

การผันแปรของความพรุนเนื่องจากภาวะการซินเทอร์ของไฮดรอกซีแอลปาไทต์



นายอรุณ โมฮารา

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาเทคโนโลยีเซรามิก ภาควิชาวัสดุศาสตร์

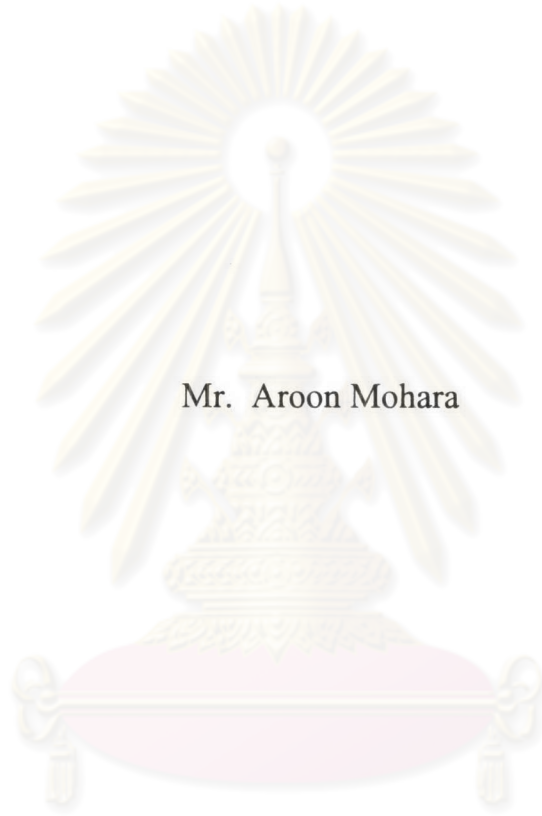
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2546

ISBN 974-17-5606-2

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

POROSITY VARIATION FROM THE SINTERING CONDITION OF  
HYDROXYAPATITE



Mr. Aroon Mohara

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

Department of Material Science

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic Year 2003

ISBN 974-17-5602-2

หัวข้อวิทยานิพนธ์

การผันแปรความพรุนเนื่องจากภาวะการชินเทอร์ของไฮดรอกซีแอลูมินาไฮดรอกซี

โดย

นายอรุณ โมฮารา

สาขาวิชา

เทคโนโลยีเซรามิก

อาจารย์ที่ปรึกษา

รองศาสตราจารย์ ดร.สุพัตรา จินาวัฒน์

อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

ดร.สุมิตรา จรสโรจน์กุล

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้หัวข้อวิทยานิพนธ์ฉบับนี้  
เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

.....คณบดีคณะวิทยาศาสตร์  
(ศาสตราจารย์ ดร.เปี่ยมศักดิ์ เมณะเสวต)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

.....ประธานกรรมการ  
(รองศาสตราจารย์ เสาวรจน์ ช่วยจุลจิตร)

.....อาจารย์ที่ปรึกษา  
(รองศาสตราจารย์ ดร.สุพัตรา จินาวัฒน์)

.....อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม  
(ดร.สุมิตรา จรสโรจน์กุล)

.....กรรมการ  
(อาจารย์ ดร.ศิริชนวี เข้มศิริเลิศ)

.....กรรมการ  
(รองศาสตราจารย์ ไพพรรณ สันติสุข)

อรุณ โมฮารา : การผันแปรของความพรุนเนื่องจากภาวะการซินเทอรัของของไฮดรอกซี  
 แอปาไทต์. (POROSITY VARIATION FROM THE SINTERING CONDITION OF  
 HYDROXYAPATITE) อ.ที่ปรึกษา : รศ.ดร.สุพัตรา จินาวัฒน์  
 อ.ที่ปรึกษาร่วม : ดร.สุมิตรา จรสโรจน์กุล, 76 หน้า. ISBN 974-17-5602-2

