

รายงานฉบับสมบูรณ์

การประเมินชั้นเคลือบแคลเซียม-ฟอสฟอรัสบน
ไทเทเนียมบริสุทธิ์ทางการค้าเพื่อใช้เป็นวัสดุ
ชีวภาพ

The evaluation of calcium-phosphorus
coating layer on commercially pure titanium
for biomaterial applications

โดย

นางสาวอารียา เอี่ยมมู่

ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์
มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ
กุมภาพันธ์ 2554

สนับสนุนโดย
งบประมาณเงินรายได้ คณะวิทยาศาสตร์
มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ
ประจำปี 2554
สัญญาเลขที่ 096/2554

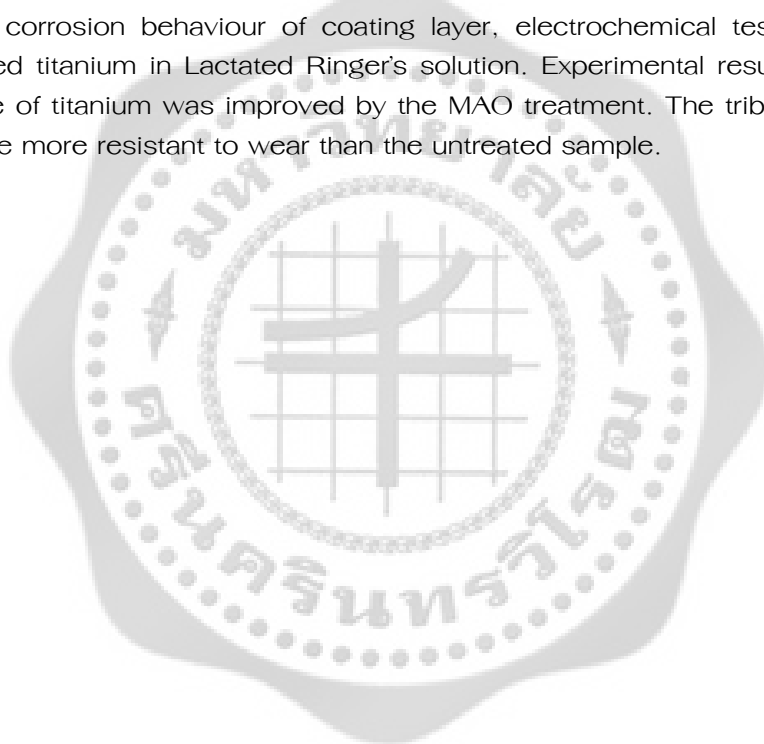
บทคัดย่อ

วัตถุประสงค์การวิจัยนี้ เพื่อศึกษาผลของเวลาในการแอโนไดเซชัน และความเป็นกรด-ด่างของอิเล็กโทรไลต์ต่อโครงสร้างระดับจุลภาคของพื้นผิวชั้นเคลือบแคลเซียม-ฟอสเฟอรัสบนไทเทเนียมบริสุทธิ์ทางการค้าเกรด 2 ด้วยกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชัน วิเคราะห์ลักษณะสัญญาณ ความขรุขระ องค์ประกอบที่พื้นผิวด้วย SEM AFM และ XRD ตามลำดับ ศึกษาพฤติกรรมการกัดกร่อนและการสึกกร่อนของชั้นเคลือบด้วยวิธีการโพเทนชิโอสไตนาเมตริกส์และเครื่องไมโครไตรโบโลยีชนิด ball-on-disc จากผลของ SEM แสดงชั้นเคลือบที่ได้เตรียมด้วยกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชันมีลักษณะเป็นรูพรุน ลักษณะสัญญาณพื้นผิว ความขรุขระ และขนาดของรูพรุนขึ้นกับทั้งสองปัจจัย ดังนี้ เมื่อเวลาในการแอโนไดเซชันและค่า pH มากขึ้น ความขรุขระของพื้นผิว ขนาดรูพรุนเฉลี่ย และจำนวนรูต่อพื้นที่ เพิ่มขึ้นด้วย สมบัติความเป็นขั้วของชั้นเคลือบทำการศึกษาโดยการวัดมุมสัมผัสทั้งสองข้างของหยดน้ำที่หยดบนพื้นผิวชั้นเคลือบ พบว่าชั้นเคลือบแคลเซียม-ฟอสเฟอรัสบนพื้นผิวไทเทเนียมเป็นพื้นผิวแบบมีขั้ว จากการศึกษาพฤติกรรมการกัดกร่อนของชั้นเคลือบใน Lactated Ringer's solution พบว่าไทเทเนียมมีความต้านทานการกัดกร่อนได้ดีขึ้น และจากการทดสอบการสึกกร่อน พบว่าไทเทเนียมที่ผ่านการเคลือบทนต่อการสึกกร่อนได้ดีกว่าไทเทเนียมที่ไม่ผ่านการเคลือบ



Abstract

The aim of this research was to study the effects of an anodisation time and acidity of electrolyte (pH) on the surface microstructure of the calcium-phosphorus coating layer on commercially pure titanium grade 2 using micro arc oxidation process. The morphology, surface roughness, phase composition are characterised by SEM, AFM and XRD, respectively. The corrosion behaviour and mechanical tribology of the coating layer are studied by potentiodynamic corrosion testing and ball-on-disc tribometer. The SEM results show that the micro-porous structures are fabricated by MAO technique. The morphology, roughness and pore size of films depends on both parameters. It was observed that increase in MAO time and pH value of an electrolyte leads to an increase in surface roughness, mean pore sizes and the number of pores per unit area. In order to characterise the wettability of the coating layer, contact angle measurements, a drop of water were placed on the surface then the contact angle was measured on both sides of the drop using the goniometric method. It should be noted here that all surfaces under investigation exhibit a hydrophilic character. In order to study the corrosion behaviour of coating layer, electrochemical tests were performed on untreated and coated titanium in Lactated Ringer's solution. Experimental results manifested that the corrosion resistance of titanium was improved by the MAO treatment. The tribology test results show that the coating have more resistant to wear than the untreated sample.



ประกาศคุณูปการ

งานวิจัยนี้ ได้รับการสนับสนุนสนับสนุนจาก งบประมาณเงินรายได้คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ ประจำปี 2554 สัญญาเลขที่ 096/2554

ผู้วิจัยขอขอบคุณ อ.ดร.วเรศ วีระสัย ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหิดล ที่ให้คำแนะนำและให้ใช้เครื่องมือในการทำการทดลองการกัดกร่อน

อารียา เอี่ยมมณี
ผู้วิจัย



สารบัญ

บทที่		หน้า
	บทคัดย่อ	
	Abstract	
	ประกาศนุญการ	
1	บทนำ	1
2	ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง	2
	ไทเทเนียม	2
	กระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชัน (Micro-arc Oxidation)	2
	การศึกษาสมบัติผิวด้วยใช้กล้องสัณฐาน	3
	การวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope: SEM) และการวิเคราะห์โดยเครื่องสเปกโตรสโคปแบบแยกกระจายพลังงาน (Energy Dispersive Spectroscopy: EDS)	4
	การวิเคราะห์โครงสร้างของผลึกธาตุด้วยรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffractometer: XRD)	5
	การวิเคราะห์ความขรุขระของพื้นผิวโดยใช้กล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอม (Atomic Force Microscope: AFM)	5
	การศึกษาการกัดกร่อนโดยวิธีการโพเทนทิโอดนามิกส์ โพลาริเซชัน (Potentiodynamic polarisation)	6
	การสึกหรอ (Wear test)	7
3	วิธีดำเนินงานวิจัย	9
	สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย	9
	วัสดุอุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย	9
	อุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย	9
	สถานที่ดำเนินงานวิจัย	9
	ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย	10
4	ผลการทดลอง	11
	ผลของเวลาที่มีต่อลักษณะสัณฐานพื้นผิวของชั้นเคลือบบนพื้นผิวไทเทเนียม	11
	ผลของความเป็นกรด-ด่างของอิเล็กโทรไลต์ต่อลักษณะสัณฐานพื้นผิวของชั้นเคลือบแคลเซียม-ฟอสฟอรัสบนพื้นผิวไทเทเนียม	16
5	สรุปผลการทดลอง	21
	บรรณานุกรม	21

บัญชีภาพประกอบ

ภาพประกอบ	หน้า
1 ชุดเครื่องมือสำหรับการแอโนไดเซชัน	2
2 ลักษณะของเหลวที่หยดอยู่บนพื้นผิวของของแข็งที่ทำมุมสัมผัสแตกต่างกัน	3
3 แนวทิศทางของแรงตึงผิวระหว่างของแข็งกับของเหลว ที่แสดงในรูปเวกเตอร์	3
4 ส่วนประกอบและหลักการทำงานเบื้องต้นของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด	4
5 ส่วนประกอบของเครื่องวิเคราะห์ธาตุด้วยรังสีเอ็กซ์	5
6 กล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอม (AFM)	6
7 องค์ประกอบของเซลล์ไฟฟ้าแบบสามขั้ว	7
8 ส่วนประกอบของเครื่องไมโครโตรโปโลยีแบบ Pin on disc	7
9 ส่วนประกอบของเครื่องโตรโปโลยีแบบ Ball on Flat	8
10 ภาพโครงสร้างจุลภาคโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (ก) พื้นผิวที่ไม่ได้ผ่านกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชัน และพื้นที่ผิวที่ผ่านกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชันที่เวลาต่าง ๆ กัน ดังนี้ (ข) 56 นาที (ค) 86 นาที (ง) 116 นาที (จ) 146 นาที และ (ฉ) 656 นาที	11
11 ลักษณะพื้นฐานของพื้นผิวไทเทเนียมโดยใช้กล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอม (ก) (ข) พื้นผิวที่ไม่ได้ผ่านกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชัน และพื้นที่ผิวที่ผ่านกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชันที่เวลาต่าง ๆ กัน ดังนี้ (ข) 56 นาที (ค) 86 นาที (ง) 116 นาที (จ) 146 นาที และ (ฉ) 656 นาที	12
12 X-ray diffraction pattern ของไทเทเนียมที่ไม่ผ่านและผ่านกระบวนการแอโนไดเซชันด้วยเวลาต่าง ๆ กัน	13
13 ภาพแสดงมุมสัมผัสของชั้นเคลือบแคลเซียม-ฟอสฟอรัสบนพื้นผิวไทเทเนียม โดยใช้กล้องจุลทรรศน์ (ก) พื้นผิวไทเทเนียมที่ไม่ได้ผ่านกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชัน และ (ข) พื้นผิวไทเทเนียมที่ผ่านกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชัน โดยใช้เวลา 656 นาที	14
14 ภาพแสดงร่องการสึกหรอโดยใช้กล้องจุลทรรศน์ (ก) พื้นผิวไทเทเนียมที่ไม่ได้ผ่านกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชัน และ (ข) พื้นผิวไทเทเนียมที่ผ่านกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชัน โดยใช้เวลา 656 นาที	14
15 แสดงกราฟโพลาริเซชันของไทเทเนียมที่ไม่ได้เคลือบ และไทเทเนียมที่ผ่านการเคลือบด้วยชั้นเคลือบแคลเซียม-ฟอสฟอรัส ด้วยกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชัน ที่เวลาต่าง ๆ กัน	15
16 ภาพแสดงการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ชิ้นงานตัวอย่างที่เคลือบแคลเซียม-ฟอสฟอรัส โดยปรับความเป็นกรด-ด่าง (ก) pH= 3 (ข) pH=4 (ค) pH=6 (ง) pH=8 (จ) pH=10 (ฉ) pH= 12 (ข) pH=13	16
17 ภาพแสดงการวิเคราะห์ความขรุขระเฉลี่ยที่พื้นผิวของชั้นเคลือบ โดยใช้กล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอม พื้นที่ 35 ไมโครเมตร โดยปรับความเป็นกรด-ด่าง (ก) pH= 3 (ข) pH=4 (ค) pH=6 (ง) pH=8 (จ) pH=10 (ฉ) pH= 12 (ข) pH=13	17
18 X-ray diffraction pattern ของชิ้นงานที่ผ่านกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชัน ใช้เวลาในกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชัน 116 นาที โดยปรับความเป็นกรด-ด่าง (pH) ของอิเล็กโทรไลต์ต่าง ๆ กัน	18

บัญชีภาพประกอบ (ต่อ)

ภาพประกอบ		หน้า
19	ภาพแสดงมุมสัมผัสของชั้นเคลือบแคลเซียม-ฟอสเฟตบนพื้นผิวไทเทเนียม โดยกล้องจุลทรรศน์ (ก) พื้นผิวไทเทเนียมที่ไม่ได้ผ่านกระบวนการไมโครอาร์คออกไซด์ชั้น และ (ข) พื้นผิวไทเทเนียมที่ผ่านกระบวนการไมโครอาร์คออกไซด์ชั้น โดยปรับ pH ของอิเล็กโทรไลต์เท่ากับ 10	19
20	ภาพแสดงร่องการสึกหรอโดยใช้กล้องจุลทรรศน์ (ก) พื้นผิวไทเทเนียมที่ไม่ได้ผ่านกระบวนการไมโครอาร์คออกไซด์ชั้น และ (ข) พื้นผิวไทเทเนียมที่ผ่านกระบวนการไมโครอาร์คออกไซด์ชั้น โดยปรับ pH ของอิเล็กโทรไลต์เท่ากับ 10	19
21	แสดงกราฟโพลาริเซชันของไทเทเนียมที่ไม่ได้เคลือบ และไทเทเนียมที่ผ่านการเคลือบด้วยชั้นเคลือบแคลเซียม-ฟอสเฟต ด้วยกระบวนการไมโครอาร์คออกไซด์ชั้น โดยปรับความเป็นกรด-ด่าง (pH) ของอิเล็กโทรไลต์ต่าง ๆ กัน	20



