

## บทที่ 2

### วารสารปริทัศน์

#### 2.1 เซรามิกชีวภาพ (bioceramics)

ปัจจุบันวัสดุที่ใช้ในวงการแพทย์ เพื่อรักษาโรคทางกระดูก นั้นมีอยู่ 3 ประเภทใหญ่ ๆ ได้แก่ โลหะ โพลีเมอร์ และเซรามิก โดยนำไปใช้ประกอบเป็นองค์ประกอบในกรรมวิธีการรักษา หรือใช้เป็นวัสดุทดแทนกระดูกโดยตรง ซึ่งสมบัติที่สำคัญที่สุดของวัสดุเหล่านี้คือ สามารถเข้ากันได้กับระบบสรีระและชีวะของร่างกายมนุษย์ (biocompatibility) [3]

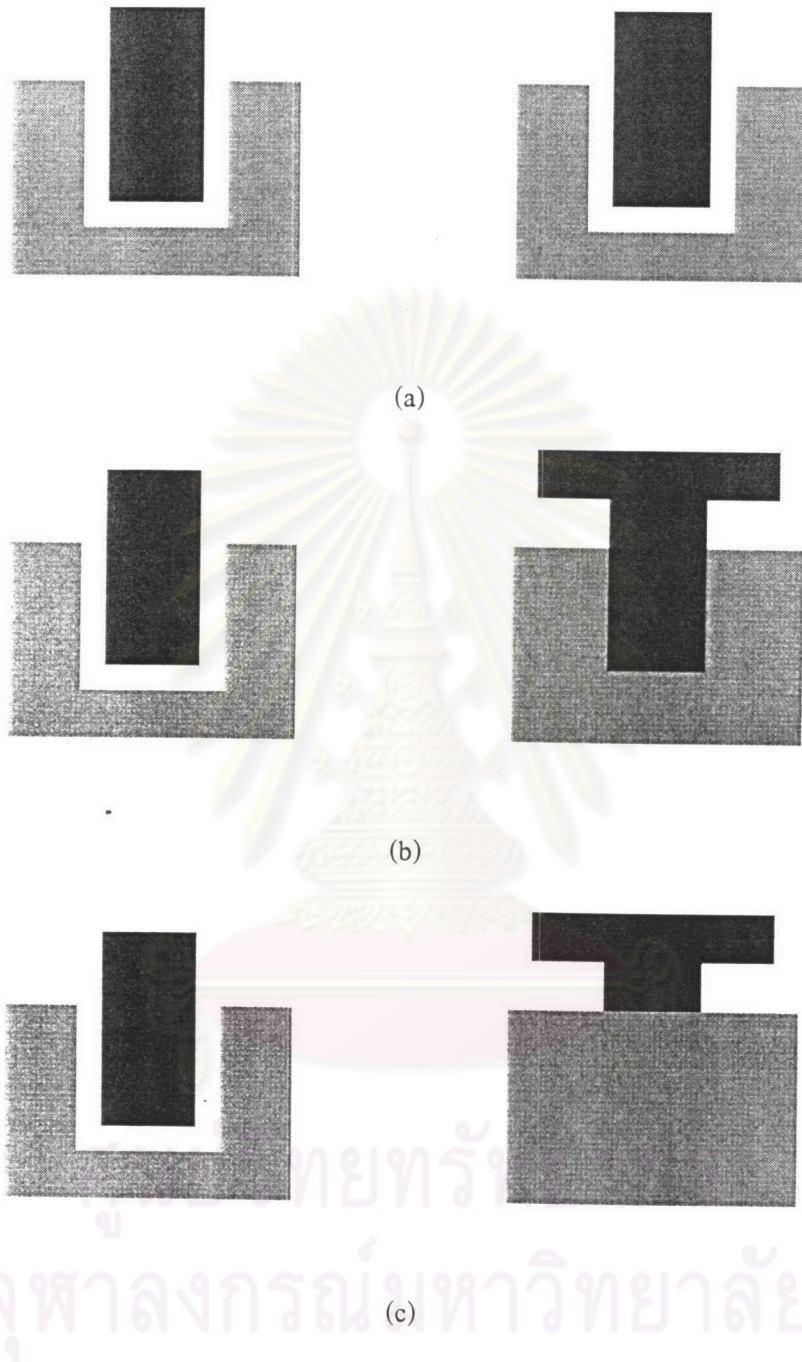
โลหะ (metal) มีใช้ทั้งในรูป โลหะบริสุทธิ์ และโลหะผสม (alloy) เช่น ไทเทเนียม แพลตตินัม ทองคำ ไทเทเนียมอัลลอย และ โคบอลต์ โครมอัลลอย โลหะเหล่านี้นำไปใช้ในบริเวณที่ต้องรับน้ำหนักมาก ๆ และบริเวณที่เสี่ยงต่อการแตกหักของกระดูก เนื่องจากมีสมบัติไม่เป็นพิษต่อร่างกาย (inert) มีความเหนียว (ductility) แข็งแรงทนต่อแรงกดและแรงดึง (compressive and tensile Strength) [6]



โพลีเมอร์ (polymer) เป็นวัสดุที่มีความยืดหยุ่นสูง นำมาใช้งานอย่างกว้างขวาง เช่น ซิลิโคน (silicone polymer) ใช้ในข้อต่อระหว่างนิ้วมือและในกระดูกชิ้นเล็กบริเวณข้อมือ โพลีเอทิลีนเนื้อแน่น (HDPE) ใช้เป็นส่วนเชื่อมต่อกับโลหะกระดูกเทียม และโพลีเมทิลเมทาคริลเลต (PMMA) ใช้เป็นโบนซีเมนต์ (bone cement) ในการผ่าตัดเปลี่ยนข้อต่อต่าง ๆ [6]

เซรามิก (ceramics) มีสมบัติทนต่อแรงกดได้ดี ทนต่อการขีดสีกัดกร่อน แต่จะเปราะสำหรับวัสดุเซรามิกที่ใช้กันในวงการแพทย์เรียกว่าเซรามิกชีวภาพ [1] (bioceramics) ประกอบด้วยสารกลุ่ม แคลเซียมฟอสเฟต เช่น HA, TCP, DC PD, DC PA, และเททระแคลเซียมฟอสเฟต TTCP นอกจากนี้ยังมีออกไซด์อื่น ๆ เช่น อลูมินา (alumina) ไททาเนีย (titania) แก้ว (glass) และ แก้ว-เซรามิก [6] (glass – ceramics) สารเซรามิกชีวภาพประเภทต่าง ๆ แสดงในตาราง 2.1

ตารางที่ 2.1 สารเซรามิกชีวภาพประเภทต่าง ๆ

Type of Fixation	Type of Attachment	Examples
Morphology	Dense, nonporous, nearly inert ceramics attached by bone growth into surface irregularities by cementing the device into the tissues or by press fitting into a defect	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (single-crystal and polycrystalline)
Biological	Porous inert ceramics allow bone ingrowth to occur, which results in mechanical attachment of the bone to the ceramic material	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (porous polycrystalline)
Bioactive	Dense, nonporous, surface reactive ceramics, glasses, and glass – ceramics attach directly by forming a chemical bond with the bone	Bioactive glasses Bioactive glass ceramics Hydroxyapatite
Resorbable	Dense, nonporous or porous, resorbable ceramics are resorbed due to enhanced dissolution rates in vivo and so ultimately are replaced by bone	Calcium sulfate hydrate Tricalcium phosphate Calcium phosphate salts



รูปที่ 2.1 วัสดุชีวภาพประเภทต่างๆ (a) bioinert/biotolerant (b) bioactive (c) bioresorbable  
 (key:  = เนื้อเยื่อร่างกาย,  = วัสดุชีวภาพ )

## 2.2 สารประกอบแคลเซียมฟอสเฟต (calcium phosphate materials)

ในกลุ่มสารเซรามิกชีวภาพ แคลเซียมฟอสเฟต ได้รับความสนใจในการนำมาศึกษาและพัฒนาเพื่อใช้ประโยชน์เป็นอย่างมาก เนื่องจากมีองค์ประกอบทางเคมี (chemical composition) เหมือนกับกระดูกมนุษย์ และสามารถเชื่อมต่อกับกระดูกได้โดยธรรมชาติ ดังแสดงในตาราง 2.2

ตารางที่ 2.2 สารกลุ่มแคลเซียมฟอสเฟตชนิดต่าง ๆ ที่ปรากฏในร่างกาย [7]

Calcium phosphate	Chemical formula	Occurrences
Apatite	$(Ca,Z)_{10}(PO_4,Y)_6(OH,X)_2$	Enamel <sup>a</sup> , dentine <sup>a</sup> , bone <sup>a</sup> , dental calculi, stones, urinary calculi, soft – tissue calcifications
Octacalcium phosphate (OCP)	$Ca_8H_2(PO_4)_6 \cdot 5H_2O$	Dental and urinary calculi
Dicalcium phosphate dihydrate (DCPD)	$CaHPO_4 \cdot 2H_2O$	Dental calculi, crystalluria, chondrocalcinosis, decomposed bones
Tricalcium phosphate (TCP)	$(Ca,Mg)_9(PO_4)_6$	Dental and urinary calculi, salivary stones, dentinal caries, arthritic cartilage, soft – tissue calcifications
Amorphous calcium (ACP)	$(Ca,Mg)_7(PO_4,Y')$	Soft – tissue calcifications
Calcium pyrophosphate dihydrate (CPPD)	$Ca_2P_2O_7 \cdot 2H_2O$	Pseudo – gout deposits in synovium fluids

<sup>a</sup> Z = Na, Mg, K, Sr, etc.; Y = CO<sub>3</sub>, HPO<sub>4</sub>; X = Cl, F; Y' = P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, CO<sub>3</sub>

สารประกอบกลุ่มแคลเซียมฟอสเฟตเหล่านี้ มีมากมายหลายชนิดตามอัตราส่วนระหว่างแคลเซียม (Ca) และฟอสฟอรัส (P) [3] ดังแสดงในตาราง 2.3

ตารางที่ 2.3 สารแคลเซียมฟอสเฟตชนิดต่าง ๆ จำแนกตามอัตราส่วน Ca/P[3]

Ca/P	Formula	Name	Abbreviation
2.0	$\text{Ca}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2$	Tetracalcium phosphate (Hilgenstockite)	TTCP
1.67	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ $\text{Ca}_{10-x}\text{H}_{2x}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	Hydroxyapatite Amorphous calcium	HA ACP
1.50	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	Tricalcium phosphate ( $\alpha, \beta, \gamma$ )	TCP
1.33	$\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Octacalcium phosphate	OCP
1.0	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Dicalcium phosphate dihydrate (Brushite)	DCPD
1.0	$\text{CaHPO}_4$	Dicalcium phosphate	DCPA
1.0	$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$	Calcium pyrophosphate	CPP
1.0	$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Calcium pyrophosphate dihydrate	CPPD
0.7	$\text{Ca}_7(\text{P}_5\text{O}_{16})_2$	Heptacalcium phosphate (Tromelite)	HCP
0.67	$\text{Ca}_4\text{H}_2\text{P}_6\text{O}_{20}$	Trtracalcium dihydrogen phosphate	TDHP
0.5	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Monocalcium phosphate Monohydrate	MCPM
0.5	$\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$	Calcium metaphosphate ( $\alpha, \beta, \gamma$ )	CMP

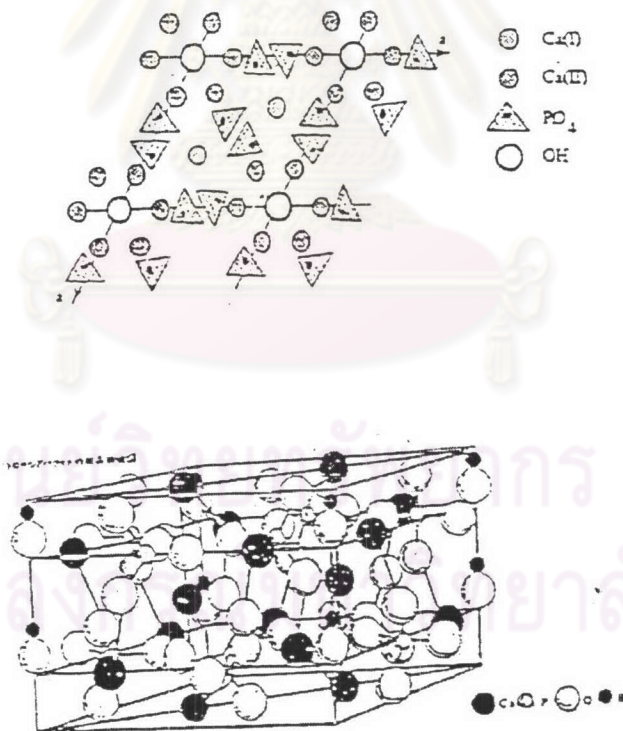
ในทางการค้าสารแคลเซียมฟอสเฟตแบ่งเป็น 4 กลุ่ม [7] ได้แก่เซรามิกแคลเซียมฟอสเฟต (ceramic), นอน-เซรามิกแคลเซียมฟอสเฟต (non – ceramic), แคลเซียมฟอสเฟต จากผลิตภัณฑ์ธรรมชาติ และ แก้วเซรามิก แสดงในตารางที่ 2.4

ตารางที่ 2.4 สารแคลเซียมฟอสเฟตที่ใช้กันในปัจจุบัน [7]

CaP materials	Examples	Commercial Products
Calcium Phosphate Ceramics	Hydroxyapatite, HA  $\beta$ - Tricalcium phosphate, $\beta$ -TCP Biphasic calcium Phosphates (mixture of HA and $\beta$ -TCP)	Calcitite (Calcitek, Inc.); Periograf, Alveograf, Durapatite (Cook-Waite); Ossograf (Coors); OrthoMatrix; Allotropat (Heyl, FRG); Bioapatite (France)  Synthograf, Augment (Miter, Inc., distributed by Johnson & Johnson) Triosit (Zimmer) Approx. 60 HA/ 40 $\beta$ -TCP
Calcium Phosphate Material, Non-ceramic		Osteogen (GBD, Impladent), Poorly crystallized Ca- deficient apatite + small amounts of DCPA
Calcium phosphate materials from natural products	Coralline HA : coral (Porites) hydrothermally converted to HA Bio-oss (from sintered bovine bone)	Interpore 200 (Interpore)
Glass ceramics		Bioglass; Ceravital (FRG)

### 2.3 ไฮดรอกซีแอปาไทต์ (hydroxyapatite)

ในกลุ่มสารเซรามิกประเภทวัสดุชีวภาพ (biomaterial) ไฮดรอกซีแอปาไทต์ ได้นำมาใช้อย่างกว้างขวาง และแบ่งออกตามแหล่งที่กำเนิด (source) เป็น organic hydroxyapatite และ inorganic hydroxyapatite ซึ่งจัดเป็นแร่อะพาไทต์ประเภทหนึ่ง [8] ซึ่งเป็นแร่สามัญที่อยู่ในหินอัคนี (igneous rock) หินตะกอน (sedimentary rock) และหินแปร (metamorphic rock) มีสูตรทางเคมีทั่วไป  $A_{10}(BO_4)_6X_2$  โดย A คือ Ca, Sr, Ba, Pb และ Cd เป็นต้น ส่วน  $BO_4$  คือ  $PO_4^{3-}$ ,  $VO_4^{3-}$ ,  $SiO_4^{4-}$ ,  $AsO_4^{3-}$  และ  $CO_3^{2-}$  X คือ  $OH^-$ ,  $Cl^-$ ,  $F^-$  และ  $CO_3^{2-}$  สำหรับไฮดรอกซีแอปาไทต์จัดอยู่ในประเภท orthophosphate  $PO_4^{3-}$  มีสูตรทางเคมี คือ  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$  โดยมีอัตราส่วน Ca : P = 1.67 มีโครงสร้างผลึกเป็น เฮกซะโกนอล (hexagonal) มีแลตทิซพารามิเตอร์ (lattice parameter)  $a = b = 9.431$  อังสตรอม และ  $c = 6.881$  อังสตรอม [3, 8] ดังรูป 2.2

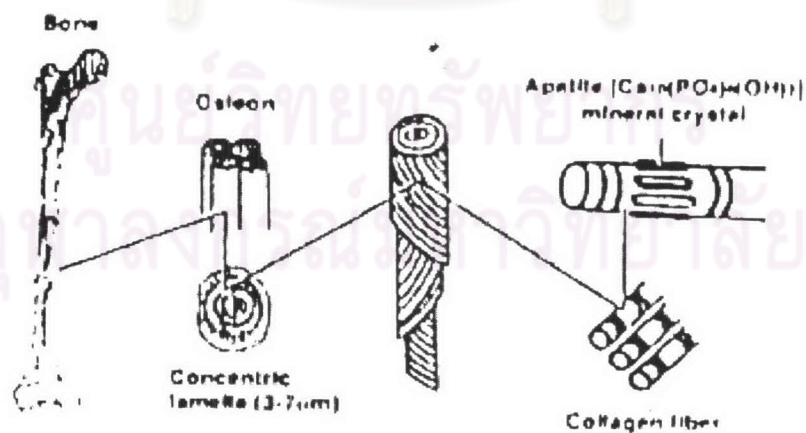


รูปที่ 2.2 โครงสร้างผลึกของสารไฮดรอกซีแอปาไทต์

- ก. ตาม c-axis
- ข. ตาม a-axis

โครงสร้างของไฮดรอกซีแอปพาไทต์ ประกอบด้วย แคลเซียม ฟอสเฟต และหมู่ไฮดรอกซี โดยมีการจัดตัวดังนี้ ออกซิเจนจะอยู่ในตำแหน่งของเตตระโกนอล (tetragonal site) ล้อมรอบ  $PO_4^{3-}$  บนระนาบทั้งสองคือ ที่ระนาบ  $Z = 1/4$  และ  $3/4$  ส่วนออกซิเจนที่เหลืออีก 2 อะตอมจะอยู่ด้านบนและล่างของระนาบในลักษณะที่สมมาตรกัน ส่วนตัวแคลเซียมไอออนนั้น จะอยู่ 2 ตำแหน่ง คือ บริเวณคอลัมน์ เรียกว่าคอลัมน์แคลเซียม, Ca1 จะอยู่ที่  $Z = 0$  และ  $1/2$  และ แคลเซียมที่แกนสกรู (screw axis), Ca11 จะอยู่ที่  $Z = 1/4$  และ  $3/4$  จะฟอร์มตัวเป็นสามเหลี่ยมแบนราบ ซึ่งมี 6 แกนสกรู (fold screw axis) คอลัมน์แคลเซียมอยู่ในลักษณะอิสระสามารถเคลื่อนย้ายไปตามแกน C ได้ จึงเกิดการหลุดออกไปจากโครงสร้างไฮดรอกซีแอปพาไทต์ได้ง่าย เราจึงมักพบไฮดรอกซีแอปพาไทต์ในรูป Ca-deficient อยู่เสมอ [3]

ในร่างกายมนุษย์นั้น ไฮดรอกซีแอปพาไทต์เป็นองค์ประกอบที่สำคัญของกระดูกและฟัน องค์ประกอบที่สำคัญของกระดูกประกอบด้วยเส้นใยคอลลาเจน (collagen) 20% แคลเซียมฟอสเฟต (calcium phosphate) 69% และน้ำ 9% โดยน้ำหนัก รวมถึงอินทรีย์สาร (organic materials) อื่น ๆ เช่น โพลีแซคคาไรด์ (polysaccharides) และลิพิด (lipid) ในปริมาณเล็กน้อย เส้นใยคอลลาเจนทำหน้าที่เป็นเมทริกซ์ (matrix) เป็นเส้นใยระดับไมครอน แคลเซียมฟอสเฟตในรูปผลึกของไฮดรอกซีแอปพาไทต์ และแคลเซียมฟอสเฟตอสัณฐาน (amorphous calcium phosphate) ทำหน้าที่เพิ่มความแข็งตึง (stiffness) ให้แก่กระดูก ผลึกไฮดรอกซีแอปพาไทต์ มีรูปร่างทั้งเป็นแบบแผ่น (plates) หรือ เป็นรูปเข็ม (needles) มีความยาว 40 – 60 นาโนเมตร กว้าง 20 นาโนเมตร และหนา 1.5 – 5 นาโนเมตร ผลึกไฮดรอกซีแอปพาไทต์ มีการสะสมบนเส้นใยคอลลาเจน ดังแสดงในรูป 2.3

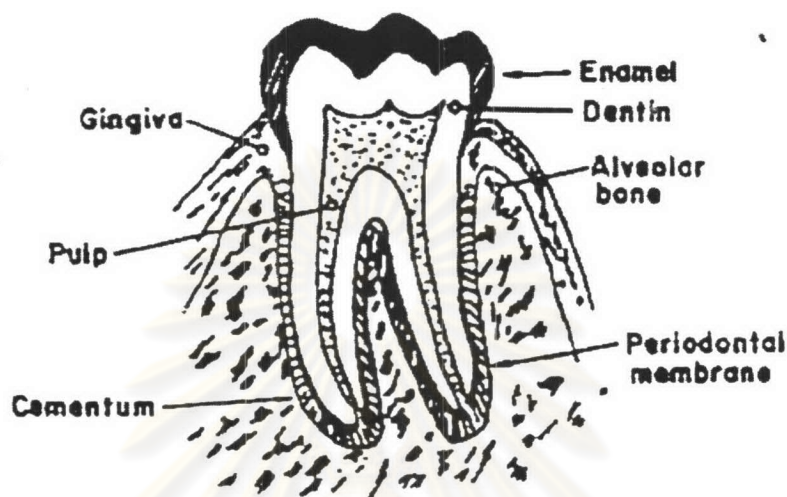


Macro- and micro-structure of human cortical bone.

รูปที่ 2.3 ไฮดรอกซีแอปพาไทต์ในกระดูก



สำหรับในฟันไฮดรอกซีเอปาทาइटเป็นส่วนประกอบในเคลือบฟัน (enamel) ซึ่งเป็นสารที่แข็งที่สุดของร่างกาย ดังแสดงในรูป 2.4



รูปที่ 2.4 ส่วนประกอบของฟัน

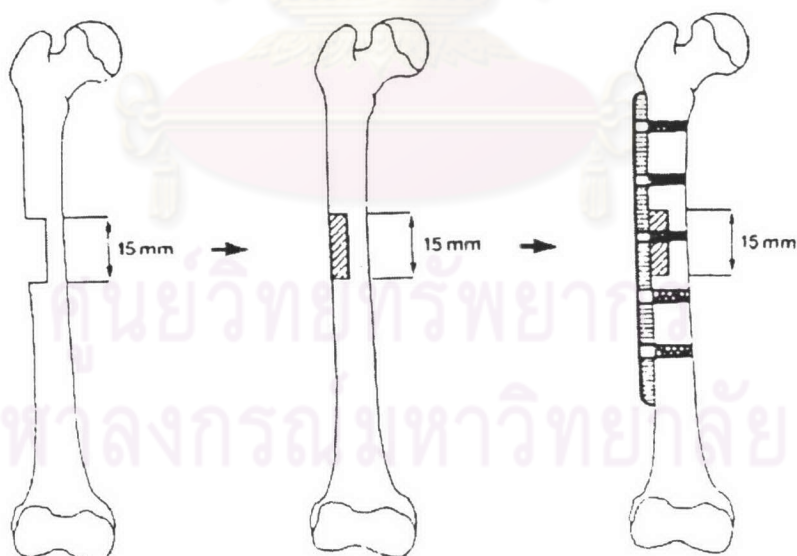
เคลือบฟันเป็นผลึกขนาดใหญ่ (หนา 25 นาโนเมตร กว้าง 40-120 นาโนเมตร ยาว 160 – 1,000 นาโนเมตร มีรูปร่างคล้ายแท่ง (rod) หรือปริซึม (prism) [8]

ที่อุณหภูมิร่างกาย มีแคลเซียมฟอสเฟตเพียง 2 ชนิดเท่านั้นที่เสถียรเมื่อสัมผัสตัวกลางที่เป็นน้ำ อย่างเช่น ของไหลในร่างกาย (body fluids) มี pH น้อยกว่า 4.2 เฟสเสถียรคือ ไดแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮดรต (DCPD) และที่ pH มากกว่า 4.2 เฟสที่เสถียรคือไฮดรอกซีเอปาทาइट (HA)

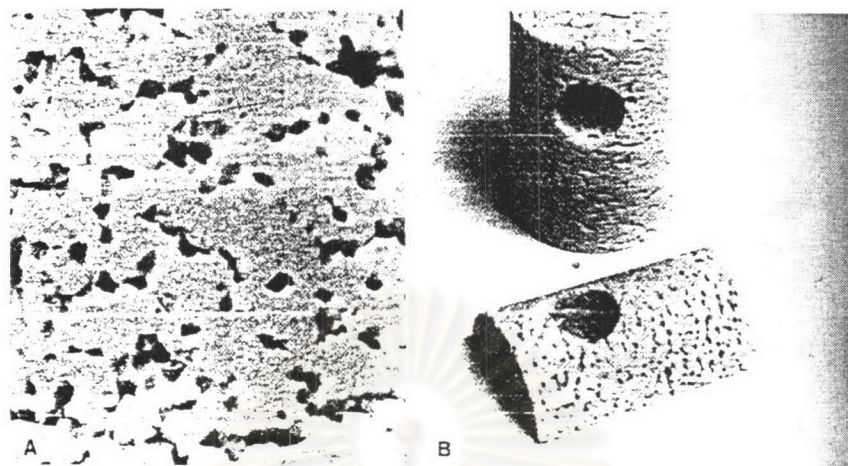
ไฮดรอกซีเอปาทาइटเป็นเซรามิกชีวภาพที่มีการตอบสนองต่อเนื้อเยื่อในลักษณะที่เรียกว่า bioactive คือ จะเกิดพันธะเคมีที่แข็งแรงระหว่างไฮดรอกซีเอปาทาइटกับเนื้อเยื่อ ถึงแม้ว่าไฮดรอกซีเอปาทาइटจะมีความสามารถเข้ากันได้ดีกับร่างกาย แต่ไฮดรอกซีเอปาทาइटมีข้อจำกัดการใช้งาน เพราะไฮดรอกซีเอปาทาइटมีความแข็งแรงเชิงกลต่ำ ไม่ทนต่อแรงดึง จึงไม่สามารถนำไปใช้ในงานที่รับน้ำหนักได้ จึงนิยมนำไฮดรอกซีเอปาทาइटไปใช้งานในส่วนที่ไม่รับแรงหรือนำไปใช้เคลือบบนวัสดุปลูกฝังที่เป็นโลหะ [3] การใช้งานไฮดรอกซีเอปาทาइटแสดงในตารางที่ 2.5 และ 2.6

ตารางที่ 2.5 ไฮดรอกซีเอปาทาइटที่ใช้ในงานในทางการแพทย์ [3]

Applications	Forms of Hydroxyapatite
Artificial bone	Dense, Porous
Artificial joint	Dense, Porous, Coating
Bone filler	Granule, Porous
Bone formation promoter	Microcrystal
Artificial blood vessel	Dense, Composite
Artificial trachea	Dense, Composite
Percutaneous device	Dense, Composite
Drug delivery carrier	Microcrystal
Clinical testing	Microcrystal



รูปที่ 2.5 การนำไฮดรอกซีเอปาทาइटชนิดเนื้อแน่นไปใช้งาน



รูปที่ 2.6 ไฮดรอกซีแอลูมินาที่มีรูพรุน



รูปที่ 2.7 ไฮดรอกซีแอลูมินาที่เคลือบ (coating) บนผิวโลหะทดแทน



รูปที่ 2.8 ภาพถ่าย X-ray ไฮดรอกซีเอปาทิตที่ใช้เป็นวัสดุทดแทนในกระดูกหน้าแข้ง (tibia)

ตารางที่ 2.6 ไฮดรอกซีเอปาทิตที่ใช้ในงานในทางทันตกรรม [3]

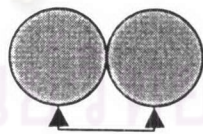
Applications	Commercial Names
Toothpaste (Dentifrice)	Apadent, Apaquard, Apato
Dental cement	Bioment, Apament
Root canal	Apatite Rootsealer, Finapecc
Bone Filler (granule)	Apaceram, Actceram, Bonfil
Bone Filler (porous)	Apaceram, Bonetite, TBC
Tooth root	AQB, Apaceram, Sumisicon
Crown	Cera-Pearl

## 2.4 การซินเทอร์ (sintering)

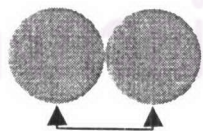
### 2.4.1 การซินเทอร์ และการโตของเกรน (sintering and grain growth)

ในระหว่างกระบวนการทางเซรามิกต่างๆไป อนุภาคทั้ง crystalline หรือ polycrystalline powder จะอัดตัวกันแน่นขึ้นเมื่อเผาที่อุณหภูมิและเวลาตามที่เหมาะสมเพื่อปรับปรุงสมบัติให้ดีขึ้น ในกระบวนการที่ทำให้อัดตัวกันแน่นขึ้นของอนุภาคทางเซรามิกระหว่างการเผา (firing) เป็นเทคนิคที่เกี่ยวกับการซินเทอร์ โดยที่การซินเทอร์อาศัยกระบวนการทางความร้อน เพื่อให้ powder มีความหนาแน่นเพิ่มขึ้นและผนึกกันเป็น polycrystalline solid ที่มีความหนาแน่นเพิ่มขึ้น กระบวนการนี้สิ่งที่สำคัญ คือ ต้องใส่รูพรุนระหว่างอนุภาค เพื่อที่จะทำให้อนุภาคชิดกันแล้วเชื่อมติดกัน เกิดการก่อตัวเป็นพันธะที่แข็งแรงในทางเทอร์โมไดนามิกส์ การซินเทอร์ เป็นกระบวนการที่ไม่สามารถผันกลับได้ เนื่องจากเป็นการลดลงของพลังงานเสรี เพราะเกิดปฏิกิริยา reduction ของพื้นผิว อุณหภูมิในการซินเทอร์จะต่ำกว่า 2 ใน 3 ของจุดหลอมเหลว ซึ่งเพียงพอสำหรับในการเคลื่อนที่โดยอาศัยการแพร่ใน Solid State การแพร่ (diffusion) สามารถเกิดขึ้นโดยการเคลื่อนที่ของอะตอมและช่องว่างตลอดผิวหน้าหรือตามขอบเกรน หรือตลอดปริมาตรของวัสดุ

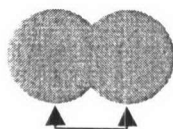
การแพร่ที่บริเวณผิวเป็นขบวนการเคลื่อนที่ทั่วไปที่ทำให้ผิวหน้ามีความเรียบ อนุภาคติดกันและรูพรุนมีลักษณะกลมขึ้นแต่ไม่ทำให้เกิดการหดตัวโดยปริมาตร ในขณะที่การแพร่โดยปริมาตรตลอดขอบเกรน หรือตลอดการเคลื่อนย้ายของผลึกเป็นสาเหตุให้เกิดการหดตัว ดังแสดงในรูปภาพ 2.9



อนุภาคใกล้กันเริ่มสัมผัสกัน



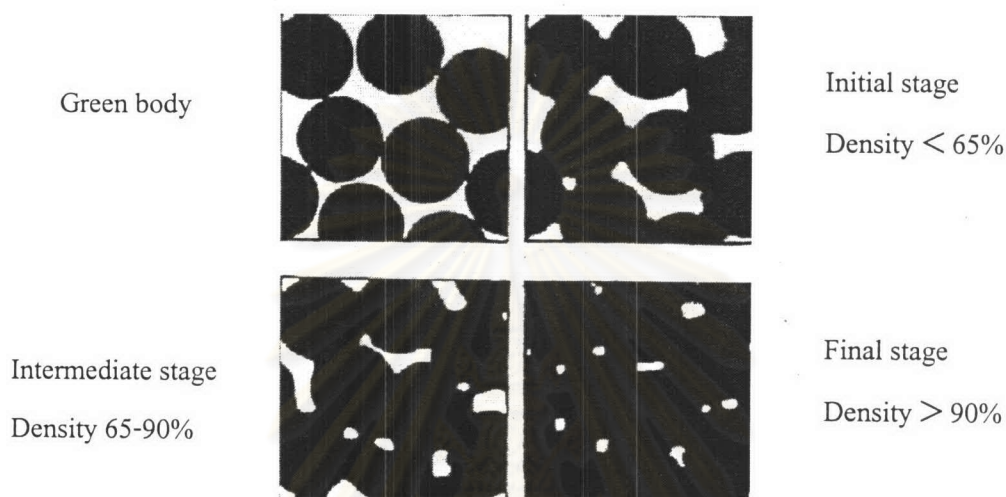
เกิดการแพร่ทำให้เกิด neck ขึ้น



ระยะทางระหว่างจุดศูนย์กลางของอนุภาคลดลง อนุภาคเกิดพันธะและขนาดของเกรนลดลง

รูปที่ 2.9 solid state material transport

- การเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นระหว่างการเผาจะขึ้นกับ - ขนาดและรูปร่างของเกรน
- รูปร่างของรูพรุน
  - ขนาดของรูพรุน



รูปที่ 2.10 พัฒนาการของโครงข่ายรูพรุนระหว่างกระบวนการซินเทอรั

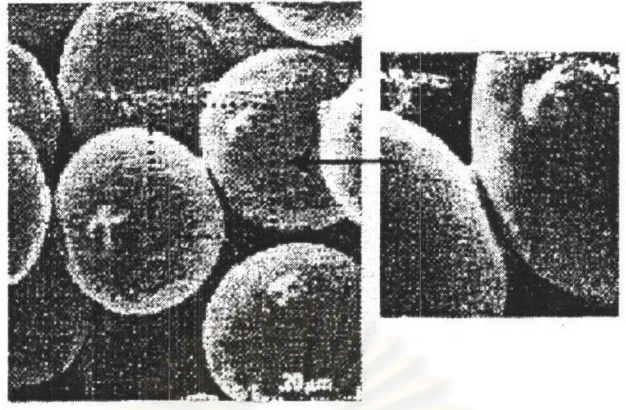
#### 2.4.2 ชนิดของการซินเทอรั

- การซินเทอรัมี 4 ประเภท - vapor phase sintering
- solid state sintering
  - liquid phase sintering
  - reactive liquid phase sintering

กลไกในการซินเทอรัแบ่งเป็น 3 ขั้นตอน โดยสังเกตจากโครงสร้างอนุภาคที่เปลี่ยนไปในแต่ละขั้นตอน ดังนี้

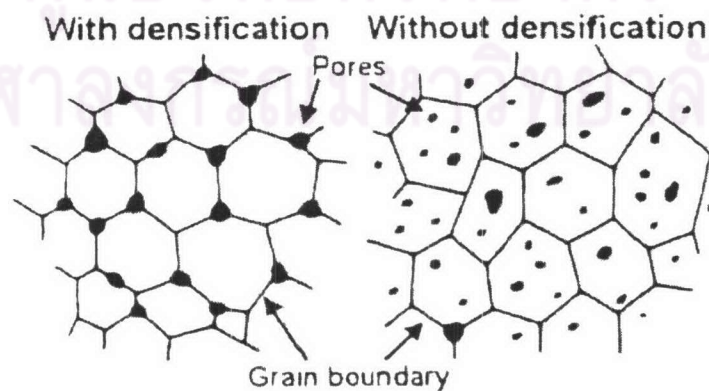
- ขั้นแรก**
- อนุภาคมีพื้นผิวเรียบ
  - เกิดการ form เป็น neck ขึ้นตรงขอบเกรนระหว่างอนุภาค
  - เกิด open Pore
  - ความพรุนตัวลดลงประมาณ 12%

ดังแสดงในรูปที่ 2.11



รูปที่ 2.11 การเกิด neck ระหว่างอนุภาคในขั้นแรกของการซินเทอร์ (initial stage)

- ขั้นกลาง**
- เกิดการหดตัวของ open Pore ที่รอยต่อระหว่างอนุภาค
  - เริ่มเกิดการโตของเกรน (grain growth) อย่างช้า ๆ
- ขั้นสุดท้าย (1)**
- เกิดการปิดรูพรุน (close Pore) มีความหนาแน่นประมาณ 92% (มากกว่า 85% ใน heterogeneous material)
  - รูพรุนหดตัวจนมีขนาดเล็กมากหรือหายไป
  - รูพรุนที่มีขนาดใหญ่ จะหดตัวอย่างช้า ๆ
- ขั้นสุดท้าย (2)**
- เกรนจะมีขนาดใหญ่อย่างรวดเร็ว
  - รูพรุนข้างในเกรนที่มีขนาดใหญ่กว่า จะหดตัวอย่างช้า ๆ



รูปที่ 2.12 การเปลี่ยนแปลงตำแหน่งของรูพรุนในขั้นสุดท้ายของการซินเทอร์ (final stage)

ตารางที่ 2.7 กลไกการซินเทอร์

ชนิดของการซินเทอร์	กลไกที่ทำให้เกิด	พลังงานที่เกี่ยวข้อง
Vapor phase	การระเหย, การควบแน่น	ความแตกต่างของ Vapor pressure
Solid state	การแพร่	ความแตกต่างของพลังงานเสรี หรือ พลังงานจลน์ทางเคมี
Liquid phase	viscous flow, การแพร่	capillary pressure, แรงตึงผิว
Reactive liquid phase	viscous flow, solution precipitation	แรงตึงผิว

### 2.4.3 solid state sintering

hydroxyapatite มีการซินเทอร์ แบบ solid state sintering โดยเกิดจากกลไกการแพร่ และเกิดการเปลี่ยนแปลงขึ้นระหว่างการ firing

- เกิดการ overlap
- พื้นที่ผิวลดลง
- เกิด grain growth
- รูพรุนที่มีขนาดใหญ่เปลี่ยนไปเป็นรูพรุนที่มีขนาดเล็ก
- รูปร่างของรูพรุนเปลี่ยนไป มีลักษณะกลมมากขึ้น
- เกิดการหดตัว

การซินเทอร์เกิดจากการเปลี่ยนแปลงพลังงานเสรี หรือ พลังงานจลน์ทางเคมีของสาร ในการซินเทอร์ จะทำให้ความหนาแน่นของสารสูงขึ้นแต่ก็เกิดการโตของเกรนขึ้น ดังนั้นการซินเทอร์ที่ดีควรได้ความหนาแน่นมากที่สุดและให้เกิดการโตของเกรนน้อยที่สุด

ในการซินเทอร์นี้มีการเคลื่อนที่ของมวล (mass transport) ที่เกิดระหว่างการซินเทอร์ 6 ประเภท ดังแสดงในตารางที่ 2.8



ตารางที่ 2.8 การเคลื่อนที่ของมวล (matter transport) ที่เกิดขึ้นระหว่างการซินเทอร์

Mechanism Number	Transport path	Source of matter	Sink of matter
1	Surface diffusion	Surface	Neck
2	Lattice diffusion	Surface	Neck
3	Vapor transport	Surface	Neck
4	Boundary diffusion	Grain boundary	Neck
5	Lattice diffusion	Grain boundary	Neck
6	Lattice diffusion	Dislocation	Neck

กลไกการเคลื่อนที่เหล่านี้แบ่งเป็น 2 ประเภท คือ

1. กลไกที่ทำให้เกิดการหดตัว คือ การแพร่ไปตามขอบเกรนและแพร่ผ่านผลึกได้แก่ กลไกที่ 4-6
2. กลไกที่ไม่ทำให้เกิดการหดตัว คือ เป็นกลไกทั่วไปที่สามารถทำให้พื้นผิวที่มีลักษณะ

เรียบ อนุภาคเกาะติดกัน ทำให้รูพรุนกลม ได้แก่ กลไกที่ 1-3

เมื่อเกิดการแพร่ นอกจากจะเป็นการเพิ่มพื้นที่ที่อนุภาคสัมผัสกันแล้ว ยังทำให้จุดศูนย์กลางของอนุภาคเข้ามาใกล้กันด้วย ทำให้เกิดการหดตัว  $= y$  และมีอัตราของการเคลื่อนที่เข้ามาใกล้กัน  $= dy/dt$  โดย  $y = x^2/2$  ทำให้ได้อัตราของการซินเทอร์ ซึ่งจะเท่ากับการหดตัวเชิงเส้นและมีความสัมพันธ์ดังสมการ [13]

$$\frac{\Delta V}{V_0} = \frac{3\Delta L}{L_0} = 3 \left( \frac{20\gamma a^3 D^*}{\sqrt{2kT}} \right)^{2/5} r^{-6/5} t^{2/5} \quad (2.1)$$

โดยที่

$\frac{\Delta V}{V_0}$	=	ปริมาตรการหดตัว
$\frac{\Delta L}{L}$	=	อัตราการหดตัว = อัตราการ sinter
$D^*$	=	ความสามารถในการแพร่ปรากฏของช่องว่าง

$\gamma$	=	Surface energy (ergs/cm <sup>2</sup> or J/m <sup>2</sup> )
$a$	=	atomic volume of diffusing vacancy
$t$	=	เวลา (min)
$T$	=	อุณหภูมิสัมบูรณ์ (K)
$r$	=	รัศมีของอนุภาคก่อนการหดตัว ( $\mu\text{m}$ )
$k$	=	ค่าคงที่ของ Boltzmann ; $1.38 \times 10^{-23}$ J/K

จากสมการจะพบว่าปัจจัยสำคัญของการชินเทอร์อยู่ที่ขนาดอนุภาคเริ่มต้นและการกระจายขนาดอนุภาค อุณหภูมิของการชินเทอร์และเวลาในการชินเทอร์ จะสังเกตเห็นว่าที่อุณหภูมิเดียวกัน ถ้าขนาดอนุภาคมีขนาดเล็กกว่าจะต้องการเวลาที่ทำให้เกิดการหดตัวเท่ากันได้น้อยกว่า เพราะฉะนั้นจะเกิดการชินเทอร์ได้ง่ายกว่าขนาดอนุภาคที่ใหญ่กว่า และการบดกลุ่มอนุภาคก่อนนำไปขึ้นรูป จะช่วยเพิ่มการกระจายตัวของอนุภาคที่เกาะกัน แม้ว่าจะช่วยเพิ่มความหนาแน่นก่อนการเผาได้ไม่มาก แต่ก็ช่วยการอัดตัวกันและทำให้เกิดพฤติกรรมการชินเทอร์ในชั้นกลางเกิดขึ้นและเปลี่ยนการชินเทอร์ไปเป็นการชินเทอร์ในชั้นสุดท้าย ในการชินเทอร์ชั้นสุดท้าย ถ้ามีการควบคุมการผลิตที่ไม่ดี มักจะพบเกรนที่มีขนาดใหญ่ผิดปกติแยกตัวจากรูพรุน ถ้ามีการควบคุมการผลิตให้มีความสม่ำเสมอ ในโครงสร้างจุลภาคจะพบบริเวณที่ประกอบด้วยอนุภาคละเอียดอัดตัวกันแน่นมาก ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีความหนาแน่นสูง ขนาดของเกรนเล็ก

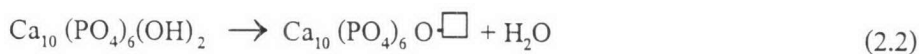
ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## 2.5 ข้อมูลงานวิจัยการซินเทอร์ผงไฮดรอกซีแอปาทาइट [5,9,15]

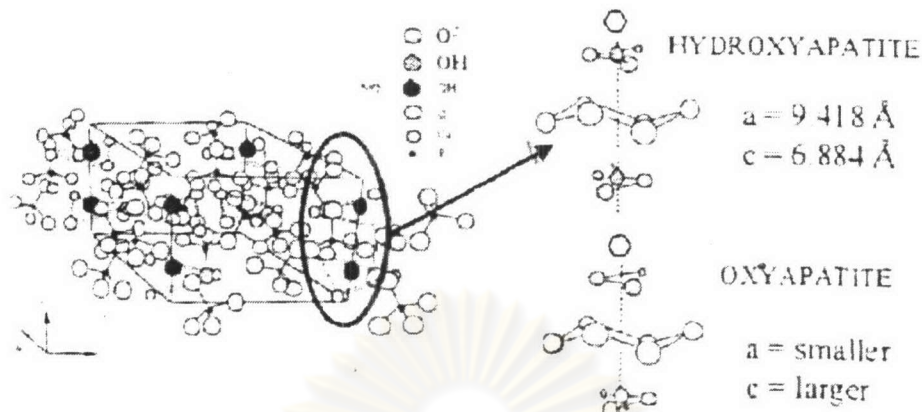
ในปี 1994 A.J.Ruys และคณะรายงานว่ ไฮดรอกซีแอปาทาइटอยู่ในรูปเฟสไฮเดรต (Hydrated phase) ซึ่งจะเปลี่ยนไปอยู่ในรูปแอนไฮดรัส แคลเซียมฟอสเฟต เช่น ไตรแคลเซียมฟอสเฟต (TCP) ที่อุณหภูมิประมาณ  $1200^{\circ}\text{C}$  -  $1450^{\circ}\text{C}$  โดยที่การเปลี่ยนแปลงองค์ประกอบทางเคมีนี้ (decomposition) จะส่งผลให้ความสามารถในการละลายของไฮดรอกซีแอปาทาइटเพิ่มขึ้นเมื่อนำไปใช้งาน ส่งผลต่อสมบัติเชิงกลของไฮดรอกซีแอปาทาइट การเปลี่ยนแปลงองค์ประกอบทางเคมีนี้เนื่องจากเกิดปฏิกิริยาดีไฮดรอกซีเลชัน (dehydroxylation) เมื่อเกินจุดวิกฤต (critical point) ที่อุณหภูมิต่ำกว่าจุดวิกฤตไฮดรอกซีแอปาทาइटสามารถรีไฮเดรต (rehydrates) ในช่วงเย็นตัว (cool down) แต่หากเลยจุดวิกฤตขึ้นไปจะเกิดปฏิกิริยาดีไฮดรอกซีเลชันอย่างสมบูรณ์ และเป็นปฏิกิริยาที่ไม่สามารถผันกลับได้ (complete and irreversible dehydroxylation) โดยทั่วไปปฏิกิริยาดีไฮดรอกซีเลชันที่ผันกลับได้ (reversible dehydroxylation) จะเกิดเหนือ  $800^{\circ}\text{C}$  ขึ้นไป โดย 75-80% ของหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิล (hydroxyl groups) อาจหายไประหว่างการผันกลับ ส่วนจุดวิกฤตจะอยู่ที่อุณหภูมิช่วง  $1200^{\circ}\text{C}$  -  $1450^{\circ}\text{C}$  ขึ้นอยู่กับสมบัติเฉพาะตัวของผงไฮดรอกซีแอปาทาइट

ในปี 1995 P.E.Wang และ T.K.Chaki รายงานว่ไฮดรอกซีแอปาทาइटที่มี  $\text{Ca/P} = 1.69 \pm 0.01$  มีการเปลี่ยนแปลงองค์ประกอบทางเคมีที่อุณหภูมิ  $1100^{\circ}\text{C}$  เมื่อใช้เวลาในการซินเทอร์ 4 ชั่วโมง และพบว่าเมื่อทำการซินเทอร์ในบรรยากาศที่มีความชื้น การเปลี่ยนแปลงองค์ประกอบทางเคมีจะเกิดที่อุณหภูมิสูงขึ้น ประมาณ  $1300^{\circ}\text{C}$  ขึ้นไป

ในปี 1999 G.Muralithran และ S.Ramesh ได้ศึกษาการซินเทอร์ไฮดรอกซีแอปาทาइटพบว่า เมื่อทำการซินเทอร์ที่อุณหภูมิสูงเกิน  $1200^{\circ}\text{C}$  จะมีผลทำให้หมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซีไซด์ (OH functional group) ในไฮดรอกซีแอปาทาइटถูกกำจัดออก ดังสมการ

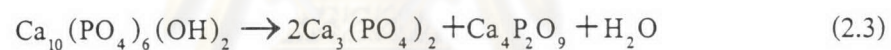


เกิด non-charged vacancy ขึ้นในโครงสร้าง เรียกไฮดรอกซีแอปาทาइटในรูปนี้ว่า ออกซีแอปาทาइट (oxyapatite) ดังแสดงในรูปที่ 2.13



รูปที่ 2.13 โครงสร้างของไฮดรอกซีเอปาทาइटและออกซีเอปาทาइट

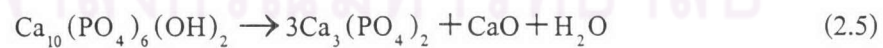
และจะส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงองค์ประกอบทางเคมี (decomposition) ของเฟสไฮดรอกซีอะพาไทต์ไปเป็นไตรแคลเซียมฟอสเฟตและเตตระแคลเซียมดังสมการ [3,4]



ที่อุณหภูมิประมาณ 1200°C จะเกิดปฏิกิริยาเปลี่ยนเฟสของไตรแคลเซียมฟอสเฟตดังสมการ



ที่อุณหภูมิการซินเทอร์ที่สูงมากๆ ประมาณ 1450°C จะเกิดเฟสแคลเซียมออกไซด์ขึ้นดังสมการ



และเมื่อบรรยากาศซินเทอร์มีความชื้นเพียงพอจะส่งผลให้การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างเคมีเกิดที่อุณหภูมิสูงขึ้น