การสังเคราะห์และการวิเคราะห์ชั้นเคลือบแคลเซียม-ฟอสฟอรัส บนไทเทเนียมที่ผลิตโดย
กระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชัน

ปริญญานิพนธ์
ของ
พนิกาญจน์ เกตุแก้ว

เสนอต่อบัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ เพื่อเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา
ตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาฟิสิกส์
มิถุนายน 2555

การสังเคราะห์และการวิเคราะห์ชั้นเคลือบแคลเซียม-ฟอสฟอรัส บนไทเทเนียมที่ผลิตโดยกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชัน

ปริญญานิพนธ์
ของ
พนิกาญจน์ เกตุแก้ว

เสนอต่อบัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ เพื่อเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา
ตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาฟิสิกส์
มิถุนายน 2555

ลิขสิทธิ์เป็นของมหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ

การสังเคราะห์และการวิเคราะห์ชั้นเคลือบแคลเซียม-ฟอสฟอรัส บนไทเทเนียมที่ผลิตโดย
กระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชัน

บทคัดย่อ

ของ

พนิกาญจน์ เกตุแก้ว

เสนอต่อบัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ เพื่อเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา
ตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาฟิสิกส์
มิถุนายน 2555

พนิกาญจน์ เกตุแก้ว. (2555). *การสังเคราะห์และการวิเคราะห์ชั้นเคลือบแคลเซียม-ฟอสฟอรัส บนไทเทเนียมที่ผลิตโดยกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชัน*. ปริญญานิพนธ์ วท.ม. (ฟิสิกส์). กรุงเทพฯ: บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ. คณะกรรมการควบคุม: อาจารย์ ดร.อารียา เอี่ยมปู่, อาจารย์ ดร.วเรศ วีระสัย, อาจารย์ ดร.วงศ์วิทย์ เสนะวงศ์

ในงานวิจัยนี้สังเคราะห์ชั้นเคลือบแคลเซียม-ฟอสฟอรัสบนพื้นผิวไทเทเนียม ด้วยกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชัน ในอิเล็กโทรไลต์สำหรับเคลือบเพื่อการรวมตัวกับกระดูก ซึ่งประกอบด้วยไอออนของแคลเซียมและฟอสฟอรัส และศึกษาผลของเวลาและความเป็นกรด-ด่างของอิเล็กโทรไลต์ต่อลักษณะสัณฐานและสมบัติของชั้นเคลือบ โดยลักษณะสัณฐานพื้นผิว ความขรุขระ องค์ประกอบของธาตุ โครงสร้างทางเคมี พฤติกรรมการกัดกร่อน และการสึกหรอของชั้นเคลือบ โดยใช้เครื่องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด เครื่องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอม เครื่องสเปกโตรสโคปแบบแยกกระจายพลังงาน เครื่องการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ เครื่องมือโพเทนทิโอสแตท/แกลวาโนสแตทเครื่องไม-โครไตรโบโลยี พบว่าชั้นเคลือบที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะเป็นรูพรุน ที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางขนาดไมโครเมตร และชั้นเคลือบที่สังเคราะห์ในอิเล็กโทรไลต์สำหรับเคลือบเพื่อการรวมตัวกับกระดูก มีองค์ประกอบของแคลเซียมและฟอสฟอรัส ผลการทดลองแสดงว่าลักษณะสัณฐาน ความขรุขระ ขนาดของรูพรุนของชั้นเคลือบขึ้นอยู่กับปัจจัยทั้งสองข้างต้น เมื่อเวลาในกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชันและความเป็นกรด-ด่างของอิเล็กโทรไลต์เพิ่มขึ้น พบว่าความขรุขระ ขนาดของรูพรุน และจำนวนของรูพรุนต่อพื้นที่เพิ่มขึ้น การศึกษาสมบัติมีขั้วของชั้นเคลือบด้วยเทคนิคการวัดค่ามุมสัมผัส โดยใช้หยดน้ำซึ่งเป็นโมเลกุลที่มีขั้วหยดบนพื้นผิวของชั้นเคลือบแคลเซียม-ฟอสฟอรัส พบว่าพื้นผิวไทเทเนียมที่ไม่ได้ผ่านการเคลือบ และพื้นผิวไทเทเนียมที่ผ่านการเคลือบแคลเซียม-ฟอสฟอรัส เป็นพื้นผิวแบบมีขั้ว การศึกษาพฤติกรรมการกัดกร่อนใน Lacted Ringer's solution โดยวิธีโพเทนทิโอไดนามิกส์โพลาไรเซ-ชัน ผลการทดลองพบว่าพื้นผิวไทเทเนียมที่ผ่านการเคลือบแคลเซียม-ฟอสฟอรัส มีสมบัติป้องกันการกัดกร่อน ผลการทดสอบการสึกหรอ ด้วยเครื่องไตรโบโลยี พบว่าพื้นผิวไทเทเนียมที่ผ่านการเคลือบสามารถทนต่อการเสียดสีได้ดีกว่าพื้นผิวไทเทเนียมที่ไม่ได้ผ่านการเคลือบ

FABRICATION AND CHARACTERISATION OF CALCIUM-PHOSPHORUS COATING LAYER ON TITANIUM PRODUCED BY MICRO-ARC OXIDATION

AN ABSTRACT

BY

PANIGARN KATEKAEW

Presented in Partial Fulfillment of the Requirement for the

Master of Science Degree in Physics

at Srinakrinwirot University

June 2555

Panigarn Katekaew. (2012). *Fabrication and Characterisation of Calcium-Phosphorus Coating Layer on Titanium Produced by Micro-Arc Oxidation.* Master thesis, M.S. (Physic). Bangkok: Graduate School, Srinakrinwirot University.

Advisor Committee: Dr. Areeya Aeimbhu, Dr. Waret Veerasai, Dr. Wongwit Senawong.

This study is to fabricate the calcium-phosphorus coating layer using Micro-arc oxidation (MAO) technique in electrolyte for osteointegrative coating (ESOC) that contain calcium and phosphorus cations. The effects of an anodisation time and acidicity of electrolyte (pH) on the surface microstructure and characteristics of the coating layer are examined. The morphology, surface roughness, phase composition, corrosion behaviour and wear resistance of the coating layer are studied by SEM, AFM, EDS, XRD, potentiodynamic corrosion testing and ball-on-disc tribometer. It is found that Micro-porous structures are fabricated by MAO technique. The films produced from ESOC electrolyte are composed mainly of Ca and P. The results indicated that the morphology, roughness and pore size of films depends on both parameters. It was observed that increase in MAO time and pH value of an electrolyte leads to an increase in surface roughness, mean pore sizes and the number of pores per unit area. In order to characterise the wettability of the coating layer, contact angle measurements, a drop of water were placed on the surface then the contact angle was measured on both sides of the drop using the goniometric method. It should be noted here that all surfaces under investigation exhibit a hydrophilic character. In order to study the corrosion behaviour of titanium, electrochemical tests were performed on untreated and coated titanium in Lactated Ringer's solution. Experimental results manifested that the corrosion resistance of titanium was improved by the MAO treatment. The tribology test results show that the coating have more resistant to wear than the untreated sample.

ปริญญานิพนธ์

เรื่อง

การสังเคราะห์และการวิเคราะห์ชั้นเคลือบแคลเซียม-ฟอสฟอรัส บนไทเทเนียมที่ผลิตโดย
กระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชัน

ของ

พนิกาญจน์ เกตุแก้ว

ได้รับอนุมัติจากบัณฑิตมหาวิทยาลัยให้นับเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาฟิสิกส์
ของมหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ

.... คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย
(รองศาสตราจารย์ ดร. สมชาย สันติวัฒนกุล)
วันที่...... เดือน..................... พ.ศ. 2555

คณะกรรมการควบคุมปริญญานิพนธ์	คณะกรรมการสอบปากเปล่า
.... ประธาน	.... ประธาน
(อาจารย์ ดร. อารียา เอี่ยมบู่)	(อาจารย์ ดร. ปณิธาน วนากมล)
.... กรรมการ	.... กรรมการ
(อาจารย์ ดร. วเรศ วีระสัย)	(อาจารย์ ดร. อารียา เอี่ยมบู่)
.... กรรมการ	.... กรรมการ
(อาจารย์ ดร. วงศ์วิทย์ เสนะวงศ์)	(อาจารย์ ดร. วเรศ วีระสัย)
	.... กรรมการ
	(อาจารย์ ดร. วงศ์วิทย์ เสนะวงศ์)
	.... กรรมการ
	(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. เติมศักดิ์ ศรีคิรินทร์)

ประกาศคุณูปการ

ปริญญานิพนธ์นี้สำเร็จได้ด้วยดีเป็นเพราะผู้วิจัยได้รับความกรุณาอย่างยิ่งจาก อาจารย์ ดร. อารียา เอี่ยมบู่ ประธานกรรมการควบคุมปริญญานิพนธ์ อาจารย์ ดร.วเรศ วีระสัย อาจารย์ ดร.วงศ์-วิทย์ เสนะวงศ์ กรรมการควบคุมปริญญานิพนธ์ ท่านทั้งสามได้เสียสละเวลาอันมีค่าเพื่อให้คำปรึกษาแนะนำในการจัดทำงานวิจัยนี้ทุกขั้นตอน อีกทั้งทำให้ผู้วิจัยได้รับประสบการณ์ในการทำงานวิจัยและรู้ถึงคุณค่าของงานวิจัย และท่านทั้งสามยังเป็นแบบฉบับของอาจารย์ที่ทุ่มเทให้กับศิษย์ และงานด้านวิชาการอย่างไม่เหน็ดเหนื่อย ผู้วิจัยขอกราบขอบพระคุณเป็นอย่างสูงไว้ ณ ที่นี้

นอกจากนี้ผู้วิจัยขอกราบขอบพระคุณอาจารย์ทุกท่านที่ให้ความรู้แก่ผู้วิจัยในการศึกษาตามหลักสูตรฟิสิกส์ ซึ่งทำให้ผู้วิจัยรู้ว่าการศึกษาในระดับปริญญาโทของผู้วิจัยนั้นมิได้สิ้นสุดลงเพียงการทำทำปริญญานิพนธ์ฉบับนี้ให้สำเร็จลงได้ ผู้วิจัยนำกระบวนการการเรียนรู้ ไปใช้ประโยชน์ให้แก่ผู้อื่นต่อ ๆ ไปอีกด้วยจึงจะสมตามเจตนารมณ์ของฟิสิกส์อย่างสมบูรณ์

ท้ายที่สุดผู้วิจัยขอขอบพระคุณ พ่อ แม่ พี่ น้อง และเพื่อน ๆ ทุกคนที่แนะนำ ให้กำลังกาย และกำลังใจที่ดีเยี่ยมตลอดระยะเวลาที่ศึกษา และทำงานวิจัย

พนิกาญจน์ เกตุแก้ว

สารบัญ

บทที่ **หน้า**

1 **บทนำ**.. 1

ภูมิหลัง 1

ความมุ่งหมายของการวิจัย 3

ความสำคัญของงการวิจัย 3

ขอบเขตของการวิจัย 3

ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากการวิจัย 3

2 **เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง**

การใช้ไทเทเนียมและโลหะผสมไทเทเนียมในทางการแพทย์ 4

กระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชัน (Micro-arc Oxidation)...................................... 6

ทฤษฎีเบื้องต้นในการวิเคราะห์ชั้นเคลือบ

การศึกษาสมบัติมีขั้ว โดยใช้มุมสัมผัสการเปียก 10

โครงสร้างจุลภาคโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

(Scanning Electron Microscope: SEM) และการวิเคราะห์โดยใช้เครื่อง

สเปกโตรสโคป แบบแยกกระจายพลังงาน

(Energy Dispersive Spectroscopy: EDS).. 13

การวิเคราะห์โครงสร้างของผลึกธาตุด้วยรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffractrometer: XRD)...... 15

การวิเคราะห์ความขรุขระของพื้นผิวโดยใช้กล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอม

(Atomic Force Microscope: AFM).. 17

การกัดกร่อน (Corrosion)... 19

การสึกหรอ (Wear test).. 31

เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง 35

3 **วิธีดำเนินงานวิจัย**

สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย 40

วัสดุอุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย 40

อุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย 41

สารบัญ (ต่อ)

บทที่ หน้า

3 (ต่อ)

สถานที่ดำเนินงานวิจัย 41

ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

ขั้นตอนการเตรียมพื้นผิว 42

ขั้นตอนการเตรียมอิเล็กโทรไลต์ 42

วิธีการสังเคราะห์ชั้นเคลือบด้วยกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชันโดย

การเปลี่ยนเวลา.. 42

วิธีการสังเคราะห์ชั้นเคลือบด้วยกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชัน

โดยการเปลี่ยนค่า pH ของอิเล็กโทรไลต์.. 42

การวิเคราะห์ชั้นเคลือบ 43

4 ผลการวิจัย

การศึกษากลไกการเกิดชั้นเคลือบบนพื้นผิวไทเทเนียมด้วย

กระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชัน.. 44

ผลของเวลาที่มีต่อลักษณะสัณฐานพื้นผิวของชั้นเคลือบบนพื้นผิวไทเทเนียม

โครงสร้างจุลภาคของชั้นเคลือบแคลเซียม-ฟอสฟอรัส.. 45

การวิเคราะห์ความขรุขระของชั้นเคลือบแคลเซียม-ฟอสฟอรัสบน

พื้นผิวไทเทเนีย.. 48

การวิเคราะห์เชิงปริมาณของธาตุของชั้นเคลือบบนพื้นผิวไทเทเนียม........................... 51

การวิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุของชั้นเคลือบแคลเซียม-ฟอสฟอรัส

บนพื้นผิวไทเทเนียม.. 51

ศึกษาสมบัติมีขั้วโดยเทคนิคการวัดค่ามุมสัมผัสของชั้นเคลือบ

แคลเซียม-ฟอสฟอรัสบนพื้นผิวไทเทเนียม.. 53

สารบัญ (ต่อ)

บทที่ หน้า

4 (ต่อ)

ศึกษาพฤติกรรมการกัดกร่อนของชั้นเคลือบแคลเซียม-ฟอสฟอรัสบนพื้นผิว ไทเทเนียมใน Lactated Ringer's solution โดยวิธีโพเทนทิโอไดนามิกส์ โพราไรเซชัน........ 56

ศึกษาการสึกหรอของชั้นเคลือบแคลเซียม-ฟอสฟอรัสบนพื้นผิวไทเทเนียม โดยการทดสอบการสึกหรอแบบไถลในสภาวะไร้สารหล่อลื่น........ 57

ผลของความเป็นกรด-ด่างของอิเล็กโตรไลต์ต่อลักษณะสัณฐานพื้นผิวของชั้นเคลือบแคลเซียม-ฟอสฟอรัสบนพื้นผิวไทเทเนียม โครงสร้างจุลภาคของชั้นเคลือบแคลเซียม-ฟอสฟอรัส........ 59

การวิเคราะห์ความขรุขระของชั้นเคลือบแคลเซียม-ฟอสฟอรัสบน พื้นผิวไทเทเนียม........ 61

การวิเคราะห์เชิงปริมาณของธาตุของชั้นเคลือบแคลเซียม-ฟอสฟอรัสบน พื้นผิวไทเทเนียม........ 64

การวิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุของชั้นเคลือบแคลเซียม-ฟอสฟอรัสบน พื้นผิวไทเทเนียม........ 65

ศึกษาสมบัติมีขั้วโดยเทคนิคการวัดค่ามุมสัมผัสของชั้นเคลือบ แคลเซียม-ฟอสฟอรัสบนพื้นผิวไทเทเนียม........ 67

ศึกษาพฤติกรรมการกัดกร่อนของชั้นเคลือบแคลเซียม-ฟอสฟอรัสบนพื้นผิว ไทเทเนียมใน Lactated Ringer's solution โดยวิธีโพเทนทิโอไดนามิกส์โพราไรเซชัน........ 70

ศึกษาการสึกหรอของชั้นเคลือบแคลเซียม-ฟอสฟอรัสบนพื้นผิวไทเทเนียม โดยการทดสอบการสึกหรอแบบไถลในสภาวะไร้สารหล่อลื่น........ 72

5 **สรุปและวิเคราะห์ผลการทดลอง**........ 73

สารบัญ (ต่อ)

บทที่	หน้า
บรรณานุกรม..	76
ภาคผนวก..	80
ประวัติย่อผู้วิจัย...	185

มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ

บัญชีตาราง

ตาราง	หน้า
1 ข้อดี ข้อเสีย และตัวอย่างการนำโลหะ พอลิเมอร์ และเซรามิก ที่นำมาใช้งานทางการแพทย์	1
2 ลำดับแรงเคลื่อนไฟฟ้า ค่าศักย์ไฟฟ้าอิเล็กโทรดครึ่งเซลล์รีดักชันมาตรฐาน	22
3 แสดงความขรุขะพื้นผิวของชิ้นงานที่ไม่ได้เคลือบ และชิ้นงานที่เคลือบ แคลเซียม-ฟอสฟอรัสโดยผ่านกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชัน ที่เวลาต่าง ๆ กัน	48
4 แสดงส่วนประกอบธาตุพื้นผิวไทเทเนียมที่ไม่ได้ผ่านกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชัน และส่วนประกอบธาตุบนพื้นผิวไทเทเนียมที่ผ่านกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชัน ที่เวลาต่าง ๆ กัน	51
5 แสดงค่าเฉลี่ยมุมสัมผัสเปียกของชิ้นงานที่ไม่ได้เคลือบ และชิ้นงานที่เคลือบ แคลเซียม- ฟอสฟอรัสโดยผ่านกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชัน ที่เวลาต่าง ๆ กัน	53
6 แสดงค่าสัมประสิทธิ์ความเสียดทานของชิ้นงานที่ไม่ได้เคลือบ และชิ้นงานที่เคลือบ แคลเซียม-ฟอสฟอรัสโดยผ่านกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชันที่เวลา ต่าง ๆ กัน	57
7 แสดงความขรุขระชิ้นงานไทเทเนียมที่ผ่านกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชันใช้เวลา ในกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชัน 116 นาที โดยปรับความเป็นกรด-ด่าง (pH) ของอิเล็กโตรไลต์ต่าง ๆ กัน	61
8 แสดงส่วนประกอบธาตุบนพื้นผิวไทเทเนียมที่ผ่านกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชัน ใช้เวลาในกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชัน 116 นาที โดยปรับความเป็นกรด-ด่าง (pH) ของอิเล็กโตรไลต์ต่าง ๆ กัน	65
9 แสดงค่าเฉลี่ยมุมสัมผัสเปียกของชิ้นงานที่ไม่ได้เคลือบ และชิ้นงานที่เคลือบ แคลเซีย-ฟอสฟอรัสโดยผ่านกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชันที่ เวลาต่าง ๆ กัน	69

บัญชีตาราง (ต่อ)

ตาราง		หน้า
10	แสดงค่าสัมประสิทธิ์ความเสียดทานของชิ้นงานที่ไม่ได้เคลือบ และชิ้นงานที่เคลือบแคลเซียม-ฟอสฟอรัสโดยผ่านกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชันใช้เวลาในกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชัน 116 นาที โดยปรับความเป็นกรด-ด่าง (pH) ของอิเล็กโตรไลต์ต่าง ๆ กัน..	72

บัญชีภาพประกอบ

ภาพประกอบ **หน้า**

1 (ก) รากฟันเทียม (ข) สะโพกเทียม (ค) เส้นลวดขยายหลอดเลือด.................................. 5

2 กระบวนการอิเล็กโทรไลซิสในอิเล็กโทรไลต์ที่มีน้ำเป็นส่วนประกอบ................................ 7

3 แผนภาพแสดงความสัมพันธ์ระหว่างกระแสไฟฟ้า $I(A)$ กับความต่างศักย์ $U(V)$ ระหว่างการเกิดกระบวนการเคมีไฟฟ้า (a) บริเวณใกล้ขั้วไฟฟ้า (b) บริเวณฟิล์มบนพื้นผิวของขั้วไฟฟ้า.. 8

4 ลักษณะของเหลวที่หยดอยู่บนพื้นผิวของของแข็งที่ทำมุมสัมผัสแตกต่างกัน.................... 10

5 แนวทิศทางของแรงตึงผิวระหว่างของแข็งกับของเหลว ที่แสดงในรูปเวคเตอร์……............ 11

6 แสดงการเปียกของของเหลว ซึ่งของเหลวรวมตัวกันเป็นหยดที่มีมุมสัมผัส (ก) พื้นผิวแบบไฮโดรโฟบิค (ข) พื้นผิวแบบไฮโดรฟิลิค θ... 12

7 ส่วนประกอบและหลักการทำงานเบื้องต้นของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด 13

8 ส่วนประกอบของเครื่องวิเคราะห์ธาตุด้วยรังสีเอ็กซ์... 15

9 การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์.. 16

10 ส่วนประกอบของกล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอม (AFM).. 17

11 แผนภาพเซลล์เคมีไฟฟ้าสำหรับวัดค่าศักย์ไฟฟ้าของขั้วทองแดง (Copper) ที่สภาวะมาตรฐานที่ต่อครบวงจรกับขั้วไฮโดนเจนมาตรฐาน... 21

12 แผนภาพโพเบแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความต่างศักย์กับค่า pH ของน้ำและผลิตภัณฑ์จากการแตกตัวของน้ำ... 24

13 แผนภาพโพเบแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความต่างศักย์กับค่า pH ของไทเทเนียมและน้ำ (The Titanium-H_2O System Pourbaix Diagram) 25

14 องค์ประกอบของเซลล์ไฟฟ้าแบบสามขั้ว... 26

15 แสดงความต่างศักย์ของการกัดกร่อน... 27

บัญชีภาพประกอบ (ต่อ)

ภาพประกอบ **หน้า**

16 แผนภาพแสดงการควบคุมอัตราการกัดกร่อน (ก) การควบคุมที่ขั้วแอโนด (ข) การควบคุมที่ขั้วแคโทด (ค) การควบคุมที่ขั้วทั้งสอง)... 21

17 แสดงพฤติกรรมที่เกิดฟิล์มป้องกัน (Passive) ที่ค่าศักย์ไฟฟ้าสูงกว่าค่า E_p หรือ Passive potential.. 29

18 แสดงกราฟโพลาไรเซชัน.. 30

19 ส่วนประกอบของเครื่องไมโครไตรโบโลยีแบบ Pin on disc... 31

20 ส่วนประกอบของเครื่องไตรโบโลยีแบบ Ball on Flat.. 32

22 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างเวลากับความต่างศักย์ในขณะเกิดกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชัน และเวลากับความหนาแน่นกระแส.. 45

23 ภาพแสดงการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (ก) พื้นผิวไทเทเนียมที่ไม่ได้ผ่านกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชัน และพื้นผิวไทเทเนียมที่ผ่านกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชัน โดยใช้เวลาดังนี้ (ข) 56 นาที (ค) 86 นาที (ง) 116 นาที (จ) 146 นาที (ฉ) 656นาที............................. 47

24 ภาพแสดงการวิเคราะห์ความขรุขระเฉลี่ยที่พื้นผิวของชั้นเคลือบ โดยใช้กล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอม ใช้พื้นที่ 35 ไมโครเมตร (ก) ชิ้นงานที่ไม่ได้เคลือบ และชิ้นงานที่เคลือบแคลเซียม-ฟอสฟอรัส โดยใช้เวลาดังนี้ (ข) 56 นาที (ค) 86 นาที..................................... 49

24 (ต่อ) ภาพแสดงการวิเคราะห์ความขรุขระเฉลี่ยที่พื้นผิวของชั้นเคลือบ โดยใช้กล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอม ใช้พื้นที่ 35 ไมโครเมตร ชิ้นงานที่เคลือบแคลเซียม-ฟอสฟอรัส โดยใช้เวลาดังนี้ (ง) 116 นาที (จ) 146 นาที (ฉ) 656 นาที... 50

25 แสดงภาพโครงสร้างของผลึกธาตุของชิ้นงานี่ไม่ได้ผ่านกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชันและชิ้นงานที่เคลือบแคลเซียม-ฟอสฟอรัส โดยผ่านกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชันที่เวลาต่าง ๆ กัน.. 52

บัญชีภาพประกอบ (ต่อ)

ภาพประกอบ **หน้า**

26 ภาพแสดงมุมสัมผัสเปียกของชั้นเคลือบแคลเซียม-ฟอสฟอรัสบนพื้นผิวไทเทเนียม โดยใช้กล้องจุลทรรศน์ (ก) พื้นผิวไทเทเนียมที่ไม่ได้ผ่านกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชัน และพื้นผิวไทเทเนียมที่ผ่านกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชัน โดยใช้เวลาดังนี้ (ข) 56 นาที (ค) 86 นาที (ง) 116 นาที (จ) 146 นาที (ฉ) 656 นาที........ 52

27 แสดงกราฟโพลาไรเซชันของพื้นผิวไทเทเนียมที่ไม่ได้เคลือบ และพื้นผิวไทเทเนียมที่เคลือบแคลเซียม-ฟอสฟอรัสที่เวลาต่าง ๆ กัน........ 56

28 ภาพแสดงการสึกหรอของชั้นเคลือบแคลเซียม-ฟอสฟอรัสบนพื้นผิวไทเทเนียมโดยใช้กล้องจุลทรรศน์ (ก) พื้นผิวไทเทเนียมที่ไม่ได้ผ่านกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชัน และพื้นผิวไทเทเนียมที่ผ่านกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชัน โดยใช้เวลาดังนี้ (ข) 56 นาที (ค) 86 นาที (ง) 116 นาที (จ) 146 นาที (ฉ) 656 นาที 58

29 ภาพแสดงการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ชิ้นงานตัวอย่างที่เคลือบแคลเซียม-ฟอสฟอรัส โดยปรับความเป็นกรด-ด่าง (ก) pH= 3 (ข) pH=4 (ค) pH=6 (ง) pH=8 (จ) pH=10 (ฉ) pH= 12 (ช) pH=13........ 60

30 ภาพแสดงการวิเคราะห์ความขรุขระเฉลี่ยที่พื้นผิวของชั้นเคลือบ โดยใช้กล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอม พื้นที่ 35 ไมโครเมตร ชิ้นงานที่เคลือบแคลเซียม-ฟอสฟอรัส โดยใช้ความเป็นกรด-ด่าง (pH) ของอิเล็กโตรไลต์ ดังนี้ (ก) pH 3 (ข) pH 4 (ค) pH 6 62

30 (ต่อ) ภาพแสดงการวิเคราะห์ความขรุขระเฉลี่ยที่พื้นผิวของชั้นเคลือบ โดยใช้กล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอม พื้นที่ 35 ไมโครเมตร ชิ้นงานที่เคลือบแคลเซียม-ฟอสฟอรัส โดยใช้ความเป็นกรด-ด่าง (pH) ของอิเล็กโตรไลต์ ดังนี้ (ง) pH 8 (จ) pH 10 (ฉ) pH 12........ 63

บัญชีภาพประกอบ (ต่อ)

ภาพประกอบ หน้า

30 (ต่อ) ภาพแสดงการวิเคราะห์ความขรุขระเฉลี่ยที่พื้นผิวของชั้นเคลือบ โดยใช้กล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอม พื้นที่ 35 ไมโครเมตร ชิ้นงานที่เคลือบแคลเซียม-ฟอสฟอรัส โดยใช้ความเป็นกรด-ด่าง (pH) ของอิเล็กโตรไลต์ ดังนี้ (ช) pH 13…………..................... 64

31 แสดงภาพโครงสร้างของผลึกธาตุของชิ้นงานที่เคลือบแคลเซียม-ฟอสฟอรัส โดยผ่านกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชัน ใช้เวลาในกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชัน 116 นาที โดยปรับความเป็นกรด-ด่าง (pH) ของอิเล็กโตรไลต์ต่าง ๆ กัน......................... 66

32 ภาพแสดงมุมสัมผัสเปียกของชั้นเคลือบแคลเซียม-ฟอสฟอรัสบนพื้นผิวไทเทเนียม โดยใช้กล้องจุลทรรศน์ (ก) พื้นผิวไทเทเนียมที่ไม่ได้ผ่านกระบวนการไมโครอาร์คออก-ซิเดชัน และพื้นผิวไทเทเนียมที่ผ่านกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชันใช้เวลาในกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชัน 116 นาที โดยปรับ pH ของอิเล็กโตรไลต์เท่ากับ (ข) 3 (ค) 4 (ง) (จ) 8 (ฉ) 10... 68

30 (ต่อ) ภาพแสดงมุมสัมผัสเปียกของชั้นเคลือบแคลเซียม-ฟอสฟอรัสบนพื้นผิวไทเทเนียม โดยใช้กล้องจุลทรรศน์ พื้นผิวไทเทเนียมที่ผ่านกระบวนการไมโครอาร์ค-ออกซิเดชันใช้เวลาในกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชัน 116 นาที โดยปรับ pH ของอิเล็กโทรไลต์เท่ากับ (ช) 12 (ซ) 13…………………………………………………… 69

33 แสดงกราฟโพลาไรเซชันของพื้นผิวไทเทเนียมที่ไม่ได้เคลือบ และพื้นผิวไทเทเนียมที่เคลือบแคลเซียม-ฟอสฟอรัสที่เวลาต่าง ๆ กัน.. 71

34 ภาพแสดงการสึกหรอของชั้นเคลือบแคลเซียม-ฟอสฟอรัสบนพื้นผิวไทเทเนียม โดยใช้กล้องจุลทรรศน์ (ก) พื้นผิวไทเทเนียมที่ไม่ได้ผ่านกระบวนการไมโครอาร์ค-ออกซิเดชัน และพื้นผิวไทเทเนียมที่ผ่านกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชันใช้เวลา 116 นาที โดยปรับความเป็นกรด-ด่าง (pH) ของอิเล็กโตรไลต์ดังนี้ (ข) pH 3 (ค) pH 4 (ง) pH 6 (จ) pH 8 (ฉ) pH 10... 73

บัญชีภาพประกอบ (ต่อ)

ภาพประกอบ **หน้า**

34 (ต่อ) ภาพแสดงการสึกหรอของชั้นเคลือบแคลเซียม-ฟอสฟอรัสบนพื้นผิวไทเทเนียม โดยใช้กล้องจุลทรรศน์ และพื้นผิวไทเทเนียมที่ผ่านกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชัน ใช้เวลา 116 นาที โดยปรับความเป็นกรด-ด่าง (pH) ของอิเล็กโตรไลต์ดังนี้ (ช) pH 12 (ซ) pH 13........ 74

มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ

บทที่ 1
บทนำ

1.1 ภูมิหลัง

ความก้าวหน้าของเทคโนโลยีทางการแพทย์ นำไปสู่การพัฒนาวัสดุชีวภาพ (Biomaterials) เพื่อใช้เป็นอวัยวะเทียมในการทดแทนอวัยวะที่สูญเสียหรือเสื่อมสภาพให้ทำหน้าที่ได้เหมือนเดิม เช่น ข้อกระดูกบริเวณที่ร่างกายใช้รับน้ำหนัก ได้แก่ ข้อเข่าเทียม ข้อสะโพกเทียม รวมถึงการนำไปใช้ในงานทางทันตกรรม ได้แก่ รากฟันเทียม วัสดุดัดฟัน วัสดุครอบฟัน เป็นต้น วัสดุเหล่านี้ ได้แก่ โลหะ พอลิ-เมอร์ และเซรามิก ซึ่งมีข้อดีและข้อเสียแตกต่างกัน ดังแสดงตาราง 1

ตาราง 1 ข้อดี ข้อเสีย และตัวอย่างการนำโลหะ พอลิเมอร์ และเซรามิก ที่นำมาใช้งานทางการแพทย์

วัสดุ	ข้อดี	ข้อเสีย	ตัวอย่าง
โลหะ	แข็งแรงและเหนียว	อาจเกิดการกัดกร่อนได้ มีน้ำหนักมาก	ข้อเทียม แผ่นและสกรูขนาดเล็ก รากฟันเทียม
พอลิเมอร์	มีความเหนียวขึ้นรูปง่าย	ความแข็งแรงต่ำ สมบัติอาจเสื่อมถอยตามระยะเวลา	ไหมเย็บแผล หลอดเลือดเทียม ดั้งจมูกเทียม เต้านมเทียม ข้อเทียม
เซรามิก	มีความเฉื่อยเข้ากับร่างกายได้ดี ทนต่อการสึกกร่อนดี	เปราะ ขึ้นรูปยาก	ครอบฟัน ฟันเทียม ข้อเทียม

ที่มา: จินตมัย สุวรรณประทีป. (2547). *ประเภทของวัสดุการแพทย์.* สารานุกรมไทยสำหรับเยาวชน เล่มที่ 30. หน้า 1.

จากตาราง 1 พบว่า วัสดุชนิดเดียวมีสมบัติที่ไม่เหมาะสมต่อการใช้งานตามความต้องการ ดังนั้นจึงมีการนำเอาวัสดุหลายประเภทมารวมเข้าด้วยกัน เพื่อนำข้อดีของวัสดุแต่ละประเภทมาใช้เกิดประโยชน์สูงสุด (โกเมน ฤจะพันธ์. 2548: 1-2)

วัสดุโลหะทางชีวการแพทย์ (Metallic biomedical materials) แบ่งได้เป็น 2 กลุ่ม คือ กลุ่มแรกเป็นโลหะที่มีค่า (Noble metals) ได้แก่ ทองคำ (Au) เงิน (Ag) และทองคำขาว (Pt) มีความทนต่อการกัดกร่อนสูง ไม่นิยมนำมาใช้เป็นวัสดุชีวภาพ เนื่องจากมีราคาสูง สมบัติทางกล (Mechanical property) และความอ่อนตัว (Flexible metal) ไม่เหมาะสมกับงานการใช้ กลุ่มที่สอง คือ โลหะที่มีความสามารถในการสร้างฟิล์มปกป้องพื้นผิวได้ (Passivated metals) เช่น อะลูมิเนียม (Al) โครเมียม (Cr) วานาเดียม (V) ไทเทเนียม (Ti) และโลหะผสมไทเทเนียม (Titanium alloys) ซึ่งโลหะอะลูมิเนียม โครเมียม และวานาเดียม ไม่สามารถนำมาใช้ในร่างกายได้ เพราะโลหะเหล่านี้เป็นพิษต่อเนื้อเยื่อมนุษย์ ในปัจจุบันมีการนำไทเทเนียมและโลหะผสมไทเทเนียมมาใช้เป็นวัสดุชีวภาพ เนื่องจากมีสมบัติไม่เป็นพิษต่อร่างกาย ความแข็งแรงสูง น้ำหนักเบา มีความหนาแน่นและค่ามอดูลัส (Young's modulus) ที่ใกล้เคียงกับกระดูกมนุษย์ ต้านทานต่อการกัดกร่อนได้ดี ไม่มีปัญหาการระคายเคือง (Allergy) เป็นวัสดุเฉื่อยทางชีวภาพ (Bioinert material) และมีสมบัติความเข้ากันกับเนื้อเยื่อในร่างกาย (Biocompatibility) สูงกว่าโลหะทางการแพทย์กลุ่มอื่น ๆ (Groot K de; Wolke J. G. C.;& Jansen J A. 2002: 54-61)

ในช่วงหลายปีที่ผ่านมา ความต้องการสภาพเฉื่อยของไทเทเนียมในการใช้งานเป็นวัสดุชีวภาพภายในร่างกายได้รับความสนใจลดน้อยลง และความสนใจในการพัฒนาวัสดุว่องไวทางชีวภาพ (Bioactive material) ได้แก่ เซรามิก ไบโอกลาสส์ (Bioglass) ไฮดรอกซีอะพาไทท์ (Hydroxyapatite) และวัสดุผสม (Composite material) ต่าง ๆ (จินตมัย สุวรรณประทีป. 2547) เนื่องจากเป็นวัสดุที่สามารถเชื่อมต่อกับเนื้อเยื่อโดยรอบได้ ทำให้เกิดเสถียรภาพในการใช้งาน และส่งผลดีต่อการรักษาบาดแผลด้วย ดังนั้นจึงมีงานวิจัยที่ปรับปรุงพื้นผิวของไทเทเนียม โดยการเคลือบผิววัสดุด้วยเซรามิก เช่น ไฮดรอกซีอะพาไทท์ ไตรแคลเซียม-ฟอสเฟต แคลเซียม-ฟอสฟอรัส เป็นต้น เพราะเซรามิกมีความต้านทานการกัดกร่อนและสึกหรอที่ดี ทนต่อแรงอัดสูง และมีความแข็งสูง แต่มีข้อด้อยเมื่อเทียบกับโลหะ คือ ความเปราะ (Brittleness) ไม่ทนต่อแรงบิดและแรงกระแทก (สิริธิดา ชูเกษร. 2550: 1-5) จึงนำข้อดีของเซรามิกและโลหะมาใช้ประโยชน์ร่วมกัน พบว่ามีการเชื่อมติดดีขึ้นระหว่างกระดูกกับสารประกอบกลุ่มแคลเซียมที่เคลือบบนพื้นผิวโลหะไทเทเนียม เนื่องจากเกิดการประสานกันของกระดูกและผิวของวัสดุ (Osseointegrative) ก่อให้เกิดการยึดกันโดยกระบวนการทางชีวภาพ

ในงานวิจัยนี้สังเคราะห์ชั้นเคลือบแคลเซียม-ฟอสฟอรัส บนพื้นผิวไทเทเนียมบริสุทธิ์ เกรด 2 (Commercially pure titanium grade 2) ด้วยกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชัน (Micro-arc oxidation) ในอิเล็กโทรไลต์สำหรับเคลือบเพื่อการรวมตัวกับกระดูก (Electrolyte for osteointegrative coatings : ESOC) ในสภาวะต่าง ๆ และได้ศึกษาสมบัติต่าง ๆ ของชั้นเคลือบ ได้แก่ ลักษณะสัณฐาน

พื้นผิว (Surface morphology) องค์ประกอบทางเคมีและโครงสร้าง ความขรุขระ (Roughness) สมบัติการมีขั้ว (Hydrophilicity) พฤติกรรมการกัดกร่อน (Corrosion behaviour) และการสึกหรอ (Wear)

1.2 ความมุ่งหมายของการวิจัย

ศึกษาผลของเวลาในการเตรียมชั้นเคลือบบนพื้นผิวไทเทเนียม และความเป็นกรด-ด่าง (pH) ของอิเล็กโทรไลต์ต่อลักษณะชั้นเคลือบแคลเซียม-ฟอสฟอรัส บนพื้นผิวไทเทเนียมที่เตรียมด้วยกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชัน และวิเคราะห์ชั้นเคลือบที่สังเคราะห์ได้

1.3 ความสำคัญของการวิจัย

ทำให้ทราบลักษณะสัณฐานพื้นผิว องค์ประกอบทางเคมีและโครงสร้าง ความขรุขระ สมบัติการมีขั้ว พฤติกรรมการกัดกร่อน และการสึกหรอของชั้นเคลือบที่สังเคราะห์ได้บนพื้นผิวไทเทเนียม เพื่อใช้เป็นข้อมูลในการนำไปใช้เป็นวัสดุทางชีวภาพ

1.4 ขอบเขตของการวิจัย

1. สังเคราะห์ชั้นเคลือบแคลเซียม-ฟอสฟอรัสบนพื้นผิวไทเทเนียมด้วยกระบวนการไมโคร-อาร์คออกซิเดชัน
2. ศึกษาผลของเวลาต่อลักษณะสัณฐานพื้นผิว องค์ประกอบทางเคมีและโครงสร้าง และความขรุขระของผิวเคลือบแคลเซียม-ฟอสฟอรัสบนพื้นผิวไทเทเนียม
3. ศึกษาผลของ pH ต่อลักษณะสัณฐานพื้นผิว องค์ประกอบของธาตุ และความขรุขระของผิวเคลือบแคลเซียม-ฟอสฟอรัสบนพื้นผิวไทเทเนียม
4. วิเคราะห์ชั้นเคลือบแคลเซียม-ฟอสฟอรัสบนพื้นผิวไทเทเนียมเพื่อนำไปใช้เป็นวัสดุชีวภาพ ดังนี้

    4.1 ศึกษาสมบัติการมีขั้วโดยเทคนิคการวัดค่ามุมสัมผัส (Contact angle)

    4.2 ศึกษาพฤติกรรมการกัดกร่อนใน Lacted Ringer’s solution โดยวิธีโพเทนทิโอ-ไดนามิกส์โพลาไรเซชัน (Potentiodynamic polarisation)

    4.3 ศึกษาการสึกหรอ โดยการทดสอบการสึกหรอแบบไถลในสภาวะไร้สารหล่อลื่น (Dry sliding condition)

1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากการวิจัย

ผลที่ได้จากการสังเคราะห์และวิเคราะห์ชั้นเคลือบแคลเซียม-ฟอสฟอรัสบนพื้นผิวไทเทเนียมสามารถนำไปเป็นแนวทางในการศึกษาและการปรับปรุงวัสดุฝังทางการแพทย์ให้มีคุณภาพที่ดีและมีอายุการใช้งานที่นานขึ้น

มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ

บทที่ 2
เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ในการวิจัยครั้งนี้ผู้วิจัยได้ศึกษาเอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง โดยเสนอตามหัวข้อต่อไปนี้

1. การใช้ไทเทเนียมและโลหะผสมไทเทเนียมในทางการแพทย์

2. กระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชัน (Micro-arc oxidation)

3. ทฤษฎีเบื้องต้นในการวิเคราะห์ชั้นเคลือบ

4. เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

1. การใช้ไทเทเนียมและโลหะผสมไทเทเนียมในทางการแพทย์

วัสดุที่นำมาทดแทนอวัยวะที่เสื่อมสภาพหรือสูญเสียในร่างกายมนุษย์หรือวัสดุชีวภาพ ต้องมีสมบัติดังนี้

1) มีสมบัติทางกลที่เข้ากับกายภาพมนุษย์ได้ดี

2) ไม่ทำปฏิกิริยาต่อเนื้อเยื่อรอบข้างและเข้ากันได้ดีกับกระดูกและเนื้อเยื่อรอบข้างของผู้ป่วย

3) ยึดเกาะกับวัสดุสังเคราะห์อื่น และไขกระดูกได้ดี (Osseointegration)

4) ทนทานระหว่างการใช้งาน เพราะต้องรับแรงภายในและแรงจากภายนอกซึ่งมีขนาดและความถี่ไม่คงที่

ไทเทเนียมและโลหะผสมไทเทเนียม มีสมบัติข้างต้นของวัสดุฝังทางการแพทย์ (Biomedical implants) ครบทั้ง 4 ประการดังนี้ ค่ายังมอดูลัส (Young's modulus) ต่ำ ความแข็งแรงสูง ความทนต่อการล้าสูง น้ำหนักเบา ทนต่อการกัดกร่อนจากของเหลวชีวภาพในร่างกาย ทำให้มีอายุการใช้งานยาวนาน ไม่เป็นพิษต่อร่างกายและมีคุณสมบัติเข้ากันได้ดีกับร่างกายมนุษย์ จึงถูกนำมาเลือกใช้ทางการแพทย์ (Askeland.; D.R.; & Phole. 2003.) เช่น รากฟันเทียม ข้อสะโพกเทียม เส้นลวดขยายหลอดเลือด ดังภาพประกอบ 1

(ก)

(ข)

(ค)

ภาพประกอบ 1 (ก) รากฟันเทียม (ข) สะโพกเทียม (ค) เส้นลวดขยายหลอดเลือด
ที่มา : ศูนย์เทคโนโลยีและวัสดุแห่งชาติ สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติกระทรวงวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี. (2551). *การใช้วัสดุฉลาดในทางการแพทย์.* (Online).

นอกจากนี้ไทเทเนียมมีการยึดติดอย่างแนบสนิทกับกระดูกของสิ่งมีชีวิต ซึ่งหมายถึงการเชื่อมโดยตรงอย่างสมบูรณ์ระหว่างเนื้อเยื่อกระดูกกับพื้นผิวไทเทเนียม การยึดจับระหว่างไทเทเนียมกับกระดูกของสิ่งมีชีวิตเป็นปรากฏการณ์ที่ถูกค้นพบอย่างบังเอิญในปี พ.ศ. 2497 (ค.ศ. 1954) โดยศาสตราจารย์เบรนมาร์ค (Bränemark) แห่งมหาวิทยาลัยลูนด์ (Lund University) ประเทศสวีเดน ในขณะที่ใช้กล้องจุลทรรศน์ ศึกษาการเปลี่ยนแปลงของการไหลเวียนโลหิตในเส้นเลือดฝอย (Microcirculation) กับการหายไปของกระดูกหน้าแข้ง (Tibia) ของกระต่ายผ่านทางช่องสังเกตเล็กๆ ที่ทำจากไทเทเนียมทรงกระบอก พบว่าไม่สามารถแกะเอาช่องสังเกตซึ่งทำด้วยโลหะไทเทเนียมออกจากกระดูกได้ เนื่องจากมีการสร้างฟิล์มบางไทเทเนียมออกไซด์ (Titanium oxide) บนพื้นผิว ซึ่งชั้นไทเทเนียมออกไซด์ที่เคลือบพื้นผิวโลหะมีสภาวะเฉื่อย (Inert environment) ชั้นออกไซด์นี้จะป้องกันการสัมผัสโดยตรงระหว่างไอออนของโลหะกับสิ่งแวดล้อม เมื่อมีการสัมผัสกับอากาศ หรืออยู่ในสภาวะแวดล้อมที่เป็นของเหลวชีวภาพ หรืออยู่ในร่างกายของสิ่งมีชีวิต (Zhu.; et al. 2004. p 605-616)

2. กระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชัน (Micro-arc Oxidation)

กระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชันเป็นวิธีทางเคมีไฟฟ้า (Electrochemical method) เพื่อการเคลือบฟิล์มบนพื้นผิวของโลหะ เช่น อะลูมิเนียม (Al) เซอร์โครเนียม (Zr) แมกนีเซียม (Mg) ไทเทเนียม (Ti) เป็นต้น ชั้นเคลือบที่เตรียมด้วยวิธีนี้มีสมบัติติดแน่น ทำให้เกิดสภาพป้องกันการกัด-กร่อน และต้านทานการสึกหรอของโลหะ นอกจากนี้มีความแข็งแรงกว่าชั้นเคลือบที่เตรียมจากการทาสีและการชุบโลหะซึ่งเปราะและเสียหายได้ง่าย

กระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชันเป็นกระบวนการอิเล็กโทรไลซิส (Electrolysis) ดังภาพประกอบ 2 เมื่อผ่านกระแสไฟฟ้าจากแหล่งภายนอกเข้าไปในอิเล็กโทรไลต์ ทำให้เกิดการเคลื่อนที่ของไอออน โดยไอออนจะเคลื่อนที่และทำปฏิกิริยาเคมีที่ขั้วไฟฟ้าให้กลายเป็นกลาง ดังนี้

ไอออนบวก (Cations) จะเคลื่อนที่เข้าหาแคโทด (Cathode) เพื่อรับอิเล็กตรอน ดังสมการ

$$Cat^{n+} + ne^{-} \leftrightarrow Cat^{0} \quad (1)$$

หรือเกิดก๊าซไฮโดรเจนที่ขั้วแคโทด ดังสมการ

$$2H^{+}(aq) + 2e^{-} \rightarrow H_{2}(g) \quad (2)$$

ในขณะที่ไอออนลบ (Anions) หรือโมเลกุลของน้ำ จะเคลื่อนที่เข้าหาแอโนด (Anode) เพื่อให้อิเล็กตรอน โดยเกิดก๊าซออกซิเจนที่ขั้วแอโนด ดังสมการ

$$2H_{2}O \rightarrow O_{2} + 4H^{+} + 4e^{-} \quad (3)$$

หรือปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นทำให้ไอออนลบเป็นกลาง ดังสมการ

$$4OH^{-} \leftrightarrow O^{2-} + 2H_{2}O + 2e^{-} \quad (4)$$

หรือเป็นการสร้างไอออนบวกเพิ่มขึ้นในสารละลาย โดยการละลายของขั้วโลหะแอโนด ดังสมการ

$$M^{n+} + ne^{-} \leftrightarrow M^{0} \quad (5)$$

หรือการเกิดฟิล์มออกไซด์ที่ขั้วแอโนด ดังสมการ

$$M^{2+} + O^{2-} \leftrightarrow MeO \quad (6)$$

โดยที่ Cat^{n+} คือ ไอออนบวกที่มีประจุบวก n

Cat^{0} คือ ไอออนบวกที่รับอิเล็กตรอนทำให้มีประจุเป็นกลาง

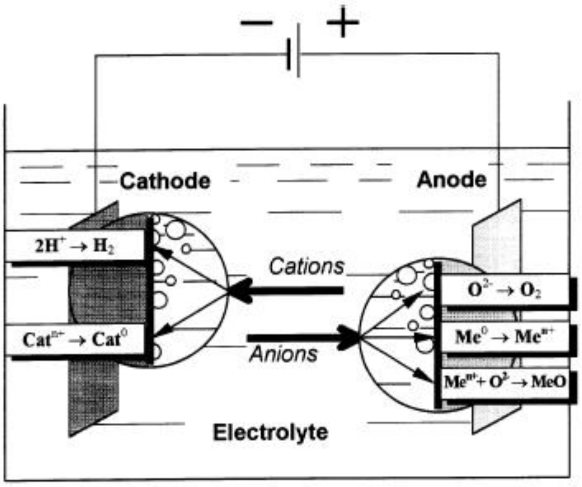
M^{0} คือ โลหะที่มีประจุเป็นกลาง

M^{n+} คือ โลหะที่มีประจุบวก n

MeO คือ ฟิล์มออกไซด์ของโลหะ

n คือ จำนวนอิเล็กตรอนที่เกิดการถ่ายเทในการเกิดปฏิกิริยา

e^{-} คือ อิเล็กตรอน



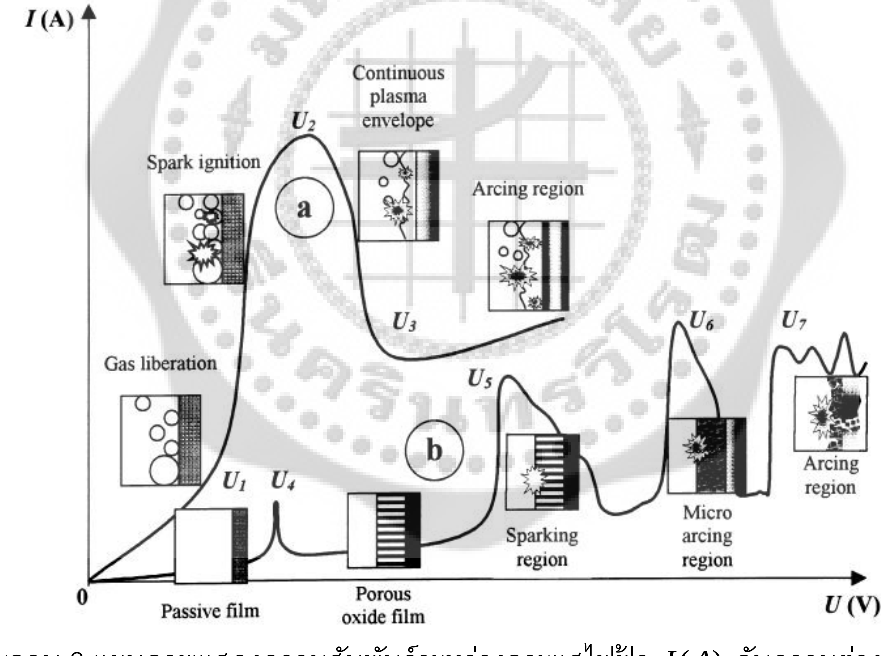
ภาพประกอบ 2 กระบวนการอิเล็กโทรไลซิสในอิเล็กโทรไลต์ที่มีน้ำเป็นตัวทำละลาย

ที่มา: Yerokhin A.L; & et al. (1999). *Plasma electrolysis for surface engineering*. p 74.

กระบวนการทั้งหมดดังกล่าวข้างต้นมีผลต่อความสัมพันธ์ของกระแส (I) และความต่างศักย์ของระบบเคมีไฟฟ้า (U) ดังแสดงในภาพประกอบ 3 โดยแบ่งได้ 2 ประเภท คือ ประเภท (a) เกิดก๊าซที่พื้นผิวของขั้วแอโนดหรือแคโทด และประเภท (b) เกิดฟิล์มออกไซด์ที่พื้นผิวของขั้วแอโนดที่ความต่างศักย์ต่ำ อัตราการเกิดปฏิกิริยาเป็นไปตามกฎของฟาราเดย์ (Faraday’s law) และความสัมพันธ์ของกระแสไฟฟ้ากับความต่างศักย์ของเซลล์เคมีไฟฟ้าเป็นไปตามกฎของโอห์ม (Ohm’s law) เมื่อเพิ่มความต่างศักย์จะทำให้กระแสเพิ่มขึ้นด้วย เมื่อความต่างศักย์สูงกว่าความต่างศักย์วิกฤต (Critical voltage) ความสัมพันธ์ระหว่างความต่างศักย์กับกระแสไฟฟ้าจะเปลี่ยนไปดังนี้

ประเภท (a) ในช่วงความต่างศักย์ U_1 ถึง U_2 การเพิ่มความต่างศักย์ในช่วงนี้จะทำให้กระแสไฟฟ้าเพิ่มขึ้นด้วย การเพิ่มขึ้นของกระแสจะถูกควบคุมโดยผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยา (ก๊าซออกซิเจนและก๊าซไฮโดรเจน) ซึ่งจะเกิดขึ้นที่บริเวณผิวหน้าของขั้วไฟฟ้า และทำให้อิเล็กโทรไลต์บริเวณใกล้เคียงขั้วไฟฟ้าเกิดการเดือด (Ebullition) เมื่อความต่างศักย์สูงกว่า U_2 ขั้วไฟฟ้าจะถูกปกคลุมและเกิดการห่อหุ้มด้วยก๊าซ ไอ พลาสมา (Gaseous vapour plasma evelope) ซึ่งมีสภาพการนำไฟฟ้าต่ำ ดังนั้นความต่างศักย์ระหว่างขั้วไฟฟ้าทั้งสองจะลดลง ทำให้สนามไฟฟ้าในบริเวณนี้มีค่าระหว่าง 10^6 ถึง 10^8 โวลต์ต่อเมตร และเพียงพอที่จะทำให้เกิดกระบวนการไอออไนเซชัน (Ionisation processes) ปรากฏการณ์ไอ-ออไนเซชันเริ่มต้นจากการเกิดประทุ (Spark) อย่างรวดเร็วในฟองก๊าซ และการประทุเกิดขึ้นทั่วทั้งบริเวณที่ห่อหุ้มด้วยไอพลาสมา ดังนั้นในช่วงความต่างศักย์ U_2 ถึง U_3 เพื่อให้บริเวณนี้กระแสไฟฟ้าจะลดลง ที่ความต่างศักย์สูงกว่า U_3 การแตกตัวของไอออนจะเปลี่ยนไปสู่การอาร์ค (Arcing)

ประเภท (b) ในช่วงความต่างศักย์ U_1 ถึง U_4 จะเกิดฟิล์มบางปกป้องที่พื้นผิวของขั้วแอโนด ที่ความต่างศักย์เท่ากับ U_4 เริ่มเกิดการละลายของฟิล์ม ดังนั้นในช่วงความต่างศักย์ระหว่าง U_4 ถึง U_5 ฟิล์มออกไซด์มีลักษณะเป็นรูพรุน ที่ความต่างศักย์ U_5 สนามไฟฟ้าของฟิล์มออกไซด์ถึงจุดวิกฤต ทำให้ฟิล์มเกิดการแตกหัก เนื่องจากกระบวนไอออไนเซชัน ทำให้เกิดประจุบนพื้นผิวของฟิล์ม แต่ในช่วงความต่างศักย์นี้ยังมีการเกิดของฟิล์มอย่างต่อเนื่อง ความต่างศักย์ U_6 เริ่มเกิดกระบวนการไอออไนเซ-ชันเนื่องจากเกิดความร้อน (Thermal ionisation) อย่างช้า ๆ จนกระทั่งเกิดกลไกการไอออไนเซชันอัดแน่นที่ฟิล์มออกไซด์ และเกิดการปล่อยอาร์คไฟฟ้า (Arc-discharges) ปริมาณมาก ในบริเวณความต่างศักย์ U_6 ถึง U_7 เกิดกระบวนการไอออไนเซชัน เนื่องจากความร้อนจะขัดขวางการสะสมของประจุลบในชั้นฟิล์มออกไซด์ เป็นผลให้เกิดการปล่อยประจุของขั้วไฟฟ้าช้าลงที่ความต่างศักย์สูงกว่า U_7 จะเกิดการปล่อยอาร์คไฟฟ้าขนาดเล็ก (Arc micro-discharges) ทะลุฟิล์มไปสู่พื้นผิวขั้วไฟฟ้า เป็นผลให้เกิดการแตกของฟิล์มได้



ภาพประกอบ 3 แผนภาพแสดงความสัมพันธ์ระหว่างกระแสไฟฟ้า $I(A)$ กับความต่างศักย์ $U(V)$ ระหว่างการเกิดกระบวนการเคมีไฟฟ้า (a) บริเวณใกล้ขั้วไฟฟ้า (b) บริเวณฟิล์มบนพื้นผิวของขั้วไฟฟ้า

ที่มา: Yerokhin A.L; et al. (1999). *Plasma electrolysis for surface engineering*. p 74.

ในงานวิจัยนี้จะสังเคราะห์ชั้นเคลือบแคลเซียม-ฟอสฟอรัสบนพื้นผิวไทเทเนียมด้วยกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชันในอิเล็กโทรไลต์สำหรับเคลือบเพื่อการรวมตัวกับกระดูก โดยประกอบเซลล์ไฟฟ้าเคมีดังภาพประกอบ 2 ที่ประกอบด้วย

1. แหล่งกำเนิดกระแสไฟฟ้าจากภายนอก (Power supply)
2. ขั้วไฟฟ้า (Electrode) คือขั้วโลหะที่จุ่มอยู่ในอิเล็กโทรไลต์ที่มีสามารถนำไฟฟ้าได้ ขั้วไฟฟ้าแบ่งตามลักษณะปฏิกิริยาเป็น 2 ประเภท ดังนี้ ไทเทเนียมเป็นขั้วแอโนด (Anode) ที่เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Oxidation reaction) และแกรไฟท์เป็นขั้วแคโทด (Cathode) ที่เกิดปฏิกิริยารีดักชัน (Reduction reaction)
3. อิเล็กโทรไลต์สำหรับเคลือบเพื่อการรวมตัวกับกระดูก

ปฏิกิริยาระหว่างการเกิดกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชันอาจเป็นได้ดังนี้

ขั้วแอโนด: ที่บริเวณรอยต่อผิวสัมผัสของโลหะไทเทเนียม

$$Ti \rightarrow Ti^{2+} + 2e^{-} \qquad (7)$$

ที่บริเวณไทเทเนียมออกไซด์กับอิเล็กโตรไลต์:

$$2H_2O \rightarrow 2O^{2-} + 4H^{+} \qquad (8)$$

เกิดก๊าซออกซิเจน

$$2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^{+} + 4e^{-} \qquad (9)$$

ไอออนออกซิเจนทำปฏิกิริยากับไทเทเนียมเกิดชั้นออกไซด์

$$Ti^{2+} + 2O^{2-} \rightarrow TiO_2 + 2e^{-} \qquad (10)$$

ที่ขั้วแคโทด : เกิดก๊าซไฮโดรเจน

$$2H^{+} + 2e^{-} \rightarrow H_2 \qquad (11)$$

ในอิเล็กโทรไลต์สำหรับเคลือบเพื่อการรวมตัวกับกระดูก ใช้โซเดียมอีดีทีเอ (Na_2(EDTA))

$$Ca^{2+} + Na_2H_2Y \leftrightarrow Na_2[CaY]^{2-} + 2H^{+} \qquad 9(12)$$

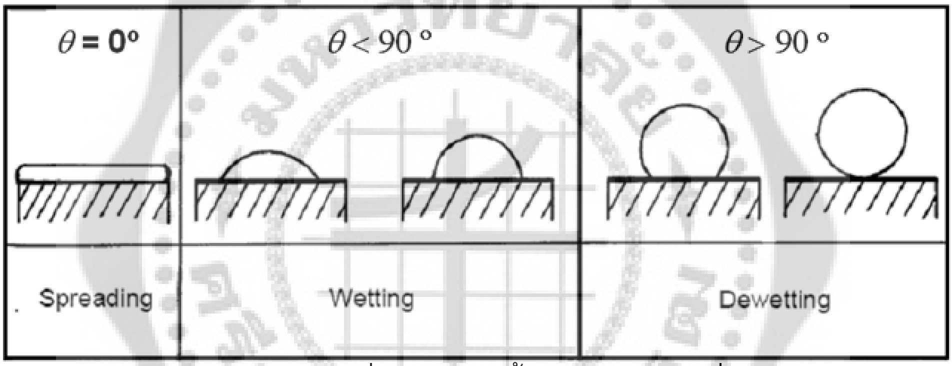
โดยที่ $Y = [_2(OOC)NCH_2CH_2N(COO)_2]^{4-}$

เมื่อเกิดกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชัน $[CaY]^{2-}$ จะไปตกตะกอนที่ชั้นไทเทเนียมไดออกไซด์

3. ทฤษฎีเบื้องต้นในการวิเคราะห์ชั้นเคลือบ

การศึกษาสมบัติมีขั้ว โดยใช้มุมสัมผัส (อรอุมา เขียวหวาน. 2551: 1-8)

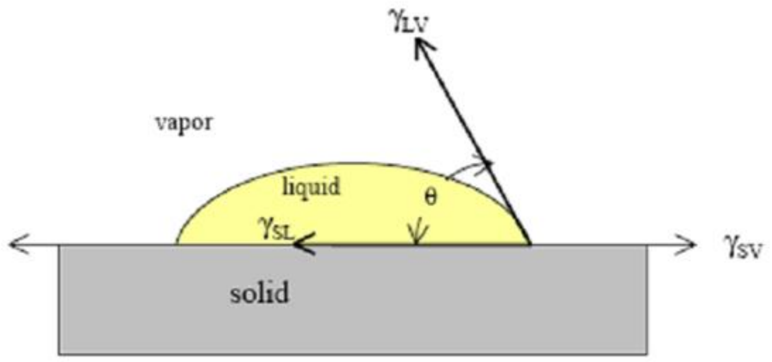
เมื่อหยดน้ำอยู่บนพื้นผิวของของแข็งและไม่เกิดการแพร่ของหยดน้ำ จะยังคงรูปและทำมุม θ กับพื้นผิวของของแข็งซึ่งเรียกว่า มุมสัมผัส (Contact angle) เป็นลักษณะของแรงตึงผิวระหว่างผิวของเหลวกับผิวของของแข็ง ดังนั้นมุมสัมผัสที่สมดุลจะเป็นตัววัดความสามารถในการเปียกของของแข็งโดยของเหลว หรือเรียกว่าปรากฏการณ์การโค้งของผิวของเหลว จากปรากฏการณ์นี้จะเห็นว่าผิวของเหลวกับผิวของของแข็ง ณ จุดสัมผัส เรียกว่า มุมสัมผัส ซึ่งมีค่าตั้งแต่ 0°-180° เมื่อของเหลวอยู่บนพื้นผิวของของแข็งนั้นจะอยู่ในสภาพเป็นหยด (ไม่ทำให้พื้นผิวเปียก) หรือแผ่กระจาย (ทำให้พื้นผิวเปียก) โดยพิจารณาดังนี้ มุมสัมผัสที่มีค่าระหว่าง 0°- 90° องศา ของเหลวจะแผ่กระจายและเปียกพื้นมุมสัมผัสที่มีค่าระหว่าง 90°-180° องศา ของเหลวจะเป็นก้อนและไม่เปียกพื้นดังแสดงภาพประกอบ 4



ภาพประกอบ 4 ลักษณะของเหลวที่หยดอยู่บนพื้นผิวของของแข็งที่ทำมุมสัมผัสแตกต่างกัน

ที่มา: Adhesives & Sealant Council. (2011). *Wetting the Physics Physicss behind wetting.* (Online).

แรงตึงผิว คือการวัดแรงยึดเหนี่ยวที่เกิดขึ้นบริเวณผิวของของแข็งโมเลกุลของของแข็งดึงดูดกับโมเลกุลของเหลว แรงของโมเลกุลที่อยู่ในของแข็ง พิจารณาจากแรงกระทำของโมเลกุลอื่น ๆ ที่อยู่โดยรอบ ในขณะที่โมเลกุลที่อยู่บนพื้นผิวเกิดการไม่สมดุลผลจากปรากฏการณ์ คือการเกิดพลังงานอิสระที่ผิวของของไหล พลังงานที่มากพอนี้เรียกว่าพลังงานอิสระที่พื้นผิว (Surface free energy) แสดงปริมาณในรูปของพลังงานกับระยะทาง พลังงานนี้เกิดขึ้นระหว่างผิวของของไหลสองชนิด ถ้าหากของไหลชนิดหนึ่งอยู่ในสถานะของเหลว พลังงานที่วัดได้จากผิวของของแข็งเรียกว่าแรงตึงผิว สามารถคำนวณได้เฉพาะวัสดุที่อยู่ในสถานะเป็นของเหลว (นิกร เกิดทองหลาง ชาญณรงค์ ยิ้มแก้ว และสุรัตน์ อารีรัตน์. 2550: 1) แสดงสมการความสัมพันธ์ของค่าแรงตึงผิวระหว่างของแข็งกับของเหลว โดยแสดงในรูปเวกเตอร์ดังภาพประกอบ 5



ภาพประกอบ 5 แนวทิศทางของแรงตึงผิวระหว่างของแข็งกับของเหลว ที่แสดงในรูปเวคเตอร์

ที่มา: Adhesives & Sealant Council. (2011). *Wetting the Physics Physicss behind wetting.* (Online).

แรงของเวคเตอร์ทั้ง 3 ทิศทาง จะได้สมการของยัง (Young's Equation)

$$\gamma_{SL} = \gamma_{SV} - \gamma_{LV}\cos\theta \tag{13}$$

เขียนรูปสมการ (13) ใหม่

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \tag{14}$$

เมื่อ γ_{SL} คือ แรงตึงผิวระหว่างของแข็งกับของเหลว ณ สภาวะสมดุล

γ_{SV} คือ แรงตึงผิวระหว่างของแข็งกับไอน้ำ ณ สภาวะสมดุล

γ_{LV} คือ แรงตึงผิวของของเหลว ณ สภาวะสมดุล

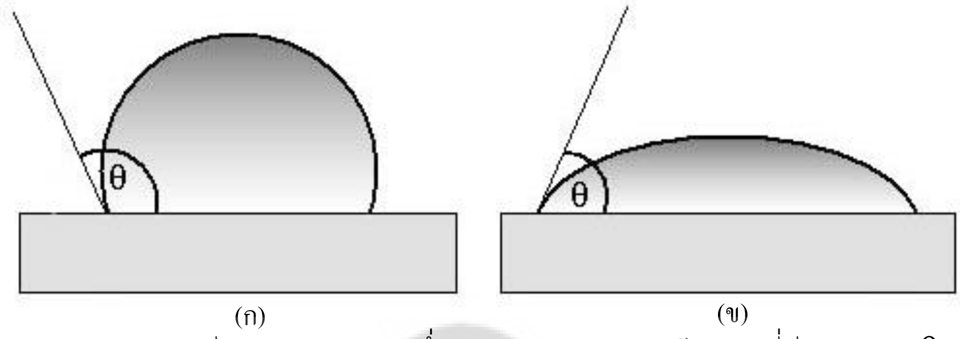
θ คือ มุมสัมผัสที่วัดได้จากหยดของของเหลวบนของแข็ง

ดังนั้นในการวัดแรงตึงผิวโดยวิธีนี้ สามารถปรับปรุงให้มีความถูกต้องแม่นยำขึ้นโดยการคำนวณค่ามุมสัมผัสที่แท้จริง จะได้

$$\gamma = \frac{rhg\rho}{2\cos\theta} \tag{15}$$

ในงานวิจัยนี้ศึกษาสมบัติมีขั้วของชั้นเคลือบด้วยมุมสัมผัสสำหรับของเหลวที่สัมผัสโดยตรงกับพื้นผิวของของแข็ง โดยใช้หยดน้ำซึ่งโมเลกุลที่มีขั้วหยดบนพื้นผิวของของแข็ง ลักษณะหยดน้ำบนพื้นผิวของของแข็งมี 2 แบบ ดังนี้พื้นผิวแบบมีขั้ว (Hydrophilic Surface) ซึ่งพื้นผิวจะยอมให้โมเลกุลของน้ำมาเกาะกับพื้นผิว ลักษณะหยดน้ำที่กระทำต่อพื้นผิวมีมุมสัมผัส θ ($0^{\circ}<\theta<90^{\circ}$) พื้นผิวแบบไม่

มีขั้ว (Hydrophobic Surface) ซึ่งพื้นผิวจะไม่ยอมให้โมเลกุลของน้ำมาเกาะกับพื้นผิว ลักษณะหยดน้ำที่กระทำต่อพื้นผิวมีมุมสัมผัส θ ($90^{o}<\theta<180^{o}$) ดังแสดงภาพประกอบ 6



ภาพประกอบ 6 แสดงการเปียกของของเหลว ซึ่งของเหลวรวมตัวกันเป็นหยดที่มีมุมสัมผัส θ

(ก) พื้นผิวแบบไม่มีขั้ว (ข) พื้นผิวแบบมีขั้ว

มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ

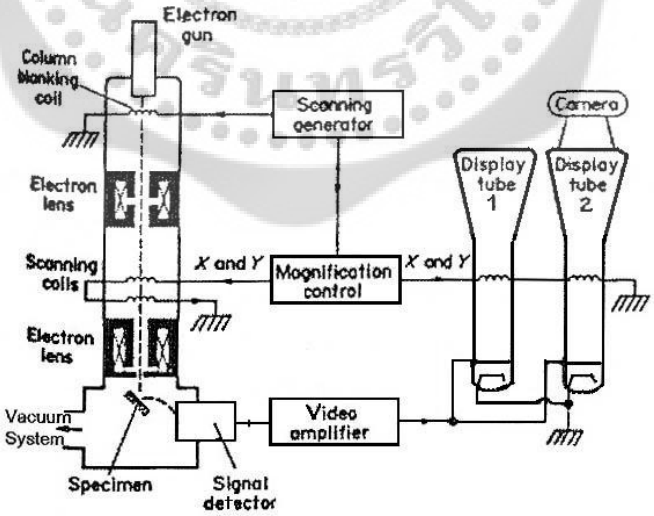
3.2 โครงสร้างจุลภาคโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope: SEM) และการวิเคราะห์โดยใช้เครื่องสเปก-โตรสโคปแบบแยกกระจายพลังงาน (Energy Dispersive Spectroscopy: EDS)

(แม้น อมรสิทธิ์. 2534 และ Toya. T; Jotaki. R; & Kato. A. 1986)

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด เป็นกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนที่มีกำลังขยายประมาณ 10 เท่าจนถึง 500,000 เท่า การสร้างภาพทำได้โดยการตรวจวัดอิเล็กตรอนที่สะท้อนจากพื้นผิวหน้าของตัวอย่างที่ทำการวิเคราะห์ ซึ่งภาพที่ได้จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดนี้จะเป็นภาพลักษณะของ 3 มิติ ดังนั้นจึงถูกนำมาใช้ในการศึกษาสัณฐานและรายละเอียดของลักษณะพื้นผิวของ เช่น ลักษณะพื้นผิวด้านนอกของเนื้อเยื่อและเซลล์ หน้าตัดของโลหะและวัสดุ เป็นต้น

หลักการทำงานของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกราด

หลักการทำงานของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด แสดงดังภาพประกอบ 7 แหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน ที่เรียกว่า ปืนอิเล็กตรอน (Electron gun) สแกนลงบนตัวอย่างที่บรรจุอยู่ภายในห้องสุญญากาศ โดยลำอิเล็กตรอนนี้เกิดขึ้นจากการกระทำให้คาโทดทังสเตนร้อนจนสามารถปล่อยอิเล็กตรอนให้หลุดออกมา จากนั้นอิเล็กตรอนถูกเร่งด้วยพลังงานค่าสูงและถูกโฟกัสให้เป็นลำอิเล็กตรอนที่เล็ก โดยทิศทางการเคลื่อนที่จะถูกควบคุมด้วยเลนส์แม่เหล็กไฟฟ้า (Electromagnetic lens) 2 ชุด



ภาพประกอบ 7 ส่วนประกอบและหลักการทำงานเบื้องต้นของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

ที่มา : Lifshin. Eric. (1993). *Concise Encyclopedia of Materials Characterization*. p 423.

เลนส์แม่เหล็กไฟฟ้าชุดแรกที่เรียกว่าเลนส์คอนเดนเซอร์ (Condenser lens) เป็นเลนส์ที่ทำหน้าที่บีบอิเล็กตรอนที่วิ่งลงมาจากแหล่งกำเนิดให้เป็นลำที่มีขนาดพื้นที่หน้าตัดเล็กลง ส่วนเลนส์วัตถุ (Objective lens) ซึ่งเป็นเลนส์ชุดสุดท้าย จะทำหน้าที่โฟกัสลำอิเล็กตรอน (Electron beam) ให้ไปตกบนผิวของตัวอย่าง โดยมีสแกนคอยล์ (Scan coil) ทำหน้าที่กราดลำอิเล็กตรอนไปบนผิวของตัวอย่าง ซึ่งลำอิเล็กตรอนนี้เราเรียกว่าอิเล็กตรอนปฐมภูมิ อิเล็กตรอนปฐมภูมิเหล่านี้จะไปตกกระทบที่บริเวณพื้นผิวหน้าของตัวอย่าง โดยทำให้อิเล็กตรอนของสารตัวอย่างหลุดออกจากวงโคจรและเรียกอิเล็กตรอนที่หลุดจากวงโคจรนี้ว่าอิเล็กตรอนทุติยภูมิ โดยสามารถศึกษาลักษณะของพื้นผิวตัวอย่างได้จากการใช้หัววัดสัญญาณ (Detector) รับอิเล็กตรอนทุติยภูมิเหล่านี้และนำไปประมวลผลเป็นภาพแสดงบนจอภาพต่อไป ตัวอย่างสัญญาณที่เกิดขึ้นนั้น ได้แก่

1) อิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary electron) ให้ข้อมูลลักษณะพื้นผิว และเป็นสัญญาณที่นำมาสร้างภาพมากที่สุด

2) อิเล็กตรอนที่กระเจิงกลับ (Backscattered electron) ให้ข้อมูลเกี่ยวกับส่วนผสมทางเคมีและลักษณะความสูงต่ำของพื้นผิว

การเพิ่มเติมอุปกรณ์บางอย่างให้แก่กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด จะทำให้สามารถได้รับข้อมูลรายละเอียดเพิ่มขึ้น คือ การติดตั้งเครื่องสเปกโตรสโคปแบบแยกกระจายพลังงาน (Energy Dispersive Spectroscopy หรือ EDS) เป็นเทคนิคในการวิเคราะห์ชนิดและปริมาณของธาตุจากพลังงานของรังสีเอ็กซ์ที่เกิดจากอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนกับสารที่กำลังศึกษา หลักการทำงาน คือ เมื่อให้ลำอิเล็กตรอนที่มีพลังงานสูงตกกระทบกับอะตอมพื้นผิวของสารตัวอย่างจะทำให้อิเล็กตรอนที่อยู่ชั้นในหลุดออกจากวงโคจร อิเล็กตรอนที่อยู่วงนอกจะมาแทนที่คายพลังงานที่มีความถี่สูงออกมาในรูปของรังสีเอ็กซ์ซึ่งเป็นแสงสีเดียว (คลื่นความถี่เดียว) โดยพลังงานที่คายออกมาจะมีค่าเฉพาะเจาะจงกับชนิดของอะตอมหรือลักษณะเฉพาะของธาตุองค์ประกอบของตัวอย่าง ดังนั้นเครื่องสเปกโตรสโคปแบบแยกกระจายพลังงาน สามารถใช้หาส่วนประกอบทางเคมีของผิวหน้าสารได้

3.3 การวิเคราะห์โครงสร้างของผลึกธาตุด้วยรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffractrometer: XRD) (วีระศักดิ์ อุดมกิจเดชา; และคณะ. 2543.)