สมบัติของไฮดรอกซีแอปาไทต์และลักษณะโครงสร้างจุลภาค มีความสัมพันธ์โดยตรงกับ  
 ภาวะการซินเทอรั ซึ่งงานวิจัยนี้สนใจศึกษาปัจจัยที่เกี่ยวข้องทั้ง อุณหภูมิซินเทอรั เวลาในการซิน  
 เทอรั และบรรยากาศในระบบซินเทอรั โดยทำการอัดไฮดรอกซีแอปาไทต์ด้วยแรง 120 เมกกะปาส  
 คาล แล้วซินเทอรัในอากาศที่อุณหภูมิตั้งแต่ 1050°C - 1300°C โดยปรับเปลี่ยนเวลายืนอุณหภูมิเป็น  
 1, 2, และ 4 ชั่วโมง และควบคุมห้องเผาเผาให้มีความชื้นสัมพัทธ์ 65-75% พบว่าที่อุณหภูมิ 1250°C  
 เวลายืนอุณหภูมิ 2 ชั่วโมง ไฮดรอกซีแอปาไทต์มีสมบัติต่างๆที่ดีที่สุด ได้แก่ ความหนาแน่นสัมพัทธ์  
 สูงกว่า 97 เปอร์เซ็นต์ ความพรุนปรากฏน้อยกว่า 0.9 เปอร์เซ็นต์ ค่าความแข็งวิกเกอร์สูงสุดเท่ากับ  
 7.05 จิกกะปาสคาล และที่ภาวะการซินเทอรันี้ไฮดรอกซีแอปาไทต์ไม่มีการเปลี่ยนแปลงเฟสไปเป็น  
 เบตาไตรแคลเซียมฟอสเฟต แอลฟาไตรแคลเซียมฟอสเฟต หรือเตตระแคลเซียมฟอสเฟต ทำให้ไม่  
 จำเป็นต้องซินเทอรัในบรรยากาศไอน้ำอิ่มตัวเพื่อช่วยลดการเกิด dehydroxylation อย่างไรก็ตาม  
 เวลายืนอุณหภูมิที่นานพอ ในงานวิจัยนี้คือ 12 ชั่วโมง ไฮดรอกซีแอปาไทต์มีการเปลี่ยนเฟสไปเป็น  
 แอลฟาไตรแคลเซียมฟอสเฟต นอกจากนี้การเปลี่ยนแปลงขนาดเกรนตลอดจนการเกิด grain  
 growth มีความสัมพันธ์กับอุณหภูมิและเวลาในการซินเทอรั ซึ่งอาศัยสมการ Arrhenius สามารถหา  
 ค่า activation energy ได้ นอกจากนี้การวิเคราะห์ sintering kinetics เพื่ออธิบายความสัมพันธ์  
 ระหว่างการเกิด grain growth กับเวลาในการซินเทอรั ทำให้สามารถวางแผนกำหนดการซินเทอรั  
 เพื่อให้ได้ไฮดรอกซีแอปาไทต์ที่มีสมบัติและโครงสร้างจุลภาคตรงตามความต้องการในการนำไป  
 ใช้งาน

ภาควิชา วัสดุศาสตร์  
 สาขาวิชา เทคโนโลยีเซรามิก  
 ปีการศึกษา 2546

ลายมือชื่อนิสิต.....  
 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....  
 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....

# # 4372486623 : MAJOR CERAMIC TECHNOLOGY

KEY WORD : HYDROXYAPATITE/SINTERING

AROON MOHARA : POROSITY VARIATION FROM THE SINTERING

CONDITION OF HYDROXYAPATITE. THESIS ADVISOR : ASSOC. PROF.

SUPATRA JINAWATH, Ph.D. THESIS CO. ADVISOR : SUMITRA JAROSROJKUL,

Ph.D. 76 PP. ISBN 974-17-5602-2

In the sintering of hydroxyapatite, the resulting microstructure and properties were influenced not only from the characteristics and impurities of the raw materials but also found to be dependent on the thermal history during the fabrication process. A commercially available hydroxyapatite powder was pressed at 120 MPa and sintered in air at temperature ranging from 1050°C to 1300°C with a dwell time of 1, 2 and 4 hours and the ambient relative humidity was 65-75%. The sintering condition was observed to be optimal at 1250°C for 2 hours where the material consisted of pure hydroxyapatite phase. The specimen exhibited greater than 97% of theoretical density while the apparent porosity was less than 0.9% with a Vickers hardness value of 7.05 GPa. Decomposition of Hydroxyapatite did not occur at this sintering condition, therefore sintering in saturated moisture atmosphere used for decreasing dehydroxylation was not necessary. Nevertheless, after sintering at this temperature for 12 hours, the formation of tricalciumphosphate was observed. The change in grain size was found to be dependent on the sintering temperature and dwell time. The Arrhenius relationship between average grain size and temperature could be calculated given a value of activation energy for each material. The sintering kinetics had been used to correlate between the grain size and sintering time. As a result, an appropriate sintering schedule for various applications can be designed.

