

อิทธิพลของกรดอะซิติกต่อการเผาผนึกแบบเย็นของเซรามิกเซอร์โคเนีย

INFLUENCE OF ACETIC ACID ON COLD SINTERING OF ZIRCONIA CERAMICS

พงศกร กุณากุล และ โชคชัย ยาทองไชย*

Pongsakorn Kunakul, and Chokchai Yatongchai*

สาขาวิชานวัตกรรมวัสดุ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยแม่โจ้

Program of Materials Innovation, Faculty of Science, Maejo University

*corresponding author e-mail: chokchai_y@mju.ac.th

(Received: 26 May 2025; Revised: 16 August 2025; Accepted: 28 August 2025)

บทคัดย่อ

การศึกษานี้มุ่งเน้นการวิเคราะห์อิทธิพลของกรดอะซิติกต่อกระบวนการเผาผนึกแบบเย็น (Cold Sintering Process) ของเซอร์โคเนียเซรามิก (ZrO_2) โดยทดลองปรับสภาพผงเซอร์โคเนียด้วยกรดอะซิติกที่ความเข้มข้นต่างๆ (0.10 M และ 17.45 โมลาร์) และศึกษาผลกระทบต่อความหนาแน่นสัมพัทธ์ ความพรุน โครงสร้างจุลภาค และสมบัติทางกลของชิ้นงาน หลังจากผ่านกระบวนการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 600–1,200 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลาต่างๆ ผลการทดลอง พบว่า การเติมกรดอะซิติกช่วยเพิ่มความหนาแน่นสัมพัทธ์และลดความพรุนของเซรามิกเซอร์โคเนียได้อย่างมีนัยสำคัญ นอกจากนี้ยังพบว่าโครงสร้างจุลภาคและความแข็ง มีแนวโน้มดีขึ้นตามความเข้มข้นของกรดและเวลาการเผาผนึก การศึกษานี้แสดงให้เห็นถึงศักยภาพของกรดอะซิติกในการเป็นสารช่วยชั่วคราวที่ช่วยส่งเสริมกระบวนการเผาผนึกแบบเย็นของเซรามิกเซอร์โคเนียที่อุณหภูมิต่ำ ซึ่งเหมาะสมกับการผลิตวัสดุที่ประหยัดพลังงานและเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม

คำสำคัญ: เซอร์โคเนีย การเผาผนึกแบบเย็น กรดอะซิติก ความหนาแน่น สมบัติทางกล

Abstract

This study investigates the influence of acetic acid on the cold sintering process; CSP of zirconia ceramics; ZrO_2 . Zirconia powders were treated with acetic acid solutions at various concentrations (0.10, 1, and 17.45 M), and the effects on relative density, porosity, microstructure, and mechanical properties of the sintered samples were examined after sintering at temperatures ranging from 600 to 1,200°C for different durations. The results showed that the addition of acetic acid significantly improved the relative density and reduced the porosity of zirconia

ceramics. Furthermore, improvements in microstructure and microhardness were observed with increasing acid concentration and sintering time. This study highlights the potential of acetic acid as a transient solvent to enhance the cold sintering of zirconia ceramics at low temperatures, offering a promising route for energy-efficient and environmentally friendly ceramic fabrication.

Keywords: Zirconia, Cold sintering process, Acetic acid, Density, Mechanical properties

บทนำ

เซรามิกเซอร์โคเนีย เป็นวัสดุที่มีคุณสมบัติโดดเด่นหลายประการทั้งในด้านความแข็งแรงเชิงกลและความเข้ากันได้ดีกับเนื้อเยื่อทางชีวภาพ (Abd El-Ghany & Sherief, 2016) นำไปสู่การประยุกต์ใช้อย่างกว้างขวางในหลากหลายอุตสาหกรรม โดยเฉพาะในทางทันตกรรม วัสดุทางการแพทย์ เซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์แข็ง และชิ้นส่วนอิเล็กทรอนิกส์ อย่างไรก็ตามข้อจำกัดสำคัญของการผลิตเซรามิกเซอร์โคเนีย คือ กระบวนการเผาผนึก (Sintering) ที่ต้องใช้อุณหภูมิสูงถึง 1,400–1,500 องศาเซลเซียส ซึ่งส่งผลให้ต้องใช้พลังงานสูง (Guo et al., 2017; Guo et al., 2016) นอกจากนี้อุณหภูมิการเผาผนึกที่สูงยังทำให้เกิดการเติบโตของเกรนอย่างมาก ส่งผลเสียต่อคุณสมบัติเชิงกลของผลิตภัณฑ์ (Kelly & Denry, 2008)

ในช่วงทศวรรษที่ผ่านมา การพัฒนาเทคนิคการเผาผนึกที่ใช้อุณหภูมิต่ำกว่าการเผาผนึกแบบเดิมได้รับความนิยมสนใจอย่างมาก โดยเฉพาะการเผาผนึกแบบเย็น (Cold Sintering Process; CSP) การเผาผนึกแบบเย็นเป็นกระบวนการที่สามารถเผาผนึกวัสดุเซรามิกที่อุณหภูมิต่ำ โดยมีรายงานว่าสามารถเผาผนึกได้ต่ำกว่า 300 องศาเซลเซียส (Guo et al., 2016) การเผาผนึกแบบเย็นหรือ CSP อาศัยหลักการสำคัญคือการใช้ น้ำ หรือ สารละลายที่เหมาะสมเป็นตัวกลางชั่วคราวเพื่อช่วยในกระบวนการเผาผนึกภายใต้ความดันและความร้อนเล็กน้อย ในระหว่างการเผา จะเกิดกระบวนการละลายและตกตะกอน (Dissolution-precipitation) ที่พื้นผิวของอนุภาคเซรามิก นำไปสู่การเชื่อมต่อกันระหว่างอนุภาคและการลดช่องว่าง ทำให้เกิดการเพิ่มความหนาแน่นของวัสดุ (Guo et al., 2016)