บทที่ 1

บทนำ

ไทเทเนียมเป็นวัสดุที่ประสบความสำเร็จอย่างยิ่งในใช้เป็นวัสดุฝัง แต่พบว่ามีผลล้นในการใช้ไทเทเนียมด้วยเช่นกัน เนื่องจากเนื่องจากไทเทเนียมเป็นวัสดุที่เฉื่อยต่อการตอบสนองทางชีว (Bioinert material) ซึ่งการยึดติดกับกระดูกที่อยูติดกัน (Osteointegration) ทำให้เกิดการติดเชื้อ (Infection) และการอักเสบ (Inflammation)^{1,2} ต่อมาเพื่อเพิ่มการยึดติดระหว่างวัสดุฝังและเนื้อเยื่อ จึงมีการนำเซรามิกที่เป็นวัสดุว่องไวต่อการตอบสนองทางชีว (Bioactive materials) เช่น ไฮดรอกซีแอพาไทต์ (Hydroxyapatite: HAp) เซรามิกแก้วแอพาไทต์วอลลาสโตนี (Apatite-wollastonite bioactive glass ceramic: AW-GC) มาใช้งานคล้ายกรรมกระดูก แต่เซรามิกมีสมบัติทางกลต่ำ ดังนั้นเพื่อให้ได้วัสดุฝังที่มีสมบัติตามต้องการ จึงมีการศึกษาและพัฒนาการเคลือบเซรามิกบนผิวของโลหะฝัง เช่นการเคลือบชั้นแคลเซียมฟอสเฟต (Calcium-phosphate coating) บนไทเทเนียม จากการเคลือบเซรามิกบนโลหะฝังพบว่าโลหะที่ผ่านการเคลือบสามารถทำปฏิกิริยาโดยตรงกับกระดูกที่อยูใกล้เคียงโดยไม่มีการแทรกของชั้นเนื้อเยื่อเส้นใย (Fibrous tissue layer) เนื่องจากบริเวณพื้นผิวมีองค์ประกอบเคมีคล้ายคลึงในร่างกาย (Physiological environment) เช่น ไอออนแคลเซียม (Ca^{2+}) ไอออนโปแตสเซียม (K^+) ไอออนโซเดียม (Na^+) ไอออนแมกนีเซียม (Mg^{2+}) จากงานวิจัยที่ผ่านมาได้มีการสังเคราะห์ชั้นเคลือบเซรามิกบนพื้นผิวไทเทเนียมด้วยหลายเทคนิค เช่น การพ่นละอองพลาสมา (Plasma spray) ซอล-เจล (Sol-gel) การฉาบ (Sputtering) ไมโครอาร์คออกซิเดชัน (Micro-arc oxidation) พบว่าลักษณะสัณฐาน (Morphology) และความขรุขระ (Roughness) ของพื้นผิวชั้นเคลือบขึ้นกับเทคนิค เงื่อนไขและสภาวะต่างๆ ที่ใช้ในการสังเคราะห์ ซึ่งมีผลอย่างยิ่งต่อการเกิดของกระดูกใหม่ การยึดเกาะของเนื้อเยื่อและความสามารถเข้ากันได้กับร่างกาย (Biocompatibility) เนื่องจากพื้นผิวของวัสดุฝังเป็นบริเวณที่ทำปฏิกิริยาโดยตรงกับของเหลวในร่างกาย และนำไปสู่การประสานกันระหว่างวัสดุฝังกับเนื้อเยื่อ (Implants/Tissue interface) มากไปกว่านั้นงานวิจัยแสดงว่าชั้นเคลือบที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคต่างกันนั้นมีข้อดีและเสียแตกต่างกัน ข้อดีของเทคนิคไมโครอาร์คออกซิเดชัน คือเป็นเทคนิคการสังเคราะห์ชั้นเคลือบบนพื้นผิวโลหะ ที่สามารถสังเคราะห์ชั้นเคลือบได้ในสารละลายที่อุณหภูมิห้อง โดยไม่มีผลต่อโครงสร้างของวัสดุฝัง ซึ่งเครื่องมือนี้สามารถสร้างได้ในห้องทดลอง ราคาไม่แพง ชั้นเคลือบที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคไมโครอาร์คออกซิเดชันมีลักษณะเป็นรู มีความขรุขระมาก และเป็นชั้นเคลือบที่ติดแน่นกับพื้นผิวโลหะ เนื่องจากลักษณะชั้นเคลือบเซรามิกที่มีลักษณะเป็นรูจะเพิ่มการยึดเหนี่ยวและเกิดเป็นช่องว่างเพื่อรวมเข้าด้วยกันระหว่างวัสดุฝังกับเนื้อเยื่อกระดูกที่เกิดขึ้นใหม่ รวมไปถึงการลดการต่อต้านสิ่งแปลกปลอมบริเวณที่ใส่วัสดุฝัง แต่ทั้งนี้ลักษณะสัณฐานของชั้นเคลือบขึ้นอยู่กับชนิดของสารละลายและสภาวะในการเตรียม^{3,4,5,6,7,8,9}

เนื่องจากสมบัติของพื้นผิวมีความสำคัญเป็นอย่างยิ่งต่อการนำไปใช้เป็นวัสดุฝัง ดังนั้นในงานวิจัยนี้ผู้วิจัยจะประเมินสมบัติของชั้นเคลือบที่สังเคราะห์บนพื้นผิวไทเทเนียมบริสุทธิ์ทางการค้า เกรด 2 (Commercially pure titanium grade 2) ที่เตรียมด้วยเทคนิคไมโครอาร์คออกซิเดชันในสารละลายสำหรับการเคลือบเพื่อการรวมกับกระดูก (Electrolyte for osteointegrative coating (ESOC)) ดังนี้ สมบัติการเป็นขั้วของชั้นเคลือบบนพื้นผิว (Surface wettability) พฤติกรรมการกัดกร่อนของชั้นเคลือบ (Corrosion behaviour) ในสารละลายจำลองของเหลวในร่างกาย (Simulated physiological solution) และการสึกหรอ (Wear) ของชั้นเคลือบ

บทที่ 2

ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

2.1 ไทเทเนียม

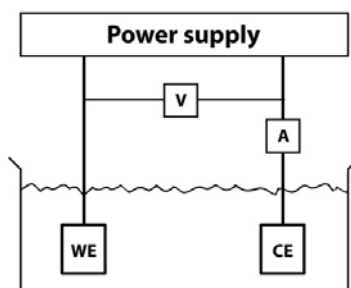
ไทเทเนียม (Titanium: Ti) ถูกนำไปใช้ในงานด้านอวกาศ ด้านอุตสาหกรรม ยานพาหนะ อุปกรณ์เครื่องใช้ เครื่องประดับ การแพทย์ และงานที่ต้องการความทนต่อการกัดกร่อนในสภาวะแวดล้อมทางเคมีเช่น สารละลายคลอรีน สารละลายไฮดรอกไซด์ เนื่องจากไทเทเนียมเกิดปฏิกิริยากับออกซิเจนและความชื้นในสิ่งแวดล้อมจะเกิดฟิล์มบางไทเทเนียมออกไซด์ (TiO_2) ที่ยึดติดกับผิวไทเทเนียมและเสถียรจึงสามารถป้องกันการกัดกร่อนได้ดี ฟิล์มบางของไทเทเนียมเกิดขึ้นได้ทุกค่าความเป็นกรด-เบส ทำให้สามารถใช้ได้ทั้งงานสภาพแวดล้อมทั้งกรดและด่าง แม้กระทั่งในกรดแก่ เช่น กรดเกลือและกรดซัลฟิวริก ด้านอุตสาหกรรมได้นำเอาคุณสมบัติที่ทนต่อการล้า (Fatigue) ที่ดี และความต้านทานการกัดกร่อนในสภาพแวดล้อมที่หลากหลายตลอดจนความสามารถในการระบายความร้อน จึงนำมาผลิตเป็นชิ้นส่วนอุปกรณ์เครื่องจักรในโรงงานอุตสาหกรรม เช่น ท่อลำเลียงสารเคมี ภาชนะความดันสูง อุปกรณ์แลกเปลี่ยนความร้อน เป็นต้น การนำไทเทเนียมมาใช้ประกอบในยานพาหนะต่างๆ เช่น เครื่องบิน กังหันเทอร์โบน์ เรือ ยานยนต์ทางทหาร เพื่อลดน้ำหนัก ลดการใช้พลังงาน และปรับปรุงสมรรถนะของยานยนต์ เนื่องจากไทเทเนียมมีน้ำหนักเบากว่าเหล็ก ร้อยละ 50 และมีความแข็งแรงสูงกว่าอะลูมิเนียม 2 เท่า มากกว่านี้ไทเทเนียมไม่ระคายเคืองต่อผิวหนัง จึงนำมาทำเป็นตัวเรือนนาฬิกา แว่นตา เครื่องประดับ และอุปกรณ์กีฬา^{10,11,12}

นอกจากนี้ไทเทเนียมได้นำมาใช้เป็นวัสดุชีวภาพ (Biomaterial) เช่น อุปกรณ์ฝัง (Implant material) ในร่างกาย วัสดุทางทันตกรรม (Dental material) และทางการแพทย์ต่างๆ เนื่องจากค้นพบการรวมเป็นเนื้อเดียวกันของอุปกรณ์ฝังในร่างกายที่ทำจากไทเทเนียมกับกระดูก ซึ่งในปัจจุบันก็มีอุปกรณ์ฝังในร่างกายหลายประเภท เช่น รากฟันเทียม สกรูจัดฟัน วัสดุแทนกระดูกและข้อต่อ สกรูและเพลทยึดกระดูก อุปกรณ์กระตุ้นและควบคุมการทำงานของระบบประสาท ฟิล์มออกไซด์ของไทเทเนียมได้รับการยอมรับว่าเป็นผิวที่ให้การยึดเกาะของกระดูกที่ดี อย่างไรก็ตามผิวของไทเทเนียมหลังการผลิตอาจมีคุณสมบัติไม่เหมาะสม เพราะอาจมีการปนเปื้อนที่เป็นพิษต่อร่างกาย หรือรอยต่างๆ ที่อาจนำไปสู่ปัญหาการเหงื่อเหงื่อได้ ดังนั้นจึงต้องมีการปรับปรุงผิวเพื่อกำจัดข้อบกพร่องนี้ โดยการขัด การเคลือบ วิธีทางเคมีไฟฟ้า และการกัดด้วยสารเคมี เป็นต้น การปรับปรุงพื้นผิวนอกจากจะจำกัดข้อบกพร่องในการผลิตแล้ว ยังทำให้ผิวมีความขรุขระเพื่อเพิ่มพื้นที่ในการยึดเกาะของกระดูกให้ดียิ่งขึ้น¹³

2.2 กระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชัน (Micro-arc Oxidation)

กระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชันเป็นกระบวนการเคลือบฟิล์มเซรามิกบนพื้นผิวของโลหะ เช่น อะลูมิเนียม (Al) เซอร์โคเนียม (Zr) แมกนีเซียม (Mg) ไทเทเนียม (Ti) ชั้นเคลือบที่สังเคราะห์ได้มีสมบัติติดแน่นกับพื้นผิว กระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชันคล้ายกับการแอโนไดเซชัน (Anodisation) ซึ่งเป็นกระบวนการเกิดสภาพป้องกันการกัดกร่อนโดยวิธีทางเคมีไฟฟ้า (Electrochemical method) แต่ให้ความต่างศักย์สูง ซึ่งจะทำให้เกิดชั้นเคลือบผิวโลหะที่ติดแน่น มีคุณสมบัติต้านทานการกัดกร่อน การทำไมโครอาร์คออกซิเดชันจะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างระดับจุลภาค (Microstructure) และโครงสร้างผลึก (Crystal Structure) ที่ผิวของโลหะ¹⁴

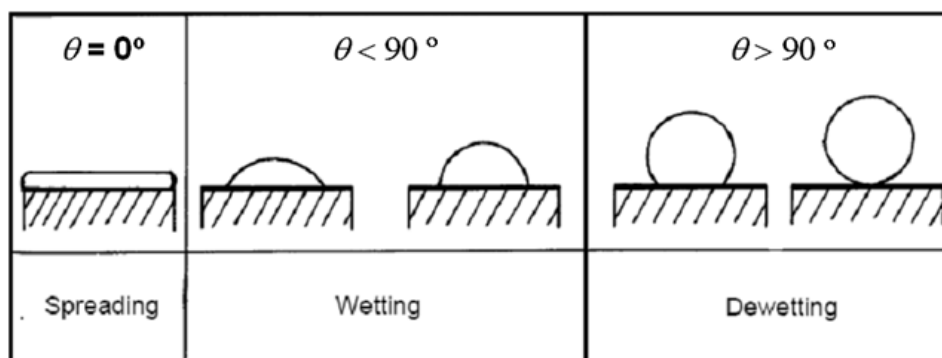
การสังเคราะห์ชั้นเคลือบเซรามิกบนพื้นผิวไทเทเนียมโดยกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชัน โดยการประกอบเซลล์อิเล็กโทรไลต์ (Electrolytic cell) ดังภาพประกอบ 1 โดยต่อไทเทเนียมที่ขั้วบวก และแกรไฟท์ที่ขั้วลบของแหล่งกำเนิดกระแสไฟฟ้าภายนอก (Power supply) โดยจุ่มทั้งสองขั้วในสารละลายอิเล็กโทรไลต์สำหรับเคลือบเพื่อการรวมตัวกับกระดูก (Electrolyte for osteointegrative coatings: ESOC)



ภาพประกอบ 1 ชุดเครื่องมือสำหรับการแอโนไดเซชัน

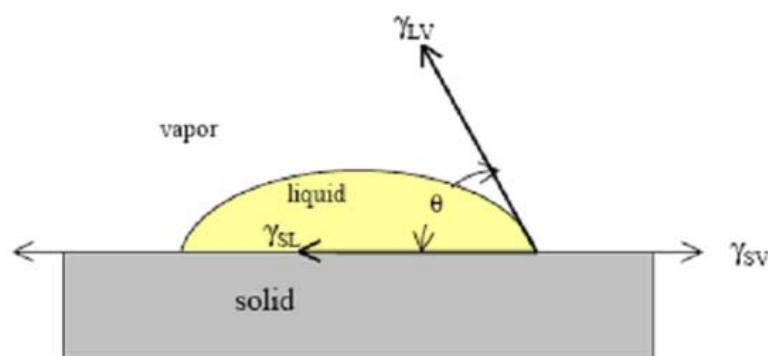
2.3 การศึกษาสมบัติผิวโดยใช้มุมสัมผัส

เมื่อหยดน้ำอยู่บนพื้นผิวของของแข็งและไม่เกิดการแพร่ของหยดน้ำ จะยังคงรูปร่างและทำมุม θ กับพื้นผิวของของแข็งซึ่งเรียกว่ามุมสัมผัส (Contact angle) เป็นลักษณะของแรงดึงดูดผิวระหว่างผิวของเหลวกับผิวของของแข็ง ดังนั้นมุมสัมผัสที่สมดุลจะเป็นตัววัดความสามารถในการเปียกของของแข็งโดยของเหลว หรือเรียกว่าปรากฏการณ์การไค้งของผิวของเหลว จากปรากฏการณ์นี้จะเห็นว่าผิวของเหลวกับผิวของของแข็ง ณ จุดสัมผัส เรียกว่า มุมสัมผัส ซึ่งมีค่าตั้งแต่ $0 - 180$ องศา เมื่อของเหลวอยู่บนพื้นผิวของของแข็งนั้นจะอยู่ในสภาพเป็นหยด ไม่ทำให้พื้นผิวเปียก หรือแผ่กระจาย โดยพิจารณา ดังนี้ มุมสัมผัสที่มีค่าระหว่าง $0 - 90$ องศาของเหลวจะแผ่กระจายและเปียกพื้น มุมสัมผัสที่มีค่าระหว่าง $90 - 180$ องศาของเหลวจะเป็นก้อนและไม่เปียกพื้นดังแสดงภาพประกอบ 2



ภาพประกอบ 2 ลักษณะของเหลวที่หยดอยู่บนพื้นผิวของของแข็งที่ทำมุมสัมผัสแตกต่างกัน
ที่มา: <http://www.adhesives.org/TrainingEducation/StudentResources/Wetting.aspx>: online

แรงดึงดูด คือการวัดแรงยึดเหนี่ยวที่เกิดขึ้นบริเวณผิวของของแข็งโมเลกุลของของแข็งดึงดูดกับโมเลกุลของเหลว แรงของโมเลกุลที่อยู่ในของแข็ง พิจารณาจากแรงกระทำของโมเลกุลอื่น ๆ ที่อยู่โดยรอบ ในขณะที่โมเลกุลที่อยู่บนพื้นผิวเกิดการไม่สมดุลผลจากปรากฏการณ์ คือการเกิดพลังงานอิสระที่ผิวของของไหล พลังงานที่มากพอนี้เรียกว่าพลังงานอิสระที่พื้นผิว (Surface free energy) แสดงปริมาณในรูปของพลังงานกับระยะทาง พลังงานนี้เกิดขึ้นระหว่างผิวของของไหลสองชนิด ถ้าหากของไหลชนิดหนึ่งอยู่ในสถานะของเหลว พลังงานที่วัดได้จากผิวของของแข็งเรียกว่าแรงดึงดูดผิว สามารถคำนวณได้เฉพาะวัสดุที่อยู่ในสถานะเป็นของเหลว¹⁵ แสดงสมการความสัมพันธ์ของค่าแรงดึงดูดผิวระหว่างของแข็งกับของเหลว โดยแสดงในรูปเวกเตอร์ดังภาพประกอบ 5



ภาพประกอบ 3 แนวทิศทางของแรงดึงดูดผิวระหว่างของแข็งกับของเหลว ที่แสดงในรูปเวกเตอร์
ที่มา: <http://www.adhesives.org/TrainingEducation/StudentResources/Wetting.aspx>: online

แรงของเวกเตอร์ทั้ง 3 ทิศทาง จะได้สมการของยัง (Young's Equation)

$$\gamma_{SL} = \gamma_{SV} - \gamma_{LV} \cos \theta \quad (1)$$

เขียนรูปสมการ (1) ใหม่

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \quad (2)$$

เมื่อ γ_{SL} คือ แรงตึงผิวระหว่างของแข็งกับของเหลว ณ สภาวะสมดุล

γ_{SV} คือ แรงตึงผิวระหว่างของแข็งกับไอน้ำ ณ สภาวะสมดุล

γ_{LV} คือ แรงตึงผิวของของเหลว ณ สภาวะสมดุล

θ คือ มุมสัมผัสที่วัดได้จากหยดของของเหลวบนของแข็ง

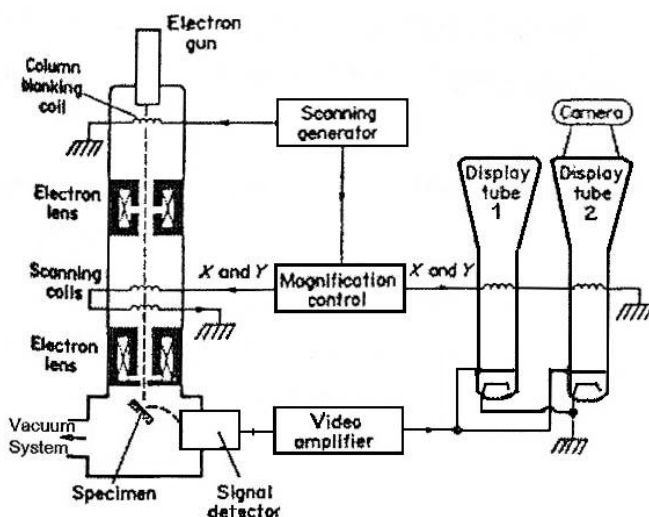
ดังนั้น ในการวัดแรงตึงผิวโดยวิธีนี้สามารถปรับปรุงให้มีความถูกต้องแม่นยำขึ้นโดยการคำนวณค่ามุมสัมผัสที่แท้จริง จะได้

$$\gamma = \frac{rhg\rho}{2\cos\theta} \quad (3)$$

2.4 การวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope: SEM) และการวิเคราะห์โดยเครื่องสเปกโตรสโคปแบบแยกกระจายพลังงาน (Energy Dispersive Spectroscopy: EDS)^{16,17}

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

หลักการทำงานของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด แสดงดังภาพประกอบ 4 แหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน ที่เรียกว่า ปืนอิเล็กตรอน (Electron gun) สแกนลงบนตัวอย่างที่บรรจุอยู่ภายในห้องสุญญากาศ โดยลำอิเล็กตรอนนี้เกิดขึ้นจากการกระทำให้คาโทดทั้งสแตนด์ออลจนสามารถปล่อยอิเล็กตรอนให้หลุดออกมา จากนั้นอิเล็กตรอนถูกเร่งด้วยพลังงานค่าสูงและถูกโฟกัสให้เป็นลำอิเล็กตรอนที่เล็ก โดยทิศทางการเคลื่อนที่จะถูกควบคุมด้วยเลนส์แม่เหล็กไฟฟ้า (Electromagnetic lens) 2 ชุด



ภาพประกอบ 4 ส่วนประกอบและหลักการทำงานของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด
ที่มา : Lifshin, Eric. (1993). Concise Encyclopedia of Materials Characterization. p 423.

เลนส์แม่เหล็กไฟฟ้าชุดแรกๆที่เรียกว่าเลนส์คอนเดนเซอร์ (Condenser lens) เป็นเลนส์ที่ทำหน้าที่บีบอิเล็กตรอนที่วิ่งลงมาจากแหล่งกำเนิดให้เป็นลำที่มีขนาดพื้นที่หน้าตัดเล็กลง ส่วนเลนส์วัตถุ (Objective lens) ซึ่งเป็นเลนส์ชุดสุดท้าย จะทำหน้าที่โฟกัสลำอิเล็กตรอน (Electron beam) ให้ไปตกบนผิวของตัวอย่าง โดยมีสแกนคอยล์ (Scan coil) ทำหน้าที่กราดลำอิเล็กตรอนให้ไปบนผิวของตัวอย่าง ซึ่งลำอิเล็กตรอนนี้เราเรียกว่าอิเล็กตรอนปฐุมภูมิ อิเล็กตรอนปฐุมภูมิเหล่านี้จะไปตกกระทบที่บริเวณพื้นผิวหน้าของตัวอย่าง โดยทำให้อิเล็กตรอนของสารตัวอย่างหลุดออกจากวงโคจรและเรียกอิเล็กตรอนที่หลุดจากวงโคจรนี้ว่าอิเล็กตรอนทุติย-

