Thesis Fabrication of Dense Hydroxyapatite Nanomaterials for Bone Implant Applications

Author Mr. Anirut Ruksudjarit

Degree Doctor of Philosophy (Materials Science)

Thesis Advisory Committee

Assoc. Prof. Dr. Gobwute Rujijanagul Chairperson
Prof. Emeritus. Dr. Tawee Tunkasiri Member
Asst. Prof. Dr. Kamonpan Pengpat Member

ABSTRACT

In this thesis, nanocrystalline hydroxyapatite (HA) powder was synthesized from natural bovine bone by a vibro-milling method. Nanoneedle-like shapes of HA powder with diameter less than 100 nm were revealed from the samples using vibro-milling time of 2, 4 and 8 h. Ca/P molar ratio in the powder was 1.66 which is close to the theoretical value that found in the pure HA. The effect of heat treatment temperatures on phase stability and microstructure of the HA nanopowder were studied using X-ray diffraction and scanning electron microscopy. The decomposition of HA to β-tricalcium phosphate was occurred at 1150°C to 1250°C and future decomposition to α- tricalcium phosphate at 1300°C. However, TG-curve shows obvious weight loss about 0.4 and 1.2% was detected at 1150°C and 1200°C, respectively. SEM shows the powder was remained in nanoscales after heat treatment up to 1200°C.

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

To confirm that vibro-milling method is a beneficial process to produce the nanopowders of low cost and high mass productivity. The rice husk ash was chosen for synthesis SiO_2 nanopowder by using vibro-milling method. The silica nanopowder with 95% purity was obtained after heat-treatment of the powders of 4 h vibro-milling time. The result indicated that the present method is the beneficial process to produce the nanopowders of high quality, low cost and high mass productivity.

The rate-controlled sintering method combining with HA nanopowder was used successfully to form dense HA nanoceramic with enhanced physical and mechanical properties. In comparison, both conventional and the rate-controlled sintering methods were employed for producing the HA ceramic at various sintering conditions. By using this rate-controlled sintering technique, the maximum values of bending strength of 88.6±3.0 MPa were achieved for the sample sintered at 1200°C. These values are closely similar to that of compact human bone and more superior than that found in HA sample using conventional sintering route. This rate-controlled sintering technique was firstly proved to be useful in producing the highly dense HA ceramic for bone graft applications.

To fabrication some of bone implants, the nanocrystalline HA is designed as a button to reattach the bone flap after a craniotomy procedure. Each device is comprised of an inner plate and an outer plate. The circular green HA disks were perforated at the center as to form the button shape and then pressureless sintering at 1200°C for 3 h by rate-controlled sintering. The devices have fracture toughness (K_{1C}) values of 1.8±0.1 MPa.$m^{1/2}$. Their bulk density was 95.2% (3.01±0.01g/cm^3) of the theoretical density of HA (3.16 g/cm^3). The nanorods pull out and liquid phase

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

sintering of this sample contributed to the high fracture toughness that can be use as craniotomy flap fixation.

Nanoporous HA ceramic were fabricated using polyvinyl alcohol (PVA) as pore former and vibro-milling method for making nanocomposite powder. The mixing powder was pressed in stainless steel mold in uniaxial compression. The product was then sintered at 1200°C for 3 h with heating rate of 4°C/min. The average porosity of final products is 64.6±1.4% and the main morphology are existence of open and interconnected pores with average pore size less than 100 nm. The bending strength of 14.7±3.2 MPa was obtained offering high potential for bone repair. It is also believed that the received nanopores in the prepared ceramic may enhance the efficiency of the controlled drug delivery devices.

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

ชื่อเรื่องวิทยานิพนธ์	การประดิษฐ์วัสดุนาโนไฮดรอกซีอะพาไทต์แบบเนื้อแน่นสำหรับการประยุกต์ฝังปลูกในกระดูก
ผู้เขียน	นายอนิรุทธิ์ รักสุจริต
ปริญญา	วิทยาศาสตรดุษฎีบัณฑิต(วัสดุศาสตร์)
คณะกรรมการที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์	รศ. ดร. กอบวุฒิ รุจิจนากุล ประธานกรรมการ ศ. เกียรติคุณ ดร. ทวี ตันฑเศิริ กรรมการ ผศ. ดร. กมลพรรณ เพ็งพัด กรรมการ

บทคัดย่อ

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการสังเคราะห์ผงนาโนไฮดรอกซีอะพาไทต์จากกระดูกวัวโดยการบดแบบสั่น ซึ่งพบว่าเมื่อทำการบดเป็นเวลา 2 4 และ 8 ชั่วโมง จะได้ผงไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่มีรูปร่างอนุภาคเป็นเข็มและมีขนาดของเส้นผ่าศูนย์กลางเล็กกว่า 100 นาโนเมตร มีอัตราส่วนต่อโมลของ Ca/P เท่ากับ 1.66 ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับค่าที่ได้จากทฤษฎีของไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่บริสุทธิ์ (1.67) และจากการศึกษาถึงความเสถียรทางความร้อนโดย XRD และ SEM ผงไฮดรอกซีอะพาไทต์เกิดการแตกตัวไปเป็นเบตาไตรแคลเซียมฟอสเฟสที่อุณหภูมิ 1150 และ 1200 °ซ แล้วแตกตัวต่อไปเป็นแอลฟาเบตาไตรแคลเซียมฟอสเฟสที่อุณหภูมิ 1300 °ซ แต่จากเส้นกราฟ TG พบว่ามีน้ำหนักหายไปปที่อุณหภูมิ 1150 และ 1200 °ซ เพียง 0.4 และ 1.2 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ และผงไฮดรอกซีอะพาไทต์ยังคงรักษาขนาดให้อยู่ในระดับนาโนเมตรได้ถึงอุณหภูมิ 1200 °ซ

