

การขึ้นรูปไฮดรอกซีอะพาไทต์ชนิดพรุนโดยใช้ไดแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮเดรตและไดแคลเซียมฟอสเฟตแอนไฮไดรต์
จากอุตสาหกรรมกระดูกสัตว์



นางสาว พรนภา สุจิตวรกุล

สถาบันวิทยบริการ

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาเทคโนโลยีเซรามิก ภาควิชาวัสดุศาสตร์


คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2543

ISBN 974-346-734-3

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

FABRICATION OF POROUS HYDROXYAPATITE USING DICALCIUM PHOSPHATE DIHYDRATE AND
DICALCIUM PHOSPHATE ANHYDROUS FROM BONE INDUSTRY



Miss Pornapa Sujaridworakun

สถาบันวิทยบริการ

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

Department of Materials Science

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic Year 2000

ISBN 974-346-734-3

หัวข้อวิทยานิพนธ์

การขึ้นรูปไฮดรอกซีอะพาไทต์ชนิดพรุนโดยใช้ไดแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮเดรตและไดแคลเซียมฟอสเฟตแอนไฮดรัสจากอุตสาหกรรมกระดูกสัตว์

โดย

นางสาว พรนภา สุจริตวรกุล

ภาควิชา

วัสดุศาสตร์

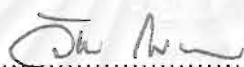
อาจารย์ที่ปรึกษา

รองศาสตราจารย์ ดร. สุพัตรา จินาวัดมน์

อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม (ถ้ามี)

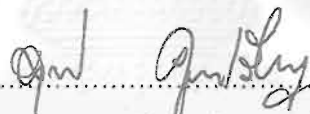
-

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้หัวข้อวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วน
หนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาโท

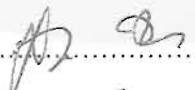


..... คณบดีคณะวิทยาศาสตร์
(รองศาสตราจารย์ ดร. วันชัย ไพฑิชากร)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์



..... ประธานกรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. สุทิน คูหาเรืองรอง)



..... อาจารย์ที่ปรึกษา
(รองศาสตราจารย์ ดร. สุพัตรา จินาวัดมน์)



..... กรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร. จรัสศรี ลอประยูร)



..... กรรมการ
(ดร. ศิริพันธุ์ เจียมศิริเลิศ)

พรนภา สุจริตวรกุล : การขึ้นรูปไฮดรอกซีอะพาไทต์ชนิดพรุนโดยใช้ไดแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮเดรตและไดแคลเซียมฟอสเฟตแอนไฮดรัสจากอุตสาหกรรมกระดูกสัตว์. (Fabrication of Porous Hydroxyapatite Using Dicalcium Phosphate Dihydrate and Dicalcium Phosphate Anhydrous from Bone Industry)

อ. ที่ปรึกษา : รศ.ดร.สุพัตรา จินาวัฒน์, 119 หน้า. ISBN 974-346-734-3.

ไฮดรอกซีอะพาไทต์เซรามิกชนิดพรุน ถูกนำมาใช้งานอย่างแพร่หลายทางการแพทย์ในด้านเป็นวัสดุเติมและทดแทนกระดูก เนื่องจากมีลักษณะใกล้เคียงกระดูกและมีสมบัติที่สามารถเข้ากันได้ดีกับร่างกายมากกว่าวัสดุปลูกฝังเซรามิกชนิดอื่น โดยวัสดุที่ปลูกฝังนี้ต้องการทั้งขนาดรูพรุนและความแข็งแรงที่เหมาะสมซึ่งสามารถควบคุมสมบัติที่ต้องการนั้นด้วยเทคนิคที่ใช้ในการขึ้นรูป ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาการขึ้นรูป 2 วิธี คือการเทแบบ และการอัด สำหรับวิธีเทแบบใช้สเลอรีเตรียมจากไดแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮเดรต(DCPD)ผสมกับแคลเซียมคาร์บอเนต โดยมี H_2O_2 เป็นตัวให้ฟองอากาศ ผลปรากฏว่าชิ้นงานหลังเผาเกิดการแยกชั้นที่มีเฟสต่างกัน เนื่องจากสารตั้งต้นทั้งสองมีขนาดอนุภาคและความหนาแน่นที่แตกต่างกันค่อนข้างมาก สำหรับการขึ้นรูปโดยการอัดใช้ไดแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮเดรตและไดแคลเซียมฟอสเฟตแอนไฮดรัส(DCPA) ผสมกับแคลเซียมคาร์บอเนตเติมแก้ว 0 และ 5 เปอร์เซ็นต์โดยมวล อัดเป็นชิ้นงาน ขึ้นเทอรินในอากาศที่อุณหภูมิ 1200 และ 1250 องศาเซลเซียส ศึกษาส่วนประกอบทางเคมีชิ้นงานพรุนด้วยวิธี X-ray diffraction (XRD) และ Fourier-Transform Infrared Spectrometer (FT-IR) ศึกษาลักษณะเฉพาะทางกายภาพโดย scanning electron microscopy (SEM) mercury porosimetry และ วิธี Archimedes ส่วนสมบัติเชิงกลทำการทดสอบด้วยเครื่องชนิด Hounsfield ชิ้นงานพรุนที่ได้พบว่ามีทั้งไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่มีความบริสุทธิ์สูง และเป็นวัสดุเชิงประกอบระหว่างไฮดรอกซีอะพาไทต์และไตรแคลเซียมฟอสเฟตซึ่งมีสมบัติดังต่อไปนี้ ประกอบด้วยโครงสร้างรูพรุนที่มีความต่อเนื่องจากขนาดเล็ก (micropore) ถึงขนาดใหญ่ (macropore) ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางอยู่ในช่วง 1-200 ไมครอน มีความพรุนตัว 32.59-63.70 เปอร์เซ็นต์ ค่าความแข็งแรงอัด (compressive strength) และค่าความแข็งแรงดัด (flexural strength) อยู่ในช่วง 3.93-78.13MPa และ 2.48-17.51 MPa ตามลำดับ โดยชิ้นงานที่เตรียมจาก DCPA ให้สมบัติเชิงกลที่สูงกว่า DCPD จากผลการทดลองพบว่าสามารถปรับปรุงสมบัติเชิงกลของชิ้นงานให้สูงขึ้นได้โดยการเพิ่มแรงดันในการอัด ในขณะที่การเติมแก้วส่งเสริมการเปลี่ยนเฟสจากไฮดรอกซีอะพาไทต์ไปเป็นไตรแคลเซียมฟอสเฟต

ภาควิชา วัสดุศาสตร์
สาขาวิชา เทคโนโลยีเซรามิก
ปีการศึกษา 2543

ลายมือชื่อนิติ พรนภา สุจริตวรกุล
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา สุพัตรา
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

4172369723 : MAJOR CERAMIC TECHNOLOGY

KEY WORD: POROUS CALCIUM PHOSPHATES / HYDROXYAPATITE / BIOCERAMICS

PORNAPA SUJARIDWORAKUN: FABRICATION OF POROUS HYDROXYAPATITE USING DICALCIUM PHOSPHATE DIHYDRATE AND DICALCIUM PHOSPHATE ANHYDROUS FROM BONE INDUSTRY . THESIS ADVISOR : ASSOC. PROF. SUPATRA JINAWATH, Ph.D. 119 pp. ISBN .974-346-734-3

Porous hydroxyapatite has been increasingly used as bone filling and bone substitute because of its similarity as bone and a better biocompatibility than that of the other ceramic implants. The implant materials need an appropriate combination between pore size and strength. This requirement can be optimized by the application of fabrication technology. In this work, two methods, slip casting and powder pressing were employed. A mixture of dicalcium phosphate dihydrate (DCPD) and CaCO_3 was used as the casting slurry with H_2O_2 as a foaming agent. Sintered cast specimens with inhomogeneous phase distribution were obtained. Phase segregation was due to a big difference in particle size and density of the slurry components. In the pressing method, dicalcium phosphate dihydrate and dicalcium phosphate anhydrous (DCPA) powders were each mixed with CaCO_3 and 0,5 wt% $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ glass, pressed into shape and sintered in air at temperatures of 1200 and 1250°C, respectively. The chemical characteristics of the porous compacts were determined using x-ray diffraction (XRD) and Fourier-Transform Infrared spectrometer (FT-IR), while the physical characteristics were determined using scanning electron microscopy (SEM), mercury porosimetry and Archimedes method and the mechanical characteristics by an Hounsfield-type testing machine. The typical porous compacts obtained are high-purity HAP and HAP-TCP composite with the following properties: interconnected micro to macroporous structure (1-200 μm . in diameter) porosity in the range of 32.59-63.70%, compressive and flexural strengths of 3.93-78.13 and 2.48 –17.51 MPa, respectively. In comparison, the specimens prepared from DCPA give much higher mechanical strength than those from DCPD. In this experiment it is found that mechanical strength of the specimens is significantly improved by increasing the forming pressure while the addition of glass promotes the inversion of hydroxyapatite to tricalcium phosphates.

Department Materials Science

Field of study Ceramic Technology

Academic year 2000

Student's signature

Advisor's signature.....

Co-advisor's signature

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์เล่มนี้สำเร็จได้ ด้วยความช่วยเหลืออย่างดียิ่งของ รองศาสตราจารย์ ดร.สุพัตรา จินาวัฒน์ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์นี้ ซึ่งกรุณาให้คำปรึกษา คำแนะนำและข้อคิดเห็นต่างๆในงานวิจัยด้วยดีตลอดมา ขอกราบขอบพระคุณคณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ทุกท่าน ที่ให้ข้อเสนอแนะ และตรวจแก้ไขวิทยานิพนธ์นี้ให้สมบูรณ์ยิ่งขึ้น

ขอขอบพระคุณศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ ภาควิชาธรณีวิทยา คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่อนุเคราะห์เครื่องมือวิเคราะห์ทดสอบจนโครงการนี้ สำเร็จลุล่วงด้วยดี

ขอขอบพระคุณ รศ. ดนัย อารยะพงษ์ ผศ.ดร สุทิน คุณาเรืองรอง อาจารย์ อุไรวรรณ ลีลาอดิศร คุณชুমพล บุษบก คุณนิตยา แก้วแพรง คุณเสมอใจ ควรเชิดชู คุณธนาพรรณ จิระทรัพย์อนันต์ คุณวิจิต ประกายพรรณ ที่กรุณาให้คำปรึกษา ความช่วยเหลือ และข้อเสนอแนะ

ขอขอบคุณ คุณจิระประภา เนียมปาน คุณภัทราวรรณ คหะวงศ์ ที่กรุณาให้ความช่วยเหลือและคำแนะนำในด้านเครื่องมือวิเคราะห์

ขอขอบพระคุณ สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ(สวทช) ที่ได้ให้ทุนอุดหนุนการศึกษาและค่าใช้จ่าย ตลอดระยะเวลา 2 ปี และกองทุนรัชฎาภิเชกสมโภชน์ที่ได้ให้ทุนสนับสนุนงานวิจัยนี้

ขอขอบคุณเพื่อนๆ พี่ น้อง เขรามิกปริญาโท ที่คอยให้ความช่วยเหลือ แลกเปลี่ยนความคิดเห็น และเป็นกำลังใจ ด้วยดีตลอดมา

ท้ายนี้ผู้วิจัยขอกราบขอบพระคุณ บิดา มารดา ที่ได้ให้การสนับสนุน และเป็นกำลังใจในการศึกษาโดยตลอด

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง.
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ.
กิตติกรรมประกาศ	ฉ.
สารบัญ.....	ช.
สารบัญตาราง.....	ญ.
สารบัญรูป.....	ฎ.
บทที่	
1 บทนำ.....	1
2 ข้อมูลเบื้องต้น.....	3
2.1 การขึ้นรูป.....	3
2.1.1 การขึ้นรูปโดยการเทแบบ (Slip casting).....	3
2.1.2 กระบวนการอัดขึ้นรูป (Pressing).....	6
2.1.3 กระบวนการขึ้นรูปเซรามิกชนิดพูน.....	16
2.2 ไฮดรอกซีอะพาไทต์ไบโอเซรามิก.....	20
2.2.1 ไฮดรอกซีอะพาไทต์เซรามิกชนิดพูน.....	20
2.2.2 สมบัติเชิงกลของไฮดรอกซีอะพาไทต์.....	22
2.2.3 การปรับปรุงสมบัติเชิงกลของไฮดรอกซีอะพาไทต์.....	26
2.3 ข้อมูลจากงานวิจัยเกี่ยวกับการขึ้นรูปไฮดรอกซีอะพาไทต์ชนิดพูน.....	29
3 การทดลอง.....	
3.1 วัตถุประสงค์และสารเคมี.....	37
3.2 วิธีการทดลอง.....	38
3.2.1 การสังเคราะห์ไดแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮดรต (DCPD) และไดแคลเซียมฟอสเฟตแอนไฮดรัส (DCPA).....	39
3.2.2 การเตรียมแก้วแคลเซียมเมตาฟอสเฟต.....	40

สารบัญ (ต่อ)

บทที่	หน้า
3.2.3 การขึ้นรูปชิ้นงาน.....	40
- การขึ้นรูปโดยการเทแบบ (Slip Casting).....	40
- การขึ้นรูปโดยการอัด (Die-Pressing).....	41
- การเตรียมเม็ดแกรนูล.....	41
- การขึ้นรูปชิ้นงาน.....	42
- การเผาไล่สารอินทรีย์ และเผาซินเทอร์.....	44
3.2.4 การวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะและทดสอบสมบัติเชิงกล.....	45
4 ผลและวิเคราะห์ผลการทดลอง.....	47
4.1 ผลการวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะของวัตถุดิบ และสารตั้งต้นที่เตรียมได้.....	47
4.1.1 วัตถุดิบจากอุตสาหกรรมสกัดเจลาตินจากกระดูก.....	47
4.1.2 แคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO_3).....	48
4.1.3 โพลีเอทิลีนไกลคอล (PEG).....	49
4.1.4 ไดแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮเดรต (DCPD).....	51
4.1.5 ไดแคลเซียมฟอสเฟตแอนไฮดรัส (DCPA).....	54
4.1.6 แก้วแคลเซียมฟอสเฟต ($(\text{CaPO}_3)_2$).....	56
4.2 การขึ้นรูปโดยการเทแบบ.....	58
4.2.1 ปริมาณสารที่ช่วยในการกระจายตัว.....	58
4.2.2 เฟส.....	58
4.2.3 โครงสร้างจุลภาคหลังเผา.....	60
4.3 การขึ้นรูปโดยการอัด.....	61
4.3.1 ลักษณะเฉพาะของเม็ดแกรนูลก่อนและหลังการซินเทอร์.....	61
4.3.2 การศึกษาสมบัติทางกายภาพ และสมบัติเชิงกลของชิ้นงานที่ ขึ้นรูปโดยการอัดหลังการซินเทอร์.....	63
4.3.2.1 ผลการเติมแก้ว $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ และอุณหภูมิในการซินเทอร์.....	63
4.3.2.2 ผลของแรงดันในการอัดขึ้นรูป.....	76

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

4.3.2.3 การศึกษาขนาด การกระจายขนาดรูพรุน และ %porosity ด้วย mercury porosimetry.....	82
5 สรุปผลการทดลอง.....	84
รายการอ้างอิง.....	86
ภาคผนวก	90
ภาคผนวก ก	91
ภาคผนวก ข	98
ภาคผนวก ค	101
ภาคผนวก ง	103
ภาคผนวก จ	105
ภาคผนวก ฉ	107
ภาคผนวก ช	109
ภาคผนวก ซ	112
ประวัติผู้วิจัย.....	119

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญญัตินำ

ตารางที่	หน้า
2-1 ผลของตัวประสาน (Temperary binder) ต่อสมบัติของแกรนูลที่ใช้สำหรับการขึ้นรูปชิ้นงานโดยการอัดแห้ง (dry pressing).....	8
2-2 วิธีการผลิตวัสดุเซรามิกชนิดพูน ลักษณะ ขนาดรูพูน และการนำไปใช้งาน	18
2-3 ช่วงขนาดของรูพูนแบบต่อเนื่องที่จำเป็นต่อระบบต่างๆ.....	20
2-4 การนำไฮดรอกซีอะพาไทต์/สารแคลเซียมฟอสเฟตชนิดพูนไปเป็นวัสดุปลูกฝังในส่วนต่างๆของร่างกาย.....	21
2-5 สมบัติทั่วไปของไฮดรอกซีอะพาไทต์.....	22
2-6 สมบัติเชิงกลโดยทั่วไปของกระดูกและสารในระบบแคลเซียมฟอสเฟต.....	23
4-1 ผลวิเคราะห์หึ่งค์ประกอบทางเคมีของ DCPD.....	53
4-2 ผลวิเคราะห์หึ่งค์ประกอบทางเคมีของ DCPA.....	56
4-3 สมบัติของแกรนูล.....	62
4-4 สมบัติทางกายภาพและค่า Flexural strength ของชิ้นงานที่เตรียมจาก DCPD/DCPA อัดด้วยแรงดัน 50.1 MPa ซินเทอร์ที่ 1200 และ 1250 องศาเซลเซียส.....	63
4-5 สมบัติทางกายภาพและค่า Compressive strength ของชิ้นงานที่เตรียมจาก DCPD/DCPA อัดด้วยแรงดัน 59 MPa ซินเทอร์ที่ 1200 และ 1250 องศาเซลเซียส.....	64
4-6 สมบัติทางกายภาพ และค่า flexural strength ของชิ้นงานที่เตรียมจาก DCPD/DCPA (0 wt% Ca(PO ₃) ₂ ที่แรงดันต่างๆ ซินเทอร์ที่ 1200 องศาเซลเซียส.....	77
4-7 สมบัติทางกายภาพ และค่า compressive strength ของชิ้นงานที่เตรียมจาก DCPD/DCPA (0 wt% Ca(PO ₃) ₂ ที่แรงดันต่างๆ ซินเทอร์ที่ 1200 องศาเซลเซียส.....	77
4-8 ผลการศึกษาขนาด การกระจายขนาดของรูพูน ด้วยวิธี mercury porosimetry.....	81

สารบัญญรูป

หน้า

รูปที่

2-1	ระบบการไหลแบบ Non-newtonian.....	4
2-2	ความสัมพันธ์ระหว่าง shear stress-shear rate และ viscosity -shear rate.....	5
2-3	การเปลี่ยนแปลงและจัดเรียงตัวของแกรนูลในระหว่างถูกแรงอัด.....	11
2-4	ผลของความแข็งของแกรนูลต่อพฤติกรรมกรอัดตัวและการเผาซินเทอร์.....	11
2-5	ผลของขนาดโด ต่อความหนาแน่นของชิ้นงาน.....	14
2-6	การกระจายความหนาแน่นที่เกิดขึ้นจากการอัดตัวแบบ (ก) แบบทิศทางเดียว (ข) แบบสองทิศทาง.....	14
2-7	ลักษณะของตำหนิที่เกิดขึ้นทั่วไปในการอัดขึ้นรูป.....	15
2-8	ขั้นตอนการเตรียมเซรามิกชนิดพูน โดยวิธี polymeric sponge.....	17
2-9	ความสัมพันธ์ระหว่างค่า compressive strength กับ porosity ของไฮดรอกซี - อะพาไทต์.....	24
2-10	ความสัมพันธ์ของค่า compressive strength ของไฮดรอกซีอะพาไทต์ชนิดพูนที่ลดลง เป็นเส้นตรงเมื่อขนาดรูพูนขนาดใหญ่เพิ่มขึ้น.....	25
2-11	ความสัมพันธ์ระหว่าง compressive strength กับ porosity ของไฮดรอกซีอะพาไทต์ เซรามิกชนิดพูนที่มีรูปร่างพูนที่แตกต่างกัน.....	26
2-12	ขั้นตอนการเตรียมชิ้นงานขึ้นรูปโดยการอัด.....	30
2-13	ขั้นตอนการเตรียมชิ้นงานที่ขึ้นรูปโดยการเทแบบ.....	31
3-1	ขั้นตอนการทดลองโดยสรุป.....	38
3-2	ขั้นตอนการเตรียม DCPD และ DCPA.....	39
3-3	ขั้นตอนการเตรียมชิ้นงานโดยการเทแบบ.....	41
3-4	ขั้นตอนการเตรียมชิ้นงานโดยการอัดขึ้นรูป.....	43
3-5	แบบพิมพ์โลหะที่ใช้ขึ้นรูป (ก) ทดสอบ compressive strength (ข) ทดสอบ flexural strength	43
3-6	ชิ้นงานที่ขึ้นรูปโดยการอัด (ก) ชิ้นงานทดสอบ compressive strength (ข) ชิ้นงานทดสอบ flexural strength	44
4-1	ผลวิเคราะห์ XRD ของวัตถุดิบ.....	47
4-2	ภาพถ่าย SEM ของวัตถุดิบ.....	47

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4-3	การกระจายขนาดอนุภาคแบบปริมาณสะสมของ CaCO_348
4-4	การกระจายขนาดอนุภาคของ CaCO_3 48
4-5	ภาพถ่าย SEM ของ CaCO_349
4-6	ภาพถ่ายของ PEG จากกล้อง stereo microscope.....49
4-7	กราฟ DTA/TG ของ PEG แกรนูล.....50
4-8	ผลวิเคราะห์ XRD ของ DCPA51
4-9	การกระจายขนาดแบบปริมาณสะสมของ DCPD.....52
4-10	การกระจายขนาดอนุภาคของ DCPD.....52
4-11	ภาพถ่าย SEM ของ DCPD (ก) agglomerate (ข) อนุภาคเมื่อกระจายตัว.....53
4-12	ผลวิเคราะห์ XRD ของ DCPA.....54
4-13	การกระจายขนาดแบบปริมาณสะสมของ DCPA.....55
4-14	การกระจายขนาดอนุภาคของ DCPA.....55
4-15	ภาพถ่าย SEM ของ DCPA (ก) agglomerate (ข) อนุภาคกระจายตัว.....56
4-16	ผลวิเคราะห์ XRD ของสารตั้งต้นในการเตรียมแก้ว.....57
4-17	ผลวิเคราะห์ XRD ของ MCPM เมาเคลไซน์ที่ 550 องศาเซลเซียส.....57
4-18	กราฟระหว่างปริมาณสารช่วยกระจายตัวกับความหนืด.....58
4-19	ผลวิเคราะห์ XRD ของชิ้นงานที่เตรียมโดยการโม่มีงซินเทอร์ 1200 องศาเซลเซียส.....58
4-20	ผลวิเคราะห์ XRD ของชิ้นงานที่โม่มีง (ก) ชั้นล่าง (ข) ชั้นกลาง (ค) ชั้นบน.....59
4-21	ภาพถ่าย SEM ของชิ้นงานโม่มีงซินเทอร์ที่ 1200 องศาเซลเซียส.....60
4-22	ภาพถ่ายของแกรนูลจากกล้อง microscope.....60
4-23	ผลวิเคราะห์ XRD ของแกรนูลที่เตรียมจาก (ก) DCPA (ข) DCPD ซินเทอร์ที่ 1200 องศาเซลเซียส.....61
4-24	ภาพ SEM ของแกรนูลที่เตรียมจาก DCPA (ก) และ (ข) ซินเทอร์ที่ 1200 องศาเซลเซียส.....62
4-25	Flexural strength ของ DCPD และ DCPA เมื่อเติมแก้วและ PEG อัดด้วยแรงดัน 50.1 MPa เมาซินเทอร์ที่ 1200 องศาเซลเซียส.....65

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4-26	Compressive strength ของ DCPD และ DCPA เมื่อเติมแก้วและ PEG อัดด้วย แรงดัน 59 MPa ซินเทอร์ที่ 1200 องศาเซลเซียส..... 65
4.27	Flexural strength ของ DCPD อัดด้วยแรงดัน 50.1 MPa ซินเทอร์ที่ 1200 และ 1250 องศาเซลเซียส 67
4.28	Compressive strength ของ DCPD อัดด้วยแรงดัน 59 MPa ซินเทอร์ที่ 1200 และ 1250 องศาเซลเซียส 67
4-29	ผลวิเคราะห์ XRD ของชิ้นงานที่เตรียมจาก DCPA ซินเทอร์ ที่ 1200 องศาเซลเซียส อัดด้วยแรงดัน 50.1 MPa (ก) 5 wt% Ca(PO ₃) ₂ (ข) 0 wt% Ca(PO ₃) ₂ 68
4-30	ผลวิเคราะห์ XRD ของชิ้นงานที่เตรียมจาก DCPD ซินเทอร์ ที่ 1200 องศาเซลเซียส อัดด้วยแรงดัน 50.1 MPa (ก) 5 wt% Ca(PO ₃) ₂ (ข) 0 wt% Ca(PO ₃) ₂ 69
4-31	ผลวิเคราะห์ XRD ของชิ้นงานที่เตรียมจาก DCPD ซินเทอร์ ที่ 1250 องศาเซลเซียส (ก) 5 wt% Ca(PO ₃) ₂ (ข) 0 wt% Ca(PO ₃) ₂ 70
4-32	ผล FT-IR ของชิ้นงานที่เตรียมจาก DCPD (0 wt% Ca(PO ₃) ₂) ซินเทอร์ที่ 1200 องศาเซลเซียส..... 71.
4-33	ผล FT-IR ของชิ้นงานที่เตรียมจาก DCPD (0 wt% Ca(PO ₃) ₂) ซินเทอร์ที่ 1250 องศาเซลเซียส..... 72
4-34	ผล FT-IR ของชิ้นงานที่เตรียมจาก DCPD (5 wt% Ca(PO ₃) ₂) ซินเทอร์ที่ 1250 องศาเซลเซียส..... 72
4-35	ผล FT-IR ของชิ้นงานที่เตรียมจาก DCPA (5 wt% Ca(PO ₃) ₂) ซินเทอร์ที่ 1200 องศาเซลเซียส..... 73
4-36	ภาพ SEM ของชิ้นงาน Flexural ที่เตรียมจาก DCPA อัดด้วยแรงดัน 50.1 MPa ซินเทอร์ที่ 1200 องศาเซลเซียส กำลังขยาย 5000 เท่า (ก) 0 wt% Ca(PO ₃) ₂ (ข) 5 wt% Ca(PO ₃) ₂ 74

สารบัญรูป (ต่อ)

หน้า

รูปที่

4-37	ภาพ SEM ของชิ้นงาน Flexural ที่เตรียมจาก DCPD อัดด้วยแรงดัน 50.1 MPa ซินเทอร์ที่ 1200 องศาเซลเซียส กำลังขยาย 4500 เท่า (ก) 0 wt% $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ (ข) 5wt % $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$	75
4-38	ภาพ SEM ของชิ้นงาน Flexural ที่เตรียมจาก DCPD(5wt% $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$) อัดด้วยแรงดัน 50.1 MPa ซินเทอร์ที่ 1250 องศาเซลเซียส กำลังขยาย 4500 เท่า.....	75
4-39	ภาพ SEM ของชิ้นงาน Compressive ที่เตรียมจาก DCPD (5wt% $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$) อัดด้วยแรงดัน 59 MPa ซินเทอร์ที่ (ก)1200 องศาเซลเซียส (ข) 1250 องศาเซลเซียส กำลังขยาย 2000 เท่า.....	75
4-40	ภาพ SEM ของชิ้นงาน Flexural ที่เตรียมจาก DCPD (0 wt% $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$) อัดด้วยแรงดัน 50.1 MPa ซินเทอร์ที่ (ก)1200 องศาเซลเซียส (ข) 1250 องศาเซลเซียส กำลังขยาย 5000เท่า.....	76
4-41	flexural strength ของ DCPD และ DCPA ที่แรงดันต่างๆ ซินเทอร์ที่ 1200 องศา เซลเซียส.....	78
4-42	Compressive strength ของ DCPD และ DCPA ที่แรงดันต่างๆ ซินเทอร์ที่ 1200 องศาเซลเซียส.....	78
4-43	ภาพ SEM ของชิ้นงาน Compressive เตรียมจาก DCPA (0 wt% $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$) อัดที่แรงดัน (ก) 59 MPa (ข) 118 MPa ซินเทอร์ที่ 1200 องศาเซลเซียส กำลังขยาย 2000 เท่า.....	79
4-44	ภาพ SEM ของชิ้นงาน compressive เตรียมจาก DCPA (0 wt% $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$) อัดที่แรงดัน (ก) 59 MPa (ข) 118 MPa ซินเทอร์ที่ 1200 องศาเซลเซียส กำลังขยาย 10,000 เท่า.....	79
4-45	ภาพ SEM ของชิ้นงาน Flexural เตรียมจาก DCPA อัดที่แรงดัน (ก) 50.1 MPa (ข) 83.5 MPa ซินเทอร์ 1200 องศาเซลเซียส กำลังขยาย 750 เท่า.....	80
4-46	ภาพ SEM ของชิ้นงาน Flexural เตรียมจาก DCPD อัดที่แรงดัน 83.5 MPa ซินเทอร์ 1200 องศาเซลเซียส กำลังขยาย 750 เท่า	80

สารบัญรูป (ต่อ)

หน้า

- 4-47 ภาพ SEM แสดงรูพรุนขนาดใหญ่ของชิ้นงานที่เตรียมจาก DCPD ($5 \text{ wt\%Ca(PO}_3)_2$)
เติม PEG อัดด้วยแรงดัน 50.1 MPa ซินเทอร์ 1200 องศาเซลเซียส.....81
- 4-48 ภาพ SEM แสดงตัวอย่างลักษณะของรูพรุนขนาดกลางที่พบในชิ้นงาน (DCPA
 $0 \text{ wt\%Ca(PO}_3)_2$ อัดด้วยแรงดัน 83.5 MPa ซินเทอร์ที่ 1200 องศาเซลเซียส)
(ก) รูพรุนขนาดกลาง 10 - 30 ไมครอน ที่กำลังขยาย 2000 เท่า
(ข) รูพรุนขนาดเล็กบริเวณรอบรูพรุนขนาดกลางในภาพ (ก) กำลังขยาย 5000 เท่า...83



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 1

บทนำ

สารประกอบในกลุ่มแคลเซียมฟอสเฟตเป็นสารไบโอเซรามิกที่ถูกนำมาใช้งานอย่างแพร่หลายทางการแพทย์ เนื่องจากมีองค์ประกอบทางเคมีคล้ายกับกระดูกและฟัน ทำให้ไม่เกิดการต่อต้านจากร่างกายเมื่อใช้ปลูกฝังในร่างกาย สารในกลุ่มนี้ที่นิยมนำมาใช้กันมาก คือ ไฮดรอกซีอะพาไทต์ (HA) และ เบต้า-ไตรแคลเซียมฟอสเฟต (β -TCP) ซึ่งทั้งสองชนิดนี้มีสมบัติในการตอบสนองต่อเนื้อเยื่อเมื่อถูกปลูกฝังในร่างกายที่ต่างกัน โดยไฮดรอกซีอะพาไทต์จัดเป็นประเภท bioactive คือ เมื่อถูกปลูกฝังในร่างกายจะเกิดพันธะเคมีที่แข็งแรงระหว่างไฮดรอกซีอะพาไทต์กับเนื้อเยื่อและเชื่อมติดเป็นเนื้อเดียวกัน ซึ่งการละลายของมันจะช่วยเร่งการเชื่อมกันของกระดูกที่เสียหายเร็วขึ้น ส่วนไตรแคลเซียมฟอสเฟตเมื่อปลูกฝังในร่างกายจะถูกดูดซึมโดยร่างกายที่ละลายแล้วจะละลายเข้าไปแทนที่บริเวณกระดูกหรือเนื้อเยื่อที่อยู่โดยรอบนั้น จึงจัดเป็นประเภท bioresorbable¹⁻⁶

การนำสารแคลเซียมฟอสเฟตมาใช้งานทางการแพทย์นั้น ขึ้นงานมีการขึ้นรูปทั้งแบบชนิดพรุน (porous) และแบบเนื้อแน่น (dense) หรือเตรียมเป็นเม็ดแกรนูล (granule) ตลอดจนการเคลือบผิวบนชิ้นงานโลหะหรือเซรามิก แต่จากงานวิจัยทางการแพทย์ที่ผ่านมาพบว่า ชิ้นงานของไฮดรอกซีอะพาไทต์ชนิดพรุนที่มีรูพรุนแบบต่อเนื่องจะมีโครงสร้างใกล้เคียงกับกระดูกจริง ซึ่งเมื่อถูกปลูกฝังในร่างกายทำให้ระบบเส้นเลือดและเนื้อเยื่อที่อยู่โดยรอบนั้นสามารถที่จะเจริญเข้าไปในรูพรุน เป็นการเพิ่มความแข็งแรงแก่วัสดุปลูกฝังและทำให้การเชื่อมยึดของกระดูกดีขึ้น ทั้งนี้ได้มีรายงานจากผู้ทำการวิจัยหลายท่านกล่าวว่าขนาดและลักษณะของรูพรุนของวัสดุที่ปลูกฝังนั้นเป็นปัจจัยสำคัญต่อสมบัติดังกล่าว เนื่องจากต้องการทั้งความเหมาะสมระหว่างขนาดรูพรุนและความแข็งแรงที่สูง ทำให้การขึ้นรูปแคลเซียมฟอสเฟตชนิดพรุนนี้มีความซับซ้อน ซึ่งสมบัติต่างๆที่ความต้องการนี้สามารถควบคุมได้ด้วยเทคนิคที่ใช้ในการขึ้นรูป ในปัจจุบันนี้วิวัฒนาการทางเทคโนโลยีดีขึ้น ได้มีการวิจัยและพัฒนาเทคนิคการขึ้นรูปเพื่อจะปรับปรุงการขึ้นรูปชิ้นงานพรุนให้มีรูพรุนและความแข็งแรงที่เหมาะสมเพื่อใช้ทางการแพทย์ ซึ่งในปัจจุบันวงการแพทย์ในประเทศยังคงสั่งนำเข้าจากต่างประเทศ

ไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่มีความบริสุทธิ์สูงเตรียมจากการสังเคราะห์ทางเคมี⁷ และยังมีบางส่วนที่เตรียมจากแหล่งธรรมชาติ คือ จากกระดูกวัว ควาย ซึ่งมีราคาถูกกว่า⁸ และนอกจากจะเตรียมจากกระดูกสัตว์โดยตรงยังสามารถเตรียมจากวัตถุดิบ เช่น ผลพลอยได้จากอุตสาหกรรม

กระดูกสัตว์อีกด้วย⁹ ไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่ได้จากแหล่งธรรมชาติอาจมีสิ่งเจือปนมากกว่าที่ได้จากการสังเคราะห์ทางเคมี แต่ก็จัดเป็นชนิดความบริสุทธิ์สูงเนื่องจากสามารถคุมให้อยู่ในมาตรฐานของวัสดุทางการแพทย์ได้ การใช้ผลพลอยได้จากอุตสาหกรรมเป็นสารตั้งต้นในการเตรียมไฮดรอกซีอะพาไทต์ มีข้อดีคือเป็นการเพิ่มมูลค่าแก่ผลพลอยได้ซึ่งถูกขายเป็นส่วนผสมอาหารสัตว์หรือเป็นปุ๋ยในราคาถูก ทั้งยังเป็นการกำจัดขั้นตอนการล้าง การเผาแคลไซน์ การบด และกลั่นเหม็นจากการเผา ที่เกิดจากวิธีที่เตรียมจากกระดูกสัตว์โดยตรง จึงเป็นแนวทางที่น่าสนใจในการนำผลพลอยได้ดังกล่าวมาใช้ในงานวิจัยนี้

วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

- เพื่อเตรียมไฮดรอกซีอะพาไทต์ชนิดพรุนจากสารตั้งต้น ไดแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮเดรต และไดแคลเซียมฟอสเฟตแอนไฮดรัส ซึ่งสังเคราะห์จากวัตถุดิบซึ่งเป็นผลพลอยได้จากอุตสาหกรรมกระดูกสัตว์
- เพื่อศึกษาวิธีการและภาวะที่เหมาะสมในการขึ้นรูปไฮดรอกซีอะพาไทต์ชนิดพรุน ให้มีความแข็งแรงเหมาะสมในการผ่าตัดตกแต่งเพื่อใช้ทางการแพทย์
- เพื่อศึกษาลักษณะเฉพาะ ขนาดรูพรุน และสมบัติเชิงกลของชิ้นงานที่เตรียมได้

ขอบเขตของงานวิจัย

งานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาการขึ้นรูปไฮดรอกซีอะพาไทต์ชนิดพรุน โดยการเทแบบ (slip casting) และโดยการอัด (die-pressing) ซึ่งทั้งสองวิธีเตรียมจากสารตั้งต้นไดแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮเดรต หรือไดแคลเซียมฟอสเฟตแอนไฮดรัส ผสมกับแคลเซียมคาร์บอเนตเพื่อให้เกิดรูพรุนต่อเนื่องขนาดเล็กจากก๊าซ คาร์บอนไดออกไซด์

นอกจากนี้การขึ้นรูปโดยการเทแบบได้เติม H_2O_2 เป็นตัวทำให้เกิดรูพรุนขนาดใหญ่ (foaming agent) กระจายตัวในสเลอรี ส่วนการขึ้นรูปโดยการอัดใช้การเติมพอลิเมอร์ (polyethylene glycol) ที่มีรูปร่างเป็นเม็ดกลมผสมกับแกรนูลของสารแคลเซียมฟอสเฟต และศึกษาการเพิ่มความแข็งแรงแก่ชิ้นงานโดยการเติมแก้วแคลเซียมเมตาฟอสเฟต ($Ca(PO_3)_2$) หลังจากขึ้นรูปแล้วนำชิ้นตัวอย่างมาผ่านกระบวนการทางความร้อน ได้เป็นชิ้นงานที่มีรูพรุนและทำการศึกษาลักษณะเฉพาะของชิ้นงานที่ได้ โดยศึกษาเฟส ความพรุน ขนาดรูพรุน ลักษณะโครงสร้างจุลภาค ตลอดจนถึงสมบัติเชิงกลในด้านการทนต่อแรงอัด (compressive strength) และการทนต่อแรงดัด (flexural strength)

บทที่ 2

ข้อมูลเบื้องต้น

2.1 การขึ้นรูป

2.1.1 การขึ้นรูปโดยการเทแบบ (Slip casting)^{10,11,12}

การขึ้นรูปโดยการเทแบบเป็นวิธีการขึ้นรูปที่ใช้กันมากทางเซรามิก โดยเฉพาะในระดับอุตสาหกรรม ซึ่งสามารถขึ้นรูปเป็นรูปร่างที่ซับซ้อนได้ และใช้ได้กับเซรามิกทั้งแผ่นเก่าและแผ่นใหม่ (conventional และ advanced ceramic)

การขึ้นรูปโดยวิธีนี้ ขึ้นงานที่ได้เกิดจากการอัดแน่น (consolidation) ของตะกอนสารแขวนลอยที่เตรียมเป็นสเลอรีในแม่พิมพ์ (plaster mold) ที่สามารถดูดซับของเหลวในสเลอรีนั้น โดย Rado(1987) รายงานว่า อนุภาคที่แขวนลอยอยู่ในสเลอรีนั้นโดยทั่วไปควรมีขนาดต่ำกว่า 1 ไมครอนซึ่งเป็นช่วงของคอลลอยด์อยู่ประมาณ 30% เพื่อช่วยให้สเลอรีมีความเสถียร (stability) และควรมีขนาดมากกว่า 10 ไมครอนอยู่ 25-30% ทั้งนี้อนุภาคควรมีการกระจายขนาดหลายขนาดเพื่อการอัดตัว (packing) ที่ดีของอนุภาค

การขึ้นรูปโดยการเทแบบนี้ rheology ของสเลอรีเป็นสิ่งสำคัญที่ต้องควบคุม เนื่องจากจะส่งผลต่อการขึ้นรูป สมบัติและโครงสร้างของชิ้นงาน

Rheology คือ ศาสตร์ที่เกี่ยวกับการแปรรูปและการไหลตัวของสาร โดยการวัดความต้านทานภายใน (internal friction) ของของไหลที่เกิดขึ้น เรียกว่า ความหนืด (viscosity)

ปัจจัยที่ส่งผลต่อสมบัติทาง rheology ได้แก่

- particle surface chemistry ซึ่งสัมพันธ์กับแรงดูดและแรงผลักระหว่างอนุภาค
- รูปร่าง ขนาดของอนุภาค
- ความเข้มข้นของอนุภาคในสเลอรี
- rheology ของตัวกลาง (medium)

ตัวอย่างเช่น อนุภาคที่มีความละเอียดมาก และความเข้มข้นอนุภาคสูงจะทำให้ความหนืดสูง หรืออนุภาคที่มีรูปร่างกลมจะให้ความหนืดที่ต่ำกว่ารูปร่างแผ่น (platelet) หรือ แท่ง (rod) เป็นต้น

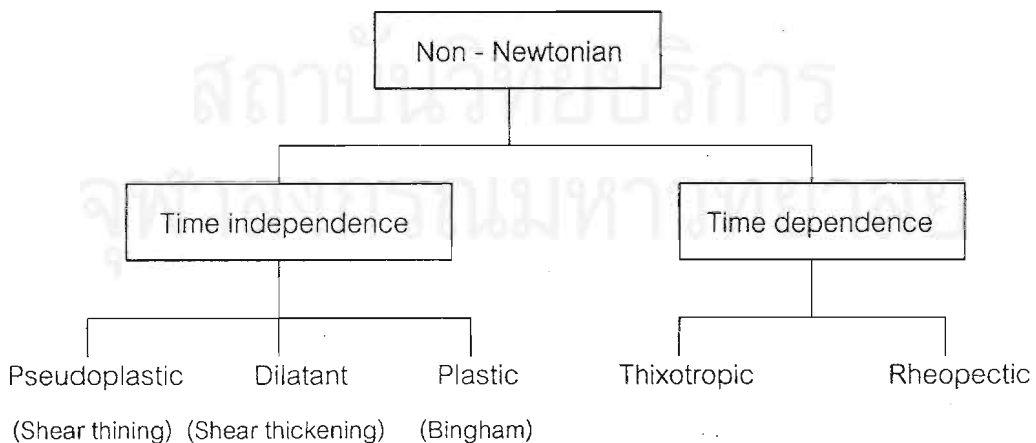
ลักษณะของสเลอรีที่ต้องการส่วนใหญ่ในการเทแบบคือ ต้องการให้มีความหนืดต่ำ ในขณะที่ความเข้มข้นของอนุภาคสูง (high solid loading) เพื่อสมบัติการเทแบบที่ดี (pourability) อัตราการเทแบบ (casting rate) ที่เร็ว และ green density สูง ซึ่งลักษณะที่ต้องการนี้สเลอรีต้องอยู่ในสภาพ deflocculate คือ มีการกระจายตัวอย่างเสถียรเนื่องจากแรงผลักระหว่างอนุภาคอนุภาคไม่เกิดการจับตัวกัน (agglomerate) ซึ่งกลไกให้เกิดการกระจายตัวนี้แบ่งเป็น 2 ประเภทคือ

1. Electrostatic Stabilization : แรงผลักระหว่าง Electrical double layer ซึ่งเกิดขึ้นที่รอบๆอนุภาคเมื่ออยู่ในสารทำละลายมีขั้ว
2. Steric Stabilization : แรงผลักระหว่าง nonionic surfactant หรือโมเลกุลของพอลิเมอร์ที่ผิวอนุภาค

ระบบของการไหล (Rheology of fluid)

Newtonian flow คือ ระบบการไหลของของเหลวที่มีความหนืดที่ไม่ขึ้นกับ shear rate ที่อุณหภูมิคงที่ และเวลาจะไม่มีผลต่อความหนืด ความสัมพันธ์ระหว่าง shear stress และ shear rate เป็นเส้นตรง เช่น น้ำ

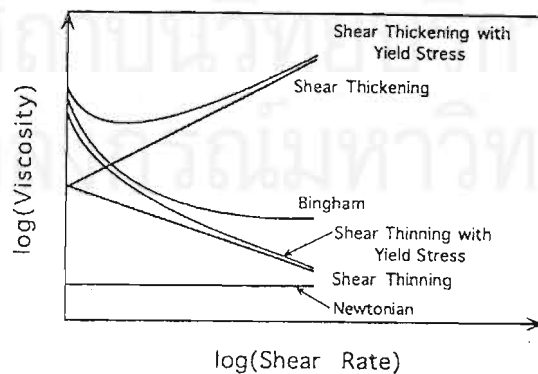
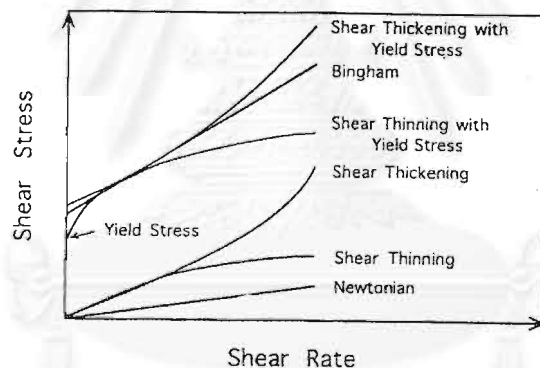
Non-newtonian flow คือการไหลของของไหลที่มีความสัมพันธ์ระหว่าง shear stress และ shear rate ไม่เป็นเส้นตรง ซึ่งแบ่งเป็นประเภทที่ขึ้นกับเวลา (time dependence) และไม่ขึ้นกับเวลา (time independence) ดังแผนภูมิข้างล่าง



รูปที่ 2-1 ระบบการไหลแบบ Non - newtonian

- Pseudoplastic (Shear thinning) : ความหนืดลดลงเมื่อเพิ่ม shear rate
 Dilatant (Shear thickening) : ความหนืดเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่ม shear rate
 Plastic (Bingham) : การไหลแบบนี้ความสัมพันธ์ระหว่าง shear rate และ shear stress เป็นเส้นตรงคล้าย newtonian แต่สารที่มีลักษณะการไหลแบบนี้ประพฤติตัวเหมือนของแข็งเมื่อค่า shear stress ต่ำกว่าค่า yield (τ_0) และจะเริ่มไหลที่ $\text{stress} > \tau_0$
 Thixotropic (Shear thinning) : ความหนืดลดลงตามเวลา เมื่อให้ shear rate คงที่
 Rheopectic : ความหนืดเพิ่มขึ้นตามเวลาขณะที่ shear rate คงที่

ถ้าใช้ที่สัดส่วนของสารอินทรีย์ที่เป็นตัวประสาน (organic binder) สูงจะทำให้สเลอริมีสมบัติเข้าใกล้ pseudoplastic มากขึ้น ซึ่งงานที่ได้จากการเทแบบจะแข็งแรง แต่ความสามารถของของเหลว ในการซึมผ่าน cast จะต่ำและมีผลทำให้ cast rate ต่ำด้วย ถ้าสเลอริที่มีอนุภาคขนาดคอลลอยด์และมีการกระจายตัวที่ดี จะได้ cast ที่มีความหนาแน่นและมีความแข็งแรงหลังขึ้นรูปเพียงพอในการหยิบจับเคลื่อนย้าย



รูปที่ 2-2 ความสัมพันธ์ระหว่าง shear stress –shear rate และ viscosity–shear rate ของการไหลระบบต่างๆ¹⁰

2.1.2 กระบวนการอัดขึ้นรูป (Pressing)^{13,14,15,16}

กระบวนการขึ้นรูปวัสดุที่เป็นผงโดยการอัด ทั้งแบบอัดทิศทางเดียว (uniaxially) และ แบบให้แรงดันทุกทิศทาง (isostatically) เป็นวิธีที่นิยมใช้กันในการผลิตชิ้นส่วนเซรามิกที่มีกำลังการผลิตสูง ซึ่งจุดมุ่งหมายของการขึ้นรูปโดยวิธีนี้เพื่อให้ขึ้นรูปชิ้นงานที่รูปร่างซับซ้อน (net-shaped) และทำให้การอัดตัวของผงวัสดุมีความหนาแน่นที่สม่ำเสมอโดยปราศจากตำหนิ (defect)

ขั้นตอนโดยทั่วไปสำหรับการขึ้นรูปโดยการอัดมี 3 ขั้นตอน คือ

1. การเติมวัสดุผงลงในแบบพิมพ์ (die)
2. การอัดตัว (compacting) ของผงวัสดุนั้นเพื่อให้ได้เป็นรูปร่างและขนาดที่ต้องการ
3. การดันเอาชิ้นงานออกจากแบบพิมพ์

ปัจจัยที่มีผลต่อชิ้นงานที่ขึ้นรูปโดยกระบวนการอัด ได้แก่

1. ความหนาแน่นเมื่อเติมสารในแบบพิมพ์ (die-fill density)
2. แรงเสียดทานที่ผนังแบบพิมพ์ (die-wall friction)
3. ความหนาแน่นหลังการถูกอัด (packing density)
4. การขยายตัวขณะถูกดันออกจากแบบพิมพ์ (expansion on ejection)

การเตรียมเป็นเม็ดแกรนูล (granulation)

การเตรียมเป็นแกรนูล เป็นวิธีการที่รวมอนุภาคที่ละเอียดเข้ารวมกันเป็นกลุ่มเพื่อจะปรับปรุงคุณภาพของผงวัสดุ ทั้งในด้านความหนาแน่น การไหลตัว การนำพาความร้อน เมื่อวัสดุผงผ่านการทำเป็นเม็ดแกรนูลจะมีการไหลตัวที่อิสระ (free-flowing) ไม่เป็นฝุ่นแบบผง จึงถูกนำมาใช้ในอุตสาหกรรมเซรามิกในลักษณะที่เป็นการเตรียมผงวัสดุก่อนการขึ้นรูปด้วยวิธีการอัด เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการไหลตัวของสารลงในแบบพิมพ์ และทำให้เกิดการจัดเรียงตัวที่สม่ำเสมอซึ่งส่งผลต่อความหนาแน่นหลังการอัด และเป็นตัวกำหนดขนาด รูปร่างของโครงสร้างจุลภาคตลอดจนสมบัติสุดท้ายของผลิตภัณฑ์หลังจากเผาซินเทอร์ (sinter) ซึ่งผลิตภัณฑ์ที่ผ่านการอัดจากเม็ดแกรนูลนี้ควรจะมี ความแข็งแรงก่อนเผาสูง มีการเปลี่ยนแปลงขนาดหลังขึ้นรูปน้อย (low post – dilatation) มีความหนาแน่นที่สูงและสม่ำเสมอ

วิธีการเตรียมเป็นเม็ดแกรนูล แบ่งออกเป็น 2 กลุ่มใหญ่ คือ

1. การเตรียมจากลักษณะของแห้งมีความชื้นน้อยแล้วนำมาผสมกับความชื้นและตัวประสาน (binder) ให้เกิดการรวมตัวกัน การผสมลักษณะนี้อาจใช้วิธี Agitation โดยกวนผสมกับความชื้นและตัวประสาน อาศัยแรงหมุนและแรงเหวี่ยงให้วัสดุผงและตัวประสานเกาะผสมเข้ากันจนจับตัวกันเป็นเม็ดแกรนูล
2. การเตรียมจากลักษณะของเหลวแล้วนำไปผ่านความร้อนทำให้เกิดการแห้งตัว จึงทำให้เกิดเป็นลักษณะเม็ดกลม ที่เรียกว่าวิธี spray drying ซึ่งนิยมใช้กันมากในอุตสาหกรรมเซรามิก ซึ่งง่ายต่อการขึ้นรูปด้วยวิธีการอัดที่ต้องการความชื้นต่ำ และสามารถทำเป็นลักษณะต่อเนื่อง (continuous) ได้ ถ้าควบคุมการเตรียมให้วัตถุดิบมีสมบัติสม่ำเสมอจะได้เม็ดแกรนูลที่มีสมบัติใกล้เคียงกัน

ก่อนการเตรียมเม็ดแกรนูล จะต้องเตรียมสเลอรี่ซึ่งมีการเติมสารอินทรีย์เป็นสารเติมแต่ง (additive) ได้แก่ พวกตัวประสาน (binder) เพื่อให้ความแข็งแรง plasticizer เพื่อให้เม็ดแกรนูลที่เกิดการยึดหยุ่นแปรรูปได้ง่าย (deformable) นอกจากนี้มีการเติมสารหล่อลื่น (lubricant) เพื่อลดแรงเสียดทาน

ตัวประสาน (binder)

โดยปกติผงเซรามิกที่ไม่มีดินเป็นองค์ประกอบจะต้องมีการเติมตัวประสานเพื่อให้ความแข็งแรงแก่ชิ้นงานที่ขึ้นรูปโดยการอัด ส่วนมากตัวประสานจะมี 2 ลักษณะ คือ แบบที่ละลายน้ำได้ เช่น โพลีไวนิลแอลกอฮอล์ (PVA) ซึ่งมักจะไวต่อการเปลี่ยนแปลงความชื้น ทำให้ควบคุมสมบัติของแกรนูลได้ยาก อีกลักษณะหนึ่งจะเป็นแบบอิมัลชัน (emulsion) แยกตัวอยู่ในน้ำ

ตัวประสานที่ดีควรมีลักษณะดังต่อไปนี้

- สามารถผสมเข้ากันได้ดีกับผง
- ให้ลักษณะโครงสร้างที่ดีแก่แกรนูล
- ให้ความแข็งแรงที่ดีแก่เม็ดแกรนูล
- ทำให้เม็ดแกรนูลมีสมบัติในการถูกอัดที่ดี (good pressability)
- ไม่เกิดการเคลื่อนของเม็ดแกรนูล (migration)
- ให้ความแข็งแรงที่ดีแก่ชิ้นงานก่อนเผา
- ไม่ติดแบบพิมพ์

- ไม่ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงขนาดชิ้นงานหลังการขึ้นรูป
- สามารถเผาไล่ออกได้ง่าย
- ไม่ส่งผลเสียแก่ความหนาแน่นสุดท้ายของชิ้นงาน

สำหรับผลของตัวประสาน (Temporary binder) ที่นิยมใช้ในการอัดโดยทั่วไปต่อสมบัติของแกรนูลแสดงในตารางที่ 2-1

ตารางที่ 2-1 ผลของตัวประสาน (Temporary binder) ต่อสมบัติของแกรนูล ที่ใช้สำหรับการขึ้นรูปชิ้นงานโดยการอัดแบบแห้ง (dry pressing)¹⁴

	CMC	MC	HEC	ALG	PVA	PA	PS
Mixability	/	/	/	/	/	/	/
Granulate structure	+	+	/	/	/	/	++
Migration	-	-	-	-	-	+	+
Granulate strength	+	++	+	/	++	/	+
Compression	++	-	/	+	-	++	/
Sticking to the die	+	/	/	+	--	+	/
Green strength	+	++	+	/	++	/	+
Post-dilatation	-	/	/	-	+	+	+
Debinding behaviour	/	+	/	-	/	++	/
Effect on final density	/	-	/	/	-	+	/

++ = very good, + = good, / = neutral, - = does not meet demands

CMC = Carboxymethylcellulose, MC = Methylcellulose, HEC = Hydroxyethylcellulose

ALG = Alginate, PVA = Polyvinyl Alcohol, PA = Polyacrylate, PS = Polysaccharide

ปริมาณตัวประสานที่เติมเข้าไปจะเป็นปัจจัยสำคัญในการควบคุมสมบัติในการอัดขึ้นรูปและความแข็งแรงก่อนเผา การเติมมากเกินไปจะทำให้การเผาไล่ออกไม่สมบูรณ์ และเม็ดแกรนูลไม่เกิดการแปรรูปในระหว่างการอัด การทำแกรนูลโดยวิธี Spray-dry โดยปกติจะใช้ตัวประสานอยู่ระหว่าง 0.5-4.0 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของผงเซรามิกแห้ง และที่นิยมใช้กันคือ โพลีไวนิลแอลกอฮอล์ (PVA) ซึ่งจัดเป็น hard binder และจะเกิดการอ่อนตัว (soften) เมื่อมีการเติม plasticizer 10-50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของ PVA

สำหรับตัวประสานที่เป็นสารอินทรีย์โดยเฉพาะที่ละลายน้ำ ตัวประสานนั้นมีโอกาสที่จะเกิดการเคลื่อนที่ไปกับความชื้นในช่วงของการระเหยของน้ำ และไปรวมกันอยู่ที่ผิวเม็ดแกรนูล จึงทำให้เม็ดแกรนูลมีการกระจายตัวของตัวประสานไม่สม่ำเสมอ และเกิดชั้นเหนียวขึ้นที่ผิวทำให้แกรนูลไม่แปรรูปเมื่อรับแรงอัด ดังนั้นถ้าลดอัตราการแห้งตัวให้ช้าลงทำให้ตัวประสานไม่มีเวลาพอเคลื่อนที่ไปที่ผิว หรือเตรียมสเลอริที่ความเข้มข้นสูงก็จะช่วยลดปัญหานี้

ตัว plasticizer เป็นสารที่ช่วยเสริมการแปรรูป (deformability) ของตัวประสาน และลดการไวต่อความชื้นของตัวประสานนั้น เช่น โพลีเอทิลีนไกลคอล (PEG) ซึ่งตัวประสานบางชนิดก็จะประพฤติตัวเป็นสารหล่อลื่นด้วยเช่นกัน

การไหลตัวของวัสดุผงและการเติมลงในแบบพิมพ์ (Powder flow and die filling)

การไหลตัวที่ดีของวัสดุผงจะมีผลต่อการอัดตัวดังนี้

- Volumetric filling สูง
- ความหนาแน่นของผงที่สม่ำเสมอ
- อัตราการอัดที่เร็ว

ปัจจัยที่เป็นอุปสรรคต่อการไหลตัวของสาร และการเติมสารในได

- ขนาดอนุภาค : ขนาดอนุภาคที่ทำให้เกิดการไหลตัวที่ดีควรมีขนาด 40 ไมครอนขึ้นไป และควรเป็นอนุภาคหรือแกรนูลที่เนื้อแน่น ค่อนข้างกลมและไม่ติดผนัง
- ความละเอียดของอนุภาค : อนุภาคที่มีขนาดละเอียดคือ เล็กกว่า 20 ไมครอนเกิน 5% สามารถทำให้การไหลตัวของสารติดขัด และอาจไปติดในช่องระหว่างผนังแบบพิมพ์ ทำให้เกิดแรงเสียดทาน และขัดขวางการออกของก๊าซ ส่งผลให้เกิดความหนาแน่นที่ไม่สม่ำเสมอ
- ความชื้น : ความชื้นที่สูงทำให้ประสิทธิภาพการไหลตัวต่ำลง
- ขนาด (dimension) ของแบบพิมพ์ : อนุภาคจะมีประสิทธิภาพในการอัดตัวที่ต่ำ บริเวณผนังแบบพิมพ์ ดังนั้นการออกแบบแบบพิมพ์ต้องคำนึงถึงเรื่องนี้ด้วย

พฤติกรรมกรรมการอัดตัว (Compaction behavior)

แรงดันที่ใช้ในกระบวนการอัดขึ้นรูปแบบแห้งโดยทั่วไปอยู่ในช่วง 20-100 MPa ซึ่งการอัดนี้ควรจะใช้แรงดันที่สูงเพียงพอต่อการเกิด densification เพื่อให้ความแข็งแรงที่เพียงพอของ

ขึ้นงานก่อนเผา ทำให้หีบจับ เคลื่อนย้าย หรือตัดตกแต่งได้ แต่ทั้งนี้ควรหลีกเลี่ยงแรงดันที่อาจสูงเกินไปจนทำให้เกิดความเสียหายสูง ซึ่งจะก่อให้เกิดอุปสรรคหรือแบบพิมพ์สึกหรอ

ในระหว่างกระบวนการอัดขึ้นรูปโดยที่มีการเตรียมเป็นเม็ดแกรนูล แรงดันที่ทำให้เกิดการอัดและจัดเรียงตัวของแกรนูล เพื่อให้เกิดเป็นชิ้นงานที่แข็งแรง (consolidation) ประกอบด้วยขั้นตอนที่สำคัญ 3 ขั้นตอนดังนี้

ขั้นที่ 1. การไหลตัวและการจัดเรียงตัวใหม่ของแกรนูล

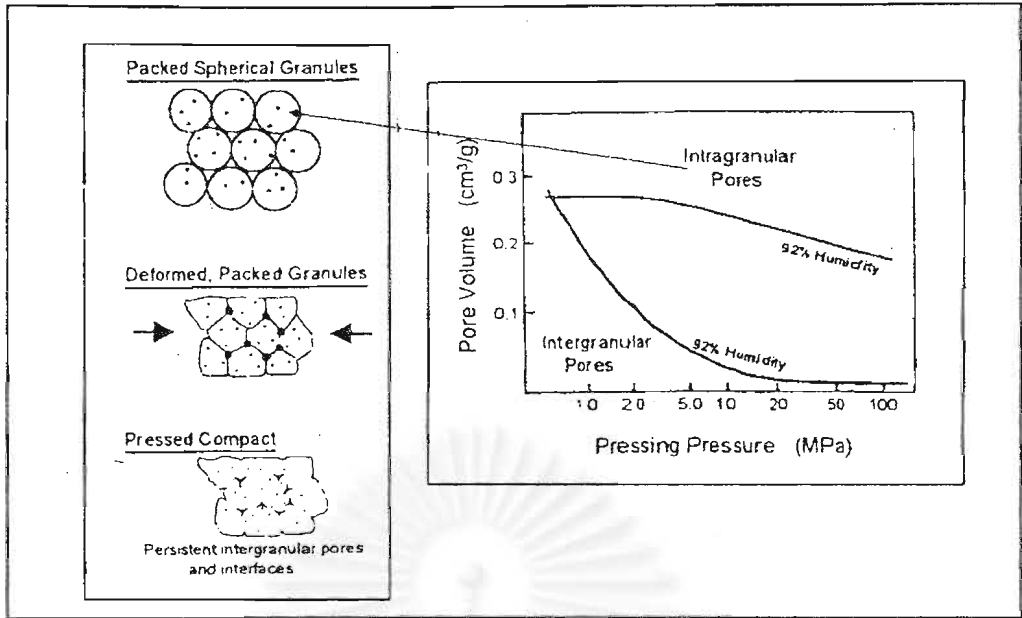
- ที่ความดันต่ำแกรนูลเกิดการเลื่อนและจัดเรียงตัวใหม่ ทำให้ค่าความหนาแน่นสูงกว่าค่า fill density ซึ่งตอนนี้ช่องว่างระหว่างแกรนูลจะยังคงมีขนาดใหญ่กว่ารูที่อยู่ในเม็ดแกรนูล
- อากาศที่ถูกกักอยู่ในรูเมื่อถูกแรงอัดจะเกิดการเคลื่อนที่ และมีบางส่วนหลุดออกไปขณะถูกอัด

ขั้นที่ 2. การเกิดการเสียรูปของแกรนูล หรือ การลดรูหรือช่องว่างระหว่างแกรนูล

- แกรนูลเกิดการเสียรูปหรือแตก เมื่อได้รับแรงดันเกินกว่าค่า apparent yield ของแกรนูล ซึ่งขั้นตอนนี้ปริมาตรและขนาดของช่องว่างใหญ่ที่อยู่ระหว่างแกรนูลจะลดลง โดยเฉพาะบริเวณที่มีการส่งผ่านแรงดันสูง

ขั้นที่ 3. แกรนูลเกิด densification หรือ การลดรูหรือช่องว่างภายในเม็ดแกรนูล

- การให้แรงดันที่สูงขึ้น ทำให้เกิดการเลื่อนและการจัดเรียงตัวของอนุภาคและขึ้นส่วนที่เกิดจากการแตกภายในเม็ดแกรนูล ส่งผลให้มีการอัดและการจัดตัวที่แน่นยิ่งขึ้น ทั้งนี้ช่องว่างที่อยู่ระหว่างแกรนูลที่มีขนาดใหญ่ หรือแกรนูลที่มีความแข็งก็อาจจะยังไม่ถูกกำจัดไปในขั้นตอนนี้

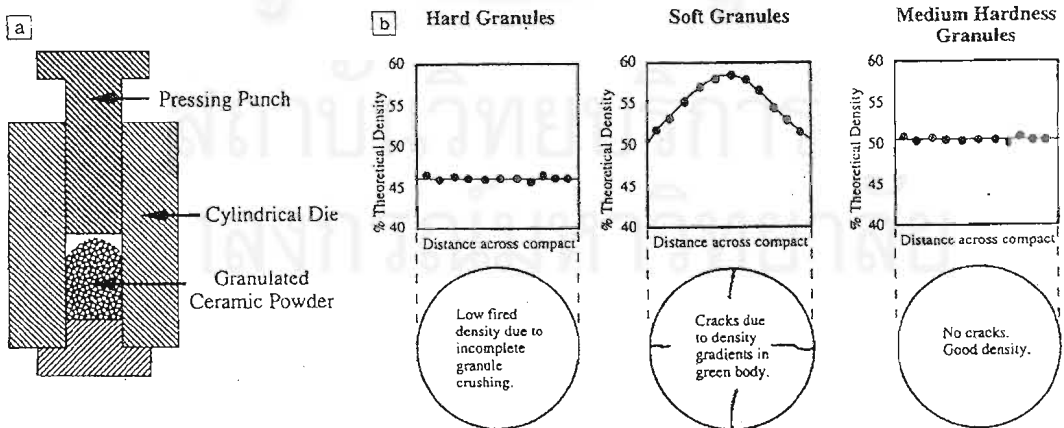


รูปที่ 2-3 การเปลี่ยนแปลงและจัดเรียงตัวของแกรนูลในระหว่างการถูกแรงอัด

การแปรรูปของแกรนูล (Granule Deformation)

สมบัติของเม็ดแกรนูลและพฤติกรรมเมื่อถูกอัดด้วยแรงดัน มีผลต่อค่าความหนาแน่น ความสม่ำเสมอ และขนาดของชิ้นงานที่ผ่านการเผาขึ้นเทอร์

Onada (1995) ได้ทดลองและแสดงให้เห็นถึงความสำคัญของสมบัติแกรนูล โดยเปรียบเทียบพฤติกรรมการอัดตัวระหว่างแกรนูลที่มีความแข็งมาก (hard) แข็งปานกลาง (medium hard) และแกรนูลที่นิ่ม (soft) ดังแสดงในรูปที่ 2-4



รูปที่ 2-4 ผลของความแข็งของแกรนูลต่อพฤติกรรมอัดตัวและการเผาขึ้นเทอร์

แกรนูลที่มีความแข็งจะสามารถจัดเรียงตัวได้ง่ายในระหว่างการอัด แต่ถ้าแกรนูลมีความแข็งมากเกินไปก็จะไม่สามารถเกิดการแปรรูปได้อย่างสมบูรณ์ ทำให้หรือช่องว่างขนาดใหญ่ที่อยู่ภายในแกรนูลไม่สามารถถูกกำจัดได้ เป็นผลให้การอัดตัว (packing) ไม่สูงขึ้น ส่วนแกรนูลที่นิ่มจะเกิดการแปรรูปได้ง่ายภายใต้แรงอัด แต่ถ้าแกรนูลนิ่มเกินไป ที่ระดับแรงดันต่ำตอนเริ่มต้นก็จะไม่สามารถเกิดการจัดเรียงตัวที่เพียงพอต่อการกำจัดหรือตำหนิจากการอัด นอกจากนี้ยังทำให้เกิดความหนาแน่นที่ไม่สม่ำเสมอ ซึ่งส่งผลให้เกิดการแตกในระหว่างการเผา

ดังนั้นโดยทั่วไปแล้วแกรนูลที่ดีควรมีความแข็งพอเหมาะที่สามารถจะจัดเรียงตัวได้ดีในระหว่างที่เติมลงในแบบพิมพ์และเมื่อให้แรงดันเพิ่มขึ้นทีละน้อย สามารถจัดเรียงตัวได้ดียิ่งขึ้นและยังคงสภาพมีความนิ่มพอที่จะเกิดการแปรรูปได้อย่างสมบูรณ์เมื่อได้รับแรงดันสูงสุด

อัตราส่วนของการอัดตัว (Compaction ratio, CR) ในการอัดขึ้นงาน คือ

$$CR = V_{fill} / V_{press} = D_{press} / D_{fill}$$

V_{fill} คือ ปริมาตรผงเมื่อเติมลงในแบบพิมพ์

V_{press} คือ ปริมาตรผงเมื่อถูกอัด

D_{press} คือ ความหนาแน่นผงเมื่อถูกอัด

D_{fill} คือ ความหนาแน่นผงเมื่อเติมในแบบพิมพ์ (โดยทั่วไปแกรนูลควรมีค่า D_{fill}

ประมาณ 25-35%)

สำหรับการอัดผงเซรามิก ค่า CR ควรน้อยกว่า 2 เนื่องจากค่า CR ที่ต่ำ (D_{fill} สูง) จะลดทั้งระยะทางเคลื่อนที่ของแกนอัด (punch) และ ปริมาณอากาศที่ถูกอัดอยู่ในชิ้นงาน

การดันขึ้นงานออกจากแบบพิมพ์ (Ejection and Transfer)

Elastic energy ที่ถูกเก็บอยู่ในชิ้นงานทำให้ขนาดของชิ้นงานส่วนที่ถูกอัดขยายตัวขึ้นเมื่อถูกดันออกจากแบบพิมพ์ เรียก การดีดตัว (springback) ซึ่งค่า springback นี้จะช่วยในการแยก punch ออกจากชิ้นงาน แต่ถ้าค่า springback สูงมากเกินไปก็อาจทำให้เกิดการลดหลั่นของแรงเค้น (stress gradients) และตำหนิขึ้นในชิ้นงาน ค่า springback ที่ต้องการควรอยู่ในช่วงไม่เกิน 0.75%

การเกิด springback สูงเนื่องจาก

- การใช้แรงดันในการอัดสูงเกินไป
- การใช้สารเติมแต่งอินทรีย์ที่ความเข้มข้นสูงเกินไป และอุณหภูมิในการอัดต่ำกว่าอุณหภูมิ glass transition ของตัวประสาน (binder)

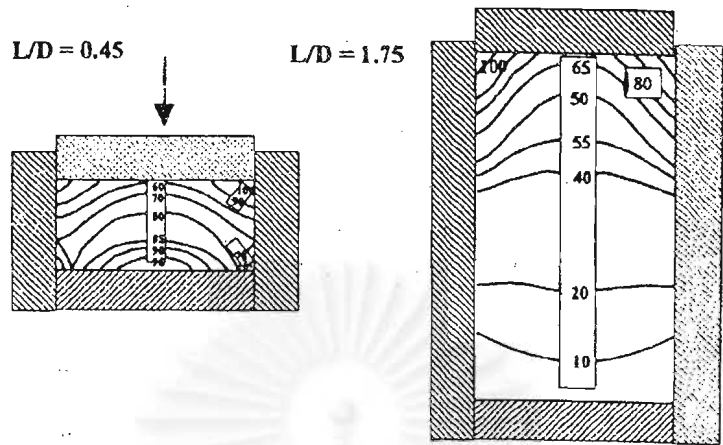
อัตราการดันขึ้นงานจากแบบพิมพ์ ขึ้นอยู่กับ taper, ลักษณะผิวหน้าของแบบพิมพ์, elastic energy ของแบบพิมพ์ และการหล่อลื่นของผนังแบบพิมพ์ สารหล่อลื่นจะเป็นตัวช่วยลดแรงเสียดทาน และแรงดันที่ดันขึ้นงานออกจากแบบพิมพ์ โดยสารหล่อลื่นที่ถูกนำมาใช้ในกระบวนการทางเซรามิก เช่น parafin wax, Aluminum stearate, Zinc stearate, Calcium stearate, Stearic acid, Oleic acid, Polyglycols, Talc, Graphite, Boron nitride เป็นต้น

ปัญหาและตำหนิที่เกิดขึ้นจากการขึ้นรูปโดยการอัด

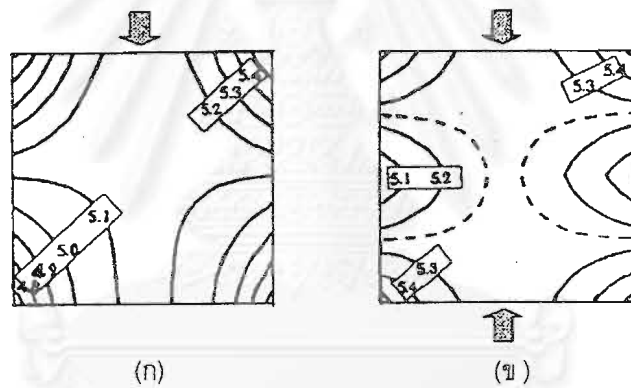
การเกิดความลดหล่นของความหนาแน่นขึ้นในชิ้นงานที่ถูกอัด เป็นสิ่งที่ไม่ต้องการเนื่องจากทำให้เกิด densification ที่ไม่สม่ำเสมอ เป็นผลให้เกิดการโค้งงอและการแตกในระหว่างการเผาซินเทอร์ สาเหตุอาจเนื่องมาจาก ผงหรือแกรนูลที่ใช้แห้งเกินไป ไม่มีสารหล่อลื่น ผนังแบบพิมพ์ไม่เรียบทำให้แรงเสียดทานสูง การเติมสารลงในแบบพิมพ์ไม่สม่ำเสมอ อนุภาคมีความละเอียดมากไป อัตราส่วนระหว่างความยาวต่อเส้นผ่านศูนย์กลาง (aspect ratio) ของชิ้นงานสูง (>2) หรือค่า compaction ratio สูง (fill density ต่ำ)

ตัวอย่างในรูปที่ 2-5 แสดงให้เห็นถึงผลของขนาดของแบบพิมพ์ต่อความหนาแน่นของชิ้นงาน โดยแบบพิมพ์ที่มีอัตราส่วนความยาว (L) ต่อเส้นผ่านศูนย์กลาง(D) สูง ชิ้นงานที่ถูกอัดจะมีความหนาแน่นต่ำกว่าและมีความแตกต่างของความหนาแน่นสูงกว่า โดยความหนาแน่นจะลดลงตามความสูงแบบพิมพ์

การอัดโดยให้แรงดัน 2 ทิศทาง (Biaxial pressing) จะช่วยลดความแตกต่างของแรงดัน โดยความหนาแน่นต่ำสุดจะอยู่ที่บริเวณด้านข้างที่ความสูงครึ่งหนึ่งของแบบพิมพ์ ส่วนการอัดแบบทิศทางเดียวความหนาแน่นต่ำสุดจะอยู่ที่มุมด้านล่างของชิ้นงาน ดังแสดงในรูปที่ 2-6



รูปที่ 2-5 ผลของขนาดแบบพิมพ์ต่อความหนาแน่นของชิ้นงาน



รูปที่ 2-6 การกระจายความหนาแน่นที่เกิดจากการอัดแบบ (ก) แบบทิศทางเดียว
(ข) แบบสองทิศทาง

นอกจากนี้ตำหนิส่วนใหญ่เกิดขึ้นเนื่องจากความแตกต่างของค่า springback ซึ่งอาจเกิดจากสาเหตุ คือ ความแตกต่างของความดันที่เกิดขึ้นในชิ้นงานเนื่องจากแรงเสียดทานที่ผนังแบบพิมพ์ สามารถแก้ได้ด้วยการลดแรงดันที่ใช้ เพื่อลดค่า springback และอาจเปลี่ยนแปลงส่วนผสมของสารเติมแต่งเพื่อเพิ่มความแข็งแรงแก่ชิ้นงาน นอกจากนี้ใช้สารหล่อลื่นช่วยลดความแตกต่างของความดัน

ตำหนิที่พบทั่วไปในการอัด

Laminations เป็นรอยแตกบริเวณผิวหน้าของชิ้นงานที่ตั้งฉากกับทิศทางการอัด เกิดขึ้นเมื่อชิ้นงานที่ถูกอัดมีความแข็งแรงต่ำ อัดด้วยแรงดันที่สูงเกินไป และเกิด springback หรือแรงเสียดทานที่ผนังแบบพิมพ์สูง

End capping ลักษณะการแตกเป็นแบบ central cone-shaped separation ซึ่งเกิดขึ้นที่ผิวหน้าของชิ้นงานตำแหน่ง punch ตำหนิแบบนี้มักเกิดขึ้นในชิ้นงานที่มีความแข็งแรงหลังอัดต่ำ มีค่า springback สูง แรงเสียดทานที่ die และผนังสูง และแรงดันที่ใช้สูงเกินไป

Ring capping ลักษณะการแตกเป็นแบบ outer-ring separation เกิดขึ้นที่ผิวหน้าของชิ้นงานตรงขอบด้านนอกของตำแหน่ง punch ที่อัด

Vertical cracks ลักษณะการแตกเป็นแบบแตกตามยาวขนานกับทิศทางของแรงดัน ที่บริเวณด้านนอกของชิ้นงานเมื่อเกิด differential springback ที่สูง และมักเกิดกับชิ้นงานที่มี compaction ratio สูง bulk density ของสารที่ถูกอัดต่ำ นอกจากนี้ยังเกิดกับชิ้นงานที่มีความแข็งแรงและการซึมผ่านของก๊าซต่ำ อัตราการอัดที่สูงก็เป็นสาเหตุเช่นกัน

ตำหนิอื่นๆที่พบได้แก่

- การโค้งงอ หรือการแตกเนื่องจากการหดตัวที่ต่างกันภายในชิ้นงานที่มีความหนาแน่นไม่สม่ำเสมอ
- ตำหนิที่ผิวเนื่องจาก แกรรูกลที่มีขนาดใหญ่ รูปร่างที่ไม่สม่ำเสมอ และแข็งเกินไป นอกจากนี้เกิดจากผิวแบบพิมพ์ที่ไม่เรียบและมีแรงเสียดทานสูง
- รูหรือช่องว่างขนาดใหญ่ในชิ้นงานที่ถูกอัดซึ่งส่งผลต่อสมบัติของชิ้นส่วนผลิตภัณฑ์ เกิดเนื่องจากแกรรูกลรูปร่างไม่สม่ำเสมอ และแกรรูกลมีความแข็งซึ่งไม่สามารถแปรรูปได้อย่างสมบูรณ์ในระหว่างกระบวนการอัด

Laminations



End Capping



Ring Capping



รูปที่ 2-7 ลักษณะของตำหนิที่เกิดขึ้นทั่วไปในการอัดขึ้นรูป

2.1.3 กระบวนการขึ้นรูปเซรามิกชนิดพรุน

วัสดุเซรามิกที่มีรูพรุนได้ถูกนำมาใช้ในงานต่างๆ ได้หลากหลาย เช่น เป็นตัวกรอง (filter) โลหะหลอม เป็นตัวกรองสำหรับการทำแก๊สให้บริสุทธิ์ที่อุณหภูมิสูง อุปกรณ์ที่ทนต่อสารเคมีและมีสมบัติซึมผ่านได้ (permeable) โดยนำไปใช้งานที่อุณหภูมิสูง ตัวเซ็นเซอร์ (sensor) พานะสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst carriers) เคมีในโรงงาน และ ในรถยนต์ (automobiles) สารเพียโซอิเล็กทริกที่มีรูพรุน และรวมถึงการนำไปใช้งานทางด้านไบโอเซรามิกในการเป็นวัสดุปลูกฝังทดแทนกระดูกและฟัน เป็นต้น

ในปี 1992 Saggio¹⁷ ได้แบ่งวัสดุเซรามิกที่มีรูพรุนเป็น 2 ประเภท คือ reticulate ceramic และ foam ceramic ซึ่งทั้งสองประเภทมีความแตกต่างกันในลักษณะของโครงสร้างและสมบัติ

- Reticulate ceramic คือ วัสดุที่มีรูพรุนซึ่งประกอบด้วยช่องว่างที่ต่อเนื่อง (interconnected void) ถูกล้อมรอบด้วยร่างแห (web) ของสารเซรามิก
- Foam ceramic คือ วัสดุที่มีรูพรุนซึ่งมีโครงสร้างเป็นช่องว่างแบบปิด (closed void) ภายในเนื้อ (matrix) สารเซรามิกที่ต่อเนื่อง

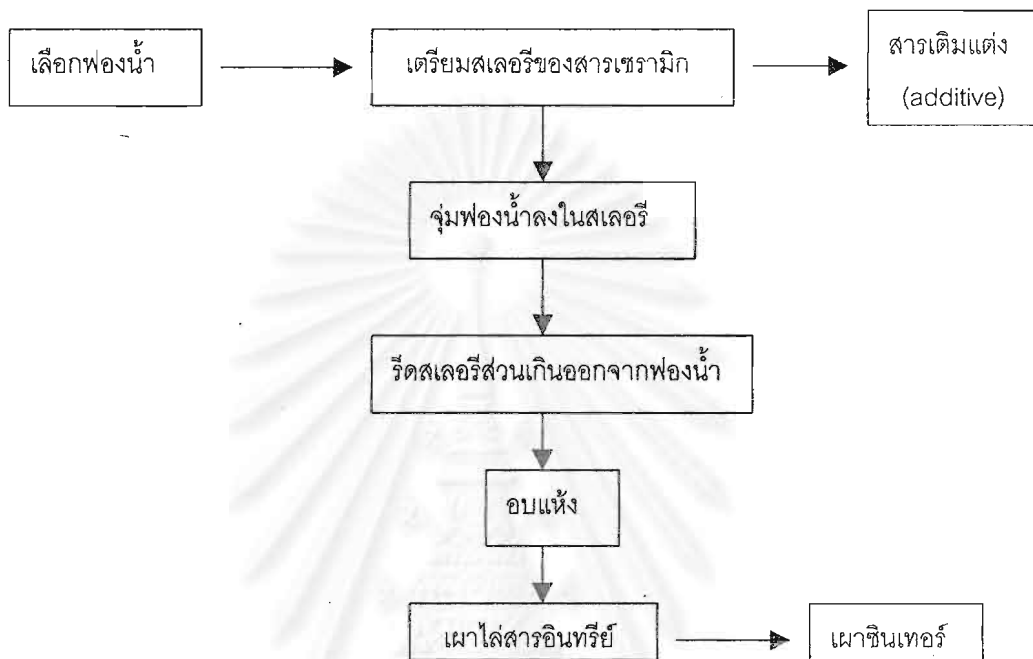
วิธีการสำหรับผลิตเซรามิกที่มีรูพรุนแบ่งออกได้เป็นวิธีใหญ่ๆ โดยทั่วไป 2 วิธี

- วิธี Polymeric sponge เป็นวิธีที่ใช้ในการผลิตวัสดุชนิดพรุนที่มีโครงสร้างเปิด (open cell) ต่อเนื่อง
- วิธี Foaming สามารถผลิตได้ทั้งโครงสร้างรูพรุนแบบเปิดและแบบปิด (closed-cell)

2.1.3.1 การขึ้นรูปวิธี Polymeric sponge

ในปี 1963 Schwartzwalder et al¹⁷ อธิบายขั้นตอนพื้นฐานสำหรับวิธี Polymeric sponge ดังแสดงในแผนภาพข้างล่าง โดยเริ่มจากการจุ่มฟองน้ำ (sponge) ซึ่งมีโครงสร้างรูพรุนแบบเปิดลงในสเลอรีของสารเซรามิก จากนั้นรีดเอาสเลอรีส่วนเกินออกจากฟองน้ำ แล้วนำไปเผาไล่สารอินทรีย์ที่เติมอยู่ในสเลอรี ขั้นตอนสุดท้ายนำชิ้นงานไปเผาไล่ฟองน้ำและเผาซินเทอร์ ซึ่งจะ
ได้โครงสร้างเซรามิกที่มีรูพรุน

วัสดุซึ่งมีโครงสร้างเป็นฟองน้ำรูพรุนเปิดที่เหมาะสมต่อการนำมาใช้ในการผลิต reticulate-ceramic มีหลายชนิด ตัวอย่างเช่น โพลียูรีเทน (polyurethane) เซลลูโลส (cellulose) โพลีไวนิลคลอไรด์ (polyvinyl chloride) โพลีสไตรีน (polystyrene) และ ลาเท็กซ์ (latex) โดยขนาดของรูพรุนของวัสดุเหล่านี้จะเป็นตัวกำหนดขนาดของรูพรุนของผลิตภัณฑ์สุดท้ายหลังจากการหดตัวหลังเผา ทั้งนี้การเลือกใช้ขึ้นอยู่กับขนาดของรูพรุนที่ต้องการในการนำไปใช้งาน



รูปที่ 2-8 ขั้นตอนการเตรียมเซรามิกชนิดพูนโดยวิธี polymeric sponge

2.1.3.2 วิธี Foaming

วิธีนี้ประกอบด้วยส่วนประกอบที่เป็นสารเซรามิกที่ต้องการ ผสมกับสารพอลิเมอร์หรือสารอินทรีย์ซึ่งเป็นตัวที่ให้ก๊าซหรือฟองอากาศ ทำให้เกิดโครงสร้างเป็น foam เมื่อได้โครงสร้างที่เป็น foam แล้วนำไปอบและตามด้วยการเผาซินเทอร์เพื่อให้ได้วัสดุเซรามิกที่มีรูพรุนตามต้องการ

ในปี 1992 Minnear¹⁷ กล่าวถึงวัสดุเซรามิกชนิดพูนที่ได้จากวิธี foaming ว่ามีข้อดีเหนือกว่าวิธี polymeric คือ ได้รูปร่างที่แน่นอน ผลิตได้ทั้งแบบรูพรุนเปิดและปิด และสามารถขึ้นรูปเป็นรูพรุนปิดขนาดเล็กมากได้ และง่ายต่อการผลิตมากกว่า

Pilar (1997)¹⁸ ได้รวบรวมวิธีการผลิตวัสดุเซรามิกชนิดพรุนไว้ดังแสดงในตารางที่ 2-2

ตารางที่ 2-2 วิธีการผลิตวัสดุเซรามิกชนิดพรุน ลักษณะ ขนาดของรูพรุน และการนำไปใช้งาน

Techniques to Produce Porous Ceramics*			
Process	Pore characteristics	Pore size	Applications
Sol-gel, Gels, Sintering	Microstructural porosity, 0-90% porosity	2-100 nm	Microfilters, catalyst and enzyme supports, sensors, chromatography media, adsorbents for effluent treatment, translucent lenses
GARSAR	Round cells or cylindrical channels, 5-80% porosity	10 μm – 10 nm	Catalyst, filters, heat exchangers, light-weight structures
Reticulated	Open cells similar to dodecahedrons, 70-90% porosity	100 μm – 5 nm	Metal filtration, thermal insulation, low-mass kiln furniture, support for catalytic converters
Foaming	Open or closed cells, spherical shape, 40-90% porosity	10 μm – 2 nm	Same as reticulated uses
Applications of porous materials are determined by these characteristics and by the material composition, within restrictions of the mechanical properties.			

วัสดุเซรามิกชนิดพรุนสามารถผลิตให้ได้รูปร่างและขนาดรูพรุนที่แตกต่างกันตามวิธีที่กล่าวมาข้างต้นในราคาที่ไม่สูงนัก เช่น การใช้สารที่สามารถเผาไหม้ออกไปได้ (volatile, combustible burn-outs) ผสมเข้าไปในสารเซรามิก เช่น ชีลื้อย แนพทาซีน แวก (wax) แป้งมันฝรั่ง (potato strach) แป้งข้าวเจ้า (rice flour) เป็นต้น ซึ่งวิธีนี้เป็นวิธีหนึ่งในการผลิตเซรามิกโฟม (foam) โดยปริมาณและขนาดของสารเหล่านี้จะเป็นตัวกำหนดสัดส่วน ขนาด และการกระจายขนาดของรูพรุนของวัสดุที่ได้

Gel-cast foam เป็นเทคนิคใหม่ที่มีการนำมาใช้ผลิตเซรามิกชนิดพรุน วิธีนี้เป็นการทำให้เกิดโฟม (foaming) แก่สารละลายแขวนลอยเซรามิก (ceramic suspension) ซึ่งประกอบด้วยผงเซรามิก สารอินทรีย์โมโนเมอร์ (organic monomer) สารที่ทำให้เกิดโฟม (foaming agent) น้ำ และ สารช่วยการกระจายตัว (dispersant) ซึ่งหลังจากการโฟมมิ่งมีการเติมตัว surfactant และ ตัวเร่งปฏิกิริยา (Initiator, catalyst) ในการเกิดโพลีเมอร์ไรเซชัน (polymerization) ซึ่งผลจากการเกิดโพลีเมอร์ไรเซชันนี้ทำให้เกิดโครงสร้างภายในแบบตาข่ายเชื่อมโยงถึงกัน (cross-linked network) ทำให้โฟม เกิดการแข็งตัว (solidify) ได้เป็นโครงสร้างเจลมีรูพรุนที่แข็งแรง

Pilar กล่าวว่าวิธีนี้เป็นเทคนิคที่น่าสนใจอันเนื่องจากโครงสร้างที่แข็งแรงที่ได้จากกระบวนการดังกล่าวมาข้างต้น สามารถนำมาใช้กับผลิตสารเซรามิกชนิดพรุนได้หลายประเภท เช่น เซอร์โคเนีย อะลูมินา ดินที่ผ่านการแคลไซน์ (calcined clay) ไฮดรอกซีอะพาไทต์ เป็นต้น



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

2.2 ไฮดรอกซีอะพาไทต์ไบโอเซรามิก

2.2.1 ไฮดรอกซีอะพาไทต์เซรามิกชนิดพรุน

ไฮดรอกซีอะพาไทต์เซรามิกชนิดพรุนได้ถูกนำมาใช้งานทางการแพทย์ และได้มีงานวิจัยอย่างแพร่หลายในการใช้เป็นวัสดุปลูกฝังทดแทนกระดูกและฟัน โดยมีข้อดีกว่าแบบชิ้นงานที่เป็นเนื้อแน่น เนื่องจากโครงสร้างที่มีรูพรุนคล้ายกับกระดูกจริงซึ่งเนื้อเยื่อและเส้นเลือดสามารถเจริญเข้าไปได้ ทำให้เกิดการเชื่อมยึดที่แข็งแรงและการเข้ากันระหว่างวัสดุที่ปลูกฝังกับเนื้อเยื่อเดิมโดยรอบดีขึ้น ซึ่งเป็นการเพิ่มความแข็งแรงแก่ไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่ปลูกฝังนั้น อย่างไรก็ตามจากการรายงานการศึกษาที่ผ่านมาพบว่าขนาดรูพรุนของวัสดุที่จะนำมาปลูกฝังนั้นมีความสำคัญ ดังแสดงในตารางที่ 2-3 โดยในปี 1971 Hulbert และคณะได้รายงานว่าขนาดของรูพรุนที่เหมาะสมต่อการเจริญของเนื้อเยื่อและเส้นเลือดโดยรอบกระดูกนั้นควรมีค่าอย่างต่ำประมาณ 100 ไมครอน และขนาดมากกว่า 200 ไมครอนสำหรับการเหนี่ยวนำให้เกิดการสร้างกระดูก (osteoconduction) เนื่องจากไฮดรอกซีอะพาไทต์เป็นสารที่มีความเปราะ และโดยเฉพาะเมื่อมีรูพรุนซึ่งมีขนาดใหญ่ ความแข็งแรงก็จะต่ำ ดังนั้นไฮดรอกซีอะพาไทต์ชนิดพรุนจึงถูกใช้งานจำกัดในส่วนที่ไม่สามารถรับแรงกดมาก เช่น ใช้เติม (bone filler) หรือซ่อมแซมในส่วนของกระดูกที่เกิดการเสื่อมเสียหายหรือเป็นโรค²⁰

ตารางที่ 2-3 ช่วงขนาดของรูพรุนแบบต่อเนื่องที่จำเป็นต่อระบบต่างๆ

Tissue	Interconnection Pore Size Range
Mineralized Bone	100 μm
Osteoid	40-100 μm
Fibrous	5-15 μm

ไฮดรอกซีอะพาไทต์ชนิดพรุนที่ใช้ในทางการแพทย์นั้นมีทั้งแบบเป็นชิ้นงาน (bulk) หรือเป็นแกรนูล (granule) ซึ่งได้มีการศึกษาทดลองปลูกฝังในร่างกายส่วนต่างๆดังแสดงในตารางที่ 2-4 และการขึ้นรูปไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่มีรูพรุนนั้นสามารถทำได้หลายวิธีดังที่กล่าวไว้ในหัวข้อการขึ้นรูป ซึ่งขึ้นอยู่กับการเลือกให้เหมาะกับการนำไปใช้งานตลอดจนขนาดรูพรุนที่ต้องการ

Fabrizi 1994¹⁹ ได้รายงานว่าการอนุที่ที่เหมาะสมในการนำมาใช้ควรมี ปริมาตรทั้งหมดของรูพรุนใกล้เคียง 60% โดยมี macropore ในช่วง 150-300 ไมครอน และ micropore ขนาดน้อยกว่า 5 ไมครอน ในสัดส่วน 5 - 10 % และค่า specific surface area ประมาณ 0.5-0.7 m²/g

การใช้งานในรูปแบบอนุ เช่น cosmetic restoring, drug dispensers, restoring of bone part, liquid drainers เป็นต้น

ตารางที่ 2-4 การนำไฮดรอกซีอะพาไทต์ / สารแคลเซียมฟอสเฟต ชนิดพรุน ไปเป็นวัสดุปลูกฝังในส่วนต่างๆของร่างกาย²⁰

Material / Form	Porosity / Pore Size (μm)	Implantation / Species
HAp / granule	/2-10, 200-600	Soft tissue / dog
CP / bulk	50% / 800 – 1000	Alveolar ridge / dog
CP / bulk	/400 – 500	Alveolar ridge / dog
60%HAp + 40%CP/bulk	/400 – 600	Spine / human
HAp, CP/ bulk	60% / 200 – 400, 50-100	Cancellus bone / rabbit
HAp + CP /bulk	not given	Soft tissue / dog
CP /bulk	/100 –600	Cortical bone / dog
HAp / bulk	/200	Proximal & diaphseal Tibiae / rabbit
HAp / granule	57–71% / 30 –230	Mandibular bone / dog
HAp / bulk	65-75% / 260 – 600	Cancelus & cortical bones / dog
HAp / bulk	71 –83% /150	/ human
HAp / bulk	40% / 30 –300	cortical bone / rabbit
HAp / bulk	50-60% /190 –230	cortical bone / rat
HAp / bulk	not given	soft tissue / dog
HAp / bulk	not given	femoral condyle / rabbit
HAp / granule	not given	mandibular ramus / rat
HAp / granule	50 – 60% / 230	soft tissue / rat

2.2.2 สมบัติเชิงกลของไฮดรอกซีอะพาไทต์

ไฮดรอกซีอะพาไทต์เป็นสารประกอบแคลเซียมฟอสเฟตและจัดเป็นสารทางเซรามิกที่มีลักษณะของผลึกเป็น polycrystalline จึงทำให้มีสมบัติคือ มีความแข็ง (hard) ทนต่อแรงกด (compressive strength) แต่เปราะ (brittle) และมีสมบัติในด้าน tensile และ fracture toughness ต่ำ (fracture toughness ไม่เกิน $1.0 \text{ MPam}^{1/2}$ เมื่อเทียบกับกระดูกซึ่งมีค่า 2-12 ($\text{MPam}^{1/2}$) ซึ่งเป็นข้อด้อยและเป็นข้อจำกัดในการนำมาใช้เป็นวัสดุทดแทนกระดูก⁴ สมบัติทั่วไปที่สำคัญของไฮดรอกซีอะพาไทต์ดังแสดงในตารางที่ 2-5

ตารางที่ 2.5 สมบัติทั่วไปของไฮดรอกซีอะพาไทต์²¹

Property	Standard value	Remarks
Design density	3.16 g/cm^3	Ideal density, rarely achieved in practical application
Compressive strength	100.....200 MPa	
Bending strength	10 MPa max.	For high –density material
Modulus of Elasticity (MOE)	100 GPa max.	For high –density material
Hardness	500 HV	(Rec. standard value)
Thermal expansion	$11 * 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	
Melting point	1650°C	Decomposition!
Corrosion resistance		Best for Hydroxyapatite ceramic compared to other calcium phosphates when pH value increases

แคลเซียมฟอสเฟตเซรามิกที่ใช้กันในปัจจุบันมีสมบัติเชิงกลที่เป็นข้อจำกัดในด้านความแข็งแรงเนื่องจากมีความแตกต่างจากกระดูกในสมบัติ 4 อย่างคือ²² elastic modulus, ultimate strength, fatigue life และ mode of failure ซึ่งในตารางที่ 2-6 ได้แสดงให้เห็นถึงสมบัติเชิงกลของกระดูกและของแคลเซียมฟอสเฟตที่ใช้กันทั่วไป

ตารางที่ 2-6 สมบัติเชิงกลโดยทั่วไปของกระดูกและสารในระบบแคลเซียมฟอสเฟต²²

Material	Compressive strength (psi)*	Modulus (psi)*
Calcium Phosphates		
Dense	3 – 130	5 – 15
Porous	1 – 10	
Bone		
Cancellous	6 – 9	
Cortical	20	2

* 1 psi = 6.9×10^3 Pa

ไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่ใช้ทางการแพทย์มีทั้งแบบเป็นเนื้อแน่น (dense) หรือแบบที่มีรูพรุน ซึ่งในปี 1997 Suchanek⁴ และคณะได้รวบรวมและรายงานถึงสมบัติเชิงกลของไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่บริสุทธิ์ทั้งสองแบบจากงานวิจัยที่ผ่านมา ดังนี้

สำหรับไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่บริสุทธิ์แบบเนื้อแน่น

fracture toughness (K_{Ic}) 0.8-1.2 MPam^{1/2} (ค่าเฉลี่ย 1.0 MPam^{1/2}) ซึ่งค่าเฉลี่ยนี้จะลดลงเป็นเส้นตรงเมื่อ porosity เพิ่มขึ้น

fracture energy 2.3-20 J/m²

bending strength 38-250 MPa

compressive strength 120-900 MPa

tensile strength 38-300 MPa

จะเห็นว่าค่าต่างๆกระจายอยู่ในช่วงกว้าง ทั้งนี้เนื่องจากปัจจัยหลายอย่าง เช่น การมี microporosity, ขนาดของเกรน สิ่งเจือปน (impurity) และอื่นๆ

สำหรับสมบัติเชิงกลของไฮดรอกซีอะพาไทต์ชนิดพรุนที่สามารถใช้เป็นวัสดุทดแทนอยู่ในช่วงดังนี้

bending strength 2-11 MPa

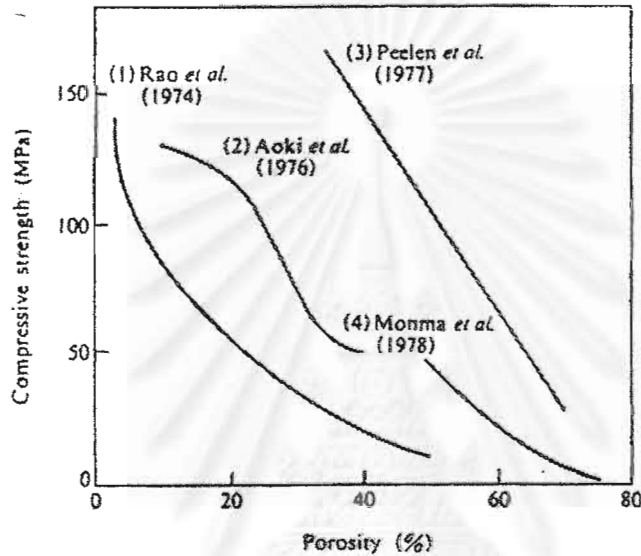
compressive strength 2-100 MPa

tensile strength 3 MPa

จากงานวิจัยที่ผ่านมาได้มีการศึกษาถึงสมบัติเชิงกลของวัสดุเซรามิกที่มีรูพรุน โดยความสัมพันธ์ระหว่างความพรุนตัวและรูปร่างของรูพรุนที่มีต่อสมบัติเชิงกล ซึ่งสมการโดยทั่วไปจะแสดงในรูปของฟังก์ชัน exponential ดังสมการข้างล่างนี้

$$(\text{property}) = (\text{property})_0 \exp(-bp)$$

และได้แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความพรุนตัวกับความแข็งแรงของไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่มีรูพรุน แสดงในรูปที่ 2-9



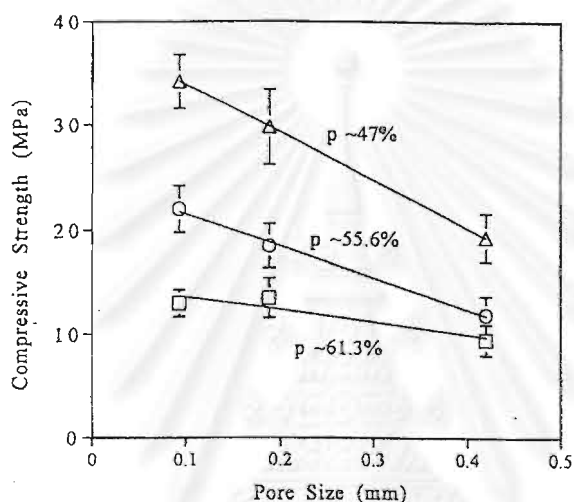
รูปที่ 2-9 ความสัมพันธ์ระหว่างค่า compressive strength กับ porosity ของไฮดรอกซีอะพาไทต์⁽¹⁾

จากภาพที่ 2-9 แสดงผลการทดลองของ Peelen (1977)¹ และคณะซึ่งแสดงค่า compressive strength ที่ค่อนข้างสูง (30 – 170 MPa) และค่า bending strength และ impact strength สูง เนื่องจากได้มีการควบคุมทั้งความพรุนตัวและขนาดของรูพรุน ซึ่งชิ้นงานนั้นมีรูพรุนขนาดใหญ่ (macropore) ในช่วง 150-250 ไมครอน และรูพรุนขนาดเล็ก (micropore) ในช่วง 0.5 – 1.5 ไมครอน

ส่วนผลการทดลองของ Monma (1978)¹ และคณะ ชิ้นงานไม่ได้ผ่านการเผาซินเทอร์ แต่เป็นชิ้นงานที่เกิดจาก hydrolysis – solidified มีค่า bending strength อยู่ในช่วง 2- 12 MPa