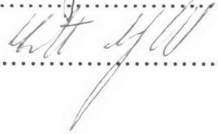
Department of Materials Science

Field of study Ceramic Technology

Academic year 2003

Student's signature.....

Advisor's signature.....

Co.Advisor's signature.....

## กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จได้ ด้วยความช่วยเหลืออย่างดียิ่งของ รองศาสตราจารย์ ดร.สุพัตรา จินาวัดน์ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ และ ดร.สุมิตรา จรสโรจน์กุล อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม ซึ่งกรุณาให้คำปรึกษา คำแนะนำและข้อคิดเห็นต่างๆ ในงานวิจัยด้วยดีตลอดมา รวมทั้งคอยช่วยแก้ไขปัญหาดังกล่าว ตลอดจนให้กำลังใจในการทำวิจัยจนสำเร็จ ขอกราบขอบพระคุณ คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ทุกท่านที่ให้ข้อเสนอแนะ และตรวจแก้ไขวิทยานิพนธ์นี้ให้เสร็จสมบูรณ์ยิ่งขึ้น

ขอขอบพระคุณ สถาบันบัณฑิตวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีไทย (TGIST) ที่ได้ให้ทุนสนับสนุนงานวิจัย และสนับสนุนค่าใช้จ่ายรายเดือนส่วนตัว

ขอขอบพระคุณ สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ ที่จัดสรรเงินทุนจากโครงการวิจัยการซินเทอไรเซชันของซีโอไซด์ ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่อนุเคราะห์เครื่องมือวิเคราะห์ทดสอบงานโครงการนี้สำเร็จลุล่วงด้วยดี

ขอขอบคุณ เรืออากาศเอกอภิชาติ จินแพทย์ ที่กรุณาให้คำแนะนำ และความช่วยเหลือในการทำงานวิจัยนี้ตลอดจนการจัดทำวิทยานิพนธ์

ขอขอบคุณ คุณวรุณี บวรเกียรติแก้ว ที่กรุณาให้คำแนะนำในการเตรียมตัวอย่าง และการใช้เครื่องมือวิเคราะห์ ตลอดจนให้คำปรึกษาและข้อคิดต่างๆ ในการทำงานวิจัย

ขอขอบคุณ คุณดลยา ผลฉาย ที่คอยให้คำปรึกษาและแนะนำการจัดทำวิทยานิพนธ์

ขอขอบคุณพี่จัน พี่อิว พี่ตา และน้องๆ กลุ่มวิจัยและพัฒนาเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็ง ที่กรุณาให้คำแนะนำ และสนับสนุนอุปกรณ์การวิจัย ตลอดจนที่พักระหว่างการดำเนินงานวิจัย

สุดท้ายนี้ ผู้วิจัยใคร่ขอกราบขอบพระคุณอย่างสูงต่อบิดา มารดา พี่สาว และน้องชาย ผู้ซึ่งให้ความเมตตา กรุณา เป็นกำลังใจ และสนับสนุนในด้านกำลังทรัพย์ในการศึกษาของผู้วิจัยเสมอมา จนสำเร็จการศึกษาลุล่วงลงได้ด้วยดี

## สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ฅ
สารบัญรูป.....	ญ
บทที่	
1. บทนำ.....	1
2. วารสารปริทัศน์.....	2
2.1 เซรามิกชีวภาพ.....	2
2.2 สารประกอบแคลเซียมฟอสเฟต.....	5
2.3 ไฮดรอกซีเอปาทาइट.....	8
2.4 การซินเทอร์.....	14
2.5 ข้อมูลงานวิจัยการซินเทอร์ไฮดรอกซีเอปาทาइट.....	20
3. วิธีดำเนินการวิจัย.....	22
3.1 วัตถุประสงค์และสารเคมี.....	22
3.2 การวิเคราะห์สมบัติของวัตถุดิบตั้งต้น.....	22
3.3 การเตรียมผงไฮดรอกซีเอปาทาइट.....	22
3.4 การเตรียมเม็ดอัดไฮดรอกซีเอปาทาइट.....	22
3.5 การซินเทอร์.....	23
3.6 การวิเคราะห์ทางกายภาพ.....	26
3.6.1 ความหนาแน่นสัมพัทธ์.....	26
3.6.2 ความพรุนตัว.....	26
3.6.3 การดูดซึมน้ำ.....	26

## สารบัญ (ต่อ)

3.6.4 การหดตัว.....	27
3.6.5 เฟส.....	27
3.6.6 โครงสร้างจุลภาค.....	27
3.6.7 สัดส่วนโดยปริมาตรของรูพรุน.....	27
3.6.8 ขนาดเกรน.....	27
3.6.9 ความแข็ง.....	28
4. ผลและวิเคราะห์ผลการทดลอง.....	29
4.1 สมบัติทั่วไปของไฮดรอกซีแอลไพไทด์ดั้งเดิม.....	29
4.1.1 องค์ประกอบทางเคมี.....	29
4.1.2 เรื่ององค์ประกอบ.....	30
4.1.3 ลักษณะรูปร่างของผงไฮดรอกซีแอลไพไทด์.....	30
4.1.4 การกระจายขนาดอนุภาคของผงไฮดรอกซีแอลไพไทด์.....	31
4.2 การคำนวณขนาดผงไฮดรอกซีแอลไพไทด์.....	32
4.3 สมบัติของไฮดรอกซีแอลไพไทด์หลังการซินเทอร์ที่ภาวะต่างๆ.....	33
4.4 เฟสของไฮดรอกซีแอลไพไทด์หลังการซินเทอร์.....	38
4.5 โครงสร้างจุลภาคของไฮดรอกซีแอลไพไทด์หลังการซินเทอร์.....	44
4.6 ความแข็งของไฮดรอกซีแอลไพไทด์หลังการซินเทอร์.....	48
4.7 สมบัติของไฮดรอกซีแอลไพไทด์ที่ภาวะการซินเทอร์พิเศษ.....	49
4.8 Sintering kinetic.....	52
5. สรุปผลการทดลอง.....	55
รายการอ้างอิง.....	57
ภาคผนวก.....	58
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์.....	76



## สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1 สารเซรามิกชีวภาพประเภทต่าง ๆ.....	3
2.2 สารกลุ่มแคลเซียมฟอสเฟตชนิดต่าง ๆ ที่ปรากฏในร่างกาย.....	5
2.3 สารแคลเซียมฟอสเฟตชนิดต่าง ๆ จำแนกตามอัตราส่วน Ca/P.....	6
2.4 สารแคลเซียมฟอสเฟตที่ใช้กันในปัจจุบัน.....	7
2.5 ไฮดรอกซีเอปาทไตต์ที่ใช้งานในทางการแพทย์.....	11
2.6 ไฮดรอกซีเอปาทไตต์ที่ใช้งานในทางทันตกรรม.....	13
2.7 กลไกการซินเทอร์.....	17
2.8 การเคลื่อนที่ของมวล (matter transport) ที่เกิดขึ้นระหว่างการซินเทอร์.....	18
4.1 องค์ประกอบทางเคมี (Chemical composition) ของไฮดรอกซีเอปาทไตต์.....	29
4.2 ผลการคัดขนาดผง HA 100 กรัมด้วยตะแกรงมาตรฐานขนาดต่าง ๆ.....	32
4.3 สมบัติต่าง ๆ ของไฮดรอกซีเอปาทไตต์ที่ภาวะการซินเทอร์ต่าง ๆ กัน.....	33
4.4 ผลวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคของไฮดรอกซีเอปาทไตต์ที่อุณหภูมิต่างๆ.....	45
4.5 สมบัติของไฮดรอกซีเอปาทไตต์หลังซินเทอร์ด้วยภาวะพิเศษ.....	49
4.6 ขนาดเกรนเฉลี่ยของไฮดรอกซีเอปาทไตต์หลังซินเทอร์ด้วยภาวะพิเศษ.....	51

## สารบัญรูปร่างภาพ

รูปที่	หน้า
2.1 วัสดุชีวภาพประเภทต่างๆ.....	4
2.2 โครงสร้างผลึกของสารไฮดรอกซีแอปพาไทต์.....	8
2.3 ไฮดรอกซีแอปพาไทต์ในกระดูก.....	9
2.4 ส่วนประกอบของฟัน.....	10
2.5 การนำไฮดรอกซีแอปพาไทต์ชนิดเนื้อแน่นไปใช้งาน.....	11
2.6 ไฮดรอกซีแอปพาไทต์ชนิดเนื้อพรุน.....	12
2.7 ไฮดรอกซีแอปพาไทต์ที่เคลือบบนผิวโลหะทดแทน.....	12
2.8 ภาพถ่าย X-ray ไฮดรอกซีแอปพาไทต์ที่ใช้เป็นวัสดุทดแทนในกระดูกหน้าแข้ง.....	13
2.9 solid state material transport.....	14
2.10 พัฒนาการของโครงข่ายรูพรุนระหว่างกระบวนการซินเทอ์.....	15
2.11 การเกิด neck ระหว่างอนุภาคในขั้นแรกของการซินเทอ์.....	16
2.12 การเปลี่ยนแปลงตำแหน่งของรูพรุนในขั้นสุดท้ายของการซินเทอ์.....	16
2.13 โครงสร้างของไฮดรอกซีแอปพาไทต์และออกซีแอปพาไทต์.....	21
3.1 การจัดเตรียมเครื่องมือการซินเทอ์.....	24
3.2 ขั้นตอนการซินเทอ์.....	25
4.1 ผลวิเคราะห์ XRD ของ HA ที่ใช้เป็นสารตั้งต้น.....	30
4.2 ภาพถ่าย SEM ของผงไฮดรอกซีแอปพาไทต์.....	30
4.3 ผลวิเคราะห์ PSD ของผงไฮดรอกซีแอปพาไทต์.....	31
4.4 %relative density ที่ภาวะอุณหภูมิและเวลาซินเทอ์ต่างๆ.....	34
4.5 %Apparent Porosity ที่ภาวะอุณหภูมิและเวลาซินเทอ์ต่างๆ.....	35
4.6 %water absorption ที่ภาวะอุณหภูมิและเวลาซินเทอ์ต่างๆ.....	36
4.7 %shrinkage ที่ภาวะอุณหภูมิและเวลาซินเทอ์ต่างๆ.....	37
4.8 ผลวิเคราะห์ XRD ของไฮดรอกซีแอปพาไทต์ซินเทอ์ที่ 1050°C.....	38

## สารบัญรูปภาพ (ต่อ)

4.9 ผลวิเคราะห์ XRD ของไฮดรอกซีเอปาทิต์ซินเทอร์ที่ 1100°C.....	39
4.10 ผลวิเคราะห์ XRD ของไฮดรอกซีเอปาทิต์ซินเทอร์ที่ 1150°C.....	40
4.11 ผลวิเคราะห์ XRD ของไฮดรอกซีเอปาทิต์ซินเทอร์ที่ 2 ชั่วโมง.....	41
4.12 ผลวิเคราะห์ XRD ของไฮดรอกซีเอปาทิต์ซินเทอร์ที่ 1250°C.....	42
4.13 ผลวิเคราะห์ XRD ของไฮดรอกซีเอปาทิต์ซินเทอร์ที่ 1300°C.....	43
4.14 ผลวิเคราะห์ SEM ของ ผิวน HA ที่ขัดและกักความร้อน หลังซินเทอร์ที่อุณหภูมิต่างๆ.....	44
4.15 ขนาดเกรนเฉลี่ยของไฮดรอกซีเอปาทิต์เมื่อซินเทอร์ที่อุณหภูมิต่างๆ.....	46
4.16 กราฟ Arrhenius ของไฮดรอกซีเอปาทิต์.....	47
4.17 ความแข็งของไฮดรอกซีเอปาทิต์ที่อุณหภูมิต่างๆ.....	48
4.18 ผลวิเคราะห์ XRD หลังซินเทอร์ภาวะพิเศษ.....	50
4.19 ภาพถ่าย SEM HA หลังซินเทอร์ด้วยภาวะพิเศษ.....	50
4.20 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการโตของเกรนกับเวลาในการซินเทอร์.....	53

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย