

การปรับปรุงสมบัติเชิงกลของวัสดุชีวภาพเชิงประกอบไฮดรอกซีแอปาไทต์-อะลูมินา ด้วยอนุภาคเซอร์โคเนีย

Mechanical Properties Improvement of Hydroxyapatite-Alumina Biocomposite with Zirconia Particles

ไพรัช ทองละเอียด และ สุขเกษม กังวานตระกูล

Pairach Thonglaied and Sukasem Kan gwantrakool

สาขาวิชาวิศวกรรมเซรามิก สำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี อ.เมือง จ.นครราชสีมา 30000

โทร. 044-224470-1 โทรสาร 044-224612

E-mail: sukasem@sut.ac.th

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ทำการศึกษาอิทธิพลของเซอร์โคเนียที่มีต่อสมบัติเชิงกลของวัสดุเชิงประกอบไฮดรอกซีแอปาไทต์-อะลูมินา โดยนำผงไฮดรอกซีแอปาไทต์มาผสมกับอะลูมินา ปริมาณร้อยละ 0, 20, 25 และ 30 โดยปริมาตรเป็นวัตถุดิบตั้งต้น และใช้ (4Y) เซอร์โคเนียปริมาณร้อยละ 0, 15, 20 และ 25 โดยปริมาตร เป็นสารเติมแต่งสมบัติ จากนั้นนำมาอัดขึ้นรูป และทำการเผาที่อุณหภูมิ 1300, 1400 และ 1500 °C หลังจากนั้นนำไปวิเคราะห์หาลักษณะเฉพาะและทดสอบสมบัติเชิงกล ได้แก่ ความหนาแน่น วัฏภาค และความแข็งแรง ซึ่งจากการศึกษาพบว่าความแข็งแรงสูงสุดได้จากการขึ้นงานที่ใช้สารเติมแต่งสมบัติเซอร์โคเนียร้อยละ 20 โดยปริมาตร ในวัสดุเชิงประกอบไฮดรอกซีแอปาไทต์-อะลูมินา ที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 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 1,500 °C.

1. บทนำ

ในปัจจุบันนี้นักวิจัยจำนวนมากได้มีความพยายามที่จะพัฒนาวัสดุสำหรับทดแทนกระดูกและฟัน ที่ใช้ในร่างกาย เพื่อให้มีประสิทธิภาพ และสมบัติสูงสุดในการใช้งานที่ใกล้เคียงกับกระดูกและฟันจริง ซึ่งไฮดรอกซีแอปาไทต์ (HAp: $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$) นิยมนำมาใช้เป็นวัสดุแทนที่กระดูกและฟัน เนื่องจากมีโครงสร้างทางเคมีที่มีลักษณะคล้ายกับโครงสร้างทางเคมีของกระดูกของสัตว์มีกระดูกสันหลังทั่วไปแต่อย่างไรก็ตามไฮดรอกซีแอปาไทต์ ก็ยังมีข้อจำกัดในด้านสมบัติเชิงกลอยู่ โดยเฉพาะอย่างยิ่ง การรับแรงทางกลขณะใช้งานเปรียบเทียบกับกระดูกจริง หากเลือกใช้ไฮดรอกซีแอปาไทต์ เพียงอย่างเดียว [1] ดังนั้นจึงได้มีงานวิจัยจำนวนมาก พยายามที่จะปรับปรุงและพัฒนาสมบัติของไฮดรอกซีแอปาไทต์ให้ดียิ่งขึ้น เพื่อที่จะสามารถนำมาใช้งานเป็นวัสดุสำหรับทดแทนกระดูกได้อย่างมีประสิทธิภาพ สำหรับการพัฒนามาตรฐานสมบัติเชิงกลของ ไฮดรอกซีแอปาไทต์นั้นจะมีอยู่ 2 วิธี ได้แก่ วิธีแรกคือการทำ Macrocomposite material หรือ การนำวัสดุโลหะมาเคลือบด้วยไฮดรอกซีแอปาไทต์ อย่างไรก็ตามวิธีนี้ก็ยังมีความข้อจำกัดในเรื่องของสมบัติทางกายภาพ และทางความร้อนที่แตกต่างระหว่างวัสดุโลหะกับไฮดรอกซีแอปาไทต์ ส่วนอีกวิธีคือการทำ Microscale composite material หรือ การเสริมแรงไฮดรอกซีแอปาไทต์ ด้วยวัสดุเซรามิกหรือ โลหะ

ในลักษณะของผง(powder) เม็ด (particles) หรือเส้นใย (fiber) [2-6] ซึ่งวิธีนี้เป็นวิธีที่นักวิจัยให้ความสนใจและกำลังพัฒนาอยู่ในปัจจุบัน แต่อย่างไรก็ตามการปรับปรุงสมบัติเชิงกลของไฮดรอกซีแอลาไทต์เพื่อให้มีประสิทธิภาพและได้ผลเป็นที่น่าพอใจ ในทางปฏิบัติมีสิ่งที่ต้องคำนึงถึง ค่าความแข็งแรง(Strength)และมอดูลัสความยืดหยุ่น (elastic modulus) ของเฟสเสริมแรง (reinforcing phase) ซึ่งจะต้องมีค่าสูงกว่าเฟสหลัก (matrix phase) ส่วนความแข็งแรงที่รอยต่อระหว่างพื้นผิว (Interfacial Strength)ของเฟสหลักและเฟสเสริมแรงนั้นจะต้องไม่แข็งและอ่อนเกินไป และไม่เกิดปฏิกิริยาต่อกัน และในการเติมวัสดุเสริมแรงเพื่อให้เกิดประสิทธิภาพมากที่สุด เฟสเสริมแรง จะต้องมีการขยายตัวทางความร้อน (Coefficient of thermal expansion) ใกล้เคียงกับเฟสหลัก มิฉะนั้นในระหว่างการ cooling จะเกิด Microcrack ในบริเวณเฟสเสริมแรงและจะส่งผลทำให้สมบัติเชิงกลของวัสดุเชิงประกอบมีค่าต่ำลง ดังนั้นการทำ Microscale composites material โดยการเสริมแรงวัสดุไฮดรอกซีแอลาไทต์ด้วยวัสดุเซรามิกที่สามารถเพิ่มความแข็งแรง ความเหนียว และมีความสามารถเข้ากันได้กับร่างกายโดยไม่เป็นพิษต่อร่างกาย จึงเป็นวิธีที่มีความเหมาะสม ซึ่งอะลูมินา (Al_2O_3) ก็เป็นวัสดุหนึ่งที่ไม่ทำปฏิกิริยาให้เกิดพิษต่อร่างกาย และถูกนำมาใช้เป็นวัสดุเฟสเสริมแรงในไฮดรอกซีแอลาไทต์เพิ่มความแข็งแรง อย่างไรก็ตามถึงแม้การเติมอะลูมินาจะทำให้ค่าความแข็งแรงนั้นจะสูง ขึ้นแต่สมบัติด้านความเหนียวยังไม่เป็นที่น่าพอใจ ดังนั้นจึงควรพิจารณาปรับปรุงสมบัติด้านความเหนียวของไฮดรอกซีแอลาไทต์ด้วย วัสดุที่มีศักยภาพในการเพิ่มความเหนียวได้แก่ เซอร์โคเนีย (ZrO_2) ซึ่งเป็นวัสดุที่มีความเข้ากันได้กับร่างกายโดย และไม่เป็นพิษต่อร่างกาย มีค่าความแข็งแรงและความเหนียวสูง ซึ่งเหมาะสมที่จะนำมาใช้เป็นวัสดุเสริมแรงในวัสดุเชิงประกอบไฮดรอกซีแอลาไทต์-อะลูมินา เพื่อให้ได้สมบัติทางกลที่ดีขึ้น

2. วัตถุประสงค์การวิจัย

- เพื่อปรับปรุงสมบัติเชิงกลของวัสดุชีวภาพเชิงประกอบไฮดรอกซีแอลาไทต์ – อะลูมินาโดยการใช้ออกไซด์เซอร์โคเนียให้ได้ค่าความแข็งแรงที่มากกว่าไฮดรอกซีแอลาไทต์ 50%
- เพื่อศึกษาผลของปริมาณเซอร์โคเนียและภาวะที่ใช้ในการเผาผลาญ ได้แก่ อุณหภูมิที่มีผลต่อสมบัติเชิงกลของวัสดุชีวภาพเชิงประกอบไฮดรอกซีแอลาไทต์-อะลูมินา/เซอร์โคเนีย
- เพื่อศึกษาลักษณะเฉพาะของวัสดุชีวภาพเชิงประกอบ ได้แก่ วัฏภาคและความหนาแน่น

3.วิธีการดำเนินการวิจัย

3.1 การเตรียมวัสดุชีวภาพเชิงประกอบไฮดรอกซีแอลาไทต์-อะลูมินา/เซอร์โคเนีย

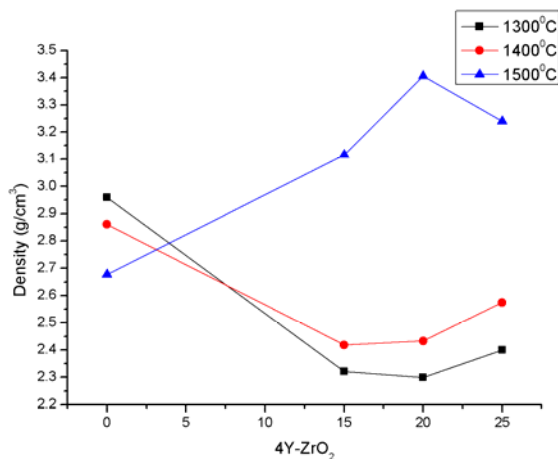
นำผงไฮดรอกซีแอลาไทต์มาผสมกับผงอะลูมินา (AM-21) ที่มีขนาดอนุภาคโดยเฉลี่ย 5 ไมครอน ในปริมาณร้อยละ 0-30 โดยปริมาตรเป็นวัตถุดิบตั้งต้น และสารเติมแต่งซึ่งจะใช้(4Y)เซอร์โคเนียปริมาณร้อยละ 0-25โดยปริมาตร ดังแสดงในตารางที่1 ทำการบดผสมด้วย Ball mill โดยใช้แอลกอฮอล์เป็นตัวกลางบดผสมเป็นเวลา 24 ชั่วโมงแล้วนำไปอบให้แห้งและผ่านตะแกรงร่อน # 170 ทำเป็นเม็ด granule โดยผสมด้วยขี้ดประสาน ได้แก่ PVA ในปริมาณร้อยละ 3 โดยน้ำหนัก นำเม็ด granule มาอัดขึ้นรูปด้วยเครื่อง Hydraulic press (Compression machine, 11 tons) โดยใช้แม่พิมพ์ขนาด 40x40 มิลลิเมตร หลังจากนั้นนำชิ้นงานที่ได้ไปเผาผลาญภายใต้บรรยากาศปกติโดยใช้อุณหภูมิ 1300, 1400และ1500°Cเวลา 120 นาทีตามลำดับ แล้วนำตัวอย่างวัสดุเชิงประกอบที่ผ่านการเผาผลาญ นำไปตรวจสอบวัฏภาคด้วยเครื่อง X-ray diffractometer (XRD) ทำการวัดความหนาแน่นด้วยการแทนที่น้ำตามวิธีอาร์คิมิดีส ทดสอบความทนต่อการดัดโค้งตามมาตรฐานASTMC1161-90 ด้วยวิธี 3-point bending

ตารางที่ 1 อัตราส่วนผสมของสารตั้งต้น สารเติมแต่ง และอุณหภูมิในการเผาพูนิก

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	

4.ผลการวิจัยและการอภิปรายผล

4.1การวิเคราะห์ความหนาแน่น

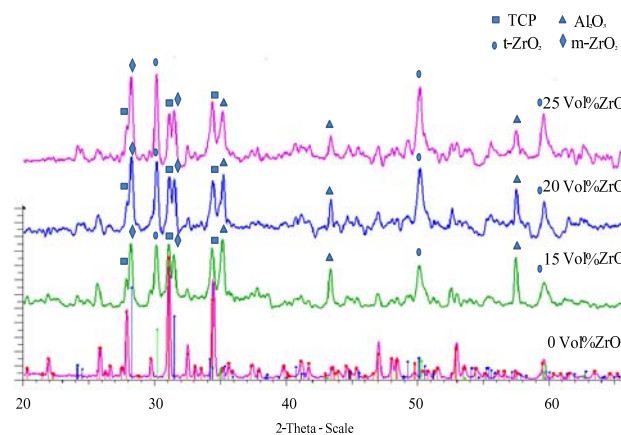


รูปที่ 1 ค่าความหนาแน่นของวัสดุเชิงประกอบที่มีปริมาณ 4Y-ZrO₂ และอุณหภูมิที่เผาพูนิกที่แตกต่างกัน

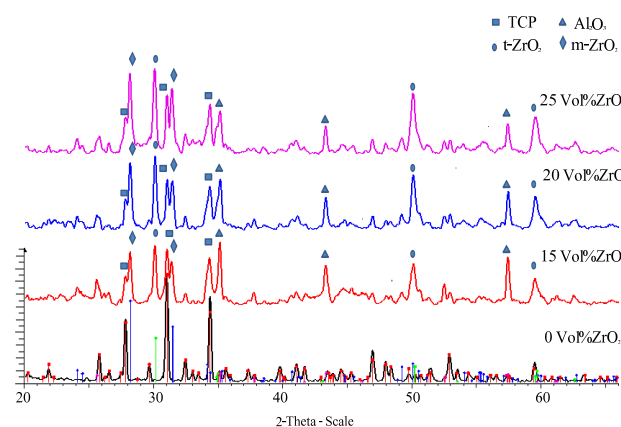
จากรูปที่ 1 เมื่อเปรียบเทียบค่าความหนาแน่นของแต่ละตัวอย่างพบว่าเมื่ออุณหภูมิการเผาพูนิกสูงขึ้นจะทำให้ความหนาแน่นของไฮดรอกซีแอปาทิตลดลง เนื่องจากการเผา

พูนิกในอุณหภูมิที่สูงขึ้นจะทำให้ไฮดรอกซีแอปาทิตสลายตัวมากขึ้นไป มีผลให้เกิด Thermal stress ขึ้นภายในชิ้นงาน เนื่องมาจากเกรนจะเกิดการขยายตัวอย่างมาก ทำให้เกิดการดันกันของเกรนที่มากขึ้น ส่งผลทำให้เกิดรอยร้าวขึ้นภายในชิ้นงาน ดังนั้นความหนาแน่นของชิ้นตัวอย่างจึงมีค่าลดลง อย่างไรก็ตามการเติมเซอร์โคเนียลงใน ไฮดรอกซีแอปาทิต-อะลูมินา ในปริมาณที่แตกต่างกัน พบว่าความหนาแน่นจะไม่แตกต่างกันมากนัก แต่การเผาพูนิกที่อุณหภูมิสูงขึ้น จะทำให้ความหนาแน่นของชิ้นงานสูงขึ้น เนื่องจากชิ้นตัวอย่างมีการสลายตัวมากขึ้น เกิดการเชื่อมต่อกันของเกรนมากขึ้น

4.2การวิเคราะห์ห้วงภาค

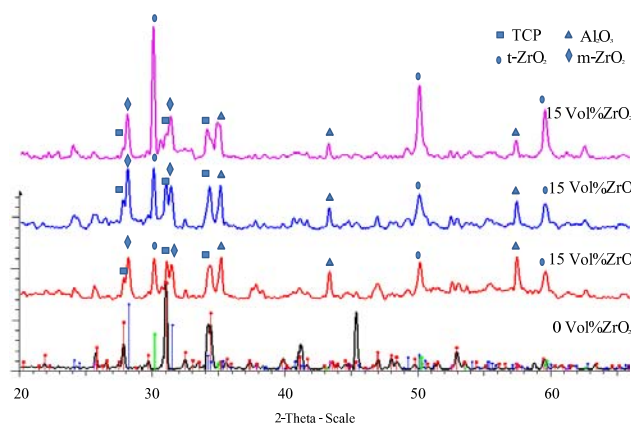


รูปที่ 2 XRD แพทเทิร์นของชิ้นงานที่ส่วนผสมต่างๆผ่านการเผาพูนิกที่อุณหภูมิ 1300 °C



รูปที่ 3 XRD แพทเทิร์นของชิ้นงานที่ส่วนผสมต่างๆผ่านการเผาพูนิกที่อุณหภูมิ 1400 °C

จากการศึกษาวิฤภาคของตัวอย่างหลังการเผาผนึกที่อุณหภูมิเดียวกันดังรูปที่ 2-4 พบว่าไฮดรอกซีเอปาทิตจะเกิดการแตกตัวไปเป็นไตรแคลเซียมฟอสเฟต ในระหว่างการเผาผนึกทั้งหมดและเมื่อเติมอะลูมินาและเซอร์โคเนียเข้าไปในตัวอย่างก็จะปรากฏวิฤภาคของ Al_2O_3 , $m-ZrO_2$ และ $t-ZrO_2$ ซึ่ง วิฤภาคเหล่านี้จะมีปริมาณเพิ่มมากขึ้นตามปริมาณของอะลูมินาและเซอร์โคเนียที่เติมเข้าไป และจะไม่ปรากฏพิคอื่นๆเข้ามาเจือปน

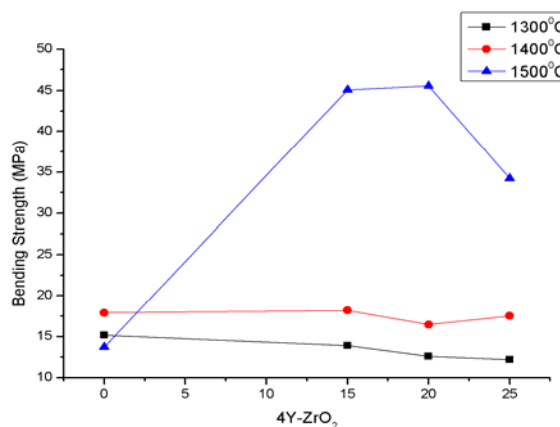


รูปที่ 4 XRD แพทเทิร์นของชิ้นงานที่ส่วนผสมต่างๆผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1500 °C

4.3 การวิเคราะห์สมบัติทางกล

จากรูปที่ 5 จะเห็นว่าการเติมเซอร์โคเนียลงในไฮดรอกซีเอปาทิต-อะลูมินา เมื่อทำการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1300 และ 1400 °C ไม่มีผลต่อความทนต่อการดัดโค้งของชิ้นงาน เนื่องจากที่อุณหภูมิดังกล่าวชิ้นงานไม่เกิดการสุกตัว แต่สำหรับการเติมเซอร์โคเนียลงในไฮดรอกซีเอปาทิต-อะลูมินา โดยทำการเผาที่อุณหภูมิ 1500 °C จะทำให้ความทนทานต่อการดัดโค้งของชิ้นงานมีค่าสูงขึ้น ในช่วงประมาณ 34-45 MPa เนื่องจากการเติมอะลูมินาและเซอร์โคเนียลงในไฮดรอกซีเอปาทิตโดยทำการเผาที่อุณหภูมิสูง (1500 °C) จะทำให้ชิ้นงานเกิดการสุกตัวเป็นผลให้ความหนาแน่นของชิ้นงานสูงขึ้นด้วย ซึ่งสอดคล้องกับคำอธิบายในรูปที่ 2 โดยตัวอย่าง 15 vol% 4Y-ZrO₂ ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1500 °C และ 20 vol% 4Y-ZrO₂ ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1500 °C มีค่าความทนต่อการดัดโค้งสูงที่สุดคือประมาณ 45 MPa ซึ่งมากกว่าตัวอย่าง 0 vol% 4Y-ZrO₂

ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1500 °C (15 MPa) ซึ่งเป็นตัวอย่างที่ใช้ไฮดรอกซีเอปาทิตเพียงอย่างเดียว ส่วนผลของการเติมเซอร์โคเนียลงในไฮดรอกซีเอปาทิต-อะลูมินาที่มากขึ้นดังชิ้นงาน 25 vol% 4Y-ZrO₂ ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1500 °C พบว่าจะทำให้ความทนทานต่อการดัดโค้งลดลงเนื่องจากมีปริมาณ $m-ZrO_2$ ลดลงในขณะที่ปริมาณ $t-ZrO_2$ เพิ่มขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับผลการแสดงวิฤภาคในรูปที่ 2-4 การมีปริมาณ $t-ZrO_2$ เพิ่มขึ้นนี้ชิ้นงานจะมีความเหนียวเพิ่มขึ้น [7-8] ซึ่งจะเกิดความเหนียวจะเกิดจากเปลี่ยนวิฤภาคเมื่อมีรอยร้าวเริ่มต้นเกิดขึ้นภายในชิ้นงาน และมีความเค้นขึ้นรอบรอยร้าว ซึ่งความเค้นนี้จะทำให้เซอร์โคเนียเปลี่ยนวิฤภาคจาก $t-ZrO_2$ เป็น $m-ZrO_2$ และเกิดการเปลี่ยนแปลงปริมาตรขยายตัวขึ้นอย่างมากส่งผลให้เกิดความเค้นกดอัดบริเวณปลายของรอยร้าว ทำให้รอยร้าวไม่สามารถวิ่งต่อไปได้ทำให้วัสดุมีความเหนียว ในขณะที่ $m-ZrO_2$ ซึ่งเป็นตัวที่ช่วยเพิ่มความแข็งแรงเมื่อมีปริมาณลดลงจะทำให้ชิ้นงานนั้นมีค่าความทนทานต่อการดัดโค้งลดลงเช่นกัน



รูปที่ 5 ค่าความทนต่อการดัดโค้งของวัสดุเชิงประกอบที่มีปริมาณ 4Y-ZrO₂ และอุณหภูมิที่เผาผนึกที่แตกต่างกัน

5. สรุปผลการวิจัย

การศึกษาผลของปริมาณของสารเติมแต่งสมบัติ และภาวะตัวแปรที่ใช้ในการเผาผนึก ของวัสดุเชิงประกอบนั้น ในการทดลองพบว่าการเติมสารเติมแต่งเซอร์โคเนียในวัสดุเชิงประกอบไฮดรอกซีเอปาทิต - อะลูมินามีผลทำให้ความ

แข็งแรง วัสดุเชิงประกอบมีค่าเพิ่มขึ้น โดยมีค่าความแข็งแรงสูงสุดเมื่อปริมาณเซอร์โคเนียร้อยละ 20 โดยปริมาตรในวัสดุเชิงประกอบไฮดรอกซีแอปาทิต์-อะลูมินา ในปริมาณร้อยละ 55 และ 25 โดยปริมาตร ที่อุณหภูมิการเผาผลาญที่ 1500 °C โดยจะมีค่าความแข็งแรงประมาณ 45.6 MPa ซึ่งมีค่ามากกว่าการใช้ไฮดรอกซีแอปาทิต์เพียงอย่างเดียว (13.7-17.9 MPa)

6.กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารีที่ได้ให้ทุนสนับสนุนในการทำวิจัย เจ้าหน้าที่ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารีที่อำนวยความสะดวกการใช้เครื่องมือในการทำวิจัยครั้งนี้

7.เอกสารอ้างอิง

- [1] H.Y. Juang and M.H. Hon, "Fabrication and mechanical properties of hydroxyapatite –alumina composites", Materials Science and Engineering, Vol.C2, 1994, pp.77-81.
- [2] Y.M. Kong, S. Kim, H.E. Kim, "Reinforcement of hydroxyapatite bioceramic by addition of ZrO_2 coated with Al_2O_3 ", Journal of the American Ceramic Society, Vol.82, No.11, 1999, pp.2963-68.
- [3] M. Inuzuka, S. Nakamura, S. Kishi, K. Yoshida, K. Hashimoto, Y. Toda, K. Yamashita, "Hydroxyapatite-doped zirconia for preparation of biomedical composites ceramics", Solid State Ionics, Vol.172, 2004, pp.509-513.
- [4] Q. Wang, S. Ge, D. Zhang, "Nano-mechanical properties and biotribological behaviors of nanosized HA/partially-stabilized zirconia composites", Wear, Vol.259, 2005, pp.952-957.
- [5] Y.M. Kong, C.J. Bae, S.H. Won Kim, H.E. Kim, "Improvement in biocompatibility of ZrO_2 - Al_2O_3 nano – composite by addition of HA", Biomaterials, Vol.26, 2005, pp.509-517.

[6] J. Zhang and M. Iwasa, "Fabrication of hydroxyapatite – zirconia composites for orthopedic applications", Journal of the American Ceramic Society, Vol.89, No.11, 2006, pp.3348-3355.

[7] A. Rapacz-Kmita, A. Slosarczyk, Z. Paszkiewicz, "Mechanical properties of HAp- ZrO_2 composites", Journal of the European Ceramic Society, Vol.26, 2006, pp.1481-1488.

[8] Y. Nayak, R. Rana, S. Pratihar, S. Bhattacharyya, "Low-Temperature processing of dense hydroxyapatite-zirconia composites", Journal of Applied Ceramic Technology, Vol.5, No.1, 2008, pp.29-36.