เมื่อไม่นานมานี้ Le Huec (1995)²³ และคณะได้ศึกษาผลของรูพรุนขนาดใหญ่และรูพรุนขนาดเล็ก ที่มีต่อค่า compressive ซึ่งจากผลการศึกษาพบว่า รูพรุนขนาดใหญ่มีผลต่อค่า compressive strength มากกว่ารูพรุนขนาดเล็ก โดยที่รูพรุนขนาดใหญ่จะทำให้ค่าความแข็งแรงตกลงอย่างรวดเร็วมากกว่า

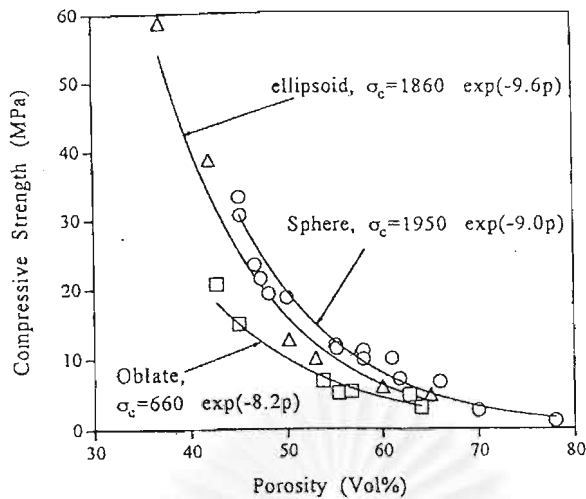
Liu (1997)²⁴ ได้ทำการศึกษาและยืนยันว่าฟังก์ชัน exponential สามารถใช้ได้กับไฮดรอกซีอะพาไทต์เซรามิกที่มีรูพรุนในช่วง 45 - 78% และรูพรุนมีขนาดใหญ่ประมาณ 100-400 ไมครอนได้ โดยที่ค่าความพรุนตัวต่างๆ ค่า compressive strength จะลดลงเกือบเป็นเส้นตรงตามรูพรุนขนาดใหญ่ที่มีขนาดเพิ่มขึ้น ดังแสดงในภาพที่ 2-10



รูปที่ 2-10 ความสัมพันธ์ของค่า compressive strength ของไฮดรอกซีอะพาไทต์ชนิดพรุนที่ลดลงเป็นเส้นตรงเมื่อขนาดของรูพรุนขนาดใหญ่เพิ่มขึ้น (p : porosity)

นอกจากความพรุนตัวและขนาดรูพรุนแล้ว ลักษณะรูปร่างของรูพรุน (pore geometry) ก็มีอิทธิพลต่อค่า compressive strength ซึ่งศึกษาโดย Rossi (1968) , Rice (1989)²⁰ ดังแสดงในรูปที่ 2-11

จากผลการทดลองพบว่า ไฮดรอกซีอะพาไทต์เซรามิกที่มีรูพรุนที่ประกอบด้วยรูพรุนลักษณะ oblate จะมีค่าความแข็งแรงต่ำกว่ารูปร่างแบบ ellipsoid หรือรูปร่างกลม นอกจากนี้รูพรุนที่มีรูปร่างกลมจะสามารถต้านทานต่อ stress ที่ได้รับดีกว่า และลักษณะรูพรุนเหล่านี้ขึ้นอยู่กับความดันที่ใช้ในการขึ้นรูป (กรณีขึ้นรูปแบบการอัด) ซึ่งจะเป็นตัวส่งผลต่อค่าความแข็งแรงของชิ้นงาน



รูปที่ 2-11 ความสัมพันธ์ระหว่าง compressive strength กับ porosity ของไฮดรอกซีอะพาไทต์ เซรามิกชนิดพูนที่ลักษณะรูปร่างของรูพูนที่แตกต่างกัน

2.2.3 การปรับปรุงสมบัติเชิงกลของไฮดรอกซีอะพาไทต์

เนื่องจากไฮดรอกซีอะพาไทต์มีสมบัติที่สามารถเข้ากันได้ดีกับร่างกาย แต่มีข้อจำกัดในด้านของสมบัติเชิงกลในการใช้งานทางการแพทย์ จึงได้มีงานวิจัยมากมายศึกษาเพื่อปรับปรุงสมบัติเชิงกลของไฮดรอกซีอะพาไทต์ด้วยกันหลายวิธี ให้สามารถนำไปใช้งานได้กว้างขึ้น เช่น การทำเป็นสารคอมโพสิตกับพอลิเมอร์ หรือสารเซรามิกชนิดอื่น เช่น เซอร์โคเนีย อะลูมินา ซิลิกอนคาร์ไบด์ ซึ่งอาจมีลักษณะเป็น fibers, whiskers, platelets⁴ หรือการเติมแก้วแคลเซียมฟอสเฟต หรือ bioactive glass เป็นตัวช่วยในการชินเทอร์ เนื่องจากแก้วในระบบ CaO-P₂O₅-Na₂O มีองค์ประกอบทางเคมีคล้ายคลึงกับแร่ธาตุที่เป็นส่วนประกอบของกระดูกซึ่งมีสมบัติที่สามารถเข้ากันได้กับร่างกายได้คือมี biocompatibility และ bioactivity นอกจากนี้ยังมีการนำไฮดรอกซีอะพาไทต์มาเคลือบ (coating) บนผิวโลหะหรือเซรามิกอื่นที่มีโครงสร้างเป็นรูพูน เช่น อลูมินา ด้วยเทคนิคต่างๆ เป็นต้น

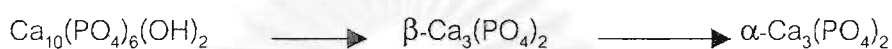
Kanazawa (1989)⁷ ได้รายงานว่าการเติมสารประกอบบางชนิดช่วยเพิ่มความแข็งแรงแก่ไฮดรอกซีอะพาไทต์ได้ โดยแก้วแคลเซียมฟอสเฟตเป็นสารที่ถูกนำมาเติมซึ่งให้ผลที่ดีต่อสมบัติเชิงกล เช่น ในปี 1984 Kondo และคณะ²⁶ เตรียม frit ที่ประกอบด้วย CaO-P₂O₅ และ P₂O₅ / metal oxide เติมในไฮดรอกซีอะพาไทต์ ซึ่ง frit ประกอบด้วย P₂O₅, CaO, BaO และ Al₂O₃ ใน

อัตราส่วน 46, 20, 32 และ 2 โมลเปอร์เซ็นต์ตามลำดับ เมาซินเทอร์ที่ 1250°C โดย frit จะเกิดการหลอมตัวที่อุณหภูมินี้และเกิดปฏิกิริยาที่ผิวของอนุภาคไฮดรอกซีอะพาไทต์ทำให้เกิดเฟสของ $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ซึ่งจะช่วยขัดขวางการโตของเกรน ตลอดจน BaO หรือ Al_2O_3 ปริมาณเล็กน้อยเข้าไปแทนที่ CaO ก็ช่วยยับยั้งการโตของเกรน ทำให้สมบัติเชิงกลดีขึ้นและค่า bending strength สูงถึง 205.8 MPa โดยเฟสของ $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ และ $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ที่เกิดขึ้นเนื่องจาก frit ที่เติมนี้อาจเกิดขึ้นเพียงเล็กน้อยก็จะช่วยในเรื่องของ bending strength แต่ถ้ามีเฟสของ $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ เกิดขึ้นมากเกินไปก็จะทำให้ค่า bending strength นั้นลดต่ำลงอย่างเห็นได้ชัด

ในปี 1993, Knowles และ Bonfield²⁷ ได้ทำการศึกษาผลของการเติมแก้วที่ประกอบด้วย $x\text{Na}_2\text{O}(1-x)\text{P}_2\text{O}_5$ และ $x\text{CaO}(1-x)\text{P}_2\text{O}_5$ ($x = 0.2, 0.3$ และ 0.5) ต่อผลของสมบัติเชิงกลเมื่อเติมลงในไฮดรอกซีอะพาไทต์ในสัดส่วน 2.5 และ 5% โดยน้ำหนัก ซึ่งจากการศึกษาพบว่าสัดส่วนและชนิดของแก้วที่เติมตลอดจนอุณหภูมิมีผลต่อการเปลี่ยนแปลงเฟส โดยที่แก้วชนิดที่มีโซเดียม (soda type) จะส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงเฟสได้มากกว่าเมื่อเทียบกับชนิดที่มีแคลเซียม (lime type) โดยพบว่าชนิดโซเดียมเมื่อเติม 2.5% ที่อุณหภูมิ 1200°C ทำให้เกิด $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิเป็น 1250°C ปริมาณเฟสของ $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ เพิ่มขึ้นในขณะที่เฟสของไฮดรอกซีอะพาไทต์ลดลง ซึ่งชี้ให้เห็นว่าเกิดการเปลี่ยนแปลงเฟส (inversion) ของไฮดรอกซีอะพาไทต์ไปเป็น $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ และ $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ในที่สุด และเมื่อเพิ่มการเติมเป็น 5% ยิ่งส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงเฟสมากขึ้นแม้ที่อุณหภูมิ 1200°C ซึ่งทำให้ปริมาณเฟสของไฮดรอกซีอะพาไทต์ลดต่ำลง และจะหายไปเหลือแต่เฟสของ $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ เมื่ออุณหภูมิสูงถึง 1350°C และได้กล่าวว่าเมื่อปริมาณของโซเดียมในแก้วสูงขึ้นจะเป็นตัวทำให้เฟสของ $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ มีความเสถียรและเกิดการเปลี่ยนเฟสไปเป็น $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ลดลงเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น สำหรับแก้วชนิดแคลเซียมเมื่อเติม 2.5% เฟสของไฮดรอกซีอะพาไทต์ยังคงสูงและเสถียรแม้ที่อุณหภูมิสูง แต่เมื่อเติมเป็น 5% ส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนเฟสไปเป็น $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ และ $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ สูงขึ้น เมื่ออุณหภูมิสูงกว่า 1200°C $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ เปลี่ยนไปเป็น $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ อย่างรวดเร็ว ซึ่งเป็นผลให้ค่า flexural strength ต่ำลง และค่า flexural strength จะต่ำลงสำหรับแก้วเกือบทุก compositions เมื่ออุณหภูมิสูง นอกจากนี้เมื่อองค์ประกอบของแก้วมีสัดส่วน Ca/P เข้าใกล้ไฮดรอกซีอะพาไทต์ (1.67) การเกิดการเปลี่ยนเฟสก็จะลดต่ำลง คือมีการเกิด $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ลดลง

ในปี 1995, Santos²⁹ และคณะได้ศึกษาการเติมแก้วฟอสเฟต และซิลิเกต 2.5 เปอร์เซ็นต์โดยมวลในไฮดรอกซีอะพาไทต์เพื่อเป็นตัวที่ทำให้เกิดเฟสของของเหลวในการซินเทอร์ ซึ่งแก้วประกอบด้วยออกไซด์เหล่านี้ คือ P_2O_5 , CaO, Na_2O , Al_2O_3 และ SiO_2 ผสมกัน 2, 3 หรือ 4 ตัว

จากการศึกษานี้พบว่า คอมโพสิตเหล่านี้มีค่า fracture toughness $1.1-1.2 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ซึ่งสูงกว่าไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่ซินเทอร์ถึง 2 เท่า ทั้งนี้อธิบายว่าเนื่องจากเกิด densification สูงเพราะเกิดจากเฟสของเหลว ซึ่งไปยับยั้งการโตของเกรนของไฮดรอกซีอะพาไทต์ และได้มีการนำไปศึกษาในระบบจำลองร่างกายพบว่าคอมโพสิตระหว่างไฮดรอกซีอะพาไทต์กับแก้วนี้สามารถให้อัตราการเกิดพันธะกับกระดูกสูงและช่วยให้เกิด bioactivity ดี เนื่องจากแก้วในระบบฟอสเฟตมีองค์ประกอบเคมีคล้ายกับส่วนของแร่ธาตุในกระดูกซึ่งสามารถที่จะเข้าร่วมกันในโครงสร้างจุลภาคของไฮดรอกซีอะพาไทต์โดย liquid phase process และจากการศึกษาการเปลี่ยนเฟสพบว่าเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นไฮดรอกซีอะพาไทต์นี้จะเปลี่ยนไป $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ และ $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ตามลำดับ



โดยปริมาณของไตรแคลเซียมฟอสเฟตที่เกิดขึ้นในโครงสร้างจุลภาคของชิ้นงานคอมโพสิตนี้ขึ้นอยู่กับองค์ประกอบทางเคมีของแก้วที่เติมในไฮดรอกซีอะพาไทต์ ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยอื่นๆที่ผ่านมา

Knowles (1994)²⁸ และ Lopes (1998)³⁰ ได้ศึกษาต่อมาซึ่งให้ผลในทำนองเดียวกัน คือ ศึกษาการเติมแก้วเพื่อช่วยในการซินเทอร์ ปรับปรุงสมบัติเชิงกลไฮดรอกซีอะพาไทต์ โดยแก้วเป็นตัวทำให้เกิดการเปลี่ยนเฟส ซึ่งอัตราการเปลี่ยนเฟสนี้ขึ้นอยู่กับองค์ประกอบหรือชนิดของแก้ว ตลอดจนปริมาณที่เติม และอุณหภูมิ อันจะส่งผลต่อสมบัติเชิงกล

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

2.2.3 ข้อมูลจากงานวิจัยเกี่ยวกับการขึ้นรูปไฮดรอกซีอะพาไทต์ชนิดพรุน

เนื่องจากไฮดรอกซีอะพาไทต์เซรามิกที่มีรูพรุนมีโครงสร้างคล้ายกับกระดูกจริง เหมาะต่อการนำมาใช้เป็นวัสดุทดแทนกระดูกและฟัน ซึ่งทางการแพทย์ได้ทดลองนำมาปลูกฝังในร่างกาย และนำมาใช้งานกันแพร่หลายมากขึ้นในการเป็นวัสดุเติมหรือทดแทนกระดูก โดยปริมาตรและขนาดรูพรุนตลอดจนความแข็งแรงที่เหมาะสมนับเป็นปัจจัยที่สำคัญในการนำไปใช้งาน ซึ่งทำให้การขึ้นรูปขึ้นงานพรุนที่ต้องการนั้นมีความซับซ้อน โดยที่สมบัติเหล่านี้สามารถควบคุมได้ด้วยเทคนิคที่ใช้ ดังนั้นจึงมีรายงานวิจัยมากมายเกี่ยวกับการศึกษาและพัฒนาวิธีการขึ้นรูปไฮดรอกซีอะพาไทต์เซรามิกชนิดพรุน ซึ่งเป็นข้อมูลเบื้องต้นที่ใช้เป็นแนวทางของงานวิจัยนี้

ในปี 1972 White²⁰ และคณะได้ใช้วิธีที่เรียกว่า replamine form เพื่อจำลองลักษณะโครงสร้างของปะการัง โดยการทำให้ hydrothermal treatment ปะการัง ให้เปลี่ยนแปลงไปเป็นไฮดรอกซีอะพาไทต์ ซึ่งยังคงลักษณะโครงสร้างที่เป็นรูพรุนต่อเนื่องและสม่ำเสมอจำนวนมากของปะการังไว้ ทั้งมีขนาดใหญ่พอสำหรับการเจริญของเนื้อเยื่อ ทั้งนี้ขนาดของรูพรุนขึ้นอยู่กับการเลือกชนิดของปะการังที่ใช้เป็นต้นแบบ

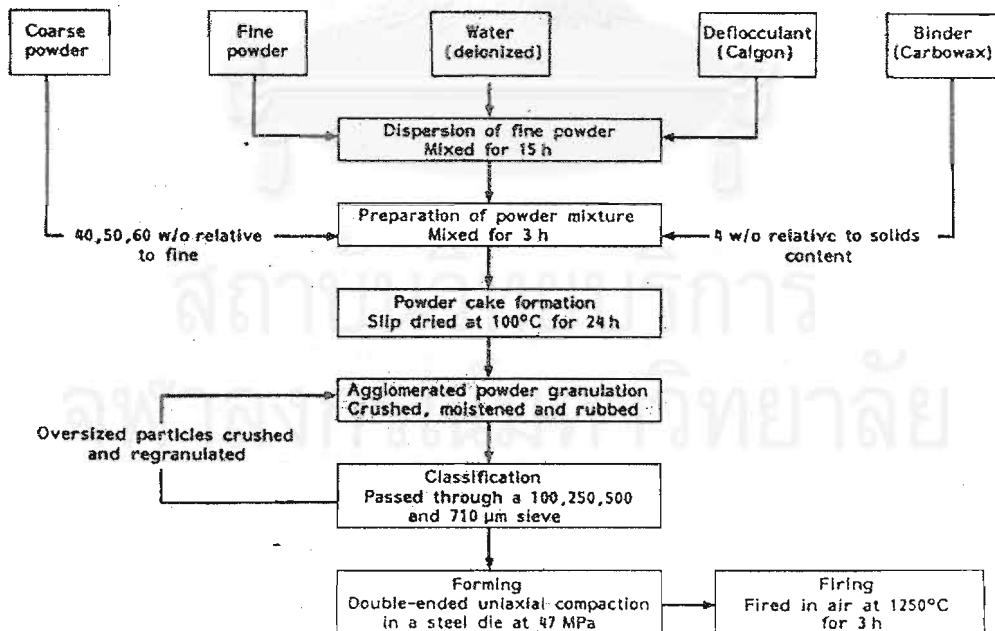
วิธี polymeric sponge เป็นการเคลือบผิวพวกเซลลูโลสพอลิเมอร์โฟมด้วยชั้นของเซรามิกสเลอรี ซึ่งโครงสร้างของเซรามิกชนิดพรุนที่ได้จะมีลักษณะจำลองหรือถอดแบบมาจากโครงสร้างของพอลิเมอร์โฟมนั้นหลังจากผ่านกระบวนการทางความร้อน โดยวิธีนี้สิ่งที่สำคัญคือการควบคุมสมบัติทาง rheology ของสเลอรีที่เตรียม ซึ่งประกอบไปด้วยสารเติมแต่งให้มีสมบัติที่ดีในการยึดติดระหว่างสารเซรามิกกับพอลิเมอร์โฟมนั้น และต้องให้ความแข็งแรงแก่โครงสร้างขึ้นงานด้วย

ในปี 1997 Shoufeng Yang³¹ และคณะเตรียมไฮดรอกซีอะพาไทต์เซรามิกที่มีรูพรุนด้วยวิธี polymeric sponge โดยเลือกใช้ polyurethane foam ที่มีขนาดของรูพรุนอยู่ในช่วง 300-800 ไมครอน จุ่มลงในสเลอรีของไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่เตรียมจากการสังเคราะห์ด้วยวิธี wet-chemical หลังจากนำไปผ่านกระบวนการทางความร้อน ซินเทอร์ที่ 1200 องศาเซลเซียส 3 ชั่วโมงในบรรยากาศที่มีความชื้น ขึ้นงานที่ได้มีความพรุนตัว (porosity) ประมาณ 10% ตรงบริเวณชั้นที่เป็นเนื้อแน่น และ 80% ตรงบริเวณชั้นที่มีรูพรุน โดยขนาดของรูพรุนของชั้นนี้เป็นรูพรุนขนาด macropore อยู่ในช่วง 200-500 ไมครอน และมีรูพรุนขนาด micropore เล็กน้อยที่มีขนาดเล็ก

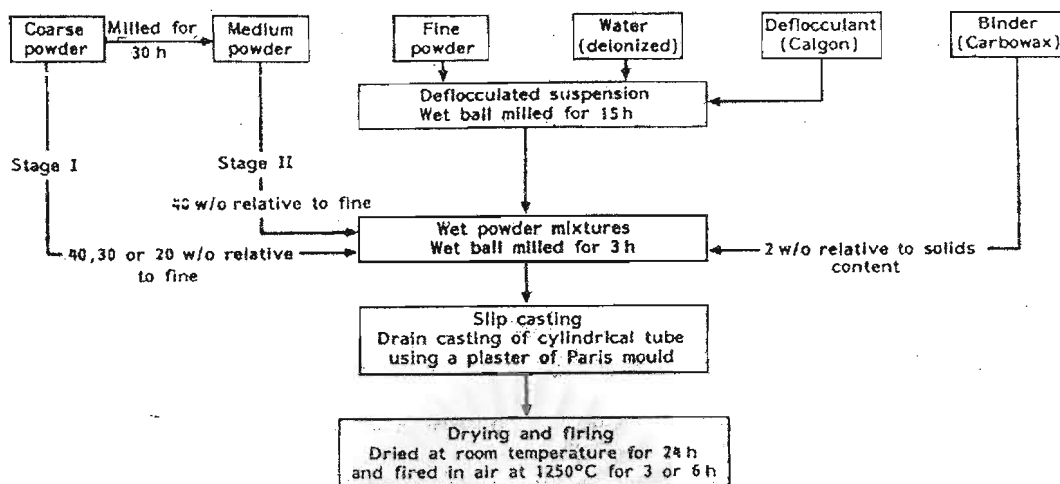
กว่า 10 ไมครอนอยู่บนผนังของชั้น macropore และในชั้นที่เนื้อแน่น ซึ่งขนาดของ macropore ที่ได้มีขนาดใหญ่เพียงพอต่อการเจริญของเนื้อเยื่อและกระดูก สามารถนำไปใช้ทางการแพทย์ได้

ในปีเดียวกันนี้ Huipin Yuan ³² และคณะ ได้เตรียมอะพาไทต์ที่มีรูพรุนด้วยวิธี foaming โดยการผสมผงของอะพาไทต์กับสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) ที่อุณหภูมิ 70-80°C ซึ่งานที่ได้ถูกนำไปเผาที่ 1100°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ผลจาก X-ray diffraction ได้ไฮดรอกซีอะพาไทต์บริสุทธิ์ และโครงสร้างของชิ้นงานที่มีรูพรุนที่ได้คือ มีทั้ง micropore และ macropore โดย micropore อยู่บนผิวหน้ารอบรูพรุน หลังจากนำชิ้นงานที่ได้ไปทดลองปลูกฝังในกระต่ายเป็นเวลา 6 เดือน พบว่าในรูพรุนส่วนใหญ่ของชิ้นงานมี fibrous tissue และ adipose tissue อยู่ ซึ่งแสดงให้เห็นว่าแคลเซียมฟอสเฟตเซรามิกที่สังเคราะห์ขึ้นสามารถเหนี่ยวนำให้เกิด osteogenesis ในกระต่ายได้ แต่เป็นไปด้วยอัตราการเกิดที่ช้าๆ

ในปี 1993 Shareef, Messer and Van Noort ³³ ได้ทำการศึกษาการขึ้นรูป ตรวจสอบลักษณะเฉพาะและการแตกหัก (fracture) ของไฮดรอกซีอะพาไทต์เซรามิกที่สามารถทำการตัดตกแต่งชิ้นงาน (machinable) ได้ โดยใช้วิธีขึ้นรูปด้วยการอัด (pressing) และการเทแบบ (slip casting) ซึ่งได้ใช้ส่วนผสมของอนุภาคทั้งขนาดหยาบ ปานกลาง และละเอียด ผสมกันในสัดส่วนต่างๆ ดังแสดงในแผนภูมิขั้นตอนการทดลองรูปที่ 2-12 และ 2-13



รูปที่ 2-12 ขั้นตอนการเตรียมชิ้นงานขึ้นรูปโดยการอัด



รูปที่ 2-13 ขั้นตอนการเตรียมชิ้นงานที่ขึ้นรูปโดยการเทแบบ

จากการทดลองนี้พบว่าทั้งสองวิธีสามารถให้โครงสร้างรูพรุนที่เป็น micropore แบบต่อเนื่องและสม่ำเสมอ และได้ไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่มีความบริสุทธิ์สูง โดยมีค่า tensile strength สูงสุดที่ได้เท่ากับ 37 MPa และ fracture toughness เท่ากับ $0.8 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ซึ่งชิ้นงานสามารถทำการตัดตกแต่งได้ด้วยเครื่องมือทางทันตแพทย์ แต่อย่างไรก็ตามค่าทั้งสองที่ได้ยังไม่สูงมากจึงมีข้อจำกัดคือ ชิ้นงานเหล่านี้สามารถใช้ได้ในงานที่รับค่า tensile stress ต่ำ เช่น ซ่อมแซม bone contour หรือ รากฟันจำลอง (tooth root replicas)

ปี 1994 Fabbri, Celotti และ Ravaglioli¹⁹ ได้ศึกษาการเตรียมไฮดรอกซีอะพาไทต์ในลักษณะของแกรนูลให้มีขนาด micropore, macropore รูปร่าง และการกระจายขนาดของรูพรุนที่เหมาะสมต่อการนำมาใช้งานทางการแพทย์ เนื่องจากปัจจัยต่างๆเหล่านี้มีผลต่อการเชื่อมต่อกับเนื้อเยื่อร่างกาย โดยในงานวิจัยนี้ได้เตรียมแกรนูลที่มีรูพรุนประมาณ 60% และลักษณะเป็นรูพรุนปิดและสามารถควบคุมขนาด และการกระจายขนาดของรูพรุนได้ โดยเตรียมจากไฮดรอกซีอะพาไทต์เกรดทางการแพทย์ เดิมสารอินทรีย์ (amino acid derivative) เป็นตัวประสาน ทำการร่อนอย่างต่อเนื่องที่อุณหภูมิประมาณ 80°C เพื่อให้เกิดเป็นส่วนผสมที่มีรูพรุน จากนั้นนำส่วนผสมที่ได้ไปทำเป็นแกรนูลทันทีด้วยกระบวนการ dripping ในไนโตรเจนเหลว ก็จะได้อนุภาคที่มีลักษณะกลม นำไปอบและทำการแยกขนาดด้วยตะแกรง (vibration screen) จากนั้นผ่านกระบวนการทางความร้อนที่อุณหภูมิ 1170 และ 1280°C แกรนูลที่ได้จากการเผาทั้งสองอุณหภูมิมีรูพรุนที่ไม่แตกต่างกันมาก แต่เฟสหลังการเผาที่ 1170°C จะให้ไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่มีความบริสุทธิ์สูงกว่าที่ 1280°C คือมีเฟสอื่นเช่น α และ $\beta - \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{O}$, $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ เกิดขึ้นน้อยกว่าคือ

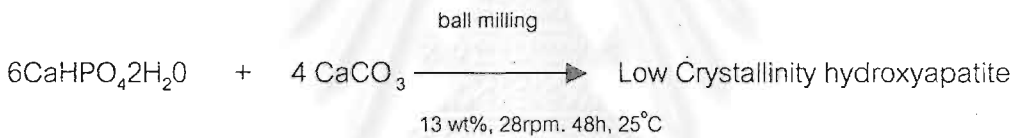
ประมาณ 2-20% และความบริสุทธิ์จะลดลงเมื่อเพิ่มเวลาในการเผาซินเทอร์ สำหรับที่ 1280 °C ประมาณ 25% และไม่ขึ้นกับช่วงเวลาในการซินเทอร์ แกรนูลที่ได้ถูกนำไปทดลองปลูกฝังในร่างกายเพื่อเปรียบเทียบสมบัติทางกายภาพและกับเกรดทางการค้าทั่วไป

ในปี 1995 Toriyama³⁴ ได้ทำงานวิจัยเกี่ยวกับการสังเคราะห์ไฮดรอกซีอะพาไทต์ด้วยวิธีที่เรียกว่า mechanochemical synthesis procedure (Kanazawa ได้ให้คำจำกัดความของคำว่า Mechanochemistry คือ ลักษณะทางกายภาพและทางเคมีของวัสดุของแข็งที่เปลี่ยนแปลงเนื่องจากการบด (crushing) การอัด (pressing) การรีด (rolling) หรือวิธีการทางกลอื่นๆ) โดยวิธีนี้ปฏิกิริยา mechanochemical ได้จากการผสมสเลอรีของ CaCO_3 กับ $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ในขวด teflon ปฏิกิริยาดังแสดงในสมการข้างล่าง

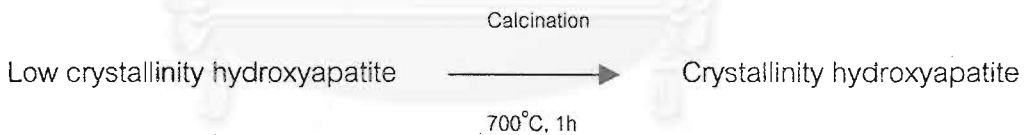
ปฏิกิริยารวมที่เกิดขึ้น :



ขั้นที่ 1 ปฏิกิริยา mechanochemical :



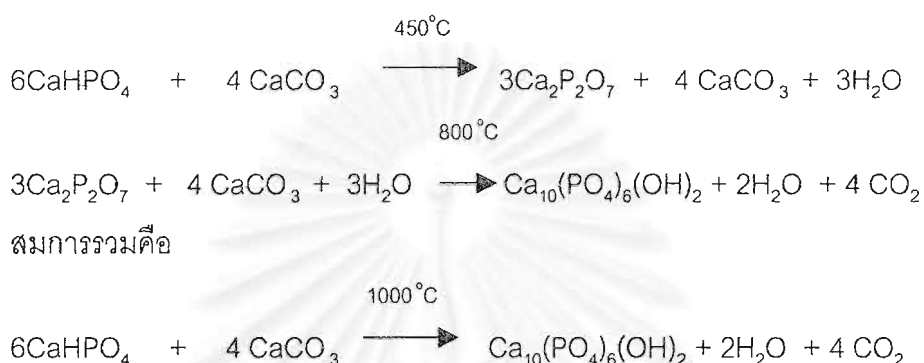
ขั้นที่ 2 Calcination



จากผลการทดลองสังเคราะห์ไฮดรอกซีอะพาไทต์ด้วยวิธีนี้ ไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่ได้นำมาผ่านการแคลไซน์ (calcine) ที่ 700°C 1 ชั่วโมง แล้วเตรียมเป็นสเลอรีโดยใช้ ammonium polymethacrylate 3% โดยน้ำหนัก เป็นสารช่วยกระจายตัว (defloculant) ขึ้นรูปโดยการเทแบบนำไปเผาที่ 1250 °C 1 ชั่วโมง ชิ้นงานที่ได้มีค่า flexural strength 157.2 MPa (bulk density 3.03 g/cm³) ซึ่งค่าที่ได้นี้สูงกว่าชิ้นงานที่เตรียมจากอนุภาคไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่ไม่ได้ผ่านการแคลไซน์และขึ้นรูปโดยวิธีการอัดประมาณ 50%

นอกจากนี้การเตรียมไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่มีรูพรุนสามารถเตรียมเป็นสเลอรีและขึ้นรูปเป็นแผ่นบาง (sheet) โดยวิธี tape casting มีความหนาในระดับ 150-200 ไมครอน และมีช่วงของ

ความพรุนตัวกว้างถึง 60% แต่ขนาดของรูพรุนที่ได้จำกัดอยู่ที่ขนาด micropore (1-3 ไมครอน) ซึ่งทำการศึกษาโดย Arita และคณะในปี 1995³⁵ โดยใช้ CaCO_3 เป็นตัวที่ทำให้เกิดก๊าซ ทำปฏิกิริยากับ dibasic calcium phosphates (CaHPO_4) ด้วยอัตราส่วน Ca / P ที่เหมาะสม แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1000°C ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาคือ ไฮดรอกซีอะพาไทต์ น้ำ และก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ โดยแสดงกระบวนการเปลี่ยนแปลง (transformation) ของสารตั้งต้นไปเป็น stoichiometric ไฮดรอกซีอะพาไทต์เป็น 2 ขั้นตอนดังปฏิกิริยา



จากปฏิกิริยาจะเห็นว่าเกิดน้ำและก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ขึ้น ซึ่งทั้งสองเฟสนี้เป็นตัวที่ทำให้เกิดรูหรือช่องว่างได้เป็นโครงสร้างที่เป็นรูพรุน โดยขนาดของรูพรุนนั้นสามารถควบคุมได้ด้วยขนาดอนุภาคของ CaCO_3 ซึ่งถ้ามีขนาดเล็กกว่าที่ได้ก็จะมีขนาดเล็ก นอกจากนี้สามารถผลิตให้เป็นชิ้นงานที่มีความหนามากขึ้นโดยการซ้อนเป็นชั้น (lamination) ได้ความหนาในระดับมิลลิเมตร และรูปร่างที่ซับซ้อนสามารถเตรียมได้โดยขึ้นรูปจากชิ้นงานที่ซ้อนเป็นชั้นนั้นก่อนการนำไปเผา

นอกจากวิธีนี้จะได้ชิ้นงานแผ่นบางที่มีรูพรุนแล้วสามารถเตรียมชิ้นงานที่เนื้อแน่นมีความหนาแน่นสูงได้ โดยการใส่สารตั้งต้น (CaHPO_4) ที่ผ่านการเผาแคลไซน์แล้วมาเตรียมสเลอรี หรือสามารถควบคุมความพรุนตัวหรือความหนาแน่นได้ตามที่ต้องการด้วยการผสมสารตั้งต้นที่ผ่านการแคลไซน์กับที่ไม่ผ่านการแคลไซน์ในสัดส่วนต่างกัน

วิธีที่น่าสนใจในการขึ้นรูปไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่มีรูพรุนอีกวิธีหนึ่ง คือ การผสมอนุภาคไฮดรอกซีอะพาไทต์หรือแคลเซียมฟอสเฟตกับอนุภาคของพอลิเมอร์ขนาดต่างๆ เพื่อเป็นตัวที่ทำให้เกิดรูพรุนในโครงสร้างที่ต้องการ อัดขึ้นรูปแบบที่ไม่ซับซ้อน เมื่อนำไปผ่านกระบวนการทางความร้อนเพื่อไล่สารพอลิเมอร์ เหลือโครงสร้างที่เป็นช่องว่างหรือรูพรุนที่มีรูปร่างเหมือนพอลิเมอร์นั้น

ในปี 1997 Dean-Mo Liu²⁴ ใช้หลักการดังกล่าวขึ้นรูปโดยการอัด (die-pressing) สามารถเตรียมไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่มีรูพรุนมีสัดส่วนปริมาตรของรูพรุนกระจายอยู่ในช่วง 33 ถึง

78 % โดยใช้สารพอลิเมอร์ชื่อ poly vinyl butyral (PVB) เป็นตัวที่ทำให้เกิดรูพรุนขนาดต่างๆกัน ในโครงสร้าง (pore-forming agent) ด้วยขนาดอนุภาค (93 ไมครอน 188 ไมครอน และ 420 ไมครอน) และสัดส่วนของพอลิเมอร์ (42-61%) นี้ที่ต่างกันเพื่อให้ได้ขนาดของ macropore ที่ต่างกัน โดยใช้แรงดันในการอัดที่ 27 และ 55 MPa จากผลการทดลองได้อธิบายว่า ขนาดของรูพรุนที่เกิดจากอนุภาค PVB เป็น macropore และรูปร่างเหมือนอนุภาคเริ่มต้นของ PVB นอกจากนี้ยังพบรูพรุนขนาด micropore เป็นรูพรุนที่ต่อเนื่องที่ผนังของส่วนที่เป็นเนื้อสาร (solid wall) มีขนาดในช่วง 1-5 และ 15 ไมครอน ซึ่งเป็นรูพรุนที่เกิดจาก densification ที่ยังไม่สมบูรณ์และมักจะพบเสมอในการซินเทอร์สารเซรามิกที่มีลักษณะเป็น polycrystalline และเมื่ออัดด้วยความดันที่สูงขึ้น ปริมาตร micropore ลดลง นอกจากนี้เวลาในการซินเทอร์ที่นานขึ้น ก็ช่วยกำจัด micropore แต่ก็ได้ไม่หมดในด้านสมบัติเชิงกลพบว่าค่า compressive strength ของชิ้นงานไฮดรอกซีอะพาไทต์มีรูพรุนที่ได้นั้นสัมพันธ์แบบ exponential กับปริมาตรของรูพรุน ดังสมการ

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-bp)$$

เมื่อ σ คือความแข็งแรงที่สัดส่วนปริมาตรของรูพรุนเท่ากับ p

σ_0 คือความแข็งแรงที่ความพรุนตัวเป็นศูนย์

b คือค่าคงที่ซึ่งสัมพันธ์กับลักษณะเฉพาะของรูพรุน

หรือค่า compressive strength ลดลงอย่างเป็นเส้นตรงตามขนาดของ macropore ที่เพิ่มขึ้น

นอกจากนี้ในปี 1998 Liu³⁶ ใช้หลักการเดียวกันนี้แต่เปลี่ยนวิธีการขึ้นรูปเป็น slip-casting โดยการเตรียมสเลอรีของไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่มีการควบคุม rheology และเติมอนุภาคพอลิเมอร์ที่ไม่ละลายน้ำ คือ polyvinyl butyral (PVB) ในสัดส่วนและขนาดที่ต่างกัน (0.188 ไมครอน และ 42 ไมครอน) ผสมในสเลอรีโดยให้เกิดการกระจายตัวในสเลอรีอย่างสม่ำเสมอ สเลอรีที่ใช้มีการไหลตัวที่ดี คือมีการปรับความหนืดให้เหมาะต่อการเทแบบแต่ยังคงสูงพอต่อการให้อนุภาคพอลิเมอร์กระจายลอยตัวอยู่ได้ และไม่ลอยขึ้นมาที่ผิวหน้าขณะเทแบบ หลังจากผ่านกระบวนการทางความร้อนได้โครงสร้างไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่มีรูพรุนมีความพรุนตัวอยู่ในช่วง 32 – 78% โดยรูพรุนขนาด macropore อยู่ในช่วง 160-200 ไมครอน และ micropore ที่มีลักษณะรูพรุนต่อเนื่องอยู่ในช่วง 2-20 ไมครอน ที่ผนังของ macropore ซึ่งลักษณะที่ได้คล้ายกับการขึ้นรูปโดยการอัดในงานวิจัยที่ผ่านมา และเมื่อนำชิ้นงานไปทดสอบสมบัติเชิงกล คือ flexural strength พบว่าค่าที่ได้จะต่ำลงเมื่อขนาดของ macropore เพิ่มขึ้น (สัมพันธ์กับขนาดของอนุภาค PVB) ซึ่งอธิบายได้ว่าสัมพันธ์กับทฤษฎี fracture theory ดังสมการ

$$\sigma_f = K / c^{1/2}$$

K คือ fracture toughness ของวัสดุ

c คือ ความยาวครึ่งหนึ่งของตำหนิ (defect)

จากสมการพบว่าค่า fracture strength (σ_f) เป็นสัดส่วนกลับกับขนาดของตำหนิ ซึ่งโดยลักษณะของ macropore ก็คือ macro defect ของวัสดุเซรามิกที่มีความเปราะ ดังนั้นยิ่งขนาดของ macropore ที่มีขนาดใหญ่ก็ส่งผลให้ค่าความแข็งแรงของชิ้นงานที่เปราะมีค่าลดต่ำลงมาก นอกจากนี้ความสัมพันธ์ระหว่างความพรุนตัวของชิ้นงานกับสมบัติเชิงกล ตลอดจนค่า young's modulus เป็นแบบ exponential function

Liu²⁴ ได้สรุปว่าวิธีทั้งสองข้างต้นสามารถผลิตไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่มีรูพรุนโดยที่มี macropores กระจายอย่างสม่ำเสมอและสามารถควบคุมให้ได้สมบัติทางความแข็งแรงที่เหมาะสมตลอดจนค่าความยืดหยุ่น (elasticity) ได้ด้วยการควบคุมขนาด การกระจายขนาด และปริมาณของพอลิเมอร์ที่ใช้เป็นตัวที่ทำให้เกิด macropore นั้น

ต่อมาในปี 1999 Vaz Lopes และ คณะ³⁷ ทำงานวิจัยเพื่อที่จะควบคุมรูพรุนของชิ้นงานที่ใช้เป็นวัสดุปลูกฝัง โดยการใช้วิธี multiple slip-casting เพื่อให้ได้ชิ้นงานสองชั้นที่มีขนาดของรูพรุนที่ต่างกัน โดยในชั้นนอกเป็นชั้นที่มีความพรุน โดยทำหน้าที่ให้เนื้อเยื่อสามารถเจริญเข้าไปได้ และควบคุมรูพรุนด้วยการเติมสารประกอบอินทรีย์ คือ polyvinyl polyacrylate เป็นตัวที่ทำให้เกิดรูพรุนเมื่อผ่านการเผาไล่ออกไป ส่วนชั้นข้างในเป็นชั้นที่เนื้อแน่นเนื่องจากการเติม lithium phosphate (Li_3PO_4) เป็นตัวช่วยในการเผาซินเทอ์ (sintering additive) ซึ่งจะทำให้ชิ้นงานที่ใช้ปลูกฝังนั้นแข็งแรง

การขึ้นรูปไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่มีรูพรุนโดยวิธี foaming ดังที่ได้กล่าวไปในหัวข้อการขึ้นรูป เป็นอีกวิธีหนึ่งที่น่าสนใจ ตัวอย่างเช่นงานวิจัยในปี 1999 โดย Engin³⁸ ได้ผลิตไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่มีรูพรุนโดยวิธีนี้ ด้วยการเตรียมสเลอ์ที่ประกอบด้วยผงไฮดรอกซีอะพาไทต์และ methyl cellulose ผสมให้เข้ากันสม่ำเสมอด้วยเครื่อง ultrasonic disruptor และทำการไล่ฟองก๊าซ อบสเลอ์ให้แห้งช้าๆในเตาอบที่อุณหภูมิในช่วง 50-90 °C ได้ชิ้นงานที่มีลักษณะเป็น cake ตัดให้ได้ขนาดที่ต้องการและนำไปเผาไล่สารอินทรีย์ จากนั้นเผาซินเทอ์ ชิ้นงานที่ได้มีความพรุนตัว 60-90% ขนาดของรูพรุน 100-250 ไมครอน โดยสามารถควบคุมความพรุนตัวได้ด้วยการเปลี่ยน

แปลงปริมาณและความเข้มข้นของ methyl cellulose ขึ้นงานถูกนำไปทดสอบด้วยวิธี three-point bending และให้ค่า fracture strengths อยู่ในช่วง 5-10 MPa

Yang และ Wang³⁹ ได้ศึกษาวิธีการขึ้นรูปไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่มีรูพรุน 3 วิธี คือ การอัดทิศทางเดียว (uniaxial pressing) การขึ้นรูปโดยการเทแบบ (slip casting) และ H₂O₂ foaming ในวิธีการอัดแบบทิศทางเดียว ได้ใช้ผงของพอลิเมอร์ เช่น polypropylene, starch, acrylic resin ผสมกับผงไฮดรอกซีอะพาไทต์ นำไปอัดขึ้นรูปมีรูปร่างเป็น discs จากนั้นเผาไล่พอลิเมอร์ วิธีการเทแบบ ใช้ผงไฮดรอกซีอะพาไทต์ผสมกับผงแป้ง (starch) ชนิดต่างๆ เช่น potato, wheat และ tapioca ในสัดส่วนต่างกัน เตรียมเป็นสเลอรีแล้วเทลงในโมลด์ที่เป็นยางซิลิโคน เพื่อให้เกิดการ consolidation จากนั้นผ่านกระบวนการความร้อนไล่พอลิเมอร์ ส่วนวิธี H₂O₂ foaming ใช้ H₂O₂ ที่ความเข้มข้น 6, 3 และ 1% โดยเติมผงไฮดรอกซีอะพาไทต์ต่างๆลงในสารละลาย H₂O₂ ซึ่งทำการผสมใน ultrasonic bath จากนั้นนำสเลอรีไปอบทันทีที่ 70°C จะได้ไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่มีรูพรุนหลังจากการเผาซินเทอร์ที่ 1200°C

จากผลการศึกษาการขึ้นรูปทั้ง 3 วิธีพบว่า วิธีการอัดและการเทแบบ สามารถควบคุมความพรุนตัวตลอดจนรูปร่างและขนาดของรูพรุนได้ด้วยสารพอลิเมอร์ที่เป็นตัวที่ทำให้เกิดรูพรุน (porosifier) เมื่อเผา ซึ่งสารพอลิเมอร์เหล่านี้จะเปลี่ยนแปลงไปเป็นรูพรุนที่มีลักษณะรูปร่างเดียวกัน โดยสัดส่วนของรูพรุนเปิดต่อรูพรุนทั้งหมดของชิ้นงานขึ้นรูปโดยการเทแบบสูงกว่าวิธีการอัด และจากวิธี H₂O₂ foaming พบว่าค่าความเข้มข้นของ H₂O₂ เกือบจะไม่มีผลต่อรูปร่างและขนาดของรูพรุน รูพรุนที่ได้มี aspect ratio ที่สูง และขนาดของรูพรุนมีขนาดสูงถึงประมาณ 1000 ไมครอน ซึ่งแสดงให้เห็นว่าการขึ้นรูปด้วยวิธีที่แตกต่างกันมีผลต่อลักษณะของรูพรุนที่แตกต่างกัน

จากการทดสอบ biaxial flexural strength (ASTM F394) ของชิ้นงานไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่ผ่านการเผา ชิ้นงานที่ขึ้นรูปโดยการอัดที่มีค่าความพรุนตัวในช่วง 14.2-52.2% มีค่าในช่วง 38-5.76 MPa ซึ่งพบว่าค่าความแข็งแรงนี้จะลดลงแบบ exponentially เมื่อชิ้นงานมีรูพรุนเพิ่มขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยที่ผ่านมา โดยที่นอกจากค่าความพรุนตัวจะเป็นปัจจัยที่มีผลอย่างมากต่อสมบัติเชิงกล รูปร่างและขนาดของรูพรุนก็มีผลสำคัญเช่นกัน ดังกล่าวในหัวข้อ 2.2.2

บทที่ 3

การทดลอง

3.1 วัตถุดิบและสารเคมี

วัตถุดิบ

ผลพลอยได้จากอุตสาหกรรมการสกัดเจลาตินจากกระดูกสัตว์มีส่วนประกอบทางเคมีและผลวิเคราะห์ XRD ดังในผลการทดลองหัวข้อ 4.1 ถูกนำมาใช้เป็นวัตถุดิบในการสังเคราะห์ไดแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮเดรต และไดแคลเซียมฟอสเฟตแอนไฮดรัส เพื่อใช้เป็นสารตั้งต้นในการเตรียมไฮดรอกซีอะพาไทต์

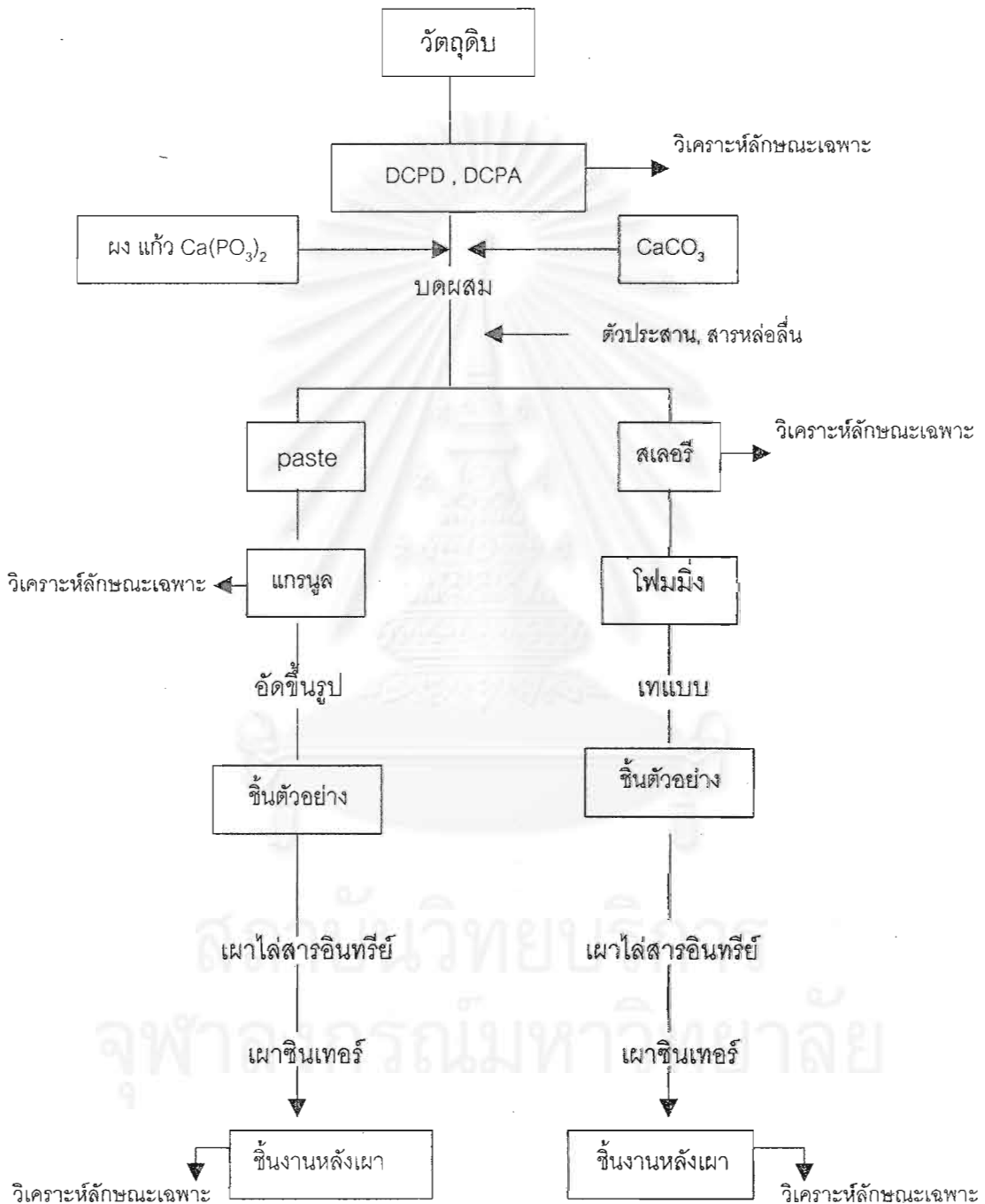
สารเคมีที่ใช้ ได้แก่

- กรดไนตริก (69.0 - 70.0% Actual Analysis, J.T Baker)
- สารละลายแอมโมเนีย (35% NH₃ , BDH AnalaR)
- อะซีโตน (Actual Analysis. J.T. Baker)
- แคลเซียมคาร์บอเนต (>99%, Fluka)
- ไมโนแคลเซียมฟอสเฟตโมโนไฮเดรต (Ca(H₂PO₄)₂·H₂O, Riedel-de-Haen AG)
- สารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (เข้มข้น35%)
- dispex N40 (Ammonium salt of polycarboxylic acid)
- โพลีไวนิลไพร์โรโดน (PVP, MW 40000)
- โพลีไวนิลแอลกอฮอล์ (PVA, MW 115,000, degree of hydrolysis 87%, BDH)
- แคลเซียมสเตรเท (Formosa Organic Chemical Industry Co.,Ltd)
- โพลีเอทิลีนไกลคอล (granule, MW 4000)

สถาบันวิจัยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

3.2 วิธีการทดลอง

วิธีการทดลองได้แยกออกเป็นขั้นตอนต่างๆและได้นำเสนอเป็นแผนภูมิโดยสรุปดังนี้



รูปที่ 3-1 ขั้นตอนการทดลองโดยสรุป

3.2.1 การสังเคราะห์ไดแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮเดรต (DCPD) และไดแคลเซียมฟอสเฟตแอนไฮดรัส (DCPA)

ไดแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮเดรต (DCPD) และไดแคลเซียมฟอสเฟตแอนไฮดรัส (DCPA) สังเคราะห์โดยนำวัตถุดิบที่ร้อนผ่านตะแกรงขนาด 140 เมชมาละลายในกรดไนตริกและตกตะกอนด้วยแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ ตามวิธีของ สุภาสิณี (1999) มีขั้นตอนดังที่สรุปเป็นแผนภูมิในรูปที่ 3-2



รูปที่ 3-2 ขั้นตอนการเตรียม DCPD และ DCPA

3.2.2 การเตรียมแก้วแคลเซียมเมตะฟอสเฟต

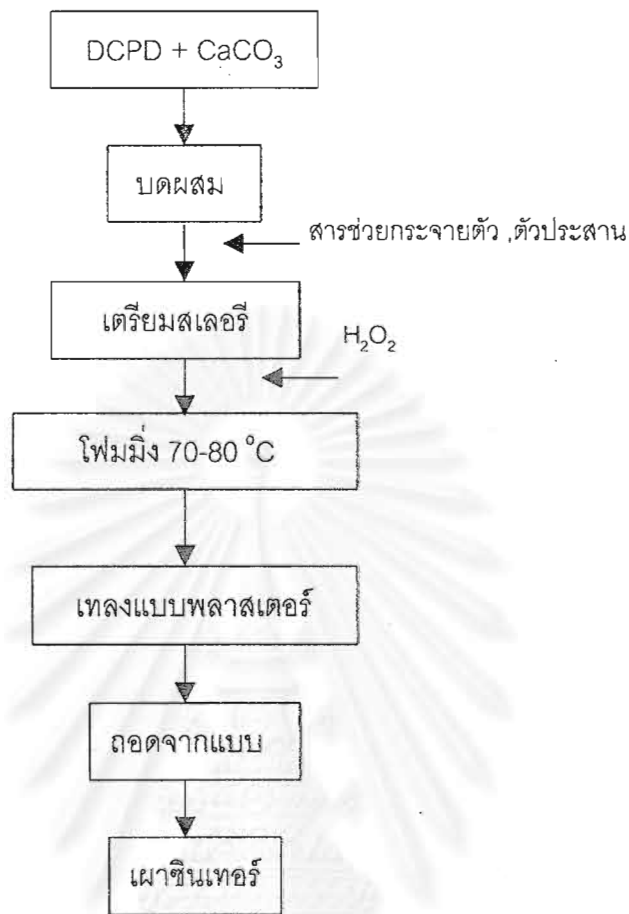
วิธีการเตรียมตามวิธีของ นฤมล (1996) แต่ในงานวิจัยนี้เริ่มจากโมโนแคลเซียมฟอสเฟต โมโนไฮเดรต ($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) โดยนำไปอบที่ 100 องศาเซลเซียสเพื่อไล่ความชื้น ก่อนนำไปแคลไซน์ในถ้วยพลาสติกนัม ที่ 550 องศาเซลเซียส และแช่ไว้ 2 ชั่วโมงที่อุณหภูมินี้ จากนั้นนำไปหลอมในถ้วยพลาสติกนัมที่อุณหภูมิ 1050 องศาเซลเซียสและแช่ไว้ที่อุณหภูมินี้ 2.5 ชั่วโมงแล้วนำออกจากเตาหลงในโมลแกรไฟต์เพื่อให้เย็นทันทีแก้วจะแตก แล้วนำไปบด ร่อนผ่านตะแกรงเบอร์ 200 เมช (75 ไมครอน)

3.2.3 การขึ้นรูปชิ้นงาน

ในการทดลองนี้ได้ทำการขึ้นรูปรวม 2 วิธี ดังนี้

การขึ้นรูปโดยการเทแบบ (Slip casting)

เริ่มจากการเตรียมสเลอรี โดยการบดผสมไดแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮเดรตกับแคลเซียมคาร์บอเนตในอัตราส่วนที่ใกล้เคียงสตอยชิโอเมตริกไฮดรอกซีอะพาไทต์ (Stoichiometric hydroxyapatite) เพื่อหลีกเลี่ยงการแยกออกมาเป็นเฟลสิสระของ CaO (ในงานวิจัยนี้ใช้ที่ Ca/P ประมาณ 1.63) แล้วนำมาเตรียมเป็นสเลอรีโดยผสมกับน้ำที่ความเข้มข้นของของแข็ง 60 เปอร์เซ็นต์โดยมวล กวนให้เข้ากันจากนั้นเติมสารที่ช่วยให้เกิดการกระจายตัว ได้แก่ dispex N40 แล้ววัดความหนืดเมื่อปริมาณสารช่วยกระจายตัวเพิ่มขึ้น (defloculation curve) ด้วยเครื่อง Rotational Brookfield Viscometer (model RVTD AO 4184, spindle no.4) ที่ความเร็วรอบ 50 รอบต่อนาที เพื่อหาปริมาณสารที่ให้เกิดการกระจายตัวดีที่สุด แล้วเติม PVP (1เปอร์เซ็นต์ โดยมวล) ช่วยให้ความแข็งแรงแก่ชิ้นงานที่ขึ้นรูป บันผสมรวมกัน เมื่อได้สเลอรีที่ดีแล้วทำโพนมิ่งด้วยการเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (ความเข้มข้น 35 เปอร์เซ็นต์) 10 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตรในสเลอรี จากนั้นนำไปเข้าอัลตราโซนิกและโพนมิ่งที่อุณหภูมิ 70-80 องศาเซลเซียสประมาณ 20-25 นาที แล้วเทลงแบบพลาสติกเทอร์ทันที่ เมื่อเริ่มแห้งแล้วถอดจากแบบ นำไปเผาซินเทอร์ที่ 1200 องศาเซลเซียส



รูปที่ 3-3 ขั้นตอนการเตรียมชิ้นงานโดยการเทแบบ

การขึ้นรูปโดยการอัด (uniaxial pressing)

- การเตรียมเม็ดแกรนูล

นำ DCPA หรือ DCPD มาบดผสมรวมกับแคลเซียมคาร์บอเนตในอัตราส่วนที่ทำให้เกิดไฮดรอกซีอะพาไทต์ เติมแก้วแคลเซียมเมตาฟอสเฟต 0 และ 5% โดยมวล, Ca-Stearate 0.5% โดยมวล เพื่อเป็นสารช่วยหล่อลื่น หลังจากบดผสมส่วนผสมดังกล่าวใน planetary mill เพื่อให้ส่วนผสมสม่ำเสมอแล้วนำมาบดให้อนุภาคเกิดการกระจายอีกครั้งในโถง จากนั้นเติม PVA 1.2% โดยมวลของสารเป็นตัว binder (ใช้ PVA ในรูปสารละลายความเข้มข้น 6% โดยมวล และมี PEG 25% โดยมวลของ PVA เป็น plasticizer และ foamer) เมื่อเตรียมได้เป็นลักษณะคล้าย paste นำไปทำการเตรียมเป็นเม็ดแกรนูลโดยการคัดขนาดด้วยการร่อนผ่านตะแกรงอัตราส่วน

ขนาดแกรนูลดังนี้ ผ่านเบอร์ 35เมช (500 ไมครอน) ค้างที่ 50เมช (300 ไมครอน) 90 เปอร์เซ็นต์ โดยมวล และผ่านเบอร์ 50 เมช ค้างที่ 140 เมช (105 ไมครอน) 10 เปอร์เซ็นต์โดยมวล แกรนูลของ paste ที่ได้ใส่ถุงพลาสติกปิดให้แน่นหมักไว้ 2 วันเพื่อคุมความชื้นให้ความชื้นกระจายสม่ำเสมอ โดยคุมความชื้นอยู่ในช่วง 5 -12% และนำไปทำการศึกษสมบัติแกรนูลก่อนการขึ้นรูปดังในหัวข้อ 4.3

- การขึ้นรูปชิ้นงาน

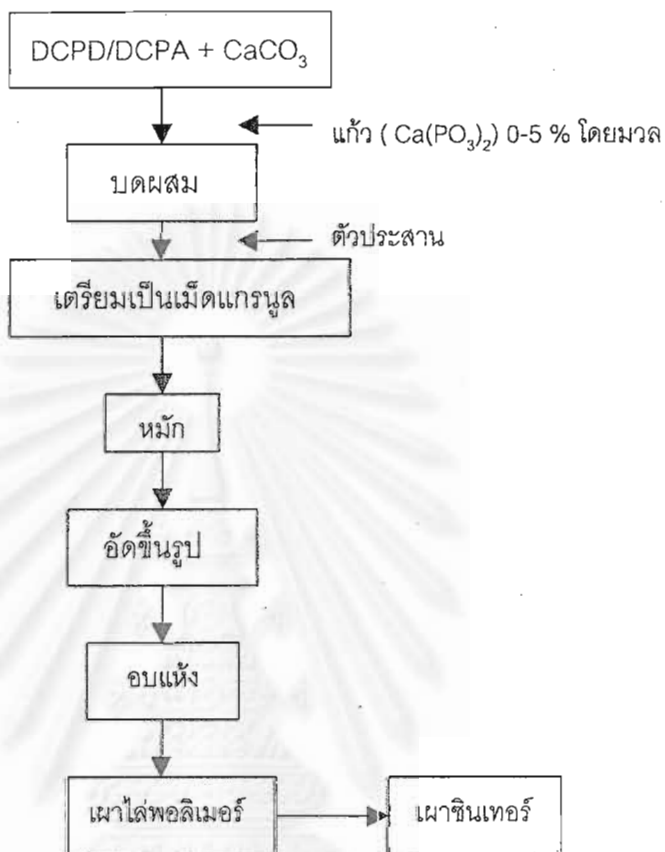
แกรนูลของ paste ที่ควบคุมความชื้นและผ่านการหมักมาแล้ว นำมาทำการอัดขึ้นรูปด้วยเครื่องอัดไฮดรอลิก (Hydraulic pressing machine , ENERPAX model no. ESE-373-00 SEFS 20) ในแบบพิมพ์ที่ทำด้วยสแตนเลส (stainless die) (รูปที่ 3-5)

ในกรณีที่ต้องการรูพรุนขนาดใหญ่ (มากกว่า 100 ไมครอน) ทำโดยการเติมแกรนูล PEG มีลักษณะรูปร่างกลมคัตขนาดโดยร่อนผ่านตะแกรงเบอร์ 50 เมช ค้าง 100 เมช (ขนาดอยู่ในช่วง 150 -300 ไมครอน ดังแสดงในรูปที่4-6) ผสมกับแกรนูลของ paste ก่อนนำไปอัด โดยงานวิจัยนี้ทำการขึ้นรูปชิ้นงานเป็น 2 ลักษณะ(รูปที่ 3-6) เพื่อทดสอบสมบัติเชิงกลที่ต่างกัน ดังนี้

ทดสอบความแข็งแรงอัด (compressive strength) ชิ้นงานเป็นแท่งทรงกระบอก ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 6.5 มิลลิเมตร และอัดขึ้นรูปให้มีขนาดอัตราส่วนเส้นผ่านศูนย์กลางต่อความยาวชิ้นงาน ประมาณ 1.9-2.0 ตามมาตรฐานการทดสอบ compressive strength ทั่วไป⁴¹ แรงดันที่ใช้ในการอัดได้แก่ 59 MPa (0.2 ตัน) และ 118.12 MPa (0.4 ตัน)

ทดสอบความแข็งแรงดัด (flexural strength) ชิ้นงานเป็นแท่งสี่เหลี่ยมขนาดประมาณ $4.4 * 4 * 44$ มิลลิเมตร³ (วิธีทดสอบตามมาตรฐาน ASTM C1161-94 Reapproved 1196) แรงดันที่ใช้ในการอัด ได้แก่ 50.1 MPa (0.9 ตัน) , 66.8 MPa (1.2 ตัน) และ 83.5 MPa (1.5 ตัน)

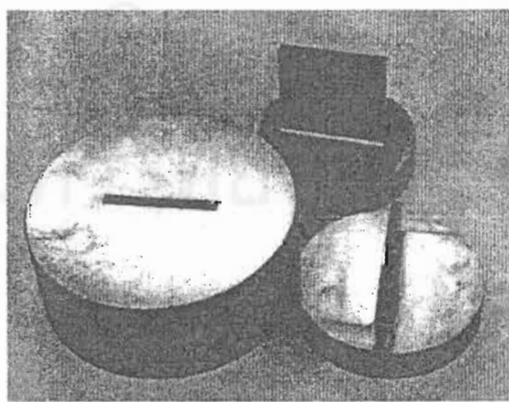
ในการอัดชิ้นงานแต่ละชิ้นจะทำการอัด 2 จังหวะ คือ ในครั้งแรกจะอัดถึงแรงดันประมาณ 80% ของแรงดันที่ต้องการค้างไว้ประมาณ 15 วินาทีแล้วปล่อย เริ่มอัดใหม่อีกครั้งถึงความดันที่ต้องการในครั้งเดียว



รูปที่ 3-4 ขั้นตอนการเตรียมชิ้นงานโดยการอัดขึ้นรูป



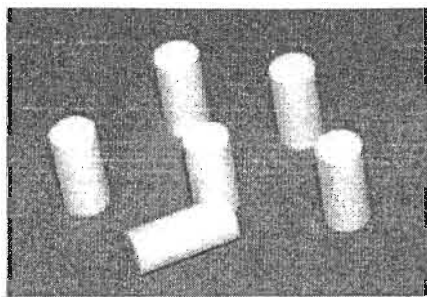
(ก)



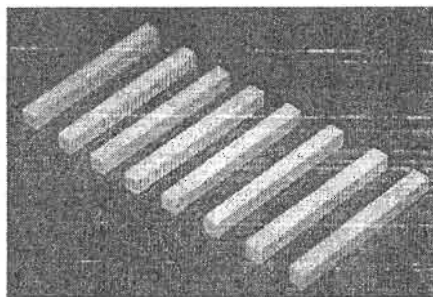
(ข)

รูปที่ 3-5 แบบพิมพ์ (die) โลหะที่ใช้อัดขึ้นรูป

(ก) ทดสอบ compressive strength (ข) ทดสอบ flexural strength



(ก)



(ข)

รูปที่ 3-6 ชิ้นงานที่ขึ้นรูปโดยการอัด

(ก) ชิ้นงานทดสอบ compressive strength

(ข) ชิ้นงานทดสอบ flexural strength

- การเผาไล่สารอินทรีย์และเผาซินเทอร์ชิ้นงาน

ชิ้นงานที่ผ่านการขึ้นรูปนำไปอบในเตาอบที่ 80 องศาเซลเซียส 24 ชม. แล้วนำไปเผาในเตาไฟฟ้า (Vecstar furnace, VF2/Prog) ไล่สารอินทรีย์ที่เป็นตัวประสานถึงอุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส ด้วยอัตรา 2 องศาเซลเซียสต่อนาที แช่วั 2 ชม. จากนั้นใช้อัตรา 3 องศาเซลเซียสต่อนาทีถึง 850 องศาเซลเซียส (อุณหภูมิที่ CaCO_3 สลายตัวและเกิด CO_2) แช่วั 1 ชม. และเพิ่มอุณหภูมิถึง 1200 และ 1250 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราเดิมและเผาแช่วั 2 ชม.

ในกรณีที่มีการเติม PEG ในขั้นการเผาไล่สารอินทรีย์จะมีการควบคุมการเผาเพิ่มขึ้นอีก 1 ชั้น คือ ใช้อัตราการเผา 1 องศาเซลเซียสต่อนาที ในช่วงอุณหภูมิ 200- 550 องศาเซลเซียส และเพิ่มการเผาแช่วัที่อุณหภูมิ 410 องศาเซลเซียส 2 ชม. ซึ่งอุณหภูมิช่วงนี้พิจารณาจากปฏิกิริยาการเผาไหม้ของสารอินทรีย์ และ PEG ที่ใช้ ซึ่งแสดงใน DTA curve รูปที่ 4-7

3.2.4 การวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะและทดสอบสมบัติเชิงกล

สรุปลักษณะเฉพาะ สมบัติเชิงกลและวิธีการที่ศึกษาดังต่อไปนี้

ตัวอย่าง	ลักษณะเฉพาะ/สมบัติเชิงกล	วิธีการ/เครื่องมือ
วัตถุดิบ	- เฟส - รูปร่าง ขนาดอนุภาค	- X-ray diffractometer, XRD* (PHILIPS PW1390/10) - Scanning electron microscopy, SEM (JOEL: JSM-6400)
CaCO ₃	- การกระจายขนาดอนุภาค - รูปร่าง ขนาดอนุภาค	- Centifugal Particle Size Analyzer (Shimadzu SA-C'P2)) - SEM (JOEL JSM-6400)
PEG แกรนูล	- การเปลี่ยนแปลงเชิงความร้อน - ขนาด รูปร่าง	- Differential Thermal Analysis Thermal Gravimetry ,DTA, TG (NETZSCH STA 409) - Stereo microscope
DCPD, DCPA	- เฟส - รูปร่าง ขนาดอนุภาค องค์ประกอบเคมี	- XRD* - Centifugal Particle Size Analyzer - SEM (JOEL JSM-5410LV) - Inductively Couple Plasma , ICP (Mineral Assay and Services)
แก้ว Ca(PO ₃) ₂	- เฟส	- XRD*

ตัวอย่าง	ลักษณะเฉพาะ/สมบัติเชิงกล	วิธีการ/เครื่องมือ
ขึ้นงานขึ้นรูปโดย	- เฟส	-XRD*
การเทแบบหลัง	- โครงสร้างจุลภาค	- SEM (JOEL: JSM-6400)
การขึ้นเทอร์		
เม็ดแกรนูลก่อนการ	-ขนาด รูปร่าง	- stereo microscope
การขึ้นเทอร์	-Flow rate	- ASTM B213-90 (ภาคผนวก ง)
	-Filled density	- ASTM B212-89 (ภาคผนวก จ)
	-Tap density	- ASTM B527-93 (ภาคผนวก ฉ)
เม็ดแกรนูลหลังการขึ้นเทอร์	-เฟส	- XRD**
	-โครงสร้างจุลภาค	- SEM (JOEL: JSM-5410LV)
ขึ้นงานขึ้นรูปโดยการอัด	- bulk density,	- ASTM C20 80a
หลังการขึ้นเทอร์	% porosity	(ภาคผนวก ซ)
	- เฟส	- XRD**
	- ฟังก์ชันนัลกรุป	- Fourier-Transform Infrared Spectrometer , FT-IR (Perkin Elmer 1760X)
	- ขนาด และ การกระจายขนาดรูพรุน	- mercury porosimetry (Micromeritic9320)
	- ขนาด รูปร่างรูพรุน และโครงสร้างจุลภาค	- SEM (JOEL :JSM-5410LV)
	- สมบัติเชิงกล	-Hounsfield (HIOKM/523)
	-compressive strength	
	- flexural strength	- ASTM C1161-94 (ภาคผนวก ซ)

* 2 θ 4-20 $^{\circ}$ Range 4*10² c/s, Scanning Speed 2 $^{\circ}$ /min, time constant 1 sec

** 2 θ 4-20 $^{\circ}$ step angle 0.02 $^{\circ}$, count time 0.6 sec. CuK $_{\alpha}$ radiation $\lambda = 1.5405$

บทที่ 4

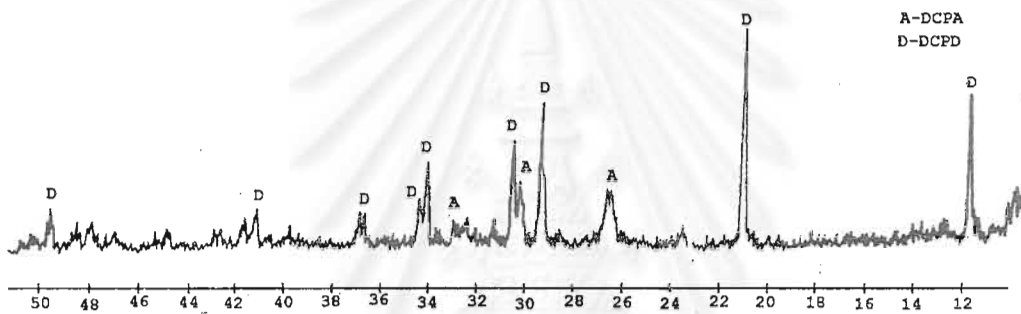
ผลและวิเคราะห์ผลการทดลอง

4.1 ผลการตรวจวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะวัตถุบิ สารตั้งต้น

4.1.1 วัตถุบิจากอุตสาหกรรมสกัดเจลาตินจากกระดูก

- เฟส

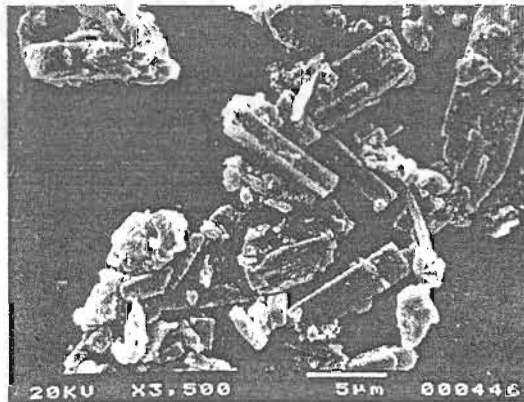
นำวัตถุบิซึ่งมีลักษณะเป็นผงสีน้ำตาลอ่อนไปตรวจวิเคราะห์เฟสด้วย XRD แสดงในรูปที่ 4-1 พบว่าพีก (peak) ที่เกิดขึ้นตรงกับการวัดมาตรฐาน JCPDS (ภาคผนวก ก.) ของ DCPD (09-0077) และมี DCPA (09-0080)ปนอยู่



รูปที่ 4-1 ผลวิเคราะห์ XRD ของวัตถุบิ

- รูปร่าง และขนาดอนุภาค

นำวัตถุบินี้ไปทำให้กระจายตัวในน้ำกลั่น แล้วนำไปศึกษาด้วย SEM พบว่าอนุภาคมีลักษณะเป็นแท่ง (bar-like particles) แสดงดังรูปที่ 4-2

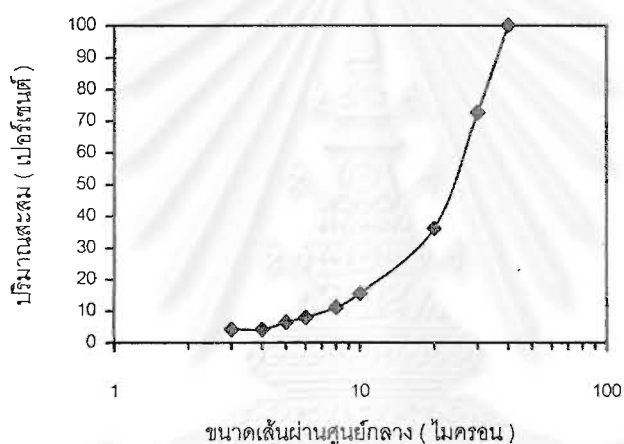


รูปที่ 4-2 ภาพถ่าย SEM ของวัตถุบิ

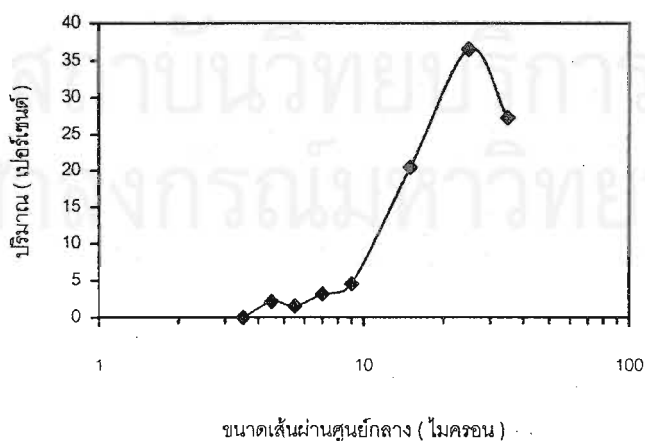
4.1.2 แคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO_3)

- ขนาด การกระจายขนาดอนุภาค และรูปร่างอนุภาค

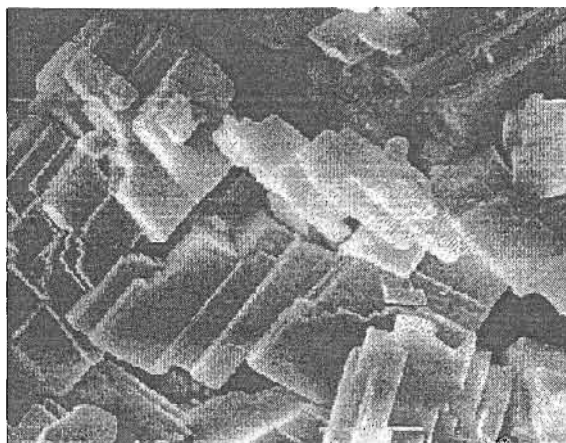
น้ำ CaCO_3 ไปศึกษาการกระจายขนาดอนุภาคด้วยเครื่อง Centrifugal Particle Size Analyzer (Shimadzu SA-CP2) ผลการวิเคราะห์ แสดงในรูปที่ 4-3 และ 4-4 พบว่า ขนาดอนุภาค อยู่ในช่วงตั้งแต่ 3-40 ไมครอน โดยปริมาณส่วนใหญ่ (ประมาณ 36.5 เปอร์เซ็นต์) อยู่ที่ขนาดประมาณ 25 ไมครอน และจกกราฟปริมาณสะสมที่ 50 เปอร์เซ็นต์อยู่ที่ขนาด 25 ไมครอน เมื่อนำ CaCO_3 ไปศึกษาด้วย SEM (รูปที่ 4-5) พบว่าลักษณะอนุภาคเป็นผลึกสี่เหลี่ยมแบน (prismatic) ในระบบ rhombohedral เก้าข้อกัน และมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยประมาณ 20 ไมครอน



รูปที่ 4-3 การกระจายขนาดอนุภาคแบบสะสมของ CaCO_3



รูปที่ 4-4 การกระจายขนาดอนุภาคของ CaCO_3

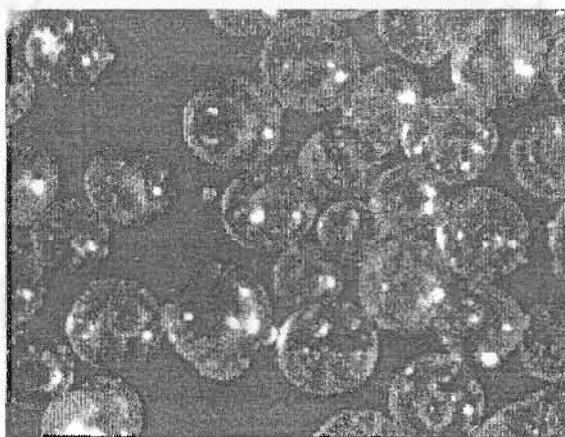
10 μm รูปที่ 4-5 ภาพถ่ายจาก SEM ของ CaCO_3

4.1.3 โพลีเอทิลีนไกลคอล (PEG)

สูตรเคมี $\text{H}(\text{OCH}_2\text{-CH}_2)_n\text{OH}$

- ลักษณะรูปร่าง

นำ PEG ที่ผ่านการคัดขนาดด้วยตะแกรง ไปศึกษาขนาดและลักษณะรูปร่างด้วยกล้อง stereo microscope แสดงดังรูปที่ 4-6 จากรูปจะเห็นว่าลักษณะรูปร่างของ PEG เป็นเม็ดกลมใสมีขนาดอยู่ในช่วง 150-300 ไมครอน

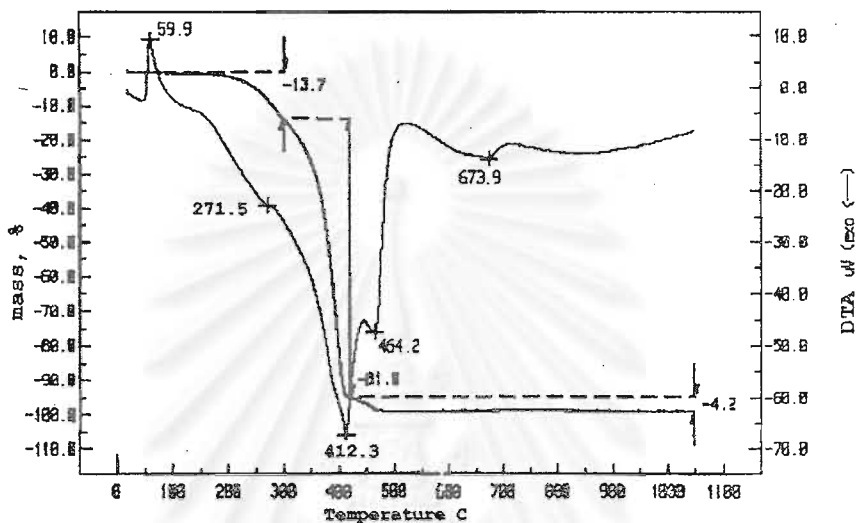


1 mm

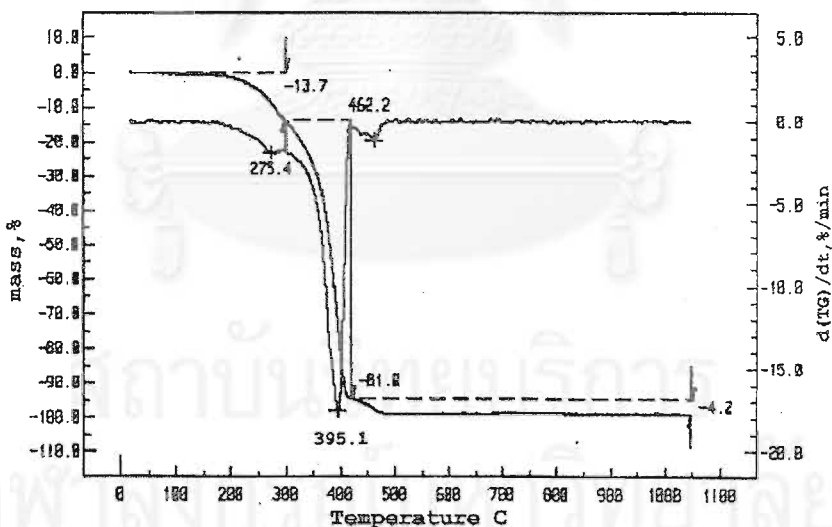
รูปที่ 4-6 ภาพถ่ายของ PEG จากกล้อง stereo microscope

- การเปลี่ยนแปลงเชิงความร้อน (Thermal change, DTA/TG)

นำแกรนูล PEG ไปศึกษาการเปลี่ยนแปลงทางฟิสิกส์และเคมีเมื่อให้ความร้อนด้วย DTA และ TG ที่อัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที ในช่วงอุณหภูมิ 20-1050 องศาเซลเซียส ในบรรยากาศ air ผลดังแสดงในภาพที่ 4-7



(ก)



(ข)

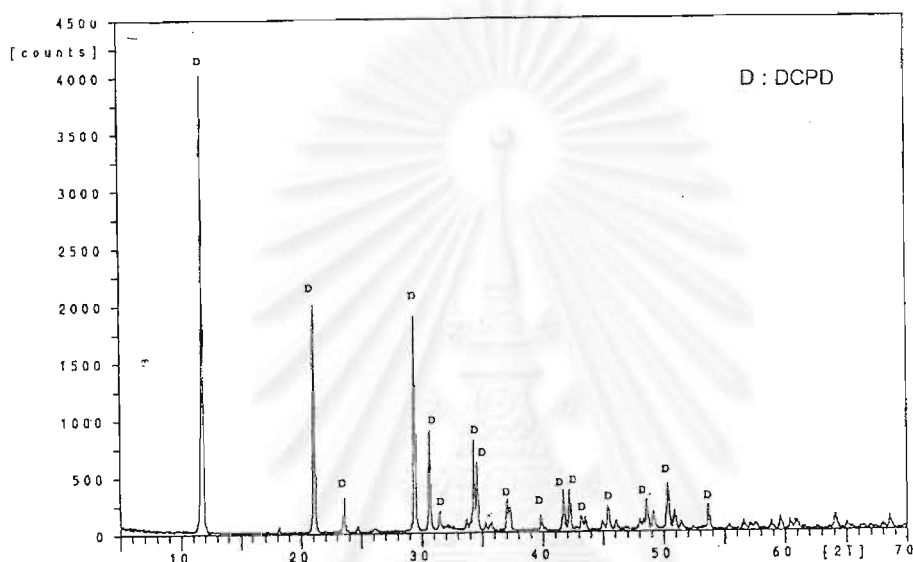
รูปที่ 4-7 กราฟ DTA / TG ของ PEG แกรนูล

จากผล DTA / TG พบว่า PEG เกิดการเผาไหม้ตั้งแต่ช่วงอุณหภูมิประมาณ 200 องศาเซลเซียสเป็นต้นไป ทำให้เกิดปฏิกิริยาคายความร้อน ดำเนินไปถึงช่วงอุณหภูมิประมาณ 500 องศาเซลเซียส ซึ่งประมาณร้อยละ 99 ของสารนี้สลายตัวไป

4.1.4 ไคแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮเดรต (DCPD)

- เฟส

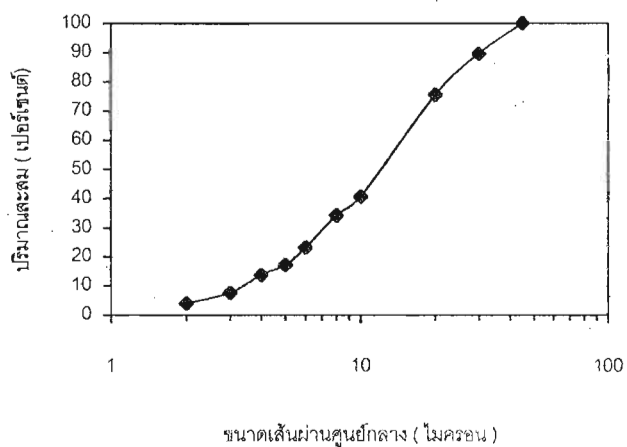
DCPD ที่เตรียมได้นำไปวิเคราะห์เฟสด้วย XRD ดังแสดงในรูปที่ 4-8 พบว่าพิกที่ที่เกิดขึ้นตรงกับการ์ดมาตรฐาน JCPDS ของ DCPD



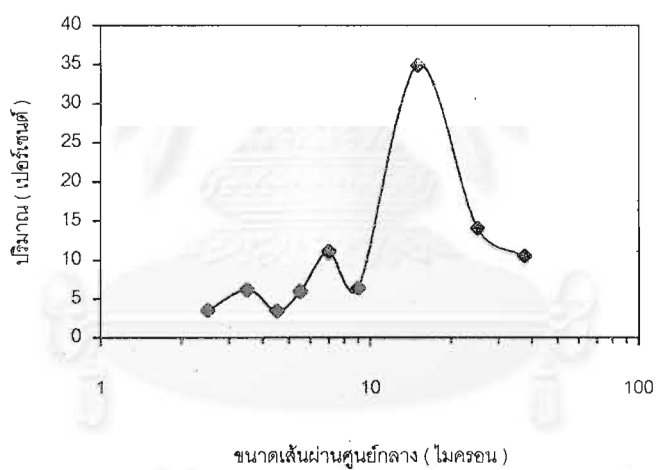
รูปที่ 4-8 ผลวิเคราะห์ XRD ของ DCPD

- รูปร่าง และการกระจายขนาดอนุภาค

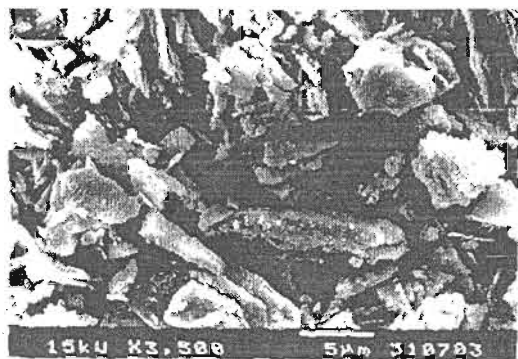
นำ DCPD ไปศึกษาการกระจายขนาดดังแสดงในรูปที่ 4-9 และ 4-10 พบว่าขนาดอนุภาคมีตั้งแต่ 2 ถึง 40 ไมครอน แบ่งเป็นช่วงที่ขนาดเล็กและใหญ่กว่า 10 ไมครอน โดยขนาดอนุภาคส่วนใหญ่ (ประมาณ 35 เปอร์เซ็นต์) มีขนาดประมาณ 15 ไมครอน และที่ปริมาณสะสม 50 เปอร์เซ็นต์ขนาดประมาณ 12.5 ไมครอน เมื่อนำ DCPD ไปทำการศึกษาด้วย SEM ดังแสดงในรูปที่ 4-11(ก) พบว่าอนุภาคมีลักษณะเป็นแผ่น (plates) เกิดเป็น agglomerate เกาะกันเป็นกลุ่ม ซึ่งเมื่อนำไปทำให้เกิดการกระจายตัวในแอลกอฮอล์ด้วยอัลตราโซนิก ดังรูป 4-11(ข) พบว่าอนุภาคที่เป็นแผ่นเกิดการแยกกันมีขนาดเฉลี่ยประมาณ 3 ไมครอน ซึ่งแสดงว่าอนุภาคขนาดใหญ่จากราฟการกระจายขนาดอนุภาคที่ได้จากเครื่อง Centifugal Particle Size Analyzer เป็นขนาดอนุภาคของ agglomerate



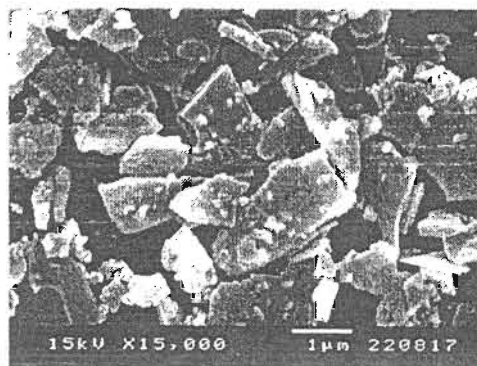
รูปที่ 4-9 การกระจายขนาดแบบปริมาณสะสมของ DCPD



รูปที่ 4-10 การกระจายขนาดอนุภาคของ DCPD



(ก)



(ข)

รูปที่ 4-11 ภาพถ่าย SEM ของ DCPD (ก) agglomerate (ข) อนุภาคเมื่อกระจายตัว

-องค์ประกอบเคมี

ผลการนำ DCPD ไปตรวจวิเคราะห์องค์ประกอบเคมีและสารปนเปื้อนด้วยวิธี ICP ดังแสดงในตารางที่ 4-1 พบว่าอัตราส่วนของ Ca/P เท่ากับ 1.13 ซึ่งมากกว่า stoichiometric ของ DCPD (Ca/P เท่ากับ 1)

ตารางที่ 4-1 ผลวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของ DCPD

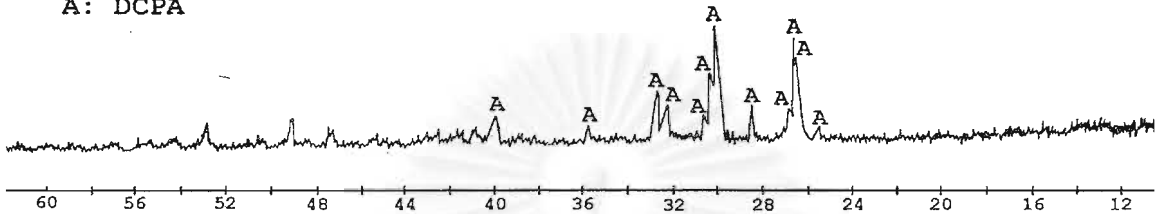
อัตราส่วนโดยมวลของ Ca/P	สารปนเปื้อน (impurities)
1.13	MgO (%) 0.02
	Fe ₂ O ₃ (%) 0.14
	Zn (ppm) 73
	Cu (ppm) < 20
	MnO (%) <0.01

4.1.5 ไดแคลเซียมฟอสเฟตแอนไฮดรัส (DCPA)

- เฟส

DCPA ที่สังเคราะห์ได้นำไปวิเคราะห์เฟสด้วย XRD ดังแสดงในรูปที่ 4-12 พบว่าเฟสที่เกิดขึ้นตรงกับการวัดมาตรฐาน JCPDS ของ DCPA

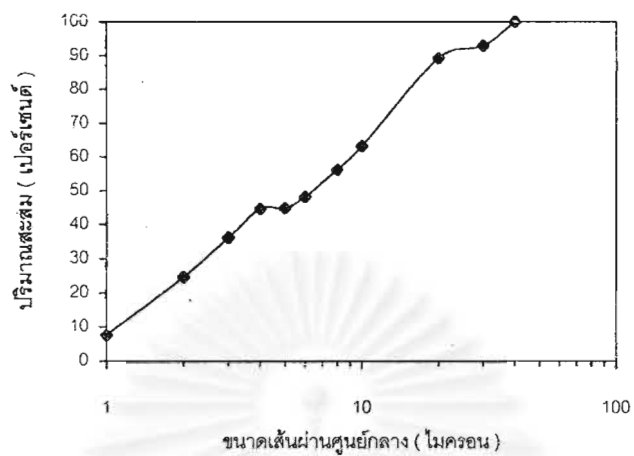
A: DCPA



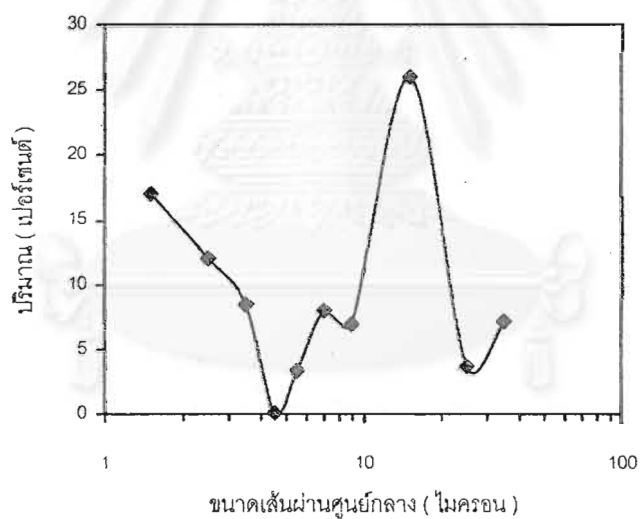
รูปที่ 4-12 ผลวิเคราะห์ XRD ของ DCPA

- รูปร่าง ขนาดและการกระจายขนาดอนุภาค

นำ DCPA ไปศึกษาการกระจายขนาดดังแสดงในรูปที่ 4-13 และ 4-14 พบว่าขนาดอนุภาคมีตั้งแต่ 1 ถึง 40 ไมครอน โดยมีการกระจายขนาดแบ่งเป็นช่วงที่เล็กกว่าและใหญ่กว่า 5 ไมครอน และที่ปริมาณสะสม 50 ขนาดอยู่ที่ประมาณ 7 ไมครอน ซึ่งขนาดเล็กกว่า DCPD เมื่อนำ DCPA ไปทำการศึกษาด้วย SEM ดังแสดงในรูปที่ 4-15 (ก) พบว่าอนุภาคมีลักษณะเป็นแผ่นและเกิดการ agglomerate เกาะซ้อนกันเป็นกลุ่ม ซึ่งเมื่อนำไปทำให้เกิดการกระจายตัวในแอลกอฮอล์ด้วย อัลตราโซนิก ดังรูป 4-15 (ข) พบว่าอนุภาคมีขนาดเฉลี่ยประมาณ 1 ไมครอน ซึ่งแสดงว่าการกระจายขนาดอนุภาคที่ได้จากเครื่อง Centifugal Particle Size Analyzer ที่มีขนาดใหญ่กว่าเกิดจากอนุภาคของ agglomerate เช่นเดียวกับ DCPD



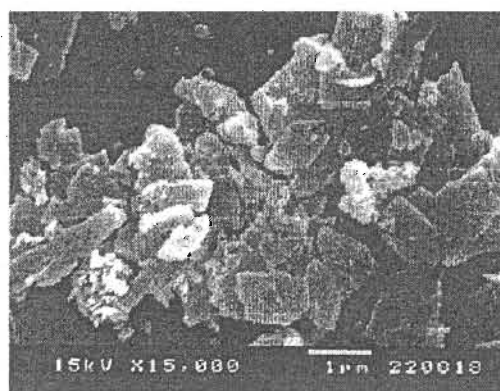
รูปที่ 4-13 การกระจายขนาดแบบปริมาณสะสมของ DCPA



รูปที่ 4-14 การกระจายขนาดอนุภาคของ DCPA



(ก)



(ข)

รูปที่ 4-15 ภาพถ่าย SEM ของ DCPA (ก) agglomerate (ข) อนุภาคเมื่อกระจายตัว

- องค์ประกอบเคมี

ผลการนำ DCPA ไปตรวจวิเคราะห์องค์ประกอบเคมีและสารปนเปื้อนด้วยวิธี ICP ดังแสดงในตารางที่ 4-2 พบว่าอัตราส่วนของ Ca/P เท่ากับ 1.21 ซึ่งมากกว่า stoichiometric ของ DCPA

ตารางที่ 4-2 ผลวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของ DCPA

อัตราส่วนโดยมวลของ Ca/P	สารปนเปื้อน (impurities)
1.21	MgO (%) 0.04
	Fe ₂ O ₃ (%) 0.09
	Zn (ppm) 52
	Cu (ppm) 24
	Mn (%) <0.01

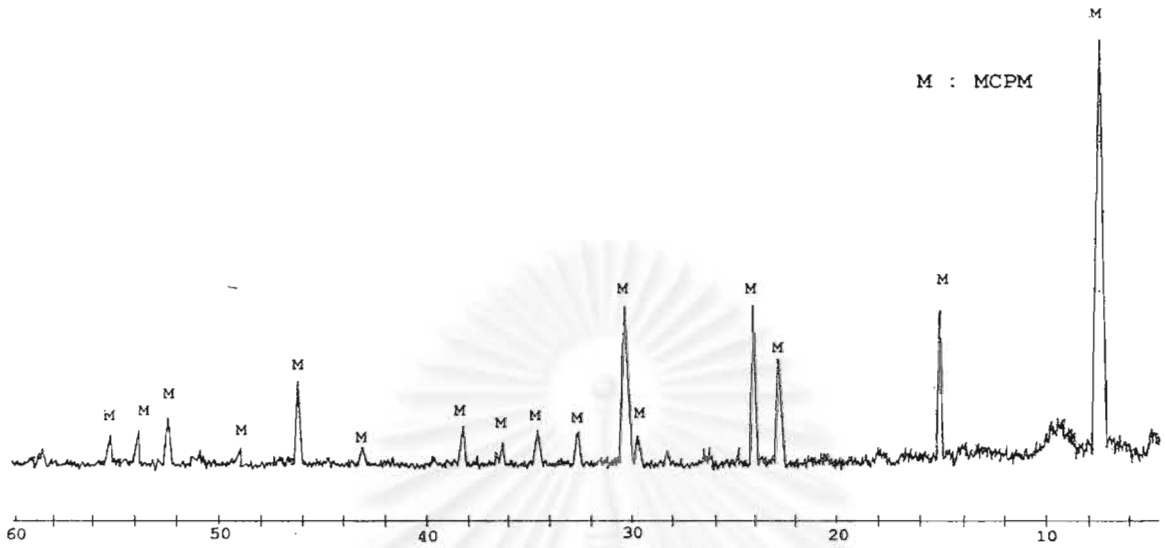
4.1.6 แก้วแคลเซียมเมตาฟอสเฟต (Ca(PO₃)₂)

- เฟส

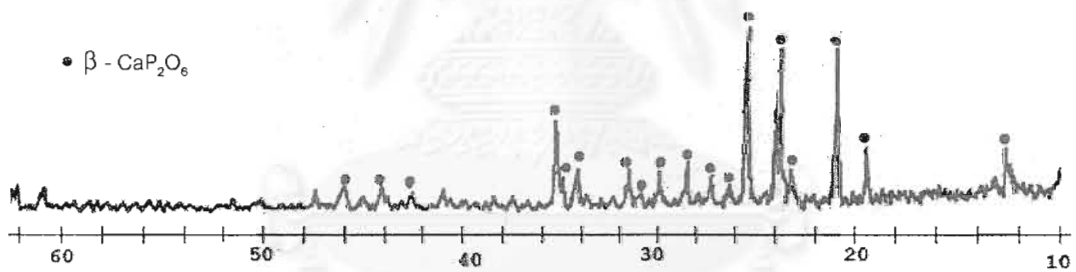
นำวัสดุที่ใช้ในการเตรียมแก้ว Ca(PO₃)₂ นี้ไปวิเคราะห์ด้วย XRD ดังแสดงในรูปที่ 4-16 พบว่ารูปแบบของพีกตรงกับคาร์ดมาตรฐาน JCPDS (09-0347) ของ MCPM (Ca(H₂PO₄)₂·H₂O) (ภาคผนวก ก)

หลังจากนั้นนำไปแคลไซน์ที่ 550 องศาเซลเซียสและวิเคราะห์เฟสด้วย XRD

ดังแสดงในรูปที่ 4-17 พบว่ารูปแบบของพีคตรงกับ การ์ดมาตรฐาน JCPDS (11-0039) ของ β - CaP_2O_6

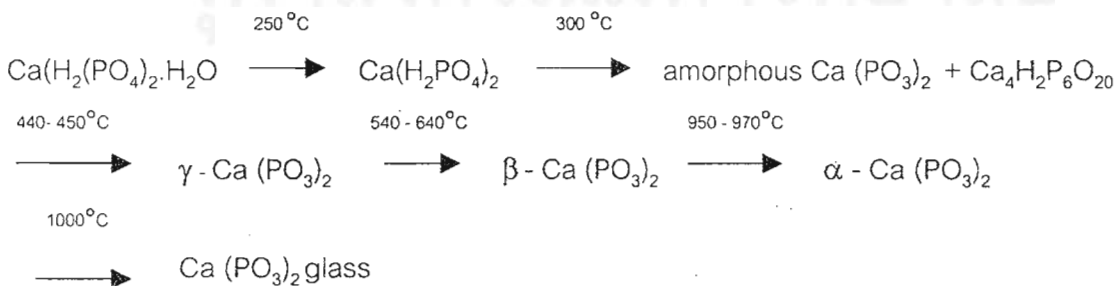


รูปที่ 4-16 ผลวิเคราะห์ XRD ของสารตั้งต้นในการเตรียมแก้ว



รูปที่ 4-17 ผลวิเคราะห์ XRD ของ MCPM เตาแคลไซน์ที่ 550 องศาเซลเซียส

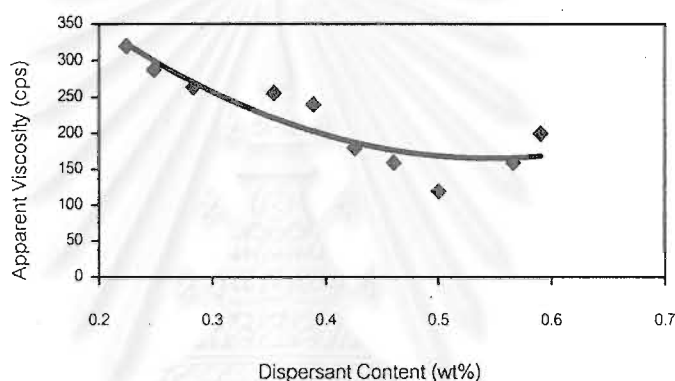
ผลของ XRD ที่ได้สอดคล้องกับของ นฤมล (1996)⁴⁰ และเป็นไปตามสมการการเปลี่ยนแปลงของสารแคลเซียมฟอสเฟตที่อุณหภูมิต่างๆ รายงานโดย Aoki (1994)¹ ดังนี้



4.2 ชีงงานขึ้นรูปโดยการเทแบบ

4.2.1 ปริมาณสารที่ช่วยในการกระจายตัว

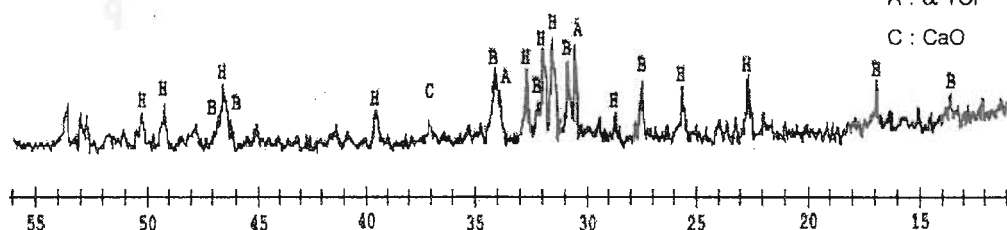
สเลอรีที่เตรียมโดยการผสม DCPD กับ CaCO_3 ในน้ำที่ 60 เปอร์เซ็นต์โดยมวล กวนให้เข้ากันแล้วนำไปศึกษาปริมาณสารที่ช่วยในการกระจายตัว คือ disdex N 40 (ammonium salt of polycarboxylic acid) ที่ทำให้สเลอรีมีภาวะการกระจายตัวที่ดี แสดงผลในกราฟรูปที่ 4-18 ซึ่งพบว่าที่ปริมาณ dispex 0.45 เปอร์เซ็นต์โดยมวลทำให้สเลอรีมีค่าความหนืดที่ต่ำและที่มากกว่า 0.5 เปอร์เซ็นต์ ทำให้ความหนืดสูงขึ้น จึงเลือกที่ปริมาณ dispex N40 0.45 เปอร์เซ็นต์ในการเตรียมสเลอรี



รูปที่ 4-18 กราฟระหว่างปริมาณสารช่วยกระจายตัวและความหนืด

4.2.2 เฟส

ชีงงานจากการโม่บ่มและขึ้นรูปโดยการเทแบบเมื่อผ่านการเผาซินเทอร์ที่ 1200 องศาเซลเซียส นำไปวิเคราะห์เฟสด้วย XRD ดังแสดงในรูปที่ 4-19 จากผลการวิเคราะห์พบว่าเฟสที่เกิดขึ้น คือ ไฮดรอกซีอะพาไทต์ (09-0432) β -TCP (09-0169) α -TCP (09-0348) และ CaO (04-0777) (ภาคผนวก ก)



รูปที่ 4-19 ผลวิเคราะห์ XRD ของชีงงานที่เตรียมโดยการโม่บ่มซินเทอร์ที่ 1200 องศาเซลเซียส

จากลักษณะของชั้นงานพบว่าเกิดการแยกชั้นโดยมีสีที่ต่างกันเล็กน้อยเห็นเป็น 3 ชั้นและที่ชั้นด้านบนสุดเกิดการร่อนเป็นแผ่น จึงได้ตัดชั้นงานเป็น 3 ส่วนแล้วนำแต่ละส่วนไป XRD อีกครั้ง ผลปรากฏว่าเฟสแต่ละชั้นต่างกัน ดังแสดงในรูปที่ 4-20

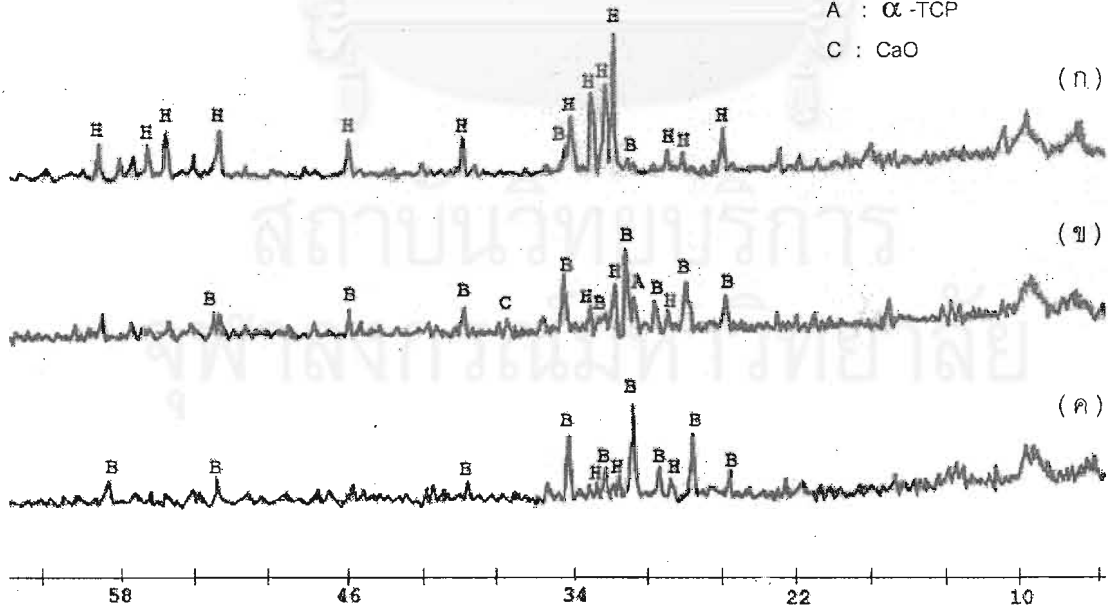
ชั้นบนสุด พบ β -TCP เป็นเฟสหลัก และ HA เล็กน้อย

ชั้นกลาง ยังคงพบ β -TCP เป็นเฟสหลัก และ HA มากกว่าชั้นบน มี α -TCP เกิดขึ้นด้วย และ CaO เล็กน้อย

ชั้นล่าง พบ HA เป็นเฟสหลักและมี β -TCP เล็กน้อย

ซึ่งผลเป็นเช่นนี้คาดว่าเกิดจากการที่สเลอริถูกเตรียมขึ้นจากสาร 2 ตัว คือ DCPD และ CaCO_3 ซึ่งมีขนาดอนุภาคที่แตกต่างกันและมีความถ่วงจำเพาะของอนุภาคที่ต่างกันมาก (DCPD = 2.29, CaCO_3 = 2.71) ทำให้สเลอริที่เตรียมได้ไม่เกิดการกระจายตัวของอนุภาคที่สม่ำเสมอ อนุภาคที่มีความถ่วงจำเพาะสูงกว่าจะตกลงข้างล่างมากกว่าทำให้ด้านล่างมีสัดส่วนของ CaCO_3 มากกว่าด้านบน ซึ่งทำให้อัตราส่วน Ca/P สูง เกิด HA ส่วนที่ด้านบนจะเหลือ CaCO_3 ในสัดส่วนที่น้อยกว่าเมื่อทำปฏิกิริยากับ DCPD จะได้สัดส่วนของ Ca/P ที่ต่ำกว่าจึงเกิดเป็น TCP นอกจากนี้การทำฟอมีงด้วย H_2O_2 (ความเข้มข้น 35 เปอร์เซ็นต์) ก๊าซที่เกิดขึ้นจะช่วยทำให้อนุภาคที่เบาและขนาดเล็กๆลอยขึ้นไปข้างบนจึงเกิดการแยกชั้นและการร่อนที่ผิวหน้าได้

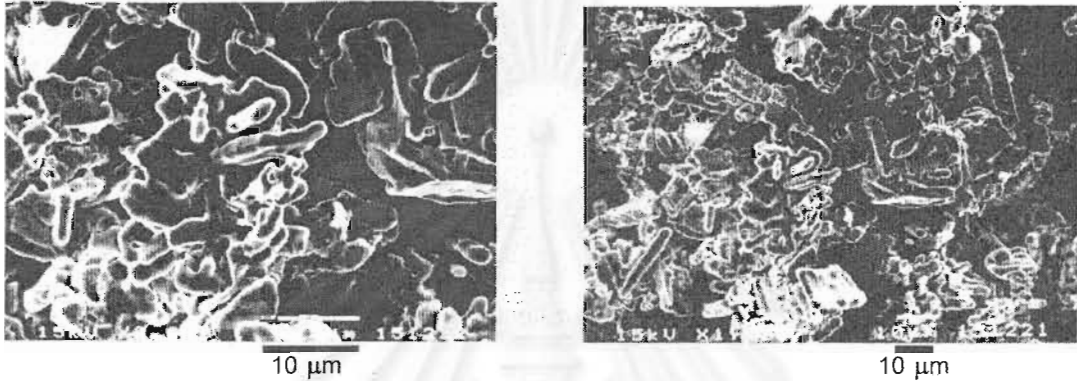
H : HAp
 B : β -TCP
 A : α -TCP
 C : CaO



รูปที่ 4-20 ผลวิเคราะห์ XRD ของ ชั้นงานที่ฟอมีง (ก) ชั้นล่าง (ข) ชั้นกลาง (ค) ชั้นบน

4.2.3 โครงสร้างจุลภาคหลังเผา

นำชิ้นงานที่ผ่านการซินเทอร์ที่ 1200 องศาเซลเซียส ไปศึกษาโครงสร้างจุลภาคด้วย SEM ดังแสดงในรูปที่ 4-21 พบว่าอนุภาคเกิดการซินเทอร์เป็นกลุ่มๆ เกิดรูพรุนขนาดเล็กระหว่างอนุภาคที่ซินเทอร์จำนวนมาก เชื่อมด้วยรูขนาดใหญ่ที่มีลักษณะเป็นช่องว่างต่อเนื่องประมาณ 10 ไมครอน



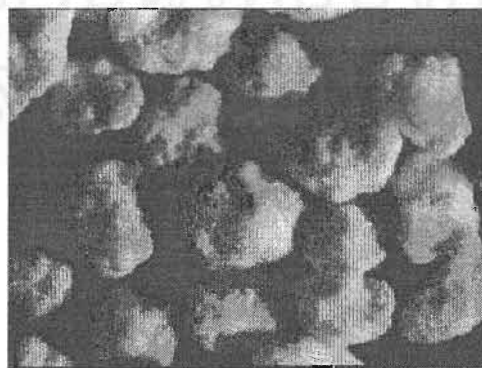
รูปที่ 4-21 ภาพถ่าย SEM ของชิ้นงานโพลีเมิ่งซินเทอร์ที่ 1200 องศาเซลเซียส

4.3 การขึ้นรูปโดยการอัด

4.3.1 ลักษณะเม็ดแกรนูลก่อนและหลังการซินเทอร์

- ขนาด รูปร่าง ก่อนการซินเทอร์

จากรูปที่ 4-22 เป็นแกรนูลหลังจากคัดขนาดโดยร่อนผ่านตะแกรงแล้ว นำไปศึกษารูปร่างและขนาดด้วยกล้อง microscope พบว่าแกรนูลที่เตรียมได้ลักษณะค่อนข้างกลมแต่ผิวไม่ค่อยเรียบ จากรูปร่างขนาดอยู่ในช่วง 300-500 ไมครอน



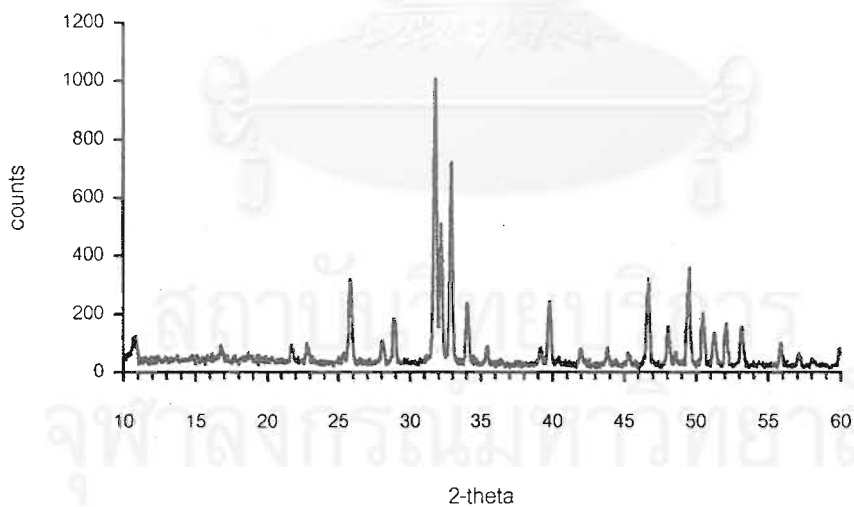
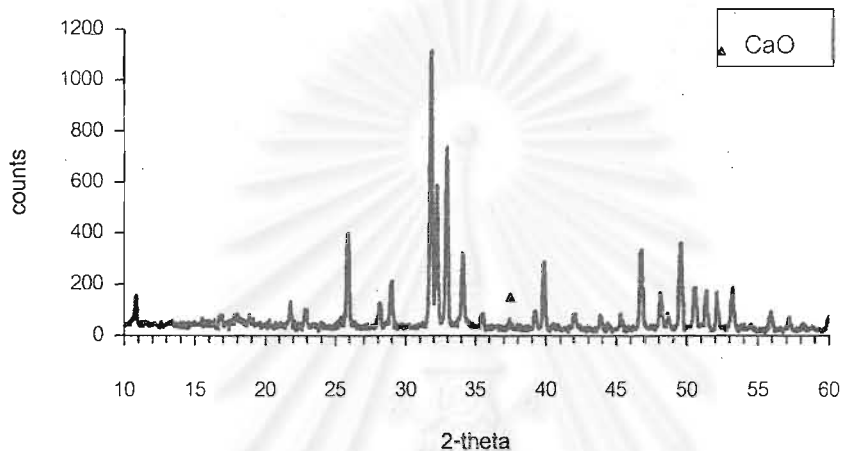
1 มม.

รูปที่ 4-22 ภาพถ่ายของแกรนูลจากกล้อง microscope

- เฟส

แกรนูลที่เตรียมจาก DCPD และ DCPA ผสมกับ CaCO_3 (Ca/P ประมาณ 1.63)

นำไปเผาที่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียส แล้วนำไปตรวจวิเคราะห์เฟส ดังแสดงในรูปที่ 4-23 ซึ่งพบว่าเฟสที่เกิดขึ้นคือ ไฮดรอกซีอะพาไทต์บริสุทธิ์ สำหรับ DCPD แต่พบ CaO เล็กน้อยสำหรับ DCPA

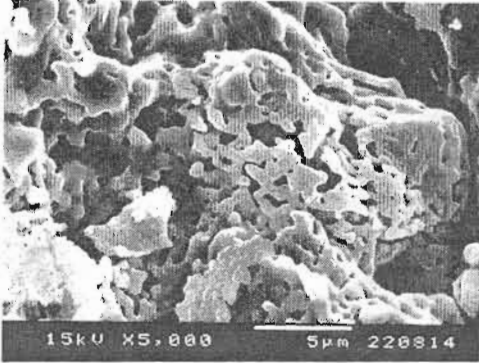


รูปที่ 4-23 ผลวิเคราะห์ XRD ของ แกรนูลที่เตรียมจาก DCPA. (ก) และ DCPD (ข)

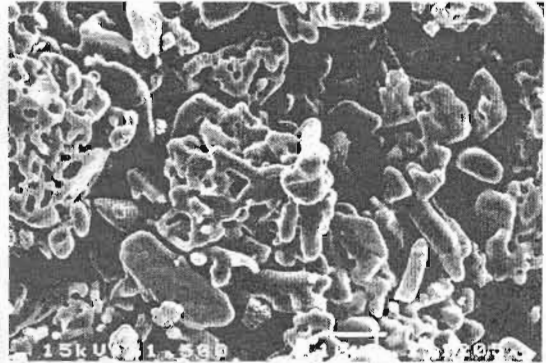
ซินเทอร์ที่ 1200 องศาเซลเซียส

- โครงสร้างจุลภาคหลังเผา

แกรนูลที่เตรียมและเผาซินเทอร์ที่ 1200 องศาเซลเซียส นำไปศึกษาลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคภาคในเม็ดแกรนูลด้วย SEM ดังแสดงในรูปที่ 4-24 ซึ่งพบว่าภายในเม็ดแกรนูลอนุภาคเกิดการซินเทอร์และมีรูพรุนขนาดเล็กกระจายทั่วไป นอกจากนี้ยังมีรูพรุนขนาดใหญ่เกิดปนอยู่ด้วย และจากภาพพบว่าแกรนูลของ DCPA มีขนาดเกรนที่เชื่อมต่อกันเล็กกว่า



(ก)



(ข)

รูปที่ 4-24 ภาพ SEM ของแกรนูลที่เตรียมจาก DCPA (ก) และ DCPD (ข)
ซินเทอร์ที่ 1200 องศาเซลเซียส

- สมบัติของแกรนูลก่อนการอัดขึ้นรูป

ตารางที่ 4-3 แสดงสมบัติของแกรนูล

สมบัติ	granules	
	DCPD	DCPA
ความชื้น (%)	5-8	9-12
Flow rate (g/sec)	0.26	0.28
Fill density (g/cm ³)	0.67	0.81
Tap density (g/cm ³)	0.83	0.93
Tap density/ Fill density	1.24	1.15

สมบัติของแกรนูลจากตารางที่ 4-3 แสดงให้เห็นว่า DCPA มีการไหลตัวที่ดีกว่า DCPD และมีความหนาแน่นและการอัดตัวที่ดีกว่า (Tap density/ Fill density ต่ำกว่า)

4.3.2 การศึกษาลักษณะเฉพาะ สมบัติทางกายภาพและสมบัติเชิงกลของชิ้นงานที่ขึ้นรูป โดยการอัดหลังการซินเทอ์

4.3.2.1 ผลของการเติมแก้ว $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ และอนุหภูมิในการซินเทอ์

- สมบัติทางกายภาพและสมบัติเชิงกล

ชิ้นงานที่เตรียมจาก DCPD หรือ DCPA ผสมกับ CaCO_3 ที่เติมแก้ว $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ 0 และ 5 เปอร์เซ็นต์โดยมวล และเติมแกรนูลของ PEG (polyethylene glycol) อัดขึ้นรูปด้วยแรงดัน 50.1 MPa ผ่านการเผาไล่สารอินทรีย์ที่ใช้ในการขึ้นรูป และเผาซินเทอ์ที่อุณหภูมิ 1200 และ 1250 องศาเซลเซียส มีค่า bulk density , %porosity และสมบัติเชิงกลดังตารางที่ 4-4 และ 4-5

ตารางที่ 4-4 สมบัติทางกายภาพและค่า flexural strength ของชิ้นงานที่เตรียมจาก DCPD / DCPA อัดด้วยแรงดัน 50.1 MPa ซินเทอ์ที่ 1200 และ 1250 องศาเซลเซียส

อุณหภูมิ (°C)	สมบัติ	DCPD			DCPA		
		0 wt%	5wt%	5wt%+PEG	0 wt%	5wt%	5wt%+PEG
1200	Bulk density (g/cm ³)	1.60	1.72	1.17	1.80	1.87	1.45
	Apparent porosity(V.%)	47.35	46.60	63.72	39.87	36.17	51.94
	Flexural st. * (MPa)	8.36 ±0.36	8.05 ±0.51	2.48 ±0.28	15.32 ±1.72	15.84 ±0.82	3.69 ±0.86
1250	Bulk density (g/cm ³)	1.74	1.75	1.18	-	-	-
	Apparent porosity(V.%)	47.18	44.59	58.03	-	-	-
	Flexural st. * (MPa)	14.71 ±1.12	7.828 ±0.73	2.79 ±0.50	-	-	-

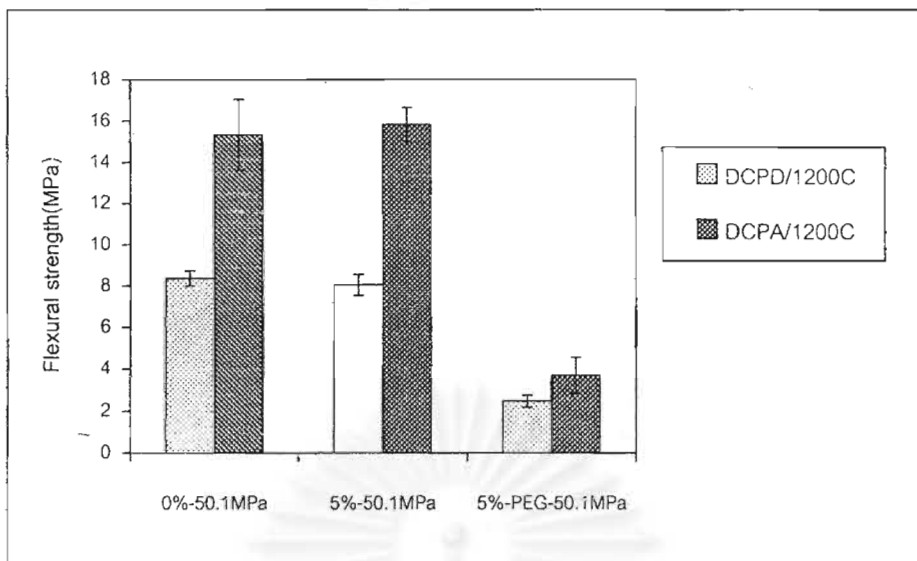
* ทำการทดสอบจำนวน 5 ตัวอย่าง ที่ระดับความเชื่อมั่น 95%

ตารางที่ 4-5 สมบัติทางกายภาพและค่า compressive strength ของชิ้นงานที่เตรียมจาก DCPA/DCPD อัดด้วยแรงดัน 59 MPa ซินเทอร์ที่ 1200 และ 1250 องศาเซลเซียส

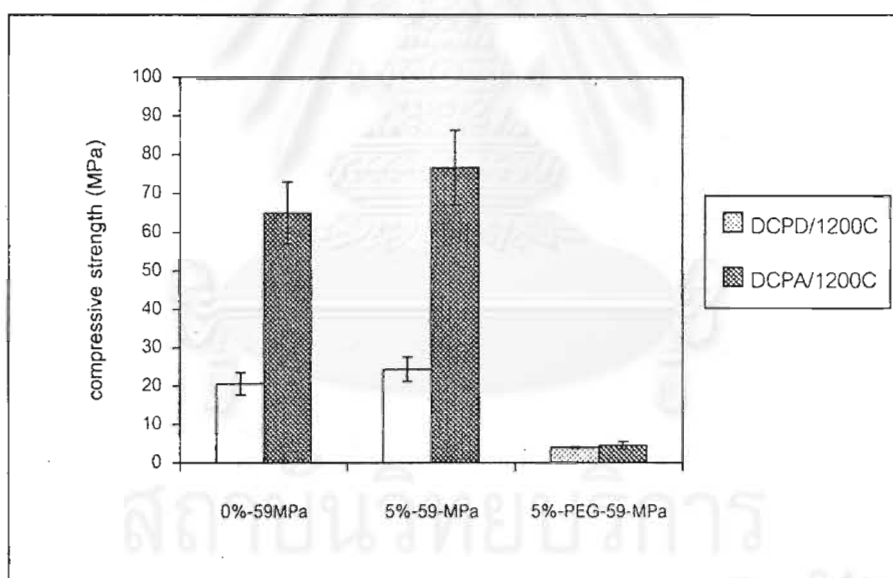
อุณหภูมิ (°C)	สมบัติ	DCPD			DCPA		
		0 wt%	5wt%	5wt%+PEG	0 wt%	5wt%	5wt%+PEG
1200	Bulk density (g/cm ³)	1.57	1.61	1.17	1.86	1.87	1.39
	Apparent porosity(V.%)	48.90	46.13	60.30	36.57	36.18	54.23
	Compressive strength*(MPa)	20.59 ±2.89	24.36 ±3.19	3.93 ±0.24	64.88 ±5.02	76.54 ±9.65	4.50 ±0.97
1250	Bulk density (g/cm ³)	1.63	1.66	1.18	-	-	-
	Apparent porosity(V.%)	45.73	41.98	59.84	-	-	-
	Compressive strength*(MPa)	21.77 ±1.99	27.94 ±2.57	4.78 ±0.24	-	-	-

* ทำการทดสอบจำนวน 5 ตัวอย่าง ที่ระดับความเชื่อมั่น 95%

นำผลจากตารางที่ 4-4 และ 4-5 ไปแสดงผลเปรียบเทียบความแข็งแรง flexural และ compressive ระหว่าง DCPD และ DCPA ที่แรงดันและอุณหภูมิเดียวกัน ในรูปแบบของกราฟ ดังแสดงในกราฟรูปที่ 4-25 และ 4-26



รูปที่ 4-25 Flexural strength ของ DCPD และDCPA เมื่อเติมแก้ว และPEG อัตราด้วยแรงดัน 50.1 MPa เมาซินเทอร์ที่ 1200 องศาเซลเซียส



รูปที่ 4-26 Compressive strength ของ DCPD และDCPA เมื่อเติมแก้ว และPEG อัตราด้วยแรงดัน 59 MPa เมาซินเทอร์ที่ 1200 องศาเซลเซียส

จากผลการทดลองชิ้นงานซินเทอร์ที่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียส สรุปได้ว่าสำหรับค่า flexural strength ของชิ้นงานที่เตรียมจาก DCPD เมื่อเติมแก้ว 5% โดยมวล ค่า flexural strength ลดลงเล็กน้อย สำหรับ DCPA ค่าเพิ่มขึ้นเล็กน้อย อย่างไรก็ตามค่า flexural strength ที่ได้จากการเติมแก้ว 5% นี้ถือได้ว่าไม่แตกต่างจากที่ไม่เติมแก้วเมื่อเทียบจากกราฟรูปที่ 4-25 ที่แสดงค่าที่อยู่ในช่วงความเชื่อมั่น 95เปอร์เซ็นต์ และพบว่าชิ้นงานที่เตรียมจาก DCPA ให้ค่าที่สูงกว่า DCPD ประมาณหนึ่งเท่า ทั้งกรณีที่เติมแก้วและไม่เติมแก้ว ซึ่งสอดคล้องกับสมบัติทางกายภาพตารางที่ 4-4

กรณี compressive strength สำหรับชิ้นงานที่มีการเติมแก้วทั้ง DCPD และ DCPA เทียบกับไม่เติมแก้ว มีค่าสูงขึ้นคิดเป็นเปอร์เซ็นต์เกือบเท่ากัน (ประมาณ 18 เปอร์เซ็นต์) โดยชิ้นงานที่เตรียมจาก DCPA มีค่าสูงกว่า DCPD ประมาณ 2 เท่า

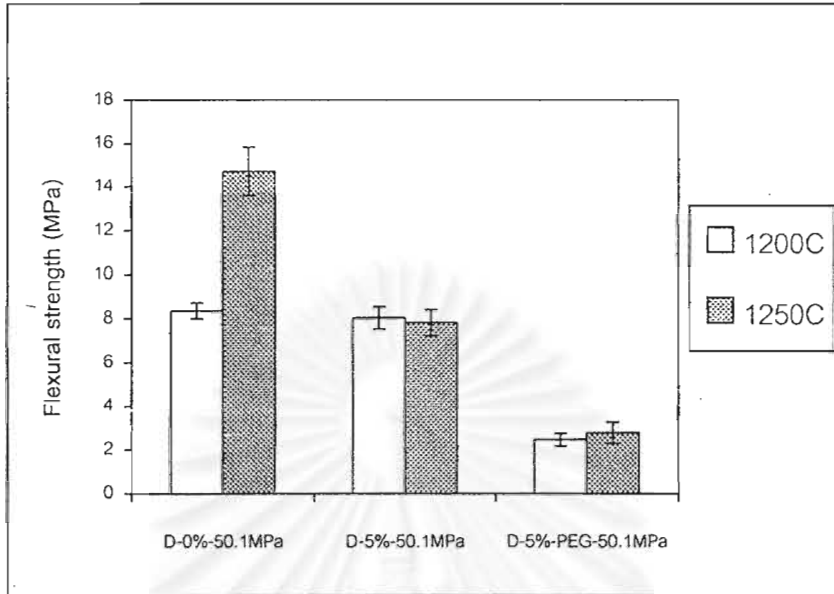
สำหรับกรณีที่มีการเติม PEG ทั้ง DCPD และ DCPA ค่า compressive และ flexural strength ลดต่ำลงมากจากที่ไม่เติม PEG ทั้งนี้เนื่องจากการที่มีรูพรุนขนาดใหญ่และมี % apparent porosity ที่สูงมาก และค่าที่ได้จากชิ้นงานที่เตรียมจากสารทั้งสองนี้ไม่แตกต่างกันมาก

กรณีที่ชิ้นงานที่เตรียมจาก DCPA ให้ค่า flexural และ compressive strength สูงกว่าที่ได้จาก DCPD เนื่องมาจาก % apparent porosity ของ DCPA ที่ต่ำกว่า ซึ่งแสดงว่าชิ้นงานจาก DCPA มีการอัดตัว (packing) ของเกรน (grain) ที่แน่นกว่า ทั้งนี้เป็นผลมาจากการที่ DCPA มีขนาดผลึกที่เล็กกว่ามาก (SEM รูปที่ 4-11 และ 4-15) และเนื่องจากในโมเลกุล DCPD มีน้ำอยู่ ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) เมื่อผ่านการซินเทอร์โมเลกุลน้ำหลุดออกไปจึงทำให้มี porosity สูงกว่าและ density ที่ต่ำกว่า DCPA (CaHPO_4) ซึ่งส่งผลต่อสมบัติเชิงกลดังกล่าว

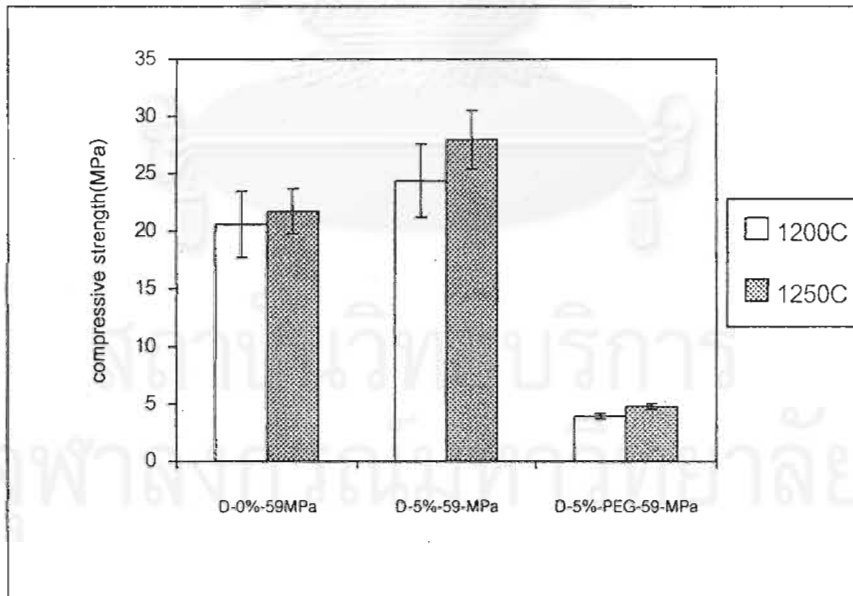
จากผลค่า bulk density และ % apparent porosity พบว่าเมื่อเติมแก้วทำให้ % apparent porosity ลดลง และค่า bulk density สูงขึ้น ส่งผลให้ความแข็งแรงสูงขึ้น ยกเว้นกรณีชิ้นงานที่เตรียมจาก DCPD ค่า flexural strength กลับลดลงเล็กน้อย

จากผลการทดลองข้างต้นชิ้นงานที่เตรียมจาก DCPD ให้สมบัติเชิงกลทั้ง 2 แบบที่ต่ำกว่า DCPA จึงได้ทำการเตรียมชิ้นงานจาก DCPD เหมือนเดิม คือ ไม่เติมแก้ว เติมแก้ว และเติม PEG อัดขึ้นรูปที่แรงดัน 50.1 MPa สำหรับ flexural strength และ 59 MPa สำหรับ compressive strength มาซินเทอร์ที่ 1250 องศาเซลเซียส เพื่อศึกษาสมบัติต่างๆเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น โดยผล

ของค่า %porosity และ bulk density และสมบัติเชิงกล แสดงรวมอยู่ในตารางที่ 4-4 และ 4-5 ซึ่งได้นำผลมาแสดงเปรียบเทียบในรูปแบบกราฟดังแสดงในรูปที่ 4-27 และ 4-28



รูปที่ 4-27 Flexural strength ของ DCPD อัดด้วยแรงดัน 50.1 MPa ชินเทอร์ที่ 1200 และ 1250 องศาเซลเซียส



รูปที่ 4-28 Compressive strength ของ DCPD อัดด้วยแรงดัน 59 MPa ชินเทอร์ที่ 1200 และ 1250 องศาเซลเซียส

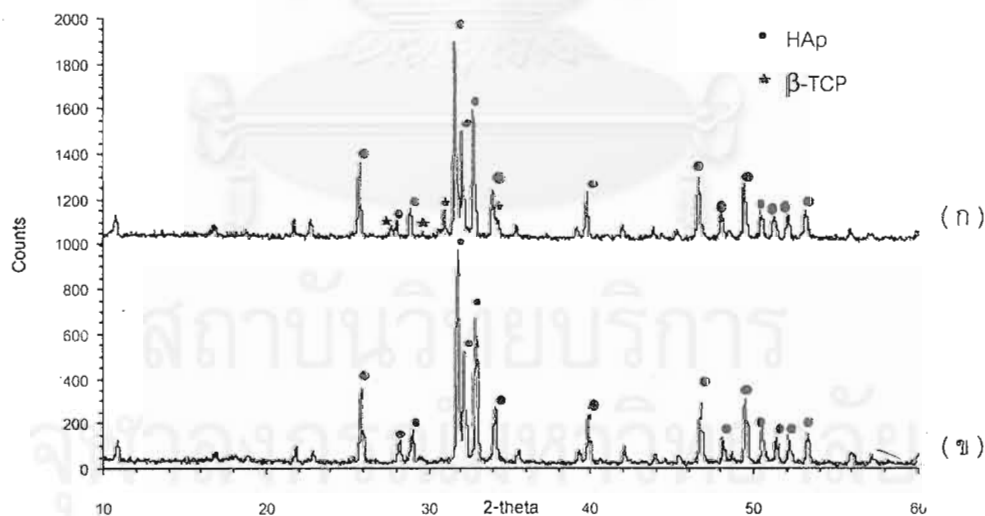
จากผลการทดลองเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการซินเทอร์ชิ้นงานที่เตรียมจาก DCPD เป็น 1250 องศาเซลเซียส พบว่าสำหรับ flexural strength ของชิ้นงานที่ไม่เติมแก้วเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นมีค่าสูงขึ้นมาก แต่ชิ้นงานที่เติมแก้วมีค่าต่ำลงและต่ำกว่าที่ไม่เติมแก้วมาก

สำหรับ compressive strength การเพิ่มอุณหภูมิทำให้ค่าสูงขึ้นทั้งชิ้นงานที่เติมและไม่เติมแก้ว กรณีที่มีการเติม PEG เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นสมบัติเชิงกลทั้งสองเพิ่มขึ้น และค่าที่ได้จากการทดสอบทั้ง 2 แบบไม่แตกต่างกันมากนัก

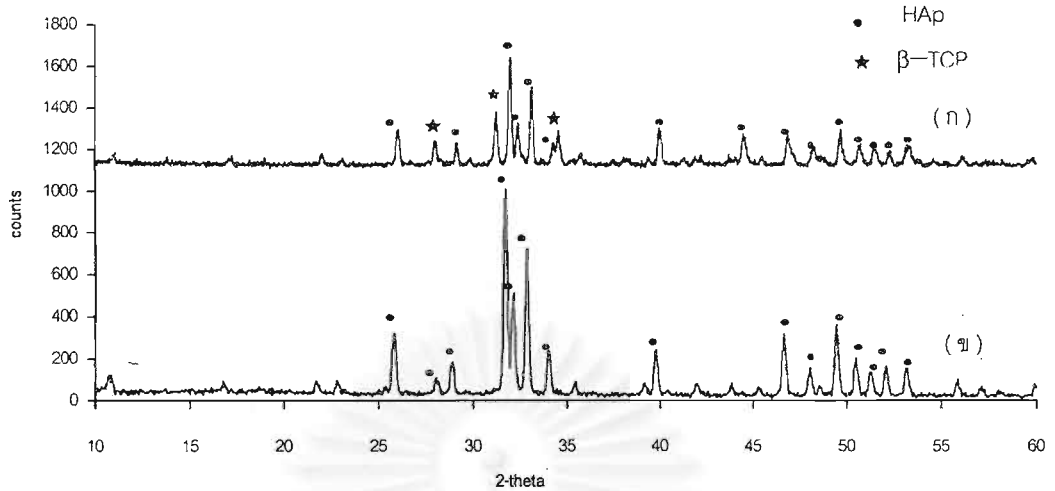
ผลของสมบัติเชิงกลที่ได้สอดคล้องกับค่า % apparent porosity และ bulk density คือ เมื่อซินเทอร์ที่อุณหภูมิสูงขึ้น % apparent porosity ต่ำลง และ bulk density สูงขึ้น ความแข็งแรงชิ้นงานสูงขึ้น ยกเว้นกรณี flexural strength ของชิ้นงานที่เติมแก้วค่าที่ได้ต่ำลง

- ผลการศึกษาเฟส

ศึกษาเฟสที่เกิดขึ้นของชิ้นงานที่เตรียมจาก DCPD / DCPA ที่เติม และไม่เติมแก้ว เมาซินเทอร์ที่ 1200 องศาเซลเซียส ในการทดลองหัวข้อ 4.3.2.1 นี้ ผลแสดงในรูปที่ 4-29 และ 4-30



รูปที่ 4-29 ผลวิเคราะห์ XRD ของ ชิ้นงานที่เตรียมจาก DCPA ซินเทอร์ที่ 1200 องศาเซลเซียส อัดด้วยแรงดัน 50.1 MPa (ก) 5 wt% $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$
(ข) 0 wt% $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$

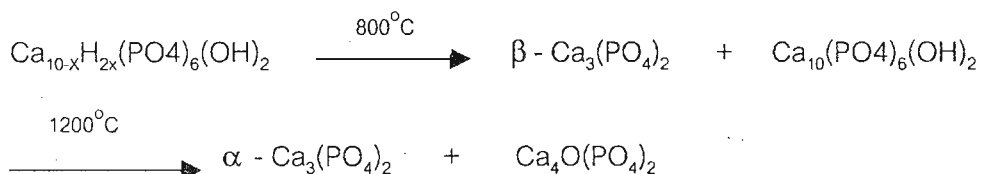


รูปที่ 4-30 ผลวิเคราะห์ XRD ของ DCPD ซินเทอร์ที่ 1200 องศาเซลเซียส อัดด้วยแรงดัน 50.1 MPa (ก) 5 wt% $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ (ข) 0 wt% $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$

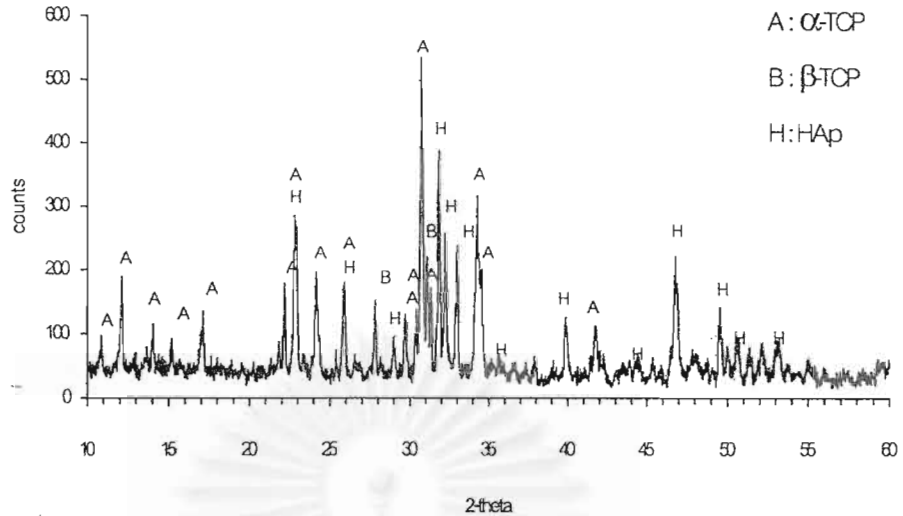
จากผลการวิเคราะห์พบว่าชิ้นงานที่เตรียมจากทั้ง DCPD และ DCPA ที่ไม่ได้เติมแก้ว ซินเทอร์ที่ 1200 องศาเซลเซียส เฟสที่พบคือ ไฮดรอกซีอะพาไทต์ เพียงเฟสเดียว แต่เมื่อมีการเติมแก้วทั้ง DCPD และ DCPA พบเฟสอื่น คือ β -TCP โดยเกิดขึ้นในชิ้นงานที่เตรียมจาก DCPD มากกว่า DCPA

เมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิในการซินเทอร์ DCPD เป็น 1250 องศาเซลเซียส และนำชิ้นงานไปศึกษาเฟสที่เกิดขึ้น ทั้งในกรณีเติมแก้ว 5 wt% และไม่เติมแก้ว ผลดังแสดงในรูปที่ 4-31 ซึ่งพบว่าชิ้นงานที่ไม่เติมแก้วเมื่อซินเทอร์ที่ 1250 องศาเซลเซียสพบเฟสอื่นนอกจากไฮดรอกซีอะพาไทต์ คือ α -TCP เพียงเล็กน้อย แต่สำหรับชิ้นงานที่มีการเติมแก้วพบว่าเฟสหลัก คือ α -TCP และมีไฮดรอกซีอะพาไทต์ และ β -TCP รองมาตามลำดับ

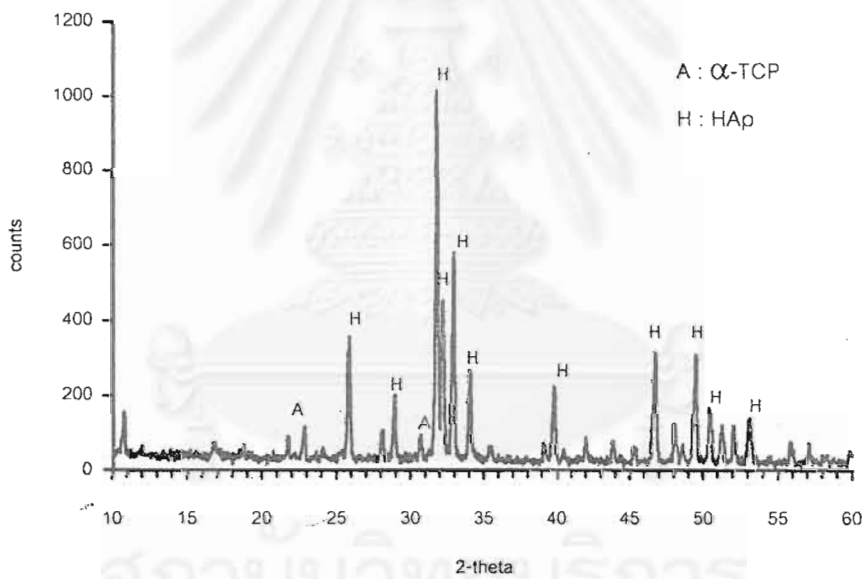
การที่ชิ้นงานไม่เติมแก้วซินเทอร์ที่อุณหภูมิ 1250 องศาเซลเซียส เกิด α -TCP นี้เป็นไปตามรายงานของ Aoki (1994)¹ ได้แสดงสมการการเปลี่ยนแปลงเฟสของนอนสตอยซิโอเมตริก-ไฮดรอกซีอะพาไทต์ดังสมการข้างล่างนี้



Legeros (1991)³ รายงานว่า $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ จะเปลี่ยนเฟสไปเป็น $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ เมื่อซินเทอร์ที่อุณหภูมิสูงกว่า 1200 องศาเซลเซียส



(ก)



(ข)

รูปที่ 4-31 ผลวิเคราะห์ XRD ของชิ้นงานที่เตรียมจาก DCPD ซินเทอร์ที่ 1250 องศาเซลเซียส

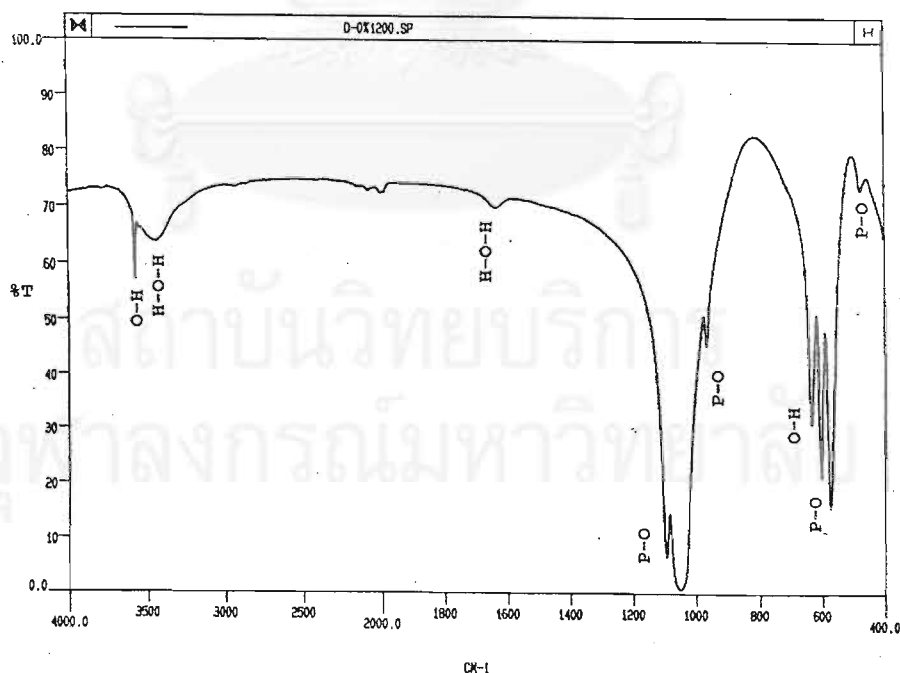
(ก) 5 wt% $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ (ข) 0 wt% $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$

กรณี DCPD ที่มีการเติมแก้ว 5% พบว่าเกิด β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ที่ 1200 องศาเซลเซียส และเมื่อซินเทอร์ที่อุณหภูมิ 1250 องศาเซลเซียส จะเกิด β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ และ α - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ในปริมาณสูง ซึ่งจากรายงานการวิจัยของ Knowles (1994)²⁹ กล่าวว่า การเติมแก้ว แก้วจะส่ง

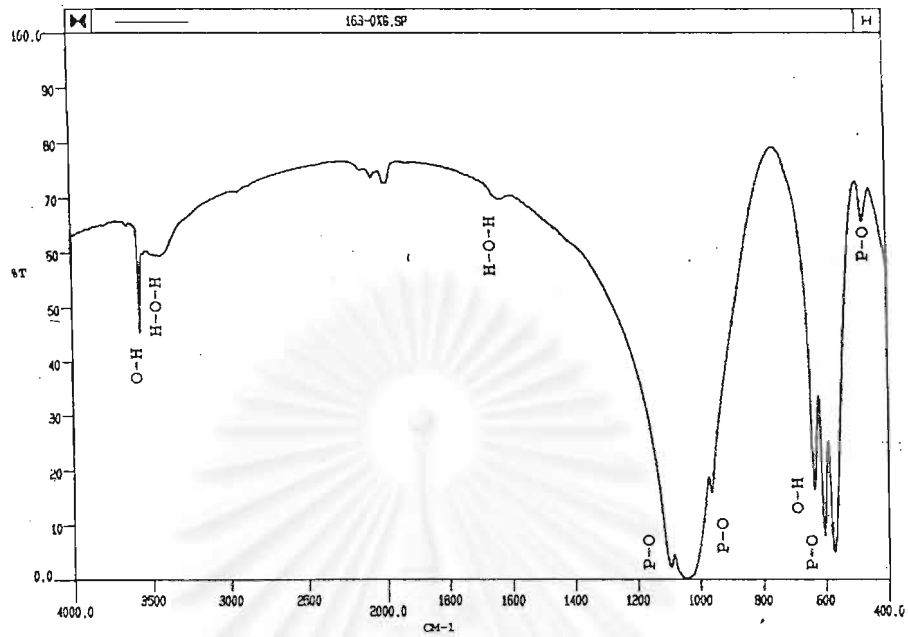
เสริมให้เกิดการเปลี่ยนเฟสของไฮดรอกซีอะพาไทต์ไปเป็นไตรแคลเซียมฟอสเฟต ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$: TCP) โดยที่ปริมาณแก้วเพิ่มขึ้นและซินเทอร์ที่อุณหภูมิสูงขึ้นจะเป็นตัวเร่งอัตราการเปลี่ยนเฟสนี้ ซึ่งถ้ามีการเปลี่ยนไปเป็น $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ มากและเกิดขึ้นรวดเร็วจะส่งผลต่อสมบัติเชิงกลของชิ้นงาน โดยจะทำให้ค่า flexural strength ตกลง เนื่องจากการเปลี่ยนเฟสไปเป็น $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (density เท่ากับ 2.8) เกิดการเปลี่ยนแปลงของปริมาตรที่มากกว่าการเปลี่ยนเป็น $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (density เท่ากับ 3.07) ซึ่งจะทำให้โครงสร้างของไฮดรอกซีอะพาไทต์ถูกทำลาย²⁹ และ Kondo (1984)²⁶ รายงานว่า การเติม frit ($\text{CaO-P}_2\text{O}_5$) ในไฮดรอกซีอะพาไทต์ทำให้เกิด $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ ขึ้น โดยถ้ามี $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ เกิดขึ้นเล็กน้อยจะทำให้เกิด partial stress ขึ้นช่วยทำให้ชิ้นงานเกิดความแข็งแรง แต่ถ้าเกิดขึ้นปริมาณมากจะทำให้ flexural strength ตกลงอย่างเห็นได้ชัดเช่นกัน จากข้อมูลข้างต้นกับผลวิเคราะห์เฟส นำมาอธิบายถึงผลที่ค่า flexural strength ของชิ้นงานที่เตรียมจาก DCPD เติมแก้ว 5 เปอร์เซ็นต์ ซินเทอร์ 1250 องศาเซลเซียสมีค่าต่ำลง

ผลการวิเคราะห์ FT-IR

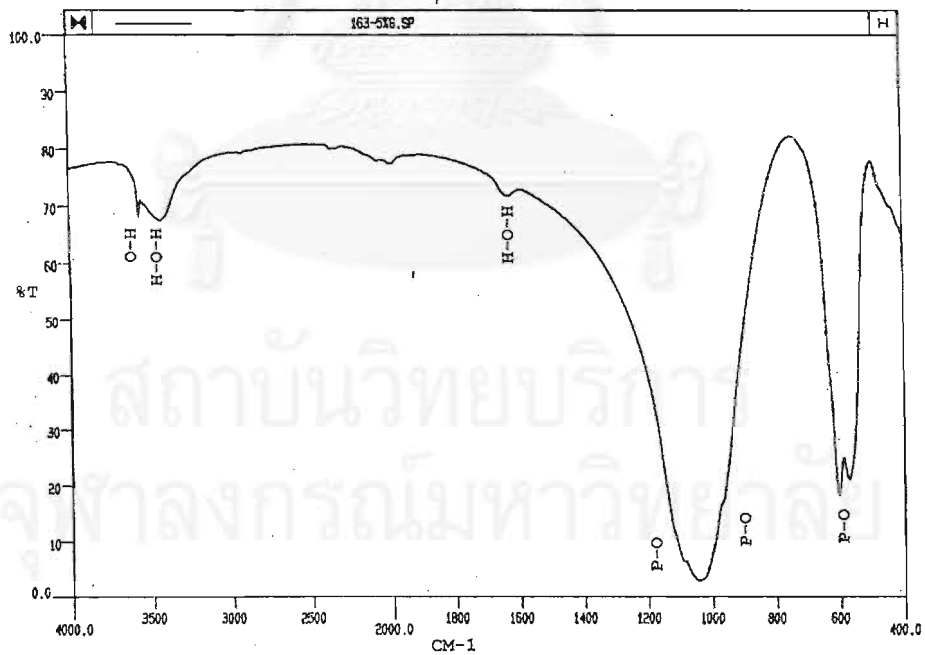
นำตัวอย่างของชิ้นงานที่เตรียมจาก DCPD และ DCPA ที่ตรวจวิเคราะห์เฟสแล้ว ไปตรวจสอบฟังก์ชันนัลกรุปด้วย IR ผลดังแสดงในรูปที่



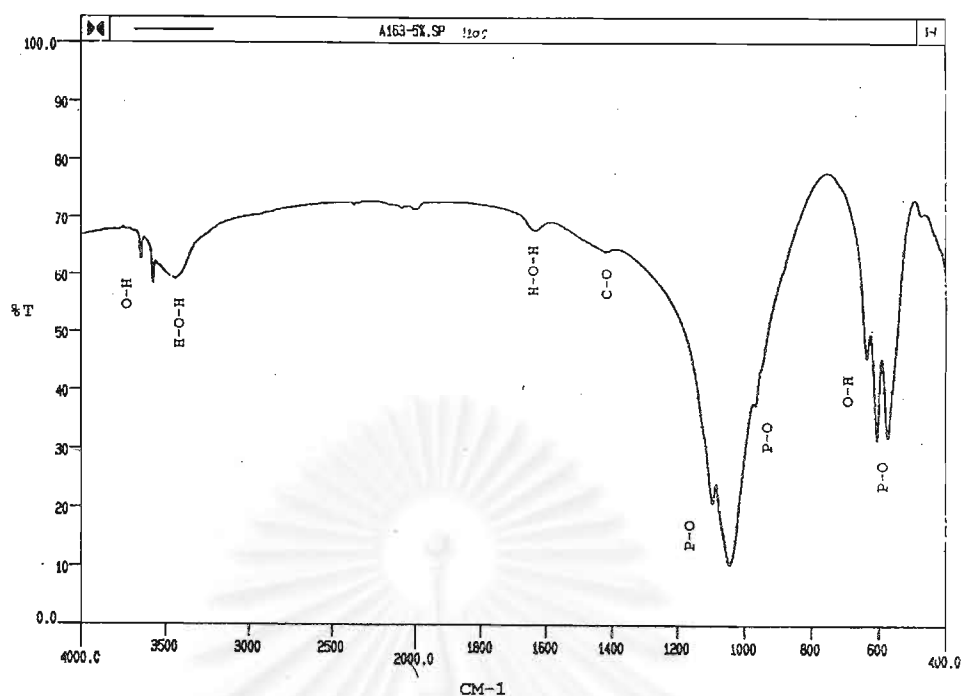
รูปที่ 4-32 ผล FT-IR ของชิ้นงานที่เตรียมจาก DCPD (0 wt% $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$) ซินเทอร์ที่ 1200 องศาเซลเซียส



รูปที่ 4-33 ผล FT-IR ของชิ้นงานที่เตรียมจาก DCPD (0 wt% $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$) ชั้นเทอรัที่ 1250 องศาเซลเซียส



รูปที่ 4-34 ผล FT-IR ของชิ้นงานที่เตรียมจาก DCPD (5 wt% $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$) ชั้นเทอรัที่ 1250 องศาเซลเซียส



รูปที่ 4-35 ผล FT-IR ของชิ้นงานที่เตรียมจาก DCPA (5 wt% $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$) ซินเทอร์ที่ 1200 องศาเซลเซียส

จากผลวิเคราะห์ FT-IR ของชิ้นงานที่เตรียมจาก DCPD ไม่เติมแก้ว ซินเทอร์ที่อุณหภูมิ 1200 และ 1250 องศาเซลเซียส แสดงในรูปที่ 4-32 และ 4-33 พบว่า absorption bands ที่เกิดขึ้นตรงกับเฟสของไฮดรอกซีอะพาไทต์ ซึ่งสอดคล้องกับผลวิเคราะห์ XRD (รูปที่ 4-30ข, 4-31ข) โดยตามรายงานของ Legeros (1991) absorption bands ของไฮดรอกซีอะพาไทต์จะเกิดขึ้นในช่วงความถี่ต่างๆ ดังนี้ stretching mode ของ PO_4^{3-} (P-O) ที่ประมาณ 960 1040 และ 1090 cm^{-1} P-O bending mode ที่ประมาณ 571 และ 601 cm^{-1} O-H ของ OH group ที่ 631 และ 3571 cm^{-1} และ H-O-H ที่ 1615 และ ในช่วง 3000-3800 cm^{-1} (โมเลกุลน้ำที่ถูกดูดซับ) ในกรณีนี้ที่ซินเทอร์ที่ 1250 องศาเซลเซียส (รูปที่ 4-33) พบว่า FT-IR spectra เริ่มแสดงลักษณะของ TCP คือมีความกว้างของ absorption bands ในช่วง 1000-1200 cm^{-1} เพิ่มขึ้น

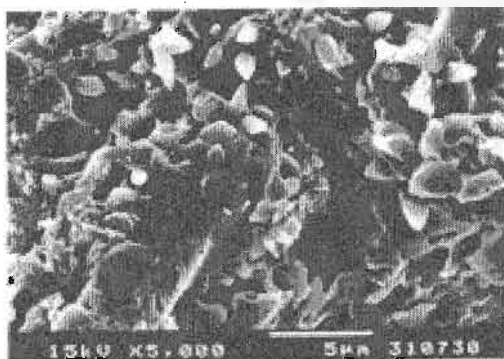
กรณีของชิ้นงานที่เตรียมจาก DCPA เติมแก้ว 5% ซินเทอร์ที่ 1200 องศาเซลเซียส แสดงในรูปที่ 4-35 พบว่า absorption bands ที่เกิดขึ้นคล้ายกับของไฮดรอกซีอะพาไทต์ แต่เริ่มมีการเปลี่ยนไปเป็น TCP โดยมีการหดสั้นลงของ band ในช่วงประมาณ 630 cm^{-1} และการขยายของช่วง 1000-1200 cm^{-1} ซึ่งสอดคล้องกับเฟสจาก XRD (รูปที่ 4-29ก) คือ พบเฟสหลักเป็นไฮดรอกซีอะพาไทต์ และเกิด $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ เล็กน้อย นอกจากนี้สังเกตเห็นว่าในช่วงความถี่ประมาณ 3570

cm^{-1} ที่เกิด absorption band ของ O-H ลึกลง ทั้งนี้ Lope (1998)^{29,30} และ Knowles (1994) อธิบายว่าเนื่องจากการเติมแก้วจะไปทำให้ OH group หลุดจากโครงสร้างของไฮดรอกซีอะพาไทต์ และเกิดการเปลี่ยนเฟสเป็นไตรแคลเซียมฟอสเฟต นอกจากนี้พบ CO_3^{2-} ที่ช่วงความถี่ประมาณ 1400 cm^{-1}

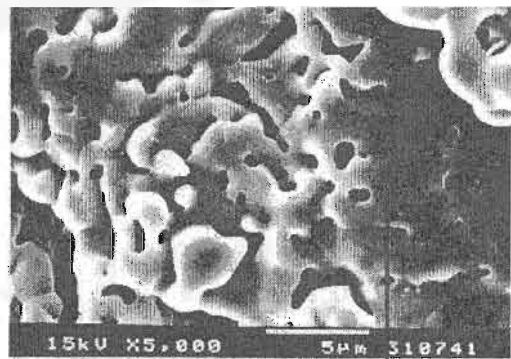
กรณีชิ้นงานที่เตรียมจาก DCPD เติมแก้ว 5% ซินเทอร์ที่ 1250 องศาเซลเซียส(รูปที่ 4-34) พบว่าลักษณะของ absorption bands ที่เกิดขึ้นที่ตำแหน่งความถี่ต่างๆมีลักษณะคล้ายกับของ ไตรแคลเซียมฟอสเฟต³ และจากผล XRD (รูปที่ 4-31 ก.) เฟสหลักที่เกิดขึ้น คือ $\alpha - \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ และมีเฟสของไฮดรอกซีอะพาไทต์กับ $\beta - \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ปนอยู่ด้วย ซึ่งจากผล IR พบ absorption band ที่ตำแหน่ง O-H group ของไฮดรอกซีอะพาไทต์เล็กน้อยที่ช่วงความถี่ประมาณ 3570 cm^{-1}

ผลการศึกษาโครงสร้างจุลภาคด้วย SEM

ผลของการเติมแก้วต่อโครงสร้างจุลภาคของชิ้นงานที่ซินเทอร์ แสดงในรูปที่ 4-36 ถึง 4-38 เมื่อเทียบระหว่างที่เติมและไม่เติมแก้ว พบว่าเมื่อมีการเติมแก้วการซินเทอร์ดีขึ้น เห็นรอยต่อเกรนชัด อนุภาคเกิดการหลอมเชื่อมกันเนื่องจาก liquid phase ของแก้ว และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิ การซินเทอร์ดีขึ้นเช่นเดียวกัน (รูปที่ 4-38, 4-39, 4-40) เห็นเป็นเกรนที่เชื่อมต่อกันใหญ่ขึ้น รูขนาดเล็กๆ ตรงรอยต่ออนุภาคที่เกิดจากการซินเทอร์ลดลง เกิดเป็นรูที่ต่อเนื่องเชื่อมเกรนที่ซินเทอร์

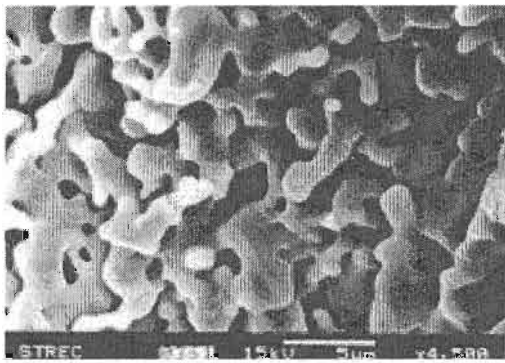


(ก)

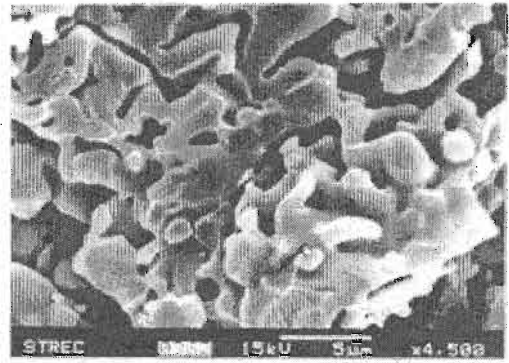


(ข) รอยต่อของเกรน

รูปที่ 4-36 ภาพ SEM ของชิ้นงาน Flexural ที่เตรียมจาก DCPA อัดด้วยแรงดัน 50.1 MPa ซินเทอร์ที่ 1200 องศาเซลเซียส กำลังขยาย 5000 เท่า (ก) 0%wt $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ (ข) 5wt% $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$

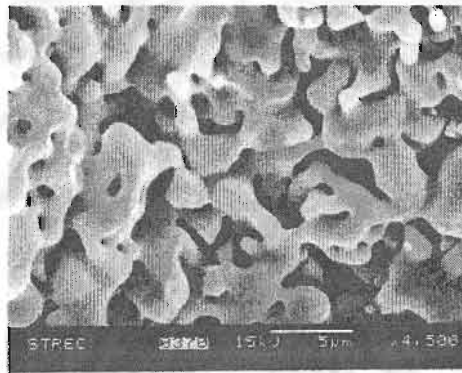


(ก)

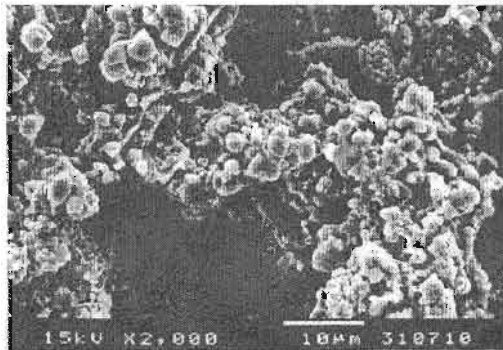


(ข)

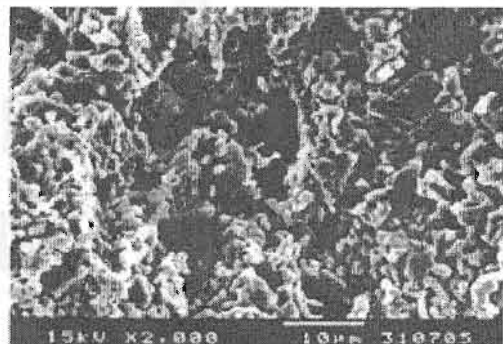
รูปที่ 4-37 ภาพ SEM ของชิ้นงาน Flexural ที่เตรียมจาก DCPD อัดด้วยแรงดัน 50.1 MPa ซินเทอริที่ 1200 องศาเซลเซียส กำลังขยาย 4500 เท่า (ก) 0 wt% $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ (ข) 5% wt $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$



รูปที่ 4-38 ภาพ SEM ของชิ้นงาน Flexural ที่เตรียมจาก DCPD (5wt% $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$) อัดด้วยแรงดัน 50.1 MPa ซินเทอริที่ 1250 องศาเซลเซียส กำลังขยาย 4500 เท่า

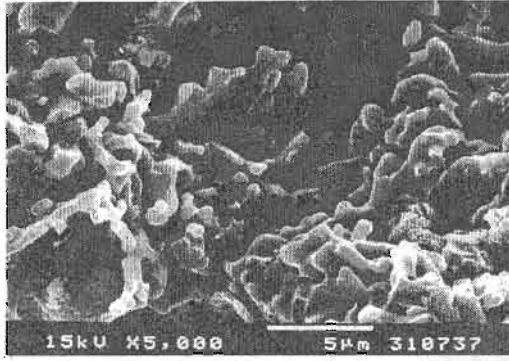


(ก)

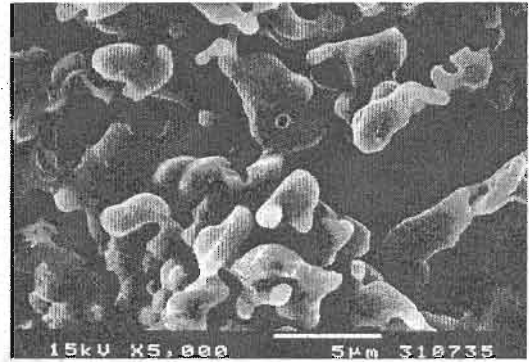


(ข)

รูปที่ 4.39 ภาพ SEM ของชิ้นงาน Compressive ที่เตรียมจาก DCPD (5wt% $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$) อัดด้วยแรงดัน 59 MPa ซินเทอริที่ (ก) 1200 องศาเซลเซียส (ข) 1250 องศาเซลเซียส กำลังขยาย 2000 เท่า



(ก)



(ข)

รูปที่ 4-40 ภาพ SEM ของชิ้นงาน Flexural ที่เตรียมจาก DCPD อัดด้วยแรงดัน 50.1 MPa (0wt% $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$) ซินเทอร์ที่ (ก) 1200 องศาเซลเซียส (ข) 1250 องศาเซลเซียส กำลังขยาย 5000 เท่า

4.3.2.1 ผลของแรงดันในการอัดขึ้นรูป

- สมบัติกายภาพและสมบัติเชิงกล

จากการศึกษาในหัวข้อ 4.3.2.1 พบว่าการเติมแก้วในปริมาณ 5 wt % มีผลทำให้ชิ้นงานที่เตรียมจากทั้ง DCPD และ DCPA มีค่า compressive strength สูงขึ้น ในทางกลับกันพบว่า การเติมแก้วในปริมาณ 5 wt % ซินเทอร์ที่ 1200 องศาเซลเซียส ไม่ได้ทำให้ค่า flexural strength สูงขึ้นอย่างมีนัยสำคัญ อย่างไรก็ตามการเติมแก้วมีผลทำให้เกิด β -TCP ซึ่งเมื่อเพิ่มอุณหภูมิซินเทอร์ จะเกิดเป็น α -TCP และ β -TCP ในปริมาณสูง จึงได้ทำการเตรียมชิ้นงานที่ไม่เติมแก้วทั้ง DCPD และ DCPA เมาซินเทอร์ที่ 1200 องศาเซลเซียส โดยเพิ่มแรงดันในการอัดขึ้นรูปเพื่อศึกษาถึงผลของแรงดันต่อสมบัติต่างๆ ดังนี้ สำหรับชิ้นงานทดสอบ flexural strength เพิ่มแรงดันจาก 50.1 MPa เป็น 66.8 และ 83.5 MPa ตามลำดับ และสำหรับ compressive strength เพิ่มแรงดันจาก 59 MPa เป็น 118 MPa แล้วนำไปหาค่า bulk density , %apparent porosity และสมบัติเชิงกล ผลดังแสดงในตารางที่ 4-6 และ 4-7

ตารางที่ 4-6 สมบัติทางกายภาพ และค่า flexural strength ของชิ้นงานที่เตรียมจาก DCPD/DCPA (0wt% $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$) ที่แรงดันต่างๆ ซินเทอร์ที่ 1200 องศาเซลเซียส

สมบัติ	DCPD			DCPA		
	50.1MPa	66.8MPa	83.5MPa	50.1MPa	66.8MPa	83.5MPa
Bulk density (g/cm^3)	1.60	1.62	1.67	1.80	1.84	1.86
Apparent Porosity(%V.)	47.35	47.05	45.15	39.87	38.51	37.35
Flexural strength* (MPa)	8.36 ± 0.36	8.74 ± 1.23	9.78 ± 0.20	15.32 ± 1.72	16.96 ± 0.59	17.51 ± 1.77

* ทำการทดสอบ 5 ตัวอย่างที่ระดับความเชื่อมั่น 95%

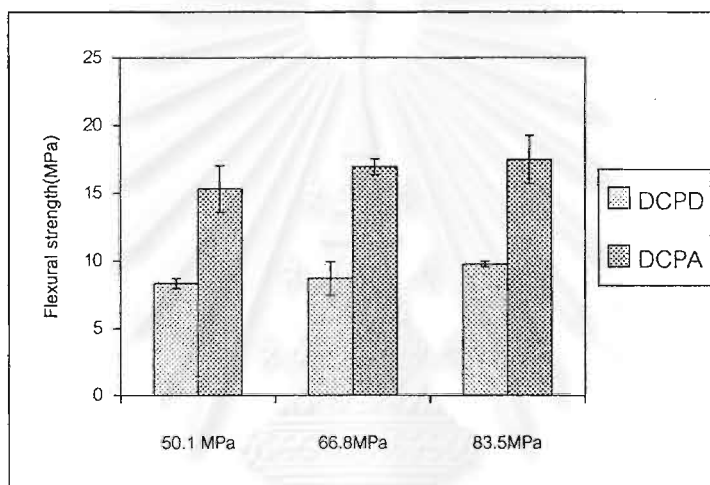
ตารางที่ 4-7 สมบัติทางกายภาพ และค่า compressive strength ของชิ้นงานที่เตรียมจาก DCPD/DCPA (0wt% $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$) ที่แรงดันต่างๆ ซินเทอร์ที่ 1200 องศาเซลเซียส

สมบัติ	DCPD		DCPA	
	59 MPa	118 MPa	59 MPa	118 MPa
Bulk density (g/cm^3)	1.57	1.67	1.86	1.92
Apparent Porosity(%V.)	48.90	44.86	36.57	32.59
Compressive strength*(MPa)	20.59 ± 2.89	26.09 ± 3.38	64.88 ± 5.02	78.13 ± 10.37

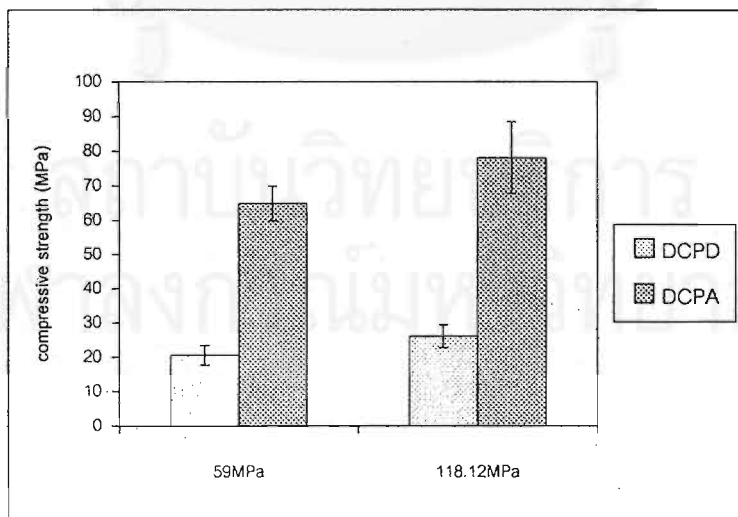
* ทำการทดสอบ 5 ตัวอย่างที่ระดับความเชื่อมั่น 95%

จากผลการทดลองพบว่า การเพิ่มแรงดันในการอัด ทำให้ทั้ง flexural และ compressive strength ของชิ้นงานที่ไม่เติมแก้วทั้ง DCPA และ DCPD มีค่าสูงขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับค่า %apparent porosity และ bulk density คือ เมื่อแรงดันในการอัดสูงขึ้น %porosity ลดลง ค่า bulk density สูงขึ้น

ที่แรงดันในการอัดที่เท่ากันพบว่า ชิ้นงานที่เตรียมจาก DCPA ให้ค่าความแข็งแรงที่สูงกว่า DCPD ในการทดสอบทั้ง 2 แบบ โดยมากกว่าประมาณ 1 เท่าสำหรับ flexural strength และ ประมาณ 2 เท่า สำหรับ compressive strength ซึ่งได้นำผลของการทดสอบทั้ง 2 แบบนำเสนอในรูปแบบกราฟดังแสดงในรูปที่ 4-41 และ 4-42



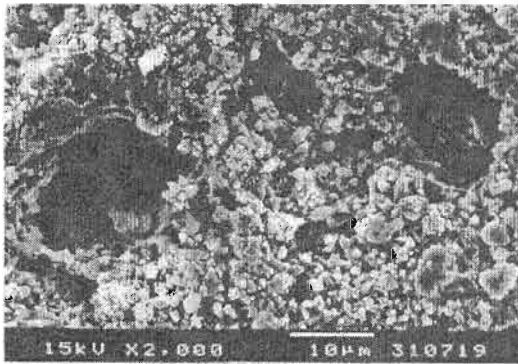
รูปที่ 4-41 Flexural strength ของ DCPD และ DCPA ที่แรงดันต่างๆ ชินเทอร์ที่ 1200 องศาเซลเซียส



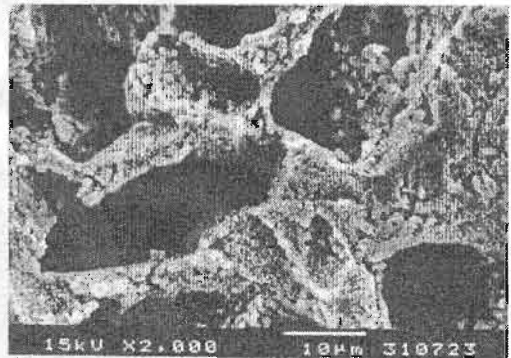
รูปที่ 4-42 Compressive strength ของ DCPD และ DCPA ที่แรงดันต่างๆ ชินเทอร์ที่ 1200 องศาเซลเซียส

- ผลของแรงดันต่อโครงสร้างจุลภาค

จากภาพถ่าย SEM รูปที่ 4-43 ของชิ้นงานที่เตรียมจาก DCPA อัดขึ้นรูป ทดสอบ compressive strength ด้วยแรงดัน 59 MPa เปรียบเทียบกับที่อัดขึ้นรูปที่แรงดันเพิ่มขึ้น เป็น 118 MPa ซินเทอร์ที่ 1200 องศาเซลเซียส พบว่าแรงดันที่เพิ่มสูงขึ้นนี้ทำให้โครงสร้างเกิดการอัดตัวกันได้แน่นขึ้นเห็นได้ชัด รูขนาดเล็กๆถูกอัด แต่รูขนาดใหญ่ยังคงอยู่แต่เปลี่ยนรูปร่างไปตามแรงอัด และสอดคล้องกับผลของการศึกษาสมบัติกายภาพ(ตารางที่ 4-7) เมื่อแรงดันสูงขึ้น % porosity ลดลง bulk density สูงขึ้น ทำให้ความแข็งแรงชิ้นงานสูงขึ้น และจะสังเกตเห็นว่าอัดด้วยแรงดัน 59 MPa พบลักษณะการเกิดผลึกรูปเข็มของไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่ผิวชัดเจน โดยเฉพาะตรงบริเวณรูซึ่งผลึกสามารถเกิดได้อิสระ แต่ที่แรงดัน 118 MPa ผลึกที่เกิดขึ้นเล็กมาก ซึ่งเมื่อดูด้วยกำลังขยายที่เพิ่มขึ้น รูปที่ 4-44 จะเห็นลักษณะและขนาดของผลึกที่แตกต่างกันชัดเจน แสดงให้เห็นว่าแรงดันที่สูงเพิ่มขึ้น 1 เท่านี้มีผลต่อการโตของผลึกรูปเข็ม

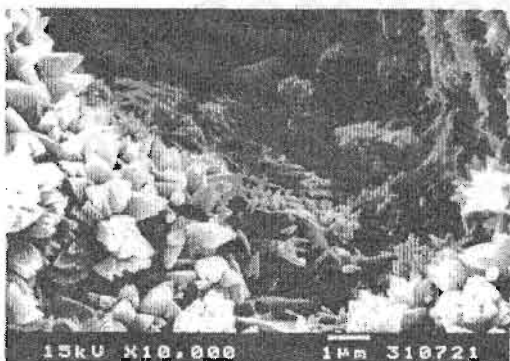


(ก)

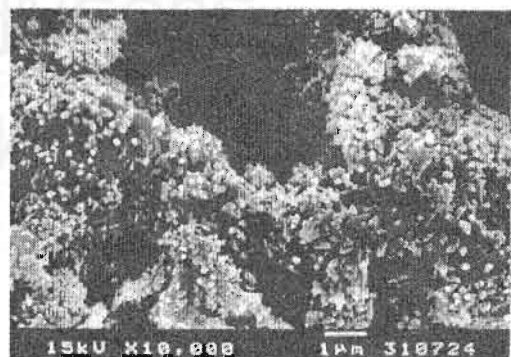


(ข)

รูปที่ 4-43 ภาพ SEM ของชิ้นงาน compressive เตรียมจาก DCPA (0wt% $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$) อัดที่แรงดัน (ก) 59 MPa (ข) 118 MPa ซินเทอร์ 1200 องศาเซลเซียส กำลังขยาย 2000 เท่า



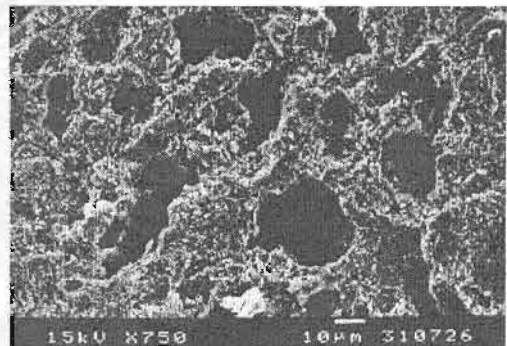
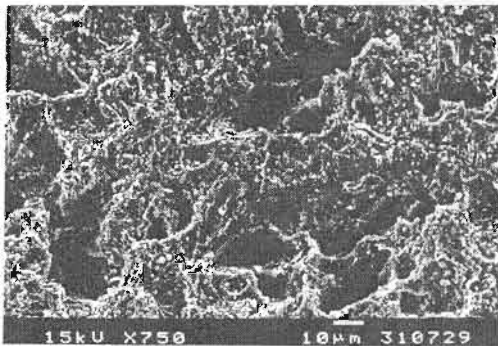
(ก)



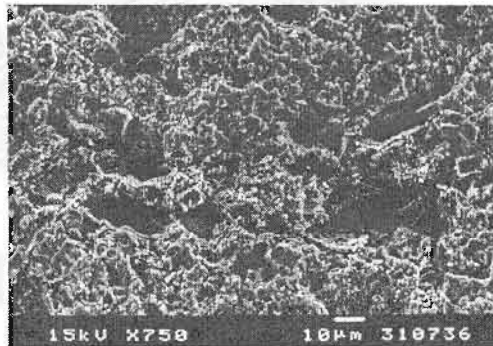
(ข)

รูปที่ 4-44 ภาพ SEM ของชิ้นงาน compressive เตรียมจาก DCPA (0wt% $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$) อัดที่แรงดัน (ก) 59 MPa (ข) 118 MPa ซินเทอร์ 1200 องศาเซลเซียส กำลังขยาย 10,000 เท่า

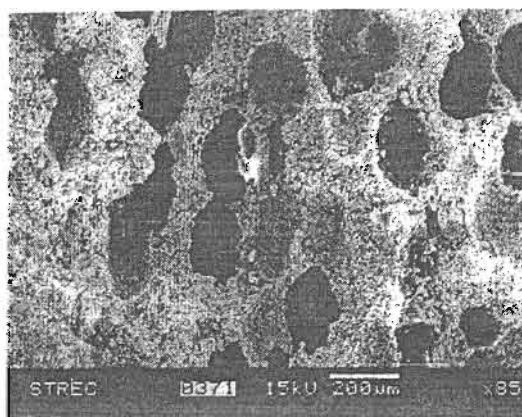
ผลของแรงดันในการอัดต่อชิ้นงานทดสอบ flexural strength ให้ผลเช่นเดียวกัน คือแรงดันที่เพิ่มขึ้นการอัดตัวกันของโครงสร้างภายในแน่นขึ้น (รูปที่ 4-45) ทำให้สมบัติเชิงกลที่สูงขึ้น และเมื่อเปรียบเทียบระหว่างชิ้นงานที่เตรียมจาก DCPD (รูปที่ 4-46) และ DCPA อัดที่แรงดันและเผาซินเทอร์ที่อุณหภูมิเดียวกัน (รูปที่ 4-45 ข.) พบว่าชิ้นงานที่เตรียมจาก DCPA จะให้โครงสร้างที่อัดแน่นกว่าเนื่องจากมีขนาดอนุภาคที่เล็กกว่า และมีสมบัติของแกรนูลในการอัดตัวที่ดีกว่า (ตารางที่ 4-3) ทำให้มีสมบัติเชิงกลที่สูงกว่า DCPD



รูปที่ 4-45 ภาพ SEM ของชิ้นงาน Flexural เตรียมจาก DCPA อัดที่แรงดัน (ก) 50.1 MPa (ข) 83.5 MPa. ซินเทอร์ 1200 องศาเซลเซียส กำลังขยาย 750 เท่า



รูปที่ 4-46 ภาพ SEM ของชิ้นงาน Flexural เตรียมจาก DCPD อัดที่แรงดัน 83.5 MPa ซินเทอร์ 1200 องศาเซลเซียส กำลังขยาย 750 เท่า



รูปที่ 4-47 ภาพ SEM แสดงรูพรุนขนาดใหญ่ของชิ้นงานที่เตรียมจาก DCPD (5wt% $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$) เติม PEG อัดด้วยแรงดัน 50.1MPa ชินเทอร์ที่ 1200 องศาเซลเซียส

จากรูปที่ 4-47 แสดงให้เห็นถึงรูพรุนขนาดใหญ่ประมาณ 200 ไมครอน ในชิ้นงานซึ่งเกิดจากพอลิเมอร์ (PEG) ที่เติมถูกเผาไหม้ออกไป โดยลักษณะรูปร่างของรูพรุนเปลี่ยนแปลงไปไม่กลมเหมือนแกรนูล PEG ตอนแรก (รูปที่ 4-6) เนื่องจากแรงดันในการอัดขึ้นรูป

4.3.2.3 การศึกษาขนาด การกระจายขนาดของรูพรุน และ% porosity ด้วย mercury porosimetry

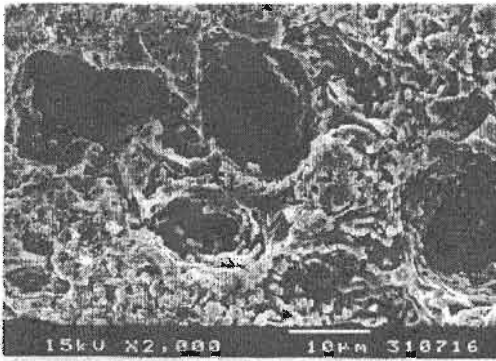
ได้สุ่มนำตัวอย่างชิ้นงานบางสูตรไปทำการศึกษาขนาด การกระจายขนาด และ% porosity ด้วย mercury porosimetry ดังแสดงผลในตารางที่ 4-8

ตารางที่ 4-8 ผลการศึกษาขนาดและการกระจายขนาดรูพรุนด้วยวิธี mercury porosimetry

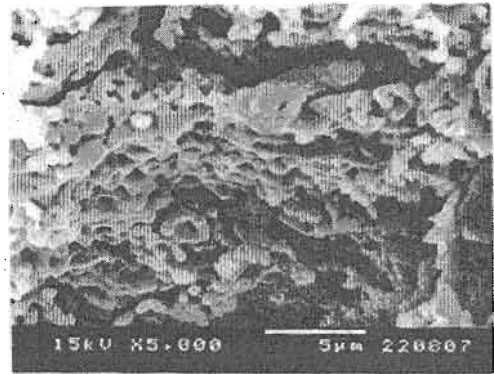
ตัวอย่าง	แรงอัด (MPa)	อุณหภูมิ ($^{\circ}\text{C}$)	ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ย (4V/A), μm .	% porosity
DCPD (0% $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$)	83.5	1200	1.34	46.65
DCPA (0% $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$)	83.5	1200	0.70	38.57
DCPD (5% $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ + PEG)	50.1	1250	2.26	58.42
DCPD (5% $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$)	59	1250	1.61	44.63

จากผลที่ได้พบว่า % porosity ที่ได้จากวิธี mercury porosimetry ใกล้เคียงกับวิธีของ Archimedes จากผลการทดลองที่ผ่านมา (ตารางที่ 4-4, 4-5 และ 4-6) ซึ่งแสดงให้เห็นว่าชิ้นงานมีความพรุนตัวสูงและโครงสร้างของรูพรุนนั้นมีลักษณะแบบต่อเนื่อง แต่ผลของขนาดเฉลี่ยของรูพรุนจาก mercury porosimetry (ตารางที่ 4-8) เป็นรูพรุนขนาดเล็กอยู่ในช่วง 1-2 ไมครอน (วิธี mercury porosimetry จะคำนวณรูพรุนแบบเป็นทรงกระบอก โดย V คือ ปริมาตรของรูพรุน และ A คือพื้นที่ผิว และคำนวณขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางจาก $4V/A$) ซึ่งเป็นขนาดของรูเล็กที่อยู่ระหว่างอนุภาคที่เชื่อมต่อกันเกิดจากกระบวนการซินเทอร์ (รูปที่ 4-36, 4-37, 4-38) และจากภาพ SEM (รูปที่ 4-39, 4-43, 4-45, 4-48 ก) จะพบรูพรุนที่มีขนาดอยู่ในช่วง 10-30 ไมครอนอยู่ด้วยซึ่งเกิดจาก $CaCO_3$ ทำปฏิกิริยากับ DCPD/DCPA เกิดเป็นก๊าซหลุดออกไป แต่ผลการกระจายขนาดที่ได้จากวิธี mercury porosimetry (ตัวอย่างของกราฟแสดงในภาคผนวก ข) ไม่แสดงรูพรุนในช่วงนี้ ซึ่งสามารถอธิบาย ได้ว่าการหา porosity โดยหลักการของวิธีที่ใช้ปรอทนี้ จะเริ่มจากที่ความดันต่ำซึ่งปรอทจะเข้าไปแทนที่ยังรูที่มีขนาดใหญ่ที่สุดก่อน และเมื่อเพิ่มแรงดันขึ้น ปรอทก็จะเข้าไปแทนที่ยังรูที่เล็กลง แต่จากลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคของชิ้นงานจาก SEM (รูปที่ 4-48) จะเห็นว่ารูพรุนขนาดใหญ่ที่อยู่ในช่วง 10-30 ไมครอนจะถูกล้อมรอบด้วยรูพรุนที่ต่อเนื่องขนาดเล็กๆ เหมือนเป็นคอขวดหรือเรียกว่า neck ดังนั้นปรอทจะต้องผ่านรูเล็กๆ เหล่านี้ก่อนที่ จะเข้าไปยังรูใหญ่ ซึ่งต้องใช้แรงดันสูงในการที่ปรอทจะถูกดันเข้าไป ที่แรงดันนั้นเครื่องจึงบันทึกขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางที่ได้เป็นของรูเล็กนั้น เมื่อปรอทผ่านรูเล็กโดยรอบเข้าไปแทนที่ยังรูใหญ่ ปริมาตรของปรอทในรูใหญ่ก็จะถูกรายงานรวมเป็นของรูเล็ก (neck) จึงพบว่าปริมาตรของรูเล็กมีสูง และค่าเฉลี่ยขนาดของรูพรุนที่ได้จึงเป็นขนาดของรูเล็ก

ซึ่งสามารถกล่าวได้ว่าการหาการกระจายขนาดรูพรุนของชิ้นงานซึ่งมีขนาดของรูพรุนที่เชื่อมต่อกันแตกต่างกันมากหรือมีลักษณะเป็นคอขวด กราฟที่ได้จะเป็นการกระจายขนาดของรูพรุนที่อยู่ในช่วงขนาดเล็กเท่านั้น คือไม่สามารถหาการกระจายขนาดของรูพรุนทุกขนาดที่มีอยู่ในชิ้นงานได้ แต่ให้ค่า % porosity โดยรวมแล้วถูกต้อง⁴² (รวมทั้งรูขนาดใหญ่และเล็ก)



(ก)



(ข)

รูปที่ 4-48 ภาพ SEM แสดงตัวอย่างลักษณะของรูพรุนขนาดกลางที่พบในชิ้นงาน (DCPA, 0 wt% $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ อัดด้วยแรงดัน 83.5 MPa ชินเทอร์ที่ 1200 องศาเซลเซียส)

(ก) รูพรุนขนาดกลาง 10-30 ไมครอน ที่กำลังขยาย 2000 เท่า

(ข) รูพรุนขนาดเล็กบริเวณรอบรูพรุนขนาดกลางในภาพ (ก) ที่กำลังขยาย 5000 เท่า

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 5

สรุปผลการทดลอง

งานวิจัยนี้ศึกษาการขึ้นรูปไฮดรอกซีอะพาไทด์ชนิดพรุนด้วยวิธีการเทแบบ และการอัด โดยใช้ผลพลอยได้จากอุตสาหกรรมกระดูกสัตว์มาเป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ DCPD และ DCPA แล้วนำมาผสมกับ CaCO_3 ที่อัตราส่วน Ca / P ใกล้เคียงกับไฮดรอกซีอะพาไทด์ (1.63 โดยโมล) จากผลการศึกษานี้สามารถสรุปได้ดังนี้

1. การขึ้นรูปโดยการเทแบบ และโฟมมิ่งด้วย H_2O_2 พบว่าน้ำสลิป (slip) ที่เตรียมจาก DCPD กับ CaCO_3 ซึ่งมีความหนาแน่นและขนาดอนุภาคที่ต่างกันค่อนข้างมาก ไม่สามารถจะควบคุมน้ำสลิป ให้เกิดความเป็นเนื้อเดียวกันได้ (homogeneous) จึงทำให้เกิดการแยกเป็นชั้นที่มีเฟสต่างกันหลังซินเทอร์

2. การขึ้นรูปโดยการอัดสามารถเตรียมไฮดรอกซีอะพาไทด์ชนิดพรุนที่มีความพรุนในช่วง 32.59- 63.70 เปอร์เซ็นต์ โดยมีรูพรุนขนาดเล็ก (1-2 ไมครอน) เกิดเนื่องจากกระบวนการซินเทอร์ ขนาดกลาง (10-30ไมครอน) จากก๊าซที่เกิดจากปฏิกิริยาของ CaCO_3 และรูขนาดใหญ่ (100-200 ไมครอน) จากพอลิเมอร์ (PEG) ที่ถูกเผาไหม้ออกไป ชิ้นงานที่เตรียมได้ให้ค่า compressive strength และ flexural strength สูงสุด เท่ากับ 78.13 MPa และ 17.51 MPa ตามลำดับ ซึ่งเป็นค่าที่อยู่ในช่วงที่สามารถใช้เป็นวัสดุทดแทนได้ ดังในรายงานวิจัยรายการอ้างอิงที่ 4 (รายละเอียดหน้า23) นอกจากนี้ชิ้นงานที่มีขนาดรูพรุนในช่วง 1- 30 ไมครอน จัดว่าเป็นขนาดของ micropore ถึง mesopore สามารถจะตัดหรือตกแต่งด้วยเครื่องมือ (machinable) ได้ง่ายโดยไม่เกิดการแตกป็น เนื่องจากมีความแข็งมากเกินไป³³ และจากการศึกษาผลของแก้วที่เติมอุณหภูมิตินเทอร์ และ แรงดันในการอัดขึ้นรูป พบว่า

- การเติมแก้วในปริมาณ 5wt% ในตัวอย่างที่เตรียมจากทั้ง DCPD และ DCPA เเผาซินเทอร์ที่ 1200 องศาเซลเซียส จะมีผลในการเพิ่มค่า Compressive Strength อย่างชัดเจน แต่มีผลกับ flexural strength น้อยมาก และพบว่าแก้วส่งเสริมการเกิด TCP (α และ β TCP) เมื่อเพิ่มอุณหภูมิการเผาซินเทอร์เป็น 1250 องศาเซลเซียส ค่า compressive และ flexural strength ของตัวอย่างที่ไม่เติมแก้วสูงขึ้น ส่วนในกรณีที่เติมแก้วพบว่าค่า compressive strength สูงขึ้นเช่นกัน แต่ค่า flexural strength ลดลง ซึ่งอาจกล่าวได้ว่าการเกิดเฟสของ TCP ในปริมาณที่เพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นมีผลต่อ flexural strength ชัดเจนกว่าค่า compressive strength

- เมื่อทำการเพิ่มแรงดันในการอัดขึ้นรูปขึ้นตัวอย่างที่ไม่เติมแก้ว เพื่อหลีกเลี่ยงการเกิดเฟสของ TCP (จาก 50.1 เป็น 66.8 และ 83.5 สำหรับ flexural strength และจาก 59 เป็น 118 MPa สำหรับ compressive strength) โดยทำการเผาซินเทอร์ที่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียส พบว่าค่าความแข็งแรงทั้ง compressive และ flexural strength สูงขึ้น

- จากการทดลองพบว่าความสัมพันธ์ระหว่างค่า compressive และ flexural strength ของชิ้นงานแปรผันเป็นแบบ exponential function กับความพรุน²⁴ (%porosity) (สมการและกราฟแสดงในภาคผนวก ค)

3. กรณีที่มีการเติม PEG แกรนูล ทำให้ชิ้นงานที่ซินเทอร์มีความพรุนตัวสูง และมีรูพรุนขนาดใหญ่จึงทำให้ค่าสมบัติเชิงกลที่ได้ต่ำมาก และไม่แตกต่างกันมาก

งานวิจัยต่อเนื่องที่น่าสนใจ

1. การขึ้นรูปโดยการเทแบบเป็นวิธีที่ทราบกันดีว่าให้สมบัติเชิงกลที่ดี ซึ่งถ้าใช้น้ำสลิบจากสารไฮดรอกซีอะพาไทต์โดยตรง จะทำได้ง่ายกว่าการใช้สารเริ่มต้นชนิดผสม เนื่องจากมีตัวแปรที่จะต้องควบคุมน้อยกว่ามาก
2. ชิ้นงานพรุนที่ได้สามารถจะปรับขนาดของรูพรุนให้มีขนาดใหญ่ขึ้น โดยมีสมบัติเชิงกลที่ดีได้ โดยการใช้เทคนิคการขึ้นรูปที่ทันสมัยเข้าเสริม เช่น hot pressing, hot isostatic pressing, cold isostatic pressing เป็นต้น
3. การหาแนวทางใหม่ๆ ในการใช้งาน ไฮดรอกซีอะพาไทต์ชนิดพรุน เช่นใช้เป็นตัวกรอง หรือใช้เป็นโครงเพื่อ infiltrate แก้วเข้าไปเสริมแรงเพื่อใช้ในงานทันตกรรม
4. การนำชิ้นงานไปทดสอบในหลอดแก้ว (in vitro) หรือ ในร่างกายสิ่งมีชีวิต (in vivo)

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

รายการอ้างอิง

1. Aoki, H. Medical Applications of Hydroxyapatite. Tokyo : St.Louis, 1994.
2. LeGeros, R.Z. Calcium Phosphate Materials in Restorative Dentistry :
A Review. Adv. Dent. Res. 2(1) (1998) : 164-180.
3. LeGeros, R.Z. Calcium Phosphate in Oral Biology and Medicine. New York, 1991.
4. Suchanek, W., and Yoshimura, M. Processing and properties of hydroxyapatite-
based biomaterials for use as hard tissue replacement implants. J. Mater. Res.
Vol. 13, No.1, Jan (1998) : 94-117
5. Hench, L.L. Bioceramic. J. Am. Ceram. Soc. 8 [7], (1991)
4. Lutton, P.P. and Ben-Nissan, B. Biomaterial Marketplace : Focus on Orthopaedic
and Dental Applications, J. Aust. Ceram. Soc. 29 (1993) : 1-22
6. Kanazawa, T. ed. Inorganic Phosphate Materials. Material science monograph, 52.
Tokyo, Kodansha, 1989
7. Lorprayoon, C., and Jinawath, S. A Comparative Study of Hydroxyapatite from
Different Origin, First International Symposium on Apatite, (1995), Japan
8. Suphasinee Limpanuphap. Preparation of Calcium Phosphate Compounds from By-
product of Bone Gelatin Production. Master thesis. Department of Materials
Science . Chulalongkorn University. (1999)
9. Reed, J.S. Principles of ceramic processing 3 rd ed. New York, John Wiley & Sons,
1995
10. Shaw, D. J. Introduction to Colloid and Surface Chemistry. 3 rd ed. Butterworths.
London, 1980
11. Rodo, P. Slip – Casting of Non – Clay Ceramics. Inter-ceram. 4 (1987) : 34 - 37
12. Glass, S.J. and Ewsuk, K.G. Ceramic Powder Compaction. MRS Bulletin. December
(1997) : 24-28
13. Bast, R. Organic Additives for Dry Pressing. Inter-ceram. 39 (6) (1990) :13-14
14. Lukasiewicz, S.J. Granulation and Spray Drying. Engineered material handbook.
ed. New York ,1997

16. Terpstra, R.A.; Pex, P.P.A.C.; and Varies, A.H. Ceramic Processing. London, Chapman & Hall, 1995.
17. Saggio, J., et al . Processing of Porous Ceramics. Am. Ceram. Soc. Bull. 71 [10] Nov (1992) : 1674-1682
18. Supulveda, P. Gelcasting Foams for Porous Ceramics. Am. Ceram. Soc. Bull. 76 [10] Nov (1997) : 61-65
19. Fabbri, M.; Celotti, G.C; and Ravaglioli,A. Granulates based on calcium phosphate with controlled morphology and porosity for medical applications : physio-chemical parameters and production technique. Biomaterials. vol 15 No 6 (1994) : 474-477
20. Liu, D.M. Porous Hydroxyapatite Bioceramics. Key Engineering Materials. Vol.115 (1996) : 209-232
21. William, G. Material Properties of Hydroxyapatite Ceramics. Interceram. 42 [4] (1993) :206-208
22. Lavernia, C., and Schoenung, J.M. Calcium Phosphate Ceramics as Bone Substitutes. Ceramic Bulletin. 70 [1] (1991) : 97-100
23. Le Huec, J.C., et al. Influence of porosity on the mechanical resistance of hydroxyapatite ceramics under compressive stress. Biomaterials. Vol. 16, No.2 (1995) : 113-118
24. Liu, D.M. Influence of Porosity and Pore Size on the Compressive Strength of Porous Hydroxyapatite Ceramic. Ceramic International. 23 (1997) : 135-139
25. Rice, R.W. Comparison of stress concentration versus minimum solid area based mechanical property-porosity relations. J. Materials Science. 28 (1993): 2187-2190
26. Kondo, K., et al. Preparation of High-Strength Apatite Ceramics. Communication of the American Ceramic Society. Nov (1984): C222-C223
27. Knowles, J.C., and Bonfield, W. Development of a glass reinforced hydroxyapatite with enhanced mechanical properties. The effect of glass composition on mechanical properties and its relationship to phase changes. J. Biomed. Mat. Res. Vol.27(1993) : 1591-1598

