

## บทที่ 2 ทฤษฎีพื้นฐาน

วัสดุที่มีขนาดของผลึก/เกรนอยู่ในระดับนาโนเมตรได้รับความสนใจในการทำวิจัยมากกว่า 20 ปี แต่ความรู้ความเข้าใจเกี่ยวกับวัสดุชนิดใหม่นี้เพิ่งเกิดขึ้นในไม่กี่ปีที่ผ่านมา โดยวัสดุเหล่านี้เรียกว่า “วัสดุนาโน” ซึ่งมีผลึกเดี่ยวหรือหลายผลึกที่มีขนาดของเกรนอยู่ในระดับนาโนเมตร ( $1 \times 10^{-9}$  -  $100 \times 10^{-9}$  m) โดยวัสดุนาโนมีโครงสร้างที่มีลักษณะเฉพาะ คือ มีอัตราส่วนของปริมาตรตรงบริเวณขอบเกรนมาก ซึ่งอาจจะเปลี่ยนสมบัติทางกายภาพ สมบัติเชิงกลและสมบัติทางเคมีไปอย่างมีนัยสำคัญเมื่อเทียบกับวัสดุแบบดั้งเดิมที่มีขนาดของเกรนโตกว่า

นิยามของวัสดุนาโนคือวัสดุที่มีโครงสร้างทางจุลภาคอย่างน้อยในหนึ่งมิติเล็กกว่า 100 นาโนเมตร เป็นแกนร่วมหลักระหว่างวิทยาศาสตร์นาโนกับเทคโนโลยีนาโน วัสดุนาโนมีศักยภาพในการนำไปใช้งานได้จริงในด้านการผลิตวัสดุและสินค้าที่มีคุณสมบัติใหม่ สนับสนุนการแก้ปัญหาสิ่งแวดล้อม การปรับปรุงและพัฒนาเทคโนโลยีที่มีอยู่แล้วสู่การใช้งานแบบใหม่ด้วยเงื่อนไขที่เหมาะสมต่อการใช้งาน วัสดุนาโนจึงเป็นการปฏิวัติการทำงานทั้งหมดของวัสดุ เนื่องจากเป็นวัสดุที่มีขนาดโครงสร้างเล็กมาก ๆ จึงมีสิ่งพิเศษที่ทำให้เกิดสมบัติใหม่ที่ส่งเสริมให้สมบัติทางการมองเห็น สมบัติเชิงกล สมบัติทางไฟฟ้า โครงสร้างและสมบัติทางแม่เหล็กเพิ่มขึ้นอย่างมีนัยสำคัญ ปัจจัยสำคัญบางประการที่สนับสนุนคำกล่าวนี้นี้คือการมีขนาดของเกรนอยู่ในระดับนาโนเมตร (1-100 nm) มีพื้นที่ผิวสูงมาก ๆ จึงแสดงลักษณะและสมบัติที่ดีเยี่ยมต่อการใช้งาน สามารถใช้งานได้หลากหลาย มีความแข็งแรงและมีความเหนียวเพิ่มขึ้นและมีความไวต่อการกระตุ้นเกิดปฏิกิริยามากขึ้น

การสังเคราะห์และการใช้วัสดุที่มีโครงสร้างอยู่ในระดับนาโนไม่ใช่ปรากฏการณ์ใหม่ ในปี 1906 Wilm และคณะ (1983) สังเกตเห็น age hardening ในโลหะผสมระหว่าง Al-Cu-Mg-Mn ปี 1919 Merica และคณะ ได้เสนอว่า age hardening เกิดจากการตกตะกอนของอนุภาคที่มีขนาดเล็กกว่าระดับไมโครเมตร ซึ่งต่อมาได้มีการยืนยันด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์และกล้องอิเล็กตรอนแบบส่องผ่านว่าการตกตะกอนจะเกิดขึ้นในบริเวณที่เรียกว่า GP Zones GP II Zone ( $\theta''$ ) และ metastable ( $\theta'$ ) ซึ่งเป็นบริเวณที่มีความหนา 10 nm และมีเส้นผ่าศูนย์กลาง 100 nm โดยปกติ GP Zones (ตั้งชื่อตาม Guinier และ Preston ที่เป็นผู้ค้นพบผ่านการแพร่ของ X-Ray scattering) มีความหนาในระดับ 1 nm

การค้นพบการตกตะกอนของอะลูมิเนียมอย่างบังเอิญในต้นศตวรรษ 1900 ทำให้เกิดการปฏิวัติอุตสาหกรรมของอะลูมิเนียมเนื่องจากวัสดุชนิดนี้มีความแข็งแรงสูงมาก จึงถูกนำไปใช้อย่างแพร่หลายในอุตสาหกรรม ด้านอากาศยาน วัสดุเมื่ออยู่ในระดับนาโนแล้วยังมีคุณสมบัติและปรากฏการณ์ที่ส่งผลต่อสมบัติเชิงกลอีกมาก ดังนั้นความพยายามในการนำวัสดุนาโนมาใช้งานจริงให้ได้จึงมีความสำคัญอย่างมากต่อวิทยาศาสตร์ของวัสดุตลอดครึ่งศตวรรษที่ผ่านมา

การค้นคว้าอย่างจริงจังสำหรับวัสดุที่มีขนาดของเกรนเล็กมาก ๆ เริ่มขึ้นในทศวรรษที่ 1960 โดยในปี 1966 Embury และ Fischer และ Armstrong และคณะ ได้พยายามสังเคราะห์วัสดุให้มีค่าความแข็งแรงเท่ากับค่าทางทฤษฎี (G/10) โดยการลดขนาดของเกรนให้เล็กลง ซึ่งเป็นไปตามความสัมพันธ์ของ Hall-Petch ซึ่งกล่าวว่าเมื่อวัสดุมีขนาดของเกรนเล็กลงมาก ๆ จะทำให้วัสดุเกิดสมบัติ superplasticity ซึ่ง

Jesser และคณะ (1977) คำนวณความแข็งแรงของเหล็กที่มีหลายผลึกและมีรูปร่างเป็น whiskers จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีการ CVD โดยใช้สมการ H-T ( $\sigma_0 = 70 \text{ MPa}$  ;  $k = 17 \text{ MPa m}^{-1/2}$  และจะมีค่าสูงถึง 5.5 GPa เมื่อขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของ เกรนเท่ากับ 10 nm) แต่ในความเป็นจริงแล้วการสังเคราะห์ whiskers ของเหล็กด้วยวิธีการ CVD นี้ จะมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางโตกว่า 20  $\mu\text{m}$

วัสดุนาโนเริ่มกลายเป็นหัวใจของวิทยาศาสตร์ของวัสดุยุคใหม่เมื่อปี 1981 เมื่อ Gleiter สังเคราะห์โลหะที่มีโครงสร้างผลึกในระดับนาโนโดยใช้วิธีการควมแน่นในแก๊สเฉื่อยแล้วทำการเผาซินเตอร์ (1981) ทำให้ได้วัสดุชนิดใหม่ที่มีจำนวนอะตอมตรงขอบเกรนมากกว่า 50 % เมื่อเทียบกับภายในเกรน ตั้งแต่นั้นมานักวิจัยได้ให้ความสนใจมากขึ้นในการสังเคราะห์ ผลิต การลักษณะเฉพาะ สมบัติ และ ศักยภาพในการใช้งานจริงของวัสดุนาโน

เมื่อขนาดของเกรนลดลงจะทำให้สัดส่วนของอะตอมตรงบริเวณขอบเกรนเพิ่มขึ้น ทำให้สามารถพิจารณาชนิดของอะตอมในโครงสร้างที่มีผลึกอยู่ในระดับนาโนเมตรได้ 2 แบบ คือ 1. ผลึกของอะตอมกับรูปทรงโดยรอบจะสอดคล้องกับแลตทิซ และ 2. อะตอมตรงขอบกับอะตอมอื่น ๆ ที่อยู่ระหว่างช่องว่าง ดังนั้นวัสดุนาโนจึงมีความหนาแน่นของพื้นที่ระหว่างผิวหน้าสูง โดยสัดส่วนของอะตอมจะวางตัวอยู่ระหว่างพื้นผิว สมมติให้เกรนมีรูปร่างเป็นทรงกลมหรือทรงกระบอก สัดส่วนของปริมาตรตรงพื้นผิวในวัสดุนาโน อาจจะสามารถได้เป็น  $3\Delta/d$  เมื่อ  $\Delta$  เป็น ความหนาแน่นระหว่างพื้นผิวเฉลี่ย และ  $d$  เป็นขนาดเฉลี่ยของเส้นผ่านศูนย์กลางของเกรน ดังนั้นสัดส่วนโดยปริมาตรระหว่างพื้นผิวสามารถมีค่ามากถึง 50% สำหรับเกรนที่มีขนาด 50 nm และ ประมาณ 30% สำหรับเกรนที่มีขนาด 100 nm

วัสดุนาโนจะมีค่าความแข็งแรงเพิ่มขึ้น มีความเหนียวมากขึ้น มีค่า elastic modulus และ ductility ลดลง มีความสามารถในการแพร่เพิ่มขึ้น มีค่าความจุความร้อนเพิ่มขึ้น มีสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนเพิ่มขึ้นและมีสมบัติเป็นแม่เหล็กอ่อนได้อย่างดีเยี่ยม เมื่อเทียบกับวัสดุแบบดั้งเดิมที่มีผลึกโตกว่า

วัสดุนาโนไม่ได้ได้เพียงแต่เป็นโอกาสอันดีเลิศในการศึกษาธรรมชาติของ solid interface และเพิ่มพูนความรู้ความเข้าใจของเราต่อการความสัมพันธ์ระหว่างโครงสร้างและสมบัติของวัสดุในสถานะของแข็งถึงลงไปถึงระดับนาโนเท่านั้น แต่ยังมีคุณสมบัติใหม่ที่เป็นเทคโนโลยีที่ทรงอนุภาพในการนำไปประยุกต์ใช้งานในด้านต่าง ๆ ได้อย่างกว้างขวาง

สำหรับสมบัติเชิงกลของวัสดุนาโนประเภทเซรามิกและวัสดุผสมนั้น ได้มีรายงานวิจัยจำนวนมากกล่าวว่าสมบัติต่าง ๆ ของวัสดุสามารถปรับปรุงให้ดีขึ้นได้อย่างมากเมื่อสามารถหาเทคนิคที่ทำการสังเคราะห์สารให้มีส่วนประกอบและโครงสร้างอยู่ในระดับนาโนเมตร โดยในงานวิจัยจำนวนมากเป็นสารที่มีส่วนประกอบของ  $\text{ZrO}_2$   $\text{TiO}_2$   $\text{BaTiO}_2$  และ  $\text{SiC}$  และงานวิจัยส่วนมากจะเน้นไปที่การเคลือบผิวให้มีค่าความแข็งแรงสูง ๆ ตามการ Review ของ Veprek ในปี 2003

Duan และคณะ(2004) ได้เตรียมวัสดุผสมนาโนระหว่าง  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  ด้วยวิธีการเผาซินเตอร์แบบ high pressure sintering พบว่าเมื่อทำการเติมผงนาโน MgO เข้าไปแล้วจะทำให้ชิ้นงานตัวอย่างมีความแน่นตัวดีขึ้นและยับยั้งการเติบโตของเกรนได้อีกด้วยโดยโครงสร้างทางจุลภาคของวัสดุผสมนาโนที่ได้เป็นวัสดุผสมนาโนระหว่าง  $\text{Al}_2\text{O}_3$   $\text{TiO}_2$  และ MgO มีขนาดอยู่ในระดับประมาณ 100 nm แต่การใช้ความดันประมาณ 1 GPa และการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิประมาณ 850°C เป็นเวลา 30 นาที นั้นสูงเกินไปและการที่ชิ้นงานตัวอย่างไม่เกิดการเติบโตของเกรนอย่างมีนัยสำคัญ คาดว่าน่าจะเป็นผลมาจากมีส่วนประกอบที่แตกต่างกัน

Kear และคณะ (2001) ทำการเตรียมเซรามิกด้วยวิธีการที่เรียกว่า transformation assist consolidation (TAC) ที่ใช้ความดันสูงมากเพื่อทำให้ผงนาโนที่เตรียมจาก Flame – synthesized มีความแน่นตัวสูง โดยความดันจะทำให้เกิดการเปลี่ยนเฟส ซึ่งจะสามารถยับยั้งการเติบโตของเกรนในขณะที่ถูกเผาซินเตอร์ได้

Luan และคณะ (2004) สามารถเตรียมเซรามิก BaTiO<sub>2</sub> ที่มีเกรนขนาดเล็กได้โดยการเผาซินเตอร์แบบใหม่ที่เรียกว่า spark plasma sintering (SPS) ซึ่งทำให้ได้เซรามิกที่มีความแน่นตัวสูงประมาณ 99% ของความหนาแน่นของเซรามิก BaTiO<sub>2</sub> ตามทฤษฎี

Bravo-Leon และคณะ (2002) ได้ทำการศึกษาความทนทานต่อการแตกหักของเซรามิกนาโนเซอร์โคเนียที่มีโครงสร้างแบบเตตระโกนอลและมีความเข้มข้นของ yttria ต่ำ ซึ่งพบว่าค่าความทนทานต่อการแตกหักของชิ้นงานตัวอย่างมีค่าสูงถึง 16-17 MPa.m<sup>-1/2</sup> เมื่อชิ้นงานตัวอย่างมีขนาดของเกรนอยู่ระหว่าง 90-110 nm.

Wakai และคณะ (1996) พบว่า Partial stabilized Zirconia ที่มีเกรนขนาดเล็กกว่า 100 nm สามารถเกิดปรากฏการณ์ที่เรียกว่า superplasticity ได้ และยังใช้อุณหภูมิในการเผาซินเตอร์ต่ำอีกด้วย

Mayo (1993) ทำการสังเคราะห์ผง ZrO<sub>2</sub> ด้วยวิธีการตกตะกอนทางเคมีและทำการเผาซินเตอร์ด้วยวิธี sinter forging แล้วทำการทดสอบสมบัติเชิงกลโดยการกด พบว่าเซรามิกนาโน (มีขนาดของเส้นผ่าศูนย์กลางของเกรนประมาณ 80 nm) มี strain rate สูงถึง 34 เท่าของเซรามิกแบบดั้งเดิม (มีขนาดของเส้นผ่าศูนย์กลางประมาณ 300 nm) โดยการที่เซรามิก ZrO<sub>2</sub> มี strain rate สูงขึ้น เป็นผลมาจากมีปรากฏการณ์ superplasticity เกิดขึ้น เมื่อขนาดของเกรนเล็กมาก ๆ

Mayo (1998) ได้ทำการศึกษาถึงกระบวนการและสมบัติของการเผาซินเตอร์ผลึกนาโนของ ZrO<sub>2</sub> – 3mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> พบว่าการเผาซินเตอร์อนุภาคในระดับนาโนเมตรจะมีปัญหาเนื่องจากการเข้ามาจับรวมตัวกันอย่างไม่สม่ำเสมอของอนุภาค ทำให้เกิดรูพรุนขนาดเล็กมาก ๆ ซึ่งไม่สามารถกำจัดออกได้หมด ในขณะที่ถูกเผาซินเตอร์ และเมื่อเปรียบเทียบความแข็งแรงและความทนทานต่อการแตกหักของเซรามิกที่ประดิษฐ์จากอนุภาคในระดับนาโน พบว่ามีค่าต่ำกว่าค่าที่ได้จากเซรามิกที่ประดิษฐ์จากอนุภาคในระดับไมโคร เมื่อเผาซินเตอร์ภายใต้เงื่อนไขเดียวกัน เนื่องจากภายในโครงสร้างทางจุลภาคของเซรามิกที่ประดิษฐ์จากอนุภาคในระดับนาโนจะมีรูพรุนอยู่เป็นจำนวนมาก แต่เซรามิกที่ประดิษฐ์จากอนุภาคในระดับนาโนก็มีสมบัติในการยืดหยุ่นสูงกว่าเซรามิกที่ประดิษฐ์จากอนุภาคในระดับไมโคร

Skorokhod และ Ragulya (1998) ได้รายงานถึงลักษณะเด่นและรูปแบบโครงสร้างผลึกที่เกิดขึ้นของการเผาซินเตอร์อนุภาคที่มีขนาดเล็กมาก ๆ ว่า จากปัญหาของการเข้ามาจับรวมตัวกันอย่างไม่สม่ำเสมอของอนุภาคนาโน ก่อนการเกิดกระบวนการแน่นตัวนั้น ทำให้การเผาซินเตอร์อนุภาคนาโนไม่สามารถใช้วิธีการเผาซินเตอร์แบบที่ทำให้เกิดอัตราของกระบวนการแน่นตัวคงที่ได้อีกต่อไป แต่จะต้องใช้วิธีการเผาซินเตอร์ในแบบที่เรียกว่า การควบคุมอัตราการเผาซินเตอร์ (rate-controlled sintering, RCS) โดยการทำให้เกิดอัตราของกระบวนการแน่นตัวอย่างรวดเร็วในตอนต้น แล้วค่อย ๆ ลดอัตราของกระบวนการแน่นตัวลง และให้มีอัตราของกระบวนการแน่นตัวอย่างช้า ๆ เมื่อเข้าใกล้อุณหภูมิที่ต้องการเผาซินเตอร์

สำหรับงานวิจัยด้านวัสดุไฮดรอกซีอะพาไทต์นั้น นักวิจัยได้หันมาใช้ผงนาโนเพื่อทำให้ชิ้นงานมีความแน่นตัวดีขึ้น โดยตลอด 10 ปีที่ผ่านมา มีความสนใจใช้ผงนาโนไฮดรอกซีอะพาไทต์ในการประดิษฐ์ให้



เป็นเซรามิกที่มีขนาดของเกรนในโครงสร้างทางจุลภาคอยู่ในระดับนาโนเมตร เพื่อให้มีสมบัติเชิงกลสูงขึ้น รวมถึงมีสมบัติทางชีววิทยาสูงขึ้นด้วย

Kalita และคณะ (2007) รายงานว่าผงนาโนไฮดรอกซีอะพาไทต์น่าจะแสดงพฤติกรรมที่ทำให้เกิดการปรับปรุงความสามารถในการถูกเผาซินเตอร์และเพิ่มกระบวนการแน่นตัว เนื่องจากมีพื้นที่ผิวสูง ซึ่งสามารถทำให้ความทนทานต่อการแตกหักและสมบัติเชิงกลอื่น ๆ สูงขึ้นด้วย โดยเซรามิกที่มีโครงสร้างภายในอยู่ในระดับนาโนเมตรแสดงสภาพของการถูกดัดยัดได้มากขึ้นอย่างมีนัยสำคัญก่อนการแตกหัก เนื่องจากมีสมบัติของขอบเกรนที่แข็งแรง

ในโครงการวิจัยนี้ผู้วิจัยต้องการศึกษาเพิ่มเติมเพื่อให้เข้าใจและหาหลักการในการเกิดนาโนเกรนในโครงสร้างทางจุลภาคของวัสดุชีวภาพไฮดรอกซีอะพาไทต์ รวมถึงต้องการทำให้ความทนทานต่อการแตกหักมีค่าอยู่ระหว่าง 2 - 12 MPa.m<sup>1/2</sup> โดยการเตรียมผงนาโนไฮดรอกซีอะพาไทต์จากกระดูกสัตว์ด้วยวิธีการใหม่ ทำการขึ้นรูปแล้วนำไปเผาซินเตอร์ด้วยวิธีการควบคุมอัตราการเผาซินเตอร์ในอากาศปกติ จากนั้นนำมาวิเคราะห์ ทดสอบคุณสมบัติเชิงกล และหาลักษณะเฉพาะด้วยเทคนิคต่าง ๆ โดยมีเป้าหมายว่าจะได้วัสดุเซรามิกสำหรับใช้ทดแทนกระดูกและฟันของมนุษย์ที่มีความหนาแน่นมากกว่า 95% ของความหนาแน่นของไฮดรอกซีอะพาไทต์ตามทฤษฎี (3.16 g/cm<sup>3</sup>) และมีขนาดของเกรนในมิติใดมิติหนึ่งอยู่ในช่วง 1-100 นาโนเมตร ซึ่งเป็นนวัตกรรมใหม่ในด้านวัสดุชีวการแพทย์

## 2.1 การผลิตวัสดุนาโน

เป็นที่ทราบกันดีว่าการผลิตวัสดุนาโนมีอยู่ 6 วิธี คือ

1. Arc plasma spraying หรือ plasma arcing เป็นการทำให้เกิดพลาสมาจากขั้วไฟฟ้า 2 ขั้วที่มีความต่างศักย์ไม่เท่ากัน ถ้าตรงกลางระหว่างขั้วไฟฟ้าทั้ง 2 มีแก๊สอยู่ แก๊สจะสูญเสียอิเล็กตรอนกลายเป็นไอออนแล้วรวมตัวกันเป็นพลาสมา ในการผลิต เช่น การผลิตฟิล์มของท่อคาร์บอน ก็จะใช้คาร์บอนเป็นขั้วไฟฟ้า ซึ่งจะทำให้คาร์บอนกลายเป็นไอออนลบ 1 ไอออนแล้วรับไอออนตัวอื่น ๆ เข้ามารวมกันเป็นท่อคาร์บอน

2. Chemical vapour deposition โดยตามเทคนิคนี้วัสดุจะถูกวางไว้ในสุญญากาศแล้วให้ความร้อนจนกระทั่งวัสดุกลายเป็นไอไปสะสมบนพื้นผิวที่เป็นของแข็ง ซึ่งไอของวัสดุสามารถไปสะสมกันได้โดยตรงบนพื้นผิวของแข็งหรือมีการเกิดปฏิกิริยาเคมีระหว่างวัสดุที่ถูกทำให้เป็นไอกับวัสดุที่ใช้ทำพื้นผิว

3. Electro-deposition หรือ galvanization เป็นเทคนิคที่ได้รับความนิยมและใช้มาเป็นเวลานานแล้ว เพราะสามารถผลิตวัสดุได้ตั้งแต่ 1 อะตอมจนถึงทำให้อะตอมเรียงตัวกันเป็นหลาย ๆ ชั้น เช่น การผลิตเยื่อพอลิเมอร์ที่มีรูพรุนขนาด 10 ถึง 100 นาโนเมตร ที่สามารถนำไฟฟ้าได้เมื่อทำการเติมเต็มรูพรุนด้วยอะตอมของโลหะ นั่นคือทำให้วัสดุผสมนาโนมีสมบัติเปลี่ยนไปกลายเป็นวัสดุฉลาด

4. Sol-gel synthesis โดยเจลคือสถานะที่อนุภาคแขวนลอยอยู่อย่างสม่ำเสมอในของเหลว และถ้าอนุภาคที่แขวนลอยอยู่นั้นมีขนาดเล็กเคลื่อนที่แบบบราวเนียน จะเรียกการแขวนลอยลักษณะนี้ว่าโซล ดังนั้น Sol-gel คือ การแขวนลอยของอนุภาคคอลลอยด์ที่ยึดเกาะกันเป็นผลึกในของเหลว ซึ่งอนุภาคนาโนจะเกิดขึ้นจากกระบวนการ Sol-gel ใน 4 ขั้นตอน คือ hydrolysis ควบแน่นแล้วมอนอเมอร์ต่อกันเป็นพอลิเมอร์ เกิดการเติบโตของอนุภาค แล้วอนุภาคเกาะกันเป็นกลุ่มก้อนและเกิดเป็นเจล วิธีการ Sol-gel synthesis จะใช้ผลิตฟิล์มนาโน

5. การบดด้วยลูกบอลหรือการบดเชิงกล

## 6. ใช้อุณหภูมิจากธรรมชาติ

ในงานวิจัยนี้เลือกใช้วิธีการการบดด้วยลูกบอลหรือการบดเชิงกล โดยเป็นการบดวัตถุที่ผ่านการบดหยาบมาแล้วให้มีขนาดของอนุภาคเล็กลงจนถึงขั้นละเอียดมาก (pulverization) โดยใช้การกระทบ กระแทกและการเสียดสีกันระหว่างวัตถุบดตัวลูกบด (grinding media) และตัวบุผนังของหม้อบด (lining) การบดอนุภาคของวัตถุบดให้มีขนาดละเอียดมาก (ต่ำกว่า 60 ไมครอนลงไป) เพื่อที่จะช่วยให้การเกิดปฏิกิริยาระหว่างการเผาของวัตถุบดได้ตามที่ต้องการ สามารถแบ่งวิธีการบดละเอียดได้ตามอุปกรณ์ และหลักการในการบด (milling) ได้ดังนี้ 1. ball mill เป็นการบดวัตถุโดยใช้หลักการหมุนของหม้อบดโดยมีลูกบดอยู่ภายในสามารถแบ่งได้เป็นการบดแบบเป็นครั้งคราว (batch mill) และการบดแบบต่อเนื่อง (continuous mill) โดยการบดทั้งสองแบบนี้สามารถบดวัตถุได้ทั้งแบบเปียก (wet milling) และแบบแห้ง (dry milling) 2. attrition mill เป็นการบดวัตถุบดให้มีความละเอียดมากและมีการกระจายตัวของขนาดอนุภาคต่ำโดยอนุภาคที่ได้จากการบดโดยใช้ attrition mill นั้นจะมีขนาดต่ำกว่า 1 ไมครอนเมตร ขึ้นกับขนาดของวัตถุบดตั้งต้น ความแข็งของวัตถุบด ชนิดและปริมาณของลูกบด รวมถึงเวลาในการบด 3. jet mill เป็นการบดโดยไม่ใช้ลูกบดแต่อาศัยการบดกันเองของวัตถุบดที่เคลื่อนที่ด้วยความเร็วสูงมาก 4. vibro mill or vibration mill เป็นเครื่องมือบดที่อาศัยการสั่นให้ลูกบดที่ใช้บดกระแทกเข้ากับวัตถุบดรวมทั้งการกระทบกันเองของวัตถุบด 5. pendula mill เป็นเครื่องบดวัตถุบดแบบแห้งโดยมีหัวค้อนตีในแนวนอนขนานกับพื้นโลกและใช้การคัดขนาดด้วยลม 6. edge runner, muller mill เป็นเครื่องบดที่ใช้ล้อเหล็กหรือล้อหินขนาดใหญ่หมุนไปในภาชนะขนาดใหญ่ซึ่งน้ำหนักของล้อจะเป็นตัวกดเพื่อให้วัตถุบดย่อยเป็นขนาดเล็กลง

### ชนิดของลูกบด

การเลือกใช้ลูกบดชนิดต่างกันขึ้นอยู่กับสิ่งที่ต้องการบด ถ้าเป็นเนื้อดินของผลิตภัณฑ์ที่ไม่ต้องการเน้นเรื่องความขาวของเนื้อผลิตภัณฑ์มากนัก เช่น เนื้อของกระเบื้องปูพื้น บุผนัง เนื้อดิน สโตนแวร์ เนื้อดิน กระเบื้องหลังคา อาจเลือกใช้ลูกบดที่มีมลทิน (impurities) ปนอยู่ในเนื้อของลูกบดได้ ราคาของลูกบดก็เป็นสิ่งที่ต้องคำนึงถึง รวมทั้งประสิทธิภาพในการบดของลูกบดแต่ละชนิดด้วย โดยปกติแล้ว ลูกบดชนิด flint หรือ pebble stone ซึ่งเป็นหินที่เกิดขึ้นตามธรรมชาติตามชายหาดแม่น้ำจะใช้สำหรับการบดเนื้อดินที่ไม่ต้องการความขาวมากนัก เพราะลูกบดที่เป็น pebble จะมีมลทินของเหล็กอยู่เป็นจำนวนมากพอสมควร ราคาของลูกบดชนิดนี้จะไม่แพงมากนัก เมื่อเทียบกับลูกบดชนิดอื่น ๆ เมื่อบดไปเรื่อย ๆ ลูกบดจะกร่อนไป ซึ่งสิ่งที่สึกออกมา คือ ซิลิกอนไดออกไซด์ ( $\text{SiO}_2$ ) สามารถปนไปกับเนื้อดินได้ โดยไม่ถือว่าเป็นมลทินหรือสิ่งแปลกปลอมอื่นใด เรียกการบดโดยใช้ลูกบดที่มีเนื้อเดียวกันกับผลิตภัณฑ์ที่จะบดว่า autogenously milling

ลูกบดชนิดเนื้อ porcelain มีราคาสูงกว่า pebble stone แต่มียังราคาต่ำกว่าลูกบดอะลูมินา ลูกบด porcelain มีประสิทธิภาพในการบดที่ดีกว่า pebble stone และมีมลทินปนลงไปในวัตถุบดต่ำกว่า การสึกหรอของลูกบดแบบ porcelain สูงกว่าลูกบดอะลูมินา

ลูกบดเนื้อ steatite จะมีราคาสูงกว่าเนื้อ porcelain แต่ประสิทธิภาพในการบดจะดีกว่าเล็กน้อยการสึกหรอจะต่ำกว่าเนื้อ porcelain เนื่องจากกระบวนการผลิตที่เผาที่อุณหภูมิสูงกว่า (porcelain

เผาที่ 1250°C-1300°C ในขณะที่ steatite เผาที่ 1350°C) เนื้อของลูกบดจะมีความแข็งกว่ามีความหนาแน่นสูงกว่า มีรูปร่างทรงกลมที่แน่นอนเนื่องจากใช้กระบวนการขึ้นรูปแบบอัดด้วยแรงดันสูง

ลูกบดชนิดเนื้ออะลูมิน่าจะมีราคาสูงกว่า เนื้อ porcelain และเนื้อ steatite แต่ประสิทธิภาพในการบดจะดีกว่าเนื่องจากมีค่าความถ่วงจำเพาะสูงกว่า ลูกบด porcelain และ steatite รวมทั้งการสึกหรอจะน้อยกว่า ซึ่งถ้าคำนวณถึงต้นทุนค่าไฟฟ้าที่สามารถลดได้เนื่องจากการลดชั่วโมงบดลงได้ ค่ารวมการสึกหรอของลูกบดที่ลดลงต้นทุนของการใช้แล้ว ลูกบดแบบอะลูมิน่าจะถูกกว่าการใช้ลูกบดแบบ pebble stone และลูกบดเนื้อ porcelain ในระยะยาว

ลูกบดเนื้อเซอร์โคเนียจะใช้สำหรับการบดในหม้อบดที่เป็น high speed mill เช่น attrition mill vibro mill เป็นต้น ซึ่งจะทำให้อนุภาคที่ต้องการบดนั้นมีขนาดเล็กมาก โดยสามารถบดได้ให้มีขนาดต่ำกว่า 1 ไมโครเมตร และมีการกระจายตัวของอนุภาคแคบ ลูกบดเซอร์โคเนียจะมีราคาแพงกว่าลูกบดเนื้ออื่น ๆ แต่มีการสึกหรอต่ำมาก มีประสิทธิภาพในการบดสูงมาก เนื่องจากมีความหนาแน่นสูงกว่าลูกบดเนื้ออื่น ๆ และมีความแข็งสูงกว่าลูกบดเนื้ออื่นด้วย สำหรับลูกบดที่ทำจากโลหะนั้นไม่เป็นที่นิยมสำหรับการผลิตในอุตสาหกรรมเซรามิก เนื่องจากมีความแข็งต่ำกว่าวัสดุดิบทางเซรามิกที่ต้องการบดทำให้เกิดมลทินที่มาจาก การสึกหรอของลูกบดเนื้อโลหะ ซึ่งจะทำให้เกิดตำหนิบนเนื้อผลิตภัณฑ์เซรามิกได้ แม้ว่าลูกบดโลหะจะมีค่าความหนาแน่นสูงทำให้มีน้ำหนักมาก ซึ่งจะช่วยให้เพิ่มประสิทธิภาพในการบดก็ตาม

## 2.2 ไฮดรอกซีอะพาไทต์ (Hydroxyapatite)

แร่ในตระกูลอะพาไทต์โดยทั่วไปมีสูตรเป็น  $M_{10}(XO_4)_6Y_2$  ( $M = Ca^{2+}, Sr^{2+}, Pb^{2+}, Cd^{2+}, Ba^{2+}, Zn^{2+}, Mg^{2+}, \dots$ ;  $XO_4 = PO_4^{3-}, VO_4^{3-}, AsO_4^{3-}, \dots$ ;  $Y = F^-, OH^-, Cl^-, \dots$ ) ไฮดรอกซีอะพาไทต์ ( $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ , HA) เป็นสมาชิกในกลุ่มแร่ตระกูลอะพาไทต์ที่เป็นวัสดุในอุดมคติสำหรับการกำจัดของเสียที่ไม่พึงประสงค์ในระยะยาว เพราะมีความสามารถในการดูดซับโลหะหนักสูง ไม่ละลายน้ำ มีความเสถียรสูงภายใต้สภาวะออกซิเดชันและรีดักชัน ง่ายและราคาถูก มีรายงานจำนวนมากที่กล่าวถึงการใช้ HA ในการกำจัดโลหะต่าง ๆ เช่น Co, Pb, Cu, Zn, Cd, Sb, Cr ด้วยกลไกต่าง ๆ เช่น การแลกเปลี่ยนไอออน การดูดซับ การทำให้ตกตะกอน การรวมตัวเป็นสารประกอบ

ไฮดรอกซีอะพาไทต์เป็นหนึ่งในสารกลุ่มแคลเซียมฟอสเฟตที่มีส่วนประกอบทางเคมีเหมือนกับแร่ที่เป็นส่วนประกอบหลักของกระดูกและฟันของสัตว์ที่มีกระดูกสันหลัง มีสูตรทางเคมี คือ  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$  มีโครงสร้างผลึกเป็นแบบ Hexagonal rhombic prisms ที่มีขนาดของเซลล์ คือ  $a = 9.432 \text{ \AA}$  และ  $c = 6.881 \text{ \AA}$  อยู่ใน space group  $P6_3/m$  มีอัตราส่วนต่อโมลในอุดมคติของ Ca : P เท่ากับ 10 : 6 (1.67) มีความสามารถในการเข้ากันได้เป็นอย่างดีกับร่างกายของสิ่งมีชีวิต ช่วยทำให้กระดูกงอกออกมาใหม่ได้อย่างรวดเร็วและสามารถยึดติดกับกระดูกที่งอกออกมาใหม่ได้โดยตรง โดยไม่ต้องอาศัยเนื้อเยื่อเกี่ยวพันเป็นตัวกลาง ทำให้ไฮดรอกซีอะพาไทต์ถูกนำมาใช้งานอย่างกว้างขวางในด้านชีวการแพทย์ รวมถึงเป็นเนื้อพื้นสำหรับการควบคุมการนำส่งยา

ปัญหาหลักของการใช้งานวัสดุหรือเซรามิกไฮดรอกซีอะพาไทต์ในทางการแพทย์ คือ มีสมบัติเชิงกลต่ำ มีความเปราะมาก (Brittleness) มีความแข็งแรง (Strength) และความต้านทานต่อความล้า (Fatigue resistance) ต่ำมาก เช่น เซรามิกไฮดรอกซีอะพาไทต์ชนิดเนื้อแน่นจะมีค่าความทนทานต่อการกด (Compressive strength) อยู่ระหว่าง 100–200 MPa และ ค่าความทนทานต่อการแตกหัก (Fracture toughness) ไม่เกิน  $1 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  ซึ่งจะมีค่าแตกต่างจากกระดูกโดยธรรมชาติอย่างมาก ทำให้



วัสดุไฮดรอกซีอะพาไทต์ได้รับการยอมรับในการใช้งานทางการแพทย์น้อย คือ ไม่สามารถใช้ทดแทนกระดูกส่วนที่ต้องรับน้ำหนักได้ เช่น ใช้ทำเป็นกระดูกหรือฟันเทียม การใช้ไฮดรอกซีอะพาไทต์ในทางการแพทย์จึงทำได้อย่างจำกัด คือ ใช้เป็นวัสดุฝังในชิ้นเล็ก ๆ สำหรับซ่อมแซมกระดูกในส่วนที่ไม่ต้องรับน้ำหนัก ใช้ในลักษณะที่เป็นผง เช่น ใช้สำหรับเคลือบลงบนผิวโลหะที่เป็นส่วนประกอบหลักของข้อสะโพกเทียม และใช้เป็นวัสดุฝังในที่มีรูพรุนในส่วนที่ต้องรับน้ำหนักต่ำ

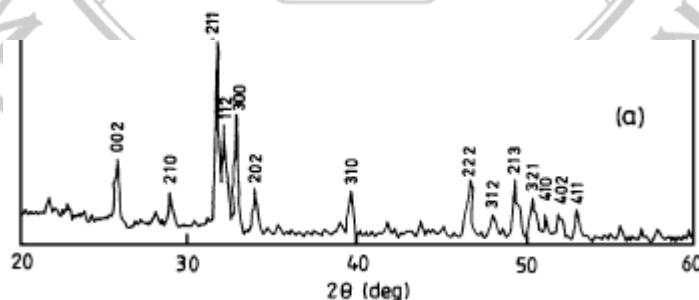
#### การเตรียมไฮดรอกซีอะพาไทต์

ไฮดรอกซีอะพาไทต์สามารถเตรียมได้จาก 3 แหล่งหลัก ได้แก่

1. การสังเคราะห์ไฮดรอกซีอะพาไทต์จากสารเคมี เช่น แคลเซียมไนเตรตและแอมโมเนียมฟอสเฟต
2. การสังเคราะห์ผ่านกระบวนการเปลี่ยนปะการังเป็นไฮดรอกซีอะพาไทต์ แต่เนื่องจากปะการังมีปริมาณน้อยและเป็นปัญหาด้านสิ่งแวดล้อมจึงไม่นิยมใช้
3. การสังเคราะห์ไฮดรอกซีอะพาไทต์จากกระดูกสัตว์ เช่น โค กระบือ ช้าง ปลา และสุกร รวมทั้งจากกระดูกมนุษย์ โดยมากนิยมใช้กระดูกโคและกระบือเนื่องจากเป็นกระดูกสัตว์ที่มีปริมาณมาก เป็นสัตว์ที่มนุษย์ใช้ประโยชน์ทั้งการใช้แรงงานและการบริโภค รวมทั้งสามารถหาได้ง่ายจากของเหลือทิ้งในอุตสาหกรรมอาหารด้วย

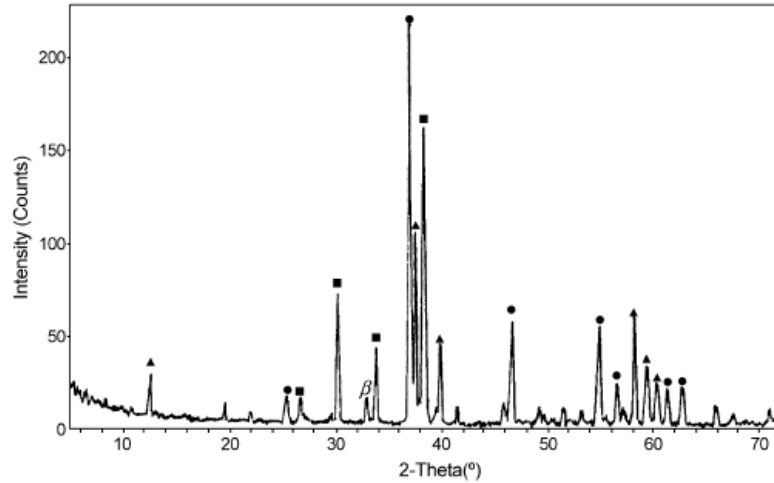
Feng – Huei Lin และคณะ (1999) ได้รายงานว่ากระดูกวัวที่ถูกกำจัดส่วนประกอบที่เป็นสารอินทรีย์ (Organic components) ออกอย่างสมบูรณ์ แล้วนำไปทำการเผาซินเตอร์จะมีเฟสของผลึกซึ่งคล้ายกับแร่ที่เป็นส่วนประกอบหลักของกระดูกมนุษย์ คือ มีไฮดรอกซีอะพาไทต์ (Hydroxyapatite  $(Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ ) ประมาณ 93% และ เบตาไตรแคลเซียมฟอสเฟต ( $\beta$ -tricalcium phosphate  $(Ca_3(PO_4)_2$ ,  $\beta$ -TCP) ประมาณ 7% แสดงให้เห็นว่าจะสามารถเตรียมผงไฮดรอกซีอะพาไทต์ได้จากกระดูกวัวเพื่อทดแทนการนำเข้าผงไฮดรอกซีอะพาไทต์จากต่างประเทศที่มีราคาแพงมาก

Murugan และคณะ (2002) ได้ทำการเตรียมผงไฮดรอกซีอะพาไทต์จากกระดูกวัว (Bovine hydroxyapatite, BHA) โดยใช้กระดูกหน้าแข้งของวัวตัวผู้ อายุประมาณ 5-6 ปี นำไปผ่านกระบวนการทางเคมีและกระบวนการทางความร้อน เริ่มจากล้างกระดูกวัวให้สะอาด ตัดเป็นชิ้นเล็ก ๆ แล้วนำไปแช่ในสารละลาย NaCl เข้มข้น 2% เป็นเวลา 12 ชั่วโมง แล้วนำไปแช่ในสารละลายที่มี Acetone และ Ether ผสมกันอยู่ด้วยอัตราส่วน 3:2 เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นนำไปเผาที่อุณหภูมิ  $700^{\circ}C$  เป็นเวลา 12 ชั่วโมง



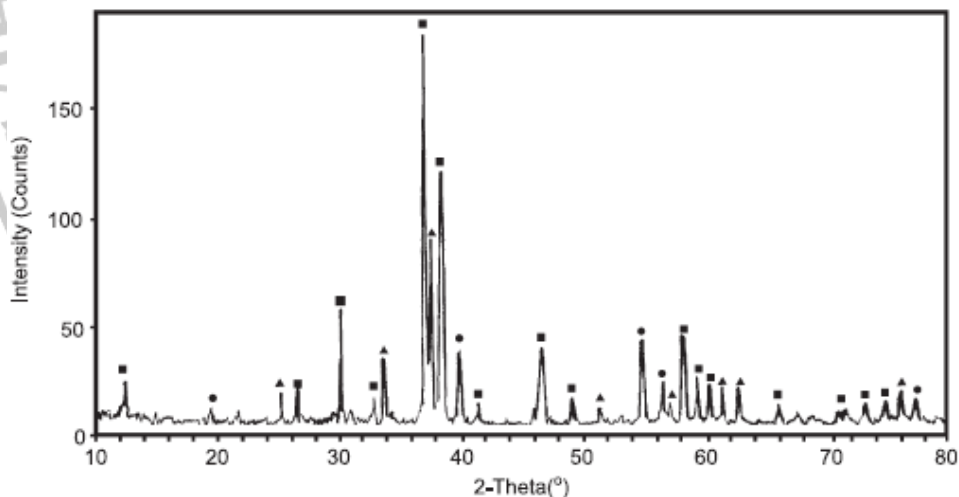
ภาพที่ 2.1 ผล XRD ของ Bovine hydroxyapatite

Sevgi Ozyegin และคณะ (2002) ได้เตรียมผงไฮดรอกซีอะพาไทต์จากกระดูกต้นขาของวัว โดยการแช่ในสารละลาย NaOH เพื่อกำจัดโปรตีนและไขมันออกให้หมด แล้วนำไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 850°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ซึ่งจะทำให้ไม่เหลือเชื้อโรคและสารที่จะทำให้เกิดภูมิแพ้ที่เป็นอันตรายต่อร่างกาย



ภาพที่ 2.2 ผล XRD ของ Bovine hydroxyapatite (●HA; ▲FA; ■HA (OH, Cl, F rich) ; (β whitlockite)

ผลการ XRD ของไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่เตรียมจากกระดูกมนุษย์โดย Goller และคณะ (2004) ซึ่งผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 850°C ดังภาพที่ 2.3

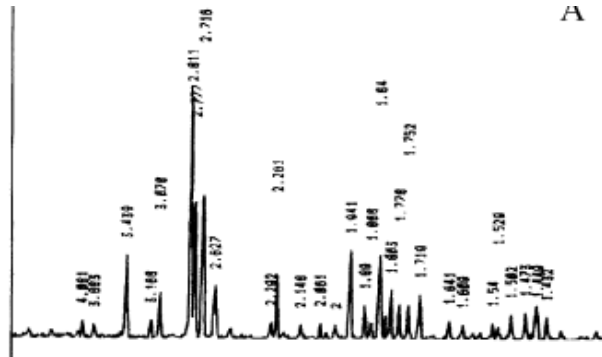


ภาพที่ 2.3 ผล XRD ของ Human hydroxyapatite (●HA; ▲FA; ■HA (OH, Cl, F rich)

จะเห็นว่ามีการเลียนแบบของรังสีเอ็กซ์เหมือนกัน ซึ่งก็น่าจะเหมือนกับแบบอย่างของการเลียนแบบของรังสีเอ็กซ์ของไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่เตรียมได้จากสัตว์มีกระดูกสันหลังอื่น ๆ และเมื่อ



นำผลการ XRD ของไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่เตรียมจากกระดูกสัตว์ ไปเทียบกับผล XRD ของผงไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่บริสุทธิ์ก็จะพบว่ามิลักษณะที่สอดคล้องกันเป็นอย่างดี



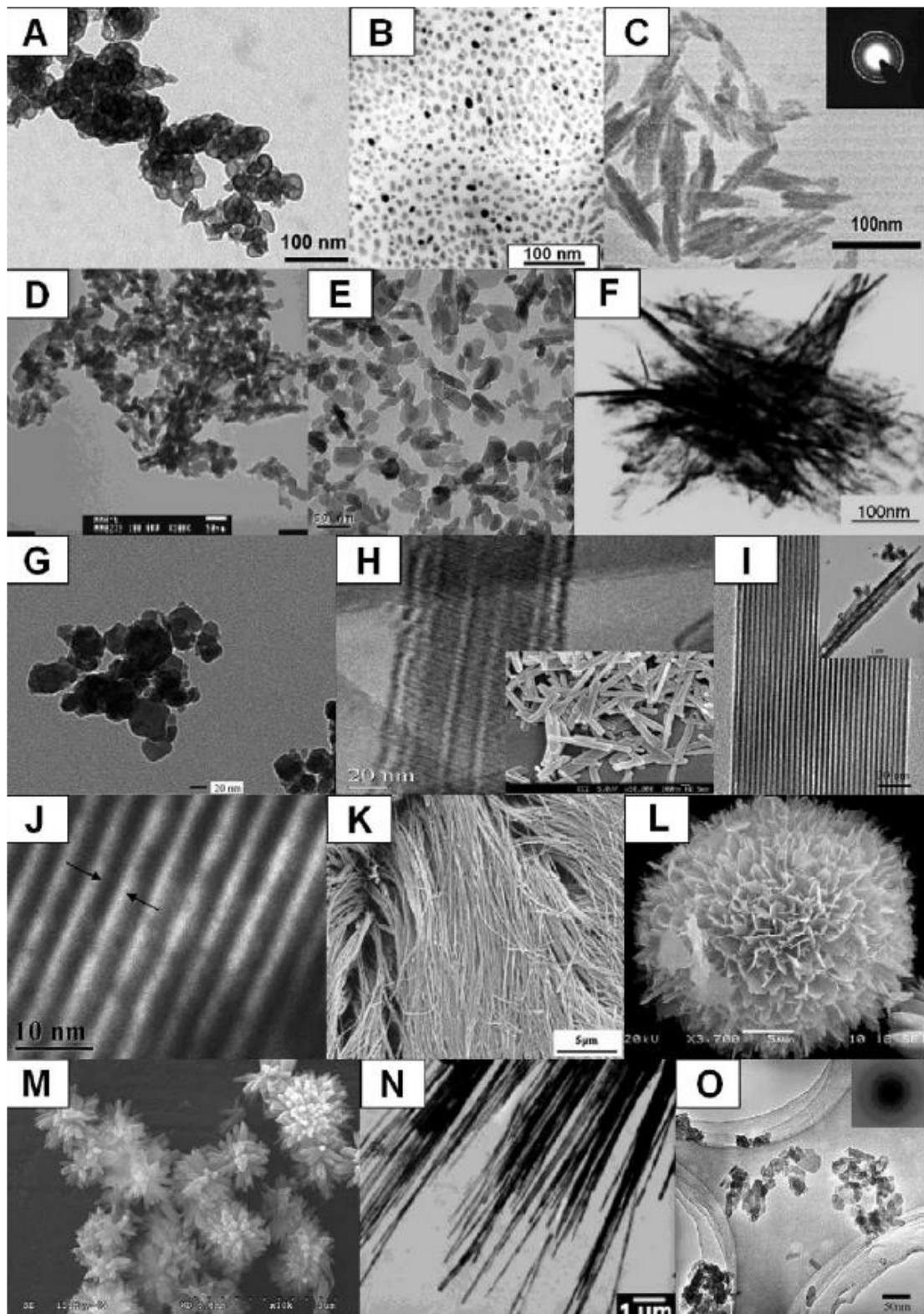
ภาพที่ 2.4 ผล XRD ของไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่บริสุทธิ์

### การเตรียมผงนาโนไฮดรอกซีอะพาไทต์

การเตรียมผงนาโนไฮดรอกซีอะพาไทต์สามารถทำได้หลายวิธี เช่น sol-gel synthesis, solid state reaction co-precipitation hydrothermal reaction microemulsion syntheses และ mechanochemical syntheses เป็นต้น ในตารางที่ 2.1 แสดงวิธีการเตรียมผงนาโนไฮดรอกซีอะพาไทต์ในรอบ 10 ปีที่ผ่านมา ซึ่งสามารถสังเคราะห์ผงนาโนไฮดรอกซีอะพาไทต์ในระดับนาโนเมตรให้มีโครงสร้างและรูปร่างที่หลากหลาย ดังภาพที่ 2.5 การเตรียมผงนาโนไฮดรอกซีอะพาไทต์จากวิธีการนำกระดูกธรรมชาติน่าจะเป็อีกทางเลือก เนื่องจากกระดูกธรรมชาติประกอบด้วยผลึกนาโนไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่เป็นรูปเข็มหรือแผ่น ที่มีขนาดยาว 50-100 นาโนเมตร และกว้าง 1-10 นาโนเมตรอยู่แล้ว

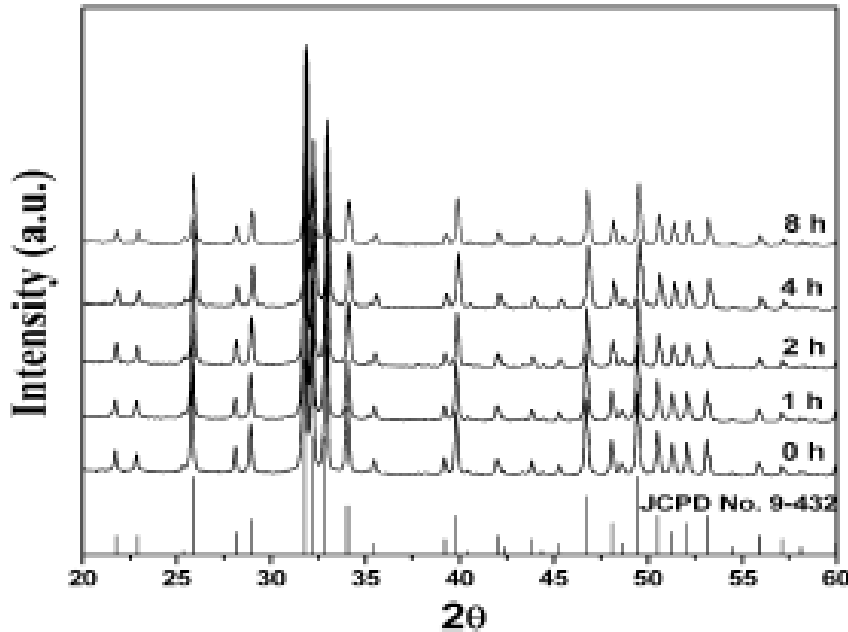
ตารางที่ 2.1 พัฒนาการของการเตรียมผงนาโนไฮดรอกซีอะพาไทต์

Synthesis methods	Nanocrystal morphologies	Advantages	Disadvantages
Sol-gel processing [55-60]	Aggregated nanocrystals	The crystals with high purity and homogeneous components can be synthesized easily using simple devices	Needs high sintering temperature and be a time-consuming process
Co-precipitation [46,61-71]	Needle-like, spherical and rod-like nanocrystals	The crystals possessing bone-like structures and components can be easily synthesized by a low-cost process. The use of biomacromolecules can well control the particle aggregation	The products are low crystallinity and easily aggregate
Emulsion technique [72-76]	Needle-like and spherical nanocrystals, nanorods and nanoplates	The size and morphology of products can be well controlled and the products have low aggregation and narrow diameter distribution	Needs high sintering temperature and be a time-consuming process; the reaction system is complex
Hydrothermal process [77-85]	Needle-like, spherical and fibrous nanocrystals and nanorods	High crystallinity and purity, good dispersancy; the size and morphology can be well controlled	Needs special devices and is a time-consuming process and the yield is very low
Mechano-chemical method [86-89]	Fibrous and spherical nanostructures	This method is simple and low-cost and no high sintering is needed	Nanocrystals tend to aggregate; needs special devices
Ultrasonic technique [90-95]	Needle-like and spherical nanocrystals	The products have low aggregation and narrow diameter distribution; the synthesis process facilitates fast crystallize under low temperature	Needs special devices and the yield is very low
Template method [96-103]	Nanorods, nanoplates, mesoporous and fibrous nanostructures, flowers and layer structures	The structure, morphology, size, tropism and array of the products can be well controlled	Needs to employ template agents and high sintering temperature and be a time-consuming process; low yield
Microwave processing [104,105]	Bowknot, rod, needle-like and flower structures	The synthesized products have high crystallinity and narrow diameter distribution, and their size and morphology can be well controlled; the synthesis is fast	Needs special devices and is difficult to large-scale synthesis
Emulsion-hydrothermal combination [106-109]	Spherical, rod, fibrous and strap-like structures	The method can impede particles to aggregate and grow and the final products have low aggregation and narrow diameter distribution; the size and shape of products can be well controlled under low temperature	Needs special devices and be a time-consuming process; the reaction system is complex and the yield is very low
Microwave-hydrothermal combination [110]	Needle-like and spherical crystals	This method is fast and no high temperature is needed; The synthesized products have high crystallinity	Needs special devices and the yield is very low



ภาพที่ 2.5 โครงสร้างและรูปร่างที่หลากหลายของไฮดรอกซีอะพาทิตในระดับนาโนที่สังเคราะห์ด้วยวิธีต่าง ๆ ได้แก่ A-B โซลเจล C การตกตะกอนร่วม D เทคนิคอิมัลชัน E ไฮโดรเทอมอล F อัลตราโซนิก G ปฏิกริยาเคมีด้วยการบดเชิงกล H-L การใช้แม่แบบ M ไมโครเวฟ N เทคนิคอิมัลชันร่วมกับไฮโดรเทอมอล และ O ไมโครเวฟร่วมกับไฮโดรเทอมอล

Ruksudjarit (ผู้วิจัย) และคณะ (2008) ได้สังเคราะห์และหาลักษณะเฉพาะของผลึกนาโนไฮดรอกซีอะพาไทต์จากกระดูกวัวธรรมชาติ โดยวิธี vibro-milling method พบว่าผลึกระดับนาโนของผงไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางเล็กกว่า 100 nm ได้จากตัวอย่างหลัง vibro-milling เป็นเวลา 2 4 และ 8 ชั่วโมง โดยมีอัตราส่วนต่อโมลของ Ca/P เท่ากับ 1.66 ซึ่งใกล้เคียงกับค่าในทฤษฎีของไฮดรอกซีอะพาไทต์บริสุทธิ์ (1.67) โดยมีรายละเอียดดังภาพที่ 2.6-2.10



ภาพที่ 2.6 แบบอย่างการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของผงหลังจาก vibro-milling แสดงให้เห็นความสอดคล้องเป็นอย่างดีกับเฟสไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่บริสุทธิ์

การศึกษาผลของ vibro-milling time ที่มีผลต่อขนาดผลึก ศึกษาโดย Scherrer equation ตามสมการที่ 2.1

$$B_{crystalline} = \frac{k\lambda}{L \cos\theta} \quad (2.1)$$

เมื่อ

B= the broadening due to small crystallite sizes

$\lambda$ =ความยาวคลื่นของ x-rays

$\theta$ =the Bragg angle

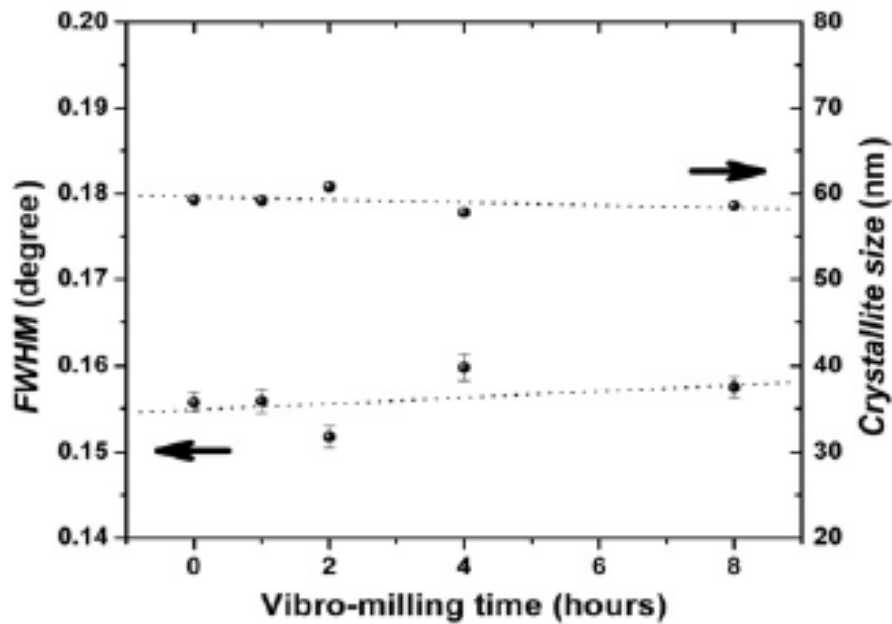
L=the average crystallite size

K=ค่าคงที่ = 1.0

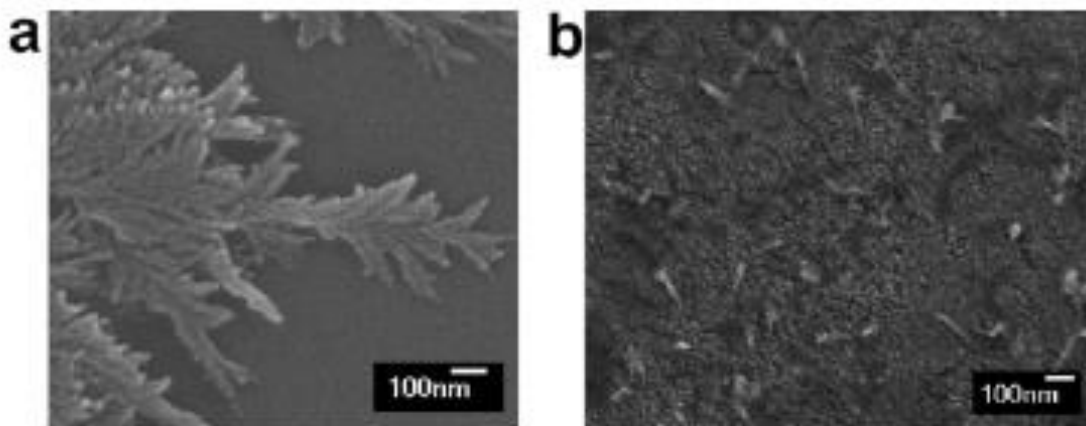
ถ้าค่า lattice strain ของตัวอย่างผงทั้งหมดเท่ากัน ค่า B จะขึ้นกับ full width at half maximum (FWHM) เมื่อ  $\lambda$ ,  $\theta$ , K = ค่าคงที่ จะใช้สมการที่ 2.2



$$FWHM \propto \frac{1}{L} \quad (2.2)$$



ภาพที่ 2.7 ความสัมพันธ์ระหว่าง vibro milling time และ crystallite size พบว่าการเปลี่ยนแปลงที่ไม่สำคัญของ FWHM กับการเพิ่มของ vibro milling time ซึ่งแสดงให้เห็นว่าขนาดผลึกของ HA ไม่มีปฏิกิริยากับ vibro milling time

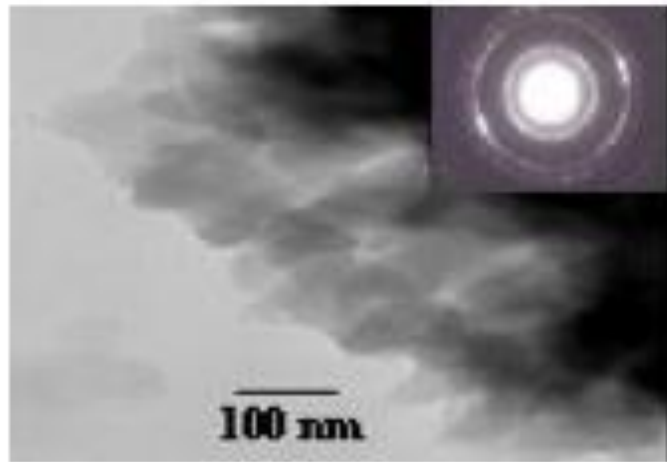


ภาพที่ 2.8 SEM ของผงไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่มี vibro milling time (a) 2 ชั่วโมง และ (b) 8 ชั่วโมง

จากภาพที่ 2.8 พบว่า nanoneedle-like shape ของผงไฮดรอกซีอะพาไทต์มีเส้นผ่านศูนย์กลางเล็กกว่า 100 nm เมื่อ vibro milling time มากกว่า 2 ชั่วโมง ซึ่งมีขนาดระหว่าง 58 และ 62 นาโนเมตรจากการประมาณโดย Scherrer equation ควรใช้เวลาในการบดมากกว่านั้น แต่การ vibro milling เป็น

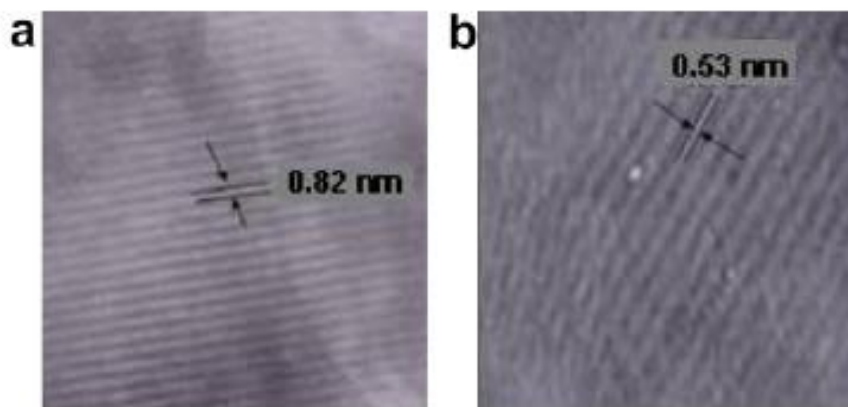
เวลา 8 ชั่วโมง ทำให้อนุภาคของผงไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่แตกเป็นชิ้นเล็ก ๆ ไม่สม่ำเสมอ ดังภาพที่ 2.8 (b) ดังนั้นเวลาที่เหมาะสมในการบดจึงอยู่ที่ประมาณ 2-4 ชั่วโมง

การวิเคราะห์ โดย EDS ผง HA ประกอบด้วย calcium phosphorous และ oxygen ไม่มีธาตุอื่นเจือปน ซึ่งยืนยันความบริสุทธิ์ของผงไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่เตรียมได้ในการทดลองนี้ โดยมีอัตราส่วนต่อโมลของ Ca/P คำนวณได้ 1.66 ซึ่งใกล้เคียงกับค่าทางทฤษฎีของไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่บริสุทธิ์ที่มีค่า 1.67



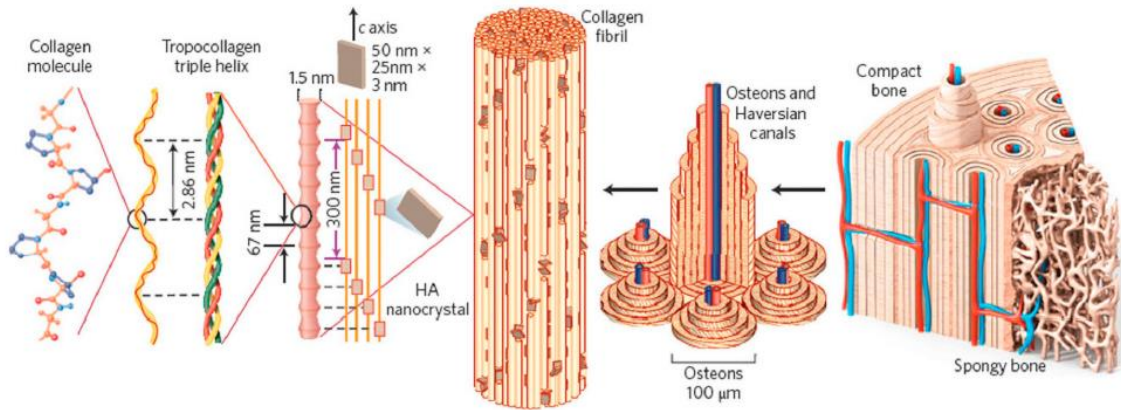
ภาพที่ 2.9 TEM ของผงนาโนไฮดรอกซีอะพาไทต์และแบบอย่างวงแหวนของการเลี้ยวเบน

ผลจาก TEM analysis ในภาพที่ 2.9 พบว่าอนุภาคของผงมีขนาดอยู่ในระดับนาโนเมตรและมีรูปร่างเป็นเข็ม แต่ผงยังไม่กระจายกันดี เห็นได้จากการจับกันเป็นกลุ่มก้อนด้วยแรงดึงดูด van der Waals ซึ่ง TEC pattern ในภาพที่ 2.9 ยืนยันว่าผงมีโครงสร้างผลึกแบบ hexagonal ด้วย plane spacing 0.351 nm 0.207nm 0.128 nm ซึ่งเป็นค่าเท่ากับค่า d-spacing จากฐานข้อมูลของไฮดรอกซีอะพาไทต์ คือ (201) (113) และ (423) นอกจากนี้บางภาพของ TEM พบ interplanar spacing 0.82 nm และ 0.53 nm เข้ากันได้กับ (100) และ (101) planes of hexagonal ของไฮดรอกซีอะพาไทต์ ดังภาพที่ 2.10



ภาพที่ 2.10 TEM ของระยะห่างระหว่างขอบแลคทิกของ 2 ระนาบ (a) (100) และ (b) (101)

ในงานวิจัยนี้เตรียมผงนาโนไฮดรอกซีอะพาไทต์จากกระดูกควาย โดยอาศัยหลักการที่เป็นสัตว์ที่มีกระดูกสันหลังเหมือนวัวและมนุษย์ ที่มีโครงสร้าง ดังภาพที่ 2.11



ภาพที่ 2.11 ผลึกไฮดรอกซีอะพาไทต์ในกระดูก

### 2.3 จุดเด่นของไฮดรอกซีอะพาไทต์ในระดับนาโน

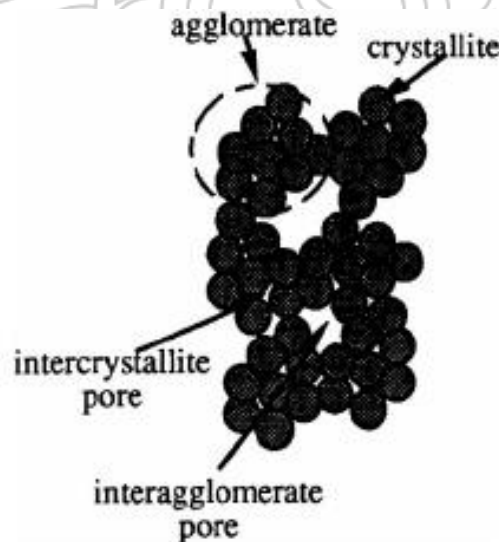
วัสดุเซรามิกชีวภาพของไฮดรอกซีอะพาไทต์สามารถใช้ประโยชน์ในการทำเป็นสิ่งประดิษฐ์ทดแทนเพื่อใช้ในร่างกายของมนุษย์ได้ เนื่องจากมีองค์ประกอบที่คล้ายคลึงกับกระดูกและฟัน มีสมบัติในการดูดซับสารชีวภาพได้ดี ไฮดรอกซีอะพาไทต์สามารถใช้ทดแทนได้ในช่วงระยะเวลาหนึ่งซึ่งสามารถเร่งให้เกิดการสร้างกระดูกขึ้นมาใหม่ได้ ความสามารถในการดูดซับของไฮดรอกซีอะพาไทต์สามารถพัฒนาให้เพิ่มมากขึ้นได้ โดยการเพิ่มระดับการเกิดผลึกให้เหมือนกับไฮดรอกซีอะพาไทต์ในร่างกายสิ่งมีชีวิต ซึ่งมีไฮดรอกซีอะพาไทต์เป็นองค์ประกอบของกระดูกอยู่ประมาณ 60-70 เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนัก และจะทำได้เมื่อมีขนาดอนุภาคอยู่ในระดับนาโน แนวโน้มสำหรับงานวิจัยด้านเซรามิกชีวภาพมีการพัฒนาสมบัติทางกายภาพโดยใช้ข้อดีของนาโนเทคโนโลยีโดยมีการพัฒนากระบวนการดูดซับของไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่ได้จากการสังเคราะห์ให้ใกล้เคียงกับกระดูกจริง ซึ่งในผลึกของกระดูกจริงมีขนาดอยู่ในระดับนาโนและมีพื้นที่ผิวที่ค่อนข้างมาก โดยผลึกเหล่านี้เจริญเติบโตภายในตัวกลางอินทรีย์และมีพันธะระหว่างผลึกอย่างหลวมๆ ดังนั้นการดูดซับโดยเซลล์ในร่างกายจะมีลักษณะเป็นเนื้อเดียวกับกระดูกจริงด้วยความสามารถในการเหนี่ยวนำทางชีวภาพที่มากกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับไฮดรอกซีอะพาไทต์สังเคราะห์ระดับไมครอน เพราะไฮดรอกซีอะพาไทต์สังเคราะห์ระดับไมครอนจะมีพื้นที่ผิวค่อนข้างต่ำและมีพันธะระหว่างผลึกที่แข็งแรง ส่วนไฮดรอกซีอะพาไทต์ในระดับนาโนมีสมบัติของหมู่ฟังก์ชันที่น่าสนใจในเรื่องขนาดของอนุภาค อัตราส่วนของพื้นที่ผิวต่อปริมาตรที่มากและโครงสร้างที่ละเอียดทำให้มีความสามารถที่จะใช้ในร่างกายของมนุษย์ได้ ถึงแม้ว่าไฮดรอกซีอะพาไทต์ในระดับนาโนมีสมบัติทางชีววิทยาที่ดีเยี่ยม แต่สมบัติเชิงกลของเซรามิกที่ประดิษฐ์จากผงนาโนไฮดรอกซีอะพาไทต์ยังต่ำกว่าค่าของกระดูกจริงมาก โดยเฉพาะการเผาในบรรยากาศปกติที่มีแก๊สออกซิเจน



## 2.4 การประดิษฐ์วัสดุนาโนไฮดรอกไซด์อะพาไทต์

ในปี 1996 Mayo ได้พบว่าผงนาโนของเซอร์ามิกไม่สามารถทำการเผาซินเตอร์ด้วยวิธีแบบดั้งเดิมได้ เนื่องจากโดยทฤษฎีผงนาโนของเซอร์ามิกน่าจะทำการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่ำ แต่จากผลการทดลองเมื่อดเซอร์ามิกจะมีความหนาแน่นสูงที่สุดเมื่อใช้อุณหภูมิในการเผาสูงหรือต้องใช้เวลาในการเผาอุณหภูมิส่งผลให้เกิดการเติบโตของเกรนจนกระทั่งมีขนาดโตกว่า 100 nm โดยสาเหตุที่ทำให้ผงนาโนของเซอร์ามิกมีความสามารถในการถูกเผาซินเตอร์ต่ำมาจากปัญหาของการเกิดการรวมตัวเป็นกลุ่มก้อนของอนุภาคนาโนของผงเซอร์ามิก

ในปี 2001 Tomas Raming อธิบายถึงสาเหตุที่ทำให้ผงนาโนของเซอร์ามิกเกิดการรวมตัวของอนุภาคเป็นกลุ่มก้อน ว่าอนุภาคหรือผลึกที่มีขนาดเล็ก จะมีแรงดึงดูด Van der Waal สูง เมื่อเทียบกับแรงชนิดอื่น ๆ ที่มากกระทำต่ออนุภาคเหล่านี้ (เฉพาะในอากาศเท่านั้น) เมื่อแรง Van der Waal ของอนุภาคมีขนาดเพิ่มขึ้นจะทำให้แต่ละอนุภาคเคลื่อนเข้ามาใกล้กันมากขึ้น ซึ่งจะทำให้มีปริมาตรของพันธะทางเคมีระหว่างแต่ละอนุภาคเพิ่มขึ้น แต่ถึงแม้ว่าจะไม่เกิดพันธะทางเคมีระหว่างอนุภาค แรงดึงดูดเฉลี่ยของ Van der Waal ที่เพิ่มสูงขึ้นนี้ ก็ดึงดูดอนุภาคให้เข้ามาอยู่ใกล้กันและกันมากขึ้น กระบวนการนี้เรียกว่า aggregation ดังภาพที่ 2.12 เมื่อระหว่างอนุภาคมีพันธะที่แข็งแรง ก็จะมีอำนาจในการต้านทานกระบวนการแน่นตัวสูงเมื่อถูกอัดขึ้นรูป ทำให้อนุภาคมีพื้นที่อิสระในการเคลื่อนที่อย่างจำกัด จึงไม่สามารถจัดเรียงตัวใหม่ให้มีความหนาแน่นสูงได้เมื่อถูกอัดขึ้นรูป ดังนั้นชิ้นงานที่ขึ้นรูปด้วยการอัดเม็ดจากผงที่เกิดการรวมตัวเป็นกลุ่มก้อนสูง จะมี green density ต่ำ หลังถูกอัดขึ้นรูปและจะส่งผลให้เกิดรูพรุนขึ้นภายในชิ้นงานจำนวนมาก ซึ่งรูพรุนที่เกิดขึ้นนี้ไม่สามารถถูกกำจัดให้หมดไปได้ด้วยการเผาซินเตอร์ และโดยปกติแล้วหลังการเผาซินเตอร์เกรนจะมีขนาดเท่ากับขนาดของรูพรุน



ภาพที่ 2.12 การรวมตัวเป็นกลุ่มก้อนของอนุภาคนาโนของเซอร์ามิก

Mayo (1998) ได้ทำการศึกษาถึงกระบวนการและสมบัติของการเผาซินเตอร์ผลึกนาโนของ  $ZrO_2 - 3mol\% Y_2O_3$  พบว่าการเผาซินเตอร์อนุภาคในระดับนาโน จะมีปัญหาเนื่องจากเกิดการเข้ามาจับรวมตัวกันอย่างไม่สม่ำเสมอของอนุภาค ทำให้เกิดรูพรุนขนาดเล็กมาก ๆ ซึ่งไม่สามารถกำจัดออกได้หมดในขณะ

ถูกเผาซินเตอร์ และเมื่อเปรียบเทียบความแข็งแรงและความทนทานต่อการแตกหักของเซรามิกที่ประดิษฐ์จากอนุภาคในระดับนาโนเมตร พบว่ามีค่าต่ำกว่าค่าที่ได้จากเซรามิกที่ประดิษฐ์จากอนุภาคในระดับไมโครเมตร เมื่อเผาซินเตอร์ภายใต้เงื่อนไขเดียวกัน เนื่องจากภายในโครงสร้างทางจุลภาคของ เซรามิกที่ประดิษฐ์จากอนุภาคในระดับนาโนเมตรมีรูพรุนอยู่เป็นจำนวนมาก แต่เซรามิกที่ประดิษฐ์จากอนุภาคในระดับนาโนก็มีสมบัติในการยึดหยุ่นสูงกว่าเซรามิกที่ประดิษฐ์จากอนุภาคในระดับไมโครเมตร

Skorokhod และ Ragulya (1998) ได้รายงานถึงลักษณะเด่นและรูปแบบโครงสร้างผลึกที่เกิดขึ้นของการเผาซินเตอร์อนุภาคที่มีขนาดเล็กมาก ๆ ว่าจากปัญหาของการเข้ามาจับรวมตัวกันอย่างไม่สม่ำเสมอของอนุภาคนาโน ก่อนการเกิดกระบวนการแน่นตัวนั้น ทำให้การเผาซินเตอร์อนุภาคนาโนไม่สามารถใช้วิธีการเผาซินเตอร์แบบดั้งเดิมได้อีกต่อไป ต้องใช้วิธีใหม่ เช่น

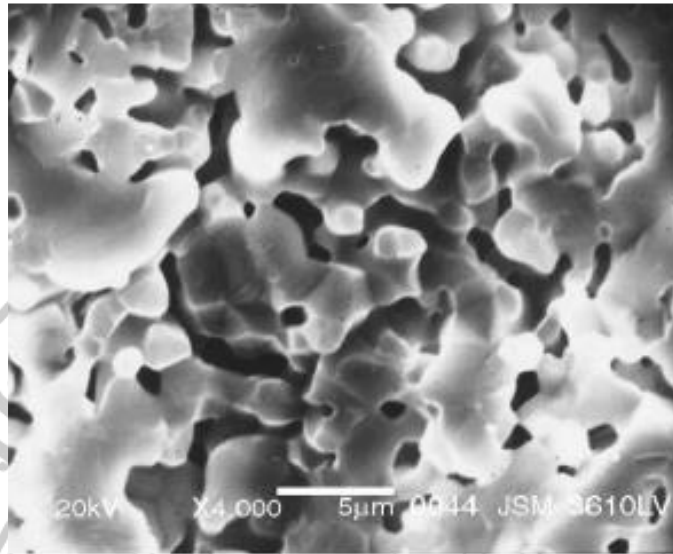
- rate-controlled sintering (RCS)
- constant heating rate sintering (CHRA)
- ultra-rapid sintering (URS)
- microwave sintering (MWS)
- selective laser sintering (SLS)

บางครั้งการนำวิธีการเหล่านี้มาประยุกต์ใช้ร่วมกัน ก็จะสามารถนำไปประยุกต์ใช้ได้กว้างขวางมากขึ้น เพื่อหาข้อดีของแต่ละวิธีการที่จะเลือกนำมาใช้ร่วมกัน

ในกรณีของไฮดรอกซีอะพาไทต์ มีรายงานวิจัยและบทความจำนวนมากที่กล่าวว่าเมื่อทำให้วัสดุไฮดรอกซีอะพาไทต์อยู่ในระดับนาโนแล้ว จะมีสมบัติในการทำงานที่น่าประหลาดใจมาก เนื่องจากมีขนาดเกรนที่เล็กในระดับนาโน จะทำให้มีอัตราส่วนของพื้นที่ผิวต่อปริมาตรสูงมากและมีโครงสร้างที่ละเอียดมากคล้ายกับอะพาไทต์ของสิ่งมีชีวิต ซึ่งทำให้มีผลอย่างมากต่ออันตรกิริยาระหว่างวัสดุฝังในกับเซลล์ในร่างกาย นั่นคือ ความสามารถในการเป็นสื่อชักนำเซลล์ของกระดูก ความสามารถในการละลาย ความสามารถในการถูกเผาซินเตอร์ และความน่าเชื่อถือของสมบัติเชิงกลของวัสดุไฮดรอกซีอะพาไทต์สามารถถูกปรับปรุงให้ดีขึ้นได้โดยการควบคุมขนาดของอนุภาคและสัมพันธวิทยาของโครงสร้างไฮดรอกซีอะพาไทต์ให้อยู่ในระดับนาโนเมตร

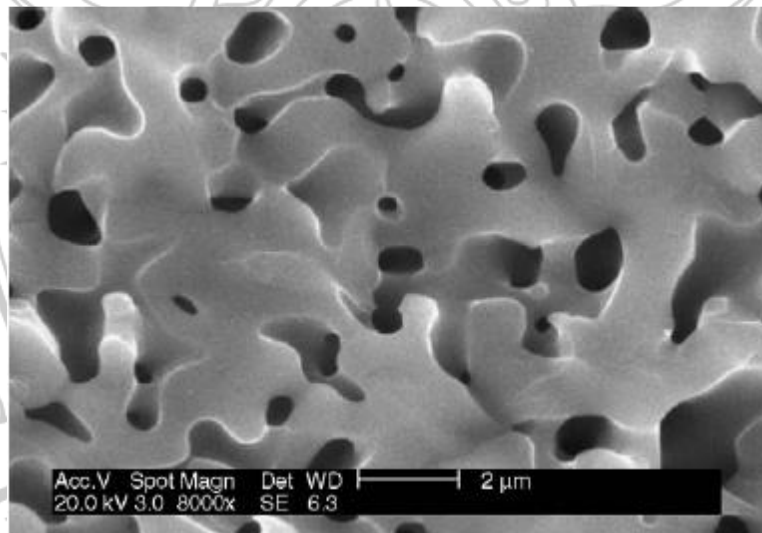
Kalita และคณะ (2007) รายงานว่าผงนาโนไฮดรอกซีอะพาไทต์จะแสดงพฤติกรรมที่ทำให้เกิดการปรับปรุงความสามารถในการถูกเผาซินเตอร์และเพิ่มกระบวนการแน่นตัว เนื่องจากมีพื้นที่ผิวสูง ซึ่งสามารถทำให้ความทนทานต่อการแตกหักและสมบัติเชิงกลอื่น ๆ สูงขึ้นด้วย โดยเซรามิกที่มีโครงสร้างภายในอยู่ในระดับนาโนเมตรจะแสดงสภาพพลาสติกสูงขึ้นได้อย่างมีนัยสำคัญก่อนการแตกหัก เนื่องจากมีสมบัติของขอบเกรนที่แข็งแรง

แต่จากผลการทดลองของ Han และคณะ (2004) ที่ทำการสังเคราะห์ผงนาโนไฮดรอกซีอะพาไทต์โดยวิธีการ sol-gel แล้วนำไปเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1200°C ในอากาศ ได้ชิ้นงานตัวอย่างที่มีความพรุนสูง มีขนาดของเกรนเฉลี่ย 3  $\mu\text{m}$  และมีความทนทานต่อการกดตัดต่ำเพียง 37 MPa เท่านั้น



ภาพที่ 2.13 ผล SEM ของชิ้นงานตัวอย่างที่ทำการทดลองโดย Han และคณะ

Shu และคณะ (2005) ได้ทำการอัดผงนาโนไฮดรอกซีอะพาไทต์โดยการอัดทางเดียวด้วยความดัน 10 MPa ตามด้วยการอัดสองทางด้วยความดัน 180 MPa แล้วนำไปเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1200°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมงในอากาศ จากผลการ SEM พบว่าชิ้นงานตัวอย่างมีความพรุนขนาดเล็กอยู่เป็นจำนวนมาก



ภาพที่ 2.14 ผล SEM ของชิ้นงานตัวอย่างที่ทำการทดลองโดย Shu และคณะ

Banerjee และคณะ (2007) ทำการศึกษาผลของรูปร่างของอนุภาคต่อการแน่นตัวของเซรามิกไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่อุณหภูมิ 1250°C โดยการใช้อัตราส่วนระหว่างอนุภาคแบบแท่งและทรงกลมของผงนาโนไฮดรอกซีอะพาไทต์หลาย ๆ อัตราส่วน พบว่าเมื่อมีอัตราส่วนเพิ่มขึ้นจะทำให้มีความหนาแน่นลดลงเมื่อทำการเผาในอากาศปกติ และมีการเติบโตของเกรนมากเกินไปจนไม่ปรากฏเกรนใน



ระดับนาโนเมตรเหลืออยู่ภายในโครงสร้างภายในหลังการเผาซินเตอร์ ดังนั้นจึงต้องทำการค้นหาวิธีว่าทำอย่างไรจึงจะสามารถควบคุมกระบวนการแน่นตัวและโครงสร้างทางจุลภาคของวัสดุนาโนไฮดรอกซีอะพาไทต์ เพื่อให้มีสมบัติเชิงกลที่สามารถทำให้ผู้ใช้งานมีความเชื่อมั่นว่าวัสดุนาโนไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่ผลิตได้สามารถใช้งานได้จริงและมีประสิทธิภาพตามมาตรฐานทางการแพทย์

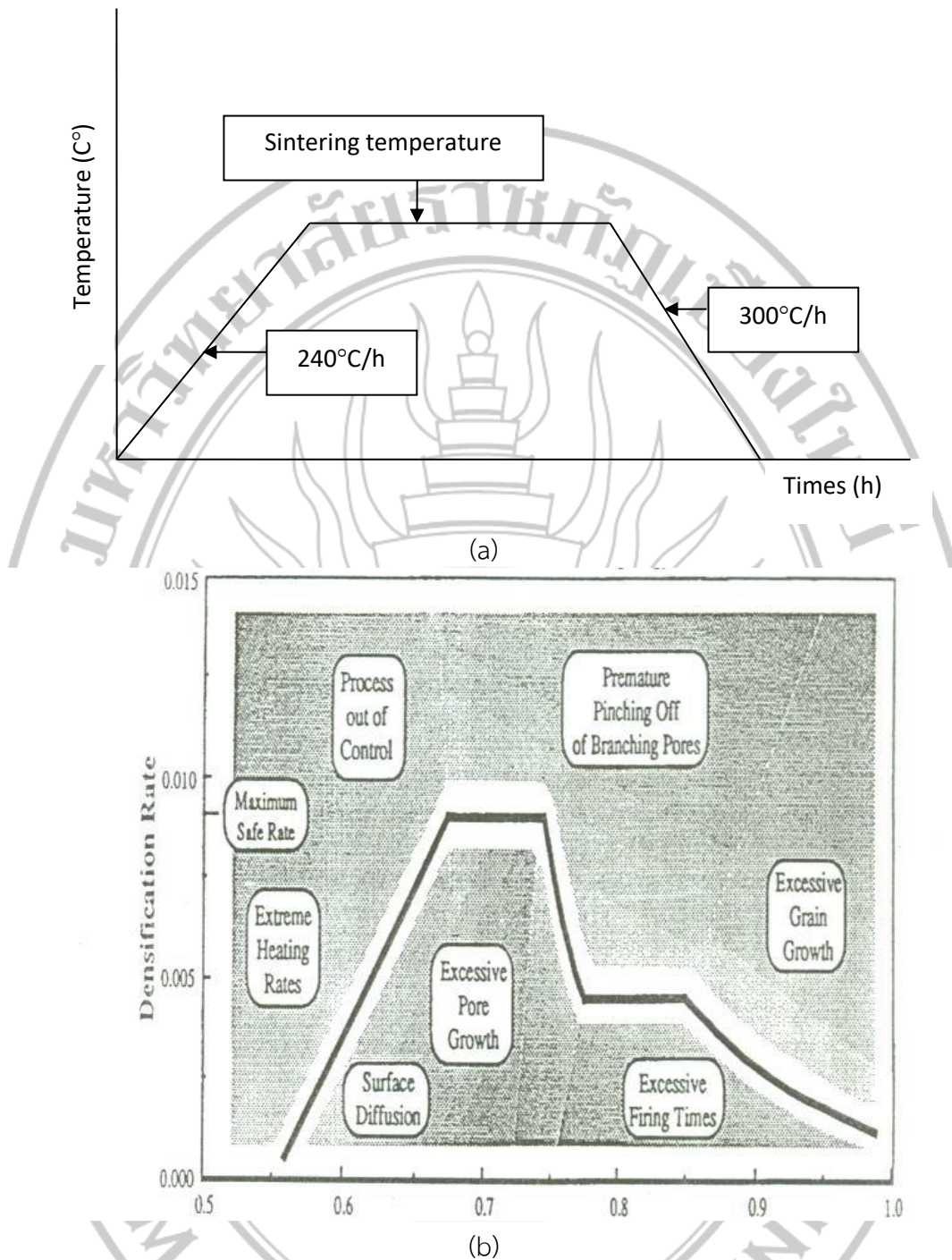
ซึ่งจะเห็นได้ว่าการเผาซินเตอร์ผงนาโนไฮดรอกซีอะพาไทต์ต้องทำการกำจัดปัญหาการเกิดการรวมตัวเป็นกลุ่มก้อน และต้องไม่ใช่อุณหภูมิในการเผาสูงและใช้เวลาเผาานานเกินไป เพื่อให้ได้วัสดุนาโนไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่มีสมบัติเชิงกลสูงและสามารถรักษาขนาดของเกรนให้อยู่ในระดับนาโนเมตรไว้ได้

## 2.5 การควบคุมอัตราการเผาซินเตอร์ในอากาศปกติ (rate-controlled sintering (RCS))

rate-controlled sintering (RCS) เป็น non-isothermal หรือ non-linear sintering และได้รับความสนใจอย่างมากจากนักเซรามิก เนื่องจากมีช่วงความเป็นไปได้ในการควบคุมโครงสร้างภายในกว้างขึ้นงานที่ทำการเผาซินเตอร์ด้วย RCS จะมีลักษณะของเกรนที่มีขนาดเล็ก และไม่มีรูพรุนเกิดขึ้นภายในโครงสร้าง โดย Palmour และ Johnson เป็นทีมแรกที่เสนอแนวคิดของ RCS ซึ่งได้ยืนยันสมมติฐานด้วยผลการทดลองของการควบคุมอุณหภูมิในการเผาซินเตอร์แล้วทำให้เกิดการแน่นตัวอย่างรวดเร็ว

เพื่อพัฒนาโครงสร้างทางจุลภาคให้มีเกรนขนาดเล็กและเกือบที่จะมีความแน่นตัว 100% ดังนั้นในขณะ RCS อุณหภูมิจะเป็นตัวแปรต้น ซึ่งตรงกันข้ามกับการเผาซินเตอร์แบบดั้งเดิม การเผาแบบ RCS สามารถใช้ได้ผลมาแล้วกับผลเซรามิกต่าง ๆ โดยเฉพาะผงอะลูมินาที่สุดท้ายจะได้ขนาดของเกรนเท่ากับ 1  $\mu\text{m}$  เล็กกว่าการเผาซินเตอร์แบบดั้งเดิม ที่มีขนาดเท่ากับ 2  $\mu\text{m}$  ซึ่งอยู่ในระดับไมครอน ความแตกต่างนี้อาจดูเหมือนจะไม่มีนัยสำคัญ แต่การลดขนาดของเกรนในระดับนาโน เช่น จาก 70 nm เป็น 35 nm หรือ 30 nm เป็น 15 nm จะทำให้มีการเพิ่มขึ้นของจำนวนขอบเกรนอย่างมีนัยสำคัญ และโดยมากแล้วลักษณะเฉพาะของขอบเกรนจะมีผลอย่างมากต่อสมบัติของเซรามิก

รูปแบบของ RCS จะประกอบด้วยหลายส่วนด้วยกัน ตั้งแต่การเผาอัตราเร็วสูงในช่วงแรก ลดอัตราการเผาใน ช่วงกลาง และลดอัตราการเผาไปอีกในช่วงสุดท้าย ในขั้นแรกจะใช้การเผาด้วยอัตราเร็วและให้มีอัตราการแน่นตัวคงที่ จนกระทั่งตัวอย่างมีความหนาแน่นประมาณ 72.5% ของทฤษฎี โดยจุดประสงค์ของขั้นตอนนี้คือการใช้อัตราการเผาเร็วเพื่อให้เกิดการข้ามผ่านช่วงของ surface diffusion อย่างรวดเร็ว และรูพรุนจะถูกแทนที่ด้วยการแน่นตัวในปริมาณเล็กน้อย ในขั้นที่ 2 จะรักษาอัตราการแน่นตัวไว้ให้คงที่ ที่ระดับความปลอดภัยสูงสุด (maximum safe level) (ซึ่งจะต้องหาไว้แล้วตั้งแต่แรก) จนกระทั่งตัวอย่างมีความหนาแน่น 75% ของทฤษฎี จากนั้นทำการเปลี่ยนอัตราการเผาให้ลดลง ในระดับที่ทำให้อัตราการแน่นตัวเพิ่มขึ้นอย่างช้า ๆ จาก 75% เป็น 77.5% ของทฤษฎี ในขั้นที่ 3 กำหนดให้ RCS ทำให้ตัวอย่างมีอัตราการแน่นตัวเพิ่มขึ้นอย่างช้า ๆ จนกระทั่งมีความหนาแน่น 85% ของทฤษฎี เพื่อทำให้ปากของรูพรุนในโครงสร้างเปิดอยู่ให้นานที่สุดเท่าที่เป็นไปได้ เพราะขั้นตอนนี้จะมีผลอย่างมากต่อการเกิดรูพรุนแบบเพิ่มขึ้นที่ขอบเกรน และในขั้นตอนที่ 4 จากความหนาแน่น 85% ถึง 100% ของทฤษฎี ยังคงลดอัตราการเผาลงเพื่อยังคงให้เกิดอัตราการแน่นตัวเพิ่มขึ้นอย่างช้า ๆ โดยลดอัตราการเผาในลักษณะที่ทำให้ความหนาแน่นเพิ่มขึ้นแบบ logarithmic ในขั้นตอนนี้จะทำให้ปากของรูพรุนปิดและหายไป โดยไม่ทำให้เกิดเคลื่อนตัวแยกออกจากกันของขอบเกรน (มักจะไม่ได้ทำให้เกิดการเติบโตของเกรนมากเกินไปด้วย)



ภาพที่ 2.15 วิธีการเผาซินเตอร์ (a) แบบดั้งเดิม และ (b) แบบ rate-controlled sintering (RCS)

การทดลองหาโปรแกรมการเผาในการทดลองนี้อาศัยพื้นฐานจาก rate-controlled sintering (RCS) และ รายงานของ Ruys และคณะ (1995) ที่ได้อธิบายถึงพฤติกรรมการแตกตัวและการพัฒนาโครงสร้างทางจุลภาคของเซรามิก HA ในฟังก์ชันของอุณหภูมิ ดังนี้

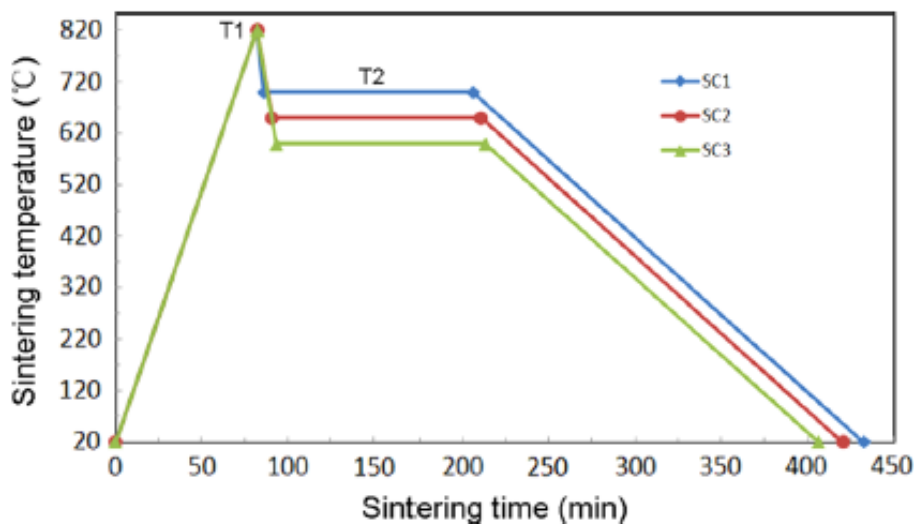
1. Dehydroxylation Behaviour:

<800°C	slow dehydroxylation
800-1300°C	accelerated dehydroxylation
1350°C	critical point → dehydroxylation and irreversible dehydroxylation

## 2. Microstructural Development:

<900°C	negligible densification
900-1150°C	majority of densification occurs
1150-1200°C	plateau reached, pore close, blowholes appear
1200-1350°C	blowhole increase in size and number
>1350°C	large increase in blowhole size and number

จากการค้นคว้าอย่างเข้มข้นของผู้วิจัยไม่พบรายงานการใช้วิธี rate-controlled sintering ในการเผาผงนาโนไฮดรอกซีอะพาไทต์ พบการใช้วิธี two-step sintering โดย Zhou และคณะ (2015) ในการเผาซินเตอร์ผงนาโนไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่เตรียมด้วยวิธีการทำปฏิกิริยาเคมีแบบเปียก การเผาซินเตอร์ให้ได้เซรามิกนาโนไฮดรอกซีอะพาไทต์แบบมีรูพรุนตามโปรแกรมในภาพที่ 2.16 โดยในช่วงแรกใช้อัตราการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิ 10°C/min จนถึงอุณหภูมิสูง (T1) เพื่อให้อนุภาคเชื่อมติดกัน จากนั้นลดอุณหภูมิลงอย่างรวดเร็วถึง T2 ด้วยอัตรา 30°C/min แล้วรักษาอุณหภูมิไว้จนกว่าชิ้นงานจะแน่นตัว



ภาพที่ 2.16 วิธีการเผาซินเตอร์แบบ two-step sintering โดย Zhou และคณะ