

ผลของอุณหภูมิซินเตอร์ต่อโครงสร้างจุลภาคและสมบัติทางกล
ของเซรามิกเลดเซอร์โคเนต
ชมพูนุช พืชมาก

**The Effect of Sintering Temperatures on the Microstructure and the Mechanical
Properties of Lead Zirconate Ceramics**

Chompoonuch Puchmark

ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนเรศวร จังหวัดพิษณุโลก 65000

Corresponding author. E-mail: chompoonuchp@nu.ac.th

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ได้ศึกษาอุณหภูมิในการเผาซินเตอร์ (Sintering temperature) ที่มีผลต่อโครงสร้างจุลภาค และสมบัติทางกลของเซรามิกเลดเซอร์โคเนต (PbZrO_3 : PZ) ที่ถูกเตรียมขึ้นโดยวิธีมิกซ์ออกไซด์ (Mixed oxide method) พบเงื่อนไขที่เหมาะสมในการเผาเคลือบผงเซรามิกเลดเซอร์โคเนตที่อุณหภูมิ 775 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง โดยใช้อัตราการให้ความร้อน 5 องศาเซลเซียสต่อนาที ด้วยการวิเคราะห์การก่อเกิดเฟสโดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) แล้วนำไปเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1100, 1150, 1200, 1250 และ 1300 องศาเซลเซียส ใช้อัตราการให้ความร้อน 5 องศาเซลเซียสต่อนาที วัดค่าความแข็งและความต้านทานต่อรอยแยกของเซรามิกโดยใช้เครื่องวัดความแข็งระดับไมโครแบบวิกเกอร์ และแบบนูน จากการทดลองพบว่าเมื่ออุณหภูมิซินเตอร์สูงขึ้นขนาดเฉลี่ยของเกรนมีแนวโน้มสูงขึ้น แต่ค่าความแข็งลดลง

คำสำคัญ: เลดเซอร์โคเนต โครงสร้างจุลภาค ความแข็งแบบวิกเกอร์ ความแข็งแบบนูน ความต้านทานต่อรอยแยก

Abstract

The effect of sintering temperatures on the microstructure and the mechanical properties of lead zirconate ceramics (PbZrO_3 : PZ) were prepared by a mixed oxide method. The optimum temperature for calcinations the formation phase of pure perovskite was found to be about 775 °C for 3 h with heating rate of 5 °C/min. Phase formation was examined by X-ray diffraction (XRD). The sintering procedures were carried out at 1100, 1150, 1200, 1250 and 1300 °C with heating

5 °C/min. Hardness and fracture toughness of the PZ were measured using Vickers and Knoop microhardness testers. The effect of sintering temperature on microstructure and mechanical properties were investigated. The results showed that average grain sizes were increased with increasing sintering temperatures but the hardness decreased with increasing sintering temperatures.

Keywords: Lead zirconate, Microstructure, Vickers hardness, Knoop hardness, Fracture toughness

บทนำ

เซรามิกเลดเซอร์โคเนต (PbZrO_3 :PZ) เป็นวัสดุแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก (Antiferroelectric material) ซึ่งมีโครงสร้างผลึก ๓ อออคโทฮีดรอน เป็นแบบออร์โธโรมบิก ที่มีค่าคงที่พารามิเตอร์ $a = 8.23 \text{ \AA}$, $b = 11.77 \text{ \AA}$ and $c = 5.81 \text{ \AA}$ (Powder Diffraction File, 2000) จากรายงานการศึกษาพบว่า การเปลี่ยนแปลงเฟสจากแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก ไปเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริก (ภายใต้การให้สนามไฟฟ้าแก่เซรามิกที่มีเฟสเป็นแบบแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก) ทำให้เกิดมีพลังงานสะสม (Jaffe *et al.*, 1971) ดังนั้นเซรามิก PZ จึงเป็นวัสดุที่นำมาประยุกต์ทำเป็นตัวกักเก็บพลังงาน (Energy storage) ในการนำวัสดุเซรามิกไปประยุกต์ใช้งาน บางครั้งจะใช้ในที่ๆ มีอุณหภูมิสูง หรือความดันสูง และจะเห็นว่าวัสดุเซรามิกส่วนมากมักจะเปราะ แตกหักได้ง่าย ดังนั้นการศึกษสมบัติทางกลของวัสดุเซรามิกนั้นก็มีความสำคัญกับการนำไปประยุกต์ใช้ ในการวิจัยนี้จึงมุ่งเน้นไปที่สมบัติทางกลและโครงสร้างจุลภาคของเซรามิก PZ โดยเทียบกับอุณหภูมิในการเผาซินเตอร์ที่เตรียมโดยวิธีมิกซ์ออกไซด์

ในกระบวนการเตรียมเซรามิก PZ ด้วยวิธีการต่างๆ จะมีผลโครงสร้างทางจุลภาคของเซรามิกต่างกัน ซึ่งในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาผลของอุณหภูมิในการเผาซินเตอร์ต่อโครงสร้างจุลภาค และสมบัติทางกลของเซรามิก ด้วยการเผาซินเตอร์ที่ 5 อุณหภูมิ คือที่ 1100, 1150, 1200, 1250 และ 1300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยอัตราการให้ความร้อน 5 องศาเซลเซียสต่อนาที

วัสดุอุปกรณ์และวิธีการ

ในการทดลองครั้งนี้โดยใช้สารตั้งต้นเลดออกไซด์ (PbO) และเซอร์โคเนียไดออกไซด์ (ZrO_2) ทำการบดผสมเปียกโดยใช้ลูกบดเซอร์โคเนียเป็นตัวบด และใช้เอธิลแอลกอฮอล์เป็นตัวช่วยกระจายตัวของอนุภาคเป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นนำสารผสมที่บดละเอียดแล้วมาทำให้แห้งแล้วนำมาบดให้เล็กลงด้วยครกบดสารที่ทำจากหิน โมรา นำผงที่บดมาทำการแยกขนาดของอนุภาคเพื่อให้ได้อนุภาคที่มีขนาดสม่ำเสมอ ด้วยวิธีร่อนผ่านตะแกรง นำไปเผาแคลไซน์ด้วยเตาไฟฟ้า ผลิตโดยบริษัท Lenton Furnances รุ่น 4279 ที่อุณหภูมิ 500, 600, 700, 725, 750, 775 และ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ด้วยอัตราการให้ความร้อน 5 องศาเซลเซียสต่อนาที วิเคราะห์การก่อเกิดเฟสโดยใช้เครื่องตรวจสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffractometer) รุ่น D-500 ผลิตโดยบริษัท SIEMENS

ประเทศเยอรมัน แล้วทำการเลือกอุณหภูมิแคลไซน์ที่เหมาะสม นำผงเซรามิก PZ ที่เผาแคลไซน์แล้วมา ร่อนคัดขนาดอีกครั้งหนึ่ง จากนั้นนำผสมกับ โพลีไวนิลแอลกอฮอล์ (Polyvinyl alcohol: PVA) ซึ่งทำ หน้าที่เป็นสารยึดเหนี่ยว ร้อยละ 0.3 โดยน้ำหนัก นำไปอัดขึ้นรูปให้เป็นแผ่นกลม ที่มีขนาดเส้นผ่าน ศูนย์กลางประมาณ 15 มิลลิเมตร และหนาประมาณ 1.5 มิลลิเมตร โดยใช้เครื่องอัดระบบไฮโดรลิก (SPACAC) ด้วยความดันขนาด 40 เมกะปาสคาล เป็นเวลานาน 25 - 30 วินาที จากนั้นนำสารที่ผ่านการ ขึ้นรูปแล้วไปทำการแปรค่าอุณหภูมิในการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1100, 1150, 1200, 1250 และ 1300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ด้วยอัตราการให้ความร้อน 5 องศาเซลเซียสต่อนาที ในระหว่างการ เผาซินเตอร์นี้ ได้ทำการกำจัด PVA โดยการเผาแซ่ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง และเพื่อเป็นการป้องกันการการสูญเสียของตะกั่วในขณะที่ทำการเผาซินเตอร์จึงเคลือบด้วยผงเซรามิก PZ อีกชั้นหนึ่ง เมื่อได้เซรามิกแล้วจึงทำการตรวจวิเคราะห์เซรามิก PZ ที่ผ่านการเผาซินเตอร์ หาค่าความ หนาแน่นด้วยวิธีอาร์คิมิดีส (Archimedes method) ตรวจสอบเฟสของเซรามิกโดยใช้เทคนิคการ เลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ศึกษาลักษณะโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope: SEM) รุ่น JSM 840A และรุ่น JSM-6335F จากประเทศญี่ปุ่น ซึ่ง สามารถบอกถึงลักษณะ รูปร่าง และขนาดของเกรนของสารเซรามิกที่เตรียมได้ และทำการหาขนาด ของเกรนโดยวิธีจุดตัดบนเส้นตรง (Liner interception) ศึกษาสมบัติทางกลโดยใช้เครื่องวัดความแข็ง ระดับไมโครแบบวิกเกอร์ และแบบนूप ทำการคำนวณความแข็งแบบวิกเกอร์ ความแข็งแบบนूप (Instructure Manual, Matsuzawa Seiki Co.,LTD.) ค่ายังมอดูลัส และความต้านทานต่อรอยแยกจาก สมการ (1), (2), (3) และ (4) ตามลำดับ

$$H_V = 0.1891 \left(\frac{P}{d^2} \right) \tag{1}$$

เมื่อ H_V คือค่าความแข็งในหน่วยของวิกเกอร์ (kg/mm^2), P คือ โหลดที่ให้แก่หัวกด (N) และ d คือค่าความยาวเฉลี่ยของเส้นทแยงมุมของรอยกด (mm)

$$H_K = 1.451 \left(\frac{P}{d^2} \right) \tag{2}$$

เมื่อ H_K คือค่าความแข็งในหน่วยของนूप (kg/mm^2), P คือ โหลดที่ให้แก่หัวกด (N) และ d คือค่าความยาวเฉลี่ยของเส้นทแยงมุมของรอยกด (mm)

$$E = \frac{\alpha H_K}{[(b/a) - (b'/a')]} \tag{3}$$

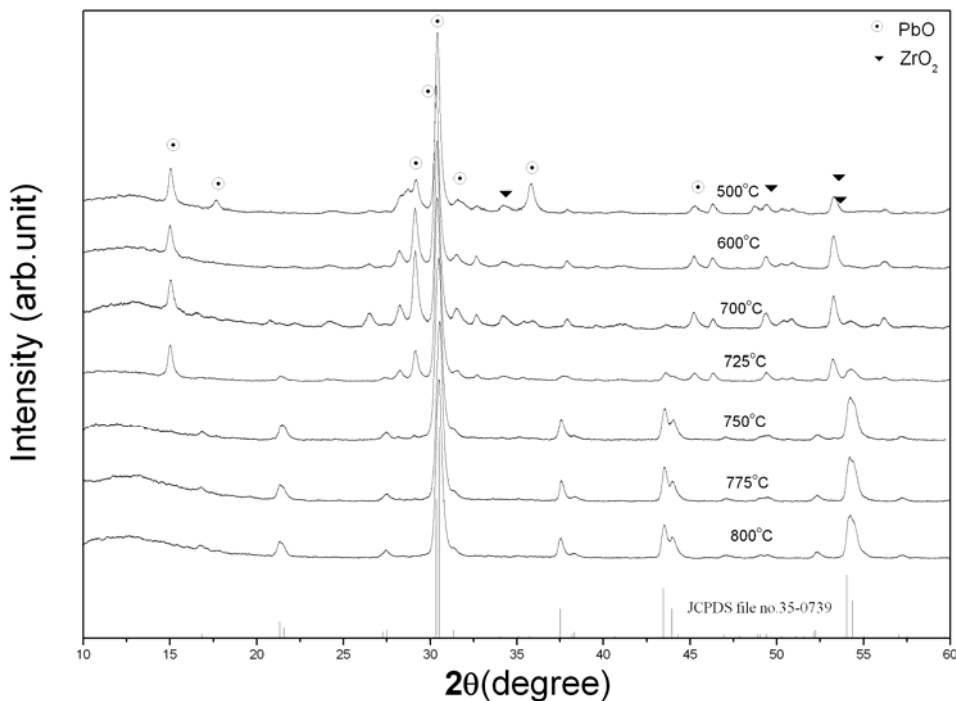
เมื่อ E คือค่ามอดูลัสของยัง (GPa), α คือค่าคงที่ที่ได้จากการทดลอง (Marshall *et al.*, 1982) สำหรับ เซรามิก โดยทั่วไปมีค่าประมาณ 0.45, H_K คือค่าความแข็งในหน่วยของนूप (GPa), b/a คือค่า อัตราส่วนระหว่างเส้นทแยงมุมของหัวกดด้านสั้นต่อเส้นทแยงมุมของหัวกดด้านยาวสำหรับ

หาค่าของ ν มีค่าเป็น 0.14 (Li and Ding, 2001; Jindal and Quinto, 1988) และ b'/a' คืออัตราส่วนระหว่างเส้นทแยงมุมของรอยกดด้านสั้นต่อเส้นทแยงมุมของรอยกดด้านยาว

และ
$$K_{IC} = \zeta \left(\frac{E}{H_v} \right)^{1/2} \left(\frac{P}{c^{3/2}} \right) \tag{4}$$

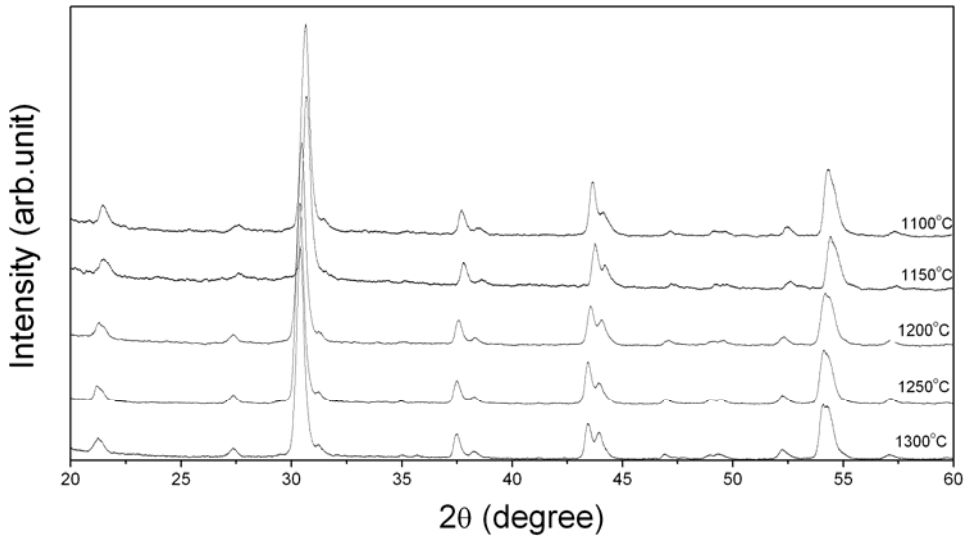
เมื่อ K_{IC} คือค่าความต้านทานต่อรอยแตก ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$), E คือค่ามอดูลัสของยังที่หาได้จากการใช้สมการที่ 3 (GPa), H_v คือค่าความแข็งวิกเกอร์ที่หาได้จากสมการที่ 1 (GPa), P คือโหลดที่กด (N), c คือค่าความยาวของรอยแตก (m), ζ คือค่าคงที่ (Dimensionless constant) ในกรณีนี้มีค่าประมาณ 0.016 ± 0.004 (Evans and Charles, 1976)

ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง



รูป 1 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของผงเซรามิก PZ ที่ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500 ถึง 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ด้วยอัตราการให้ความร้อน 5 องศาเซลเซียสต่อ นาที เทียบกับ JCPDS file no. 35-0739

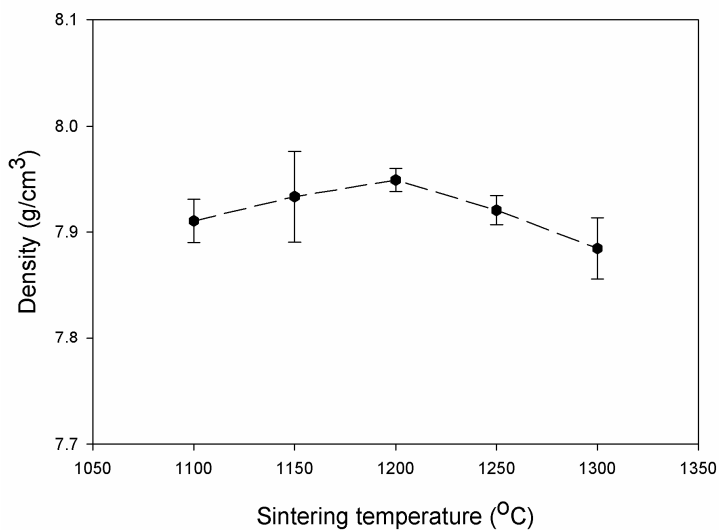
ผลการวิเคราะห์สารด้วยการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของผงเซรามิก PZ ที่ผ่านการเผาแคลไซน์ ที่อุณหภูมิ 500 ถึง 800 องศาเซลเซียส แสดงดังรูปที่ 1 พบพีคบริสุทธิ์ของผง PZ ตั้งแต่อุณหภูมิที่ใช้ในการแคลไซน์ 775 องศาเซลเซียสขึ้นไป และสอดคล้องกับเฟส $PbZrO_3$ ในฐานข้อมูล JCPDS หมายเลข 35-0739 (Powder Diffraction File, 2000)



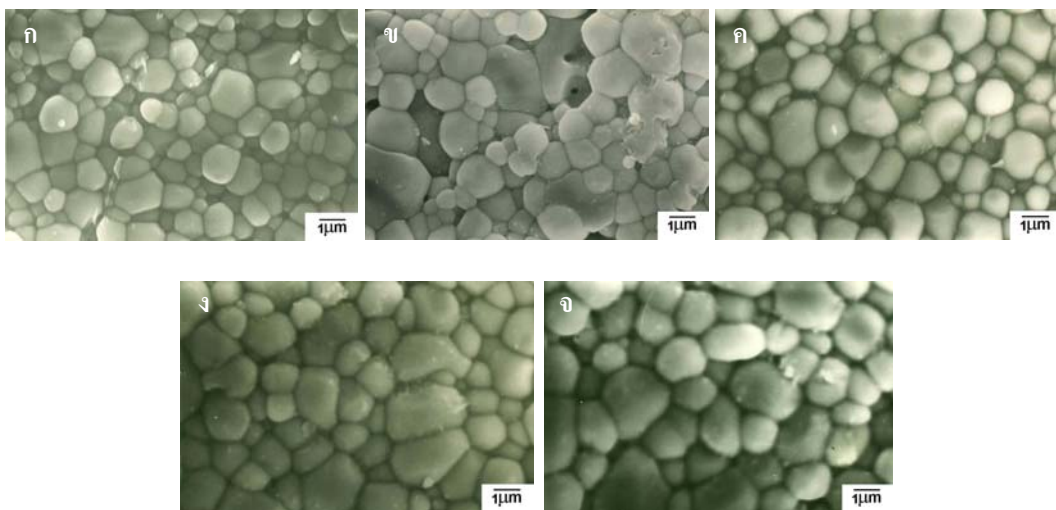
รูป 2 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของเซรามิก PZ ที่ผ่านการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1100 ถึง 1300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ด้วยอัตราการให้ความร้อน 5 องศาเซลเซียสต่อนาที

นำผงเซรามิก PZ ที่เตรียมได้นี้มาอัดขึ้นรูปแล้วนำไปเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1100, 1150, 1200, 1250 และ 1300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยให้อัตราการให้ความร้อน 5 องศาเซลเซียสต่อนาที นำไปเช็คเฟสของสารอีกครั้งโดยใช้การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ได้ผลดังรูปที่ 2 ซึ่งทุกเงื่อนไขของการเผาซินเตอร์ได้เป็นเซรามิก PZ ที่มีความบริสุทธิ์เช่นกัน

นำเซรามิกที่ได้จากการเผาซินเตอร์มาหาค่าความหนาแน่นเทียบกับอุณหภูมิ จะเห็นได้ว่าที่อุณหภูมิซินเตอร์เพิ่มขึ้นจาก 1100 – 1200 องศาเซลเซียส ความหนาแน่นมีค่าเพิ่มขึ้น จากนั้นเมื่ออุณหภูมิซินเตอร์เพิ่มขึ้นจาก 1200 – 1300 องศาเซลเซียส ความหนาแน่นของเซรามิก มีค่าลดลง โดยค่าความหนาแน่นสูงสุดเท่ากับ 7.95 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร หรือเท่ากับ 98 % เทียบกับความหนาแน่นเชิงทฤษฎี ณ อุณหภูมิซินเตอร์ 1200 องศาเซลเซียส ผลการวิจัยนี้สอดคล้องกับการทดลองของ Kong และคณะ (Kong *et al*, 2001) ซึ่งได้ความหนาแน่นของเซรามิก PZ สูงสุดที่อุณหภูมิซินเตอร์ 1200 องศาเซลเซียสเช่นกัน การที่ความหนาแน่นของเซรามิก PZ ลดลงที่อุณหภูมิซินเตอร์สูงกว่า 1200 องศาเซลเซียสนั้นเกิดจากการระเหยของตะกั่วที่อุณหภูมิสูง (Fang *et al.*, 1993)

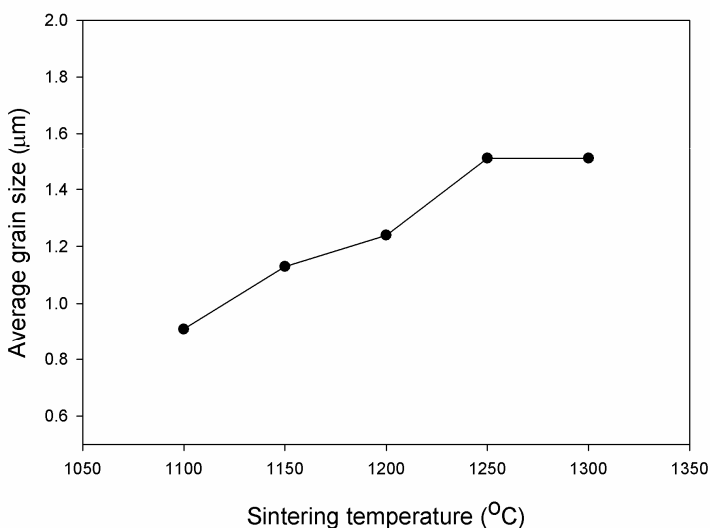


รูป 3 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นเทียบกับอุณหภูมิซินเตอร์ของเซรามิก PZ



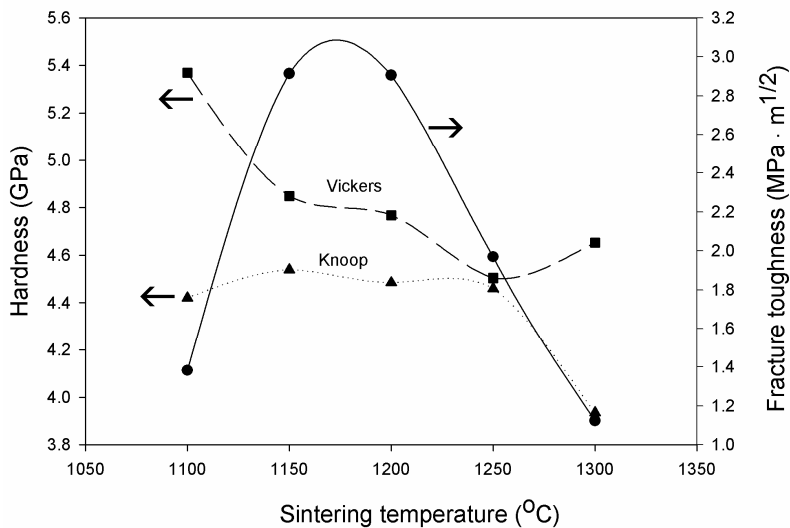
รูป 4 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดที่บริเวณผิวหน้าของเซรามิก PZ โดยอัตราการให้ความร้อน 5 องศาเซลเซียสต่อนาที เพาซิเตอร์ที่อุณหภูมิ: (ก) 1100 (ข) 1150 (ค) 1200 (ง) 1250 และ (จ) 1300 องศาเซลเซียส

จากการตรวจสอบโครงสร้างทางจุลภาคที่บริเวณผิวหน้าของเซรามิก PZ ที่เตรียมได้ ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ณ อุณหภูมิซินเตอร์ต่างๆ กัน ดังรูป 4 พบว่าเซรามิกที่ผ่านการเผาซินเตอร์ด้วยอุณหภูมิสูงจะมีลักษณะการยึดเกาะของเกรนที่แน่นขึ้น และมีขนาดของเกรนโตขึ้น เมื่อทำการคำนวณหาขนาดของเกรนเฉลี่ย (Meyers and Chawla, 1999) ของเซรามิก PZ ที่เตรียมได้ แล้วนำมาเขียนเป็นกราฟความสัมพันธ์ระหว่างขนาดของเกรนเฉลี่ยกับอุณหภูมิซินเตอร์ต่างๆ ของเซรามิก PZ ดังรูป 5 ซึ่ง Kong และคณะ (2001) ได้ทำการเตรียมเซรามิก PZ โดยวิธีมิชซ์ ออกไซด์โดยใช้พลังงานในการหมุนเม็ดบอลที่ใช้บดเปี่ยมมีพลังงานสูง ทำการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 900 ถึง 1300 องศาเซลเซียส และพบว่าขนาดของเกรนเฉลี่ยมีแนวโน้มสูงขึ้นเมื่ออุณหภูมิในกระบวนการเผาซินเตอร์สูงขึ้นเช่นกัน



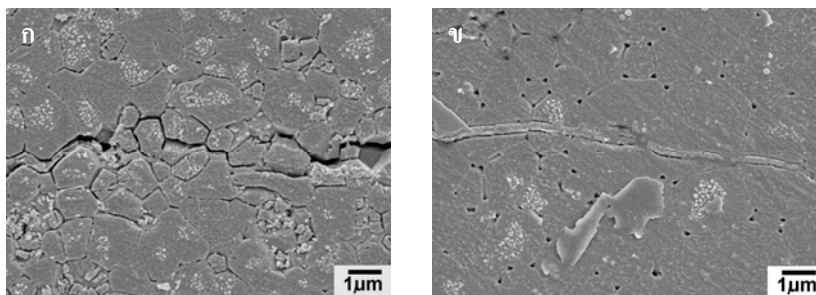
รูป 5 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างขนาดของเกรนเฉลี่ยเทียบกับอุณหภูมิในการเผาซินเตอร์ของเซรามิก PZ

สำหรับผลของอุณหภูมิในการเผาซินเตอร์ที่มีต่อสมบัติทางกลนั้นศึกษาจากการใช้เครื่องวัดความแข็งระดับไมโครแบบวิกเกอร์ และรูป 6 จะเห็นว่าผลการทดลองสอดคล้องกับความแข็งแบบรูป และความต้านทานต่อรอยแตก แสดงดังรูป 6 จะเห็นว่าผลการทดลองสอดคล้องกับความหนาแน่น (รูป 3) โดยที่เมื่ออุณหภูมิมากกว่า 1200 องศาเซลเซียส จะมีการระเหยของตะกั่วจึงทำให้ความแข็งทั้งสองแบบมีค่าลดลง และค่าความต้านทานต่อรอยแตกมีค่าสูงสุดระหว่างอุณหภูมิ 1150 กับ 1200 องศาเซลเซียส และมีค่าต่ำสุดที่อุณหภูมิในการเผาซินเตอร์ที่ 1300 องศาเซลเซียส



รูป 6 (■,▲) ความแข็งแบบวิกเกอร์และแบบนूप และ (●) ความต้านทานต่อรอยแตกของเซรามิก PZ เทียบกับอุณหภูมิในการเผาซินเตอร์

เมื่อนำเซรามิก PZ ที่กดด้วยหัวกดแบบวิกเกอร์ไปทำการกัดกรดเพื่อให้เห็นเกรนที่ผิวของเซรามิกแล้วทำการถ่ายภาพด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดที่บริเวณรอยแตก พบว่าเซรามิก PZ ที่มีค่าความต้านทานต่อรอยแตกสูงนั้นมีการแตกของรอยแตกแบบตามขอบเกรน ส่วนเซรามิก PZ ที่มีค่าความต้านทานต่อรอยแตกต่ำกว่าจะมีการแตกของรอยแตกแบบผ่านเกรนของเซรามิกดังรูป 7



รูป 7 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดที่บริเวณรอยแตกจากการกดแบบวิกเกอร์ของเซรามิก PZ (ก) รอยแตกตามเกรนของเซรามิก PZ ที่เผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียส และ (ข) รอยแตกผ่านเกรนของเซรามิก PZ ที่เผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1300 องศาเซลเซียส

สรุปผลการทดลอง

จากงานวิจัยครั้งนี้พบว่าเงื่อนไขในการเผาเคลือบให้ได้เฟสบริสุทธิ์ คือที่อุณหภูมิ 775 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ด้วยอัตราการให้ความร้อน 5 องศาต่ออนาที และอุณหภูมิในการเผาซินเตอร์เซรามิก PZ มีผลต่อโครงสร้างจุลภาคและสมบัติทางกลโดยที่ เมื่ออุณหภูมิในการเผาซินเตอร์สูงขึ้น จะมีการยึดเกาะติดของเกรนมากขึ้น ทำให้เกรนมีขนาดใหญ่ขึ้น ค่าความหนาแน่นและความต้านทานต่อรอยแตกของเซรามิกนี้ มีค่าสูงสุดที่อุณหภูมิซินเตอร์ 1200 องศาเซลเซียส และค่าทั้งสองมีค่าลดลงเมื่ออุณหภูมิในการเผาซินเตอร์เซรามิก PZ สูงขึ้น

กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยขอกราบขอบพระคุณ ศาสตราจารย์เกียรติคุณ ดร.ทวี ต้นมศิริ ที่ได้อำนวยความสะดวกในการใช้อุปกรณ์และเครื่องมือในการทำวิจัย ณ ห้องปฏิบัติการอิเล็กทรอนิกส์โทเรเซรามิก คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ และรองศาสตราจารย์ ดร. กอบวุฒิ รุจิณากุล ที่ได้ให้คำปรึกษาแนะนำตลอดงานวิจัยนี้ ขอขอบคุณสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.) สำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา กระทรวงศึกษาธิการ ที่ได้สนับสนุนเงินทุนวิจัย ทำให้งานวิจัยนี้สำเร็จลุล่วงได้เป็นอย่างดี

เอกสารอ้างอิง

- Evans, A.G. and Charles, E.A. (1976). Fracture Toughness Determinations by Indentation, *J. Am. Ceram. Soc.*, 59, 371-372.
- Fang, T., Hsieh, H. and Shiau, F. (1993). Effects of Pore Morphology and Grain Size on the Dielectric Properties and Tetragonal-cubic Phase Transition of High Purity Barium Titanate, *J. Am. Ceram. Soc.*, 76(5), 1205-1211.
- Instructure Manual, Microhardness Tester MXT- α 3, MXT- α 7, MXT- α 3e, MXT- α 7e, Matsuzawa Seiki Co.,LTD.
- Jaffe, B., Cook, W.R. and Jaffe, H. (1971). *Piezoelectric ceramics*. R.A.N. Publishers.
- Jindal, P.C. and Quinto, D.T. (1988). Load Dependence of Microhardness of Hard Coating, *Sur. Coat. Technol.*, 36, 683-694.
- Kong, L.B., Ma, j., Zhu, W. and Tan, O.K. (2001). Preparation and Characterization of Lead Zirconate ceramics from high-energy ball milled powder, *Mater. Lett.*, 49, 96-101.
- Li, J. and Ding, C. (2001). Determining Microhardness and Elastic Modulus of Plasma-sprayed Cr_3C_2 -NiCr Coating using Knoop Indentation Testing, *Sur. Coat. Technol.*, 135, 229-237.

- Marshall, D.B., Noma, T. and Evans, A.G. (1982). A Simple Method for Determining Elastic-Modulus-to-Hardness Ratios using Knoop Indentation Measurement, *J. Am. Ceram. Soc.*, 65, c175-c176.
- Meyers, M.A. and Chawla, K.K. (1999). *Mechanical Behaviors of Materials*, Prentice-Hall International, Inc.
- Powder Diffraction File, Card No. 35-0739. (2000). Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) PDF-4, International Centre for Diffraction Data (ICDD).