28. Knowles, J.C. Development of hydroxyapatite with enhanced mechanical properties : Effect of high glass additions on mechanical properties and phase stability of sintered hydroxyapatite. British ceramic Transactions. Vol.93, No.3 (1994) : 100-103
29. Santos, J.D., et al. Liquid phase sintering of hydroxyapatite by phosphate and silicate glass additions : structure and properties of the composites. J. Mater. Sci. Mater. Med. 6 (1995) :348-352
30. Lopes, M.A., et al. Glass reinforced hydroxyapatite: A comprehensive study of the effect of glass composition on the crystallography of the composite. J. Biomed Mater Res. 39 (1998):244-251
31. Yang, S., et al. Artificial Mimic Bone of Composites. The third Far-Eastern Symposium on Biomaterials. Chengdu, china. (1997)
32. Yaun, H., et al. Calcium phosphate ceramic induced osteogenesis in rabbits. The third Far-Eastern Symposium on Biomaterials. Chengdu, china. (1997)
33. Shareef, M.Y.; Messer, P.F.; and Noort, R.V. Fabrication, characterization and fracture study of a machinable hydroxyapatite ceramic. Biomaterials. Vol.14, No.1 (1993) : 69-75
34. Toriyama, M., et al. Slip casting of mechanochemically synthesized hydroxyapatite. J. Mater. Sci. 30 (1995) : 3216-3221
35. Arita, I.H., et al. Chemistry and sintering behaviour of thin hydroxyapatite ceramics with controlled porosity. Biomaterials. Vol.11, No. 5 (1995) : 403-406
36. Liu, D. M. Preparation and Characterization of Porous Hydroxyapatite Bioceramic via a Slip-casting Route. Ceramic International. 24 (1998):441-446
37. Vaz, L.; Lopes, A.B.; and Almeida, M. Porosity control of hydroxyapatite implants. J. Mater. Sci. Mater. Med. 10 (1999) : 239-242
38. Egin, N.O., and Tas, A.C. Manufacture of Macroporous Calcium Hydroxyapatite Bioceramics. J. of the European Ceramic society. 19 (1999): 2569-2572
39. Yang, H.Y., and Wang, M. Investigation into manufacture of porous hydroxyapatite via three different routes and effects of porosifiers. Proceeding of the 12 th International Symposium on Ceramic in Medicine. Japan, 1999

40. Naruemon Suwatananont. Preparation and Characterization of Calcium Phosphate Glass Fiber. Master thesis. Department of Materials Science . Chulalongkorn University. (1996)
41. Hing, K.A.;Best, S.M.; and Bonfield, w. Characterization of porous Hydroxyapatite
J. Mater Sci. Mater. Med. 10 (1999):135-145
42. Pual, A., and Clyde,o. Analytical Method in Fine Particle Technology. Micromeritics Instrument Corp. Norcross, USA ,1
43. Lowell, S., and Shieldf, J.E. Powder Surface Area and Porosity. 3 rd ed. Chapman & Hall, 1991



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



ภาคผนวก

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาคผนวก ก

การวัดมาตรฐาน JCPDS (XRD)

09-0060		Wavelength= 1.54056									
CaPO₃(OH)		2θ	Int	h	k	l	2θ	Int	h	k	l
Calcium Hydroxide Phosphate		13.125*	14	0	1	0	38.251*	4	2	2	2
Monoclinic, syn		16.311*	4	1	0	0	39.045*	10	1	2	0
Ref.: CuKα1, 1.5405 Filter: d-sp: Guinier 114.6		17.760*	4	0	1	1	39.365*	2	2	1	2
Cu from 50.0 Int.: I/Teor.:		19.801*	2	0	1	1	40.021*	16	0	3	0
Ref: de Wolff, P., Technisch Physische Dienst, Delft, The Netherlands, ICDD Grant-in-Aid. (1957)		20.258*	4	1	0	1	40.189*	6	0	2	2
Syst.: Triclinic S.G.: P1 (2)		20.785*	4	1	2	0	40.339*	10	1	1	2
a: 6.906 b: 8.377 c: 6.634 A: 0.8052 C: 0.7735		22.038*	4	1	0	1	40.681*	4	1	3	2
α: 93.99 β: 91.50 γ: 127.6 Z: 4 mp:		24.032*	4	1	2	1	41.010*	12	0	0	3
Ref: MacLennan, Beever, Acta Crystallogr., 8, 379 (1955)		25.376*	14	1	2	1	41.206*	4	3	2	1
Dx: 2.921 Dm: 2.900 SS/POM ₃ -26(.026, 45)		26.426*	70	0	2	0	41.784*	12	0	1	3
Sd: 1.60 η _D : 1.61 η _T : 1.63 Sign+ 2V: 60(15)		26.386*	73	2	2	0	42.214*	6	2	4	0
Ref: Bairo, Bonner, Hodge, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 17, 491 (1945)		26.749*	16	2	1	0	42.674*	8	3	3	1
Color: Light yellowish white		26.997*	10	0	0	2	42.930*	4	1	2	1
Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., II 660, Dehydrated		28.493*	20	1	1	1	43.275*	6	1	1	3
Ca H ₂ P ₂ O ₄ ·H ₂ O. Wellite is the As analogue. S.D. Cell:		28.775*	6	0	1	2	43.692*	4	1	3	2
a=6.906, b=6.998, c=6.634, α=96.38, β=91.50, γ=76.17.		29.899*	2	2	2	1	44.553*	6	1	3	2
a/b=0.9868, c/b=0.9479, S.G.=P-1(2). P&C: aP28. To replace		30.188* 100	1	1	2		44.996*	2	1	2	3
1-653. Mwt: 136.06. Volume(CD): 309.40.		30.409*	33	1	0	2	45.401*	6	1	2	2
		30.677*	4	2	1	1	45.642*	6	3	4	0
		31.013*	8	0	2	1	46.308*	2	2	1	1
		31.170*	4	1	1	1	46.890*	2	1	1	3
		31.440*	2	0	1	2	47.436*	16	3	2	2
		32.278*	10	1	3	0	48.238*	2	3	4	1
		32.484*	20	2	3	0	48.678*	6	2	1	2
		32.889*	33	1	0	2	49.211*	20	3	2	2
		34.728*	4	2	3	1	49.640*	4	3	1	2
		35.622*	4	1	2	2	50.703*	6	1	2	2
		35.996*	16	0	2	2	50.915*	4	3	0	1
		36.053*	2	1	1	2	51.532*	2	0	3	2
		36.758*	2	2	0	1	52.068*	6	1	1	3
		37.264*	2	2	1	2	52.616*	4	1	3	0
2θ	Int	h	k	l							
53.044*	20	3	1	2							
53.784*	2	2	2	1	2						
54.196*	6	2	2	5	0						
54.440*	6	2	3	3							
54.616*	6	0	4	1							
55.042*	4	4	2	0							
55.585*	6	3	0	2							
55.916*	6	0	1	4							
56.781*	2	1	0	4							
57.205*	6	2	5	1							

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

09-0077		Wavelength= 1.54056									
CaPO ₃ (OH)·2H ₂ O		2θ	Int	h	k	l	2θ	Int	h	k	l
Calcium Phosphate Hydroxide Hydrate											
		11.680	100	0	2	0	49.070*	<1	1	3	2
		17.978*	2	1	1	1	50.107*	20	2	4	1
		20.934	100	0	2	1	50.703*	10	0	6	2
Brushite, syn											
		23.390*	8	0	4	0	51.283*	4	0	8	1
Rad.: CuKα ₁	λ: 1.5405	Filter:		d-sp: Debye-Scherrer			23.707*	<1	1	3	0
Cut off:	Int.:	I/Corr.:					24.502*	2	1	3	1
							29.257*	75	0	4	1
							30.503*	50	2	2	1
Ref: de Wolff, P., Technisch Physische Dienst, Delft, The Netherlands, ICDD Grant-In-Aid											
							31.305*	10	1	1	2
							31.971*	2	2	0	0
							33.536*	4	1	5	0
Sys. Monoclinic S.G.: Cc (9)											
							33.823*	4	1	3	1
a: 6.363	b: 15.19	c: 5.815	A: 0.4189	C: 0.3828			34.133*	50	2	2	0
α:	β: 116.5	γ:	Z: 4	mp:			34.425*	30	2	0	2
Ref: Ibid.							35.107*	4	0	0	2
							35.422*	2	0	6	0
							35.597*	4	1	3	2
							36.899*	14	2	4	1
							37.104*	16	0	2	2
Dx: 2.314	Dm: 2.306	SS/POM ₃ -68(0119, 37)					39.709*	4	0	6	1
							40.003*	2	2	4	0
ρ _x : 1.539	η _{0β} : 1.545	ρ _y : 1.551	Sign: 2V: 87°				41.543*	20	1	5	1
Ref: Bate, Bonner, Hodge, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 17, 491 (1945)											
							42.029*	16	2	4	2
							42.611*	2	0	4	2
							43.037*	6	1	5	2
Color: Colorless, light yellow											
Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., II 704. Beever's, Acta Crystallogr., 11, 273-277 (1958) reports: a=5.812, b=15.80, c=5.239, β=116.25, S.G.=I2/a; a=6.359, b=15.180, c=5.182, β=118.31, S.G.=C2/c in the setting used here. Oypsaum group, pharmacolite subgroup.											
							43.384*	10	3	1	1
							44.785*	4	1	7	0
							45.281*	10	1	7	1
							45.886*	6	1	1	2
							46.711*	2	3	3	1
							47.669*	2	0	8	0
							48.157*	4	1	1	3
							48.430*	14	2	6	0
							48.985*	8	2	2	3
additional reflections. Mwt: 172.09. Volume[CD]: 493.93.											

©1996 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved.

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

09-0347		Wavelength= 1.5405									
Ca(H ₂ PO ₄) ₂ ·2H ₂ O		2θ	Int	h	k	l	2θ	Int	h	k	l
Calcium Hydrogen Phosphate Hydrate											
		7.549*	75	0	1	0	33.769*	4	1	1	2
		15.132*	10	0	2	0	33.927*	2	1	2	2
		15.643*	16	1	0	0	34.671*	12	1	4	1
		16.387*	2	1	1	0	35.021*	20	0	1	2
		17.940*	10	0	1	1	35.349*	2	0	0	2
Rad.: CuKα ₁ λ: 1.5405 Filter: Graphite Quinler 114.6		18.088*	20	1	1	0	36.295*	8	2	0	2
Cut-off: 50.0 Int.: Min Int.: 1/1000		19.069*	4	1	1	1	36.617*	16	2	0	2
Ref: de Wolff, P., Technisch Physiech Dienst, Delft, The Netherlands, ICDD Grant-In-Aid		20.072*	18	0	1	1	37.087*	8	1	2	2
		20.341*	10	1	2	0	37.342*	10	0	1	2
		21.340*	14	0	2	1	37.369*	10	2	3	1
		22.901	100	1	2	1	38.317*	4	0	3	0
Exp.: TRufole M.C.:		24.097*	90	1	2	1	38.729*	4	2	2	2
a: 6.250 b: 11.892 c: 5.629 A: 0.5256 C: 0.4733		24.849*	14	0	2	1	39.203*	4	1	3	1
d: 96.67 β: 114.2 γ: 92.95 Z: 2 mp:		26.187*	6	1	3	0	39.744*	2	0	3	1
Ref: Ibid.		26.585*	16	0	3	1	40.225*	4	2	2	2
		27.945*	16	1	1	1	40.776*	4	0	2	2
		28.035*	14	1	0	1	41.823*	8	2	2	1
		28.307*	10	1	3	1	42.048*	8	1	4	2
Dk: 2.222 Dm: 2.220 SS/COM ₃ (=44,0152, 49)		28.965*	8	2	0	1	42.525*	6	2	0	1
		29.795*	23	1	3	1	43.100*	4	2	2	1
ω: 1.501 η ₀₀ : 1.518 ρ _x : 1.528 S(gm): 2V:		30.250*	30	1	1	1	43.448*	10	0	4	2
Ref: Sale, Bonner, Hodge, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 17, 491 (1945)		30.429*	10	0	4	0	44.330*	4	1	3	1
		31.553*	12	2	0	0	44.807*	10	1	0	2
		32.076*	10	1	1	2	45.399*	20	2	2	1
		32.801*	10	0	4	1	46.331*	8	2	2	2
		33.303*	14	2	1	0	46.735*	12	2	1	2
Commercial sample, recrystallized. To replace 1-471. Mw: 232.07, Volume[CD]: 376.75.		33.444*	6	1	3	1	46.940*	10	3	1	2
		33.547*	23	2	2	0	47.173*	8	1	3	2

2θ	Int	h	k	l
48.346*	2	1	0	3
48.593*	4	1	0	2
48.843*	2	1	0	3
49.096*	2	1	0	1
49.351*	4	1	0	1
49.754*	6	1	0	3
50.913*	12	1	0	1
51.281*	4	1	0	0
51.844*	8	1	0	1
52.387*	8	1	0	1
53.141*	4	1	0	3
53.781*	10	1	0	1

© 1996 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved.

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

(1-0039)		Wavelength= 1.5405																																		
β -(CaP ₂ O ₆)		2 θ	Int	h	k	l	2 θ	Int	h	k	l																									
Calcium Phosphate																																				
12.581* 25 1 1 0 33.252* 5 4 0 2																																				
13.305* 1 2 1 0 33.703* 11 6 1 0																																				
16.401* 7 2 0 1 33.900* 5 4 2 1																																				
17.070* 3 0 1 1 34.046* 3 5 0 1																																				
17.868* 3 1 1 1 34.221* 9 5 0 1																																				
19.449* 53 3 1 0 34.950* 30 1 2 2																																				
20.072* 9 2 1 1 35.277* 40 4 1 2																																				
20.883* 50 4 0 0 36.129* 30 2 2 2																																				
23.204* 43 3 1 1 37.472* 7 5 2 1																																				
23.642* 45 1 2 0 38.098* 7 3 2 2																																				
23.900* 63 4 1 0 38.419* 7 3 3 0																																				
24.433* 3 4 0 1 38.816* 13 5 1 2																																				
25.353* 100 2 2 0 39.399* 5 5 2 0																																				
25.501* 20 0 0 2 39.983* 15 2 0 3																																				
26.343* 13 0 2 1 40.131* 17 2 0 3																																				
26.913* 3 1 2 1 40.356* 3 0 1 3																																				
27.163* 33 4 1 1 40.622* 3 3 3 1																																				
27.365* 3 2 0 2 40.756* 13 1 1 3																																				
27.392* 20 2 0 2 41.008* 11 4 3 0																																				
27.945* 20 3 2 0 41.742* 3 2 1 3																																				
28.492* 80 1 1 2 41.864* 5 2 1 3																																				
28.679* 9 3 1 0 42.346* 17 8 0 0																																				
29.877* 60 2 1 2 43.057* 3 2 3 1																																				
29.980* 3 2 1 2 43.448* 11 3 1 3																																				
30.871* 23 3 2 1 43.646* 15 3 1 3																																				
31.349* 45 4 2 0 43.936* 17 1 3 2																																				
31.353* 3 6 0 0 45.018* 11 2 3 2																																				
32.123* 3 3 1 2 45.373* 1 0 2 3																																				
32.302* 13 3 1 2 45.738* 9 1 2 3																																				
33.050* 3 4 0 2 45.983* 20 4 1 3																																				
33.050* 3 4 0 2 45.983* 20 4 1 3																																				
Sample obtained by heating Ca (H ₂ F O ₄) ₂ . Triple point 963(2) C (Hill, o.s.) to β -form, melting point 984(1) C, Cambridge, Acta Crystallogr., 8 520 (1955) finds similar unit cell. Mwt: 198.02, Volume(CD): 916.13.																																				
<table border="1"> <thead> <tr> <th>2θ</th> <th>Int</th> <th>h</th> <th>k</th> <th>l</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>46.206*</td> <td>11</td> <td>8</td> <td>1</td> <td>1</td> </tr> <tr> <td>46.761*</td> <td>3</td> <td>2</td> <td>2</td> <td>3</td> </tr> <tr> <td>47.173*</td> <td>3</td> <td>7</td> <td>1</td> <td>2</td> </tr> <tr> <td>47.333*</td> <td>7</td> <td>3</td> <td>0</td> <td>3</td> </tr> </tbody> </table>												2 θ	Int	h	k	l	46.206*	11	8	1	1	46.761*	3	2	2	3	47.173*	3	7	1	2	47.333*	7	3	0	3
2 θ	Int	h	k	l																																
46.206*	11	8	1	1																																
46.761*	3	2	2	3																																
47.173*	3	7	1	2																																
47.333*	7	3	0	3																																

©1995 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved.

09-0422		Wavelength= 1.54056									
Ca ₅ (PO ₄) ₃ (OH)		2 θ	Int	h	k	l	2 θ	Int	h	k	l
Calcium Phosphate Hydroxide											
10.820* 12 1 0 0 38.073* 4 5 0 1											
16.841* 6 1 0 1 39.938* 6 4 2 0											
18.783* 4 1 1 0 40.457* 6 3 3 1											
21.819* 10 2 0 0 41.660* 10 2 1 4											
22.902* 10 1 1 1 43.011* 12 3 0 2											
23.354* 2 3 0 1 43.443* 4 5 1 0											
23.879* 40 0 0 2 44.078* 13 3 0 4											
28.126* 12 3 0 2 44.078* 13 3 2 3											
28.966* 18 2 1 0 45.031* 9 5 1 1											
31.772* 100 2 1 1 46.386* 4 4 2 2											
32.186* 60 1 1 1 46.386* 4 4 1 3											
32.902* 60 3 0 0 49.099* 3 3 1 2											
34.048* 25 2 0 2 71.651* 3 4 3 1											
35.480* 6 3 0 1 71.651* 3 4 0 4											
39.204* 8 2 1 2 72.286* 4 3 2 0											
39.818* 20 3 1 0 72.286* 4 3 0 5											
40.452* 2 2 2 1 73.993* 7 4 2 3											
42.029* 10 3 1 1 73.993* 7 4 3 3											
42.318* 4 3 0 2 73.993* 7 4 3 3											
42.318* 4 3 0 2 73.993* 7 4 3 3											
43.804* 8 1 1 3 75.383* 9 2 1 5											
44.369* 2 4 0 0 75.383* 9 2 1 5											
45.305* 6 2 0 3 77.175* 11 3 1 3											
46.711* 30 2 2 2 78.227* 9 5 2 2											
48.103* 16 3 1 2 78.227* 9 5 2 2											
48.623* 6 3 2 0 78.227* 9 5 2 2											
49.668* 40 2 1 3 78.227* 9 5 2 2											
50.493* 20 3 2 1 78.227* 9 5 2 2											
51.283* 12 4 1 0 78.227* 9 5 2 2											
52.100* 16 4 0 2 78.227* 9 5 2 2											
53.143* 20 0 0 4 78.227* 9 5 2 2											
54.440* 4 1 0 4 78.227* 9 5 2 2											
55.879* 10 3 2 2 78.227* 9 5 2 2											
57.128* 8 3 1 3 78.227* 9 5 2 2											
Color: Green, bluish green, yellow-green, grayish green, violet. Sample obtained following the procedure indicated by Hodge et al., Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 10 156 (1938). CAS #: 1306-06-3. I/II are peak values from a pattern which shows slight broadening of prism reflections. Validated by calculated data 24-33. Apatite group, apatite subgroup, P6 ₃ /mP4. To replace 34-10. Mwt: 502.32, Volume(CD): 528.80.											

©1995 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved.

09-0348		Wavelength= 1.5405									
α -Ca ₃ (PO ₄) ₂		2 θ	Int	h	k	l	2 θ	Int	h	k	l
Calcium Phosphate		7.181*	4	1	1	0	29.653*	20	5	1	0
		12.097*	25	1	1	1	30.302*	20	1	1	3
		12.970*	4	0	2	1	30.600*	35	4	0	2
		14.068*	10	1	3	0	30.751*	100	1	7	0
		14.461*	4	2	2	0	31.247*	30	5	1	1
Rad.: CuK α λ : 1.5405 Filter: d-sp: Guinier 114.6		15.184*	10	2	0	1	31.748*	2	0	7	1
Cut off: 50.0 Int: Film I/cor:		17.103*	12	0	4	0	32.099*	12	5	3	0
Ref: de Wolff, P., Technisch Physische Dienst, Delft, The Netherlands, ICDD Grant-In-Aid		19.493*	4	0	0	2	32.326*	4	1	7	1
		20.493*	4	3	1	1	32.727*	<1	1	3	3
		20.735*	2	2	4	0	32.900*	<1	2	2	3
		21.289*	2	0	2	2	33.599*	4	5	3	1
Sys.: Orthorhombic S.O.:		22.205*	20	1	5	0	34.180*	50	0	4	3
a: 15.22 b: 20.71 c: 9.109 A: 0.7349 C: 0.4398		22.723*	40	2	0	2	34.602*	30	0	8	0
Z: 16 mp: 1720		22.901*	40	2	4	1					
Ref: Ibid.		23.327*	8	4	0	0					
		23.835*	4	3	3	1					
		24.097*	40	1	3	2					
		24.298*	18	1	5	1					
Dx: 2.870 Dm: 2.814 SS/POM ₃ C=16(0.192, 95)		25.353*	4	4	0	1					
		25.801*	6	0	5	0					
		26.585*	8	3	1	2					
CAS #: 7758-87-4. Sample obtained by heating β -phase at 1400 C. Stated to be monoclinic pseudoorthorhombic by Mackay, Acta Crystallogr., 6 743 (1953). Validated by calculated pattern 29-359. Plus additional reflections. Mwt: 310.18. Volume[CD]: 2871.21.		26.748*	4	4	3	0					
		28.307*	4	2	6	0					
		28.585*	4	2	4	2					
		29.061*	4	4	4	0					
		29.256*	4	5	0	0					
©1996 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved.											

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

09-0169		Wavelength= 1.54056											
Ca ₃ (PO ₄) ₂		2θ					Int						
Calcium Phosphate		h	k	l	I	h	k	l	I	h	k	l	I
Whitlockite, syn		10.847*	12	0	1	2	40.208*	2	0	4	2		
Rad.: CuKα1; 1.5405 Filter: Mono d-spi: CuInfer 114.6		13.653*	16	1	0	4	41.088*	14	4	0	4		
Cut off: 50.0 Int.: Film I/loop:		14.227*	6	0	0	6	41.683*	12	3	0	12		
Ref: de Wolff, P., Technisch Physische Dienst, Delft, The Netherlands, ICDD Grant-in-Aid, (1957)		17.004*	20	1	1	0	42.972*	4	1	2	14		
Sys.: Rhombohedral S.G.: R3c (167)		18.469*	2	1	1	3	43.560*	8	0	0	18		
a: 10.429 b: c: 37.38 A: C: 3.5842		20.211*	8	2	0	2	43.737*	4	3	2	1		
α: β: γ: Z: 21 mp:		21.393*	4	0	1	8	43.893*	6	2	3	2		
Ref: Ibid.		21.873*	16	0	2	4	44.530*	10	0	4	8		
		22.206*	4	1	1	6	44.762*	6	3	3	4		
		25.802*	25	1	0	10	44.902*	4	3	1	11		
		26.188*	4	2	1	1	45.305*	8	2	2	12		
		26.506*	10	1	2	2	46.034*	2	4	1	0		
		27.420*	8	1	1	9	46.633*	4	4	1	3		
		27.769*	55	2	1	4	46.968*	20	4	0	10		
		28.680*	2	1	2	5	47.968*	16	2	3	8		
		29.655*	16	3	0	0	48.402*	14	4	1	6		
		31.026*	100	0	2	10	49.785*	12	0	120			
		32.448*	20	1	2	8	50.514*	6	3	2	10		
		33.026*	10	3	0	6	50.733*	6	5	0	2		
		33.484*	8	1	1	12	51.252*	6	4	1	9		
		34.371*	65	2	2	0	51.469*	8	0	3	4		
		34.994*	6	0	1	14	52.616*	4	3	3	0		
		35.121*	8	2	2	3	52.944*	25	2	0	20		
		35.597*	12	2	1	10	53.512*	8	3	0	18		
		35.906*	6	1	3	1	54.405*	8	5	0	8		
		37.328*	10	1	2	11	55.114*	4	4	1	12		
		37.830*	6	3	1	5	56.139*	6	2	3	14		
		39.800*	10	1	0	16	56.591*	6	2	2	18		
		40.058*	4	1	1	15	57.439*	6	4	2	8		
Color: Colorless, white, gray, yellow													
Sample obtained by heating a commercial sample. Nearly isostructural with cerite, PSC: hR91. Validated by calculated pattern 42-377. Mw: 310.18. Volume[CD]: 3320.91.													
		57.557*	4	5	1	4							
		59.513*	12	5	1	7							
		60.370*	4	1	5	8							
		60.897*	4	2	1	22							
		61.569*	4	6	0	0							
		63.443*	6	1	5	11							
		64.677*	4	0	4	20							
		65.236*	4	0	5	16							
		66.016*	4	3	4	8							
		66.280*	6	5	2	6							
		67.471*	4	1	5	14							

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

04-0777		Wavelength= 1.54056				i	
CaO	2 θ	Int	h	k	l		
Calcium Oxide	32.195*	34	1	1	1		
	37.360*	100	2	0	0		
	53.852*	45	2	2	0		
Lime, syn	64.127*	10	3	1	1		
Rad.: CuK α 1	67.306*	5	2	2	2		
Filter: Ni Beta	79.628*	4	4	0	0		
M d-sp:	88.529*	4	3	3	1		
Cut off: 50.0	91.484*	9	4	2	0		
Int.: Diffract.	103.345	9	4	2	2		
I/100.:	112.613	3	5	1	1		
Ref: Swanson, Targe, Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, 1, 43 (1953)	129.859	4	4	4	0		
	142.645	5	5	3	1		
	147.763	6	6	0	0		
Sys.: Cubic	S.G.: Fm3m (225)						
a: 4.8105	b:	c:	A:	C:			
α :	β :	γ :	Z: 4	mp:			
Ref: Ibid.							
Dx: 3.346	Dm: SS/FOM 1 st 60(0167, 13)						
Ω :	η : 1.837	ϵ :	Sign: 2V:				
Ref: Winchell, Microscopic Character of Artificial Inorg. Solid Sub., 2							
Color: Colorless							
Pattern at 27 C. CaO sample mixed with petrolatum. CAS #: 1305-78-8. Ca C O3 obtained from J.T. Baker Chemical Company and heated at 925 C in Pt crucible for 1 hour. NBS analysis shows about 0.21% MgO, 0.1% Ba, and no other impurity over 0.04%. Cl Na type. Halite group, pericline subgroup. Also called: burnt lime. Also called: calcia.PSC: oFS. To replace 1-1160. Deleted by 37-1497. Mwt: 56.08. Volume[CD]: 111.32.							
©1996 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved.							

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาคผนวก ข

การวัดค่า Porosity และ Pore Size Distribution ด้วยวิธี Mercury Porosimetry^{10,42,43}

วิธี Mercury Porosimetry เป็นวิธีที่ใช้วัด Pore Size Distribution ในช่วง 0.003-360 ไมครอน ซึ่งเป็นการวัดค่า porosity โดยใช้ปรอทสำหรับตรวจวัด open porosity ของวัสดุพูน พื้นฐานการตรวจวัดเป็นไปตามสมการ washburn equation ที่ความสัมพันธ์ของความดัน (P) ถูกใช้เพื่อผลักปรอทเข้าไปใน pore รัศมี r โดยกำหนด pore มีรูปทรงกระบอกดังนั้น จะได้สมการ

$$Pr = -2\gamma \cos\theta$$

เมื่อ γ = แรงตึงผิวของปรอท (surface tension of mercury)

θ = contact angle ระหว่างปรอทกับผนังของ pore

washburn equation เกิดจากการคำนวณแรงขับปรอทออกจาก pore เท่ากับแรงและความดันที่อัดปรอทเข้าไปใน pore ในทางปฏิบัติของการตรวจวัด การเพิ่มความดันขึ้น ขนาดของ pore สามารถคำนวณได้ทุกจุดของความดันที่เพิ่มขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับปริมาตรของปรอทที่ใช้แทนที่ปริมาตรของ pore นอกจากนี้ การตรวจวัดแต่ละช่วงความดันของปรอทจะได้รับความสัมพันธ์ระหว่างปริมาตร pore กับการกระจายขนาดของ pore ของตัวอย่าง

ข้อมูลความดันและปริมาตรของปรอทที่บันทึกถูกนำมาประมวลผล โดย computer ดังนี้

- กราฟระหว่าง pore volume (cm^3/g) กับรัศมีของ pore
- กราฟระหว่าง cumulative pressure volume (dv/dp) กับรัศมีของ pore
- pore size หรือ pore volume distribution function [$D_v(r)$] เป็นผลลัพธ์จากการวัด การเปลี่ยนแปลงของปริมาตร (dv) ของปรอทต่อหน่วยการเปลี่ยนรัศมีของ pore (dr) ที่ได้จากการแทนในสมการ washburn

$$D_v(r) = \frac{P^2}{2\gamma \cos\theta} \left[\frac{dv}{dp} \right]$$

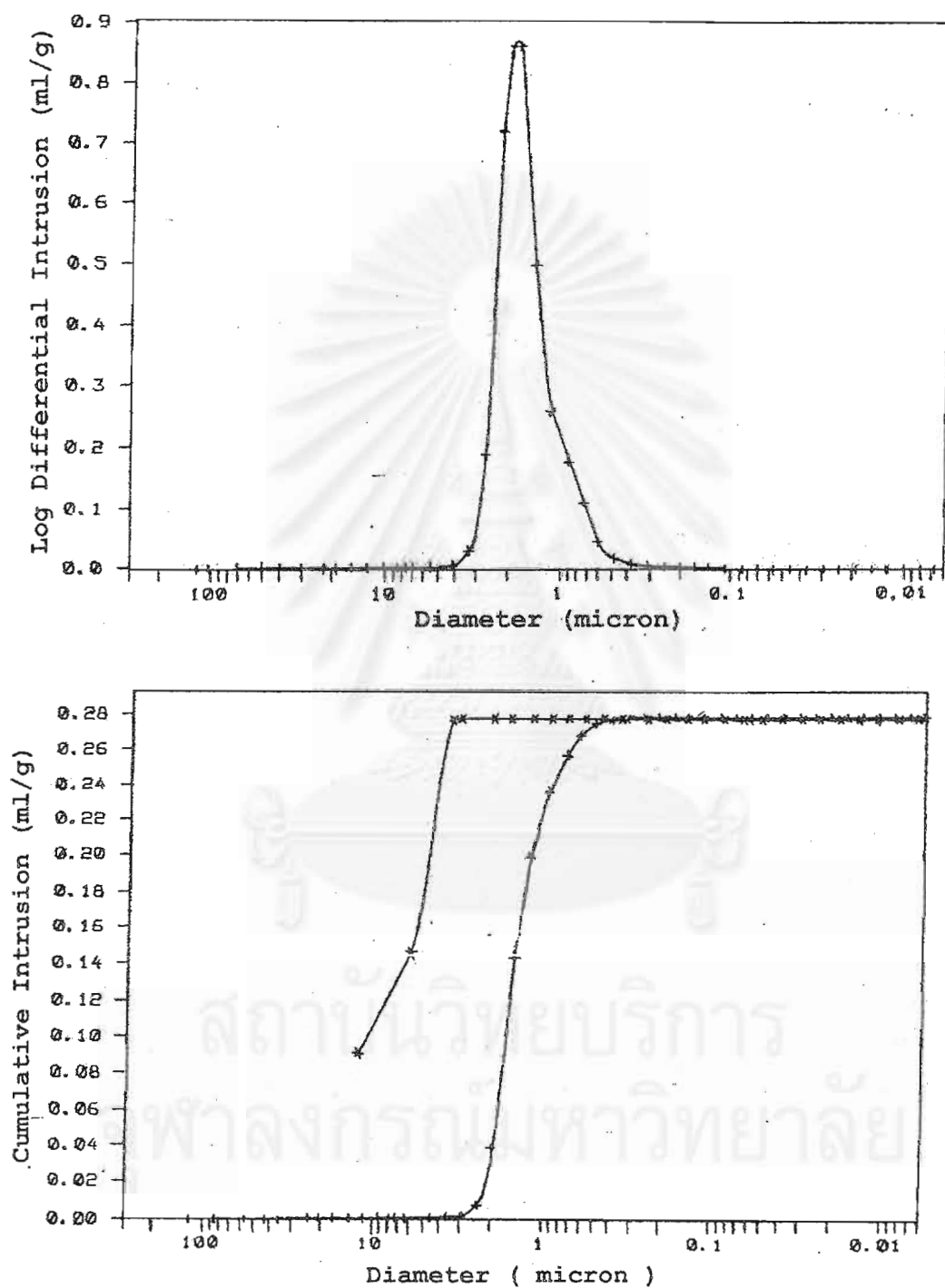
- Surface area ของ pore ซึ่งคำนวณจาก

$$S = \frac{1}{\gamma \cos\theta} \int P dv$$

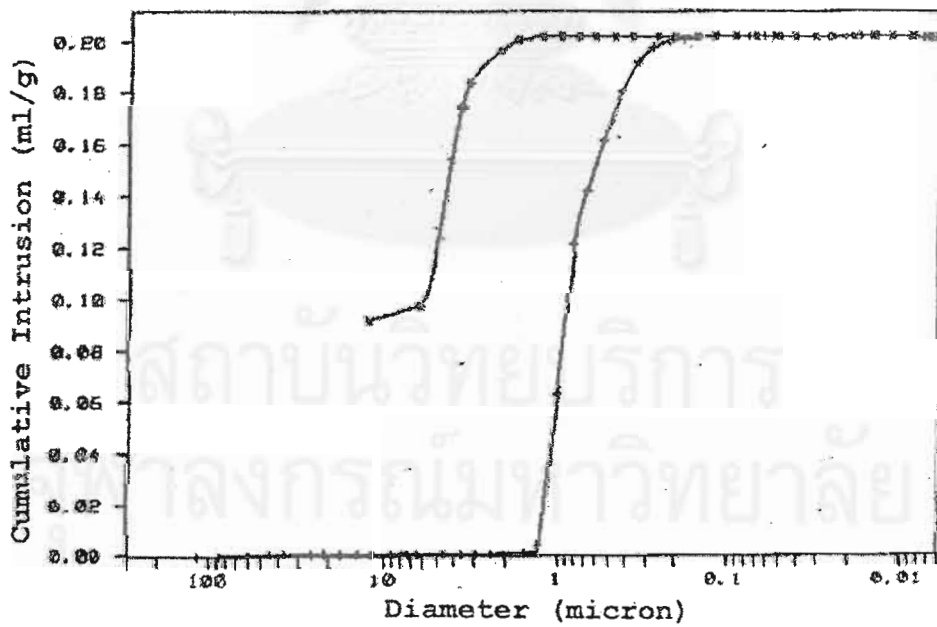
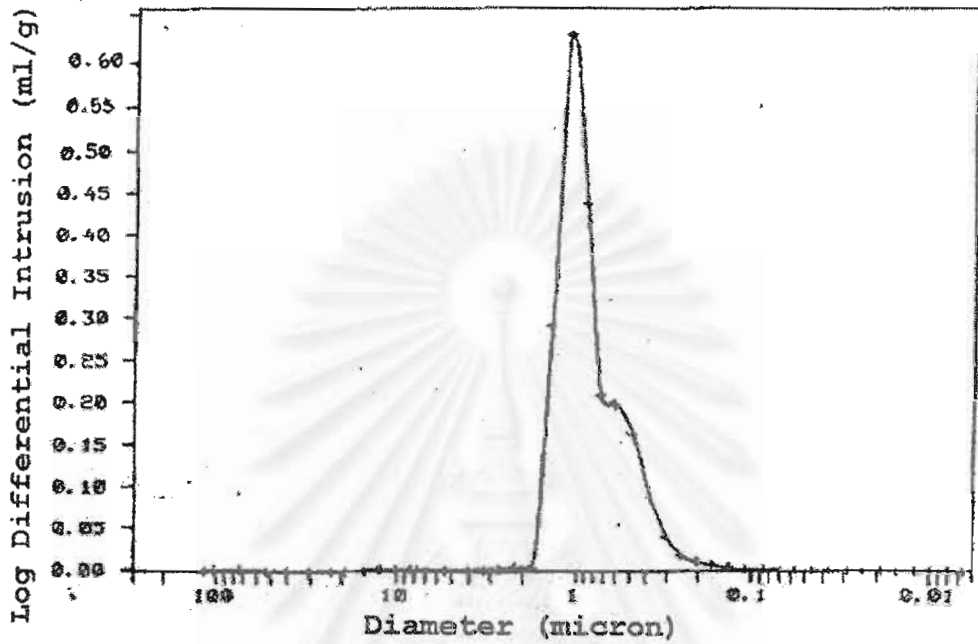
- pore surface area distribution [$D_s(r)$] คำนวณจาก pore size distribution ดังสมการ

$$D_s = \frac{2D_r(r)}{r}$$

ตัวอย่างกราฟแสดงผลวิเคราะห์การกระจายขนาดรูพรุนจากวิธี mercury porosimetry



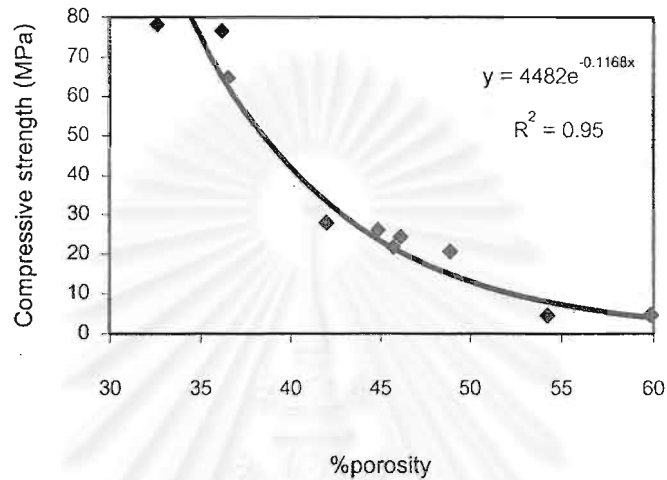
(ก) ชิ้นงานที่เตรียมจาก DCPD(0wt% $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$) อัดขึ้นรูปด้วยแรงดัน 83.5 MPa ซินเทอร์ที่ 1200 องศาเซลเซียส



(ข) ชิ้นงานที่เตรียมจาก DCPA(0wt% $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$) อัดขึ้นรูปด้วยแรงดัน 83.5 MPa ซินเทอร์ที่ 1200 องศาเซลเซียส

ภาคผนวก ค

กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง %porosity และ compressive strength ของชิ้นงานที่เตรียมจาก DCPD และ DCPA



จากกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง %porosity และ compressive strength เป็นแบบ exponential function ซึ่งสมการเป็นดังนี้

$$\sigma_c = 4482 e^{-0.1168p}, r^2 = 0.95, b = 0.1168$$

σ_c คือ compressive strength

p คือ %porosity

จากสมการทั่วไป²⁴

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-bp)$$

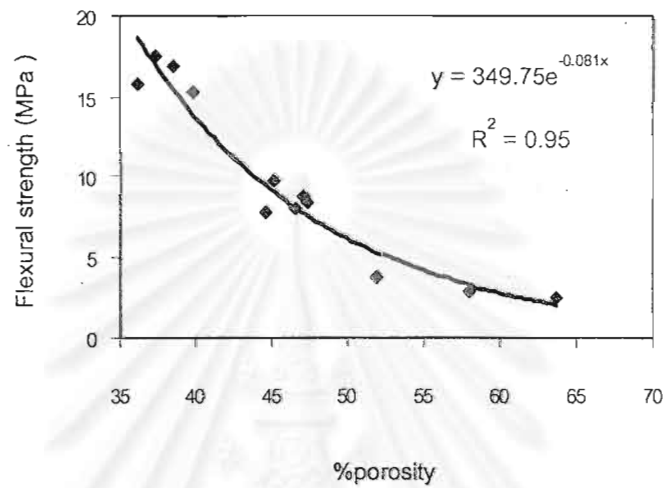
เมื่อ σ คือ ค่าความแข็งแรงที่สัดส่วน porosity เท่ากับ p

σ_0 คือ ค่าความแข็งแรงที่ porosity เป็นศูนย์

p คือ porosity

b คือ ค่าคงที่ซึ่งสัมพันธ์กับลักษณะเฉพาะของรูพรุน

กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง %porosity และ Flexural strength ของชิ้นงานที่เตรียมจาก DCPD และ DCPA



จากกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง %porosity และ flexural strength เป็นแบบ exponential function ดังสมการต่อไปนี้

$$\sigma_f = 349.75e^{-0.081p}, r^2 = 0.95, b = 0.081$$

σ_f คือ flexural strength

p คือ %porosity

b คือ ค่าคงที่ซึ่งสัมพันธ์กับลักษณะเฉพาะของรูพรุน

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



Designation: B 213 - 90

Standard Test Method for Flow Rate of Metal Powders¹

This standard is issued under the fixed designation B 213; the number immediately following the designation indicates the year of original adoption or, in the case of revision, the year of last revision. A number in parentheses indicates the year of last reapproval. A superscript epsilon (ϵ) indicates an editorial change since the last revision or reapproval. B 213

1. Scope

1.1 This test method covers the determination of the flow rate of metal powders and is suitable only for those powders which will flow unaided through the specified apparatus.

1.2 *This standard may involve hazardous materials, operations, and equipment. This standard does not purport to address all of the safety problems associated with its use. It is the responsibility of the user of this standard to establish appropriate safety and health practices and determine the applicability of regulatory limitations prior to use.*

2. Significance and Use

2.1 The flow rate of a metal powder determines the rate of filling of a die cavity in the pressing of sintered metal parts or bearings. High flow rates (low flow times) are usually desired for high productivity. The test method may be part of the purchase agreement between powder manufacturer and P/M parts producers, or it may be an internal quality control test for powder blended by a parts producer. It is commonly applied to ferrous powders and copper base alloys, but may be used on other powders as well. The test is not applicable to wet or pasty mixtures of metal powders, since they will not flow through the funnel and are not commonly used in P/M processing.

3. Apparatus

3.1 *Powder Flowmeter Funnel*—A standard flowmeter funnel² (Fig. 1) having a calibrated orifice of 0.10 in. (2.54 mm) in diameter.

3.2 *Stand*²—A stand (Fig. 1) to support the powder flowmeter funnel.

3.3 *Base*—A level, vibration-free base to support the powder flowmeter.

3.4 *Stop Watch*.

3.5 *Balance*—A balance suitable for weighing accurately to 0.01 g.

4. Test Specimen

4.1 The test specimen shall be 50 g, weighed to the nearest 0.1 g.

5. Procedure

5.1 The test specimen shall be tested as sampled. It should be noted, however, that moisture, oils, stearic acid, stearates, waxes, etc., may alter the characteristics of the powder.

5.2 Carefully load the test specimen into the flowmeter funnel while keeping closed the discharge orifice at the bottom of the funnel by placing a dry finger under it. Take care that the short stem of the funnel is filled.

5.3 Start the stop watch simultaneously with removal of the finger from the discharge orifice and stop it at the instant the last of the powder leaves the funnel. Record the elapsed time in seconds.

6. Report

6.1 The elapsed time shall be multiplied by the correction factor (see Note) and the result reported in seconds to the nearest second.

NOTE—The manufacturer supplies the funnel calibrated as follows: Using the procedure described in Section 5, the flow rate of standard 150-mesh Turkish emery is determined. The average of five determinations (the extremes of which shall not differ by more than 0.4 s) is stamped on the bottom of the funnel. The correction factor of the unused funnel is 40.0 divided by this number. It is recommended that the factor be periodically verified by the user by determining, by the above method, the flow rate of the standard 150-mesh Turkish emery.³ If the flow rate has changed from that stamped on the instrument, the new correction factor will be 40.0 divided by this new flow rate. Before adopting the new correction factor, however, it is recommended that the cause of the change be investigated. If the flow rate has increased, it is probable that repeated use has burnished the orifice and the new correction factor may be used. A decrease in flow rate may indicate a plating of soft powder upon the orifice. This should be carefully removed with the aid of a pipe cleaner and the calibration test rerun, the new correction factor being calculated if required. It is recommended that the use of a funnel be discontinued after the flow rate of the standard sample has increased such that the time of flow is less than 37 s. The manufacturer's experience indicates that, under conditions of almost continuous daily use, a decrease in time of flow of 3 s should be expected after 5 years of service.

7. Precision and Bias


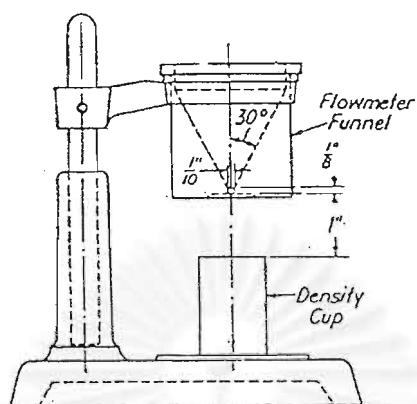
7.1 The precision of this test method is presently being determined by Subcommittee B09.02.

¹ This test method is under the jurisdiction of ASTM Committee B-9 on Metal Powders and Metal Powder Products and is the direct responsibility of Subcommittee B09.02 on Base Metal Powders.

Current edition approved Feb. 23, 1990. Published April 1990. Originally published as B 213 - 46 T. Last previous edition B 213 - 83.

² The powder flowmeter funnel, density cup, and stand are available from Alcan Powders and Pigments, 901 Lehigh Ave., Union, NJ 07083-7632.

³ Standardized No. 150 emery grit is no longer being sold. In those instances where the user desires to verify the correction factor and does not possess the No. 150 emery grit, the funnel may be returned to Alcan Powders and Pigments, 901 Lehigh Ave., Union, NJ 07083-7632, for re-calibration and re-certification. It is recommended that verification be done at least annually depending on frequency of use.

 B 213


Metric Equivalents

in.	mm
1/10	2.54
1/8	3
1	25

FIG. 1 Flowmeter Apparatus

The American Society for Testing and Materials takes no position respecting the validity of any patent rights asserted in connection with any item mentioned in this standard. Users of this standard are expressly advised that determination of the validity of any such patent rights, and the risk of infringement of such rights, are entirely their own responsibility.

This standard is subject to revision at any time by the responsible technical committee and must be reviewed every five years and if not revised, either reapproved or withdrawn. Your comments are invited either for revision of this standard or for additional standards and should be addressed to ASTM Headquarters. Your comments will receive careful consideration at a meeting of the responsible technical committee, which you may attend. If you feel that your comments have not received a fair hearing you should make your views known to the ASTM Committee on Standards, 1916 Race St., Philadelphia, PA 19103.

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



Designation: B 212 – 89 (Reapproved 1995)^{e1}

Standard Test Method for Apparent Density of Free-Flowing Metal Powders¹

This standard is issued under the fixed designation B 212; the number immediately following the designation indicates the year of original adoption or, in the case of revision, the year of last revision. A number in parentheses indicates the year of last reapproval. A superscript epsilon (ϵ) indicates an editorial change since the last revision or reapproval.

This standard has been approved for use by agencies of the Department of Defense. Consult the DoD Index of Specifications and Standards for the specific year of issue which has been adopted by the Department of Defense.

^{e1} NOTE—Keywords were added editorially in September 1995.

1. Scope

1.1 This test method describes a procedure for determining the apparent density of free-flowing metal powders and is suitable for only those powders that will flow unaided through the specified Hall flowmeter funnel.

1.2 *This standard does not purport to address all of the safety concerns, if any, associated with its use. It is the responsibility of the user of this standard to establish appropriate safety and health practices and determine the applicability of regulatory limitations prior to use.*

2. Summary of Test Method

2.1 A volume of powder is permitted to flow into a container of definite volume under controlled conditions. The weight of powder per unit volume is determined and reported as apparent density.

3. Significance and Use

3.1 This test method provides a guide for evaluation of the apparent density physical characteristic of powders. The density measured bears some relationship to the weight of powder that will fill a fixed volume press cavity when parts are being made. The degree of correlation between the results of this test and the quality of powders in use will vary with each particular application.

4. Apparatus

4.1 *Powder Flowmeter Funnel*²—A standard Hall flowmeter funnel (Fig. 1) having a calibrated orifice.

4.2 *Density Cup*²—A cylindrical cup (Fig. 1) having a capacity of $25 \pm 0.05 \text{ cm}^3$.

4.3 *Stand*³—A stand (Fig. 1) to support the powder flowmeter concentric with the density cup so that the bottom of the powder flowmeter orifice is 1 in. (25 mm) above the top of the density cup when the apparatus is assembled as shown in Fig. 1.

4.4 *Base*—A level, vibration-free base to support the powder flowmeter.

4.5 *Balance*, having a capacity of at least 200 g and a sensitivity of 0.1 g.

5. Test Specimen

5.1 The test specimen shall consist of a volume of approximately 30 to 40 cm^3 of metal powder.

5.2 The test specimen shall be tested as sampled. Note, however, that moisture, oils, stearic acid, stearates, waxes, etc., may alter the characteristics of the powder.

6. Procedure

6.1 Carefully load the test specimen into the flowmeter funnel and permit it to run into the density cup through the discharge orifice. Take care not to move the density cup.

6.2 When the powder completely fills and overflows the periphery of the density cup, rotate the funnel approximately 90° in a horizontal plane so that the remaining powder falls away from the cup.

6.3 Using a nonmagnetic spatula with the blade held perpendicular to the top of the cup, level off the powder flush with the top of the density cup. Take care to avoid jarring the apparatus at any time.

6.4 After the leveling operation, tap the density cup lightly on the side to settle the powder to avoid spilling in transfer.

6.5 Transfer the powder to the balance and weigh to the nearest 0.1 g.

7. Calculation

7.1 Calculate the apparent density as follows:

$$\text{Apparent density, g/cm}^3 = \text{weight in grams} \times 0.04$$

8. Report

8.1 Results shall be reported as apparent density to the nearest 0.01 g/cm^3 .

9. Precision and Bias

9.1 The following criteria should be used to judge acceptability of the results at the 95 % confidence level.

9.1.1 *Repeatability*—Duplicate results by the same operator should be considered suspect if they differ by more than 0.9 %.

9.1.2 *Reproducibility*—The results submitted by each of two laboratories should not be considered suspect unless they differ by more than 6.0 %.


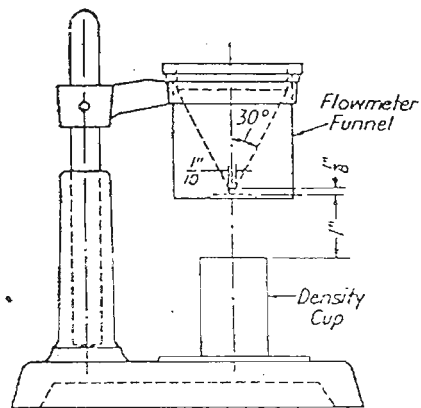
10. Keywords

10.1 apparent density; Hall flowmeter funnel; metal powders

¹ This test method is under the jurisdiction of ASTM Committee B-9 on Metal Powders and Metal Powder Products and is the direct responsibility of Subcommittee B09.02 on Base Metal Powders.

Current edition approved Jan. 27, 1989. Published March 1989. Originally published as B 212 – 46 T. Last previous edition B 212 – S2.

² The flowmeter funnel, density cup, and stand are available from Alcan Powder and Pigments, Division of Alcan Aluminum Corp., 901 Lehigh Ave., Union, NJ 07083-7632.

 B 212


Metric Equivalents

in.	mm
1/10	2.5
1/8	3.2
1	25

FIG. 1 Flowmeter Apparatus

The American Society for Testing and Materials takes no position respecting the validity of any patent rights asserted in connection with any item mentioned in this standard. Users of this standard are expressly advised that determination of the validity of any such patent rights, and the risk of infringement of such rights, are entirely their own responsibility.

This standard is subject to revision at any time by the responsible technical committee and must be reviewed every five years and if not revised, either reapproved or withdrawn. Your comments are invited either for revision of this standard or for additional standards and should be addressed to ASTM Headquarters. Your comments will receive careful consideration at a meeting of the responsible technical committee, which you may attend. If you feel that your comments have not received a fair hearing you should make your views known to the ASTM Committee on Standards, 1916 Race St., Philadelphia, PA 19103.

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



Designation: B 527 - 93

Standard Test Method for Determination of Tap Density of Metallic Powders and Compounds¹

This standard is issued under the fixed designation B 527; the number immediately following the designation indicates the year of original adoption or, in the case of revision, the year of last revision. A number in parentheses indicates the year of last reapproval. A superscript epsilon (ϵ) indicates an editorial change since the last revision or reapproval.

1. Scope

1.1 This test method specifies a method for the determination of tap density (packed density) of metallic powders and compounds, that is, the density of a powder that has been tapped, to settle contents, in a container under specified conditions.

1.2 *This standard does not purport to address all of the safety problems, if any, associated with its use. It is the responsibility of the user of this standard to establish appropriate safety and health practices and determine the applicability of regulatory limitations prior to use.*

2. Referenced Documents

2.1 ASTM Standards:

- B 212 Test Method for Apparent Density of Free-Flowing Metal Powders²
- B 215 Practice for Sampling Finished Lots of Metal Powders²
- B 243 Terminology of Powder Metallurgy²
- B 529 Test Method for Apparent Density of Powders of Refractory Metals and Compounds by Scott Volumeter²
- B 417 Test Method for Apparent Density of Non-Free-Flowing Metal Powders²
- B 703 Test Method for Apparent Density of Metal Powders Using the Arnold Meter²

3. Significance and Use

3.1 This test method covers the evaluation of the tapped density physical characteristic of metallic powders and compounds. The degree of correlation between the results of this test method and the quality of powders in use will vary with each particular application and has not been fully determined.

4. Apparatus

4.1 *Balance*, of appropriate capacity and accuracy to satisfy the requirements shown in Table 1.

4.2 *Graduated Glass Cylinder*³, calibrated to contain 100 cm³ at 20°C, the height of the graduated portion being approximately 175 mm. The graduations shall be at 1 cm³

¹ This specification is under the jurisdiction of ASTM Committee B-9 on Metal Powders and Metal Powder Products and is the direct responsibility of Subcommittee B09.03 on Refractory Metal Powders.

Current edition approved Dec. 15, 1993. Published April 1994. Originally published as B 527 - 70. Last previous edition B 527 - 85 (1991).¹

² Annual Book of ASTM Standards, Vol 02.05.

³ Corning No. 3046. Pyrex brand has been found suitable.

TABLE 1 Accuracy and Capacity of Balance

Cylinder Capacity, cm ³	Apparent Density, g/cm ³	Mass of Test Portion, g
100	>1	100 = 0.5
100	<1	50 = 0.2
25	>7	100 = 0.5
25	2 to 7	50 = 0.2
25	<2	20 = 0.1 ϵ

intervals, thus allowing a measuring accuracy of ± 0.5 cm³. For apparent densities over 4.0 g/cm³, do not use the 100 cm³ cylinder.

4.2.1 Alternatively, the following may be used:

4.2.1.1 *Graduated Glass Cylinder*, calibrated to contain 25 cm³ at 20°C, the height of the graduated portion being approximately 135 mm. The graduations shall be at 0.2 cm³ intervals.

4.2.1.2 A 25-cm³ cylinder shall be used for powders of apparent density higher than 4 g/cm³, in particular for refractory metal powders, but may also be used for powder of lower apparent density.

4.3 *Tapping Apparatus*,⁴ which permits the tapping of the graduated cylinder against a firm base. The tapping shall be such that a densification of the powder can take place without any loosening of its surface layers. The stroke shall be 3 mm (0.118 in.) and the tapping frequency shall be between 100 and 300 taps/min. An example of a tapping apparatus is shown in Fig. 1.

5. Test Specimen

5.1 For the quantities of powder required for each test, see Table 1. Obtain test powder samples according to Practices B 215.

5.2 In general, the powder should be tested in the as-received condition. In certain instances the powder may be dried. However, if the powder is susceptible to oxidation, the drying shall take place in a vacuum or in inert gas. If the powder contains volatile substances, it shall not be dried.

5.3 The test shall be carried out on three test samples.

6. Procedure

6.1 Clean the inside the wall of the graduated cylinder (5.2) with a suitable clean brush or, if necessary, by rinsing with a solvent, such as acetone. If a solvent is used, thoroughly dry the cylinder before reuse.

⁴ The following have been found suitable: Shandon Southern Instruments, Inc., Tap-Pak Volumeter Model JEL-ST2 (Manufactured by J. Engelsmann A.G. or Ludwigshafen 9. Rh. West Germany), 515 Broad Street, Sewickly, PA 15143; Vankel Industries, Vanderkamp Tap Density Tester, 36 Meridian Road, Edison, NJ 08820; Quantachrome Corp., Dual Autotap, 6 Aerial Way, Syosset, NY 11791.

B 527

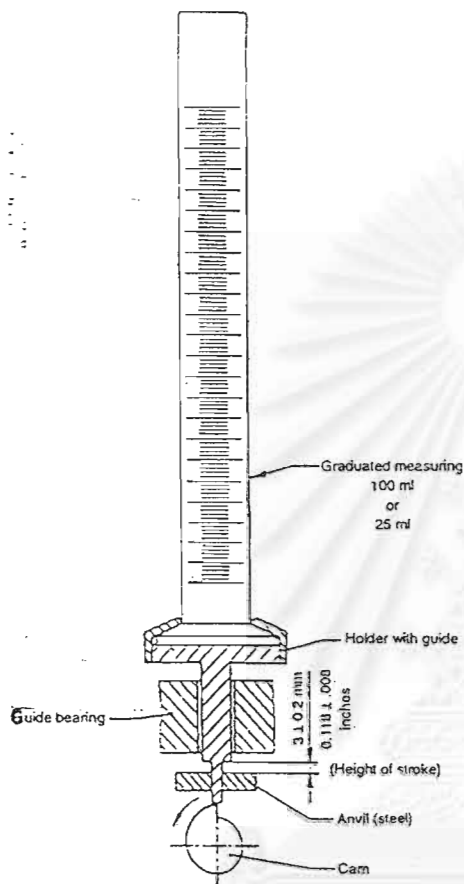


FIG. 1 Example of Tapping Apparatus

6.2 Weigh, to the nearest 0.1 g, the mass of the test portion as indicated in Table 1, using a balance (4.1).

6.3 Pour the test portion into the graduated cylinder. Take care that a level surface of the powder is formed. Place the cylinder in the tapping apparatus (4.3). Tap the cylinder until no further decrease in the volume of the powder takes

place (see Note 1).

NOTE 1—In practice, the minimum number of taps, N , such that no further change in volume takes place would be determined. For all further tests on the same type of powder, the cylinder would be subjected to $2N$ taps, except where general experience and acceptance have established a specific number of taps (no less than N taps) as being satisfactory. For fine refractory metal powders, 3000 taps has been found to be satisfactory for all sizes.

6.4 If the tapped surface is level, read the volume directly. If the tapped surface is not level, determine the tape volume by calculating the mean value between the highest and the lowest reading of the tapped surface. Read the final volume to the nearest 0.5 cm³ when using a 100 cm³ cylinder and to the nearest 0.2 cm³ when using a 25 cm³ cylinder.

7. Calculation

7.1 The tap density is given in the following equation

$$Pt = \frac{M}{V}$$

where:

Pt = tap density, g/cm³,

M = mass of powder, g, and

V = volume of tapped powder, cm³.

8. Report

8.1 Report the following information:

8.1.1 Reference to this test method,

8.1.2 All details necessary for identification of the test sample,

8.1.3 The drying procedure, if the powder has been dried,

8.1.4 Cylinder capacity; mass of test portion and method used,

8.1.5 The result obtained,

8.1.6 All operations not specified in this test method or regarded as optional,

8.1.7 Details of any occurrence that may have affected the result.

9. Precision and Bias

9.1 Precision and bias cannot be stated at this time because this test method covers a broad range of powders and associated densities.

10. Keywords

10.1 apparent density; bulk density; density; density ratio; metal powders; packed density; powder metallurgy; tap density

The American Society for Testing and Materials takes no position respecting the validity of any patent rights asserted in connection with any item mentioned in this standard. Users of this standard are expressly advised that determination of the validity of any such patent rights, and the risk of infringement of such rights, are entirely their own responsibility.

This standard is subject to revision at any time by the responsible technical committee and must be reviewed every five years and if not revised, either reapproved or withdrawn. Your comments are invited either for revision of this standard or for additional standards and should be addressed to ASTM Headquarters. Your comments will receive careful consideration at a meeting of the responsible technical committee, which you may attend. If you feel that your comments have not received a fair hearing you should make your views known to the ASTM Committee on Standards, 1916 Race St., Philadelphia, PA 19103.


 AMERICAN NATIONAL
STANDARD

ASTM C 20 - 80a

Standard Test Methods for APPARENT POROSITY, WATER ABSORPTION, APPARENT SPECIFIC GRAVITY, AND BULK DENSITY OF BURNED REFRACTORY BRICK AND SHAPES BY BOILING WATER¹

This standard is issued under the fixed designation C 20; the number immediately following the designation indicates the year of original adoption or, in the case of revision, the year of last revision. A number in parentheses indicates the year of last reapproval.

1. Scope

1.1 These methods cover the determination of the following properties of burned refractory brick:

- 1.1.1 Apparent porosity,
- 1.1.2 Water absorption,
- 1.1.3 Apparent specific gravity, and
- 1.1.4 Bulk density.

1.2 These methods are not applicable to refractories attacked by water.

1.3 The values stated in inch-pound units are to be regarded as the standard.

2. Sampling and Test Specimens

2.1 For each test, select at least five brick or shapes at random as being representative of the lot.

2.2 When testing 9-in. (228-mm) straight brick, use a quarter-brick specimen obtained by halving the brick along a plane parallel to the 9 by 2-½ or 3-in. (228 by 64 or 76-mm) face and along a plane parallel to the 4-½ by 2-½ or 3-in. (114 by 64 or 76-mm) face. Four of the surfaces of the resultant quarter-brick specimen include part of the original molded faces.

2.3 When testing other refractory shapes, cut, drill, or break from each shape a specimen having a volume of approximately 25 to 30 in.³ (410 to 490 cm³). The specimen shall include interior and exterior portions of the shape.

2.4 Remove all loosely adhering particles from each specimen.

3. Dry Weight, *D*

3.1 Dry the test specimens to constant weight by heating to 220 to 230°F (105 to 110°C) and determine the dry weight, *D*, in grams to the nearest 0.1 g.

3.2 The drying procedure may be omitted only when the test specimens are known to be dry, as may be the case with samples taken directly from kilns.

3.3 The drying of the specimens to constant weight and the determination of their dry weight may be done either before or after the saturation operation (Section 4). Usually the dry weight is determined before saturation; however, if the specimens are friable or evidence indicates that particles have broken loose during the saturating operation, dry and weigh the specimens after the suspended weight, *S*, and the saturated weight, *W*, have been determined, as described in Sections 5 and 6. Use this second dry weight in all appropriate calculations.

4. Saturation

4.1 Place the test specimens in water and boil for 2 h. During the boiling period, keep them entirely covered with water, and allow no contact with the heated bottom of the container.

¹ These methods are under the jurisdiction of ASTM Committee C-8 on Refractories and are the direct responsibility of Subcommittee C08.06 on Physical Properties.

Current edition approved Aug. 1, 1980. Published October 1980. Originally published as C 20 - 18 T. Last previous edition C 20 - 80.

C 20

4.2 After the boiling period, cool the test specimens to room temperature while still completely covered with water. After boiling keep the specimens immersed in water for a minimum of 12 h before weighing.

Suspended Weight, S

5.1 Determine the weight, S , of each test specimen after boiling and while suspended in water in grams to the nearest 0.1 g.

5.2 This weighing is usually accomplished by suspending the specimen in a loop or halter of Awg Gage No. 22 (0.643-mm) copper wire hung from one arm of the balance. The balance shall be previously counter-balanced with the wire in place and immersed in water to the same depth as is used when the refractory specimens are in place.

6. Saturated Weight, W

6.1 After determining the suspended weight, blot each specimen lightly with a moistened smooth linen or cotton cloth to remove all drops of water from the surface and determine the saturated weight, W , in grams by weighing in air to the nearest 0.1 g. Perform the blotting operation by rolling the specimen lightly on the wet cloth, which has previously been saturated with water, and then press only enough to remove such water as will drip from the cloth. Excessive blotting will induce error by withdrawing water from the pores of the specimen.

7. Exterior Volume, V

7.1 Obtain the volume, V , of the test specimens in cubic centimetres by subtracting the suspended weight from the saturated weight, both in grams, as follows:

$$V, \text{ cm}^3 = W - S$$

NOTE 2—This assumes that 1 cm³ of water weighs 1 g. This is true within about three parts in 1000 for water at room temperature.

8. Volumes of Open Pores and Impervious Portions

8.1 Calculate the volume of open pores and the volume of the impervious portions of the specimen as follows:

$$\begin{aligned} \text{Volume of open pores, cm}^3 &= W - D \\ \text{Volume of impervious portion, cm}^3 &= D - S \end{aligned}$$

9. Apparent Porosity, P

9.1 The apparent porosity expresses as a percentage the relationship of the volume of the open pores in the specimen to its exterior volume. Calculate P as follows:

$$P, \% = [(W - D)/V] \times 100$$

10. Water Absorption, A

10.1 The water absorption, A , expresses as a percentage the relationship of the weight of water absorbed to the weight of the dry specimen. Calculate A as follows:

$$A, \% = [(W - D)/D] \times 100$$

11. Apparent specific Gravity, T

11.1 Calculate the apparent specific gravity, T , of that portion of the test specimen which is impervious to boiling water as follows:

$$T = D/(D - S)$$

12. Bulk Density, B

12.1 The bulk density, B , of a specimen in grams per cubic centimetre is the quotient of its dry weight divided by the exterior volume, including pores. Calculate B as follows:

$$B, \text{ g/cm}^3 = D/V$$

12.2 This method of determining bulk density is useful for checking bulk density values obtained by direct measurement of Methods C 134. Test for Size and Bulk Density of Refractory Brick and Insulating Firebrick.²

NOTE 3—While it is more accurate than the direct measurement method, and generally gives higher values (by about 0.02 to 0.04), the direct measurement method is better suited for plant and field testing, since it is a less involved technique. The present method is preferable for specimens that are branded deeply or irregular in contour.

13. Report

13.1 For each property, report the average of the values obtained with at least five specimens, and preferably the individual values also.

13.2 Report apparent porosity and water absorption results to one decimal place, and apparent specific gravity and bulk density results to two decimal places.

NOTE 4—When values are reported for water absorption but not for porosity, it is suggested that the

² Annual Book of ASTM Standards, Part 17.



C 20

report shall also give the results for bulk density. This makes it possible to calculate the corresponding apparent porosity values as follows:

$$P, \% = A \times B$$

The American Society for Testing and Materials takes no position respecting the validity of any patent rights asserted in connection with any item mentioned in this standard. Users of this standard are expressly advised that determination of the validity of any such patent rights, and the risk of infringement of such rights, are entirely their own responsibility.

This standard is subject to revision at any time by the responsible technical committee and must be reviewed every five years and if not revised, either reapproved or withdrawn. Your comments are invited either for revision of this standard or for additional standards and should be addressed to ASTM Headquarters. Your comments will receive careful consideration at a meeting of the responsible technical committee, which you may attend. If you feel that your comments have not received a fair hearing you should make your views known to the ASTM Committee on Standards, 1916 Race St., Philadelphia, Pa. 19103, which will schedule a further hearing regarding your comments. Failing satisfaction there, you may appeal to the ASTM Board of Directors.

14. Precision and Accuracy

14.1 The precision and accuracy of these methods are being investigated.



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



Designation: **C 1161-94** (Reapproved 1996)

Standard Test Method for Flexural Strength of Advanced Ceramics at Ambient Temperature¹

This standard is issued under the fixed designation C 1161; the number immediately following the designation indicates the year of original adoption or, in the case of revision, the year of last revision. A number in parentheses indicates the year of last reapproval. A superscript epsilon (ϵ) indicates an editorial change since the last revision or reapproval.

1. Scope

1.1 This test method covers the determination of flexural strength of advanced ceramic materials at ambient temperature. Four-point- $1/4$ point and three-point loadings with prescribed spans are the standard. Rectangular specimens of prescribed cross-section sizes are used with specified features in prescribed specimen-fixture combinations.

1.2 The values stated in SI units are to be regarded as the standard. The values given in parentheses are for information only.

1.3 *This standard does not purport to address all of the safety concerns, if any, associated with its use. It is the responsibility of the user of this standard to establish appropriate safety and health practices and determine the applicability of regulatory limitations prior to use.*

2. Referenced Documents

2.1 ASTM Standards:

E 4 Practices for Force Verification of Testing Machines²
E 337 Test Method for Measured Humidity with a Psychrometer (The Measurement of Wet- and Dry-Bulb Temperatures)³

2.2 Military Standard:

MIL-STD-1942 (MR) Flexural Strength of High Performance Ceramics at Ambient Temperature⁴

3. Terminology

3.1 Definitions:

3.1.1 *flexural strength*—a measure of the ultimate strength of a specified beam in bending.

3.1.2 *four-point- $1/4$ point flexure*—configuration of flexural strength testing where a specimen is symmetrically loaded at two locations that are situated one quarter of the overall span, away from the outer two support bearings (see Fig. 1).

3.1.3 *three-point flexure*—configuration of flexural strength testing where a specimen is loaded at a location midway between two support bearings (see Fig. 1).

¹ This test method is under the jurisdiction of ASTM Committee C-28 on Advanced Ceramics and is the direct responsibility of Subcommittee C28.01 on Properties and Performance.

² Current edition approved July 25, 1994. Published February 1995. Originally published as C 1161 - 90. Last previous edition C 1161 - 90.

³ Annual Book of ASTM Standards, Vol 03.01.

⁴ Annual Book of ASTM Standards, Vol 11.03.

⁵ Available from Standardization Documents, Order Desk, Bldg. 4, Section D, 700 Robbins Ave., Philadelphia, PA 19111-5094.

4. Significance and Use

4.1 This test method may be used for material development, quality control, characterization, and design data generation purposes.

4.2 The flexure stress is computed based on simple beam theory with assumptions that the material is isotropic and homogeneous, the moduli of elasticity in tension and compression are identical, and the material is linearly elastic. The average grain size should be no greater than one fiftieth of the beam thickness. The homogeneity and isotropy assumption in the standard rule out the use of this test for continuous fiber-reinforced ceramics.

4.3 Flexural strength of a group of test specimens is influenced by several parameters associated with the test procedure. Such factors include the loading rate, test environment, specimen size, specimen preparation, and test fixtures. Specimen sizes and fixtures were chosen to provide a balance between practical configurations and resulting errors, as discussed in MIL-STD 1942 (MR) and Refs (1) and (2).⁵ Specific fixture and specimen configurations were designated in order to permit ready comparison of data without the need for Weibull-size scaling.

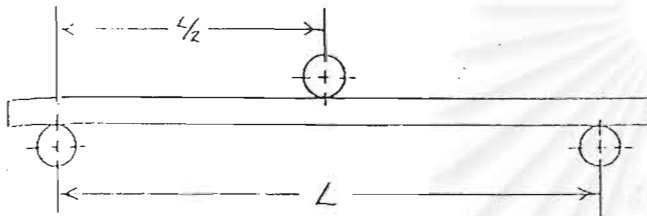
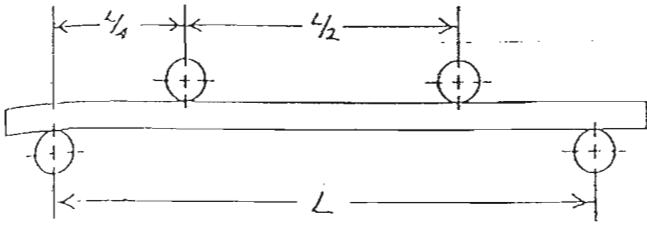
4.4 The flexural strength of a ceramic material is dependent on both its inherent resistance to fracture and the presence of defects. Analysis of a fracture surface, fractography, though beyond the scope of this test method, is highly recommended for all purposes, especially for design data as discussed in MIL-STD-1942 (MR) and Refs (2-5).

5. Interferences

5.1 The effects of time-dependent phenomena, such as stress corrosion or slow crack growth on strength tests conducted at ambient temperature, can be meaningful even for the relatively short times involved during testing. Such influences must be considered if flexure tests are to be used to generate design data.

5.2 Surface preparation of test specimens can introduce machining flaws which may have a pronounced effect on flexural strength. Machining damage imposed during specimen preparation can be either a random interfering factor, or an inherent part of the strength characteristic to be measured. Surface preparation can also lead to residual stresses. Universal or standardized test methods of surface preparation do not exist. It should be understood that final machining steps may or may not negate machining damage

⁵ The boldface numbers in parentheses refer to the references at the end of this test method.



NOTE—Configuration:
 A: L = 20 mm
 B: L = 40 mm
 C: L = 80 mm

FIG. 1 The Four-Point-1/4 Point and Three-Point Fixture Configuration

introduced during the early course or intermediate machining.

6. Apparatus

6.1 *Loading*—Specimens may be loaded in any suitable testing machine provided that uniform rates of direct loading can be maintained. The load-measuring system shall be free of initial lag at the loading rates used and shall be equipped with a means for retaining read-out of the maximum load applied to the specimen. The accuracy of the testing machine shall be in accordance with Practices E 4 but within 0.5 %.

6.2 *Four-Point Flexure*—Four-point-1/4 point fixtures (Fig. 1) shall have support and loading spans as shown in Table 1.

6.3 *Three-Point Flexure*—Three-point fixtures (Fig. 1) shall have a support span as shown in Table 1.

6.4 *Bearings*—Three- and four-point flexure:

6.4.1 Cylindrical bearing edges shall be used for the support of the test specimen and for the application of load. The cylinders shall be made of hardened steel which has a hardness no less than HRC 40 or which has a yield strength no less than 1240 MPa (~180 ksi). Alternatively, the cylinders may be made of a ceramic with an elastic modulus between 2.0 and 4.0 × 10⁵ MPa (30–60 × 10⁶ psi) and a flexural strength no less than 275 MPa (~40 ksi). The portions of the test fixture that support the bearings may need to be hardened to prevent permanent deformation. The cylindrical bearing length shall be at least three times the specimen width. The above requirements are intended to ensure that ceramics with strengths up to 1400 MPa (~200 ksi) and elastic moduli as high as 4.8 × 10⁵ MPa (70 × 10⁶ psi) can be tested without fixture damage. Higher strength

TABLE 1 Fixture Spans

Configuration	Support Span (L), mm	Loading Span, mm
A	20	10
B	40	20
C	80	40

TABLE 2 Nominal Bearing Diameters

Configuration	Diameter, mm
A	2.0 to 2.5
B	4.5
C	9.0

TABLE 3 Specimen Size

Configuration	Width (b), mm	Depth (d), mm	Length (L ₁), min. mm
A	2.0	1.5	25
B	4.0	3.0	45
C	8.0	6.0	90

and stiffer ceramic specimens may require harder bearings.

6.4.2 The bearing cylinder diameter shall be approximately 1.5 times the beam depth of the test specimen size employed. See Table 2.

6.4.3 The bearing cylinders shall be carefully positioned such that the spans are accurate within ±0.10 mm. The load application bearing for the three-point configurations shall be positioned midway between the support bearing within ±0.10 mm. The load application (inner) bearings for the four-point configurations shall be centered with respect to the support (outer) bearings within ±0.10 mm.

6.4.4 The bearing cylinders shall be free to rotate in order to relieve frictional constraints (with the exception of the middle-load bearing in three-point flexure which need not rotate). This can be accomplished by mounting the cylinders in needle bearing assemblies, or more simply by mounting the cylinders as shown in Figs. 2 and 3. Note that the outer-support bearings roll outward and the inner-loading bearings roll inward.

6.5 *Semiarticulating-Four-Point Fixture*—Specimens prepared in accordance with the parallelism requirements of 7.1 may be tested in a semiarticulating fixture as illustrated in Fig. 2. The bearing cylinders themselves must be parallel to each other to within 0.015 mm (over their length).


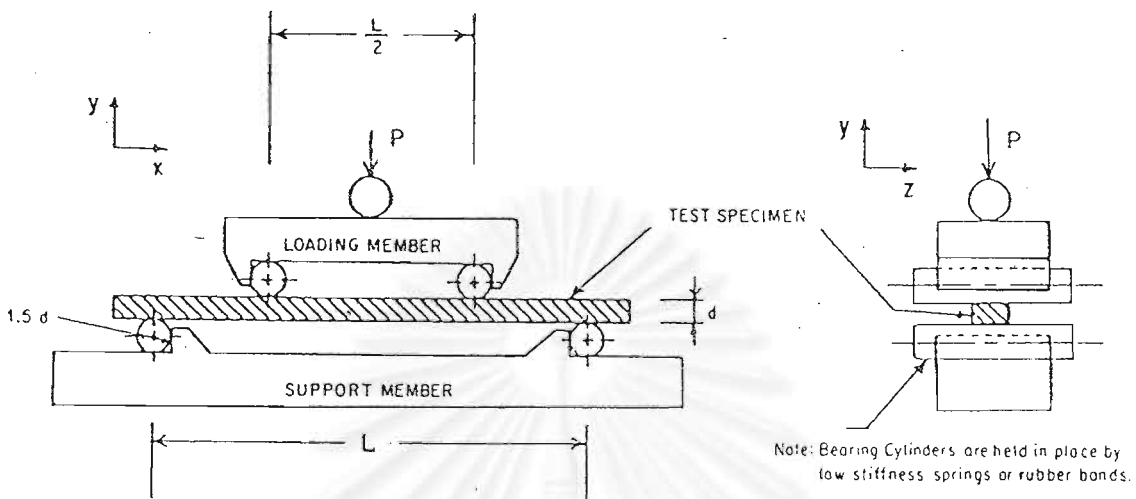
6.6 *Fully Articulating-Four-Point Fixture*—Specimens that are as-fired, heat treated, or oxidized often have slight twists or unevenness. Specimens which do not meet the parallelism requirements of 7.1 shall be tested in a fully articulating fixture as illustrated in Fig. 3.

6.7 The fixture shall be stiffer than the specimen, so that most of the crosshead travel is imposed onto the specimen.

7. Specimen

7.1 *Specimen Size*—Dimensions are given in Table 3 and shown in Fig. 4. Cross-sectional dimensional tolerances are ±0.13 mm for B and C specimens, and ±0.05 mm for A. The parallelism tolerances on the four longitudinal faces are 0.015 mm for A and B and 0.03 mm for C. The two end faces need not be precision machined.

7.2 *Specimen Preparation*—Depending upon the intended application of the flexural strength data, use one of

 C 1161


NOTE 1:

Configuration	L, mm
A	20
B	40
C	80

NOTE 2—Load is applied through a ball which permits the loading member to tilt as necessary to ensure uniform loading

FIG. 2 Schematic of a Semiarticulated Four-Point Fixture Suitable for Flat and Parallel Specimens

the following four specimen preparation procedures:

7.2.1 As-Fabricated—The flexural specimen shall simulate the surface condition of an application where no machining is to be used; for example, as-cast, sintered, or injection-molded parts. No additional machining specifications are relevant. An edge chamfer is not necessary in this instance. As-fired specimens are especially prone to twist or warpage and might not meet the parallelism requirements. In this instance, a fully articulating fixture (6.6 and Fig. 3) shall be used in testing.

7.2.2 Application-Matched Machining—The specimen shall have the same surface preparation as that given to a component. Unless the process is proprietary, the report shall be specific about the stages of material removal, wheel grits, wheel bonding, and the amount of material removed per pass.

7.2.3 Customary Procedures—In instances where a customary machining procedure has been developed that is completely satisfactory for a class of materials (that is, it induces no unwanted surface damage or residual stresses), this procedure shall be used.

7.2.4 Standard Procedures—In the instances where 7.2.1 through 7.2.3 are not appropriate, then 7.2.4 shall apply. This procedure shall serve as minimum requirements and a more stringent procedure may be necessary.

7.2.4.1 All grinding shall be done with an ample supply of appropriate filtered coolant to keep workpiece and wheel constantly flooded and particles flushed. Grinding shall be in at least two stages, ranging from coarse to fine rates of material removal. All machining shall be in the surface grinding mode, and shall be parallel to the specimen long axis shown in Fig. 5. No Blanchard or rotary grinding shall be used.

7.2.4.2 The stock-removal rate shall not exceed 0.03 mm (0.001 in.) per pass to the last 0.06 mm (0.002 in.) per face.

Final (and intermediate) finishing shall be performed with diamond wheel that is between 320 and 500 grit. No less than 0.06 mm per face shall be removed during the final finishing phase, and at a rate of not more than 0.002 mm (0.0001 in.) per pass. Remove approximately equal stock from opposite faces.

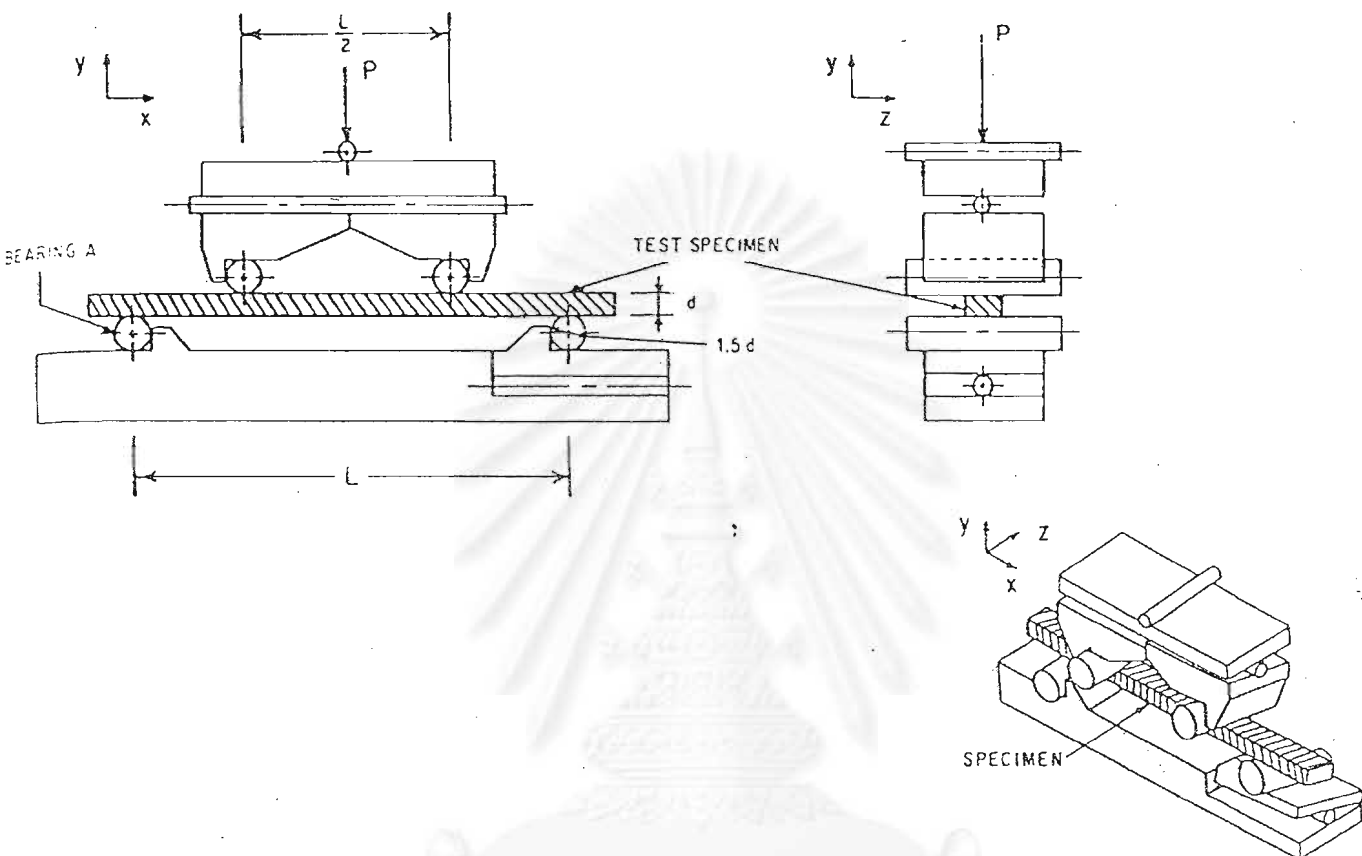
7.2.4.3 Materials with low fracture toughness and greater susceptibility to grinding damage may require fine grinding wheels at very low removal rates.

7.2.4.4 The four long edges of each specimen shall be uniformly chamfered at 45°, a distance of 0.12 ± 0.03 mm shown in Fig. 4. They can alternatively be rounded with a radius of 0.15 ± 0.05 mm. Edge finishing must be comparable to that applied to the specimen surfaces. In particular, the direction of machining shall be parallel to the specimen long axis. If chamfers are larger than the tolerance allows, then corrections shall be made to the stress calculation (1). Alternatively, if a specimen can be prepared with an edge that is free of machining damage, then a chamfer is not required.

7.2.5 Handling Precautions—Care should be exercised in storing and handling of specimens to avoid the introduction of random and severe flaws, such as might occur if specimens were allowed to impact or scratch each other.

7.3 Number of Specimens—A minimum of 10 specimens shall be required for the purpose of estimating the mean. A minimum of 30 shall be necessary if estimates regarding the form of the strength distribution are to be reported (for example, a Weibull modulus). The number of specimens required by this test method has been established with the intent of determining not only reasonable confidence limits on strength distribution parameters, but also to help discern multiple-flaw population distributions. More than 30 specimens are recommended if multiple-flaw populations are present.

C 1161



NOTE 1:

Configuration	L, mm
A	20
B	40
C	60

NOTE 2—Bearing A is fixed so that it will not pivot about the x axis. The other three bearings are free to pivot about the x axis.

FIG. 3 Schematic of a Fully Articulating Four-Point Fixture Suitable for Twisted or Uneven Specimens

8. Procedure

8.1 Test specimens on their appropriate fixtures in specific testing configurations. Test specimens Size A on either the four-point A fixture or the three-point A fixture. Similarly, test B specimens on B fixtures, and C specimens on C fixtures. A fully articulating fixture is required if the specimen parallelism requirements cannot be met. An alternative procedure with a D specimen is given in the Appendix.

8.2 Carefully place each specimen into the test fixture to preclude possible damage and to ensure alignment of the specimen in the fixture. In particular, there should be an equal amount of overhang of the specimen beyond the outer bearings and the specimen should be directly centered below the axis of the applied load.

8.3 Slowly apply the load at right angles to the fixture. The maximum permissible stress in the specimen due to initial load shall not exceed 25 % of the mean strength. Inspect the points of contact between the bearings and the specimen to ensure even line loading and that no dirt or contamination is present. If uneven line loading of the specimen occurs, use fully articulating fixtures.

8.4 Mark the specimen to identify the points of load application and also so that the tensile and compression faces

can be distinguished. Carefully drawn pencil marks will suffice.

8.5 Put cotton, crumbled tissues, or other appropriate material around specimen to prevent pieces from flying out of the fixtures upon fracture. This step may help ensure operator's safety and preserve primary fracture pieces for subsequent fractographic analysis.

8.6 Loading Rates—The crosshead rates are chosen so that the strain rate upon the specimen shall be of the order of $1.0 \times 10^{-4} s^{-1}$.

8.6.1 The strain rate for either the three- or four-point-1/4 point mode of loading is as follows:

$$\dot{\epsilon} = 6 ds/L^2$$

where:

$\dot{\epsilon}$ = strain rate.

TABLE 4 Crosshead Speeds for Displacement-Controlled Testing Machine

Configuration	Crosshead Speeds, mm/min
A	0.2
B	0.5
C	1.0


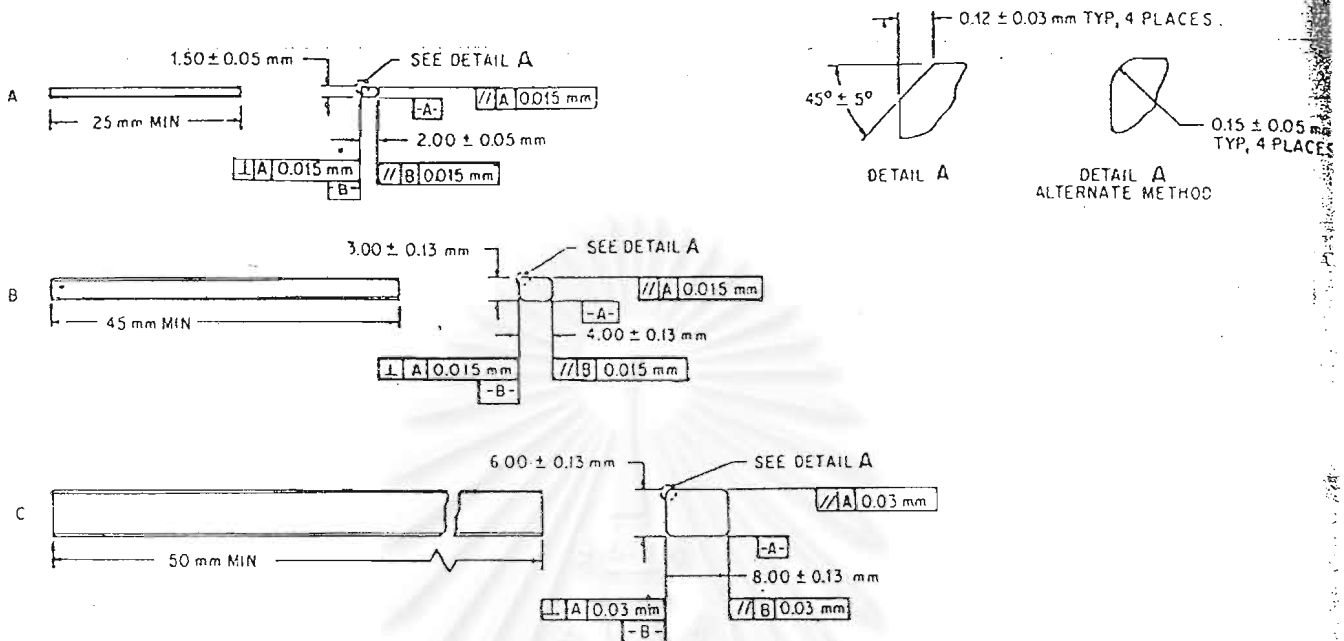
 C 1161


FIG. 4 The Standard Test Specimens

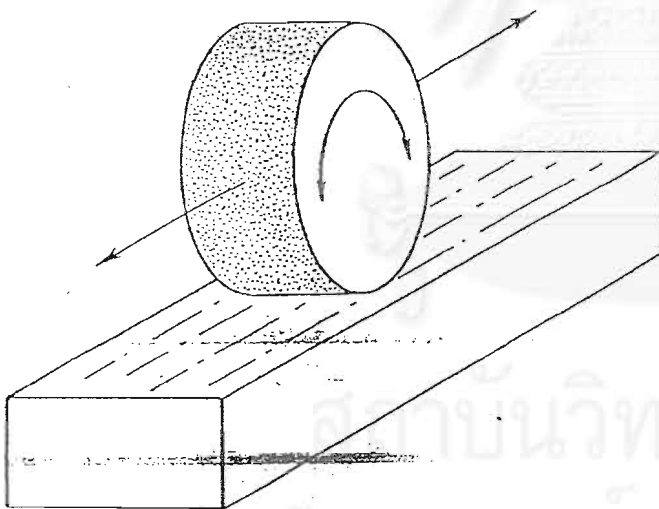


FIG. 5 Surface Grinding Parallel to the Specimen Longitudinal Axis

d = specimen thickness,
 s = crosshead speed, and
 L = outer (support) span.

8.6.2 Crosshead speeds for the different testing configurations are given in Table 4.

8.6.3 Times to failure for typical ceramics will range from 3 to 30 s. It is assumed that the fixtures are relatively rigid and that most of the testing-machine crosshead travel is imposed as strain on the test specimen.

8.7 *Breakload*—Measure the breakload with an accuracy of $\pm 0.5\%$.

8.8 *Specimen Dimension*—Determine the thickness and width of each specimen to within 0.0025 mm (0.0001 in.). In

order to avoid damage in the critical area, it is recommended that measurement be made after the specimen has broken at a point near the fracture origin. It is highly recommended to retain and preserve all primary fracture fragments for fractographic analysis.

8.9 Determine the relative humidity in accordance with Test Method E 337.

8.10 The occasional use of a strain-gaged specimen is recommended to verify that there is negligible error in stress in accordance with 11.2.

9. Calculation

9.1 The standard formula for the strength of a beam in four-point- $1/4$ point flexure is as follows:

$$S = \frac{3PL}{4bd^2} \quad (1)$$

where:


P = breakload,
 L = outer (support) span,
 b = specimen width, and
 d = specimen thickness.

9.2 The standard formula for the strength of a beam in three-point flexure is as follows:

$$S = \frac{3PL}{2bd^2} \quad (2)$$

9.3 Equations 1 and 2 shall be used for the reporting of results and are the common equations used for the flexure strength of a specimen.

NOTE 1—It should be recognized however, that Eqs 1 and 2 do not necessarily give the stress that was acting directly upon the flaw that caused failure. (In some instances, for example, for fracture mirror or fracture toughness calculations, the fracture stress must be corrected for subsurface origins and breaks outside the gage length.)

 C 1161

NOTE 2—The conversion between pounds per square inch (psi) and megapascals (MPa) is included for convenience (145.04 psi = 1 MPa; therefore, 100 000 psi = 100 ksi = 689.5 MPa.)

10. Report

10.1 Test reports shall include the following:

10.1.1 Test configuration and specimen size used.

10.1.2 The number of specimens (n) used.

10.1.3 All relevant material data including vintage data or billet identification data. (Did all specimens come from one billet?) As a minimum, the date the material was manufactured shall be reported.

10.1.4 Exact method of specimen preparation, including all stages of machining.

10.1.5 Heat treatments or exposures, if any.

10.1.6 Test environment including humidity (Test Method E 337) and temperature.

10.1.7 Strain rate or crosshead rate.

10.1.8 Report the strength of every specimen in megapascals (pounds per square inch) to three significant figures.

10.1.9 Mean (\bar{S}) and standard deviation (SD) where:

$$\bar{S} = \frac{\sum S}{n} \quad (3)$$

$$SD = \sqrt{\frac{\sum (S - \bar{S})^2}{(n - 1)}} \quad (4)$$

10.1.10 Report of any deviations and alterations from the procedures described in this test method.

11. Precision and Bias

11.1 The flexure strength of a ceramic is not a deterministic quantity, but will vary from one specimen to another. There will be an inherent statistical scatter in the results for finite sample sizes (for example, 30 specimens). Weibull statistics can model this variability as discussed in Refs (1) and (6-10). This test method has been devised so that the precision is very high and the bias very low compared to the inherent variability of strength of the material.

11.2 Experimental Errors:

11.2.1 The experimental errors in the flexure test have been thoroughly analyzed and documented in Ref (1). The specifications and tolerances in this test method have been chosen such that the individual errors are typically less than 0.5 % each and the total error is probably less than 3 % for

four-point configurations B and C. (A conservative upper limit is of the order of 5 %.) This is the maximum possible error in stress for an individual specimen.

11.2.2 The error due to cross-section reduction associated with chamfering the edges can be of the order of 1 % for configuration B and less for configuration C in either three or four-point loadings, as discussed in Ref (1). The chamfer sizes in this test method have been reduced relative to those allowed in MIL-STD-1942 (MR). Chamfers larger than specified in this test method shall require a correction to stress calculations as discussed in Ref (1).

11.2.3 Configuration A is somewhat more prone to error which is probably greater than 5 % in four-point loading. Chamfer error due to reduction of cross-section areas is 4.1 %. For this reason, this configuration is not recommended for design purposes, but only for characterization and materials development.

11.3 An intralaboratory comparison of strength values of a high purity (99.9 %) sintered alumina was held (7). Three different individuals with three different universal testing machines on three different days compared the strength of lots of 30 specimens from a common batch of material. Three different fixtures, but of a common design, were used. The mean strengths varied by a maximum of 2.4 % and the Weibull moduli by a maximum of 27 % (average of 11.4). Both variations are well within the inherent scatter predicted for sample sizes of 30 as shown in Refs (1), (7), and (9).

11.4 An interlaboratory comparison of strength of the same alumina as cited in 11.3 was made between two laboratories. A 1.3 % difference in the mean and an 18 % difference in Weibull modulus was observed, both of which are well within the inherent variability of the material.

11.5 An interlaboratory comparison of strength of a different alumina and of a silicon nitride was made between seven international laboratories. Reference (7) is a comprehensive report on this study which tested over 2000 specimens. Experimental results for strength variability on B specimens, in both three- and four-point testing, were generally consistent with analytical predictions of Ref (9). For a material with a Weibull modulus of 10, estimates of the mean (or characteristic strength) for samples of 30 specimens will have a coefficient of variance of 2.2 %. The coefficient of variance for estimates of the Weibull modulus is 18 %.

12. Keywords

12.1 advanced ceramics; flexural strength; four-point flexure; three-point flexure

ASTM C 1161

APPENDIX

(Nonmandatory Information)

XI. ALTERNATIVE PROCEDURE

X1.1 An alternative procedure is given in the following paragraphs. This alternate procedure may be used when the procedures in the main-text are not suitable.

X1.2 *Fixture Spans*—A support span of 38.10 mm (1.5 in.) shall be used for three- or four-point loading, and a loading span of 19.05 mm (0.75 in.) shall be used for the four-point loading.

X1.3 *Bearing Diameter*—A bearing diameter of 4.5 to 5.0 mm diameter shall be used.

X1.4 *Specimen Size*—The specimen size D shall be as given in Fig. X1.1. The width is 6.35 mm (0.25 in.); the

thickness, 3.18 mm (0.125 in.) and the length greater than 45 mm (1.8 in.).

X1.5 *Crosshead Speed*—Crosshead speed shall be 0.5 mm/min (0.02 in./min).

X1.6 All other testing procedures and tolerances are as specified in the main text for the B configuration.

X1.7 *Precision and Bias*—Data on precision and bias obtained during an interlaboratory round robin study of the flexure strength of a sintered silicon nitride will be published soon. This study was conducted as a subtask of a larger International Energy Agency (IEA) round robin effect (11).

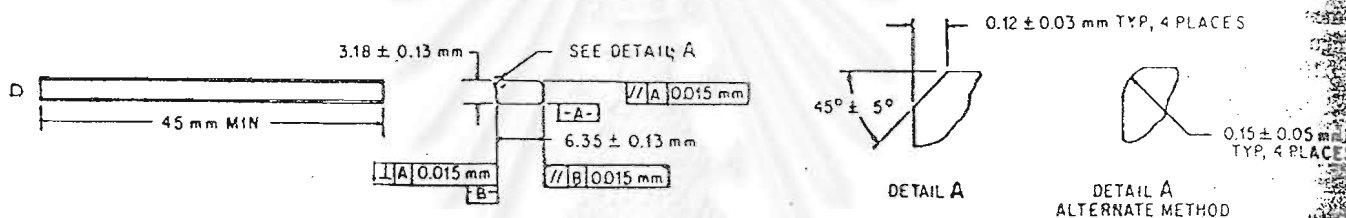


FIG. X1.1 The Alternative 'D' Test Specimen

REFERENCES

- (1) Baratta, F. I., Quinn, G. D., and Matthews, W. T., "Errors Associated With Flexure Testing of Brittle Materials," U.S. Army MTL TR 87-35, July 1987.
- (2) Quinn, G. D., Baratta, F. I., and Conway, J. A., "Commentary on U.S. Army Standard Test Method for Flexural Strength of High Performance Ceramics at Ambient Temperature," U.S. Army AMMRC 85-21, August 1985.
- (3) Hoagland, R., Marshall, C., and Duckworth, W., "Reduction of Errors in Ceramic Bend Test," *Journal of the American Ceramic Society*, Vol 59, No. 5-6, May-June, 1976, pp. 189-192.
- (4) Quinn, G. D., and Baratta, F. I., "Flexure Data, Can It Be Used For Ceramics Part Design?" *Advanced Materials and Processes*, December 1985, pp. 31-35.
- (5) Quinn, G. D., "Properties Testing and Materials Evaluation," *Ceramic Engineering and Science Proceedings*, Vol 5, May-June 1984, pp. 298-311.
- (6) Quinn, G. D., "Fractographic Analysis and the Army Flexure Test Method," *Fractography of Glass and Ceramics*, Vol 22 of *Advances in Ceramics*, American Ceramic Society, 1988, pp. 314-334.
- (7) Quinn, G. D., "Flexure Strength of Advanced Ceramic Round Robin Exercise," U.S. Army MTL TR 89-62, July 1989.
- (8) Davies, D. G. S., "The Statistical Approach to Engineering Design in Ceramics," *Proceedings of the British Ceramic Society*, Vol 27, 1979, pp. 429-452.
- (9) Ritter, J. Jr., Bandyopadhyay, N., and Jakus, K., "Static Reproducibility of the Dynamic and Static Fatigue Experiments," *Ceramic Bulletin*, Vol 60, No. 8, 1981, pp. 798-806.
- (10) Weibull, W., "Statistical Distribution Function of Wide Applicability," *Journal of Applied Mechanics*, Vol 18, 1951, p. 293.
- (11) Tennery, V., "International Energy Agency Annex II," *Ceramic Technology Newsletter*, Number 23, April-June 1989.

The American Society for Testing and Materials takes no position respecting the validity of any patent rights asserted in connection with any item mentioned in this standard. Users of this standard are expressly advised that determination of the validity of any such patent rights, and the risk of infringement of such rights, are entirely their own responsibility.

This standard is subject to revision at any time by the responsible technical committee and must be reviewed every five years and if not revised, either reapproved or withdrawn. Your comments are invited either for revision of this standard or for additional standards and should be addressed to ASTM Headquarters. Your comments will receive careful consideration at a meeting of the responsible technical committee, which you may attend. If you feel that your comments have not received a fair hearing you should make your views known to the ASTM Committee on Standards, 100 Barr Harbor Drive, West Conshohocken, PA 19428.

ประวัติผู้วิจัย

นางสาวพรนภา สุจริตวรกุล เกิดวันที่ 13 พฤษภาคม พ.ศ. 2518 ที่จังหวัดชลบุรี สำเร็จ การศึกษาปริญญาตรีวิทยาศาสตร์บัณฑิต ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์ มหาวิทยาลัย เมื่อ พ.ศ. 2540 และ ได้รับทุนบัณฑิตศึกษาภายในประเทศจากสำนักงาน พัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ (สวทช.) เข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรมหา บัณฑิต สาขาเทคโนโลยีเซรามิก จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ในปีการศึกษา 2541 สำเร็จการศึกษา ในภาคการศึกษาต้น ปีการศึกษา 2543



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย