

การสังเคราะห์ชั้นเคลือบไทเทเนียมออกไซด์ที่มีลักษณะเป็นรูพรุนขนาดนาโน



เสนอต่อบัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ เพื่อเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา
ตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาฟิสิกส์

เมษายน 2556

ลิขสิทธิ์เป็นของมหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ

การสังเคราะห์ชั้นเคลือบไทเทเนียมออกไซด์ที่มีลักษณะเป็นรูพรุนขนาดนาโน



เสนอต่อบัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ เพื่อเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา
ตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาฟิสิกส์

เมษายน 2556

การสังเคราะห์ชั้นเคลือบไทเทเนียมออกไซด์ที่มีลักษณะเป็นรูพรุนขนาดนาโน



บทคัดย่อ
ของ
พลอยไพลิน มิ่งทอง

เสนอต่อบัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ เพื่อเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา

ตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาฟิสิกส์

เมษายน 2556

พลอยไพลิน มิ่งทอง. (2556). การสังเคราะห์ชั้นเคลือบไทเทเนียมออกไซด์ที่มีลักษณะเป็นรูพรุนขนาดนาโน . ปรินูญานิพนธ์ วท.ม. (ฟิสิกส์). กรุงเทพฯ: บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ. คณะกรรมการควบคุม: อาจารย์ ดร.อารีญา เอี่ยมบุญ, อาจารย์ ดร.วงศ์วิทย์ เสนะวงศ์

การ สังเคราะห์ชั้นเคลือบไทเทเนียมออกไซด์บนพื้นผิวไทเทเนียมด้วยกระบวนการแอโนไดเซชันในอิเล็กโทรไลต์สำหรับเพื่อเป็นวัสดุฝัง โดยจะทำการศึกษาถึงเงื่อนไขการเกิดของพื้นผิวและเปรียบเทียบความต้านทานการกัดกร่อนและความต้านทานการสึกหรอของไทเทเนียมระหว่างพื้นผิวที่ไม่ได้ผ่านการแอโนไดเซชันและพื้นผิวที่ผ่านกระบวนการแอโนไดเซชัน

ในงานวิจัยนี้จะทำการศึกษาผลของ ความต่างศักย์ ความเข้มข้นของ อิเล็กโทรไลต์ ต่อ ลักษณะสัญญาณพื้นผิวไทเทเนียมและศึกษาสมบัติของชั้นเคลือบโดยวิเคราะห์ลักษณะสัญญาณพื้นผิวองค์ประกอบของธาตุ พฤติกรรมการกัดกร่อน และการสึกหรอ โดยเริ่มแรกนำไทเทเนียมผ่านการแอโนไดเซชันที่ความต่างศักย์ 10-40 โวลต์ ในกรดซัลฟิวริก 0.1 โมลาร์และกรดไฮโดรฟลูออริกร้อยละ 0.075 และศึกษาสมบัติของชั้นเคลือบโดยวิเคราะห์ลักษณะสัญญาณพื้นผิว โดยใช้เครื่องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) เครื่องการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (XRD) จากผลการทดลองพบว่าที่ความต่างศักย์ 20 โวลต์ พื้นผิวมีลักษณะเป็นรูพรุนเชื่อมต่อกัน จากนั้นทำการปรับเปลี่ยนค่าความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริกที่ความเข้มข้น 0.1-1 โมลาร์ และความเข้มข้นของกรดไฮโดรฟลูออริกที่ความเข้มข้นร้อยละ 0.075-0.5 ที่ความต่างศักย์ 20 โวลต์ จากผลการทดลองพบว่า ไทเทเนียมที่ผ่านกระบวนการแอโนไดเซชันในกรดซัลฟิวริก 0.1 โมลาร์ และกรดไฮโดรฟลูออริก ร้อยละ 0.4 มีพื้นผิวที่ปกคลุมด้วยชั้นเคลือบไทเทเนียมออกไซด์ที่มีลักษณะเป็นท่อขนาดนาโนและมีสมบัติไม่มีขั้วกว่าพื้นผิวของไทเทเนียมที่ไม่ได้ผ่านกระบวนการแอโนไดเซชัน

การศึกษาพฤติกรรมการกัดกร่อนด้วย เครื่องมือโพเทนทิโอสแตท พบว่าไทเทเนียมที่ผ่านกระบวนการแอโนไดเซชันมีการสร้างฟิล์มป้องกัน และเมื่อศึกษาจากกราฟโพเทนทิโอดีนามิกพบว่าไทเทเนียมที่ผ่านการแอโนไดเซชันจะสามารถต้านทานการกัดกร่อนได้ดีกว่าไทเทเนียมที่ไม่ผ่านการแอโนไดเซชัน และศึกษาการสึกหรอด้วย เครื่องไมโครไทรโบโลยี พบว่าไทเทเนียมที่ผ่านกระบวนการแอโนไดเซชัน มีความต้านทานการสึกหรอดีขึ้น

SYNTHESIS OF NANOPOROUS TITANIUM OXIDE COATING LAYER



Presented in Partial Fulfillment of the Requirements for the
Master of Science Degree in Physics
at Srinakharinwirot University

April 2013

Ploypailin Mingthong. (2013). *Synthesis of Nanoporous Titanium oxide coating layer*.

Master thesis, M.Sc. (Physics). Bangkok: Graduate School, Srinakharinwirot University. Advisor Committee: Dr. Areeya Aeimbhu, Dr. Wongwit Senawong.

The purpose of this study was to fabricate and characterize the nanoporous titanium oxide coating layer on titanium using anodisation technique. Specifically, we had two aim: (a) to observe the effect of anodisation conditions on surface morphology, and (b) to compare the corrosion and wear resistance of untreated and anodized titanium.

The influence of an applied voltages and a concentration of electrolyte on anodic oxide layer properties such as morphology, wettability and microstructural were observed. First, sample was anodized under different voltages ranging 10-40 volt in 0.1M H₂SO₄/0.075wt% HF. Anodised samples were characterized by Scanning Electron Microscope (SEM) and X-ray Diffraction technique (XRD). It was observed that an applied voltage at 20 volts, an interconnected pore network can be fabricated. Second, sample was prepared in 0.1M H₂SO₄ with the concentration of HF range from 0.075-0.5 wt% at the applied potential of 20 volts. Based on experimental results, the microstructure of anodic oxide layer depends strongly on the formation potential and the HF concentration. Nanopores can be formed under a range of experimental conditions. Moreover, it was found that titanium oxide nanotube arrays are formed in 0.1M H₂SO₄/0.4wt% HF. XRD patterns of anodised samples showed the tubes crystallized in a coexistent of titanium and titanium oxide phases. The anodised surfaces are more hydrophobic than the untreated surface.

The corrosion behavior of untreated titanium and anodized titanium also studied for comparison. Untreated and anodised exhibited spontaneous and immediate passivity as a result of oxide film formation. The potentiodynamic curves had an extremely low current density and outstanding corrosion resistance. Moreover, Tafel extrapolation studies showed the corrosion resistance of the anodised titanium higher compared to untreated titanium. Higher corrosion resistance in anodised titanium was attributed to the quicker passivation and stronger oxide film on the surface. The wear study had been made of the sliding wear behavior of untreated against anodised titanium using ball on flat apparatus. It found that the anodised titanium exhibited greater wear properties compared to untreated titanium.

ปริญญาานิพนธ์
เรื่อง
การสังเคราะห์ชั้นเคลือบไทเทเนียมออกไซด์ที่มีลักษณะเป็นรูพรุนขนาดนาโน
ของ
พลอยไพลิน มิ่งทอง

ได้รับอนุมัติจากบัณฑิตวิทยาลัยให้นับเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาฟิสิกส์
ของมหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ

..... คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย
(รองศาสตราจารย์ ดร.สมชาย สันติวัฒนกุล)
วันที่ เดือน เมษายน พ.ศ. 2556

อาจารย์ที่ปรึกษาปริญญาานิพนธ์ คณะกรรมการสอบปากเปล่า

..... อาจารย์ที่ปรึกษาหลัก ประธาน
(อาจารย์ ดร.อารีญา เอี่ยมบุญ) (ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.เต็มศักดิ์ ศรีศิริรินทร์)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม กรรมการ
(อาจารย์ ดร.วงศ์วิทย์ เสนะวงศ์) (อาจารย์ ดร.อารีญา เอี่ยมบุญ)

..... กรรมการ
(อาจารย์ ดร.โชคชัย พุทธรักษา)

..... กรรมการ
(อาจารย์ ดร.วงศ์วิทย์ เสนะวงศ์)

ประกาศคุณูปการ

ปริญญาโทนี้สำเร็จได้ด้วยดีเป็นเพราะผู้วิจัยได้รับความกรุณาอย่างยิ่งจาก อาจารย์ ดร. อารียา เอี่ยมมู่ ประธานกรรมการควบคุมปริญญาโท อาจารย์ ดร. วรวิทย์ เสนะวงศ์ กรรมการควบคุมปริญญาโท และอาจารย์ ดร.วเรศ วีระสัย ท่านทั้งสามได้เสียสละเวลาอันมีค่าให้คำปรึกษา แนะนำในการจัดทำงานวิจัยนี้ทุกขั้นตอน อีกทั้งทำให้ผู้วิจัยได้รับประสบการณ์ในการทำวิจัยและรู้ถึงคุณค่าของงานวิจัย และท่านทั้งสามยังเป็นแบบฉบับของอาจารย์ที่ทุ่มเทให้กับศิษย์ และงานด้านวิชาการอย่างไม่เห็นเหน็ดเหนื่อย ผู้วิจัยขอกราบขอบพระคุณเป็นอย่างสูงไว้ ณ ที่นี้

นอกจากนี้ผู้วิจัยขอกราบขอบพระคุณอาจารย์ทุกท่านที่ให้ความรู้แก่ผู้วิจัยในการศึกษาตามหลักสูตรฟิสิกส์ ซึ่งทำให้ผู้วิจัยรู้ว่าการศึกษาในระดับปริญญาโทของผู้วิจัยนั้นมิได้สิ้นสุดลงเพียงการทำปริญญาโทฉบับนี้ให้สำเร็จลงได้ ผู้วิจัยนำกระบวนการเรียนรู้ไปใช้ประโยชน์ให้แก่ผู้อื่นต่อไปอีกด้วยจึงจะสมตามเจตนารมณ์ของฟิสิกส์อย่างสมบูรณ์

ท้ายที่สุดผู้วิจัยขอกราบขอบพระคุณ คุณพ่อ คุณแม่ พี่ น้อง และเพื่อนๆ ทุกคนที่แนะนำช่วยเหลือ และให้กำลังใจที่ดียิ่งตลอดระยะเวลาที่ศึกษา และทำงานวิจัย

พลอยไพลิน มิ่งทอง

สารบัญ

บทที่	หน้า
1 บทนำ	1
ภูมิหลัง.....	1
ความมุ่งหมายของการวิจัย.....	2
ความสำคัญของการวิจัย.....	2
ขอบเขตของงานวิจัย.....	2
ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากงานวิจัย.....	3
2 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	4
การใช้ไทเทเนียมและโลหะผสมไทเทเนียมในทางการแพทย์.....	4
กระบวนการแอนโอดเซชัน.....	5
ทฤษฎีเบื้องต้นในการวิเคราะห์ชั้นไทเทเนียมออกไซด์.....	7
เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	26
3 วิธีดำเนินงานวิจัย	29
สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย.....	29
วัสดุอุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย.....	29
อุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย.....	30
สถานที่ดำเนินงานวิจัย.....	30
ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย.....	30
4 ผลการวิจัย	33
ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้ากับเวลาในการแอนโอดเซชัน.....	33
การวิเคราะห์ลักษณะสัณฐานพื้นผิวของชั้นเคลือบไทเทเนียมออกไซด์.....	39
การวิเคราะห์เชิงปริมาณของธาตุของชั้นเคลือบบนพื้นผิวไทเทเนียม.....	42
วิเคราะห์โครงสร้างผลึกของชั้นเคลือบไทเทเนียมออกไซด์.....	44
ศึกษาสมบัติมีขั้วโดยเทคนิคการวัดค่ามุมสัมผัสของชั้นเคลือบบนพื้นผิวไทเทเนียม.....	47
ศึกษาพฤติกรรมการกัดกร่อนของชั้นเคลือบไทเทเนียมออกไซด์บนพื้นผิวไทเทเนียม.....	48
ศึกษาการสึกหรอของชั้นเคลือบไทเทเนียมออกไซด์บนพื้นผิวไทเทเนียม โดยการทดสอบการสึกหรอแบบโกลในสภาวะไร้สารหล่อลื่น.....	49

สารบัญ (ต่อ)

บทที่	หน้า
5 สรุปและวิเคราะห์ผลการทดลอง.....	50
บรรณานุกรม.....	52
ภาคผนวก.....	56
ประวัติย่อผู้วิจัย.....	65



สารบัญตาราง

ตาราง

หน้า

1 ลำดับแรงเคลื่อนไฟฟ้า ค่าศักย์ไฟฟ้าอิเล็กทรอนิกส์เซลล์รีดักชันมาตรฐาน.....	16
---	----



บัญชีภาพประกอบ

ภาพประกอบ	หน้า
1 รากพื้นเทียม สะโพกเทียม เส้นลวดขยายหลอดเลือด.....	5
2 ชุดทดลองทางเคมีไฟฟ้าแบบ ขั้ว 2.....	6
3 ส่วนประกอบของกล่องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด.....	7
4 ลักษณะของเหลวที่หยดอยู่บนพื้นผิวของของแข็งที่ทำมุมสัมผัสแตกต่างกัน.....	9
5 แนวทิศทางของแรงตึงผิวระหว่างของแข็งกับของเหลวที่แสดงในรูปเวกเตอร์.....	9
6 แสดงการเปียกของของเหลว ซึ่งของเหลวมุมสัมผัสเป็นหยดที่มีมุมสัมผัส θ	10
7 ส่วนประกอบของเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์.....	11
8 การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์.....	12
9 แผนภาพเซลล์เคมีไฟฟ้าสำหรับวัดค่าศักย์ไฟฟ้าของขั้วทองแดง (Copper) ที่สภาวะมาตรฐานที่ต่อครบวงจรกับขั้วไฮโดรเจนมาตรฐาน.....	14
10 องค์ประกอบของเซลล์ไฟฟ้าแบบสามขั้ว.....	17
11 แสดงความต่างศักย์ของการกัดกร่อน.....	19
12 แผนภาพแสดงการควบคุมอัตราการกัดกร่อน.....	20
13 แสดงพฤติกรรมที่เกิดฟิล์มป้องกัน (Passive) ที่ค่าศักย์ไฟฟ้าสูงกว่าค่า E_p หรือ Passive potential.....	21
14 แสดงกราฟโพลาริเซชัน.....	22
15 ส่วนประกอบของเครื่องไมโครโทรโบลยีแบบ Pin on disc.....	23
16 ส่วนประกอบของเครื่องไมโครโทรโบลยีแบบ Ball on Flat.....	23
17 กราฟระหว่างเวลากับความหนาแน่นกระแส ขณะทำการแอนโนไดซ์ไทเทเนียม ที่ความต่างศักย์.....	34
18 กราฟระหว่างความหนาแน่นกระแสกับเวลา ขณะทำการแอนโนไดซ์ไทเทเนียม ในกรดซัลฟิวริก.....	36
19 กราฟระหว่างความหนาแน่นกระแสกับเวลา ขณะทำการแอนโนไดซ์ไทเทเนียม ที่ความต่างศักย์ในกรดไฮโดรฟลูออริก.....	38
20 แสดงการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ที่ผ่านการแอนโนไดซ์ที่ความต่างศักย์ต่าง ๆ.....	39
21 แสดงการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ที่ผ่านการแอนโนไดซ์ในกรดซัลฟิวริกที่ความเข้มข้นต่าง ๆ.....	40

บัญชีภาพประกอบ (ต่อ)

ภาพประกอบ	หน้า
22 แสดงการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดที่ผ่านการแอโนไดเซชันในกรดซัลฟิวริกที่ความเข้มข้นต่าง ๆ.....	41
23 ส่วนประกอบธาตุพื้นผิวไทเทเนียมที่ไม่ได้ผ่านกระบวนการแอโนไดเซชันและส่วนประกอบธาตุนบนพื้นผิวไทเทเนียมที่ผ่านการแอโนไดเซชันที่ความต่างศักย์ต่าง ๆ.....	42
24 ส่วนประกอบธาตุพื้นผิวไทเทเนียมที่ไม่ได้ผ่านกระบวนการแอโนไดเซชันและส่วนประกอบธาตุนบนพื้นผิวไทเทเนียมที่ผ่านการแอโนไดเซชันในกรดซัลฟิวริกที่ความเข้มข้นต่าง ๆ.....	43
25 ส่วนประกอบธาตุพื้นผิวไทเทเนียมที่ไม่ได้ผ่านกระบวนการแอโนไดเซชันและส่วนประกอบธาตุนบนพื้นผิวไทเทเนียมที่ผ่านการแอโนไดเซชันในกรดไฮโดรฟลูออริกที่ความเข้มข้นต่าง ๆ.....	43
26 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของผลึกธาตุของชิ้นงานที่ไม่ได้ผ่านกระบวนการแอโนไดเซชัน และชิ้นงานที่ผ่านการแอโนไดเซชันที่ความต่างศักย์ต่าง ๆ.....	44
27 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของผลึกธาตุของชิ้นงานที่ไม่ได้ผ่านกระบวนการแอโนไดเซชัน และชิ้นงานที่ผ่านการแอโนไดเซชันที่ความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริกต่าง ๆ.....	45
28 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของผลึกธาตุของชิ้นงานที่ไม่ได้ผ่านกระบวนการแอโนไดเซชัน และชิ้นงานที่ผ่านการแอโนไดเซชันที่ความเข้มข้นของกรดไฮโดรฟลูออริกต่าง ๆ.....	46
29 แสดงมุมสัมผัสของชั้นเคลือบไทเทเนียมออกไซด์บนพื้นผิวไทเทเนียมโดยใช้กล้องจุลทรรศน์.....	47
30 แสดงกราฟโพลาริเซชันของพื้นผิวไทเทเนียม.....	48
31 ภาพแสดงการสึกหรอของชั้นเคลือบไทเทเนียมออกไซด์บนพื้นผิวไทเทเนียมโดยใช้กล้องจุลทรรศน์.....	49

บทที่ 1

บทนำ

1. ภูมิหลัง

ตั้งแต่อดีตมนุษยได้นำวัสดุชนิดต่างๆ มาใช้งานในการรักษาทางการแพทย์ จากหลักฐานทางโบราณคดีพบว่า เมื่อ 2,000 กว่าปีมาแล้ว ชาวอียิปต์โบราณและชาวกรีกได้ใช้ทองคำ แก้ว และไม้ มาประดิษฐ์เป็นอุปกรณ์หรือชิ้นส่วนอวัยวะเทียม ต่อมาเริ่มมีการนำโลหะชนิดต่างๆ มาใช้งาน เช่น เหล็กกล้าไร้สนิม (Stainless steel) ซึ่งเป็นโลหะผสมที่มีความทนทานต่อการกัดกร่อนได้ (Evrard. 2011: 532-542) ทั้งนี้เพื่อรักษาหรือพัฒนาคุณภาพชีวิตให้ดีขึ้น อย่างไรก็ตามการนำวัสดุมาใช้เป็นอวัยวะเทียมในร่างกายนั้น มีข้อจำกัดอยู่หลายประการ เช่น ต้องมีคุณสมบัติที่ทนต่อการกัดกร่อน (Corrosion resistance) จากของเหลวในร่างกาย สามารถประสานเข้ากับเส้นประสาทและเนื้อเยื่อต่าง ๆ ในร่างกายได้ดีและไม่เป็นพิษต่อร่างกาย (non toxic)

ในปี พ.ศ. 2494 (ค.ศ. 1951) เบรนมาร์ค (Branemark, P.) ได้ค้นพบการรวมเป็นเนื้อเดียวกันของวัสดุฝังในร่างกายที่ทำจากไทเทเนียม จึงนำไปสู่การศึกษาและการใช้ประโยชน์จากไทเทเนียมเพื่อเป็นวัสดุฝัง (Implanted material) ในร่างกายอย่างกว้างขวาง เช่น รากฟันเทียม สกรูจัดฟัน วัสดุแทนกระดูก เพลทต่อยึดกระดูก นอกจากนี้ไทเทเนียมมีน้ำหนักเบา แข็งแรง สามารถทนต่อความล้าได้ดีจึงช่วยลดโอกาสเกิดความเสียหายจากแรงกระทำที่เปลี่ยนแปลงอยู่ตลอดเวลา นอกจากนี้โลหะไทเทเนียมยังสามารถเข้ากันได้ดีกับร่างกาย (Biocompatibility) ไม่เป็นพิษ มีความต้านทานการกัดกร่อน เนื่องจากไทเทเนียมมีชั้นออกไซด์ปกคลุมพื้นผิว มีลักษณะเป็นฟิล์มหนาแน่นและต่อเนื่อง ฟิล์มออกไซด์นี้จะช่วยปกป้องเนื้อโลหะจากการกัดกร่อนและเมื่อฟิล์มออกไซด์ถูกทำลายก็ยังสามารถซ่อมแซมตัวเองได้อย่างรวดเร็ว (William.1981และ Geetha; et al. 2009: 397-425) แต่เนื่องจากไทเทเนียมมีพื้นผิวที่เรียบ ทำให้การยึดเกาะกับกระดูกและเนื้อเยื่อไม่ดีพอ จึงมีงานวิจัยทำการปรับปรุงพื้นผิวของไทเทเนียมให้มีความขรุขระ ซึ่งโครงสร้างพื้นผิวที่เป็นรูพรุนนี้จะช่วยเพิ่มความเสถียรเชิงกลและความแข็งแรงให้กับวัสดุฝังอีกด้วย และโครงสร้างดังกล่าวจะช่วยให้อึดเกาะกับกระดูกรอบๆ ที่สร้างขึ้นใหม่ได้อย่างดี รวมทั้งยังยอมให้ร่างกายสร้างเนื้อกระดูกภายในผิวรูพรุนได้ด้วย การเพิ่มพื้นที่ผิวในการยึดเกาะมีหลายวิธี เช่น การเคลือบด้วยไฮดรอกซีแอปาทิต (Hydroxyapatite coat: HA) เมื่อนำไปใช้งานพบว่าอาจมีการหลุดลอกของชั้นไฮดรอกซีแอปาทิต ทำให้วัสดุฝังหลุดได้ (Tas; et al. 1997: 91-96) ความนิยมจึงลดลง วิธีพลาสมาสเปรย์ (Plasma Spray: PS) เป็นการใช้ไทเทเนียมเหลวอัดด้วยแก๊สพ่นไปที่ตัวโลหะ เพื่อให้ไปเกาะที่ผิวทำให้ผิวหยาบซึ่งเป็นการเพิ่มพื้นที่ผิวให้กับโลหะไทเทเนียม ปัญหาที่พบคือมีการปนเปื้อนของแก๊สในขั้นตอนการผลิต ทำให้มีบางตำแหน่งไม่เกิดการยึดเกาะกับกระดูก (Osseointegration) (Anil; et al. 2011: 84-101) และวิธีการแอนโอดิเซชัน (Anodisation) (Lockman; et al. 2010: 359-364) ซึ่งเป็นวิธีที่สะดวก สามารถทำการทดลองได้ที่อุณหภูมิต่ำและสามารถควบคุมขนาดของชั้นฟิล์มได้

5. ศึกษาโครงสร้างผลึกโดยใช้เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-Ray Diffraction: XRD)

6. ศึกษาพฤติกรรมการกัดกร่อน (Corrosion behaviour) ของชั้นฟิล์มบนไทเทเนียมโดยวิธีการโพเทนทิโอดนามิกส์ โพลาริเซชัน (Potentiodynamic polarisation)

7. ศึกษาความต้านทานการสึกหรอ (Wear) ของชั้นเคลือบบนไทเทเนียมโดยใช้เครื่องมือไมโครไทรโบโลยี (Micro-tribology)

5. ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากงานวิจัย

ผลที่ได้จากการศึกษา ชั้นเคลือบ ออกไซด์ของไทเทเนียมสามารถนำไปเป็นแนวทางในการศึกษาและการปรับปรุงวัสดุฝังทางการแพทย์ให้มีคุณภาพที่ดีและใช้ประโยชน์ได้มากขึ้นในอนาคตต่อไป



บทที่ 2

เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ในการวิจัยครั้งนี้ผู้วิจัยได้ศึกษาเอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง โดยเสนอตามหัวข้อต่อไปนี้

1. การใช้ไทเทเนียมและโลหะผสมไทเทเนียมในทางการแพทย์
2. กระบวนการแอนโนไดเซชัน (anodisation)
3. ทฤษฎีเบื้องต้นในการวิเคราะห์ชั้นไทเทเนียมออกไซด์
4. เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

1. การใช้ไทเทเนียมและโลหะผสมไทเทเนียมในทางการแพทย์

วัสดุที่นำมาทดแทนอวัยวะที่เสื่อมสภาพหรือสูญเสียในร่างกายมนุษย์หรือวัสดุชีวภาพ ต้องมีสมบัติดังนี้

- 1) มีสมบัติทางกลที่เข้ากับกายภาพมนุษย์ได้ดี
- 2) ไม่ทำปฏิกิริยาต่อเนื้อเยื่อรอบข้างและเข้ากันได้ดีกับกระดูกและเนื้อเยื่อรอบข้างของผู้ป่วย
- 3) ยึดเกาะกับวัสดุสังเคราะห์อื่น และไขกระดูกได้ดี (Osseointegration)
- 4) ทนทานระหว่างการใช้งาน เพราะต้องรับแรงภายในและแรงจากภายนอกซึ่งมีขนาดและความถี่ไม่คงที่

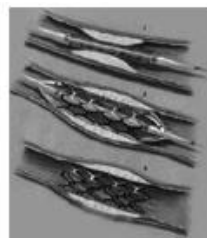
ไทเทเนียมและโลหะผสมไทเทเนียม มีสมบัติข้างต้นของวัสดุทางการแพทย์ (Biomedical implants) ครบทั้ง 4 ประการดังนี้ ค่ายังมอดูลัส (Young's modulus) ต่ำ ความแข็งแรงสูง ความทนต่อการล้าสูง น้ำหนักเบา ทนต่อการกัดกร่อนจากของเหลวชีวภาพในร่างกาย ทำให้มีอายุการใช้งานยาวนาน ไม่เป็นพิษต่อร่างกายและมีคุณสมบัติเข้ากันได้ดีกับร่างกายมนุษย์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



(ก)



(ข)



(ค)

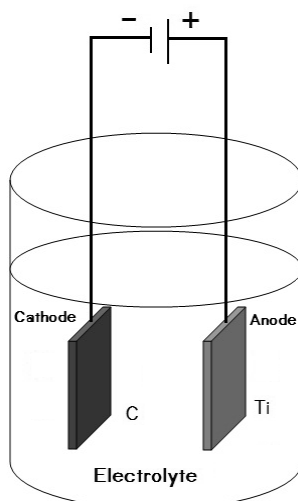
ภาพประกอบ 1 (ก) รากฟันเทียม (ข) สะโพกเทียม (ค) เส้นลวดขยายหลอดเลือด

นอกจากนี้ไทเทเนียมมีการยึดติดอย่างแนบสนิทกับกระดูกของสิ่งมีชีวิต ซึ่งหมายถึงการเชื่อมโดยตรงอย่างสมบูรณ์ระหว่างเนื้อเยื่อกระดูกกับพื้นผิวไทเทเนียม การยึดจับระหว่างไทเทเนียมกับกระดูกของสิ่งมีชีวิตเป็นปรากฏการณ์ที่ถูกค้นพบอย่างบังเอิญในปี พ.ศ. 2497 (ค.ศ. 1952) โดยศาสตราจารย์เบรนมาร์ค (Bränemark) แห่งมหาวิทยาลัยลุนด์ (Lund University) ประเทศสวีเดน ในขณะที่ใช้กล้องจุลทรรศน์ ศึกษาการเปลี่ยนแปลงของการไหลเวียนโลหิตในเส้นเลือดฝอย (Microcirculation) กับการหายไปของกระดูกหน้าแข้ง (Tibia) ของกระต่ายผ่านทางช่องสังกะสีเล็กๆ ที่ทำจากไทเทเนียมทรงกระบอก พบว่าไม่สามารถแกะเอาช่องสังกะสีซึ่งทำด้วยโลหะไทเทเนียมออกจากกระดูกได้ เนื่องจากมีการสร้างฟิล์มบางไทเทเนียมออกไซด์ (Titanium oxide) บนพื้นผิว ซึ่งชั้นไทเทเนียมออกไซด์ที่เคลือบพื้นผิวโลหะมีสถานะเฉื่อย (Inert environment) ชั้นออกไซด์นี้จะป้องกันการสัมผัสโดยตรงระหว่างไอออนของโลหะกับสิ่งแวดล้อม เมื่อมีการสัมผัสกับอากาศ หรืออยู่ในสภาวะแวดล้อมที่เป็นของเหลวชีวภาพ หรืออยู่ในร่างกายของสิ่งมีชีวิต (Zhu.; et al. 2004. p 605-616)

2. กระบวนการแอโนไดเซชัน (Anodisation process)

การแอโนไดเซชัน (Anodisation) เป็นกระบวนการทางเคมีไฟฟ้า (Electrochemical) เกิดฟิล์มออกไซด์บนพื้นผิวโลหะและสามารถสร้างบนพื้นผิวไทเทเนียม โดยการประกอบเซลล์อิเล็กโทรไลต์ (Electrolytic cell) และผ่านกระแสไฟฟ้าเข้าไปทำให้เกิดปฏิกิริยาเคมี ดังภาพประกอบ 2 ซึ่งประกอบด้วย

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



ภาพประกอบ 2 ชุดทดลองทางเคมีไฟฟ้าแบบ 2 ขั้ว

จากภาพประกอบ 2 ชุดขั้วไฟฟ้าทั้งสองลงในอิเล็กโทรไลต์ เมื่อให้กระแสไฟฟ้าผ่าน เข้าไปในอิเล็กโทรไลต์ ไอออนลบจากขั้วบวกจะวิ่งไปแทนที่อิเล็กตรอนที่ถูกขับออกไปในสารละลาย ที่มีน้ำเป็นส่วนประกอบออกซิเจนจากน้ำจะถูกแยกและทำปฏิกิริยาเคมีกับไทเทเนียม เกิดชั้นออกไซด์ที่ผิวของไทเทเนียม

กลไกการแอโนไดเซชันของไทเทเนียม

การแอโนไดเซชันไทเทเนียมเป็นกระบวนการที่เกิดจากการแพร่ของของแข็งในชั้นออกไซด์ หรือการแตกตัวของไอออนในอิเล็กโทรไลต์ ปฏิกิริยาทั้งหมดที่นำไปสู่การออกซิเดชันที่แอโนด ดังต่อไปนี้

ขั้วแอโนด: ที่บริเวณรอยต่อผิวสัมผัสของโลหะไทเทเนียมกับไทเทเนียมออกไซด์



ที่บริเวณไทเทเนียมออกไซด์กับอิเล็กโทรไลต์:



(ไอออนออกซิเจนทำปฏิกิริยากับไทเทเนียมเกิดชั้นออกไซด์)

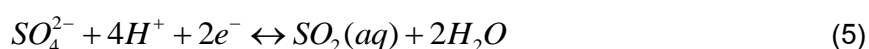


(เกิดก๊าซออกซิเจน)

ที่รอยต่อทั้งสอง:



ขั้วแคโทด:



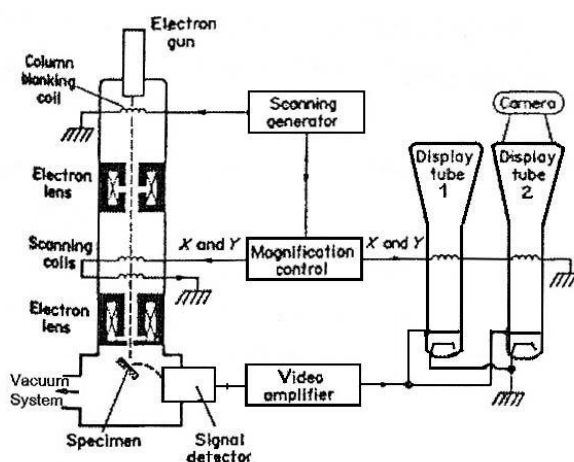
3. ทฤษฎีเบื้องต้นในการวิเคราะห์ชั้นเคลือบ

3.1 การวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope: SEM) และการวิเคราะห์โดยใช้เครื่องสเปกโตรสโคปแบบแยกกระจายพลังงาน (Energy Dispersive Spectroscopy: EDS) (แมน 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 6 แหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน ที่เรียกว่า ปืนอิเล็กตรอน (Electron gun) สแกนลงบนตัวอย่างที่บรรจุอยู่ในห้องสุญญากาศ โดยลำอิเล็กตรอนนี้เกิดขึ้นจากการกระทำให้คาโทดทั้งสแตนด์ร้อนจนสามารถปล่อยอิเล็กตรอนให้หลุดออกมา จากนั้นอิเล็กตรอนถูกเร่งด้วยพลังงานค่าสูงและถูกโฟกัสให้เป็นลำอิเล็กตรอนที่เล็ก โดยทิศทางเคลื่อนที่จะถูกควบคุมด้วยเลนส์แม่เหล็กไฟฟ้า (Electromagnetic lens) 2 ชุด



ภาพประกอบ 3 ส่วนประกอบของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

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

เลนส์แม่เหล็กไฟฟ้าชุดแรกๆที่เรียกว่าเลนส์คอนเดนเซอร์ (Condenser lens) เป็นเลนส์ที่ทำหน้าที่บีบอิเล็กตรอนที่วิ่งลงมาจากแหล่งกำเนิดให้เป็นลำที่มีขนาดพื้นที่หน้าตัดเล็กลง ส่วนเลนส์วัตถุ (Objective lens) ซึ่งเป็นเลนส์ชุดสุดท้าย จะทำหน้าที่โฟกัสลำอิเล็กตรอน (Electron beam) ให้ไปตกบนผิวของตัวอย่าง โดยมีสแกนคอยล์ (Scan coil) ทำหน้าที่กราดลำอิเล็กตรอนให้ไปบนผิวของตัวอย่าง ซึ่งลำอิเล็กตรอนนี้เราเรียกว่าอิเล็กตรอนปฐมภูมิ อิเล็กตรอนปฐมภูมิเหล่านี้จะไปตกกระทบที่บริเวณพื้นผิวหน้าของตัวอย่าง โดยทำให้อิเล็กตรอนของสารตัวอย่างหลุดออกจากวงโคจร และเรียกอิเล็กตรอนที่หลุดจากวงโคจรนี้ว่าอิเล็กตรอนทุติยภูมิ โดยสามารถศึกษาลักษณะของพื้นผิวตัวอย่างได้จากการใช้หัววัดสัญญาณ (Detector) รับอิเล็กตรอนทุติยภูมิเหล่านี้และนำไปประมวลผลเป็นภาพแสดงบนจอภาพต่อไป ตัวอย่างสัญญาณที่เกิดขึ้นนั้น ได้แก่

1) อิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary electron) ให้ข้อมูลลักษณะพื้นผิว และเป็นสัญญาณที่นำมาสร้างมากที่สุด

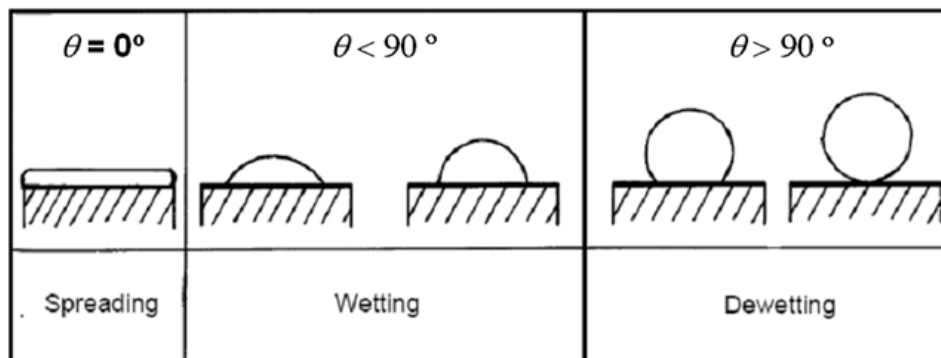
2) อิเล็กตรอนที่กระเจิงกลับ (Backscattered electron) ให้ข้อมูลเกี่ยวกับส่วนผสมทางเคมี และลักษณะความสูงต่ำของพื้นผิว

การเพิ่มเติมอุปกรณ์บางอย่างให้แก่กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด จะทำให้สามารถได้รับข้อมูลรายละเอียดเพิ่มขึ้น คือการติดตั้งเครื่องสเปกโตรสโคปแบบแยกกระจายพลังงาน (Energy Dispersive Spectroscopy หรือ EDS) เป็นเทคนิคในการวิเคราะห์ชนิดและปริมาณของธาตุจากพลังงานของรังสีเอ็กซ์ที่เกิดจากอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนกับสารที่กำลังศึกษา หลักการทำงาน คือ เมื่อให้ลำอิเล็กตรอนที่มีพลังงานสูงตกกระทบกับอะตอมพื้นผิวของสารตัวอย่างจะทำให้อิเล็กตรอนที่อยู่ชั้นในหลุดออกจากวงโคจร อิเล็กตรอนที่อยู่วงนอกจะมาแทนที่คายพลังงานที่มีความถี่สูงออกมาในรูปของรังสีเอ็กซ์ซึ่งเป็นแสงสีเดี่ยว (คลื่นความถี่เดี่ยว) โดยพลังงานที่คายออกมาจะมีค่าเฉพาะเจาะจงกับชนิดของอะตอมหรือลักษณะเฉพาะของธาตุนั้นๆประกอบของตัวอย่าง ดังนั้นเครื่องสเปกโตรสโคปแบบแยกกระจายพลังงาน สามารถใช้หาส่วนประกอบทางเคมีของผิวหน้าสารได้

3.2 การศึกษาสมบัติมีซัว โดยใช้มุมสัมผัส (อรอมา เขียวหวาน. 2551: 1-8)

เมื่อหยดน้ำอยู่บนพื้นผิวของของแข็งและไม่เกิดการแพร่ของหยดน้ำ จะยังคงรูปและทำมุม θ กับพื้นผิวของของแข็งซึ่งเรียกว่ามุมสัมผัส (Contact angle) เป็นลักษณะของแรงตึงผิวระหว่างผิวของของเหลวกับผิวของของแข็ง ดังนั้นมุมสัมผัสที่สมดุลจะเป็นตัววัดความสามารถในการเปียกของของแข็งโดยของเหลว หรือเรียกว่าปรากฏการณ์การโค้งงอของผิวของเหลว จากปรากฏการณ์นี้จะเห็นว่าผิวของเหลวกับผิวของของแข็ง ณ จุดสัมผัส เรียกว่า มุมสัมผัส ซึ่งมีค่าตั้งแต่ 0° - 180° เมื่อของเหลวอยู่บนพื้นผิวของของแข็งนั้นจะอยู่ในสภาพเป็นหยด (ไม่ทำให้พื้นผิวเปียก) หรือแผ่กระจาย (ทำให้พื้นผิวเปียก) โดยพิจารณาตั้งนี้ มุมสัมผัสที่มีค่าระหว่าง 0° - 90° องศา ของเหลวจะ

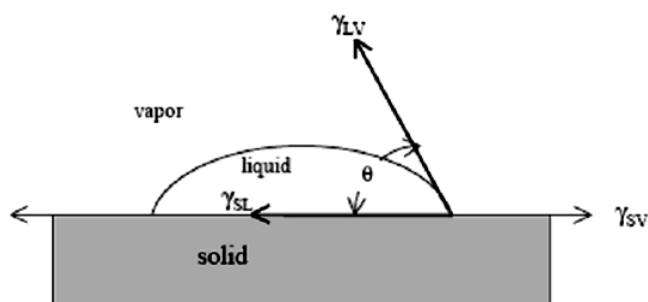
แผ่กระจายและเปียกพื้น มุมสัมผัสที่มีค่าระหว่าง 90° - 180° องศา ของเหลวจะเป็นก้อนและไม่เปียกพื้นดังแสดงภาพประกอบ 4



ภาพประกอบ 4 ลักษณะของเหลวที่หยดอยู่บนพื้นผิวของของแข็งที่ทำมุมสัมผัสแตกต่างกัน

ที่มา: <http://www.adhesives.org/TrainingEducation/StudentResources/Wetting.aspx>:
online

แรงตึงผิว คือการวัดแรงยึดเหนี่ยวที่เกิดขึ้นบริเวณผิวของของแข็งโมเลกุลของของแข็งดึงดูดกับโมเลกุลของเหลว แรงของโมเลกุลที่อยู่ในของแข็ง พิจารณาจากแรงกระทำของโมเลกุลอื่นที่อยู่โดยรอบ ในขณะที่โมเลกุลที่อยู่บนพื้นผิวเกิดการไม่สมดุลผลจากปรากฏการณ์ คือการเกิดพลังงานอิสระที่ผิวของของไหล พลังงานที่มากพอนี้เรียกว่าพลังงานอิสระที่พื้นผิว (Surface free energy) แสดงปริมาณในรูปของพลังงานกับระยะทาง พลังงานนี้เกิดขึ้นระหว่างผิวของของไหลสองชนิด ถ้าหากของไหลชนิดหนึ่งอยู่ในสถานะของเหลว พลังงานที่วัดได้จากผิวของของแข็งเรียกว่าแรงตึงผิว สามารถคำนวณได้เฉพาะวัสดุที่อยู่ในสถานะเป็นของเหลว (นิกร เกิดทองกลาง ชาญณรงค์ ยิ้มแก้ว และสุรัตน์ อาริรัตน์. 2550: 1) แสดงสมการความสัมพันธ์ของค่าแรงตึงผิวระหว่างของแข็งกับของเหลว โดยแสดงในรูปเวกเตอร์ดังภาพประกอบ 5



ภาพประกอบ 5 แนวทิศทางของแรงตึงผิวระหว่างของแข็งกับของเหลวที่แสดงในรูปเวกเตอร์

แรงของเวกเตอร์ทั้ง 3 ทิศทาง จะได้สมการของยัง (Young's Equation)

$$\gamma_{SL} = \gamma_{SV} - \gamma_{LV} \cos \theta \quad (6)$$

เขียนรูปสมการ (6) ใหม่

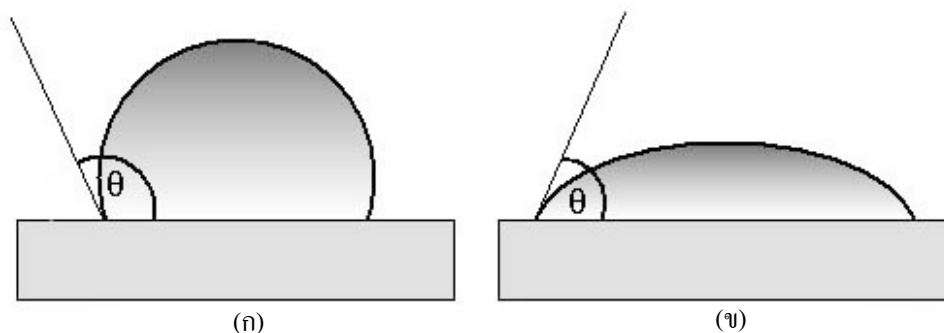
$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \quad (7)$$

เมื่อ γ_{SL} คือ แรงตึงผิวระหว่างของแข็งกับของเหลว ณ สภาวะสมดุล
 γ_{SV} คือ แรงตึงผิวระหว่างของแข็งกับไอน้ำ ณ สภาวะสมดุล
 γ_{LV} คือ แรงตึงผิวของของเหลว ณ สภาวะสมดุล
 θ คือ มุมสัมผัสที่วัดได้จากหยดของของเหลวบนของแข็ง

ดังนั้น ในการวัดแรงตึงผิวโดยวิธีนี้ สามารถปรับปรุงให้มีความถูกต้องแม่นยำขึ้นโดยการคำนวณค่ามุมสัมผัสที่แท้จริง จะได้

$$\gamma = \frac{r h g \rho}{2 \cos \theta} \quad (8)$$

ในงานวิจัยนี้ศึกษาสมบัติมีขั้วของชั้นเคลือบด้วยมุมสัมผัสการเปียกสำหรับของเหลวที่สัมผัสโดยตรงกับพื้นผิวของของแข็ง โดยใช้หยดน้ำซึ่งโมเลกุลที่มีขั้วหยดบนพื้นผิวของของแข็ง ลักษณะหยดน้ำบนพื้นผิวของของแข็งมี 2 แบบ ดังนี้พื้นผิวแบบมีขั้ว (Hydrophilic Surface) ซึ่งพื้นผิวจะยอมให้โมเลกุลของน้ำมาเกาะกับพื้นผิว ลักษณะหยดน้ำที่กระทำต่อพื้นผิวมีมุมสัมผัส θ ($0^\circ < \theta < 90^\circ$) พื้นผิวแบบไม่มีขั้ว (Hydrophobic Surface) ซึ่งพื้นผิวจะไม่ยอมให้โมเลกุลของน้ำมาเกาะกับพื้นผิว ลักษณะหยดน้ำที่กระทำต่อพื้นผิวมีมุมสัมผัส θ ($90^\circ < \theta < 180^\circ$) ดังแสดงภาพประกอบ 6



ภาพประกอบ 6 แสดงการเบี่ยงของของเหลว ซึ่งของเหลวรวมตัวกันเป็นหยดที่มีมุมสัมผัส θ
 (ก) พื้นผิวแบบไม่มีขี้ (ข) พื้นผิวแบบมีขี้

3.3 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของธาตุด้วยเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffractometer: XRD) (วีระศักดิ์ อุดมกิจเดชา และคณะ. 2543.)

เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ เป็นเครื่องมือวิเคราะห์การจัดเรียงตัวของอะตอมในโมเลกุลหรือโครงสร้างของผลึก (Crystal structure) ของสารประกอบต่าง ๆ การวิเคราะห์นี้อาศัยหลักการเลี้ยวเบนและการกระเจิงของรังสีเอ็กซ์ที่ตกกระทบหน้าผลึกของสารตัวอย่างที่มุมต่าง ๆ กัน และความรู้เกี่ยวกับโครงสร้างผลึก (Crystallography) เป็นการวิเคราะห์แบบไม่ทำลายสารตัวอย่าง (Non-destructive analysis) ผลการวิเคราะห์ที่ได้จะถูกนำไปเปรียบเทียบกับฐานข้อมูลมาตรฐาน เพื่อระบุวิฤภาคองค์ประกอบของสารตัวอย่าง



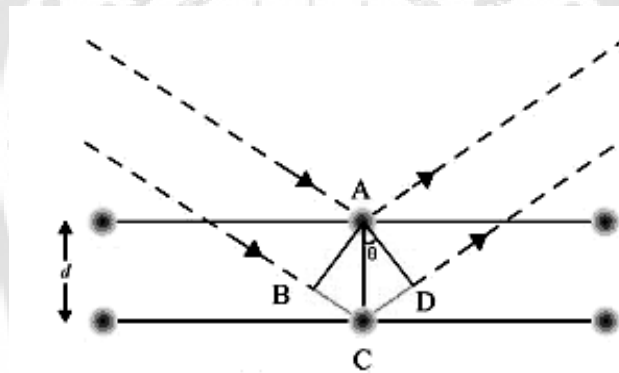
ภาพประกอบ

7 เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์

ที่มา: <http://www.directindustry.com/prod/ge-inspection-technologies/x-ray-diffractometers-xrd-9257-429497.html>: Online.

หลักการทํางานของเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์

หลักการทํางานของเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์อาศัยรังสีเอ็กซ์ซึ่งมีสมบัติเป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าในการวิเคราะห์โครงสร้างผลึก คลื่นที่ใช้มีความยาวอยู่ประมาณ 0.5-2.5 อังสตรอม ซึ่งเป็นความยาวในช่วงของขนาดอะตอมหรือระยะห่างระหว่างชั้นของอะตอม จะใช้รังสีเอ็กซ์ที่มีความยาวคลื่นเดียวส่องไปที่ตัวอย่างวางไว้บนแท่นหมุนทำมุม $(\theta) 0-90^\circ$ กับตัวอย่าง และเครื่องตรวจจับจะหมุนตามไปด้วยความเร็วคงที่ ความเร็วในการหมุนนี้เป็นปัจจัยอีกอย่างหนึ่งที่ต้องคำนึงถึงในการวิเคราะห์ตัวอย่าง ตัวตรวจจับจะบันทึกมุมเป็น 2θ และความเข้มของรังสีเอ็กซ์ ดังนั้นการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์เกิดขึ้นเมื่อรังสีเอ็กซ์ ซึ่งเป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าตกกระทบผลึกเกิดการกระเจิง (Scattering) โดยการชนกับอิเล็กตรอนในอะตอมของผลึก โดยรังสีเอ็กซ์ที่กระเจิงนั้นยังคงมีค่าความยาวคลื่นที่ไม่เปลี่ยนแปลงไปจากเดิม และเกิดการเสริมสร้าง และหักล้างกันของคลื่น การกระเจิงหรือการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์แบบนี้ เป็นการกระเจิงแบบอาพันธ์ (Coherent scattering) และเรียกการกระเจิงแบบนี้ว่า การกระเจิงแบบแบรกก์ (Bragg scattering) พิจารณาการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ด้วยกฎของแบรกก์ (Bragg's law) ดังภาพประกอบ 8



ภาพประกอบ 8 การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์

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

$$BC + CD = n\lambda \quad (9)$$

เมื่อ n คือ เลขจำนวนเต็มที่มีค่าเท่ากับ 1, 2, 3, 5

เนื่องจาก $BC + CD = 2d\sin\theta \quad (10)$

โดยที่ θ คือ มุมที่เกิดขึ้นระหว่างรังสีตกกระทบกับระนาบของผลึก
 d คือ ระยะห่างระหว่างระนาบของผลึก

ดังนั้น

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (11)$$

ซึ่งสมการที่ (11) คือ สมการแบรกก์ (Bragg's equation)

นำข้อมูลที่ได้จากการวิเคราะห์มาพลอตกราฟ ซึ่งประกอบด้วยพีคต่างๆ โดยที่พีคแต่ละพีคจะเป็นลักษณะเฉพาะของเฟสอะตอมต่าง ๆ จากความสัมพันธ์ของสมการแบรกก์ จะสามารถหาค่าระยะห่างระหว่างระนาบของผลึก (d หรือ d -spacing) ของแต่ละพีคแล้วนำไปเปรียบเทียบกับค่ามาตรฐาน JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction) ที่มีอยู่

3.4 การกัดกร่อน (Corrosion)

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

ปฏิกิริยาออกซิเดชันของโลหะเป็นปฏิกิริยาการให้อิเล็กตรอนจะเกิดขึ้นที่ขั้วแอโนด เมื่อโลหะสูญเสียอิเล็กตรอน ทำให้อะตอมโลหะเปลี่ยนเป็นไอออนโลหะประจุบวกเกิดขึ้นที่ขั้วแอโนด ดังสมการ

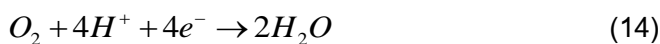


ปฏิกิริยารีดักชันของโลหะเป็นปฏิกิริยาการรับอิเล็กตรอนจะเกิดขึ้นที่ขั้วแคโทด โดยทั่วไปแบ่งออกเป็น 4 แบบ ดังนี้

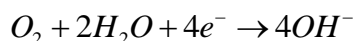
1. มีก๊าซไฮโดรเจนเกิดขึ้น (ภายในสภาวะแวดล้อมที่มีฤทธิ์เป็นกรด)



2. เกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจน (ภายในสภาวะแวดล้อมที่มีฤทธิ์เป็นกรด)



3. เกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจน (ภายในสภาวะแวดล้อมที่มีฤทธิ์เป็นกลางหรือด่าง)



4. เกิดปฏิกิริยารีดักชันของไอออนของโลหะ



3.4.1 กฎของฟาราเดย์ (Faraday's Law) (ศิริลักษณ์ นิวัตรจรรยา. 2545: 29-30)

ปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีเป็นปฏิกิริยาที่มีการให้และรับอิเล็กตรอน ดังนั้นอัตราการไหลของอิเล็กตรอนเพื่อให้หรือรับหรือแลกเปลี่ยนจึงมีผลต่อปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นที่รอยต่อของโลหะกับสารละลาย และสามารถใช้อัตราที่แสดงอัตราปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้านั้นได้ การไหลของอิเล็กตรอนวัดจากค่ากระแสไฟฟ้า (I) ในหน่วยของแอมแปร์ (Amperes: A) โดย 1 A เท่ากับปริมาณไฟฟ้า 1 คูลอมบ์ (Coulomb: C) หรือ 6.2×10^{18} อิเล็กตรอนต่อวินาที อัตราส่วนของกระแสต่อมวลของโลหะที่ทำให้ปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า (m) ตามกฎของฟาราเดย์ ดังนี้

$$m = \frac{Ita}{nF} \quad (16)$$

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

n คือ จำนวนสมมูลหรืออิเล็กตรอนที่แลกเปลี่ยนกัน

a คือ มวลอะตอมของโลหะ

t คือ เวลาของการเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าเป็นวินาที

ถ้าใช้โลหะที่มีพื้นที่ผิวหน้าเป็น A ใช้เวลาทำปฏิกิริยาคือ t อัตราการกัดกร่อน (r) เป็นไปตามกฎของฟาราเดย์ คือ

$$\text{อัตราการกัดกร่อน} \quad r = \frac{m}{tA} \quad (17)$$

$$r = \frac{Ita}{tAnF} \quad (18)$$

$$\text{หรือ} \quad r = \frac{ia}{nF} \quad (19)$$

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

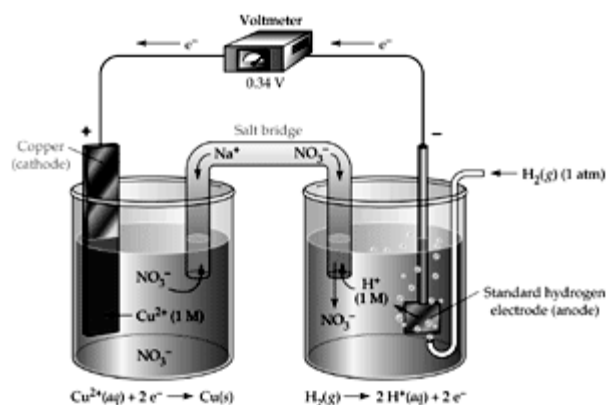
จากสมการแสดงว่า อัตราการกัดกร่อน (r) หรือมวลโลหะที่สูญเสียไป (Mass loss) จากการเกิดการกัดกร่อนต่อหน่วยพื้นที่ต่อหน่วยเวลา มีค่าแปรผันตามค่าความหนาแน่นของกระแส

โดยมีค่าคงที่ของการแปรผัน คือ $\frac{a}{nF}$

3.4.2 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 9 แผนภาพเซลล์เคมีไฟฟ้าสำหรับวัดค่าศักย์ไฟฟ้าของขั้วทองแดง (Copper) ที่สภาวะมาตรฐานที่ต่อครบวงจรกับขั้วไฮโดรเจนมาตรฐาน

ที่มา: <http://school.obec.go.th/mrvilai/cellpotential.htm>: Online.

$$E_{cell}^0 = E_{cathode}^0 - E_{anode}^0 \quad (20)$$

โดยที่ E^0 เป็นค่าคงที่เฉพาะสำหรับครึ่งเซลล์ชนิดหนึ่ง

E^0 ของเซลล์มีค่าทั้งบวกและลบ ถ้ามีค่าบวกมากแสดงว่าไอออนในครึ่งเซลล์เป็นตัวออกซิไดซ์ที่ดี แต่ถ้ามีค่าเป็นลบมากแสดงว่าเป็นตัวออกซิไดซ์ที่ไม่ดี

$$E_{cell}^0 > 0 \text{ ปฏิกริยาเกิดได้}$$

$$E_{cell}^0 < 0 \text{ ปฏิกริยาเกิดไม่ได้ (เกิดในทิศตรงข้าม)}$$

$$E_{cell}^0 = 0 \text{ ปฏิกริยาเกิดไม่ได้แน่นอน}$$

ดังนั้นเครื่องหมายบวกหรือลบของค่า E^0 ของเซลล์บอกความเป็นไปได้ของการเกิดปฏิกิริยาที่ทำนายไว้ได้

3.4.3 ลำดับแรงเคลื่อนไฟฟ้ามาตรฐานของโลหะ

จากตารางที่ 1 การจัดลำดับโลหะโดยเรียงค่าความต่างศักย์ของอิเล็กโทรดมาตรฐานจากมากไปน้อย เรียกว่าเป็นลำดับค่าแรงเคลื่อนไฟฟ้า (Electrochemical series) เป็นการแสดงแนวโน้มในการที่จะเกิดไอออนของโลหะต่าง ๆ ลำดับค่าศักย์ไฟฟ้าอิเล็กโทรดครึ่งเซลล์รีดักชันมาตรฐาน (E^0) หรือ ลำดับค่าแรงเคลื่อนไฟฟ้า (Emf) มาตรฐานของปฏิกิริยาครึ่งเซลล์ที่สำคัญดังนี้

ตารางที่ 1 ลำดับแรงเคลื่อนไฟฟ้า ค่าศักย์ไฟฟ้าอิเล็กโทรดครึ่งเซลล์รีดักชันมาตรฐาน

Element / Other	Reaction	Electrode Potential (Volts)
Gold	$Au^+ + e^- \leftrightarrow Au$	+1.83
Gold	$Au^{3+} + 3e^- \leftrightarrow Au(s)$	+1.52
Chlorine	$Cl_2(g) + 2e^- \leftrightarrow 2Cl^-$	+1.358
Oxygen, Hydrogen (acid)	$O_2 + 4H^+ + 4e^- \leftrightarrow 2H_2O(pH = 0)$	+1.229
Platinum	$Pt^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Pt$	+1.188
Palladium	$Pd^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Pd$	+0.915
Silver	$Ag^+ + e^- \leftrightarrow Ag$	+0.799
Oxygen, Hydrogen (acid)	$O_2 + 2H^+ + 2e^- \leftrightarrow H_2O_2$	+0.695
Copper	$Cu^+ + e^- \leftrightarrow Cu$	+0.521
Oxygen, Water	$O_2 + 2H_2O + 4e^- \leftrightarrow 4OH^-$	+0.401
Copper	$Cu^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Cu$	+0.341
Stannum	$Sn^{4+} + 2e^- \leftrightarrow Sn^{2+}$	+0.15
Graphite	$C(s) + 4H^+ + 4e^- \leftrightarrow CH_4$	+0.13
Hydrogen (acid)	$2H^+ + 2e^- \leftrightarrow H_2$	0
Iron	$Fe^{3+} + 3e^- \leftrightarrow Fe$	-0.037
Chromium	$Cr^{3+} + 3e^- \leftrightarrow Cr$	-0.744
Zinc	$Zn^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Zn$	-0.761
Water	$2H_2O + 2e^- \leftrightarrow H_2 + 2OH^-$	-0.827
Manganese	$Mn^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Mn$	-1.185
Titanium	$Ti^{3+} + 3e^- \leftrightarrow Ti$	-1.37
Titanium	$Ti^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Ti$	-1.63
Aluminum	$Al^{3+} + 3e^- \leftrightarrow Al$	-1.662
Magnesium	$Mg^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Mg$	-2.372
Magnesium	$Mg^+ + e^- \leftrightarrow Mg$	-2.7
Sodium	$Na^+ + e^- \leftrightarrow Na$	-2.71
Calcium	$Ca^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Ca$	-2.868
Potassium	$K^+ + e^- \leftrightarrow K$	-2.931
Lithium	$Li^{3+} + 3e^- \leftrightarrow Li$	-3.04
Calcium	$Ca^+ + e^- \leftrightarrow Ca$	-3.8

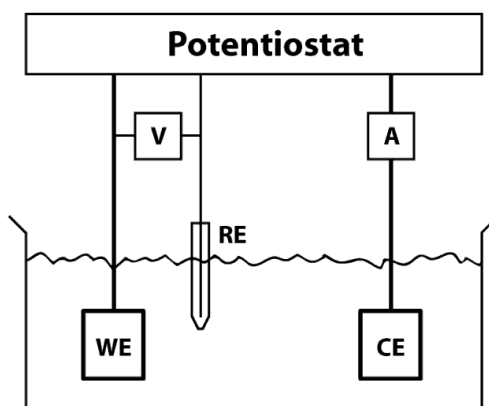
ที่มา: [http://en.wikipedia.org/wiki/Standard_electrode_potential_\(data_page\)](http://en.wikipedia.org/wiki/Standard_electrode_potential_(data_page)):

Online.

3.4.4 การศึกษาการกัดกร่อนโดยวิธีการโพเทนทิโอดินามิกส์ โพลาริเซชัน

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

การศึกษาการกัดกร่อนด้วยวิธีการโพเทนทิโอดินามิกส์โพลาริเซชัน เป็นเทคนิคการวิเคราะห์พฤติกรรมกัดกร่อนของชิ้นงานโลหะตัวอย่างในสิ่งแวดล้อมกำหนด โดยเฉพาะโลหะหรือโลหะผสมที่มีสมบัติสภาวะกัดกร่อน -สภาวะป้องกัน (Active-passive) หรือฟิล์มบางที่มีสมบัติปกป้อง (Passive film) โดยใช้เซลล์ไฟฟ้าเคมีแบบสามขั้ว (ภาพประกอบ 10) ประกอบด้วย ชิ้นงานโลหะตัวอย่างเป็นขั้วไฟฟ้าใช้งาน (Working electrode: WE) ซึ่งเป็นขั้วไฟฟ้าในระบบเคมีไฟฟ้าที่ใช้ศึกษาการกัดกร่อน อยู่ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่มีสภาวะของความเข้มข้น อุณหภูมิ ปริมาณ ออกซิเจนในสารละลาย 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) หรือกราฟโพลาริเซชัน (Polarisation curve) ซึ่งแสดงพฤติกรรมกัดกร่อนของโลหะ ทั้งการกัดกร่อน การเกิดขึ้นของฟิล์ม การคงอยู่ของฟิล์ม และการแตกของฟิล์ม



ภาพประกอบ 10 องค์ประกอบของเซลล์ไฟฟ้าแบบสามขั้ว

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

3.4.5 โพลาริเซชัน (Polarisation) (กัญจนา ตระกูลคุ. 2535: 31-38)

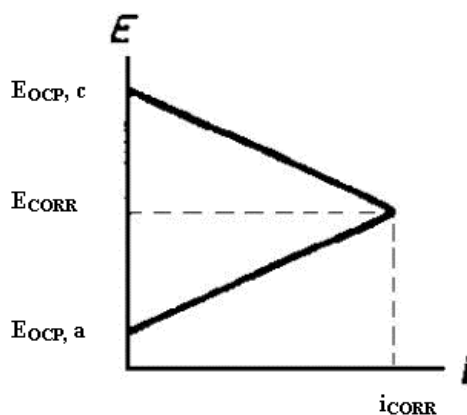
เมื่อเกิดความต่างศักย์ไฟฟ้าและกระแสไฟฟ้าไหลที่ผิวของขั้วไฟฟ้าจะเกิดความเบี่ยงเบนจากสภาวะสมดุลในปฏิกิริยาขึ้น ขณะที่ทิศทางของการเกิดปฏิกิริยาเปลี่ยนจากทิศทางหนึ่งไปสู่อีกทิศทางหนึ่ง ความต่างศักย์ไฟฟ้าที่เกิดจากปฏิกิริยาจะเกิดการเปลี่ยนแปลงไป การเปลี่ยนแปลงของความต่างศักย์ไฟฟ้านี้จะไปต้านทานทิศทางกระแสไฟฟ้า ซึ่งกลายเป็นการต้านทานปฏิกิริยาที่ขั้วไฟฟ้า ปริมาณการเปลี่ยนแปลงของความต่างศักย์ไฟฟ้า เมื่อเทียบกับความต่างศักย์สมดุล ซึ่งเกิดขึ้นเมื่อกระแสไฟฟ้าไหลผ่านผิวของขั้วไฟฟ้า เรียกว่าโพลาริเซชัน (Polarisation)

ปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีที่ผิวโลหะจะดำเนินไปด้วยอัตราเร็วค่าหนึ่งตามปริมาณอิเล็กตรอนที่แลกเปลี่ยนกัน เมื่อการให้และรับอิเล็กตรอนที่ผิวโลหะดำเนินไปชั่วเวลาหนึ่งค่าศักย์ไฟฟ้าที่ผิวโลหะจะเปลี่ยนไปในทางเป็นลบมากขึ้น เพราะมีอิเล็กตรอนมาออรอเกิดปฏิกิริยาที่ผิวตรงรอยต่อของโลหะและสารละลาย อิเล็กตรอนที่มีมากที่ผิวทำให้ศักย์ไฟฟ้าของโลหะเปลี่ยนไปทางเป็นลบมากขึ้น มีผลต่อการลดอัตราการกัดกร่อน การเปลี่ยนศักย์ไฟฟ้าที่ผิวโลหะแบบนี้เป็น แคโทดิกโพลาริเซชัน (Cathodic polarisation) ในทางตรงกันข้ามถ้าอิเล็กตรอนที่ผิวโลหะมีไม่เพียงพอทำให้ศักย์ไฟฟ้าผิวโลหะมีค่าเป็นบวกมากขึ้น และมีผลเร่งอัตราการกัดกร่อน เรียกว่า แอโนดิกโพลาริเซชัน (Anodic polarisation) มีการเปลี่ยนแปลงศักย์ไฟฟ้าที่ผิวรอยต่อของโลหะกับสารละลายเกิดขึ้นมากเท่าใด แนวโน้มที่โลหะจะเกิดการสลายตัวหรือถูกกัดกร่อนมากขึ้นเท่านั้น ดังนั้นการเกิดแอโนดิกโพลาริเซชัน เป็นแรงผลักดันให้เกิดการกัดกร่อน ถ้าวัดศักย์ไฟฟ้าที่ผิวโลหะได้ค่าบวกมากขึ้น หมายความว่าฤทธิ์กัดกร่อนของสารละลายจะเพิ่มสูงขึ้นเพราะเกิดแอโนดิกโพลาริเซชัน

เมื่อมีกระแสไฟฟ้าไหลผ่านขั้วทั้งสอง ความต่างศักย์ของขั้วทั้งสองจะเกิดการเปลี่ยนแปลงเกิดเป็นความต่างศักย์ที่ขั้วแอโนด (E_a) และความต่างศักย์ที่ขั้วแคโทด (E_c) โดยที่ปริมาณของการเปลี่ยนแปลงนี้วัดเป็น แรงดันไฟฟ้า (V) คือ ขนาดโพลาริเซชันจะสมดุลที่ความต่างศักย์ของขั้วไฟฟ้า (ภาพประกอบ 11) ความต่างศักย์ของจุดตัดนี้ คือ ความต่างศักย์ของการกัดกร่อน (Corrosion potential) และกระแสของการกัดกร่อน (Corrosion current) ในกรณีที่โลหะเกิดการกัดกร่อน โดยลักษณะไฟฟ้าเคมี ปริมาณของการกัดกร่อนต่อหน่วยเวลา (w/t) จะเป็นสัดส่วนกับกระแสของการกัดกร่อน (i_{corr}) ตามกฎของฟาราเดย์ (Faraday's law) คือ

$$\frac{w}{t} = Ki \quad (21)$$

กล่าวคือ ปริมาณของการกัดกร่อนต่อหน่วยของเวลาและต่อหน่วยของพื้นที่ หรืออัตราการกัดกร่อน สามารถแสดงได้ในรูปของกระแสต่อหน่วยพื้นที่ หรือความหนาแน่นของกระแส



ภาพประกอบ 11 แสดงความต่างศักย์ของการกัดกร่อน

ที่มา: http://www.feppd.org/ICBDent/campus/materials_for_prosthetic_dentistry/Galvanic.htm: online.

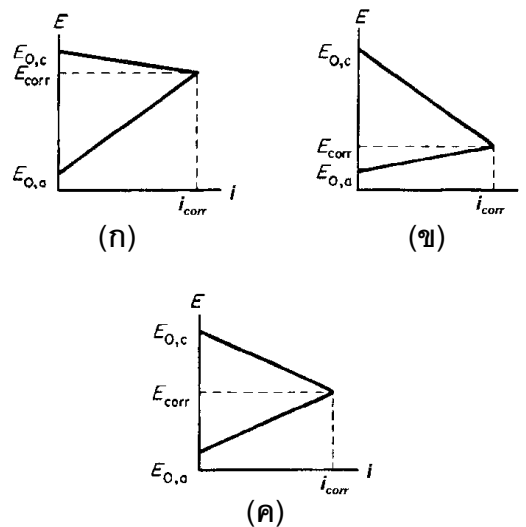
การดำเนินการกัดกร่อนสามารถแบ่งได้ 3 ลักษณะ ดังนี้

1. การควบคุมที่ขั้วแอโนด (Anodic control) เมื่อโพลาริเซชันของขั้วแอโนดมีค่ามากกว่าโพลาริเซชันของขั้วแคโทด เรียกการกัดกร่อนแบบนี้ว่าเป็นแบบควบคุมที่แอโนด เช่น การกัดกร่อนของเหล็กที่แช่อยู่ในน้ำตามธรรมชาติ

2. การควบคุมที่ขั้วแคโทด (Cathodic control) เมื่อโพลาริเซชันของขั้วแคโทดมีค่ามากกว่า โพลาริเซชันของขั้วแอโนด เรียกการกัดกร่อนแบบนี้ว่าเป็นแบบควบคุมที่แคโทด เช่น การกัดกร่อนของเหล็กที่แช่อยู่ในสารละลายที่มีฤทธิ์เป็นกรด หรือการกัดกร่อนของตะกั่วที่แช่ในกรดกำมะถัน

3. การควบคุมแบบผสม (Mixed control) เมื่อโพลาริเซชันของขั้วทั้งสองมีค่าเท่ากัน เรียกการกัดกร่อนแบบนี้ว่าเป็นควบคุมแบบผสม

ภาพประกอบ 12 แสดงกราฟโพลาริเซชันที่ควบคุมอัตราการกัดกร่อน โดยการเกิดปฏิกิริยาที่ขั้วแอโนด ขั้วแคโทด และทั้งสองขั้ว ภาพ (ก) แสดงการควบคุมการดำเนินการกัดกร่อนแบบการควบคุมที่ขั้วแอโนด การโพลาริเซชันที่ขั้วแอโนดเปลี่ยนแปลงเร็วกว่า เมื่อเทียบกับการโพลาริเซชันที่ขั้วแคโทด ภาพ (ข) แสดงการควบคุมการดำเนินการกัดกร่อนแบบการควบคุมที่ขั้วแคโทด การโพลาริเซชันที่ขั้วแคโทดเปลี่ยนแปลงเร็วกว่า เมื่อเทียบกับการโพลาริเซชันที่ขั้วแอโนด ภาพ (ค) แสดงการควบคุมการดำเนินการกัดกร่อนแบบการควบคุมที่ขั้วแอโนดและแคโทด การโพลาริเซชันที่ขั้วแอโนด และขั้วแคโทด มีการเปลี่ยนแปลงเท่ากัน



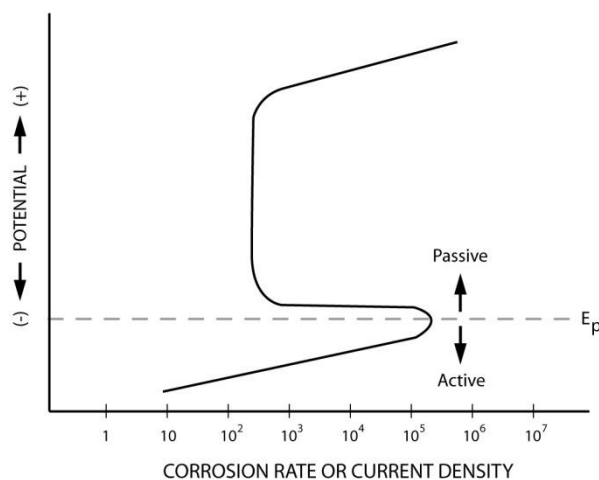
ภาพประกอบ 12 แผนภาพแสดงการควบคุมอัตราการกัดกร่อน (ก) การควบคุมที่ขั้วแอโนด (ข) การควบคุมที่ขั้วแคโทด (ค) การควบคุมที่ขั้วทั้งสอง

ที่มา: <http://electrochem.cwru.edu/encycl/art-c02-corrosion.htm>: Online.

3.5.6 กราฟโพลาริเซชัน (Polarisation curve) (ศิริลักษณ์ นีวัฐจรรยาต์. 2545: 12)

เมื่อให้ความต่างศักย์แก่ระบบทำให้โลหะมีแรงผลักดันมากและเกิดการกัดกร่อนสูงขึ้น

โลหะอยู่ในสภาวะที่มีศักย์ไฟฟ้าเป็นบวก (Anodic polarisation) มากขึ้นด้วย เมื่อความต่างศักย์เพิ่มมากขึ้น แต่ อัตราการกัดกร่อนมีค่าลดต่ำลง โลหะในสภาพเช่นนี้เรียกว่าอยู่ในสภาพเฉื่อยต่อการถูกกัดกร่อน หรือสภาพที่เกิดฟิล์มป้องกัน (Passivation) จากเส้นโค้งโพลาริเซชันที่ศักย์ไฟฟ้าต่ำกว่าค่าศักย์ไฟฟ้าเกิดฟิล์มป้องกัน (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 13

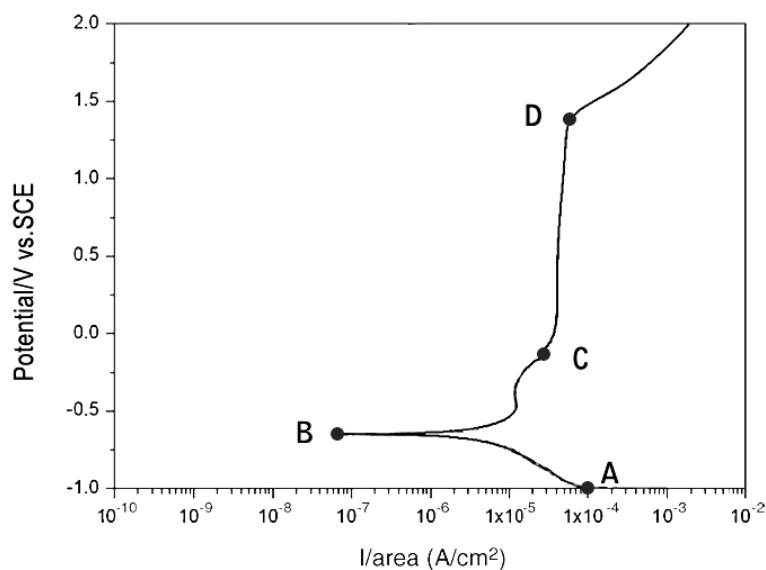


ภาพประกอบ 13 แสดงพฤติกรรมที่เกิดฟิล์มป้องกัน (Passive) ที่ค่าศักย์ไฟฟ้าสูงกว่าค่า E_p หรือ Passive potential

ที่มา: <http://srizam-expro.blogspot.com/2011/03/how-to-explain-potentiodynamic.html>. Online.

ตัวอย่างกราฟโพลาริเซชันของไทเทเนียมในเกลือแกง (NaCl) เมื่อป้อนศักย์ไฟฟ้าไปทางบวกเรื่อย ๆ และติดตามกระแสไฟฟ้าที่เปลี่ยนไป ทำให้ได้กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง ศักย์ไฟฟ้าและความหนาแน่นกระแส หรือกราฟโพเทนทิโอดนามิกส์โพลาริเซชัน ดังภาพประกอบ 14 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) โดยบริเวณนี้เมื่อความต่างศักย์เพิ่มขึ้น ทำให้ความหนาแน่นของกระแสเพิ่มขึ้น เนื่องจากการแตกของฟิล์มและนำไปสู่การกัดกร่อนแบบเฉพาะที่ เช่น แบบรูเข็ม (Pitting) แบบใต้อรอยซ้อน (Crevice)



ภาพประกอบ 14 แสดงกราฟโพลาริเซชัน

ที่มา: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-66321998000400002: online.

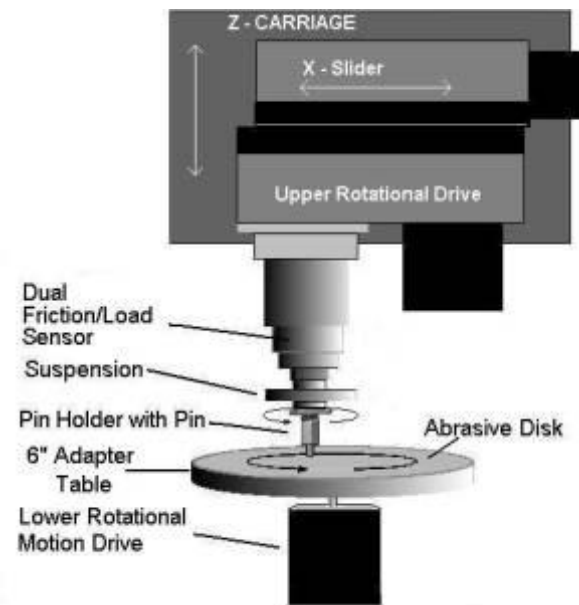
3.5 การสึกหรอ (Wear test)

การสึกหรอเป็นการเปลี่ยนแปลงบริเวณผิวของชิ้นงานในลักษณะที่ไม่พึงประสงค์ เนื่องจากการแยกหลุดของอนุภาคบนผิวชิ้นงาน จากการเสียดสีกันของผิวชิ้นงานระหว่างการใช้งาน ซึ่งมีผลทำให้ขนาด รูปร่าง และน้ำหนักชิ้นงานเกิดการเปลี่ยนแปลง การสึกหรอเป็นการหลุดของผิววัสดุจากการถูกระงกระทำขณะที่ผิวเคลื่อนที่สัมผัสกับอีกผิวหนึ่ง เช่น การสึกหรอจากการไถลระหว่างผิว (Sliding wear) การขัดถูของอนุภาคกับผิว (Abrasion) การชนของอนุภาคขนาดเล็กหรือของไหลกับผิว (Erosion) ซึ่งลักษณะหรือกลไกการเกิดการสึกหรอแต่ละแบบจะแตกต่างกันไป ปริมาณการสึกหรอนั้นขึ้นอยู่กับหลายปัจจัย เช่น โครงสร้างระดับจุลภาคผิว ชนิดของวัสดุ ลักษณะการเคลื่อนที่ของวัสดุ ลักษณะของแรงที่กดลงบนตัวอย่างทดสอบ (Nature loading) ปฏิกริยาเคมี และอุณหภูมิ (Pearce. และบัญชา ธนบุญสมบัติ. 2002)

การศึกษาการสึกหรอจะใช้เครื่องมือโคริโตรโบลยี (Micro-tribology) ซึ่งเป็นการศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างการเสียดสีหรือการเสียดทาน (Friction) การหล่อลื่น (Lubricant) และการสึก - หรอ (Wear) ของพื้นผิววัสดุที่มีการเคลื่อนไห ว (http://www.focuslab.co.th/th/funda_lub.php.) และแบ่งวิธีการทดสอบเป็น 2 แบบ ดังนี้

1) Pin on Disc วิธีการทดสอบนี้เป็นการตรวจสอบการสึกหรอของวัสดุ โดยหัวหมุนที่ยึดติดกับหัวยึดจะเคลื่อนที่เป็นวงกลมในระหว่างการเคลื่อนของวัสดุบนเครื่อง Pin on Disc ดัง

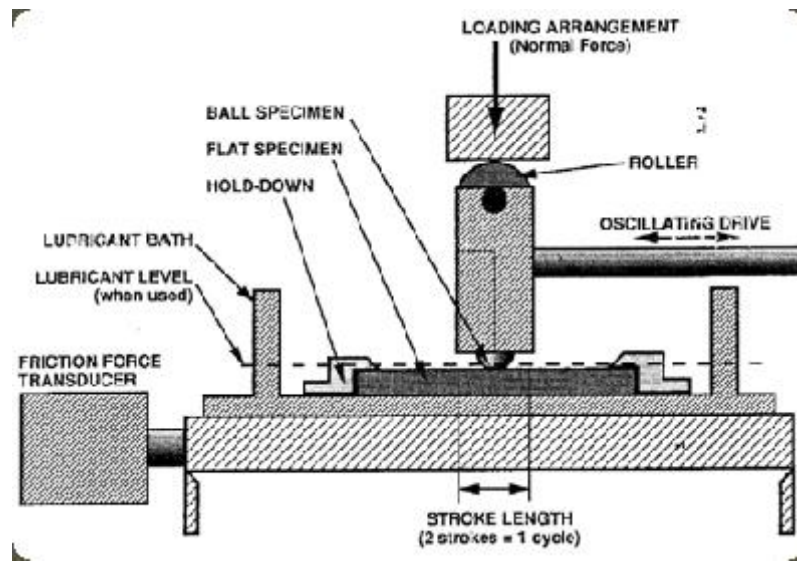
ภาพประกอบ 15 การเคลื่อนที่แบบนี้มีลักษณะเหมือนเครื่องเล่นแผ่นเสียง วัสดุที่ใช้ในการทดสอบนี้จะถูกหัวหมุนจุดเป็นวงกลมมีลักษณะเป็นร่องบนวัสดุ ซึ่งสามารถนำมาคำนวณปริมาตรของการสึก- หรอและค่าสัมประสิทธิ์แรงเสียดทานที่เกิดขึ้นได้ (<http://www.astm.org.Standard/G99.htm>)



ภาพประกอบ 15 ส่วนประกอบของเครื่องไมโครไตรโบโลยีแบบ Pin on disc

ที่มา: http://www.cetr.com/ASTM_Standard/ASTM_G132-96.htm: online

2) Ball on Flat วิธีการทดสอบนี้เป็นการตรวจสอบการสึกหรอของวัสดุ มีลักษณะการเคลื่อนที่ไปมาในแนวเส้นตรงของลูกบอล และทิศทางในการเคลื่อนที่ระหว่างพื้นผิวที่เลื่อนได้กลับไปกลับมาเป็นระยะ ๆ ในแนวเส้นตรง ดังภาพประกอบ 16 วัสดุที่ใช้ในการทดสอบนี้จะถูกลูกบอลลูไปมาทำให้เกิดลักษณะเป็นร่องบนผิวของวัสดุตัวอย่าง ซึ่งสามารถนำมาคำนวณปริมาตรของการสึก- หรอและค่าสัมประสิทธิ์แรงเสียดทานที่เกิดขึ้นได้



ภาพประกอบ 16 ส่วนประกอบของเครื่องไตรโบโลยีแบบ Ball on Flat

ที่มา: http://www.tribology.group.shef.ac.uk/facilities/Standard/facilities_plint.html:
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) ที่ทำจากเหล็กคุณภาพสูงที่ผ่านกระบวนการทำให้เนื้อเหล็กมีความบริสุทธิ์ปราศจากความชื้นและออกซิเจนด้วยวิธีการทำให้พลังงานแม่เหล็กไฟฟ้าหมดไปในกระบอกสุญญากาศ (Vacuum degassing) โดยลูกบอลกลมเป็นตัวเคลื่อนที่ และชิ้นงานที่มีลักษณะแบนราบอยู่กับที่ โดยจะขัดสีเข้าไปซ้ำเป็นเส้นตรงในระยะและทิศทางที่แน่นอนมา แรงกระทำที่ผู้ทดสอบสามารถกำหนดได้นั้นเป็นแรงในแนวตั้ง (F_z) เท่านั้น ส่วนแรงในแนวแกนนอน (F_x) เครื่องทดสอบจะทำการวัดแรง และจะถูกใช้ในการประมวลหาค่าของสัมประสิทธิ์ความเสียดทาน

การคำนวณหาระยะทางทั้งหมดของการขัดสีกัน หรือจำนวนรอบที่ทำได้ทั้งหมด ในการทดสอบ สามารถหาได้จากสมการ

$$x = 0.002 \times t \times f \times L \quad (22)$$

$$N = t \times f \quad (23)$$

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 โดยเฉลี่ยจากเส้นผ่านศูนย์กลางของรอยสึกที่มีขนาดเล็กที่สุดถึงขนาดใหญ่ที่สุด ปริมาตรการสึกหรอซึ่งเกิดขึ้นที่ลูกบอลสามารถคำนวณได้จากสมการ

$$V_p = \left(\frac{\pi h}{6} \right) \times \left[\frac{3D^2}{4} + h^2 \right] \quad (24)$$

เมื่อ V_p คือ ปริมาตรของการสึกหรอ (ลูกบาศก์มิลลิเมตร)

h คือ ความสูงของส่วนที่หายไป (มิลลิเมตร)

D คือ เส้นผ่านศูนย์กลางการสึกหรอของลูกบอล (มิลลิเมตร)

สมมติให้รอยการสึกหรอเป็นแบบทรงกลม ความสูงส่วนที่หายไปสามารถคำนวณได้จากสมการ

$$h = R - \left[R^2 - \left[\frac{D^2}{4} \right] \right]^{\frac{1}{2}} \quad (25)$$

เมื่อ R คือ รัศมีของลูกบอลก่อนทำการทดสอบ (มิลลิเมตร)

2) การสึกหรอที่ตัวอย่างชิ้นงาน

การสึกหรอที่เกิดขึ้นที่ตัวอย่างชิ้นงานมีลักษณะแบนราบ ปริมาตรการสึกหรอที่เกิดขึ้นจะถูกคำนวณจากความยาวของช่วงชัก และพื้นที่หน้าตัดเฉลี่ยของรอยการสึกหรอ ส่วนมากกว้างและความลึกของรอยการสึกหรอค่อนข้างจะเป็นรูปร่างเดียวกันหรือเหมือนกันตลอดความยาวของรอยการสึกหรอ จากนั้นนำมาคำนวณหาค่าเฉลี่ย ส่วนหน้าตัดของรอยการสึกหรอ คือพื้นที่ของชิ้นงานตัวอย่างที่หลุดออกไปหลังจากการทดสอบ เมื่อเปรียบเทียบกับพื้นที่ผิวของชิ้นงานตัวอย่างก่อนการทดสอบ รูปร่างของส่วนหน้าตัดสามารถวัดขึ้นจากการใช้เครื่องบันทึกประเภทหัวเข็ม ซึ่งหัวเข็มจะลากผ่านพื้นที่ที่ไม่มีกรูดสึกหรอ (นอกร่องรอยสึกหรอ) ก่อน ซึ่งเส้นแสดงผลที่ได้มีลักษณะเป็นเส้นตรงและถือว่าเส้นดังกล่าวเป็นเส้นอ้างอิง เมื่อหัวเข็มลากผ่านร่องซึ่งเป็นส่วนที่สึกหรอ เส้นแสดงผลที่เกิดขึ้นจะต้องลดต่ำลงกว่าเส้นอ้างอิง เส้นแสดงผลนี้สามารถนำมาคำนวณหาปริมาตรการสึกหรอ ยังสามารถคำนวณได้จากเครื่องวัดเนื้อที่ที่ไม่มีด้านตามหลักเกณฑ์เรขาคณิต โดนโซ่ร่วมกับเครื่องบันทึกระบบดิจิทัล หรือโดยการใส่ข้อมูลภาพที่ได้จากเครื่องบันทึกประเภทหัวเข็ม ลงใน

คอมพิวเตอร์ซึ่งมีโปรแกรมคำนวณหาพื้นที่การสึกหรอได้โดยตรง สามารถคำนวณหาปริมาตรการสึกหรอที่ใช้กับตัวอย่างชิ้นงานลักษณะแบนราบดังสมการ

$$V_f = A \times L \quad (26)$$

เมื่อ V_f คือ ปริมาตรการสึกหรอ

A คือ พื้นที่หน้าตัดเฉลี่ยของรอยการสึกหรอ (ตารางมิลลิเมตร)

L คือ ระยะชัก (มิลลิเมตร)

4. เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

4.1 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการปรับเปลี่ยนสัณฐานพื้นผิวของไทเทเนียมด้วยกระบวนการแอโนไดเซชัน

ปี พ.ศ. 2544 (ค.ศ. 2001) กง และคณะ (Gong; & et al. 2001: 3331-3334) ได้ปรับเปลี่ยนพื้นผิวของไทเทเนียมด้วยกระบวนการแอโนไดเซชันในกรดไฮโดรฟลูออริก ร้อยละ 0.5 โดยน้ำหนัก ในเวลา 10 และ 30 วินาที 1 2 5 นาที และ 20 นาที ที่ความต่างศักย์ 20 โวลต์ ผลจากการศึกษาพบว่า เมื่อเวลาลักษณะพื้นผิวแสดงลักษณะเป็นท่อนอย่างชัดเจน ซึ่งสัณฐานของพื้นผิวไทเทเนียมที่มีลักษณะเป็นท่อนขนาดนาโนจะใช้เวลาในการแอโนไดซ์ 20 นาที จากนั้นทำการแอโนไดเซชันในกรดไฮโดรฟลูออริก ร้อยละ 0.5 โดยน้ำหนัก ที่ความต่างศักย์ไฟฟ้า 5 10 15 20 และ 25 โวลต์ ผลจากการศึกษา พบว่า ที่ความต่างศักย์ 10 15 และ 20 โวลต์ จะปรากฏโครงสร้างของท่อนบนพื้นผิวไทเทเนียม

ปี พ.ศ. 2548 (ค.ศ. 2005) เซา และคณะ (Zhao; & et al. 2005: 705-710) ได้ปรับเปลี่ยนพื้นผิวไทเทเนียมด้วยสารละลายไฮโดรฟลูออริก (HF) ร้อยละ 0.1-5.0 โดยน้ำหนัก เป็นเวลา 30 นาที ด้วยกระบวนการแอโนไดเซชันที่ความต่างศักย์ไฟฟ้า 3 20 30 และ 40 โวลต์ ณ ที่อุณหภูมิห้อง ผลจากการศึกษาพบว่าความต่างศักย์ไฟฟ้า ความเข้มข้นของสารละลาย และเวลาที่ใช้ในกระบวนการแอโนไดเซชันมีผลต่อลักษณะสัณฐานของท่อนขนาดนาโน ดังนี้ การแอโนไดเซชันด้วยสารละลายไฮโดรฟลูออริกความเข้มข้นร้อยละ 1.0 โดยน้ำหนัก ที่ความต่างศักย์ 20 โวลต์ เป็นเวลา 5 นาที เกิดท่อนขนาดนาโนมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายในประมาณ 100 นาโนเมตร และถ้าใช้เวลาในการแอโนไดเซชันมากเกินไปชั้นออกไซด์บนพื้นผิวไทเทเนียมเกิดการสลายตัว

ปี พ.ศ. 2548 (ค.ศ. 2005) มอร์ และคณะ (Mor; & et al. 2005: 42-48) ศึกษาผลของความต่างศักย์ไฟฟ้า และความเข้มข้นของกรดไฮโดรฟลูออริกในกระบวนการแอโนไดเซชันต่อลักษณะสัณฐานไทเทเนียม จากการศึกษพบว่า เมื่อทำการแอโนไดซ์ไทเทเนียมในกรดไฮโดรฟลูออริก ร้อยละ 0.5 โดยน้ำหนัก ในช่วงความต่างศักย์ 10-15 โวลต์ ชั้นฟิล์มจะมีโครงสร้างเป็นลักษณะท่อนนาโน ถ้าให้ความต่างศักย์ต่ำกว่า 10 โวลต์ ชั้นฟิล์มจะมีลักษณะเป็นรูพรุน แต่ถ้าให้ความต่างศักย์สูงกว่า 15 โวลต์ ชั้นฟิล์มจะมีลักษณะเป็นหลุม เมื่อทำการแอโนไดเซชันในกรดไฮโดรฟลูออริก ร้อยละ 0.25 โดยน้ำหนัก ชั้นฟิล์มจะมีโครงสร้างเป็นท่อนนาโน ในช่วงความต่างศักย์ 6-10

โวลต์ และเมื่อทำการแอนโดเซชันในกรดไฮโดรฟลูออริก ร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก ชั้นฟิล์มจะมีโครงสร้างเป็นท่อนาโน ในช่วงความต่างศักย์ 10-18 โวลต์

ปี พ.ศ. 2549 (ค.ศ. 2006) มอร์ และคณะ (Mor; & et al. 2006: 2011-2075) ได้ปรับเปลี่ยนพื้นผิวไทเทเนียมโดยวิธีการแอนโดเซชันไทเทเนียมด้วยสารละลายไฮโดรฟลูออริก ความเข้มข้นร้อยละ 0.5 โดยน้ำหนัก โดยใช้ความต่างศักย์ในการแอนโดเซชันต่างๆ กัน ดังนี้ 3 5 10 และ 20 โวลต์เป็นเวลา 45 นาที ที่อุณหภูมิห้อง ผลจากการแอนโดเซชันที่ความต่างศักย์ต่ำ เกิดฟิล์มที่มี ลักษณะเป็นรูพรุน ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 15-30 นาโนเมตร เมื่อความต่างศักย์ในการแอนโดเซชัน เพิ่มขึ้นเป็น 10 และ 20 โวลต์ เกิดท่อขนาดนาโน เส้นผ่าศูนย์กลางภายใน 22 และ 76 นาโนเมตร ความหนาของผนังท่อ 13 และ 27 นาโนเมตร ความยาวท่อ 200 และ 400 นาโนเมตร ตามลำดับ ผลจากการศึกษาพบว่า เมื่อความต่างศักย์ที่ใช้ในการแอนโดเซชันสูงขึ้น ขนาดของเส้นผ่าศูนย์กลางภายใน ความหนา และความยาวของท่อไทเทเนียมไดออกไซด์ ขนาดนาโนเพิ่มขึ้น

ปี พ.ศ. 2550 (ค.ศ. 2007) คานะโก และคณะ (Kaneko; & et al. 2007: 373-376) ได้ปรับเปลี่ยนพื้นผิวของไทเทเนียมด้วยกระบวนการแอนโดเซชันในอิเล็กโทรไลต์ ซึ่งประกอบไปด้วย เมทานอลและไฮโดรฟลูออริก (HF) ร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก ที่อุณหภูมิห้อง ผลจากการศึกษาพบว่า เมื่อความหนาแน่นของกระแสเพิ่มขึ้น ขนาดของเส้นผ่าศูนย์กลางของท่อไทเทเนียมไดออกไซด์จะมากขึ้น จาก 30 - 145 นาโนเมตร และเมื่ออัตราส่วนของเมทานอลเพิ่มขึ้น ความหนาแน่นของท่อไทเทเนียมไดออกไซด์จะลดลงและจะเกิดช่องว่างระหว่างท่อมากขึ้น

ปี พ.ศ. 2550 (ค.ศ. 2007) มากัค และคณะ (Macuk; & et al. 2007: 28-31) ได้ทำการปรับเปลี่ยนผิวของไทเทเนียมด้วยกระบวนการแอนโดเซชันในสารละลายกรดซัลฟูริก 1 โมลาร์ และกรดไฮโดรฟลูออริก 0.16 โมลาร์ ในเวลา 2 ชั่วโมง ที่ความต่างศักย์ 20 โวลต์ ซึ่งได้ท่อที่มีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางประมาณ 100 นาโนเมตร เมื่อเปลี่ยนสารละลาย เป็น แอมโมเนียมฟลูออไรด์ 0.27 โมลาร์ ปรากฏว่าท่อไทเทเนียมไดออกไซด์มีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางใหญ่ขึ้นกว่าเดิมประมาณ 130 นาโนเมตร

ปี พ.ศ. 2551 (ค.ศ. 2008) เทียน และคณะ (Tian & et al. 2008: 487-494) ได้ปรับเปลี่ยนพื้นผิวของไทเทเนียมด้วยกระบวนการแอนโดเซชันในสารละลายกรดซัลฟูริกความเข้มข้น 1.75 โมลาร์ และแอมโมเนียมฟลูออไรด์ ร้อยละ 0.5 โดยน้ำหนัก ความต่างศักย์ 20 โวลต์ พบว่าสัณฐานของพื้นผิวมีลักษณะเป็นท่อที่มีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางภายใน 120 นาโนเมตร และยาว 300 นาโนเมตร

4.2 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการวิเคราะห์ชั้นนอกไฮดรอกไซด์บนพื้นผิว

ไทเทเนียม

ปี พ.ศ. 2551 (ค.ศ. 2008) บัวเออร์ และคณะ (Bauer; & et al. 2008: 1576-1582) ได้ปรับเปลี่ยนพื้นผิวของไทเทเนียมด้วยกระบวนการแอโนไดเซชันในอิเล็กโทรไลต์ ประกอบด้วย กรดฟอสฟอริก (H_3PO_4) 1 โมลาร์ และ กรดไฮโดรฟลูออริก (HF) ร้อยละ 0.3 โดยน้ำหนัก ความต่างศักย์ 20 โวลต์ ที่อุณหภูมิห้อง พบว่าการปรับเปลี่ยนพื้นผิวไทเทเนียมด้วยกระบวนการและเงื่อนไขข้างต้น ทำให้พื้นผิวมีลักษณะเป็นท่อขนาดนาโน ที่มีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางของท่อไทเทเนียมออกไซด์อยู่ในช่วง 15 - 100 นาโนเมตร และทำการศึกษาพื้นผิวสัมผัสเปียก (Surface wettability) ด้วยการหยดน้ำลงบนพื้นผิว พบว่า อยู่ระหว่าง 120 องศา ซึ่งเป็นพื้นผิวแบบไม่มีขั้ว และจากการศึกษาการดูดซับโปรตีน พบว่าไทเทเนียมที่ถูกปรับเปลี่ยนพื้นผิวสามารถ ดูดซับโปรตีนได้ดีกว่าพื้นผิวที่ไม่ผ่านการปรับเปลี่ยนให้เกิดเป็นท่อที่มีขนาดนาโน

ปี พ.ศ. 2552 (ค.ศ. 2009) ซาจิ และคณะ (Saji; & et al. 2009: 2303-2310) ได้ปรับเปลี่ยนพื้นผิวของไทเทเนียมผสม Ti-35Nb-5Ta-7Zr ด้วยกระบวนการแอโนไดเซชันในอิเล็กโทรไลต์ ประกอบไปด้วยกรดฟอสฟอริก 1 โมลาร์ และ โซเดียมฟลูออไรด์ (NaF) ร้อยละ 0.5 โดยน้ำหนัก ที่อุณหภูมิห้อง จากทดลองพบว่าพื้นผิวไทเทเนียมมีลักษณะเป็นท่อที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางอยู่ระหว่าง 30-80 นาโนเมตร จากการศึกษาความต้านทานการกักกรองพบว่าพื้นผิวของไทเทเนียมที่มีการปรับเปลี่ยนด้วยกระบวนการแอโนไดเซชันสามารถต้านทานการกักกรองได้ดีกว่าพื้นผิวที่ไม่มีการปรับเปลี่ยน แต่เมื่อเปรียบเทียบกับพื้นผิวที่มีลักษณะรูพรุน จากการศึกษาพบว่าพื้นผิวที่มีลักษณะที่เป็นรูพรุนสามารถต้านทานการกักกรองได้ดีกว่าพื้นผิวที่มีลักษณะเป็นท่อ แต่พื้นผิวที่มีลักษณะเป็นท่อจะสามารถยึดติดกับเซลล์กระดูกได้ดีกว่าพื้นผิวแบบรูพรุน

ปี พ.ศ. 2553 (ค.ศ. 2010) ซาจิ และคณะ (Saji; & et al. 2010: 4635-4639) ได้ปรับเปลี่ยนพื้นผิวของไทเทเนียมด้วยกระบวนการแอโนไดเซชันในอิเล็กโทรไลต์ ประกอบด้วยกรดฟอสฟอริก 1 โมลาร์ และ โซเดียมฟลูออไรด์ ร้อยละ 0.5 โดยน้ำหนัก ที่อุณหภูมิห้อง จากเงื่อนไขในการปรับเปลี่ยนข้างต้น ทำพื้นผิวมีลักษณะเป็นท่อที่มีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางของท่อไทเทเนียมออกไซด์อยู่ในช่วง 30 - 80 นาโนเมตร จากการศึกษาการกักกรองในสารละลายจำลองของเหลวในร่างกาย (Ringer's solution) พบว่าพื้นผิวของไทเทเนียมที่มีลักษณะเป็นท่อ มีความต้านทานการกักกรองได้ดีกว่าไทเทเนียมที่ไม่ได้ปรับเปลี่ยนพื้นผิว

บทที่ 3

วิธีดำเนินงานวิจัย

ในงานวิจัยนี้จะศึกษาผลของความต่างศักย์ไฟฟ้าและความเข้มข้นของอิเล็กโทรไลต์บนพื้นผิวไทเทเนียมของอิเล็กโทรไลต์ ต่อลักษณะชั้นไทเทเนียมออกไซด์ที่เตรียมได้ด้วยกระบวนการแอโนไดเซชัน (Anodisation) และวิเคราะห์สมบัติของชั้นไทเทเนียมออกไซด์บนพื้นผิวไทเทเนียม ดังนี้ ลักษณะพื้นฐานพื้นผิว องค์ประกอบของธาตุ โครงสร้างผลึก สมบัติการมีขั้ว พฤติกรรมการกัดกร่อน และการสึกหรอ เพื่อใช้เป็นข้อมูลในการนำไปใช้เป็นวัสดุทางชีวภาพ โดยมีวัสดุ อุปกรณ์ และวิธีดำเนินงานวิจัย ดังนี้

1. สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย

- 1.1 น้ำกลั่น (Distilled water)
- 1.2 อะซิโตน (Acetone: C_3H_6O)
- 1.3 กรดไฮโดรฟลูออริก (HF)
- 1.4 กรดซัลฟิวริก (H_2SO_4)
- 1.5 กรดไนตริก (HNO_3)
- 1.6 อะลูมินา (Al_2O_3) เบอร์ 5 1 0.3 0.05 ไมครอน
- 1.7 อีพอกซีเรซิน (Epoxy)
- 1.8 กาวเงิน (Silver paint)

2. วัสดุอุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย

- 2.1 แผ่นไทเทเนียมบริสุทธิ์ทางการค้าเกรด 2 (Commercially pure titanium grade 2) ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 2 เซนติเมตรหนา 2 มิลลิเมตร
- 2.2 แผ่นแกรไฟต์ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 1 เซนติเมตรหนา 2 มิลลิเมตร
- 2.3 บีกเกอร์
- 2.4 ถังมือยางแบบไม่มีแป้น (ไร้ฝุ่น)
- 2.5 กระดาษทราย เบอร์ 120 220 400 600 800 1000 1200 และ 2000
- 2.6 มัลติมิเตอร์ (Multimeter)
- 2.7 เครื่องกำเนิดกระแสไฟฟ้า (Power supply)
- 2.8 สายไฟ
- 2.9 เครื่องชั่งสารเคมี
- 2.10 ถังใส่ชิ้นตัวอย่างสูญญากาศ (Desiccator)
- 2.11 เครื่องวัดค่า pH

2.12 เครื่องเป่าลมร้อน

2.13 แบบหล่อเรซิน

2.14 แท่งแก้วคนสาร

3. อุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย

3.1 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด(Scanning Electron Microscope: SEM) รุ่น JEOL 6300

3.2 เครื่องสเปกโตรสโคปแบบแยกกระจายพลังงาน (Energy Dispersive Spectroscopy: EDS) รุ่น IXRF EDS2008

3.3 เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray Diffractometer: XRD) รุ่น D8 Advance™, Bruker

3.4 เครื่องโพเทนทีโอสแตท / แกลวานอสแตท (Potentiostat/Galvanostat) รุ่น GPES (General Purpose Electrochemical System) Potentiostat Galvanostat (PGSTAT30)

3.5 เครื่องวัดมุมสัมผัส (Contact Angle) รุ่น ASTM D 724

3.6 เครื่องไมโครไทรโบโลยี (Micro-Tribology) รุ่น ASTM G 133-95

4. สถานที่ดำเนินงานวิจัย

4.1 ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ

4.2 ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ (MTEC)

4.3 ภาควิชาเคมีเชิงฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหิดล

5. ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

5.1 ขั้นตอนการเตรียมพื้นผิว

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

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

5.1.3 เก็บไทเทเนียมในกล่องสุญญากาศ เพื่อป้องกันการเกิดออกไซด์

5.2 การกำจัดออกไซด์บนพื้นผิวไทเทเนียม

5.2.1 นำไทเทเนียมที่ผ่านการขัดจุ่มลงในสารละลายกรดไฮโดรฟลูออริก ที่มีความเข้มข้นร้อยละ 48 ปริมาณ 2 มิลลิลิตร สารละลายกรดไนตริก ที่มีความเข้มข้น ร้อยละ 70 ปริมาณ 3 มิลลิลิตร ในน้ำ 100 มิลลิลิตร เป็นเวลา 90 วินาที

5.2.2 นำไทเทเนียมที่ผ่านการกำจัดออกไซด์ไปด้วยกระบวนการแอโนไดเซชันในทันที

5.3 การศึกษาผลของความต่างศักย์ที่ใช้ในกระบวนการแอโนไดเซชันต่อลักษณะสัณฐานพื้นผิวของชั้นเคลือบไทเทเนียมออกไซด์

5.3.1 ประกอบชุดการทดลองแอโนไดเซชันชนิดภาพประกอบ 2 โดยที่ขั้วบวกของเครื่องกำเนิดไฟฟ้าต่อกับไทเทเนียม (Anode) และขั้วลบของเครื่องกำเนิดไฟฟ้าต่อกับแกรไฟท์ (Cathode)

5.3.2 สังเคราะห์ชั้นเคลือบไทเทเนียมออกไซด์บนไทเทเนียมด้วยกระบวนการแอโนไดเซชันในอิเล็กโทรไลต์ซึ่งประกอบด้วยกรดซัลฟิวริก 0.1 โมลาร์ และกรดไฮโดรฟลูออริกร้อยละ 0.075 โดยน้ำหนัก โดยปรับความต่างศักย์ไฟฟ้าดังนี้ 10 20 30 และ 40 โวลต์ ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 6 ชั่วโมง

5.4 การศึกษาผลของความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริกต่อลักษณะสัณฐานพื้นผิวของชั้นเคลือบไทเทเนียมออกไซด์

5.4.1 ชุดการทดลองแอโนไดเซชันชนิดภาพประกอบ 2 โดยที่ขั้วบวกของเครื่องกำเนิดไฟฟ้าต่อกับไทเทเนียม (Anode) และขั้วลบของเครื่องกำเนิดไฟฟ้าต่อกับแกรไฟท์ (Cathode)

5.4.2 อิเล็กโทรไลต์ที่ใช้ในกระบวนการแอโนไดเซชันประกอบด้วยกรดไฮโดรฟลูออริกร้อยละ 0.075 โดยน้ำหนัก เปลี่ยนความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริก ดังนี้ 0.1 0.25 0.5 1 โมลาร์ โดยสังเคราะห์ชั้นเคลือบด้วยกระบวนการแอโนไดเซชันที่ความต่างศักย์ 20 โวลต์ ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 6 ชั่วโมง

5.5 การศึกษาผลของความเข้มข้นของกรดไฮโดรฟลูออริกต่อลักษณะสัณฐานพื้นผิวของชั้นเคลือบไทเทเนียมออกไซด์

5.5.1 ชุดการทดลองแอโนไดเซชันชนิดภาพประกอบ 2 โดยที่ขั้วบวกของเครื่องกำเนิดไฟฟ้าต่อกับไทเทเนียม (Anode) และขั้วลบของเครื่องกำเนิดไฟฟ้าต่อกับแกรไฟท์ (Cathode)

5.5.2 อิเล็กโทรไลต์ที่ใช้ในกระบวนการแอโนไดเซชันประกอบด้วยกรดซัลฟิวริก 0.1 โมลาร์ เปลี่ยนความเข้มข้นของกรดไฮโดรฟลูออริก ดังนี้ 0.75 0.1 0.2 0.3 0.4 และ 0.5 โดยน้ำหนัก โดยสังเคราะห์ ชั้นเคลือบ ด้วยกระบวนการแอโนไดเซชันที่ความต่างศักย์ 20 โวลต์ ที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 6 ชั่วโมง

5.6 การวิเคราะห์ลักษณะและสมบัติของชั้นเคลือบไทเทเนียมออกไซด์

นำไทเทเนียมที่ผ่านการปรับเปลี่ยนพื้นผิวด้วยกระบวนการแอโนไดเซชันมาศึกษา ลักษณะและสมบัติของชั้นเคลือบดังนี้

5.6.1 วิเคราะห์ลักษณะสัณฐานพื้นผิวของชั้นเคลือบไทเทเนียมออกไซด์ โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

5.6.2 การวิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุของ ชั้นเคลือบไทเทเนียมออกไซด์ โดยใช้เครื่องสเปกโตรสโคปแบบแยกกระจายพลังงาน

5.6.3 วิเคราะห์โครงสร้างผลึกของ ชั้นเคลือบไทเทเนียมออกไซด์ โดยใช้เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์

5.7 ศึกษาสมบัติชั้นเคลือบเพื่อการนำไปใช้เป็นวัสดุฝังทางการแพทย์

นำไทเทเนียมที่ผ่านการปรับเปลี่ยนพื้นผิวด้วยกระบวนการแอโนไดเซชัน ที่ความต่างศักย์ 20 โวลต์ ในอิเล็กโทรไลต์ประกอบด้วยกรดซัลฟิวริก ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์และกรดไฮโดรฟลูออริกความเข้มข้นร้อยละ 0.4 ที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 6 ชั่วโมง มาศึกษาสมบัติของ ชั้นเคลือบดังนี้

5.7.1 ศึกษาสมบัติมีขั้วของชั้นไทเทเนียมออกไซด์บนพื้นผิวไทเทเนียม โดยเทคนิคการวัดค่ามัมสัมผัส

5.7.2 ศึกษาพฤติกรรมการกัดกร่อนของชั้นไทเทเนียมออกไซด์บนพื้นผิวไทเทเนียม ใน Lactated Ringer's solution โดยวิธีโพเทนทิโอดินามิกส์ โพรราไรเซชัน

5.7.3 ศึกษาการสึกหรอของชั้นไทเทเนียมออกไซด์บนพื้นผิวไทเทเนียม โดยการทดสอบการสึกหรอแบบไกลในสภาวะไร้อากาศ

บทที่ 4

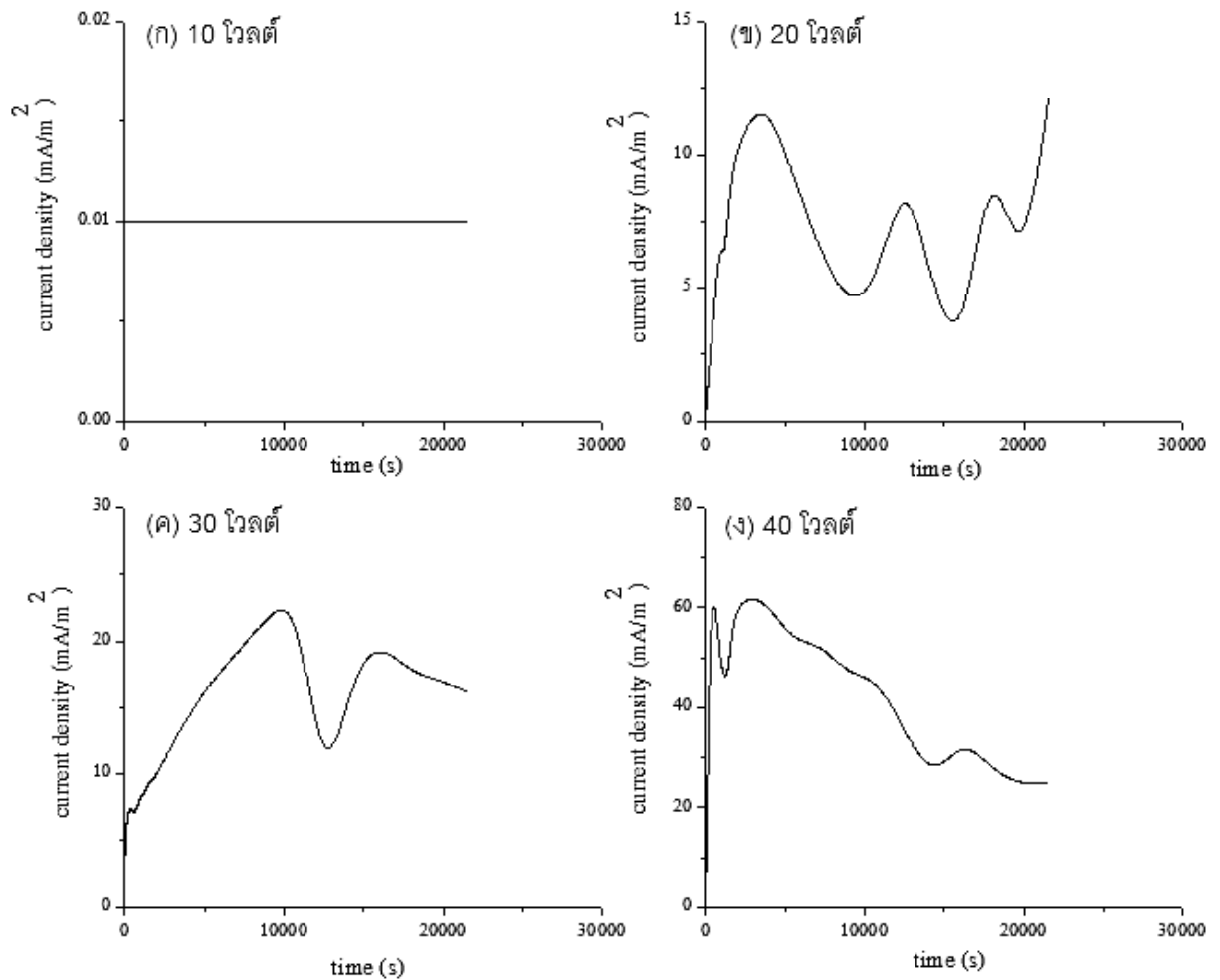
ผลการวิจัย

ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาผลความต่างศักย์ และความเข้มข้นของอิเล็กโทรไลต์ต่อลักษณะ ชั้นเคลือบและวิเคราะห์สมบัติ ชั้นเคลือบที่เตรียมได้ด้วยวิธีกระบวนการแอนโนไดเซชัน (Anodisation) เพื่อใช้เป็นข้อมูลในการนำไปใช้เป็นวัสดุทางชีวภาพ และผลการวิจัยแบ่งออกเป็นหัวข้อดังต่อไปนี้

1. ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้ากับเวลาในการแอนโนไดเซชัน

กลไกการเกิด ชั้นเคลือบ ออกไซด์ของไทเทเนียมสามารถอธิบายได้จากความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสกับเวลา ดังภาพประกอบ 17 (ก-ง) ซึ่งแสดง ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสกับเวลา ขณะทำการแอนโนไดซ์ไทเทเนียมที่ความต่างศักย์ต่าง ๆ กันในสารละลาย อิเล็กโทรไลต์ผสมกรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ และกรดไฮโดรฟลูออริกร้อยละ 0.075 โดยปริมาตร เป็นเวลา 6 ชั่วโมง ภาพประกอบ 17 (ก) แอนโนไดซ์ไทเทเนียมที่ความต่างศักย์ 10 โวลต์ พบว่ากระแสตลอดการแอนโนไดเซชันคงที่และมีค่า 0.01 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเมตร ภาพประกอบ 17 (ข) แอนโนไดซ์ไทเทเนียมที่ความต่างศักย์ 20 โวลต์ เริ่มต้นกระแสเพิ่มขึ้นตั้งแต่เริ่มต้น จนถึงเวลา 3600 วินาที มีค่าความหนาแน่นกระแส 12.38 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเมตร แสดงถึงการเกิดการกัดกร่อนของไทเทเนียม จากนั้นกระแสลดลงอย่างต่อเนื่องจนถึงเวลา 9000 วินาที ซึ่งเป็นผลมาจากเกิดชั้นเคลือบออกไซด์ที่พื้นผิวไทเทเนียม จากนั้นเกิดการเพิ่มขึ้นและลดลงของความหนาแน่นสลับเป็นช่วง ๆ ตลอดการแอนโนไดเซชัน ทั้งนี้เนื่องมาจากการเกิดและการละลายของชั้นเคลือบออกไซด์ที่พื้นผิวไทเทเนียม ภาพประกอบ 17 (ค) แอนโนไดซ์ไทเทเนียมที่ความต่างศักย์ 30 โวลต์ เริ่มต้นกระแสเพิ่มขึ้นตั้งแต่เริ่มต้น จนถึงเวลา 300 วินาที มีค่าความหนาแน่นกระแส 7.9 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเมตร แสดงถึงการเกิดการกัดกร่อนของไทเทเนียม จากนั้นกระแสลดลงอย่างต่อเนื่องจนถึงเวลา 600 วินาที มีค่าความหนาแน่นกระแส 6.7 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเมตร ซึ่งเป็นผลมาจากเกิดชั้นเคลือบออกไซด์ที่พื้นผิวไทเทเนียม จากนั้นเกิดการเพิ่มขึ้นจนถึงเวลา 10800 วินาที มีค่าความหนาแน่นกระแส 23.5 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเมตร และลดลงอย่างต่อเนื่องจนถึงเวลา 12600 วินาที มีค่าความหนาแน่นกระแส 7.7 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเมตร จากนั้น ความหนาแน่นกระแสจะเพิ่มขึ้นและลดลงสลับเป็นช่วง ๆ ตลอดการแอนโนไดเซชัน ทั้งนี้เนื่องมาจากการเกิดและการละลายของ ชั้นเคลือบ ภาพประกอบ 17 (ง) แอนโนไดซ์ไทเทเนียมที่ความต่างศักย์ 40 โวลต์ เริ่มต้นกระแสเพิ่มขึ้นตั้งแต่เริ่มต้น จนถึงเวลา 5 วินาที มีค่าความหนาแน่นกระแส 16.3 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเมตร แสดงถึงการเกิดการกัดกร่อนของไทเทเนียม จากนั้นกระแสลดลงอย่างต่อเนื่องจนถึงเวลา 10 วินาที มีค่าความหนาแน่นกระแส 9.1 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเมตร ซึ่งเป็นผลมาจากเกิดชั้นเคลือบออกไซด์ที่พื้นผิวไทเทเนียม จากนั้นเกิดการเพิ่มขึ้นจนถึงเวลา 20 วินาที มีค่า

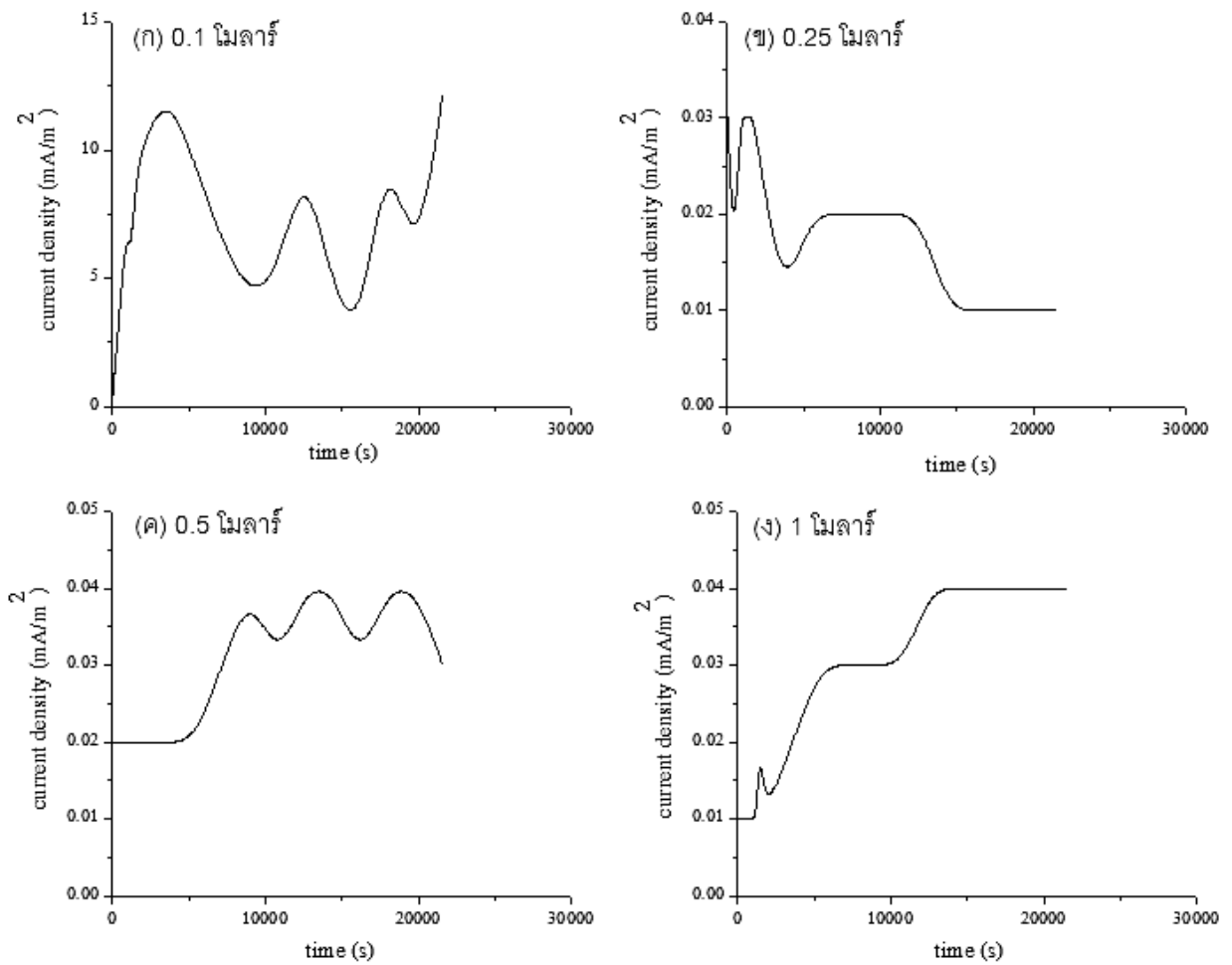
ความหนาแน่นกระแส 22.4 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเมตร และลดลงอย่างต่อเนื่องจนถึงเวลา 40 วินาที มีค่าความหนาแน่นกระแส 7.1 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเมตร จากนั้นความหนาแน่นกระแสจะเพิ่มขึ้นและลดลงสลับเป็นช่วง ๆ ตลอดการแอโนไดเซชัน ทั้งนี้เนื่องมาจากการเกิดและการละลายของชั้นเคลือบออกไซด์ที่พื้นผิวไทเทเนียม โดยความหนาแน่นกระแสจะเพิ่มขึ้นไปได้มากที่สุดถึง 63 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเมตร



ภาพประกอบ 17 กราฟระหว่างเวลา (s) กับความหนาแน่นกระแส (mA/cm²) ขณะทำการแอโนไดซ์ไทเทเนียมที่ความต่างศักย์ (ก) 10 โวลต์ (ข) 20 โวลต์ (ค) 30 โวลต์ และ (ง) 40 โวลต์ ในกรดซัลฟิวริก 0.1 โมลาร์ และกรดไฮโดรฟลูออริกร้อยละ 0.075

เมื่อทำการปรับค่าความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริก สามารถอธิบายความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสกับเวลา ดังภาพประกอบ 18 (ก-ง) ซึ่งแสดง ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสกับเวลาขณะทำการแอโนไดซ์ไทเทเนียม ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ผสมกรดซัลฟิวริก ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ และกรดไฮโดรฟลูออริกร้อยละ 0.075 โดยปริมาตร เป็นเวลา 6

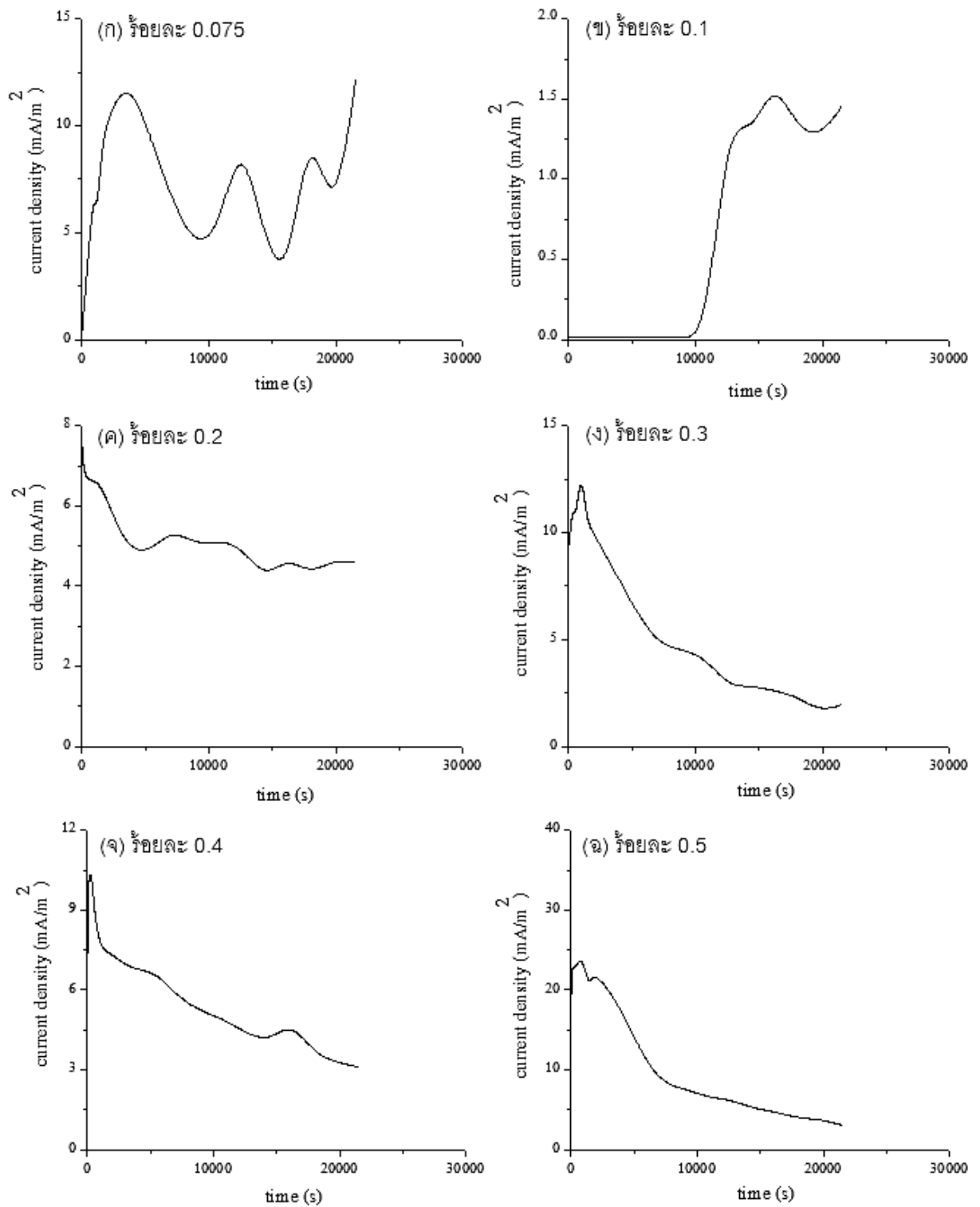
ชั่วโมง ที่ความต่างศักย์ 20 โวลต์ ภาพประกอบ 17 (ก) แอโนไดซ์ไทเทเนียมในกรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ กระแสจะเพิ่มขึ้นตั้งแต่เริ่มต้น จนถึงเวลา 3600 วินาที มีค่าความหนาแน่นกระแส 12.38 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเมตร แสดงถึงการเกิดการกัดกร่อนของไทเทเนียม จากนั้นกระแสลดลงอย่างต่อเนื่องจนถึงเวลา 9000 วินาที มีค่าความหนาแน่นกระแส 4.54 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเมตร ซึ่งเป็นผลมาจากเกิด ชั้นเคลือบ ออกไซด์ที่พื้นผิวไทเทเนียม และลดลงอย่างต่อเนื่องจนถึงเวลา 12600 วินาที มีค่าความหนาแน่นกระแส 9.84 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเมตร จากนั้นความหนาแน่นกระแสจะเพิ่มขึ้นและลดลงสลับเป็นช่วง ๆ ตลอดการแอโนไดเซชัน ทั้งนี้เนื่องมาจากการเกิดและการละลายของชั้นเคลือบออกไซด์ที่พื้นผิวไทเทเนียม ภาพประกอบ 17 (ข) แอโนไดซ์ไทเทเนียมในกรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 0.25 โมลาร์ กระแสเริ่มต้นที่ 0.03 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเมตร คงที่จนถึง 60 วินาที จากนั้นลดลงเล็กน้อยจนถึง 5400 วินาที มีค่าความหนาแน่นกระแส 0.02 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเมตร จากนั้นเพิ่มขึ้นและลดลงเล็กน้อยสลับกันไป ภาพประกอบ 17 (ค) แอโนไดซ์ไทเทเนียมในกรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 0.5 โมลาร์ กระแสเริ่มต้นที่ 0.01 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเมตร และเริ่มคงที่ที่ 0.02 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเมตร ตั้งแต่ 10 วินาที จนถึง 5400 วินาที จากนั้นกระแสจะเพิ่มขึ้นและลดลงเล็กน้อยสลับกันไป ภาพประกอบ 17 (ง) แอโนไดซ์ไทเทเนียมในกรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 1 โมลาร์ เริ่มแรกกระแสจะคงที่ที่ 0.01 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเมตร จนถึง 1500 วินาที มีค่าความหนาแน่นกระแส 0.02 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเมตร จากนั้นลดลงเล็กน้อยจนถึง 5400 วินาที มีค่าความหนาแน่นกระแส 0.03 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเมตร จากนั้นกระแสจะเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่องจนถึง 0.04 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเมตร แสดงถึงการละลายอย่างต่อเนื่องของชั้นเคลือบออกไซด์



ภาพประกอบ 18 กราฟระหว่างความหนาแน่นกระแส (mA/cm^2) กับเวลา (s) ขณะทำการแอโนไดซ์ไทเทเนียมในกรดซัลฟิวริก (ก) 0.1 โมลาร์ (ข) 0.25 โมลาร์ (ค) 0.5 โมลาร์ และ (ง) 1 โมลาร์ และกรดไฮโดรฟลูออริก ร้อยละ 0.075 ที่ความต่างศักย์ 20 โวลต์

เมื่อทำการปรับค่าความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริก สามารถอธิบายความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสกับเวลา ดังภาพประกอบ 19 (ก-ง) ซึ่งแสดง ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสกับเวลาขณะทำการแอโนไดซ์ไทเทเนียมในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ผสมกรดไฮโดรฟลูออริกที่ความเข้มข้นต่าง ๆ และกรดซัลฟิวริกร้อยละ 0.1 โมลาร์ เป็นเวลา 6 ชั่วโมง ที่ความต่าง - ศักย์ 20 โวลต์ ภาพประกอบ 19 (ก) แอโนไดซ์ไทเทเนียมในกรดไฮโดรฟลูออริกความเข้มข้นร้อยละ 0.075 โดยปริมาตร เริ่มต้นกระแสเพิ่มขึ้น จนถึงเวลา 3600 วินาที แสดงถึงการเกิดการกัดกร่อน จากนั้นกระแสลดลงอย่างต่อเนื่องจนถึงเวลา 9000 วินาที ซึ่งเป็นผลมาจากเกิดชั้นเคลือบออกไซด์ที่พื้นผิวของไทเทเนียม จากนั้นเกิดการเพิ่มขึ้นและลดลงของความหนาแน่นสลับเป็นช่วง ๆ ตลอดการแอโนไดเซชัน ทั้งนี้เนื่องมาจากการเกิดและการละลายของ ชั้นเคลือบ ออกไซด์ที่พื้นผิวไทเทเนียม ภาพประกอบ 19 (ข) แอโนไดซ์ไทเทเนียมในกรดไฮโดรฟลูออริกความเข้มข้นร้อยละ

0.1 โดยปริมาตร เริ่มต้นกระแสจะคงที่ที่ 0.01 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเมตร จนถึงเวลา 10800 วินาที จากนั้นจะเพิ่มขึ้นจากนั้นจะเพิ่มขึ้นและลดลงเล็กน้อยสลับกันไป โดยกระแสจะมากที่สุด 1.63 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเมตร ที่เวลา 16200 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเมตร ภาพประกอบ 19 (ค) แอโนไดซ์ไทเทเนียมในกรดไฮโดรฟลูออริกความเข้มข้นร้อยละ 0.2 โดยปริมาตร กระแสเริ่มต้นที่ 7.26 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเมตร และกระแสจะเพิ่มขึ้นจนถึงเวลา 20 วินาที จากนั้นกระแสจะลดลงอย่างต่อเนื่องจนถึงเวลา 3600 วินาที และกระแสจะเพิ่มขึ้นจนถึงเวลา 7200 วินาที และลดลงจนถึงเวลา 18000 วินาที จากนั้นกระแสจะเพิ่มขึ้นและลงสลับกันไป ภาพประกอบ 19 (ง) แอโนไดซ์ไทเทเนียมในกรดไฮโดรฟลูออริกความเข้มข้นร้อยละ 0.3 โดยปริมาตร กระแสเริ่มต้นที่ 9.48 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเมตร จะเพิ่มขึ้นจนถึงเวลา 10 วินาที จากนั้นกระแสลดลงที่เวลา 15 วินาที และจะเพิ่มขึ้นลดลงสลับกันไปเรื่อยๆ จนถึงเวลา 900 วินาที กระแสจะเริ่มลดลงอย่างต่อเนื่อง ภาพประกอบ 19 (จ) แอโนไดซ์ไทเทเนียมในกรดไฮโดรฟลูออริกความเข้มข้นร้อยละ 0.4 โดยปริมาตร กระแสเริ่มต้นที่ 8.76 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเมตร กระแสจะลดลงจนถึงเวลา 15 วินาที จากนั้นจะเพิ่มขึ้นและลดลงสลับกันไป และจะลดลงอย่างต่อเนื่องตั้งแต่เวลา 300 วินาที ภาพประกอบ 19 (ฉ) แอโนไดซ์ไทเทเนียมในกรดไฮโดรฟลูออริกความเข้มข้นร้อยละ 0.5 โดยปริมาตร กระแสเริ่มต้นที่ 21.18 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเมตร กระแสจะเพิ่มขึ้นจนถึงเวลา 25 วินาที และลดลงจนถึงเวลา 35 วินาที จากนั้นจะเพิ่มขึ้นจนถึงเวลา 1200 วินาที กระแสจะเริ่มลดลง

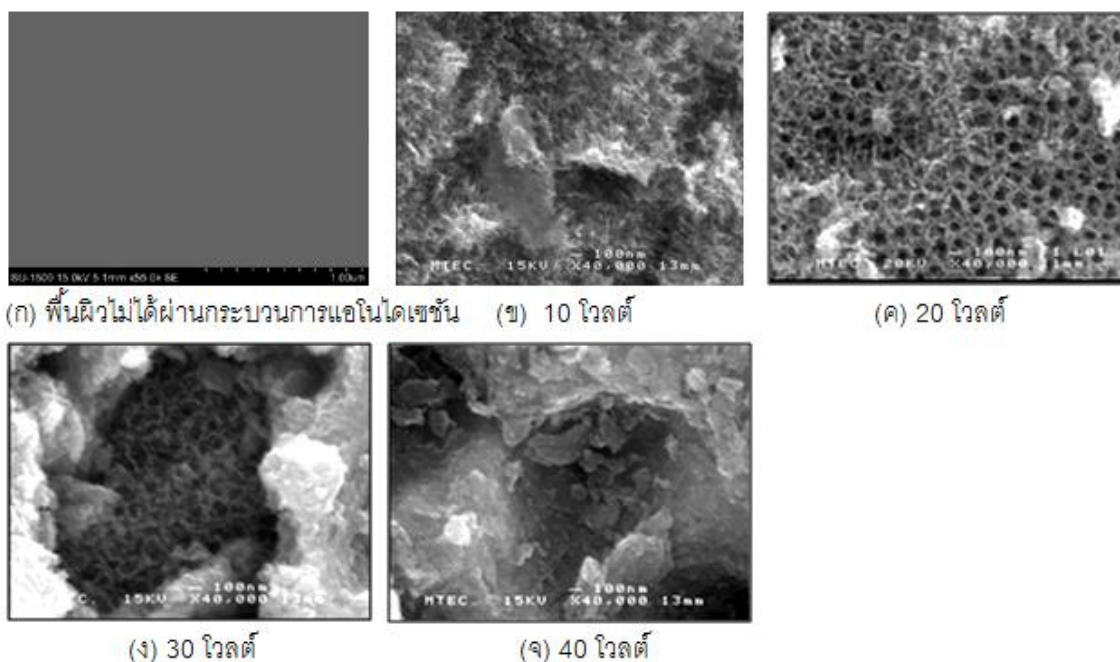


ภาพประกอบ 19 กราฟระหว่างความหนาแน่นกระแส (mA/cm^2) กับเวลา (s) ขณะทำการแอโนไดซ์ไทเทเนียมที่ความต่างศักย์ในกรดไฮโดรฟลูออริก (ก) ร้อยละ 0.075 (ข) ร้อยละ 0.1 (ค) ร้อยละ 0.2 (ง) ร้อยละ 0.3 (จ) ร้อยละ 0.4 และ (ฉ) ร้อยละ 0.5 และกรดซัลฟิวริก 0.1 โมลาร์ ที่ความต่างศักย์ 20 โวลต์

2. การวิเคราะห์ลักษณะและสมบัติของชั้นเคลือบบนพื้นผิวไทเทเนียม

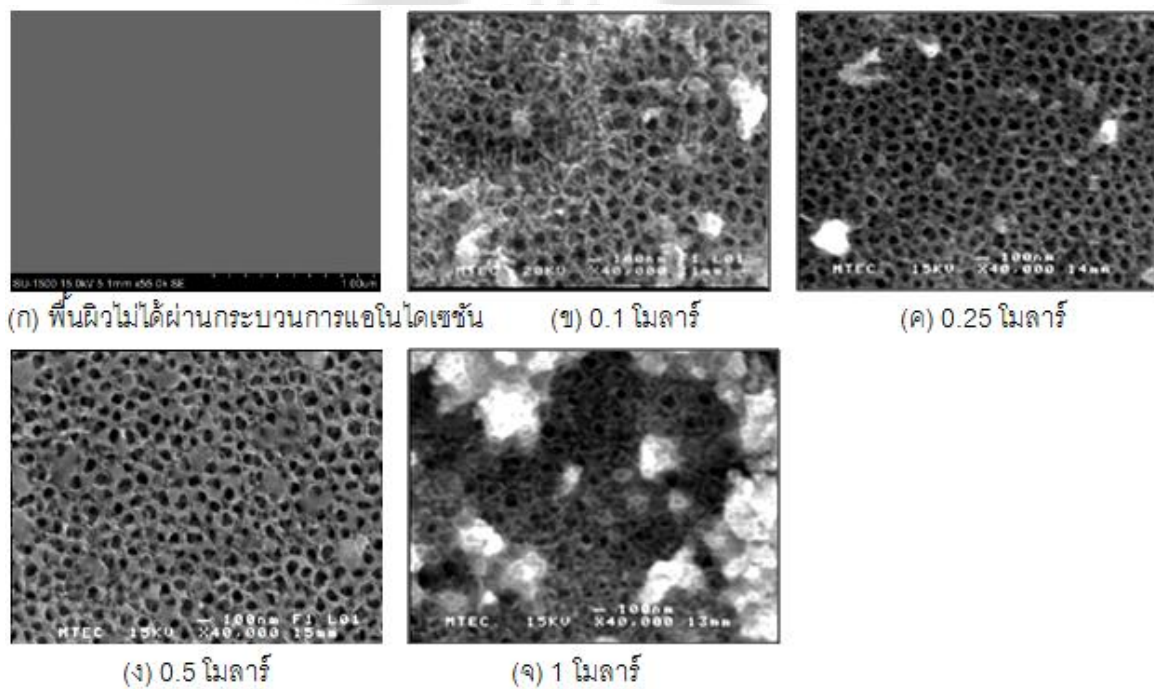
2.1 การวิเคราะห์ลักษณะสัณฐานพื้นผิวของ ชั้นเคลือบไทเทเนียมออกไซด์โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

การศึกษาผลของความต่างศักย์ในกระบวนการแอโนไดเซชันต่อลักษณะสัณฐานพื้นผิวของ ชั้นเคลือบ บนไทเทเนียม โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด แสดงดังภาพประกอบ 20 (ก)-(จ) จากผลการทดลองแสดงว่าลักษณะสัณฐานของพื้นผิวไทเทเนียมที่ไม่ได้ผ่านการแอโนไดเซชันมีลักษณะที่เรียงตัวภาพประกอบ 20 (ก) และเมื่อทำการปรับเปลี่ยนค่าความต่างศักย์ ลักษณะสัณฐานของชั้นเคลือบบนพื้นผิวไทเทเนียมที่ความต่างศักย์ต่างๆ ดังภาพประกอบ (ข)-(จ) ดังนี้ ความต่างศักย์ 10 โวลต์ ชั้นเคลือบ จะมีความขรุขระขึ้น (ภาพประกอบ 20 (ข)) ความต่างศักย์ 20 โวลต์ ลักษณะ ชั้นเคลือบ จะมีลักษณะเป็นรูพรุนคล้ายฟองน้ำ (ภาพประกอบ 20 (ค)) ความต่างศักย์ 30 โวลต์ ชั้นเคลือบจะถูกปกคลุมด้วยก้อนขนาดใหญ่ขึ้น (ภาพประกอบ 20 (ง)) และความต่างศักย์ 40 โวลต์ ชั้นเคลือบจะมีลักษณะเป็นหลุมกว้างขึ้น (ภาพประกอบ 20 (จ))



ภาพประกอบ 20 แสดงการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (ก) พื้นผิวไทเทเนียมที่ไม่ได้ผ่านกระบวนการแอโนไดเซชัน และพื้นผิวไทเทเนียมที่ผ่านการแอโนไดเซชัน ที่ค่าความต่างศักย์ต่างๆ ดังนี้ (ข) 10 โวลต์ (ค) 20 โวลต์ (ง) 30 โวลต์ และ (จ) 40 โวลต์

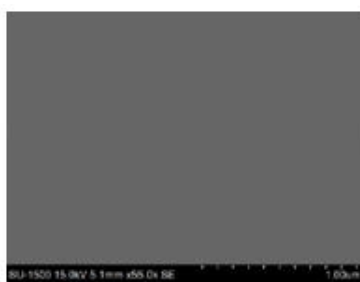
การศึกษาผลของความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริกในกระบวนการแอนโนไดเซชันต่อลักษณะลักษณะพื้นฐานพื้นผิวของชั้นเคลือบบนไทเทเนียม โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด แสดงดังภาพประกอบ 21 (ก)-(จ) จากผลการทดลองแสดงว่าลักษณะพื้นฐานของพื้นผิวไทเทเนียมที่ไม่ได้ผ่านการแอนโนไดเซชันมีลักษณะที่เรียบดังภาพประกอบ 21 (ก) และเมื่อทำการปรับเปลี่ยนค่าความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริก ลักษณะพื้นฐานของ ชั้นเคลือบบนพื้นผิวไทเทเนียมที่ความเข้มข้นต่างๆ ดังภาพประกอบ 21 (ข)-(จ) ดังนี้ ความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริก 0.1 โมลาร์ ชั้นเคลือบ จะมีความขรุขระขึ้น มีลักษณะเป็นรูพรุนคล้ายฟองน้ำ (ภาพประกอบ 21 (ข)) และเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริก ชั้นเคลือบ จะมีลักษณะเป็นพรุนชัดเจนขึ้น (ภาพประกอบ 21 (ค)-(ง)) ความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริก 1 โมลาร์ ชั้นเคลือบ จะมีลักษณะรูพรุนที่กว้างขึ้นและมีก้อนขนาดใหญ่ปกคลุม (ภาพประกอบ 21 (จ))



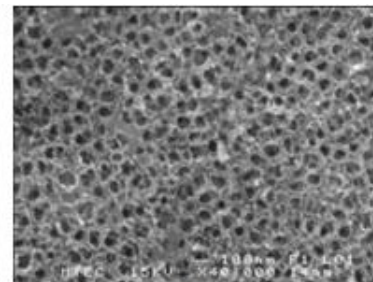
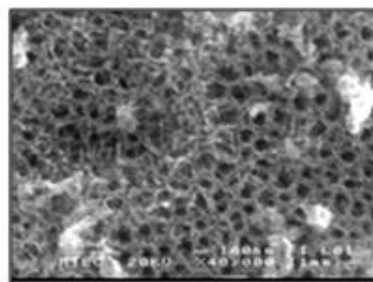
ภาพประกอบ 21 แสดงการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่อง-กราด (ก) พื้นผิวไทเทเนียมที่ไม่ได้ผ่านกระบวนการแอนโนไดเซชัน และพื้นผิวไทเทเนียมที่ผ่านการแอนโนไดเซชันในกรดซัลฟิวริกที่ความเข้มข้นต่าง ๆ ดังนี้ (ข) 0.1 โมลาร์ (ค) 0.25 โมลาร์ (ง) 0.5 โมลาร์ และ (จ) 1 โมลาร์

การศึกษาผลของความเข้มข้นของกรดไฮโดรฟลูออริกในกระบวนการแอนโนไดเซชันต่อลักษณะพื้นฐานพื้นผิวของชั้นเคลือบบนไทเทเนียม โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด แสดงดังภาพประกอบ 22 (ก)-(ข) จากผลการทดลองแสดงว่าลักษณะพื้นฐานของพื้นผิวไทเทเนียมที่ไม่ได้ผ่านการแอนโนไดเซชันมีลักษณะที่เรียบดังภาพประกอบ 22 (ก) และเมื่อทำการปรับเปลี่ยน

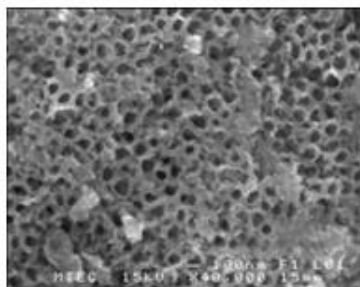
ค่าความเข้มข้นของกรดไฮโดรฟลูออริก ลักษณะพื้นฐานของชั้นเคลือบบนพื้นผิวไทเทเนียมที่ความเข้มข้นต่างๆ ดังภาพประกอบ 22 (ข)-(ซ) ดังนี้ ความเข้มข้นของกรดไฮโดรฟลูออริกร้อยละ 0.075 ชั้นเคลือบจะมีความขรุขระขึ้น มีลักษณะเป็นรูพรุนคล้ายฟองน้ำ (ภาพประกอบ 22 (ข)) และเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของกรดไฮโดรฟลูออริก ชั้นเคลือบจะมีลักษณะเป็นรูพรุนชัดเจนขึ้น แต่ยังมีก้อนต่างๆ ปกคลุมพื้นผิวอยู่บางส่วน (ภาพประกอบ 22 (ค)-(จ)) จนความเข้มข้นของกรดไฮโดรฟลูออริกร้อยละ 0.4 ชั้นเคลือบ จะมีลักษณะเป็นรูพรุนชัดเจนที่สุดและไม่มีก้อนต่างๆ ปกคลุมพื้นผิว (ภาพประกอบ 22 (ฉ)) และเมื่อความเข้มข้นของกรดไฮโดรฟลูออริกร้อยละ 0.5 ชั้นเคลือบ จะมีลักษณะเป็นชั้นออกไซด์ที่เป็นหลุมที่กว้าง แต่ไม่ลึก (ภาพประกอบ 22 (ซ))



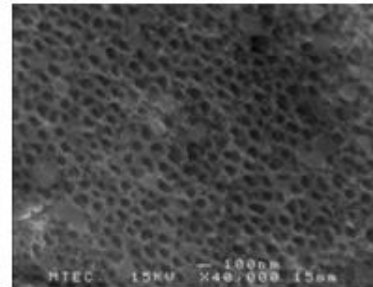
(ก) พื้นผิวที่ไม่ได้ผ่านการอบนการแอนโนไดเซชัน (ข) ร้อยละ 0.075



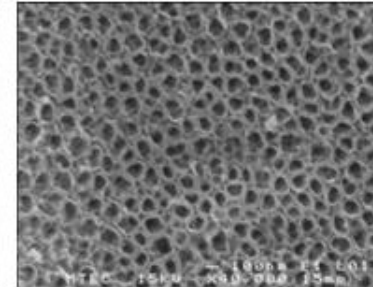
(ค) ร้อยละ 0.1



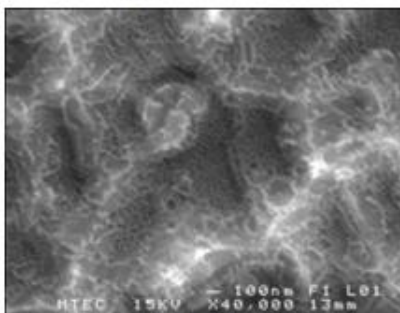
(ง) ร้อยละ 0.2



(จ) ร้อยละ 0.3



(ฉ) ร้อยละ 0.4

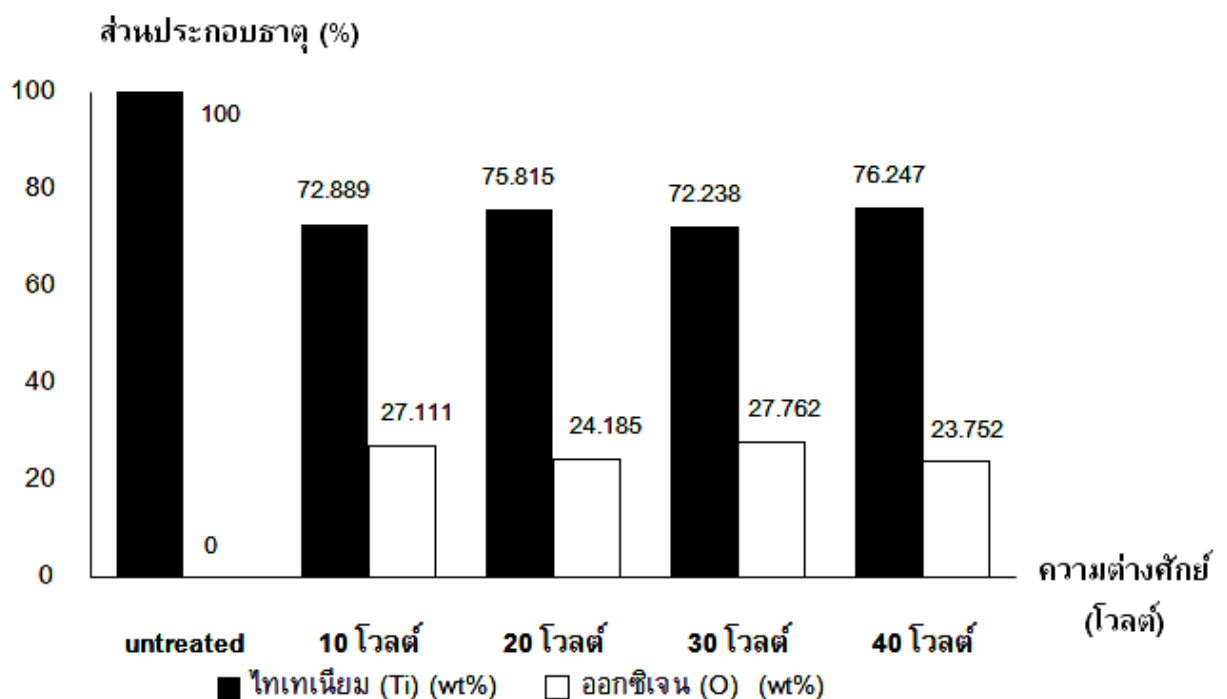


(ซ) ร้อยละ 0.5

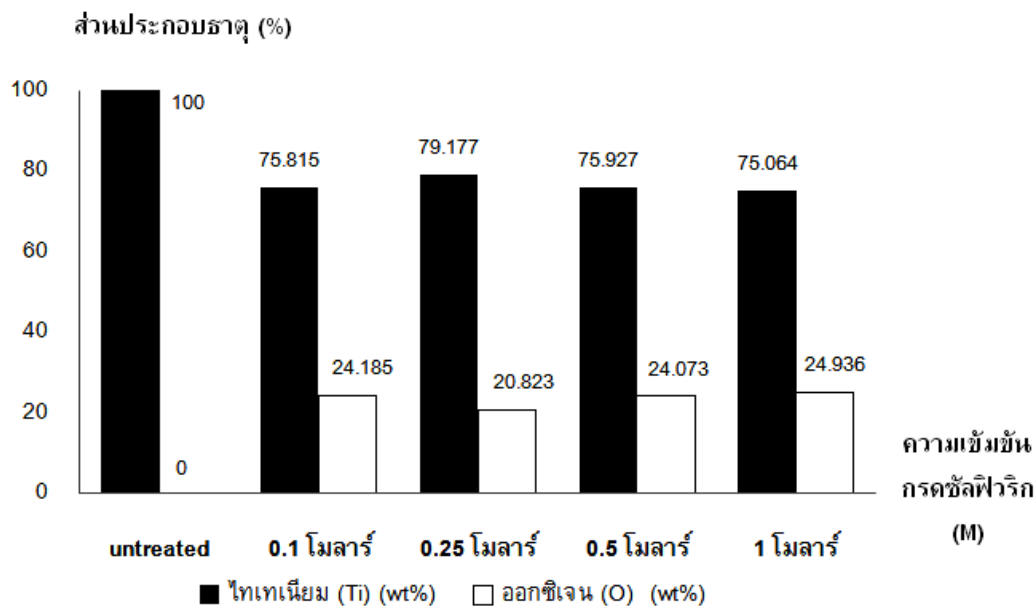
ภาพประกอบ 22 แสดงการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (ก) พื้นผิวไทเทเนียมที่ไม่ได้ผ่านการอบนการแอนโนไดเซชัน และพื้นผิวไทเทเนียมที่ผ่านการแอนโนไดเซชันในกรดไฮโดรฟลูออริกที่ความเข้มข้นต่าง ๆ ดังนี้ (ข) ร้อยละ 0.075 (ค) ร้อยละ 0.1 (ง) ร้อยละ 0.2 (จ) ร้อยละ 0.3 (ฉ) ร้อยละ 0.4 และ (ซ) ร้อยละ 0.5

2.2 การวิเคราะห์เชิงปริมาณของธาตุของ ชั้นเคลือบ บนพื้นผิวไทเทเนียมโดยใช้ เครื่องสเปกโตรสโคปแบบแยกกระจายพลังงาน

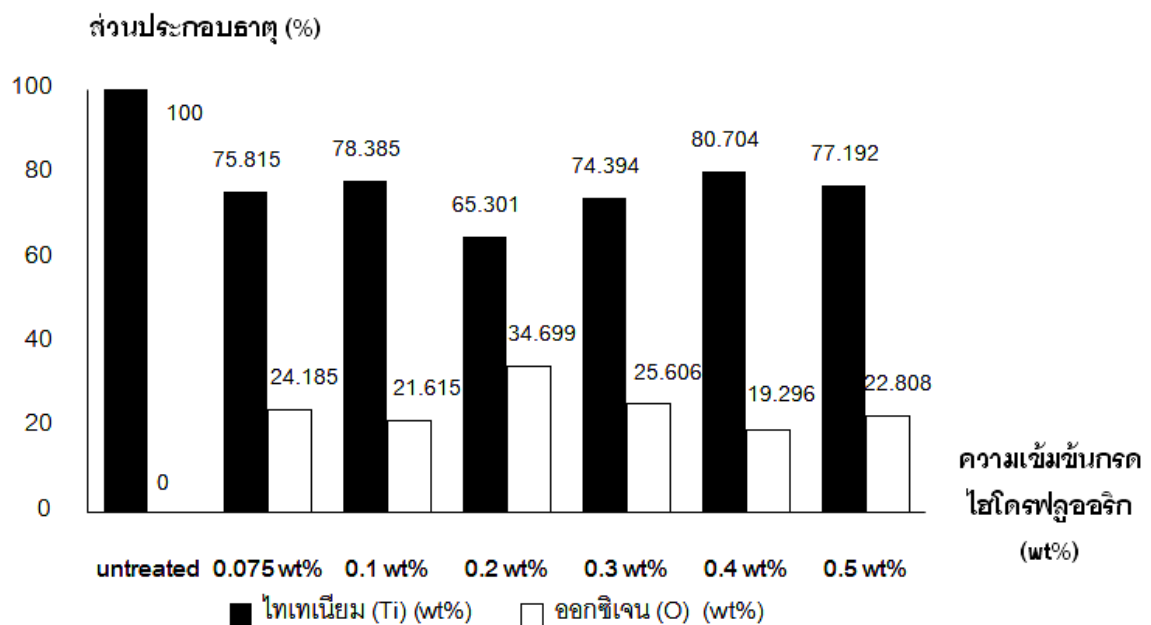
การศึกษาผลของความต่างศักย์ ความเข้มของกรดซัลฟิวริก และความเข้มของกรดไฮโดรฟลูออริกในกระบวนการแอนโนไดเซชันต่อชนิดของธาตุและปริมาณของธาตุที่ผิวของ ชั้นเคลือบ บนพื้นผิวของไทเทเนียมบริสุทธิ์ทางการค้าเกรด 2 โดยใช้เครื่องสเปกโตรสโคปแบบแยกกระจายพลังงาน ซึ่งผลการทดลองแสดงว่าชิ้นงานที่ไม่ผ่านกระบวนการแอนโนไดเซชันมีไทเทเนียมร้อยละ 100 ส่วนชิ้นงานที่ผ่านการแอนโนไดเซชัน จะมีธาตุไทเทเนียม (Ti) และออกซิเจน (O) ซึ่งผลการทดลองแสดงภาพประกอบ 23-25 แสดงการเกิดออกไซด์ที่พื้นผิวไทเทเนียมหลังการแอนโนไดซ์



ภาพประกอบ 23 ส่วนประกอบธาตุพื้นผิวไทเทเนียมที่ไม่ได้ผ่านกระบวนการแอนโนไดเซชัน และ ส่วนประกอบธาตุบนพื้นผิวไทเทเนียมที่ผ่านการแอนโนไดเซชันที่ความต่างศักย์ต่าง ๆ



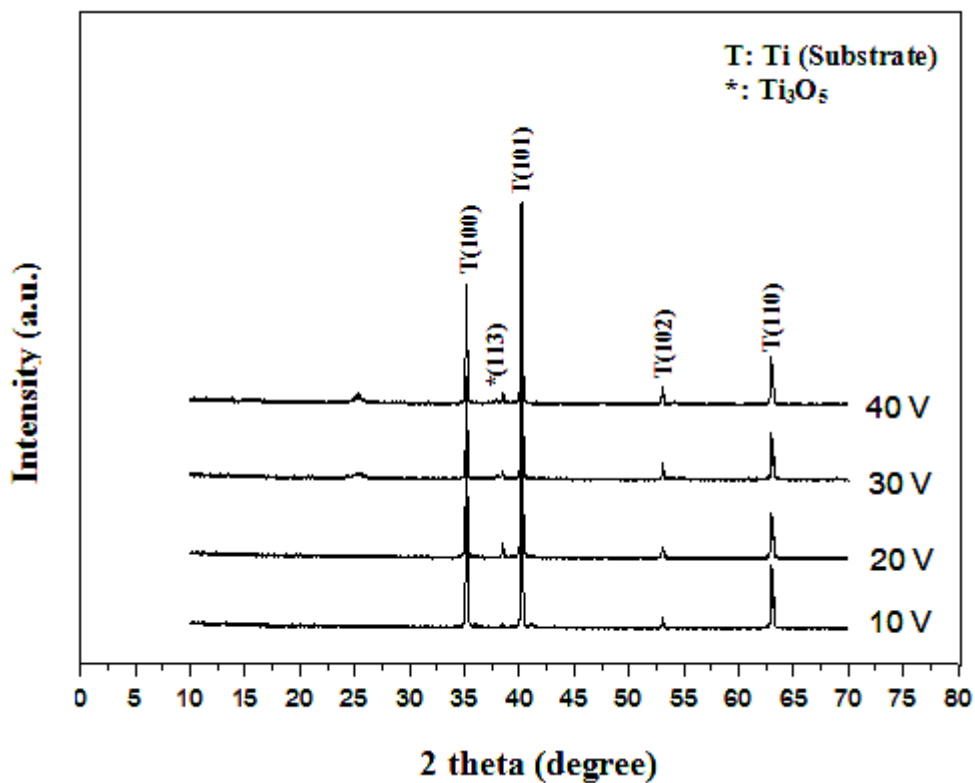
ภาพประกอบ 24 ส่วนประกอบธาตุพื้นผิวไทเทเนียมที่ไม่ได้ผ่านกระบวนการแอนโนไดเซชัน และ ส่วนประกอบธาตุนบนพื้นผิวไทเทเนียมที่ผ่านการแอนโนไดเซชันในกรดซัลฟิวริกที่ความเข้มข้นต่าง ๆ



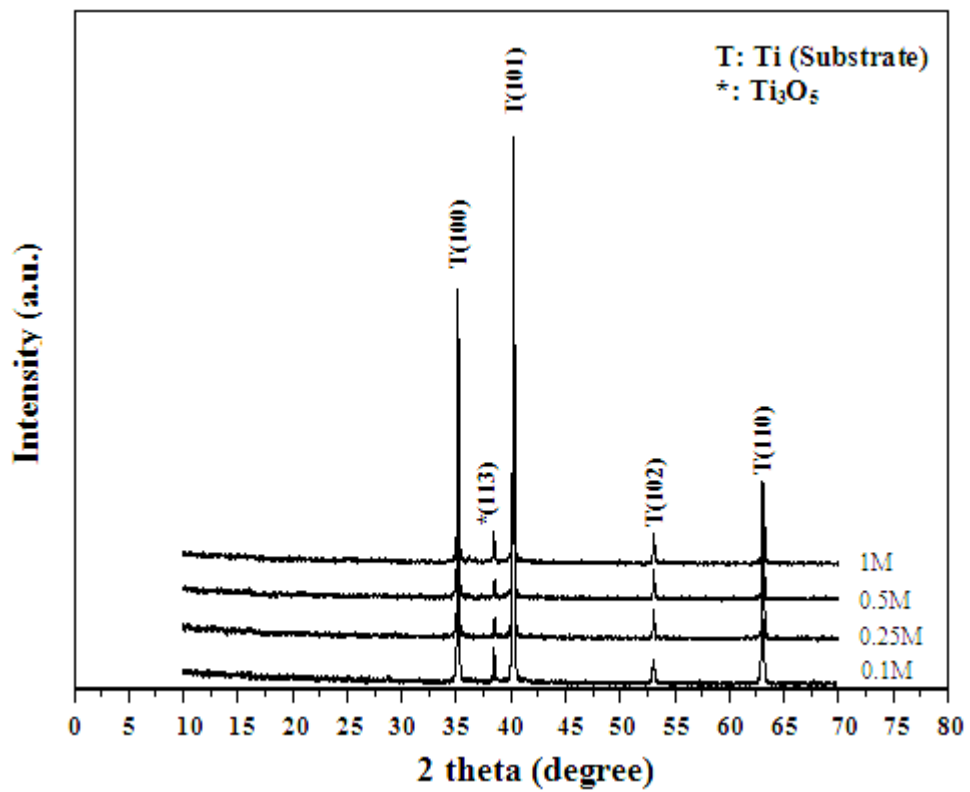
ภาพประกอบ 25 ส่วนประกอบธาตุพื้นผิวไทเทเนียมที่ไม่ได้ผ่านกระบวนการแอนโนไดเซชัน และ ส่วนประกอบธาตุนบนพื้นผิวไทเทเนียมที่ผ่านการแอนโนไดเซชันในกรดไฮโดรฟลูออริกที่ความเข้มข้นต่าง ๆ

2.3 วิเคราะห์โครงสร้างผลึกของชั้นเคลือบไทเทเนียมออกไซด์ โดยเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์

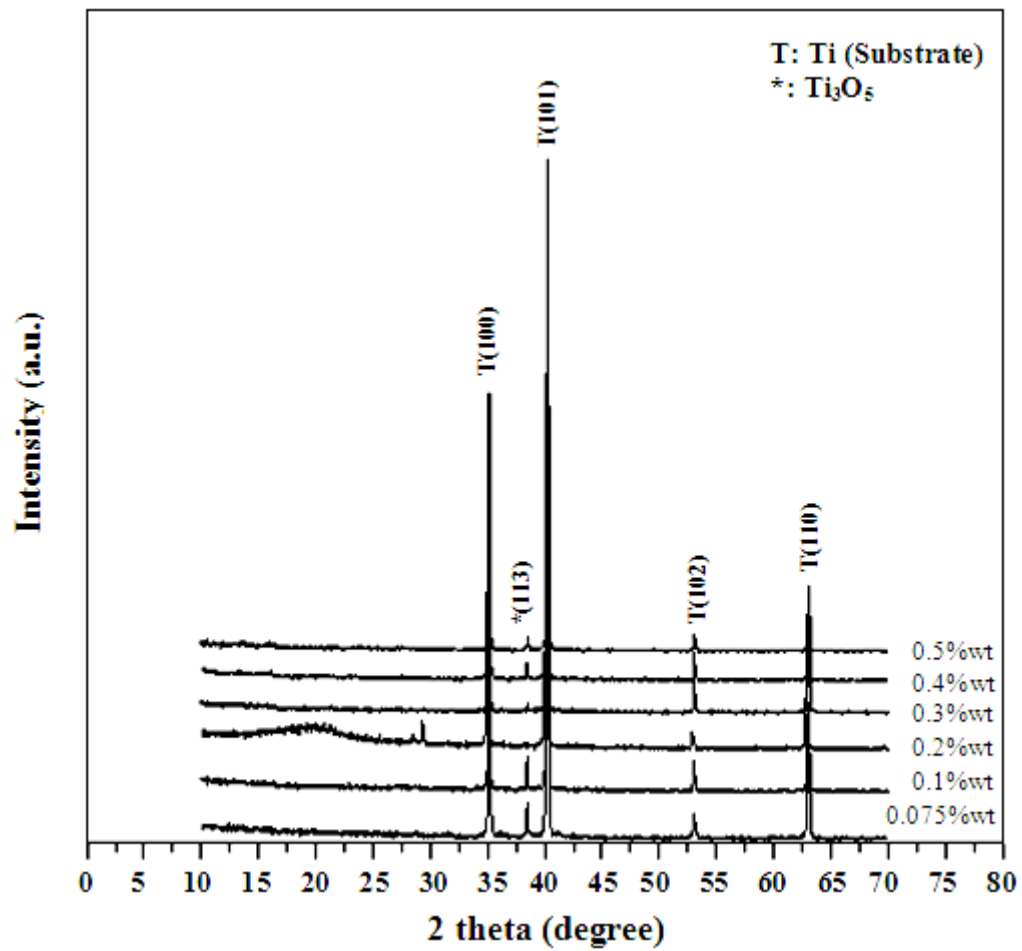
การศึกษาผลของความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริกที่ใช้ในกระบวนการแอนโนไดเซชันต่อลักษณะสัญญาณพื้นผิวของ ชั้นเคลือบ บนพื้นผิวไทเทเนียมโดยเครื่องวิเคราะห์ธาตุด้วยรังสีเอกซ์ พื้นผิวไทเทเนียมที่ผ่านการกระบวนการแอนโนไดเซชัน โดยการปรับเปลี่ยนค่าความต่างศักย์ ความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริก และกรดไฮโดรฟลูออริก ดังภาพประกอบ 26-28 จะพบโครงสร้างของผลึกไทเทเนียมที่มีระนาบดังนี้ (100) (101) (102) (110) จากแผนภาพอ้างอิง JCPD ข้อมูลหมายเลข 44-1294 และพบโครงสร้างผลึก Ti_3O_5 ที่มีระนาบ (113) จากแผนภาพอ้างอิง JCPD ข้อมูลหมายเลข 23-0606



ภาพประกอบ 26 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผลึกธาตุของชั้นงานที่ไม่ได้ผ่านกระบวนการแอนโนไดเซชัน และชั้นงานที่ผ่านการแอนโนไดเซชันที่ความต่างศักย์ต่าง ๆ



ภาพประกอบ 27 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของผลึกธาตุของชั้นงานที่ไม่ได้ผ่านกระบวนการแอนโนไดเซชัน และชั้นงานที่ผ่านการแอนโนไดเซชันที่ความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริกต่าง ๆ

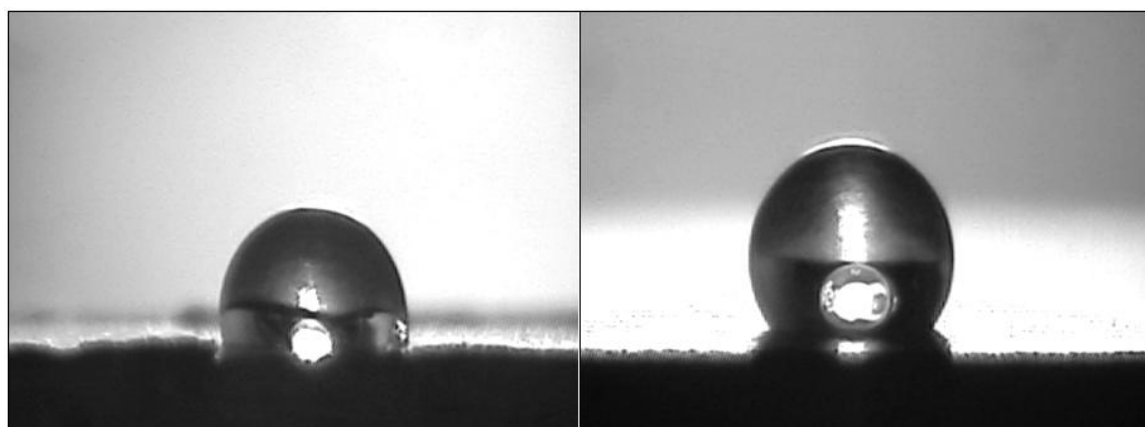


ภาพประกอบ 28 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของผลึกธาตุของชั้นงานที่ไม่ได้ผ่านกระบวนการแอนโนไดเซชัน และชั้นงานที่ผ่านการแอนโนไดเซชันที่ความเข้มข้นของกรดไฮโดรฟลูออริกต่าง ๆ

2.4 ศึกษาสมบัติมีขีดโดยเทคนิคการวัดค่ามุมสัมผัสของชั้นเคลือบบนพื้นผิว

ไทเทเนียม

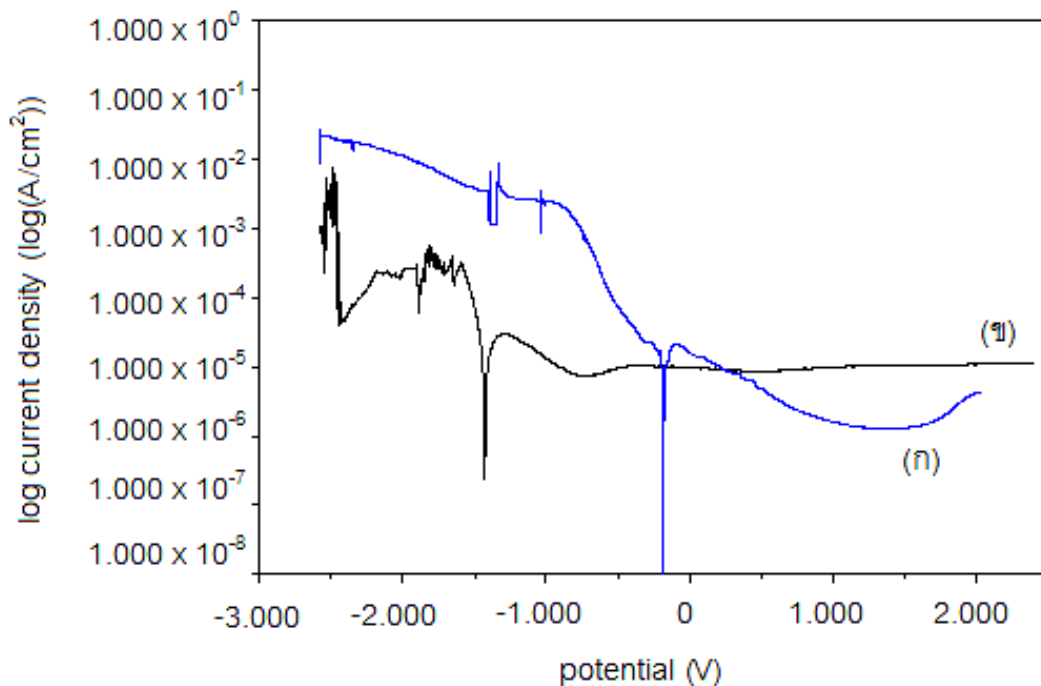
การศึกษาสมบัติการมีขีดของชั้นเคลือบไทเทเนียมออกไซด์ด้วยมุมสัมผัสการเปียก โดยใช้หยดน้ำซึ่งโมเลกุลที่มีขีดหยดบนพื้นผิวไทเทเนียมที่ไม่ได้ผ่านกระบวนการแอนโนไดเซชัน มุมสัมผัสเปียกเป็น 84.55 องศา ดังภาพประกอบ 29 พื้นผิวไทเทเนียมที่ผ่านกระบวนการแอนโนไดเซชันจะมีมุมสัมผัส 116.25 องศา



ภาพประกอบ 29 แสดงมุมสัมผัสของชั้นเคลือบไทเทเนียมออกไซด์บนพื้นผิวไทเทเนียม โดยใช้กล้องจุลทรรศน์ (ก) พื้นผิวไทเทเนียมที่ไม่ได้ผ่านกระบวนการแอนโนไดเซชัน (ข) พื้นผิวไทเทเนียมที่ผ่านกระบวนการแอนโนไดเซชัน

2.5 ศึกษาพฤติกรรมการกัดกร่อนของ ชั้นเคลือบไทเทเนียมออกไซด์บนพื้นผิวไทเทเนียมโดยวิธีโพเทนทิโอดินามิกส์โพลาริเซชัน

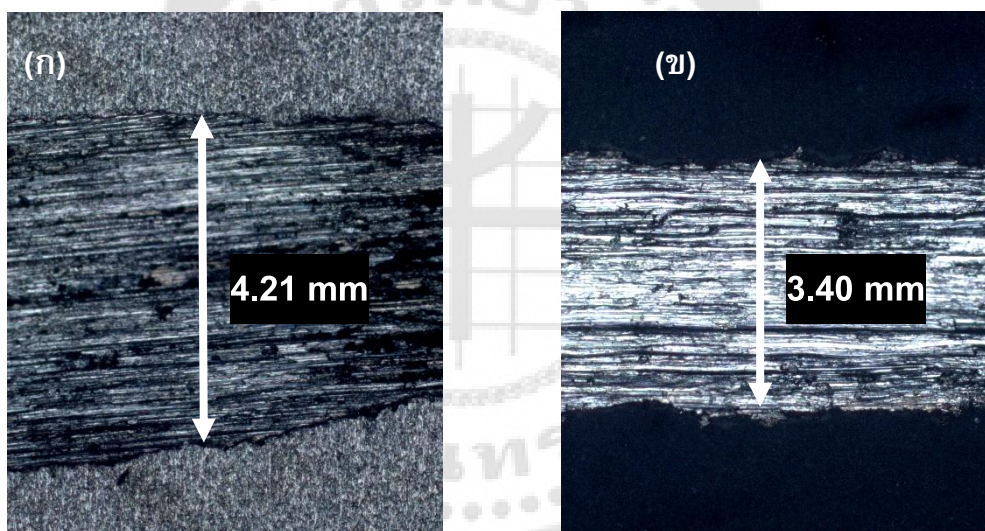
การศึกษาพฤติกรรมการกัดกร่อนของชั้นเคลือบไทเทเนียมออกไซด์ที่ผ่านกระบวนการแอนโนไดเซชัน ใน Lactated Ringer's solution โดยวิธีโพเทนทิโอดินามิกส์โพลาริเซชัน โดยใช้ความต่างศักย์ -3.00 โวลต์ ถึง 2.50 โวลต์ ให้อัตราการเพิ่มความต่างศักย์ 5 มิลลิโวลต์ต่อวินาที ดังภาพประกอบ 30 พบว่าพื้นผิวไทเทเนียมที่ไม่ได้ผ่านกระบวนการแอนโนไดเซชัน มีความหนาแน่นของกระแสกัดกร่อน 8.029×10^{-6} แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร อัตราการกัดกร่อน 9.326×10^{-2} มิลลิเมตรต่อปี ดังภาพพื้นผิวไทเทเนียมที่ผ่านกระบวนการแอนโนไดเซชัน มีความหนาแน่นของกระแสกัดกร่อน 3.739×10^{-6} แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร อัตราการกัดกร่อน 4.342×10^{-2} มิลลิเมตรต่อปี ดังภาพประกอบ 30



ภาพประกอบ 30 แสดงกราฟโพลาริเซชันของพื้นผิวไทเทเนียม (ก) พื้นผิวไทเทเนียมที่ไม่ผ่านกระบวนการแอนโนไดเซชัน (ข) พื้นผิวไทเทเนียมที่ผ่านกระบวนการแอนโนไดเซชัน

2.6 ศึกษาการสึกหรอของชั้นเคลือบไทเทเนียมออกไซด์บนพื้นผิวไทเทเนียมโดย การทดสอบการสึกหรอแบบไกลในสภาวะไร้สารหล่อลื่น

การศึกษาสมบัติการสึกหรอโดยการหาค่าสัมประสิทธิ์ความเสียหายของพื้นผิวชั้นเคลือบไทเทเนียมออกไซด์ โดยใช้การทดสอบการสึกหรอแบบไกลในสภาวะไร้สารหล่อลื่นกับเครื่องไมโคร-ไตรโบโลยี (Micro-tribology) เป็นการตรวจสอบการสึกหรอของวัสดุ มีลักษณะการเคลื่อนที่ไปมาในแนวเส้นตรงของลูกบอล และทิศทางในการเคลื่อนที่ระหว่างพื้นผิวที่เลื่อนได้กลับไปกลับมาเป็นระยะๆ ในแนวเส้นตรง พบว่าค่าสัมประสิทธิ์ความเสียหายของชิ้นงานที่ไม่ผ่านกระบวนการแอนโนไดเซชันเป็น 1.63 และชิ้นงานที่ผ่านกระบวนการแอนโนไดเซชันเป็น 1.54 และพบว่าพื้นผิวที่ไม่ได้ผ่านกระบวนการแอนโนไดเซชันจะมีลักษณะพื้นผิวที่ผ่านการทดสอบการสึกหรอเป็นร่องกว้าง 4.21 มิลลิเมตร ส่วนพื้นผิวที่ผ่านกระบวนการแอนโนไดเซชันจะมีลักษณะพื้นผิวที่ผ่านการทดสอบการสึก - หรอเป็นร่องกว้าง 3.40 มิลลิเมตร ดังภาพประกอบ 31



ภาพประกอบ 31 ภาพแสดงการสึกหรอของชั้นเคลือบไทเทเนียมออกไซด์บนพื้นผิวไทเทเนียมโดย ใช้กล้องจุลทรรศน์ (ก) พื้นผิวไทเทเนียมที่ไม่ได้ผ่านกระบวนการแอนโนไดเซชัน (ข) พื้นผิวไทเทเนียมที่ผ่านกระบวนการแอนโนไดเซชัน

บทที่ 5

สรุปและวิเคราะห์ผลการทดลอง

1. ปัจจัยที่มีผลต่อการเตรียมชั้นเคลือบบนพื้นผิวไทเทเนียม

จากการศึกษาพบว่ากระบวนการแอนโอดเซชันสามารถสังเคราะห์ ชั้นเคลือบไทเทเนียมออกไซด์บนพื้นผิวไทเทเนียมได้ และชั้น เคลือบ ที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะเป็นรูพรุน โดยความต่างศักย์ ความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริก และความเข้มข้นของกรดไฮโดรฟลูออริก เป็นปัจจัยที่มีผลต่อลักษณะพื้นฐานของชั้นเคลือบ โดยเริ่มแรกทำการปรับเปลี่ยนค่าความต่างศักย์ 10 20 30 และ 40 โวลต์ จากผลการทดลอง ที่ความต่างศักย์ 20 โวลต์ ลักษณะของพื้นผิวไทเทเนียมจะมีลักษณะเป็นรูพรุน ซึ่งเป็นความต่างศักย์ที่เหมาะสมที่สุด จากนั้นปรับเปลี่ยนค่าความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริก 0.1 0.25 0.5 และ 1 โมลาร์ และกรดไฮโดรฟลูออริกร้อยละ 0.075 0.1 0.2 0.3 0.4 และ 0.5 ตามลำดับ พบว่าไทเทเนียมที่ผ่านกระบวนการแอนโอดเซชันในสารละลายกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 0.1 โมลาร์ และกรดไฮโดรฟลูออริกเข้มข้นร้อยละ 0.4 ที่ความต่างศักย์ 20 โวลต์ มีลักษณะพื้นผิวที่เป็นรูพรุนกว่าเงื่อนไขอื่น

2. การวิเคราะห์ลักษณะและสมบัติของชั้นเคลือบบนพื้นผิวไทเทเนียม

2.1 การศึกษาสมบัติมีขั้วโดยเทคนิคการวัดค่ามุมสัมผัส

ในงานวิจัยนี้ศึกษาสมบัติการมีขั้วของ ชั้นเคลือบ ไทเทเนียมออกไซด์โดยกระบวนการแอนโอดเซชันด้วยมุมสัมผัส โดยใช้ น้ำ ซึ่งเป็นโมเลกุลที่มีขั้วหยดบนพื้นผิวของไทเทเนียมที่ไม่ผ่านการกระบวนการแอนโอดเซชัน พบว่าพื้นผิวไทเทเนียมที่ไม่ได้ผ่านกระบวนการแอนโอดเซชันมีมุมสัมผัสอยู่ระหว่าง 0 ถึง 90 องศา และพื้นผิวไทเทเนียมที่ผ่านกระบวนการแอนโอดเซชันมีมุมสัมผัสอยู่ระหว่าง 90 ถึง 180 องศา ดังนั้นพื้นผิวไทเทเนียมออกไซด์ที่ไม่ผ่านกระบวนการแอนโอดเซชันเป็นพื้นผิวแบบมีขั้ว และพื้นผิวไทเทเนียมออกไซด์ที่ผ่านกระบวนการแอนโอดเซชันเป็นพื้นผิวแบบ ไม่มีขั้ว

2.2 การศึกษาพฤติกรรมการกัดกร่อน

ในงานวิจัยนี้ศึกษาพฤติกรรมการกัดกร่อนของไทเทเนียมที่ไม่ได้ผ่านกระบวนการแอนโอดเซชัน และไทเทเนียมที่ผ่านกระบวนการแอนโอดเซชัน ด้วยเทคนิคโพเทนทิโอสแตติกโพลาริเซชัน Lactated Ringer's solution จากผลการทดลองเมื่อความหนาแน่นของกระแสกัดกร่อนมาก ทำให้อัตราการกัดกร่อนมากขึ้นด้วย โดยความต่างศักย์การกัดกร่อนของพื้นผิวไทเทเนียมที่ผ่านการแอนโอดเซชันมีค่าต่ำกว่าพื้นผิวไทเทเนียมที่ไม่ได้ผ่านการแอนโอดเซชัน เมื่อเพิ่มความต่างศักย์มากกว่าความต่างศักย์การกัดกร่อน พบว่าความหนาแน่นของกระแสที่ และอัตราการกัดกร่อนของพื้นผิวไทเทเนียมที่ผ่านกระบวนการแอนโอดเซชันน้อยกว่าพื้นผิวที่ไม่ได้ผ่านกระบวนการแอนโอดเซชัน ซึ่งหลังจากจากที่เกิดการกัดกร่อนในตอนแรกจะมีการสร้างชั้นเคลือบป้องกัน

2.3 การศึกษาการสึกหรอ

ในงานวิจัยนี้ศึกษาการทดสอบการสึกหรอแบบไถลในสภาวะไร้สารหล่อลื่นด้วยเครื่องไตรโบโลยี พบว่าพื้นผิวไทเทเนียมที่ไม่ได้ผ่านกระบวนการแอนโอดีเซชัน มีค่าสัมประสิทธิ์ความเสียดทานสูงกว่าพื้นผิวไทเทเนียมที่ผ่านกระบวนการแอนโอดีเซชัน จะมีลักษณะพื้นผิวที่ผ่านการทดสอบการสึกหรอเป็นร่องกว้างกว่าพื้นผิวไทเทเนียมที่ผ่านกระบวนการแอนโอดีเซชัน แสดงว่าพื้นผิวไทเทเนียมที่ผ่านกระบวนการแอนโอดีเซชันสามารถทนต่อการเสียดสีได้ดีกว่าพื้นผิวที่ไม่ได้ผ่านกระบวนการแอนโอดีเซชัน แสดงว่า ชั้นเคลือบที่สังเคราะห์ได้มีคุณสมบัติเป็นเซรามิกส์ เนื่องจากสามารถทนต่อการเสียดสีได้ดีกว่าโลหะ





บรรณานุกรม

บรรณานุกรม

- กัญญา ตระกูลคุณ. (2534). เทคโนโลยีการกัดกร่อน (*Corrosion Technology*). กรุงเทพฯ: ห้างหุ้นส่วนจำกัด เอ็กเพรส มีเดีย.
- นิกร เกิดทองกลาง ชาญณรงค์ ยิ้มแก้ว และ สุรัตน์ อารีรัตน์. (2550). การศึกษาผลของยางธรรมชาติต่อค่าแรงดึงผิวของพลาสติกฟิล์ม. ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง.
- แม่น อมรสิทธิ์. (2534). หลักการและเทคนิคการวิเคราะห์เชิงเครื่องมือ พิมพ์ครั้งที่ 1. กรุงเทพฯ: ห้างหุ้นส่วนจำกัด โรงพิมพ์ชวนพิมพ์.
- วีระศักดิ์ อุดมกิจเดชา และคณะ. (2543). เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคชัน เครื่องมือวิจัยทางวัสดุศาสตร์ ทฤษฎีและหลักการทำงานเบื้องต้น. หน้า 309-322. กรุงเทพฯ: สำนักพิมพ์จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
- ศิริลักษณ์ นิวิฐจรรยา. (2545). การกัดกร่อนและการเลือกใช้วัสดุ. กรุงเทพฯ: ศูนย์ผลิตตำราเรียน สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ.
- อรอุมา เขียวหวาน. (2551). การวัดแรงดึงผิว. กรุงเทพฯ: ภาควิชาเคมีเชิงฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหิดล. ถ่ายเอกสาร.
- Askeland.; Donald R.; & Phole.(2003). *The Science and Engineering of Materials*. 4th ed. Ohio:Thomson Brooks/Cole.
- Bauer.; et al. (2008) *Improved attachment of mesenchymal stem cells on super-hydrophobic TiO₂ nanotubes*. pp. 1576-1582. Received January 11,2008.
- Geetha.; et al. (2009) *Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic Implants*. pp. 397-425. Received January 28,2008.
from <http://www.elsevier.com/locate/pmat> sci
- Kenneth. (1995). *Corrosion for Science and Engineering*. Longman Singapore Publishers: Singapore.
- Lifshin. Eric. (1993). *Concise Encyclopedia of Materials Characterization*. Oxford: Pergamon press.
- Lockman, Zainovia;&et al. (2010) *Influence of anodisation voltage on the diamension of titania nanotubes*. pp. 359-364. Received March 16,2009.
from <http://www.sciencedirect.com>

- Macak.; et al. (2007). *Multilayer TiO₂-Nanotube Formation by Two-Step Anodization*. pp. 28-31. Received February 5,2007. from http://www.ecsdl.org/terms_use.jsp
- Mor.; et al. (2005). *Fabrication of hydrogen sensors with transparent titanium oxide nanotube-array thin films as sensing elements*. pp. 42-48. Received September 15,2005. from <http://www.sciencedirect.com>
- Mor.; et al. (2006) *A review on highly ordered, vertically oriented TiO₂ nanotube arrays: Fabrication, material properties, and solar energy applications*. pp. 2011-2075. Received February 27,2006. from <http://www.sciencedirect.com>
- Saji.; et al. (2009) *An electrochemical study on self-ordered nanoporous and nanotubular oxide on Ti-35Nb-5Ta-7Zr alloy for biomedical applications*. pp. 2303-2310. Received september 20,2008.
- Saji.; et al. (2010) *Nanotube Morphology and Corrosion Resistance of a Low Rigidity Quaternary Titanium Alloy for Biomedical Applications*. pp. 4635-4639. Received July 20,2008.
- 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>
- Tas.; et al. (1997). *An investigation of the chemical synthesis and high-temperature sintering behaviour of calcium hydroxyapatite (HA) and tricalcium phosphate (TCP) bioceramics*. pp. 91-96. Received September 29,1994. from <http://www.cuneyttas.com/jmsmm-97.pdf>
- Tian.; et al. (2008) *Biomimetic growth of apatite on titania nanotube arrays fabricated by titanium anodization in NH₄F/H₂SO₄ electrolyte*. pp. 487-494. Received October 31,2006.
- Toya.; et al. (1986). *Specimen Preparations in EPMA and SEM*. Japan: JEOL Training Center EP Section.
- Zhao.; 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>

Zhao.; et al. (2005). *Fabrication of titanium oxide nanotube arrays by anodic oxidation*. pp. 28-31. Received July 9,2004. from <http://www.paper.edu.cn>

Zhu.; 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>





ภาคผนวก

Jointly Organised by

Biomedical Engineering
Society (Singapore)



Global Enterprise for
Micromechanics and Molecular
Medicine (GEM4)



National University of Singapore

Endorsed By

The International Federation for Medical and Biological Engineering, IFMBE, is a federation of national and transnational organizations representing internationally the interests of medical and biological engineering and sciences. The IFMBE is a non-profit organization fostering the creation, dissemination and application of medical and biological engineering knowledge and the management of technology for improved health and quality of life. Its activities include participation in the formulation of public policy and the dissemination of information through publications and forums. Within the field of medical, clinical, and biological engineering, IFMBE's aims are to encourage research and the application of knowledge, and to disseminate information and promote collaboration. The objectives of the IFMBE are scientific, technological, literary, and educational.

The IFMBE is a WHO accredited NGO covering the full range of biomedical and clinical engineering, healthcare, healthcare technology and management. It is representing through its 60 member societies some 120.000 professionals involved in the various issues of improved health and health care delivery.

IFMBE Officers

President: Herbert Voigt, Vice-President: Ratko Magjarevic, Past-President: Makoto Kikuchi

Treasurer: Shankar M. Krishnan, Secretary-General: James Goh

<http://www.ifmbe.org>

Previous Editions:

IFMBE Proceedings WCB 2010, "6th World Congress of Biomechanics (WCB 2010)",
Vol. 31, 2010, Singapore, CD

IFMBE Proceedings BIOMAG2010, "17th International Conference on Biomagnetism Advances in Biomagnetism – Biomag2010",
Vol. 28, 2010, Dubrovnik, Croatia, CD

IFMBE Proceedings ICDBME 2010, "The Third International Conference on the Development of Biomedical Engineering in Vietnam", Vol. 27, 2010, Ho Chi Minh City, Vietnam, CD

IFMBE Proceedings MEDITECH 2009, "International Conference on Advancements of Medicine and Health Care through Technology", Vol. 26, 2009, Cluj-Napoca, Romania, CD

IFMBE Proceedings WC 2009, "World Congress on Medical Physics and Biomedical Engineering",
Vol. 25, 2009, Munich, Germany, CD

IFMBE Proceedings SBEC 2009, "25th Southern Biomedical Engineering Conference 2009",
Vol. 24, 2009, Miami, FL, USA, CD

IFMBE Proceedings ICBME 2008, "13th International Conference on Biomedical Engineering"
Vol. 23, 2008, Singapore, CD

IFMBE Proceedings ECIFMBE 2008 "4th European Conference of the International Federation for Medical and Biological Engineering", Vol. 22, 2008, Antwerp, Belgium, CD

IFMBE Proceedings BIOMED 2008 "4th Kuala Lumpur International Conference on Biomedical Engineering",
Vol. 21, 2008, Kuala Lumpur, Malaysia, CD

IFMBE Proceedings NBC 2008 "14th Nordic-Baltic Conference on Biomedical Engineering and Medical Physics",
Vol. 20, 2008, Riga, Latvia, CD

IFMBE Proceedings APCMBE 2008 "7th Asian-Pacific Conference on Medical and Biological Engineering",
Vol. 19, 2008, Beijing, China, CD

IFMBE Proceedings CLAIB 2007 "IV Latin American Congress on Biomedical Engineering 2007, Bioengineering Solution for Latin America Health", Vol. 18, 2007, Margarita Island, Venezuela, CD

IFMBE Proceedings ICEBI 2007 "13th International Conference on Electrical Bioimpedance and the 8th Conference on Electrical Impedance Tomography", Vol. 17, 2007, Graz, Austria, CD

IFMBE Proceedings MEDICON 2007 "11th Mediterranean Conference on Medical and Biological Engineering and Computing 2007", Vol. 16, 2007, Ljubljana, Slovenia, CD

IFMBE Proceedings BIOMED 2006 "Kuala Lumpur International Conference on Biomedical Engineering",
Vol. 15, 2004, Kuala Lumpur, Malaysia, CD

IFMBE Proceedings WC 2006 "World Congress on Medical Physics and Biomedical Engineering",
Vol. 14, 2006, Seoul, Korea, DVD


IFMBE Proceedings BSN 2007 "4th International Workshop on Wearable and Implantable Body Sensor Networks",
Vol. 13, 2006, Aachen, Germany

IFMBE Proceedings Vol. 31
C.T. Lim · J.C.H. Goh (Eds.)

6th World Congress of Biomechanics (WCB 2010)

August 1–6, 2010
Singapore

In Conjunction with 14th International Conference on Biomedical
Engineering (ICBME) and 5th Asia Pacific Conference on Biomechanics
(APBiomech)

 Springer

Editors

C.T. Lim
National University of Singapore
Fac. Engineering
Dept. Mechanical Engineering
Div. Bioengineering
Engineering Drive 7
117574 Singapore
1 Block E3A #04-15
Singapore
Email: ctim@nus.edu.sg

J.C.H. Goh
National University of Singapore
Dept. Orthopaedic Surgery
Tissue Engineering Program
Medical Drive 27
117510 Singapore
Level 4, DSO (Kent Ridge) Bldg.
Singapore
Email: dosgohj@nus.edu.sg

ISSN 1680-0737

ISBN 978-3-642-14514-8

e-ISBN 978-3-642-14515-5

DOI 10.1007/978-3-642-14515-5

Library of Congress Control Number: Applied for

© International Federation for Medical and Biological Engineering 2010

This work is subject to copyright. All rights are reserved, whether the whole or part of the material is concerned, specifically the rights of translation, reprinting, reuse of illustrations, recitation, broadcasting, reproduction on microfilm or in any other way, and storage in data banks. Duplication of this publication or parts thereof is permitted only under the provisions of the German Copyright Law of September 9, 1965, in its current version, and permissions for use must always be obtained from Springer. Violations are liable to prosecution under the German Copyright Law.

The use of general descriptive names, registered names, trademarks, etc. in this publication does not imply, even in the absence of a specific statement, that such names are exempt from the relevant protective laws and regulations and therefore free for general use.

The IFMBE Proceedings is an Official Publication of the International Federation for Medical and Biological Engineering (IFMBE)

Typesetting: Scientific Publishing Services Pvt. Ltd., Chennai, India.

Cover Design: deblik, Berlin

Printed on acid-free paper

9 8 7 6 5 4 3 2 1

springer.com

Fabrication of Titanium Oxide Nanotube Arrays on Titanium Implants: The Effect of Electrolytes Conditions

P. Mingthong¹, W. Veerasai², and A. Aeimbhu^{1,*}

¹ Department of Physics, Faculty of Science, Srinakharinwirot University, Bangkok 10110 Thailand

² Department of Chemistry, Faculty of Science, Mahidol University, Bangkok 10400 Thailand

* Corresponding author.

Abstract—The primary aim of this study is to observe the influence of an applied voltages and a concentration of electrolyte on anodic oxide layer properties such as morphology, wettability and microstructural. First, sample was anodised under different voltages ranging from 10-40 volts in 0.1M H₂SO₄/0.075wt% HF. Anodised samples were characterised by Scanning Electron Microscope (SEM) and X-ray Diffraction technique (XRD). It was observed that an applied voltage at 20 volts, an interconnected pore network can be fabricated. Second, sample was prepared in 0.1M H₂SO₄ with the concentration of HF range from 0.075 -0.5 wt% at the applied potential of 20 volts. Based on experimental results, the microstructure of anodic oxide layers depends strongly on the formation potential and the HF concentration. Nanopores can be formed under a range of experimental conditions. Moreover, it was found that titanium oxide nanotube arrays are formed in 0.1M H₂SO₄/0.4wt% HF. XRD patterns of anodised samples showed the tubes crystallised in a coexistent of titanium and titanium oxide phases. The anodised surfaces are more hydrophobic than the untreated surface.

Keywords—Biomaterial, Titanium, Anodic oxidation, Titanium oxide nanotubes.

I. INTRODUCTION

Titanium is the most popular implant materials for the dental and orthopaedic application on account of their excellent biocompatibility characteristics such as chemical stability, mechanical resistance and absence of toxicity [1-2]. Titanium surface modifications can considerably affect the osseointegration process of prosthetic implants [3]. Moreover, the surface roughness is the key factor in success or failure for osseointegration. Several researchers found that the nanofeatures of titanium surface promote endothelial cell function on Ti to mimic that of the native endothelium [4-5]. In order to create rough surface and improve the osseointegration capability of titanium implants, in the following years, many surface modification treatments have been studied to fabricate titanium oxide nanotubes [6-7]. It has been found that self-organised nanotube arrays can be formed by anodisation (anodic oxidation) technique under an optimised condition. Therefore, in this study, we explore the use of a H₂SO₄/HF mixed electrolyte to form nanotubes

arrays on titanium substrate in order to achieve the right condition. Moreover, to determine the effect of surface treatment on the surface morphology, chemical composition and contact angle values.

II. MATERIALS AND METHODS

A. Substrates preparation

Commercially pure titanium of 2 cm diameter and 2 mm thickness were connected to copper wire with silver conductive epoxy and mounted in cold-setting resin. After resin mounting on reverse side titanium discs were abraded mechanically using silicon carbide (SiC) abrasive papers number 120 to 2000 and rinsed with distilled water. The surface of discs were sequentially polished to a mirror finished with aqueous alumina (Al₂O₃) 5, 1, 0.3 and 0.05 micron. Afterward clean with acetone in ultrasonic bath. And remove oxide layer in 2ml 48% HF + 3ml 70% HNO₃ + 100ml DI water about 90 seconds.

B. Titanium oxide nanotubes

After substrates preparation, anodic oxidation process was carried out potentiostatically in homemade two electrode configuration. Electrochemical set up was employed with working electrode made from disc-shaped of commercially pure titanium and having graphite disc as an auxiliary electrode by using a direct current (dc) power supply which kept a constant voltage of 20V in solution H₂SO₄/HF for 6 hours at room temperature. In this investigation samples are divided into two groups. The first group, samples were prepared in different concentration of H₂SO₄ ranging from 0.1-1M. The second group, samples were prepared in different concentration of HF ranging from 0.075 - 0.5 wt%. After anodisation, samples were heated at 120°C for 30 minutes.

C. Surface characterisation

To determine the surface topography of substrates, SEM image were taken using a JEOL 6300 scanning electron

microscope. The crystalline structures of the formed nanotube layers were identified using an x-ray diffractometer (D8 Advance™, Bruker AXS), the scan step was 0.02°, and the scan range (2θ) was 10°-70°. Wettability was studied by the contact-angle measuring system at ambient temperature. Contact-angle measurements were made by the sessile drop technique. Water was dropped on the surface sample and the static equilibrium contact angle was measured immediately.

III. RESULT AND DISCUSSION

A. Vary anodising voltage

FE-SEM images of the surface morphologies obtained for (a) untreated sample and anodised titanium oxide film in 1 M H_2SO_4 /0.075 %wt HF with different anodising voltage: (b) 10 volts (c) 20 volts (d) 30 volts (e) 40 volts. The SEM image of the untreated sample showed smooth and flat surface without wrinkle scratch (figure 1a). The titanium discs were anodised at 10-40 volts. At 20 volts, a network structure appeared on the anodised titanium surface (figure 1c). It was found that increasing anodisation voltage initially increased the thick of the oxide film. Therefore, the optimum voltage for anodising in mixture H_2SO_4 /HF electrolyte was 20 volts.

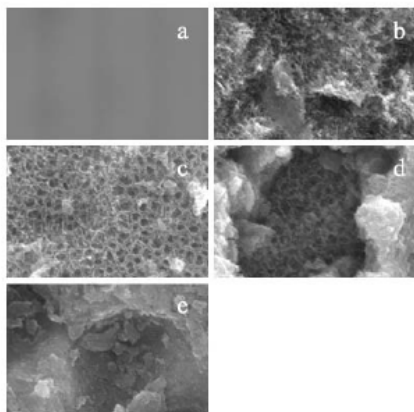


Fig. 1 FE-SEM top view images of titanium (a) untreated and titanium oxide film anodised in 0.1 M H_2SO_4 /0.075 %wt HF with different voltage: (b) 10 volts (c) 20 volts (d) 30 volts (e) 40 volts

B. Vary concentration of H_2SO_4

FE-SEM image of the surface morphologies obtained in electrolyte containing 0.075 %wt HF with different concentration of H_2SO_4 : 0.1 M, 0.25 M, 0.5 M and 1 M are shown in Figure 2. The results demonstrated the pore network (Fig 2b) in 0.1 M H_2SO_4 concentration. The concentration of 0.25 M H_2SO_4 tube-like features appeared (Figure 2c). Further higher H_2SO_4 concentration, the surface morphology seems to form island oxide (Figure 2d and 2e).

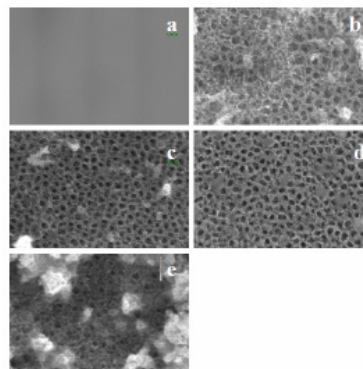


Fig. 2 FE-SEM top view images of (a) untreated and titanium oxide film anodised in 0.075%wt HF with different concentration H_2SO_4 : (b) 0.1 M (c) 0.25 M (d) 0.5M (e) 1 M.

C. Vary concentration of HF

The surface topologies of titanium disc anodised in electrolyte containing 0.1 M H_2SO_4 with different concentration of HF: 0.075 %wt, 0.1 %wt, 0.2 %wt, 0.3 %wt, 0.4 %wt and 0.5 %wt are shown in Figure 3. A network structure appear on the anodised titanium surfaces with concentration of HF from 0.075 %wt to 0.3 %wt (figure 3a – 3d). Anodising in 0.04 wt% HF containing occur a highly ordered and uniform titanium oxide nanotube arrays (fig 3e).

D. Surface Characterisation

The crystalline phase of the samples was identified with an X-ray diffractometer. Fig. 4 depicted the XRD patterns of anodised titanium in 0.075 wt% HF with different concentrations of H_2SO_4 . Figure 5 demonstrates the XRD patterns of anodised titanium in 0.1 M H_2SO_4 with different

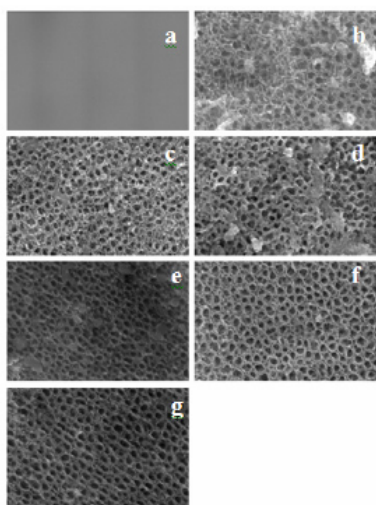


Fig. 3 FE-SEM top-view images of (a) untreated and titanium oxide film anodised in 0.1 M H_2SO_4 with different concentration of HF: (b) 0.075 %wt (c) 0.1 %wt (d) 0.2 %wt (e) 0.3 %wt (f) 0.4 %wt (g) 0.5 %wt

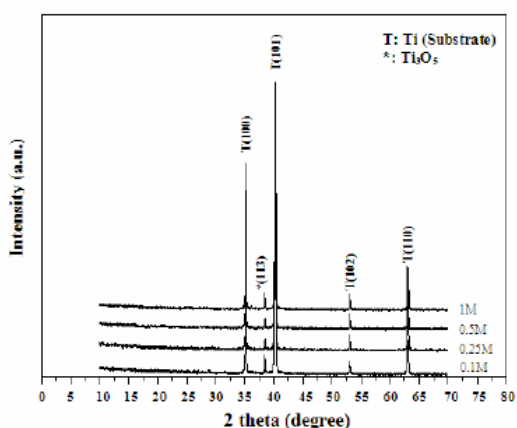


Fig. 4 The XRD patterns of titanium substrates were anodised in 0.075 wt% HF with different concentrations of H_2SO_4

concentrations of HF. The XRD diffraction patterns of all samples show the characteristic peaks of the pure titanium substrate. The locations of planes corresponding to (100), (101), (102) and (110) are in good agreement with the JCPDS spectrum No. 05-0682 reference diagram and coexists with

Ti_3O_5 (JPCDS Files No. 23-0606) correspond to (113) plane. After anodisation titanium peak is identified. This may be due to the oxide layer is too thin to be detected by XRD.

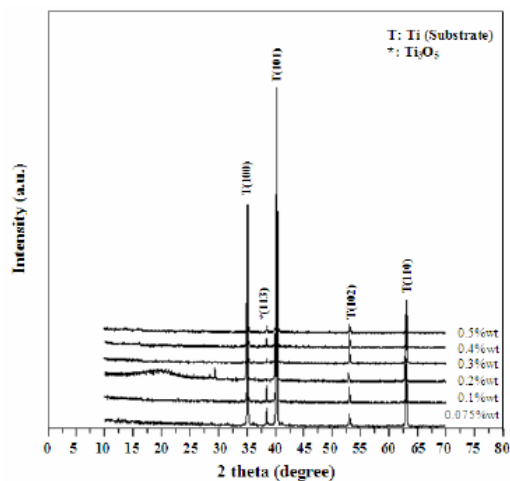


Fig. 5 The XRD patterns of titanium substrates were anodised in 0.1 M H_2SO_4 with different concentrations of HF

E. Wettability

The wettability of the titanium oxide film was studied by measuring the advancing contact angle of water as shown in figure 5. The anodised titanium in 0.1 M H_2SO_4 /0.4 wt% HF exhibited super-hydrophobic behaviour (figure 6 (b)).

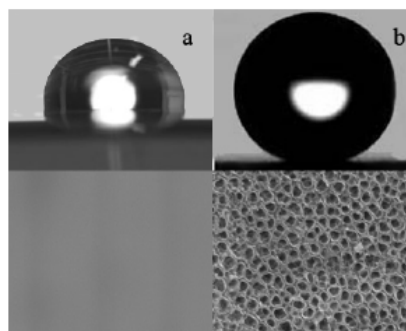


Fig. 6 The wettability of samples: (a) untreated and (b) anodised titanium in 1 M H_2SO_4 /0.4 wt% HF

IV. CONCLUSION

In order to achieve titanium nanotube arrays on commercially pure titanium grade 2 substrates, the use of a H_2SO_4/HF mixed electrolyte in different conditions were investigated. Based on experimental results, it was found that the optimal mixture of H_2SO_4/HF electrolyte to produce titanium nanotube arrays titanium was found to be 0.4 wt% $H_2SO_4/0.075$ wt% HF.

ACKNOWLEDGMENT

This work was supported by the Faculty of Science, Srinakharinwirot University.

REFERENCES

1. Williams DF. (2003) Biomaterials and tissue engineering in reconstructive surgery 28: 563-574.
2. Wang K. (1996) The use of titanium for medical applications in the USA. *Materials Science and Engineering A*213: I34- I37.
3. Gabbi1 C, Cacchioli1 A, Ravanetti1 F, Spaggiari1 B, Borghetti P, Martini FM, Leonardi F (2005) Osteogenesis and bone integration: the effect of new titanium surface treatments. *Ann. Fac. Medic. Vet. di Parma.* 25: 307 – 318.
4. Khang D, Lu J, Yao C, Haberstroh KM, Webster TJ (2008) The role of nanometer and sub-micron surface features on vascular and bone cell adhesion on titanium. *Biomaterials* 29: 970–983.
5. Lu J, Rao MP, MacDonal NC, Khang D, Webster TJ (2008) Improved endothelial cell adhesion and proliferation on patterned titanium surfaces with rationally designed, micrometer to nanometer features. *Acta Biomaterialia* 4: 192-201.
6. Liu X, Chu PK, Ding C (2004) Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications. *Materials Science and Engineering R* 47: 49-121.
7. Alvarez K, Nakajima H (2009) Review: Metallic Scaffolds for Bone Regeneration. *Materials* 2: 790-832.

Author: Areeya AEIMBHU
 Institute: Department of Physics, Faculty of Science
 Srinakharinwirot University
 Street: Sukhumvit 23
 City: Bangkok
 Country: Thailand
 Email: areeya@swu.ac.th



ประวัติย่อผู้วิจัย

ประวัติย่อผู้จ่าย

ชื่อ ชื่อสกุล	นางสาวพลอยไพลิน มิ่งทอง
วันเดือนปีเกิด	5 กันยายน 2527
สถานที่เกิด	จังหวัดลพบุรี
สถานที่อยู่ปัจจุบัน	38/1 หมู่ที่ 3 ต.พรหมมาستر อ.เมือง จ.ลพบุรี 15000

ประวัติการศึกษา

พ.ศ.2543	ระดับมัธยมศึกษาตอนต้น จาก โรงเรียนวินิตศึกษาในพระบรมราชูปถัมภ์ จังหวัดลพบุรี
พ.ศ.2546	ระดับมัธยมศึกษาตอนปลาย จาก โรงเรียนพิบูลวิทยาลัย จังหวัดลพบุรี
พ.ศ.2550	ระดับปริญญาตรี หลักสูตรการศึกษาบัณฑิต สาขาวิชา วิทยาศาสตร์-ฟิสิกส์ จาก มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ
พ.ศ.2556	ระดับปริญญาโท หลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชา ฟิสิกส์ จาก มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