

การปรับปรุงสมบัติเชิงกลของวัสดุชีวภาพเชิงประกอบ
ไฮดรอกซีแอปาทิต-อะลูมินาด้วยอนุภาคเซอร์โคเนีย

นายไพรัช ทองละเอียด

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิศวกรรมเซรามิก

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ปีการศึกษา 2553

**MECHANICAL PROPERTIES IMPROVEMENT OF
HYDROXYAPATITE-ALUMINA BIOCOMPOSITE
WITH ZIRCONIA PARTICLES**

Pairach Thonglaied

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for the

Degree of Master of Engineering in Ceramic Engineering

Suranaree University of Technology

Academic Year 2010

การปรับปรุงสมบัติเชิงกลของวัสดุชีวภาพเชิงประกอบ
ไฮดรอกซีแอปาทิต-อะลูมินาด้วยอนุภาคเซอร์โคเนีย

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี อนุมัติให้บัณฑิตวิทยาลัยรับเป็นหนึ่งของการศึกษา
ตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

(รศ. ดร.สุทิน กุหาเรืองรอง)

ประธานกรรมการ

(ผศ. ดร.สุขเกษม กังวานตระกูล)

กรรมการ (อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์)

(ผศ. ดร.สุธรรม ศรีหล่มสัก)

กรรมการ

(ผศ. ดร.ศิริรัตน์ ทับสูงเนิน รัตนจันทร์)

กรรมการ

(ศ. ดร.ชูกิจ ลิมปิจำนงค์)

รองอธิการบดีฝ่ายวิชาการ

(รศ. น.อ. ดร.วรพจน์ ขำพิศ)

คณบดีสำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์

ไพรัช ทองละเอียด : การปรับปรุงสมบัติเชิงกลของวัสดุชีวภาพเชิงประกอบไฮดรอกซีแอปาทิต์-อะลูมินาด้วยอนุภาคเซอร์โคเนีย (MECHANICAL PROPERTIES IMPROVEMENT OF HYDROXYAPATITE-ALUMINA BIOCOMPOSITE WITH ZIRCONIA PARTICLES)
อาจารย์ที่ปรึกษา : ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.สุขเกษม กังวานตระกูล, 124 หน้า.

งานวิจัยนี้ทำการศึกษาอิทธิพลของเซอร์โคเนีย ที่มีต่อสมบัติเชิงกลของวัสดุเชิงประกอบไฮดรอกซีแอปาทิต์-อะลูมินา โดยมีวัตถุประสงค์เพื่อปรับปรุงสมบัติเชิงกลของวัสดุเชิงประกอบไฮดรอกซีแอปาทิต์-อะลูมินา โดยเฉพาะอย่างยิ่งด้านความแข็งแรง ความแข็ง และความเหนียว โดยใช้เซอร์โคเนียเป็นสารเติมแต่งสมบัติ เพื่อสามารถใช้งานเป็นวัสดุสำหรับทดแทนกระดูกได้อย่างมีประสิทธิภาพ โดยนำผงไฮดรอกซีแอปาทิต์มาบดผสมกับอะลูมินาปริมาณร้อยละ 20 25 และ 30 โดยปริมาตร และใช้เซอร์โคเนียปริมาณร้อยละ 15 20 และ 25 โดยปริมาตร เป็นสารเติมแต่ง ส่วนผสมจะถูกอัดแห้งและทำการเผาผนึกที่อุณหภูมิต่าง ๆ วัสดุเชิงประกอบที่ผ่านการเผาผนึกจะนำไปวิเคราะห์หาลักษณะเฉพาะ ได้แก่ ความหนาแน่น วัฏภาค โครงสร้างจุลภาค รวมถึงทดสอบความแข็งแรง ความแข็ง และความเหนียว

ผลการทดสอบเชิงกลพบว่าความทนต่อการดัดโค้ง มีค่าสูงสุดเท่ากับ 45.60 ± 2.24 MPa ซึ่งได้จากชิ้นงานที่ใช้อะลูมินาปริมาณร้อยละ 25 และ 4Y เซอร์โคเนีย (เซอร์โคเนียที่เติมร้อยละ 4 โดยโมลิตีเทียมออกไซด์) ร้อยละ 20 โดยปริมาตรที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1500°C ค่าความแข็งมีค่าสูงสุดเท่ากับ 3.73 ± 0.05 GPa ซึ่งได้จากชิ้นงานที่ใช้อะลูมินาปริมาณร้อยละ 30 และ 4Y เซอร์โคเนีย ร้อยละ 15 โดยปริมาตรที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1500°C และค่าความเหนียว มีค่าสูงสุดเท่ากับ 1.04 ± 0.06 MPa.m^{0.5} ซึ่งได้จากชิ้นงานที่ใช้อะลูมินาปริมาณร้อยละ 20 และ 4Y เซอร์โคเนียร้อยละ 25 โดยปริมาตรที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1500°C

สาขาวิชาวิศวกรรมเซรามิก

ปีการศึกษา 2553

ลายมือชื่อนักศึกษา _____

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา _____

PAIRACH THONGLAIED : MECHANICAL PROPERTIES IMPROVEMENT
OF HYDROXYAPATITE-ALUMINA BIOCOMPOSITE WITH ZIRCONIA
PARTICLES. THESIS ADVISOR : ASST. PROF. SUKASEM
KANGWANTRAKOOL, D.Eng., 124 PP.

HYDROXYAPATITE-ALUMINA / ZIRCONIA / BIOCOMPOSITE

The purpose of this work is to study the effect of 4Y-ZrO₂ on mechanical properties of Hap-Al₂O₃ based composites especially to improve the flexural strength, hardness and fracture toughness of biocomposite materials reinforced with ZrO₂ particles for bone replacement. HAp powder was mixed with 20 25 and 30 vol% Al₂O₃ and 15 20 and 25 vol% ZrO₂ as an additive. The mixtures were dry pressed then sintered at different temperatures. Density, phase and microstructure of sintered composites were characterized and also flexural strength, hardness and fracture toughness were measured.

The results showed that the highest flexural strength with 45.60±2.24 MPa was obtained from 25 vol% Al₂O₃ and 20 vol% 4Y-ZrO₂ addition and sintered at 1500°C. The maximum hardness with 3.73±0.05 GPa was obtained from 30 vol% Al₂O₃ and 15 vol% 4Y-ZrO₂ addition and sintered at 1500°C. The maximum fracture toughness with 1.04±0.06 MPa.m^{0.5} was obtained from 20 vol% Al₂O₃ and 25 vol% 4Y-ZrO₂ addition and sintered at 1500°C.

School of Ceramic Engineering

Academic Year 2010

Student's Signature _____

Advisor's Signature _____

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์นี้สำเร็จลุล่วงได้ด้วยดี เนื่องจากผู้วิจัยได้รับกำลังใจและความช่วยเหลือจากผู้มีพระคุณทุกท่านที่ได้กรุณาให้คำปรึกษา แนะนำ ช่วยเหลือ อย่างดียิ่ง อาทิเช่น

อ.ดร.วีระยุทธ ลอประยูร

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์

รศ.ดร.สุทิน คูหาเรืองรอง

ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

ผศ.ดร.สุธรรม ศรีหล่มสัก

กรรมการสอบวิทยานิพนธ์

ผศ.ดร.ศิริรัตน์ ทับสูงเนิน รัตนจันทร์ กรรมการสอบวิทยานิพนธ์

รศ.ดร.จรัสศรี ลอประยูร

อาจารย์สาขาวิชาวิศวกรรมเซรามิก

คุณพันทิพา นำสว่างรุ่งเรือง เจ้าหน้าที่บริหารงานทั่วไป (วิศวกรรมเซรามิก)

คุณสุรพงษ์ เพชรวัตร และคุณจิตติ รินเสนา ที่คอยช่วยเหลือ รับฟังและแก้ไขปัญหาดังกล่าว

ของผู้วิจัยมาโดยตลอด

ขอบคุณเพื่อนบัณฑิตศึกษาสาขาวิชาวิศวกรรมเซรามิกทุกท่าน ที่ให้คำปรึกษาและให้กำลังใจตลอดมา

ขอบคุณกองทุนจากสถาบันวิจัยและพัฒนา มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ขอขอบคุณบุคคลท่านอื่นที่ไม่ได้เอ่ยนาม ได้แก่ เจ้าหน้าที่ประจำศูนย์เครื่องมือต่าง ๆ ที่คอยให้ความช่วยเหลือตลอดจนอำนวยความสะดวกในการใช้เครื่องมือ จนผู้วิจัยสามารถดำเนินการวิจัยจนสำเร็จลุล่วงได้ด้วยดี

ท้ายนี้ขอกราบขอบพระคุณบิดาและมารดา คุณพ่อวัฒน์นะชัย-คุณแม่หัน ทองละเอียด ที่ให้การเลี้ยงดูอบรมสั่งสอน ให้โอกาสทางการศึกษา และเป็นผู้ที่คอยชื่นชมในความสำเร็จของผู้วิจัยมาโดยตลอด

ไพรัช ทองละเอียด

สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อ (ภาษาไทย).....	ก
บทคัดย่อ (ภาษาอังกฤษ).....	ข
กิตติกรรมประกาศ.....	ค
สารบัญ.....	ง
สารบัญตาราง.....	ฉ
สารบัญรูป.....	ญ
บทที่	
1 บทนำ	1
1.1 ความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์การวิจัย.....	2
1.3 ขอบเขตของการวิจัย.....	3
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	3
2 ปรีทัศน์วรรณกรรมและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	4
2.1 ไฮดรอกซีเอปาทิต.....	4
2.1.1 โครงสร้างไฮดรอกซีเอปาทิต.....	4
2.1.2 องค์ประกอบของไฮดรอกซีเอปาทิต.....	5
2.1.3 การเตรียมวัสดุผงไฮดรอกซีเอปาทิต.....	6
2.1.3.1 การเตรียมวัสดุผงจากปฏิกิริยาสถานะของแข็ง.....	6
2.1.3.2 การเตรียมวัสดุผงจากการตกตะกอน.....	8
2.1.3.3 การเตรียมวัสดุผงด้วยเทคนิคไฮโดรเทอร์มอล.....	11
2.1.3.4 การเตรียมวัสดุผงด้วยเทคนิคโซล-เจล.....	12
2.1.3.5 การเตรียมวัสดุผงด้วยวิธี Pechini หรือวิธีพอลิเมอร์เชิงซ้อน.....	15

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

2.2 อะลูมินา.....	17
2.3 เซอร์โคเนีย.....	18
2.4 รูปแบบเสถียรของเซอร์โคเนีย.....	19
2.4.1 Partially Stabilised Zirconia.....	20
2.4.2 Tetragonal Zirconia Polycrystal.....	21
2.4.3 Partially Stabilised Zirconia in a non Zirconia matrix.....	23
2.5 กระบวนการเกิดความเหนียวของเซอร์โคเนีย.....	23
2.5.1 กระบวนการเกิดความเหนียวโดยอาศัยการเปลี่ยนวัฏภาค ของเซอร์โคเนีย.....	23
2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	25
3 วิธีดำเนินการวิจัย.....	32
3.1 อุปกรณ์การทดลอง.....	32
3.2 วัสดุและสารเคมี.....	33
3.2.1 ผงไฮดรอกซีเอปาทาइट (Hydroxyapatite Powder).....	33
3.2.2 ผงอะลูมิเนียมออกไซด์ (Aluminium Oxide Powder).....	33
3.2.3 ผงเซอร์โคเนียมออกไซด์ (Zirconium Oxide Powder).....	33
3.3 วิธีการทดลอง.....	35
3.3.1 การทดลองเบื้องต้น.....	35
3.3.1.1 การ Stabilize เซอร์โคเนียโดยใช้ 4% โมล อิทธิยมออกไซด์ (4Y).....	35
3.3.1.2 การเตรียมผง Stabilize เซอร์โคเนียโดยใช้ 4% โมล อิทธิยมออกไซด์ (4Y).....	36

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

3.3.2 การทดลองในงานวิจัย.....	37
3.3.3 การออกแบบการทดลอง.....	38
3.3.4 การทดสอบลักษณะเฉพาะของสารตั้งต้น.....	39
3.3.4.1 การหาขนาดและการกระจายอนุภาคของตัวอย่าง.....	39
3.3.4.2 การตรวจวิเคราะห์ห้องค์ประกอบทางเฟส.....	40
3.3.5 การเตรียมแผ่นตัวอย่าง.....	41
3.3.6 การเผาผนึกแผ่นตัวอย่าง.....	43
3.3.7 การทดสอบความหนาแน่นของตัวอย่าง.....	44
3.3.8 การทดสอบความทนต่อการตัดโค้ง.....	45
3.3.9 การทดสอบความแข็งจุลภาค.....	46
3.3.10 การหาค่าความเหนียว.....	47
3.3.11 การตรวจสอบโครงสร้างจุลภาค.....	48
3.3.11.1 การเตรียมตัวอย่างเพื่อศึกษาโครงสร้างจุลภาค.....	48
4 ผลการทดลองและอภิปรายผล.....	50
4.1 การศึกษาลักษณะเฉพาะของสารตั้งต้น.....	50
4.1.1 การศึกษาลักษณะเฉพาะของผงไฮดรอกซีเอปาทาइट.....	50
4.1.1.1 การวิเคราะห์ทางวัฏภาคของผงไฮดรอกซีเอปาทาइट.....	51
4.1.1.2 การวิเคราะห์ลักษณะรูปร่างของผงไฮดรอกซีเอปาทาइट.....	51
4.1.1.3 การวิเคราะห์การกระจายขนาดของผงไฮดรอกซีเอปาทาइट.....	52
4.1.2 การศึกษาลักษณะเฉพาะของผงอะลูมินา.....	53
4.1.2.1 การวิเคราะห์ทางวัฏภาคของผงอะลูมินา.....	53
4.1.2.2 การวิเคราะห์ลักษณะรูปร่างของผงอะลูมินา.....	54
4.1.2.3 การวิเคราะห์การกระจายขนาดของผงอะลูมินา.....	55

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

4.1.3 การศึกษาลักษณะเฉพาะของผงเซอร์โคเนีย.....	56
4.1.3.1 การวิเคราะห์ทางวัฏภาคของผงเซอร์โคเนีย.....	56
4.1.3.2 การวิเคราะห์ลักษณะรูปร่างของผงเซอร์โคเนีย.....	57
4.1.3.3 การวิเคราะห์การกระจายขนาดของผงเซอร์โคเนีย.....	58
4.1.4 การศึกษาลักษณะเฉพาะของผงเซอร์โคเนียที่ผ่านการทำให้เสถียร โดยใช้ 4% โมลอิทธิยออกไซด์ (4Y).....	59
4.1.4.1 การวิเคราะห์ทางวัฏภาคของผงเซอร์โคเนียที่ผ่านการ ทำให้เสถียรโดยใช้ 4% โมลอิทธิยออกไซด์ (4Y).....	59
4.2 ผลของปริมาณสารเติมแต่งต่อลักษณะเฉพาะ และสมบัติเชิงกลของ วัสดุชีวภาพเชิงประกอบไฮดรอกซีแอลาไทต์-อะลูมินา/เซอร์โคเนีย หลังผ่านการเผาที่อุณหภูมิแตกต่างกันเป็นเวลา 120 นาที.....	60
4.2.1 ผลของปริมาณสารเติมแต่งต่อความหนาแน่น.....	60
4.2.2 ผลของปริมาณสารเติมแต่งต่อการเปลี่ยนแปลงวัฏภาค.....	63
4.2.3 ผลของปริมาณสารเติมแต่งต่อโครงสร้างจุลภาค.....	70
4.2.3.1 ผลของปริมาณสารเติมแต่งต่อโครงสร้างจุลภาคของวัสดุ ชีวภาพเชิงประกอบที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 1300°C.....	70
4.2.3.2 ผลของปริมาณสารเติมแต่งต่อโครงสร้างจุลภาคของวัสดุ ชีวภาพเชิงประกอบที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 1400°C.....	72
4.2.3.3 ผลของปริมาณสารเติมแต่งต่อโครงสร้างจุลภาคของวัสดุ ชีวภาพเชิงประกอบที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 1500°C.....	73
4.2.4 ผลของปริมาณสารเติมแต่งต่อความทนต่อการตัดโค้ง ความแข็งและความเหนียว.....	75
5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ.....	83
5.1 สรุปผลการวิจัย.....	83
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	84

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

รายการอ้างอิง.....	85
ภาคผนวก	
ภาคผนวก ก. XRD แพทเทิร์นของไฮดรอกซีแอปาทาไทต์ อะลูมินา m-ZrO ₂ และ t-ZrO ₂	88
ภาคผนวก ข. มาตรฐานการทดสอบ ASTM.....	93
ภาคผนวก ค. โครงสร้างจุลภาคของรอยกดจากการทดสอบ ด้วยเครื่อง Microhardness Tester.....	111
ภาคผนวก ง. บทความทางวิชาการที่ได้รับการตีพิมพ์ระหว่างการศึกษา.....	115
ประวัติผู้เขียน.....	124

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1	ค่าความแข็งและค่าความเหนียวของ HAp โดยการเติม ZrO_2 ในปริมาณแตกต่างกัน.....28
2.2	ค่าความหนาแน่นและความแข็งแรงของ HAp ที่ wt% ของ ZrO_2 ที่แตกต่างกัน.....29
2.3	ค่าความแข็งและค่าความแข็งแรงของ HAp ที่มีขนาดอนุภาคของ ZrO_2 ที่แตกต่างกัน.....30
3.1	อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง.....32
3.2	วัสดุและสารเคมีที่ใช้ในการทดลอง.....33
3.3	ค่าองค์ประกอบทางเคมีของสารตั้งต้น.....34
3.4	อัตราส่วนผสมของสารตั้งต้น สารแต่งเติม และอุณหภูมิในการเผาพูนิกของการทดลอง.....39
4.1	ลักษณะเฉพาะของผงไฮดรอกซีแอปาทิต.....50
4.2	ลักษณะเฉพาะของผงอะลูมินา.....53
4.3	ลักษณะเฉพาะของผงเซอร์โคเนีย.....56
4.4	ค่าความหนาแน่นของวัสดุเชิงประกอบแต่ละตัวอย่าง.....60
4.5	ค่าความทนต่อการดัดโค้ง ความแข็งและความเหนียวของวัสดุเชิงประกอบของแต่ละตัวอย่าง ที่ผ่านการเผาพูนิกที่อุณหภูมิที่แตกต่างกัน เป็นเวลา 120 นาที.....75
ก.1	XRD แพทเทิร์นของไฮดรอกซีแอปาทิต.....89
ก.2	XRD แพทเทิร์นของอะลูมินา.....90
ก.3	XRD แพทเทิร์นของ m- ZrO_291
ก.4	XRD แพทเทิร์นของ t- ZrO_292

สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
2.1 โครงสร้างของไฮดรอกซีแอปาทิต์.....	5
2.2 XRD แพทเทิร์นของผงไฮดรอกซีแอปาทิต์เตรียมโดยวิธีการตกตะกอน.....	6
2.3 XRD แพทเทิร์นของผงไฮดรอกซีแอปาทิต์ที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่าง ๆ.....	7
2.4 แผนภาพแสดงกลไกการเกิดวัสดุผงไฮดรอกซีแอปาทิต์.....	9
2.5 รูปไมโครกราฟของผงไฮดรอกซีแอปาทิต์ ทำให้แห้งที่100°C/12h.....	10
2.6 XRD แพทเทิร์นของผงไฮดรอกซีแอปาทิต์ แคลไซน์ที่อุณหภูมิต่าง ๆ.....	10
2.7 ผลึกไฮดรอกซีแอปาทิต์ที่เตรียมโดยวิธีไฮโดรเทอร์มอล.....	12
2.8 การสังเคราะห์ไฮดรอกซีแอปาทิต์ด้วยวิธีโซล-เจล.....	14
2.9 XRD แพทเทิร์นของผงไฮดรอกซีแอปาทิต์ ที่ถูกทิ้งไว้ 4 h และแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700°C.....	15
2.10 การสังเคราะห์วัสดุผงไฮดรอกซีแอปาทิต์โดยวิธีพอลิเมอร์เชิงซ้อน.....	16
2.11 โครงสร้างของอะลูมินา.....	17
2.12 การเปลี่ยนวัฏภาคของเซอร์โคเนีย ณ อุณหภูมิต่าง ๆ.....	18
2.13 ลักษณะของโครงสร้างจุลภาคของเซอร์โคเนีย ทั้ง 3 ระบบ.....	19
2.14 แผนภูมิวัฏภาคของ MgO ใน ZrO ₂	21
2.15 แผนภูมิวัฏภาคของ Y ₂ O ₃ ใน ZrO ₂	22
2.16 ผลของปริมาณสารสร้างความเสถียรกับขนาด Critical Grain Size.....	23
2.17 แสดงการเกิดความเหนียวโดยอาศัยการเปลี่ยนวัฏภาค.....	24
2.18 ค่าความแข็งแรงและค่าความเหนียวของ HAp โดยการเติม Tetragonal ZrO ₂ Polycrystalline (TZP) และเติม Al ₂ O ₃ ที่ปริมาณแตกต่างกันและเปรียบเทียบ เทียบกันระหว่างการผสมปกติ (Mixing) และการเคลือบ.....	26
2.19 ค่าความแข็งแรงและค่าความเหนียวของ HAp โดยการเติม Tetragonal ZrO ₂ Polycrystalline (TZP) และเติม Al ₂ O ₃ ที่ปริมาณแตกต่างกัน.....	27
2.20 ค่าความแข็งแรงของ HAp โดยการเติม ZrO ₂ ในปริมาณแตกต่างกัน.....	28
2.21 ค่าความเหนียวของ HAp ที่มีขนาดอนุภาคของ ZrO ₂ ที่แตกต่างกัน.....	31

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
3.1	แผนผังขั้นตอนการ Stabilize เซอร์โคเนียโดยใช้ 4% โมลอิทธิพลออกไซด์ (4Y).....
	35
3.2	กราฟข้อมูลในการเผาผนึกแผ่นตัวอย่างการเตรียมผง Stabilize เซอร์โคเนียโดยใช้ 4% โมลอิทธิพลออกไซด์ (4Y).....
	36
3.3	แผนผังขั้นตอนและวิธีการทดลอง ตามการทดลองที่ 1.....
	37
3.4	การตรวจสอบลักษณะเฉพาะและการตรวจสอบสมบัติเชิงกลของแผ่นตัวอย่างวัสดุเชิงประกอบ.....
	38
3.5	เครื่อง Particle Size Analyzer.....
	40
3.6	เครื่อง X-ray Diffraction, XRD.....
	41
3.7	เครื่องอัดแบบไฮดรอลิกแรงอัดขนาด 11 ตัน.....
	42
3.8	กราฟข้อมูลในการเผาผนึกแผ่นตัวอย่าง.....
	43
3.9	การเรียงลำดับในการจัดด้วยกระดาษทรายจากเบอร์ที่มีความหยาบไปหาละเอียด.....
	46
3.10	ลักษณะรอยกดและความยาวรอยแตกของชิ้นงาน.....
	48
3.11	เครื่อง Ion Sputtering Device.....
	49
3.12	กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด.....
	49
4.1	XRD แพทเทิร์น ของผงไฮดรอกซีแอปาทาइट.....
	51
4.2	รูปไมโครกราฟของผงไฮดรอกซีแอปาทาइटจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด.....
	52
4.3	การกระจายขนาดอนุภาคของไฮดรอกซีแอปาทาइट.....
	52
4.4	XRD แพทเทิร์น ของผงอะลูมินา.....
	54

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.5 รูปไมโครกราฟของผงอะลูมินาจากกล้องจุลทรรศน์ อิเล็กตรอนแบบส่องกราด.....	55
4.6 การกระจายขนาดอนุภาคของอะลูมินา.....	55
4.7 XRD แพทเทิร์น ของผงเซอร์โคเนีย	57
4.8 รูปไมโครกราฟของผงเซอร์โคเนียจากกล้องจุลทรรศน์ อิเล็กตรอนแบบส่องกราด.....	58
4.9 การกระจายขนาดอนุภาคของเซอร์โคเนีย.....	58
4.10 XRD แพทเทิร์น ของผง 4Yเซอร์โคเนีย	59
4.11 ค่าความหนาแน่นของวัสดุเชิงประกอบที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิต่าง ๆ.....	61
4.12 โครงสร้างจุลภาคแสดงรอยร้าวที่เกิดขึ้นในไฮดรอกซีแอปาทิต์ ที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1500°C.....	62
4.13 XRD แพทเทิร์นของตัวอย่างที่ส่วนผสมต่าง ๆ ผ่านการเผาผนึกที่ อุณหภูมิ1300°C.....	63
4.14 XRD แพทเทิร์นของตัวอย่างที่ส่วนผสมต่าง ๆ ผ่านการเผาผนึกที่ อุณหภูมิ1400°C.....	64
4.15 XRD แพทเทิร์นของตัวอย่างที่ส่วนผสมต่าง ๆ ผ่านการเผาผนึกที่ อุณหภูมิ1500°C.....	65
4.16 XRD แพทเทิร์นของชิ้นงานไฮดรอกซีแอปาทิต์ร้อยละ 100 โดยปริมาตร.....	67
4.17 XRD แพทเทิร์นของชิ้นงานซึ่งประกอบด้วยอะลูมินาร้อยละ 30 โดยปริมาตร และ 4Yเซอร์โคเนียร้อยละ 15 โดยปริมาตร หลังผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ ที่แตกต่างกัน.....	68
4.18 XRD แพทเทิร์น ของชิ้นงานซึ่งประกอบด้วยอะลูมินาร้อยละ 25 โดยปริมาตร และ 4Yเซอร์โคเนียร้อยละ 20 โดยปริมาตร หลังผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ ที่แตกต่างกัน.....	69

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.19 XRD แพทเทิร์น ของชิ้นงานซึ่งประกอบด้วยอะลูมินาร้อยละ 20 โดยปริมาตร และ 4Yเซอร์โคเนียร้อยละ 25 โดยปริมาตร หลังผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิที่แตกต่างกัน.....	70
4.20 โครงสร้างจุลภาคของแต่ละตัวอย่างที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1300°C.....	71
4.21 โครงสร้างจุลภาคของแต่ละตัวอย่างที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1400°C.....	72
4.22 โครงสร้างจุลภาคของแต่ละตัวอย่างที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1500°C.....	74
4.23 ค่าความทนต่อการดัดโค้งของวัสดุเชิงประกอบที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิต่าง ๆ.....	76
4.24 ค่าความแข็งของวัสดุเชิงประกอบที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิต่าง ๆ.....	77
4.25 ค่าความเหนียวของวัสดุเชิงประกอบที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิต่าง ๆ.....	78
4.26 ตัวอย่างโครงสร้างจุลภาคของรอยกดจากการทดสอบด้วยเครื่อง Microhardness Tester.....	80
4.27 ตัวอย่างโครงสร้างจุลภาคของรอยร้าวที่เกิดจากกดด้วยเครื่อง Microhardness Tester.....	81
ค1. โครงสร้างจุลภาคแสดงรอยกดของแต่ละตัวอย่างที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1300°C.....	112
ค2. โครงสร้างจุลภาคแสดงรอยกดของแต่ละตัวอย่างที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1400°C.....	113
ค3. โครงสร้างจุลภาคแสดงรอยกดของแต่ละตัวอย่างที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1500°C.....	114

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความสำคัญของปัญหา

ในปัจจุบันนักวิจัยได้มีความพยายามที่จะพัฒนาวัสดุสำหรับทดแทนกระดูกและฟันที่ใช้ในร่างกาย เพื่อให้มีประสิทธิภาพ และสมบัติสูงสุดในการใช้งานที่ใกล้เคียงกับกระดูกและฟันจริง ซึ่งวัสดุไฮดรอกซีแอปพาไทต์ ($\text{HAp:Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) เป็นที่นิยมเป็นอย่างมากที่นำมาใช้เป็นวัสดุแทนที่กระดูกและฟัน เนื่องจากมีโครงสร้างลักษณะทางเคมีที่มีลักษณะคล้ายกับโครงสร้างทางเคมีของกระดูกของสัตว์มีกระดูกสันหลังทั่วไป แต่อย่างไรก็ตามไฮดรอกซีแอปพาไทต์ก็ยังมีข้อจำกัดในด้านสมบัติเชิงกล โดยเฉพาะอย่างยิ่งการรับแรงทางกลขณะใช้งานเมื่อเปรียบเทียบกับกระดูกจริง ซึ่งเป็นข้อจำกัดในการใช้งานหากเลือกใช้ไฮดรอกซีแอปพาไทต์เพียงอย่างเดียว ดังนั้นได้มีการคิดวิธีที่จะปรับปรุงและพัฒนาสมบัติของไฮดรอกซีแอปพาไทต์ให้ดียิ่งขึ้น เพื่อสามารถใช้งานเป็นวัสดุสำหรับทดแทนกระดูกได้อย่างมีประสิทธิภาพ สำหรับการพัฒนาสมบัติเชิงกลของไฮดรอกซีแอปพาไทต์นั้นจะมีอยู่ 2 วิธี ได้แก่

1. การทำ Macrocomposite material หรือ การนำวัสดุโลหะมาทำการเคลือบ (Coating) ด้วยไฮดรอกซีแอปพาไทต์ แต่อย่างไรวิธีนี้ก็ยังมีข้อจำกัดในเรื่องของสมบัติทางกายภาพและทางความร้อนที่แตกต่างของวัสดุโลหะกับไฮดรอกซีแอปพาไทต์

2. การทำ Microscale composite material หรือการเสริมแรงไฮดรอกซีแอปพาไทต์ด้วยวัสดุเซรามิก หรือโลหะ ในลักษณะของผง (Powder) เม็ด (Particles) หรือ เส้นใย (Fiber) ซึ่งวิธีนี้เป็นวิธีที่นักวิจัยให้ความสนใจและกำลังพัฒนาอยู่ในปัจจุบัน แต่อย่างไรก็ตามการปรับปรุงสมบัติเชิงกลของไฮดรอกซีแอปพาไทต์เพื่อให้มีประสิทธิภาพและได้ผลเป็นที่น่าพอใจ ในทางปฏิบัตินั้นมีสิ่งที่ต้องคำนึงถึงดังนี้

1. ความแข็งแรง (Strength) และ โมดูลัสของสภาพยืดหยุ่น (Elastic modulus) ของเฟสเสริมแรง (Reinforcing phase) จะต้องสูงกว่าเฟสเนื้อหลัก (Matrix phase)

2. ความแข็งแรงของผิวหน้ารอยต่อ (Interfacial Strength) ระหว่างเฟสเนื้อหลักและเฟสเสริมแรงจะต้องไม่แข็งและอ่อนเกินไปและไม่เกิดปฏิกิริยาต่อกัน

3. ในการเติมเฟสเสริมแรงเพื่อให้เกิดประสิทธิภาพมากที่สุด เฟสเสริมแรงจะต้องมีค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อน (Coefficient of thermal expansion, COE) ใกล้เคียงกับเฟสเนื้อหลักมีฉะนั้น ในระหว่างการเย็นตัวลง (Cooling) จะเกิดรอยร้าวภายใน (Microcrack) ที่บริเวณเฟสเสริมแรงและจะส่งผลทำให้คุณสมบัติเชิงกลของวัสดุเชิงประกอบไม่ดี

ดังนั้นการทำ Microscale composites material โดยการเสริมแรงไฮดรอกซีแอปาทาइटด้วยวัสดุเซรามิกที่สามารถเพิ่มความแข็งแรง ความเหนียวและมีสมบัติความเข้ากันได้ทางชีวภาพ (Biocompatibility) ของไฮดรอกซีแอปาทาइटจึงเป็นวิธีที่มีความเป็นไปได้ ซึ่งอะลูมินา (Al_2O_3) ก็เป็นวัสดุที่ถูกจัดว่ามีความเฉื่อยต่อการทำปฏิกิริยาทางเคมี (Chemical inertness) และไม่เป็นพิษ ที่ถูกนำมาใช้เป็นวัสดุเสริมแรงในไฮดรอกซีแอปาทาइट โดยการเติมอะลูมินาลงไปในไฮดรอกซีแอปาทาइटนั้นจะสามารถเพิ่มความแข็งแรงให้กับไฮดรอกซีแอปาทาइटได้ แต่อย่างไรก็ตามถึงแม้จะทำให้ความแข็งแรงนั้นจะสูงขึ้นแต่สมบัติด้านความเหนียวยังไม่เป็นที่น่าพอใจ ดังนั้นจึงควรพิจารณาปรับปรุงสมบัติด้านความเหนียวของไฮดรอกซีแอปาทาइटด้วย ซึ่งวัสดุที่มีศักยภาพในการเพิ่มความเหนียวคือ เซอร์โคเนีย (ZrO_2) ซึ่งถือได้ว่าเป็นวัสดุที่มีสมบัติความเข้ากันได้ทางชีวภาพ อีกชนิดหนึ่งและมีค่าความแข็งแรงและความเหนียวที่สูง เหมาะสมที่จะนำมาเป็นวัสดุสารเติมแต่งสมบัติทางกลในวัสดุชีวภาพเชิงประกอบไฮดรอกซีแอปาทาइट-อะลูมินา เพื่อให้ได้สมบัติทางกลที่ดีขึ้น

ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงได้นำอนุภาคเซอร์โคเนียมาใช้เป็นสารเติมแต่งสมบัติทางกลให้แก่วัสดุชีวภาพเชิงประกอบไฮดรอกซีแอปาทาइट-อะลูมินา โดยเฉพาะอย่างยิ่งสมบัติด้านความเหนียวเนื่องจากเซอร์โคเนียนั้นมีสมบัติด้านความเหนียวที่เด่นกว่าเซรามิกชนิดอื่น ๆ

1.2 วัตถุประสงค์การวิจัย

1.2.1 เพื่อปรับปรุงสมบัติเชิงกลของวัสดุชีวภาพเชิงประกอบไฮดรอกซีแอปาทาइट-อะลูมินา โดยการใช้อนุภาคเซอร์โคเนียให้ได้ค่าความแข็งแรง ความแข็งและความเหนียวที่มากกว่าไฮดรอกซีแอปาทาइट 50%

1.2.2 เพื่อศึกษาผลของปริมาณเซอร์โคเนียและภาวะที่ใช้ในการเผาพูนิกได้แก่ อุณหภูมิ ที่มีผลต่อสมบัติเชิงกลของวัสดุชีวภาพเชิงประกอบไฮดรอกซีแอปาทาइट-อะลูมินา โดยการใช้อนุภาคเซอร์โคเนีย

1.2.3 เพื่อศึกษาลักษณะเฉพาะของวัสดุชีวภาพเชิงประกอบได้แก่ วัฏภาค โครงสร้างจุลภาค และความหนาแน่น

1.2.4 เพื่อศึกษากลไกของการเกิดวัฏภาคต่าง ๆ ที่มีผลต่อสมบัติเชิงกลของวัสดุชีวภาพเชิงประกอบไฮดรอกซีแอปาทาइट-อะลูมินา โดยการใช้อนุภาคเซอร์โคเนีย

1.2.5 เพื่อศึกษากลไกการเกิดความเหนียว ของวัสดุชีวภาพเชิงประกอบไฮดรอกซีแอปาทิต-อะลูมินาโดยการใช้อ่อนภาคเซอร์โคเนีย

1.3 ขอบเขตของการวิจัย

1.3.1 ตรวจสอบปริมาณเซอร์โคเนียที่มีผลต่อสมบัติเชิงกลของวัสดุชีวภาพเชิงประกอบไฮดรอกซีแอปาทิต-อะลูมินาโดยการใช้อ่อนภาคเซอร์โคเนีย

1.3.2 ตรวจสอบตัวแปรที่สำคัญและภาวะที่ใช้ในการเผาผนึกวัสดุชีวภาพเชิงประกอบไฮดรอกซีแอปาทิต-อะลูมินาโดยการใช้อ่อนภาคเซอร์โคเนีย

1.3.3 ตรวจสอบวิภาค โครงสร้างจุลภาค (Microstructure) และความหนาแน่นของวัสดุชีวภาพเชิงประกอบไฮดรอกซีแอปาทิต-อะลูมินาโดยการใช้อ่อนภาคเซอร์โคเนีย

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1.4.1 ทำให้ทราบถึงภาวะหรือตัวแปรที่สำคัญที่มีผลต่อสมบัติเชิงกลของวัสดุชีวภาพเชิงประกอบไฮดรอกซีแอปาทิต-อะลูมินาโดยการใช้อ่อนภาคเซอร์โคเนีย

1.4.2 ทำให้ทราบถึงสมบัติเชิงกลของวัสดุชีวภาพเชิงประกอบไฮดรอกซีแอปาทิต-อะลูมินาโดยการใช้อ่อนภาคเซอร์โคเนีย

1.4.3 ทำให้ทราบเทคโนโลยีในการผลิตวัสดุชีวภาพเชิงประกอบไฮดรอกซีแอปาทิต-อะลูมินาโดยการใช้อ่อนภาคเซอร์โคเนีย เพื่อนำไปสู่การผลิตเชิงพาณิชย์ และสามารถลดการพึ่งพาเทคโนโลยีจากต่างประเทศได้

บทที่ 2

ปรีทัศน์วรรณกรรมและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

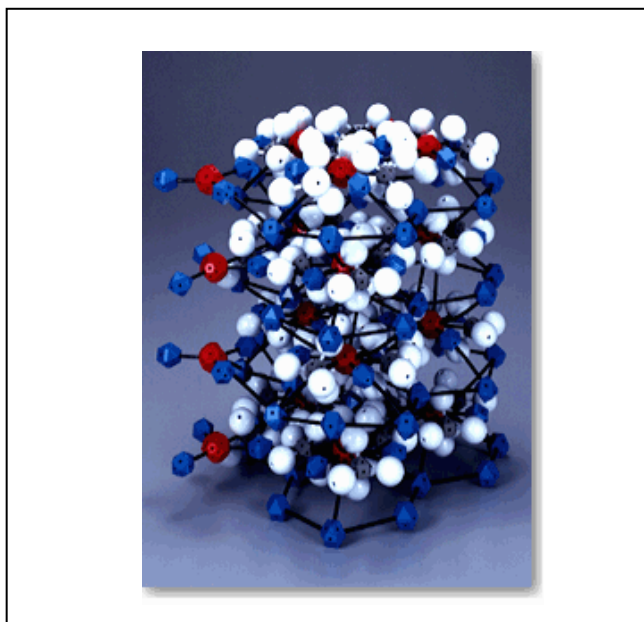
2.1 ไฮดรอกซีแอปาไทต์

ไฮดรอกซีแอปาไทต์ (Hydroxyapatite, HAp) มีสูตรทางเคมีเป็น $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ จัดเป็นวัสดุโครงสร้างลักษณะทางเคมี ที่มีลักษณะคล้ายกับโครงสร้างทางเคมีของกระดูกของสัตว์มีกระดูกสันหลังทั่วไปและเป็นวัสดุที่มีสมบัติความเข้ากันได้ทางชีวภาพ (Biocompatibility) อย่างดีเยี่ยมกับเนื้อเยื่อแข็งของมนุษย์ (Human hard tissue) วัสดุนี้นี้จึงถูกนำมาศึกษาเพื่อที่จะถูกนำมาใช้ประโยชน์เป็นวัสดุแทนกระดูก (Bone replacement material) แต่การใช้วัสดุไฮดรอกซีแอปาไทต์ที่สังเคราะห์ขึ้นมา ค่อนข้างจำกัดในเรื่องของการนำมาใช้เฉพาะเป็นวัสดุแบบไม่รองรับน้ำหนัก (Non-load-bearing implant) เท่านั้น ทั้งนี้เพราะว่าไฮดรอกซีแอปาไทต์มีสมบัติเชิงกลที่ไม่ดี กล่าวคือ ความแข็งแรง (Strength) และความต้านทานต่อการแตก (Fracture toughness) ต่ำ เมื่อเทียบกับกระดูกจริงของมนุษย์ผลสืบเนื่องมาจากความแตกต่างทางด้านองค์ประกอบรอง (Minor composition) และโครงสร้างจุลภาค (Microstructure) ระหว่างกระดูกจริงกับวัสดุสังเคราะห์ไฮดรอกซีแอปาไทต์ โดยทั่วไปแล้ววัสดุสังเคราะห์ไฮดรอกซีแอปาไทต์จะเป็นแบบ ไอโซโทรปิก (Isotropic) คือสมบัติไม่ขึ้นกับทิศทางหรือการจัดตัวของผลึกและส่วนใหญ่มีขนาดเกรน (Grain size) ที่ใหญ่กว่ากระดูกจริง นอกจากนี้กระดูกจริงจะประกอบไปด้วยวัสดุผสมระหว่างสารอินทรีย์คอลลาเจน (Organic collagen) และสารอนินทรีย์ คือ แอปาไทต์ชีวภาพ (Biological apatite) ดังนั้นโครงสร้างของวัสดุสังเคราะห์ของไฮดรอกซีแอปาไทต์ จึงต้องเข้าได้ดีกับองค์ประกอบของกระดูกจริงและต้องมีสมบัติเชิงกลที่ดี

2.1.1 โครงสร้างไฮดรอกซีแอปาไทต์

ในเทอมของแอปาไทต์ (Apatite) อธิบายได้ว่าเป็นกลุ่มของสารประกอบที่มีโครงสร้างเหมือนกันแต่ไม่จำเป็นต้องมีองค์ประกอบเดียวกันกับไฮดรอกซีแอปาไทต์ โดยเฉพาะแคลเซียมไฮดรอกซีแอปาไทต์ ซึ่งอยู่ในรูปของสารประกอบ $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ โครงสร้างของแคลเซียมไฮดรอกซีแอปาไทต์แสดงตำแหน่งที่แน่นอนในผลึก ซึ่งถูกกำหนดจากแร่ธาตุแต่ละธาตุ โดย Beavers and Malntype (Beavers et al., 1956) ซึ่งต่อมาภายหลังได้มีการกำหนดตำแหน่งของอะตอมขึ้นมาใหม่จากการสังเคราะห์วัสดุไฮดรอกซีแอปาไทต์ (Key et al., 1992) โดยโครงสร้าง

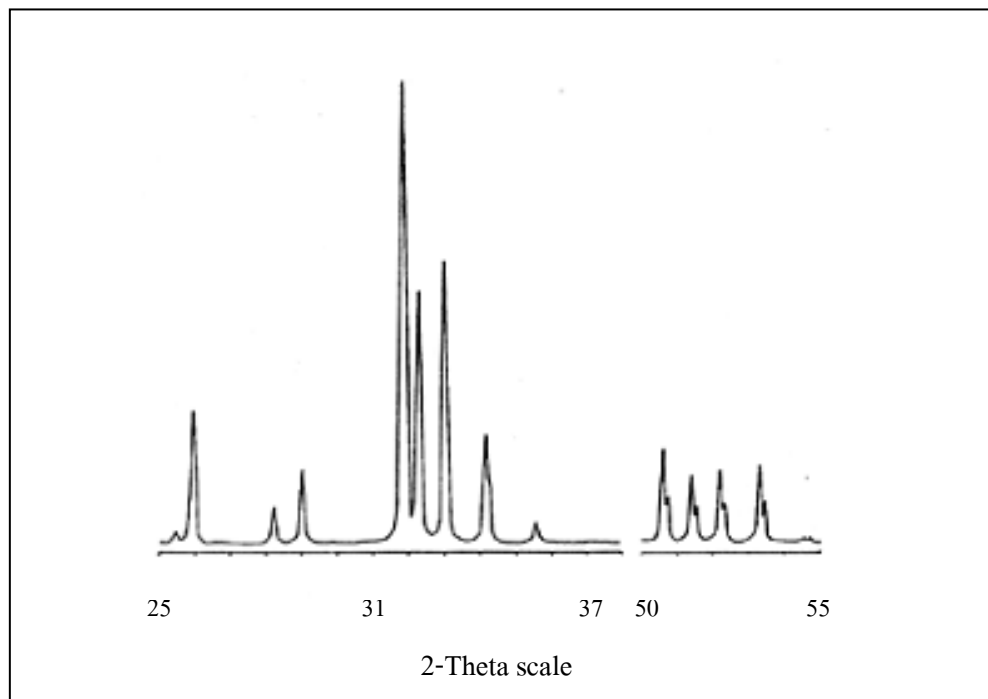
แคลเซียมไฮดรอกซีแอปพาไทต์จะมีโครงสร้างแบบเฮกซะโกนอลมีกลุ่มปริภูมิ (Space group) P63/m มีค่า $a = b = 9.43$ และ $c = 6.88$ angstrom และมุม $\alpha = \beta = 90$, $\gamma = 120^\circ$ ดังรูปที่ 2.1



รูปที่ 2.1 โครงสร้างของไฮดรอกซีแอปพาไทต์ (<http://www.hgs-model.com>)

2.1.2 องค์ประกอบของไฮดรอกซีแอปพาไทต์

ไฮดรอกซีแอปพาไทต์บริสุทธิ์มีองค์ประกอบทางทฤษฎีคือ 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 แพทเทิร์นแสดงวิฤภาคจะเป็นดังภาพ 2.2 ถ้าอัตราส่วนระหว่าง Ca/P น้อยกว่า 1.67 โดยโมล จะได้ไฮดรอกซีแอปพาไทต์ที่มีเฟสอื่นปนอยู่หรือวิฤภาคอื่นเช่น TTCP (Tetracalcium phosphate, $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_{11}$, หรือ $\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$) ถ้าอัตราส่วนระหว่าง Ca/P มากกว่า 1.67 โดยโมลจะได้เฟส CaO ปนอยู่กับเฟสของไฮดรอกซีแอปพาไทต์ โดยในเชิงพาณิชย์อัตราส่วนโดยโมลระหว่าง Ca/P ของวัสดุไฮดรอกซีแอปพาไทต์จะอยู่ในช่วง 1.57-1.70 (Fischer-Brandeis et al., 1987)



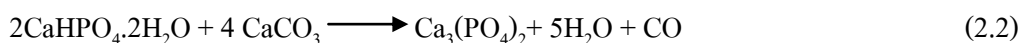
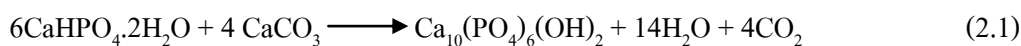
รูปที่ 2.2 XRD แพทเทิร์นของผงไฮดรอกซีแอปาทาไทต์เตรียมโดยวิธีการตกตะกอน ที่มีอัตราส่วนโดยโมลระหว่าง Ca/P เท่ากับ 1.67 (Hench and Wilson, 1993)

2.1.3 การเตรียมวัสดุผงไฮดรอกซีแอปาทาไทต์

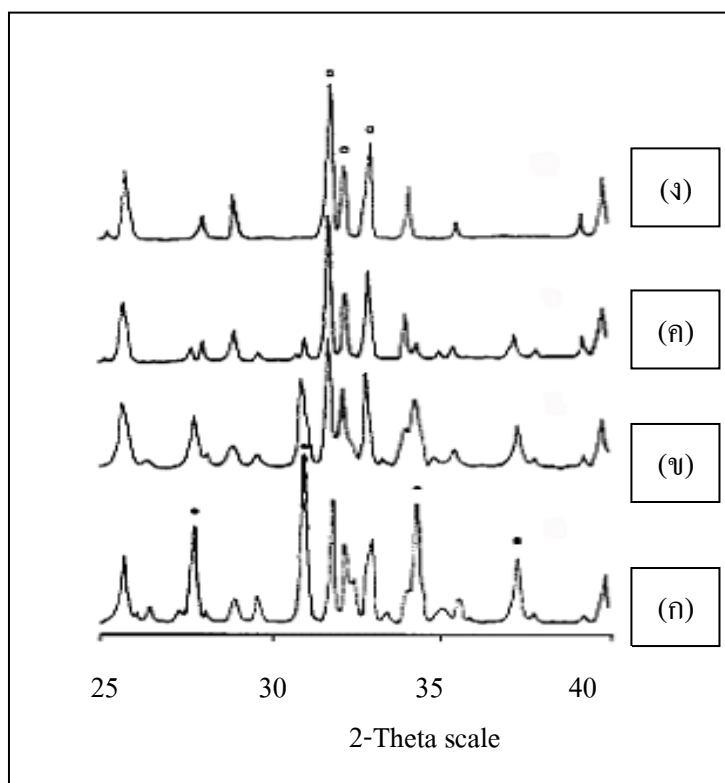
การเตรียมวัสดุไฮดรอกซีแอปาทาไทต์มีอยู่หลายวิธี ซึ่งแต่ละวิธีมีขั้นตอนการเตรียมและข้อดีข้อเสียแตกต่างกันไป วิธีหลัก ๆ ที่ใช้กันอยู่ในปัจจุบันมีอยู่ 5 วิธี ได้แก่ การเตรียมวัสดุผงจากปฏิกิริยาสถานะของแข็ง การเตรียมวัสดุผงจากการตกตะกอน การเตรียมวัสดุผงด้วยเทคนิคไฮโดรเทอร์มอล การเตรียมวัสดุผงด้วยเทคนิคโซล-เจลและวิธีการสังเคราะห์วัสดุผงโดยวิธี Pechini หรือวิธีพอลิเมอร์เชิงซ้อน โดยแต่ละวิธีมีรายละเอียดโดยสรุปดังต่อไปนี้

2.1.3.1 การเตรียมวัสดุผงจากปฏิกิริยาสถานะของแข็ง

การเตรียมวัสดุผงจากปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid state reaction) เป็นวิธีการที่อาศัยการเกิดปฏิกิริยาเคมีระหว่างสารตั้งต้นที่สถานะเป็นของแข็งผสมกันอยู่ ซึ่งเป็นวิธีการที่นิยมใช้ในการเตรียมผงพวกสารประกอบออกไซด์เชิงซ้อน โดยใช้สารพวกคาร์บอนเนตในเตรตซัลไฟด์แอซิเตท และออกซาเลตเป็นสารตั้งต้น ตัวอย่างเช่น การสังเคราะห์วัสดุผงเซรามิก 2 โครงสร้างของไฮดรอกซีแอปาทาไทต์ ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, HAp) และเบต้า-ไตรแคลเซียมฟอสเฟส ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, β -TCP) จากการทำปฏิกิริยาระหว่าง บรูไซต์ (Brushite, $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) กับแคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO_3) ดังสมการที่ 2.1 และ 2.2 (Yang et al., 1998)



โดยที่การทำปฏิกิริยาของบรูไซต์กับแคลเซียมคาร์บอเนต สามารถเตรียมได้โดยการบดย่อยด้วยลูกบดแบบเปียก (Wet ball milling) หลังจากนั้นทำให้สารละลายแห้งจนกลายเป็นของแข็งที่มีส่วนผสมของบรูไซต์และแคลเซียมคาร์บอเนต จากนั้นให้ความร้อนเพื่อให้เกิดการสลายตัวหรือเกิดปฏิกิริยากันระหว่างสารตั้งต้นต่างชนิดกัน แล้วเกิดเป็นชนิดใหม่ขึ้นมา กระบวนการดังกล่าวเรียกว่า การแคลไซน์ (Calcination)



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

มีปัจจัยอยู่หลายประการที่มีอิทธิพลต่อการเกิดปฏิกิริยาสถานะของแข็งระหว่างอนุภาคของตัวทำปฏิกิริยา เช่น ธรรมชาติทางเคมีของตัวทำปฏิกิริยาและสารที่เกิดขึ้นใหม่ ขนาดของอนุภาค ลักษณะการกระจายตัวของอนุภาค ความแตกต่างของอนุภาคในวัสดุผสม

ความเป็นเนื้อเดียวกันของวัสดุผสม สภาวะของบรรยากาศ อุณหภูมิและระยะเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา โดยทั่วไปแล้ว ถ้าใช้อนุภาคของวัสดุผงที่มีขนาดโต อัตราการเกิดปฏิกิริยาในวัสดุผสมก็จะลดลง เนื่องจากอนุภาคของวัสดุผงต้องเคลื่อนที่ด้วยระยะทางที่ไกลขึ้น นอกจากนี้คุณภาพของการผสมอนุภาคของตัวทำปฏิกิริยาก็เป็นประเด็นสำคัญ ที่มีผลต่อระยะทางในการแพร่ และจำนวนผิวที่อนุภาคสัมผัสกันอีกด้วย

การเตรียมวัสดุผงจากปฏิกิริยาสถานะของแข็งมีค่าใช้จ่ายค่อนข้างน้อย แต่วัสดุผงที่เตรียมได้มักจะมีปัญหาเรื่องการเกาะกลุ่มกันเป็นก้อนโต (Agglomeration) ทำให้ต้องมีการบดย่อยลดขนาดอยู่เสมอ เนื่องจากการบดย่อยต้องมีการใช้ลูกบด (Media ball) จึงมีโอกาทำให้วัสดุผงที่เตรียมได้มีสารแปลกปลอม (Contamination) ปะปนมาด้วย และเมื่อนำไปใช้อาจจะทำให้เกิดเฟสที่ไม่ต้องการเกิดขึ้นในผลิตภัณฑ์ได้

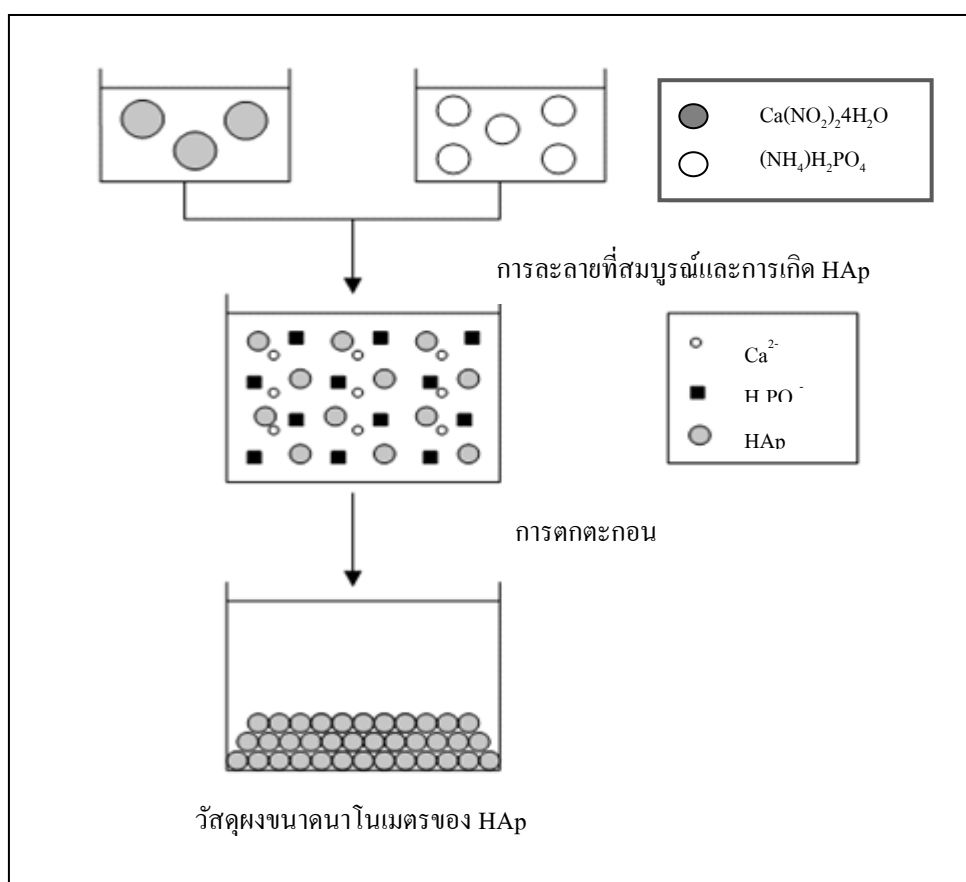
2.1.3.2 การเตรียมวัสดุผงจากการตกตะกอน

การเตรียมวัสดุผงจากการตกตะกอน (Precipitation) เป็นเทคนิคเชิงเคมี ประเภทปริมาณวิเคราะห์ (Quantitative analysis) แบบเปียกประเภทหนึ่งที่มีมานานและถูกนำมาใช้ในการเตรียมสารประกอบของเกลืออนินทรีย์ต่าง ๆ ได้อย่างมากมาย

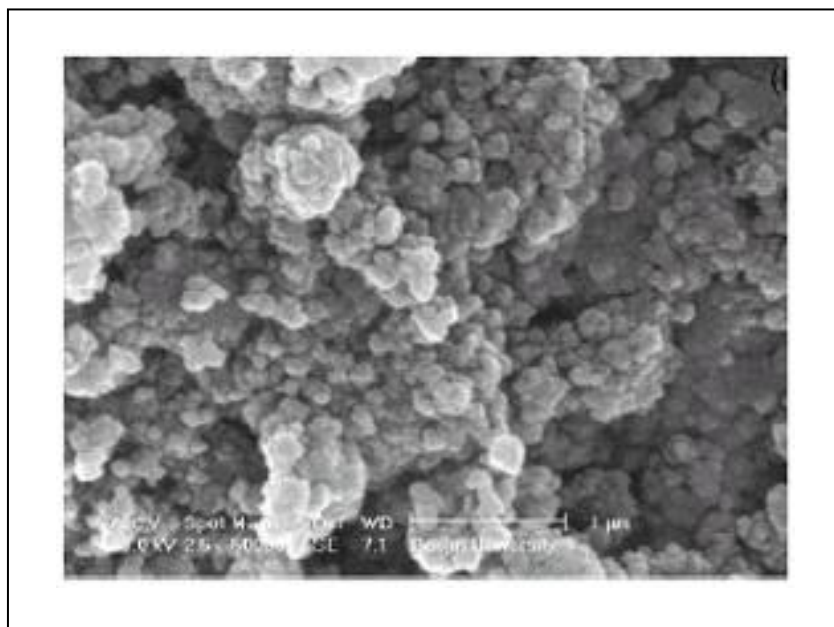
การตกตะกอนเป็นการทำให้โมเลกุลหรือไอออนที่ละลายอยู่ในสารละลายเกิดการแยกตัวออกมาจากสารละลาย โดยอาศัยการเติมสารเคมีที่เหมาะสมที่เรียกว่า ปริซิพพิแทนต์ (Precipitant) อย่างช้า ๆ ในปริมาณที่พอเหมาะ หรือมีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิหรือความดันเพื่อลดขีดความสามารถในการละลายของระบบลดลงทำให้ระบบมีการตกตะกอนเกิดขึ้นได้ ซึ่งการตกตะกอนจะประกอบด้วยกลไกสำคัญคือ การเกิดนิวเคลียส (Nucleation) และการเติบโต (Growth) โมเลกุลหรือไอออนของสารแปลกปลอมที่ปะปนอยู่ในสารละลาย โดยการเกาะแนบอยู่กับพื้นผิวบางส่วนของอนุภาคอะตอม สามารถที่จะทำให้อัตราการเติบโตของระบบเปลี่ยนแปลงได้อยู่เสมอ นอกจากนี้การเติบโตของตะกอนตามแนวแกนของผลึกด้วยอัตราการเติบโตที่แตกต่างกัน ยังเป็นสาเหตุสำคัญที่ทำให้ตะกอนที่ได้มีรูปร่างเป็นแบบขึ้นกับทิศทาง (Anisotropy)

การควบคุมการตกตะกอนนั้น สามารถทำได้ด้วยการควบคุมอัตราการผสมกับอุณหภูมิของสารละลาย นอกจากนี้ยังมีตัวแปรที่สำคัญอื่น ๆ อีก ได้แก่ ความเข้มข้นของสารละลาย ค่าพีเอช (pH) อัตราการผสมกันและการกวนสารละลายให้เข้ากัน ในการตกตะกอนนั้น จำเป็นจะต้องมีการทิ้งสารละลายเอาไว้ช่วงระยะเวลาหนึ่ง เพื่อให้การตกตะกอนเป็นไปอย่างสมบูรณ์ เทคนิคการตกตะกอนสามารถใช้วัสดุผงที่มีความบริสุทธิ์สูงและมีขนาดอนุภาคเล็ก ตัวอย่างการนำเทคนิคการตกตะกอนไปใช้ในการเตรียมวัสดุผงไฮดรอกซีเอปาทาइट จากรายงานวิจัยของ Sung et al., 2004 โดยในการเตรียมจะใช้การทำปฏิกิริยาของแคลเซียมไนเตรต ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) และ

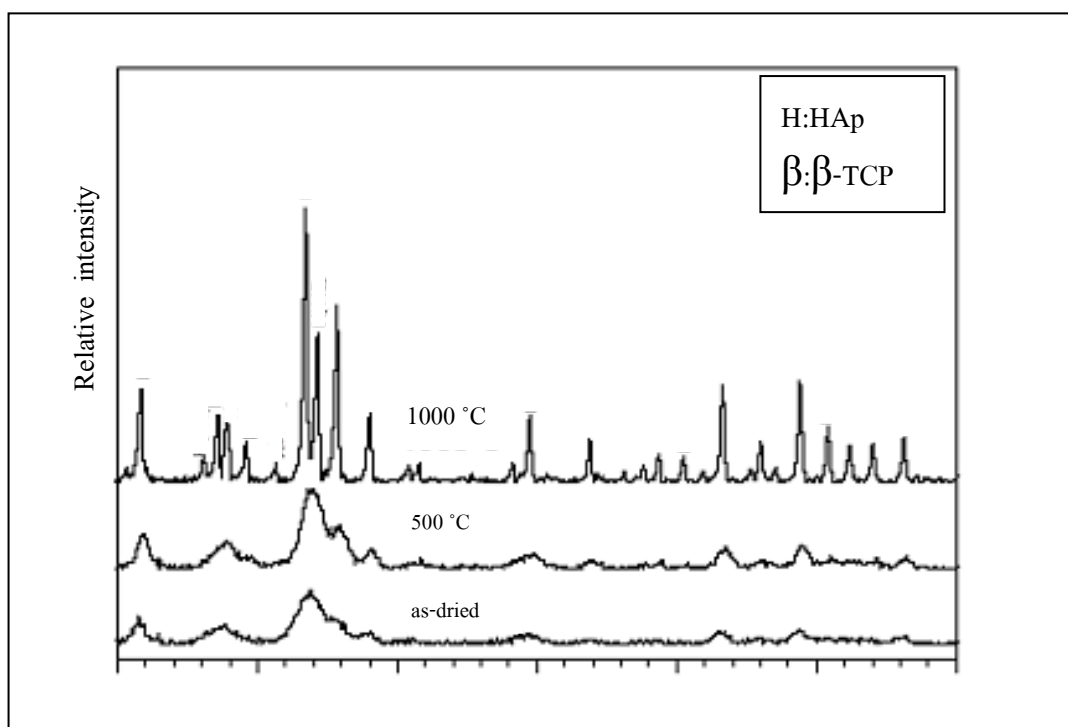
แอมโมเนียมไฮโดรเจนฟอสเฟต ($(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$) ที่ละลายในน้ำกลั่น จากนั้นคนให้สารละลายเข้ากันเป็นเวลา 1 ชั่วโมง ซึ่งจะเกิดการตกตะกอนที่สมบูรณ์แล้วปล่อยให้ทิ้งไว้ 12 ชั่วโมงโดยที่ไม่มีการคน ทำการล้างด้วยน้ำกลั่นแล้วกรองเอาตะกอนจากสารละลายทิ้งให้ตะกอนแห้งที่อุณหภูมิห้องในอากาศ ซึ่งจะได้วัสดุผงไฮดรอกซีเอปาทาइटที่ยังไม่เป็นผลึก จากนั้นทำการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500-1000°C ซึ่งจะได้วัสดุผงไฮดรอกซีเอปาทาइटที่เป็นผลึกเกิดขึ้น



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



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

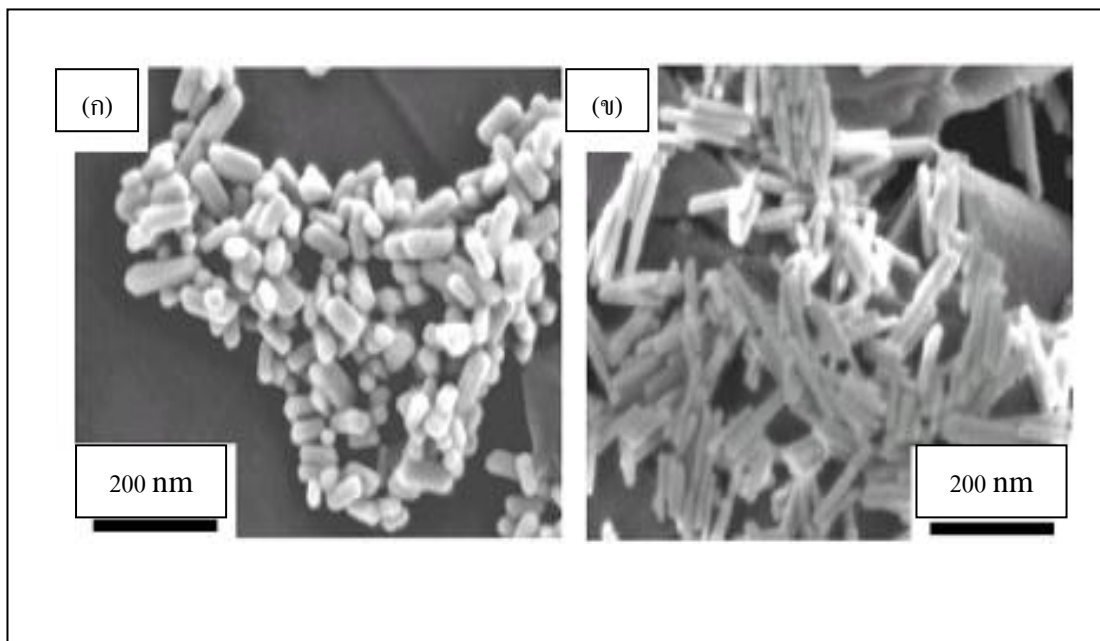


รูปที่ 2.6 XRD แพทเทิร์นของผงไฮดรอกซีเอปาทาइटแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่าง ๆ (Sung et al., 2004)

2.1.3.3 การเตรียมวัสดุผงด้วยเทคนิคไฮโดรเทอร์มอล

การเตรียมวัสดุผงด้วยเทคนิคไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothermal) เกี่ยวข้องกับการให้ความร้อนแก่ตัวทำปฏิกิริยาพวกเกลือของโลหะออกไซด์ ไฮดรอกไซด์ หรือพวกโลหะต่าง ๆ ที่อยู่ในรูปของสารละลายหรือสารแขวนลอย (ปกติจะใช้น้ำ) ด้วยอุณหภูมิและความดันสูง ซึ่งการตกตะกอนภายใต้สภาวะดังกล่าวนี้จะทำให้เกิดผงที่ปราศจากน้ำ (Anhydrous powder) ที่มีลักษณะที่ค่อนข้างได้เด่นเป็นพิเศษ นอกจากนี้ผงที่ได้ยังมีขนาดอนุภาคที่เล็กมาก ๆ (โดยทั่วไปจะมีขนาดประมาณ 10-12 นาโนเมตร) มีการกระจายตัวของขนาดอนุภาคน้อย ส่วนใหญ่เป็นพวกผลึกเชิงเดี่ยว มีความบริสุทธิ์สูงและมีความเป็นเนื้อเดียวกันดี เทคนิคไฮโดรเทอร์มอลนี้จะมี ความแตกต่างจากเทคนิคการตกตะกอนที่ได้กล่าวมาก่อนแล้ว ตรงที่ต้องมีการใช้อุณหภูมิและความดันสูงในการเกิดปฏิกิริยา ซึ่งอุณหภูมิที่ใช้งานก็มักจะใกล้เคียงกับบริเวณจุดเดือดกับอุณหภูมิวิกฤติของน้ำ (374°C) และความดันที่ใช้จะอยู่ในช่วงประมาณ 20 MPa จึงต้องทำการเตรียมในหม้อนิ่งอัดความดันไอ (Autoclave)

การสังเคราะห์วัสดุผงไฮดรอกซีแอปาทาइटโดยเทคนิคไฮโดรเทอร์มอล 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 ซึ่งเป็นวิธีการสังเคราะห์ที่ให้ทั้งปริมาณและคุณภาพของวัสดุผงไฮดรอกซีแอปาทาइटสูง และได้วัสดุที่มีโครงสร้างแบบเข็ม (Needle-structure) ที่มีความกว้างประมาณ 20-40 นาโนเมตรและยาวประมาณ 100-160 นาโนเมตร



รูปที่ 2.7 ผลึกไฮดรอกซีเอปาทาइटที่เตรียมโดยวิธีไฮโดรเทอร์มอล ที่อุณหภูมิ $200^{\circ}\text{C}/24\text{ h}$ โดยมีค่า pH ของสารละลายคือ 10 ที่อุณหภูมิห้อง (ก) วัสดุผงที่เตรียมจาก 2-Propanal 50 vol% ในน้ำและ (ข) วัสดุผงที่เตรียมจาก KCl 1wt%

2.1.3.4 การเตรียมวัสดุผงด้วยเทคนิคโซล-เจล

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

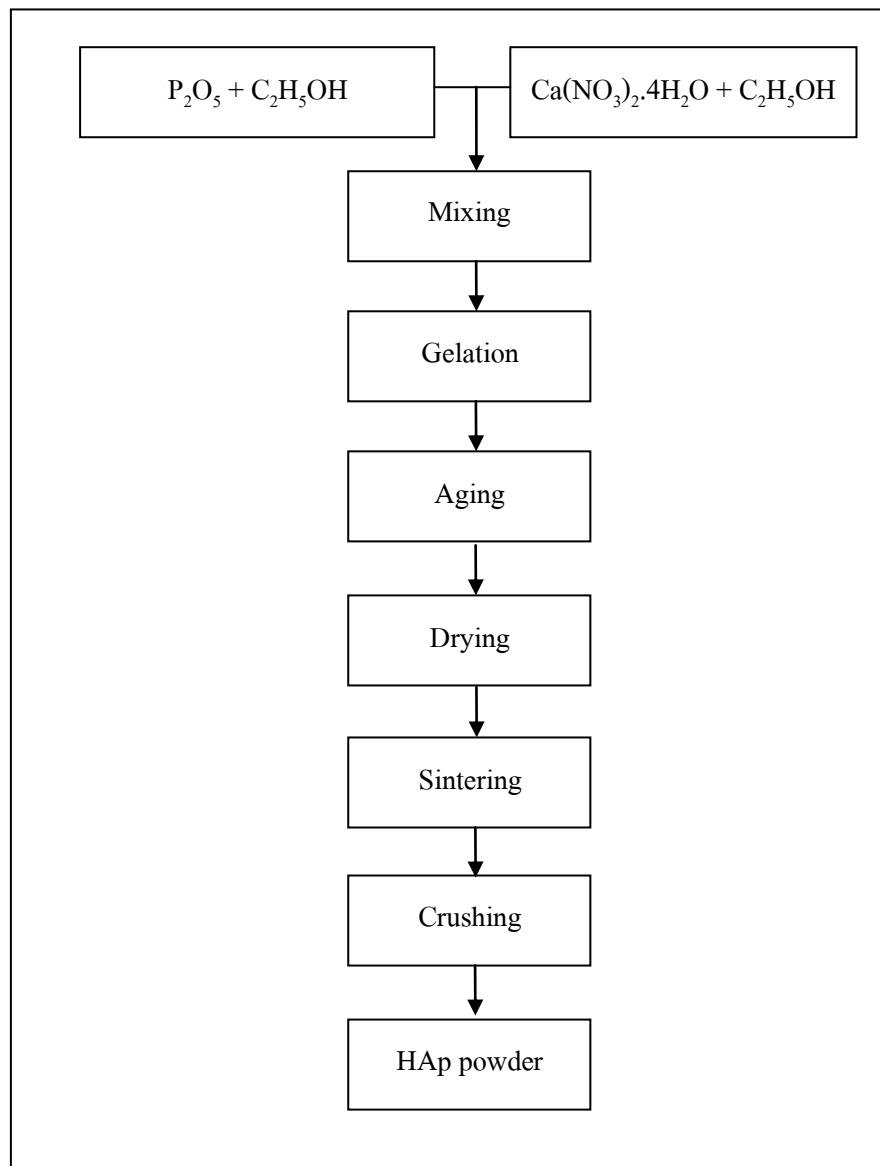
โซล-เจล เป็นเทอมที่มีลักษณะเฉพาะตัวและเกี่ยวข้องกับเทคนิคต่าง ๆ มากมายที่สามารถนำมาใช้เพื่อเตรียมสารที่มีความบริสุทธิ์สูง และมีความสม่ำเสมอเป็นเนื้อเดียวกันในระดับโมเลกุล ซึ่งการเตรียมผงด้วยเทคนิคโซล-เจล จะต้องประกอบไปด้วยขั้นตอนหลักดังต่อไปนี้

- เตรียมโซลจากการผสมสารตั้งต้นขนาดอนุภาคเล็กกว่า 0.1 ไมโครเมตร ชนิดต่าง ๆ ในปริมาณที่เหมาะสมในของเหลว แล้วทำให้อนุภาคเหล่านี้มีการกระจายตัวไปทั่วของเหลวอย่างเสถียร (มีสภาพเป็นคอลลอยด์แบบเสถียร)

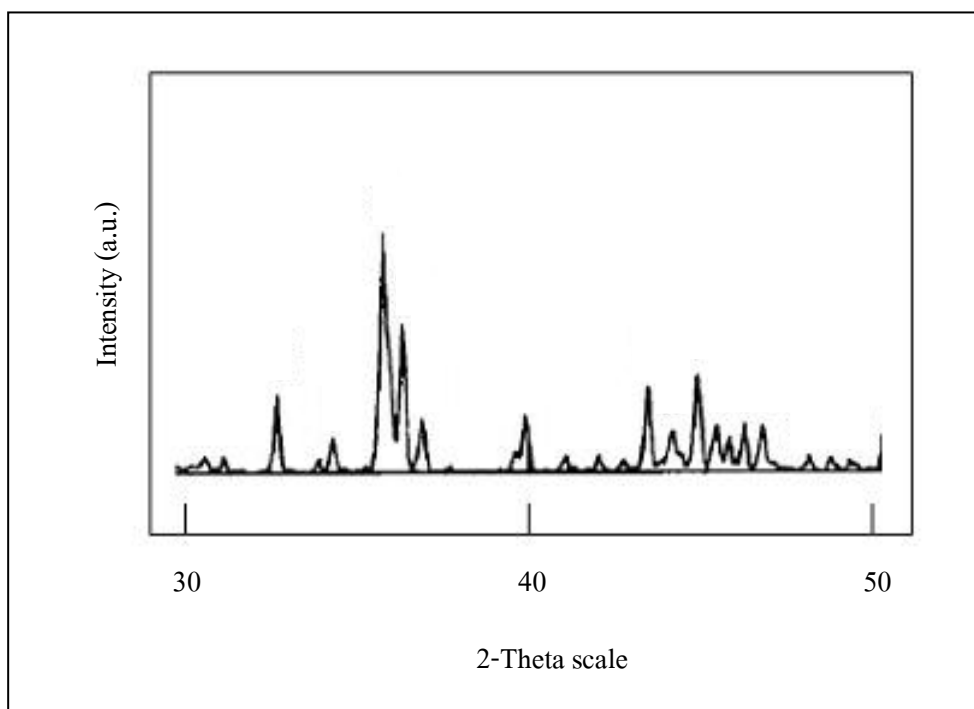
- ทำการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นด้วยการระเหยของเหลวบางส่วนออกไป หรือปล่อยให้แห้งเป็นเวลานานหรือมีการเติมสารนำไฟฟ้า (Electrolyte) ที่เหมาะสมลงไป เพื่อเหนี่ยวนำให้เกิดการสร้างพันธะที่เชื่อมต่อกันเป็น โครงข่ายต่อเนื่องในสามมิติ คล้ายคลึงกับ กระบวนการเกิดพอลิเมอร์ (Polymerization) จะเป็นกลไกที่คอยควบคุมการยึดเกาะกันของ องค์กรประกอบทางเคมี และช่วยป้องกันไม่ให้เกิดการแยกออกไปกองอยู่อีกด้านใดด้านหนึ่งมากเกินไปอีกด้วย ในการเกิดเจล (Gelation) จะอาศัยกลไกการสลายตัวด้วยน้ำ (Hydrolysis) และกลไก การควบแน่น (Condensation) เป็นสำคัญ

- ทำการระเหยของเหลวที่อยู่ในเจลออกไป (Dehydration) ความแข็งแรงของตัวเจลจะช่วยป้องกันไม่ให้อะตอมย้ายตำแหน่ง หรือหลุดแยกไปจากกัน ในระหว่างที่มีการทำให้เจลแห้ง จึงช่วยให้สามารถรักษาความสม่ำเสมอและเป็นเนื้อเดียวกันในระดับโมเลกุลให้คงอยู่ได้ นอกจากนี้การกำจัดของเหลวออกจากตัวเจลภายใต้สภาวะยิ่งยวด (Supercritical state) หรือภาวะวิกฤติมิติเกิน (Hypercritical state) นั้นแทบจะทำให้ไม่มีการหดตัวเกิดขึ้นเลย เจลที่แห้งแล้วจึงไม่มีการแน่นตัวเกิดขึ้น ทำให้มีความเปราะจึงสามารถบดขยี้เจลที่แห้งแล้วให้กลายเป็นผงละเอียดได้ง่าย

- ทำการแคลไซน์เจลที่ปราศจากน้ำให้เปลี่ยนไปเป็นสารประกอบตามต้องการต่อไปนี้ ผงที่เตรียมได้โดยวิธี โซล-เจลจะมีขนาดอนุภาคเล็กละเอียดมาก อยู่ในช่วงประมาณ 20 ถึง 50 นาโนเมตรและมีพื้นที่ผิวมาก การเผาพูนึกให้เกิดการเกาะตัวจึงสามารถทำได้ที่อุณหภูมิต่ำ กระบวนการสังเคราะห์วัสดุผงไฮดรอกซีเอปาทิตด้วยวิธี โซล-เจล สามารถสังเคราะห์ได้ดังภาพที่ 2.8 สารตั้งต้นที่ใช้อยู่ในรูปของ P_2O_5 , C_2H_5OH , $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (Wang et al., 2005) โดยอาศัยการเกิดปฏิกิริยาเคมีแบบเปียก (Wet chemical reactions) โดยเริ่มต้นละลาย P_2O_5 ในเอทานอลให้ได้สารละลาย 0.5 mol/l และละลาย $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ ในเอทานอลให้ได้สารละลาย 1.67 mol/l สารละลายทั้งสองจะถูกผสมกันด้วยอัตราส่วนโดยโมลระหว่าง Ca/P ของสารละลาย เริ่มต้นคือ 1.67 ใช้อุณหภูมิในการอบให้แห้งที่ 80 °C/24 h เจลแห้งจะถูกแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 700 800 และ 900°C



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



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

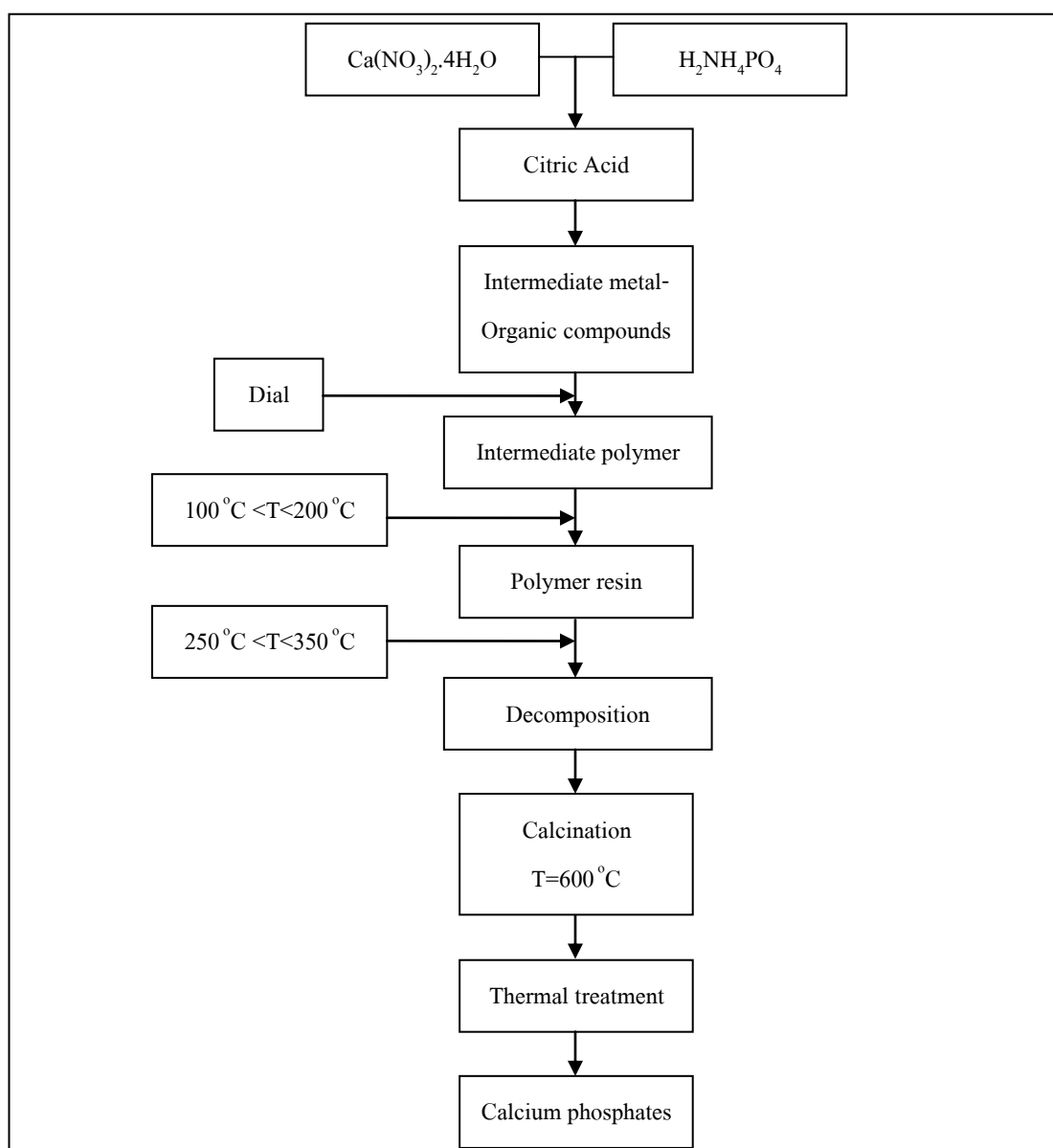
2.1.3.5 การเตรียมวัสดุผงด้วยวิธี Pechini หรือวิธีพอลิเมอร์เชิงซ้อน

การสังเคราะห์วัสดุผงด้วยวิธี Pechini (The pechini method) หรือวิธีพอลิเมอร์เชิงซ้อน (polymerized complex method) ถูกพัฒนามาจากกระบวนการโซล-เจลแบบดั้งเดิมในปี 1967 โดยในตอนต้นวิธี Pechini (pechini, 1967) เหมาะสำหรับการเตรียมฟิล์มบาง ต่อมาในภายหลังได้มีการปรับปรุงเพื่อใช้สังเคราะห์วัสดุผง

วิธี Pechini เป็นวิธีที่แสดงถึงการเกิดสารประกอบจำพวกโลหะอัลคาไล (Alkali metals) อัลคาไลเอิร์ท (Alkali earths) โลหะทรานซิชัน (Transition metal) และสารที่ไม่ใช่โลหะบางตัว ซึ่งสารเหล่านี้จะทำปฏิกิริยากับสารประกอบอินทรีย์ เช่น กรดซิตริก (Citric acid) โดยที่โพลีแอลกอฮอล์ เช่น เอทิลีนไกลคอล (Polyethylene glycol) จะถูกเติมเข้าไปสร้างพันธะระหว่างโลหะและสารประกอบอินทรีย์ด้วยปฏิกิริยาโพลีเอสเตอริฟิเคชัน (Polyesterification) เป็นผลทำให้เกิดเจลขึ้นในสารผสม ซึ่งหลังจากทำให้เจลแห้งแล้วจะได้อนุภาคออกไซด์ที่เกาะตัวกันและมีขนาดน้อยกว่าระดับไมโครเมตร

วิธี Pechini สามารถเลือกใช้สารประกอบอินทรีย์ และสารที่ทำให้เกิดกระบวนการพอลิเมอร์ได้หลากหลาย ซึ่งมีนักวิจัยหลายกลุ่มใช้วิธี Pechini ในการสังเคราะห์วัสดุ

ผง และได้วัสดุผงที่มีขนาดอนุภาคในระดับนาโนเมตร ส่วนข้อดีของวิธี Pechini ก็คือสารตั้งต้นที่ใช้เป็นสารประกอบของเกลือไนเตรตที่มีราคาถูกและหาซื้อได้ง่าย กระบวนการเจลเกิดได้ง่ายโดยไม่ต้องควบคุมค่า pH (ค่า pH อยู่ในช่วงที่กว้าง) ทำให้เกิดเป็นสารประกอบไฮดรอกโซ (hydroxo complex) ที่เหมาะสม และง่ายต่อการสังเคราะห์สารประกอบออกไซด์ สำหรับข้อเสียของวิธี Pechini คือการควบคุมขนาด รูปร่างและลักษณะทางกายภาพของอนุภาคทำได้ยากกว่ากระบวนการโซล-เจล



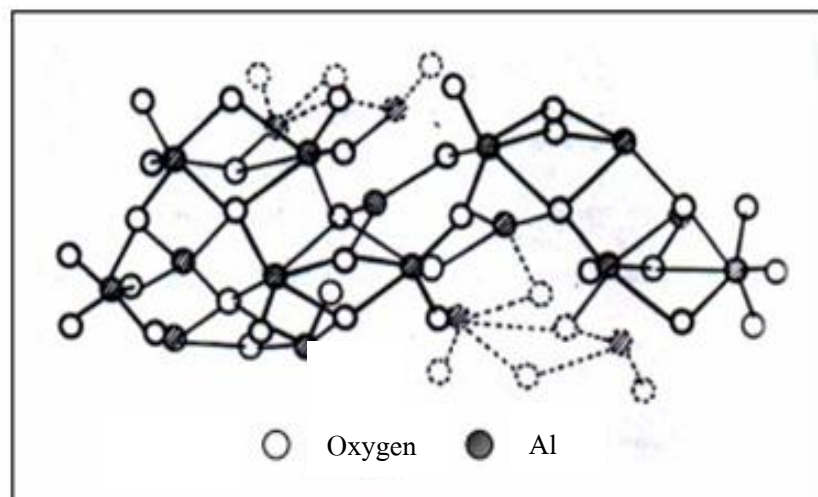
รูปที่ 2.10 การสังเคราะห์วัสดุผงไฮดรอกซีแอปาทาइटโดยวิธีพอลิเมอร์เชิงซ้อน (Pena et al., 2003)

2.2 อะลูมินา

อะลูมินา (Alumina) มีชื่อทางเคมีคือ Aluminium Oxide มีสูตรทางเคมี เป็น Al_2O_3 จัดเป็น ออกไซด์ที่มนุษย์ใช้ประโยชน์มาตั้งแต่ยุคอวกาศจนถึงปัจจุบันและยังคงถูกพัฒนามาใช้ งานมากขึ้นในอนาคต 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 ที่พบจะ เป็นรัตนชาติ เช่น ทับทิม (Ruby) ฟ้าลิ้น (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 หาก นำไปเผาให้อุณหภูมิสูงถึง $1150\text{-}1200^\circ\text{C}$ จะเปลี่ยนอยู่ในรูปของอัลฟา แต่เบต้าอะลูมินาจะอยู่ในรูป ของสารประกอบโซเดียมคือ Sodium Aluminate ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$) (สุจินต์ พรสวรรค์, 2545)

อะลูมินาที่มีความเสถียรมากที่สุดอยู่ในรูปอัลฟาอะลูมินา ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) ซึ่งมีโครงสร้างเป็น เฮกซาโกนอล (Hexagonal) โดยมีออกซิเจนเรียงตัวกันแบบเฮกซาโกนอล และมีอะลูมิเนียมที่มี ขนาดเล็กกว่าแทรกอยู่ในช่องออกตะฮีดรอล 2 ใน 3 ส่วนของช่องทั้งหมด ดังแสดงในรูปที่ 2.11



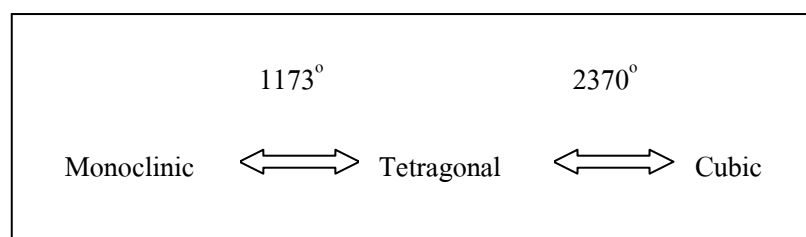
รูปที่ 2.11 โครงสร้างของอะลูมินา (Worrall, W.E., 1986)

เนื่องจากสมบัติของอะลูมินาที่มีค่าความแข็งสูง มีความหนาแน่นสูง มีความต้านทานต่อการขีดสีและสึกกร่อนสูง ทนต่อสารเคมี เป็นฉนวนไฟฟ้าที่อุณหภูมิสูงได้ดี และมีความทนไฟสูง จึงสามารถนำมาใช้ในอุตสาหกรรมได้หลายประเภท เช่น อุตสาหกรรมเครื่องขัดถู (Abrasive) อุตสาหกรรมวัสดุทนไฟ อุตสาหกรรมเซรามิก และอื่น 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

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

เซอร์โคเนียบริสุทธิ์ที่ได้จะอยู่ในวัฏภาคแบบโมโนคลินิก (Monoclinic) ที่อุณหภูมิห้องและจะเกิดการเปลี่ยนวัฏภาคเป็นเตตระโกนอล (Tetragonal Phase) และลูกบาศก์ (Cubic Phase) เมื่อมีการเปลี่ยนอุณหภูมิ ดังรูปที่ 2.12 ซึ่งผลของการเปลี่ยนโครงสร้างนี้ จะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงปริมาตรสูงถึง 3%-5% ซึ่งผลของการเปลี่ยนแปลงดังกล่าวทำให้เราไม่สามารถใช้ประโยชน์จากเซอร์โคเนียบริสุทธิ์ได้ (Stevens, R., 1986)



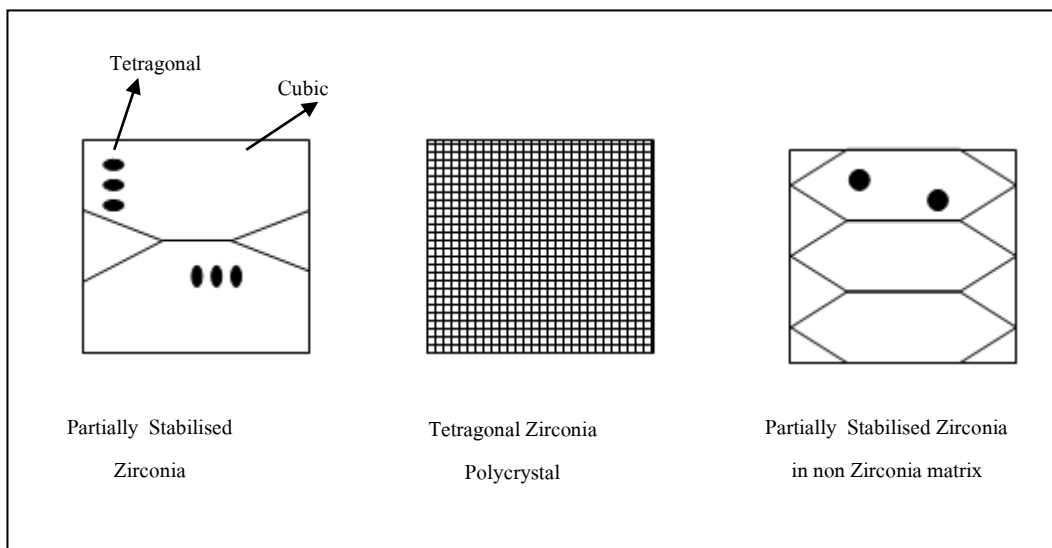
รูปที่ 2.12 การเปลี่ยนวัฏภาคของเซอร์โคเนีย ณ อุณหภูมิต่าง ๆ (Chawla, K.K., 1993)

แต่ผลของการเปลี่ยนแปลงปริมาณดังกล่าวนี้ก็เป็จุดเด่นพิเศษของเซอร์โคเนียที่สามารถนำมาใช้ประโยชน์ได้โดยการเติมสารบางตัวที่เรียกว่าสารสร้างความเสถียร (Stabilizer) เมื่อเติมสารดังกล่าวแล้ว เซอร์โคเนียจะสามารถนำมาใช้งานที่อุณหภูมิห้องได้และยังเกิดสมบัติพิเศษที่สำคัญประการหนึ่งคือ ความเหนียว

2.4 รูปแบบเสถียรของเซอร์โคเนีย

ดังที่ได้กล่าวในเบื้องต้นแล้วว่า เซอร์โคเนียไม่สามารถนำมาใช้งานได้ตามลำพังที่อุณหภูมิห้องจำเป็นที่จะต้องเติมสารสร้างความเสถียรบางตัวเข้าไป โดยสารที่นิยมใช้โดยทั่วไปได้แก่ แมกนีเซียมออกไซด์ (MgO) อิตเทียมออกไซด์ (Y₂O₃) 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.K., and Barry, C.M., 2000)

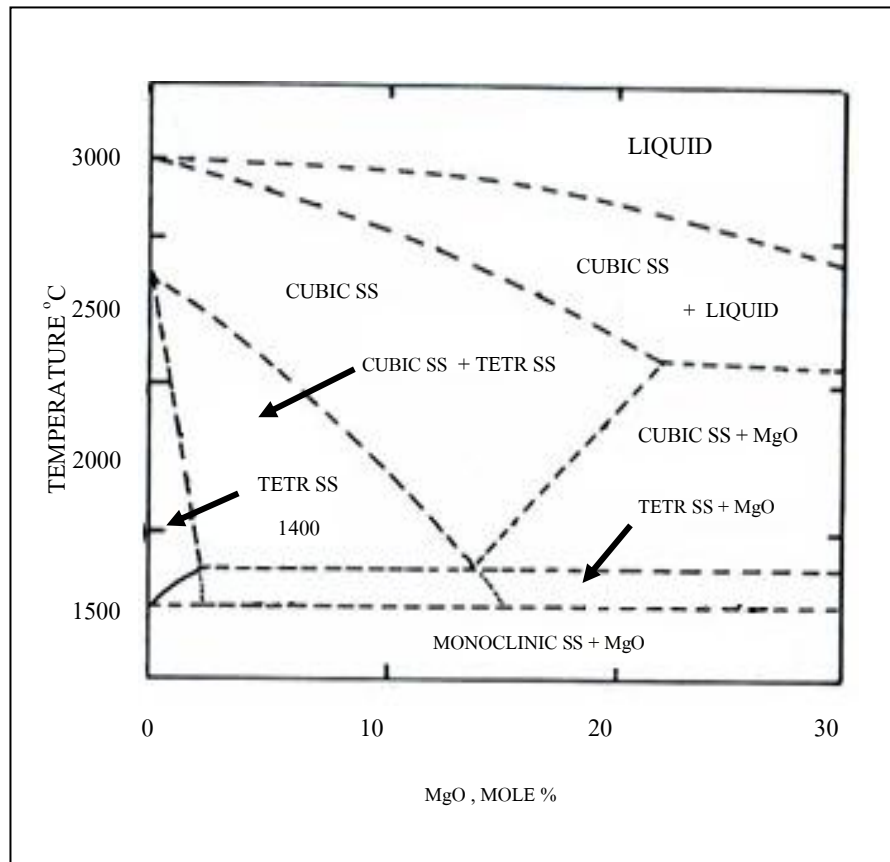
ซึ่งจากลักษณะของ โครงสร้างจุลภาคที่ต่างกันจึงทำให้เกิดชื่อเรียกและสัญลักษณ์ของ เซอร์โคเนียแตกต่างกันออกไปเช่น

- 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) ในวัฏภาคเตตระโกนอลแล้ว กระจายอยู่ในวัฏภาคลูกบาศก์ โดยทั่วไปการทำให้เกิดโครงสร้างลักษณะนี้จะใช้ MgO และ CaO เป็นสารสร้างความเสถียร โดยหากพิจารณาจากแผนภูมิวัฏภาคในรูปที่ 2.14 ในระบบของ ZrO_2 และ MgO เมื่อเราพิจารณาปริมาณของ MgO ในช่วง 6%mol - 8%mol จะพบว่าที่อุณหภูมิประมาณ $2000^{\circ}C-2450^{\circ}C$ เกิดสารละลายของแข็ง (Solid Solution) ในวัฏภาคลูกบาศก์ หากทำให้สารละลายของแข็งนี้เย็นตัวอย่างรวดเร็ว (Quench) มาอยู่ในบริเวณที่เกิดสารละลายของแข็ง วัฏภาคลูกบาศก์ และวัฏภาคเตตระโกนอลในบริเวณนี้จะเกิดนิเวศของสารละลายของแข็งวัฏภาคเตตระโกนอล ซึ่งสามารถควบคุมขนาดของนิเวศได้ โดยการคุมอัตราการลดอุณหภูมิ (Cooling Rate) จากช่วง อุณหภูมิดังกล่าวมาที่อุณหภูมิต่ำ

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

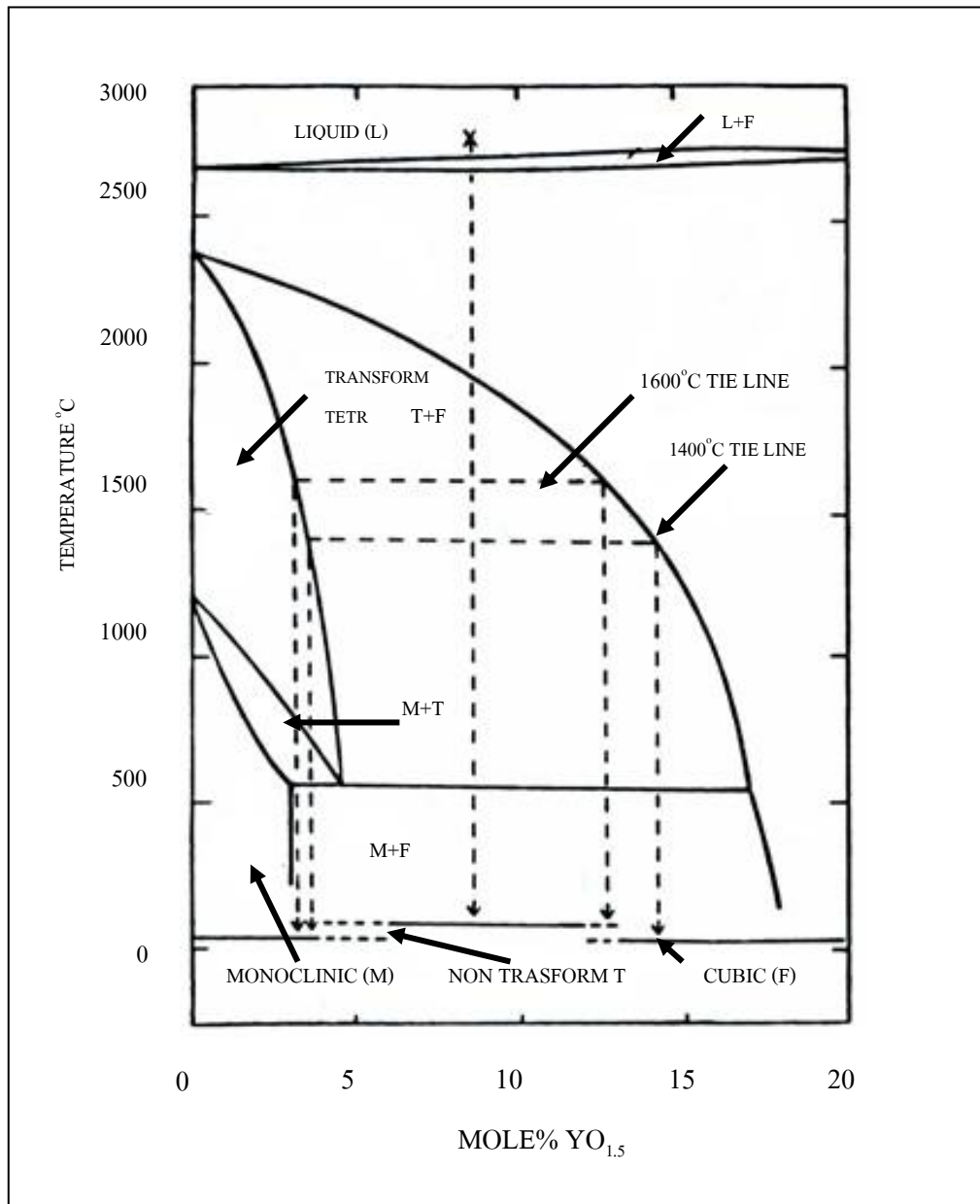


รูปที่ 2.14 แผนภูมิวัฏภาคของ MgO ใน ZrO₂ (Grain, C.F., 1967)

2.4.2 Tetragonal Zirconia Polycrystal (TZP)

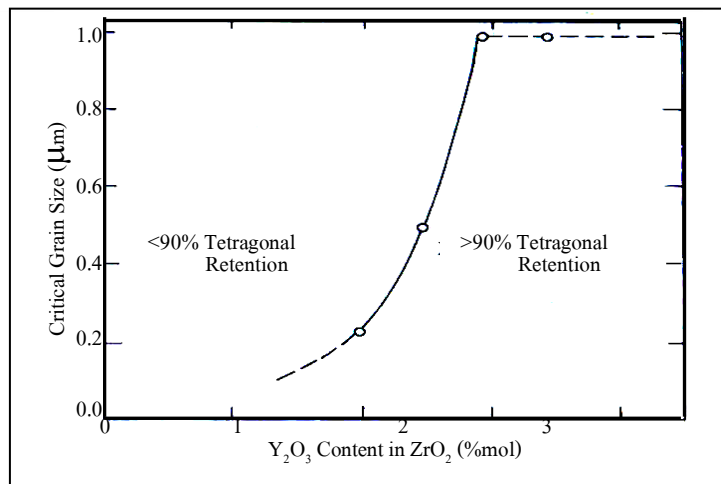
คือ เซอร์โคเนียที่เสถียรอยู่ในวัฏภาคเตตระโกนอลทั้งหมด โดยทั่วไปจะเกิดจากการใช้ Y₂O₃ เป็นสารสร้างความเสถียร หากพิจารณาแผนภูมิวัฏภาคในระบบ ZrO₂-Y₂O₃ (รูปที่ 2.15) บริเวณ 0 mol%-5 mol% ของ Y₂O₃ จะพบว่าในช่วงอุณหภูมิประมาณ 1300°C ถึง 1650°C เซอร์โคเนียจะอยู่ในวัฏภาคเตตระโกนอลเกือบ 100% ซึ่งหากทำให้เซอร์โคเนียที่อยู่ในสภาพดังกล่าวเย็นตัวอย่างรวดเร็วที่อุณหภูมิห้อง จะได้เซอร์โคเนียที่อยู่ในรูปของ TZP

จากการศึกษาสมบัติระหว่างความแข็งแรงกับขนาดอนุภาคของ TZP พบว่าเมื่อขนาดของอนุภาคใหญ่เกินกว่าขนาดวิกฤต (Critical Size) (แสดงในรูปที่ 2.16) โครงสร้างเตตระโกนอลจะสามารถเปลี่ยนวัฏภาคได้เองตามธรรมชาติ ซึ่งผลของการเปลี่ยนวัฏภาคนี้จะส่งผลให้ค่าความแข็งแรงของวัสดุลดลง (Stevens, R., 1986)



รูปที่ 2.15 แผนภูมิวัฏภาคของ Y₂O₃ ใน ZrO₂ (Miller, R.A., Smialek, R.G., and Garlick, 1981)

จากที่กล่าวเบื้องต้นว่าขนาดของเกรน (Grain Size) ของ TZP มีผลต่อค่าความแข็งแรงดังนั้นจึงมีการศึกษาหาขนาดวิกฤตที่ส่งผลต่อการเปลี่ยนวัฏภาคของเซอร์โคเนียพบว่าขนาดวิกฤตขึ้นอยู่กับปริมาณของสารสร้างความเสถียรที่เติมลงไป ดังรูปที่ 2.16 (Stevens, R., 1986)



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

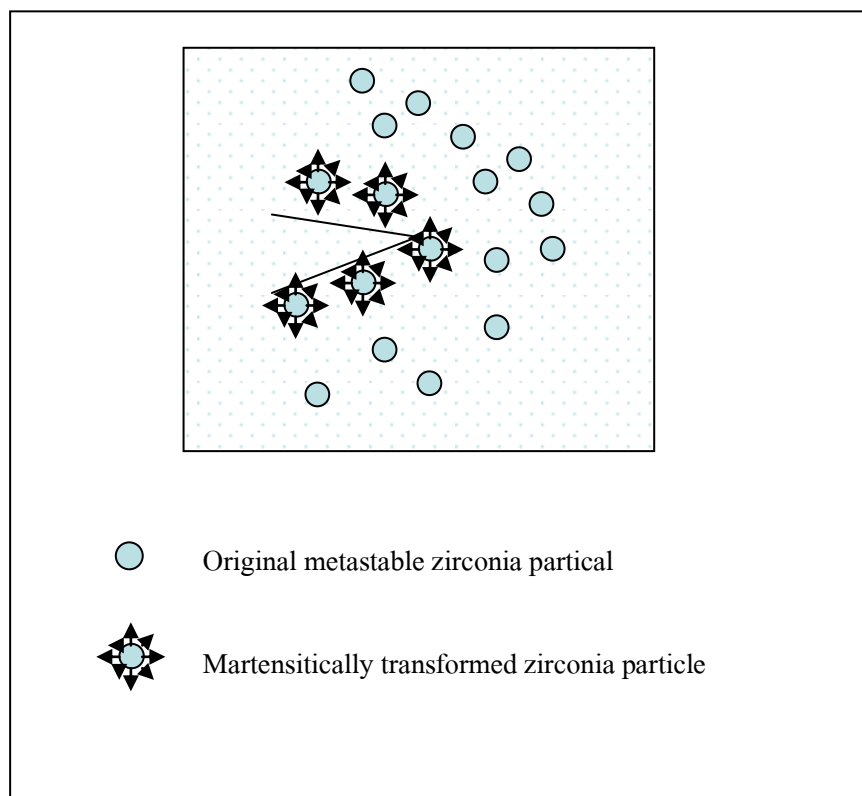
2.5 กระบวนการเกิดความเหนียวของเซอร์โคเนีย

2.5.1 กระบวนการเกิดความเหนียวโดยอาศัยการเปลี่ยนวัฏภาคของเซอร์โคเนีย

คือ การเกิดความเหนียวโดยอาศัยการเปลี่ยนวัฏภาคของเซอร์โคเนียจาก $t\text{-ZrO}_2$ เป็น $m\text{-ZrO}_2$ โดยทั่วไปแล้วเมื่อทำการลดอุณหภูมิหลังจากการเผาพูนิก เซอร์โคเนียจะเกิดการเปลี่ยน วัฏภาคจาก $t\text{-ZrO}_2$ เป็น $m\text{-ZrO}_2$ ที่อุณหภูมิประมาณ 1200°C อย่างไรก็ตาม เซอร์โคเนียที่มีขนาดอนุภาคเล็กหรือถูกบังคับโดยวัฏภาคหลัก (เช่น เซอร์โคเนียที่กระจายตัวอยู่ในวัฏภาคของอะลูมินา) เซอร์โคเนียเหล่านี้จะสามารถคงตัวอยู่ในสภาวะอุปเสถียรของ $t\text{-ZrO}_2$ ได้ กระบวนการการเกิด ความเหนียวโดยการเปลี่ยนวัฏภาคนี้จะเริ่มขึ้นเมื่อ มีรอยร้าวเกิดขึ้นภายในชิ้นงาน รอยร้าวที่เกิดขึ้นนี้จะส่งผลทำให้บริเวณที่มีรอยร้าวเกิดแรงเค้น ซึ่งพลังงานส่วนนี้จะทำให้เซอร์โคเนียที่อยู่ในสภาวะอุปเสถียรของ $t\text{-ZrO}_2$ เปลี่ยนกลับไปอยู่ในรูปของ $m\text{-ZrO}_2$ ซึ่งผลของการเปลี่ยนวัฏภาคนี้จะทำให้เซอร์โคเนียเกิดการเปลี่ยนแปลงปริมาตร โดยจะขยายตัวประมาณ 3% ส่งผลให้เกิดแรงกดบริเวณปลายของรอยร้าว จึงทำให้รอยร้าวไม่สามารถวิ่งต่อไปได้

ตัวแปรที่สำคัญของกระบวนการเกิดความเหนียวนี้คือ ขนาดของอนุภาคเซอร์โคเนีย กล่าวคือ เซอร์โคเนียจะมีขนาดที่เหมาะสมสำหรับการเปลี่ยนวัฏภาคเนื่องจากแรงเค้นที่เกิดโดยรอยร้าว ขนาดหนึ่งเท่านั้น ซึ่งจะเรียกขนาดนี้ว่าขนาดวิกฤต (Critical Size) ถ้าอนุภาคของเซอร์โคเนียมีขนาดเล็กไปกว่าขนาดวิกฤต เซอร์โคเนียจะไม่ยอมเปลี่ยนวัฏภาคเมื่อมีรอยร้าวขึ้นในชิ้นงาน แต่ถ้าเซอร์โคเนียมีขนาดอนุภาคที่ใหญ่เกินกว่าขนาดวิกฤต เซอร์โคเนียจะเปลี่ยนวัฏภาคเองโดยธรรมชาติ ซึ่งขนาดวิกฤตนี้จะถูกกำหนดโดย การบ่งคับของวัฏภาคหลัก และธรรมชาติของเซอร์โคเนียเอง (Stevens, R., 1986)

จากกระบวนการดังกล่าวข้างต้นอาจกล่าวได้ว่า ความเหนียวของชิ้นงานขึ้นอยู่กับ ปริมาณของ t-ZrO₂ หากชิ้นงานมี t-ZrO₂ มากชิ้นงานก็มีแนวโน้มที่จะมีความเหนียวเพิ่มขึ้น (Cahn, R.W., Haasen, P., and Kramer, E.J., 1993)



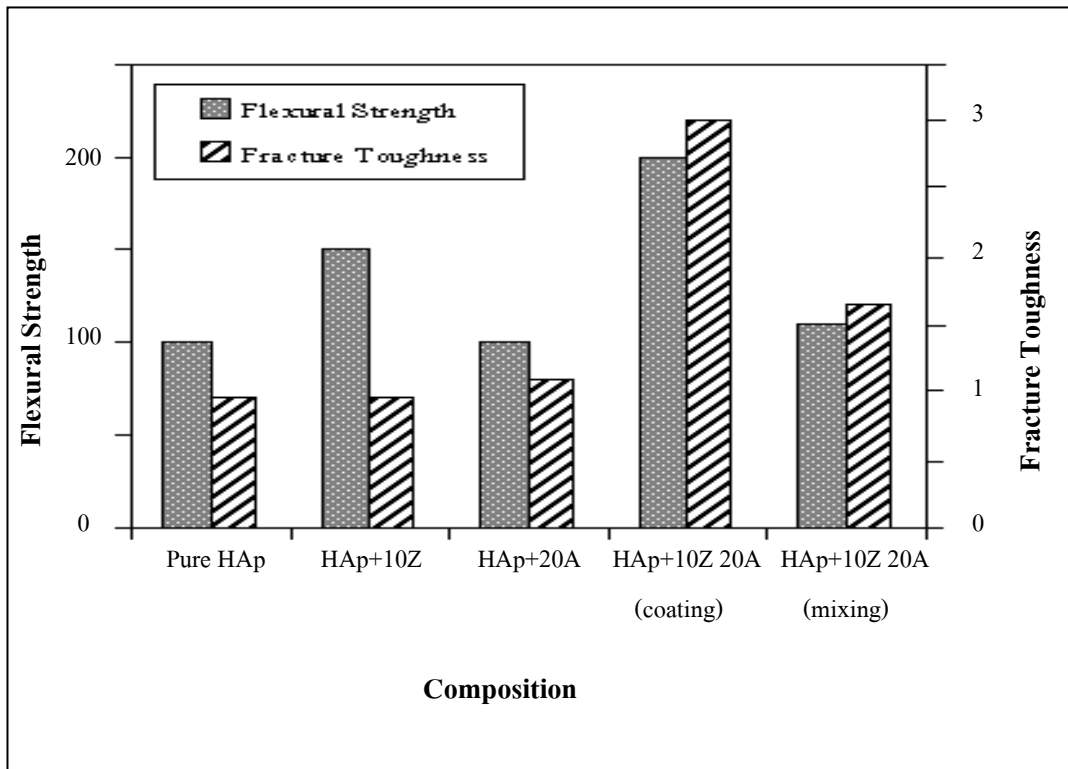
รูปที่ 2.17 แสดงการเกิดความเหนียวโดยอาศัยการเปลี่ยนวัฏภาค (Stevens, R., 1986)

2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

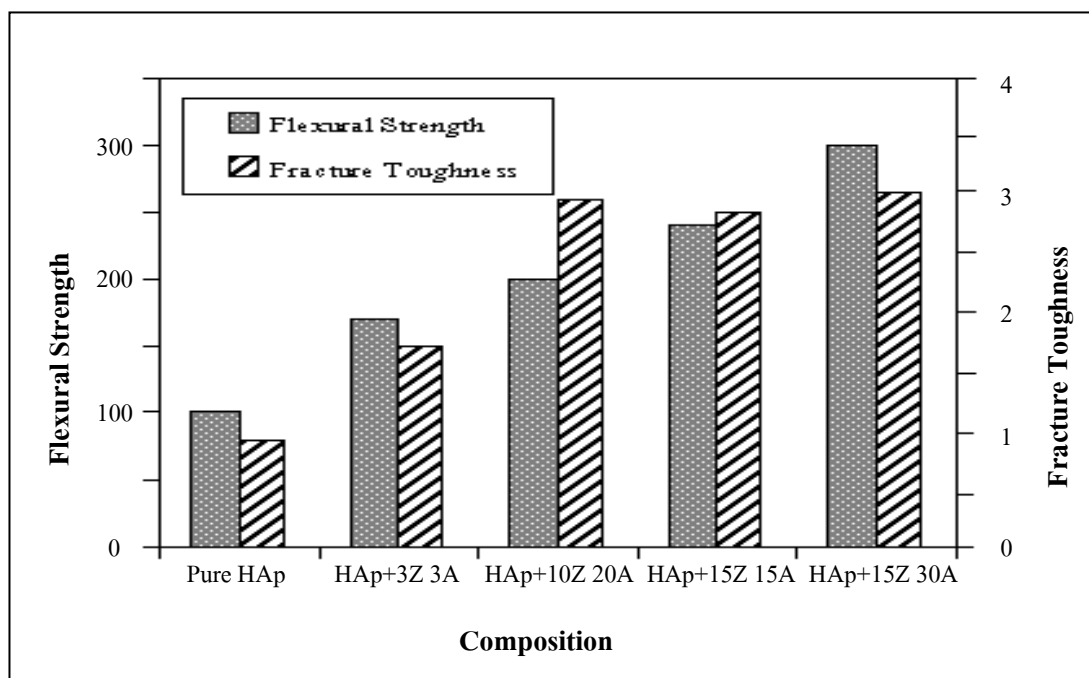
ได้มีงานวิจัยจำนวนมากพยายามที่จะปรับปรุงสมบัติเชิงกลของ ไฮดรอกซีแอปาไทต์สำหรับ เป็นวัสดุทดแทนกระดูกและฟัน

อย่างที่ได้อธิบายไปแล้วว่า อะลูมินาและเซอร์โคเนียซึ่งเป็นวัสดุที่มีความเข้ากันได้และไม่ เป็นพิษต่อร่างกาย และมีสมบัติเชิงกลที่ดีในการนำมาใช้งานร่วมกับ ไฮดรอกซีแอปาไทต์เพื่อเพิ่ม สมบัติเชิงกลให้กับไฮดรอกซีแอปาไทต์ในการใช้งานเป็นวัสดุทดแทนกระดูกและฟัน และมี งานวิจัยจำนวนมากที่ได้มีการทำการศึกษาเพื่อที่จะปรับปรุงสมบัติเชิงกลของ ไฮดรอกซีแอปาไทต์ โดยใช้อะลูมินาและเซอร์โคเนีย

Kong et al. (1999) ได้ศึกษาสมบัติเชิงกลของ HAp โดยการเติม Tetragonal ZrO_2 Polycrystalline (TZP) และเติม Al_2O_3 โดยเปรียบเทียบ 2 วิธีคือ การผสมปกติ (Mixing) และการเคลือบ (Coating) ซึ่งใช้อัตราส่วนที่แตกต่างกันคือ HAp+10 vol% ZrO_2 HAp+20 vol% Al_2O_3 HAp+10 vol% ZrO_2 +20 vol% Al_2O_3 HAp+15 vol% ZrO_2 +15 vol% Al_2O_3 และ HAp+15 vol% ZrO_2 +30 vol% 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 จะมีค่า Flexural strength และ Fracture Toughness ที่สูงกว่า การ Mixing และยังพบว่า การเติม TZP powder และ Coating ด้วย Al_2O_3 ในปริมาณที่เพิ่มมากขึ้นจะมีค่าความแข็งแรง (Flexural strength) และความเหนียว (Fracture toughness) สูงขึ้น โดยที่การเติม 15 vol% TZP และ Coating ด้วย 30 vol% Al_2O_3 จะมีค่าความแข็งแรงและความเหนียวสูงที่สุดคือ 300 MPa และ $3 MPa \cdot m^{1/2}$ ตามลำดับ ซึ่งมีทั้งค่ามากกว่าการใช้ HAp เพียงอย่างเดียวถึง 3 เท่า



รูปที่ 2.18 ค่าความแข็งแรงและค่าความเหนียวของ HAp โดยการเติม Tetragonal ZrO_2 Polycrystalline (TZP) และเติม Al_2O_3 ที่ปริมาณแตกต่างกันและเปรียบเทียบระหว่างการผสมปกติ (Mixing) และการเคลือบ (Coating) (Kong et al., 1999)

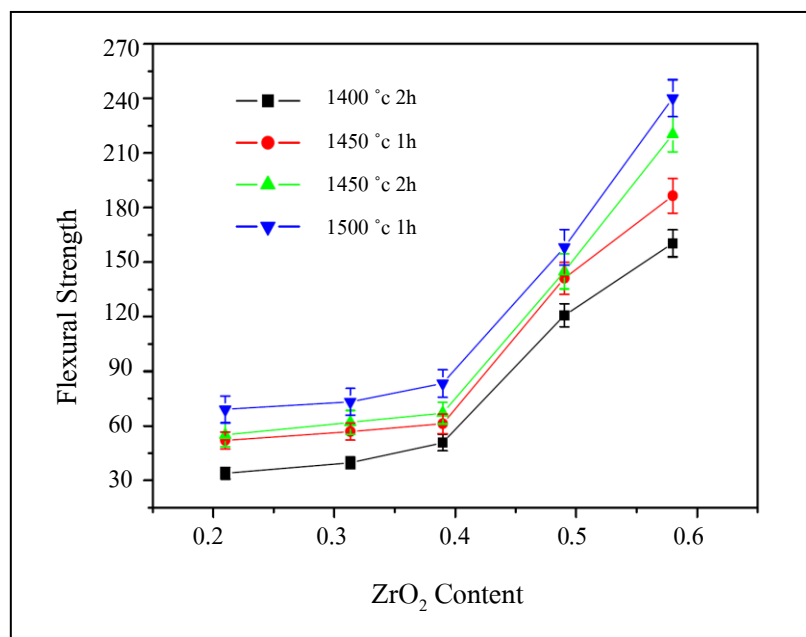


รูปที่ 2.19 ค่าความแข็งแรงและค่าความเหนียวของ HAp โดยการเติม Tetragonal ZrO₂ Polycrystalline (TZP) และเติม Al₂O₃ ที่ปริมาณแตกต่างกัน (Kong et al., 1999)

Zhang et al. (2006) ได้ศึกษาการปรับปรุงสมบัติเชิงกลของ HAp-ZrO₂ โดยการเติม ZrO₂ ในปริมาณที่แตกต่างกันคือ 20 30 40 50 และ 60 vol% ZrO₂ จากนั้นนำไปทำการขึ้นรูปด้วยวิธี Slip Casting แล้วทำการเผาที่อุณหภูมิและเวลาแตกต่างกันคือ 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 60 vol% ZrO₂ ลงใน HAp และทำการเผาที่อุณหภูมิ 1450°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จะมีสมบัติทางกลที่ดีที่สุด คือ มีค่าความแข็งแรง 200 MPa ความแข็ง 4.53 GPa และความเหนียว 4.37 MPa.m^{1/2}

ตารางที่ 2.1 ค่าความแข็งและค่าความเหนียวของ HAp โดยการเติม ZrO_2 ในปริมาณแตกต่างกัน
(Zhang et al., 2006)

Sintering condition	50 vol% HAp-50 vol% ZrO_2		40 vol% HAp-60 vol% ZrO_2	
	Hardness (GPa)	Toughness ($MPa \cdot m^{1/2}$)	Hardness (GPa)	Toughness ($MPa \cdot m^{1/2}$)
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 ZrO_2 ในปริมาณแตกต่างกัน
(Zhang et al., 2006)

Juang et al. (1994) ได้ศึกษาการปรับปรุงสมบัติเชิงกลของ HAp- Al_2O_3 โดยการเติม Al_2O_3 ในปริมาณที่แตกต่างกันคือ 5 10 15 และ 20 vol% Al_2O_3 จากนั้นนำไปทำการขึ้นรูปเป็นแท่งและแผ่นที่อุณหภูมิ 1200-1450°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ผลจากการทดสอบพบว่า การเติม 10 vol% Al_2O_3 ลงใน HAp โดยการเผาที่อุณหภูมิ 1400°C จะมีค่าความแข็งแรงสูงที่สุดคือ 156 MPa

Nayak et al. (2008) ได้ศึกษาการผลของการเติม ZrO_2 ลงใน HAp ที่มีต่อความหนาแน่นและสมบัติทางกลของชิ้นงานที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิต่ำ โดยเติมผง ZrO_2 ในปริมาณที่แตกต่างกันคือ 2 5 7.5 และ 10 wt% ZrO_2 จากนั้นนำไปทำการขึ้นรูปด้วยวิธี Uniaxilly Press โดยใช้แรงดัน 280 MPa และเผาที่อุณหภูมิ 1150-1250 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ภายใต้บรรยากาศปกติ ผลจากการทดลองพบว่า การเติม ZrO_2 ในปริมาณ 2wt% ZrO_2 ลงใน HAp โดยเผาที่อุณหภูมิ 1250 °C จะมีค่าความหนาแน่นและความแข็งแรงสูงที่สุดคือ 99.6% และ 72 MPa ตามลำดับ

ตารางที่ 2.2 ค่าความหนาแน่นและความแข็งแรงของ HAp ที่ wt% ของ ZrO_2 ที่แตกต่างกัน

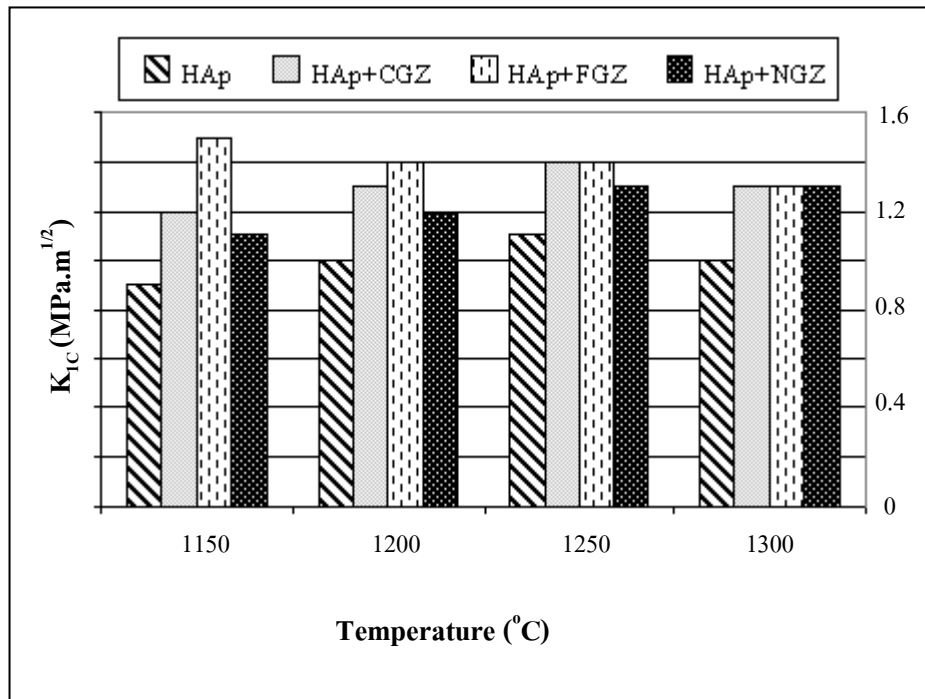
(Nayak et al., 2008)

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

Rapaz-Kmita et al. (2005) ได้ศึกษาการปรับปรุงสมบัติเชิงกลของ HAp- ZrO_2 โดยการเติม ZrO_2 ที่มีขนาดอนุภาคที่แตกต่างกันคือ Coarse-grained ZrO_2 (CGZ), Fine-grained ZrO_2 (FGZ) และ Needle-grained ZrO_2 (NGZ) ในปริมาณ 20wt% ZrO_2 จากนั้นทำการขึ้นรูปด้วยวิธี Uniaxilly Press โดยใช้ความดัน 100 MPa และเผาที่อุณหภูมิ 1150-1300 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ผลของการทดลองพบว่า การเติมปริมาณ ZrO_2 โดยใช้ขนาดอนุภาคเป็น Fine-grained ZrO_2 ลงใน HAp ที่ทำการเผาที่อุณหภูมิ 1200 °C จะมีสมบัติเชิงกลที่ดีที่สุดคือมีค่าความแข็งแรง 125.2 MPa ความแข็ง 7.6 GPa และความเหนียว 1.4 MPa.m^{1/2}

ตารางที่ 2.3 ค่าความแข็งและค่าความแข็งแรงของ HAp ที่มีขนาดอนุภาคของ ZrO_2 ที่แตกต่างกัน
(Rapaz-Kmita et al., 2005)

Type of material	Sintering Temperature ($^{\circ}C$)	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 composite	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 composite	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 composite	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 ZrO₂ ที่แตกต่างกัน
(Rapaz-Kmita et al., 2005)

Kong et al. (2008) ได้ศึกษาการผลของการเติม HAp ลงใน ZrO₂-Al₂O₃ ที่มีต่อความแข็งแรง โดยใช้อัตราส่วน ZrO₂:Al₂O₃ เท่ากับ 4 : 1 หรือเท่ากับ 80wt%ZrO₂-20 wt% Al₂O₃ ซึ่งทำการเตรียม ZrO₂-Al₂O₃ โดยเปรียบเทียบกัน 2 วิธีระหว่าง Nano-composite powder และ Convectionally mixed powder จากนั้นทำการเตรียม HAp ในปริมาณที่แตกต่างกันคือ 5 10 20 30 และ 40 vol% HAp แล้วทำการขึ้นรูปด้วยวิธี Hot Press ใน Graphite mold ที่อุณหภูมิ 1400°C โดยใช้แรงดัน 30 MPa เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ผลการทดลองพบว่า การเตรียม ZrO₂-Al₂O₃ Nano-composite จะมีค่าความแข็งแรงมากกว่า ZrO₂-Al₂O₃ จากการเตรียมโดย Convectionally mixed และการเติม 30 vol%HAp ลงใน ZrO₂-Al₂O₃ Nano-composite เป็นอัตราส่วนที่เหมาะสมที่สุดสำหรับการใช้งานเพื่อรับ Load-bearing และมีค่าความแข็งแรงมากที่สุดคือ 800 MPa นอกจากนี้ยังมีเฟสของ Tricalcium phosphate (TCP) เกิดขึ้นมากที่สุด ซึ่งมีความสามารถจะละลายและสร้างเป็นกระดูกในร่างกายได้ดีกว่า HAp เพียงอย่างเดียว

ซึ่งจากการศึกษางานวิจัยต่าง ๆ พบว่าอะลูมินาและเซอร์โคเนียนั้นมีสมบัติเด่นในการช่วยปรับปรุงสมบัติเชิงกลให้กับวัสดุชีวภาพเชิงประกอบ ทั้งนี้ก็ขึ้นอยู่กับปริมาณวิภาค และอุณหภูมิการเผาผลาญที่เหมาะสม

บทที่ 3

วิธีการดำเนินการวิจัย

3.1 อุปกรณ์การทดลอง

เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการเตรียมตัวอย่าง วิเคราะห์และทดสอบสมบัติทั้งหมด แสดงในตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 แสดงอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

อุปกรณ์	ผู้ผลิต	แบบ/รุ่น
Particle Size Analyzer	Malvern	Mastersizer S
X-Ray Diffractometer (XRD)	Bruker	D5005
Ball Mill	P.S.C.M.	-
Dryer	ELE	Model SDO 225E1
Vibrator/Shaker	Retsch	AS200
Hydraulic press (Compression machine, 11 tons)	Carver	Model 3620
Vernier	Mitutoyo	Diamond
High Temperature Furnace (1800°C)	Labquip	Vecstar/VF2
Furnace (1500°C)	Nabertherm	GMbH
Microhardness Tester	Wilson	450SVD CK-AH
High Speed Diamond Saw	Buehler	Isomet 1000
Grinder&Polisher Machine	Buehler	Ecomet 5
Ultrasonic	NEY	28H
Ion Sputtering Device	JEOL	JFC-1100E
Scanning Electron Microscope (SEM)	JEOL	JSM-6400
Universal Testing Machine	Instron	5569

3.2 วัสดุและสารเคมี

วัสดุและสารเคมีที่ใช้ในการทดลอง แสดงในตารางที่ 3.2

ตารางที่ 3.2 วัสดุและสารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

ประเภทสาร	ชื่อการค้า	ชนิด/เกรด	ผู้ผลิต
สารตั้งต้น	Aluminum Oxide	CA 5 M	Suzhou Dexin Advanced Ceramics Co., Ltd.
	Hydroxyapatite	Hydroxylapatite	Fluka Analytical
สารเติมแต่งสมบัติ	Zirconium Oxide	Monoclinic Zirconia	Riedel-de Haen
สารเพิ่มการยึดเกาะ	Polyvinyl Alcohol	-	Fluka
สาร Stabilizer	Yttrium Oxide	-	Riedel-de Haen

3.2.1 ผงไฮดรอกซีแอปาทาइट (Hydroxyapatite Powder)

ผงไฮดรอกซีแอปาทาइट สูตรเคมี $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_2$ เป็นไฮดรอกซีแอปาทาइटที่มีความบริสุทธิ์ร้อยละ 90 โดยน้ำหนัก สิ่งเจือปนหลักได้แก่ น้ำร้อยละ 5.0 โดยน้ำหนัก ซัลเฟตร้อยละ 0.2 โดยน้ำหนัก โซเดียมร้อยละ 0.05 โดยน้ำหนัก เหล็กร้อยละ 0.04 โดยน้ำหนัก คลอรีนร้อยละ 0.05 โดยน้ำหนัก โพแทสเซียมร้อยละ 0.01 โดยน้ำหนัก แคลเซียมร้อยละ 0.005 โดยน้ำหนัก โคบอลต์ร้อยละ 0.005 โดยน้ำหนัก ทองแดงร้อยละ 0.005 โดยน้ำหนัก นิกเกิลร้อยละ 0.005 โดยน้ำหนัก ตะกั่วร้อยละ 0.005 โดยน้ำหนัก สังกะสีร้อยละ 0.005 โดยน้ำหนัก (Fluka Co., Ltd.)

3.2.2 ผงอะลูมิเนียมออกไซด์ (Aluminum Oxide Powder)

ผงอะลูมิเนียมออกไซด์ (อะลูมินา) สูตรเคมี Al_2O_3 ไซเกรด CA 5 M เป็นอะลูมินาที่มีความบริสุทธิ์ร้อยละ 95 โดยน้ำหนัก สิ่งเจือปนหลักได้แก่ โซเดียมออกไซด์ร้อยละ 0.3 โดยน้ำหนัก ซิลิการ้อยละ 0.2 โดยน้ำหนัก แคลเซียมออกไซด์ร้อยละ 0.1 โดยน้ำหนัก และเหล็กออกไซด์ (Fe_2O_3) ร้อยละ 0.02 โดยน้ำหนัก (Suzhou Dexin Advanced Ceramics Co., Ltd.)

3.2.3 ผงเซอร์โคเนียมออกไซด์ (Zirconium Oxide Powder)

ผงเซอร์โคเนียมออกไซด์ (เซอร์โคเนีย) สูตรเคมี ZrO_2 เป็นวัตถุดิบที่ใช้ในโรงงานเซรามิก องค์ประกอบหลักประกอบด้วย เซอร์โคเนียร้อยละ 99 โดยน้ำหนัก ไททานเนียมร้อยละ 0.1

โดยน้ำหนัก ซิลิการ้อยละ 0.3 โดยน้ำหนัก ซัลเฟตร้อยละ 0.2 โดยน้ำหนัก เหล็กร้อยละ 0.03 โดยน้ำหนัก และมลทินอื่น ๆ ร้อยละ 0.37 โดยน้ำหนัก (ข้อมูลจาก บริษัท รีเดอร์ เดอ ฮัท จำกัด)

ตารางที่ 3.3 ค่าองค์ประกอบทางเคมีของสารตั้งต้น

องค์ประกอบทางเคมี	ไฮดรอกซีเอปาทาइट (%wt)*	อะลูมินา (%wt)**	เซอร์โคเนีย (%wt)***
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	90	-	-
Al_2O_3	-	95.0	-
ZrO_2	-	-	99.0
SiO_2	-	0.2	0.3
SO_4	0.2	-	0.2
Fe	0.04	-	0.03
Fe_2O_3	-	0.02	-
Na_2O	-	0.3	-
CaO	-	0.1	-
H_2O	5.0	-	-
Cl	0.05	-	-
Ti	-	-	0.1
Cd	0.005	-	-
Co	0.005	-	-
Cu	0.005	-	-
K	0.01	-	-
Na	0.05	-	-
Ni	0.005	-	-
Pb	0.005	-	-
Zn	0.005	-	-
อื่น ๆ	4.62	4.38	0.37

หมายเหตุ: * ข้อมูลจาก Fluka Co., Ltd

** ข้อมูลจาก Suzhou Dexin Advanced Ceramics Co., Ltd

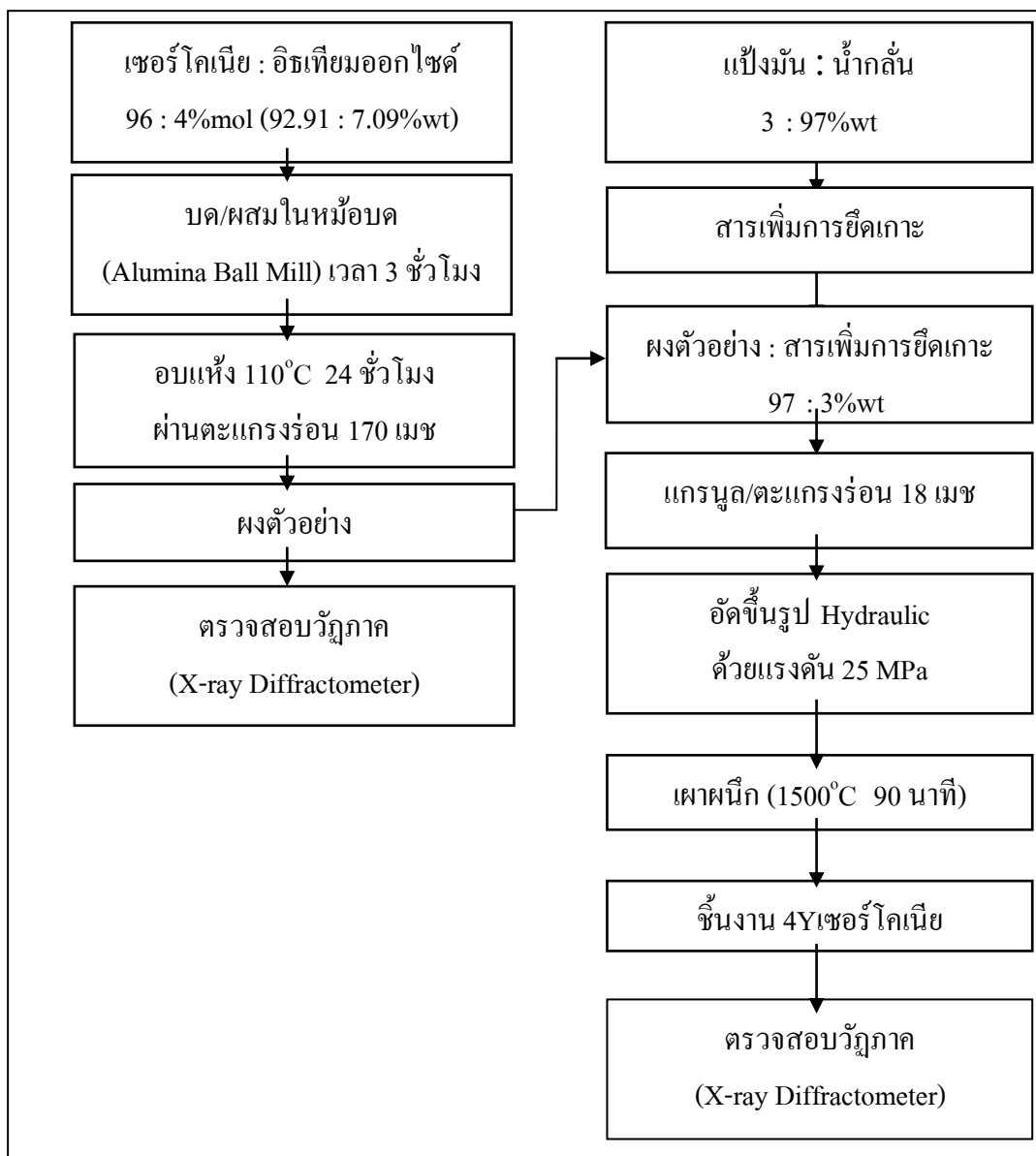
*** ข้อมูลจาก บริษัท รีเดอร์ เดอ ฮัท จำกัด

3.3 วิธีการทดลอง

3.3.1 การทดลองเบื้องต้น

3.3.1.1 การ Stabilize เซอร์โคเนียโดยใช้ 4% โมลอิทธิพลออกไซด์ (4Y)

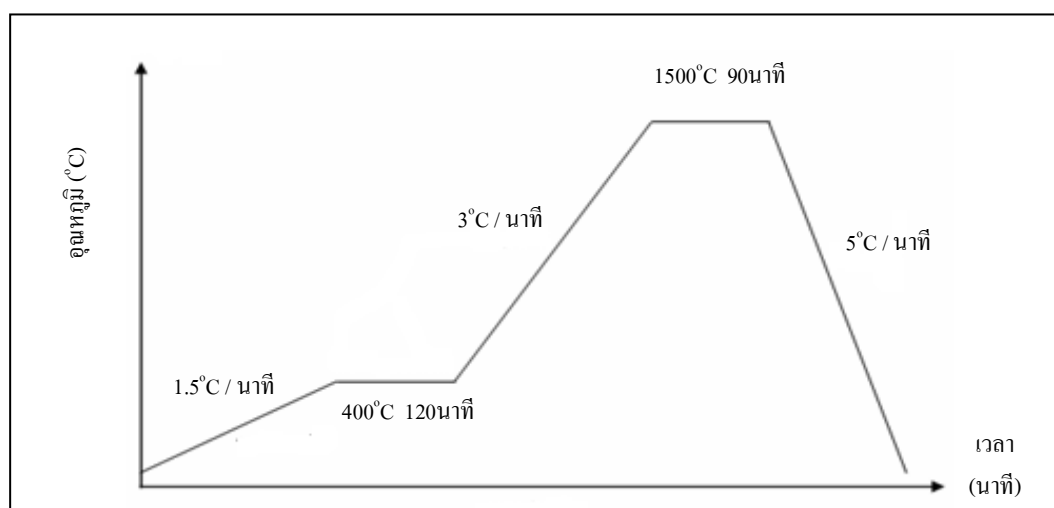
ขั้นตอนและวิธีการ Stabilize เซอร์โคเนีย แสดงดังรูปที่ 3.1



รูปที่ 3.1 แผนผังขั้นตอนการ Stabilize เซอร์โคเนียโดยใช้ 4% โมลอิทธิพลออกไซด์ (4Y)

3.3.1.2 การเตรียมผง Stabilize เซอร์โคเนียโดยใช้ 4% โมลอิทธิพลออกไซด์ (4Y)

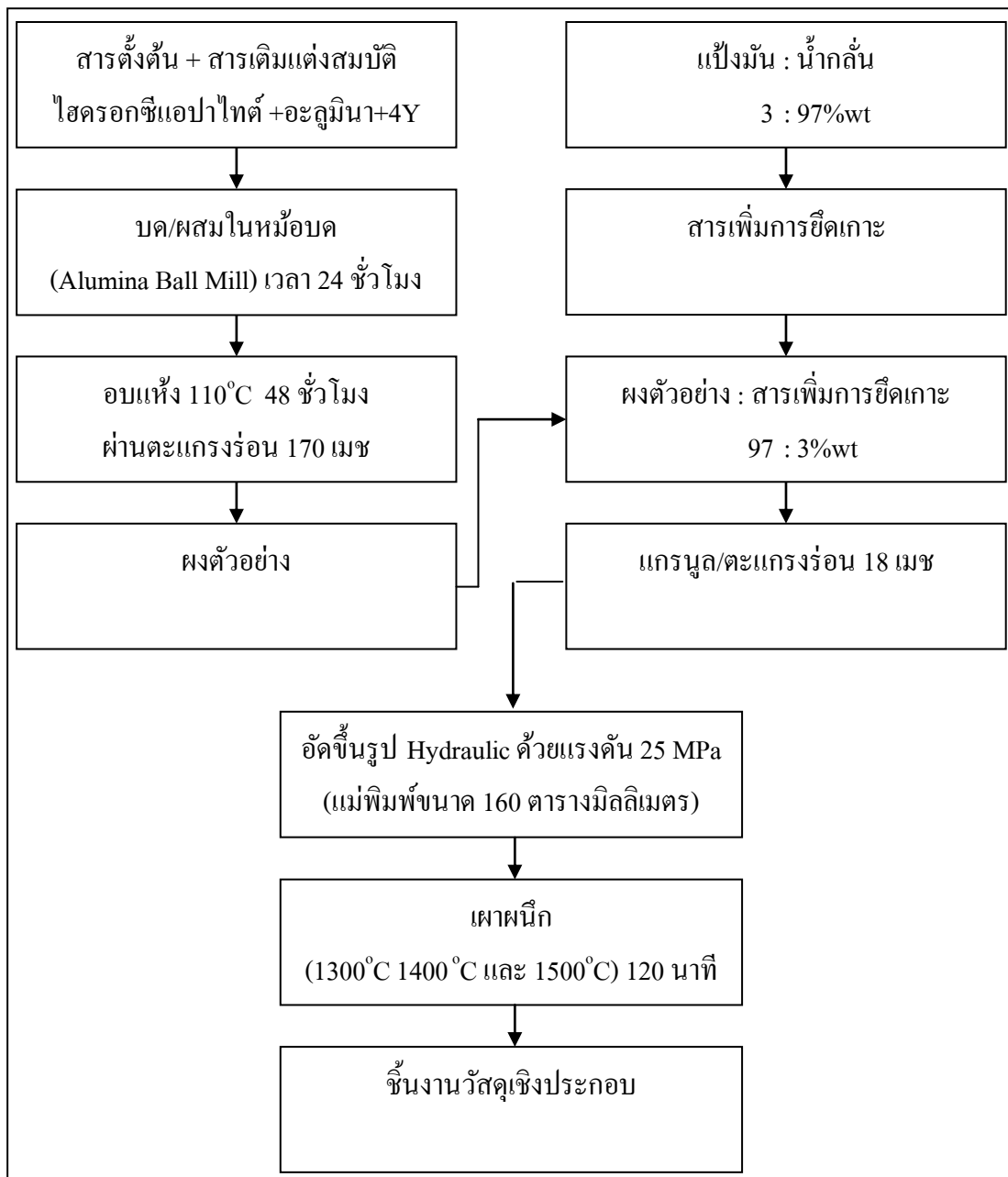
- 1) นำเซอร์โคเนียมาผสมแบบเปียกในหม้อบดกับอิทธิพลออกไซด์จนเข้ากันในอัตราส่วน 96 : 4% โมล (92.91 : 7.09%wt) โดยใช้เวลาดผสม 3 ชั่วโมง
- 2) นำผงที่ได้ไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง หลังจากนั้นนำส่วนผสมที่ได้ไปบด แล้วร่อนผ่านตะแกรงร่อนเบอร์ 170 เมช (Mesh)
- 3) เตรียมสารเพิ่มการยึดเกาะซึ่งสามารถทำได้โดยนำน้ำกลั่นและแป้งมัน (Tapioca Starch) มาผสมในอัตราส่วนร้อยละ 97 ต่อ 3 โดยน้ำหนัก หลังจากนั้นนำไปต้มแล้วทำการกวนจนกว่าแป้งมันละลายจนหมดกลายเป็นน้ำกาวเหนียว
- 4) นำผงตัวอย่างที่ได้จาก ข้อ 2. มาผสมกับสารเพิ่มการยึดเกาะที่ได้จากข้อ 3. ในอัตราส่วนร้อยละ 97 ต่อ 3 โดยน้ำหนัก จากนั้นนำผงตัวอย่างที่มีความเหนียวไปร่อนผ่านตะแกรงร่อนเบอร์ 18 เมช เพื่อให้ได้อนุภาคที่มีลักษณะเป็นเม็ดแกรนูลง่ายต่อการขึ้นรูป
- 5) นำผงตัวอย่างที่ได้จากข้อ 4. มาทำการอัดขึ้นรูปด้วยเครื่องอัดแบบไฮดรอลิกโดยใช้แรงอัด 25 MPa แม่พิมพ์อัดขนาด 160 ตารางมิลลิเมตร จากนั้นนำชิ้นงานที่ได้ไปทำการเผาที่อุณหภูมิ 1500°C โดยใช้เวลาเผาแชน้ 90 นาที
- 6) นำชิ้นงานที่ผ่านการเผานี้ที่ได้จากข้อ 5. มาทำการบดแห้งด้วยโกร้งแล้วนำผงที่ได้ไปร่อนผ่านตะแกรงร่อนเบอร์ 120 เมช (Mesh) จากนั้นนำผงตัวอย่างที่ได้ไปทำการตรวจสอบวิฤภาคด้วยเครื่อง X-ray Diffractometer



รูปที่ 3.2 กราฟข้อมูลในการเผานี้กแผ่นตัวอย่างการเตรียมผง Stabilize เซอร์โคเนียโดยใช้ 4% โมลอิทธิพลออกไซด์ (4Y)

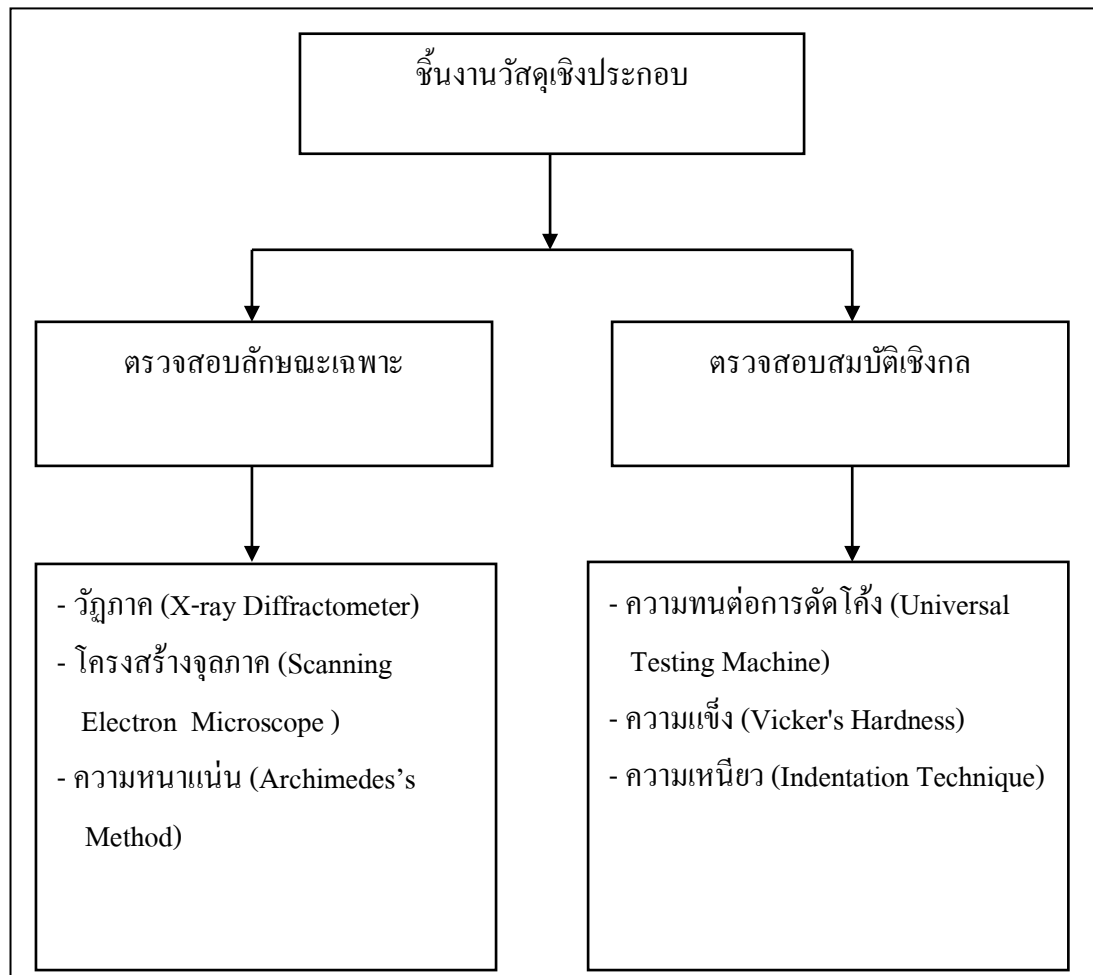
3.3.2 การทดลองในงานวิจัย

ขั้นตอนและวิธีการทดลองแบ่งเป็น 2 การทดลอง ดังแสดงในรูปที่ 3.3 และรูปที่ 3.4



รูปที่ 3.3 แผนผังขั้นตอนและวิธีการทดลองตามการทดลองที่ 1

หลังจากนั้นนำชิ้นงานวัสดุเชิงประกอบที่ได้จากระบวนการเตรียมในรูปที่ 3.3 จะนำมาตรวจสอบลักษณะเฉพาะและตรวจสอบสมบัติเชิงกลดังแสดงในรูปที่ 3.4



รูปที่ 3.4 การตรวจสอบลักษณะเฉพาะและการตรวจสอบสมบัติเชิงกลของแผ่นตัวอย่างวัสดุเชิงประกอบ

จากรูปที่ 3.3-3.4 สามารถแบ่งเป็นขั้นตอนและวิธีการทดลองโดยละเอียด ดังนี้

3.3.3 การออกแบบการทดลอง

เป็นการทดลองเพื่อหาอัตราส่วนระหว่างสารตั้งต้น ซึ่งได้แก่ ไฮดรอกซีเอปอไซด์ และอะลูมินาต่อสารเติมแต่งสมบัติซึ่งได้แก่ เซอร์โคเนีย ที่ทำให้วัสดุเชิงประกอบไฮดรอกซีเอปอไซด์-อะลูมินา มีสมบัติเชิงกลซึ่งได้แก่ ความแข็งแรง ความแข็งและความเหนียวโดยตัวแปรคือปริมาณของ เซอร์โคเนียที่เติมลงในวัสดุเชิงประกอบไฮดรอกซีเอปอไซด์-อะลูมินา และกำหนดเงื่อนไขและ

ภาวะการทดลองของการเผาผนึก เช่น อุณหภูมิและเวลาในการเผาผนึก เพื่อหาภาวะการเผาผนึกที่เหมาะสมที่สุดสำหรับวัสดุชีวภาพเซรามิกประกอบ ดังแสดงรายละเอียดในตารางที่ 3.4

ตารางที่ 3.4 อัตราส่วนผสมของสารตั้งต้น สารเติมแต่ง และอุณหภูมิในการเผาผนึกของการทดลอง

รหัสตัวอย่าง	สารตั้งต้น (ร้อยละโดยปริมาตร)		สารเติมแต่งสมบัติ (ร้อยละโดยปริมาตร)	อุณหภูมิ (องศา เซลเซียส)	เวลา (นาที)
	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	Al_2O_3	4Y-ZrO ₂		
H	100	0	0	1300	120
H30A15Z	55	30	15		
H25A20Z	55	25	20		
H20A25Z	55	20	25		
H	100	0	0	1400	120
H30A15Z	55	30	15		
H25A20Z	55	25	20		
H20A25Z	55	20	25		
H	100	0	0	1500	120
H30A15Z	55	30	15		
H25A20Z	55	25	20		
H20A25Z	55	20	25		

3.3.4 การตรวจสอบลักษณะเฉพาะของสารตั้งต้น

3.3.4.1 การหาขนาดและการกระจายอนุภาคของผงตัวอย่าง

การหาขนาดและการกระจายอนุภาคของผงตัวอย่าง โดยอาศัยหลักการการกระเจิงและการเลี้ยวเบนของแสง ใช้ฮีเลียม-นีออนเลเซอร์เป็นแหล่งกำเนิดแสง

เครื่องมือ: Mastersizer S ของบริษัท Malvern Instruments Ltd.

วิธีการทดสอบ

- 1) ชั่งผงตัวอย่างโดยการสุ่มปริมาณ 2 กรัม
- 2) เตรียมสารละลาย Calgon 1 เปอร์เซ็นต์
- 3) เติมสารละลายในข้อ 2. ผสมกับผงตัวอย่าง 50 ลูกบาศก์เซนติเมตร

4) นำไปเขย่าด้วยเครื่องสั่นสะเทือน โดยคลื่นเสียงความถี่สูง (Ultrasonic bath) เป็นเวลา 30 นาที แล้วนำไปวิเคราะห์ต่อไป



รูปที่ 3.5 เครื่อง Particle Size Analyzer

3.3.4.2 การตรวจวิเคราะห์องค์ประกอบทางเฟส (Phase Analysis)

การตรวจวิเคราะห์องค์ประกอบทางเฟสของตัวอย่าง โดยหลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction, XRD) จากผลึกของสารจะให้แพทเทิร์น (Pattern) การเลี้ยวเบนเฉพาะตัวของสารแต่ละชนิดตามกฎของแบรกก์ (Bragg's Law)

เครื่องมือ: XRD (PW3710 BASED) ของบริษัท Bruker ใช้ $\text{CuK}\alpha$ เป็นแหล่งกำเนิดรังสี

วิธีการทดสอบ

- 1) โปรมองตัวอย่างลงบนกรอบใส่ผงตัวอย่าง (Sample holder)
- 2) ใช้แผ่นกระจกกดตัวอย่างที่อยู่ในกรอบใส่ผงตัวอย่างให้เรียบแน่น
- 3) นำฝาหลังปิดเข้ากับกรอบใส่ผงตัวอย่างแล้วนำไปตรวจวิเคราะห์สถานะที่ใช้ในการทดสอบ

Generator voltage = 40 KV

Generator current = 40 mA

Start angle = 20°

End angle	=	70°
Time per step	=	0.5s
Step size	=	0.02°



รูปที่ 3.6 เครื่อง X-ray diffraction, XRD

3.3.5 การเตรียมแผ่นตัวอย่าง

1) นำผงไฮดรอกซีเอปาทิตมาบดผสมกับผงอะลูมินาปริมาณร้อยละ 20 25 และ 30 โดยปริมาตร เป็นสารตั้งต้น และสารเสริมแรงซึ่งจะใช้ 4Y เซอร์โคเนียปริมาณร้อยละ 15 20 และ 25 โดยปริมาตร ดังแสดงในตารางที่ 3.4

2) เตรียมสารเพิ่มการยึดเกาะซึ่งทำได้โดยนำน้ำกลั่นและ Polyvinyl Alcohol มาผสมในอัตราส่วนร้อยละ 97 ต่อ 3 โดยน้ำหนัก หลังจากนั้นนำไปต้มแล้วทำการกวนจนกว่า Polyvinyl Alcohol ละลายจนหมดกลายเป็นน้ำใส

3) นำผงตัวอย่างที่ได้จากข้อ 1. มาทำการบดผสมด้วย Ball mill โดยใช้แอลกอฮอล์เป็นตัวกลางบดผสมเป็นเวลา 23 ชั่วโมง

4) นำสารเพิ่มการยึดเกาะที่ได้จากข้อ 2. เติมลงใน Ball mill ที่ได้จาก ข้อ3. แล้วบดผสมต่ออีกเป็นเวลา 1 ชั่วโมง

5) นำผงที่ได้ไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 48 ชั่วโมง

6) หลังจากนั้นนำส่วนผสมที่ได้ไปบดแห้งด้วยโกร่งเพื่อไม่ให้อนุภาคเกิดการจับตัวกันแล้วนำผงที่ได้ไปร่อนผ่านตะแกรงร่อนเบอร์ 170 เมช (Mesh) แล้วจะได้ผงตัวอย่างที่มีขนาดเล็กกว่า 90 ไมครอน

7) เตรียมสารเพิ่มการยึดเกาะซึ่งสามารถทำได้โดยนำน้ำกลั่นและแป้งมัน (Tapioca Starch) มาผสมในอัตราส่วนร้อยละ 97 ต่อ 3 โดยน้ำหนัก หลังจากนั้นนำไปต้มแล้วทำการกวนจนกว่าแป้งมันละลายจนหมดกลายเป็นน้ำกาวเหนียว

8) นำผงตัวอย่างที่ได้จากข้อ 6. มาผสมกับสารเพิ่มการยึดเกาะที่ได้จากข้อ 7. ในอัตราส่วนร้อยละ 97 ต่อ 3 โดยน้ำหนัก จากนั้นนำผงตัวอย่างที่มีความเหนียวไปร่อนผ่านตะแกรงร่อนเบอร์ 18 เมช เพื่อให้ได้อนุภาคที่มีลักษณะเป็นเม็ดแกรนูล ง่ายต่อการขึ้นรูป

9) นำผงตัวอย่างที่ได้จากข้อ 8. มาทำการอัดขึ้นรูปด้วยเครื่องอัดแบบไฮดรอลิก (Hydraulic press, 11 tons ของบริษัท Carver International) ดังรูปที่ 3.7 โดยใช้แรงอัด 25 MPa แม่พิมพ์อัดขนาด 160 ตารางมิลลิเมตร ซึ่งจะอัดให้แผ่นตัวอย่างมีความหนา 7 มิลลิเมตร



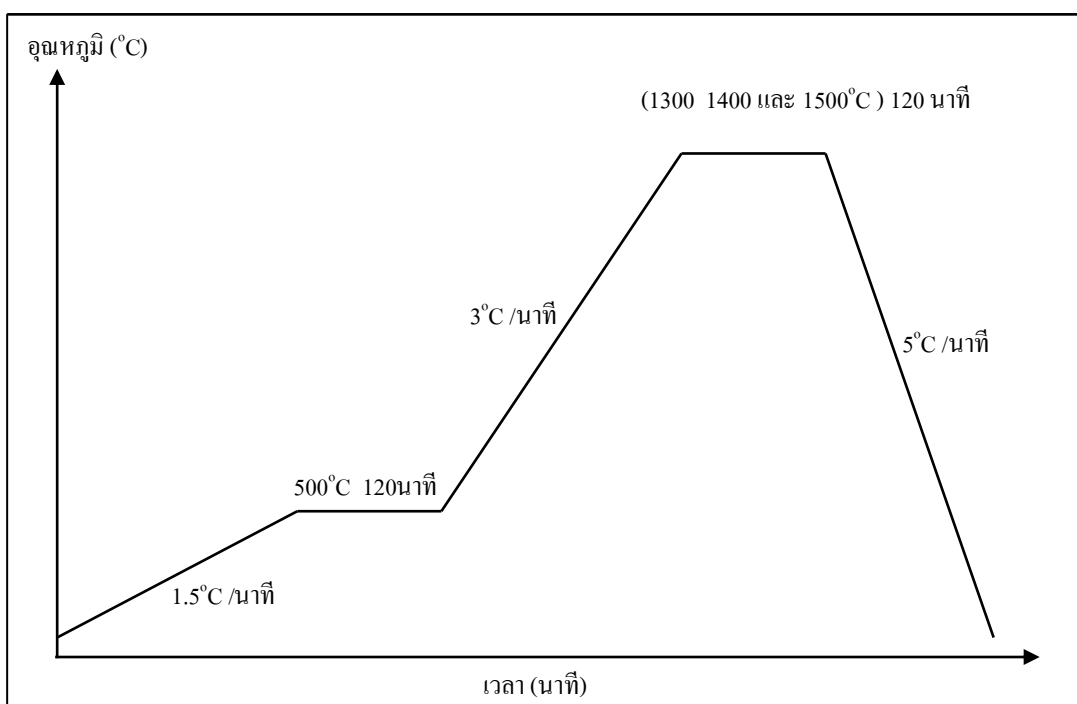
รูปที่ 3.7 เครื่องอัดแบบไฮดรอลิกแรงอัดขนาด 11 ตัน

3.3.6 การเผาผนึกแผ่นตัวอย่าง

นำแผ่นตัวอย่างที่ผ่านการอัดขึ้นรูปจากข้อ 3.3.5 มาเผาผนึกด้วยเตาเผาเพื่อทำให้ชิ้นงานสุกตัวและเพิ่มความหนาแน่นให้กับชิ้นงาน

เครื่องมือ : Furnace (1500 องศาเซลเซียส) ของบริษัท Nabertherm
สภาวะที่ใช้ในการทดลอง

ช่วงที่ 1		
อุณหภูมิ	=	500 องศาเซลเซียส
อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ	=	1.5 องศาเซลเซียส/นาที
เวลาเผาเซ้	=	120 นาที
ช่วงที่ 2		
อุณหภูมิ	=	1300 1400 หรือ 1500 องศาเซลเซียส
อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ	=	3 องศาเซลเซียส/นาที
เวลาเผาเซ้	=	120 นาที
ช่วงที่ 3		
อุณหภูมิ	=	50 องศาเซลเซียส
อัตราการลดลงของอุณหภูมิ	=	5 องศาเซลเซียส/นาที
บรรยากาศ	=	ปกติ



รูปที่ 3.8 กราฟข้อมูลในการเผาผนึกแผ่นตัวอย่าง

3.3.7 การทดสอบความหนาแน่นของตัวอย่าง

การทดสอบความหนาแน่นของตัวอย่าง จะดำเนินการทดสอบตามมาตรฐาน ASTM C373-88

วิธีการทดสอบความหนาแน่น

- 1) นำชิ้นงานที่ผ่านการเผาผนึกไปทำการอบแห้งที่อุณหภูมิ 150°C จากนั้นนำไปพักไว้ให้เย็นในหม้อดูดความชื้น (Desiccator) แล้วจึงนำไปชั่งน้ำหนักแห้ง (W_D)
- 2) นำชิ้นงานในข้อที่ 1 ไปต้มในน้ำกลั่นเป็นเวลา 5 ชั่วโมง (โดยการต้มนั้นต้องให้น้ำท่วมชิ้นงานตลอดเวลา) จากนั้นทิ้งตัวอย่างไว้ในน้ำเป็นเวลา 24 ชั่วโมง
- 3) นำตัวอย่างในข้อที่ 2 ไปทำการชั่งน้ำหนักแขวนลอยในน้ำ (W_{SS})
- 4) นำตัวอย่างที่ผ่านการชั่งน้ำหนักแขวนลอยในน้ำแล้ว มาชั่งน้ำหนักอิมมัวในน้ำ (W_S) โดยใช้ผ้าชุบน้ำบิดให้หมาด แล้วเช็ดน้ำส่วนเกินที่ผิวออกแล้วจึงทำการชั่งน้ำหนัก จากนั้นนำผลที่ได้ไปคำนวณค่าความหนาแน่น

5) การคำนวณหาความหนาแน่นของตัวอย่าง

$$\text{ปริมาตรของตัวอย่าง (V)} = (W_S - W_{SS}) / \rho$$

ρ คือ ความหนาแน่นของน้ำ เท่ากับ 1 g/cm³

$$\text{ความหนาแน่นของตัวอย่าง (Bulk Density)} = W_D / V$$

3.3.8 การทดสอบความทนต่อการตัดโค้ง (Flexural Strength)

ทดสอบความทนต่อการตัดโค้งตามมาตรฐาน ASTM C1161-90 โดยใช้เครื่องทดสอบแรงดึงและแรงกดของวัสดุ (Universal Testing Machine)

1) การเตรียมตัวอย่างเพื่อทดสอบ

- ตัดตัวอย่างทดสอบให้เป็นแท่งสี่เหลี่ยมขนาดประมาณ 5 x 35 x 5 (กว้าง x ยาว x สูง) มิลลิเมตร (± 0.05 มิลลิเมตร) ด้วยเครื่องตัดใบตัดเพชรความเร็วต่ำ (Low Speed Diamond Saw)

- ลบมุมเหลี่ยมของตัวอย่างด้วยกระดาษทรายละเอียดแล้วนำไปทดสอบสถานะที่ใช้ในการเตรียม

ใบตัดเพชรขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 5 นิ้ว

$$\text{ความเร็วรอบ} = 150 \text{ รอบ/นาที}$$

$$\text{น้ำหนักกดตัด} = 150 \text{ กรัม}$$

ใช้น้ำหล่อเย็นขณะตัด

2) การทดสอบความทนต่อการดัดโค้ง

เป็นการทดสอบความทนต่อการดัดโค้ง โดยใช้เครื่องมือทดสอบแรงดึงและแรงกดของวัสดุ ใช้แรงกระทำกับชิ้นงาน 3 จุด (Three-point flexure)

เครื่องมือ : Universal Testing Machine ของบริษัท Instron

วิธีการทดสอบ

นำตัวอย่างที่ได้จากขั้นตอนการเตรียมตัวอย่างมาทดสอบ

สถานะที่ใช้ในการทดสอบ

ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของจตุรกรรับตัวอย่าง = 2 มิลลิเมตร

ความกว้างของจตุรกรรับตัวอย่าง (Support span) = 20 มิลลิเมตร

ความเร็วในการกดดัดโค้ง (Crosshead speed) = 0.2 มิลลิเมตร/นาที

จำนวนตัวอย่าง = 12 ตัวอย่าง

ทดสอบซ้ำตัวอย่างละ = 3 ครั้ง

ทดสอบที่อุณหภูมิห้อง

การคำนวณความทนต่อการดัดโค้งคำนวณได้จากสมการ (3.1)

$$\text{MOR} = \frac{3PL}{2bd^2} \text{ MPa} \quad (3.1)$$

โดย MOR = ความทนต่อการดัดโค้งของชิ้นงาน

P = ขนาดของแรงกดที่ทำให้ชิ้นงานแตกหัก

L = ความกว้างของจตุรกรรับตัวอย่าง

b = ความกว้างของตัวอย่าง

d = ความสูงของตัวอย่าง

การคำนวณค่าเฉลี่ยของความทนต่อการดัดโค้งคำนวณได้จากสมการ (3.2)

$$\bar{X} = \sum X / N \quad (3.2)$$

โดย \bar{X} = ค่าเฉลี่ยของความทนต่อการดัดโค้ง

$\sum X$ = ผลรวมของความทนต่อการดัดโค้ง

N = จำนวนตัวอย่าง

การคำนวณส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานของความทนต่อการตัดโค้งคำนวณได้จากสมการ (3.3)

$$S.D. = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (X_i - \bar{X})^2}{N}} \quad (3.3)$$

โดย S.D. = ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน
 X_i = ค่าความทนต่อการตัดโค้งของตัวอย่าง
 \bar{X} = ค่าเฉลี่ยของความทนต่อการตัดโค้ง
 N = จำนวนตัวอย่าง

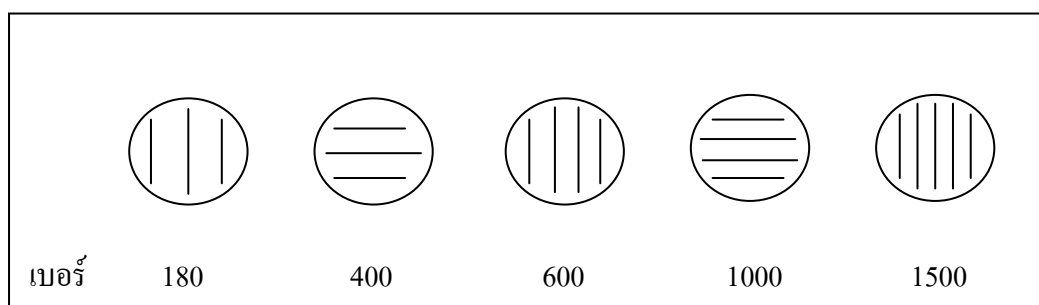
3.3.9 ทดสอบความแข็งจุลภาค (Microhardness Test)

การทดสอบความแข็งจุลภาคตามมาตรฐาน ASTM E384-89

เครื่องมือ : Microhardness Tester ของบริษัท Wilson

วิธีทดสอบ

1) เตรียมตัวอย่างโดยการขัดผิวหน้าด้วยกระดาษทราย เรียงลำดับในการขัดด้วยกระดาษทรายจากเบอร์ที่มีความหยาบไปละเอียด (เบอร์ 180-1500) ดังแสดงในรูปที่ 3.9 (เมื่อมีการเปลี่ยนกระดาษทรายต้องวางชิ้นงานให้ตัดกับรอยเดิมทุกครั้ง)



รูปที่ 3.9 การเรียงลำดับในการขัดด้วยกระดาษทรายจากเบอร์ที่มีความหยาบไปละเอียด

2) นำตัวอย่างที่ได้จากข้อ 1. มาขัดผิวละเอียดด้วยผงขัดอะลูมินาขนาด 0.3 ไมครอน และ 0.05 ไมครอน ตามลำดับ บนงานขัดแบบผ้า

3) ทำความสะอาดด้วยน้ำและแอลกอฮอล์ เพื่อขจัดคราบไขมัน

4) ล้างอนุภาคที่จับเกาะผิวหน้าตัวอย่างออก ด้วยเครื่องสั่นสะเทือนคลื่นความถี่สูง แล้วนำไปทดสอบ

5) สภาวะที่ใช้ในการทดสอบ

น้ำหนักกด = 5 กิโลกรัม (49.033 นิวตัน)

เวลากดแช่ = 15 วินาที

กำลังขยายในการวัดรอยกด = 100 เท่า

จำนวนจุดกด = 3 จุด

หัวกดเป็นเพชรรูปทรงสี่เหลี่ยมปิรามิดมีมุมปลายแหลม 136 องศา

การคำนวณหาค่าความแข็งแบบวิกเกอร์ส (HV) คำนวณตามสมการ (3.4)

$$H_v = 0.1891F / d^2 \quad (3.4)$$

โดย H_v = ความแข็งวิกเกอร์ หน่วยเป็น นิวตัน/ ตารางมิลลิเมตร

d = เส้นทแยงมุมของรอยกด หน่วยเป็น มิลลิเมตร โดยหาได้จาก $(d_1 + d_2) / 2$

F = แรงที่ใช้กด หน่วยเป็น นิวตัน

3.3.10 การหาค่าความเหนียว

การหาค่าความเหนียวโดยใช้เทคนิคอินเดนเทชันของแอนทิสและคณะ (Anstis G.R., Chantikul P., Lawn B.R., and Marshall D.B., 1981) คำนวณได้จากสมการ (3.5)

$$K_{IC} = \xi (E/H)^{1/2} P / C^{3/2} \quad (3.5)$$

โดย K_{IC} = ค่าความต้านทานการยืดยาวออกของรอยร้าว (ความเหนียว) มีหน่วยเป็น $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$

E = ค่าโมดูลัสของยัง (Young's modulus) มีหน่วยเป็น GPa

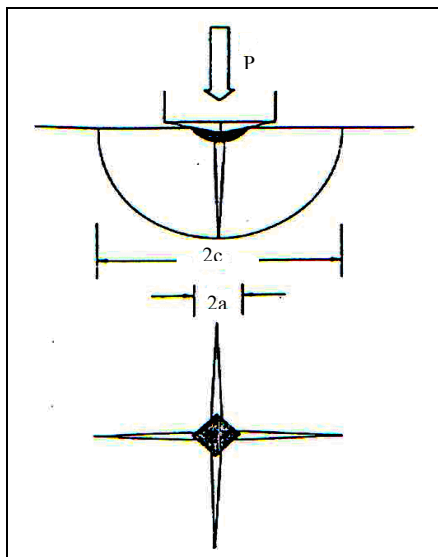
H = ค่าความแข็ง GPa

P = ขนาดแรงกดอินเดนเทชัน มีหน่วยเป็น N

C = ความยาวรอยแตก/2 มีหน่วยเป็น mm.

ξ = ค่าคงที่ ที่ได้จากการทดลองอินเดนเทชัน โดยการใช้หัวกดแบบวิกเกอร์สของแอนทิส และคณะ ซึ่งมีค่าประมาณ 0.016 ± 0.004

สถานะที่ใช้ในการทดสอบหาค่าความเหนียวใช้สถานะเดียวกันกับการทดสอบความ
แข็งจุลภาค



รูปที่ 3.10 ลักษณะรอยแตกและความยาวรอยแตกของชิ้นงาน (Ansis et al., 1981)

3.3.11 การตรวจสอบโครงสร้างจุลภาค (Microstructure Analysis)

การศึกษาลักษณะโครงสร้างจุลภาคทั่วไปของตัวอย่าง ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope, SEM model JSM-6400)

3.3.11.1 การเตรียมตัวอย่างเพื่อศึกษาโครงสร้างจุลภาค

- 1) เตรียมตัวอย่างโดยการขัดผิวหน้าด้วยกระดาษทราย เรียงลำดับในการขัดด้วยกระดาษทรายจากเบอร์ที่มีความหยาบไปหาละเอียด ดังแสดงตามรูปที่ 3.9
- 2) นำตัวอย่างที่ได้จากข้อ 1. มาขัดผิวละเอียดด้วยผงขัดอะลูมินาขนาด 0.3 ไมครอน และ 0.05 ไมครอน ตามลำดับ บนจานขัดแบบผ้า
- 3) ทำความสะอาดตัวอย่างด้วยน้ำและแอลกอฮอล์ จากนั้นใช้เครื่องเป่าแห้ง (Dryer) เป่าให้แห้ง
- 4) ขจัดสิ่งปนเปื้อนที่อยู่บนผิวหน้าชิ้นงานออก โดยใช้เครื่องต้นสะเทือนคลื่นความถี่สูง
- 5) นำตัวอย่างที่ได้จากข้อ 4. นำไปฉาบทองด้วยเครื่องเคลือบผิวตัวอย่างด้วยไอออน (Ion Sputtering Device ของบริษัท JEOL)

6) นำตัวอย่างที่ผ่านการฉาบด้วยทองไปถ่ายรูปด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด



รูปที่ 3.11 เครื่อง Ion Sputtering Device



รูปที่ 3.12 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

บทที่ 4

ผลการทดลอง และ อภิปรายผล

4.1 การศึกษาลักษณะเฉพาะของสารตั้งต้น

4.1.1 การศึกษาลักษณะเฉพาะของผงไฮดรอกซีเอปาทิต

ผลการวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะของผงไฮดรอกซีเอปาทิตแสดงในตารางที่ 4.1

ตารางที่ 4.1 ลักษณะเฉพาะของผงไฮดรอกซีเอปาทิต

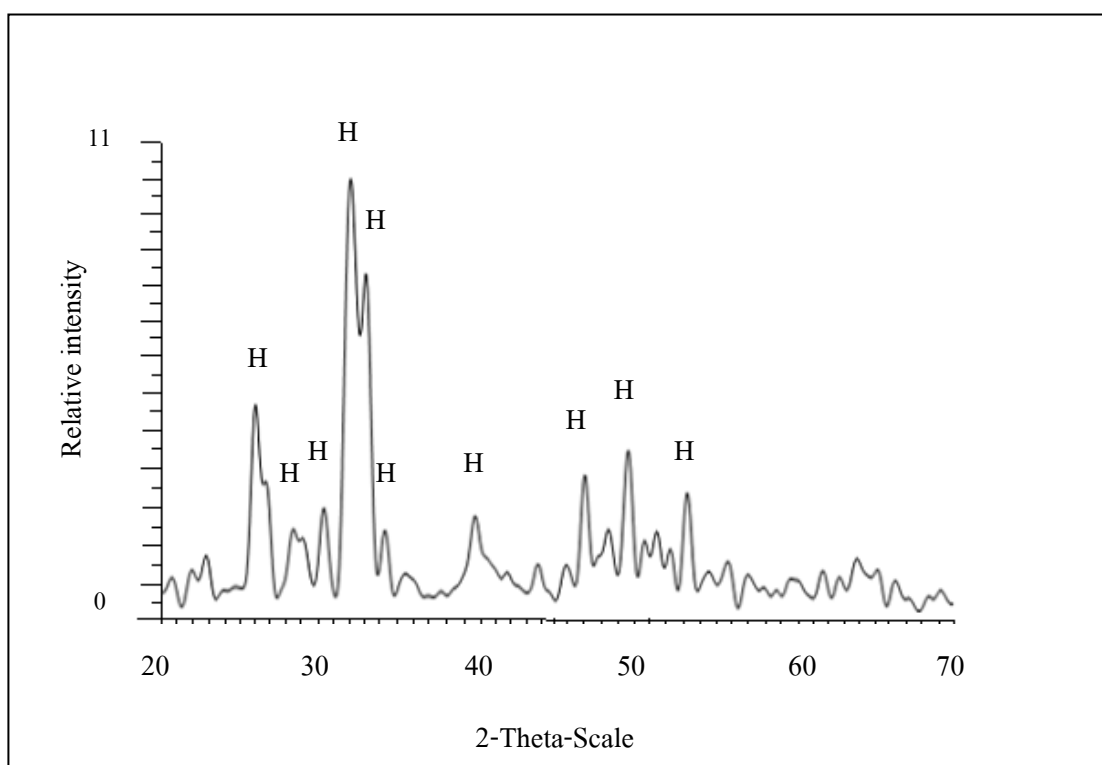
ลักษณะเฉพาะ	ค่าที่วัดได้
ความถ่วงจำเพาะ *	3.2
การกระจายขนาดอนุภาค (ไมครอน) **	
- ขนาดที่เล็กกว่า 0.71	ร้อยละ 10
- ขนาดที่เล็กกว่า 7.11	ร้อยละ 50
- ขนาดที่เล็กกว่า 29.72	ร้อยละ 90
องค์ประกอบทางเคมี (ร้อยละ โดยน้ำหนัก) *	
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2\text{H}_2\text{O}$	
SO ₄	90.0
Cl	5.0
Na	0.2
Fe	0.05
K	0.05
Cd	0.04
Co	0.01
Cu	0.005
Ni	0.005
Pb	0.005
Zn	0.005
อื่น ๆ	4.62

หมายเหตุ: * ข้อมูลจาก บริษัท ฟลูก้า จำกัด

** ข้อมูลจากการวัดด้วยเครื่องมือวัดขนาดอนุภาค โดยอาศัยการกระเจิงและเลี้ยวเบนของลำแสงเลเซอร์

4.1.1.1 การวิเคราะห์ทางวิทยาศาสตร์ของผงไฮดรอกซีเอปาทิต

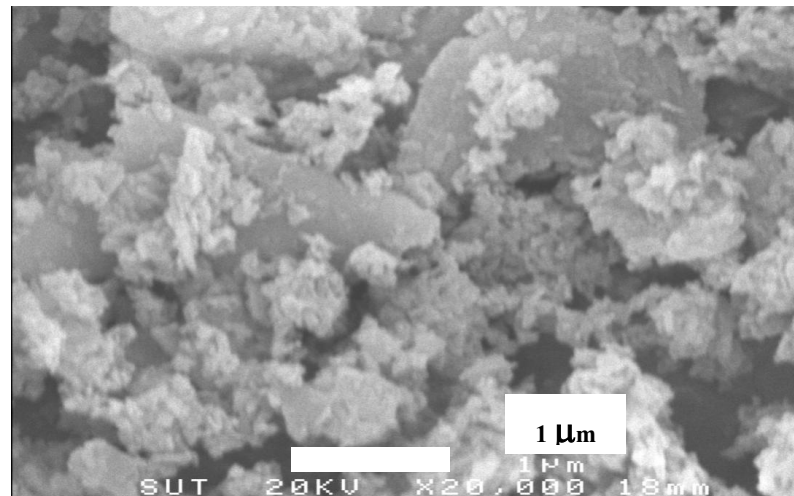
การวิเคราะห์ทางวิทยาศาสตร์ ด้วยเครื่องเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคโทรมิเตอร์ (XRD) แพทเทิร์น (Peak) ที่แสดงในรูปที่ 4.1 พบว่า พิกที่มีความเข้ม (Intensity) สูงสุดอยู่ที่มุม 2θ เท่ากับ 31.77 องศา พิกที่มีความเข้มชั้นรองลงมาอยู่ที่มุม 2θ เท่ากับ 32.902 และ 25.88 องศา ตามลำดับ มีวิทยาศาสตร์อยู่ในรูปไฮดรอกซีเอปาทิต (HAp) (Card number 00-009-0432) เพียงวิทยาศาสตร์เดียว



รูปที่ 4.1 XRD แพทเทิร์นของผงไฮดรอกซีเอปาทิตโดย H แสดงวิทยาศาสตร์ไฮดรอกซีเอปาทิต

4.1.1.2 การวิเคราะห์ลักษณะรูปร่างของผงไฮดรอกซีเอปาทิต

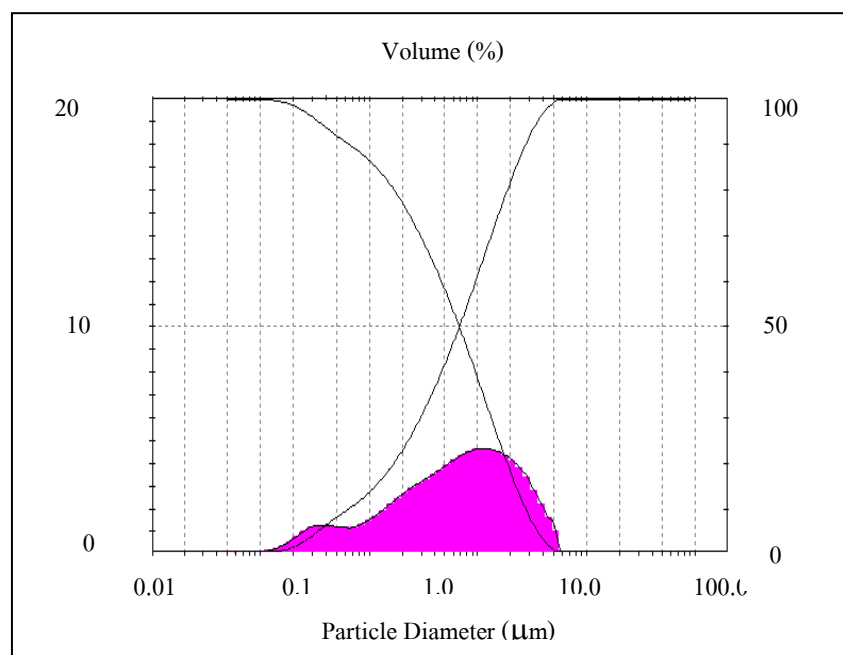
รูปไมโครกราฟจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy, SEM) แสดงในรูปที่ 4.2 พบว่าผงไฮดรอกซีเอปาทิตมีรูปร่างไม่สม่ำเสมอ (Irregular shape) มีอนุภาคขนาดใหญ่ปะปนอยู่กับอนุภาคขนาดเล็ก มีขนาดอนุภาคค่อนข้างละเอียด อยู่ในช่วงประมาณ 0.1 ถึง 0.5 ไมครอน



รูปที่ 4.2 รูปไมโครกราฟของผงไฮดรอกซีเอปอไทด์จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

4.1.1.3 การวิเคราะห์การกระจายขนาดของผงไฮดรอกซีเอปอไทด์

รูปแบบการกระจายขนาดอนุภาคของไฮดรอกซีเอปอไทด์จากการศึกษาด้วยเครื่องมือวัดขนาดอนุภาค โดยอาศัยการกระเจิงและเลี้ยวเบนของลำแสงเลเซอร์แสดงในรูปที่ 4.3 พบว่าขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยที่ปริมาณสะสมร้อยละ 50 มีค่าเท่ากับ 7.11 ไมครอน



รูปที่ 4.3 การกระจายขนาดอนุภาคของไฮดรอกซีเอปอไทด์

4.1.2 การศึกษาลักษณะเฉพาะของผงอะลูมินา

ผลการวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะของผงอะลูมินา แสดงในตารางที่ 4.2

ตารางที่ 4.2 ลักษณะเฉพาะของผงอะลูมินา

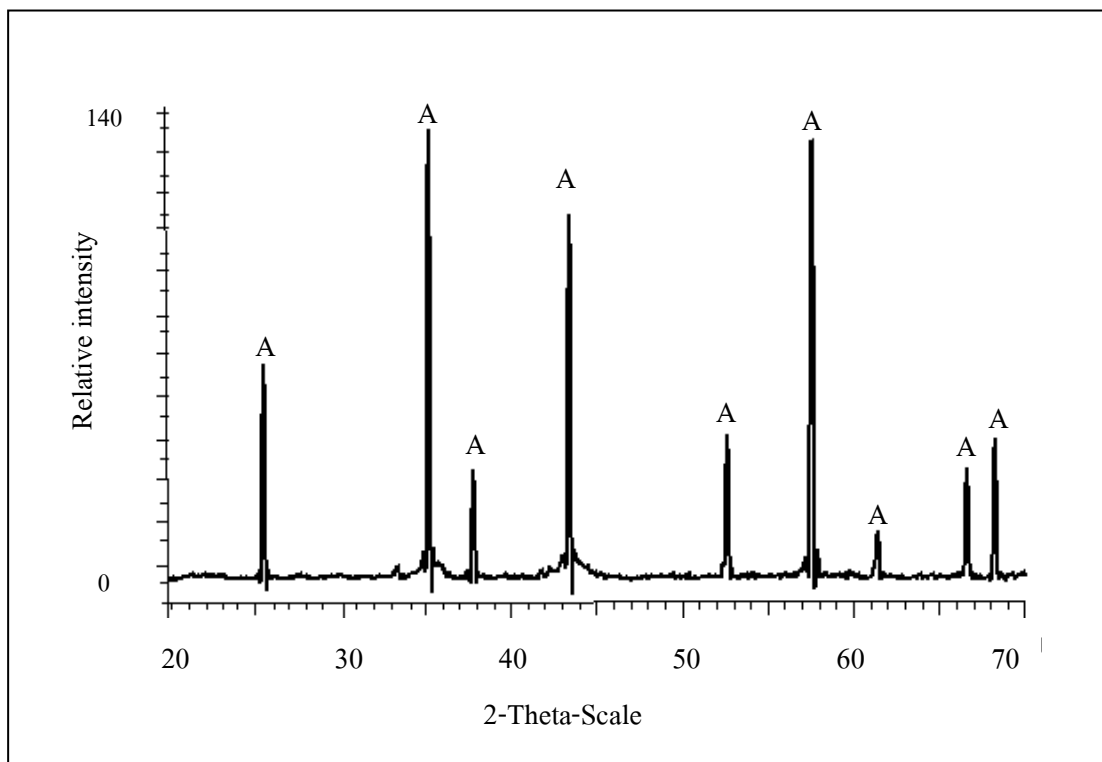
ลักษณะเฉพาะ	ค่าที่วัดได้
ความถ่วงจำเพาะ	3.69
การกระจายขนาดอนุภาค (ไมครอน)	
- ขนาดที่เล็กกว่า 0.39	ร้อยละ 10
- ขนาดที่เล็กกว่า 5.45	ร้อยละ 50
- ขนาดที่เล็กกว่า 13.30	ร้อยละ 90
องค์ประกอบทางเคมี (ร้อยละ โดยน้ำหนัก) *	
Al ₂ O ₃	95.0
Na ₂ O	0.3
SiO ₂	0.2
CaO	0.1
Fe ₂ O ₃	0.02
อื่น ๆ	4.38
วิฤภาค	α- Al ₂ O ₃

หมายเหตุ: * Suzhou Dexin Advanced Ceramics Co., Ltd.

จากการศึกษาอะลูมินาที่มีความบริสุทธิ์สูง (ร้อยละ 99.5 โดยน้ำหนัก) จะมีสมบัติเชิงกลสูงด้วย แต่การวิจัยครั้งนี้ใช้อะลูมินาที่มีความบริสุทธิ์ร้อยละ 95 โดยน้ำหนัก เนื่องจากเป็นวัตถุดิบที่มีอยู่แล้วและลดต้นทุนในการผลิต

4.1.2.1 การวิเคราะห์ทางวิฤภาคของผงอะลูมินา

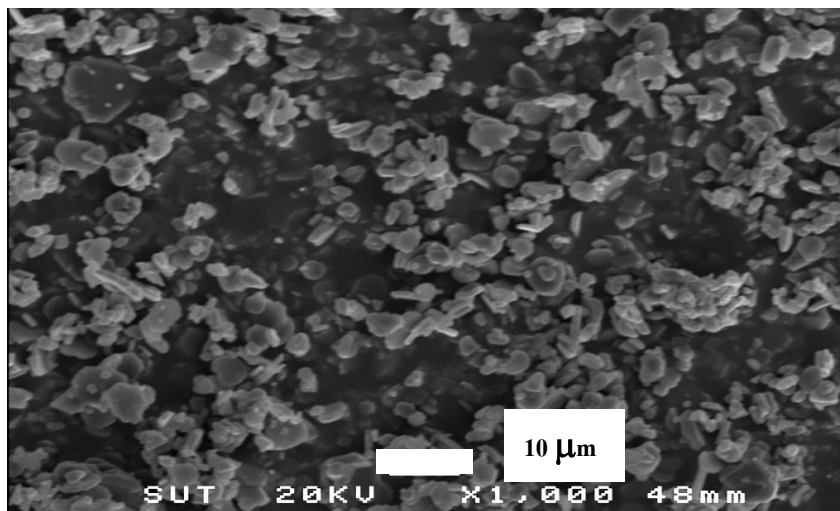
การวิเคราะห์วิฤภาคด้วยเครื่องเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคโทรมิเตอร์ แพทเทิร์น (Peak) ที่แสดงในรูปที่ 4.4 พบว่า พีคที่มีความเข้ม (Intensity) สูงสุดอยู่ที่มุม 2θ เท่ากับ 35.13 องศา พีคที่มีความเข้มชั้นรองลงมาอยู่ที่มุม 2θ เท่ากับ 57.51 และ 43.36 องศา ตามลำดับ มีวิฤภาคอยู่ในรูปแอลฟา- อะลูมินา (α- Al₂O₃) (Card number 00-010-0173) เพียงวิฤภาคเดียว



รูปที่ 4.4 XRD แพทเทิร์นของผงอะลูมินา โดย A แสดงวัฏภาคแอลฟา-อะลูมินา

4.1.2.2 การวิเคราะห์ลักษณะรูปร่างของผงอะลูมินา

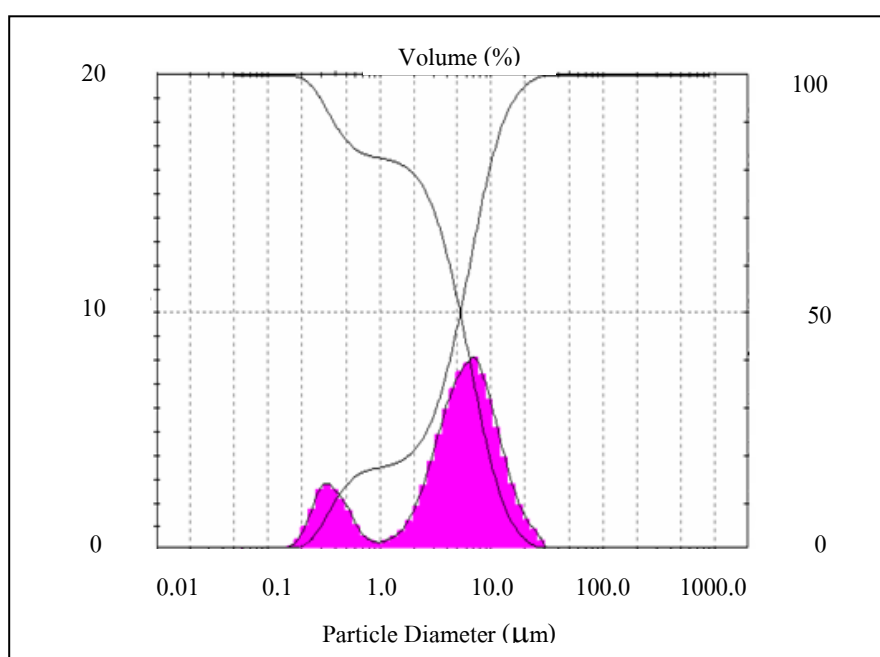
รูปไมโครกราฟจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy, SEM) แสดงในรูปที่ 4.5 พบว่าผงอะลูมินามีรูปร่างไม่สม่ำเสมอ (Irregular shape) มีอนุภาคขนาดใหญ่ปะปนอยู่กับอนุภาคขนาดเล็ก มีขนาดอนุภาคอยู่ในช่วงประมาณ 1 ถึง 10 ไมครอน



รูปที่ 4.5 รูปไมโครกราฟของผงอะลูมินาจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

4.1.2.3 การวิเคราะห์การกระจายขนาดของผงอะลูมินา

รูปแบบการกระจายขนาดอนุภาคของอะลูมินา จากการศึกษาด้วยเครื่องมือวัดขนาดอนุภาค โดยอาศัยการกระเจิงและเลี้ยวเบนของลำแสงเลเซอร์แสดงในรูปที่ 4.6 พบว่าขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยที่ปริมาณสะสมร้อยละ 50 มีค่าเท่ากับ 5.45 ไมครอน



รูปที่ 4.6 การกระจายขนาดอนุภาคของอะลูมินา

4.1.3 การศึกษาลักษณะเฉพาะของผงเซอร์โคเนีย

ผลการวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะของผงเซอร์โคเนีย แสดงในตารางที่ 4.3

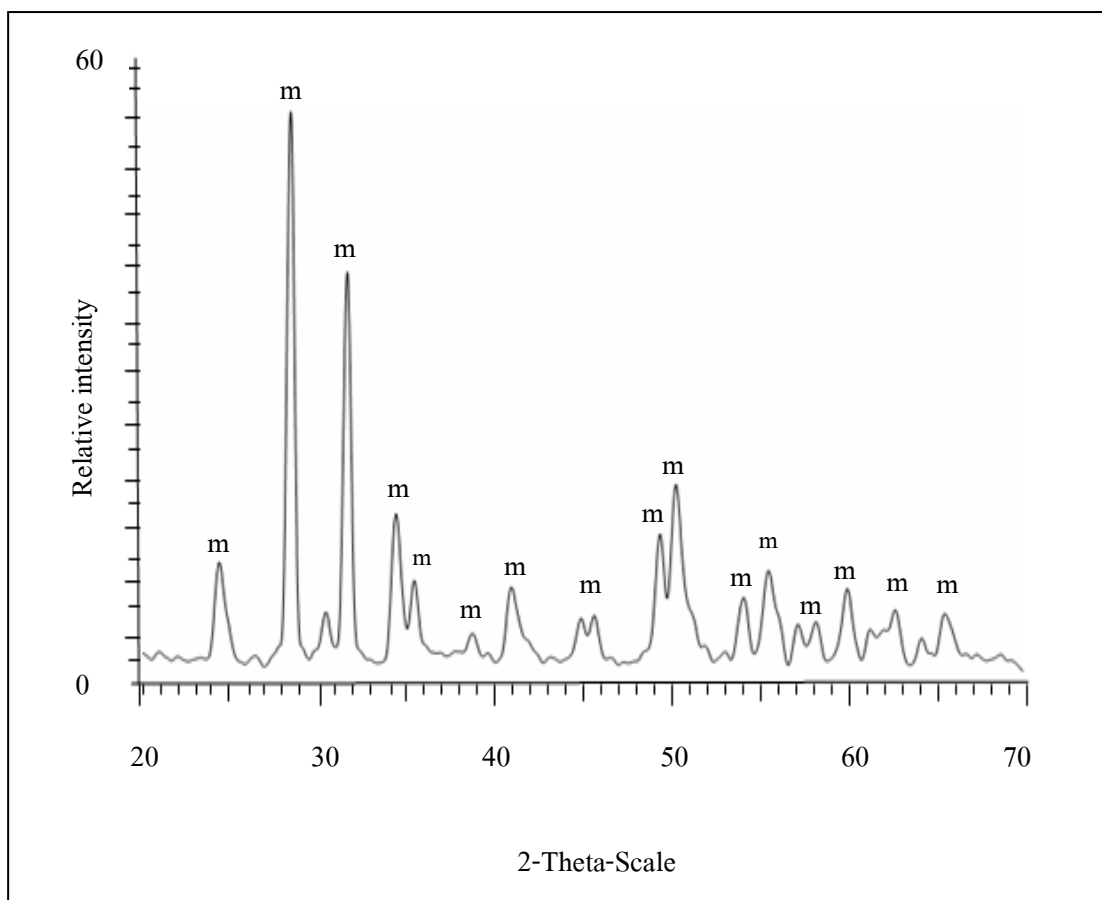
ตารางที่ 4.3 ลักษณะเฉพาะของผงเซอร์โคเนีย

ลักษณะเฉพาะ	ค่าที่วัดได้
ความถ่วงจำเพาะ	5.68
การกระจายขนาดอนุภาค (ไมครอน)	
- ขนาดที่เล็กกว่า 0.48	ร้อยละ 10
- ขนาดที่เล็กกว่า 9.40	ร้อยละ 50
- ขนาดที่เล็กกว่า 21.50	ร้อยละ 90
องค์ประกอบทางเคมี (ร้อยละ โดยน้ำหนัก)*	
ZrO ₂	99
Fe	0.03
Ti	0.1
SiO ₂	0.3
SO ₄	0.2
อื่น ๆ	0.37
วัฏภาค	m-ZrO ₂

หมายเหตุ:* ข้อมูลจาก บริษัท รีเดอร์ เดอ ฮัท จำกัด

4.1.3.1 การวิเคราะห์ทางวัฏภาคของผงเซอร์โคเนีย

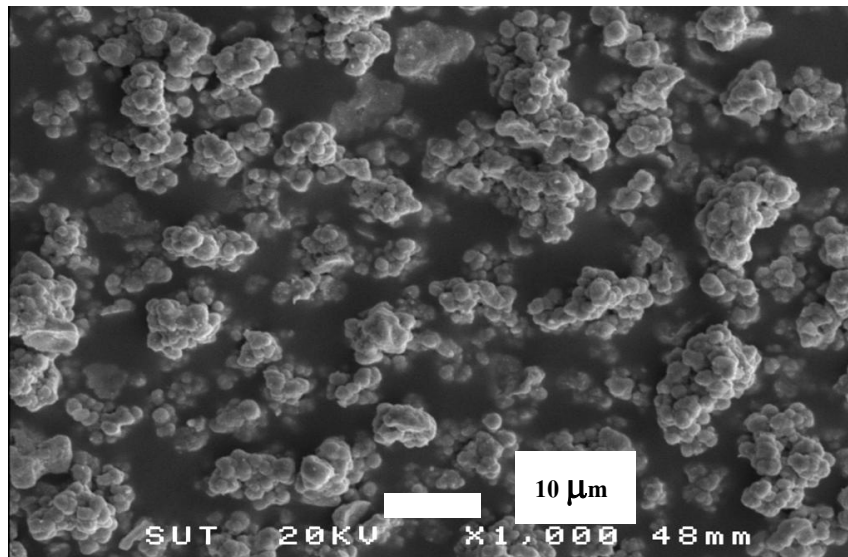
การวิเคราะห์วัฏภาค ด้วยเครื่องเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคโทรมิเตอร์ แพทเทิร์น (Peak) ที่แสดงในรูปที่ 4.7 พบว่า พีกที่มีความเข้ม (Intensity) สูงสุดอยู่ที่มุม 2θ เท่ากับ 28.17 องศา พีกที่มีความเข้มรองลงมาอยู่ที่มุม 2θ เท่ากับ 31.46 และ 50.11 องศา ตามลำดับ มีวัฏภาคอยู่ในรูป โมโนคลินิก-เซอร์โคเนีย (m-ZrO₂) (Card number 00-037-1484) เพียงวัฏภาคเดียว



รูปที่ 4.7 XRD แพทเทิร์นของผงเซอร์โคเนีย โดย m แสดงวิถีภาค
โมโนคลีนิก-เซอร์โคเนีย ($m\text{-ZrO}_2$)

4.1.3.2 การวิเคราะห์ลักษณะรูปร่างของผงเซอร์โคเนีย

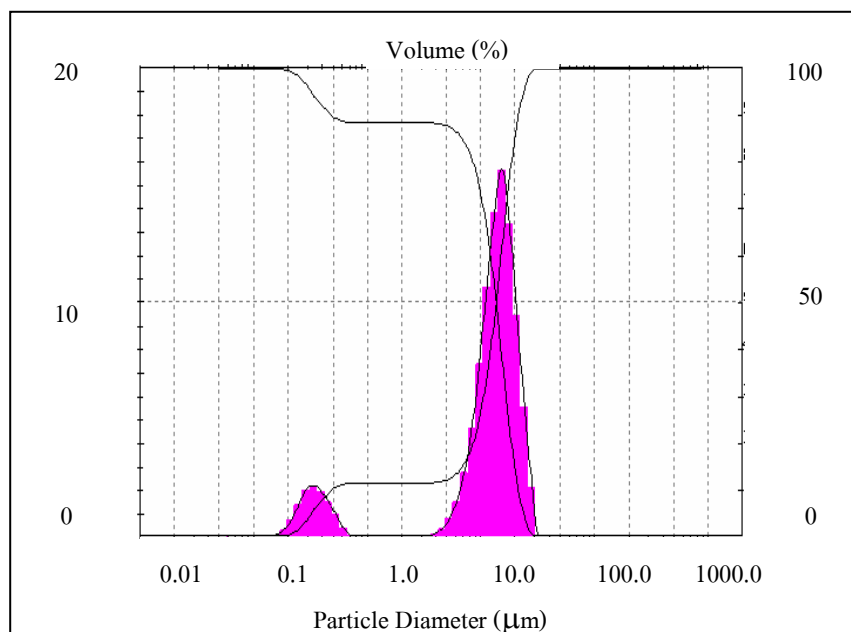
รูปไมโครกราฟจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy, SEM) แสดงในรูปที่ 4.8 พบว่าผงเซอร์โคเนียมีรูปร่างไม่สม่ำเสมอ (Irregular shape) มีการกระจายตัวที่แคบและจับตัวกันเป็นก้อน มีขนาดอนุภาคค่อนข้างใหญ่อยู่ในช่วงประมาณ 1 ถึง 20 ไมครอน



รูปที่ 4.8 รูปไมโครกราฟของผงเซอร์โคเนียจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

4.1.3.3 การวิเคราะห์การกระจายขนาดของผงเซอร์โคเนีย

รูปแบบการกระจายขนาดอนุภาคของเซอร์โคเนีย จากการศึกษาด้วยเครื่องมือวัดขนาดอนุภาค โดยอาศัยการกระเจิงและเลี้ยวเบนของลำแสงเลเซอร์แสดงในรูปที่ 4.9 พบว่าขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยที่ปริมาณสะสมร้อยละ 50 มีค่าเท่ากับ 9.40 ไมครอน

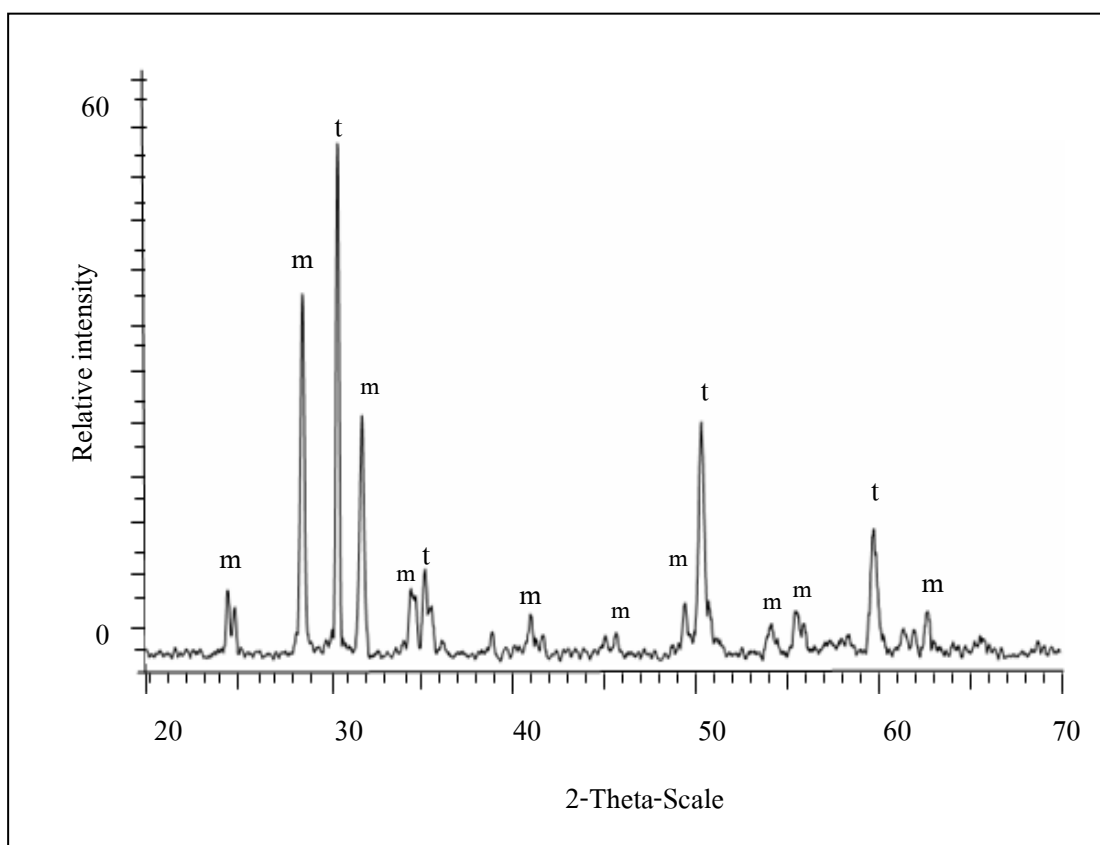


รูปที่ 4.9 การกระจายขนาดอนุภาคของเซอร์โคเนีย

4.1.4 การศึกษาลักษณะเฉพาะของผงเซอร์โคเนียที่ผ่านการทำให้เสถียรโดยใช้ 4% โมล อิตเทียมออกไซด์ (4Y)

4.1.4.1 การวิเคราะห์ทางวิทยาศาสตร์ของผงเซอร์โคเนียที่ผ่านการทำให้เสถียรโดยใช้ 4% โมล อิตเทียมออกไซด์ (4Y)

การวิเคราะห์ทางวิทยาศาสตร์ด้วยเครื่องเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคโทรมิเตอร์ แพทเทิร์น (Peak) ที่แสดงในรูปที่ 4.10 พบว่า มีพีคของเตตระโกนอลเซอร์โคเนียเกิดขึ้น ซึ่งพีคเตตระโกนอลเซอร์โคเนียที่มีความเข้ม (Intensity) สูงสุดอยู่ที่มุม 2θ เท่ากับ 30.14 องศา พีคที่มีความเข้มขึ้นรองลงมาอยู่ที่มุม 2θ เท่ากับ 50.23 และ 59.76 องศา ตามลำดับ (Card number 01-070-4430) และมีพีคของโมโนคลินิกเซอร์โคเนียเกิดขึ้น ซึ่งพีคของโมโนคลินิกเซอร์โคเนียที่มีความเข้ม (Intensity) สูงสุดอยู่ที่มุม 2θ เท่ากับ 28.17 องศา พีคที่มีความเข้มขึ้นรองลงมาอยู่ที่มุม 2θ เท่ากับ 31.46 และ 50.11 องศา ตามลำดับ (Card number 00-037-1484)



รูปที่ 4.10 XRD แพทเทิร์นของผง 4Y เซอร์โคเนีย โดย m แสดงวิทยาศาสตร์โมโนคลินิก ($m\text{-ZrO}_2$) และ t แสดงวิทยาศาสตร์เตตระโกนอล ($t\text{-ZrO}_2$)

4.2 ผลของปริมาณสารเติมแต่งต่อลักษณะเฉพาะและสมบัติเชิงกลของวัสดุชีวภาพ เชิงประกอบไฮดรอกซีแอปาทิต-อะลูมินา/เซอร์โคเนียหลังผ่านการเผาผนึก ที่อุณหภูมิแตกต่างกันเป็นเวลา 120 นาที

4.2.1 ผลของปริมาณสารเติมแต่งต่อความหนาแน่น

ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณสารเติมแต่งต่อความหนาแน่นของแต่ละตัวอย่าง
แสดงไว้ในตารางที่ 4.4

ตารางที่ 4.4 ค่าความหนาแน่นของวัสดุเชิงประกอบแต่ละตัวอย่าง

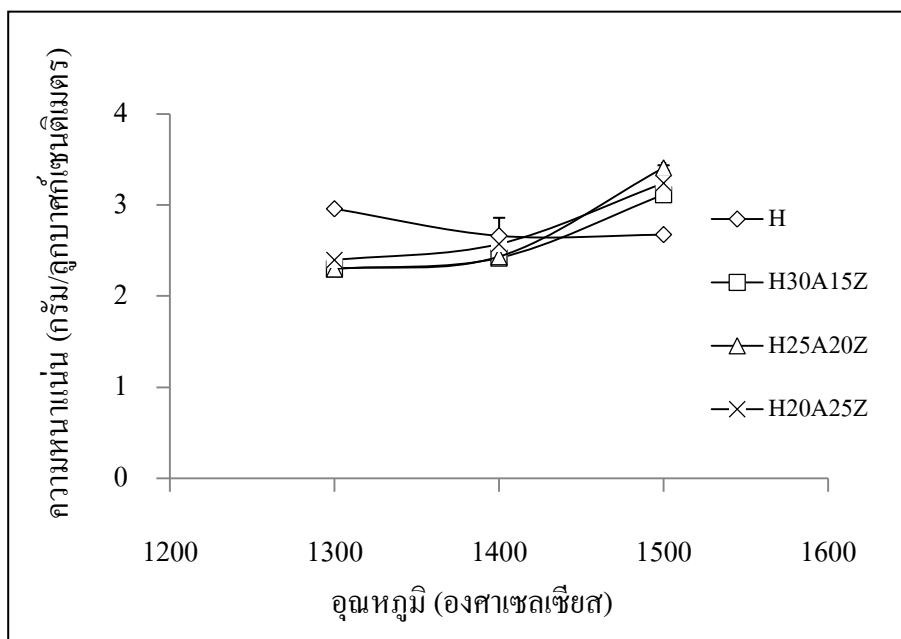
อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	รหัสตัวอย่าง	ความหนาแน่น (Bulk Density) (กรัม/ลูกบาศก์เซนติเมตร)
1300	H	2.96±0.01
	H30A15Z	2.32±0.02
	H25A20Z	2.30±0.01
	H20A25Z	2.40±0.01
1400	H	2.86±0.2
	H30A15Z	2.42±0.01
	H25A20Z	2.43±0.04
	H20A25Z	2.57±0.02
1500	H	2.68±0.01
	H30A15Z	3.11±0.03
	H25A20Z	3.41±0.03
	H20A25Z	3.24±0.02

หมายเหตุ: ตัวอย่าง H มีส่วนผสมของ ไฮดรอกซีแอปาทิตร้อยละ 100 โดยปริมาตร

H30A15Z มีส่วนผสมของ ไฮดรอกซีแอปาทิต+อะลูมินา+เซอร์โคเนียร้อยละ 55+30+15 โดย
ปริมาตร ตามลำดับ

H25A20Z มีส่วนผสมของ ไฮดรอกซีแอปาทิต+อะลูมินา+เซอร์โคเนียร้อยละ 55+25+20 โดย
ปริมาตร ตามลำดับ

H20A25Z มีส่วนผสมของ ไฮดรอกซีแอปาทิต+อะลูมินา+เซอร์โคเนียร้อยละ 55+20+25 โดย
ปริมาตร ตามลำดับ

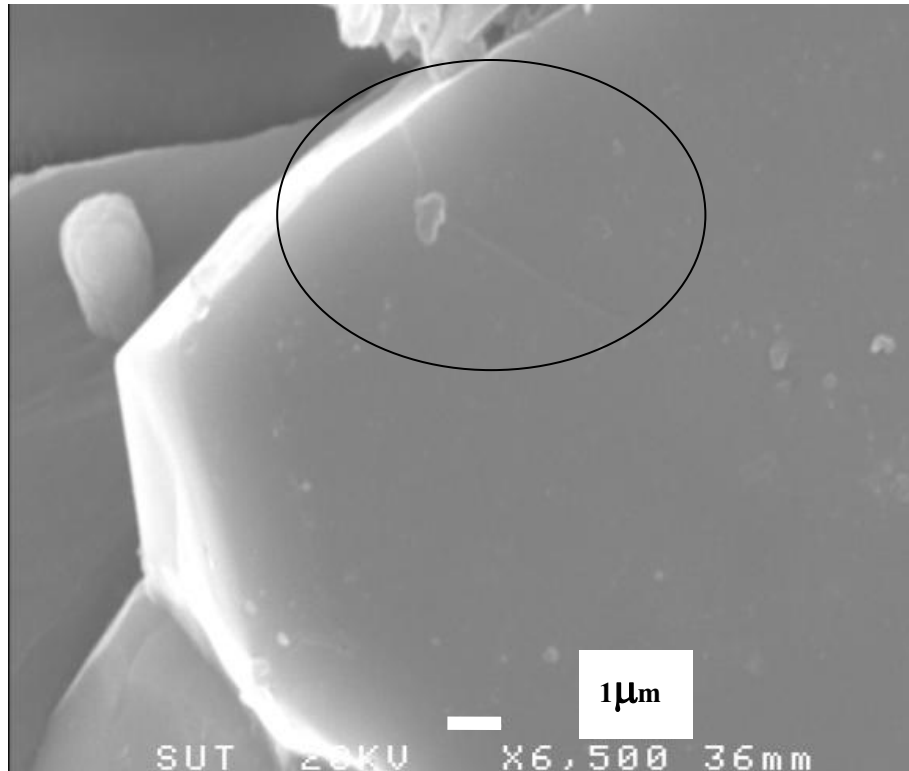


รูปที่ 4.11 ค่าความหนาแน่นของวัสดุเชิงประกอบที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิต่าง ๆ

เมื่อเปรียบเทียบค่าความหนาแน่นของแต่ละตัวอย่าง พบว่าเมื่ออุณหภูมิการเผาผนึกสูงขึ้นจะทำให้ความหนาแน่นของตัวอย่างที่เป็นไฮดรอกซีแอปาทาไทต์ร้อยละ 100 โดยปริมาตรจะมีค่าลดลง พบว่าไฮดรอกซีแอปาทาไทต์ร้อยละ 100 โดยปริมาตร ที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 1300-1500 °C จะเกิดการแตกตัวเปลี่ยนรูปไปเป็นไตรแคลเซียมฟอสเฟต (Erkmen et al., 2007) ดังอธิบายในหัวข้อที่ 4.2.2 และรูปที่ 4.16 เนื่องจากการเผาผนึกในอุณหภูมิที่สูงขึ้นจะทำให้ไตรแคลเซียมฟอสเฟตเกิดการสุกตัวที่มากเกินไป มีผลให้เกิด Thermal stress ขึ้นภายในชิ้นงาน เนื่องมาจากเกรนจะเกิดการขยายโตอย่างมาก ทำให้เกิดการดันกันระหว่างเกรนมากขึ้น ส่งผลทำให้เกิดรอยร้าวขึ้นภายในชิ้นงาน ซึ่งแสดงในรูปที่ 4.12 ดังนั้นจึงทำให้ค่าความหนาแน่นของไฮดรอกซีแอปาทาไทต์จึงมีค่าลดลง ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Ruys et al. (1995) ซึ่งอธิบายว่า การเผาผนึกที่อุณหภูมิสูงขึ้นจะทำให้ความหนาแน่นของไฮดรอกซีแอปาทาไทต์มีค่าลดลง เนื่องจากที่อุณหภูมิการเผาผนึกที่สูงขึ้นไฮดรอกซีแอปาทาไทต์จะเกิดการแตกตัวไปเป็นไตรแคลเซียมฟอสเฟตมากขึ้นซึ่งผลจากการแตกตัวนี้จะทำให้เกิดการไหลซึมของก๊าซ (Isolated gas exudation) ออกมาที่มากขึ้นทำให้เกิดรูพรุนมากขึ้น

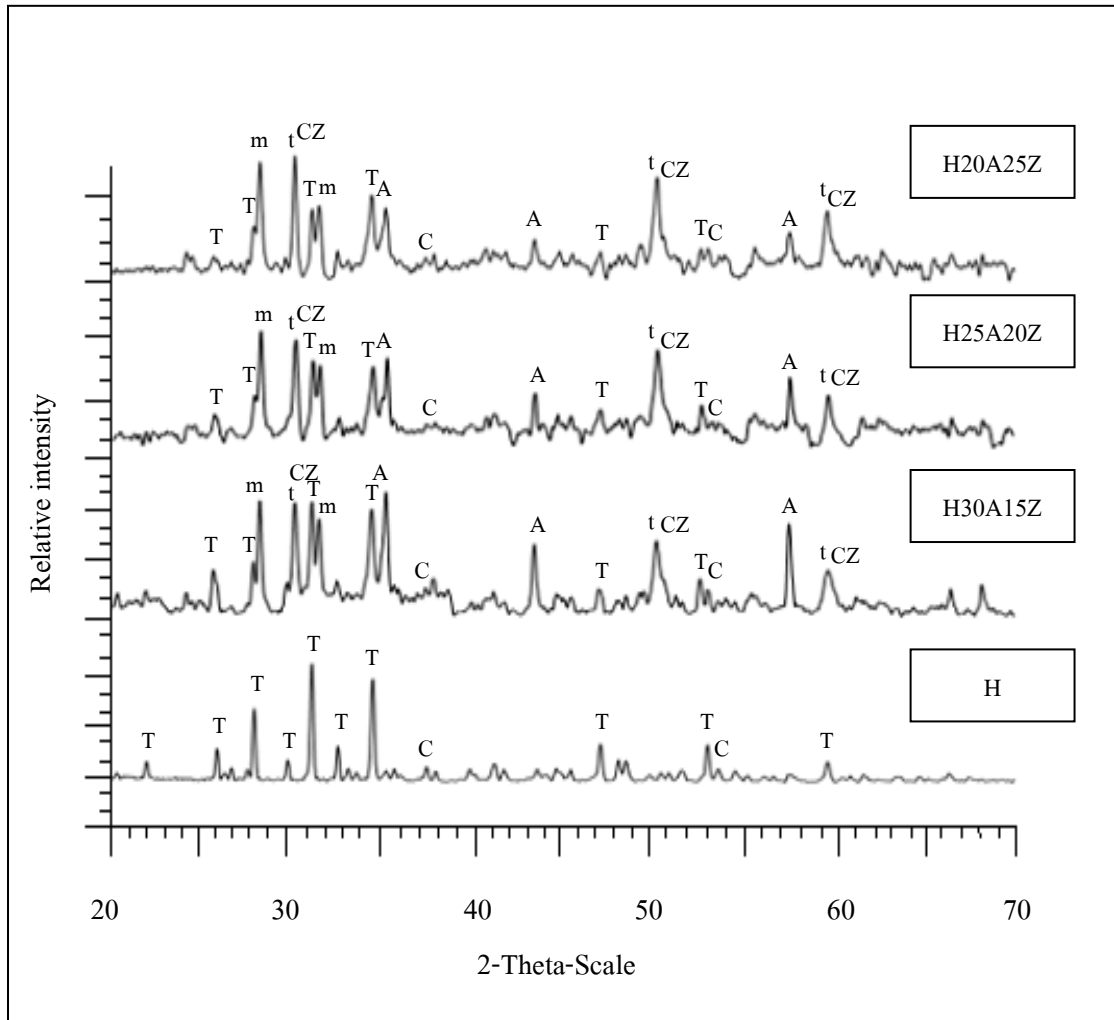
และผลของการเติมเซอร์โคเนียลงในไฮดรอกซีแอปาทาไทต์-อะลูมินาในปริมาณที่แตกต่างกัน พบว่าค่าความหนาแน่นจะไม่แตกต่างกันมากนักเมื่อเปรียบเทียบที่อุณหภูมิเดียวกัน แต่การเผาผนึกที่อุณหภูมิสูงขึ้นจะทำให้ความหนาแน่นของวัสดุเชิงประกอบสูงขึ้น เนื่องจากชิ้น

ตัวอย่างมีการสุกตัวมากขึ้น เกิดการเชื่อมต่อกันของเกรนมากขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Zhang et al. (2006) ซึ่งอธิบายว่า การเติมเซอร์โคเนียลงในไฮดรอกซีแอปาทิต์และผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิสูงขึ้นไปจะทำให้ความหนาแน่นของวัสดุเชิงประกอบมีค่าสูงขึ้น

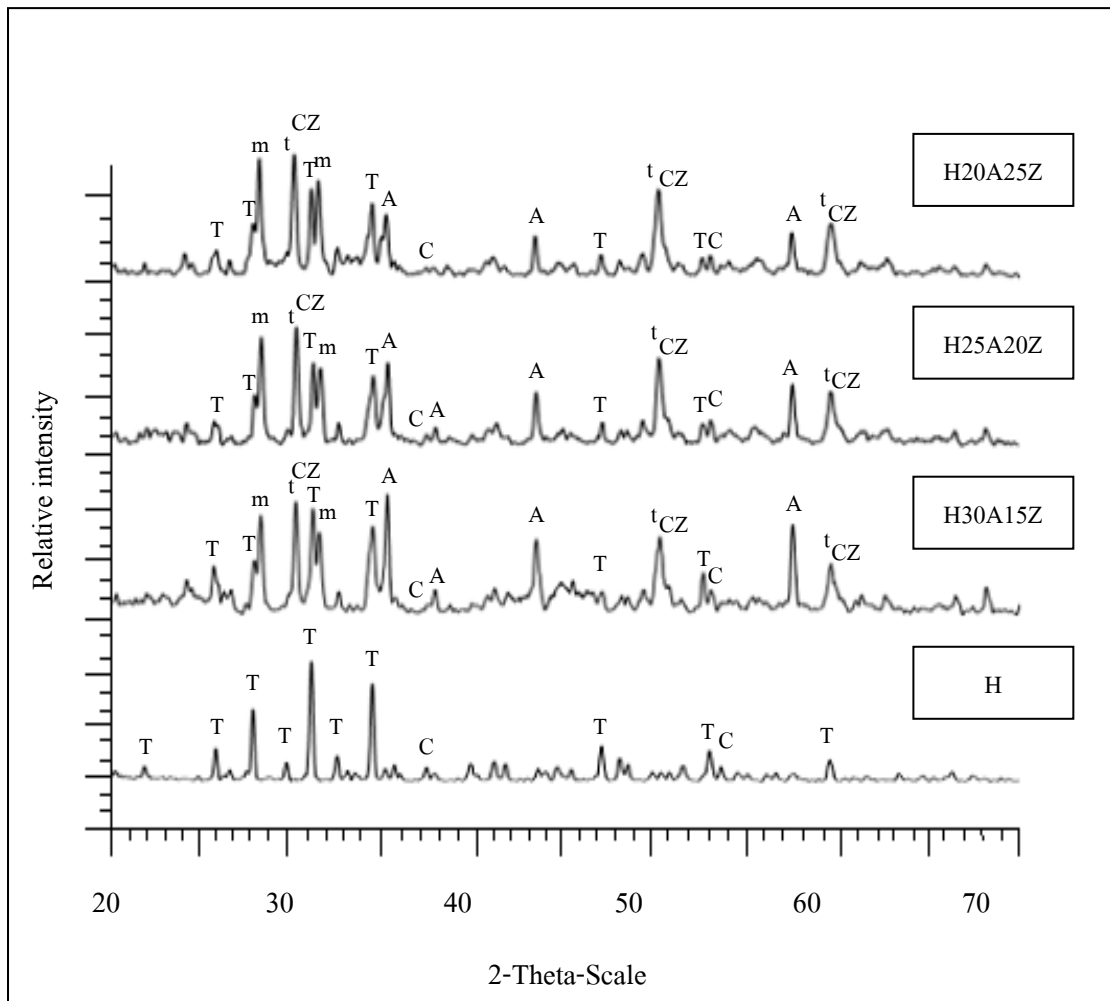


รูปที่ 4.12 โครงสร้างจุลภาคแสดงรอยร้าวที่เกิดขึ้นในไฮดรอกซีแอปาทิต์ที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1500°C

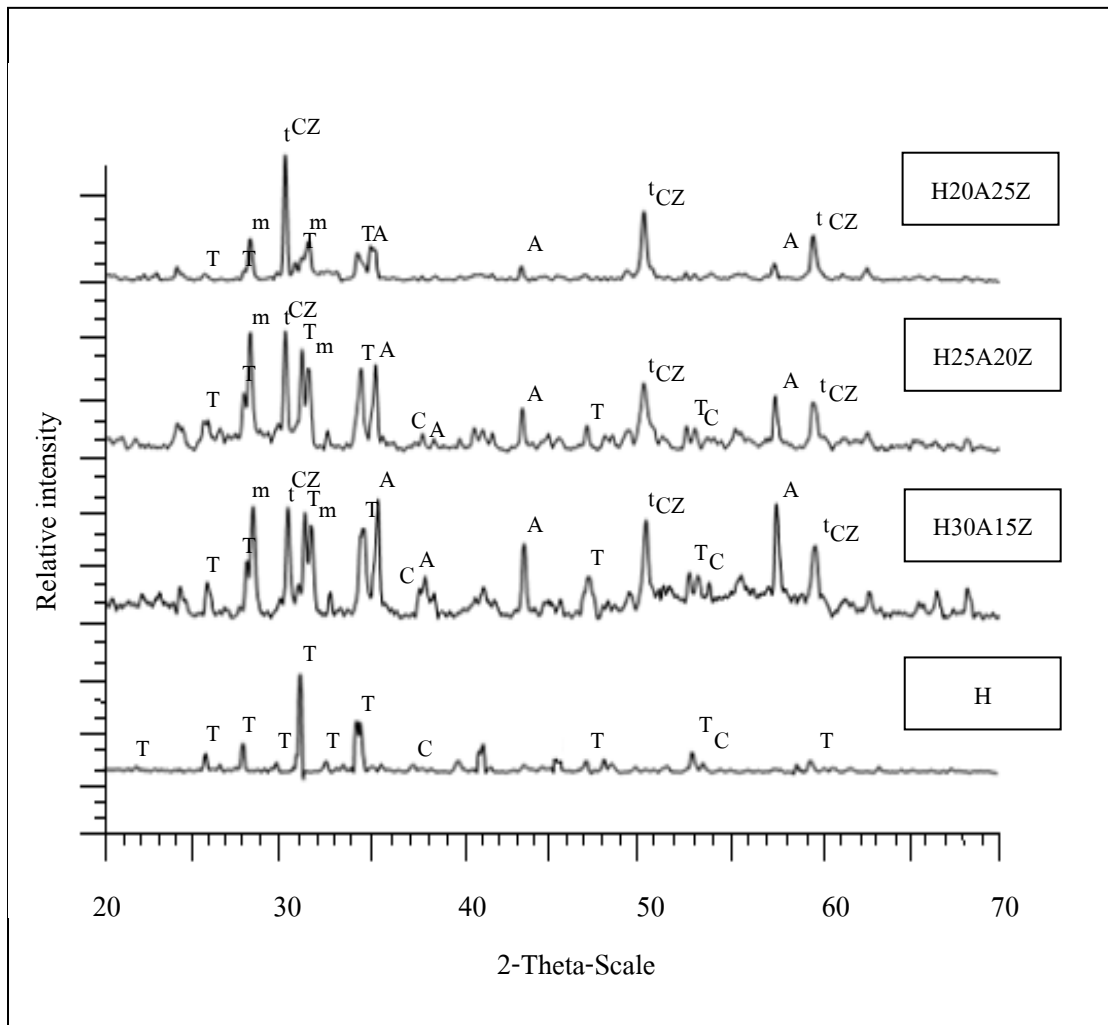
4.2.2 ผลของปริมาณสารเติมแต่งต่อการเปลี่ยนแปลงวัฏภาค



รูปที่ 4.13 XRD แพทเทิร์น ของตัวอย่างที่ส่วนผสมต่าง ๆ ผ่านการเผาผลาญที่อุณหภูมิ 1300°C โดยใช้สัญลักษณ์แทนวัฏภาคดังนี้ A:อะลูมินา, T: ไตรแคลเซียมฟอสเฟต, m: ZrO_2 , t: t-ZrO_2 , CZ: CaZr_4O_9 และ C: CaO

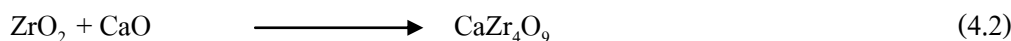
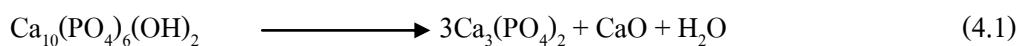


รูปที่ 4.14 XRD แพทเทิร์นของตัวอย่างที่ส่วนผสมต่าง ๆ ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 1400°C โดยใช้สัญลักษณ์แทนวัฏภาคดังนี้ A:อะลูมินา, T:ไตรแคลเซียมฟอสเฟต, m:ZrO₂, t: t-ZrO₂, CZ: CaZr₄O₉, และ C: CaO



รูปที่ 4.15 XRD แพทเทิร์นของตัวอย่างที่ส่วนผสมต่าง ๆ ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 1500°C โดยใช้สัญลักษณ์แทนวัสดุภาคดังนี้ A:อะลูมินา, T:ไตรแคลเซียมฟอสเฟต, m:ZrO₂, t: t-ZrO₂, CZ: CaZr₄O₉, และ C: CaO

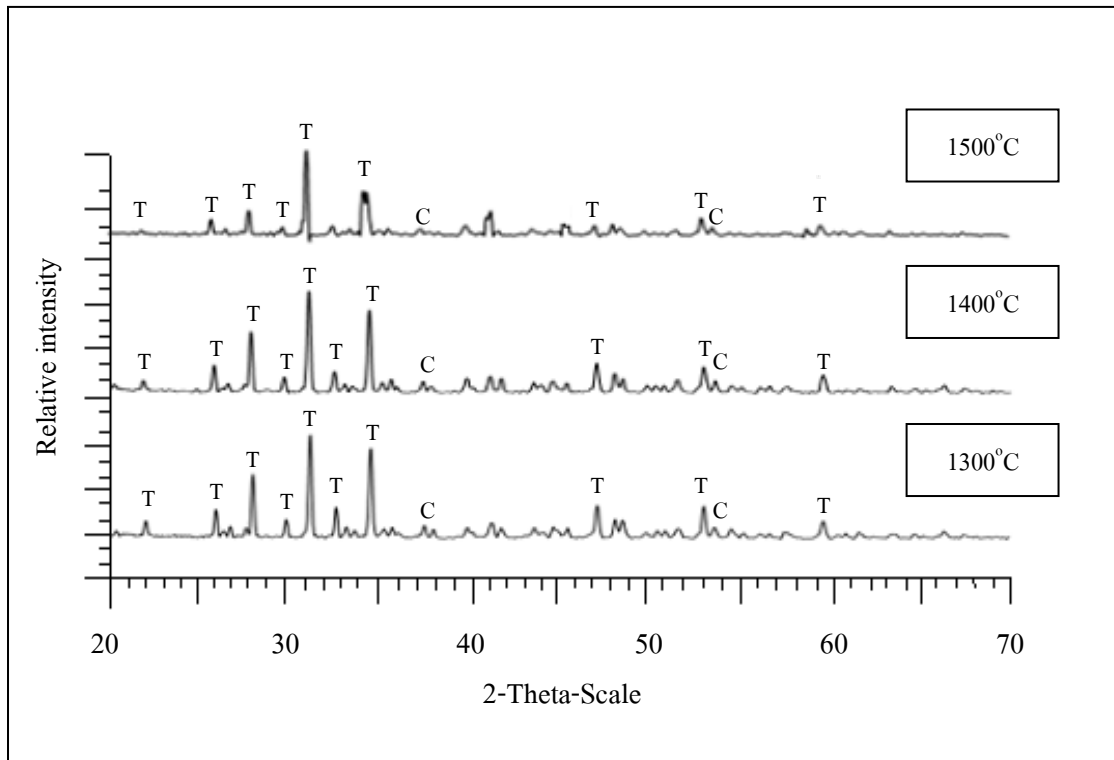
รูปที่ 4.13-4.15 แสดงผลการวิเคราะห์ทางวิทยาศาสตร์ด้วยเครื่อง XRD ของแต่ละตัวอย่าง หลังผ่านการเผาที่อุณหภูมิเดียวกันพบว่า ไฮดรอกซีแอปาทาไทต์ร้อยละ 100 โดยปริมาตร จะเกิดการแตกตัวเปลี่ยนรูปไปเป็นไตรแคลเซียมฟอสเฟต (Card number 00-009-0149)ทั้งหมด ดังสมการที่ 4.1 (Erkmen et al.,2007) ซึ่งการแตกตัวของไฮดรอกซีแอปาทาไทต์นี้จะเริ่มเกิดในช่วงอุณหภูมิ 1150-1300 °C (Rapacz-Kmita et al.,2004)



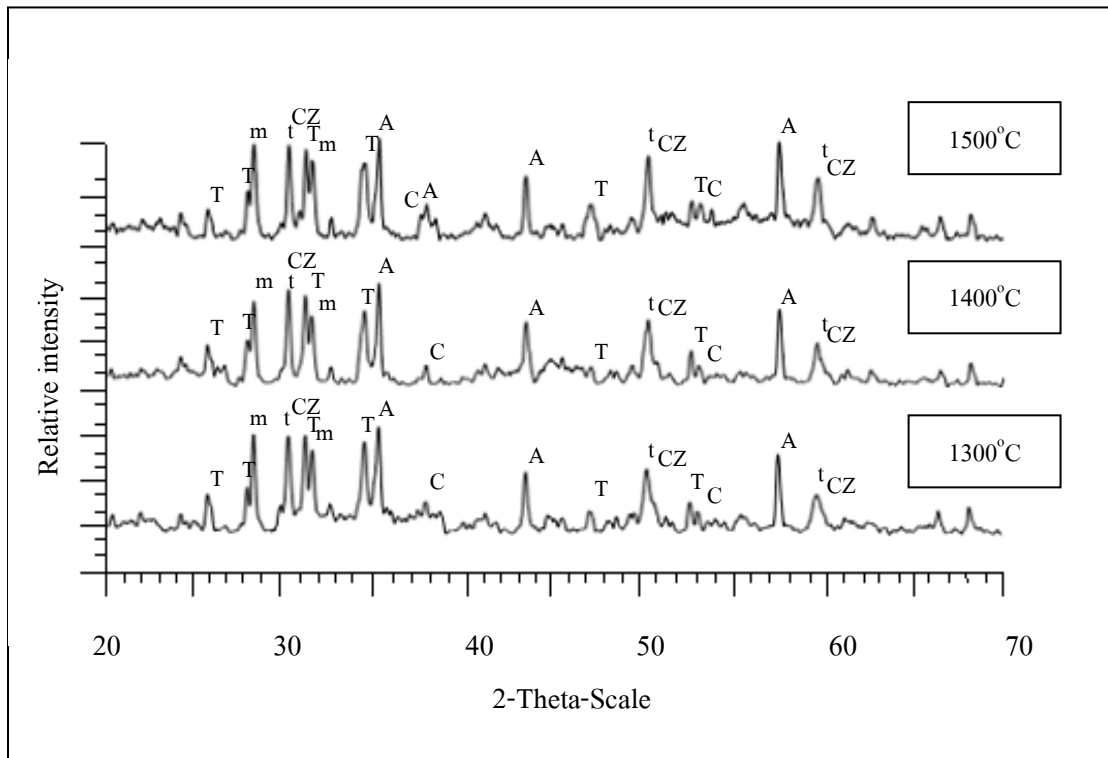
และเมื่อเติมอะลูมินาในปริมาณร้อยละ 20 25 และ 30 โดยปริมาตรเข้าไปในตัวอย่างก็จะปรากฏวัฏภาคของอัลฟาอะลูมินา (Card number 00-010-0173)ซึ่งจะมีปริมาณฟิสิกเพิ่มขึ้นตามปริมาณของอะลูมินาที่เติมเข้าไป และเมื่อเติม 4Y เซอร์โคเนียในปริมาณร้อยละ 15 20 และ 25 โดยปริมาตรเข้าไปในตัวอย่างก็จะปรากฏวัฏภาคของ m-ZrO₂ (Card number 00-037-1484) และ t-ZrO₂ (Card number 01-070-4430) ซึ่งวัฏภาคเหล่านี้จะมีปริมาณฟิสิกเพิ่มขึ้นตามปริมาณของ 4Y เซอร์โคเนียที่เติมเข้าไป และพบว่าจะปรากฏวัฏภาคของแคลเซียมออกไซด์ (CaO) (Card number 00-002-1088) ซึ่งเกิดจากการแตกตัวของไฮดรอกซีแอปาทิตไปเป็นไตรแคลเซียมฟอสเฟตและปรากฏวัฏภาคของแคลเซียมเซอร์โคเนต (Calcium zirconate, CaZr₄O₉) (Card number 01-075-0359) ซึ่ง CaZr₄O₉ เกิดจากการทำปฏิกิริยาระหว่าง 4Y เซอร์โคเนียกับ CaO โดยการเติม 4Y เซอร์โคเนียในปริมาณที่มากขึ้น จะทำให้ฟิสิกแสดงวัฏภาคของ CaZr₄O₉ นั้นสูงขึ้นในขณะที่ฟิสิกของ CaO ลดลง เป็นผลมากจากการทำปฏิกิริยาระหว่าง 4Y เซอร์โคเนียกับ CaO ที่มากขึ้นดังแสดงในรูปที่ 4.15 ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ (Viviane et al., 2000) ที่อธิบายว่า การเติมเซอร์โคเนียลงในไฮดรอกซีแอปาทิตที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 1300-1500°C เซอร์โคเนียจะทำปฏิกิริยากับ CaO ที่เกิดจากการแตกตัวของไฮดรอกซีแอปาทิตไปเป็นไตรแคลเซียมฟอสเฟต ทำให้เกิดวัฏภาคของ CaZr₄O₉ และพบว่า CaZr₄O₉ จะมีปริมาณมากขึ้นเมื่อเติมเซอร์โคเนียในปริมาณที่มากขึ้น

และเมื่อพิจารณาตัวอย่างที่มีปริมาณของอะลูมินาที่เติมเข้าไปในปริมาณร้อยละ 20 25 และ 30 โดยปริมาตรและ 4Y เซอร์โคเนียในปริมาณร้อยละ 15 20 และ 25 โดยปริมาตรหลังผ่านการเผาที่อุณหภูมิที่แตกต่างกันดังรูปที่ 4.16-4.19 พบว่าการเติม 4Y เซอร์โคเนียในปริมาณร้อยละ 15 และ 20 โดยปริมาตร ฟิสิกของแต่ละอุณหภูมิที่เผาที่แตกต่างกันจะมีลักษณะที่คล้ายกันแต่การเติม 4Y เซอร์โคเนียในปริมาณร้อยละ 25 โดยปริมาตร ที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิสูงขึ้นเป็น 1500°C จะปรากฏฟิสิกแสดงวัฏภาคของ t-ZrO₂ ในปริมาณที่สูงขึ้นดังแสดงในรูปที่ 4.19 เนื่องจาก CaO ที่เกิดจากการแตกตัวของไฮดรอกซีแอปาทิตไปเป็นไตรแคลเซียมฟอสเฟต จะทำให้เกิดสารละลายของแข็ง (Solid solution) ในวัฏภาค t-ZrO₂ มากขึ้น ซึ่ง CaO เป็นตัวเป็นสารสร้างความเสถียร (Stabilizer) ที่ทำให้เซอร์โคเนียสามารถใช้งานได้ที่อุณหภูมิห้องโดยจะไปทำให้โครงสร้างของเซอร์โคเนียเสถียรในรูป t-ZrO₂ (Stevens, R., 1986) ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Rapacz-Kmita et al. (2004) ที่อธิบายว่า การเผาที่อุณหภูมิสูงขึ้นพบว่า CaO ที่เกิดจากการแตกตัว

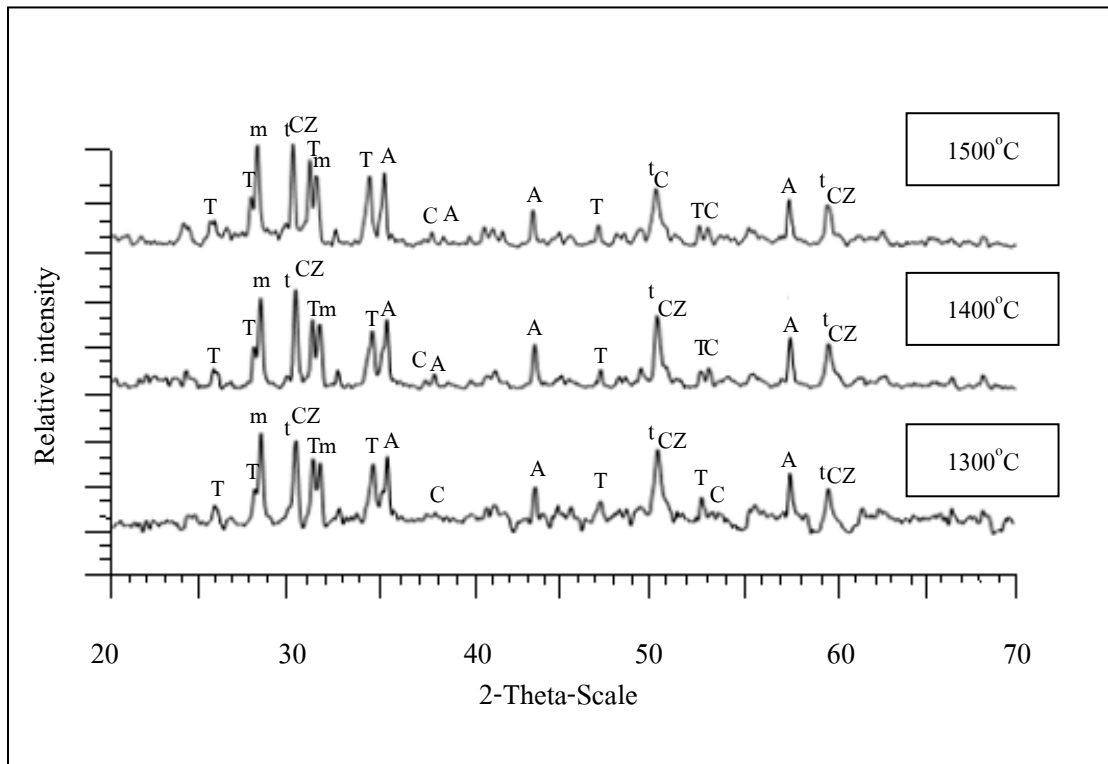
ของไฮดรอกซีเอปาทิตไปเป็นไตรแคลเซียมฟอสเฟต จะทำให้เกิดสารละลายของแข็งในวัฏภาค $t\text{-ZrO}_2$ มากขึ้น ทำให้ $m\text{-ZrO}_2$ เปลี่ยนไปเป็นในวัฏภาค $t\text{-ZrO}_2$ มากขึ้น



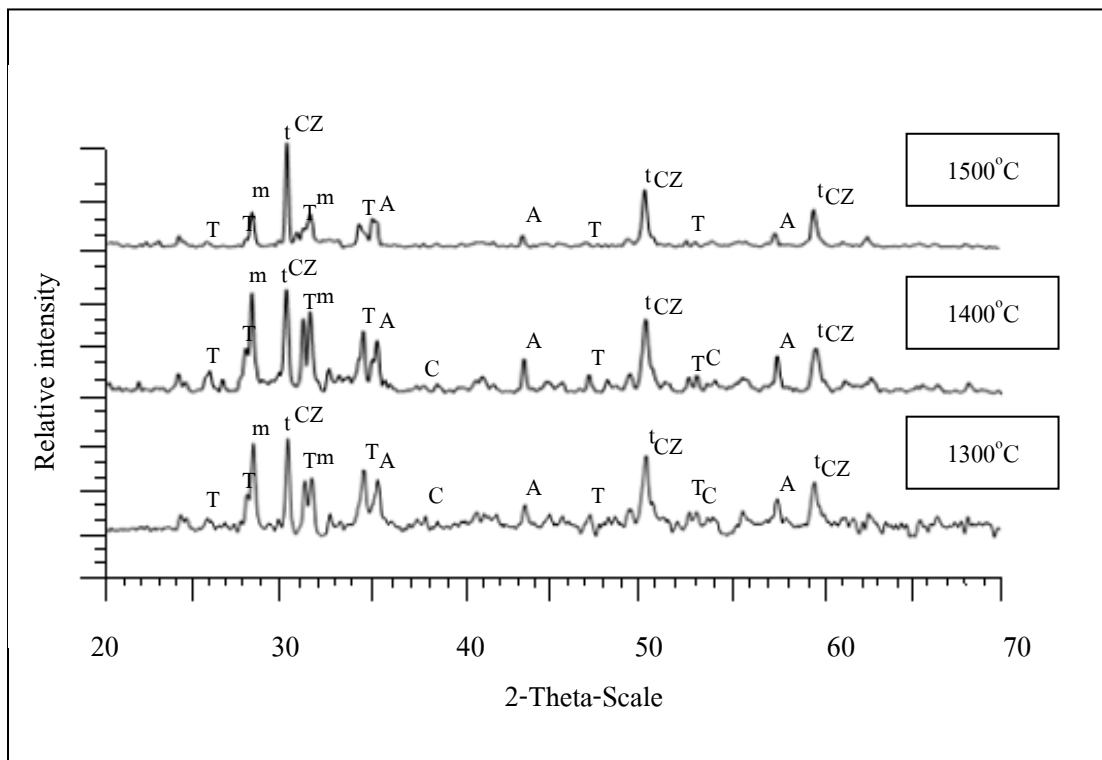
รูปที่ 4.16 XRD แพทเทิร์นของชิ้นงานไฮดรอกซีเอปาทิตร้อยละ 100 โดยปริมาตร หลังผ่านการเผาที่อุณหภูมิที่แตกต่างกัน โดยใช้สัญลักษณ์ แทนวัฏภาคดังนี้ T: ไตรแคลเซียมฟอสเฟตและ C: CaO



รูปที่ 4.17 XRD แพทเทิร์นของชิ้นงานซึ่งประกอบด้วยอะลูมินาร้อยละ 30 โดยปริมาตรและ 4Yเซอร์โคเนียร้อยละ 15 โดยปริมาตร หลังผ่านการเผาที่อุณหภูมิที่แตกต่างกัน โดยใช้สัญลักษณ์แทนวัฏภาคดังนี้ A:อะลูมินา, T:ไตรแคลเซียมฟอสเฟต, m:ZrO₂, t: t-ZrO₂, CZ: CaZr₄O₉ และ C: CaO



รูปที่ 4.18 XRD แพทเทิร์นของชิ้นงานซึ่งประกอบด้วยอะลูมินาร้อยละ 25 โดยปริมาตรและ 4Yเซอร์โคเนียร้อยละ 20 โดยปริมาตร หลังผ่านการเผาที่อุณหภูมิที่แตกต่างกัน โดยใช้สัญลักษณ์แทนวัฏภาคดังนี้ A:อะลูมินา, T:ไตรแคลเซียมฟอสเฟต, m:ZrO₂, t: t-ZrO₂, CZ: CaZr₄O₉ และ C: CaO



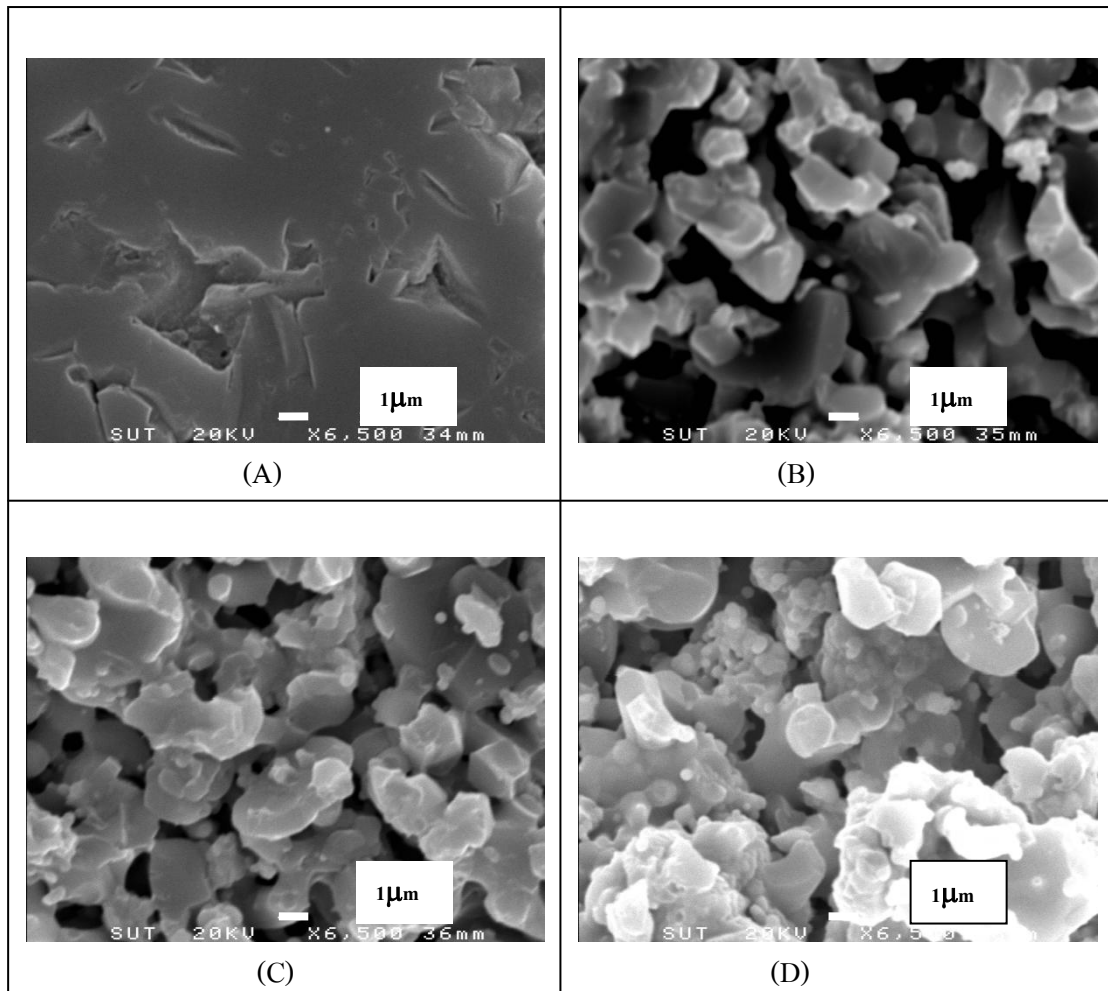
รูปที่ 4.19 XRD แพทเทิร์นของชิ้นงานซึ่งประกอบด้วยอะลูมินาร้อยละ 20 โดยปริมาตรและ 4Yเซอร์โคเนียร้อยละ 25 โดยปริมาตร หลังผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิที่แตกต่างกัน โดยใช้สัญลักษณ์แทนวัฏภาคดังนี้ A:อะลูมินา, T:ไตรแคลเซียมฟอสเฟต, m: ZrO_2 , t: $t-ZrO_2$, CZ: $CaZr_4O_9$ และ C: CaO

4.2.3 ผลของปริมาณสารเติมแต่งต่อโครงสร้างจุลภาค

4.2.3.1 ผลของปริมาณสารเติมแต่งต่อโครงสร้างจุลภาคของวัสดุชีวภาพ

เชิงประกอบที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1300°C

ตัวอย่าง A มีการเติมปริมาณไฮดรอกซีเอปาทไรต์ร้อยละ 100 โดยปริมาตร ตัวอย่าง B มีการเติมปริมาณไฮดรอกซีเอปาทไรต์ร้อยละ 55 โดยปริมาตร อะลูมินาร้อยละ 30 โดยปริมาตรและ 4Yเซอร์โคเนียร้อยละ 15 โดยปริมาตร ตัวอย่าง C มีการเติมปริมาณไฮดรอกซีเอปาทไรต์ร้อยละ 55 โดยปริมาตร อะลูมินาร้อยละ 25 โดยปริมาตรและ 4Yเซอร์โคเนียร้อยละ 20 โดยปริมาตร ตัวอย่าง D มีการเติมปริมาณไฮดรอกซีเอปาทไรต์ร้อยละ 55 โดยปริมาตร อะลูมินาร้อยละ 25 โดยปริมาตรและ 4Yเซอร์โคเนียร้อยละ 20 โดยปริมาตร

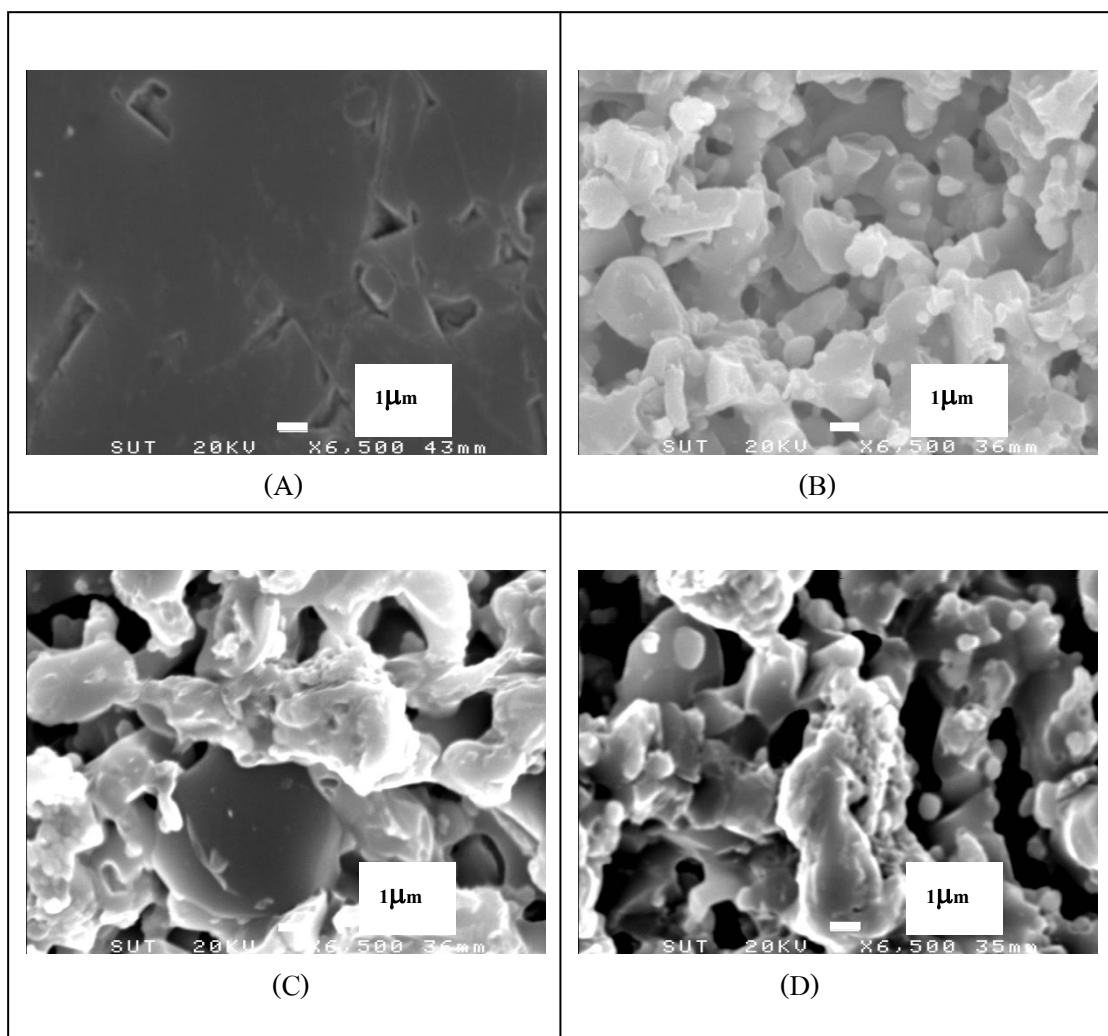


รูปที่ 4.20 โครงสร้างจุลภาคของแต่ละตัวอย่างที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 1300°C (A) TCP
 (B) 30 vol%Al₂O₃ 15 vol%4Y-ZrO₂ (C) 25 vol% Al₂O₃ 20 vol%4Y-ZrO₂
 (D) 20 vol% Al₂O₃ 25 vol%4Y-ZrO₂

จากรูปที่ 4.20 A-D พบว่าตัวอย่างที่เป็น ไตรแคลเซียมฟอสเฟต จะมีลักษณะพื้นผิวที่เชื่อมต่อกันเป็นแผ่น ซึ่งจะมีรูพรุนเกิดขึ้นกระจายอยู่จำนวนมาก ดังรูป 4.20A แต่เมื่อเติมอะลูมินาและ 4Yเซอร์โคเนียลงในไฮดรอกซีเอปาทิต พบว่าจะเกิดการเชื่อมของไตรแคลเซียมฟอสเฟตเชื่อมต่อกัน โดยจะสังเกตเห็นเพียงเล็กน้อย ดังรูปที่ 4.20 B-D ซึ่งจะมีอนุภาคของอะลูมินาและ 4Yเซอร์โคเนียกระจายอยู่เป็นเนื้อเดียวกัน โดยที่ไม่เกิดการเชื่อมติดกันเป็นเกรนและมีปริมาณรูพรุนที่เกิดขึ้นจำนวนมาก ซึ่งเป็นผลมาจากที่อุณหภูมิการเผานี้ชิ้นงานยังไม่เกิดการสุกตัว

4.2.3.2 ผลของปริมาณสารเติมแต่งต่อโครงสร้างจุลภาคของวัสดุชีวภาพ เชิงประกอบที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1400°C

ตัวอย่าง A มีการเติมปริมาณไฮดรอกซีแอปาทาइटร้อยละ 100 โดยปริมาตร ตัวอย่าง B มีการเติมปริมาณไฮดรอกซีแอปาทาइटร้อยละ 55 โดยปริมาตร อะลูมินาร้อยละ 30 โดยปริมาตรและ 4Yเซอร์โคเนียร้อยละ 15 โดยปริมาตร ตัวอย่าง C มีการเติมปริมาณไฮดรอกซีแอปาทาइटร้อยละ 55 โดยปริมาตร อะลูมินาร้อยละ 25 โดยปริมาตรและ 4Yเซอร์โคเนียร้อยละ 20 โดยปริมาตร ตัวอย่าง D มีการเติมปริมาณไฮดรอกซีแอปาทาइटร้อยละ 55 โดยปริมาตร อะลูมินาร้อยละ 25 โดยปริมาตรและ 4Yเซอร์โคเนียร้อยละ 20 โดยปริมาตร



รูปที่ 4.21 โครงสร้างจุลภาคของแต่ละตัวอย่างที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1400°C (A) TCP

(B) 30 vol% Al_2O_3 , 15 vol% 4Y-ZrO₂ (C) 25 vol% Al_2O_3 , 20 vol% 4Y-ZrO₂

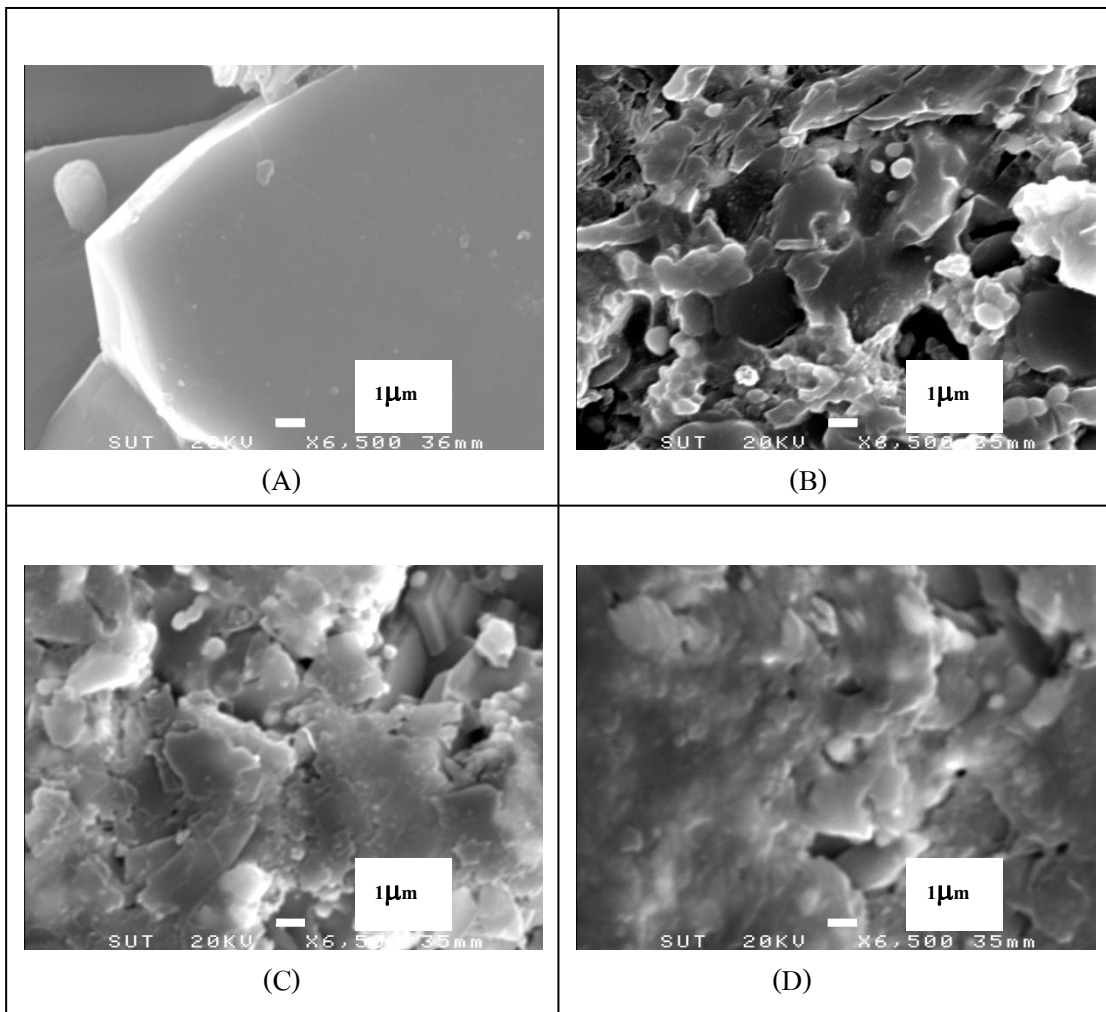
(D) 20 vol% Al_2O_3 , 25 vol% 4Y-ZrO₂

จากรูปที่ 4.21 A-D พบว่าตัวอย่างที่เป็นไตรแคลเซียมฟอสเฟต จะมีลักษณะพื้นผิวที่เชื่อมต่อกันเป็นแผ่นมากขึ้น ซึ่งจะมีรูพรุนเกิดขึ้นกระจายอยู่จำนวนมาก ดังรูป 4.21 A เมื่อเปรียบเทียบกับตัวอย่างที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1300°C ดังรูป 4.20 A และเมื่อเติมอะลูมินา และ 4Y เซอร์โคเนียลงในไฮดรอกซีแอปาทาइट พบว่าจะเกิดเกรนของไตรแคลเซียมฟอสเฟตเชื่อมต่อกัน โดยจะสังเกตเห็นเพียงเล็กน้อย ดังรูปที่ 4.20 B-D ซึ่งจะมีอนุภาคของอะลูมินาและ 4Y เซอร์โคเนียกระจายอยู่เป็นเนื้อเดียวกัน โดยที่ไม่เกิดการเชื่อมติดกันเป็นเกรน และมีปริมาณรูพรุนที่เกิดขึ้นจำนวนมาก ซึ่งเป็นผลมาจากที่อุณหภูมิการเผาผนึกนี้ชิ้นงานยังไม่เกิดการสุกตัว

4.2.3.3 ผลของปริมาณสารเติมแต่งต่อโครงสร้างจุลภาคของวัสดุชีวภาพ

เชิงประกอบที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1500°C

ตัวอย่าง A มีการเติมปริมาณไฮดรอกซีแอปาทาइटร้อยละ 100 โดยปริมาตร ตัวอย่าง B มีการเติมปริมาณไฮดรอกซีแอปาทาइटร้อยละ 55 โดยปริมาตร อะลูมินาร้อยละ 30 โดยปริมาตรและ 4Y เซอร์โคเนียร้อยละ 15 โดยปริมาตร ตัวอย่าง C มีการเติมปริมาณไฮดรอกซีแอปาทาइटร้อยละ 55 โดยปริมาตร อะลูมินาร้อยละ 25 โดยปริมาตรและ 4Y เซอร์โคเนียร้อยละ 20 โดยปริมาตร ตัวอย่าง D มีการเติมปริมาณไฮดรอกซีแอปาทาइटร้อยละ 55 โดยปริมาตร อะลูมินาร้อยละ 25 โดยปริมาตรและ 4Y เซอร์โคเนียร้อยละ 20 โดยปริมาตร



รูปที่ 4.22 โครงสร้างจุลภาคของแต่ละตัวอย่างที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 1500°C (A) TCP
 (B) 30 vol% Al_2O_3 , 15 vol% 4Y- ZrO_2 (C) 25 vol% Al_2O_3 , 20 vol% 4Y- ZrO_2
 (D) 20 vol% Al_2O_3 , 25 vol% 4Y- ZrO_2

จากรูปที่ 4.22 A-D พบว่าตัวอย่างที่เป็น ไตรแคลเซียมฟอสเฟตมีลักษณะพื้นผิวที่เชื่อมต่อกันเป็นเกรนและจะสังเกตเห็นรอยร้าวที่เกิดขึ้นในเกรน ซึ่งเป็นผลมาจากการที่ไตรแคลเซียมฟอสเฟตสึกตัวมากเกินไปทำให้เกิด Thermal stress ขึ้นภายในชิ้นงานเนื่องจากเกรนจะเกิดการขยายโตอย่างมาก ทำให้เกิดการคั่นกันระหว่างเกรนมากขึ้นจึงส่งผลทำให้เกิดรอยร้าวขึ้นภายในชิ้นงานดังแสดงในรูปที่ 4.22 A แต่เมื่อเติมอะลูมินาและ 4Y เซอร์โคเนียลงในไฮดรอกซีแอปาไทต์พบว่า จะเกิดเกรนของ ไตรแคลเซียมฟอสเฟตที่เกิดจากการแตกตัวของไฮดรอกซีแอปาไทต์นั้นเชื่อมต่อกัน โดยจะสังเกตเห็นเพียงเล็กน้อย ดังรูปที่ 4.22 B-D ซึ่งจะมือนุภาคของอะลูมินาและเซอร์โคเนียกระจายอยู่เป็นเนื้อเดียวกัน โดยที่ เกิดการหลอมเชื่อมติดกันระหว่างมากขึ้น

เมื่อเปรียบเทียบกับตัวอย่างที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1300°C และ 1400°C ดังรูป 4.20 B-D และ 4.21 B-D

จากรูปที่ 4.20-4.22 ตัวอย่าง B-D ซึ่งเติมอะลูมินาและ 4Yเซอร์โคเนียลงในไฮดรอกซีแอปาทาइट จะมีลักษณะที่เป็นอนุภาคของอะลูมินาและเซอร์โคเนียกระจายอยู่เป็นเนื้อเดียวกัน โดยที่ไม่เกิดการเชื่อมต่อกันเป็นเกรน เนื่องจากทั้งอะลูมินาและเซอร์โคเนียเป็นวัสดุที่มีจุดหลอมตัวที่อุณหภูมิสูง ซึ่งอะลูมินามีจุดหลอมตัวที่อุณหภูมิประมาณ 2050°C และเซอร์โคเนียมีจุดหลอมตัวที่อุณหภูมิประมาณ 2715 °C (Cemail, A., 2003) ดังนั้นจึงทำให้ตัวอย่างไม่เกิดการสุกตัวส่งผลให้มีความหนาแน่นต่ำ แต่อย่างไรก็ตามเมื่ออุณหภูมิในการเผาผนึกเพิ่มขึ้น จะพบว่าอนุภาคจะเกิดการเชื่อมติดกันมากขึ้น ซึ่งจะสอดคล้องกับ ค่าความหนาแน่นดังตารางที่ 4.4 และรูปที่ 4.11 ที่มีค่าเพิ่มขึ้น

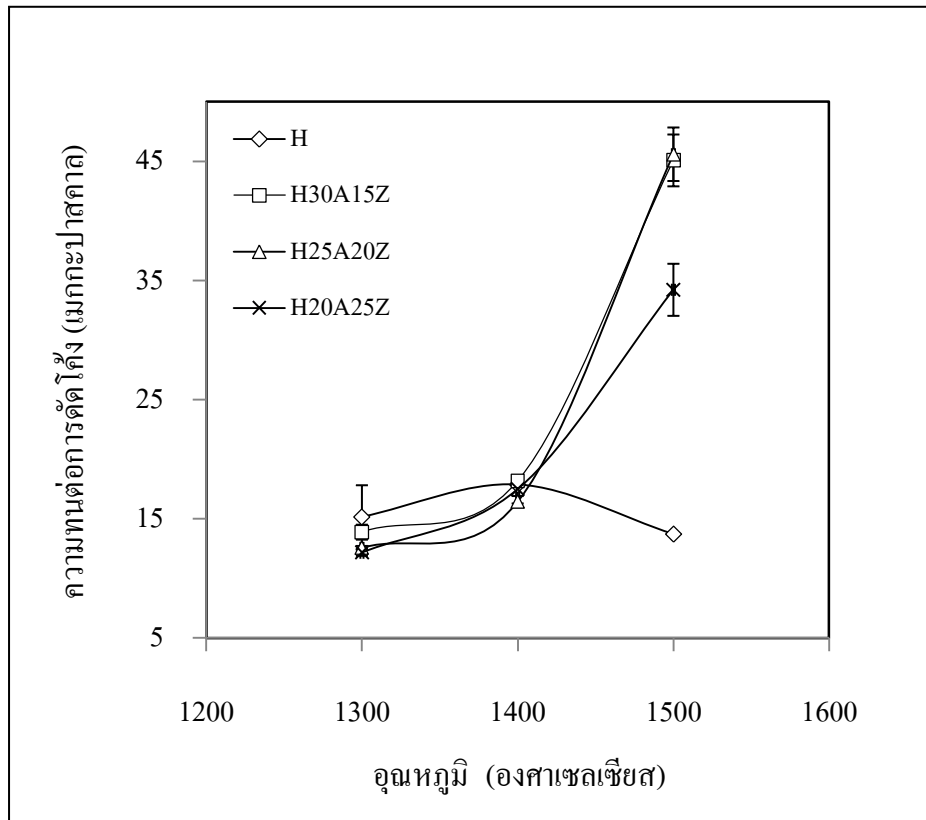
4.2.4 ผลของปริมาณสารเติมแต่งต่อความทนต่อการตัดโค้ง ความแข็งและความเหนียว

ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณสารเติมแต่งต่อความทนต่อการตัดโค้ง ความแข็งและความเหนียว ของตัวอย่างที่ได้จากงานวิจัย โดยชิ้นงาน H ที่ผ่านการเผาผนึก 1500°C ไม่สามารถแสดงค่าความแข็งวิกเกอร์และความเหนียวได้ เนื่องจากชิ้นงานเกิดการแตกระหว่างการทดสอบความแข็งจุลภาคจากกดด้วยเครื่อง Microhardness Tester ทั้งหมดแสดงไว้ในตารางที่ 4.5

ตารางที่ 4.5 ค่าความทนต่อการตัดโค้ง ความแข็งและความเหนียว ของวัสดุเชิงประกอบ

ของแต่ละตัวอย่าง ที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิที่แตกต่างกัน เป็นเวลา 120 นาที

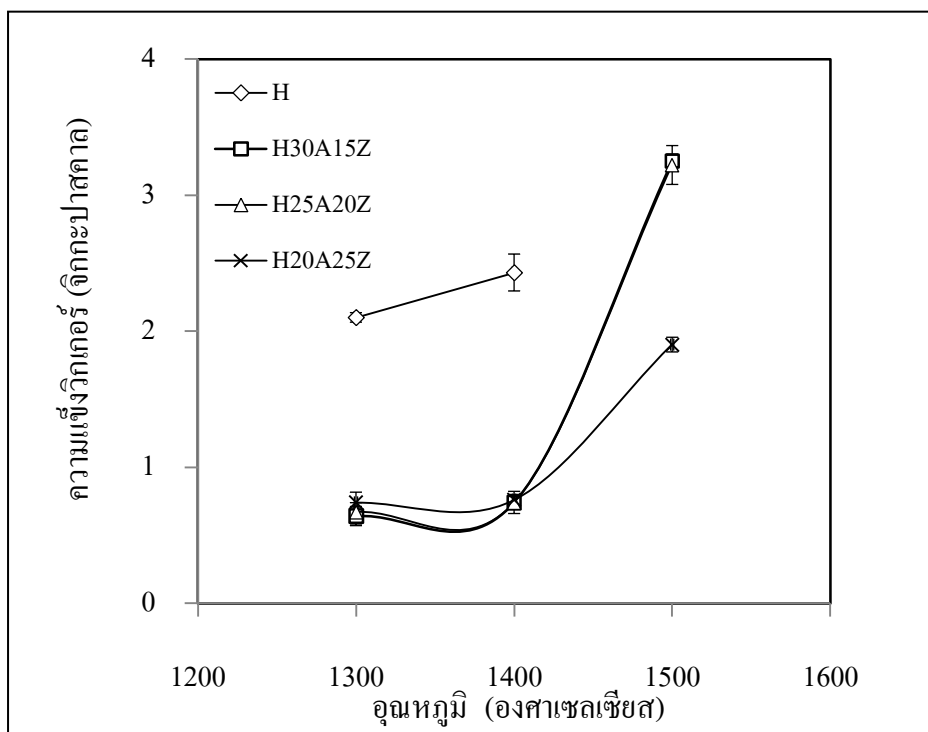
อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	สูตร	ความทนต่อการตัดโค้ง* (เมกกะปาสคาล)	ความแข็งวิกเกอร์* (จิกกะปาสคาล)	ความเหนียว* (เมกกะ ปาสคาล× เมตร ^{0.5})
1300	H	15.17±2.67	2.10±0.03	0.63±0.08
	H30A15Z	13.90±0.63	0.48±0.07	0.49±0.04
	H25A20Z	12.58±0.16	0.38±0.07	0.42±0.02
	H20A25Z	12.17±0.26	0.40±0.08	0.46±0.03
1400	H	17.88±0.16	2.43±0.14	0.54±0.04
	H30A15Z	18.17±0.27	0.53±0.05	0.57±0.02
	H25A20Z	16.45±0.49	0.42±0.08	0.52±0.05
	H20A25Z	17.50±1.19	0.61±0.04	0.55±0.03
1500	H	13.73±0.10	-	-
	H30A15Z	45.10±2.27	3.73±0.05	0.91±0.04
	H25A20Z	45.60±2.24	3.67±0.14	1.01±0.03
	H20A25Z	34.23±2.18	1.80±0.05	1.04±0.06



รูปที่ 4.23 ค่าความทนต่อการตัดโค้งของวัสดุเชิงประกอบที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิต่าง ๆ

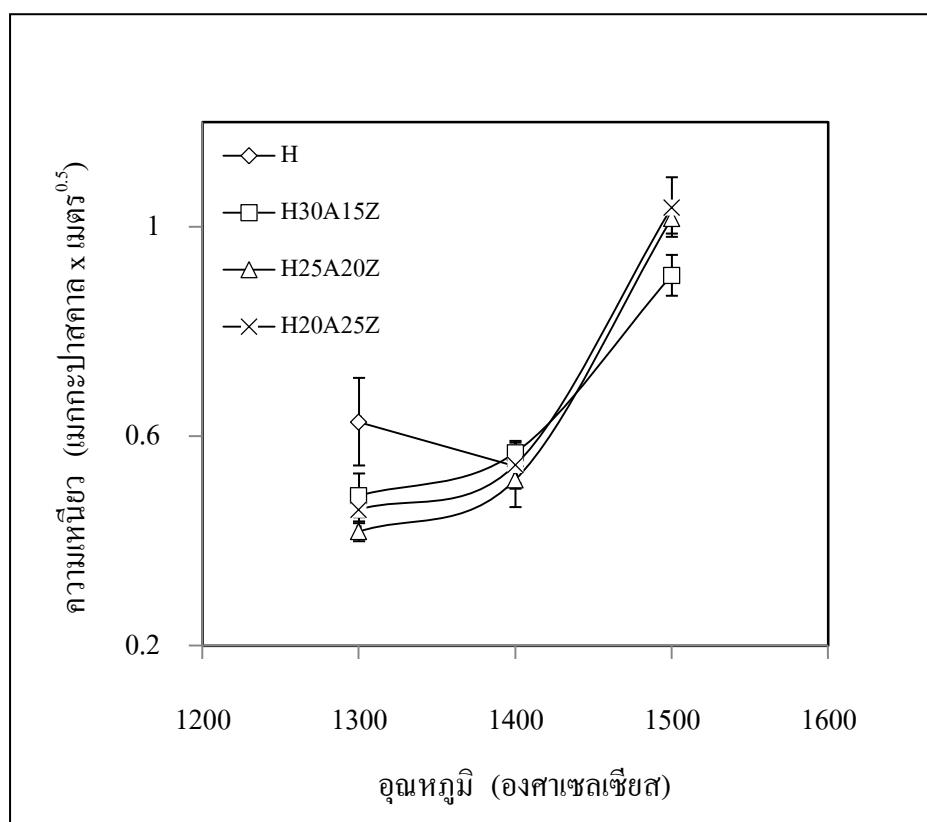
จากตารางที่ 4.5 และรูปที่ 4.23 เมื่อเติม 4Y เซอร์โคเนียลงในวัสดุชีวภาพเชิงประกอบไฮดรอกซีแอปาทิต-อะลูมินา เมื่อทำการเผาผนึกที่อุณหภูมิต่ำ (1300 และ 1400°C) พบว่า มีผลต่อความทนต่อการตัดโค้งของวัสดุเชิงประกอบที่เปลี่ยนแปลงน้อยมาก เมื่อเปรียบเทียบกับ อุณหภูมิเดียวกัน เนื่องจากที่อุณหภูมิดังกล่าววัสดุเชิงประกอบไม่เกิดการสุกตัว จึงทำให้การเผาผนึกที่อุณหภูมิต่ำนี้ไม่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงของความทนต่อการตัดโค้ง แต่เมื่อทำการเผาผนึกที่ อุณหภูมิสูงขึ้น (1500°C) จะทำให้ความทนทานต่อการตัดโค้งของวัสดุเชิงประกอบมีค่าสูงขึ้น เนื่องจากการเผาผนึกที่อุณหภูมิสูงขึ้นจะทำให้วัสดุเชิงประกอบเกิดการสุกตัวมากขึ้นเป็นผลให้ ความหนาแน่นสูงขึ้นด้วย ดังเหตุผลที่อธิบายไว้ในหัวข้อ 4.2.1 ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Zhang et al. (2006) อธิบายว่า การเติมเซอร์โคเนียลงในไฮดรอกซีแอปาทิตและผ่านการเผาผนึกที่ อุณหภูมิสูงขึ้นจะทำให้ความทนต่อการตัดโค้งของวัสดุเชิงประกอบมีค่าสูงขึ้นเนื่องจากการเผาผนึก ที่อุณหภูมิสูงขึ้นจะทำให้ความหนาแน่นของวัสดุเชิงประกอบมีค่าสูงขึ้น

ส่วนการเติมอะลูมินาในปริมาณที่ลดลง ในขณะที่ปริมาณ 4Y เซอร์โคเนียเพิ่มขึ้นจะทำให้ความทนทานต่อการตัดโค้งลดลง เนื่องจาก 4Y เซอร์โคเนียมีจุดหลอมตัวที่สูง มีผลให้อุณหภูมิการเผาผนึกของวัสดุเชิงประกอบสูงขึ้น ดังนั้นการเติมปริมาณ 4Y เซอร์โคเนียเพิ่มมากขึ้นจึงทำให้ความหนาแน่นนั้นลดลงดังเหตุผลที่อธิบายไว้ในหัวข้อ 4.2.1 โดยที่การเติมอะลูมินาปริมาณร้อยละ 30 กับ 4Y เซอร์โคเนียร้อยละ 15 โดยปริมาตรและอะลูมินาปริมาณร้อยละ 25 กับ 4Y เซอร์โคเนียร้อยละ 20 โดยปริมาตร ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1500°C มีค่าความทนต่อการตัดโค้งสูงที่สุดคือประมาณ 45 MPa โดยจะมีค่ามากกว่าค่าความทนต่อการตัดโค้งของไตรแคลเซียมฟอสเฟต (ประมาณ 13-17 MPa) ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Kong et al. (1999) อธิบายว่าการเติมเซอร์โคเนียลงในไฮดรอกซีแอปาทิต แล้วทำการเคลือบด้วยอนุภาคอะลูมินาและขึ้นรูปด้วยวิธี Hot Press ที่อุณหภูมิ 1200°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง โดยใช้ความดัน 20 MPa พบว่าจะทำให้ค่าความทนต่อการตัดโค้งของวัสดุเชิงประกอบมีค่าสูงขึ้น โดยที่การเติมเซอร์โคเนียในปริมาณร้อยละ 15 โดยปริมาตรลงในไฮดรอกซีแอปาทิตแล้วทำการเคลือบด้วยอนุภาคอะลูมินาในปริมาณร้อยละ 30 โดยปริมาตร จะมีค่าความทนต่อการตัดโค้งสูงที่สุดคือ 300 MPa ซึ่งมีค่ามากกว่าค่าความทนต่อการตัดโค้งของไฮดรอกซีแอปาทิตถึง 3 เท่า



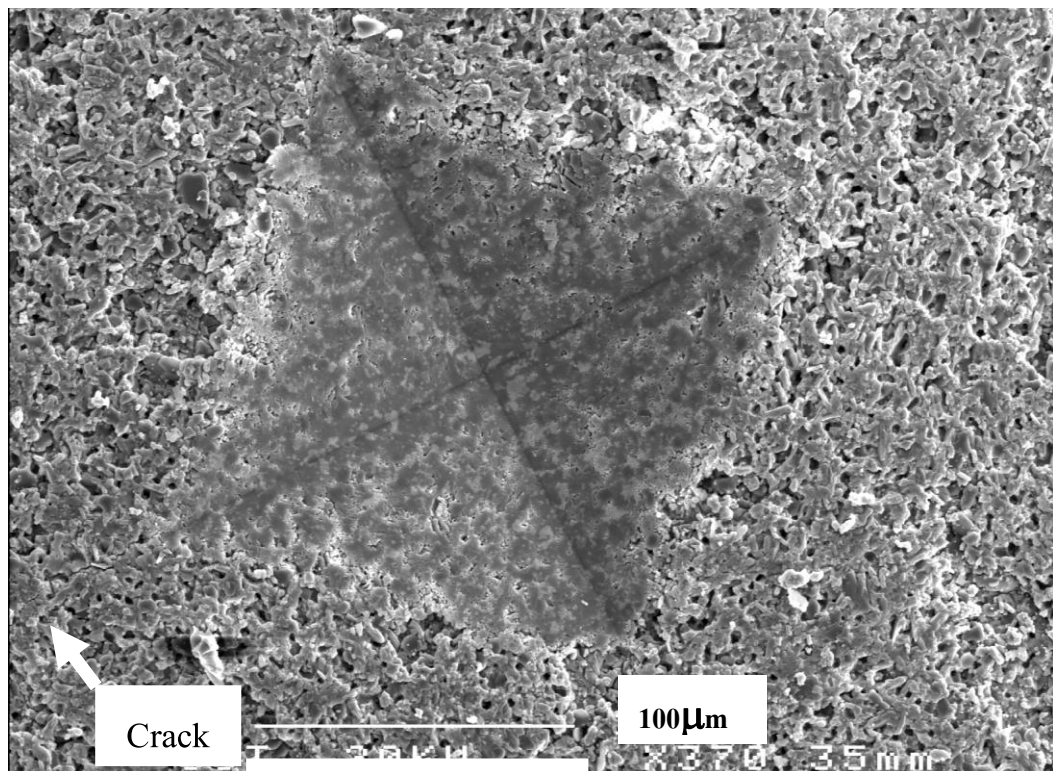
รูปที่ 4.24 ค่าความแข็งของวัสดุเชิงประกอบที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิต่าง ๆ

ส่วนการศึกษาค่าความแข็งของวัสดุเชิงประกอบจากตารางที่ 4.5 และรูปที่ 4.24 พบว่า เมื่อเติม 4Y เซอร์โคเนียลงในวัสดุชีวภาพเชิงประกอบไฮดรอกซีแอปาทิต-อะลูมินา ที่ผ่านการเผาผนึกอุณหภูมิต่ำ (1300 และ 1400°C) พบว่ามีผลต่อความแข็งของวัสดุเชิงประกอบที่เปลี่ยนแปลงน้อยมาก เมื่อเปรียบเทียบกับอุณหภูมิเดียวกัน แต่เมื่อทำการเผาผนึกที่อุณหภูมิสูงขึ้น (1500°C) พบว่า อะลูมินาที่เติมเข้าไปจะช่วยให้ไฮดรอกซีแอปาทิตมีความแข็งเพิ่มขึ้น เนื่องจากอะลูมินาเป็นวัสดุที่มีความแข็งสูง ในขณะที่การเติม 4Y เซอร์โคเนียในปริมาณร้อยละ 15 20 และ 25 โดยปริมาตร เข้าไปนั้นจะส่งผลให้ค่าความแข็งของวัสดุลดลงตามปริมาณของ 4Y เซอร์โคเนียที่เพิ่มขึ้น ซึ่งเป็นไปตามกฎ Rule of Mixture ของ (Takano et al., 1998) ที่ได้อธิบายไว้ว่าวัสดุจะมีความแข็งที่ดีได้นั้นจะขึ้นอยู่กับสารเติมแต่งที่ใช้ หากสารเติมแต่งที่ใช้มีปริมาณของวัฏภาคที่มีความแข็งที่สูงในปริมาณมาก ก็จะส่งผลให้วัสดุที่ได้นั้นมีค่าความแข็งที่สูงขึ้น โดยค่าความแข็งของอะลูมินามีค่าประมาณ 20 GPa ส่วนเซอร์โคเนียมีค่าประมาณ 9.4 GPa โดยที่การเติมอะลูมินาปริมาณร้อยละ 30 กับ 4Y เซอร์โคเนียร้อยละ 15 โดยปริมาตร ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1500°C มีค่าความแข็งสูงที่สุดคือ 3.73 ± 0.05 GPa

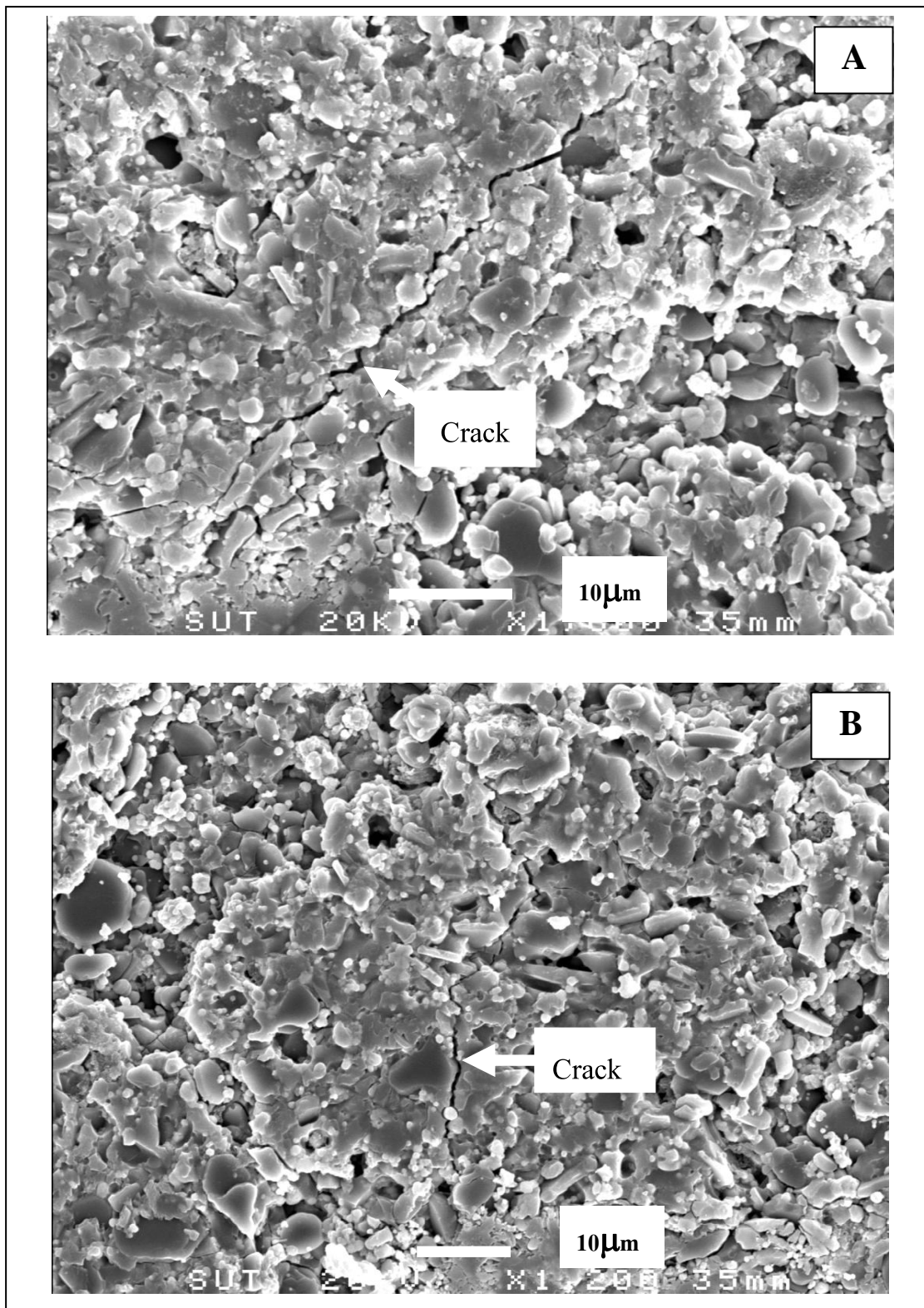


รูปที่ 4.25 ค่าความเหนียวของวัสดุเชิงประกอบที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิต่าง ๆ

จากตารางที่ 4.5 และรูปที่ 4.25 พบว่า การเผาผนึกวัสดุเชิงประกอบที่อุณหภูมิต่ำ (1300 และ 1400°C) โดยการเติม 4Y เซอร์โคเนียในปริมาณแตกต่างกัน มีผลต่อการเปลี่ยนความเหนียวของวัสดุเชิงประกอบเพียงเล็กน้อย เมื่อทำการเผาผนึกที่อุณหภูมิสูงขึ้น (1500°C) แต่การเติม 4Y เซอร์โคเนียมีผลทำให้ความเหนียวของวัสดุเชิงประกอบมีค่าสูงขึ้น โดยที่เติม 4Y เซอร์โคเนียในปริมาณร้อยละ 15 20 และ 25 โดยปริมาตรเข้าไป พบว่าค่าความเหนียวของไฮดรอกซีเอปาทาइटอะลูมินาจะเพิ่มสูงขึ้นตามปริมาณของ 4Y เซอร์โคเนียที่เพิ่มขึ้น เนื่องมาจากการเติม 4Y เซอร์โคเนียในวัสดุจะส่งผลให้เกิดวัฏภาคของ $t\text{-ZrO}_2$ ขึ้นภายในวัสดุ ซึ่งสอดคล้องกับคำอธิบายตามรูปที่ 4.15-4.18 (ในหัวข้อที่ 4.2.2) ซึ่งการมีปริมาณวัฏภาค $t\text{-ZrO}_2$ มากขึ้นนี้ชิ้นงานจะมีความเหนียวเพิ่มขึ้น (Cahn et al., 1993) เนื่องจากการเกิดความเหนียวจะเกิดจากเปลี่ยนวัฏภาคเมื่อมีรอยร้าวเริ่มต้นเกิดขึ้นภายในชิ้นงาน และมีความเค้นขึ้นรอบ ๆ รอยร้าว ซึ่งความเค้นนี้จะทำให้เซอร์โคเนียเปลี่ยนวัฏภาคจาก $t\text{-ZrO}_2$ เป็น $m\text{-ZrO}_2$ และเกิดการเปลี่ยนแปลงปริมาตรขยายตัวขึ้นอย่างมาก ส่งผลให้เกิดความเค้นกดอัดบริเวณปลายของรอยร้าว ทำให้รอยร้าวไม่สามารถวิ่งต่อไปได้ทำให้วัสดุมีความเหนียว จึงเป็นสาเหตุทำให้วัสดุที่เติม 4Y เซอร์โคเนียมีค่าความเหนียวที่สูงขึ้น และเมื่ออุณหภูมิในการเผาผนึกสูงขึ้นค่าความเหนียวของวัสดุจะมีแนวโน้มสูงขึ้น โดยที่การเติมอะลูมินาปริมาณร้อยละ 20 กับ 4Y เซอร์โคเนียร้อยละ 25 โดยปริมาตร ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1500°C มีค่าความเหนียวสูงที่สุด คือเท่ากับ $1.04 \pm 0.06 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$ ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Zhang et al. (2006) อธิบายว่า การเติมเซอร์โคเนียลงในไฮดรอกซีเอปาทาइटในปริมาณที่มากขึ้นจะทำให้ความเหนียวของไฮดรอกซีเอปาทาइटมีค่าสูงขึ้น โดยที่การเติมเซอร์โคเนียในปริมาณร้อยละ 60 โดยปริมาตรลงในไฮดรอกซีเอปาทาइटแล้วทำการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1450°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมงจะมีค่าความเหนียวมากที่สุดคือ $4.37 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$



รูปที่ 4.26 ตัวอย่างโครงสร้างจุลภาคของรอยกดจากการทดสอบด้วยเครื่อง Microhardness Test ของชิ้นงานที่มีการเติม 30 vol% Al_2O_3 และ 15 vol% 4Y-ZrO_2



รูปที่ 4.27 A-B ตัวอย่างโครงสร้างจุลภาคของรอยร้าวที่เกิดจากกดด้วยเครื่อง Microhardness Tester ของชิ้นงานที่มีการเติม 25 vol% Al_2O_3 และ 20 vol% 4Y-ZrO_2

จากรูปที่ 4.27 A-B แสดงการเกิดรอยร้าวที่บริเวณมุมของรอยกดจากการทดสอบด้วยเครื่อง Microhardness Tester ซึ่งเมื่อเกิดรอยร้าวขึ้นเนื่องจากการกดทดสอบ จะเกิดแรงเค้นขึ้นรอบ ๆ รอยร้าว ซึ่งทำให้เซอร์โคเนียเกิดการเปลี่ยนวัฏภาคจาก t-ZrO₂ เป็น m-ZrO₂ และเกิดการเปลี่ยนแปลงปริมาตรขยายตัว ทำให้เกิดความเค้นกดอัดบริเวณปลายของรอยร้าว ทำให้รอยร้าวไม่สามารถวิ่งต่อไปได้ และนอกจากนี้ อนุภาคของเซอร์โคเนียก็ยังทำหน้าที่ในการดูดซับพลังงานจากรอยร้าวที่วิ่งผ่านอนุภาคของเซอร์โคเนีย ทำให้พลังงานจากรอยร้าวค่อย ๆ ลดลง หรือเกิดการหักเหของรอยร้าวขึ้น (Crack deflection) ซึ่งจะเห็นลักษณะการวิ่งของรอยร้าวที่ไม่เป็นเส้นตรง ดังแสดงในรูปที่ 4.27 A-B

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการวิจัย

การศึกษาผลของปริมาณของสารเติมแต่งสมบัติ และภาวะตัวแปรที่ใช้ในการเผาผนึกของวัสดุเชิงประกอบนั้น ในการทดลองพบว่าสามารถทำให้ชิ้นงานที่ผลิตได้มีสมบัติหลายด้านที่ดีขึ้น โดยสามารถสรุปผลการทดลองได้ดังนี้

1. เมื่อเติมอะลูมินาและเซอร์โคเนียเข้าไปในไฮดรอกซีเอปาทาइट พบว่ามีความแข็งแรงของวัสดุชีวภาพเชิงประกอบมีค่าเพิ่มขึ้น และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการเผาผนึกก็พบว่าความแข็งแรงมีค่าเพิ่มขึ้น เนื่องจากการสุกตัวมากขึ้น โดยค่าความแข็งแรงที่สูงสุดมีค่าเท่ากับ 45.6 ± 2.24 MPa ซึ่งมียค่ามากกว่าไตรแคลเซียมฟอสเฟต (17.88 MPa) ประมาณ 155%

2. การเติมอะลูมินาร้อยละ 30 โดยปริมาตรเข้าไปในไฮดรอกซีเอปาทาइटมีผลให้ความแข็งแรงของวัสดุชีวภาพเชิงประกอบมีค่าเพิ่มขึ้น โดยการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1500°C จะมีค่าความแข็งแรงที่สูงที่สุด คือมีค่าเท่ากับ 3.25 ± 0.05 GPa ซึ่งมียค่ามากกว่าไตรแคลเซียมฟอสเฟต (2.43 GPa) ประมาณ 54%

3. การเติมสารเติมแต่งเซอร์โคเนียในไฮดรอกซีเอปาทาइट-อะลูมินามีผลทำให้ความเหนียวของวัสดุชีวภาพเชิงประกอบมีค่าเพิ่มขึ้น โดยค่าความเหนียวที่สูงสุดจะมีปริมาณเซอร์โคเนียร้อยละ 25 โดยปริมาตร ที่อุณหภูมิการเผาผนึกที่ 1500°C คือมีค่าเท่ากับ 1.04 ± 0.06 MPa.m^{0.5} ซึ่งมียค่ามากกว่า ไตรแคลเซียมฟอสเฟต (0.63 MPa.m^{0.5}) ประมาณ 65%

4. การเติมเซอร์โคเนียที่มากขึ้น เป็นผลให้เกิดวัฏภาคของ t-ZrO₂ ในวัสดุเชิงประกอบเพิ่มขึ้น ซึ่งวัฏภาคดังกล่าวมีผลในการช่วยเพิ่มความเหนียวให้กับวัสดุ โดยกระบวนการการเกิดความเหนียวโดยอาศัยการเปลี่ยนวัฏภาคจาก t-ZrO₂ ไปเป็น m-ZrO₂ จึงเป็นสาเหตุทำให้วัสดุเชิงประกอบที่เติม เซอร์โคเนียมีค่าความเหนียวที่สูงขึ้น

5.2 ข้อเสนอแนะ

ในการวิจัยและทดลองนี้สามารถปรับปรุงและพัฒนาขั้นต่อไปได้ดังนี้

1. การเพิ่มอุณหภูมิในการเผาผนึก ซึ่งอาจจะส่งผลทำให้วัสดุมีการสุกตัวมากขึ้น และทำให้ความหนาแน่นของวัสดุมีค่ามากขึ้น
2. การลดปริมาณส่วนผสมของอะลูมินาและเซอร์โคเนีย ซึ่งเป็นวัสดุที่มีอุณหภูมิในการสุกตัวที่สูง โดยการลดปริมาณส่วนผสมทั้งสองจะช่วยลดอุณหภูมิการสุกตัวของวัสดุลง ทำให้ความหนาแน่นของวัสดุมีค่าสูงขึ้น ซึ่งอาจจะส่งผลให้ได้วัสดุที่มีสมบัติเชิงกลที่ดีขึ้น โดยเฉพาะอย่างยิ่งด้านความแข็งแรงและความแข็ง
3. การเพิ่มแรงดันในการอัดขึ้นรูป ซึ่งอาจจะส่งผลให้ได้วัสดุที่มีสมบัติเชิงกลที่ดีขึ้น โดยเฉพาะอย่างยิ่งด้านความแข็งแรงและความแข็ง ซึ่งจากเดิมใช้แรงดันในการอัดขึ้นรูป 11 ตันต่อ 160 ตารางมิลลิเมตร
4. การศึกษากระบวนการอัดขึ้นรูป จากเดิมทำการอัดขึ้นรูปด้วยเครื่องอัดแบบไฮโดรลิกเพียงอย่างเดียว หลังจากนั้นให้นำตัวอย่างที่ได้ไปอัดขึ้นรูปแบบใช้ความดันเท่ากันทุกทิศทาง (Cold isostatic pressing, CIP) อีกครั้งหนึ่ง เพราะจะทำให้วัสดุมีความหนาแน่นมากกว่าเดิม ส่งผลให้วัสดุเชิงประกอบมีสมบัติเชิงกลเพิ่มขึ้นด้วย

รายการอ้างอิง

- จิตติ รินเสนา. (2552). การขึ้นรูปวัสดุเชิงประกอบอะลูมินา-อะลูมิเนียม แบบอัดซ้อน. วิทยานิพนธ์ปริญญาโท สาขาวิชาวิศวกรรมเซรามิก สำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี.
- จุฑารัตน์ กลิ่นแก้วณรงค์. (2548) เซรามิกชีวภาพไฮดรอกซีอะพาไทต์ผลึกระดับนาโนเมตรโดยวิธีพอลิเมอร์เชิงซ้อน: การสังเคราะห์ การศึกษาคุณลักษณะและพฤติกรรมการเผาผลาญ. วิทยานิพนธ์ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาฟิสิกส์ บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยขอนแก่น. [ISBN 974-284-107-1]
- ปรีดา พิมพ์ขาวขำ. (2539). เซรามิกส์. (พิมพ์ครั้งที่ 4). กรุงเทพฯ: สำนักพิมพ์จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- สุรพงษ์ เพชรวัตร. (2552). ผลของเซอร์โคเนียที่มีต่อสมบัติเชิงกลของวัสดุเชิงประกอบอะลูมินา-โครเมียม. วิทยานิพนธ์ปริญญาโท สาขาวิชาวิศวกรรมเซรามิก สำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี.
- อนูรัตน์ ภูวนาคำ. (2548). การพัฒนาวัสดุเชิงประกอบอะลูมินา-มุลไลต์-เซอร์โคเนีย สำหรับงานทางวิศวกรรม. วิทยานิพนธ์ปริญญาโท สาขาวิชาวิศวกรรมเซรามิก สำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี.
- American Society for Testing and Material (ASTM). (1991). Standard Test Method for Water Absorption, Bulk density, Apparent Porosity, and Specific Gravity for Fired Whiteware Products. **ASTM C373-88**. New York: ASTM.
- American Society for Testing and Material (ASTM). (1996). Standard Test Method for Flexural Strength of Advance Ceramic at Ambient Temperature. **ASTM C1161-90**. New York: ASTM.
- Anstis, G.P., Chantikul, P., Lawn, B.R., and Marshall, D.B. (1981). A Critical evolution of indentation techniques for mearsuring fracture toughness: I, direct crack measurements. **Journal of American Ceramic Society**. 64: 533-538.
- Cahn, R.W., Haasen, P., and Kramer, E.J. (1994). Materials Science and Technology. **Structure and properties of ceramics**. 11.

- Cemal, A. (2003). Mechanical properties and thermal shock behaviour of alumina-mullite-zirconia and alumina-mullite refractory material by slip casting. **Ceramics International**. 29: 311-316.
- Chiba, A., Kimura, S., Raghukandan, K., and Morizono, Y. (2003). Effect of alumina addition on hydroxyapatite biocomposites fabricated by underwater-shock compaction. **Materials Science and Engineering**. A350: 179-183.
- Chiu, C.Y., Hsu H.C., and Tuan W.. (2007). Effect of zirconia addition on the microstructural evolution of porous hydroxyapatite. **Ceramics International**. 33: 715-718.
- Erkmen, Z.E., Genc, Y., and Oktar F.N. (2007). **Journal of the American Ceramic Society**. 90[9]: 2885-2892.
- Evis, Z. (2007). Reactions in hydroxyapatite-zirconia composites. **Ceramics International**. 22 : 987-991.
- Inuzuka, M., Nakamura, S., Kishi, S., Yoshida, K., Hashimoto, K., Toda, Y., and Yamashita, K. (2004). Hydroxyapatite-doped zirconia for preparation of biomedical composites ceramics. **Solid State Ionics**. 172: 509-513.
- Juang, H.Y., and Hon, M.H. (1994). Fabrication and mechanical properties of hydroxyapatite – alumina composites. **Materials Science and Engineering**. C2: 77-81.
- Kong, Y.M., Bae, C.J., Kim, S.H.W., and Kim, H.E. (2005). Improvement in biocompatibility of ZrO_2 - Al_2O_3 nano – composite by addition of HA. **Biomaterias**. 26: 509-517.
- Kong, Y.M., Kim, S., and Kim, H.E. (1999). Reinforcement of Hydroxyapatite Bioceramic by Addition of ZrO_2 Coated with Al_2O_3 . **Journal of the American Ceramic Society** . 82[11]: 2963-68.
- Larry, L., and Hench. (1998). Bioceramic. **Journal American Ceramics Society**. 81[7]: 1705-1728.
- Larry, L., and Hench. (1991). Bioceramic: From concept to Clinic. **Journal American Ceramics Society**. 74[7]: 1487-1510.
- Li, J., Fartash, B., and Hermansson, L. (1995). Hydroxyapatite-alumina composites and bone-bonding. **Biomaterias**.16: 417-422.

- Li, J., Liao, H., and Hermansson, L. (1996). Sintering of partially-stabilized zirconia and partially-stabilized zirconia- hydroxyapatite composites by hot isostatic pressing and pressureless sintering. **Biomaterials**. 17: 1787-1790.
- Kawashima, N., Soetanto, K., Watanabe, K., Ono, K., and Matsuno, T. (1997). The surface characteristics of the sintered body of hydroxyapatite-zirconia composite particles. **Colloids and Surface B:Biointerface**.10: 23-27.
- Nayak, Y., Rana, R., Pratihari, S., and Bhattacharyya, S. (2008). Low-Temperature processing of dense hydroxyapatite-zirconia composites. **Journal of Applied Ceramic Technology**. 5[1]: 29-36.
- Pankaew, P., Pinyo, L., Wuttiphon, N., and Chantikul, P. (2006). 10vol%alumina hydroxyapatite/3 mol% yttria tetragonal zirconia belayed composite fabricated by die pressing. **National Metal and Materials Technology Center**.
- Ramachandra, R., and Kannan, T.S. (2002). Synthesis and sintering of hydroxyapatite-zirconia composites. **Materials Science and Engineering** . C20: 187-193.
- Rapacz-Kmita, A., Slosarczyk, A., Paszkiewicz, Z., and Paszkiewicz, C. (2004). Phase stability of hydroxyapatite-zirconia (HAp- ZrO_2) composites for bone replacement. **Journal of Molecular Structure**. 704: 333-340.
- Ruys, A.J., Wei, M., Sorrell, C.C., Dickson, M.R., Brandwood, A., and Miltrope, B.K. (1994). Sintering effects on the strength of hydroxyapatite. **Biomaterials**. 16 (1995) 409-415.
- Silva, V.V., Lamas F.S., and Domingues, R.Z. (2001). Microstructure and mechanical properties study of zirconia-hydroxyapatite(ZH) composite ceramics for biomedical applications. **Composites Science and Technology**. 61: 301-310.
- Viswanath, B., and Ravishankar, N. (2006). Interfacial reaction in hydroxyapatite/alumina nanocomposites. **Scripta Materialia**. 55: 863-866.
- Wang, Q., Ge, S., and Zhang, D. (2005). Nano-mechanical properties and biotribological behaviors of nanosized HA/partially-stabilized zirconia composites. **Wear**. 259: 952-957.
- Zhang, J., and Iwasa, M. (2006). Fabrication of Hydroxyapatite-Zirconia Composites for Orthopedic Applications. **Journal American Ceramic Society**. 89[11]: 3348-3355.

ภาคผนวก ก

XRD แพทเทิร์นของ ไฮดรอกซีแอปาทิต อะลูมินา $m\text{-ZrO}_2$ และ $t\text{-ZrO}_2$

ตารางที่ ก.1 XRD แพทเทิร์นของไฮดรอกซีแอสปาทิต

Pattern: 00-010-0173		Radiation = 1.540600		Quality : Indexed				
		2th	i	h	k	l		
Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂		25.879	40	0	0	2		
Calcium Phosphate Hydroxide		28.127	12	1	0	2		
Hydroxylapatite, syn		28.967	18	2	1	0		
Lattice :Hexagonal		31.774	100	2	1	1		
S.G. : P63/m (176)		32.197	60	1	1	2		
a = 9.41800	z = 2	Dx = 3.155	32.902	60	3	0	0	
		Dm = 3.080	34.049	25	2	0	2	
c = 6.88400			35.481	6	3	0	1	
			39.205	8	2	1	2	
			39.819	20	3	1	0	
Data collection flag : Ambient		40.453	2	2	2	1		
		42.030	10	3	1	1		
		42.319	4	3	0	2		
		43.805	8	1	1	3		
		44.370	2	4	0	0		
		45.306	6	2	0	3		
Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, volume 9, page 3 (1960)		46.713	30	2	2	2		
Radiation: CuKα1		48.104	16	3	1	2		
Lambda: 1.54056		48.624	6	3	2	0		
SS/FOM: F30= 55(0.0157,35)		49.469	40	2	1	3		
		50.494	20	3	2	1		
		51.285	12	4	1	0		
		52.102	16	4	0	2		
		53.145	20	0	0	4		
		54.442	4	1	0	4		
		55.881	10	3	2	2		

ตารางที่ ก.2 XRD แพทเทิร์นของอะลูมินา

Pattern: 00-010-0173		Radiation = 1.540600		Quality : Indexed				
		2th	i	h	k	l		
Al ₂ O ₃								
Aluminum Oxide		25.584	75	0	1	2		
Corundum, syn		35.136	90	1	0	4		
Also called: alumina, alundum, diamonite		37.785	40	1	1	0		
Lattice :Rhombohedral		Mol. Weight = 101.96	41.685	1	0	0	6	
S.G. : R-3c (167)		Volume [CD] = 254.70	43.363	100	1	1	3	
a = 4.75800	z = 6	Dx = 3.989	46.184	2	2	0	2	
		Dm = 4.050	52.553	45	0	2	4	
c = 12.99100			57.519	80	1	1	6	
		l/cor = 1.00	59.769	4	2	1	1	
Temperature data collection : Pattern taken at 26 C.		61.166	6	1	2	2		
Data collection flag : Ambient		61.345	8	0	1	8		
		66.548	30	2	1	4		
		68.198	50	3	0	0		
		70.359	2	1	2	5		
		74.268	4	2	0	8		
		76.882	16	1	0	10		
		77.229	8	1	1	9		
Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, volume 9, page 3 (1960)		80.695	8	2	2	0		
Radiation: CuKα1		Filter: Beta	83.219	1	3	0	6	
Lambda: 1.54050		d-sp : Not given	84.378	6	2	2	3	
SS/FOM: F30= 50(0.0188,32)			85.183	2	1	3	1	
			86.378	6	3	1	2	
			86.464	4	1	2	8	
			89.020	8	0	2	10	
			90.665	4	0	0	12	
			91.204	8	1	3	4	

ตารางที่ ก.3 XRD แพทเทิร์นของ m-ZrO₂

Pattern: 00-037-1484		Radiation = 1.540598		Quality : High				
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	1	1	0		
		24.441	10	0	1	1		
Lattice : Monoclinic		Mol. Weight = 123.22		28.175	100	-1	1	
S.G. : P21/a (14)		Volume [CD] = 140.70		31.468	68	1	1	
a = 5.31290	Beta =	Dx = 5.817		34.160	21	2	0	
b = 5.21250				34.383	11	0	2	
c = 5.14710	99.22			35.309	13	0	0	
a/b = 1.01926		l/lcor = 2.60		35.900	2	-2	0	
c/b = 0.98745	z = 4			38.396	1	-2	1	
Temperature of data collection: 25.5 ^o		38.541	4	1	2	0		
Data collection flag : Ambient .		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	2	1		
		44.826	7	2	1	1		
		45.522	6	-2	0	2		
McMurdie, H., Morris, M., Evans, E., Paretzkin, B.,		48.949	2	-2	1	2		
Wong-Ng, W., Hubbard, C., Powder Diffraction, Volume		49.266	18	2	2	0		
1, Page 275(1986)		50.116	22	0	2	2		
CAS Number: 1314-23-4		50.559	13	-2	2	1		
		51.193	5	-1	2	2		
Radiation: CuKa1		54.104	11	0	0	3		
Lambda: 1.54050		54.680	1	2	2	1		
SS/FOM: F30=		55.270	11	1	2	2		
111(0.0073,37)		55.400	11	3	1	0		
Filter: Monochromator								
crystal								
d-sp : Diffractometer								
Internal standard: Ag FP								

ตารางที่ ก.4 XRD แพทเทิร์นของ t-ZrO₂

Pattern: 01-070-4430		Radiation = 1.540600		Quality : Calculatted				
$((\text{ZrO}_2)_{0.93}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.07})_{0.935}$ Zirconium Yttrium Oxide		2th	i	h	k	l		
		30.143	999	1	0	1		
Lattice : Tetragonal S.G. : P42/nmc (137)		34.882	97	0	0	2		
		34.977	178	1	1	0		
a = 3.62500 c = 5.14000 z = 2		Mol. Weight = 121.92		43.112	11	1	0	2
		Volume [CD] = 67.54		50.230	344	1	1	2
Dx = 5.995 l/lcor = 9.88		50.230	344	2	0	0		
		53.570	1	2	0	1		
ICSD collection code : 090888 Data collection flag : Ambient.		59.640	120	1	0	3		
		59.766	241	2	1	1		
Lamas, D.G., Walsoe-de-Reca, N.E., J. Mater. Sci., volume 35, page 5563(2000)		62.672	50	2	0	2		
		68.360	3	2	1	2		
Calculated from ICSD using POWN-12++		73.662	15	0	0	4		
		73.888	42	2	2	0		
Radiation: CuKα1 Lambda: 1.54060 SS/FOM: F18= 131(0.0063,22)		78.989	2	1	0	4		
		81.710	67	2	1	3		
Filter: Not specified d-sp : Calculated Spacings		81.819	42	3	0	1		
		84.222	25	1	1	4		
		84.384	32	2	2	2		
		84.384	32	3	1	0		
		89.568	1	3	0	2		

ภาคผนวก ข

มาตรฐานการทดสอบ ASTM



Designation: C 373 - 88 (Reapproved 1994)

Standard Test Method for Water Absorption, Bulk Density, Apparent Porosity, and Apparent Specific Gravity of Fired Whiteware Products¹

This standard is issued under the fixed designation C 373; the number immediately following the designation indicates the year of original adoption or, in the case of revision, the year of last revision. A number in parentheses indicates the year of last reapproval. A superscript epsilon (ϵ) indicates an editorial change since the last revision or reapproval.

1. Scope

1.1 This test method covers procedures for determining water absorption, bulk density, apparent porosity, and apparent specific gravity of fired unglazed whiteware products.

1.2 *This standard does not purport to address all of the safety concerns, if any, associated with its use. It is the responsibility of the user of this standard to establish appropriate safety and health practices and determine the applicability of regulatory limitations prior to use.*

2. Significance and Use

2.1 Measurement of density, porosity, and specific gravity is a tool for determining the degree of maturation of a ceramic body, or for determining structural properties that may be required for a given application.

3. Apparatus and Materials

3.1 *Balance*, of adequate capacity, suitable to weigh accurately to 0.01 g.

3.2 *Oven*, capable of maintaining a temperature of 150 \pm 5°C (302 \pm 9°F).

3.3 *Wire Loop, Halter, or Basket*, capable of supporting specimens under water for making suspended mass measurements.

3.4 *Container*—A glass beaker or similar container of such size and shape that the sample, when suspended from the balance by the wire loop, specified in 3.3, is completely immersed in water with the sample and the wire loop being completely free of contact with any part of the container.

3.5 *Pan*, in which the specimens may be boiled.

3.6 *Distilled Water*.

4. Test Specimens

4.1 At least five representative test specimens shall be selected. The specimens shall be unglazed and shall have as much of the surface freshly fractured as is practical. Sharp edges or corners shall be removed. The specimens shall contain no cracks. The individual test specimens shall weigh at least 50 g.

5. Procedure

5.1 Dry the test specimens to constant mass (Note) by

heating in an oven at 150°C (302°F), followed by cooling in a desiccator. Determine the dry mass, D , to the nearest 0.01 g.

NOTE—The drying of the specimens to constant mass and the determination of their masses may be done either before or after the specimens have been impregnated with water. Usually the dry mass is determined before impregnation. However, if the specimens are friable or evidence indicates that particles have broken loose during the impregnation, the specimens shall be dried and weighed after the suspended mass and the saturated mass have been determined, in accordance with 5.3 and 5.4. In this case, the second dry mass shall be used in all appropriate calculations.

5.2 Place the specimens in a pan of distilled water and boil for 5 h, taking care that the specimens are covered with water at all times. Use setter pins or some similar device to separate the specimens from the bottom and sides of the pan and from each other. After the 5-h boil, allow the specimens to soak for an additional 24 h.

5.3 After impregnation of the test specimens, determine to the nearest 0.01 g the mass, S , of each specimen while suspended in water. Perform the weighing by placing the specimen in a wire loop, halter, or basket that is suspended from one arm of the balance. Before actually weighing, counterbalance the scale with the loop, halter, or basket in place and immerse in water to the same depth as is used when the specimens are in place. If it is desired to determine only the percentage of water absorption, omit the suspended mass operation.

5.4 After the determination of the suspended mass or after impregnation, if the suspended mass is not determined, blot each specimen lightly with a moistened, lint-free linen or cotton cloth to remove all excess water from the surface, and determine the saturated mass, M , to the nearest 0.01 g. Perform the blotting operation by rolling the specimen lightly on the wet cloth, which shall previously have been saturated with water and then pressed only enough to remove such water as will drip from the cloth. Excessive blotting will introduce error by withdrawing water from the pores of the specimen. Make the weighing immediately after blotting, the whole operation being completed as quickly as possible to minimize errors due to evaporation of water from the specimen.

6. Calculation


6.1 In the following calculations, the assumption is made that 1 cm³ of water weighs 1 g. This is true within about 3 parts in 1000 for water at room temperature.

6.1.1 Calculate the exterior volume, V , in cubic centimetres, as follows:

$$V = M - S$$

¹ This test method is under the jurisdiction of ASTM Committee C-21 on Ceramic Whitewares and Related Products and is the direct responsibility of Subcommittee C21.03 on Fundamental Properties.

Current edition approved Sept. 30, 1988. Published November 1988. Originally published as C 373 - 55 T. Last previous edition C 373 - 72 (1982).

 C 373

6.1.2 Calculate the volumes of open pores V_{OP} and impervious portions V_{IP} in cubic centimetres as follows:

$$V_{OP} = M - D$$

$$V_{IP} = D - S$$

6.1.3 The apparent porosity, P , expresses, as a percent, the relationship of the volume of the open pores of the specimen to its exterior volume. Calculate the apparent porosity as follows:

$$P = [(M - D)/V] \times 100$$

6.1.4 The water absorption, A , expresses as a percent, the relationship of the mass of water absorbed to the mass of the dry specimen. Calculate the water absorption as follows:

$$A = [(M - D)/D] \times 100$$

6.1.5 Calculate the apparent specific gravity, T , of that portion of the test specimen that is impervious to water, as follows:

$$T = D/(D - S)$$

6.1.6 The bulk density, B , in grams per cubic centimetre, of a specimen is the quotient of its dry mass divided by the exterior volume, including pores. Calculate the bulk density as follows:

$$B = D/V$$

7. Report

7.1 For each property, report the average of the values obtained with at least five specimens, and also the individual values. Where there are pronounced differences among the individual values, test another lot of five specimens and, in addition to individual values, report the average of all ten determinations.

8. Precision and Bias

8.1 This test method is accurate to $\pm 0.2\%$ water absorption in interlaboratory testing when the average value recorded by all laboratories is assumed to be the true water absorption. The precision is approximately $\pm 0.1\%$ water absorption on measurements made by a single experienced operator.

The American Society for Testing and Materials takes no position respecting the validity of any patent rights asserted in connection with any item mentioned in this standard. Users of this standard are expressly advised that determination of the validity of any such patent rights, and the risk of infringement of such rights, are entirely their own responsibility.

This standard is subject to revision at any time by the responsible technical committee and must be reviewed every five years and if not revised, either reapproved or withdrawn. Your comments are invited either for revision of this standard or for additional standards and should be addressed to ASTM Headquarters. Your comments will receive careful consideration at a meeting of the responsible technical committee, which you may attend. If you feel that your comments have not received a fair hearing you should make your views known to the ASTM Committee on Standards, 1916 Race St., Philadelphia, PA 19103.



Designation: C 1161 - 94 (Reapproved 1996)

Standard Test Method for Flexural Strength of Advanced Ceramics at Ambient Temperature¹

This standard is issued under the fixed designation C 1161; the number immediately following the designation indicates the year of original adoption or, in the case of revision, the year of last revision. A number in parentheses indicates the year of last reapproval. A superscript epsilon (ϵ) indicates an editorial change since the last revision or reapproval.

1. Scope

1.1 This test method covers the determination of flexural strength of advanced ceramic materials at ambient temperature. Four-point- $1/4$ point and three-point loadings with prescribed spans are the standard. Rectangular specimens of prescribed cross-section sizes are used with specified features in prescribed specimen-fixture combinations.

1.2 The values stated in SI units are to be regarded as the standard. The values given in parentheses are for information only.

1.3 *This standard does not purport to address all of the safety concerns, if any, associated with its use. It is the responsibility of the user of this standard to establish appropriate safety and health practices and determine the applicability of regulatory limitations prior to use.*

2. Referenced Documents

- 2.1 *ASTM Standards:*
E 4 Practices for Force Verification of Testing Machines²
E 337 Test Method for Measured Humidity with a Psychrometer (The Measurement of Wet- and Dry-Bulb Temperatures)³
2.2 *Military Standard:*
MIL-STD-1942 (MR) Flexural Strength of High Performance Ceramics at Ambient Temperature⁴

3. Terminology

3.1 Definitions:

3.1.1 *flexural strength*—a measure of the ultimate strength of a specified beam in bending.

3.1.2 *four-point- $1/4$ point flexure*—configuration of flexural strength testing where a specimen is symmetrically loaded at two locations that are situated one quarter of the overall span, away from the outer two support bearings (see Fig. 1).

3.1.3 *three-point flexure*—configuration of flexural strength testing where a specimen is loaded at a location midway between two support bearings (see Fig. 1).

¹ This test method is under the jurisdiction of ASTM Committee C-28 Advanced Ceramics and is the direct responsibility of Subcommittee C28.01 Properties and Performance.

Current edition approved July 25, 1994. Published February 1995. Originally published as C 1161 - 90. Last previous edition C 1161 - 90.

² *Annual Book of ASTM Standards*, Vol 03.01.

³ *Annual Book of ASTM Standards*, Vol 11.03.

⁴ Available from Standardization Documents, Order Desk, Bldg. 4, Section 700 Robbins Ave., Philadelphia, PA 19111-5094.

4. Significance and Use

4.1 This test method may be used for material development, quality control, characterization, and design data generation purposes.

4.2 The flexure stress is computed based on simple beam theory with assumptions that the material is isotropic and homogeneous, the moduli of elasticity in tension and compression are identical, and the material is linearly elastic. The average grain size should be no greater than one fiftieth of the beam thickness. The homogeneity and isotropy assumption in the standard rule out the use of this test for continuous fiber-reinforced ceramics.

4.3 Flexural strength of a group of test specimens is influenced by several parameters associated with the test procedure. Such factors include the loading rate, test environment, specimen size, specimen preparation, and test fixtures. Specimen sizes and fixtures were chosen to provide a balance between practical configurations and resulting errors, as discussed in MIL-STD 1942 (MR) and Refs (1) and (2).⁵ Specific fixture and specimen configurations were designated in order to permit ready comparison of data without the need for Weibull-size scaling.

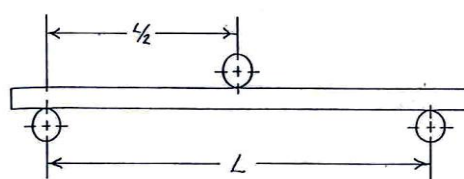
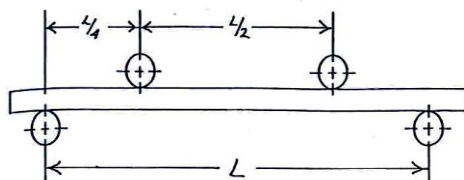
4.4 The flexural strength of a ceramic material is dependent on both its inherent resistance to fracture and the presence of defects. Analysis of a fracture surface, fractography, though beyond the scope of this test method, is highly recommended for all purposes, especially for design data as discussed in MIL-STD-1942 (MR) and Refs (2-5).

5. Interferences

5.1 The effects of time-dependent phenomena, such as stress corrosion or slow crack growth on strength tests conducted at ambient temperature, can be meaningful even for the relatively short times involved during testing. Such influences must be considered if flexure tests are to be used to generate design data.

5.2 Surface preparation of test specimens can introduce machining flaws which may have a pronounced effect on flexural strength. Machining damage imposed during specimen preparation can be either a random interfering factor, or an inherent part of the strength characteristic to be measured. Surface preparation can also lead to residual stresses. Universal or standardized test methods of surface preparation do not exist. It should be understood that final machining steps may or may not negate machining damage

⁵ The boldface numbers in parentheses refer to the references at the end of this method.

 C 1161


NOTE—Configuration:
 A: $L = 20$ mm
 B: $L = 40$ mm
 C: $L = 80$ mm

FIG. 1 The Four-Point- $1/4$ Point and Three-Point Fixture Configuration

introduced during the early course or intermediate machining.

6. Apparatus

6.1 *Loading*—Specimens may be loaded in any suitable testing machine provided that uniform rates of direct loading can be maintained. The load-measuring system shall be free of initial lag at the loading rates used and shall be equipped with a means for retaining read-out of the maximum load applied to the specimen. The accuracy of the testing machine shall be in accordance with Practices E 4 but within 0.5 %.

6.2 *Four-Point Flexure*—Four-point- $1/4$ point fixtures (Fig. 1) shall have support and loading spans as shown in Table 1.

6.3 *Three-Point Flexure*—Three-point fixtures (Fig. 1) shall have a support span as shown in Table 1.

6.4 *Bearings*—Three- and four-point flexure:

6.4.1 Cylindrical bearing edges shall be used for the support of the test specimen and for the application of load. The cylinders shall be made of hardened steel which has a hardness no less than HRC 40 or which has a yield strength no less than 1240 MPa (~ 180 ksi). Alternatively, the cylinders may be made of a ceramic with an elastic modulus between 2.0 and 4.0×10^5 MPa (30 – 60×10^6 psi) and a flexural strength no less than 275 MPa (~ 40 ksi). The portions of the test fixture that support the bearings may need to be hardened to prevent permanent deformation. The cylindrical bearing length shall be at least three times the specimen width. The above requirements are intended to ensure that ceramics with strengths up to 1400 MPa (~ 200 ksi) and elastic moduli as high as 4.8×10^5 MPa (70×10^6 psi) can be tested without fixture damage. Higher strength

TABLE 1 Fixture Spans

Configuration	Support Span (L), mm	Loading Span, mm
A	20	10
B	40	20
C	80	40

TABLE 2 Nominal Bearing Diameters

Configuration	Diameter, mm
A	2.0 to 2.5
B	4.5
C	9.0

TABLE 3 Specimen Size

Configuration	Width (b), mm	Depth (d), mm	Length (L), min, mm
A	2.0	1.5	25
B	4.0	3.0	45
C	8.0	6.0	90

and stiffer ceramic specimens may require harder bearings.

6.4.2 The bearing cylinder diameter shall be approximately 1.5 times the beam depth of the test specimen size employed. See Table 2.

6.4.3 The bearing cylinders shall be carefully positioned such that the spans are accurate within ± 0.10 mm. The load application bearing for the three-point configurations shall be positioned midway between the support bearing within ± 0.10 mm. The load application (inner) bearings for the four-point configurations shall be centered with respect to the support (outer) bearings within ± 0.10 mm.

6.4.4 The bearing cylinders shall be free to rotate in order to relieve frictional constraints (with the exception of the middle-load bearing in three-point flexure which need not rotate). This can be accomplished by mounting the cylinders in needle bearing assemblies, or more simply by mounting the cylinders as shown in Figs. 2 and 3. Note that the outer-support bearings roll *outward* and the inner-loading bearings roll *inward*.

6.5 *Semiarticulating-Four-Point Fixture*—Specimens prepared in accordance with the parallelism requirements of 7.1 may be tested in a semiarticulating fixture as illustrated in Fig. 2. The bearing cylinders themselves must be parallel to each other to within 0.015 mm (over their length).

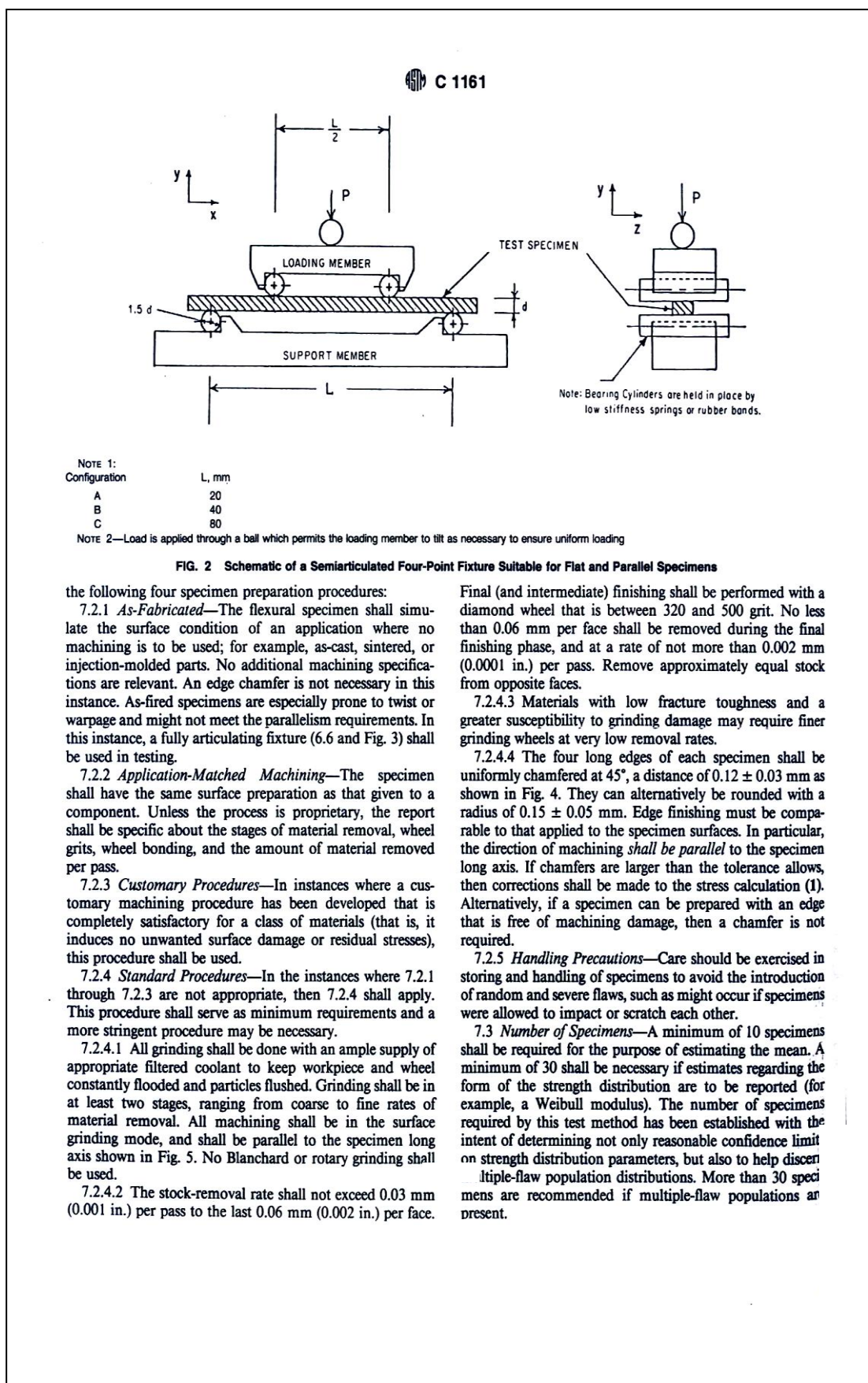
6.6 *Fully Articulating-Four-Point Fixture*—Specimens that are as-fired, heat treated, or oxidized often have slight twists or unevenness. Specimens which do not meet the parallelism requirements of 7.1 shall be tested in a fully articulating fixture as illustrated in Fig. 3.

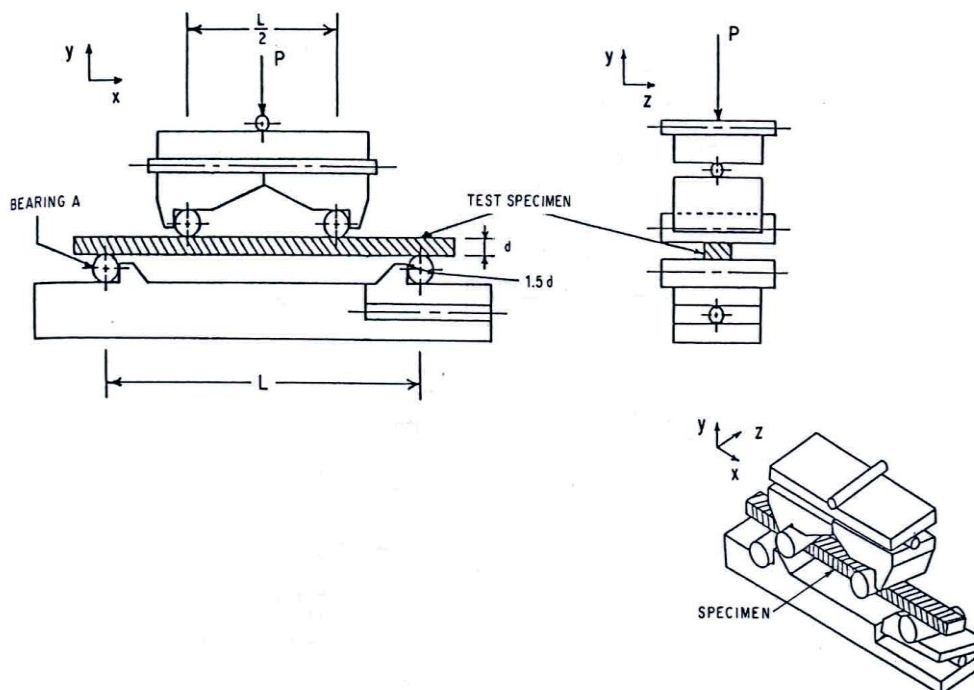
6.7 The fixture shall be stiffer than the specimen, so that most of the crosshead travel is imposed onto the specimen.

7. Specimen

7.1 *Specimen Size*—Dimensions are given in Table 3 and shown in Fig. 4. Cross-sectional dimensional tolerances are ± 0.13 mm for B and C specimens, and ± 0.05 mm for A. The parallelism tolerances on the four longitudinal faces are 0.015 mm for A and B and 0.03 mm for C. The two end faces need not be precision machined.

7.2 *Specimen Preparation*—Depending upon the intended application of the flexural strength data, use one of



 C 1161


NOTE 1:

Configuration	L, mm
A	20
B	40
C	80

NOTE 2—Bearing A is fixed so that it will not pivot about the x axis. The other three bearings are free to pivot about the x axis.

FIG. 3 Schematic of a Fully Articulating Four-Point Fixture Suitable for Twisted or Uneven Specimens

8. Procedure

8.1 Test specimens on their appropriate fixtures in specific testing configurations. Test specimens Size A on either the four-point A fixture or the three-point A fixture. Similarly, test B specimens on B fixtures, and C specimens on C fixtures. A fully articulating fixture is required if the specimen parallelism requirements cannot be met. An alternative procedure with a D specimen is given in the Appendix.

8.2 Carefully place each specimen into the test fixture to preclude possible damage and to ensure alignment of the specimen in the fixture. In particular, there should be an equal amount of overhang of the specimen beyond the outer bearings and the specimen should be directly centered below the axis of the applied load.

8.3 Slowly apply the load at right angles to the fixture. The maximum permissible stress in the specimen due to initial load shall not exceed 25 % of the mean strength. Inspect the points of contact between the bearings and the specimen to ensure even line loading and that no dirt or contamination is present. If uneven line loading of the specimen occurs, use fully articulating fixtures.

8.4 Mark the specimen to identify the points of load application and also so that the tensile and compression faces

can be distinguished. Carefully drawn pencil marks will suffice.

8.5 Put cotton, crumpled tissues, or other appropriate material around specimen to prevent pieces from flying out of the fixtures upon fracture. This step may help ensure operator's safety and preserve primary fracture pieces for subsequent fractographic analysis.

8.6 *Loading Rates*—The crosshead rates are chosen so that the strain rate upon the specimen shall be of the order of $1.0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

8.6.1 The strain rate for either the three- or four-point- $1/4$ point mode of loading is as follows:

$$\dot{\epsilon} = 6 ds/L^2$$

where:

$\dot{\epsilon}$ = strain rate,

TABLE 4 Crosshead Speeds for Displacement-Controlled Testing Machine

Configuration	Crosshead Speeds, mm/min
A	0.2
B	0.5
C	1.0

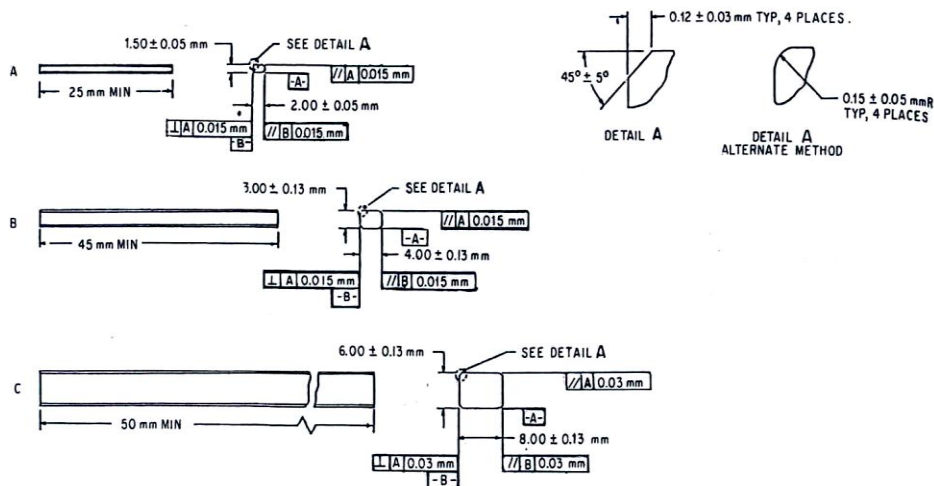
 C 1161


FIG. 4 The Standard Test Specimens

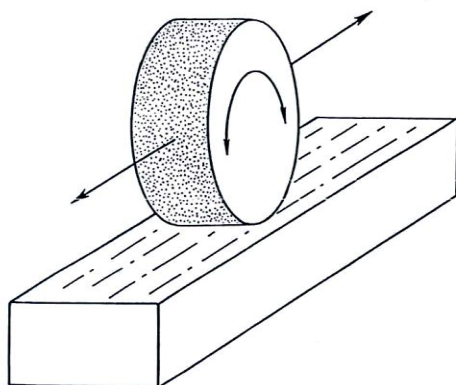


FIG. 5 Surface Grinding Parallel to the Specimen Longitudinal Axis

d = specimen thickness,
 s = crosshead speed, and
 L = outer (support) span.

8.6.2 Crosshead speeds for the different testing configurations are given in Table 4.

8.6.3 Times to failure for typical ceramics will range from 3 to 30 s. It is assumed that the fixtures are relatively rigid and that most of the testing-machine crosshead travel is imposed as strain on the test specimen.

8.7 *Breakload*—Measure the breakload with an accuracy of $\pm 0.5\%$.

8.8 *Specimen Dimension*—Determine the thickness and width of each specimen to within 0.0025 mm (0.0001 in.). In

order to avoid damage in the critical area, it is recommended that measurement be made after the specimen has broken at a point near the fracture origin. It is highly recommended to retain and preserve all primary fracture fragments for fractographic analysis.

8.9 Determine the relative humidity in accordance with Test Method E 337.

8.10 The occasional use of a strain-gaged specimen is recommended to verify that there is negligible error in stress, in accordance with 11.2.

9. Calculation

9.1 The standard formula for the strength of a beam in four-point- $1/4$ point flexure is as follows:

$$S = \frac{3 PL}{4 bd^2} \quad (1)$$

where:

P = breakload,
 L = outer (support) span,
 b = specimen width, and
 d = specimen thickness.

9.2 The standard formula for the strength of a beam in three-point flexure is as follows:

$$S = \frac{3 PL}{2 bd^2} \quad (2)$$

9.3 Equations 1 and 2 shall be used for the reporting of results and are the common equations used for the flexure strength of a specimen.

NOTE 1—It should be recognized however, that Eqs 1 and 2 do not necessarily give the stress that was acting directly upon the flaw that caused failure. (In some instances, for example, for fracture mirror or fracture toughness calculations, the fracture stress must be corrected for subsurface origins and breaks outside the gage length.)

 C 1161

NOTE 2—The conversion between pounds per square inch (psi) and megapascals (MPa) is included for convenience (145.04 psi = 1 MPa; therefore, 100 000 psi = 100 ksi = 689.5 MPa.)

10. Report

10.1 Test reports shall include the following:

10.1.1 Test configuration and specimen size used.

10.1.2 The number of specimens (n) used.

10.1.3 All relevant material data including vintage data or billet identification data. (Did all specimens come from one billet?) As a minimum, the date the material was manufactured shall be reported.

10.1.4 Exact method of specimen preparation, including all stages of machining.

10.1.5 Heat treatments or exposures, if any.

10.1.6 Test environment including humidity (Test Method E 337) and temperature.

10.1.7 Strain rate or crosshead rate.

10.1.8 Report the strength of every specimen in megapascals (pounds per square inch) to three significant figures.

10.1.9 Mean (\bar{S}) and standard deviation (SD) where:

$$\bar{S} = \frac{\sum_1^n S}{n} \quad (3)$$

$$SD = \sqrt{\frac{\sum_1^n (S - \bar{S})^2}{(n - 1)}} \quad (4)$$

10.1.10 Report of any deviations and alterations from the procedures described in this test method.

11. Precision and Bias

11.1 The flexure strength of a ceramic is not a deterministic quantity, but will vary from one specimen to another. There will be an inherent statistical scatter in the results for finite sample sizes (for example, 30 specimens). Weibull statistics can model this variability as discussed in Refs (1) and (6–10). This test method has been devised so that the precision is very high and the bias very low compared to the inherent variability of strength of the material.

11.2 Experimental Errors:

11.2.1 The experimental errors in the flexure test have been thoroughly analyzed and documented in Ref (1). The specifications and tolerances in this test method have been chosen such that the individual errors are typically less than 0.5 % each and the total error is probably less than 3 % for

four-point configurations B and C. (A conservative upper limit is of the order of 5 %.) This is the maximum possible error in stress for an individual specimen.

11.2.2 The error due to cross-section reduction associated with chamfering the edges can be of the order of 1 % for configuration B and less for configuration C in either three or four-point loadings, as discussed in Ref (1). The chamfer sizes in this test method have been reduced relative to those allowed in MIL-STD-1942 (MR). Chamfers larger than specified in this test method shall require a correction to stress calculations as discussed in Ref (1).

11.2.3 Configuration A is somewhat more prone to error which is probably greater than 5 % in four-point loading. Chamfer error due to reduction of cross-section areas is 4.1 %. For this reason, this configuration is not recommended for design purposes, but only for characterization and materials development.

11.3 An intralaboratory comparison of strength values of a high purity (99.9 %) sintered alumina was held (7). Three different individuals with three different universal testing machines on three different days compared the strength of lots of 30 specimens from a common batch of material. Three different fixtures, but of a common design, were used. The mean strengths varied by a maximum of 2.4 % and the Weibull moduli by a maximum of 27 % (average of 11.4). Both variations are well within the inherent scatter predicted for sample sizes of 30 as shown in Refs (1), (7), and (9).

11.4 An interlaboratory comparison of strength of the same alumina as cited in 11.3 was made between two laboratories. A 1.3 % difference in the mean and an 18 % difference in Weibull modulus was observed, both of which are well within the inherent variability of the material.

11.5 An interlaboratory comparison of strength of a different alumina and of a silicon nitride was made between seven international laboratories. Reference (7) is a comprehensive report on this study which tested over 2000 specimens. Experimental results for strength variability on B specimens, in both three- and four-point testing, were generally consistent with analytical predictions of Ref (9). For a material with a Weibull modulus of 10, estimates of the mean (or characteristic strength) for samples of 30 specimens will have a coefficient of variance of 2.2 %. The coefficient of variance for estimates of the Weibull modulus is 18 %.

12. Keywords

12.1 advanced ceramics; flexural strength; four-point flexure; three-point flexure

C 1161

APPENDIX

(Nonmandatory Information)

X1. ALTERNATIVE PROCEDURE

X1.1 An alternative procedure is given in the following paragraphs. This alternate procedure may be used when the procedures in the main text are not suitable.

X1.2 *Fixture Spans*—A support span of 38.10 mm (1.5 in.) shall be used for three- or four-point loading, and a loading span of 19.05 mm (0.75 in.) shall be used for the four-point loading.

X1.3 *Bearing Diameter*—A bearing diameter of 4.5 to 5.0 mm diameter shall be used.

X1.4 *Specimen Size*—The specimen size D shall be as given in Fig. X1.1. The width is 6.35 mm (0.25 in.); the

thickness, 3.18 mm (0.125 in.) and the length greater than 45 mm (1.8 in.).

X1.5 *Crosshead Speed*—Crosshead speed shall be 0.5 mm/min (0.02 in./min).

X1.6 All other testing procedures and tolerances are as specified in the main text for the B configuration.

X1.7 *Precision and Bias*—Data on precision and bias obtained during an interlaboratory round robin study of the flexure strength of a sintered silicon nitride will be published soon. This study was conducted as a subtask of a larger International Energy Agency (IEA) round robin effect (11).

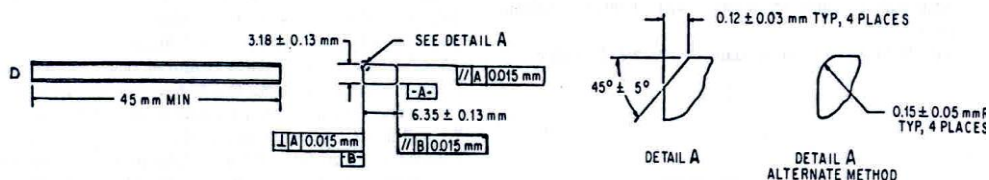


FIG. X1.1 The Alternative 'D' Test Specimen

REFERENCES

- (1) Baratta, F. I., Quinn, G. D., and Matthews, W. T., "Errors Associated With Flexure Testing of Brittle Materials," U.S. Army MTL TR 87-35, July 1987.
- (2) Quinn, G. D., Baratta, F. I., and Conway, J. A., "Commentary on U.S. Army Standard Test Method for Flexural Strength of High Performance Ceramics at Ambient Temperature," U.S. Army AMMRC 85-21, August 1985.
- (3) Hoagland, R., Marshall, C., and Duckworth, W., "Reduction of Errors in Ceramic Bend Tests," *Journal of the American Ceramic Society*, Vol 59, No. 5-6, May-June, 1976, pp. 189-192.
- (4) Quinn, G. D., and Baratta, F. I., "Flexure Data, Can It Be Used For Ceramics Part Design?" *Advanced Materials and Processes*, December 1985, pp. 31-35.
- (5) Quinn, G. D., "Properties Testing and Materials Evaluation," *Ceramic Engineering and Science Proceedings*, Vol 5, May-June 1984, pp. 298-311.
- (6) Quinn, G. D., "Fractographic Analysis and the Army Flexure Test Method," *Fractography of Glass and Ceramics*, Vol 22 of *Advances in Ceramics*, American Ceramic Society, 1988, pp. 314-334.
- (7) Quinn, G. D., "Flexure Strength of Advanced Ceramics—A Round Robin Exercise," U.S. Army MTL TR 89-62, July 1989.
- (8) Davies, D. G. S., "The Statistical Approach to Engineering Design in Ceramics," *Proceedings of the British Ceramic Society*, Vol 22, 1979, pp. 429-452.
- (9) Ritter, J. Jr., Bandyopadhyay, N., and Jakus, K., "Statistical Reproducibility of the Dynamic and Static Fatigue Experiments," *Ceramic Bulletin*, Vol 60, No. 8, 1981, pp. 798-806.
- (10) Weibull, W., "Statistical Distribution Function of Wide Applicability," *Journal of Applied Mechanics*, Vol 18, 1951, p. 293.
- (11) Tennery, V., "International Energy Agency Annex II," *Ceramic Technology Newsletter*, Number 23, April-June 1989.

The American Society for Testing and Materials takes no position respecting the validity of any patent rights asserted in connection with any item mentioned in this standard. Users of this standard are expressly advised that determination of the validity of any such patent rights, and the risk of infringement of such rights, are entirely their own responsibility.

This standard is subject to revision at any time by the responsible technical committee and must be reviewed every five years and if not revised, either reapproved or withdrawn. Your comments are invited either for revision of this standard or for additional standards and should be addressed to ASTM Headquarters. Your comments will receive careful consideration at a meeting of the responsible technical committee, which you may attend. If you feel that your comments have not received a fair hearing you should make your views known to the ASTM Committee on Standards, 100 Barr Harbor Drive, West Conshohocken, PA 19428.



Designation: C 1327 - 96a

Standard Test Method for Vickers Indentation Hardness of Advanced Ceramics¹

This standard is issued under the fixed designation C 1327; the number immediately following the designation indicates the year of original adoption or, in the case of revision, the year of last revision. A number in parentheses indicates the year of last reappraisal. A superscript epsilon (ϵ) indicates an editorial change since the last revision or reappraisal.

1. Scope

1.1 This test method covers the determination of the Vickers indentation hardness of advanced ceramics.

1.2 *This standard does not purport to address all of the safety concerns, if any, associated with its use. It is the responsibility of the user of this standard to establish appropriate safety and health practices and determine the applicability of regulatory limitations prior to use.*

2. Referenced Documents

2.1 ASTM Standards:

E 4 Practices for Force Verification of Testing Machines²

E 177 Practice for Use of the Terms Precision and Bias in ASTM Test Methods³

E 380 Practice for Use of the International System of Units (SI) (the Modernized Metric System)³

E 384 Test Method for Microhardness of Materials²

E 691 Practice for Conducting an Interlaboratory Study to Determine the Precision of a Test Method³

2.2 European Standard:

CEN ENV 843-4 Advanced Technical Ceramics, Monolithic Ceramics, Mechanical Properties at Room Temperature, Part 4: Vickers, Knoop and Rockwell Superficial Hardness⁴

2.3 Japanese Standard:

JIS R 1610 Testing Method for Vickers Hardness of High Performance Ceramics⁵

2.4 ISO Standard:

ISO 6507/2 Metallic Materials—Hardness test—Vickers test—Part 2: HV0.2 to less than HV5⁶

3. Terminology

3.1 Definition:

3.1.1 *Vickers hardness number (HV), n*—the number obtained by dividing the applied load in kilograms-force by the surface area of the indentation in square millimetres computed from the mean of the measured diagonals of the indentation. It is assumed that the indentation is an imprint of the undeformed indenter.

4. Summary of Test Method

4.1 This test method describes an indentation hardness test using a calibrated machine to force a pointed, square base, pyramidal diamond indenter having specified face angles, under a predetermined load, into the surface of the material under test and to measure the surface-projected diagonals of the resulting impression after removal of the load.

NOTE 1—A general description of the Vickers indentation hardness test is given in Test Method E 384. The present method is very similar, has most of the same requirements, and differs only in areas required by the special nature of advanced ceramics. This test method also has many elements in common with standards ENV 843-4 and JIS R 1610, which are also for advanced ceramics.

5. Significance and Use

5.1 For advanced ceramics, Vickers indenters are used to create indentations whose surface-projected diagonals are measured with optical microscopes. The Vickers indenter creates a square impression from which two surface-projected diagonal lengths are measured. Vickers hardness is calculated from the ratio of the applied load to the area of contact of the four faces of the undeformed indenter. (In contrast, Knoop indenters are also used to measure hardness, but Knoop hardness is calculated from the ratio of the applied load to the projected area on the specimen surface.)

5.2 Vickers indentation hardness is one of many properties that is used to characterize advanced ceramics. Attempts have been made to relate Vickers indentation hardness to other hardness scales, but no generally accepted methods are available. Such conversions are limited in scope and should be used with caution, except for special cases where a reliable basis for the conversion has been obtained by comparison tests.

5.3 Vickers indentation diagonal lengths are approximately 2.8 times shorter than the long diagonal of Knoop indentations, and the indentation depth is approximately 1.5 times deeper than Knoop indentations made at the same load.

5.4 Vickers indentations are influenced less by specimen surface flatness, parallelism, and surface finish than Knoop indentations, but these parameters must be considered nonetheless.

5.5 Vickers indentations are much more likely to cause cracks in advanced ceramics than Knoop indentations. The cracks may influence the measured hardness by fundamentally altering the deformation processes that contribute to the formation of an impression, and they may impair or preclude measurement of the diagonal lengths due to excessive damage at the indentation tips or sides.

5.6 A full hardness characterization includes measure-

¹ This test method is under the jurisdiction of ASTM Committee C-28 on Advanced Ceramics and is the direct responsibility of Subcommittee C28.01 on Properties and Performance.

Current edition approved Dec. 10, 1996. Published February 1997. Originally published as C 1327 - 96. Last previous edition C 1327 - 96.

² *Annual Book of ASTM Standards*, Vol 03.01.

³ *Annual Book of ASTM Standards*, Vol 14.02.

⁴ Available from European Committee for Standardization, Brussels, Belgium.

⁵ Available from Japanese Standards Association, Tokyo, Japan.

⁶ Available from International Standards Organization, Geneva, Switzerland.

C 1327

ments over a broad range of indentation loads. A comprehensive characterization of this type is recommended but is beyond the scope of this test method, which measures hardness at a single, designated load.

6. Interferences

6.1 Cracking from the indentation tips can interfere with determination of tip location and thus the diagonal length measurements.

6.2 Cracking or spalling around the Vickers impression may occur and alter the shape and clarity of the indentation, especially for coarse-grained ceramics whereby grains may cleave and dislodge. The cracking may occur in a time-dependent manner (minutes or hours) after the impression is made.

6.3 Porosity (either on or just below the surface) may interfere with measuring Vickers hardness, especially if the indentation falls directly onto a large pore or if the indentation tip falls in a pore.

6.4 At higher magnifications in the optical microscope, it may be difficult to obtain a sharp contrast between the indentation tip and the polished surface of some advanced ceramics. This may be overcome by careful adjustment of the lighting as discussed in Test Method E 384.

7. Apparatus

7.1 Testing Machines:

7.1.1 There are two general types of machines available for making this test. One type is a self-contained unit built for this purpose, and the other type is an accessory available to existing microscopes. Usually, this second type is fitted on an inverted-stage microscope. Descriptions of the various machines are available (1-3).⁷

7.1.2 Design of the machine should be such that the loading rate, dwell time, and applied load can be set within the limits set forth in 10.5. It is an advantage to eliminate the human element whenever possible by appropriate machine design. The machine should be designed so that vibrations induced at the beginning of a test will be damped out by the time the indenter touches the sample.

7.1.3 The calibration of the balance beam should be checked monthly or as needed. Indentations in standard reference materials may also be used to check calibration when needed.

7.2 Indenter:

7.2.1 The indenter shall meet the specifications for Vickers indenters. See Test Method E 384. The four edges formed by the four faces of the indenter shall be sharp. Chamfered edges (as in Ref (4)) are not permitted. The tip offset shall be not more than 0.5 μm in length.

7.2.2 Figure 1 shows the indenter. The depth of the indentation is $\frac{1}{2}$ the length of the diagonal. The indenter has an angle between opposite faces of $136^\circ 0 \text{ min} (\pm 30 \text{ min})$.

7.2.3 The diamond should be examined periodically if it is loose in the mounting material, chipped, or cracked shall be replaced.

⁷ The boldface numbers in parentheses refer to the list of references at the end of this test method.

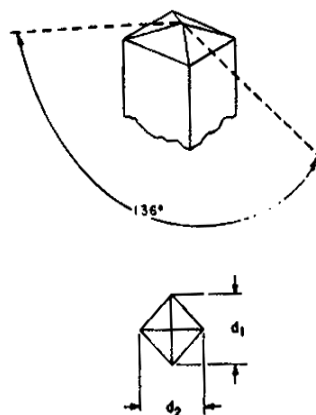


FIG. 1 Vickers Indenter

NOTE 2—This requirement is from Test Method E 384 and is especially pertinent to Vickers indenters used for advanced ceramics. Vickers indenters are often used at high loads in advanced ceramics in order to create cracks. Such usage can lead to indenter damage. The diamond indenter can be examined with a scanning electron microscope, or indents can be made into soft copper to help determine if a chip or crack is present.

7.3 Measuring Microscope:

7.3.1 The measurement system shall be constructed so that the length of the diagonals can be determined with errors not exceeding $\pm 0.0005 \text{ mm}$.

NOTE 3—Stage micrometres with uncertainties less than this should be used to establish calibration constants for the microscope. See Test Method E 384. Ordinary stage micrometres, which are intended for determining the approximate magnification of photographs, may be too coarsely ruled or may not have the required accuracy and precision.

7.3.2 The numerical aperture (NA) of the objective lens shall be between 0.65 and 0.90.

NOTE 4—The apparent length of a Vickers indentation will increase as the resolving power and NA of a lens increases. The variation is much less than that observed in Knoop indentations, however (2, 5, 6). The range of NA specified by this test method corresponds to 40 to 100 \times objective lenses. The higher power lenses may have higher resolution, but the contrast between the indentation tips and the polished surface may be less.

7.3.3 A filter may be used to provide monochromatic illumination. Green filters have proved to be useful.

8. Preparation of Apparatus

8.1 *Verification of Load*—Most of the machines available for Vickers hardness testing use a loaded beam. This beam shall be tested for zero load. An indentation should not be visible with zero load, but the indenter should contact the sample. Methods of verifying the load application are given Practices E 4.

8.2 *Separate Verification of Load, Indenter, and Measuring Microscope*—Procedures in Test Method E 384, Section 14, may be followed.

8.3 *Verification by Standard Reference Materials*—Standard reference blocks, SRM No. 2831, of tungsten carbide that are available from the National Institute of Standards

 C 1327

and Technology⁸ can be used to verify that an apparatus produces a Vickers hardness within $\pm 5\%$ of the certified value.

9. Test Specimens

9.1 The Vickers indentation hardness test is adaptable to a wide variety of advanced ceramic specimens. In general, the accuracy of the test will depend on the smoothness of the surface and, whenever possible, ground and polished specimens should be used. The back of the specimen shall be fixed so that the specimen cannot rock or shift during the test.

9.1.1 *Thickness*—As long as the specimen is over ten times as thick as the indentation depth, the test will not be affected. In general, if specimens are at least 0.50 mm thick, the hardness will not be affected by variations in the thickness.

9.1.2 *Surface Finish*—Specimens should have a ground and polished surface. The roughness should be less than 0.1 μm rms. However, if one is investigating a surface coating or treatment, one cannot grind and polish the specimen.

NOTE 5—This requirement is necessary to ensure that the surface is flat and that the indentation is sharp. Residual stresses from polishing are of less concern for most advanced ceramics than for glasses or metals. References (7) and (8) report that surfaces prepared with 1 μm or finer diamond abrasive had no effect on measured ceramic hardness. Hardness was only affected when the surface finish had an optically resolvable amount of abrasive damage (7). (Extra caution may be appropriate during polishing of transformation toughening ceramics, such as some zirconias, since the effect upon hardness is not known.)

10. Procedure

10.1 *Specimen Placement*—Place the specimen on the stage of the machine so that the specimen will not rock or shift during the measurement. The specimen surface shall be clean and free of any grease or film.

10.2 Specimen Leveling:

10.2.1 The surface of the specimen being tested shall lie in a plane normal to the axis of the indenter. The angle of the indenter and specimen surface should be within 2° perpendicular.

NOTE 6—Greater amounts of tilting produce nonuniform indentations and invalid test results. A 2° tilt will cause an asymmetrical indentation which is just noticeable, and will cause a 1% error in hardness (9).

10.2.2 If one leg of a diagonal is noticeably longer than the other leg of the same diagonal, resulting in a deformed indentation, misalignment is probably present and should be corrected before proceeding with any measurements. See Test Method E 384.

10.2.3 Leveling the specimen is facilitated if one has a leveling device.⁹

10.3 *Magnitude of Test Load*—A test load of 9.81 N (1 kgf) is specified. If another load is used because of a special

requirement, or due to cracking problems at 9.81 N, then the reporting procedure of 12.6 shall be used.

10.4 *Clean the Indenter*—The indenter shall be cleaned prior to and during a test series. A cotton swab with ethanol, methanol, or isopropanol may be used. Indenting into soft copper also may help remove debris.

NOTE 7—Ceramic powders or fragments from the ceramic test piece can adhere to the diamond indenter.

10.5 Application of Test Load:

10.5.1 Start the machine smoothly. The rate of indenter motion prior to contact with the specimen shall be 0.015 to 0.070 mm/s. If the machine is loaded by an electrical system or a dash-pot lever system, it should be mounted on shock absorbers which damp out all vibrations by the time the indenter touches the specimen.

NOTE 8—This rate of loading is consistent with Test Method E 384.

10.5.2 The time of application of the full test load shall be 15 s (± 2) unless otherwise specified. After the indenter has been in contact with the specimen from this required dwell time, raise it carefully off the specimen to avoid a vibration impact.

10.5.3 The operator shall not bump or inadvertently contact the test machine or associated support (for example, the table) during the period of indenter contact with the specimen.

10.6 *Spacing of Indentations*—Allow a distance of at least four diagonal lengths between the centers of the indentations as illustrated in Fig. 2. If there is cracking from the indentations, the spacing shall be increased to at least five times the length of the cracks, as shown in Fig. 2.

10.7 Acceptability of Indentations:

10.7.1 If there is excessive cracking from the indentation tips and sides, or the indentation is asymmetric, the indent shall be rejected for measurement. Figure 3 provides guid-

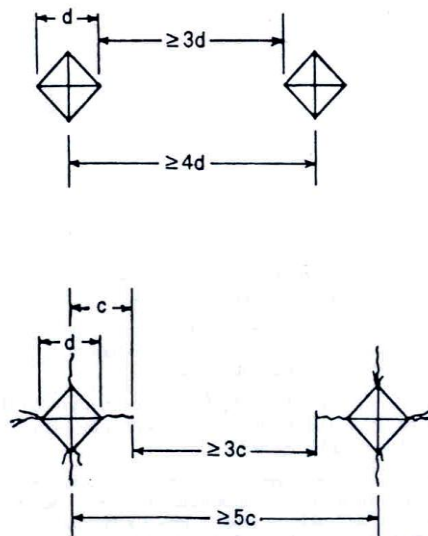


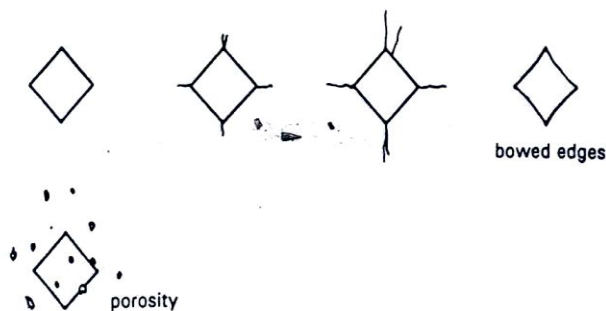
FIG. 2 Closest Permitted Spacing for Vickers Indentations

⁸ National Institute of Standards and Technology, Standard Reference Materials Program, Gaithersburg, MD 20899.

⁹ The sole source of supply of the apparatus known to the committee at this time is the Tukon Tester leveling device, available from the Wilson Division of Instron Corp. If you are aware of alternative suppliers, please provide this information to ASTM Headquarters. Your comments will receive careful consideration at a meeting of the responsible technical committee, which you may attend.

 C 1327

ACCEPTABLE INDENTATIONS



UNACCEPTABLE INDENTATIONS

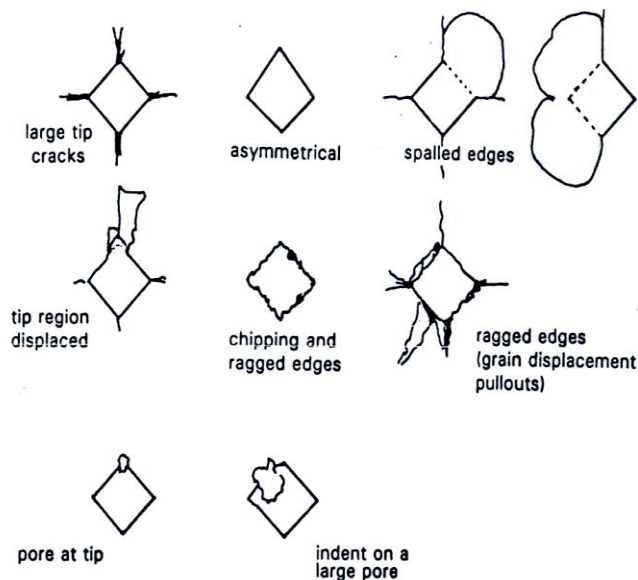


FIG. 3 Guidelines for the Acceptance of Indentations

ance in this assessment. If this occurs on most indentations, a lower indentation load (recommended 4.90 N) may be tried.

NOTE 9—If the indentations are still not acceptable, this test method shall not be used to measure hardness. It is recommended that hardness be evaluated by the Knoop hardness method.

10.7.2 If an indentation tip falls in a pore, the indentation shall be rejected. If the indentation lies in or on a large pore, the indent shall be rejected.

NOTE 10—In many ceramics, porosity may be small and finely distributed. The indentations will intersect some porosity. The measured hardness in such instances properly reflects a diminished hardness relative to the fully dense advanced ceramic. The intent of the restrictions in 10.6 is to rule out obviously unsatisfactory or atypical

indentations for measurement purposes.

10.7.3 If the impression has an irregularity that indicates the indenter is chipped or cracked, the indent shall be rejected and the indenter shall be replaced.

10.8 In some materials, cracking around the indent may occur in a time dependent manner. If this occurs, the indentation size measurements specified in Section 11 should be made as soon as is practical after the indentation is made. That is, each indent should be measured immediately after it is made (instead of making five or ten indentations and then measuring them).

10.9 *Location of Indentations*—Indentations shall be made in representative areas of the advanced ceramic

 C 1327

microstructure. They shall not be restricted to high density regions if such regions exist.

10.10 *Number of Indentations*—For homogeneous and fully dense advanced ceramics, at least five and preferably ten acceptable indentations shall be made. If the ceramic is multiphase, not homogeneous, or not fully dense, ten acceptable indentations shall be made.

11. Measurement of Indentation

11.1 The accuracy of the test method depends to a very large extent on this measurement, as follows:

11.1.1 If the measuring system contains a light source, take care to use the system only after it has reached equilibrium temperature. This is because the magnification of a microscope depends on the tube length.

11.1.2 Calibrate the measuring system carefully with an accurate and precision stage micrometer or with an optical grating.

11.1.3 Adjust the illumination and focusing conditions carefully as specified in Test Method E 384 to obtain the optimum view and clarity of the impression. Proper focus and illumination are critical for accurate and precise readings. Both indentation tips shall be in focus at the same time. Do not change the focus once the measurement of the diagonal length has begun.

NOTE 11—The lighting intensity and the settings of the field and aperture diaphragms can have a noticeable effect upon the apparent location of the tips in Vickers indentations. Consult the manufacturer's guidelines for optimum procedures. Additional information is presented in Test Method E 384. In general, the field diaphragm can be closed so that it barely enters or just disappears from the field of view. The aperture diaphragm can be closed in order to reduce glare and sharpen the image, but it should not be closed so much as to cause diffraction that distorts the edges of the indentation.

NOTE 12—Uplift and curvature of the sides of the impressions may be substantial in impressions in advanced ceramics, which may cause the sides of the impression to be slightly out of focus. The tips of the impression shall be focused on for measurement of the indentation diagonals. It may be helpful to focus on a small microstructural feature on the flat specimen surface just beyond the indentation tips.

11.1.4 If either a measuring microscope or a filar micrometer eyepiece is used, always rotate the drum in the same direction to eliminate backlash errors.

11.1.5 Follow the manufacturer's guidelines for the use of crosshairs or graduated lines. To eliminate the influence of the thickness of the line, always use the same edge of the crosshair or graduation line. CAUTION—Serious systematic errors can occur due to improper crosshair usage. Procedures vary considerably between different equipment. In nearly all instances, the crosshairs should not be placed entirely over or fully cover the indentation tip as shown in Fig. 4a. The indentation tip should be just visible in the fringe of light on the side of the crosshair or graduated line as shown in Fig. 4b or 4c. In some measuring systems with twin crosshairs, the measurement is made with the inside edge of the two lines as shown in Fig. 4b. In other measuring systems, particularly those with a single moveable crosshair, the measurement is made with the same side of the crosshair as shown in Fig. 4c.

11.1.6 Read the two diagonals of the indent to within 0.00025 mm and determine the average of the diagonal lengths.

11.1.7 Use the same filters in the light system at all times. Usually a green filter is used.

11.1.8 For transparent or translucent ceramics, where contrast is poor, the specimen may be coated (for example, a gold/palladium coating) to improve the measurability of the indents (4). Such coatings shall be less than 50 nm thick and shall be applied after the indentations have been made. Never indent into coatings made to enhance visibility.

12. Calculation

12.1 Vickers hardness may be calculated and reported either in units of GPa (12.2) or as Vickers hardness number (12.3).

12.2 The Vickers hardness with units of GPa is computed as follows:

$$HV = 0.0018544 (P/d^2) \quad (1)$$

where:

P = load, N, and

d = average length of the two diagonals of the indentation, mm.

NOTE 13—This computation and set of units are in accordance with the recommendations of Practice E 380.

12.3 The Vickers hardness number is computed as follows:

$$HV = 1.8544 (P/d^2) \quad (2)$$

where:

P = load, kgf, and

d = average length of the two diagonals of the indentation, mm.

NOTE 14—This computation is consistent with Test Method E 384.

Alternately, the Vickers hardness number also may be computed as follows:

$$HV = (0.102)(1.8544)(P/d^2) \quad (3)$$

where:

P = load, N, and

d = average length of the two diagonals of the indentation, mm.

NOTE 15—This computation is consistent with ISO 6507/2, ENV 843-4, and JIS R 1610.

NOTE 16—Equations 2 and 3 compute the Vickers hardness number, which is a dimensionless number; for example, $HV = 1500$. HV formerly had been assigned units of kgf/mm². Equations 2 and 3 produce the same Vickers hardness number.

NOTE 17—The factor 0.102 in Eq 3 becomes necessary through the introduction of the SI unit newton for the test force instead of kilogram-force to avoid changing the value of the Vickers hardness number from its traditional units.

12.4 The mean hardness, \overline{HV} , is:

$$\overline{HV} = \frac{\sum HV_n}{n} \quad (4)$$

where:

HV_n = HV obtained from n th indentation and

n = number of indentations.

12.5 The standard deviation, S , is:

$$S = \sqrt{\frac{\sum (\overline{HV} - HV_n)^2}{n - 1}} \quad (5)$$

ISO C 1327

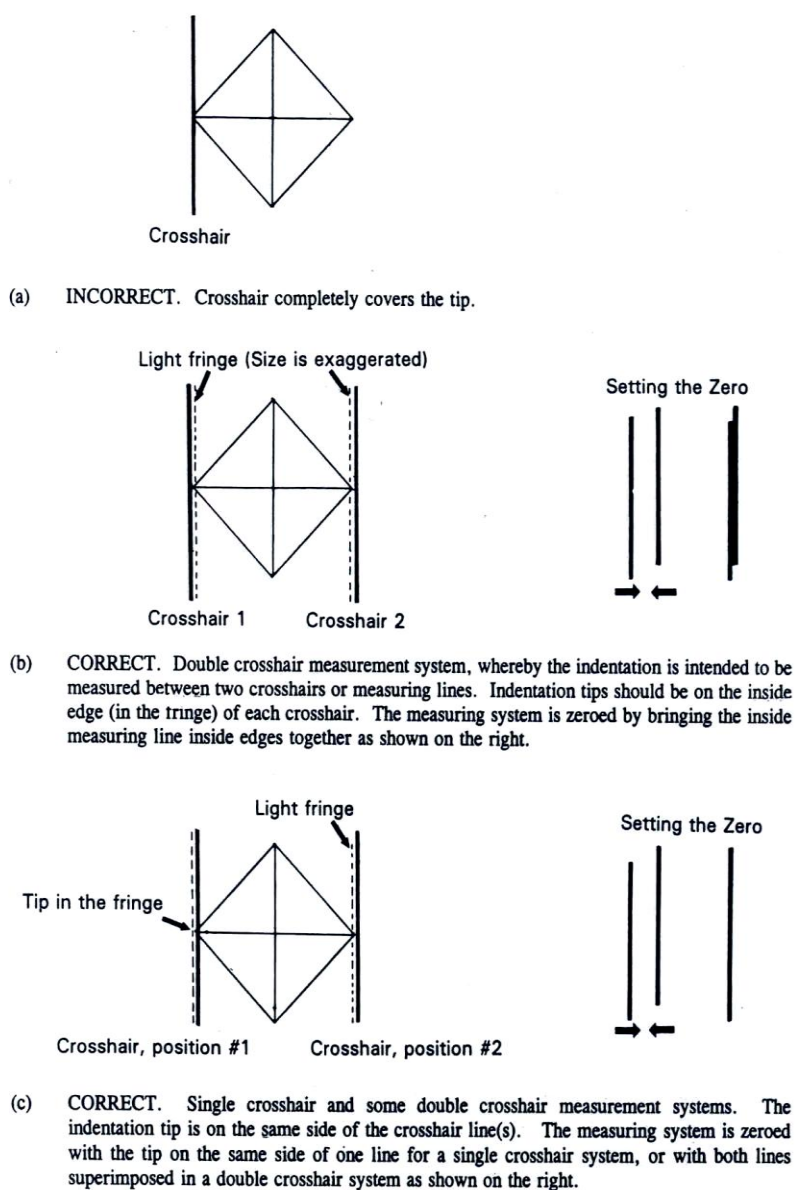


FIG. 4. Crosshair Measurement Systems

12.6 The hardness symbol *HV* shall be supplemented by a number indicating the test force used, expressed in newtons multiplied by 0.102 (and therefore equal to the test force expressed in kilograms-force), and optionally a number indicating the duration of test force applications in seconds. So,

for example, *HV*1/15 means the Vickers hardness for an applied test force of 9.81 N (1 kgf) applied for 15 s at full load.

13. Report

13.1 The report shall include the following information:

 C 1327

- 13.1.1 Mean *HV*,
- 13.1.2 Test load,
- 13.1.3 Duration of test load,
- 13.1.4 Standard deviation,
- 13.1.5 Test temperature and humidity,
- 13.1.6 Number of satisfactory indentations measured, as well as the total number of indents made,
- 13.1.7 Surface conditions and surface preparation,
- 13.1.8 Thermal history of the sample,
- 13.1.9 The extent of cracking (if any) observed, and
- 13.1.10 Deviations from the specified procedures, if any.

14. Precision and Bias

14.1 The precision and bias of microhardness measurements depend on strict adherence to the stated test procedure and are influenced by instrumental and material factors and indentation measurement errors.

14.2 The consistency of agreement for repeated tests on the same material is dependent on the homogeneity of the material, repeatability and reproducibility of the hardness tester, and consistent, careful measurements of the indents by a competent operator.

14.3 Instrumental factors that can affect test results include accuracy of loading, inertia effects, speed of loading, vibrations, the angle of indentation, lateral movement of the indenter or sample, indentation, and indenter shape deviations. Results are particularly sensitive to vibration or impact, which will produce larger indents and lower apparent hardness results.

14.4 The largest source of error or uncertainty in hardness usually arises from the error and uncertainty in the measurement of the diagonal length.

14.4.1 The harder the material, the smaller the indent size is. Therefore, hardness uncertainties are usually greater for harder materials.

14.4.2 Diagonal length measurement errors include inaccurate calibration of the measuring device, inadequate resolving power of the objective, insufficient magnification, operator bias in sizing the indents, poor image quality, and nonuniform illumination. These can contribute to both bias and precision errors.

14.4.3 The numerical aperture (NA) of the objective lens determines the maximum useful magnification and the resolving power of the microscope. The higher the NA of the lens, the longer the indentation will appear. This limited resolution leads to a bias error since the microscope is not able to resolve the exact tip and thus leads to underestimates

TABLE 1 Precision of Diagonal Length Measurements Estimated from an Interlaboratory Round Robin Project (10, 11)

Load, <i>P</i> (N)	Number of Labora- tories	Average Diagonal Length, <i>d</i> (μm)	Within-Laboratory Repeatability		Between-Laboratory Reproducibility	
			Expanded Uncer- tainty ^c (μm)	Coeffi- cient of Variation, %	Expanded Uncer- tainty ^c (μm)	Coeffi- cient of Variation, %
9.81 ^a	10	34.52	0.56	0.58	2.94	3.05
9.81 ^b	8	34.57	0.62	0.64	2.70	2.79

^a Indentations made by organizing laboratory. Outlier results from one laboratory deleted.

^b Indentations made by participating laboratories. Outlier results from two laboratories deleted. One other laboratory did not do this part of the exercise.

^c Coverage factor of 2.8, corresponding to a 95 % confidence interval.

of the true length. The theoretical shortening is estimated to be $\lambda/2NA$, where λ is the wavelength of the light used (2, 5). Experimental evidence indicates that actual shortening is less than this, but the use of different NA objective lenses will contribute to a reproducibility (between-laboratory) uncertainty of less than $\pm 0.2 \mu\text{m}$ (5, 6). (This error is substantially less for Vickers indentations than for Knoop indentations.)

14.5 A round robin was conducted to evaluate the suitability of tungsten carbide-cobalt specimens as standard hardness test blocks (10, 11). The results of this eleven-laboratory round robin can be used to evaluate the precision of Vickers hardness measurements for a hard material (~ 15 GPa) that does not pose difficult measuring problems. Within-laboratory repeatability and between-laboratory reproducibility were evaluated in accordance with Practices E 177 and E 691. The results are listed in Table 1, which shows the repeatability and reproducibility in measured diagonal lengths. The hardness repeatability interval when expressed as a percentage is double the diagonal-length repeatability interval. Participants read five indents made at 9.81 N at the organizing laboratory, and also made and measured five of their own indents at the same load. The within-laboratory hardness repeatabilities were 1.2 and 1.3 % (coefficient of variation, COV), respectively. The between-laboratory hardness reproducibilities were 6.1 and 5.6 % (COV), respectively. The reproducibility estimates were made after deleting one or two outlier sets as noted in Table 1. The reproducibility uncertainty includes both the hardness measurement uncertainty and the variations in hardness (± 2.8 %, COV) of the eight blocks used in the round robin.

15. Keywords

15.1 advanced ceramics; cracks; indentation; microscope; Vickers hardness

 C 1327

REFERENCES

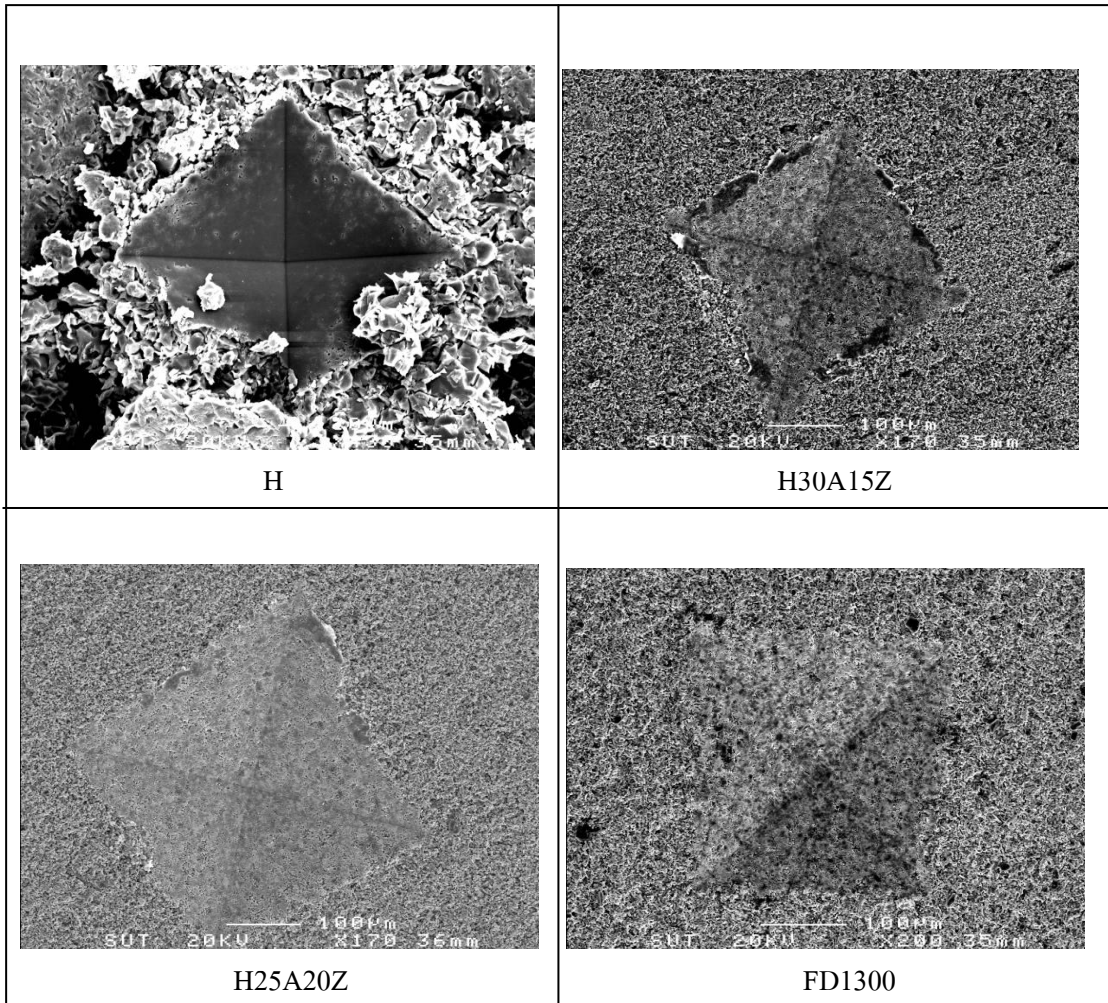
- (1) Small, L., *Hardness Theory and Practice (Part I: Practice)*, Service Diamond Tool Co., Ann Arbor, MI, 1960, pp. 241–243.
- (2) Mott, B. W., *Micro-Indentation Hardness Testing*, Butterworth's Scientific Publications, London, 1956.
- (3) Blau, P. J., "Methods and Applications of Microindentation Hardness Testing," *Applied Metallography*, Vander Voort, G. F., ed., Van Nostrand-Reinhold, 1986, pp. 123–138.
- (4) Clinton, D. J., and Morrell, R., "Hardness Testing of Ceramic Materials," *Material Chemistry and Physics*, Vol 17, 1987, pp. 461–473.
- (5) Brown, A. R. G., and Ineson, E., "Experimental Survey of Low-Load Hardness Testing Machines," *Journal of Iron and Steel Institute*, Vol 169, 1951, pp. 376–388.
- (6) Gahn, J., "Neuere Erkenntnisse zur Mikro-Härte," (New Results on Microhardness), Verein Deutscher Ingenieure-Berichte (*Society of German Engineers, Reports*), Nr 160, 1972, pp. 25–41.
- (7) Naylor, M. G. S., and Page, T. F., "Microhardness, Friction and Wear of SiC and Si₃N₄ Materials as a Function of Load, Temperature and Environment," Third Annual Technical Report, October 1981, Cambridge University, England.
- (8) Thibault, N. W., and Nyquist, H. L., "The Measured Hardness of Hard Substances and Factors Affecting Its Determination," *Transactions of the American Society of Metals*, Vol 38, 1947, pp. 271–330.
- (9) Mulhearn, T. O., and Samuels, L. E., "The Errors Introduced into Diamond Pyramid Hardness Testing by Tilting the Specimen," *Journal of Iron and Steel Institute*, August 1955, pp. 354–359.
- (10) Gettings, R. J., Quinn, G. D., Ruff, A. W., and Ives, L. K., "Development of Ceramic Hardness Reference Materials," *New Horizons for Materials, Proceedings of the 8th World Congress on Ceramics*, Florence, Italy, July 1994, Vincenzini, P., ed., Techna, Faenza, 1995, pp. 617–624.
- (11) Gettings, R. J., Quinn, G. D., Ruff, A. W., and Ives, L. K., "Hardness Standard Reference Materials (SRM) for Advanced Ceramics," *Verein Deutscher Ingenieure Reports*, 1194, 1995, pp. 255–264.

The American Society for Testing and Materials takes no position respecting the validity of any patent rights asserted in connection with any item mentioned in this standard. Users of this standard are expressly advised that determination of the validity of any such patent rights, and the risk of infringement of such rights, are entirely their own responsibility.

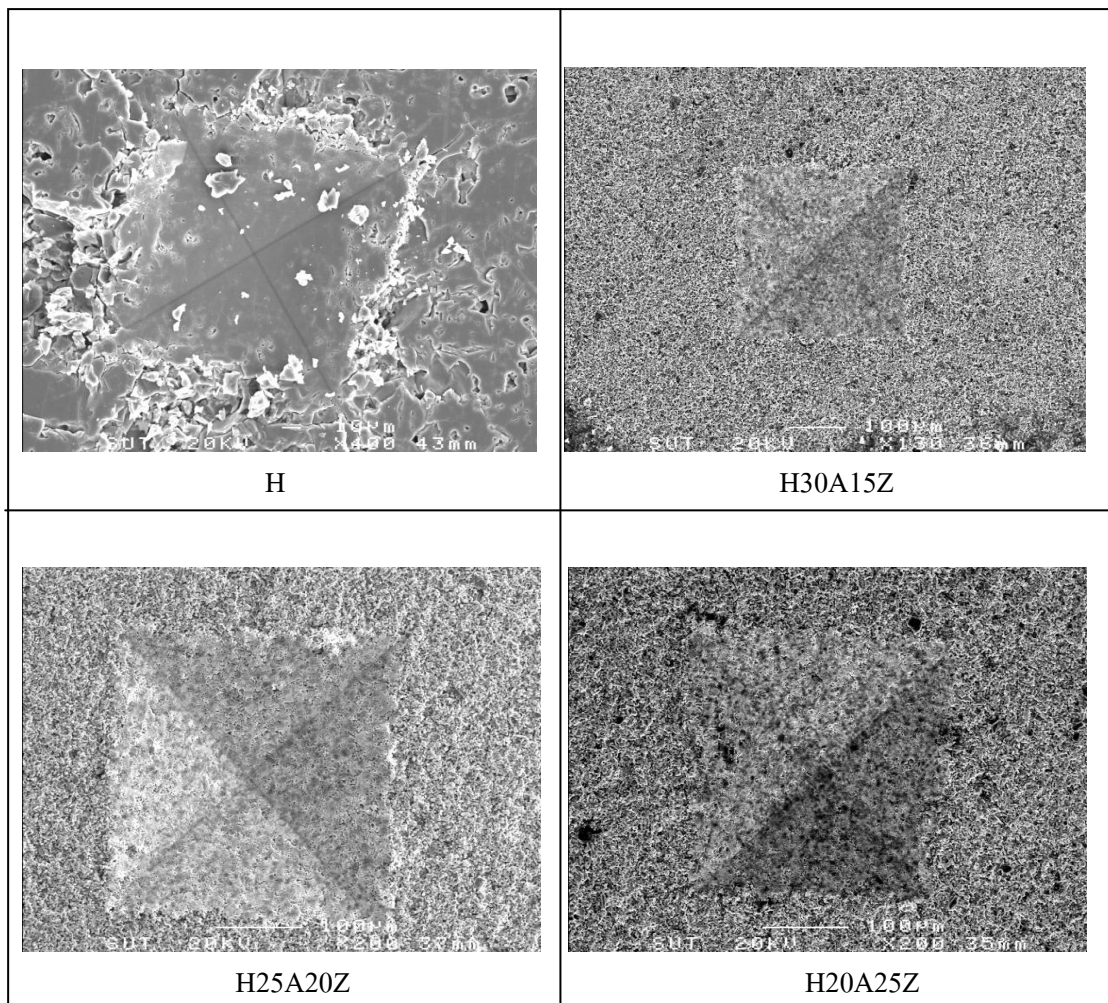
This standard is subject to revision at any time by the responsible technical committee and must be reviewed every five years and if not revised, either reapproved or withdrawn. Your comments are invited either for revision of this standard or for additional standards and should be addressed to ASTM Headquarters. Your comments will receive careful consideration at a meeting of the responsible technical committee, which you may attend. If you feel that your comments have not received a fair hearing you should make your views known to the ASTM Committee on Standards, 100 Barr Harbor Drive, West Conshohocken, PA 19428.

ภาคผนวก ค

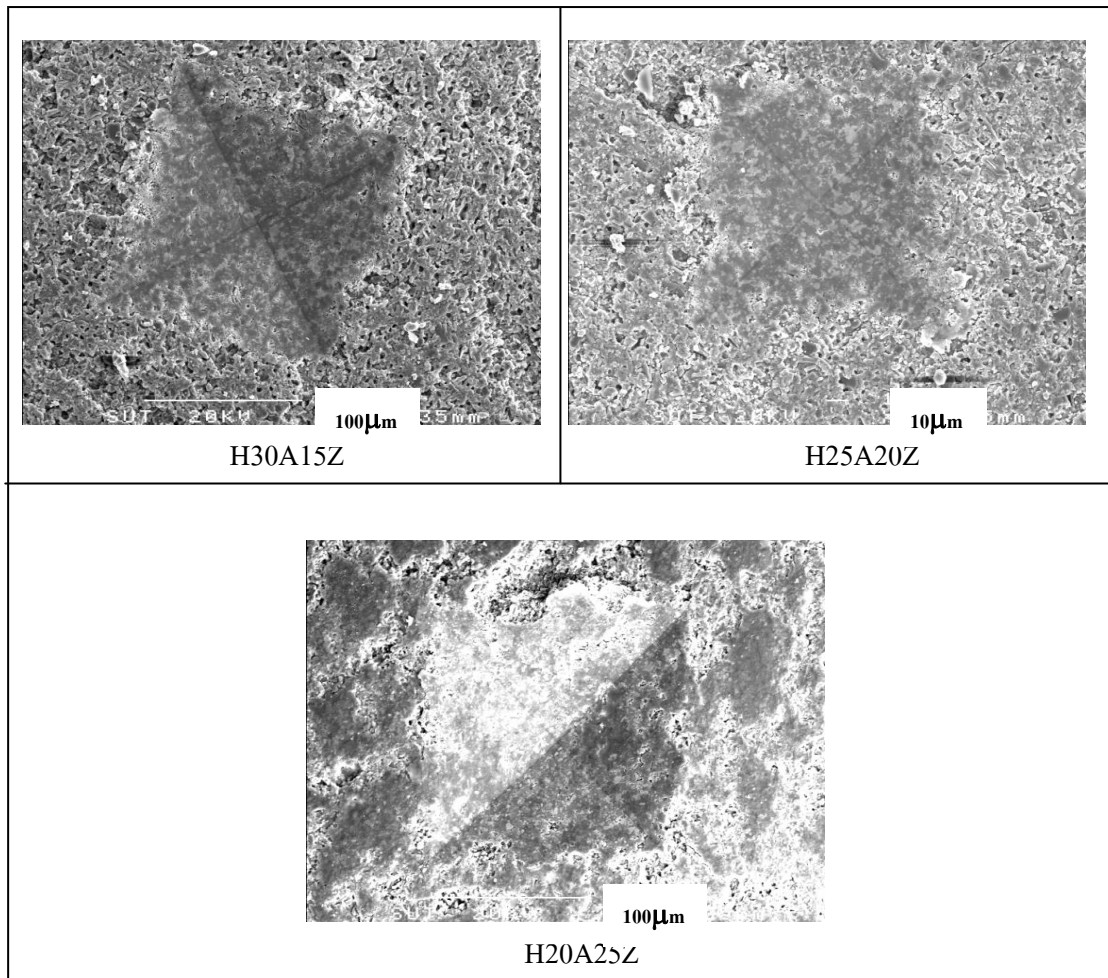
โครงสร้างจุลภาคของรอยกดจากการทดสอบด้วยเครื่อง
Microhardness Tester



รูปที่ ค1. โครงสร้างจุลภาคแสดงรอยกดของแต่ละตัวอย่างที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1300°C



รูปที่ ค2. โครงสร้างจุลภาคแสดงรอยกดของแต่ละตัวอย่างที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 1400°C



รูปที่ ๓. โครงสร้างจุลภาคแสดงรอยกดของตัวอย่างที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 1500°C

ภาคผนวก ง

บทความทางวิชาการที่ได้รับการตีพิมพ์ระหว่างการศึกษา

การปรับปรุงสมบัติเชิงกลของวัสดุชีวภาพเชิงประกอบไฮดรอกซีแอปาทิต์-อะลูมินาด้วยอนุภาคเซอร์โคเนีย

**MECHANICAL PROPERTIES IMPROVEMENT OF HYDROXYAPATITE-ALUMINA
BIOCOMPOSITE WITH ZIRCONIA PARTICLES**

ไพรัช ทองละเอียด และ สุขเกษม กังวานตรากูล

Pairach Thonglaied and Sukasem Kangwantrakool

สาขาวิชาวิศวกรรมเซรามิก สำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี อ.เมือง จ.นครราชสีมา 30000

โทร. 044-224470-1 โทรสาร 044-224612

E-mail: sukasem@sut.ac.th, sukasemk@yahoo.com

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ทำการศึกษา อิทธิพลของเซอร์โคเนียที่มีต่อสมบัติเชิงกลของวัสดุเชิงประกอบไฮดรอกซีแอปาทิต์-อะลูมินา โดยนำผงไฮดรอกซีแอปาทิต์มาผสมกับอะลูมินาปริมาณร้อยละ 0, 20, 25 และ 30 โดยปริมาตร เป็นวัตถุดิบตั้งต้น และใช้(4Y)เซอร์โคเนียปริมาณร้อยละ 0, 15, 20 และ 25 โดยปริมาตร เป็นสารเติมแต่งสมบัติ จากนั้นนำมาอัดขึ้นรูป และทำการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1300, 1400 และ 1500 °C หลังจากนั้นนำไปวิเคราะห์หาลักษณะเฉพาะและทดสอบสมบัติเชิงกล ได้แก่ ความหนาแน่น วัฏภาค และความแข็งแรง ซึ่งจากการศึกษาพบว่าความแข็งแรงสูงสุด ได้จากชิ้นงานที่ใช้สารเติมแต่งสมบัติเซอร์โคเนียร้อยละ 20 โดยปริมาตร ในวัสดุเชิงประกอบไฮดรอกซีแอปาทิต์-อะลูมินา ที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1500 °C

Abstract

In this work, the effect of ZrO_2 additions on mechanical properties of HAp- Al_2O_3 based composite are investigated. HAp were mixed with 0, 20, 25 and 30 vol% Al_2O_3 to obtain various HAp- Al_2O_3 based composite Then (4Y) ZrO_2 additive was mixed in the base composite with 0, 15, 20 and 25 vol% HAp- Al_2O_3 / ZrO_2 composite were sintered at 1300, 1400 and 1500 °C.

Density and phase of sintered composite were characterized. Flexural strength was also measured. As the result, the highest flexural strength was obtained from 20 vol% ZrO_2 sintered at 1500 °C.

1. บทนำ

ในปัจจุบันนี้ นักวิจัยจำนวนมากได้มีความพยายามที่จะพัฒนาวัสดุสำหรับทดแทนกระดูกและฟัน ที่ใช้ในร่างกาย เพื่อให้มีประสิทธิภาพ และสมบัติสูงสุดในการใช้งานที่ใกล้เคียงกับกระดูกและฟันจริง ซึ่งไฮดรอกซีอะปาทิต ($\text{HAp:Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) นิยมนำมาใช้เป็นวัสดุแทนที่กระดูกและฟัน เนื่องจากมีโครงสร้างทางเคมีที่มีลักษณะคล้ายกับ โครงสร้างทางเคมีของกระดูกของสัตว์มีกระดูกสันหลังทั่วไป แต่อย่างไรก็ตามไฮดรอกซีอะปาทิต ก็ยังมีข้อจำกัดในด้านสมบัติเชิงกลอยู่ โดยเฉพาะอย่างยิ่ง การรับแรงทางกลขณะใช้งานเปรียบเทียบกับกระดูกจริง หากเลือกใช้ ไฮดรอกซีอะปาทิต เพียงอย่างเดียว ดังนั้นจึงได้มีงานวิจัยจำนวนมาก พยายามที่จะปรับปรุงและพัฒนาสมบัติของไฮดรอกซีอะปาทิตให้ดียิ่งขึ้น เพื่อที่จะสามารถนำมาใช้งานเป็นวัสดุสำหรับทดแทนกระดูกได้อย่างมีประสิทธิภาพ สำหรับการพัฒนาสมบัติเชิงกลของไฮดรอกซีอะปาทิตนั้นจะมีอยู่ 2 วิธี ได้แก่ วิธีแรกคือการทำ Macrocomposite material หรือ การนำวัสดุโลหะมา เคลือบด้วยไฮดรอกซีอะปาทิต อย่างไรก็ตามวิธีนี้ก็ยังมีข้อจำกัดในเรื่องของสมบัติทางกายภาพ และทางความร้อนที่แตกต่างระหว่างวัสดุโลหะกับไฮดรอกซีอะปาทิต ส่วนอีกวิธีคือการทำ Microscale composite material หรือ การเสริมแรงไฮดรอกซีอะปาทิต ด้วยวัสดุเซรามิกหรือโลหะในลักษณะของผง(powder) เม็ด (particles) หรือเส้นใย (fiber) ซึ่งวิธีนี้เป็นวิธีที่นักวิจัยให้ความสนใจและกำลังพัฒนาอยู่ในปัจจุบัน แต่อย่างไรก็ตามการปรับปรุงสมบัติเชิงกลของไฮดรอกซีอะปาทิตเพื่อให้มีประสิทธิภาพและได้ผลเป็นที่น่าพอใจ ในทางปฏิบัติ นั้นมีสิ่งที่จะต้องคำนึงถึง ค่าความแข็งแรง (Strength) และมอดูลัสความยืดหยุ่น

(elastic modulus) ของเฟสเสริมแรง (reinforcing phase) ซึ่งจะต้องมีค่าสูงกว่าเฟสหลัก (matrix phase) ส่วนความแข็งแรงที่รอยต่อระหว่างพื้นผิว (Interfacial Strength) ของเฟสหลักและเฟสเสริมแรงนั้น จะต้องไม่แข็งและอ่อนเกินไป และไม่เกิดปฏิกิริยาต่อกัน และในการเติมวัสดุเสริมแรงเพื่อให้เกิดประสิทธิภาพมากที่สุด เฟสเสริมแรงจะต้องมีค่าการขยายตัวทางความร้อน (Coefficient of thermal expansion) ใกล้เคียงกับเฟสหลัก มิฉะนั้นในระหว่างการ cooling จะเกิด Microcrack ในบริเวณเฟสเสริมแรงและจะส่งผลทำให้สมบัติเชิงกลของวัสดุเชิงประกอบ มีค่าต่ำลง

ดังนั้นการทำ Microscale composites material โดยการเสริมแรงวัสดุไฮดรอกซีอะปาทิตด้วยวัสดุเซรามิกที่สามารถเพิ่มความแข็งแรง ความเหนียว และมีความสามารถเข้ากันได้กับร่างกายโดยและไม่เป็นพิษต่อร่างกาย จึงเป็นวิธีที่มีความเหมาะสม ซึ่งอะลูมินา (Al_2O_3) ก็เป็นวัสดุหนึ่งที่ไม่ทำปฏิกิริยาให้เกิดพิษต่อร่างกาย และถูกนำมาใช้เป็นวัสดุเฟสเสริมแรงในไฮดรอกซีอะปาทิตเพิ่มความแข็งแรง อย่างไรก็ตามถึงแม้การเติมอะลูมินาจะทำให้ค่าความแข็งแรงนั้นจะสูง ขึ้นแต่สมบัติด้านความเหนียวยังไม่เป็นที่น่าพอใจ ดังนั้นจึงควรพิจารณาปรับปรุงสมบัติด้านความเหนียวของไฮดรอกซีอะปาทิตด้วย วัสดุที่มีสภาพในการเพิ่มความเหนียวได้แก่ เซอร์โคเนีย (ZrO_2) ซึ่งเป็นวัสดุที่มีความเข้ากันได้กับร่างกายโดย และไม่เป็พิษต่อร่างกาย มีค่าความแข็งแรงและความเหนียวสูง ซึ่งเหมาะสมที่จะนำมาใช้เป็นวัสดุ เสริมแรงในวัสดุเชิงประกอบไฮดรอกซีอะปาทิต-อะลูมินา เพื่อให้ได้สมบัติทางกลที่ดีขึ้น

วัตถุประสงค์การวิจัย

- เพื่อปรับปรุงสมบัติเชิงกลของวัสดุชีวภาพเชิงประกอบ ไฮดรอกซีแอปาทาइट - อะลูมินาโดยใช้อนุภาคเซอร์โคเนียให้ได้ค่าความแข็งแรง ที่มากกว่าไฮดรอกซีแอปาทาइट 50%

- เพื่อศึกษาผลของปริมาณเซอร์โคเนียและภาวะที่ใช้ในการเผาผลาญ ได้แก่ อุณหภูมิที่มีผลต่อสมบัติเชิงกลของวัสดุชีวภาพเชิงประกอบไฮดรอกซีแอปาทาइट-อะลูมินา/เซอร์โคเนีย

- เพื่อศึกษาลักษณะเฉพาะของวัสดุชีวภาพเชิงประกอบ ได้แก่ วัฏภาคและความหนาแน่น

2. วิธีการดำเนินการวิจัย

การเตรียมวัสดุชีวภาพเชิงประกอบไฮดรอกซีแอปาทาइट-อะลูมินา/เซอร์โคเนีย

นำผงไฮดรอกซีแอปาทาइटมาผสมกับผงอะลูมินา (AM-21) ที่มีขนาดอนุภาคโดยเฉลี่ย 5 ไมครอน ในปริมาณร้อยละ 0-30 โดยปริมาตรเป็นวัตถุดิบตั้งต้น และสารเติมแต่งซึ่งจะใช้(4Y)เซอร์โคเนียปริมาณร้อยละ 0-25โดยปริมาตร ดังแสดงในตารางที่ 1 ทำการบดผสมด้วย Ball mill โดยใช้แอลกอฮอล์เป็นตัวกลางบดผสมเป็นเวลา 24 ชั่วโมง แล้วนำไปอบให้แห้งและผ่านตะแกรงร่อน # 170 ทำเป็นเม็ด granule โดยผสมตัวยึดประสาน ได้แก่ PVA ในปริมาณร้อยละ 3 โดยน้ำหนัก นำเม็ด granule มาอัดขึ้นรูปด้วยเครื่อง Hydraulic press (Compression machine, 11 tons) โดยใช้แม่พิมพ์ขนาด 40 x 40 มิลลิเมตร หลังจากนั้นนำ

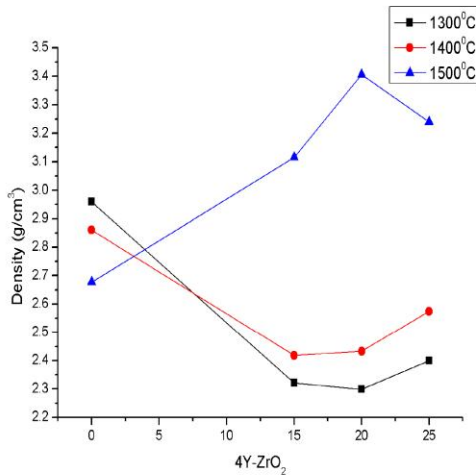
ชิ้นงานที่ได้ไปเผาผลาญภายใต้บรรยากาศปกติ โดยใช้ อุณหภูมิ 1300, 1400 และ 1500 °C เวลา 120 นาทีตามลำดับ แล้วนำตัวอย่างวัสดุเชิงประกอบที่ผ่านการเผาผลาญ นำไปตรวจสอบวัฏภาคด้วยเครื่อง X-ray diffractometer (XRD) ทำการวัดความหนาแน่นด้วยการแทนที่น้ำตามวิธีอาร์คิมิดีส ทดสอบความทนต่อการดัดโค้งตามมาตรฐาน ASTM C1161-90 ด้วยวิธี 3-point bending

ตารางที่ 1 อัตราส่วนผสมของสารตั้งต้น สารเติมแต่ง และอุณหภูมิในการเผาผลาญ

ตัวอย่าง	สารตั้งต้น (vol %)		สารเติมแต่ง (vol %)	อุณหภูมิ (°C)
	HAp	Al ₂ O ₃	4Y-ZrO ₂	
FA1300	100	0	0	1300
FB1300	55	30	15	
FC1300	55	25	20	
FD1300	55	20	25	
FA1400	100	0	0	1400
FB1400	55	30	15	
FC1400	55	25	20	
FD1400	55	20	25	
FA1500	100	0	0	1500
FB1500	55	30	15	
FC1500	55	25	20	
FD1500	55	20	25	

3. ผลการวิจัยและการอภิปรายผล

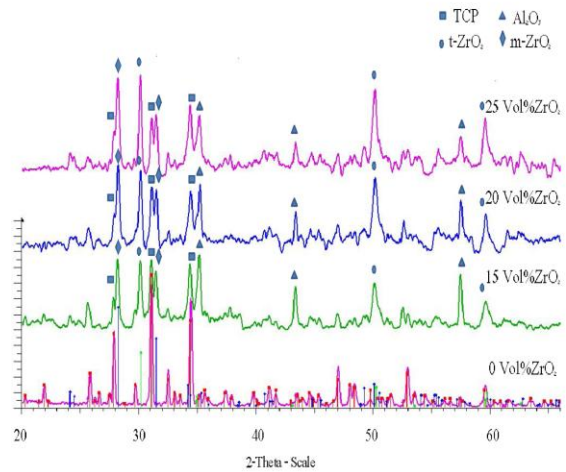
3.1 การวิเคราะห์ความหนาแน่น



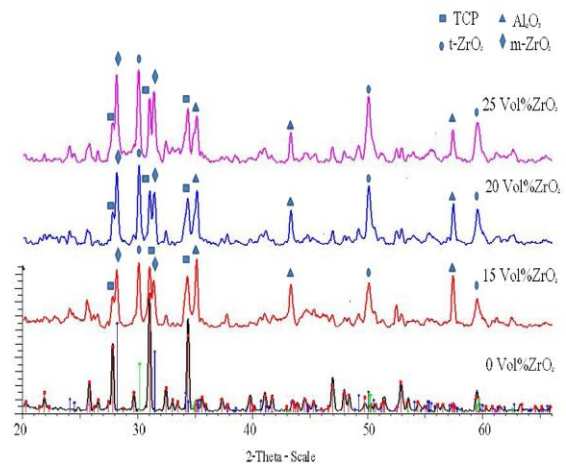
รูปที่ 1 ค่าความหนาแน่นของวัสดุเชิงประกอบที่มีปริมาณ 4Y-ZrO₂ และอุณหภูมิที่เผาขึ้นที่ต่างกัน

จากรูปที่ 1 เมื่อเปรียบเทียบค่าความหนาแน่นของแต่ละตัวอย่าง พบว่าเมื่ออุณหภูมิการเผาขึ้นจะสูงขึ้นจะทำให้ความหนาแน่นของไฮดรอกซีแอปาทาइट ลดลง เนื่องจากการเผาขึ้นในอุณหภูมิที่สูงขึ้นจะทำให้ไฮดรอกซีแอปาทาइटสึกตัวมากเกินไป มีผลให้เกิด Thermal stress ขึ้นภายในชิ้นงาน เนื่องมาจากเกรนจะเกิดการขยายโตอย่างมาก ทำให้เกิดการดันกันของเกรนที่มากขึ้น ส่งผลทำให้เกิดรอยร้าวขึ้นภายในชิ้นงาน ดังนั้นความหนาแน่นของชิ้นตัวอย่างจึงมีค่าลดลง อย่างไรก็ตามการเติมเซอร์โคเนียลงใน ไฮดรอกซีแอปาทาइट-อะลูมินา ในปริมาณที่แตกต่างกัน พบว่าความหนาแน่นจะไม่แตกต่างกันมากนัก แต่การเผาขึ้นที่อุณหภูมิสูงขึ้น จะทำให้ความหนาแน่นของชิ้นงานสูงขึ้น เนื่องจากชิ้นตัวอย่างมีการสึกตัวมากขึ้น เกิดการเชื่อมต่อกันของเกรนมากขึ้น

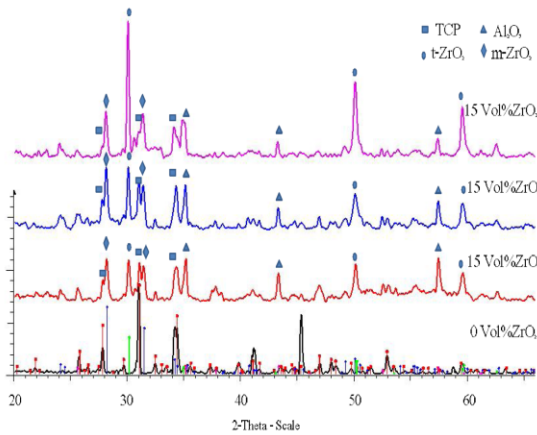
3.2 การวิเคราะห์เชิงภาค



รูปที่ 2 แสดง XRD แพทเทิร์นของชิ้นงานที่ส่วนผสมต่างๆผ่าน การเผาขึ้นที่อุณหภูมิ 1300 °C



รูปที่ 3 แสดง XRD แพทเทิร์นของชิ้นงานที่ส่วนผสมต่างๆผ่าน การเผาขึ้นที่อุณหภูมิ 1400 °C



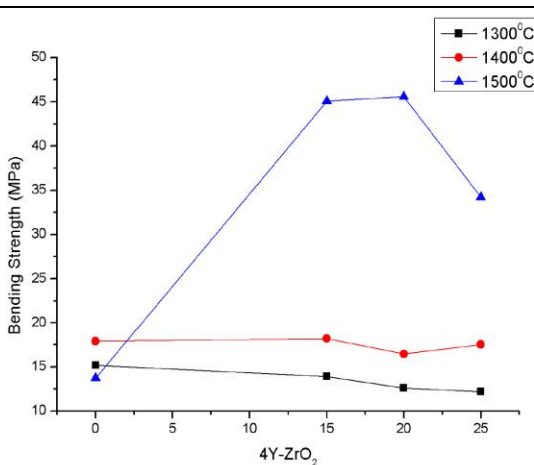
รูปที่ 4 แสดง XRD แพทเทิร์นของชิ้นงานที่ส่วนผสมต่างๆผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 1500 °C

จากการศึกษาวัฏภาคของตัวอย่าง หลังผ่านการเผาที่อุณหภูมิเดียวกันดังรูปที่ 2-4 พบว่าไฮดรอกซีแอปาทิตจะเกิดการแตกตัวไปเป็นไตรแคลเซียมฟอสเฟต ในระหว่างการเผาทุกทั้งหมัด และเมื่อเติมอะลูมินาและเซอร์โคเนียเข้าไปในตัวอย่งก็จะปรากฏวัฏภาคของ Al_2O_3 , $m-ZrO_2$ และ $t-ZrO_2$ ซึ่ง วัฏภาคเหล่านี้จะมีปริมาณที่เพิ่มขึ้นตามปริมาณของอะลูมินาและเซอร์โคเนียที่เติมเข้าไป และไม่ปรากฏฟิสิกส์อื่นๆเข้ามาเจือปน

3.3 การวิเคราะห์สมบัติทางกล

จากรูปที่ 5 จะเห็นว่า การเติมเซอร์โคเนียลงในไฮดรอกซีแอปาทิต-อะลูมินา เมื่อทำการเผาที่อุณหภูมิ 1300 และ 1400 °C ไม่มีผลต่อความทนต่อการดัดโค้งของชิ้นงาน เนื่องจากที่อุณหภูมิดังกล่าวชิ้นงานไม่เกิดการสุกตัว แต่สำหรับการเติมเซอร์โคเนียลงในไฮดรอกซีแอปาทิต-อะลูมินา โดยทำการเผาที่อุณหภูมิ 1500 °C จะทำให้ความ

ทนทานต่อการดัดโค้งของชิ้นงานมีค่าสูงขึ้น ในช่วงประมาณ 34-45 MPa เนื่องจากการเติมอะลูมินาและเซอร์โคเนียลงในไฮดรอกซีแอปาทิต โดยทำการเผาที่อุณหภูมิสูง (1500 °C) จะทำให้ชิ้นงานเกิดการสุกตัวเป็นผลให้ความหนาแน่นของชิ้นงานสูงขึ้นด้วย ซึ่งสอดคล้องกับค่าอธิบายในรูปที่ 2 โดยตัวอย่าง 15 vol% 4Y-ZrO₂ ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 1500 °C และ 20 vol% 4Y-ZrO₂ ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 1500 °C มีค่าความทนต่อการดัดโค้งสูงสุดคือประมาณ 45 MPa ซึ่งมากกว่าตัวอย่าง 0 vol% 4Y-ZrO₂ ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 1500 °C (15MPa) ซึ่งเป็นตัวอย่างที่ใช้ไฮดรอกซีแอปาทิตเพียงอย่างเดียว ส่วนผลของการเติมเซอร์โคเนียลงในไฮดรอกซีแอปาทิต-อะลูมินาที่มากขึ้นดังชิ้นงาน 25 vol% 4Y-ZrO₂ ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 1500 °C พบว่าจะทำให้ความทนทานต่อการดัดโค้งลดลง เนื่องมาจากมีปริมาณ $m-ZrO_2$ ลดลงในขณะที่ปริมาณ $t-ZrO_2$ เพิ่มขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับผลการแสดงวัฏภาคในรูปที่ 2-4 การมีปริมาณ $t-ZrO_2$ มากขึ้นนี้ ชิ้นงานจะมีความเหนียวเพิ่มขึ้น (R.W. Cahn et al, 1993) ซึ่งจะเกิดความเหนียวจะเกิดจากเปลี่ยนวัฏภาคเมื่อมีรอยร้าวเริ่มต้นเกิดขึ้นภายในชิ้นงาน และมีความเค้นขึ้นรอบรอยร้าว ซึ่งความเค้นนี้จะทำให้เซอร์โคเนียเปลี่ยนวัฏภาคจาก $t-ZrO_2$ เป็น $m-ZrO_2$ และเกิดการเปลี่ยนแปลงปริมาตรขยายตัวขึ้นอย่างมาก ส่งผลให้เกิดความเค้นกดอัดบริเวณปลายของรอยร้าว ทำให้รอยร้าวไม่สามารถวิ่งต่อไปได้ทำให้วัฏศุมิความเหนียว ในขณะที่ $m-ZrO_2$ ซึ่งเป็นตัวที่ช่วยเพิ่มความแข็งแรงเมื่อมีปริมาณลดลง จะทำให้ชิ้นงานนั้นมีค่าความทนทานต่อการดัดโค้งลดลงเช่นกัน



รูปที่ 5 ค่าความทนต่อการโค้งงอของวัสดุเชิงประกอบที่มีปริมาณ 4Y-ZrO₂ และอุณหภูมิที่เผาผลาญที่แตกต่างกัน

4.สรุปผลการวิจัย

การศึกษาผลของปริมาณของสารเติมแต่งสมบัติ และภาวะตัวแปรที่ใช้ในการเผาผลาญ ของวัสดุเชิงประกอบนั้น ในการทดลองพบว่าการเติมสารเติมแต่งเซอร์โคเนียในวัสดุเชิงประกอบไฮดรอกซีแอปาทิต์ - อะลูมินา มีผลทำให้ความแข็งแรง วัสดุเชิงประกอบมีค่าเพิ่มขึ้นโดยมีค่าความแข็งแรงสูงสุดเมื่อปริมาณเซอร์โคเนียร้อยละ 20 โดยปริมาตรในวัสดุเชิงประกอบไฮดรอกซีแอปาทิต์-อะลูมินาในปริมาณร้อยละ 55 และ 25 โดยปริมาตร ที่อุณหภูมิการเผาผลาญที่ 1500 °C โดยจะมีค่าความแข็งแรงประมาณ 45.6 MPa ซึ่งมีค่ามากกว่าการใช้ไฮดรอกซีแอปาทิต์เพียงอย่างเดียว(13.7-17.9 MPa)

5.กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารีที่ได้ให้ทุนสนับสนุนในการทำวิจัย เจ้าหน้าที่ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารีที่อำนวยความสะดวกการใช้เครื่องมือในการทำวิจัยครั้งนี้

เอกสารอ้างอิง

- [1.] Homg Yih Juang, Min Hsiung Hon. Fabrication and mechanical properties of hydroxyapatite – alumina composites. *Materials Science and Engineering*, C2 (1994): 77-81.
- [2.] Young – Min Kong, Sona Kim, Hyoun – Ee Kim. Reinforcement of Hydroxyapatite Bioceramic by Addition of ZrO₂ Coated with Al₂O₃. *Journal of the American Ceramic Society* ,82[11] (1999):2963-68.
- [3.] Masahiro Inuzuka, Satoshi Nakamura, Shigeki Kishi, Katsumi Yoshida, Kazuaki Hashimoto, Yoshitomo Toda, Kimihiro Yamashita. Hydroxyapatite-doped zirconia for preparation of biomedical composites ceramics. *Solid State Ionics* , 172 (2004): 509-513.
- [4.] Qingling Wang, Shirong Ge, Dekun Zhang. Nano-mechanical properties and biotribological behaviors of nanosized HA/partially-stabilized zirconia composites. *Wear*, 259 (2005):952-957.
- [5.] Young-Min Kong, Chang-Jun Bae, Su-Hae-Won Kim, Hyoun-Ee Kim . Improvement in biocompatibility

of ZrO_2 - Al_2O_3 nano – composite by addition of HA.

Biomaterials, 26 (2005): 509-517.

[6.] Jingxian Zhang, Mikio Iwasa . Fabrication of Hydroxyapatite – Zirconia Composites for Orthopedic Applications . *Journal of the American Ceramic Society*, 89[11] (2006):3348-3355.

[7.] A. Rapacz-Kmita ,A. Slosarczyk, Z. Paszkiewicz. Mechanical properties of HAp- ZrO_2 composites. *Journal of the European Ceramic Society*, 26(2006): 1481-1488.

[8.] Yougojoti Nayak, Raghunath Rana, Swadesh Pratihari, Santanu Bhattacharyya. Low-Temperature processing of dense hydroxyapatite-zirconia composites. *Journal of Applied Ceramic Technology* , 5[1] (2008):29-36.

ประวัติผู้เขียน

นายไพรัช ทองละเอียด เกิดเมื่อวันที่ 28 มิถุนายน พ.ศ. 2527 ที่จังหวัดสุรินทร์ เริ่มการศึกษา
ชั้นประถมศึกษาที่โรงเรียนบ้านผ้า จังหวัดจังหวัดสุรินทร์ ชั้นมัธยมศึกษาตอนต้นที่โรงเรียน
นารายณ์คำผงวิทยา จังหวัดสุรินทร์ ชั้นมัธยมศึกษาตอนปลายที่โรงเรียน โนนเทพ จังหวัดสุรินทร์
และสำเร็จการศึกษาระดับปริญญาวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต (วิศวกรรมเซรามิก) จากมหาวิทยาลัย
เทคโนโลยีสุรนารี จังหวัดนครราชสีมา เมื่อปี พ.ศ. 2549 จากนั้นจึงได้เข้าศึกษาต่อในระดับปริญญาโท
สาขาวิชาวิศวกรรมเซรามิก ณ สถาบันเดิมในปีการศึกษา 2550 งานวิจัยที่ศึกษาเกี่ยวกับการปรับปรุง
สมบัติเชิงกลของวัสดุชีวภาพเชิงประกอบไฮดรอกซีแอปาทิต์-อะลูมินาด้วยอนุภาคเซอร์โคเนีย

ผลงานวิจัย : ได้เสนอบทความในการประชุมวิชาการบัณฑิตศึกษา ครั้งที่ 3 ประจำปี 2553
เนื่องใน โอกาสวันสถาปนามหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ครบ 20 ปี ระหว่างวันที่ 21-23
พฤศจิกายน 2553 ณ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี เรื่องการปรับปรุงสมบัติเชิงกลของวัสดุชีวภาพ
เชิงประกอบไฮดรอกซีแอปาทิต์-อะลูมินาด้วยอนุภาคเซอร์โคเนีย