



รายงานการวิจัย

การแยกเฟสในระบบ  $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$

Phase Separation in the  $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$  System

ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจาก  
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ผลงานวิจัยเป็นความรับผิดชอบของหัวหน้าโครงการและผู้ร่วมวิจัย



รายงานการวิจัย

การแยกเฟสในระบบ  $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$   
Phase Separation in the  $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$  System

คณะผู้วิจัย

หัวหน้าโครงการ

รองศาสตราจารย์ ดร. จรัสศรี ลอประยูร

สาขาวิชาวิศวกรรมเซรามิก

สำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์

ผู้ร่วมวิจัย

Dr. Shigeki Morimoto

ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจากมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ปีงบประมาณ 2545

ผลงานวิจัยเป็นความรับผิดชอบของหัวหน้าโครงการและผู้ร่วมวิจัย

มกราคม 2548



## บทคัดย่อ

เป็นที่ทราบกันดีว่าไฮดรอกซีอะพาไทต์ (HAP) สามารถใช้เป็นวัสดุชีวภาพ ได้อย่างดีเลิศ เพราะมีคุณสมบัติที่สามารถอยู่ร่วมในร่างกาย และไวต่อปฏิกิริยา โดยทั่วไป การทำผลิตภัณฑ์ไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่มีเนื้อแน่นและเนื้อพรุนใช้กระบวนการทางเซรามิก ในการศึกษาครั้งนี้เป็นการทำ HAP ชนิดพรุนโดยใช้กระบวนการของแก้วอาศัยหลักการของการแยกเฟส และหวังว่าจะได้ผลิตภัณฑ์ที่แข็งแรงกว่าเดิม

ในตอนแรกเลือกศึกษาในระบบ HAP-Borax หากผสมกันแล้วได้สารชนิดใหม่ที่มีการแยกเฟสเป็นเฟสที่มี HAP มาก กับเฟสที่มี Borax มาก มีโครงสร้างแบบ 3 มิติต่อเนื่อง เราก็สามารถจัดเฟสที่มี Borax มากออกไปได้ โดยการกัดด้วยกรด และเหลือโครงสร้าง HAP ที่มีความพรุน จากการศึกษาพบว่าไม่สามารถทำให้เกิดโครงสร้างพรุนอย่างต่อเนื่องแบบ 3 มิติได้เพราะ ผลึกของ HAP ไม่สลายตัว เมื่อผสมกับ Borax

ความพยายามครั้งที่ 2 คือ การเตรียม HAP ชนิดพรุนผ่านกระบวนการทำเป็นวัสดุเชิงประกอบระหว่าง HAP กับแก้ว ที่แยกเฟสชนิดโบโร-ซิลิเกต และใช้  $\text{CaCO}_3$  เพิ่มเข้าไปเพื่อทำให้เกิดเป็นแก๊สขณะเผาผนึกและทำให้เกิดความพรุนในเนื้อวัสดุเชิงประกอบ

ภายหลังจากการเผาผนึก อบอุ่นความร้อนและกัดด้วยกรดจะได้วัสดุเชิงประกอบระหว่าง HAP และแก้ว และมี  $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  เป็นผลึกมลทิน วัสดุที่ทำได้มีรูพรุนขนาดใหญ่ ขนาดกลาง และขนาดเล็ก เชื่อกันว่าเชื่อมกันหมดแต่ไม่แข็งแรงนัก

ขั้นสุดท้ายได้สำรวจการแยกเฟส และการตกผลึกในระบบ  $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  ผสม  $\text{Al}_2\text{O}_3$  และ  $\text{SiO}_2$  เพื่อเพิ่มความหนืดของน้ำแก้วที่หลอมและเพิ่มความคงทนทางเคมี ได้ศึกษาแก้วหลายตัวอย่าง โดยการหลอมทำให้เย็นตัวอย่างรวดเร็ว อบอุ่นความร้อน และกัดด้วยกรด ใช้เครื่องมือ DTA Dilatometer SEM และ XRD สำหรับวิเคราะห์ผล

การแยกเฟสและการตกผลึกพบในส่วนผสมของแก้วที่มี  $\text{CaO+P}_2\text{O}_5$  ในช่วง 50-73 โมล% มีผลึก  $\text{AlPO}_4$ ,  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  และ  $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  เกิดขึ้นแต่ไม่สามารถทำ กลาส-เซรามิก ชนิดพรุนได้ ถ้าควบคุมการอบอุ่นความร้อนและควบคุม %โมล ของ  $\text{CaO+P}_2\text{O}_5$  ในแก้ว จะได้กลาส-เซรามิกที่มีผลึก  $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  ขนาดใหญ่และมีปริมาณมาก กลาส-เซรามิกนี้มีคุณสมบัติเป็นวัสดุชีวภาพและสามารถเจาะด้วยเครื่องมือได้โดยไม่มีรอยแตกรอบๆ รูที่เจาะ

## Abstract

It is well known that hydroxyapatite(HAP) has excellent properties as a biomaterial because of its biocompatibility and bioactivity. The dense and porous ones are produced by conventional ceramic methods. In this study, porous HAP will be prepared through glass route based on the idea of phase separation, expecting stronger products.

Firstly, the HAP-Borax system is selected. If the mixtures exhibit phase separation phases with three dimensional interconnected structure of HAP rich phase and Borax rich phases, the latter one will be leached away by acid to produce porous HAP. In the experiment, it is found that HAP-Borax system do not form glass, HAP crystal do not decompose when mix with Borax and a three dimensional interconnected porous HAP cannot be prepared.

The second trial is the preparation porous HAP via composite route by mixing HAP and a phase separable boro-silicate glass with additional  $\text{CaCO}_3$  as a foaming agent. After sintering, further heat treatment and subsequently acid leaching, a porous HAP/glass composite containing HAP phase and a minor phase of  $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , is obtained. This material consists of large, medium and small pores. These pores are interconnected to each other. However, this material is not very strong.

The final study is to investigate phase separation and crystallization in the  $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  system of glasses.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{SiO}_2$  are added to increase the viscosity of the melt and improve chemical durability. Numbers of glass batches are melted, quenched, heat treated and acid leached. DTA, Dilatometer, SEM and XRD are used for analysis. The phase separation and crystallization take place in the compositions containing  $(\text{CaO}+\text{P}_2\text{O}_5)$  range from 50 to 73 mole% .  $\text{AlPO}_4$ ,  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)$  and  $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  crystals are observed but no porous glass-ceramic is obtained. However, by controlling  $(\text{CaO}+\text{P}_2\text{O}_5)$  mole% in addition to heat treatment, a glass-ceramic containing a large amount and a large size of  $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  crystals can be produced. This glass-ceramic is a biomaterial and exhibits a good machinability.

## สารบัญ

	หน้า
กิตติกรรมประกาศ	ก
บทคัดย่อภาษาไทย	ข
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ค
สารบัญ	ง
สารบัญตาราง	ฉ
สารบัญภาพ	ช
คำอธิบายสัญลักษณ์	ฉ
<b>บทที่ 1 บทนำ</b>	
1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหาการวิจัย	1
1.2 การทบทวนเอกสารที่เกี่ยวข้อง	1
1.3 ภูมิหลังของ กลาส-เซรามิก	3
1.4 กลาส-เซรามิกทดแทนกระดูก	3
1.5 Calcium Pyrophosphate และการอยู่ร่วมกันในร่างกาย	4
1.6 ข้อตกลงเบื้องต้นของการวิจัย	4
1.7 จุดประสงค์ของโครงการวิจัย	4
1.8 ขอบเขตของการวิจัย	5
1.9 ระเบียบวิธีวิจัย	5
1.10 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	5
<b>บทที่ 2 วิธีดำเนินการวิจัย</b>	
2.1 การศึกษาความเป็นไปได้ของการทำกลาส-เซรามิก ชนิดพูน จากการแยกเฟสในระบบ $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$	7
2.2 การทำวัสดุเชิงประกอบระหว่าง Hydroxyapatite และ แก้ว Boro-silicate ชนิดพูน	8
2.3 การทำกลาส-เซรามิกจากการแยกเฟสในระบบที่มี $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ เป็นองค์ประกอบหลัก	11
<b>บทที่ 3 ผลการทดลองและการอภิปรายผล</b>	
3.1 ผลการศึกษาความเป็นไปได้ของการทำกลาส-เซรามิก ชนิดพูน จากการแยกเฟสใน ระบบ $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ โดยใช้ Hydroxyapatite และ Borax เป็นสารตั้งต้น	14

	หน้า
3.1.1 คุณลักษณะเฉพาะและลักษณะปรากฏ	14
3.1.2 การกัดด้วยกรด	15
3.2 การทำวัสดุเชิงประกอบระหว่าง Hydroxyapatite และแก้ว Boro-silicate ชนิดพรุน	18
3.2.1 ลักษณะปรากฏของวัสดุเชิงประกอบ	18
3.2.2 การเปลี่ยนแปลงภายหลังจากการกัดด้วยกรด	18
3.2.3 การตรวจเฟส	19
3.2.4 โครงสร้างจุลภาค	21
3.2.5 รูพรุนและ โครงสร้างรูพรุน	25
3.3 การทำกลาส-เซรามิก จากการแยกเฟสในระบบที่มี $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ เป็นองค์ประกอบหลัก	26
3.3.1 ลักษณะปรากฏของแก้ว	26
3.3.2 การวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะโดยใช้เครื่อง Dilatometer และ DTA	26
3.3.3 การแยกเฟสในตัวอย่างแก้ว 1-3 และ III-1	32
3.3.4 การแยกเฟสและการดกผลึกของแก้ว IV-2, V-4, V-5 และ VII-2	32
3.3.5 การทดสอบความสามารถในการเจาะรูด้วยเครื่องเจาะ	42
<b>บทที่ 4 บทสรุปและข้อเสนอแนะ</b>	
4.1 การศึกษาความเป็นไปได้ของการทำกลาส-เซรามิก ชนิดพรุน จากการแยกเฟสในระบบ $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$	44
4.2 การทำวัสดุเชิงประกอบระหว่าง Hydroxyapatite และ แก้ว Boro-silicate ชนิดพรุน	44
4.3 การทำกลาส-เซรามิก จากการแยกเฟส ในระบบที่มี $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ เป็นองค์ประกอบหลัก	44
4.4 ข้อเสนอแนะ	45
<b>บรรณานุกรม</b>	
<b>ภาคผนวก</b>	
ภาคผนวก ก	บทคัดย่อของบทความวิชาการเสนอที่ SmartMat' 04
ภาคผนวก ข	คำขอสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตร
<b>ประวัติผู้วิจัย</b>	

## สารบัญตาราง

	หน้า	
ตารางที่ 1	องค์ประกอบทางเคมีของแก้ว (%โดยน้ำหนัก)	8
ตารางที่ 2	ส่วนผสมของวัสดุเชิงประกอบและคุณลักษณะ	10
ตารางที่ 3	ส่วนผสมของตัวอย่างแก้วที่ทดลอง (%โดยโมล)	12
ตารางที่ 4	ลักษณะปรากฏและเฟสในส่วนผสมที่หลอม	14
ตารางที่ 5	ลักษณะปรากฏของตัวอย่างหลังจากการเผาผนึก	18
ตารางที่ 6	คุณสมบัติของสารเชิงประกอบหลังจากการกัดด้วยกรด	19
ตารางที่ 7	องค์ประกอบทางเคมีของแก้วต่างๆ (%โดยโมล)	27
ตารางที่ 8	คุณสมบัติทางความร้อนของตัวอย่างแก้ว	28
ตารางที่ 9	ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นหลังจากการอบแก้ว IV-2, V-4, V-5 และ VII-2	36



## สารบัญภาพ

	หน้า
รูปที่ 1	7
รูปที่ 2	9
รูปที่ 3	11
รูปที่ 4 (a)	16
รูปที่ 4 (b)	17
รูปที่ 5	20
รูปที่ 6 (a)	22
รูปที่ 6 (b)	23
รูปที่ 6 (c)	24
รูปที่ 7	25
รูปที่ 8	29
รูปที่ 9	31
รูปที่ 10	33
รูปที่ 11	34
รูปที่ 12	35
รูปที่ 13	37
รูปที่ 14	38
รูปที่ 15 (a)	40

	หน้า
รูปที่ 15 (b) ภาพไมโครกราฟจาก SEM ของกลาส-เซรามิก V-4 และ VII-2 อบที่อุณหภูมิและเวลาต่างๆ	41
รูปที่ 16 ภาพจาก SEM แสดงการแตกรอบรูที่เจาะ ของกลาส-เซรามิก IV-2 และ VII-2 ผ่านการอบที่อุณหภูมิและเวลาเท่ากัน	43

คำอธิบายสัญลักษณ์

ตัวย่อ	ชื่อ	สูตร
HAP	Calcium Hydroxyapatite	$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$
$\beta$ -3CP	$\beta$ -Tricalcium-Phosphate	$\beta-Ca_3(PO_4)_2$
$\beta$ -CPP	$\beta$ -Calcium Pyrophosphate	$\beta-Ca_2P_2O_7$
AP	Aluminium Phosphate	$AlPO_4$
XRD	X-ray Diffractometer	
SEM	Scanning Electron Microscope	
DTA	Differential Thermal Analysis	
EDS	Energy Dispersive Spectrometer	
Tg	Glass Transition Point	
HSS	High Speed Steel	
Td	Dilatometer Softening Point	

# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหาการวิจัย

การศึกษาวิจัยเรื่องนี้สามารถทำให้เกิดองค์ความรู้ใหม่ในเรื่อง Phase Separation ในระบบ  $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$  ทำให้เกิดสิ่งประดิษฐ์วัสดุใหม่เป็น Biomaterials ที่ใช้แทนกระดูกและฟันในร่างกายมนุษย์มีคุณลักษณะและคุณสมบัติไม่เป็นพิษ เข้าได้ดีกับเนื้อเยื่อที่อยู่รอบๆเหมาะสมพร้อมใช้มากกว่าที่มีอยู่ในปัจจุบัน

ปัจจุบันการเสื่อมวัยระบอบบางอย่างในร่างกาย โดยเฉพาะในส่วนของกระดูกและฟันซึ่งเกิดจากอุบัติเหตุบนท้องถนนหรือเกิดจากโรคร้ายแรงคุกคามกระดูก หรือเกิดจากโรคกระดูกผุในวัยสูงอายุทำให้เกิดความต้องการวัสดุทดแทนอวัยวะมากขึ้น<sup>(1)</sup> การค้นคว้าวิจัยเพื่อแสวงหาวัสดุ เพื่อใช้ในร่างกายมนุษย์จึงเป็นเรื่องนำสมัยส่งผลโดยตรงต่อผู้ป่วยที่เคราะห์ร้าย ทำให้ผู้ป่วยมี สถานภาพทางกายภาพดีขึ้น มีอายุยืนยาว โดยปราศจากความพิการหรือพิการน้อยที่สุด สามารถ ทำกิจกรรมต่าง ๆ ได้

ประโยชน์ทางด้านวิชาการของโครงการนี้มีมากเช่นกัน นักวิจัยได้ใช้ความรู้พื้นฐานและความสามารถทางวิจัยแสวงหาวัสดุใหม่ ก่อให้เกิดองค์ความรู้ใหม่ที่ยังไม่เคยมีการศึกษาวิจัยมาก่อนและมีนวัตกรรมใหม่เกิดขึ้น สามารถจดสิทธิบัตรได้

ถ้าพิจารณาประโยชน์ที่จะได้รับในระยะยาว ผลที่ได้จากงานวิจัยนี้เป็นเสมือนจุดเริ่มของการทำโครงการวิจัยใหญ่ที่สามารถหาเงินทุนสนับสนุนจากแหล่งทุนภายนอก เพื่อนำไปสู่การวิจัยอย่างครบวงจรตลอดจนการผลิตชิ้นงาน กล่าวคือ สามารถประยุกต์ผลงานที่ได้ครั้งนี้สู่การใช้งานจริง การผลิตชิ้นงานให้มีรูปร่าง ขนาด คุณลักษณะและคุณสมบัติเหมาะสมที่จะใช้งาน ผ่านการศึกษาวิจัยการใช้งานในสถานการณ์จำลอง ในห้องปฏิบัติการ(IN VITRO) การทดลองใช้ในสัตว์ทดลอง (IN VIVO) ตลอดจนการทดลองใช้ในคนไข้(Clinical Trial) สามารถร่วมมือกับนักวิจัยเฉพาะทางหลายฝ่าย ภายใต้การปฏิบัติตามกฎระเบียบของ International Standard (ISO10993 : Biological Evaluation of Medical Devices Second Edition (1997) ผลที่ได้มาสามารถทำให้เกิดอุตสาหกรรม การผลิตชิ้นงานทดแทนกระดูกและฟันเพื่อใช้ ภายในประเทศและส่งออก

### 1.2 การทบทวนเอกสารที่เกี่ยวข้อง

วัสดุชีวภาพ (Biomaterial)<sup>(2)</sup> เป็นวัสดุสำหรับใช้งานทางการแพทย์ ซึ่งสถาบัน National Institute of Health (NIH) ของสหรัฐอเมริกา (1982) ได้ให้คำจำกัดความว่า เป็นสารที่เกิด ตามธรรมชาติ

วัสดุเหล่านี้<sup>(3)</sup> อาจจะถูกนำไปปลูกฝังในร่างกายทั้งชิ้นหรือบางส่วน หรือใช้โดยผ่านชั้นผิวหนัง บางอย่างอาจใช้ในช่องปาก

การนำวัสดุต่างๆ มาปลูกฝังในร่างกาย จะเกิดการตอบสนองของ cell แตกต่างกัน<sup>(4)</sup> วัสดุที่มี พิษ สามารถทำให้ cell ตาย ถ้าไม่มีพิษแต่แสดงความเฉื่อย ไม่ทำปฏิกิริยากับเนื้อเยื่อหรือ cell ในร่างกาย เนื้อเยื่อที่เกิดขึ้นจะไม่เกาะติดกับวัสดุชิ้นนั้น จัดเป็นวัสดุที่มีความเฉื่อย (Inert) วัสดุบางชนิดทำให้เนื้อเยื่อในร่างกายเกาะติดแน่นกับเนื้อวัสดุนั้น ได้ด้วยพันธะทางเคมีเรียกกลุ่มนี้ว่า “ไบโอแอคทีฟ” (Bioactive material) วัสดุอีกประเภทหนึ่งสามารถ ละลายหายไป (Resorbable) และมีเนื้อเยื่อเกิดขึ้น ทดแทนได้

วัสดุเซรามิกที่ใช้เป็นวัสดุชีวภาพ แสดงคุณสมบัติในการอยู่ร่วมกับร่างกายแตกต่างกัน เช่น Alumina,  $Al_2O_3$  แสดงคุณสมบัติเฉื่อย Hydroxyapatite,  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$  (HAP) เป็น Bioactive และ Tricalcium phosphate (TCP) แสดงคุณสมบัติ Resorbable

การนำวัสดุไปทดแทนกระดูกส่วนต่างๆ ของร่างกายมีขอบเขตจำกัด ปัจจุบัน  $Al_2O_3$  ใช้ในการ ทดแทนกระดูกสะโพกและเข่าโดยทำเป็นลูกกลมเหมือนลูกบอลสามารถรับน้ำหนักได้ดี แต่ไม่เกาะ ติดกับเนื้อเยื่อ ส่วนก้านของสะโพกเทียมทำด้วยโลหะหรืออัลลอยไม่มีการยึดติดกับกระดูกทำให้ บางครั้ง ชีงงาน หลวม ใช้งานไม่ได้

HAP เป็น วัสดุที่มีองค์ประกอบทางเคมี คล้ายของกระดูกและฟัน ไม่มีพิษ สามารถอยู่ร่วม ใน ร่างกายอย่างดีเลิศ(Excellent biocompatibility) สามารถยึดติดกับกระดูกเดิมได้ด้วยพันธะทาง เคมี<sup>(4)</sup> ช่วย แก้ปัญหาการหลวมของชิ้นงานได้ ปัจจุบันใช้ HAP เคลือบบนด้าม โลหะ หรือ อัลลอย เพื่อช่วย การยึด ระหว่างกระดูกที่เกิดใหม่กับชิ้นงานได้ดีขึ้น สามารถแก้ปัญหาการหลวมของสะโพกเทียมได้

การใช้ HAP ซ่อมหรือทดแทนกระดูกบางส่วน จะต้องผลิตให้มีความพรุนตัวทะเล ดูติดต่อทั่วถึง กันหมด(Interconnecting pores) กำหนดให้มีขนาดรูเปิดอย่างน้อย 100 ไมครอน<sup>(6)</sup> เพื่อเปิดเป็นทางให้ เส้นเลือด cell และอาหาร (Nutrition) สามารถผ่านเข้าไปในชิ้นงานได้ช่วยไม่ให้เซลล์ตาย ปกติโดย ทั่วไป กระดูกตามธรรมชาติจะมีความพรุนตัวประมาณ 50 % โดยปริมาตร ความพรุนของ HAP จะช่วย กระดูกใหม่เติบโตเข้าไปในรูพรุนได้ง่าย ช่วยเสริมการยึดติดแน่นและ เร็ว

เทคนิคการทำวัสดุให้มีความพรุนตัว และมีลักษณะตามความต้องการมีหลายวิธี เช่น การใช้ สาร Naphthalene หรือพอลิเมอร์ผสมกับ HAP เมื่อ Naphthalene<sup>(7,8)</sup> ระเหยออกได้รูพรุน ส่วนพอลิเมอร์ ทำ ปฏิกิริยากับอากาศ เมื่อผ่านความร้อนกลายเป็นแก๊สจะทิ้งช่องว่างเป็นรูพรุนไว้ แต่รูพรุนเหล่านี้ มักเป็นรู ปิดบ้างเปิดบ้างทำให้ความพรุนไม่ทะลุถึงกันทั้งหมด

การทำ HAP ให้มีความพรุนมากขึ้น ต้องผสมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ลงในน้ำสลิป HAP<sup>(9,10)</sup> (มี ผง HAP ผสมกับน้ำและสารเคมีที่ช่วยปรับปรุงคุณสมบัติการไหลของน้ำสลิป) นำไปอุ่นให้ร้อน ประมาณ 40-70°ซ ความร้อนทำให้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ แตกตัวเกิดฟองแก๊สออกซิเจน แทรกในน้ำ สลิปภายหลังการขึ้นรูปชิ้นงานโดยเทน้ำสลิปลงแบบพิมพ์ ความพรุนตัวของเนื้อ HAP จะปรากฏเมื่อ ฟองแก๊สแตกออก การควบคุมขนาดรูพรุน และการกระจายทำได้โดยการควบคุมความเข้มข้น และ

ปริมาณ ของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ตลอดจนความหนืดและ อุณหภูมิของน้ำสลิป

การสร้างลวดลายโครงสร้างของรูพรุนให้เหมือนแบบ เป็นทางเลือกอีกทางหนึ่งของการ ทำสารพรุน นักวิจัย<sup>(11)</sup> ได้เลือก Coral ที่มีลักษณะพรุน ตามความต้องการเป็นแบบ (ปัจจุบันใช้ Porite coral หรือ Goniopora coral) จะต้อง นำมาเปลี่ยนองค์ประกอบเคมี จาก Calcium carbonate ให้เป็น Calcium hydroxyapatite(HAP) ทำการแลกเปลี่ยน Anion ของ Coral โดยกระบวนการทางเคมีภายใน Autoclave ที่ควบคุมสภาวะภาพ ใช้วิธี Hydrothermal synthesis นอกจากวิธีเหล่านี้แล้วยังสามารถ ทำให้สารเกิดการพรุนตัว ตามรูปแบบฟองน้ำ หรือ Polyurethane foam<sup>(12)</sup> โดยจุ่มฟองน้ำหรือโฟมชนิด Polyurethane ลงใน น้ำสลิปทำให้สารอิมตัวด้วย HAP แล้วเผาไล่ฟองน้ำหรือ Polyurethane ออกไป

ปัญหา HAP ที่มีความพรุนในปัจจุบัน คือความแข็งแรงของชิ้นงาน ถ้ามีความพรุนมากยิ่ง ปร่าะมาก ทำให้มีขอบเขตการนำไปใช้งานจำกัด ค่าความแข็งแรงเฉลี่ยประมาณ 35 MPa<sup>(13)</sup> จากรายงานของ Le Geros และคณะ<sup>(14)</sup> (1995) กล่าวว่า มีการผลิต ผลิตภัณฑ์ Hydroxyapatite จำหน่ายแล้ว เช่น ผลิตภัณฑ์ Calcitite, Durapatite, Alveograf<sup>TM</sup>, Synthograf<sup>TM</sup> และ Triosit<sup>TM</sup> เป็นต้น

### 1.3 ภูมิหลังของ กลาส-เซรามิก

การทำวัสดุกลาส-เซรามิก เพื่อใช้ทดแทนกระดูก เกี่ยวข้องกับกระบวนการผลิตแก้ว โดยการหลอมวัสดุตั้งต้นแล้วทำให้เย็นตัวกลายเป็นแก้ว นำแก้วที่เย็นตัวด้วยความร้อนอีกครั้ง โดยการควบคุมอุณหภูมิในช่วง 600 – 1000 °ซ เพื่อให้เกิด การตกผลึกในเนื้อแก้ว ได้วัสดุเป็นกลาส-เซรามิก ที่มีชนิด ผลึกและขนาดของผลึกที่สามารถควบคุมได้

เทคนิคการเปลี่ยนแก้วซึ่งเป็นอัญรูปให้เกิดการตกผลึก โดยการทำให้เกิดนิวเคลียส และการเติบโตของนิวเคลียสเป็นที่สนใจของนักประดิษฐ์วัสดุประเภทต่างๆ เพื่อพัฒนาวัสดุใหม่สำหรับงานเฉพาะ ค้าน S.D.Stookey<sup>(15)</sup>(1947-1962) แห่งบริษัท Corning Glass Works สหรัฐอเมริกา ทำการเปลี่ยนเนื้อ แก้วใสให้ขุ่นโดยการตกผลึก และพบว่าเนื้อวัสดุมีความแข็งแรงเพิ่มมากขึ้น ซึ่งต่อมานักวิจัยในหลายประเทศให้ความสนใจคิดค้นแปลงเนื้อแก้วใส ให้มีองค์ประกอบเคมีแตกต่างไปจากเดิม การใช้เทคโนโลยีเลียนแบบกันนี้ ทำให้ได้เนื้อวัสดุที่มีผลึก และมีคุณสมบัติเหมาะสมกับการ ใช้งานที่หลากหลายมากขึ้น

### 1.4 กลาส-เซรามิกทดแทนกระดูก

การศึกษาผลงานในอดีตเกี่ยวกับการประดิษฐ์กลาส-เซรามิกทดแทนกระดูก พบว่ามีกลุ่ม นักวิจัยหลายกลุ่มทั้งในยุโรปและญี่ปุ่นทำกลาส-เซรามิก ที่มีชนิดของผลึกแตกต่างกัน ดังนี้

Kokubo และ ผู้ร่วมวิจัย<sup>(16)</sup> (1982) แห่งมหาวิทยาลัยเกียวโต ประเทศญี่ปุ่น ผลิตกลาส-เซรามิกชนิดที่ประกอบด้วยผลึกของออกซีฟลูออโรอะพาไทต์(Oxyfluorapatite)และวัลลาสโทไนท์(Wallastonite) มีชื่อทางการค้าว่า Cerabone<sup>®</sup> A-W มีความแข็งแรงสูงจนสามารถตัดและเจาะ ชิ้นงานด้วยเครื่องจักรกลได้โดยไม่แตก(Machinable)ทั้งนี้เพราะวัลลาสโทไนท์มีลักษณะผลึกเป็นไฟเบอร์ ช่วยเสริมความแข็งแรง

Kokubo และผู้ร่วมวิจัยได้ทำกลาส-เซรามิกเป็นสินค้าหลายรูปแบบ เช่น ทำข้อกระดูกสันหลังและหมอนรองกระดูกสันหลัง เป็นต้น

กลุ่มยุโรป ได้แก่ Wolland และ Vogel<sup>(17-19)</sup> (1985-1991) ประดิษฐ์ กลาส-เซรามิก หลายชนิด BIOVERIT I ทำจากแก้วซิลิโค-ฟอสเฟต มีผลึกไมก้า-อะพาไทต์(Mica-Apatite) BIOVERIT II ทำจากแก้วซิลิเกตมีผลึกไมก้าและคอร์ดีไรท์(Cordierite)แต่มีไมก้าจำนวนมาก ทั้ง BIOVERIT I และ BIOVERIT II ต่างก็มีไมก้าทำให้สามารถตัดและเจาะชิ้นงานด้วยเครื่องจักรกลได้ BIOVERIT III ทำจากแก้วฟอสเฟตระบบ แคลเซียมออกไซด์-อลูมินา-ฟอสฟอริกออกไซด์-โซเดียมออกไซด์ได้ไปด้วย เซอร์โคเนีย-เฟอร์ไรต์ออกไซด์/เฟอริกออกไซด์( $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-Na}_2\text{O (ZrO}_2\text{-FeO/Fe}_2\text{O}_3)$ )ได้ กลาส-เซรามิก มีผลึกอะพาไทต์และ เบอริลีน (Berlinit),  $\text{AlPO}_4$  ร่วมกับผลึกฟอสเฟตที่มีโครงสร้างซับซ้อน (Complex phosphate structure) ต่อมา Kasuga และผู้ร่วมวิจัย<sup>(20)</sup> (2001) ประเทศญี่ปุ่น ประดิษฐ์กลาส-เซรามิกจากระบบโซเดียมออกไซด์-แคลเซียมออกไซด์-ไทเทเนียมออกไซด์-ฟอสฟอริกออกไซด์ ( $\text{Na}_2\text{O-CaO-TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ ) ได้ชิ้นงานที่มีผลึก ชนิดเบต้า-แคลเซียมไพโรฟอสเฟต ( $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ) ร่วมกับผลึกแคลเซียมไทเทเนียมฟอสเฟต ( $\text{CaTi}_4(\text{PO}_4)_6$ ) สามารถตัดและเจาะ ชิ้นงานด้วยเครื่องจักรกลได้เช่นกัน

### 1.5 Calcium Pyrophosphate และ การอยู่ร่วมกันในร่างกาย

Toth, Lynch และ Devine<sup>(21)</sup> (1995) สหรัฐอเมริกา ได้รายงานเสริมไว้ว่า การฝังวัสดุต่าง ๆ เช่น แอลฟา-แคลเซียมไพโรฟอสเฟต เบต้า-แคลเซียมไพโรฟอสเฟตชนิดเม็ด และการใช้ไฮดรอกซี อะพาไทต์ ร่วมกับ เบต้า-ไตรแคลเซียมฟอสเฟต ต่างช่วยให้เกิดการสร้างกระดูกใหม่ (Osteoinduction) ทั้งสิ้น

การศึกษาคุณสมบัติการอยู่ร่วมกันในร่างกาย (Biocompatibility) ของแคลเซียมฟอสเฟต พบว่าให้คุณสมบัติไม่เป็นพิษ ไม่ทำให้เกิดการอักเสบขณะใช้งาน สามารถอยู่ร่วมกับร่างกายได้อย่างดีเลิศ

สรุปได้ว่า แคลเซียมฟอสเฟตเซรามิกมีคุณสมบัติอยู่ร่วมกับร่างกายดีเลิศ เป็นวัสดุไวต่อปฏิกิริยาในร่างกาย(Bioactive) ช่วยทำให้เกิดการสร้างกระดูกใหม่(Osteoinduction) และปลอดภัยเมื่อ ใช้งาน

### 1.6 ข้อตกลงเบื้องต้นของการวิจัย

โครงการวิจัยนี้ ขอเสนอวิธีการทำ Calcium phosphate glass - ceramics ชนิดใหม่ที่มีโครงสร้างของพูน ติดต่อกัน มีขนาดและการกระจายที่ควบคุมได้ มีความแข็งแรง แก้ปัญหาความไม่แข็งแรงของชิ้นงานสามารถรับน้ำหนักได้มากขึ้น และมีคุณสมบัติ “Bioactive”

### 1.7 จุดประสงค์ของโครงการวิจัย

1. ศึกษาความเป็นไปได้ของการทำกลาส-เซรามิก ชนิดพูนจากการแยกเฟส ในระบบ  $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$
2. ทำวัสดุเชิงประกอบระหว่าง Hydroxyapatite และแก้ว Borosilicate ชนิดพูน

### 3. ทำกลาส-เซรามิก จากการแยกเฟสในระบบที่มี $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ เป็นองค์ประกอบหลัก

#### 1.8 ขอบเขตของการวิจัย

1. การศึกษาความเป็นไปได้ของการทำกลาส-เซรามิก ชนิดพูนจากการแยกเฟสในระบบ  $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$  โดยใช้  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  และ Borax ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) เท่านั้น
2. การทำวัสดุเชิงประกอบระหว่าง Hydroxyapatite และแก้ว ชนิดพูนใช้ แก้ว boro-silicate
3. การทำกลาส-เซรามิก จากการแยกเฟสในระบบที่มี  $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$  เป็นองค์ประกอบหลัก และ/หรือ เพิ่มองค์ประกอบอื่น เช่น  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  เพื่อให้แก้วเสถียรและเกิดการตกผลึกได้

#### 1.9 ระเบียบวิธีวิจัย

ตอนที่ 1 และ ตอนที่ 3

- เลือก ส่วนผสมสำหรับทำแก้ว
- ศึกษากระบวนการหลอม การเกิดแก้ว และควบคุมกระบวนการตกผลึกเพื่อให้เกิดผลึกต่าง ๆ และโครงสร้างผลึกชนิดต่อเนื่อง
- วิเคราะห์ผลึกที่ได้จากตกผลึกและลักษณะ โครงสร้างต่อเนื่องของการเกิดผลึก
- ทำการขจัดเฟสที่ไม่ต้องการ โดยกระบวนการล้างด้วยกรด
- ตรวจกลาส-เซรามิก ชนิดพูนที่ได้

ตอนที่ 2

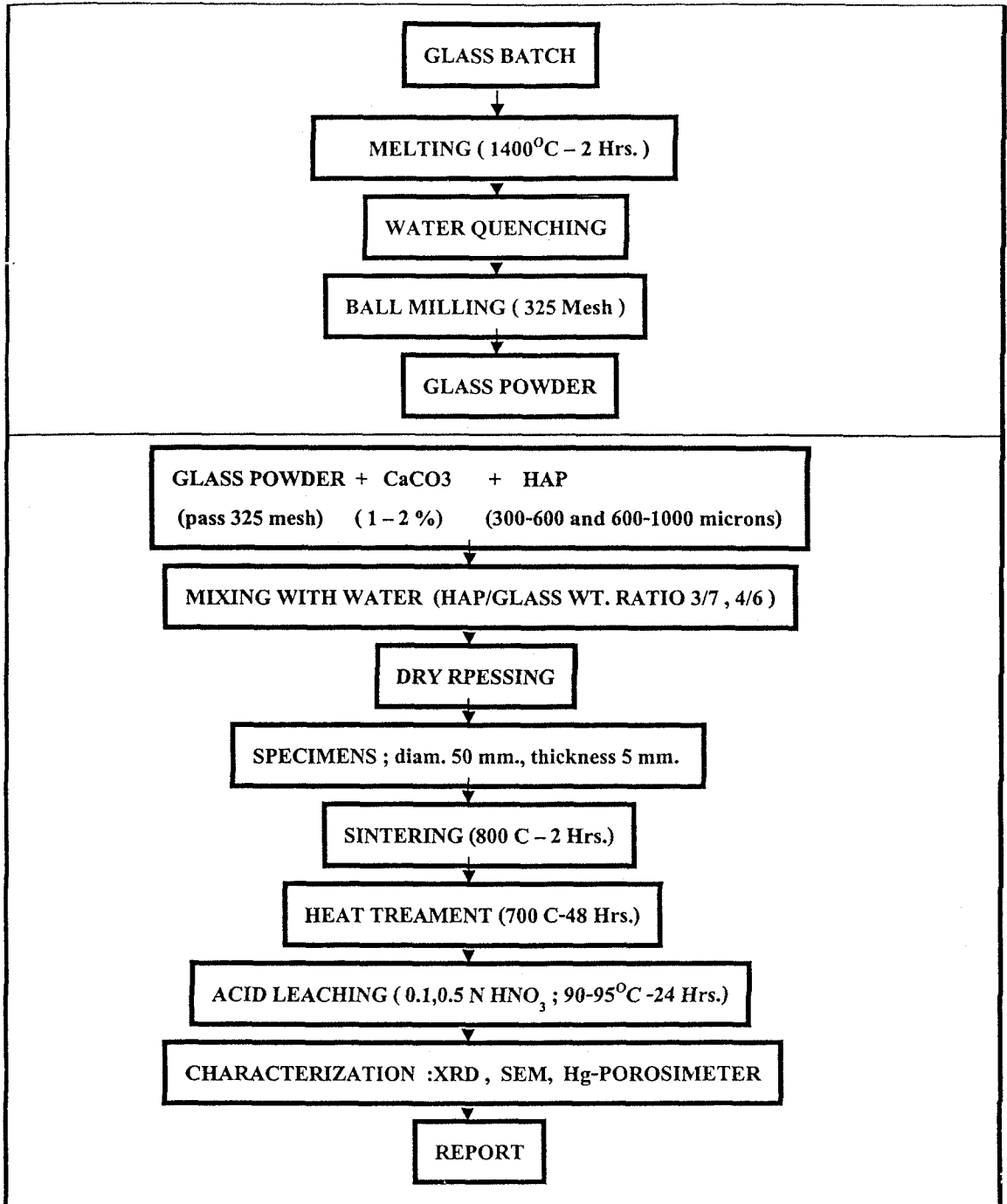
- กำหนดส่วนผสมแก้ว
- หลอมแก้วทำให้เย็นตัวและบด
- เลือกส่วนผสมวัสดุเชิงประกอบ
- ขึ้นรูป
- เผาผลึกและควบคุมกระบวนการเพื่อให้เกิดผลึกต่าง ๆ และโครงสร้างชนิดต่อเนื่อง
- วิเคราะห์ชนิดที่ได้จากการตกผลึกและคุณลักษณะ โครงสร้างต่อเนื่องของการเกิดผลึก
- ทำการขจัดเฟสที่ไม่ต้องการโดยกระบวนการล้างด้วยกรด
- ตรวจสอบวัสดุเชิงประกอบชนิดพูนที่ได้

#### 1.10 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. ได้เทคโนโลยีการทำ Calcium phosphate glass-ceramic ซึ่งสามารถพัฒนาเพื่อทำชิ้นงาน Bioglass-ceramics ต่อไป
2. ได้องค์ความรู้เกี่ยวกับการตกผลึกในระบบใหม่



3. ใช้เป็นพื้นฐานการเรียนการสอนสำหรับบัณฑิตศึกษา เพื่อสร้างองค์ความรู้ใหม่
4. ใช้เป็นพื้นฐานงานวิจัย เพื่อขอทุนสนับสนุนจากแหล่งภายนอกสำหรับประยุกต์ทำชิ้นงานทางการแพทย์ เพื่อศึกษาวิจัยทดลอง ทดสอบ ให้ครบวงจรตามมาตรฐานสากล
5. สามารถก่อให้เกิดการผลิตใช้ภายในประเทศและส่งออก
6. มีประโยชน์ต่อมนุษยชาติ



รูปที่ 2 กระบวนการวิจัยการทำวัสดุเชิงประกอบชนิดพอรุน (ตอนที่ 2)

สาร HAP

ใช้ HAP สังกะระห์<sup>(23)</sup> โดยการนำมาร้อนผ่านตะแกรงให้ผงมีขนาด 300-600  $\mu\text{m}$  และ 600-1000  $\mu\text{m}$  มีเฟสเป็นผลึก hydroxyapatite หรือ  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  เพียงอย่างเดียว

ส่วนผสมของวัสดุเชิงประกอบ

เตรียม HAP/Glass ในอัตราส่วน 3/7 และ 4/6 โดยนำหนักผสมตั้งส่วนผสมที่แสดงในตารางที่ 2 ใส่  $\text{CaCO}_3$  ซึ่งเมื่อผ่านความร้อนตอนเผาผนึกแล้วจะแตกตัวให้แก๊ส  $\text{CO}_2$  ทำให้เกิดความพอรุนในเนื้อสาร

### 2.1.1 สารตั้งต้น

ใช้สารสังเคราะห์ Hydroxyapatite <sup>(23)</sup> และ Borax,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  Carlo Erba; reagent grade เป็นสารตั้งต้น

### 2.1.2 การผสม

ชั่งแต่ละส่วนผสมมีน้ำหนักรวมกัน 100 กรัม โดยคำนวณจากสัดส่วนโมลล์ของ HAP ต่อ Borax ตั้งแต่ 1 ถึง 9 โมลล์ ผสมในแก้ว Pyrex ให้เข้ากันและอบแห้ง

### 2.1.3 การหลอมแก้ว

นำส่วนผสมลงในถ้วยภาชนะ(crucible)ทำด้วย Platinum ขนาด 100 มล. นำเข้าเตาเพื่อหลอม ที่อุณหภูมิ 1,200 – 1,500 °ซ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เติสารที่หลอมลงบนแผ่นเหล็ก เพื่อให้เย็นตัว

### 2.1.4 การวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะ (Characterization)

วิเคราะห์เฟสที่เกิดขึ้น โดยใช้เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน(XRD) Bruker Axs D5005 ใช้ทองแดง เป็นตัวกำเนิดรังสี และนิเกิลเป็นตัวกรองมีมุม  $2\theta$  ตั้งแต่ 15 ถึง 50 องศา

### 2.1.5 การอบด้วยความร้อน (Heat treatment)

นำตัวอย่างเข้าอบในเตาไฟฟ้าที่อุณหภูมิ 600°ซ เป็นเวลา 5 ชั่วโมง แล้วดึงตัวอย่างออกจากเตาอบ

### 2.1.6 การกัดด้วยกรด

นำชิ้นตัวอย่างแช่ในน้ำกรด 0.1N- $\text{HNO}_3$  ที่อุณหภูมิ 90-95 °ซ ทิ้งไว้เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

## 2.2 การทำวัสดุเชิงประกอบระหว่าง Hydroxyapatite และ แก้ว Boro-silicate ชนิดพรุน

การวิจัยมีขั้นตอนดังรูปที่ 2

### 2.2.1 สารตั้งต้น

แก้ว

สารเคมีหลักสำหรับเตรียมแก้วชนิด boro-silicate ใช้ Boric acid,  $\text{CaCO}_3$  และ  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ชนิด reagent grade มีองค์ประกอบทางเคมี ดังที่แสดงในตารางที่ 1 ตารางที่ 1 องค์ประกอบทางเคมีของแก้ว(% โดยน้ำหนัก)

$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{B}_2\text{O}_3$	CaO	$\text{Na}_2\text{O}$
56.7	2.0	22.7	12.4	6.2

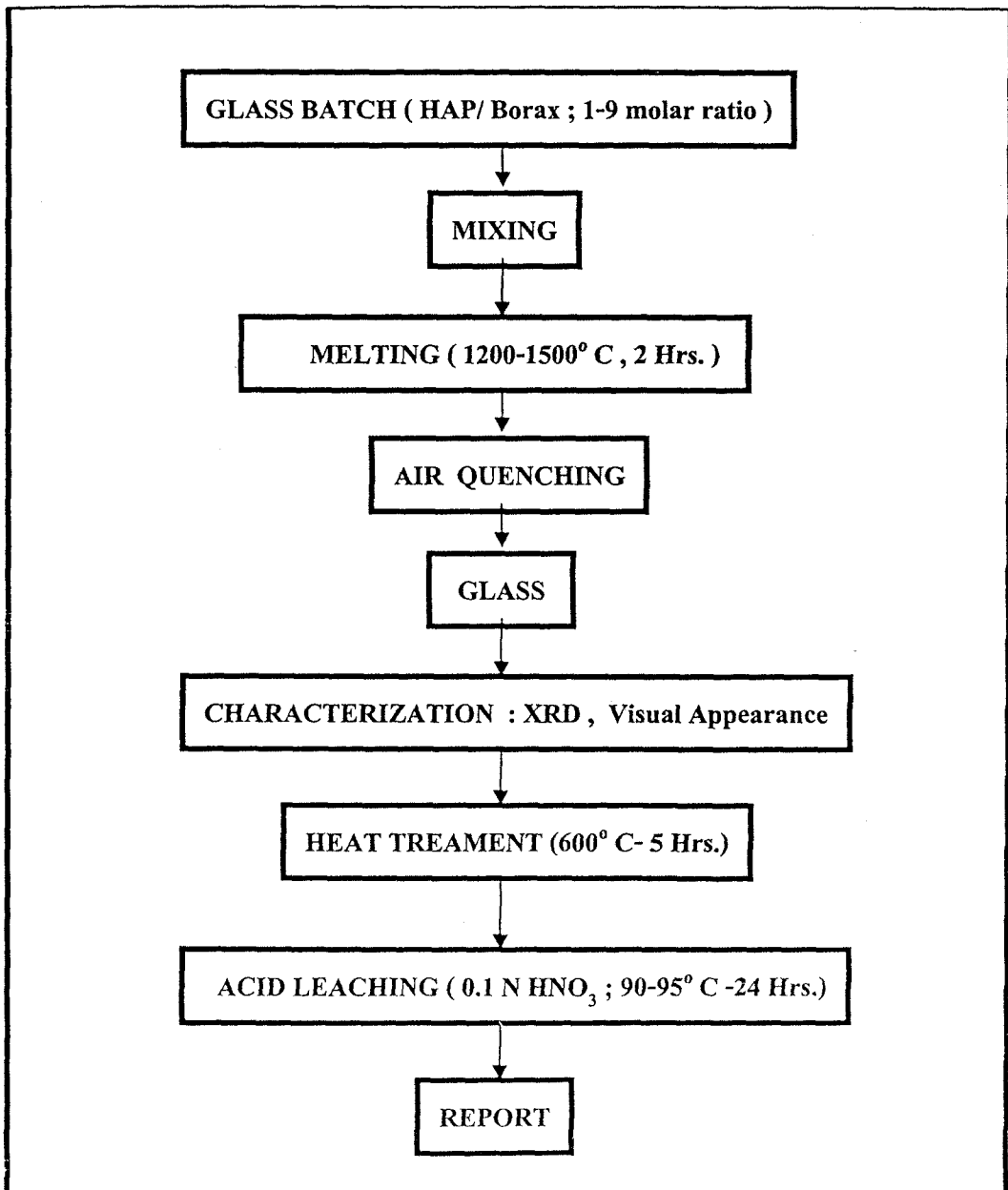
ทำการหลอมแก้วครั้งละ 100 กรัม ใส่ด้วย crucible ชนิด Pt. ที่อุณหภูมิ 1400 °ซ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง และเทสารที่หลอมลงในน้ำ(water quenching) ได้แก้ว นำไปบดในหม้อบดชนิด ball mill ทำให้แห้งแล้วร่อนผ่านตะแกรงเบอร์ 325 เมช

## บทที่ 2

### วิธีดำเนินการวิจัย

2.1 การศึกษาความเป็นไปได้ของการทำกลาส-เซรามิก ชนิดพอรูน จากการแยกเฟสในระบบ  $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$

การวิจัยใช้ Hydroxyapatite และ Borax มีขั้นตอนดังนี้



รูปที่ 1 กระบวนการวิจัย การแยกเฟส ในระบบ  $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$  (ตอนที่ 1)

## ตารางที่ 2 ส่วนผสมของวัสดุเชิงประกอบและคุณลักษณะ

No.	HAP/Glass Ratio(wt)	Grain size of HAP( $\mu\text{m}$ )	CaCO <sub>3</sub> (wt%)
I-1	3/7	300-600	1
2	3/7	300-600	1.5
3	3/7	300-600	2
4	3/7	600-1000	1
5	3/7	600-1000	1.5
II-1	4/6	300-600	1
2	4/6	300-600	1.5
3	4/6	600-1000	1
4	4/6	600-1000	2

### 2.2.2 การขึ้นรูปตัวอย่าง

ผสม HAP และผงแก้ว ตามอัตราส่วนโดยน้ำหนักที่ระบุในตารางที่ 2 ตัวอย่างละ 100 กรัม ใช้น้ำผสมเล็กน้อย แล้วนำไปขึ้นรูป โดยการอัดด้วยเครื่องอัดชนิดไฮดรอลิกทิศทางเดียว ใช้ความดัน 50-100 กิโลกรัม/ซม<sup>2</sup> ขึ้นตัวอย่างมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 5 ซม. หนา 5 มม.

### 2.2.3 การเผาผนึก (Sintering)

เผาขึ้นตัวอย่างในเตาไฟฟ้าที่อุณหภูมิ 800 °ซ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ปลดปล่อยให้เย็นในเตาเผา

### 2.2.4 การอบด้วยความร้อน

นำชิ้นงานเข้าอบในเตาไฟฟ้าที่อุณหภูมิ 700°ซ ในระยะเวลาต่างๆเป็นเวลา 15-48 ชั่วโมง

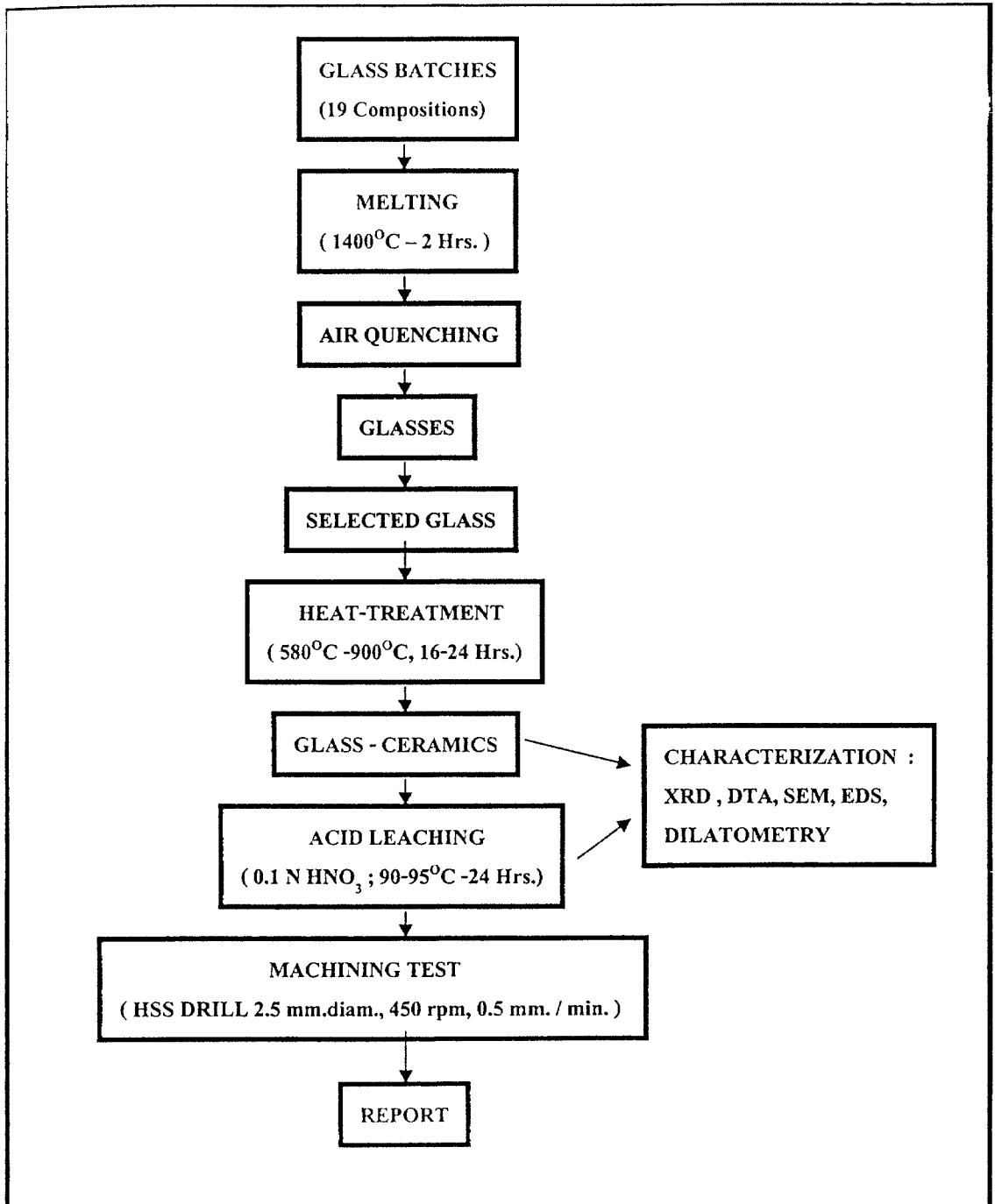
### 2.2.5 การวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะ

การวิเคราะห์เฟสโดย XRD และศึกษาโครงสร้างจุลภาคโดย SEM ใช้วิธีเดียวกันในข้อ 2.1.4 การวิเคราะห์ขนาดรูพรุน ใช้ Hg porosimeter (Micromeritics Auto Pore)

### 2.2.6 การกัดด้วยกรด

นำขึ้นตัวอย่างแช่ในน้ำกรดชนิด 0.1N-HNO<sub>3</sub> และชนิด 0.5 N-HNO<sub>3</sub> ที่อุณหภูมิ 90-95 °ซ เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

2.3 การทำกลาส-เซรามิก จากการแยกเฟสในระบบที่มี  $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$  เป็นองค์ประกอบหลัก มีขั้นตอนดังนี้ :-



รูปที่ 3 กระบวนการทำกลาส-เซรามิกจากการแยกเฟสในระบบที่มี  $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$  เป็นองค์ประกอบหลัก (ตอนที่ 3)

### 2.3.1 สารตั้งต้น

สารเคมีหลักที่ใช้ reagent grade  $H_3BO_3$ ,  $CaCO_3$ ,  $NaPO_3$  และ  $H_3PO_4(85\%)$  และวัตถุดิบอื่น ๆ ที่ช่วยให้ระบบเสถียร ได้แก่ Silica sand, Zircon sand และ Alumina

ตัวอย่างแก้วที่ทดลองมี 19 ตัวอย่างดังที่แสดงในตารางที่ 3 โดยจัด  $P_2O_5$  10-32 โมล มี  $P_2O_5/CaO$  ตั้งแต่ 0.667 ถึง 1.333 และมีสารอื่น ๆ รวมเป็น 100 %

ตารางที่ 3 ส่วนผสมของตัวอย่างแก้วที่ทดลอง (% โดยโมล)

No.	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaO
I-1	28	12	-	30	10	10	10
2	25	15	-	25	10	10	15
3	20	20	-	25	10	10	15
II-1	35	10	-	20	5	15	15
III-1	22.5	17.5	-	25	10	20	15
2	20	15	-	10	10	20	25
IV-1	12.5	17.5	-	17.5	10	25	22.5
2	15	15	-	10	10	25	25
3	5	20	-	10	10	25	30
V-1	20	5	-	10	5	30	30
2	20	-	-	10	10	30	30
3	10	10	-	10	10	30	30
4	7	13	-	10	10	30	30
5	5	15	-	10	10	30	30
6	4	16	-	10	10	30	30
7	2.5	17.5	-	10	10	30	30
VI-1	25	-	5	5	5	30	30
VII-1	5	1	-	20	4	30	40
2	-	6	-	10	11	32	41

### 2.3.2 การหลอมแก้ว

ชั่งตัวอย่างละ 100 กรัม ผสมในบีกเกอร์ Pyrex® และการอบแห้งที่ 120 °ซ โดยทิ้งค้างคืนไว้ เทผงที่แห้งใส่ Pt crucible แล้วนำเข้าเตาไฟฟ้าหลอมที่ 1400 °ซ เป็นเวลา 1-2 ชั่วโมง เทตัวอย่างที่หลอมละลายลงบนแท่งเหล็กปลอดสนิมทำให้เย็นตัวโดยเร็ว

### 2.3.3 การอบด้วยความร้อน (Heat Treatment)

นำชิ้นตัวอย่างแก้ว เข้าอบในเตาไฟฟ้า โดยการควบคุมอุณหภูมิ และระยะเวลา การอบในช่วงอุณหภูมิ 580°, 600°, 700°, 750°, 800°, 850° และ 900 °ซ เป็นเวลา 16-24 ชั่วโมง

### 2.3.4 การวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะ

การวิเคราะห์เฟส ใช้วิธีเดียวกับ 2.1.4 การวิเคราะห์ด้วย DTA ใช้เครื่อง Perkin-Elmer DTA-7 เพิ่มความร้อน 10 °K/นาที เพื่อวัดค่า T<sub>g</sub> ของแก้ว การวัดการขยายตัวเมื่อได้รับความร้อนใช้เครื่อง -

Netzsch Dilatometer 402 EP และ TASC 41413 โดยควบคุมอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 5 °K/นาที เพื่อศึกษา  $T_g$  และสัมประสิทธิ์การขยายตัว (2) ของตัวอย่าง การวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาค (Microstructure) ใช้เครื่อง Scanning Electron Microscope, SEM (JEOL, JSM 6400) เตรียมตัวอย่างแบบทาบแตกและกัดผิวด้วย 0.5 vol% HF ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 1 นาที

### 2.3.5 การกัดด้วยกรด (Acid Leaching)

นำชิ้นตัวอย่างกลาส-เซรามิก แช่ในน้ำกรด ที่มีความเข้มข้น 0.1-HNO<sub>3</sub> อุณหภูมิ 90-95 °ซ เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

### 2.3.6 การทดสอบความสามารถในการเจาะรูด้วยเครื่องเจาะ (Machinability)

นำชิ้นตัวอย่างไปเจาะด้วยเครื่องเจาะชนิดความเร็วสูง (High speed steel) HSS ซึ่งมีเส้นผ่านศูนย์กลาง 2.5 มม. ความเร็วรอบ 450 รอบต่อนาที เจาะลึก 0.5 มม.ต่อนาที ใช้น้ำหล่อให้เย็น และตรวจดูรอยแตก (chipping) ซึ่งเป็นผลจากการเจาะรูด้วยกล้องจุลทรรศน์ SEM



### บทที่ 3

#### ผลการทดลองและการอภิปรายผล

3.1 ผลการศึกษาความเป็นไปได้ของการทำกลาส-เซรามิก ชนิดพูนจากการแยกเฟสในระบบ CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>O โดยใช้ Hydroxyapatite และ Borax เป็นสารตั้งต้น

เนื่องจาก HAP มีคุณสมบัติพิเศษที่เข้ากันได้ดีกับร่างกาย เพราะมีองค์ประกอบคล้ายกับกระดูกและฟัน สามารถสังเคราะห์ได้ จึงเลือกใช้ HAP เป็นสารตั้งต้น และมีแนวความคิดว่าถ้านำ Borax (Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>·10H<sub>2</sub>O) ผสมกับ HAP หลอมด้วยกัน น่าจะทำให้เกิดเฟสแก้ว ชนิดที่แยกเฟสออกเป็นผลึกได้หลายอย่าง และในผลึกเหล่านั้นจะประกอบด้วยเฟสที่มีองค์ประกอบของ Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> เป็นเฟสหลักปริมาณมากกว่ากับเฟสที่มีองค์ประกอบของ HAP ปริมาณมากเช่นกัน อาศัยความแตกต่างของความ สามารถในการถูกกัดด้วยกรด เฟสที่มีองค์ประกอบของ Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> ปริมาณมากน่าจะละลายออกไปทำให้เกิดรูช่องว่างในเนื้อเฟสที่มีปริมาณ HAP มาก จะได้ผลิตภัณฑ์พูนที่ต้องการ ผลการศึกษาตามแนวความคิดนี้ให้ผลดังนี้

##### 3.1.1 คุณลักษณะเฉพาะและลักษณะปรากฏ

ตารางที่ 4 แสดงผลการทดลองของส่วนผสม 8 ตัวอย่าง ที่มีอัตราส่วน HAP/Borax ต่าง ๆ กัน ตารางที่ 4 ลักษณะปรากฏและเฟสในส่วนผสมที่หลอม

No.	HAP/Borax (Mol. ratio)	Melting Condition (°C-Hr)	Appearance	Crystalline phases
1	8/2	Not determined	Not determined	Not determined
2	7/3	Not determined	Not determined	Not determined
3	6/4	1500-2	Melt, Not flow	Ca <sub>10</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> (OH) <sub>2</sub>
4	5/5	1400-2	Very fluid, opaque	Ca <sub>10</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> (OH) <sub>2</sub>
5	4/6	1400-2	Very fluid, opaque	Ca <sub>10</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> (OH) <sub>2</sub>
6	3/7	1300-2	Very fluid, opaque	Ca <sub>10</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>5</sub> (OH) <sub>2</sub> CaNaPO <sub>4</sub>
7	2/8	1300-2	Very fluid, opaque	Ca <sub>10</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> (OH) <sub>2</sub> CaNaPO <sub>4</sub>
8	1/9	1200-1	Very fluid, opaque	CaNaPO <sub>4</sub> Ca <sub>10</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub> (small amount)

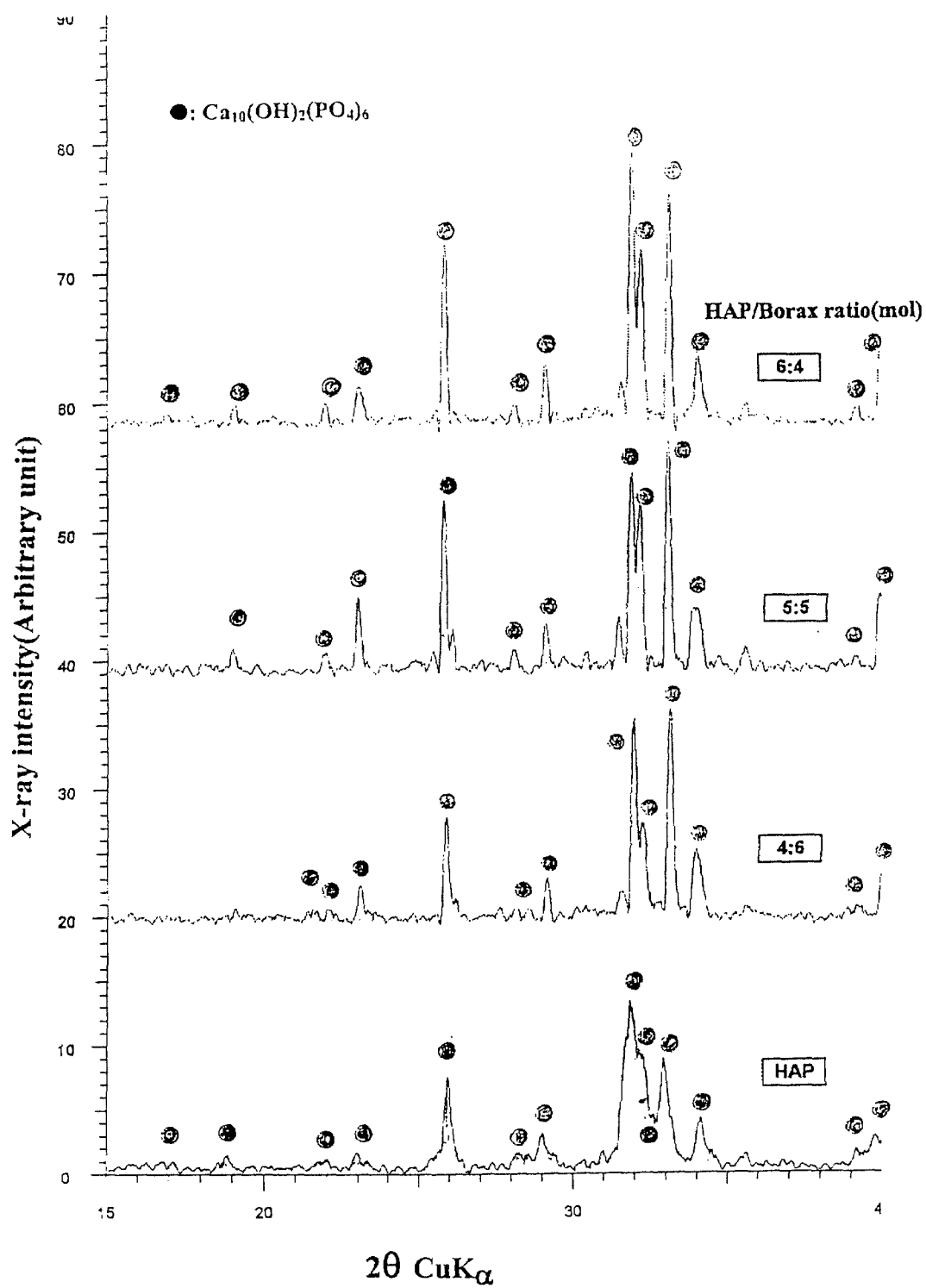
พบว่าเมื่อผสม Borax ปริมาณน้อยดังส่วนผสมที่มี HAP : Borax = 7 : 3 และ 8 : 2 ของตัวอย่างที่ 1 และ 2 ไม่สามารถหลอมที่อุณหภูมิ 1200-1500 °ซ ได้ ถ้าปริมาณ Borax เพิ่มขึ้น สามารถหลอมได้ที่อุณหภูมิลดลง ถึง 1200 °ซ และมีการไหลมากขึ้นด้วย เมื่อทำให้เย็นตัวอย่างรวดเร็วในอากาศ ได้สารขาวขุ่น บอกให้ทราบว่าผลึกเกิดขึ้น ซึ่งตรวจด้วย XRD รูปที่ 4(a) พบว่าตัวอย่างที่ 3, 4 และ 5 ซึ่งมี HAP : Borax เท่ากับ 6 : 4, 5 : 5 และ 4 : 6 ตามลำดับ มีผลึกของ Hydroxyapatite ปะปนกับแก้ว แสดงว่าเฟสนี้ยังไม่มีการสลายตัวขณะผ่านการหลอม และเมื่อปริมาณ Borax มากขึ้น ตัวอย่างนั้นจะมีความหนืดน้อยลง

ตัวอย่างที่ 6, 7 และ 8 พบว่ามีผลึกเฟสใหม่  $\text{CaNaPO}_4$  เกิดขึ้นร่วมกับ HAP และเพิ่มปริมาณมากขึ้นโดยเฉพาะในตัวอย่างที่ 8 ทำให้ปริมาณ HAP ลดลงอย่างสังเกตเห็นได้จากรูป ที่ 4(b) เมื่อ HAP : Borax เท่ากับ 1:9

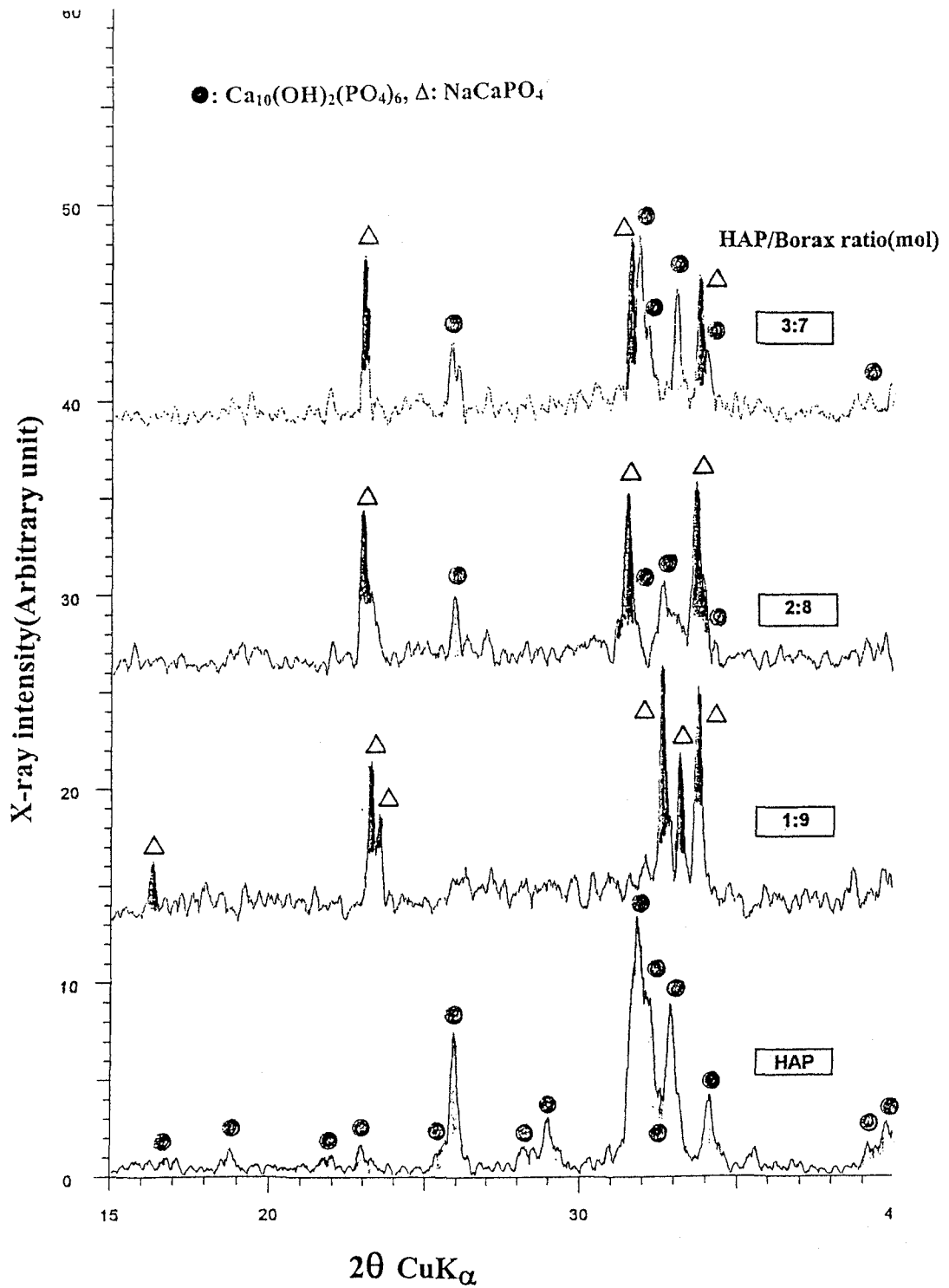
### 3.1.2 การกัดด้วยกรด

ทุก ๆ ตัวอย่างที่นำไปแช่ในน้ำกรด 0.1N- $\text{HNO}_3$  เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ส่วนที่เป็นแก้วละลายในน้ำกรดและเหลือ HAP เป็นผงสีขาว

จากการศึกษาครั้งนี้พบว่า เมื่อนำ HAP และ Borax ผสมกันโดยมี Borax HAP : เป็น 7:3 และ 8:2 HAP ไม่สลายตัวใน ที่อุณหภูมิ 1500 °ซ และไม่มีแก้วเกิดขึ้น ถ้าเพิ่ม Borax ให้มากขึ้นมีแก้วเกิดขึ้นและมีเฟสใหม่ของ  $\text{CaNaPO}_4$  ปรากฏขึ้นร่วมกับแก้ว เฟสนี้สามารถละลายใน 0.1N- $\text{HNO}_3$  ได้ดี จึงสรุปได้ว่าไม่สามารถสร้างโครงสร้างชนิดที่มีรูพรุนอย่างต่อเนื่องได้



รูปที่ 4(a) แพทเทิร์น ของ XRD ของสารที่ได้จากการหลอมและทำให้เย็นตัวอย่างรวดเร็วใน ระบบ HAP-Borax



รูปที่ 4(b) แพทเทิร์น ของ XRD ของสารที่ได้จากการหลอมและทำให้เย็นตัวอย่างรวดเร็วใน ระบบ HAP-Borax

### 3.2 การทำวัสดุเชิงประกอบระหว่าง Hydroxyapatite และแก้ว Boro-silicate ชนิดพรุน

#### 3.2.1 ลักษณะปรากฏของวัสดุเชิงประกอบ

ตารางที่ 5 ลักษณะปรากฏของตัวอย่างภายหลังจากการเผาผลึก

No.	HAP/Glass Ratio(wt)	Grain size of HAP( $\mu\text{m}$ )	CaCO <sub>3</sub> (wt%)	Forming Pressure(Kg/ cm <sup>2</sup> )	Sintering ( $^{\circ}\text{C}$ -Hr)	Pore Size (naked eye)
I-1	3/7	300-600	1	51	800-2	Small
2	3/7	300-600	1.5	51	800-2	Small
3	3/7	300-600	2	51	800-2	Small
4	3/7	600-1000	1	51	800-2	Small
5	3/7	600-1000	1.5	51	800-2	Small
II-1	4/6	300-600	1	51	800-2	Medium
2	4/6	300-600	1.5	51	800-2	Large
3	4/6	600-1000	1	51	800-2	Large
4	4/6	600-1000	2	102	800-2	Large

ตารางที่ 5 แสดงลักษณะชิ้นตัวอย่างหลังการเผาผลึกมีลักษณะพรุนแตกต่างกัน ขนาดรูพรุนขึ้นอยู่กับ HAP/Glass ถ้าอัตราส่วน HAP/Glass เป็น 3/7 ปริมาณ CaCO<sub>3</sub> 1-2% ทำให้เกิดรูพรุนขนาดเล็ก ถ้า HAP/Glass เป็น 4/6 ปริมาณ CaCO<sub>3</sub> 1-2% มีผลทำให้ขนาดรูพรุนใหญ่ขึ้น แสดงว่าปริมาณ CaCO<sub>3</sub> และการคัดขนาดของผง HAP มีผลต่อขนาดรูพรุนน้อยมาก

#### 3.2.2 การเปลี่ยนแปลงภายหลังจากการกัด้วยน้ำกรด

ชิ้นตัวอย่างถูกนำไปผ่านการอบที่ 700 $^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 15-48 ชั่วโมง เพื่อให้เกิดการตกผลึกแล้วจึงกัด้วยน้ำกรด ตารางที่ 6 แสดงการเปลี่ยนแปลงทางฟิสิกส์ของตัวอย่างภายหลังจากการกัด้วยกรด

