

การเตรียมและการตรวจสอบลักษณะเฉพาะของเส้นใยแก้วเคลือบเซียมฟอสเฟต

นางสาว นฤมล สุวัฒน์นนท์



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

ภาควิชาวัสดุศาสตร์

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

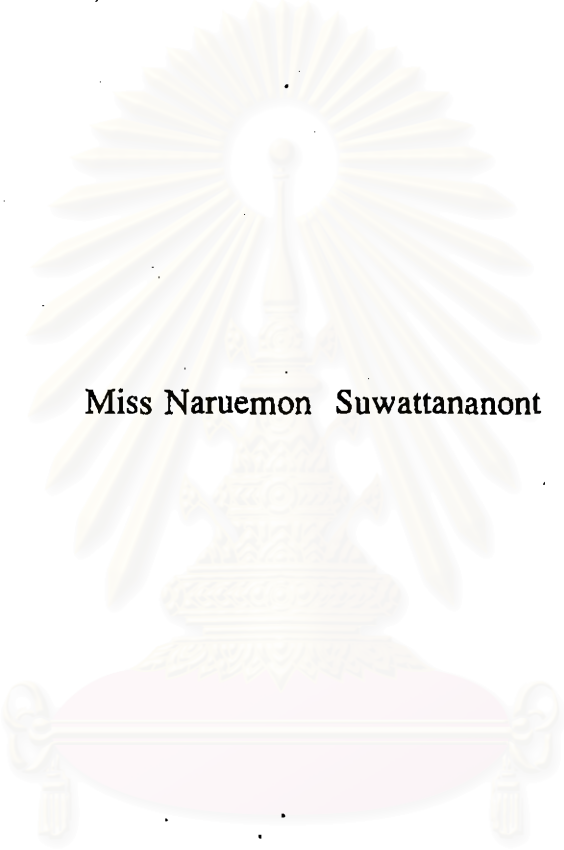
ปีการศึกษา 2539

ISBN 974-636-680-7

ลิขสิทธิ์ของ บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

I17273079

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF
CALCIUM PHOSPHATE GLASS FIBER



Miss Naruemon Suwattananont

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science

Department of Materials Science

Graduate School

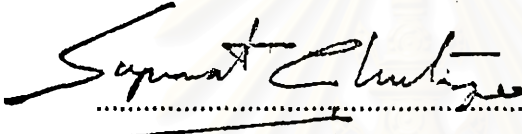
Chulalongkorn University

Academic Year 1996


ISBN 974-636-680-7

Thesis Title Preparation and characterization of calcium
 phosphate glass fiber
By Miss Naruemon Suwattananont
Department Materials Science
Thesis Advisor Assoc. Prof. Charussri Lorprayoon, Ph.D.

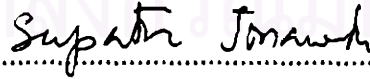
Accepted by the Graduate School, Chulalongkorn University in Partial
Fulfillment of the Requirements for the Master's Degree.



.....Dean of Graduate School
(Prof. Supawat Chutivongse, M.D.)

THESIS COMMITTEE


.....Chairman
(Assist. Prof. Khemchai Hemachandra, Ph.D.)


.....Thesis Advisor
(Assoc. Prof. Charussri Lorprayoon, Ph.D.)


.....Member
(Assoc. Prof. Supatra Jinawath, Ph.D.)


.....Member
(Assist. Prof. Paipan Santisuk)



พิมพ์ต้นฉบับบทความวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสี่เหลี่ยมนี้เพียงแผ่นเดียว

นามถมล สุวัฒน์นนท์ : การเตรียมและการตรวจสอบลักษณะเฉพาะของเส้นใยแก้วแคลเซียมฟอสเฟต
(PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF CALCIUM PHOSPHATE GLASS FIBER)

อ.ที่ปรึกษา : รศ. ดร. จรัสศรี ลอประยูร , 122 หน้า ISBN 974-636-680-7

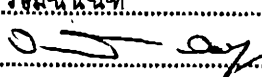
งานวิจัยนี้มีจุดประสงค์เพื่อทำเส้นใยแก้วและศึกษาพฤติกรรมของแก้วแคลเซียมฟอสเฟต โดยแก้วแคลเซียมฟอสเฟตจะถูกเตรียมจากปฏิกิริยาระหว่างแคลเซียมคาร์บอเนตและกรดฟอสฟอริก จากนั้นจึงนำไปหลอมเป็นแก้ว โดยมีส่วนประกอบของ $CaO:P_2O_5$ ในอัตราส่วน 50:50, 51.1:48.9, และ 51.9:48.1 โมล% แก้วตัวอย่างจะถูกแบ่งเป็น 4 ชนิดคือ CPG, CPG1, CPG2, และ CPG3 โดย CPG เป็นแก้วที่มีส่วนประกอบของ $CaO:P_2O_5$ ในอัตราส่วน 50:50 โมล% และหลอมในถ้วยแพลตตินัม ในขณะที่ CPG1, CPG2, และ CPG3 เป็นแก้วที่มีส่วนประกอบของ $CaO:P_2O_5$ ในอัตราส่วน 50:50, 51.1:48.9, และ 51.9:48.1 โมล% และหลอมในถ้วยดินเผา ตามลำดับ

ในการศึกษาการเกิดนิวคลีเอชันและการผลึกโดยใช้ DTA พบว่า CPG, CPG1, CPG2, และ CPG3 เกิดนิวคลีเอชันมากที่สุดที่อุณหภูมิ 487, 560, 559, และ 579 องศาเซลเซียส ตามลำดับ มีค่าพลังงานกระตุ้นในการเกิดผลึก 117.9, 363.3, 236.8, และ 244.3 กิโลจูลต่อโมล ตามลำดับ ท้ายสุดได้ศึกษากลไกการเกิดผลึกพบว่า CPG และ CPG3 เป็นการเกิดผลึกแบบทั่วทั้งชิ้นงาน CPG1 เป็นการเกิดผลึกแบบที่เกิดเฉพาะผิวหน้า และ CPG2 มีกลไกการเกิดผลึกที่ผิวหน้าควบคู่กับการเกิดผลึกทั่วทั้งชิ้นงาน

ในการทดลองทำเส้นใยแก้ว CPG1 เป็นแก้วส่วนผสมเดียวที่สามารถดึงเส้นใยแก้วขนาดเส้นโดยใช้วิธีการหลอมโดยตรง (direct melt method) ที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชาวัสดุศาสตร์.....
สาขาวิชาเทคโนโลยีเซรามิก.....
ปีการศึกษา 2539

ลายมือชื่อนิติต นามถมล สุวัฒน์นนท์
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา 
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

พิมพ์ต้นฉบับบทความวิจัยวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสี่เหลี่ยมนี้เพียงแผ่นเดียว

C726201 : MAJOR CERAMIC TECHNOLOGY

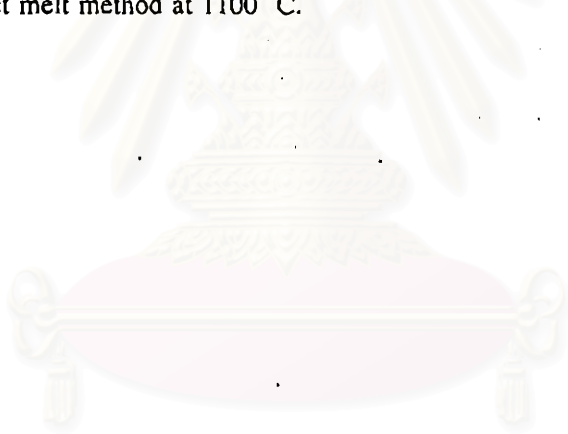
KEY WORD: CALCIUM PHOSPHATE GLASS / CALCIUM PHOSPHATE GLASS FIBER / NUCLEATION AND CRYSTALLIZATION / THERMAL ANALYSIS

NARUEMON SUWATTANANONT : PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF CALCIUM PHOSPHATE GLASS FIBER. THESIS ADVISOR : ASSOC. PROF. CHARUSSRI LORPRAYOON, Ph.D.
122 pp. ISBN 974-636-680-7.

This research had the objective to produce and investigate the behavior calcium phosphate glass fibers. Calcium phosphate glasses were prepared by reacting calcium carbonate with orthophosphoric acid and melted to glasses with the compositions having the $\text{CaO:P}_2\text{O}_5$ ratios of 50:50, 51.1:48.9, and 51.9:48.1 mol%. The glass samples were classified into 4 types: CPG, CPG1, CPG2, and CPG3. CPG was a glass which contained $\text{CaO:P}_2\text{O}_5$ ratio of 50:50 mol% and melted in a Pt crucible, while CPG1, CPG2, and CPG3 were those which contained $\text{CaO:P}_2\text{O}_5$ ratios of 50:50, 51.1:48.9, and 51.9:48.1 mol% and melted in a clay crucible, respectively.

The study on nucleation and crystallization by Differential Thermal Analysis (DTA) found that each CPG, CPG1, CPG2, and CPG3 had the maximum nucleation temperature at 487° , 569° , 559° , and 579° C, respectively. The activation energy of crystallization of each CPG, CPG1, CPG2, and CPG3 was 117.9, 363.3, 236.8, and 244.3 kJ/mol, respectively. Finally, the mechanism of crystallization was determined. The CPG and CPG3 were as a bulk crystallization, CPG1 was as a surface crystallization, and CPG2 was as a surface crystallization along with a bulk crystallization.

The formation of glass fibers had been attempted. CPG1 was the only composition able to be drawn as short fiber by direct melt method at 1100° C.



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา.....วัสดุศาสตร์.....

สาขาวิชา.....เทคโนโลยีเซรามิก.....

ปีการศึกษา..... 2539.....

ลายมือชื่อนิสิต..... ชลพล..... สุวัฒน์นนท์.....

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา..... .....

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....

Acknowledgment

I would like to express appreciation to my advisor, Assoc. Prof. Charussri Lorprayoon, Ph.D., who gives me the opportunity to do this thesis and spends her time for many suggestions during the entire study.

I would like to thank Prof. Dr. Reinhard Conradt, Ph.D., who introduces me the science of glass.

I also wish to thank the following people: Mr. Prasert Kaewpimpa, Mr. Chaiyapong Siripiyanon, Pol. Lt. Chakrabhan Chantara-utai, Mr. Sittinun Tawkaew, Mr. Somnuk Tanawatsuggaseri, Mr. Burin Thanapiyawanich. Dr. Kuljira Sujiroj, Ph.D., Mrs. Rujiporn Prateepsen, Mrs. Sopa Jira-aramruengwong, Mrs. Tepiwan Chiwatcharakomol, Miss Uraiwan Leela-adisorn.

Appreciation is also extended to all teachers, graduate students and staff of Materials Science Department, Faculty of Science, Chulalongkorn University.

I would like to express my gratitude to my family for their love, patience and encouragement and also my appreciation for the research financial support from Graduate School Committee, Chulalongkorn University.

Content

	Page
Abstract (Thai).....	iv
Abstract (English).....	v
Acknowledgment.....	vi
List of Tables.....	xi
List of Figures.....	xii
Chapter	
1. Introduction	
1.1 Motivation.....	1
1.2 Objective and Scope.....	3
2 Theoretical Part	
2.1 Glass formation.....	5
2.1.1 Definition of glass.....	5
2.1.2 Approaches to glass formation.....	6
2.1.3 Kinetic treatment of glass formation.....	7
2.1.4 Material characteristics and glass formation.....	10
2.2 Phosphate glasses.....	11
2.2.1 Basic chemistry and structure of phosphate glass.....	12
2.2.2 Applications for Phosphate glasses.....	16
2.3 Viscosity.....	17

2.3.1	Temperature dependence of viscosity.....	19
2.4	Phase separation.....	20
2.4.1	The mechanism and kinetics of phase separation.....	22
2.5	Nucleation process.....	23
2.5.1	Homogeneous nucleation.....	23
2.5.2	The homogeneous nucleation rate.....	26
2.5.3	Heterogeneous nucleation.....	28
2.5.4	The heterogeneous nucleation rate.....	31
2.6	Crystal Growth.....	32
2.6.1	The models of crystal growth.....	33
2.7	Phase transformation involving nucleation and growth.....	37
2.7.1	Isothermal transformation conditions.....	37
2.7.2	Nonisothermal transformation conditions.....	42
3	Experimental Part	
3.1	Description of experiments.....	51
3.2	Experiment procedure.....	54
3.2.1	Starting materials preparation.....	54
3.2.2	Starting materials characterization.....	55
3.2.2.1	Thermal analysis.....	55
3.2.2.2	Phase identification.....	55
3.2.2.3	Functional groups.....	56
3.2.3	Glass preparation.....	56
3.2.4	Glass characterization.....	57

3.2.4.1	Chemical composition.....	57
3.2.4.2	Functional groups.....	59
3.2.4.3	Thermal expansion coefficient.....	60
3.2.4.4	Thermal analysis.....	60
3.2.5	Determine of nucleation and crystallization.....	61
3.2.5.1	Determination of nucleation rate- temperature like curve	62
3.2.5.2	Determination of the kinetics of crystallization.....	62
3.2.5.3	Morphology.....	63
3.2.5.4	Phase identification.....	64
3.2.6	Viscosity.....	64
3.2.7	Forming of glass fiber.....	66
4	Result and Discussion	
4.1	Characteristics of the starting materials.....	68
4.1.1	The thermal transformation.....	68
4.1.2	Phase present of starting material.....	73
4.1.3	Functional groups of starting material.....	79
4.2	Characteristics of glass samples.....	83
4.2.1	Chemical composition of glass samples.....	83
4.2.2	Functional groups of starting materials.....	84
4.2.3	Thermal expansion.....	86
4.2.4	Thermal transformation.....	87
4.3	Nucleation and crystallization behavior of glass.....	91

4.3.1 Nucleation rate-temperature-like curve.....	91
4.3.2 The kinetics of crystallization.....	96
4.3.3 Morphology.....	102
4.3.4 Phase identification.....	107
4.4 Viscosity.....	112
4.5 The glass fibers forming.....	114
5 Conclusion.....	115
6 Recommendation for future work.....	117
References.....	118

Appendices

Vita



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

List of Tables

Table	Page
2-1 Force constants an oxygenated tetrahedral and octahedral units.....	16
2-2 Illustration in the relation of viscosity, process and behavior.....	18
2-3 summary of n found various transformation condition.....	39
3-1 Starting materials composition and codes.....	54
4-1 The Occurrence of phase at different temperature.....	73
4-2 Chemical composition of glass samples by wet chemical analysis	83
4-3 Chemical composition of glass sample by XRF borate fusion method.....	83
4-4 Illustration of T_g and T_{soft} of glass sample.....	86
4-5 The thermal transformation of CPG , CPG1 , CPG2 and CPG3 glass samples.....	88
4-6 Illustration of T_n and T_p of CPG , CPG1 , CPG2 and CPG3.....	91

List of Figures

Figure	Page
1-1 Bioactivity spectrum for various bioceramic implants as dependence of bone and soft-tissue bonding at an implant interface.....	2
1-2 Flow chart of the research work.....	4
2-1 Schematic diagram of the temperature dependence of volume.....	6
2-2 Time-temperature-transformation (TTT) curve.....	8
2-3 Continuous cooling curves for homogeneous nucleation + bulk heterogeneous for o-terphenyl containing to 10^7 heterogeneities cm^{-3} having contact angles indicated.....	10
2-4 Comparison of phosphate and silicate tetrahedra.....	12
2-5 Schematic representation of phosphate glass, $R = M_2O/P_2O_5$ (mole ratio)	13
2-6 Four basic groups constituting the phosphate network. a) branching, b) middle, c) end , and d) ortho group. The number of π bond and σ bond is presented as BO each bond.....	13
2-7 a) Planar arrangement of chain structure of tetrahedra in 3-D structure. b) phosphate chain cross-linked by divalent cation as a regular structure.....	14
2-8 Typical sites in a chain structure based on tetrahedra.....	15

2-9	Temperature dependence of viscosity η of some single-component glass melts.....	19
2-10	The free energy of mixing \bar{G} of a binary system as a function of composition.....	22
2-11	Distinguishing between unstable, metastable and stable regions in the \bar{G} - x diagram.....	23
2-12	The free energy change associated with homogeneous nucleation of a sphere of radius r	25
2-13	Schematic illustration of homogeneous and heterogeneous nucleation.....	28
2-14	Heterogeneous nucleation-spherical cap model L-liquid phase, S-solid phase, N-nucleus-shaped the top of a sphere with radius, θ -wetting angle.....	29
2-15	The excess free energy of homogeneous and heterogeneous nucleation	31
2-16	Dependence of the growth rate U on the undercooling ΔT ; T_m -melting point.....	34
2-17	Schematic depiction of the mechanism of spiral growth a) a screw dislocation through the crystallographic plane, b) two types of spiral growth with step widths.....	36
2-18	Schematic depiction of the mechanism of crystal growth at the phase boundary. a) noncrystallographic phase boundary, i.e. rough compared to the structure unit, b) energetically favorable addition of structure units, c) formation of nuclei	

on a crystallographically smooth phase boundary of two-dimensional nucleation.....	37
2-19 a) the plot of fraction crystallized (x) after time t , b) A JMA plot follows by Equation 2-35, c) Arrhenius plot to determine the activation energy crystallization.....	41
2-20 The plot of $\ln \alpha/(T_p - T_0)$ versus $1/T_p$	46
3-1 Phase diagram of $\text{CaO}:\text{P}_2\text{O}_5$ system.....	52
3-2 Experimental description flow chart.....	53
3-3 Four types of glass samples and codes.....	56
3-4 P_2O_5 standard curve.....	59
3-5 Thermal expansion coefficient of glass.....	60
3-6 DTA curve transformation of glass.....	61
3-7 Plot of cumulative mass vs time of JM-753 glass.....	65
3-8 Illustration of drop test method.....	66
3-9 The formation of glass fiber with the drawing machine.....	67
4-1 DTA/TG curves of CP1 starting material.....	70
4-2 DTA/TG curves of CP2 starting material.....	71
4-3 DTA/TG curves of CP3 starting material.....	72
4-4 Flow chart of the phase transformation of the starting material components.....	74
4-5 The phase transformation of $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	75
4-6 XRD pattern of CP1 starting material at room temperature, 350°C , 550°C , 750°C	76

4-7 XRD pattern of CP2 starting material at room temperature, 350 °C , 550 °C , 750 °C.....	77
4-8 XRD pattern of CP3 starting material at room temperature, 350 °C ; 550 °C , 750 °C.....	78
4-9 FT-IR spectrum of CP1 starting material.....	80
4-10 FT-IR spectrum of CP2 starting material.....	81
4-11 FT-IR spectrum of CP3 starting material.....	82
4-12 FT-IR spectra of CPG, CPG1, CPG2, and CPG3 glass samples.....	85
4-13 Thermal expansion of CPG, CPG1, CPG2, and CPG3 glass samples.....	87
4-14 DTA curve of CPG glass sample.....	88
4-15 DTA curve of CPG1 glass sample.....	89
4-16 DTA curve of CPG2 glass sample.....	89
4-17 DTA curve of CPG3 glass sample.....	90
4-18 The nucleation rate-temperature-like curve of CPG glass sample.....	92
4-19 The nucleation rate-temperature-like curve of CPG1 glass sample.....	93
4-20 The nucleation rate-temperature-like curve of CPG2 glass sample.....	94
4-21 The nucleation rate-temperature-like curve of CPG3 glass sample.....	95
4-22 Plot of $\ln T_p^2 / \phi$ and $1000/T_p$ of CPG glass sample.....	97

4-23 Plot of $\ln T_p^2/\phi$ and $1000/T_p$ of CPG1 glass sample.....	98
4-24 Plot of $\ln T_p^2/\phi$ and $1000/T_p$ of CPG2 glass sample.....	99
4-25 Plot of $\ln T_p^2/\phi$ and $1000/T_p$ of CPG3 glass sample.....	100
4-26 The morphology of CPG glass sample at the maximum nucleation temperature (487°C) for a) 10 min , b) 30 min, c) 2 h , d) 5 h , e) 10 h and f) 24 h.....	103
4-27 The morphology of CPG1 glass sample at the maximum nucleation temperature (569°C) for a) 10 min , b) 30 min, c) 2 h , d) 5 h , e) 10 h and f) 24 h.....	104
4-28 The morphology of CPG2 glass sample at the maximum nucleation temperature (559°C) for a) 10 min , b) 30 min, c) 2 h , d) 5 h , e) 10 h and f) 24 h.....	105
4-29 The morphology of CPG glass sample at the maximum nucleation temperature (579°C) for a) 10 min , b) 30 min, c) 2 h , d) 5 h , e) 10 h and f) 24 h.....	106
4-30 The morphology of dendrite crystal.....	107
4-31 XRD pattern of CPG glass sample at the temperature between 550°C - 950°C	108
4-32 XRD pattern of CPG1 glass sample at the temperature between 650°C - 900°C	109
4-33 XRD pattern of CPG2 glass sample at the temperature between 600°C - 950°C	110
4-34 XRD pattern of CPG3 glass sample at the temperature between 650°C - 950°C	111

4-35 The Viscosity curve of CPG, CPG1, CPG2, and CPG3

glass samples..... 113



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย