

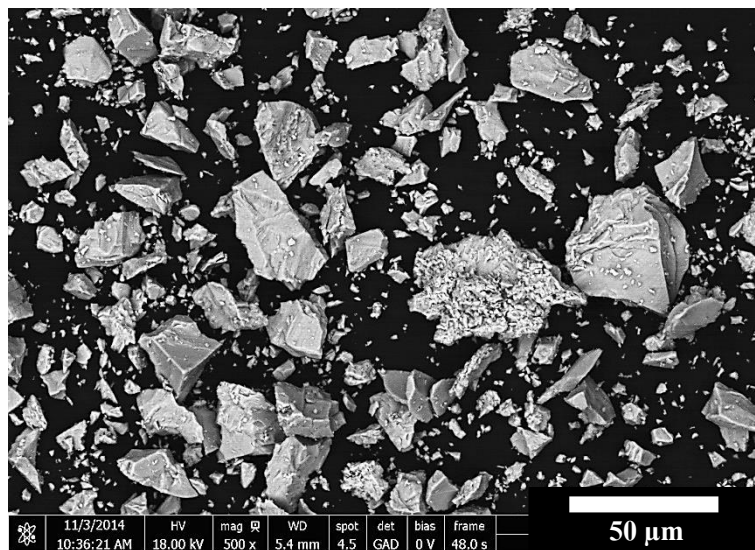
ภาคผนวก ก.

ศึกษาสมบัติของโครงสร้างทดแทนกระดูกที่ทำจากวัสดุไทเทเนียมที่มีความพรุน

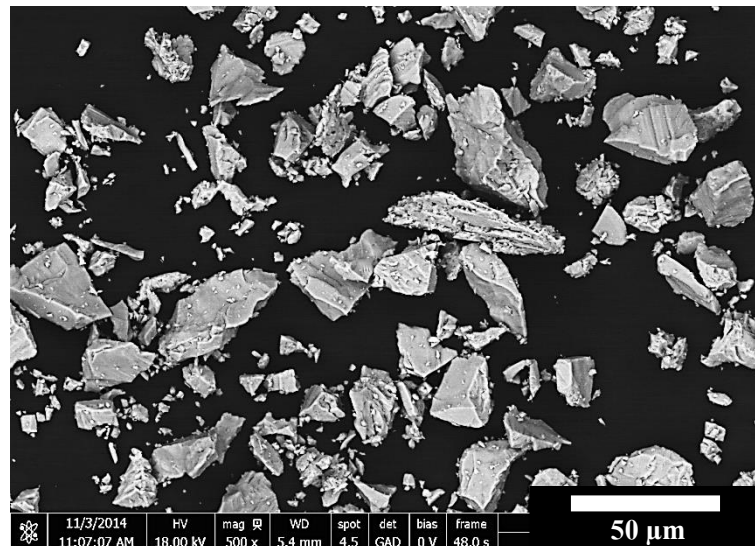
### ลักษณะของผงหลังบดผสม

ลักษณะผงไทเทเนียมที่ผ่านการบดที่เวลา 15 นาที และ 12 ชั่วโมง เมื่อพิจารณาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด พบว่าอนุภาคผงที่เวลาบดเพิ่มขึ้นมีลักษณะรูปร่าง และขนาดอนุภาคผงใกล้เคียงกัน และเมื่อพิจารณาผงไทเทเนียมที่ผ่านการบดเทียบกับอนุภาคที่ไม่ผ่านกระบวนการบด (รูปที่ 4.3) พบว่ามีลักษณะรูปร่าง และขนาดใกล้เคียงกัน ดังรูปที่ ก.1

(ก)



(ข)



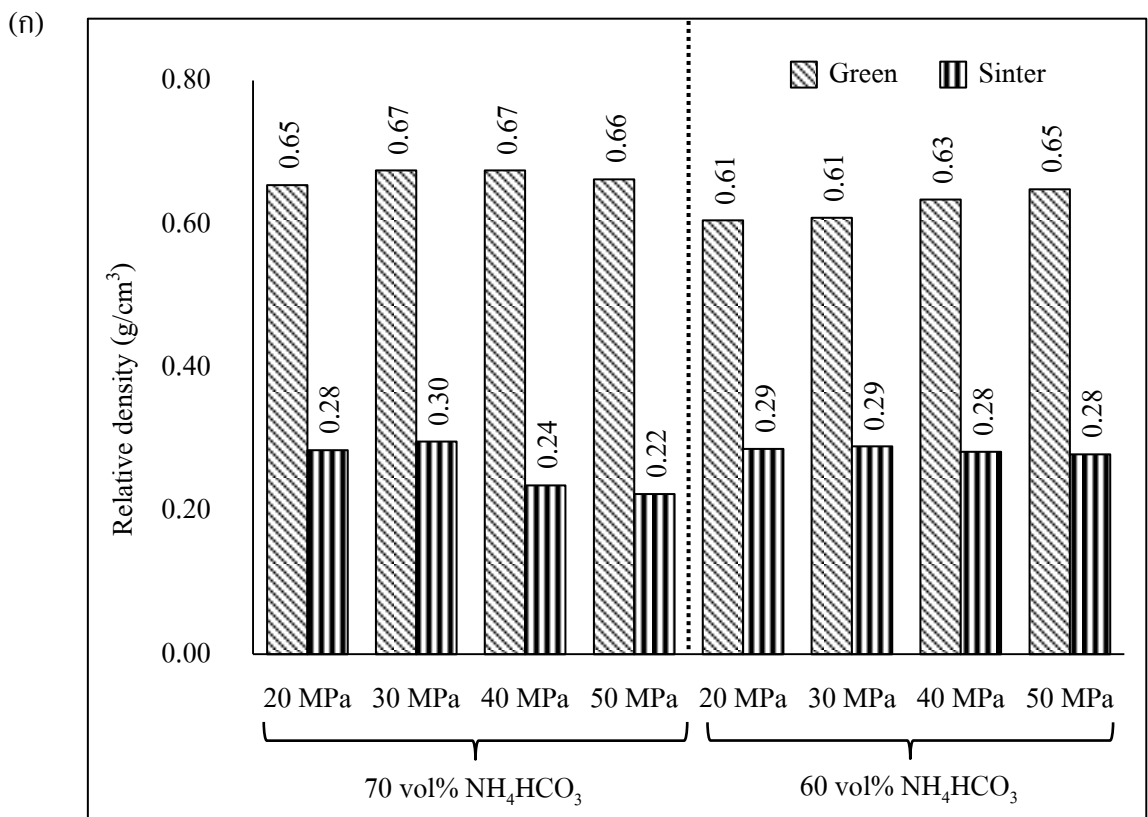
รูปที่ ก.1 ลักษณะอนุภาคผงไทเทเนียมที่ผ่านการบดผสมที่เวลาต่างๆ

(ก) บด 15 นาที

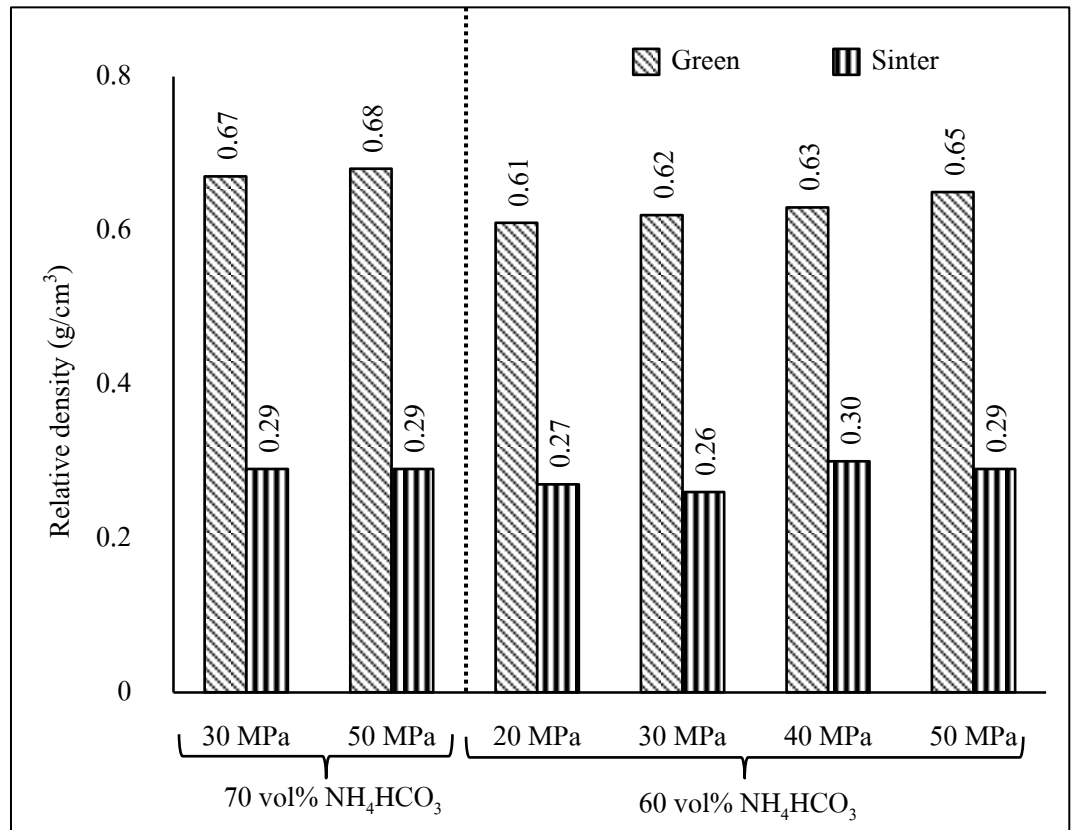
(ข) บด 12 ชั่วโมง

**ความหนาแน่น**

ค่าความหนาแน่นชิ้นงานไทเทเนียมที่มีความพรุนอัตราส่วนแอมโมเนียมไบคาร์บอเนตร้อยละ 70 และ 60 โดยปริมาตรก่อนอบประสาน (Green) และหลังอบประสาน (Sinter) ที่อัดขึ้นรูปแบบทิศทางเดียว (รูปที่ ก.2 (ก)) และอัดขึ้นรูปแบบทิศทางเดียว และนำไปผ่านกระบวนการอัดด้วยความดันเท่ากันทุกทิศทาง (รูปที่ ก.2 (ข)) เมื่อพิจารณาชิ้นงานไทเทเนียมที่มีความพรุนทุกอัตราส่วนๆ พบว่าค่าความแน่นหลังผ่านกระบวนการอบประสานมีค่าลดลง เนื่องจากรูพรุนที่เกิดขึ้นจากการสลายตัวแอมโมเนียมไบคาร์บอเนตในกระบวนการอบประสาน ส่งผลให้ชิ้นงานมีน้ำหนักลดลงเมื่อเทียบกับน้ำหนักชิ้นงานก่อนทำการอบประสาน ดังนั้นเมื่อคำนวณค่าความหนาแน่นที่ได้จึงมีค่าลดลง



(จ)



รูปที่ ก.2 ความหนาแน่นชิ้นงานไทเทเนียมที่มีความพรุนอัตราส่วนแอมโมเนียมไบคาร์บอเนต ร้อยละ 70 และ 60 โดยปริมาตรก่อน และหลังอบประสาน  
 (ก) อัดขึ้นรูปแบบทิศทางเดียวด้วยแรงดันอัดต่างๆ  
 (จ) อัดขึ้นรูปแบบทิศทางเดียวด้วยแรงดันอัดต่างๆ และนำไปผ่านกระบวนการอัดด้วยความดันเท่ากันทุกทิศทาง

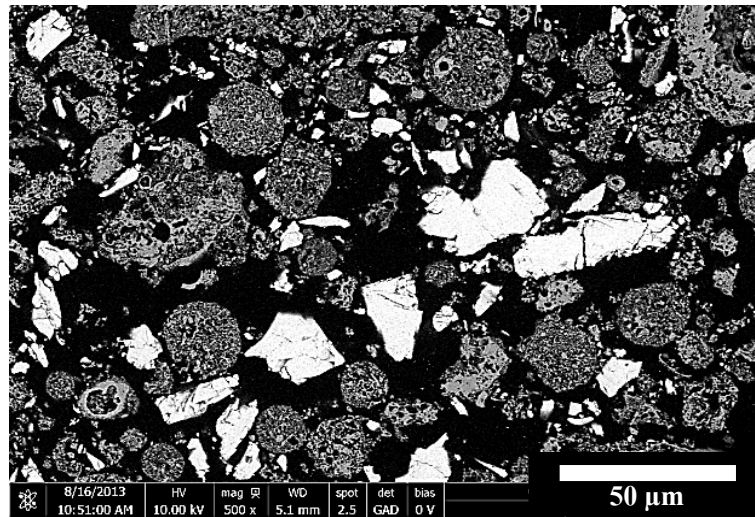
ภาคผนวก ข.

ศึกษาสมบัติของโครงร่างทดแทนกระดูกที่ทำจากวัสดุไทเทเนียมผสมไฮดรอกซีแอปาทิต

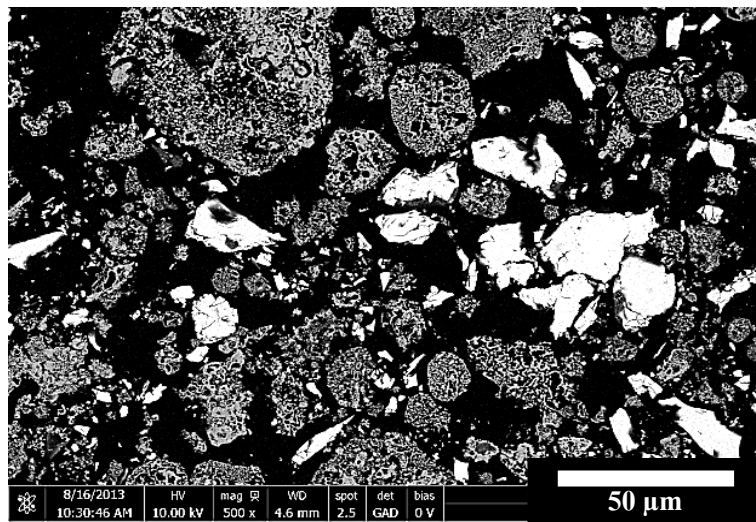
### ลักษณะของผงหลังบดผสม

ลักษณะผงไทเทเนียมผสมไฮดรอกซีแอปาทาइटที่เวลาบดผสม และขนาดอนุภาคผงไฮดรอกซีแอปาทาइटต่างๆ ที่ถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด เมื่อพิจารณาลักษณะผงอัตราส่วนผสมที่ใช้อนุภาคผงไฮดรอกซีแอปาทาइटขนาด 5 ไมครอน ที่เวลาบดผสมเพิ่มจาก 15 นาที เป็น 12 ชั่วโมง พบว่าขนาดอนุภาคไทเทเนียม และไฮดรอกซีแอปาทาइटไม่เกิดการเปลี่ยนแปลง (รูปที่ ข.1 (ก และ ข)) และเมื่อพิจารณาอนุภาคผงไทเทเนียม และผงไฮดรอกซีแอปาทาइटที่ผ่านการบดเทียบกับอนุภาคผงไทเทเนียม (รูปที่ 4.3) และผงไฮดรอกซีแอปาทาइट (รูปที่ 4.12 (ก)) ที่ไม่ผ่านกระบวนการบดผสม พบว่ามีลักษณะรูปร่าง และขนาดใกล้เคียงกับอนุภาคเริ่มต้น และเมื่อพิจารณาลักษณะผงอัตราส่วนผสมที่ใช้อนุภาคผงไฮดรอกซีแอปาทาइटขนาด 50-150 ไมครอน ที่เวลาบดผสมเพิ่มจาก 15 นาที เป็น 12 ชั่วโมง พบว่าขนาดอนุภาคไฮดรอกซีแอปาทาइटไม่เกิดการเปลี่ยนแปลง แต่เมื่อพิจารณาอนุภาคไทเทเนียม พบว่าเกิดการแตกหัก และกระจายออกไปในบริเวณรอบข้าง (รูปที่ ข. 1 (ค และ ง)) และเมื่อพิจารณาอนุภาคผงไทเทเนียม และผงไฮดรอกซีแอปาทาइटที่ผ่านการบดเทียบกับอนุภาคผงไทเทเนียม (รูปที่ 4.3) และผงไฮดรอกซีแอปาทาइट (รูปที่ 4.12 (ก)) ที่ไม่ผ่านกระบวนการบดผสม พบว่าอนุภาคไฮดรอกซีแอปาทาइटมีลักษณะรูปร่าง และขนาดใกล้เคียงกับอนุภาคเริ่มต้น แต่เมื่อพิจารณาลักษณะอนุภาคไทเทเนียม พบว่ามีขนาดเล็กลง

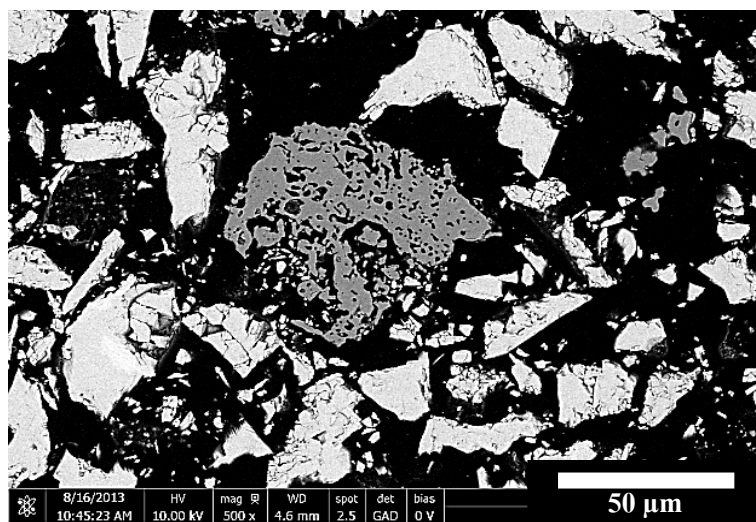
(f)



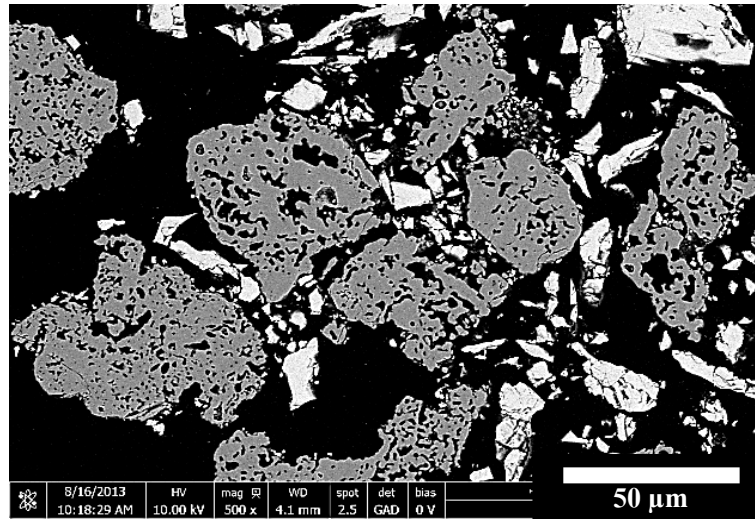
(g)



(h)



(ง)



**รูปที่ ข.1** ลักษณะผงไทเทเนียมที่ผสมไฮดรอกซีแอปาไทต์ร้อยละ 60 โดยปริมาตร ที่เวลาบดผสม และขนาดอนุภาคผงไฮดรอกซีแอปาไทต์ต่างกัน

(ก) 5 ไมครอน 15 นาที

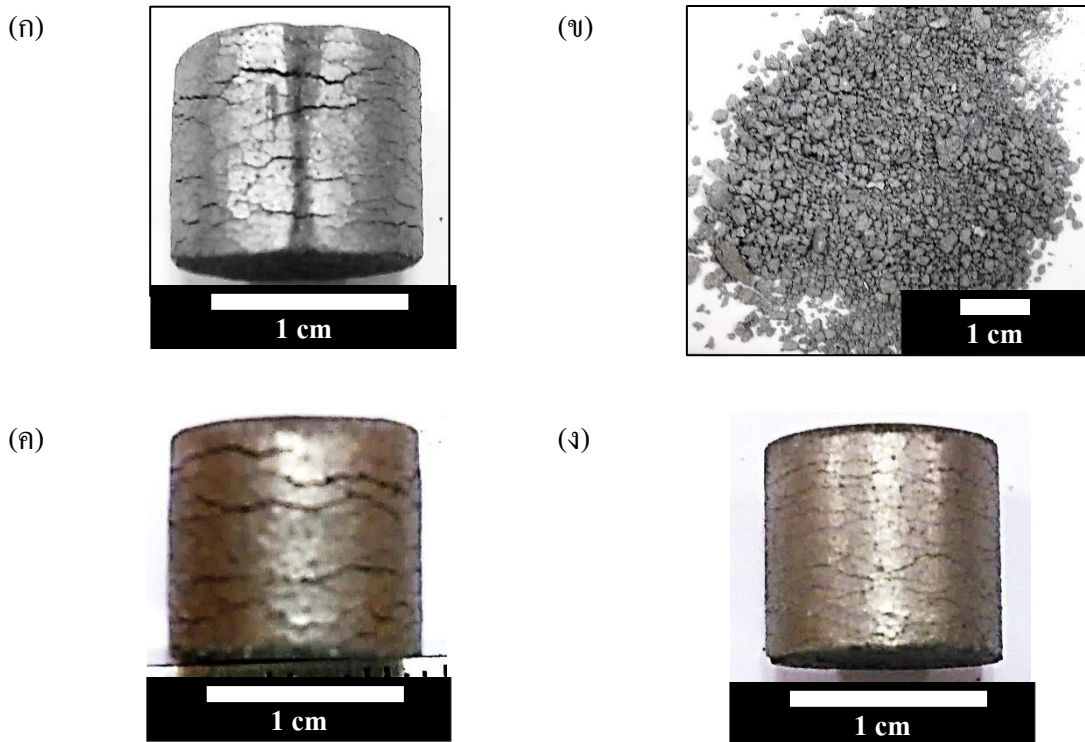
(ข) 5 ไมครอน 12 ชั่วโมง

(ค) 50-150 ไมครอน 15 นาที

(ง) 50-150 ไมครอน 12 ชั่วโมง

#### ลักษณะชิ้นงานหลังอบประสานด้วยเตาอัดร้อน (Hot Press)

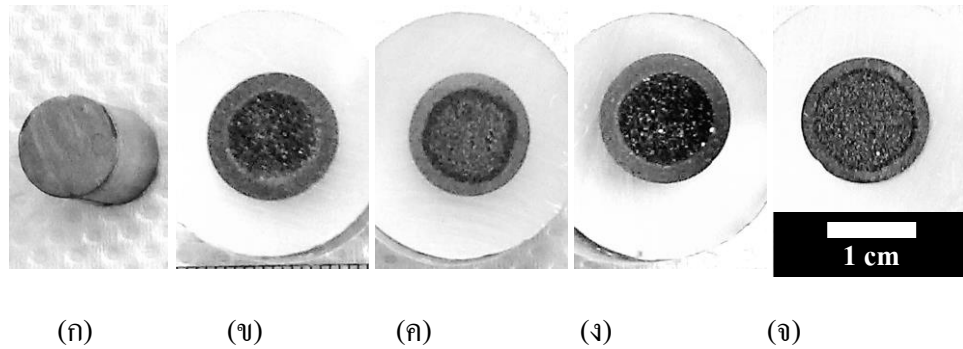
ลักษณะชิ้นงานไทเทเนียมผสมไฮดรอกซีแอปาไทต์หลังอบประสานด้วยเตาอัดร้อน ที่ผ่านกระบวนการบดผสมเวลา 15 นาที และ 12 ชั่วโมง เมื่อพิจารณาชิ้นงานไทเทเนียมที่ผสมไฮดรอกซีแอปาไทต์ร้อยละ 20 โดยปริมาตร ชิ้นงานมีลักษณะบวม และแตกร้าว และเมื่อเก็บรักษาชิ้นงานไว้ในบรรยากาศปรกติ พบว่าเมื่อเวลาผ่านไปชิ้นงานมีลักษณะแตกร้าวเพิ่มขึ้น และเป็นผงละเอียดในที่สุด ดังรูปที่ ข.2 (ก และ ข) เนื่องจากชิ้นงานในระหว่างกระบวนการอบประสาน อนุภาคไทเทเนียมทำปฏิกิริยากับน้ำที่เป็นสารผลิตภัณฑ์ข้างเคียงของอนุภาคไฮดรอกซีแอปาไทต์ขณะทำการอบประสาน [28] เกิดเป็นสารประกอบไทเทเนียมออกไซด์ ส่งผลให้ชิ้นงานเกิดการบวมตัว และแตกเป็นผงละเอียด และเมื่อพิจารณาชิ้นงานไทเทเนียมที่ผสมไฮดรอกซีแอปาไทต์ร้อยละ 40 และ 60 โดยปริมาตร พบว่าชิ้นงานเกิดการบวม และแตกร้าวเช่นเดียวกัน แต่เมื่อเก็บรักษาชิ้นงานไว้ในบรรยากาศปรกติ พบว่าชิ้นงานยังคงรูปอยู่ได้ เนื่องจากชิ้นงานมีอัตราส่วนไทเทเนียมที่น้อยกว่า การเกิดไทเทเนียมออกไซด์จึงเกิดขึ้นได้น้อย ส่งผลชิ้นงานยังคงรูปอยู่ได้ ดังรูปที่ ข.2 (ค และ ง)



รูปที่ ข.2 ลักษณะชิ้นงานไทเทเนียมผสมไฮดรอกซีแอปาทิต์หลังอบประสาน ที่อัตราส่วนต่างๆ

- (ก) ชิ้นงานไทเทเนียมที่ผสมไฮดรอกซี แอปาทิต์ร้อยละ 20 โดยปริมาตร
- (ข) ชิ้นงานไทเทเนียมที่ผสมไฮดรอกซีแอปาทิต์ร้อยละ 20 โดยปริมาตร  
ทิ้งไว้ในบรรยากาศปรกติ
- (ค) ชิ้นงานไทเทเนียมที่ผสมไฮดรอกซีแอปาทิต์ร้อยละ 40 โดยปริมาตร
- (ง) ชิ้นงานไทเทเนียมที่ผสมไฮดรอกซีแอปาทิต์ร้อยละ 60 โดยปริมาตร

เมื่อพิจารณาลักษณะชิ้นงานไทเทเนียมที่ผสมไฮดรอกซีแอปาทิต์ร้อยละ 40 และ 60 โดยปริมาตร ที่เวลาอบผสม 15 นาที และ 12 ชั่วโมงหลังอบประสานโดยทำการตัดขวางชิ้นงาน พบว่าหน้าตัดชิ้นงานมีลักษณะเป็นวงแหวนซ้อนกันคล้ายวงปีต้นไม้ ดังรูปที่ ข.3 โดยสีของวงแหวนที่ปรากฏแตกต่างกันนี้เนื่องจากแต่ละบริเวณมีปริมาณธาตุแตกต่างกัน โดยส่วนบริเวณภายนอกมีธาตุไทเทเนียมเป็นองค์ประกอบหลัก และบริเวณภายในมีธาตุแคลเซียมเป็นองค์ประกอบหลัก ดังตารางที่ ข.1



**รูปที่ ข.3** ลักษณะภาพตัดขวางของชิ้นงานไทเทเนียมผสมไฮดรอกซีแอปาทาइटที่อัตราส่วน และเวลาบดต่างๆ หลังอบประสาน

(ก) ชิ้นงานไทเทเนียมบริสุทธิ์

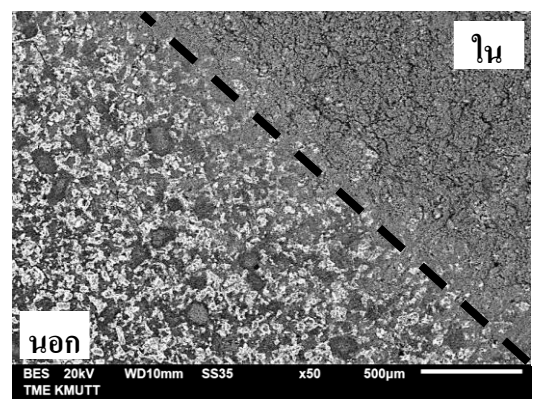
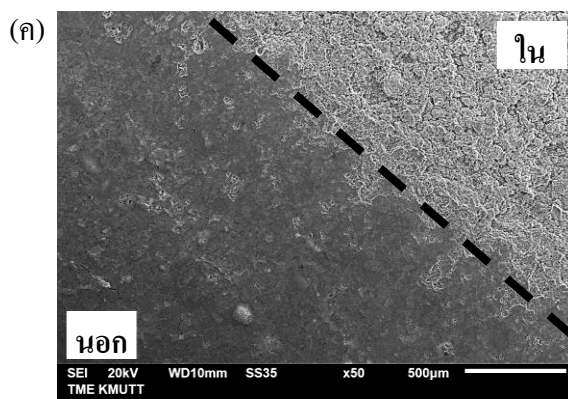
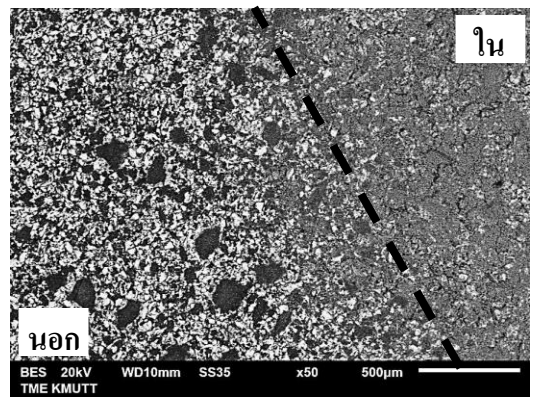
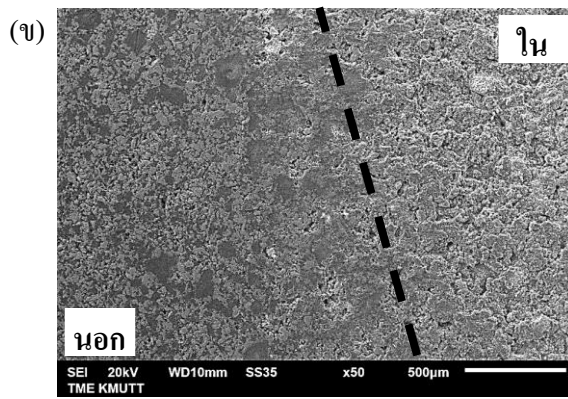
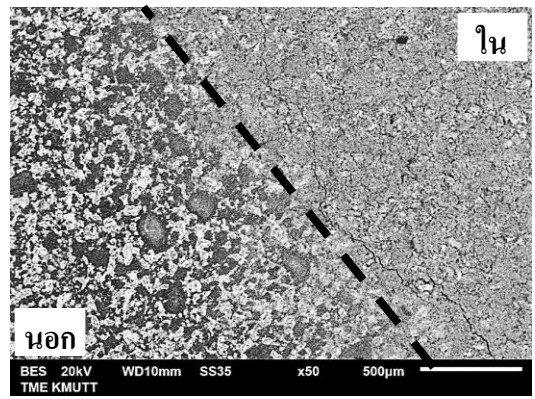
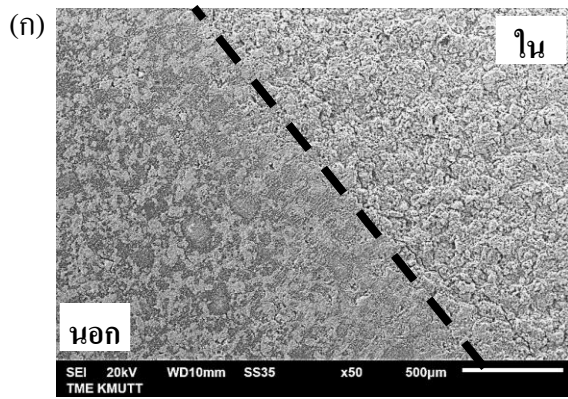
(ข) ชิ้นงานไทเทเนียมที่ผสมไฮดรอกซีแอปาทาइटร้อยละ 60 โดยปริมาตร 15 นาที

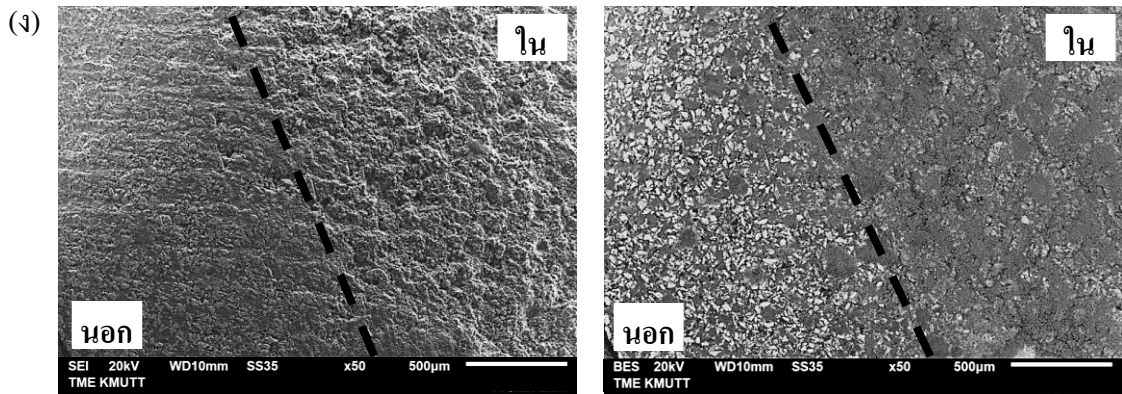
(ค) ชิ้นงานไทเทเนียมที่ผสมไฮดรอกซีแอปาทาइटร้อยละ 40 โดยปริมาตร 15 นาที

(ง) ชิ้นงานไทเทเนียมที่ผสมไฮดรอกซีแอปาทาइटร้อยละ 60 โดยปริมาตร 12 ชั่วโมง

(จ) ชิ้นงานไทเทเนียมที่ผสมไฮดรอกซีแอปาทาइटร้อยละ 40 โดยปริมาตร 12 ชั่วโมง

ลักษณะพื้นผิวชิ้นงานไทเทเนียมผสมไฮดรอกซีแอปาทาइट เมื่อพิจารณาชิ้นงานไทเทเนียมที่ผสมไฮดรอกซีแอปาทาइटร้อยละ 60 โดยปริมาตรที่เวลาบดผสม 15 นาที และ 12 ชั่วโมง บริเวณรอยต่อของชิ้นวงแหวน ที่ถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดระบบอิเล็กตรอนทิวติงกูมิ พบว่าชิ้นงานมีลักษณะพื้นผิวภายนอก และผิวภายในแตกต่างกัน และเมื่อพิจารณาภาพถ่ายระบบอิเล็กตรอนที่กระเจิงกลับ พบว่าลักษณะพื้นผิวบริเวณภายนอกมีความสว่างมากกว่าบริเวณภายใน ดังรูปที่ ข.4 เนื่องจากแต่ละบริเวณมีปริมาณธาตุแตกต่างกัน (ตารางที่ ข.1)





**รูปที่ ข.4** ลักษณะพื้นผิวบริเวณรอยต่อที่อัตราส่วน และเวลาบดผสมต่างๆ หลังอบประสาน ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดระบบอิเล็กตรอนทิวติงมิ (ซ้าย) และระบบอิเล็กตรอนที่กระเจิงกลับ (ขวา)

- (ก) ชิ้นงานไทเทเนียมที่ผสมไฮดรอกซีแอปาทาइटร้อยละ 60 โดยปริมาตร 15 นาที
- (ข) ชิ้นงานไทเทเนียมที่ผสมไฮดรอกซีแอปาทาइटร้อยละ 40 โดยปริมาตร 15 นาที
- (ค) ชิ้นงานไทเทเนียมที่ผสมไฮดรอกซีแอปาทาइटร้อยละ 60 โดยปริมาตร 12 ชั่วโมง
- (ง) ชิ้นงานไทเทเนียมที่ผสมไฮดรอกซีแอปาทาइटร้อยละ 40 โดยปริมาตร 12 ชั่วโมง

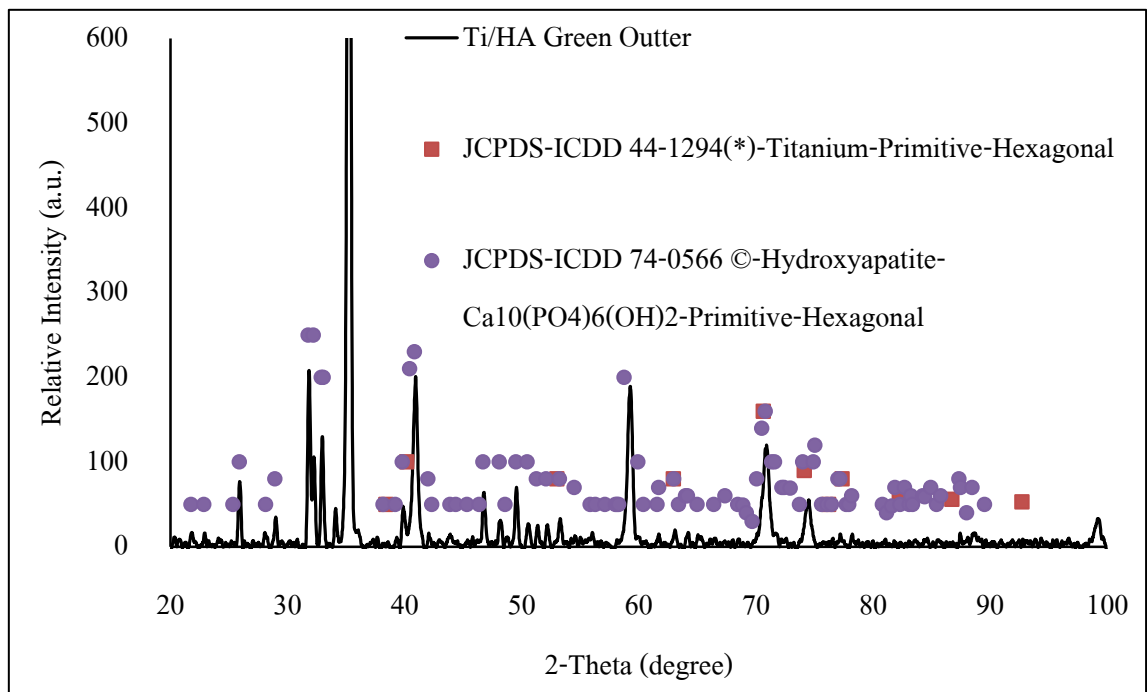
ปริมาณธาตุที่พบในบริเวณต่างๆ ของชิ้นงานไทเทเนียมผสมไฮดรอกซีแอปาทาइटหลังอบประสาน ด้วยเครื่องวิเคราะห์เอกซเรย์สเปกโตรสโคปีแบบกระจายพลังงาน เมื่อพิจารณาชิ้นงานไทเทเนียมที่ผสมไฮดรอกซีแอปาทาइटร้อยละ 60 โดยปริมาตร พบว่าพื้นผิวชิ้นงานบริเวณภายนอกมีปริมาณธาตุไทเทเนียม ออกซิเจน และคาร์บอนมากที่สุด ตามลำดับ และเมื่อพิจารณาพื้นผิวชิ้นงานบริเวณรอยต่อและบริเวณภายในประกอบด้วยธาตุออกซิเจน และคาร์บอนมากที่สุดตามลำดับ ดังตารางที่ ข.1

**ตารางที่ ข.1** ปริมาณธาตุที่พบในบริเวณต่างๆ ของชิ้นงานไทเทเนียมที่ผสมไฮดรอกซีแอปาทาइट ร้อยละ 60 โดยปริมาตร หลังอบประสาน

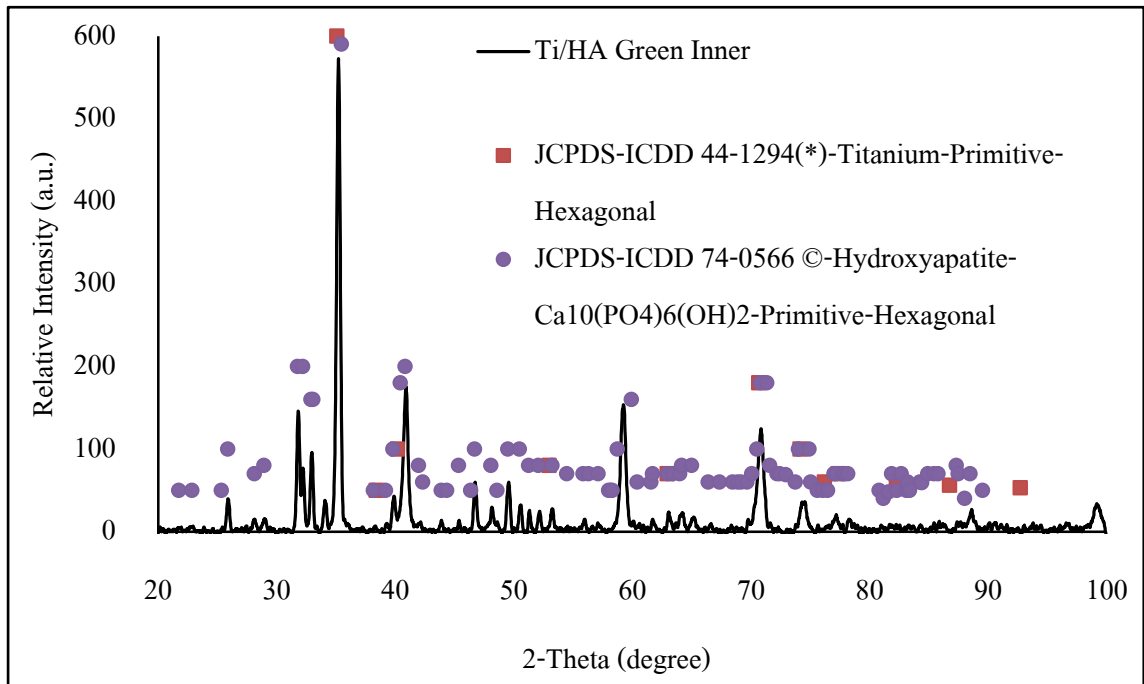
บริเวณที่ศึกษา	ธาตุที่พบ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)				
	คาร์บอน	ออกซิเจน	ฟอสฟอรัส	แคลเซียม	ไทเทเนียม
นอก	26.30	29.06	3.47	7.73	33.44
รอยต่อ	12.87	52.28	1.42	26.77	6.66
ใน	10.58	52.02	0.95	29.51	6.94

องค์ประกอบของชิ้นงาน

การวิเคราะห์องค์ประกอบของชิ้นงานไทเทเนียมผสมไฮดรอกซีแอปพาไทต์หลังอบประสาน ด้วยเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ บริเวณภายนอก และบริเวณภายใน ซึ่งประกอบด้วยตำแหน่งเลี้ยวเบน 2θ ที่ 26, 29, 32, 33, 35, 40, 47, 50, 60, 71 และ 74 องศา ตำแหน่งเหล่านี้ตรงกับข้อมูลจาก JCPDS-ICDD 44-1294 (\*) และ 74-0566 (C) ของไทเทเนียม และไฮดรอกซีแอปพาไทต์ส่วนใหญ่ ซึ่งบ่งชี้ว่าบริเวณภายนอก และบริเวณภายในชิ้นงานนี้ประกอบด้วยไทเทเนียม และไฮดรอกซีแอปพาไทต์ ดังรูปที่ ข.5



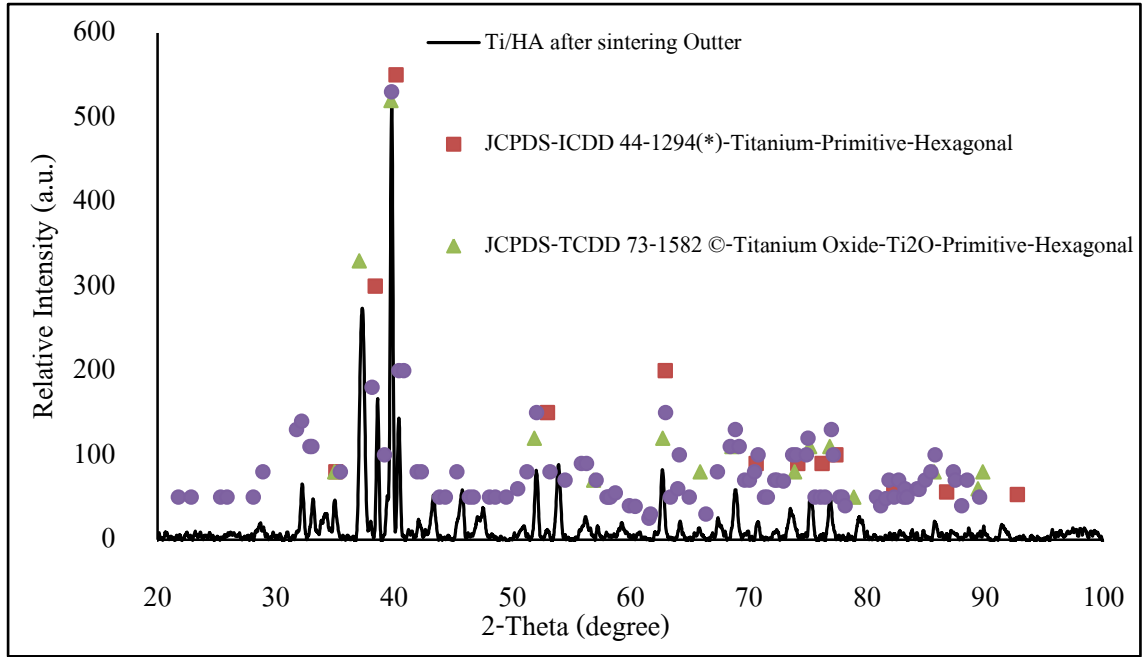
(ก)



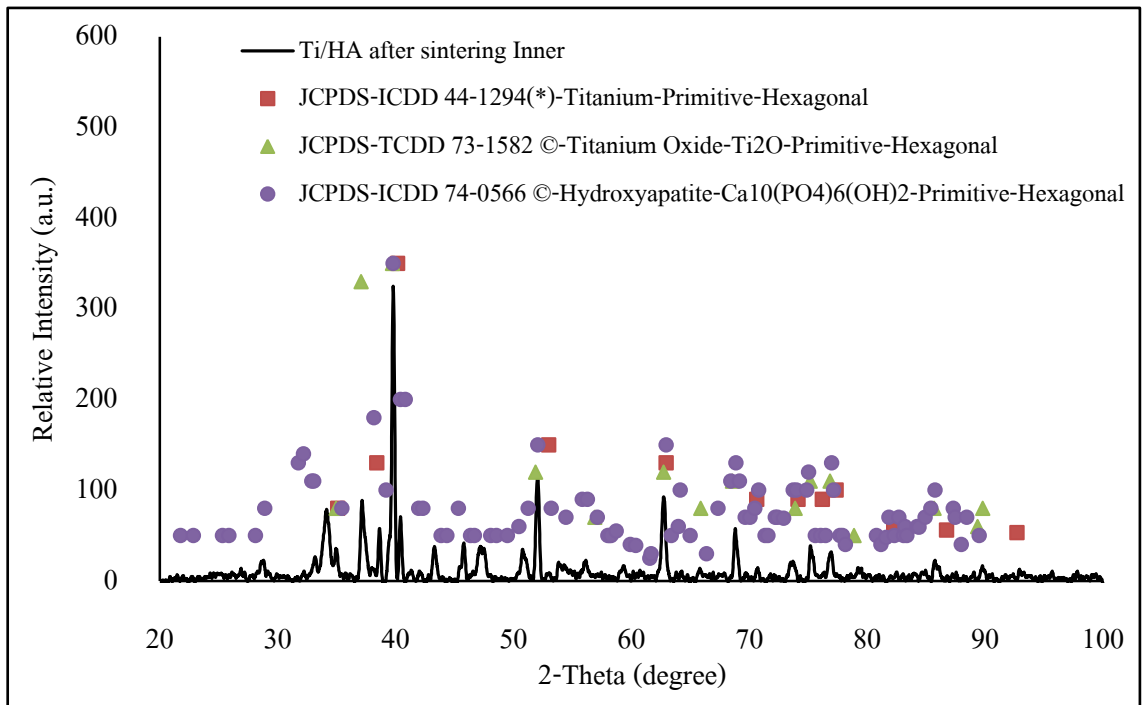
(ข)

**รูปที่ ข.5** รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ชิ้นงานไทเทเนียมผสมไฮดรอกซีแอปพาไทต์ก่อนอบประสาน  
 (ก) ภายนอกชิ้นงาน  
 (ข) ภายในชิ้นงาน

การวิเคราะห์องค์ประกอบของชิ้นงานไทเทเนียมผสมไฮดรอกซีแอปพาไทต์หลังอบประสาน ด้วยเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ บริเวณภายนอก และบริเวณภายใน ซึ่งประกอบด้วยตำแหน่งเลี้ยวเบน 2θ ที่ 32, 33, 35, 36, 37, 38, 40, 41, 44, 45, 47, 52, 53, 63, 68, 74 และ 76 ดีกรี ตำแหน่งเหล่านี้ตรงกับข้อมูลจาก JCPDS-ICDD 44-1294 (\*), 73-1582 (C) และ 74-0566 (C) ของไทเทเนียมไทเทเนียมออกไซด์ และไฮดรอกซีแอปพาไทต์ส่วนใหญ่ ซึ่งบ่งชี้ว่าบริเวณภายนอก และบริเวณภายในชิ้นงานนี้ประกอบด้วยไทเทเนียม ไทเทเนียมออกไซด์ และไฮดรอกซีแอปพาไทต์ โดยบริเวณภายนอกมีค่าความเข้มสัมพัทธ์ (Relative Intensity) สารประกอบไทเทเนียม และไทเทเนียมออกไซด์มากกว่าภายในชิ้นงาน และบริเวณภายในมีค่าความเข้มสัมพัทธ์ สารประกอบ ไฮดรอกซีแอปพาไทต์มากกว่าภายนอกชิ้นงาน ดังรูปที่ ข.6



(ก)



(ข)

รูปที่ ข.6 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ชิ้นงานไทเทเนียมผสมไฮดรอกซีแอปาทิต์หลังอบประสาน  
 (ก) ภายนอกชิ้นงาน  
 (ข) ภายในชิ้นงาน

### ลักษณะชิ้นงานหลังอบประสานด้วยเตาอุณหภูมิสูง (High Temperature)

ลักษณะชิ้นงานไทเทเนียมผสมไฮดรอกซีแอปาทาइट์หลังอบประสานด้วยเตาอุณหภูมิสูง ที่ผ่านกระบวนการบดผสมเวลา 15 นาที และ 12 ชั่วโมง เมื่อพิจารณาชิ้นงานไทเทเนียมที่ผสมไฮดรอกซีแอปาทาइट์ร้อยละ 40 โดยปริมาตร ชิ้นงานมีลักษณะบวม และแตกร้าว ดังรูปที่ ข.7 (ข) และเมื่อพิจารณาชิ้นงานไทเทเนียมที่ผสมไฮดรอกซีแอปาทาइट์ร้อยละ 40 และ 60 โดยปริมาตร พบว่าชิ้นงานเกิดการบวม และแตกร้าวเช่นเดียวกัน แต่มีลักษณะชิ้นงานสมบูรณ์กว่า เมื่อเทียบกับชิ้นงานไทเทเนียมที่ผสมไฮดรอกซีแอปาทาइट์ร้อยละ 40 โดยปริมาตร ดังรูปที่ ข.7 (ก และ ค)



(ก)

(ข)

(ค)

รูปที่ ข.7 ลักษณะชิ้นงานไทเทเนียมที่ผสมไฮดรอกซีแอปาทาइट์อัตราส่วนต่างๆ หลังอบประสาน

(ก) ชิ้นงานไทเทเนียมที่ผสมไฮดรอกซีแอปาทาइट์ร้อยละ 20 โดยปริมาตร

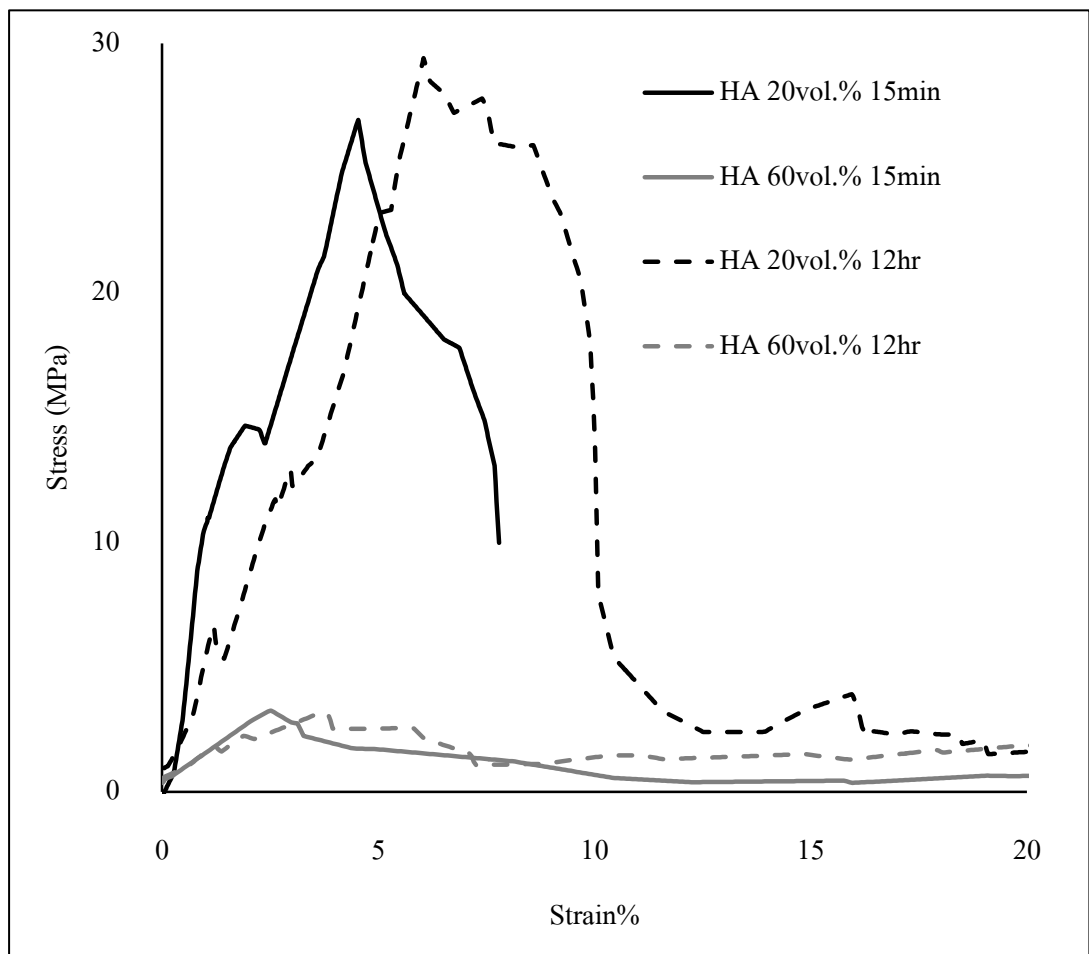
(ข) ชิ้นงานไทเทเนียมที่ผสมไฮดรอกซีแอปาทาइट์ร้อยละ 40 โดยปริมาตร

(ค) ชิ้นงานไทเทเนียมที่ผสมไฮดรอกซีแอปาทาइट์ร้อยละ 60 โดยปริมาตร

### การทดสอบความต้านทานแรงกด

การทดสอบความต้านทานแรงกดสูงสุดของชิ้นงานไทเทเนียมผสมไฮดรอกซีแอปาทาइट์ หลังอบประสานด้วยเตาอุณหภูมิสูง ที่ชิ้นงานไทเทเนียมที่ผสมไฮดรอกซีแอปาทาइट์ร้อยละ 20 และ 60 โดยปริมาตร เมื่อพิจารณาชิ้นงานไทเทเนียมที่ผสมไฮดรอกซีแอปาทาइट์ร้อยละ 20 โดยปริมาตร ที่เวลาบดเพิ่มขึ้นจาก 15 นาที เป็น 12 ชั่วโมง พบว่าลักษณะกราฟความต้านทานแรงกดมีรูปแบบไปในทิศทางเดียวกัน ไม่พบช่วงที่ความเค้นคงที่ เนื่องจากวัสดุเซรามิกมีสมบัติความความต้านทานแรงกดสูงจะเกิดการเสียรูปก่อนเกิดการเสียรูปแบบพลาสติกด้วยการแตกหักแบบเปราะทำให้เมื่อรับแรงกด

ถึงจุดสูงสุดจึงเกิดการแตกหักทันที [29] และมีค่าความเค้นเพิ่มขึ้นเมื่อเวลาบดผสมเพิ่มขึ้นเล็กน้อย และเมื่อพิจารณาชิ้นงานไทเทเนียมที่ผสมไฮดรอกซีแอปาทาइटร้อยละ 60 โดยปริมาตรที่เวลาบดผสมต่างกัน พบว่าลักษณะกราฟความต้านทานแรงกดมีรูปแบบไปในทิศทางเดียวกัน ไม่พบช่วงที่ความเค้นคงที่ และพบว่าค่าความเค้นมีค่าใกล้เคียงกันเมื่อเวลาบดผสมเพิ่มขึ้น และเมื่อพิจารณาที่เวลาบดผสมเดียวกัน เช่น 15 นาที เมื่ออัตราส่วนผสมไฮดรอกซีแอปาทาइटเพิ่มขึ้นจากร้อยละ 20 เป็นร้อยละ 60 โดยปริมาตร พบว่ากราฟความต้านทานแรงกดมีลักษณะราบเรียบเพิ่มขึ้น และมีค่าความเค้นลดลง เนื่องจากไฮดรอกซีแอปาทาइटมีสมบัติแข็งแต่เปราะ ดังนั้นเมื่อเพิ่มอัตราส่วนไฮดรอกซีแอปาทาइटจึงส่งผลให้ค่าความต้านทานแรงกดสูงสุดมีค่าลดลง [29] ดังรูปที่ ข.8



รูปที่ ข.8 ผลการทดสอบความต้านทานแรงกดชิ้นงานไทเทเนียมไฮดรอกซีแอปาทาइटที่อัตราส่วน และเวลาบดผสมต่างๆ

ค่าการทดสอบความต้านทานแรงกดชิ้นงานไทเทเนียมผสมไฮดรอกซีแอปตาไทต์ พบว่าค่าความต้านทานแรงกดสูงสุด และค่ามอดูลัสของยัง อยู่ในช่วง 3.20-29.42 เมกะปาสคาล และ 0.19-1.14 กิกะปาสคาล ตามลำดับ ดังตารางที่ ข.2 ซึ่งค่าสมบัติทางกลของโครงร่างทดแทนกระดูกที่ผลิตได้นี้มีค่าช่วงเดียวกับค่าสมบัติทางกลที่กระดูกธรรมชาติต้องการ คือ ค่าความต้านทานแรงกดสูงสุด และค่ามอดูลัสของยังอยู่ในช่วง 2-200 เมกะปาสคาล และ 0.1-20 กิกะปาสคาล ตามลำดับ [8, 9]

ตารางที่ ข.2 ค่าทดสอบความต้านทานแรงกดสูงสุดของชิ้นงานหลังอบประสานอัตราส่วนต่างๆ

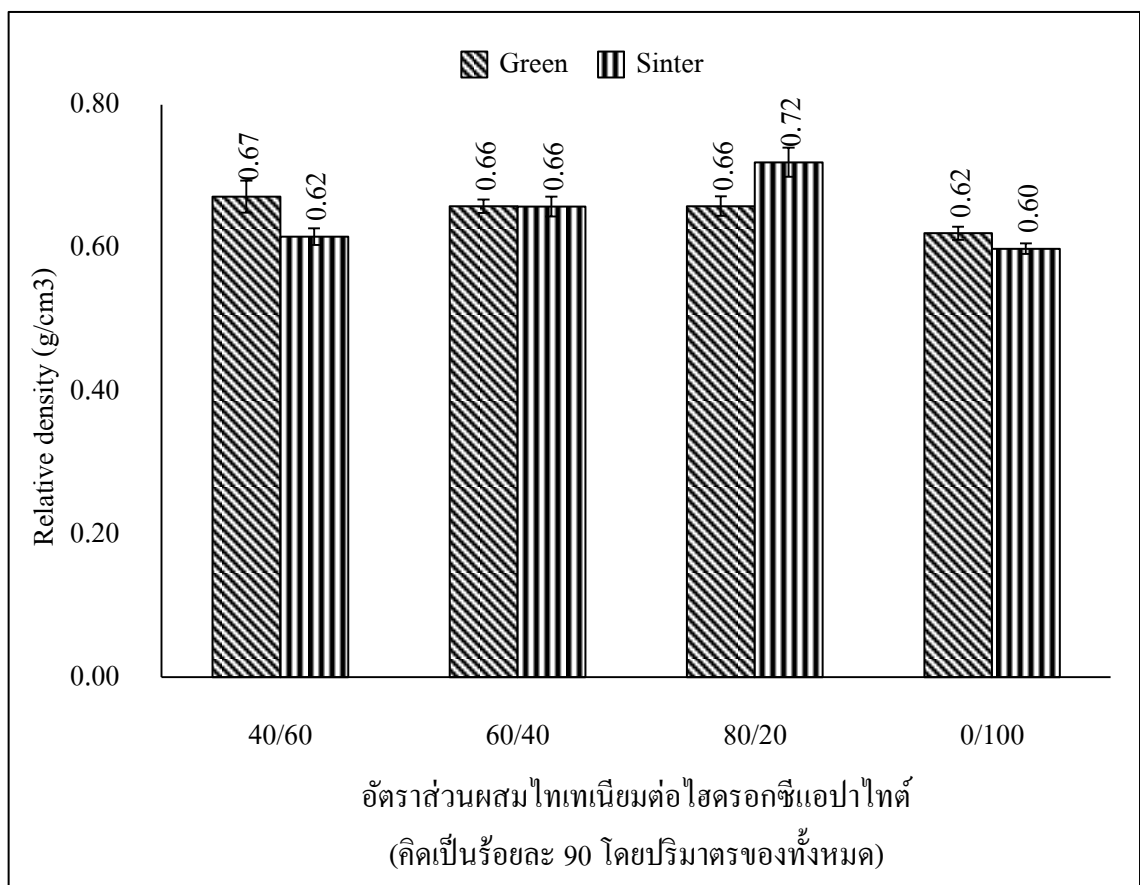
อัตราส่วนผสม ไทเทเนียม ต่อไฮดรอกซี แอปตาไทต์ (ร้อยละโดย ปริมาตร)	เวลาที่ใช้ในการบดผสม			
	15 นาที		12 ชั่วโมง	
	ความต้านทาน แรงกดสูงสุด (เมกะปาสคาล)	มอดูลัสของยัง (กิกะปาสคาล)	ความต้านทานแรง กดสูงสุด (เมกะปาสคาล)	มอดูลัสของยัง (กิกะปาสคาล)
40/60	3.27	0.21	3.20	0.19
80/20	16.95	0.82	29.42	1.14

ภาคผนวก ค.

ศึกษาสมบัติของโครงสร้างทดแทนกระดูกที่ทำจากวัสดุไทเทเนียมผสมไฮดรอกซีแอปาทิต  
และผงแก้วชีวภาพ

### ความหนาแน่น

ค่าความหนาแน่นชิ้นงานไทเทเนียมผสมไฮดรอกซีแอปาทิต และผงแก้วชีวภาพที่อัตราส่วนต่างๆ ก่อนอบประสาน (Green) และหลังอบประสาน (Sinter) เมื่อพิจารณาชิ้นงานไทเทเนียมผสมไฮดรอกซีแอปาทิต และผงแก้วชีวภาพทุกอัตราส่วนๆ พบว่าค่าความหนาแน่นก่อนผ่านกระบวนการอบประสาน และหลังผ่านกระบวนการอบประสานมีค่าใกล้เคียงกัน เนื่องจากลักษณะ และน้ำหนักชิ้นงานก่อนผ่านกระบวนการอบประสาน และหลังผ่านกระบวนการอบประสานมีค่าใกล้เคียงกัน (รูปที่ 4.13) ดังนั้นเมื่อกำหนดค่าความหนาแน่นที่ได้จึงมีค่าใกล้เคียงกัน ดังรูปที่ ค.1



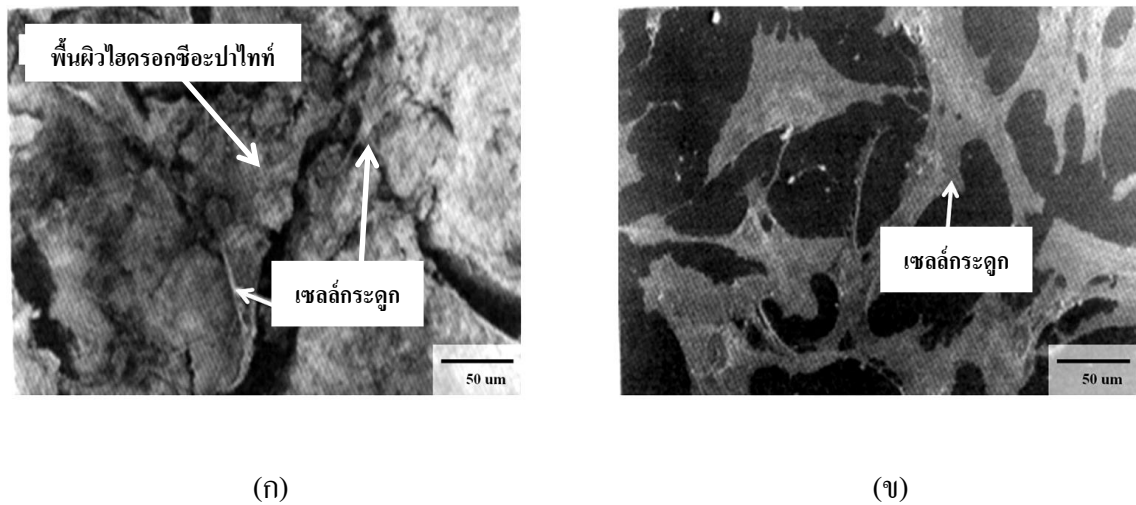
รูปที่ ค.1 ความหนาแน่นชิ้นงานไทเทเนียมผสมไฮดรอกซีแอปาทิต และผงแก้วชีวภาพ ก่อน และหลังอบประสาน ที่อัตราส่วนต่างๆ

**ภาคผนวก ง.**

**การทดสอบความเข้ากันทางชีวภาพ**

### ลักษณะการยึดเกาะของเซลล์กระดูกบนไฮดรอกซีแอปพาไทต์ตัวอย่าง [7]

ตัวอย่างลักษณะการยึดเกาะของเซลล์กระดูกกับพื้นผิววัสดุไฮดรอกซีแอปพาไทต์ เพื่อเป็นการทดสอบความเข้ากันได้ทางชีวภาพของเซลล์ต่อวัสดุที่ผลิตขึ้น โดยทำการทดสอบบนผิวชิ้นงานโดยตรงภายใต้สภาวะและระยะเวลาที่กำหนด ที่วิเคราะห์เชิงคุณภาพด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด เพื่อประเมินผลการยึดเกาะ และความสมบูรณ์ของเซลล์ รวมถึงความเป็นพิษต่อเซลล์ เป็นต้น โดยมีรายละเอียด ดังรูปที่ ง.1



รูปที่ ง.1 ลักษณะการยึดเกาะของเซลล์กระดูก

(ก) เซลล์กระดูกที่มีการยึดเกาะไม่สมบูรณ์บนไฮดรอกซีแอปพาไทต์จากการสังเคราะห์

(ข) เซลล์กระดูกที่มีการยึดเกาะอย่างสมบูรณ์ในชุดควบคุม [7]

ตัวอย่างชิ้นงานข้างต้นเป็นไฮดรอกซีแอปพาไทต์ที่ได้จากกระบวนการสังเคราะห์วิธีหนึ่ง ซึ่งได้มีการใส่สารปฏิชีวนะเข้าไปในระหว่างขั้นตอนการผลิต หลังจากทดสอบกับเซลล์กระดูก (Human Osteoblast, h-OBs) พบว่าเซลล์กระดูกที่ทำการทดสอบบนไฮดรอกซีแอปพาไทต์ (รูปที่ ง.1 (ก)) มีลักษณะของเซลล์กระดูกที่ไม่สมบูรณ์ มีรูปร่างรวมทั้งขนาดที่เปลี่ยนแปลงไป และมีการยึดเกาะที่ไม่ดีกับผิวชิ้นงาน เมื่อเปรียบเทียบกับเซลล์กระดูกที่อยู่ในชุดควบคุม (รูปที่ ง.1 (ข)) ซึ่งเซลล์กระดูกในชุดควบคุมนั้น เซลล์กระดูกมีลักษณะสมบูรณ์ และพบการยึดเกาะที่ดีกับพื้นผิว โดยผลการทดสอบที่ได้เป็นผลมาจากการพัฒนาสมบัติของวัสดุบนไฮดรอกซีแอปพาไทต์ในกระบวนการผลิต [7]

ภาคผนวก จ.  
ผลงานที่ได้รับการตีพิมพ์

## Fabrication of Porous Titanium Bone Scaffolds

Pongporn Moonchaleanporn<sup>1\*</sup>, Nuchthana Poolthong<sup>1</sup>, Ruangdaj Tongsr<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Division of materials Technology, School of Energy Environment and Materials,  
 King Mongkut's University of Technology Thonburi, Thailand

<sup>2</sup>Powder Metallurgy Research and Development Unit (PM\_RDU), National Metal and  
 Materials Technology Center (MTEC), Thailand

\*E-mail: pongporn369@gmail.com

Titanium-base materials are currently considered as the most promising metallic materials for medical implant and structural applications because of their excellent mechanical properties, corrosion resistance, and biocompatibility. Although the titanium-base materials have implant fixation problem, such as the effect of stress shield caused by different Young's modulus and mismatch between the biomaterials and bones, strength and Young's modulus of the materials can be adjusted by tailoring of porosity to match with the strength and Young's modulus of nature bones. In this study, titanium foams were fabricated by using a powder metallurgical process. A space-holder agent, ammonium bicarbonate ( $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ ), was used for titanium foam fabrication. Morphological features and mechanical properties of the products were fully investigated. The results showed that the plateau stresses were in range of 2-14 MPa, Young's modulus values of 0.02-0.2 GPa, and compressive strengths of 2-9 MPa. The values of plateau stresses, compressive strengths and Young's modulus of the Ti-60vol% $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  were higher than those of the Ti-70vol% $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ . In general, the plateau stresses were higher than compressive strengths. Both of plateau stresses and compressive strengths decreased with increasing porosity. The strength of the titanium foam was mainly affected by the density.

**Keywords:** Titanium foam, bone scaffold, space-holder agent, cold isostatic pressing

### Introduction

Since the latter part the 20<sup>th</sup> century, implant has been used in pathologies of joints. The adaptability of an implant depends on the properties of its surface state, on interaction with tissues and biological fluids, on the implant design, and, of course, on the operative technique [1]. Use of a wide range of powders was started late in the 20<sup>th</sup> century in implant production from alloy powders, such as Co-Cr-Mo-Fe, to titanium powders [1].

Although the great progress has been achieved in medical substitution materials, the fixation of implants remains a problem. Due to the effect of stress shield caused by different Young's modulus, the mismatch between the biomaterials and the host bone has been identified as the major reason for implant loosening [2]. Fortunately, a newly developed method of powder metallurgy using a space holder technique can adjust the properties through the adjustments of the porosity to match the strength and the young's modulus of the

natural bone.

Metal foams have formed a new class of materials. Compared with bulk metals, these exceptionally lightweight materials possess a unique combination of properties such as impact energy absorption capacity, air and water permeability, unusual acoustic properties, low thermal conductivity, good electrical insulating properties, high stiffness, and a very low density [3-4]. In the present study, the porous Ti was fabricated by powder metallurgy technique using space holder materials. The morphological features and mechanical properties were described.

### Experimental

#### Starting materials and powder processing

The raw materials used were titanium powders (purity  $\geq 99.7\%$ ) and ammonium bicarbonate particles (purity  $\geq 99.0\%$ ). The starting powders with different Ti/ $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  mixing ratios were first blended by a planetary ball mill at a speed of 100 rpm for 1 hr. The

powder-to-ball ratio was 1:2 by weight. The milled powders were pressed into green compacts in a cylindrical stainless steel mold with a diameter 10 mm using a uniaxial hydraulic press at cold compaction pressures of 20, 30, 40 and 50 MPa. The green compacts were also produced by using a cold isostatic pressing (CIP) unit at the same pressures unit. The green compacts were heated to burn out the spacer particles in a furnace under a continuous flow of 99.999% pure argon at atmospheric pressure and under vacuum. The heat-treatment process consisted of two steps which are heating to 200 °C for 5 hr and to 1300 °C for 2 hr, as shown in Figure 1.

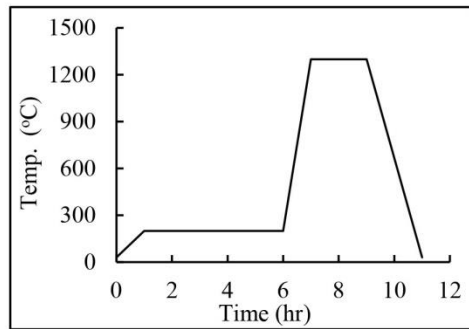


Figure 1 Heat treatment curve

### Characterization

Scanning electron microscopy (SEM) was used to characterize the sintered titanium foam samples. Pore size distributions were measured by mercury porosimetry analysis performed on the Quantachrome poremaster instruments. Mechanical properties of porous Ti were studied by the compression test performed on the Instron 4502 compression testing machine. Samples were compressed at a strain rate of  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$ .

## Results and Discussion

### Structural features

The scanning electron micrograph of the porous titanium is shown in Figure 2. It can be seen that there are two types of pores in the sample, marked as type 1 and type 2. Type 1 pore is a kind of interpenetrating macro-pores generated by decomposition of bicarbonate particles. This pore type is specifically

fabricated for its appropriateness for ingrowths of new-bone tissues and the transport of the body fluids. Simultaneously, type 2, micro-pores obtained by partially sintering of titanium powders on the pore walls. The size of them is about several micrometers and can be observed in the micrograph.

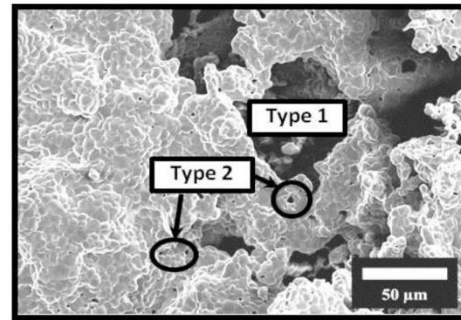


Figure 2 Scanning electron micrograph of the porous Ti foam.

Figure 3 shows the pore size distribution by volume of titanium foam sample. The biggest population of pores has a size of 108 μm.

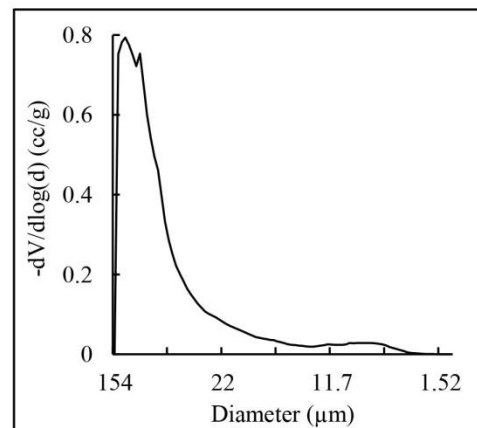
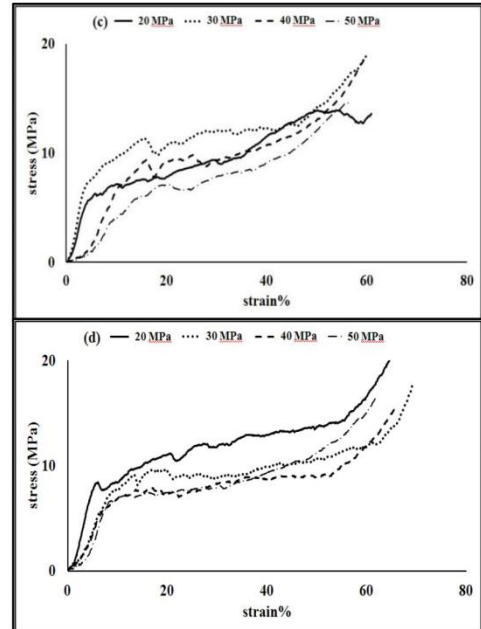


Figure 3 Pore size distribution by volume of porous titanium

### Mechanical properties

The mechanical properties of porous titanium foams were studied using the compression test. The samples showed typical compressive stress-strain curves of metallic foams. The curves consisted of (1) an elastic deformation stage at

the beginning of deformation (2) a long plateau stage with a nearly constant flow stress while the strain increases and (3) in this stage the pores are compressed and distorted; and a densification stage where the flow stress rapidly increases. Figure 4 shows the stress-strain curves of titanium foams fabricated by cold compaction and CIP. Experimental results showed that plateau stresses of titanium foams depended on compaction pressures. The plateau stresses were found to decrease with the increasing of compaction pressures. The plateau stresses of titanium foam samples fabricated by CIP were smoother but with smaller stress values compared to the samples fabricated by cold compaction. The plateau stresses were in range of 2-14 MPa. The stresses decreased with increasing space-holder agent amount. Simultaneously, the Young's modulus, which was determined from a slope of a linear portion of each curve, also decreased with increasing space-holder agent amount. The minimum and maximum values of Young's modulus and compressive strength were 0.02-0.2 GPa and 2-9 MPa, respectively.



**Figure 4** Compression test results of titanium foams with different Ti/NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> ratios and compaction methods (a) 30/70 non CIP (b) 30/70 CIP (c) 40/60 non CIP (d) 40/60 CIP

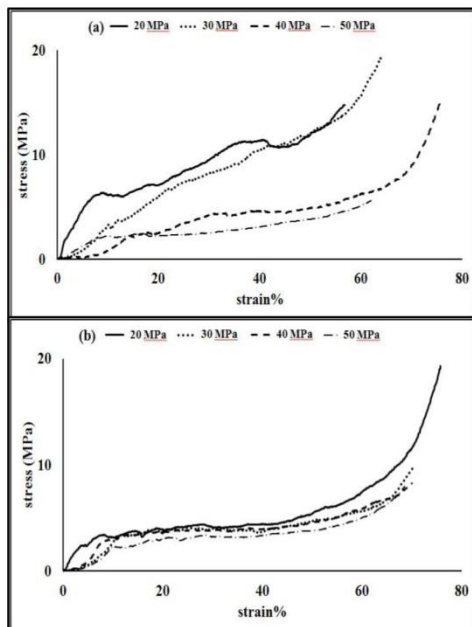
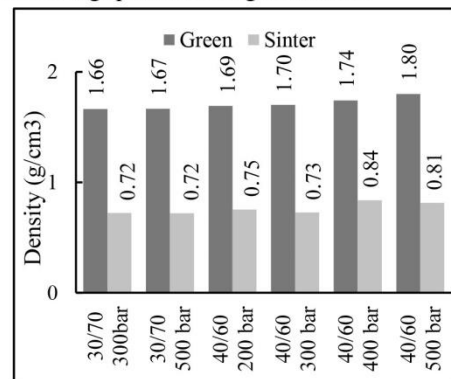
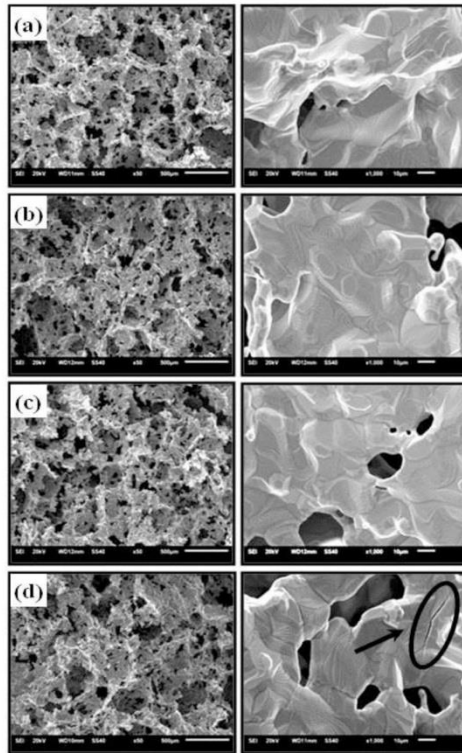


Figure 5 show the densities of green and sintered titanium foams fabricated by CIP. It can be seen that green densities and sintered densities increase with the increasing of compaction pressures. On the other hand green densities and sintered densities decrease with the increasing space-holder agent content.

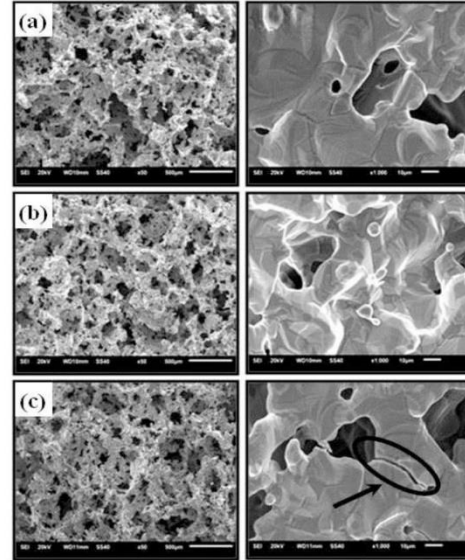


**Figure 5** Density of the green and sintered titanium foams with CIP

Figure 6 and Figure 7 present the SEM image of the titanium foam samples, which were successfully fabricated by different compaction pressures of 20 and 50 MPa and by different compaction methods (cold compaction and CIP). In the sintered foam specimens fabricated by 50 MPa CIP, crack lines were observed and marked with an arrow (Figure 6(d) and Figure 7(c)). The crack lines are believed to be due to green cracks originated by sudden residual stress release after compaction. Normally, the green cracks cannot be repaired by sintering. Thus the cracks appear in the sintered specimens.



**Figure 6** SEM images of porous titanium with the ratio of 40:60 (Ti/NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub>) (a) 20 MPa non CIP (b) 50 MPa non CIP (c) 20 MPa CIP (d) 50 MPa CIP (the right hand column is a closer view of pore walls consisting of partially sintered powders.)



**Figure 7** SEM images of porous titanium with the ratio 30/70 (Ti/NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub>) (a) 50 MPa non CIP (b) 20 MPa CIP (c) 50 MPa CIP

**Table 1** The mechanical properties of the Ti/NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> composites

Composite	Mechanical properties	Compaction pressures [MPa] CIP			
		20	30	40	50
30:70	plateau stress (MPa)	3-5	3-5	3-4	2-4
	Young's modulus (GPa)	0.067	0.028	0.046	0.036
	compressive strength (MPa)	3	3	3	2
40:60	plateau stress (MPa)	10-14	8-12	7-9	6-9
	Young's modulus (GPa)	0.202	0.090	0.102	0.130
	compressive strength (MPa)	7	8	7	6

Composite	Mechanical properties	Compaction pressures [MPa] Non CIP			
		20	30	40	50
30:70	plateau stress (MPa)	6-11	3-5	2-5	2-3
	Young's modulus (GPa)	0.074	0.021	0.029	0.026
	compressive strength (MPa)	6	3	2	2
40:60	plateau stress (MPa)	6-10	10-12	9-11	7-10
	Young's modulus (GPa)	0.134	0.204	0.064	0.044
	compressive strength (MPa)	6	8	9	7

### Conclusions

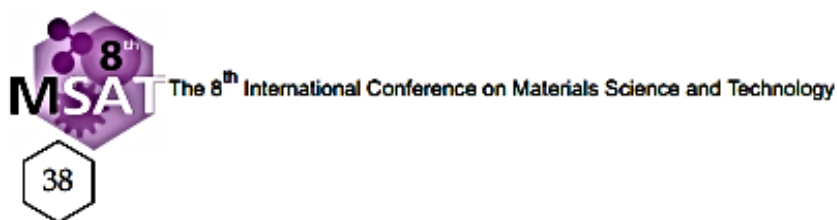
The titanium foams were successfully manufactured by using a powder metallurgical process. With the ammonium bicarbonate (60-70 Vol. %) as space-holder agent, the biggest population of pores in titanium foams has a size of 108  $\mu\text{m}$ . The compaction pressures showed significant influence on the morphology and the mechanical property of the sintered samples. The plateau stress, Young's modulus and compressive strengths were found to decrease with increasing space-holder agent content.

### Acknowledgement

This research is financially supported by National Metal and Materials Technology Center (MTEC) (Grant Number MT-B-51-MET-20-172-G). Authors would like to thank such a kind support.

### References

- [1] Savich VV. *Criteria for selecting powder composite materials for orthopedic implants*. Powder Metallurgy and Metal Ceramics 48 (2009), pp. 3-4
- [2] Niu W, Bai C, Qiu GB.. *Processing and properties of porous titanium using space holder technique*. Materials Science and Engineering A 506 (2009), pp. 148-151
- [3] Niu W, Bai C, Qiu GB. *Preparation and characterization of porous titanium using space- holder technique*. Rare Metal 28 (2009), p. 338.
- [4] Li JP, De Wijn JR, Blitterswijk CAV. *Porous Ti6Al4V scaffold directly fabricating by rapid prototyping: preparation and in vitro experiment*. Biomaterials 27 (2006), pp. 1223–1235.



**BM-O-08**

**Sintered Titanium-Hydroxyapatite Composites as Artificial Bones**

**Pongporn Moonchaleanporn<sup>a</sup>, Nuchthana Poolthong<sup>a</sup>, Ruangdaj Tongsri<sup>b,\*</sup>**

*<sup>a</sup>Division of Materials Technology, School of Energy Environment and Materials, King Mongkut's University of Technology Thonburi, 126 Pracha Uthi, Bang Mod, Thung Khru 10140 Thailand*

*<sup>b</sup>Powder Metallurgy Research and Development Unit (PM\_RDU), National Metal and Materials Technology Center, 114 Paholyothin, Khlong Nueng, Khlong Luang, Pathum Thani 12120 Thailand*

Tel: + 662 5646500 Ext. 4702

\*Email: [ruangdt@mtec.or.th](mailto:ruangdt@mtec.or.th)

**Keywords:** Biomaterials, titanium, hydroxyapatite, artificial bone

The design of engineered bone substitutes takes biocompatibility and mechanical compatibility into account as prerequisite requirements. Titanium (Ti) and hydroxyapatite (HA), with chemical formula of  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , show good biocompatibility and are known as biomaterials. To combine metal powder (Ti) and ceramic powder (HA) as a composite material with mechanical properties comparable to those of natural bones do need strategy. In this work, powder metallurgy process was employed to produce Ti-HA composites, with nominal HA powder contents in the range of 0-100 vol.%. Mixtures of Ti and HA powders were pressed in a rigid die. Sintering was performed in vacuum atmosphere. The as-sintered specimens were tested on biocompatibility in a simulated body fluid (SBF). It was found that processing and materials parameters, including compaction pressure, control the composite microstructures and mechanical properties. Laboratory bone tissue culturing showed that a bone tissue could grow on the artificial bones (sintered Ti-HA composites).

## ประวัติผู้วิจัย

ชื่อ – สกุล	นายพงศ์พร มุทเจริญพร
วัน เดือน ปีเกิด	22 กันยายน พ.ศ. 2530
ประวัติการศึกษา	
ระดับมัธยมศึกษา	โรงเรียนเลยพิทยาคม พ.ศ. 2548
ระดับปริญญาตรี	วิทยาศาสตร์บัณฑิต สาขาวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี พ.ศ. 2552
ระดับปริญญาโท	วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเทคโนโลยีวัสดุ คณะพลังงานสิ่งแวดล้อมและวัสดุ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี พ.ศ. 2557
ทุนการศึกษา	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. ทุนสำหรับดำเนินการวิจัย จากศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ รหัสโครงการ MT-B-51-MET-20-172-G</li> <li>2. ทุนสำหรับดำเนินงานวิจัย จากสำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ (วช.) สัญญาเลขที่ ภค/2556-สท.14</li> </ol>
ผลงานที่ได้รับการตีพิมพ์	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Moonchaleanporn, P., Poolthong, N. and Tongstri, R., 2013, “Fabrication of Porous Titanium Bone Scaffolds”, <b>International Conference on Materials Processing Technology 2013</b>, June 27-28, Bangkok, Thailand, pp. 230-234.</li> <li>2. Moonchaleanporn, P., Poolthong, N. and Tongstri, R., 2014, “Sintered Titanium-Hydroxyapatite Composites as Artificial Bone”, <b>International Conference on Materials Science and Technology</b>, December 15-16, Bangkok, Thailand, p. 38.</li> </ol>