

ผลของการเติมอนุภาคไฮดรอกซีอะพาไทต์ต่อสมบัติของซีเมนต์กระดูกประเภทแคลเซียมฟอสเฟต



นางสาวณัฐกานต์ โกษาจันทร์

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

CHULALONGKORN UNIVERSITY

บทคัดย่อและแฟ้มข้อมูลฉบับเต็มของวิทยานิพนธ์ตั้งแต่ปีการศึกษา 2554 ที่ให้บริการในคลังปัญญาจุฬาฯ (CUIR)

เป็นแฟ้มข้อมูลของนิสิตเจ้าของวิทยานิพนธ์ ที่ส่งผ่านทางบัณฑิตวิทยาลัย

The abstract and full text of theses from the academic year 2011 in Chulalongkorn University Intellectual Repository (CUIR) are the thesis authors' files submitted through the University Graduate School.

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรดุษฎีบัณฑิต

สาขาวิชาวัสดุศาสตร์ ภาควิชาวัสดุศาสตร์

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2557

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

EFFECTS OF HYDROXYAPATITE ADDITIONS ON PROPERTIES OF
CALCIUM PHOSPHATE BONE CEMENT

Miss Nudthakarn Kosachan



A Dissertation Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Doctor of Philosophy Program in Materials Science

Department of Materials Science

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic Year 2014

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์	ผลของการเติมอนุภาคไฮดรอกซีอะพาไทต์ต่อสมบัติของซีเมนต์กระดูกประเภทแคลเซียมฟอสเฟต
โดย	นางสาวณัฐกานต์ โกษาจันทร์
สาขาวิชา	วัสดุศาสตร์
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ศิริธันว์ เจียมศิริเลิศ
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม	รองศาสตราจารย์ ดร.สุพัตรา จินาวัฒน์ ดร.อังคณา เจริญวรลักษณ์

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้บัณฑิตวิทยาลัยรับเป็นส่วหนึ่งของ
การศึกษาตามหลักสูตรปริญญาคุษมีบัณฑิต

.....คณบดีคณะวิทยาศาสตร์
(ศาสตราจารย์ ดร.สุพจน์ ทารหนองบัว)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

.....ประธานกรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.พรนภา สุจริตรกุล)

.....อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ศิริธันว์ เจียมศิริเลิศ)

.....อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม
(รองศาสตราจารย์ ดร.สุพัตรา จินาวัฒน์)

.....อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม
(ดร.อังคณา เจริญวรลักษณ์)

.....กรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.นิตานถ ไตรผล)

.....กรรมการ
(ดร.สุจาริณี สิ้นไชย)

.....กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย
(รองศาสตราจารย์ ดร.เข็มชัย เหมะจันทร์)

ณัฐกานต์ โกษาจันทร์ : ผลของการเติมอนุภาคไฮดรอกซีอะพาไทต์ต่อสมบัติของซีเมนต์กระดูกประเภทแคลเซียมฟอสเฟต (EFFECTS OF HYDROXYAPATITE ADDITIONS ON PROPERTIES OF CALCIUM PHOSPHATE BONE CEMENT) อ.ที่ปริกษาวิทยานิพนธ์หลัก: ผศ. ดร.ศิริธันว์ เจียมศิริเลิศ, อ.ที่ปริกษาวิทยานิพนธ์ร่วม: รศ. ดร.สุพัตรา จินาวัฒน์, ดร.อังคณา เจริญวรลักษณ์, 129 หน้า.

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาผลของการเติมอนุภาคไฮดรอกซีอะพาไทต์ต่อสมบัติของซีเมนต์กระดูกประเภทแคลเซียมฟอสเฟตเพื่อใช้เป็นวัสดุทดแทนกระดูก ซึ่งขั้นตอนในการศึกษานี้ประกอบด้วย

(1) การสังเคราะห์อนุภาคของไฮดรอกซีอะพาไทต์สำหรับใช้เป็นตัวเร่งการก่อตัว ด้วยวิธีเมคาโนเคมีคอล และศึกษาผลของการใช้ตัวกลางที่เป็นเอทานอลเปรียบเทียบกับตัวกลางที่เป็นน้ำ เมื่อใช้ความเร็วรอบ 200 400 และ 600 รอบต่อนาที เป็นเวลานาน 15-180 นาที จากการศึกษาพบว่าอนุภาคที่ได้จากการบดโดยใช้ตัวกลางที่เป็นเอทานอลมีแนวโน้มที่จะลดลงเมื่อเพิ่มความเร็วรอบหรือเวลาในการบดโดยไม่มีผลต่อการเปลี่ยนเฟส ซึ่งแตกต่างจากการใช้ตัวกลางที่เป็นน้ำ เมื่อเพิ่มความเร็วรอบหรือเวลาในการบดมีผลทำให้เกิดการเปลี่ยนทั้งเฟสและรูปร่างของอนุภาค โดยขนาดอนุภาคจะใหญ่ขึ้นเมื่อเพิ่มความเร็วรอบหรือเวลาในการบด เนื่องจากเกิดปฏิกิริยาเมคาโนเคมีคอลส่งผลให้แคลเซียมฟอสเฟตไฮดรอกไซด์กับแคลเซียมคาร์บอเนตซึ่งเป็นสารตั้งต้นเปลี่ยนเฟสเป็นไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่มีความเป็นผลึกต่ำ มีรูปร่างเป็นแผ่นและทรงกลมขนาดเล็กเกาะกันเป็นกลุ่ม เมื่อนำไปเผาแคลไซต์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส อนุภาคของไฮดรอกซีอะพาไทต์จะมีความเป็นผลึกมากขึ้นและเปลี่ยนรูปร่างฐานเป็นทรงกลม โดยมีขนาดประมาณ 50-300 นาโนเมตร ขนาดผลึกประมาณ 443 นาโนเมตร

(2) เตรียมซีเมนต์จากการผสมแคลเซียมฟอสเฟตไฮดรอกไซด์กับแคลเซียมคาร์บอเนต ตลอดจนศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการก่อตัวของซีเมนต์ (สารเพื่อช่วยเร่งการก่อตัว อัตราส่วนของผงซีเมนต์ต่อของเหลวที่เหมาะสม) จากการทดลองพบว่า การเติมโซเดียมไฮดรอกไซด์มีผลต่อการก่อตัวของผงซีเมนต์นี้มากที่สุด เมื่อเพิ่มความเข้มข้นมากขึ้นจะทำให้เวลาในการก่อตัวลดลงจากที่ไม่ก่อตัวเป็นใช้เวลาในการก่อตัวเท่ากับ 5.0 นาที เมื่อผสมกับโซเดียมไฮดรอกไซด์ 30 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก โดยไม่มีผลต่อการเปลี่ยนเฟส

(3) ศึกษาผลของการเติมอนุภาคของไฮดรอกซีอะพาไทต์ต่อสมบัติของแคลเซียมฟอสเฟตซีเมนต์ เมื่อเติมอนุภาคของไฮดรอกซีอะพาไทต์ในอัตราส่วนต่างๆ กันตั้งแต่ 5-30 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักในซีเมนต์ที่ได้จากการผสมผงแคลเซียมฟอสเฟตไฮดรอกไซด์กับแคลเซียมคาร์บอเนต และโซเดียมไฮดรอกไซด์ 30 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก จากการทดลองพบว่า การเติมอนุภาคของไฮดรอกซีอะพาไทต์ช่วยลดเวลาในการก่อตัวจาก 5.0 นาที เป็น 4 นาที ความแข็งแรงเชิงกดเท่ากับ 7 เมกะปาสคาล เมื่อเติมอนุภาคของไฮดรอกซีอะพาไทต์ 20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก นอกจากนี้การเกิดปฏิกิริยาในการก่อตัวของซีเมนต์นี้ยังก่อให้เกิดความร้อนน้อยมากเมื่อทดสอบด้วยเทคนิคทางความร้อน (DSC)

ผลการศึกษาแสดงให้เห็นว่าการเติมอนุภาคของไฮดรอกซีอะพาไทต์สามารถช่วยลดเวลาในการก่อตัว และเพิ่มความแข็งแรงเชิงกด สามารถนำไปใช้เป็นวัสดุทดแทนกระดูก

ภาควิชา วัสดุศาสตร์

สาขาวิชา วัสดุศาสตร์

ปีการศึกษา 2557

ลายมือชื่อนิสิต

ลายมือชื่อ อ.ที่ปริกษาหลัก

ลายมือชื่อ อ.ที่ปริกษาร่วม

ลายมือชื่อ อ.ที่ปริกษาร่วม

5273810623 : MAJOR MATERIALS SCIENCE

KEYWORDS: HYDROXYAPATITE / CALCIUM PHOSPHATE BONE CEMENT / BONE REPLACEMENT APPLICATION

NUDTHAKARN KOSACHAN: EFFECTS OF HYDROXYAPATITE ADDITIONS ON PROPERTIES OF CALCIUM PHOSPHATE BONE CEMENT. ADVISOR: ASST. PROF. SIRITHAN JIEMSIRILERS, Ph.D., CO-ADVISOR: ASSOC. PROF. SUPATRA JINAWATH, Ph.D., ANGKHANA JAROENWORALUCK, Ph.D., 129 pp.

The aim of this work was to study the effect of hydroxyapatite (HA) particle additions on properties of calcium phosphate cement to be used as a bone replacement material. The experiment consists of three major steps.

The first step of studying is synthesis of HA powder using a mixture of dicalcium hydrogen phosphate dihydrate ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) and calcium carbonate (CaCO_3) via a mechanochemical method. The aim of this work was to study the effect of solution system, rotation speed and duration time on the final products. The result shows that the milling conditions have not effected on phase transformation of $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and CaCO_3 mixture in ethanol system. But, HA having low crystalline structure can be obtained in the water system at the same experimental conditions. Uncalcined powder agglomerates as spherical and plate-like structures. After calcination at 800°C , the calcined powder (HA; W400_180) has a crystalline size 443 nm and a spherical morphology of 50-300 nm.

The second step is preparation and study of the effects of powder to liquid ratio and acid-base hardening accelerator on properties of calcium phosphate cement. The results show that Na_2HPO_4 had a significant effect on setting time. The setting time decreased with increasing Na_2HPO_4 and the shortest setting time in this study was 5 min at 30 wt.% Na_2HPO_4 . Although, the amount of Na_2HPO_4 has a significant effect on setting time, but it has not affected on the phase transformation of the cement.

The final step is study of the effect of HA particle additions on properties of calcium phosphate cement. $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mixed with CaCO_3 and 30 wt.% Na_2HPO_4 is used as calcium phosphate based cement. Addition of HA powder to cement base results that exhibited good setting times. The shortest setting time is approximately 4 min and compressive strength is 7 MPa at 20wt.% HA additions. This study shows that calcium phosphate cement with HA particle additions can be used as the bone cement in medical applications.

Department: Materials Science

Field of Study: Materials Science

Academic Year: 2014

Student's Signature

Advisor's Signature

Co-Advisor's Signature

Co-Advisor's Signature

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์เล่มนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี เนื่องจากผู้วิจัยได้รับความช่วยเหลือเป็นอย่างดี ทั้งด้านวิชาการและการดำเนินงานวิจัยจากบุคคลและกลุ่มบุคคลหลายๆ ฝ่าย โดยเฉพาะอาจารย์ที่ปรึกษา ผศ.ดร. ศิริธันว์ เจียมศิริเลิศ อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม รศ.ดร. สุพัตรา จินาวัดน์ และ ดร.อังคณา เจริญวรลักษณ์ ที่ให้โอกาสทางการศึกษา ให้คำแนะนำปรึกษา ช่วยแก้ปัญหาและติดตามความก้าวหน้า รวมทั้งช่วยตรวจทาน แก้ไขวิทยานิพนธ์เล่มนี้ นอกจากนี้ผู้วิจัยขอขอบคุณ ศ.ดร. รอน สตีเวนส์ จากมหาวิทยาลัยบาช ประเทศอังกฤษ สำหรับความช่วยเหลือ ข้อเสนอแนะและตรวจทานบทความทางวิชาการเพื่อตีพิมพ์ในวารสารวิชาการระดับนานาชาติ

ผู้วิจัยขอขอบคุณศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ สำหรับค่าใช้จ่ายสำหรับการวิจัยและการวิเคราะห์ภายใต้โครงการ การนำกลับมาใช้ทดแทนวัสดุในกระบวนการขึ้นรูป HA/TCP/Glass (MT-B-52-CER-07-238-I) และศูนย์ความเป็นเลิศด้านเทคโนโลยีปิโตรเคมีและวัสดุ สำหรับการสนับสนุนด้านทุนการศึกษาและการวิจัย ขอขอบคุณเจ้าหน้าที่ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติทุกท่านที่ให้ความช่วยเหลือในการใช้เครื่องมือวิเคราะห์ทดสอบ และอภิปรายผลการทดสอบ และขอขอบคุณเพื่อนร่วมงานที่ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติทุกท่านที่ให้การสนับสนุน ให้กำลังใจและความช่วยเหลือตลอดมา

สุดท้ายขอกราบขอบพระคุณบิดา มารดา ผู้ให้ชีวิต ให้กำลังใจ และคอยสนับสนุนช่วยเหลือผู้วิจัยเสมอมา คุณค่าและประโยชน์อันเกิดจากวิทยานิพนธ์เล่มนี้ ผู้วิจัยขอมอบบูชาพระคุณบิดา มารดา ตลอดจนผู้มีพระคุณทุกท่านที่มีส่วนร่วมในการช่วยเหลือและขออน้อมบูชาท่านบูรพาจารย์ทุกท่านที่ได้ประสิทธิ์ประสาทวิชาความรู้ และถ่ายทอดประสบการณ์ที่ดีให้แก่ผู้วิจัยตลอดมา

สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ฅ
สารบัญรูปภาพ.....	ฉ
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ที่มาและความสำคัญ.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ในการวิจัย.....	11
1.3 วิธีการดำเนินการวิจัย.....	11
1.4 ประโยชน์ที่จะได้รับจากงานวิจัย.....	13
บทที่ 2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	14
2.1 ซีเมนต์กระดูก (Bone cement).....	14
2.2 ซีเมนต์กระดูกจากวัสดุพอลิเมอร์ (Polymeric bone cement).....	16
2.3 ซีเมนต์กระดูกจากวัสดุเซรามิกส์ (Ceramics bone cement).....	17
2.3.1 ซีเมนต์กระดูกประเภทแคลเซียมซัลเฟต (Calcium sulphate cement).....	17
2.3.2 ซีเมนต์กระดูกประเภทแคลเซียมซิลิเกต (Calcium silicate cement).....	18
2.3.3 ซีเมนต์กระดูกประเภทแคลเซียมฟอสเฟต (Calcium phosphate cement).....	19
2.4 ชนิดของซีเมนต์กระดูกประเภทแคลเซียมฟอสเฟต.....	20
2.4.1 ซีเมนต์กระดูกบรูไซต์ (Brushite cement).....	20
2.4.2 ซีเมนต์กระดูกอะพาไทต์ (Apatite cement).....	24
2.5 ส่วนประกอบและโครงสร้างผลึกของซีเมนต์กระดูกประเภทแคลเซียมฟอสเฟต.....	25

2.7 การปรับปรุงสมบัติของซีเมนต์กระดูกประเภทแคลเซียมฟอสเฟต	28
2.8 การสังเคราะห์แคลเซียมฟอสเฟตกับซีเมนต์กระดูกประเภทแคลเซียมฟอสเฟต.....	29
2.8.1 วิธีการสังเคราะห์แบบการตกตะกอน (Precipitation method).....	29
2.8.2 วิธีการสังเคราะห์แบบโซลเจล (Sol-gel method).....	32
2.8.3 วิธีการสังเคราะห์แบบไฮโดรหรือโซลโวเทอร์มอล (Hydro or Solvothermal method).....	34
2.8.4 วิธีการสังเคราะห์แบบเมคานอเคมีคอล (Mechanochemical method).....	35
บทที่ 3 วิธีดำเนินการ.....	38
3.1 วิธีการทดลอง.....	38
3.1.1 สารตั้งต้น.....	38
3.1.2 การสังเคราะห์อนุภาคไฮดรอกซีอะพาไทต์.....	39
3.1.3 สมบัติการก่อตัวเป็นซีเมนต์ของสารตั้งต้นในกลุ่มของแคลเซียมฟอสเฟต	41
3.1.4 การเติมอนุภาคของไฮดรอกซีอะพาไทต์ในแคลเซียมฟอสเฟตซีเมนต์	41
3.2 การวิเคราะห์/ทดสอบ.....	44
3.2.1 วิเคราะห์ขนาดและการกระจายตัวของอนุภาคโดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของแสง เลเซอร์ (Laser light scattering)	44
3.2.2 วิเคราะห์โครงสร้างผลึกของสารตั้งต้นและการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกด้วย เอกซเรย์ดิฟแฟร็กโทสโคปี (X-ray diffractroscopy)	44
3.2.3 วิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงหมู่ฟังก์ชันด้วยฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรด สเปกโทรสโกปี (Fourier transform infrared spectroscopy)	45
3.2.4 ตรวจสอบการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบ ส่องกราด (Scanning electron microscopy).....	45
3.2.5 ทดสอบเวลาที่ใช้ในการก่อตัวของแคลเซียมฟอสเฟตซีเมนต์ด้วยอุปกรณ์ไวแคต (Vicat apparatus).....	46

3.2.6 ตรวจสอบการเปลี่ยนแปลงค่าทางความร้อนด้วยดิฟเฟอเรนเชียล สแกนนิ่ง แคลอริมิเตอร์ (Differential scanning calorimeter).....	47
3.2.7 ทดสอบความแข็งแรงเชิงอัดด้วยเครื่องทดสอบสมบัติเชิงกล (Compressive strength machine).....	47
3.2.8 การวิเคราะห์ค่าทางสถิติ (Statistical analysis)	48
บทที่ 4 ผลและการวิเคราะห์ผลการทดลอง.....	49
4.1 ผลและการวิเคราะห์สารตั้งต้น	49
4.2 ผลการสังเคราะห์อนุภาคของไฮดรอกซีอะพาไทต์	52
4.2.1 ผลการเปลี่ยนแปลงเฟสและโครงสร้างผลึก.....	55
4.2.2 ผลการเปลี่ยนแปลงหมู่ฟังก์ชัน	70
4.2.3 ผลการวัดขนาดและการกระจายขนาดอนุภาค.....	75
4.2.4 โครงสร้างจุลภาคและรูปสัณฐาน	79
4.3 ผลการเตรียมและวิเคราะห์ผลซีเมนต์กระดูกประเภทแคลเซียมฟอสเฟตจากไดแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮเดรตและแคลเซียมคาร์บอเนต	84
4.3.1 ผลการวัดเวลาในการก่อตัวของซีเมนต์กระดูกประเภทแคลเซียมฟอสเฟต	86
4.3.2 ผลการเปลี่ยนแปลงเฟสหลังการก่อตัวของซีเมนต์กระดูกประเภทแคลเซียมฟอสเฟต.....	88
4.3.3 การเปลี่ยนแปลงหมู่ฟังก์ชันหลังการก่อตัวของซีเมนต์กระดูกประเภทแคลเซียมฟอสเฟต.....	91
4.3.4 ผลการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างจุลภาคหลังการก่อตัวของซีเมนต์กระดูกประเภทแคลเซียมฟอสเฟต.....	93
4.3.5 ผลของไดโซเดียมไฮดรเจนฟอสเฟตต่อเวลาในการก่อตัวของซีเมนต์กระดูกประเภทแคลเซียมฟอสเฟต	95
4.4 ผลของการเติมอนุภาคของไฮดรอกซีอะพาไทต์ต่อสมบัติของซีเมนต์กระดูกประเภทแคลเซียมฟอสเฟต	100

บทที่ 5 สรุปผลและข้อเสนอแนะ	117
5.1 การวิเคราะห์สารตั้งต้น	117
5.2 การสังเคราะห์อนุภาคของไฮดรอกซีอะพาไทต์.....	117
5.3 แคลเซียมฟอสเฟตซีเมนต์ จากไดแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮเดรตกับแคลเซียมคาร์บอเนต.....	118
5.4 ผลของการเติมอนุภาคของไฮดรอกซีอะพาไทต์ต่อสมบัติของซีเมนต์กระดูกประเภท แคลเซียมฟอสเฟต	119
5.5 ข้อเสนอแนะ	119
รายการอ้างอิง	120
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์	129



สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 1. 1 สมบัติเชิงกายภาพของกระดูก	2
ตารางที่ 1. 2 ส่วนประกอบกระดูก.....	3
ตารางที่ 1. 3 ส่วนประกอบและปริมาณของสารอนินทรีย์ในเนื้อเยื่อส่วนต่างๆ ของมนุษย์	5
ตารางที่ 1. 4 สมบัติและตำแหน่งที่สามารถพบแคลเซียมฟอสเฟตในสิ่งมีชีวิต	6
ตารางที่ 1. 5 การประยุกต์ใช้สารประกอบแคลเซียมฟอสเฟตในฐานะเป็นวัสดุทางการแพทย์	8
ตารางที่ 2. 1 แสดงสมบัติของแคลเซียมฟอสเฟต	23
ตารางที่ 4. 1 เงื่อนไขในการสังเคราะห์และขนาดอนุภาคหลังการบดในเอทานอลเมื่อ กำหนดให้ความเร็วรอบและเวลาต่างกัน	54
ตารางที่ 4. 2 ขนาดผลึกของแคลเซียมคาร์บอเนตและไดแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮเดรตหลัง บดในตัวกลางที่เป็นเอทานอล	60
ตารางที่ 4. 3 ขนาดผลึกของไดแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮเดรตและแคลเซียมคาร์บอเนตหลัง บดในตัวกลางที่เป็นน้ำ	61
ตารางที่ 4. 4 ผลของไดโซเดียมไฮโดรเจนฟอสเฟต (Na_2HPO_4) และโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) ต่อเวลาในการก่อตัวของซีเมนต์กระดูกประเภทแคลเซียมฟอสเฟต	87
ตารางที่ 4. 5 เวลาในการก่อตัวและความแข็งแรงเชิงอัดของแคลเซียมฟอสเฟตซีเมนต์เมื่อ เพิ่มอัตราส่วนไดโซเดียมไฮโดรเจนฟอสเฟต	96
ตารางที่ 4. 6 เวลาในการก่อตัวและความแข็งแรงเชิงกดของแคลเซียมฟอสเฟตซีเมนต์เมื่อ เติมอนุภาคไฮดรอกซีอะพาไทต์ ในปริมาณ 5-30 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก	106

สารบัญรูปร่างภาพ

หน้า

รูปที่ 1.1 โครงสร้างและส่วนประกอบของกระดูก	1
รูปที่ 1.2 โครงสร้างผลึกของเถ้ากระดูกเมื่อวิเคราะห์ด้วยเอกซเรย์ดิฟแฟร็กโทรส์โคปี	6
รูปที่ 1.3 แสดงการใช้ซีเมนต์สำหรับยึดติดวัสดุทดแทนที่ทำจากโลหะกับกระดูก.....	9
รูปที่ 1.4 แผนภาพเวลาในการก่อตัวกับการใช้งานของแคลเซียมฟอสเฟต ซีเมนต์ (CT – เวลาที่เริ่มมีการเกาะกัน; I – เวลาที่ใช้ในการก่อตัวเริ่มต้น; F – เวลาที่ใช้ในการก่อตัวสุดท้าย).....	10
รูปที่ 2.1 การเกิดความร้อนจากปฏิกิริยาระหว่างปูนซีเมนต์กับน้ำ.....	15
รูปที่ 2.2 เฟสไดอะแกรมความสามารถในการละลายของสารประกอบแคลเซียมฟอสเฟต.....	22
รูปที่ 2.3 ลักษณะกราฟแคลอริมิเตอร์แสดงอัตราการคายความร้อนต่อเวลาของแคลเซียมฟอสเฟตซีเมนต์	27
รูปที่ 2.4 ตัวอย่างขั้นตอนการสังเคราะห์อนุภาคระดับนาโนเมตรของไฮดรอกซีอะพาไทต์ด้วยวิธีการตกตะกอน	31
รูปที่ 3.1 ขั้นตอนการทดลองเพื่อศึกษาผลของการเติมอนุภาคไฮดรอกซีอะพาไทต์ต่อสมบัติของซีเมนต์ประเภทแคลเซียมฟอสเฟต	40
รูปที่ 3.2 แผนผังขั้นตอนการทดลองและวิเคราะห์ผลการสังเคราะห์ผงไฮดรอกซีอะพาไทต์ด้วยวิธีเมคคาโนเคมีคอล	42
รูปที่ 3.3 แผนผังขั้นตอนการทดลองและวิเคราะห์/ทดสอบซีเมนต์กระดูกประเภทแคลเซียมฟอสเฟต.....	43
รูปที่ 4.1 โครงสร้างผลึกของไดแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮเดรตและแคลเซียมคาร์บอเนต; (C=CaCO ₃ , D=CaHPO ₄ ·2H ₂ O, A=CaHPO ₄).....	49
รูปที่ 4.2 หมู่ฟังก์ชันของไดแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮเดรตและแคลเซียมคาร์บอเนต.....	50
รูปที่ 4.3 กราฟการกระจายขนาดของสารตั้งต้น (a) ไดแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮเดรต และ (b) แคลเซียมคาร์บอเนต.....	51

รูปที่ 4.4 ลักษณะอนุภาคของสารตั้งต้น (a)ไดแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮเดรตและ (b) แคลเซียมคาร์บอเนต..... 52

รูปที่ 4.5 การเปลี่ยนแปลงเฟสของไดแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮเดรตกับแคลเซียมคาร์บอเนต หลังบดในเอทานอลเมื่อเปลี่ยนแปลงความเร็วรอบและเวลาในการบด; (C=CaCO₃, D=CaHPO₄·2H₂O, A=CaHPO₄, H=Ca₅(PO₄)₂·(OH)) 58

รูปที่ 4.6 การเปลี่ยนแปลงเฟสของไดแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮเดรตและแคลเซียมคาร์บอเนต หลังบดในน้ำเมื่อเปลี่ยนแปลงความเร็วรอบและเวลาในการบด (C=CaCO₃, D=CaHPO₄·2H₂O, A=CaHPO₄, H=Ca₅(PO₄)₂·(OH)) 59

รูปที่ 4.7 เปรียบเทียบการเปลี่ยนแปลงเฟสของไดแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮเดรตและ แคลเซียมคาร์บอเนตหลังบดในน้ำเมื่อความเร็วรอบในการบดเท่ากับ 400 รอบ ต่อนาที ก่อนและหลังเผาที่ 400 600 และ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลานาน 4 ชั่วโมง (C=CaCO₃, D=CaHPO₄·2H₂O, A=CaHPO₄, T=Ca₃(PO₄)₂, +=Ca₅(PO₄)₂·(OH)) 64

รูปที่ 4.8 การเปลี่ยนแปลงเฟสของไดแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮเดรตและแคลเซียมคาร์บอเนต หลังบดในน้ำเมื่อความเร็วรอบในการบดเท่ากับ 200 รอบต่อนาที หลังเผาที่ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลานาน 4 ชั่วโมง C=CaCO₃, T=Ca₃(PO₄)₂, +=Ca₅(PO₄)₂·(OH)) 65

รูปที่ 4.9 การเปลี่ยนแปลงเฟสของไดแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮเดรตและแคลเซียมคาร์บอเนต หลังบดในน้ำเมื่อความเร็วรอบในการบดเท่ากับ 400 รอบต่อนาที หลังเผาที่ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลานาน 4 ชั่วโมง (C=CaCO₃, T=Ca₃(PO₄)₂, += Ca₅(PO₄)₂·(OH)) 66

รูปที่ 4.10 การเปลี่ยนแปลงเฟสของไดแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮเดรตและแคลเซียม คาร์บอเนตหลังบดในน้ำเมื่อความเร็วรอบในการบดเท่ากับ 600 รอบต่อนาที หลังเผาที่ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลานาน 4 ชั่วโมง (C=CaCO₃, T=Ca₃(PO₄)₂, +=Ca₅(PO₄)₂·(OH))..... 67

รูปที่ 4.11 การเปลี่ยนแปลงเฟสของไดแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮเดรตกับแคลเซียมคาร์บอเนต หลังบดในเอทานอลเมื่อความเร็วรอบในการบดเท่ากับ 200 รอบต่อนาที หลังเผา ที่ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลานาน 4 ชั่วโมง ($C=CaCO_3$, $T=Ca_3(PO_4)_2$, $+Ca_5(PO_4)_2(OH)$).....	68
รูปที่ 4.12 การเปลี่ยนแปลงเฟสของไดแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮเดรตและแคลเซียม คาร์บอเนตหลังบดในเอทานอลเมื่อความเร็วรอบในการบดเท่ากับ 400 รอบต่อ นาที หลังเผาที่ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลานาน 4 ชั่วโมง ($C=CaCO_3$, $T=Ca_3(PO_4)_2$, $+Ca_5(PO_4)_2(OH)$).....	69
รูปที่ 4.13 การเปลี่ยนแปลงเฟสของไดแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮเดรตกับแคลเซียมคาร์บอเนต หลังบดในเอทานอลเมื่อความเร็วรอบในการบดเท่ากับ 600 รอบต่อนาที หลังเผา ที่ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลานาน 4 ชั่วโมง ($C=CaCO_3$, $T=Ca_3(PO_4)_2$, $+Ca_5(PO_4)_2(OH)$).....	70
รูปที่ 4.14 หมู่ฟังก์ชันของไดแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮเดรตและแคลเซียมคาร์บอเนตหลังบด ในเอทานอลเมื่อเปลี่ยนแปลงความเร็วรอบและเวลาในการบด.....	72
รูปที่ 4.15 หมู่ฟังก์ชันของไดแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮเดรตและแคลเซียมคาร์บอเนตหลังบด ในน้ำเมื่อเปลี่ยนแปลงความเร็วรอบและเวลาในการบด.....	73
รูปที่ 4.16 เปรียบเทียบขนาดอนุภาคเฉลี่ยหลังบดของไดแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮเดรตและ แคลเซียมคาร์บอเนตในเอทานอลและน้ำเมื่อเปลี่ยนแปลงความเร็วรอบและเวลา ในการบด (means±standard deviation, * $p<0.05$).....	76
รูปที่ 4.17 เปรียบเทียบการกระจายขนาดของไดแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮเดรตและแคลเซียม คาร์บอเนต หลังบดในเอทานอลและน้ำที่ความเร็วรอบเท่ากับ 200 รอบต่อนาที เมื่อเวลาที่ใช้ในการบดต่างกัน	77
รูปที่ 4.18 เปรียบเทียบการกระจายขนาดของไดแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮเดรตและแคลเซียม คาร์บอเนต หลังบดในเอทานอลและน้ำที่ความเร็วรอบต่างๆ กัน เมื่อเวลาที่ใช้ใน การบดเท่ากับ 30 นาที.....	78

รูปที่ 4.19 การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างจุลภาคของไดแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮเดรตและแคลเซียมคาร์บอเนต หลังบดในเอทานอลที่ความเร็วรอบเท่ากับ 200 รอบต่อนาทีเมื่อเวลาที่ใช้ในการบดต่างกัน (a-e) และ (f) ที่ความเร็วรอบเท่ากับ 400 รอบต่อนาที เป็นเวลานาน 180 นาที (E400-180).....	80
รูปที่ 4.20 การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างจุลภาคของไดแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮเดรตและแคลเซียมคาร์บอเนต หลังบดในน้ำที่ความเร็วรอบเท่ากับ 200 รอบต่อนาทีเมื่อเวลาที่ใช้ในการบดต่างกัน (a-e) และ (f) ที่ความเร็วรอบเท่ากับ 400 รอบต่อนาที เป็นเวลานาน 180 นาที (E400-180).....	82
รูปที่ 4.21 โครงสร้างจุลภาคของไดแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮเดรตและแคลเซียมคาร์บอเนต หลังบดในเอทานอลและน้ำเมื่อเวลาที่ใช้ในการบดเท่ากับ 30 นาที	83
รูปที่ 4.22 การเปลี่ยนแปลงเฟสของซีเมนต์กระดูกประเภทแคลเซียมฟอสเฟตที่ได้จากไดแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮเดรตและแคลเซียมคาร์บอเนต เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของกรดไฮโดรคลอริก(C=CaCO ₃ , D=CaHPO ₄ .2H ₂ O,A=CaHPO ₄ , +=Ca ₅ (PO ₄) ₂ .Cl).....	85
รูปที่ 4.23 การเปลี่ยนแปลงเฟสของซีเมนต์กระดูกประเภทแคลเซียมฟอสเฟต เมื่อเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของฟอสฟอริก; (C=CaCO ₃ , D=CaHPO ₄ .2H ₂ O, A=CaHPO ₄).....	86
รูปที่ 4.24 การเปลี่ยนแปลงเฟสของซีเมนต์กระดูกประเภทแคลเซียมฟอสเฟตเมื่อเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์; (C=CaCO ₃ , D=CaHPO ₄ .2H ₂ O, +=Ca ₅ (PO ₄) ₃ (HO))	89
รูปที่ 4.25 การเปลี่ยนแปลงเฟสของซีเมนต์กระดูกประเภทแคลเซียมฟอสเฟตเมื่อเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของไดโซเดียมไฮโดรเจนฟอสเฟต; (C=CaCO ₃ , D=CaHPO ₄ .2H ₂ O, +=Na ₂ HPO ₄ .7H ₂ O).....	90
รูปที่ 4.26 การเปลี่ยนแปลงหมู่ฟังก์ชันของแคลเซียมฟอสเฟตซีเมนต์ เมื่อเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์.....	92
รูปที่ 4.27 การเปลี่ยนแปลงหมู่ฟังก์ชันของแคลเซียมฟอสเฟตซีเมนต์เมื่อเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของไดโซเดียมไฮโดรเจนฟอสเฟต	92

รูปที่ 4.28 โครงสร้างจุลภาคของสารตั้งต้นไดแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮเดรต แคลเซียมคาร์บอเนตและแคลเซียมฟอสเฟตซีเมนต์เมื่อเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์	94
รูปที่ 4.29 โครงสร้างจุลภาคของแคลเซียมฟอสเฟตซีเมนต์เมื่อเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของไดโซเดียมไฮโดรเจนฟอสเฟต	95
รูปที่ 4.30 การเปลี่ยนแปลงเฟสของซีเมนต์ที่ได้จากไดแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮเดรตกับแคลเซียมคาร์บอเนตเมื่อเพิ่มอัตราส่วนของไดโซเดียมไฮโดรเจนฟอสเฟต; (C=CaCO ₃ , D=CaHPO ₄ ·2H ₂ O, +=Na ₂ HPO ₄ ·7H ₂ O)	97
รูปที่ 4.31 หมู่ฟังก์ชันของซีเมนต์ที่ได้จากไดแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮเดรตและแคลเซียมคาร์บอเนตเมื่อเพิ่มอัตราส่วนของไดโซเดียมไฮโดรเจนฟอสเฟต	98
รูปที่ 4.32 โครงสร้างจุลภาคของซีเมนต์ที่ได้จากไดแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮเดรตและแคลเซียมคาร์บอเนต เมื่อเพิ่มอัตราส่วนของไดโซเดียมไฮโดรเจนฟอสเฟต	99
รูปที่ 4.33 โครงสร้างผลึกของไดแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮเดรต แคลเซียมคาร์บอเนตผลิตภัณฑ์ที่ได้หลังบดในน้ำก่อน (W400-180) และหลังเผาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลานาน 4 ชั่วโมง (W400-180_800°C); (C=CaCO ₃ , D=CaHPO ₄ ·2H ₂ O, A=CaHPO ₄ , += Ca ₅ (PO ₄) ₂ (OH)	101
รูปที่ 4.34 หมู่ฟังก์ชันของไดแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮเดรต แคลเซียมคาร์บอเนต ผลิตภัณฑ์ที่ได้หลังบดในน้ำก่อน (W400-180) และหลังเผาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลานาน 4 ชั่วโมง (W400-180_800°C)	102
รูปที่ 4.35 โครงสร้างจุลภาคของไดแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮเดรต (a) แคลเซียมคาร์บอเนต (b) ซึ่งเป็นสารตั้งต้น และ (c-d) ผลิตภัณฑ์หลังบดในน้ำก่อน (W400-180) และหลังเผาที่ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลานาน 4 ชั่วโมง (W400-180_800°C).....	103
รูปที่ 4.36 โครงสร้างจุลภาคของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสังเคราะห์โดยใช้ตัวกลางเป็นน้ำก่อน (W400-180) และหลังเผาที่ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลานาน 4 ชั่วโมง (W400-180_800°C) ที่กำลังขยายสูง	104

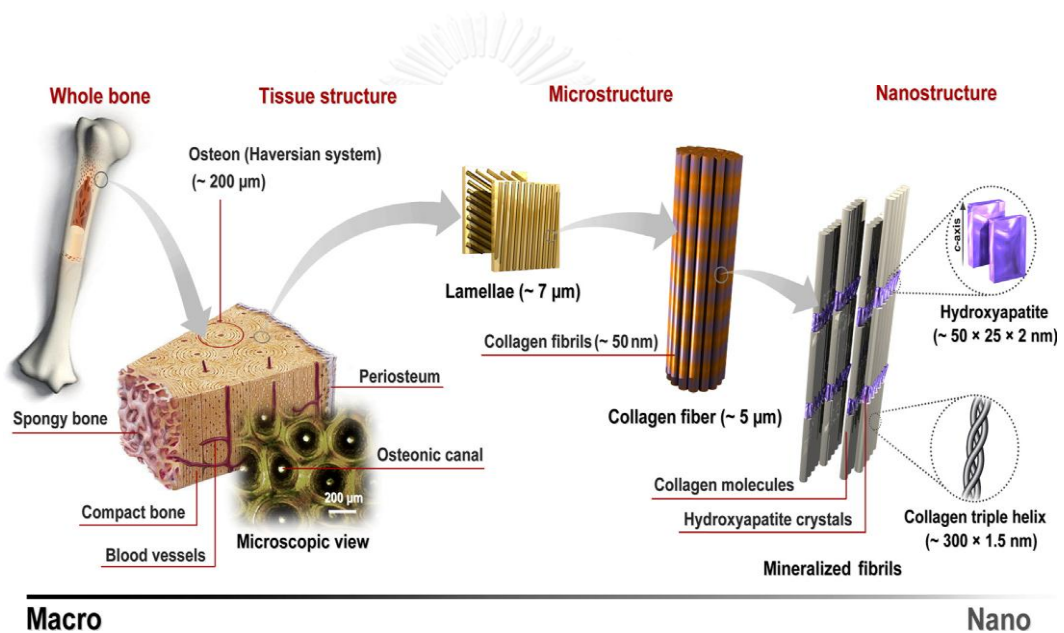
รูปที่ 4.37 เปรียบเทียบความแข็งแรงเชิงกดของแคลเซียมฟอสเฟตซีเมนต์หลังเติมไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่ได้จาก W400-180 และ W400-180_800°C ในปริมาณ 5-30 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก.....	106
รูปที่ 4.38 การวิเคราะห์เฟสโดย XRD ของแคลเซียมฟอสเฟตซีเมนต์หลังเติมไฮดรอกซีอะพาไทต์ได้จาก (a) W400-180 และ (b) W400-180_800°C ในปริมาณ 5-30 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก.....	107
รูปที่ 4.39 การเปลี่ยนแปลงมุมฟังก์ชันของแคลเซียมฟอสเฟตซีเมนต์หลังเติมไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่ได้จาก (a) W400-180 และ (b) W400-180_800°C ในปริมาณ 5-30 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก.....	108
รูปที่ 4.40 โครงสร้างจุลภาคของแคลเซียมฟอสเฟตซีเมนต์หลังเติมไฮดรอกซีอะพาไทต์ก่อนเผา (W400-180) ในปริมาณ 5-30 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก.....	110
รูปที่ 4.41 โครงสร้างจุลภาคของแคลเซียมฟอสเฟตซีเมนต์หลังเติมไฮดรอกซีอะพาไทต์หลังเผา (W400-180_800°C) ในปริมาณ 5-30 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก.....	111
รูปที่ 4.42 โครงสร้างจุลภาคของแคลเซียมฟอสเฟตซีเมนต์หลังเติมไฮดรอกซีอะพาไทต์ก่อนเผา (W400-180) 20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก หลังการก่อตัวที่เวลาต่างๆ กัน.....	112
รูปที่ 4.43 กราฟ DSC ของแคลเซียมฟอสเฟตซีเมนต์หลังเติมไฮดรอกซีอะพาไทต์ก่อนเผา (W400-180) ในอัตราส่วนต่างๆ กันที่อุณหภูมิ 37 องศาเซลเซียส.....	114
รูปที่ 4.44 กราฟ DSC ของแคลเซียมฟอสเฟตซีเมนต์หลังเติมไฮดรอกซีอะพาไทต์ก่อนเผา (W400-180) ในอัตราส่วนต่างๆ กัน หลังการก่อตัว 24 ชั่วโมง.....	114
รูปที่ 4.45 กราฟ DSC ของแคลเซียมฟอสเฟตซีเมนต์หลังเติมไฮดรอกซีอะพาไทต์หลังเผา (W400-180_800°C) ในอัตราส่วนต่างๆ กัน หลังการก่อตัว 24 ชั่วโมง.....	115
รูปที่ 4.46 กราฟ DSC ของแคลเซียมฟอสเฟตซีเมนต์หลังเติมไฮดรอกซีอะพาไทต์ก่อนเผา (20%W400-180) 20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ที่เวลาต่างๆ.....	115
รูปที่ 4.47 กราฟ DSC ของแคลเซียมฟอสเฟตซีเมนต์หลังเติมไฮดรอกซีอะพาไทต์หลังเผา (20%W400-180_800°C) 20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ที่เวลาต่างๆ.....	116

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ที่มาและความสำคัญ

กระดูก (bone) เป็นโครงสร้างหลักที่มีความสำคัญของทั้งคนและสัตว์เนื่องจากทำหน้าที่สำคัญคือเป็นแกนกลางในการกำหนดรูปร่างและพยุงส่วนต่างๆ ในร่างกาย เป็นที่ยึดเกาะของกล้ามเนื้อและเอ็นต่างๆ สำหรับการเคลื่อนไหว



รูปที่ 1.1 โครงสร้างและส่วนประกอบของกระดูก [1]

กระดูกประกอบด้วยเส้นเลือด (blood vessels) เส้นประสาท (nerve) เนื้อเยื่อกระดูก (osteon tissue) และอื่นๆ ดังแสดงในรูปที่ 1.1 [1] โดยชั้นนอกสุดของกระดูกจะมีเยื่อหุ้มกระดูก (periosteum) หุ้มอยู่โดยรอบ มีหลอดเลือดและเส้นประสาทมาเลี้ยงเนื้อกระดูก ถัดมาเป็นกระดูกที่มีลักษณะแข็งทึบ มีความหนาแน่นสูง มีรูพรุนระหว่าง 1-100 ไมโครเมตร เรียกว่ากระดูกเนื้อแน่น (cortical bone) มีน้ำหนักเป็น 80 เปอร์เซ็นต์ ของเนื้อกระดูกทั้งหมด กระดูกเนื้อโปร่ง (cancellous bone) เป็นกระดูกที่มีความเบาและเป็นที่อยู่ของหลอดเลือดและไขกระดูก (marrow) [2] มีขนาดของรูพรุนประมาณ 200-400 ไมโครเมตร ซึ่งรูพรุนที่พบจะมีลักษณะเป็นรูพรุนแบบต่อเนื่อง 50-70 เปอร์เซ็นต์

เมื่อพิจารณาเนื้อกระดูก (osteon) จากกระดูกเนื้อแน่นพบว่าเนื้อกระดูกจะมีการจัดเรียงตัวเป็นหน่วยย่อย โดยแต่ละหน่วยเรียกว่า ระบบฮาเวอร์เซียน (harversian system) หรือ ออสเทียน (osteon) ซึ่งประกอบด้วยช่องตรงกลางที่เป็นทางให้หลอดเลือดที่ต่อมาจากภายนอกผ่านมาเลี้ยงเนื้อเยื่อกระดูกและเซลล์กระดูก เรียกว่า ท่อออสเทียนนิค (osteonic canal) ล้อมรอบท่อจะมีการจัดเรียงกันเป็นวงเป็นชั้นๆ เรียกว่า ลาเมลลา (lamella) ซึ่งประกอบด้วยเส้นใยคอลลาเจนที่มีอนุภาคขนาดเล็กของแคลเซียมฟอสเฟต เช่น ไฮดรอกซีอะพาไทต์เกาะอยู่บนเส้นใยเหล่านั้น [1] ขนาดและปริมาณรูพรุนที่พบในกระดูกแบบเนื้อแน่นและแบบโปร่งจะมีขนาดและปริมาณไม่เท่ากัน ส่งผลให้กระดูกทั้งสองมีความหนาแน่นและสมบัติเชิงกลแตกต่างกันตามข้อมูลที่ได้แสดงไว้ในตาราง 1.1

ตารางที่ 1. 1 สมบัติเชิงกายภาพของกระดูก [3]

Properties	Cortical bone	Cancellous bone
Density (g/cm^3)	1.6-2.1	-
Compressive strength (MPa)	-	2-12
Bending strength (MPa) (after testing in Ringer's solution)	50-150	-
Young's modulus (GPa)	7-25	0.05-0.5
Fracture toughness, K_{IC} (MPa/m^2)	2-12	-

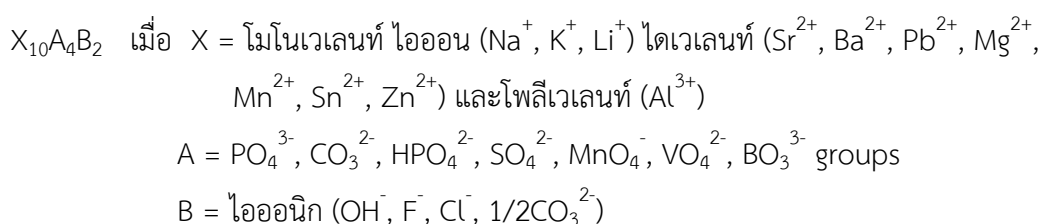
เนื้อกระดูกเป็นวัสดุเชิงประกอบ (composite) ประกอบขึ้นจากการรวมตัวกันของสารประกอบอินทรีย์ (22 เปอร์เซ็นต์) ซึ่งเป็นสารที่มีลักษณะเหนียวและยืดหยุ่น เช่น เส้นใยคอลลาเจน (90-96 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของสารประกอบอินทรีย์) ที่มีความหนาประมาณ 80-100 นาโนเมตร ทำหน้าที่ประสานโมเลกุลของสารประกอบอินทรีย์เข้าด้วยกันเกิดเป็นโครงร่างของกระดูก ช่วยทำให้เกิดการยืดหยุ่นและรักษารูปร่างของโครงสร้าง และสารอนินทรีย์ (69 เปอร์เซ็นต์) อยู่ในรูปของสารประกอบของแคลเซียมฟอสเฟต ที่มีรูปร่างขนาดเล็กที่เรียกว่า อะพาไทต์ ผลึกอะพาไทต์จะมีลักษณะเป็นเข็มยาวๆ หรือแผ่นบาง (slender needles or plates) ความยาวประมาณ 20-50 นาโนเมตร หนาประมาณ 1.5-3.0 นาโนเมตร ยึดติดบนเส้นใยคอลลาเจนในเนื้อเยื่อกระดูก [4] และส่วนประกอบสุดท้ายคือ น้ำหรือของเหลว (9 เปอร์เซ็นต์) ดังที่ได้แสดงไว้ในตารางที่ 1.2

ตารางที่ 1. 2 ส่วนประกอบกระดูก [5]

Components	Amount (wt.%)
Mineral (apatite)	69
Organic matrix	22
Collagen	(90-96% of organic matrix)
Others	(4-10% of organic matrix)
Water	9

แคลเซียมฟอสเฟตเป็นสารประกอบที่สามารถพบได้ทั่วไปในธรรมชาติและโครงสร้างหลักของสิ่งมีชีวิต ในธรรมชาติสารประกอบแคลเซียมฟอสเฟตจะอยู่ในรูปของแร่ต่างๆ ในดิน ในขณะที่ในสิ่งมีชีวิตมักพบในโครงสร้างของกระดูก ฟัน เขาสัตว์ หรือเปลือกหอยบางชนิด สารประกอบในกลุ่มของแคลเซียมฟอสเฟตประกอบด้วยธาตุที่สำคัญสามตัวคือ แคลเซียม (Ca^{2+}) ฟอสฟอรัส (P^{+5}) และออกซิเจน (O^{2-}) ในระบบเทอร์นารีเฟส (ternary system) ของ $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ ที่มีอัตราส่วนแคลเซียมต่อฟอสฟอรัสระหว่าง 0.5-2.0 ($\text{Ca/P}=0.5\text{-}2.0$) [6] เช่น โมโนแคลเซียมฟอสเฟต โมโนไฮเดรต (monocalcium phosphate monohydrate; $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$) โมโนแคลเซียมฟอสเฟตแอนไฮดรัส (monocalcium phosphate anhydrous; $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$) ไดแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮเดรต (dicalcium phosphate dihydrate; $\text{CaHPO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ไดแคลเซียมฟอสเฟตแอนไฮดรัส (dicalcium phosphate anhydrous; CaHPO_4) เบต้า-อัลฟาไตรแคลเซียมฟอสเฟต (β - α tricalcium phosphate, β - α $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) ไฮดรอกซีอะพาไทต์ (hydroxyapatite; $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) และอื่นๆ การเกิดสารประกอบแคลเซียมฟอสเฟตแต่ละชนิดจะแตกต่างกันออกไปขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ แรงดันและความเข้มข้นของสารที่เจือปน (impurity) ที่ทำปฏิกิริยา

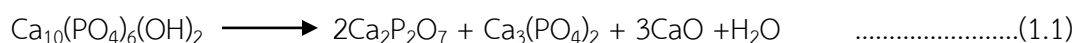
โดยทั่วไปในธรรมชาติและที่อุณหภูมิในการสังเคราะห์ต่ำกว่า (<900 องศาเซลเซียส) มักจะพบสารประกอบแคลเซียมฟอสเฟตในรูปที่มีไฮดรอกซิล (hydroxyl) เช่น อะพาไทต์ ที่มีสูตรทางเคมี



สารประกอบในกลุ่มอะพาไทต์โดยเฉพาะไฮดรอกซีอะพาไทต์เป็นสารประกอบที่มีสัดส่วนธาตุหลัก (แคลเซียมและฟอสฟอรัส) คล้ายกับที่พบในกระดูกและฟัน ตารางที่ 1.3 แสดงส่วนประกอบและปริมาณของสารอนินทรีย์ในเนื้อเยื่อส่วนต่างๆ ของมนุษย์เปรียบเทียบกับไฮดรอกซีอะพาไทต์ จากตารางพบว่าอัตราส่วนของแคลเซียมต่อฟอสฟอรัสในกระดูก ฟัน เคลือบฟันและไฮดรอกซีอะพาไทต์จะมีอัตราส่วนแตกต่างกัน โดยอัตราส่วนแคลเซียมต่อฟอสฟอรัสที่พบในกระดูก (Ca/P=1.71) จะมีค่าสูงกว่าไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่มีค่าเท่ากับ 1.67 และสูงกว่าที่พบในส่วนของฟัน (dentine) และเคลือบฟัน นอกจากนี้แคลเซียมและฟอสฟอรัสที่เป็นธาตุหลักแล้วในกระดูก ฟันและเคลือบฟัน จะประกอบด้วยธาตุต่างๆ เช่น โซเดียม แมกนีเซียม โพแทสเซียม และอื่นๆ ในปริมาณที่แตกต่างกันไป เช่น จะพบแมกนีเซียมเป็นส่วนประกอบในฟันมากกว่าในเคลือบฟันและกระดูก ในขณะที่ธาตุแคลเซียมและคาร์บอนจะพบมากในกระดูก เมื่อพิจารณาผลรวมระหว่างสารประกอบอินทรีย์ อนินทรีย์และน้ำ ในตัวอย่างทั้ง 4 พบว่าส่วนประกอบในไฮดรอกซีอะพาไทต์จะเป็นสารประกอบ อนินทรีย์ทั้งหมด ในขณะที่ในกระดูกจะประกอบด้วยสารประกอบอนินทรีย์ประมาณ 65 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก สารประกอบอินทรีย์ประมาณ 25 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และน้ำอีก 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ซึ่งใกล้เคียงกับที่พบในฟันที่มี สารประกอบอนินทรีย์ประมาณ 70 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก สารประกอบอินทรีย์ประมาณ 20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และน้ำอีก 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก นอกจากนี้พบในกระดูกและฟันแล้วสารประกอบแคลเซียมฟอสเฟตยังสามารถพบในอวัยวะส่วนอื่นๆ ของร่างกาย เช่น พบไตรแคลเซียมฟอสเฟตในเฟสของเบต้า-ไตรแคลเซียมแมกนีเซียมฟอสเฟตในฟัน นิวไนทางเดินปัสสาวะ และอื่นๆ ดังที่ได้แสดงในตารางที่ 1.4

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

เมื่อทำการวิเคราะห์เฟสของสารอนินทรีย์ที่อยู่ในของกระดูก โดยใช้เล้ากระดูกที่ผ่านการเผามาวิเคราะห์ด้วยเทคนิคเอกเรย์ดิฟแฟรกชัน (X-ray diffraction) ตามที่แสดงไว้ในรูปที่ 1.2 พบว่าลักษณะของพีค XRD ที่ได้หลังเผาเล้ากระดูกจะมีความเป็นผลึกต่ำ ประกอบด้วยเตตระแคลเซียมฟอสเฟต ($\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$) อัลฟาและเบต้า-ไตรแคลเซียมฟอสเฟต ($\alpha, \beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) ซึ่งอาจเกิดจากการสลายไปตามธรรมชาติของไฮดรอกซีอะพาไทต์ [3] ตามสมการ



ตารางที่ 1. 3 ส่วนประกอบและปริมาณของสารอนินทรีย์ในเนื้อเยื่อส่วนต่างๆ ของมนุษย์ [6, 7]

Composition	Enamel	Dentin	Bone	Hydroxyapatite (HA)
Calcium (wt.%) ^a	36.5	35.1	34.8	39.6
Phosphorus (wt.%) ^a	17.7	16.9	15.2	18.5
Ca/P (molar ratio) ^a	1.63	1.61	1.71	1.67
Sodium (wt.%) ^a	0.5	0.6	0.9	-
Magnesium (wt.%) ^a	0.44	1.23	0.72	-
Potassium (wt.%) ^a	0.08	0.05	0.03	-
Carbonate as CO ₃ ²⁻ (wt.%) ^b	3.5	5.6	7.4	-
Fluoride (wt.%) ^a	0.01	0.06	0.03	-
Chloride (wt.%) ^a	0.30	0.01	0.13	-
Pyrophosphate as P ₂ O ₇ ⁻⁴ (wt.%) ^b	0.022	0.10	0.07	-
Total inorganic (wt.%) ^b	97	70	65	100
Total organic (wt.%) ^b	1.5	20	25	-
Water (wt.%) ^b	1.5	10	10	-
Ignition products (800°C)	β-TCP+HA	β-TCP+HA	HA+CaO	HA

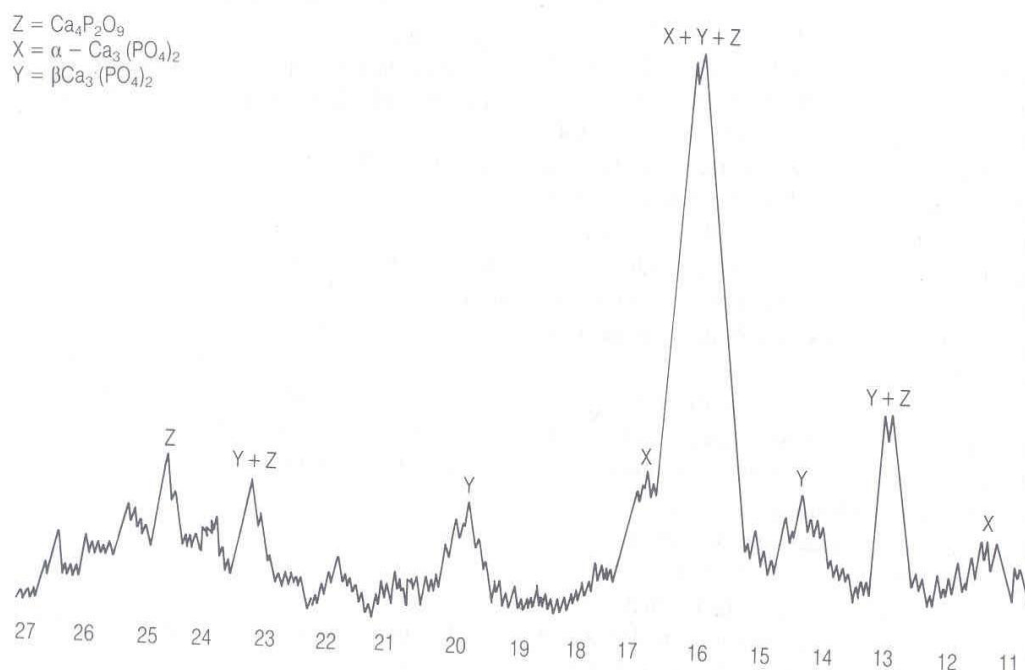
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

หมายเหตุ ^a ตัวอย่างที่ได้หลังการเผา

^b ตัวอย่างที่ไม่มีการเผา

ตารางที่ 1. 4 สมบัติและตำแหน่งที่สามารถพบแคลเซียมฟอสเฟตในสิ่งมีชีวิต [8]

Formula	Name (mineral)	Ca/P ratio	Occurrence in biological tissues
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	Hydroxyapatite	1.67	Bone, dentin, enamel, dental calcifications, urinary stones, atherosclerotic plaques
$\text{Ca}_8(\text{PO}_4)_4(\text{HPO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Octacalcium phosphate	1.33	Dental and urinary calculi
$\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	β -tricalcium phosphate	1.50	Dental and urinary calculi, soft-tissue deposits, arthritis cartilage, usually present as β -TCMP
$\text{Ca}_x(\text{PO}_4)_y \cdot n(\text{OH})_2$	Amorphous calcium phosphate	1.2-2.2	Soft-tissue calcifications
$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Dicalcium phosphate dehydrate	1.0	Dental calculi, urinary stones chondrocalcinosis



รูปที่ 1. 2 โครงสร้างผลึกของเก้ากระดูกเมื่อวิเคราะห์ด้วยเอกซเรย์ดิฟแฟร็กโทรสโคปี [4]

ปัจจุบันมีผู้ป่วยจำนวนไม่น้อยที่ต้องทรมานจากการเจ็บป่วยที่เกี่ยวข้องกับกระดูกซึ่งมีผลกระทบต่อความสามารถในการเคลื่อนไหวของร่างกายโดยตรง ความผิดปกติของกระดูกที่พบบ่อยคือการสูญเสียกระดูกจากอุบัติเหตุ ซึ่งเกิดจากการที่กระดูกได้รับแรงที่มากเกินไป โรคกระดูกบางอย่าง การสึกกร่อนจากอายุหรือการใช้งานเช่นโรคกระดูกพรุน ซึ่งมักพบในผู้สูงอายุและสตรีวัยหมดประจำเดือน หรือภาวะข้ออักเสบที่ส่งผลเสียต่อกระดูกในบริเวณข้อต่อ ซึ่งทำให้ผู้ป่วยรู้สึกเจ็บปวดอย่างรุนแรงและเคลื่อนไหวลำบาก ซึ่งการรักษาผู้ป่วยที่มีการสูญเสียกระดูกสามารถแบ่งได้เป็น 4 ประเภทใหญ่ๆ ตามแหล่งที่มาของวัสดุทดแทน [4] คือ การใช้วัสดุทดแทนกระดูกจากตัวผู้ป่วยเอง (autograft) การใช้วัสดุทดแทนที่ได้จากการบริจาคของบุคคลอื่นหรือจากสัตว์ (allograft) และ การใช้วัสดุที่สร้าง/สังเคราะห์ขึ้น (artificial implant) ซึ่งแต่ละวิธีก็มีข้อดีและเสียต่างกันเช่น การใช้วัสดุทดแทนกระดูกจากตัวผู้ป่วยเองมาช่วยในการรักษาซึ่งเป็นวิธีการรักษาที่มีโอกาสประสบความสำเร็จในการรักษาสูงกว่าวิธีอื่นๆ เนื่องจากไม่มีการต่อต้านจากเนื้อเยื่อของผู้ป่วย แต่อาจจะมีปริมาณจำกัด และผู้ป่วยต้องรับความเจ็บปวดเพิ่มขึ้นและในบางรายไม่สามารถใช้กระดูกของตัวเองมารักษาได้ เนื่องจากบริเวณที่ได้รับบาดเจ็บมีจำนวนมากทำให้ต้องใช้วัสดุทดแทนจากแหล่งอื่น ซึ่งเสี่ยงต่อความล้มเหลวในการรักษาสูงกว่า เนื่องจากอาจเกิดการต่อต้านของผู้ป่วย มีการส่งผ่านของโรค ตลอดจนปริมาณวัสดุทดแทนที่ได้มีปริมาณจำกัดทำให้การรักษาล่าช้าผู้ป่วยต้องเสียโอกาสในการรักษาทันทีเพื่อเพิ่มโอกาสในการรักษาให้ทัน ตลอดจนความก้าวหน้าทั้งทางด้านวิทยาศาสตร์และการแพทย์ทำให้มีการคิดค้นวัสดุทดแทนกระดูกขึ้นมาใช้ วัสดุทดแทนกระดูกที่มีการศึกษาสามารถแบ่งได้เป็น 4 ประเภทตามประเภทของวัสดุเช่น วัสดุทดแทนจากพอลิเมอร์ โลหะ เซรามิกส์และวัสดุผสม วัสดุเซรามิกส์หลายชนิดที่ถูกนำมาใช้งานทางการแพทย์เช่น อะลูมินา เซอร์โคเนีย ไฮดรอกซีอะพาไทต์และอื่นๆ [4, 9, 10] เนื่องจากวัสดุดังกล่าวสามารถเข้ากันได้กับเนื้อเยื่อในร่างกาย (biocompatibility) โดยเฉพาะสารประกอบในกลุ่มของแคลเซียมฟอสเฟต

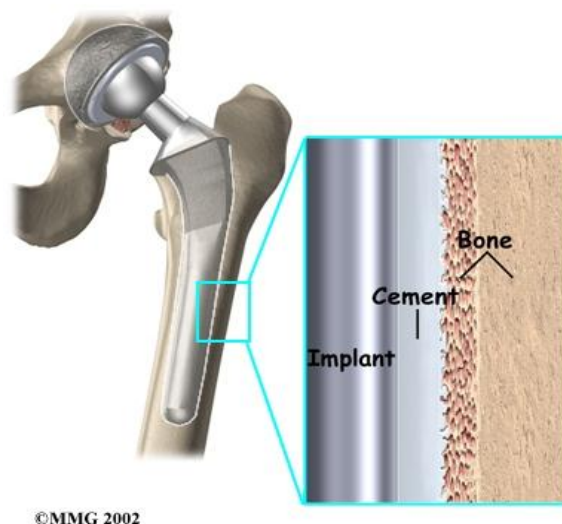
การประยุกต์ใช้แคลเซียมฟอสเฟตในทางการแพทย์โดยเฉพาะการใช้งานทางด้านกระดูกและฟันได้รับความสนใจและเป็นที่ยอมรับมากขึ้น เนื่องจากแคลเซียมฟอสเฟตมีสมบัติทางเคมีใกล้เคียงกับกระดูกและฟันและไม่เป็นพิษเมื่อนำมาใช้งาน ซึ่งวัสดุทางการแพทย์ที่ผลิตจากแคลเซียมฟอสเฟตจะสามารถเตรียมได้ในหลายๆ รูปแบบ เช่น ในลักษณะที่เป็นผง (powder) อนุภาคขนาดเล็ก (particles) โครงร่างรองรับที่มีรูพรุน (porous scaffolds) ซีเมนต์ (self-setting cements) ผงขนาดเล็กสำหรับเคลือบบนวัสดุทดแทน (implant coatings) และอื่นๆ [9, 11] โดยองค์ประกอบของวัสดุผสมนั้นจะแตกต่างกันออกไปขึ้นกับแหล่งที่มา การสังเคราะห์ ตลอดจนรูปร่างที่แตกต่างกันออกไปตามลักษณะการใช้งานที่มีความเฉพาะเจาะจง การประยุกต์ใช้สารประกอบแคลเซียมฟอสเฟตในแต่ละแบบจะแตกต่างกันไปตามที่ปรากฏในตาราง 1.5

ตารางที่ 1. 5 การประยุกต์ใช้สารประกอบแคลเซียมฟอสเฟตในฐานะเป็นวัสดุทางการแพทย์ [3]

Name and formula	Abbreviation	Type of compound	Occurrence
Stoichiometric HA, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	S-HA	Ceramics Plasma sprayed coating Coating Composites Drug carrier	Close to enamel tissue
Non-stoichiometric apatite*	NS-HA	Low temperature coating Composites Drug carrier	Bone tissue ectopic calcification end term of Ca-P cement
β -or α -tricalcium phosphate $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	β -or α - TCP	Ceramics composites cements Plasma sprayed coating Drug carrier	High temperature phase impurities in plasma sprayed coating
Dicalcium phosphate dehydrate $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	DCPD	Cements	Forms also during Ca-P cement setting
Anhydrous phosphate dehydrate CaHPO_4	ADCP	Cements	
Octacalcium phosphate $\text{Ca}_8(\text{PO}_4)_4(\text{HPO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	OCP	Cements	Forms also during Ca-P cement setting
Tetracalcium phosphate $\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{O}$	TTCP	Cements	Impurity in plasma sprayed coating
Amorphous calcium phosphate*	ACP	Cements Drug carrier Low temperature coating	Biominalizations plasma sprayed coating

* Several chemical formulae have been proposed

วัสดุทดแทนกระดูกแบบซีเมนต์นำไปเติมเต็มในพื้นที่ว่างระหว่างกระดูกและวัสดุทดแทน หรือช่องว่างของกระดูกในบริเวณที่ได้รับความเสียหายโดยตรง ตัวอย่างการใช้งานซีเมนต์กระดูกโดยใช้เชื่อมระหว่างวัสดุทดแทนกับกระดูกจริงแสดงไว้ในรูปที่ 1.3 ข้อดีของการขึ้นรูปวัสดุทดแทนกระดูกแบบซีเมนต์คือ สามารถเตรียมได้ทันทีในขณะที่ทำการผ่าตัด สามารถทดแทนในตำแหน่งที่มีความซับซ้อนได้ดีและ เข้ากันได้ดีกับเนื้อเยื่อในร่างกาย



รูปที่ 1. 3 แสดงการใช้ซีเมนต์สำหรับยึดติดวัสดุทดแทนที่ทำจากโลหะกับกระดูก [12]

แคลเซียมฟอสเฟตซีเมนต์เกิดจากการผสมผงซีเมนต์ในกลุ่มของแคลเซียมฟอสเฟตหนึ่งชนิดหรือมากกว่าในน้ำแล้วทำให้เกิดการก่อตัวและแข็งตัวได้อุณหภูมิห้องหรืออุณหภูมิปกติในร่างกายของคน โดยปฏิกิริยาที่ทำให้เกิดการก่อตัวของแคลเซียมฟอสเฟตซีเมนต์ตามชนิดของสารตั้งต้น พบว่าการก่อตัวที่เกิดขึ้นส่วนใหญ่เกิดจากปฏิกิริยากรด-ด่าง (ผงซีเมนต์ชนิดหนึ่งมีสมบัติเป็นกรด และอีกชนิดมีสมบัติเป็นด่าง) หรือปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส แต่ถ้าแบ่งตามผลิตภัณฑ์สุดท้ายที่เกิดหลังสิ้นสุดการทำปฏิกิริยาจะแบ่งได้เป็น 2 ชนิดคือ บรูไซต์และอะพาไทต์ซีเมนต์

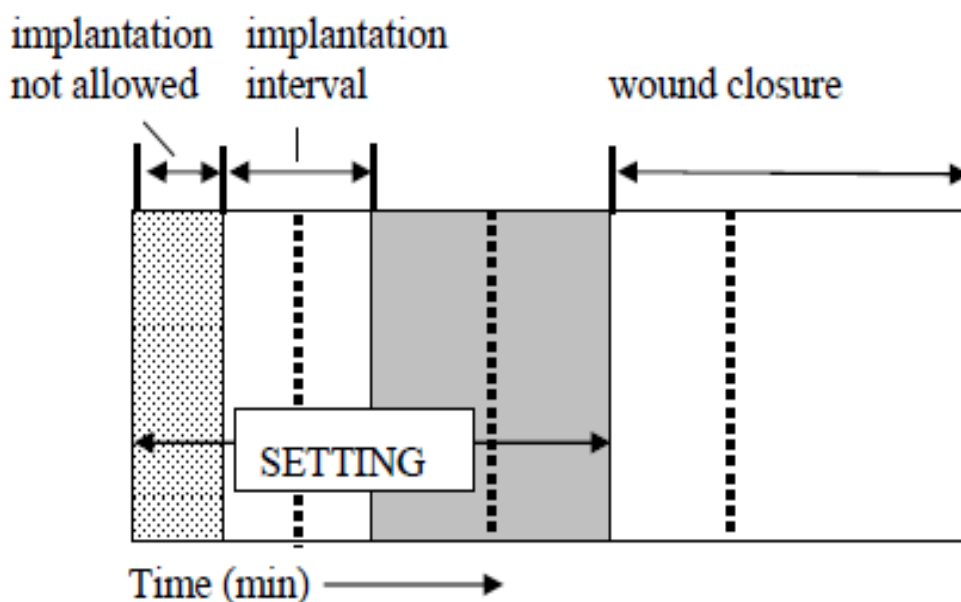
ข้อดีของแคลเซียมฟอสเฟตซีเมนต์ สามารถเข้ากันได้ดีกับเนื้อเยื่อในร่างกาย กระตุ้นให้เกิดการสร้างเนื้อเยื่อใหม่ (bioactive) และร่างกายสามารถดูดซึมได้ (bioresorbable) อย่างไรก็ตามการเลือกใช้ซีเมนต์แต่ละชนิดมักจะพิจารณาจากหลายๆ ปัจจัย เช่น เวลาในการก่อตัว ความแข็งแรง และเทคนิคในการเตรียม เพื่อให้เหมาะสมและสะดวกที่สุดกับการนำไปใช้งาน โดยเฉพาะการก่อตัวโดยเวลาที่ในการก่อตัวสำหรับแคลเซียมฟอสเฟตซีเมนต์ ก่อนเป็นซีเมนต์เพสต์ (cement pastes) สำหรับใช้เป็นวัสดุทดแทนที่เหมาะสมควรมีเวลาในการก่อตัวเป็นซีเมนต์เพสต์นานพอที่ใช้เติมเต็ม

ในบริเวณที่ต้องการเสร็จก่อนเริ่มเกิดการก่อตัวเริ่มต้น (initial setting time) และสามารถปิดแผลได้ หลังการก่อตัวสุดท้าย (final setting) และซีเมนต์ไม่ควรจะมีการเปลี่ยนรูปใดๆ ขณะที่เกิดการก่อตัว ตั้งแต่เริ่มเกิดการก่อตัวเริ่มต้นจนถึงสิ้นสุดการก่อตัว (การก่อตัวสุดท้าย) เพราะการเปลี่ยนรูปขณะ เกิดการก่อตัวอาจจะทำให้ซีเมนต์ที่ได้เกิดการแตกร้าว (cracking) เวลาที่เหมาะสมในแต่ละขั้นตอน ของซีเมนต์กระดูกประเภทแคลเซียมฟอสเฟตควรมีค่าดังนี้

$$3 \leq I \leq 8$$

$$I-CT \geq 1$$

$$F \leq 15$$



รูปที่ 1. 4 แผนภาพเวลาในการก่อตัวกับการใช้งานของแคลเซียมฟอสเฟต ซีเมนต์ (CT –เวลาที่เริ่มมีการเกาะกัน; I – เวลาที่ใช้ในการก่อตัวเริ่มต้น; F – เวลาที่ใช้ในการก่อตัวสุดท้าย) [13]

จากรูป 1.4 สามารถอธิบายการเปลี่ยนแปลงลักษณะของซีเมนต์กระดูกกับเวลาที่ใช้ในการทำงานได้ว่าเวลาที่ใช้ในการยึดเหนี่ยวกัน (cohesion time; CT) ต้องมีเวลาอย่างน้อย 1 นาทีก่อนเกิดการก่อตัวขั้นแรก (initial setting time; I) ดังนั้นการรักษามีเวลาน้อยสุด 1 นาทีสำหรับการผสมและเติมซีเมนต์ลงในช่องว่างของกระดูกก่อนจะเกิดการยึดเหนี่ยวกันในเวลาอันสั้นประมาณ 2 นาที ก่อนเกิดการก่อตัวขั้นแรก โดยการก่อตัวขั้นแรกจะใช้เวลาประมาณ 3 นาที สำหรับการประยุกต์ใช้

งานด้านพันธุกรรม ในขณะที่ด้านศัลยกรรมกระดูกจะใช้เวลาประมาณ 8 นาที การใช้งานเวลาในการก่อตัวสุดท้ายต้องไม่มากกว่า 15 นาที

โดยทั่วไปปฏิกิริยาการก่อตัวของแคลเซียมฟอสเฟตซีเมนต์ประกอบด้วย 3 ขั้นตอนคือ (1) เกิดการละลายของสารตั้งต้นเมื่อผสมกับของเหลว จนเกิดการอิมัลชันของแคลเซียมและฟอสเฟตไอออน ในสารละลาย (2) เกิดนิวเคลียส (nucleation) และ (3) เกิดการเติบโตขึ้นของผลึก ดังนั้นการปรับปรุงเวลาในการก่อตัวของแคลเซียมฟอสเฟตจึงมักจะเกิดจากการปรับปรุงกระบวนการทั้งสาม การก่อตัวและแข็งตัวของซีเมนต์ซึ่งเกิดจากการเชื่อมต่อกันของผลึกในระหว่างเกิดปฏิกิริยาเคมีที่มีการเติมอนุภาคขนาดเล็กในระดับนาโนเมตรน่าจะส่งผลให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาการก่อตัวของแคลเซียมฟอสเฟตซีเมนต์เพิ่มขึ้น ตลอดจนปรับปรุงสมบัติของซีเมนต์ที่ได้ให้เหมาะสมกับการนำไปใช้งานทางการแพทย์ในฐานะที่เป็นวัสดุทดแทนกระดูก โดยวัตถุประสงค์ของงานวิจัยนี้ประกอบด้วย

1.2 วัตถุประสงค์ในการวิจัย

1.2.1 สังเคราะห์อนุภาคของแคลเซียมฟอสเฟต (ไฮดรอกซีอะพาไทต์)

1.2.2 หาปัจจัยที่เหมาะสมในการขึ้นรูปซีเมนต์กระดูกประเภทแคลเซียมฟอสเฟตโดยใช้ไดแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮเดรตกับแคลเซียมคาร์บอเนตเป็นสารตั้งต้น

1.2.3 ศึกษาผลของการเติมอนุภาคแคลเซียมฟอสเฟต (ไฮดรอกซีอะพาไทต์) ต่อสมบัติของซีเมนต์กระดูก ตลอดจนความสัมพันธ์ของเวลาที่ใช้ในการก่อตัวกับกลไกการเกิดปฏิกิริยาไฮเดรชัน

1.3 วิธีการดำเนินการวิจัย

การศึกษาผลของการเติมอนุภาคของแคลเซียมฟอสเฟตต่อสมบัติของซีเมนต์กระดูกประเภทแคลเซียม ฟอสเฟตในครั้งนี้จะแบ่งการวิจัยออกเป็น 3 ขั้นตอนใหญ่ ๆ คือ

1.3.1 การสังเคราะห์อนุภาคของแคลเซียมฟอสเฟต

การสังเคราะห์อนุภาคของแคลเซียมฟอสเฟตสำหรับใช้เป็นสารเติมแต่ง จากการสังเคราะห์ไดแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮเดรตกับแคลเซียมคาร์บอเนตด้วยวิธีการสังเคราะห์แบบเมคานิคัล การสังเคราะห์จะเริ่มจากการบดผสมไดแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮเดรตและแคลเซียมคาร์บอเนตใน

ตัวกลางที่แตกต่างกัน 2 ชนิดคือน้ำกับเอทานอล ในเครื่องบดเพลนารี มิลล์ (plenary mill) ซึ่งเป็นเครื่องบดที่มีพลังในการบดสูงที่ความเร็วรอบ 200 400 และ 600 รอบต่อนาที เป็นเวลานาน 15 30 45 60 และ 180 นาที หลังการบดนำของเหลวที่ได้มาอบให้แห้งในเตาอบไฟฟ้าที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียสนาน 24 ชั่วโมง ก่อนนำไปวิเคราะห์และทดสอบสมบัติของผลิตภัณฑ์ที่ได้ โดยทำการตรวจสอบขนาดและการกระจายขนาด การเปลี่ยนแปลงเฟส การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างจุลภาค การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันเพื่อยืนยันผลการเปลี่ยนแปลงเฟสและวิเคราะห์ความแตกต่างของขนาดอนุภาค เมื่อเปลี่ยนแปลง ความเร็วรอบและเวลาที่ใช้ในการบดในตัวกลางที่แตกต่างกันด้วยโปรแกรมสำเร็จรูปทางสถิติ SPSS หลังจากนั้นนำสารที่ได้ไปเผาแคลไซต์ (calcite) ที่อุณหภูมิ 400 600 และ 800 องศาเซลเซียสนาน 4 ชั่วโมง เพื่อศึกษาการเปลี่ยนแปลงเฟสหลังการเผาของตัวอย่างที่ได้ในแต่ละชุด

1.3.2 ปัจจัยที่มีผลต่อการก่อตัวเป็นซีเมนต์กระดูกประเภทแคลเซียมฟอสเฟต

ในหัวข้อนี้จะเริ่มจากการศึกษาสมบัติเบื้องต้นของสารตั้งต้นที่ใช้ในการทดลอง ก่อนจะนำไปศึกษาสมบัติการเป็นซีเมนต์ของไดแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮเดรตที่ผสมกับแคลเซียมคาร์บอเนตในสารละลายที่แตกต่างกัน 4 ชนิดคือสารละลายของกรดที่ไม่มีและมีฟอสเฟตเป็นส่วนประกอบ (กรดไฮโดรคลอริก (HCl) และฟอสฟอริก (H_3PO_4)) และสารละลายของด่างที่ไม่มีและมีฟอสเฟตเป็นส่วนประกอบ (โซเดียมคลอไรด์ (NaCl) และ ไดโซเดียมไฮโดรเจนฟอสเฟต (Na_2HPO_4)) โดยทำการเปรียบเทียบสมบัติการก่อตัวของซีเมนต์ที่เปลี่ยนแปลงไปเมื่อใช้ของเหลวต่างชนิดกัน ในอัตราส่วนต่างๆ ตลอดจนอัตราส่วนที่เหมาะสมระหว่างผงซีเมนต์กับของเหลว (powder to liquid ratio; P/L) จากการเปลี่ยนแปลงเวลาที่ใช้ในการก่อตัว การเปลี่ยนแปลงเฟส โครงสร้างจุลภาค ความแข็งแรงเชิงกด และอื่นๆ เพื่อหาส่วนประกอบที่เหมาะสมสำหรับเป็นส่วนประกอบซีเมนต์ตั้งต้นที่ใช้ในการศึกษาผลของการเติมอนุภาคนาโนเมตรของแคลเซียมฟอสเฟต ในหัวข้อที่ 1.3.3 ต่อไป

1.3.3 ผลของการเติมอนุภาคของแคลเซียมฟอสเฟตต่อสมบัติของซีเมนต์กระดูก

การศึกษาผลของการเติมอนุภาคของแคลเซียมฟอสเฟตต่อสมบัติของซีเมนต์กระดูก จะใช้อนุภาคแคลเซียมฟอสเฟตที่สังเคราะห์ได้ในหัวข้อ 1.3.1 มาเติมในแคลเซียมฟอสเฟตซีเมนต์ในอัตราส่วนต่างๆ กันตั้งแต่ 0-30 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ก่อนจะนำไปทดสอบสมบัติต่างๆ เช่น เวลาที่ใช้ในการก่อตัว การเปลี่ยนแปลงเฟส โครงสร้างจุลภาค และอื่นๆ ตลอดจนศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างการเปลี่ยนแปลงเวลาที่ใช้ในการก่อตัวกับกลไกในการเกิดปฏิกิริยาไฮเดรชัน เมื่อเติมอนุภาคนาโนเมตรของแคลเซียมฟอสเฟตในอัตราส่วนต่างๆ จากการทดสอบเปลี่ยนแปลงพลังงานความ

ร้อนของซีเมนต์ที่ได้ด้วยเครื่องมือวิเคราะห์ทางความร้อนดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่ง แคลอริมิเตอร์ (differential scanning calorimeter)

1.4 ประโยชน์ที่จะได้รับจากงานวิจัย

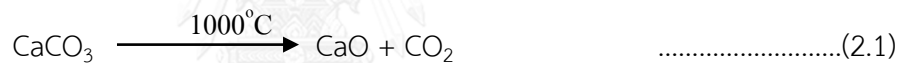
ได้ซีเมนต์กระดูกประเภทแคลเซียมฟอสเฟตที่มีเวลาในการก่อตัวและความแข็งแรงที่เหมาะสมกับการนำไปพัฒนาต่อไปเพื่อใช้งานทางการแพทย์



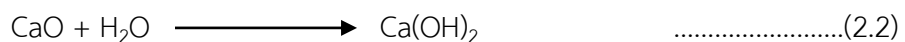
บทที่ 2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 ซีเมนต์กระดูก (Bone cement)

ซีเมนต์เป็นคำที่มาจากภาษาละตินซึ่งมีความหมายตามสารานุกรมไทยฉบับเยาวชน [14] แปลว่า ตัด ในระยะแรกใช้เรียกหินปูนที่ตัดเป็นชิ้นๆ เพื่อจะนำมาเผาเป็นปูนขาว สำหรับเป็นสารตั้งต้นในการเตรียมซีเมนต์ ในขณะที่ความหมายตามสารานุกรมเสรีวิกิพีเดีย ซีเมนต์ หมายถึง สารเชื่อมประสาน ที่สามารถเกิดการก่อตัวและแข็งตัวได้เองและใช้เชื่อมวัสดุเข้าด้วยกันได้ [15] ดังนั้นความหมายของ ซีเมนต์ โดยรวมหมายถึงตัวประสานวัสดุสองชนิดหรือหลายๆ ชนิดให้ติดแน่น สารซีเมนต์ในยุคแรกๆ เป็นซีเมนต์ที่ได้จากปูนปลาสเตอร์ ยิปซัม หรือปูนขาว ซึ่งเป็นซีเมนต์ที่ไม่แข็งตัวในน้ำ (non-hydraulic cement) ตัวอย่างเช่น การแข็งตัวของปูนขาว ซึ่งมีส่วนประกอบทางเคมีเป็นแคลเซียมคาร์บอเนต เริ่มจากการเผาปูนขาวที่อุณหภูมิสูงทำให้เกิดการสูญเสียน้ำ [14] ดังสมการ



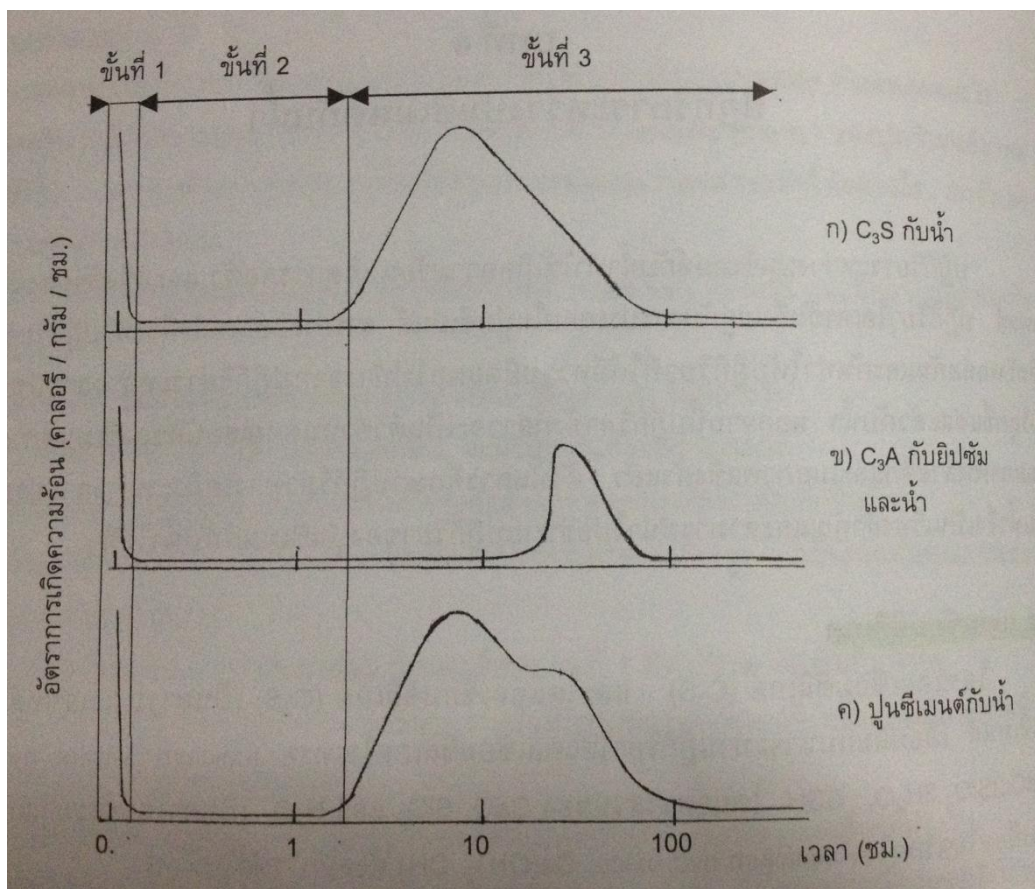
เมื่อนำแคลเซียมออกไซด์ที่ได้จากสมการ (2.1) มาผสมกับน้ำจะทำให้เกิดการรวมตัวกับน้ำและทำปฏิกิริยากับคาร์บอนไดออกไซด์ในอากาศเกิดการแข็งตัวตามสมการ



การแข็งตัวของซีเมนต์เพสต์ (paste) หรือมอร์ตาร์ (mortar) ที่ทำมาจากปูนขาวตามสมการข้างต้นจึงเกิดจากผิวภายนอกสู่ภายใน เนื่องจากมีการใช้คาร์บอนไดออกไซด์ในการทำปฏิกิริยาทำให้ปูนขาวไม่สามารถแข็งตัวในน้ำทำให้เกิดข้อจำกัดในการใช้งาน ต่อมามีการพัฒนาสมบัติของซีเมนต์ให้สามารถแข็งตัวในน้ำได้ (hydraulic cement) โดยการผสมผงซีเมนต์จากการเผาหินปูนที่มีส่วนผสมของซิลิกาและอะลูมินา สมบัติของซีเมนต์ที่ได้หลังการก่อตัวและแข็งตัวจะเปลี่ยนแปลงไปตามสารประกอบที่ใช้เป็นซีเมนต์ เนื่องจากการทำปฏิกิริยากับน้ำของสารซีเมนต์แต่ละชนิดมีลักษณะที่แตกต่างกัน ซึ่งปฏิกิริยาระหว่างสารซีเมนต์กับน้ำทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงทางความร้อน เกิดการก่อตัว และแข็งตัวของซีเมนต์เพสต์ ดังนั้นสารประกอบซีเมนต์ที่มีส่วนประกอบต่างกันเมื่อทำปฏิกิริยาจะ

ทำให้เกิดความร้อนที่แตกต่างกัน โดยปฏิกิริยาทางเคมีจะเป็นสัดส่วนโดยตรงกับการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนที่เกิดขึ้น เช่น การเปลี่ยนแปลงทางความร้อนสูง มักเป็นการคายความร้อน

ดังนั้นเมื่อการก่อตัวของซีเมนต์สัมพันธ์กับการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนเมื่อเกิดปฏิกิริยาเคมี การศึกษาการก่อตัวทำการศึกษาโดยเปรียบเทียบอัตราการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนที่เปลี่ยนแปลงไปต่อเวลา



รูปที่ 2. 1 การเกิดความร้อนจากปฏิกิริยาระหว่างปูนซีเมนต์กับน้ำ [16]

รูปที่ 2.1 แสดงการเปลี่ยนแปลงความร้อนจากการทำปฏิกิริยาของปูนซีเมนต์กับน้ำ (ก) เมื่อผสมไตรแคลเซียมซิลิเกต (C_3S) กับน้ำ ไอออนของแคลเซียม (Ca^{2+}) และไฮดรอกไซด์ (OH^-) จะเกิดการละลายออกอย่างรวดเร็วได้สารละลายที่มีค่าความเป็นด่างสูง ($pH=12$) ด้วยกระบวนการไฮโดรไลซิส ปฏิกิริยาในขั้นนี้จะมีอัตราการคายพลังงานมากและลดลงอย่างรวดเร็ว (ขั้นที่ 1) เข้าสู่ขั้นที่ 2 ที่อัตราการทำปฏิกิริยาลดลงแต่ยังคงเกิดอยู่ เนื่องจากการเพิ่มขึ้นของไอออนของแคลเซียม

และไฮดรอกไซด์ทำให้สารละลายมีความเข้มข้นมากจนถึงจุดๆ หนึ่งที่มีความเข้มข้นของไอออนสูงพอ จนทำให้เกิดการตกตะกอนของแคลเซียมไฮดรอกไซด์ (Ca(OH)_2 ;CH) และในเวลาเดียวกัน ไตรแคลเซียมซิลิเกต (C_3S) ก็เริ่มทำปฏิกิริยาอีกครั้งอย่างรวดเร็ว (ขั้นตอนที่ 3) ซึ่งปฏิกิริยานี้จะทำให้เกิด แคลเซียมซิลิเกตไฮเดรต ($\text{C}_3\text{S}_2\text{H}_3$) รอบพื้นผิวของไตรแคลเซียมซิลิเกตทำให้การทำปฏิกิริยายากขึ้น อัตราการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนลดลง ในขณะที่การเปลี่ยนแปลงทางความร้อนของ ไตรแคลเซียมอะลูมิเนตกับยิปซัมและน้ำ แสดงให้เห็นว่าการเติมไตรแคลเซียมอะลูมิเนต ทำให้เกิดการ ก่อตัวช้าลง โดยการเกิดปฏิกิริยาครั้งที่ 2 จะใช้เวลามากกว่า 10 ชั่วโมงในการก่อตัวตามรูปที่ 2.1(ข) เมื่อผสมปูนซีเมนต์ที่มีส่วนผสมทั้งไตรแคลเซียมซิลิเกตและไตรแคลเซียมอะลูมิเนตกับน้ำจะได้กราฟ ความสัมพันธ์อัตราการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนกับเวลาตามกราฟที่ 2.1 (ค) ซีเมนต์กระดูกสามารถ แบ่งได้ตามประเภทของวัสดุได้ดังนี้

2.2 ซีเมนต์กระดูกจากวัสดุพอลิเมอร์ (Polymeric bone cement)

ซีเมนต์กระดูกที่ทำจากวัสดุพอลิเมอร์ เป็นซีเมนต์กระดูกชนิดแรกที่มีการนำไปใช้ในงานด้าน ศัลยกรรมกระดูกโดยใช้เป็นวัสดุเชื่อมประสานระหว่างวัสดุทดแทนที่เป็นโลหะหรือพลาสติกกับ กระดูกหรือการรักษาด้วยวิธีฉีดซีเมนต์ซ่อมแซมกระดูกเพื่อรักษาอาการปล้องกระดูกยุบตัว (vertebral compression fracture; VCF) การแข็งตัวของซีเมนต์กระดูกที่ทำจากวัสดุพอลิเมอร์นี้ เกิดจากกระบวนการพอลิเมอไรเซชันของสารมอนอเมอร์ เช่น ซีเมนต์กระดูกที่ทำจากพอลิเมทิลเม ทาคริเลต ($\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$) โดยการผสมพอลิเมทิลเมทาคริเลต หรือโคพอลิเมอร์ของเมทิลเมทาคริเลตซึ่งเป็น สารตั้งต้นกับสารเคมีและตัวเร่งปฏิกิริยา กระบวนการพอลิเมอไรเซชันจะเปลี่ยนของผสมทั้งสองที่ ผสมกับสารเคมีให้มีความหนืดเพิ่มขึ้นและกลายเป็นของแข็งในที่สุด แม้ว่าพอลิเมทิลเมทาคริเลตจะ เป็นพอลิเมอร์ที่มีสมบัติที่สามารถเข้ากันได้กับเนื้อเยื่อในร่างกาย ใช้เวลาในการก่อตัวน้อยและมีความ แข็งแรงเชิงกลสูง แต่ซีเมนต์กระดูกที่ทำจากพอลิเมทิลเมทาคริเลตนี้มีข้อเสียคือ การคายความร้อน ออกมาในระหว่างกระบวนการพอลิเมอไรเซชันที่ค่อนข้างสูง จากการศึกษาของ Boner และคณะ [17] พบว่าการก่อตัวของพอลิเมอร์ซีเมนต์ ทำให้อุณหภูมิเพิ่มขึ้นเท่ากับ 64.5 องศาเซลเซียส โดย อุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นจะสัมพันธ์กับขนาดหรือปริมาณของพอลิเมอร์ซีเมนต์ การใช้พอลิเมอร์ซีเมนต์ใน ปริมาณมากทำให้เกิดปฏิกิริยามากทำให้อุณหภูมิที่คายออกมาสูงตามไปด้วย ตามรายงานของ Sih และ คณะ [18] พบว่าอุณหภูมิขณะเกิดการก่อตัวของพอลิเมอร์ ซีเมนต์มีอุณหภูมิสูงสุดประมาณ 41 องศา เซลเซียส สำหรับตัวอย่างที่มีความหนา 1 มิลลิเมตร 56 องศาเซลเซียส สำหรับตัวอย่างขนาด 5 มิลลิเมตร และ 60 องศาเซลเซียส สำหรับตัวอย่างที่มีความหนา 6-7 มิลลิเมตร ในขณะที่

Liptakova และคณะ [19] แสดงให้เห็นว่าพอลิเมอร์ ซีเมนต์ที่มีความหนา 1 มิลลิเมตร ขณะก่อตัว อุณหภูมิเท่ากับ 38.65 องศาเซลเซียส และเพิ่มขึ้นเป็น 39 43 และ 44 องศาเซลเซียสตามลำดับ เมื่อความหนาของตัวอย่างเพิ่มขึ้นเป็น 2 4 และ 5 มิลลิเมตร ตามลำดับ นอกจากนี้เรื่องอุณหภูมิที่สูง ในขณะที่เกิดการก่อตัวแล้ว ซีเมนต์ที่ได้จากวัสดุพอลิเมอร์ (พอลิเมทิลเมทาคริเลต) ยังเปราะและ อาจจะมีการตกค้างของสารมอนอเมอร์ที่เหลือค้างจากกระบวนการพอลิเมอไรเซชัน ตลอดจนมีค่า การหดตัวและความแข็งต่ำเมื่อเทียบกับกระดูก ทำให้การนำไปใช้ของซีเมนต์กระดูกที่ทำจาก พอลิเมทิลเมทาคริเลตเป็นไปอย่างจำกัด[20, 21]

2.3 ซีเมนต์กระดูกจากวัสดุเซรามิกส์ (Ceramics bone cement)

ซีเมนต์กระดูกที่ทำจากวัสดุเซรามิกส์เป็นซีเมนต์ที่เกิดจากการนำวัสดุเซรามิกส์มาผสมกับน้ำ หรือสารเคมีที่เป็นของเหลวแล้วทำให้เกิดการก่อตัว ซีเมนต์กระดูกในกลุ่มนี้ได้รับความสนใจมากกว่า ซีเมนต์กระดูกที่ทำจากวัสดุพอลิเมอร์ เนื่องจากเป็นซีเมนต์ที่สามารถก่อตัวได้เองเมื่อผสมกับน้ำเช่น แคลเซียมซัลเฟต หรือแคลเซียมฟอสเฟตที่มีองค์ประกอบใกล้เคียงกับสารอนินทรีย์ของกระดูกและ ฟัน ถ้าแบ่งตามชนิดของเซรามิกส์ที่นำมาเตรียมซีเมนต์กระดูกพบว่ามี 3 กลุ่มใหญ่ๆ คือ

2.3.1 ซีเมนต์กระดูกประเภทแคลเซียมซัลเฟต (Calcium sulphate cement)

ซีเมนต์กระดูกประเภทแคลเซียมซัลเฟตเป็นซีเมนต์ที่พบได้ง่ายและเป็นที่รู้จักกันดีใน อุตสาหกรรมก่อสร้าง สามารถพบได้ทั่วไปในธรรมชาติในรูปของแคลเซียมซัลเฟตซึ่งมีน้ำรวมอยู่ด้วย ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) เรียกว่ายิปซัม และแคลเซียมซัลเฟตซึ่งไม่มีน้ำเป็นองค์ประกอบเรียกว่าแอนไฮไดรต์ (CaSO_4) เมื่อผสมยิปซัมที่ผ่านการเผาจนเกิดการสูญเสียน้ำที่อุณหภูมิระหว่าง 130-150 องศาเซลเซียส เป็นแคลเซียมซัลเฟตเฮมิไฮเดรต ($\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$) ตามสมการ 2.4 กับน้ำ จะทำให้ แคลเซียมซัลเฟตเฮมิไฮเดรตบางส่วนละลายและประสานกับอนุภาคอื่นๆเข้าด้วยกัน ซึ่งเป็นการ เริ่มต้นของการก่อตัวและต่อมาในที่สุดจะเกิดการตกผลึกของแคลเซียมซัลเฟตไดไฮเดรตซึ่งมีผลึกแบบ รูปเข็มสานกันไปมา

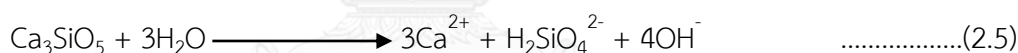


ข้อดีของซีเมนต์กระดูกประเภทแคลเซียมซิลิเกตคือสามารถก่อตัวได้เร็ว หาซื้อได้ง่าย ราคาไม่แพง แต่เมื่อนำซีเมนต์กระดูกที่ทำจากแคลเซียมซิลิเกตไปใช้งานทางการแพทย์ จะพบว่าเกิดการสลายตัวเร็ว ทำให้ไม่นิยมนำมาใช้เพียงลำพัง ส่วนมากนิยมนำมาผสมกับสารหรือวัสดุชนิดอื่นเช่น ไตรแคลเซียมซิลิเกต ไฮดรอกซีอะพาไทต์ ไดแคลเซียมฟอสเฟต หรือสารอื่นๆ เพื่อปรับเปลี่ยนเวลาที่ใช้ในการก่อตัวหรือเพิ่มอัตราการสลายตัวให้เหมาะสมกับการนำไปใช้งานทางการแพทย์ [22, 23]

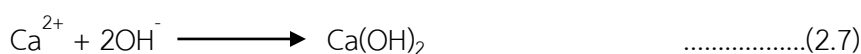
2.3.2 ซีเมนต์กระดูกประเภทแคลเซียมซิลิเกต (Calcium silicate cement)

ซีเมนต์กระดูกประเภทแคลเซียมซิลิเกตเป็นซีเมนต์ในกลุ่มของแคลเซียมซิลิเกตเช่น ไตรแคลเซียมซิลิเกต ($3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$; C_3S) หรือไดแคลเซียมซิลิเกต ($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$; C_2S) ซึ่งเป็นสารประกอบหลักของซีเมนต์ที่ใช้ในการก่อสร้าง (portland cement) เมื่อผสมไตรแคลเซียมซิลิเกตกับน้ำจะทำให้เกิดการละลายของไตรแคลเซียมซิลิเกตในน้ำและเกิดการตกตะกอนของแคลเซียม-ซิลิเกต-ไฮดรอกไซด์และปอร์ตแลนด์ไดต์ ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) เป็นผลิตภัณฑ์สุดท้ายตามสมการข้างล่าง

ขั้นที่ 1 เกิดการละลายของไตรแคลเซียมซิลิเกต



ขั้นที่ 2 เกิดการตกตะกอนของแคลเซียม-ซิลิเกต-ไฮดรอกไซด์ และปอร์ตแลนด์ไดต์



สารประกอบแคลเซียม-ซิลิเกต-ไฮดรอกไซด์ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์หลักที่ได้จากปฏิกิริยา จะเกิดการเปลี่ยนสภาพจากของเหลวกลายเป็นเจลทำให้มีลักษณะเป็นของเหลวที่มีความหนืดเพิ่มมากขึ้น และเกิดการก่อตัวเป็นซีเมนต์ จากความสามารถในการก่อตัวของแคลเซียมซิลิเกตและสมบัติทางชีวภาพในการกระตุ้นให้เกิดการเชื่อมต่อกับเซลล์ได้ ทำให้แคลเซียมซิลิเกตเป็นที่นิยมสำหรับใช้งานทางด้านกระดูกและฟัน [24] แคลเซียมซิลิเกตแม้ว่าจะไม่แสดงความเป็นพิษเมื่อทดสอบกับเซลล์และมีแนวโน้มว่าความแข็งแรงเชิงกลจะเพิ่มขึ้นเมื่อเวลาเพิ่มขึ้น [23-25] แต่จากการศึกษาของ Zhao และคณะ [26] ซึ่งเตรียมซีเมนต์กระดูกประเภทไตรแคลเซียมซิลิเกตโดยการผสมน้ำกับผงซีเมนต์ที่อัตรา

ต่าง ๆ กันตั้งแต่ 0.8-1.2 มิลลิเมตรต่อกรัม พบว่าที่อัตราส่วนของน้ำต่อผงซีเมนต์ที่ 0.8 มิลลิเมตรต่อกรัม ใช้เวลาในการก่อตัวเริ่มต้นและสุดท้ายน้อยที่สุดคือ 120 และ 180 นาที ซึ่งจะเห็นว่าการใช้ไตรแคลเซียมซิลิเกตเพียงชนิดเดียวมาเตรียมซีเมนต์กระดูกจะใช้เวลาในการก่อตัวนาน แม้จะมีรายงานว่า การลดขนาดอนุภาคของผงไตรแคลเซียมซิลิเกต จะทำให้เวลาในการก่อตัวลดลง แต่ก็ยังช้ากว่าเมื่อเทียบกับซีเมนต์ที่ได้จากวัสดุกลุ่มอื่น ดังนั้นการนำแคลเซียมซิลิเกตมาใช้เป็นซีเมนต์กระดูกจึงต้องมีการเติมสารเติมแต่งเพื่อช่วยลดเวลาในการก่อตัวให้น้อยลง หรือมีการนำผงแคลเซียมซิลิเกตไปเติมในซีเมนต์ประเภทอื่น เช่น การเติมลงในแคลเซียมซัลเฟตซีเมนต์ [23] ไดแคลเซียมฟอสเฟต ไดไฮเดรต [27]

2.3.3 ซีเมนต์กระดูกประเภทแคลเซียมฟอสเฟต (Calcium phosphate cement)

ซีเมนต์กระดูกประเภทแคลเซียมฟอสเฟตเป็นซีเมนต์กระดูกที่มีการศึกษามากที่สุดในปัจจุบัน เพื่อนำไปใช้เป็นวัสดุทดแทนกระดูกและฟัน ซีเมนต์กระดูกกลุ่มนี้จะมีสารประกอบหลักคือแคลเซียมฟอสเฟตซึ่งมีองค์ประกอบใกล้เคียงกับสารอนินทรีย์ของกระดูกและฟันธรรมชาติ การก่อตัวของซีเมนต์กระดูกเกิดจากการทำปฏิกิริยาของแคลเซียมฟอสเฟตหนึ่งชนิดหรือมากกว่ากับน้ำหรือสารเคมีที่เป็นของเหลว โดยปฏิกิริยาการก่อตัวและแข็งตัวจะเกิดขึ้นที่อุณหภูมิใกล้เคียงกับอุณหภูมิปกติของร่างกาย ปฏิกิริยาการก่อตัวและแข็งตัวของสารประกอบในกลุ่มของแคลเซียมฟอสเฟตจะเกิดขึ้นเมื่อผสมผงซีเมนต์กับน้ำทำให้เกิดปฏิกิริยาการละลายและการตกตะกอนเป็นสารประกอบแคลเซียมฟอสเฟต (dissolution/re-precipitation reaction) เช่น แคลเซียมฟอสเฟตซีเมนต์ที่ได้จากการผสมเตตระแคลเซียมฟอสเฟตกับไดแคลเซียมฟอสเฟตแอนไฮดรัส (TTCP+DCPA) เนื่องจากเตตระแคลเซียมฟอสเฟตกับไดแคลเซียมฟอสเฟตแอนไฮดรัส มีอัตราการละลายสูงและสูงกว่าการอิ่มตัวยิ่งยวด (supersaturated) ของไฮดรอกซีอะพาไทต์ ทำให้เกิดการตกตะกอนเป็นไฮดรอกซีอะพาไทต์ ซึ่งมีอัตราการละลายที่ค่าความเป็นกรด-ด่างเดียวกันต่ำกว่า ความสามารถในการละลายได้ของแคลเซียมฟอสเฟตจะเปลี่ยนแปลงไปตามค่าความเป็นกรด-ด่าง ตามหลักการพื้นฐานของสมดุลโซลิด-โซลูชัน (solid-solution equilibrium) ในตารางที่ 2.1 ซึ่งได้แสดงความสามารถในการละลายของสารในกลุ่มของแคลเซียมฟอสเฟต

2.4 ชนิดของซีเมนต์กระดูกประเภทแคลเซียมฟอสเฟต

ถ้าแบ่งชนิดของซีเมนต์กระดูกประเภทแคลเซียมฟอสเฟตตามผลิตภัณฑ์สุดท้ายจะสามารถแบ่งได้เป็นสองชนิดใหญ่ๆ คือ

2.4.1 ซีเมนต์กระดูกบรูไซต์ (Brushite cement)

ซีเมนต์กระดูกบรูไซต์คือซีเมนต์กระดูกที่เกิดจากปฏิกิริยาการก่อตัวที่ได้ผลิตภัณฑ์สุดท้ายเป็นไดแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮเดรต ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; DCPD) หรือเรียกอีกชื่อหนึ่งว่าบรูไซต์ การก่อตัวของซีเมนต์กระดูกบรูไซต์จะเกิดจากปฏิกิริยาการต-ต่างของปฏิกิริยาการตกตะกอนภายใต้สภาวะที่มีค่าความเป็นกรดอ่อน ($\text{pH} < 6$) ทำให้ซีเมนต์ชนิดนี้มีสภาพเป็นกรดในระหว่างการก่อตัวเช่น การผสมกันระหว่างเบต้า-ไตรแคลเซียมฟอสเฟต ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$; β -TCP) กับโมโนแคลเซียมฟอสเฟตโมโนไฮเดรต ($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; MCPM) [27] หรือ เบต้า-ไตรแคลเซียมฟอสเฟตกับกรดฟอสฟอริก (H_3PO_4) [28]



หรือ

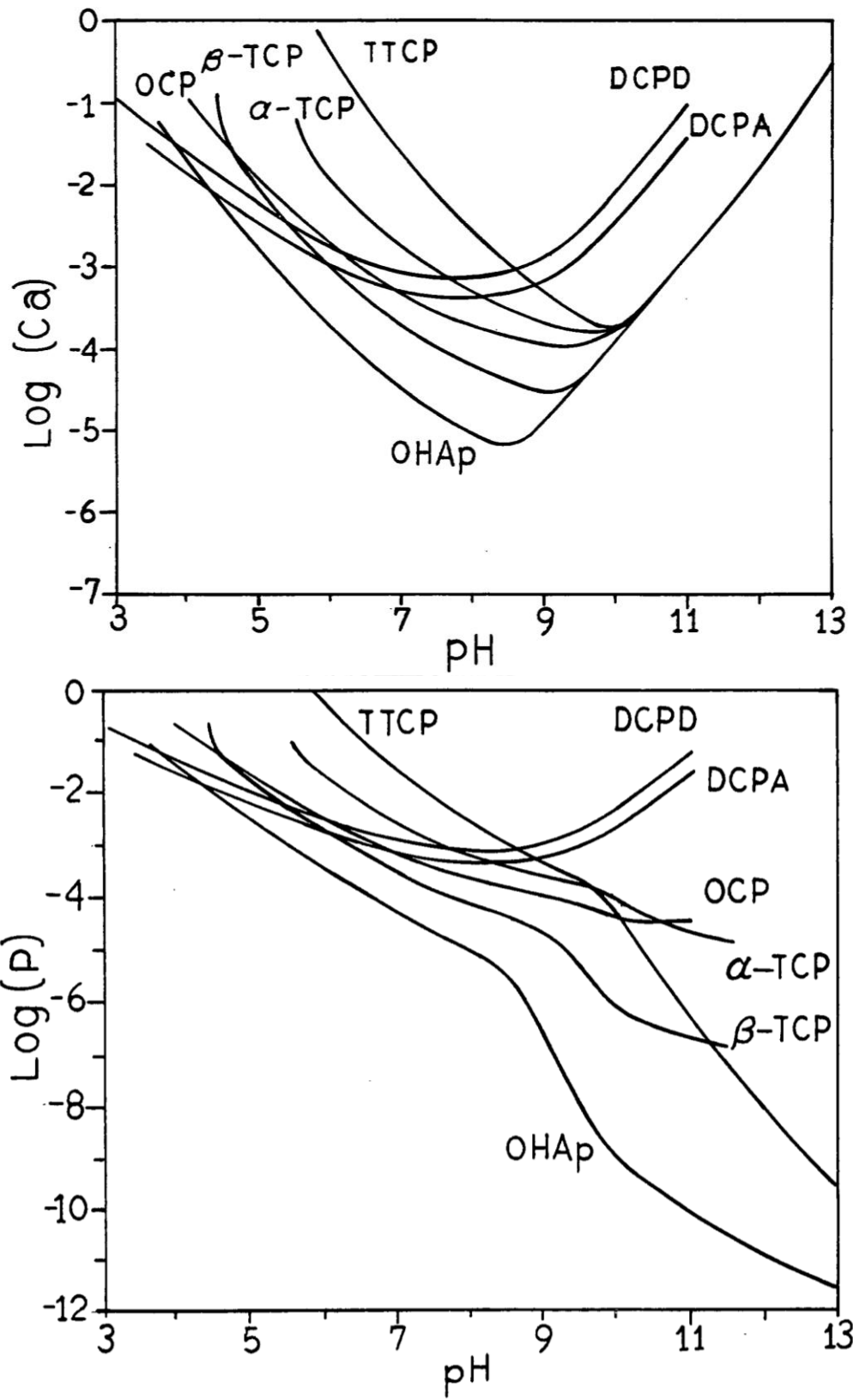


แคลเซียมฟอสเฟตจะมีอัตราการละลายลดลงเมื่อความเป็นด่างเพิ่มขึ้นทำให้การก่อตัวเกิดช้าลงตามไปด้วย เมื่อเรียงลำดับตามอัตราส่วนโมลาร์ของแคลเซียมต่อฟอสฟอรัสที่เพิ่มขึ้น พบว่าสภาพความเป็นกรดจะลดลงเรียงตามลำดับได้ดังนี้ [6]

อย่างไรก็ตามการใช้สารประกอบในกลุ่มของแคลเซียมที่มีสภาพเป็นกรดจะมีผลให้สมบัติในการเข้ากันได้ดีทางชีวภาพแย่ง ค่าความเป็นกรด-เบส ที่จุดสมดุล (equilibrium) ของเบต้า-ไตรแคลเซียมฟอสเฟตกับโมโนแคลเซียมฟอสเฟตโมโนไฮเดรต เท่ากับ 5.9 ไฮดรอกซีอะพาไทต์กับโมโนแคลเซียมฟอสเฟตโมโนไฮเดรตเท่ากับ 4.2 และเตตระแคลเซียมฟอสเฟตกับโมโนแคลเซียมฟอสเฟตโมโนไฮเดรตเท่ากับ 7.6 [29] เวลาที่ใช้ในการก่อตัวของบรูไซต์ซีเมนต์จะขึ้นกับอัตราการละลายของเฟสที่เป็นส่วนประกอบของผงซีเมนต์ที่ใช้ ผงซีเมนต์ที่มีอัตราการละลายสูงกว่าจะใช้เวลาในการก่อตัวน้อยกว่าเกิดการก่อตัวเร็วกว่า ดังนั้นเวลาในการก่อตัวที่เกิดจากการผสมโมโนแคลเซียม

ฟอสเฟตโมโนไฮดรตกับแคลเซียมฟอสเฟตที่มีสภาวะเป็นต่างเพิ่มขึ้นจะเพิ่มขึ้นตามลำดับดังนี้ ไฮดรอกซีอะพาไทต์ > เบต้า-ไตรแคลเซียมฟอสเฟต > อัลฟา-ไตรแคลเซียมฟอสเฟต แม้ว่าการเกิดปฏิกิริยาของบรูไซต์ซีเมนต์ในช่วงแรกจะสูง แต่การแข็งตัว (hardening) ของบรูไซต์ซีเมนต์ก็ใช้เวลาเป็นวันกว่าจะเกิดการแข็งตัวจนสมบูรณ์ แม้ว่าบรูไซต์ซีเมนต์จะเป็นวัสดุที่สามารถเข้ากันได้กับเนื้อเยื่อในร่างกายของสิ่งมีชีวิตและ สามารถดูดซึมด้วยกระบวนการทางชีวภาพได้ดี แต่ความแข็งแรงเชิงกลที่ต่ำ และการก่อตัวที่เร็วทำให้ไม่สามารถเตรียมแบบฉีดได้ ตลอดจนความเข้าใจกลไกในการก่อตัวของบรูไซต์ยังไม่มากพอทำให้บรูไซต์ไม่ค่อยได้รับความนิยมในการนำไปใช้งานเท่ากับอะพาไทต์





รูปที่ 2. 2 เฟสไดอะแกรมความสามารถในการละลายของสารประกอบแคลเซียมฟอสเฟต [30]

ตารางที่ 2. 1 แสดงสมบัติของแคลเซียมฟอสเฟต [6]

Ca/P molar ratio	Compound	Chemical formula	Solubility at 25°C, -log(K _s)	Solubility at 37°C, -log(K _s)	pH stability range in aqueous solution at 25°C	Density (g/cm ³)
0.5	Monocalcium phosphate monohydrate (MCPM)	Ca(H ₂ PO ₄) ₂ ·H ₂ O	1.14	Data not found	0.0-2.0	2.23
0.5	Monocalcium phosphate anhydrous (MCPA)	Ca(H ₂ PO ₄) ₂	1.14	Data not found	c	2.58
1.0	Dicalcium phosphate dihydrate (DCPD), mineral brushite	CaHPO ₄ ·2H ₂ O	6.59	6.63	2.0-6.0	2.32
1.0	Dicalcium phosphate anhydrous (DCPA), mineral monetite	CaHPO ₄	6.90	7.02	c	2.89
1.33	Octacalcium phosphate (OCP)	Ca ₈ (HPO ₄) ₂ (PO ₄) ₄ ·5 H ₂ O	96.6	95.9	5.5-7.0	2.61
1.5	α-Tricalcium phosphate (α-TCP)	α-Ca ₃ (PO ₄) ₂	25.5	25.5	a	2.86
1.5	β-Tricalcium phosphate (β-TCP)	β-Ca ₃ (PO ₄) ₂	28.9	29.5	a	3.08
1.2-2.2	Amorphous calcium phosphate (ACP)	Ca _x H _y (PO ₄) _z ·nH ₂ O, n=3-4.5; 15-20% H ₂ O	b	b	~5-12 ^d	
1.5-1.67	Calcium-deficient hydroxyapatite (CDHA)	Ca _{10-x} (HPO ₄) _x (PO ₄) _{6-x} ·x(OH) _{2-x} (0<x<1)	~85.1	~85.1	6.5-9.5	
1.67	Hydroxyapatite (HA or OHAp)	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂	116.8	117.2	9.5-12	3.16
1.67	Fluorapatite (FA or FAp)	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ F ₂	120.0	119.2	7-12	3.20
2.0	Tetracalcium phosphate (TTCP or TetCP), mineral hilgenstockite	Ca ₄ (PO ₄) ₂ O	38.44	37-42	a	3.05

^a ไม่สามารถสังเคราะห์ได้ด้วยวิธีการตกตะกอนในน้ำ

^b ไม่สามารถระบุค่าที่แน่นอนได้ ค่าความเป็นกรด-ด่างและการละลาย: 25.7 ± 0.1 (pH = 7.40), 29.9 ± 0.1 (pH = 6.00), 32.7 ± 0.1 (pH = 5.28)

^c อุณหภูมิที่ทำให้เฟสคงตัวมากกว่า 100 องศาเซลเซียส

^d เป็นเฟสที่ไม่คงตัวเปลี่ยนเป็นเฟสอื่นได้ง่าย

2.4.2 ซีเมนต์กระดูกอะพาไทต์ (Apatite cement)

ซีเมนต์กระดูกอะพาไทต์คือซีเมนต์กระดูกที่ได้จากปฏิกิริยาการก่อตัวได้ผลิตภัณฑ์สุดท้ายเป็นอะพาไทต์แบบที่มีความเป็นผลึก (crystallinity) ต่ำและแคลเซียมเดฟิซิเอนไฮดรอกซีอะพาไทต์ (calcium deficient hydroxyapatite: $(\text{Ca}_9(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)_5(\text{OH}))$; CDHA) แคลเซียมเดฟิซิเอนไฮดรอกซีอะพาไทต์และคาร์บอนอะพาไทต์สามารถเกิดได้ในสารละลายในน้ำตามธรรมชาติและมีความเป็นผลึกต่ำ ซึ่งคล้ายกับอะพาไทต์ที่พบในกระดูกและฟัน ด้วยสมบัตินี้ตัวอย่างซีเมนต์กระดูกอะพาไทต์ที่เตรียมโดยการผสมเตตระแคลเซียมฟอสเฟตกับไดแคลเซียมฟอสเฟตแอนไฮไดรรัส [32] ในน้ำตามสมการ



การผสมระหว่างเตตระแคลเซียมฟอสเฟต กับไดแคลเซียมฟอสเฟตแอนไฮไดรรัสในของเหลวได้ผลิตภัณฑ์เป็นไฮดรอกซีอะพาไทต์ถือเป็นซีเมนต์กระดูกชนิดแรกที่มีการค้นพบ [31] ก่อนจะมีการพัฒนาต่ออย่างมากมาย จากสมการที่ 2.10 เมื่อผสมผงซีเมนต์ที่เกิดจากเตตระแคลเซียมฟอสเฟตกับไดแคลเซียมฟอสเฟตแอนไฮไดรรัสกับน้ำจะทำให้เกิดปฏิกิริยาเคมีและเกิดผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาเป็นไฮดรอกซีอะพาไทต์เพียงเฟสเดียว ไม่มีผลิตภัณฑ์อื่นที่เป็นผลพลอยได้จากปฏิกิริยาเกิดขึ้น ทำให้เฟสของเหลวของซีเมนต์ที่ได้ยังคงมีค่าความเป็นกรด-ด่างค่อนข้างคงที่ประมาณ 7.5 สำหรับเตตระแคลเซียมฟอสเฟตที่มีสมบัติเป็นเบสกับไดแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮเดรตและประมาณ 8.0 สำหรับเตตระแคลเซียมฟอสเฟตที่มีสมบัติเป็นเบสกับไดแคลเซียมฟอสเฟตแอนไฮไดรรัส ซึ่งจะพบไฮดรอกซีอะพาไทต์เป็นผลิตภัณฑ์สุดท้ายเสมอ เมื่อให้อัตราส่วนแคลเซียมต่อฟอสฟอรัสไอออนมีค่าอยู่ระหว่าง 1.5-1.67 นอกจากนี้ยังพบว่ามีแคลเซียมฟอสเฟตซีเมนต์ที่นิยมศึกษาอีกแบบ คือ ปฏิกิริยาที่เกิดจากการผสมสารประกอบในกลุ่มแคลเซียมฟอสเฟตตัวเดียวกับสารละลายในน้ำเช่น การผสมอัลฟาหรือเบต้าไตรแคลเซียมฟอสเฟตหรือเตตระแคลเซียมฟอสเฟต ($\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$; TTCP) กับน้ำตามสมการข้างล่าง



ปฏิกิริยาการก่อตัวที่เกิดขึ้นกับการผสมอัลฟาหรือเบต้าไตรแคลเซียมฟอสเฟตหรือเตตระแคลเซียมฟอสเฟต ($\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\cdot\text{O}$; TTCP) กับน้ำตามสมการที่ 2.11 และ 2.12 เกิดจากปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของเบต้าไตรแคลเซียมฟอสเฟตหรือเตตระแคลเซียมฟอสเฟตซึ่งเป็นเฟสที่ไม่เสถียรเกิดการละลายในตัวกลางที่เป็นสารละลายในน้ำแล้วเกิดเป็นผลึกใหม่

เมื่อเปรียบเทียบซีเมนต์กระดุกทั้งสองกลุ่มพบว่าซีเมนต์กระดุกอะพาไทต์สามารถเกิดได้ในอุณหภูมิและค่าความเป็นกรด – ด่างใกล้เคียงกับของเหลวในร่างกายจึงไม่เป็นพิษต่อเนื้อเยื่อโดยรอบในระหว่างการก่อตัวขณะที่ทำการรักษา [6] ในขณะที่ซีเมนต์กระดุกบรูไซต์จะมีการก่อตัวเร็วและมีการสลายตัวได้เร็วกว่าซีเมนต์กระดุกอะพาไทต์ [6, 32] อย่างไรก็ตามซีเมนต์กระดุกบรูไซต์มักจะเกิดการเปลี่ยนเฟสไปอยู่ในรูปของอะพาไทต์ได้เมื่อสัมผัสกับของเหลวในร่างกาย ดังนั้นการเลือกใช้งานซีเมนต์ทั้งสองจึงมักจะพิจารณาจากหลายๆ ปัจจัย เช่น เวลาในการก่อตัว ความแข็งแรง และเทคนิคในการเตรียม เพื่อให้เหมาะสมและสะดวกที่สุดกับการนำไปใช้งาน โดยเฉพาะการก่อตัวเนื่องจากการก่อตัวและแข็งตัวของซีเมนต์กระดุกควรจะมีเวลาเพียงพอสำหรับการเตรียมการก่อนใช้งาน แต่ควรแข็งตัวเร็วมากพอเมื่อใช้งานในขณะที่ทำการรักษาและควรจะมีสมบัติเชิงกลเพิ่มขึ้นหลังการก่อตัว

2.5 ส่วนประกอบและโครงสร้างผลึกของซีเมนต์กระดุกประเภทแคลเซียมฟอสเฟต

แคลเซียมฟอสเฟตซีเมนต์ เกิดจากการผสมสารประกอบในกลุ่มแคลเซียมฟอสเฟตหนึ่งชนิดหรือมากกว่ากับสารละลายในน้ำ โดยกระบวนการในการก่อตัวและแข็งตัวของซีเมนต์มีความสัมพันธ์กับความสามารถในการละลายและการตกตะกอนของผงซีเมนต์ที่ใช้เมื่อผสมกับสารละลายน้ำ ซึ่งการเริ่มต้นละลายของแคลเซียมฟอสเฟตจะช้าหรือเร็วขึ้นกับส่วนประกอบเคมีของสารนั้นๆ และค่าความเป็นกรด-ด่างของสารละลายที่ใช้ ความสัมพันธ์ระหว่างการคงตัวและความสามารถในการละลายของแคลเซียมฟอสเฟตที่แตกต่างกับแรงที่เกิดจากการเคลื่อนที่ (driving force) สำหรับปฏิกิริยาการก่อตัวของซีเมนต์ที่เกิดขึ้น ดังนั้นการผสมผงซีเมนต์กับสารละลายในน้ำจะกระตุ้นให้เกิดการเปลี่ยนแปลงทางเคมี โดยผลึกของแคลเซียมฟอสเฟต ซึ่งเป็นสารตั้งต้นจะเกิดการละลายอย่างรวดเร็วและเกิดการตกตะกอนของผลึกแคลเซียมที่ไม่ครบ (แคลเซียมเดฟฟิเซียนไฮดรอกซีอะพาไทต์) หรือไดแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮเดรต ในบางครั้งอาจพบการเกิดผลึกชั่วคราวของอะพาไทต์หรือออกตะแคลเซียมฟอสเฟต โดยผลึกที่เกิดขึ้นใหม่ซึ่งมีลักษณะคล้ายเข็มหรือเป็นแผ่นขนาดเล็กจะเชื่อมต่อกันจนทำให้ความแข็งแรงเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว เกิดการก่อตัวและแข็งตัวของซีเมนต์ตามลำดับ การก่อตัวของแคลเซียมฟอสเฟตซีเมนต์เป็นกระบวนการต่อเนื่องตั้งแต่เริ่มผสมผงซีเมนต์กับสารละลายในน้ำจนเกิด

การละลายของสารประกอบชนิดแรกทำให้เกิดการแตกตัวของแคลเซียมและฟอสเฟต ไอออนกระจายอยู่ในสารละลายนั้น และเกิดการตกตะกอนเป็นสารประกอบสุดท้ายหรือเฟสใหม่ที่จะทำปฏิกิริยาต่อเนื่องทำให้เกิดการก่อตัวของซีเมนต์

จากการศึกษาของ Chen และคณะ [33] และ Miyamoto และคณะ [34] พบว่าหลังจากการก่อตัวเริ่มต้นขึ้น โครงสร้างผลึกแบบแผ่น (plate or petal-like crystal) หรือแบบรูเข็ม (needle-like crystals) ที่เกิดจากการตกตะกอนจะเติบโตขึ้น เกิดการยึดเกาะและเชื่อมต่อกันของผลึกเพิ่มมากขึ้นทำให้เกิดการก่อตัวของซีเมนต์เฟส หลังจากนั้นก็เติบโตมากขึ้นจนมีลักษณะเป็นแท่งยาว (rod-like) เชื่อมต่อกันภายในพื้นที่ว่างระหว่างอนุภาคของวัสดุในเนื้อซีเมนต์มากขึ้นทำให้ซีเมนต์มีความแข็งแรงเพิ่มขึ้นในขณะที่ซีเมนต์ก่อตัวและแข็งตัวเพิ่มขึ้น ปฏิกิริยาการก่อตัวของซีเมนต์จะดำเนินต่อไปอย่างต่อเนื่องจนอัตราการก่อตัวเกือบคงที่เนื่องจากการเกิดปฏิกิริยาลดลง (อัตราการเกิดปฏิกิริยาถูกควบคุมโดยจำนวนของวัสดุตั้งต้นที่ไม่ทำปฏิกิริยาและผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นในระบบ) ดังนั้นปัจจัยสำคัญที่สำคัญต่อการเกิดปฏิกิริยาการก่อตัวก็คือพื้นที่ผิวของสารตั้งต้นหรือระยะห่างในการแพร่ (diffusion distance) ของแคลเซียมและฟอสเฟตไอออน

2.6 การวัดเวลาในการก่อตัวและอัตราการเกิดปฏิกิริยาของซีเมนต์กระดูกประเภทแคลเซียมฟอสเฟต

การก่อตัวของซีเมนต์กระดูกประเภทแคลเซียมฟอสเฟต จะเกี่ยวข้องกับการเกิดปฏิกิริยาไฮเดรชันคล้ายกับซีเมนต์ที่ใช้ในทางวิศวกรรมการก่อสร้าง กระบวนการไฮเดรชันที่เกิดขึ้นเป็นแบบที่มีการคายพลังงาน (exothermic) เพียงเล็กน้อย โดยสามารถแบ่งออกได้เป็น 5 ขั้นตอนดังแสดงในรูปที่ 2.3 [35]

2.6.1 โซน A: กระบวนการเกิดปฏิกิริยาไฮเดรชันเริ่มต้น (initial hydration processes) จะเกิดขึ้นทันทีเมื่อผสมผงซีเมนต์กับน้ำ ขั้นตอนนี้จะเกิดขึ้นอย่างรวดเร็ว มีการคายพลังงานความร้อนออกมามาก พลังงานความร้อนที่คายออกมาจะสอดคล้องกับอัตราการเกิดปฏิกิริยาระหว่างไอออนของเกลือที่ละลายน้ำและสารเคมีที่ไม่ละลายน้ำ ทำให้เกิดการตกตะกอนเป็นผลิตภัณฑ์ชนิดแรกที่มีโมเลกุลของน้ำรวมอยู่ด้วย

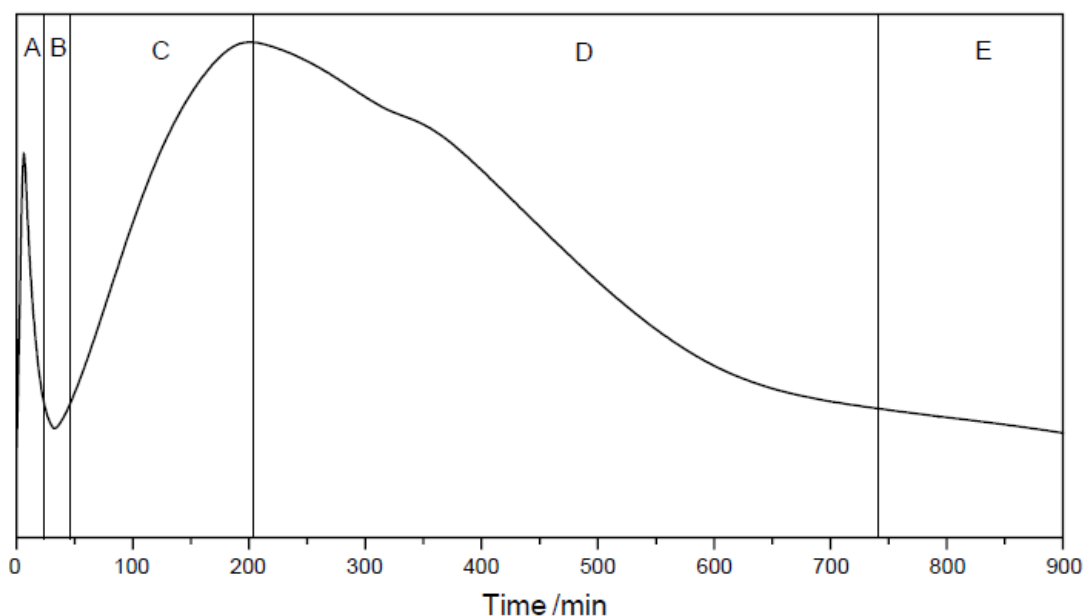
2.6.2 โซน B: ระยะเหนี่ยวนำ (induction period) หรือเรียกว่าระยะดอร์แมนต์ (dormant period) เป็นช่วงที่ไม่เกิดปฏิกิริยา เป็นระยะที่ซีเมนต์อยู่ในสภาพความเป็นพลาสติก ระยะนี้เป็นระยะ

ที่ทำให้ซีเมนต์สามารถเทหรือหล่อแบบได้ก่อนที่จะเริ่มก่อตัว เมื่อสิ้นสุดระยะนี้อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นเร็วมากเข้าสู่ระยะของการเกิดปฏิกิริยาขั้นที่ 3

2.6.3 โซน C: ระยะการเร่งการเกิดปฏิกิริยาและการแข็งตัว (acceleration and set period) เป็นระยะที่มีการเกิดปฏิกิริยาช่วงที่ 2 มีอัตราการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว เนื่องจากเกิดนิวเคลียสไอออนและการเติบโตของสารที่มีน้ำเป็นส่วนประกอบทำให้มีการคายพลังงานความร้อนออกมาเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่องจนถึงจุดสูงสุด

2.6.4 โซน D: ระยะถดถอย (deceleration period) เป็นระยะหลังจากเกิดการคายพลังงานความร้อนออกมาสูงสุด ระยะนี้ซีเมนต์จะเริ่มแข็งตัวและสามารถรับแรงเพิ่มขึ้นได้ตามเวลาที่เพิ่มขึ้น อัตราการเกิดปฏิกิริยาในระยะนี้จะลดลงอย่างต่อเนื่องจนเข้าสู่ระยะที่ 5

2.6.5 โซน E: ระยะการแข็งตัว (hardening period) ระยะนี้เป็นระยะที่ซีเมนต์เกิดการแข็งตัวอย่างต่อเนื่องจากระยะที่ 4 โดยปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในระยะนี้จะเกิดขึ้นน้อยลงทำให้พลังงานความร้อนที่คายออกมามีปริมาณน้อยลง



รูปที่ 2. 3 ลักษณะกราฟแคลอริมิเตอร์แสดงอัตราการคายความร้อนต่อเวลาของแคลเซียมฟอสเฟตซีเมนต์ [35]

2.7 การปรับปรุงสมบัติของซีเมนต์กระดูกประเภทแคลเซียมฟอสเฟต

เนื่องจากการแข็งตัวของซีเมนต์จะเกิดจากการเชื่อมต่อกันของผลึกในระหว่างเกิดปฏิกิริยาเคมี ซึ่งสัมพันธ์กับเวลาที่ใช้ในการก่อตัว เพื่อให้ได้เวลาในการก่อตัวที่เหมาะสมสำหรับนำไปใช้งานจึงมีการเติมสารเติมแต่งหรือปรับเปลี่ยนสภาวะในการทำปฏิกิริยาเพื่อเพิ่มหรือลดเวลาในการก่อตัว เช่น การวิจัยของ Gburecka และคณะ [36] ที่ทำการศึกษาความสัมพันธ์ของขนาดอนุภาคของสารตั้งต้นที่มีต่อสมบัติของซีเมนต์กระดูกประเภทแคลเซียมฟอสเฟต โดยใช้การวัดที่ความเร็วรอบและเวลาต่างกัน ทำให้ได้ผงที่มีขนาดต่างกันสองขนาดก่อนที่จะตรวจสอบเวลาในการก่อตัว ซึ่งพบว่าเวลาที่ใช้ในการก่อตัวของซีเมนต์กระดูกที่มีขนาดอนุภาคเริ่มต้นขนาด 10 ไมโครเมตรจะมีเวลาในการก่อตัวเริ่มต้นประมาณ 10 นาทีและเวลาที่ใช้ในการก่อตัวสุดท้ายประมาณ 45 นาที ในขณะที่เวลาที่ใช้ในการก่อตัวเริ่มต้นประมาณ 4 นาที เวลาที่ใช้ในการก่อตัวสุดท้ายประมาณ 8 นาทีเมื่อลดขนาดอนุภาคเป็น 2.2 ไมโครเมตร นอกจากนี้ผลการศึกษาของ Ginebra และคณะ [37] และ Liu และคณะ [38] ยังช่วยสนับสนุนว่าการลดอนุภาคของสารตั้งต้นลงมีผลทำให้เวลาในการก่อตัวของซีเมนต์กระดูกประเภทแคลเซียมฟอสเฟตลดลง ซึ่งนอกจากเวลาในการก่อตัวจะลดลงแล้วยังพบว่าผลการลดขนาดอนุภาคอาจจะช่วยให้สมบัติเชิงกลเพิ่มขึ้นตามไปด้วย [35, 37] นอกจากขนาดอนุภาคที่มีผลต่อเวลาในการก่อตัวแล้วยังพบว่าอัตราส่วนของสารเคมีที่เป็นของเหลวต่อผงซีเมนต์ และการเติมสารเติมแต่งต่างๆ ก็มีผลต่อเวลาในการก่อตัวเช่นกัน

Boudeville และคณะ [39] ได้ศึกษาการเปลี่ยนแปลงเวลาในการก่อตัวของซีเมนต์กระดูก อะพาไทต์โดยการผสมโมโนแคลเซียมฟอสเฟตโมโนไฮดรอกไซด์และแคลเซียมออกไซด์ (CaO) กับฟอสเฟตบัฟเฟอร์ที่มีค่าความเป็นกรด-ด่างเท่ากับ 7.4 ซึ่งกำหนดอัตราส่วนของผงซีเมนต์ต่อสารเคมีที่เป็นของเหลวตั้งแต่ 1.0-2.0 กรัมต่อมิลลิลิตร จากการทดลองพบว่าเมื่อเพิ่มอัตราส่วนผงซีเมนต์ต่อสารเคมีที่เป็นของเหลวจะทำให้เวลาในการก่อตัวสั้นลง นอกจากนี้ยังพบว่ามีงานวิจัยอื่นๆ ที่ให้ความสนใจและทำการศึกษารวมถึงผลที่เกิดจากการเปลี่ยนแปลงนี้ ซึ่งส่วนมากก็ให้ผลการทดลองไปในทางเดียวกันไม่ว่าจะใช้สารเคมีที่เป็นของเหลวหรือน้ำเพียงอย่างเดียวหรือมีการเติมสารชนิดอื่นในน้ำ [40] ในขณะที่การเติมสารเติมแต่งในสารเคมีที่เป็นของเหลวหรือเป็นของแข็งก็เป็นอีกหนึ่งปัจจัยที่ส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงเวลาในการก่อตัวของซีเมนต์กระดูกประเภทแคลเซียมฟอสเฟต

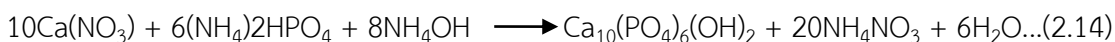
Rabiee และคณะ [41] พบว่าการเติมโซเดียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟต (NaH_2PO_4) ในน้ำเพื่อใช้ผสมกับไฮดรอกซีอะพาไทต์ ทำให้เกิดการก่อตัวเป็นซีเมนต์ในอัตราส่วนต่างๆ กันตั้งแต่ 0-4 เปอร์เซ็นต์ มีผลทำให้เวลาในการก่อตัวของซีเมนต์ลดลงเมื่อความเข้มข้นของโซเดียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟตเพิ่มขึ้น นอกจากนี้ยังมีการเติมสารเติมแต่งอื่นๆ เช่นการเติมผงไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่มีขนาด 40 นาโนเมตรลงในส่วนผสมของซีเมนต์กระดูกประเภทแคลเซียมฟอสเฟตทำให้เวลาในการก่อตัวลดลงจาก 7 นาทีเป็น 3 นาทีเมื่อเติมผงไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่มีขนาดนาโนเมตรจำนวน 3 เปอร์เซ็นต์ [42] นอกจากนี้ยังมีรายงานว่ามีการเติมแคลเซียมคาร์บอเนตอะพาไทต์ที่มีลักษณะเป็นอสัณฐาน ไตรแคลเซียมซิลิเกต และแมกนีเซียมฟอสเฟต [43, 44] ก็มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงเวลาที่ใช้ในการก่อตัวเช่นกัน

จากงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่าการเปลี่ยนเงื่อนไขในการทดลอง เช่น ส่วนประกอบสารตั้งต้น สารเคมีที่เป็นของเหลวและการเติมสารเติมแต่งต่างๆ มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงเวลาที่ใช้ในการก่อตัวของซีเมนต์กระดูกประเภทแคลเซียมฟอสเฟต ซึ่งแต่ละตัวแปรจะให้ผลที่แตกต่างกันไปตามแต่ส่วนประกอบ โดยเฉพาะการเปลี่ยนแปลงขนาดอนุภาค หรือการเติมอนุภาคขนาดเล็ก ถ้าอนุภาคขนาดเล็กของอัตราส่วนของพื้นผิวต่อปริมาตรจะยิ่งเพิ่มมากขึ้น อัตราส่วนพื้นผิวต่อปริมาตรนี้เป็นเรื่องสำคัญมากในทางปฏิกิริยาเคมีรวมถึงตัวเร่งปฏิกิริยา

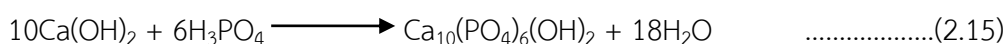
2.8 การสังเคราะห์แคลเซียมฟอสเฟตกับซีเมนต์กระดูกประเภทแคลเซียมฟอสเฟต

2.8.1 วิธีการสังเคราะห์แบบการตกตะกอน (Precipitation method)

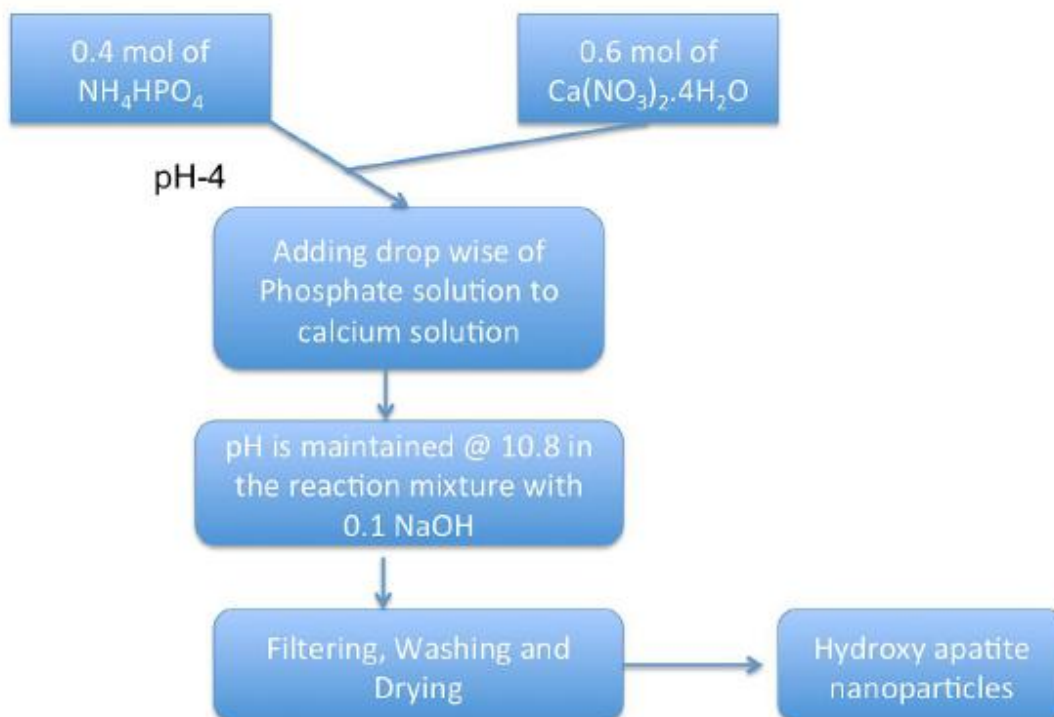
การสังเคราะห์สารด้วยเทคนิคการตกตะกอน อาศัยหลักการเกิดปฏิกิริยาของไอออนบวกและไอออนลบที่เกิดจากการละลายของสารตั้งต้นในสารละลายอื่นๆ ของแข็งหรือสารประกอบที่ไม่ละลายน้ำ ทำให้สามารถแยกผลิตภัณฑ์ซึ่งเป็นตะกอนออกจากสารละลายได้ เนื่องจากมีขั้นตอนในการสังเคราะห์ที่ไม่ยุ่งยากมากและให้ผลิตภัณฑ์ที่มากพอสำหรับการใช้งาน การสังเคราะห์สารประกอบในกลุ่มของแคลเซียมฟอสเฟต (ไฮดรอกซีอะพาไทต์) สารประกอบที่ได้รับความนิยมในการสังเคราะห์ไฮดรอกซีอะพาไทต์ด้วยวิธีตกตะกอน คือ สารตั้งต้นแอมโมเนียมไฮโดรเจนกับแคลเซียมไนเตรต และกรดในกลุ่มของออร์โทฟอสฟอริก กับแคลเซียมไฮดรอกไซด์ [45] การเกิดปฏิกิริยาของแอมโมเนียมไฮโดรเจนกับแคลเซียมไนเตรต เป็นไฮดรอกซีอะพาไทต์จะเป็นไปตามสมการ 2.14 ซึ่งในปฏิกิริยานี้ส่วนมากจะเติมสารละลายของแอมโมเนียในน้ำสำหรับปรับค่าความเป็นเบสของปฏิกิริยา ($\text{pH} \sim 9.0$)



ข้อเสียของปฏิกิริยา 2.14 คือความบริสุทธิ์ของไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่ได้จากปฏิกิริยาขึ้นกับความบริสุทธิ์ของแคลเซียมไนเตรตที่ใช้เป็นสารตั้งต้น การกำจัดแอมโมเนียที่เหลือจากปฏิกิริยาและแอมโมเนียมที่เกิดขึ้นต้องใช้การล้างซ้ำหลายๆรอบ ตรงข้ามกับปฏิกิริยาการตกตะกอนของกรดในกลุ่มของออร์โทฟอสฟอริกกับแคลเซียมไฮดรอกไซด์ ที่เกิดน้ำเป็นผลพลอยได้จากปฏิกิริยาตามสมการที่ 2.15



นอกจากการจับคู่สารตั้งต้นที่มีผลต่อไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่เป็นผลิตภัณฑ์แล้ว การเปลี่ยนแปลงพารามิเตอร์อื่นในการสังเคราะห์ เช่น อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา (temperature reaction) ความเข้มข้นของสารตั้งต้น (reactant concentration) เวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา และปัจจัยอื่นๆ ล้วนมีผลต่อสมบัติของผลิตภัณฑ์ที่ได้ [46, 47] โดยเฉพาะการควบคุมปัจจัยในการสังเคราะห์ให้ได้อนุภาคที่มีขนาดเล็กในระดับนาโนเมตร อย่างไรก็ตามมีงานวิจัยมากมายที่มีการปรับปรุงการสังเคราะห์เพื่อให้เหมาะสมและได้ผลิตภัณฑ์ที่มีขนาด รูปร่างและสมบัติตามที่ต้องการด้วยเทคนิคการตกตะกอนนี้ตัวอย่างเช่น Chandrasekar และคณะ [48] ประสบความสำเร็จในการสังเคราะห์ไฮดรอกซีอะพาไทต์ให้มีอนุภาคขนาดเล็กในระดับนาโนเมตรโดยใช้วิธีการตกตะกอนของแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ผสมกับแคลเซียมไนเตรต และทำการปรับค่าความเป็นกรด-เบส (pH = 10.8) ด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) ตามรูปที่ 2.4 อนุภาคที่ได้จากการสังเคราะห์จะมีลักษณะเป็นทรงกลมขนาดเล็กเกาะกลุ่มกัน ขนาดอนุภาคอยู่ระหว่าง 60 ถึง 70 นาโนเมตร เช่นเดียวกับการศึกษาของ Abidi และคณะ [45] ซึ่งใช้แอมโมเนียมเป็นตัวช่วยในการปรับสมดุลกรด-ด่างในการทำปฏิกิริยาของแคลเซียมไฮดรอกไซด์ ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) กับกรดฟอสฟอริก (H_3PO_4) ช่วยทำให้ได้อนุภาคไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่มีขนาดระหว่าง 8.47 ถึง 24.47 นาโนเมตร



รูปที่ 2. 4 ตัวอย่างขั้นตอนการสังเคราะห์อนุภาคนาโนเมตรของไฮดรอกซีอะพาไทต์ด้วยวิธีการตกตะกอน [48]

นอกจากนี้ Aizawa และคณะ [49] แสดงให้เห็นว่าการเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนของแคลเซียมต่อฟอสฟอรัส (Ca/P) มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงทางสัณฐานวิทยาของผลิตภัณฑ์ที่ได้ โดยผสมแคลเซียมไนเตรด ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$) ไดแอมโมเนียมไฮโดรเจนฟอสเฟต ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$) ยูเรีย ($(\text{NH}_2)_2\text{CO}$) และกรด ไนตริก (HNO_3) เข้าด้วยกันให้อัตราส่วนแคลเซียมต่อฟอสฟอรัสในสารละลายมีค่าตั้งแต่ 1.0-1.67 นำสารละลายที่ได้ไปรีฟลักซ์ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลานาน 24 ชั่วโมง ทำให้ได้ออกตะกอนแคลเซียมฟอสเฟต ($\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) ซึ่งจะเปลี่ยนไปเป็นไฮดรอกซีอะพาไทต์ เมื่อทำการรีฟลักซ์ที่ 90 องศาเซลเซียส เป็นเวลานาน 72 ชั่วโมง จากการทดลองพบว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้จะมีลักษณะเป็นทั้งเส้นใย (fibre) และแกรนูล (granule particles) อัตราส่วนแคลเซียมต่อฟอสฟอรัสหลังสิ้นสุดกระบวนการมีค่าอยู่ระหว่าง 1.53-1.68 ที่ อัตราส่วนแคลเซียมต่อฟอสฟอรัสเท่ากับ 1.67 จะได้เส้นใยอะพาไทต์ที่มีความยาวประมาณ 60-100 ไมโครเมตร โดยอัตราส่วนขนาดต่อความยาวของเส้นใยที่ได้จะเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มอัตราส่วนแคลเซียมต่อฟอสฟอรัส เช่นเดียวกับการเพิ่มอุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์ก็มีส่วนทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงทางสัณฐานวิทยาของผลิตภัณฑ์ จากการศึกษาของ Lazic และคณะ [50] แสดงให้เห็นว่าอุณหภูมิในการตกตะกอนมีผลต่อเฟสและโครงสร้างผลึก

ของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสังเคราะห์แคลเซียมไฮดรอกไซด์กับกรดฟอสฟอริก เมื่อใช้อุณหภูมิในการสังเคราะห์ระหว่าง 22-95 องศาเซลเซียส เป็นเวลานาน 20 ชั่วโมง เขาพบว่าผลึกที่ได้จากการตกตะกอนที่อุณหภูมิ 95 องศาเซลเซียส จะได้เฟสที่เสถียรของไฮดรอกซีอะพาไทต์ มีลักษณะเป็นเส้นใยที่มีความกว้างเท่ากับ 33-110 นาโนเมตร ยาว 55-220 นาโนเมตร ในขณะที่อุณหภูมิต่ำจะได้ผลึกที่มีลักษณะคล้ายเข็มขนาดเล็ก (tiny needle shapes) ที่มีขนาด 11 นาโนเมตร ยาว 110 นาโนเมตร

2.8.2 วิธีการสังเคราะห์แบบโซลเจล (Sol-gel method)

โซลเจลเป็นวิธีการเตรียมวัสดุนาโนโดยการนำสารตั้งต้นที่อยู่ในรูปของสารละลายมาทำปฏิกิริยา จนเกิดการเปลี่ยนสถานะจากของเหลวที่เรียกว่า “โซล” ให้อยู่ในรูปของสารแขวนลอยที่มีขนาดอนุภาคประมาณ 0.1-1.0 ไมครอน และเกาะตัวกันเป็นร่างแหอย่างไม่เป็นระเบียบเรียกว่า “เจล” จากนั้นนำสารที่ได้ไปให้ความร้อนที่อุณหภูมิในช่วงไม่เกิน 1000 องศาเซลเซียสจนได้ผลิตภัณฑ์ในรูปแบบต่างๆ เช่น เส้นใย (fiber) แอโรเจล (aerogel) ซีโรเจล (xerogel) ผง (powder) การสังเคราะห์อนุภาคนาโนเมตรด้วยวิธีโซลเจล เป็นเทคนิคที่นิยมใช้มากกว่าการตกตะกอน เนื่องจากวิธีนี้จะทำให้ได้อนุภาคขนาดเล็กที่มีความบริสุทธิ์ [51-53] กระบวนการโซลเจลแบ่งตามลักษณะสารตั้งต้นที่ใช้ได้เป็น 2 แบบคือ คอลลอยด์ โซล-เจล (colloidal sol-gel) จะใช้สารจำพวกไฮดรอกไซด์/แอนไฮดรอกไซด์ เมทัล ออกไซด์ (hydrous/anhydrous metal oxide) หรือสารละลายโลหะ (metal salt solution) ที่มีอนุภาคในระดับคอลลอยด์ เป็นสารตั้งต้นในกระบวนการสังเคราะห์ และอีกวิธีคือพอลิเมอร์ โซล-เจล (polymeric sol-gel) จะใช้สารจำพวกโลหะอินทรีย์ เช่น โลหะอัลคอกไซด์ (metal alkoxides) เช่น เซอร์โคเนียมพอร์พอกไซด์ ($Zr(C_3H_7O)_4$) เป็นสารตั้งต้น วิธีนี้เกิดจากการผสมกันที่สม่ำเสมอขณะทำการเตรียมทำให้ได้อนุภาคที่มีขนาดสม่ำเสมอและมีการกระจายขนาดต่ำ ใช้อุณหภูมิในการสังเคราะห์ต่ำ ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีความบริสุทธิ์สูงและอนุภาคของผลิตภัณฑ์ที่ได้มีขนาดเล็กในระดับนาโนเมตร ดังจะเห็นได้จากรายงานของ Sanosh และคณะ [53] ซึ่งประสบความสำเร็จในการสังเคราะห์เบต้า-ไตรแคลเซียมฟอสเฟตที่มีอนุภาคขนาดเล็กประมาณ 80 นาโนเมตร จากวิธีการโซล-เจล ของแคลเซียมไนเตรตและโพแทสเซียม ไดไฮโดรเจนฟอสเฟต ควบคุมสภาวะความเป็นกรด-ด่างของสารละลายขณะทำปฏิกิริยาเท่ากับ 10 โดยใช้แอมโมเนียเป็นตัวควบคุมทำการเอจจิง (ageing) ที่อุณหภูมิห้องนาน 24 ชั่วโมง ก่อนนำสารที่ได้หลังการเอจจิงมากรอง อบที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียสจนแห้งที่ 800 องศาเซลเซียส จะทำให้ได้เบต้า-ไตรแคลเซียมฟอสเฟตที่มีขนาดผลึก (crystalline size) เท่ากับ 83 ± 6 นาโนเมตร มีการกระจายขนาดแคบอยู่ระหว่าง 70 และ

80 นาโนเมตร นอกจากนี้ใช้สังเคราะห์เพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีเฟสเดียวแล้วยังสามารถนำมาเตรียมไบเฟสสิกเฟส (biphasic phases) ที่มีอนุภาคขนาดนาโนเมตรได้ด้วย Chen และคณะ [51] ทำการสังเคราะห์ ไตรแคลเซียมฟอสเฟต ไฮดรอกซีอะพาไทต์และไบเฟสสิกไตรแคลเซียมฟอสเฟต ไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่มีขนาดอนุภาคระดับนาโนเมตร โดยใช้สารตั้งต้นเป็นไตรเมทิลฟอสไฟต์ $((\text{CH}_3\text{O})_3\text{P})$ ผสมกับแคลเซียมไนเตรต $(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$ ให้อัตราส่วนแคลเซียมต่อฟอสฟอรัสเท่ากับ 1:1.4 1:1.5 และ 1:1.67 สารละลายทั้งสองจะถูกปั่นรวมกันนาน 10 นาที ก่อนจะเอจจิงไว้ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลานาน 16 ชั่วโมง สุดท้ายนำไปให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลานาน 6 วันในอ่างน้ำร้อน หลังจากนั้นนำเจลที่ได้ไปอบและเผา หลังการเผาพบว่าอัตราส่วนแคลเซียมต่อฟอสฟอรัสเท่ากับ 1.4 จะได้ผลิตภัณฑ์เป็นผลึกของไตรแคลเซียมฟอสเฟต ไบเฟสสิกเฟส ไตรแคลเซียมฟอสเฟต ไฮดรอกซีอะพาไทต์ ที่ 1.5 และ ไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่ อัตราส่วนแคลเซียมต่อฟอสฟอรัสเท่ากับ 1.67 โดยไบเฟสสิกเฟสที่เกิดขึ้นที่ $\text{Ca}/\text{P}=1.5$ มีขนาดอนุภาคอยู่ระหว่าง 90-150 นาโนเมตร

การสังเคราะห์ด้วยเทคนิคโซล-เจลแม้ว่าจะให้ผลิตภัณฑ์สุดท้ายที่บริสุทธิ์ ใช้อุณหภูมิในการสังเคราะห์ค่อนข้างต่ำ ได้อนุภาคที่มีขนาดเล็กโดยเฉพาะในระดับนาโนเมตร แต่การสังเคราะห์ด้วยเทคนิคนี้ต้องใช้เวลาในการสังเคราะห์นาน สารตั้งต้นมีราคาแพง ได้ผลิตภัณฑ์น้อยทำให้เกิดข้อจำกัดในการนำไปใช้งานการสังเคราะห์ด้วยเทคนิคโซล-เจลแม้ว่าจะให้ผลิตภัณฑ์สุดท้ายที่บริสุทธิ์ ใช้อุณหภูมิในการสังเคราะห์ค่อนข้างต่ำ ได้อนุภาคที่มีขนาดเล็กโดยเฉพาะในระดับนาโนเมตร แต่การสังเคราะห์ด้วยเทคนิคนี้ต้องใช้เวลาในการสังเคราะห์นาน สารตั้งต้นมีราคาแพง ได้ผลิตภัณฑ์น้อยทำให้เกิดข้อจำกัดในการนำไปใช้งาน [51, 53] ตัวอย่างที่แสดงให้เห็นว่าการสังเคราะห์ด้วยเทคนิคนี้ใช้เวลาในการสังเคราะห์นาน เช่น รายงานของ Chen และคณะ [53] ที่ทำการสังเคราะห์ ไตรแคลเซียมฟอสเฟต ไฮดรอกซีอะพาไทต์และไบเฟสสิกไตรแคลเซียมฟอสเฟต ไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่มีขนาดอนุภาคขนาดนาโนเมตร โดยใช้กระบวนการโซล-เจล ใช้เวลาในการเอจจิงนานถึง 16 ชั่วโมงในอุณหภูมิห้องและอีก 6 วันในอ่างน้ำร้อนที่มีอุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียสกว่าจะได้ผงแห้งของเจลออกมา ในขณะที่ Sanosh และคณะ [53] ใช้เวลานาน 24 ชั่วโมงในการเอจจิง ก่อนจะนำไปแยกเจลออกจากของเหลวด้วยการกรองหรือหมุนเหวี่ยงที่ความเร็วสูงด้วยเครื่องหมุนเหวี่ยง (centrifuge)

2.8.3 วิธีการสังเคราะห์แบบไฮโดรหรือโซลโวเทอร์มอล (Hydro or Solvothermal method)

การสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลเป็นกระบวนการสังเคราะห์ที่ได้รับความนิยมอีกวิธีหนึ่งในปัจจุบัน เนื่องจากผลิตภัณฑ์ที่ได้ไม่ต้องการการเผาที่อุณหภูมิสูงทำให้ประหยัดพลังงานและลดค่าใช้จ่ายได้ผลิตภัณฑ์ที่มีส่วนประกอบที่สม่ำเสมอ ควบคุมสิ่งแปลกปลอมที่เกิดจากขั้นตอนการสังเคราะห์ ส่วนประกอบ ขนาดอนุภาคและรูปร่างผลึกได้ง่าย นอกจากนี้สารตั้งต้นที่นำมาใช้ยังมีความหลากหลายมากกว่าสารตั้งต้นที่ใช้ในกระบวนการโซล-เจล การเตรียมอนุภาคขนาดเล็กในระดับนาโนเมตรด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลอาศัยหลักการละลายและทำปฏิกิริยาของสารภายใต้อุณหภูมิและแรงดันที่เหมาะสม การเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ แรงดันและลักษณะการเกิดปฏิกิริยามีผลต่อรูปร่างและขนาดอนุภาคที่ได้

Zhang และคณะ [54] ได้ทำการศึกษาวิเคราะห์ขั้นและการเกิดผลึกของไฮดรอกซีอะพาไทต์ โดยใช้สารตั้งต้นเป็นไดแคลเซียมฟอสเฟตแอนไฮดรัสกับแคลเซียมคาร์บอเนต ทำปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 120-180 องศาเซลเซียส เป็นเวลานาน 1-24 ชั่วโมง หลังไฮโดรเทอร์มอลที่ 140 องศาเซลเซียส เป็นเวลานาน 24 ชั่วโมง ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีเฟสเป็นไฮดรอกซีอะพาไทต์เป็นส่วนใหญ่ ผสมกับเฟสไตรแคลเซียมฟอสเฟตผสมอยู่เพียงเล็กน้อย โดยอนุภาคของไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่ได้จะมีลักษณะเป็นแท่ง (rod shape) ขนาดเล็กมีความกว้างประมาณ 200 นาโนเมตร

Gue และคณะ [55] ได้ศึกษาผลของการใช้สารละลายของไอโซโพรพานอลในน้ำต่อโครงสร้างผลึก เช่น การเปลี่ยนแปลงเฟส ขนาดผลึก ส่วนประกอบทางเคมี และลักษณะการเกาะกันของอนุภาคไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่ได้ จากการทดลองพบว่าขนาดผลึกและความเป็นผลึกของอนุภาคระดับนาโนเมตรของไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่ได้จะมีขนาดเล็กลงเมื่อเพิ่มปริมาณไอโซโพรพานอล แต่รูปร่างอสังฐานจะเปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อยเมื่อเปลี่ยนสารละลายที่เป็นตัวกลางจากไอโซโพรพานอลเป็นเอทานอล โซลโวเทอร์มอลใช้เรียกกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่มีการเปลี่ยนตัวกลางที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาจากน้ำเป็นสารละลายอื่น เช่น เอทานอล ไอโซโพรพานอลและอื่น แต่มีขั้นตอนและเงื่อนไขในการทำปฏิกิริยาคู่กับกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล

Wang และคณะ [56] ประสบความสำเร็จในการสังเคราะห์ไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่มีลักษณะเป็นเส้นยาวขนาดเล็กในระดับนาโนเมตร โดยใช้การสังเคราะห์ด้วยเทคนิคโซลโวเทอร์มอล ที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลานาน 12 ชั่วโมง จากการทดลองจะทำให้ได้ผลิตภัณฑ์สุดท้ายเป็นไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่มีลักษณะเป็นเส้นใยยาวๆ กว้างประมาณ 60 นาโนเมตร และยาว 1 ไมโครเมตร

2.8.4 วิธีการสังเคราะห์แบบเมคานอเคมีคอล (Mechanochemical method)

กระบวนการสังเคราะห์แบบเมคานอเคมีคอลเป็นกระบวนการสังเคราะห์ที่เกิดจากการผสมผสานระหว่างกระบวนการทางเคมีและทางกลเข้าด้วยกัน กระบวนการสังเคราะห์แบบเมคานอเคมีคอลเกิดขึ้นจากการพัฒนากระบวนการลดขนาดอนุภาคของวัสดุให้มีขนาดเล็กลงโดยวิธีการบด (milling) การบดเป็นการลดขนาดอนุภาคโดยอาศัยการส่งผ่านของแรงเชิงกล (mechanical) เข้าสู่วัสดุจนเกิดการแตกออกเป็นชิ้นเล็กๆ เมื่อเริ่มทำการบดพลังงานจากการหมุนและการเคลื่อนที่ของลูกบดจะถูกส่งผ่านไปยังอนุภาคของสารจนทำให้เกิดความเครียด (stress) ขึ้นในเนื้อวัสดุ เมื่อความเครียดเพิ่มมากขึ้นจนถึงจุดคราก (yield point) จะทำให้วัสดุนั้นแตกตัวออกจากกันเป็นอนุภาคขนาดเล็กลง ถ้าแบ่งการบดตามลักษณะผลิตภัณฑ์ที่ได้จะสามารถแบ่งได้เป็น 2 คือ เมคานิคอล (mechanical milling) เป็นการบดที่ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์มีขนาดเล็กลง ในระดับไมครอนหรือเล็กกว่า (ซึบไมครอน) ถ้าบดสารที่แตกต่างกันตั้งแต่ 2 ชนิดขึ้นไปจะทำให้ผลิตภัณฑ์ที่มีลักษณะอนุภาคแบบผสมไม่สม่ำเสมอคือมีลักษณะแบบวิวิธภรณ์ (heterogeneous) ในขณะที่การบดแบบเมคานิคอล อัลลอยด์ (mechanical alloying) จะทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีความเป็นเนื้อเดียวกัน (homogeneous) เนื่องจากมีการทำปฏิกิริยาของโลหะบริสุทธิ์ที่ใช้บดจนเกิดเป็นโลหะผสม ซึ่งในระยะต่อมาวิธีนี้ได้ถูกพัฒนาสำหรับใช้ในการสังเคราะห์สารอื่นนอกจากของผสมโลหะ เพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ชนิดใหม่ที่มีอนุภาคขนาดเล็กลง จนถึงระดับนาโนเมตร เรียกว่ากระบวนการเมคานอเคมีคอล (mechanochemical method) ซึ่งเป็นกระบวนการที่เกิดจากการให้แรงเชิงกลแก่วัสดุเพื่อทำลายโครงสร้างของวัสดุเดิมและเกิดโครงสร้างใหม่ที่แตกต่างจากเดิม การสังเคราะห์โดยใช้เทคนิคเมคานอเคมีคอล เป็นกระบวนการที่ง่าย เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม ใช้เทคโนโลยีที่มีราคาไม่แพง ทำให้การสังเคราะห์สารด้วยเทคนิคนี้ได้รับความสนใจเพิ่มมากขึ้นอย่างต่อเนื่อง แม้ว่ากระบวนการนี้จะไม่ชัดเจนในเรื่องกลไกในการเกิดโครงสร้างใหม่

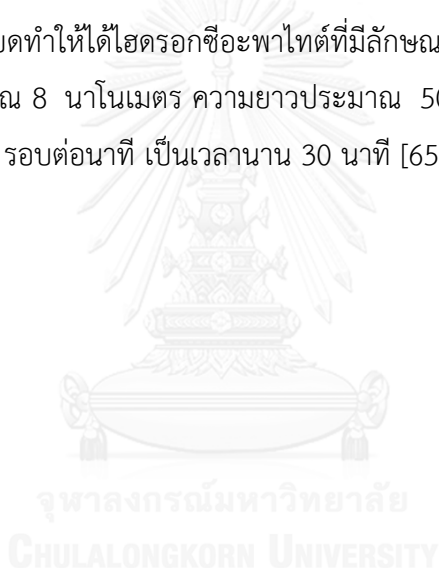
การสังเคราะห์ไฮดรอกซีอะพาไทต์และสารประกอบในกลุ่มของแคลเซียมฟอสเฟตด้วยวิธีเมคาโนเคมีคอล ได้รับความสนใจมากขึ้นในปัจจุบัน เนื่องจากการสังเคราะห์ด้วยเทคนิคนี้สามารถทำได้ง่าย ราคาถูก และได้ผลิตภัณฑ์ในจำนวนมากเพียงพอต่อการนำไปใช้งานนอกจากนี้อุปกรณ์ที่ใช้ในการเตรียมหลายชนิดเป็นอุปกรณ์พื้นฐานที่มีการใช้งานอยู่แล้ว เช่น บอลมิลล์ (ball mills) ไวเบรชันมิลล์ (vibratory mills) และเพลนารีมิลล์ (planary mills) [57-59] การสังเคราะห์ด้วยวิธีเมคาโนเคมีคอลสามารถเตรียมได้ทั้งแบบเปียกและแห้ง

Mochales และคณะ [60] ได้รายงานว่า การเปลี่ยนแปลงเวลาในการบดด้วยกระบวนการเมคาโนเคมีคอลส่งผลต่อโครงสร้างของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสังเคราะห์ไดแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮดรต ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; DCPD) กับแคลเซียมออกไซด์ (CaO) จากรายงานแสดงให้เห็นว่าการสังเคราะห์สารทั้งสองด้วยการบดแบบแห้งในเครื่องบดเพลนารี ที่ความเร็วรอบ 350 รอบต่อนาที เป็นเวลานาน 30 นาที จะทำให้ได้อนุภาคนาโนเมตรของไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่มีขนาดอยู่ระหว่าง 20-50 นาโนเมตร พื้นที่ผิวจำเพาะ 133.3 ± 0.5 ตารางเมตรต่อกรัม เช่นเดียวกับ Silva และคณะ [61] ก็สามารถเตรียมอนุภาคนาโนเมตรของไฮดรอกซีอะพาไทต์ (ขนาด 22-39 นาโนเมตร) ได้ด้วยการบดในเพลนารีเช่นกัน โดยทำการบดที่ความเร็วรอบเท่ากับ 370 รอบต่อนาที เป็นเวลานาน 60 ชั่วโมง

นอกจากนี้ยังมีรายงานว่า การสังเคราะห์ไฮดรอกซีอะพาไทต์โดยใช้สารตั้งต้นที่มีแคลเซียมและฟอสฟอรัสในของเหลวที่อุณหภูมิห้องและความดันปกติก็สามารถทำให้เกิดปฏิกิริยาโดยสมบูรณ์ได้เช่นกัน การบดโดยใช้ของเหลวเช่น น้ำ เอทานอล อะซิโตน เป็นตัวกลาง เรียกว่า การบดแบบเปียกด้วยกระบวนการเมคาโนเคมีคอล [62] ตัวอย่างเช่น Yeong และคณะ [59] ศึกษาผลของเวลาที่ใช้ในการบดแคลเซียมออกไซด์กับแคลเซียมไฮดรเจนฟอสเฟตแอนไฮดรัส สำหรับสังเคราะห์ไฮดรอกซีอะพาไทต์ด้วยการบดในบอลมิลล์และใช้เอทานอลเป็นตัวกลาง จากการทดลองพบว่าเมื่อทำการบดแคลเซียมออกไซด์ กับแคลเซียมไฮดรเจนฟอสเฟตแอนไฮดรัสโดยใช้ตัวกลางเป็นเอทานอล บดนานมากกว่า 20 ชั่วโมง จะทำให้ได้ไฮดรอกซีอะพาไทต์เป็นผลิตภัณฑ์สุดท้ายที่มีความเป็นผลึกสูง มีขนาดอนุภาคเฉลี่ยประมาณ 25 นาโนเมตร โดยที่ไม่ต้องผ่านกระบวนการเผาหรือจากการศึกษาของ Rhee และคณะ [63] ที่ทำการเปรียบเทียบการเปลี่ยนแปลงเฟสเมื่อทำการสังเคราะห์แคลเซียมคาร์บอเนตกับแคลเซียมไพโรฟอสเฟตในตัวกลางที่แตกต่างกัน 2 ชนิด อะซิโตนและน้ำโดยวิธีเมคาโนเคมีคอล จากการทดลองนี้พบว่าไฮดรอกซีอะพาไทต์เกิดขึ้นเฉพาะที่ใช้น้ำเป็นตัวกลางเท่านั้น Rhee และคณะได้อธิบายว่าไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่เกิดขึ้นอาจจะช่วยกระตุ้นให้เกิดทำปฏิกิริยาระหว่างแคลเซียม

คาร์บอนกับแคลเซียมไฮดรอกไซด์ โดยมีการดึงเอาหมู่ไฮดรอกซิลในน้ำมาใช้ในการทำปฏิกิริยา เกิดเป็นไฮดรอกซีอะพาไทต์ นอกจากตัวกลางที่ใช้จะมีผลต่อการสังเคราะห์ไฮดรอกซีอะพาไทต์ด้วยวิธี เมคาโนเคมีคอลแล้วความเร็วรอบ เวลาที่ใช้และการเติมสารเติมแต่งบางอย่างยังส่งผลต่อขนาดและรูปร่างของผลไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่ได้

จากการศึกษาของ Shu และคณะ [64] รายงานว่าวิธีเมคาโนเคมีคอลสามารถสังเคราะห์นาโนผลึกไฮดรอกซีอะพาไทต์ ที่มีอนุภาคแบบก้อนกลม (spherical-like morphology) และแบบแท่งยาว (Rod-like morphology) การกระจายขนาดของอนุภาคอยู่ระหว่าง 20–100 นาโนเมตร เมื่อใช้สารตั้งต้นในการสังเคราะห์เป็นแคลเซียมคาร์บอเนตกับแคลเซียมไฮดรอกไซด์ไฮดรอกไซด์ โดยใช้น้ำเป็นตัวกลาง ที่ความเร็วรอบ 700 รอบต่อนาที เป็นเวลานาน 1 ชั่วโมง หรือการเติมยูเรียในน้ำซึ่งเป็นตัวกลางในการบดทำให้ได้ไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่มีลักษณะเป็นเส้นใยนาโน (nanofibers) ที่มีเส้นผ่าศูนย์กลางประมาณ 8 นาโนเมตร ความยาวประมาณ 50-150 นาโนเมตร เมื่อทำการบดที่ความเร็วรอบเท่ากับ 700 รอบต่อนาที เป็นเวลานาน 30 นาที [65]



บทที่ 3

วิธีดำเนินการ

การศึกษาผลของการเติมอนุภาคไฮดรอกซีอะพาไทต์ต่อสมบัติของซีเมนต์กระดูกประเภทแคลเซียมฟอสเฟต และศึกษาความสัมพันธ์ของเวลาที่ใช้ในการก่อตัวกับกลไกการเกิดปฏิกิริยาไฮเดรชันของซีเมนต์กระดูกประเภทแคลเซียมฟอสเฟต วิธีการในการดำเนินการแบ่งออกเป็นขั้นตอนใหญ่ๆ คือ

3.1 วิธีการทดลอง

3.1.1 สารตั้งต้น

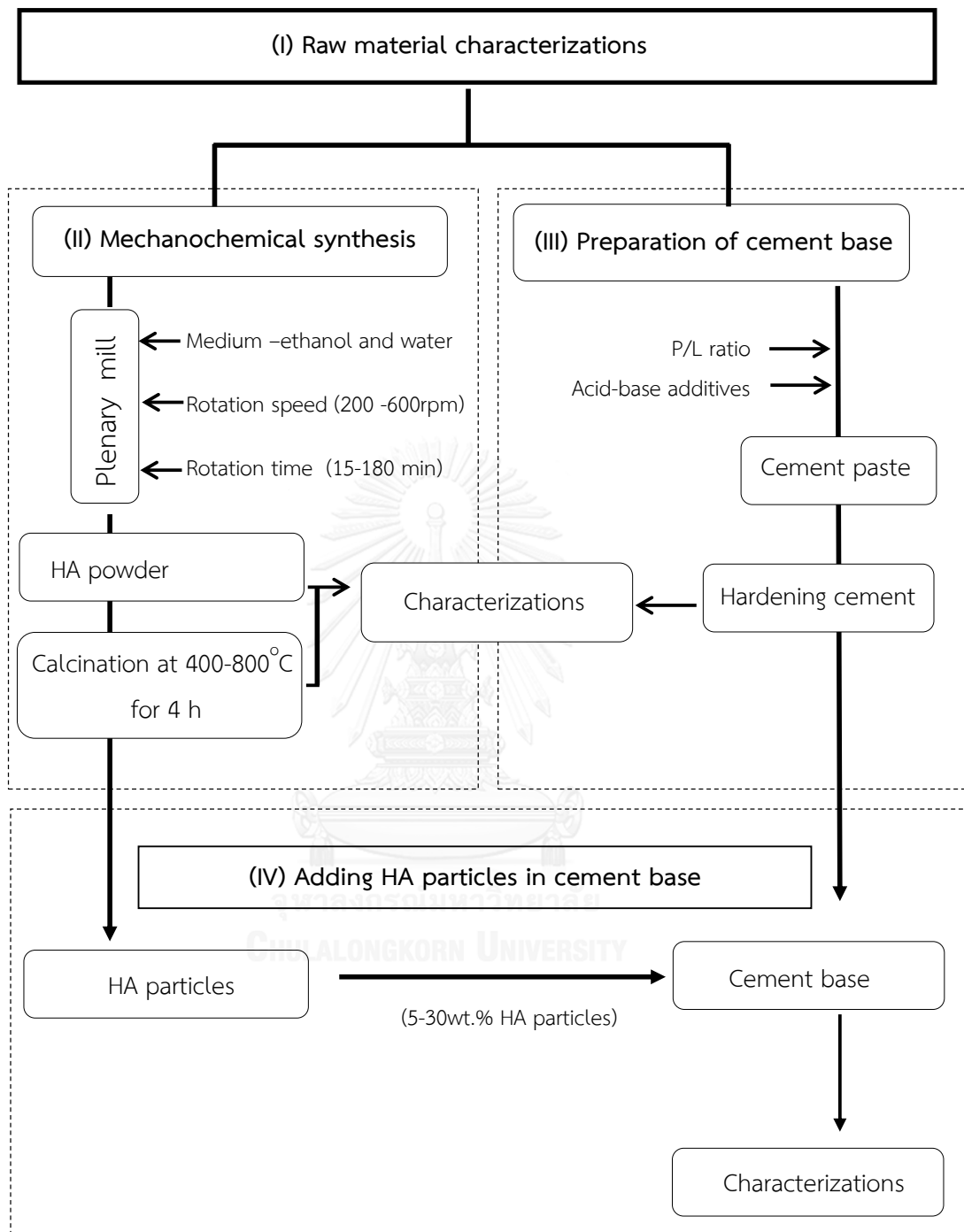
สารตั้งต้นที่ใช้ในการทดลองนี้ทั้งส่วนที่เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ไฮดรอกซีอะพาไทต์ สำหรับใช้เป็นสารเติมแต่ง และผสมเป็นผงซีเมนต์เริ่มต้นประกอบด้วยไดแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮเดรต ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; DCPD) หรือบรูไซต์ ไดแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮเดรตเป็นสารประกอบในกลุ่มของแคลเซียมฟอสเฟต ที่มีความหนาแน่นเท่ากับ 2.93 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร (2.93 g/cm^3) สามารถละลายในน้ำได้เล็กน้อย ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียสมีค่าการละลายเท่ากับ 0.02 กรัมต่อ 100 มิลลิลิตร และสารตั้งต้นอีกชนิดคือผงแคลเซียมคาร์บอเนต เป็นสารประกอบที่พบได้ทั่วไปในธรรมชาติ เช่นในส่วนประกอบของหิน เปลือกหอย เปลือกไข่[66] แคลเซียมคาร์บอเนตที่ใช้ในงานวิจัยนี้จะอยู่ในรูปแคลไซต์ ซึ่งเป็นหนึ่งในสามเฟส (แคลไซต์ อะราโกไนต์ และเวทไรต์) ของแคลเซียมคาร์บอเนต โดยทั่วไปแคลไซต์มีความเสถียรสูงกว่าอะราโกไนต์ ทำให้สามารถพบได้ง่ายในธรรมชาติ แคลไซต์สามารถละลายได้ดีในกรดหรือน้ำ และความเข้มข้นของไอออนที่ละลายอยู่แล้ว สารเติมแต่งอื่นๆ ที่ใช้ในงานวิจัยนี้ประกอบด้วย ไดโซเดียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟต (Na_2HPO_4) โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) ไฮโดรคลอริก (HCl) กรดฟอสฟอริก (H_3PO_4) ซึ่งใช้เป็นสารเติมแต่งเพื่อช่วยในการก่อตัวเป็นซีเมนต์ของแคลเซียมฟอสเฟต จากบริษัท ซิกม่า อัลดริค จำกัด (Sigma-Aldrid, Inc) และเอทิลแอลกอฮอล์ ที่ใช้ในขั้นตอนการสังเคราะห์แคลเซียมฟอสเฟตจะใช้เอทิลแอลกอฮอล์ที่มีค่าความเข้มข้น 99.99 เปอร์เซ็นต์จากบริษัท เมอร์ค จำกัด (Merck, Co. Ltd.)

วิธีการทดลองแบ่งออกเป็น 3 ขั้นตอนใหญ่ๆ คือ ตรวจสอบคุณสมบัติของสารตั้งต้นที่ใช้ในการเตรียมซีเมนต์ (ไดแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮเดรตและแคลเซียมคาร์บอเนต) และสารเติมแต่งอื่นๆ ก่อนจะทำการเตรียมอนุภาคของไฮดรอกซีอะพาไทต์ โดยทำการสังเคราะห์จากไดแคลเซียมฟอสเฟต

ไดไฮเดรตกับแคลเซียมคาร์บอเนต ด้วยเทคนิคเมคาโนเคมีคอล ต่อด้วยการทดลองเพื่อหาส่วนประกอบที่เหมาะสมสำหรับเตรียมเป็นซีเมนต์ โดยทดลองหาอัตราส่วนของผงซีเมนต์กับน้ำที่เหมาะสม สารเติมแต่งที่ช่วยให้ผงซีเมนต์ที่ประกอบด้วยไดแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮเดรตกับแคลเซียมคาร์บอเนตมีการก่อตัวเป็นซีเมนต์ ตลอดจนตรวจสอบสมบัติที่ได้หลังการก่อตัว เพื่อเลือกส่วนประกอบที่มีความเหมาะสมที่สุดสำหรับนำไปใช้เป็นซีเมนต์ ในการศึกษาผลการเติมอนุภาคของไฮดรอกซีอะพาไทต์ในซีเมนต์กระดูกประเภทแคลเซียมฟอสเฟตในลำดับถัดไป ดังที่ได้แสดงไว้ในรูปที่ 3.1 ขั้นตอนการทดลองเพื่อศึกษาผลของการเติมอนุภาคของแคลเซียมฟอสเฟตต่อสมบัติของซีเมนต์ประเภทแคลเซียมฟอสเฟต

3.1.2 การสังเคราะห์อนุภาคไฮดรอกซีอะพาไทต์

การสังเคราะห์อนุภาคของแคลเซียมฟอสเฟตสำหรับใช้เป็นสารเติมแต่งในซีเมนต์กระดูกประเภทแคลเซียมฟอสเฟต โดยทำการสังเคราะห์จากไดแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮเดรตกับแคลเซียมคาร์บอเนตในเอทานอลและน้ำด้วยเทคนิคเมคาโนเคมีคอล ดังที่ได้แสดงไว้ในรูปที่ 3.2 ซึ่งในการทดลองจะทำการทดลองเปรียบเทียบผลิตภัณฑ์ที่ได้หลังการบดที่ความเร็วรอบและเวลาในการบดต่างกัน การทดลองเริ่มจากผสมไดไฮดรอกซีอะพาไทต์กับแคลเซียมฟอสเฟตในอัตราส่วนโมลาร์ของแคลเซียมต่อฟอสฟอรัสเท่ากับ 1.67 (Ca/P) ซึ่งเป็นอัตราส่วนของไฮดรอกซีอะพาไทต์ในถ้วยบดเซอร์โคเนีย ที่มีความจุ 45 มิลลิลิตร ใส่ลูกบดเซอร์โคเนียเส้นผ่านศูนย์กลางขนาด 8 มิลลิเมตร จำนวน 25 ลูก และเส้นผ่านศูนย์กลางขนาด 6 มิลลิเมตร จำนวน 30 ลูก เติมเอทานอล (ethanol, AR grade, Merck) หรือ น้ำปราศจากไอออน (DI-water) (ลูกบด ผงเซรามิกส์ ของเหลวต่อปริมาตรของหม้อบดเท่ากับ 75 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร) วัสดุอุณหภูมิและค่าความเป็นกรด-ด่างเริ่มต้น ก่อนนำไปบดด้วยเพลนารี มิลล์ (Planetary micro mill, Pulverisette 7, Fritsch, Germany) ที่ความเร็ว 200 400 และ 600 รอบต่อนาที ตามลำดับ เป็นเวลานาน 15 30 45 60 120 และ 180 นาที ตามลำดับ เมื่อครบเวลาที่ตั้งไว้แยกลูกบดกับน้ำสลิป (slip) ที่ได้ออกจากกันวัดอุณหภูมิและค่าความเป็นกรด-ด่างหลังการบด จากนั้นนำสลิปที่ได้ไปบดในเตาอบที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียสจนแห้งสนิท นำผงเซรามิกส์ที่ได้หลังอบแห้งไปวิเคราะห์ทดสอบก่อนนำไปเผาตัว (calcite) เพื่อศึกษาการเปลี่ยนแปลงเฟสและสมบัติหลังเผาที่อุณหภูมิ 400 600 และ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลานาน 4 ชั่วโมง



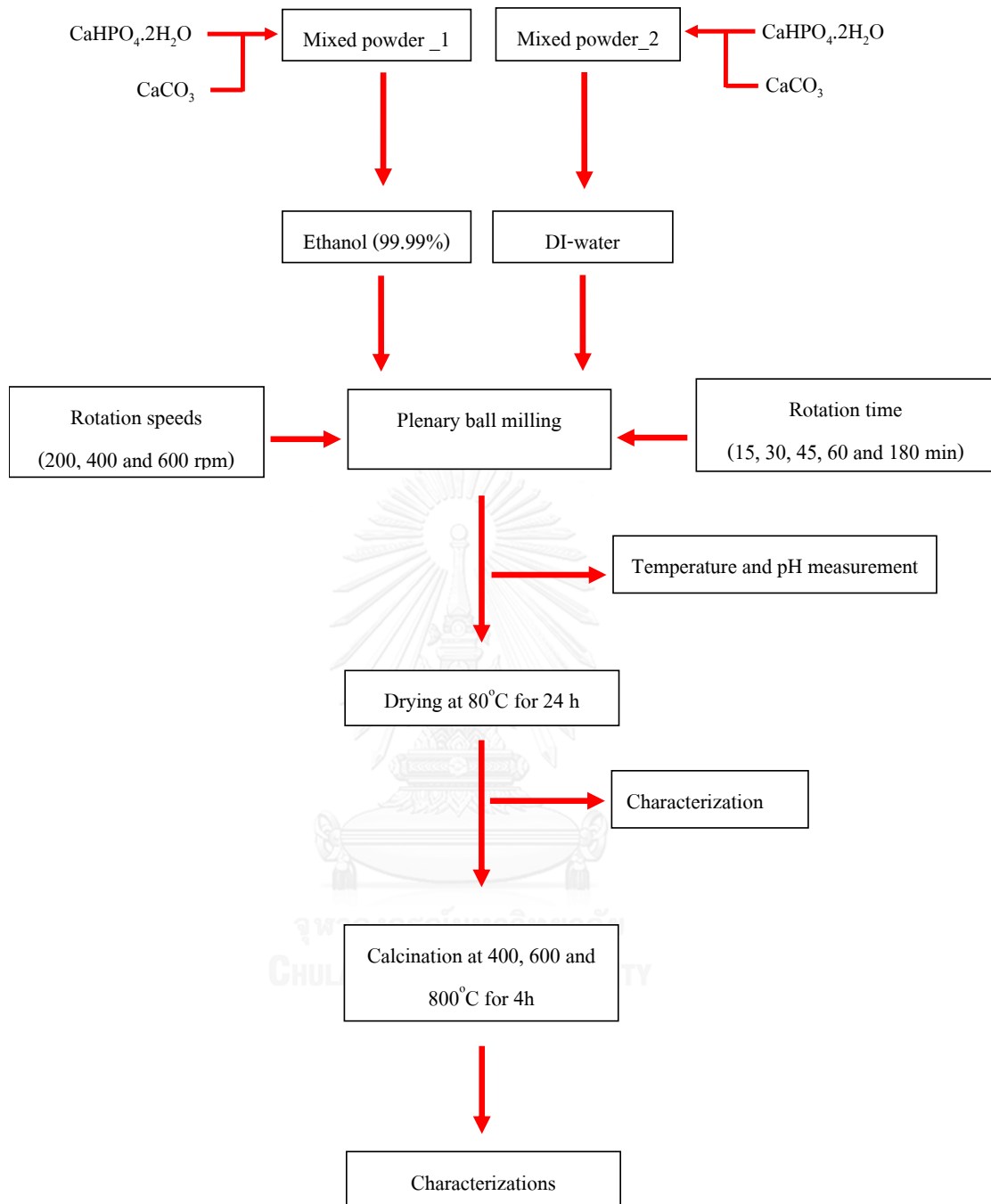
รูปที่ 3. 1 ขั้นตอนการทดลองเพื่อศึกษาผลของการเติมอนุภาคไฮดรอกซีอะพาไทต์ต่อสมบัติของซีเมนต์ประเภทแคลเซียมฟอสเฟต

3.1.3 สมบัติการก่อตัวเป็นซีเมนต์ของสารตั้งต้นในกลุ่มของแคลเซียมฟอสเฟต

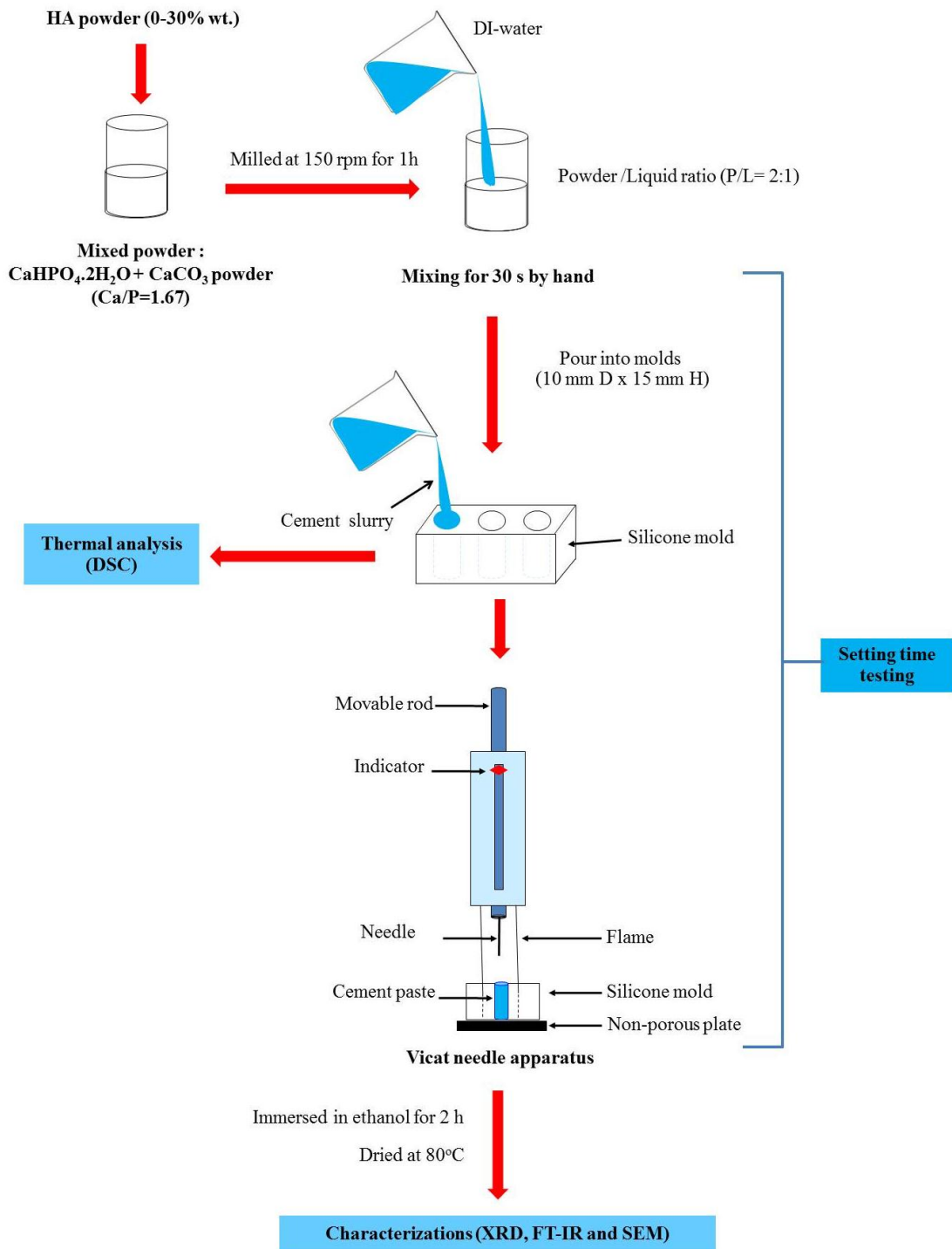
การศึกษาสมบัติการก่อตัวเป็นซีเมนต์ของสารตั้งต้นในกลุ่มของแคลเซียมฟอสเฟตในหัวข้อนี้เป็นการศึกษาปัจจัยเบื้องต้นที่มีผลต่อการก่อตัวและสมบัติของซีเมนต์ที่ได้ เช่น ปริมาณของเหลว (น้ำ) เวลาที่ใช้ในการผสมก่อนเทลงในแม่พิมพ์ (mold) ที่เหมาะสมต่อการเตรียมซีเมนต์ การเปลี่ยนแปลงความเป็นกรด-ด่างต่อสมบัติของซีเมนต์และอื่น เมื่อใช้ไดแคลเซียมฟอสเฟต ไดไฮเดรตและแคลเซียมคาร์บอเนตเป็นสารตั้งต้น โดยเริ่มจากสมบัติการเป็นซีเมนต์ของไดแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮเดรตที่ผสมกับแคลเซียมคาร์บอเนตในสารละลายที่แตกต่างกัน 4 ชนิดคือสารละลายของกรดที่ไม่มีและมีฟอสเฟตเป็นส่วนประกอบ (กรดไฮโดรคลอริก (HCl) และฟอสฟอริก (H_3PO_4)) และสารละลายของด่างที่ไม่มีและมีฟอสเฟตเป็นส่วนประกอบ (โซเดียมคลอไรด์ (NaCl) และไดโซเดียมไฮโดรเจนฟอสเฟต (Na_2HPO_4)) โดยทำการเปรียบเทียบสมบัติการก่อตัวของซีเมนต์ที่เปลี่ยนแปลงไปเมื่อใช้ของเหลวต่างชนิดกัน ในอัตราส่วนต่างๆ ตลอดจนอัตราส่วนที่เหมาะสมระหว่างผงซีเมนต์กับของเหลว (Powder to Liquid ratio; P/L) จากการเปลี่ยนแปลงเวลาที่ใช้ในการก่อตัว การเปลี่ยนแปลงเฟส โครงสร้างจุลภาค ความแข็งแรงเชิงอัด และอื่นๆ เพื่อหาส่วนประกอบที่เหมาะสมสำหรับเป็นส่วนประกอบซีเมนต์ตั้งต้นที่ใช้ในการศึกษาผลของการเติมอนุภาคไฮดรอกซีอะพาไทต์ ในหัวข้อที่ 3.2.3 ต่อไป

3.1.4 การเติมอนุภาคของไฮดรอกซีอะพาไทต์ในแคลเซียมฟอสเฟตซีเมนต์

การศึกษาผลของการเติมอนุภาคของไฮดรอกซีอะพาไทต์ในแคลเซียมฟอสเฟตซีเมนต์ในหัวข้อนี้จะใช้สารตั้งต้นสำหรับเตรียมซีเมนต์เป็นไดแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮเดรตและแคลเซียมคาร์บอเนต กำหนดอัตราส่วนแคลเซียมต่อฟอสฟอรัสเท่ากับ 1.67 ($Ca/P=1.67$) กับไดโซเดียมไฮโดรเจนฟอสเฟต (Na_2HPO_4) สำหรับช่วยในการก่อตัวจำนวน 30 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และเติมอนุภาคของไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่ได้ใน 3.2.2 ปริมาณ 5 10 20 และ 30 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักในบอลมิลล์ที่ความเร็ว 150 รอบต่อนาที เป็นเวลานาน 1 ชั่วโมง ก่อนนำผงซีเมนต์มาทำการขึ้นรูปเพื่อทดสอบในขั้นตอนต่อไป ตามรูปที่ 3.3 แสดงแผนผังขั้นตอนการทดลองและวิเคราะห์/ทดสอบซีเมนต์กระดูกประเภทแคลเซียมฟอสเฟต



รูปที่ 3. 2 แผนผังขั้นตอนการทดลองและวิเคราะห์ผลการสังเคราะห์ผงไฮดรอกซีอะพาไทต์ด้วยวิธีเมคคาโนเคมีคอล



รูปที่ 3. 3 แผนผังขั้นตอนการทดลองและวิเคราะห์/ทดสอบซีเมนต์กระดูกประเภทแคลเซียมฟอสเฟต

3.2 การวิเคราะห์/ทดสอบ

3.2.1 วิเคราะห์ขนาดและการกระจายตัวของอนุภาคโดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของแสงเลเซอร์ (Laser light scattering)

การวิเคราะห์ขนาดและการกระจายขนาดอนุภาคของสารตั้งต้นและอนุภาคของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสังเคราะห์ ด้วยเครื่องมาสเตอร์ไฮโดร 2000S (Mastersizer Hydro 2000S, Malvern, UK) โดยเริ่มจากนำผงแห้งของตัวอย่างที่ต้องการทดสอบใส่ในเอทานอลและสั่นด้วยอัลตราโซนิกนาน 3 นาที เพื่อให้อนุภาคของตัวอย่างมีการกระจายตัวไม่เกาะติดกันหรือรวมกันเป็นกลุ่มก้อน ก่อนนำไปวัดการกระจายขนาดด้วยมาสเตอร์ไฮโดร 2000S โดยเลือกใช้ค่าดัชนีการหักเหของแสง (refractive index) ของแคลเซียมฟอสเฟตเท่ากับ 1.63 เทียบกับเอทานอลซึ่งมีค่าเท่ากับ 1.36 ขณะทำการทดสอบตั้งค่าการสั่นด้วยความเร็ว 2000 รอบต่อนาที การทดสอบจะทำซ้ำในแต่ละสูตรจำนวน 3 ตัวอย่างและในแต่ละตัวอย่างจะมีการทดสอบซ้ำจำนวน 15 ครั้ง

3.2.2 วิเคราะห์โครงสร้างผลึกของสารตั้งต้นและการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกด้วยเอกซเรย์ดิฟแฟร็กโทรสโคปี (X-ray diffractroscopy)

ตรวจสอบโครงสร้างผลึกของสารตั้งต้นและการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกด้วยเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟร็กชัน สเปคโตรสโคปี (XRD, PANalytical X'Pert PRO, Netherlands) โดยนำผงตัวอย่าง (สารตั้งต้นหรือผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสังเคราะห์) มาบดให้ละเอียดและอัดลงในแม่พิมพ์ก่อนนำเข้าเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟร็กชันสเปคโตรสโคปีเพื่อทำการทดสอบ ทำการสแกนที่มุมตั้งแต่ 5 ถึง 80 องศาในการเพิ่มขึ้นของมุมเท่ากับ 0.02 องศาต่อวินาที คำนวณหาเปอร์เซ็นต์เฟสโดยใช้ปริมาณของสารตัวอย่างในแต่ละเฟสจากค่าความเข้มสัมพัทธ์ (relative intensity) ของพีคสูงสุดในดิฟแฟร็กโตแกรมตัวอย่างเปรียบเทียบกับพีคในตำแหน่งเดียวกันในดิฟแฟร็กโตแกรมมาตรฐานโดยหาค่าความเข้มของพื้นหลังออก [67] ตามสมการ

$$\text{ปริมาณเฟสของสารตัวอย่าง (\%)} = \frac{I(\text{sample}) - I(\text{background})}{I(\text{standard}) - I(\text{background})} \times 100 \quad \dots\dots\dots(3.1)$$

คำนวณขนาดผลึกจากสมการเชอร์เรอร์ (Scherrer's equation)

$$d = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \dots\dots\dots(3.2)$$

เมื่อ λ = ค่าความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์

β = ความกว้างที่ความสูงเป็นครึ่งหนึ่งของความสูงของพีคที่สูงที่สุด (Full peak at half maximum intensity; FWHM)

θ = มุมตกกระทบของรังสีเอ็กซ์กับระนาบผลึก

K = ค่าคงที่ที่ขึ้นกับลักษณะของพีค (k=0.9)

3.2.3 วิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงหมู่ฟังก์ชันด้วยฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรด สเปกโทรสโกปี (Fourier transform infrared spectroscopy)

วิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของสารตัวอย่างด้วยฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (FTIR, spectrum system 2000, Perkin-Elmer, USA) การทดสอบเริ่มจากนำสารตัวอย่างจำนวน 15 ไมโครกรัม บดผสมกับโพแทสเซียมโบรไมด์ (โพแทสเซียมโบรไมด์ (KBr) จำนวน 200 ไมโครกรัมด้วย โกร่งอะเกต (agate mortar) ก่อนนำไปอัดขึ้นรูปในแม่พิมพ์สแตนเลส สตีล ที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเท่ากับ 13 มิลลิเมตร นำแผ่นฟิล์มบางที่ได้หลังอัดไปทดสอบการส่องผ่านของลำแสงอินฟราเรดในช่วงความถี่ระหว่าง 4000-400 ต่อเซนติเมตร (4000-400 cm^{-1}) จำนวน 16 ครั้งของการสแกนต่อตัวอย่าง นำอินฟราเรดสเปกตรัมที่ได้มาวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันโดยการเปรียบเทียบลักษณะและตำแหน่งพีคที่เกิดขึ้นกับพีคมาตรฐาน

3.2.4 ตรวจสอบการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscopy)

ตรวจสอบการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างจุลภาคของผงเซรามิกที่ได้จากการสังเคราะห์และการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างจุลภาคของซีเมนต์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Field Emission Scanning Electron Microscope; FE-SEM S-4700, Hitachi, Japan and Scanning Electron Microscope; SEM, JSM 5401, JEOL, Japan) การเตรียมตัวอย่างสำหรับตัวอย่าง

ผงแคลเซียมฟอสเฟตที่ได้จากการสังเคราะห์ เริ่มจากนำผงตัวอย่างที่ไปโรยบนเทปกาวคาร์บอนที่ติดบนฐานรองรับที่ทำจากแท่งทองเหลือง ก่อนนำไปชุบเคลือบด้วยอนุภาคของทองนาน 120 วินาที เนื่องจากตัวอย่างที่ต้องการทดสอบไม่นำไฟฟ้าจึงต้องทำการเคลือบด้วยอนุภาคของทองเพื่อให้เกิดการนำไฟฟ้า เช่นเดียวกันตัวอย่างซีเมนต์ที่ได้จากการทดสอบหลังการก่อตัวที่เวลาต่างๆ กันจะถูกนำไปแช่ในเอทานอลเพื่อหยุดปฏิกิริยาการก่อตัว อบให้แห้งที่อุณหภูมิ 80 องศา นำไปติดบนเทปกาวคาร์บอนชุบเคลือบด้วยอนุภาคของทองนาน 300 วินาที ก่อนนำไปศึกษาโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

3.2.5 ทดสอบเวลาที่ใช้ในการก่อตัวของแคลเซียมฟอสเฟตซีเมนต์ด้วยอุปกรณ์ไวแคต (Vicat apparatus)

ในการทดลองนี้ใช้วัสดุแทนกรวยสำหรับใส่ซีเมนต์เพสต์ที่ทำจากแม่พิมพ์ซิลิโคน ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 10 มิลลิเมตร สูง 15 มิลลิเมตร เวลาใช้งานกรวยนี้จะวางบนแผ่นกระจกใสสี่เหลี่ยมจัตุรัส การทดสอบเวลาที่ใช้ในการก่อตัวของซีเมนต์เริ่มจากผสมผงซีเมนต์กับน้ำนาน 30 วินาที เเทลงในซิลิโคน โมล จับเวลาเพื่อหาเวลาในการก่อตัว เวลาในการก่อตัวได้จากการปล่อยเข็มไวแคตเมื่อครบเวลาที่ตั้งไว้ลงบนผิวซีเมนต์อ่านระยะเวลาการจมของเข็มลงในซีเมนต์เมื่อทิ้งให้เข็มจมลงในซีเมนต์นาน 30 วินาที เวลาในการก่อตัวของแคลเซียมฟอสเฟตซีเมนต์ จะนับตั้งแต่เวลาเริ่มผสมกระทั่งถึงเวลาที่เข็มไม่สามารถจมลงในซีเมนต์หรือจมลงเป็นระยะน้อยกว่า 1 เซนติเมตร (1.0 ± 0.2 เซนติเมตร) การทดสอบอ้างอิงจากการทดสอบหาระยะเวลาการก่อตัวของซีเมนต์ตาม ASTM C191-08 ซึ่งมีขั้นตอนการทดสอบดังนี้ [68]

3.2.5.1 เลื่อนกรวย G ที่ใส่ซีเมนต์เพสต์แล้ว วางลงบนแท่น H ของอุปกรณ์ไวแคต และให้เลื่อนกึ่งกลางของแบบกรวยตรงแนวของแท่ง B

3.2.5.2 ปรับแท่ง B โดยให้ก้าน (needle) ซึ่งมีขนาดพื้นที่หน้าตัดประมาณ 1 ตร.มม. เลื่อนลงมาสัมผัสที่ผิวหน้าของปูนที่บรรจุในแบบกรวย ล็อคด้วยสกรู E เสียก่อน เพื่อปรับเข็ม F บนหน้าปัดให้อยู่ที่ตำแหน่ง 0 แล้วทิ้งตัวอย่างไว้เฉย ๆ เป็นเวลานาน 30 นาที

3.2.5.3 เมื่อครบเวลาดังกล่าวแล้ว จึงคลายสกรู E เพื่อปล่อยให้ปลายเข็มจมลงในซีเมนต์ และอ่านระยะเวลาการจมของเข็มเมื่อเวลาผ่านไป 30 วินาที ภายหลังจากคลายสกรูปล่อยให้เข็มจมลงในซีเมนต์

3.2.5.4 ระยะเวลาการเริ่มก่อตัวของซีเมนต์ จะนับตั้งแต่เวลาเริ่มผสมกระทั่งถึงเวลาที่เข็มจมลงในวุ้นซีเมนต์ (cement gel) เป็นระยะ 25 ± 2 มม.

3.2.5.5 เนื่องจากการทดลองจำเป็นต้องทำซ้ำเรื่อย ๆ เพราะไม่สามารถที่จะทราบเวลาที่แน่นอนสำหรับให้เข็มจมได้ระยะตามต้องการ จึงต้องหาความสัมพันธ์ระหว่างเวลาที่ผ่านไป (elapsed) กับระยะจม (penetration) เพื่อนำไปพล็อตกราฟหาค่าที่แน่นอนต่อไปในการทดลองซ้ำให้ย้อนกลับไปที่ยันตอนที่ยันที่ 2 และ 3 ทุก ๆ 10 นาที โดยแต่ละครั้งค่อย ๆ หมุนกรวยให้เปลี่ยนไปจากตำแหน่งที่เข็มจมเดิมไม่น้อยกว่า 6 มิลลิเมตร และควรอยู่ห่างจากขอบแบบไม่น้อยกว่า 10 มิลลิเมตร

3.2.6 ตรวจสอบการเปลี่ยนแปลงค่าทางความร้อนด้วยดิฟเฟอเรนเชียล สแกนนิ่ง แคลอริมิเตอร์ (Differential scanning calorimeter)

เนื่องจากการทำปฏิกิริยาของซีเมนต์เมื่อเกิดปฏิกิริยาไฮเดรชันขณะเกิดการก่อตัวจะก่อให้เกิดการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนขึ้น ดังนั้นจึงมีการหาความสัมพันธ์ของเวลาที่ใช้ในการก่อตัวกับกลไกการเกิดปฏิกิริยาไฮเดรชันจากการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนนี้ การวิเคราะห์กลไกการก่อตัวของแคลเซียมฟอสเฟตซีเมนต์ในในครั้งนี้จะแบ่งเป็น 2 แบบคือ วิธีที่ 1 ศึกษาการเปลี่ยนแปลงความทางร้อนของซีเมนต์เมื่อทำการทดสอบเมื่อให้สถานะของอุณหภูมิคงที่ (isothermal) เริ่มจากผสมผงซีเมนต์ที่ต้องการกับสารเติมแต่งและน้ำ กวนผสมเป็นเวลานาน 30 วินาที ตักใส่อะลูมิเนียม (Al pan) ก่อนนำเข้าเครื่องทดสอบ ด้วยดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริมิเตอร์ ทำการทดสอบที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส หรือ 37 องศาเซลเซียสเป็นเวลานาน 1 ชั่วโมง ทำการทดลองซ้ำแต่ใช้ตัวอย่างที่ปล่อยให้เกิดการก่อตัวนานต่างๆ กัน วิธีที่ 2 ศึกษาการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนของซีเมนต์เมื่อเพิ่มอุณหภูมิจาก 25-450 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิเท่ากับ 20 องศาเซลเซียสต่อ นาที เริ่มจากผสมผงซีเมนต์ที่ต้องการกับสารเติมแต่งและน้ำ กวนผสมเป็นเวลานาน 30 วินาที ตักใส่อะลูมิเนียมแพน นำเข้าเครื่องทดสอบ ด้วยดิฟเฟอเรนเชียล สแกนนิ่ง แคลอริมิเตอร์ ทำการทดลองซ้ำแต่ใช้ตัวอย่างที่ปล่อยให้เกิดการก่อตัวนานต่างๆ กัน เช่นเดียวกับวิธีที่ 1

3.2.7 ทดสอบความแข็งแรงเชิงอัดด้วยเครื่องทดสอบสมบัติเชิงกล (Compressive strength machine)

ความแข็งแรงเชิงอัดของซีเมนต์กระดุกประเภทแคลเซียมฟอสเฟตซีเมนต์ สามารถวัดได้โดยใช้เครื่องทดสอบสมบัติเชิงกล (universal testing machine, Instron model 55R4502) ตัวอย่างที่ใช้ในทดสอบมีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 10 มิลลิเมตร สูง 15 มิลลิเมตร การทดสอบกำหนดอัตราเร็วการ

เพิ่มขึ้นของแรงกดเท่ากับ 1 มิลลิเมตรต่อนาที โดยใช้ตัวอย่างในการทดสอบซ้ำในแต่ละชุดเท่ากับ 15 ชิ้น

3.2.8 การวิเคราะห์ค่าทางสถิติ (Statistical analysis)

การเปลี่ยนแปลงค่าทางสถิติในการวิจัยนี้ เช่น การวิเคราะห์ความแตกต่างของอนุภาค แคลเซียมฟอสเฟตที่เป็นผลิตภัณฑ์จากการสังเคราะห์ด้วยกระบวนการเมคานอเคมีคอล เมื่อใช้ตัวกลางที่แตกต่างกัน (น้ำและเอทานอล) ความเร็วรอบและเวลาที่ใช้แตกต่างกัน ต่อขนาดอนุภาค หรือเวลาที่ใช้ในการก่อตัวของแคลเซียมฟอสเฟตซีเมนต์เมื่อเติมอนุภาคระดับนาโนเมตรของแคลเซียมฟอสเฟตในปริมาณต่างกัน หรือค่าทางสถิติอื่นๆ ที่เกิดขึ้น จะใช้การประมวลผลโดยใช้โปรแกรมทางสถิติ คือโปรแกรม SPSS (Statistics Package for the Social Sciences)

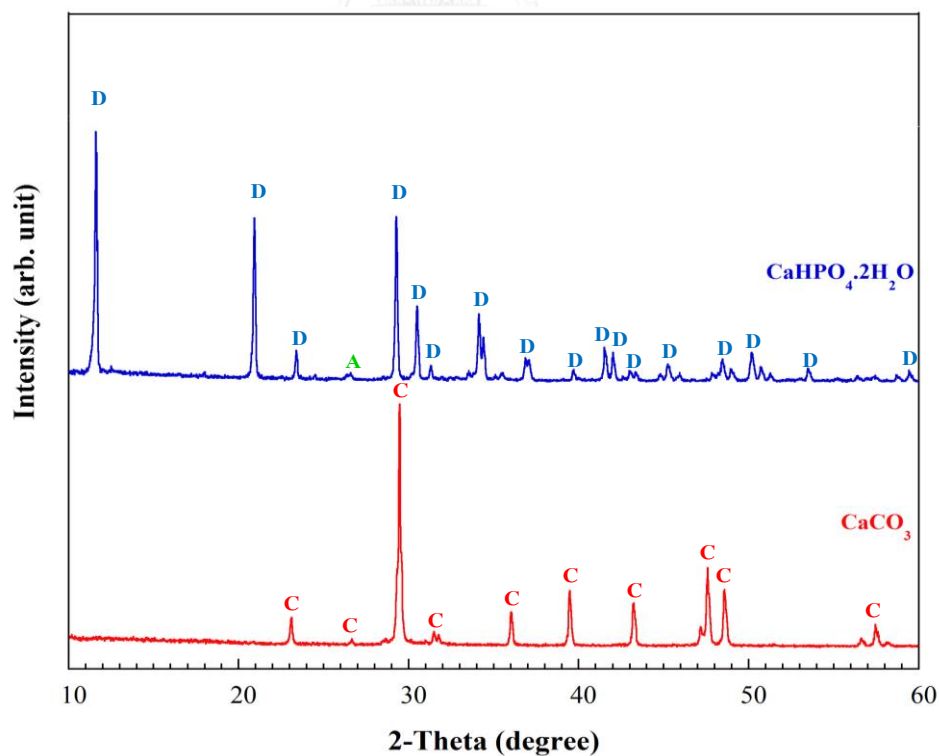


บทที่ 4

ผลและการวิเคราะห์ผลการทดลอง

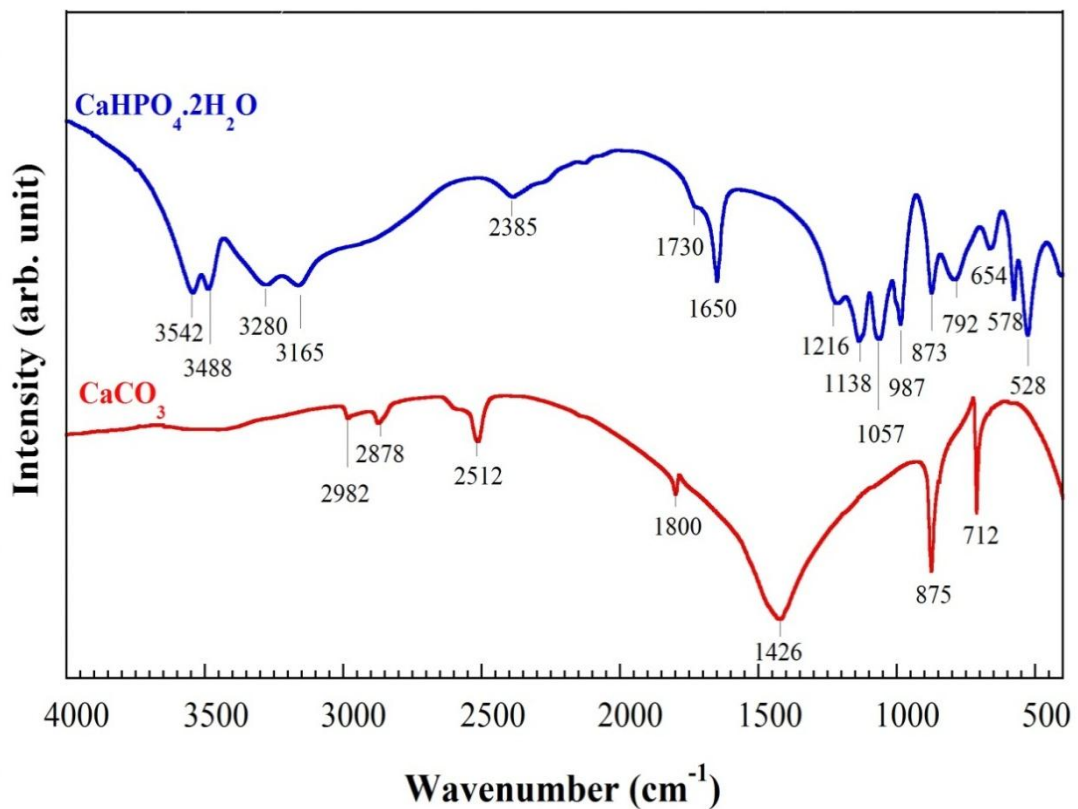
4.1 ผลและการวิเคราะห์สารตั้งต้น

สารตั้งต้นที่ใช้ในการทดลองนี้ทั้งส่วนที่เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์แคลเซียมฟอสเฟตสำหรับใช้เป็นสารเติมแต่ง และผสมเป็นผงซีเมนต์เริ่มต้นประกอบด้วยไดแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮเดรตและแคลเซียมคาร์บอเนต เมื่อทำการวิเคราะห์ด้วยเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรกโทรสโคปี พบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่ได้จากการทดสอบผงไดแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮเดรต มีพีคที่สอดคล้องกับไดแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮเดรตเฟส (JCPDS card no. 72-1240: $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, DCPD) หรือ บรูไซต์ และไดแคลเซียมฟอสเฟตแอนไฮดรัส (JCPDS card no. 89-5969: CaHPO_4 , DCPA) แทรกอยู่ในเฟสหลักของไดแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮเดรตเฟส ในขณะที่ผงของแคลเซียมคาร์บอเนตที่มีพีคที่สอดคล้องกับ JCPDS card no. 83-0578: Calcite; CaCO_3 ตามแสดงไว้ในรูปที่ 4.1



รูปที่ 4. 1 โครงสร้างผลึกของไดแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮเดรตและแคลเซียมคาร์บอเนต; (C= CaCO_3 , D= $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, A= CaHPO_4)

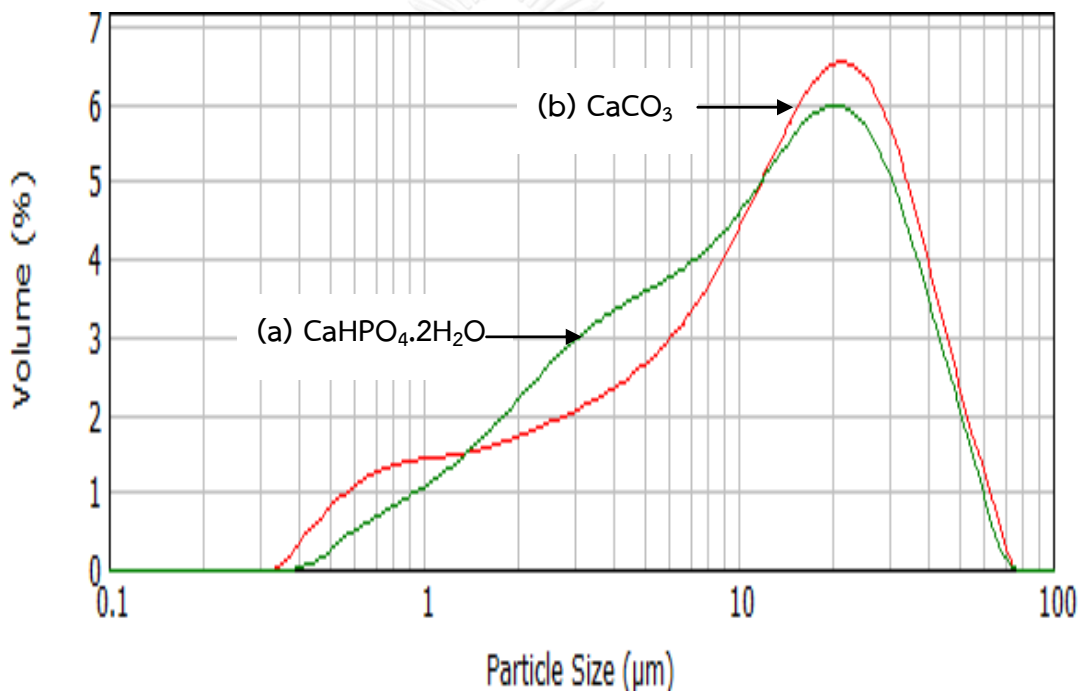
รูปที่ 4.2 แสดงหมู่ฟังก์ชันของสารตั้งต้นของไดแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮเดรต และแคลเซียมคาร์บอเนตซึ่งใช้เป็นสารตั้งต้น โดยลักษณะสเปกตรัม FT-IR ของไดแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮเดรตจะประกอบด้วยหมู่ฟังก์ชันของฟอสเฟต (PO_4^{3-}) ที่ตำแหน่งคลื่น 528 562 578 987 1057 1138 และ 1216 ต่อเซนติเมตร ไฮโดรเจนฟอสเฟต (HPO_4^{2-}) ที่ตำแหน่งคลื่นเท่ากับ 873 ต่อเซนติเมตร และตำแหน่งของน้ำที่ถูกดูดกลืนที่ตำแหน่งคลื่น 654 1650 1730 2385 3165 3280 3488 และ 3542 ต่อเซนติเมตร [54, 69] ในขณะที่สเปกตรัม FT-IR ของแคลเซียมคาร์บอเนตจะประกอบด้วยคาร์บอเนต (CO_3^{2-}) ที่ตำแหน่งคลื่น 712 875 และ 1426 ต่อเซนติเมตร [70]



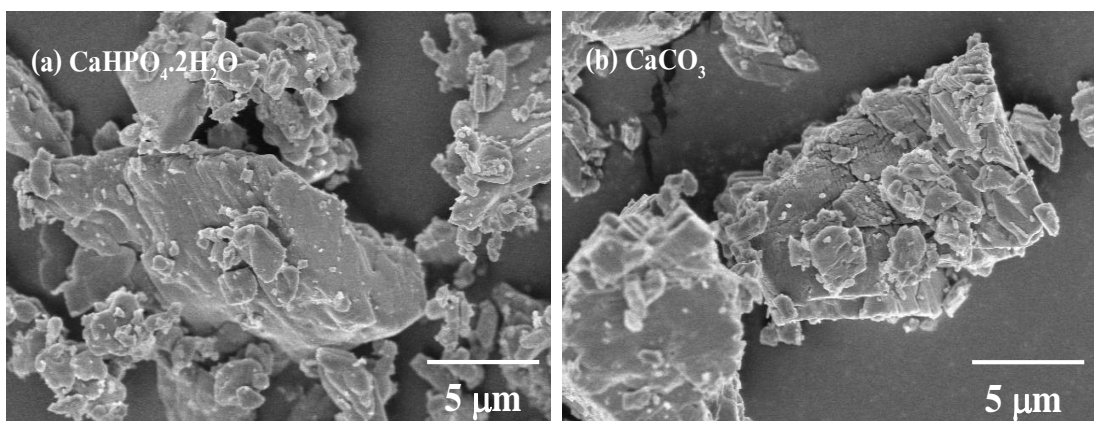
รูปที่ 4. 2 หมู่ฟังก์ชันของไดแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮเดรตและแคลเซียมคาร์บอเนต

รูปที่ 4.3 แสดงกราฟการกระจายขนาดของสารตั้งต้นไดแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮเดรตและแคลเซียมคาร์บอเนตที่ใช้เป็นสารตั้งต้น เมื่อวิเคราะห์การกระจายอนุภาคด้วยเครื่องมาสเตอร์ไฮเซอร์ไฮโดร 2000S กราฟการกระจายขนาดของแคลเซียมคาร์บอเนต จะแสดงตำแหน่งสูงสุดของอนุภาค 2 ตำแหน่ง คือที่ตำแหน่งอนุภาคขนาดใหญ่ประมาณ 25 ไมโครเมตร และอนุภาคขนาดเล็กที่ตำแหน่งอนุภาคประมาณ 0.8 ไมโครเมตร แสดงให้เห็นว่าอนุภาคของแคลเซียมคาร์บอเนตประกอบด้วย

อนุภาคขนาดเล็กและใหญ่รวมกัน อนุภาคขนาดใหญ่มีปริมาณมากกว่าอนุภาคขนาดเล็ก โดยมีการกระจายขนาดอนุภาคกว้างกว่าไดแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮเดรต สังเกตได้จากความกว้างของกราฟการกระจายขนาดของแคลเซียมคาร์บอเนตจะกว้างกว่ากราฟของไดแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮเดรต โดยขนาดอนุภาคเฉลี่ย (d0.5) ของแคลเซียมคาร์บอเนตเท่ากับ 13.00 ไมโครเมตร การกระจายขนาดอยู่ระหว่าง 1.98 ไมโครเมตร และ 36.87 ไมโครเมตร ในขณะที่ขนาดอนุภาคเฉลี่ย (d0.5) ของไดแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮเดรต เท่ากับ 11.00 ไมโครเมตร การกระจายขนาดอยู่ระหว่าง 1.47 และ 34.92 ไมโครเมตร เมื่อวิเคราะห์ขนาดและรูปร่าง (morphology) ของอนุภาคทั้งสองด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด พบว่าภาพถ่ายที่ได้จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของสารตั้งต้นทั้งสอง ดังที่ได้แสดงไว้ในรูปที่ 4.4 ช่วยยืนยันผลการวัดขนาดและการกระจายขนาดตามที่แสดงไว้ในรูปที่ 4.3 ได้เป็นอย่างดี



รูปที่ 4. 3 กราฟการกระจายขนาดของสารตั้งต้น (a) ไดแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮเดรต และ (b) แคลเซียมคาร์บอเนต



รูปที่ 4. 4 ลักษณะอนุภาคของสารตั้งต้น (a) ไดแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮเดรตและ (b) แคลเซียมคาร์บอเนต

4.2 ผลการสังเคราะห์อนุภาคของไฮดรอกซีอะพาไทต์

ผลการสังเคราะห์อนุภาคของไฮดรอกซีอะพาไทต์ โดยใช้สารตั้งต้นเป็นไดแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮเดรตกับแคลเซียมคาร์บอเนตด้วยวิธีเมคาโนเคมีคอล เมื่อใช้ตัวกลางที่เป็นเอทานอลและน้ำ เปรียบเทียบผลสุดท้ายที่ได้เมื่อทำการเปลี่ยนแปลงความเร็วรอบและเวลาที่ใช้ในการบด ตารางที่ 4.1 แสดงเงื่อนไขในการสังเคราะห์และขนาดอนุภาคหลังการบดในเอทานอลและน้ำเมื่อกำหนดให้ความเร็วรอบเท่ากับ 200 400 และ 600 รอบต่อนาที และเวลาในการบดเท่ากับ 15 30 45 60 และ 180 นาทีตามลำดับ จากตารางแสดงให้เห็นว่าเมื่อบดสารตั้งต้นสองชนิดคือแคลเซียมคาร์บอเนตและไดแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮเดรต ในตัวกลางที่เป็นเอทานอลด้วยความเร็วรอบ 200 รอบต่อนาที และเพิ่มเวลาที่ใช้ในการบดตั้งแต่ 15-180 นาที พบว่าขนาดอนุภาคเฉลี่ยและการกระจายขนาดอนุภาคจะลดลงเมื่อเพิ่มเวลาในการบदनานขึ้น ขนาดอนุภาคเฉลี่ย ($d_{0.5}$) จะลดลงจาก 5.97 ± 0.22 ไมโครเมตร เป็น 3.82 ± 0.80 ไมโครเมตร เมื่อเปลี่ยนเวลาในการบดจาก 15 นาที เป็น 180 นาที เมื่อเพิ่มความเร็วรอบเป็น 400 และ 600 รอบต่อนาที พบว่าขนาดอนุภาคเฉลี่ยจะมีขนาดเล็กลง และมีขนาดเล็กกว่าการบดที่ 200 รอบต่อนาที เมื่อใช้เวลาในการบदनานเท่ากัน ขนาดอนุภาคเฉลี่ย ($d_{0.5}$) และการกระจายขนาดที่เล็กที่สุดเมื่อบดที่ความเร็วรอบเท่ากับ 400 รอบต่อนาที เป็นเวลานาน 180 นาที เท่ากับ 2.83 ± 0.09 ไมโครเมตร

การเปลี่ยนแปลงขนาดและการกระจายขนาดอนุภาคของแคลเซียมคาร์บอเนตและไดแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮเดรต เมื่อบดในตัวกลางที่เป็นเอทานอล มีแนวโน้มที่จะลดขนาดและการกระจายขนาดลงเมื่อเพิ่มความเร็วรอบและเวลาในการบด ซึ่งแตกต่างจากผลที่ได้หลังบดโดยใช้น้ำเป็นตัวกลาง เมื่อแคลเซียมคาร์บอเนตและไดแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮเดรต ที่ความเร็วรอบเท่ากับ 200 รอบต่อนาที เป็นเวลานาน 15-180 นาที พบว่าการเปลี่ยนแปลงขนาดอนุภาคเฉลี่ย ($d_{0.5}$) ของผงสุดท้ายที่ได้มีแนวโน้มเล็กลง จาก 6.73 ± 0.63 ไมโครเมตร ที่เวลาบดเท่ากับ 15 นาที เป็น 4.67 ± 0.34 ไมโครเมตร ที่เวลาบดเท่ากับ 45 นาที เมื่อเพิ่มเวลามากขึ้นพบว่าขนาดอนุภาคมีแนวโน้มที่จะเพิ่มขึ้น เมื่อบดนาน 180 นาที ขนาดอนุภาคเฉลี่ยจะเพิ่มขึ้นเป็น 6.24 ± 0.29 ไมโครเมตร เมื่อเพิ่มความเร็วรอบในการบดมากขึ้นเป็น 400 และ 600 รอบต่อนาที พบว่าแนวโน้มในการเปลี่ยนแปลงขนาดอนุภาคเมื่อเพิ่มเวลาในการบดคล้ายกับที่เกิดกับการบดที่ความเร็วรอบเท่ากับ 200 รอบต่อนาที โดยเวลาที่ทำให้อนุภาคเฉลี่ยมีขนาดเล็กที่สุดก่อนจะมีขนาดใหญ่ขึ้นเมื่อเพิ่มเวลาในการบดซึ่งถือเป็นจุดเปลี่ยนของอนุภาคจะลดลงเมื่อเพิ่มความเร็วรอบให้เร็วขึ้น



ตารางที่ 4. 1 เงื่อนไขในการสังเคราะห์และขนาดอนุภาคหลังการบดในเอทานอลเมื่อกำหนดให้
ความเร็วรอบและเวลาต่างกัน

Samples	Speed (rpm)	Time (min)	Sample code	Mean (μm) \pm SD			
				d(0.1)	d(0.5)	d(0.9)	
CaCO ₃	-	-	CaCO ₃	1.98 \pm 0.04	13.25 \pm 0.06	36.87 \pm 0.10	
CaHPO ₄ ·2H ₂ O	-	-	DCPD	1.47 \pm 0.01	11.45 \pm 0.05	34.92 \pm 0.11	
Ethanol system (E)	200	15	E200-15	1.43 \pm 0.03	5.97 \pm 0.22	20.73 \pm 0.65	
		30	E200-30	1.39 \pm 0.02	5.93 \pm 0.34	19.01 \pm 1.38	
		45	E200-45	1.52 \pm 0.06	5.55 \pm 0.42	16.30 \pm 1.13	
		60	E200-60	1.28 \pm 0.04	4.90 \pm 0.89	15.74 \pm 1.62	
		180	E200-180	1.20 \pm 0.06	3.82 \pm 0.80	10.39 \pm 0.22	
	400	15	E400-15	1.17 \pm 0.06	4.30 \pm 0.07	14.81 \pm 0.30	
		30	E400-30	1.11 \pm 0.05	3.98 \pm 0.09	13.02 \pm 0.20	
		45	E400-45	1.10 \pm 0.01	3.56 \pm 0.06	11.24 \pm 0.55	
		60	E400-60	1.11 \pm 0.03	3.56 \pm 0.10	11.04 \pm 0.10	
		180	E400-180	1.01 \pm 0.01	2.83 \pm 0.09	7.87 \pm 0.47	
	600	15	E600-15	1.16 \pm 0.01	4.19 \pm 0.05	14.97 \pm 0.26	
		30	E600-30	1.04 \pm 0.04	3.61 \pm 0.09	13.58 \pm 1.52	
	Water system (W)	200	15	W200-15	1.21 \pm 0.07	6.73 \pm 0.63	23.86 \pm 1.75
			30	W200-30	1.45 \pm 0.19	6.34 \pm 0.91	18.83 \pm 2.58
45			W200-45	1.22 \pm 0.07	4.67 \pm 0.34	14.41 \pm 0.69	
60			W200-60	1.68 \pm 0.20	6.24 \pm 0.53	18.45 \pm 1.45	
180			W200-180	2.23 \pm 0.11	6.24 \pm 0.29	16.12 \pm 1.24	
400		15	W400-15	1.14 \pm 0.03	4.04 \pm 0.21	13.19 \pm 1.06	
		30	W400-30	1.06 \pm 0.02	3.47 \pm 0.10	11.10 \pm 0.76	
		45	W400-45	1.07 \pm 0.20	3.94 \pm 0.90	17.46 \pm 5.45	
		60	W400-60	1.97 \pm 0.11	6.51 \pm 0.27	21.78 \pm 3.01	
		180	W400-180	2.21 \pm 0.22	6.03 \pm 0.43	16.822 \pm 1.09	
600		15	W600-15	1.41 \pm 0.27	5.19 \pm 0.88	23.25 \pm 3.32	
		30	W600-30	2.05 \pm 0.12	6.33 \pm 0.34	20.36 \pm 4.80	

4.2.1 ผลการเปลี่ยนแปลงเฟสและโครงสร้างผลึก

ความเร็วรอบและเวลาที่ใช้ในการบดนอกจากมีผลต่อการเปลี่ยนแปลงขนาดและการกระจายขนาดอนุภาคแล้ว ยังพบว่ายังมีผลต่อการเปลี่ยนแปลงเฟสและความเป็นผลึกของแคลเซียมคาร์บอเนต และ ไดแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮเดรตทั้งในตัวกลางที่เป็นน้ำและเอทานอลจากพิก XRD ของผงสุดท้ายที่ได้หลังการบดในตัวกลางที่เป็นเอทานอลในรูปที่ 4.5 พบว่าการบดในตัวกลางที่เป็นเอทานอลที่ความเร็วรอบ 200 400 และ 600 รอบต่อนาที เป็นเวลานาน 15-180 นาที เมื่อเริ่มบดที่ความเร็วรอบเท่ากับ 200 รอบต่อนาที เป็นเวลานาน 15 นาที พิก XRD ที่พบจะสอดคล้องกับ ไดแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮเดรต (JCPDS no.72-0713, $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; DCPD) และแคลเซียมคาร์บอเนต (JCPDS no.83-0578, calcium carbonate, CaCO_3) และไดแคลเซียมฟอสเฟต แอนไฮดรัส (JCPDS no. 75-1520, CaHPO_4 ; DCPA) ซึ่งเป็นพิกของสารตั้งต้นทั้งสองเมื่อเพิ่มความเร็วรอบและเวลาการบดให้เร็วขึ้นหรือนานขึ้น พบว่าการเปลี่ยนแปลงดังกล่าวไม่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงเฟสของผงสุดท้ายที่ได้หลังบด พิก XRD ที่ได้ยังประกอบด้วยไดแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮเดรตกับแคลเซียมคาร์บอเนต มีเพียงความสูงของพิกเท่านั้นที่ลดลง แสดงให้เห็นว่าการเพิ่มความเร็วรอบและเวลาในการบดเมื่อใช้ตัวกลางเป็นเอทานอลมีผลต่อการลดขนาดอนุภาคให้เล็กลงเท่านั้น ไม่มีผลต่อการเปลี่ยนเฟสจากไดแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮเดรตกับแคลเซียมคาร์บอเนตไปเป็นเฟสอื่นของแคลเซียมฟอสเฟต ซึ่งตรงข้ามกับการใช้น้ำเป็นตัวกลางที่มีการเปลี่ยนแปลงเฟสของไดแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮเดรตกับแคลเซียมคาร์บอเนตซึ่งเป็นสารตั้งต้นไปเป็นเฟสใหม่เมื่อเพิ่มความเร็วรอบและเวลาในการบดมากขึ้น

รูปที่ 4.6 แสดงผลการเปลี่ยนแปลงเฟสของไดแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮเดรตกับแคลเซียมคาร์บอเนตหลังบดในตัวกลางที่เป็นน้ำเมื่อเพิ่มความเร็วรอบและเวลาในการบด เมื่อใช้ความเร็วรอบเท่ากับ 200 รอบต่อนาที นาน 15 นาที พบว่าพิกหลักที่ตรวจสอบได้สอดคล้องกับพิกของไดแคลเซียมฟอสเฟตแอนไฮดรัส (JCPDS card no. 75-1520) และแคลเซียมคาร์บอเนต (JCPDS card no.83-0578) โดยมีพิกของไดแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮเดรต ซึ่งเป็นสารตั้งต้นตกค้างอยู่เป็นพิกรองไดแคลเซียมฟอสเฟตแอนไฮดรัสที่พบในพิก XRD หลังการบดไดแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮเดรตกับแคลเซียมคาร์บอเนตในตัวกลางที่เป็นน้ำ ที่ความเร็วรอบต่ำและเวลาในการบดสั้น ซึ่งอาจเป็นผลมาจากการสลายตัวของน้ำที่อยู่ในโครงสร้างผลึกของไดแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮเดรต [71] เมื่อเพิ่มเวลาในการบดนานขึ้นเป็น 30 และ 45 นาที พบว่าพิก XRD ที่ได้ยังประกอบด้วยเฟสต่างๆ เช่นเดียวกับที่ 15 นาที แต่หลังจากบดในน้ำนาน 60 นาที พบว่ามีการเปลี่ยนเฟสจากไดแคลเซียม

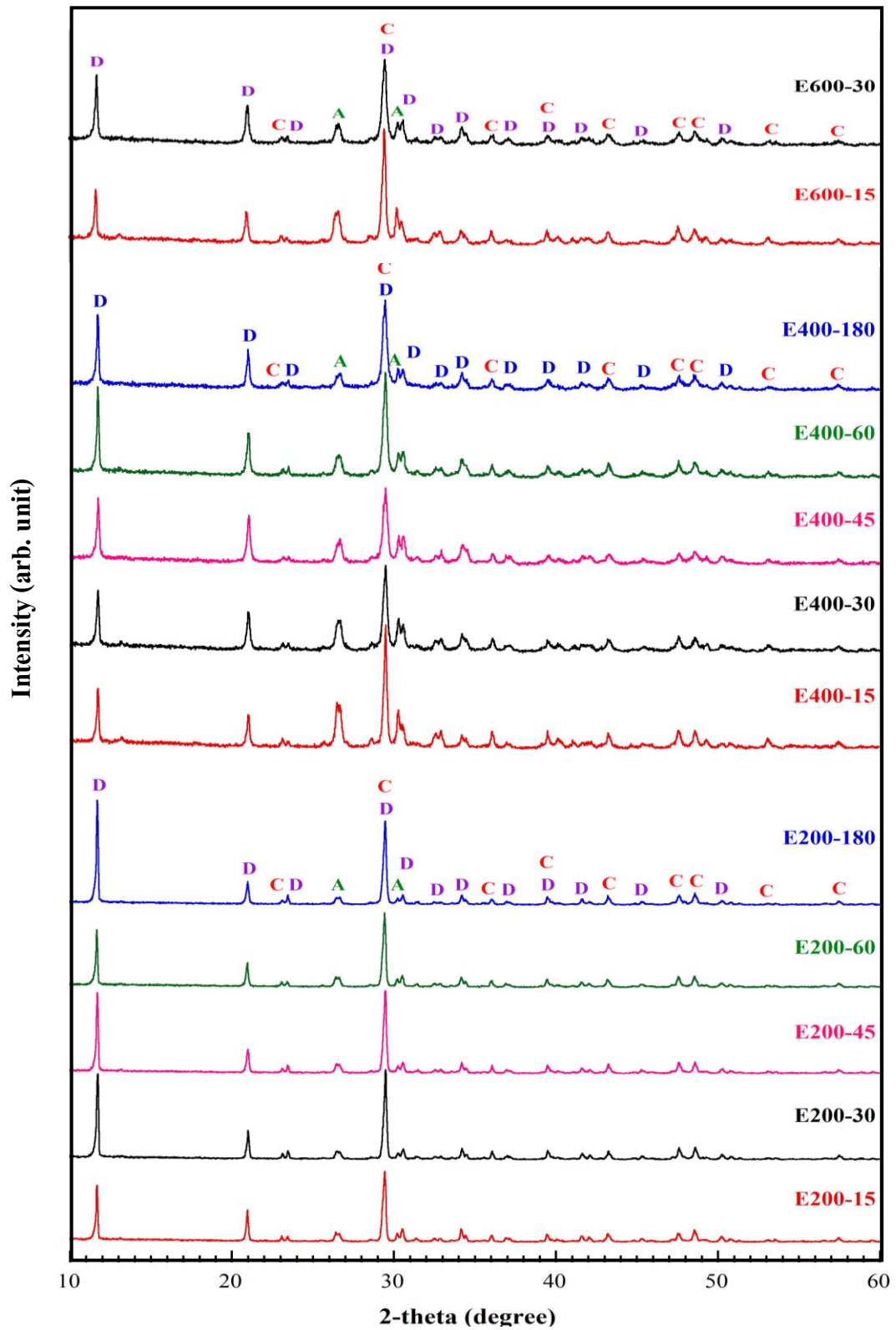
ฟอสเฟตไดไฮเดรตและไดแคลเซียมฟอสเฟตแอนไฮดรัสที่เคยพบก่อนหน้านี้ไปเป็นเฟสใหม่ผสมกับเฟสของแคลเซียมคาร์บอเนตที่หลงเหลืออยู่สังเกตได้จากพบพีคหลักของแคลเซียมคาร์บอเนตที่มุม 2θ เท่ากับ 29.5 องศา ระบุในดัชนีมิลเลอร์เท่ากับ $(1\ 0\ 4)$ แม้ว่าพีคหลักของเฟสใหม่ที่เกิดขึ้นจะมีความสูงของพีคต่ำทำให้ไม่สามารถวิเคราะห์เฟสได้อย่างชัดเจน แต่จากการเปรียบเทียบเทียบพีคหลัก ๆ ที่มีระนาบ (d_{hkl}) เท่ากับ $(0\ 0\ 2)$, $(2\ 1\ 1)$, $(1\ 2\ 2)$, $(3\ 0\ 0)$, $(3\ 1\ 0)$, $(2\ 2\ 2)$ และ $(2\ 1\ 3)$ กับพีคมาตรฐานพบว่าเฟสที่เกิดขึ้นใหม่สอดคล้องไฮดรอกซีอะพาไทต์ (JCPDS card no. 09-0432, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$; HA)

เมื่อเพิ่มเวลาในการอบให้สูงขึ้นเป็น 180 นาที (W200-180) พบว่าพีคของแคลเซียมคาร์บอเนตที่ตำแหน่งของพีคหลัก 2θ เท่ากับ 29.5 องศา จะหายไปเหลือเพียงพีคที่สอดคล้องกับไฮดรอกซีอะพาไทต์เฟสเท่านั้น ลักษณะสเปกตรัมของไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่พบจะมีลักษณะของพีคกว้าง ความสูงของพีคต่ำ แต่จะมีพีคที่สูงที่สุดและคมชัดกว่าพีคตำแหน่งอื่น ๆ ที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 25.85 องศา และ 31.79 องศา และสอดคล้องกับดัชนีมิลเลอร์ที่ระนาบ $(0\ 0\ 2)$ และ $(2\ 1\ 1)$ ซึ่งช่วยยืนยันเฟสของไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่ความเป็นผลึกต่ำได้เป็นอย่างดี [68] นอกจากนี้ยังมีพีคอีก 2 ตำแหน่งที่มีลักษณะคมชัด คือที่ระนาบ $(0\ 0\ 2)$ และ $(0\ 0\ 4)$ อันเป็นผลมาจากการที่ผลึกของไฮดรอกซีอะพาไทต์มีการเติบโตตามแนวแกนซี (C-axis) ของโครงสร้างผลึกแบบเฮกซะโกนอล [64]

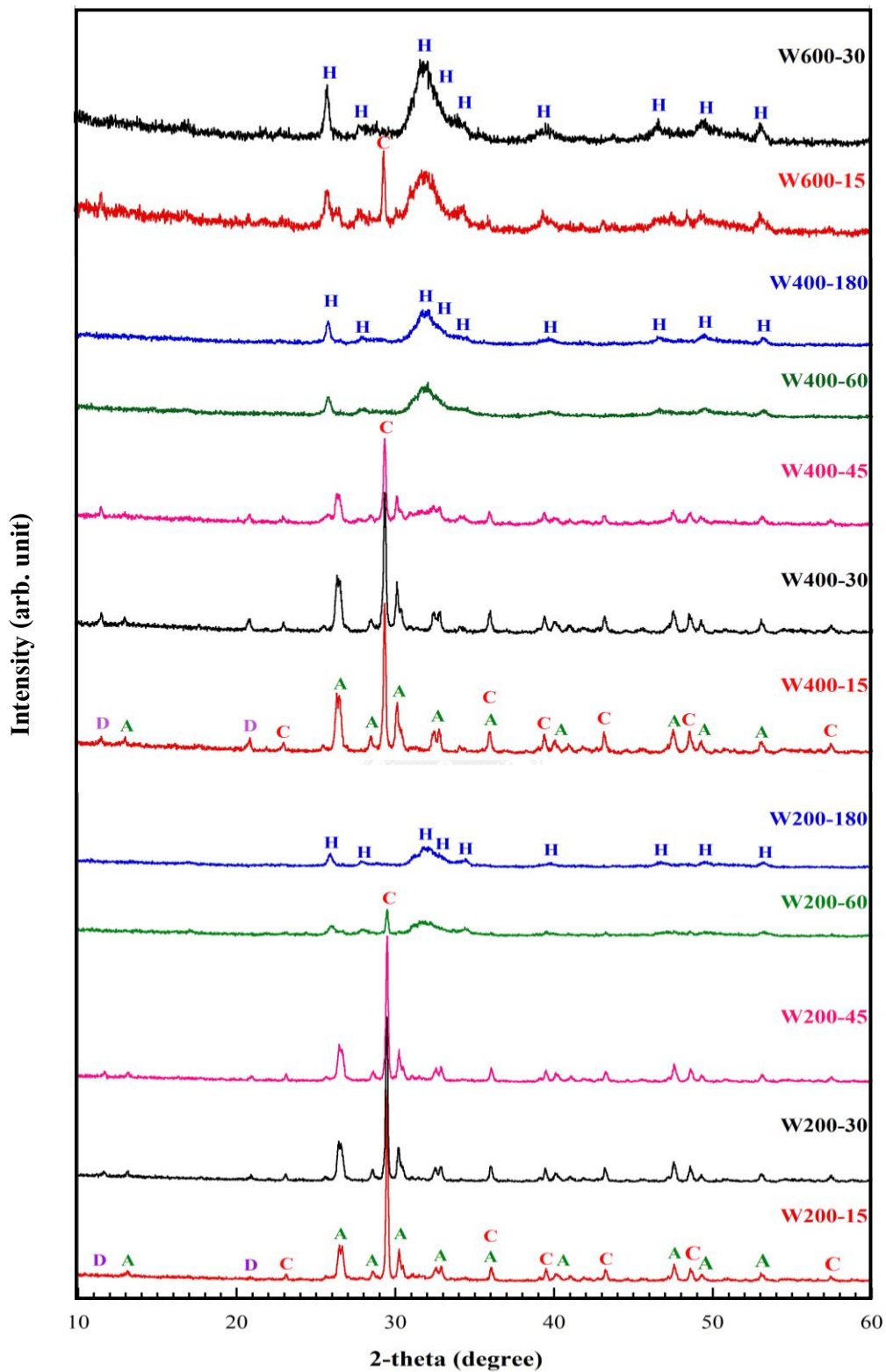
การเปลี่ยนแปลงเฟสของแคลเซียมคาร์บอเนตและไดแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮเดรตหลังอบเมื่อเปลี่ยนความเร็วรอบเป็น 400 และ 600 รอบต่อนาที พบว่ามีการเปลี่ยนแปลงเฟสเช่นเดียวกับที่เกิดขึ้นเมื่อให้ความเร็วรอบเท่ากับ 200 รอบต่อนาทีและเปลี่ยนแปลงเวลาจาก 15 ถึง 180 นาที ดังที่ได้กล่าวมาก่อนแล้ว แต่การเพิ่มความเร็วรอบให้มากขึ้นจาก 200 รอบต่อนาทีเป็น 400 รอบต่อนาที และ 600 รอบต่อนาทีจะส่งผลให้การเปลี่ยนเฟสจากสารตั้งต้นเป็นไฮดรอกซีอะพาไทต์ ที่มีความเป็นผลึกต่ำได้เร็วกว่าคือใช้เวลาในการอบน้อยกว่าที่ 200 รอบต่อนาที โดยสารตั้งต้นที่บดด้วยความเร็วรอบเท่ากับ 400 รอบต่อนาทีจะเปลี่ยนเป็นไฮดรอกซีอะพาไทต์แบบสมบูรณ์เมื่อใช้เวลาในการอบประมาณ 60 นาทีและ 30 นาทีเมื่อเพิ่มความเร็วรอบเป็น 600 รอบต่อนาที ตารางที่ 4.2 แสดงขนาดผลึกของไดแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮเดรตกับแคลเซียมคาร์บอเนตหลังอบในเอทานอล เมื่อให้ความเร็วรอบเท่ากับ 200 400 และ 600 รอบต่อนาที โดยในแต่ละความเร็วรอบที่ใช้จะทำการเปลี่ยนเวลาที่ใช้ในการอบจาก 15 - 180 นาที พบว่าเมื่อให้ความเร็วรอบคงที่แต่เปลี่ยนเวลาที่ใช้ในการอบเพิ่มมากขึ้น จะพบว่าขนาดผลึกของทั้งสามเฟสทั้งไดแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮเดรตไดแคลเซียมฟอสเฟต

แอนไฮดริสและแคลเซียมคาร์บอเนตลดลงโดยไม่มีการเปลี่ยนแปลงเป็นเฟสอื่น ซึ่งสอดคล้องกับการลดขนาดอนุภาคเมื่อเพิ่มความเร็วรอบหรือเวลาในการบด ตามที่ได้แสดงไว้ในตารางที่ 4.1

ตารางที่ 4.3 แสดงขนาดผลึกของแคลเซียมคาร์บอเนตและไดแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮเดรตหลังบดในน้ำ เมื่อให้เปลี่ยนความเร็วและเวลาที่ใช้ในการบดมากขึ้น จากตารางพบว่าเมื่อให้ความเร็วรอบคงที่เช่น ให้ความเร็วรอบเท่ากับ 200 รอบต่อนาที แต่เปลี่ยนเวลาที่ใช้ในการบดเพิ่มมากขึ้นจาก 15 นาที ถึง 180 นาที ซึ่งทำให้ไดแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮเดรตไดแคลเซียมฟอสเฟตแอนไฮดริสและแคลเซียมคาร์บอเนตซึ่งเป็นเฟสของสารตั้งต้นลดลงจนไม่สามารถตรวจพบหลังบด 200 รอบต่อนาที เป็นเวลานาน 180 นาที 400 รอบต่อนาที เป็นเวลานาน 60 นาทีและ 600 รอบต่อนาที เป็นเวลานาน 30 นาที พบเพียงเฟสของไฮดรอกซีอะพาไทต์เพียงอย่างเดียว ซึ่งการเปลี่ยนแปลงเฟสของสารตั้งต้นไปเป็นไฮดรอกซีอะพาไทต์จะค่อยๆ เพิ่มขึ้นเมื่อเวลาที่ใช้ในการบดนานขึ้น โดยจุดที่เกิดการเปลี่ยนแปลงเฟสจากสารตั้งต้นไปเป็นเฟสใหม่ของไฮดรอกซีอะพาไทต์นี้เป็นจุดเดียวกันกับที่ขนาดอนุภาคมีการเปลี่ยนจากขนาดเล็กเป็นอนุภาคที่มีขนาดใหญ่ขึ้น แสดงให้เห็นว่าการบดไดแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮเดรตกับแคลเซียมคาร์บอเนตในน้ำด้วยเครื่องเพลนารี มิลล์ ที่ความเร็วรอบสูงและเวลานานส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนเฟสจากสารตั้งต้นทั้งสองไปเป็นไฮดรอกซีอะพาไทต์ และอาจมีการเกาะกลุ่มของอนุภาคที่เกิดขึ้นใหม่ทำให้อนุภาคที่วัดได้ด้วยเครื่องวัดขนาดอนุภาคมีขนาดใหญ่ขึ้น ซึ่งแตกต่างจากขนาดผลึกที่วัดได้จากการคำนวณโดยใช้สมการของเซอร์เรอร์ ที่พบว่าขนาดผลึกมีแนวโน้มที่จะลดลงเมื่อใช้ความเร็วรอบและเวลาในการบดเพิ่มขึ้นตามที่ได้แสดงไว้ในตารางที่ 4.3



รูปที่ 4. 5 การเปลี่ยนแปลงเฟสของไดแคลเซียมฟอสเฟตไฮดรอกซีกับแคลเซียมคาร์บอเนตหลังบดในเอทานอลเมื่อเปลี่ยนแปลงความเร็วรอบและเวลาในการบด; (C=CaCO₃, D=CaHPO₄·2H₂O, A=CaHPO₄, H=Ca₅(PO₄)₂(OH))



รูปที่ 4. 6 การเปลี่ยนแปลงเฟสของไดแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮดรตและแคลเซียมคาร์บอเนตหลังบด
 ในน้ำเมื่อเปลี่ยนแปลงความเร็วรอบและเวลาในการบด (C=CaCO₃, D=CaHPO₄·2H₂O, A=CaHPO₄,
 H= Ca₅(PO₄)₂(OH))

ตารางที่ 4. 2 ขนาดผลึกของแคลเซียมคาร์บอเนตและไดแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮเดรตหลังบดใน
ตัวกลางที่เป็นเอทานอล

Samples	Crystalline size (nm)				Temperature (°C)
	DCPD	DCPA	CaCO ₃	HA	
CaCO ₃	-	-	782	-	25
DCPD	838	318	-	-	25
E200-15	840	289	455	-	26
E200-30	807	246	469	-	29
E200-45	802	249	463	-	29
E200-60	800	242	473	-	31
E200-180	783	231	443	-	30
E400-15	566	266	464	-	35
E400-30	498	206	328	-	37
E400-45	524	220	309	-	35
E400-60	635	232	338	-	37
E400-180	534	239	302	-	38
E600-15	447	208	390	-	45
E600-30	421	219	302	-	50

หมายเหตุ: DCPD = dicalcium phosphate dihydrate, CaHPO₄·2H₂O (JCPDS no. 72-0713)

DCPA = dicalcium phosphate anhydrous, CaHPO₄ (JCPDS no. 75-1520)

HA = hydroxyapatite, Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂ (JCPDS no. 09-0432)

CaCO₃ = Calcite, CaCO₃ (JCPDS no. 83-0578)

ตารางที่ 4. 3 ขนาดผลึกของไดแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮเดรตและแคลเซียมคาร์บอเนตหลังบดใน
ตัวกลางที่เป็นน้ำ

Samples	Crystalline size (nm)				Temperature (°C)
	DCPD	DCPA	CaCO ₃	HA	
CaCO ₃	-	-	782	-	25
DCPD	838	318	-	-	25
W200-15	351	257	751	-	30
W200-30	331	250	691	-	30
W200-45	338	249	674	-	29
W200-60	-	-	612	56	30
W200-180	-	-	-	51	30
W400-15	407	227	594	-	35
W400-30	379	217	553	-	34
W400-45	390	201	541	-	36
W400-60	-	-	-	56	35
W400-180	-	-	-	54	38
W600-15	-	-	595	46	41
W600-30	-	-	-	49	49

หมายเหตุ: DCPD = dicalcium phosphate dihydrate, CaHPO₄·2H₂O (JCPDS no. 72-0713)

DCPA = dicalcium phosphate anhydrous, CaHPO₄ (JCPDS no. 75-1520)

HA = hydroxyapatite, Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂ (JCPDS no. 09-0432)

CaCO₃ = Calcite, CaCO₃ (JCPDS no. 83-0578)

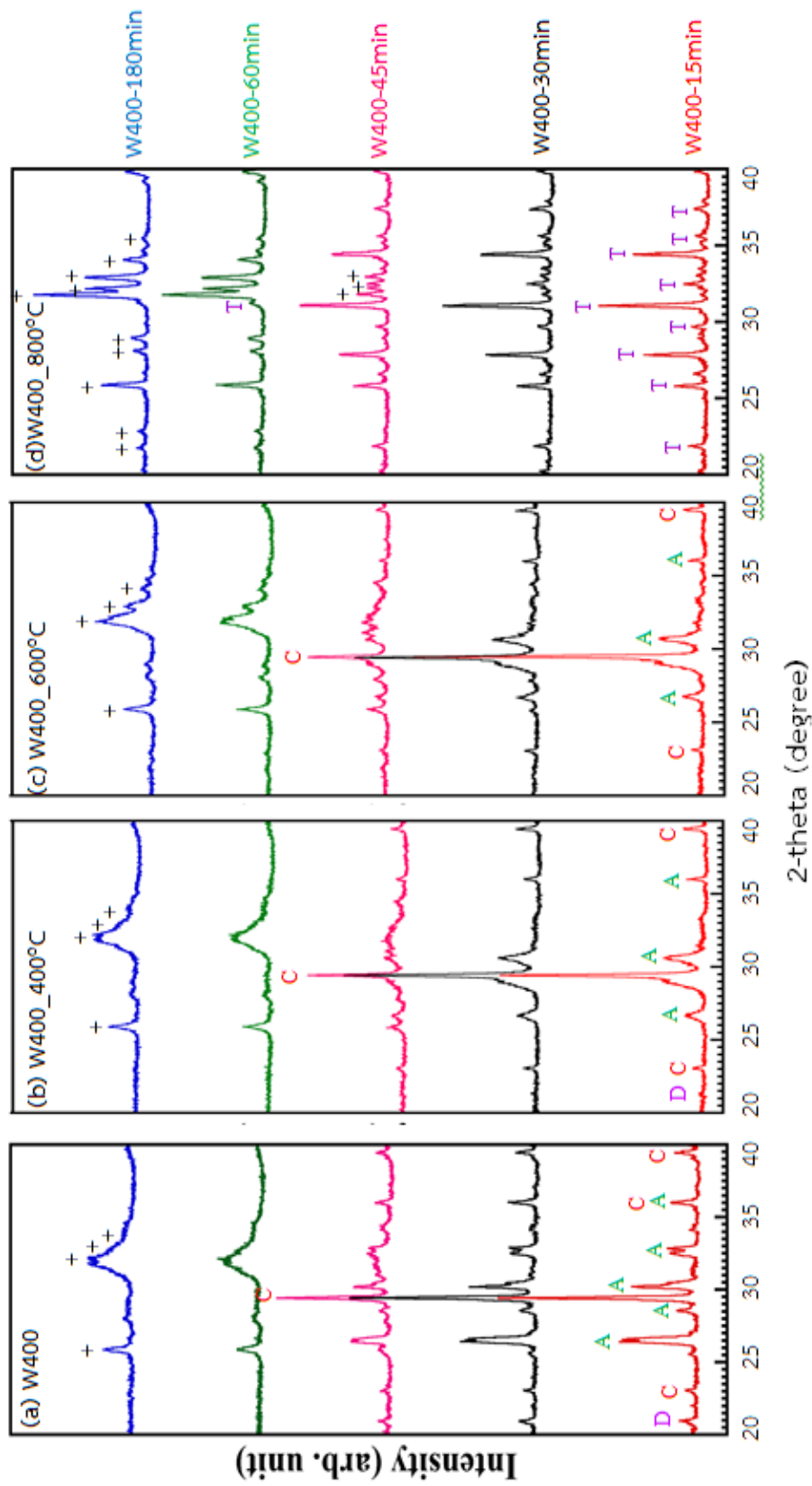
เมื่อทำการเผาตัวอย่างที่ได้หลังการอบในเอทานอลและในน้ำที่ความเร็วรอบ 200 400 และ 600 รอบต่อนาที ที่อุณหภูมิ 400 600 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลานาน 4 ชั่วโมง พบว่าการเผาที่อุณหภูมิดังกล่าวส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงเฟสของสารตั้งต้นทั้งสองไปเป็นเฟสอื่นที่แตกต่างกันออกไปขึ้นกับเฟสก่อนการเผา รูปที่ 4.7 แสดงการเปรียบเทียบการเปลี่ยนแปลงเฟสของไดแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮเดรตและแคลเซียมคาร์บอเนตหลังอบในน้ำเมื่อความเร็วรอบในการอบเท่ากับ 400 รอบต่อนาที ก่อนและหลังเผาที่ 400 600 และ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลานาน 4 ชั่วโมง จากพิก XRD พบว่าการเผาตัวอย่างที่ได้หลังอบโดยใช้อุณหภูมิต่ำกว่า 800 องศาเซลเซียส ไม่มีผลหรือมีผลต่อการเปลี่ยนแปลงเฟสน้อยมาก พิก XRD หลักที่พบยังคงเป็นไดแคลเซียมฟอสเฟตแอนไฮดรัสและแคลเซียมคาร์บอเนตซึ่งเป็นสารตั้งต้น เมื่อเวลาที่ใช้บดตัวอย่างในน้ำน้อยกว่า 60 นาที และพบพิกของไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่มีความเป็นผลึกต่ำเมื่อเพิ่มเวลามากขึ้นเป็น 60 และ 180 นาที ดังที่ได้แสดงไว้ในรูป 4.7 (a-c) ซึ่งแตกต่างจากตัวอย่างที่นำมาเผาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส (รูปที่ 4.7 (d)) ที่พบว่าการเปลี่ยนแปลงของเฟสผสมจากไดแคลเซียมฟอสเฟตแอนไฮดรัสและแคลเซียมคาร์บอเนตไปเป็นไตรแคลเซียมฟอสเฟต (JCPDS card no. 09-0169; $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) เมื่อเผาตัวอย่างที่บดเป็นเวลานาน 15 และ 30 นาที ในขณะที่การเผาตัวอย่างที่ได้หลังอบเป็นเวลานาน 45 นาที ที่อุณหภูมิเดียวกันพบว่ามีพิกของไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่มุม 2θ ระหว่าง 31-35 องศา เป็นพีครอง เมื่อนำตัวอย่างหลังอบที่เวลา 60 และ 180 นาที ซึ่งมีลักษณะเฟสตรงกับไฮดรอกซีอะพาไทต์แต่มีความเป็นผลึกต่ำมาเผาที่ 800 องศาเซลเซียส จะทำให้ได้ไฮดรอกซีอะพาไทต์เฟสที่มีความเป็นผลึกเพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัด ซึ่งช่วยยืนยันได้เป็นอย่างดีว่าพิกที่พบก่อนเผาที่มีความเป็นผลึกต่ำนั้นเป็นไฮดรอกซีอะพาไทต์

เมื่อพิจารณาการเปลี่ยนแปลงเฟสของตัวอย่างที่ได้จากการอบในน้ำที่ความเร็วรอบ 200 400 และ 600 รอบต่อนาที หลังเผาที่ 800 องศาเซลเซียส พบว่าตัวอย่างหลังเผาที่ทำการอบ 200 รอบต่อนาที จะมีการเปลี่ยนเฟสจากสารตั้งต้น (ไดแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮเดรตและแคลเซียมคาร์บอเนต) ไปเป็นไตรแคลเซียมฟอสเฟตเมื่อใช้ตัวอย่างหลังอบนาน 15 30 และ 45 นาทีมาเผา ในขณะที่ไฮดรอกซีอะพาไทต์เฟสจะเริ่มปรากฏในพิก XRD เมื่อเผาตัวอย่างที่ได้หลังอบเป็นเวลานาน 45 นาที และพบว่าพิก XRD หลังเผาผงดตัวอย่างสุดท้ายที่ใช้เวลาในการอบมากกว่า 60 นาที จะพบพิกหลักซึ่งสอดคล้องกับไฮดรอกซีอะพาไทต์มีความสูงและมีลักษณะพิกที่ชัดเจนขึ้น แสดงให้เห็นว่าผลึกของผงดตัวอย่างที่ได้หลังเผามีความเป็นผลึกสูงขึ้น โดยเฉพาะเมื่อเผาตัวอย่างที่บดนาน 180 นาที แต่ยังคงพบพีครองของไตรแคลเซียมฟอสเฟตแทรกอยู่กับพิกหลักดังที่ได้แสดงไว้ในรูปที่ 4.8 เช่นเดียวกันการเผาตัวอย่างที่ได้จากการอบไดแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮเดรตกับแคลเซียมคาร์บอเนตในน้ำที่ 400 รอบต่อนาที ที่เวลาต่างๆ กัน ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ที่มีการเปลี่ยนเฟสจากสารตั้งต้นทั้งสองไปเป็นไตรแคลเซียม

ฟอสเฟตเมื่อใช้ตัวอย่างที่ได้จากการบดสั้น เฟสก่อนเผาไตรแคลเซียมฟอสเฟตแอนไฮดรัสและแคลเซียมคาร์บอเนต ก่อนจะพบเฟสไฮดรอกซีอะพาไทต์เมื่อใช้ตัวอย่างที่บดนานขึ้น โดยจุดเปลี่ยนที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนเฟสจากไตรแคลเซียมฟอสเฟตไปเป็นไฮดรอกซีอะพาไทต์ของตัวอย่างที่บดในน้ำด้วยความเร็วรอบ 400 รอบต่อนาที เริ่มต้นเวลาในการบดเท่ากับ 60 นาที ซึ่งเร็วกว่าที่เกิดขึ้นจากการเผาตัวอย่างที่บดด้วยความเร็วรอบ 200 รอบต่อนาที และการเปลี่ยนเฟสนี้จะพบได้เร็วขึ้นเมื่อเมื่อใช้ตัวอย่างหลังบดที่ความเร็วรอบเท่ากับ 600 รอบต่อนาที มาเผาที่อุณหภูมิเดียวกันนี้ ดังที่ได้แสดงไว้ในรูปที่ 4.9 และ 4.10

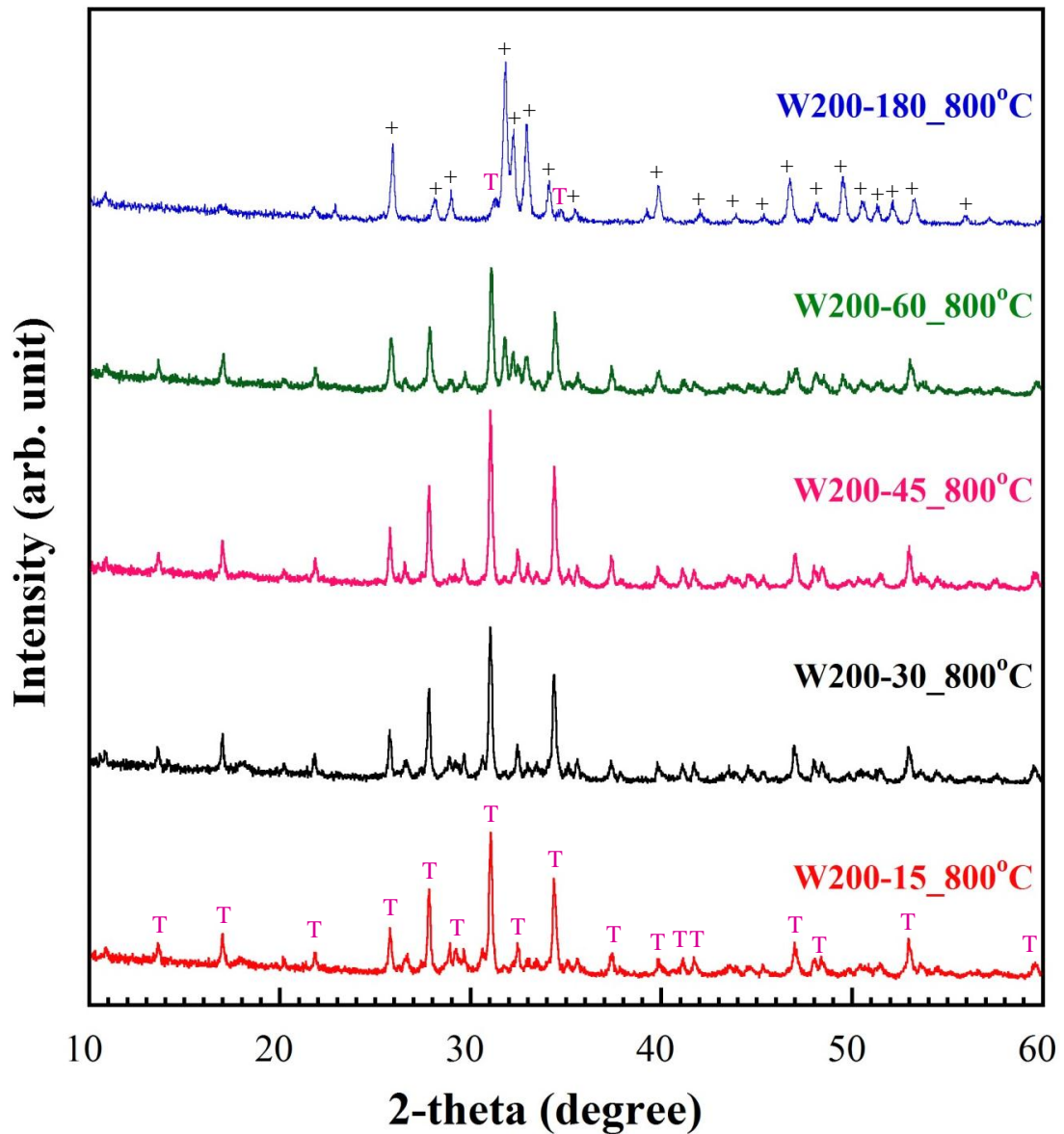
การเปลี่ยนเฟสของไตรแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮเดรตกับแคลเซียมคาร์บอเนตไปเป็นไตรแคลเซียมฟอสเฟตหรือไฮดรอกซีอะพาไทต์หลังเผาจะสัมพันธ์กับเฟสที่เกิดขึ้นก่อนการเผาเป็นหลัก เมื่อเฟสก่อนเผาเป็นไตรแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮเดรตหรือแคลเซียมฟอสเฟตแอนไฮดรัสกับแคลเซียมคาร์บอเนต ซึ่งพบเมื่อทำการบดที่ความเร็วรอบต่ำหรือเวลาที่ใช้ในการบดสั้น เมื่อนำมาเผาที่อุณหภูมิต่างๆ กันตั้งแต่ 200 ถึง 800 องศาเซลเซียส พบว่าเฟสที่ได้หลังเผาจะค่อยๆ เปลี่ยนจากเฟสของสารตั้งต้นไปเป็นไตรแคลเซียมฟอสเฟต ในขณะที่การเพิ่มความเร็วรอบหรือเวลาในการบดจนก่อให้เกิดการเปลี่ยนเฟสจากสารตั้งต้นเป็นเฟสที่มีลักษณะสอดคล้องกับไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่มีความเป็นผลึกต่ำจะค่อยๆ เปลี่ยนเป็นไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่มีความเป็นผลึกมากขึ้น



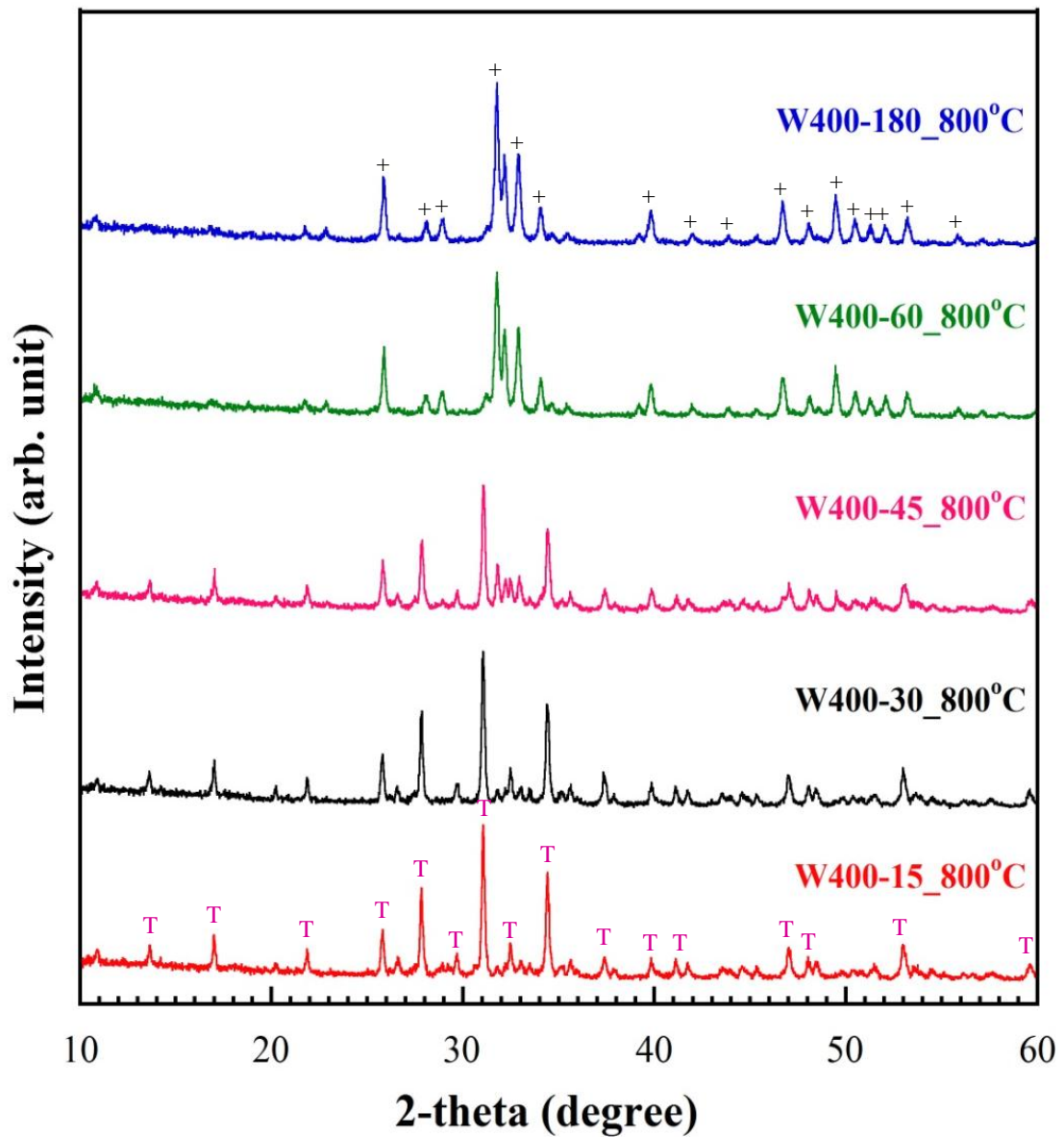


รูปที่ 4. 7 เปรียบเทียบการเปลี่ยนแปลงเฟสของไดแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮดรอกซ์และแคลเซียมคาร์บอเนตหลังบดในน้ำเมื่อ ความเร็วรอบในการบดเท่ากับ 400 รอบต่อนาที ก่อนและหลังเผาที่ 400 600 และ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลานาน 4 ชั่วโมง

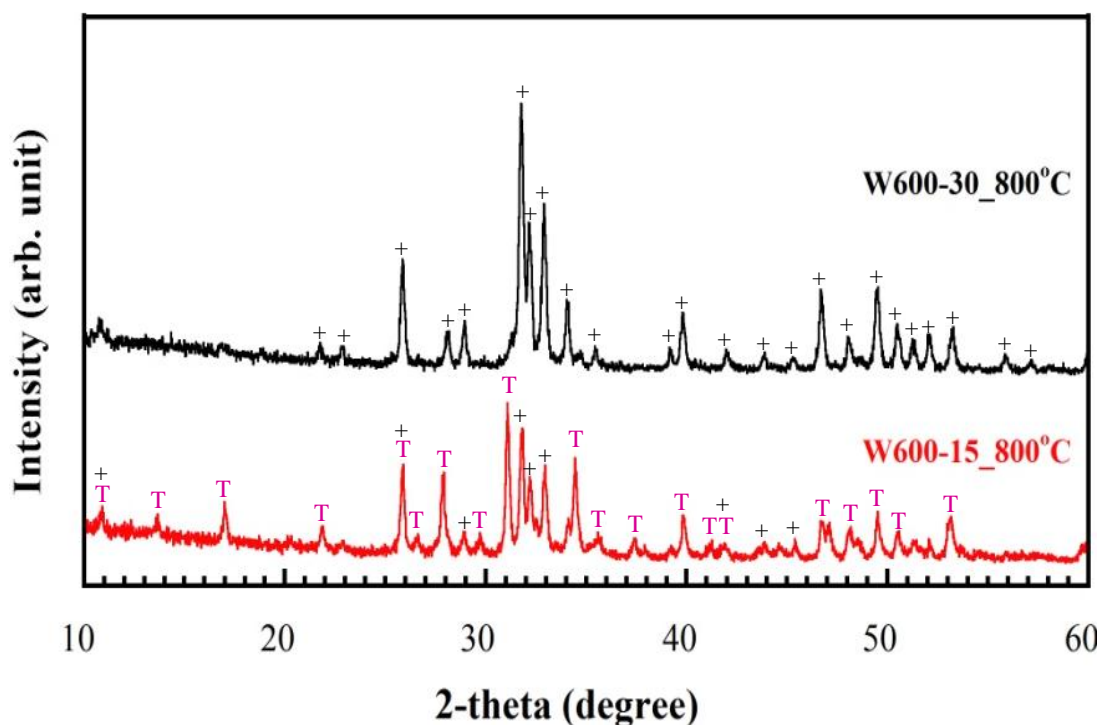
(C = CaCO₃, D = CaHPO₄·2H₂O, A = CaHPO₄, T = Ca₃(PO₄)₂, += Ca₅(PO₄)₂(OH))



รูปที่ 4. 8 การเปลี่ยนแปลงเฟสของไดแคลเซียมฟอสเฟตไฮดรอกไซด์และแคลเซียมคาร์บอเนตหลังบดในน้ำเมื่อความเร็วรอบในการบดเท่ากับ 200 รอบต่อนาที หลังเผาที่ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลานาน 4 ชั่วโมง (C= CaCO_3 , T= $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, += $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_2(\text{OH})$)



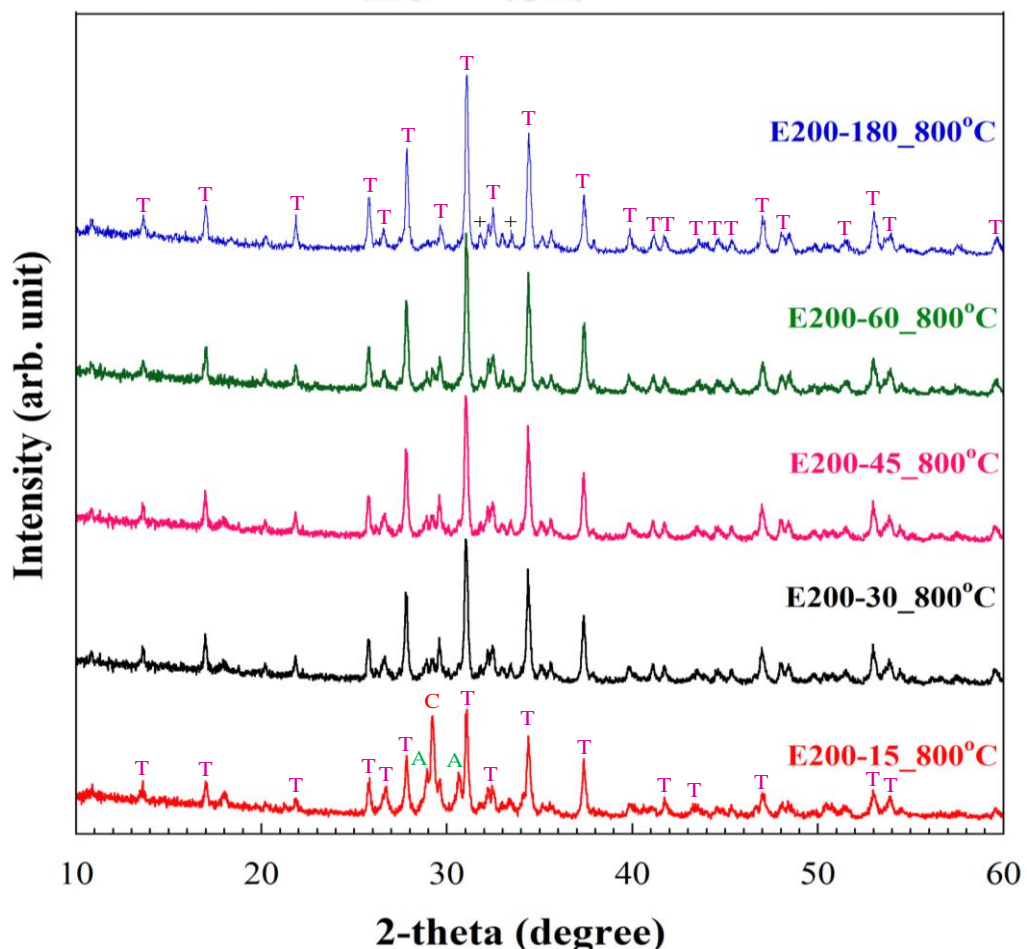
รูปที่ 4. 9 การเปลี่ยนแปลงเฟสของไดแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮดรตและแคลเซียมคาร์บอเนตหลังบดในน้ำเมื่อความเร็วรอบในการบดเท่ากับ 400 รอบต่อนาที หลังเผาที่ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลานาน 4 ชั่วโมง (C = CaCO_3 , T = $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, += $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_2(\text{OH})$)



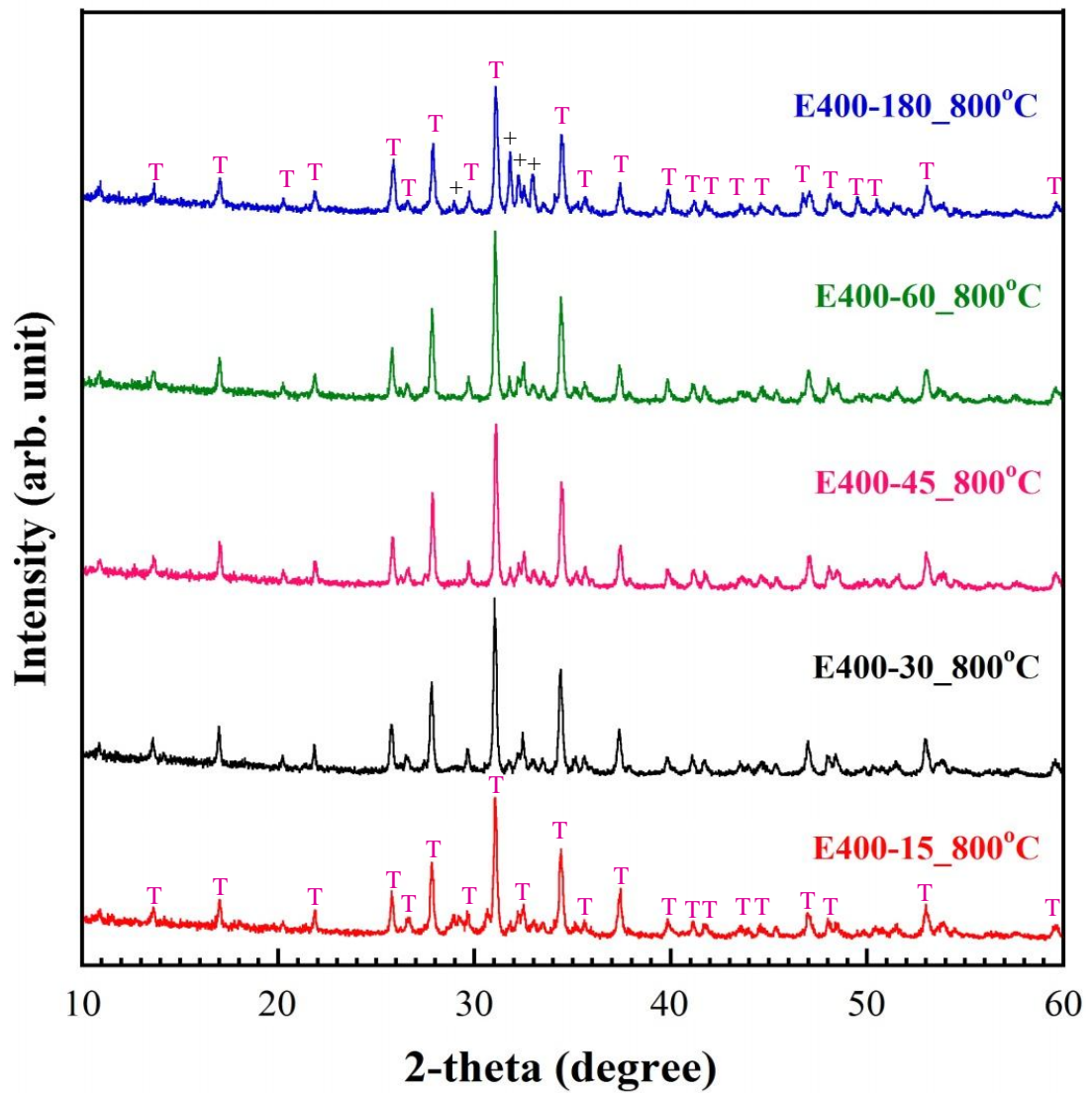
รูปที่ 4. 10 การเปลี่ยนแปลงเฟสของไตรแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮเดรตและแคลเซียมคาร์บอเนตหลังอบในน้ำเมื่อความเร็วรอบในการอบเท่ากับ 600 รอบต่อนาทีหลังเผาที่ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลานาน 4 ชั่วโมง (C=CaCO₃, T=Ca₃(PO₄)₂, +=Ca₅(PO₄)₂·(OH))

การเผาผงสุดท้ายที่ได้จากการอบในเอทานอลที่ไม่มีการเปลี่ยนแปลงเฟสก่อนการเผา พบว่าการเพิ่มอุณหภูมิจะทำให้เกิดการเปลี่ยนเฟสจากเฟสผสมของสารตั้งต้นไปเป็นไตรแคลเซียมฟอสเฟตและไฮดรอกซีอะพาไทต์ โดยจะยังไม่เห็นการเปลี่ยนแปลงเฟสชัดเจนนักเมื่อเผาที่ 400 และ 600 องศาเซลเซียส เฟสที่พบเมื่อเผาที่อุณหภูมิดังกล่าวจะเป็นเฟสผสมระหว่างสารตั้งต้นเช่นเดียวกับตัวอย่างที่ได้หลังอบก่อนเผาตั้งที่ได้กล่าวไปก่อนหน้านี้ ซึ่งแตกต่างจากการเผาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ที่มีการเปลี่ยนเฟสอย่างเห็นได้ชัด ดังที่ได้แสดงไว้ในรูปที่ 4.11 การเปลี่ยนเฟสของไตรแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮเดรตกับแคลเซียมคาร์บอเนตหลังอบในเอทานอลเมื่อความเร็วรอบในการอบเท่ากับ 200 รอบต่อนาที หลังเผาที่ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลานาน 4 ชั่วโมง จากรูปแสดงให้เห็นว่าหลังเผาไตรแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮเดรตและแคลเซียมคาร์บอเนตที่ 800 องศาเซลเซียส จะทำให้เฟสผสมของสารตั้งต้นทั้งสองเปลี่ยนไปเป็นไตรแคลเซียมฟอสเฟตที่มีพีคสอดคล้องกับพีคมาตรฐานตาม JCPDS card no. 09-0169; Ca₃(PO₄)₂

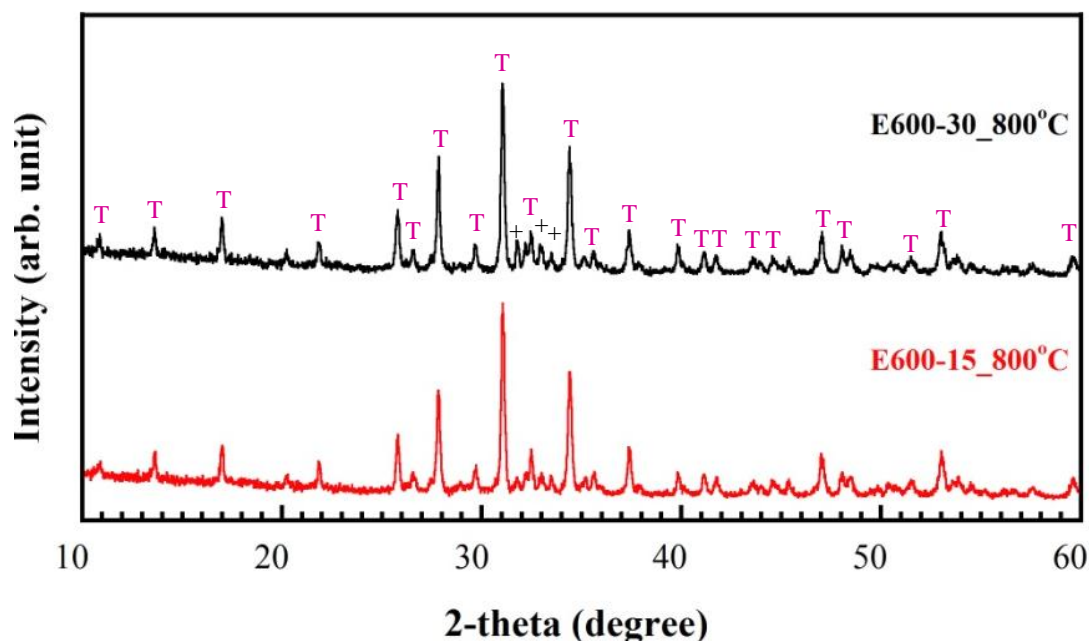
เมื่อเพิ่มความเร็วยรอบในการอบมากขึ้นเป็น 400 รอบต่อนาที (ตามรูปที่ 4.12) พบว่าการเผาผงตัวอย่างที่ได้หลังอบนาน 15 ถึง 180 นาที นอกจากจะมีการเปลี่ยนเฟสจากสารตั้งต้นทั้งสองไปเป็น ไตรแคลเซียมฟอสเฟตเช่นเดียวกับที่พบในภายหลังการอบที่ 200 รอบต่อนาทีแล้วยังพบพีคของ ไฮดรอกซีอะพาไทต์ (JCPDS card no. 09-0432, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$; HA) แทรกเป็นพีครอง โดยพีคของไฮดรอกซีอะพาไทต์จะเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มเวลาในการอบนานขึ้นจาก 15 นาที เป็น 180 นาที และให้ผลเช่นเดียวกันเมื่อใช้ตัวอย่างหลังการอบที่ความเร็วรอบ 600 รอบต่อนาที มาเผาที่อุณหภูมิเดียวกัน ดังที่ได้แสดงไว้ในรูปที่ 4.13 แต่เกิดขึ้นเมื่อใช้เวลาที่สั้นกว่า อย่างไรก็ตามตัวอย่างที่ได้หลังอบในเอทานอลหลังเผาทั้งสามอุณหภูมิไม่พบตัวอย่างไหนที่มีพีคหลักเป็นไฮดรอกซีอะพาไทต์ ซึ่งแตกต่างจากตัวอย่างที่บดโดยใช้น้ำเป็นตัวกลางเมื่อพิจารณาที่ความเร็วรอบ เวลาในการอบและอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาแคลไซต์เดียวกัน



รูปที่ 4. 11 การเปลี่ยนแปลงเฟสของไตรแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮดรอกซีกับแคลเซียมคาร์บอเนตหลังอบในเอทานอลเมื่อความเร็วรอบในการอบเท่ากับ 200 รอบต่อนาที หลังเผาที่ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลานาน 4 ชั่วโมง (C= CaCO_3 , T= $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, += $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_2(\text{OH})$)



รูปที่ 4. 12 การเปลี่ยนแปลงเฟสของไดแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮดรตและแคลเซียมคาร์บอเนตหลังบดในเอทานอลเมื่อความเร็วรอบในการบดเท่ากับ 400 รอบต่อนาที หลังเผาที่ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลานาน 4 ชั่วโมง (C= CaCO_3 , T= $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, += $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_2(\text{OH})$)



รูปที่ 4. 13 การเปลี่ยนแปลงเฟสของไดแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮดรตกับแคลเซียมคาร์บอเนตหลังบดในเอทานอลเมื่อความเร็วรอบในการบดเท่ากับ 600 รอบต่อนาที หลังเผาที่ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลานาน 4 ชั่วโมง (C=CaCO₃, T=Ca₃(PO₄)₂, +=Ca₅(PO₄)₂·(OH))

4.2.2 ผลการเปลี่ยนแปลงหมู่ฟังก์ชัน

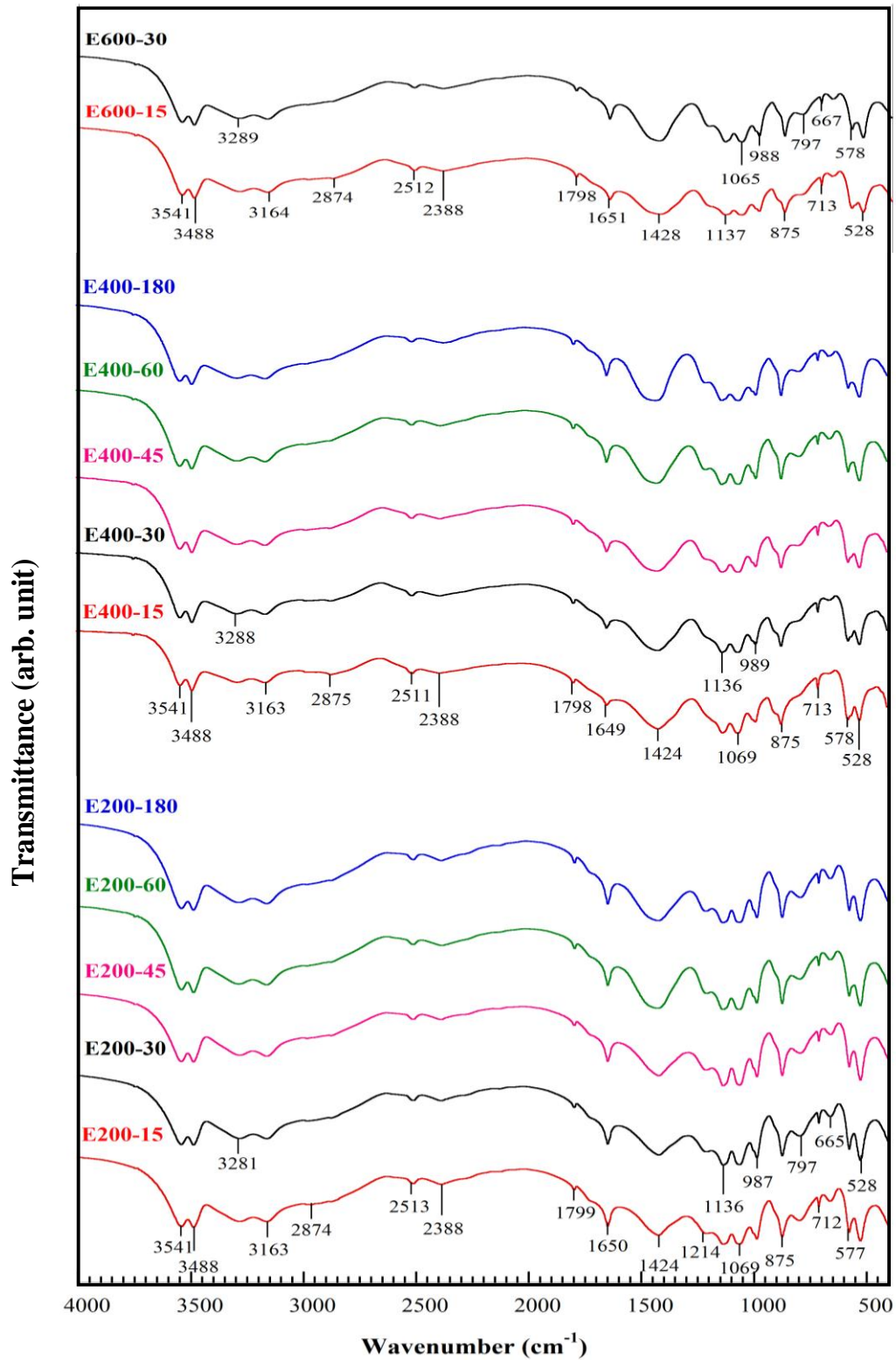
การตรวจสอบหมู่ฟังก์ชันด้วยเครื่องฟลูออริสทรานส์ฟอรัมอินฟราเรด สเปกโทรสโคปีช่วยยืนยันการเปลี่ยนแปลงเฟสหลังการบดเมื่อทำการวิเคราะห์ร่วมกับเทคนิคเอกซเรย์ดิฟแฟรกชันได้เป็นอย่างดี โดยสเปกตรัม FT-IR จะแสดงหมู่ฟังก์ชันของแคลเซียมคาร์บอเนต และไดแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮดรตซึ่งเป็นสารตั้งต้น ในกรณีของการใช้ตัวกลางที่เป็นเอทานอล ตลอดจนสามารถวิเคราะห์เฟสที่ไม่เสถียร (intermediate phase) ของไดแคลเซียมฟอสเฟตแอนไฮดรัสและไฮดรอกซีอะพาไทต์เฟสที่เกิดขึ้นใหม่ในกรณีของการใช้ตัวกลางที่เป็นน้ำในการบด

รูปที่ 4.14 แสดงหมู่ฟังก์ชันที่พบในสเปกตรัม FT-IR ในช่วงคลื่นระหว่าง 4000-400 ต่อเซนติเมตร ของแคลเซียมคาร์บอเนตและไดแคลเซียมฟอสเฟตที่บดในตัวกลางที่เป็นเอทานอล จะประกอบด้วยพีคที่แสดงหมู่ฟังก์ชันของไฮโดรเจนฟอสเฟต (HPO₄²⁻) ไฮดรอกซิล (OH) ฟอสเฟต (PO₄³⁻) และ คาร์บอเนต (CO₃²⁻) ของไดแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮดรตและแคลเซียมคาร์บอเนต โดยไดแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮดรต (CaHPO₄·2H₂O) จะมีพีคที่แสดงลักษณะของหมู่ฟังก์ชันที่สอดคล้องกับหมู่ฟังก์ชันของฟอสเฟตที่ตำแหน่งคลื่น 528 562 และ 1069-1129 ต่อเซนติเมตร หมู่ไฮดรอกซิล

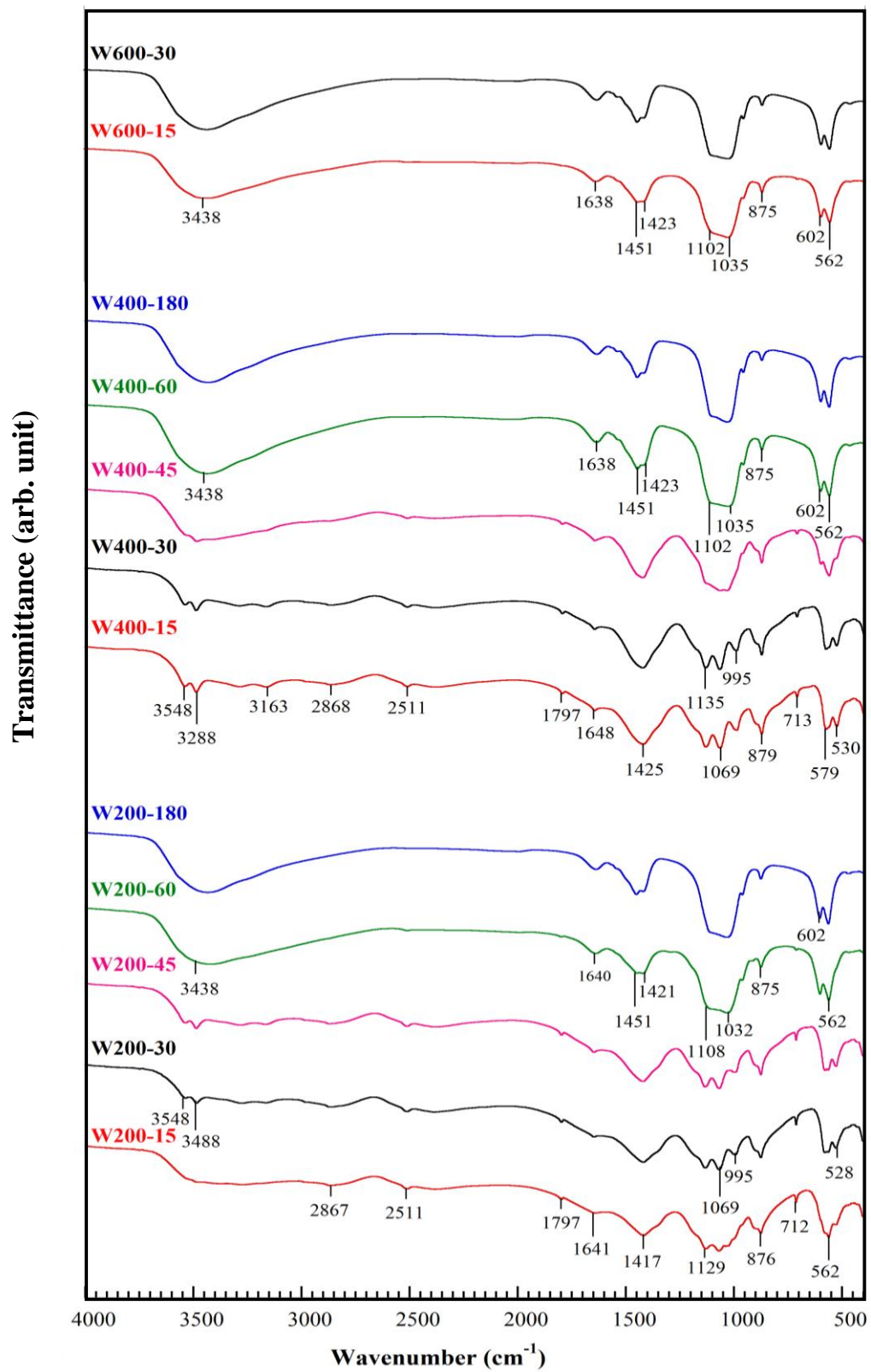
ในช่วงคลื่นระหว่าง 3272-3478 ต่อเซนติเมตร หมู่ไฮดรเจนฟอสเฟตที่ตำแหน่งคลื่นเท่ากับ 876 ต่อเซนติเมตร และตำแหน่งของน้ำที่ตำแหน่งคลื่น 712 และ 1641 ต่อเซนติเมตร [72-75] ในขณะที่แคลเซียมคาร์บอเนตจะประกอบด้วยพีคที่แสดงลักษณะของหมู่ฟังก์ชันของคาร์บอเนตที่ตำแหน่ง 876 1417 ต่อเซนติเมตร จากผลการทดสอบด้วย XRD และ FT-IR แสดงให้เห็นว่าไม่มีการเปลี่ยนแปลงเฟสและหมู่ฟังก์ชันของไดแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮเดรตและแคลเซียมคาร์บอเนต ซึ่งเป็นสารตั้งต้นหรือมีการเปลี่ยนแปลงน้อยและช้ามากจนไม่สามารถเห็นความแตกต่างที่เกิดขึ้นได้ เมื่อเปลี่ยนเงื่อนไขในการอบ (ความเร็วรอบและเวลาที่ใช้ในการอบ)

รูปที่ 4.15 แสดงการเปลี่ยนแปลงหมู่ฟังก์ชันเมื่อเปลี่ยนความเร็วรอบและเวลาที่ใช้ในการอบในกรณีที่ใช้เป็นตัวอย่าง เมื่อใช้ความเร็วรอบต่ำและเวลาในการอบสั้นพบว่าสเปกตรัม FT-IR จะแสดงลักษณะพีคที่สอดคล้องกับหมู่ฟังก์ชันของฟอสเฟตและคาร์บอเนตที่อาจมาจากแคลเซียมคาร์บอเนตและไดแคลเซียมฟอสเฟตแอนไฮดรัส เมื่อเปลี่ยนความเร็วรอบในการอบให้เร็วขึ้นหรือเพิ่มเวลาในการอบให้นานขึ้นจนเกิดการเปลี่ยนแปลงเฟสจากสารตั้งต้นไปเป็นไฮดรอกซีอะพาไทต์ เช่น ที่ความเร็วรอบเท่ากับ 200 รอบต่อนาที เป็นเวลานาน 180 นาที (W200-180) ความเร็วรอบเท่ากับ 400 รอบต่อนาที เป็นเวลานาน 60 และ 180 นาที (W400-60 และ W400-180) และที่ความเร็วรอบเท่ากับ 600 รอบต่อนาที เป็นเวลานาน 30 นาที (W600-30) ลักษณะของพีคที่แสดงหมู่ฟังก์ชันใน FT-IR ของไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่เกิดขึ้นจะแสดงลักษณะที่สอดคล้องกับหมู่ฟังก์ชันของไฮดรเจนฟอสเฟต ที่ตำแหน่งคลื่นเท่ากับ 564 602 960 และ 1032-1108 ต่อเซนติเมตร พีคของไฮดรอกซิลที่พบในไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่ตำแหน่งพีคประมาณ 1640 ต่อเซนติเมตร และ 3416 ต่อเซนติเมตร [57] และตำแหน่งพีคที่ 878 ต่อเซนติเมตร อาจจะเป็นพีคที่แสดงลักษณะหมู่ฟังก์ชันของไฮดรเจนฟอสเฟต (HPO_4^{2-}) ที่มาจากไดแคลเซียมฟอสเฟต (CaHPO_4) หรือ หมู่ฟังก์ชันของคาร์บอเนต (CO_3^{2-}) ที่มาจากแคลเซียมคาร์บอเนต ซึ่งเป็นสารตั้งต้น เมื่อทำการอบที่ความเร็วรอบต่ำหรือเวลาในการอบสั้นและยังไม่มีการเปลี่ยนแปลงเฟสจากไดแคลเซียมฟอสเฟต

อย่างไรก็ตามเมื่อเพิ่มความเร็วรอบและเวลาในการอบจนก่อให้เกิดการเปลี่ยนแปลงเฟสเป็นไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่มีความเป็นผลึกต่ำ ตัวอย่างเช่น การอบที่ความเร็วรอบรอบเท่ากับ 200 รอบต่อนาที เป็นเวลานาน 120 นาที ซึ่งไม่พบพีคของสารตั้งต้นทั้งสอง เป็นไปได้ว่าพีคที่ตำแหน่งนี้อาจจะเกิดจากหมู่ฟังก์ชันของไฮดรเจนฟอสเฟต (HPO_4^{2-}) ที่มีมักจะเกิดขึ้นกับไฮดรอกซีอะพาไทต์เฟสที่มีความเป็นผลึกต่ำ [64, 65] หรือหมู่คาร์บอเนต (CO_3^{2-}) ที่เข้าไปแทนที่ในโครงสร้างของไฮดรอกซีอะพาไทต์ [75, 76] ในระหว่างทำการอบซึ่งเกิดปฏิกิริยาจากกระบวนการเมคานิคัล

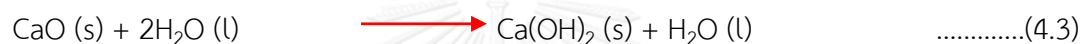


รูปที่ 4. 14 หมู่ฟังก์ชันของไดแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮดรตและแคลเซียมคาร์บอเนตหลังบดในเอทานอลเมื่อเปลี่ยนแปลงความเร็วรอบและเวลาในการบด



รูปที่ 4. 15 หมู่ฟังก์ชันของไดแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮเดรตและแคลเซียมคาร์บอเนตหลังบดในน้ำเมื่อเปลี่ยนแปลงความเร็วรอบและเวลาในการบด

จากการวิเคราะห์ผงสุดท้ายที่ได้จากการบดในตัวกลางที่เป็นน้ำและเอทานอล เมื่อเปลี่ยนปัจจัยที่ใช้ในการบด (ความเร็วรอบและเวลา) พบว่าเมื่อใช้ตัวกลางที่เป็นเอทานอล การเพิ่มความเร็วรอบหรือเวลาที่ใช้ในการบด จะช่วยทำให้ขนาดและความเป็นผลึกลดลงเพียงเล็กน้อย โดยไม่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงเฟส ในทางตรงตรงกันข้ามการใช้น้ำเป็นตัวกลางในการบดทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงทั้งขนาดอนุภาค ขนาดของผลึกและเฟสของผงสุดท้าย โดยเฉพาะการเปลี่ยนเฟสจากไดแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮเดรตกับแคลเซียมคาร์บอเนตเป็นไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่มีความเป็นผลึกต่ำ เมื่อเพิ่มความเร็วรอบหรือเวลาในการบด การเปลี่ยนเฟสจากไดแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮเดรตกับแคลเซียมคาร์บอเนตไปเป็นไฮดรอกซีอะพาไทต์เมื่อใช้น้ำเป็นตัวกลางอาจจะเกิดขึ้นตามสมการ (4.1)-(4.4) [77]



กระบวนการบดสารตั้งต้นที่ใช้น้ำเป็นตัวกลางอาจจะกระตุ้นด้วยแรงเชิงกลจนทำให้ไดแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮเดรตเกิดการสลายตัวไปเป็นไดแคลเซียมฟอสเฟตแอนไฮดรัส ตามสมการที่ 4.1 ที่ความเร็วรอบต่ำหรือเวลาที่ใช้ในการบดสั้น พิก XRD ที่พบจะสอดคล้องกับพิกของไดแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮเดรต แคลเซียมคาร์บอเนตซึ่งใช้เป็นสารตั้งต้นและไดแคลเซียมฟอสเฟตแอนไฮดรัสที่เกิดจากการสลายตัวของ ไดแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮเดรตตามที่ได้กล่าวมาก่อนหน้า เมื่อเพิ่มเวลาในการบดให้นานขึ้น พิก XRD ของไดแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮเดรต ไดแคลเซียมฟอสเฟตแอนไฮดรัส หรือแม้กระทั่งแคลเซียมคาร์บอเนตจะหายไป พบแต่เพียงพิกของไฮดรอกซีอะพาไทต์ซึ่งเกิดขึ้นใหม่ การเกิดเฟสใหม่ของไฮดรอกซีอะพาไทต์ เกิดจากการทำปฏิกิริยาของไดแคลเซียมฟอสเฟตแอนไฮดรัสกับแคลเซียมไฮดรอกไซด์ ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) ตามสมการที่ 4.4 โดยแคลเซียมไฮดรอกไซด์ที่เกิดขึ้นอาจจะเกิดจากการสลายตัวของแคลเซียมคาร์บอเนตในน้ำตามสมการที่ 4.2 และ 4.3 แม้ว่าแคลเซียมคาร์บอเนตจะมีความสามารถในการละลายและสลายตัวในน้ำต่ำ แต่การกระตุ้นด้วยกระบวนการเมคาโนเคมีคอล และการละลายของไดแคลเซียมฟอสเฟตเกิดเป็นกรดฟอสฟอริก (H_3PO_4) อาจจะมีส่วนช่วยให้แคลเซียมคาร์บอเนตละลายได้ดีขึ้นเนื่องจากแคลเซียมคาร์บอเนตสามารถละลายได้ในน้ำที่มีสภาวะเป็นกรดอ่อน แม้ว่าแคลเซียมไฮดรอกไซด์ตามข้อสันนิษฐานนี้จะไม่สามารถตรวจสอบได้ด้วยเทคนิคเอกซ์เรย์ดิฟแฟรคชัน จากรายงานของ Tabrizi และคณะ [77] ช่วยยืนยันว่าการบดที่ความเร็วรอบสูงหรือใช้เวลาในการบดนาน โดยทำการทดลองบดที่ความเร็วรอบเท่ากับ 600 รอบต่อ

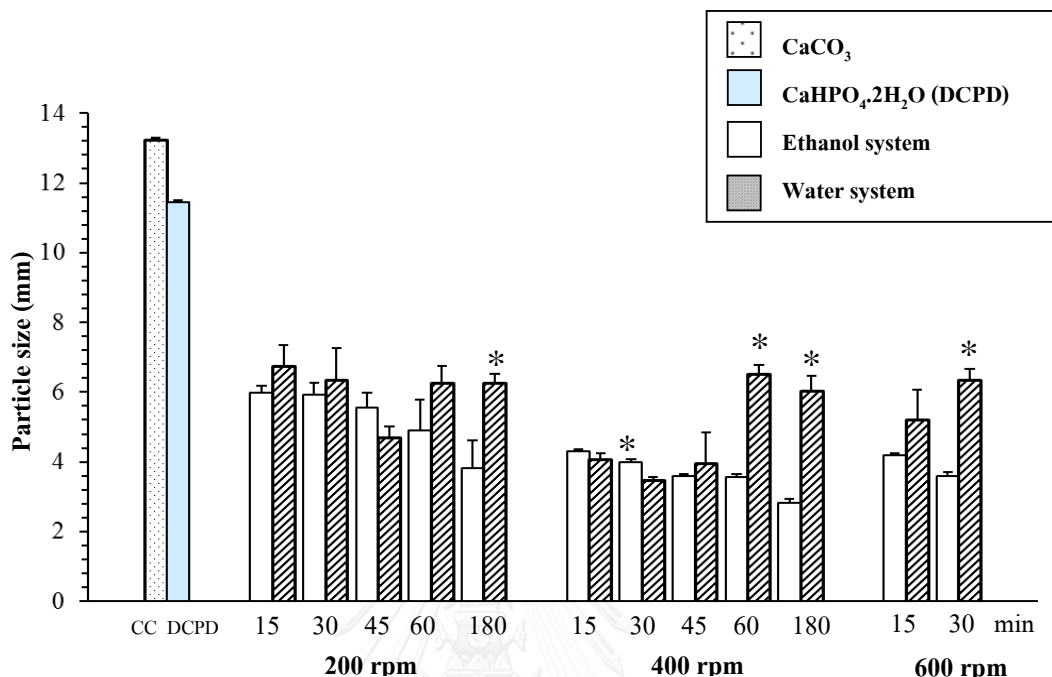
นาที่ เป็นเวลานาน 15 ชั่วโมง สามารถทำให้แคลเซียมคาร์บอเนตเกิดการสลายตัวไปเป็นแคลเซียมไฮดรอกไซด์ ในลักษณะของเฟสที่ไม่เสถียร

4.2.3 ผลการวัดขนาดและการกระจายขนาดอนุภาค

รูปที่ 4.16 แสดงการเปลี่ยนแปลงของขนาดอนุภาคเฉลี่ย ($d_{0.5}$) ของไดแคลเซียมฟอสเฟต ไตไฮเดรตและแคลเซียมคาร์บอเนต หลังการบดในตัวกลางที่เป็นน้ำและเอทานอล เมื่อเปลี่ยนความเร็วรอบและเวลาในการบด ขนาดอนุภาคเฉลี่ยหลังบดจะมีขนาดลดลงเมื่อเพิ่มความเร็วรอบหรือเวลาที่ใช้ในการบดให้เร็วขึ้นหรือนานขึ้นเมื่อใช้เอทานอลเป็นตัวกลาง ขนาดอนุภาคเฉลี่ยหลังบดเล็กที่สุดที่($d_{0.5}$) เท่ากับ 3.82 ± 0.08 ไมโครเมตร ที่ความเร็วรอบ 200 รอบต่อนาที เป็นเวลานาน 180 นาที และขนาดอนุภาคที่ความเร็วรอบ 400 รอบต่อนาที เป็นเวลานาน 180 นาที เท่ากับ 2.8 ± 0.09 ไมโครเมตร และ 3.61 ± 0.09 ไมโครเมตร ที่ความเร็วรอบ 600 รอบต่อนาที เป็นเวลานาน 30 นาที ในขณะที่ขนาดอนุภาคเฉลี่ยในกรณีที่ใช้ น้ำเป็นตัวกลางหลังบดจะมีขนาดลดลงเมื่อเพิ่มเวลาในการบดก่อนที่จะเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มเวลาในการบด ตัวอย่างเช่น ขนาดอนุภาคเฉลี่ยเมื่อทำการบดที่ 200 รอบต่อนาที เป็นเวลานาน 15 นาที จะมีขนาดอนุภาคเฉลี่ย ($d_{0.5}$) เท่ากับ 6.73 ± 0.63 ไมโครเมตร ก่อนจะลดลงเป็น 4.67 ± 0.34 ไมโครเมตร เมื่อเพิ่มเวลาในการบดเป็น 45 นาที แต่เมื่อเพิ่มเวลาในการบดนานขึ้นเป็น 180 นาที ขนาดอนุภาคจะเพิ่มขึ้นเป็น 6.24 ± 0.53 ไมโครเมตร

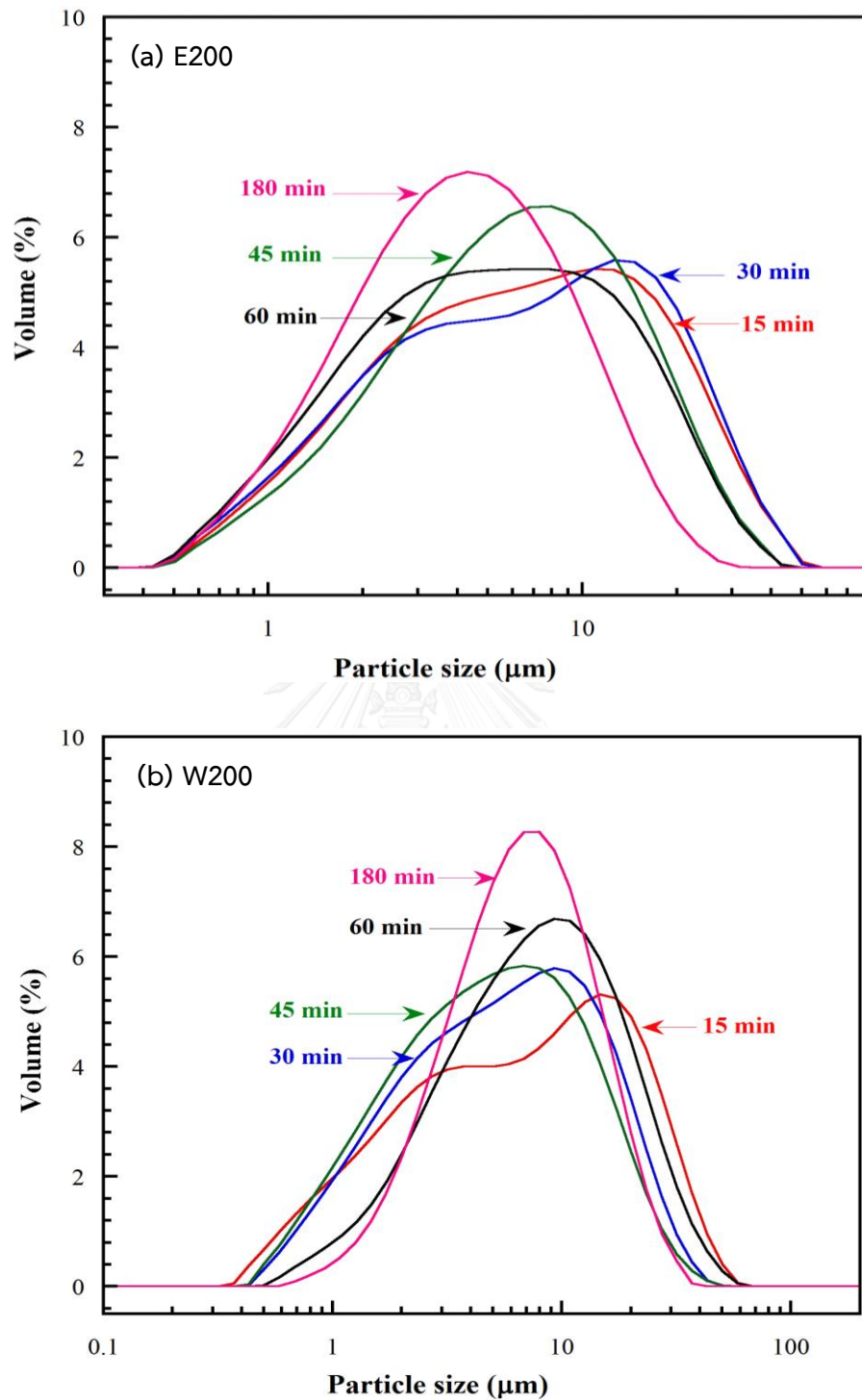
เมื่อทำการวิเคราะห์ด้วยโปรแกรมทางสถิติ SPSS พบว่าขนาดอนุภาคเฉลี่ยหลังบดในเอทานอลในแต่ละความเร็วรอบมีแนวโน้มลดลงเมื่อเพิ่มเวลาในการบดนานขึ้น ซึ่งตรงข้ามกับการใช้น้ำเป็นตัวกลางที่ขนาดอนุภาคมีแนวโน้มลดลงเมื่อเพิ่มเวลาก่อนที่ขนาดอนุภาคจะเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มเวลาในการบด เมื่อเปรียบเทียบในแต่ละความเร็วรอบ เช่นที่ ความเร็วรอบเท่ากับ 200 รอบต่อนาที พบว่าเมื่อใช้ตัวกลางเป็นเอทานอลขนาดอนุภาคที่วัดได้จะมีขนาดเล็กและเล็กกว่าที่ใช้ตัวกลางเป็นน้ำที่เวลาเดียวกัน แต่ขนาดอนุภาคของทั้งสองระบบที่เวลาในการบดต่ำกว่า 60 นาที มีความแตกต่างกันน้อยมากจนถือว่าไม่มีความแตกต่างกันทางสถิติอย่างมีนัยสำคัญที่ 0.05 ($p > 0.05$) แต่เมื่อเพิ่มเวลาเป็น 180 นาทีจะทำให้ขนาดอนุภาคเฉลี่ยที่บดในน้ำกับเอทานอลมีความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติที่ 0.05 โดยขนาดอนุภาคที่บดในตัวกลางที่เป็นน้ำจะมีขนาดใหญ่กว่าที่บดในตัวกลางที่เป็นเอทานอล เมื่อเพิ่มความเร็วรอบในการบดมากขึ้น พบว่าขนาดอนุภาคเฉลี่ยจากทั้งสองระบบจะมีขนาดอนุภาคแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติ เมื่อใช้เวลาในการบดเท่ากับ 30 60 และ 180

นาที่ เมื่อใช้ความเร็วรอบเท่ากับ 400 รอบต่อนาที และที่ความเร็วรอบเท่ากับ 600 รอบต่อนาที เป็นเวลานาน 30 นาที

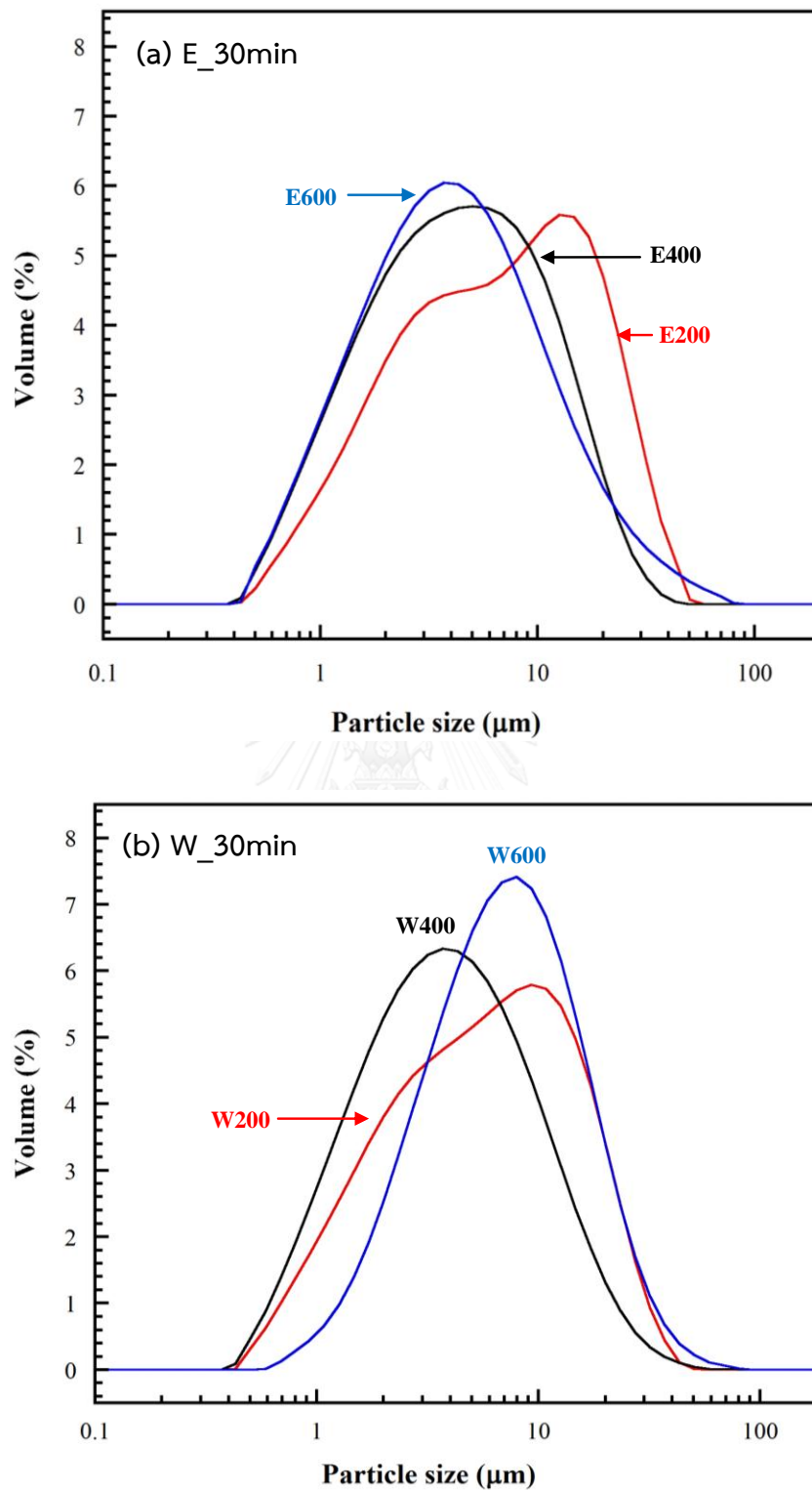


รูปที่ 4. 16 เปรียบเทียบขนาดอนุภาคเฉลี่ยหลังบดของไดแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮเดรตและแคลเซียมคาร์บอเนตในเอทานอลและน้ำเมื่อเปลี่ยนแปลงความเร็วรอบและเวลาในการบด (means±standard deviation, * $p < 0.05$)

รูปที่ 4.17 แสดงการเปรียบเทียบการกระจายขนาดอนุภาคที่ได้หลังการบดเมื่อเปลี่ยนเวลาที่ใช้ในการบดจาก 15 ถึง 180 นาที ที่ความเร็วรอบคงที่เท่ากับ 200 รอบ เมื่อใช้ตัวกลางที่เป็นเอทานอลและน้ำ รูปที่ 4.17 (a) แสดงการกระจายขนาดของไดแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮเดรตและแคลเซียมคาร์บอเนต หลังบดในตัวกลางที่เป็นเอทานอล เมื่อใช้เวลาในการบดสั้น 15 นาที จุดสูงสุดของเส้นกราฟจะมี 2 ตำแหน่ง คือ ที่ตำแหน่งอนุภาคประมาณ 3.5 ไมโครเมตร และ 17.0 ไมโครเมตร หลังบดนาน 45 นาที ลักษณะของกราฟการกระจายขนาดจากมี 2 พีกจะเริ่มรวมกันเป็นพีกเดียวและมีตำแหน่งอนุภาคที่จุดสูงสุดประมาณ 5.0 ไมโครเมตร และเมื่อเพิ่มเวลามากขึ้นเป็น 60 และ 180 นาที พบว่ากราฟที่ได้จะมีความสูงของพีกมากขึ้นและตำแหน่งสูงสุดของเส้นกราฟการกระจายขนาดมีแนวโน้มที่จะขยับมาทางอนุภาคขนาดเล็กมากขึ้นเมื่อเพิ่มเวลาในการบดให้นานขึ้น แสดงว่าการเพิ่มเวลาในการบดช่วยให้ขนาดอนุภาคขนาดใหญ่แตกออกเป็นชิ้นที่เล็กลงเมื่อใช้ตัวกลางที่เป็นเอทานอล



รูปที่ 4. 17 เปรียบเทียบการกระจายขนาดของไดแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮเดรตและแคลเซียมคาร์บอเนต หลังบดในเอทานอลและน้ำที่ความเร็วรอบเท่ากับ 200 รอบต่อนาทีเมื่อเวลาที่ใช้ในการบดต่างกัน



รูปที่ 4. 18 เปรียบเทียบการกระจายขนาดของไดแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮเดรตและแคลเซียมคาร์บอเนต หลังบดในเอทานอลและน้ำที่ความเร็วรอบต่างๆ กัน เมื่อเวลาที่ใช้ในการบดเท่ากับ 30 นาที

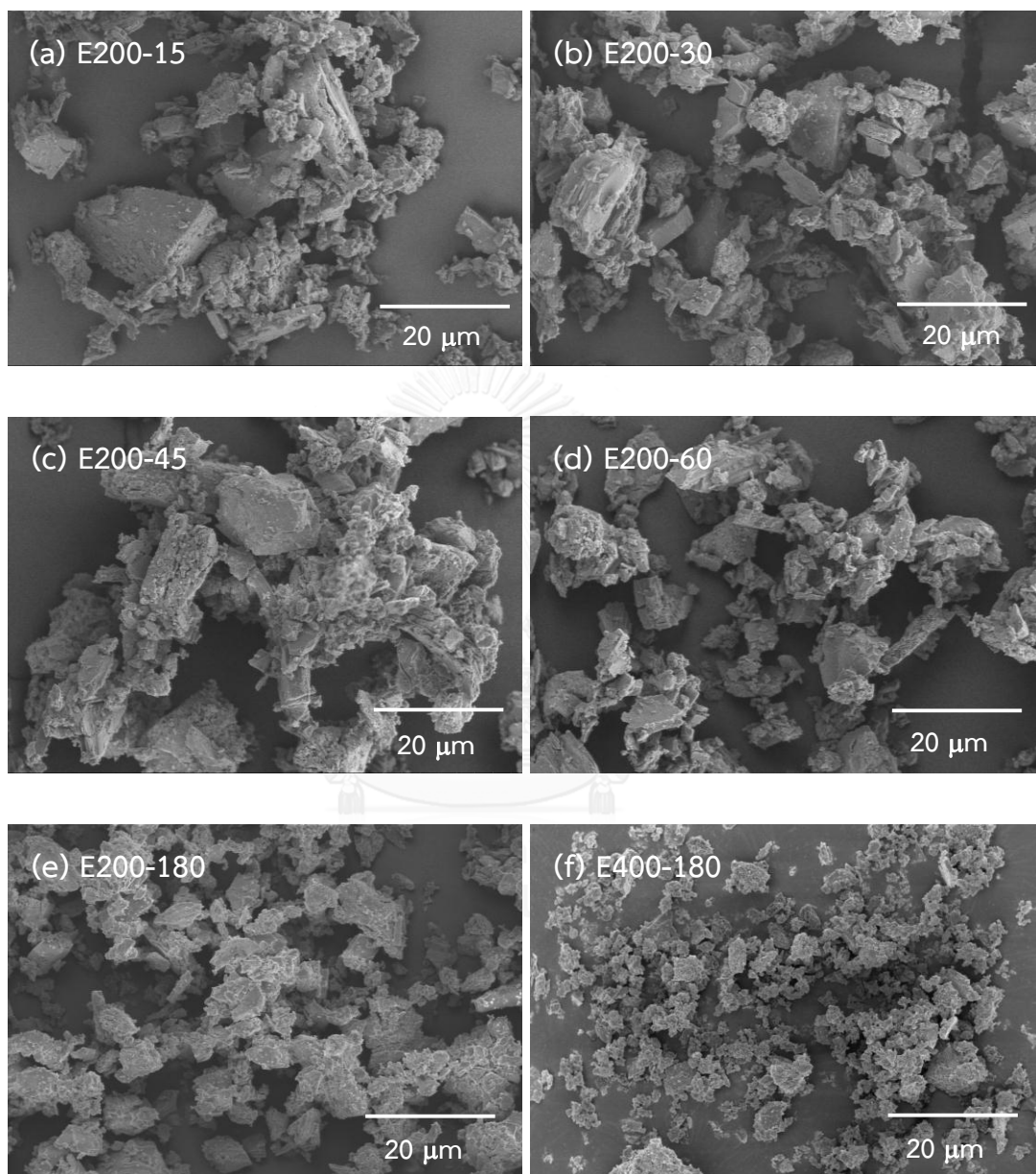
กราฟการกระจายขนาดจะแบ่งออกเป็น 2 แบบ เมื่อใช้ตัวกลางที่เป็นน้ำ เช่นเดียวกับที่บดในเอทานอล เมื่อเริ่มต้นบดจาก 15 นาที ถึง 30 นาที คล้ายกับที่เกิดในตัวกลางที่เป็นเอทานอล (E200-15, E200-30) เมื่อเพิ่มเวลามากขึ้นเป็น 60 นาที พบว่าพีคการกระจายขนาดจะรวมกันเป็นพีคเดียว และตำแหน่งสูงสุดของเส้นกราฟมีแนวโน้มที่จะขยับมาทางด้านซ้ายอนุภาคเล็กลงเหมือนกับการบดในเอทานอล แต่เมื่อเพิ่มเวลาให้นานขึ้นตำแหน่งสูงสุดของเส้นกราฟการกระจายขนาดมีแนวโน้มที่จะขยับไปด้านอนุภาคขนาดใหญ่ขึ้นและมีลักษณะของกราฟที่แคบลงและสูงขึ้น แสดงให้เห็นว่าขนาดอนุภาคที่ได้ อาจมีการเกาะกลุ่มกันจนมีอนุภาคขนาดใหญ่ขึ้นและมีการกระจายขนาดลดลง (แสดงไว้ในรูปที่ 4.18)

รูปที่ 4.18 เมื่อให้เวลาในการบดเท่ากันคือ 30 นาทีแล้วเปลี่ยนแปลงความเร็วรอบในการบดจาก 200 ถึง 600 รอบต่อนาที พบว่าตำแหน่งสูงสุดของเส้นกราฟการกระจายขนาดเมื่อใช้เอทานอลเป็นตัวกลางมีแนวโน้มที่จะขยับมาทางด้านซ้ายเมื่อเพิ่มความเร็วรอบมากขึ้น (ตามรูปที่ 4.18 (a)) ในขณะที่ตำแหน่งสูงสุดของเส้นกราฟการกระจายขนาดเมื่อใช้น้ำเป็นตัวกลางที่ 200 และ 400 รอบต่อนาทีมีแนวโน้มที่จะขยับมาทางด้านซ้าย คือมีขนาดอนุภาคเล็กลงก่อนที่ตำแหน่งสูงสุดของเส้นกราฟการกระจายขนาดจะขยับมาด้านขวา อนุภาคใหญ่ขึ้นเมื่อเพิ่มความเร็วรอบเป็น 600 รอบต่อนาที โครงสร้างผลึกและรูปร่างทางสัณฐานวิทยาของตัวอย่างทั้งหมดเมื่อทำการเปลี่ยนแปลงตัวแปรต่างๆจะถูวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด และแสดงรายละเอียดไว้ในรูปที่ 4.19-4.21

4.2.4 โครงสร้างจุลภาคและรูปสัณฐาน

รูปที่ 4.19 (a-e) การเปลี่ยนแปลงแสดงโครงสร้างจุลภาคของไตแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮเดรตกับแคลเซียมคาร์บอเนตหลังบดในเอทานอลที่ความเร็วรอบเท่ากับ 200 รอบต่อนาทีเมื่อเวลาที่ใช้ในการบดต่างกัน จากรูปนี้แสดงให้เห็นได้อย่างชัดเจนว่าเมื่อทำการบดไตแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮเดรตกับแคลเซียมคาร์บอเนตโดยใช้เอทานอลเป็นตัวกลาง จะทำให้อนุภาคขนาดใหญ่ของสารตั้งต้นเล็กลงเมื่อเพิ่มเวลาในการบดสั้นเช่น ใช้เวลาในการบดเท่ากับ 15 นาที จะพบอนุภาคของไตแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮเดรตผสมอยู่กับแคลเซียมคาร์บอเนต โดยที่ยังสามารถแยกลักษณะอนุภาคของทั้งสองออกจากกันได้ขนาดอนุภาคของไตแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮเดรตมีขนาดเล็กกว่าอนุภาคของแคลเซียมคาร์บอเนต (ตามรูปที่ 4.20 (a)) และอนุภาคขนาดเล็กของไตแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮเดรตมักจะไปเกาะอยู่บนอนุภาคของแคลเซียมคาร์บอเนตที่มีขนาดใหญ่กว่าอนุภาคทั้งสองจะมีขนาดเล็กลงเมื่อเพิ่ม

เวลาในการอบให้นานขึ้นจาก 15 นาทีเป็น 180 นาที นอกจากนี้การเพิ่มความเร็วยรอบในการอบก็ทำให้ขนาดอนุภาคเล็กลงเช่นเดียวกัน (ตามได้แสดงในรูป 4.19 (e) และ (f))

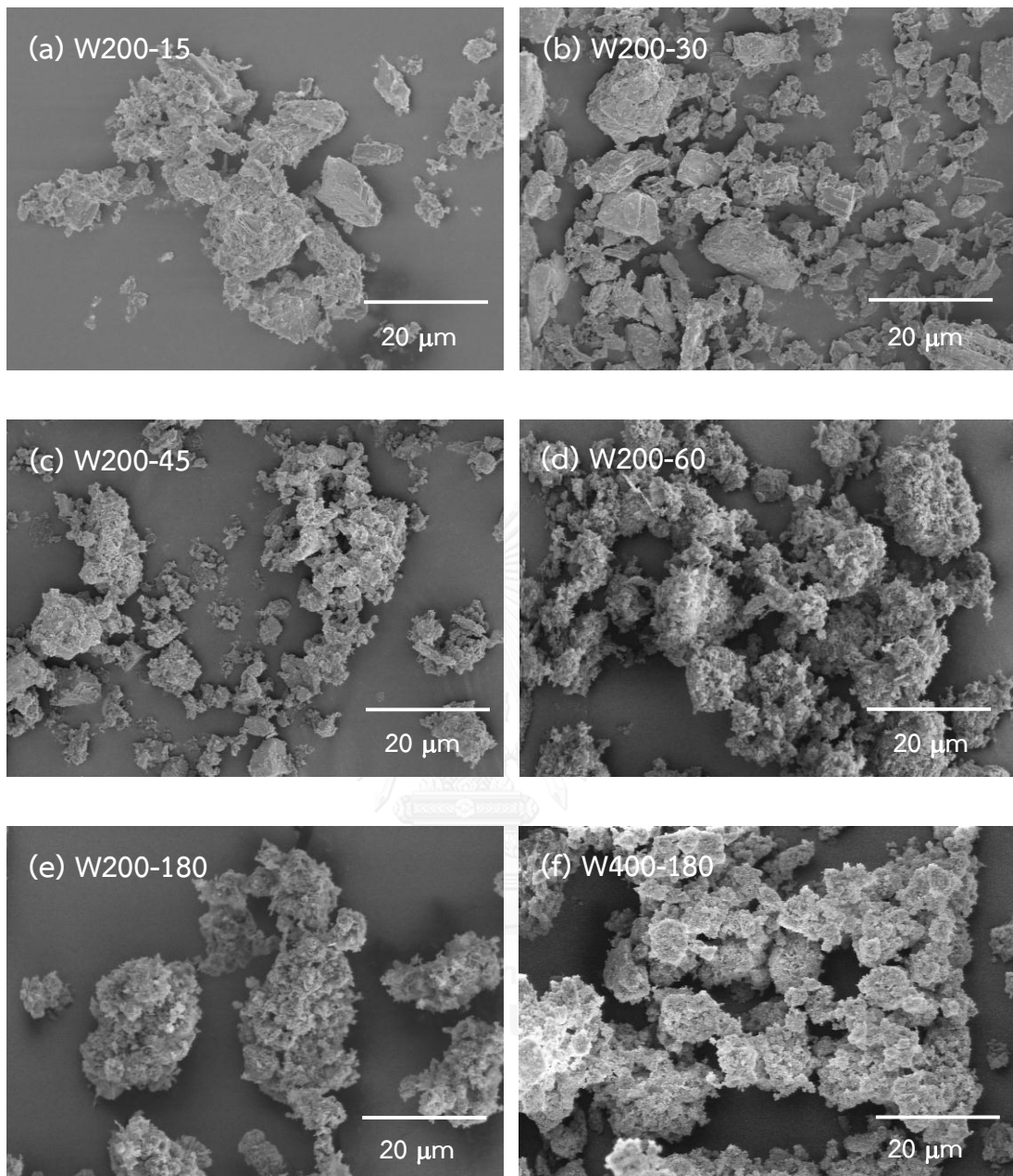


รูปที่ 4. 19 การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างจุลภาคของไดแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮเดรตและแคลเซียมคาร์บอเนต หลังอบในเอทานอลที่ความเร็วรอบเท่ากับ 200 รอบต่อนาทีเมื่อเวลาที่ใช้ในการอบต่างกัน (a-e) และ (f) ที่ความเร็วรอบเท่ากับ 400 รอบต่อนาที เป็นเวลานาน 180 นาที (E400-180)

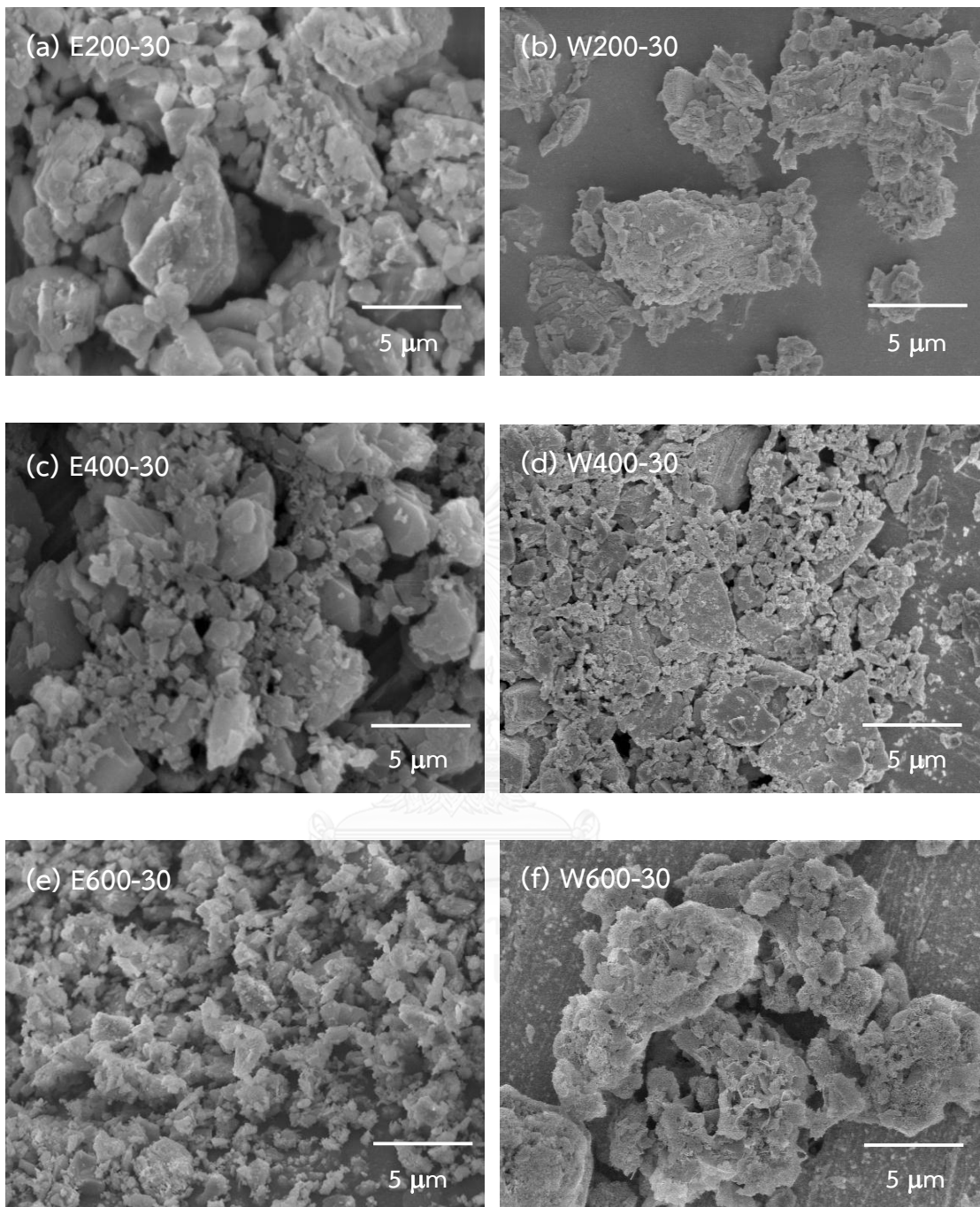
รูปที่ 4.20 (a-e) แสดงการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างจุลภาคของไตแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮเดรต และแคลเซียมคาร์บอเนตหลังบดในน้ำที่ความเร็วรอบเท่ากับ 200 รอบต่อนาที เวลาที่ใช้ในการบดระหว่าง 15 ถึง 180 นาที และที่ความเร็วรอบ 400 รอบต่อนาที เป็นเวลานาน 180 นาที (รูปที่ 4.20 (f)) ที่ความเร็วรอบเท่ากับ 200 รอบต่อนาที ในช่วงแรกของการบดคือเวลาในการบดน้อยกว่า 45 นาที พบว่าการเปลี่ยนแปลงรูปร่างและโครงสร้างจุลภาคคล้ายกับที่เกิดขึ้นเมื่อใช้ตัวกลางที่เป็นเอทานอล คืออนุภาคขนาดใหญ่ของแคลเซียมคาร์บอเนตและไตแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮเดรตจะถูกบดให้แตกหักจนมีขนาดเล็กลง เมื่อเพิ่มเวลาในการบดมากขึ้นเป็น 60 และ 180 นาที พบว่าอนุภาคของผงสุดท้ายที่ได้จะมีการเกาะกลุ่มกันของผงไฮดรอกซีอะพาไทต์อย่างชัดเจน ซึ่งการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างจุลภาคที่ได้จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดนี้สอดคล้องกับขนาดอนุภาคที่พบและตรวจสอบก่อนหน้า โดยอนุภาคของไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่พบจะมีลักษณะเป็นแผ่นขนาดเล็กเกาะกลุ่มกัน (plate-like agglomerates) ผสมอยู่กับอนุภาคขนาดเล็กที่มีลักษณะเป็นทรงกลมและคล้ายเข็ม (needle-like structure)

รูปที่ 4.21 แสดงการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างจุลภาคของไตแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮเดรตและแคลเซียมคาร์บอเนต เมื่อเปรียบเทียบผลของการบดโดยใช้ตัวกลางที่เป็นเอทานอลและน้ำที่ความเร็วรอบ 200 400 และ 600 รอบต่อนาที เมื่อกำหนดให้เวลาในการบดเท่ากันเท่ากับ 30 นาที พบว่าการบดโดยใช้ตัวกลางที่เป็นเอทานอลจะมีขนาดอนุภาคเล็กลงเมื่อเพิ่มความเร็วรอบในการบดมากขึ้น ในขณะที่การบดโดยใช้ตัวกลางที่เป็นน้ำที่ความเร็วรอบ 200 และ 400 รอบต่อนาที จะมีการเปลี่ยนแปลงขนาดอนุภาคและรูปร่างเช่นเดียวกับที่ใช้ตัวกลางที่เป็นเอทานอล คือประกอบด้วยอนุภาคขนาดใหญ่ของสารตั้งต้นและอนุภาคขนาดเล็กที่เกิดจากการแตกหักระหว่างการบด เมื่อเพิ่มความเร็วรอบเป็น 600 รอบต่อนาที อนุภาคของผงสุดท้ายที่เกิดขึ้นเมื่อใช้ตัวกลางที่เป็นน้ำจะเกิดการเกาะกลุ่มกันของอนุภาคจนมีขนาดใหญ่ขึ้น (ตามรูปที่ 4.21 (f))

การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างจุลภาคจากภาพ SEM ช่วยยืนยันผลการวัดขนาดอนุภาคด้วยเครื่องวัดขนาดอนุภาคดังที่แสดงไว้ในตารางที่ 4.1 ได้เป็นอย่างดี อนุภาคที่ได้หลังบดในตัวกลางที่เป็นน้ำมีแนวโน้มที่จะเกิดการเกาะกลุ่มกันทำให้อนุภาคมีขนาดใหญ่ขึ้น เมื่อเพิ่มความเร็วรอบและเวลาในการบดมากขึ้น



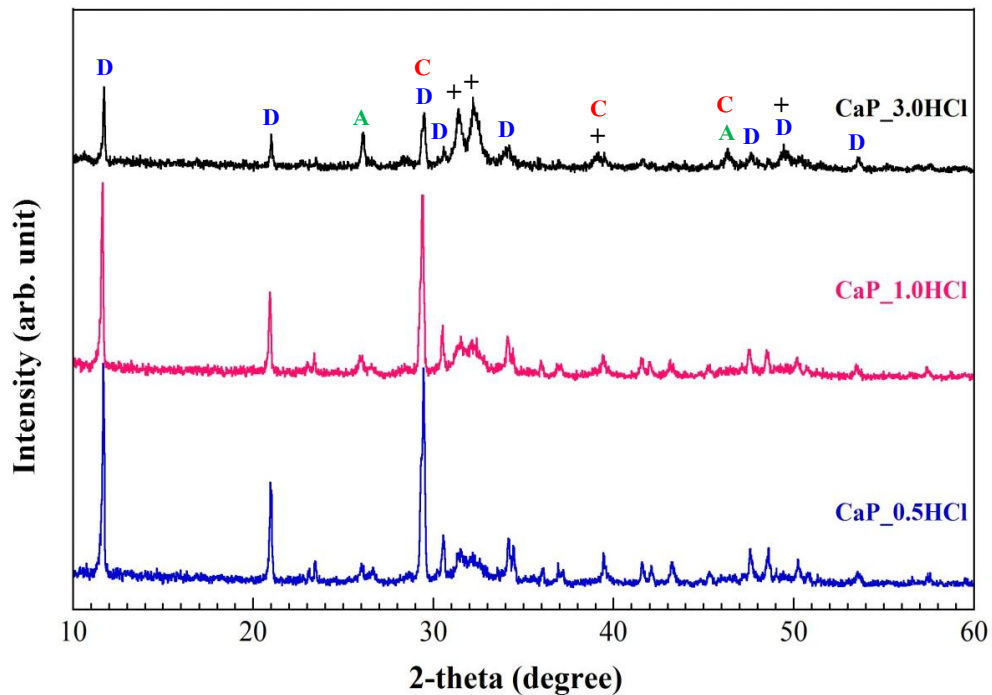
รูปที่ 4. 20 การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างจุลภาคของไดแคดเซียมฟอสเฟตไดไฮเดรตและแคลเซียมคาร์บอเนต หลังบดในน้ำที่ความเร็วรอบเท่ากับ 200 รอบต่อนาทีเมื่อเวลาที่ใช้ในการบดต่างกัน (a-e) และ (f) ที่ความเร็วรอบเท่ากับ 400 รอบต่อนาที เป็นเวลานาน 180 นาที (E400-180)



รูปที่ 4. 21 โครงสร้างจุลภาคของไดแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮเดรตและแคลเซียมคาร์บอเนตหลังบดในเอทานอลและน้ำเมื่อเวลาที่ใช้ในการบดเท่ากับ 30 นาที

4.3 ผลการเตรียมและวิเคราะห์ผลซีเมนต์กระดูกประเภทแคลเซียมฟอสเฟตจากไดแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮเดรตและแคลเซียมคาร์บอเนต

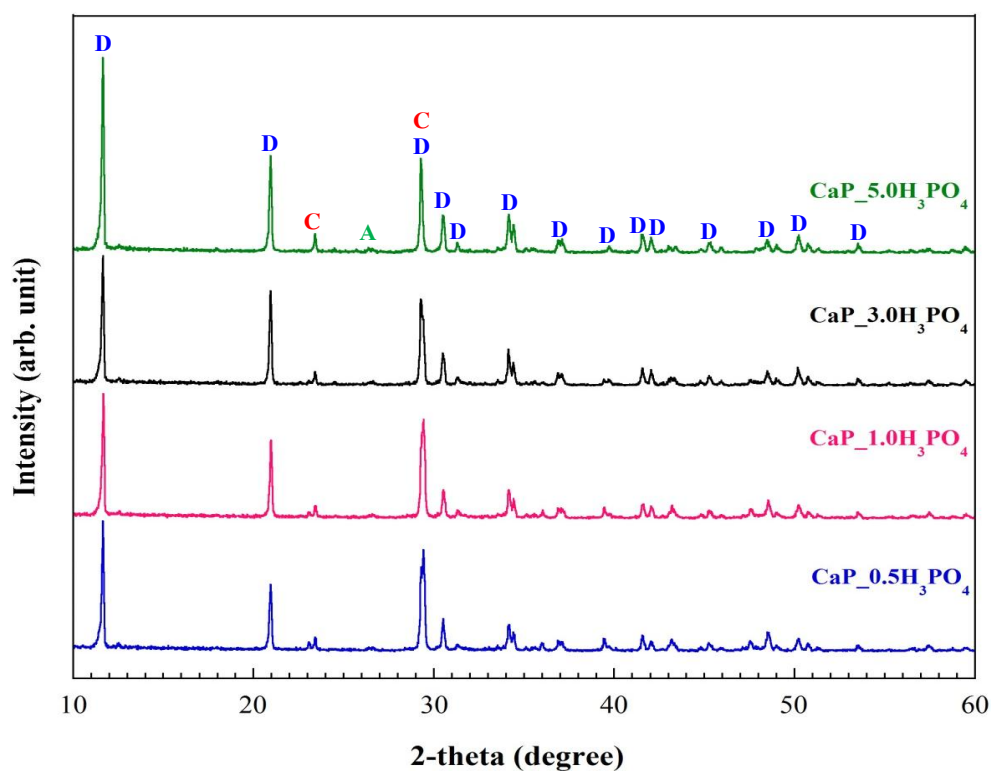
การผสมไดแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮเดรตกับแคลเซียมคาร์บอเนตในน้ำที่อุณหภูมิห้อง ไม่สามารถทำให้เกิดการก่อตัวได้ เนื่องจากสารทั้งสองมีอัตราการละลายและทำปฏิกิริยาในน้ำที่อุณหภูมิห้องได้ต่ำ โดยแคลเซียมคาร์บอเนตไม่สามารถละลายในน้ำซึ่งมีสภาวะเป็นกลาง ($\text{pH} \sim 7.0$) ที่อุณหภูมิห้อง ในขณะที่ไดแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮเดรตก็ละลายในน้ำได้เพียงเล็กน้อย นอกจากนี้ความสามารถในการละลายแล้วเวลาที่ใช้ในการผสมกันของผงซีเมนต์ก็สั้นมาก ทำให้โอกาสในการทำปฏิกิริยาระหว่างกันของสารทั้งสองน้อยมากจนไม่สามารถเห็นการเปลี่ยนแปลงใด แต่จากการศึกษาที่ผ่านมาพบว่าการเติมสารเติมแต่งบางชนิด เช่น สารบัฟเฟอร์โซเดียมฟอสเฟต (sodium phosphate buffer; SPB) หรือสารละลายของโซเดียมฟอสเฟต โซเดียมไฮดรอกไซด์ กรดฟอสฟอริก หรือตัวเร่งการก่อตัวอื่นๆ ในน้ำ ตลอดจนค่าความเป็นกรด-ด่าง ของสารละลายที่ใช้มีผลทำให้การก่อตัวของแคลเซียมฟอสเฟตเกิดขึ้นได้เร็วขึ้น [3, 4, 9, 10] ซึ่งจากการทดลองเติมกรดสองชนิดคือ กรดไฮโดรคลอริก (HCl) และกรดฟอสฟอริก (H_3PO_4) ในอัตราส่วนต่างๆ กัน เพื่อศึกษาเวลาที่ใช้ในการก่อตัวพร้อมทั้งการเปลี่ยนแปลงเฟสของผงซีเมนต์ที่เกิดจากไดแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮเดรตกับแคลเซียมคาร์บอเนต พบว่าการเติมกรดทั้ง 2 ชนิด ไม่มีผลต่อการก่อตัวและแข็งตัวเป็นซีเมนต์ แม้ว่าการผสมผงซีเมนต์ทั้งสองกับกรดฟอสฟอริกที่มีความเข้มข้นเพิ่มมากขึ้นจะมีการดูน้ำที่ใช้ในการผสมมากกว่าที่ใช้กรดไฮโดรคลอริก จนทำให้ตัวอย่างที่ใช้มีความเข้มข้นเพิ่มขึ้นแทบจะไม่สามารถกวนผสมได้ง่ายๆ และต้องใช้การมือช่วยในการบีบอัดเข้าไปภายในโมล แต่ตัวอย่างที่ได้หลังเกิดการก่อตัวก็ไม่แข็งตัวเหมือนกับซีเมนต์ปกติ แม้จะทิ้งไว้ในแม่พิมพ์ซิลิโคนที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลานาน 24 ชั่วโมง จนสามารถถอดตัวอย่างออกจากแม่พิมพ์ได้มีรูปร่างตามแบบของโมลที่ใช้ แต่เมื่อวัดเวลาในการก่อตัวด้วยเครื่องไวแคตก็พบว่าตัวอย่างที่ได้ทั้งหมดไม่มีการแข็งตัว สังเกตได้จากเข็มไวแคตสามารถจมลงในตัวอย่างจนชนพื้นล่างของแม่พิมพ์ที่ใช้ (ลึก 15 มิลลิเมตร)



รูปที่ 4. 22 การเปลี่ยนแปลงเฟสของซีเมนต์กระดูกประเภทแคลเซียมฟอสเฟตที่ได้จากไดแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮเดรตและแคลเซียมคาร์บอเนต เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของกรดไฮโดรคลอริก (C=CaCO₃, D=CaHPO₄·2H₂O, A=CaHPO₄, +=Ca₅(PO₄)₂·Cl)

เมื่อนำตัวอย่างที่ได้ไปศึกษาการเปลี่ยนแปลงเฟสด้วยเอกซเรย์ดิฟแฟร็กโทรอสโคปี พบว่าการเติมกรดไฮโดรคลอริกและการเพิ่มความเข้มข้นของกรดที่เติมจาก 0.5 ถึง 3.0 โมลต่อลิตรมีผลต่อการเปลี่ยนแปลงเฟสของซีเมนต์ที่ได้จากการผสมผงไดแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮเดรตกับแคลเซียมคาร์บอเนต ดังที่ได้แสดงไว้ในรูปที่ 4.22 จากรูปเมื่อเติมกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร พีค XRD ของซีเมนต์ที่ได้หลังการแข็งตัวจะมีพีคหลักที่สอดคล้องกับสารตั้งต้นคือไดแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮเดรตและแคลเซียมคาร์บอเนต และมีพีคที่มีลักษณะของพีคไม่สูง เกิดขึ้นที่มุม 2θ ระหว่าง 31-33 องศา ซึ่งจากการวิเคราะห์ลักษณะพีคที่เกิดขึ้นพบว่า มีลักษณะพีคที่สอดคล้องกับคลอราพาไทต์เฟส (JCPDS card no. 73-1728, Ca₅(PO₄)₃Cl) โดยอัตราส่วนของคลอราพาไทต์เฟสจะมีอัตราส่วนเฟสเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของกรดไฮโดรคลอริกมากขึ้นเป็น 1 และ 3 โมลต่อลิตร ตรงข้ามกับผลการทดลองเมื่อเติมกรดฟอสฟอริกที่อัตราส่วนเดียวกัน ที่ไม่มีการเปลี่ยนแปลงของผงสุดท้ายที่ได้ไปเป็นเฟสอื่น ตามที่ได้แสดงไว้ในรูปที่ 4.23 แสดงการเปลี่ยนแปลงเฟสของซีเมนต์กระดูกประเภทแคลเซียมฟอสเฟตเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของฟอสฟอริก (H₃PO₄) จาก 0.5 ถึง 5.0 โมลต่อลิตร พบว่าการเพิ่มความเข้มข้นของกรดฟอสฟอริกไม่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงเฟสของสารตั้งต้นที่ใช้ แม้ว่าการเติมกรดไฮโดรคลอริก

จะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงเฟสเมื่อเพิ่มผสมกับน้ำ แต่การใช้สารละลายกรดทั้งสองทั้งกรดไฮโดรคลอริกและฟอสฟอริกมีผลต่อเวลาในการก่อตั้น้อยมาก จึงไม่เหมาะที่จะนำมาใช้งานที่ต้องการเวลาในการก่อตัวระหว่าง 2-15 นาที [13]



รูปที่ 4. 23 การเปลี่ยนแปลงเฟสของซีเมนต์กระดูกประเภทแคลเซียมฟอสเฟต เมื่อเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของฟอสฟอริก; (C=CaCO₃, D=CaHPO₄·2H₂O, A=CaHPO₄)

4.3.1 ผลการวัดเวลาในการก่อตัวของซีเมนต์กระดูกประเภทแคลเซียมฟอสเฟต

เมื่อเปลี่ยนสารเติมแต่งที่ใช้ในของเหลวจากกรดเป็นเบส (โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) และ ไดโซเดียมไฮโดรเจน ฟอสเฟต (Na₂HPO₄) พบว่าการเติมเบสทั้งสองมีผลต่อการเปลี่ยนแปลงเวลาในการก่อตัวของไดแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮเดรตกับแคลเซียมคาร์บอเนต ตารางที่ 4.4 ตารางแสดงเวลาที่ใช้ในการก่อตัวก่อนและหลังเติมเบสทั้งสองที่ความเข้มข้นต่างๆ กัน พบว่าถ้าผสมผงซีเมนต์ (ไดแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮเดรตกับแคลเซียมคาร์บอเนต) กับน้ำ จะไม่เกิดการก่อตัวภายใน 24 ชั่วโมง เมื่อเติมโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ความเข้มข้น 0.5 ถึง 3.0 โมลต่อลิตร จะทำให้เวลาที่ใช้ในการก่อตัวลดลง เป็น 98±6 นาที อย่างไรก็ตามเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์เป็น 5 โมลต่อ

ลิตร กลับทำให้เวลาในการก่อตัวเพิ่มขึ้นเป็น 422 ± 11 นาที ในทางตรงกันข้าม การเพิ่มความเข้มข้นของไดโซเดียมไฮโดรเจนฟอสเฟต จะทำให้เวลาในการก่อตัวสั้นลงและสั้นกว่าการใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ความเข้มข้นเดียวกัน เวลาในการก่อตัวที่เร็วสุดเท่ากับ 7 ± 0.5 นาที เมื่อใช้ความเข้มข้นของไดโซเดียมไฮโดรเจนฟอสเฟต เท่ากับ 3.0 โมลต่อลิตร เวลาที่ใช้ในการก่อตัวนี้อยู่ในระดับที่สามารถยอมรับได้สำหรับการนำไปใช้เป็นซีเมนต์กระดูกประเภทแคลเซียมฟอสเฟตที่ควรค่าอยู่ระหว่าง 3-15 นาที [57]

ตารางที่ 4. 4 ผลของไดโซเดียมไฮโดรเจนฟอสเฟต (Na_2HPO_4) และโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) ต่อเวลาในการก่อตัวของซีเมนต์กระดูกประเภทแคลเซียมฟอสเฟต

Sample codes	Liquid solutions ^a	Concentrations (mol/L)	Setting times (min) ^b
CPC	Di-water	-	No setting
CPC_0.5Na	NaOH	0.5	No setting
CPC_1.0Na		1.0	No setting
CPC_3.0Na		3.0	98±6
CPC_5.0Na		5.0	422±11
CPC_0.5NaP	Na_2HPO_4	0.5	No setting
CPC_1.0NaP		1.0	No setting
CPC_3.0NaP ^c		3.0	7±0.5

หมายเหตุ: ^a อัตราส่วนผงซีเมนต์ต่อของเหลว (P/L ratio) เท่ากับ 2

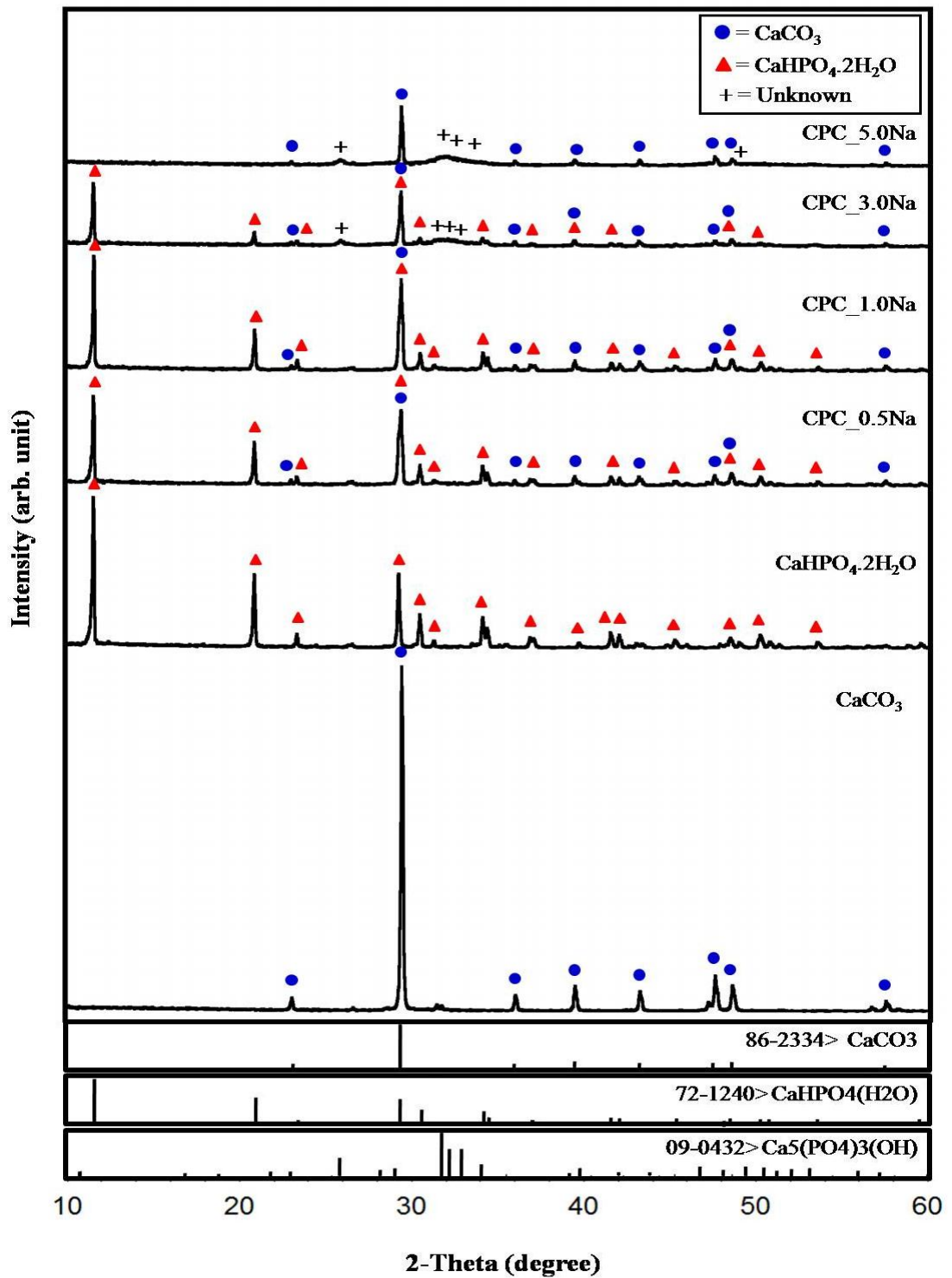
^b ตัวอย่างที่ทำการทดสอบเท่ากับ 10 ตัวอย่าง

^c การละลายของไดโซเดียมไฮโดรเจนฟอสเฟตสูงสุดเท่ากับ 3 โมลต่อลิตร

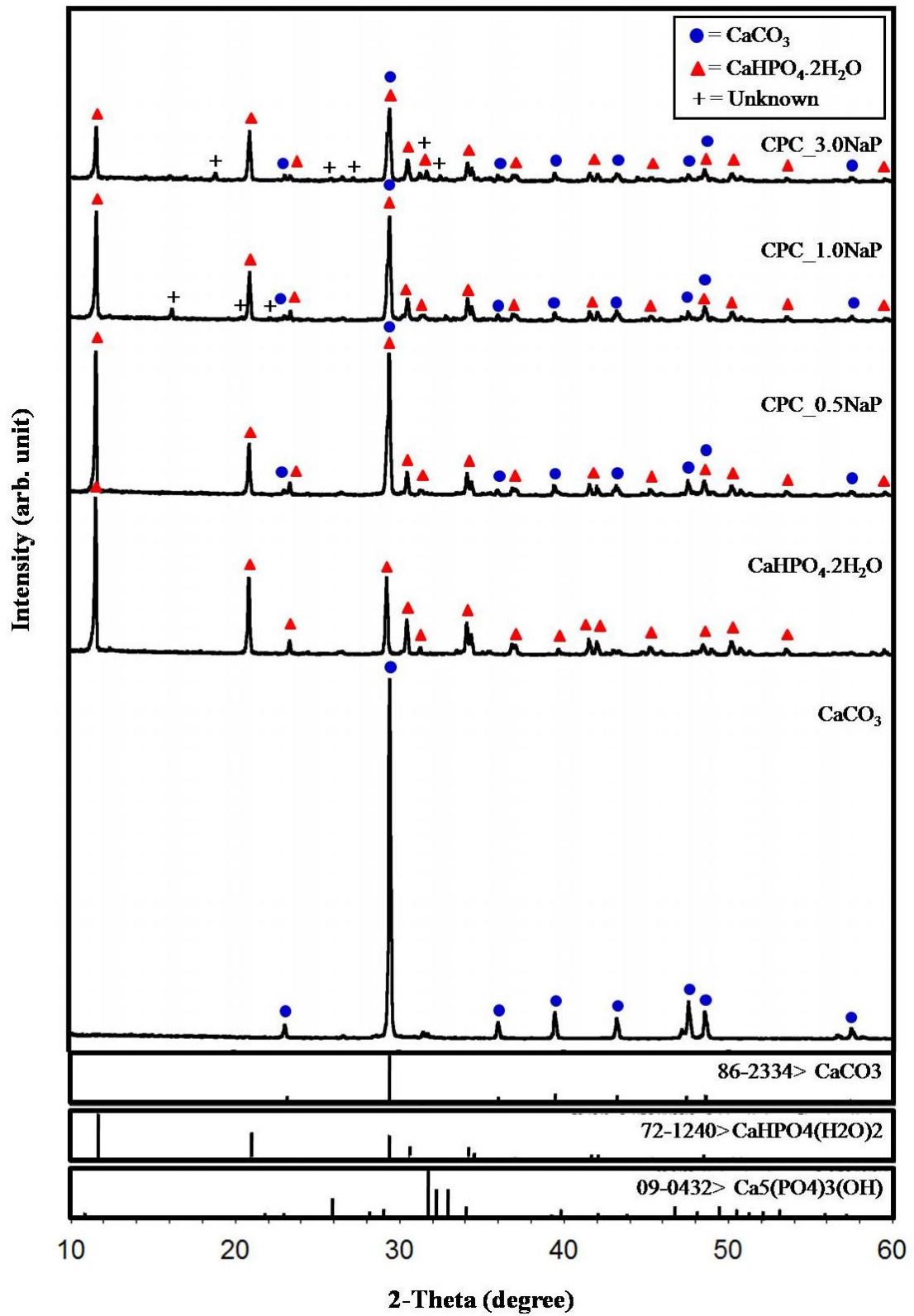
4.3.2 ผลการเปลี่ยนแปลงเฟสหลังการก่อตัวของซีเมนต์กระดูกประเภทแคลเซียมฟอสเฟต

การเปลี่ยนแปลงเฟสของแคลเซียมฟอสเฟตซีเมนต์ เมื่อใช้ของเหลวเป็นสารละลายของ โซเดียมไฮดรอกไซด์และไดโซเดียมไฮโดรเจนฟอสเฟต ที่ความเข้มข้นต่างกัน ตั้งแต่ 0.5 ถึง 5.0 โมลต่อลิตร (รูปที่ 4.24 และ 4.25) พบว่าพีค XRD ที่ได้หลังเตรียมซีเมนต์โดยการผสมไดแคลเซียมฟอสเฟต ไดไฮเดรตและแคลเซียมคาร์บอเนต กับสารละลายที่มีความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์ ต่ำกว่า 3 โมลต่อลิตร พีคที่ได้จะสอดคล้องกับไดแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮเดรตและแคลเซียมคาร์บอเนต (JCPDS card no. 72-1240 and 86-2334) เมื่อเพิ่มความเข้มข้นเป็น 3 โมลต่อลิตร นอกจากพบพีคหลักของไดแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮเดรตและแคลเซียมคาร์บอเนต ซึ่งเป็นสารตั้งต้นแล้วจะพบว่ามีพีคเล็กเกิดขึ้นที่มุม 2θ อยู่ระหว่าง 30-32 องศา พีครองที่เกิดขึ้นใหม่นี้มีตำแหน่งพีคที่สอดคล้องกับไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่มีลักษณะความเป็นผลึกต่ำ [64, 65] เนื่องจากพีคหลัก ที่ระนาบ (d_{hkl}) เท่ากับ (0 0 2), (2 1 1), (1 2 2), (3 0 0), (3 1 0), (2 2 2) และ (2 1 3) สอดคล้องกับ ตำแหน่งพีคใน XRD สเปกตรัมของไฮดรอกซีอะพาไทต์ (JCPDS card no. 09-0432, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$; HA) มากที่สุด

เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์เป็น 5.0 โมลต่อลิตร พบว่าพีคของ ไดแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮเดรตที่เป็นสารตั้งต้นจะหายไป จะพบเพียงแคลเซียมคาร์บอเนตและพีคของแคลเซียมฟอสเฟตที่เกิดขึ้นใหม่ ที่คาดว่าจะจะเป็นไฮดรอกซีอะพาไทต์เฟสเท่านั้น อย่างไรก็ตามเมื่อเปลี่ยนสารละลายที่ใช้เป็นไดโซเดียมไฮโดรเจนฟอสเฟต พบว่าพีคที่ได้ไม่มีการเปลี่ยนรูปแบบยังคงพบ พีคของไดแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮเดรตผสมกับแคลเซียมคาร์บอเนตเช่นเดิม เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของ ไดโซเดียมไฮโดรเจนฟอสเฟตจาก 0.5 ถึง 3.0 โมลต่อลิตร มีเพียงความสูงของพีคเท่านั้นที่ลด (ความเข้มข้นลดลง) การเกิดขึ้นของเฟสใหม่ตามที่พบในพีค XRD เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสารละลาย โซเดียมไฮดรอกไซด์นั้น น่าจะมาจากการเติมโซเดียมไฮดรอกไซด์ซึ่งมีค่าความเป็นกรด-ด่าง ($\text{pH} = 13$) สูงกว่าไดโซเดียมไฮโดรเจนฟอสเฟต ($\text{pH} = 9.4$) ช่วยให้ไดแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮเดรตเกิดละลายและ ตกตะกอนได้ดีกว่าการใช้ไดโซเดียมไฮโดรเจนฟอสเฟต ดังจะเห็นได้จากพีค XRD ของไดแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮเดรตลดลงและหายไปเมื่อเกิดพีคของสารใหม่ซึ่งสันนิษฐานว่าน่าจะเป็นไฮดรอกซีอะพาไทต์



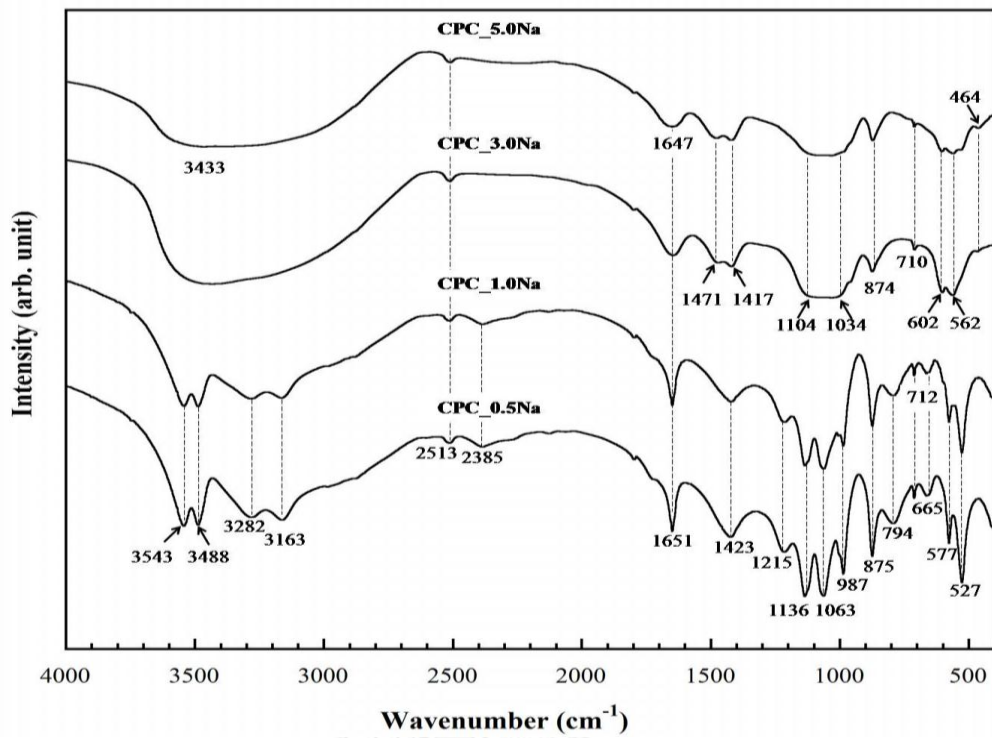
รูปที่ 4. 24 การเปลี่ยนแปลงเฟสของซีเมนต์กระดูกประเภทแคลเซียมฟอสเฟตเมื่อเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์; (C=CaCO₃, D=CaHPO₄·2H₂O, +=Ca₅(PO₄)₃(OH))



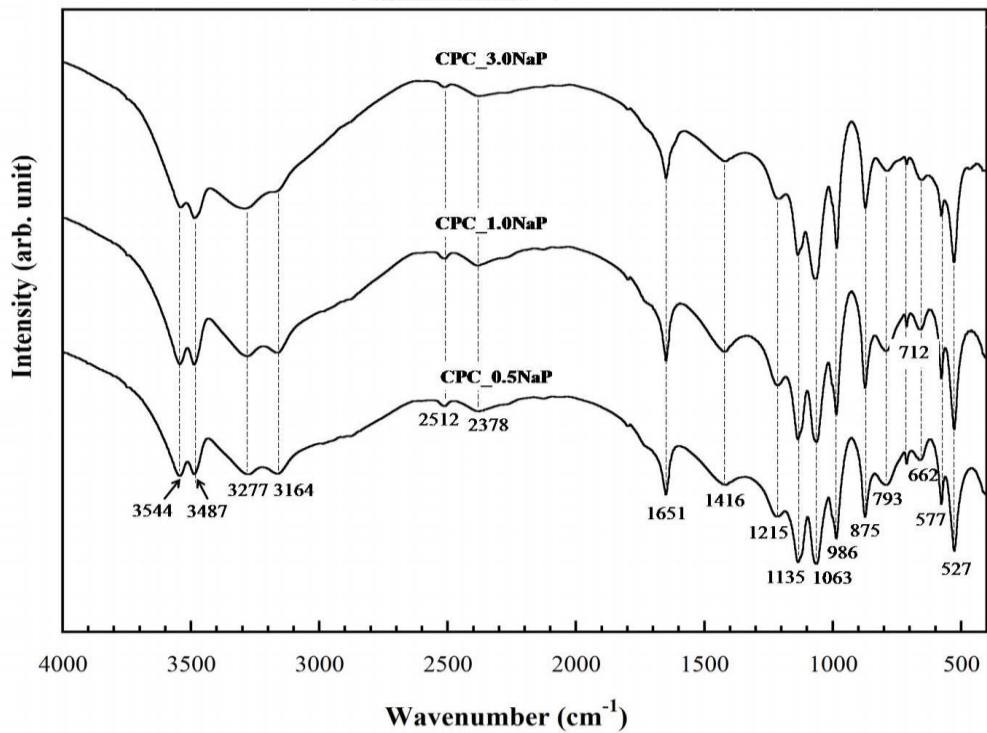
รูปที่ 4. 25 การเปลี่ยนแปลงเฟสของซีเมนต์กระดูกประเภทแคลเซียมฟอสเฟตเมื่อเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของไดโซเดียมไฮโดรเจนฟอสเฟต; (C= CaCO_3 , D= $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, += $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)

4.3.3 การเปลี่ยนแปลงหมู่ฟังก์ชันหลังการก่อตัวของซีเมนต์กระดูกประเภทแคลเซียมฟอสเฟต

รูปที่ 4.26 ได้แสดงการเปลี่ยนแปลงหมู่ฟังก์ชันของแคลเซียมฟอสเฟตซีเมนต์ เมื่อเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) จากรูปพบว่าเมื่อความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์เท่ากับ 0.5 โมลต่อลิตร สเปกตรัม FT-IR ที่พบจะสอดคล้องกับลักษณะสเปกตรัมของไดแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮเดรต ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ที่ประกอบด้วยหมู่ฟังก์ชันของฟอสเฟต ที่ตำแหน่งคลื่น 527 577 และ 1063-1136 ต่อเซนติเมตร หมู่ไฮดรอกซิลในช่วงคลื่นระหว่าง 3272-3478 ต่อเซนติเมตร หมู่ไฮโดรเจนฟอสเฟตที่ตำแหน่งคลื่นเท่ากับ 875 ต่อเซนติเมตร และตำแหน่งของน้ำที่ตำแหน่งคลื่น 665 1651 3163 3282 3488 และ 4543 ต่อเซนติเมตร [72-75] สเปกตรัม FT-IR ของแคลเซียมคาร์บอเนตจะประกอบด้วยพีคที่แสดงหมู่ฟังก์ชันของคาร์บอเนตที่ตำแหน่ง 875 และ 1423 ต่อเซนติเมตร ลักษณะสเปกตรัมของไดแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮเดรตนี้จะค่อยๆ เปลี่ยนไปคล้ายกับสเปกตรัมของไฮดรอกซีอะพาไทต์เพิ่มมากขึ้นเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์ โดยตำแหน่งคลื่นในสเปกตรัม FT-IR ที่แสดงให้เห็นว่ามีการเปลี่ยนเฟสไปเป็นไฮดรอกซีอะพาไทต์ คือตำแหน่งคลื่นที่แสดงหมู่ฟังก์ชันของฟอสเฟต (PO_4^{3-}) ที่ 562 602 และ 1034-1104 cm^{-1} [71, 73, 74] ในขณะที่สเปกตรัม FT-IR ของผงสุดท้ายที่ได้จากการใช้สารละลายไดโซเดียมไฮโดรเจนฟอสเฟตเป็นของเหลวในการเตรียมซีเมนต์กระดูก โดยจะแสดงสเปกตรัม ที่สอดคล้องไดแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮเดรตและแคลเซียมคาร์บอเนตเท่านั้น (รูปที่ 4.27)



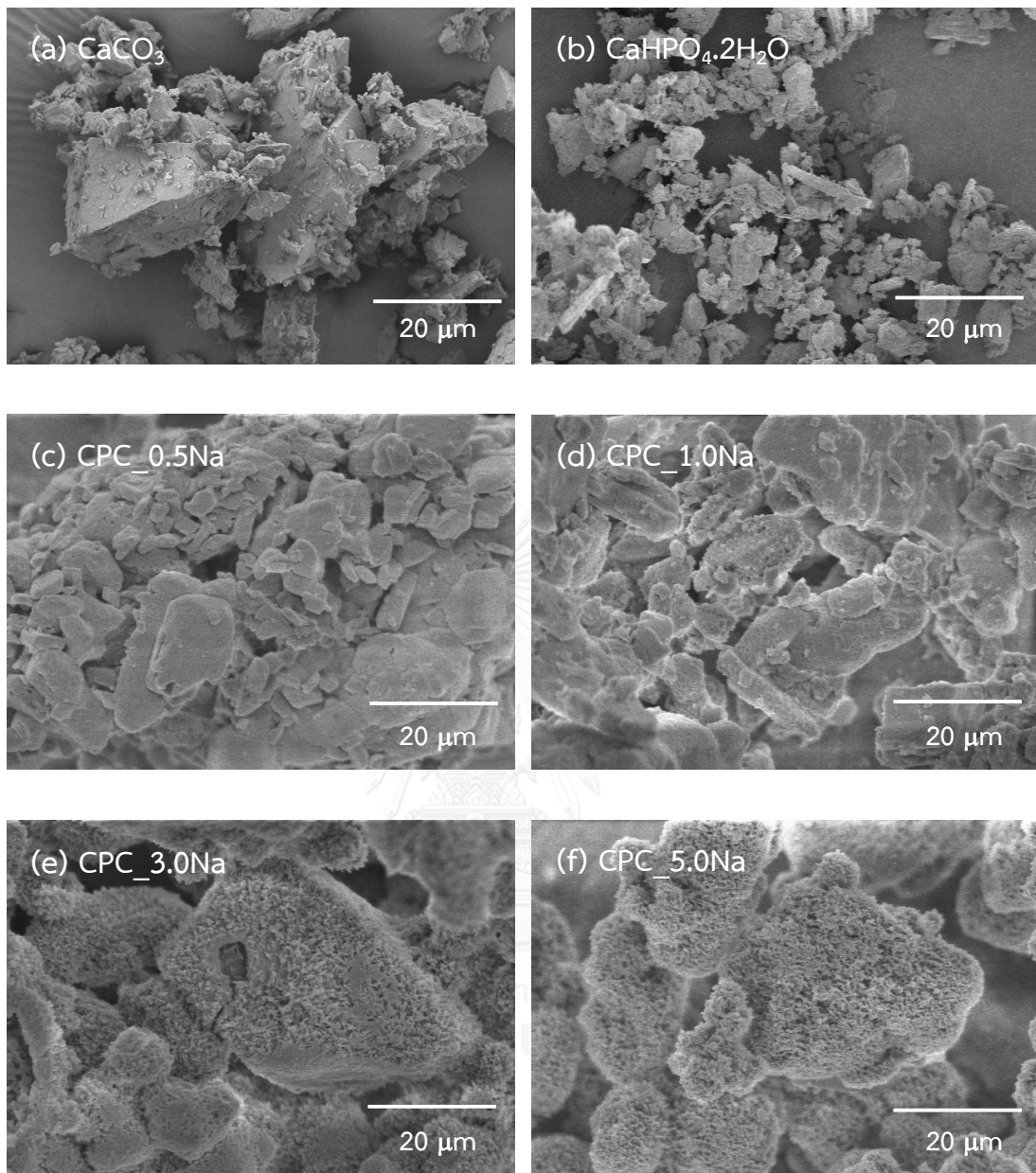
รูปที่ 4. 26 การเปลี่ยนแปลงหมู่ฟังก์ชันของแคลเซียมฟอสเฟตซีเมนต์ เมื่อเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์



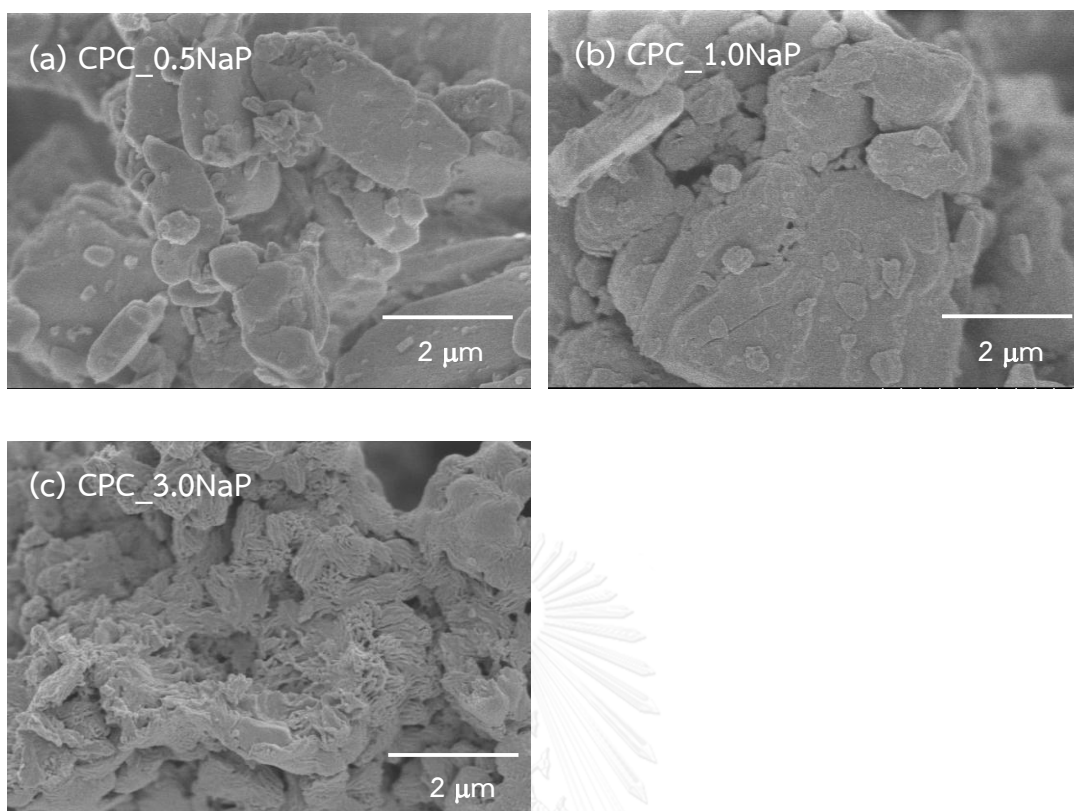
รูปที่ 4. 27 การเปลี่ยนแปลงหมู่ฟังก์ชันของแคลเซียมฟอสเฟตซีเมนต์เมื่อเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของไดโซเดียมไฮโดรเจนฟอสเฟต

4.3.4 ผลการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างจุลภาคหลังการก่อตัวของซีเมนต์กระตุกประเภทแคลเซียมฟอสเฟต

รูปที่ 4.28 และ 4.29 แสดงการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างจุลภาคหลังการก่อตัวของของแคลเซียมฟอสเฟตซีเมนต์ ที่ได้จากการเปลี่ยนชนิดและความเข้มข้นของสารละลายที่ใช้เป็นของเหลว พบว่าเมื่อใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นของเหลวสำหรับผสมกับผงซีเมนต์ โครงสร้างจุลภาคที่ได้จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด มีลักษณะไม่แตกต่างกันเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสารละลายจาก 0.5 ถึง 1.0 โมลต่อลิตร รูปที่ 4.28 เมื่อเพิ่มความเข้มข้นมากขึ้นเป็น 3.0 โมลต่อลิตร จะพบว่ามีอนุภาคเล็กคล้ายเข็มเกิดขึ้น โดยเกาะอยู่บนอนุภาคของตัวอย่างที่มีลักษณะคล้ายอนุภาคของแคลเซียมคาร์บอเนตซึ่งไม่ละลายน้ำและยังคงตรวจพบในเอกซเรย์ดิฟแฟรกชันก่อนหน้านี้ อนุภาคเล็กเหล่านี้จะเกิดขึ้นและกระจายอยู่เต็มพื้นผิวของตัวอย่าง (รูปที่ 4.28 (e) และ (f)) ซึ่งโครงสร้างแบบนี้จะไม่พบจากการใช้สารละลายไดโซเดียมไฮโดรเจนฟอสเฟตเป็นของเหลวสำหรับผสมกับผงซีเมนต์ที่ได้จากไดแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮเดรตกับแคลเซียมคาร์บอเนต (รูปที่ 4.29)



รูปที่ 4. 28 โครงสร้างจุลภาคของสารตั้งต้นไดแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮเดรต แคลเซียมคาร์บอเนตและแคลเซียมฟอสเฟตซีเมนต์เมื่อเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์



รูปที่ 4. 29 โครงสร้างจุลภาคของแคลเซียมฟอสเฟตซีเมนต์เมื่อเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของไดโซเดียมไฮโดรเจนฟอสเฟต

4.3.5 ผลของไดโซเดียมไฮโดรเจนฟอสเฟตต่อเวลาในการก่อตัวของซีเมนต์ประเภทแคลเซียมฟอสเฟต

จากการศึกษาผลของการเติมสารละลายกรด-ต่าง พบว่า การเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของไดโซเดียมไฮโดรเจนฟอสเฟตมีผลต่อการเปลี่ยนแปลงเวลาที่ใช้ในการก่อตัวมากกว่าการใช้สารละลายตัวอื่นๆ การเติมตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 4 ชนิด คือ ไฮดรอลอริก ฟอสฟอริก โซเดียมไฮดรอกไซด์ และไดโซเดียมไฮโดรเจนฟอสเฟต พบว่าไดโซเดียมไฮโดรเจนฟอสเฟตมีความสามารถในการละลายในน้ำได้ต่ำกว่าสารละลายอื่นทำให้เกิดข้อจำกัดในการเพิ่มความเข้มข้นเมื่อเทียบกับสารละลายอื่นๆ ดังนั้นในหัวข้อนี้ได้ทำการศึกษาผลของการเติมไดโซเดียมไฮโดรเจนฟอสเฟต ในลักษณะของผงกับผงซีเมนต์ก่อนนำไปผสมกับน้ำและตรวจสอบสมบัติของซีเมนต์ที่ได้

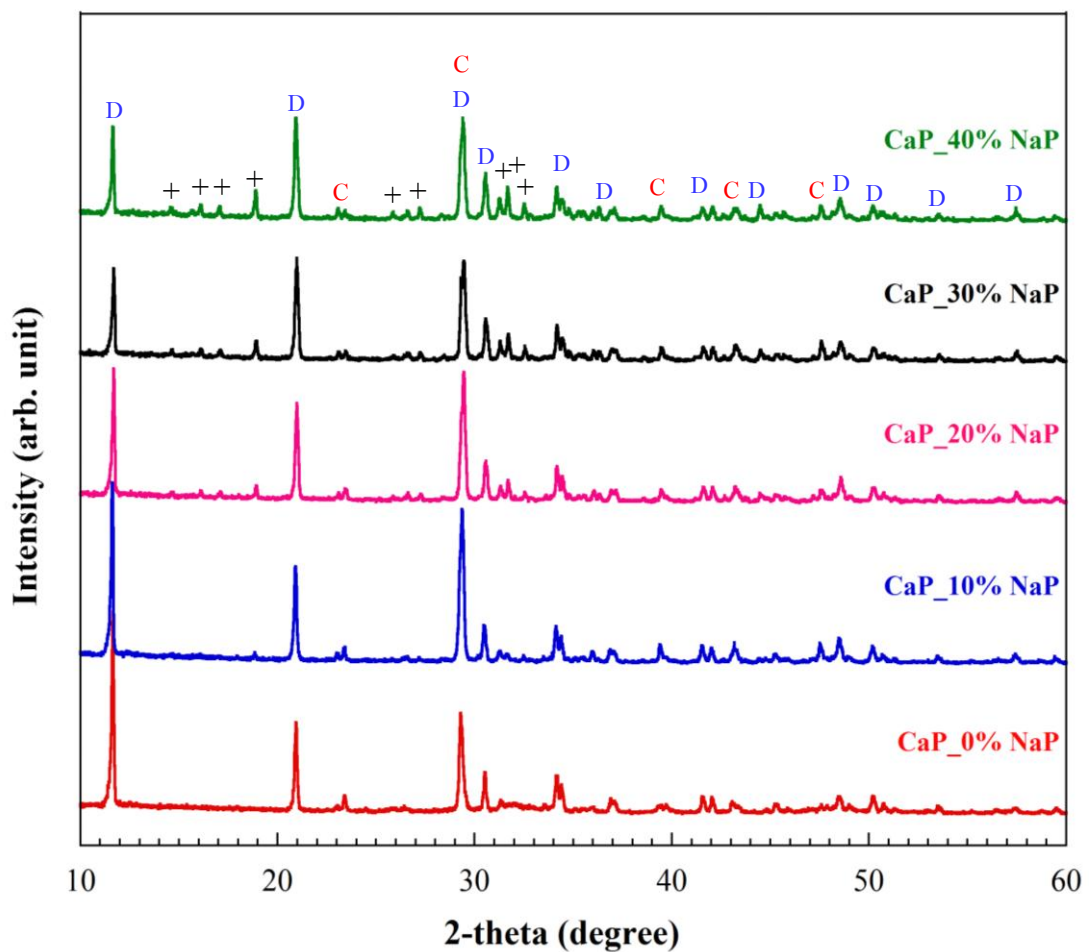
ตารางที่ 4.5 แสดงเวลาในการก่อตัวและความแข็งแรงเชิงกดของแคลเซียมฟอสเฟตซีเมนต์เมื่อเพิ่มปริมาณไดโซเดียมไฮโดรเจนฟอสเฟตพบว่าการผสมผงซีเมนต์ที่ได้จากแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮดรอกไซด์กับแคลเซียมคาร์บอเนต ก่อนเติมไดโซเดียมไฮโดรเจนฟอสเฟตทำให้ของเหลวที่ได้หลังผสมกันไม่ก่อให้เกิดการก่อตัวและแข็งตัวแม้จะทิ้งไว้นานมากกว่า 24 ชั่วโมง ในขณะที่การเติมไดโซเดียมไฮโดรเจนฟอสเฟตเพียงเล็กน้อยจะทำให้ของเหลวที่ได้เริ่มเกิดการก่อตัวและแข็งตัว และเมื่อเพิ่มอัตราส่วนไดโซเดียมไฮโดรเจนฟอสเฟตมากขึ้น จะทำให้เวลาในการก่อตัวลดลง จากที่ต้องใช้เวลาในการก่อตัวนาน 24 ชั่วโมง เมื่อเติมไดโซเดียมไฮโดรเจนฟอสเฟต 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก จะลดลงเป็น $24\pm 3:40$ นาที เมื่อเพิ่มเป็น 20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และลดลงเป็น 5 นาทีและเริ่มคงที่ เมื่อเพิ่มเป็น 30 และ 40 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก การเพิ่มปริมาณไดโซเดียมไฮโดรเจนฟอสเฟตนอกจากส่งผลต่อเวลาที่ใช้ในการก่อตัวแล้วยังทำให้ความแข็งแรงเชิงอัดของซีเมนต์ที่ได้เปลี่ยนแปลงไปด้วย หลังการแข็งตัวของซีเมนต์ 24 ชั่วโมง การเติมไดโซเดียมไฮโดรเจนฟอสเฟต 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก มีค่าความแข็งแรงเชิงอัดเพียง 0.71 ± 0.175 เมกะปาสคาล และเพิ่มขึ้นเล็กน้อยที่ 20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก (0.94 ± 0.09 เมกะปาสคาล) แม้ว่าที่ 30 และ 40 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก จะใช้เวลาในการก่อตัวเท่ากันแต่ค่าความแข็งแรงเชิงอัดที่วัดได้กลับแตกต่างกัน โดยที่ 30 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก จะมีค่าความแข็งแรงเชิงอัดเพิ่มขึ้นเล็กน้อยเป็น 2.38 ± 0.91 เมกะปาสคาล ในขณะที่ 40 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เพิ่มเป็น 10.37 ± 0.89 เมกะปาสคาล ซึ่งเป็นค่าสูงสุดที่วัดได้ในการทดลองนี้

ตารางที่ 4. 5 เวลาในการก่อตัวและความแข็งแรงเชิงอัดของแคลเซียมฟอสเฟตซีเมนต์เมื่อเพิ่มอัตราส่วนไดโซเดียมไฮโดรเจนฟอสเฟต

Sample	Na ₂ HPO ₄ (%)	Setting time (min)	Compressive strength (MPa)
CC + DCPD (Ca/P =1.67)	0	Not set	-
	10	24h	0.71 ± 0.18
	20	24 ± 3.40	0.94 ± 0.09
	30	5 ± 0.52	2.36 ± 1.07
	40	5 ± 0.43	10.37 ± 0.89

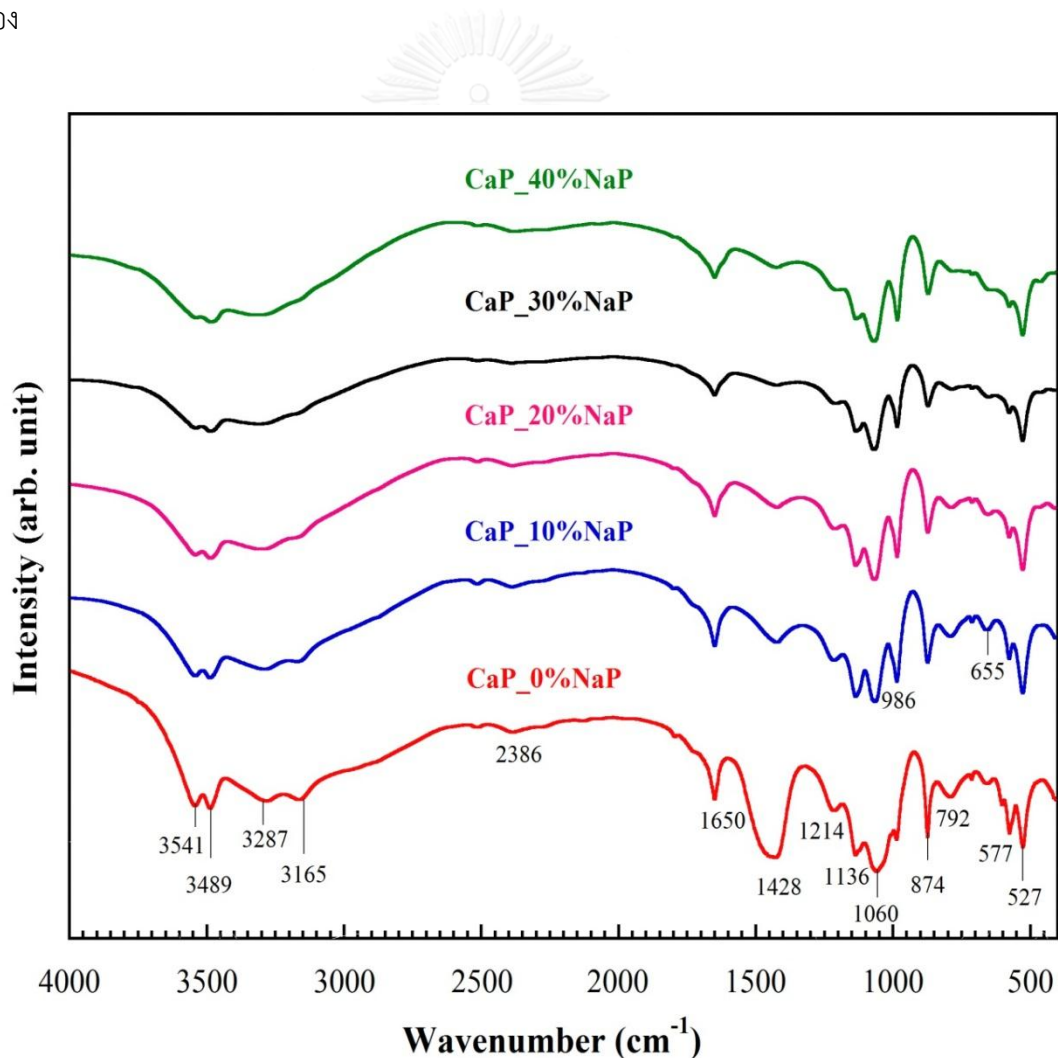
เมื่อนำไปศึกษาการเปลี่ยนแปลงเฟสด้วยเทคนิคเอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน พบว่าฟิสิกส์หลังการก่อตัวเมื่อเติมไดโซเดียมไฮโดรเจนฟอสเฟต 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ประกอบด้วยฟิสิกของ

ไดแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮเดรต (JCPDS card no. 72-1240; $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) แคลเซียมคาร์บอเนต (JCPDS card no. 86-0174; CaCO_3) ซึ่งเป็นสารตั้งต้น นอกจากสองฟิสิกหลักยังพบว่ามีฟิสิกเล็กๆ เกิดขึ้น ลักษณะของฟิสิกไม่ค่อยชัดเจนนัก แต่เมื่อเพิ่มปริมาณไดโซเดียมไฮโดรเจนฟอสเฟตมากขึ้นทำให้ทราบว่าฟิสิกที่พบนี้มีลักษณะสอดคล้องกับฟิสิกมาตรฐานคือ โซเดียมไฮโดรเจนฟอสเฟตไฮเดรต (JCPDS card no. 10-0191; $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) ดังที่ได้แสดงไว้ในรูปที่ 4.30 การเปลี่ยนแปลงเฟสของซีเมนต์ที่ได้จากไดแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮเดรตกับแคลเซียมคาร์บอเนตเมื่อเพิ่มอัตราส่วนของไดโซเดียมไฮโดรเจนฟอสเฟต

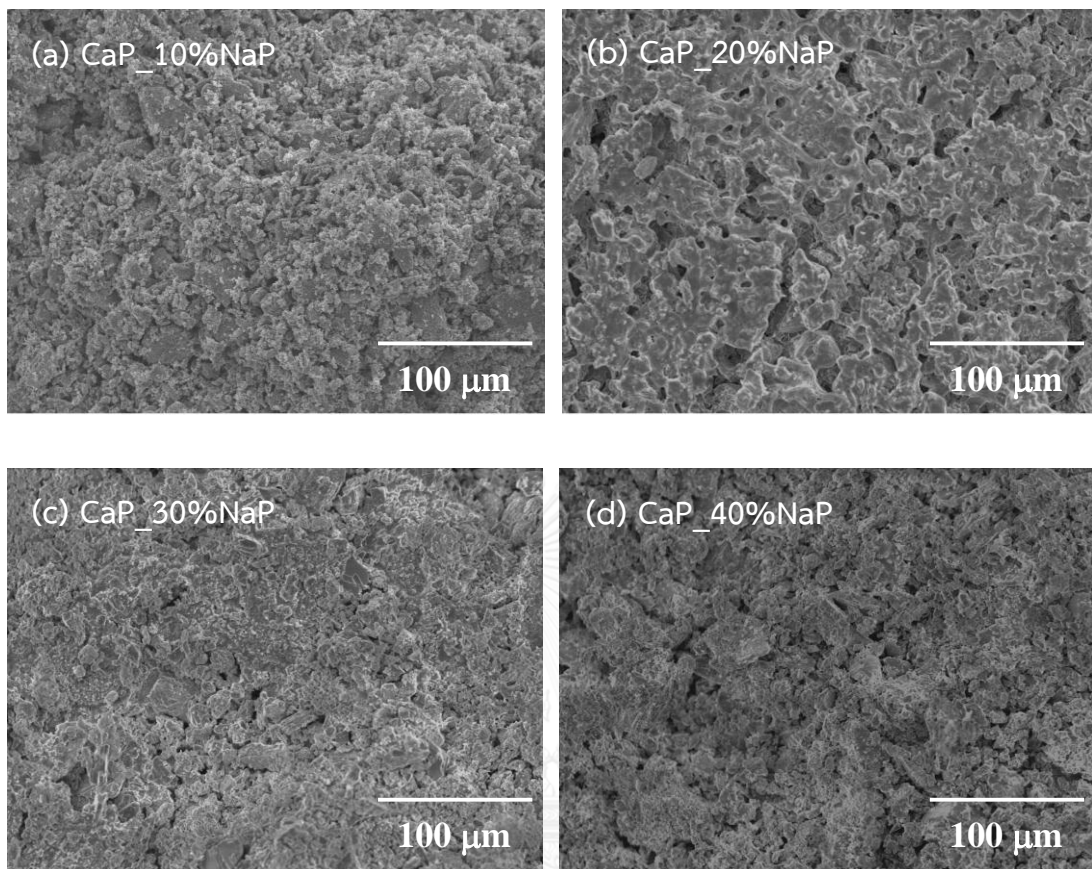


รูปที่ 4. 30 การเปลี่ยนแปลงเฟสของซีเมนต์ที่ได้จากไดแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮเดรตกับแคลเซียมคาร์บอเนตเมื่อเพิ่มอัตราส่วนของไดโซเดียมไฮโดรเจนฟอสเฟต; (C= CaCO_3 , D= $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, += $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)

รูปที่ 4.31 แสดงหมู่ฟังก์ชันของซีเมนต์ที่ได้จากไดแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮเดรตกับแคลเซียมคาร์บอเนต เมื่อเพิ่มอัตราส่วนของไดโซเดียมไฮโดรเจนฟอสเฟต ช่วยยืนยันผลการการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นจากการทดสอบด้วยเอกซเรย์ดิฟแฟรกชันได้เป็นอย่างดี โดยพีคหลักที่พบส่วนใหญ่จะมาจากไดแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮเดรต คือ ฟอสเฟต (PO_4^{3-}) ที่ตำแหน่งคลื่น 528 578 655 792 987 1057 1138 1214 ต่อเซนติเมตร หมู่ไฮโดรเจนฟอสเฟต (HPO_4^{2-}) ที่ตำแหน่งคลื่นเท่ากับ 876 ต่อเซนติเมตร และตำแหน่งของน้ำที่ตำแหน่งคลื่น 1650 และ 3488-3542 ต่อเซนติเมตร ผสมกับฟิคคาร์บอเนต (CO_3^{2-}) ที่มาจากแคลเซียมคาร์บอเนตที่ตำแหน่งคลื่น 875 และ 1428 ต่อเซนติเมตร อย่างไรก็ตามยังไม่สามารถระบุได้อย่างแน่ชัดว่าตำแหน่งคลื่นเท่ากับ 875 ต่อเซนติเมตร เป็นคาร์บอเนตหรือไฮโดรเจนฟอสเฟต เนื่องจากที่ตำแหน่งนี้สามารถพบได้ในพีคหลักของสารตั้งต้นทั้งสอง



รูปที่ 4. 31 หมู่ฟังก์ชันของซีเมนต์ที่ได้จากไดแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮเดรตและแคลเซียมคาร์บอเนต เมื่อเพิ่มอัตราส่วนของไดโซเดียมไฮโดรเจนฟอสเฟต

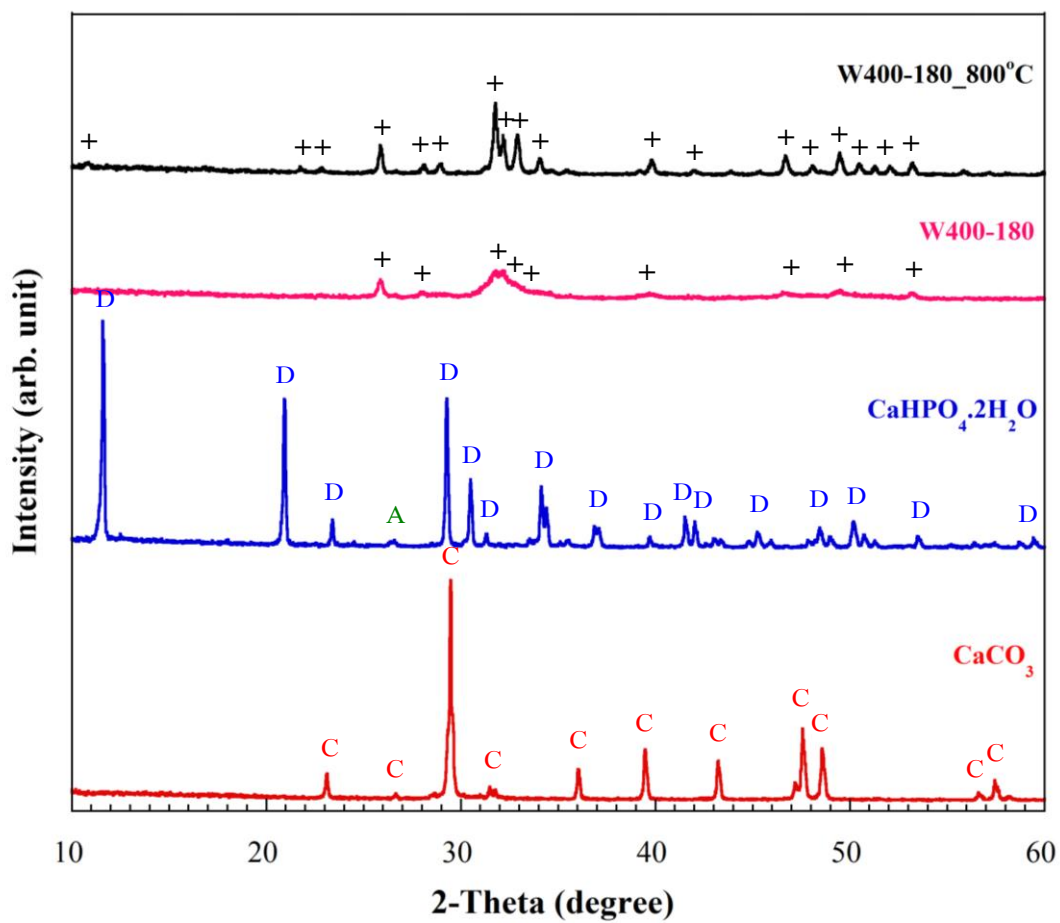


รูปที่ 4. 32 โครงสร้างจุลภาคของซีเมนต์ที่ได้จากไดแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮเดรตและแคลเซียมคาร์บอเนต เมื่อเพิ่มอัตราส่วนของไดโซเดียมไฮโดรเจนฟอสเฟต

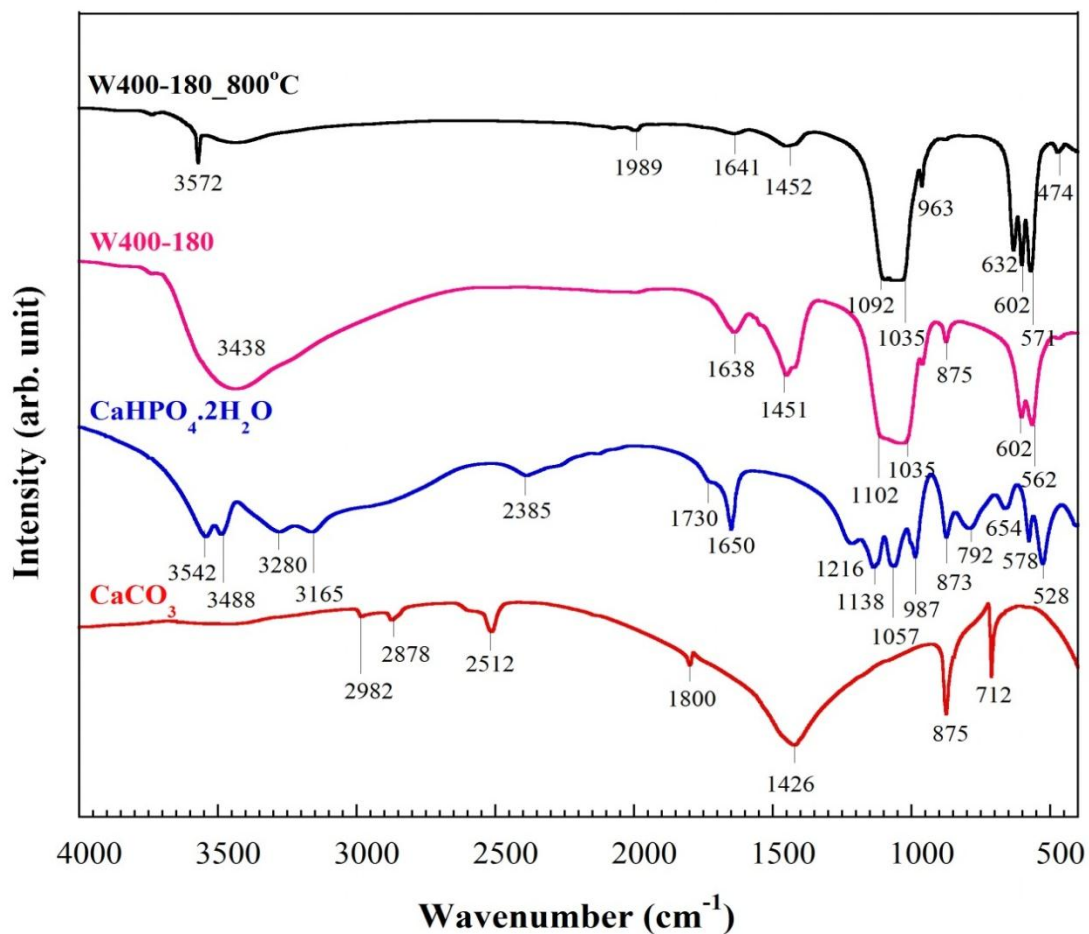
รูปที่ 4.32 แสดงโครงสร้างจุลภาคของซีเมนต์ที่ได้จากไดแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮเดรตกับแคลเซียมคาร์บอเนต เมื่อเพิ่มอัตราส่วนของไดโซเดียมไฮโดรเจนฟอสเฟต ระหว่าง 10 ถึง 40 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก จากรูปพบว่าเมื่อเพิ่มอัตราส่วนของไดโซเดียมไฮโดรเจนฟอสเฟตมากขึ้นทำให้ซีเมนต์ที่ได้มีการยึดติดกันได้ดีและมีรูพรุนน้อยลง

4.4 ผลของการเติมอนุภาคของไฮดรอกซีอะพาไทต์ต่อสมบัติของซีเมนต์ประเภทแคลเซียมฟอสเฟต

รูปที่ 4.33 แสดงสเปกตรัม XRD ของสารตั้งต้นและสารเติมแต่งที่ใช้ในการศึกษาผลของการเติมอนุภาคแคลเซียมฟอสเฟตต่อสมบัติของแคลเซียมฟอสเฟตซีเมนต์ไม ผงไดแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮเดรตที่ใช้มีเฟสหลักสอดคล้องกับไดแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮเดรต (JCPDS card no. 72-1240; $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) และไดแคลเซียมฟอสเฟตแอนไฮดรัส (JCPDS card no. 89-5969; CaHPO_4) เป็นพีคเล็กๆ ที่ปนอยู่ในพีคหลัก สารตั้งต้นอีกชนิดคือ แคลเซียมคาร์บอเนต (JCPDS card no. 83-0578; CaCO_3) ในขณะที่อนุภาคที่ได้หลังบดในน้ำก่อน (W400-180) และหลังเผาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลานาน 4 ชั่วโมง (W400-180_800°C) ซึ่งใช้เป็นสารเติมแต่งมีโครงสร้างผลึกเมื่อศึกษาด้วยเทคนิคเอกซเรย์ดิฟแฟรกชันสอดคล้องกับเฟสมาตรฐานของไฮดรอกซีอะพาไทต์ (JCPDS card no. 09-0432; $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$) แต่พีคที่พบมีความสูงของพีคต่ำและมีลักษณะของพีคที่ไม่ชัดเจนนัก ตำแหน่งพีคที่เด่นชัดที่แสดงให้เห็นว่าสเปกตรัมที่ได้มีลักษณะตรงกับไฮดรอกซีอะพาไทต์คือพีคที่ตำแหน่ง (0 0 2) และ (2 1 1) ซึ่งมักจะพบได้ง่ายในเฟสของไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่มีโครงสร้างผลึกต่ำ ขนาดผลึกที่คำนวณได้โดยใช้สมการของเชอร์เรอร์ มีค่าประมาณ 54 นาโนเมตร เมื่อเผาที่ 800 องศาเซลเซียสนาน 4 ชั่วโมง (W400-180_800°C) แสดงให้เห็นว่าพีคของไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่วัดได้มีความสูงเพิ่มขึ้น และสามารถแยกตำแหน่งพีคในแต่ละระนาบได้ชัดเจนขึ้น ตำแหน่งของระนาบที่พบประกอบด้วย (0 0 2) (2 1 0) (2 1 1) (3 1 0) (2 2 2) (2 1 3) และ (4 1 1) [48] ซึ่งช่วยยืนยันได้เป็นอย่างดีว่าเฟสที่เกิดขึ้นก่อนเผาจะเป็นไฮดรอกซีอะพาไทต์มากกว่าเฟสอื่นเพียงแต่เป็นไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่มีความเป็นผลึกต่ำ ในขณะที่การเผาที่ 800 องศาเซลเซียส ทำให้ขนาดผลึกเพิ่มขึ้นและมีขนาดประมาณ 443 นาโนเมตร



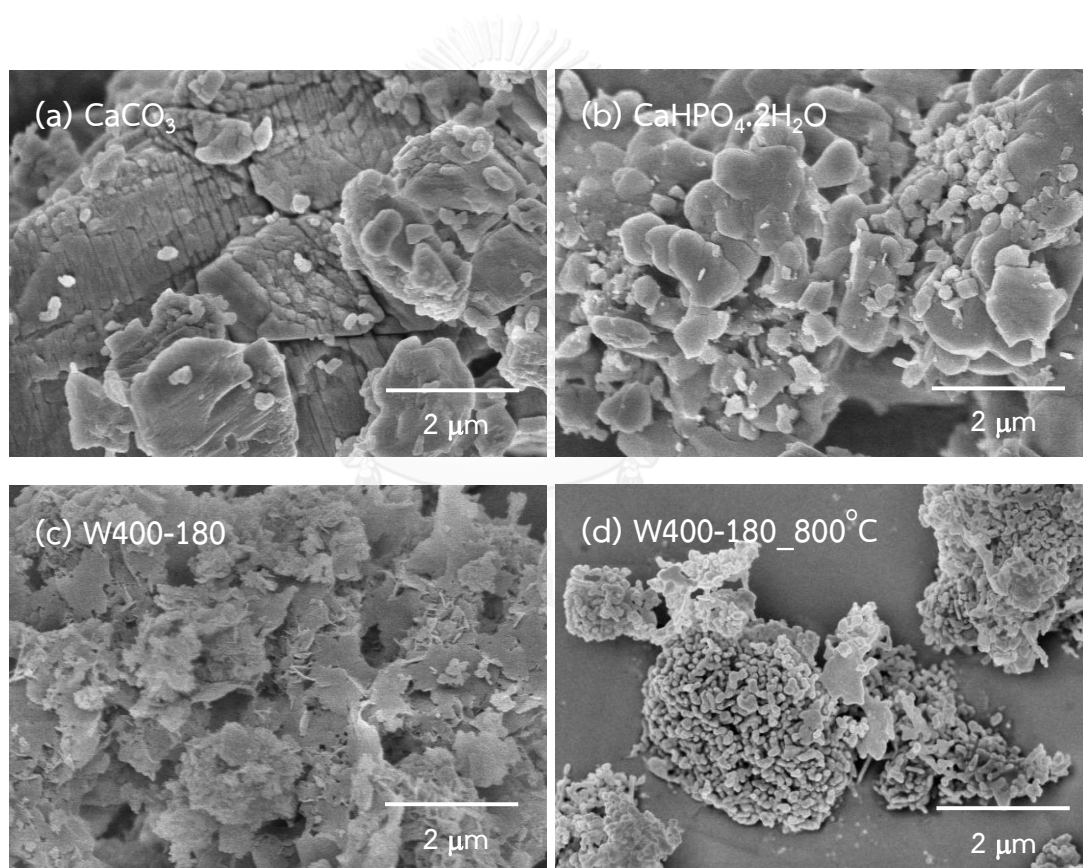
รูปที่ 4. 33 โครงสร้างผลึกของไดแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮเดรต แคลเซียมคาร์บอเนต ผลิตภัณฑ์ที่ได้หลังบดในน้ำก่อน (W400-180) และหลังเผาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลานาน 4 ชั่วโมง (W400-180_800°C); (C=CaCO₃, D=CaHPO₄·2H₂O, A=CaHPO₄, += Ca₅(PO₄)₂·(OH))



รูปที่ 4. 34 หมู่ฟังก์ชันของไดแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮเดรต แคลเซียมคาร์บอเนต ผลิตภัณฑ์ที่ได้หลังบดในน้ำก่อน (W400-180) และหลังเผาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลานาน 4 ชั่วโมง (W400-180_800°C)

หมู่ฟังก์ชันที่แสดงในรูปที่ 4.34 ช่วยยืนยันเฟสของไดแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮเดรต และแคลเซียมคาร์บอเนต ซึ่งใช้เป็นสารตั้งต้นได้เป็นอย่างดี โดยสเปกตรัม FT-IR ของแคลเซียมคาร์บอเนตประกอบด้วยหมู่ฟังก์ชันของคาร์บอเนตที่ตำแหน่งคลื่น 712 875 และ 1426 ต่อเซนติเมตร [79] ในขณะที่ไดแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮเดรตประกอบด้วยหมู่ฟังก์ชันของฟอสเฟต (ตำแหน่งคลื่น 528 578 792 873 987 1057 1138 และ 1216 ต่อเซนติเมตร) และน้ำ (ตำแหน่งคลื่น 654 1650 1730 2385 3165 3280 3488 และ 3542 ต่อเซนติเมตร) [84] สเปกตรัม FT-IR ของผลิตภัณฑ์ที่ได้หลังบดในน้ำที่ 400 รอบต่อนาที นาน 180 นาที ก่อนเผา (W400-180) แสดงหมู่ฟังก์ชันของไฮดรอกซิล (OH) ของน้ำที่ผิวและน้ำในโครงสร้างของไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่ตำแหน่งช่วงคลื่นประมาณ 3438 ต่อเซนติเมตร หมู่ฟังก์ชันของฟอสเฟตที่ตำแหน่ง 562 602 963 และ 1035-

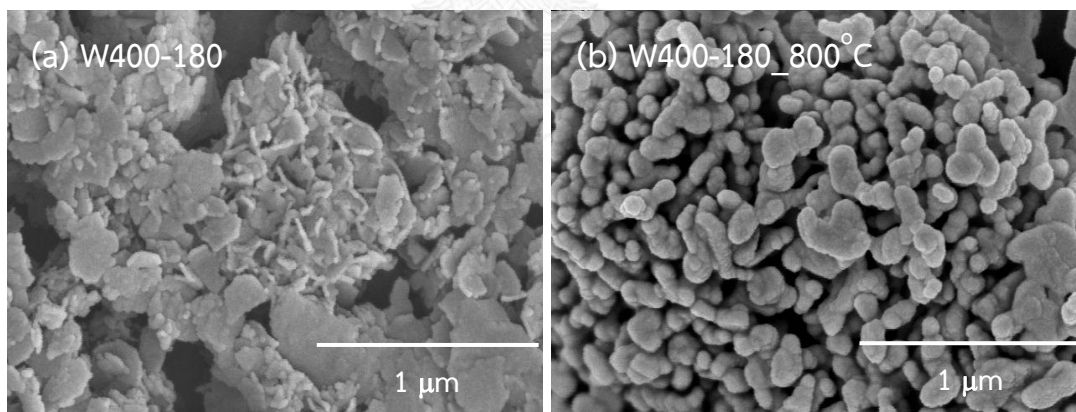
1092 ต่อเซนติเมตร และพีคขนาดเล็กที่ตำแหน่งคลื่นเท่ากับ 875 และ 1451 ต่อเซนติเมตร ซึ่งสันนิษฐานว่าเป็นไฮโดรเจนฟอสเฟตจากไดแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮเดรต และคาร์บอนเอตอออน จากแคลเซียมคาร์บอเนตซึ่งเป็นสารตั้งต้น ลักษณะสเปกตรัมที่พบในตัวอย่างนี้สอดคล้องกับสเปกตรัม FT-IR ของไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่มีอนุภาคหรือโครงสร้างผลึกขนาดเล็กในระดับนาโนเมตร [44, 49] หลังเผาที่ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลานาน 4 ชั่วโมง สเปกตรัม FT-IR ที่ได้จะแสดงลักษณะของการดูดกลืนของหมู่ฟังก์ชันของฟอสเฟต ไฮดรอกซิล ในโครงสร้างของไฮดรอกซีอะพาไทต์ชัดเจนขึ้น โดยเฉพาะไฮดรอกซิลอิออน ที่ตำแหน่งคลื่นเท่ากับ 632 และ 3572 ต่อเซนติเมตร และไม่พบแถบการดูดกลืนที่ตำแหน่งคลื่น 875 ต่อเซนติเมตร ซึ่งเป็นหมู่ฟังก์ชันของไฮโดรเจนฟอสเฟตในไดแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮเดรต[47]



รูปที่ 4. 35 โครงสร้างจุลภาคของไดแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮเดรต (a) แคลเซียมคาร์บอเนต (b) ซึ่งเป็นสารตั้งต้น และ (c-d)ผลิตภัณฑ์หลังบดในน้ำก่อน (W400-180) และหลังเผาที่ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลานาน 4 ชั่วโมง (W400-180_800°C)

รูปที่ 4.35 แสดงโครงสร้างจุลภาคของ แคลเซียมคาร์บอเนต ที่มีลักษณะเป็นก้อนขนาดใหญ่ และไดแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮเดรต ที่มีเกิดจากอนุภาคขนาดเล็กเกาะกันเป็นก้อน และผลิตภัณฑ์หลัง บดในน้ำก่อน (W400-180) และหลังเผาที่ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลานาน 4 ชั่วโมง (W400-180_800°C) โดยอนุภาคก่อนเผาจะมีลักษณะโครงสร้างจุลภาคแบบแผ่น ก้อนกลมขนาดเล็กและเป็น แท่งสั้นๆ คล้ายเข็มเกาะกลุ่มกันและอนุภาคหลังเผาจะมีลักษณะเป็นก้อนกลมขนาดใหญ่ที่เกิดจาก การเกาะกลุ่มกันของอนุภาคขนาดเล็กและอนุภาคที่มีลักษณะเป็นแบบแผ่นที่หลงเหลืออยู่ การ เปลี่ยนแปลงโครงสร้างจุลภาคของตัวอย่างไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่ได้จากการสังเคราะห์ก่อนและหลัง เผาตามที่ได้แสดงไว้ในรูปที่ 4.36

รูปที่ 4.36 แสดงให้เห็นลักษณะการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างจุลภาคของไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่มี ความเป็นผลึกต่ำ อนุภาคที่พบเกิดจากการเกาะกลุ่มกันเป็นก้อนขนาดใหญ่ของอนุภาคที่มีลักษณะเป็น แบบแผ่น รูปเข็ม และทรงกลมขนาดเล็กซึ่งยากแก่การวัดและจำแนกขนาด ไปเป็นไฮดรอกซี อะพาไทต์ที่มีความเป็นผลึกสูงขึ้นหลังเผาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ลักษณะอนุภาคหลังเผาส่วน ใหญ่เป็นทรงกลมขนาดเล็กเกาะกลุ่มกัน โดยอนุภาคขนาดเล็กที่พบจะมีขนาดอยู่ระหว่าง 50-300 นาโนเมตร



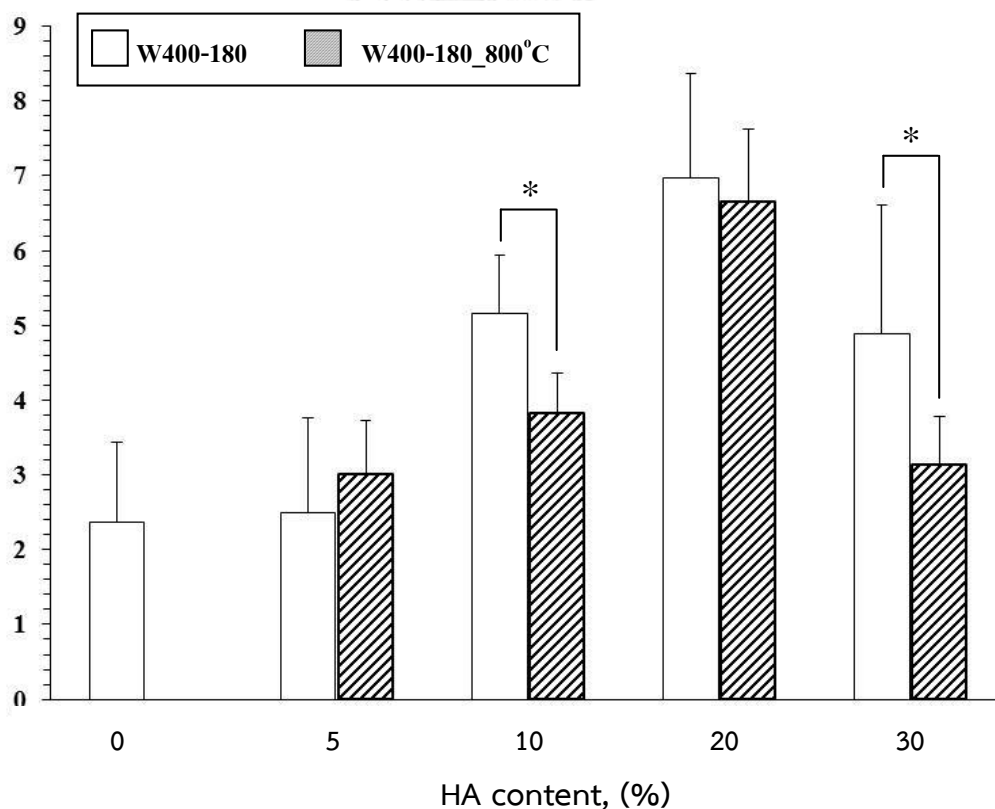
รูปที่ 4. 36 โครงสร้างจุลภาคของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสังเคราะห์โดยใช้ตัวกลางเป็นน้ำ ก่อน (W400-180) และหลังเผาที่ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลานาน 4 ชั่วโมง (W400-180_800°C) ที่ กำลังขยายสูง

ตารางที่ 4.6 เปรียบเทียบเวลาที่ใช้ในการก่อตัวและความแข็งแรงเชิงอัดของซีเมนต์กระดูกประเภทแคลเซียมฟอสเฟตที่เติมไฮดรอกซีอะพาไทต์ 2 ชนิด W400-180 และ W400-180_800°C จากผลการทดลองพบว่าการเติม W400-180 ในอัตราส่วนต่างๆ กันตั้งแต่ 0 ถึง 30 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก มีผลทำให้เวลาในการก่อตัวลดลง โดยในช่วงแรกการลดลงของเวลาที่ใช้ในการก่อตัวลดลงไม่ค่อยแตกต่างกันมากนัก แต่เมื่อเพิ่มปริมาณ W400-180 เป็น 30 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ทำให้เวลาในการก่อตัวลดลงจาก 5 นาที เป็น 3 นาทีโดยประมาณ เช่นเดียวกับการเพิ่มปริมาณการเติม W400-180_800°C ที่ทำให้แนวโน้มในการก่อตัวลดลง เมื่อเปรียบเทียบเวลาที่ใช้ในการก่อตัวที่อัตราส่วนเดียวกันพบว่าการใช้ W400-180 ใช้เวลาในการก่อตัวน้อยกว่าที่ใช้ W400-180_800°C ซึ่งผลการก่อตัวที่ได้สอดคล้องกับความแข็งแรงเชิงอัดที่มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณสารเติมแต่งทั้งสอง โดยมีความแข็งแรงเชิงอัดใกล้เคียงกันที่ 20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักก่อนที่ค่าความแข็งแรงเชิงอัดจะลดลงเมื่อเพิ่มเป็น 30 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ดังที่ได้แสดงไว้ในตารางที่ 4.6 และ รูปที่ 4.37

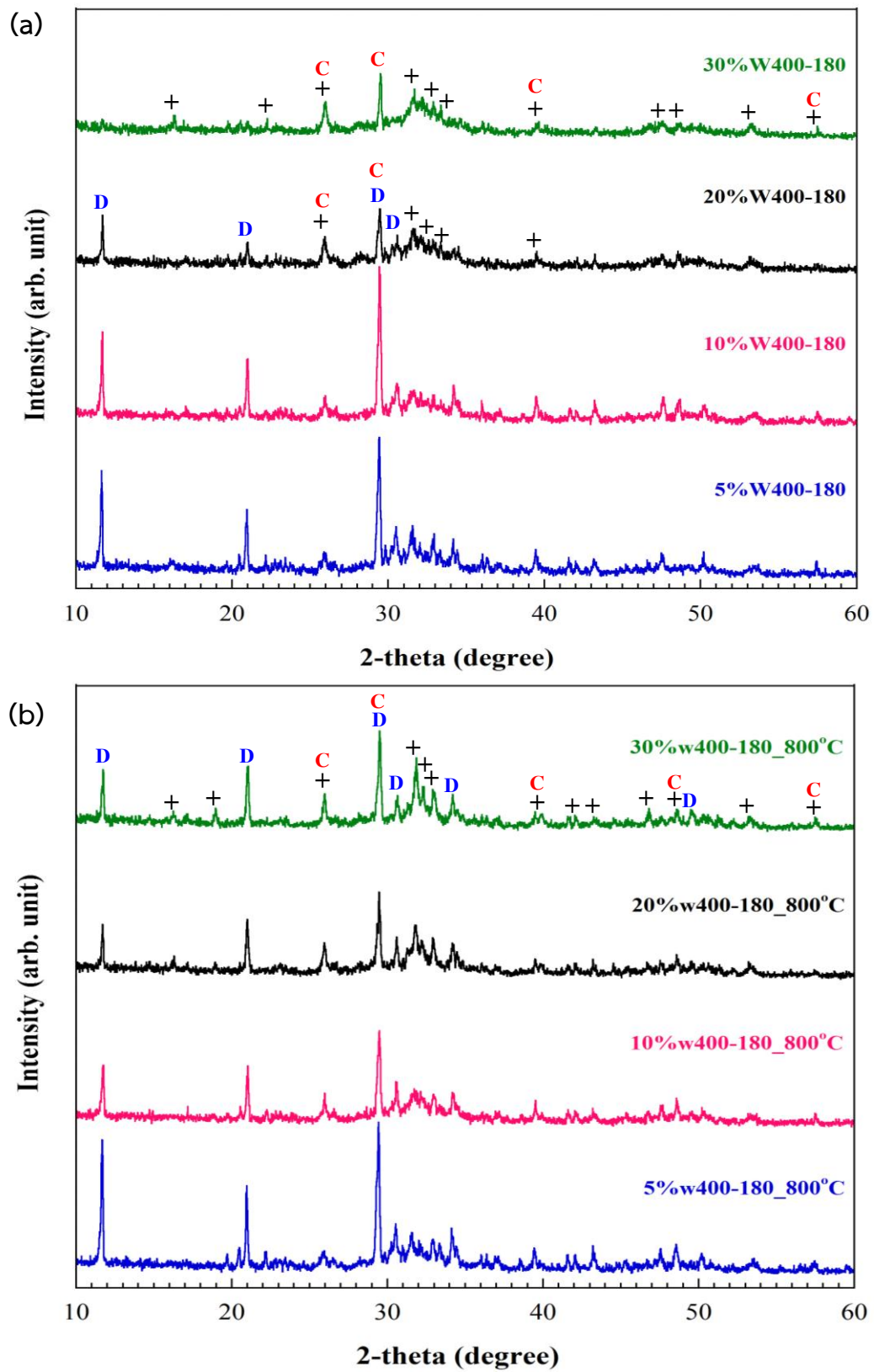
การลดลงของความแข็งแรงเชิงอัดเมื่อเพิ่มปริมาณ W400-180 และ W400-180_800°C เป็น 30 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก อาจจะมีสาเหตุมาจากความไม่สม่ำเสมอของซีเมนต์เพสต์ขณะที่กวนผสมผงซีเมนต์กับน้ำ เนื่องจากการเพิ่มปริมาณขึ้นของ W400-180 และ W400-180_800°C ซึ่งมีขนาดเล็กทำให้มีการดูดน้ำที่ใช้ผสมมาก การกวนผสมผงซีเมนต์กับน้ำจึงทำได้ยากขึ้น ซึ่งอาจนำมาซึ่งความไม่สม่ำเสมอของซีเมนต์เพสต์ ทำให้ความแข็งแรงของตัวอย่างที่ได้ลดลง เมื่อวิเคราะห์ค่าความแตกต่างของความแข็งแรงเชิงอัดระหว่างซีเมนต์กระดูกประเภทแคลเซียมฟอสเฟตที่เติม W400-180 และ W400-180_800°C โดยใช้การวิเคราะห์ทางสถิติแบบทางเดียวด้วย ANOVA (one-way ANOVA) ที่ระดับนัยสำคัญเท่ากับ 0.05 พบว่าความแข็งแรงเชิงอัดที่เติม W400-180 10 และ 30 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก มีค่ามากกว่าที่เติม W400-180_800°C ที่อัตราส่วนเดียวกันอย่างมีนัยสำคัญที่ 0.05

ตารางที่ 4. 6 เวลาในการก่อตัวและความแข็งแรงเชิงกดของแคลเซียมฟอสเฟตซีเมนต์เมื่อเติมอนุภาคไฮดรอกซีอะพาไทต์ ในปริมาณ 5-30 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก

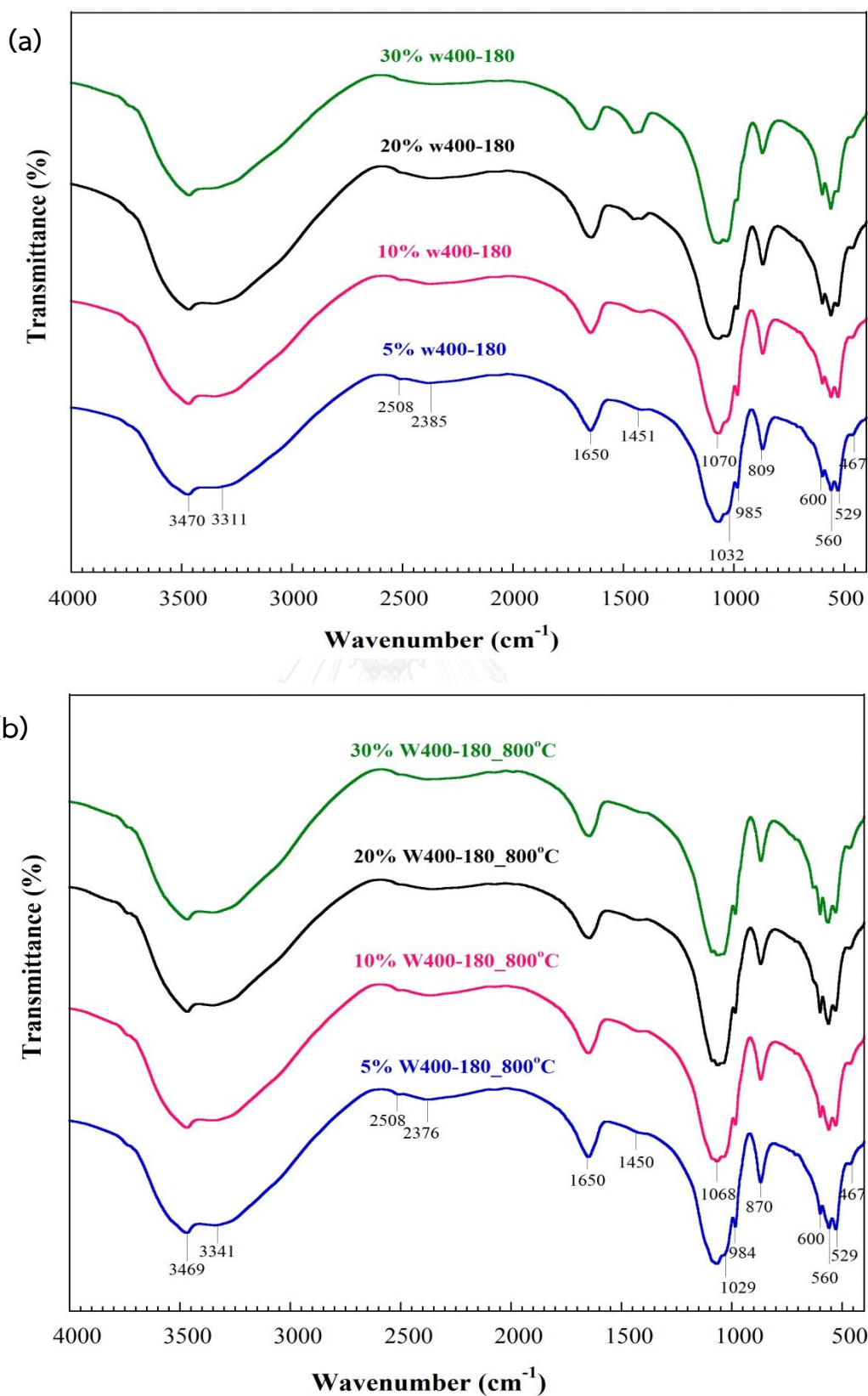
Seeding content (%)	Setting time (min)		Compressive strength (MPa)	
	W400_180	W400-180_800°C	W400-180	W400-180_800°C
0	5:00 ± 0:52	5:00 ± 0:52	2.36 ± 1.07	2.36 ± 1.07
5	6:30 ± 1:23	17:49 ± 3:34	2.49 ± 1.28	3.02 ± 0.70
10	5:22 ± 1:05	7:11 ± 1:32	5.15 ± 0.79	3.84 ± 0.52
20	4:02 ± 0:41	4:48 ± 0:25	6.97 ± 1.40	6.67 ± 0.96
30	2:49 ± 0:15	3:57 ± 0:21	4.89 ± 1.71	3.15 ± 0.64



รูปที่ 4. 37 เปรียบเทียบความแข็งแรงเชิงกดของแคลเซียมฟอสเฟตซีเมนต์หลังเติมไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่ได้จาก W400-180 และ W400-180_800°C ในปริมาณ 5-30 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก



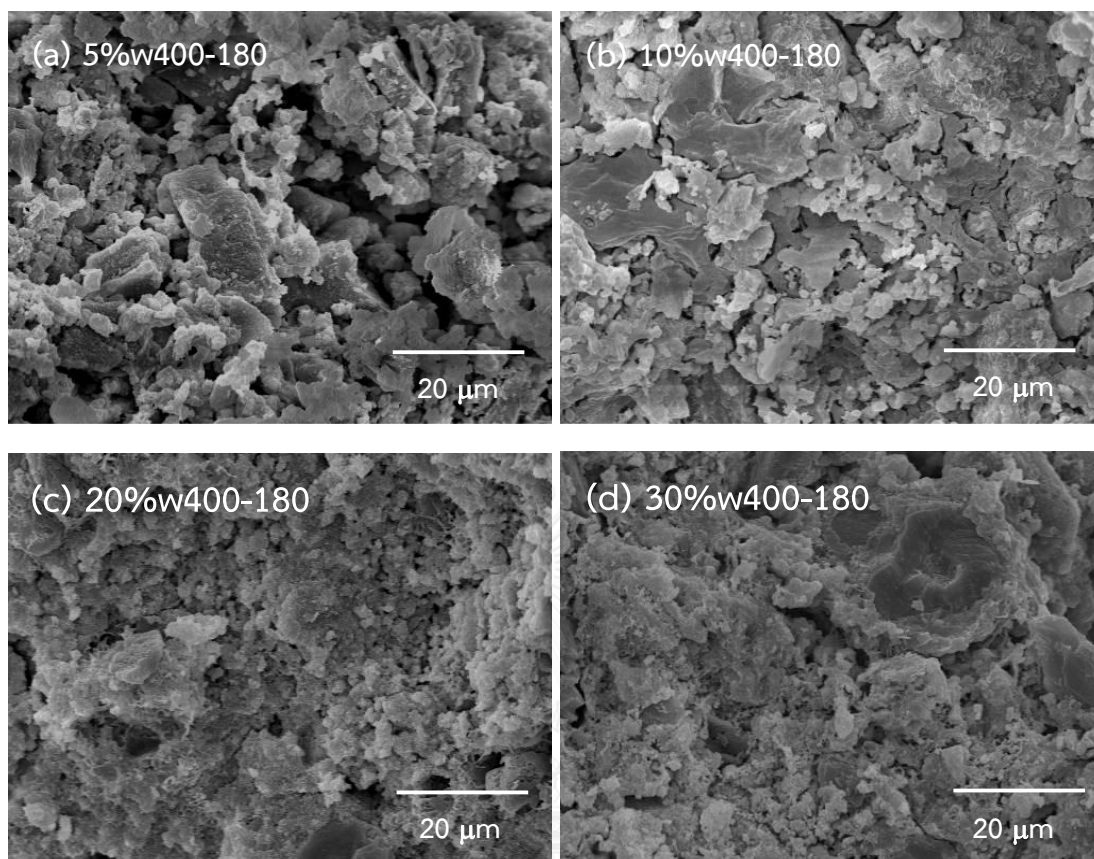
รูปที่ 4. 38 การวิเคราะห์เฟสโดย XRD ของแคลเซียมฟอสเฟตซีเมนต์หลังเติมไฮดรอกซีอะพาไทต์ได้จาก (a) W400-180 และ (b) W400-180_800°C ในปริมาณ 5-30 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก



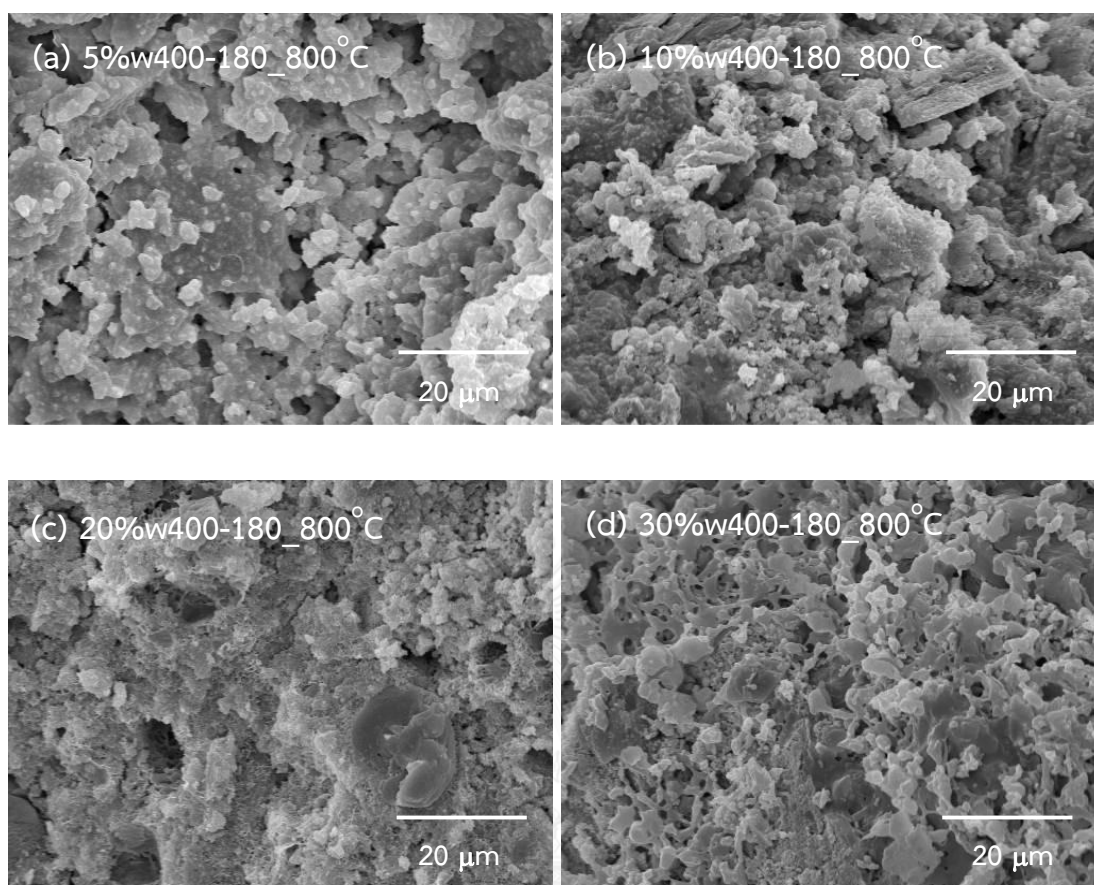
รูปที่ 4. 39 การเปลี่ยนแปลงหมู่ฟังก์ชันของแคลเซียมฟอสเฟตซีเมนต์หลังเติมไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่ได้จาก (a) W400-180 และ (b) W400-180_800°C ในปริมาณ 5-30 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก

รูปที่ 4.38 การเปลี่ยนแปลงเฟสของแคลเซียมฟอสเฟตซีเมนต์หลังเติมไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่ได้จาก W400-180 และ W400-180_800°C ตั้งแต่ 5-30 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก การเพิ่มปริมาณไฮดรอกซีอะพาไทต์ (W400-180) ในผงซีเมนต์ที่เกิดจากไดแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮเดรตกับแคลเซียมคาร์บอเนต จะทำให้พีค XRD ของสารตั้งต้นทั้งสองมีความสูงลดลงโดยเฉพาะไดแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮเดรต ที่จะลดน้อยลงจนไม่สามารถตรวจพบเมื่อใช้ W400-180 ในปริมาณ 30 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก พบเพียงพีคของแคลเซียมคาร์บอเนตที่เป็นสารตั้งต้นและไฮดรอกซีอะพาไทต์ก่อนเผาที่มีความเป็นผลึกต่ำ ในทางตรงกันข้ามในกรณีที่เติม W400-180_800°C เพิ่มขึ้นแม้จะทำให้ไฮดรอกซีอะพาไทต์เฟสเพิ่มขึ้น แต่พีคหลักยังคงเป็นไดแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮเดรตและแคลเซียมคาร์บอเนตซึ่งเป็นสารตั้งต้นในการเตรียมซีเมนต์นี้

โดยพีคของไดแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮเดรตและแคลเซียมคาร์บอเนตจะลดลงเพียงเล็กน้อย และสามารถตรวจพบในสเปกตรัมหลักเมื่อวิเคราะห์ด้วยเอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน แม้จะเพิ่มปริมาณเป็น 30 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ซึ่งเป็นปริมาณสูงสุดที่สามารถเตรียมได้ในการทดลองนี้แล้วก็ตาม (รูปที่ 4.39 (b)) เมื่อทำการวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงเฟสเมื่อเติม W400-180 และ W400-180_800°C ตั้งแต่ 5-30 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ด้วยฟลูอริเยร์ทรานส์ฟอร์ม อินฟราเรด สเปกโทรสโคปี พบว่าสเปกตรัมของ FT-IR หลังการก่อตัวตามรูปที่ 4.39 (a-b) จะมีลักษณะสอดคล้องกับเฟสที่พบใน XRD สเปกตรัม (รูปที่ 4.31)

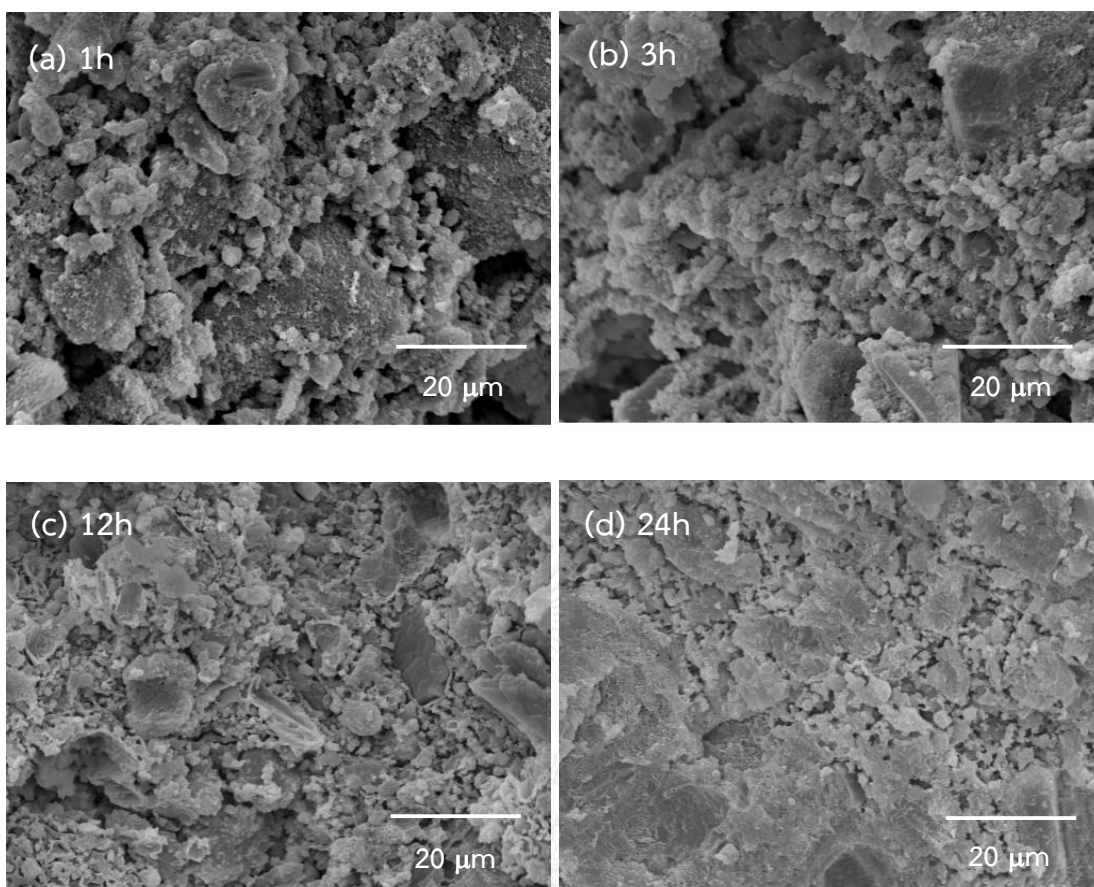


รูปที่ 4. 40 โครงสร้างจุลภาคของแคลเซียมฟอสเฟตซีเมนต์หลังเติมไฮดรอกซีอะพาไทต์ก่อนเผา (W400-180) ในปริมาณ 5-30 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก



รูปที่ 4. 41 โครงสร้างจุลภาคของแคลเซียมฟอสเฟตซีเมนต์หลังเติมไฮดรอกซีอะพาไทต์หลังเผา (W400-180_800°C) ในปริมาณ 5-30 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก

รูปที่ 4.40 และ 4.41 แสดงโครงสร้างจุลภาคของแคลเซียมฟอสเฟต ซีเมนต์หลังเติมไฮดรอกซีอะพาไทต์ก่อนเผา (W400-180) ในอัตราส่วนต่างๆ กัน จากรูปแสดงให้เห็นความไม่สม่ำเสมอของโครงสร้างจุลภาคที่เกิดจากการเกาะกลุ่มกันของผงซีเมนต์ เมื่อเพิ่มอัตราส่วนของไฮดรอกซีอะพาไทต์ก่อนเผาซึ่งมีลักษณะเป็นแผ่นและรูปเข็มขนาดเล็กจะแทรกเข้าแทรกอยู่ในเนื้อซีเมนต์ช่วยให้พื้นผิวของซีเมนต์มีลักษณะราบเรียบมากขึ้น ซึ่งเป็นส่วนสำคัญที่ช่วยให้ซีเมนต์ที่ได้มีค่าความแข็งแรงเพิ่มขึ้น เมื่อเพิ่มปริมาณไฮดรอกซีอะพาไทต์ก่อนเผาที่เติมลงในส่วนของผสมของซีเมนต์ ในขณะที่โครงสร้างจุลภาคของซีเมนต์หลังเติมไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่ผ่านการเผา 800 องศาเซลเซียส ก็จะพบอนุภาคขนาดเล็กกระจายอยู่ในเนื้อซีเมนต์และเมื่อเติมมากขึ้นจะพบว่า มีอนุภาคที่มีลักษณะรูปเข็มเล็กๆ กระจายอยู่ในเนื้อซีเมนต์ ซึ่งอาจจะมาจากการทำปฏิกิริยาของซีเมนต์ขณะที่เกิดการก่อตัว (ตามรูปที่ 4.42)



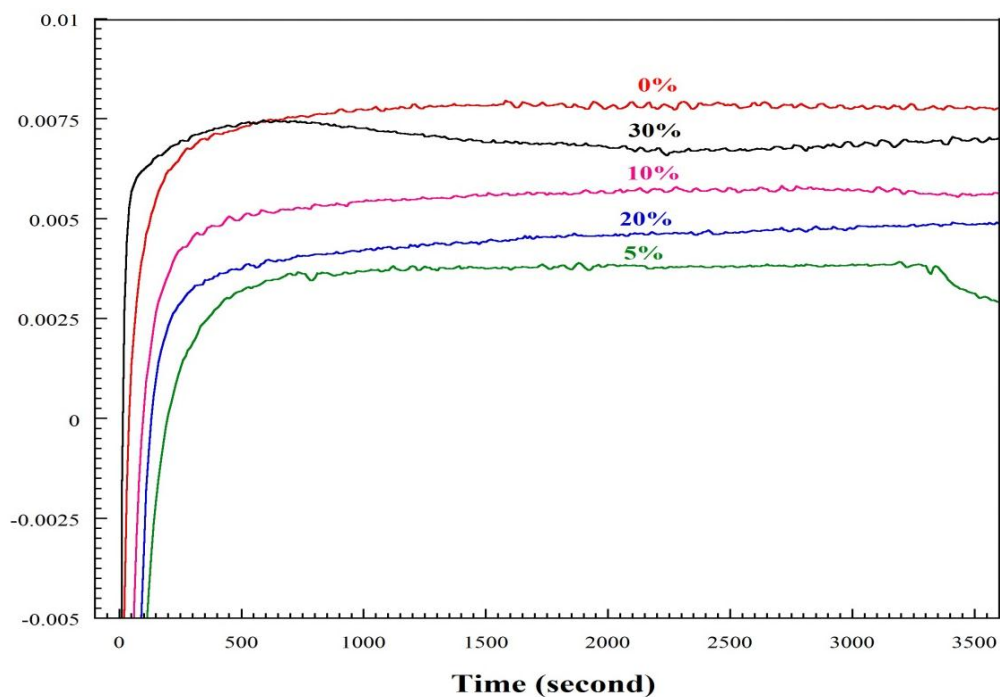
รูปที่ 4. 42 โครงสร้างจุลภาคของแคลเซียมฟอสเฟตซีเมนต์หลังเติมไฮดรอกซีอะพาไทต์ก่อนเผา (W400-180) 20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก หลังการก่อดัวที่เวลาต่างๆ กัน

CHULALONGKORN UNIVERSITY

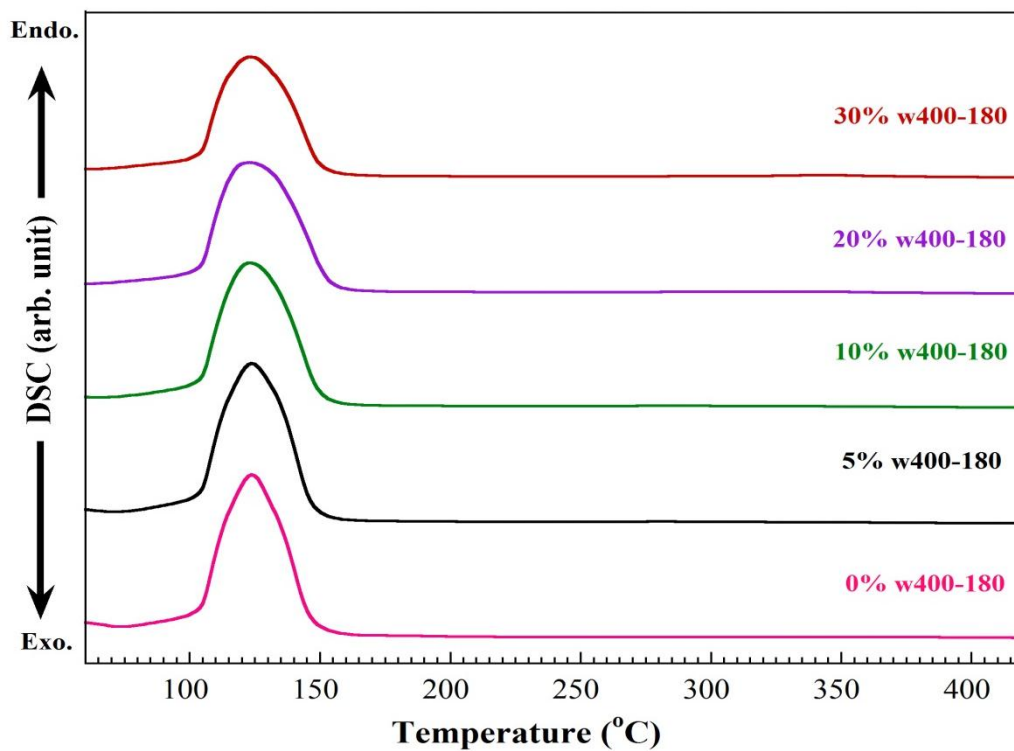
รูปที่ 4.42 แสดงการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างจุลภาคของแคลเซียมฟอสเฟตซีเมนต์หลังเติมไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่ได้จากการสังเคราะห์ (W400-180) 20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก หลังเกิดการก่อดัวที่เวลา 1 3 12 และ 24 ชั่วโมง พบว่าเมื่อเพิ่มเวลาในการแข็งตัวนานขึ้น จะพบอนุภาคขนาดเล็ก คล้ายเข็มกระจายหรือเกาะอยู่บนพื้นผิวของอนุภาคที่มีขนาดใหญ่มากขึ้น อนุภาคเล็กๆ คล้ายเข็มที่พบในซีเมนต์นี้แสดงให้เห็นว่าการเติมอนุภาคขนาดเล็กของไฮดรอกซีอะพาไทต์โดยเฉพาะอนุภาคที่มีความเป็นผลึกต่ำ ช่วยเพิ่มอัตราการละลายและการตกตะกอนในระหว่างการเตรียมซีเมนต์เพสต์ทำให้ปฏิกิริยาการก่อดัวและแข็งตัวของแคลเซียมฟอสเฟตซีเมนต์เกิดได้เร็วขึ้น โดยอนุภาคเล็กๆ คล้ายเข็มที่เกิดขึ้นจากการตกตะกอนหรือที่มาจาก การเติม W400-180 จะช่วยยึดติดหรือเชื่อมโยงอนุภาคในซีเมนต์เข้าด้วยกันทำให้ซีเมนต์เพสต์เกิดการก่อดัวและแข็งตัวเป็นซีเมนต์

การแข็งตัวของซีเมนต์ทั่วไปรวมทั้ง ซีเมนต์กระดูกประเภทแคลเซียมฟอสเฟตเกิดจากการทำปฏิกิริยาไฮเดรชันของผงซีเมนต์กับของเหลว ซึ่งในระหว่างการเกิดปฏิกิริยาจะมีการคายความร้อนออกมา จึงจำเป็นอย่างยิ่งในการศึกษาการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิของซีเมนต์ในขณะที่เกิดการก่อตัว ซึ่งในครั้งนี้ผู้วิจัยได้นำตัวอย่างหลังกวนผสมผงซีเมนต์กับน้ำไปศึกษาการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิขณะเกิดปฏิกิริยาด้วยเครื่องดิฟเฟอเรนเชียล สแกนนิ่ง แคลอริมิเตอร์ เมื่อให้อุณหภูมิคงที่ที่ 37 องศาเซลเซียส ดังที่ได้แสดงไว้ในรูปที่ 4.43 กราฟ DSC ของแคลเซียมฟอสเฟตซีเมนต์หลังเติมไฮดรอกซีอะพาไทต์ก่อนเผา (W400-180) ในอัตราส่วนต่างๆ กัน ที่อุณหภูมิ 37 องศาเซลเซียส จากรูปแสดงให้เห็นว่าการก่อตัวของแคลเซียมฟอสเฟตซีเมนต์ทั้งก่อนและหลังเติมอนุภาคของไฮดรอกซีอะพาไทต์ในปริมาณต่างๆ กัน มีการปล่อยพลังงานความร้อนจากปฏิกิริยาน้อยมาก ไม่สามารถตรวจวัดได้ด้วยเทคนิคที่ใช้ไอโซเทอมนี (isotherm)

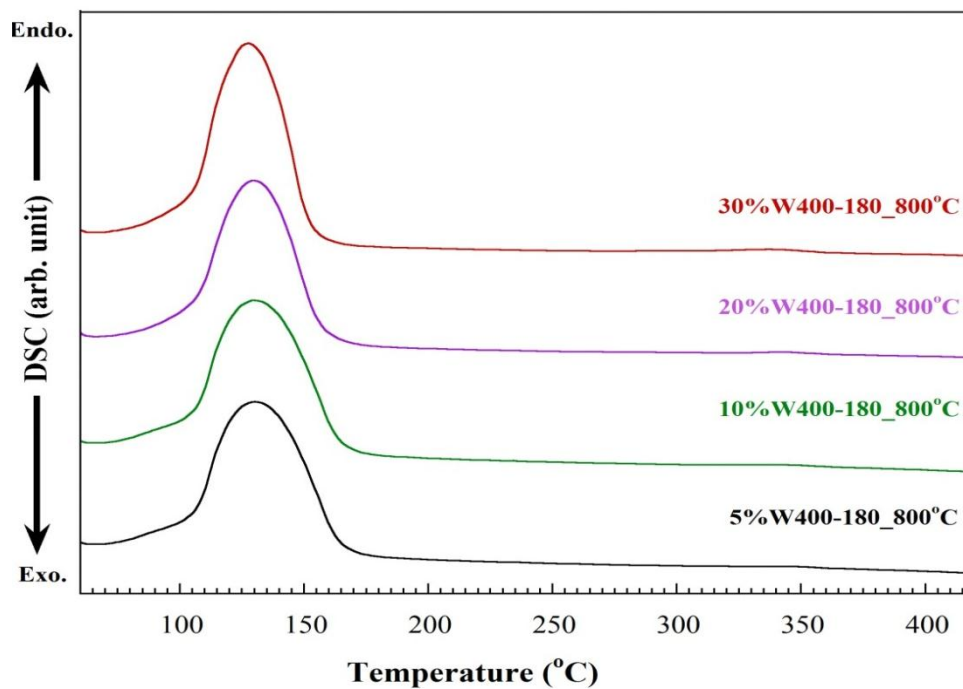
รูปที่ 4.44 แสดงกราฟ DSC ของแคลเซียมฟอสเฟตซีเมนต์หลังเติมไฮดรอกซีอะพาไทต์ก่อนเผา (W400-180) ในอัตราส่วนต่างๆ กัน ตั้งแต่ 0 ถึง 30 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก หลังการก่อตัว 24 ชั่วโมง กราฟ DSC ที่ได้แสดงพีคการดูดกลืนพลังงาน (endothermic peak) ที่อุณหภูมิประมาณ 125 องศาเซลเซียส เมื่อเพิ่ม W400-180 มากขึ้น พบว่าไม่มีการเปลี่ยนแปลงตำแหน่งสูงสุดของพีคการดูดกลืนพลังงาน มีเพียงลักษณะของพีคที่เปลี่ยนไปคือพีคจะมีฐานกว้างและความสูงลดลงเมื่อเติม W400-180 มากขึ้น เช่นเดียวกับการเติม W400-180_800°C ในรูปที่ 4.45 แสดงกราฟ DSC ของแคลเซียมฟอสเฟต ซีเมนต์หลังเติมไฮดรอกซีอะพาไทต์หลังเผาที่ 800 องศาเซลเซียส (W400-180_800°C) ในอัตราส่วนต่างๆ กัน ตั้งแต่ 0 ถึง 30 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก หลังการก่อตัว 24 ชั่วโมง กราฟ DSC แสดงพีคการดูดกลืนพลังงานที่ตำแหน่งอุณหภูมิประมาณ 130 องศาเซลเซียสและไม่มีการเปลี่ยนแปลงตำแหน่งพีคการดูดกลืนพลังงานเมื่อเพิ่มปริมาณ W400-180_800°C มากขึ้น เมื่อเปรียบเทียบผลการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนของซีเมนต์ที่เติม W400-180 และ W400-180_800°C จากกราฟ DSC ที่ได้พบว่าพีคการดูดกลืนพลังงานที่เติม W400-180_800°C มีอุณหภูมิสูงกว่าที่เติม W400-180 ในอัตราส่วนเท่ากัน



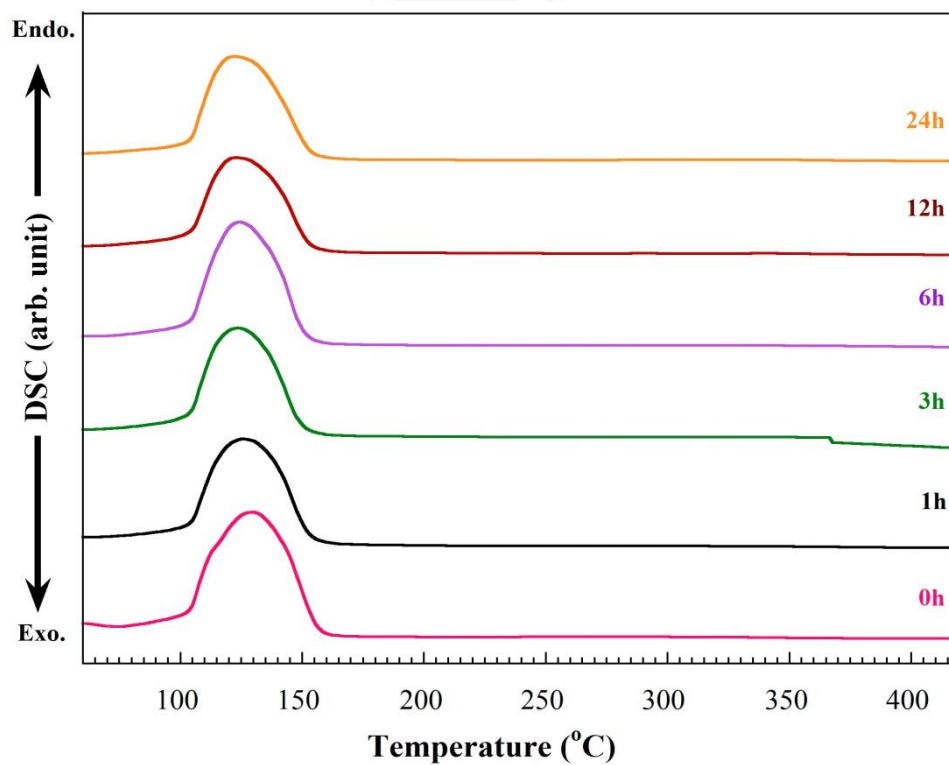
รูปที่ 4. 43 กราฟ DSC ของแคลเซียมฟอสเฟตซีเมนต์หลังเติมไฮดรอกซีอะพาไทต์ก่อนเผา (W400-180) ในอัตราส่วนต่างๆ กันที่อุณหภูมิ 37 องศาเซลเซียส



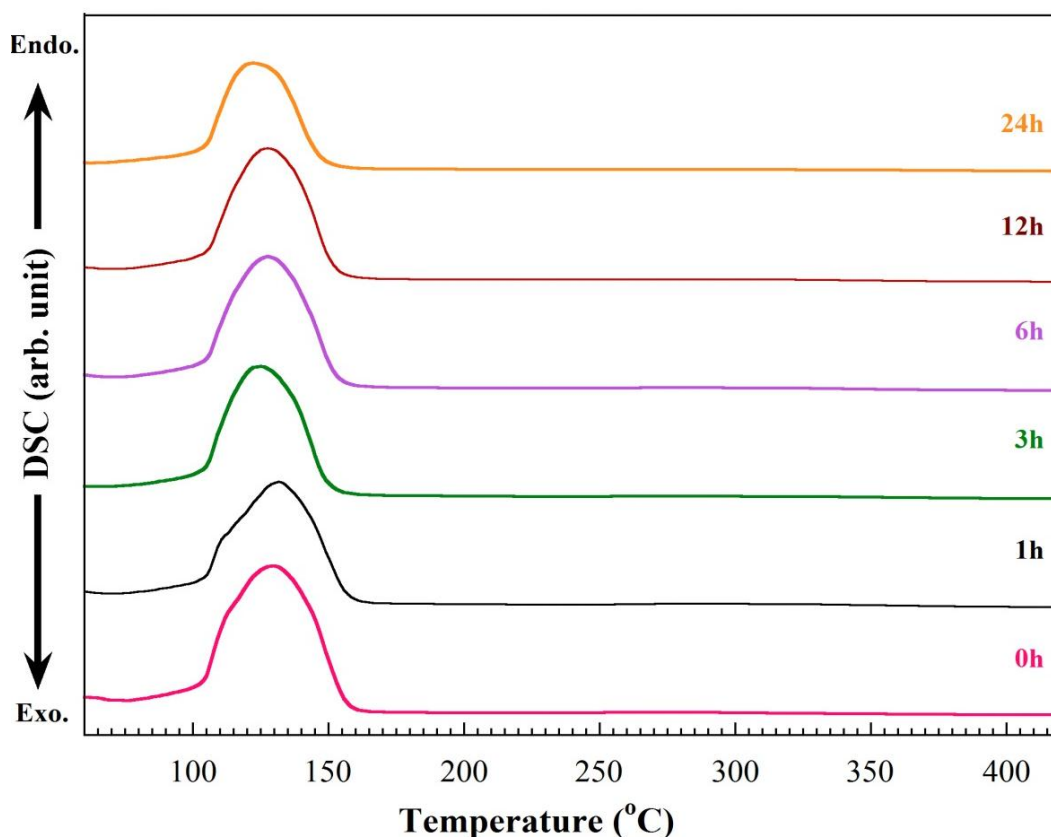
รูปที่ 4. 44 กราฟ DSC ของแคลเซียมฟอสเฟตซีเมนต์หลังเติมไฮดรอกซีอะพาไทต์ก่อนเผา (W400-180) ในอัตราส่วนต่างๆ กัน หลังการก่อตัว 24 ชั่วโมง



รูปที่ 4. 45 กราฟ DSC ของแคลเซียมฟอสเฟตซีเมนต์หลังเติมไฮดรอกซีอะพาไทต์หลังเผา (W400-180_800°C) ในอัตราส่วนต่างๆ กัน หลังการก่อตัว 24 ชั่วโมง



รูปที่ 4.46 กราฟ DSC ของแคลเซียมฟอสเฟตซีเมนต์หลังเติมไฮดรอกซีอะพาไทต์ก่อนเผา (20%W400-180) 20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ที่เวลาต่างๆ



รูปที่ 4.47 กราฟ DSC ของแคลเซียมฟอสเฟตซีเมนต์หลังเติมไฮดรอกซีอะพาไทต์หลังเผา (20%W400-180_800°C) 20 เปอร์เซนต์โดยน้ำหนัก ที่เวลาต่างๆ

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

รูปที่ 4.46 แสดงกราฟ DSC ของแคลเซียมฟอสเฟตซีเมนต์หลังเติมไฮดรอกซีอะพาไทต์ก่อนเผา (20%W400-180) 20 เปอร์เซนต์โดยน้ำหนัก ที่เวลาต่างๆ กัน ตั้งแต่ 0 ถึง 24 ชั่วโมง กราฟ DSC ที่ได้จากการทดสอบซีเมนต์หลังเตรียมทันที (0 h) จะแสดงพีคการดูดกลืนพลังงาน ที่อุณหภูมิประมาณ 130 องศาเซลเซียส เมื่อเพิ่มเวลาในการบ่มกราฟ DSC ที่ได้จะยังมีตำแหน่งพีคการดูดกลืนประมาณ 130 องศาเซลเซียส และมีแนวโน้มที่จะลดลงเล็กน้อย จาก 130 องศาเซลเซียสเมื่อเริ่มต้นเป็น 125 องศาเซลเซียส ที่ 24 ชั่วโมง นอกจากตำแหน่งพีคที่เปลี่ยนไป สิ่งที่ได้เห็นได้ชัดเจนเมื่อเวลาเพิ่มขึ้นคือการเปลี่ยนแปลงลักษณะของกราฟที่มีความสูงลดลง (พื้นที่ใต้กราฟการดูดพลังงานลดลง) เมื่อทำการทดลองเช่นเดียวกันแต่เปลี่ยนสารเติมแต่งเป็นไฮดรอกซีอะพาไทต์หลังเผาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส (20%W400-180_800°C) 20 เปอร์เซนต์โดยน้ำหนัก พบว่ากราฟ DSC ที่ได้มีลักษณะเช่นเดียวกับที่เติมไฮดรอกซีอะพาไทต์ก่อนเผา 20 เปอร์เซนต์โดยน้ำหนัก ตามที่แสดงไว้ในรูปที่ 4.47 การลดลงของพื้นที่ใต้กราฟเมื่อเพิ่มเวลามากขึ้นแสดงให้เห็นว่าเมื่อเวลาเพิ่มขึ้นน้ำถูกดึงเข้าไปทำปฏิกิริยาไฮเดรชันมากขึ้นทำให้ปริมาณน้ำในซีเมนต์ลดน้อยลง

บทที่ 5

สรุปผลและข้อเสนอแนะ

5.1 การวิเคราะห์สารตั้งต้น

จากการวิเคราะห์สารตั้งต้นที่ใช้ในการทดลองนี้ทั้งส่วนที่เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์แคลเซียมฟอสเฟตสำหรับใช้เป็นสารเติมแต่ง และผสมเป็นผงซีเมนต์ด้วยเทคนิคต่างๆ พบว่าสารตั้งต้นที่ใช้ในการทดลองนี้ ประกอบด้วยไดแคลเซียมฟอสเฟต ไดไฮเดรตที่มีเฟสผสมระหว่างไดแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮเดรตเฟส ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, DCPD) หรือบรูไซต์และไดแคลเซียมฟอสเฟตแอนไฮดรัส ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, DCPA) ในอัตราส่วนเฟสเท่ากับ 97:3 โดยมีขนาดอนุภาคเฉลี่ย (d0.5) เท่ากับ 11 ไมโครเมตร ในขณะที่แคลเซียมคาร์บอเนตที่ใช้มีพิคที่สอดคล้องกับแคลเซียมคาร์บอเนตที่มีความเป็นผลึกสูง อนุภาคเฉลี่ย (d0.5) เท่ากับ 13 ไมโครเมตร อนุภาคจากสารตั้งต้นทั้งสองมีขนาดอนุภาคและการกระจายขนาดอนุภาคไม่แตกต่างกันมากนัก

5.2 การสังเคราะห์อนุภาคของไฮดรอกซีอะพาไทต์

จากการทดลองสังเคราะห์อนุภาคของไฮดรอกซีอะพาไทต์ด้วยกระบวนการเมคานอเคมีคอล โดยใช้สารตั้งต้นเป็นไดแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮเดรตผสมกับแคลเซียมคาร์บอเนต ที่มีอัตราส่วนของแคลเซียมต่อฟอสฟอรัสเท่ากับ 1.67 ($\text{Ca/P}=1.67$) ทำปฏิกิริยาเมคานอเคมีคอลในตุ๊กกลางที่แตกต่างกัน 2 ชนิดคือ ในตุ๊กกลางที่เป็นน้ำและเอทานอล เมื่อใช้ความเร็วรอบ 200 400 และ 600 รอบต่อนาที โดยที่ในแต่ละความเร็วรอบจะกำหนดเวลาที่ใช้ในการบดนาน 15-180 นาที ซึ่งจากการทดลองนี้แสดงให้เห็นว่าการใช้ เอทานอลเป็นตุ๊กกลางไม่ก่อให้เกิดการทำปฏิกิริยาเมคานอเคมีคอล เมื่อใช้ความเร็วรอบ 200-600 รอบต่อนาที และใช้เวลาในการบดระหว่าง 15-180 นาที การเพิ่มความเร็วรอบหรือเวลาในการบดมีผลต่อการลดลงของขนาดและผลึกของอนุภาคเท่านั้น ซึ่งตรงข้ามกับการใช้ตุ๊กกลางที่เป็นน้ำ เมื่อเปลี่ยนแปลงปัจจัยในการบดทั้งความเร็วรอบและเวลาที่ใช้ในการบดนอกจากส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงขนาดแล้วยังก่อให้เกิดการเปลี่ยนเฟสจากไดแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮเดรตและแคลเซียมคาร์บอเนต ไปเป็นไฮดรอกซีอะพาไทต์เฟส ที่มีลักษณะความเป็นผลึกต่ำ มีขนาดผลึกประมาณ 50 นาโนเมตร เมื่อทำการบดที่ความเร็ว 200 รอบต่อนาที เป็นเวลานาน 180 นาที ความเร็ว 400 รอบต่อนาที ใช้เวลาดบมากกว่า 60 นาที และที่ความเร็ว 400 รอบต่อนาที เป็น

เวลานาน 30 นาที ไฮดรอกซีอะพาไทต์เฟสที่ได้จากการทดลองนี้จะมีลักษณะเป็นแผ่นขนาดเล็กเกาะกลุ่มกันกับอนุภาคทรงกลมขนาดเล็ก

5.3 แคลเซียมฟอสเฟตซีเมนต์ จากไดแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮเดรตกับแคลเซียมคาร์บอเนต

จากการทดลองเพื่อหาอัตราส่วนของผงซีเมนต์ต่อของเหลว (P/L ratio) สารเติมแต่งสำหรับกระตุ้นให้เกิดการก่อตัวจากกรด-ด่าง 4 ชนิดคือ ไฮโดรคลอริก ฟอสฟอริก โซเดียมไฮดรอกไซด์และไดโซเดียมไฮโดรเจนฟอสเฟต พบว่าอัตราส่วนของผงซีเมนต์ต่อของเหลว ที่เหมาะสมและใช้ในการเตรียมซีเมนต์นี้เท่ากับ 2:1 และผลจากการเติมกรด-ด่าง ทั้ง 4 ชนิดในผงซีเมนต์ที่มีความเข้มข้นต่างๆ กันพบว่า การเติมกรดทั้งไฮโดรคลอริกและฟอสฟอริก มีผลต่อเวลาในการก่อตัวของไดแคลเซียมฟอสเฟต ไดไฮเดรตกับแคลเซียมคาร์บอเนต น้อยมากแทบจะไม่ช่วยทำให้เกิดการก่อตัวเลย แม้ว่าการเติมกรดไฮโดรคลอริกจะทำให้เกิดการตกตะกอนเป็นสารประกอบคลอราพาไทต์ ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$) เมื่อเปลี่ยนเป็นสารละลายของด่างที่ได้จาก โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) และไดโซเดียมไฮโดรเจนฟอสเฟต (Na_2HPO_4) พบว่าการเติมด่างทั้งสองมีผลต่อการเปลี่ยนแปลงเวลาในการก่อตัวของไดแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮเดรตกับแคลเซียมคาร์บอเนต โดยการเติมโซเดียมไฮดรอกไซด์ จะช่วยให้เวลาที่ใช้ในการก่อตัวลดลงเมื่อเพิ่มความเข้มข้นโดยเวลาที่ใช้ในการก่อตัวสั้นที่สุดคือ 98 ± 6 นาที เมื่อความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์เท่ากับ 3.0 โมลต่อลิตร อย่างไรก็ตามเมื่อเพิ่มความเข้มข้นมากขึ้นเป็น 5.0 โมลต่อลิตร กลับทำให้เวลาในการก่อตัวเพิ่มขึ้น เป็น 422 ± 11 นาที การเติมโซเดียมไฮดรอกไซด์ นอกจากจะมีผลต่อการเปลี่ยนแปลงเวลาในการก่อตัวแล้ว การเพิ่มปริมาณของโซเดียมไฮดรอกไซด์ จะทำให้ไดแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮเดรตเกิดการละลายและตกตะกอนเป็นเฟสใหม่ที่มีลักษณะเป็นรูปเข็มเกาะอยู่บนอนุภาคของแคลเซียมคาร์บอเนต อนุภาคที่เกิดขึ้นใหม่นี้มีลักษณะใกล้เคียงกับเฟสของไฮดรอกซีอะพาไทต์ ที่มีความเป็นผลึกต่ำ ในขณะที่การเพิ่มความเข้มข้นหรือปริมาณไดโซเดียมไฮโดรเจนฟอสเฟต (Na_2HPO_4) จะทำให้เวลาที่ใช้ในการก่อตัวลดลง โดยที่ไม่มีการเปลี่ยนแปลงเฟส เวลาในการก่อตัวที่เร็วสุดเท่ากับ 7 ± 0.5 นาที เมื่อใช้ความเข้มข้นเท่ากับ 3.0 โมลต่อลิตร แม้ว่าการเติมโซเดียมไฮดรอกไซด์จะช่วยทำให้ได้เฟสที่มีลักษณะใกล้เคียงกับไฮดรอกซีอะพาไทต์เฟสแต่เวลาที่ใช้ในการก่อตัวค่อนข้างนาน ในขณะที่ซีเมนต์เบสที่ได้จากการเติมไดโซเดียมไฮโดรเจนฟอสเฟต แม้จะยังไม่เห็นการเปลี่ยนเฟสในขั้นตอนนี้ แต่เวลาที่ใช้ในการก่อตัวนี้อยู่ในระดับที่สามารถยอมรับได้ สำหรับการนำไปใช้เป็นซีเมนต์กระดูก ที่มีค่าอยู่ระหว่าง 3-15 นาที ดังนั้นการเลือกใช้ไดโซเดียมไฮโดรเจนฟอสเฟตเป็นสารเติมแต่งสำหรับช่วยในการก่อตัวของแคลเซียมฟอสเฟตซีเมนต์

5.4 ผลของการเติมอนุภาคของไฮดรอกซีอะพาไทต์ต่อสมบัติของซีเมนต์กระดูกประเภทแคลเซียมฟอสเฟต

เมื่อเปรียบเทียบกับอนุภาค W400-180 ที่ได้ก่อนและหลังการเผาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส นาน 4 ชั่วโมง (W400-180_800°C) พบว่าอนุภาคหลังเผาจะมีอนุภาคที่มีลักษณะเป็นทรงกลมขนาดเล็กเกาะกลุ่มกัน ขนาดอนุภาคอยู่ระหว่าง 50-300 นาโนเมตร ในขณะที่ขนาดผลึกมีค่าประมาณ 443 นาโนเมตร การทดลองจะทำการเติมสารเติมแต่งทั้งสองในอัตราส่วนตั้งแต่ 5-30 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ลงในซีเมนต์ ซึ่งได้จากการผสมผงซีเมนต์ (ไดแคลเซียมฟอสเฟตและแคลเซียมคาร์บอเนต) ในน้ำ กำหนดให้อัตราส่วนของผงซีเมนต์ต่อของเหลวเท่ากับ 2 ต่อ 1 จากการพบว่า การเพิ่มปริมาณของสารเติมแต่งทั้งสองมีแนวโน้มที่จะทำให้เวลาในการก่อตัวลดลง เมื่อเปรียบเทียบเวลาในการก่อตัวที่อัตราส่วนเดียวกันพบว่าการใช้ W400-180 จะใช้เวลาในการก่อตัวน้อยกว่าที่ใช้ W400-180_800°C โดยเวลาในการก่อตัวสั้นที่สุดที่พบเมื่อเติม W400-180 เท่ากับ 2.49 ± 0.15 นาที และ 3.57 ± 0.21 นาที ซึ่งผลการก่อตัวที่ได้สอดคล้องกับความแข็งแรงเชิงอัดที่มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณสารเติมแต่งทั้งสองเช่นกัน

5.5 ข้อเสนอแนะ

จากการทดลองที่ผ่านมาทั้งสามหัวข้อวิจัยพบว่า การเติมอนุภาคของไฮดรอกซีอะพาไทต์ช่วยให้เวลาในการก่อตัวลดลงจนอยู่ในช่วงที่สามารถนำไปใช้งานได้แต่ความแข็งแรงเชิงกดที่วัดได้ (ประมาณ 7 เมกะปาสคาล) ยังน้อยมากเมื่อเทียบกับกระดูกเนื้อแน่นทำให้การใช้งานจำกัดเฉพาะการใช้งานในกระดูกเนื้อโปร่ง ควรมีการปรับปรุงความแข็งแรงเชิงกดให้มากขึ้นในขณะที่เวลาในการก่อตัวยังอยู่ในระยะเวลาที่เหมาะสม เพื่อสามารถนำซีเมนต์นี้ไปใช้งานในตำแหน่งอื่นของร่างกายมนุษย์

รายการอ้างอิง

1. Sadat-Shojai, M., Mohammad-Taghi, K., Dinpanath-Khoshdargi, E., Ahmad, J., Synthesis methods for nanosized hydroxyapatite with diverse structures. *Acta biomaterialia*, 2013. **9**(8): p. 7591-7621.
2. รังสิมา ชลคุป, วีรศักดิ์ สมितिพงษ์, กล้าณรงค์ ศรีรอด, สดุษิวภาพรักษ์โรด. วัสดุชีวภาพทางการแพทย์. 2552.
3. A. Ravaglioli and A. Krajewski, *Bioceramics materials, properties, applications*. 1992, New York: Chapman and Hall.
4. Tung, M.S., Calcium phosphates: structure, composition, solubility, and stability, in *Calcium phosphates in biological and industrial systems*. 1998, Springer. p. 1-19.
5. J.B.Park and R.S.Lakes, *Biomaterials: an introduction*. 1992, Plenum Press: New York.
6. Dorozhkin, S.V., Calcium orthophosphates. *Journal of materials science*, 2007. **42**(4): p. 1061-1095.
7. Bose, S. and S. Tarafder, Calcium phosphate ceramic systems in growth factor and drug delivery for bone tissue engineering: a review. *Acta biomaterialia*, 2012. **8**(4): p. 1401-1421.
8. Boanini, E., M. Gazzano, and A. Bigi, Ionic substitutions in calcium phosphates synthesized at low temperature. *Acta Biomaterialia*, 2010. **6**(6): p. 1882-1894.
9. Fabbri, M., G. Celotti, and A. Ravaglioli, Hydroxyapatite-based porous aggregates: physico-chemical nature, structure, texture and architecture. *Biomaterials*, 1995. **16**(3): p. 225-228.
10. Takaoka, T., Okumura, M., Ohgushi, H., Inoue, K., Takakura, Y., Tamai, S, Histological and biochemical evaluation of osteogenic response in porous hydroxyapatite coated alumina ceramics. *Biomaterials*, 1996. **17**(15): p. 1499-1505.
11. Narayanan, R., S. Dutta, and S. Seshadri, Hydroxy apatite coatings on Ti-6Al-4V from seashell. *Surface and Coatings Technology*, 2006. **200**(16): p. 4720-4730.

12. <http://www.activephysioclinic.com/Injuries-Conditions/Hip/Surgery/Artificial-Joint-replacement-of-the-Hip/a~329/article.html>.
13. Dorozhkin, S.V., Calcium orthophosphate cements and concretes. *Materials*, 2009. **2**(1): p. 221-291.
14. สารานุกรมไทยสำหรับเยาวชน, in อุตสาหกรรม: ซีเมนต์และคอนกรีต. 2556-2557.
15. <http://www.en.wikipedia.org/wiki/Cement>. 2014.
16. ปริญญา จินดาประเสริฐ and ช. จาตุรพิทักษ์กุล, ปูนซีเมนต์ ปอซโซลานและคอนกรีต. Vol. 6. 2553, กรุงเทพฯ: สมาคมคอนกรีตแห่งประเทศไทย.
17. Boner, V., Philipp, K., Mendel, T., Gisepp, A., Temperature evaluation during PMMA screw augmentation in osteoporotic bone—an in vitro study about the risk of thermal necrosis in human femoral heads. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, 2009. **90**(2): p. 842-848.
18. Sih, G., G. Connelly, and A. Berman, The effect of thickness and pressure on the curing of PMMA bone cement for the total hip joint replacement. *Journal of biomechanics*, 1980. **13**(4): p. 347-352.
19. Liptakova, T., H. Lelovics, and L. NEČAS, Variations of temperature of acrylic bone cements prepared by hand and vacuum mixing during their polymerization. *Acta of Bioengineering and Biomechanics*, 2009. **11**(3): p. 47-51.
20. Deb, S. and B. Vazquez, The effect of cross-linking agents on acrylic bone cements containing radiopacifiers. *Biomaterials*, 2001. **22**(15): p. 2177-2181.
21. Goto, K., et al., Bioactive bone cements containing nano-sized titania particles for use as bone substitutes. *Biomaterials*, 2005. **26**(33): p. 6496-6505.
22. Doadrio, J., et al., Calcium sulphate-based cements containing cephalixin. *Biomaterials*, 2004. **25**(13): p. 2629-2635.
23. Huan, Z. and J. Chang, Self-setting properties and in vitro bioactivity of calcium sulfate hemihydrate–tricalcium silicate composite bone cements. *Acta biomaterialia*, 2007. **3**(6): p. 952-960.
24. Liao, X., Zhu, H., Huang, Z., Yao, Y., Chen, X., In vitro bioactivity and cytocompatibility of tricalcium silicate. *Bulletin of Materials Science*, 2011. **34**(5): p. 1151-1155.

25. Zhao, W., Chang, J., Zhai, W., Wang, Z., In vitro bioactivity of novel tricalcium silicate ceramics. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 2007. **18**(5): p. 917-923.
26. Zhao, W., Chang, J., Zhai, W., Wang, Z., The self-setting properties and in vitro bioactivity of tricalcium silicate. *Biomaterials*, 2005. **26**(31): p. 6113-6121.
27. Huan, Z. and J. Chang, Calcium–phosphate–silicate composite bone cement: self-setting properties and in vitro bioactivity. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 2009. **20**(4): p. 833-841.
28. Hench, L.L., Bioceramics: from concept to clinic. *Journal of the American Ceramic Society*, 1991. **74**(7): p. 1487-1510.
29. Han, B., et al., β -TCP/MCPM-based premixed calcium phosphate cements. *Acta biomaterialia*, 2009. **5**(8): p. 3165-3177.
30. Bohner, M., Calcium orthophosphates in medicine: from ceramics to calcium phosphate cements. *Injury*, 2000. **31**: p. D37-D47.
31. Brown, W.E. and L.C. Chow, Dental restorative cement pastes. 1990, Google Patents.
32. Kalita, S.J., A. Bhardwaj, and H.A. Bhatt, Nanocrystalline calcium phosphate ceramics in biomedical engineering. *Materials Science and Engineering: C*, 2007. **27**(3): p. 441-449.
33. Chen, S.-Y., Ou, S.-F., Teng, N.-C., Kung, C.-M., Tsai, H.-L., Chu, K.-T., Ou, K.-L., Phase transformation on bone cement: Monocalcium phosphate monohydrate into calcium-deficient hydroxyapatite during setting. *Ceramics International*, 2013. **39**(3): p. 2451-2455.
34. Miyamoto, Y., Ishikawa, K., Fukao, H., Sawada, M., Nagayama, M., Kon, M., Asaoka, K., In vivo setting behaviour of fast-setting calcium phosphate cement. *Biomaterials*, 1995. **16**(11): p. 855-860.
35. Gbureck, U., Grolms, O., Barralet, J.E., Grover, L.M., Thull, R., Mechanical activation and cement formation of β -tricalcium phosphate. *Biomaterials*, 2003. **24**(23): p. 4123-4131.

36. Liu, C., Gai, W., Pan, S., Liu, Z., The exothermal behavior in the hydration process of calcium phosphate cement. *Biomaterials*, 2003. **24**(18): p. 2995-3003.
37. Ginebra, M., F. Driessens, and J. Planell, Effect of the particle size on the micro and nanostructural features of a calcium phosphate cement: a kinetic analysis. *Biomaterials*, 2004. **25**(17): p. 3453-3462.
38. Liu, C., Shao, H., Chen, F., Zheng, H., Effects of the granularity of raw materials on the hydration and hardening process of calcium phosphate cement. *Biomaterials*, 2003. **24**(23): p. 4103-4113.
39. Boudeville, P., Serraj, S., Leloup, J.-M., Pauvert, B., Terol, A., Physical properties and self-setting mechanism of calcium phosphate cements from calcium bis-dihydrogenophosphate monohydrate and calcium oxide. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 1999. **10**(2): p. 99-109.
40. Doi, Y., Shimizu, Y. Moriwaki, Y., Ağa, M., Iwanaga, H., Shibutani, T., Yamamoto, K., Iwayama, Y., Development of a new calcium phosphate cement that contains sodium calcium phosphate. *Biomaterials*, 2001. **22**(8): p. 847-854.
41. Rabiee, S., F. Moztarzadeh, and M. Solati-Hashjin, Synthesis and characterization of hydroxyapatite cement. *Journal of Molecular Structure*, 2010. **969**(1): p. 172-175.
42. Yang, Q., T. Troczynski, and D.-M. Liu, Influence of apatite seeds on the synthesis of calcium phosphate cement. *Biomaterials*, 2002. **23**(13): p. 2751-2760.
43. Van den Vreken, N.M., Pieters, I. Y., Declercq, H. A., Cornelissen, M. j., Verbeeck, R. M., Characterization of calcium phosphate cements modified by addition of amorphous calcium phosphate. *Acta biomaterialia*, 2010. **6**(2): p. 617-625.
44. Wu, F., Wei, J., Guo, H., Chen, F., Hong, H., Liu, C., Self-setting bioactive calcium–magnesium phosphate cement with high strength and degradability for bone regeneration. *Acta biomaterialia*, 2008. **4**(6): p. 1873-1884.

45. Abidi, S.S.A. and Q. Murtaza, Synthesis and Characterization of Nano-hydroxyapatite Powder Using Wet Chemical Precipitation Reaction. *Journal of Materials Science & Technology*, 2014. **30**(4): p. 307-310.
46. Raynaud, S., Champion, E., Bernache-assollant, D., Thomas, P., Calcium phosphate apatites with variable Ca/P atomic ratio I. Synthesis, characterisation and thermal stability of powders. *Biomaterials*, 2002. **23**(4): p. 1065-1072.
47. Wang, P., Li, C., Gong, H., Jiang, X., Wang, Wang, H., Li, K., Effects of synthesis conditions on the morphology of hydroxyapatite nanoparticles produced by wet chemical process. *Powder Technology*, 2010. **203**(2): p. 315-321.
48. Sagadevan, S. and A. Dakshnamoorthy, Synthesis and characterization of nano-hydroxyapatite (n-HAP) using the wet chemical technique. *International Journal of Physical Sciences*, 2013. **8**(32): p. 1639-1645.
49. Aizawa, M., Ueno, H., Itatani, K., Okada, I., Syntheses of calcium-deficient apatite fibres by a homogeneous precipitation method and their characterizations. *Journal of the European Ceramic Society*, 2006. **26**(4): p. 501-507.
50. Lazić, S., Zec, S., Miljevic, N., Milonjic, S., The effect of temperature on the properties of hydroxyapatite precipitated from calcium hydroxide and phosphoric acid. *Thermochimica Acta*, 2001. **374**(1): p. 13-22.
51. Chen, J., Wang, Y., Chen, X., Ren, L., Lai, C., He, W., Zhang, Q., A simple sol-gel technique for synthesis of nanostructured hydroxyapatite, tricalcium phosphate and biphasic powders. *Materials Letters*, 2011. **65**(12): p. 1923-1926.
52. Padmanabhan, S.K., Balakrishnan, A., Chu, M.C., Lee, Y.J., Kim, T.N., Cho, S.-J., Sol-gel synthesis and characterization of hydroxyapatite nanorods. *Particuology*, 2009. **7**(6): p. 466-470.
53. Sanosh, K., Chu, M.-C., Balakrishnan, A., Kim, T.N., Cho, S.-J., Sol-gel synthesis of pure nano sized β -tricalcium phosphate crystalline powders. *Current Applied Physics*, 2010. **10**(1): p. 68-71.

54. Zhang, X. and K.S. Vecchio, Hydrothermal synthesis of hydroxyapatite rods. *Journal of Crystal Growth*, 2007. **308**(1): p. 133-140.
55. Guo, X. and P. Xiao, Effects of solvents on properties of nanocrystalline hydroxyapatite produced from hydrothermal process. *Journal of the European Ceramic Society*, 2006. **26**(15): p. 3383-3391.
56. Wang, Y.J., Lai, C., Chen, X., Ding, Y., Wang, Z.L., Investigations on the formation mechanism of hydroxyapatite synthesized by the solvothermal method. *Nanotechnology*, 2006. **17**(17): p. 4405.
57. Mochales, C., Wilson, R.M., Dowker, S.E., Ginebra, M.-P., Dry mechanochemical synthesis of nanocrystalline calcium deficient hydroxyapatite: Structural characterisation. *Journal of Alloys and Compounds*, 2011. **509**(27): p. 7389-7394.
58. Salas, J., Benzo, Z., Gonzalez, G., Marciano, E., Effect of Ca/P ratio and milling material on the mechanochemical preparation of hydroxyapatite. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 2009. **20**(11): p. 2249-2257.
59. Yeong, K., J. Wang, and S. Ng, Mechanochemical synthesis of nanocrystalline hydroxyapatite from CaO and CaHPO₄. *Biomaterials*, 2001. **22**(20): p. 2705-2712.
60. Silva, C., Pinheiro, A.G., Goes, J.C., Sombra, A.S.B., Structural properties of hydroxyapatite obtained by mechanochemical synthesis. *Solid state sciences*, 2003. **5**(4): p. 553-558.
61. Rhee, S.-H., Synthesis of hydroxyapatite via mechanochemical treatment. *Biomaterials*, 2002. **23**(4): p. 1147-1152.
62. Fuentes, A. and L. Takacs, Preparation of multicomponent oxides by mechanochemical methods. *Journal of Materials Science*, 2013. **48**(2): p. 598-611.
63. Shu, C., yanwei, W., Hong, L., Zhengzheng, P., Kangde, Y., Synthesis of carbonated hydroxyapatite nanofibers by mechanochemical methods. *Ceramics international*, 2005. **31**(1): p. 135-138.

64. Zhuang, Z., H. Yamamoto, and M. Aizawa, Synthesis of plate-shaped hydroxyapatite via an enzyme reaction of urea with urease and its characterization. *Powder Technology*, 2012. **222**: p. 193-200.
65. Sl Shanthi, P.M., Ashok, M., Balasubramanian, T., Riyasdeen, A., Akbarsha, M.A., Synthesis and characterization of nano-hydroxyapatite at ambient temperature using cationic surfactant. *Materials Letters*, 2009. **63**(24): p. 2123-2125.
66. <http://www.cobalt-nickel.com/wp-content/uploads/2011/02/psd-chart.jpg>.
67. <http://particle.dk/methods-analytical-laboratory/particle-size-by-laser-diffraction/laser-diffraction-theory>.
68. Annual Book of ASTM Standards 2009 Cement, Lime, Gypsum; ASTM International. American society for testing and materials; ASTM C 305–06. 2009, USA: West conshohocken.
69. Tadier, S., Le, B., Rey, C., Combes, C., Co-grinding significance for calcium carbonate–calcium phosphate mixed cement. Part I: Effect of particle size and mixing on solid phase reactivity. *Acta biomaterialia*, 2011. **7**(4): p. 1817-1826.
70. Tas, A.C., Use of vaterite and calcite in forming calcium phosphate cement scaffolds. *Developments in Porous, Biological and Geopolymer Ceramics: Ceramic Engineering and Science Proceedings*, Volume 28, Issue 9, 2009: p. 135-150.
71. Spataru, M., Tardej, C., Nemtanu, M.T., Bogdan, F., Rheology of tricalcium phosphate (β -TCP) suspensions. *Revue Roumaine de Chimie*, 2008. **53**(10): p. 955-959.
72. Kwon, S.-H., Jun, Y.-K., Hong, S.-H., Kim, H.-E., Synthesis and dissolution behavior of β -TCP and HA/ β -TCP composite powders. *Journal of the European Ceramic Society*, 2003. **23**(7): p. 1039-1045.
73. Mirhadi, B., B. Mehdikhani, and N. Askari, Synthesis of nano-sized β -tricalcium phosphate via wet precipitation. *Processing and Application of Ceramics*, 2011. **5**(4): p. 193-198.

74. Mobasherpour, I., Heshajin, M.S., Kazemzadeh, A., Zakeri, M., Synthesis of nanocrystalline hydroxyapatite by using precipitation method. *Journal of Alloys and Compounds*, 2007. **430**(1): p. 330-333.
75. Tardei, C., Grigore, F., Pasuk, I., Stoleriu, S., The study of Mg^{2+}/Ca^{2+} substitution of-tricalcium phosphate. *Journal of Optoelectronics and advanced Materials*, 2006. **8**(2): p. 568-571.
76. Resende, N.S., M. Nele, and V.M. Salim, Effects of anion substitution on the acid properties of hydroxyapatite. *Thermochimica acta*, 2006. **451**(1): p. 16-21.
77. Nasiri-Tabrizi, B., A. Fahami, and R. Ebrahimi-Kahrizsang, A comparative study of hydroxyapatite nanostructures produced under different milling conditions and thermal treatment of bovine bone. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2014. **20**(1): p. 245-258.
78. Yoon, S., Park, Y.M., Stevens, R., Parl, H.C, Synthesis of hydroxyapatite whiskers by hydrolysis of α -tricalcium phosphate using microwave heating. *Materials chemistry and physics*, 2005. **91**(1): p. 48-53.
79. Lide, D.R., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 2005, Boca Raton, FL: CRC press.



ภาคผนวก

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

ชื่อ-นามสกุล นางสาวณัฐกานต์ โกษาจันทร์

วัน เดือน ปีเกิด วันที่ 15 มีนาคม 2523

ประวัติการศึกษา

พ.ศ. 2542-2545 วิทยาศาสตร์บัณฑิต (ฟิสิกส์) มหาวิทยาลัยราชภัฏเลย

พ.ศ. 2548-2550 วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต (เทคโนโลยีเซรามิก) จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ผลงานและรางวัลที่ได้รับขณะศึกษา

1. Nudthakarn Kosachan, Angkhana Jaroenworoluck, Sirithan Jiemsirilers, Supatra jinawath, Ron Stevens "Preparation of calcium phosphate cement utilizing dicalcium phosphatedihydrate and calcium carbonate" International Conference on traditional and Advanced Ceramics (ICTA 2013) Bitec Bangkok, Thailand, September 11-13, 2013. (Oral Presentation)

2. Nudthakarn Kosachan, Angkhana Jaroenworoluck, Sirithan Jiemsirilers, Supatra jinawath, Ron Stevens " Fabrication and properties of calcium phosphate cement" Pure and Applied Chemistry International Conference (PACCON 2014) Centara hotel and convention centre, Khon kaen, Thailand, January 8-10, 2014 (Poster presentation award)

3. Nudthakarn Kosachan, Angkhana Jaroenworoluck, Sirithan Jiemsirilers, Supatra jinawath, Ron Stevens "Preparation of calcium phosphate cement utilizing dicalcium phosphatedihydrate and calcium carbonate" Key Engineering Materials 608 (2014) 280-286.

ประวัติการทำงาน

พ.ศ. 2546-2557 ผู้ช่วยวิจัย ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ

สถานที่อยู่ปัจจุบัน

130/66 หมู่ 5 โกลด์เด็นท์วิลเลจ ตำบลบ้านฉาง อำเภอบ้านฉาง จังหวัดระยอง 21130