เครื่องวิเคราะห์ธาตุด้วยรังสีเอ็กซ์ เป็นเครื่องมือวิเคราะห์การจัดเรียงตัวของอะตอมในโมเลกุลหรือโครงสร้างของผลึก (Crystal structure) ของสารประกอบต่าง ๆ การวิเคราะห์นี้อาศัยหลักการเลี้ยวเบนและการกระเจิงของรังสีเอ็กซ์ที่ตกกระทบหน้าผลึกของสารตัวอย่างที่มุมต่างๆกัน และความรู้เกี่ยวกับโครงสร้างผลึก (Crystallography) เป็นการวิเคราะห์แบบไม่ทำลายสารตัวอย่าง (Non-destructive analysis) ผลการวิเคราะห์ที่ได้จะถูกนำไปเปรียบเทียบกับฐานข้อมูลมาตรฐาน เพื่อระบุวัฏภาคองค์ประกอบของสารตัวอย่าง

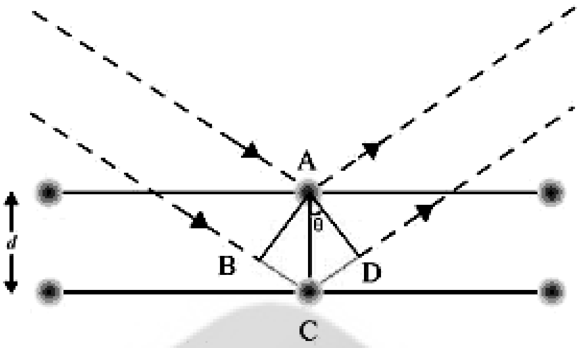
ภาพประกอบ 8 ส่วนประกอบของเครื่องวิเคราะห์ธาตุด้วยรังสีเอ็กซ์

ที่มา : The Virtual Industrial Exhibition. (2010). Product Ge-inspection technology X-ray Diffractometers. (Online).

หลักการทำงานของเครื่องวิเคราะห์ธาตุด้วยรังสีเอ็กซ์

หลักการทำงานของเครื่องวิเคราะห์ธาตุด้วยรังสีเอ็กซ์อาศัยรังสีเอ็กซ์ซึ่งมีสมบัติเป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าในการวิเคราะห์โครงสร้างผลึก คลื่นที่ใช้มีความยาวคลื่นอยู่ประมาณ 0.5-2.5 อังสตรอม ซึ่งเป็นความยาวในช่วงของขนาดอะตอมหรือระยะห่างระหว่างชั้นของอะตอม จะใช้รังสีเอ็กซ์ที่ความยาวคลื่นเดียวส่องไปที่ตัวอย่างวางไว้บนแท่นหมุนทำมุม (θ) 0-90° กับตัวอย่าง และเครื่องตรวจวัดจะหมุนตามไปด้วยความเร็วคงที่ ความเร็วในการหมุนนี้เป็นปัจจัยอีกอย่างหนึ่งที่ต้องคำนึงถึงในการวิเคราะห์ตัวอย่าง ตัวตรวจวัดจะบันทึกมุมเป็น 2θ และความเข้มของรังสีเอ็กซ์ ดังนั้นการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์เกิดขึ้นเมื่อรังสีเอ็กซ์ ซึ่งเป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าตกกระทบผลึกเกิดการกระเจิง (Scattering) โดยการชนกับอิเล็กตรอนในอะตอมของผลึก โดยรังสีเอ็กซ์ที่กระเจิงนั้นยังคงมีค่าความยาวคลื่นที่ไม่เปลี่ยนแปลงไปจากเดิม และเกิดการเสริมสร้าง และหักล้างกันของคลื่น การกระเจิงหรือการเลี้ยวเบน

ของรังสีเอ็กซ์แบบนี้ เป็นการกระเจิงแบบอาพันธ์ (Coherent scattering) และเรียกการกระเจิงแบบนี้ว่า การกระเจิงแบบแบรกก์ (Bragg scattering) พิจารณาการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ด้วยกฎของแบรกก์ (Bragg's law) ดังภาพประกอบ 9



ภาพประกอบ 9 การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์

ที่มา : อรวรรณ อุดมพร; และคณะ. (2548). *การเตรียมและการหาลักษณะเฉพาะของสารละลายของแข็ง BaO-Zeo*$_2$. หน้า: 15

เมื่อรังสีเอ็กซ์ที่มีความยาวคลื่น λ ตกกระทบผลึกเกิดการกระเจิงจากชุดระนาบเดียวกัน พิจารณารังสีตกกระทบแล้วเกิดการกระเจิงสำหรับระนาบสองระนาบ พบว่ารังสีทั้งสองมีความแตกต่างของทางเดิน (Path difference) เท่ากับ BC + CD และถ้ารังสีเอ็กซ์ทั้งสองอยู่ในเฟสเดียวกันจะมีค่า BC + CD เป็นจำนวนเท่าของความยาวคลื่นที่ตกกระทบ

$$BC + CD = n\lambda \qquad (16)$$

เมื่อ n คือ เลขจำนวนเต็มที่มีค่าเท่ากับ 1 , 2 , 3 5

เนื่องจาก

$$BC + CD = 2d\sin\theta \qquad (17)$$

โดยที่ θ คือ มุมที่เกิดขึ้นระหว่างรังสีตกกระทบกับระนาบของผลึก

d คือ ระยะห่างระหว่างระนาบของผลึก

ดังนั้น

$$2d\sin\theta = n\lambda \qquad (18)$$

ซึ่งสมการที่ (18) คือ สมการแบรกก์ (Bragg's equation)

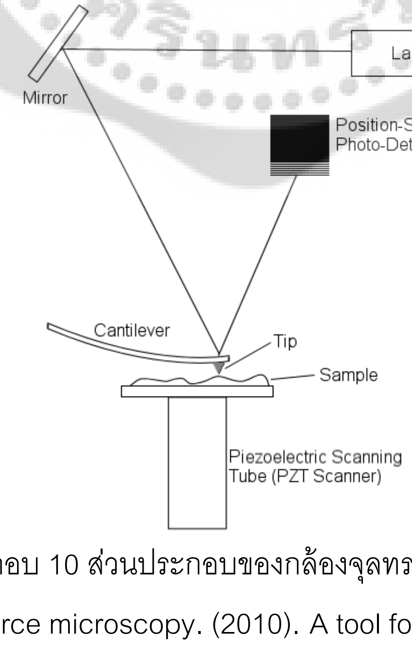
นำข้อมูลที่ได้จากการวิเคราะห์มาพลอตกราฟ ซึ่งประกอบด้วยพีคต่างๆ โดยที่พีคแต่ละชุดจะเป็นลักษณะเฉพาะของผลึกอะตอมแบบต่าง ๆ จากความสัมพันธ์ของสมการแบรก์ จะสามารถหาค่าระยะห่างระหว่างระนาบของผลึก (d หรือ d-spacing) ของแต่ละพีคแล้วนำไปเปรียบเทียบค่ามาตรฐาน JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction) ที่มีอยู่

3.4 การวิเคราะห์ความขรุขระของพื้นผิวโดยใช้กล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอม (Atomic Force Microscope: AFM) (G. Binning.; C.F. Quate.; & C. Gerber. 1986: 930-933. และ Puntheeranurak; et al. 2006: 2960-2967)

กล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอม (Atomic Force Microscope: AFM) เป็นเครื่องมือที่ใช้ในการตรวจสอบลักษณะ และความขรุขระของพื้นผิว โดยอาศัยหลักการของอันตรกิริยาของแรงระหว่างอะตอม (Atomic force) ระหว่างหัวเข็มวัดในระดับนาโนกับพื้นผิวของสาร และจะทำการประมวลผลออกในลักษณะของภาพพื้นผิว

หลักการทำงานของกล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอม

กล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอม ประกอบด้วยอุปกรณ์ตรวจจับหรือหัววัด (Probe) ที่มีปลายแหลมเล็ก ซึ่งติดอยู่กับคานยื่นที่โก่งงอได้เรียกว่าแคนทิลิเวอร์ (Cantilever) ดังภาพประกอบ 10 โดยโพรบ หรือ AFM tip จะมีรัศมีที่ปลายเข็ม (End radius) อยู่ในระดับเพียงไม่กี่นาโนเมตร (ทั่วไปมีขนาดประมาณ 5-20 นาโนเมตร) ลากส่วนปลายเข็มแหลมไปบนพื้นผิวของตัวอย่าง และถูกตรวจวัดได้ด้วยแสงเลเซอร์ที่ส่องผ่านไปกระทบที่ส่วนปลายของคานยื่นและสะท้อนมายังจุดรับแสง (Photodiodes หรือ Laser detector) สามารถตรวจวัดขนาดของแรงปฏิสัมพันธ์ระหว่างความสัมพันธ์เชิงตำแหน่งของส่วนปลายเข็มแหลมกับพื้นผิวของวัตถุ ในขณะที่สแกนบนพื้นผิวถูกนำมาแปรสัญญาณและประมวลผลด้วยระบบคอมพิวเตอร์เพื่อนำมาสร้างเป็นภาพสามมิติของพื้นผิวของกำลังขยายสูงไปแสดงบนจอภาพ (Monitor)



ภาพประกอบ 10 ส่วนประกอบของกล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอม (AFM)

ที่มา: Atomic force microscopy. (2010). A tool for simulating inter-atomic effects within AFM systems. (Online).

หลักการทำงานของกล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอม ผ่านแสงเลเซอร์ไปให้กับส่วนปลายแหลม (Tip) ของคาน (Cantilever) ที่ยื่นที่มีขนาดระดับอะตอมในระยะใกล้ ซึ่งส่วนปลายแหลมของคานนั้นจะไปสัมผัสแบบกระดกในทิศทางขึ้นและลงกับพื้นผิวของวัตถุ และเมื่อปลายแหลมลากส่วนปลายแหลมผ่านโครงสร้างระดับนาโน แรงปฏิกิริยาที่กระทำในแนวตั้งฉากที่เกิดขึ้นระหว่างอะตอมของพื้นผิวกับปลายแหลมจะดึงคาน ทำให้คานโก่งงอตัวทำให้สามารถตรวจวัดขนาดของแรงเชิงปฏิสัมพันธ์ ระหว่างความสัมพันธ์เชิงตำแหน่งของส่วนปลายแหลมและพื้นผิวของวัตถุ (ทำให้สามารถทราบถึงระดับพลังงานที่เกิดขึ้นได้) ซึ่งจะถูกนำมาแปรสัญญาณร่วมกันเพื่อนำมาสร้างเป็นภาพพื้นผิวที่เป็นลักษณะเชิงโครงสร้างระดับอะตอมที่มีกำลังการขยายสูงไปแสดงบนจอภาพ เช่นเดียวกันโดยหลักการเดียวกันนี้ก็สามารถที่ใช้ปลายแหลมของคานนี้ในการสร้างแรงผลัก เพื่อเคลื่อนย้ายอะตอมแต่ละตัวของโครงสร้างวัสดุได้เช่นเดียวกันอีกด้วย วิธีการทำงานของกล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอม ที่นำมาใช้งานระดับนาโน สามารถแบ่งออกได้เป็น 2 วิธี ได้แก่

1. การสัมผัสพื้นผิวพร้อมกับการลากปลายแหลมไปบนพื้นผิวนั้นๆ (Contact mode) ตลอดเวลา ข้อเสียของวิธีนี้คือ จะทำให้เกิดแรงต้านในแนวของการเคลื่อนที่ซึ่งขนานกับพื้นผิวขึ้น อันอาจทำให้คานของโพรบที่ใช้วัดเกิดการโก่งงอตัวหรือเกิดบิดเบี้ยวไป โดยที่มิได้เกิดจากแรงดึงดูดที่ปลายเนื่องจากแรงในแนวตั้งฉากเพียงอย่างเดียว จึงทำให้ข้อมูลความสูงของพื้นผิวที่วัดได้นั้นอาจผิดไปจากความสูงที่แท้จริง

2. การสัมผัสพื้นผิวโดยให้ปลายแหลมสัมผัสกับพื้นผิวเป็นระยะเวลาสั้นๆ (Noncontact mode หรือ Tapping mode) ในแนวตั้งฉากกับพื้นผิว ด้วยลักษณะการสัมผัสแบบนี้แรงต้านในแนวตั้งฉากจะไม่เกิดขึ้น แต่เนื่องจากปลายแหลมสัมผัสพื้นผิวเป็นระยะสั้นๆ จึงทำให้เกิดการสั่นของคาน ซึ่งจะส่งผลให้ค่าสัญญาณที่ตรวจวัดได้นั้นไม่คง ที่หรือไม่แม่นยำได้

3.5 การกัดกร่อน (Corrosion)

การกัดกร่อนมีผลกระทบต่อเศรษฐกิจและสิ่งแวดล้อมอย่างมาก จากการสำรวจความเสียหายจากการกัดกร่อนของโลหะทั่วโลกในปี พ.ศ. 2553 (ค.ศ. 2010) มีมูลค่า 1.8 ล้านล้านเหรียญ ซึ่งเป็น 3 ถึง 4 เปอร์เซ็นต์ของผลิตภัณฑ์มวลรวมภายในประเทศ (Gross National Product: GDP) ทั้งนี้ยังไม่รวมถึงค่าใช้จ่ายในการซ่อมแซม บำรุงรักษา หรือการรื้อใหม่ เพื่อทดแทนส่วนที่ชำรุดเสียหายจนไม่อาจใช้การได้อีก นอกจากนั้นยังมีค่าใช้จ่ายในการค้นคว้าวิจัยที่เกี่ยวกับการกัดกร่อน เช่น การวิจัยหาผลิตภัณฑ์หรือวิธีป้องกันการกัดกร่อนแบบใหม่ ๆ การหาโลหะหรือโลหะผสมชนิดใหม่ที่มีความต้านทานการกัดกร่อนสูงขึ้น วิธีเพิ่มความต้านทานการกัดกร่อนให้กับโลหะขณะใช้งาน (Schmitt. 2009: 5-6) ดังนั้นการศึกษาเพื่อเข้าใจถึงกระบวนการการกัดกร่อนและปัจจัยที่ทำให้เกิดการกัดกร่อนจึงมีความสำคัญเป็นอย่างยิ่ง

การกัดกร่อน (Corrosion) เป็นการเสื่อมสภาพของโลหะจากการเกิดปฏิกิริยาเคมีหรือเคมีไฟฟ้า (Electrochemical reaction) ของโลหะกับสิ่งแวดล้อม โดยโลหะเปลี่ยนไปเป็นสารประกอบของโลหะ เช่น ออกไซด์ของโลหะหรือที่เรียกว่าสนิม เนื่องจากการถ่ายเทประจุไฟฟ้าหรือแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอนกับสิ่งแวดล้อม ซึ่งเป็นปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าที่ประกอบด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Oxidation reaction) และปฏิกิริยารีดักชัน (Reduction reaction)

ปฏิกิริยาออกซิเดชันของโลหะเป็นปฏิกิริยาการให้อิเล็กตรอนจะเกิดขึ้นที่ขั้วแอโนด เมื่อโลหะสูญเสียอิเล็กตรอน ทำให้อะตอมโลหะเปลี่ยนเป็นไอออนโลหะประจุบวกเกิดขึ้นที่ขั้วแอโนด ดังสมการ

$$M \rightarrow M^{n+} + ne^{-} \tag{19}$$

ปฏิกิริยารีดักชันของโลหะเป็นปฏิกิริยาการรับอิเล็กตรอนจะเกิดขึ้นที่ขั้วแคโทด โดยทั่วไปแบ่งออกเป็น 4 แบบ ดังนี้

1. มีก๊าซไฮโดรเจนเกิดขึ้น (ภายในสภาวะแวดล้อมที่มีฤทธิ์เป็นกรด)

$$2H^{+} + 2e^{-} \rightarrow H_2 \tag{20}$$

2. เกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจน (ภายในสภาวะแวดล้อมที่มีฤทธิ์เป็นกรด pH < 4-5)

$$O_2 + 4H^{+} + 4e^{-} \rightarrow 2H_2O \tag{21}$$

3. เกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจน (ภายในสภาวะแวดล้อมที่มีฤทธิ์เป็นกลางหรือด่าง pH > 4-5)

$$O_2 + 2H_2O + 4e^{-} \rightarrow 4OH^{-}$$

4. เกิดปฏิกิริยารีดักชันของไอออนของโลหะ

$$M^{3+} + e^{-} \rightarrow M^{2+} \tag{22}$$

3.5.1 กฎของฟาราเดย์ (Faraday's Law) (ศิริลักษณ์ นิวัฐจรรยงค์. 2545: 29-30)

ปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีเป็นปฏิกิริยาที่มีการให้และรับอิเล็กตรอน ดังนั้นอัตราการไหลของอิเล็กตรอนเพื่อให้หรือรับหรือแลกเปลี่ยนจึงมีผลต่อปฏิกิริยาที่เกิดที่รอยต่อของโลหะกับสารละลายและสามารถใช้อัตรานี้แสดงอัตราปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้านั้นได้ การไหลของอิเล็กตรอนวัดจากค่ากระแสไฟฟ้า (I) ในหน่วยของแอมแปร์ (Amperes: A) โดย 1 A เท่ากับปริมาณไฟฟ้า 1 คูลอมบ์ (Coulomb: C) หรือ 6.2 x 10^{18} อิเล็กตรอนต่อวินาที อัตราส่วนของกระแสต่อมวลของโลหะที่ทำปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า (m) ตามกฎของฟาราเดย์ ดังนี้

$$m = \frac{Ita}{nF} \quad (23)$$

โดย F คือ ค่าคงที่ฟาราเดย์ (Faraday's Constant) มีค่า 96,500 คูลอมบ์ต่อสมมูล

n คือ จำนวนสมมูลหรืออิเล็กตรอนที่แลกเปลี่ยนกัน

a คือ มวลอะตอมของโลหะ

t คือ เวลาของการเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าเป็นวินาที

ถ้าใช้โลหะที่มีพื้นที่ผิวหน้าเป็น A ใช้เวลาทำปฏิกิริยาคือ t อัตราการกัดกร่อน (r) เป็นไปตามกฎของฟาราเดย์ คือ

อัตราการกัดกร่อน $$r = \frac{m}{tA} \quad (24)$$

$$r = \frac{Ita}{tAnF} \quad (25)$$

หรือ $$r = \frac{ia}{nF} \quad (26)$$

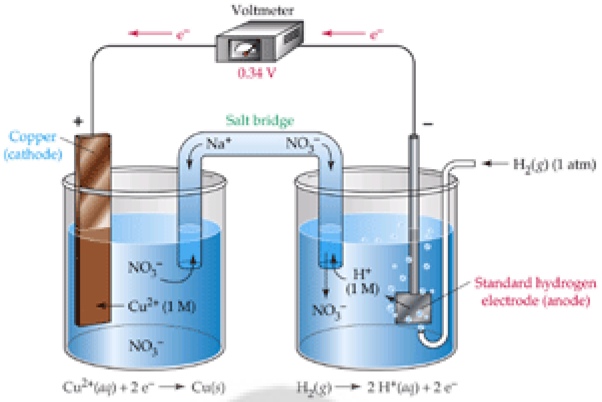
เมื่อ i คือ ความหนาแน่นของกระแส มีค่าเป็น $\frac{I}{A}$

จากสมการแสดงว่า อัตราการกัดกร่อน (r) หรือมวลโลหะที่สูญเสียไป (Mass loss) จากการเกิดการกัดกร่อนต่อหน่วยพื้นที่ต่อหน่วยเวลา มีค่าแปรผันตามค่าความหนาแน่นของกระแส โดยมีค่าคงที่ของการแปรผัน คือ $\frac{a}{nF}$

3.5.2 ศักย์ไฟฟ้าของเซลล์

ศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ไฟฟ้าเคมี คือ ศักย์ไฟฟ้าของครึ่งเซลล์ใด ๆ เทียบกับครึ่งเซลล์ไฮโดรเจนมาตรฐาน ศักย์ไฟฟ้าที่วัดได้จะเป็นศักย์ไฟฟ้าของครึ่งเซลล์ เรียกว่า ศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของครึ่งเซลล์ (E^0) ภาวะมาตรฐานของครึ่งเซลล์ กำหนดจากครึ่งเซลล์ที่ประกอบด้วยขั้วไฟฟ้าจุ่มอยู่ในสารละลายที่มีความเข้มข้น 1 โมลต่อปริมาตร ณ อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส ถ้ามีก๊าซเป็นส่วนประกอบของครึ่งเซลล์กำหนดให้มีความดัน 1 บรรยากาศ

เนื่องจากอิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่จากขั้วที่มีศักย์ไฟฟ้าต่ำไปยังขั้วที่มีศักย์ไฟฟ้าสูงกว่า ดังนั้นครึ่งเซลล์ที่รับอิเล็กตรอนจึงมีศักย์ไฟฟ้าสูงกว่าครึ่งเซลล์ที่ให้อิเล็กตรอน



ภาพประกอบ 11 แผนภาพเซลล์เคมีไฟฟ้าสำหรับวัดค่าศักย์ไฟฟ้าของขั้วทองแดง (Copper) ที่สภาวะมาตรฐานที่ต่อครบวงจรกับขั้วไฮโดนเจนมาตรฐาน

ที่มา: Encyclopedia Britannica. (2012). *Electrochemical Cell.* (Online).

$$E^0_{cell} = E^0_{cathode} - E^0_{anode} \quad (27)$$

โดยที่ E^0 เป็นค่าคงที่เฉพาะสำหรับครึ่งเซลล์ชนิดหนึ่ง

E^0 ของเซลล์มีค่าทั้งบวกและลบ ถ้ามีค่าบวกมากแสดงว่าไอออนในครึ่งเซลล์เป็นตัวออกซิไดซ์ที่ดี แต่ถ้ามีค่าเป็นลบมากแสดงว่าเป็นตัวออกซิไดซ์ที่ไม่ดี

$E^0_{cell} > 0$ ปฏิกิริยาเกิดได้

$E^0_{cell} < 0$ ปฏิกิริยาเกิดไม่ได้ (เกิดในทิศตรงข้าม)

$E^0_{cell} = 0$ ปฏิกิริยาเกิดไม่ได้แน่นอน

ดังนั้นเครื่องหมายบวกหรือลบของค่า E^0 ของเซลล์บอกความเป็นไปได้ของการเกิดปฏิกิริยาที่ทำนายไว้ได้

3.5.3 ลำดับแรงเคลื่อนไฟฟ้ามาตรฐานของโลหะ

จากตาราง 2 การจัดลำดับโลหะโดยเรียงค่าความต่างศักย์ของอิเล็กโทรดมาตรฐานจากมากไปน้อย เรียกว่าเป็นลำดับค่าแรงเคลื่อนไฟฟ้า (Electrochemical series) เป็นการแสดงแนวโน้มในการที่จะเกิดไอออนของโลหะต่าง ๆ ลำดับค่าศักย์ไฟฟ้าอิเล็กโทรดครึ่งเซลล์รีดักชันมาตรฐาน (E^0) หรือ ลำดับค่าแรงเคลื่อนไฟฟ้า (Emf) มาตรฐานของปฏิกิริยาครึ่งเซลล์ที่สำคัญดังนี้

ตาราง 2 ลำดับแรงเคลื่อนไฟฟ้า ค่าศักย์ไฟฟ้าอิเล็กโทรดครึ่งเซลล์รีดักชันมาตรฐาน

Element / Other	Reaction	Electrode Potential (Volts)
Platinum	$Pt^{2+} + 2e^{-} \leftrightarrow Pt$	+1.188
Titanium	$Ti^{3+} + 3e^{-} \leftrightarrow Ti$	-1.37
Titanium	$Ti^{2+} + 2e^{-} \leftrightarrow Ti$	-1.63

ที่มา: ชานนท์; และคณะ. (2554). *ปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า หรือปฏิกิริยารีดอกซ์.* (Online).

3.5.4 แผนภาพโพเบ (Pourbiax Diagram) (ศิริลักษณ์ นิวัฐจรรยงค์. 2545: 23-28)

มาร์เซล โพเบ (Marcel Pourbaix: 1963) ได้เสนอแผนภาพของศักย์ไฟฟ้าของโลหะและค่าความเป็นกรด-ด่างของสารละลาย ซึ่งแสดงปฏิกิริยาและผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นของโลหะในสารละลายที่ค่า pH ต่าง ๆ ขณะอยู่ในสมดุล โดยเน้นปฏิกิริยาของโลหะกับน้ำบริสุทธิ์ พิจารณาแผนภาพโพเบที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความต่างศักย์กับค่า pH ของน้ำ และผลิตภัณฑ์การแตกตัวของน้ำ ดังภาพประกอบ 12 ความสัมพันธ์ของค่าศักย์ไฟฟ้าครึ่งปฏิกิริยาของน้ำกับค่า pH เป็นไปตามสมการของเนิรสท์ ดังนี้

$$E_{H^+/H_2} = E^0_{H^+/H_2} - 0.059pH \qquad (28)$$

จากสมการ (28) เส้น a เป็นศักย์ไฟฟ้าที่ภาวะสมดุลของปฏิกิริยารีดักชันของน้ำที่ไม่มีออกซิเจนที่ pH ต่าง ๆ เนื่องจากค่า $E^0_{H^+/H_2}$ ที่ pH ต่าง ๆ มีค่าเป็น 0 ดังนั้นเส้น (a) มีความชัน -0.059 โวลต์ ที่ศักย์ไฟฟ้าต่ำกว่าศักย์ไฟฟ้าอิเล็กโทรดไฮโดรเจน ($E^0_{H^+/H_2}$) เป็นภาวะที่น้ำไม่เสถียรเกิดการสลายตัวอย่างช้า ๆ ให้ไอออนของไฮโดรเจนที่เกิดปฏิกิริยารีดักชันแล้วให้ก๊าซไฮโดรเจน ตามรูปคือบริเวณใต้เส้น (a) ดังสมการ

		ค่าศักย์ไฟฟ้าครึ่งเซลล์มาตรฐาน	
ในสารละลายที่เป็นกรด (pH 0)	$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$	0.000 โวลต์	(29)
ในสารละลายที่เป็นกลาง (pH 7)	$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$	-0.413 โวลต์	(30)
ในสารละลายที่เป็นด่าง (pH 14)	$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$	-0.828 โวลต์	(31)

ส่วนบริเวณเหนือเส้น (a) น้ำจะเสถียรและก๊าซไฮโดรเจนที่มีอยู่จะเกิดปฏิกิริยาให้ไฮโดรเจนไอออน (H^+) หรือน้ำที่เป็นปฏิกิริยาย้อนกลับของทั้งสองครึ่งปฏิกิริยา ปฏิกิริยารีดักชันของน้ำที่มีออกซิเจนละลายอยู่ คือ ที่ค่าศักย์ไฟฟ้าเป็นบวกมากขึ้นมีปฏิกิริยาเกิดขึ้นดังนี้

ค่าศักย์ไฟฟ้าครึ่งเซลล์มาตรฐาน

ในสารละลายที่เป็นกรด (pH 0) $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$ +1.229 โวลต์ (32)

ในสารละลายที่เป็นกลาง (pH 7) $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$ +0.820 โวลต์ (33)

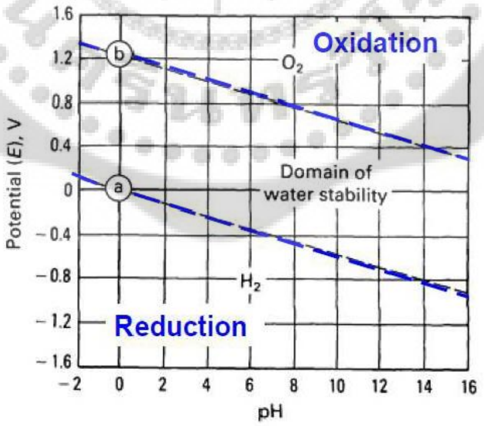
ในสารละลายที่เป็นด่าง (pH 14) $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$ +0.401 โวลต์ (34)

สมการเนิรสท์ที่ความดันก๊าซออกซิเจน 1 บรรยากาศ คือ

$$E_{O_2/H_2O} = E^0_{O_2/H_2O} - 0.059\,pH \quad (35)$$

เส้น b แสดงความสัมพันธ์ของค่าศักย์ไฟฟ้า $E^0_{O_2/H_2O}$ และค่า pH จากสมการ (35) เมื่อ pH มีค่าเป็นศูนย์ ดังนั้น ค่า $E^0_{O_2/H_2O}$ = 1.229 โวลต์ และที่ pH มีค่าเท่ากับ 14 และ ค่า $\left[OH^-\right]$ = 1 ดังนั้น $E^0_{O_2/H_2O}$ = 0.401 โวลต์ ความชันของเส้นตรง (b) มีค่า -0.059 โวลต์

เมื่อค่าศักย์ไฟฟ้าเป็นบวกมากขึ้นเหนือเส้น b พบว่าทุกค่า pH น้ำจะไม่เสถียรโดยจะถูกออกซิไดซ์ให้ก๊าซออกซิเจน ส่วนที่บริเวณใต้เส้น (b) น้ำจะเสถียรและออกซิเจนที่ละลายอยู่ในน้ำจะถูกรีดิวซ์ให้น้ำ ดังนั้นภาพประกอบ 12 แบ่งแผนภาพโพเบเป็น 3 บริเวณ คือ บริเวณเหนือเส้น b เป็นแอโนดทางเคมีไฟฟ้าโดยปฏิกิริยาให้ก๊าซออกซิเจน บริเวณระหว่างเส้น (a) และ (b) น้ำจะเสถียรและไม่เกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า ส่วนบริเวณใต้เส้น (a) น้ำเริ่มเป็นแคโทดทางเคมีไฟฟ้าและเกิดปฏิกิริยาให้ก๊าซไฮโดรเจน เส้นแบ่งเขตทั้งสองจะปรากฏอยู่ในแผนภาพโพเบทุกภาพ เพื่อแสดงบริเวณที่ปฏิกิริยาการกัดกร่อนทำให้เกิดก๊าซไฮโดรเจน หรือบริเวณที่เกิดก๊าซออกซิเจนที่ละลายอยู่ในสารละลายเกิดปฏิกิริยารีดักชัน

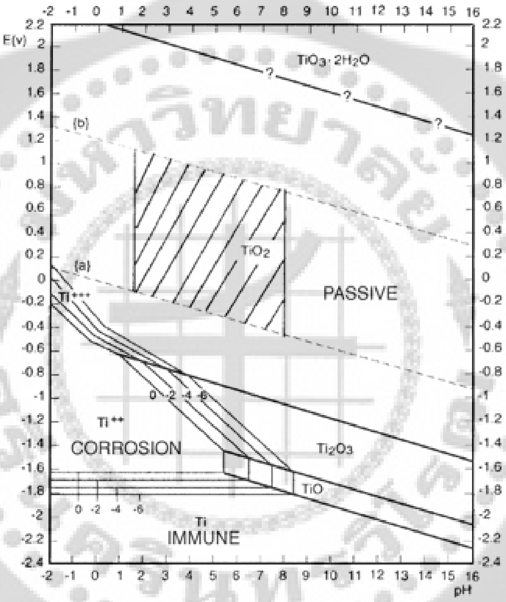


ภาพประกอบ 12 แผนภาพโพเบแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความต่างศักย์กับค่า pH ของน้ำและผลิตภัณฑ์จากการแตกตัวของน้ำ

ที่มา: Richard. (2007). *Pourbaix Diagram*. (Online).

แผนภาพโพเบแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความต่างศักย์กับค่า pH ของไทเทเนียมและน้ำ ประกอบด้วย 3 บริเวณ (ภาพประกอบ 13)

1. บริเวณที่ไม่เกิดปฏิกิริยา (Immune) คือ บริเวณที่โลหะอยู่ในสภาวะเสถียร เพราะว่าความเข้มข้นของโลหะไอออนในสารละลายน้อยว่า 10^{-6} โมลาร์ จึงทำให้โลหะไทเทเนียมไม่เกิดการกัดกร่อน
2. บริเวณที่เกิดการกัดกร่อน (Corrosion) คือ บริเวณที่โลหะเกิดการกัดกร่อนหรือถูกออกซิไซด์ เป็นโลหะไอออน (Ti^{++} หรือ Ti^{+++}) และสารละลายของไอออนโลหะที่เกิดขึ้นอยู่ในสภาวะเสถียร
3. บริเวณต้านทานการกัดกร่อน (Passivation) เป็นบริเวณที่โลหะสามารถต้านทานการกัดกร่อนได้เนื่องจากเกิดสารประกอบออกไซด์ของโลหะที่ผิวและอยู่ในสภาวะเสถียร ซึ่งเป็นฟิล์มป้องกัน (Protective film) ปกคลุม เช่น ไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) ไทเทเนียมไตรออกไซด์ (Ti_2O_3) จากแผนภาพโพเบแสดงว่าไทเทเนียมมีความต้านทานการกัดกร่อนสูง เพราะมีบริเวณที่มีฟิล์มปกป้องเกิดขึ้นเป็นบริเวณกว้างและเสถียรในเกือบทุกค่า pH



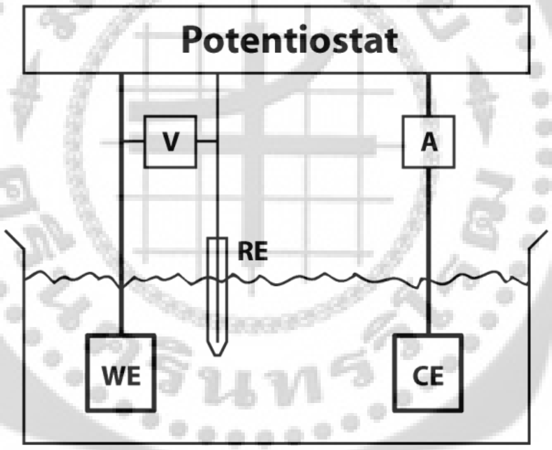
ภาพประกอบ 13 แผนภาพโพเบแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความต่างศักย์กับค่า pH ของไทเทเนียมและน้ำ (The Titanium-H_2O System Pourbaix Diagram)

ที่มา: Oliveira & Guastaldi. (2008). *Electrochemical behavior of Ti-Mo alloys appliced As biomaterial.* p.938-945. (Online).

3.5.5 การศึกษาการกัดกร่อนโดยวิธีการโพเทนทิโอไดนามิกส์ โพลาไรเซชัน (Potentiodynamic polarisation) (Trethewey. Kenneth R. 1998: 81-90)

เป็นเทคนิคการวิเคราะห์พฤติกรรมการกัดกร่อนของชิ้นงานโลหะตัวอย่างในสิ่งแวดล้อมกำหนด โดยเฉพาะโลหะหรือโลหะผสมที่มีสมบัติสภาวะกัดกร่อน-สภาวะป้องกัน (Active-passive) หรือฟิล์มบางที่มีสมบัติปกป้อง (Passive film) โดยใช้เซลล์ไฟฟ้าเคมีแบบสามขั้ว (ภาพประกอบ 18) ประกอบด้วย ชิ้นงานโลหะตัวอย่างเป็นขั้วไฟฟ้าใช้งาน (Working electrode: WE) ซึ่งเป็นขั้วไฟฟ้าใน

ระบบเคมีไฟฟ้าที่ใช้ศึกษาการกัดกร่อน อยู่ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่มีสภาวะของความเข้มข้น อุณหภูมิ ปริมาณออกซิเจนในสารละลาย ตามกำหนด ขั้วอ้างอิงมาตรฐาน (Reference electrode: RE) ใช้เพื่อสร้างความเสถียรให้กับการวัดค่าความต่างศักย์ในระบบ เนื่องจากเมื่อเกิดปฏิกิริยาที่ขั้วไฟฟ้าใช้งานและขั้วไฟฟ้าคู่ใช้งาน จะเกิดค่าความต่างศักย์ตกคร่อมขั้วทั้งสอง ทำให้การวัดค่าความต่างศักย์บริเวณนี้มีความคลาดเคลื่อน ดังนั้นจึงใช้ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงวัดความต่างศักย์ของขั้วไฟฟ้าใช้งาน โดยขั้วไฟฟ้านี้ต้องไม่มีกระแสที่เกิดจากขั้วไฟฟ้าใช้งานไหลผ่าน จากนั้นต่อให้ครบวงจรด้วยขั้วไฟฟ้าคู่ใช้งาน (Counter Electrode: CE หรือ Auxiliary electrode) ซึ่งเป็นขั้วไฟฟ้าที่ทำให้กระแสไฟฟ้าไหลครบวงจร โดยขั้วไฟฟ้านี้จะถูกออกแบบให้กระแสที่เกิดขึ้นในวงจรไหลผ่านได้ โดยป้อนศักย์ไฟฟ้าไปทางบวกเพิ่มขึ้นเรื่อย ๆ เพื่อเร่งการกัดกร่อน และติดตามกระแสไฟฟ้าที่เปลี่ยนไปที่ค่าศักย์ไฟฟ้าต่าง ๆ ทำให้ได้กราฟความสัมพันธ์ระหว่างศักย์ไฟฟ้าและความหนาแน่นกระแส (i) หรือกราฟโพลาไรเซชัน (Polarisation curve) ซึ่งแสดงพฤติกรรมการกัดกร่อนของโลหะ ทั้งการกัดกร่อน การเกิดขึ้นของฟิล์ม การคงอยู่ของฟิล์ม และการแตกของฟิล์ม



ภาพประกอบ 14 องค์ประกอบของเซลล์ไฟฟ้าแบบสามขั้ว

ที่มา: Song Park; et al. (2007). *Surface characteristics of titanium anodised in the four differrent types of electrolyte*. p 863-870.

