

## บทที่ 3

### วิธีการทดลอง

การประดิษฐ์วัสดุนาโนไฮดรอกซีอะพาไทต์แบบเนื้อแน่นที่มีความหนาแน่นมากกว่า 95% ของความหนาแน่นของไฮดรอกซีอะพาไทต์ตามทฤษฎี ( $3.16 \text{ g/cm}^3$ ) โดยทำการควบคุมให้เป็นวัสดุนาโน คือ มีขนาดของเกรนในมิติใดมิติหนึ่งอยู่ในช่วง 1-100 นาโนเมตร จากนั้นนำมาทดสอบคุณสมบัติเชิงกล และตรวจสอบโครงสร้างทางจุลภาคของชิ้นงานตัวอย่าง ซึ่งงานวิจัยนี้ประกอบด้วย 5 ขั้นตอนหลัก คือ

**1. ศึกษาทฤษฎีและข้อมูลที่เกี่ยวข้องกับงานวิจัย** เป็นการศึกษาทฤษฎีและข้อมูลต่าง ๆ ที่เกี่ยวข้องกับงานวิจัย เพื่อให้เข้าใจถึงสมบัติและพฤติกรรมของไฮดรอกซีอะพาไทต์ ซึ่งจะใช้เป็นแนวทางในการดำเนินการวิจัยต่อไป

**2. ทำการเตรียมผงนาโนไฮดรอกซีอะพาไทต์** ด้วยวิธีการสังเคราะห์จากวัสดุธรรมชาติ แล้วจึงนำไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ  $800^\circ\text{C}$  จากนั้นบดให้ละเอียดโดยการบดด้วยเม็ดบอล แล้วร่อนผ่านตะแกรง จากนั้นบดซ้ำด้วยการบดแบบสั่น (vibro-milling) นำผงที่ได้ไปทำการวิเคราะห์เฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction; XRD)

**3. เตรียมชิ้นงานตัวอย่าง** เป็นการนำผงนาโนไฮดรอกซีอะพาไทต์ อัดขึ้นรูปด้วยเครื่องอัดแบบอัดทางเดียว นำชิ้นงานที่ได้ไปเผาซินเตอร์ด้วยการหาวิธีที่ดีที่สุดในการควบคุมอัตราการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ  $1150^\circ\text{C}$   $1200^\circ\text{C}$   $1250^\circ\text{C}$  และ  $1300^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

**4. ทดสอบสมบัติเชิงกล และตรวจสอบโครงสร้างทางจุลภาค** เป็นการนำชิ้นงานตัวอย่างที่ผ่านการเผาซินเตอร์ในเงื่อนไขต่าง ๆ แล้ว ไปหาความหนาแน่น ความพรุน ความแข็ง ค่าความทนทานต่อการกดอัด ค่าความทนทานต่อการแตกหัก ( $K_{1C}$ ) และตรวจสอบโครงสร้างทางจุลภาคด้วยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ และกล้องอิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope; SEM)

**5. รวบรวมข้อมูล วิเคราะห์และเขียนรายงานการวิจัย**

#### 3.1 การเตรียมผงนาโนไฮดรอกซีอะพาไทต์จากกระดูกควาย

นำกระดูกควาย มาทำความสะอาด แล้วนำไปต้มเพื่อกำจัดไขมันและโปรตีนออกให้หมด โดยต้มจนกว่าน้ำที่ใช้ต้มใส อบให้แห้ง นำกระดูกที่ได้มาบดหุบให้ละเอียดมากที่สุด แล้วบดโดยเครื่องบดละเอียดเป็นเวลา 24 ชั่วโมง นำผงกระดูกที่ได้มาร่อนผ่านตะแกรงขนาด 325 เมช แล้วนำไปบดซ้ำด้วยเครื่องบดแบบสั่นความเร็วสูง เป็นเวลา 0-4 ชั่วโมง จากนั้นเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ  $500-900^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 3 ชั่วโมง การวิเคราะห์ขนาดและรูปร่างของผงนาโนจากกระดูกควายและผงหลังการเผาแคลไซน์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและหาส่วนประกอบทางเคมีด้วยการวัดการกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์ และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน

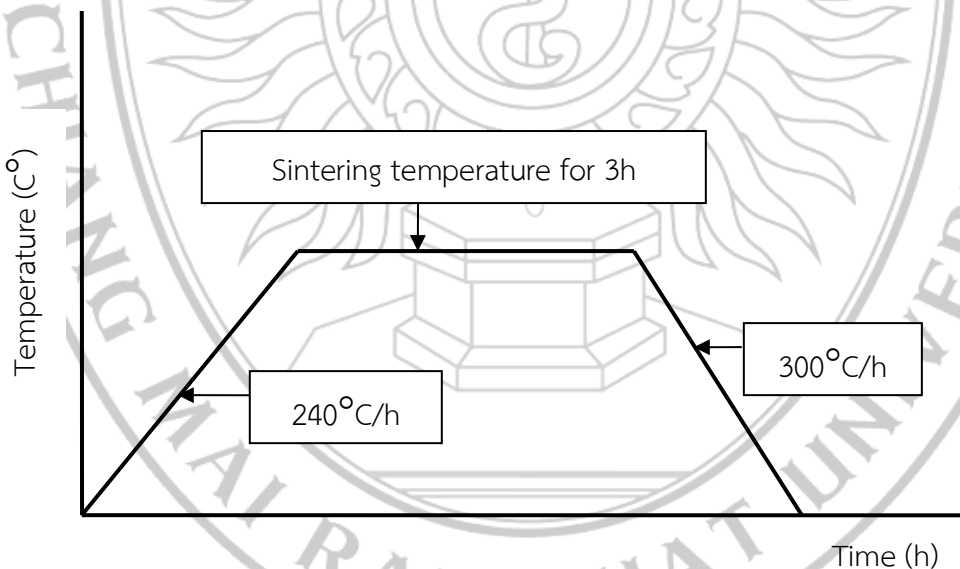
### 3.2 การเตรียมชิ้นงานตัวอย่าง

#### 3.2.1 การเปรียบเทียบการเผาซินเตอร์ของอนุภาคระดับนาโนกับระดับไมโคร

จากรายงานวิจัยการเผาซินเตอร์ผงไฮดรอกไซด์อะพาไทต์ในระดับไมโครรายงานผลตรงกันว่า อุณหภูมิที่ดีที่สุดในการเผาซินเตอร์ คือ  $1300^{\circ}\text{C}$  ดังนั้นในการทดลองนี้จึงนำผงนาโนและไมโครจากหัวข้อ 3.1 มาขึ้นรูปโดยการอัดแห้ง โดยใช้เครื่องอัดไฮดรอลิกแบบ Uniaxial pressing ในแบบพิมพ์โลหะที่ความดัน 50 MPa เป็นเวลา 1 นาที โดยใช้ Poly vinyl alcohol (PVA) ที่มีความเข้มข้น 1 wt% เป็นตัวช่วยเพิ่มความเหนียว นำชิ้นงานตัวอย่างที่ได้ไปเผาในเตาไฟฟ้าแบบดั้งเดิม ที่อุณหภูมิ  $1200^{\circ}\text{C}$   $1250^{\circ}\text{C}$   $1300^{\circ}\text{C}$  และ  $1350^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 3 ชั่วโมง โดยมีโปรแกรมการเผาซินเตอร์แบบดั้งเดิมตามภาพที่ 3.1(a) จากนั้นนำชิ้นงานตัวอย่างที่ได้ไปหาความหนาแน่น และความทนทานต่อการกัดกัด วิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์และกล้องอิเล็กตรอนแบบส่องกราด

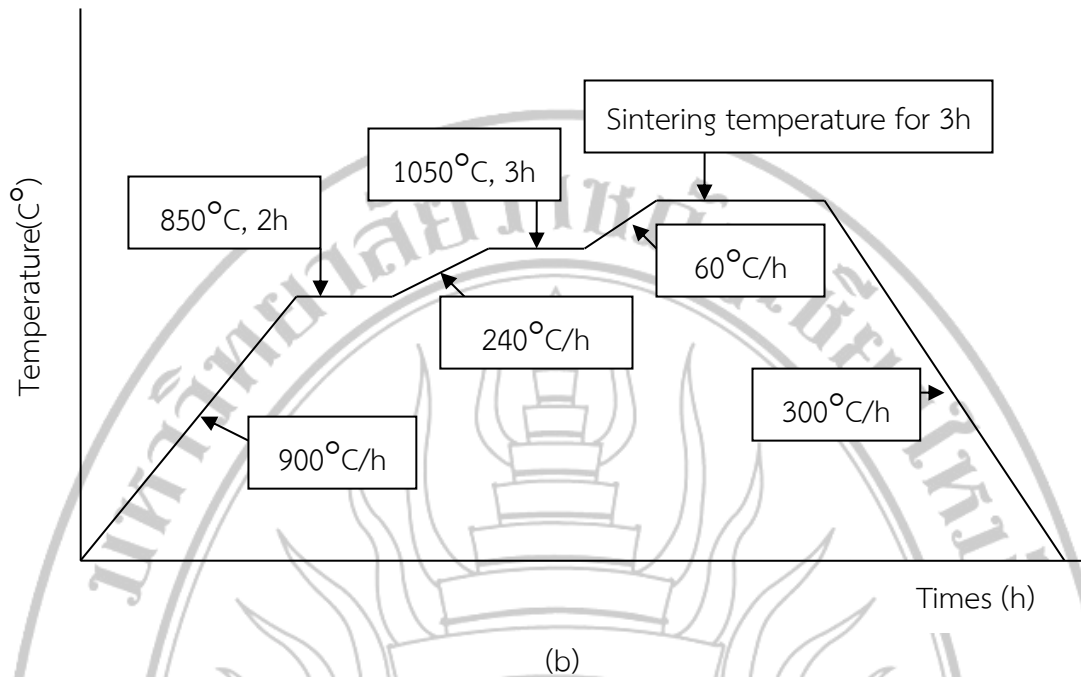
#### 3.2.2 การเปรียบเทียบวิธีการเผาซินเตอร์ของอนุภาคระดับนาโน

นำผงไฮดรอกไซด์อะพาไทต์ที่ผ่านการบดด้วยเครื่องบดแบบสั่นความเร็วสูงแล้วได้ผงที่มีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางเล็กกว่า 100 นาโนเมตร และผ่านการเผาแคลไซน์แล้ว มาทำการขึ้นรูปโดยการอัดแห้ง โดยใช้เครื่องอัดไฮดรอลิกแบบ Uniaxial pressing ในแบบพิมพ์โลหะ ที่ความดัน 50 MPa เป็นเวลา 1 นาที โดยใช้ Poly vinyl alcohol (PVA) ที่มีความเข้มข้น 1 wt% เป็นตัวช่วยเพิ่มความเหนียว นำชิ้นงานตัวอย่างที่ได้ไปเผาในเตาไฟฟ้าแบบดั้งเดิม และแบบ rate-controlled sintering (RCS) ที่อุณหภูมิต่าง ๆ เป็นเวลา 3 ชั่วโมง โดยมีโปรแกรมการเผาซินเตอร์ดังรูปที่ 3.1 จากนั้นนำชิ้นงานตัวอย่างที่ได้ไปหาความหนาแน่น ความพรุน ความแข็ง ความทนทานต่อการกัดกัด วิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์และกล้องอิเล็กตรอนแบบส่องกราด



(a)

ภาพที่ 3.1 โปรแกรมการเผาซินเตอร์ (a) แบบดั้งเดิม และ (b) แบบ rate-controlled sintering



ภาพที่ 3.1 โปรแกรมการเผาซินเตอร์ (a) แบบดั้งเดิม และ (b) แบบ rate-controlled sintering (ต่อ)

### 3.3 การหาลักษณะเฉพาะ

#### 3.3.1 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์

ทำการวิเคราะห์ผงตัวอย่างด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction technique) ด้วยเครื่อง XRD: Philip X'pert โดยทำให้ผงตัวอย่างอยู่รวมกันเป็นกลุ่ม และนำมายึดไว้ในหัวจับของ diffractometer การเก็บข้อมูลจะเก็บจากมุม  $2\theta$  เท่ากับ  $10^\circ$  ถึง  $60^\circ$  ด้วยอัตราเร็ว  $2^\circ$  ต่อ นาที



ภาพที่ 3.2 เครื่อง X-ray diffraction (XRD)

### 3.3.2 การตรวจสอบสัณฐานวิทยา

สัณฐานวิทยาของตัวอย่างจะทำการวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscopy (SEM)) รุ่น JSM 840A และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission electron microscopy (TEM)) รุ่น CM 20 TEM/STEM

### 3.3.3 การวิเคราะห์ส่วนประกอบทางเคมี

การวิเคราะห์ส่วนประกอบทางเคมีเพื่อตรวจสอบส่วนประกอบทางเคมีของผงตัวอย่างที่เตรียมได้ จะใช้เทคนิคการวัดการกระจายของรังสีเอกซ์ (Energy dispersive X-ray analysis, (EDS))



ภาพที่ 3.3 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด



ภาพที่ 3.4 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน

### 3.4 การหาลักษณะเฉพาะเชิงกล

#### 3.4.1 ความหนาแน่น

การหาความหนาแน่นจะใช้หลักของอาร์คิมิดีส โดยวัดขนาดที่แม่นยำของชิ้นงานตัวอย่างด้วย Micrometer และชั่งน้ำหนักในอากาศในขณะที่แห้ง ( $W_{dry}$ ) แล้วนำชิ้นงานตัวอย่างไปต้มด้วยน้ำใน ปีกเกอร์เป็นเวลา 4 ชั่วโมง และแช่ทิ้งไว้ 12 ชั่วโมง จากนั้นนำชิ้นงานตัวอย่างออกมาแล้วนำไปชั่งในน้ำ โดยใช้ Mettler Toledo density kit เพื่อหาค่า  $W_{sup}$  ค่อยๆ นำชิ้นงานออกมา แล้ววางลงบนกระดาษ ฟิล์มเพื่อซับหยดน้ำที่เกาะชิ้นงานออก จากนั้นนำไปชั่งในอากาศ เพื่อหาค่า  $W_{sat}$  ค่าของ Apparent density, Bulk density และ Apparent porosity จะหาได้จากสมการด้านล่าง

$$Apparent\ density = \left( \frac{W_{dry}}{W_{dry} - W_{sup}} \right) \rho_{H_2O} \quad (3.1)$$

$$bulk\ density = \left( \frac{W_{dry}}{W_{sat} - W_{sup}} \right) \rho_{H_2O} \quad (3.2)$$

$$Apparent\ porosity = \left( 1 - \frac{bulk\ density}{apparent\ density} \right) 100 \quad (3.3)$$

เมื่อ  $W_{dry}$  = มวลของชิ้นงานตัวอย่างที่ชั่งขณะแห้งในอากาศ

$W_{sat}$  = มวลของชิ้นงานตัวอย่างที่ชั่งขณะที่อิ่มตัวในอากาศ

$W_{sup}$  = มวลของชิ้นงานตัวอย่างที่ชั่งขณะที่อิ่มตัวในน้ำ

$\rho_{H_2O}$  = ความหนาแน่นของน้ำที่อุณหภูมิ 21.5°C เท่ากับ 0.997879 g/cm<sup>3</sup>

#### 3.4.2 ความแข็ง

ความแข็ง (Hardness) เป็นความต้านทานต่อแรงกดหรือการเปลี่ยนรูปของวัสดุ โดยวิธีการทดสอบความแข็งมีด้วยกันหลายวิธี ในการทดสอบความแข็งของเซรามิกไฮดรอกซีอะพาไทต์นิยมใช้ Vickers tests ซึ่งเป็นการทดสอบ Microhardness ด้วยหัวกดขนาดเล็ก ชิ้นงานตัวอย่างจะถูกขัดด้วย กระดาษทรายจนเรียบ แล้วนำไปกดด้วยหัวกดที่เล็กมาก ๆ ที่ทำจากเพชรรูปพีระมิดฐานสี่เหลี่ยมที่ สมมาตร ผิวของหัวกดทำมุม 136° ซึ่งกันและกัน กดด้วยแรงกด 0.1 นิวตัน ซึ่งแต่ละชิ้นงานตัวอย่างจะ ทำการกดทั้งหมด 20 จุด แล้วหาค่าเฉลี่ย โดย

$$HV = 1.854 \frac{P}{d_i^2} \quad (3.4)$$

เมื่อ HV = Vickers microhardness

P = แรงหรือน้ำหนักที่ใช้กด

$d_i$  = ความยาวของเส้นทแยงมุมของรอยกด



ภาพที่ 3.5 เครื่องทดสอบความแข็งแบบวิกเกอร์

### 3.4.3 ความทนทานต่อการกดตัด

ความทนทานต่อการกดตัด (Bending strength) ของชิ้นงานตัวอย่างหาได้จาก Ball-on-ring tester ที่แสดงดังภาพที่ 3.6



ภาพที่ 3.6 The ball-on-ring tests

ค่าความทนทานคำนวณได้จากสมการ

$$\sigma_{\text{Max}} = \frac{3F(1+\nu)}{4\pi^2} \left[ \frac{(1-\nu)}{(1+\nu)} \cdot \frac{(2a^2 - b^2)}{2R^2} + 2\ln\left(\frac{a}{b}\right) + 1 \right] \quad (3.5)$$

เมื่อ

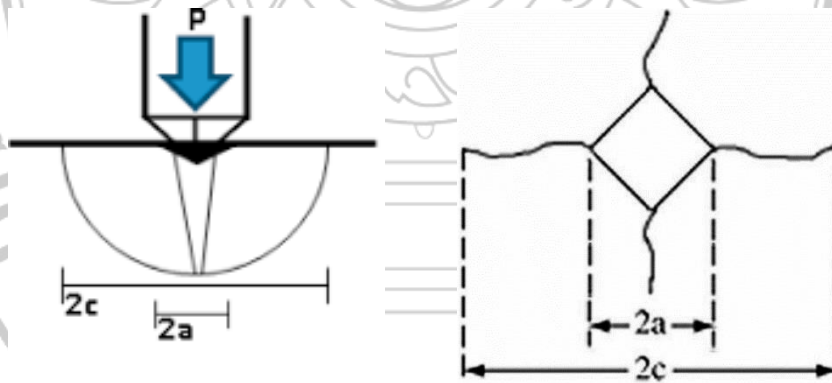
- $\sigma_{\text{Max}}$  is the maximum stress in MPa
- F is the breaking load in Newton
- $\nu$  is Poisson's ratio
- a is the radius of supporting ring
- R is the radius of the samples
- t is thickness
- b is  $t/3$

#### 3.4.4 ความทนทานต่อการแตกหัก

ความทนทานต่อการแตกหัก (Fracture toughness ( $K_{1c}$ )) หาได้จากเทคนิคการกดแบบ Vickers tests โดยใช้น้ำหนักของการกด 9.8 N เป็นเวลา 15 s แล้ววัดหาความแข็งและความยาวของรอยแตกตรงมุมทั้ง 4 ด้าน ทำการกดทั้งหมด 20 จุด โดยค่า  $K_{1c}$  หาได้จากสมการของ Antis คือ

$$K_{1c} = 0.016 \left( \frac{E}{H} \right)^{1/2} \frac{P}{c^{3/2}} \quad (3.6)$$

- เมื่อ c เป็นความยาวของรอยแตก (m)
- E เป็นค่า Young's modulus (GPa)
- H เป็นความแข็ง (GPa)
- P เป็นน้ำหนักที่ใช้กด (N)



ภาพที่ 3.7 รอยกดจาก Vickers tests และการวัดความยาวของรอยแตก c

#### 3.5 ค่าความคลาดเคลื่อนของการทดลอง

ปกติการทดลองใด ๆ ถ้าจะให้ได้ค่าเฉลี่ยที่ถูกต้อง จำนวนข้อมูลที่ถูกรวบรวมมานั้น จะต้องมีความจำนวนมาก ซึ่งในทางสถิติเรียกว่า ประชากร (Population) แต่ในทางปฏิบัติ การรวบรวมข้อมูลอาจทำได้

เพียงบางส่วน ซึ่งเรียกว่า ตัวอย่าง (Sample) ดังนั้นเพื่อให้ค่าเฉลี่ยและความแปรปรวนของตัวอย่างสามารถใช้อธิบายประชากรได้ สมการของความแปรปรวนของตัวอย่าง จึงหาได้จาก

$$s^2 = \frac{\sum(x_i - \bar{x})^2}{n-1} \quad (3.7)$$

เมื่อ  $s^2$  เป็นความแปรปรวนของตัวอย่าง

$x_i$  เป็นข้อมูลของตัวอย่าง

$\bar{X}$  เป็นค่าเฉลี่ยของข้อมูล =  $\sum x_i/n$

$n$  เป็นจำนวนข้อมูลของตัวอย่าง

และทำให้หาค่าการกระจายของข้อมูลของตัวอย่างที่เรียกว่า ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน (Standard deviation) ได้จากสมการต่อไปนี้

$$s = \sigma_{n-1} = \sqrt{\frac{\sum(x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (3.8)$$

ในการทดลองจะนำเสนอหรือแสดงปริมาณที่วัดได้เป็นค่าเฉลี่ยของปริมาณนั้นๆ ( $\bar{X}$ ) พร้อมทั้งความแปรปรวนของค่าเฉลี่ยหรือความคลาดเคลื่อน ที่เรียกว่าความคลาดเคลื่อนมาตรฐาน ( $\alpha$ , Standard error) โดยที่

$$\alpha = \frac{\sigma_{n-1}}{\sqrt{n-1}} \quad (3.9)$$

ดังนั้นการแสดงผลการวัด (การทดลอง) จะได้เป็น  $\bar{X} \pm \alpha$