ตารางที่ 6 คุณสมบัติของสารเชิงประกอบภายหลังจากกัดด้วยกรด

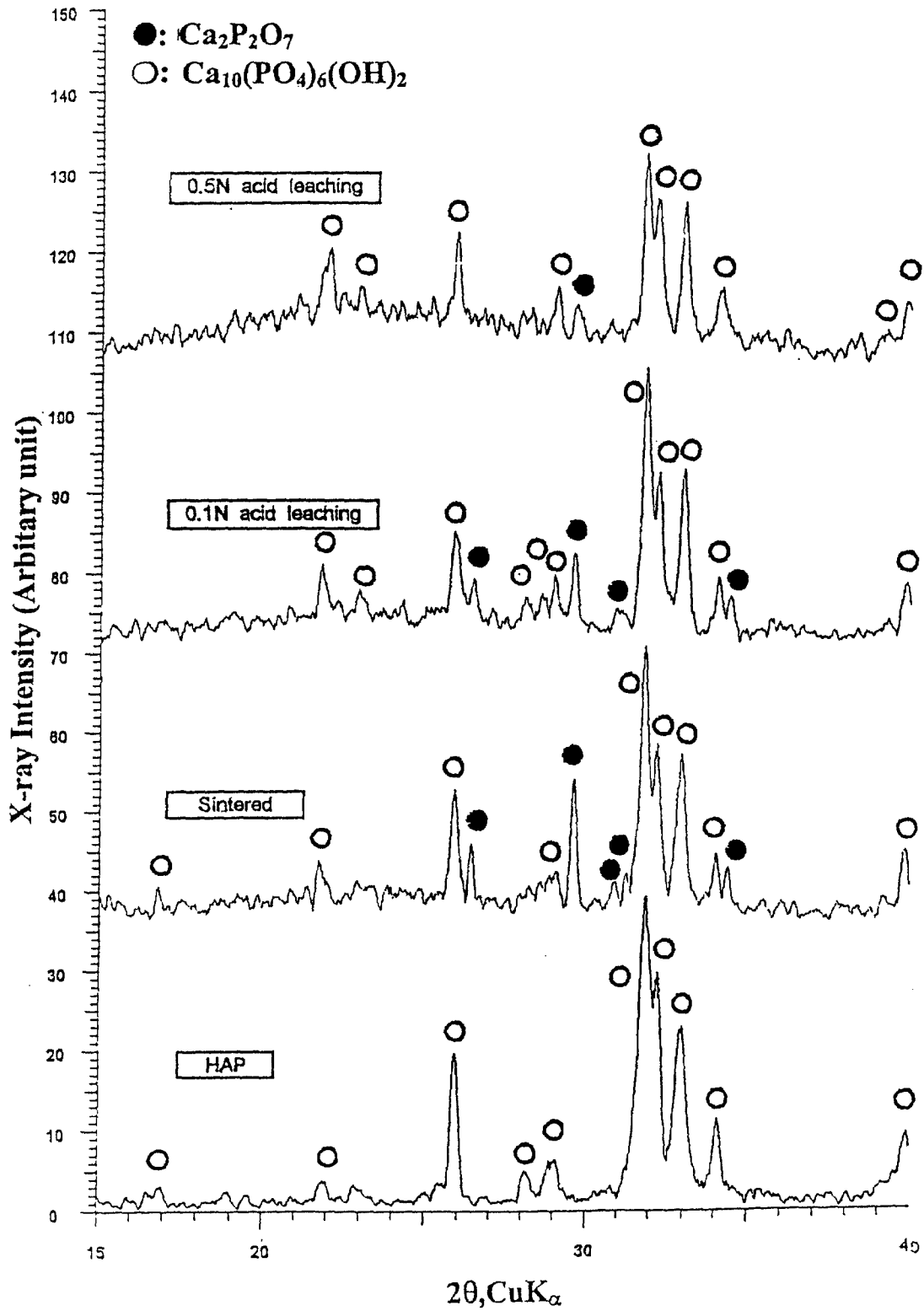
No.	Heat Treatment(°C-hr)	Weight(g)		Weight loss		Apparent Strength
		Initial	After	$\Delta$ (g)	$\Delta$ (%)	
I-1	700-15	6.0397	5.6065	0.4332	7.2	OK
2	700-15	6.1882	5.7573	0.4309	7.0	OK
4	700-15	5.9687	5.5443	0.4243	7.1	OK
5	700-15	7.2800	6.8675	0.4125	5.7	Medium
II-1	700-15	7.2974	6.8421	0.4554	6.2	Medium
2	700-15	6.0121	5.5616	0.4505	7.5	Medium
3	700-15	5.4881	5.0517	0.4364	8.0	Medium
4	700-48	5.3562	4.9384	0.4178	7.8	Medium
I-1*	700-15	3.6800	2.4508	1.2292	33.4	Medium
2*	700-15	3.6365	2.5986	1.0379	28.5	Medium
3*	700-48	4.4120	2.8449	1.5671	35.5	Medium
4*	700-15	3.9241	2.9330	0.9991	25.5	Medium
5*	700-15	3.4901	2.4638	1.0263	29.4	Medium
II-1*	700-15	3.5520	2.4195	1.1325	31.9	Medium
2*	700-15	3.4930	2.3065	1.1865	34.0	Very weak
3*	700-15	3.0003	1.8844	1.1159	37.2	Very weak
4*	700-48	5.4481	3.8308	1.6173	29.7	Very weak

\*: 0.5N-HNO<sub>3</sub>, others:0.1N-HNO<sub>3</sub>

การล้างด้วยกรด 0.1N-HNO<sub>3</sub> ทำให้น้ำหนักหายไป 5.7-8.0 % เนื่องจากเฟสของชั้นตัวอย่างเชิงประกอบได้ละลายในน้ำกรด เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของน้ำกรดเป็น 0.5 N-HNO<sub>3</sub> พบว่าการละลายเกิดอย่างรุนแรง ตัวอย่างสารเชิงประกอบมีน้ำหนักลดลง 25.5-37.2 % ทำให้ความแข็งแรงของชั้นตัวอย่างเหล่านั้นลดลงตามไปด้วย โดยเฉพาะในตัวอย่างเชิงประกอบ II-2, II-3 และ II-4 ที่มี HAP/Glass เป็น 4 : 6 อัตราส่วน HAP/Glass มีผลอย่างมากต่อการละลายของตัวอย่าง

### 3.2.3 การตรวจเฟส

รูปที่ 5 แสดง XRD แพทเทิร์นของตัวอย่างเชิงประกอบ II-4 ที่มี HAP/Glass เป็น 4/6



รูปที่ 5 แพทเทิร์นของ XRD ของวัสดุเชิงประกอบ HAP/Glass II-4

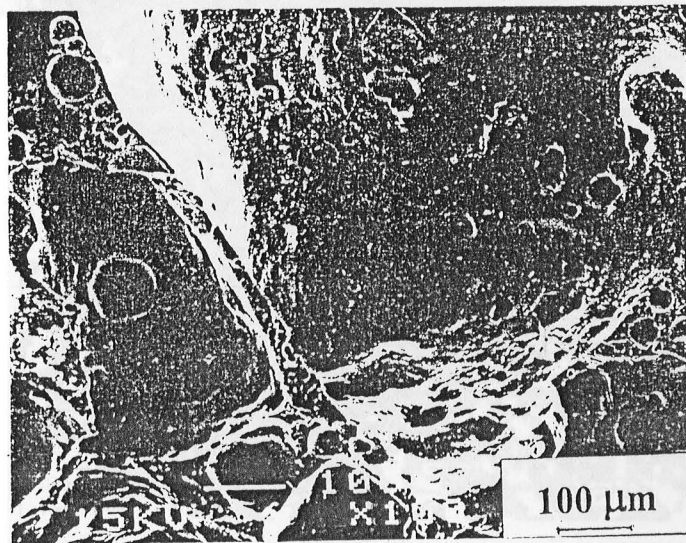
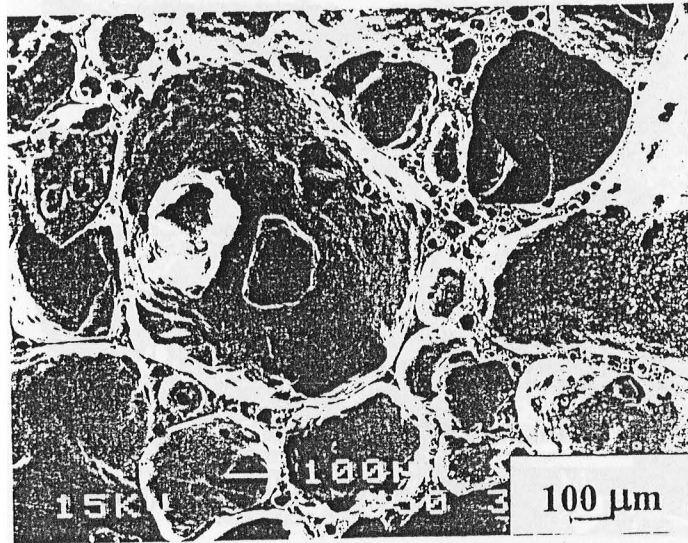
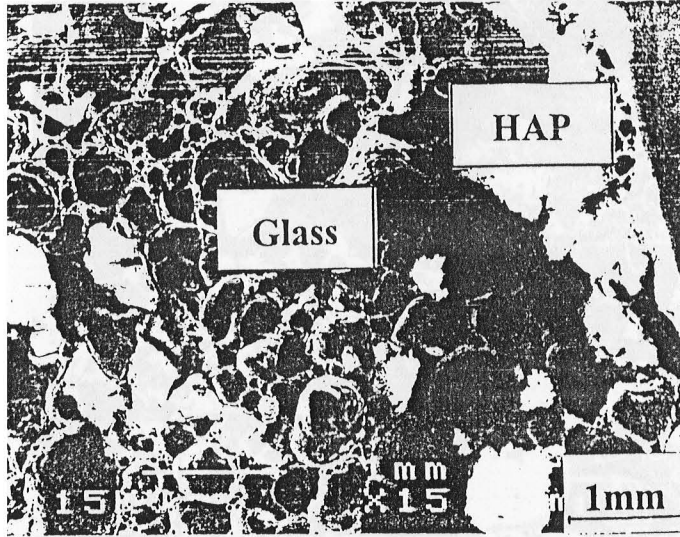
รูปที่ 5 แสดงให้เห็นว่า XRD แพทเทิร์นของ HAP มีพีค (Peaks) ที่ปรากฏทุกพีคเป็นของ Calcium hydroxyapatite ซึ่งตัวอย่างวัสดุเชิงประกอบที่ผ่านการเผาไหม้มีพีคแตกต่างออกไป พบว่าการเผาไหม้ทำให้เกิดเฟสใหม่เป็น  $\beta$ -Calcium pyrophosphate ( $\beta$ -Ca<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) เพิ่มขึ้น ภายหลังจากการผ่านการแช่ในน้ำกรด 0.1N-HNO<sub>3</sub> และ 0.5N-HNO<sub>3</sub> พบว่ามีเฟส  $\beta$ -Calcium pyrophosphate อยู่ร่วมกับเฟส HAP

จากการศึกษาของนักวิจัยพบว่า  $\beta$ -Ca<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> มีคุณสมบัติเป็นตัวเหนี่ยวนำในการสร้างกระดูก (Osteoinductive) ได้ดีเท่ากับ HAP โดยการนำเม็ดแกรนูลอนิคพูนไปปลูกในส่วนหนึ่งของสะโพก กระด้างที่ iliac crest<sup>(21)</sup> และที่ เนื้อเยื่อใต้ผิวหนัง (subcutaneous tissue<sup>(24)</sup>) ของสุนัข

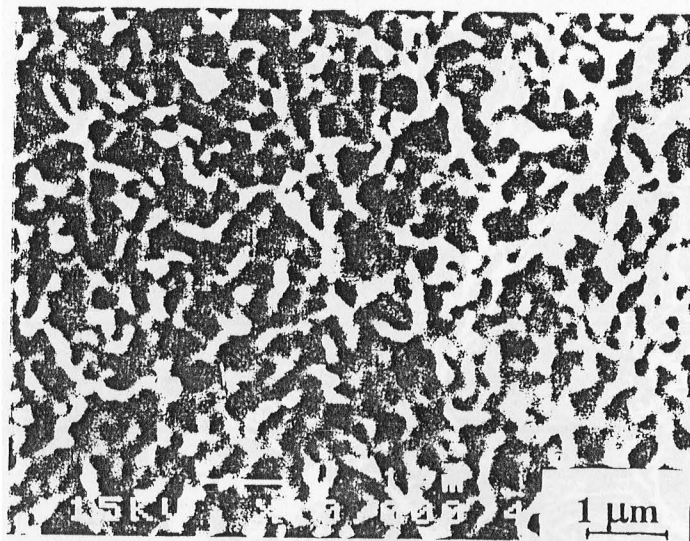
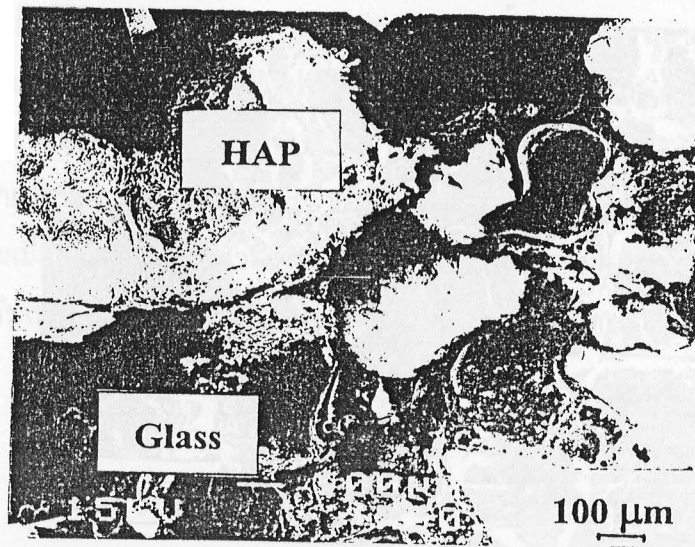
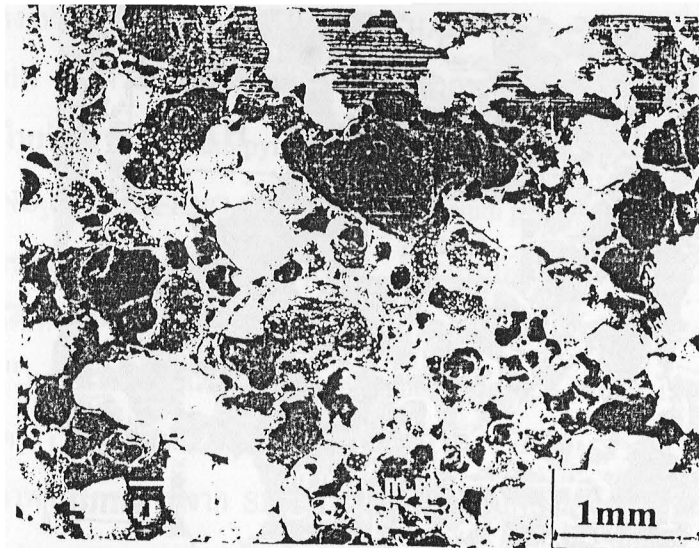
### 3.2.4 โครงสร้างจุลภาค

รูปที่ 6 เป็นภาพไมโครกราฟจาก SEM ของวัสดุเชิงประกอบตัวอย่างที่ II-4 ก่อนและหลังการล้างด้วยกรด รูปที่ 6(a) แสดงภาพก่อนล้างด้วยกรดซึ่งสามารถสังเกตเห็นรูพูนที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 1 มม. และมีขนาดเดียวกับเกรนของ HAP รูพูนเหล่านี้เกิดจากการสลายของ CaCO<sub>3</sub> เมื่อขึ้นตัวอย่างนี้ถูกแช่ในน้ำกรด 0.1N-HNO<sub>3</sub> ดูจากรูปที่ 6(b) จะเห็นว่าเมื่อขยายภาพ x 10,000 เท่า บริเวณที่เป็นเนื้อแก้วมีรูพูนขนาดเล็กๆ มากมายเกิดขึ้น มีเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 100-500 nm รูพูนเหล่านี้เกิดเนื่องจากการแยกเฟสของเนื้อแก้ว เฟสที่ละลายในน้ำกรดได้ดีกว่าจะหายไป ทั้งรูพูนเล็ก ๆ ไว้บนเนื้อแก้ว อย่างไรก็ตามเมื่อทดลองล้างชิ้นตัวอย่างด้วยน้ำกรดที่เข้มข้น 0.5N-HNO<sub>3</sub> พบว่าผลึกของ HAP ลดหายไปพร้อมกับเนื้อแก้วที่มีรูพูนเล็ก ๆ และพบว่ามีผลึกรูป fiber ขาวๆ เกิดขึ้น

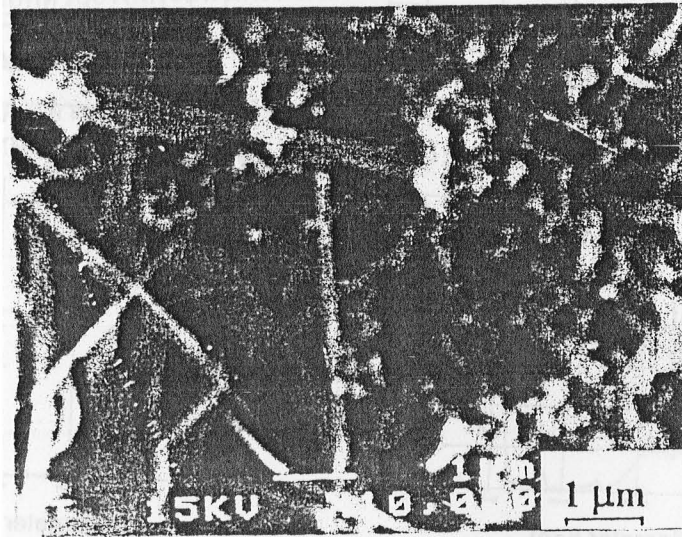
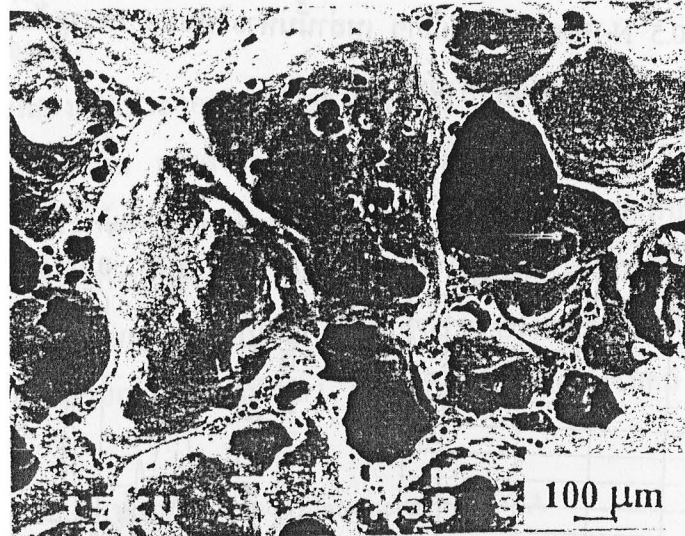
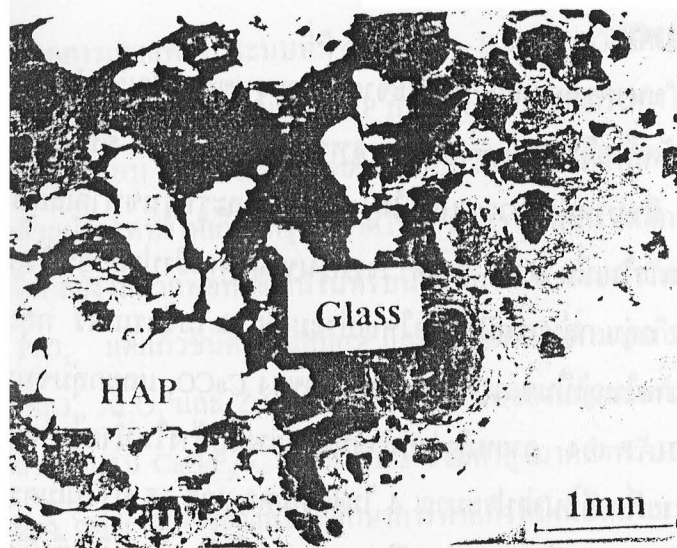




รูปที่6(a) ภาพไมโครกราฟจาก SEM ของวัสดุเชิงประกอบ II-4 ที่ผ่านการเผาขึ้น



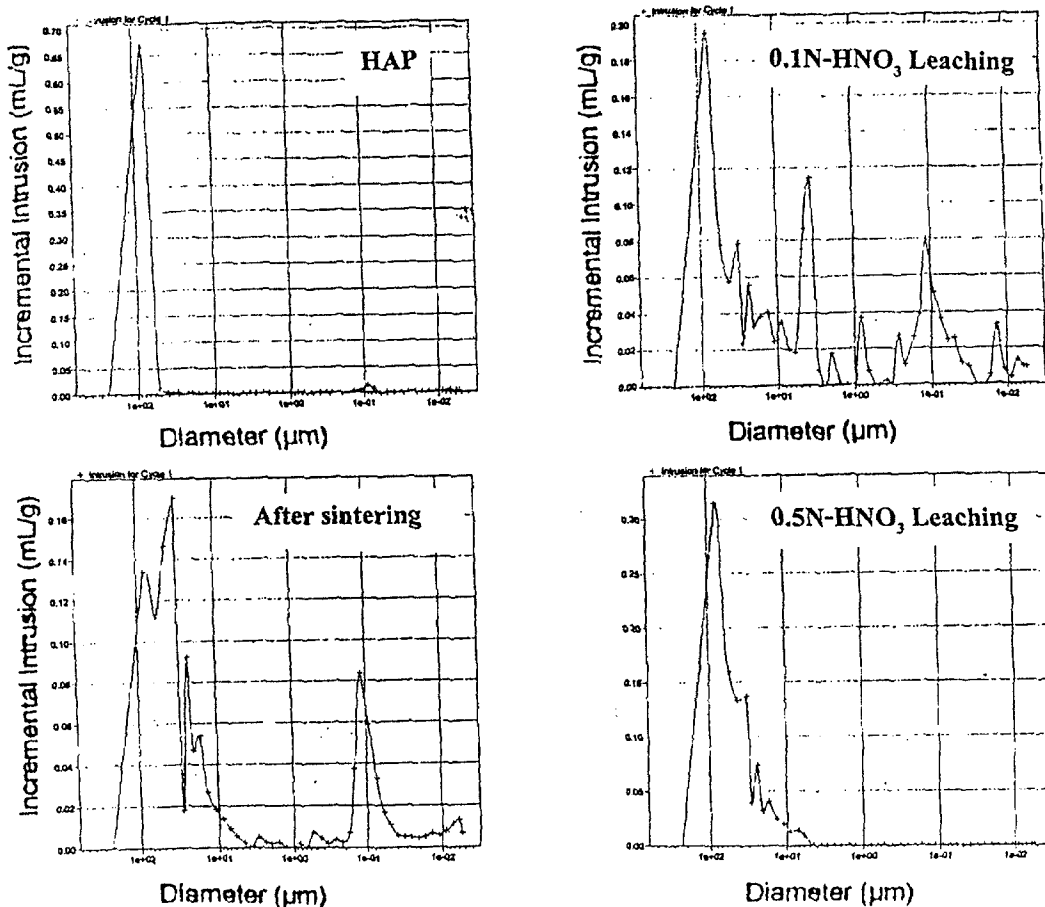
รูปที่ 6(b) ภาพไมโครกราฟจาก SEM ของวัสดุเชิงประกอบ Ti-4 ที่ผ่านการเผาผลาญ และผ่านการกัดด้วยกรด 0.1N-HNO<sub>3</sub>



รูปที่ 6(c) ภาพไมโครกราฟฟอต SEM ของวัสดุเชิงประกอบ H-4 ที่ผ่านการเผาผลาญ และผ่านการกัดด้วยกรด 0.5N-HNO<sub>3</sub>

### 3.2.5 รูพรุนและโครงสร้างรูพรุน

รูปที่ 7 แสดงภาพ ขนาดรูพรุนและการกระจายของรูพรุนของวัสดุเชิงประกอบ ตัวอย่างที่ II-4 เปรียบเทียบกับของ HAP วัดด้วยวิธี Hg porosimetry รูพรุนของ HAP มี 2 ขนาด ขนาดใหญ่คือช่องว่าง (voids) ระหว่างเม็ด HAP มีขนาดประมาณ 100 ไมโครเมตร และรูพรุนขนาดเล็กประมาณ 100 นาโนเมตร เกิดจากความพรุนภายในเนื้อ HAP การตรวจรูพรุนของวัสดุเชิงประกอบตัวอย่างที่ II-4 ที่ผ่านการเผาไหม้ มีพีคปรากฏ 2 กลุ่ม กลุ่มแรกมีขนาดใหญ่ประมาณ 80 ไมโครเมตร กลุ่มขนาดเล็กประมาณ 100 นาโนเมตร กลุ่มขนาดใหญ่เป็นผลมาจากการแตกตัวของ  $\text{CaCO}_3$  และกลุ่มขนาดเล็กเกิดจากรูพรุนหลังจากการเผาไหม้ของ HAP เอง ภายหลังจากนำชิ้นตัวอย่างไปล้างในน้ำกรด 0.1N-HNO<sub>3</sub> พบว่ามีรูพรุนเกิดเพิ่มเติมขึ้นอีกหลายพีค มีขนาดประมาณ 4 ไมโครเมตร และ 15 นาโนเมตร รูพรุนเหล่านี้เกิดจากการแยกเฟสในเนื้อแก้ว ผลการศึกษาพบว่า ปริมาณของรูพรุนและพื้นที่ผิวเพิ่มขึ้นมากมาย อย่างไรก็ตามเมื่อล้างด้วยน้ำกรด 0.5 N-HNO<sub>3</sub> รูพรุนเล็กๆ เหล่านี้หายไปหมด เพราะตัวอย่างละลายและหลุดออกเป็นผงคงเหลือแต่ช่องว่างระหว่างเม็ดเท่านั้น



รูปที่ 7 การกระจายของรูพรุนของตัวอย่างวัสดุเชิงประกอบ II-4

### 3.3 การทำกลาส-เซรามิกจากการแยกเฟสในระบบที่มี $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ เป็นองค์ประกอบหลัก

จากการที่ได้ศึกษามาก่อน พบว่า ระบบที่มี HAP กับ Borax ไม่สามารถทำให้ HAP มีรูพรุนชนิดต่อเนื่องได้ การทำวัสดุเชิงประกอบ HAP-Glass โดยใช้ HAP ผสมกับแก้วที่สามารถแยกเฟสได้ และ  $\text{CaCO}_3$  เหนือขีดแล้วล้างด้วยน้ำกรดทำให้เกิดรูพรุนขนาดใหญ่ และรูพรุนขนาดเล็กชนิดต่อเนื่อง กันโดยตลอด แต่ความแข็งแรงเชิงกลยังไม่มากพอที่ใช้งานในที่รับน้ำหนักได้ ควรจะทำวัสดุใหม่ ตั้งต้นจากแก้วในระบบ  $\text{CaO}$  และ  $\text{P}_2\text{O}_5$  แต่แก้วชนิดนี้ไม่เสถียร และมีความหนืดต่ำมากเกินไป ควรเพิ่มสารเคมีบางอย่างลงไปด้วย เช่น  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  และ  $\text{ZrO}_2$  เพื่อเพิ่มความหนืดของแก้วและทำให้เสถียร ปกติ Ca/P ของ HAP คือ 10:6 แต่ถ้าอยู่ในรูป  $\text{CaO/P}_2\text{O}_5$  จะเป็น 10/3 ซึ่งมีค่าสูงมากสำหรับการทำแก้ว ควรแทนที่ Ca บางส่วนด้วย Alkaline oxide นักวิจัยจึงสนใจศึกษาการทำแก้วที่มีเนื้อสม่ำเสมอใน ระบบ  $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$  เป็นหลัก

#### 3.3.1 ลักษณะปรากฏของแก้ว

ตารางที่ 7 แสดงองค์ประกอบของตัวอย่าง(โมล%) และลักษณะปรากฏที่สังเกตเห็นจากการหลอมของ 19 ตัวอย่างเหล่านั้น สารตัวอย่างโคกลายเป็นแก้วเมื่อเย็นตัวโดยเร็ว จะมีลักษณะโปร่งใส ตัวอย่างที่หลอมแล้วเป็นแก้วได้แก่ I-3, IV-1 และ VII-2 นอกนั้นมีลักษณะทึบแสงหรือมีการตกผลึก ลักษณะทึบแสงอาจเป็นเพราะการเกิดการแยกเฟส ดูจากกลุ่ม I, III และ IV พบว่าถ้าเพิ่ม  $\text{Al}_2\text{O}_3$  จะลดการตกผลึกและความทึบแสง แต่ในกลุ่มที่ V พบว่าถ้าเพิ่มปริมาณ  $\text{Al}_2\text{O}_3$  มากขึ้นทำให้แก้วตกผลึกง่ายขึ้น ซึ่งไม่เป็นไปในทิศทางเดียวกันกับกลุ่มที่กล่าวมาแล้ว แสดงว่าองค์ประกอบทางเคมี มีความสำคัญต่อการแยกเฟสและการตกผลึก

#### 3.3.2 การวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะโดยใช้เครื่อง Dilatometer และ DTA

ได้พิจารณาเลือกตัวอย่างแก้วที่น่าสนใจเพื่อศึกษาเพิ่มเติมเกี่ยวกับการแยกเฟส และการตกผลึก โดยเลือก I-3, III-1, IV-2, V-4, V-5 และ VII-2 และนำไปศึกษาคุณสมบัติทางความร้อนด้วย Dilatometer และ DTA ข้อมูลการศึกษาแสดงไว้ในตารางที่ 8 DTA curves แสดงไว้ในรูปที่ 8 ซึ่งแสดง  $T_g$  หรือ อุณหภูมิการเปลี่ยนเป็นแก้ว และพิกัดสองพิกัด ( $T_{p_1}$  และ  $T_{p_2}$ ) ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่เกิดการตกผลึกในเนื้อแก้ว (Devitrification)

ตารางที่ 7 องค์ประกอบทางเคมีของแก้วต่าง ๆ (%โดยโมล)

No.	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaO	Appearance*
I-1	28	12	-	30	10	10	10	Opaque
2	25	15	-	25	10	10	15	Opaque
3	20	20	-	25	10	10	15	Transparent glass
II-1	35	10	-	20	5	15	15	Opaque
III-1	22.5	17.5	-	25	10	20	15	Slightly opaque
2	20	15	-	10	10	20	25	Opaque
IV-1	12.5	17.5	-	17.5	10	25	22.5	Transparent glass
2	15	15	-	10	10	25	25	Slightly opaque
3	5	20	-	10	10	25	30	Crystal, partly glassy
V-1	20	5	-	10	5	30	30	Opaque
2	20	-	-	10	10	30	30	Opaque
3	10	10	-	10	10	30	30	Opaque, partly crystal
4	7	13	-	10	10	30	30	Opaque
5	5	15	-	10	10	30	30	Slightly opaque
6	4	16	-	10	10	30	30	Crystal
7	2.5	17.5	-	10	10	30	30	Crystal, partly glassy
VI-1	25	-	5	5	5	30	30	Crystal
VII-1	5	1	-	20	4	30	40	Opaque
2	-	6	-	10	11	32	41	Transparent glass, partly crystal

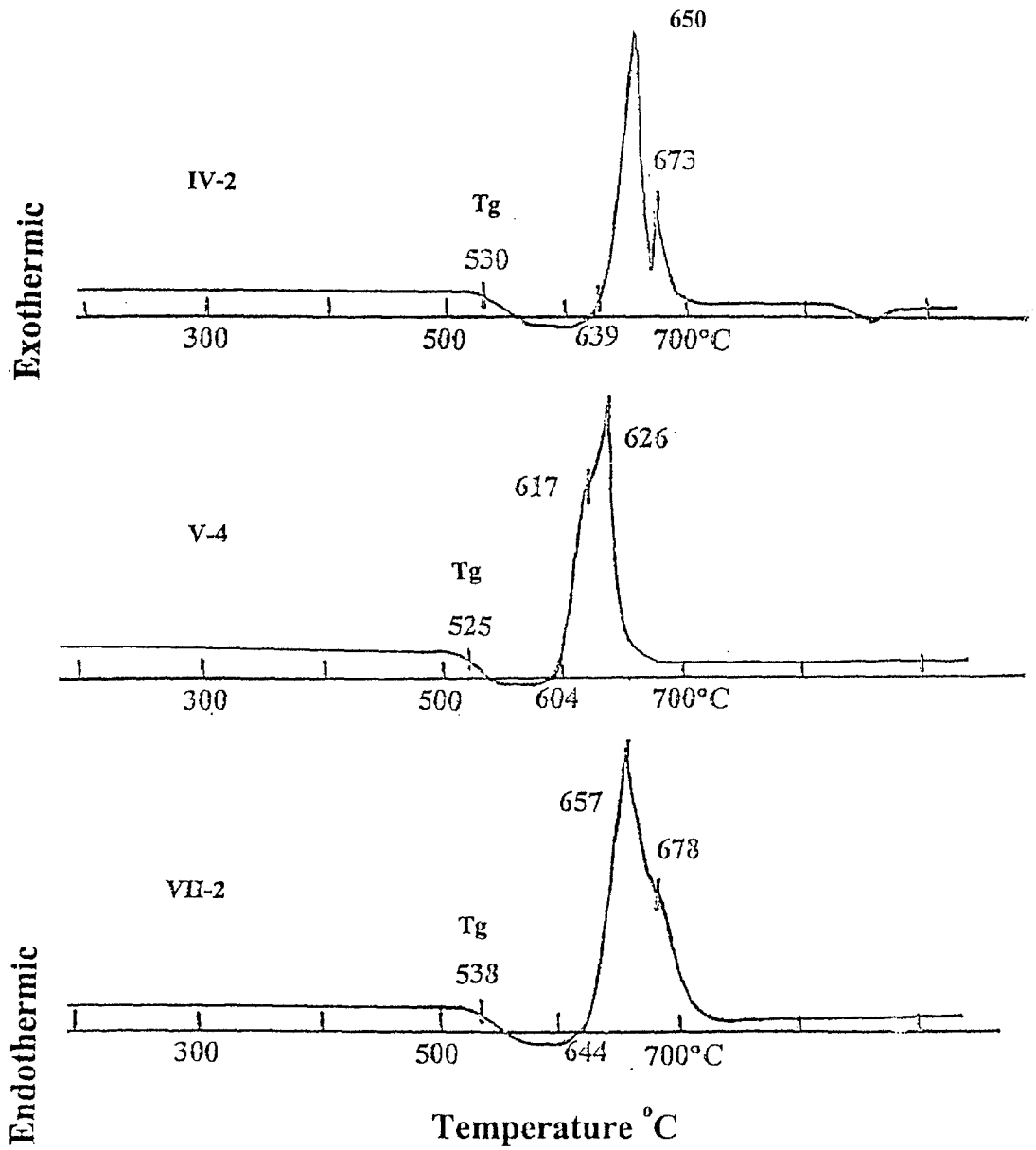
\*: determined by naked eye.

ตารางที่ 8 คุณสมบัติทางความร้อนของตัวอย่างแก้ว

No.	Dilatometer			DTA**			
	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>d</sub> (°C)	$\alpha(x10^{-7}K^{-1})^*$	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>x</sub> (°C)	T <sub>p1</sub> (°C)	T <sub>p2</sub> (°C)
I-3	546	606	76	-	-	-	-
III-1	540	589	88	-	-	-	-
IV-2	520	581	104	530	639	650	673
V-5	525	578	100	517	600	618	628
V-4	529	568	120	525	604	617	626
VII-2	-	-	-	538	644	656	678

\*: 100~300°C,

\*\* : T<sub>x</sub>, T<sub>p1</sub> and T<sub>p2</sub>: Onset temperature and peak temperature, respectively.

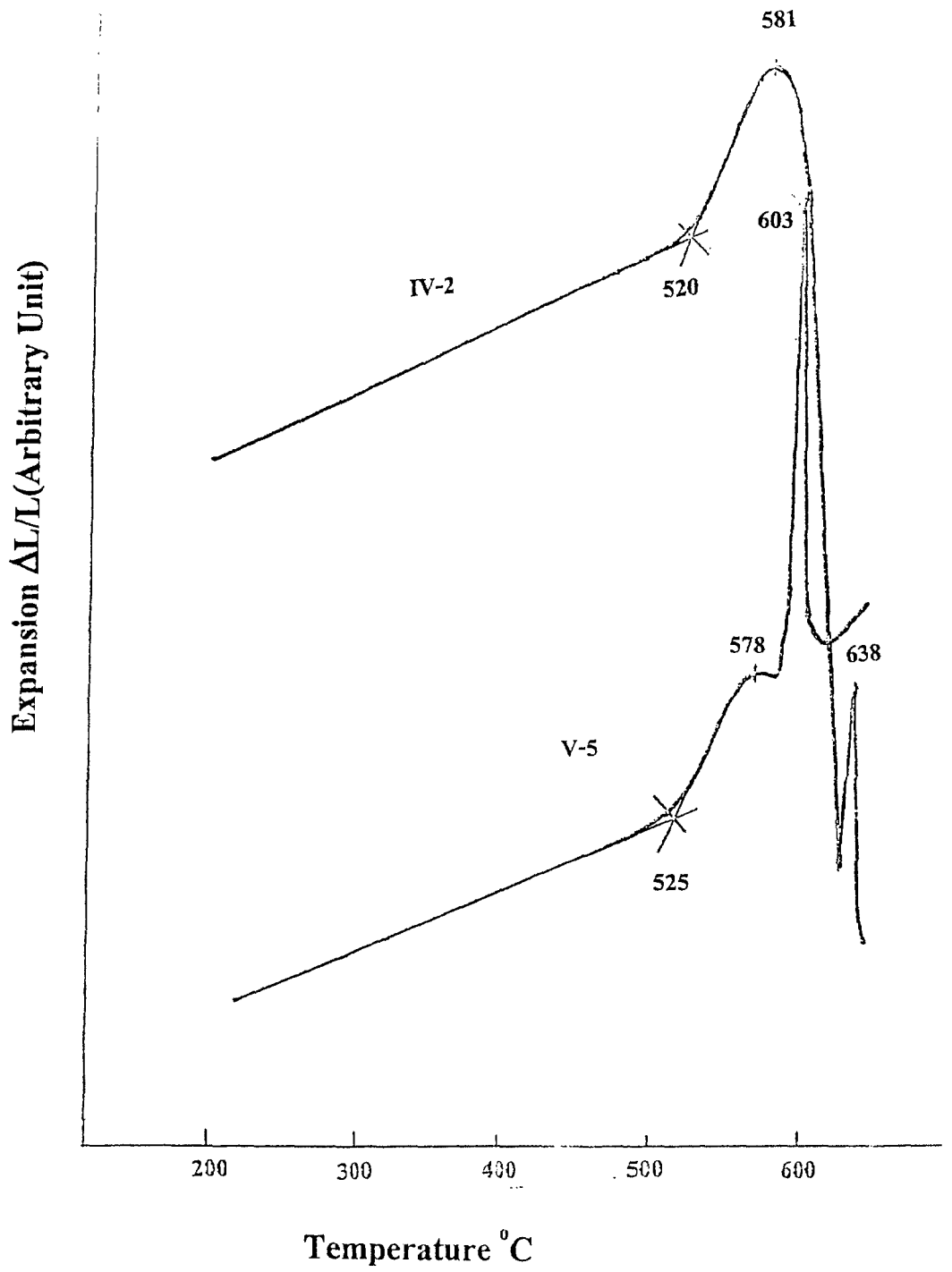


รูปที่ 8 การศึกษาด้วย DTA ของตัวอย่างแก้ว IV-2, V-4 และ VII-2



รูปที่ 9 ผลการศึกษาด้วยเครื่อง Dilatometer แสดงการขยายตัวของแก้วชนิดต่าง ๆ ซึ่งสามารถหาค่า  $T_g$  และ  $T_d$  (Dilatometer Softening Point) และ  $\alpha$  (สัมประสิทธิ์ของการขยายตัวของแก้วได้) ดังที่แสดงในตารางที่ 8 นอกจากนี้ยังพบว่าเมื่อมีสิ่งผิดปกติเป็นฟีดแหลม ๆ เกิดขึ้นที่อุณหภูมิ 638 °ซ ของ IV-2 และ 603 °ซ ของ IV-5 สูงกว่า  $T_d$  เป็นการขยายตัวอย่างรวดเร็วและสอดคล้อง กับค่า  $T_x$  (onset temperature) เมื่อเปรียบเทียบกับการศึกษาด้วย DTA ของตัวอย่าง IV-2 และ V-5 ที่ 639 °ซ และ 600 °ซ ตามลำดับ นั้นคือ เป็นพฤติกรรมของผลึกที่เกิดขึ้น

การศึกษาเกี่ยวกับการแยกเฟสและการตกผลึก (ตารางที่ 8) พบว่า แก้วตัวอย่าง I-3, III-1 แสดงการแยกเฟสเพียงอย่างเดียว เพราะจากการศึกษาด้วย DTA ไม่พบพีคของการตกผลึก (Devitrification) แต่แก้วตัวอย่าง IV-2, V-4, V-5 และ VII-7 มีการแยกเฟสและการตกผลึกด้วย



รูปที่ 9 การขยายตัวเมื่อได้รับความร้อนของตัวอย่างแก้ว IV-2 และ V-5

### 3.3.3 การแยกเฟสในตัวอย่างแก้ว I-3 และ III-1

แก้ว I-3 และ III-1 แสดงการแยกเฟสโดยไม่มีกรตกผลึก ได้นำแก้วเข้าอบเพิ่มเติม รูปที่ 10 คือ ภาพไมโครกราฟ ของแก้ว I-3 ผ่านการอบที่ 700 °ซ และ 800 °ซ เป็นเวลา 16 ชั่วโมง แก้ว III-1 ผ่านการอบที่ 650 °ซ , 700 °ซ และ 800 °ซ เป็นเวลา 16-96 ชั่วโมง แก้วทั้ง 2 ชนิดที่ให้โครงสร้างผลึกต่อเนื่อง เป็น 3 มิติ มีขนาด 200-300 นาโนเมตร ที่อุณหภูมิต่ำ แก้ว I-3 มีอุณหภูมิการตกผลึกสูงกว่าแก้ว III-1

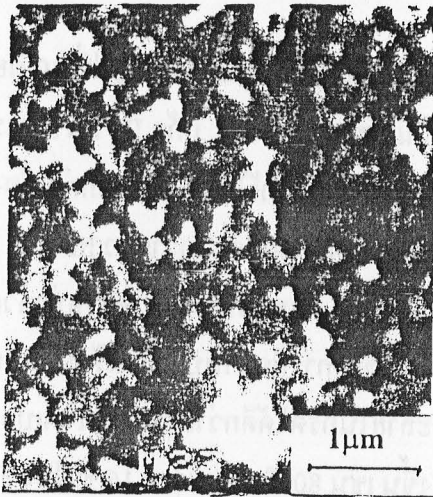
เมื่อนำกลาส-เซรามิก III-1 อบที่ 650 °ซ เป็นเวลา 16 ชั่วโมง ไปทุบให้แตก กัดผิวหน้าด้วย สารละลาย 0.5% โดยปริมาตรของ HF เพื่อศึกษาผิวหน้าด้วย SEM จากการศึกษาพบโครงสร้างเป็นไฟเบอร์และมีรูพรุนต่อเนื่อง แสดงว่าส่วนที่เกิดรูพรุนนี้สามารถละลายในกรดได้ดีกว่าส่วนที่เป็นไฟเบอร์ (รูปที่ 10 III-1(650-16) อย่างไรก็ตามถ้าอบแก้ว III-1 ที่อุณหภูมิสูงขึ้น เช่น 800 °ซ เป็นเวลา 16 ชั่วโมง จะไม่พบโครงสร้างไฟเบอร์อีกต่อไป

การศึกษาการกัดด้วยน้ำกรดของกลาส-เซรามิก III-1 (อบ 700 °ซ เป็นเวลา 96 ชั่วโมง) โดยใช้ 1.0 N-HNO<sub>3</sub> และ 0.1N-HNO<sub>3</sub> ที่ 90-95 °ซ เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ชิ้นงานละลายใน 1.0 N-HNO<sub>3</sub> แต่ไม่ละลายใน 0.1N-HNO<sub>3</sub> ไม่มีการสกัดเฟสอย่างใดอย่างหนึ่งออกไป แสดงว่าเฟสที่เกิดในกลาส-เซรามิก มีองค์ประกอบทางเคมีคล้ายคลึงกันมาก ทำให้ไม่สามารถใช้ I-3 และ III-1 ทำกลาส-เซรามิกชนิดพรุนได้

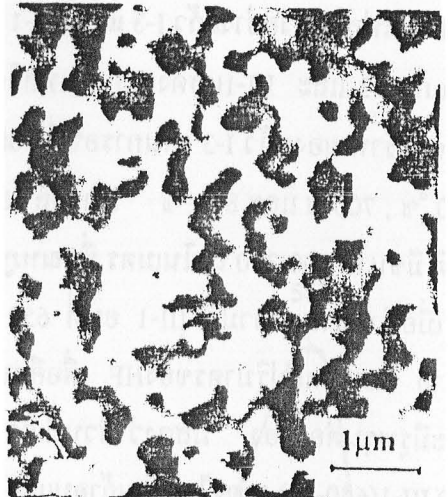
### 3.3.4 การแยกเฟสและการตกผลึกของแก้ว IV-2, V-4, V-5 และ VII-2

จากตารางที่ 8 และรูปที่ 9 แสดงให้เห็นว่าตัวอย่างแก้วทั้ง 4 ชนิดนี้มีการแยกเฟสและการตกผลึก การตรวจเฟสโดย XRD แสดงในรูปที่ 11 และ 12 ซึ่งเป็น XRD แพทเทิร์นของตัวอย่างแก้ว IV-2, VII-2 และ V-4 ที่ผ่านการอบที่ อุณหภูมิ 600 -900 °ซ ผลึกต่าง ๆ ที่เกิดในแก้วเซรามิก มี 3 ชนิด คือ อลูมิเนียมฟอสเฟต (AlPO<sub>4</sub>) มีโครงสร้างชนิด tridymite หรือ AP, เบต้า-ไตรแคลเซียมฟอสเฟต ( $\beta$ -Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>) หรือ  $\beta$ -3CP และ เบต้า-แคลเซียมไพโรฟอสเฟต ( $\beta$ -Ca<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> หรือ  $\beta$ -CPP ปริมาณของผลึกแต่ละชนิดแตกต่างกันตามองค์ประกอบของแก้ว

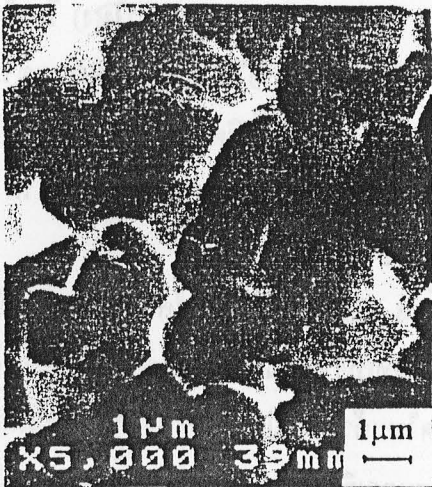
เมื่อพิจารณาจากตารางที่ 9 แก้ว IV-2 มีปริมาณของ CaO+ P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ต่ำที่สุด (50 โมล) ผลึกที่เกิดหลังการอบมี AP ปริมาณมาก มี  $\beta$ -3CP และ  $\beta$ -CPP ตกผลึกเพียงเล็กน้อย แก้ว VII-2 มี CaO+ P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> มากที่สุด (73 โมล%) ให้ผลตรงกันข้าม เกิดผลึก  $\beta$ -CPP มากที่สุด มี AP และ  $\beta$ -3CP เพียงเล็กน้อย (อบที่ 700 °ซ และ 800 °ซ ) สำหรับแก้ว V-4 ปริมาณของผลึกแต่ละชนิดเปลี่ยนไปกับอุณหภูมิ ถ้าอบแก้ว V-4 ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 700 °ซ ได้ผลึก  $\beta$ -CPP น้อยมาก ปริมาณ  $\beta$ -CPP มากขึ้นเมื่ออบอุณหภูมิสูงกว่า 750 °ซ V-5 มี  $\beta$ -CPP น้อยมากเช่นกัน ยกเว้นแก้วที่ผ่านการอบที่ 800 °ซ เป็นเวลา 16 ชั่วโมงให้ผลึก  $\beta$ -CPP มากขึ้น



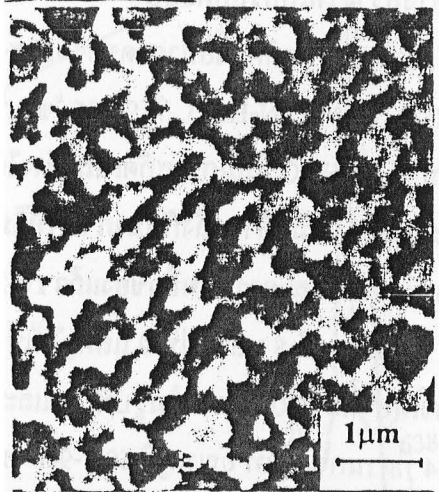
I-3(700-16)



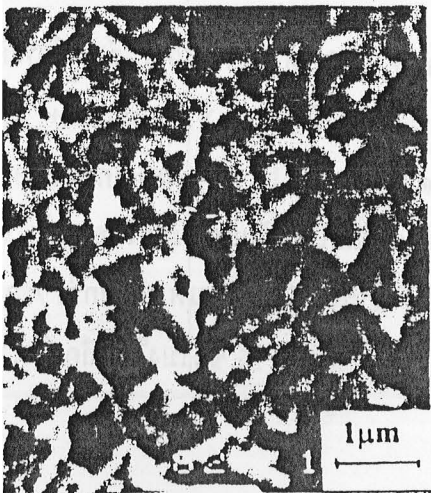
III-1(700-16)



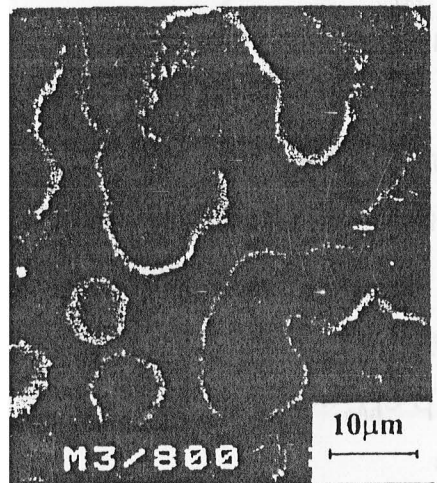
I-3(800-16)



III-1(700-96)

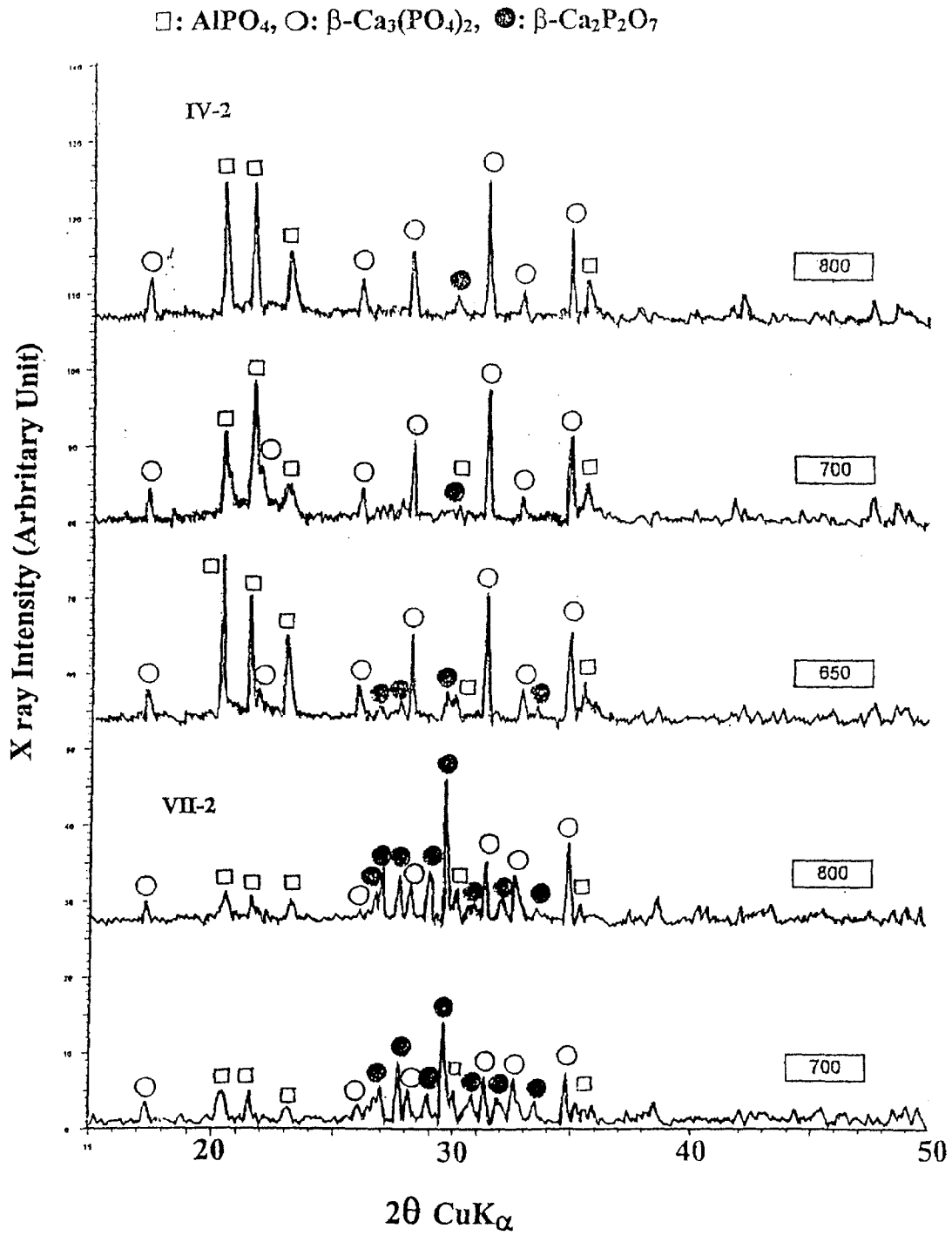


III-1(650-16)

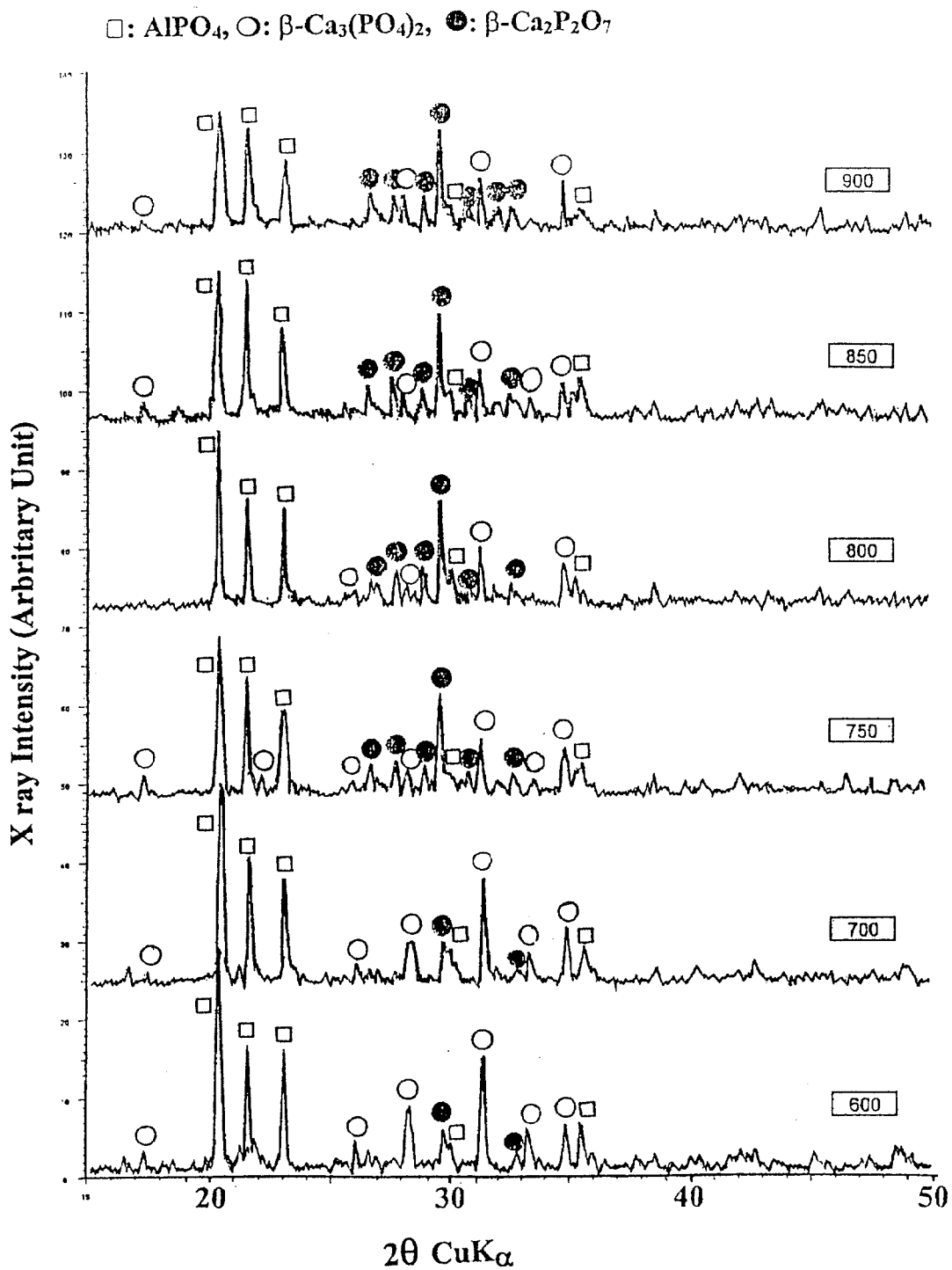


III-1(800-16)

รูปที่ 10 โครงสร้างจุลภาคของแก้วที่มีการแยกเฟส I-3 และ III-1 ที่ผ่านการอบด้วยความร้อน



รูปที่ 11 XRD ของกลาส-เซรามิก IV-2 และ VII-2 อบ ที่อุณหภูมิต่าง ๆ เป็นเวลา 16 ชั่วโมง



รูปที่ 12 XRD ของกลาส-เซรามิก V-4 อบ ที่อุณหภูมิต่าง ๆ เป็นเวลา 16 ชั่วโมง

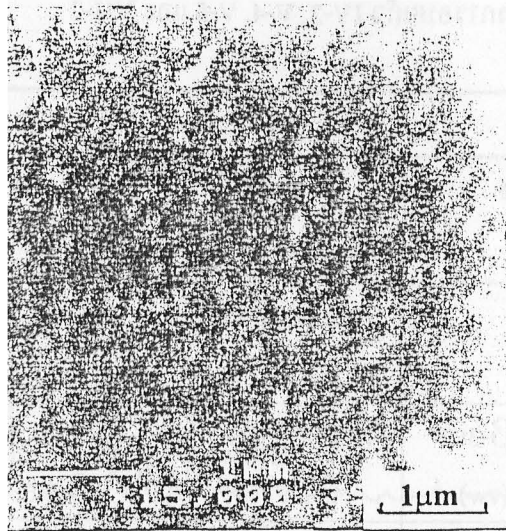
ตารางที่ 9 ผลึกที่เกิดขึ้นภายหลังการอบแก้ว IV-2, V-4, V-5 และ VII-2

CaO+P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	50	60	60	73
Heat treatment (°C-Hr)	IV-2	V-4	V-5	VII-2
600-16	-	AP(trid), $\beta$ -3CP $\beta$ -CPP(w)	AP(trid), $\beta$ -3CP	-
700-16	AP(trid), $\beta$ -3CP $\beta$ -CPP(vw)	AP(trid), $\beta$ -3CP $\beta$ -CPP(w)	AP(trid), $\beta$ -3CP $\beta$ -CPP(w)	$\beta$ -CPP, $\beta$ -3CP AP(trid)(vw)
700-96	-	-	AP(trid), $\beta$ -3CP $\beta$ -CPP(vw)	$\beta$ -CPP, $\beta$ -3CP AP(trid)(vw)
750-16	-	AP(trid), $\beta$ -CPP $\beta$ -3CP(vw)	AP(trid), $\beta$ -3CP $\beta$ -CPP(vw)	$\beta$ -CPP, $\beta$ -3CP AP(trid)(vw)
800-16	AP(trid), $\beta$ -3CP $\beta$ -CPP(vw)	AP(trid), $\beta$ -CPP $\beta$ -3CP(vw)	AP(trid), $\beta$ -CPP $\beta$ -3CP(vw)	$\beta$ -CPP, $\beta$ -3CP AP(trid)(vw)
800-24	AP(trid), $\beta$ -3CP $\beta$ -CPP(vw)	AP(trid), $\beta$ -CPP $\beta$ -3CP(vw)	AP(trid), $\beta$ -3CP $\beta$ -CPP(vw)	-
850-16	-	AP(trid), $\beta$ -CPP $\beta$ -3CP(vw)	AP(trid), $\beta$ -3CP $\beta$ -CPP(vw)	-
900-16	-	AP(trid), $\beta$ -CPP $\beta$ -3CP(vw)	AP(trid), $\beta$ -3CP $\beta$ -CPP(vw)	-

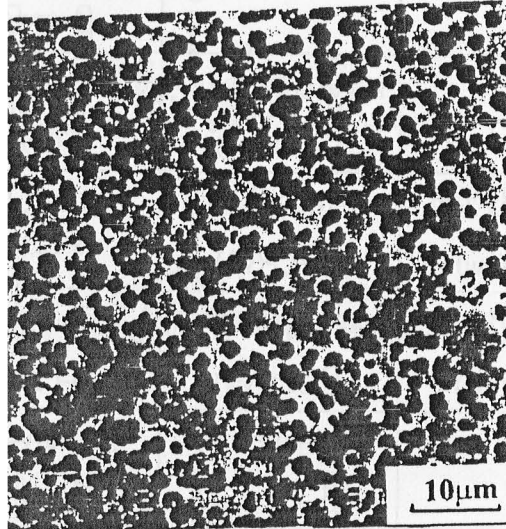
AP(trid): AlPO<sub>4</sub>-tridymite type,  $\beta$ -3CP:  $\beta$ -Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>,  $\beta$ -CPP:  $\beta$ -Ca<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, w: weak, vw: very weak.

#### ผลการทดลองกัดด้วยกรด

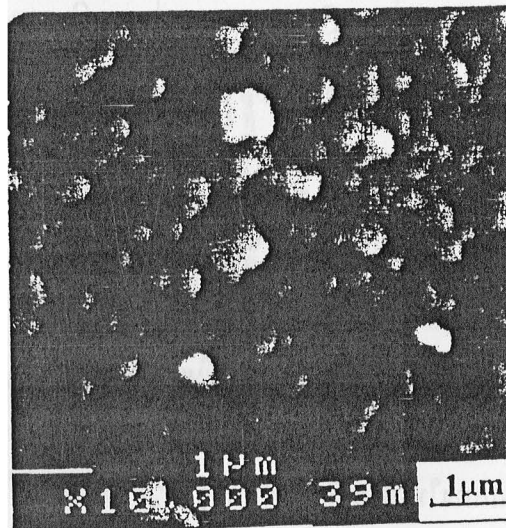
เมื่อนำแก้วเซรามิก IV-2 และ V-5 กัดด้วยน้ำกรด ตัวอย่างทั้ง 2 ชนิดเปลี่ยนเป็นสีขาวขุ่น ภายหลังจากเทน้ำกรดลงบนชิ้นตัวอย่างนั้น สามารถสังเกตเห็นเม็ด droplet เล็ก โดยใช้ SEM ดังรูปที่ 13(a) ขนาด droplet เหล่านี้ ประมาณ 200-300 นาโนเมตร นำ IV-2 ไปเข้าอบต่อที่ 580 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง พบว่ามีเม็ด droplet เหล่านี้ที่มีสถานะเป็นแก้วที่แยกเฟสได้มีการตกผลึกแล้ว เมื่อนำชิ้นตัวอย่างไปกัดด้วยสารละลาย HF ที่ผิวหน้า เพื่อศึกษาด้วย SEM พบว่า droplet เหล่านี้ถูกกัดด้วย HF ทำให้เห็นรูพรุนดังรูปที่ 12(b) รูปที่ 13(b) แสดงให้เห็นผลึกเล็กๆ ที่อยู่ในรูของชิ้นงานที่ถูกกัดด้วยกรด จากการศึกษาด้วย EDS(รูปที่ 14) แสดงว่า droplet IV-2 ประกอบด้วยธาตุ Al และ P จึงสรุปได้ว่าผลึกที่เห็นน่าจะเป็นผลึกของ AlPO<sub>4</sub> ที่เกิดขึ้นจากการอบแก้ว



(a). IV-2(As poured)



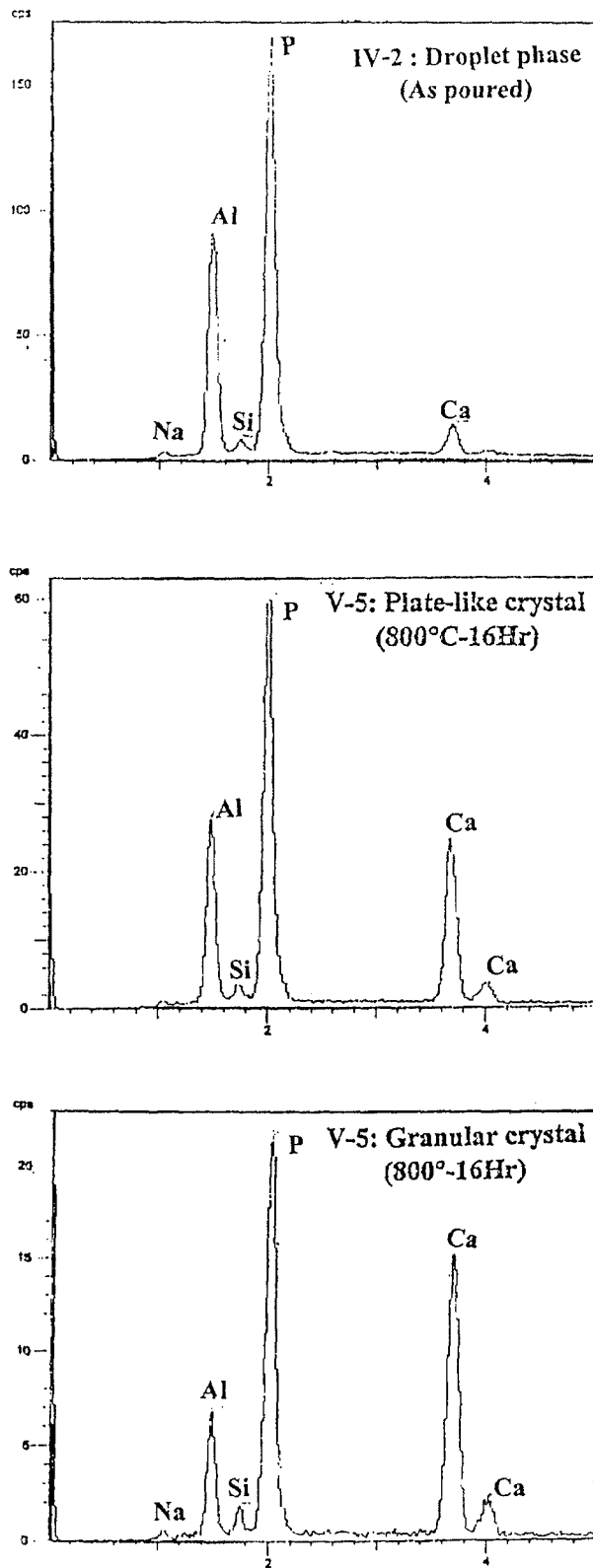
(b). IV-2(580°C-1Hr)



(c). V-5(As poured)

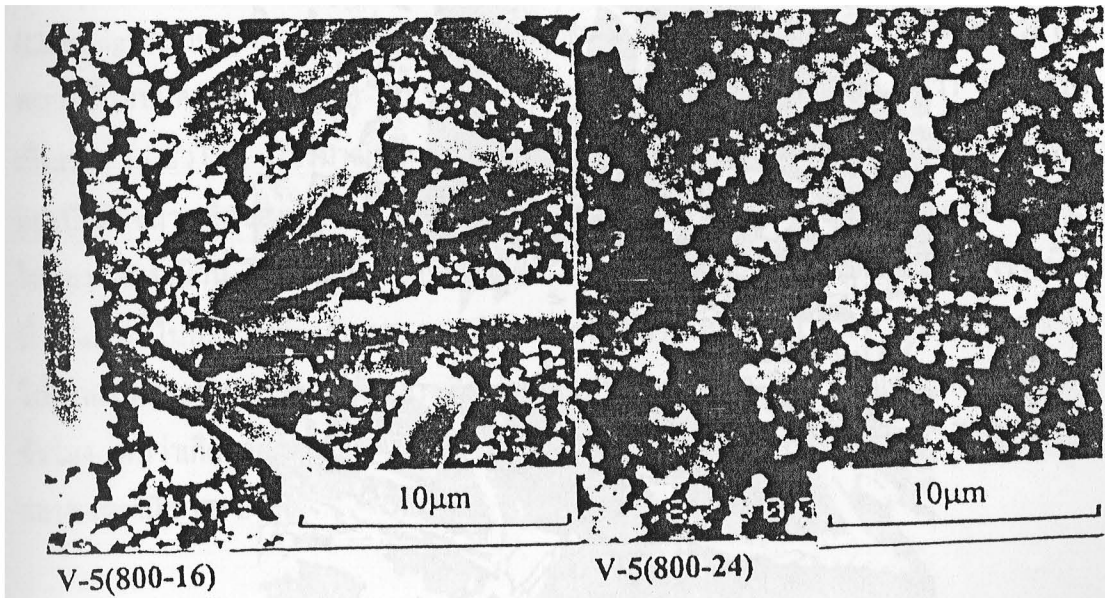
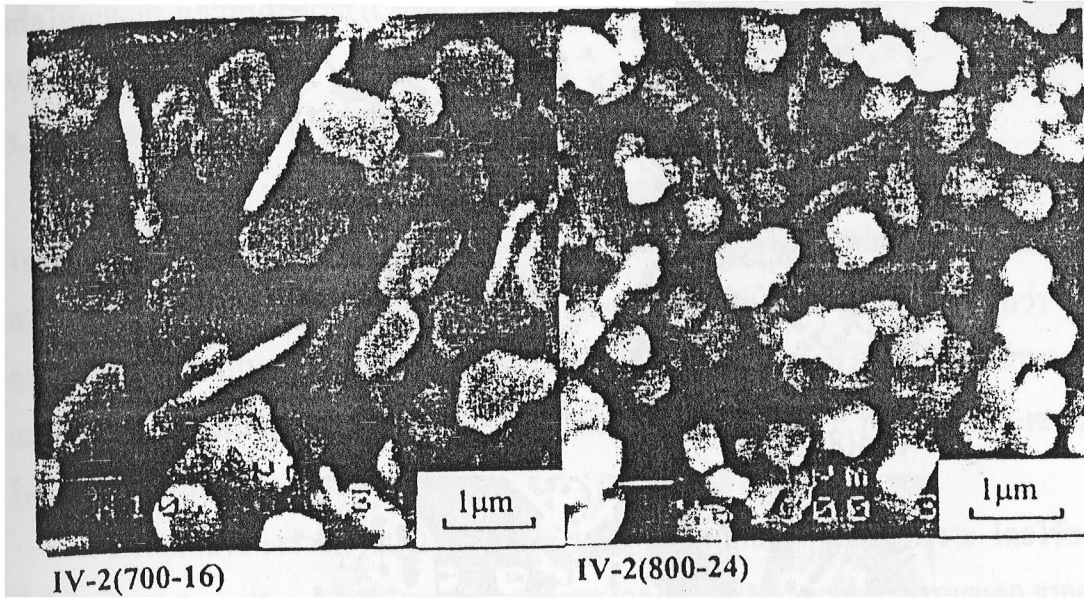
รูปที่ 13 ภาพไมโครกราฟจาก SEM ของกลาส-เซรามิก IV-2 และ V-5 เมื่อกัดด้วยสารละลาย 0.5 %HF



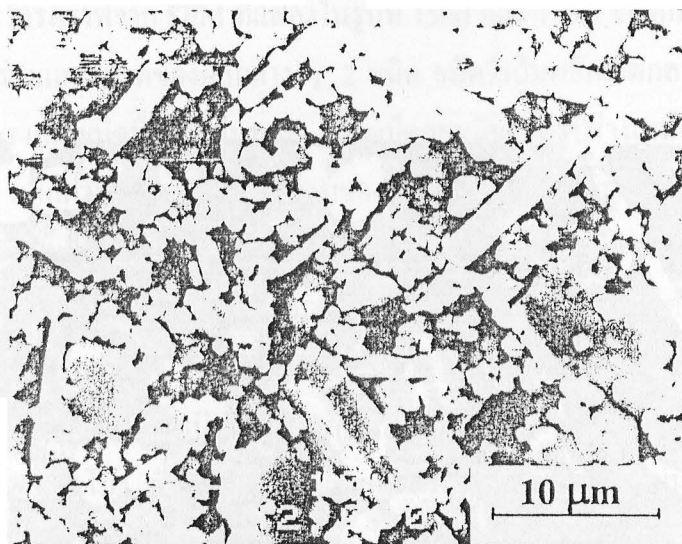


รูปที่ 14 การวิเคราะห์ธาตุด้วย EDS ของแก้วและผลึก ไนซีนตัวอย่าง IV-2 และ V-5 ภายหลังจากอบด้วยความร้อน

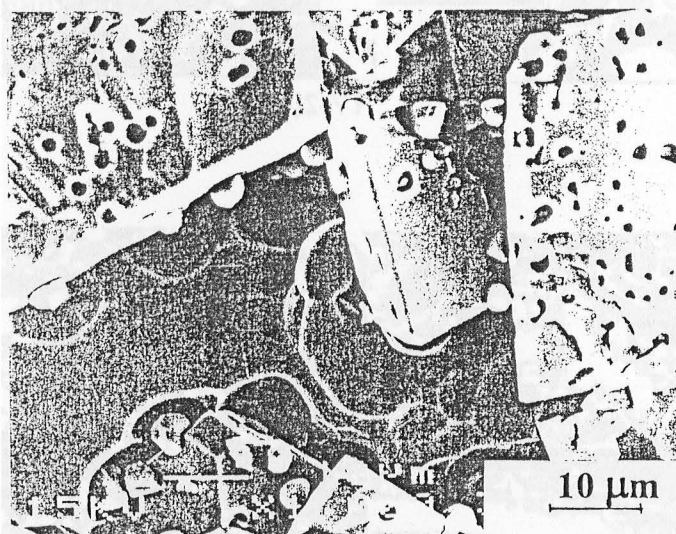
การศึกษาไมโครกราฟจาก SEM ที่แสดงในรูปที่ 15(a) และ 15(b) ของกลาส-เซรามิก IV-2, V-4 และ VII-2 แสดงรูปร่างและขนาดของผลึกต่าง ๆ 2 ชนิด ชนิดที่เป็นผลึกเม็ดกลม (Granular crystal) มีขนาด 2-3 ไมโครเมตร และชนิดที่เป็นแผ่นบางๆ ชนิดเม็ดกลมมีขนาดรูปร่างเหมือน ๆ กันในทุกภาพ แต่ชนิดที่เป็นแผ่นบางๆ แตกต่างกันตามองค์ประกอบของแก้วพื้นฐานและการควบคุมการอบแก้วที่แตกต่างกัน ตัวอย่าง IV-2 มีขนาดเล็กเพียง 2-3 ไมโครเมตร เป็นแผ่นบางมากและมีจำนวนไม่มาก แต่ตัวอย่าง V-5 ผ่านการอบที่ 800 °ซ เป็นเวลา 16 ชั่วโมง สังเกตเห็นผลึกแผ่นบางๆ มีขนาดโตกว่า 10 ไมโครเมตร ถ้าหากอบแก้วที่ 800 °ซ ให้นานถึง 24 ชั่วโมง พบว่า ผลึกบางๆ ที่มีขนาดเล็กลง (รูปที่ 15a) กลาส-เซรามิก V-4 (รูปที่ 15(b))มีปริมาณของผลึกชนิดแผ่นบางๆ เพิ่มมากขึ้น มีขนาดประมาณ 10 ไมโครเมตร อบที่ 800 °ซ เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ตัวอย่าง VII-2 แสดงการเกิดผลึกชนิดเป็นแผ่นบางขนาดใหญ่กว่า 10 ไมโครเมตร เมื่ออบที่ 700 °ซ เป็นเวลา 16 ชั่วโมง ผลึกเม็ดกลมมีน้อยลง ผลจากการสังเกตจากกล้อง SEM ให้ผลตรงกับการศึกษาด้วย XRD



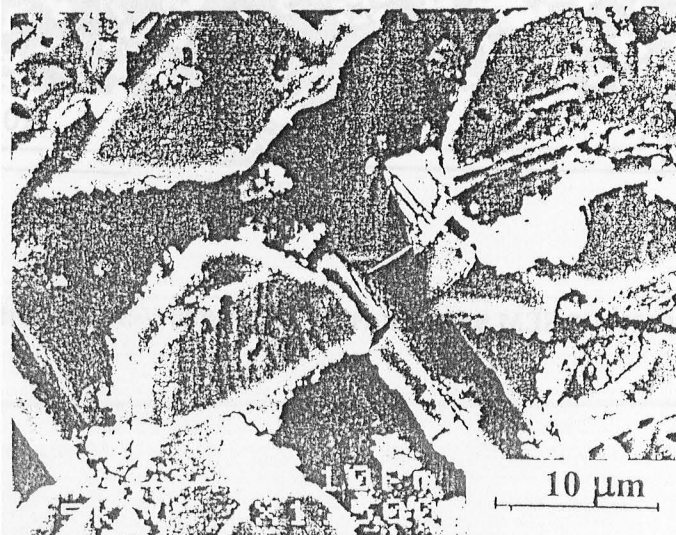
รูปที่ 15 (a) ภาพไมโครกราฟจาก SEM ของกลาส-เซรามิก IV-2 และ V-5 อบที่อุณหภูมิและเวลาต่าง ๆ



V-4(800-24)



VII-2(700-16)



VII-2(800-16)

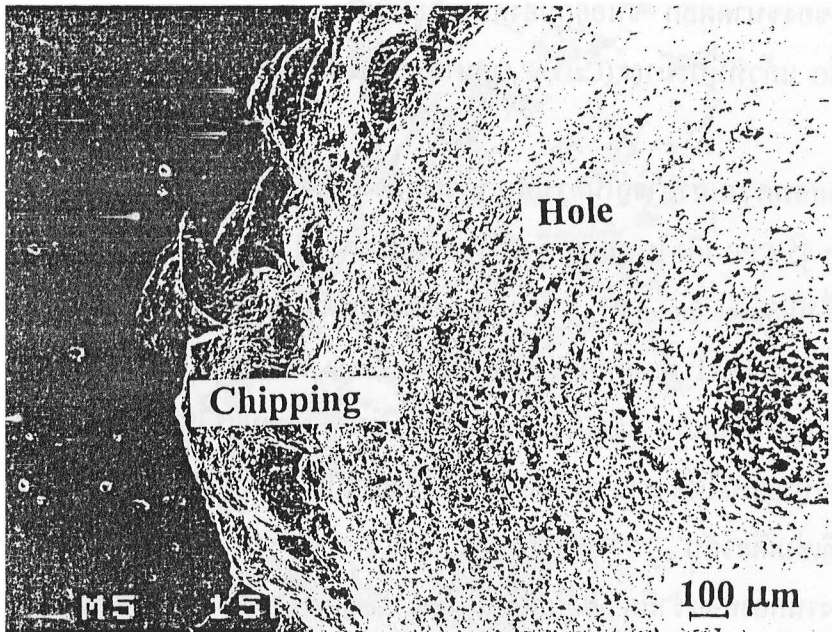
รูปที่ 15 (b) ภาพไมโครกราฟจาก SEM ของแก้ว-เซรามิก V-4 และ VII-2 อบที่อุณหภูมิและเวลาต่างๆ

$\beta$ -3CP ซึ่งมีลักษณะเป็นเม็ดกลม มีขนาดเกือบเท่าเดิมในเนื้อกลาส-เซรามิก แต่  $\beta$ -CPP มีการเปลี่ยนแปลงของขนาดผลึก ขึ้นอยู่กับองค์ประกอบทางเคมีของแก้ว อุณหภูมิและเวลาของการนำเข้าอบ เพื่อให้ตกผลึก แก้วที่มีปริมาณ ( $\text{CaO}+\text{P}_2\text{O}_5$ ) มาก จะทำให้เกิดผลึก 3-CPP ขนาดใหญ่ โดยเฉพาะแก้วสูตร VII-2

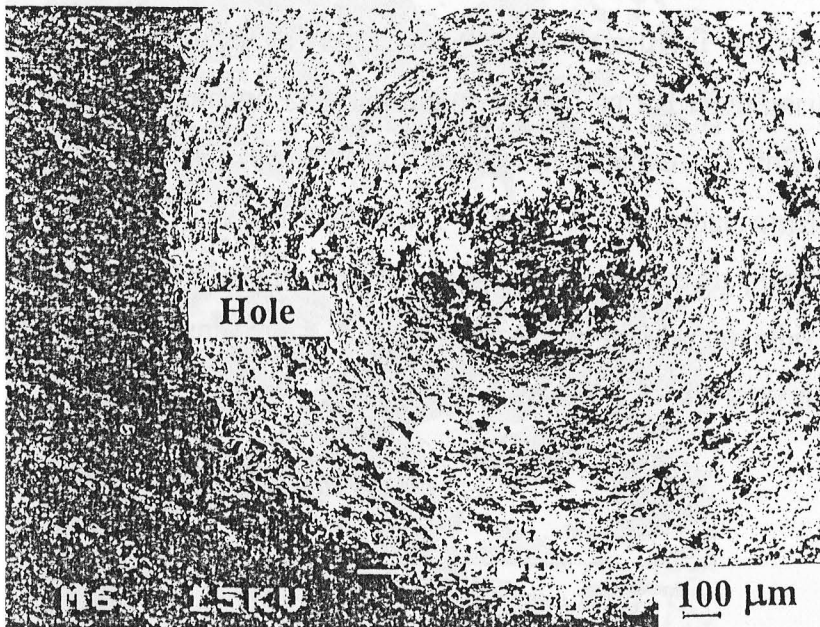
### 3.3.5 การทดสอบความสามารถในการเจาะรูด้วยเครื่องเจาะ

ผลึก  $\beta$ -CPP เกิดในทุก ๆ ตัวอย่างของการทดลอง มีรูปผลึกลักษณะเป็นแผ่นบาง อยู่ในระบบ Tetragonal ซึ่งมี Space group  $\text{P4}_1$  ระนาบ  $ab$  ขยายออกได้แบบ 3 มิติ ในลักษณะแผ่นแบน (sheet) ซึ่งเป็นการเกาะกันระหว่างไพโรฟอสเฟตและแคลเซียม Kasuga และกลุ่มนักวิจัย<sup>(20)</sup> มีความเห็นว่า  $\beta$ -CPP มีคุณสมบัติแยกออกเป็นแผ่น ด้ (Cleavability) เหมือนๆกับกลุ่มแร่ไมก้าที่รู้จักกันดีว่ามีลักษณะเป็นแผ่น และแยกออกเป็นแผ่นได้ดี สามารถใช้เครื่องจักรกลเจาะได้ ฉะนั้น  $\beta$ -CPP ที่เกิดในกลาส-เซรามิกนี้ย่อมให้คุณสมบัติเช่นเดียวกัน

ชิ้นงานกลาส-เซรามิก VII-2, IV-2 และ V5 ถูกเตรียมเพื่อใช้ทดลองการเจาะ โดยใช้เครื่องเจาะทั่วไปชนิด High speed steel (HSS) และตรวจรูที่เจาะโดยใช้กล้อง SEM เพื่อศึกษารอยแตก จากการศึกษาพบว่า VII-2 ที่ผ่านการอบ 800 °ซ เป็นเวลา 16 ชั่วโมง ภายหลังจากการเจาะรูและไม่มีรอยแตก (Chipping) รอบๆ รูที่เจาะ แต่เมื่อทดลองกลาส-เซรามิก IV-2 ผ่านการอบที่ 800 °ซ เป็นเวลา 16 ชั่วโมง พบว่า มีรอยแตกเกิดขึ้น (รูปที่ 16) จากการศึกษาโครงสร้างจุลภาคจาก SEM พบว่า VII-2 อบที่ 800 °ซ เป็นเวลา 16 ชั่วโมง มีปริมาณผลึก  $\beta$ -CPP มากและมีขนาดใหญ่แต่ IV-2 มีผลึก AP (Tridymite form) และมีผลึกขนาดเล็กของ  $\beta$ -CPP และ  $\beta$ -3CP เล็กน้อยจึงเชื่อว่าขนาดและปริมาณของผลึก  $\beta$ -CPP ที่เกิดในกลาส-เซรามิกนี้ มีความเกี่ยวข้องกับการเจาะไม่มีรอยแตกรอบรู ตัวอย่างเช่น กลาส-เซรามิก V-5 (รูปที่ 15(a)) อบในสภาวะเดียวกัน VII-2 และ IV-2 มีผลึกขนาดใหญ่ของ  $\beta$ -CPP ให้ผลการถูกเจาะที่เกือบจะไม่มีรอยแตกรอบๆ รูเจาะ แต่ตัวอย่างเดียวกันนี้ อบที่อุณหภูมิ 800 °ซ เหมือนเดิมแต่ขีดเวลาออกไปถึง 24 ชั่วโมง พบว่าเกิดรอยแตกรอบ ๆ รูเจาะอย่างมากมาย จากการศึกษาครั้งนี้สรุปได้ว่าไม่พบรอยแตกในกลาส-เซรามิก VII-2 เลย



IV-2, 800°C-16Hrs.



VII-2, 800°C-16Hrs.

รูปที่ 16 ภาพจาก SEM แสดงการแตกรอบรูที่เจาะของกลาส-เซรามิก IV-2 และ VII-2 ผ่านการอบที่อุณหภูมิและเวลาเท่ากัน

## บทที่ 4

### บทสรุปและข้อเสนอแนะ

#### 4.1 การศึกษาความเป็นไปได้ของการทำกลาส-เซรามิกชนิดพูน จากการแยกเฟสในระบบ $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$

การใช้  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)(\text{OH})_2$  หรือ HAP ผสมกับ Borax หรือ  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  เป็นสารตั้งต้นเพื่อหลอมเป็นแก้วนั้น ไม่สามารถทำกลาส-เซรามิกชนิดพูนได้เพราะผลึก HAP ไม่สลายไปเมื่อหลอมกับ Borax ถ้าเพิ่มปริมาณ Borax มากขึ้น จนมี HAP/Borax เป็น 3/7 จะเกิดผลึกใหม่เพิ่มอีกหนึ่งชนิดคือ  $\text{CaNaPO}_4$

ในการทดลองกัดด้วยสารละลายกรด 0.1N- $\text{HNO}_3$  ชิ้นงานเหล่านั้นสลายตัวและละลายในน้ำกรด คงเหลือไว้แต่ผงขาวของ HAP อย่างเดียว จึงไม่สามารถทำวัสดุพูนต่อเนื่องได้โดยใช้ HAP และ Borax

#### 4.2 การทำวัสดุเชิงประกอบระหว่าง Hydroxyapatite และ แก้ว Boro-silicate ชนิดพูน

วัสดุเชิงประกอบ HAP/Glass ชนิดพูนสามารถทำได้โดยผสม HAP กับแก้ว Boro-silicate และ Calcium carbonate นำไปเผาผนึกก่อนแล้วเข้าอบด้วยความร้อนหลังจากนั้นก็แช่น้ำกรด จะได้วัสดุเชิงประกอบมีผลึกของ HAP และมีผลึกชนิด  $\beta$ - Calcium pyrophosphate ปนอยู่เล็กน้อย มีรูพูนขนาดใหญ่เป็นผลจากการแตกตัวของ  $\text{CaCO}_3$  การแยกเฟสของแก้ว Boro-silicate ทำให้เกิดรูพูนขนาดกลางที่มีโครงสร้าง 3 มิติแบบต่อเนื่อง และรูพูนขนาดเล็กเกิดจากการเผาผนึกที่อุณหภูมิต่ำ ทำให้ HAP มีเนื้อยังไม่แน่นจึงมีรูพูนเล็กๆ เกิดขึ้น และไม่แข็งแรงมากพอที่จะรับน้ำหนัก

#### 4.3 การทำกลาส-เซรามิก จากการแยกเฟส ในระบบที่มี $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ เป็นองค์ประกอบหลัก

แก้วในระบบ  $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3)$  มีการแยกเฟสและการตกผลึก แก้วที่มีองค์ประกอบ  $(\text{P}_2\text{O}_5+\text{CaO})$  ระหว่าง 25-35 โมลเปอร์เซ็นต์แสดงการแยกเฟสออกเป็นโครงสร้างที่มี 3 มิติ แต่ไม่สามารถทำให้เกิดรูพูนได้เพราะเนื้อแก้วที่แยกเฟสได้นี้ ละลายในสารละลายกรดเข้มข้นที่ร้อนๆ (1.0N- $\text{HNO}_3$ ) และไม่ถูกกัดด้วยกรดอ่อน (0.1N- $\text{HNO}_3$ )

แก้วที่มี  $\text{P}_2\text{O}_5+\text{CaO}$  ระหว่าง 50-73 โมลเปอร์เซ็นต์ แสดงการแยกเฟสและการตกผลึก การแยกเฟสมีโครงสร้างเป็นเม็ด droplet แยกกันอยู่ ภายหลังจากอบด้วยความร้อนเกิดการตกผลึก 3 ชนิด คือ  $\text{AlPO}_4$  (โครงสร้าง Tridymite) มีรูปร่างกลม  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  มีรูปร่างกลมเช่นกันและ  $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  ซึ่งมีลักษณะเป็นแผ่นแบนปริมาณของแต่ละเฟสขึ้นอยู่กับองค์ประกอบของแก้วพื้นฐานนั้นๆ และการควบคุมการอบแก้ว ผลึก  $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  เกิดได้มากในแก้วที่มี  $\text{P}_2\text{O}_5+\text{CaO}$  มากกว่า 60 โมลเปอร์เซ็นต์ ปริมาณ  $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  เพิ่มมากขึ้น ถ้าอบแก้วที่อุณหภูมิสูงขึ้นแต่ถ้าแก้วมีปริมาณ  $\text{P}_2\text{O}_5+\text{CaO}$  น้อยกว่า 60 โมลเปอร์เซ็นต์

การตกผลึก  $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , เกิดขึ้นเพียงเล็กน้อย

จากการศึกษาวิจัยครั้งนี้พบว่า กลาส-เซรามิก ที่มีผลึก  $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , ปริมาณมาก มีขนาดผลึกใหญ่ สามารถใช้เครื่องเจาะได้โดยไม่ทำให้ขอบรูที่เจาะแตกออกเป็นชิ้นเล็กชิ้นน้อย แต่ถ้ากลาส-เซรามิก มีผลึก  $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , ปริมาณเล็กน้อย และมีขนาดผลึกเล็กจะเกิดรอยแตกรอบรูที่เจาะ การใช้เครื่องเจาะเนื้อกลาส-เซรามิก ได้นี้มีความสัมพันธ์กับปริมาณและขนาดผลึกของ  $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ,

#### 4.4 ข้อเสนอแนะ

การทำวิจัยเกี่ยวกับการแยกเฟสในระบบ  $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$  พบปัญหาการทำปฏิกิริยาของส่วนผสมบางตัวอย่าง กับภาชนะเป่าหลอมชนิดแพททินัมอย่างรุนแรง บางครั้งวัสดุที่หลอมกัดภาชนะจนทะลุ หากสนใจในงานเหล่านี้ และขยายผลเพื่อการใช้งานหรือการผลิต จะต้องคำนึงถึงเป่าหลอมเป็นสำคัญ



## บรรณานุกรม

1. Hench, Larry L.(1999). Medical Materials for Next Millennium MRS Bulletin, Vol.24 No.5, 13-19.
2. Hulbert, S.F., Bokros, J.C., Honch, L.L., Wilson, J and Heimke, G.(1987). Ceramic in Clinical Applications, Past, Present and Future, ed. by P.Vencenzini, in Ceramic in Clinical Application New York.
3. David, F. and William, S. (1992). Biofunctionality and Biocompatibility in Materials Science and Technology, A Comprehensive Treatment Vol.14 Medical and Dental Materials. p.p. 3-27, VCH : Cambridge.
4. Hench, L.L. and Wilson, J.(1993). Introduction to Bioceramics. p.p. 4-5 , 41-73, 75-123 and 125-137 World Scientific, :London.
5. Osborn,J.F.and Newesely, H.,(1980).The Material Science of Calcium Phosphate Ceramic Biomaterials,108-111.
6. Ravaglioli, A. and Krajewski, A.(1992), Bioceramic p.p.187-191, Chapman & Hall, :London.
7. Hubbard, W.(1974). Physiological Calcium Phosphates as Orthopedic Biomaterials, Ph.D. Thesis, Marquette Universiy.
8. จิตรลดา จินดา และ ภาวิณี ทองใบ 2534. การทำไฮดรอกซีแอปาทิต์ชนิดรูพรุน โครงงานระดับปริญญาตรี. ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
9. Klein, C. Patka, p. and den Hollander, W.(1989). Macroporous Calcium Phosphate Ceramic in Dog Femora : Histological Study of Interface and Biodegradations Biomaterial 10 59-62.
10. สมเกียรติ ภคภิญโญ และ ลลิตา บริสุทท์ 2535. การขึ้นรูปไฮดรอกซีแอปาทิต์ชนิดรูพรุน โครงงานระดับปริญญาตรี. ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
11. Ray, D.M. and Linnehan, S.K.(1974). Hydroxyapatite Formed from Coral Skeletal Carbonate by Hydrothermal Exchange Nature 247, 220-222 .
12. เสมอใจ ควรเชิดชู 2539. การขึ้นรูปไฮดรอกซีอะพาไทต์เซรามิกชนิดรูพรุน วิทยานิพนธ์ระดับปริญญาโท. ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
13. Shors, E.C.and Holmes, R.E. (1993). Porous Hydroxyapatite, ed.by Hench, L.L. & Wilson, J. in Introduction to Bioceramics World Scientific,:London.
14. LeGeros, R.Z., LeGeros, J.P., Daculsi, G., and Kijkowska,R.(1995). Calcium Phosphate Biomaterials : Preparation, Properties, and Biodegradation, ed. Wise, D.L., Trantolo., D.J.,

ภาคผนวก

- Altobelli, D.E., Yaszemski, M.J., Greesser, J.D. and Schwartz, E.R. in Encyclopedic Handbook of Biomaterials and Bioengineering, Part A : Materials , Vol.2, Marcel Dekker, Inc. : New York.
15. McMillan, P.W.(1964). Glass-Ceramics Vol.1, ed. Roberts, J.P. and Popper, P. in Non-Metallic Solids, Academic Press, New York.
  16. Kokubo, T., Shigematsu, M., Nagashima, Y., Tashiro, M., Nakamura, T., Yamamuro, Y., and Higashi, S.(1982). Apatite and Wollastonite-Containing Glass-Ceramics for Prosthetic Application, Bull. Inst. Chem. Res. **60** 260-268.
  17. Holand, W., Vogel, W., Naumann, K., and Gummel, J.(1985). Interface Reactions Between Machineable Bioactive Glass-Ceramics and Bone, J. Biomed. Mater Res. **19** 303-312.
  18. Vogel, W., Holand, W.(1987). Development of Glass-Ceramics for Medical Application, Ed. Engl. Angew. Chem. Int., **26** 527-544.
  19. Holand, W., Wange, P., Naumann, K., Vogel, J., Carl, G., Jana, C. and Gotz, W.(1991). Control of Phase Formation Process in Glass-Ceramics for Medicine and Technology, J. Non-Crystalline Solid **129** 152-162.
  20. Kasuga, T., Sawada, S., and Nogami, M.(2001) Preparation of Machinable Glass-Ceramics in the  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{TiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$  system, J.Ceram.Soc.Japan **109(9)** 719-721.
  21. Toth, J.M., Lynch, K.L., Devine, T.R.(1995). Mechanical and Biological Characterization of Calcium Phosphate for Use as Biomaterials, ed. Wise, D.L., Trantolo, D.J., Altobelli, D.E., Yaszemski, M.J., Greesser, J.D. and Schwartz, E.R., in Encyclopedic Handbook of Biomaterials and Bioengineering, Part A : Materials , Vol.2, Marcel Dekker, Inc. : New York.
  22. Lorprayoon, C. and Jinawath, S. (1992). Comparative Study of Hydroxyapatite from Different Origins ed. Japanese Association of Apatite Science Mishima, Shizuoka, Japan in Proceedings of First International Symposium on Apatite, Vol.1, P.201 Takayama Press System Center, Inc.: Japan.
  23. Lorprayoon, C. (1989). Syntheses of Calcium Hydroxyapatite and Tricalcium Phosphate From Bone Ash Ed Masao Doyama, Shigeyaki Somiya and Robert P.H.Chang, in Ionic Polymers, Ordered Polymers for High Performance Materials, Biomaterials, p.p. 329-336. MRS. Materials Research Society, : Pittsburgh, Pennsylvania.
  24. Toth, J.M.(1992). Material Characterization and Biological Evaluation of Calcium Pyrophosphates for Use as Bone Graft Substitutes, Ph.D Thesis, Marquette University, Milwaukee, WI.

**ภาคผนวก ก**

**บทคัดย่อของบทความวิชาการเสนอที่ SmartMat' 04,**

**The International Conference on Smart Materials Smart/**

**Intelligent Materials and Nanotechnology**

**1-3 December 2004**

**Chiang Mai, Thailand.**

#### **PP41: Preparation and Characterization of HAP-Glass Porous Composites**

Lorprayoon, C. And Morimoto, S.

School of Ceramic Engineering, Institute of Engineering, Suranaree University of Technology,  
111 University Avenue, Muang District, Nakhon Ratchasima 30000, Thailand

E-mail : [char@ccs.sut.ac.th](mailto:char@ccs.sut.ac.th) and [shigeki@ccs.sut.ac.th](mailto:shigeki@ccs.sut.ac.th)

The aim of this study was to prepare porous biocomposite material for bone defect replacement. Hydroxyapatite(HAP), bioactive and biocompatible powder, was mixed with the phase separable boro-silicate glass containing CaO. Calcium carbonate was added as a foaming agent. The composite specimens were made by sintering at 800 °C for 2 hours. Phase separation of the glassy phase was controlled by heat treatment at 700 °C for 15-48 hours. Thereafter, the specimens were acid leached. Characterization of the products was carried on in terms of phase, pore size and pore structure by means of x-ray diffractometry (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and Mercury porosimetry. The evaluations were performed before and after acid leaching. The results show that HAP-Glass Porous Composite containing HAP phase and a minor amount of the second phase having interconnected pore structure can be prepared. The large pore size (60-180 μm) resulted from the foaming agent, the medium pore size(0.5-60 μm) was created by phase separation of the glassy phase and subsequent acid leaching and this reaction gave the three dimensionally interconnected pore structure. The small pores(20-200 nm.) were due to the pores in HAP itself.

#### **O3-1-5: Preparation of Machinable Glass-ceramics Based on $\beta$ -Ca<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> Crystal**

Shigeki Morimoto and Charussri Lorprayoon

School of Ceramic Engineering, Institute of Engineering,  
Suranaree University of Technology,

111 University Avenue, Muang District, Nakhon Ratchasima 30000, Thailand

E-mail: [shigeki@ccs.sut.ac.th](mailto:shigeki@ccs.sut.ac.th)

The machinable glass-ceramics based on  $\beta$ -Ca<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> crystal can be prepared successfully by the heat treatment of Na<sub>2</sub>O-CaO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> system of glass. An isolated droplet type phase separation takes place prior to crystallization. Three kind of crystals precipitate, they are AlPO<sub>4</sub>(tridymite type), thin-plate-like  $\beta$ -Ca<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> and  $\beta$ -Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> crystals. The main crystals are AlPO<sub>4</sub> and  $\beta$ -Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> with a small amount of  $\beta$ -Ca<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> by the heat treatment below 700°C. The amount and size of thin plate-like  $\beta$ -Ca<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> crystal increases with increase in temperature, especially above 750°C. The machinability of glass-ceramics was examined by conventional drilling test. The machinability depends strongly on the amount and size of  $\beta$ -Ca<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> crystal and it is found that the glass-ceramics containing a large amount and large size(>10μm) of  $\beta$ -Ca<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> crystal exhibits a good machinability.

ภาคผนวก ข  
คำขอสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตร



คำขอรับสิทธิบัตร / อนุสิทธิบัตร

- การประดิษฐ์  
 การออกแบบผลิตภัณฑ์  
 อนุสิทธิบัตร

ข้าพเจ้าผู้ลงลายมือชื่อในคำขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตรนี้  
 ขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตร ตามพระราชบัญญัติสิทธิบัตร พ.ศ.2522  
 แก้ไขเพิ่มเติมโดยพระราชบัญญัติสิทธิบัตร(ฉบับที่ 2) พ.ศ. 2535  
 และ พระราชบัญญัติสิทธิบัตร (ฉบับที่ 3) พ.ศ. 2542

สำหรับเจ้าหน้าที่

วันรับคำขอ	เลขที่คำขอ
วันยื่นคำขอ	089498
สัญลักษณ์จำแนกการประดิษฐ์ระหว่างประเทศ	
ไว้กับแบบผลิตภัณฑ์ ประเภทผลิตภัณฑ์	
วันประกาศโฆษณา	เลขที่ประกาศโฆษณา
วันออกสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตร	เลขที่สิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตร
ลายมือชื่อเจ้าหน้าที่	

1. ชื่อที่แสดงถึงการประดิษฐ์/การออกแบบผลิตภัณฑ์

กรรมวิธีการผลิตกระดาษ-เซรามิก ชนิดเบตา-แคลเซียมไฮดรอกไซด์เพื่อใช้ทำอุปกรณ์ในร่างกายและสามารถตัดและเจาะได้

2. คำขอรับสิทธิบัตรการออกแบบผลิตภัณฑ์นี้เป็นคำขอสำหรับผลิตภัณฑ์อย่างเดียวกันและเป็นคำขอลำดับที่

เครื่องจักรกล

ในจำนวน คำขอ ที่ยื่นในคราวเดียวกัน

3. ผู้ขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตร และที่อยู่ (เลขที่ ถนน ประเทศ)

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

111 ถนนมหาวิทยาลัย ตำบลสุรนารี อำเภอเมือง จ.นครราชสีมา  
30000 ประเทศไทย

3.1 สัญชาติ	ไทย
3.2 โทรศัพท์	(044) 224-043-4
3.3 โทรสาร	(044) 224-070
3.4 อีเมล	

4. สิทธิในการขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตร

 ผู้ประดิษฐ์/ผู้ออกแบบ  ผู้รับโอน  ผู้ขอรับสิทธิโดยเหตุอื่น

5. ตัวแทน (ตาม) ที่อยู่ (เลขที่ ถนน จังหวัด รหัสไปรษณีย์)

นายราษีย์ อิศร์ เวทน์

623 หมู่ 4 ถนนมหาวิทยาลัย ตำบลหนองจรบัก อำเภอเมือง  
จังหวัดนครราชสีมา 30000

5.1 ตัวแทนเลขที่	1238
5.2 โทรศัพท์	(044) 224043-4, 224047-8
5.3 โทรสาร	(044) 224043, 224070
5.4 อีเมล	

6. ผู้ประดิษฐ์/ผู้ออกแบบผลิตภัณฑ์ และที่อยู่ (เลขที่ ถนน ประเทศ)

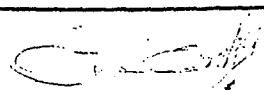
ปรากฏตามเอกสารแนบท้าย

7. คำขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตรนี้แยกจากหรือเกี่ยวข้องกับคำขอเดิม

ผู้ขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตร ขอให้ถือว่าได้ยื่นคำขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตรนี้ ในวันเดียวกับคำขอรับสิทธิบัตร

เลขที่ วันยื่น เพราะคำขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตรนี้แยกจากหรือเกี่ยวข้องกับคำขอเดิมเพราะ  
 คำขอเดิมมีการประดิษฐ์หลายอย่าง  ถูกคัดค้านเนื่องจากผู้ขอไม่มีสิทธิ  ขอเปลี่ยนแปลงประเภทของสิทธิ

หมายเหตุ ในกรณีที่ไมอาจระบุรายละเอียดได้ครบถ้วน ให้จัดทำเป็นเอกสารแนบท้ายแบบพิมพ์นี้โดยระบุหมายเลขกำกับชื่อและหัวข้อที่แสดงรายละเอียด  
 เพิ่มเติมดังกล่าวด้วย

3. การยื่นคำขออนุญาตออกนอกราชการ				
วันยื่นคำขอ	เลขที่คำขอ	ประเภท	สัญลักษณ์จำแนกการ ประดิษฐ์ระหว่างประเทศ	สถานที่ขอ
3.1				
3.2				
3.3				
8.4 <input type="checkbox"/> ผู้ขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตรขอสิทธิให้ผู้อื่นค้าขอนี้ในวันที่ยื่นคำขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตรในต่างประเทศเป็นครั้งแรกโดย <input type="checkbox"/> ได้ยื่นเอกสารหลักฐานพร้อมคำขอนี้ <input type="checkbox"/> ขอยื่นเอกสารหลักฐานหลังจากวันยื่นคำขอนี้				
9. การแสดงการประดิษฐ์หรือการออกแบบผลิตภัณฑ์ผู้ขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตรได้แสดงการประดิษฐ์ที่หน่วยงานของรัฐเป็นผู้จัด				
วันแสดง	วันเปิดงานแสดง	ผู้จัด		
10. การประดิษฐ์เกี่ยวกับจุลชีพ				
10.1 เลขทะเบียนฝากเก็บ		10.2 วันที่ฝากเก็บ	10.3 สถาบันฝากเก็บ/ประเทศ	
11. ผู้ขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตร ขอยื่นเอกสารภาษาต่างประเทศก่อนในวันยื่นคำขอนี้ และจะจัดยื่นคำขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตรนี้ที่จัดทำ เป็นภาษาไทยภายใน 90 วัน นับจากวันยื่นคำขอนี้ โดยขอยื่นเป็นภาษา <input type="checkbox"/> อังกฤษ <input type="checkbox"/> ฝรั่งเศส <input type="checkbox"/> เยอรมัน <input type="checkbox"/> ญี่ปุ่น <input type="checkbox"/> อื่น ๆ				
12. ผู้ขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตรขอให้อธิบดีประกาศโฆษณาคำขอรับสิทธิบัตรหรือจดทะเบียนและประกาศโฆษณาอนุสิทธิบัตรนี้ หลังจากวันที่ <input type="checkbox"/> เดือน พ.ศ. <input type="checkbox"/> ผู้ขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตรขอให้ระบุเขียนหมายเลข ในการประกาศโฆษณา				
13. คำขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตรนี้ประกอบด้วย			14. เอกสารประกอบคำขอ	
ก. แบบพิมพ์คำขอ	3	หน้า	<input checked="" type="checkbox"/> เอกสารแสดงสิทธิในการขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตร	
ข. รายละเอียดการประดิษฐ์ หรือคำพรรณนาแบบผลิตภัณฑ์	8	หน้า	<input type="checkbox"/> หนังสือรับรองการแสดงการประดิษฐ์/การออกแบบ ผลิตภัณฑ์	
ค. ข้อต่อสิทธิ	1	หน้า	<input checked="" type="checkbox"/> หนังสือมอบอำนาจ	
ง. รูปเขียน 4 รูป	4	หน้า	<input type="checkbox"/> เอกสารรายละเอียดเกี่ยวกับจุลชีพ	
จ. ภาพแสดงแบบผลิตภัณฑ์			<input type="checkbox"/> เอกสารการขอรับวันยื่นคำขอในต่างประเทศเป็น วันยื่นคำขอในประเทศไทย	
<input type="checkbox"/> รูปเขียน รูป หน้า			<input type="checkbox"/> เอกสารขอเปลี่ยนแปลงประเภทของสิทธิ	
<input type="checkbox"/> รูปถ่าย รูป หน้า			<input type="checkbox"/> เอกสารอื่น ๆ	
ฉ. บทสรุปการประดิษฐ์	1	หน้า		
ช. ตาราง	1	หน้า		
15. ขาดเจ้าขอรับรองว่า <input type="checkbox"/> การประดิษฐ์นี้ไม่เคยยื่นขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตรมาก่อน <input type="checkbox"/> การประดิษฐ์นี้ได้พัฒนาปรับปรุงมาจาก.....				
16. ลายมือชื่อ ( <input type="checkbox"/> ผู้ขอรับสิทธิบัตร / อนุสิทธิบัตร; <input checked="" type="checkbox"/> ตัวแทน ) <div style="text-align: center;">             (นายราชัย อิศเวสิน)         </div>				

หมายเหตุ บุคคลใดยื่นขอรับสิทธิบัตรการประดิษฐ์หรือการออกแบบผลิตภัณฑ์ หรืออนุสิทธิบัตร โดยการแสดงขอ ความยินเป็นเท็จแก่พนักงานเจ้าหน้าที่  
เพื่อไม่ให้สิ่งสิทธิบัตรหรืออนุสิทธิบัตร ต้องระวางโทษจำคุกไม่เกินหกเดือน



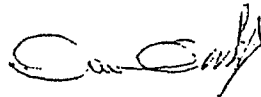
เอกสารแนบท้าย แบบ สป/สพ/อสป/001-ก

คำขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตรการประดิษฐ์

"กรรมวิธีการผลิตทราส-เซรามิก ชนิดเบต้า-แคลเซียมไฮโดรฟอสเฟต  
ไวต่อปฏิกิริยาในร่างกายและสามารถตัดและเจาะได้ด้วยเครื่องจักรกล"

.....

1. รองศาสตราจารย์ จรัสศรี ลอประยูร อยู่เลขที่ 1040 ซอย 34 (การเคหะแห่งชาติ)  
แขวงคลองจั่น เขตบางกะปิ กรุงเทพมหานคร
2. นายชิเกะกิ โมริโมโตะ (MR. SHIGFKI MORIMOTO) PASSPORT เลขที่  
TE6408028 สัญชาติญี่ปุ่น อยู่บ้านเลขที่ 111 มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี  
ถนนมหาวิทยาลัย ตำบลสุรนารี อำเภอเมืองนครราชสีมา จังหวัดนครราชสีมา



(นายราชัย อัครเวศน์)

ตัวแทนสิทธิบัตรเลขที่ 1238

ประวัติผู้วิจัย

## ประวัติคณะผู้วิจัย

- ชื่อ(ภาษาไทย) นาง จรัสศรี ลอประชูร  
(ภาษาอังกฤษ) Mrs. CHARUSSRI LORPRAYOON
- รหัสประจำตัวนักวิจัยแห่งชาติ 35-10-0036
- ตำแหน่งปัจจุบัน รองศาสตราจารย์  
สาขาวิชาวิศวกรรมเซรามิก สำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์
- หน่วยงานที่อยู่ติดต่อได้พร้อมโทรศัพท์และโทรสาร  
สาขาวิชาวิศวกรรมเซรามิก สำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์  
โทรศัพท์ : (044) 224473 , 224218  
โทรสาร : (044) 224165  
E-mail : char@ccs.sut.ac.th

## 5.ประวัติการศึกษา

สถาบัน	สาขาวิชา	ปริญญา	ระหว่างปี
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย	Chemical tech. (Ceramic tech.)	วทบ. (เกียรตินิยมอันดับ 2 )	2503-2508
Nagoya International Training Center , JAPAN	Ceramic Engineering	Certification	2508-2509
Bouwcentrum, Rotterdam, Natherlands	Industrial Quality Instructor	Diploma	2510-2511
Mino Yogyo Technical Laboratory, JAPAN	Refractory	Certification	2515-2516
Pennsylvania State University, U.S.A.	Ceramic Science	M.S.	2518-2520
New York State, College of Ceramics at Alfred University, U.S.A.	Ceramics	Ph.D.	2520-2524

6. สาขาวิชาการที่มีความชำนาญพิเศษ

Ceramic : Hydroxyapatite และ Ferrite

Synthesis

Characterization

Fabrication into dense and porous texture

7. ประสบการณ์ที่เกี่ยวข้องกับการบริหารงานวิจัย

เป็นหัวหน้าโครงการวิจัยที่ได้รับทุนต่าง ๆ ดังนี้

<u>หน่วยงาน/องค์กร</u>	<u>จากปี-ถึงปี</u>	<u>ชื่อผลงานวิจัย</u>
รัชดาภิเษกสมโภช จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย	2526-2527	การเปลี่ยนแปลง โครงสร้างกระดูกสัตว์ที่ อุณหภูมิสูง
รัชดาภิเษกสมโภช จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย	2529-2530	การทำกระดูกเทียมชนิดที่มีความหนาแน่นสูงจากกระดูกสัตว์
Science and Technology Development Board (STDB) กระทรวงวิทยาศาสตร์ฯ	2530-2534	Development of Ferrite Products for Radio and Television Appliances
ทุนวิจัยศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ (MTEC) กระทรวงวิทยาศาสตร์ฯ	2531-2533	วัสดุทางการแพทย์และทันตแพทย์ : ไฮดรอกซีเอปาทาइट
รัชดาภิเษกสมโภช จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย	2534-2535	ศึกษากระบวนการขึ้นรูปแกนแม่เหล็กชนิดดีฟลักชัน โยค และคุณสมบัติ
ทุนวิจัยศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ (MTEC) กระทรวงวิทยาศาสตร์ฯ	2536-2538	การปรับปรุงสมบัติทางกลของไฮดรอกซีเอปาทาइटจากกระดูกวัวและผลกระทบจากการฝังวัสดุนี้ในสัตว์ทดลอง
ทุนประสบการณ์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย	2527-2538	สำหรับการวิจัยต่าง ๆ ของนิสิตปริญญาตรี ประมาณ 15 เรื่อง
งานวิจัยบัณฑิตศึกษา จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย	2530-2540	ประมาณ 10 เรื่อง
ทุนวิจัยศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ (MTEC) กระทรวงวิทยาศาสตร์	2541-2543	การพัฒนากระบวนการผลิตไฮดรอกซีเอปาทาइटจากกระดูกวัว/ควาย ระยะที่ 1 : การผลิตไฮดรอกซีเอปาทาइटชนิดรูปพรุนและสารในเครือ

ผลงานทางวิชาการ (Publication)

รายชื่อสิ่งตีพิมพ์เกี่ยวกับงานวิจัยที่สำคัญ ๆ

1. Sombuthawee, C., Bonsall, S.B. and Hummel F.A. "Phase Equilibria in the System ZnS-MnS, ZnS-CuInS<sub>2</sub> and MnS-CuInS<sub>2</sub>", J.Solid State Chem. 25, 391-99, 1978.
2. Sombuthawee, C.and Hummel F.A., "Subsolidus Equilibria in the System ZnS-MnS-CuInS<sub>2</sub>", J.Solid State Chem. 30, 125-28,(1979).
3. Sombuthawee, C., Monroe, E.A., "Synthesis of Calcium Fluorapatite Using Ionic Exchange Reactions", J.Dent.Rec. 60 Special Issue A, 346, 1981.

4. Sombuthawee, C., Monroe, E.A. and Rausch J.P., "Strengthening of Calcium Hydroxyapatite by Ion Exchange", *Biomater.Med. Devices and Artif Org.* 9(4) 244-5, 1981 and in Biomedical Engineering I. Recent Development Edited by Subrata Saha, 16-19, Pergamon Press. New York, 1982.
  
5. Lorprayoon, C., "Phases of Cattle Bones at Elevated Temperatures", *J.Sci.Soc.Thailand* 12, 159-170, 1986.
  
6. Sombuthawee, C. : "Syntheses of Calcium Hydroxyapatite and Tricalcium Phosphate From Bone Ash" in Ionic Polymers, Ordered Polymers for High Performance Materials, Biomaterials, p.p 329-336. Ed Masao Doyama, Shigeyaki Somiya and Robert P.H. Chang, MRS. Materials Research Society, Pittsburgh, Pennsylvania 1989.
  
7. Jirasupanun, U., Thongnoi, P., Jinawath, S. and Lorprayoon, C. "Comparative Study of Hydroxyapatite from Different Origins" First International Symposium on Apatite, July 16-17, 1991, Japan, and in Apatite Vol. 1 ed. by H.Aoki, M Akao, N.Nagai and T.Tsuji Japanese Association of Apatite Science 1992.
  
8. Itiravivong, P.; Lorprayoon, C.; Suketch, A.; and Ruruxsiriorn, S.: A Comparative Study and Clinical Application of Hydroxyapatite from Different Origins, 5th International Symposium on Bioceramics in Medicine, November 1992, Japan and in Bioceramics 5, p.p 157-164, 1992.
  
9. Charussri Lorprayoon, "Sintering of Hydroxyapatite Derived from Cattle bone" in Proceeding of Internaitonal Union of Material Research Society International Conference in Asia p.p 116-120, 1993.
  
10. Wongpichedchai, S. and Lorprayoon, C. "The Use of Natural coral and Cattle Bone Hydroxyapatite Eyeball Prosthesis in Socket Reconstruction." International College of Surgeons Thailand Proceeding. Asia Hotel Bangkok, 36 November 1994.
  
11. Lorprayoon, C. "A Not-Well Crystallized Hydroxyapatite Ceramic". Second International Symposium on Apatite in Tokyo July 3-7, 1995, Japan., and in Proceedings of Second International Symposium on Apatite Vol.2 1997 p.p 37-40, ed. by T. Umegaki, H.Momma, N.Akao, A.Ito, M.Ohgaki, and S.Nakamura, Japanese Association of Apatite Science 1997.
  
12. Lorprayoon, C. "Calcium Phosphate Glass-coated Hydroxyapatite". in Biomedical Materials Research in the Far East (III) p.p. 30-31, edited by Xingdong Zhang and Yoshito Ikada. Kobunshi Kankokai, Kyoto, Japan, 1997.

13. Jentavorn D., S.Srinoikhao, J.Sukontasawath and C. Lorprayoon, "Korat Special Clay", Symposium on Mineral, Energy and Water Resources of Thailand Toward the Year 2000, 28-29 October 1999 ed. By Chaiyudh Khantaprab and Sonya Sarapirome, Dept. Geology, Chulalongkorn University pp. 448-453, 1999.
  
14. Dujreutai Pongkao, Charussi Lorprayoon and Reinhard Conradt, "*Dissolution/Precipitation Behavior of Hydroxyapatites Prepared From Cattle Bone Ash.*" *Bioceramics* Vol.12 ed. H.Ohgushi, G.W. Hasting and T. Yoshikawa (Proceedings of 12<sup>th</sup> Int. Symp. on Ceramic in Medicine, Nara Japan, Oct. 1999 World Scientific Publishing Co. Ptc. Ltd. pp. 357-360, 1999.
  
15. Supanee Pathumarak, Charussri Lorprayoon, and Weenusarin Intiya, "Preparation and Characterization of Porous Hydroxyapatite from Bovine Bone Used as Bone Substitute Materials " p.308 in 26<sup>th</sup> Congress on Science and Technology of Thailand Bangkok, 2000.

1. ชื่อ(ภาษาไทย) นาย ชิเกะกิ โมริโมโตะ  
(ภาษาอังกฤษ) Mr. Shigeki Morimoto

2. รหัสประจำตัวนักวิจัยแห่งชาติ

3. ตำแหน่งปัจจุบัน อาจารย์ สาขาวิชาวิศวกรรมเซรามิก สำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์

4. หน่วยงานที่อยู่ติดต่อได้พร้อมโทรศัพท์และโทรสาร  
สาขาวิชาวิศวกรรมเซรามิก สำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์  
โทรศัพท์ : (044) 224475  
โทรสาร : (044) 224165  
E-mail : Shigeki@ccs.sut.ac.th

5. ประวัติการศึกษา

Ph.D. Tokyo University (JAPAN) July, 1991

6. สาขาวิชาการที่มีความชำนาญพิเศษ

Glass Technology, Glass Science, Inorganic Chemistry, Material Science

7. ประสบการณ์ที่เกี่ยวข้องกับการบริหารงานวิจัย

1980-1982 UCLA (J.D. Mackenzic Lab.)

หัวหน้าโครงการวิจัยต่าง ๆ

1. Research on Photochromic Glass ; Finish  
• Administrator, Principal Researcher
2. Research & Development on Porous Glass ; Finish  
• Administrator, Principal Researcher
3. Research & Development on Glass disc (Ion exchange) ; Finish  
• Administrator, Principal Researcher
4. Research & Development on Glass-Ceramics ; Finish  
• Administrator, Principal Researcher
5. Development of Colored Glass ; Finish  
• Administrator, Principal Researcher
6. Development of Mirror Production ; Finish  
• Administrator, Principal Researcher

ผลงานวิชาการ (Publication) ดูเอกสารแนบ

## List of Publication

Shigeki Morimoto

1. "Composition dependence of Photochromic properties"  
Shigeki Morimoto, Michiharu Mishima  
Yogyo-Kyokai-Shi, **88**[8] 453-59(1980).
2. "Composition dependence of photochromic properties in alumino-borosilicate glasses containing silver halide"  
Shigeki Morimoto, Michiharu Mishima  
Yogyo-Kyokai-Shi, **88**[9] 554-59(1980).
3. "Influence of various oxides on the photochromic properties of alumino-borosilicate glasses containing silver halide"  
Shigeki Morimoto, Michiharu Mishima  
Yogyo-Kyokai-Shi, **88**[10]642-43(1980).
4. "On the composition of silver halide photochromic glass: Extremely slow-fading glass"  
Shigeki Morimoto, Michiharu Mishima  
Yogyo-Kyokai-Shi, **89**[2]85-89(1981).
5. "Photochromism of alumino-borophosphate glasses containing silver halides"  
Shigeki Morimoto, Michiharu Mishima  
Yogyo-Kyokai-Shi, **89**[3]129-34(1981).
6. "Effect of composition on darkening and fading characteristics of silver halide photochromic glass"  
Shigeki Morimoto, Michiharu Mishima  
J. Non-Cryst. Solids, **42**, 231-38(1980).
7. "Melting point depression and phase transformation of  $\text{KNO}_3$  crystal impregnated into porous glass"  
Shigeki Morimoto, J. D. Mackenzie  
Yogyo-Kyokai-Shi, **92**[6]341-45(1984).
8. "Ionic conductivity of  $\text{Na}_2\text{O-ZrO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$  system glass ceramics"  
Shigeki Morimoto  
J. Ceram. Soc. Japan, **97**[10]1097-103(1989).
9. "Preparation of porous glass ceramics in the system  $\text{SiO}_2\text{-AlPO}_4$ "  
Shigeki Morimoto  
J. Ceram. Soc. Japan, **98**[9]1029-33(1990).
10. "Phase separation of  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-RO-R}_2\text{O}$  glasses"  
Shigeki Morimoto  
J. Ceram. Soc. Japan, **98**[10]1093-96(1990).
11. "Cracking of porous glass during leaching"  
Shigeki Morimoto, J. D. Mackenzie  
J. Ceram. Soc. Japan, **98**[11]1206-09(1990)



12. "Preparation of chemically durable porous glasses"  
Shigeki Morimoto  
J. Ceram. Soc. Japan, **98**[12]1291-95(1990).
13. "Glass in the amenity"  
Hiroshi Nakashima, Shigeki Morimoto  
Ceramics, **28**[4]392-96(1993).
14. "Effects of SiO<sub>2</sub> substitution on the structure and properties of low  
-melting phosphate glass"  
H. Tabuchi, N. Kuriyama, S. Morimoto  
J. Ceram. Soc. Japan, **102**[3]221-224(1994).
15. "Effect of TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> and P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> on the crystallization of SiO<sub>2</sub>  
-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-CaO-Na<sub>2</sub>O glass system"  
Shigeki Morimoto, Nobuya Kuriyama  
J. Ceram. Soc. Japan, **104**[5]466-468(1996).