3.5.6 โพลาไรเซชัน (Polarisation) (กัญจนา ตระกูลคู. 2535: 31-38)

เมื่อเกิดความต่างศักย์ไฟฟ้าและกระแสไฟฟ้าไหลที่ผิวของขั้วไฟฟ้าจะเกิดความเบี่ยงเบนจากสภาวะสมดุลในปฏิกิริยาขึ้น ขณะที่ทิศทางของการเกิดปฏิกิริยาเปลี่ยนจากทิศทางหนึ่งไปในอีกทิศทางหนึ่ง ความต่างศักย์ไฟฟ้าที่เกิดจากปฏิกิริยาจะเกิดการเปลี่ยนแปลงไป การเปลี่ยนแปลงของความต่างศักย์ไฟฟ้านี้จะไปต้านทานทิศทางการไหลของกระแสไฟฟ้า ซึ่งกลายเป็นการต้านทาน

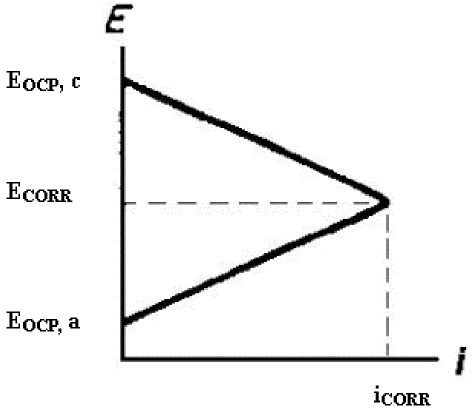
ปฏิกิริยาที่ขั้วไฟฟ้า ปริมาณการเปลี่ยนแปลงของความต่างศักย์ไฟฟ้า เมื่อเทียบกับความต่างศักย์สมดุล ซึ่งเกิดขึ้นเมื่อกระแสไฟฟ้าไหลผ่านผิวของขั้วไฟฟ้า เรียกว่าโพลาไรเซชัน (Polarisation)

ปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีที่ผิวโลหะจะดำเนินไปด้วยอัตราเร็วค่าหนึ่งตามปริมาณอิเล็กตรอนที่แลกเปลี่ยนกัน เมื่อการให้และรับอิเล็กตรอนที่ผิวโลหะดำเนินไปชั่วเวลาหนึ่งค่าศักย์ไฟฟ้าที่ผิวโลหะจะเปลี่ยนไปในทางเป็นลบมากขึ้น เพราะมีอิเล็กตรอนมาออรอเกิดปฏิกิริยาที่ผิวตรงรอยต่อของโลหะและสารละลาย อิเล็กตรอนที่มีมากที่ผิวทำให้ศักย์ไฟฟ้าของโลหะเปลี่ยนไปทางเป็นลบมากขึ้น มีผลต่อการลดอัตราการกัดกร่อน การเปลี่ยนศักย์ไฟฟ้าที่ผิวโลหะแบบนี้เป็น แคโทดิกโพลาไรเซชัน (Cathodic polarisation) ในทางตรงกันข้ามถ้าอิเล็กตรอนที่ผิวโลหะมีไม่เพียงพอทำให้ศักย์ไฟฟ้าผิวโลหะมีค่าเป็นบวกมากขึ้น และมีผลเร่งอัตราการกัดกร่อน เรียกว่า แอโนดิกโพลาไรเซชัน (Anodic polarisation) มีการเปลี่ยนแปลงศักย์ไฟฟ้าที่ผิวรอยต่อของโลหะกับสารละลายเกิดขึ้นมากเท่าใด แนวโน้มที่โลหะจะเกิดการสลายตัวหรือถูกกัดกร่อนมากขึ้นเท่านั้น ดังนั้นการเกิดแอโนดิกโพลาไรเซชัน เป็นแรงผลักให้เกิดการกัดกร่อน ถ้าวัดศักย์ไฟฟ้าที่ผิวโลหะได้ค่าบวกมากขึ้น หมายความว่าฤทธิ์กัดกร่อนของสารละลายจะเพิ่มสูงขึ้นเพราะเกิดแอโนดิกโพลาไรเซชัน

เมื่อมีกระแสไฟฟ้าไหลผ่านขั้วทั้งสอง ความต่างศักย์ของขั้วทั้งสองจะเกิดการเปลี่ยนแปลงเกิดเป็นความต่างศักย์ที่ขั้วแอโนด (E_a) และความต่างศักย์ที่ขั้วแคโทด (E_c) โดยที่ปริมาณของการเปลี่ยนแปลงนี้วัดเป็น แรงดันไฟฟ้า (V) คือ ขนาดโพลาไรเซชันจะสมดุลที่ความต่างศักย์ของขั้วไฟฟ้า (ภาพประกอบ 15) ความต่างศักย์ของจุดตัดนี้ คือ ความต่างศักย์ของการกัดกร่อน (Corrosion potential) และกระแสของการกัดกร่อน (Corrosion current) ในกรณีที่โลหะเกิดการกัดกร่อน โดยลักษณะไฟฟ้าเคมี ปริมาณของการกัดกร่อนต่อหน่วยเวลา (w/t) จะเป็นสัดส่วนกับกระแสของการกัดกร่อน (i_{corr}) ตามกฎของฟาราเดย์ (Faraday's law) คือ

$$\frac{w}{t} = Ki \qquad (36)$$

กล่าวคือ ปริมาณของการกัดกร่อนต่อหน่วยของเวลาและต่อหน่วยของพื้นที่ หรืออัตราการกัดกร่อน สามารถแสดงได้ในรูปของกระแสต่อหน่วยพื้นที่ หรือความหนาแน่นของกระแส



ภาพประกอบ 15 แสดงความต่างศักย์ของการกัดกร่อน

ที่มา: Kruger. (2001). *Electrochemistry of Corrosion.* (Online)

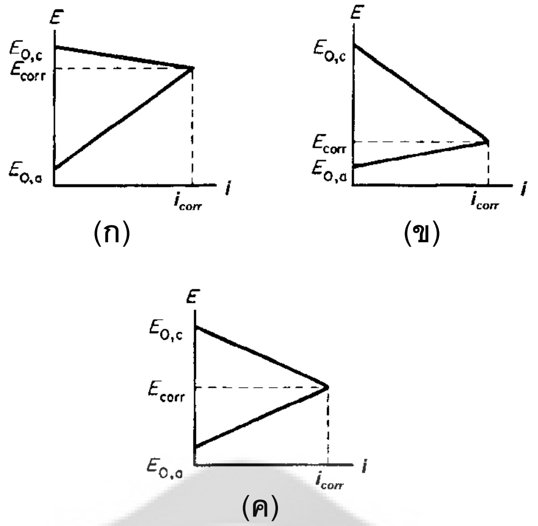
การดำเนินการกัดกร่อนสามารถแบ่งได้ 3 ลักษณะ ดังนี้

1. การควบคุมที่ขั้วแอโนด (Anodic control) เมื่อโพลาไรเซชันของขั้วแอโนดมีค่ามากกว่าโพลาไรเซชันของขั้วแคโทด เรียกการกัดกร่อนแบบนี้ว่าเป็นแบบควบคุมที่แอโนด เช่น การกัดกร่อนของเหล็กที่แช่อยู่ในน้ำตามธรรมชาติ

2. การควบคุมที่ขั้วแคโทด (Cathodic control) เมื่อโพลาไรเซชันของขั้วแคโทดมีค่ามากกว่าโพลาไรเซชันของขั้วแอโนด เรียกการกัดกร่อนแบบนี้ว่าเป็นแบบควบคุมที่แคโทด เช่น การกัดกร่อนของเหล็กที่แช่อยู่ในสารละลายที่มีฤทธิ์เป็นกรด หรือการกัดกร่อนของตะกั่วที่แช่ในกรดกำมะถัน

3. การควบคุมแบบผสม (Mixed control) เมื่อโพลาไรเซชันของขั้วทั้งสองมีค่าเท่ากัน เรียกการกัดกร่อนแบบนี้ว่าเป็นควบคุมแบบผสม

ภาพประกอบ 16 แสดงกราฟโพลาไรเซชันที่ควบคุมอัตราการกัดกร่อน โดยการเกิดปฏิกิริยาที่ขั้วแอโนด ขั้วแคโทด และทั้งสองขั้ว ภาพ (ก) แสดงการควบคุมการดำเนินการกัดกร่อนแบบการควบคุมที่ขั้วแอโนด การโพลาไรเซชันที่ขั้วแอโนดเปลี่ยนแปลงเร็วกว่า เมื่อเทียบกับการโพลาไรเซชันที่ขั้วแคโทด ภาพ (ข) แสดงการควบคุมการดำเนินการกัดกร่อนแบบการควบคุมที่ขั้วแคโทด การโพลาไรเซชันที่ขั้วแคโทดเปลี่ยนแปลงเร็วกว่า เมื่อเทียบกับการโพลาไรเซชันที่ขั้วแอโนด ภาพ (ค) แสดงการควบคุมการดำเนินการกัดกร่อนแบบการควบคุมที่ขั้วแอโนดและแคโทด การโพลาไรเซชันที่ขั้วแอโนดและขั้วแคโทด มีการเปลี่ยนแปลงเท่ากัน

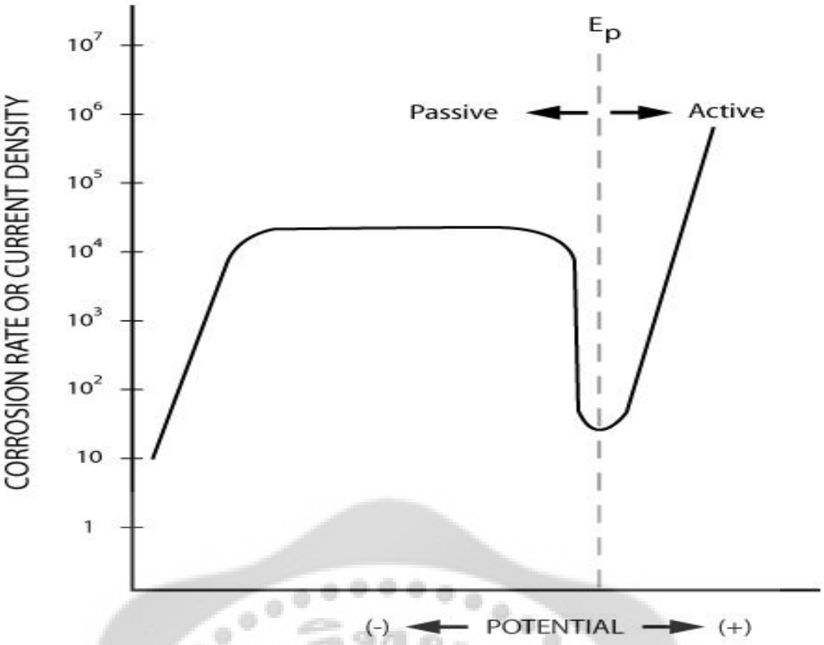


ภาพประกอบ 16 แผนภาพแสดงการควบคุมอัตราการกัดกร่อน (ก) การควบคุมที่ขั้วแอโนด (ข) การควบคุมที่ขั้วแคโทด (ค) การควบคุมที่ขั้วทั้งสอง

ที่มา: Kruger. (2001). *Electrochemistry of Corrosion.* (Online).

3.5.6 กราฟโพลาไรเซชัน (Polarisation curve) (ศิริลักษณ์ นิวัฐจรรยงค์. 2545: 12-13)

เมื่อให้ความต่างศักย์แก่ระบบทำให้โลหะมีแรงผลักมากและเกิดการกัดกร่อนสูงขึ้น โลหะอยู่ในสภาวะที่มีศักย์ไฟฟ้าเป็นบวก (Anodic polarisation) มากขึ้นด้วย เมื่อความต่างศักย์เพิ่มมากขึ้นแต่ อัตราการกัดกร่อนมีค่าลดต่ำลง โลหะในสภาพเช่นนี้เรียกว่าอยู่ในสภาพเฉื่อยต่อการถูกกัดกร่อนหรือสภาพที่เกิดฟิล์มป้องกัน (Passivation) จากเส้นโค้งโพลาไรเซชันที่ศักย์ไฟฟ้าต่ำกว่าค่าศักย์ไฟฟ้าเกิดฟิล์มป้องกัน (Passive potential (E_p)) โลหะจะเกิดการกัดกร่อนด้วยอัตราค่อนข้างสูง เรียกว่าโลหะอยู่ในสภาพกัดกร่อน (Active) แต่เมื่อเข้าสู่สภาพเกิดฟิล์มป้องกันที่ศักย์ไฟฟ้าสูงกว่าค่าศักย์ไฟฟ้าเกิดฟิล์มป้องกัน อัตราการกัดกร่อนกลับลดลงจนเหลือน้อยมาก โดยจะลดลงราว 10^3 ถึง 10^6 เท่า สภาพที่เกิดฟิล์มป้องกัน (Passive film) หรือฟิล์มบางที่มีสมบัติปกป้อง ซึ่งเป็นสารประกอบออกไซด์ของโลหะ เป็นผลิตภัณฑ์การกัดกร่อนที่เกิดขึ้นที่ผิวโลหะแล้วปิดกั้นโลหะไม่ให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันหรือไม่เกิดการกัดกร่อนหรือไม่เกิดการละลาย โลหะและโลหะผสมจะมีสมบัติสภาวะป้องกัน เมื่อมีศักย์ไฟฟ้าสูงกว่าศักย์ไฟฟ้าเกิดฟิล์มป้องกัน จะเกิดการกัดกร่อน เนื่องจากการแตกของฟิล์มป้องกัน ดังภาพประกอบ 17



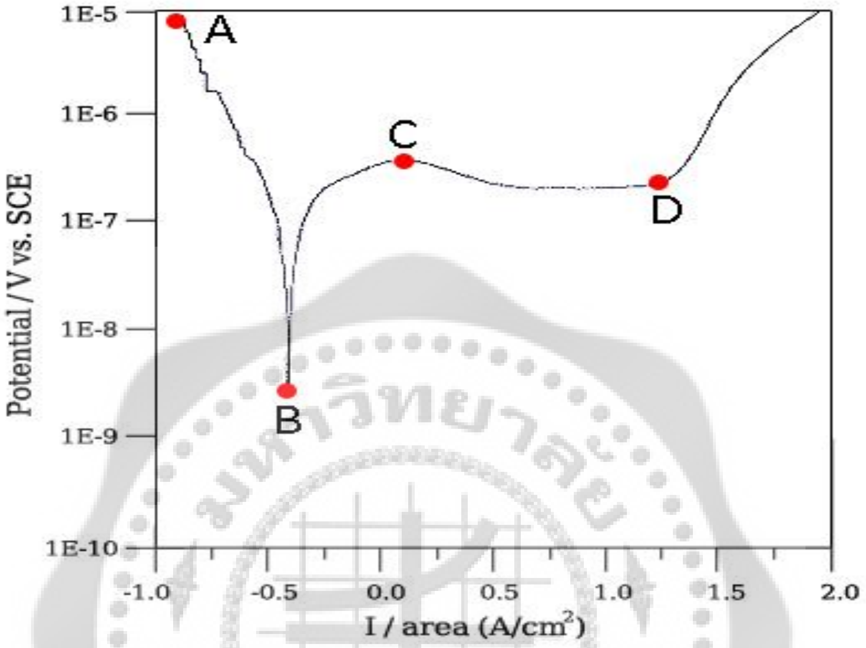
ภาพประกอบ 17 แสดงพฤติกรรมที่เกิดฟิล์มป้องกัน (Passive) ที่ค่าศักย์ไฟฟ้าสูงกว่าค่า E_p หรือ Passive potential

ที่มา: Shamsudin. (2011). *How to Explain Potentiodynamic Polarization Curve & its Relation to Passivation of Behaviour of Metals*. (Online).

ตัวอย่างกราฟโพลาไรเซชันของไทเทเนียมในเกลือแกง (NaCl) เมื่อป้อนศักย์ไฟฟ้าไปทางบวกเรื่อย ๆ และติดตามกระแสไฟฟ้าที่เปลี่ยนไป ทำให้ได้กราฟความสัมพันธ์ระหว่างศักย์ไฟฟ้าและความหนาแน่นกระแส หรือกราฟโพเทนทิโอไดนามิกส์โพลาไรเซชัน ดังภาพประกอบ 18 ซึ่งแสดงการดำเนินการการกัดกร่อนแบ่งออกเป็น 5 บริเวณ ดังนี้

1. จากจุด A ไปยังจุด B เป็นบริเวณที่โลหะอยู่ในสภาวะเสถียร (Cathodic region) เมื่อความต่างศักย์เพิ่มขึ้น แต่ความหนาแน่นของกระแสลดลง
2. จากจุด B ไปยังจุด C บริเวณนี้ความต่างศักย์เพิ่มขึ้น และความหนาแน่นของกระแสเพิ่มขึ้นด้วย เป็นบริเวณที่โลหะเกิดการกัดกร่อน (Active region)
3. ที่จุด C เป็นจุดที่ความหนาแน่นกระแสสูงสุด เรียกว่าจุดวิกฤตความหนาแน่นของกระแส (Critical current density) และความต่างศักย์นี้เรียกว่า ความต่างศักย์ที่เกิดฟิล์มป้องกัน (Passivation potential)
4. จากจุด C ไปยังจุด D เป็นบริเวณที่เมื่อความต่างศักย์เพิ่มขึ้น ความหนาแน่นกระแสลดลงหรือคงที่ เนื่องจากเป็นบริเวณที่เกิดฟิล์มป้องกันที่พื้นผิวของโลหะ ทำให้โลหะภายใต้ฟิล์มไม่ถูกกัดกร่อน

5. จากจุด D ขึ้นไปเป็นบริเวณที่เกิดการกัดกร่อนอีกครั้ง (Transpassivity) โดยบริเวณนี้เมื่อความต่าง-ศักย์เพิ่มขึ้น ทำให้ความหนาแน่นของกระแสเพิ่มขึ้น เนื่องจากการแตกของฟิล์มและนำไปสู่การกัด-กร่อนแบบเฉพาะที่ เช่น แบบรูเข็ม (Pitting) แบบใต้รอยซ้อน (Crevice)



ภาพประกอบ 18 แสดงกราฟโพลาไรเซชัน

ที่มา: Oliveira; et al. (1998). *Preparation and Characterization of Ti-Al-Nb alloys for Orthopedic Implant.* (Online).

3.6 การสึกหรอ (Wear test)

การสึกหรอเป็นการเปลี่ยนแปลงบริเวณผิวของชิ้นงานในลักษณะที่ไม่พึงประสงค์ เนื่องจากการแยกหลุดของอนุภาคบนผิวชิ้นงาน จากการเสียดสีกันของผิวชิ้นงานระหว่างการใช้งานซึ่งมีผลทำให้ขนาด รูปร่าง และน้ำหนักชิ้นงานเกิดการเปลี่ยนแปลง การสึกหรอเป็นการหลุดของผิววัสดุจากการถูกแรงกระทำขณะที่ผิวเคลื่อนที่สัมผัสกับอีกผิวหนึ่ง เช่น การสึกหรอจากการไถลระหว่างผิว (Sliding wear) การขัดถูของอนุภาคกับผิว (Abrasion) การชนของอนุภาคขนาดเล็กหรือของไหลกับผิว (Erosion) ซึ่งลักษณะหรือกลไกการเกิดการสึกหรอแต่ละแบบจะแตกต่างกันไป ปริมาตรการสึกหรอนั้นขึ้นอยู่กับหลายปัจจัย เช่น โครงสร้างระดับจุลภาคผิว ชนิดของวัสดุ ลักษณะการเคลื่อนที่ของวัสดุ ลักษณะของแรงที่กดลงบนตัวอย่างทดสอบ (Nature loading) ปฏิกิริยาเคมีและอุณหภูมิ (Pearce. และบัญชา ธนบุญสมบัติ. 2002)

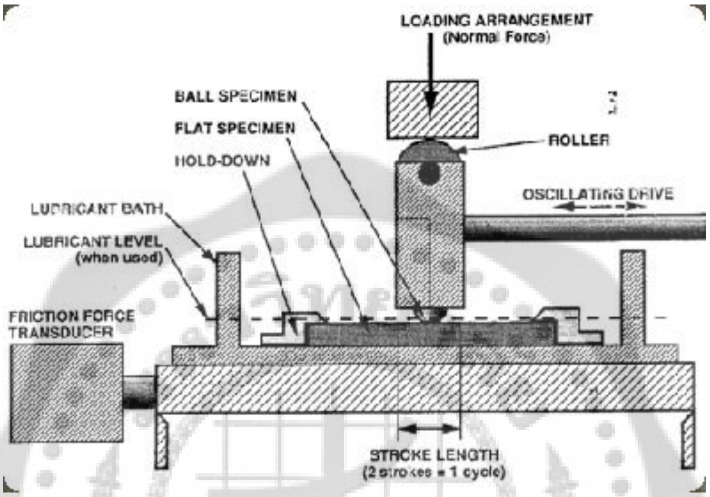
การศึกษาการสึกหรอจะใช้เครื่องไมโครไตรโบโลยี (Micro-tribology) ซึ่งเป็นการศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างการเสียดสีหรือการเสียดทาน (Friction) การหล่อลื่น (Lubricant) และการสึกหรอ (Wear) ของพื้นผิววัสดุที่มีการเคลื่อนไหว (http://www.focuslab.co.th/th/funda_lub.php.) และแบ่งวิธีการทดสอบเป็น 2 แบบ ดังนี้

1.Pin on Disc วิธีการทดสอบนี้เป็นการตรวจสอบการสึกหรอของวัสดุ โดยหัวหมุดที่ยึดติดกับหัวยึดจะเคลื่อนที่เป็นวงกลมในระหว่างการเลื่อนของวัสดุบนเครื่อง Pin on Disc ดังภาพประกอบ 19 การเคลื่อนที่แบบนี้มีลักษณะเหมือนเครื่องเล่นแผ่นเสียง วัสดุที่ใช้ในการทดสอบนี้จะถูกหัวหมุดขูดเป็นวงกลมมีลักษณะเป็นร่องบนวัสดุ ซึ่งสามารถนำมาคำนวณปริมาตรของการสึกหรอและค่าสัมประสิทธิ์แรงเสียดทานที่เกิดขึ้นได้ (http://www.astm.org.Standard/G99.htm)

ภาพประกอบ 19 ส่วนประกอบของเครื่องไมโครไตรโบโลยีแบบ Pin on disc

ที่มา: ศูนย์เทคโนโลยีและวัสดุแห่งชาติ. (2012). *Pin Abrasion Testing Using the Micro-Tribometer mod*. (Online).

2) Ball on Flat วิธีการทดสอบนี้เป็นการตรวจสอบการสึกหรอของวัสดุ มีลักษณะการเคลื่อนที่ไปมาในแนวเส้นตรงของลูกบอล และทิศทางในการเคลื่อนที่ระหว่างพื้นผิวที่เลื่อนได้กลับไปกลับมาเป็นระยะ ๆ ในแนวเส้นตรง ดังภาพประกอบ 20 วัสดุที่ใช้ในการทดสอบนี้จะถูกลูกบอลถูไปมาทำให้เกิดลักษณะเป็นร่องบนผิวของวัสดุตัวอย่าง ซึ่งสามารถนำมาคำนวณปริมาตรของการสึกหรอและค่าสัมประสิทธิ์แรงเสียดทานที่เกิดขึ้นได้



ภาพประกอบ 20 ส่วนประกอบของเครื่องไตรโบโลยีแบบ Ball on Flat

ที่มา: The University of Sheffield. (2010). *Details of Test Equipment Plint TE77 Reciprocating Test Rig*. (online)

รูปแบบของการทดสอบการสึกหรอนี้มีวิธีการทดสอบ 2 รูปแบบ คือ แบบที่มีการหล่อลื่น (Lubricated) และไม่มีการหล่อลื่น (Non lubricated or dry)

ในการวิจัยนี้ศึกษาการสึกหรอของชั้นเคลือบด้วยวิธี Ball on Flat แบบไม่มีการหล่อลื่น ซึ่งประกอบด้วย ชิ้นงานที่มีลักษณะแบนราบ (Flat specimen) และลูกบอลกลม เบอร์ SKF G20 (Ball specimen) ที่ทำจากเหล็กคุณภาพสูงที่ผ่านกระบวนการทำให้เนื้อเหล็กมีความบริสุทธิ์ปราศจากความชื้นและออกซิเจนด้วยวิธีการทำให้พลังงานแม่เหล็กไฟฟ้าหมดไปในกระบอกสูญญากาศ (Vacuum degassing) โดยลูกบอลกลมเป็นตัวเคลื่อนที่ และชิ้นงานที่มีลักษณะแบนราบอยู่กับที่ โดยจะขัดสีซ้ำไปซ้ำเป็นเส้นตรงในระยะและทิศทางที่แน่นอนมา แรงกระทำที่ผู้ทดสอบสามารถกำหนดได้นั้นเป็นแรงในแนวตั้ง (F_z) เท่านั้น ส่วนแรงในแนวแกนนอน (F_x) เครื่องทดสอบจะทำการวัดแรง และจะถูกใช้ในการประมวลหาค่าของสัมประสิทธิ์ความเสียดทาน

การคำนวณหาระยะทางทั้งหมดของการขัดสีกัน หรือจำนวนรอบที่ทำได้ทั้งหมด ในการทดสอบ สามารถหาได้จากสมการ

$$x = 0.002 \times t \times f \times L \tag{37}$$

$$N = t \times f \tag{38}$$

เมื่อ x คือ ระยะทางการเคลื่อนที่ทั้งหมด (เมตร)

N คือ จำนวนรอบที่ทำการทดสอบ โดยจำนวนรอบนั้นหมายถึงการเคลื่อนที่กลับไปกลับมา 1 ครั้ง

t คือ เวลาในการทดสอบ (วินาที)

f คือ ความถี่ของการเคลื่อนที่กลับไปกลับมา (รอบต่อวินาที)

L คือ ความยาวของการเคลื่อนที่ (มิลลิเมตร)

การคำนวณหาปริมาตรการสึกหรอสามารถหาได้จาก

1.การสึกหรอที่ลูกบอล

การสึกหรอที่เกิดขึ้นที่ลูกบอลมีลักษณะแบนราบ หาค่าเฉลี่ยเส้นผ่านศูนย์กลางการสึกหรอของลูกบอล โดยเฉลี่ยจากเส้นผ่านศูนย์กลางของรอยสึกที่มีขนาดเล็กที่สุดถึงขนาดใหญ่ที่สุดปริมาตรการสึกหรอซึ่งเกิดขึ้นที่ลูกบอลสามารถคำนวณได้จากสมการ

$$V_p = \left(\frac{\pi h}{6}\right) \times \left[\frac{3D^2}{4} + h^2\right] \tag{39}$$

เมื่อ V_p คือ ปริมาตรของการสึกหรอ (ลูกบาศก์มิลลิเมตร)

h คือ ความสูงของส่วนที่หายไป (มิลลิเมตร)

D คือ เส้นผ่านศูนย์กลางการสึกหรอของลูกบอล (มิลลิเมตร)

สมมติให้รอยการสึกหรอเป็นแบบทรงกลม ความสูงส่วนที่หายไปสามารถคำนวณได้จากสมการ

$$h = R - \left[R^2 - \left[\frac{D^2}{4}\right]\right]^{\frac{1}{2}} \tag{40}$$

เมื่อ R คือ รัศมีของลูกบอลก่อนทำการทดสอบ (มิลลิเมตร)

2.การสึกหรอที่ตัวอย่างชิ้นงาน

การสึกหรอที่เกิดขึ้นที่ตัวอย่างชิ้นงานมีลักษณะแบนราบ ปริมาตรการสึกหรอที่เกิดขึ้นจะถูกคำนวณจากความยาวของช่วงชัก และพื้นที่หน้าตัดเฉลี่ยของรอยการสึกหรอ ส่วนมากกว้างและความลึกของรอยการสึกหรอค่อนข้างจะเป็นรูปร่างเดียวกันหรือเหมือนกันตลอดความยาวของรอยการ

สึก-หรอ จากนั้นนำมาคำนวณหาค่าเฉลี่ย ส่วนหน้าตัดของรอยการสึกหรอ คือพื้นที่ของชิ้นงานตัวอย่างที่หลุดออกไปหลังจากการทดสอบ เมื่อเปรียบเทียบกับพื้นที่ผิวของชิ้นงานตัวอย่างก่อนการทดสอบ รูปร่างของส่วนหน้าตัดสามารถวาดขึ้นจากการใช้เครื่องบันทึกประเภทหัวเข็ม ซึ่งหัวเข็มจะลากผ่านพื้นที่ที่ไม่มีการสึกหรอ (นอกร่องรอยสึกหรอ) ก่อน ซึ่งเส้นแสดงผลที่ได้มีลักษณะเป็นเส้นตรงและถือว่าเส้นดังกล่าวเป็นเส้นอ้างอิง เมื่อหัวเข็มลากผ่านร่องซึ่งเป็นส่วนที่สึกหรอ เส้นแสดงผลที่เกิดขึ้นจะต้องลดต่ำลงกว่าเส้นอ้างอิง เส้นแสดงผลนี้สามารถนำมาคำนวณหาปริมาตรการสึกหรอ ยังสามารถคำนวณได้จากเครื่องวัดเนื้อที่ที่ไม่มีด้านตามหลักเกณฑ์เรขาคณิต โดนใช้ร่วมกับเครื่องบันทึกระบบดิจิตอล หรือโดยการใส่ข้อมูลภาพที่ได้จากเครื่องบันทึกประเภทหัวเข็ม ลงในคอมพิวเตอร์ซึ่งมีโปรแกรมคำนวณหาพื้นที่การสึกหรอได้โดยตรง สามารถคำนวณหาปริมาตรการสึกหรอที่ใช้กับตัวอย่างชิ้นงานลักษณะแบนราบดังสมการ

$$V_f = A \times L \tag{41}$$

เมื่อ V_f คือ ปริมาตรการสึกหรอ

A คือ พื้นที่หน้าตัดเฉลี่ยของรอยการสึกหรอ (ตารางมิลลิเมตร)

L คือ ระยะชัก (มิลลิเมตร)

4. เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

4.1 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการเตรียมชั้นเคลือบบนพื้นผิวไทเทเนียม

ในปี พ.ศ. 2547 (ค.ศ. 2004) ซง กาง และลี (Zhong-wei. Zhao; Gang. Zhang; & Hong-gui. Li. 2004: 147-151) ได้ศึกษาผลของ pH อุณหภูมิของอิเล็กโทรไลต์ และเวลาในการเคลือบแคลเซียมฟอสเฟตบนพื้นผิวไทเทเนียม โดยใช้กระบวนการทางเคมีไฟฟ้าในอิเล็กโทรไลต์เตรียมจากแคลเซียมครอไรด์ ($CaCl_2$) มีความเข้มข้น 7 มิลลิโมลาร์ แคลเซียมฟอสเฟตมีความเข้มข้น 3 มิลลิ-โม-ลาร์ และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) 2.5 เปอร์เซ็นต์ ใช้กรดไฮโรคลอริกและโซเดียมไฮดรอกไซด์ปรับค่า pH เท่ากับ 2.5 3.5 4.5 6.0 อุณหภูมิของอิเล็กโทรไลต์เท่ากับ 45 ถึง 65 องศาเซลเซียส และเวลาในการทำกระบวนการทางเคมีไฟฟ้าเท่ากับ 1.67 5.00 10.00 20.00 และ 60.00 นาที จากงานวิจัยนี้เมื่อเพิ่มค่า pH เวลา และอุณหภูมิในกระบวนการทางเคมีไฟฟ้า พบว่าเฟสแคลเซียมฟอสเฟต ไทเทเนียม ในชั้นออกไซด์เพิ่มขึ้น และมีการตกตะกอนไฮดรอกซีอะพาไทท์เพิ่มมากขึ้นด้วย

ในปี พ.ศ. 2547 (ค.ศ. 2004) ลี และคณะ (Li. Long-Hao; et al. 2003: 2867-2875) ได้ศึกษาการปรับปรุงพื้นผิวของไทเทเนียมด้วยกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชัน (MAO) ในอิเล็กโทร-ไลต์ แคลเซียมอะซิเตดโมโนไฮเดรต ($Ca(CH_3COO)_2 \bullet H_2O$) และแคลเซียมกลีเซอโรฟอสเฟต ($CaC_3H_7O_6P$) โดยใช้ความต่างศักย์ระหว่าง 190 ถึง 600 โวลต์ เป็นเวลา 3 นาที พบว่าลักษณะชั้นฟิล์มออกไซด์ขึ้นกับความต่างศักย์ที่ใช้ในกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชันดังนี้ ความต่างศักย์ 190 โวต์ เกิดชั้นฟิล์มออกไซด์บางมากที่เป็นรูพรุนและมีลักษณะสม่ำเสมอทั่วพื้นผิว ความต่างศักย์ 230 โวลต์ ชั้นฟิล์มออกไซด์มีลักษณะเป็นรูพรุนไม่สม่ำเสมอ ความต่างศักย์ 270 โวลต์ ชั้นฟิล์มออกไซด์มีลักษณะเป็นรู-พรุนค่อนข้างสม่ำเสมอ เมื่อเพิ่มความต่างศักย์ 350 โวลต์ ขนาดของรูพรุนใหญ่ขึ้น และมีรอยแตกที่ผิว ผลการวิจัยแสดงว่าเมื่อความต่างศักย์เพิ่มขึ้น ความขรุขระ ความหนาของชั้นฟิล์มออกไซด์ และปริมาณไอออนแคลเซียมและฟอสฟอรัสที่ปนอยู่ในชั้นออกไซด์เพิ่มขึ้น และเฟสของไทเทเนียมได-ออกไซด์เปลี่ยนจากแอนาเทส (Anatase) เป็นรูไทล์ (Rutile) เมื่อนำมาทดสอบสมบัติในทางชีวภาพโดยการแช่ในเซลล์กระดูก (MG63) และเซลล์ Humam osteosarcoma (HOS) พบว่าความขรุขระและปริมาณไอออนแคลเซียมและไอออนฟอสฟอรัสที่ปนอยู่ในชั้นฟิล์มออกไซด์มีผลต่อการตอบสนองของเซลล์

ในปี พ.ศ. 2548 (ค.ศ. 2005) ลุย และคณะ (Liu Fu; et al. 2005: 100-104) ได้ศึกษาผลของความต่างศักย์ในกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชัน pH ของอิเล็กโทรไลต์ และกระบวนการน้ำร้อน (Hydrothermal process) ต่อลักษณะสัณฐาน และองค์ประกอบทางเคมีของชั้นเคลือบ

แคลเซียม-ฟอสฟอรัสบนไทเทเนียม โดยชั้นเคลือบที่เตรียมด้วยกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชันเป็นเวลา 10 ชั่วโมง ในอิเล็กโทรไลต์ที่ประกอบด้วยแคลเซียมกลีเซอโรฟอสเฟต (Calcium glycerophosphate (Ca-GP)) และแคลเซียมอะซิเตดโมโนไฮเดรต (Calcium acetate monohydrate (CA)) ที่ปรับค่า pH ระหว่าง 11 ถึง 11.5 ด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) และความต่างศักย์ในกระบวนการไมโครอาร์ค-ออกซิเดชัน เท่ากับ 250 และ 350 โวลต์ จากนั้นนำไทเทเนียมที่ผ่านการเตรียมชั้นเคลือบผ่านกระบวนการน้ำร้อนที่อุณหภูมิ 190 องศาเซลเซียส ผลของงานวิจัยแสดงว่าปัจจัยข้างต้นมีผลต่อลักษณะเป็นรูพรุนและขรุขระทั่วทั้งพื้นผิว มากไปกว่านี้ความต่างศักย์เพิ่มขึ้น ทำให้ขนาดของรูพรุนเพิ่มขึ้น และชั้นเคลือบที่ผ่านกระบวนการน้ำร้อนจะเกิดการตกตะกอนของเกิดไฮดรอกซีอะพาไทท์ในชั้นฟิล์มออกไซด์และอัตราส่วนของแคลเซียมต่อฟอสฟอรัสเท่ากับ 1.71 นอกจากนี้พบว่า pH สูงขึ้นจะเกิดไฮดรอกซีอะพาไทท์บนพื้นผิวมากขึ้นด้วย

ในปีพ.ศ. 2550 (ค.ศ. 2007) ซัน ฮัน และฮวง (Sun. Jifeng; Han. Yong; & Huang. Xin. 2006: 5655-5658) ได้ศึกษาผลของความต่างศักย์ และเวลาในกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชันต่อองค์ประกอบทางเคมีของชั้นเคลือบไฮดรอกซีอะพาไทท์บนโลหะผสมไทเทเนียม โดยชั้นเคลือบเตรียมด้วยกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชันในอิเล็กโทรไลต์ที่ประกอบด้วย อะซิเตดโมโนไฮเดรต (Acetate monohydrate (CA)) และเบต้ากลีเซอโรฟอสเฟตไดโซเดียมซอลท์เพนตะไฮเดรต (β- glycerolphosphate disodium salt pentahydrate (β-GP)) ให้ความต่างศักย์ระหว่าง 400 ถึง 480 โวลต์ เป็นเวลา 1.5 ถึง 20 นาที จากงานวิจัยเมื่อใช้ความต่างศักย์ในกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชันดังข้างต้นเป็นเวลา 20 นาที พบว่าฟิล์มออกไซด์ประกอบด้วยเฟสรูไทล์ เฟสแคลเซียมไททาเนต และไฮดรอกซีอะพาไทท์ แต่เมื่อความต่างศักย์เพิ่มขึ้น องค์ประกอบของฟิล์มเปลี่ยนไปดังนี้ เฟสรูไทล์และเฟสแคลเซียมไททาเนตลดลง แต่เฟสไฮดรอกซีอะพาไทท์เพิ่มขึ้น กรณีที่ความต่างศักย์คงที่ที่ 480 โวลต์ เป็นเวลา 1.5 นาที ฟิล์มออกไซด์ประกอบด้วยเฟสรูไทล์และเฟสแคลเซียมไททาเนต และเมื่อเวลาในการเตรียมชั้นเคลือบมากขึ้น เฟสดังกล่าวลดลงและพบไฮดรอกซีอะพาไทท์และแคลเซียมคาร์บอเนตมากขึ้น ขนาดของรูพรุนบนพื้นผิวลดลง ดังนั้นเวลาและความต่างศักย์ของกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชันเป็นปัจจัยที่มีผลต่อองค์ประกอบทางเคมีของชั้นเคลือบไฮดรอกซีอะพาไทท์

ในปีพ.ศ. 2551 (ค.ศ. 2008) โอ และคณะ (Oh. Han-Jun; et al. 2008: 10-14) ได้ศึกษาผลของเวลา ความเข้มข้น และส่วนประกอบสารในอิเล็กโทรไลต์ต่อลักษณะสัณฐาน และองค์ประกอบทางเคมีของชั้นเคลือบบนไทเทเนียมที่เตรียมด้วยกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชัน ในอิเล็กโทรไลต์กรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 0.9 โมลาร์และกรดฟอสฟอริกความเข้มข้น 0.1 โมลาร์และเติมโซเดียมซิ-

ลิเคตความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ เป็นเวลา 30 นาที และใช้สารละลายเดิมแต่เปลี่ยนความเข้มข้นของโซเดียมซิลิเคตความเข้มข้น 0.4 โมลาร์ เป็นเวลา 60 นาที โดยให้กระแสคงที่ 35 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร และความต่างศักย์คงที่ที่ 180 โวลต์ พบว่าชั้นออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ประกอบด้วยเฟสของไทเทเนียมและแอนาเทส เมื่อเติมโซเดียมซิลิเคตพบว่าเฟสของแอนาเทสลดลง จากนั้นนำชิ้นงานตัวอย่างที่เตรียมได้ไปแช่สารละลายของเหลวในร่างกาย (Simulated body fluid) และใช้กรด-ไฮโดรคลอริก (HCl) ปรับค่า pH ให้เท่ากับ 7.4 ที่อุณหภูมิ 37 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 วัน พบไฮด-รอกซีอะพาไทท์บนพื้นผิวของชิ้นงาน แต่ชั้นฟิล์มที่เตรียมจากกรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 0.9 โมลาร์ กรดฟอสฟอริก (H_3PO_4) ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์และโซเดียมซิลิเคตความเข้มข้น 0.4 โมลาร์ เป็นเวลา 60 นาที จะพบเฟสแคลเซียมฟอสเฟต

ในปีพ.ศ. 2552 (ค.ศ. 2009) คิม และคณะ (Kim. Dong-Yoon; et al. 2009: 2196-2205) ได้ศึกษาผลของ pH ความต่างศักย์ และสารประกอบที่อยู่ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ในกระบวนการไม-โครอาร์คออกซิเดชันต่อลักษณะสัณฐานและองค์ประกอบทางเคมีของชั้นเคลือบ ขั้นตอนการเตรียมอิ-เล็กโทรไลต์มีดังนี้ นำผงไฮดรอกซีอะพาไทท์ ($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$: Hydroxyapatite (HA)) เผาที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง แล้วนำมาผสมกับน้ำปราศจากไอออน (Deionised water) จากนั้นเติมเอทานอลความเข้มข้นระหว่าง 0 ถึง 50 เปอร์เซ็นต์ต่อปริมาตร ลงในอิ-เล็กโทรไลต์และผสมไดโซเดียมเบต้ากลีเซอโรฟอสเฟตเพนตะไฮเดรต (β-$C_3H_7Na_2O_6P \bullet H_2O$) และปรับค่า pH ของอิเล็กโทรไลต์ให้เท่ากับ 11 ด้วยแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ จากนั้นสังเคราะห์ชั้นเคลือบด้วยกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชันเป็นเวลา 3 หรือ 10 นาที ความต่างศักย์ที่ใช้เท่ากับ 300 350 375 และ 400 โวลต์ ผลของงานวิจัยแสดงว่า ปัจจัยดังกล่าวข้างต้นมีผลต่อลักษณะสัณฐานและองค์ประกอบทางเคมีของชั้นเคลือบ เมื่อชั้นเคลือบถูกเตรียมด้วยความต่างศักย์ 375 โวลต์ ในอิเล็กโทรไลต์ที่ไม่ได้เติมเอทานอล พบว่าชั้นเคลือบที่ได้มีลักษณะเป็นรูพรุน แต่ไม่พบการตกตะกอนของไฮดรอกซีอะพาไทท์ในชั้นฟิล์มออกไซด์ เมื่อเพิ่มความเข้มข้นเอทานอล เกิดการตกตะกอนของผงไฮดรอกซีอะ-พาไทท์ในชั้นฟิล์มออกไซด์เพิ่มขึ้น และอัตราส่วนของแคลเซียมต่อฟอสฟอรัสเพิ่มขึ้นด้วย

ในปี พ.ศ. 2554 (ค.ศ. 2011) วีย์ และโซ (Wei Daqing; & Zhou Yu. 2011: 201-204) ได้รวบรวมงานวิจัยต่าง ๆ ที่เกี่ยวกับการสังเคราะห์และวิเคราะห์ชั้นเคลือบแคลเซียม-ฟอสฟอรัสบนพื้นผิวโลหะ ที่เตรียมด้วยกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชัน ในอิเล็กโทรไลต์เกลือแคลเซียมต่าง ๆ เช่น แคลเซียมอะซิเตต เบต้ากลีเซอโรฟอสเฟตไดโซเดียมซอลเพนตะไฮเดรต แคลเซียมอะซิเตตโมโนไฮ-เดรต แคลเซียมไททาเนต ($CaTiO_3$) แคลเซียมพีโรฟอสเฟต ($Ca_2P_2O_7$) แคลเซียมฟอสเฟต

($Ca_3(PO_4)_2$) และสารประกอบเชิงซ้อนของแคลเซียมเอทิลลีนไดเอมีนเตตระอะซิติค (Ca-EDTA) พบว่าส่วนประกอบในอิเล็กโทรไลต์มีผลต่อปริมาณของแคลเซียมและฟอสฟอรัสของชั้นเคลือบออกไซด์บนพื้นผิวไทเทเนียม ในการทำกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชันใช้ความต่างศักย์ 250 ถึง 500 โวลต์ พบว่าความต่างศักย์เพิ่มขึ้นมีผลต่อลักษณะสัณฐานวิทยาและความหนาของชั้นเคลือบ เมื่อเพิ่มเอทิลลีนไดเอมีนเตตระอะซิติค (EDTA) จะเป็นตัวขัดขวางการตกตะกอนของไทเทเนียมไดออกไซด์ ในระหว่างกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชัน ผลจากงานวิจัยแสดงว่าเวลา ความต่างศักย์ องค์ประกอบและความเข้มข้นของอิเล็กโทรไลต์ มีผลต่อโครงสร้างของชั้นเคลือบออกไซด์ ลักษณะสัณฐานของพื้นผิว จำนวนและขนาดของรูพรุน

4.2 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการวิเคราะห์ชั้นเคลือบบนพื้นผิวไทเทเนียม

ในปี พ.ศ. 2547 (ค.ศ. 2004) ยู ยิง และจิน (Yu. Yong; Ying. Qing Pei; & Jin.Gang. 2004: 1465-1468) ได้ศึกษาการดูดซับ (Adsorption) ของโบวีนเซรัมแอลบูมิน (Bovine albumin albumin (BSA)) และคอลลาเจนชนิด 1 (Type I collagen) บนแผ่นซิลิกอน เตรียมโดยการให้แผ่นซิลิคอนมีสมบัติ 2 แบบ ดังนี้ พื้นผิวแบบมีขั้ว (Hydrophilic surface) และพื้นผิวแบบไม่มีขั้ว (Hydrophobic surface) โดยการแช่แผ่นซิลิคอนในสารละลายเป็นเวลา 30 นาที ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส และความชื้นในอากาศ 30 ถึง 40 เปอร์เซ็นต์ พบว่าโบวีนเซรัมแอลบูมินและคอลลาเจน ดูดซับบนพื้นผิวแบบมีขั้วได้ดีกว่าพื้นผิวแบบไม่มีขั้ว

ในปี พ.ศ. 2550 (ค.ศ. 2007) ปาร์ค และคณะ (Park. Song; et al. 2007: 863-870) ได้ศึกษาผลของกระแส ความต่างศักย์ และส่วนประกอบของสารละลายในกระบวนการแอโนดิกออกซิเดชันต่อลักษณะสัณฐาน ความขรุขระของพื้นผิว และองค์ประกอบทางเคมีของชั้นเคลือบ ในอิเล็กโทรไลต์ที่ประกอบด้วยไอออนแคลเซียมและไอออนฟอสฟอรัส โดยกระบวนการแอโนดิกออกซิเดชันมี 2 ขั้นตอน ดังนี้ ให้กระแสคงที่ 30 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร และความต่างศักย์เพิ่มขึ้นจนถึง 290 โวลต์ แล้วให้ความต่างศักย์คงที่ เป็นเวลา 5 นาที จากนั้นนำผ่านกระบวนการน้ำร้อนที่อุณหภูมิ 300 องศา-เซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบว่าชั้นเคลือบประกอบด้วยผลึกแอนาเทสและรูไทล์ หลังจากผ่านกระบวนการน้ำร้อน พบผลึกไฮดรอกซีอะพาไทท์ในชั้นออกไซด์ จากนั้นนำไทเทเนียมที่ผ่านการเคลือบไปทดสอบการกัดกร่อนในอิเล็กโทรไลต์โซเดียมคลอไรด์ความเข้มข้น 0.9 เปอร์เซนต์ที่มีค่า pH เท่ากับ 7.4 พบว่าความต้านทานการกัดกร่อนของไทเทเนียมเพิ่มขึ้น

ในปี พ.ศ. 2551 (ค.ศ. 2008) ลี และคณะ (Li. Xi-Jin; et al. 2008: 148-152) ได้ศึกษาการสึกหรอและการต้านทานการกัดกร่อนของโลหะผสมไทเทเนียม-อะลูมิเนียมที่ผ่านการเคลือบเซรา-มิก ด้วยกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชัน ในอิเล็กโทรไลต์เตรียมจากโซเดียมซิลิเคต (Na_2SiO_3) และโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) ในน้ำปราศจากไอออนที่อุณหภูมิต่ำกว่า 50 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 120 นาที จากการวิเคราะห์ชั้นเคลือบที่สังเคราะห์ได้ พบว่าชั้นเคลือบประกอบด้วยเฟสของอะลูมิเนียมไททาเนต (Al_2TiO_5) ซิลิคอนออกไซด์ (SiO_2) และรูไทล์ (TiO_2) จากนั้นนำชิ้นงานที่ผ่านการสังเคราะห์ชั้นเคลือบมาทำการทดสอบคุณสมบัติการสึกหรอด้วยเครื่องไตรโบโลยี (Tribology) แบบ Ball on disc ที่ไม่มีการหล่อลื่น (Non lubricated or dry) โดยให้แรงกระทำเท่ากับ 5 นิวตัน พบว่าค่าความแข็ง (Microhardness) เพิ่มขึ้นประมาณ 3 เท่าของชิ้นงานที่ไม่ได้สังเคราะห์ชั้นเคลือบ และอัตราการสึกหรอของชิ้นงานที่ผ่านการสังเคราะห์ชั้นเคลือบมีค่าเป็น 1/10 ของชิ้นงานที่ไม่ได้สังเคราะห์ชั้นเคลือบ สำหรับการทดสอบการกัดกร่อนชิ้นงานที่ผ่านการสังเคราะห์ชั้นเคลือบ พบว่าอัตราการกัดกร่อนลดลงอย่างเห็นได้ชัด

ในปี พ.ศ. 2552 (ค.ศ. 2009) โยชินาริ และคณะ (Yoshinari. Masao; et al. 2009: 171-175) ได้ศึกษาของพื้นผิวสัมผัสเปียก (Surface wettability) ของพื้นผิวซิลิกอนที่มีการปรับเปลี่ยนต่อการดูดซับโปรตีน แอลบูมิน (Albumin) และเซลล์ไฟโบรเนคติน (Fibronectin) โดยพื้นผิวมีมุมสัมผัส (Wettability) ระหว่าง 0 องศา (แบบมีขั้ว) ถึง 106 องศา (แบบไม่มีขั้ว) พบว่าการดูดซับโปรตีนขึ้นกับพื้นผิวสัมผัสการเปียก ดังนี้ เซลล์ไฟโบรเนคตินดูดซับบนพื้นผิวได้ทั้ง 2 แบบ คือ พื้นผิวแบบมีขั้ว และไม่มีขั้ว แต่จะดูดซับได้ดีที่พื้นผิวแบบมีขั้ว ส่วนแอลบูมินดูดซับเพิ่มขึ้นบนพื้นผิวแบบไม่มีขั้วที่มุมสัมผัสระหว่าง 0 ถึง 80 องศา จากนั้นนำชิ้นงานตัวอย่างมาทดสอบการยึดติดเซลล์ พบว่าการยึดติดเซลล์ขึ้นอยู่กับพื้นผิวสัมผัสเปียก เซลล์ไฟโบรเนคตินจะดูดซับพื้นผิวแบบมีขั้ว ทำให้การยึดติดของเซลล์มากขึ้น ในขณะที่แอลบูมินดูดซับพื้นผิวแบบไม่มีขั้วจะขัดขวางการยึดติดเซลล์

บทที่ 3
วิธีดำเนินงานวิจัย

ในงานวิจัยนี้จะศึกษาผลของเวลาในการเตรียมชั้นเคลือบแคลเซียม-ฟอสฟอรัสบนพื้นผิวไทเทเนียม และความเป็นกรด-ด่าง (pH) ของอิเล็กโทรไลต์ ต่อลักษณะชั้นเคลือบแคลเซียม-ฟอสฟอรัสที่เตรียมได้ด้วยกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชัน (Micro-arc oxidation) และวิเคราะห์สมบัติของชั้นเคลือบแคลเซียม-ฟอสฟอรัสบนพื้นผิวไทเทเนียม คือ ลักษณะสัณฐานพื้นผิว องค์ประกอบของธาตุ ความขรุขระของพื้นผิว พฤติกรรมการกัดกร่อน สมบัติการมีขั้วและการสึกหรอ เพื่อใช้เป็นข้อมูลในการนำไปใช้เป็นวัสดุทางชีวภาพ โดยมีวัสดุ อุปกรณ์และวิธีดำเนินงานวิจัย ดังนี้

3.1 สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย

1. น้ำกลั่น (Distilled water: DI)
2. อะซิโทน (Acetone: C_3H_6O)
3. กรดเอทิลลีนไดเอมีนเตตตราอะซีติก หรือโซเดียมอีดีทีเอ (Ethylenediaminetetra acetic acid: (Na_2(EDTA))
4. แคลเซียมอะซิเตต $Ca(OOCCH_3)_2$
5. แคลเซียมฟอสเฟต $Ca(H_2PO_4)_2$
6. โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH)
7. กรดฟอสฟอริก (H_3PO_4)
8. อะลูมินา (Al_2O_3 5) เบอร์ 5 1 0.3 0.05 ไมครอน
9. อีพอกซีเรซิน (Epoxy)
10. กาวเงิน (Silver paint)
11. สารละลายจำลองของเหลวในร่างกาย (Lacted Ringer’s solution)

3.2 วัสดุอุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย

1. แผ่นไทเทเนียมบริสุทธิ์ทางการค้าเกรด 2 (Commercially pure titanium grade 2) ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 2 เซนติเมตร หนา 2 มิลลิเมตร
2. แผ่นแกรไฟต์ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 1 เซนติเมตร หนา 2 มิลลิเมตร
3. บีกเกอร์
4. ถุงมือยางแบบไม่มีแป้ง (ไร้ฝุ่น)

5. กระดาษทราย เบอร์ 120 220 400 600 800 1000 1200 และ 2000

6. มัลติมิเตอร์ (Multimeter)

7. เครื่องกำเนิดกระแสไฟฟ้า (High power supply)

8. สายไฟ

9. เครื่องชั่งสารเคมี

10. กล่องใส่ชิ้นตัวอย่างสุญญากาศ (Desiccator)

11. เครื่องวัดค่า pH

12. เครื่องเป่าลมร้อน

13. แบบหล่อเรซิน

14. แท่งแก้วคนสาร

3.3 อุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย

1. เครื่องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope: SEM) รุ่น JEOL 6300

2. เครื่องสเปกโตรสโคปแบบแยกกระจายพลังงาน (Energy Dispersive Spectroscopy: EDS) รุ่น IXRF EDS2008

3. เครื่องการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray Diffractrometer: XRD) รุ่น D8 Advance^{TM}, Bruker

4. เครื่องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอม (Atomic force microscope: AFM) รุ่น Nanoscope IIIa AXS

5. เครื่องมือโพเทนทิโอสแตท/แกลวาโนสแตท (Potentiostat/Galvanostat) รุ่น GPES (General Purpose Electrochemical System) Potentiostat Galvanostat (PGSTAT30)

6. เครื่องวัดมุมสัมผัสเปียก (Wettability) รุ่น ASTM D 724

7. เครื่องไมโครไตรโบโลยี (Micro-Tribology) รุ่น ASTM G 133-95

3.4 สถานที่ดำเนินงานวิจัย

1. ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ

2. ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ (MTEC)

3. ภาควิชาเคมีเชิงฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหิดล

4. ภาควิชาฟิสิกส์และวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

3.5 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

3.5.1 ขั้นตอนการเตรียมพื้นผิว

1. ขัดไทเทเนียมด้วยกระดาษทราย เบอร์ 120 220 400 600 800 1000 1200 และ 2000 ตามลำดับ จนผิวหน้าของไทเทเนียมมีผิวเรียบและเป็นระนาบเดียวกัน

2. ขัดไทเทเนียมด้วยอะลูมินา (Al_2O_3 5) เบอร์ 5 1 0.3 และ 0.05 ไมครอน ตามลำดับ จนผิวหน้าของไทเทเนียมให้มีลักษณะเงาวาว

3. เก็บไทเทเนียมในกล่องสุญญากาศ เพื่อป้องกันการเกิดออกไซด์

3.5.2 ขั้นตอนการเตรียมอิเล็กโทรไลต์

1. เตรียมสารละลายประกอบด้วยแคลเซียมแอซิเตต ($Ca(OOCCH_3)_2$) ความเข้มข้น 0.075 โมลาร์ แคลเซียมฟอสเฟต ($Ca(H_2PO_4)_2$) ความเข้มข้น 0.025 โมลาร์ กรดเอทิลลีนไดเอมีนเตตตราอะ-ซีติก หรือโซเดียมอีดีทีเอ (Ethylenediaminetetra acetic acid: (Na_2(EDTA)) ความเข้มข้น 0.12 โม-ลาร์ นำมาผสมจะได้อิเล็กโทรไลต์สำหรับเคลือบเพื่อการรวมตัวกับกระดูก (Electrolyte for osteointegrative Coatings (ESOC)) มีค่า pH 3.4

2. ปรับค่า pH ด้วย โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) และกรดฟอสฟอริก (H_3PO_4)

3.5.3 วิธีการสังเคราะห์ชั้นเคลือบด้วยกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชัน โดยการเปลี่ยนเวลา

1. ประกอบชุดการทดลองไมโครอาร์คออกซิเดชันดังภาพประกอบ 2 โดยที่ขั้วบวกของเครื่องกำเนิดไฟฟ้าต่อกับไทเทเนียม (Anode) และขั้วลบของเครื่องกำเนิดไฟฟ้าต่อกับแกรไฟท์ (Cathode)

2. การเตรียมชั้นเคลือบด้วยกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชัน ในอิเล็กโทรไลต์ (pH 3.4) ที่เตรียมไว้ โดยปรับความต่างศักย์เพิ่มขึ้น 5 โวลต์ต่อนาที จนถึงความต่างศักย์ 280 โวลต์ แล้วให้ความต่างศักย์คงที่เป็นเวลา ดังนี้ 0 30 60 90 600 นาที

3.5.4 วิธีการสังเคราะห์ชั้นเคลือบด้วยกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชัน โดยการเปลี่ยนค่า pH ของอิเล็กโทรไลต์

1. ประกอบชุดการทดลองไมโครอาร์คออกซิเดชันดังภาพประกอบ 2 โดยที่ขั้วบวกของเครื่องกำเนิดไฟฟ้าต่อกับไทเทเนียม และขั้วลบของเครื่องกำเนิดไฟฟ้าต่อกับแกรไฟท์

2. ปรับค่า pH ของอิเล็กโทรไลต์ ดังนี้ pH 3 4 6 8 10 12 13 และปรับความต่างศักย์เพิ่มขึ้น 5 โวลต์ต่อนาที จนถึงความต่างศักย์ 280 โวลต์ แล้วให้ความต่างศักย์คงที่ตามเวลาที่เหมาะสมจากข้อ 3.5.3

3.5.5 การวิเคราะห์ชั้นเคลือบ

1. การวิเคราะห์ลักษณะสัณฐานพื้นผิวของชั้นเคลือบแคลเซียม-ฟอสฟอรัสบนพื้นผิวไทเทเนียม โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

2. การวิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุโดยใช้เครื่องสเปกโตรสโคปแบบแยกกระจายพลังงาน

3. การวิเคราะห์ความขรุขระของพื้นผิวโดยใช้กล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอม

4. การวิเคราะห์โครงสร้างของผลึกธาตุด้วยรังสีเอ็กซ์

5. ศึกษาสมบัติมีขั้วของชั้นเคลือบแคลเซียม-ฟอสฟอรัสบนพื้นผิวไทเทเนียม โดยเทคนิคการวัดค่ามุมสัมผัส

6. ศึกษาพฤติกรรมการกัดกร่อนของชั้นเคลือบแคลเซียม-ฟอสฟอรัสบนพื้นผิวไทเทเนียมใน Lacted Ringer's solution โดยวิธีโพเทนทิโอไดนามิกส์โพลาไรเซชัน

7. ศึกษาการสึกหรอของชั้นเคลือบแคลเซียม-ฟอสฟอรัสบนพื้นผิวไทเทเนียม โดยการทดสอบการสึกหรอแบบไถลในสภาวะไร้สารหล่อลื่น

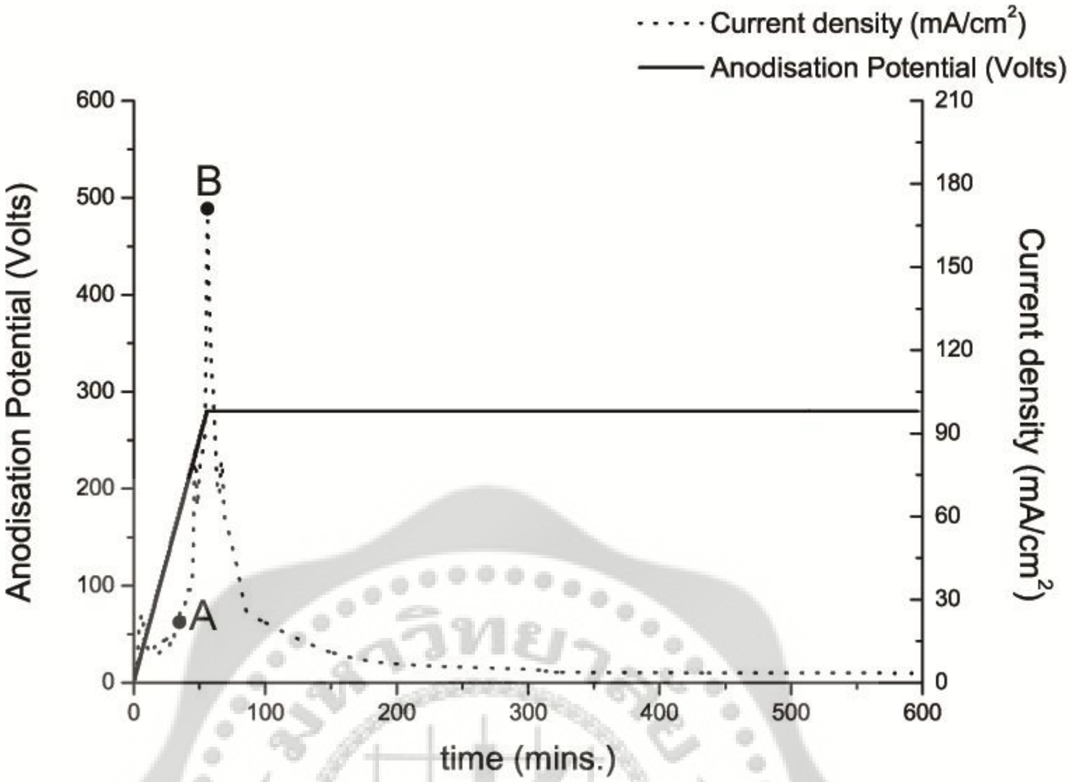
3.5.6 วิเคราะห์และสรุปผลการทดลอง

บทที่ 4
ผลการวิจัย

ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาผลของเวลาในการเตรียมชั้นเคลือบ และความเป็นกรด-เบส (pH) ของอิเล็กโทรไลต์ ต่อลักษณะชั้นเคลือบแคลเซียม-ฟอสฟอรัส และประเมินชั้นเคลือบแคลเซียม-ฟอสฟอรัส ที่เตรียมได้ด้วยเทคนิคไมโครอาร์คออกซิเดชัน (Micro-arc Oxidation) เพื่อใช้เป็นข้อมูลในการนำไปใช้เป็นวัสดุทางชีวภาพ ผลการวิจัยแบ่งออกเป็นหัวข้อดังต่อไปนี้

4.1 การศึกษากลไกการเกิดชั้นเคลือบบนพื้นผิวไทเทเนียมด้วยกระบวนการไมโครอาร์ค-ออกซิเดชัน

การเตรียมชั้นเคลือบแคลเซียม-ฟอสฟอรัส บนพื้นผิวไทเทเนียมด้วยกระบวนการไมโครอาร์ค-ออกซิเดชัน ในอิเล็กโทรไลต์สำหรับเคลือบเพื่อการรวมตัวกับกระดูก อิเล็กโทรไลต์มี pH เท่ากับ 3.4 ด้วยกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชัน แสดงดังภาพประกอบ 22 เริ่มต้นที่ความต่างศักย์ระหว่างขั้วแอโนดและแคโทดเท่ากับศูนย์ จากนั้นเพิ่ม ความต่างศักย์ด้วยอัตรา 5 โวลต์ต่อนาที จนกระทั่งความต่างศักย์เท่ากับ 280 โวลต์ จากนั้นทำกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชันต่อไป ด้วยความต่างศักย์คงที่เป็นเวลา 656 นาที บันทึกความสัมพันธ์ระหว่างกระแสกับเวลาในการเตรียมชั้นเคลือบ เพื่อศึกษากลไลการเกิดฟิล์ม จากทฤษฏีกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชัน (Yerokhin A.L; & et al. 1999. p 74) พบว่าในช่วงความต่างศักย์ A ถึง B เมื่อเพิ่มความต่างศักย์ทำให้ความหนาแน่นกระแสเพิ่มขึ้น เนื่องจากฟิล์มมีลักษณะเป็นรูพรุนบนพื้นผิวของไทเทเนียม ที่ความต่างศักย์เท่ากับ B มีค่า 280 โวลต์ เป็นเวลา 56 นาที สนามไฟฟ้าของฟิล์มออกไซด์ถึงจุดวิกฤต คือ ความต่างศักย์และความหนาแน่นกระแสสูงสุด เนื่องจากกระบวนไอออไนเซชัน ทำให้เกิดประจุบนพื้นผิวของฟิล์ม แต่ในช่วงความต่างศักย์นี้ ยังมีการเกิดของฟิล์มอย่างต่อเนื่อง ทำให้ความหนาแน่นกระแสลดลงเมื่อเวลาในกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชันเพิ่มขึ้น พบว่าความหนาแน่นกระแสลดลงเรื่อย ๆ และที่พื้นผิวของไทเทเนียมจะเกิดกระบวนการไอออไนเซชันเนื่องจากความร้อน (Thermal ionisation) อย่างช้า ๆ จนเกิดกลไกการไอออไนเซชันอัดแน่นฟิล์มออกไซด์ และเกิดการปล่อยอาร์คไฟฟ้า (Arc micro-discharges) ปริมาณมากทำให้ฟิล์มที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะเป็นรูพรุน แต่มีการเกิดของฟิล์มอย่างต่อเนื่อง



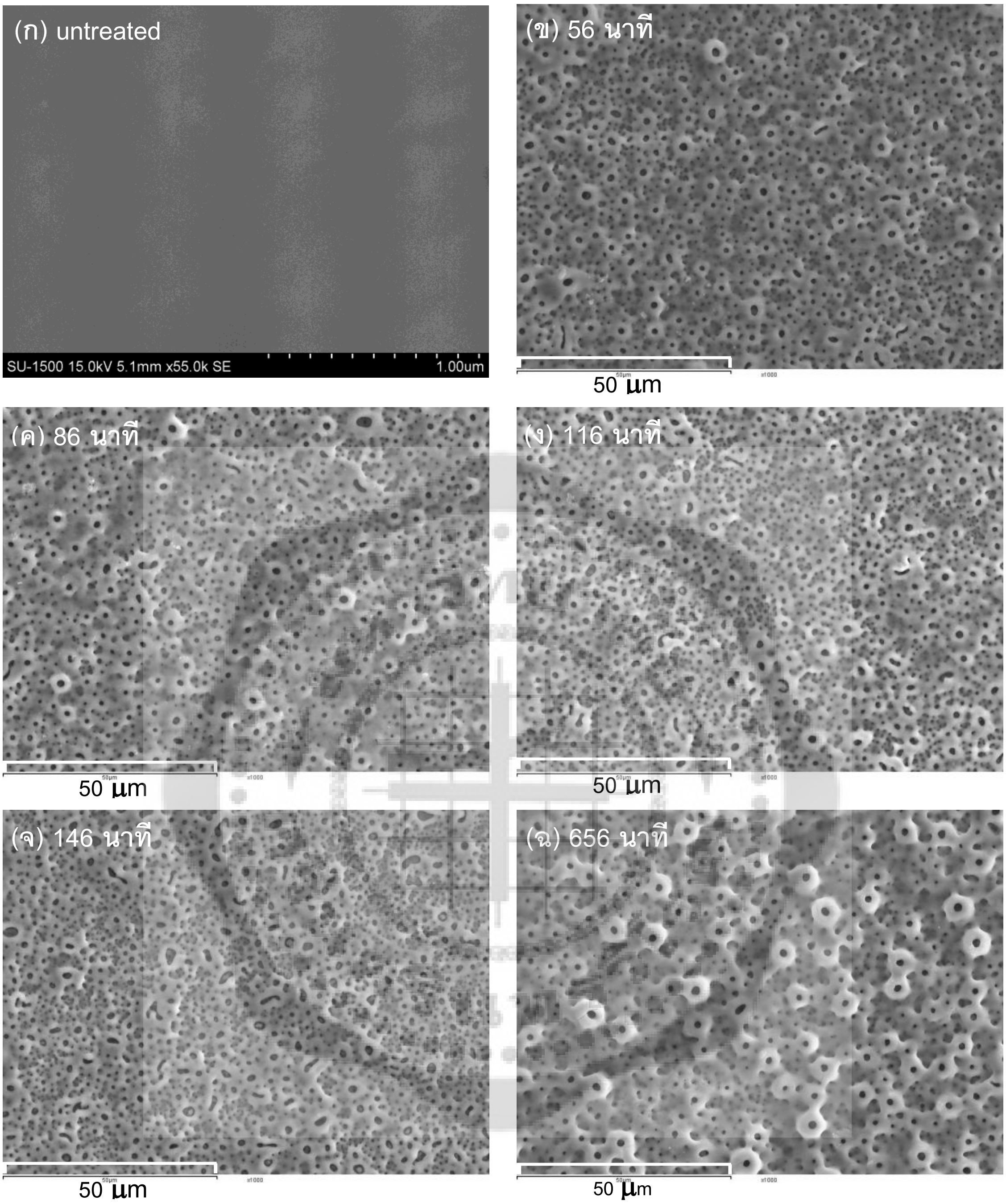
ภาพประกอบ 22 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างเวลากับความต่างศักย์ในขณะเกิดกระบวนการไมโคร-อาร์คออกซิเดชัน และเวลากับความหนาแน่นกระแส

4.2 ผลของเวลาที่มีต่อลักษณะสัณฐานพื้นผิวของชั้นเคลือบบนพื้นผิวไทเทเนียม

4.2.1 โครงสร้างจุลภาคของชั้นเคลือบแคลเซียม-ฟอสฟอรัส

การศึกษาผลของเวลาในกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชันต่อลักษณะสัณฐานพื้นผิวของชั้นเคลือบแคลเซียม-ฟอสฟอรัสบนพื้นผิวไทเทเนียม โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่อง-กราด แสดงดังภาพประกอบ 23 (ก) ถึง (ฉ) จากผลการทดลองแสดงว่าลักษณะสัณฐานของพื้นผิวไทเทเนียมที่ไม่ได้ผ่านกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชัน มีลักษณะเรียบ (ภาพประกอบ 23 (ก)) และลักษณะสัณฐานของชั้นเคลือบบนพื้นผิวไทเทเนียม (ภาพประกอบ 23 (ข) ถึง (ฉ)) เมื่อเวลาที่ใช้ในกระบวนการออกซิเดชันมีดังนี้ (1) เพิ่มความต่างศักย์ด้วยอัตรา 5 โวลต์ต่อนาที จนกระทั่งความต่างศักย์เท่ากับ 280 โวลต์ ดังนั้นใช้เวลาในกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชัน 56 นาที (ภาพประกอบ 23 (ข)) (2) เพิ่มความต่างศักย์ด้วยอัตรา 5 โวลต์ต่อนาที จนกระทั่งความต่างศักย์เท่ากับ 280 โวลต์ จากนั้นให้ความต่างศักย์คงที่เป็นเวลา 30 นาที ดังนั้นใช้เวลาในกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชัน 86 นาที (3) เพิ่มความต่างศักย์ด้วยอัตรา 5 โวลต์ต่อนาที จนกระทั่งความต่างศักย์เท่ากับ 280 โวลต์ จากนั้นให้ความต่างศักย์คงที่เป็นเวลา 60 นาที ดังนั้นใช้เวลาในกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชัน 116 นาที (4) เพิ่มความต่างศักย์ด้วยอัตรา 5 โวลต์ต่อนาที จนกระทั่งความต่างศักย์เท่ากับ 280 โวลต์

จากนั้นให้ความต่างศักย์คงที่เป็นเวลา 90 นาที ดังนั้นใช้เวลาในกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชัน 146 นาที (5) เพิ่มความต่างศักย์ด้วยอัตรา 5 โวลต์ต่อนาที จนกระทั่งความต่างศักย์เท่ากับ 280 โวลต์ จากนั้นให้ความต่างศักย์คงที่เป็นเวลา 600 นาที ดังนั้นใช้เวลาในกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชัน 656 นาที พบว่าชั้นเคลือบบนพื้นผิวไทเทเนียมมีลักษณะรูพรุนและมีเส้นผ่านศูนย์กลางขนาดไมโครเมตร โดยใช้เวลาในกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชัน 56 นาที ขนาดรูพรุนเฉลี่ย 0.375 ไมโครเมตร ใช้เวลาในกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชัน 86 นาที ขนาดรูพรุนเฉลี่ย 0.323 ไมโครเมตร ใช้เวลาในกระบวนการออกซิเดชัน 116 นาที ขนาดรูพรุนเฉลี่ย 0.269 ไมโครเมตร ใช้เวลาในกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชัน 146 นาที ขนาดรูพรุนเฉลี่ย 0.282 ไมโครเมตร ใช้เวลาในกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชัน 656 นาที ขนาดรูพรุนเฉลี่ย 0.409 ไมโครเมตร



ภาพประกอบ 23 ภาพแสดงการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (ก) พื้นผิวไทเทเนียมที่ไม่ได้ผ่านกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชัน และพื้นผิวไทเทเนียมที่ผ่านกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชัน โดยใช้เวลาดังนี้ (ข) 56 นาที (ค) 86 นาที (ง) 116 นาที (จ) 146 นาที (ฉ) 656 นาที

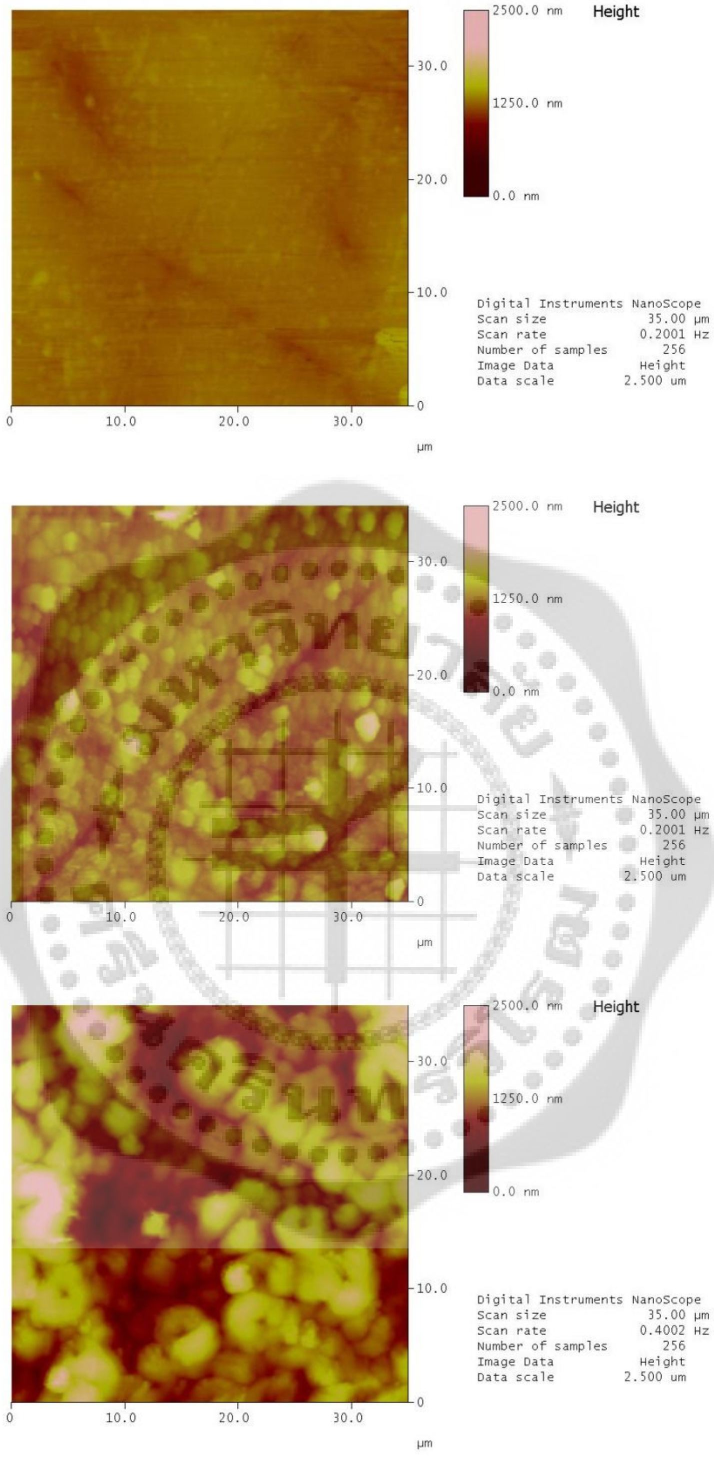
4.2.2 การวิเคราะห์ความขรุขระของชั้นเคลือบแคลเซียม-ฟอสฟอรัสบนพื้นผิวไทเทเนียม

การศึกษาผลของเวลาในกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชันต่อความขรุขระของชั้นเคลือบแคลเซียม-ฟอสฟอรัสบนพื้นผิวไทเทเนียม โดยใช้กล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอมในการสัมผัสพื้นผิวโดยให้ปลายแหลมสัมผัสกับพื้นผิวเป็นระยะเวลาสั้นๆ (Noncontact mode หรือ Tapping mode) แสดงดังภาพประกอบ 24 พื้นผิวไทเทเนียมที่ไม่ได้ผ่านกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชัน มีพื้นผิวค่อนข้างเรียบ และมีความขรุขระพื้นผิวเฉลี่ย 13.19 นาโนเมตร พื้นผิวไทเทเนียมที่ผ่านกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชัน ใช้เวลาในกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชัน 56 นาที มีความขรุขระพื้นผิวเฉลี่ย 87.24 นาโนเมตร ใช้เวลาในกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชัน 86 นาที มีความขรุขระพื้นผิวเฉลี่ย 167.61 นาโนเมตร ใช้เวลาในกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชัน 116 นาที มีความขรุขระพื้นผิวเฉลี่ย 197.45 นาโนเมตร ใช้เวลาในกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชัน 146 มีความขรุขระพื้นผิวเฉลี่ย 191.11 นาโนเมตร ใช้เวลาในกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชัน 656 นาที มีความขรุขระพื้นผิวเฉลี่ย 104.48 นาโนเมตร ดังแสดงในตาราง 3 พบว่าเมื่อเวลาในกระบวนการไม-โครอาร์คออกซิเดชันเพิ่มขึ้น ความขรุขระพื้นผิวเพิ่มขึ้น และที่ใช้เวลาในกระบวนการไมโครอาร์ค-ออกซิเดชัน 116 นาที ความขรุขระพื้นผิวมากที่สุด

ตาราง 3 แสดงความขรุขะพื้นผิวของชิ้นงานที่ไม่ได้เคลือบ และชิ้นงานที่เคลือบแคลเซียม-ฟอสฟอรัส โดยผ่านกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชันที่เวลาต่าง ๆ กัน

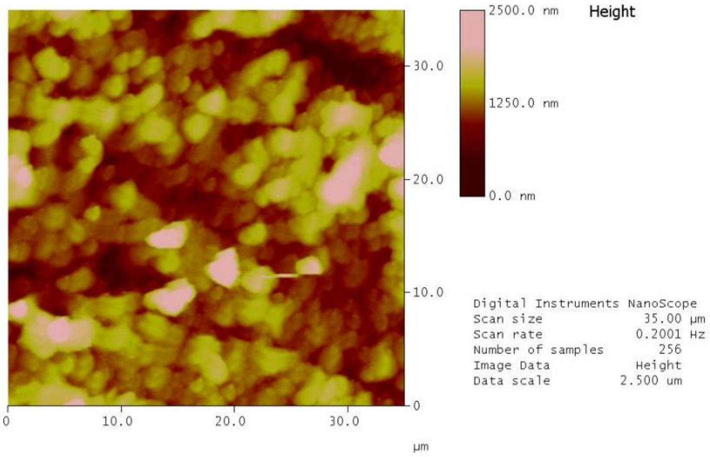
เวลา (นาที)	ความขรุขระเฉลี่ย (นาโนเมตร) $(\bar{X} \pm SD)$	ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนเฉลี่ย (ไมโครเมตร) $(\bar{X} \pm SD)$	จำนวนของรูพรุนต่อพื้นที่ $(\bar{X} \pm SD)$
Untreated	13.2±3.0	0	0
56	87.2±15.8	0.38±0.27	0.490
86	167.6±35.5	0.32±0.23	0.561
116	197.5±38.6	0.27±0.19	0.588
146	191.1±27.3	0.28±0.19	0.312
656	104.5±13.8	0.41±0.28	0.394

(ก)
(ข)
(ค)

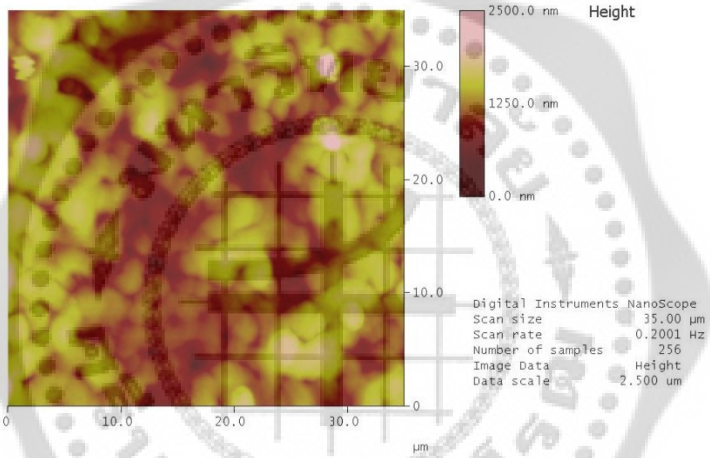


ภาพประกอบ 24 ภาพแสดงการวิเคราะห์ความขรุขระเฉลี่ยที่พื้นผิวของชั้นเคลือบ โดยใช้กล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอม ใช้พื้นที่ 35 ไมโครเมตร (ก) ชิ้นงานที่ไม่ได้เคลือบ และชิ้นงานที่เคลือบแคลเซียม-ฟอสฟอรัส โดยใช้เวลาดังนี้ (ข) 56 นาที (ค) 86 นาที

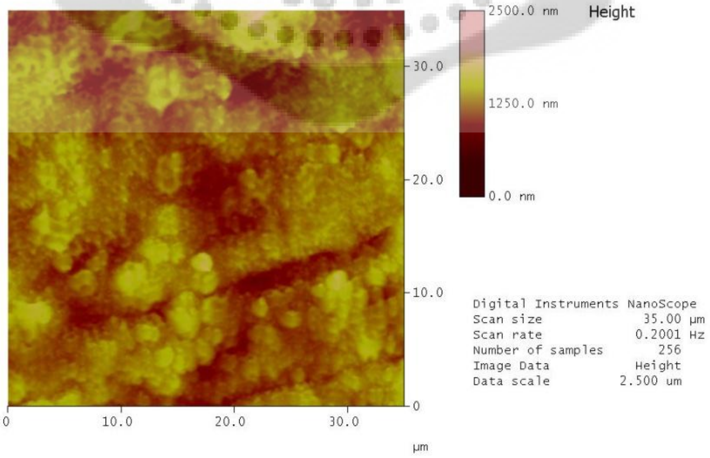
(ง)



(จ)



(ฉ)



ภาพประกอบ 24 (ต่อ) ภาพแสดงการวิเคราะห์ความขรุขระเฉลี่ยที่พื้นผิวของชั้นเคลือบ โดยใช้กล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอม ใช้พื้นที่ 35 ไมโครเมตร ชิ้นงานที่เคลือบแคลเซียม-ฟอสฟอรัส โดยใช้เวลาดังนี้ (ง) 116 นาที (จ) 146 นาที (ฉ) 656 นาที

4.2.3 การวิเคราะห์เชิงปริมาณของธาตุของชั้นเคลือบบนพื้นผิวไทเทเนียม

การศึกษาผลของเวลาในกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชันต่อชนิดของธาตุและปริมาณของธาตุที่ผิวของชั้นเคลือบ โดยใช้เครื่องสเปกโตรสโคปแบบแยกกระจายพลังงาน ผลการทดลองแสดงดังตาราง 4 ไทเทเนียมที่ใช้การทดลองเป็นไทเทเนียมบริสุทธิ์ทางการค้าเกรด 2 และผลการทดลองแสดงว่าชิ้นงานที่ไม่ผ่านกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชันมีไทเทเนียมร้อยละ 100 และชิ้นงานที่ผ่านกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชันมีปริมาณธาตุที่แตกต่างกัน โดยปริมาณของธาตุจะขึ้นอยู่กับเวลาที่ใช้ในกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชัน เมื่อใช้เวลาในกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชันเพิ่มขึ้น ปริมาณของธาตุออกซิเจน แคลเซียม ฟอสฟอรัสเพิ่มขึ้น อัตราส่วนปริมาณแคลเซียมต่อฟอสฟอรัส อยู่ระหว่าง 0.17 ถึง 0.88 และพื้นผิวไทเทเนียมที่ผ่านกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชันใช้เวลา 116 นาที อัตราส่วนปริมาณแคลเซียมต่อฟอสฟอรัสมากที่สุดคือ 0.88

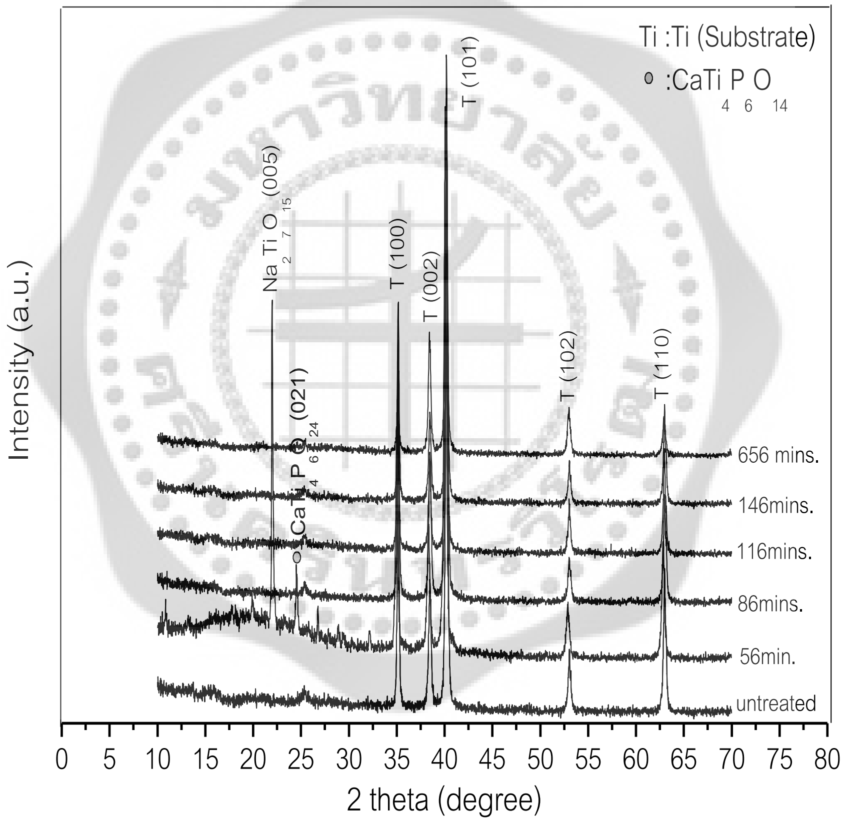
ตาราง 4 แสดงส่วนประกอบธาตุพื้นผิวไทเทเนียมที่ไม่ได้ผ่านกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชัน และส่วนประกอบธาตุบนพื้นผิวไทเทเนียมที่ผ่านกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชันที่เวลาต่าง ๆ กัน

ธาตุ / เวลา	ไทเทเนียม (Ti) (wt%)	ออกซิเจน (O) (wt%)	ฟอสฟอรัส (P) (wt%)	แคลเซียม (Ca) (wt%)	แมกนีเซียม (Mg) (wt%)	โซเดียม (Na) (wt%)	อัตราส่วน Ca : P
untreated	100.000	0	0	0	0	0	0
56	59.639	37.343	2.264	0.314	0.154	0.288	0.14
86	33.391	43.964	12.743	8.896	0.264	0.744	0.70
116	37.795	38.145	12.581	9.933	1.001	0.547	0.78
146	36.586	40.153	14.077	7.314	0.343	1.027	0.52
656	49.267	35.809	9.511	4.863	0.201	0.352	0.51

4.2.4 การวิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุของชั้นเคลือบแคลเซียม-ฟอสฟอรัสบนพื้นผิวไทเทเนียม

การศึกษาผลของเวลาในกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชันต่อปริมาณของธาตุบนพื้นผิวไทเทเนียม โดยใช้เครื่องวิเคราะห์ธาตุด้วยรังสีเอ็กซ์ ดังภาพประกอบ 25 พื้นผิวไทเทเนียมที่ไม่ผ่านกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชัน จะพบโครงสร้างของผลึกไทเทเนียมเพียงอย่างเดียวที่มี

ระนาบสอดคล้องดังนี้ (100) (102) (101) (002) และ (110) จากแผนภาพอ้างอิง JCPD ข้อมูลหมายเลข 05-0682 เมื่อพื้นผิวไทเทเนียมผ่านกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชัน จะพบโครงสร้างของผลึกไทเทเนียมที่มีระนาบสอดคล้องดังนี้ (100) (102) (101) (002) และ (110) จากแผนภาพอ้างอิง JCPD ข้อมูลหมายเลข 05-0682 จะพบโครงสร้างของผลึกธาตุแคลเซียมไทเทเนียมฟอสเฟต ($CaTi_4P_6O_{24}$) มีระนาบ (021) จากแผนภาพความยาวคลื่นการอ้างอิง JCPD ข้อมูลหมายเลข 49-0787 และพบโครงสร้างของผลึกธาตุโซเดียมไทเทเนียมออกไซด์ ($Na_2Ti_7O_{15}$) มีระนาบ (005) จากแผนภาพความยาวคลื่นการอ้างอิง JCPD ข้อมูลหมายเลข 76-1648



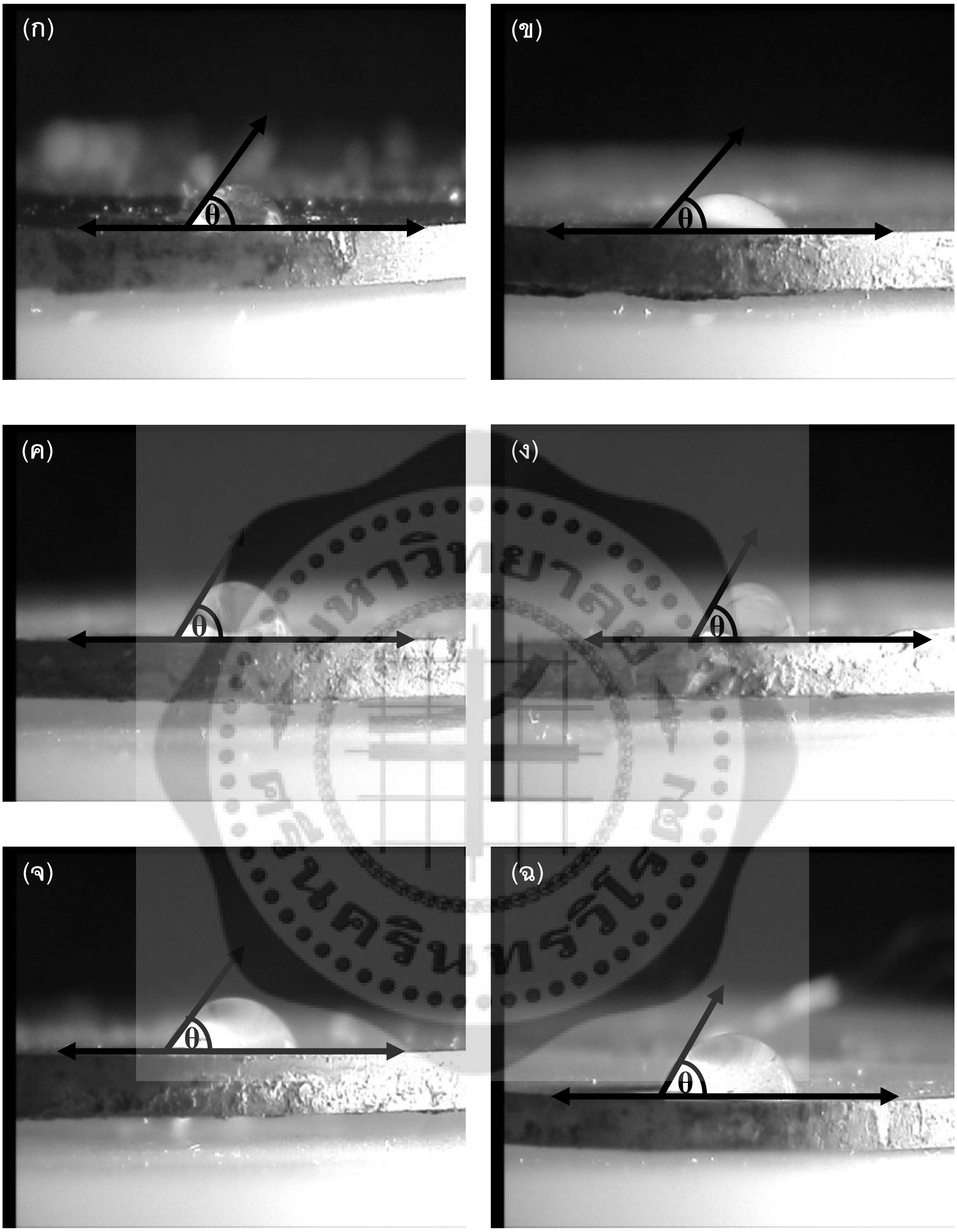
ภาพประกอบ 25 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของผลึกธาตุของชิ้นงานี่ไม่ได้ผ่านกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชัน และชิ้นงานที่เคลือบแคลเซียม-ฟอสฟอรัส โดยผ่านกระบวนการไม-โครอาร์คออกซิเดชันที่เวลาต่าง ๆ กัน

4.2.5 ศึกษาสมบัติมีขั้วโดยเทคนิคการวัดค่ามุมสัมผัสของชั้นเคลือบแคลเซียม-ฟอสฟอรัสบนพื้นผิวไทเทเนียม

การศึกษาสมบัติมีขั้วของชั้นเคลือบแคลเซียม-ฟอสฟอรัสด้วยมุมสัมผัสการเปียก โดยใช้หยดน้ำซึ่งโมเลกุลที่มีขั้วหยดบนพื้นผิวไทเทเนียมที่ไม่ได้ผ่านกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชัน มุมสัมผัส 60.55 องศา ดังภาพประกอบ 26 (ก) พื้นผิวไทเทเนียมที่ผ่านกระบวนการไมโครอาร์ค-ออกซิเดชัน ใช้เวลาในกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชัน 56 นาที มีมุมสัมผัส 57.96 องศา ใช้เวลาในกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชัน 86 นาที มุมสัมผัส 54.14องศา ใช้เวลาในกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชัน 116 นาที มีมุมสัมผัส 63.58 องศา (ภาพประกอบ 26 (ข) (ค) และ (ง)) พื้นผิวไทเทเนียมที่ผ่านกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชัน ใช้เวลาในกระบวนการไมโคร-อาร์คออกซิเดชัน 146 นาที มุมสัมผัส 61.37 องศา ใช้เวลาในกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชัน 656 นาที มีมุมสัมผัส 53.38 องศา (ภาพประกอบ 26 (จ) และ (ฉ)) แสดงดังตาราง 5 ผลการศึกษาแสดงว่าพื้นผิวไทเทเนียมที่ไม่ได้ผ่านกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชัน และชั้นเคลือบแคลเซียม-ฟอสฟอรัสบนพื้นผิวไทเทเนียม มีมุมสัมผัส (θ) อยู่ระหว่าง 0 ถึง 90 ($0^o<\theta<90^o$) ดังนั้น ชั้นเคลือบเป็นพื้นผิวแบบมีขั้ว (Hydrophilic Surface) โดยพื้นผิวนี้จะยอมให้โมเลกุลของน้ำเกาะบนพื้นผิว

ตาราง 5 แสดงค่าเฉลี่ยมุมสัมผัสของชิ้นงานที่ไม่ได้เคลือบ และชิ้นงานที่เคลือบแคลเซียม-ฟอสฟอรัส โดยผ่านกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชันที่เวลาต่าง ๆ กัน

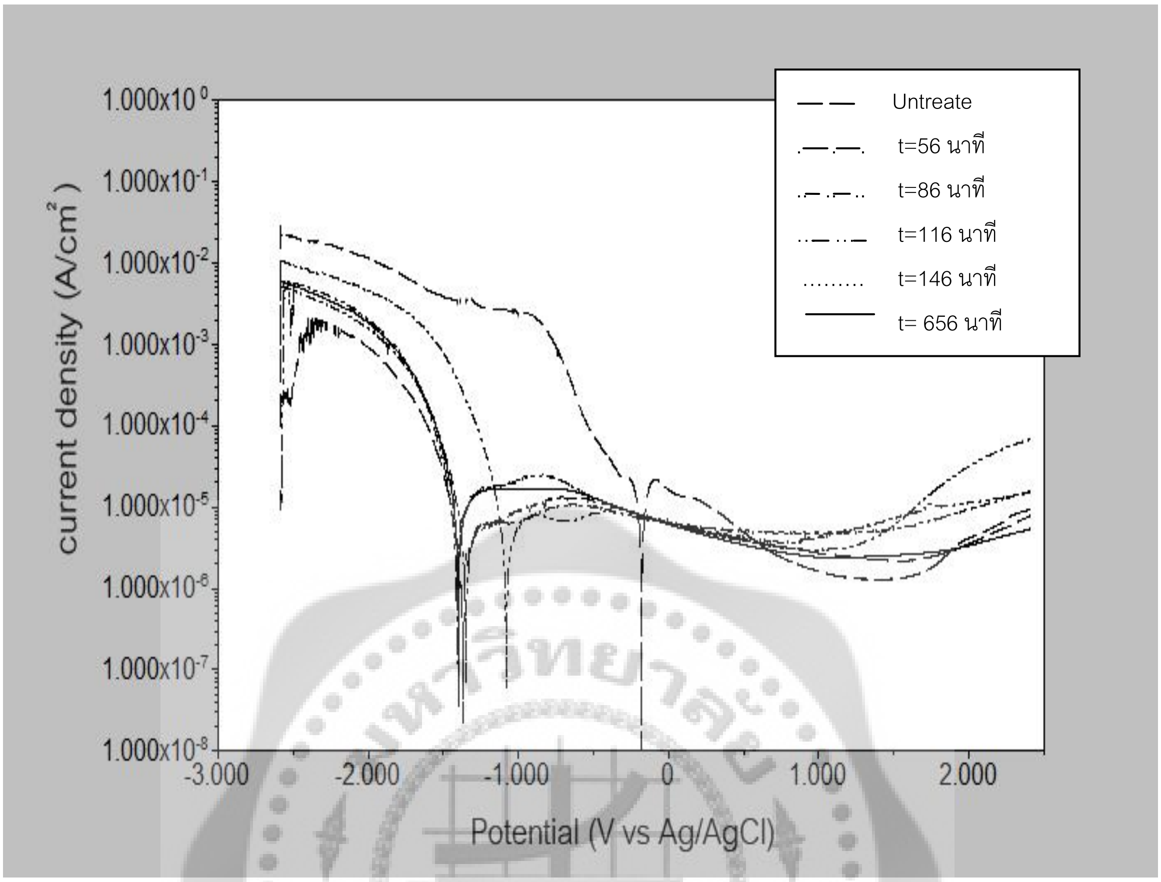
เวลา (นาที)	ค่าเฉลี่ยของมุมสัมผัส ± ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน $(\bar{X} \pm SD)$
Untreated	60.6±0.7
56	57.9±6.5
86	54.1±1.7
116	63.6±3.7
146	61.4±2.1
656	53.4±3.3



ภาพประกอบ 26 ภาพแสดงมุมสัมผัสเปียกของชั้นเคลือบแคลเซียม-ฟอสฟอรัสบนพื้นผิวไทเทเนียม โดยใช้กล้องจุลทรรศน์ (ก) พื้นผิวไทเทเนียมที่ไม่ได้ผ่านกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชัน และพื้นผิวไทเทเนียมที่ผ่านกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชัน โดยใช้เวลาดังนี้ (ข) 56 นาที (ค) 86 นาที (ง) 116 นาที (จ) 146 นาที (ฉ) 656 นาที

4.2.6 ศึกษาพฤติกรรมการกัดกร่อนของชั้นเคลือบแคลเซียม-ฟอสฟอรัสบนพื้นผิวไทเทเนียมใน Lactated Ringer's solution โดยวิธีโพเทนทิโอไดนามิกส์ โพราไรเซชัน

การศึกษาผลของเวลาในกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชันต่อพฤติกรรมการกัดกร่อนพื้นผิวไทเทเนียมที่ไม่ได้ผ่านการเคลือบ และพื้นผิวไทเทเนียมที่เคลือบชั้นเคลือบแคลเซียม-ฟอสฟอรัสที่เวลาต่าง ๆ กัน ใน Lactated Ringer's solution โดยวิธีโพเทนทิโอไดนามิกส์โพราไรเซชัน โดยใช้ความต่างศักย์ -3.00 โวลต์ ถึง 2.5 โวลต์ ให้อัตราการเพิ่มความต่างศักย์ 5 มิลลิโวลต์ต่อวินาที ดังภาพประกอบ 27 พบว่าพื้นผิวไทเทเนียมที่ไม่ได้ผ่านการเคลือบ มีความหนาแน่นของกระแสกัดกร่อน (i_{corr}) 6.24×10^{-8} แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร อัตราการกัดกร่อน 7.247×10^{-2} มิลลิเมตรต่อปี พื้นผิวไทเทเนียมที่เคลือบชั้นเคลือบแคลเซียม-ฟอสฟอรัสที่เวลา 56 นาที มีความหนาแน่นของกระแสกัดกร่อน 1.364×10^{-6} แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร อัตราการกัดกร่อน 1.584×10^{-2} มิลลิเมตรต่อปี ที่เวลา 86 นาที มีความหนาแน่นของกระแสกัดกร่อน 1.034×10^{-6} แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร อัตราการกัดกร่อน 1.201×10^{-2} มิลลิเมตรต่อปี ที่เวลา 116 นาที มีความหนาแน่นของกระแสกัดกร่อน 2.125×10^{-6} แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร อัตราการกัดกร่อน 1.468×10^{-2} มิลลิเมตรต่อปี ที่เวลา 146 นาที มีความหนาแน่นของกระแสกัดกร่อน 1.352×10^{-6} แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร อัตราการกัดกร่อน 1.57×10^{-2} มิลลิเมตรต่อปี ที่เวลา 656 นาที มีความหนาแน่นของกระแสกัดกร่อน 1.128×10^{-6} แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร อัตราการกัดกร่อน 1.311×10^{-2} มิลลิเมตรต่อปี จากผลการทดลองเมื่อความหนาแน่นของกระแสกัดกร่อนมาก จะทำให้อัตราการกัดกร่อนมากขึ้นด้วย สำหรับความต่างศักย์การกัดกร่อน (E_{corr}) ของพื้นผิวไทเทเนียมที่ผ่านการเคลือบแคลเซียม-ฟอสฟอรัส มีค่าต่ำกว่าพื้นผิวไทเทเนียมที่ไม่ได้ผ่านการเคลือบ เมื่อเพิ่มความต่างศักย์มากกว่าความต่างศักย์การกัดกร่อน พบว่าความหนาแน่นกระแสคงที่ แสดงว่าชั้นเคลือบแคลเซียม-ฟอสฟอรัสมีสมบัติป้องกันการกัดกร่อน



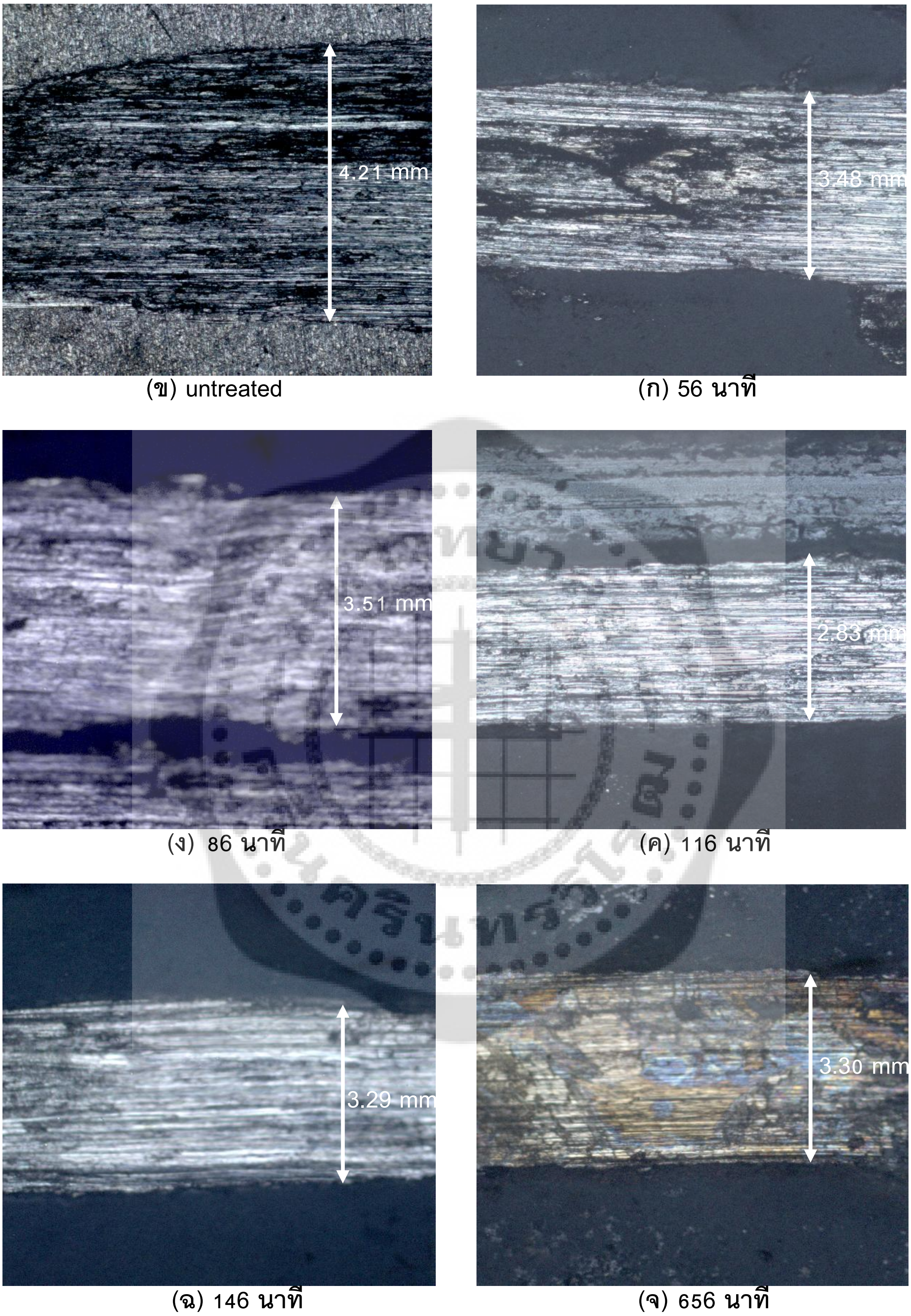
ภาพประกอบ 27 แสดงกราฟโพลาไรเซชันของพื้นผิวไทเทเนียมที่ไม่ได้เคลือบ และพื้นผิวไทเทเนียมที่เคลือบแคลเซียม-ฟอสฟอรัสที่เวลาต่าง ๆ กัน

4.2.7 ศึกษาการสึกหรอของชั้นเคลือบแคลเซียม-ฟอสฟอรัสบนพื้นผิวไทเทเนียมโดยการทดสอบการสึกหรอแบบไถลในสภาวะไร้สารหล่อลื่น

ผลการศึกษาสามารถหาค่าสัมประสิทธิ์ความเสียดทานของพื้นผิวที่ไม่ผ่านและผ่านการเคลือบแคลเซียม-ฟอสฟอรัส พบว่าพื้นผิวไทเทเนียมที่ไม่ได้ผ่านกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชัน (ภาพประกอบ 28 (ก)) มีค่าสัมประสิทธิ์ความเสียดทานสูงกว่าพื้นผิวที่ผ่านการเคลือบแคลเซียม-ฟอสฟอรัส และเมื่อเวลาในการเคลือบเพิ่มขึ้น ดังตาราง 6 จากผลการทดลองแสดงว่าความกว้างร่องของการสึกหรอของพื้นผิวที่ไม่ผ่านการเคลือบ จะกว้างกว่าพื้นผิวที่ผ่านการเคลือบ ดังภาพประกอบ 28 (ก ถึง ฉ)

ตาราง 6 แสดงค่าสัมประสิทธิ์ความเสียดทานของชิ้นงานที่ไม่ได้เคลือบ และชิ้นงานที่เคลือบแคลเซียม-ฟอสฟอรัสโดยผ่านกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชันที่เวลาต่าง ๆ กัน

เวลา (นาที)	ค่าสัมประสิทธิ์ความเสียดทาน (COF)	ความกว้างร่องของการสึกหรอ (มิลลิเมตร)
Untreated	1.59±0.23	4.21±0.2
56	1.60±0.51	3.48±0.1
86	1.12±0.11	3.51±0.2
116	1.34±0.03	2.83±0.1
146	1.47±0.31	3.29±0.1
656	1.18±0.06	3.30±0.1

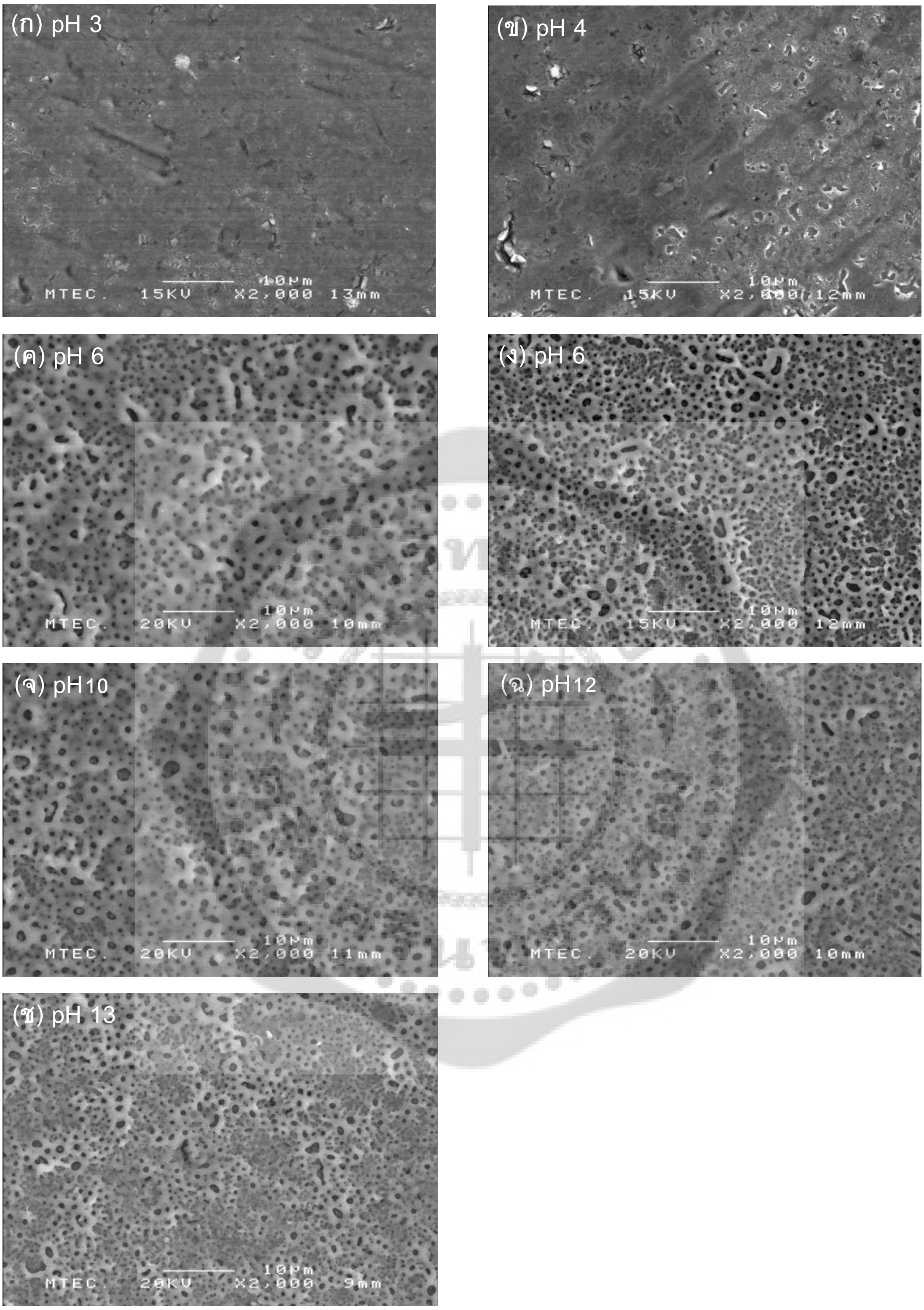


ภาพประกอบ 28 ภาพแสดงการสึกหรอของชั้นเคลือบแคลเซียม-ฟอสฟอรัสบนพื้นผิวไทเทเนียม โดยใช้กล้องจุลทรรศน์ (ก) พื้นผิวไทเทเนียมที่ไม่ได้ผ่านกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชัน และพื้นผิวไทเทเนียมที่ผ่านกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชัน โดยใช้เวลาต่าง ๆ กัน

4.3 ผลของความเป็นกรด-ด่างของอิเล็กโตรไลต์ต่อลักษณะสัณฐานพื้นผิวของชั้นเคลือบแคลเซียม-ฟอสฟอรัสบนพื้นผิวไทเทเนียม

4.3.1 โครงสร้างจุลภาคของชั้นเคลือบแคลเซียม-ฟอสฟอรัส

การศึกษาผลของความเป็นกรด-ด่างของอิเล็กโตรไลต์ที่ใช้ในกระบวนการไมโครอาร์ค-ออกซิเดชันต่อลักษณะสัณฐานพื้นผิวของชั้นเคลือบแคลเซียม-ฟอสฟอรัสบนพื้นผิวไทเทเนียม โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ดังภาพประกอบ 29 (ก) ถึง (ซ) แสดงลักษณะสัณฐานของพื้นผิวไทเทเนียมที่ผ่านกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชัน ใช้เวลาในกระบวนการไมโครอาร์ค-ออกซิเดชัน 116 นาที โดยปรับความเป็นกรด-ด่าง (pH) ของอิเล็กโตรไลต์มีดังนี้ ความเป็นกรด-ด่าง (pH) ของอิเล็กโตรไลต์เท่ากับ 3 4 6 8 10 12 13 14 ผลการทดลองแสดงว่า เมื่อ pH อิเล็กโตรไลต์เท่ากับ 3 และ 4 พบว่าเกิดชั้นเคลือบแคลเซียม-ฟอสฟอรัสบางมาก เนื่องจากในอิเล็กโตรไลต์ไม่ละลายและเกิดเป็นตะกอน (ภาพประกอบ (ก) และ (ข)) และเมื่อ (pH) อิเล็กโตรไลต์ เท่ากับ 6 8 10 12 13 พบว่าชั้นเคลือบแคลเซียม-ฟอสฟอรัสบนพื้นผิวไทเทเนียมมีลักษณะรูพรุนและมีขนาดไมโครเมตร (ภาพประกอบ 29 (ค) ถึง (ซ))



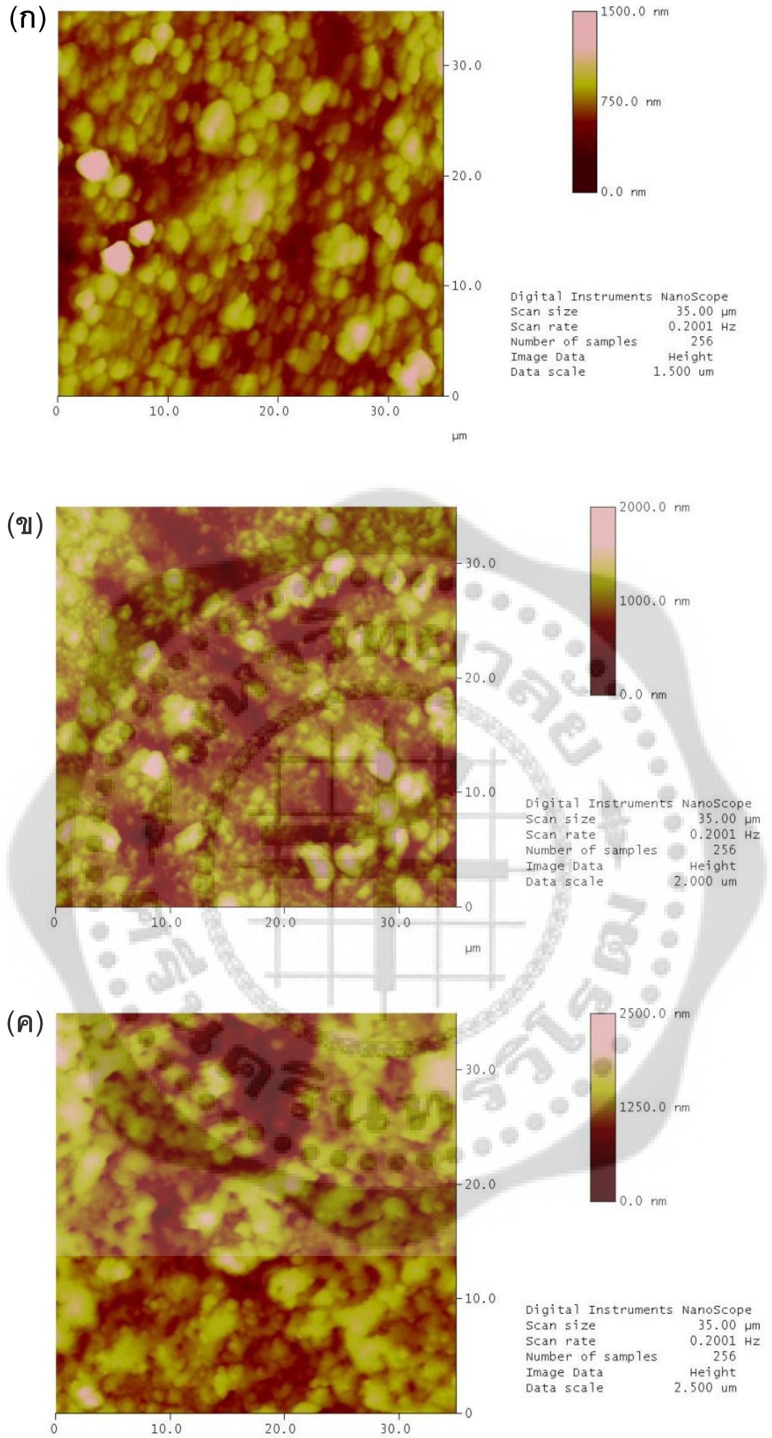
ภาพประกอบ 29 ภาพแสดงการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ชิ้นงานตัวอย่างที่เคลือบแคลเซียม-ฟอสฟอรัส โดยปรับความเป็นกรด-ด่างต่าง ๆ กัน

4.3.2 การวิเคราะห์ความขรุขระของชั้นเคลือบแคลเซียม-ฟอสฟอรัสบนพื้นผิวไทเทเนียม

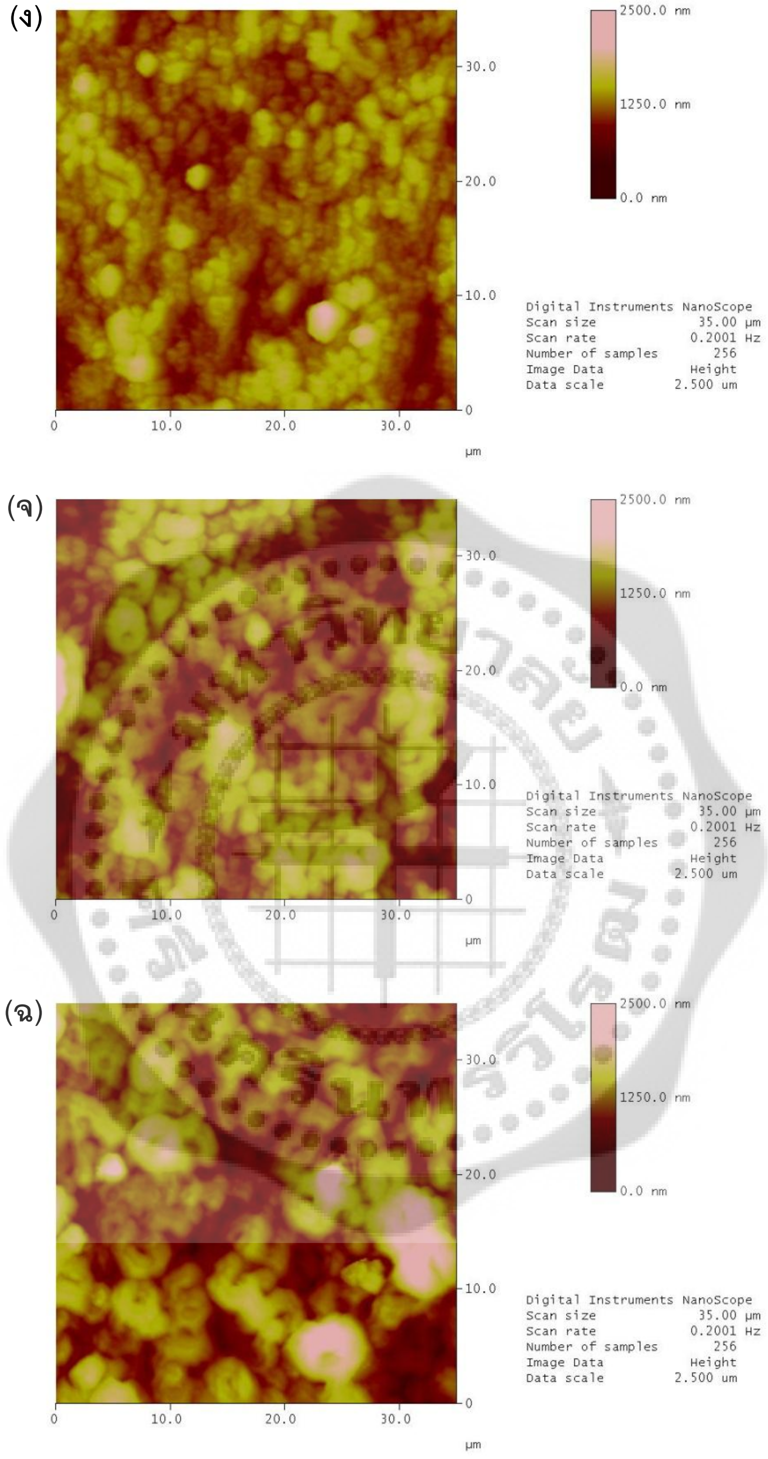
การศึกษาผลของความเป็นกรด-ด่างของอิเล็กโตรไลต์ที่ใช้ในกระบวนการไมโครอาร์ค-ออกซิเดชันต่อลักษณะสัณฐานพื้นผิวของชั้นเคลือบแคลเซียม-ฟอสฟอรัสบนพื้นผิวไทเทเนียม โดยใช้กล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอมในการสัมผัสพื้นผิวโดยให้ปลายแหลมสัมผัสกับพื้นผิวเป็นระยะเวลาสั้นๆ (Noncontact mode หรือ Tapping mode) แสดงดังภาพประกอบ 30 พื้นผิวไทเทเนียมที่ผ่านกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชัน ใช้เวลาในกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชัน 116 นาที โดยปรับ pH ของอิเล็กโตรไลต์เท่ากับ 3 มีความขรุขระพื้นผิวเฉลี่ย 101.187 นาโนเมตร pH ของอิเล็กโตรไลต์เท่ากับ 4 มีความขรุขระพื้นผิวเฉลี่ย 120.380 นาโนเมตร pH ของอิเล็กโตรไลต์เท่ากับ 6 มีความขรุขระพื้นผิวเฉลี่ย 155.898 นาโนเมตร pH ของอิเล็กโตรไลต์เท่ากับ 8 มีความขรุขระพื้นผิวเฉลี่ย 154.509 นาโนเมตร pH ของอิเล็กโตรไลต์เท่ากับ 10 มีความขรุขระพื้นผิวเฉลี่ย 160.274 นาโนเมตร pH ของอิ-เล็กโตรไลต์เท่ากับ 10 มีความขรุขระพื้นผิวเฉลี่ย 160.274 นาโนเมตร pH ของอิเล็กโตรไลต์เท่ากับ 12 มีความขรุขระพื้นผิวเฉลี่ย 187.719 นาโนเมตร pH ของอิเล็กโตรไลต์เท่ากับ 13 มีความขรุขระพื้นผิวเฉลี่ย 141.749 นาโนเมตร ดังแสดงในตารางที่ พบว่าเมื่อ pH ของอิเล็กโตรไลต์เป็นเบสเพิ่มมากขึ้นความขรุขระพื้นผิวเพิ่มขึ้น และที่ให้ pH ของอิเล็กโตรไลต์เท่ากับ 12 พบว่ามีความขรุขระพื้นผิวมากที่สุด ดังตาราง 7

ตาราง 7 แสดงความขรุขระชิ้นงานไทเทเนียมที่ผ่านกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชันใช้เวลาในกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชัน 116 นาที โดยปรับความเป็นกรด-ด่าง (pH) ของอิเล็กโตร-ไลต์ต่าง ๆ กัน

ความเป็นกรด-ด่าง (pH)	ความขรุขระเฉลี่ย (นาโนเมตร) $(\bar{X} \pm SD)$	ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนเฉลี่ย (ไมโครเมตร) $(\bar{X} \pm SD)$	จำนวนของรูพรุนต่อพื้นที่ $(\bar{X} \pm SD)$
Untreated	13.190	0	0
pH 3	101.187	0.03±0.12	0.041
pH 4	120.380	0.03±0.13	0.094
pH 6	155.898	0.23±0.17	0.398
pH 8	154.509	0.22±0.17	0.543
pH 10	160.274	0.18±0.15	0.470
pH 12	187.719	0.17±0.14	0.410
pH 13	141.749	0.21±0.14	0.513

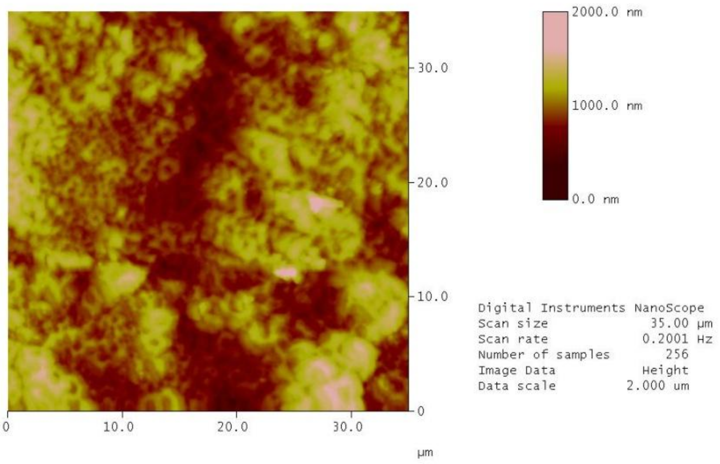


ภาพประกอบ 30 ภาพแสดงการวิเคราะห์ความขรุขระเฉลี่ยที่พื้นผิวของชั้นเคลือบ โดยใช้กล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอม พื้นที่ 35 ไมโครเมตร ชิ้นงานที่เคลือบแคลเซียม-ฟอสฟอรัส โดยใช้ความเป็นกรด-ด่าง (pH) ของอิเล็กโทรไลต์ ดังนี้ (ก) pH 3 (ข) pH 4 (ค) pH 6



ภาพประกอบ 30 (ต่อ) ภาพแสดงการวิเคราะห์ความขรุขระเฉลี่ยที่พื้นผิวของชั้นเคลือบ โดยใช้กล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอม พื้นที่ 35 ไมโครเมตร ชิ้นงานที่เคลือบแคลเซียม-ฟอสฟอรัส โดยใช้ความเป็นกรด-ด่าง (pH) ของอิเล็กโทรไลต์ ดังนี้ (ง) pH 8 (จ) pH 10 (ฉ) pH 12

(ช)



ภาพประกอบ 30 (ต่อ) ภาพแสดงการวิเคราะห์ความขรุขระเฉลี่ยที่พื้นผิวของชั้นเคลือบ โดยใช้กล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอม พื้นที่ 35 ไมโครเมตร ชิ้นงานที่เคลือบแคลเซียม-ฟอสฟอรัส โดยใช้ความเป็นกรด-ด่าง (pH) ของอิเล็กโทรไลต์ ดังนี้ (ช) pH 13

4.3.3 การวิเคราะห์เชิงปริมาณของธาตุของชั้นเคลือบแคลเซียม-ฟอสฟอรัสบนพื้นผิวไทเทเนียม

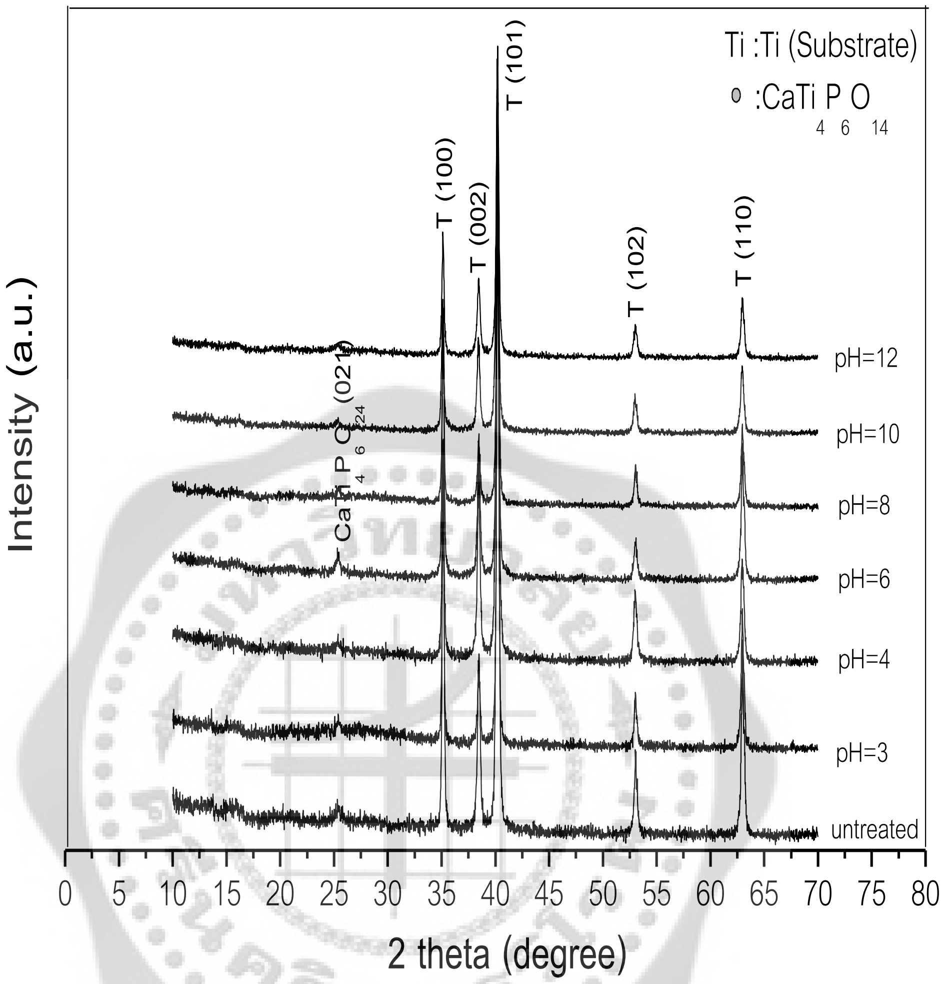
การศึกษาผลของความเป็นกรด-ด่างของอิเล็กโตรไลต์ที่ใช้ในกระบวนการไมโครอาร์ค-ออกซิเดชันต่อลักษณะสัณฐานพื้นผิวของชั้นเคลือบแคลเซียม-ฟอสฟอรัสบนพื้นผิวไทเทเนียม โดยใช้เครื่องสเปกโตรสโคปแบบแยกกระจายพลังงาน ดังตาราง 8 ไทเทเนียมที่ใช้การทดลองเป็นไทเทเนียมบริสุทธิ์ทางการค้าเกรด 2 ผลการทดลองแสดงว่าชิ้นงานที่ไม่ผ่านกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชันมีไทเทเนียมร้อยละ 100 และชิ้นงานที่ผ่านกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชันใช้เวลาในกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชัน 116 นาที โดยปรับความเป็นกรด-ด่าง (pH) ของอิเล็กโตรไลต์มีปริมาณธาตุ ที่แตกต่างกัน ดังนี้ pH ของอิเล็กโตรไลต์เท่ากับ 3 4 6 8 10 12 13 โดยปริมาณของธาตุออกซิเจน แคลเซียม ฟอสฟอรัสเพิ่มขึ้น เมื่อปรับ pH ของอิเล็กโตรไลต์ให้เป็นเบสมากขึ้น อัตราส่วนปริมาณแคลเซียมต่อฟอสฟอรัส อยู่ระหว่าง 0.10 ถึง 0.68 ดังนั้นพื้นผิวไทเทเนียมที่ผ่านกระบวนการไมโคร-อาร์คออกซิเดชันใช้เวลา 116 นาที ให้ pH ของอิเล็กโตรไลต์เท่ากับ 10 มีอัตราส่วนปริมาณแคลเซียมต่อฟอสฟอรัสมากที่สุดคือ 0.68

ตาราง 8 แสดงส่วนประกอบธาตุบนพื้นผิวไทเทเนียมที่ผ่านกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชันใช้เวลาในกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชัน 116 นาที โดยปรับความเป็นกรด-ด่าง (pH) ของอิเล็กโตรไลต์ต่าง ๆ กัน

ธาตุ / เวลา	ไทเทเนียม (Ti) (wt%)	ออกซิเจน (O) (wt%)	ฟอสฟอรัส (P) (wt%)	แคลเซียม (Ca) (wt%)	แมกนีเซียม (Mg) (wt%)	โซเดียม (Na) (wt%)	อัตราส่วน Ca : P
untreated	100.000	0	0	0	0	0	0
pH=3	67.694	30.829	0.996	0.152	0.156	0.176	0.15
pH=4	59.209	37.066	2.893	0.291	0.194	0.349	0.10
pH=6	49.602	37.484	7.532	3.517	0.154	1.711	0.47
pH=8	56.925	34.203	5.706	2.574	0.296	0.297	0.45
pH=10	39.352	42.836	9.772	6.684	0.099	1.370	0.68
pH=12	47.404	34.894	10.293	6.033	0.369	0.982	0.59
pH=13	46.140	40.720	7.604	4.141	0.261	1.136	0.54

4.3.4 การวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีและโครงสร้างของชั้นเคลือบแคลเซียม-ฟอสฟอรัสบนพื้นผิวไทเทเนียม

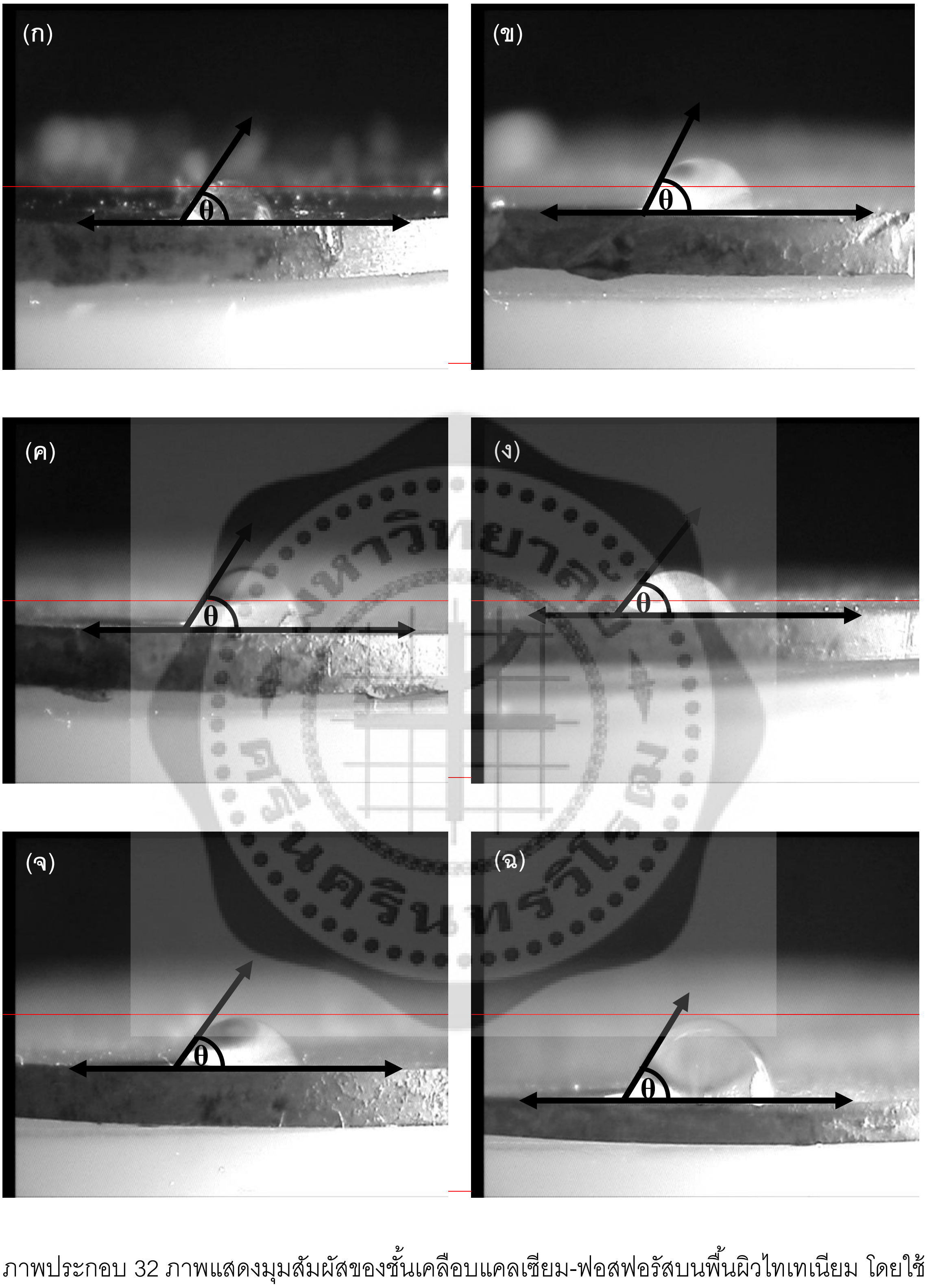
การศึกษาผลของความเป็นกรด-ด่าง (pH) ของอิเล็กโตรไลต์ที่ใช้ในกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชันต่อลักษณะสัณฐานพื้นผิวของชั้นเคลือบแคลเซียม-ฟอสฟอรัสบนพื้นผิวไทเทเนียม โดยใช้เครื่องวิเคราะห์ธาตุด้วยรังสีเอ็กซ์ พื้นผิวไทเทเนียมที่ผ่านกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชัน ใช้เวลาในกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชัน 116 นาที โดยปรับ pH ของอิเล็กโตรไลต์เท่ากับ 3 4 6 8 10 12 13 ดังภาพประกอบ 31 พื้นผิวไทเทเนียมที่ไม่ผ่านกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชัน จะพบโครงสร้างของผลึกไทเทเนียมเพียงอย่างเดียวที่มีระนาบสอดคล้องดังนี้ (100) (102) (101) (002) และ (110) จากแผนภาพอ้างอิง JCPD ข้อมูลหมายเลข 05-0682 เมื่อพื้นผิวไทเทเนียมผ่านกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชัน จะพบโครงสร้างของผลึกไทเทเนียมที่มีระนาบสอดคล้องดังนี้ (100) (102) (101) และ (110) จากแผนภาพอ้างอิง JCPD ข้อมูลหมายเลข 05-0682 และพบโครงสร้างของผลึกธาตุแคลเซียมไทเทเนียมฟอสเฟต ($CaTi_4P_6O_{24}$) จากแผนภาพความยาวคลื่นการอ้างอิง JCPD ข้อมูลหมายเลข 49-0787



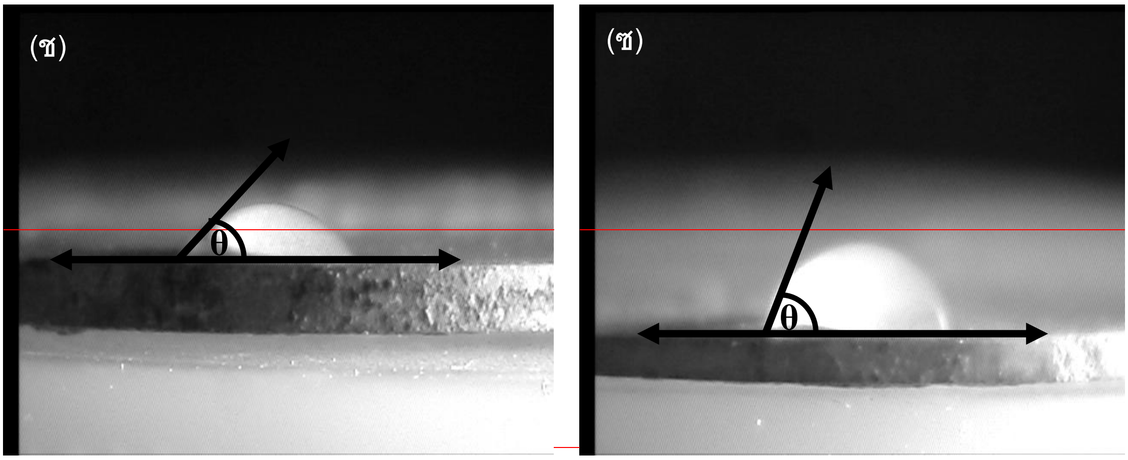
ภาพประกอบ 31 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของผลึกธาตุของชิ้นงานที่เคลือบแคลเซียม-ฟอสฟอรัส โดยผ่านกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชัน ใช้เวลาในกระบวนการไมโครอาร์คออก-ซิเดชัน 116 นาที โดยปรับความเป็นกรด-ด่าง (pH) ของอิเล็กโตรไลต์ต่าง ๆ กัน

4.3.5 ศึกษาสมบัติมีขั้วโดยเทคนิคการวัดค่ามุมสัมผัสของชั้นเคลือบแคลเซียม-ฟอสฟอรัสบนพื้นผิวไทเทเนียม

การศึกษาสมบัติมีขั้วของความเป็นกรด-ด่างของอิเล็กโตรไลต์ที่ใช้ในกระบวนการไมโคร-อาร์ค-ออกซิเดชัน โดยพื้นผิวไทเทเนียมที่ไม่ผ่านกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชัน พื้นผิวไทเทเนียมที่ผ่านกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชัน ใช้เวลาในกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชัน 116 นาที โดยปรับความเป็นกรด-ด่าง (pH) ของอิเล็กโตรไลต์เท่ากับ 3 4 6 8 10 12 13 ดังภาพประกอบ 32 โดยใช้หยดน้ำซึ่งโมเลกุลที่มีขั้วหยดบนพื้นผิวไทเทเนียมที่ไม่ได้ผ่านกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชัน มุมสัมผัส 60.55 องศา พื้นผิวไทเทเนียมที่ผ่านกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชัน ใช้เวลาในกระบวนการไมโคร-อาร์คออกซิเดชัน 116 นาที โดยปรับ pH ของอิเล็กโตรไลต์เท่ากับ 3 มีมุมสัมผัส 68.36 องศา pH ของอิเล็กโตรไลต์เท่ากับ 4 มีมุมสัมผัส 66.08 องศา pH ของอิเล็กโตรไลต์เท่ากับ 6 มุมสัมผัส 52.62 องศา pH ของอิเล็กโตรไลต์เท่ากับ 8 มีมุมสัมผัส 59.84 องศา ความ pH ของอิเล็กโทรไลต์เท่ากับ 10 มีมุมสัมผัส 77.51 องศา pH ของอิเล็กโตรไลต์เท่ากับ 12 มีมุมสัมผัส 60.95 องศา pH ของอิเล็กโตรไลต์เท่ากับ 13 มีมุมสัมผัส 58.62 องศา แสดงดังตาราง 9 จากการศึกษาพบว่าพื้นผิวไทเทเนียมที่ไมได้ผ่านกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชัน และพื้นผิวไทเทเนียมที่ผ่านกระบวนการไมโครอาร์ค-ออกซิเดชันใช้เวลาในกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชัน 116 นาที โดยปรับความเป็นกรด-ด่าง (pH) ของอิเล็ก-โตรไลต์เท่ากับ 3 4 6 8 10 12 13 ผลการทดลองแสดงว่าพื้นผิวไทเทเนียมที่ไมได้ผ่านกระบวนการไม-โครอาร์คออกซิเดชัน และชั้นเคลือบแคลเซียม-ฟอสฟอรัสบนพื้นผิวไทเทเนียม มีมุมสัมผัส θ อยู่ระหว่าง 0 ถึง 90 ($0^o<\theta<90^o$) ดังนั้น ชั้นเคลือบเป็นพื้นผิวแบบมีขั้ว (Hydrophilic Surface) โดยพื้นผิวนี้จะยอมให้โมเลกุลของน้ำเกาะบนพื้นผิว



ภาพประกอบ 32 ภาพแสดงมุมสัมผัสของชั้นเคลือบแคลเซียม-ฟอสฟอรัสบนพื้นผิวไทเทเนียม โดยใช้กล้องจุลทรรศน์ (ก) พื้นผิวไทเทเนียมที่ไม่ได้ผ่านกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชัน และพื้นผิวไทเทเนียมที่ผ่านกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชันใช้เวลาในกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชัน 116 นาที โดยปรับ pH ของอิเล็กโตรไลต์เท่ากับ (ข) 3 (ค) 4 (ง) 6 (จ) 8 (ฉ) 10



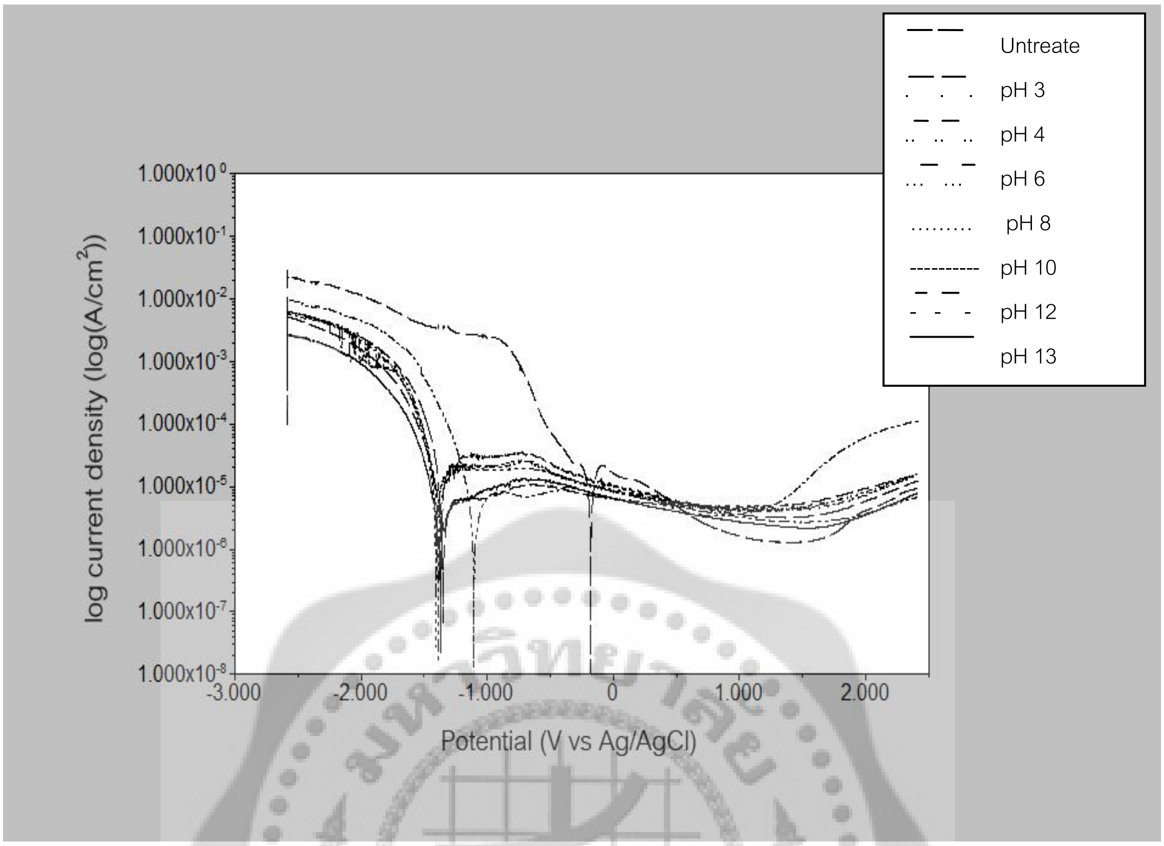
ภาพประกอบ 32 (ต่อ) ภาพแสดงมุมสัมผัสของชั้นเคลือบแคลเซียม-ฟอสฟอรัสบนพื้นผิวไทเทเนียม โดยใช้กล้องจุลทรรศน์ พื้นผิวไทเทเนียมที่ผ่านกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชันใช้เวลาในกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชัน 116 นาที โดยปรับ pH ของอิเล็กโตรไลต์เท่ากับ (ช) 12 (ซ) 13

ตาราง 9 แสดงค่าเฉลี่ยมุมสัมผัสของชิ้นงานที่ไม่ได้เคลือบ และชิ้นงานที่เคลือบแคลเซียมฟอสฟอรัส โดยผ่านกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชันที่เวลาต่าง ๆ กัน

ความเป็นกรด-ด่าง (pH)	ค่าเฉลี่ยของมุมสัมผัส ± ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน $(\bar{X} \pm SD)$
Untreated	60.6±0.7
3	68.4±2.9
4	66.1±1.5
6	52.6±1.7
8	59.8±1.9
10	77.5±3.5

4.3.6 ศึกษาพฤติกรรมการกัดกร่อนของชั้นเคลือบแคลเซียม-ฟอสฟอรัสบนพื้นผิวไทเทเนียมใน Lactated Ringer's solution โดยวิธีโพเทนทิโอไดนามิกส์ โพราไรเซชัน

การศึกษาผลของความเป็นกรด-ด่างของอิเล็กโตรไลต์ที่ใช้ในกระบวนการไมโครอาร์ค-ออกซิเดชันพื้นผิวไทเทเนียมที่ไม่ได้ผ่านการเคลือบ และพื้นผิวไทเทเนียมที่เคลือบชั้นเคลือบแคลเซียม-ฟอสฟอรัสความเป็นกรด-ด่างของอิเล็กโตรไลต์ 3 4 6 8 10 12 13 ใน Lactated Ringer's solution โดยวิธีโพเทนทิโอไดนามิกส์โพราไรเซชัน โดยวิธีโพเทนทิโอไดนามิกส์โพราไรเซชัน โดยใช้ความต่าง-ศักย์ -3.00 โวลต์ ถึง 2.5 โวลต์ ให้อัตราการเพิ่มความต่างศักย์ 5 มิลลิโวลต์ต่อวินาที ดังภาพประกอบ 33 พบว่าพื้นผิวไทเทเนียมที่ไม่ได้ผ่านการเคลือบมีความหนาแน่นของกระแสกัดกร่อน (i_{corr}) 6.24×10^{-8} แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร อัตราการกัดกร่อน 7.247×10^{-2} มิลลิเมตรต่อปี พื้นผิวไทเทเนียมที่ผ่านกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชัน ใช้เวลาในกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชัน 116 นาที โดยปรับ pH ของอิเล็กโตรไลต์เท่ากับ 3 มีความหนาแน่นของกระแสกัดกร่อน 1.46×10^{-6} แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร อัตราการกัดกร่อน 2.151×10^{-2} มิลลิเมตรต่อปี โดยปรับ pH ของอิเล็กโตรไลต์เท่ากับ 4 มีความหนาแน่นของกระแสกัดกร่อน 1.47×10^{-6} แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร อัตราการกัดกร่อน 4.311×10^{-2} มิลลิเมตรต่อปี โดยปรับ pH ของอิเล็กโตรไลต์เท่ากับ 6 มีความหนาแน่นของกระแสกัด-กร่อน 1.12×10^{-6} แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร อัตราการกัดกร่อน 4.311×10^{-2} มิลลิเมตรต่อปี โดยปรับ pH ของอิเล็กโตรไลต์เท่ากับ 8 มีความหนาแน่นของกระแสกัดกร่อน 1.23×10^{-6} แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร อัตราการกัดกร่อน 1.656×10^{-3} มิลลิเมตรต่อปี โดยปรับ pH ของอิเล็กโตรไลต์เท่ากับ 10 มีความหนาแน่นของกระแสกัดกร่อน 1.47×10^{-6} แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร อัตราการกัดกร่อน 1.827×10^{-2} มิลลิเมตรต่อปี โดยปรับ pH ของอิเล็กโตรไลต์เท่ากับ 12 มีความหนาแน่นของกระแสกัด-กร่อน 1.17×10^{-6} แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร อัตราการกัดกร่อน 1.359×10^{-2} มิลลิเมตรต่อปี โดยปรับ pH ของอิเล็กโตรไลต์เท่ากับ 13 มีความหนาแน่นของกระแสกัดกร่อน 1.38×10^{-6} แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร อัตราการกัดกร่อน 7.67×10^{-3} มิลลิเมตรต่อปีจากผลการทดลองความหนาแน่นของกระแสกัดกร่อน มีค่ามากทำให้อัตราการกัดกร่อนมากขึ้น สำหรับความต่างศักย์การกัดกร่อนของพื้นผิวไทเทเนียมที่ผ่านการเคลือบแคลเซียม-ฟอสฟอรัส มีค่าต่ำกว่าพื้นผิวไทเทเนียมที่ไม่ได้ผ่านการเคลือบ เมื่อเพิ่มความต่างศักย์มากกว่าความต่างศักย์การกัดกร่อน พบว่าความหนาแน่นกระแสคงที่ แสดงว่าชั้นเคลือบแคลเซียม-ฟอสฟอรัสมีสมบัติป้องกันการกัดกร่อน



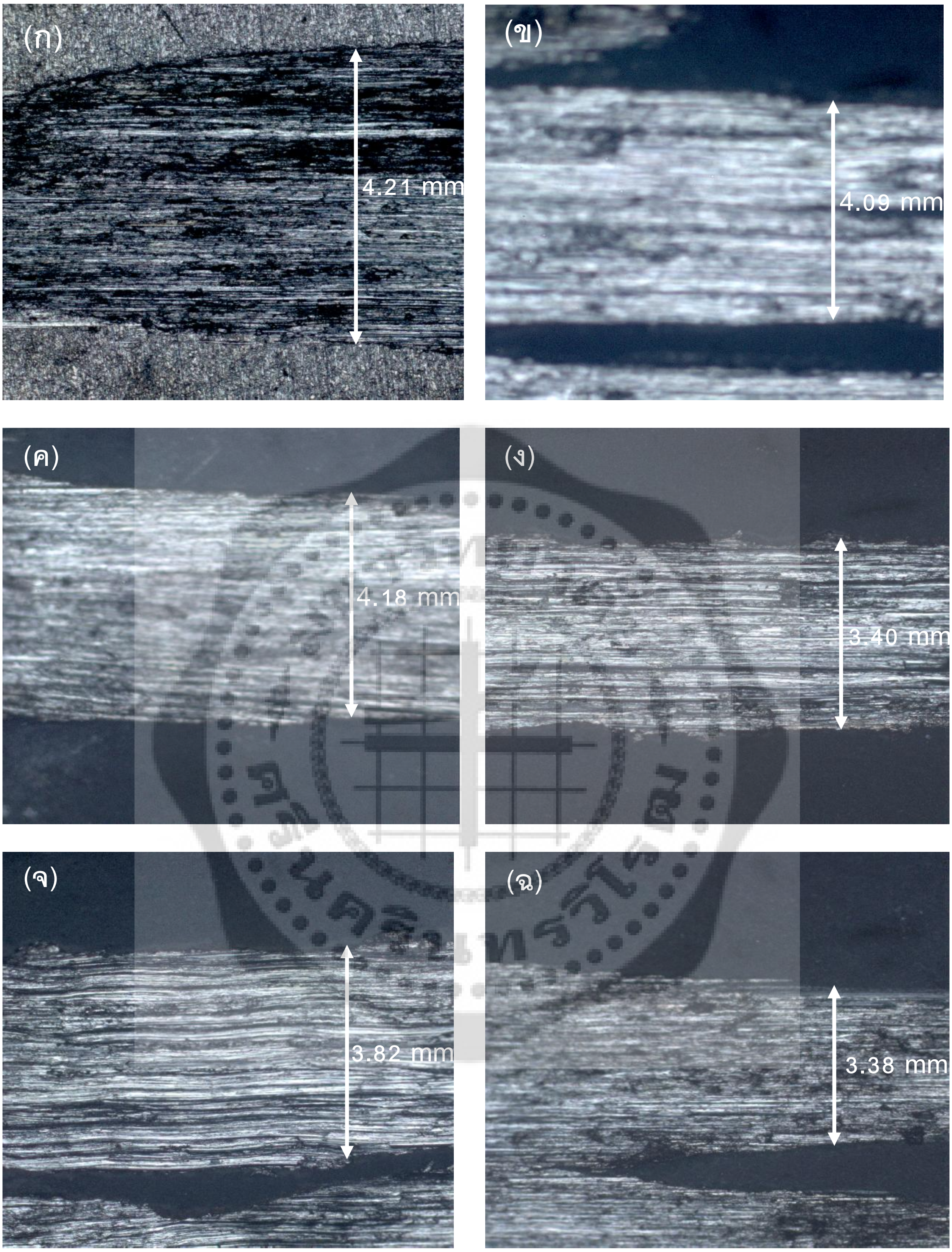
ภาพประกอบ 33 แสดงกราฟโพลาไรเซชันของพื้นผิวไทเทเนียมที่ไม่ได้เคลือบ และพื้นผิวไทเทเนียมที่เคลือบแคลเซียม-ฟอสฟอรัสที่เวลาต่าง ๆ กัน

4.2.7 ศึกษาการสึกหรอของชั้นเคลือบแคลเซียม-ฟอสฟอรัสบนพื้นผิวไทเทเนียมโดยการทดสอบการสึกหรอแบบไถลในสภาวะไร้สารหล่อลื่น

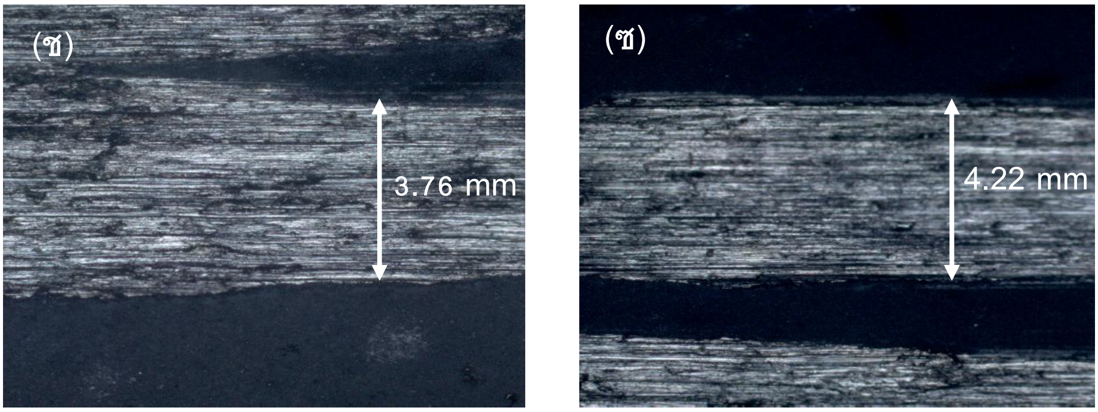
ผลการศึกษาผลของความเป็นกรด-ด่างของอิเล็กโตรไลต์สามารถหาค่าสัมประสิทธิ์ความเสียดทานของพื้นผิวที่ไม่ผ่านและผ่านการเคลือบแคลเซียม-ฟอสฟอรัส ใช้เวลาในกระบวนการไมโคร-อาร์คออกซิเดชัน 116 นาที โดยใช้การทดสอบการสึกหรอแบบไถลในสภาวะไร้สารหล่อลื่น จะใช้เครื่องไมโครไตรโบโลยี (Micro-tribology) เป็นการตรวจสอบการสึกหรอของวัสดุ มีลักษณะการเคลื่อนที่ไปมาในแนวเส้นตรงของลูกบอล และทิศทางในการเคลื่อนที่ระหว่างพื้นผิวที่เลื่อนได้กลับไปกลับมาเป็นระยะ ๆ ในแนวเส้นตรง พบว่าพื้นผิวไทเทเนียมที่ไม่ได้ผ่านกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชัน มีค่าสัมประสิทธิ์ความเสียดทานสูงกว่าพื้นผิวที่ผ่านการเคลือบแคลเซียม-ฟอสฟอรัส ดังตาราง 10 และพบว่าพื้นผิวที่ไม่ได้ผ่านกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชันจะมีลักษณะพื้นผิวที่ผ่านการทดสอบการสึกหรอเป็นร่องกว้างกว่าพื้นผิวไทเทเนียมที่ผ่านกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชัน ดังภาพประกอบ 34 (ก ถึง ฉ) เนื่องจากโลหะเสียดสีกับโลหะจะเกิดการสึกหรอมากกว่าโลหะเสียดสีกับเซรามิกส์

ตาราง 10 แสดงค่าสัมประสิทธิ์ความเสียดทานของชิ้นงานที่ไม่ได้เคลือบ และชิ้นงานที่เคลือบแคลเซียม-ฟอสฟอรัสโดยผ่านกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชันใช้เวลาในกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชัน 116 นาที โดยปรับความเป็นกรด-ด่าง (pH) ของอิเล็กโตรไลต์ต่าง ๆ กัน

ความเป็นกรด-ด่าง (pH)	ค่าสัมประสิทธิ์ความเสียดทาน (COF)	ความกว้างร่องของการสึกหรอ (มิลลิเมตร)
Untreated	1.59±0.23	4.2±0.2
3	1.62±0.24	4.1±0.1
4	1.52±0.04	4.2±0.1
6	1.26±0.20	3.4±0.1
8	0.90±0.16	3.8±0.1
10	1.25±0.20	3.4±0.3
12	2.69±0.50	3.8±0.1
13	0.96±0.06	3.4±0.1



ภาพประกอบ 34 ภาพแสดงการสึกหรอของชั้นเคลือบแคลเซียม-ฟอสฟอรัสบนพื้นผิวไทเทเนียม โดยใช้กล้องจุลทรรศน์ (ก) พื้นผิวไทเทเนียมที่ไม่ได้ผ่านกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชัน และพื้นผิวไทเทเนียมที่ผ่านกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชัน ใช้เวลา 116 นาที โดยปรับความเป็นกรด-ด่าง (pH) ของอิเล็กโตรไลต์ดังนี้ (ข) pH 3 (ค) pH 4 (ง) pH 6 (จ) pH 8 (ฉ) pH 10



ภาพประกอบ 34 (ต่อ) ภาพแสดงการสึกหรอของชั้นเคลือบแคลเซียม-ฟอสฟอรัสบนพื้นผิวไทเทเนียม โดยใช้กล้องจุลทรรศน์ และพื้นผิวไทเทเนียมที่ผ่านกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชัน ใช้เวลา 116 นาที โดยปรับความเป็นกรด-ด่าง (pH) ของอิเล็กโตรไลต์ดังนี้ (ช) pH 12 (ซ) pH 13

บทที่ 5
สรุปและวิเคราะห์ผลการทดลอง

5.1 ปัจจัยที่มีผลต่อการเตรียมชั้นเคลือบบนพื้นผิวไทเทเนียม

จากการศึกษาพบว่ากระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชันสามารถสังเคราะห์ชั้นเคลือบแคลเซียม-ฟอสฟอรัสบนพื้นผิวไทเทเนียมได้ และชั้นเคลือบที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะเป็นรูพรุน โดยมีปัจจัยที่มีผลต่อกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชัน ดังนี้

5.1.1 ความต่างศักย์

งานวิจัยนี้ใช้ความต่างศักย์กระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชันเท่ากับ 280 โวลต์ พบว่าชั้นเคลือบที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะเป็นรูพรุนบนพื้นผิวไทเทเนียมอย่างสม่ำเสมอ และเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนมีขนาดระดับไมโครเมตร โดยไม่มีรอยแตกที่ผิวของชั้นเคลือบ ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของลี และคณะ (Li. Long-Hao; et al. 2003: 2867-2875) และ ลุย และคณะ (Liu Fu; et al. 2005: 100-104) ที่แสดงว่าความต่างศักย์ในกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชันมีผลต่อลักษณะสัณฐาน ความขรุขระ ขนาดรูพรุนของชั้นเคลือบ และถ้าความต่างศักย์สูงเกินไป ชั้นเคลือบที่สังเคราะห์ได้จะเกิดรอยแตก เนื่องจากที่ความต่างศักย์สูงเกิดกระบวนการไอออไนเซชัน ทำให้ความร้อนขัดขวางการสะสมของประจุลบของชั้นเคลือบ และเกิดการปล่อยประจุของขั้วไฟฟ้าช้าลง จึงปล่อยอาร์คไฟฟ้าทะลุชั้นเคลือบลงสู่พื้นผิวของขั้วไฟฟ้า ทำให้เกิดการแตกของชั้นเคลือบได้

5.1.2 เวลา

งานวิจัยนี้ได้ศึกษาผลของเวลาในการทำกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชัน พบว่าเมื่อเวลาในกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชันเพิ่มขึ้น ลักษณะรูพรุน ความขรุขระของพื้นผิวชั้นเคลือบและขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนเพิ่มขึ้น นอกจากนี้ผลจากการวิเคราะห์ปริมาณธาตุด้วยเครื่องสเปกโตรสโคปแบบแยกกระจายพลังงาน ยังแสดงว่าเมื่อใช้เวลาในกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชันเพิ่มขึ้น ปริมาณแคลเซียมและฟอสฟอรัสในชั้นออกไซด์เพิ่มขึ้นด้วย และทำให้ทราบว่าพื้นผิวไทเทเนียมที่ผ่านกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชันที่เวลา 116 นาที มีอัตราส่วนปริมาณแคลเซียมต่อฟอสฟอรัสมากที่สุดคือ 0.88 ค่าที่ได้จากการทดลองนี้ยังมีค่าน้อยกว่า เมื่อเทียบกับอัตราส่วนของปริมาณแคลเซียมต่อฟอสฟอรัสในกระดูกที่มีค่าเท่ากับ 1.71 ซึ่งแตกต่างกับงานวิจัยของ ลุย และคณะ (Liu Fu; et al. 2005: 100-104) ที่เตรียมชั้นเคลือบจากกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชัน และนำไปผ่าน

กระบวนการน้ำร้อน (Hydrothermal) พบว่าการเตรียมชั้นเคลือบวิธีดังกล่าวทำให้อัตราส่วนของแคลเซียมต่อฟอสฟอรัสใกล้เคียงกับกระดูก

จากการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเครื่องวิเคราะห์ธาตุด้วยรังสีเอ็กซ์ พบโครงสร้างของผลึกไทเทเนียม โครงสร้างของผลึกธาตุแคลเซียมไทเทเนียมฟอสเฟต ($CaTi_4P_6O_{24}$) โครงสร้างของผลึกธาตุโซเดียมไทเทเนียมออกไซด์ ($Na_2Ti_7O_{15}$) ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของซง กาง และลี (Zhong-wei. Zhao; Gang. Zhang; & Hong-gui. Li. 2004: 147-151) ลี และคณะ (Li. Long-Hao; et al. 2003: 2867-2875) และลุย และคณะ (Liu Fu; et al. 2005: 100-104)

5.1.3 ความเป็นกรด-ด่าง (pH) ของอิเล็กโทรไลต์

งานวิจัยนี้ได้ปรับความเป็นกรด-ด่างของอิเล็กโทรไลต์ในการทำกระบวนการไมโคร-อาร์คออกซิเดชันที่เวลา 116 นาที พบว่าเมื่อปรับค่า pH ของอิเล็กโทรไลต์ให้เป็นเบสมากขึ้น ความขรุขระของพื้นผิวชั้นเคลือบ และขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนเพิ่มขึ้น นอกจากนี้ผลจากการวิเคราะห์ปริมาณธาตุด้วยเครื่องสเปกโตรสโคปแบบแยกกระจายพลังงาน พบว่าปริมาณแคลเซียมและฟอสฟอรัสในชั้นออกไซด์เพิ่มขึ้น และพื้นผิวไทเทเนียมที่ผ่านกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชันที่ pH ของอิเล็กโทรไลต์เท่ากับ 10 มีอัตราส่วนปริมาณแคลเซียมต่อฟอสฟอรัสมากที่สุดคือ 0.68 สำหรับในกรณีอิเล็กโทรไลต์ที่มีค่า pH เท่ากับ 3 และ 4 จากผลการทดลองจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด พบว่าโครงสร้างจุลภาคมีลักษณะเป็นชั้นเคลือบ แต่ไม่เป็นรูพรุน เพราะชั้นเคลือบที่สังเคราะห์ได้บางมาก เนื่องจากแคลเซียมและฟอสฟอรัสไม่ละลายในอิเล็กโทรไลต์ ซึ่งสอดคล้องงานวิจัยของ ซง กาง และลี (Zhong-wei. Zhao; Gang. Zhang; & Hong-gui. Li. 2004: 147-151) และงานวิจัยของ ลุย และคณะ (Liu Fu; et al. 2005: 100-104)

5.2 การวิเคราะห์ชั้นเคลือบแคลเซียม-ฟอสฟอรัสบนพื้นผิวไทเทเนียมเพื่อนำไปใช้เป็นวัสดุชีวภาพ ดังนี้

5.2.1 การศึกษาสมบัติมีขั้วโดยเทคนิคการวัดค่ามุมสัมผัส (Wettability)

ในงานวิจัยนี้ศึกษาสมบัติมีขั้วของชั้นเคลือบแคลเซียม-ฟอสฟอรัสที่สังเคราะห์โดยกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชันด้วยมุมสัมผัส โดยใช้น้ำซึ่งเป็นโมเลกุลที่มีขั้วหยดบนพื้นผิวของไทเทเนียมที่ไม่ผ่านการเคลือบ และไทเทเนียมที่ผ่านการเคลือบ พบว่าพื้นผิวไทเทเนียมที่ไม่ได้ผ่านการเคลือบ และพื้นผิวไทเทเนียมที่ผ่านการเคลือบแคลเซียม-ฟอสฟอรัส มีมุมสัมผัส (θ) อยู่ระหว่าง 0 ถึง 90 ($0^o<\theta<90^o$) ดังนั้นพื้นผิวไทเทเนียมที่ไม่ผ่านการเคลือบ และพื้นผิวไทเทเนียมที่ผ่านการเคลือบ

แคลเซียม-ฟอสฟอรัสเป็นพื้นผิวแบบมีขั้ว ซึ่งสอดคล้องงานวิจัยของ ยู ยิง และจิน (Yu. Yong; Ying. Qing Pei; & Jin.Gang. 2004: 1465-1468) และงานวิจัยของ โยชินาริ และคณะ (Yoshinari. Masao; et al. 2009: 171-175)

5.2.2 การศึกษาพฤติกรรมการกัดกร่อน

ในงานวิจัยนี้ศึกษาพฤติกรรมการกัดกร่อนของไทเทเนียมที่ไม่ได้ผ่านการเคลือบ และไทเทเนียมที่ผ่านการเคลือบ ด้วยเทคนิคโพเทนทิโอไดนามิกส์โพราไรเซชันใน Lactated Ringer's solution จากผลการทดลองเมื่อความหนาแน่นของกระแสกัดกร่อนมาก ทำให้อัตราการกัดกร่อนมากขึ้นด้วย สำหรับความต่างศักย์การกัดกร่อน (E_{corr}) ของพื้นผิวไทเทเนียมที่ผ่านการเคลือบแคลเซียม-ฟอสฟอรัส มีค่าต่ำกว่าพื้นผิวไทเทเนียมที่ไม่ได้ผ่านการเคลือบ เมื่อเพิ่มความต่างศักย์มากกว่าความต่างศักย์การกัดกร่อน พบว่าความหนาแน่นกระแสคงที่ และอัตราการกัดกร่อนของพื้นผิวไทเทเนียมที่ผ่านการเคลือบแคลเซียม-ฟอสฟอรัสน้อยกว่าพื้นผิวไทเทเนียมที่ไม่ได้ผ่านการเคลือบ เนื่องจากชั้นเคลือบที่สังเคราะห์ได้มีสมบัติป้องกันการกัดกร่อน ซึ่งสอดคล้องงานวิจัยของ ลี และคณะ (Li. Xi-Jin; et al. 2008: 148-152) และงานวิจัยของ สาช ธัมพูรัน และทอ์ช (Seah. K. H. W; Thampuran. R; & Teoh. S.H. 1998: 547-556)

5.2.3 การศึกษาการสึกหรอ

ในงานวิจัยนี้ศึกษาการทดสอบการสึกหรอแบบไถลในสภาวะไร้สารหล่อลื่นด้วยเครื่องไตรโบโลยี พบว่าพื้นผิวไทเทเนียมที่ไม่ได้ผ่านการเคลือบ มีค่าสัมประสิทธิ์ความเสียดทานสูงกว่าพื้นผิวไทเทเนียมที่ผ่านการเคลือบแคลเซียม-ฟอสฟอรัส และพื้นผิวที่ไม่ได้ผ่านกระบวนการไมโครอาร์ค-ออกซิเดชัน จะมีลักษณะพื้นผิวที่ผ่านการทดสอบการสึกหรอเป็นร่องกว้างกว่าพื้นผิวไทเทเนียมที่ผ่านกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชัน แสดงว่าพื้นผิวไทเทเนียมที่ผ่านกระบวนการไมโครอาร์ค-ออกซิเดชัน สามารถทนต่อการเสียดสีได้ดีกว่าพื้นผิวที่ไม่ได้ผ่านกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชัน แสดงว่าชั้นเคลือบแคลเซียม-ฟอสฟอรัสที่สังเคราะห์ได้มีเป็นเซรามิกส์ ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ ลี และคณะ (Li. Xi-Jin; et al. 2008: 148-152) และงานวิจัยของ วอน และคณะ (Von. Vorgelegt; et al. 2011: 1-154) พบว่าชั้นเคลือบแคลเซียม-ฟอสฟอรัสที่ได้มีสมบัติเป็นเซรามิกส์ เนื่องจากมีความเฉื่อยเข้ากับร่างกายได้ดี สามารถทนต่อการเสียดสีได้ดีกว่าโลหะ

บรรณานุกรม

บรรณานุกรม

กัญจนา ตระกูลคู. (2534). *เทคโนโลยีการกัดกร่อน (Corrosion Technology).* กรุงเทพฯ: เอ็กเพรส มีเดีย.

โกเมน ฤจะพันธ์. (2548). *การศึกษารูปร่างและพฤติกรรมของเซลล์กระดูกบนพื้นผิวของไทเทเนียมแบบต่าง ๆ ในห้องปฏิบัติการ.* วิทยานิพนธ์วิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมี. กรุงเทพฯ: บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย. ถ่ายเอกสาร.

จินตมัย สุวรรณประทีป. (2547). *ประเภทของวัสดุการแพทย์.* สารานุกรมไทยสำหรับเยาวชน เล่มที่ 30. สืบค้นเมื่อวันที่ 16 เมษายน 2553, จาก http://guru.sanook.com/encyclopedia/วัสดุการแพทย์

นิกร เกิดทองหลาง, ชาญณรงค์, ยิ้มแก้ว; และ สุรัตน์ อารีรัตน์. (2550). *การศึกษาผลของยางธรรมชาติต่อค่าแรงตึงผิวของพลาสติกฟิล์ม.* ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง.

บัญชา ธนบูรณ์สมบัติ. (2542). *เทคโนโลยีและโลหะวิทยาของเหล็กหล่อผสม.* กรุงเทพฯ : ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ.

ภัคอาภา เที่ยงภักดี. (2550). *การปรับสมบัติทางกลของวัสดุทางการแพทย์กลุ่มโลหะผสมไทเทเนียมและโมลิบดีนัม.* วิทยานิพนธ์วิศวกรรมศาสตร์มหาบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี. กรุงเทพฯ: บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี. ถ่ายเอกสาร.

แม้น อมรสิทธิ์. (2534). *หลักการและเทคนิคการวิเคราะห์เชิงเครื่องมือ พิมพ์ครั้งที่ 1.* กรุงเทพฯ: โรงพิมพ์ชวนพิมพ์.

วีระศักดิ์ อุดมกิจเดชา และคณะ. (2543). *เครื่องเอกซ์เรย์ดิฟแฟรคชัน เครื่องมือวิจัยทางวัสดุศาสตร์ ทฤษฎีและหลักการทำงานเบื้องต้น.* กรุงเทพฯ: สำนักพิมพ์จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ศิริลักษณ์ นิวิฐจรรยงค์. (2545). *การกัดกร่อนและการเลือกใช้วัสดุ.* กรุงเทพฯ: ศูนย์ผลิตตำราเรียน สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ.

สิริธิดา ชูเกษร. (2550). *การปรับปรุงการยึดติดของฟิล์มแคลเซียมฟอสเฟตบนไทเทเนียมซับสเตรทที่ถูกดัดแปลงผิวด้วยเคมีไฟฟ้า.* วิทยานิพนธ์วิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมี. กรุงเทพฯ:บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย. ถ่ายเอกสาร.

อรอุมา เขียวหวาน. (2551). *การวัดแรงตึงผิว.* กรุงเทพฯ: ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหิดล. ถ่ายเอกสาร.

Askeland.; Donald R.; & Phole.(2003). *The Science and Engineering of Materials.* 4 th ed. Ohio:Thomson Brooks/Cole.

Bettleheim. A. Frederick. (1971). *Experimental Physical Chemistry.* London: Saunders Comoany.

Binning. G.; Quate. C.F.; & Gerber. C. (1986). *Atomic Force Microscope.* Physical Review Letters 56. pp. 930-933. Retrieved December 5, 1985, from *http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.56.930.*

Groot de Kristen.; Wolke J. G. C.; & Jansen J A. (2002). *Fabrication and Characterization of Titanium Doped Hydroxyapatite.* pp. 54-61. Retrieved July 11, 2002, from *http://www.docstoc.com/docs/71311911/Fabrication-and-Characterization-of-Titanium-doped-Hydroxyapatite*

Kim. Dong-Yoon.; et al. (2009). *Formation of Hydroxyapatite within Porous TiO_2 Layer by Micro-arc Oxidation Coupled with Electrophoretic Deposition.* pp. 2196-2205. Retrieved September 25, 2008. from http://www.sciencedirect.com/Actabiomaterialia

Lifshin. Eric. (1993). *Concise Encyclopedia of Materials Characterization.* Oxford: Pergamon press.

Liu. Fu.; et al. (2005). *Formation Characterization of Hydroxyapatite on Titanium by Microarc Oxidation and Hydrothermal Treatment.* pp. 100-104. Retrieved Frebuary 1,2005, from http://www.journal.com/bioscience.

Long-Hao Li.; et al. (2004). *Improve Biological Performance of Ti Implants due to Surface Modification by Micro-arc Oxidation.* pp. 2867-2875. Retrieved May 11, 2003, from http://www.sciencedirect.com/biomaterials

Masao Yoshinari.; & et al. (2009). *Effect of Cold Plasma-Surface Modification on Surface Wettability and Initial Cell Attachment.* pp. 171-175, from http://www.waset.org/journals/waste/v58/v58-33

Oh. Han-Jun; et al. (2008). *Surface Characteristics of Porous Anodic TiO_2 Layer for Biomedical Applications.* pp. 10-14. Retrieved August 17, 2007, from http://www.sciencedirect.com/ materialsChemistryandphysics

Park. Song; et al. (2007). *Surface Characteristics of Titanium Anodized in the Four Different Type of Electrolyte.* pp. 863-870. Retrieved May 3, 2007, from http://www.sciencedirect.com /electrochimica

Preiner, J.; & et al. (2007). *Higher Harmonic Atomic Force Microscopy: Imaging of Biological Membranes in Liquid. Physical Review Letters*. 99: 046102.

Putheeranurak, T.; & et al. (2006). *Ligands on the String: Single-Molecule AFM Studies on the Interaction of Antibodies and Substrates with the Na^+-glucose co-transporter SGLT1 in Living Cells. J Cell Science*. 119: 2960-2967.

Schmitt. Günter. (2009). *Global Needs for Knowledge Dissemination, Research, and Development in Materials Deterioration and Corrosion Control.* pp.5-6. Iserlohn: Germany.

Shaw. D.J. (1980). *Introduction to Colloid and Surface Chemistry. V.3.* London: Butterworth.

Sun.Jifeng; Han.Yong.; & Huang. Xin. (2007). *Hydroxyapatite Coatings Prepared by Micro-arc Oxidation in Ca- and P- containing Electrolyte*. pp. 5655-5658. Retrieved August 21, 2006, from http://www.sciencedirect.com/surface&coatingtechnology

Tretheway. R Kenneth. (1995). *Corrosion for Science and Engineering.* Longman Singapore Publishers: Singapore.

Toya. T.; Jotaki. R.; & Kato. A. (1986). *Specimen Preparations in EPMA and SEM.* Japan: JEOL Training Center EP Section.

Wei Daqing.; & Zhou Yu. (2011). *Bioactive Microarc Oxidized TiO_2-based Coatings for Biomedical Implication.* pp. 201-204. Retrieved April, 2011, from *http://www.intechopen.com/articles/show/title/bioactive-microarc-oxidized-tio2-based-coatings-for-biomedical-implication*

Weissberger.; & Rossiter. (1971). *Physical Methods of Chemistry, Techniques of Chemistry. V.1. Part V.* New York: Wiley-Interscience.

Xi-Jin Li.; & et al. (2008). *Wear and Corrosion Resistant Coating Formed by Micro-arc Oxidation on TiAl alloy.* pp. 148-152. Retrieved January16, 2007. from http://www.sciencedirect.com/materialschemistryandphysics

Yerokhin A.L.; & et al. (1999). *Plasma Electrolysis for Surface Engineering.* pp. 73-93. Retrieved April 9, 1999, from http://www.sciencedirect.com/surfaceandcoatingtechnology.

Yu Yong.; Ying Qing Pei.; & Jin Gang. (2004). *Competitive Adsorption Between Bovine Serum Albumin and Collagen Observed by Atomic Force Microscope.* pp. 1465-1468. Retrieved September 24,2003, from http://www.imm.ac.cn/journal/ccl/html.

Zhao Zhong-wei.; & et al. (2004). *Preparation of Calcium Phosphate Coating on Pure Titanium Substrate by Electrodeposition Method.* pp. 147-151. Retrieved June, 2003. from http://www.springerlink.com/content/nk

Zhu. Xiaolong.; & et al. (2004). *Effect of Topography and Composition of Titanium Surface Oxides on Osteoblast Response.* Biomaterials 25. pp. 4087-4103. Retrieved June 23, 2003. from *http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0142961203010779*

ประวัติย่อผู้วิจัย

ประวัติย่อผู้วิจัย

ชื่อ ชื่อสกุล	นางสาว พนิกาญจน์ เกตุแก้ว
วันเดือนปีเกิด	8 ตุลาคม 2527
สถานที่เกิด	จังหวัดราชบุรี
สถานที่อยู่ปัจจุบัน	65 หมู่ 6 ต.บางจาน อ.เมือง จ.เพชรบุรี 76000

ประวัติการศึกษา

พ.ศ 2543	ระดับมัธยมศึกษาตอนต้น
	จาก โรงเรียนเบญจมเทพอุทิศจังเพชรบุรี
พ.ศ 2545	ระดับมัธยมศึกษาตอนปลาย
	จาก โรงเรียนเบญจมเทพอุทิศจังเพชรบุรี
พ.ศ 2549	ระดับปริญญาตรี
	จาก มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ
พ.ศ 2554	ระดับปริญญาโท
	จาก มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