกวางตัวอยู่ในแนวที่เหมาะสมต่อการตรวจสอบด้วยเทคนิค SEM ทำการเคลือบผิวหน้า และรอยหักของชิ้นงานเซรามิกด้วยทองคำสำหรับทำเป็นขั้วไฟฟ้า โดยใช้เทคนิค sputtering เป็นเวลานาน 4 นาที จากนั้นจึงนำไปทำการตรวจสอบลักษณะโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดต่อไป



ภาพที่ 22 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (รุ่น JSM 840A)

4.2.6 การตรวจสอบสัณฐานสมบัติเชิงกลของเซรามิก

สำหรับการตรวจสอบสมบัติเชิงกลของเซรามิกจะประกอบไปด้วยการหาค่าความแข็งแรงต่อการกดอัด (compressive strength test) และความค่าความแข็งแรงต่อการดัดงอ (3-point bending test) ด้วยเครื่องวัดอเนกประสงค์ (universal testing) ดังแสดงในภาพที่ 23 โดยแยกรายละเอียดได้ดังหัวข้อต่อไปนี้



ภาพที่ 23 เครื่องทดสอบอเนกประสงค์ (universal testing)

(ก) ความแข็งแรงต่อการกดอัด (compressive strength)

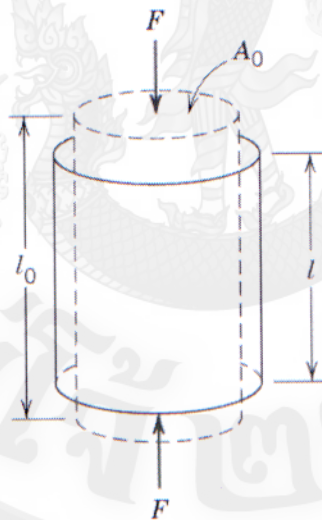
การอธิบายพฤติกรรมความแข็งแรงต่อการกดอัด (ภาพที่ 24) นั้นสามารถอธิบายได้จากกราฟความสัมพันธ์ความเค้น-ความเครียด (stress versus strain curve) ดังแสดงในภาพที่ 25 เมื่อพิจารณาจากค่าความเค้นทางวิศวกรรม (σ) นิยามได้ดังสมการที่ 4.7

$$\sigma = F/A \quad (4.7)$$

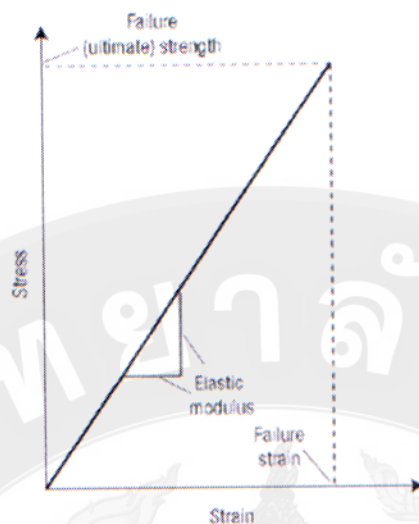
เมื่อ F คือ แรงที่ให้กับชิ้นงาน ณ จุดเริ่มต้น (ค่าความเค้นเป็นศูนย์) และ A คือพื้นที่หน้าตัดใกล้เคียงบริเวณจุดศูนย์กลาง ส่วนค่าความเครียดทางวิศวกรรม (ϵ) นิยามได้ดังสมการ 5.8

$$\epsilon = (l - l_0)/l_0 \quad (4.8)$$

เมื่อ l คือ ค่าความยาวของชิ้นงานหลังจากทำการให้แรง และ l_0 คือค่าความยาวของชิ้นงานตอนเริ่มต้น (ค่าความเค้นเป็นศูนย์)



ภาพที่ 24 พฤติกรรมของชิ้นงานที่ได้รับแรงสำหรับการทดสอบความแข็งแรงต่อการกดอัด

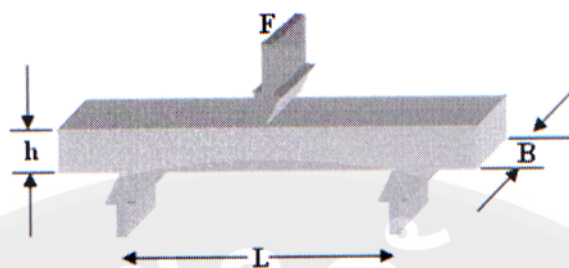


ภาพที่ 25 กราฟความสัมพันธ์ความเค้น-ความเครียดแสดงเส้นทางสำหรับการผิครูปแบบยืดหยุ่น

(ข) ความแข็งแรงต่อการดัดงอ (3-point bending)

เซรามิกโดยปกติทั่วไปนั้นไม่สามารถทำการทดสอบความแข็งแรงต่อแรงดึงได้ เนื่องจากเกิดการเสียหายของชิ้นงาน ณ บริเวณที่มีการยืดหยุ่น (elastic region) ลักษณะเช่นนี้เรียกว่าการแตกหักแบบเปราะ (brittle fracture) ซึ่งลักษณะเช่นนี้เป็นเอกลักษณ์เฉพาะของเซรามิก และโดยทั่วไปเซรามิกจะเกิดการแตกหักเมื่อมีการเสียรูปแม่เพียงร้อยละ 0.1 ของความเครียด ดังนั้น การทดสอบแรงดึงที่เหมาะสมกว่าคือการทดสอบโดยใช้วิธีคัดตามขวาง และจำเป็นต้องปรับขึ้นทดสอบให้เป็นแท่งตรงเพื่อหลีกเลี่ยงการเกิดแรงเค้นดัดงอซึ่งคำนวณได้ยาก โดยจะใช้ชิ้นทดสอบที่มีลักษณะเป็นแท่งซึ่งมีทั้งแบบแท่งกลมทรงกระบอกและแบบแท่งสี่เหลี่ยมผืนผ้า โดยจะทำการดัดงอจนชิ้นงานแตกหักด้วยเทคนิคการทดสอบแบบให้แรงสามจุดหรือสี่จุด (three or four-point bending technique, ASTM standard C1161) การทดสอบดัดงอสามจุดได้แสดงในภาพที่ 26 โดยมีจุดที่ใส่น้ำหนักด้านบนซึ่งทำให้พื้นผิวชิ้นทดสอบด้านบนอยู่ในรูปของการรับแรงกด ในขณะที่บริเวณพื้นผิวด้านล่างจะอยู่ในรูปของการรับแรงดึง ความเค้นจะคำนวณจากความหนาของชิ้นทดสอบ โมเมนต์การดัดงอ (bending moment) และโมเมนต์เฉื่อยของหน้าตัด ค่าความเค้นแรงดึงสูงสุดเกิดที่ผิวด้านล่างของชิ้นงานได้จุดกึ่งตรงกลาง เนื่องจากความต้านทานแรงดึงมีค่า 1/10 ของความต้านแรงกด การแตกหักจึงเกิดขึ้นที่ผิวที่ถูกแรง การทดสอบแบบนี้จึงสามารถใช้แทนการทดสอบแรงดึงได้ สำหรับค่าที่เรียกว่ามอดูลัสของการแตก (modulus of rupture: MOR) นั้นเป็นปริมาณที่ใช้ในการคำนวณหาความแข็งแรงต่อการดัดงอ ดังสมการที่ 4.9

$$MOR = \frac{3FL}{2Bh^2} \quad (4.9)$$

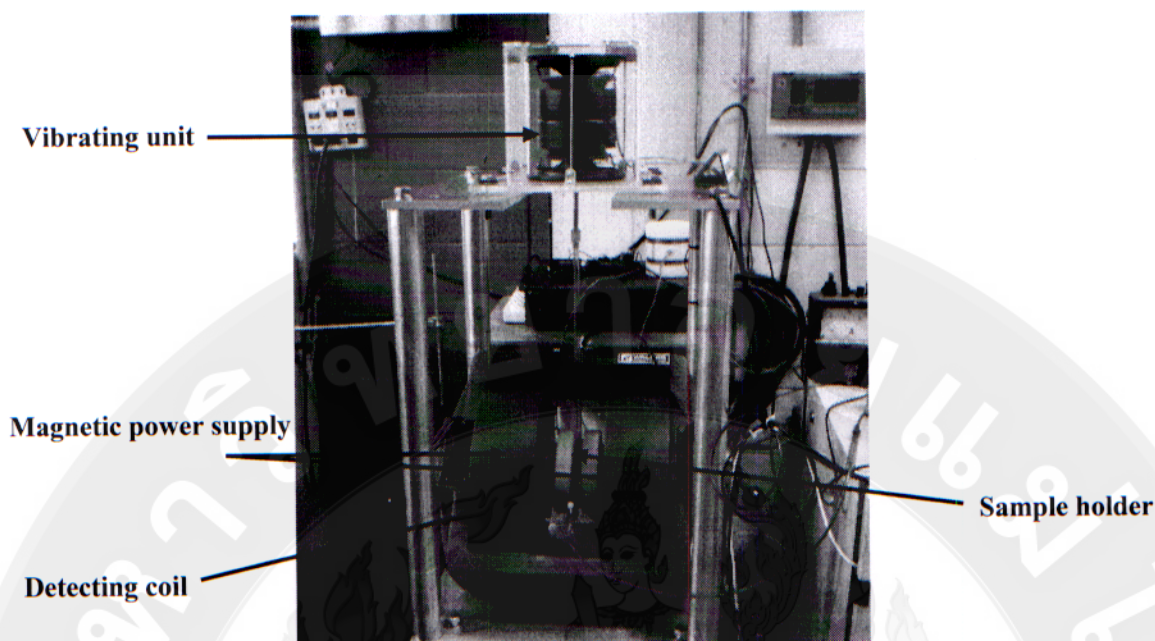


ภาพที่ 26 การทดสอบความแข็งแรงการดัดงอแบบรับแรงสามจุด

โดยที่ F คือ แรงกระทำ L คือ ระยะห่างระหว่างจุดรองรับที่ปลายทั้งสองด้าน (span length) h คือ ความหนา B คือ ความกว้าง

4.2.7 การตรวจสอบสมบัติแม่เหล็กของเซรามิก

หลังจากได้ชิ้นงานเซรามิกผ่านการเผาซินเตอร์เรียบร้อยแล้ว จะนำไปทดสอบสมบัติแม่เหล็ก โดยเตรียมชิ้นงานให้ได้ระนาบจากการขัดด้วยกระดาษทรายเบอร์ 600, 800 และ 1200 จากนั้นตัดชิ้นงานให้มีขนาด 3×3 มิลลิเมตร นำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่องมือแมกนีโตมิเตอร์แบบสั่นตัวอย่าง (Vibrating Sample Magnetometer; VSM) ดังแสดงในรูปที่ 27 โดยนำเม็ดเซรามิกติดที่ตัวจับชิ้นงานและยึดให้แน่นแล้วนำไปเข้าเครื่อง VSM ซึ่งจะบันทึกผลออกมาเป็นกราฟความสัมพันธ์ระหว่างสนามแม่เหล็กภายนอก (magnetic field) ในหน่วย Oe และโมเมนต์ต่อน้ำหนักสาร (moment/mass) หรือสภาพความเป็นแม่เหล็ก (magnetization) ในหน่วย emu/g ที่เรียกว่าวงวนฮิสเทอรีซิส (hysteresis loop)



ภาพที่ 27 เครื่องมือแมกนีโตมิเตอร์แบบสั่นตัวอย่าง (Vibrating Sample Magnetometer)

ผลการวิจัยและวิจารณ์ผลการวิจัย

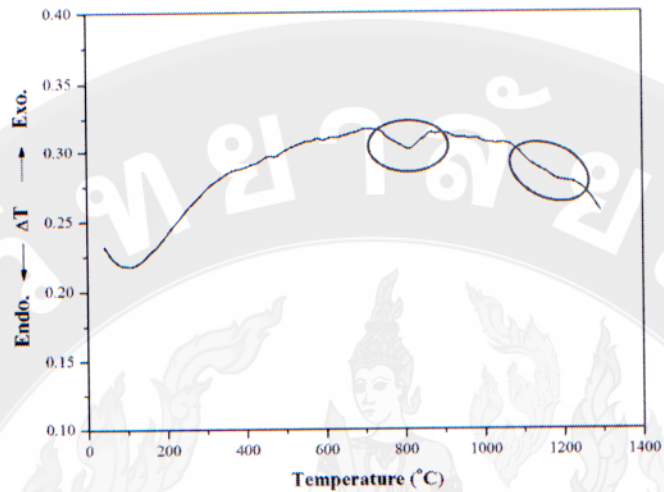
ในหัวข้อนี้จะนำเสนอผลการหาลักษณะเฉพาะของผงแบเรียมเฮกซะเฟอร์ไรต์ ผงสตรอนเชียมเฮกซะเฟอร์ไรต์ ผงไฮดรอกซีอะพาไทต์ และทั้งเซรามิกที่เตรียมได้ โดยเริ่มจากการนำเสนอผลการตรวจสอบสารตั้งต้นที่ใช้ จากนั้นจะนำเสนอผลการหาลักษณะเฉพาะของผงดังกล่าว และส่วนสุดท้ายจะเป็นผลการตรวจสอบสมบัติต่างของเซรามิกที่เตรียมได้ ตามลำดับ โดยมีรายละเอียดดังนี้

1.1 ผลการตรวจสอบสารตัวอย่างแบเรียมเฮกซะเฟอร์ไรต์

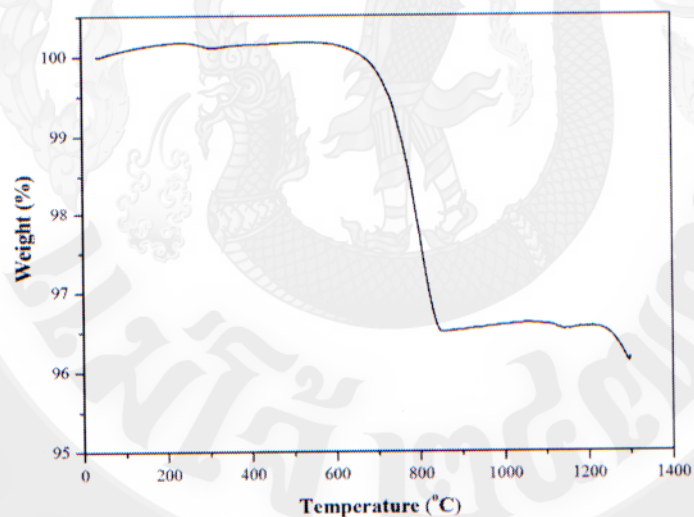
1.1.1 ผลการตรวจสอบสารตั้งต้นด้วยเทคนิค TG และ DTA

จากการตรวจสอบสารผสมแบเรียมคาร์บอเนต (BaCO_3) กับไฮดรอกไซด์ (Fe_2O_3) ด้วยเทคนิค DTA และ TGA (ภาพที่ 28 และ 29) จากภาพที่ 28 เป็นกราฟแสดงพฤติกรรมทางความร้อนของสารผสม BaCO_3 กับ Fe_2O_3 ด้วยเทคนิค DTA พบว่า มีการเปลี่ยนแปลงของกราฟเกิดขึ้นอยู่ 2 ตำแหน่ง คือ ในช่วงอุณหภูมิ $740-860^\circ\text{C}$ และ $990-1120^\circ\text{C}$ ดังแสดงด้วยวงกลมเส้นสีแดง ซึ่งคาดว่าจะการเปลี่ยนแปลงของกราฟในช่วงแรกซึ่งเป็นช่วงการดูดพลังงาน น่าจะเกิดจากการหลุดออกไปของสารอินทรีย์ที่ปะปนอยู่ในขั้นตอนของการบดและการสลายตัวของสารคาร์บอเนตกลายเป็นก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ส่วนการเปลี่ยนแปลงของกราฟในช่วงที่สอง คาดว่าน่าจะเกิดมาจากการเปลี่ยนแปลงเฟสของสารตัวอย่างที่ทำปฏิกิริยากันกลายเป็นสารใหม่เกิดขึ้น ซึ่งการเปลี่ยนแปลงของ

กราฟ DTA ทั้งสองช่วงอุณหภูมินั้นสอดคล้องกับการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักที่ได้จากกราฟ TGA (รูปที่ 29)



ภาพที่ 28 กราฟแสดงพฤติกรรมทางความร้อนของสารผสม BaCO_3 กับ Fe_2O_3 ด้วยเทคนิค DTA

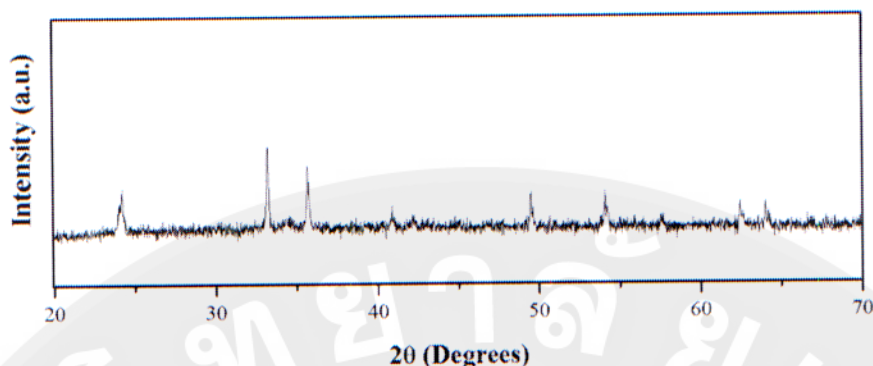


ภาพที่ 29 กราฟแสดงพฤติกรรมทางความร้อนของสารผสม BaCO_3 กับ Fe_2O_3 ด้วยเทคนิค TGA

1.1.2 ผลการตรวจสอบเฟสด้วยเทคนิค XRD

1.1.2.1 ผลการตรวจสอบเฟสของผงแบเรียมเฮกซะเฟอร์ไรท์ก่อนการแคลไซน์

ผลการตรวจสอบสารผสมระหว่าง BaCO_3 และ Fe_2O_3 ในอัตราส่วน 1:6 หลังจากผ่านขั้นตอนการ ball-milling ด้วยเทคนิค XRD ได้แสดงไว้ในภาพที่ 30

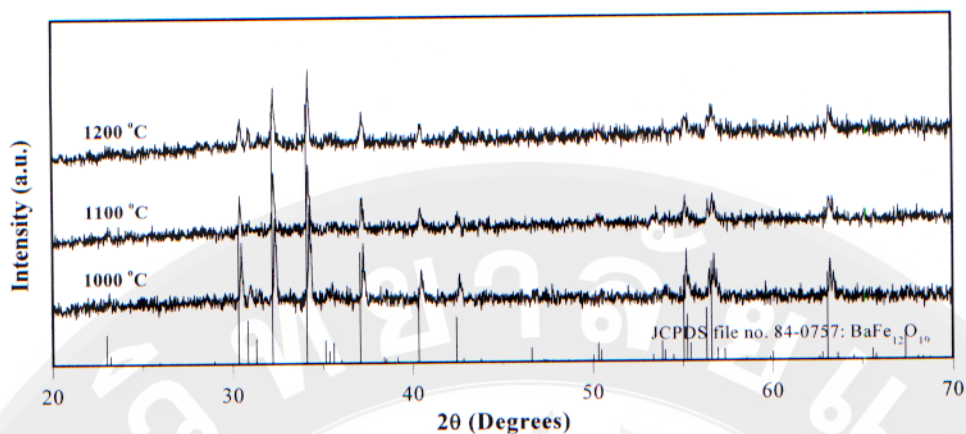


ภาพที่ 30 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของสารผสมระหว่าง BaCO_3 และ Fe_2O_3 ในอัตราส่วน 1:6

เมื่อพิจารณาลักษณะของแบบอย่างการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ที่ได้พบว่า มีการปนกันของฟิสิกของสารตั้งต้นทั้งสอง สอดคล้องกับแฟ้มข้อมูลหมายเลข 85-0720 [32] ซึ่งเป็น BaCO_3 และแฟ้มข้อมูลหมายเลข 89-0599 [33] ซึ่งเป็น Fe_2O_3 แต่อย่างไรก็ตาม ฟิสิกของสารตั้งต้น Fe_2O_3 ที่ได้จะเห็นได้อย่างชัดเจนกว่าฟิสิกของ BaCO_3 เนื่องจากในสารผสมนั้นมีอัตราส่วนของ Fe_2O_3 มากกว่าถึง 6 เท่า

1.1.2.2 ผลการตรวจสอบเฟสของผงแบเรียมเฮกซะเฟอร์ไรท์หลังการแคลไซน์

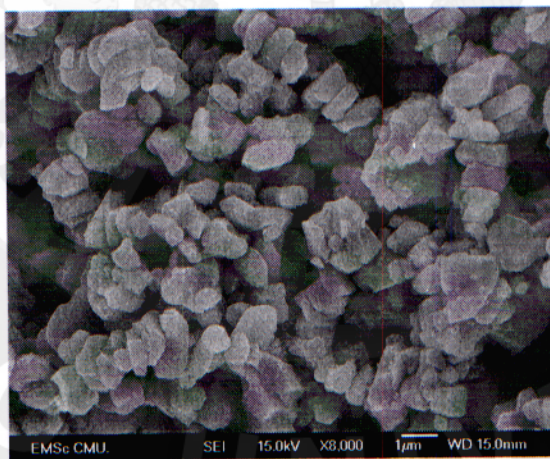
จากการตรวจสอบพฤติกรรมการเกิดเฟสและการเปลี่ยนแปลงเฟสของผงแบเรียมเฮกซะเฟอร์ไรท์ ที่ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1000-1200 °C นาน 2 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้น/ลงอุณหภูมิ 5 °C/นาท โดยการนำข้อมูล XRD ที่ได้มาทำการเปรียบเทียบกับข้อมูลในแฟ้มข้อมูลมาตรฐาน พบว่าได้ผลดังแสดงในภาพที่ 31 ซึ่งจากผลการทดลองพบว่าแบเรียมเฮกซะเฟอร์ไรท์ที่ผ่านการแคลไซน์มีความสอดคล้องกับแฟ้มข้อมูลหมายเลข 54-0757 [34] ซึ่งมีโครงสร้างแบบเฮกซะโกนอล และมีปริมาณเฟสของแบเรียมเฮกซะเฟอร์ไรท์ที่คำนวณได้ร้อยละ 100 โดยไม่มีสารแปลกปลอมเจือปน



ภาพที่ 31 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงแบเรียมเฮกซะเฟอร์ไรท์ที่เตรียมได้

1.1.3 ผลการตรวจสอบลักษณะพื้นฐานของผงแบเรียมเฮกซะเฟอร์ไรท์ด้วยเทคนิค SEM

จากการศึกษาลักษณะพื้นฐานของผงแบเรียมเฮกซะเฟอร์ไรท์โดยใช้เทคนิค SEM พบว่าได้ผลดังแสดงในภาพที่ 32 ซึ่งเป็นภาพถ่าย SEM ของผงแบเรียมเฮกซะเฟอร์ไรท์ที่ผ่านการเผาแคลไซน์ด้วยอุณหภูมิ 1100 °C พบว่าผงที่ได้มีขนาดประมาณ 1 ไมโครเมตร และมีรูปร่างเป็นเหลี่ยมเป็นมุม นอกจากนี้ ผงที่ได้จากการเผาแคลไซน์ทั้งสองอุณหภูมิไม่พบสารแปลกปลอมปะปนอยู่ ซึ่งสอดคล้องกับข้อมูลที่ได้จากเทคนิค XRD

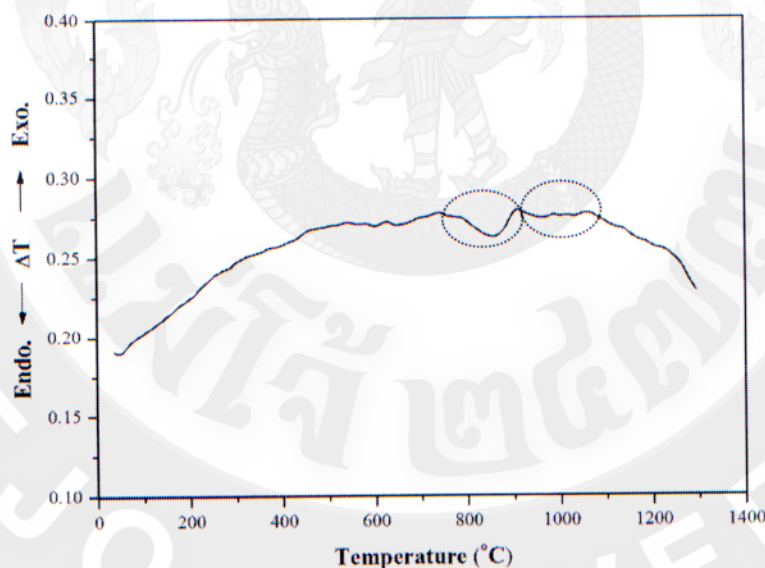


ภาพที่ 32 ภาพถ่ายลักษณะพื้นฐานของผงแบเรียมเฮกซะเฟอร์ไรท์ เมื่อเผาแคลไซน์ที่ 1100 °C นาน 2 ชั่วโมง

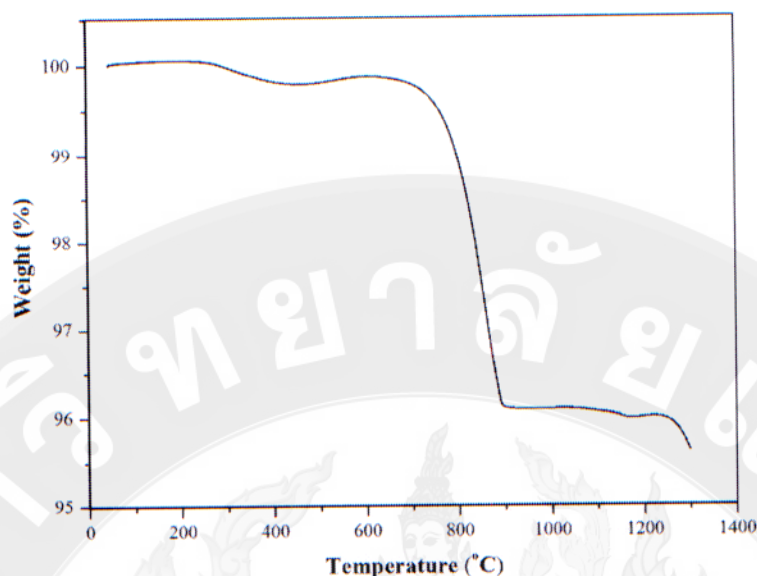
1.2 ผลการตรวจสอบสารตัวอย่างสตรอนเซียมเฮกซะเฟอไรต์

1.2.1 ผลการตรวจสอบสารตั้งต้นด้วยเทคนิค TG และ DTA

จากการตรวจสอบสารผสมแบเรียมคาร์บอเนต (SrCO_3) กับไฮดรอกไซด์ (Fe_2O_3) ด้วยเทคนิค DTA และ TG (ภาพที่ 33 และ 34) จากภาพที่ 33 เป็นกราฟแสดงพฤติกรรมทางความร้อนของสารผสม SrCO_3 กับ Fe_2O_3 ที่ได้จากเทคนิค DTA พบว่า มีการเปลี่ยนแปลงของกราฟเกิดขึ้นอยู่ 2 ตำแหน่ง คือ ในช่วงอุณหภูมิ 780-900 °C และ 920-1100 °C ดังแสดงด้วยวงกลมเส้นประ ซึ่งคาดว่า การเปลี่ยนแปลงของกราฟในช่วงแรกซึ่งเป็นช่วงการดูดพลังงาน น่าจะเกิดจากการหลุดออกไปของสารอินทรีย์ที่ปะปนอยู่ในขั้นตอนของการบดและการสลายตัวของสารคาร์บอเนตกลายเป็นก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ เช่นเดียวกับที่พบในการวิเคราะห์พฤติกรรมทางความร้อนของสารผสมระหว่าง BaCO_3 กับ Fe_2O_3 ส่วนการเปลี่ยนแปลงของกราฟในช่วงที่สองซึ่งเป็นการเปลี่ยนแปลงแบบคายพลังงาน คาดว่าน่าจะเกิดมาจากการเปลี่ยนแปลงเฟสของสารตัวอย่างที่ทำปฏิกิริยากันกลายเป็นสารใหม่เกิดขึ้น ซึ่งการเปลี่ยนแปลงของกราฟ DTA ทั้งสองช่วงอุณหภูมินั้นสอดคล้องกับการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักที่ได้จากกราฟ TGA (ภาพที่ 34)



ภาพที่ 33 กราฟแสดงพฤติกรรมทางความร้อนของสารผสม SrCO_3 กับ Fe_2O_3 ด้วยเทคนิค DTA

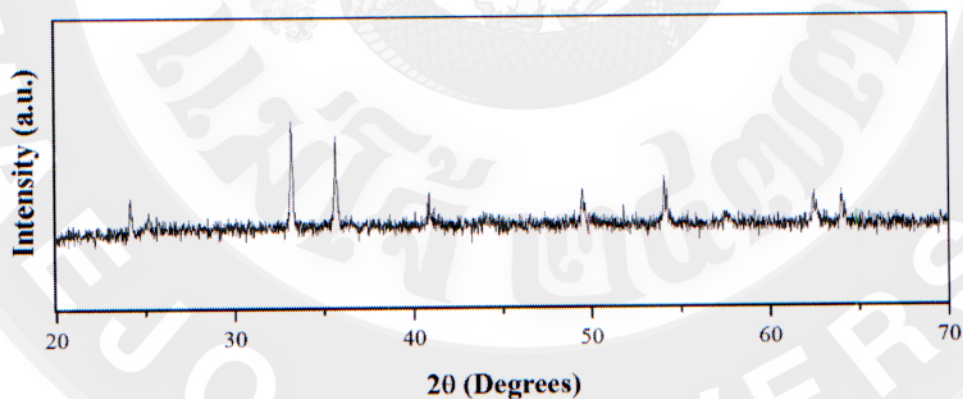


ภาพที่ 34 กราฟแสดงพฤติกรรมทางความร้อนของสารผสม SrCO_3 กับ Fe_2O_3 ด้วยเทคนิค TGA

1.2.2 ผลการตรวจสอบเฟสด้วยเทคนิค XRD

1.2.2.1 ผลการตรวจสอบเฟสของผงสตรอนเชียมเฮกซะเฟอไรต์ก่อนการแคลไซน์

ผลการตรวจสอบสารผสมระหว่าง SrCO_3 และ Fe_2O_3 ในอัตราส่วน 1:6 หลังจากผ่านขั้นตอนการ ball-milling ด้วยเทคนิค XRD ได้แสดงไว้ในภาพที่ 35



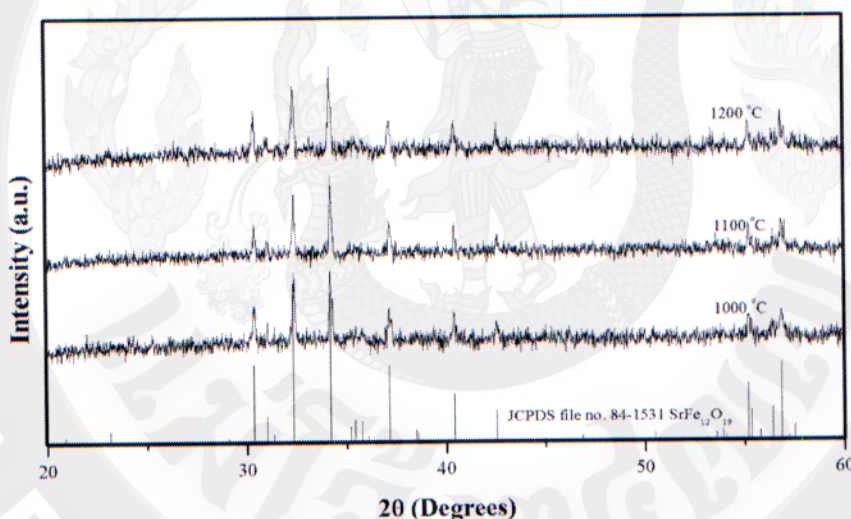
ภาพที่ 35 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของสารผสมระหว่าง SrCO_3 และ Fe_2O_3 ในอัตราส่วน 1:6

เมื่อพิจารณาลักษณะของแบบอย่างการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ได้พบว่า มีการปนกันของฟิสิกของสารตั้งต้นทั้งสอง คือ SrCO_3 กับ Fe_2O_3 และเมื่อตรวจสอบกับแฟ้มข้อมูลมาตรฐานพบว่า สอดคล้องกับแฟ้มข้อมูลหมายเลข 84-1778 [35] ซึ่งเป็น SrCO_3 และแฟ้มข้อมูลหมายเลข 89-0599

[33] ซึ่งเป็น Fe_2O_3 หากพิจารณาอย่างละเอียดจะเห็นว่าพีกที่มีความเข้มและเห็นได้ชัดเจนเป็นพีกของ Fe_2O_3 เนื่องจากในสารผสมมีปริมาณของ Fe_2O_3 มากกว่า SrCO_3

1.2.2.2 ผลการตรวจสอบเฟสของผงสตรอนเชียมเฮกซะเฟอร์ไรท์หลังการแคลไซน์

จากการตรวจสอบพฤติกรรมการเกิดเฟสและการเปลี่ยนแปลงเฟสของผงสตรอนเชียมเฮกซะเฟอร์ไรท์ ที่ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1000-1200 °C นาน 2 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้น/ลงอุณหภูมิ 5 °C/นาท โดยการนำข้อมูล XRD ที่ได้มาทำการเปรียบเทียบกับข้อมูลในแฟ้มข้อมูลมาตรฐาน พบว่าได้ผลดังแสดงในภาพที่ 36 ซึ่งจากผลการทดลองพบว่าสตรอนเชียมเฮกซะเฟอร์ไรท์ที่ผ่านการแคลไซน์มีความสอดคล้องกับแฟ้มข้อมูลหมายเลข 84-1531 [36] ซึ่งมีโครงสร้างแบบเฮกซะโกนอล และมีปริมาณเฟสของสตรอนเชียมเฮกซะเฟอร์ไรท์ที่คำนวณได้ร้อยละ 100 โดยไม่มีสารแปลกปลอมเจือปน แสดงว่าสามารถเตรียมผงสตรอนเชียมเฮกซะเฟอร์ไรท์ที่มีความบริสุทธิ์สูงได้ในทุกอุณหภูมิการเผา

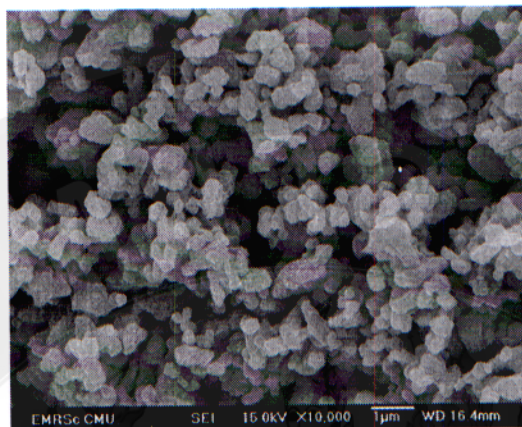


ภาพที่ 36 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของผงสตรอนเชียมเฮกซะเฟอร์ไรท์ที่เตรียมได้

1.2.3 ผลการตรวจสอบสัณฐานของผงสตรอนเชียมเฮกซะเฟอร์ไรท์ด้วยเทคนิค SEM

จากการศึกษาลักษณะสัณฐานของผงสตรอนเชียมเฮกซะเฟอร์ไรท์โดยใช้เทคนิค SEM พบว่าได้ผลดังแสดงในภาพที่ 37 ซึ่งเป็นภาพถ่าย SEM ของผงสตรอนเชียมเฮกซะเฟอร์ไรท์ที่ผ่านการเผาแคลไซน์ด้วยอุณหภูมิ 1200 °C พบว่าผงที่ได้มีลักษณะเกาะกันเป็นกลุ่มก้อนขนาดใหญ่และมีการหลอมตัวที่ขอบอนุภาคเข้าหากัน ซึ่งอาจเกิดจากการใช้อุณหภูมิเผาแคลไซน์ที่สูงเกินไป แต่อย่างไรก็ตาม ก็ยังสังเกตเห็นรูปร่างของอนุภาคซึ่งแตกต่างจากผงแบเรียมเฮกซะเฟอร์ไรท์ เนื่องจากผงที่ได้นี้มีรูปร่างไม่แน่นอน มีทั้งรูปร่างคล้ายทรงกระบอกและทรงกลมขนาดเล็ก ในงานวิจัยนี้จึง

ลดอุณหภูมิการเผาแคลไซน์ลง โดยใช้อุณหภูมิ 1100 °C เหมือนกับการเผาแคลไซน์ผงแบบเรียบเสก
ชะเฟอร์ไรท์



ภาพที่ 37 ภาพถ่ายลักษณะสัณฐานของผงสตรอนเชียมเสกชะเฟอร์ไรท์ เมื่อเผาแคลไซน์ที่ 1100 °C

1.3 ผลการตรวจสอบสารตัวอย่างไฮดรอกไซด์พาไทต์

1.3.1 ผลการตรวจสอบเปลือกหอยแครง

1.3.1.1 ลักษณะทางกายภาพของเปลือกหอยแครง

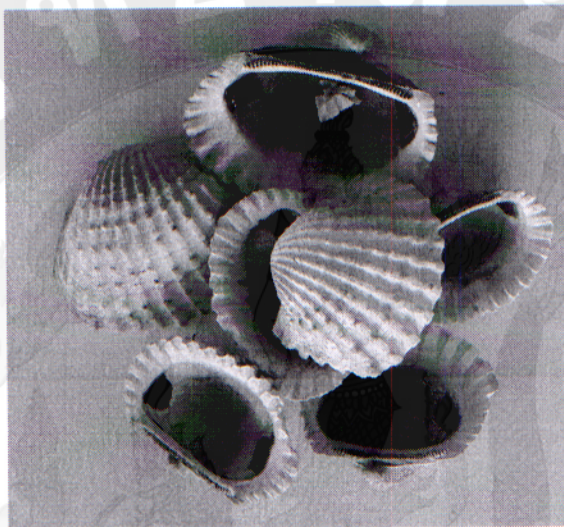
จากการตรวจสอบลักษณะภายนอกของเปลือกหอยแครงก่อนและหลังแช่ด้วยสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เข้มข้นร้อยละ 30 โดยน้ำหนัก พบว่า สีของเปลือกหอยที่ได้มีความแตกต่างกันคือก่อนแช่ด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ เปลือกหอยแครงจะมีสีเทาเข้ม แต่เมื่อแช่ด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์สีของเปลือกหอยแครงจะกลายเป็นสีขาว เนื่องจากสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นสารฟอกขาวจะทำการฟอกสีของเปลือกหอยแครงให้มีความขาวขึ้นได้ ดังภาพที่

38



ภาพที่ 38 ลักษณะเปลือกหอยแครงก่อนและหลังแช่ด้วยสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เข้มข้น
ร้อยละ 30 โดยน้ำหนัก

หลังจากทำความสะอาดและฆ่าเชื้อเปลือกหอยแล้ว จากนั้นนำไปแช่ในไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เข้มข้นร้อยละ 30 โดยน้ำหนัก นาน 3 วัน ดังที่กล่าวมาข้างต้นแล้วนั้น จะนำเปลือกหอยแครงไปเผาที่อุณหภูมิ 650°C นาน 2 ชั่วโมง พบว่า สีของเปลือกหอยที่ได้มีสีเทาแต่ไม่เข้มเท่ากับเปลือกหอยแครงก่อนแช่ด้วยสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ และเปลือกหอยแครงที่ได้มีความเปราะมากขึ้น สามารถบดหยาบได้ด้วยครกบดสาร ดังภาพที่ 39



ภาพที่ 39 ลักษณะเปลือกหอยแครงหลังเผาที่อุณหภูมิ 650°C นาน 2 ชั่วโมง

1.3.1.2 องค์ประกอบทางเคมีของเปลือกหอยแครง

การวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของผงเปลือกหอยแครง เพื่อหาปริมาณออกไซด์ของธาตุต่างๆ และสารระเหย โดยอาศัยหลักการว่าเมื่อรังสีเอ็กซ์ฟุ้งกระทบธาตุ จะเกิดการดูดกลืนรังสีทำให้อะตอมได้รับการกระตุ้น จึงเปลี่ยนระดับพลังงานอิเล็กตรอนจากสภาวะปกติสู่สภาวะถูกกระตุ้นที่ไม่มีความเสถียร เมื่ออะตอมนี้เปลี่ยนระดับพลังงานอิเล็กตรอนกลับสู่สภาวะปกติจะเกิดการคายพลังงานในรูปแสงออกมาในรูปฟลูออเรสเซนซ์ ซึ่งสามารถวิเคราะห์ทั้งเชิงคุณภาพ และปริมาณดังตารางที่ 1 พบว่ามีปริมาณแคลเซียมออกไซด์ (CaO) มากที่สุด คือร้อยละ 56.81 โดยน้ำหนัก และออกไซด์ของธาตุต่างๆ ดังนี้ โซเดียมออกไซด์ (Na_2O) อะลูมินา (Al_2O_3) ซิลิกา (SiO_2) ฟอสฟอรัสออกไซด์ (P_2O_5) สตรอนเชียมออกไซด์ (SrO) โพแทสเซียมออกไซด์ (K_2O) เฟอริกออกไซด์ (Fe_2O_3) และแมงกานีสออกไซด์ (MnO) ในปริมาณร้อยละ 0.81, 0.33, 0.12, 0.08, 0.07, 0.06, 0.05 และ 0.02 โดยน้ำหนัก ตามลำดับ และจากปริมาณแคลเซียมออกไซด์ที่สูง เปลือกหอยแครงจึงเป็นวัสดุตั้งต้นที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ไฮดรอกซีอะพาไทต์ได้

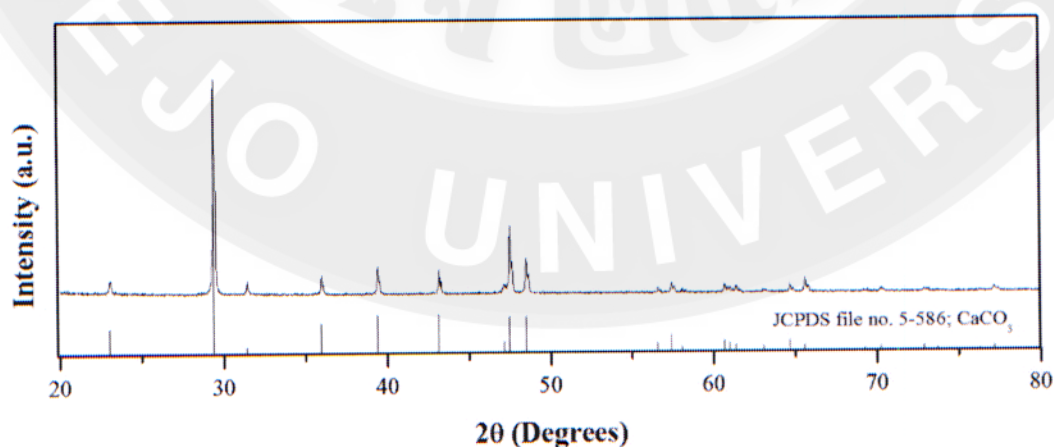
ตารางที่ 1 องค์ประกอบทางเคมีของเปลือกหอยแครง

องค์ประกอบทางเคมี	ปริมาณ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)
Al_2O_3	0.33
Fe_2O_3	0.05
K_2O	0.06
MnO	0.02
Na_2O	0.81
P_2O_5	0.08
SiO_2	0.12
CaO	56.84
SrO	0.07
LOI	41.62
รวม	100

1.3.2 ผลการตรวจสอบเฟสด้วยเทคนิค XRD

1.3.2.1 ผลการตรวจสอบเฟสของสารตั้งต้น

จากการเตรียมผงไฮดรอกไซด์อะพาไทต์จากเปลือกหอยนั้น หลังจากทำความสะอาดและฆ่าเชื้อเปลือกหอยแล้ว จากนั้นนำไปแช่ในไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เข้มข้นร้อยละ 30 โดยน้ำหนัก นาน 3 วัน แล้วนำไปเผาที่อุณหภูมิ 650°C นาน 2 ชั่วโมง นำมาบดแล้วตรวจสอบการเกิดเฟสด้วยเทคนิค XRD พบว่าได้ผลแสดงดังรูปที่ 40



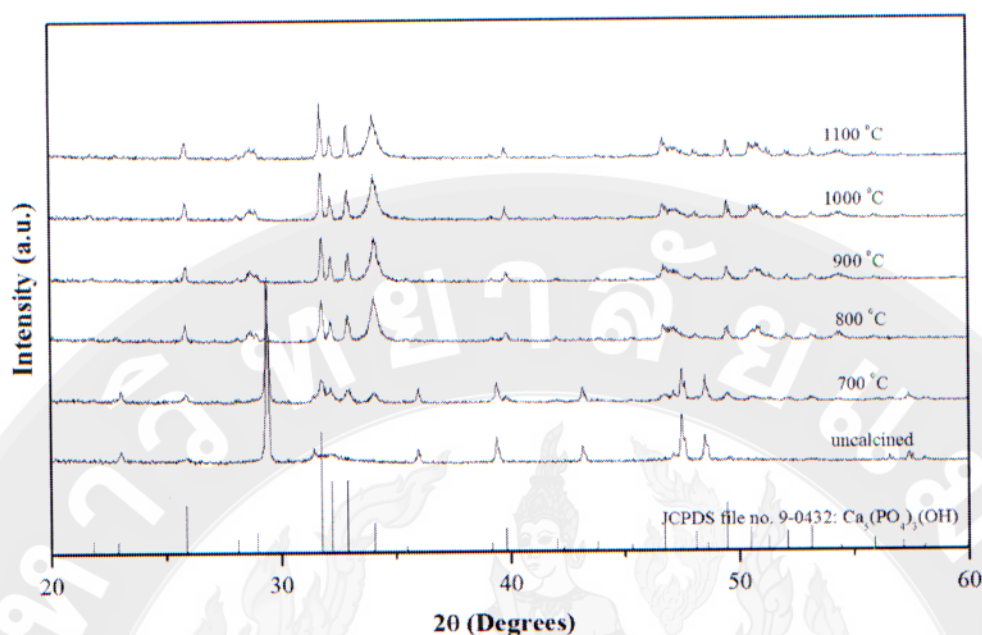
ภาพที่ 40 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของผงแคลเซียมคาร์บอเนตที่เตรียมได้จากเปลือกหอย

จากรูปที่ 40 เห็นได้ว่าสามารถเตรียมผงตั้งต้นจากเปลือกหอยในการทำไฮดรอกซีอะพาไทต์ได้ โดยรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่ได้มีความสอดคล้องกับสารแคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO_3) ที่มีโครงสร้างเป็นรอมโบฮีดรัล และตรงกับแฟ้มข้อมูลหมายเลข 5-586 [37] จึงใช้สารตั้งต้นนี้ในการเตรียมผงไฮดรอกซีอะพาไทต์ต่อไป

1.3.2.2 ผลการตรวจสอบเฟสของผงไฮดรอกซีอะพาไทต์

หลังจากได้ผงของสารตั้งต้นแล้วจะนำเข้าสู่กระบวนการตกตะกอนร่วม โดยการนำผงแคลเซียมคาร์บอเนตที่เตรียมได้ผสมกับแอมโมเนียมไดไฮโดรเจนซัลเฟตในอัตราส่วนโดยโมลของ Ca/P เป็น 1.67 ปรับ pH ให้อยู่ในช่วง 8-9 ทิ้งไว้ให้เกิดปฏิกิริยานาน 12 ชั่วโมง จึงทำการล้างตะกอน แล้วเผาแคลไซน์ผงที่ได้จากการตกตะกอนที่อุณหภูมิ $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ นาน 2 ชั่วโมง แล้วนำไปตรวจสอบการเกิดเฟส ได้ผลแสดงดังภาพที่ 41

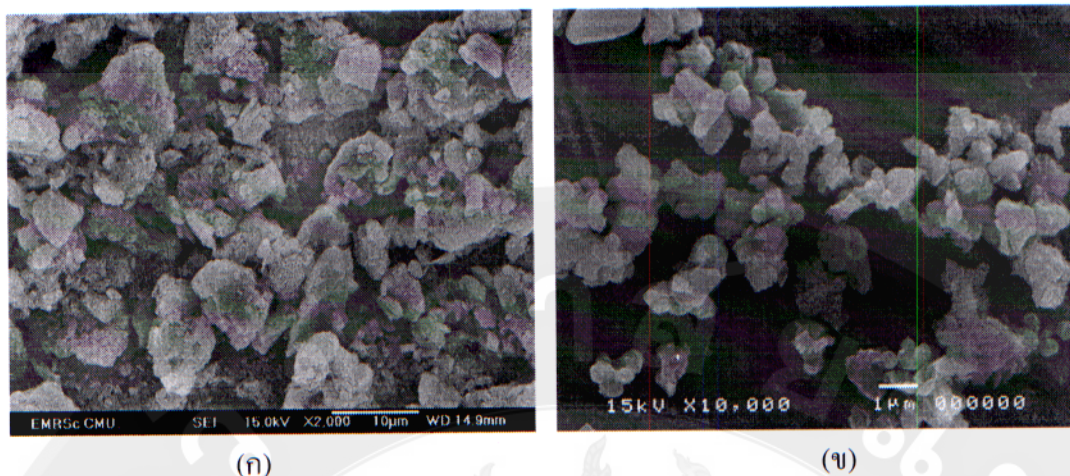
จากภาพที่ 41 เป็นรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของสารผสมระหว่างแคลเซียมคาร์บอเนตกับแอมโมเนียมไดไฮโดรเจนซัลเฟต (uncalcined) และผงที่เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ $700\text{--}1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ นาน 2 ชั่วโมง จะเห็นว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนของสารที่เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ เริ่มมีฟลักของสารเกิดขึ้น แต่ยังไม้เด่นชัด แสดงว่าสารที่เผาอุณหภูมินี้ยังไม่เกิดปฏิกิริยาไปเป็นไฮดรอกซีอะพาไทต์ แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิการเผาแคลไซน์สูงขึ้นพบว่าเกิดฟลักของสารที่ต้องการชัดเจนมากขึ้น และมีลักษณะที่คล้ายคลึงกับสารที่เผาอุณหภูมิ $900\text{--}1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ เมื่อนำไปเปรียบเทียบกับแฟ้มข้อมูลมาตรฐานพบว่าสอดคล้องกับแฟ้มข้อมูลหมายเลข 9-432 มีสูตรทางเคมีคือ $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ ซึ่งก็คือไฮดรอกซีอะพาไทต์นั่นเอง ในการทดลองนี้จึงได้เลือกอุณหภูมิแคลไซน์ที่ $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ นาน 2 ชั่วโมง เป็นอุณหภูมิการเผาแคลไซน์สารผสมดังกล่าว



ภาพที่ 41 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของผงแคลเซียมคาร์บอเนตที่เตรียมได้ผสมกับ แอมโมเนียมไดไฮโดรเจนซัลเฟต เมื่อผ่านการเผาแคลไซน์ด้วยเงื่อนไขที่แตกต่างกัน

1.3.3 ผลการตรวจสอบลักษณะพื้นฐานของผงไฮดรอกซีอะพาไทต์ด้วยเทคนิค SEM

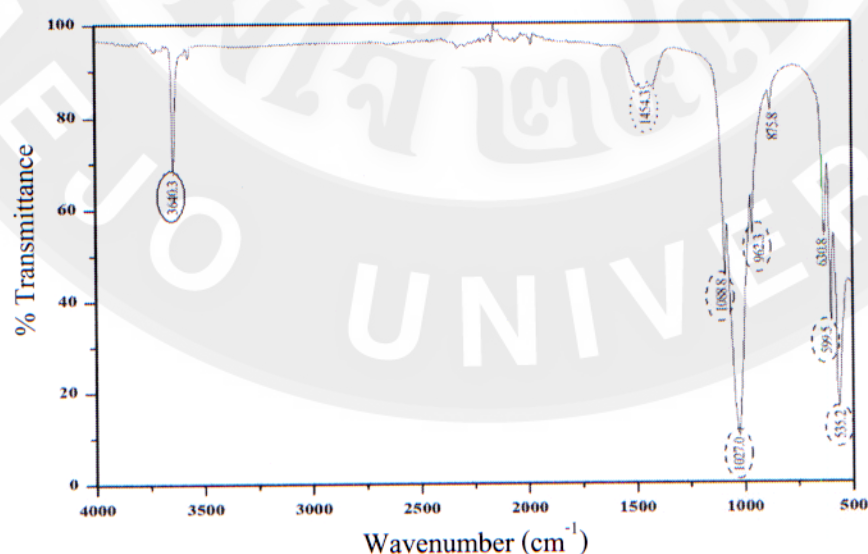
จากการนำผงตัวอย่างทั้งสองชนิด คือ สารผสมระหว่างแคลเซียมคาร์บอเนตกับ แอมโมเนียมไดไฮโดรเจนซัลเฟต (uncalcined) และผงที่เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 °C นาน 2 ชั่วโมง มาตรวจสอบลักษณะพื้นฐานพบว่า รูปร่างและขนาดของผงทั้งสองชนิดมีลักษณะที่แตกต่าง กัน ดังแสดงในภาพที่ 42 ซึ่งผงที่ผ่านการเผาแคลไซน์แล้วมีรูปร่างไม่สม่ำเสมอ (Irregular shape) มีอนุภาคขนาดใหญ่ปะปนอยู่กับอนุภาคขนาดเล็ก มีขนาดอนุภาคค่อนข้างละเอียด อยู่ในช่วง ประมาณ 0.2 ถึง 0.9 ไมโครเมตร และยังเกาะกันเป็นกลุ่มก้อนแข็ง (hard agglomerate) อีกด้วย



ภาพที่ 42 ภาพถ่ายลักษณะสัณฐานของ (ก) สารผสมระหว่างแคลเซียมคาร์บอเนตกับแอมโมเนียมไดไฮโดรเจนซัลเฟต และ (ข) พงที่เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 °C นาน 2 ชั่วโมง

1.3.4 ผลการตรวจสอบโครงสร้างทางเคมีของผงไฮดรอกซีอะพาไทต์ด้วยเทคนิค FTIR

จากภาพที่ 43 กราฟ FTIR ของผงไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่สังเคราะห์ได้ แสดงให้เห็นลักษณะแถบของผงไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่เผาแคลไซน์อุณหภูมิ 900 °C นาน 2 ชั่วโมง โดยเกิดพีกของหมู่ไฮดรอกซิล (OH⁻) ที่เลขคลื่น 3640.3 cm⁻¹ ขณะเดียวกันพีกที่เลขคลื่น 565-599 cm⁻¹ พบพีกของหมู่ฟอสเฟต (PO₄³⁻) เช่นเดียวกับที่เลขคลื่น 962, 1027 และ 1088 cm⁻¹ นอกจากนี้ที่เลขคลื่น 1454 cm⁻¹ ยังปรากฏพีกซึ่งเป็นของหมู่คาร์บอเนต (CO₃²⁻) อีกด้วย ซึ่งกราฟ FTIR ของผงไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่สังเคราะห์ได้นี้สามารถยืนยันผลของ XRD ว่าเป็นโครงสร้างผลึกไฮดรอกซีอะพาไทต์



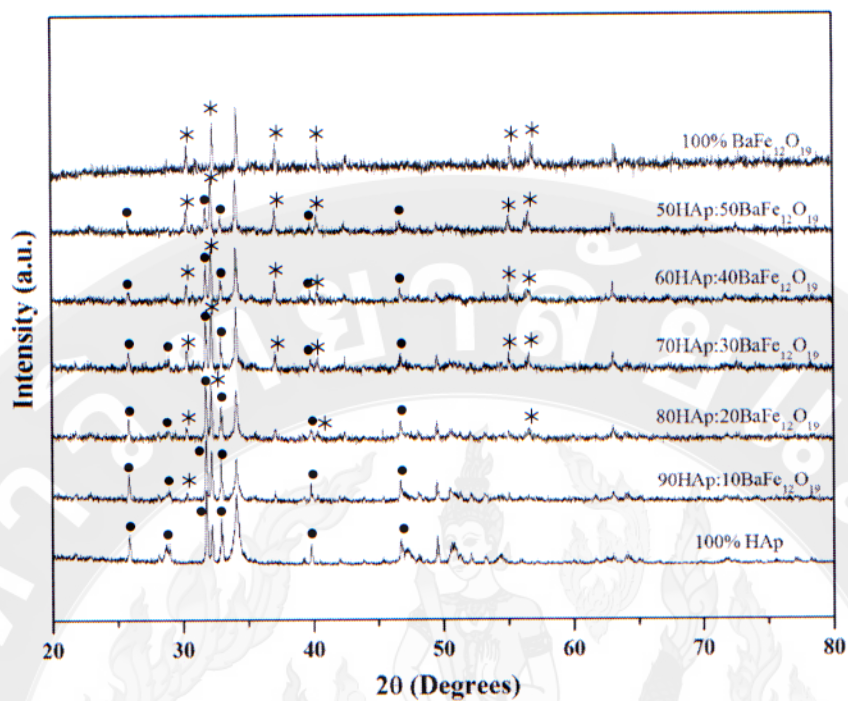
ภาพที่ 43 สเปกตรัม FTIR ของผงไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่เผาแคลไซน์อุณหภูมิ 900 °C นาน 2 ชั่วโมง

1.4 ผลการตรวจสอบเซรามิกไฮดรอกซีอะพาไทต์-M-type hexaferrite

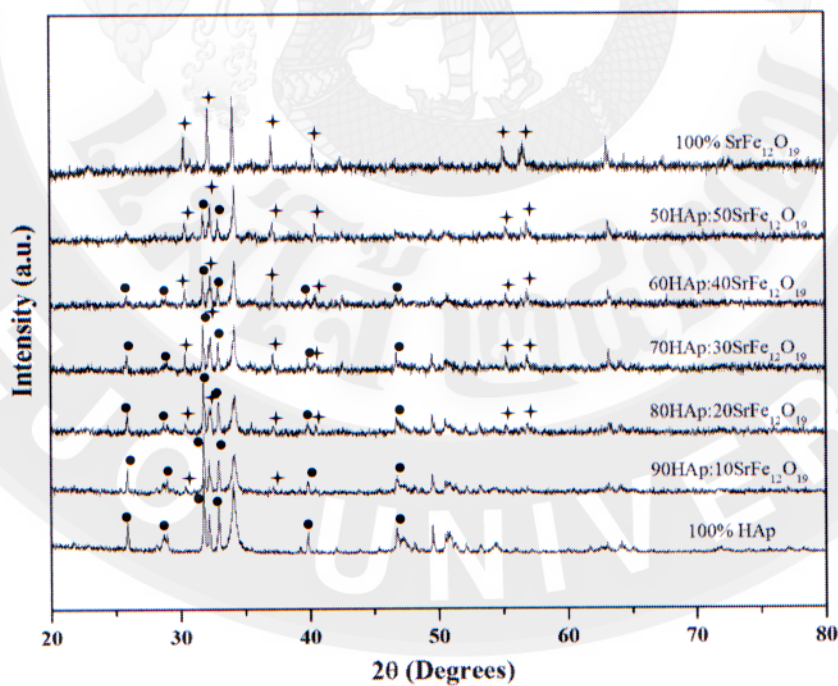
หลังจากทำการวิเคราะห์ผงต่างๆ โดยเลือกเงื่อนไขการเผาแคลไซน์ที่เหมาะสมที่นำมาใช้ในการประดิษฐ์เซรามิกไฮดรอกซีอะพาไทต์-M-type hexaferrite แล้ว ได้นำผงไฮดรอกซีอะพาไทต์แบ่งเป็น 2 ส่วน โดยส่วนแรกนำไปผสมกับผงแบเรียมเฮกซะเฟอร์ไรท์ และส่วนที่สองนำไปผสมกับผงสตรอนเชียมเฮกซะเฟอร์ไรท์ ในอัตราส่วน 90:10, 80:20, 70:30, 60:40 และ 50:50 โดยน้ำหนัก ด้วยเทคนิค ball milling นำไปอบให้แห้ง ขึ้นรูป แล้วเผาซินเตอร์ด้วยเงื่อนไขที่แตกต่างกัน เมื่อนำไปตรวจสอบลักษณะเฉพาะและสมบัติต่างๆ ได้ผลการทดลองดังต่อไปนี้

1.4.1 ผลการตรวจสอบเฟสของผงผสมระหว่างไฮดรอกซีอะพาไทต์กับ M-type hexaferrite

ภาพที่ 44 และ 45 เป็นรูปแบบการเลี้ยวเบนของผงผสมระหว่างไฮดรอกซีอะพาไทต์กับผงแบเรียมเฮกซะเฟอร์ไรท์ และผงผสมระหว่างไฮดรอกซีอะพาไทต์กับผงสตรอนเชียมเฮกซะเฟอร์ไรท์ ตามลำดับ ในอัตราส่วน 90:10, 80:20, 70:30, 60:40 และ 50:50 โดยน้ำหนัก จากการตรวจสอบพฤติกรรมการเกิดเฟสและการเปลี่ยนแปลงเฟสของผงผสมทั้งสองระบบโดยยังไม่ได้ผ่านการเผาพบว่าสารที่เตรียมได้มีความบริสุทธิ์สูง พบรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของสารสองเฟสผสมกัน โดยภาพที่ 44 เฟสที่ได้ตรงกับสารไฮดรอกซีอะพาไทต์ (●) และแบเรียมเฮกซะเฟอร์ไรท์ (*) นอกจากนี้ สังเกตพบว่า เมื่อปริมาณของสารไฮดรอกซีอะพาไทต์มีน้อย พีคที่ได้อาจแสดงเฟสของสารผงแบเรียมเฮกซะเฟอร์ไรท์มากกว่า แต่เมื่อปริมาณสารไฮดรอกซีอะพาไทต์มากขึ้น ก็พบว่าความเข้มพีคของสารไฮดรอกซีอะพาไทต์ก็สูงขึ้นด้วย โดยในภาพที่ 45 ก็เกิดลักษณะของพีคเช่นเดียวกันกับภาพที่ 44 โดย ● แทนด้วยเฟสของสารไฮดรอกซีอะพาไทต์ และ + แทนด้วยเฟสของสตรอนเชียมเฮกซะเฟอร์ไรท์



ภาพที่ 44 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของผงผสมระหว่างไฮดรอกซีอะพาไทด์กับผงแบเรียมเฮกซะเฟอร์ไรต์ (● ไฮดรอกซีอะพาไทด์ และ * แบเรียมเฮกซะเฟอร์ไรต์)

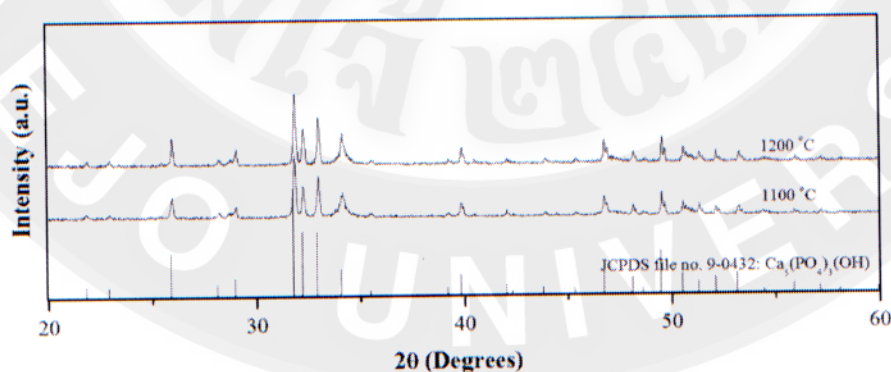


ภาพที่ 45 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของผงผสมระหว่างไฮดรอกซีอะพาไทด์กับผงสตรอนเทียมเฮกซะเฟอร์ไรต์ (● ไฮดรอกซีอะพาไทด์ และ + สตรอนเทียมเฮกซะเฟอร์ไรต์)

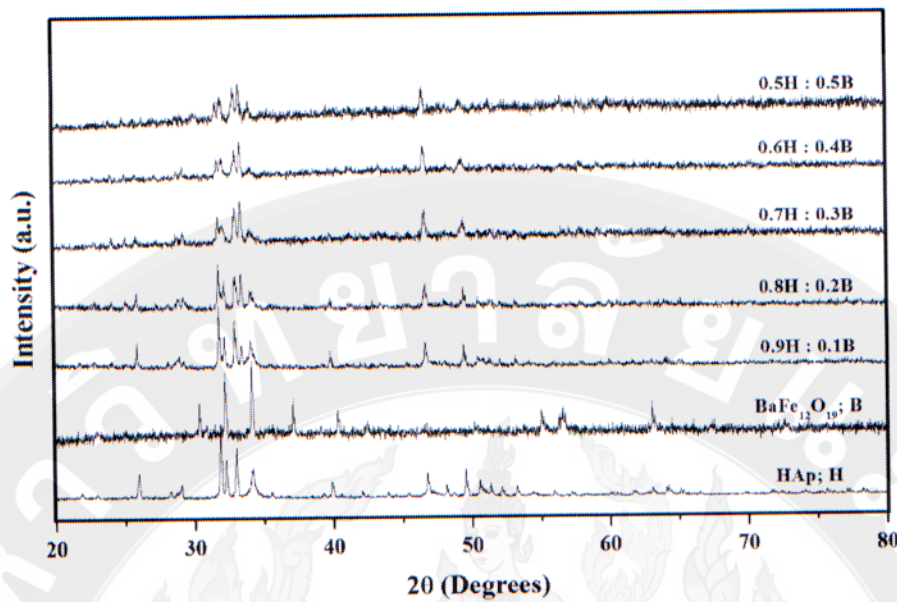
1.4.2 ผลการตรวจสอบเฟสของเซรามิกไฮดรอกซีอะพาไทต์-M-type hexaferrite

ภาพที่ 46 แสดงผลการวิเคราะห์การเกิดเฟสด้วยเทคนิค XRD ของเซรามิกไฮดรอกซีอะพาไทต์หลังผ่านการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1100 และ 1200 °C พบว่า เกิดเฟสของสารไฮดรอกซีอะพาไทต์ร้อยละ 100 โดยไม่เกิดการแตกตัวเปลี่ยนรูปไปเป็นไตรแคลเซียมฟอสเฟตเหมือนรายงานการวิจัยของ Z.E. Erkmen และคณะ [39] ซึ่งการแตกตัวของไฮดรอกซีอะพาไทต์นี้จะเริ่มเกิดในช่วงอุณหภูมิ 1150-1300 °C แต่ในงานวิจัยนี้สามารถเตรียมสารไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่บริสุทธิ์ได้ โดยมีรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ตรงกับแฟ้มข้อมูลหมายเลข 9-432 [38] สำหรับภาพที่ 47 และ 48 เป็นผลการวิเคราะห์การเกิดเฟสของเซรามิกไฮดรอกซีอะพาไทต์-แบเรียมเฮกซะเฟอร์ไรท์ที่ผ่านการเผาซินเตอร์ ที่อุณหภูมิ 1100 และ 1200 °C ตามลำดับ ซึ่งลักษณะการเลี้ยวเบนของทั้งสองภาพนั้นมีความคล้ายคลึงกัน เมื่อเติมแบเรียมเฮกซะเฟอร์ไรท์เข้าไปใน เซรามิกก็จะปรากฏเฟสของแบเรียมเฮกซะเฟอร์ไรท์ ซึ่งจะมีความเข้มของพีคเพิ่มขึ้นตามปริมาณของแบเรียมเฮกซะเฟอร์ไรท์ที่เติมเข้าไป และจะไม่ปรากฏพีคอื่นๆ ของสารแปลกปลอมอื่นเข้ามาเจือปน

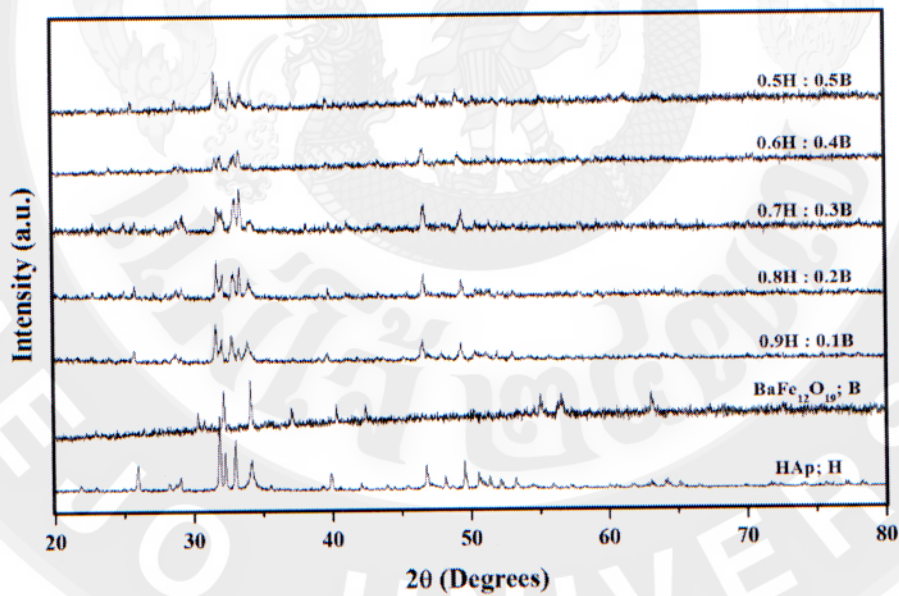
ในขณะเดียวกัน เมื่อนำเซรามิกไฮดรอกซีอะพาไทต์-สตรอนเชียมเฮกซะเฟอร์ไรท์ที่ผ่านการเผาซินเตอร์ด้วยอุณหภูมิ 1100 และ 1200 °C ไปตรวจสอบการเกิดเฟส ดังแสดงในภาพที่ 49 และ 50 ตามลำดับ ซึ่งลักษณะการเกิดเฟสเป็นเช่นเดียวกันกับเซรามิกเซรามิกไฮดรอกซีอะพาไทต์-แบเรียมเฮกซะเฟอร์ไรท์ โดยสารที่เตรียมได้นั้นเกิดมาจากเฟสของสารตั้งต้นทั้งสอง คือ ไฮดรอกซีอะพาไทต์ และสตรอนเชียมเฮกซะเฟอร์ไรท์ ซึ่งจะมีความเข้มของพีคเพิ่มขึ้นตามปริมาณของสตรอนเชียมเฮกซะเฟอร์ไรท์ที่เติมเข้าไป โดยยังคงมีความบริสุทธิ์สูง ไม่มีเฟสของสารแปลกปลอมเกิดขึ้น



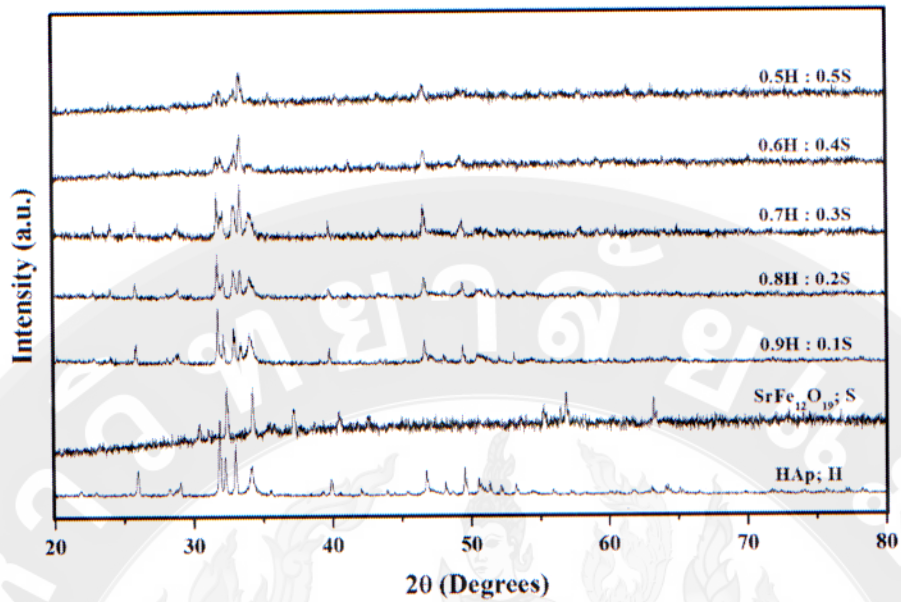
ภาพที่ 46 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของเซรามิกไฮดรอกซีอะพาไทต์



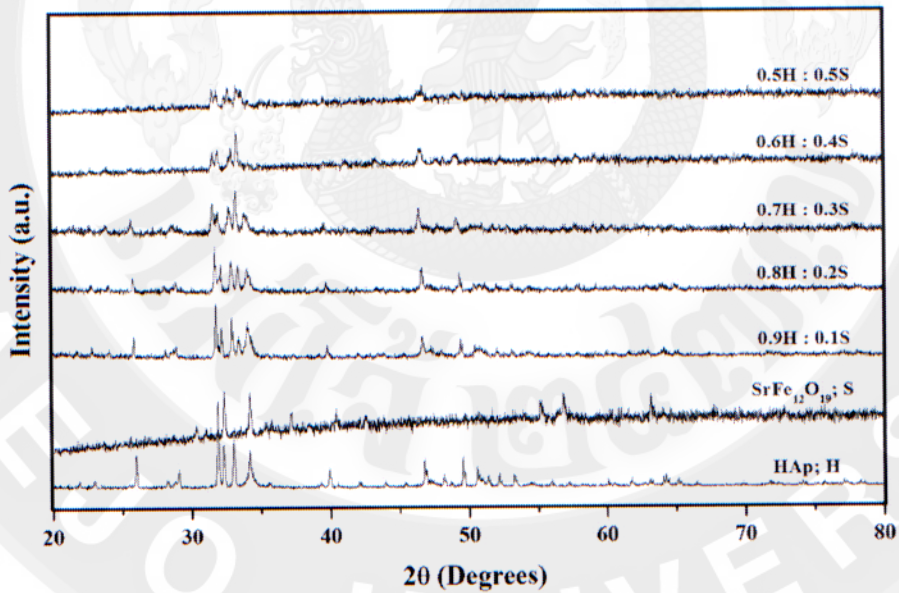
ภาพที่ 47 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของเซรามิกไฮดรอกซีอะพาไทต์-แบเรียมเฮกซะเฟอร์ไรต์
เมื่อผ่านการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1100 °C



ภาพที่ 48 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของเซรามิกไฮดรอกซีอะพาไทต์-แบเรียมเฮกซะเฟอร์ไรต์
เมื่อผ่านการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1200 °C



ภาพที่ 49 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของเซรามิกไฮดรอกซีอะพาไทต์-สตรอนเชียมเฮกซะเฟอร์ไรต์ เมื่อผ่านการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1100 °C



ภาพที่ 50 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของเซรามิกไฮดรอกซีอะพาไทต์-สตรอนเชียมเฮกซะเฟอร์ไรต์ เมื่อผ่านการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1200 °C

1.4.3 ผลการตรวจสอบสมบัติทางกายภาพของเซรามิกไฮดรอกซีอะพาไทต์-M-type

hexaferrite

เมื่อนำเซรามิกไฮดรอกซีอะพาไทต์ ไฮดรอกซีอะพาไทต์-แบเรียมเฮกซะเฟอร์ไรต์ และไฮดรอกซีอะพาไทต์-สตรอนเชียมเฮกซะเฟอร์ไรต์ที่ผ่านการเผาซินเตอร์มาทำการตรวจสอบสมบัติทางกายภาพ พบว่าลักษณะโดยทั่วไปมีรูปร่างเป็นแผ่นแบบเหรียญที่ค่อนข้างกลมได้ระนาบ ไม่มีการบิดเบี้ยว สำหรับลักษณะสีของเซรามิกที่เตรียมได้ทุกเงื่อนไขมีสีขาว (ภาพที่ 51 (ก))จนถึงสีน้ำตาลเข้ม ภาพที่ 51 (ข) และ (ค) ตามปริมาณการเติมแบเรียม- และสตรอนเชียมเฮกซะเฟอร์ไรต์ลงไป เมื่อปริมาณสารแม่เหล็กมีมากขึ้น สีของเซรามิกที่ได้ก็จะเปลี่ยนเป็นสีน้ำตาลเข้ม และพบว่าเมื่อผ่านการเผาซินเตอร์แล้วเซรามิกมีการหดตัวอย่างเห็นได้ชัด



(ก)



(ข)



(ค)

ภาพที่ 51 ชิ้นงานหลังเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1200 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดย (ก) เซรามิกไฮดรอกซีอะพาไทต์ (ข) เซรามิกไฮดรอกซีอะพาไทต์-แบเรียมเฮกซะเฟอร์ไรต์ และ (ค) เซรามิกไฮดรอกซีอะพาไทต์-สตรอนเชียมเฮกซะเฟอร์ไรต์

1.4.3.1 ผลการวัดค่าความหนาแน่น

การตรวจสอบค่าความหนาแน่นของชิ้นงานเซรามิกทั้งสามระบบที่ผ่านการเผาซินเตอร์ที่ 1100 และ 1200 °C ผลการตรวจสอบพบว่าชิ้นงานเซรามิกมีแนวโน้มของค่าความหนาแน่นที่เพิ่มแต่ค่าที่ได้ไม่มีความแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญ ในการทดลองนี้จึงได้ทำการเพิ่มอุณหภูมิการเผาซินเตอร์เป็น 1300 และ 1350 °C เพื่อดูแนวโน้มของค่าความหนาแน่นที่ได้ ปรากฏว่าเซรามิกที่เกิดการแตกหัก ทำให้ไม่สามารถวัดค่าสมบัติทางกายภาพต่างๆ ได้ และจากการศึกษางานวิจัยอื่นๆ [40,41] พบว่าอุณหภูมิเผาซินเตอร์ที่ทำให้เซรามิกมีค่าความหนาแน่นมากที่สุดคือ 1200 °C นั่นเอง การที่เซรามิกที่เกิดการแตกหักเนื่องจากอุณหภูมิการเผาซินเตอร์ที่สูงขึ้นจะทำให้ไฮดรอกซีอะพาไทต์

ไทต์สุดตัวมากเกินไป มีผลให้เกิดความเค้นเนื่องจากความร้อน (thermal stress) ขึ้นภายในชิ้นงาน เนื่องจากเกรนจะเกิดการขยายตัวอย่างมากทำให้เกิดการดันกันระหว่างเกรนมากขึ้น ส่งผลทำให้เกิดร้าวขึ้นภายในและนำไปสู่การแตกหักของชิ้นงาน อย่างไรก็ตาม การเติมแบเรียม-และสตรอนเชียมเฮกซะเฟอไรต์ลงไปปริมาณที่แตกต่างกัน พบว่าค่าความหนาแน่นไม่แตกต่างกันมากนัก แต่ทำให้ค่าความหนาแน่นสูงขึ้น เนื่องจากสารทั้งสองชนิดที่เติมลงไปจะไปช่วยทำให้เกรนเกิดการยึดเกาะกันได้ดีขึ้น ซึ่งความหนาแน่นของไฮดรอกซีอะพาไทต์ในทางทฤษฎีมีค่า 3.08 g/cm^3 โดยค่าความหนาแน่นของเซรามิกที่มีการเติมแบเรียม-และสตรอนเชียมเฮกซะเฟอไรต์ในปริมาณร้อยละ 50 โดยน้ำหนัก มีค่ามากที่สุด คือ 3.06 และ 3.05 g/cm^3 ตามลำดับ ดังแสดงในตารางที่ 2 และภาพที่ 52 และ 53

ตารางที่ 2 ค่าความหนาแน่น ค่าร้อยละการหดตัว และค่าร้อยละการสูญเสียน้ำหนักหลังเผาของเซรามิกไฮดรอกซีอะพาไทต์-M-type hexaferrite ที่ผ่านการเผาซินเตอร์ด้วยอุณหภูมิ 1200°C

สาร	อัตราส่วน	ความหนาแน่น ⁴ (g/cm^3)	การหดตัว ⁵ (ร้อยละ)	การสูญเสียน้ำหนัก หลังเผา ⁵ (ร้อยละ)
HAp ¹	100:0	3.01	23.83	11.49
HAp:BaFe ₁₂ O ₁₉ ²	90:10	2.35	16.50	15.72
	80:20	2.63	20.67	15.81
	70:30	2.75	22.17	15.11
	60:40	2.97	23.92	15.44
	50:50	3.06	27.83	15.54
HAp:SrFe ₁₂ O ₁₉ ³	90:10	1.98	16.08	13.25
	80:20	2.08	18.50	15.82
	70:30	2.55	22.50	17.92
	60:40	2.86	24.50	14.46
	50:50	3.05	25.33	15.53

หมายเหตุ

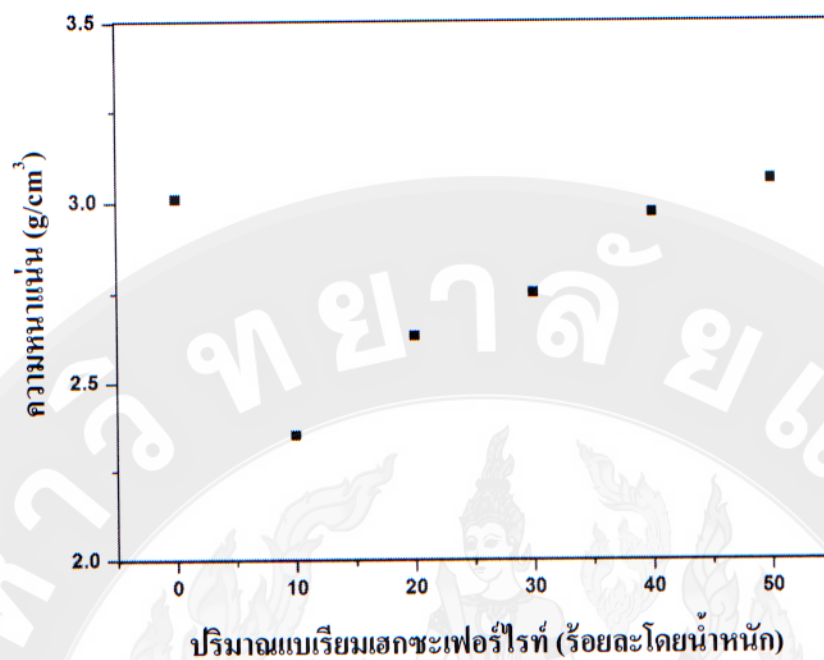
¹ HAp คือ ไฮดรอกซีอะพาไทต์

² BaFe₁₂O₁₉ คือ แบเรียมเฮกซะเฟอไรต์

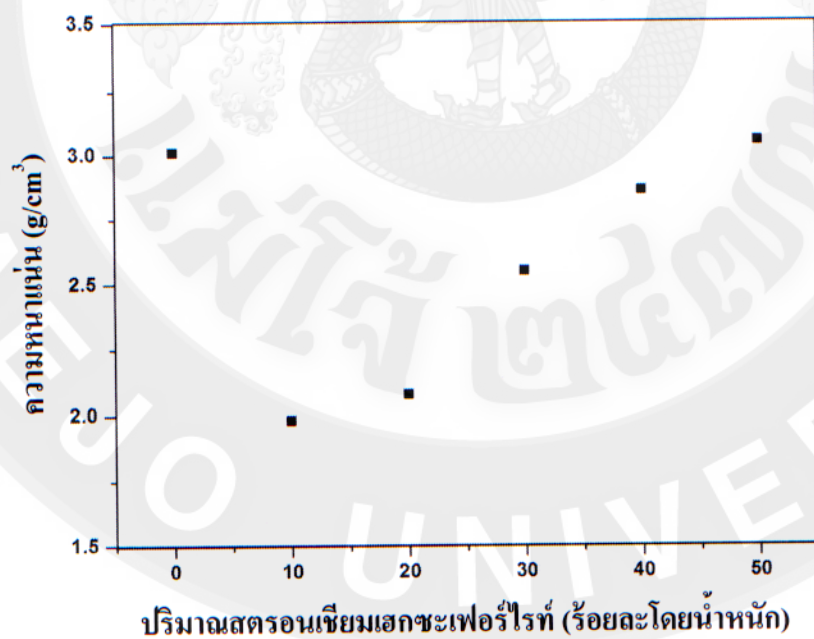
³ SrFe₁₂O₁₉ คือ สตรอนเชียมเฮกซะเฟอไรต์

⁴ ความคลาดเคลื่อนในการวัดค่าความหนาแน่น คือ $\pm 0.05 \text{ g/cm}^3$

⁵ ความคลาดเคลื่อนในการวัดค่าการหดตัวและการสูญเสียน้ำหนักหลังเผา คือ ร้อยละ 0.01



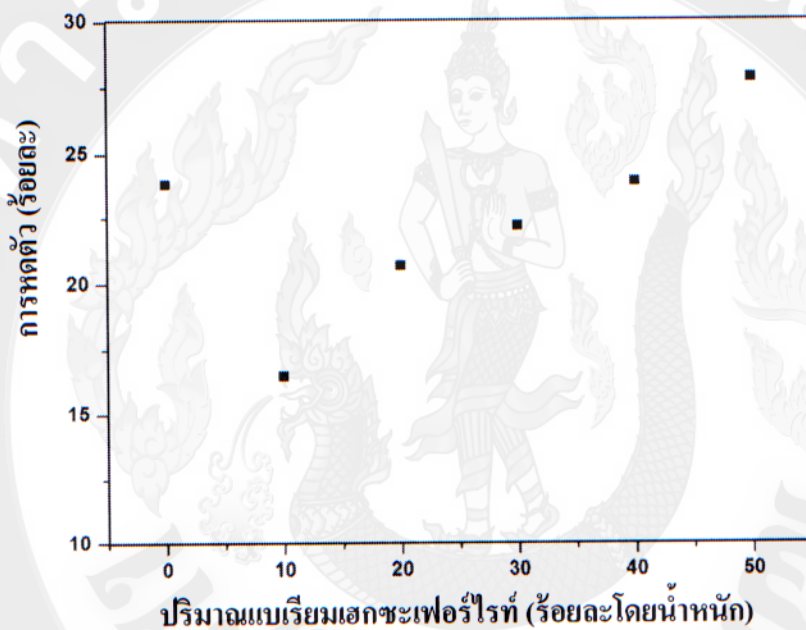
ภาพที่ 52 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าความหนาแน่นและปริมาณของแบเรียมเฮกซะฟลูออไรด์ที่เติมในไฮดรอกซีอะพาไทต์



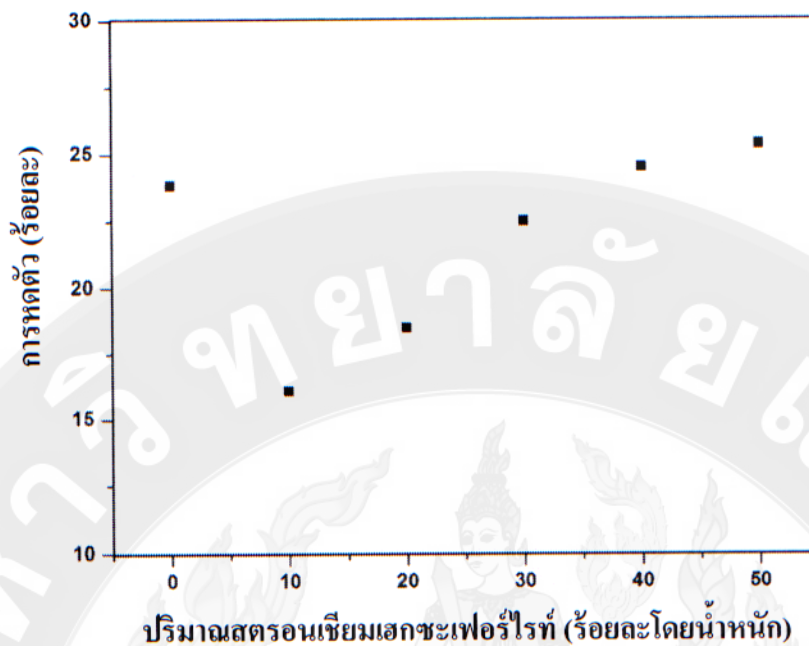
ภาพที่ 53 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าความหนาแน่นและปริมาณของสตรอนเทียมเฮกซะฟลูออไรด์ที่เติมในไฮดรอกซีอะพาไทต์

1.4.3.2 ผลการหาค่าการหดตัว

จากการตรวจสอบร้อยละการหดตัวเชิงเส้น (linear shrinkage) ของชิ้นงานเซรามิกทั้งสามระบบ ที่ผ่านการเผาผนึกที่ 1200 °C ผลการทดลองพบว่าชิ้นงานเซรามิกไฮดรอกซีอะพาไทด์มีค่าร้อยละการหดตัวอยู่ที่ 23.83 ในขณะที่เซรามิกไฮดรอกซีอะพาไทด์ที่มีการเติมแบเรียม- และ สตรอนเชียมเฮกซะฟลูออไรต์ลงไปมีแนวโน้มการหดตัวเชิงเส้นมากขึ้นตามการเพิ่มขึ้นของปริมาณสารเติมทั้งสองชนิด ซึ่งสอดคล้องกับการเพิ่มขึ้นของความหนาแน่น (ดังตารางที่ 2 ภาพที่ 54 และ 55) แสดงว่าชิ้นงานเซรามิกไฮดรอกซีอะพาไทด์เกิดการผิ่กันเกิดขึ้น



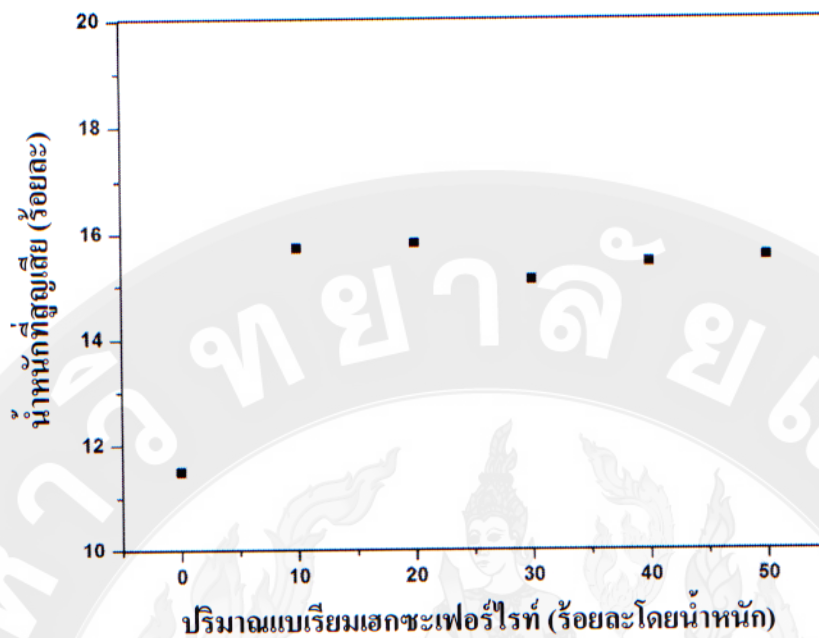
ภาพที่ 54 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าการหดตัวและปริมาณของแบเรียมเฮกซะฟลูออไรต์ที่เติมในไฮดรอกซีอะพาไทด์



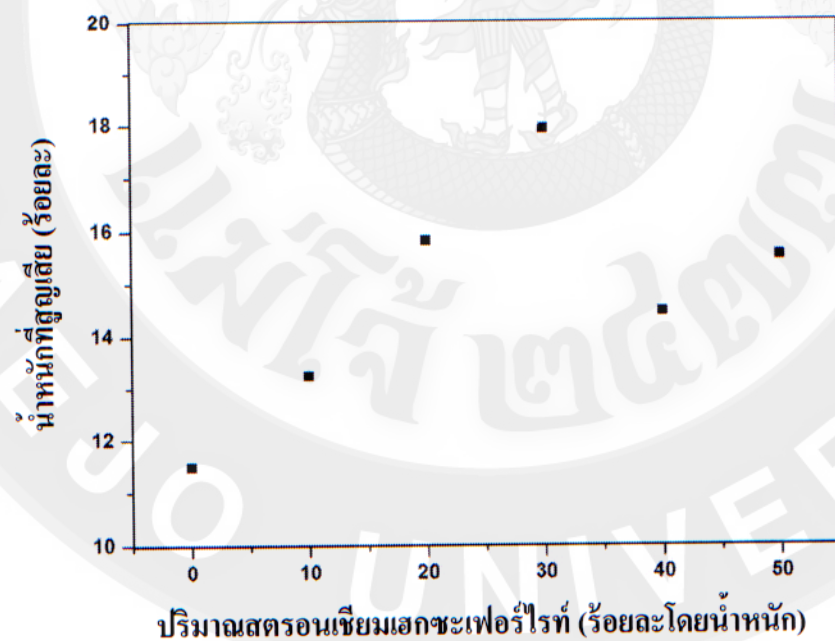
ภาพที่ 55 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าการหดตัวและปริมาณของสตรอนเชียมเฮกซะเฟอไรท์ที่เติมในไฮดรอกซีอะพาไทต์

1.4.3.3 ผลการหาค่าการสูญเสียน้ำหนักหลังเผา

การหาค่าน้ำหนักที่สูญเสียของเซรามิกทั้งสามระบบที่ผ่านการเผาซินเตอร์ด้วยอุณหภูมิ 1200 °C ได้ผลดังแสดงในตารางที่ 2 และสามารถเขียนกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าการสูญเสียน้ำหนักหลังเผาของเซรามิกได้ดังภาพที่ 56 และ 57 จากการพิจารณาภาพที่ 56 และ 57 จะเห็นได้ว่า เซรามิกไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่เตรียมได้มีค่าการสูญเสียน้ำหนักร้อยละ 11.49 โดยเซรามิกที่มีการเติมแบเรียม- และสตรอนเชียมเฮกซะเฟอไรท์ จะมีค่าน้ำหนักที่สูญเสียสูงกว่าเซรามิกไฮดรอกซีอะพาไทต์ เมื่อสังเกตเส้นกราฟของภาพที่ 56 เมื่อเติมแบเรียมเฮกซะเฟอไรท์ถึงร้อยละ 20 ค่าการสูญเสียน้ำหนักของเซรามิกจะเพิ่มขึ้น (ร้อยละ 15.81) แล้วค่อยลดลง แต่อย่างไรก็ตาม ค่าที่ได้ไม่มีความแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญ ในขณะที่ภาพที่ 57 สังเกตเห็นว่าแนวโน้มของกราฟมีความคล้ายคลึงกับภาพที่ 56 แต่การสูญเสียน้ำหนักที่มากที่สุด (ร้อยละ 17.95) อยู่ที่ปริมาณของสตรอนเชียมเฮกซะเฟอไรท์ร้อยละ 30 ซึ่งอาจเกิดจากการที่สตรอนเชียมมีอุณหภูมิหลอมเหลวที่ต่ำกว่าแบเรียม (1382 และ 1897 °C ตามลำดับ) จึงทำให้ส่งผลต่อน้ำหนักที่หายไป



ภาพที่ 56 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าน้ำหนักที่สูญเสีและปริมาณของแบรียมเฮกซะเฟอไรท์ที่เติมในไฮดรอกซีอะพาไทต์



ภาพที่ 57 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าน้ำหนักที่สูญเสีและปริมาณของสตรอนเชียมเฮกซะเฟอไรท์ที่เติมในไฮดรอกซีอะพาไทต์

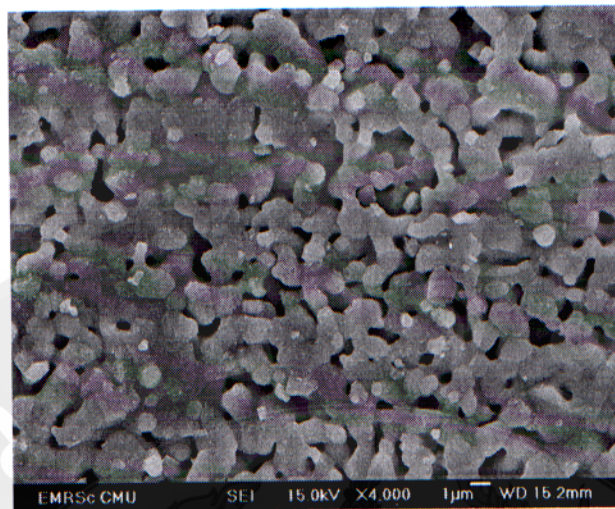
1.4.4 ผลการตรวจสอบลักษณะโครงสร้างจุลภาคของเซรามิกไฮดรอกซีอะพาไทต์-M-type

hexaferrite

จากการตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคของเซรามิกทั้งสามระบบที่ผ่านการเผาซินเตอร์ด้วยอุณหภูมิ 1200 °C พบว่าได้ผลการทดลองแสดงดังภาพที่ 58-60 จากภาพที่ 58 พบว่าเซรามิกไฮดรอกซีอะพาไทต์ร้อยละ 100 โดยน้ำหนัก จะมีลักษณะพื้นผิวที่เชื่อมต่อกัน ซึ่งจะมีรูพรุนแบบเปิด (opened pores) เกิดขึ้นกระจายอยู่ โดยเกรนของเซรามิกไฮดรอกซีอะพาไทต์มีรูปร่างกลมมน มีเกรนทั้งขนาดเล็กและใหญ่กระจายตัวอยู่ทั่วไปในโครงสร้าง โดยมีขนาดเกรนอยู่ในช่วงประมาณ 0.5-2.5 ไมโครเมตร และมีรูพรุนขนาดประมาณ 1 ไมโครเมตร ปรากฏอยู่ตามบริเวณรอยต่อระหว่างเกรน นอกจากนี้ ขนาดเกรนของเซรามิกที่ได้แสดงดังตารางที่ 3

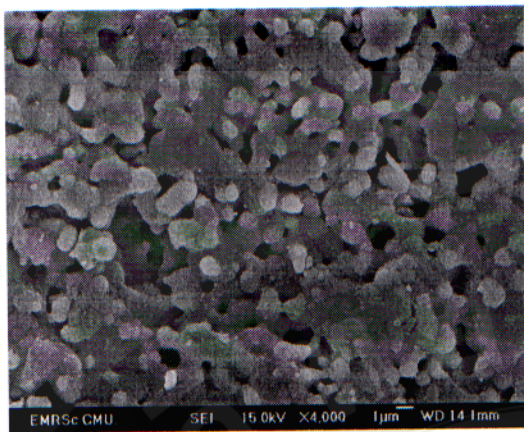
ตารางที่ 3 ขนาดเกรนของเซรามิกไฮดรอกซีอะพาไทต์-M-type hexaferrite ที่ได้จากการเผาซินเตอร์ด้วยอุณหภูมิ 1200 °C

สาร	อัตราส่วน	ขนาดเกรน (ไมโครเมตร)
HAp ¹	100:0	0.6-2.5
HAp:BaFe ₁₂ O ₁₉ ²	90:10	0.8-2.1
	80:20	1.1-2.0
	70:30	1.0-2.0
	60:40	1.3-4.7
	50:50	0.2-0.8
HAp:SrFe ₁₂ O ₁₉ ³	90:10	0.6-2.4
	80:20	0.6-3.0
	70:30	0.7-2.7
	60:40	0.7-3.3
	50:50	1.0-3.7

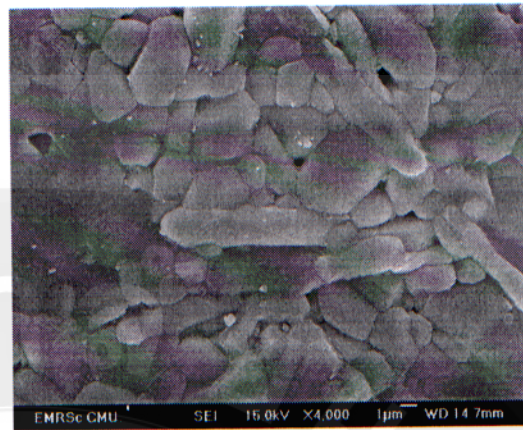


ภาพที่ 58 ภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาคของผิวหน้าเซรามิกไฮดรอกซีอะพาไทต์

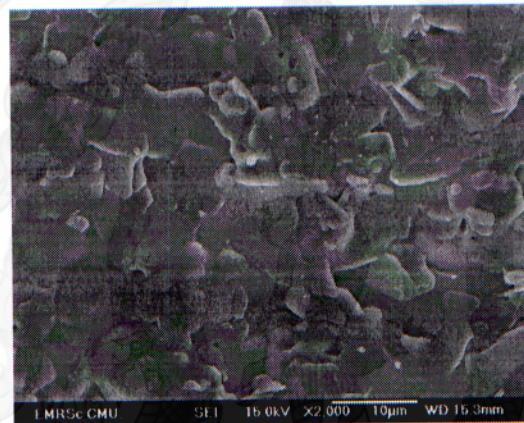
ภาพที่ 59 (ก)-(ค) เป็นภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาคของผิวหน้าเซรามิกไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่เติมแบเรียมเฮกซะเฟอโรไรต์ในปริมาณร้อยละ 30-50 โดยน้ำหนัก และผ่านการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1200 °C จากการสังเกตพบว่าเมื่อเติมแบเรียมเฮกซะเฟอโรไรต์เข้าไปในปริมาณที่ต่างกัน รูปพรุนจะลดลง มีการยึดกันของเกรนดีขึ้น แสดงให้เห็นว่าการเติมแบเรียมเฮกซะเฟอโรไรต์สามารถทำให้ชิ้นงานตัวอย่างมีความแน่นตัวสูงขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับค่าความหนาแน่นที่วัดได้ และมีการเปลี่ยนแปลงกลไกการซินเตอร์แบบสถานะของแข็ง (solid state sintering) ไปเป็นการซินเตอร์แบบสถานะของเหลว (liquid phase sintering) โดยสังเกตได้จากบริเวณขอบเกรนของภาพที่ 59 (ก) และ (ค) ภาพที่ 59 (ก) นั้นพบว่ายังมองเห็นขอบเกรนได้อย่างชัดเจน เกรนแต่ละเกรนมีรูปร่างและขนาดใกล้เคียงกัน แต่ภาพที่ 59 (ค) ไม่สามารถแบ่งแยกเกรนแต่ละเกรนออกจากกันได้ และบางบริเวณเหมือนมีฟิล์มปกคลุมอยู่ที่ขอบเกรนด้วย



(ก)



(ข)

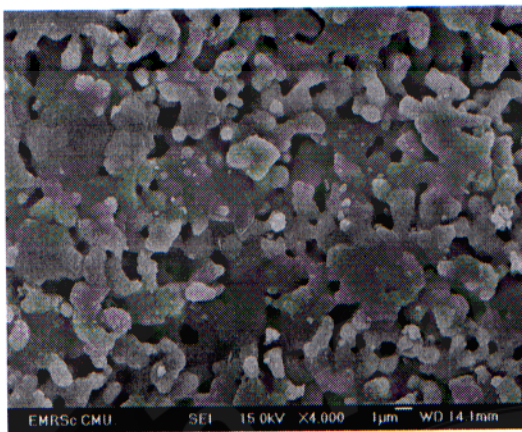


(ค)

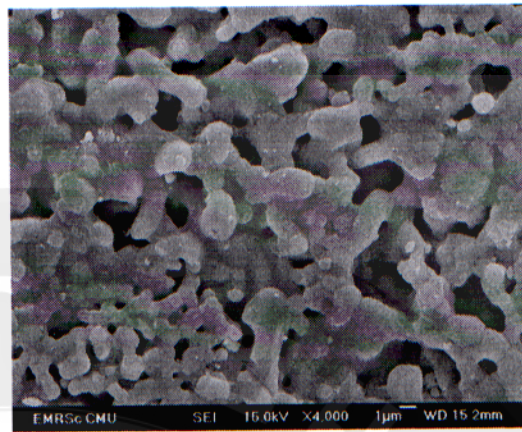
ภาพที่ 59 ภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาคของผิวหน้าเซรามิกไฮดรอกซีอะพาไทด์ที่เติมแบเรียมเฮกซะเฟอโรไทรที่ร้อยละ (ก) 30 (ข) 40 และ (ค) 50 โดยน้ำหนัก

ภาพที่ 60 (ก)-(ค) เป็นภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาคของผิวหน้าเซรามิกไฮดรอกซีอะพาไทด์ที่เติมสตรอนเชียมเฮกซะเฟอโรไทรในปริมาณร้อยละ 30-50 โดยน้ำหนัก และผ่านการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1200 °C จากการสังเกตพบว่าเมื่อเติมสตรอนเชียมเฮกซะเฟอโรไทรเข้าไปในปริมาณที่มากขึ้น รูพรุนจะลดลง มีการยึดกันของเกรนดีขึ้นเช่นเดียวกับภาพที่ 59 แต่กลไกการซินเตอร์ยังคงเป็นแบบสถานะของแข็ง ซึ่งสังเกตได้จากบริเวณขอบเกรนของแต่ละภาพพบว่ายังมองเห็นขอบเกรนได้อย่างชัดเจน นอกจากนี้ ยังสังเกตได้ว่าปริมาณรูพรุนที่เกิดขึ้นในเซรามิกระบบนี้ยังมีจำนวนมากอยู่ ซึ่งแตกต่างจากเซรามิกไฮดรอกซีอะพาไทด์ที่มีการเติมแบเรียมเฮกซะเฟอโรไทร

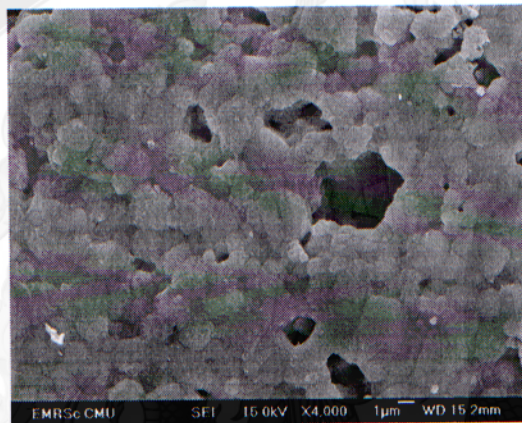
อย่างไรก็ตาม จากภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาคของเซรามิกทั้งหมดพบว่าไม่มีรอยแตกภายในเกิดขึ้น คาดว่าอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาซินเตอร์น่าจะเป็นอุณหภูมิที่เหมาะสม แต่ยังคงต้องหาวิธีที่ช่วยเพิ่มความหนาแน่นและลดรูพรุนของเซรามิกที่เตรียมได้



(ก)



(ข)



(ค)

ภาพที่ 60 ภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาคของผิวหน้าเซรามิกไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่เติมสตรอนเชียมเฮกซะเฟอร์ไรท์ร้อยละ (ก) 30 (ข) 40 และ (ค) 50 โดยน้ำหนัก

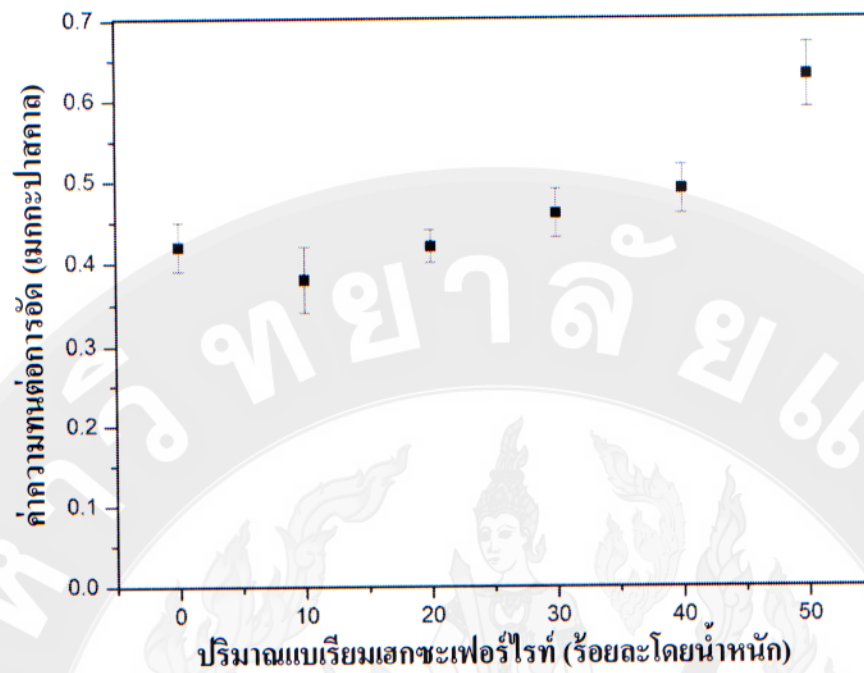
1.4.5 ผลการตรวจสอบสมบัติเชิงกลของเซรามิกไฮดรอกซีอะพาไทต์-M-type hexaferrite

ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณสารเติมต่อความทนต่อการอัด การคั่ว และความแข็งแรงของเซรามิกที่ได้แสดงไว้ในตารางที่ 4 และภาพที่ 61-63 ตามลำดับ จากผลการทดลองที่ได้พบว่าแบบเรียบ- และสตรอนเชียมเฮกซะเฟอร์ไรท์ที่เติมลงไปในไฮดรอกซีอะพาไทต์ มีผลต่อความทนต่อการอัด และการคั่วของเซรามิกอย่างเห็นได้ชัด เนื่องจากค่าที่ได้มีการเปลี่ยนแปลงอย่างเห็นได้ชัด ซึ่งอาจเกิดมาจากค่าความหนาแน่นที่แตกต่างกัน เมื่อปริมาณแบบเรียบ- และสตรอนเชียมเฮกซะเฟอร์ไรท์ที่เติมลงไปมีอยู่ในช่วงร้อยละ 10-40 โดยน้ำหนัก ค่าจะน้อยกว่าเซรามิกไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่ไม่มีการเติมสารใดๆ ลงไป แต่เมื่อเติมปริมาณของแบบเรียบ- และสตรอนเชียมเฮกซะเฟอร์ไรท์ร้อยละ 50 โดยน้ำหนัก ค่าที่ได้มีค่ามากกว่าเซรามิกไฮดรอกซีอะพาไทต์

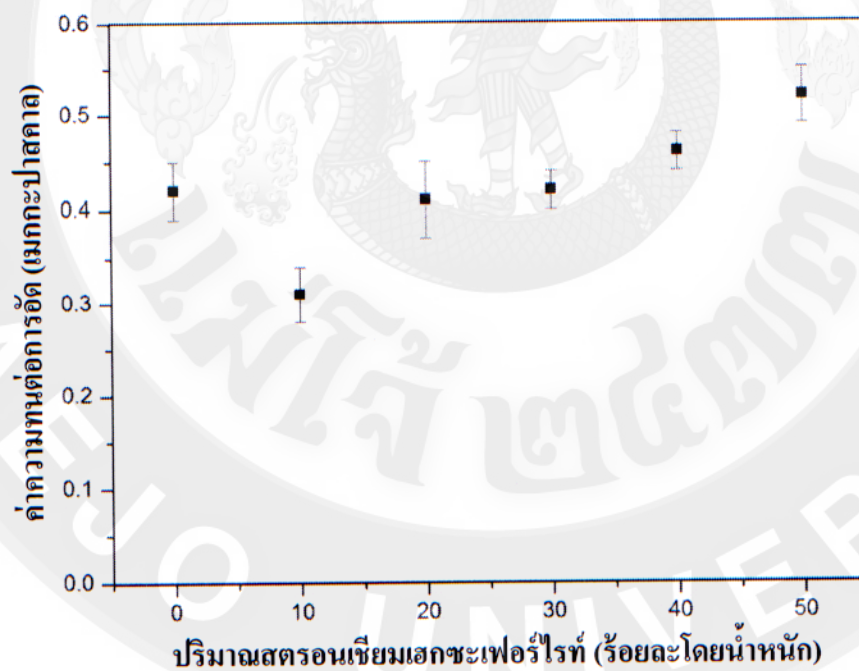
นอกจากนี้ ในตารางที่ 4 และภาพที่ 63 พบว่าเมื่อเติมแบเรียม- และสตรอนเชียมเฮกซะเฟอร์ไรต์ที่เติมลงไปไฮดรอกซีอะพาไทต์ค่าความแข็งที่ได้ไม่แตกต่างกันมากนัก เนื่องจากสารที่เติมลงไปนั้นเป็นวัสดุที่มีค่าความแข็งไม่สูงมากนัก ไม่เหมือนการเติมอะลูมินาหรือวัสดุที่มีความแข็งสูงอื่นๆ ซึ่งเป็นไปตามกฎ Rule of Mixture ของ Y. Takano และคณะ [42] ที่ว่าวัสดุจะมีความแข็งที่ดีได้นั้นจะ ขึ้นอยู่กับสารเติมแต่งที่ใช้ หากสารเติมแต่งที่ใช้มีปริมาณของวัฏภาคที่มีความแข็งที่สูงในปริมาณ มาก ก็จะส่งผลให้วัสดุที่ได้นั้นมีความแข็งที่สูงขึ้น

ตารางที่ 4 ค่าความทนต่อการอัด การดัด และความแข็งของเซรามิกไฮดรอกซีอะพาไทต์-M-type hexaferrite ที่ได้จากการเผาซินเตอร์ด้วยอุณหภูมิ 1200 °C

สาร	อัตราส่วน	ความทนต่อการอัด (เมกะปาสคาล)	ความทนต่อการดัด (เมกะปาสคาล)	ความแข็งวิกเกอร์ (จิกกะปาสคาล)
HAp	100:0	0.42±0.03	12.17±1.13	0.48±0.06
HAp:BaFe ₁₂ O ₁₉	90:10	0.38±0.04	7.57±1.24	0.29±0.04
	80:20	0.42±0.02	9.24±1.08	0.30±0.04
	70:30	0.46±0.03	9.73±1.06	0.34±0.07
	60:40	0.49±0.03	11.91±1.59	0.41±0.03
	50:50	0.63±0.04	15.23±1.23	0.50±0.05
HAp:SrFe ₁₂ O ₁₉	90:10	0.31±0.06	6.77±1.19	0.22±0.04
	80:20	0.41±0.04	8.14±1.06	0.21±0.08
	70:30	0.42±0.06	8.33±1.18	0.28±0.10
	60:40	0.46±0.07	10.27±1.59	0.37±0.03
	50:50	0.52±0.03	14.46±1.01	0.46±0.01



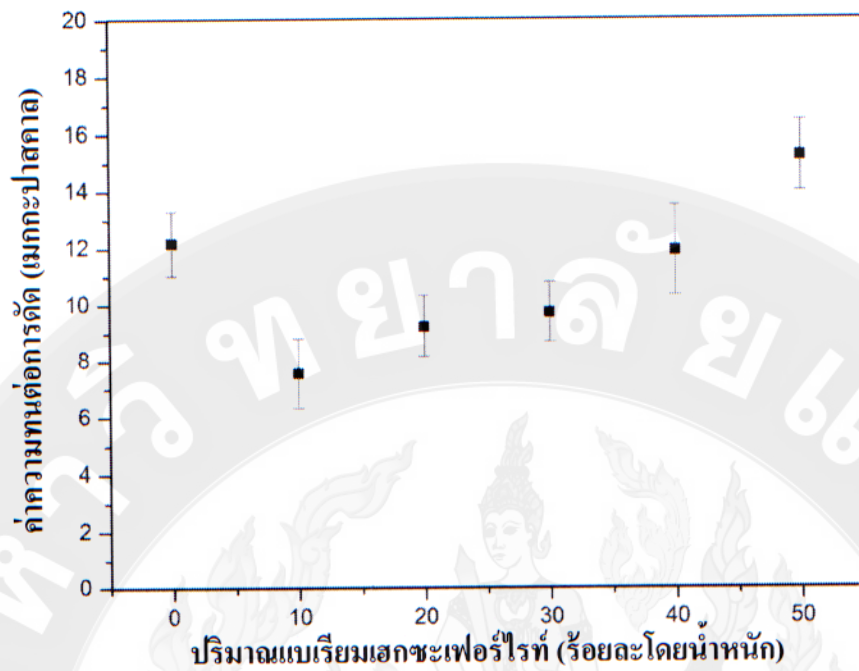
(ก)



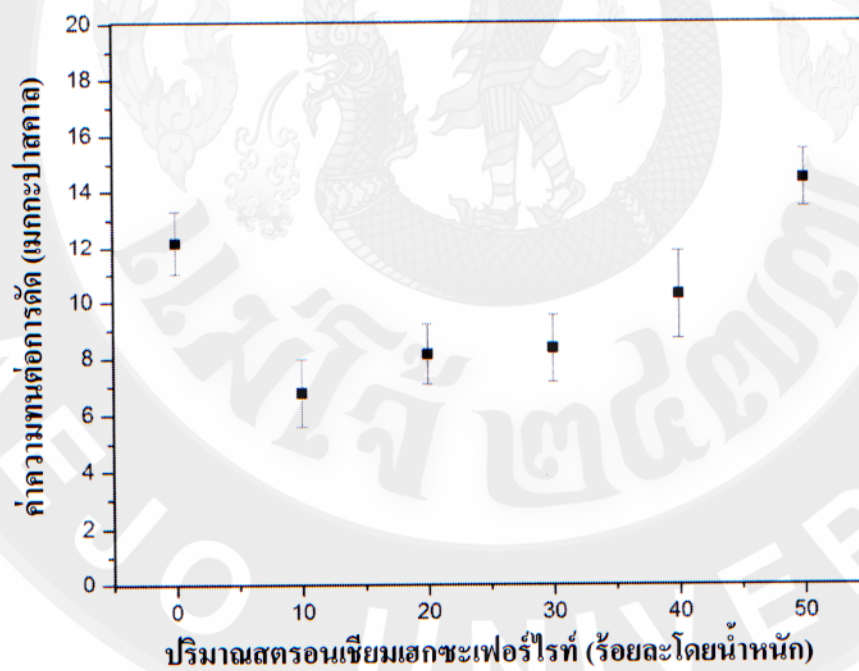
(ข)

ภาพที่ 61 ค่าความทนต่อการอัดของ (ก) เซรามิกไฮดรอกซีอะพาไทต์-แบเรียมเฮกซะเฟอร์ไรท์ และ (ข) เซรามิกไฮดรอกซีอะพาไทต์-สตรอนเทียมเฮกซะเฟอร์ไรท์ ที่ได้จากการเผาซินเตอร์ด้วย

อุณหภูมิ 1200 °C



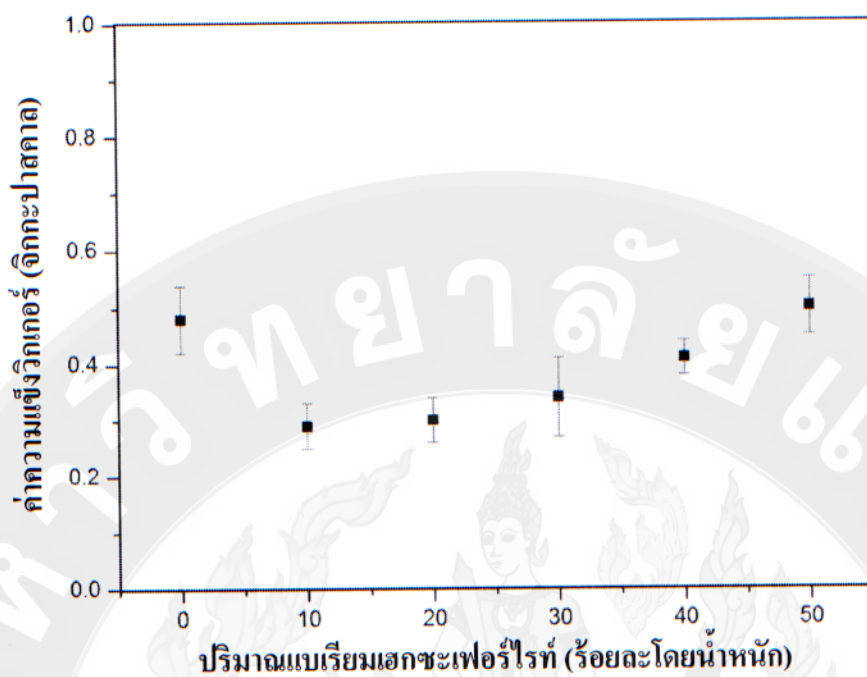
(ก)



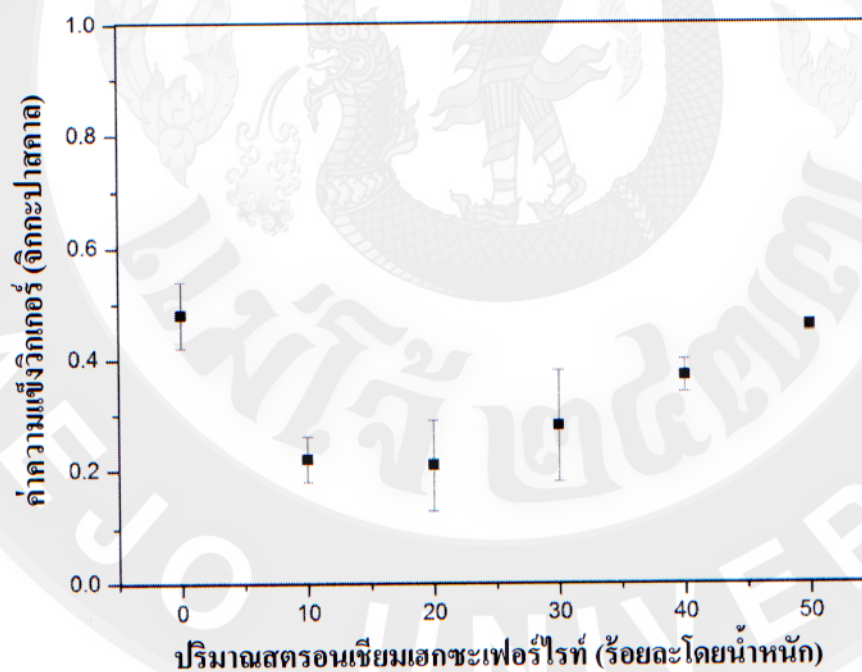
(ข)

ภาพที่ 62 ค่าความทนต่อการดัดของ (ก) เซรามิกไฮดรอกซีอะพาไทต์-แบเรียมเฮกซะเฟอร์ไรท์ และ (ข) เซรามิกไฮดรอกซีอะพาไทต์-สตรอนเซียมเฮกซะเฟอร์ไรท์ ที่ได้จากการเผาซินเตอร์ด้วย

อุณหภูมิ 1200 °C



(ก)



(ข)

ภาพที่ 63 ค่าความแข็งแรงของ (ก) เซรามิกไฮดรอกซีอะพาไทต์-แบเรียมเฮกซะฟลูออไรท์ และ (ข) เซรามิกไฮดรอกซีอะพาไทต์-สตรอนเทียมเฮกซะฟลูออไรท์ ที่ได้จากการเผาซินเตอร์ด้วย

อุณหภูมิ 1200 °C

1.4.6 ผลการตรวจสอบสมบัติแม่เหล็กของเซรามิกไฮดรอกซีอะพาไทต์-M-type

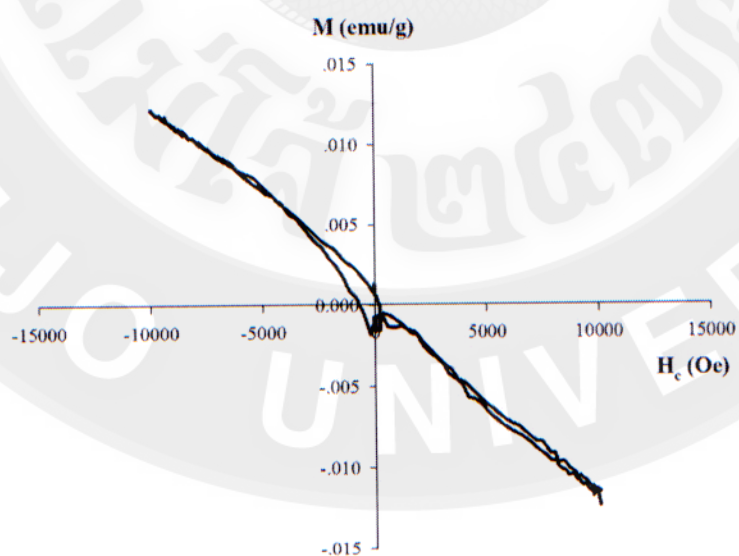
hexaferrite

จากการนำเซรามิกไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่เดิมแบบเรียบ- และสตรอนเซียมเฮกซะเฟอร์ไรท์ผ่านการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1200°C มาตรวจสอบ M-H hysteresis loops โดยใช้สนามแม่เหล็กประมาณ $-10 \leq H_c \leq 10 \text{ kOe}$ พบว่าจะได้ผลดังแสดงในตาราง 5 และภาพที่ 64-66 ซึ่ง M-H hysteresis loops ที่ได้แสดงพฤติกรรมทางแม่เหล็กที่น่าสนใจ เนื่องจากไฮดรอกซีอะพาไทต์นั้นมีพฤติกรรมเป็นไดอะแมกเนติก (diamagnetic) คือมีความเป็นแม่เหล็กน้อย มีค่าความเป็นแม่เหล็กเป็นลบ ซึ่งหมายความว่า ความเข้มของความเป็แม่เหล็กที่ถูกเหนี่ยวนำในสารโดยสนามแม่เหล็ก (H) อยู่ในทิศทางตรงข้ามกับทิศทางของสนามแม่เหล็ก ดังจะเห็นได้จากภาพที่ 64 ในขณะที่สารแบบเรียบ- และสตรอนเซียมเฮกซะเฟอร์ไรท์นั้น มีความเป็นแม่เหล็กสูง มี M-H hysteresis loops แบบแม่เหล็กถาวร (hard magnetic) ซึ่งจะมีค่าสภาพแม่เหล็กอิ่มตัว (saturation magnetization) และสนามแม่เหล็กหักล้าง (coercive fore) ที่สูง เมื่อเติมลงไปไฮดรอกซีอะพาไทต์แล้วทำให้เซรามิกที่ได้แสดงพฤติกรรมทางแม่เหล็กแบบเฟอร์โรแมกเนติกขึ้น สามารถนำไปประยุกต์ใช้ทางการแพทย์ได้ โดยการเติมแบบเรียบเฮกซะเฟอร์ไรท์ลงไปร้อยละ 10, 20, 30, 40 และ 50 โดยน้ำหนัก ค่า saturation magnetization (M_s) ที่ได้เท่ากับ 28.32, 21.31, 16.45, 10.70 และ 6.22 emu/g ตามลำดับ ซึ่งมีค่าสูงขึ้นตามปริมาณของแบบเรียบเฮกซะเฟอร์ไรท์ที่เพิ่มขึ้น แต่ไม่แตกต่างอย่างเห็นได้ชัด ในขณะที่ค่า M_s ของไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่ไม่สามารถวัดค่าได้ ส่วนแบบเรียบเฮกซะเฟอร์ไรท์มีค่า M_s เท่ากับ 59.07 emu/g

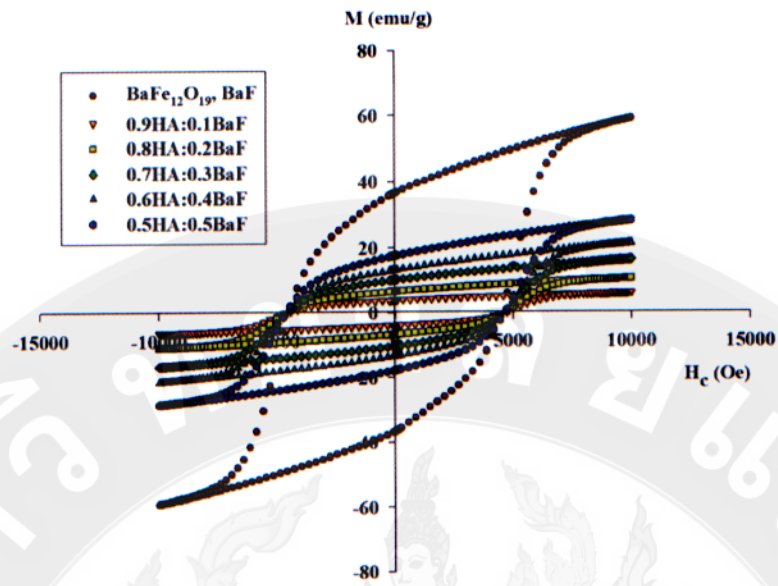
ในขณะเดียวกัน เมื่อเติมสตรอนเซียมเฮกซะเฟอร์ไรท์ลงไปปริมาณที่เท่ากับกับปริมาณของแบบเรียบเฮกซะเฟอร์ไรท์ พบว่าค่า M_s ที่ได้น้อยกว่า เนื่องจากสารสตรอนเซียมเฮกซะเฟอร์ไรท์เองนั้นก็มีค่า M_s น้อยกว่าแบบเรียบเฮกซะเฟอร์ไรท์อยู่แล้ว คือมีค่า 56.60 emu/g แต่ก็ไม่ได้แตกต่างอย่างมีนัยสำคัญ และค่า M_s ของเซรามิกไฮดรอกซีอะพาไทต์-สตรอนเซียมเฮกซะเฟอร์ไรท์เท่ากับ 29.37, 22.70, 16.18, 11.69 และ 5.61 emu/g ตามลำดับ แต่อย่างไรก็ตาม ไม่ว่าจะเติมแบบเรียบเฮกซะเฟอร์ไรท์ หรือสตรอนเซียมเฮกซะเฟอร์ไรท์ลงไปในสารไฮดรอกซีอะพาไทต์ก็สามารถพัฒนาสมบัติแม่เหล็กให้กับเซรามิกชนิดนี้ได้ นอกจากนี้ค่า M_r ของเซรามิกทั้งสองระบบก็มีค่าใกล้เคียงกัน สำหรับค่า H_c พบว่าเซรามิกที่เติมสตรอนเซียมเฮกซะเฟอร์ไรท์มีค่ามากกว่าเซรามิกที่เติมแบบเรียบเฮกซะเฟอร์ไรท์

ตารางที่ 5 สมบัติแม่เหล็กของเซรามิกไฮดรอกซีอะพาไทต์-M-type hexaferrite ที่ได้จากการเผาซินเตอร์ด้วยอุณหภูมิ 1200 °C

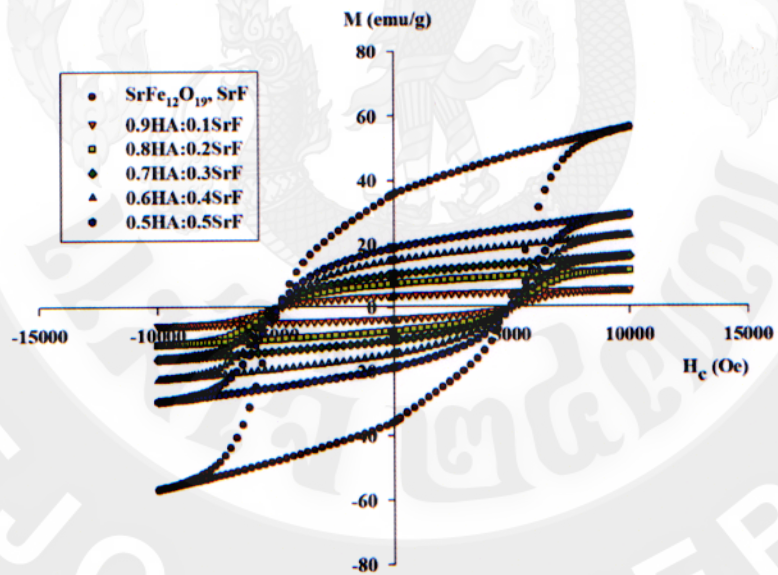
สาร	อัตราส่วน	M_s (emu/g)	M_r (emu/g)	H_c (Oe)
$BaFe_{12}O_{19}$		59.07	36.64	4517
HAp: $BaFe_{12}O_{19}$	90:10	6.22	3.86	4651
	80:20	10.70	6.63	4648
	70:30	16.45	10.24	4617
	60:40	21.31	13.23	4647
	50:50	28.32	17.63	4642
$SrFe_{12}O_{19}$		56.60	35.83	4862
HAp: $SrFe_{12}O_{19}$	90:10	5.61	3.62	4910
	80:20	11.69	7.45	4969
	70:30	16.18	10.40	4953
	60:40	22.70	14.78	4867
	50:50	29.37	18.84	4942



ภาพที่ 64 M-H hysteresis loops ของเซรามิกไฮดรอกซีอะพาไทต์-M-type hexaferrite ที่ได้จากการเผาซินเตอร์ด้วยอุณหภูมิ 1200 °C



ภาพที่ 65 M-H hysteresis loops ของเซรามิกไฮดรอกซีอะพาไทต์-แบเรียมเฮกซะเฟอร์ไรท์ ที่ได้จากการเผาซินเตอร์ด้วยอุณหภูมิ 1200 °C



ภาพที่ 66 M-H hysteresis loops ของเซรามิกไฮดรอกซีอะพาไทต์-สตรอนเทียมเฮกซะเฟอร์ไรท์ ที่ได้จากการเผาซินเตอร์ด้วยอุณหภูมิ 1200 °C

สรุปผลการวิจัย

จากการศึกษากระบวนการเตรียม การเกิดเฟส และลักษณะพื้นฐานของผงแบเรียมเฮกซะเฟอร์ไรต์ สตรอนเซียมเฮกซะเฟอร์ไรต์ ผงไฮดรอกซีอะพาไทต์ เซรามิกไฮดรอกซีอะพาไทด์-แบเรียมเฮกซะเฟอร์ไรต์ และเซรามิกไฮดรอกซีอะพาไทด์-สตรอนเซียมเฮกซะเฟอร์ไรต์ สามารถสรุปผลการทดลองได้ดังนี้

1.1 สรุปผล

1. สามารถหาเงื่อนไขการสังเคราะห์ผงแบเรียมเฮกซะเฟอร์ไรต์และสตรอนเซียมเฮกซะเฟอร์ไรต์ ที่เหมาะสมได้ โดยใช้อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ที่ 1100°C นาน 2 ชั่วโมง
2. สามารถหาเงื่อนไขการเตรียมสารตั้งต้นจากเปลือกหอยในการสังเคราะห์ผงไฮดรอกซีอะพาไทด์ที่เหมาะสมได้ โดยใช้อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ที่ 600°C นาน 2 ชั่วโมง
3. สามารถหาเงื่อนไขที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ผงไฮดรอกซีอะพาไทด์ที่เหมาะสมได้ โดยใช้อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ที่ 900°C นาน 2 ชั่วโมง
4. สามารถเตรียมเซรามิกไฮดรอกซีอะพาไทด์-แบเรียมเฮกซะเฟอร์ไรต์ และเซรามิกไฮดรอกซีอะพาไทด์-สตรอนเซียมเฮกซะเฟอร์ไรต์ได้ โดยใช้อุณหภูมิการเผาซินเตอร์ที่ 1200°C นาน 2 ชั่วโมง
5. เมื่อเติมแบเรียม- และสตรอนเซียมเฮกซะเฟอร์ไรต์ลงในไฮดรอกซีอะพาไทด์ทำให้สมบัติต่างๆ ของเซรามิกดีขึ้น โดยเฉพาะอย่างยิ่งสมบัติแม่เหล็ก ซึ่งสามารถนำเซรามิกในระบบนี้ไปประยุกต์ใช้ทางการแพทย์ได้
6. เมื่อเติมแบเรียม- และสตรอนเซียมเฮกซะเฟอร์ไรต์ร้อยละ 50 โดยน้ำหนัก ลงในไฮดรอกซีอะพาไทด์ พบว่าความแข็งแรงของไฮดรอกซีอะพาไทด์เพิ่มขึ้น เนื่องจากมีค่าความหนาแน่นมากขึ้น
7. เมื่อเติมแบเรียม- และสตรอนเซียมเฮกซะเฟอร์ไรต์ลงในไฮดรอกซีอะพาไทด์ พบว่าเซรามิกแสดงพฤติกรรมแม่เหล็กจากพาราแมกเนติกไปเป็นเฟอร์โรแมกเนติก

1.2 ข้อเสนอแนะ

1. ควรมีการเพิ่มแรงดันหรือใช้เทคนิคการขึ้นรูปที่ใช้ความดันที่เท่ากันทุกทิศทางในการขึ้นรูป ซึ่งอาจจะส่งผลให้ได้วัสดุที่มีสมบัติเชิงกลที่ดีขึ้น โดยเฉพาะอย่างยิ่งด้านความแข็งแรงและความแข็ง
2. ควรมีการใช้สารแม่เหล็กชนิดอื่นๆ เพื่อเปรียบเทียบและสร้างฐานข้อมูลของการนำไปประยุกต์ใช้ในอนาคต

เอกสารอ้างอิง

- [1] Callister, Jr., W.D. 2004. **Materials Science and Engineering: An Introduction**. John Wiley & Sons, Inc.: Chichester.
- [2] Askeland, D.R. and Phulé, P.P. 2006. **The Science and Engineering of Materials**. Nelson: Toronto.
- [3] Soman, V.V., Nanoti, V.M. and Kulkarni, D.K. 2013. Dielectric and magnetic properties of Mg–Ti substituted barium hexaferrite. **Ceram. Intl.** 39: 5713-5723.
- [4] Tampieri, A., Alessandro, T., Sandri, M., Sprio, S., Landi, E., Bertinetti, L., Panseri, S., Pepponi, G., Goettlicher, J., Lopez, M.B. and Rivas, J. 2012. Intrinsic magnetism and hyperthermia in bioactive Fe-doped hydroxyapatite. **Acta Biomater.** 8: 843-851.
- [5] Wang, L., Neoh, K.G., Kang, E.T., Shuter, B. and Wang, S.C. 2010. Biodegradable magnetic-fluorescent magnetite/poly(DL-lactic acid-co- α,β -malic acid) composite nanoparticles for stem cell labeling. **Biomaterials.** 31: 3502-3511.
- [6] Liu, Y., Zhong, H., Li, L. and Zhang, C. 2012. Temperature dependence of magnetic property and photocatalytic activity of Fe_3O_4 /hydroxyapatite nanoparticles. **Mater. Res. Bull.** 45: 2036-2039.
- [7] Benmarouane, A., Hansen, T. and Lodini, A. 2004. Heat treatment of bovine bone preceding spatially resolved texture investigation by neutron diffraction. **Physica B: Condensed Matter.** 350: E611-E614.
- [8] Barakat, N.A.M., Khil, M.S. and Omran, A.M. 2006. Extraction of pure natural hydroxyapatite from the bovine bones bio waste by three different methods. **J. Mater. Process. Tech.** 209: 3408-3415.
- [9] Richerson, D.R. 1992. **Modern Ceramic Engineering**, Marcel Dekker, Inc.: New York 294 p.
- [10] Dou, Y.W. 1996. **Ferrite**, Liangsu Science and Technology Press: Nanling.
- [11] Lisijak, D. and Drogenik, M. 2007. The mechanism of the low-temperature formation of barium hexaferrite. **J. Eur. Ceram. Soc.** 27: 4515-4520.
- [12] Mitsuda, H., Mori, S. and Okazaki. 1971. The crystal structure of barium monoferrite, BaFe_2O_4 . **Acta Crystallographica Section B.** 27: 1263-1269.

- [13] Erchak, M., Fankuchen, J.I. and Ward, R. 1946. Reaction between ferric oxide and barium carbonate in the solid phase. identification of phases by x-ray diffraction. **J. Am. Chem. Soc.** 68: 2085-2091.
- [14] Jacobo, S.E., Pascual, C.D., Clemente, R.R. and Blesa, M.A. 1997. Synthesis of ultrafine particles of barium ferrite by chemical coprecipitation. **J. Mater. Sci.** 32: 1025-1028.
- [15] Ogasawara, T. and Oliveira, M.A.S. 2000. Microstructure and hysteresis curves of the barium hexaferrite from co-precipitation by organic agent. **J. Magn. Magn. Mater.** 217: 147-154.
- [16] Shafi, K.V.P.M. and Gedanken, A. 1999. Sonochemical approach to the preparation of barium hexaferrite nanoparticles. **Nanostructured Mater.** 12: 29-34.
- [17] Wang, M.-L., Shih, Z.W. and Lin, C.-H. 1993. Reaction mechanism producing barium hexaferrites from goethite and barium hydroxide by hydrothermal method. **J. Cryst. Growth.** 130: 153-161.
- [18] Sürig, C., Hempel, K.A. and Sauer, C. 1996. Influence of stoichiometry on hexaferrite structure. **J. Magn. Magn. Mater.** 157-158: 268-269.
- [19] Mishra, D., Anand, S., Panda, R.K. and Das, R.P. 2004. Studies on characterization, microstructures and magnetic properties of nano-size barium hexa-ferrite prepared through a hydrothermal precipitation–calcination route. **Mater. Chem. Phys.** 86: 132-136.
- [20] Mohsen, Q. 2010. Barium hexaferrite synthesis by oxalate precursor route. **J. Alloys Compd.** 500: 125-128.
- [21] Babu, V. and Padaikathan, P. 2002. Structure and hard magnetic properties of barium hexaferrite with and without La_2O_3 prepared by ball milling. **J. Magn. Magn. Mater.** 241: 85-88.
- [22] Hessian, M.M., Radwan, M. and Rashad, M.M. 2007. Enhancement of magnetic properties for the barium hexaferrite prepared through ceramic route. **J. Anal. Appl. Pyrolysis.** 78: 282-287.
- [23] Wong, J.F., Ponton, C.B. and Harris, I.R. 2001. A study of the magnetic properties of hydrothermally synthesised Sr hexaferrite with Sm substitution. **J. Magn. Magn. Mater.** 234: 233-240.

- [24] Haberey, F. and Kockel, A. 1976. The formation of strontium hexaferrite $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ from pure iron oxide and strontium carbonate. **IEEE Trans. Magn.** 12: 983-985.
- [25] Pankov, V.V., Pernet, M., Germi, P. and Mollard, P. 1993. Fine hexaferrite particles for perpendicular recording prepared by the coprecipitation method in the presence of an inert component. **J. Magn. Magn. Mater.** 120: 69-72.
- [26] Surig, C., Hempel, K.A. and Bonnenberg, D. 1993. Formation and microwave absorption of barium and strontium ferrite prepared by sol-gel technique. **Appl. Phys. Lett.** 63: 2836-2838.
- [27] Lee, J.H., Kim, H.S. and Won, C.W. 1996. Magnetic properties of strontium ferrite powder made by hydrothermal processing. **J. Mater. Sci. Lett.** 15: 295-297.
- [28] Yeong, K.C.B., Wang, J. and Ng, S.C. 2001. Mechanochemical synthesis of nanocrystalline hydroxyapatite from CaO and CaHPO_4 . **Biomaterials.** 22: 2705-2712.
- [29] Rhee, S.-H. 2002. Synthesis of hydroxyapatite via mechanochemical treatment. **Biomaterials.** 23: 1147-1152.
- [30] Aminzare, M., Eskandari, A., Razavi hesabi, Z., Aboutalebi, S.H. and Sadrnezhad, S.K. 2013. Hydroxyapatite nanocomposites: Synthesis, sintering and mechanical properties. **Ceram. Intl.** 39: 2197-2206.
- [31] Kuda, O., Pinchuk, N., Ivanchenko, L., Parkhomey, O., Sych, O., Leonowicz, M., Wroblewski, R. and Sowka, E. 2009. Effect of Fe_3O_4 , Fe and Cu doping on magnetic properties and behaviour in physiological solution of biological hydroxyapatite/glass composites. **J. Mater. Process. Tech.** 209: 1960-1964.
- [32] JCPDS-ICDD Card no. 85-720. International Centre for Diffraction Data. Newtown Square, PA, 2000.
- [33] JCPDS-ICDD Card no. 89-599. International Centre for Diffraction Data. Newtown Square, PA, 2000.
- [34] JCPDS-ICDD Card no. 54-757. International Centre for Diffraction Data. Newtown Square, PA, 2000.
- [35] JCPDS-ICDD Card no. 84-1778. International Centre for Diffraction Data. Newtown Square, PA, 2000.

- [36] JCPDS-ICDD Card no. 84-1531. International Centre for Diffraction Data. Newtown Square, PA, 2000.
- [37] JCPDS-ICDD Card no. 5-586. International Centre for Diffraction Data. Newtown Square, PA, 2000.
- [38] JCPDS-ICDD Card no. 9-432. International Centre for Diffraction Data. Newtown Square, PA, 2000.
- [39] Erkmen, Z.E., Genc, Y. and F.N. Oktar. 2007. Microstructural and mechanical properties of hydroxyapatite–zirconia composites. **J. Am. Ceram. Soc.** 90: 2885-2892.
- [40] สุขเกษม กังวานตระกูล. 2554. การปรับปรุงสมบัติเชิงกลของวัสดุเชิงประกอบเซรามิกชีวภาพไฮดรอกซีแอปาทิต-อะลูมินาด้วยอนุภาคเซอร์โคเนีย. รายงานผลการวิจัย. มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี: นครราชสีมา.
- [41] อนิรุทธิ์ รักสุจริต. 2555. การพัฒนาวัสดุนาโนแบบเนื้อแน่นเพื่อใช้เป็นวัสดุฝังปลูกในกระดูก. รายงานผลการวิจัย. มหาวิทยาลัยราชภัฏเชียงใหม่: เชียงใหม่.
- [42] Takano, Y., Komeda, T., Yoshinaka, M., Hirota, K. and Yamaguchi, O. 1998. Fabrication, microstructure, and mechanical properties of $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2(2.5\text{Y})$ composite ceramics in the Cr_2O_3 -rich region. **J. Am. Ceram. Soc.** 81: 2497-2500.



Thai Ceramic Society
Materials Science Department,
Faculty of Science,
Chulalongkorn University,
Phyathai Road, Pratumwan District
Bangkok, THAILAND

August 7, 2015

Dear **Dr. Rewadee Wongmaneeerung**

Maejo University, Thailand

We would like to inform you that your abstract

Abstract Name: "Effect of Substitution of Zn^{2+} and Zr^{4+} on Structural and Magnetic Properties of $BaFe_{12}O_{19}$ "

is accepted for **Poster Presentation in Advanced Ceramics Session**

Reviewer recommendations: -

Thank you for your kind submitting your abstract to the **International Conference on Traditional and Advanced Ceramics (ICTA2015)** which will be held on September 9-11, 2015 at BITEC, Bangkok, THAILAND.

Please note that the early bird registration is **August 31, 2015**. All accepted & presented authors are invited to submit the full papers to publish the proceedings of the Traditional and Advanced Ceramics (ICTA2015) in the periodical "**Key Engineering Materials**" by online during **September 9-30, 2015**. For more information, full paper submission and payment, please visit the conference website at www.mtec.or.th/ICTA2015.

We look forward to welcoming you to ICTA2015 conference.

Yours sincerely,

(Somnuk Sirisoonthorn, Ph.D.)
Chairman of ICTA2015

ผลงานวิจัยที่ได้รับการตีพิมพ์ในวารสารวิชาการระดับนานาชาติ

Key Engineering Materials
ISSN: 1662-9795, Vol. 690, pp 76-80
doi:10.4028/www.scientific.net/KEM.690.76
© 2016 Trans Tech Publications, Switzerland

Submitted: 2015-09-28
Revised: 2015-12-03
Accepted: 2015-12-04
Online: 2016-05-15

Effect of Substitution of Zn^{2+} and Zr^{4+} on Structural and Magnetic Properties of $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ Powders

Rewadee Wongmaneeung*

*Materials Science Program, Maejo University, Chiang Mai, 50290, Thailand

*E-mail address: re_nok@yahoo.com

Keywords: Barium hexaferrite, Magnetic properties, Hard magnetism

Abstract. The Zn^{2+} and Zr^{4+} -doped barium hexaferrite according to the stoichiometric formation $\text{BaFe}_{(12-2x-3y)}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$ and $\text{BaFe}_{(12-4x-3y)}\text{Zr}_y\text{O}_{19}$ with $x = 0, 0.1, 0.3$ and 0.5 were prepared by conventional method using ball milling technique. These powders were calcined at various temperatures from 1000°C to 1200°C for 2 h. The structural, morphology and magnetic properties were carried out by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and vibrating sample magnetometer (VSM), respectively. The XRD confirmed the formation of main phase magnetoplumbite and the crystalline structure of samples is still hexagonal. Pure and doped barium hexaferrite shows only single phase. The lattice parameter a and c increased with the Zn^{2+} and Zr^{4+} ion content increasing. The SEM results showed that the particles of pure $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ were regular hexagonal while doped-samples showed spherical shape. After Fe^{3+} is partly substituted with Zn^{2+} , the magnetic parameters like coercivity and saturation magnetization are decreased. On the other hand, with increasing Zr^{4+} ions, the coercive force and saturation magnetization are slightly increased. The behavior of magnetic properties of materials is explained by the combined effect of the coherent rotation of the magnetic domains and the replacements of Fe^{3+} by Zn^{2+} and Zr^{4+} ions in the tetrahedral and octahedral sites.

Introduction

Barium hexaferrite ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ or BaM) has a complex hexagonal unit cell and belonging to the magnetoplumbite structure [1], are of the type $\text{A}^{2+}\text{O}_1 \cdot 6\text{B}_2^{3+}\text{O}_3$ [2]. Materials of this type have a strong uniaxial magnetic direction, making as permanent magnets. Barium hexaferrite, in the single crystal and ceramic form, has a wide range of applications; computer data storage, magnetic recording media and microwave applications [3,4], because of its relatively high Curie temperature, high coercive force and high magnetic anisotropy field as well as an excellent chemical stability and corrosion resistivity [5]. Moreover, the last decade, this material has been studied for the results of the diamagnetic and paramagnetic dopants in the host lattice for magnetic devices [6-9]. The non-magnetic ions, when replace Fe^{3+} ions, occupy different sites and disturb the magnetic moment of Fe^{3+} ions and therefore exhibit various kinds of magnetic structures. The magnetic and electrical properties of barium hexaferrite are strongly dependent on the synthesis conditions and the site occupation of the substituted cations among five different Fe^{3+} sublattices, namely, tetrahedral ($4f_1$), trigonal bipyramidal ($2b$) and octahedral ($12k$, $2a$ and $4f_2$) of hexagonal structure [9].

In some earlier studies, Fe^{3+} ion has been replaced by only one cation of La, Es, Si, Bi and Al [10-14] and two cations of Zn-Co [6], La-Co [7] and Zn-Ti [15]. In all cases of doping, small concentrations were used. According to the literature survey, non-magnetic Zn^{2+} and Zr^{4+} substituted $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ has not been studied. In order to understand the role of non-magnetic Zn^{2+} and Zr^{4+} in the $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, an investigation was done in the present paper. The purpose of this paper is to report a detailed structural and magnetic study of Zn^{2+} and Zr^{4+} doped $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$.

Experimental

$\text{BaFe}_{(12-2x-3y)}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$ and $\text{BaFe}_{(12-4x-3y)}\text{Zr}_y\text{O}_{19}$ ($x = 0, 0.1, 0.3$ and 0.5) referred as BaM, Zn0.1, Zn0.3, Zn0.5, Zr0.1, Zr0.3 and Zr0.5, respectively, were prepared through conventional ceramic route. The powders of BaCO_3 , ZnO , ZrO_2 and Fe_2O_3 with 99.99% purity were mixed together in

stoichiometric ratio via ball milling technique for 24 h in ethanol. They were dried and calcined at various temperatures to produce proper powders in an electronically controlled furnace.

The phase present were identified from the characteristic peaks observed by X-ray diffractometer using Cu K α radiation. The lattice parameters, volume of unit cell and theoretical density were calculated from the d-spacing and miller indice (hkl). The particle morphology were observed by scanning electron microscope (SEM). The magnetic properties of the samples were measured at room temperature using a vibrating sample magnetometer (VSM) in a maximum applied field of 8 kOe. From the obtained hysteresis loops, the saturation magnetization (M_s), remnant magnetization (M_r) and coercivity (H_c) were determined.

Results and Discussion

Figs. 1(a) and (b) show the XRD patterns for all the synthesized powders of Zn²⁺ and Zr⁴⁺, respectively. All the peaks matched with the standard pattern (JCPDS file no. 84-0757), confirming the formation of a single hexagonal phase. The peaks of the host material as well as the substituted ferrites appear at the same position. The lattice parameter a and c , cell volume (V) and theoretical density are calculated using the following equation [16]:

$$V = 0.8666a^2c \quad (\text{Eq. 1})$$

$$\frac{1}{d} = \frac{4}{3} \frac{(h^2 + hk + l^2)}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (\text{Eq. 2})$$

$$\rho = \frac{ZM}{N_A V} \quad (\text{Eq. 3})$$

Where Z is the number of formula units in a unit cell, M is the molecular weight and N_A is the Avogadro's number. The all parameters are summarized in Table 1. The lattice parameter a , for all powders with Zn²⁺ and Zr⁴⁺ doping, is slightly less than that of BaM. The lattice parameter c , for Zn0.1 and Zn0.3 powders, is less than that of BaM whereas c for Zn0.5 and all Zr⁴⁺ doped samples is slightly higher than that of BaM. The little change in the lattice constant due to the substitution is attributed to different ionic radii of Zn²⁺ (0.74 Å) and Zr⁴⁺ (0.84 Å) as compared to that of Fe³⁺ (0.67 Å). The values of cell volume, for doped samples increase in concentration of the doped ions. Though Zn²⁺ and Zr⁴⁺ ions are replacing Fe³⁺ ions, Zr⁴⁺ substitution seems to have a pronounced effect on the increase in c and V . The theoretical density increases with the increase in concentration of Zn²⁺ and Zr⁴⁺ ions, which is due to the higher molecular weight of doped samples as compared to BaM, as the value of theoretical density directly depends on the molecular weight of the sample (Eq. 3). The SEM images of BaM, Zn0.5 and Zr0.5 samples calcined at 1100 °C for 2 h are shown in Figs. 2(a)-(c). The hexagonal platelet-like shape particles with smooth surfaces can be observed in BaM powders. It was found that the formed hexagonal-shape particles are homogeneously distributed in diameter size range of 0.75-1 μm and 0.3 μm of thickness. However, when adding dopants, particles tend to become spherical in shape and diameter size of 0.37-0.6 μm and 0.5-0.7 μm for Zn0.5 and Zr0.5, respectively. The smallest size is observed for Zn0.5 sample.

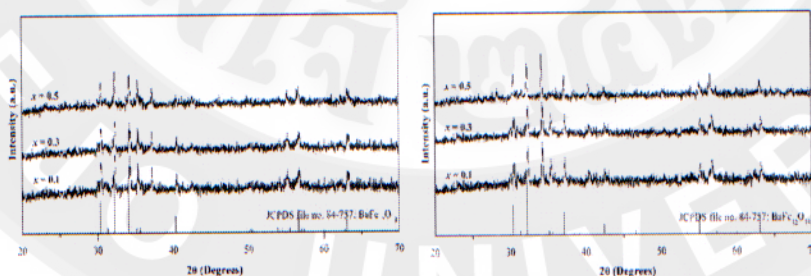


Fig. 1 XRD patterns of (a) BaFe_{(12-(2x/3))}Zn_xO₁₉ and (b) BaFe_{(12-(4x/3))}Zr_xO₁₉ samples.

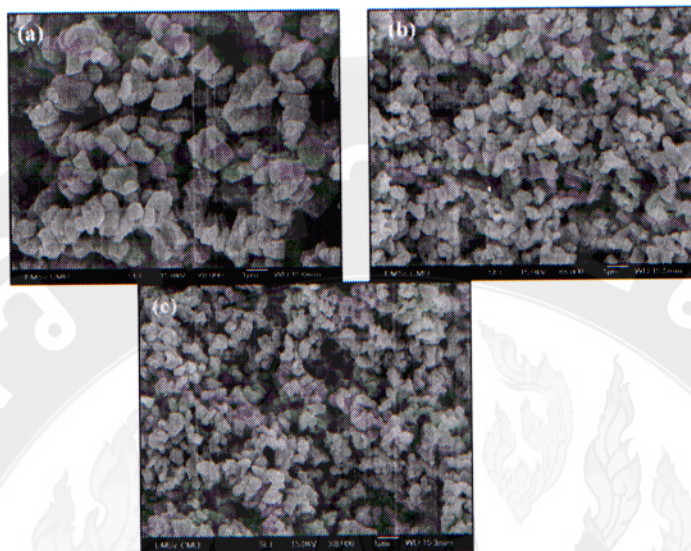


Fig. 2 SEM micrographs of (a) BaM, (b) Zn0.5 and (c) Zr0.5

Table 1 Calculated data of crystallography parameters of samples.

Sample	a (Å)	c (Å)	a/c	V (Å ³)	ρ (kg/m ³)
BaM	5.872	23.064	3.928	688.691	5.359
Zn0.1	5.864	22.968	3.917	683.957	5.399
Zn0.3	5.864	22.968	3.917	683.957	5.405
Zn0.5	5.868	23.106	3.938	689.006	5.372
Zr0.1	5.860	23.202	3.959	689.983	5.391
Zr0.3	5.860	23.202	3.999	689.983	5.417
Zr0.5	5.860	23.064	3.936	688.691	5.473

The M - H loops at room temperature for all the synthesized powders are shown in Figs. 3(a) and (b) and the magnetic parameters have been summarized in Table 2. For BaM powders, M_s and M_r values are slightly less than those report by V.V. Soman [17]. On the other hand, H_c value is more than that report. It is observed that as the external field H increases, the magnetization also increases till a constant value is reached. BaM has $H_c = 2.7$ kOe and is classified as a hard magnetic material. For all doped powders, the magnetization curves are almost saturated and it shows large coercive field. The M_s value varies from 29 to 39.5 emu/g and this seems to be lower than the value of BaM. The behavior of these properties can be explained on the basis of the occupation of doped cation at the different sites in the hexagonal structure of the ferrite. Fe^{3+} ion occupies 12k, 2a (both with spin up) and $4f_2$ (spin down) in octahedral coordination, 2b (spin up) in bipyramidal coordination and $4f_1$ (spin down) in tetrahedral coordination. As Zn^{2+} and Zr^{4+} both are none magnetic ions, they cannot add to the magnetization of the samples. These behaviors are the same with V.V. Soman's report [17]. Moreover, it is known that Fe^{3+} ions at the 2a and $4f_1$ sites give positive contribution to the magnetocrystalline anisotropy constant. When Zn^{2+} ions replace Fe^{3+} ions at 2a site, there is also another notable change in the quadrupole splitting at $4f_1$ site. It is reported that the quadrupole splitting decreases on $4f_1$ and as a result the magnetocrystalline anisotropy constant also decreases, which is responsible for the decrease in coercivity of the Zn^{2+} doped samples.

On the other hand, adding Zr^{4+} gives a different result from Zn^{2+} doping. Increasing Zr^{4+} concentration the magnetic properties increase. It is known that the magnetization is strong function of chemistry and density of materials. It is expected that the increase in theoretical density of all Zr^{4+} doped samples as shown in Table 1 resulted in a increasing in magnetization [18]. Another possible explanation, when Zr^{4+} ions replace Fe^{3+} ions at the $4f_1$ site with spin down, then the total number of unpaired electrons with upward spin is increased, causing the magnetization of the samples to increase [19].

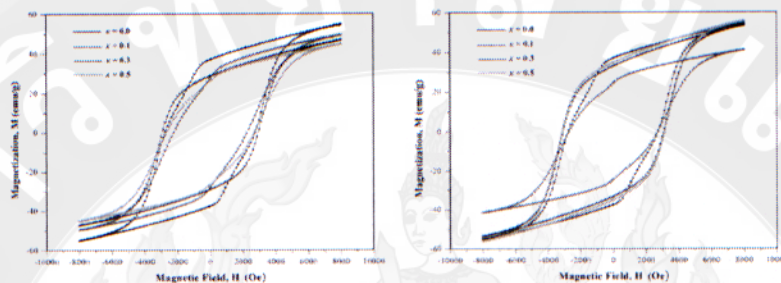


Fig. 3 M-H hysteresis loops of (a) $BaFe_{12-(2x/3)}Zn_xO_{19}$ and (b) $BaFe_{12-(4x/3)}Zr_xO_{19}$ powders.

Table 2 Magnetic properties of samples.

Sample	M_s (emu/g)	M_r (emu/g)	H_c (kOe)
BaM	39.58	35.52	2.73
Zn0.1	37.44	26.64	2.29
Zn0.3	33.21	29.64	2.91
Zn0.5	31.82	25.11	2.70
Zr0.1	27.93	23.59	2.84
Zr0.3	35.68	31.65	3.12
Zr0.5	39.13	33.71	3.26

Conclusion

The structural and magnetic properties in BaM doped with Zn^{2+} and Zr^{4+} have been studied. All the samples were found to have single phase M-type structure in the form of hexagonal platelet. This observation is supported by XRD and SEM techniques. The M_s , M_r and H_c decrease with the increase in Zn^{2+} content whereas these values of Zr^{4+} doped powders increases. This behavior is due to the combination effect of two independent factors: the limitation of the rotation of the magnetic domain and the unequal replacement of Fe^{3+} by Zn^{2+} and Zr^{4+} ions in octahedral sites. From results, it is confirmed that the magnetic properties of BaM are very much affected by the substitution of Zn^{2+} and Zr^{4+} .

Acknowledgements

This work was support by the Thailand Research Fund (TRF) and Maejo University. Also author is thankful to Asst. Prof. Dr. Pongsakorn Jantaratana, Kasersart University for magnetic measurement.

Reference

- [1] D.R. Richerson, Modern Ceramic Engineering, Marcel Dekker, Inc., NY, 1992, 294.
- [2] D.J. Crail, R.S. Tebble, Ferromagnetism and Ferromagnetic Domains, vol. IV, in: E.P. Wohlfarth (Ed.), JohnWiley & Sons, Inc., New York, 1965, pp. 99.
- [3] Information on <http://www.aacg.bham.ac.uk/magnetic materials/>.
- [4] D. Lisijak, M. Drofenik, The mechanism of the low-temperature formation of barium hexaferrite, J. Eur. Ceram. Soc. 27 (2007) 4515-4500.
- [5] H. Kojimi, Ferromagnetic Materials, vol. 3, in: E.P. Wohlfarth (Ed.), North Holland, Amsterdam, 1982, pp. 305.
- [6] H.J. Zhang, X. Yao, L.Y. Zhang, The preparation and microwave properties of $\text{Ba}_2\text{Zn}_x\text{Co}_{2-x}\text{Fe}_{25}\text{O}_{46}$ hexaferrites, J. Magn. Magn. Mater. 241 (2002) 441-446.
- [7] M.W. Pieper, F. Kools, A. Morel, NMR characterization of Co sites in La+Co-doped Sr hexaferrites with enhanced magnetic anisotropy, Phys. Rev. B 65 (2002) 184397.
- [8] Q.Y. Feng, L. Jen, Microwave properties of ZnTi- substituted M-type barium hexaferrites, IEEE Trans. Magn. 38 (2002) 1391-1394.
- [9] P. Wartewig, M.K. Krause, P. Esquinazi, S. Rosler, R. Sonntag, Magnetic properties of Zn- and Ti-substituted barium hexaferrite, J. Magn. Magn. Mater. 192 (1999) 83-99.
- [10] V. Babu, P. Padaikathan, Structure and hard magnetic properties of barium hexaferrite with and without La_2O_3 prepared by ball milling, J. Magn. Magn. Mater. 241 (2002) 85-88.
- [11] P. Shi, H. How, X. Zuo, S.D. Yoon, S.A. Oliver, C. Vittoria, MMIC circulators using hexaferrites, IEEE Trans. Magn. 37 (2001) 2389-2391.
- [12] M. Nejezhleba, Z. Simsa, K. Zaveta, Magnetic Structure of Hexagonal Ferrites Studied by Mössbauer Spectroscopy, J. Phys. IV 7 (1997) 345.
- [13] M. Pal, P. Brahma, B.R. Chakraborty, D. Chakravorty, DC conductivity in barium hexaferrites doped with bismuth oxide, Jpn. J. Appl. Phys. 1 (1997) 2163-2166.
- [14] A.S. Kamzin, V.L. Rozembaum, Mössbauer studies of the surface and bulk magnetic structure of scandium-substituted Ba-M-type hexaferrites, Phys. Solid State 41 (1999) 433-439.
- [15] C. Dube, S. Kashyap, D. Pandya, D. Dube, Dielectric and magnetic properties of Zn-Ti substituted M-type barium hexaferrite, Physics Status Solidi A. 206 (2009) 2627-2631.
- [16] N. Yang, H. Jia, J. Pang, Formation and magnetic properties of nanosized $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ particles synthesized by citrate precursor technique, J. Alloy Compd. 438 (2007) 263-267.
- [17] V.V. Soman, V.M. Nanoti, D.K. Kulkarni, V.V. Soman, Effect of substitution of Zn-Ti on Magnetic and Dielectric Properties of $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, Physics Procedia. 54 (2014) 30-37.
- [18] M.H. Shams, A.S.H. Rozatian, M.H. Yousefi, J. Valiček, V. Šepelák, Effect of Mg^{2+} and Ti^{4+} dopants on the structural, magnetic and high-frequency ferromagnetic properties of barium hexaferrite, J. Magn. Magn. Mater. 399 (2016) 10-18.
- [19] S. Kanagesan, S. Jesurani, R. Velmurugan, S. Prabu, T. Kalaivani, Structural and magnetic properties of conventional and microwave treated Ni-Zr doped barium strontium hexaferrite, Mater. Res. Bull. 47 (2012) 188-192.