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

เพื่อยืนยันว่าวิธีการบดแบบสั่นเป็นกระบวนการที่สามารถผลิตผงนาโนที่มีราคาถูกและได้ปริมาณมากในเวลาอันสั้น จึงได้เลือกขี้เถ้าแกลบเป็นวัตถุดิบสำหรับผลิตผงนาโนซิลิกาโดยใช้การบดแบบสั่น ซึ่งพบว่าหลังการบดแบบสั่นเป็นเวลา 4 ชั่วโมง และเผาไล่สารประกอบของคาร์บอนออกไปแล้วจะได้ผงนาโนซิลิกาที่มีความบริสุทธิ์มากกว่า 95% ทำให้สามารถยืนยันได้ว่าวิธีการบดแบบสั่นนี้เป็นกระบวนการที่สามารถผลิตผงนาโนที่มีคุณภาพดีได้ในปริมาณมากและมีราคาถูก

ในการเผาซินเตอร์ผงนาโนไฮดรอกซีอะพาไทต์ พบว่าการใช้วิธีการควบคุมอัตราการซินเตอร์สามารถทำให้ได้นาโนเซรามิกไฮดรอกซีอะพาไทต์แบบเนื้อแน่นที่มีสมบัติเชิงกลและสมบัติทางกายภาพดีมาก โดยได้ค่าความทนทานต่อการกดดัดสูงสุดเมื่อเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1200 °ซ ด้วยวิธีการควบคุมอัตราการซินเตอร์ ซึ่งเป็นค่าที่อยู่ในช่วงของค่าความทนทานต่อการกดดัดของกระดูกเนื้อแน่นมนุษย์และมีค่ามากกว่าตัวอย่างที่เผาซินเตอร์ด้วยวิธีการแบบดั่งเดิม โดยถือเป็นครั้งแรกที่มีการพิสูจน์ว่าวิธีการควบคุมอัตราการซินเตอร์สามารถผลิตเซรามิกไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่มีความแน่นตัวสูงได้จากผงนาโนไฮดรอกซีอะพาไทต์ สำหรับการใช้เป็นวัสดุทดแทนกระดูก

เพื่อประดิษฐ์ตัวอย่างวัสดุสำหรับฝังปลูกในกระดูกบางชนิด ได้ออกแบบนาโนเซรามิกไฮดรอกซีอะพาไทต์ให้มีรูปร่างเป็นกระดุมสำหรับใช้ยึดตรึงกะโหลกศีรษะหลังการผ่าตัดเปิดกะโหลก โดย 1 ชุดอุปกรณ์ประกอบกระดุม 2 เม็ด คือเม็ดกระดุมด้านนอกและด้านใน ซึ่งกระบวนการประดิษฐ์ทำได้โดยการอัดผงนาโนไฮดรอกซีอะพาไทต์แล้วเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1200 °ซ ด้วยวิธีการควบคุมอัตราการซินเตอร์ พบว่าตัวอย่างมีค่าทนทานต่อการแตกหัก 1.8±0.1 $MPa.m^{1/2}$ มีความหนาแน่น 95.2% ของความหนาแน่นตามทฤษฎีของไฮดรอกซีอะพาไทต์ ซึ่งการเกิดปรากฏการณ์ดันตัวออกมาของแท่งนาโนและมีการเกิดการซินเตอร์แบบของเหลวขึ้นในโครงสร้างภายใน ทำให้มีความทนทานต่อการแตกหักสูงที่สามารถยึดตรึงกะโหลกศีรษะได้

เซรามิกไฮดรอกซีอะพาไทต์แบบมีรูพรุนนาโนเป็นอีกตัวอย่างในการประดิษฐ์วัสดุฝังปลูกในกระดูก โดยใช้ผงโพลีไวนิลแอลกอฮอล์เป็นสารที่ทำให้เกิดรูพรุนแล้วใช้การบดแบบสั่นทำให้เกิดเป็นผงผสมนาโน อัดขึ้นรูปและเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1200 °ซ พบว่าตัวอย่างที่ได้มีความพรุน 64.6±1.4% ด้วยโครงสร้างที่เป็นรูพรุนต่อเนื่องในสามมิติและมีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางของรูพรุนเล็กกว่า 100 นาโนเมตร ซึ่งจากการมีค่าความทนทานต่อการกดดัด 14.7±3.2 MPa ทำให้มีศักยภาพในการนำไปรักษาโรคกระดูกบกพร่องได้ และยังเชื่อว่าการเกิดรูพรุนนาโนในเซรามิกจะช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการใช้งานเป็นอุปกรณ์ควบคุมการจ่ายยาได้

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved