

บทที่ 4

ผลและวิเคราะห์ผลการทดลอง

4.1 สมบัติทั่วไปของไฮดรอกซีแอปพาไทต์ที่ใช้ในการทดลอง

4.1.1 องค์ประกอบทางเคมีของไฮดรอกซีแอปพาไทต์

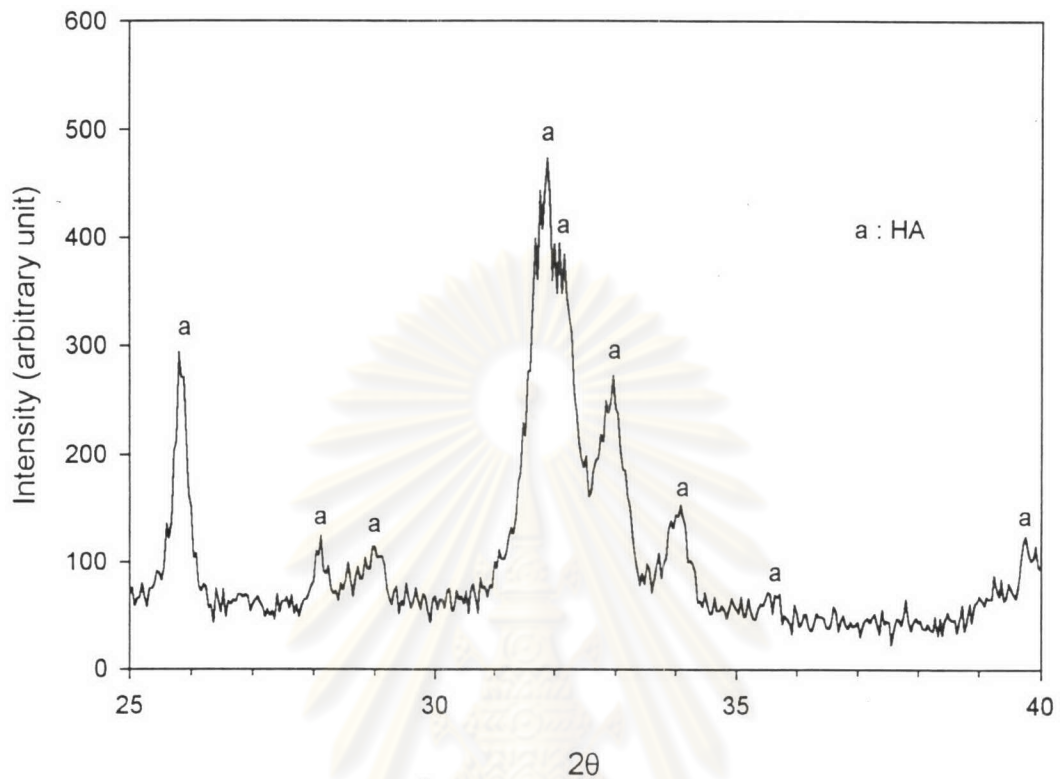
ตารางที่ 4.1 องค์ประกอบทางเคมี (Chemical composition) ของไฮดรอกซีแอปพาไทต์

Composition	Wt%
Ca	37.25
P	17.42

จากตารางที่ 4.1 ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของไฮดรอกซีแอปพาไทต์ด้วยเครื่อง XRF มีปริมาณ แคลเซียม (Ca) และฟอสฟอรัส (P) 37.25 และ 17.42 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก (wt%) ตามลำดับ มีอัตราส่วนโดยน้ำหนัก Ca/P คือ 2.138 และมีอัตราส่วนโดยโมล (molar ratio) คือ 1.67 ซึ่งใกล้เคียงกับค่าอัตราส่วนโดยโมลในอุดมคติ (ideal stoichiometric) เท่ากับ 1.667

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

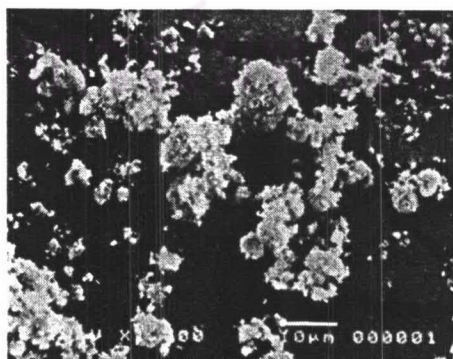
4.1.2 แร่องค์ประกอบของไฮดรอกซีแอปพาไทต์ (mineral phase)



รูปที่ 4.1 ผลวิเคราะห์ XRD ของ HA ที่ใช้เป็นสารตั้งต้น

จากรูปที่ 4.1 ผลวิเคราะห์ XRD เมื่ออ้างอิงเทียบกับ JCPDS 90432 คือไฮดรอกซีแอปพาไทต์ สังเคราะห์ ไม่พบเฟสอื่น ๆ เช่น แคลเซียมคาร์บอเนต หรือ แคลเซียมออกไซด์ ในผงไฮดรอกซีแอปพาไทต์ที่ใช้เป็นสารตั้งต้น ดังนั้นสารตั้งต้นที่ใช้มีความบริสุทธิ์

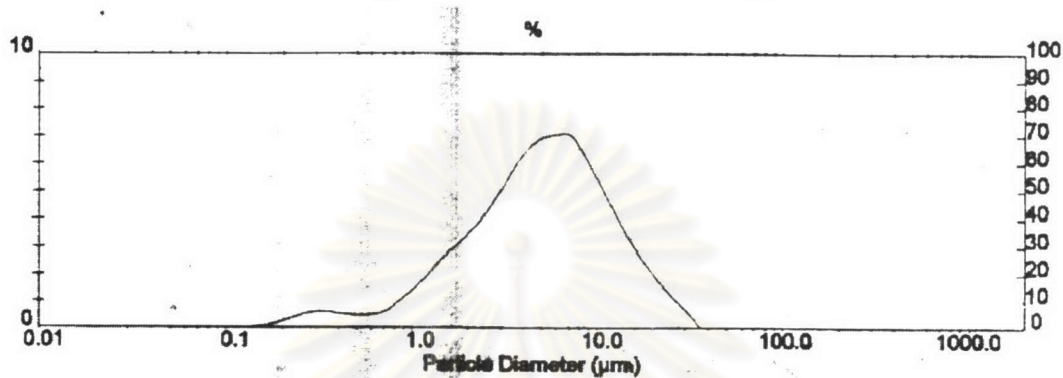
4.1.3 ลักษณะรูปร่างของผงไฮดรอกซีแอปพาไทต์ (morphology)



รูปที่ 4.2 ภาพถ่าย SEM ของอนุภาคผงไฮดรอกซีแอปพาไทต์

จากรูปที่ 4.2 ลักษณะของผงไฮดรอกซีเอปาทิตมีการจับตัวกันอย่างหลวม ๆ (Soft agglomerates) ซึ่งจะแยกตัวออกจากกันได้ง่ายระหว่างกระบวนการอัดให้แน่น (Compaction)

4.1.4 การกระจายขนาดอนุภาคของผงไฮดรอกซีเอปาทิต (particle size distribution)



รูปที่ 4.3 ผลวิเคราะห์ PSD ของผงไฮดรอกซีเอปาทิต

จากรูปที่ 4.3 การกระจายขนาดอนุภาคมีช่วงกว้าง (broad range) ลักษณะค่อนข้างจะเป็น โมโนมอดอล (monomodal distribution) ขนาดอนุภาคเฉลี่ย (mean) เท่ากับ 6.65 µm ค่ามีเดียขนาดอนุภาค (median) เท่ากับ 5.06 µm

4.2 การคัดขนาดผงไฮดรอกซีแอปาทิต

ตารางที่ 4.2 ผลการคัดขนาดผง HA 100 กรัมด้วยตะแกรงมาตรฐานขนาดต่าง ๆ

ขนาดอนุภาค (μm)	เบอร์ตะแกรง (mesh)	ปริมาณผง HA (กรัม)
$d > 500\mu\text{ m}$		0
$250\ \mu\text{m} < d < 500\ \mu\text{m}$	35	0
$125 < d < 250$	60	0
$106 < d < 125$	120	0
$75 < d < 106$	140	0
$45 < d < 75$	200	0
$38 < d < 45$	325	0
$D < 38$	400	100

จากตารางที่ 4.2 เมื่อทำการคัดขนาดผงไฮดรอกซีแอปาทิต 100 กรัม ด้วยตะแกรงมาตรฐาน (Standard sieves) เบอร์ 35, 60, 120, 140, 200, 325, 400 พบว่า ผงไฮดรอกซีแอปาทิตทั้ง 100 กรัม สามารถผ่านตะแกรงได้หมดทุกเบอร์ไม่มีการจับตัวกันเป็นก้อน ๆ (agglomerates) โดยผ่านตะแกรงเบอร์ละเอียดที่สุดของชุดตะแกรงที่ใช้ คือ 400 มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางน้อยกว่า $38\ \mu\text{m}$

4.3 สมบัติของไฮดรอกซีแอปาทิตหลังการซินเทอร์ที่ภาวะต่าง ๆ

4.3.1 ความหนาแน่น (bulk density)

คำนวณเป็นค่า % relative density ตามสมการที่ (3.1) ผลการทดลองแสดงในตารางที่ 4.3

4.3.2 ความพรุนตัว (porosity)

คำนวณเป็นค่า % apparent porosity ตามสมการที่ (3.2) ผลการทดลองแสดงในตารางที่ 4.3

4.3.3 การดูดซึมน้ำ (water absorption)

คำนวณเป็นค่า % water absorption ตามสมการที่ (3.3) ผลการทดลองแสดงในตารางที่ 4.3

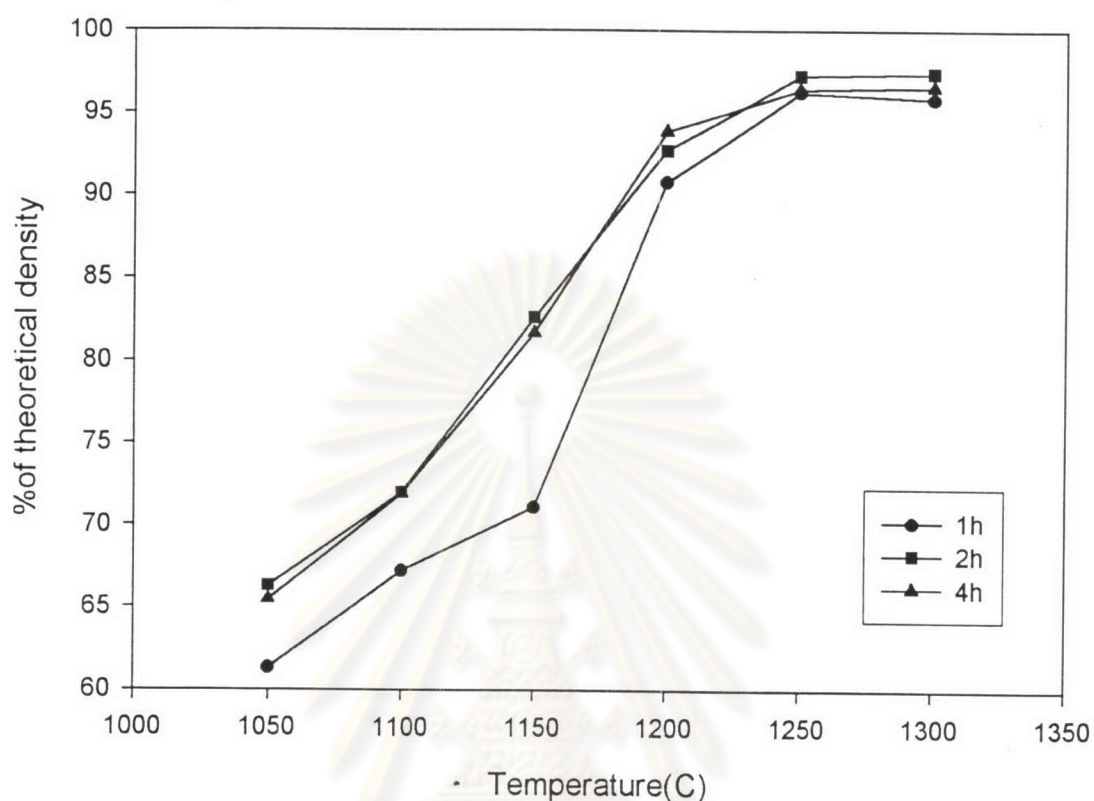
4.3.4 การหดตัว (shrinkage)

คำนวณเป็นค่า % shrinkage ตามสมการที่ (3.4) ผลการทดลองแสดงในตารางที่ 4.3

ตาราง 4.3 สมบัติต่างๆ ของไฮดรอกซีเอปาทิตที่ภาวะการซินเทอร์ต่างๆ กัน

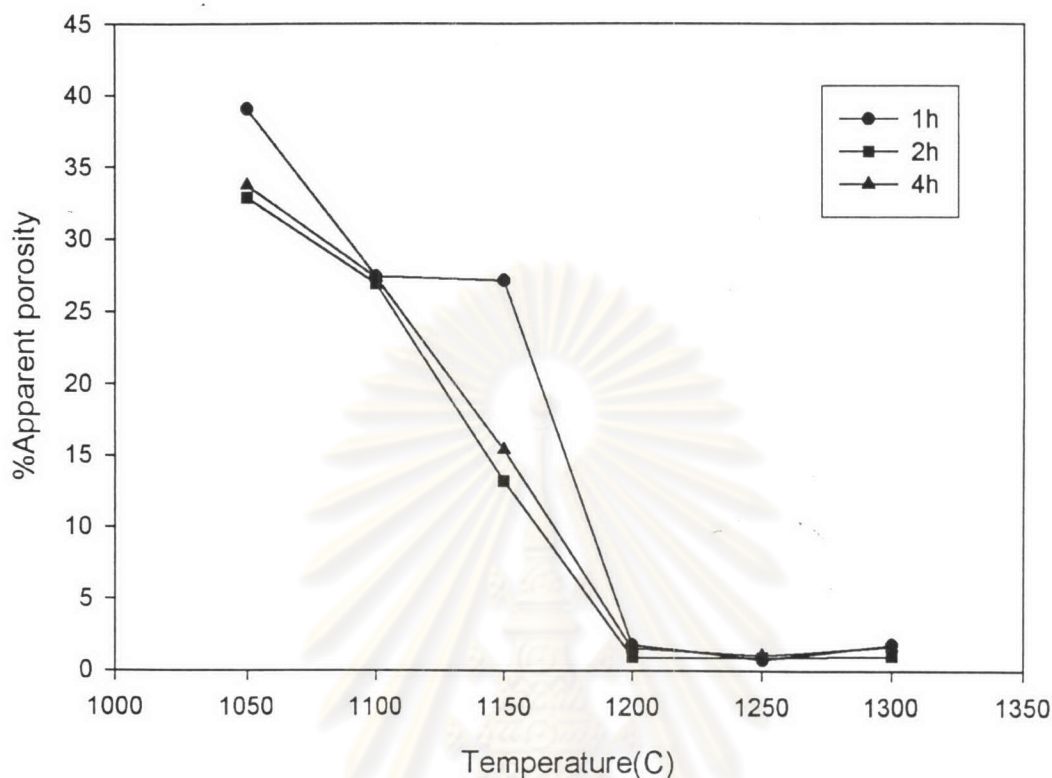
Temp (°C)	Time (h)	% Relative Density	%App. Porosity	%Water Absorption	%Shrinkage
1050	1	61.31	39.07	20.42	8.47
1100	1	67.18	27.44	12.11	10.96
1150	1	71.09	27.15	12.78	11.71
1200	1	90.78	1.78	0.63	19.28
1250	1	96.26	0.74	0.24	20.24
1300	1	95.86	1.81	0.60	20.78
1050	2	66.28	32.89	15.72	10.31
1100	2	72.00	26.92	11.88	11.40
1150	2	82.64	13.22	5.09	16.54
1200	2	92.73	0.95	0.91	19.77
1250	2	97.28	0.89	0.29	20.83
1300	2	97.44	1.02	0.33	20.91
1050	4	65.45	33.76	16.35	9.33
1100	4	71.90	27.33	12.04	12.82
1150	4	81.70	15.41	5.98	16.62
1200	4	93.88	1.54	0.52	20.39
1250	4	96.44	1.06	0.33	20.46
1300	4	96.59	1.66	0.55	20.93

ศูนย์วิจัยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



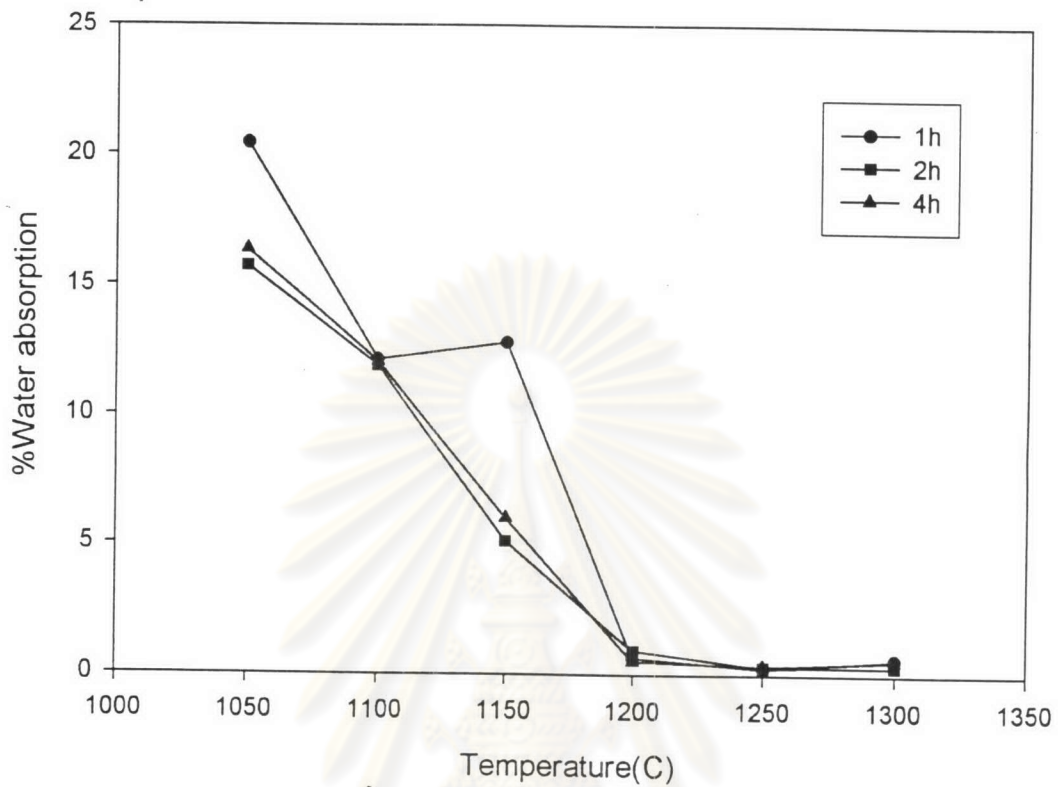
รูปที่ 4.4 % of theoretical density ที่ภาวะอุณหภูมิและเวลาซินเทอร์ต่างๆ

จากรูปที่ 4.4 ความหนาแน่นสัมพัทธ์คำนวณในรูป % of theoretical density โดยใช้ the theoretical density = 3.156 g/cm^3 พบว่ามีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเรื่อยๆ เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นจาก 1050°C ถึง 1300°C ที่เวลาซินเทอร์เดียวกัน โดยที่อุณหภูมิ 1250°C ขึ้นไป ค่า relative density เริ่มจะคงที่มีค่าใกล้เคียงกับที่อุณหภูมิ 1300°C และเมื่อพิจารณาเวลาที่ใช้ในการซินเทอร์ relative density ที่ 2 ชั่วโมงมีค่ามากกว่า 1 ชั่วโมงพอสมควรและเมื่อเพิ่มเวลาเป็น 4 ชั่วโมง relative density มีแนวโน้มคงที่และลดลงเล็กน้อยเมื่อเปรียบเทียบกับที่ 2 ชั่วโมง ดังนั้นภาวะซินเทอร์ที่ให้ค่า relative density ดีที่สุดและเหมาะสมคือ 1250°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง



รูปที่ 4.5 % Apparent Porosity ที่ภาวะอุณหภูมิและเวลาซินเทอร์ต่างๆ

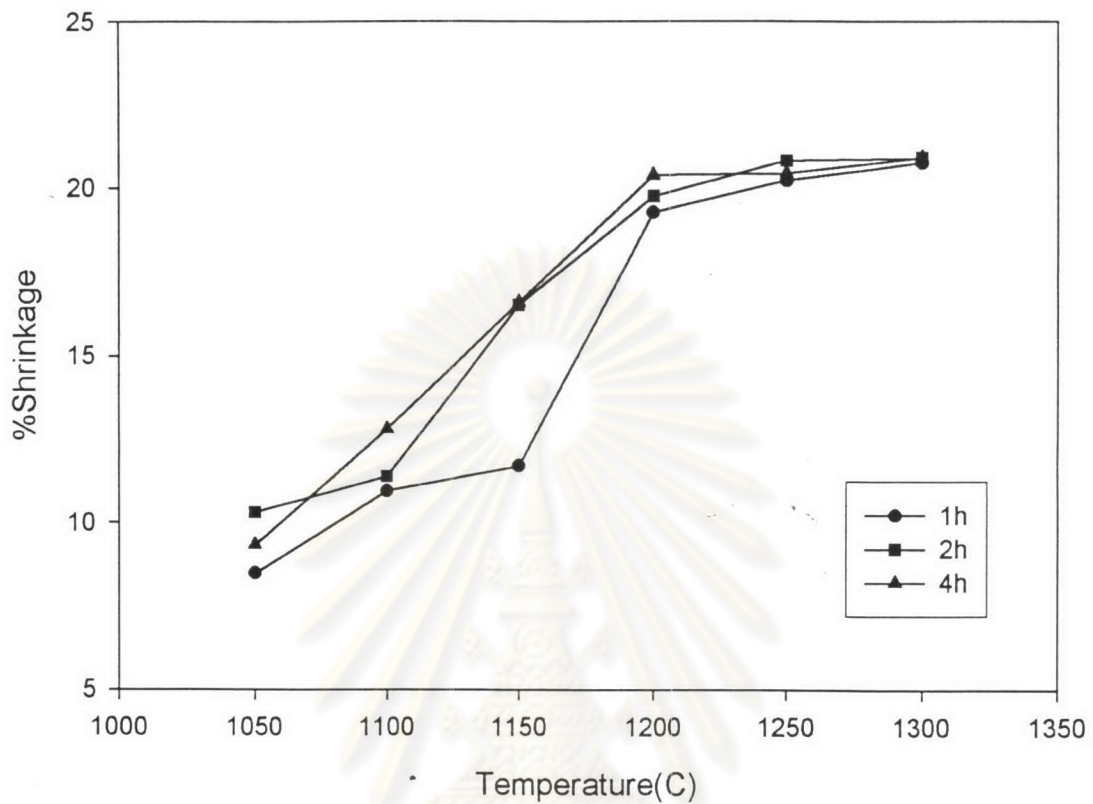
จากรูปที่ 4.5 ค่า % Apparent porosity มีแนวโน้มลดลงเรื่อย ๆ เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นจาก 1050 °C ถึง 1250 °C แต่ที่ 1300 °C % Apparent porosity กลับมีค่าเพิ่มขึ้นที่เวลาซินเทอร์เดียวกัน ตั้งข้อสังเกตได้ว่าเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นเรื่อย ๆ จะทำให้เม็ดอัดไฮดรอกซีเอปาทาइटอัดตัวกันแน่นขึ้น ส่งผลให้ความพรุนตัวลดลง แต่ที่อุณหภูมิสูงมาก ๆ เช่น ที่ 1300 °C ไฮดรอกซีเอปาทาइटเกิดการเปลี่ยนแปลงองค์ประกอบทางเคมี (decomposition) [5] ทำให้โครงสร้างบางส่วนมีรูพรุนเกิดขึ้น และเมื่อพิจารณาเวลาที่ใช้ในการซินเทอร์พบว่าเวลา 2 ชั่วโมง จะมีค่าความพรุนตัวต่ำที่สุด ดังนั้นภาวะซินเทอร์ที่ให้ค่า % Apparent porosity ต่ำที่สุดคือ 1250 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง



รูปที่ 4.6 %water absorption ที่ภาวะอุณหภูมิและเวลาซินเทอร์ต่างๆ

จากรูปที่ 4.6 ค่า % Water absorption มีแนวโน้มลดลงเรื่อยๆ เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นจาก 1050 °C ถึง 1250 °C แต่ที่ 1300 °C % Water absorption มีค่าเพิ่มขึ้นที่เวลาซินเทอร์เดียวกัน ซึ่งอธิบายได้เช่นเดียวกันกับกรณีของค่า % Apparent porosity ดังนั้นภาวะซินเทอร์ที่ให้ค่า % Water absorption ดีที่สุดและเหมาะสมคือ 1250 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

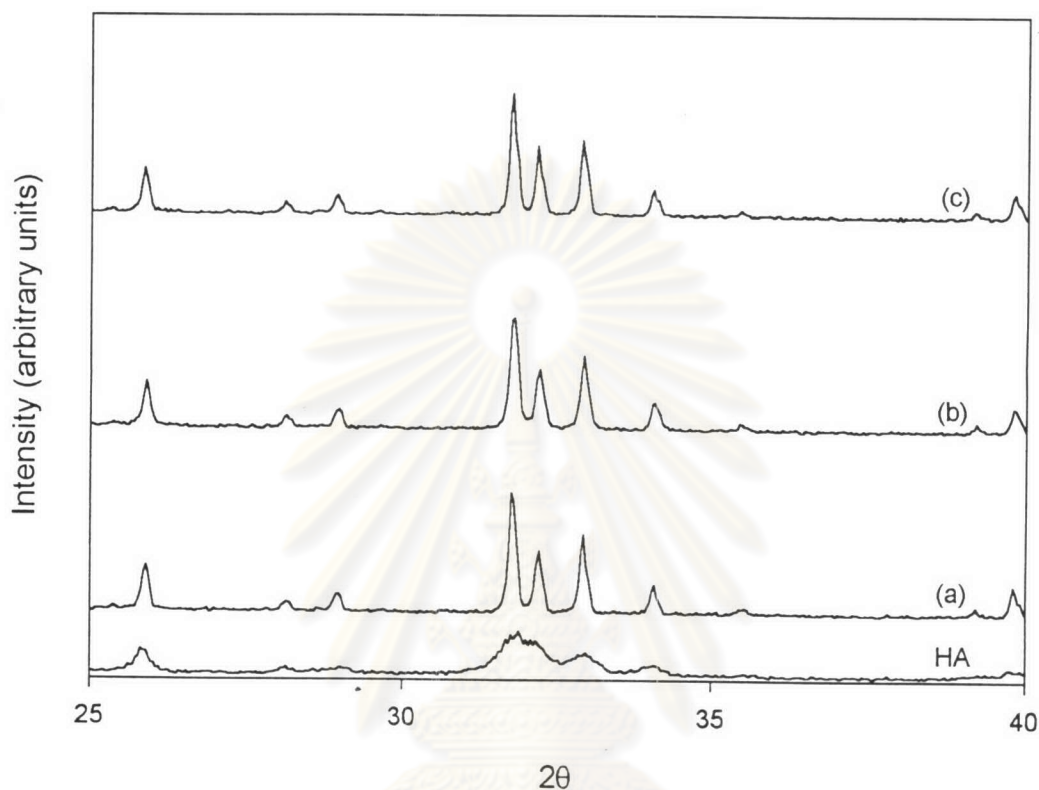
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 4.7 %Shrinkage ที่ภาวะอุณหภูมิและเวลาซินเทอร์ต่างๆ

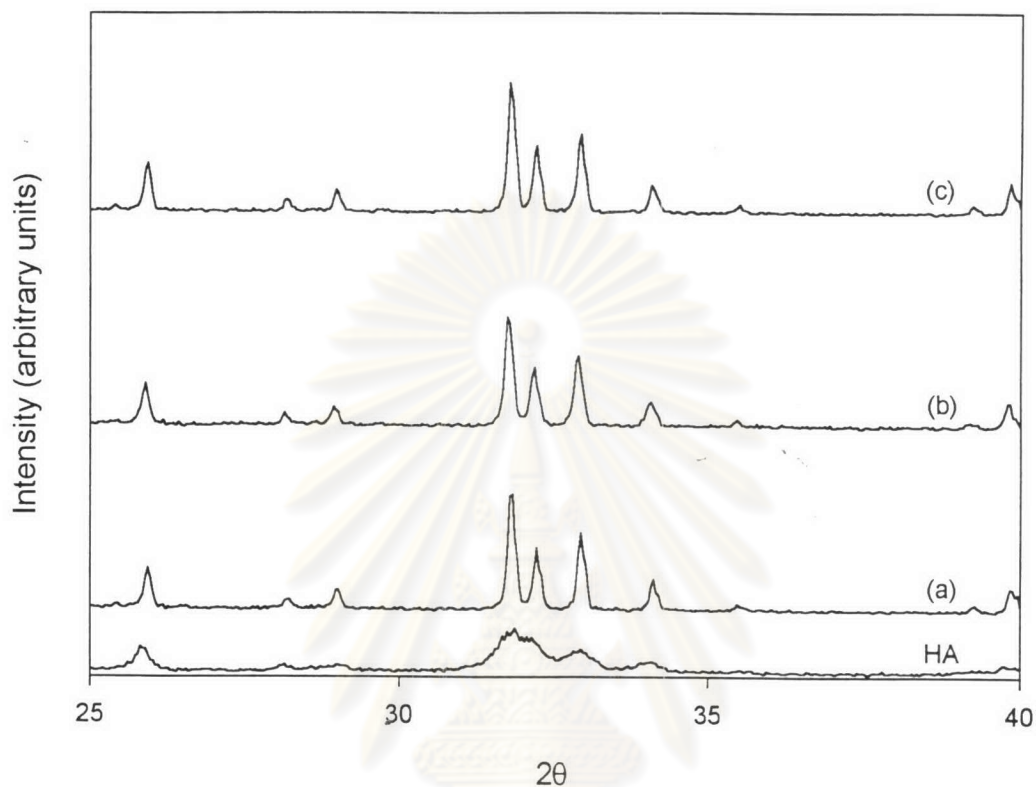
จากรูปที่ 4.7 ค่า % Shrinkage มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเรื่อยๆ เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นจาก 1050 °C ถึง 1300 °C โดยที่ 1300 °C จะมีการหดตัวมากที่สุด และเมื่อพิจารณาเวลาที่ใช้ในการซินเทอร์ พบว่าการหดตัวมีค่าใกล้เคียงกันแต่ที่ 4 ชั่วโมงจะมีการหดตัวมากกว่าที่ 1,2 ชั่วโมงอยู่เล็กน้อย ตั้งข้อสังเกตได้ว่าการเปลี่ยนแปลงองค์ประกอบทางเคมีของไฮดรอกซีอะพาไทต์ ไม่ส่งผลกระทบต่อแนวโน้มของการหดตัว แสดงว่าเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นเรื่อยๆ การหดตัวก็จะสูงขึ้นตามไปด้วย

4.4 การวิเคราะห์เฟสของผงไฮดรอกซีแอปาทาइटหลังการซินเทอร์



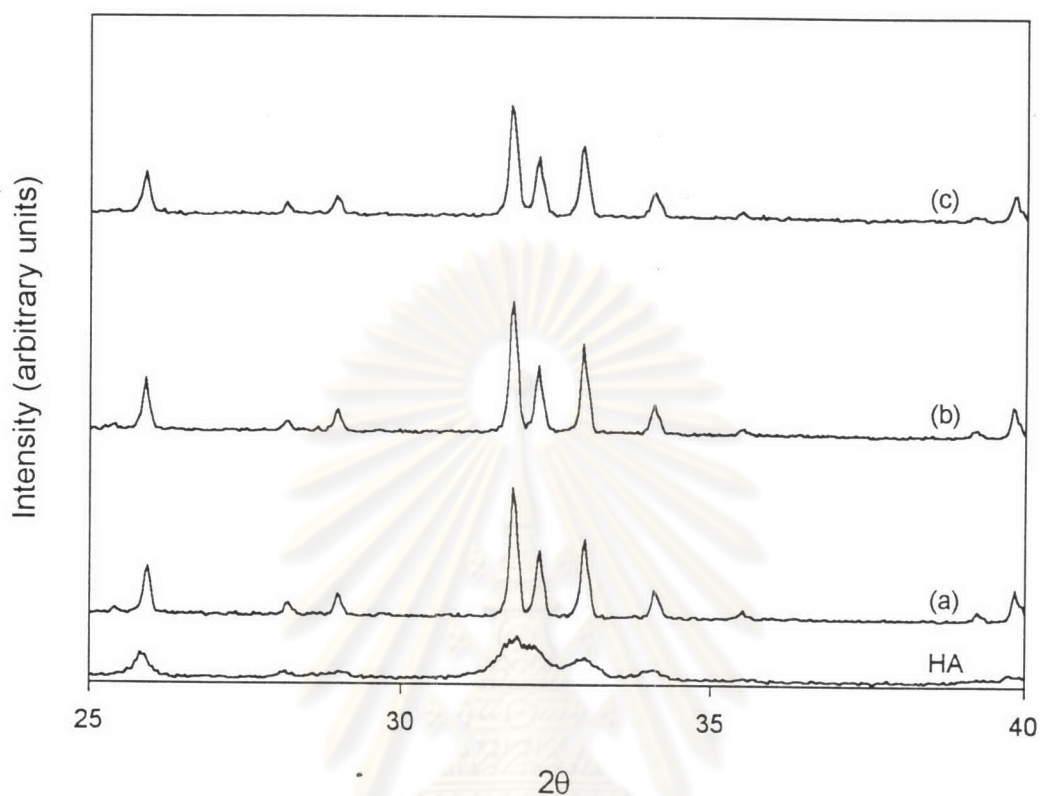
รูปที่ 4.8 ผลวิเคราะห์ XRD ของไฮดรอกซีแอปาทาइटซินเทอร์ที่ 1050°C (a) 1 ชั่วโมง (b) 2 ชั่วโมง (c) 4 ชั่วโมง เปรียบเทียบกับผงไฮดรอกซีแอปาทาइट (HA)

จากรูปที่ 4.8 แสดงผลการวิเคราะห์ XRD ของไฮดรอกซีแอปาทาइटหลังการซินเทอร์ที่อุณหภูมิ 1050°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง 2 ชั่วโมง และ 4 ชั่วโมง เปรียบเทียบกับผงไฮดรอกซีแอปาทาइटที่ไม่ผ่านการซินเทอร์ พบว่าที่อุณหภูมิ 1050°C ซึ่งเป็นอุณหภูมิซินเทอร์ที่ต่ำที่สุดในงานวิจัยนี้ ไฮดรอกซีแอปาทาइटไม่มีการเปลี่ยนแปลงเฟสใดๆ ไม่ว่าจะใช้เวลาซินเทอร์ 1 ชั่วโมง 2 ชั่วโมง และ 4 ชั่วโมง



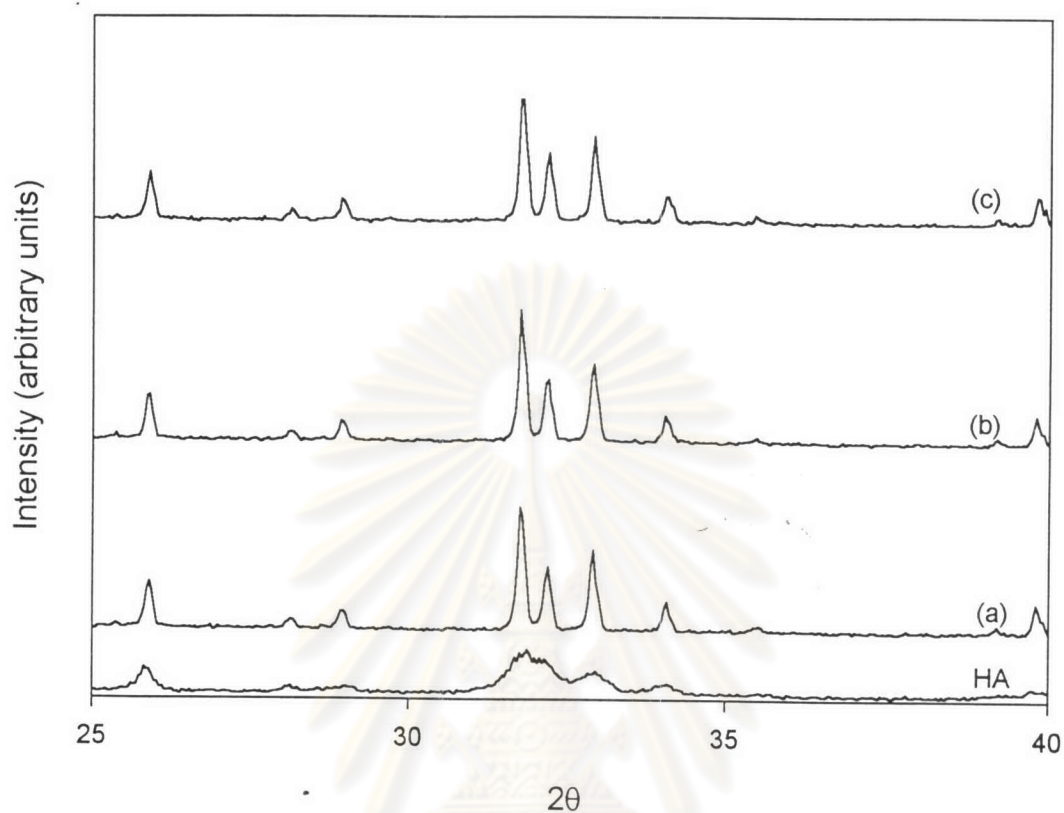
รูปที่ 4.9 ผลวิเคราะห์ XRD ของไฮดรอกซีเอปาทาइटซินเทอร์ที่ 1100°C (a) 1 ชั่วโมง (b) 2 ชั่วโมง (c) 4 ชั่วโมง เปรียบเทียบกับผงไฮดรอกซีเอปาทาइट (HA)

จากรูปที่ 4.9 แสดงผลการวิเคราะห์ XRD ของไฮดรอกซีเอปาทาइटหลังการซินเทอร์ที่อุณหภูมิ 1100°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง 2 ชั่วโมง และ 4 ชั่วโมง เปรียบเทียบกับผงไฮดรอกซีเอปาทาइटที่ไม่ผ่านการซินเทอร์ พบว่าที่อุณหภูมิ 1100°C ไฮดรอกซีเอปาทาइटไม่มีการเปลี่ยนแปลงเฟสใดๆ ไม่ว่าจะใช้เวลาซินเทอร์ 1 ชั่วโมง 2 ชั่วโมง และ 4 ชั่วโมง



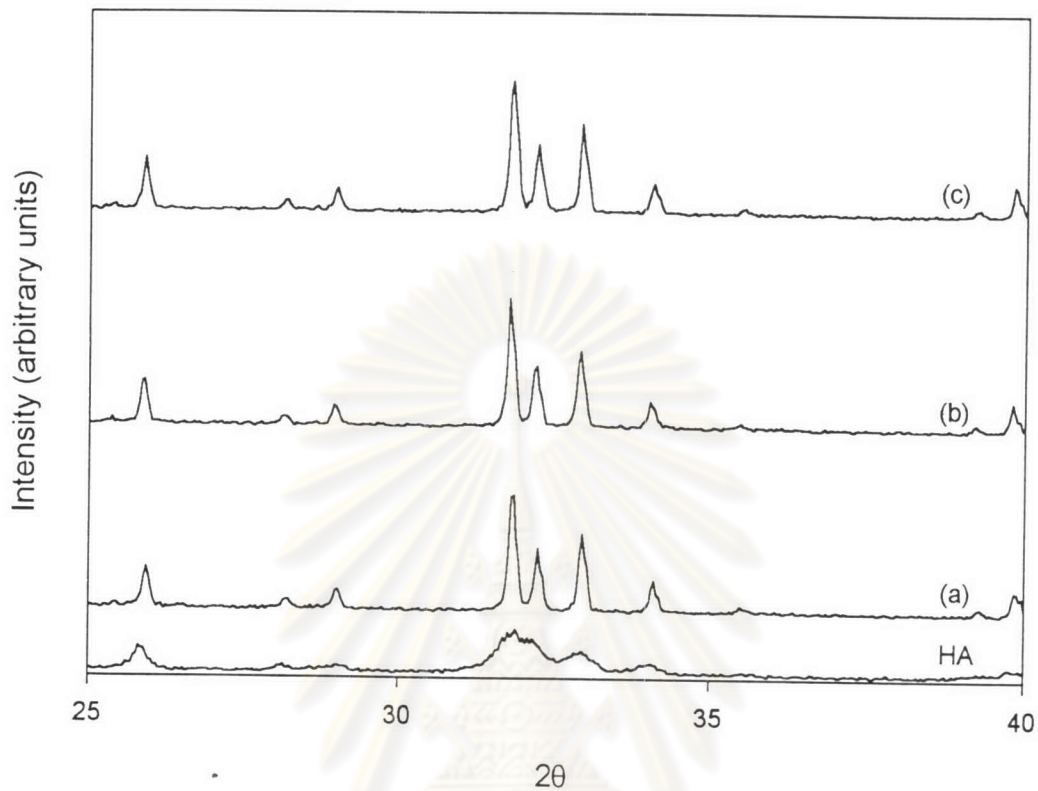
รูปที่ 4.10 ผลวิเคราะห์ XRD ของไฮดรอกซีเอปาทาइटซินเทอร์ที่ 1150°C (a) 1 ชั่วโมง (b) 2 ชั่วโมง (c) 4 ชั่วโมง เปรียบเทียบกับผงไฮดรอกซีเอปาทาइट (HA)

จากรูปที่ 4.10 แสดงผลการวิเคราะห์ XRD ของไฮดรอกซีเอปาทาइटหลังการซินเทอร์ที่อุณหภูมิ 1150°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง 2 ชั่วโมง และ 4 ชั่วโมง เปรียบเทียบกับผงไฮดรอกซีเอปาทาइटที่ไม่ผ่านการซินเทอร์ พบว่าที่อุณหภูมิ 1150°C ไฮดรอกซีเอปาทาइटไม่มีการเปลี่ยนแปลงเฟสใดๆ ไม่ว่าจะใช้เวลาซินเทอร์ 1 ชั่วโมง 2 ชั่วโมง และ 4 ชั่วโมง



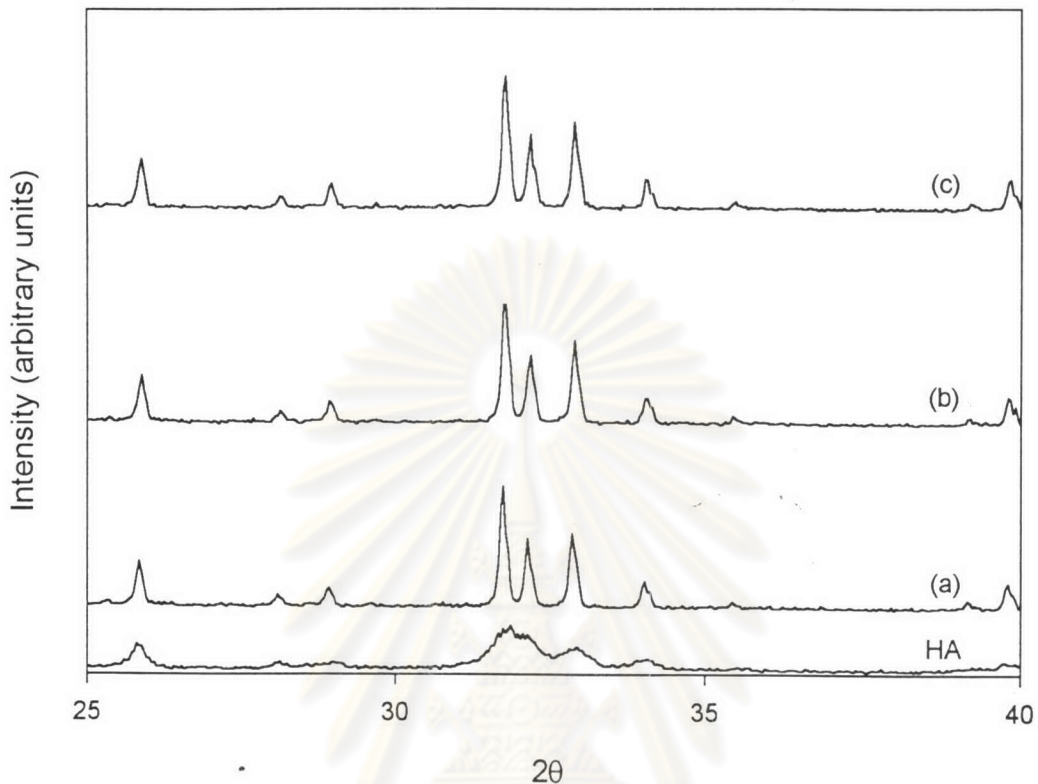
รูปที่ 4.11 ผลวิเคราะห์ XRD ของไฮดรอกซีเอปาทาइटซินเทอร์ที่ 2 ชั่วโมง (a) 1200 °C , (b) 1250 °C, (c) 1300 °C เปรียบเทียบกับผงไฮดรอกซีเอปาทาइट (HA) ก่อนซินเทอร์

จากรูปที่ 4.11 แสดงผลการวิเคราะห์ XRD ของไฮดรอกซีเอปาทาइटหลังการซินเทอร์ที่ 2 ชั่วโมงโดยปรับเปลี่ยนอุณหภูมิเป็น 1200 °C, 1250 °C และ 1300 °C เปรียบเทียบกับผงไฮดรอกซีเอปาทาइटที่ไม่ผ่านการซินเทอร์ เพื่อศึกษาผลของอุณหภูมิการซินเทอร์ต่อเฟสของไฮดรอกซีเอปาทาइट พบว่าไฮดรอกซีเอปาทาइटมีความเป็นผลึกสูงขึ้น จากผลวิเคราะห์ไม่มีเฟสอื่นๆเกิดขึ้นเจือปน



รูปที่ 4.12 ผลวิเคราะห์ XRD ของไฮดรอกซีแอปาทาइटซินเทอร์ที่ 1250 °C (a) 1 ชั่วโมง, (b) 2 ชั่วโมง, (c) 4 ชั่วโมง เปรียบเทียบกับผงไฮดรอกซีแอปาทาइट (HA) ก่อนซินเทอร์

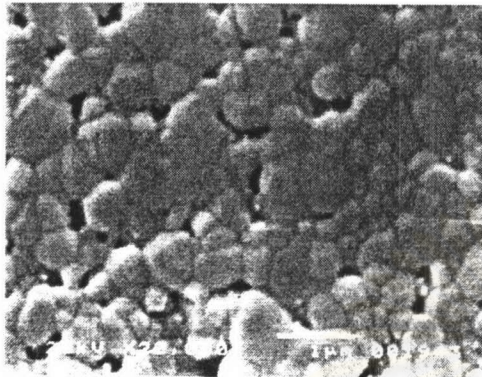
จากรูปที่ 4.12 แสดงผลการวิเคราะห์ XRD ของไฮดรอกซีแอปาทาइटหลังการซินเทอร์ที่ 1250 °C โดยปรับเปลี่ยนเวลาซินเทอร์เป็น 1 ชั่วโมง 2 ชั่วโมง และ 4 ชั่วโมง เปรียบเทียบกับผงไฮดรอกซีแอปาทาइटที่ไม่ผ่านการซินเทอร์ เพื่อศึกษาผลของเวลาการซินเทอร์ต่อเฟสของไฮดรอกซีแอปาทาइट พบว่าเมื่อเวลาการซินเทอร์เพิ่มขึ้นไฮดรอกซีแอปาทาइटเป็นผลึกสูงขึ้น เช่นเดียวกับการเพิ่มอุณหภูมิแต่อุณหภูมิจะมีผลมากกว่า จากผลวิเคราะห์ไม่มีเฟสอื่นๆเกิดขึ้นเจือปน



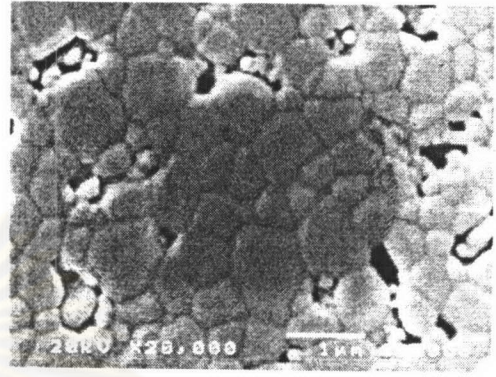
รูปที่ 4.13 ผลวิเคราะห์ XRD ของไฮดรอกซีแอปาทาइटซินเทอร์ที่ 1300 °C (a) 1 ชั่วโมง, (b) 2 ชั่วโมง, (c) 4 ชั่วโมง เปรียบเทียบกับผงไฮดรอกซีแอปาทาइट (HA) ก่อนซินเทอร์

จากรูปที่ 4.13 แสดงผลการวิเคราะห์ XRD ของไฮดรอกซีแอปาทาइटหลังการซินเทอร์ที่ 1300 °C โดยปรับเปลี่ยนเวลาซินเทอร์เป็น 1 ชั่วโมง 2 ชั่วโมง และ 4 ชั่วโมง เปรียบเทียบกับผงไฮดรอกซีแอปาทาइटที่ไม่ผ่านการซินเทอร์ เพื่อศึกษาผลของอุณหภูมิและเวลาการซินเทอร์ต่อเฟสของไฮดรอกซีแอปาทาइट พบว่าแม้จะซินเทอร์ที่อุณหภูมิ 1300 °C และใช้เวลา 4 ชั่วโมง ก็ไม่มีเฟสอื่นๆเกิดขึ้นเจือปน แสดงว่าภาวะการซินเทอร์ที่ใช้ทดลองตามรูปที่ 3.2 ไม่ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงองค์ประกอบทางเคมี (decomposition) ไปเป็นไตรแคลเซียมฟอสเฟต หรือ เทตระแคลเซียมฟอสเฟต ซึ่งตามที่ผู้รายงานไว้การเปลี่ยนแปลงองค์ประกอบทางเคมี จะเกิดขึ้นที่ประมาณ 1400 °C มี α -TCP และที่ 1450 °C เกิด α -TCP, β -TCP, TTCP และ CaO [5]

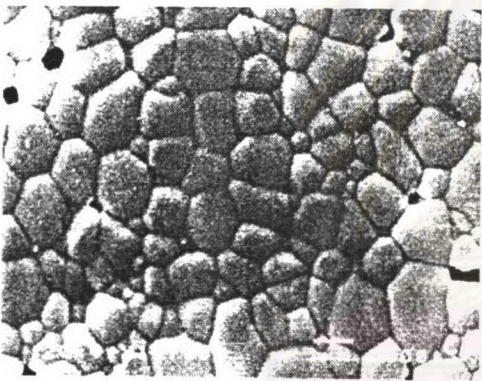
4.5 การวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคของไฮดรอกซีแอปาทิต์หลังการซินเทอร์



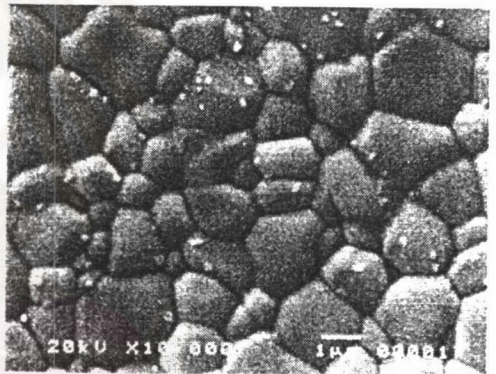
(a) 1050°C



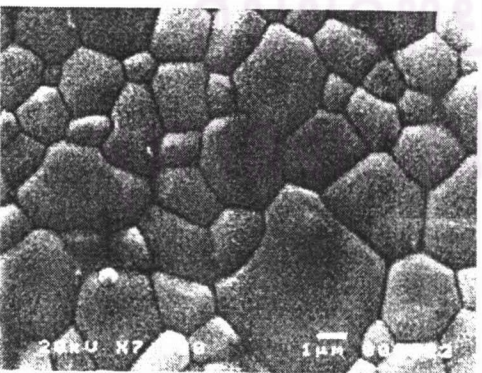
(b) 1100°C



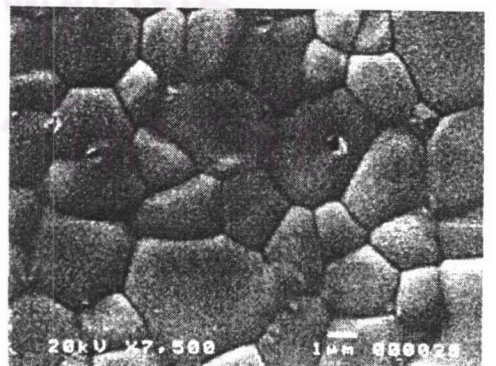
(c) 1150°C



(d) 1200°C



(e) 1250°C



(f) 1300°C

รูปที่ 4.14 ผลวิเคราะห์ SEM ของ ผิว HA ที่ซัดและกััดด้วยความร้อน (thermal etching) หลังซินเทอร์ที่อุณหภูมิต่างๆ

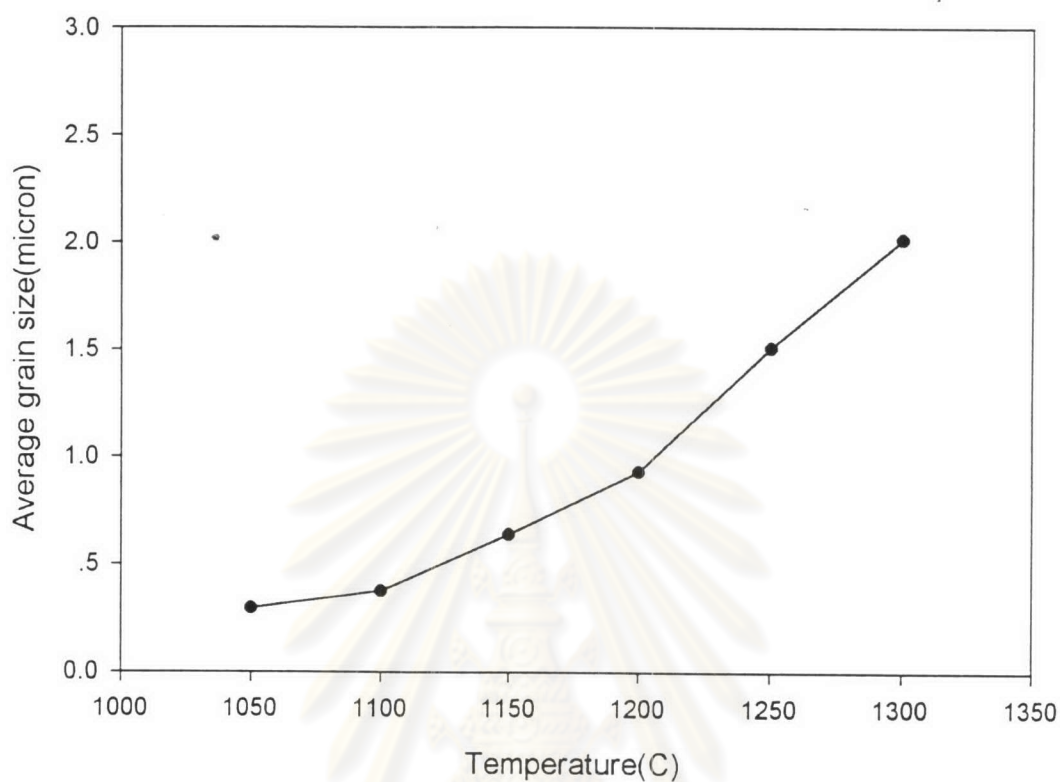
จากรูปที่ 4.14 แสดงผลการวิเคราะห์ SEM ของผิวไฮดรอกซีแอปาทาइटที่ขัดและกัดความร้อน(thermal etch)หลังซินเทอร์ที่อุณหภูมิต่าง ๆ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบว่าเมื่อซินเทอร์ที่อุณหภูมิ 1050, 1100, 1150°C โครงสร้างจุลภาคของไฮดรอกซีแอปาทาइटมีรูพรุนปรากฏกระจายอยู่ทั่วไป และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิซินเทอร์เป็น 1200°C ขึ้นไปถึง 1300°C โครงสร้างจุลภาคของไฮดรอกซีแอปาทาइटไม่มีรูพรุนปรากฏอยู่ แสดงว่าเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น โครงสร้างไฮดรอกซีแอปาทาइटมีความพรุนตัวลดลง ซึ่งจะเห็นได้ชัดตั้งแต่ 1200°C ขึ้นไป

ตารางที่ 4.4 ผลวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคของไฮดรอกซีแอปาทาइटที่อุณหภูมิต่างๆ

Temp (°C)	Volume fraction of pores
1050	0.412
1100	0.316
1150	0.078
1200	-
1250	-
1300	-

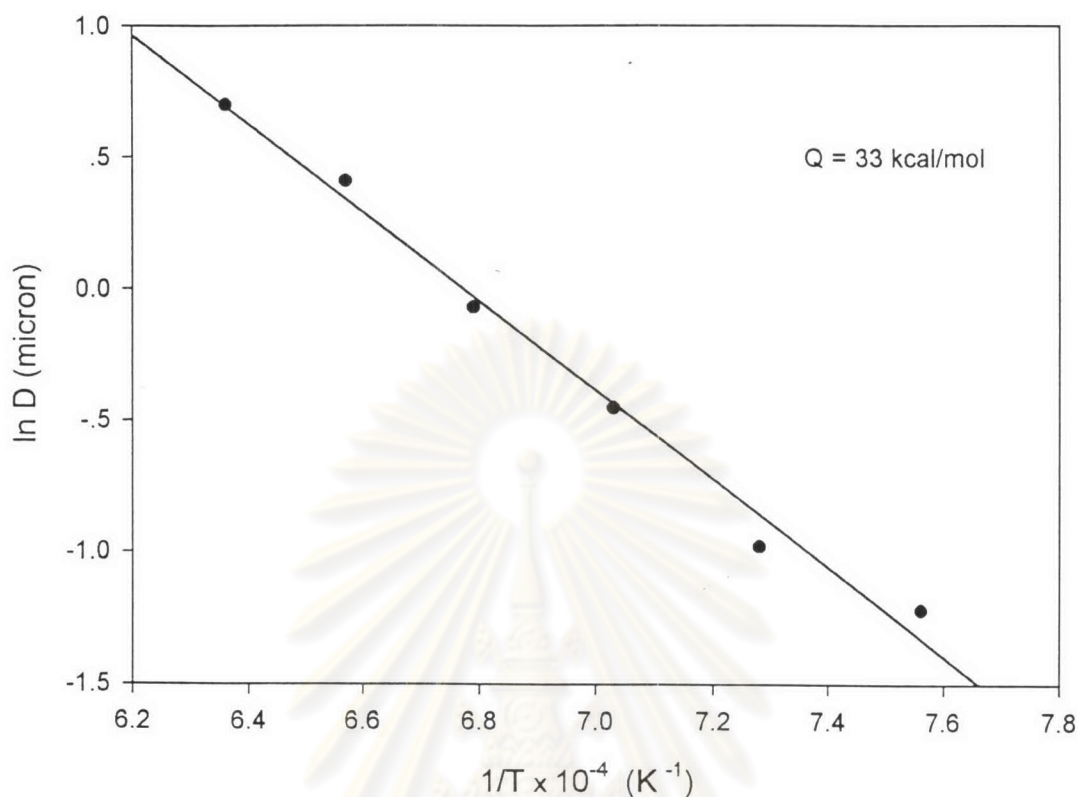
จากตารางที่ 4.4 แสดงผลวิเคราะห์ค่า volume fraction of pore จำนวนตามสมการ (10) เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นค่า volume fraction ของรูพรุนจะลดลงเรื่อยๆ และที่ 1200°C ขึ้นไปไม่สามารถวัดค่าได้

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 4.15 ขนาดเกรนเฉลี่ยของไฮดรอกซีแอปาไทต์เมื่อซินเทอร์ที่อุณหภูมิต่างๆ

จากรูปที่ 4.15 แสดงขนาดเกรนเฉลี่ยของไฮดรอกซีแอปาไทต์เมื่อซินเทอร์ที่อุณหภูมิต่างๆ สังเกตได้ว่าขนาดเกรนจะเพิ่มขึ้นช้าๆ จาก 0.3–0.93 μm เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นจาก 1050–1200 $^{\circ}\text{C}$ และเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นจาก 1200 $^{\circ}\text{C}$ ขึ้นไป ขนาดเกรนจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว ดังข้อสังเกตได้ว่าเกิดการโตของเกรน (grain growth) โดยที่อุณหภูมิ 1250 $^{\circ}\text{C}$ ขนาดเกรนเฉลี่ยอยู่ที่ 1.51 μm และเพิ่มขึ้นไปเป็น 2.02 μm ที่ 1300 $^{\circ}\text{C}$



รูปที่ 4.16 กราฟ Arrhenius ของไฮดรอกซีแอลฟาไทต์

เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ขนาดของเกรนจะเพิ่มขึ้นเป็นอัตราเร่ง สามารถวิเคราะห์ค่า activation energy สำหรับการเกิด grain growth โดยอาศัยขนาดเกรนมาคำนวณด้วยสมการ Arrhenius ดังนี้

$$D = A \exp[Q/RT] \quad (4.1)$$

D = average grain size (μm)

Q = activation energy (kcal/mol)

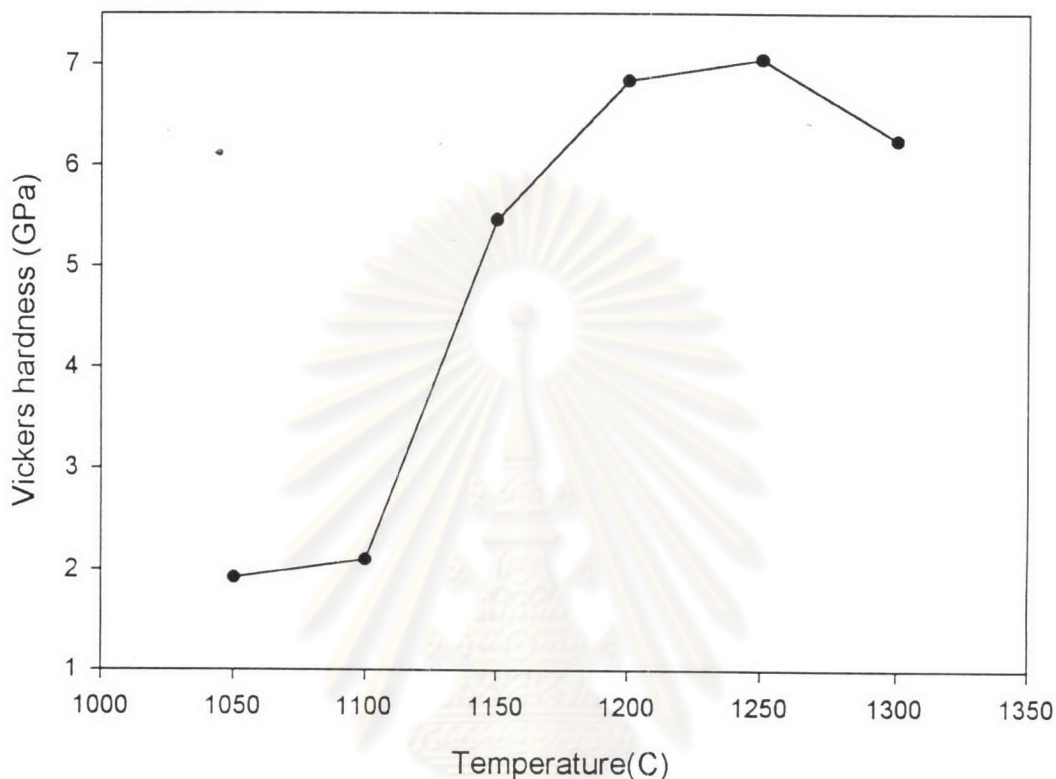
R = gas constant = 1.987 kcal/kmol K

T = temperature (K)

A = intercept point of y-axis = 0.93

โดยสร้างกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln D$ กับ $1/T$ แล้วหาค่าความชันของกราฟที่ได้นำมาคำนวณค่า activation energy ได้เท่ากับ 33 kcal/mol ซึ่งค่าที่ได้ใกล้เคียงกับรายงานของนักวิจัยอื่นๆ เช่น 34 kcal/mol [11] 47 kcal/mol [12] ซึ่งค่า activation energy ที่แตกต่างกันนี้เกิดได้หลายปัจจัยเช่น ผงไฮดรอกซีแอลฟาไทต์เริ่มต้น หรือ ภาวะการซินเทอร์รวมทั้งวิธีการซินเทอร์ด้วย

4.6 การวิเคราะห์ความแข็งของไฮดรอกซีแอปาทาइट



รูปที่ 4.17 ความแข็งของไฮดรอกซีแอปาทาइटที่อุณหภูมิต่างๆ

จากรูปที่ 4.17 แสดงความแข็งของไฮดรอกซีแอปาทาइटที่อุณหภูมิต่างๆ พบว่าความแข็งเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อยเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นจาก 1050-1100°C และจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วเมื่ออุณหภูมิถึง 1150°C ซึ่งที่อุณหภูมิ 1250°C ไฮดรอกซีแอปาทาइटจะมีความแข็งสูงที่สุดเท่ากับ 7.05 GPa และจะลดลงเมื่ออุณหภูมิถึง 1300°C

ตั้งข้อสังเกตได้ว่าความแข็งของไฮดรอกซีแอปาทาइटมีแนวโน้มเช่นเดียวกับค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ แสดงว่าเมื่อไฮดรอกซีแอปาทาइटเนื้อแน่นขึ้นก็จะแข็งขึ้นเช่นกัน แต่ที่ 1300°C ความแข็งของไฮดรอกซีแอปาทาइटลดลงพิจารณาได้ว่าเกิดจากปัจจัย grain growth และการเปลี่ยนแปลงองค์ประกอบทางเคมี ส่งผลต่อสมบัติเชิงกลด้านความแข็งของไฮดรอกซีแอปาทาइट

4.7 การวิเคราะห์สมบัติไฮดรอกซีแอปพาไทต์ที่ภาวะการซินเทอร์พิเศษ

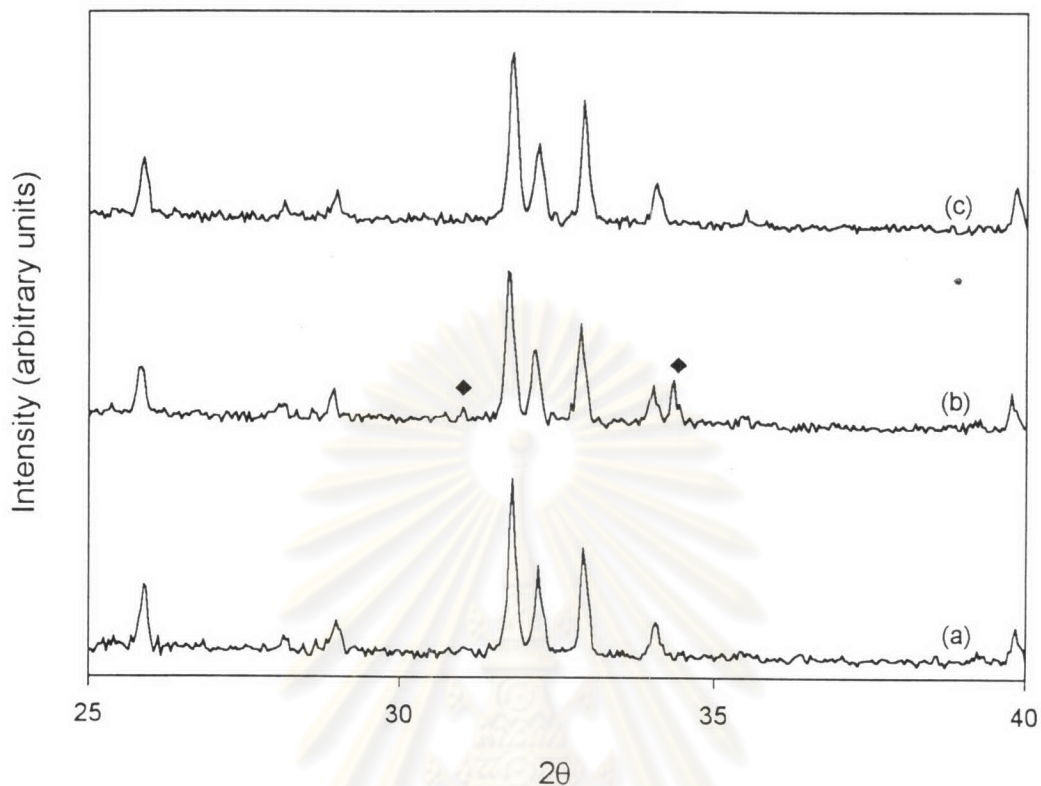
ทำการศึกษาภาวะการซินเทอร์พิเศษซึ่งแบ่งเป็นสองส่วน ได้แก่ ส่วนแรก ภาวะสุดขีด (extreme) ซึ่งคือซินเทอร์ด้วยเวลา 8, 12 ชั่วโมง 1250°C ส่วนที่สองคือซินเทอร์ในบรรยากาศอิ่มตัวด้วยไอน้ำ (saturated moist atmosphere) ที่อุณหภูมิ 1250°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ซึ่งเป็นภาวะการซินเทอร์ที่ไฮดรอกซีแอปพาไทต์มีสมบัติที่ดีที่สุด ตามรูปที่ 3.1 โดยสนใจศึกษาวิเคราะห์สมบัติด้านความหนาแน่นสัมพัทธ์ ความพรุนปรากฏ การหดตัวเฟสของไฮดรอกซีแอปพาไทต์ และโครงสร้างจุลภาค

ตารางที่ 4.5 สมบัติของไฮดรอกซีแอปพาไทต์หลังซินเทอร์ด้วยภาวะพิเศษ

สมบัติ	1250°C 2 hours	8 hours (E1)	12 hours (E2)	Sat.Moist atm 2 hours
% relative density	97.28	96.22	96.52	97.06
% apparent porosity	0.89	1.27	1.64	0.82
% shrinkage	20.83	20.96	21.71	20.54

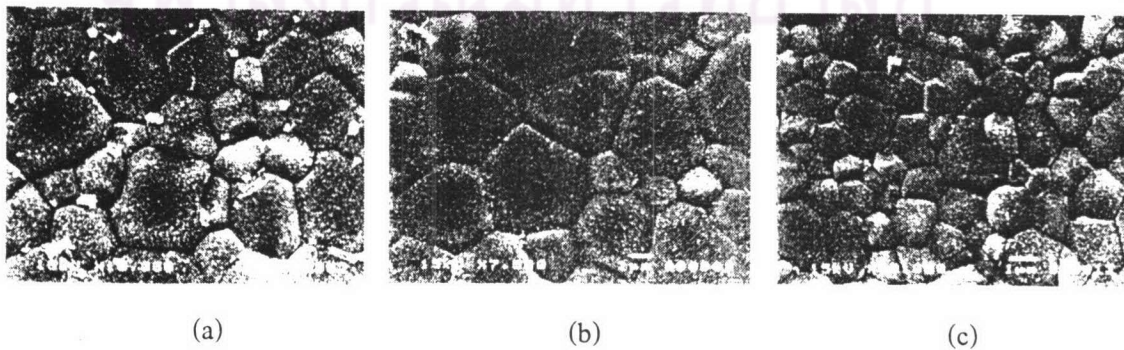
จากตารางที่ 4.5 การซินเทอร์ที่ภาวะสุดขีด (extreme) เมื่อเปรียบเทียบกับซินเทอร์ที่ 1250°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบว่าไฮดรอกซีแอปพาไทต์มีความหนาแน่นสัมพัทธ์ลดลงซึ่งสัมพันธ์กับความพรุนปรากฏที่เพิ่มขึ้น ส่วนการหดตัวนั้นมีค่าใกล้เคียงกัน แต่ E2 จะมี % การหดตัวสูงขึ้นเล็กน้อย ตั้งข้อสังเกตได้ว่าสมบัติการหดตัวของไฮดรอกซีแอปพาไทต์จะขึ้นอยู่กับ อุณหภูมิและเวลาการซินเทอร์ โดยจะสัมพันธ์กันเป็นสัดส่วนโดยตรง

ส่วนการซินเทอร์ในบรรยากาศอิ่มตัวด้วยไอน้ำ partial pressure 0.101 MPa ที่ภาวะซินเทอร์ที่ดีที่สุดคือ 1250°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง นั้นพบว่าสมบัติต่างๆทั้งความหนาแน่นสัมพัทธ์ ความพรุนปรากฏ การหดตัว มีค่าใกล้เคียงกับการซินเทอร์ในอากาศที่ควบคุมความชื้นสัมพัทธ์ของห้องเตาเผาไว้ที่ 65-75% ทั้งนี้เนื่องจากที่ 1250°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง นั้นไฮดรอกซีแอปพาไทต์ไม่มีการเปลี่ยนแปลงเฟสไปเป็น $\alpha\text{-TCP}$, $\beta\text{-TCP}$, TTCP ทำให้ไม่จำเป็นต้องซินเทอร์ในบรรยากาศไอน้ำอิ่มตัวซึ่งจะช่วยลดการเกิด dehydroxylation



รูปที่ 4.18 ผลวิเคราะห์ XRD หลังซินเทอร์ในภาวะพิเศษ (a) 1250°C 8h (b) 1250°C 12h (c) moist atmosphere (Key : ◆ = α - tricalciumphosphate)

จากรูปที่ 4.18 พบว่าการซินเทอร์ที่ 1250°C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง ทำให้ไฮดรอกซีเอปาทาइटเกิดการเปลี่ยนแปลงองค์ประกอบทางเคมี เกิดเฟส α - TCP ขึ้นอ้างอิงจาก JCPDS 90348: $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ แสดงว่าเวลาซินเทอร์ที่นานพอมีผลต่อการเปลี่ยนแปลงเฟสของไฮดรอกซีเอปาทาइट ส่วนการซินเทอร์ในบรรยากาศไอน้ำอิมตัวเป็นเวลา 2 ชั่วโมงไม่มีการเปลี่ยนแปลงเฟสเกิดขึ้น



รูปที่ 4.19 ภาพถ่าย SEM HA หลังซินเทอร์ด้วยภาวะพิเศษ (a) 8 h (b) 12 h (c) moist atmosphere

ตารางที่ 4.6 ขนาดเกรนเฉลี่ยของไฮดรอกซีเอปาทาइटหลังซินเทอร์ด้วยภาวะพิเศษ

Sintering condition	Average grain size (μm)
1250 $^{\circ}\text{C}$ 2 h	1.51
1250 $^{\circ}\text{C}$ 8 h	1.72
1250 $^{\circ}\text{C}$ 12 h	2.39
Moist atmosphere	1.44

จากตารางที่ 4.6 แสดงขนาดเกรนเฉลี่ยของการซินเทอร์ด้วยภาวะพิเศษ เปรียบเทียบกับภาวะซินเทอร์ที่ให้สมบัติที่สุด พบว่าเมื่อซินเทอร์ด้วยเวลานานขึ้น ขนาดเกรนจะเพิ่มขึ้นเรื่อยๆ โดยที่ 1250 $^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 12 h ขนาดเกรนจะเพิ่มขึ้นไปถึง 2.39 μm แสดงว่าเวลาที่ใช้ในการซินเทอร์มีผลต่อการเกิด grain growth ส่วนการซินเทอร์ในบรรยากาศไอน้ำอ้อมตัวนั้น ขนาดเกรนเฉลี่ยที่ได้ต่ำกว่าการซินเทอร์ในอากาศเล็กน้อย ตั้งข้อสังเกตได้ว่าบรรยากาศซินเทอร์ไม่มีผลต่อขนาดเกรนเฉลี่ย

4.8 Sintering kinetic

จากตารางที่ 4.6 จะเห็นได้ว่าขนาดเกรนเฉลี่ยมีความสัมพันธ์กับเวลาซินเทอร์เมื่ออุณหภูมิคงที่ ซึ่งในปี 1949 J.E.Burke อธิบาย growth laws ด้วยสมการ 4.2 [13]

$$\frac{d\bar{G}}{dt} = \frac{CD}{\bar{G}^{m-1}} \quad (4.2)$$

\bar{G} = average grain size (μm)

t = เวลา (h)

D = diffusion coefficient

C = constant

m = vary between 1 to 4

แทนค่า $m = 1$ ในสมการที่ 4.2

$$\frac{d\bar{G}}{dt} = \frac{CD}{\bar{G}^0}$$

กำหนดให้ $(CD) = k$

อินทิเกรตสมการที่ 4.2

$$\int d\bar{G} = \int k dt$$

$$\bar{G} = kt + C_1 \quad (4.3)$$

แทนค่า $m = 2$ จะได้

$$\bar{G}^2 = 2kt + C_2 \quad (4.4)$$

แทนค่า $m = 3$ จะได้

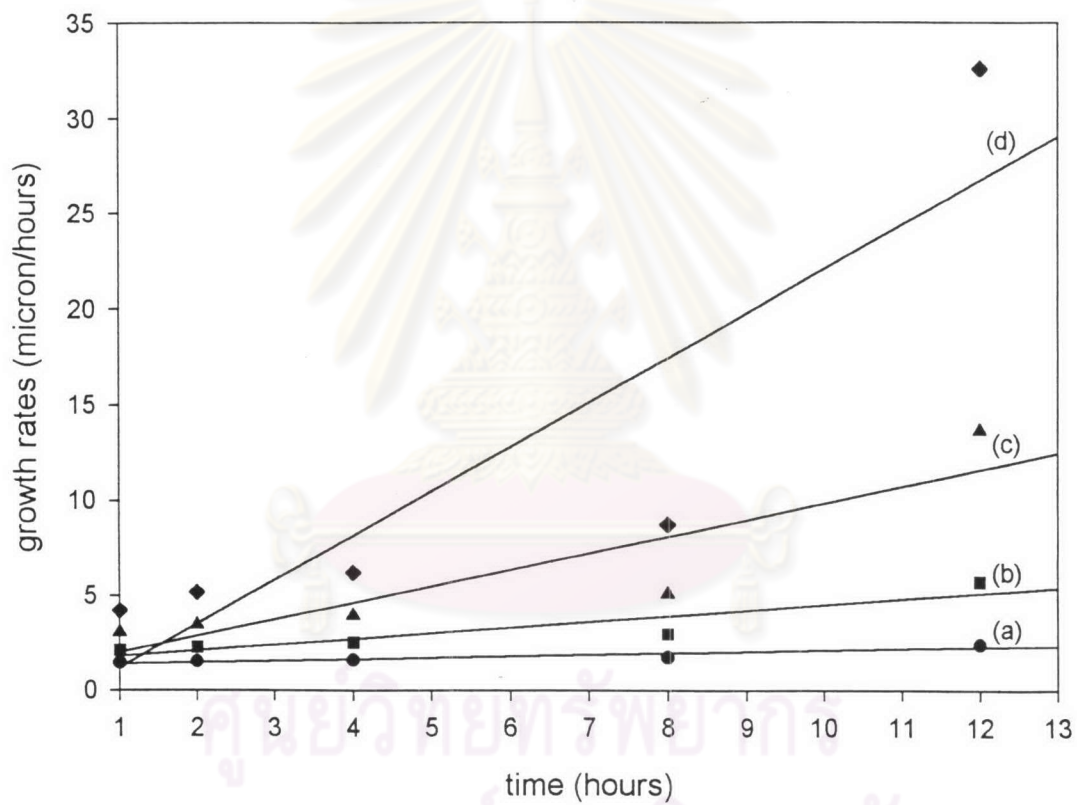
$$\bar{G}^3 = 3kt + C_3 \quad (4.5)$$

แทนค่า $m = 4$ จะได้

$$\bar{G}^4 = 4kt + C_4 \quad (4.6)$$

C_1, C_2, C_3, C_4 คือค่าคงที่การอินทิเกรต

จากสมการที่ 4.3, 4.4, 4.5, 4.6 สร้างกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง \bar{G} กับ t เพื่อคำนวณหาค่า correlation coefficient ของกราฟ



รูปที่ 4.20 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการโตของเกรนกับเวลาในการซินเทอร์ (a) $m = 1$, (b) $m = 2$, (c) $m = 3$, (d) $m = 4$

จากรูปที่ 4.20 คำนวณค่า correlation coefficient ของกราฟ (a), (b), (c), (d) ด้วยโปรแกรม Sigmaplot 2000 ได้ดังนี้

$$(a) = 0.87$$

$$(b) = 0.84$$

$$(c) = 0.81$$

$$(d) = 0.78$$

จากการคำนวณค่า correlation coefficient ค่า $m = 1$ ได้ค่า correlation coefficient = 0.87 เข้าใกล้ 1 มากที่สุด ดังนั้น $m = 1$ เป็นค่าที่สอดคล้องกับสมการ growth laws

จากรูปที่ 4.20 ความชันของกราฟ (a) คือ 0.08 เพราะฉะนั้นค่าคงที่ k จากสมการที่ 4.3 เท่ากับ 0.08 และจุดตัดแกน $y = 1.4$ จากความสัมพันธ์นี้เราสามารถควบคุมขนาดเกรนที่ต้องการได้โดยกำหนดเวลาในการซินเทอร์เมื่ออุณหภูมิคงที่

จากผลการวิจัยทั้งหมดจะเห็นได้ว่าอุณหภูมิและเวลาในการซินเทอร์เป็นตัวแปรสำคัญต่อสมบัติของไฮดรอกซีแอปาทาइट โดยภาวะซินเทอร์ที่ทำให้ไฮดรอกซีแอปาทาइटมีสมบัติเนื้อแน่นที่สุดคือ 1250°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ส่วนบรรยากาศซินเทอร์นั้นส่งผลน้อย เนื่องจากอุณหภูมิซินเทอร์ต่ำกว่าจุดที่ไฮดรอกซีแอปาทาइटเปลี่ยนแปลงองค์ประกอบและโครงสร้างทางเคมี และมีการควบคุมความชื้นสัมพัทธ์ของห้องเผาในการซินเทอร์ให้เท่ากันตลอดคือ 65-75% นอกจากนี้ทั้งอุณหภูมิและเวลาซินเทอร์มีผลโดยตรงกับการพัฒนาโครงสร้างจุลภาค ซึ่งเราอาศัยความสัมพันธ์เหล่านี้มาใช้ควบคุมการพัฒนาโครงสร้างจุลภาคของไฮดรอกซีแอปาทาइटได้ตามต้องการ

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย