

กรรมวิธีรูปไฮดรอกซีอะพาไทด์เซรามิกชนิดที่มีรูพรุน



นางสาว เสมอใจ ควรเชิดชู

สถาบันวิทยบริการ

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

ภาควิชาวัสดุศาสตร์

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2539

ISBN 974-636-537-1

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

# **FABRICATION OF POROUS HYDROXYAPATITE CERAMICS**



**Miss Samerjai Kuanchertchoo**

**สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย**

**A Thesis Submitted in Partial Fulfilment of the Requirements  
for the Degree of Master of Science  
Department of Materials Science  
Graduate school**

**Chulalongkorn University**

**1996**

**ISBN 974-636-537-1**

Thesis Title            Fabrication of Porous Hydroxyapatite Ceramics  
By                            Samerjai Kuanchertchoo  
Department            Materials Science  
Thesis Adviser        Associate Professor Charussri Lorprayoon, Ph.D.

---

Accepted by the Graduate School, Chulalongkorn University in Partial  
Fulfillment of the Requirements for the Master's Degree

*Supawat Chutivongse*

..... Dean of Graduate school  
(Professor Supawat Chutivongse, M.D.)

Thesis Committee

*Khemchai Hemachandra*

..... Chairman  
(Assistant Professor Khemchai Hemachandra, Ph.D.)

*Charussri Lorprayoon*

..... Thesis Adviser  
(Associate Professor Charussri Lorprayoon, Ph.D.)

*Supatra Jinawath*

..... Member  
(Associate Professor Supatra Jinawath, Ph.D.)

*Sutin Kuharung*

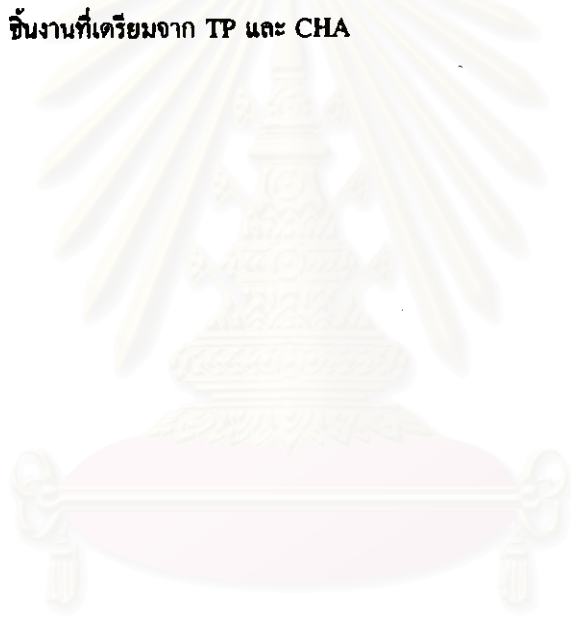
..... Member  
(Sutin Kuharung, Ph.D.)

พิมพ์ต้นฉบับบทคัดย่อวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสี่เหลี่ยมนี้เพียงแผ่นเดียว

เสมอใจ วรรณเชษฐ : การขึ้นรูปไฮดรอกซีอะพาไทด์เซรามิกชนิดที่มีรูพรุน (Fabrication of porous hydroxyapatite ceramics) อ.ที่ปรึกษา : รศ.ดร. จรัสศรี ลอประยูร, 108 หน้า. ISBN 974-636-537-1

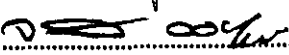
จุดประสงค์ของงานวิจัยในครั้งนี้เพื่อที่จะขึ้นรูปไฮดรอกซีอะพาไทด์ 3 ชนิดโดยวิธีการใช้ฟองน้ำเซลลูโลสธรรมชาติ และโพลียูรีเทนเป็นโครงรองรับ ไฮดรอกซีอะพาไทด์ชนิด MP, TP และ CHA เตรียมขึ้นจากแหล่งต่างๆกันถูกนำมาตรวจสอบสมบัติเฉพาะ และทำให้อยู่ในรูปของน้ำสลิบที่ได้รับการควบคุมรีโอโลยีแล้ว การขึ้นรูปทำได้โดยการทำให้ฟองน้ำอุ่มน้ำสลิบในสถานะที่เป็นสูญญากาศ เคาต์ฟองน้ำก่อนที่จะทำการขึ้นเทอริงโดยใช้อุณหภูมิที่ตรวจสอบจากเครื่องวัดปฏิกิริยาทางความร้อนทำการ ขึ้นเทอริง ที่อุณหภูมิ 1250, 1210, และ 1150°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง สำหรับ MP, TP และ CHA ตามลำดับ

ชิ้นงานไฮดรอกซีอะพาไทด์ที่มีรูพรุนที่ได้รับมีลักษณะที่ดีเมื่อใช้โพลียูรีเทนเป็นโครงรองรับ MP ที่มี 2.5% ของแก้วเคลือบเมตาฟอสเฟตเป็นตัวช่วยในการขึ้นเทอริง จะแสดงเฟสเป็นไฮดรอกซีอะพาไทด์เพียงเฟสเดียว และมีความพรุนตัว 36% รูพรุนที่ต่อเนื่องถึงกันสามารถตรวจสอบโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดโดยที่ขนาดของรูพรุนดังกล่าวอยู่ในช่วง 440-1130 ไมครอน ชิ้นงานเหล่านี้มีค่าความแข็งแรงต่อการทดสอบแรงกด  $19.4 \pm 0.4$  MPa ซึ่งมีความแข็งแรงมากกว่า ชิ้นงานที่เตรียมจาก TP และ CHA



สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา ..... วัสดุศาสตร์ .....  
สาขาวิชา ..... เทคโนโลยีเซรามิก .....  
ปีการศึกษา ..... 2539 .....

ลายมือชื่อนิสิต ..... เสมอใจ วรรณเชษฐ .....  
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา .....  .....  
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม .....

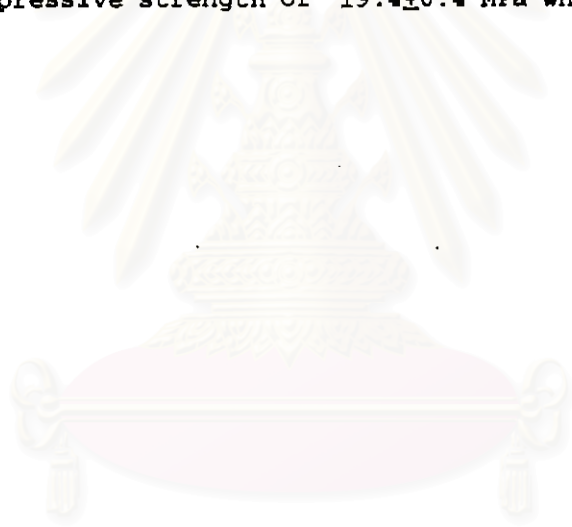
## C726219 : MAJOR CERAMIC TECHNOLOGY

KEY WORD: FABRICATION / HYDROXYAPATITE / POROUS / POLYMERIC SPONGE

SAMERJAI KUANCHERTCHOO : FABRICATION OF POROUS HYDROXYAPATITE CERAMICS. THESIS ADVISOR : ASSOC. PROF. CHARUSSRI LORPRAYOON, Ph.D. 108 PP. ISBN 974-636-537-1

The objective of this research is to fabricate 3 types of porous hydroxyapatites by polymeric sponge method using natural cellulose and polyurethane foams as supporters. Hydroxyapatite, MP, TP and CHA prepared by different resources were characterized and made into slip forms which were conditional upon their rheologies. Fabrication was made by impregnating the polymeric sponge in each slip in a vacuum container. Burning out of the polymeric sponge was done prior to sintering subject to DTA studies. Sintering were carried out at 1250, 1210 and 1150°C for 1 hour. for MP, TP and CHA, respectively.

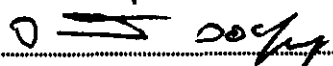
Good porous hydroxyapatite specimens were recieved when polyurethane was used as supporter. MP containing 2.5% calcium metaphosphate as sintering aid exhibited a single phase hydroxyapatite with 36% porosity. The interconnecting pore identified by scanning electron microscope were from 440-1130  $\mu\text{m}$ . These specimens had compressive strength of  $19.4 \pm 0.4$  MPa which was stronger than the other.



สถาบันวิทยบริการ

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา.....วัสดุศาสตร์  
สาขาวิชา.....เทคโนโลยีเซรามิก  
ปีการศึกษา.....2539

ลายมือชื่อผู้คิด..... 1 สมอใจ ดวงใจ  
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา..... 0   
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....

## Acknowledgement

I would like to express appreciation to my adviser Assoc. Prof. Charussri Lorprayoon for her guidance and assistance during the entire study.

I would like to thank Assoc. Prof. Danai Arayapong for helpful suggestions.

Appreciation is extended to Mr. Chanin Lertkanavanichkul, Miss Dujruetai Pongkao, Mr. Prasert Kaewpimpa, Mr. Pisit Katsee, Mr. Pravitt Buddee, Mr. Sitinun Tawekaew, Mr. Somkit Thongsila, Mr. Sompong Chutikulsawat, Miss Suwana Atthamate, Mr. Suwat Mafukon, Mrs. Taepeewan Jitwatcharakomol, Mr. Thumrongruj Huntrakool, Mr. Wanlert Suphasoonthorn, Miss Ujchana Pongsapan, Miss Uraiwan Lela-adisorn and graduate student for their kind assistance.

I would like to thank father and mother for their love and their encouragement.

Finally, I would like to acknowledge Great Foam Product Co.,Ltd., 3M Thailand Co.Ltd. and Loxley Public Company Ltd. for materials supporting. I also acknowledge for the research financials from the Graduate School Committee.

## Contents

	Page
Abstract (Thai).....	IV
Abstract (English).....	V
Acknowledgement.....	VI
List of Tables.....	IX
List of Figures.....	X
<b>Chapter</b>	
1. Introduction .....	1
2. Literature Survey .....	2
2.1 Chemical and Crystal Structure of Hydroxyapatite.....	2
2.2 Preparation of Hydroxyapatite .....	4
2.3 Strength of Porous Hydroxyapatite .....	6
2.4 Slip and Slip Rheology .....	10
2.5 The Method of Producing Porous Materials .....	14
2.6 Pore Evolution during Densification .....	22
3. Experimental Procedure .....	30
3.1 Starting Materials .....	30
3.2 Slip Preparation .....	32
3.3 Preparation of Polymeric Sponge .....	34
3.4 Impregnated Sponge / Foam with Slips .....	35
3.5 Sintering .....	36
3.6 Characterization of Hydroxyapatite .....	39
4. Results and Discussion .....	50
4.1 Characteristic of Hydroxyapatite Powder .....	50
4.2 Characterization of Cellulose Sponge and Polyurethane Foam .....	59
4.3 Rheological Properties .....	64
4.4 Characterization of Porous Specimens.....	69

Chapter	Page
5 Conclusions.....	88
References.....	90
Appendices.....	95
Vita.....	XIV



สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



## List of tables

<b>Table</b>	<b>Page</b>
2.1. Typical values relating to some important properties of hydroxyapatite ceramics	2
2.2 Relationship between mechanical strength and porosity	6
3.1 Composition of slips	34
3.2 Sintering temperature of MP, TP and CHA in experimental procedure	36
4.1 Chemical composition and impurities of MP, TP and CHA powder	50
4.2 Pore volume and specific surface area of MP, TP and CHA powder	54
4.3 Density of MP, TP and CHA powders	54
4.4 MP, TP and CHA slip properties	68
4.5 Real solid content in slip system	69
4.6 Apparent porosity and bulk density of specimens	76
4.7 Average pore diameter of MP, TP and CHA porous specimens from mercury porosimeter	78
4.8 Pore size from scanning electron micrograph	82
4.9 Compressive strength of specimens	86

## List of Figures

Figure	page
2.1. Crystal structure of hydroxyapatite projected along c axis (upper) and along a axis (bottom)	2
2.2. Relationship between compressive strength of hydroxyapatite	7
2.3. Sequence of pore channel collapse in a porous sintering solid.	22
2.4.(a) Densification strain rate versus temperature in a constant heating rate experiment for a ZnO powder compact.	26
2.4. (b) Calculated densification strain rate as function of temperature for two different heating rate in °C /min	27
2.5. Density increment versus temperature at different heating rates for ZnO.	28
3.1. Selected part of cattle leg bone	31
3.2. Ultrasonic cleaning bath	33
3.3. Polymeric sponge	35
3.4. Impregnation vacuum	36
3.5. Flowchart for producing porous hydroxyapatite ceramics	38
3.6. X-ray diffraction	39
3.7. FT-IR spectrophotometer	40
3.8. Particle size analyzer	41
3.9. Surface area analyzer	41
3.10. Pycnometer	42
3.11. Electron microscope grid (A) Transmission electron microscope (B)	43
3.12. Rheological model	44
3.13. Brookfield viscometer	45
3.14. Pore size tester	47

**Figure**

3.15. Scanning electron microscope	48
3.16. Compressive strength testing machine	49
4.1. XRD Patterns of MP, TP and CHA powder	49
4.2. Infrared absorption spectra of MP, TP and CHA powder	52
4.3. Particle size distribution of MP	54
4.4. Particle size distribution of TP	54
4.5. Particle size distribution of CHA	55
4.6. TEM micrograph of MP (x 10,000)	56
4.7. TEM micrograph of TP (x 37,000)	56
4.8. TEM micrograph of CHA (x 37,000)	57
4.9. Inner struture of cellulose sponge (x 16)	57
4.10. Inner structure of polyurethane foam (x 16)	58
4.11. SEM micrograph of cellulose sponge (x15)	58
4.12. SEM micrograph of polyurethane foam (x15)	59
4.13. DTA and TGA curves of cellulose sponge sponges ash.	60
4.14. XRD patterns of cellulose sponge ash	61
4.15. SEM-EDX of cellulose sponge ash	62
4.16. SEM- EDX of (A) CHA 47.5% Slip CHA 47.5% sintered specimens	63
4.17. Rheological curve of MP 70% solid-15%w/v dispex A 40	64
4.18. Rheological curve of TP 47.5%-27% w/v. dispex A.40	65
4.19. Rheological curve of CHA 47.5%-25% w/v. dispex A40	66

<b>Figure</b>	<b>Page</b>
4.20. Rheological curve of MP, TP and CHA with different dispex dosage	67
4.21. Structure of dispex A 40	68
4.22. Porous specimens	70
4.23. XRD patterns MP (60% solid) specimens	71
4.24. XRD patterns of MP (70% solid) specimens	71
4.25. XRD patterns of TP specimens	72
4.26. XRD patterns of CHA specimens	72
4.27. Functional groups of MP (60% Solid) specimens on different supporter	73
4.28. Functional groups of MP (70% Solid) specimens on different supporter	74
4.29. Functional groups of TP specimens on different supporter	74
4.30. Functional group of CHA specimens on different supporter	75
4.31. Cumulative intrusion vs diameter of MP 60% (Polyurethane)	78
4.32. Cumulative intrusion vs diameter of MP 70% (Cellulose)	79
4.33. Cumulative intrusion vs diameter of MP 70% (Polyurethane)	79
4.34. Cumulative intrusion vs diameter of TP (Cellulose)	80
4.35. Cumulative intrusion vs diameter of TP (Polyurethane)	77
4.36. Cumulative intrusion vs diameter of CHA (Cellulose)	81

**Figure****Page**

4.37. Cumulative intrusion vs diameter of CHA (Polyurethane)	81
4.38. Scanning electron micrograph of MP 60% (Polyurethane)	83
4.39. Scanning electron micrograph of MP 70% (Cellulose)	83
4.40. Scanning electron micrograph of MP 70% (Polyurethane)	84
4.41. Scanning electron micrograph of TP (Cellulose)	84
4.42. Scanning electron micrograph of TP (Polyurethane)	85
4.43. Scanning electron micrograph of CHA (Cellulose)	85
4.44. Scanning electron micrograph of CHA (Polyurethane)	86



สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย