



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ การเตรียมและการวิเคราะห์สมบัติของแกนฟิล์ม
เซรามิกซิลิคอนไนไตรด์

โดย นายธนากร วาสนาเพียรพงศ์ และคณะ

15 มีนาคม พ.ศ. 2554

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ การเตรียมและการวิเคราะห์สมบัติของแกนพี้นปลอม
เซรามิกซิลิคอนไนไตรด์

โดย

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ชนากร วาสนาเพียรพงศ์

ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สนับสนุนโดยสำนักงานคณะกรรมการอุดมศึกษา และสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย
(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย สกอ. และ สกว. ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

บทคัดย่อ

ซิลิคอนไนไตรด์เซรามิก เป็นวัสดุที่มีความแข็ง ความแข็งแรง ความเหนียว และความเหนียวทางชีวภาพสูง จึงเป็นที่สนใจนำมาเตรียมเป็นวัสดุทันตกรรมครอบฟันเทียม ในงานวิจัยนี้ได้เตรียมวัสดุซิลิคอนไนไตรด์เซรามิกที่มีสีขาวจากส่วนผสมของแอลฟาซิลิคอนไนไตรด์ร้อยละ 89 โดยน้ำหนัก ร่วมกับตัวช่วยในการเผาผลาญ ในอัตราส่วนร้อยละโดยน้ำหนักของ ซิลิกา : แมกนีเซีย : อิตเทรียม เท่ากับ 3:3:5 บดผสมด้วยบอลล์มิลล์เป็นเวลา 24 ชั่วโมง โดยใช้เอธิลแอลกอฮอล์ และพอลิไวนิลพิวทีรอล ร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก ทำการขึ้นรูปด้วยการอัดไฮดรอลิกเผาไล่ตัวเชื่อมประสานที่ 600 องศาเซลเซียสในอากาศ และเผาผลาญเบื้องต้นที่อุณหภูมิ 1450 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน เพื่อให้สามารถเกลารูปเป็นครอบฟันเทียม แล้วจึงทำการเผาผลาญอีกครั้งที่ 1650 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน ซึ่งมีค่าการหดตัวหลังเผาร้อยละ 19.9 ซึ่งใกล้เคียงกับแท่งเซอร์โคเนียบล็อกทางการค้าที่นิยมใช้กันในทาง ทันตกรรม จนได้ชิ้นงานครอบฟันเทียมก่อนจะนำไปเคลือบผิวด้วยเคลือบฟันเทียม โดยใช้ผงแก้วบอโรซิลิเกต (Pyrex) ที่มีขนาดต่ำกว่า 150 ไมครอน ผสมเซอร์โคเนีย (ที่ทำให้เสถียรบางส่วนด้วยอิตเทรียม ร้อยละ 3) ปริมาตรร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก ผสมกับสารละลายพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ (ความเข้มข้นร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก) จำนวนร้อยละ 30 โดยน้ำหนักของส่วนผสมเคลือบฟันเทียม หลังจากทาสวนผสมเคลือบฟันเทียมลงบนชิ้นงานครอบฟันเทียมเซรามิกซิลิคอนไนไตรด์ด้วยพู่กันแล้วทำการเผาในเตาไฟฟ้าแบบท่อ ที่อุณหภูมิ 1000-1200 องศาเซลเซียส พบว่าอุณหภูมิที่เหมาะสมในการเผาเคลือบฟันเทียมคือ 1100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 15 นาที โดยได้ผิวเคลือบที่มีผลึกของคริสโตบาลิตเพียงเล็กน้อยซึ่งเป็นผลจากการเติมเซอร์โคเนีย มีการยึดเกาะผิวที่ดี มีความเรียบและมันเงา ไม่มีตำหนิ ไม่พบการร้าว โดยมีค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนที่ 3.98×10^{-6} ต่อองศาเซลเซียส มีสีค่อนข้างขาวและมีความทึบแสงพอสมควร และมีความแข็งที่ 4.0 จิกะพาสคัล ซึ่งใกล้เคียงกับเคลือบฟันมนุษย์

คำสำคัญ : ซิลิคอนไนไตรด์, ครอบฟัน, ฟันเทียม, วัสดุทันตกรรม, เคลือบฟัน

Abstract

Silicon nitride ceramic is an excellent material that has high strength, hardness, toughness, and bio-inertness. These properties are interested to apply for dental core material preparation. In this research, white silicon nitride ceramic was prepared from a mixture of alpha silicon nitride 89 % wt with sintering aid at a weight ratio of silica : magnesia : yttria as 3:3:5, respectively. The mixture was ball milled for 24 h using ethanol as a medium and added 1 %wt of polyvinyl butyral as a binder. After drying, the mixed powder was formed by hydraulic pressing and binder burnout at 600 °C in air. Specimens were pre-sintered at 1450 °C for 2 h in nitrogen atmosphere for the suitable hardness before machining to be an artificial dental core shape. The specimens were then sintered again at 1650 °C for 2 h in nitrogen atmosphere. Firing shrinkage was 19.9% which closed to a popular commercial zirconia block for dental materials. The sintered silicon nitride specimens represented the synthetic dental core were paintbrush coated by a veneer paste composed of borosilicate glass powder (<150 micrometer, Pyrex) with 5 %wt of zirconia powder (3 %wt Y₂O₃ - partial stabilized zirconia) and 30 %wt of polyvinyl alcohol (5 %wt solution). After coating the veneer on the silicon nitride specimens, the firing was performed in electric tube furnace between 1000-1200 °C. The specimens fired at 1100 °C for 15 min consisting small amount of cristobalite which is the effect of zirconia addition. The veneered specimens show good bonding, smooth and glossy without defect and crazing. The veneer has thermal expansion coefficient as $3.98 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, rather white and semi opaque, the Vickers hardness as 4.0 GPa which is closely to the human teeth.

Keywords : Silicon nitride ceramic, crown, veneer, dental materials

Executive Summary

วัตถุประสงค์ของโครงการ เพื่อที่จะศึกษาความเป็นไปได้ในการใช้วัสดุเซรามิกซิลิคอนไนไตรต์เป็นแกนเซรามิก และแก้วบอโรซิลิเกตเป็นวัสดุเคลือบผิว ทั้งในด้านความแข็งแรงของแรงยึดเกาะกันระหว่างวัสดุทั้งสอง และสภาพสีสันภายนอก

ผลงานวิจัยที่ได้รับ ได้เตรียมวัสดุซิลิคอนไนไตรต์เซรามิกที่มีสีขาวจากส่วนผสมของแอลฟาซิลิคอนไนไตรต์ร้อยละ 89 โดยน้ำหนัก ร่วมกับตัวช่วยในการเผาผนึก ในอัตราส่วนร้อยละโดยน้ำหนักของ ซิลิกา : แมกนีเซียม : อิตเทรียม เท่ากับ 3:3:5 บดผสมด้วยบอลล์มิลล์เป็นเวลา 24 ชั่วโมง โดยใช้เอทิลแอลกอฮอล์และพอลิไวนิลบิวทีรอล ร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก ทำการขึ้นรูปด้วยการอัดไฮดรอลิก เผลใส่ตัวเชื่อมประสานที่ 600 องศาเซลเซียสในอากาศ และเผาผนึกเบื้องต้นที่อุณหภูมิ 1450 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน เพื่อให้สามารถเกลารูปเป็นกรอบฟันเทียม แล้วจึงทำการเผาผนึกอีกครั้งที่ 1650 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน ซึ่งมีค่าการหดตัวหลังเผาร้อยละ 19.9 ซึ่งใกล้เคียงกับแท่งเซอร์โคเนียบล็อกทางการค้าที่นิยมใช้กันในทาง ทันตกรรม จนได้ชิ้นงานกรอบฟันเทียมก่อนจะนำไปเคลือบผิวด้วยเคลือบฟันเทียม โดยใช้ผงแก้วบอโรซิลิเกต (Pyrex) ที่มีขนาดต่ำกว่า 150 ไมครอน ผสมเซอร์โคเนีย (ที่ทำให้เสถียรบางส่วนด้วยอิตเทรียม ร้อยละ 3) ปริมาตรร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก ผสมกับสารละลายพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ (ความเข้มข้นร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก) จำนวนร้อยละ 30 โดยน้ำหนักของส่วนผสมเคลือบฟันเทียม หลังจากทาสวนผสมเคลือบฟันเทียมลงบนชิ้นงานกรอบฟันเทียมเซรามิกซิลิคอนไนไตรต์ด้วยพู่กันแล้วทำการเผาในเตาไฟฟ้าแบบท่อ ที่อุณหภูมิ 1000-1200 องศาเซลเซียส พบว่าอุณหภูมิที่เหมาะสมในการเผาเคลือบฟันเทียมคือ 1100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 15 นาที โดยได้ผิวเคลือบที่มีผลึกของคริสโตบาลิตเพียงเล็กน้อยซึ่งเป็นผลจากการเติมเซอร์โคเนีย มีการยึดเกาะผิวที่ดี มีความเรียบและมันเงา ไม่มีตำหนิ ไม่พบการร้าว โดยมีความสัมพันธ์การขยายตัวทางความร้อนที่ 3.98×10^{-6} ต่อองศาเซลเซียส มีสีค่อนข้างขาวและมีความทึบแสงพอสมควร และมีความแข็งที่ 4.0 จิกะพาสคัล ซึ่งใกล้เคียงกับเคลือบฟันมนุษย์ และมีความเข้ากันได้ทางชีวภาพไม่มีความเป็นพิษต่อเซลล์เยื่อบุกระพุ้งแก้ม และมีการทดลองการปรับสีของตัวเดิมที่ให้ออกไซด์ของโลหะได้แก่ เหล็ก และไทเทเนียม ปริมาตรร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก สามารถให้ความเหลืองของวัสดุเคลือบผิวเหมาะสมที่สุด แต่อย่างไรก็ตามปริมาณความเข้มสีเหลืองของกรอบฟันเทียมขึ้นอยู่กับความเหมาะสมของสีฟันของผู้ป่วยแต่ละราย

กิตติกรรมประกาศ

โครงการวิจัยนี้สำเร็จลุล่วงได้ดี เนื่องจากได้รับความอนุเคราะห์สนับสนุนงบประมาณ โดยสำนักงานคณะกรรมการอุดมศึกษา และสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย อีกทั้งการสนับสนุนและความช่วยเหลือทั้งในด้านวิชาการ และการดำเนินการวิจัย จากท่านทั้งหลายและหน่วยงานต่างๆ ที่เกี่ยวข้อง ดังนี้

ขอขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร.สุพัตรา จินาวัฒน์ ในฐานะนักวิจัยที่ปรึกษาและอาจารย์พี่เลี้ยง และอาจารย์ ทันตแพทย์หญิง ดร.ภาวิณี ภูมิพัทธ์วุฒิกุล ที่กรุณาให้ความรู้คำแนะนำ ความช่วยเหลือและการแก้ไขปัญหาตลอดระยะเวลาในการทำวิจัย

ขอบคุณนางสาวรญา วนานุรักษ์วงศ์ นิสิตปริญญาโท ในที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ซึ่งเป็นผู้ช่วยทำวิจัยหลักของงานนี้

หน่วยปฏิบัติการวิจัยเซรามิกขั้นสูง ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ศูนย์ความเป็นเลิศแห่งชาติด้านปิโตรเลียม ปิโตรเคมี และวัสดุขั้นสูง

สถาบันวิจัยโลหะและวัสดุ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่กรุณาให้การอนุเคราะห์ใช้เครื่องมือในการทดสอบของงานวิจัย

ทพญ. กมลพร วัฒนเสริมกิจ และ นทพ. ลภัสสรดา กาญจนพัฒน์กุล คณะทันตแพทยศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ให้คำแนะนำและความรู้เกี่ยวกับวัสดุทันตกรรม

คณาจารย์และเพื่อนๆ ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ให้ความช่วยเหลือในการทดลองวิจัย

สุดท้ายขอขอบพระคุณครอบครัวผู้วิจัย ที่คอยให้การสนับสนุน และกำลังใจในทุกๆ ความสำเร็จมาโดยตลอด

สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อ	ก
Abstract	ข
Executive Summary	ค
กิตติกรรมประกาศ	ง
สารบัญ	จ
สารบัญตาราง.....	ฉ
สารบัญรูป.....	ญ
บทที่ 1 บทนำ ความสำคัญ และที่มาของปัญหาที่ทำการวิจัย	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย.....	3
1.3 ขอบเขตของการวิจัย.....	3
1.3.1 ศึกษาสมบัติต่างๆ ของเซรามิกซิลิคอนไนไตรด์ที่เตรียมได้	3
1.3.2 เตรียมผิวให้เหมาะกับการเคลือบผิว ด้วยการขัด และเผาออกซิเดชัน	3
1.3.3 ศึกษาเงื่อนไขต่างๆ ในการเคลือบผิวแก้วบอโรซิลิเกต	3
1.3.4 ศึกษารอยต่อระหว่างแกนเซรามิกและชั้นเคลือบ ทั้งความแข็งแรง แรงยึดเกาะ และปฏิกริยาระเคมีบริเวณรอยต่อ	3
1.3.5 ค่าและวิเคราะห์สี ความโปร่งแสง และความมันวาว	4
1.3.6 ศึกษาความเป็นพิษ และความเฉื่อยทางชีวภาพของตัวอย่างที่เตรียมได้	4
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	4
บทที่ 2 ผลงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	5
2.1 ซิลิคอนไนไตรด์	5
2.1.1 ลักษณะโครงสร้างโมเลกุลของซิลิคอนไนไตรด์.....	5
2.1.2 สมบัติโดยทั่วไปของซิลิคอนไนไตรด์	10
2.1.3 การใช้งานทางด้านต่างๆ ของเซรามิกซิลิคอนไนไตรด์	10
2.2 การผลิตชิ้นงานเซรามิกซิลิคอนไนไตรด์.....	13
2.2.1 การเกิดพันธะปฏิกริยา (Reaction-Bonded Silicon Nitride : RBSN).....	13
2.2.2 การให้แรงอัดขณะร้อน (Hot Pressed Silicon Nitride : HPSN).....	13
2.2.3 การเผาผนึก (Sintered Silicon Nitride : SSN).....	13
2.2.4 การเผาผนึกร่วมกับการเกิดพันธะปฏิกริยา (Sintered Reaction-Bonded Silicon Nitride : SRBSN)	14

2.2.5	การให้แรงดันความร้อนทุกทิศทาง (Hot Isostatically Pressed Silicon Nitride : HIPSN).....	14
2.2.6	การให้แรงดันความร้อนทุกทิศทางและเกิดพันธะปฏิกิริยา (Hot Isostatically Pressed Reaction-Bonded Silicon Nitride : HIPRBSN)	14
2.2.7	การเผาผนึกและให้แรงดันความร้อนทุกทิศทาง (Hot Isostatically Pressed Sintered Silicon Nitride : HIPSSN).....	14
2.2.8	การให้แรงดันความร้อนทุกทิศทาง เผาผนึกและเกิดพันธะปฏิกิริยา (Hot Isostatically Pressed Sintered Reaction-Bonded Silicon Nitride : HIPSRBSN)	14
2.3	แก้วอโรซิลิกเกต	15
2.4	ปอร์ซเลน.....	16
2.4.1	อะลูมินัสปอร์ซเลน (Aluminous porcelain)	16
2.4.2	ไดคอร์ (Dicor).....	17
2.4.3	อินซีแรม (In-ceram).....	17
2.4.4	ไอพีเอสเอ็มเพรส (IPS-Empress).....	17
2.5	เซอร์โคเนีย.....	19
2.6	เทคนิคการเตรียมครอบฟันเทียมด้วยเครื่องกลึงอัตโนมัติ[23]	21
2.6.1	จัดเตรียมแท่งบล็อกเซอร์โคเนีย	21
2.6.2	การกลึงขึ้นรูปครอบฟันเทียม	22
2.6.3	การเผาครอบฟันเทียม	22
2.7	การเตรียมครอบฟันเทียมด้วยการขึ้นรูปหล่อแบบ[24]	23
2.7.1	แม่แบบมาตรฐาน.....	23
2.7.2	สารเคลือบช่วยถอดแบบ	23
2.7.3	การเตรียมแม่พิมพ์ชนิดซิลิโคน (Polymerizing silicone).....	24
2.7.4	สารช่วยให้เปียกผิว (Wetting agent).....	24
2.7.5	การเตรียมแม่พิมพ์พลาสติกเทอร์ซันด์ไวต์อินซีแรม (Vita In-ceram Special Plaster).....	25
2.7.6	การเตรียมส่วนผสมของแกนฟันเทียม	26
2.7.7	การตกแต่งครอบฟันเทียม.....	26
2.7.8	การเตรียมวัสดุเคลือบผิว.....	27
2.7.9	ครอบฟันเทียม.....	27
2.8	ผลงานวิจัยอื่นที่เกี่ยวข้อง	28
2.8.1	ผลงานวิจัยเกี่ยวกับงานทางทันตกรรม	28
2.8.2	ผลงานวิจัยเกี่ยวกับงานทางชีวภาพในร่างกายมนุษย์.....	28

บทที่ 3	วิธีการดำเนินวิจัย	30
3.1	สารเคมีและวัตถุดิบที่ใช้ในการทดลอง	30
3.1.1	วัตถุดิบสำหรับการผลิตแกนฟัน (Dental core)	30
3.1.2	วัตถุดิบสำหรับการผลิตวัสดุเคลือบผิวฟัน (Veneering Materials)	30
3.1.3	สารเคมีที่ทำให้โลหะออกไซด์สำหรับปรับสีของวัสดุเคลือบผิว	30
3.2	อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง	31
3.3	การเตรียมตัวอย่าง	31
3.3.1	การเตรียมผงส่วนผสมวัตถุดิบ	31
3.3.2	การขึ้นรูปชิ้นงาน	33
3.3.3	การเผาผนึก	33
3.3.4	การเตรียมแก้วบอโรซิลิเกต (วัสดุเคลือบผิว) เคลือบบนซิลิโคนไนไตรด์	35
3.3.5	การปรับสีของวัสดุเคลือบผิวโดยการเติมออกไซด์ของโลหะ	36
3.3.6	การกลาหรือตกแต่งฟันเทียมให้มีรูปร่างเหมือนฟันมนุษย์	36
3.4	แผนผังการทดลอง	37
3.5	การวิเคราะห์สมบัติของตัวอย่างชิ้นงาน	39
3.5.1	การวัดความหนาแน่น	39
3.5.2	การวิเคราะห์องค์ประกอบทางเฟสของวัสดุเคลือบผิว	40
3.5.3	การวัดความแข็ง	41
3.5.4	การวัดค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อน	42
3.5.5	การวิเคราะห์สี	42
3.5.6	การวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างจุลภาค	43
3.5.7	การวัดค่าแรงยึดเกาะกันระหว่างวัสดุทดแทนฟันและวัสดุเคลือบผิว (Tensile Strength)	44
3.5.8	การวิเคราะห์ความเข้ากันได้ทางชีวภาพ	45
บทที่ 4	ผลการทดลอง	46
4.1	ลักษณะทางกายภาพ	46
4.2	การวิเคราะห์องค์ประกอบทางเฟสของผิวเคลือบด้วยเครื่อง X-ray diffractometer (XRD)	51
4.3	ค่าความแข็งของผิวเคลือบด้วยเครื่อง Vickers Hardness Tester	56
4.4	ค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนด้วยเครื่อง Dilatometer	57
4.5	การวิเคราะห์สีด้วยเครื่อง Chromameter	58
4.6	การวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างจุลภาคด้วยเครื่อง Scanning Electron Microscope (SEM)	59

4.7 ค่าแรงยึดเกาะระหว่างวัสดุทดแทนฟันและวัสดุเคลือบผิวด้วยเครื่อง Instron Testing Machine.....	63
4.8 การทดลองเตรียมตัวอย่างเผาผนึกเบื้องต้นสำหรับการกลึงขึ้นรูปครอบฟัน	65
4.9 การปรับสีของวัสดุเคลือบผิวด้วยโลหะออกไซด์.....	67
4.10 ผลของการเตรียมชิ้นงานที่มีรูปร่างเหมือนฟันมนุษย์.....	71
4.11 ผลการวิเคราะห์ความเป็นพิษของชิ้นงานตัวอย่างฟันปลอม.....	72
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัย และข้อเสนอแนะ	73
5.1 สรุปผลการวิจัย.....	73
5.2 ข้อเสนอแนะ	73
Output ที่ได้จากโครงการวิจัย.....	74
รายการอ้างอิง	75
ภาคผนวก.....	79
ภาคผนวก ก.....	80
ภาคผนวก ข.....	81
ภาคผนวก ค.....	83
ภาคผนวก ง.....	84
ภาคผนวก จ Manuscript ที่ส่งไปตีพิมพ์ในวารสารวิชาการ	89

สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 2.1 สมบัติทางกายภาพของซิลิคอนไนไตรต์ในแต่ละโครงสร้างผลึก	8
ตารางที่ 2.2 สมบัติต่างๆ ของวัสดุซิลิคอนไนไตรต์.....	10
ตารางที่ 2.3 สมบัติต่างๆ ของแก้วบอโรซิลิเกต.....	15
ตารางที่ 2.4 การเปรียบเทียบสมบัติทางกลของพินมนุษย์กับวัสดุทันตกรรมชนิดต่างๆ.....	18
ตารางที่ 2.5 การเปรียบเทียบสมบัติต่างๆ ของพินมนุษย์กับปอร์ซเลน.....	18
ตารางที่ 2.6 ตัวอย่างเซอวีโคเนียที่ใช้ในงานทันตกรรมชนิดต่างๆ.....	20
ตารางที่ 3.1 ค่าความหนาแน่นทางทฤษฎีของสารต่างๆ	40
ตารางที่ 4.1 ค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนของวัสดุ	57
ตารางที่ 4.2 ค่า L , a และ b ของวัสดุครอบฟันและวัสดุเคลือบผิว.....	59
ตารางที่ 4.3 ค่าแรงยึดเกาะระหว่างวัสดุทดแทนฟันและวัสดุเคลือบผิวที่ผ่านการเผา ณ อุณหภูมิต่างๆ	64
ตารางที่ 4.4 ค่าเฉลี่ยของค่าแรงยึดเกาะระดับจุลภาคและค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของวัสดุทดแทน ฟันและวัสดุเคลือบผิวชนิดต่างๆ	64
ตารางที่ 4.5 ค่าความแข็งของชิ้นงานหลังการเผาผนึกเบื้องต้นและการหดตัวหลังเผาผนึก สมบูรณ์ของชิ้นงานซิลิคอนไนไตรต์.....	65
ตารางที่ 4.6 ค่าความแข็งของแก้วบอโรซิลิเกต	66
ตารางที่ 4.7 เปรียบเทียบค่าความแข็งของวัสดุเคลือบผิวชนิดต่างๆ	66
ตารางที่ 4.8 ค่า L , a และ b ของวัสดุเคลือบผิวที่มีการเติมออกไซด์ของโลหะในปริมาณต่างๆ	70

สารบัญญรูป

หน้า

รูปที่ 2.1 การเชื่อมกันแบบเตตระฮีดรอลของอะตอมซิลิคอน (Si) กับอะตอมไนโตรเจน (N).....	6
รูปที่ 2.2 โครงสร้างผลึกของซิลิคอนไนไตรด์	6
รูปที่ 2.3 (ก.) ลักษณะโครงสร้างผลึกแบบ ABCD (ข.) โครงสร้าง ABCD แบบ 3 มิติของ α - Si ₃ N ₄	7
รูปที่ 2.4 (ก.) ลักษณะโครงสร้างผลึกแบบ AB (ข.) โครงสร้าง AB แบบ 3 มิติของ β - Si ₃ N ₄ ...	8
รูปที่ 2.5 โครงสร้างผลึกแบบ 3 มิติของ c- Si ₃ N ₄	9
รูปที่ 2.6 กลไกการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกจากแอลฟาซิลิคอนไนไตรด์เป็นบีตาซิลิคอน- ไนไตรด์ขณะเผาผนึก.....	9
รูปที่ 2.7 ตัวอย่างสปริงที่ทำจากซิลิคอนไนไตรด์	11
รูปที่ 2.8 ตัวอย่างส่วนประกอบของเครื่องยนต์ที่ทำจากซิลิคอนไนไตรด์.....	12
รูปที่ 2.9 กระจกสะท้อนเทียมชนิดซิลิคอนไนไตรด์	12
รูปที่ 2.10 กระจกสะท้อนเทียมและข้อต่อหัวเข้า.....	13
รูปที่ 2.11 ภาพจำลองกลไกการเพิ่มความเหนียวของเซอร์โคเนีย	19
รูปที่ 2.12 แท่งบล็อกเซอร์โคเนียชนิดไวต้า.....	21
รูปที่ 2.13 การกลิ้งขึ้นรูปแกนฟันเทียม	22
รูปที่ 2.14 การเคลือบผิวฟัน.....	22
รูปที่ 2.15 แม่แบบสำหรับทำแม่พิมพ์ครอบฟันเทียม.....	23
รูปที่ 2.16 สารเคลือบเงาชนิดไวต้าอินซีแรม	23
รูปที่ 2.17 แม่พิมพ์ชนิดซิลิโคน	24
รูปที่ 2.18 สารช่วยให้เปียกผิว	24
รูปที่ 2.19 การทำแม่พิมพ์พลาสติกครอบฟันเทียม	25
รูปที่ 2.20 การเตรียมแกนฟันเทียม	26
รูปที่ 2.21 การตกแต่งครอบฟันเทียม	26
รูปที่ 2.22 การเคลือบผิวฟันด้วยวัสดุเคลือบผิวชนิด Vita In-ceram Alumina Glass	27
รูปที่ 2.23 ครอบฟันเทียม	27
รูปที่ 2.24 การแพ้โลหะผสมของผู้ป่วย	28
รูปที่ 3.1 ลักษณะโครงสร้างจุลภาคของผงวัสดุซิลิคอนไนไตรด์และตัวช่วยในการเผาผนึก	32
รูปที่ 3.2 เตาเผาควบคุมบรรยากาศ.....	34

รูปที่ 3.3	ลักษณะการวางชิ้นงานในเตาเผาควบคุมบรรยากาศ	34
รูปที่ 3.4	กราฟแสดงอุณหภูมิ เวลา ความดันของการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1650 องศาเซลเซียส	35
รูปที่ 3.5	แผนผังการเตรียมชิ้นงานเซรามิกซิลิคอนไนไตรต์	37
รูปที่ 3.6	แผนผังการเตรียมแก้วบอโรซิลิเกต (วัสดุเคลือบผิว) เคลือบบนผิวซิลิคอนไนไตรต์...38	
รูปที่ 3.7	เครื่อง X-Ray Diffractometer.....	40
รูปที่ 3.8	เครื่อง Vickers Hardness Tester	41
รูปที่ 3.9	เครื่อง Dilometer.....	42
รูปที่ 3.10	เครื่อง Chromameter รุ่น CR-200 ผลิตโดยบริษัท Minolta	43
รูปที่ 3.11	กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope, SEM)	43
รูปที่ 3.12	เครื่อง Instron Testing Machine	44
รูปที่ 4.1	ลักษณะทั่วไปของชิ้นงานซิลิคอนไนไตรต์.....	46
รูปที่ 4.2	ลักษณะพื้นผิวของเคลือบแก้วบอโรซิลิเกต (a-i) และแก้วบอโรซิลิเกตผสมเซอร์โคเนีย ปริมาณร้อยละ 5 (j-r) บนผิวซิลิคอนไนไตรต์ ณ อุณหภูมิต่างๆ.....	48
รูปที่ 4.3	XRD patterns ของวัสดุเคลือบผิวชนิดแก้วบอโรซิลิเกตและแก้วบอโรซิลิเกตผสมเซอร์โคเนียปริมาณร้อยละ 5 ที่ยังไม่ได้ผ่านการเผา	51
รูปที่ 4.4	XRD patterns ของวัสดุเคลือบผิวชนิดแก้วบอโรซิลิเกตบนซิลิคอนไนไตรต์ที่ผ่านการเผา ณ อุณหภูมิต่างๆ.....	53
รูปที่ 4.5	XRD Patterns ของวัสดุเคลือบผิวชนิดแก้วบอโรซิลิเกตผสมเซอร์โคเนีย ปริมาณร้อยละ 5 บนซิลิคอนไนไตรต์ที่ผ่านการเผา ณ อุณหภูมิต่างๆ	54
รูปที่ 4.6	การขยายตัวทางความร้อนของแก้วที่มีตัวเติมชนิด TiO ₂ (No.1), TiO ₂ /CeO ₂ (No.2), TiO ₂ /ZrO ₂ (No.3), TiO ₂ /La ₂ O ₃ (No.4) และ TiO ₂ /Y ₂ O ₃ (No.5) ที่ผ่านการเผา อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง.....	55
รูปที่ 4.7	ค่าความแข็งของวัสดุเคลือบผิวชนิดแก้วบอโรซิลิเกตที่ผ่านการเผา ณ อุณหภูมิต่างๆ	56
รูปที่ 4.8	ค่าความแข็งของวัสดุเคลือบผิวชนิดแก้วบอโรซิลิเกตผสมเซอร์โคเนียที่ผ่านการเผา ณ อุณหภูมิต่างๆ	57
รูปที่ 4.9	การขยายตัวทางความร้อนของวัสดุ.....	58

รูปที่ 4.10 ลักษณะโครงสร้างจุลภาคของชิ้นงานเคลือบด้วยแก้วบอโรซิลิเกต (a - i) และแก้วบอโรซิลิเกตผสมเซอร์โคเนีย ปริมาณร้อยละ 5 (j - r) เคลือบบนผิวซิลิคอนไนไตรด์ที่อุณหภูมิต่างๆ.....60

รูปที่ 4.11 ลักษณะโครงสร้างจุลภาคของชิ้นงานที่เตรียมวัสดุเคลือบผิวด้วย(ก) วิธีเคลือบขึ้นรูปด้วยมือและ (ข) ระบบ CAD/CAM.....63

รูปที่ 4.12 วัสดุเคลือบผิวชนิดแก้วบอโรซิลิเกตผสมเซอร์โคเนีย ปริมาณร้อยละ 5 ที่มีตัวเติมไอรอน-ออกไซด์ และไทเทเนียมไดออกไซด์ก่อนการเผาเคลือบ68

รูปที่ 4.13 วัสดุเคลือบผิวชนิดแก้วบอโรซิลิเกตผสมเซอร์โคเนีย ปริมาณร้อยละ 5 ที่มีตัวเติมไอรอน-ออกไซด์ และไทเทเนียมไดออกไซด์ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส69

รูปที่ 4.14 ชิ้นงานตัวอย่าง(ก) ครอบฟันเทียมซิลิคอนไนไตรด์เคลือบผิวด้วย (ข) แก้วบอโรซิลิเกตและ (ค) แก้วบอโรซิลิเกตผสมเซอร์โคเนีย ปริมาณร้อยละ 571

รูปที่ 4.15 ผลการวิเคราะห์ cytotoxic ของตัวอย่างโดยใช้เซลล์ gingival fibroblast 72

รูปที่ 4.16 ผลการวิเคราะห์ cytotoxic ของตัวอย่างโดยใช้เซลล์ PDL.....72

บทที่ 1

บทนำ ความสำคัญ และที่มาของปัญหาที่ทำการวิจัย

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ในทางทันตกรรมมีการนำวัสดุหลายชนิดมาใช้ในการบูรณะฟันโดยการครอบฟัน (crown) หรือสะพานฟัน อาทิเช่น ครอบฟันเทียมแบบการใช้โลหะทั้งหมด แบบเซรามิกร่วมกับโลหะ (metal-ceramic restoration) และแบบเซรามิกทั้งหมด (All ceramic restoration) สำหรับครอบฟันเทียมที่ทำมาจากโลหะทั้งหมดนั้นเหมาะสำหรับการใช้งานในส่วนของฟันกรามหรือฟันหลัง เนื่องจากโลหะมีสมบัติทางด้านความแข็งแรงและสามารถทนทานต่อแรงกระแทกได้ดีมาก จึงเหมาะสำหรับการบดเคี้ยว อย่างไรก็ตามโลหะมีข้อจำกัดในเรื่องของความสวยงามจึงไม่เหมาะสำหรับฟันหน้า อีกทั้งยังมีปัญหาทางด้านความเข้ากันได้กับเนื้อเยื่อ (biocompatibility) เช่น การเกิดพิษจากออกไซด์ของโลหะ (toxic oxide) ที่ใช้เป็นส่วนประกอบของครอบฟันเทียม หรือการแพ้โลหะผสมบางชนิดของผู้ป่วยที่อาจเกิดขึ้นได้เช่น แพลเลเดียม (palladium) และ นิกเกิล (nickel)[1,2] นอกจากนี้ผู้ป่วยบางรายมีความกังวลเกี่ยวกับสารพิษตกค้างจากโลหะบางชนิด เช่น การบูรณะฟันด้วยวัสดุอมัลกัมในงานครอบฟันหรือสะพานฟัน ดังนั้นการใช้โลหะเพื่อบูรณะฟันจึงมีความนิยมลดลง

ต่อมามีการปรับปรุงและพัฒนาจากโลหะทั้งหมดมาเป็นเซรามิกร่วมกับโลหะในการบูรณะฟัน ซึ่งเป็นที่นิยมในการครอบฟันและสะพานฟันจนถึงปัจจุบัน โดยเนื่องจากเซรามิกส่วนใหญ่มีความแข็งแรงไม่เพียงพอจึงต้องมีการใช้โลหะเป็นโครงสร้างภายในเพื่อให้เกิดความแข็งแรงและใช้วัสดุเซรามิกชนิดปอร์ซเลน (porcelain) เป็นวัสดุเคลือบผิวฟัน ซึ่งค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนของปอร์ซเลนและโลหะที่เป็นโครงสร้างภายในต้องมีความเหมาะสมกัน เนื่องจากภาวะการเย็นตัวลงจากการเผาที่อุณหภูมิสูงลงสู่อุณหภูมิต่ำของโลหะจะเกิดการหดตัวมากกว่าปอร์ซเลน ดังนั้นควรเลือกใช้โลหะที่มีค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนมากกว่าปอร์ซเลนเพียงเล็กน้อยประมาณ $0.5-1.0 \times 10^{-6}$ ต่อองศาเซลเซียส ซึ่งค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนที่แตกต่างกันเล็กน้อยนี้จะส่งผลให้เกิดความเค้นแบบอัดที่พื้นผิวสามารถช่วยเพิ่มความแข็งแรงให้กับฟันเทียมได้[3] อย่างไรก็ตามแม้ว่าโลหะจะช่วยในเรื่องของความแข็งแรงแต่ยังคงมีข้อจำกัดในการใช้งานกล่าวคือ โลหะจะลดการส่องผ่านของแสงส่งผลให้ครอบฟันมีความทึบแสงหรือมองเห็นสีของโลหะที่เป็นส่วนประกอบ ทำให้ความสวยงามจึงยังไม่ใกล้เคียงกับฟันธรรมชาติเท่าใดนัก นอกจากนี้โลหะอาจเกิดปฏิกิริยากับเนื้อเยื่อหรือไอออนของโลหะทำให้สีของขอบเหงือกเกิดการเปลี่ยนแปลงได้[4] ด้วยเหตุนี้จึงมีการพัฒนาสมบัติและคุณภาพเซรามิกให้มีความแข็งแรงเพิ่มขึ้นจนสามารถนำไปใช้ได้ทั้งวัสดุทดแทนฟันและวัสดุเคลือบผิวฟันซึ่งปราศจากโครงโลหะร่วมเรียกว่า วัสดุเซรามิกทั้งหมด (all-ceramic material) ปัจจุบันการบูรณะฟันด้วยการครอบฟันและสะพานฟันมีการนำวัสดุเซรามิกทั้งหมดมาใช้กันมาก

ขึ้น โดยเฉพาะอย่างยิ่งในพื้นที่ต้องการความสวยงาม เช่น ฟันหน้า ทั้งนี้เนื่องจากวัสดุเซรามิกทั้งหมดมีสมบัติทางแสง เช่น การดูดซับ การกระจาย และการส่องผ่านของแสงใกล้เคียงกับฟันธรรมชาติมากกว่าการใช้เซรามิกร่วมกับโลหะ นอกจากนี้วัสดุเซรามิกทั้งหมดยังมีสมบัติการเข้ากันได้ทางชีวภาพกับเนื้อเยื่อในช่องปากได้เป็นอย่างดี มีความต้านทานต่อสารเคมีและความร้อน อีกทั้งช่วยขจัดปัญหาเกี่ยวกับการแพ้โลหะในผู้ป่วยบางราย[5]

วัสดุเซรามิกที่เป็นที่นิยมในการผลิตทางทันตกรรมประดิษฐ์หรือฟันเทียมคือ เซอร์โคเนียทำให้เสถียรบางส่วนด้วยอิตเทรีย (Yttrium oxide partially-stabilized zirconia, YPSZ) เช่น เซอร์คอน (Circon) ลาวา (Lava) เดนเซอร์ (Denzir) และดีซีเซอร์คอน (DC-Zircon) เป็นต้น ซึ่งทำหน้าที่เป็นแกนฟัน (ceramic core) หรือครอบฟันยึดกับคอฟันเดิมหรือรากฟันเทียมที่เป็นโลหะกลุ่มไทเทเนียมและปอร์ซเลนเคลือบฟัน ซึ่งทำหน้าที่เป็นผิวเคลือบฟัน สามารถปรับค่าความแข็งให้ใกล้เคียงกับฟันธรรมชาติซึ่งเป็นฟันคู่สบ ปรับสีฟันให้ใกล้เคียงกับฟันธรรมชาติเดิมที่อยู่ข้างเคียงได้ วัสดุเซรามิกสำหรับวัสดุเคลือบฟันมีหลายชนิดด้วยกันขึ้นอยู่กับโครงสร้างทางเคมีและชนิดของวัสดุที่แตกต่างกันออกไป ได้แก่ ไอพีเอสเอ็มเพรส (IPS Empress) เอ็มเพรส 2 (Empress 2) อินซีแรมอะลูมินา (In-ceram Alumina) โพรซีราอลซีแรม (Procera Allceram) เป็นต้น

เหตุผลหลักในการเลือกใช้เซอร์โคเนียเป็นวัสดุทดแทนฟันในการทำฟันเทียมเนื่องจากเป็นวัสดุเซรามิกที่มีความแข็งสูง ความแข็งแรงสูง ทนทานต่อการแตกหัก มีความเหนียวสูงกว่าเซรามิกทั่วไป มีความเข้ากันได้กับเนื้อเยื่อของร่างกายมนุษย์และมีสีค่อนข้างขาวเหมาะที่จะใช้เป็นวัสดุทดแทนฟัน อย่างไรก็ตามมีรายงานว่าเซอร์โคเนียสามารถเกิดความไม่เสถียรทางโครงสร้างได้ในภาวะที่มีความชื้น เนื่องจากโมเลกุลของน้ำสามารถแทรกในโครงสร้างของเซอร์โคเนียได้ ทำให้โครงสร้างเกิดการเปลี่ยนแปลงหรือบิดเบี้ยวไป เกิดความเค้นและรอยแตกที่บริเวณผิวเกรน^[6] อาจมีแนวโน้มทำให้เกิดปัญหาในการใช้งานต่อไปได้ จึงเป็นเหตุให้สนใจศึกษาซิลิคอนไนไตรด์เป็นวัสดุทดแทน

ซิลิคอนไนไตรด์จึงเป็นวัสดุเซรามิกอีกชนิดหนึ่งที่น่าสนใจในการผลิตทางทันตกรรมประดิษฐ์ เนื่องจากซิลิคอนไนไตรด์มีความแข็ง ความแข็งแรง และความเหนียวสูงเช่นเดียวกับเซอร์โคเนีย อีกทั้งซิลิคอนไนไตรด์มีค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนที่ต่ำเพียงประมาณ 3.0×10^{-6} ต่อองศาเซลเซียส ซึ่งเป็นข้อดีเหนือเซอร์โคเนียหรืออะลูมินาที่มีค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนสูงกว่า 3 ถึง 4 เท่าตัว อันจะทำให้ซิลิคอนไนไตรด์มีค่าการทนทานต่อการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิโดยเฉียบพลันมากกว่าเซอร์โคเนียหรืออะลูมินา สำหรับวัสดุเคลือบผิวชั้นนอกบนวัสดุทดแทนฟันซิลิคอนไนไตรด์นั้นจะต้องมีค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนที่ต่ำใกล้เคียงกับซิลิคอนไนไตรด์เพื่อให้สามารถเข้ากันได้กับผิวของซิลิคอนไนไตรด์ได้ดี พบว่าแก้วบอโรซิลิเกตเป็นวัสดุที่น่าสนใจในการนำมาใช้เป็นวัสดุเคลือบผิวซึ่งมีสมบัติเฉื่อยต่อปฏิกิริยาเคมีต่างๆ และมีความทนทานต่อการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิโดยเฉียบพลันได้ดี ในการใช้งานของแก้วบอโรซิลิเกตนิยมใช้เป็นภาชนะหรือปีกเกอร์ใส่สารเคมีต่างๆ เนื่องจากมีความทนทานต่อสภาพกรดต่างและสารเคมีของอาหารในช่องปากได้เป็นอย่างดี

ดี มีความแข็งแรงดี ทนต่อการขูดขีด และสามารถที่จะปรับค่าความโปร่งแสงและสีได้ด้วยการเติมออกไซด์ของโลหะบางชนิดลงไป ทำให้สามารถเตรียมกรอบพื้นที่เย็บที่มีสีสน ความโปร่งแสง และความมันวาวที่ใกล้เคียงกับพื้นธรรมชาติเดิมข้างเคียงได้

ที่ผ่านมายังไม่พบการนำซิลิคอนไนไตรต์มาใช้งานทางด้านทันตกรรมประดิษฐ์เป็นวัสดุทดแทนฟันได้เนื่องจากมีสีเทาถึงสีเทาเข้มและดำ ทั้งๆ ที่ผงซิลิคอนไนไตรต์ตั้งต้นที่ใช้ในการเตรียมวัสดุเซรามิกมีสีขาวถึงขาวครีม แต่สีเทาเข้มที่เกิดขึ้นนั้นเนื่องจากการเติมออกไซด์ของโลหะบางชนิดเพื่อช่วยในการเผาผนึกรวมทั้งอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาผนึกที่สูงถึง 1850 องศาเซลเซียสขึ้นไป จากงานวิจัยที่ผ่านมาของ Wasanapiampong T. และคณะ [7] ได้ศึกษาการเตรียมซิลิคอนไนไตรต์โดยการใช้ออกไซด์ของซิลิคอน แมกนีเซียม และอิตเทรียมเป็นตัวช่วยในการเผาผนึก ในอัตราส่วนร้อยละโดยน้ำหนัก 3:3:5 ตามลำดับ พบว่าสามารถเตรียมเซรามิกซิลิคอนไนไตรต์ให้มีความหนาแน่นสูงได้ด้วยการเผาผนึกที่อุณหภูมิต่ำกว่าทุกๆ ไปคือ ที่ประมาณ 1650 องศาเซลเซียสและมีสีขาวเหมาะสำหรับการผลิตเป็นวัสดุทดแทนฟันในงานทางทันตกรรม

แต่เนื่องจากวัสดุเคลือบผิวชั้นนอกสำหรับแกนเซรามิกเซอร์โคเนีย จะเป็นวัสดุกลุ่มปอร์ซเลนที่มีค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนสูงใกล้เคียงกัน และไม่สามารถใช้งานกับวัสดุเซรามิกซิลิคอนไนไตรต์ได้ จึงจำเป็นต้องมีการศึกษาวัสดุอื่นแทน โดยการค้นคว้าและการทดลองเบื้องต้น พบว่าแก้วบอโรซิลิเกต ซึ่งมีค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนต่ำใกล้เคียงกับซิลิคอนไนไตรต์ อีกทั้งแก้วบอโรซิลิเกตมีความเฉื่อยต่อปฏิกิริยาเคมีต่างๆ เป็นที่นิยมในการใช้งานเป็นภาชนะ ปีกเกอร์ใส่สารเคมีต่างๆ ได้ มีความแข็งแรงดี และสามารถที่จะปรับค่าความโปร่งแสงและสีได้ด้วยการเติมออกไซด์บางชนิดลงไป จึงน่าจะมีความเหมาะสมที่จะนำมาใช้เป็นวัสดุเคลือบได้ และเป็นที่มาของการเสนอโครงการวิจัยนี้ เพื่อที่จะศึกษาความเป็นไปได้ในการใช้วัสดุเซรามิกซิลิคอนไนไตรต์เป็นแกนเซรามิก และแก้วบอโรซิลิเกตเป็นวัสดุเคลือบผิว

1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

เพื่อที่ศึกษาความเป็นไปได้ในการใช้วัสดุซิลิคอนไนไตรต์ในงานทันตกรรมและแก้วบอโรซิลิเกตเป็นวัสดุเคลือบผิว ทั้งในด้านแรงยึดเกาะระหว่างวัสดุทั้งสองและสภาพสีสนภายนอก

1.3 ขอบเขตของการวิจัย

- 1.3.1 ศึกษาสมบัติต่างๆ ของเซรามิกซิลิคอนไนไตรต์ที่เตรียมได้
- 1.3.2 เตรียมผิวให้เหมาะกับการเคลือบผิว ด้วยการขัด และเผาออกซิเดชัน
- 1.3.3 ศึกษาเงื่อนไขต่างๆ ในการเคลือบผิวแก้วบอโรซิลิเกต
- 1.3.4 ศึกษารอยต่อระหว่างแกนเซรามิกและชั้นเคลือบ ทั้งความแข็งแรง แรงยึดเกาะ และปฏิกิริยาระเคมีบริเวณรอยต่อ

1.3.5 ดัชนีและวิเคราะห์สี ความโปร่งแสง และความมันวาว

1.3.6 ศึกษาความเป็นพิษ และความเฉื่อยทางชีวภาพของตัวอย่างที่เตรียมได้

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

ได้ชิ้นงานซิลิคอนไนไตรด์ที่มีแก้วบอโรซิลิเกตเป็นวัสดุเคลือบผิวและมีสมบัติเหมาะสมกับงานทางทันตกรรม

บทที่ 2

ผลงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

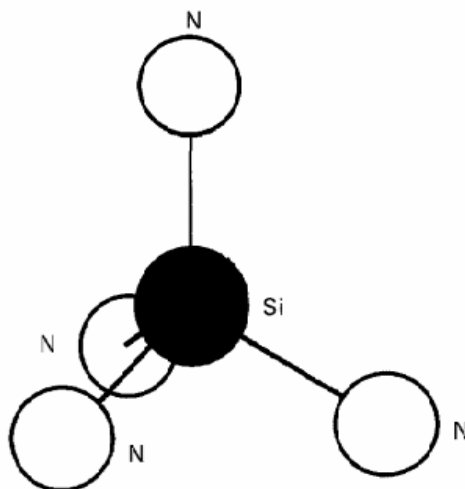
วัสดุเซรามิกสำหรับงานทันตกรรมได้รับความนิยมเป็นอย่างมากในปัจจุบัน เนื่องจากสามารถตอบสนองความต้องการของผู้ป่วยได้เป็นอย่างดี ทั้งทางด้านความสวยงาม ความโปร่งแสง ความต้านทานต่อสารเคมีและความร้อน ความเข้ากันได้ทางชีวภาพกับเนื้อเยื่อในช่องปาก และสามารถปรับแต่งสีสันทให้มีความใกล้เคียงกับฟันธรรมชาติ จึงมีการพัฒนาและปรับปรุงสมบัติของวัสดุเซรามิกทางทันตกรรมมาอย่างต่อเนื่อง เซรามิกที่นำมาใช้ทางทันตกรรมมีหลายชนิดด้วยกัน เช่น ปอร์ซเลน อะลูมินา และเซอร์โคเนีย เป็นต้น อย่างไรก็ตามเซรามิกชนิดซิลิคอนไนไตรด์ก็เป็นวัสดุชนิดหนึ่งที่น่าสนใจในงานทางทันตกรรม แม้ว่าจะยังไม่มีรายงานการใช้งานในทางทันตกรรม แต่มีการนำซิลิคอนไนไตรด์มาใช้ในร่างกายส่วนอื่นๆ เช่น สะโพกเทียม ข้อต่อหัวเข่า เป็นต้น เนื่องจากซิลิคอนไนไตรด์มีสมบัติเข้ากันได้ทางชีวภาพเป็นอย่างดีและมีความเหนียวทางเคมีสูง นอกจากนี้ยังมีสมบัติทางกลที่ดี เช่น ความแข็งแรง ความทนทานต่อการแตกหัก เป็นต้น เนื่องจากลักษณะโครงสร้างโมเลกุลและกระบวนการเตรียมเซรามิกซิลิคอนไนไตรด์ที่แตกต่างกันเมื่อเทียบกับเซรามิกทั่วไป

2.1 ซิลิคอนไนไตรด์

ซิลิคอนไนไตรด์จัดเป็นสารประกอบพวกไนไตรด์หรือไม่ใช่ออกไซด์ (non-oxide) มีสมบัติที่โดดเด่นหลายประการเมื่อเทียบกับเซรามิกทั่วไป เนื่องมาจากลักษณะโครงสร้างโมเลกุลของซิลิคอนไนไตรด์และกระบวนการเตรียมเซรามิกซิลิคอนไนไตรด์ที่ค่อนข้างแตกต่างออกไป จึงนิยมนำมาประยุกต์ใช้งานทางด้านวิศวกรรมหรือด้านการรับแรงสูงๆ

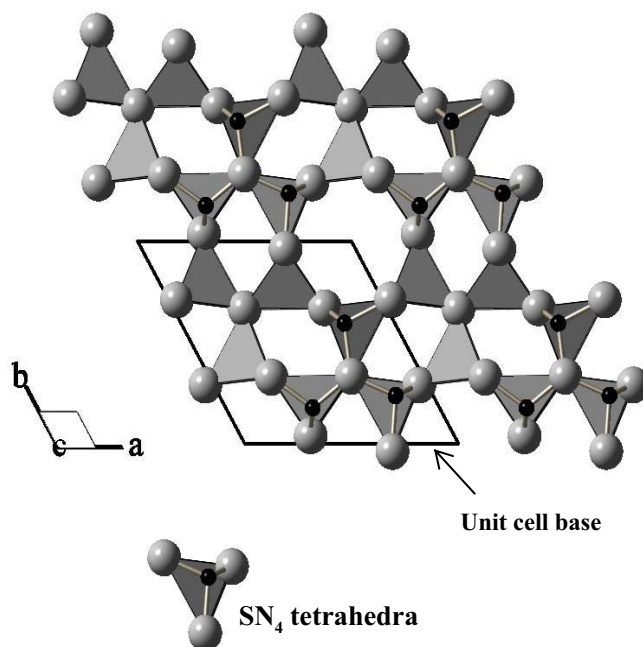
2.1.1 ลักษณะโครงสร้างโมเลกุลของซิลิคอนไนไตรด์

โมเลกุลของซิลิคอนไนไตรด์มีลักษณะทางโครงสร้างแบบเตตระฮีดรอล โดยมีอะตอมของซิลิคอนอยู่ตำแหน่งตรงกลางของเตตระฮีดรอลและแต่ละอะตอมของไนโตรเจนอยู่ตำแหน่งไตรโกนอล (Trigonal) มาเชื่อมต่อกันทั้ง 4 มุมด้วยพันธะโควาเลนต์ซึ่งเป็นพันธะที่มีความแข็งแรงมาก ดังรูปที่ 2.1[8]



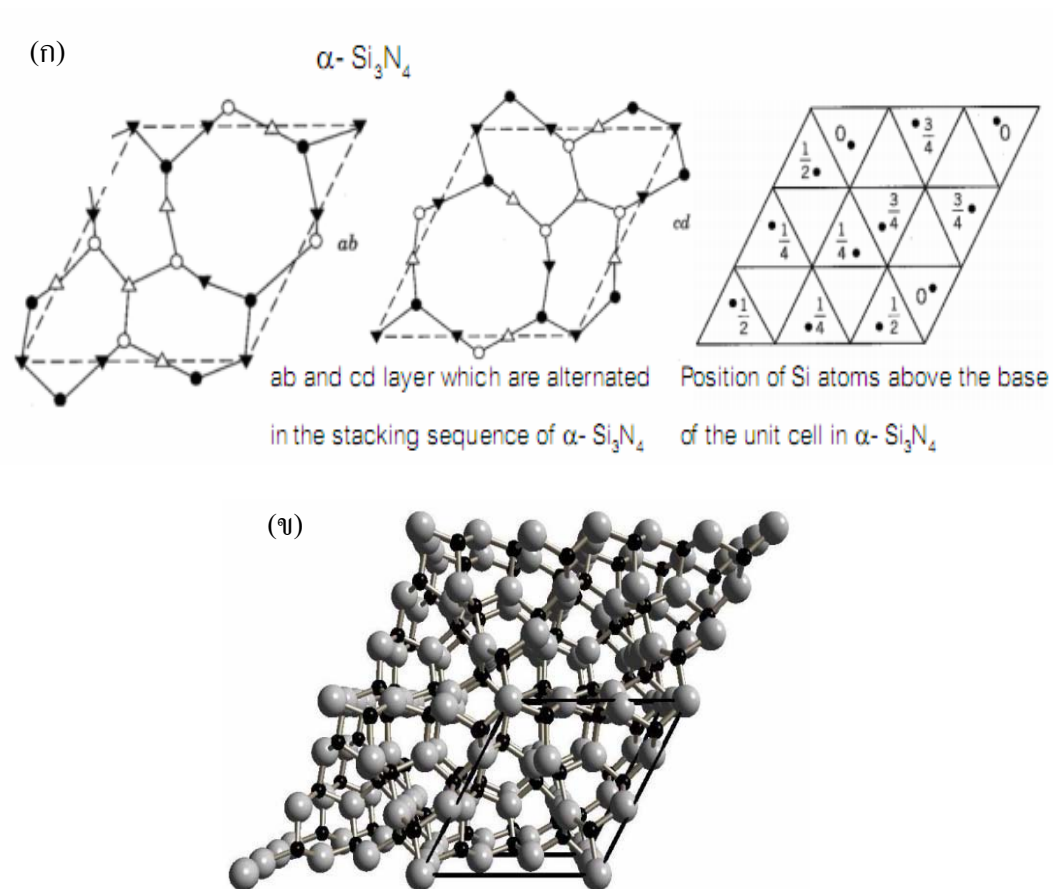
รูปที่ 2.1 การเชื่อมกันแบบเตตระฮีดรอลของอะตอมซิลิคอน (Si) กับอะตอมไนโตรเจน (N)

ซิลิคอนไนไตรต์มีสูตรทางเคมีคือ Si_3N_4 และปริมาณสัมพันธ์ (Stoichiometry) เป็น 3:4 โดยแต่ละโมเลกุลเชื่อมต่อกันเป็นโครงสร้างผลึกของซิลิคอนไนไตรต์ ดังรูปที่ 2.2[9,10]

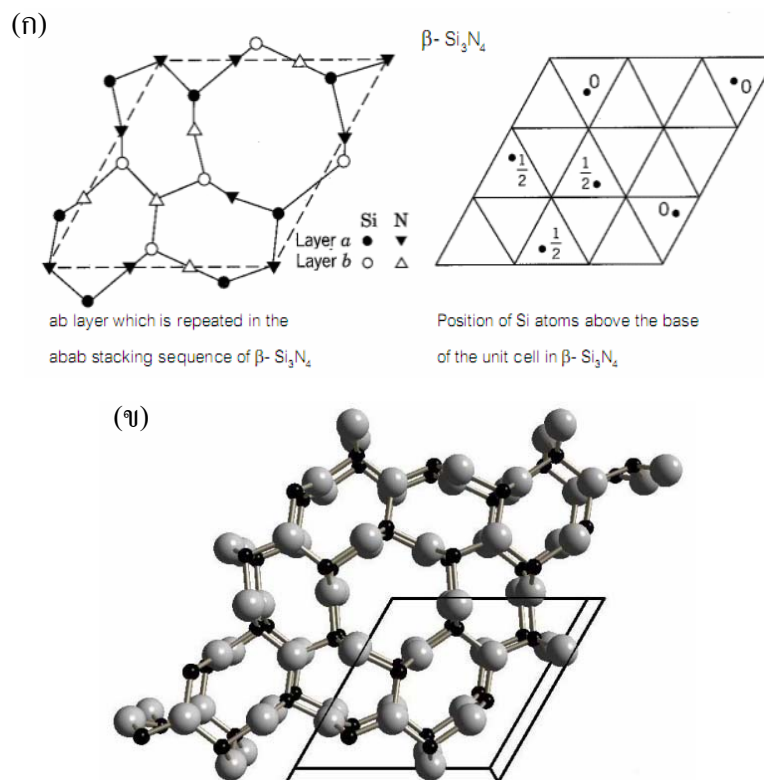


รูปที่ 2.2 โครงสร้างผลึกของซิลิคอนไนไตรต์

โครงสร้างผลึกของซิลิคอนไนไตรด์แบ่งออกเป็น 3 ประเภทหลักคือ แอลฟาซิลิคอนไนไตรด์ (α - Si_3N_4) โดยมีการจัดเรียงตัวชั้นอะตอมเป็น ABCDABCD... บีตาซิลิคอนไนไตรด์ (β - Si_3N_4) มีการจัดเรียงตัวชั้นอะตอมแบบ ABAB... ซึ่งทั้งสองแบบนี้จะให้รูปผลึกในระบบเฮกซะ-โกนอล ดังรูปที่ 2.3 และ 2.4[9-11] โดยระยะห่างระหว่างอะตอมในแกน a มีค่าใกล้เคียงกัน แต่ระยะห่างในแกน c ของแอลฟาซิลิคอนไนไตรด์มีค่าประมาณ 2 เท่าของบีตาซิลิคอนไนไตรด์ ส่วนคิวบิกซิลิคอนไนไตรด์ (γ - Si_3N_4) มีรูปผลึกอยู่ในระบบคิวบิก ดังรูปที่ 2.5[9] ซึ่งสมบัติต่างๆ ทางโครงสร้างผลึก แสดงไว้ในตารางที่ 2.1[9]



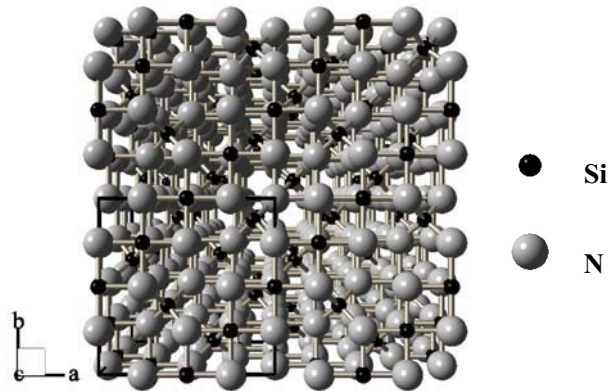
รูปที่ 2.3 (ก.) ลักษณะโครงสร้างผลึกแบบ ABCD (ข.) โครงสร้าง ABCD แบบ 3 มิติของ α - Si_3N_4



รูปที่ 2.4 (ก.) ลักษณะโครงสร้างผลึกแบบ AB (ข.) โครงสร้าง AB แบบ 3 มิติของ β - Si_3N_4

ตารางที่ 2.1 สมบัติทางกายภาพของซิลิคอนไนไตรต์ในแต่ละโครงสร้างผลึก

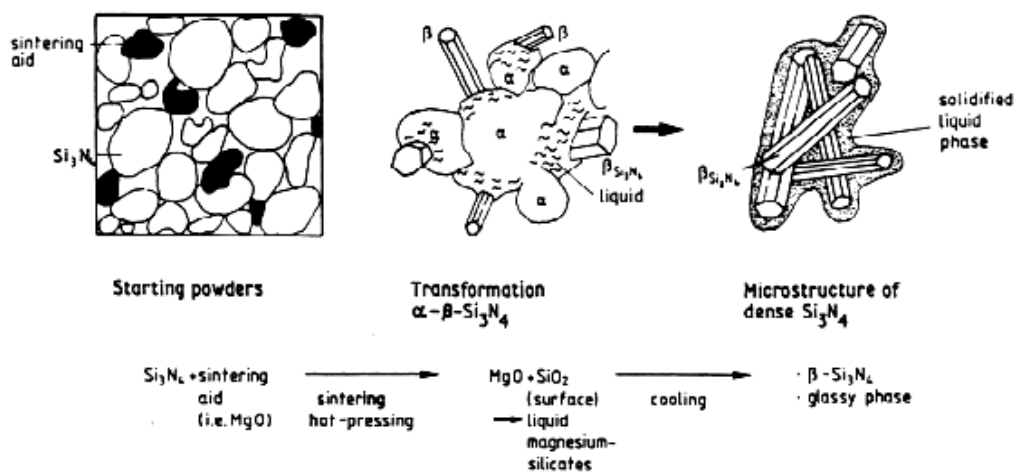
Property	Crystal form		
	α - Si_3N_4	β - Si_3N_4	c- Si_3N_4
Space group	P6 ₃ /m No. 176 hexagonal	P31c No. 159 hexagonal	Fd3m No. 227 isometric
Lattice parameter			
a (nm)	0.7604	0.7765	0.7741
c (nm)	0.2907	0.5622	
PDF Number	33 - 1160	74 - 0554	51 - 1334
Density (g/cm ³)	3.200	3.174	3.750 - 3.930
Hardness (GPa)	(100) plane : 21.0 (001) plane : 13.3 HV 0.025	(110) plane : 22.5 (001) plane : 22.0 HV 0.300	20 - 43 HV 0.001



รูปที่ 2.5 โครงสร้างผลึกแบบ 3 มิติของ c- Si_3N_4

การเปลี่ยนรูปผลึกของซิลิคอนไนไตรด์นั้นเกิดช่วงอุณหภูมิ 1300 - 1500 องศาเซลเซียส โดยเกิดการเปลี่ยนแปลงในทิศทางเดียวคือ เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นเกิดการเปลี่ยนแปลงจากแอลฟาซิลิคอนไนไตรด์เป็นบีตาซิลิคอนไนไตรด์ และเมื่อลดอุณหภูมิลงก็ยังสามารถคงรูปบีตาซิลิคอนไนไตรด์ไว้เช่นเดิม ดังนั้นแอลฟาซิลิคอนไนไตรด์และบีตาซิลิคอนไนไตรด์จึงเป็นผลึกที่เกิดที่อุณหภูมิต่ำและอุณหภูมิสูงตามลำดับ

การเผาผนึกซิลิคอนไนไตรด์ทำได้ยาก เนื่องจากซิลิคอนไนไตรด์มีการเชื่อมกันด้วยพันธะโควาเลนต์ จึงต้องมีการผสมสารปรับปรุงสมบัติเช่น ตัวช่วยในการเผาผนึก (Sintering aid) ได้แก่ แมกนีเซียมออกไซด์ (MgO) อิตเทรียมออกไซด์ (Y_2O_3) และซิลิคอนไดออกไซด์ (SiO_2) เป็นต้น เพื่อช่วยเพิ่มสมบัติการแพร่ในกระบวนการเผาผนึกได้ดีขึ้น ทำให้ได้ซิลิคอนไนไตรด์ที่มีความหนาแน่นสูง อันทำให้มีความแข็งแรงทางกลดีขึ้น ดังรูปที่ 2.6[12]



รูปที่ 2.6 กลไกการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกจากแอลฟาซิลิคอนไนไตรด์เป็นบีตาซิลิคอนไนไตรด์ขณะเผาผนึก

2.1.2 สมบัติโดยทั่วไปของซิลิคอนไนไตรด์

ซิลิคอนไนไตรด์เป็นสารประกอบอย่างหนึ่งที่มีมนุษย์สามารถสังเคราะห์ขึ้นมาโดยกระบวนการทางเคมีที่แตกต่างกัน เนื่องจากอะตอมซิลิคอนและไนโตรเจนเชื่อมต่อกันด้วยพันธะโควาเลนต์ที่มีความแข็งแรงมาก จึงทำให้ซิลิคอนไนไตรด์มีสมบัติทางเชิงกลที่ดีมากเช่น ความแข็งแรงสูง ความทนทานต่อความสึกกร่อนสูง และสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนต่ำ เป็นต้น ดังตารางที่ 2.2[12] นอกจากนี้ซิลิคอนไนไตรด์มีสมบัติความเข้ากันได้ทางชีวภาพและไม่เกิดพิษต่อเนื้อเยื่อในร่างกาย และมีความเฉื่อยทางเคมีสูงอีกด้วย

ตารางที่ 2.2 สมบัติต่างๆ ของวัสดุซิลิคอนไนไตรด์

สมบัติของเซรามิกซิลิคอนไนไตรด์	
สมบัติทางกายภาพ	
- ความหนาแน่น (g/cm ³)	3.20
- ความแข็งแรงดัด (MPa)	400 - 950
- มอดุลัสยืดหยุ่น (GPa)	300 - 330
- อัตราส่วนปัวส์ซอง (μ)	0.24
- ความแข็งระดับจุลภาค (Vickers, MPa)	1600 – 2200
- ความทนทานต่อการแตกหัก (K_{IC} , MPa·m ^{1/2})	3.40 -8.20
- อุณหภูมิการใช้งานสูงสุด (°C)	1000
- อุณหภูมิการสลายตัว (°C)	1900
สมบัติทางความร้อน	
- การนำความร้อน (W/m·K)	15 - 50
- สัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อน ($\times 10^{-6}$ /°C)	2.90 – 3.60
- ความจุความร้อน (C_p , J/mol·K)	0.70929
สมบัติทางไฟฟ้า	
- ค่าความต้านทานไฟฟ้า ($\Omega \cdot \text{cm}$)	1×10^{13}

2.1.3 การใช้งานทางด้านต่างๆ ของเซรามิกซิลิคอนไนไตรด์

ซิลิคอนไนไตรด์เป็นวัสดุเซรามิกที่มีสมบัติและลักษณะเฉพาะเด่นๆ หลายประการ อาทิเช่น ความแข็งแรงสูง ความแข็งสูง เฉื่อยต่อปฏิกิริยาเคมี ทนทานต่อการกัดกร่อน การสึกหรอ และการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิโดยเฉียบพลันได้ดี จึงเป็นวัสดุที่มีการใช้งานอย่างกว้างขวางโดยเฉพาะงานทางด้านวิศวกรรม ดังรูปที่ 2.7 และ 2.8[11] ดังเช่น

1. ด้านการทนความร้อนสูง (Thermal resistance)
 - glow plugs
 - swirl chambers
 - turbocharger rotors
 - exhaust valves
 - valve spring retainers
 - bucket tappet
2. ด้านการทนทานต่อการสึกกร่อนและกัดกร่อน (Wear and abrasive resistance)
 - roller
 - ball bearings
 - oil drilling
 - vacuum pumps
 - sterilizable and unlubricated dental drills
3. ด้านการทนทานต่อการแตกหัก (Toughness)
 - cutting tool
4. ด้านการทนทานต่อการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิโดยเฉียบพลันและความแข็งแรงที่อุณหภูมิสูง (Thermal shock resistance and strength at high temperature)
 - kiln furniture

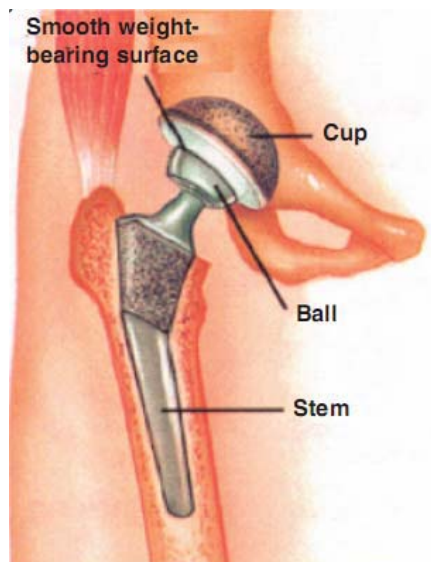


รูปที่ 2.7 ตัวอย่างสปริงที่ทำจากซิลิคอนไนไตรด์



รูปที่ 2.8 ตัวอย่างส่วนประกอบของเครื่องยนต์ที่ทำจากซิลิคอนไนไตรด์

นอกจากนี้ซิลิคอนไนไตรด์ยังมีสมบัติความเข้ากันได้ทางชีวภาพและสมบัติที่จำเป็นสำหรับงานวัสดุทางชีวภาพ อันเกี่ยวข้องกับความทนทานต่อการแตกหักที่เหมาะสม ความแข็งแรงเชิงกลและความเสถียรทางเคมีสูง ดังนั้นจึงมีการนำไปประยุกต์ใช้งานทางด้านศัลยกรรมกระดูกเช่น กระดูกสะโพกเทียม (Hip Prosthesis) และข้อต่อหัวเข่า (Knee joint) เป็นต้น ดังรูปที่ 2.9 และ 2.10[13] ตามลำดับ



รูปที่ 2.9 กระดูกสะโพกเทียมชนิดซิลิคอนไนไตรด์



รูปที่ 2.10 กระดุกสะโพกเทียมและข้อต่อหัวเข่า

จวบจนปัจจุบันนี้ยังไม่พบรายงานการใช้งานวัสดุซิลิคอนไนไตรด์ในงานด้านทันตกรรม แต่อย่างใด ซึ่งเหตุผลหลักน่าจะเป็นเพราะสีสารของส่วนผสมของวัสดุชิ้นนี้ไม่เหมาะที่จะนำมาใช้ ซึ่งวัสดุเซรามิกซิลิคอนไนไตรด์โดยทั่วไปจะมีสีเทา เทาเข้ม จนถึงสีดำ

2.2 การผลิตชิ้นงานเซรามิกซิลิคอนไนไตรด์

กรรมวิธีการเตรียมซิลิคอนไนไตรด์มีการจัดแบ่งออกเป็นหลายประเภท ขึ้นอยู่กับความแตกต่างของวิธีการที่ใช้ในการเผาผนึก ซึ่งในที่นี้แบ่งออกเป็น 8 วิธี ได้แก่[12]

2.2.1 การเกิดพันธะปฏิกิริยา (Reaction-Bonded Silicon Nitride : RBSN)

การเตรียมซิลิคอนไนไตรด์โดยวิธีนี้เริ่มจากนำโลหะซิลิคอนมาผ่านกระบวนการ Nitridation ที่อุณหภูมิประมาณ 1420 องศาเซลเซียส เพื่อให้เกิดวัสดุซิลิคอนไนไตรด์ วิธีการนี้จะไม่ทำให้เกิดการหดตัว แต่มีข้อด้อยคือความแข็งแรงต่ำ เนื่องจากมีรูพรุนสูงและความหนาแน่นต่ำ

2.2.2 การให้แรงอัดขณะร้อน (Hot Pressed Silicon Nitride : HPSN)

การเตรียมซิลิคอนไนไตรด์โดยวิธีนี้เริ่มจากนำผงซิลิคอนไนไตรด์ผสมกับตัวช่วยในการเผาผนึกแล้วผ่านกระบวนการอัดพร้อมกับการให้ความร้อนที่อุณหภูมิประมาณ 1700 องศาเซลเซียสและแรงดันไม่ต่ำกว่า 30 เมกะพาสคัล เพื่อให้เกิดวัสดุซิลิคอนไนไตรด์ที่มีความหนาแน่นสูง วิธีนี้มีข้อจำกัดคือ ไม่สามารถขึ้นรูปชิ้นงานที่ซับซ้อนและทำครั้งละมากๆ ได้ และต้นทุนสูง

2.2.3 การเผาผนึก (Sintered Silicon Nitride : SSN)

การเตรียมซิลิคอนไนไตรด์วิธีนี้เริ่มจากนำผงซิลิคอนไนไตรด์ผสมกับตัวช่วยในการเผาผนึกแล้วผ่านกระบวนการเผาผนึกที่อุณหภูมิประมาณ 1750 องศาเซลเซียสในบรรยากาศก๊าซไนโตรเจนที่ 1 บรรยากาศ เรียกว่า Pressureless Sintering แต่ถ้าเผาผนึกในบรรยากาศก๊าซไนโตรเจนมากกว่า 1 บรรยากาศ จะเรียกว่า Gas Pressure Sintering ข้อดีของวิธีนี้คือ

สามารถขึ้นรูปชิ้นงานที่ซับซ้อนและทำครั้งละมาก ๆ ได้ในราคาต้นทุนที่ค่อนข้างต่ำ แต่มีการหดตัวของชิ้นงานหลังเผาค่อนข้างสูง

2.2.4 การเผาผนึกร่วมกับการเกิดพันธะปฏิกิริยา (Sintered Reaction-Bonded Silicon Nitride : SRBSN)

การเตรียมซิลิคอนไนไตรด์วิธีนี้เริ่มจากนำโลหะซิลิคอนผสมกับตัวช่วยในการเผาผนึก แล้วผ่านกระบวนการ Nitridation ที่อุณหภูมิประมาณ 1420 องศาเซลเซียส เพื่อให้เกิดซิลิคอนไนไตรด์และทำการเผาผนึกที่ 1750 องศาเซลเซียส เพื่อให้เกิดซิลิคอนไนไตรด์ความหนาแน่นสูง วิธีนี้จะให้ชิ้นงานที่มีการหดตัวค่อนข้างน้อย แต่ข้อจำกัดของวิธีนี้คือ กรรมวิธีการควบคุมการเผาสำหรับชิ้นงานที่มีความซับซ้อนเป็นไปได้ยาก

2.2.5 การให้แรงดันความร้อนทุกทิศทาง (Hot Isostatically Pressed Silicon Nitride : HIPSN)

การเตรียมซิลิคอนไนไตรด์วิธีนี้เริ่มจากนำผงซิลิคอนไนไตรด์ผสมกับตัวช่วยในการเผาผนึกแล้วผ่านกระบวนการอัดด้วยความร้อนทุกทิศทางเพื่อให้เกิดวัสดุซิลิคอนไนไตรด์ แต่มีข้อเสียคือ แคลปซูลมีราคาแพง

2.2.6 การให้แรงดันความร้อนทุกทิศทางและเกิดพันธะปฏิกิริยา (Hot Isostatically Pressed Reaction-Bonded Silicon Nitride : HIPRBSN)

การเตรียมซิลิคอนไนไตรด์วิธีนี้เริ่มจากนำโลหะซิลิคอนผสมกับตัวช่วยในการเผาผนึกแล้วผ่านกระบวนการ Nitridation แล้วทำการอัดด้วยความร้อนทุกทิศทาง เพื่อให้เกิดวัสดุซิลิคอน-ไนไตรด์ มีข้อดีคือ วัสดุที่ได้มีความหนาแน่นสูงและหดตัวต่ำ แต่ต้นทุนสูง

2.2.7 การเผาผนึกและให้แรงดันความร้อนทุกทิศทาง (Hot Isostatically Pressed Sintered Silicon Nitride : HIPSSN)

การเตรียมซิลิคอนไนไตรด์ด้วยวิธีนี้เริ่มจากนำผงซิลิคอนไนไตรด์ผสมกับตัวช่วยในการเผาผนึก จากนั้นมาทำการเผาผนึกและอัดด้วยความร้อนทุกทิศทาง เพื่อให้เกิดวัสดุซิลิคอนไนไตรด์ วิธีนี้วัสดุที่ได้มีการหดตัวมากและการเผาผนึกมีค่าใช้จ่ายสูง

2.2.8 การให้แรงดันความร้อนทุกทิศทาง เผาผนึกและเกิดพันธะปฏิกิริยา (Hot Isostatically Pressed Sintered Reaction-Bonded Silicon Nitride : HIPSRBSN)

การเตรียมซิลิคอนไนไตรด์วิธีนี้เริ่มจากนำโลหะซิลิคอนผสมกับตัวช่วยในการเผาผนึกแล้วผ่านกระบวนการ Nitridation เผาผนึก และอัดด้วยความร้อนทุกทิศทาง เพื่อให้เกิดวัสดุซิลิคอน-ไนไตรด์ แต่วิธีนี้มีข้อเสียคือ กรรมวิธีซับซ้อนมากและต้นทุนสูง

จากกรรมวิธีข้างต้นพบว่าการผลิตแบบ Sintered Silicon Nitride (SSN) เหมาะสำหรับนำมาผลิตเพื่อใช้ในทางการค้า และจากงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่าสามารถเตรียมซิลิคอนไนไตรด์ให้มีความหนาแน่นสูงด้วยวิธี Sintered Silicon Nitride แบบ Pressureless Sintering โดยใช้

อุณหภูมิการเผาผนึกค่อนข้างต่ำด้วยการเติมออกไซด์ของอิตเทรียม แมกนีเซียม และซิลิคอน ได้ชิ้นงานที่มีสีขาว

2.3 แก้วบอโรซิลิเกต

แก้วบอโรซิลิเกต (Borosilicate glass) ที่สนใจนำมาศึกษาในงานวิจัยนี้มีชื่อทางการค้าว่า ไพเรกซ์ (Pyrex) เป็นแก้วที่มีออกไซด์ของซิลิคอนและโบรอนเป็นองค์ประกอบหลัก โดยมีการเติมแอลคาไลน์ (Alkaline) ปริมาณเล็กน้อยเช่น โซเดียมออกไซด์ (Na_2O) เพื่อปรับปรุงสมบัติต่างๆ ให้ดีขึ้น แก้วบอโรซิลิเกตมีค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนที่ต่ำคือ $(3.20-3.30) \times 10^{-6}$ ต่อองศาเซลเซียส (ตามมาตรฐาน ASTM E438-92 R01) ทำให้มีค่าความทนทานต่อการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิโดยเฉียบพลันอยู่ในเกณฑ์ที่ดีมากเมื่อเทียบกับแก้วปกติทั่วไป และทนต่อการกัดกร่อนของสารเคมีต่างๆ ได้ดี[14] จึงมีการนำมาใช้งานหลายๆ ด้านเช่น กระจกของเตาอบ กระจกครอบไฟรถยนต์ และปีกเกอร์[15] เป็นต้น

ตารางที่ 2.3 สมบัติต่างๆ ของแก้วบอโรซิลิเกต

สมบัติต่างๆ ของแก้วบอโรซิลิเกต	
ความหนาแน่น (g/cm^3)	2.23 – 2.24
จุดอบอ่อน (Annealing point, °C)	560
จุดหลอมตัว (Softening point, °C)	815 - 820
ความแข็งแบบวิกเกอร์ (H_v , GPa)	5.40 ± 0.10
ความทนทานต่อการแตกหัก (K_{IC} , $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)	0.76 ± 0.01
มอดุลัสของยัง (E, GPa)	63
มอดุลัสเฉือน (G, GPa)	26
มอดุลัสเชิงปริมาตร (K, GPa)	35
อัตราส่วนปัวส์ซอง (μ)	0.20
ค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อน ($\times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$)	3.20 – 3.30
ค่าการนำความร้อน ($\text{W/m}\cdot\text{K}$)[16]	1.05

2.4 ปอร์ซเลน

ปอร์ซเลนเป็นวัสดุเซรามิกชนิดหนึ่งที่มีองค์ประกอบหลัก 3 ชนิดคือ ดินขาว (Kaolin) ควอทซ์ (Quartz) และเฟลด์สปาร์ (Feldspar) ซึ่งเฟลด์สปาร์มีองค์ประกอบเป็นอะลูมิโนซิลิเกตของโซเดียม ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$) และโพแทสเซียม ($\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$) เมื่อนำไปเผาที่อุณหภูมิสูงจะมีลักษณะคล้ายแก้ว มีความแข็งแรงสูงและความโปร่งแสงมากกว่าเมื่อเทียบกับเซรามิกทั่วไป โดยสมบัติของปอร์ซเลนจะแตกต่างกันออกไปขึ้นอยู่กับส่วนประกอบของปอร์ซเลน ซึ่งมีการนำไปใช้งานในด้านต่างๆ เช่น เครื่องครัว และวัสดุทันตกรรม เป็นต้น ปอร์ซเลนที่ใช้ในทางทันตกรรมนั้นจะแตกต่างจากปอร์ซเลนแบบดั้งเดิมหรือปอร์ซเลนที่นิยมใช้ในเครื่องสุขภัณฑ์หรือเครื่องครัวคือ จะมีเฟลด์สปาร์เป็นองค์ประกอบมากถึงประมาณร้อยละ 65 และมีองค์ประกอบอื่นๆ เช่น ควอทซ์ ดินขาว และสารเติมสีต่างๆ ในปริมาณที่น้อยมาก เพื่อให้ปอร์ซเลนมีความโปร่งแสงที่มากขึ้น

เฟลด์สปาร์มีสมบัติสำคัญคือ เมื่อถูกหลอมแล้วลดอุณหภูมิลงมาที่ประมาณ 800-1100 องศาเซลเซียสจะเกิดการตกผลึกของผลึกลูไซต์ (Leucite) ขึ้น ซึ่งมีค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนที่สูงคือ 31×10^{-6} ต่อองศาเซลเซียส แต่แก้วเฟลด์สปาร์มีค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนเพียง 10×10^{-6} ต่อองศาเซลเซียส ส่งผลให้ค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนของปอร์ซเลนเพิ่มสูงขึ้นไปด้วย[17] ดังนั้นจึงควรควบคุมการตกผลึกของลูไซต์ให้มีปริมาณเหมาะสม Mackert และคณะ[3] ได้ศึกษาอัตราการเย็นตัวของปอร์ซเลนที่มีผลต่อปริมาณผลึกลูไซต์ โดยแบ่งเป็น 2 วิธีคือ การทำให้เย็นตัวลงอย่างรวดเร็วโดยนำออกจากเตาเผาทันทีกับการทำให้เย็นตัวลงอย่างช้าๆ ในเตาเผาโดยการปิดเตา พบว่าวิธีแบบการทำให้เย็นตัวลงอย่างช้าๆ มีปริมาณผลึกลูไซต์มากกว่าวิธีแบบการทำให้เย็นตัวลงอย่างรวดเร็ว เนื่องจากการเย็นตัวลงอย่างรวดเร็วนั้นทำให้แก้วไม่มีเวลาเพียงพอในการจัดเรียงตัวของโครงสร้าง ส่งผลให้ปริมาณการตกผลึกของลูไซต์ลดน้อยลงได้ นอกจากนี้ยังมีการพัฒนาและปรับปรุงสมบัติด้านอื่นๆ โดยเฉพาะทางด้านความแข็งแรง เช่น การเติมผลึกอะลูมินาลงไปในปอร์ซเลน เป็นต้น ทำให้ปอร์ซเลนที่ใช้ในทางทันตกรรมมีหลายชนิดขึ้นอยู่กับองค์ประกอบที่แตกต่างออกกันไป ดังนี้[4,5,18]

2.4.1 อะลูมินัสปอร์ซเลน (Aluminous porcelain)

อะลูมินัสปอร์ซเลนได้พัฒนามาจากเฟลด์สปาดิกปอร์ซเลนโดยการเติมผลึกอะลูมินาปริมาณร้อยละ 40 - 50 โดยน้ำหนัก เพื่อให้ผลึกของอะลูมินากระจายไปทั่วเมทริกซ์แก้ว เนื่องจากอะลูมินามีสมบัติความทนทานต่อการแตกหักและมอดุลัสยืดหยุ่นสูง ทำให้อะลูมินัสปอร์ซเลนมีความแข็งแรงและความยืดหยุ่นมากขึ้น ซึ่งมีค่าความแข็งแรงดัดมากขึ้นจาก 100 เมกะพาสคัล เป็น 130 เมกะพาสคัล อะลูมินัสปอร์ซเลนนี้คิดค้นโดย McLean และคณะ ในปี ค.ศ.1965 เป็นปอร์ซเลนชนิดแรกที้นำมาใช้เป็นแกนของครอบฟันร่วมกับการใช้เฟลด์สปาดิกปอร์ซเลนเป็นวัสดุเคลือบผิวฟัน อย่างไรก็ตามยังมีปัญหาด้านการแตกร้าวได้ง่าย เนื่องจากความแข็งแรงยังไม่เพียงพอในการนำไปใช้เป็นแกนฟัน

2.4.2 ไตคอร์ (Dicor)

ไตคอร์เป็นกลาสเซรามิกชนิดหนึ่งประกอบด้วยซิลิคอนออกไซด์ (SiO_2) โปแทสเซียมออกไซด์ (K_2O) แมกนีเซียมออกไซด์ (MgO) และอะลูมิเนียมออกไซด์ (Al_2O_3) และมีเซอร์โคเนียมออกไซด์ (ZrO_2) ในปริมาณเล็กน้อย กรรมวิธีการขึ้นรูปด้วยวิธีการหล่อวัสดุเป็นแก้วโปร่งใสแล้วผ่านกระบวนการซีแรมมิง (Cerammig) เพื่อควบคุมอุณหภูมิให้เกิดนิวเคลียสและก่อตัวเป็นผลึก เตตระซิลิสิกฟลูออไรไมกา (Tetrasilic fluoromica) ขึ้นในปริมาณร้อยละ 55 ของเมทริกซ์แก้ว ซึ่งผลึกนี้ทำหน้าที่ในการประสาน (interlock) ในเมทริกซ์แก้ว ทำให้แก้วมีความแข็งแรงและลักษณะโปร่งแสงมากขึ้น

2.4.3 อินซีแรม (In-ceram)

อินซีแรมได้พัฒนามาจากอะลูมินสปอร์ซเลนโดยการเติมอะลูมินาในปริมาณที่สูงขึ้นเพื่อเพิ่มความแข็งแรงของกรอบฟันเทียม อินซีแรมมีองค์ประกอบสำคัญ 2 ส่วนคือ อะลูมินาและเมทริกซ์แก้ว โดยมีผลึกอะลูมินาปริมาณร้อยละ 80 - 85 โดยน้ำหนัก ดังนั้นอินซีแรมจึงมีความแข็งแรงมากกว่าอะลูมินสปอร์ซเลน

2.4.4 ไอพีเอสเอ็มเพรส (IPS-Empress)

ไอพีเอสเอ็มเพรสเป็นสปอร์ซเลนชนิดหนึ่งปรับปรุงมาจากเฟลด์สปาทิกสปอร์ซเลน โดยมีผลึกซิลิเกตเป็นตัวช่วยเสริมความแข็งแรงให้กับสปอร์ซเลน แต่มีข้อเสียคือ ส่งผลต่อการสีของฟันธรรมชาติซึ่งเป็นฟันคู่สบ อย่างไรก็ตามวัสดุเคลือบผิวฟันชนิดสปอร์ซเลนได้มีนักวิจัยหลายท่านพัฒนาและปรับปรุงสมบัติมาอย่างต่อเนื่องจึงทำให้มีวัสดุเคลือบผิวฟันหลายชนิดโดยเรียกตามชื่อทางการค้า

สมบัติของวัสดุทันตกรรมนั้นจะต้องมีความเหมาะสมกับฟันมนุษย์ เพื่อให้สามารถใช้งานในช่องปากได้อย่างประสิทธิภาพ จึงมีการศึกษาสมบัติต่างๆ เปรียบเทียบกับฟันมนุษย์ กล่าวคือ Park, S. และคณะ[19] ได้ทำการศึกษาเปรียบเทียบสมบัติทางกลของวัสดุทันตกรรมชนิดต่างๆ กับฟันมนุษย์ เช่น ค่าความแข็ง เป็นต้น ดังตารางที่ 2.4[19] และสิ่งสำคัญอีกประการหนึ่งที่ต้องคำนึงถึงคือ สมบัติความเข้ากันได้กับฟันมนุษย์ เช่น การนำความร้อน เป็นต้น ดังตารางที่ 2.5[20]

ตารางที่ 2.4 การเปรียบเทียบสมบัติทางกลของฟันมนุษย์กับวัสดุทันตกรรมชนิดต่าง ๆ

วัสดุ	ค่าความแข็ง แบบวิกเกอร์ (GPa)	มอดุลัส ยืดหยุ่น (GPa)	ค่าทนทาน ต่อการแตกหัก (MPa·m ^{1/2})
เคลือบผิวฟัน (Enamel)	3.5	85.5	0.8
กลาสเซรามิกชนิดมีผลึกไมกา (Micaceous glass ceramic)	3.1	64.4	1.3
เฟลด์สปาทิกปอร์ซเลน	5.7	67.8	1.1
เซอร์โคเนีย	13.9	210	4.9
แก้วที่แทรกซึมด้วยผลึกอะลูมินา (Glass-infused alumina)	11.7	250	3.1
กลาสเซรามิก	5.5	104	2.8

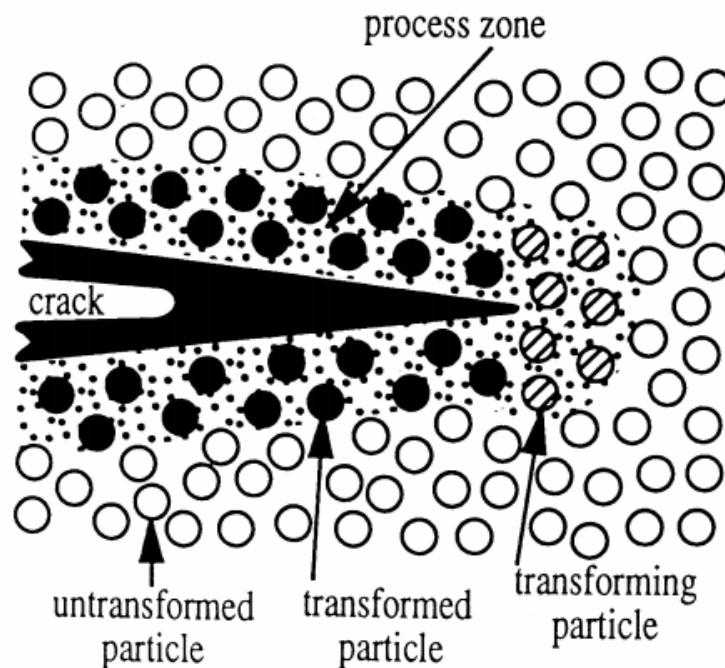
ตารางที่ 2.5 การเปรียบเทียบสมบัติต่าง ๆ ของฟันมนุษย์กับปอร์ซเลน

วัสดุ	ค่าสัมประสิทธิ์ การขยายตัวทาง ความร้อน (CTE) (20-30 °C) $\times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$	ค่าการนำ ความร้อน (W/m·K)	ความแข็งแรง ดึง (MPa)	ความแข็ง แรงอัด (MPa)
ฟันมนุษย์ (Human teeth)	10-15			
- เคลือบผิวฟัน (Enamel)		0.921	10	400
- เนื้อฟัน (Dentine)		0.628	98	297
ปอร์ซเลน (Porcelain)	13.5	1.047	40	150

2.5 เซอร์โคเนีย

เซอร์โคเนีย (ZrO_2) เป็นวัสดุเซรามิกประเภทออกไซด์ (oxide) มีปริมาณสัมพันธ์ (stoichiometry) เป็น 1:2 และมีโพลิมอร์ฟ (Polymorph) 3 แบบคือ คิวบิก (Cubic) เตตระโกนอล (Tetragonal) และโมนอคลินิก (Monoclinic) โดยที่อุณหภูมิห้องจะเกิดเฟสโมนอคลินิกที่เสถียรจนกระทั่งถึงอุณหภูมิ 1170 องศาเซลเซียส จะเปลี่ยนเป็นเฟสเตตระโกนัล และเมื่อให้ความร้อนเพิ่มขึ้นจนถึงอุณหภูมิ 2370 องศาเซลเซียส จะเปลี่ยนเป็นเฟสคิวบิก และขณะที่เย็นตัวลงจะเกิดการขยายตัวเชิงปริมาตร (Volume expansion) ประมาณ 3-5 เปอร์เซ็นต์ ทำให้เกิดความเค้นในวัสดุส่งผลให้เกิดรอยแตกได้

การเติมสารประเภทแคลเซียมออกไซด์ (CaO) แมกนีเซียมออกไซด์ (MgO) หรือ อิตเทรียมออกไซด์ (Y_2O_3) ในปริมาณที่เหมาะสมลงไปในเซอร์โคเนีย ทำให้ได้เซอร์โคเนียที่มีเฟสเตตระโกนอลอยู่ในสภาวะกึ่งเสถียรและพร้อมที่จะเปลี่ยนเฟสเป็นเฟสโมนอคลินิกทันทีเมื่อมีแรงมากระทำที่เพียงพอ จะเกิดการขยายตัวเชิงปริมาตรและเกิดความเค้นแบบอัด (Compressive stress) ขึ้นบริเวณรอบๆ ปลายรอยแตก ดังนั้นพลังงานที่จะใช้เพื่อให้เกิดรอยแตกกระจายไปทั่วจะต้องมีค่ามากกว่าความเค้นแบบอัด จึงเป็นเทคนิคในการเพิ่มความเหนียวได้ ดังรูปที่ 2.11[21]



รูปที่ 2.11 ภาพจำลองกลไกการเพิ่มความเหนียวของเซอร์โคเนีย

เซอร์โคเนียมีการนำมาประยุกต์การใช้งานหลายๆ ด้านเช่นเดียวกับซิลิคอนไนไตรด์ เช่นงานทางด้านวิศวกรรม ได้แก่ ชิ้นส่วนในเซลล์เชื้อเพลิง (fuel cell) มีดตัด (cutting tool) เป็นต้น และด้านทางชีวภาพในร่างกายมนุษย์ ได้แก่ กระดูกสะโพกเทียม ข้อต่อหัวเข่า เป็นต้น นอกจากนี้เซอร์โคเนียมีการนำมาใช้งานเป็นวัสดุทันตกรรมคือ เซอร์โคเนียชนิดอิตเทรียเตตระโกนอลเซอร์โคเนียพหุผลึก (Yttria - Tetragonal Zirconia Polycrystal, Y-TZP) ซึ่งมีหลายชนิดโดยเรียกตามชื่อทางการค้า ตัวอย่างเช่น เซอร์คอน (Cercon) เดนเซอร์ (Denzir) และดีซี เซอร์คอน (DC-Zircon) เป็นต้น ดังตารางที่ 2.6[22] อย่างไรก็ตามมีรายงานว่า ในสภาวะแวดล้อมที่มีความชื้นเซอร์โคเนียมีความไม่เสถียรทางโครงสร้างได้ อาจทำให้สามารถเกิดภาวะเสื่อมสลายได้ที่อุณหภูมิต่ำ จึงเป็นข้อจำกัดในการใช้งานของเซอร์โคเนีย[6]

ตารางที่ 2.6 ตัวอย่างเซอร์โคเนียที่ใช้ในงานทันตกรรมชนิดต่าง ๆ

	Material	Manufacturer	Thermal expansion coefficient (ppm/°C)	Weight content (oxygen was a balance)
Zirconia framework materials	White Cercon base	Degudent GmbH,	10.5	Zirconium 52% to 59%; oxygen 26% to 34%; yttrium 5% to 7%; hafnium 3% to 5%; trace elements alumina, silica, and sodium 0.8% to 1.63%; coloring pigments for shaded frameworks: iron 0.2% to 1.6%, magnesium 0.2% to 0.4%, traces of erbium 66, cerium, and praseodymium
	Yellow Cercon base	Hanau-Wolfgang, Germany	10.5	
	White Lava	3M ESPE, AG, Germany	10.0	
	Yellow Lava		10.0	
	Procera zirconia	Nobel Biocare AB, Goteborg, Sweden	10.4	
Veneer ceramics	Nobel Rondo zirconia dentine	Nobel Biocare AB, Goteborg, Sweden	9.3	Fine-grained homogeneous feldspathic porcelain for layering technique
	Nobel Rondo zirconia base liner	Nobel Biocare AB, Goteborg, Sweden	9.3	Fine-grained homogeneous feldspathic porcelain
	Cercon Ceram Express	Degudent GmbH,	10.5	Glass ceramic for pressing technique
	Cercon Ceram Express liner	Hanau-Wolfgang, Germany	10.5	Feldspathic porcelain

จากสมบัติและข้อมูลวัสดุทันตกรรมชนิดปอร์ซเลนและเซอร์โคเนียที่กล่าวมาข้างต้นนั้น สิ่งสำคัญอีกอย่างหนึ่งในการเตรียมครอบฟันเทียมคือ ควรเลือกใช้ชนิดของวัสดุทันตกรรมสำหรับวัสดุทดแทนฟันและวัสดุเคลือบผิวที่มีความเหมาะสมกัน เพื่อให้ได้ครอบฟันเทียมที่มีความสวยงาม ความโปร่งแสง และความแข็งแรงใกล้เคียงกับฟันมนุษย์ ซึ่งเทคนิคในการเตรียมครอบฟันเทียมมีหลากหลายแบบด้วยกัน อาทิเช่น การใช้เครื่องกลึงอัตโนมัติ (milling machine) และการขึ้นรูปหล่อแบบ (slip casting) เป็นต้น

2.6 เทคนิคการเตรียมครอบฟันเทียมด้วยเครื่องกลึงอัตโนมัติ

2.6.1 จัดเตรียมแท่งบล็อกเซอร์โคเนีย

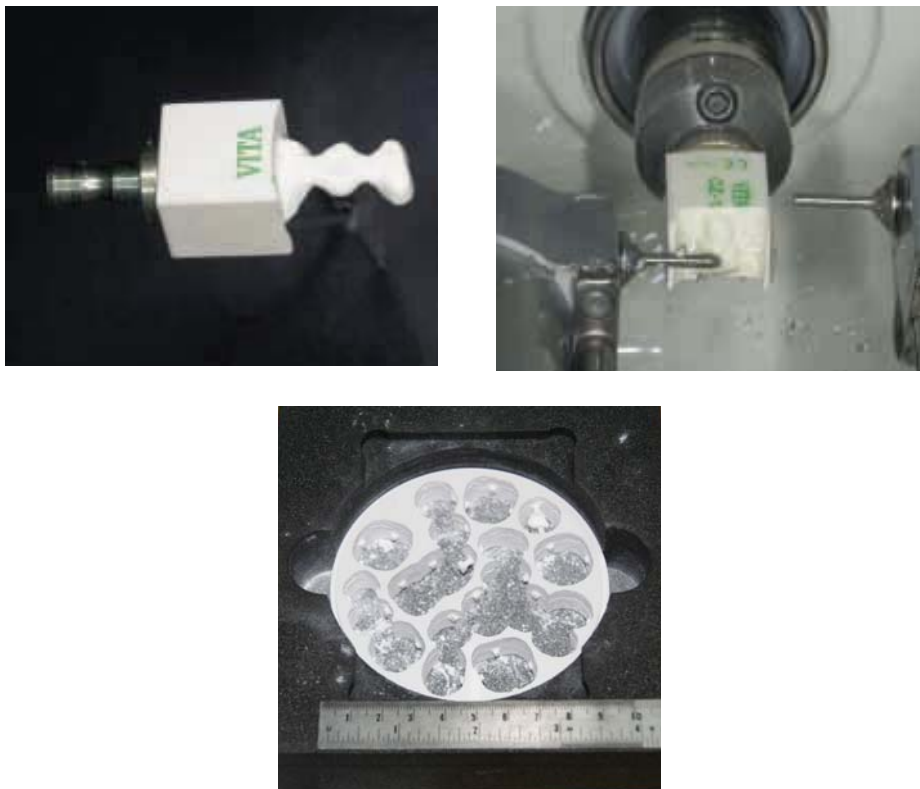
เตรียมวัสดุทันตกรรมที่ใช้สำหรับทำเป็นแกนฟันมาอัดขึ้นรูปเป็นแท่งสี่เหลี่ยมหรือเม็ดกลม จากนั้นทำการเผาผนึกเบื้องต้นก่อน (Pre-sinter) เพื่อให้มีความแข็งแรงพอในการกลึงขึ้นรูปสำหรับเป็นแกนฟันเทียม ดังรูปที่ 2.12[23]



รูปที่ 2.12 แท่งบล็อกเซอร์โคเนียชนิดไวต้า

2.6.2 การกลึงขึ้นรูปครอบฟันเทียม

นำบล็อกเซอร์โคเนียเข้าเครื่องกลึงอัตโนมัติเพื่อทำการกลึงเป็นรูปฟัน ดังรูปที่ 2.13[23]



รูปที่ 2.13 การกลึงขึ้นรูปแกนฟันเทียม

2.6.3 การเผาครอบฟันเทียม

นำแกนฟันเทียมที่ได้มาผ่านการเผาผนึก จากนั้นทาวัดเคลือบผิวฟันลงบนผิวของแกนฟันที่เตรียมได้และทำการเผาผิวเคลือบอีกครั้งหนึ่ง จะได้ครอบฟันเทียมออกมา ดังรูปที่ 2.14[23]



รูปที่ 2.14 การเคลือบผิวฟัน

2.7 การเตรียมครอบฟันเทียมด้วยการขึ้นรูปหล่อแบบ[24]

2.7.1 แม่แบบมาตรฐาน

ใช้แม่แบบมาตรฐาน (model stone) มาทำเป็นแม่พิมพ์เพื่อพิมพ์เป็นรูปฟัน ดังรูปที่ 2.15[24]



รูปที่ 2.15 แม่แบบสำหรับทำแม่พิมพ์ครอบฟันเทียม

2.7.2 สารเคลือบช่วยถอดแบบ

ทาสารเคลือบเงาชนิดไวต้าอินซีแรม (Vita In-ceram interspace varnish) เพื่อช่วยต่อการถอดออกในการทำแม่พิมพ์ซ้ำของเดิม โดยทาประมาณ 2-3 ครั้ง ให้มีความหนาประมาณ 45 ไมโครเมตร ดังรูปที่ 2.16[24]



รูปที่ 2.16 สารเคลือบเงาชนิดไวต้าอินซีแรม

2.7.3 การเตรียมแม่พิมพ์ชนิดซิลิโคน (Polymerizing silicone)

ผลิตแม่พิมพ์ซ้ำของเดิมโดยใช้ซิลิโคนด้วยวิธีการกดอัด (Impression technique) หรือ การเทหล่อแบบพิมพ์ รอให้แข็งเป็นเวลา 30 นาที ดังรูปที่ 2.17[24]



รูปที่ 2.17 แม่พิมพ์ชนิดซิลิโคน

2.7.4 สารช่วยให้เปียกผิว (Wetting agent)

ฉีดยาที่ช่วยให้เปียกผิวลงบนแม่พิมพ์ซิลิโคนที่เตรียมได้ ดังรูปที่ 2.18[24]



รูปที่ 2.18 สารช่วยให้เปียกผิว

2.7.5 การเตรียมแม่พิมพ์พลาสติกเรซินไดอ็อกไซด์อินซีราม (Vita In-ceram Special Plaster)

เตรียมส่วนผสมพลาสติกเรซินไดอ็อกไซด์อินซีรามโดยการผสมกับน้ำกลั่น ในอัตราส่วนของพลาสติกเรซินไดอ็อกไซด์อินซีรามต่อน้ำกลั่นเท่ากับ 20 กรัมต่อ 4.6 มิลลิลิตร จากนั้นทำการหล่อพลาสติกเรซินไดอ็อกไซด์อินซีรามลงในแม่พิมพ์ซิลิโคน ทิ้งไว้ 2 ชั่วโมง แล้วค่อยถอดออกจะได้แม่พิมพ์พลาสติกเป็นรูปแกนฟันเทียม ดังรูปที่ 2.19[24]



รูปที่ 2.19 การทำแม่พิมพ์พลาสติกเรซินไดอ็อกไซด์อินซีราม

2.7.6 การเตรียมส่วนผสมของแกนฟันเทียม

เตรียมส่วนผสม Vita In-ceram Alumina/Zirconia ในปริมาณ 1 เข้มฉีดยากับ Vita In-ceram Alumina additive 1 หยด เพื่อใช้เป็นแกนฟันเทียม ทำการพอกลงบนแม่พิมพ์พลาสติกชนิดไวต้าอินซีรามที่เตรียมได้ ดังรูปที่ 2.20[24]



รูปที่ 2.20 การเตรียมแกนฟันเทียม

2.7.7 การตกแต่งครอบฟันเทียม

ทำการขัดเกลาหรือตกแต่งฟันเทียมแล้วนำไปเผาผนึกจะได้แกนฟันเทียมที่มีลักษณะรูปร่าง และขนาดที่ใกล้เคียงกับฟันจริง ดังรูปที่ 2.21[24]



รูปที่ 2.21 การตกแต่งครอบฟันเทียม



รูปที่ 2.21 (ต่อ) การตกแต่งครอบฟันเทียม

2.7.8 การเตรียมวัสดุเคลือบผิว

เตรียมส่วนผสมของวัสดุเคลือบผิวชนิด Vita In-ceram Alumina Glass Powder กับน้ำ กลั่น จากนั้นทาบนผิวแกนฟันที่เตรียมได้ประมาณ 1-2 ครั้ง ให้ได้ความหนา 1-2 มิลลิเมตร แล้วนำไปเผาผิวเคลือบ ดังรูปที่ 2.22[24]



รูปที่ 2.22 การเคลือบผิวฟันด้วยวัสดุเคลือบผิวชนิด Vita In-ceram Alumina Glass

2.7.9 ครอบฟันเทียม

ได้ครอบฟันเทียมที่มีความสวยงาม และความโปร่งแสงใกล้เคียงกับฟันจริง ดังรูปที่ 2.23[24]



รูปที่ 2.23 ครอบฟันเทียม

2.8 ผลงานวิจัยอื่นที่เกี่ยวข้อง

2.8.1 ผลงานวิจัยเกี่ยวกับงานทางทันตกรรม

Schmalz, G. และคณะ [1] ได้ศึกษาการเกิดปฏิกิริยากันระหว่างโลหะผสมที่เป็นส่วนประกอบของครอบฟันเทียบกับเนื้อเยื่อในช่องปาก พบว่าไอออนของโลหะจากโลหะผสมเกิดการทำปฏิกิริยากับเนื้อเยื่อในช่องปาก ทำให้คนไข้บางรายมีอาการแพ้โลหะผสมเช่น เหงือกบวม หรือเหงือกอักเสบ เป็นต้น ดังรูปที่ 2.24 [1]



รูปที่ 2.24 การแพ้โลหะผสมของผู้ป่วย

Schubert, H. และคณะ [25] ได้ศึกษาการเสื่อมสลายของเซอร์โคเนียในสภาพแวดล้อมที่ชื้น พบว่าเกิดการเปลี่ยนแปลงจากเฟสเตตระโกนัลไปเป็นเฟสโมโนคลินิก เนื่องจากออกซิเจนและไฮโดรเจนที่อยู่ใต้น้ำเกิดการแพร่เข้าไปใน Vacancy sites และ Interstitial site ในโครงสร้างของเซอร์โคเนียตามลำดับ การแพร่ของโมเลกุลน้ำนี้ส่งผลให้โครงสร้างผลึกเกิดการบิดเบี้ยวไปและอาจเกิดความค้ำและรอยแตกขึ้นได้ จึงมีแนวโน้มว่าเซอร์โคเนียอาจมีปัญหากในการใช้งานต่อไป

2.8.2 ผลงานวิจัยเกี่ยวกับงานทางชีวภาพในร่างกายมนุษย์

Mazzocchi, M. และคณะ [26] ได้ศึกษาความเป็นไปได้ในการใช้งานของซิลิคอนไนไตรด์ทางด้านศัลยกรรมกระดูก โดยพิจารณาในเรื่องของกระบวนการผลิต โครงสร้างระดับจุลภาค สมบัติทางกล และความเข้ากันได้ทางชีวภาพ พบว่าการใช้ตัวช่วยในการเผาผนึก (Sintering aid) คือ แมกนีเซียมออกไซด์ (MgO) อะลูมิเนียมออกไซด์ (Al_2O_3) และอิตเทรียมออกไซด์ (Y_2O_3) เป็นส่วนผสมในกระบวนการผลิตซิลิคอนไนไตรด์ จะทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีสมบัติทางกลที่ดีเหมาะสำหรับการใช้งานในส่วนที่ต้องรับแรง ทั้งนี้เนื่องจากตัวช่วยในการเผาผนึกจะทำปฏิกิริยากับซิลิกาเกิดเป็นเฟสของเหลว (Liquid phase) ขึ้นในระหว่างการเผาผนึกช่วยให้ได้ผลิตภัณฑ์หลังเผาที่มีความหนาแน่นสูง และมีความแข็งแรงสูง อย่างไรก็ตามปริมาณของตัวช่วยในการเผาผนึกต้องมีสัดส่วนที่เหมาะสม รวมถึงกระบวนการบดและการผสมจะต้อง

ทำให้ส่วนผสมมีความเป็นเนื้อเดียวกันหรือการกระจายอย่างสม่ำเสมอ เพราะถ้าหากตัวช่วยในการเผาผนึกหรือส่วนผสมมีการกระจายไม่สม่ำเสมอในส่วนผสม อาจทำให้เกิดการเกาะตัวกันของอนุภาค (Hard agglomerate) ส่งผลให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีความเสี่ยงหรือง่ายต่อการแตกหักเสียหายได้ นอกจากนี้ยังพบว่าซิลิคอน-ไนไตรด์รวมทั้งตัวช่วยในการเผาผนึกไม่ส่งผลต่อการเกิดพิษในการใช้งานในร่างกายอีกด้วย

นอกจากนี้ Mazzocchi, M. และคณะ [27] ได้ศึกษาเกี่ยวกับความสามารถในการเปียกผิว (Wettability) และความเสถียรภาพทางเคมี (Chemical stability) ของซิลิคอนไนไตรด์ ซึ่งเป็นปัจจัยสำคัญที่ต้องคำนึงถึงในการใช้งานในส่วนที่เกี่ยวข้องกับการเคลื่อนไหวหรือการเสียดสีส่วนต่างๆ เช่น ข้อต่อหัวเข่า เป็นต้น โดยสมบัติของการเปียกผิวนั้นจะมีผลต่อการหล่อลื่น การยึดติดกับเนื้อเยื่อ และการทำปฏิกิริยาระหว่างของแข็งและของเหลว พบว่าซิลิคอนไนไตรด์มีความสามารถในการเปียกผิวได้ดีกว่าเซรามิกประเภทออกไซด์ ได้แก่ อะลูมินา เซอร์โคเนีย และยังมีคุณสมบัติทางเคมีได้ดีอีกด้วย

Guedes e Silva, C.C. และคณะ [28] มีการศึกษาการเติบโตของกระดูกรอบๆ ซิลิคอน-ไนไตรด์ซึ่งใช้เป็นวัสดุทดแทนกระดูก โดยใช้กระดูกเทียมชนิดซิลิคอนไนไตรด์ปลูกถ่ายในหนูทดลองเป็นเวลา 8 สัปดาห์ พบว่ากระดูกจริงสามารถเติบโตรอบๆ กระดูกเทียมชนิดซิลิคอน-ไนไตรด์ได้ดีและสารอาหารที่พบในช่องกระดูกสามารถบ่งบอกได้ว่ากระดูกใหม่ที่โตขึ้นนั้นมีคุณภาพที่ดี แสดงให้เห็นว่าซิลิคอนไนไตรด์เป็นวัสดุเซรามิกที่มีความเข้ากันได้ทางชีวภาพ นอกจากนี้ Chevalier, J. และคณะ [6] ยังพบว่าซิลิคอนไนไตรด์เป็นวัสดุเซรามิกที่มีการเติบโตของรอยแตกช้ามากและมีความเหนียวด้วยตัวมันเอง (In-situ toughness) จึงมีความเสถียรทางโครงสร้างและทนต่อการขัดสีได้ดีมากเมื่อเทียบกับวัสดุเซรามิกชนิดอื่น อีกทั้งยังมีการยอมรับในด้านความเข้ากันได้ทางชีวภาพในขณะที่เซอร์โคเนียยังคงมีข้อจำกัดบางประการ

บทที่ 3

วิธีการดำเนินวิจัย

3.1 สารเคมีและวัตถุดิบที่ใช้ในการทดลอง

วัตถุดิบที่ใช้ในการทดลองนี้จำแนกออกเป็น 3 กลุ่มคือ วัตถุดิบสำหรับการผลิตวัสดุทดแทนฟัน (Dental Core) วัสดุเคลือบผิวฟัน (Veneering Materials) และโลหะออกไซด์สำหรับการปรับสีของวัสดุเคลือบผิว

3.1.1 วัตถุดิบสำหรับการผลิตแกนฟัน (Dental core)

- แอลฟาซิลิคอนไนไตรด์ (α -Si₃N₄, E-10, Ube Industries, Japan) มีขนาดอนุภาค 0.8 ไมโครเมตร
- ซิลิกา (SiO₂, KE-P30, Nippon Shokubai, Japan)
- อิตเทรีย (Y₂O₃, Ru-P, Shin-Etsu Chemical, Japan)
- แมกนีเซียม (MgO, 500A, Ube Industries, Japan)
- พอลิไวนิลบิวทีรอล (PVB, Wako Pure Chemical Industries, Japan)
- เอทิลแอลกอฮอล์ (Ethy alcohol, purity>99.9%, Merch, Germany)

3.1.2 วัตถุดิบสำหรับการผลิตวัสดุเคลือบผิวฟัน (Veneering Materials)

- แก้วบอโรซิลิเกต ขนาดอนุภาคต่ำกว่า 150 ไมครอน (7740 Borosilicate glass, Pyrex)
- เซอร์โคเนียทำให้เสถียรบางส่วนด้วยอิตเทรียร้อยละ 3 (TZ - 3YSB, TOSOH, Japan)
- วีเอ็มเค 95 (VMK 95, Germany)
- พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ (PVA, Wako Pure Chemical Industries, Japan)

3.1.3 สารเคมีที่ทำให้โลหะออกไซด์สำหรับปรับสีของวัสดุเคลือบผิว

- ไอรอนคลอไรด์ เตตระไฮเดรต (FeCl₂.4H₂O, 44936 Fluka, Germany)
- ไอรอนคลอไรด์ เฮกซะไฮเดรต (FeCl₃.6H₂O, 743-500G, Hazardous, Australia)
- ไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO₂, 89490 Fluka, Germany)

3.2 อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

- บีกเกอร์
- เครื่องชั่งทศนิยม 2 และ 4 ตำแหน่ง
- ซ้อนตักสาร
- ตะแกรงร่อน (Sieve) ขนาด 100 mesh
- ขวดโพลีเอทิลีนและลูกบดชนิดซิลิคอนไนไตรด์ (ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 5 มิลลิเมตร, SUN-12, Nikkato Corporation, Japan)
- เป้าเผาชนิดโบรอนไนไตรด์และอะลูมินา
- แท่งเหล็กกล้าไร้สนิมขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 15 มิลลิเมตร ยาว 80 มิลลิเมตร
- กาวไซยาโนอะคริเลต
- ฟู่กัน

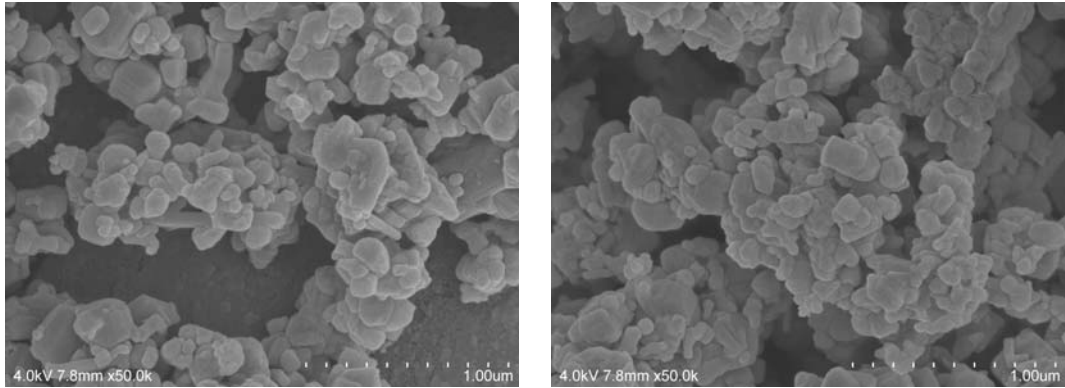
3.3 การเตรียมตัวอย่าง

3.3.1 การเตรียมผงส่วนผสมวัตถุดิบ

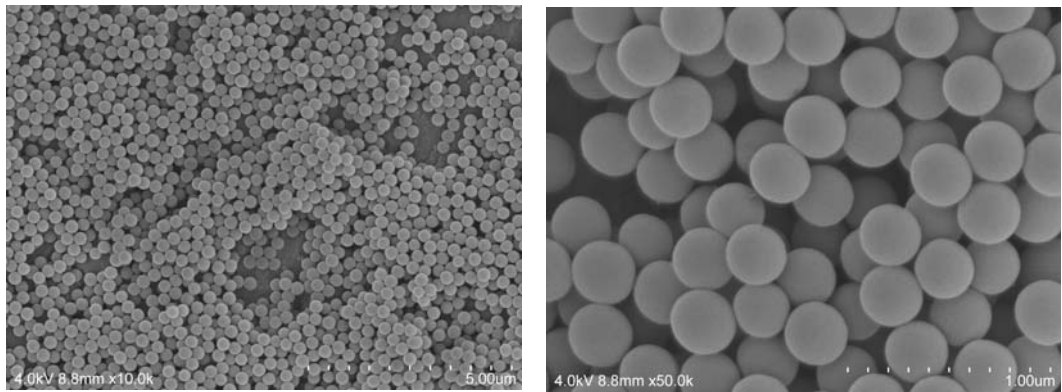
เตรียมส่วนผสมผงแอลฟาซิลิคอนไนไตรด์ 89 เปอร์เซนต์ และตัวช่วยในการเผาผนึก (Sintering aid) 3 ชนิดคือ ซิลิกา แมกนีเซียม และอีตเทรีย ในอัตราส่วนร้อยละโดยน้ำหนักเท่ากับ 3:3:5 ตามลำดับ ดังรูปที่ 3.1 จากนั้นนำส่วนผสมทั้งหมดไปบดผสมในขวดโพลีเอทิลีน (Polyethylene Bottle) ที่บรรจุลูกบดชนิดซิลิคอนไนไตรด์ โดยใช้เอธิลแอลกอฮอล์บริสุทธิ์ร้อยละ 99.9 ปริมาณ 240 ลูกบาศก์เซนติเมตรเป็นตัวกลาง ทำการบดเปียกเป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นเติมส่วนผสมพอลิไวนิลพิวทีรอลที่ละลายกับเอธิลแอลกอฮอล์ลงไปในช่วงบด ทำการบดเปียกต่อเป็นเวลา 30 นาที นำส่วนผสมหลังบดไปแยกลูกบดออกแล้วอบที่อุณหภูมิประมาณ 60 องศาเซลเซียส จากนั้นนำส่วนผสมเหล่านี้มาร่อนผ่านตะแกรง 100 mesh ได้ผงวัตถุดิบตามต้องการ ดังรูปที่ 3.5

ลักษณะโครงสร้างทางจุลภาค

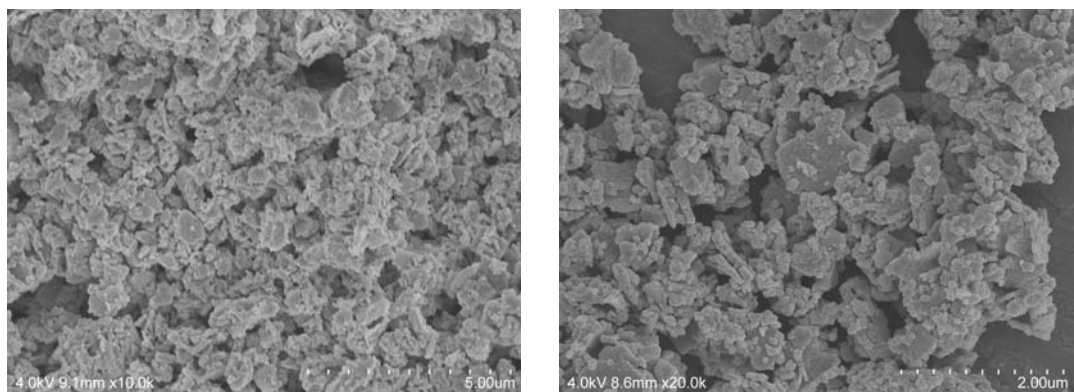
(a) ซิลิคอนไนไตรต์



(b) ซิลิกา

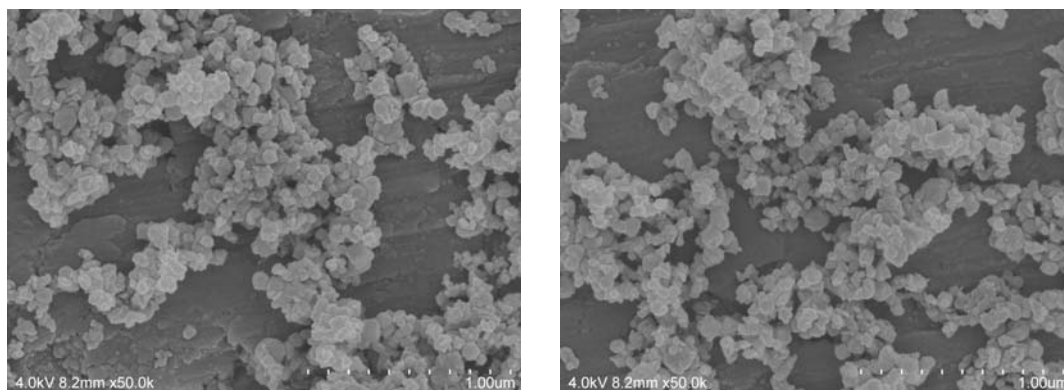


(c) อิตเทรียม

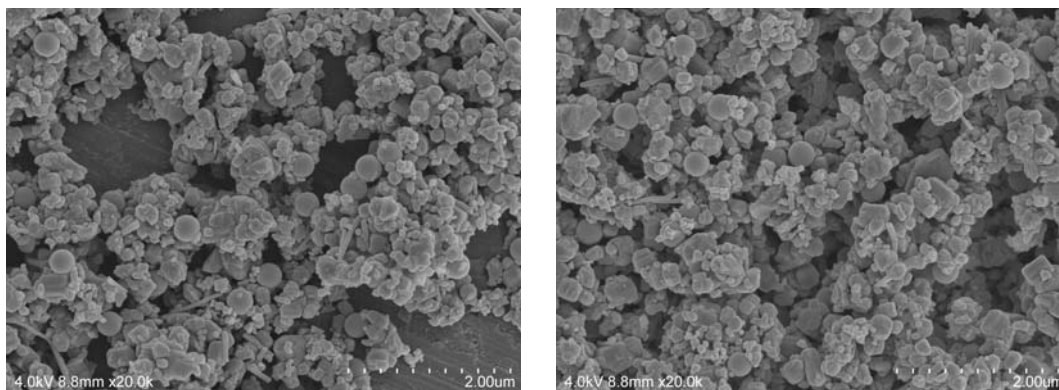


รูปที่ 3.1 ลักษณะโครงสร้างจุลภาคของผงวัสดุซิลิคอนไนไตรต์และตัวช่วยในการเผาผนึก

(d) แมงกานีเซียม



(e) ส่วนผสมซิลิคอนไนไตรด์ที่มีซิลิกา แมงกานีเซียมและอิทเทรียมในอัตราส่วนร้อยละโดยน้ำหนัก 3:3:5



รูปที่ 3.1 (ต่อ) ลักษณะโครงสร้างจุลภาคของผงวัตถุดิบซิลิคอนไนไตรด์และตัวช่วยในการเผา
ผืนึก

3.3.2 การขึ้นรูปชิ้นงาน

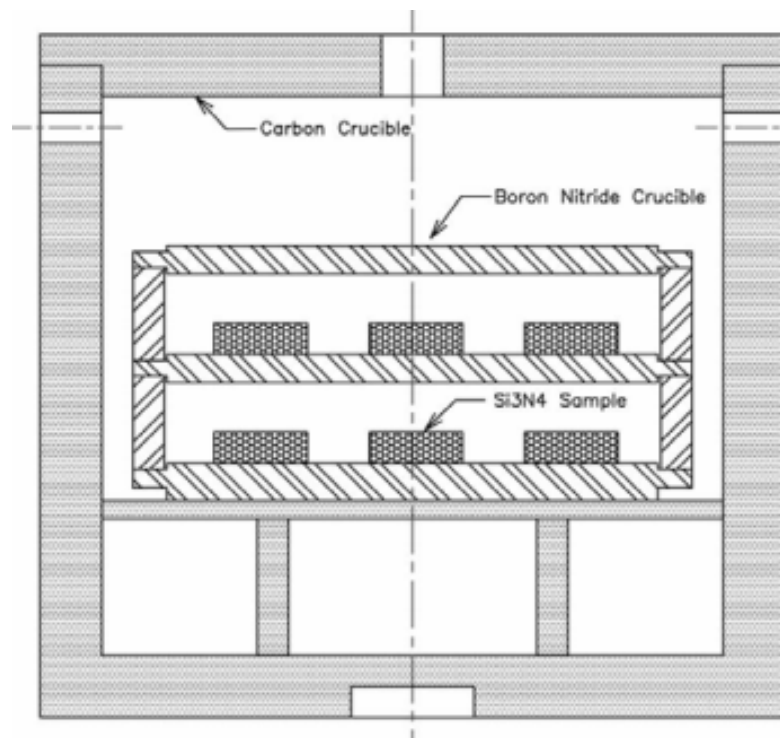
นำผงวัตถุดิบที่เตรียมได้มาอัดขึ้นรูปเป็นเม็ดกลม (pellet) ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 20 มิลลิเมตร โดยใช้เครื่องอัดไฮดรอลิก (Uniaxial pressing, NT-100H) ด้วยความดันประมาณ 40 เมกะพาสคัล จากนั้นเผาชิ้นงานที่อุณหภูมิประมาณ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง เพื่อไล่ตัวเชื่อมประสาน (binder) ดังรูปที่ 3.5

3.3.3 การเผาผืนึก

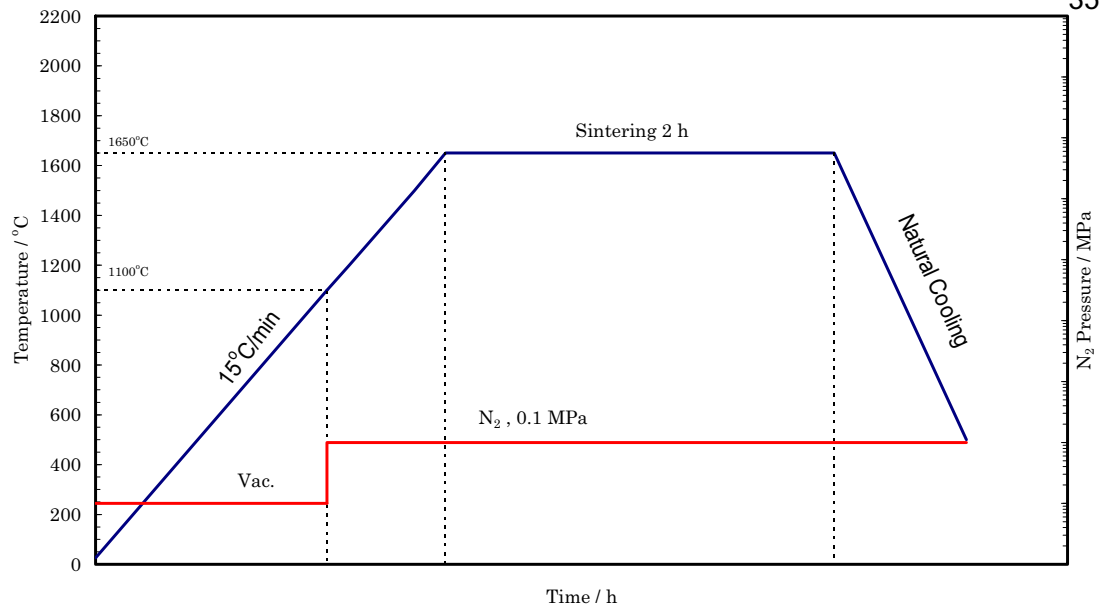
นำชิ้นงานที่เตรียมได้ผ่านการเผาผืนึกอุณหภูมิ 1650 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 15 องศาเซลเซียสต่อนาที ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน (2 ลิตรต่อนาที) โดยใช้เตาเผาควบคุมบรรยากาศรุ่น Hi-Multi 5000, FV PHP-R-5, FRET-25 ดังรูปที่ 3.2 และนำชิ้นงานที่ได้ไปวิเคราะห์สมบัติต่างๆ ดังรูปที่ 3.5



รูปที่ 3.2 เตาเผาควบคุมบรรยากาศ



รูปที่ 3.3 ลักษณะการวางชิ้นงานในเตาเผาควบคุมบรรยากาศ



รูปที่ 3.4 กราฟแสดงอุณหภูมิ เวลา ความดันของการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1650 องศาเซลเซียส

3.3.4 การเตรียมแก้วบอโรซิลิเกต (วัสดุเคลือบผิว) เคลือบบนซิลิคอนไนไตรด์

เตรียมผงแก้วบอโรซิลิเกตโดยการบดบีกเกอร์ให้ละเอียดและผ่านการร่อนตะแกรง 100 เมช โดยเตรียมวัสดุเคลือบผิวแบ่งออกเป็น 2 แบบคือ

1. ผงแก้วบอโรซิลิเกตผสมกับสารละลายพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ (ความเข้มข้นร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก) จำนวนร้อยละ 30 โดยน้ำหนักของส่วนผสมเคลือบพื้นเทียม
2. ผงแก้วบอโรซิลิเกตผสมกับเซอร์โคเนียปริมาณร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก โดยการคลุกเคล้าในโถร่ง จากนั้นผสมกับสารละลายพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ (ความเข้มข้นร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก) จำนวนร้อยละ 30 โดยน้ำหนักของส่วนผสมเคลือบพื้นเทียม

ทาสวนผสมวัสดุเคลือบผิวลงบนผิวชิ้นงานซิลิคอนไนไตรด์ด้วยพู่กัน จากนั้นทำการเผาผิวเคลือบในเตาไฟฟ้าแบบท่อที่อุณหภูมิต่างๆ ดังนี้ 1000, 1025, 1050, 1075, 1100, 1125, 1150, 1175 และ 1200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 15 นาที ดังรูปที่ 3.6

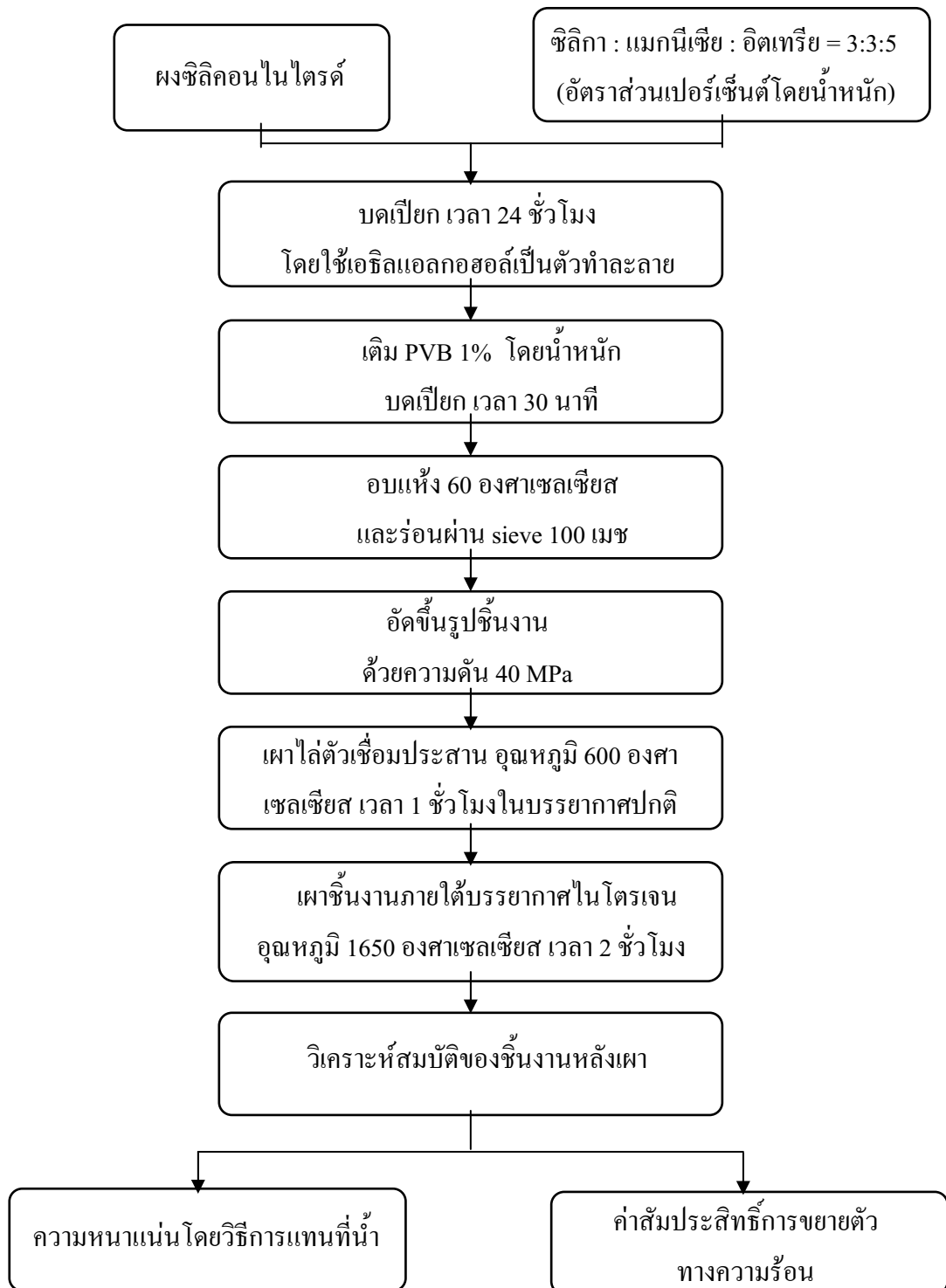
3.3.5 การปรับสีของวัสดุเคลือบผิวโดยการเติมออกไซด์ของโลหะ

ทำการปรับสีของวัสดุเคลือบผิวชนิดแก้วบอโรซิลิเกตผสมกับเซอร์โคเนียปริมาณร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก ด้วยการเติมออกไซด์ของโลหะ ได้แก่ เหล็ก และไทเทเนียม ในปริมาณร้อยละ 0.5, 1, 2 และ 3 โดยน้ำหนัก จากนั้นผ่านการเผาผิวเคลือบที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส ดังรูปที่ 3.6

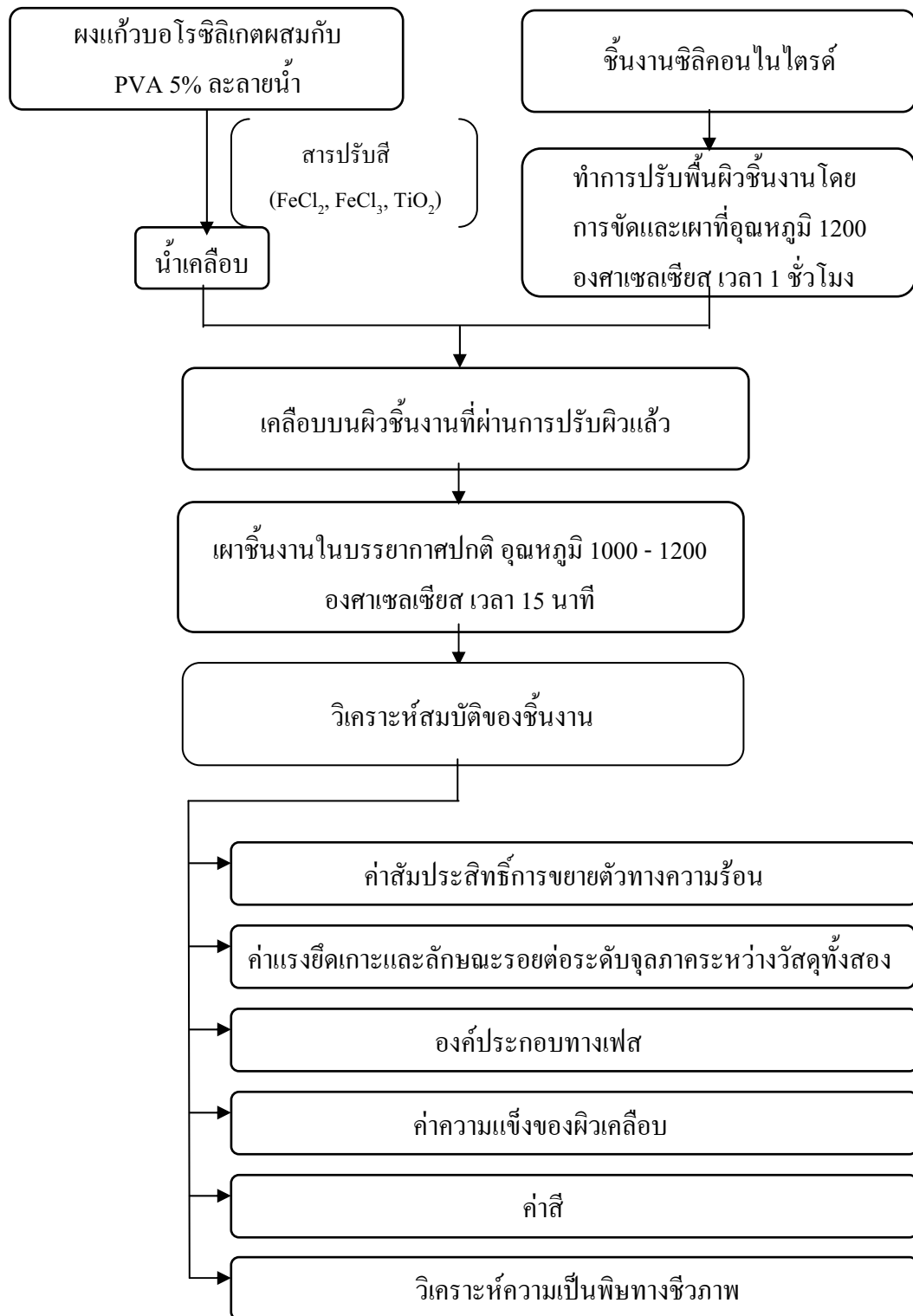
3.3.6 การกลาหรือตกแต่งพื้นเทียมให้มีรูปร่างเหมือนฟันมนุษย์

ขั้นตอนนี้เป็นการทดลองเตรียมชิ้นงานตัวอย่างเพื่อให้สามารถนำไปใช้กับเครื่องกลึงอัตโนมัติที่ใช้ทางการค้าได้ เริ่มจากเตรียมชิ้นงานโดยการอัดขึ้นรูปด้วยเครื่องอัดไฮดรอลิกเป็นเม็ดกลมและผ่านการเผาไล่ตัวเชื่อมประสานที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมงในบรรยากาศปกติ จากนั้นทดลองเผาผืนึกเบื้องต้น (Pre-sintering) ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน ณ อุณหภูมิต่างๆ คือ 1300, 1350, 1400 และ 1450 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน เพื่อหาอุณหภูมิที่เหมาะสมสำหรับการเผาผืนึกเบื้องต้นแล้วทำการกลาและตกแต่งเป็นรูปพื้นเทียมออกมา จากนั้นเผาผืนึกอีกครั้งที่อุณหภูมิ 1650 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมงภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน และทาววัสดุเคลือบผิวชนิดแก้วบอโรซิลิเกตและแก้วบอโรซิลิเกตผสมเซอร์โคเนียในปริมาณร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก จากนั้นผ่านการเผาผิวเคลือบอุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 15 นาที

3.4 แผนผังการทดลอง



รูปที่ 3.5 แผนผังการเตรียมชิ้นงานเซรามิกซิลิกอนไนไตรด์



รูปที่ 3.6 แผนผังการเตรียมแก้วบอโรซิลิเกต (วัสดุเคลือบผิว) เคลือบบนผิวซิลิโคนไนไตรด์

3.5 การวิเคราะห์สมบัติของตัวอย่างชิ้นงาน

3.5.1 การวัดความหนาแน่น

ค่าความหนาแน่นวัดได้ด้วยวิธีการแทนที่น้ำ (Archimedes Method) ตามมาตรฐาน ASTM C 830 โดยการนำชิ้นงานมาอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียส จากนั้นชั่งน้ำหนักแห้งแล้วนำไปใส่หม้อสุญญากาศ ดูดอากาศออกประมาณ 30 นาที จึงเทน้ำให้ท่วมชิ้นงานแล้วทิ้งไว้อีก 5 นาที จึงนำชิ้นงานมาชั่งน้ำหนักในน้ำแล้วใช้ผ้าเปียกซับน้ำที่ผิวงานชิ้นออกแล้วนำไปชั่งอีกครั้งหนึ่ง จากนั้นคำนวณค่าความหนาแน่นดังสมการ

$$\text{Bulk Density} = \frac{W_d}{W_{sat} - W_{sus}}$$

โดยที่ Bulk Density = ความหนาแน่นของชิ้นงาน (กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร)

W_d = น้ำหนักของชิ้นงานแห้งในอากาศ (กรัม)

W_{sat} = น้ำหนักของชิ้นงานที่อิ่มตัวด้วยน้ำและซับน้ำที่ผิวออกไป (กรัม)

W_{sus} = น้ำหนักของชิ้นงานเมื่อชั่งแบบแขวนในน้ำ (กรัม)

3.5.1.1 ค่าความหนาแน่นเชิงทฤษฎี (Theoretical Density, TD)

$$TD = \frac{W_{total}}{W_a / \rho_a + W_b / \rho_b + W_c / \rho_c + \dots}$$

เมื่อ W_{total} = น้ำหนักรวมทั้งหมด

W_a, W_b, W_c = น้ำหนักของสาร a, b และ c ตามลำดับ

ρ_a, ρ_b, ρ_c = ความหนาแน่นของสาร a, b และ c ตามลำดับ

a, b, c, \dots = สารที่ใช้

โดยความหนาแน่นเชิงทฤษฎีของสารต่าง ๆ มีค่าดังตารางที่ 3.1[29]

ตารางที่ 3.1 ค่าความหนาแน่นทางทฤษฎีของสารต่าง ๆ

ชนิดของสาร	ค่าความหนาแน่น (g/cm^3)
ซิลิคอนไนไตรต์	3.200
ซิลิกา	2.203
อิตเทรีย	5.032
แมกนีเซียม	3.560

3.5.2 การวิเคราะห์องค์ประกอบทางเฟสของวัสดุเคลือบผิว

นำชิ้นงานซิลิคอนไนไตรต์เคลือบด้วยแก้วบอโรซิลิเกตและแก้วบอโรซิลิเกตผสมเซอร์โคเนียปริมาณร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก ทั้งแบบไม่ผ่านการเผาและผ่านการเผา ณ อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส มาศึกษาองค์ประกอบทางเฟสด้วยเครื่อง X-ray diffractometer รุ่น D8-Advance ผลิตโดยบริษัท Bruker โดยใช้ $\text{Cu} - \text{K}\alpha$ radiation ที่ scanning speed 2.4 องศาต่อ นาที ในช่วงมุม 2θ ตั้งแต่ 10 ถึง 80 องศา ดังรูปที่ 3.7



รูปที่ 3.7 เครื่อง X-Ray Diffractometer

3.5.3 การวัดความแข็ง

การวัดค่าความแข็งของชิ้นงานซิลิคอนไนไตรด์เคลือบด้วยแก้วบอโรซิลิเกตและแก้วบอโรซิลิเกตผสมเซอร์โคเนียปริมาณร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก ผ่านการเผา ณ อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส ด้วยเครื่อง Vickers Hardness Tester รุ่น HV-50A ผลิตโดยบริษัท Laizhou Huayin ดังรูปที่ 3.8



รูปที่ 3.8 เครื่อง Vickers Hardness Tester

เป็นวิธีทดสอบความแข็งแบบวิกเกอร์ด้วยหัวกดเพชรรูปปิระมิดฐานสี่เหลี่ยมภายใต้แรงกดและระยะเวลาที่กำหนด ซึ่งการทดลองนี้ใช้แรงกดเท่ากับ 1 กิโลกรัม ระยะเวลา 15 วินาที จากนั้นวัดโดยกล้องจุลทรรศน์และคำนวณค่าเฉลี่ยของเส้นทแยงมุมของรอยกด (\bar{d})

$$HV = \frac{1.8544(9.807P)}{d^2}$$

HV = ค่าความแข็งที่ได้จาก Vickers Indenter หน่วยเป็นเมกะพาสคัล (MPa)

P = น้ำหนักที่หัวกด หน่วยเป็นกิโลกรัม (kgf)

\bar{d} = ค่าเฉลี่ยเส้นทแยงมุมของรอยกด หน่วยเป็นมิลลิเมตร (mm)

3.5.4 การวัดค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อน

การวัดค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนของชิ้นงานซิลิคอนไนไตรด์และวัสดุเคลือบผิวชนิดแก้วบอโรซิลิเกตและแก้วบอโรซิลิเกตผสมเซอร์โคเนียปริมาณร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก ด้วยเครื่อง Dilotometer รุ่น 402C ผลิตโดยบริษัท Netzsch ดังรูปที่ 3.9



รูปที่ 3.9 เครื่อง Dilotometer

ทำการเตรียมตัวอย่าง 3 ชนิดคือ ซิลิคอนไนไตรด์ แก้วบอโรซิลิเกต และแก้วบอโรซิลิเกตผสมกับเซอร์โคเนียปริมาณร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก ให้มีขนาดกว้าง 5 มิลลิเมตร ยาว 25 มิลลิเมตร โดยเปรียบเทียบกับวัสดุมาตรฐานที่ทำมาจาก Al_2O_3

3.5.5 การวิเคราะห์สี

วิเคราะห์ค่าสีด้วยเครื่อง Chromameter รุ่น CR-200 ผลิตโดยบริษัท Minolta ดังรูปที่ 3.10 โดยระบบ $L^*a^*b^*$ เพื่อสามารถบอกความแตกต่างของสีได้ [30] ดังนี้

L^* ใช้กำหนดค่าความสว่าง

$L = 0$ แสดงถึงตัวอย่างที่มีสีดำอย่างสมบูรณ์

$L = 100$ แสดงถึงตัวอย่างที่มีสีขาวอย่างสมบูรณ์

a^* ใช้กำหนดสีแดงหรือสีเขียว

$a = +$ สีจะไปในทิศทางของสีแดง

$a = -$ สีจะไปในทิศทางของสีเขียว

b^* ใช้กำหนดสีเหลืองหรือสีน้ำเงิน

$b = +$ สีจะไปในทิศทางของสีเหลือง

$b = -$ สีจะไปในทิศทางของสีน้ำเงิน



รูปที่ 3.10 เครื่อง Chromameter รุ่น CR-200 ผลิตโดยบริษัท Minolta

3.5.6 การวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างจุลภาค

ศึกษาพื้นผิวภาคตัดขวาง (cross-section) ของชิ้นงาน เพื่อดูลักษณะการยึดเกาะระหว่างแก้วบอโรซิลิเกตและแก้วบอโรซิลิเกตผสมเซอร์โคเนียปริมาณร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก (วัสดุเคลือบผิว) กับซิลิคอนไนไตรด์ (วัสดุทดแทนฟัน) ตลอดจนขนาด รูปร่างของอนุภาคและรูพรุนด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope, SEM) รุ่น JSM – 6480LV ผลิตโดยบริษัท JEOL ดังรูปที่ 3.11



รูปที่ 3.11 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope, SEM)

การเตรียมตัวอย่างสำหรับตรวจลักษณะพื้นผิว ทำได้โดยนำตัวอย่างมาติดกับแท่นรองที่มีเทปคาร์บอนติดอยู่แล้วนำไปเคลือบผิวด้วยทองเพื่อให้เกิดการนำไฟฟ้า จากนั้นนำไปวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด เพื่อทำการวิเคราะห์สมบัติต่างๆ

3.5.7 การวัดค่าแรงยึดเกาะกันระหว่างวัสดุทดแทนฟันและวัสดุเคลือบผิว (Tensile Strength)

การวัดค่าแรงยึดเกาะกัน (Tensile Strength) ระหว่างวัสดุทดแทนฟันและวัสดุเคลือบผิว ด้วยเครื่อง Instron Testing Machine รุ่น 5843 ผลิตโดยบริษัท Instron ดังรูปที่ 3.12



รูปที่ 3.12 เครื่อง Instron Testing Machine

การเตรียมชิ้นงานทำโดยใช้แท่งเหล็กกล้าไร้สนิมรูปทรงกระบอกตันขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 15 มิลลิเมตร ยาว 80 มิลลิเมตร มายึดกับชิ้นงานแบบเม็ดกลม (Pellet) ทั้งสองด้านด้วยกาวไซยาโนอะคริเลตเรซิน (Cyanoacrylate Resin) จากนั้นนำชิ้นงานที่เตรียมได้ไปเข้าเครื่องทดสอบโดยการจับยึดปลายทั้งสองด้านของแท่งเหล็กกล้าไร้สนิมแล้วดึงออกจนกระทั่งเกิดการแยกกันระหว่างชั้นวัสดุทดแทนฟันและชั้นวัสดุเคลือบผิว นำค่าแรงดึงที่ได้มาคำนวณตามสมการ

$$B = \frac{F}{S}$$

B = ค่าความทนแรงดึง หน่วยเป็นนิวตันต่อตารางเมตร (N/m^2) หรือ เมกะพาสคัล (MPa)

F = ค่าแรงดึงที่ได้จากเครื่องทดสอบ หน่วยเป็นนิวตัน (N)

S = พื้นที่ของผิวสัมผัสระหว่างวัสดุทดแทนฟันและวัสดุเคลือบผิว หน่วยเป็นตารางเมตร (m^2)

3.5.8 การวิเคราะห์ความเข้ากันได้ทางชีวภาพ

การเตรียมเซลล์สำหรับการทดลอง

การทดลองเพื่อวิเคราะห์ความเข้ากันได้ทางชีวภาพทำการทดสอบโดยการเพาะเชื้อเซลล์เยื่อกระดูกฟันแกมมนุษย์ตามกระบวนการทดสอบมาตรฐาน[31-33] (Human gingival and periodontal ligament fibroblasts (HGF and HPDLF)) ทำการล้างทำความสะอาดตัวอย่างชิ้นงานเซรามิกฟีนปลอมด้วยเอทานอล 70 เปอร์เซ็นต์ แล้วตามด้วย sterile phosphate buffer saline (PBS) นำเซลล์เนื้อเยื่อ gingival มาเลี้ยงลงบนชิ้นงานด้วยมิดที่ทำความสะอาดแล้วเช่นกัน จากนั้นนำไปเพาะเชื้อในสารละลาย Dulbecco's modified eagle medium (DMEM) (Thermoscientific, USA), 10% fetal calf serum (DMEM-FCS), 2 mM L-glutamine, 100 IU/ml penicillin G, 100 IU/ml streptomycin ที่ได้จาก Invitrogen, USA แล้วเก็บรักษาไว้ที่ 37 °C ในบรรยากาศที่มี 5% CO₂

กรรมวิธีวิเคราะห์ความเป็นพิษ Cytotoxicity ด้วย MTT assay

เซลล์ทดสอบ (150,000 ต่อตัวอย่าง) ที่ทดสอบกับชิ้นงานตัวอย่างจำนวน 6 ชนิด คือ blank: control, VMK: veneer (standard), ZrO₂: core (standard), borosilicate glass: veneer, 5 wt% ZrO₂-added borosilicate glass: veneer and Si₃N₄: core ภายหลังจากการทดสอบเป็นเวลา 48 ชั่วโมงแล้วทำการถ่ายภาพเพื่อเปรียบเทียบกัน โดยการเติมสารละลาย DMEM จำนวน 1 ml ต่อชิ้นงาน แล้วใช้สารละลาย MTT 100 µL (5 mg/ml ใน phosphate buffered saline) แล้วตั้งทิ้งไว้เป็นเวลา 30 นาที ที่ 37 °C นำตัวอย่างมาแช่ในสารละลาย 1 ml ของ dimethyl sulfoxide (DMSO) เขย่าเป็นเวลา 10 นาที แล้วอ่านค่าโดยใช้ความยาวคลื่นแสง 550 nm.

บทที่ 4

ผลการทดลอง

4.1 ลักษณะทางกายภาพ

การเตรียมชิ้นงานซิลิคอนไนไตรด์ที่ผ่านการเผาผนึกอุณหภูมิ 1650 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน (2 ลิตรต่อนาที) ด้วยวิธีการเผาผนึกแบบปราศจากแรงดัน (Pressureless sintering) มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 15 มิลลิเมตร พบว่า ชิ้นงานซิลิคอนไนไตรด์ที่ได้มีค่าความหนาแน่นมากกว่า 95 เปอร์เซ็นต์ และมีสีค่อนข้างขาว เหมาะสำหรับการนำมาเป็นวัสดุทดแทนฟันในงานทางทันตกรรม ดังรูปที่ 4.1



รูปที่ 4.1 ลักษณะทั่วไปของชิ้นงานซิลิคอนไนไตรด์

การทดสอบวัสดุเคลือบผิวชนิดบอโรซิลิเกตและบอโรซิลิเกตผสมเซอร์โคเนียปริมาณร้อยละ 5 ผ่านเผาที่อุณหภูมิต่างๆ เพื่อหาอุณหภูมิที่เหมาะสมสำหรับวัสดุเคลือบผิว

จากรูปที่ 4.2 เมื่อเปรียบเทียบชิ้นงานซิลิคอนไนไตรด์เคลือบด้วยแก้วบอโรซิลิเกตที่ผ่านการเผาช่วงอุณหภูมิ 1000-1200 องศาเซลเซียส พบว่าช่วงอุณหภูมิ 1000-1075 องศาเซลเซียส ชิ้นงานเกิดการร้าว มีตำหนิและยังไม่สุกตัวเท่าที่ควรของผิวเคลือบ โดยจะเห็นการร้าวตัวของผิวเคลือบได้ชัดเจน ดังรูปที่ 4.2(d) ส่วนช่วงอุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส ลักษณะภายนอกของผิวชิ้นงานมีความเรียบมันดี ไม่พบการร้าวและตำหนิ ช่วงอุณหภูมิ 1125-1200 องศาเซลเซียส พบว่ามีฟองอากาศเป็นจำนวนมากบนผิวชิ้นงาน เนื่องจากอุณหภูมิในการเผาชิ้นงานเคลือบผิวแก้วบอโรซิลิเกตอาจสูงเกินไป ทำให้เกิดฟองอากาศขึ้นในเนื้อเคลือบ ดังนั้นอุณหภูมิที่มีความเหมาะสมสำหรับการเผาผิวเคลือบชนิดแก้วบอโรซิลิเกต คือ 1100 องศาเซลเซียส

เมื่อเปรียบเทียบชิ้นงานซิลิคอนไนไตรด์เคลือบด้วยแก้วบอโรซิลิเกตผสมเซอร์โคเนีย ปริมาณร้อยละ 5 ที่ผ่านการเผาช่วงอุณหภูมิ 1000-1200 องศาเซลเซียส พบว่าช่วงอุณหภูมิ 1000-1075 องศาเซลเซียส ชิ้นงานเกิดการร้าว มีตำหนิและยังไม่สุกตัวเท่าที่ควรของผิวเคลือบ ช่วงอุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส ลักษณะภายนอกของผิวชิ้นงานมีความเรียบมันดี ไม่พบการร้าวและตำหนิ ช่วงอุณหภูมิ 1125-1200 องศาเซลเซียส พบว่าชิ้นงานมีฟองอากาศ

จำนวนมากบนผิวชิ้นงานเนื่องจากอุณหภูมิในการเผาชิ้นงานเคลือบผิวแก้วบอโรซิลิเกตอาจสูงเกินไป ทำให้เกิดฟองอากาศขึ้นในเนื้อเคลือบ ดังนั้นอุณหภูมิที่มีความเหมาะสมสำหรับการเผาผิวเคลือบชนิดแก้ว บอโรซิลิเกตผสมเซอร์โคเนีย ปริมาณร้อยละ 5 คือ 1100 องศาเซลเซียส

นอกจากนี้เมื่อเปรียบเทียบระหว่างชิ้นงานซิลิคอนไนไตรด์เคลือบด้วยแก้วบอโรซิลิเกต และแก้วบอโรซิลิเกตผสมเซอร์โคเนียปริมาณร้อยละ 5 ณ อุณหภูมิเดียวกัน เห็นได้ว่าการเติมเซอร์โคเนียช่วยให้ผิวของชิ้นงานมีลักษณะภายนอกดีขึ้นและเกิดการร้าวตำหนิ และฟองอากาศลดลง อีกทั้งยังช่วยเพิ่มความขาวหรือความทึบแสงขึ้นเล็กน้อยให้กับวัสดุเคลือบผิวอีกด้วย ซึ่งพบว่าที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส มีความเหมาะสมมาใช้ในงานทางทันตกรรมมากที่สุด

แก้วบอโรซิลิเกตเคลือบบน
ผิวซิลิคอนไนไตรด์

แก้วบอโรซิลิเกตผสมเซอร์โคเนีย 5%
เคลือบบนผิวซิลิคอนไนไตรด์

(a) 1000 °C



(j) 1000 °C



(b) 1025 °C



(k) 1025 °C



(c) 1050 °C



(l) 1050 °C



รูปที่ 4.2 ลักษณะพื้นผิวของเคลือบแก้วบอโรซิลิเกต (a-i) และแก้วบอโรซิลิเกตผสมเซอร์โคเนีย ปริมาณร้อยละ 5 (j-r) บนผิวซิลิคอนไนไตรด์ ณ อุณหภูมิต่างๆ

แก้วบอโรซิลิเกตเคลือบบน
ผิวซิลิคอนไนไตรด์

แก้วบอโรซิลิเกตผสมเซอร์โคเนีย 5%
เคลือบบนผิวซิลิคอนไนไตรด์

(d) 1075°C



(m) 1075°C



(e) 1100°C



(n) 1100°C



(f) 1125°C



(o) 1125°C



รูปที่ 4.2 (ต่อ) ลักษณะพื้นผิวของเคลือบแก้วบอโรซิลิเกต (a-i) และแก้วบอโรซิลิเกตผสมเซอร์โคเนีย ปริมาณร้อยละ 5 (j-r) บนผิวซิลิคอนไนไตรด์ ณ อุณหภูมิต่างๆ

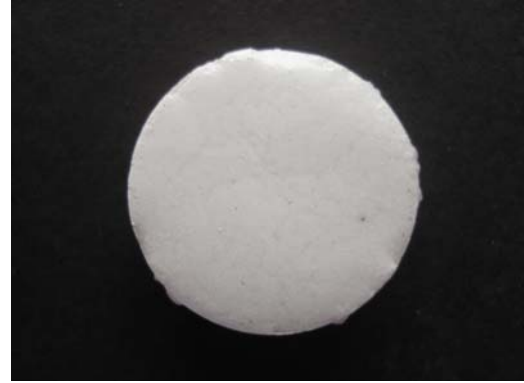
แก้วบอโรซิลิเกตเคลือบบน
ผิวซิลิคอนไนไตรต์

แก้วบอโรซิลิเกตผสมเซอร์โคเนีย 5%
เคลือบบนผิวซิลิคอนไนไตรต์

(g) 1150°C



(p) 1150°C



(h) 1175°C



(q) 1175°C



(i) 1200°C



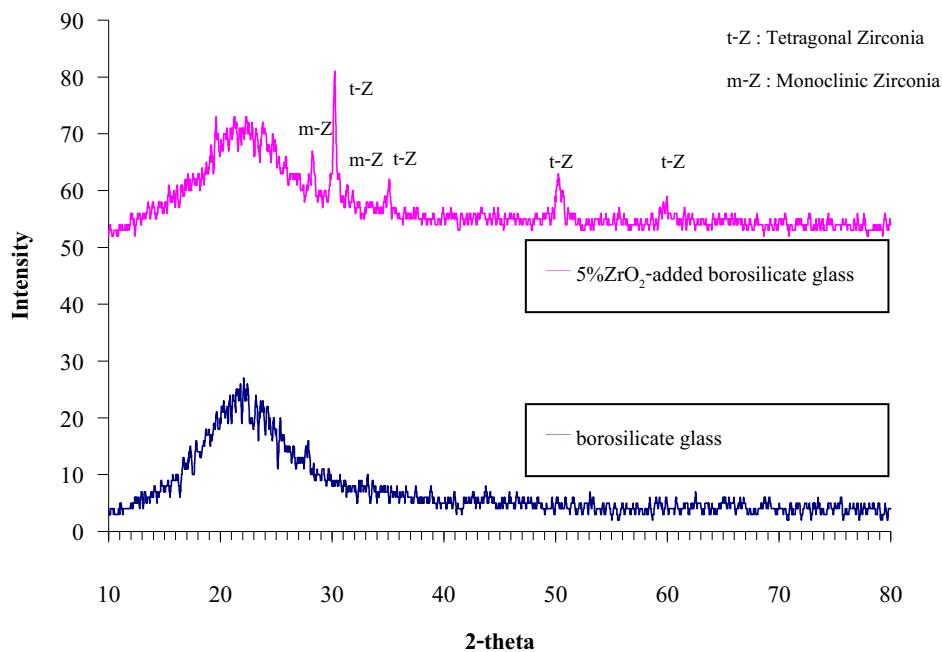
(r) 1200°C



รูปที่ 4.2 (ต่อ) ลักษณะพื้นผิวของเคลือบแก้วบอโรซิลิเกต (a-i) และแก้วบอโรซิลิเกตผสมเซอร์โคเนีย ปริมาณร้อยละ 5 (j-r) บนผิวซิลิคอนไนไตรต์ ณ อุณหภูมิต่างๆ

4.2 การวิเคราะห์องค์ประกอบทางเฟสของผิวเคลือบด้วยเครื่อง X-ray diffractometer (XRD)

ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเฟสของวัสดุเคลือบผิวชนิดแก้วบอโรซิลิเกตและแก้วบอโรซิลิเกตผสมเซอร์โคเนีย ปริมาณร้อยละ 5 ที่ยังไม่ได้ผ่านการเผา พบว่าวัสดุเคลือบผิวชนิดแก้วบอโรซิลิเกตมีลักษณะกราฟเป็นอสัณฐาน (amorphous) หรือไม่มีความเป็นผลึกซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของแก้ว ส่วนวัสดุเคลือบผิวชนิดแก้วบอโรซิลิเกตผสมเซอร์โคเนีย ปริมาณร้อยละ 5 มีเฟสของเตตระโกนอลเซอร์โคเนียและโมนอคลินิกในปริมาณเล็กน้อย ดังรูปที่ 4.3



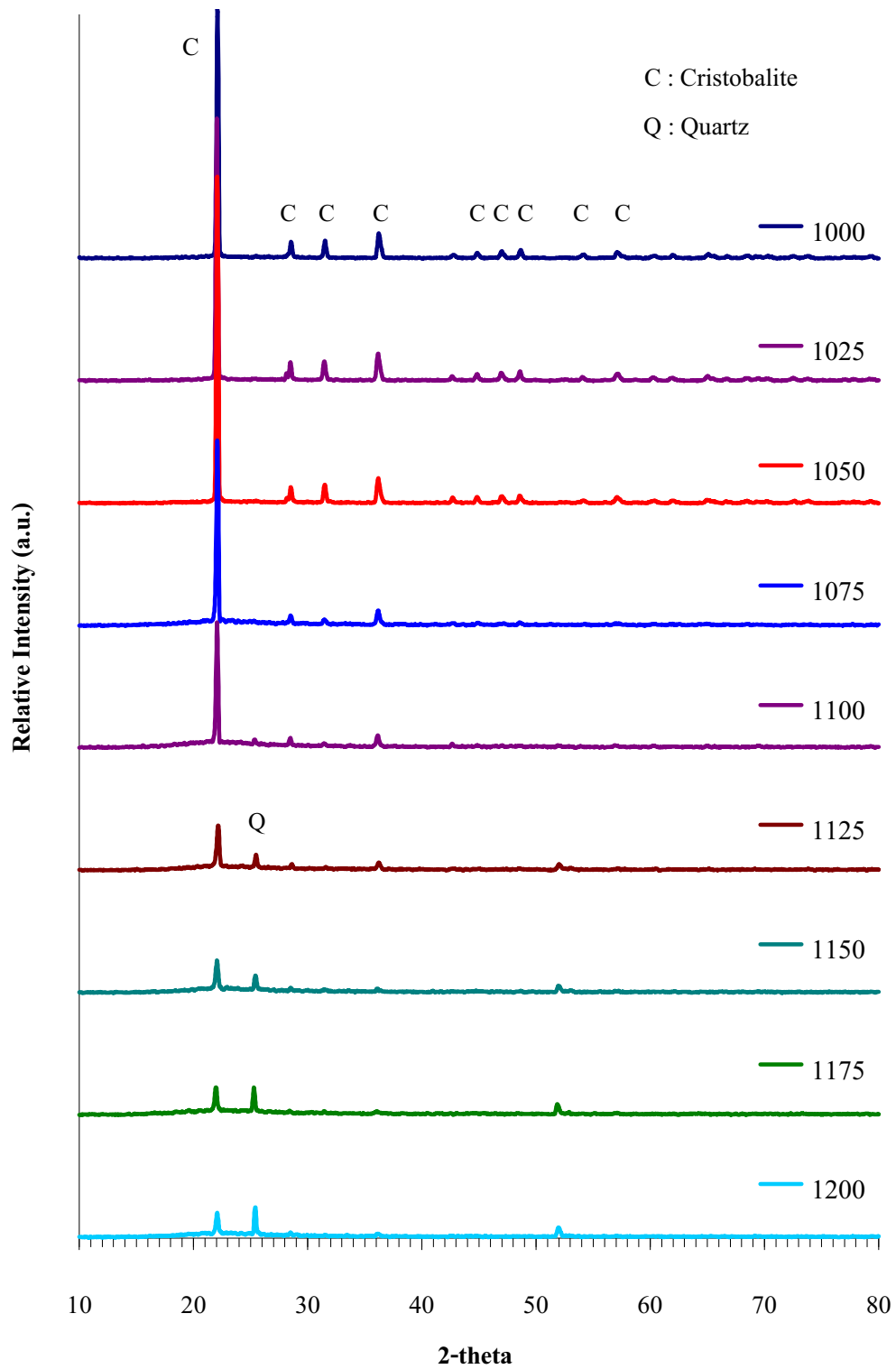
รูปที่ 4.3 XRD patterns ของวัสดุเคลือบผิวชนิดแก้วบอโรซิลิเกตและแก้วบอโรซิลิเกตผสมเซอร์โคเนียปริมาณร้อยละ 5 ที่ยังไม่ได้ผ่านการเผา

ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเฟสของชิ้นงานซิลิคอนไนไตรต์เคลือบด้วยแก้วบอโรซิลิเกต ช่วงอุณหภูมิ 1000-1200 องศาเซลเซียส ดังรูปที่ 4.4 พบว่าอุณหภูมิ 1000-1050 องศาเซลเซียส ปริมาณเฟสของคริสโตบาไลต์ (Cristobalite) มากขึ้น และหลังจากอุณหภูมิ 1075 องศาเซลเซียส ปริมาณเฟสของคริสโตบาไลต์ค่อยๆ ลดลง ทั้งนี้เนื่องจากกฎของ Lever rule ใน Binary phase diagram ของระบบซิลิคอนออกไซด์และโบรอนออกไซด์ ($\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ system) บ่งบอกว่าการตกผลึกของเฟสคริสโตบาไลต์จะลดลงเมื่ออุณหภูมิการเผาผืนึกสูงขึ้น จนกระทั่งถึงบริเวณที่เป็นของเหลว (Liquid Phase) ดังนั้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นถึงจุดๆ หนึ่ง จะทำให้ปริมาณผลึกของเฟสคริสโตบาไลต์เริ่มน้อยลงและจะน้อยลงเรื่อยๆ เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น [34] อย่างไรก็ตามการเผาผิวเคลือบ ณ อุณหภูมิสูงๆ ถึงแม้ว่าการตกผลึกของเฟสคริสโตบาไลต์มีปริมาณน้อย แต่เนื่องจากการเกิดฟองอากาศขึ้นในเนื้อเคลือบดังที่กล่าวมาข้างต้น

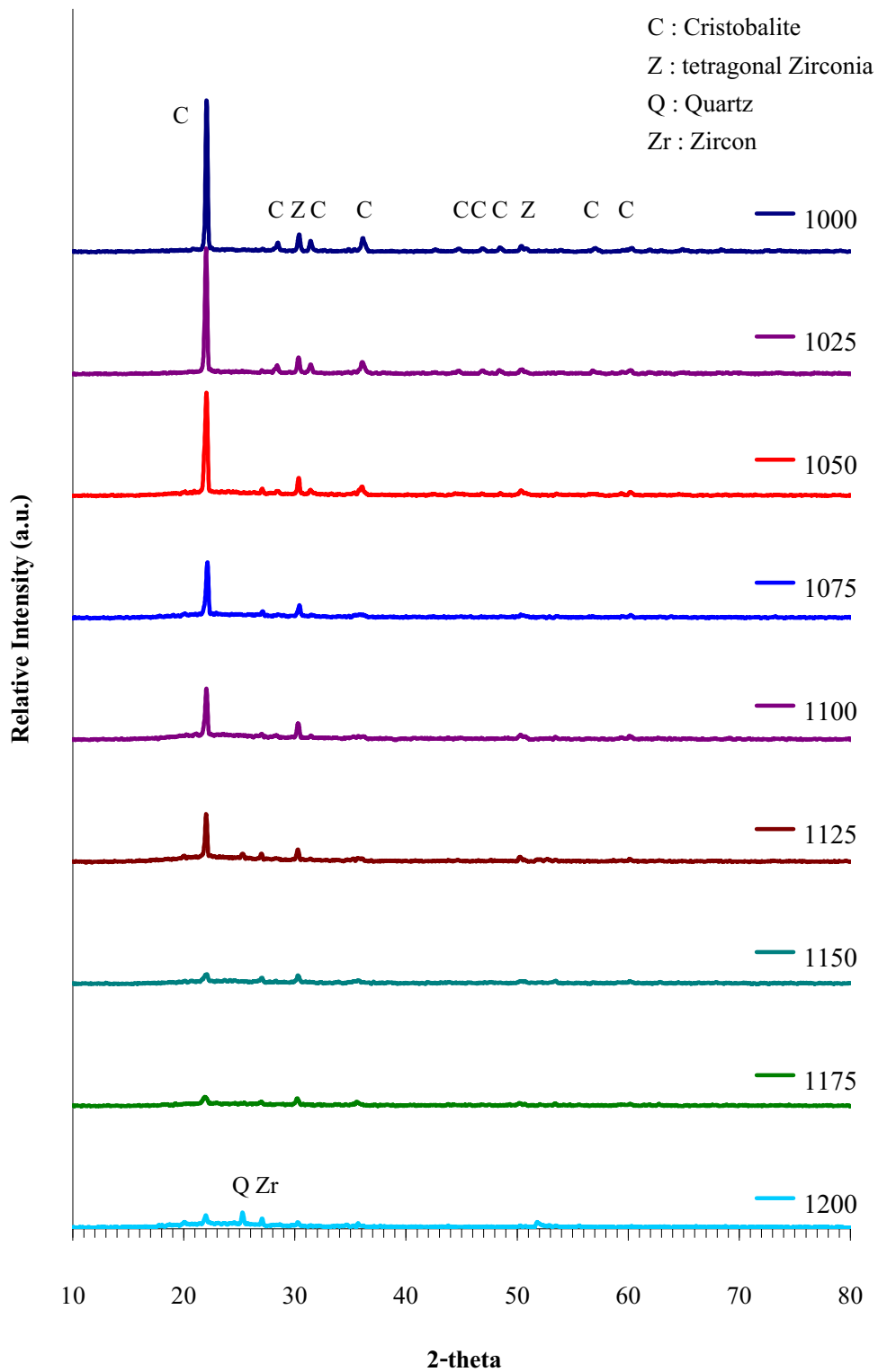
และยังพบการตกผลึกของควอทซ์อีกด้วย ดังนั้นช่วงอุณหภูมิ 1125-1200 องศาเซลเซียสจึงไม่เหมาะสมในการใช้งาน

ผลการวิเคราะห์ห้องค์ประกอบทางเฟสของชิ้นงานซิลิคอนไนไตรต์เคลือบด้วยแก้วบอโร-ซิลิเกตผสมเซอร์โคเนีย ปริมาณร้อยละ 5 ช่วงอุณหภูมิ 1000-1200 องศาเซลเซียส ดังรูปที่ 4.5 พบว่าปริมาณเฟสของคริสโตบาไลต์ค่อยๆ ลดลงจนเหลือปริมาณน้อย นอกจากนี้การเติมเซอร์โคเนียในแก้วบอโรซิลิเกตทำให้เกิดการทำปฏิกิริยากันระหว่างซิลิกาและเซอร์โคเนียกลายเป็นเซอร์คอน ($ZrSiO_4$) ซึ่งเซอร์คอนนี้มีค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนที่ต่ำมากจึงส่งผลดีในแง่การร้าวตัวของผิวเคลือบที่น้อยลงอีกด้วย

จากผลการวิเคราะห์ห้องค์ประกอบทางเฟสมีความสอดคล้องกับการรายงานของ Pascaul, M.J. และคณะ[35] คือ แก้วบอโรซิลิเกตที่ผ่านกระบวนการทางความร้อนจะเกิดการตกผลึกของแอลฟาคริสโตบาไลต์ (α - cristobalite) เป็นผลึกหลักและแอลฟาควอทซ์ (α - quartz) ซึ่งเป็นไปตามความสมดุลของเฟสไดอะแกรมของโซเดียมออกไซด์และซิลิคอนไดออกไซด์ โดยกระบวนการตกผลึกจะเกิดขึ้นมากในระหว่างการเผาที่อุณหภูมิสูงและเป็นระยะเวลาานาน

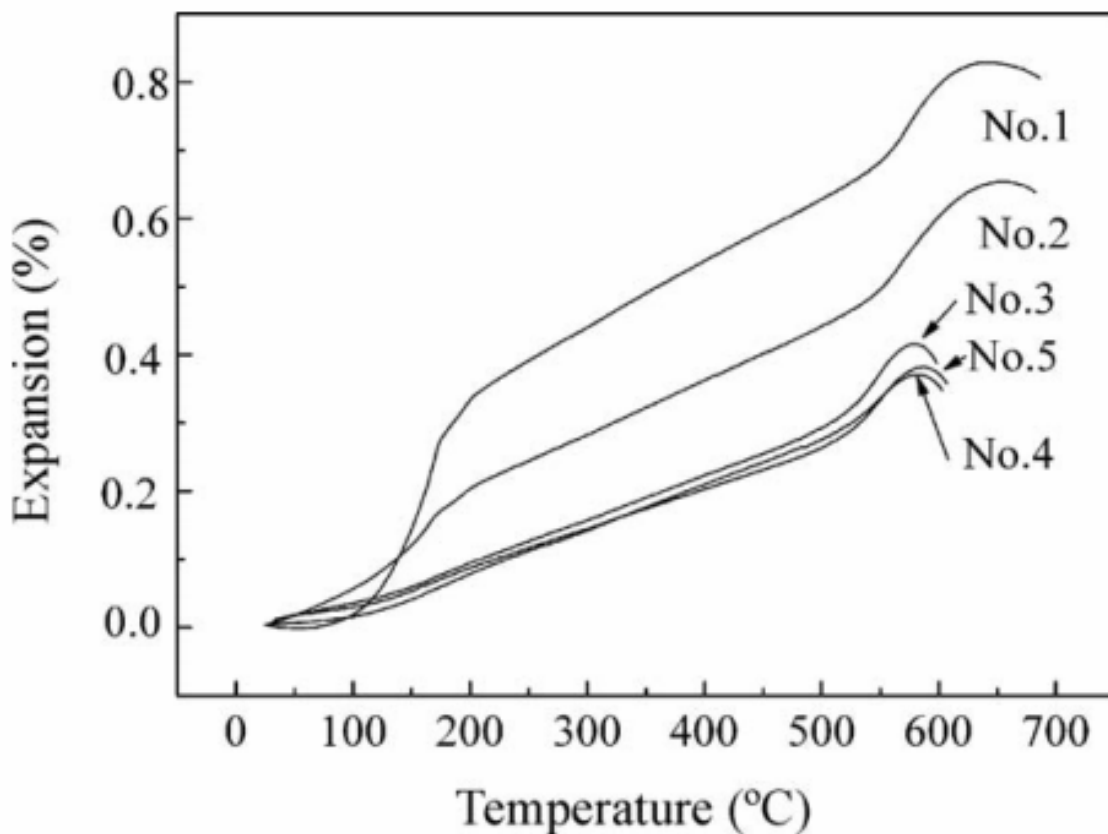


รูปที่ 4.4 XRD patterns ของวัสดุเคลือบผิวชนิดแก้วบอโรซิลิเกตบนซิลิคอนไนไตรด์ที่ผ่านการเผา ณ อุณหภูมิต่างๆ



รูปที่ 4.5 XRD Patterns ของวัสดุเคลือบผิวชนิดแก้วบอโรซิลิเกตผสมเซอร์โคเนีย ปริมาณร้อยละ 5 บนซิลิคอนไนไตรด์ที่ผ่านการเผา ณ อุณหภูมิต่างๆ

ดังนั้นเมื่อเปรียบเทียบระหว่างรูปที่ 4.4 และ 4.5 ชิ้นงานที่ผ่านการเผา ณ อุณหภูมิเดียวกัน จะเห็นได้ว่า การเติมเซอร์โคเนียในแก้วบอโรซิลิเกตช่วยให้ปริมาณการตกผลึกของเฟสคริสโตบาลิต์ลดลง แสดงว่าเซอร์โคเนียมีผลต่อการยับยั้งการตกผลึกของเฟสคริสโตบาลิต์ ส่งผลให้การร้าวและการเกิดตำหนิต่างๆ ลดลงด้วย ซึ่งมีความสอดคล้องกับการรายงานของ Song, S. และคณะ[36] ได้มีการศึกษาผลของตัวเติมชนิดต่างๆ ที่มีผลต่อการตกผลึกของแก้วบอโรซิลิเกตที่ผ่านการเผา ณ อุณหภูมิ 800, 850 และ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบว่าแก้วบอโรซิลิเกตที่มีตัวเติมชนิดเซอร์โคเนีย มีการตกผลึกในปริมาณที่ลดลงเมื่อผ่านการเผาอุณหภูมิที่สูงขึ้น แสดงว่าเซอร์โคเนียมีผลต่อการยับยั้งการตกผลึกของเฟสคริสโตบาลิต์จึงส่งผลให้แก้วบอโรซิลิเกตมีค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนต่ำลง ดังรูปที่ 4.6[36]

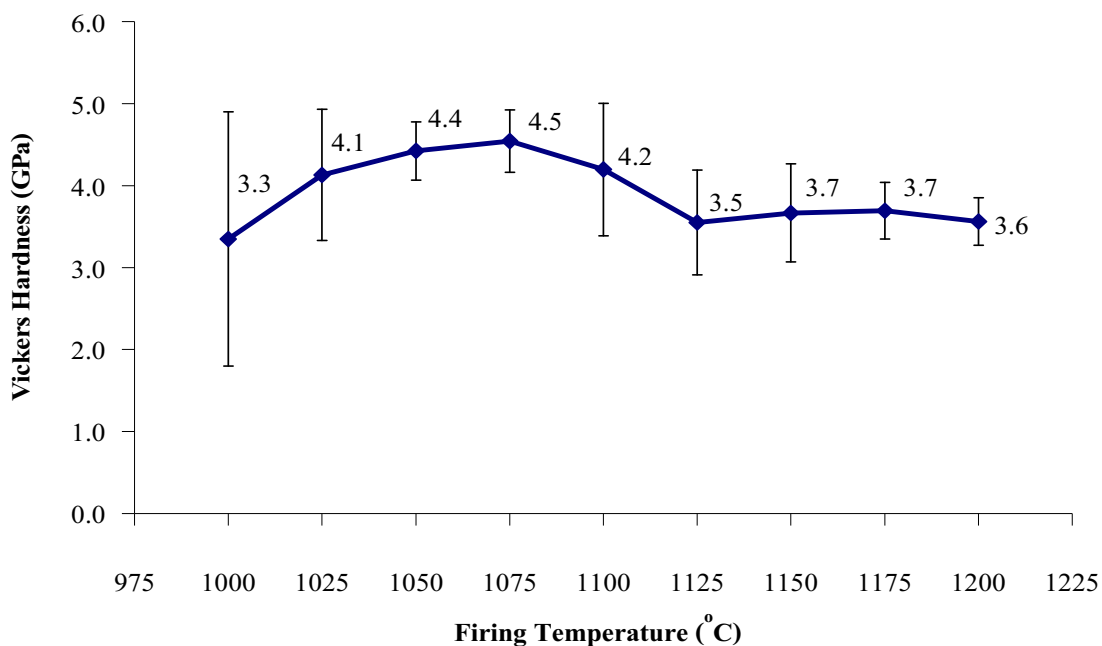


รูปที่ 4.6 การขยายตัวทางความร้อนของแก้วที่มีตัวเติมชนิด TiO_2 (No.1), $\text{TiO}_2/\text{CeO}_2$ (No.2), $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ (No.3), $\text{TiO}_2/\text{La}_2\text{O}_3$ (No.4) และ $\text{TiO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$ (No.5) ที่ผ่านการเผาอุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

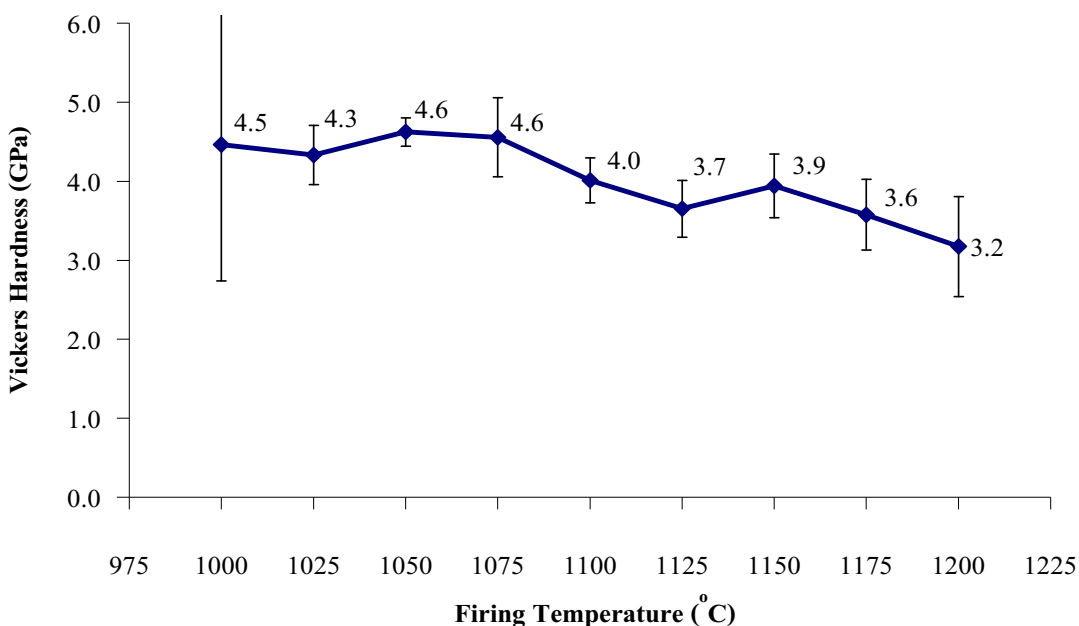
4.3 ค่าความแข็งของผิวเคลือบด้วยเครื่อง Vickers Hardness Tester

จากรูปที่ 4.7 และ 4.8 แสดงค่าความแข็งของวัสดุเคลือบผิวชนิดแก้วบอโรซิลิเกตและแก้วบอโรซิลิเกตผสมเซอร์โคเนีย ปริมาณร้อยละ 5 ตามลำดับ ช่วงอุณหภูมิ 1000-1200 องศาเซลเซียส พบว่าค่าความแข็งของวัสดุเคลือบผิวชนิดแก้วบอโรซิลิเกตและแก้วบอโรซิลิเกตผสมเซอร์โคเนีย ปริมาณร้อยละ 5 ให้ค่าใกล้เคียงกับค่าความแข็งของเคลือบผิวฟันของมนุษย์ (Human enamel) ซึ่งมีค่าประมาณ 3-5 จิกะพาสคัล[19] และช่วงหลังอุณหภูมิที่ 1125 องศาเซลเซียสขึ้นไป ค่าความแข็งของผิวเคลือบค่อยๆ ลดลงตามอุณหภูมิที่สูงขึ้น เนื่องจากชั้นงานมีปริมาณฟองอากาศมากขึ้น

เมื่อเปรียบเทียบค่าความแข็งของวัสดุเคลือบผิวระหว่างแก้วบอโรซิลิเกตและแก้วบอโรซิลิเกตผสมเซอร์โคเนีย ปริมาณร้อยละ 5 ที่ผ่านการเผา ณ อุณหภูมิเดียวกัน เห็นได้ว่าการเติมเซอร์โคเนียในแก้วบอโรซิลิเกตนั้นไม่ส่งผลต่อความแข็งของวัสดุเคลือบผิว เนื่องจากปริมาณเซอร์โคเนียที่เติมลงไปแก้วบอโรซิลิเกตไม่มากนัก



รูปที่ 4.7 ค่าความแข็งของวัสดุเคลือบผิวชนิดแก้วบอโรซิลิเกตที่ผ่านการเผา ณ อุณหภูมิต่างๆ



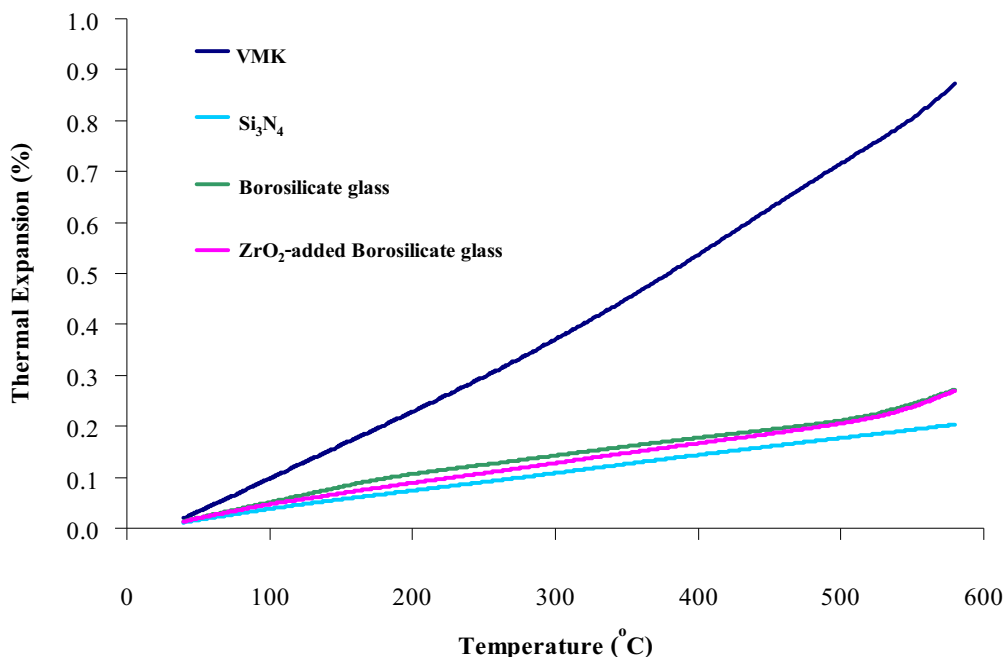
รูปที่ 4.8 ค่าความแข็งของวัสดุเคลือบผิวชนิดแก้วบอโรซิลิเกตผสมเซอร์โคเนียที่ผ่านการเผา ณ อุณหภูมิต่างๆ

4.4 ค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนด้วยเครื่อง Dilatometer

จากการทดสอบค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อน (Coefficient of thermal expansion) ของวัสดุทดแทนฟันชนิดซิลิคอนไนไตรต์และวัสดุเคลือบผิวชนิดแก้วบอโรซิลิเกต และแก้วบอโรซิลิเกตผสมเซอร์โคเนีย ปริมาณร้อยละ 5 มีค่าค่อนข้างใกล้เคียงกัน จึงทำให้วัสดุเคลือบผิวสามารถเข้ากันได้กับผิวของซิลิคอนไนไตรต์ได้ จึงช่วยลดปัญหาในเรื่องของการรานตัว (crazing) หรือการร่อน (peeling) ได้ อย่างไรก็ตามค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนของวัสดุเคลือบผิวทั้งสองแบบมากกว่าค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนของซิลิคอนไนไตรต์เล็กน้อย ดังนั้นจึงควรระวังในเรื่องของการรานตัว ดังตารางที่ 4.1 และรูปที่ 4.9

ตารางที่ 4.1 ค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนของวัสดุ

วัสดุ	ค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อน (CTE) (50-500°C) x 10 ⁻⁶ /°C
Silicon Nitride (core : 1650°C)	3.48
Borosilicate glass (veneer : 1100°C)	4.02
ZrO ₂ 5%-added borosilicate glass (veneer : 1100°C)	3.98



รูปที่ 4.9 การขยายตัวทางความร้อนของวัสดุ

4.5 การวิเคราะห์สีด้วยเครื่อง Chromameter

จากการทดสอบวิเคราะห์สีพบว่า ค่าความขาว (L) ของวัสดุเคลือบผิวชนิดแก้วบอโรซิลิเกตและแก้วบอโรซิลิเกตผสมเซอร์โคเนีย ปริมาณร้อยละ 5 มีค่า 78.38 และ 82.87 ตามลำดับ แสดงว่าการเติมเซอร์โคเนียมีผลทำให้วัสดุเคลือบผิวมีความขาวมากขึ้น ส่วนค่า a ของวัสดุเคลือบผิวชนิดแก้วบอโรซิลิเกตและแก้วบอโรซิลิเกตผสมเซอร์โคเนีย ปริมาณร้อยละ 5 มีค่า -4.91 และ -5.05 ตามลำดับซึ่งอยู่ในเกณฑ์ของสีเขียว แสดงว่าการเติมเซอร์โคเนียไม่มีผลต่อค่า a (a+ = สีแดง และ a- = สีเขียว) ของวัสดุเคลือบผิว ส่วนค่า b ของวัสดุเคลือบผิวชนิดแก้วบอโรซิลิเกตและแก้วบอโรซิลิเกตผสมเซอร์โคเนีย ปริมาณร้อยละ 5 มีค่า +7.85 และ +8.11 ตามลำดับซึ่งอยู่ในเกณฑ์ของสีเหลือง ดังนั้นการเติมเซอร์โคเนียไม่ค่อยส่งผลต่อค่า b (b+ = สีเหลือง และ b- = สีนํ้าเงิน) ของวัสดุเคลือบผิว

เมื่อเปรียบเทียบระหว่างวัสดุเซรามิกที่ใช้ทางการค้า (Zirconia : core, VMK : veneer) และวัสดุเซรามิกทดลอง (Silicon nitride : core, Borosilicate glass และ ZrO₂ 5%-added borosilicate glass : veneer) พบว่าวัสดุเซรามิกทดลองมีค่าความขาว (L) และความเหลือง (b) น้อยกว่าวัสดุเซรามิกที่ใช้ทางการค้า

เมื่อเปรียบเทียบระหว่างวัสดุเซรามิกและฟันมนุษย์ (Natural teeth) พบว่าค่า a และ b ที่ได้ของวัสดุเซรามิกที่ใช้ทางการค้าและวัสดุเซรามิกทดลองอยู่ในช่วงค่าทดสอบของฟันมนุษย์ ถึงแม้ว่าค่าความขาว (L) ของวัสดุเซรามิกทั้งสองชนิดนี้ไม่ได้อยู่ในช่วงค่าทดสอบของฟันมนุษย์ แต่วัสดุเซรามิกที่ใช้ทางการค้ามีค่าความขาว (L) เท่ากับ 95-97 ซึ่งมีค่าแตกต่างจากค่าความขาวของฟันมนุษย์ไปบ้าง ทั้งนี้เนื่องจากการสำรวจประชากรในกลุ่มที่ต่างกัน ดังตารางที่ 4.2

ตารางที่ 4.2 ค่าสี L, a และ b ของวัสดุครอบฟันและวัสดุเคลือบผิว

Material	L	a	b
Natural teeth*[37]	39.0 - 65.8	-5.1 - 4.0	-1.0 - 15.1
Zirconia (core :1400°C)	94.70	-5.06	12.62
VMK (veneer : 930°C)	94.00	-4.96	12.66
Silicon Nitride (core : 1650°C)	84.34	-4.97	7.04
Borosilicate glass (veneer : 1100°C)	78.38	-4.91	7.85
ZrO ₂ 5%-added borosilicate glass (veneer :1100°C)	82.87	-5.05	8.11

*Total of 47 volunteers : 8 males (mean age = 29.5), 39 females (mean age = 29.0) older than 19-year-old

4.6 การวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างจุลภาคด้วยเครื่อง Scanning Electron

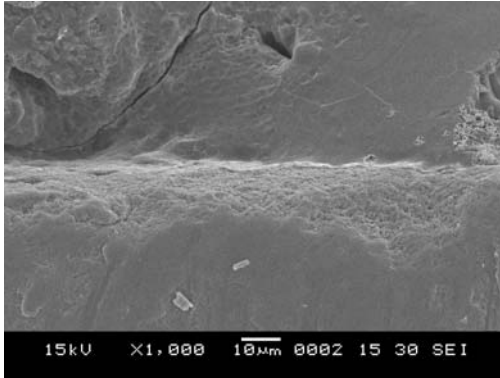
Microscope (SEM)

ผลการวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างจุลภาคของชิ้นงานซิลิคอนไนไตรด์เคลือบด้วยแก้วบอโรซิลิเกตและแก้วบอโรซิลิเกตผสมเซอร์โคเนีย ปริมาณร้อยละ 5 ที่ผ่านการเผา ณ อุณหภูมิต่างๆ พบว่าการยึดเกาะกันระหว่างชั้นของวัสดุทดแทนฟันและวัสดุเคลือบผิวค่อนข้างดี แต่ในส่วนของชั้นวัสดุเคลือบผิวมีการเกิดรอยแตกและตำหนิต่างๆ เช่น ฟองอากาศ เป็นต้น โดยชิ้นงานที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียสมีความเหมาะสมในการใช้งานจริงมากที่สุด เนื่องจากชิ้นงานมีลักษณะการยึดเกาะกันระหว่างชั้นของวัสดุทั้งสองค่อนข้างดีและไม่พบตำหนิ ซึ่งมีความสอดคล้องกับลักษณะทางกายภาพและผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเฟสดังกล่าวไว้ข้างต้น ดังรูปที่ 4.10

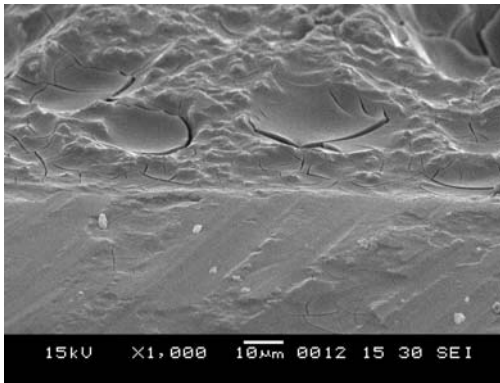
นอกจากนี้ยังมีความสอดคล้องกับการรายงานของ Moustafa, N. และคณะ[38] ที่ได้ทำการศึกษาเปรียบเทียบวิธีการเคลือบของวัสดุเคลือบผิวบนเซอร์โคเนีย คือระบบ CAD/CAM และการเคลือบขึ้นรูปด้วยมือ พบว่าวิธีการทำด้วยมือมีลักษณะการยึดเกาะกันระหว่างชั้นของวัสดุทั้งสองที่ดีกว่าวิธีระบบ CAD/CAM อีกทั้งยังพบฟองอากาศ ช่องว่างระดับจุลภาค (microgaps) และการแยกชั้นระหว่างชั้นของวัสดุทั้งสองอีกด้วย ซึ่งเป็นจุดเริ่มต้นของการเกิดและโตของรอยแตกได้ เนื่องจากระบบ CAD/CAM เป็นวิธีที่มีการควบคุมอัตราการเกิดความร้อน ความกดดัน และทำภายใต้สุญญากาศ ดังรูปที่ 4.11[38] อย่างไรก็ตามในงานวิจัยนี้ได้มีการเคลือบผิวด้วยวิธีการเคลือบขึ้นรูปด้วยมือจึงส่งผลให้ชิ้นงานมีการเกิดรอยแตกและตำหนิต่างๆ บ้างเล็กน้อย ดังนั้นถ้าหากมีการปรับปรุงวิธีการเคลือบผิวในการทดลองจะสามารถให้ชิ้นงานที่มีลักษณะทางกายภาพที่ดีขึ้นจึงเป็นข้อจำกัดในงานวิจัยนี้

แก้วบอโรซิลิเกตเคลือบบน
ผิวซิลิคอนไนไตรด์

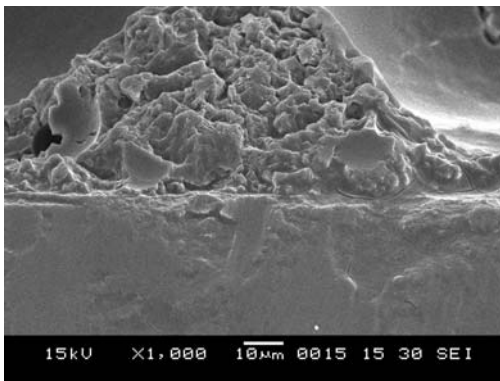
(a) 1000°C



(b) 1025°C

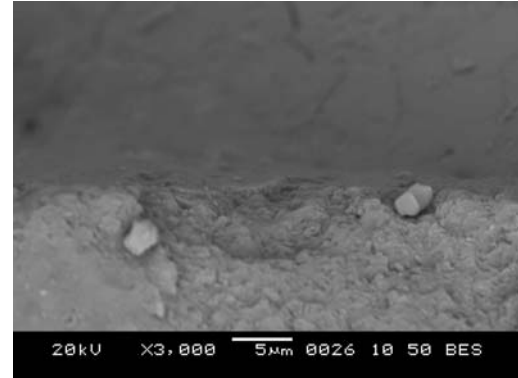


(c) 1050°C

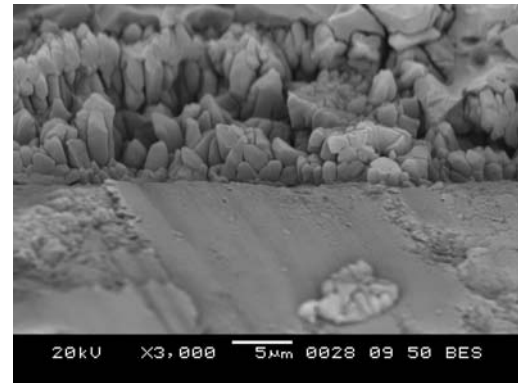


แก้วบอโรซิลิเกตผสมเซอร์โคเนีย 5%
เคลือบบนผิวซิลิคอนไนไตรด์

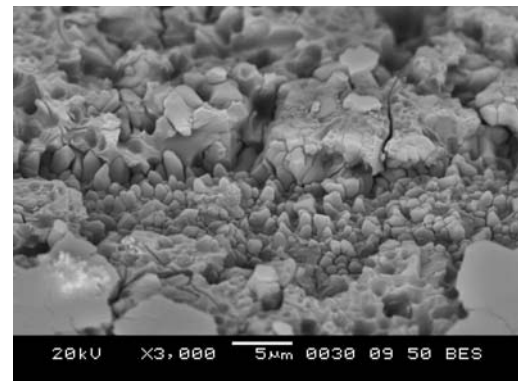
(j) 1000°C



(k) 1025°C



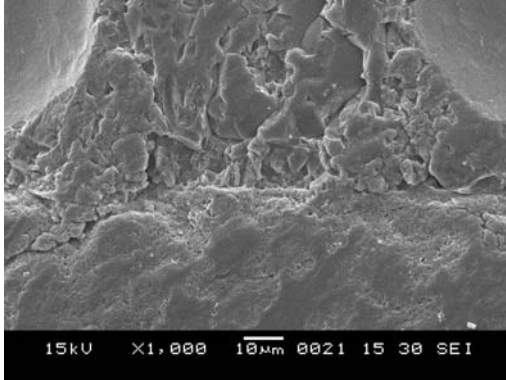
(l) 1050°C



รูปที่ 4.10 ลักษณะโครงสร้างจุลภาคของชิ้นงานเคลือบด้วยแก้วบอโรซิลิเกต (a - i) และแก้วบอโรซิลิเกตผสมเซอร์โคเนีย ปริมาณร้อยละ 5 (j - r) เคลือบบนผิวซิลิคอนไนไตรด์ที่อุณหภูมิต่างๆ

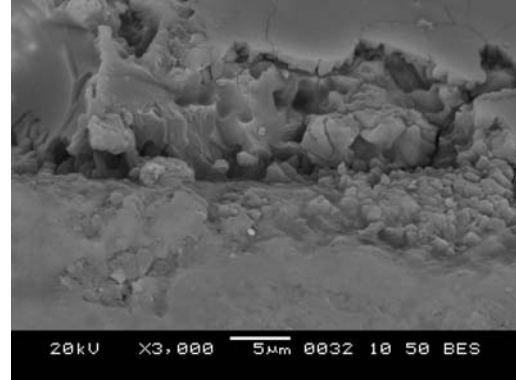
แก้วบอโรซิลิเกตเคลือบบน
ผิวซิลิคอนไนไตรต์

(d) 1075°C

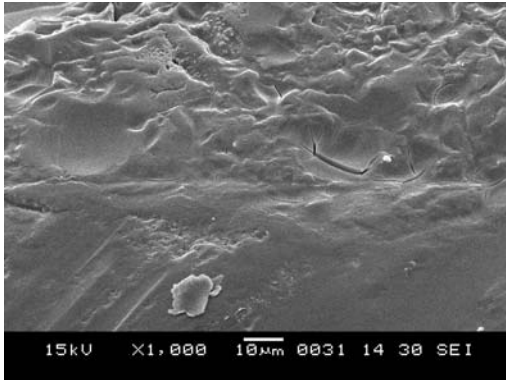


แก้วบอโรซิลิเกตผสมเซอร์โคเนีย 5%
เคลือบบนผิวซิลิคอนไนไตรต์

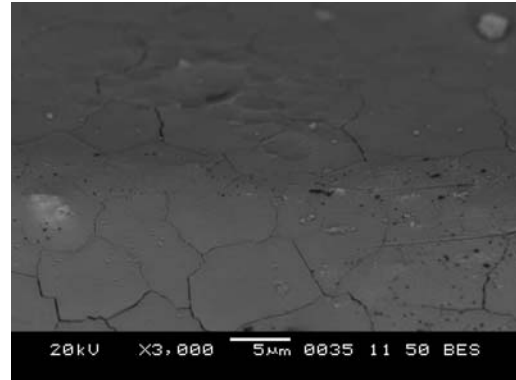
(m) 1075°C



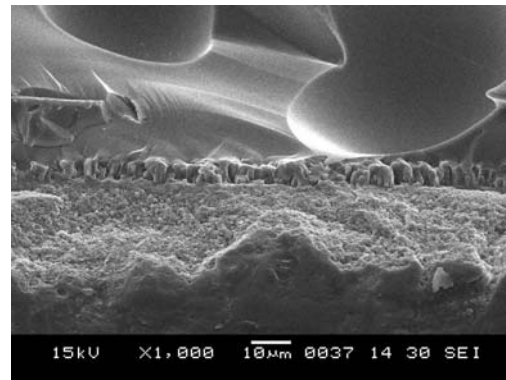
(e) 1100°C



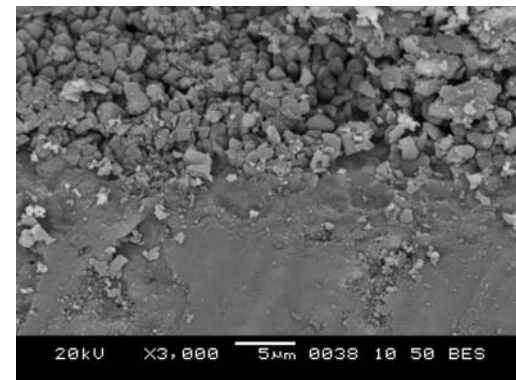
(n) 1100°C



(f) 1125°C



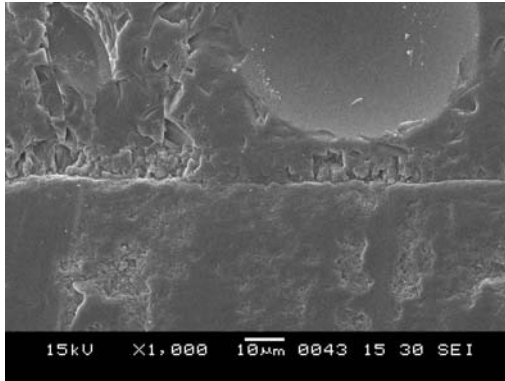
(o) 1125°C



รูปที่ 4.10 (ต่อ) ลักษณะโครงสร้างจุลภาคของชิ้นงานเคลือบด้วยแก้วบอโรซิลิเกต (a - i) และแก้วบอโรซิลิเกตผสมเซอร์โคเนีย ปริมาณร้อยละ 5 (j - r) เคลือบบนผิวซิลิคอนไนไตรต์ที่อุณหภูมิต่างๆ

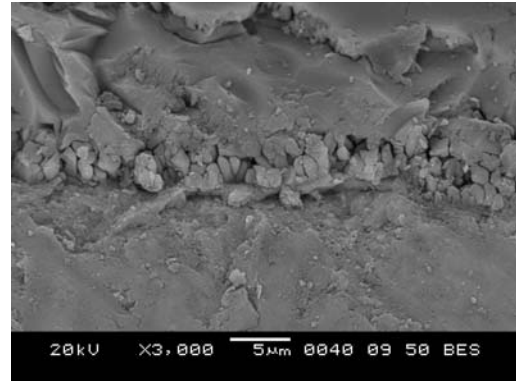
แก้วบอโรซิลิเกตเคลือบบน
ผิวซิลิคอนไนไตรด์

(g) 1150°C

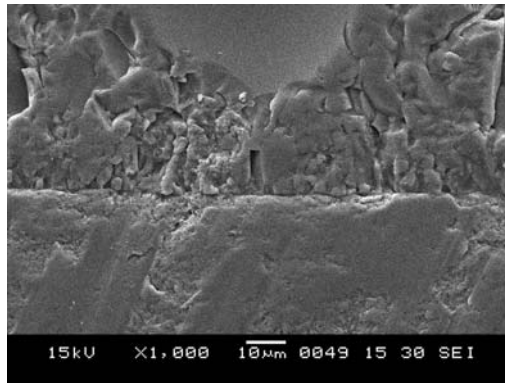


แก้วบอโรซิลิเกตผสมเซอร์โคเนีย 5%
เคลือบบนผิวซิลิคอนไนไตรด์

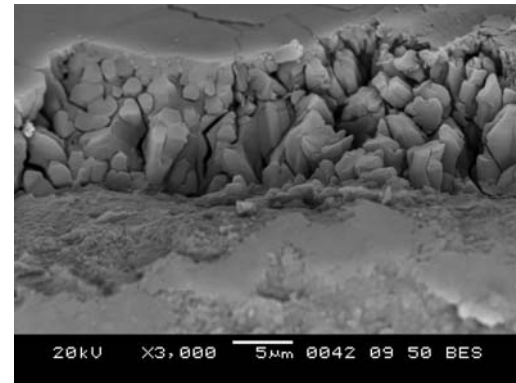
(p) 1150°C



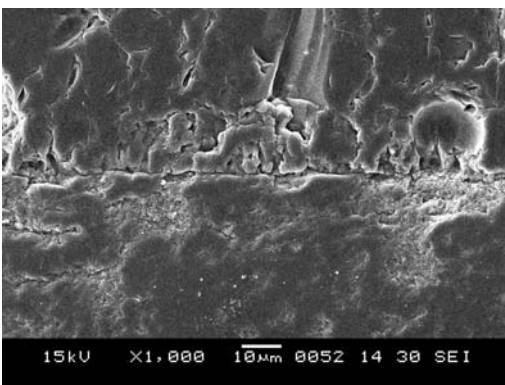
(h) 1175°C



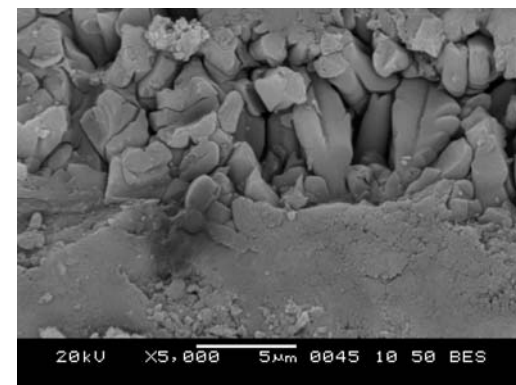
(q) 1175°C



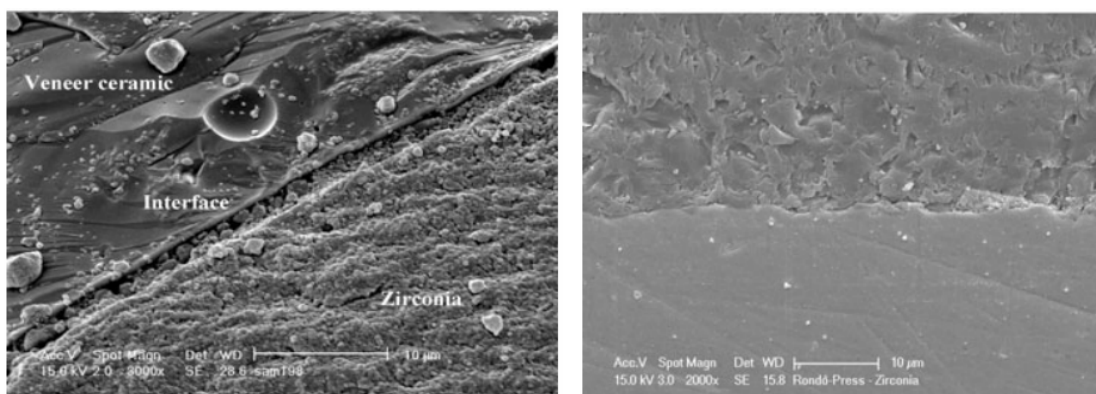
(i) 1200°C



(r) 1200°C



รูปที่ 4.10 (ต่อ) ลักษณะโครงสร้างจุลภาคของชิ้นงานเคลือบด้วยแก้วบอโรซิลิเกต (a - i) และแก้วบอโรซิลิเกตผสมเซอร์โคเนีย ปริมาณร้อยละ 5 (j - r) เคลือบบนผิวซิลิคอนไนไตรด์ที่อุณหภูมิต่างๆ



(ก)

(ข)

รูปที่ 4.11 ลักษณะโครงสร้างจุลภาคของชิ้นงานที่เตรียมวัสดุเคลือบผิวด้วย(ก) วิธีเกลาขึ้นรูปด้วยมือและ (ข) ระบบ CAD/CAM

4.7 ค่าแรงยึดเกาะระหว่างวัสดุทดแทนฟันและวัสดุเคลือบผิวด้วยเครื่อง Instron Testing Machine

จากการทดสอบค่าแรงยึดเกาะระหว่างวัสดุทดแทนฟันและวัสดุเคลือบผิว พบว่าเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นการยึดเกาะระหว่างวัสดุทดแทนฟันและวัสดุเคลือบผิวจะเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิ แต่ที่อุณหภูมิ 1125 และ 1175 องศาเซลเซียสมีค่าแรงยึดเกาะลดลง อาจเนื่องมาจากมีตำหนิ เช่น ฟองอากาศในชิ้นงาน อย่างไรก็ตามในบางอุณหภูมิไม่สามารถทำการวัดค่าแรงยึดเกาะวัสดุทดแทนฟันและวัสดุเคลือบผิวได้ เนื่องจากเกิดการหลุดออกระหว่างชั้นผิวเคลือบและแท่งเหล็กกล้าไร้สนิมแทนซึ่งเชื่อมด้วยกาวไฮยาโนอะคริเลตเรซิน แสดงว่าการยึดเกาะระหว่างวัสดุทดแทนฟันและวัสดุเคลือบผิวมีความแข็งแรงมากกว่าการยึดเกาะระหว่างชั้นผิวเคลือบและแท่งเหล็กกล้าไร้สนิม ดังนั้นสามารถสรุปได้ว่า วัสดุทดแทนฟันและวัสดุเคลือบผิวสามารถยึดเกาะกันได้ดี

ตารางที่ 4.3 ค่าแรงยึดเกาะระหว่างวัสดุทดแทนฟันและวัสดุเคลือบผิวที่ผ่านการเผา ณ อุณหภูมิต่าง ๆ

Firing Temperature (°C)	Tensile Bonding Strength (MPa)	Mode
1000	0.6	Interfacial
1025	1.1	Interfacial
1050	1.6	Interfacial
1075	2.1	Interfacial
1100	-	-
1125	1.3	Cohesive
1150	-	-
1175	1.4	Cohesive
1200	-	-

หมายเหตุ :

1. Interfacial คือ การหลุดออกกระหว่างชั้นของวัสดุทดแทนฟันและวัสดุเคลือบผิว
2. Cohesive คือ การหลุดออกในเนื้อวัสดุเคลือบผิว

Aboushelib, M.N. และคณะ[39] ได้ทำการศึกษาค่าแรงยึดเกาะระหว่างวัสดุทดแทนฟันและวัสดุเคลือบผิวชนิดต่าง ๆ โดยทำการทดสอบด้วยแรงดึงระดับจุลภาค (Microtensile bond strength) ดังตารางที่ 4.4[39] อย่างไรก็ตามถึงแม้ว่าค่าแรงยึดเกาะระหว่างชั้นวัสดุทั้งสองที่ได้เป็นค่าของเรซินที่เชื่อมระหว่างชั้นของทั้งสองวัสดุและทดสอบในความแข็งแรงระดับจุลภาคซึ่งต่างจากการทดลองนี้ แต่ผู้วิจัยได้กล่าวว่าวิธีการทดสอบด้วยการใช้แรงดึงเป็นวิธีที่มีประโยชน์ในการทดสอบพฤติกรรมของการยึดเกาะของวัสดุทั้งสอง

ตารางที่ 4.4 ค่าเฉลี่ยของค่าแรงยึดเกาะระดับจุลภาคและค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของวัสดุทดแทนฟันและวัสดุเคลือบผิวชนิดต่าง ๆ

	Cercon [®]	IPS Empress Eris	IPS Empress 2	Vita
Core	339.5 (58.7)	124.3 (38.3) ^A	124.3 (38.3) ^A	68.4 (6.0)
Veneer	28.7 (4.7) ^{aB}	27.0 (12.5) ^B	24.2 (3.4) ^{bB}	31.0 (4.5) ^{cB}
Core/Veneer	29.1 (13.7) ^{aC}	44.6 (9.1) ^E	37.2 (10.8) ^{bDE}	32.2 (7.8) ^{cCD}

4.8 การทดลองเตรียมตัวอย่างเผาผนึกเบื้องต้นสำหรับการกลึงขึ้นรูปครอบฟัน

ชิ้นงานบล็อกเซอร์โคเนียทางการค้าที่นำมาทดสอบเปรียบเทียบได้มีการผ่านการเผาเบื้องต้นมาแล้วเพื่อให้มีความแข็งแรงเพียงพอที่จะนำมากลึงขึ้นรูปครอบฟันโดยมีความแข็งอยู่ที่ประมาณ 0.541 จิกะพาสคัล ภายหลังจากเผาผนึกที่ 1400 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง เพื่อให้ได้ความหนาแน่นเต็มที่แล้ว พบว่ามีค่าการหดตัวเชิงเส้น 20.00 เปอร์เซ็นต์ จึงจำเป็นต้องเตรียมชิ้นงานซิลิคอนไนไตรด์ด้วยการเผาผนึกเบื้องต้นก่อน เพื่อให้มีความแข็งแรงเพียงพอและการหดตัวหลังการเผาผนึกใกล้เคียงกับชิ้นงานบล็อกเซอร์โคเนียทางการค้า

การทดสอบค่าความแข็งของชิ้นงานซิลิคอนไนไตรด์ที่ผ่านการเผาผนึกเบื้องต้นมาก่อนครั้งหนึ่ง (Pre-sinter) ก่อนการกลึงขึ้นงานซิลิคอนไนไตรด์เป็นรูปฟันสำหรับในการใช้งานจริง พบว่าชิ้นงานซิลิคอนไนไตรด์ที่ผ่านการเผาผนึกเบื้องต้นที่อุณหภูมิ 1450 องศาเซลเซียส ให้ค่าการหดตัวเชิงเส้นที่ใกล้เคียงกับชิ้นงานบล็อกเซอร์โคเนียทางการค้า คือ ประมาณ 19.90 เปอร์เซ็นต์ และให้ค่าความแข็งมากที่สุดคือ 0.366 จิกะพาสคัล ดังตารางที่ 4.5 ดังนั้นการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1450 องศาเซลเซียส มีความเหมาะสมในการเตรียมวัสดุทดแทนฟัน

ตารางที่ 4.5 ค่าความแข็งของชิ้นงานหลังการเผาผนึกเบื้องต้นและการหดตัวหลังเผาผนึกสมบูรณ์ของชิ้นงานซิลิคอนไนไตรด์

ตัวอย่าง	ค่าความแข็ง (GPa) ของชิ้นงานเผาผนึกเบื้องต้น	การหดตัวหลังการเผาผนึก
Commercial ZrO ₂ block	0.541	20.00
PSN 1300 °C	0.094	21.68
PSN 1350 °C	0.097	21.34
PSN 1400 °C	0.113	20.44
PSN 1450 °C	0.366	19.90

หมายเหตุ : PSN 1300 °C คือ ชิ้นงานซิลิคอนไนไตรด์ที่ผ่านการเผาผนึกมาก่อนครั้งหนึ่งที่อุณหภูมิ 1300 องศาเซลเซียส

นอกจากนี้มีการทดสอบค่าความแข็งของแก้วบอโรซิลิเกตและแก้วบอโรซิลิเกตผสมเซอร์โคเนีย ปริมาณร้อยละ 5 โดยการเคลือบบนผิวชิ้นงานซิลิคอนไนไตรด์ที่ผ่านการเผาผนึกเบื้องต้นมาก่อนครั้งหนึ่งและทำการเผาอีกครั้งที่อุณหภูมิ 1650 องศาเซลเซียส เพื่อวัดค่าความแข็งของชิ้นงานต่างๆ ดังตารางที่ 4.6 พบว่าค่าความแข็งของวัสดุเคลือบผิวให้ค่าอยู่ในช่วงค่าความแข็งของเคลือบผิวฟันของมนุษย์ (Human enamel) ซึ่งมีค่าประมาณ 3-5 จิกะพาสคัล[19]

ตารางที่ 4.6 ค่าความแข็งของแก้วบอโรซิลิเกต

ตัวอย่าง	ค่าความแข็ง (GPa)
SN 1650°C (PSN 1300°C) + BG 1100°C	3.8
SN 1650°C (PSN 1300°C) + BGZ 1100°C	4.9
SN 1650°C (PSN 1350°C) + BG 1100°C	3.5
SN 1650°C (PSN 1350°C) + BGZ 1100°C	5.0
SN 1650°C (PSN 1400°C) + BG 1100°C	3.5
SN 1650°C (PSN 1400°C) + BGZ 1100°C	4.8
SN 1650°C (PSN 1450°C) + BG 1100°C	4.3
SN 1650°C (PSN 1450°C) + BGZ 1100°C	4.5

หมายเหตุ :

1. SN 1650°C (PSN 1300°C) + BG 1100°C คือ ชั้นงานซิลิคอนไนไตรต์ที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1300 องศาเซลเซียส แล้วทำการเผาผนึกอีกครั้งที่อุณหภูมิ 1650 องศาเซลเซียส จากนั้นเคลือบด้วยแก้วบอโรซิลิเกตที่ผ่านการเผาเคลือบที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส

2. SN 1650°C (PSN 1300°C) + BGZ 1100°C คือ ชั้นงานซิลิคอนไนไตรต์ที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1300 องศาเซลเซียส แล้วทำการเผาผนึกอีกครั้งที่อุณหภูมิ 1650 องศาเซลเซียส จากนั้นเคลือบด้วยแก้วบอโรซิลิเกตที่ผ่านการเผาเคลือบที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส

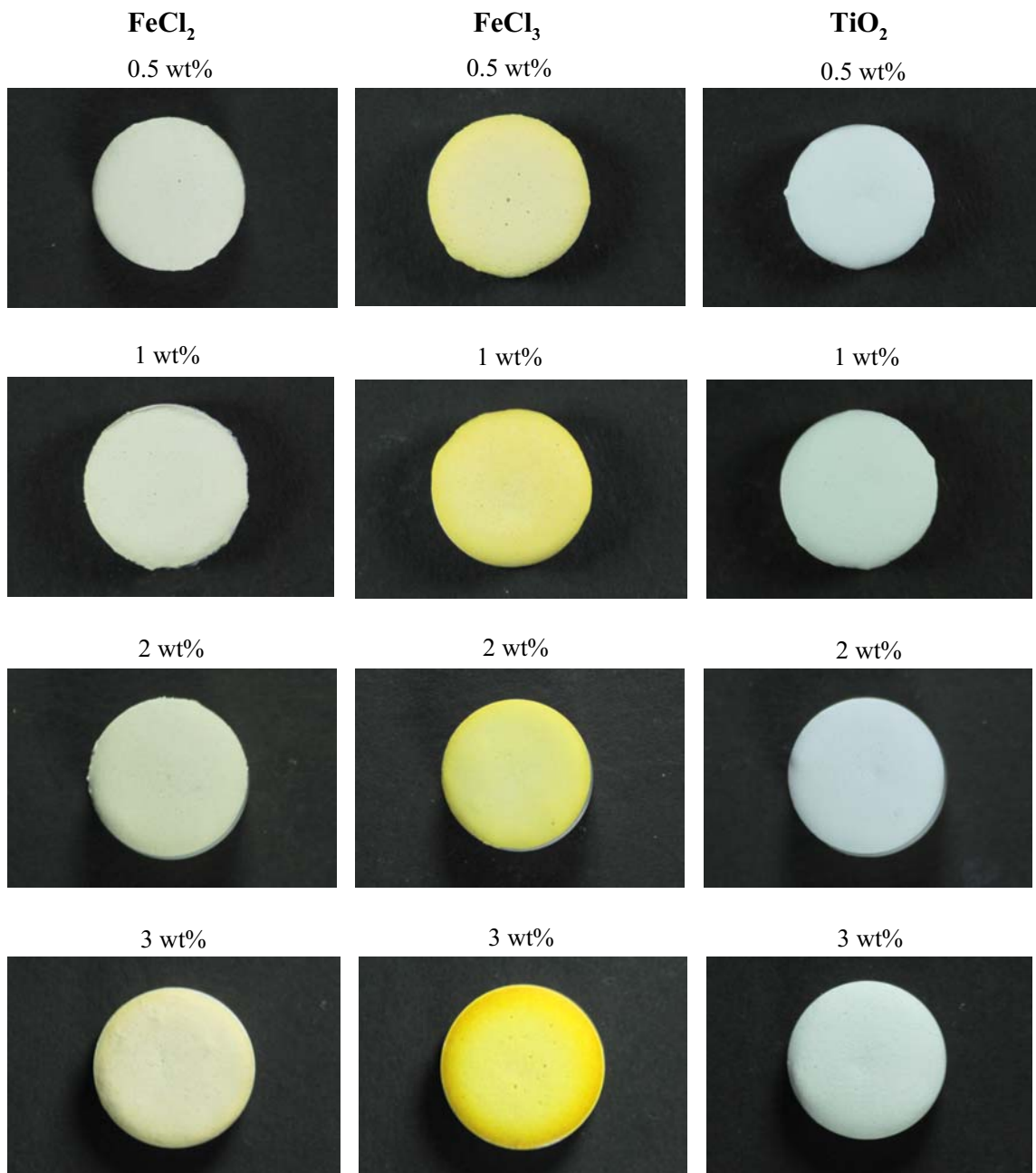
จากตารางที่ 4.7 แสดงการเปรียบเทียบค่าความแข็งของวัสดุเคลือบผิวที่ใช้ทางการค้า (VMK) และวัสดุเคลือบผิวทดลอง (Borosilicate glass และ ZrO₂ 5%-added borosilicate glass) จะเห็นได้ว่า ค่าความแข็งของวัสดุเคลือบผิวทดลองมีค่าใกล้เคียงกับวัสดุเคลือบผิวที่ใช้ทางการค้า

ตารางที่ 4.7 เปรียบเทียบค่าความแข็งของวัสดุเคลือบผิวชนิดต่าง ๆ

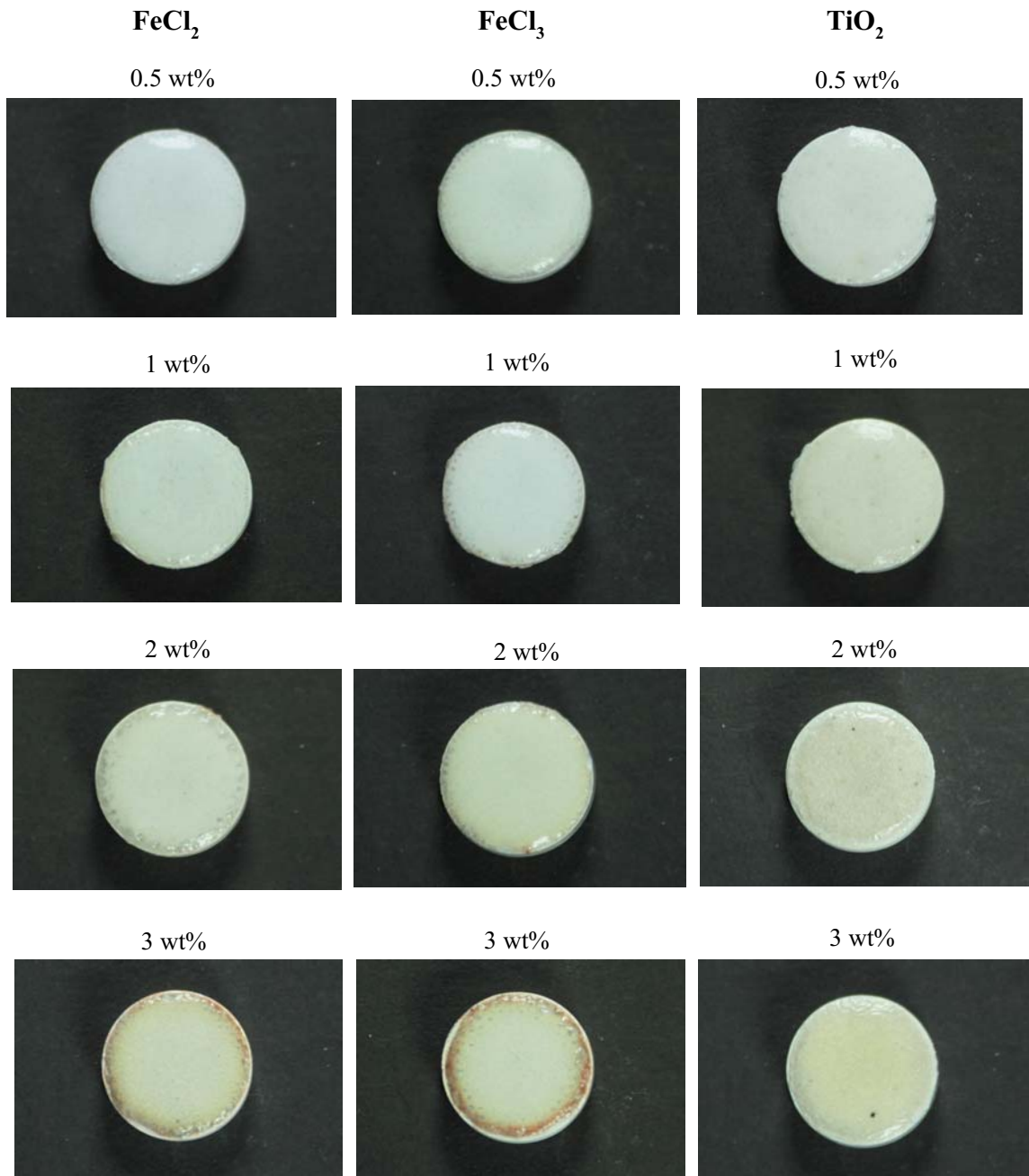
วัสดุเคลือบผิว	ค่าความแข็ง (GPa)
VMK (standard) (930°C)	4.9
Borosilicate glass (1100°C)	4.2
ZrO ₂ 5%-added borosilicate glass (1100°C)	4.0

4.9 การปรับสีของวัสดุเคลือบผิวด้วยโลหะออกไซด์

จากรูปที่ 4.12 และ 4.13 แสดงการปรับสีของชิ้นงานซิลิคอนไนไตรด์เคลือบด้วยวัสดุเคลือบผิวชนิดแก้วบอโรซิลิเกตผสมเซอร์โคเนีย ปริมาณร้อยละ 5 ด้วยการใช้ออกไซด์ของโลหะชนิดต่างๆ ได้แก่ เหล็ก และไทเทเนียม ในปริมาณร้อยละ 0.5, 1, 2 และ 3 โดยน้ำหนักและผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส พบว่าชิ้นงานมีสีเหลืองและความมันวาวมากขึ้นตามปริมาณของโลหะออกไซด์ และการเติมเหล็กคอปไรต์และไทเทเนียมคอปไรต์ ปริมาณร้อยละ 2 โดยน้ำหนักสามารถให้ความเหลืองและความมันวาวได้เหมาะสมที่สุด ดังนั้นจากการทดลองนี้เราสามารถปรับสีของวัสดุเคลือบผิวได้โดยการเติมออกไซด์ของโลหะ อย่างไรก็ตามการปรับความเข้มของสีเหลืองในปริมาณมากน้อยเพียงใดขึ้นอยู่กับสีพื้นของผู้ป่วยแต่ละราย ทั้งนี้เพื่อให้ได้สีของครอบฟันเทียมที่มีความเหมาะสมและใกล้เคียงกับสีพื้นของผู้ป่วย



รูปที่ 4.12 วัสดุเคลือบผิวชนิดแก้วบอโรซิลิเกตผสมเซอร์โคเนีย ปริมาณร้อยละ 5 ที่มีตัวเติมไอ
รอน-ออกไซด์ และไทเทเนียมไดออกไซด์ก่อนการเผาเคลือบ



รูปที่ 4.13 วัสดุเคลือบผิวชนิดแก้วบอโรซิลิเกตผสมเซอร์โคเนีย ปริมาณร้อยละ 5 ที่มีตัวเติมไอ
รอน-ออกไซด์ และไทเทเนียมไดออกไซด์ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส

จากการทดสอบค่าสีของชิ้นงานซิลิโคนไนไตรด์เคลือบด้วยวัสดุเคลือบผิวชนิดแก้วบอโร-ซิลิเกตผสมเซอร์โคเนีย ปริมาณร้อยละ 5 ด้วยการใช้ออกไซด์ของโลหะชนิดต่างๆ ได้แก่ เหล็ก และไทเทเนียม ในปริมาณร้อยละ 0.5, 1, 2 และ 3 โดยน้ำหนักและผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส พบว่าปริมาณการเติมออกไซด์ของโลหะชนิดต่างๆ ได้แก่ เหล็ก และไทเทเนียม ลงในแก้วบอโรซิลิเกตผสมเซอร์โคเนีย ปริมาณร้อยละ 5 ไม่ส่งต่อค่า L และค่า a (a^+ = แดง และ a^- = เขียว) แต่ส่งผลให้วัสดุเคลือบผิวมีความเหลืองมากขึ้นตามปริมาณออกไซด์ของโลหะที่เติมลงไป ดังจะเห็นได้จากค่า b (b^+ = เหลือง และ b^- = น้ำเงิน) ที่เพิ่มมากขึ้น ดังตารางที่ 4.8

ตารางที่ 4.8 ค่าสี L, a และ b ของวัสดุเคลือบผิวที่มีการเติมออกไซด์ของโลหะในปริมาณต่างๆ

Veneered samples with filler (%wt)		L	a	b
0.5	FeCl ₂	82.74	-5.18	8.10
	FeCl ₃	85.47	-6.16	7.74
	TiO ₂	82.01	-4.94	8.25
1	FeCl ₂	83.35	-5.23	7.77
	FeCl ₃	85.65	-6.13	9.35
	TiO ₂	80.66	-4.61	11.35
2	FeCl ₂	79.38	-5.17	10.84
	FeCl ₃	80.16	-6.06	12.76
	TiO ₂	69.32	-4.68	12.59
3	FeCl ₂	74.67	-4.77	13.04
	FeCl ₃	76.42	-5.19	12.44
	TiO ₂	74.93	-5.37	13.64

4.10 ผลของการเตรียมชิ้นงานที่มีรูปร่างเหมือนฟันมนุษย์

จากรูปที่ 4.14 แสดงชิ้นงานตัวอย่างฟันเทียมซิลิคอนไนไตรด์ที่ผ่านการเผาผนึก อุณหภูมิ 1650 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นทำการเคลือบผิวด้วยแก้วบอโรซิลิเกตและแก้วบอโรซิลิเกตผสมเซอร์โคเนีย ปริมาณร้อยละ 5 ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส พบว่าชิ้นงานที่เคลือบด้วยแก้วบอโรซิลิเกตมีลักษณะการร้าว ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบกับ การเตรียมชิ้นงานในลักษณะเป็นเม็ดกลมที่กล่าวมาข้างต้นนั้นไม่พบการร้าว ทั้งๆที่ผ่านการเผาอุณหภูมิเดียวกัน เนื่องจากพื้นผิวโค้งส่งผลให้ออกาสการร้าวมีมากขึ้น ส่วนชิ้นงานที่เคลือบด้วยแก้วบอโรซิลิเกตผสมเซอร์โคเนีย ปริมาณร้อยละ 5 มีลักษณะภายนอกของวัสดุเคลือบผิวที่ดีกว่า



(ข)

(ก)

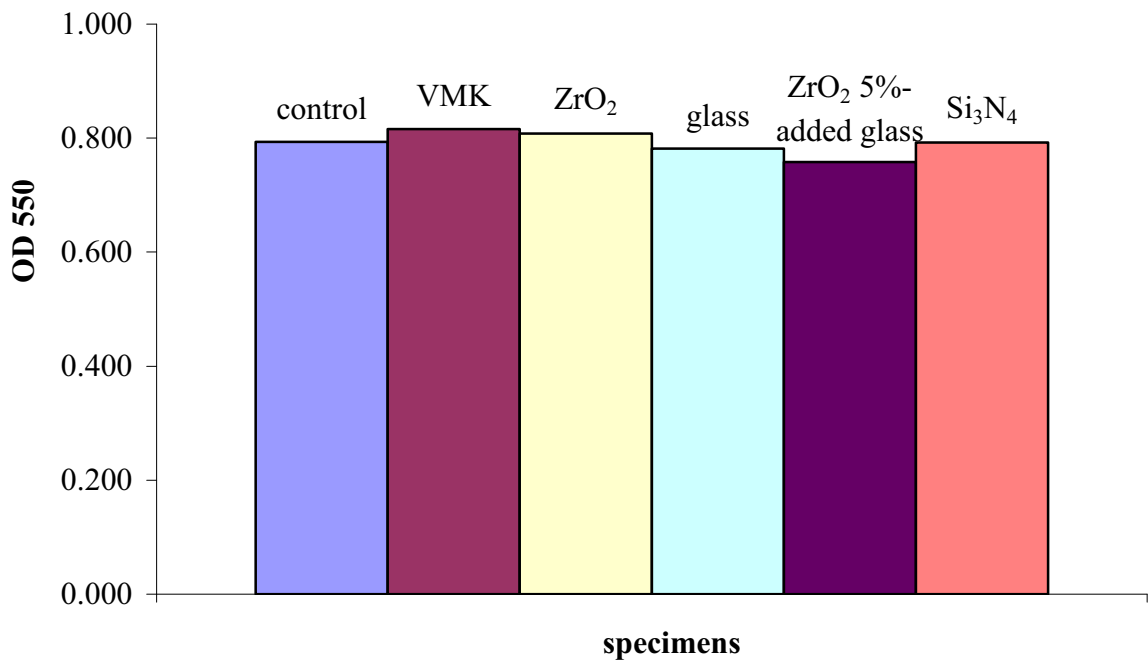


(ค)

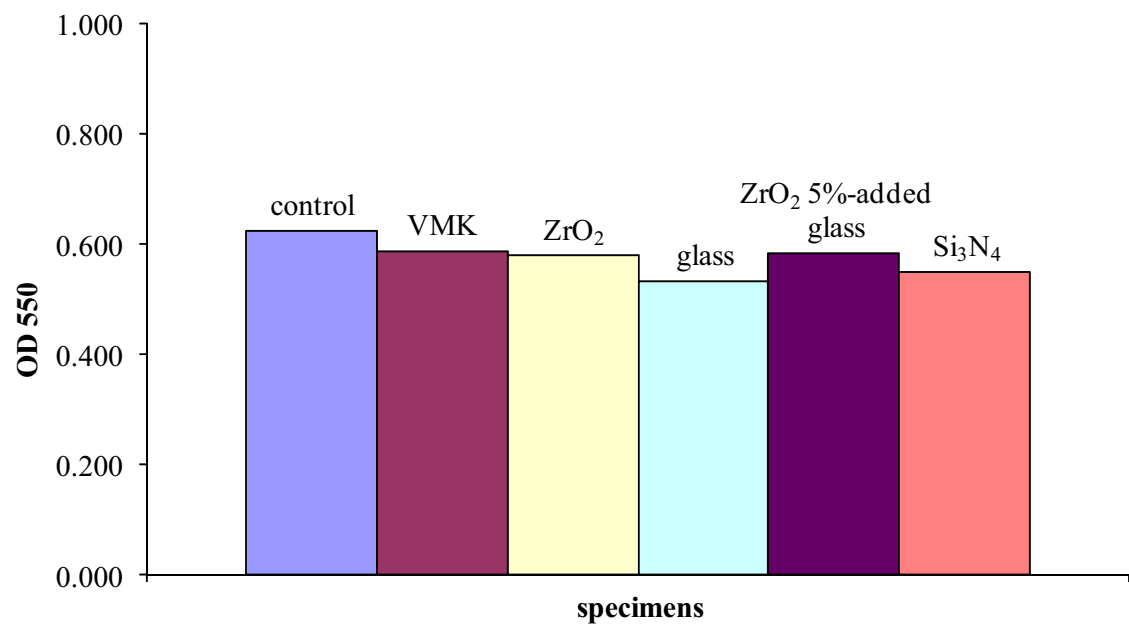
รูปที่ 4.14 ชิ้นงานตัวอย่าง(ก) ครอบฟันเทียมซิลิคอนไนไตรด์เคลือบผิวด้วย (ข) แก้วบอโรซิลิเกตและ (ค) แก้วบอโรซิลิเกตผสมเซอร์โคเนีย ปริมาณร้อยละ 5

4.11 ผลการวิเคราะห์ความเป็นพิษของชิ้นงานตัวอย่างฟันปลอม

จากรูปที่ 4.15 และ รูปที่ 4.16 เป็นผลการทดสอบความเป็นพิษของชิ้นงานตัวอย่างฟันปลอม แสดงให้เห็นว่าชิ้นงานตัวอย่างไม่เป็นพิษต่อเซลล์เยื่อบุกระพุ้งแก้ม โดยมีค่าที่ไม่แตกต่างจากตัวอย่างควบคุม จึงสรุปได้ว่าวัสดุที่ใช้ในงานวิจัยครั้งนี้มีความเหมาะสมที่จะนำไปพัฒนาใช้ในขั้นตอนทันตกรรมในลำดับต่อไป



รูปที่ 4.15 ผลการวิเคราะห์ cytotoxic ของตัวอย่างโดยใช้เซลล์ gingival fibroblast



รูปที่ 4.16 ผลการวิเคราะห์ cytotoxic ของตัวอย่างโดยใช้เซลล์ PDL

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัย และข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการวิจัย

จากการทดลองวัสดุเซรามิกซิลิคอนไนไตรด์เป็นวัสดุครอบฟันและแก้วบอโรซิลิเกตเป็นวัสดุเคลือบผิวเพื่อใช้สำหรับงานทางทันตกรรม สรุปได้ว่า

1. เซรามิกซิลิคอนไนไตรด์ที่ผ่านการเผาผนึกเบื้องต้นที่อุณหภูมิ 1450 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน สามารถให้ค่าความแข็ง 0.366 จิกะพาสคัล ซึ่งมีความแข็งแรงเพียงพอสำหรับการขัดแต่งขึ้นรูป ได้ค่าการหดตัวหลังการเผาผนึกอุณหภูมิ 1650 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง คือ 19.90 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับวัสดุทันตกรรมที่ใช้ทางการค้า และให้ค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ 95.11 เปอร์เซ็นต์

2. การเติมเซอร์โคเนียในแก้วบอโรซิลิเกตช่วยทำให้ชิ้นงานมีลักษณะภายนอกดีขึ้น มีตำหนิหรือการร้าวตัวลดลง เนื่องจากเซอร์โคเนียช่วยยับยั้งการตกผลึกของเฟสคริสโตบาไลต์

3. เซรามิกซิลิคอนไนไตรด์เคลือบด้วยแก้วบอโรซิลิเกตผสมเซอร์โคเนีย ปริมาณร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก ผ่านการเผาวัสดุเคลือบผิวอุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 15 นาที พบว่ามีค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อน 3.98×10^{-6} ต่อองศาเซลเซียส และมีสีค่อนข้างขาว ความทึบแสง และค่าความแข็ง 4.0 จิกะพาสคัล ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับฟันมนุษย์

4. การปรับสีของตัวเติมที่ให้ออกไซด์ของโลหะได้แก่ เหล็ก และไทเทเนียม ปริมาณร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก สามารถให้ความเหลืองของวัสดุเคลือบผิวเหมาะสมที่สุด แต่อย่างไรก็ตาม ปริมาณความเข้มสีเหลืองของครอบฟันเทียมขึ้นอยู่กับความเหมาะสมของสีฟันของผู้ป่วยแต่ละราย

5. วัสดุตัวอย่างที่ได้มีค่าความเข้ากันได้ทางชีวภาพจากการทดสอบด้วยเซลล์เยื่อบุช่องปากในมนุษย์โดยไม่มีความเป็นพิษหรือเป็นอันตรายต่อการใช้งานเป็นวัสดุฟันปลอมแต่อย่างใด

5.2 ข้อเสนอแนะ

1. ศึกษาการปรับสีของวัสดุเคลือบผิวโดยการเติมออกไซด์ของโลหะชนิดอื่น เพื่อให้ได้สีที่ใกล้เคียงกับฟันธรรมชาติของผู้ป่วยแต่ละรายได้
2. ศึกษาการหลอมแก้วบอโรซิลิเกตที่มีการเติมเซอร์โคเนียเป็นวัสดุตั้งต้น และศึกษาผลของปริมาณของเซอร์โคเนียที่เติม
3. ศึกษาการยัดเกาะของครอบฟันเทียมกับฟันมนุษย์โดยใช้กาเวชินที่มีการใช้งานทางการค้าอย่างแพร่หลายเป็นตัวเชื่อมติด
4. ศึกษาความทนทานต่อการแตกหักและความล้าของครอบฟันเทียม

Output ที่ได้จากโครงการวิจัย

โครงการวิจัยนี้สามารถถูกล่วงไปได้ด้วยดีจากการสนับสนุนงบประมาณทำวิจัยจากสำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษาและสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย และมีผลผลิตหรือ Output ดังต่อไปนี้

1. ได้ผลิตบัณฑิตระดับปริญญาโท สาขาวิชาเทคโนโลยีเซรามิก ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย คือ นางสาวรญา วนานุรักษ์วงศ์
2. กำลังยื่นขอจดสิทธิบัตรเรื่อง วัสดุฟันปลอมซิลิคอนไนไตรด์
3. ได้นำเสนอผลงานในการประชุมวิชาการจำนวน 4 ครั้ง

3.1 “Feasibility Study of Silicon Nitride Ceramics Applied for Dental Core”

The 35rd Congress on Science and Technology of Thailand (STT. 35)
October 15-17, 2009: The Tide Resort (Bangsaen Beach) Chonburi, Thailand. (Poster)

3.2 “Study of silicon nitride ceramics for dental materials application”,

The 5th Mathematics and Physical Sciences Graduate Congress (MPSCG), Faculty of Science, Chulalongkorn University, Bangkok, Thailand, December 7-9, 2009. (Oral)

3.3 “Study of Silicon Nitride Ceramics for Dental Core with Borosilicate

Glass for Veneering Material” นักวิจัยรุ่นใหม่พบเมธีวิจัยอาวุโส สกว. ครั้ง 10 วันที่ 14 - 16 ตุลาคม 2553 ณ โรงแรมฮอติเดย์อินน์ริสอร์ท รีเจนท์ บีช ชะอำ จังหวัดเพชรบุรี (Poster)

3.4 “Fabrication of Silicon Nitride Ceramics for Dental Core Material

Application” 3rd International Congress on Ceramics - ICC3, Osaka International Convention Center, Osaka, Japan, November 14-18, 2010. (Oral)

4. ได้ส่งบทความทางวิชาการเพื่อตีพิมพ์ในวารสารวิชาการระดับนานาชาติจำนวน 3 ฉบับ

4.1 Biocompatibility of Silicon Nitride Ceramics for Dental Material ได้ยื่นทำการยื่นและรอผลให้พิจารณาในการตีพิมพ์ในวารสารวิชาการ Dental Materials

4.2 Fabrication of Silicon Nitride Dental Core Ceramics with Borosilicate Veneering

Material ได้รับการตอบรับสำหรับการตีพิมพ์ใน IOP Conference Series: Materials Science and Engineering เป็นที่เรียบร้อยแล้ว แต่ยังไม่มีการกำหนดการสำหรับการตีพิมพ์

รายการอ้างอิง

- [1] Schmalz, G., and Garhammer, P., **Biological interactions of dental cast alloys with oral tissues**, *Dent. Mater.*, Vol.18(5) pp. 396-406, (2002).
- [2] Garau, V., Masala, M. G., Cortis, M. C., and Pittau, R., **Contact stomatitis due to palladium in dental alloys: A clinical report**, *J. Prosthet. Dent.*, Vol.93(4) pp. 318-320, (2005).
- [3] Boonsitanara, B., (2001) **Effect of cooling conditions on leucite content of feldspathic porcelain**, Master's Thesis, Department of Prosthodontics, Faculty of Dentistry, Chulalongkorn University, Bangkok.
- [4] Ranong, V. N., (1998) **The effect of lingual thickness on fracture resistance of glass infiltrated ceramic crown**, Master' s thesis, Department of Prosthodontics, Faculty of Dentistry, Chulalongkorn University, Bangkok.
- [5] Thomvanich, P., (2004) **Biaxial flexural strength of in-ceram and IPS Empress 2 with differences in core : veneer ratio**, Master' s Thesis, Department of Prosthodontics, Faculty of Dentistry, Chulalongkorn University, Bangkok.
- [6] Chevalier, J., and Gremillard, L., **Ceramics for medical applications: A picture for the next 20 years**, *J. Eur. Ceram. Soc.*, Vol.29(7) pp. 1245-1255, (2009).
- [7] Wasanapiarnpong, T., Wada, S., Imai, M., and Yano, T., **Lower temperature pressureless sintering of Si_3N_4 ceramics using $\text{SiO}_2\text{-MgO-Y}_2\text{O}_3$ additives without packing powder**, *J. Ceram. Soc. Japan.*, Vol.114(9) pp. 733-738, (2006).
- [8] Wang, C.-M., Pan, X., Ruhle, M., Riley, F. L., and Mitomo, M., **Silicon nitride crystal structure and observations of lattice defects**, *J. Mater. Sci.*, Vol.31(20) pp. 5281-5298, (1996).
- [9] Wasanapiarnpong, T., (2006) **Thermal Conductivity Improvement in Silicon Nitride Ceramics by Heat-Treatment**, Doctoral's thesis, Metallurgy and Ceramics Science, Tokyo Institute of Technology, Graduate School of Science and Engineering.
- [10] Chiang, Y.-M., Birnie, D. P., and Kingery, W. D., (1996) **Physical Ceramics: Principles for Ceramic Science and Engineering USA**: Wiley, John & Sons.
- [11] Riley, F. L., **Silicon nitride and related materials**, *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol.83(2) pp. 245-265, (2000).

- [12] Ziegler, G., Heinrich, J., and Wotting, G., **Relationships between processing, microstructure and properties of dense and reaction-bonded silicon nitride**, *J. Mater.Sci*, Vol.22(9) pp. 3041-3086, (1987).
- [13] Rahaman, M. N., Yao, A. H., Bal, B. S., Garino, J. P., and Ries, M. D., **Ceramics for prosthetic hip and knee joint replacement**, *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol.90(7) pp. 1965-1988, (2007).
- [14] Lima, M. M., and Monteiro, R., **Characterization and thermal behavior of a borosilicate glass**, *Thermochimica Acta*, Vol.373(1) pp. 69-74, (2001).
- [15] Wilantewicz, T. E., and Varner, J. R., **Vickers indentation behavior of several commercial glasses at high temperatures**, *J. Mater. Sci.*, Vol.43(1) pp. 281-298, (2008).
- [16] Hlavac, J., (1983) **The technology of glass and ceramics** New York: Elsevier scientific publishing company.
- [17] Hashimoto, S., Yamaguchi, A., Fukuda, K., and Zhang, S., **Low-temperature synthesis of leucite crystals using kaolin**, *Mater. Res. Bull.*, Vol.40(9) pp. 1577-1583, (2005).
- [18] Denry, I. L., **Recent advances in ceramics for dentistry**, *Critical reviews in oral biology and medicine*, Vol.7(2) pp. 134-143, (1996).
- [19] Park, S., Quinn, J. B., Romberg, E., and Arola, D., **On the brittleness of enamel and selected dental materials**, *Dent. Mater.*, Vol.24(11) pp. 1477-1485, (2008).
- [20] Craig, R. G., Powers, J. M., and Wataha, J. C., (2000) **Dental Materials : Properties and manipulation**, 7 th ed. Potland: Book News.
- [21] Piconi, C., and Maccauro, G., **Zirconia as a ceramic biomaterial**, *Biomaterials*, Vol.20(1) pp. 1-25, (1999).
- [22] Aboushelib, M. N., Kleverlaan, C. J., and Feilzer, A. J., **Effect of zirconia type on its bond strength with different veneer ceramics**, *J. Prosthet.*, Vol.17(5) pp. 401-408, (2008).
- [23] http://www.tesco.com.hk/html/images/Efficient%20CAD_CAM
- [24] http://www.inlab.com/ecomaXL/get_blob.php?name=Alumina_working_instructions

- [25] Schubert, H., and Frey, F., **Stability of Y-TZP during hydrothermal treatment: neutron experiments and stability considerations**, *J. Eur. Ceram. Soc.*, Vol.25(9) pp. 1597-1602, (2005).
- [26] Mazzocchi, M., and Bellosi, A., **On the possibility of silicon nitride as a ceramic for structural orthopedic implants. Part I : Processing, microstructure, mechanical properties, cytotoxicity** *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, Vol.19(8) pp. 2881-2887, (2008).
- [27] Mazzocchi, M., Gardini, D., Traverso, P. L., Faga, M. G., and Bellosi, A., **On the possibility of silicon nitride as a ceramic for structural orthopedic implants. Part II : Chemical stability and wear resistance in body environment** *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, Vol.19(8) pp. 2889-2901, (2008).
- [28] Silva, C., Konig, B., Carbonari, M. J., Yoshimoto, M., Allegrini, S., and Bressiani, J. C., **Bone growth around silicon nitride implants - An evaluation by scanning electron microscopy**, *Mater. Charact.*, Vol.59(9) pp. 1339-1341, (2008).
- [29] Keawtabut, Y., (2007) **Effect of alkaline earth oxide additives co-doped with yttria and silica on sintering of silicon nitride ceramics**, Master's thesis, Department of Materials Science, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Bangkok.
- [30] Udomkichdecha, W., (2000) **Materials Science Research Instruments : Theories and Basic Principles** Thailand: Chulalongkorn University Printing House.
- [31] Guedes E Silva, C. C., Konig Jr, B., Carbonari, M. J., Yoshimoto, M., Allegrini Jr, S., and Bressiani, J. C., **Bone growth around silicon nitride implants--An evaluation by scanning electron microscopy**, *Materials Characterization*, Vol.59(9) pp. 1339-1341, (2008).
- [32] Kue, R., Sohrabi, A., Nagle, D., Frondoza, C., and Hungerford, D., **Enhanced proliferation and osteocalcin production by human osteoblast-like MG63 cells on silicon nitride ceramic discs**, *Biomaterials*, Vol.20(13) pp. 1195-1201, (1999).
- [33] Park, S., Quinn, J. B., Romberg, E., and Arola, D., **On the brittleness of enamel and selected dental materials**, *Dental Materials*, Vol.24(11) pp. 1477-1485, (2008).
- [34] Jean, J. H., and Fang, Y.-C., **Devitrification kinetics and mechanism of pyrex borosilicate glass**, *J. Mat. Res. Soc.*, Vol.16(6) pp. 1752-1758, (2001).

- [35] Pascual, M. J., Duran, A., and Pascual, L., **Sintering process of glasses in the system $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$** *J. Non Cryst. Solids*, Vol.306(1) pp. 58-69, (2002).
- [36] Song, S. et al., **Influence of dopants on the crystallization of borosilicate glass** *Ceram. Int.*, Vol.35(8) pp. 3037-3042, (2009).
- [37] Cho, B. H., Lim, Y. K., and Lee, Y. K., **Comparison of the color of natural teeth measured by a colorimeter and Shade Vision System**, *Dent. Mater.*, Vol.23(10) pp. 1307-1312, (2007).
- [38] Aboushelib, M. N., De Kler, M., Van Der Zel, J. M., and Feilzer, A. J., **Microtensile bond strength and impact energy of fracture of CAD-veneered zirconia restorations** *J. Prosthodont.*, Vol.18(3) pp. 211-216, (2009).
- [39] Aboushelib, M. N., De Jager, N., Kleverlaan, C. J., and Feilzer, A. J., **Microtensile bond strength of different components of core veneered all-ceramic restorations**, *Dent. Mater.*, Vol.21(10) pp. 984-991, (2005).
- [40] Kue, R., Sohrabi, A., Nagle, D., Frondaza, C., and Hungerford, D., **Enhanced proliferation and osteocalcin production by human osteoblast-like MG63 cells on silicon nitride ceramic discs**, *Biomaterials*, Vol.20(13) pp. 1195-1201, (1999).

ภาคผนวก

ภาคผนวก ก

คำศัพท์ที่ใช้ในวิทยานิพนธ์*

1. Bulk modulus of elasticity (มอดุลัสเชิงปริมาตร) : K คือ อัตราส่วนของแรงอัดที่ให้กับวัสดุ ต่อหน่วยพื้นที่ผิวต่อการเปลี่ยนแปลงปริมาตรของวัสดุต่อหน่วยปริมาตร

$$K = - Vdp/dv$$

2. Shear modulus (มอดุลัสเฉือน) : G คือ อัตราส่วนของความเค้นเฉือนต่อความเครียดเฉือน

3. Young's modulus (มอดุลัสของยั้ง) : E คือ ความชันของเส้นกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเค้นกับความเครียดในช่วงยืดหยุ่นของของแข็ง

4. Poisson ratio (อัตราส่วนปัวส์ซอง) : μ คือ อัตราส่วนของความเครียดในแนวตั้งฉากต่อความเครียดในแนวยาว

5. Elastic modulus (มอดุลัสยืดหยุ่น) คือ ค่ามอดุลัสแสดงความยืดตัวได้ในช่วงยืดหยุ่น สามารถทำนายปริมาณการเสียรูปและเปรียบเทียบความคงสภาพรูปทรงได้เมื่อทราบแรงที่กระทำ

6. Microhardness (ความแข็งระดับจุลภาค) คือ ค่าความแข็งจากการอัดโดยใช้หัวกดและใช้แรง ในช่วง 0.0098 ถึง 1.96 นิวตัน มักใช้ร่วมกับกล้องจุลทรรศน์กำลังขยายสูง

7. Flexural modulus (ความต้านแรงดัด) คือ ค่าความเค้นดึงสูงสุดที่ทำให้วัสดุเกิดความเสียหาย บางครั้งอาจเรียกว่าค่ามอดุลัสของรัพเจอร์ (modulus of rupture)

8. Compressive strength (ความทนแรงอัด) คือ ค่าความเค้นสูงสุดที่วัสดุสามารถทนต่อแรงอัดได้

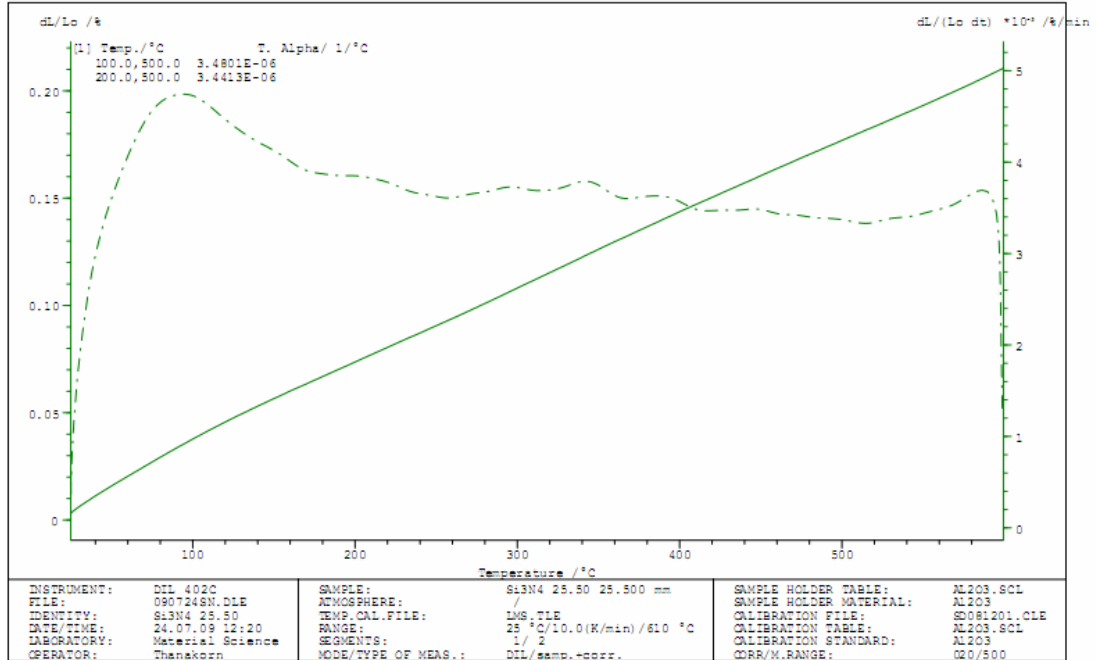
9. Tensile strength (ความต้านทานแรงดึง) คือ ความเค้นสูงสุดที่ชิ้นงานทดสอบรับได้ในการทดสอบสามารถรับได้ในการทดสอบแรงดึง

10. Fatigue (ความล้า) คือ ความเสียหายที่เกิดจากการที่วัสดุถูกแรงที่ต่ำกว่าค่าวิกฤตกระทำซ้ำๆ ต่อเนื่องกันหลายครั้ง จนเกิดความเค้นสะสมและนำไปสู่การแตกหักในที่สุด

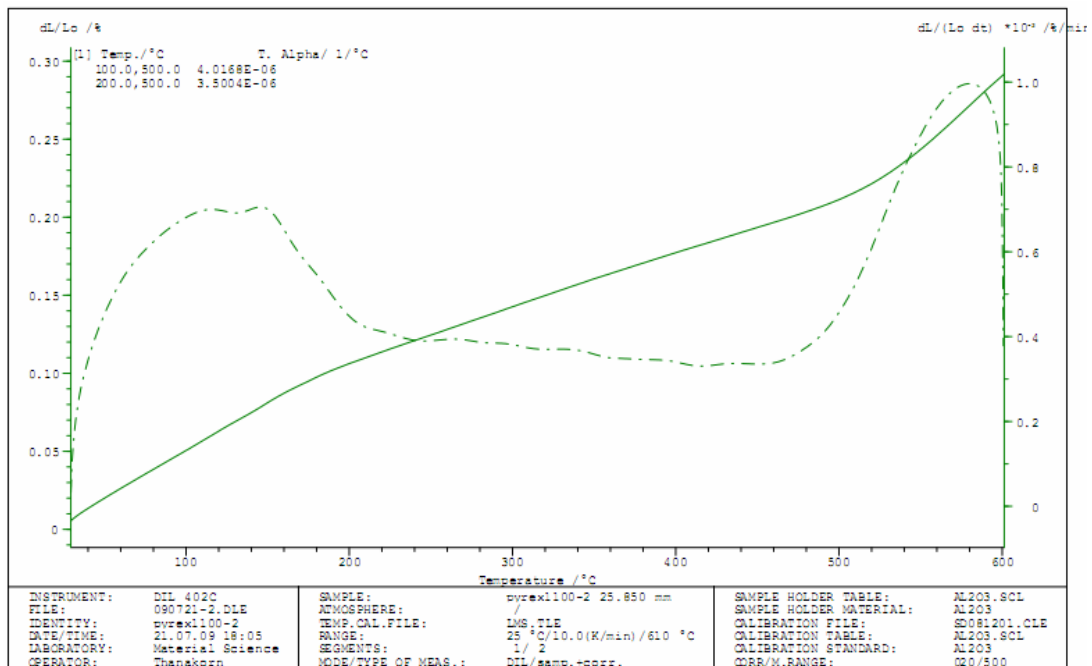
* พจนานุกรมวัสดุศาสตร์และเทคโนโลยี ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ (MTEC) สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติกระทรวงวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี (สวทช)

ภาคผนวก ข

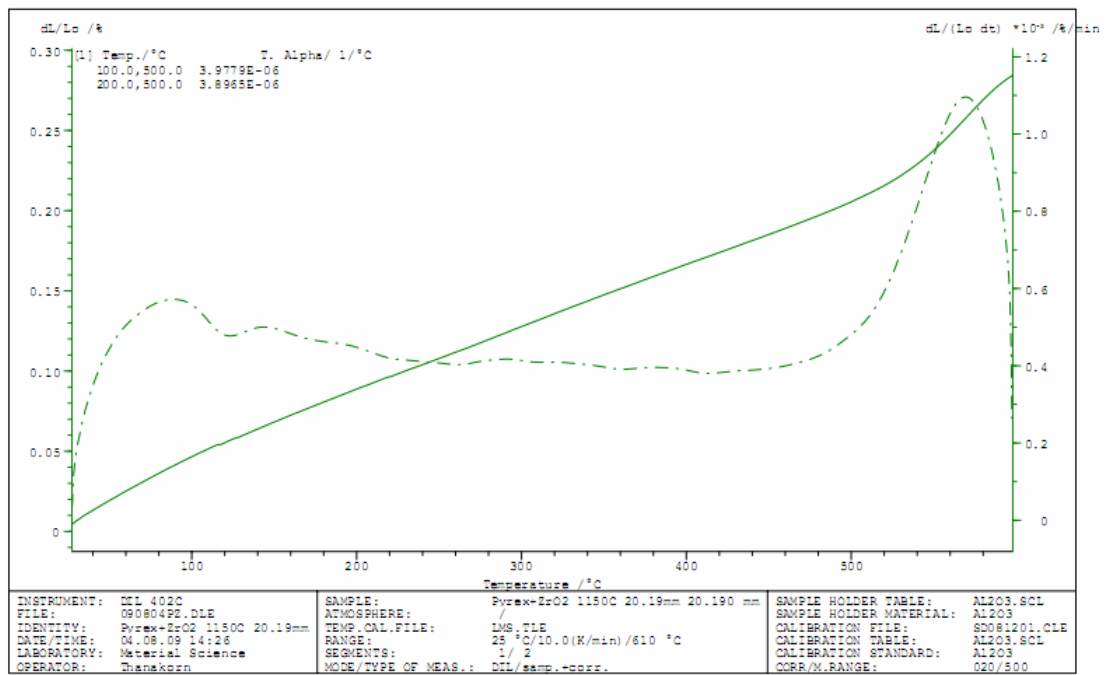
การขยายตัวทางความร้อนของวัสดุ



รูปที่ ก การขยายตัวทางความร้อนของซิลิคอนไนไตรต์

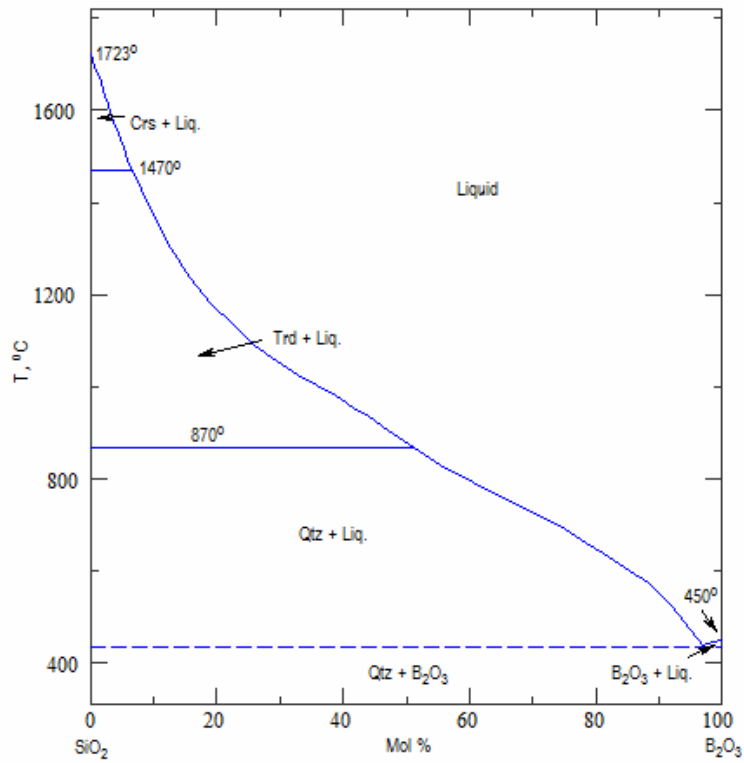
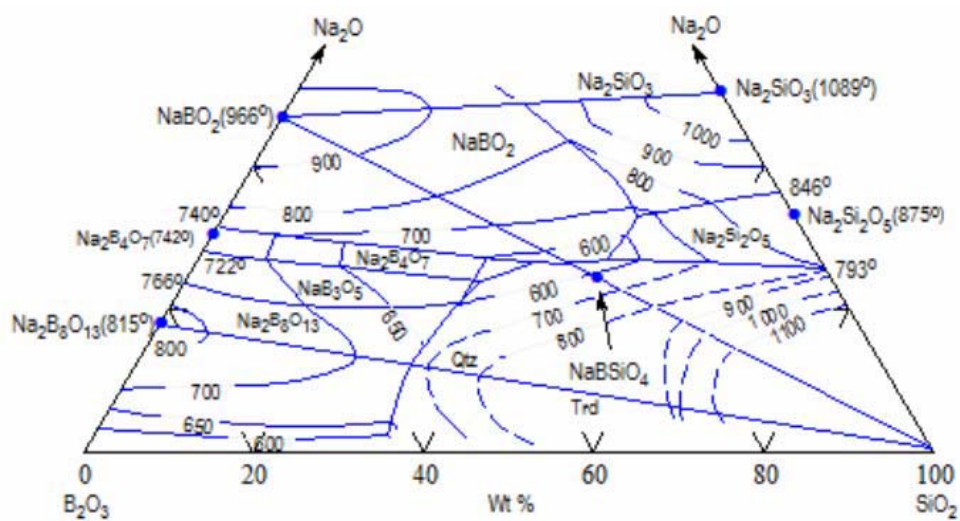


รูปที่ ข การขยายตัวทางความร้อนของแก้วบอโรซิลิเกต



รูปที่ ค การขยายตัวทางความร้อนของแก้วบอโรซิลิเกตผสมเซอร์โคเนีย ปริมาณร้อยละ 5

ภาคผนวก ค

1. เฟสไดอะแกรมของระบบ $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ (No. 00515)2. เฟสไดอะแกรมของระบบ $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ (No. 02444)

ภาคผนวก ง

แสดง JCPDS มาตรฐานที่ใช้เปรียบเทียบ

1. Cristobalite JCPDS No. 77-1315

Pattern : 01-077-1315		Radiation = 1.540598				
SiO ₂		2th	i	h	k	l
Silicon Oxide Cristobalite low, syn		22 073	999	1	0	1
		25 390	9	1	1	0
		28 549	100	1	1	1
		31 601	125	1	0	2
		36 214	140	2	0	0
		36 542	32	1	1	2
		38 572	1	1	0	1
		40 666	1	2	1	0
		42 817	29	2	1	1
		43 386	1	1	0	3
		45 022	20	2	0	2
		47 278	54	1	1	3
		48 812	53	2	1	0
		52 148	5	2	0	4
		53 125	10	0	0	1
		53 940	1	2	2	3
		54 419	27	2	0	4
		56 512	5	1	0	1
		57 293	36	2	0	3
		57 754	8	2	1	3
		58 866	6	3	1	0
		59 093	5	2	2	2
		59 770	1	4	1	4
		60 525	29	2	1	2
		62 267	37	2	0	2
		65 351	17	3	1	2
		65 991	14	1	0	4
		67 128	14	2	2	3
		68 152	1	2	0	4
		68 987	23	1	1	1
		69 686	12	2	2	1
		70 100	6	3	0	3
		70 925	21	1	0	5
		73 018	28	3	1	5
		73 829	1	1	1	2
		74 206	26	3	2	0
		76 864	1	4	0	4
		77 661	6	2	0	1
		78 330	11	4	0	5
		79 519	2	2	0	0
		79 690	14	4	1	4
		80 479	1	5	0	1
		81 142	5	4	1	3
		81 536	12	2	2	5
		82 321	15	2	1	2
		82 688	6	4	0	4
		83 275	10	3	1	1
		83 934	5	2	3	2
		85 470	2	4	1	6
		87 029	1	1	0	2
		88 047	1	4	2	0
		88 241	5	3	3	2
		89 479	10	4	2	1
		89 796	21	1	1	6
Lattice : Tetragonal S.G. : P41212 (92) a = 4.95700 c = 6.89030 Z = 4		Mol. weight = 60.08 Volume [CD] = 169.31 Dx = 2.357 l/lcor = 4.91				
ICSD collection code : 047219 Temperature factor : ATF Remarks from ICSD/CSD : REM TEM 10. Additional pattern : See PDF 39-1425 and PDF 82-1556. Data collection flag : Non ambient temperature.						
Pluth, J.J., Smith, J.V., Faber, J., J. Appl. Phys., volume 57, page 1045 (1985) Calculated from ICSD using POWD-12++ (1997)						
Radiation : CuKα1 Lambda : 1.54060 SS/FOM : F30=1000(0.0001,30)		Filter : Not specified d-sp : Calculated spacings				

2. Quartz JCPDS No. 80-2147

Pattern : 01-080-2147		Radiation = 1.540598				
α -SiO ₂ Silicon Oxide Quartz		2θ 19.876 25.159 34.785 36.943 38.187 40.383 43.412 47.149 51.484 51.645 54.337 56.785 59.762 62.362 63.639 63.780 64.822 67.937 71.174 73.431 74.614 75.138 75.530 76.961 78.643 79.029 81.594 81.722 85.158 86.679 87.312 88.956 89.335	i 248 999 0 26 23 10 34 46 139 7 0 1 2 2 10 62 64 18 6 13 2 2 1 2 2 1 4 11 3 4 25 1 1 12 11 8 11 6	h 1 0 1 1 1 2 2 1 0 1 2 2 3 2 2 2 2 0 1 3 3 2 1 2 2 3 2 1 1 0 0 1 2 3 4 4 0 1 2 1 1 4	k 0 1 1 0 1 0 0 1 1 0 2 2 1 0 0 0 3 0 0 0 0 2 2 1 2 1 1 2 1 1 0 3 3 2 1 1 0 2 0	l 0 1 0 2 -1 0 1 -2 3 2 0 -1 -3 0 3 -2 -2 4 2 0 -3 -3 -4 -1 0 4 1 1 3 -2 5 0 -4 -1
Lattice : Hexagonal S.G. : P3221 (154) a = 5.15390 c = 5.79810 Z = 3		Mol. weight = 60.08 Volume [CD] = 133.38 Dx = 2.244 Dm = 2.660 l/lcor = 2.88				
ICSD collection code: 070006 Hypothetical structure: Structure calculated theoretically. Test from ICSD: No R value given. Test from ICSD: At least one TF missing. Remarks from ICSD/CSD: REM PRE Mentioned. Additional pattern: See PDF 46-1045 and PDF 5-490. Test from ICSD: Calc. density unusual but tolerable. Data collection flag: Ambient.						
Chelikowsky, J.R., Troullier, N., Martins, J.L., King, Jr., H.E., Phys. Rev. B: Condens. Matter, volume 44, page 489 (1991) Calculated from ICSD using POWD-12++ (1997)						
Radiation : CuK α 1 Lambda : 1.54060 SS/FOM : F30=1000(0.0001,31)		Filter : Not specified d-sp : Calculated spacings				

3. Tetragonal Zirconium Oxide JCPDS No. 50-1089

Pattern : 00-050-1089		Radiation = 1.540598				
ZrO ₂		2th	j	h	k	l
Zirconium Oxide		30.271	100	0	1	1
		34.812	8	0	0	2
		35.256	12	1	1	0
		43.139	1	0	1	2
		50.378	43	1	1	0
		50.712	22	0	2	0
		59.612	14	1	1	3
		60.207	24	1	2	1
		62.969	7	2	0	4
		73.467	3	0	0	0
		74.540	5	2	2	3
		81.974	11	1	2	3
		82.477	6	0	3	1
		84.198	4	1	1	4
		84.920	3	2	2	0
		85.226	3	1	3	0
		94.718	3	0	2	4
		95.480	9	1	3	2
Lattice : Tetragonal S.G. : P42/nmc (137)		Mol. weight = 123.22 Volume [CD] = 66.71 Dx = 6.134				
a = 3.59840 c = 5.15200	Z = 2					
General comments: t-Phase. Sample preparation: An ammonia solution was added to a solution of Zr O Cl ₂ to form a gel. The partially dried gel was slowly heated to 600 C under nitrogen, then quenched to room temperature. General comments: Tetragonal phase is stable between 1170 C and 2370 C. General comments: Pattern taken on metastable phase at room temperature. Additional pattern: See ICSD 85322 (PDF 88-1007). Data collection flag: Ambient.						
Malek, J., Benes, L., Mitsuhashi, T., Powder Diffraction, volume 12, page 96 (1997)						
Radiation : CuKα1 Lambda : 1.54051 SS/FOM : F18= 55(0.0136,24)		Filter : Beta d-sp : Diffractometer Si				

4. Monoclinic Zirconium Oxide JCPDS No. 37-1484

Pattern : 00-037-1484		Radiation = 1.540598				
ZrO ₂		2th	i	h	k	l
Zirconium Oxide		17.419	3	0	0	1
Also called: zirconium dioxide, Baddeleyite, syn, zirkite, zirconia		24.048	14	0	1	0
		24.441	10	0	1	1
		28.175	100	-1	1	1
		31.488	68	0	1	1
		34.160	21	2	0	0
		34.383	11	0	2	0
		35.309	13	0	0	2
		35.900	2	-2	0	1
		38.396	1	-2	0	0
		38.541	4	0	2	0
		39.411	1	0	1	2
		39.990	1	-2	1	1
		40.725	12	-1	1	2
		41.150	5	-2	0	1
		41.374	5	-1	0	2
		44.826	7	-2	2	1
		45.522	6	-2	0	2
		48.949	2	-2	1	2
		49.266	18	2	0	0
		50.116	22	0	0	2
		50.559	13	-2	0	1
		51.193	5	-1	0	2
		54.104	11	0	0	3
		54.680	1	2	0	1
		55.270	11	1	2	0
		55.400	11	-3	1	2
		55.570	9	-3	1	1
		55.883	0	0	1	3
		57.168	6	-1	1	3
		57.861	4	-1	3	1
		58.268	3	-2	2	2
		59.775	7	-2	0	3
		60.055	7	-2	0	1
		61.387	5	-3	1	3
		61.984	5	-3	1	2
		62.838	8	1	1	3
		64.079	1	3	3	0
		64.250	2	2	3	0
		64.966	1	0	3	2
		65.384	2	-2	3	1
		65.700	6	0	3	3
		65.884	4	-1	3	2
		68.912	1	2	3	1
		69.620	1	-3	1	1
		70.190	1	-3	0	3
		71.071	2	-2	0	3
		71.300	4	-4	0	1
		71.950	1	-4	0	0
		72.104	1	-2	3	2
		72.450	1	0	4	0
		72.642	1	-3	1	2
		73.580	1	-3	1	3
		74.682	2	0	0	4
		75.046	4	1	4	0
		76.410	1	-1	1	4
		77.392	1	3	3	0
		78.079	1	4	0	1
		78.866	1	0	3	3
<p>Sample source or locality: Sample was obtained from Titanium Alloy Manufacturing Co. (1990) and was heated to 1300° for 48 hours.</p> <p>Analysis: Spectrographic analysis showed that this sample contained less than 0.01% each of Al, Hf and Mg and between 0.1 and 0.01% each of Fe, Si and Ti.</p> <p>Structure: The structure of Zr O₂ (baddeleyite) was determined by McCullough and Trueblood (1) and confirmed by Smith and Newkirk (2).</p> <p>Polymorphism: There are a number of polymorphic forms of Zr O₂ stable at different temperatures and pressures.</p> <p>Temperature of data collection: The mean temperature of the data collection was 25.5°.</p> <p>Additional pattern: To replace 13-307 and 36-420 and validated by calculated pattern 24-1165.</p> <p>General comments: Pattern reviewed by Holzer, J., McCarthy, G., North Dakota State Univ., Fargo, North Dakota, USA, <i>ICDD Grant-in-Aid</i> (1990). Agrees well with experimental and calculated patterns. Additional weak reflections [indicated by brackets] were observed.</p> <p>Color: Colorless</p> <p>Additional pattern: See ICSD 18190 (PDF 72-1669); 15983 (PDF 72-597); 26488 (PDF 74-815); See ICSD 60903 (PDF 78-50).</p> <p>Data collection flag: Ambient.</p>		<p>McMurdie, H., Morris, M., Evans, E., Paretzkin, B., Wong-Ng, W., Hubbard, C., Powder Diffraction, volume 1, page 275 (1986)</p> <p>CAS Number: 1314-23-4</p>				
<p>Radiation : CuKα1</p> <p>Lambda : 1.54060</p> <p>SS/FOM : F30=111(0.0073,37)</p>		<p>Filter: Monochromator crystal</p> <p>d-sp : Diffractometer</p> <p>Internal standard : Ag FP</p>				

5. Zircon JCPDS No. 83-1374

Pattern : 01-083-1374		Radiation = 1.540598				
ZrSiO ₄		2 θ	i	h	k	l
Zirconium Silicate		20.015	444	1	0	1
Zircon		26.980	999	0	0	0
		33.822	67	2	1	1
		35.627	544	1	1	2
		38.526	118	2	0	0
		40.676	57	2	0	2
		43.786	179	3	0	1
		47.617	118	1	0	3
		52.196	119	3	2	1
		53.476	462	3	1	2
		55.621	140	3	1	3
		*55.621	140	4	0	0
		59.717	21	4	1	1
		62.033	25	0	0	4
		62.882	93	0	0	3
		*62.882	93	4	0	0
		64.412	3	4	0	2
		67.822	134	3	3	2
		68.892	81	2	0	4
		69.661	4	2	0	3
		71.152	1	2	0	3
		73.346	41	5	0	1
		75.446	67	2	2	4
		76.187	18	4	1	3
		78.646	7	4	4	4
		79.761	3	2	1	1
		80.804	69	5	1	2
		81.776	2	1	0	5
		82.570	21	4	4	0
		88.073	48	2	1	5
		*88.073	48	4	0	4
		88.826	46	6	0	0
		*88.826	46	4	3	3
Lattice : Body-centered tetragonal S.G. : I41/amd (141) a = 6.60420 c = 5.97960 Z = 4		Mol. weight = 183.30 Volume [CD] = 260.80 Dx = 4.668 Dm = 4.600 l/lor = 5.02				
ICSD collection code: 100239 General comments: Cell after pressure release (48 kbar): 6.6027(9), 5.9776(5), compr. coeff.: a: 0.00106 (2), c= 0.00057(2)/kbar. Remarks from ICSD/CSD: REM PRE Mentioned. Additional pattern: See PDF 76-865, 80-1807, 80-1808, 80-1809,81-589 and 6-266. Bond distance: Mean T-O: 1.623. Test from ICSD: Calc. density unusual but tolerable. Data collection flag: Ambient.						
Hazen, R.M., Finger, L.W., Am. Mineral., volume 64, page 196 (1979) Calculated from ICSD using POWD-12++ (1997)						
Radiation : CuK α 1 Lambda : 1.54060 SS/FOM : F29=201(0.0044,33)		Filter : Not specified d-sp : Calculated spacings				

ภาคผนวก จ**Manuscript ที่ส่งไปตีพิมพ์ในวารสารวิชาการ**

- Biocompatibility of Silicon Nitride Ceramics for Dental Material ได้ยื่นทำการยื่นและรอผลให้พิจารณาในการตีพิมพ์ในวารสารวิชาการ Dental Materials
- Fabrication of Silicon Nitride Dental Core Ceramics with Borosilicate Veneering Material ได้รับการตอบรับสำหรับการตีพิมพ์ใน IOP Conference Series: Materials Science and Engineering เป็นที่เรียบร้อยแล้ว แต่ยังไม่มีการกำหนดการสำหรับการตีพิมพ์

Biocompatibility of Silicon Nitride Ceramics for Dental Material

Raayaa Wananurksawong^{1,2}, Supatra Jinawath^{1,2}, Nirada Dhanesuan³,
Pavinee Padipatvuthikul³, Thanakorn Wasanapiarnpong^{1,2}

¹*Research Unit of Advanced Ceramic, Department of Materials Science, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Bangkok, Thailand*

²*National Center of Excellence for Petroleum, Petrochemical, and Advanced Material, Chulalongkorn University, Bangkok, Thailand*

³*Faculty of Dentistry, Srinakharinwirot University, Bangkok, Thailand*

Abstract

Silicon nitride (Si_3N_4) ceramic is a potential material for clinical indications due to its properties related to high fracture toughness, strength, wear resistance and non-cytotoxicity. For this reason, Si_3N_4 ceramic is interested to apply for dental core material. In this study, the white Si_3N_4 ceramic was fabricated by pressureless sintering at relatively low sintering temperature of 1650 °C in nitrogen atmosphere. The superiority of Si_3N_4 ceramic is the low coefficient of thermal expansion (CTE) which is lower than that of zirconia and alumina ceramics that are popular in this field. Therefore, the CTE of veneering material must be similar to that of Si_3N_4 ceramics. The borosilicate glass was selected for coating and painted on the Si_3N_4 core surface by reasons of its compatibility in thermal expansion, high chemical resistance and bio-inert. The specimens were then fired in electric tube furnace at 1100 °C. The experimental specimens were tested by human gingival and periodontal ligament fibroblasts (HGF and HPDLF) and cytotoxicity by MTT assay. The results indicated that Si_3N_4 ceramic and borosilicate glass can used as dental materials.

Introduction

Si_3N_4 ceramics have long been widely used in engineering applications for cutting tool and/or component of engine, bearing, etc. Its properties are high fracture toughness, strength, hardness and wear resistance. In addition, Si_3N_4 ceramics are attractive materials in orthopedics and prosthetic implants such as knee and hip-joint replacements⁽¹⁾ owing to its physicochemical behavior and biocompatibility. Therefore, these ceramics are capable of responding requirement. Moreover, Si_3N_4 ceramics have chemical stability and wetting properties⁽²⁾. The wetting properties are positively affect on adhesion of the core-veneer interface.

Over the past several years, dentures were made of metal such as NiCr alloy and Cu. The main problem is that metal ion released from this alloy reacts with oral tissue. Patients can be affected in terms of toxic metal oxide and metal alloy allergy such as inflammation, swelling and bleeding⁽³⁾. Another main drawback is the metallic color. Since patients have become more worried, the demand of non-cytotoxic and aesthetic restorations has tremendously increased. All-ceramic restorations have been developed for pleasing requirements. Presently, Yttria-stabilised zirconia is the commercial dental material due to its strength and fracture toughness but its lack of long-term stability. Several reports indicate that the water radicals penetrate the interior zirconia lattice in humid atmosphere resulting in the formation of tensile stresses in surface grains.⁽⁴⁾ It leads to destabilize the tetragonal phase and risk to failure in future.⁽⁵⁾ Si_3N_4 ceramics are better reliable in structure. Si_3N_4 ceramics are preferred candidate for industrial engineering.⁽⁴⁾ However, Si_3N_4 ceramics have not been found in any researches or works in side of the dentistry. The main reason is that the obtained products are rather dark or grey color.

The authors have achieved the white color and high density Si_3N_4 ceramics thereby pressureless sintering at rather low temperature as 1650 °C in nitrogen atmosphere.⁽⁶⁾ In this study, the white Si_3N_4 ceramics obtained through this procedure is to apply for dental core materials. As for the veneering material coated onto the core surface has to match or work together. The borosilicate glass is employed to be the veneering material owing to its compatibility in thermal expansion. Furthermore, the borosilicate glass has chemical resistance and bio-inert and can easily change its color by adding metal oxide in order to be suitable to each patients. The one significant property of dentures is non-cytotoxicity. Several previous reports indicated that silicon nitride ceramic can be used as biomaterial. Silva, C. et. al. studied that Si_3N_4 implants were kept into rabbit's tibias for 8 weeks. The bone growth can form around Si_3N_4 implants.⁽⁷⁾ Kue, R. et. al. studied the biocompatibility of the polished and unpolished Si_3N_4 in an in vitro model using the human osteoblast-like MG-63 cell line. The polished Si_3N_4 support bone cell growth and metabolism.⁽⁸⁾ Thus, Si_3N_4 implants are non-toxic material and attractive candidate for clinical use. This study aim is to investigate the biocompatibility of Si_3N_4 and borosilicate glass specimens by MTT assay cytotoxicity testing using human gingival and periodontal ligament fibroblasts (HGF and HPDLF) cell culture.

Material and methods

Preparation of sintered Si_3N_4 discs

The starting materials consist of high purity α - Si_3N_4 powders (particle size 0.8 μm , SN E-10 grade, Ube Industries, Japan) with Y_2O_3 (RU, Shin Etsu Chemical, Japan), SiO_2 (KE-P30, Nippon Shokubai, Japan), and MgO (MJ-30, surface area 31.7 m^2/g , Iwatani Chemicals, Japan) as sintering aids. The weight ratio of silica:magnesia:yttria is 3:3:5. Mixture was ball-milled using ethanol (99.9 %) as a medium for 24 h in a polyethylene bottle with silicon nitride balls (SUN-12, diameter 5 mm, Nikkato Corporation, Japan). Subsequently, the mixture was added in polyvinyl butyral (PVB 630, mineral 75% and viscosity 50-70 cP) by 1 %wt. The homogenized mixture was dried at 60 °C in rotary evaporator. Dried powder was then sieved through a 100-mesh sieve. The mix powder was formed by hydraulic pressing at 50 MPa and binder burnout at 600 °C for 1 h in air. Specimens were pre-sintered in a BN crucible at 1450 °C for 2 h under 1 atm of N_2 gas flow (2 l/min) before machining to be artificial dental core shape. Subsequently, the machined specimens were sintered again at 1650 °C for 2 h in nitrogen atmosphere. Sintered Si_3N_4 discs were measured bulk density by the Archimedes method using water.

As for veneering material, borosilicate glass (<150 micrometer, Pyrex) was mixed with 5 %wt of zirconia powder (3 %wt Y_2O_3 - partial stabilized zirconia) and 30 %wt of polyvinyl alcohol (5 %wt solution) into paste. Paste was painted onto specimens. After that, specimens were fired by electric tube furnace in air at 1100 °C. The hardness values were performed by Vickers hardness tester (HV-50A, Laizhou Huayin).

Cell culture and reagents

Human gingival and periodontal ligament fibroblasts (HGF and HPDLF) were obtained from caries-free third molars with the patient's informed consent. The teeth were washed with 70% ethanol and sterile phosphate buffer saline (PBS). The gingival tissues were gently removed from cervical area and the periodontal tissues were scraped from middle third of the roots by sterile surgical blades. They were cultivated in Dulbecco's modified eagle medium (DMEM) (Thermoscientific, USA) supplemented with 10% fetal calf serum (DMEM-FCS), 2 mM L-glutamine, 100 IU/ml penicillin G, 100 IU/ml streptomycin. The media supplements were from Invitrogen, USA. Cultures were maintained at 37 °C in 5% CO_2 atmosphere. After the outgrowth cells reached confluence, they were subcultured into new culture dishes. HGF

and HPDLF from passage 3-5 were used in the experiments. MTT (3-(4, 5-dimethylthiazol-2-yl)-2, 5-diphenyltetrazolium bromide) was from Sigma, USA.

Cytotoxicity by MTT assay

Cells (150,000 per well) were plated in 6-well-plates in DMEM-FCS in the presence of 6 types of discs (blank: control, VMK: veneer (standard), ZrO₂: core (standard), borosilicate glass: veneer, 5 wt% ZrO₂-added borosilicate glass: veneer and Si₃N₄: core). After 48 h incubation, photographs were taken and the discs were removed by sterile forceps. The media were changed to fresh DMEM (1 ml per well). One hundred μ L of MTT solution (5 mg/ml in phosphate buffered saline) was added to each well and incubated for an additional 30 min at 37 °C. The media were then discarded and colored formazan product was dissolved in 1 ml of dimethyl sulfoxide (DMSO). The plates were gently shaken for 10 min and optical density was read at 550 nm.

Results and discussion

The obtained sintered Si₃N₄ discs perform the white color as shown in **Figure 1**. Thus, the white sintered Si₃N₄ ceramic is appropriate for the core material. Average relative density value of Si₃N₄ discs is more than 95.11 % by Archimedes method.

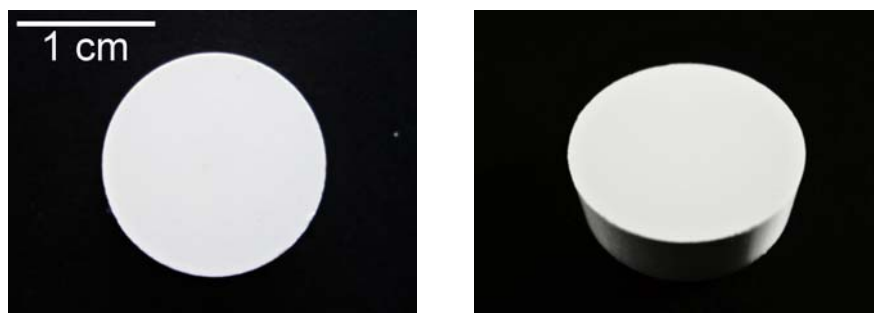


Figure 1 The physical feature of the white sintered Si₃N₄ discs

The one important thing in real application is the hardness value of the dentures. The human teeth can damage or deteriorate, if the dentures have too hard, The Vickers hardness values were calculated from each specimen using this below following equation.

$$HV = \frac{1.8544(9.807P)}{d^2}$$

HV is the Vickers hardness value, P is the indentation load (P = 1 kgf) and d is the average diagonal length that calculated by the two diagonal lengths of the indentation. From **Table 1**, The Vickers hardness values of borosilicate glass and ZrO₂ 5%-added borosilicate glass are similar to that of VMK which is the commercial veneer. All these values are close to the human teeth (3-5 GPa).⁽⁹⁾

Table 1 Vickers hardness values of the veneering materials

Veneering Materials	Vickers Hardness (GPa)
VMK (standard) (930°C)	4.9
Borosilicate glass (1100°C)	4.2
ZrO ₂ 5%-added borosilicate glass (1100°C)	4.0

The bar graph of specimens is illustrated from the **figure 2** and **3**. There is no visible difference between cell retrieved from control and specimens (VMK: veneer (standard), ZrO_2 : core (standard), borosilicate glass: veneer, 5 wt% ZrO_2 -added borosilicate glass: veneer and Si_3N_4 : core). We suggest that specimens are biocompatible materials. The high mechanical performance would minimize dental failure.

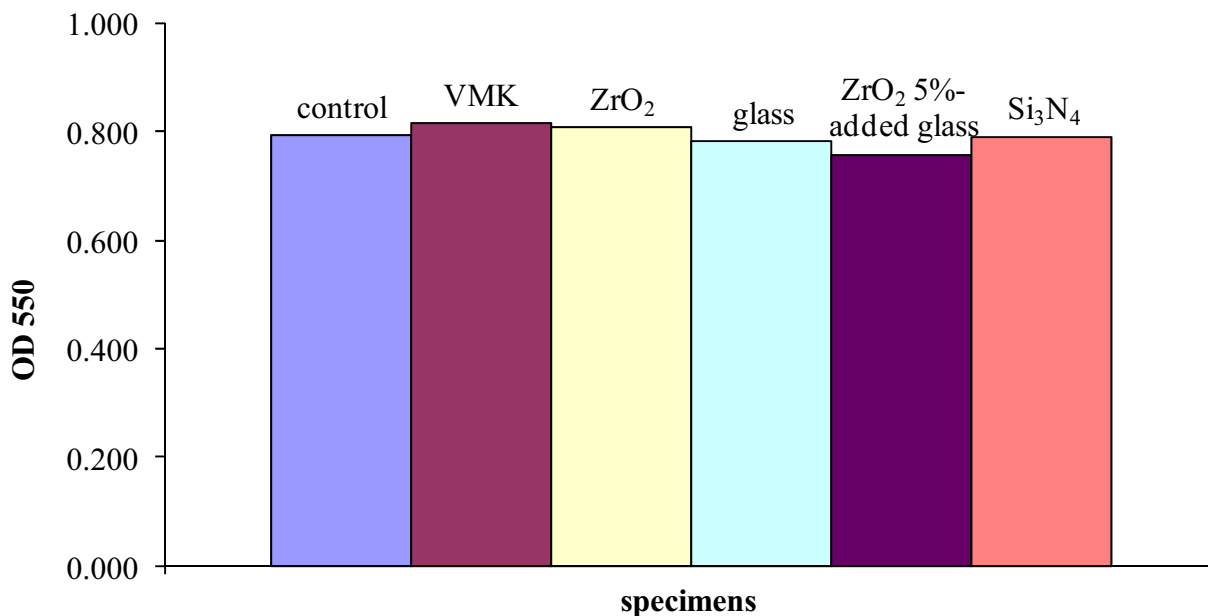


Figure 2 The cytotoxic testing of specimens by gingival fibroblast

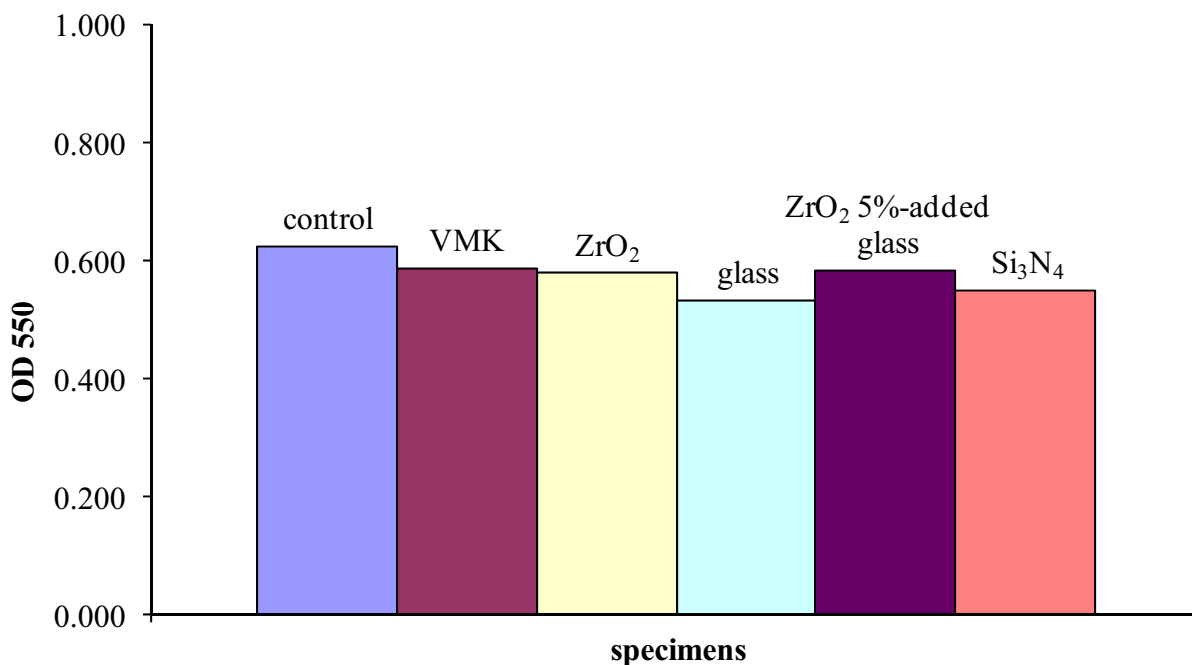


Figure 3 The cytotoxic testing of specimens by PDL

Conclusion

The white sintered Si₃N₄ was obtained by pressureless sintering at rather low sintering temperature of 1650 °C. The borosilicate glass and 5 %wt ZrO₂-added borosilicate glass as veneering material have similar hardness values with VMK as commercial veneering material. These values are also range in human teeth (3-5 GPa). From cytotoxic testing, the results indicated that the Si₃N₄, borosilicate glass and 5 wt% ZrO₂-added borosilicate glass are non-toxic. Therefore, these specimens can be used as dental materials.

Acknowledgements

This work was financial supported by The Thailand Research Fund (MRG5280078) and National Center of Excellence for Petroleum, Petrochemical, and Advanced Materials, Chulalongkorn University.

References

- (1) Mazzocchi, M., Bellosi, A., On the possibility of silicon nitride as a ceramic for structural orthopaedic implants. Part I : Processing, microstructure, mechanical properties, cytotoxicity J. Mater. Sci. Mater. Med. 19 (2008): 2881-2887.
- (2) Mazzocchi, M., Gardini, D., Traverso, P. L., Faga, M. G., Bellosi, A., On the possibility of silicon nitride as a ceramic for structural orthopaedic implants. Part II : Chemical stability and wear resistance in body environment J. Mater. Sci. Mater. Med. 19 (2008): 2889-2901.
- (3) Schmalz, G., Garhammer, P., Biological interactions of dental cast alloys with oral tissues. Dent. Mater. 18 (2002): 396-406.
- (4) Chevalier, J., Gremillard, L., Ceramics for medical applications: A picture for the next 20 years. J. Eur. Ceram. Soc. 29 (2009): 1245-1255.
- (5) Schubert, H., Frey, F., Stability of Y-TZP during hydrothermal treatment: neutron experiments and stability considerations. J. Eur. Ceram. Soc. 25 (2005): 1597-1602.
- (6) Wasanapiarnpong, T., Wada, S., Imai, M., Yano, T., Lower temperature pressureless sintering of Si₃N₄ ceramics using SiO₂-MgO-Y₂O₃ additives without packing powder. J. Ceram. Soc. Japan. 114 (2006): 733-738.
- (7) Silva, C., Konig, B., Carbonari, M. J., Yoshimoto, M., Allegrini, S., Bressiani, J. C., Bone growth around silicon nitride implants - An evaluation by scanning electron microscopy. Mater. Charact. 59 (2008): 1339-1341.
- (8) Kue, R., Sohrabi, A., Nagle, D., Frondaza, C., Hungerford, D., Enhanced proliferation and osteocalcin production by human osteoblast-like MG63 cells on silicon nitride ceramic discs. Biomaterials 20 (1999): 1195-1201.
- (9) Park, S., Quinn, J. B., Romberg, E., Arola, D., On the brittleness of enamel and selected dental materials. Dent. Mater. 24 (2008): 1477-1485.

Fabrication of Silicon Nitride Dental Core Ceramics with Borosilicate Veneering Material

**T. Wasanapiarnpong^{1,2}, R. Wananuruksawong^{1,2}, S. Jinawath^{1,2},
and P. Padipatvuthikul³**

¹Research Unit of Advanced Ceramic, Department of Materials Science, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Bangkok, Thailand

²National Center of Excellence for Petroleum, Petrochemical, and Advanced Material, Chulalongkorn University, Bangkok, Thailand

³Faculty of Dentistry, Srinakharinwirot University, Bangkok, Thailand
E-mail: Thanakorn.w@chula.ac.th

Abstract. Silicon nitride (Si_3N_4) ceramic is a great candidate for clinical applications due to its high fracture toughness, strength, hardness and bio-inertness. This study has focused on the Si_3N_4 ceramic as a dental core material. The white Si_3N_4 was prepared by pressureless sintering at relative low sintering temperature of 1650 °C in nitrogen atmosphere. The coefficient of thermal expansion (CTE) of Si_3N_4 ceramic is lower than that of Zirconia and Alumina ceramic which are popular in this field. The borosilicate glass veneering was employed due to its compatibility in thermal expansion. The sintered Si_3N_4 specimens represented the synthetic dental core were paintbrush coated by a veneer paste composed of borosilicate glass powder (<150 micrometer, Pyrex) with 5 wt% of zirconia powder (3 wt% Y_2O_3 - partial stabilized zirconia) and 30 wt% of polyvinyl alcohol (5 wt% solution). After coating the veneer on the Si_3N_4 specimens, the firing was performed in electric tube furnace between 1000-1200 °C. The specimens fired at 1100 °C for 15 min consisting small amount of cristobalite which is the effect of zirconia addition. The veneered specimens show good bonding, smooth and glossy without defect and crazing. The veneer has thermal expansion coefficient as $3.98 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, rather white and semi opaque, the Vickers hardness as 4.0 GPa which is closely to the human teeth.

1. Introduction

Si_3N_4 ceramics are used in various applications. Their structural engineering products are capable of responding requirement. Its properties are high fracture toughness, strength, hardness and wear resistance. In addition, Si_3N_4 ceramics are attractive candidate in orthopedics and prosthetic implants such as knee and hip-joint replacements[26]] owing to its physicochemical behavior and non-cytotoxicity. Furthermore, Si_3N_4 ceramics have chemical stability and wetting properties[27]]. The wetting properties positively affect on the adherent at the core-veneer interface. However Si_3N_4 ceramics have not been found in any researches or works in side of the dentistry. The reason is that the obtained products are relatively dark or grey color.

In the past, dentures were made of metal such as NiCr alloy. Metal ion released from this alloy reacts with oral tissue. The symptoms of patients have adverse effects from toxic metal oxide such as inflammation, swelling and bleeding[1]]. Since patients have become more worried about toxic and metallic color, the demand of aesthetic restorations has tremendously increased. All-ceramic restorations have been developed for pleasing requirements. Ytria-stabilised zirconia is the ceramic gold standard in term of strength and fracture toughness. However, Several reports indicate that the water radicals can penetrate inside the zirconia lattice under humid atmosphere[6]] resulting in the formation of tensile stresses in surface grains. It leads to destabilize the tetragonal phase[25]] and risk to failure in long time. Si_3N_4 ceramics are better reliable in structure. Therefore Si_3N_4 is preferred ceramic for industrial engineering.

The authors have achieved the white color and high density Si_3N_4 ceramics thereby pressureless sintering at rather low temperature as $1650\text{ }^\circ\text{C}$ in N_2 atmosphere[7]]. In this study, the Si_3N_4 ceramics were fabricated by this procedure for dental core materials. As for the veneering material coated onto the core surface has to match or work together. The borosilicate glass was investigated as veneering material owing to its compatibility in thermal expansion. Furthermore, the borosilicate glass has chemical resistance, bio-inert and can easily change its color by adding metal oxide in order to be suitable to each patient.

2. Experimental procedure

The starting materials consist of high purity $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ powders (particle size $0.8\text{ }\mu\text{m}$, SN E-10 grade, Ube Industries, Japan) with Y_2O_3 (RU, Shin Etsu Chemical, Japan), SiO_2 (KE-P30, Nippon Shokubai, Japan), and MgO (MJ-30, surface area $31.7\text{ m}^2/\text{g}$, Iwatani Chemicals, Japan) as sintering aids at a weight ratio of silica:magnesia:yttria as 3:3:5, respectively. Mixture was ball-milled using ethanol (99.9 %) as a medium for 24 h. Subsequently, the mixture was added in Polyvinyl butyral (PVB 630, mineral 75% and viscosity 50-70 cP) by 1 wt%. The homogenized mixture was dried at $60\text{ }^\circ\text{C}$ in rotary evaporator and then sieved through a 100-mesh sieve. The mixed powder was formed by hydraulic pressing at 50 MPa and binder burnout at $600\text{ }^\circ\text{C}$ for 1 h in air. Specimens were pre-sintered in a BN crucible by vary temperatures ($1300\text{-}1450\text{ }^\circ\text{C}$) for 2 h under 1 atm of N_2 gas flow ($2\text{ l}/\text{min}$) in order to find the appropriate hardness before machining to be artificial dental core shape. After that the shaped specimens were sintered again at $1650\text{ }^\circ\text{C}$ for 2 h in N_2 atmosphere. Sintered Si_3N_4 discs were measured bulk density by the Archimedes method using water.

As for veneering material, borosilicate glass (<150 micrometer, Pyrex) was mixed with 5 wt% of zirconia powder (3 wt% Y_2O_3 - partial stabilized zirconia) and 30 wt% of polyvinyl alcohol (5 wt% solution) into paste. Paste was painted onto specimens. After, specimens were sintered in air atmosphere by vary temperatures ($1000\text{-}1200\text{ }^\circ\text{C}$).

The CTE values of specimens were identified by Dilatometer (402C, Netzsch). The hardness values were performed by Vickers hardness tester (HV-50A, Laizhou Huayin). The cristobalite crystalline was identified by X-ray diffraction (D8-Advance, Bruker). The core-veneer interface was indicated by scanning electron microscope (JSM-6480LV, JEOL).

3. Results and discussion

The Si_3N_4 specimens were fabricated by pressureless sintering at relative low sintering temperature of $1650\text{ }^\circ\text{C}$ for 2 h in N_2 atmosphere. The obtained specimens were relatively whiteness which was appropriate for core material (Fig.1a and Fig. 1b). Average relative density value of Si_3N_4 discs was 95.11% by Archimedes method. The borosilicate glass and ZrO_2 5%-added borosilicate glass are act as the veneer. The coated Si_3N_4 specimens were performed in electric tube furnace between $1000\text{-}1200\text{ }^\circ\text{C}$ for 15 min. The appropriate temperature for firing veneer was at $1100\text{ }^\circ\text{C}$ because this temperature can provide smooth and glossy without defect and crazing (Fig.1c and Fig. 1d). There were some defects such as crazing, flaws and immature glaze on the veneer surface at lower temperature (Fig.1e and Fig. 1f). Glaze was over-fired at higher temperature resulting in creating lot of bubbles (Fig.1i and Fig. 1h). Moreover, adding zirconia in borosilicate glass can improve little more whiteness and opaque.

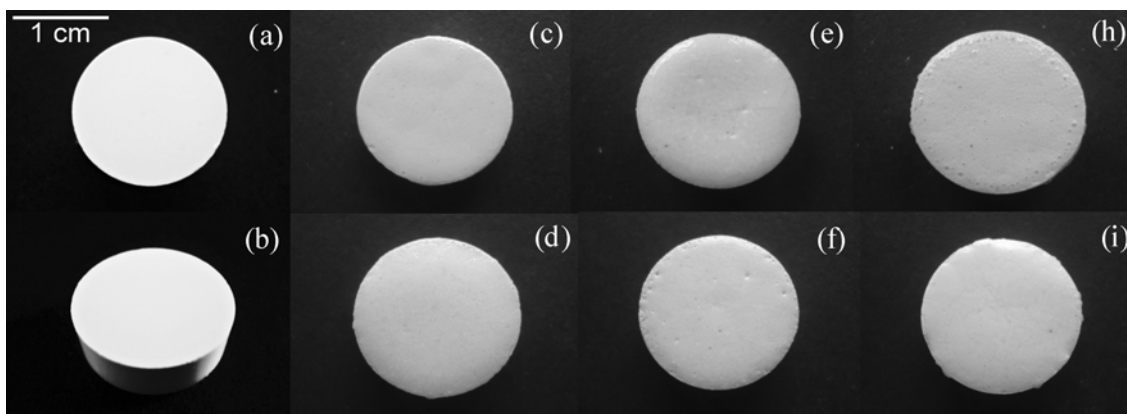


Figure 1. Appearance of Si_3N_4 were sintered at $1650\text{ }^\circ\text{C}$ for 2 h in top-view (a) and side-view (b). The Si_3N_4 coated with borosilicate glass through firing at $1100\text{ }^\circ\text{C}$ (c), $1025\text{ }^\circ\text{C}$ (e) and $1150\text{ }^\circ\text{C}$ (h) and ZrO_2 5%-added borosilicate glass through firing at $1100\text{ }^\circ\text{C}$ (d), $1025\text{ }^\circ\text{C}$ (f) and $1150\text{ }^\circ\text{C}$ (i).

From the CTE results, Si_3N_4 (core), borosilicate glass (veneer) and ZrO_2 5%-added borosilicate glass (veneer) were fired at $1100\text{ }^\circ\text{C}$ for 15 min in air atmosphere. These experimental specimens compare with VMK (veneer) which is the standard dental material as illustrated in Figure 2. The CTE value of Si_3N_4 was close to borosilicate glass and ZrO_2 5%-added borosilicate glass. Therefore, two types of veneers can adhere onto Si_3N_4 surface without crazing and peeling (Fig. 1c and 1d). In addition, The CTE values of the experimental specimens are lower than that of VMK. Hence the experimental specimens have higher thermal shock resistance.

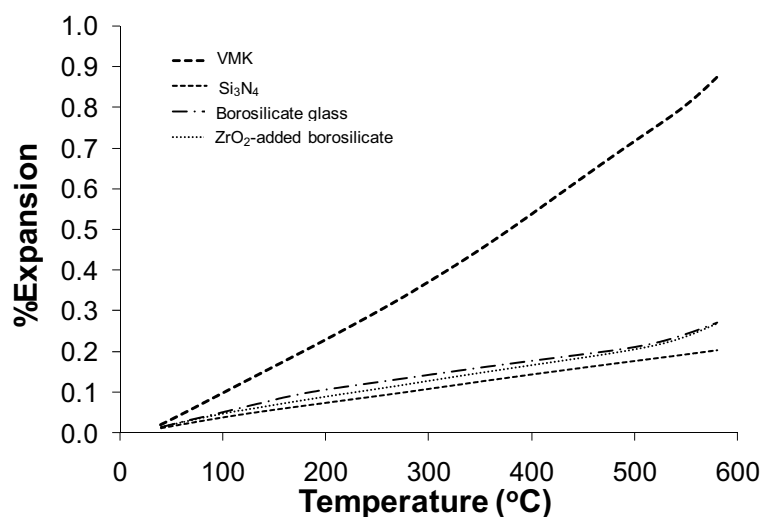


Figure 2. The CTE graphs of Si_3N_4 (core), borosilicate glass (veneer) and 5% ZrO_2 -added borosilicate glass (veneer) compare with VMK (veneer).

The hardness value of dentures should be substantially concentrated. Hardness is the mechanical behavior representing material resistance. The Vickers hardness values of borosilicate glass and ZrO_2 5%-added borosilicate glass were 4.2 and 4.0 GPa, respectively. These values are similar to Vickers hardness values of commercial VMK as 4.9 GPa and range into the human teeth (3-5 GPa)[19].

The fabrication of dentures requires a machinable method to be an artificial dental core shape before lastly sintered Si_3N_4 specimens. The suitable pre-sintered temperature should be considered. In this study, the commercial ZrO_2 block is the standard. The hardness and linear firing shrinkage percentage (1400 °C) of the commercial ZrO_2 block are 0.541 GPa and 20% respectively. At 1450 °C, Firing shrinkage of Si_3N_4 specimens was 19.90% which closed to a commercial ZrO_2 block (Table 1). Their hardness was 0.196 GPa.

Table 1. Vickers hardness values of pre-sintered Si_3N_4 specimens (1300 °C, 1350 °C, 1400 °C and 1450 °C) and firing shrinkage percentage of sintered specimens for core materials.

Materials	Hardness values (GPa)	%Firing shrinkage
	(Pre-sintered)	(Sintered)
Commercial ZrO_2 block	0.541	20.00
PSN 1300 °C	0.094	21.68
PSN 1350 °C	0.097	21.34
PSN 1400 °C	0.113	20.44
PSN 1450 °C	0.366	19.90

4. Conclusion

The white Si_3N_4 specimens were pre-sintered at 1450 °C for 2 h in N_2 atmosphere and have the hardness value 0.196 GPa for the appropriate hardness in the milling machine. After sintering 1650 °C for 2 h, the firing shrinkage percentage is 19.90% which is closed to commercial ZrO_2 and the relative density as 95.11% by Archimedes method. The Si_3N_4 specimens coated with 5% ZrO_2 -added borosilicate glass through firing 1100 °C for 15 mins has CTE $3.98 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, rather white and semi opaque. Adding zirconia in borosilicate glass can improve appearances such as less crazing and a smoother surface. Zirconia affects the reduction of cristobalite crystalline phase. Their Vickers hardness value is 4 GPa which is closed to the human teeth.

5. Acknowledgements

This work was financial supported by The Thailand Research Fund (MRG5280078) and National Center of Excellence for Petroleum, Petrochemical, and Advanced Materials, Chulalongkorn University.

References

- [1] Mazzocchi M and Bellosi A 2008 *J. Mater. Sci. Mater. Med.* **19** 2881
- [2] Mazzocchi M, Gardini D, Traverso P L, Faga M G and Bellosi A 2008 *J. Mater. Sci. Mater. Med.* **19** 2889
- [3] Schmalz G and Garhammer P 2002 *Dent. Mater.* **18** 396
- [4] Chevalier J and Gremillard L 2009 *J. Eur. Ceram. Soc.* **29** 1245
- [5] Schubert H and Frey F 2005 *J. Eur. Ceram. Soc.* **25** 1597
- [6] Wasanapiarnpong T, Wada S, Imai M and Yano T 2006 *J. Ceram. Soc. Japan.* **114** 733
- [7] Park S, Quinn J B and Romberg E 2008 *D. Arola, Dent. Mater.* **24** 1477