

บทที่ 2

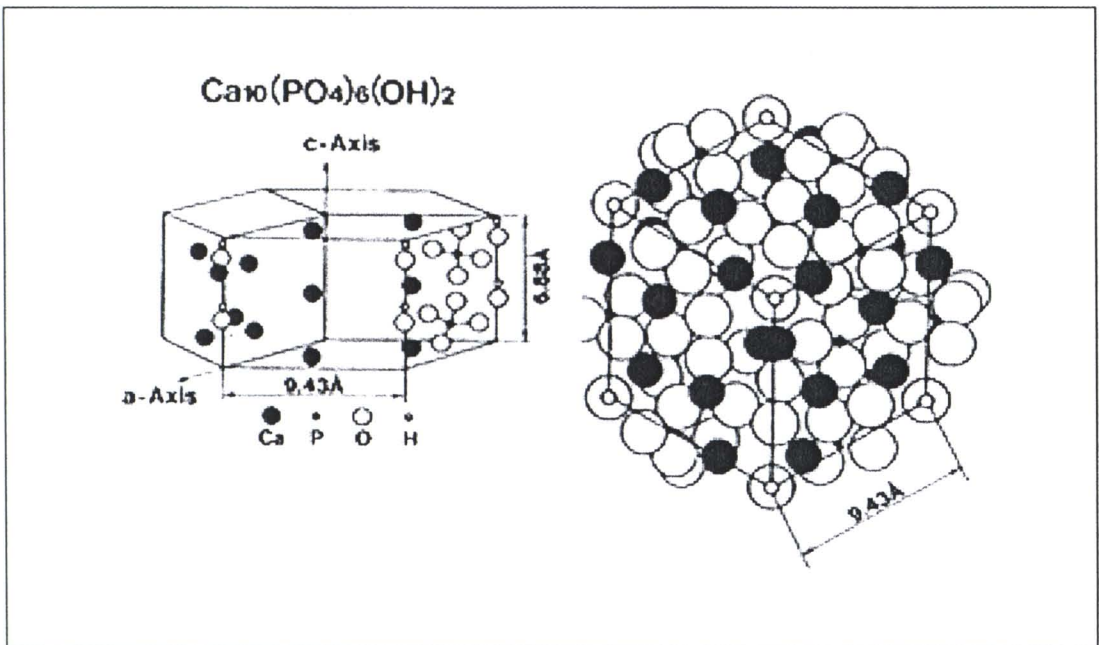
ปรีทัศน์วรรณกรรมและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 ไฮดรอกซีแอปาไทต์

ไฮดรอกซีแอปาไทต์ (Hydroxyapatite, HAp) มีสูตรทางเคมี เป็น $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ จัดเป็น วัสดุโมเลกุลโครงสร้างลักษณะทางเคมี ที่มีลักษณะคล้ายกับโครงสร้างทางเคมีของกระดูกของสัตว์มีกระดูกสันหลังทั่วไปและเป็นวัสดุที่มีสมบัติความเข้ากันได้ทางชีวภาพ (Biocompatibility) อย่างดีเยี่ยม กับเนื้อเยื่อแข็งของมนุษย์ (Human hard tissue) วัสดุนิพนธ์นี้จึงถูกนำมาศึกษาเพื่อที่จะถูกนำมาใช้ ประโยชน์เป็นวัสดุแทนที่กระดูก (Bone replacement material) อย่างไรก็ตามการใช้วัสดุไฮดรอกซี แอปาไทต์ที่สังเคราะห์ขึ้นมา ก่อนข้างจำกัดในเรื่องของการนำมาใช้เฉพาะเป็นวัสดุแบบไม่รองรับ น้ำหนัก (non-load-bearing implant) เท่านั้น ทั้งนี้เพราะว่าไฮดรอกซีแอปาไทต์มีสมบัติเชิงกลที่ไม่ดี กล่าวคือ มีความแข็งแรง (Strength) และความต้านทานต่อการแตก (Fracture toughness) ต่ำ เมื่อเทียบกับกระดูกจริงของมนุษย์ ผลสืบเนื่องมาจากความแตกต่างทางด้านองค์ประกอบรอง (Minor composition) และโครงสร้างจุลภาค (Microstructure) ระหว่างกระดูกจริงกับวัสดุสังเคราะห์ไฮดรอกซีแอปาไทต์ โดยทั่วไปแล้ววัสดุสังเคราะห์ไฮดรอกซีแอปาไทต์จะเป็นแบบ ไอโซโทรปิก (isotropic) คือสมบัติไม่ขึ้นกับทิศทางหรือการจัดตัวของผลึกและส่วนใหญ่มีขนาด เกรน (grain size) ที่ใหญ่กว่ากระดูกจริง นอกจากนี้กระดูกจริงจะประกอบไปด้วยวัสดุผสมระหว่าง สารอินทรีย์คอลลาเจน (organic collagen) และสารอนินทรีย์ คือ แอปาไทต์ชีวภาพ (Biological apatite) ดังนั้นโครงสร้างของวัสดุสังเคราะห์ของไฮดรอกซีแอปาไทต์ จึงต้องเข้าได้ดีกับ องค์ประกอบของกระดูกจริงและต้องมีสมบัติเชิงกลที่ดี

2.1.1 โครงสร้างไฮดรอกซีแอปาไทต์

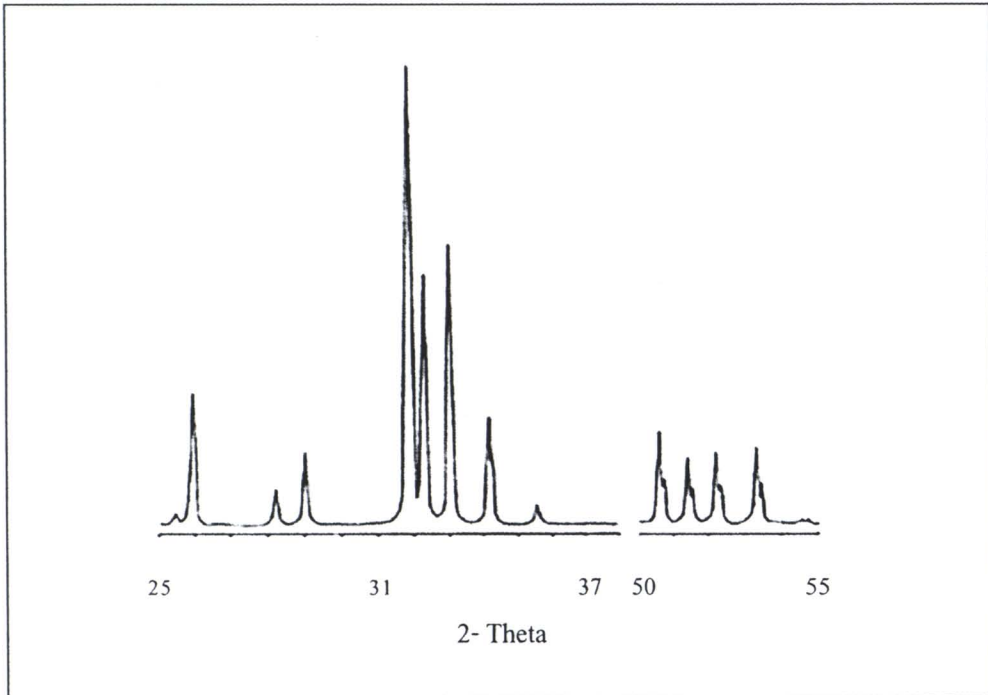
ในเทอมของแอปาไทต์ (Apatite) อธิบายได้ว่าเป็นกลุ่มของสารประกอบที่มี โครงสร้างเหมือนกันแต่ไม่จำเป็นต้องมีองค์ประกอบเดียวกันกับไฮดรอกซีแอปาไทต์ โดยเฉพาะแคลเซียมไฮดรอกซีแอปาไทต์ ซึ่งอยู่ในรูปของสารประกอบ $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ โครงสร้างของแคลเซียมไฮดรอกซีแอปาไทต์แสดงตำแหน่งที่แน่นอนในผลึก ซึ่งถูกกำหนดจากแร่ ธาตุแต่ละธาตุโดย Beevers และ McIntyre (Beevers et al., 1956) ซึ่งต่อมาภายหลังได้มีการกำหนด ตำแหน่งของอะตอมขึ้นมาใหม่จากการสังเคราะห์วัสดุไฮดรอกซีแอปาไทต์ (Key et al., 1992) โดย โครงสร้างแคลเซียมไฮดรอกซีแอปาไทต์จะมีโครงสร้างแบบเฮกซะโกนอลมีกลุ่มปริภูมิ (Space group) $P6_3/m$ มีค่า $a = b = 9.43$ และ $c = 6.88$ angstrom และมุม $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$ ดังรูปที่ 2.1



รูปที่ 2.1 โครงสร้างของไฮดรอกซีแอพาไทต์(http://www.bone.pentax.jp/img/img_crystal.gif)

2.1.2 องค์ประกอบของไฮดรอกซีแอพาไทต์

ไฮดรอกซีแอพาไทต์บริสุทธิ์มีองค์ประกอบทางทฤษฎีคือ มี Ca อยู่ 39.68% โดยน้ำหนัก และ P 18.45% โดยน้ำหนัก และมีอัตราส่วนระหว่าง Ca/P คือ 2.151 โดยน้ำหนัก หรือ 1.67 โดยโมล ถ้าอัตราส่วนโดยโมลมีค่าเท่ากับ 1.67 XRD แพทเทิร์นแสดงวิฎกภาพจะเป็นดังภาพ 2.2 ถ้าอัตราส่วนระหว่าง Ca/P น้อยกว่า 1.67 โดยโมล จะได้ไฮดรอกซีแอพาไทต์ที่มีเฟสอื่นปนอยู่ เช่น หรือเฟสอื่นเช่น TTCP (Tetracalcium phosphate, $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_7$, หรือ $\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$) ถ้าอัตราส่วนระหว่าง Ca/P มากกว่า 1.67 โดยโมลจะได้เฟส CaO ปนอยู่กับเฟสของไฮดรอกซีแอพาไทต์ โดยในเชิงพาณิชย์อัตราส่วนโดยโมลระหว่าง Ca/P ของวัสดุไฮดรอกซีแอพาไทต์จะอยู่ในช่วง 1.57-1.70 (Fischer-Brandeis et al., 1987)



รูปที่ 2.2 XRD แพทเทิร์นของผงไฮดรอกซีแอปาไทต์เตรียมโดยวิธีการตกตะกอน ที่มีอัตราส่วนโดยโมลระหว่าง Ca/P เท่ากับ 1.67 (Hench and Wilson, 1993)

2.1.3 การเตรียมวัสดุผงไฮดรอกซีแอปาไทต์

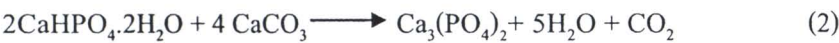
การเตรียมวัสดุไฮดรอกซีแอปาไทต์มีอยู่หลายวิธี ซึ่งแต่ละวิธีมีขั้นตอนการเตรียมและข้อดีข้อเสียแตกต่างกันไป วิธีหลักๆที่ใช้กันอยู่ในปัจจุบันมีอยู่ 5 วิธี ได้แก่ การเตรียมวัสดุผงจากปฏิกิริยาสถานะของแข็ง การเตรียมวัสดุผงจากการตกตะกอน การเตรียมวัสดุผงด้วยเทคนิคไฮโดรเทอร์มอล การเตรียมวัสดุผงด้วยเทคนิคโซล-เจล และวิธีการสังเคราะห์วัสดุผงโดยวิธี Pechini หรือวิธี

พอลิเมอร์เชิงซ้อน โดยแต่ละวิธีมีรายละเอียดโดยสรุปดังต่อไปนี้

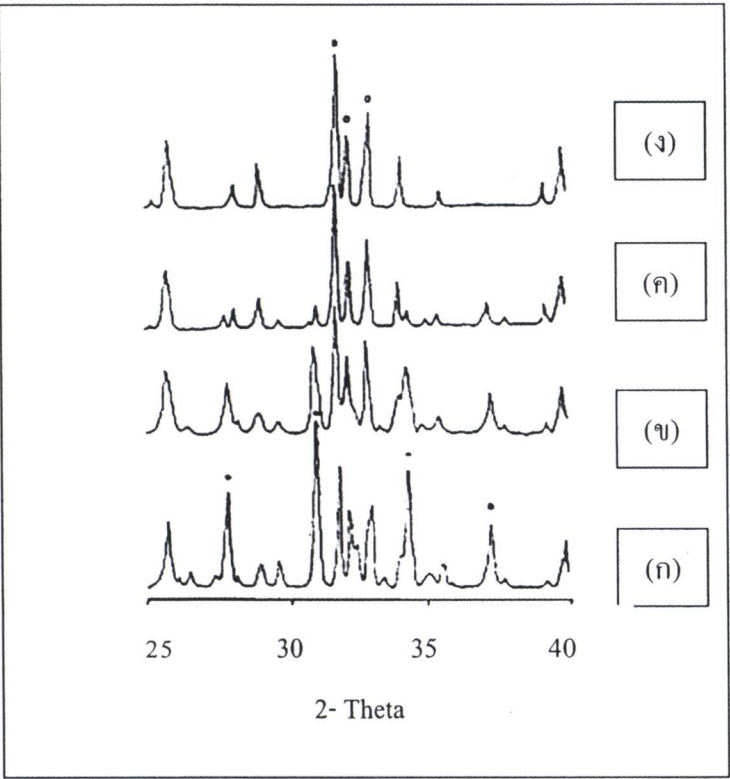
2.1.3.1 การเตรียมวัสดุผงจากปฏิกิริยาสถานะของแข็ง

การเตรียมวัสดุผงจากปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid state reaction) เป็นวิธีการที่อาศัยการเกิดปฏิกิริยาเคมีระหว่างสารตั้งต้นที่สถานะเป็นของแข็งผสมกันอยู่ ซึ่งเป็นวิธีการที่นิยมใช้ในการเตรียมผงพวกรังสีประกอบออกไซด์เชิงซ้อน โดยใช้สารพวกคาร์บอเนต ในเตรดซัลไฟด์ แอซิเตท และออกซาเลตเป็นสารตั้งต้น ตัวอย่างเช่น การสังเคราะห์วัสดุผงเซรามิก 2 โครงสร้างของไฮดรอกซีแอปาไทต์ ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, HAp) และเบต้า-ไตรแคลเซียมฟอสเฟส

(Ca₃(PO₄)₂, β-TCP) จากการทำปฏิกิริยาระหว่าง บรูไซต์ (Brushite, CaHPO₄·2H₂O) กับแคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO₃) ดังสมการที่ 1 และ 2 (Yang et al., 1998)



โดยที่การทำปฏิกิริยาของบรูไซต์กับแคลเซียมคาร์บอเนต สามารถเตรียมได้ โดยการบดย่อยด้วยลูกบดแบบเปียก (wet ball milling) หลังจากนั้นทำให้สารละลายแห้งจนกลายเป็นของแข็งที่มีส่วนผสมของ บรูไซต์และแคลเซียมคาร์บอเนต จากนั้นให้ความร้อนเพื่อให้เกิดการสลายตัวหรือเกิดปฏิกิริยากันระหว่างสารตั้งต้นต่างชนิดกัน แล้วเกิดเป็นชนิดใหม่ขึ้นมา กระบวนการดังกล่าวเรียกว่า การแคลไซน์ (Calcination)



รูปที่ 2.3 XRD แพทเทิร์นของผงไฮดรอกซีแอปาไทต์ที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่าง ๆ โดยที่ (ก) 1000°C/1h, (ข) 1000°C/4h, (ค) 1100°C/2h และ (ง) 1200°C/2h

มีปัจจัยอยู่หลายประการที่มีอิทธิพลต่อการเกิดปฏิกิริยาสถานะของแข็งระหว่างอนุภาคผงของตัวทำปฏิกิริยา เช่น ธรรมชาติทางเคมีของตัวทำปฏิกิริยาและสารที่เกิดขึ้นใหม่ ขนาดของอนุภาค ลักษณะการกระจายตัวของอนุภาค ความแตกต่างของอนุภาคในวัสดุผสม ความเป็นเนื้อเดียวกันของวัสดุผสม สภาวะของบรรยากาศ อุณหภูมิและระยะเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา โดยทั่วไปแล้ว ถ้าใช้อนุภาคของวัสดุผงที่มีขนาดโต อัตราการเกิดปฏิกิริยาในวัสดุผสมก็จะลดลง เนื่องจากอนุภาคของวัสดุผงต้องเคลื่อนที่ด้วยระยะทางที่ไกลขึ้น นอกจากนี้คุณภาพของการผสมอนุภาคของตัวทำปฏิกิริยาก็เป็นประเด็นสำคัญ ที่มีผลต่อระยะทางในการแพร่และจำนวนผิวที่อนุภาคสัมผัสกันอีกด้วย

การเตรียมวัสดุผงจากปฏิกิริยาสถานะของแข็งมีค่าใช้จ่ายค่อนข้างน้อย แต่วัสดุผงที่เตรียมได้มักจะมีปัญหาเรื่องการเกาะกลุ่มกันเป็นก้อนโต (Agglomeration) ทำให้ต้องมีการบดย่อยลดขนาดอยู่เสมอ เนื่องจากการบดต้องมีการใช้ลูกบด (Media ball) จึงมีโอกาสทำให้วัสดุผงที่เตรียมได้มีสารแปลกปลอม (Contamination) ปะปนมาด้วย และเมื่อนำไปใช้อาจจะทำให้เกิดเฟสที่ไม่ต้องการเกิดขึ้นในผลิตภัณฑ์ได้

2.1.3.2 การเตรียมวัสดุผงจากการตกตะกอน

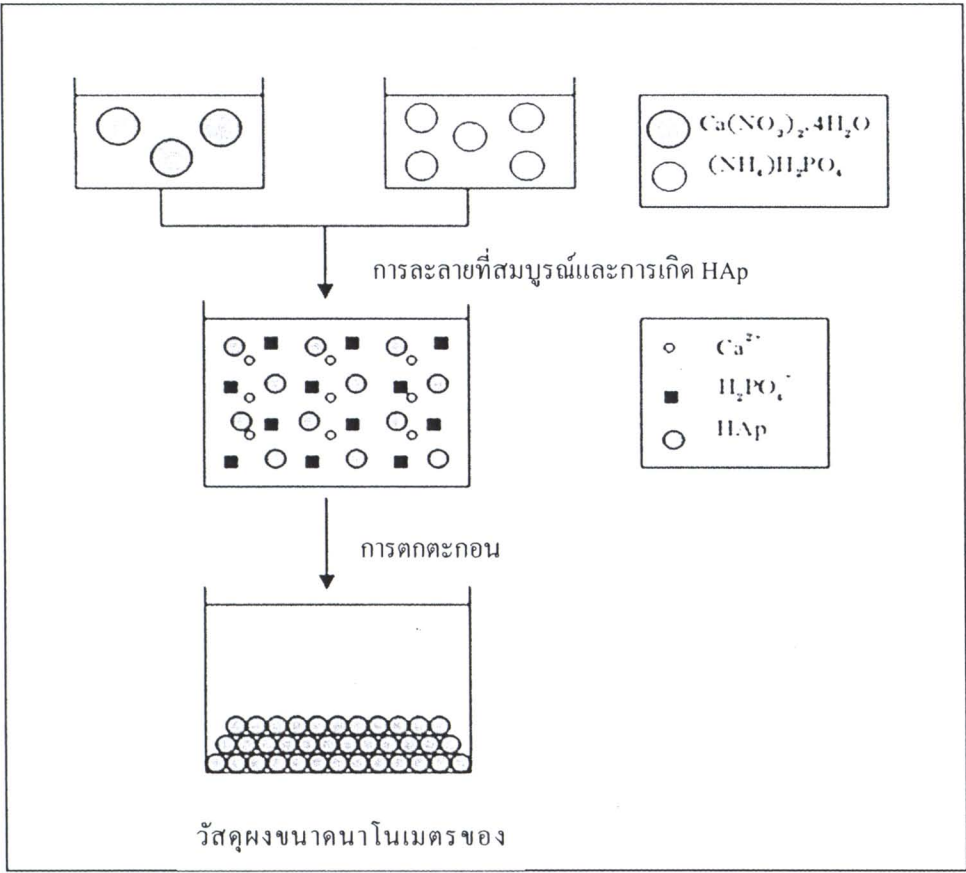
การเตรียมวัสดุผงจากการตกตะกอน (Precipitation) เป็นเทคนิคเชิงเคมีประเภทปริมาณวิเคราะห์ (Quantitative analysis) แบบเปียกประเภทหนึ่งที่มีมานานและถูกนำมาใช้ในการเตรียมสารประกอบของเกลืออนินทรีย์ต่างๆ ได้อย่างมากมาย

การตกตะกอนเป็นการทำให้โมเลกุลหรือไอออนที่ละลายอยู่ในสารละลายเกิดการแยกตัวออกมาจากสารละลาย โดยอาศัยการเติมสารเคมีที่เหมาะสมที่เรียกว่า ปริไซพิแทนต์ (Precipitant) อย่างช้าๆ ในปริมาณที่พอเหมาะ หรือมีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิหรือความดันเพื่อลดขีดความสามารถในการละลายของระบบลดลงทำให้ระบบมีการตกตะกอนเกิดขึ้นได้ ซึ่งการตกตะกอนจะประกอบด้วยกลไกสำคัญคือ การเกิดนิวเคลียส (Nucleation) และการเติบโต (Growth) โมเลกุลหรือไอออนของสารแปลกปลอมที่ปะปนอยู่ในสารละลาย โดยการเกาะแนบอยู่กับพื้นผิวบางส่วนของอนุภาคอะตอม สามารถที่จะทำให้กลไกการเติบโตของระบบเปลี่ยนแปลงได้ อยู่เสมอ นอกจากนี้การเติบโตของตะกอนตามแนวแกนของผลึกด้วยอัตราการเติบโตที่แตกต่างกัน ก็ยังเป็นสาเหตุสำคัญที่ทำให้ตะกอนที่ได้มีรูปร่างเป็นแบบขึ้นกับทิศทาง (Anisotropy)

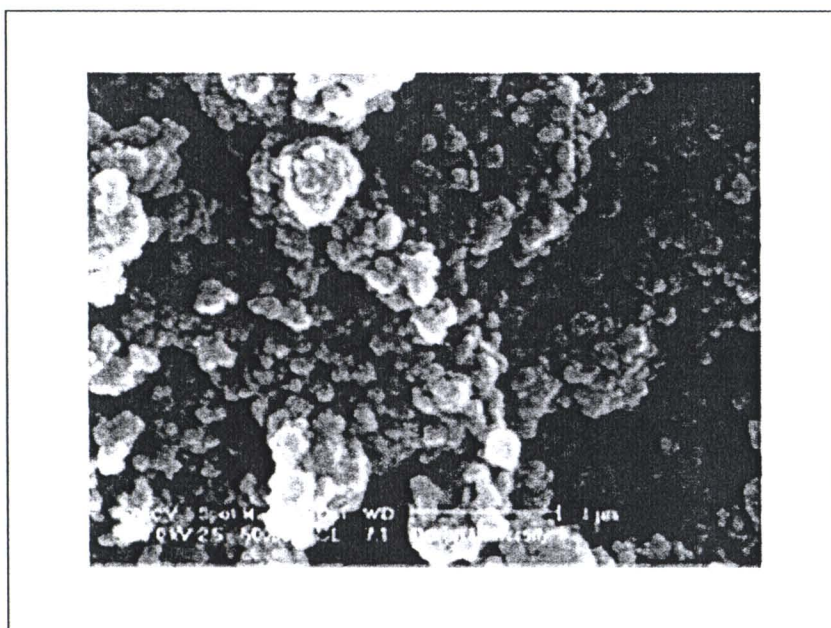
การควบคุมการตกตะกอนนั้น สามารถทำได้ด้วยการควบคุมอัตราการผสมกับอุณหภูมิของสารละลาย นอกจากนี้ยังมีตัวแปรที่สำคัญอื่นๆ อีกได้แก่ ความเข้มข้นของสารละลาย ค่าพีเอช (pH) อัตราการผสมกันและการกวนสารละลายให้เข้ากัน ในการตกตะกอนนั้น

จำเป็นจะต้องมีการทิ้งสารละลายเอาไว้ช่วงเวลานึง เพื่อให้การตกตะกอนเป็นไปอย่างสมบูรณ์ เทคนิคการตกตะกอนสามารถใช้วัสดุผงที่มีความบริสุทธิ์สูง และมีขนาดอนุภาคเล็ก

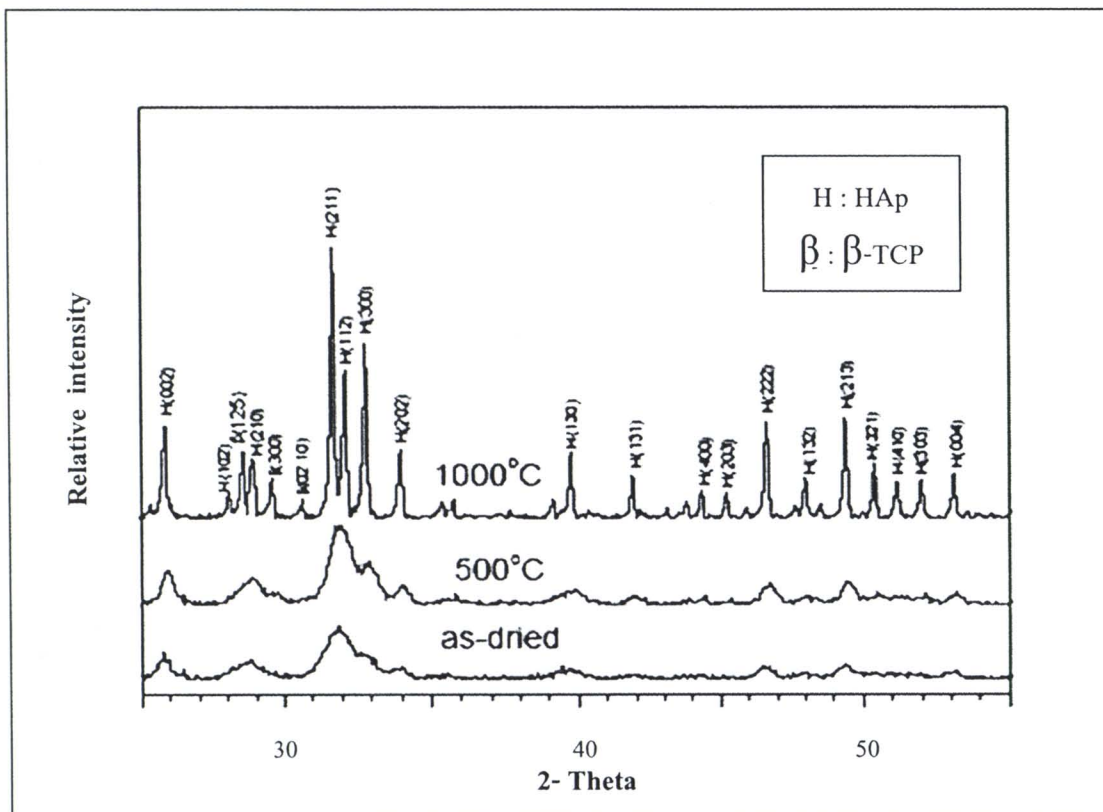
ตัวอย่างการนำเทคนิคการตกตะกอนไปใช้ในการเตรียมวัสดุผงไฮดรอกซีแอปาทิต จากรายงานวิจัยของ Sung และคณะ (sung et al., 2004) โดยในการเตรียมจะใช้การทำปฏิกิริยาของ แคลเซียมไนเตรต ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) และแอมโมเนียมไฮโดรเจนฟอสเฟต ($(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$) ที่ละลายในน้ำกลั่น จากนั้นคนให้สารละลายเข้ากันเป็นเวลา 1 ชั่วโมง ซึ่งจะเกิดการตกตะกอนที่สมบูรณ์แล้วปล่อยให้ทิ้งไว้ 12 ชั่วโมงโดยที่ไม่มีการคน ทำการล้างด้วยน้ำกลั่นแล้วกรองเอาตะกอนจากสารละลายทิ้งให้ตะกอนแห้งที่อุณหภูมิห้องในอากาศ ซึ่งจะได้วัสดุผงไฮดรอกซีแอปาทิตที่ยังไม่เป็นผลึก จากนั้นทำการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ $500\text{--}1000^\circ\text{C}$ ซึ่งจะได้วัสดุผงไฮดรอกซีแอปาทิตที่เป็นผลึกเกิดขึ้น



รูปที่ 2.4 แผนภาพแสดงกลไกการเกิดวัสดุผงไฮดรอกซีแอปาทิต (ดัดแปลงจาก Sung et al., 2004)



รูปที่ 2.5 รูปไมโครกราฟของผงไฮดรอกซีแอปาทิต ทำให้แห้งที่ 100°C/12h (Sung et al., 2004)

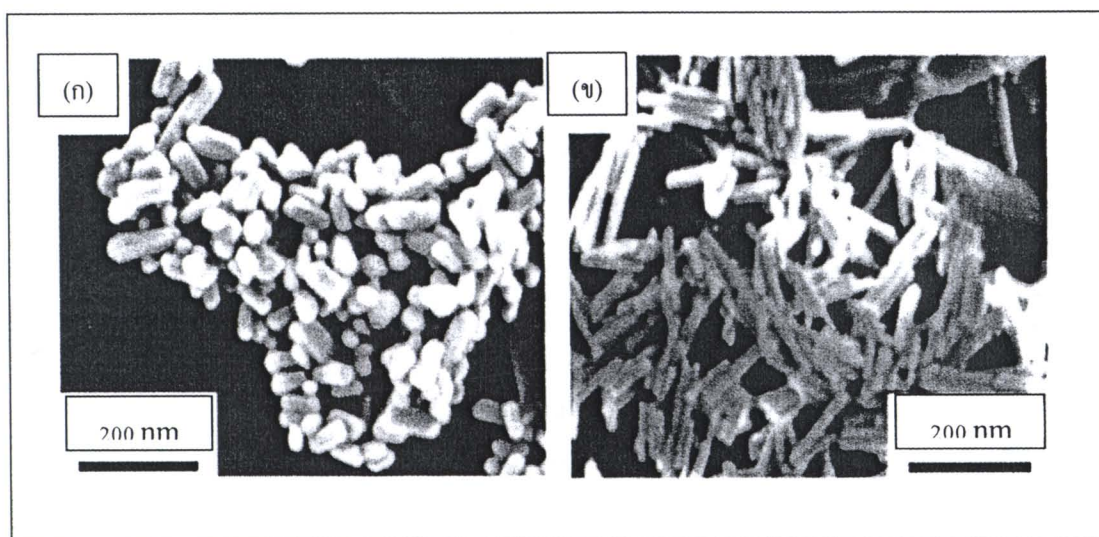


รูปที่ 2.6 XRD แพทเทิร์นของผงไฮดรอกซีแอปาทิต แคลไซน์ที่อุณหภูมิต่าง ๆ (Sung et al., 2004)

2.1.3.3 การเตรียมวัสดุผงด้วยเทคนิคไฮโดรเทอร์มอล

การเตรียมวัสดุผงด้วยเทคนิคไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothermal) เกี่ยวข้องกับการให้ความร้อนแก่ตัวทำปฏิกิริยาพวกเกลือของโลหะออกไซด์ ไฮดรอกไซด์ หรือพวกโลหะต่างๆ ที่อยู่ในรูปของสารละลายหรือสารแขวนลอย (ปกติจะใช้น้ำ) ด้วยอุณหภูมิและความดันสูง ซึ่งการตกตะกอนภายใต้สภาวะดังกล่าวนี้จะทำให้เกิดผงที่ปราศจากน้ำ (Anhydrous powder) ที่มีลักษณะที่ค่อนข้างได้เด่นเป็นพิเศษ นอกจากนี้ผงที่ได้ยังมีขนาดอนุภาคที่เล็กมากๆ (โดยทั่วไปจะมีขนาดประมาณ 10-12 นาโนเมตร) มีการกระจายตัวของขนาดอนุภาคน้อย ส่วนใหญ่เป็นพวกผลึกเชิงเดี่ยว มีความบริสุทธิ์สูงและมีความเป็นเนื้อเดียวกันดี เทคนิคไฮโดรเทอร์มอลนี้จะมีความแตกต่างจากเทคนิคการตกตะกอนที่ได้กล่าวมาก่อนแล้ว ตรงที่ต้องมีการใช้อุณหภูมิและความดันสูงในการเกิดปฏิกิริยา ซึ่งอุณหภูมิที่ใช้งานก็มักจะใกล้เคียงกับบริเวณจุดเดือดกับอุณหภูมิวิกฤติของน้ำ (374°C) และความดันที่ใช้จะอยู่ในช่วงประมาณ 20 MPa จึงต้องทำการเตรียมในหม้อนึ่งอัดความดันไอน้ำ (Autoclave)

การสังเคราะห์วัสดุผงไฮดรอกซีแอพาไทต์โดยเทคนิคไฮโดรเทอร์มอล สารตั้งต้นอยู่ในรูปของ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, 29% NH_4OH และ 9% HNO_3 ซึ่งเป็นวิธีการสังเคราะห์ที่ให้ทั้งปริมาณและคุณภาพของวัสดุผงไฮดรอกซีแอพาไทต์สูง และได้วัสดุที่มีโครงสร้างแบบเข็ม (Needle-structure) ที่มีความกว้างประมาณ 20-40 นาโนเมตร และยาวประมาณ 100-160 นาโนเมตร



รูปที่ 2.7 ผลึกไฮดรอกซีแอพาไทต์ที่เตรียมโดยวิธีไฮโดรเทอร์มอล ที่อุณหภูมิ $200^\circ\text{C}/24\text{h}$ โดยมีค่า pH ของสารละลายคือ 10 ที่อุณหภูมิห้อง (ก) วัสดุผงที่เตรียมจาก 2-Propanal 50 vol.% ในน้ำ และ (ข) วัสดุผงที่เตรียมจาก KCl 1wt.% (Riman et al., 2002)

2.1.3.4 การเตรียมวัสดุผงด้วยเทคนิคโซล-เจล

การเตรียมวัสดุผงด้วยเทคนิคโซล-เจล (sol-gel) เป็นกระบวนการเชิงเคมีประเภทหนึ่งที่มีความนิยมนอย่างสูง เนื่องจากเป็นเทคนิคที่มีประสิทธิภาพสูงในการผลิตชิ้นงานที่มีคุณภาพ และนอกจากนี้ยังสามารถนำไปดัดแปลงประยุกต์ใช้งานในการผลิตวัสดุได้หลายรูปแบบ เช่น การผลิตสารเร่งปฏิกิริยา (Catalysis) ตัวดูดซับ (Absorbents) แผ่นฟิล์มบาง (Thin films) การเคลือบวัสดุ (Coating) และวัสดุชีวภาพ (Biomaterials)

โซล-เจลเป็นเทอมที่มีลักษณะเฉพาะตัว และเกี่ยวข้องกับเทคนิคต่าง ๆ มากมายที่สามารถนำมาใช้เพื่อเตรียมสารที่มีความบริสุทธิ์สูง และมีความสม่ำเสมอเป็นเนื้อเดียวกันในระดับโมเลกุล ซึ่งการเตรียมผงด้วยเทคนิคโซล-เจล จะต้องประกอบไปด้วยขั้นตอนหลักดังต่อไปนี้



สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ
ห้องสมุดงานวิจัย
วันที่... 5 ต.ค. 2555
เลขทะเบียน... 249166
เลขเรียกหนังสือ...

1. เตรียมโซลจากการผสมสารตั้งต้นขนาดอนุภาคเล็กกว่า 0.1 ไมโครเมตร

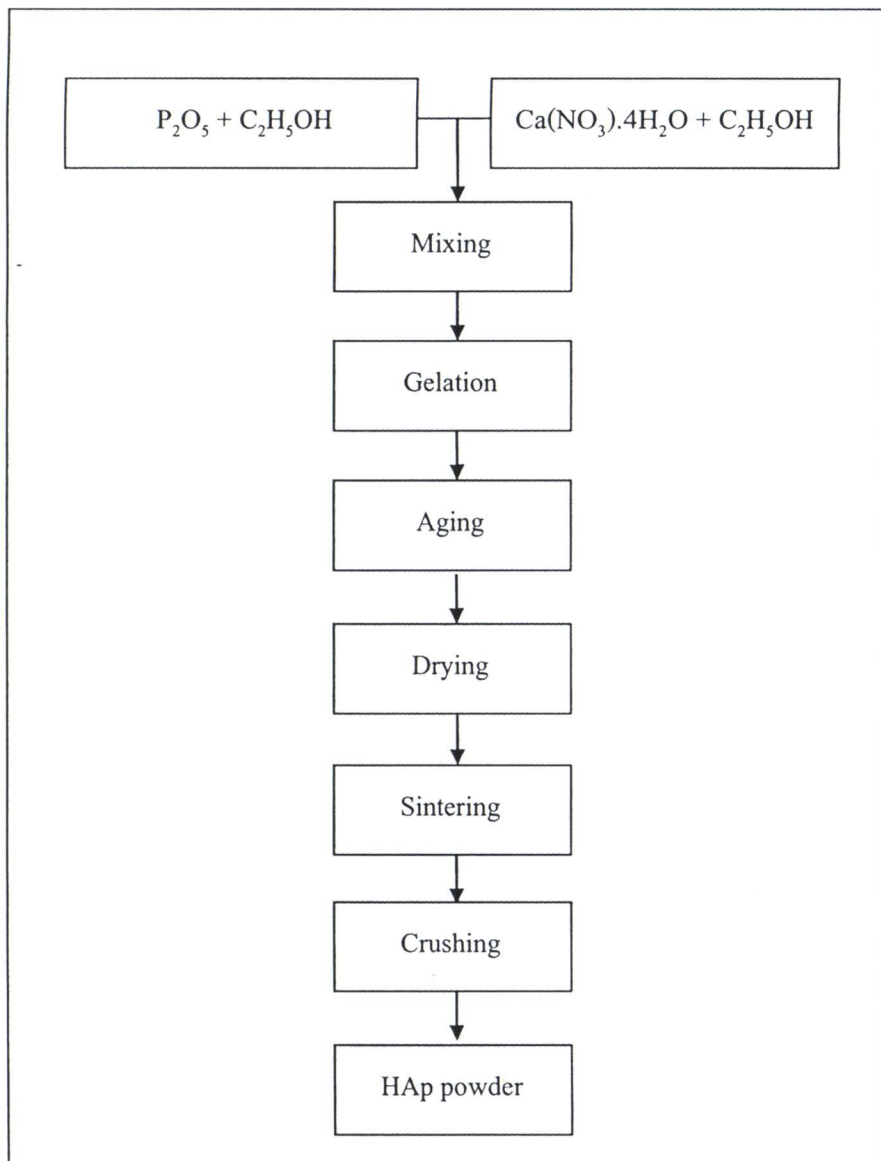
ชนิดต่างๆ ในปริมาณที่เหมาะสมในของเหลว แล้วทำให้อนุภาคเหล่านี้มีการกระจายตัวไปทั่วของเหลวอย่างเสถียร (มีสภาพเป็นคอลลอยด์แบบเสถียร)

2. ทำการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นด้วยการระเหยของเหลวบางส่วนออกไป หรือปล่อยทิ้งไว้เป็นเวลานานหรือมีการเติมสารนำไฟฟ้า (Electrolyte) ที่เหมาะสมลงไป เพื่อเหนี่ยวนำให้เกิดการสร้างพันธะที่เชื่อมต่อกันเป็นโครงข่ายต่อเนื่องในสามมิติ คล้ายคลึงกับกระบวนการเกิดพอลิเมอร์ (Polymerization) จะเป็นกลไกที่คอยควบคุมการยึดเกาะกันขององค์ประกอบทางเคมี และช่วยป้องกันไม่ให้เกิดการแยกออกไปกองอยู่อีกด้านใดด้านหนึ่งมากเกินไปอีกด้วย ในการเกิดเจล (Gelation) จะอาศัยกลไกการสลายตัวด้วยน้ำ (Hydrolysis) และกลไกการควบแน่น (Condensation) เป็นสำคัญ

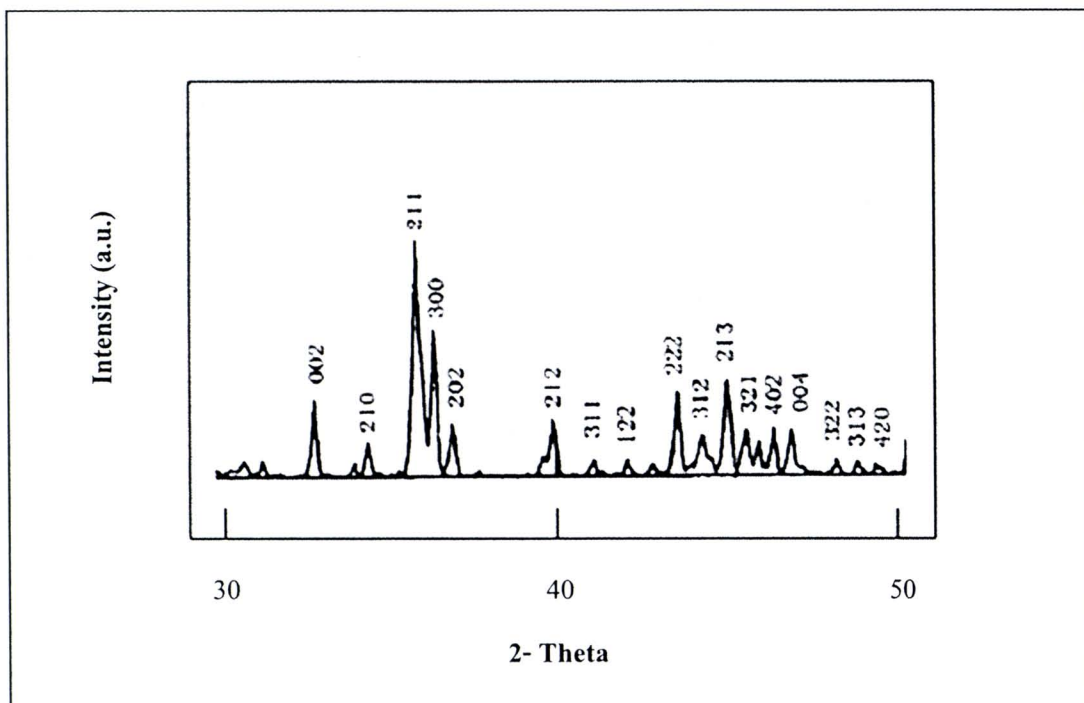
3. ทำการระเหยของเหลวที่อยู่ในเจลออกไป (Dehydration) ความแข็งแรงของตัวเจลจะช่วยป้องกันไม่ให้อะตอมย้ายตำแหน่ง หรือหลุดแยกไปจากกันในระหว่างที่มีการทำให้เจลแห้ง จึงช่วยให้สามารถรักษาความสม่ำเสมอและเป็นเนื้อเดียวกันในระดับโมเลกุลให้คงอยู่ได้ นอกจากนี้การกำจัดของเหลวออกไปจากตัวเจลภายใต้สภาวะยิ่งยวด (Supercritical state) หรือภาวะวิกฤติมิติเกิน (Hypercritical state) นั้นแทบจะทำให้ไม่มีการหดตัวเกิดขึ้นเลย เจลที่แห้งแล้วจึงไม่มีการแน่นตัวเกิดขึ้น ทำให้มีความเปราะจึงสามารถบดขยี้เจลที่แห้งแล้วให้กลายเป็นผงละเอียดได้ง่าย

4. ทำการแคลไซน์เจลที่ปราศจากน้ำให้เปลี่ยนไปเป็นสารประกอบตามต้องการต่อไปนี้

ผงที่เตรียมได้โดยวิธีโซล-เจลจะมีขนาดอนุภาคเล็กละเอียดมาก อยู่ในช่วงประมาณ 20 ถึง 50 นาโนเมตร และมีพื้นที่ผิวมาก การเผาผนึกให้เกิดการเกาะตัวจึงสามารถทำได้ที่อุณหภูมิต่ำ กระบวนการสังเคราะห์วัสดุผงไฮดรอกซีแอปาทิตด้วยวิธีโซล-เจลสามารถสังเคราะห์ได้ ดังภาพที่ 2.8 สารตั้งต้นที่ใช้อยู่ในรูปของ P_2O_5 , C_2H_5OH , $Ca(NO_3)_4 \cdot 4H_2O$ (Wang et al., 2005) โดยอาศัยการเกิดปฏิกิริยาเคมีแบบเปียก (Wet chemical reactions) โดยเริ่มต้นละลาย P_2O_5 ในเอทานอลให้ได้สารละลาย 0.5 mol/l และละลาย $Ca(NO_3)_4 \cdot 4H_2O$ ในเอทานอลให้ได้สารละลาย 1.67 mol/l สารละลายทั้งสองจะถูกผสมกันด้วยอัตราส่วนโดยโมลระหว่าง Ca/P ของสารละลายเริ่มต้นคือ 1.67 ใช้อุณหภูมิในการอบให้แห้งที่ 80 °C/24h เจลแห้งจะถูกแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600, 700, 800 และ 900 °C



รูปที่ 2.8 การสังเคราะห์ไฮดรอกซีแอปาทิตด้วยวิธี โซล-เจล (Wang et al., 2005)



รูปที่ 2.9 XRD แพทเทิร์นของผงไฮดรอกซีแอปาไทต์ ที่ถูกทิ้งไว้ 4 h และแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700°C (Wang et al., 2005)

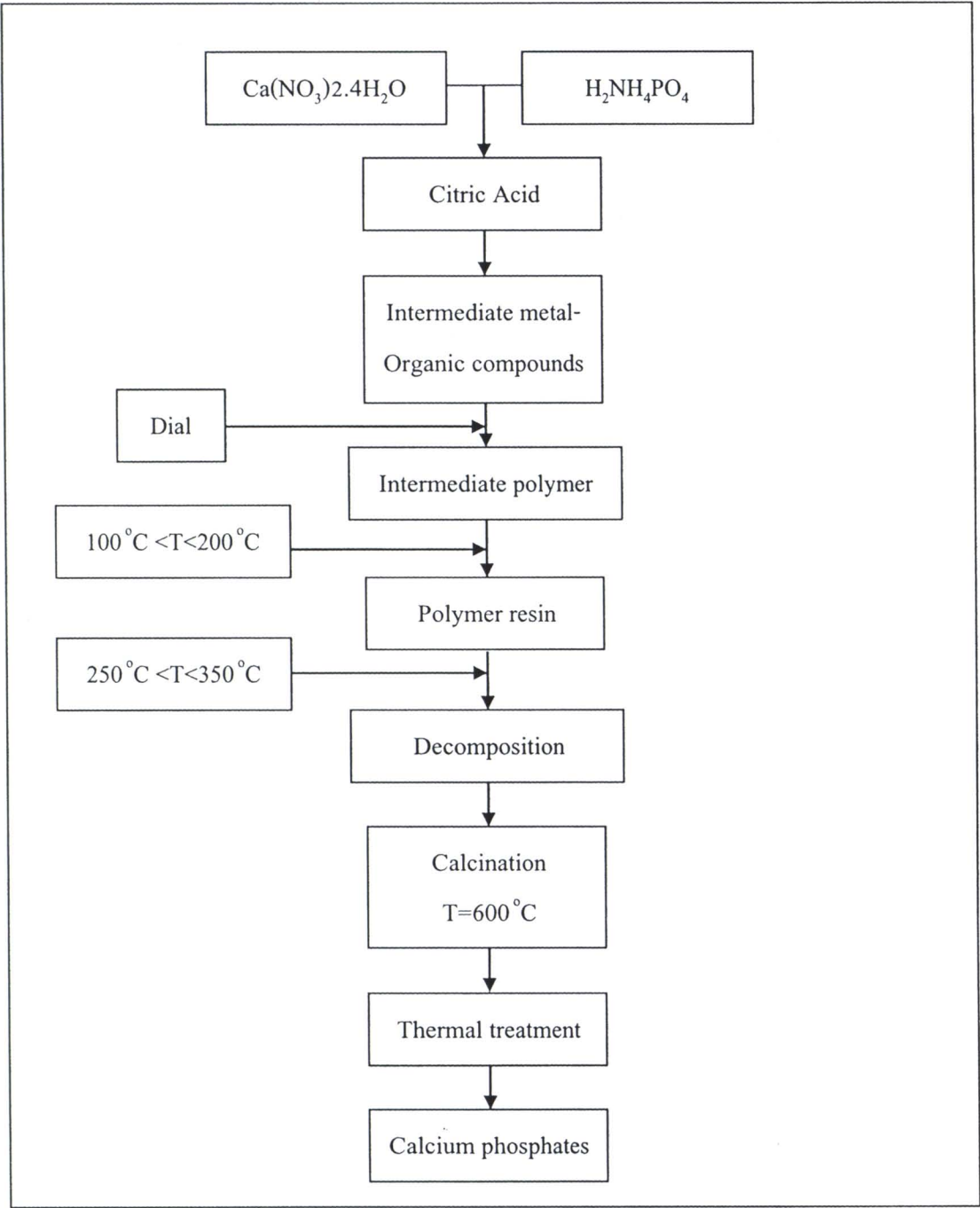
2.1.3.4 การเตรียมวัสดุผงด้วยวิธี Pechini หรือวิธีพอลิเมอร์เชิงซ้อน

การสังเคราะห์วัสดุผงด้วยวิธี Pechini (the pechini method) หรือวิธีพอลิเมอร์เชิงซ้อน (polymerized complex method) ถูกพัฒนามาจากกระบวนการโซล-เจลแบบดั้งเดิม ในปี 1967 โดยในตอนต้นวิธี Pechini (pechini, 1967) เหมาะสำหรับการเตรียมฟิล์มบาง ต่อมาในภายหลังได้มีการปรับปรุงเพื่อใช้สังเคราะห์วัสดุผง

วิธี Pechini เป็นวิธีที่แสดงถึงการเกิดสารประกอบจำพวกโลหะอัลคาไล (alkali metals), อัลคาไลเอิร์ธ (alkali earths) โลหะทรานซิชัน (transition metal) และสารที่ไม่ใช่โลหะบางตัว ซึ่งสารเหล่านี้จะทำปฏิกิริยากับสารประกอบอินทรีย์ เช่น กรดซิตริก (citric acid) โดยที่โพลีเอทิลีนไกลคอล เช่น เอทิลีนไกลคอล (polyethylene glycol) จะถูกเติมเข้าไปสร้างพันธะระหว่างโลหะและสารประกอบอินทรีย์ด้วยปฏิกิริยาโพลีเอสเตอริฟิเคชัน (polyesterification) เป็นผลทำให้เกิดเจลขึ้นในสารผสม ซึ่งหลังจากทำให้เจลแห้งแล้วจะได้อนุภาคออกไซด์ที่เกาะตัวกันและมีขนาดน้อยกว่าระดับไมโครเมตร

วิธี Pechini สามารถเลือกใช้สารประกอบอินทรีย์ และสารที่ทำให้เกิดกระบวนการพอลิเมอร์ได้หลากหลาย ซึ่งมีนักวิจัยหลายกลุ่มใช้วิธี Pechini ในการสังเคราะห์วัสดุผง และได้วัสดุผงที่มีขนาดอนุภาคในระดับนาโนเมตร ส่วนข้อดีของวิธี Pechini คือสารตั้งต้นที่ใช้

เป็นสารประกอบของเกลือไนเตรตที่มีราคาถูกและหาซื้อได้ง่าย กระบวนการเจลเกิดได้ง่ายโดยไม่ต้องควบคุมค่า pH (ค่า pH อยู่ในช่วงที่กว้าง) ทำให้เกิดเป็นสารประกอบไฮดรอกโซ (hydroxo complex) ที่เหมาะสม และง่ายต่อการสังเคราะห์สารประกอบออกไซด์ สำหรับข้อเสียของวิธี Pechini คือการควบคุมขนาด รูปร่างและลักษณะทางกายภาพของอนุภาคทำได้ยากกว่ากระบวนการโซล-เจล



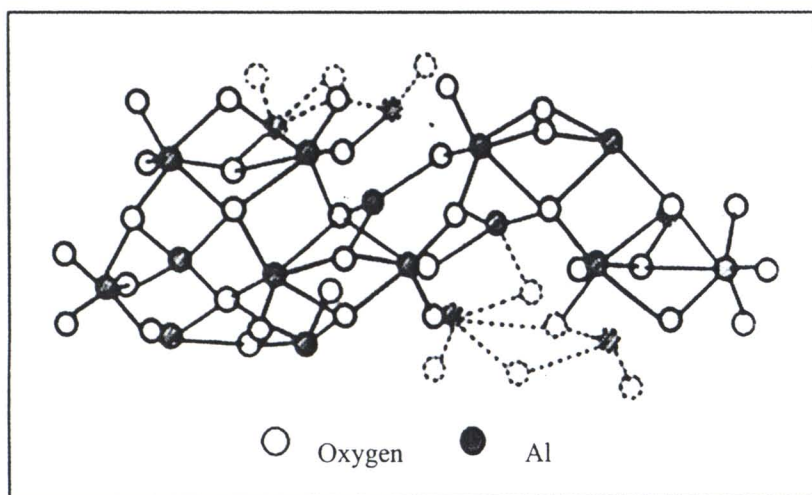
รูปที่ 2.10 การสังเคราะห์วัสดุผงไฮดรอกซีแอพาไทต์โดยวิธีพอลิเมอร์เชิงซ้อน (Pena et al., 2003)

2.2 อะลูมินา

อะลูมินา (Alumina) มีชื่อทางเคมีคือ Aluminium Oxide มีสูตรทางเคมี เป็น Al_2O_3 จัดเป็น ออกไซด์ที่มนุษย์ใช้ประโยชน์มาตั้งแต่ดึกดำบรรพ์จนกระทั่งถึงปัจจุบันและยังคงถูกพัฒนานำมาใช้งานมากขึ้นในอนาคต อะลูมินาบริสุทธิ์มีความถ่วงจำเพาะ 3.69 จุดหลอมเหลว 2030°C ความแข็ง (Mohs Scale) เท่ากับ 9 อะลูมินาในธรรมชาติจัดเป็นแร่ธาตุที่พบในรูปของ Corundum (Al_2O_3) Diaspore ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) Gibbsite ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) และ Bauxite ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) โดยแร่ Corundum ที่พบจะเป็นรัตนชาติ เช่น ทับทิม (Ruby) ไพลิน (Sapphire) บุษราคัม (Yellow Sapphire) เป็นรูปแบบของ Corundum ที่มีมลทิน ในขณะที่ Corundum ที่ไม่มีมลทินจะไม่มีสี อะลูมินาบริสุทธิ์และ Hydrate อะลูมินา สามารถสกัดได้จาก แร่ Bauxite และดินลูกรังโดยวิธีของ Bayer (Bayer Process) คือนำแร่ มาบดแล้วหลอมด้วยโซดาไฟ (Caustic Soda) จากนั้นแยกตะกอนที่ได้ออกมาแล้วเผา

อะลูมินาจะพบในรูปอัลฟา (α) แกมมา (γ) และเบต้า (β) โดยส่วนใหญ่จะอยู่ในรูปของ อัลฟาอะลูมินาและแกมมาอะลูมินาในอุณหภูมิที่ไม่เกิน 500°C อะลูมินาจะอยู่ในรูปแกมมา หากนำไปเผาให้อุณหภูมิสูงถึง $1150-1200^\circ\text{C}$ จะเปลี่ยนอยู่ในรูปของอัลฟา แต่เบต้าอะลูมินาจะอยู่ในรูปของสารประกอบโซเดียมคือ Sodium Aluminate ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$) (สุจินต์ พราวพันธุ์, 2545)

ซึ่งอะลูมินาที่มีความเสถียรมากที่สุดอยู่ในรูปอัลฟาอะลูมินา ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) ซึ่งมีโครงสร้างเป็นเฮกซาโกนอล (Hexagonal) โดยมีออกซิเจนเรียงตัวกันแบบเฮกซาโกนอล และมีอะลูมิเนียมที่มีขนาดเล็กกว่าแทรกอยู่ในช่องออกตะฮีดรอล 2 ใน 3 ส่วนของช่องทั้งหมด ดังแสดงในรูปที่ 2.1



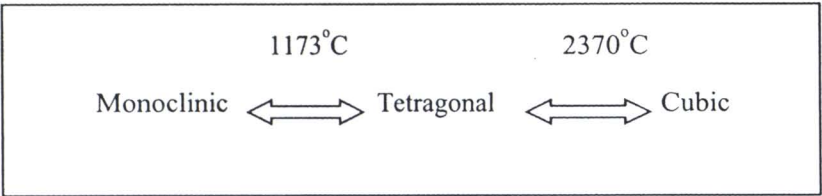
รูปที่ 2.11 โครงสร้างของอะลูมินา (W.E. Worrall, 1986)

เนื่องจากสมบัติของอะลูมินาที่มีค่าความแข็งสูง มีความหนาแน่นสูง มีความต้านทานต่อการขัดสีและสึกกร่อนสูง ทนต่อสารเคมี เป็นฉนวนไฟฟ้าที่อุณหภูมิสูงได้ดี และมีความทนไฟสูง จึงสามารถนำมาใช้ในอุตสาหกรรมได้หลายประเภท เช่น อุตสาหกรรมเครื่องขัดถู (Abrasive) อุตสาหกรรมวัสดุทนไฟ อุตสาหกรรมเซรามิกและอื่น ๆ ซึ่งแนวโน้มในการนำอะลูมินาไปใช้งานก็ได้มีการพัฒนาเพิ่มขึ้นเรื่อย ๆ โดยเฉพาะอุตสาหกรรมเซรามิกสมัยใหม่ สามารถนำอะลูมินาที่ได้จากการสังเคราะห์มาผลิตเป็นผลิตภัณฑ์ได้หลายประเภท เช่น อุปกรณ์ประกอบชิ้นส่วนอิเล็กทรอนิกส์ ชิ้นส่วนรถยนต์ อุปกรณ์กึ่งตัวนำไฟฟ้า อุปกรณ์ฉนวนไฟฟ้า เครื่องมือตัดแต่ง อุปกรณ์ทางการแพทย์ อวัยวะเทียม เครื่องมือวิทยาศาสตร์ เป็นต้น โดยอะลูมินาที่นำมาใช้นั้นจะมีชนิดทั้งที่เป็นผง เป็นผลึกเดี่ยว ๆ เป็นฟิล์มบาง ๆ เป็นเส้นใยและที่เป็นรูพรุน ทั้งนี้อะลูมินาที่จะนำมาใช้นั้นต้องมีความบริสุทธิ์สูงและมีความละเอียดมากเพราะสมบัติทางฟิสิกส์และเชิงกลของอะลูมินาสามารถเพิ่มขึ้นได้โดยการกำจัดมลทินต่าง ๆ ออกไป เช่น ซิลิกาที่ปนเปื้อนจะมีผลต่อการควบคุม Microstructure มีผลต่ออัตราการสึกกร่อนของอะลูมินารวมทั้งมีผลต่อการเผาผนึก (Sintering) และแคลเซียมที่ปนเปื้อนก็มีผลทำให้สมบัติเชิงกลของอะลูมินาลดลง

2.3 เซอร์โคเนีย

เซอร์โคเนียที่เกิดตามธรรมชาติโดยทั่วไปจะพบอยู่ในรูปของแร่แบดเดอไลต์ (Baddeleyite) หรือเซอร์คอน ($ZrSiO_4$) ซึ่งการที่จะได้เซอร์โคเนียที่บริสุทธิ์นั้น จะต้องทำการแยกสิ่งเจือปนที่ไม่ต้องการออก โดยผ่านกรรมวิธีการผลิตที่ซับซ้อนและทันสมัย

เซอร์โคเนียบริสุทธิ์ที่ได้จะอยู่ในวัฏภาคแบบโมโนคลินิก (Monoclinic) ที่อุณหภูมิห้องและจะเกิดการเปลี่ยนวัฏภาคเป็นเตตระโกนอล (Tetragonal Phase) และลูกบาศก์ (Cubic Phase) เมื่อมีการเปลี่ยนอุณหภูมิ ดังรูปที่ 2.2 ซึ่งผลของการเปลี่ยนโครงสร้างนี้ จะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงปริมาตรสูงถึง 3% - 5% ซึ่งผลของการเปลี่ยนแปลงดังกล่าวทำให้เราไม่สามารถใช้ประโยชน์จากเซอร์โคเนียบริสุทธิ์ได้ (R. Stevens, 1986)



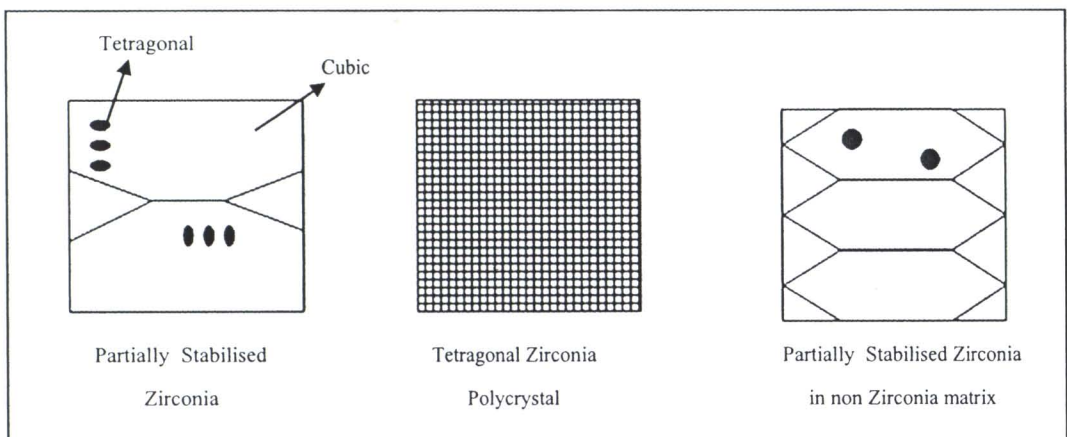
รูปที่ 2.12 การเปลี่ยนวัฏภาคของเซอร์โคเนีย ณ อุณหภูมิต่าง ๆ (K.K. Chawla, 1993)

แต่ผลของการเปลี่ยนแปลงปริมาตรดังกล่าวนี้ก็เป็นจุดเด่นพิเศษของเซอร์โคเนียที่สามารถนำมาใช้ประโยชน์ได้โดยการเติมสารบางตัวที่เรียกว่าสารสร้างความเสถียร (Stabilizer) เมื่อเติมสารดังกล่าวแล้ว เซอร์โคเนียจะสามารถนำมาใช้งานที่อุณหภูมิห้องได้และยังเกิดสมบัติพิเศษที่สำคัญประการหนึ่งคือ ความเหนียว

2.4 รูปแบบเสถียรของเซอร์โคเนีย

ดังที่ได้กล่าวในเบื้องต้นแล้วว่า เซอร์โคเนียไม่สามารถนำมาใช้งานได้ตามลำพังที่อุณหภูมิห้องจำเป็นที่จะต้องเติมสารสร้างความเสถียรบางตัวเข้าไป โดยสารที่นิยมใช้โดยทั่วไปได้แก่ แมกนีเซียมออกไซด์ (MgO) อิตเทียมออกไซด์ (Y_2O_3) แคลเซียมออกไซด์ (CaO) โดยสารดังกล่าวนี้จะทำให้เซอร์โคเนียสามารถใช้งานได้ที่อุณหภูมิห้องโดยจะไปทำให้โครงสร้างของเซอร์โคเนียเสถียรในรูปเตตระโกนอลหรือลูกบาศก์ การเติมสารสร้างความเสถียรที่ต่างชนิดและปริมาณที่ต่างกันจะทำให้ได้ โครงสร้างจุลภาคที่ต่างกัน ซึ่งสามารถแบ่งลักษณะความต่างของโครงสร้างจุลภาค ได้เป็น 3 ลักษณะคือ

1. Partially Stabilised Zirconia
2. Tetragonal Zirconia Polycrystal
3. Partially Stabilised Zirconia in a non Zirconia matrix



รูปที่ 2.13 ลักษณะของโครงสร้างจุลภาคของเซอร์โคเนีย ทั้ง 3 ระบบ (Richard H.J.

Hannink, Patrick M. Kelly, and Barry C. Muddle, 2000)

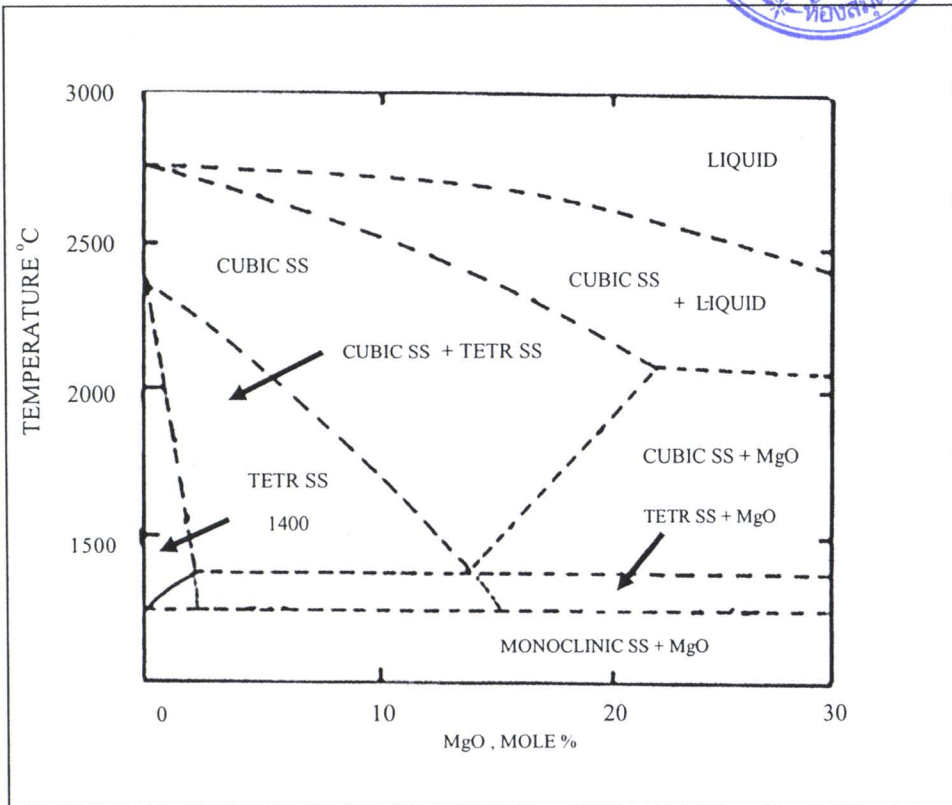
ซึ่งจากลักษณะของโครงสร้างจุลภาคที่ต่างกันจึงทำให้เกิดชื่อเรียกและสัญลักษณ์ของเซอร์โคเนียแตกต่างกันออกไปเช่น

- TZP Tetragonal Zirconia Polycrystal
- PSZ Partially Stabilised Zirconia
- FSZ Fully Stabilised Zirconia
- TTC Transformation Toughened Ceramics
- ZTA Zirconia Toughened Alumina
- TTZ Transformation Toughened Zirconia

2.4.1 Partially Stabilised Zirconia

คือ ลักษณะของเซอร์โคเนียที่บางส่วนเสถียร (Stable) ในวัฏภาคเตตระโกนอลแล้วกระจายอยู่ในวัฏภาคลูกบาศก์ โดยทั่วไปการทำให้เกิดโครงสร้างลักษณะนี้จะใช้ MgO และ CaO เป็นสารสร้างความเสถียร โดยหากพิจารณาจากแผนภูมิวัฏภาคในรูปที่ 2.4 ในระบบของ ZrO_2 และ MgO เมื่อเราพิจารณาปริมาณของ MgO ในช่วง 6%mol - 8%mol จะพบว่าที่อุณหภูมิประมาณ 2000°C - 2450°C เกิดสารละลายของแข็ง (Solid Solution) ในวัฏภาคลูกบาศก์ หากทำให้สารละลายของแข็งนี้เย็นตัวอย่างรวดเร็ว (Quench) มาอยู่ในบริเวณที่เกิดสารละลายของแข็ง วัฏภาคลูกบาศก์และวัฏภาคเตตระโกนอลในบริเวณนี้จะเกิดนิวเคลียสของสารละลายของแข็งวัฏภาคเตตระโกนอลซึ่งสามารถควบคุมขนาดของนิวเคลียสได้ โดยการคุมอัตราการลดอุณหภูมิ (Cooling Rate) จากช่วงอุณหภูมิดังกล่าวมาที่อุณหภูมิห้อง

จากกระบวนการดังกล่าวจะได้ PSZ ซึ่งผลึกของ t- ZrO_2 นี้จะสามารถเปลี่ยนรูปเป็นโมโนคลีนิกเซอร์โคเนีย (m- ZrO_2) ได้เมื่อมีแรงจากภายนอกมากระทำ ซึ่งเป็นกระบวนการการเกิดความเหนียวที่สำคัญกระบวนการหนึ่ง ซึ่งจะกล่าวถึงในรายละเอียดต่อไป

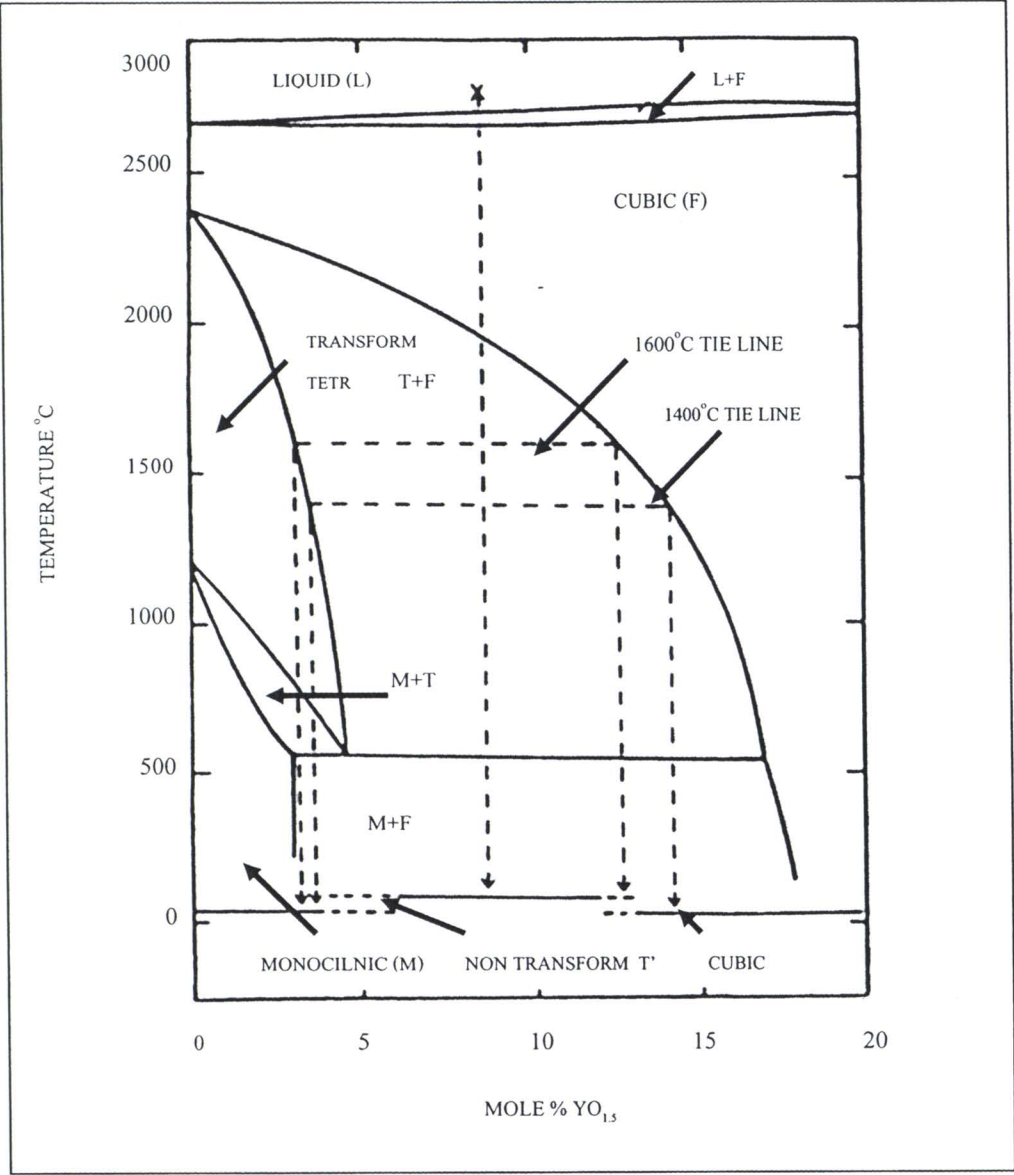


รูปที่ 2.14 แผนภูมิวิวัฒนาการของ MgO ใน ZrO₂ (Grain C.F., 1967)

2.4.2 Tetragonal Zirconia Polycrystal (TZP)

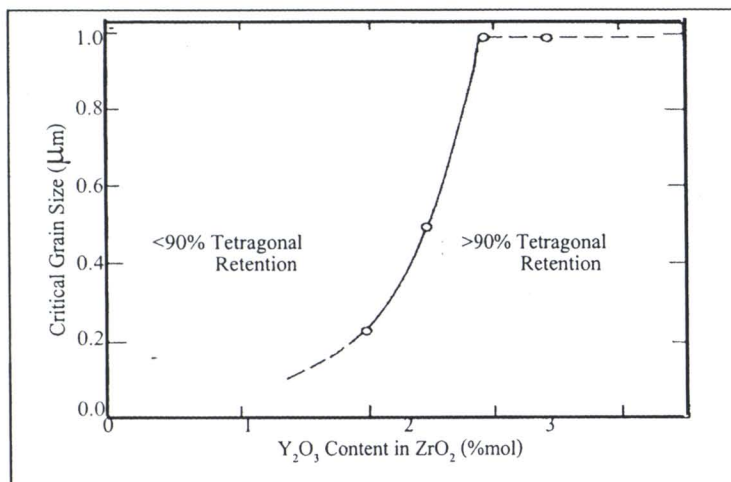
คือ เซอร์โคเนียที่เสถียรอยู่ในวิวัฒนาการเตตระโกนอลทั้งหมด โดยทั่วไปจะเกิดจากการใช้ Y₂O₃ เป็นสารสร้างความเสถียร หากพิจารณาแผนภูมิวิวัฒนาการในระบบ ZrO₂-Y₂O₃ (รูปที่ 2.5) บริเวณ 0%mol - 5%mol ของ Y₂O₃ จะพบว่าในช่วงอุณหภูมิประมาณ 1300°C ถึง 1650°C เซอร์โคเนียจะอยู่ในวิวัฒนาการเตตระโกนอลเกือบ 100% ซึ่งหากทำให้เซอร์โคเนียที่อยู่ในสภาพดังกล่าวเย็นตัวอย่างรวดเร็วที่อุณหภูมิห้อง จะได้เซอร์โคเนียที่อยู่ในรูปของ TZP

จากการศึกษาสมบัติระหว่างความแข็งแรงกับขนาดอนุภาคของ TZP พบว่าเมื่อขนาดของอนุภาคใหญ่เกินกว่าขนาดวิกฤต (Critical Size) (แสดงในรูปที่ 2.6) โครงสร้างเตตระโกนอลจะสามารถเปลี่ยนวิวัฒนาการได้เองตามธรรมชาติ ซึ่งผลของการเปลี่ยนวิวัฒนาการนี้จะส่งผลให้ค่าความแข็งแรงของวัสดุลดลง (R. Stevens, 1986)



รูปที่ 2.15 แผนภูมิวิวัฒนาการของ Y_2O_3 ใน ZrO_2 (Miller R.A., Smialek R.G., and Garlick, 1981)

จากที่กล่าวเบื้องต้นว่าขนาดของเกรน (Grain Size) ของ TZP มีผลต่อค่าความแข็งแรง ดังนั้นจึงมีการศึกษาหาขนาดที่ส่งผลต่อการเปลี่ยนวิวัฒนาการของเซอร์โคเนียพบว่า ขนาดวิกฤตขึ้นอยู่กับปริมาณของสารเสริมเสถียรที่เติมลงไป ดังรูปที่ 2.6 (R. Stevens, 1986)



รูปที่ 2.16 ผลของปริมาณสารสร้างความเสถียรกับขนาด Critical Grain Size (R. Stevens, 1986)

2.4.3 Partially Stabilised Zirconia in a non Zirconia matrix

คือ เซอร์โคเนียที่มีความละเอียดระดับไมครอนกระจายอยู่ในเนื้อหลัก (Matrix) อื่นที่ไม่ใช่เซอร์โคเนีย เช่น อะลูมินาหรือมุลไลต์ หากกระจายอยู่ในเนื้อหลักที่เป็นอะลูมินาโดยทั่วไปจะเรียกว่า Zirconia Toughened Alumina (ZTA) หรือหากเซอร์โคเนียถูกกระจายอยู่ในเนื้อหลักซึ่งเป็นมุลไลต์ก็จะถูกเรียกว่า Zirconia Toughened Mullite (ZTM)

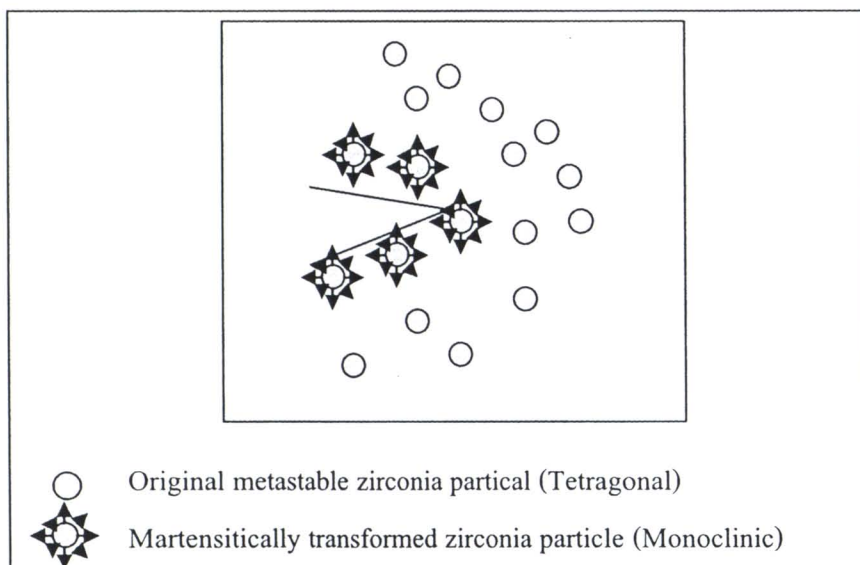
2.5 กระบวนการเกิดความเหนียวของเซอร์โคเนีย

2.5.1 กระบวนการเกิดความเหนียวโดยอาศัยการเปลี่ยนวัฏภาคของเซอร์โคเนีย

คือการเกิดความเหนียวโดยอาศัยการเปลี่ยนวัฏภาคของเซอร์โคเนียจาก $t\text{-ZrO}_2$ เป็น $m\text{-ZrO}_2$ โดยทั่วไปแล้วเมื่อทำการลดอุณหภูมิหลังจากการเผาผนึก เซอร์โคเนียจะเกิดการเปลี่ยนวัฏภาคจาก $t\text{-ZrO}_2$ เป็น $m\text{-ZrO}_2$ ที่อุณหภูมิประมาณ 1200°C อย่างไรก็ตาม เซอร์โคเนียที่มีขนาดอนุภาคเล็กหรือถูกบังคับโดยวัฏภาคหลัก (เช่น เซอร์โคเนียที่กระจายตัวอยู่ในวัฏภาคของอะลูมินา) เซอร์โคเนียเหล่านี้จะสามารถคงตัวอยู่ในสถานะอุปเสถียรของ $t\text{-ZrO}_2$ ได้ กระบวนการการเกิดความเหนียวโดยการเปลี่ยนวัฏภาคนี้อาจเริ่มขึ้นเมื่อมีรอยร้าวเกิดขึ้นภายในชิ้นงาน รอยร้าวที่เกิดขึ้นนี้จะส่งผลทำให้บริเวณที่มีรอยร้าวเกิดแรงเค้น ซึ่งพลังงานส่วนนี้จะทำให้เซอร์โคเนียที่อยู่ในสถานะอุปเสถียรของ $t\text{-ZrO}_2$ เปลี่ยนกลับไปอยู่ในรูปของ $m\text{-ZrO}_2$ ซึ่งผลของการเปลี่ยนวัฏภาคนี้อาจทำให้เซอร์โคเนียเกิดการเปลี่ยนแปลงปริมาตร โดยจะขยายตัวประมาณ 3% ส่งผลให้เกิดแรงกดบริเวณปลายของรอยร้าว จึงทำให้รอยร้าวไม่สามารถวิ่งต่อไปได้

ตัวแปรที่สำคัญของกระบวนการเกิดความเหนียวนี้คือ ขนาดของอนุภาคเซอร์โคเนีย กล่าวคือ เซอร์โคเนียจะมีขนาดที่เหมาะสมสำหรับการเปลี่ยนวัฏภาคเนื่องจากแรงเค้นที่เกิดโดยรอยร้าวขนาดหนึ่งเท่านั้น ซึ่งจะเรียกขนาดนี้ว่าขนาดวิกฤต (Critical Size) ถ้าอนุภาคของเซอร์โคเนียมีขนาดเล็กไปกว่าขนาดวิกฤต เซอร์โคเนียจะไม่ยอมเปลี่ยนวัฏภาคเมื่อมีรอยร้าวขึ้นในชิ้นงาน แต่ถ้า เซอร์โคเนียมีขนาดอนุภาคที่ใหญ่เกินกว่าขนาดวิกฤต เซอร์โคเนียจะเปลี่ยนวัฏภาคเองโดยธรรมชาติ ซึ่งขนาดวิกฤตนี้จะถูกกำหนดโดย การบังคับของวัฏภาคหลัก และธรรมชาติของเซอร์โคเนียเอง (R. Stevens, 1986)

จากกระบวนการดังกล่าวข้างต้นอาจกล่าวได้ว่า ความเหนียวของชิ้นงานขึ้นอยู่กับ ปริมาณของ $t\text{-ZrO}_2$ หากชิ้นงานมี $t\text{-ZrO}_2$ มากชิ้นงานก็มีแนวโน้มที่จะมีความเหนียวเพิ่มขึ้น (R.W. Cahn, P. Haasen, and E.J.Kramer, 1993)



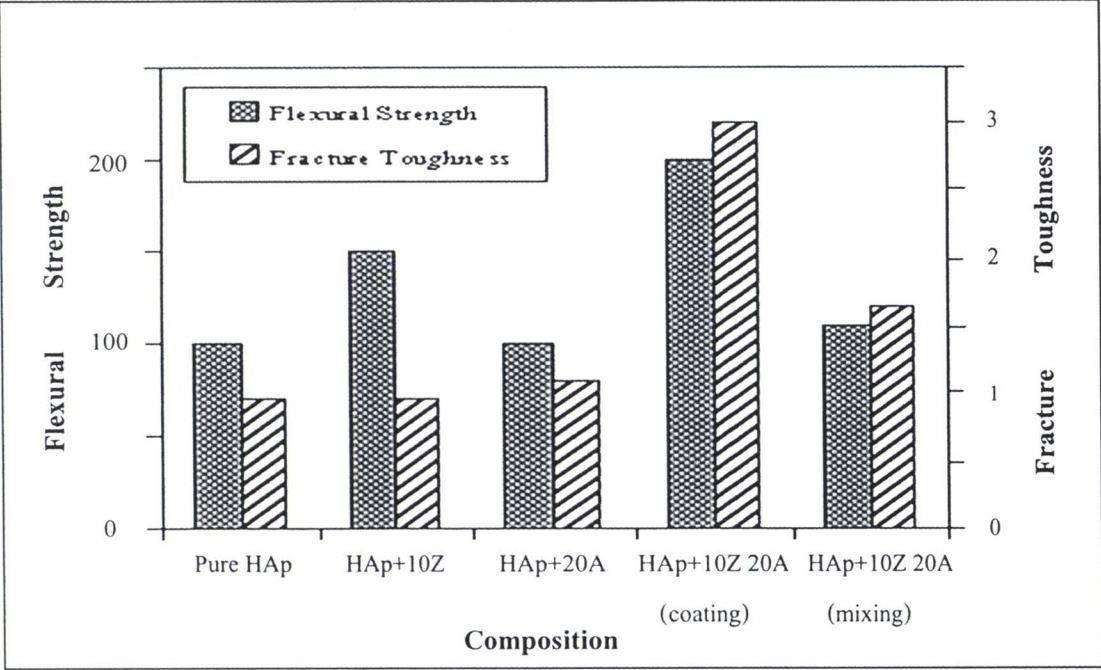
รูปที่ 2.17 แสดงการเกิดความเหนียวโดยอาศัยการเปลี่ยนวัฏภาค (R. Stevens, 1986)

2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

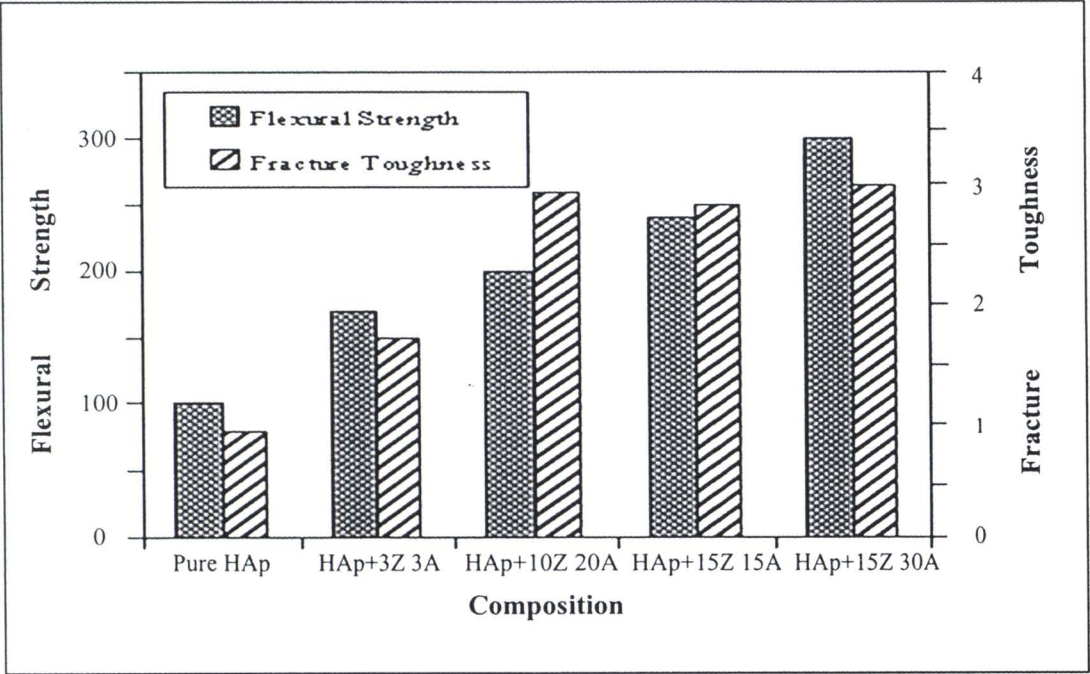
ได้มีงานวิจัยจำนวนมากพยายามที่จะปรับปรุงสมบัติเชิงกลของไฮดรอกซีแอปาไทต์ สำหรับเป็นวัสดุทดแทนกระดูกและฟัน

อย่างที่ได้อธิบายไปแล้วว่า อะลูมินาและเซอร์โคเนียซึ่งเป็นวัสดุที่มีความเข้ากันได้และไม่เป็นพิษต่อร่างกาย และมีสมบัติเชิงกลที่ดีในการนำมาใช้งานร่วมกับไฮดรอกซีแอปาไทต์เพื่อเพิ่มสมบัติเชิงกลให้กับไฮดรอกซีแอปาไทต์ในการใช้งานเป็นวัสดุทดแทนกระดูกและฟัน และมีงานวิจัยจำนวนมากที่ได้มีการทำการศึกษาเพื่อที่จะปรับปรุงสมบัติเชิงกลของไฮดรอกซีแอปาไทต์ โดยใช้อะลูมินาและเซอร์โคเนีย

Young Min Kong et al. (1999) ได้ศึกษาสมบัติเชิงกลของHAp โดยการเติม Tetragonal ZrO_2 Polycrystalline (TZP) และเติม Al_2O_3 โดยเปรียบเทียบ 2 วิธีคือ การผสมปกติ (Mixing) และการเคลือบ (Coating) ซึ่งใช้อัตราส่วนที่แตกต่างกันคือ HAp+10Vol% ZrO_2 , HAp+20Vol% Al_2O_3 , HAp+10Vol% ZrO_2 +20Vol% Al_2O_3 , HAp+15Vol% ZrO_2 +15Vol% Al_2O_3 และ HAp+15Vol% ZrO_2 +30Vol% Al_2O_3 ทำการขึ้นรูปด้วยวิธี Hot Press ใน Graphite mold ที่อุณหภูมิ $1200^{\circ}C$ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง โดยใช้ความดัน 20 MPa ภายใต้บรรยากาศ Argon ผลการทดลองที่ได้พบว่า การเติม TZP Powder ลงใน HAp และ Coating ด้วย Al_2O_3 จะมีค่าFlexural strength และ Fracture Toughness ที่สูงกว่าการ Mixing และยังพบว่าการเติม TZP powder และ Coating ด้วย Al_2O_3 ในปริมาณที่เพิ่มมากขึ้นจะมีค่า Flexural Strength และ Fracture Toughness สูงขึ้น โดยที่การเติม 15Vol% TZP และ Coating ด้วย 30Vol% Al_2O_3 จะมีค่า Flexural Strength และ Fracture Toughness สูงที่สุดคือ 300 MPa และ $3 MPa.m^{1/2}$ ตามลำดับ ซึ่งมีทั้งค่าการใช้ HAp เพียงอย่างเดียวถึง 3 เท่า



รูปที่ 2.18 ค่าความแข็งแรงและค่าความเหนียวของ HAp โดยการเติม Tetragonal ZrO₂ Polycrystalline (TZP) และเติม Al₂O₃ ที่ปริมาณแตกต่างกันและเปรียบเทียบกันระหว่างการผสมปกติ (Mixing) และการเคลือบ (Coating) (Young-Min Kong et al., 1999)



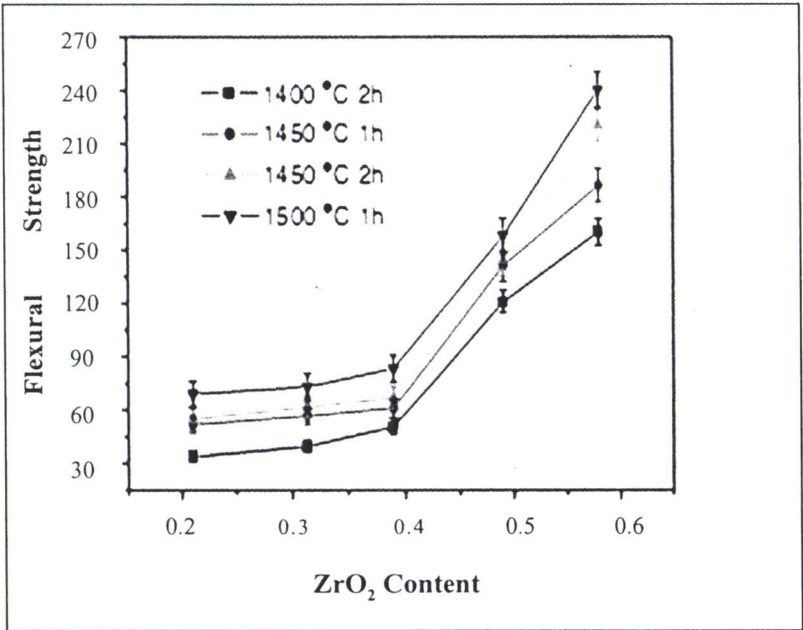
รูปที่ 2.19 ค่าความแข็งแรงและค่าความเหนียวของ HAp โดยการเติม Tetragonal ZrO₂ Polycrystalline (TZP) และเติม Al₂O₃ ที่ปริมาณแตกต่างกัน (Young-Min Kong et al., 1999)

Jingxian Zhong et al. (2006) ได้ศึกษาการปรับปรุงสมบัติเชิงกลของ HAp-ZrO₂ โดยการเติม ZrO₂ ในปริมาณที่ต่างกันคือ 20 30 40 50 และ 60Vol%ZrO₂ จากนั้นนำไปทำการขึ้นรูปด้วยวิธี Slip Casting แล้วทำการเผาผนึกที่อุณหภูมิและเวลาแตกต่างกันคือ 1400°C เวลา 2 ชั่วโมง 1450°C เวลา 1 ชั่วโมง 1450°C เวลา 2 ชั่วโมงและ 1500°C เวลา 1 ชั่วโมง ผลการทดลองพบว่าเมื่อเติมปริมาณ ZrO₂ เพิ่มขึ้นจะทำให้ค่าความแข็งแรง ความแข็งและความเหนียวเพิ่มมากขึ้น โดยที่การเติม 60Vol% ZrO₂ ลงใน HAp และทำการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1450°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จะมีสมบัติทางกลที่ดีที่สุด คือมีค่าความแข็งแรง 200 MPa ความแข็ง 4.53 GPa และความเหนียว 4.37 MPa.m^{1/2}

ตารางที่ 2.1 ค่าความแข็งและค่าความเหนียวของ HAp โดยการเติม ZrO₂ ในปริมาณแตกต่างกัน

(Jingxian Zhang et al., 2006)

Sintering condition	50 vol% HAp-50 vol% ZrO ₂		40 vol% HAp-60 vol% ZrO ₂	
	Hardness	Toughness	Hardness	Toughness
	(GPa)	(MPa.m ^{1/2})	(GPa)	(MPa.m ^{1/2})
1400 °C 2 h	2.21±0.03	2.21±0.11	3.12±0.13	3.05±0.33
1450 °C 1 h	2.68±0.03	2.04±0.32	3.74±0.16	3.45±0.53
1450 °C 2 h	3.58±0.08	2.64±0.20	4.53±0.28	4.37±0.54
1500 °C 1 h	4.21±0.10	2.59±0.15	5.01±0.23	4.25±0.64



รูปที่ 2.20 ค่าความแข็งแรงของ HAp โดยการเติม ZrO₂ ในปริมาณแตกต่างกัน

(Jingxian Zhang et al., 2006)

Horng Yih Juang et al. (1994) ได้ศึกษาการปรับปรุงสมบัติเชิงกลของ HAp-Al₂O₃ โดยการเติม Al₂O₃ ในปริมาณที่แตกต่างกันคือ 5 10 15 และ 20 Vol% Al₂O₃ จากนั้นนำไปทำการขึ้นรูปเป็นแท่งและเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1200- 1450 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ผลจากการทดสอบพบว่า การเติม 10 Vol% Al₂O₃ ลงใน HAp โดยการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1400 °C จะมีค่าความแข็งแรงสูงที่สุดคือ 156 MPa

Yougoti Nayak et al. (2008) ได้ศึกษาการผลของการเติม ZrO₂ ลงใน HAp ที่มีต่อความหนาแน่นและสมบัติทางกลของชิ้นงานที่ผ่านการเผาผนึกอุณหภูมิต่ำ โดยเติมผง ZrO₂ ในปริมาณที่แตกต่างกันคือ 2 5 7.5 และ 10 wt% ZrO₂ จากนั้นนำไปทำการขึ้นรูปด้วยวิธี Uniaxilly Press โดยใช้แรงดัน 280 MPa และเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1150-1250 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ภายใต้บรรยากาศปกติ ผลจากการทดลองพบว่า การเติม ZrO₂ ในปริมาณ 2 wt% ZrO₂ ลงใน HAp โดยเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1250 °C จะมีค่าความหนาแน่นและความแข็งแรงสูงที่สุดคือ 99.6% และ 72 MPa ตามลำดับ

ตารางที่ 2.2 ค่าความแข็งแรงของ HAp ที่ wt% ของ ZrO₂ ที่แตกต่างกัน

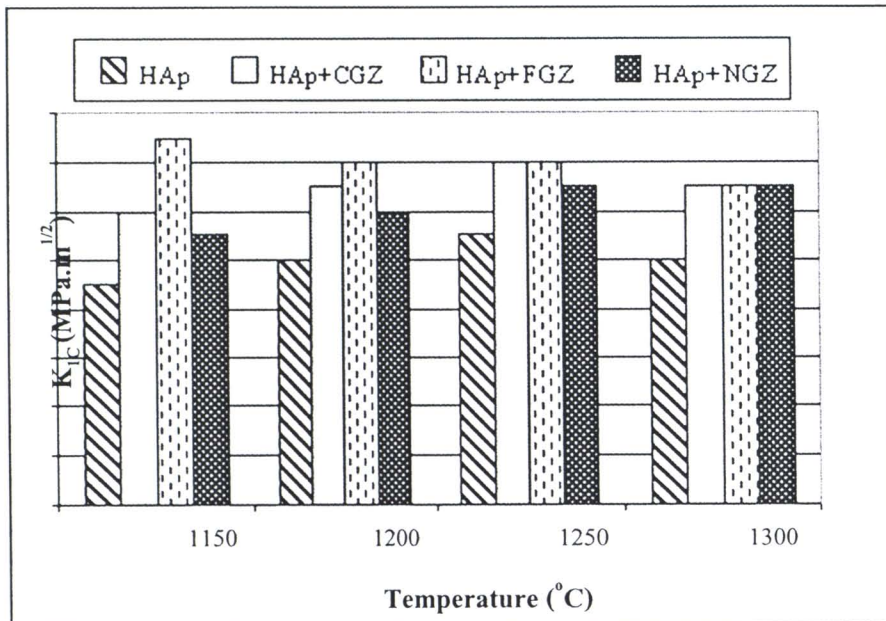
(Yougoti Nayak et al., 2008)

Composition (wt% ZrO ₂)	Relative sintered density (%)	Diametral compression strength (MPa)	Three-point bending strength (MPa)	Phase in sintered HAp sample (vol%)			
				HAp	t-ZrO ₂	CZ	TCP
0	98.0	13.0±1.03	35±1.2	100	-	-	-
2	99.6	34.5±2.763	72±3.6	96.50	3.50	-	-
5	96.3	11.3±1.04	31±1.55	64.9	11.3	6.2	17.6
7.5	92.4	17.0±1.362	40±2	71.2	12.7	5.1	11
10	90.0	13.0±0.907	36±1.75	79	14.50	Tr.	6.5

A.Rapaz-Kmita et al. (2005) ได้ศึกษาการปรับปรุงสมบัติเชิงกลของ HAp-ZrO₂ โดยการเติม ZrO₂ ที่มีขนาดอนุภาคที่แตกต่างกันคือ Coarse – grained ZrO₂ (CGZ), Fine – grained ZrO₂ (FGZ) และ Needle – grained ZrO₂ (NGZ) ในปริมาณ 20 wt% ZrO₂ จากนั้นทำการขึ้นรูปด้วยวิธี Uniaxilly Press โดยใช้ความดัน 100 MPa และเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1150-1300 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ผลของการทดลองพบว่า การเติมปริมาณ ZrO₂ โดยใช้ขนาดอนุภาคเป็น Fine – grained ZrO₂ ลงใน HAp ที่ทำการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1200 °C จะมีสมบัติเชิงกลที่ดีที่สุดคือมีค่า ความแข็งแรง 125.2 MPa ความแข็ง 7.6 GPa และความเหนียว 1.4 MPa.m^{1/2}

ตารางที่ 2.3 ค่าความแข็งและค่าความแข็งแรงของ HAp ที่มีขนาดอนุภาคของ ZrO₂ ที่แตกต่างกัน
(A.Rapaz-Kmita et al., 2005)

Type of material	Sintering Temperature (°C)	Vickers Hardness (GPa)	Bending strength (MPa)
HAp	1150	5.8	101.2±13.4
	1200	6.4	98.6±15.1
	1250	6.6	89.5±13.4
	1300	5.7	84.3±11.6
HAp-CGZ omposite	1150	6.8	121.6±15.0
	1200	6.4	119.1±15.0
	1250	6.7	125.9±16.5
	1300	6.5	130.8±15.6
HAp-FGZ omposite	1150	7.4	120.4±19.8
	1200	7.6	125.2±18.7
	1250	6.5	100.6±17.0
	1300	6.1	97.1±15.9
HAp-NGZ omposite	1150	7.1	129.0±16.9
	1200	7.3	123.9±22.0
	1250	7.1	101.2±16.8
	1300	6.9	110.9±14.6



รูปที่ 2.21 ค่าความเหนียวของ HAp ที่มีขนาดอนุภาคของ ZrO_2 ที่แตกต่างกัน

(A.Rapaz-Kmita et al., 2005)

Young-Minkong et al. (2008) ได้ศึกษาการผลของการเติม HAp ลงใน $ZrO_2-Al_2O_3$ ที่มีต่อความแข็งแรง โดยใช้อัตราส่วน $ZrO_2 : Al_2O_3$ เท่ากับ 4 : 1 หรือเท่ากับ 80wt% ZrO_2 -20wt% Al_2O_3 ซึ่งทำการเตรียม $ZrO_2-Al_2O_3$ โดยเปรียบเทียบกัน 2 วิธีระหว่าง Nano-composite powder และ Convectionally mixed powder จากนั้นทำการเตรียม HAp ในปริมาณที่แตกต่างกันคือ 5 10 20 30 และ 40Vol%HAp แล้วทำการขึ้นรูปด้วยวิธี Hot Press ใน Graphite mold ที่อุณหภูมิ 1400°C โดยใช้แรงดัน 30 MPa เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ผลการทดลองพบว่า การเตรียม $ZrO_2-Al_2O_3$ Nano-composite จะมีค่าความแข็งแรงมากกว่า $ZrO_2-Al_2O_3$ จากการเตรียมโดย Convectionally mixed และการเติม 30Vol%HAp ลงใน $ZrO_2-Al_2O_3$ Nano-composite เป็นอัตราส่วนที่เหมาะสมที่สุดสำหรับการใช้งานเพื่อรับ Load-bearing และมีค่าความแข็งแรงมากที่สุดคือ 800 MPa นอกจากนี้ยังมีเฟสของ Tricalcium phosphate (TCP) เกิดขึ้นมากที่สุด ซึ่งมีความสามารถจะละลายและสร้างเป็นกระดูกในร่างกายได้ดีกว่า HAp เพียงอย่างเดียว

ซึ่งจากการศึกษางานวิจัยต่าง ๆ พบว่าอะลูมินาและเซอร์โคเนียนั้นมีสมบัติเด่นในการช่วยปรับปรุงสมบัติเชิงกลให้กับวัสดุชีวภาพเชิงประกอบทั้งนี้ก็ขึ้นอยู่กับปริมาณวิญภาค และอุณหภูมิการเผาผลาญที่เหมาะสม