การเผาผนึกแบบเย็นจึงถูกนำไปใช้ในการเตรียมเซรามิกหลายชนิด Jabr et al. (2023) ใช้เทคนิค CSP ในการเผาผนึก ZnO ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 300 องศาเซลเซียส ตัวอย่างที่ได้หลังเผา มีความหนาแน่นสัมพัทธ์สูงมากกว่าร้อยละ 96 ในทำนองเดียวกัน Kumar et al. (2024) สามารถขึ้นรูปไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่มีความหนาแน่นสัมพัทธ์ร้อยละ 90 โดยใช้กรดฟอสฟอริกเป็นตัวช่วยทำละลาย ทำการเผาที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส ภายใต้ความดัน 360 เมกะปาสคาล เทคนิค

การเผาผนึกแบบเย็นยังถูกประยุกต์ใช้ในการเตรียมเซรามิกที่ต้องการความโปร่งใส เช่น CaF_2 (Guo et al., 2022) และ LiF (Gong et al., 2023) วัสดุไดอิเล็กตริก SrF_2 ที่มีความหนาแน่นสัมพัทธ์ร้อยละ 97 ก็สามารถเตรียมได้โดยใช้เทคนิคนี้เช่นกัน (Zhou et al., 2022) นอกจากนี้ พบว่ามีการประยุกต์ใช้การเผาผนึกแบบเย็นในการเตรียมเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง BaCeO_3 และ BaZrO_3 ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 300 องศาเซลเซียส เพื่อช่วยลดต้นทุนในการเผาได้อีกด้วย (Bartoletti et al., 2024)

อย่างไรก็ตามการประยุกต์ใช้ CSP กับเซรามิกเซอร์โคเนียยังคงเป็นความท้าทายเนื่องจากเซอร์โคเนียมีความสามารถในการละลายน้ำต่ำ ทำให้กระบวนการละลายและตกตะกอนเกิดขึ้นได้ยาก (Guo et al., 2017) มีการศึกษา พบว่า การใช้น้ำเพียงอย่างเดียวในการเผาผนึกเซอร์โคเนียที่เจือด้วยอิตเทรีย 3 mol% สามารถเพิ่มความหนาแน่นทางกายภาพ (Green density) ได้เป็น 85% ที่อุณหภูมิเพียง 180 องศาเซลเซียส (Guo et al., 2017) และเมื่อทำการเผาผนึกที่อุณหภูมิสูงขึ้นที่ 1,100 องศาเซลเซียส ทำให้ความหนาแน่นสูงขึ้นถึง 95% นอกจากนี้มีงานวิจัยที่แสดงให้เห็นว่าการใช้น้ำเป็นตัวช่วยในการเผาผนึกเซอร์โคเนียที่เจือด้วยอิตเทรีย 8 mol% สามารถเพิ่มความหนาแน่นทางกายภาพจาก 48% เป็น 56% (Guo et al., 2017) แต่กระบวนการเผาผนึกที่อุณหภูมิสูงกว่า 1,200 องศาเซลเซียส ยังมีความจำเป็นเพื่อให้ได้เซรามิกที่มีความหนาแน่นสูง

กรดอะซิติกเป็นกรดอินทรีย์พบว่ามีบทบาทสำคัญในการเพิ่มความสามารถในการละลายของอนุภาคเซอร์โคเนียเนื่องจากปฏิกิริยาระหว่างกรดอะซิติกกับอนุภาคเซอร์โคเนีย ทำให้เกิดข้อบกพร่องจากช่องว่างของออกซิเจน (Oxygen vacancy) ในโครงสร้างที่ผิวของอนุภาค ส่งผลทำให้ค่าพลังงานกระตุ้น (Activation energy) ลดลง (Tosoni & Pacchioni, 2016) นอกจากนี้มีการศึกษาพบว่า กรดอะซิติกสามารถช่วยเพิ่มประสิทธิภาพการเผาผนึกแบบเย็นของเซรามิกซิงค์ออกไซด์ (ZnO) ได้อย่างมีนัยสำคัญ โดยสามารถเพิ่มความหนาแน่นได้ถึงมากกว่า 90% ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 300 องศาเซลเซียส (Funahashi et al., 2017) ซึ่งแสดงให้เห็นถึงศักยภาพของกรดอะซิติกในการช่วยปรับปรุงกระบวนการเผาผนึกแบบเย็นของเซรามิก

งานวิจัยนี้จึงศึกษาอิทธิพลของกรดอะซิติกต่อการเผาผนึกแบบเย็นของเซรามิกเซอร์โคเนีย โดยการวิเคราะห์ผลของความเข้มข้นของกรดอะซิติกต่อการเพิ่มความหนาแน่น การเติบโตของเกรน และคุณสมบัติทางกลของเซรามิกเซอร์โคเนียที่ผ่านการเผาผนึกแบบเย็น ความเข้าใจเกี่ยวกับบทบาทของกรดอะซิติกในกระบวนการนี้จะเป็นประโยชน์อย่างยิ่งในการพัฒนาเทคโนโลยีการผลิตเซรามิกเซอร์โคเนียที่ประหยัดพลังงาน อีกทั้งยังเปิดโอกาสในการพัฒนาวัสดุผสมระหว่างเซอร์โคเนียกับวัสดุอื่นๆ ที่ไม่สามารถทำได้ด้วยกระบวนการเผาผนึกแบบดั้งเดิมที่อุณหภูมิสูง

วิธีดำเนินการวิจัย

1. การเตรียมตัวอย่าง

ผงเซอร์โคเนีย (Acros Organics, India) จะถูกปรับสภาพด้วยการดอะซิติก (ความเข้มข้น 0.10 1 และ 17.45 โมลาร์) ตามการศึกษาของ Funahashi et al. (2017) โดยการผสมอนุภาคผงเซอร์โคเนียกับการดอะซิติกในอัตราส่วน 4 : 1 โดยน้ำหนัก หลังจากนั้นทำการอัดขึ้นรูปตัวอย่างโดยใช้เครื่องอัดไฮดรอลิกใช้แรงอัดในทิศทางเดียวที่ 2 ตัน เพื่อขึ้นรูปตัวอย่างที่มีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 13 มิลลิเมตร หนา 3 มิลลิเมตร ตัวอย่างที่ขึ้นรูปแล้วจะถูกเผาที่อุณหภูมิ 600 800 1,000 และ 1,200 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 10 องศาเซลเซียสต่ออนาทีเป็นเวลา 1 ชั่วโมง 2 ชั่วโมง และ 4 ชั่วโมง และปล่อยให้เย็นตัวลงภายในเตาจนถึงอุณหภูมิห้อง

2. การหาลักษณะเฉพาะของเซรามิกเซอร์โคเนีย

ศึกษาอิทธิพลของสารละลายกรดอะซิติกต่อลักษณะพื้นฐานวิทยาของอนุภาคผงเซอร์โคเนียด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Tecnai G2 20 S-TWIN Transmission Electron Microscope, TEM) ที่ 200 กิโลโวลต์ วิเคราะห์การเกิดเฟสโดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) โดยใช้เครื่อง Philips PW 7310 diffractometer ที่ค่า 2Theta ระหว่าง 10–70 องศา โดยใช้การบันทึกที่ 0.20 องศาต่อวินาที ศึกษาโครงสร้างจุลภาคของตัวอย่างหลังเผาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ที่ 15 กิโลโวลต์ โดยใช้เครื่อง JEOL Scanning electron microscope รุ่น JSM-5410LV

3. การหาสมบัติทางกายภาพของเซรามิกเซอร์โคเนียหลังเผาผืนึก

3.1 นำชิ้นงานหลังเผาผืนึกไปทำการอิมมัวด้วยน้ำกลั่นภายใต้สภาพสุญญากาศเป็นเวลา 3 ชั่วโมง แล้วแช่ชิ้นงานในน้ำเป็นเวลา 24 ชั่วโมง

3.2 นำชิ้นงานที่อิมมัวด้วยน้ำชั่งในน้ำ บันทึกค่าเป็น W_{ss} ซึ่งน้ำหนักในบรรยากาศปกติบันทึกค่าเป็น W_{sat}

3.3 นำชิ้นงานไปอบโดยใช้อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

3.4 จากนั้นนำชิ้นงานมาชั่งน้ำหนัก บันทึกค่าเป็น W_D

3.5 นำค่าที่บันทึกได้มาคำนวณตามสมการที่ 1 2 และ 3

$$\text{ความหนาแน่น (g/cm}^3\text{)} = \frac{W_D}{(W_{sat} - W_{ss})} \quad (1)$$

$$\text{ความพรุนตัว (\%)} = \frac{(W_{sat} - W_D)}{(W_{sat} - W_{ss})} \times 100 \quad (2)$$

เมื่อ W_D คือ น้ำหนักแห้ง

W_{sat} คือ น้ำหนักเปียก

W_{ss} คือ น้ำหนักในน้ำ

$$\text{ความหนาแน่นสัมพัทธ์ (\%)} = \frac{\text{ความหนาแน่นของตัวอย่าง}}{\text{ความหนาแน่นทางทฤษฎี}} \times 100 \quad (3)$$

เมื่อความหนาแน่นทางทฤษฎีของเซอร์โคเนีย คือ 5.83 g/cm^3

3. การหาความแข็งของเซรามิกเซอร์โคเนีย

สมบัติเชิงกลของตัวอย่างเซรามิกเซอร์โคเนียจะทำการทดสอบโดยใช้การทดสอบความแข็งแบบวิกเกอร์ส (Vickers hardness) โดยใช้เครื่องทดสอบความแข็ง iVick-D1000ZK ใช้ น้ำหนักในการกด 200 กรัม เป็นเวลา 15 วินาที ทำการกดตัวอย่างละ 30 จุด

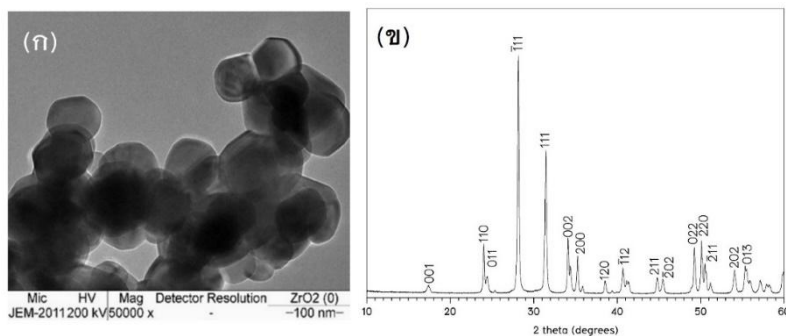
4. การวิเคราะห์ทางสถิติ

การทดสอบความแตกต่างของค่าเฉลี่ยของกลุ่มตัวอย่างถูกทดสอบโดยใช้การวิเคราะห์ความแปรปรวนทางเดียว (One-Way ANOVA) ที่ระดับนัยสำคัญ $\alpha = 0.05$ โดยใช้โปรแกรม OriginPro

ผลการวิจัย

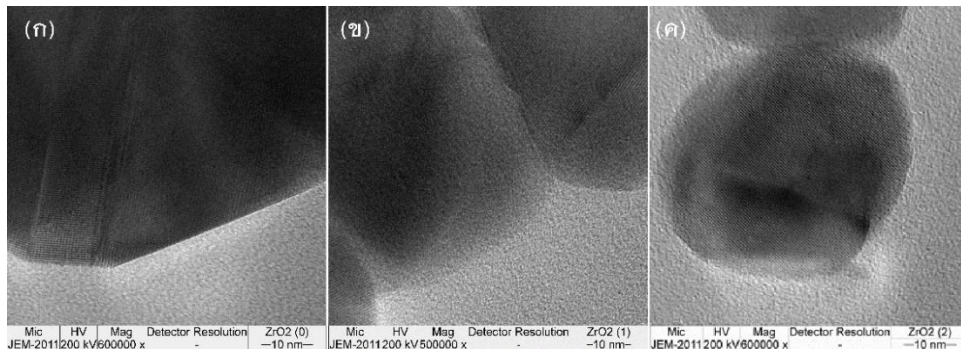
1. ผลการศึกษาลักษณะเฉพาะของอนุภาคเซอร์โคเนีย

จากภาพที่ 1(ก) แสดงลักษณะของอนุภาคเซอร์โคเนียที่ใช้ในการวิจัยด้วย TEM เมื่อพิจารณาพบว่า อนุภาคของเซอร์โคเนียมีรูปร่างใกล้เคียงทรงกลมเหลี่ยมที่มีขนาดเฉลี่ย 58 นาโนเมตร การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ดังภาพที่ 1(ข) สอดคล้องกับรูปแบบมาตรฐานหมายเลข JCPDS file No. 37-1,484 แสดงว่า ผงเซอร์โคเนียมีโครงสร้างผลึกเป็นแบบ Monoclinic



ภาพที่ 1 (ก) ภาพถ่าย TEM ของอนุภาคผงเซอร์โคเนีย และ (ข) รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของอนุภาคผงเซอร์โคเนียที่ยังไม่ปรับสภาพด้วยกรดอะซิติก

อิทธิพลของกรดอะซิติกต่อโครงสร้างจุลภาคของเซอร์โคเนีย ดังภาพที่ 2 อนุภาคเซอร์โคเนียเริ่มต้น ดังภาพที่ 2(ก) แสดงลักษณะอนุภาคที่มีขอบมุมชัดเจนและแสดงโครงสร้างการจัดเรียงอะตอมที่เป็นระเบียบสูง เมื่อถูกปรับสภาพด้วยกรดอะซิติกที่ความเข้มข้น 1 และ 17.45 โมลาร์ ดังภาพที่ 2(ข)–(ค) ตามลำดับ จะเห็นว่าบริเวณขอบของอนุภาคเซอร์โคเนียบางส่วนถูกกัดกร่อนเนื่องจากสารละลายกรด

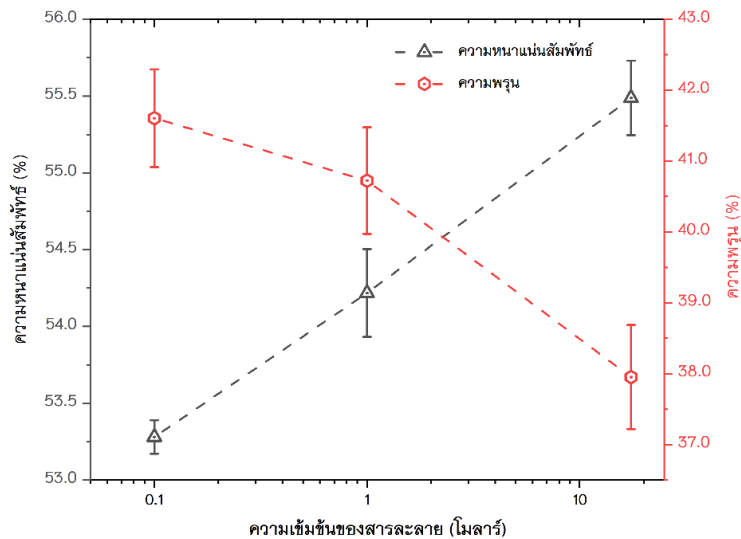


ภาพที่ 2 ภาพถ่าย TEM ของอนุภาคเซอร์โคเนียซึ่ง (ก) ไม่ปรับสภาพ (ข) ปรับสภาพด้วยกรดอะซิติกความเข้มข้น 1 โมลาร์ และ (ค) ปรับสภาพด้วยกรดอะซิติกความเข้มข้น 17.45 โมลาร์

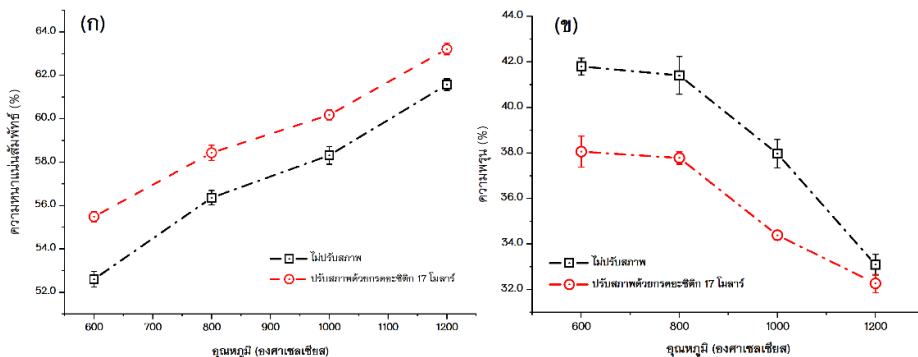
2. ผลการศึกษาสมบัติทางกายภาพของเซรามิกเซอร์โคเนียหลังเผาผนึก

ภาพที่ 3 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นสัมพัทธ์และความพรุนของเซรามิกเซอร์โคเนียกับความเข้มข้นของกรดอะซิติก ซึ่งทำการเผาผนึกที่ 600 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 1 ชั่วโมง พบว่า ความหนาแน่นของตัวอย่างมีค่าเพิ่มขึ้นตามความเข้มข้นของกรดอะซิติกในทางตรงข้าม ความพรุนของตัวอย่างมีค่าลดลงเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของกรดอะซิติกที่ใช้ปรับสภาพ

ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นสัมพัทธ์และความพรุนของเซรามิกเซอร์โคเนียกับการเผาผนึก ดังภาพที่ 4 เมื่อเปรียบเทียบความหนาแน่นระหว่างเซรามิกเซอร์โคเนียที่ถูกปรับสภาพด้วยกรดอะซิติกกับตัวอย่างที่ไม่ถูกปรับสภาพ พบว่าตัวอย่างที่ถูกปรับสภาพด้วยกรดจะมีความหนาแน่นสัมพัทธ์สูงกว่าตัวอย่างที่ไม่ถูกปรับสภาพในทุกอุณหภูมิ ดังภาพที่ 4(ก) ในทางตรงกันข้าม เมื่อความหนาแน่นเพิ่มขึ้นความพรุนก็จะลดลง ดังภาพที่ 4(ข)



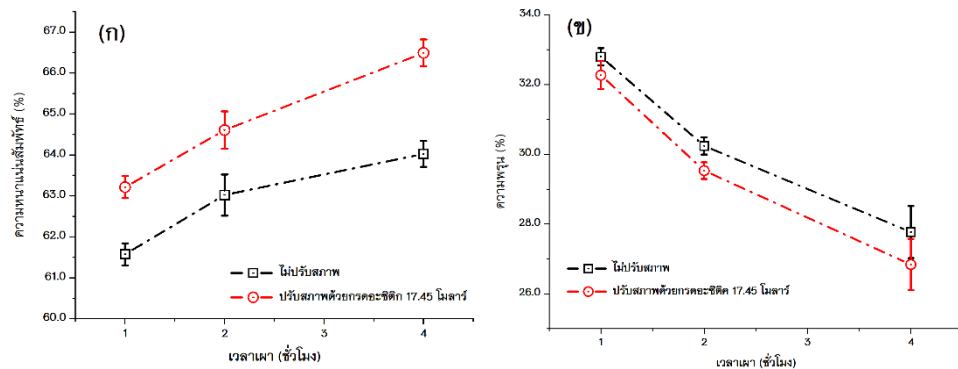
ภาพที่ 3 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละความหนาแน่นสัมพัทธ์และความพรุนของเซรามิกเซอร์โคเนียถูกเผาฟีนิกที่ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง



ภาพที่ 4 ความสัมพันธ์ระหว่าง (ก) ความหนาแน่นสัมพัทธ์ และ (ข) ความพรุนของเซรามิกเซอร์โคเนียกับอุณหภูมิการเผาฟีนิกเป็นเวลา 1 ชั่วโมง

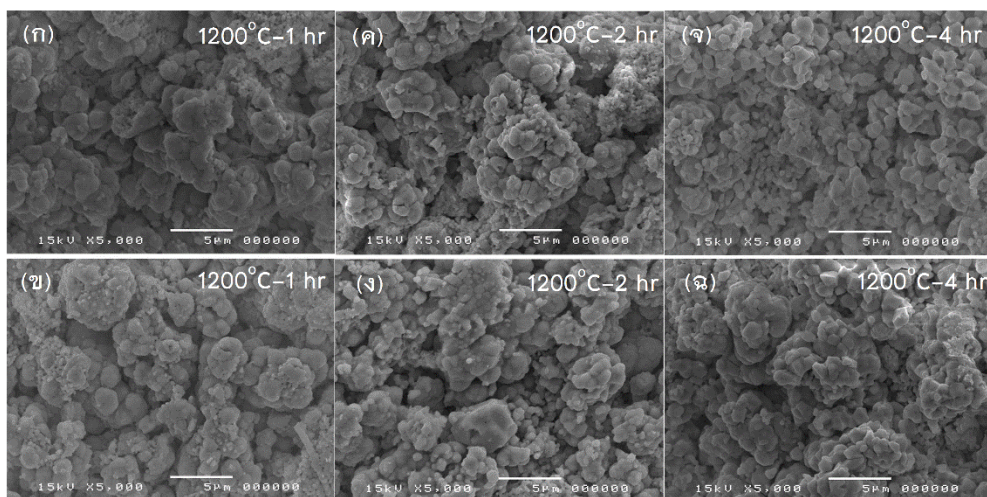
ภาพที่ 5 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นสัมพัทธ์และความพรุนของเซรามิกเซอร์โคเนียกับเวลาเผาฟีนิกที่อุณหภูมิ 1,200 องศาเซลเซียส ผลการทดลองมีความสอดคล้องกับหัวข้อก่อนหน้านี้ เซอร์โคเนียที่ถูกปรับสภาพด้วยสารละลายกรดอะซิติกมีความหนาแน่นสูงกว่าเซอร์โคเนียหลังเผาที่ไม่ถูกปรับสภาพ นอกจากนี้ยังสอดคล้องกับการศึกษาของ Fundhashi et al. (2017) ที่ได้ทำการศึกษากการเผาฟีนิกของ ZnO โดยใช้สารละลายกรดอะซิติกเป็นตัวช่วยทำละลาย ซึ่งพบว่า ตัวอย่างหลังเผาฟีนิกที่อุณหภูมิระหว่าง 100–300 องศาเซลเซียส มีความหนาแน่น

ลัมพัทธ์สูงมากกว่าร้อยละ 95 ซึ่งสูงกว่าความหนาแน่นในงานวิจัยนี้มาก เนื่องจาก Funahashi et al. (2017) ให้ความร้อนและความดันสูง (100–400 เมกะปาสคาล) ในระหว่างกระบวนการเผาผลาญ ในขณะที่งานวิจัยนี้ให้เพียงความร้อนอย่างเดียวในกระบวนการเผาผลาญ



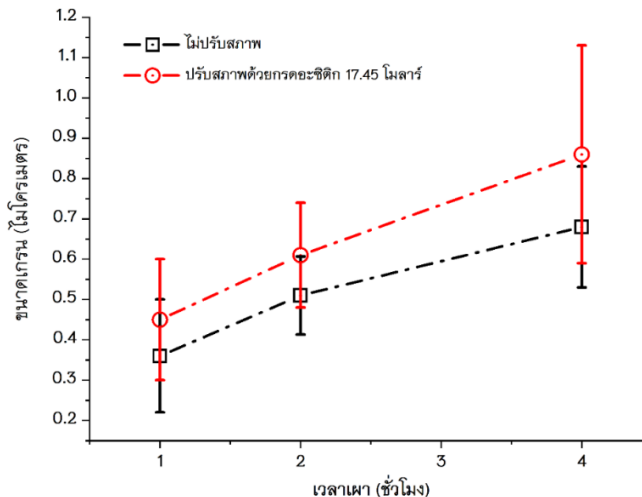
ภาพที่ 5 ความสัมพันธ์ระหว่างระหว่าง (ก) ความหนาแน่นลัมพัทธ์ และ (ข) ความพรุนของเซรามิกเซอร์โคเนียกับเวลาที่ใช้ในการเผาผลาญที่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียส

ภาพที่ 6 แสดงโครงสร้างจุลภาคของเซรามิกเซอร์โคเนียที่ไม่ถูกปรับสภาพ ดังภาพที่ 6(ก) (ค) และ (จ) และที่ถูกปรับสภาพด้วยสารละลายอะซิติกความเข้มข้น 17.45 โมลาร์ ดังภาพที่ 6(ข) (ง) และ (ฉ) พบว่า เมื่อเวลาเผาผลาญเพิ่มขึ้นอนุภาคจะพนักกันมากขึ้นส่งผลทำให้ความหนาแน่นเพิ่มขึ้น นอกจากนี้เซรามิกเซอร์โคเนียที่ถูกปรับสภาพด้วยกรดจะมีการพนักกันได้ดีกว่าเซรามิกเซอร์โคเนียที่ไม่ถูกปรับสภาพ



ภาพที่ 6 ภาพ SEM บนผิวเซรามิกเซอร์โคเนียที่ไม่ปรับสภาพ (ก ค และ ง) และเซรามิกเซอร์โคเนียที่ปรับสภาพด้วยสารละลายกรดอะซิติก 17.45 โมลาร์ (ข ง และ ฉ)

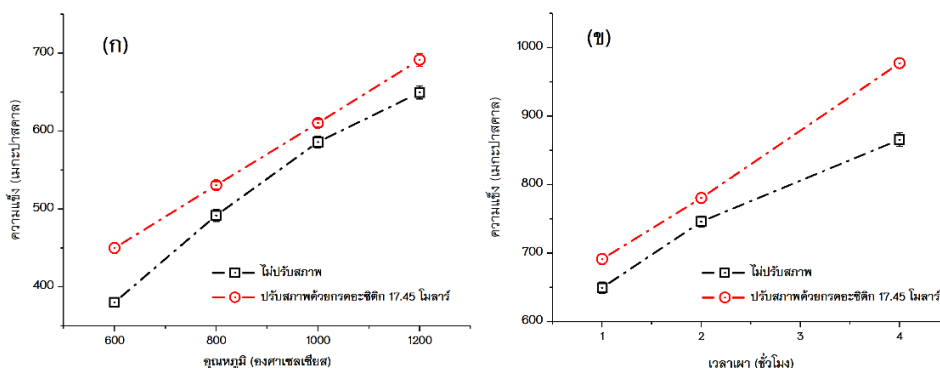
ความสัมพันธ์ระหว่างขนาดเกรนของเซรามิกเซอร์โคเนียต่อระยะเวลาที่ใช้ในการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1,200 องศาเซลเซียส ดังภาพที่ 7 เซรามิกเซอร์โคเนียที่ถูกปรับสภาพด้วยกรดจะมีขนาดเกรนเฉลี่ยโตกว่าในทุกระยะเวลาการเผาผนึก อย่างไรก็ตามการทดสอบ One-Way ANOVA พบว่า ขนาดเกรนเฉลี่ยของตัวอย่างเซอร์โคเนียทั้งสองชุดไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ



ภาพที่ 7 ความสัมพันธ์ระหว่างขนาดเกรนของเซอร์โคเนียหลังเผากับเวลาที่ใช้ในการเผาผนึก

3. ผลการศึกษาความแข็งของเซรามิกเซอร์โคเนีย

ภาพที่ 8 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความแข็งของเซอร์โคเนียเซรามิก ตัวอย่างของเซอร์โคเนียที่ถูกปรับสภาพด้วยกรดซึ่งมีค่าความหนาแน่นสูงกว่าจะมีค่าความแข็งที่สูงกว่าและความแข็งจะเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในการเผาผนึก แสดงให้เห็นว่าความสามารถในการเผาผนึกของเซอร์โคเนียสามารถปรับปรุงได้ด้วยสารละลายกรดอะซิติก



ภาพที่ 8 ความสัมพันธ์ระหว่างความแข็งของเซรามิกเซอร์โคเนียกับ (ก) อุณหภูมิที่ใช้เผาผนึก และ (ข) เวลาที่ใช้เผาผนึกที่ 1,200 องศาเซลเซียส

อภิปรายผล

การปรับสภาพผงเซอร์โคเนียด้วยกรดอะซิติกมีผลชัดเจนต่อพฤติกรรมการเผาผนึกแบบเย็น โดยเริ่มจากการวิเคราะห์ลักษณะของผงเซอร์โคเนียด้วย TEM พบว่า อนุภาคมีลักษณะใกล้เคียงทรงหกเหลี่ยม ขนาดเฉลี่ยประมาณ 58 นาโนเมตร ซึ่งเหมาะสมกับกระบวนการ Cold sintering เนื่องจากอนุภาคขนาดเล็กจะมีพื้นที่ผิวสูงช่วยให้การแพร่ในระหว่างการเผาผนึกของอนุภาคเกิดได้ง่าย หลังการปรับสภาพด้วยกรดอะซิติกแสดงให้เห็นความไม่เป็นระเบียบของโครงสร้างผลึกที่ขอบของอนุภาค แสดงถึงการเลี้ยวเบนบางส่วนของผลึกเซอร์โคเนีย ยิ่งไปกว่านั้นพบว่า อนุภาคของเซอร์โคเนียที่ถูกปรับสภาพด้วยสารละลายกรดอะซิติกเกิดการละลายที่ขอบของอนุภาคซึ่งจะทำให้เพิ่มพื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างอนุภาคทำให้ความสามารถในการเผาผนึก (Sinterability) สูงขึ้น (Guo et al., 2016) ปฏิกริยาระหว่างกรดอะซิติกกับผิวของอนุภาคเซอร์โคเนียสามารถเกิดสารเชิงซ้อนชั่วคราว เช่น Zirconium–acetate ทำให้เกิด Oxygen vacancy ในโครงสร้างของเซอร์โคเนีย สามารถช่วยเพิ่มการเคลื่อนที่ของไอออนในระหว่างการเผาผนึก (Tosoni & Pacchioni, 2016) ซึ่งจะส่งเสริมให้การเผาผนึกทำได้ดีขึ้น

ผลการทดลองยังแสดงให้เห็นว่าเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสารละลายกรดอะซิติก ความหนาแน่นสัมพัทธ์ของชิ้นงานจะเพิ่มขึ้นและค่าความพรุนลดลง โดยเฉพาะที่ความเข้มข้น 17.45 โมลาร์ เซรามิกเซอร์โคเนียหลังเผาจะมีค่าความหนาแน่นสูงสุด ซึ่งสอดคล้องกับการศึกษาที่ผ่านมาของ Funahashi et al. (2017) ที่พบว่าการเพิ่มความเข้มข้นของสารละลายกรดอะซิติกจะทำให้เซรามิกเซอร์โคเนียมีความหนาแน่นสูงขึ้นอย่างมากแม้จะเผาผนึกที่อุณหภูมิต่ำ

เมื่อพิจารณาผลของอุณหภูมิ พบว่าอุณหภูมิที่สูงขึ้นส่งผลให้ความหนาแน่นสัมพัทธ์เพิ่มขึ้นอย่างชัดเจน โดยเฉพาะเซรามิกเซอร์โคเนียที่ถูกปรับสภาพด้วยกรดอะซิติกจะมีความหนาแน่นสูงกว่าตัวอย่างที่ไม่ได้ปรับสภาพในทุกอุณหภูมิที่ศึกษา (600–1,200 องศาเซลเซียส) แสดงให้เห็นว่ากรดอะซิติกสามารถช่วยให้กระบวนการเผาผนึกมีประสิทธิภาพมากขึ้นแม้ในอุณหภูมิต่ำ และยังมีผลเสริมในช่วงอุณหภูมิสูง สอดคล้องกับการศึกษาของ Guo et al. (2017) ซึ่งศึกษาการเผาผนึกแบบ Cold sintering ของเซอร์โคเนียโดยใช้น้ำเป็นตัวช่วยทำละลาย โดยพบว่าสามารถเผาผนึกเซอร์โคเนียที่มีความหนาแน่นสัมพัทธ์สูงถึงร้อยละ 85 แม้จะทำการเผาที่ 180 องศาเซลเซียส และสามารถเผาผนึกเซรามิกเซอร์โคเนียให้มีความหนาแน่นที่ร้อยละ 95 ที่อุณหภูมิเพียง 1,100 องศาเซลเซียส ความหนาแน่นของเซรามิกเซอร์โคเนียที่รายงานในงานวิจัยนี้มีค่าสูงกว่าในงานปัจจุบันของผู้วิจัยมากเนื่องจากมีการใช้ความดันสูงถึง 350 เมกะปาสคาลร่วมด้วยในระหว่างการเผาผนึก ส่งเสริมให้เกิด Dissolution–precipitation mechanism ซึ่งเป็นกลไกหลักในการเผาผนึกแบบ Cold sintering

เมื่อพิจารณาระยะเวลาในการเผาผนึก พบว่าเมื่อเพิ่มเวลาจาก 1 ชั่วโมง เป็น 4 ชั่วโมง ความหนาแน่นสัมพัทธ์ของเซรามิกเซอร์โคเนียยังคงเพิ่มขึ้น และค่าความพรุนของเซรามิกเซอร์โคเนียลดลงเรื่อยๆ โดยชัดเจนที่สุดที่อุณหภูมิ 1,200 องศาเซลเซียส แสดงถึงการเชื่อมต่อระหว่างอนุภาคที่มากขึ้นตามเวลา ทั้งนี้ยังเห็นได้จากภาพ SEM ที่แสดงให้เห็นว่าโครงสร้างภายในของชิ้นงานมีการผนึกเกรนมากขึ้นในตัวอย่างที่ถูกปรับสภาพด้วยสารละลายกรดอะซิติก เมื่อเทียบกับตัวอย่างที่ไม่ได้ปรับสภาพ

ขนาดเกรนที่วัดได้มีแนวโน้มใหญ่ขึ้นเมื่อเพิ่มเวลาในการเผาผนึก ดังภาพที่ 7 โดยเซรามิกเซอร์โคเนียที่ปรับสภาพด้วยกรดอะซิติกจะมีขนาดเกรนเฉลี่ยใหญ่กว่าเซรามิกเซอร์โคเนีย ที่ไม่ได้ปรับสภาพ ในทุกช่วงเวลาก่อนการเผา อย่างไรก็ตาม เมื่อทำการวิเคราะห์ทางสถิติด้วย One-Way ANOVA พบว่า ไม่มีความแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติ ($P > 0.05$) อาจเนื่องมาจากไม่มีความดันช่วยในระหว่างกระบวนการเผาผนึก ความดันเป็นปัจจัยร่วมที่สำคัญในระหว่างกระบวนการเผาผนึกแบบเย็นหรือ Cold sintering จะช่วยทำให้เกิด Chemo-mechanical dissolution และ Reprecipitation mechanisms ในระหว่างกระบวนการเผาผนึก (Funahashi et al., 2017)

ในด้านการพัฒนาความแข็งแรงของสารตัวอย่าง เซรามิกเซอร์โคเนียที่ถูกปรับสภาพด้วยสารละลายกรดอะซิติกจะมีความแข็งแรงแบบวิกเกอร์สูงกว่าตัวอย่างที่ไม่ถูกปรับสภาพอย่างชัดเจนในทุกช่วงอุณหภูมิและเวลา โดยเฉพาะที่อุณหภูมิ 1,200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง แสดงให้เห็นว่าการเพิ่มความหนาแน่นและการเชื่อมเกรนที่ดีมีผลโดยตรงต่อความแข็งแรงแบบวิกเกอร์สของชิ้นงาน

แม้ว่าค่าความหนาแน่นและความแข็งแรงยังไม่สูงเท่างานวิจัยที่ผ่านมาที่ใช้ทั้งความดันสูงและความร้อนร่วมกัน (Guo et al., 2017) แต่ผลที่ได้ในงานวิจัยนี้ก็แสดงให้เห็นถึงศักยภาพของกระบวนการ Cold sintering ที่ใช้เพียงสารเคมีช่วย ซึ่งเหมาะสมกับงานวิจัยระดับต้นทุนต่ำและเครื่องมือพื้นฐาน

สรุปผลการวิจัย

การศึกษานี้แสดงให้เห็นว่าการดัดแปลงกรดอะซิติกสามารถช่วยเพิ่มประสิทธิภาพการเผาผนึกแบบเย็นของเซรามิกเซอร์โคเนียอย่างมีนัยสำคัญ โดยเฉพาะที่ความเข้มข้น 17.45 โมลาร์ ส่งผลให้ความหนาแน่นสัมพัทธ์เพิ่มขึ้นและความพรุนลดลงในทุกอุณหภูมิ (600–1,200 องศาเซลเซียส) และระยะเวลาเผาผนึก (1–4 ชั่วโมง) การเพิ่มอุณหภูมิและระยะเวลาเผาผนึกช่วยปรับปรุงโครงสร้างจุลภาคและความแข็งแรงแบบวิกเกอร์สของเซรามิก โดยตัวอย่างที่ปรับสภาพด้วยกรดอะซิติกมีความแข็งแรงแบบวิกเกอร์สสูงกว่าเซรามิกเซอร์โคเนียที่ไม่ปรับสภาพในทุกสภาวะการทดลอง กรดอะซิติกสามารถปรับปรุงการเผาผนึกผ่านกลไกการเพิ่มพื้นที่ผิวสัมผัสจาก

การกัดกร่อนที่ขอบอนุภาคและส่งเสริมกระบวนการละลายและการตกตะกอนระหว่างการเผา
ผนึก ผลการวิจัยนี้แสดงถึงแนวทางที่มีประสิทธิภาพในการผลิตเซรามิกเซอร์โคเนียที่ประหยัด
พลังงานและเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับงบประมาณสนับสนุนจากสาขาวิชานวัตกรรมวัสดุ คณะวิทยาศาสตร์
มหาวิทยาลัยแม่โจ้

เอกสารอ้างอิง

- Abd El-Ghany, O.S., & Sherief, A.H. (2016). Zirconia based ceramics, some clinical and biological aspects: Review. **Future Dental Journal**, 2(2), 55–64.
- Bartoletti, A., Mercadelli, E., Gondolini, A., & Sanson, A. (2024). Exploring the Potential of Cold Sintering for Proton-Conducting Ceramics: A Review. **Materials**, 17(20), 5116.
- Funahashi, S., Guo, J., Guo, H., Wang, K., Baker, A.L., Shiratsuyu, K., & Randall, C.A. (2017). Demonstration of the cold sintering process study for the densification and grain growth of ZnO ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, 100(2), 546–553.
- Gong, Y., Xu, H., Zhu, G., Jiang, X., Wei, T., Long, S., & Zhao, Y. (2023). Preparation and properties of LiF transparent ceramics by cold sintering process. **Ceramics International**, 49(12), 20298–20303.
- Guo, H., Bayer, T.J.M., Guo, J., Baker, A., & Randall, C.A. (2017). Cold sintering process for 8 mol%Y2O3-stabilized ZrO2 ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, 37(5), 2303–2308.
- Guo, H., Guo, J., Baker, A., & Randall, C.A. (2017). Cold sintering process for ZrO2-based ceramics: significantly enhanced densification evolution in yttria-doped ZrO2. **Journal of the American Ceramic Society**, 100(2), 491–495.
- Guo, J., Guo, H., Baker, A.L., Lanagan, M.T., Kupp, E.R., Messing, G.L., & Randall, C.A. (2016). Cold Sintering: A Paradigm Shift for Processing and Integration of Ceramics. **Angewandte Chemie International Edition**, 55(38), 11457–11461.
- Guo, N., Zhu, G., Xu, H., Jiang, X., Zhang, X., Song, J., & Yu, A. (2022). Preparation of CaF2 transparent ceramics by cold sintering. **Ceramics International**, 48(23, Part A), 34184–34189.
- Jabr, A., Fanghanel, J., Fan, Z., Bermejo, R., & Randall, C. (2023). The effect of liquid phase chemistry on the densification and strength of cold sintered ZnO. **Journal of the European Ceramic Society**, 43(4), 1531–1541.
- Kelly, J.R., & Denry, I. (2008). Stabilized zirconia as a structural ceramic: An overview. **Dental Materials**, 24(3), 289–298.

- Kumar, M., Ben Achour, M.A., Lasgorceix, M., Quadros, P., Mincheva, R., Raquez, J.-M., & Leriche, A. (2024). Densification of hydroxyapatite through cold sintering process: Role of liquid phase chemistry and physical characteristic of HA powder. **Open Ceramics**, **17**, 100566.
- Tosoni, S., & Pacchioni, G. (2016). Acetic acid ketonization on tetragonal zirconia: Role of surface reduction. **Journal of Catalysis**, **344**, 465–473.
- Zhou, M.F., Hu, C.C., Yin, J.B., Jiang, Y., Liu, B., & Song, K.X. (2022). Cold sintering optimized SrF₂ microwave dielectric ceramics for the development of dielectric resonator antenna at 5G millimeter-wave band. **Ceramics International**, **48**(20), 29847–29853.