ภูมิ โดยสามารถศึกษาลักษณะของพื้นผิวตัวอย่างได้จากการใช้หัววัดสัญญาณ (Detector) รับอิเล็กตรอนทุติยภูมิเหล่านี้ และนำไปประมวลผลเป็นภาพแสดงบนจอภาพ

การเพิ่มเติมอุปกรณ์บางอย่างให้แก่กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด จะทำให้สามารถได้รับข้อมูลรายละเอียดเพิ่มขึ้น คือ การติดตั้งเครื่องสเปกโตรสโกปีแบบแยกกระจายพลังงาน (Energy Dispersive Spectroscopy: EDS) ซึ่งเป็นเทคนิคในการวิเคราะห์ชนิดและปริมาณของธาตุจากพลังงานของรังสีเอ็กซ์ที่เกิดจากอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนกับสารที่กำลังศึกษา หลักการทำงาน คือ เมื่อให้ลำอิเล็กตรอนที่มีพลังงานสูงตกกระทบกับอะตอมพื้นผิวของสารตัวอย่างจะทำให้อิเล็กตรอนที่อยู่ชั้นในหลุดออกจากวงโคจร อิเล็กตรอนที่อยู่วงนอกจะมาแทนที่คายพลังงานที่มีความถี่สูงออกมาในรูปของรังสีเอ็กซ์ซึ่งเป็นแสงสีเดือย คลื่นความถี่โดยพลังงานที่คายออกมาจะมีค (เดือยว่าเฉพาะเจาะจงกับชนิดของอะตอมหรือลักษณะเฉพาะของธาตุดังประกอบของตัวอย่าง ดังนั้นเครื่องสเปกโตรสโกปีแบบแยกกระจายพลังงาน สามารถใช้หาส่วนประกอบทางเคมีของผิวหน้าสารได้

2.5 การวิเคราะห์โครงสร้างของผลึกธาตุด้วยรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffractometer: XRD)¹⁸

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

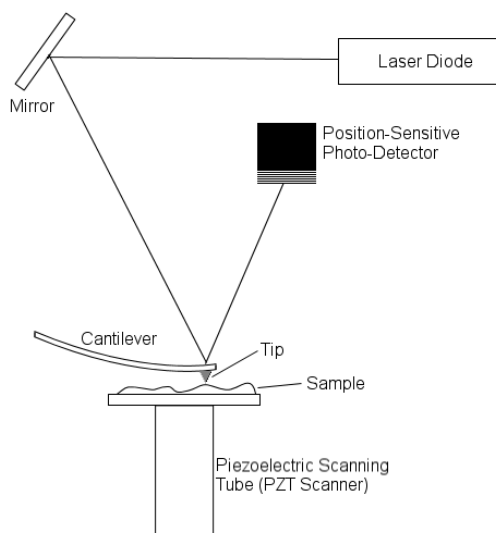


ภาพประกอบ 5 ส่วนประกอบของเครื่องวิเคราะห์ธาตุด้วยรังสีเอ็กซ์

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

2.6 การวิเคราะห์ความขรุขระของพื้นผิวโดยใช้กล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอม (Atomic Force Microscope: AFM)^{19,20}

กล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอม (Atomic Force Microscope: AFM) เป็นเครื่องมือที่ใช้ในการตรวจสอบลักษณะ และความขรุขระของพื้นผิว โดยอาศัยหลักการของอันตรกิริยาของแรงระหว่างอะตอม (Atomic force) ระหว่างหัวเข็มวัดในระดับนาโนกับพื้นผิวของสาร และจะทำการประมวลผลออกในลักษณะของภาพพื้นผิว กล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอม ประกอบด้วยอุปกรณ์ตรวจจับหรือหัววัด (Probe) ที่มีปลายแหลมเล็ก ซึ่งติดอยู่กับคานยื่นที่โก่งงอได้เรียกว่าแคนทิลิเวอร์ (Cantilever) ดังภาพประกอบ 6 โดยโพรบ หรือ AFM tip ที่มีรัศมีที่ปลายเข็ม (End radius) ขนาดประมาณ 5-20 นาโนเมตร ปลายเข็มจะไปบนพื้นผิวของตัวอย่างและถูกตรวจวัดด้วยแสงเลเซอร์ที่ส่องผ่านไปตกกระทบที่ส่วนปลายของคานที่ยื่นออกมาและสะท้อนมายังจุดรับแสง Photodiodes หรือ Laser detector โดยวัดขนาดของแรงปฏิสัมพันธ์ระหว่างความสัมพันธ์เชิงตำแหน่งของส่วนปลายเข็มแหลมกับพื้นผิวของวัตถุ ในขณะที่สแกนบนพื้นผิวถูกนำมาแปรรูปสัญญาณและประมวลผลด้วยระบบคอมพิวเตอร์เพื่อนำมาสร้างเป็นภาพสามมิติของพื้นผิวของกำลังขยายสูงไปแสดงบนจอภาพ (Monitor)



ภาพประกอบ 6 กล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอม (AFM)

ที่มา: http://www.tanos.co.uk/portfolio/applications/nanoprobe/afm_setup.png: Online.

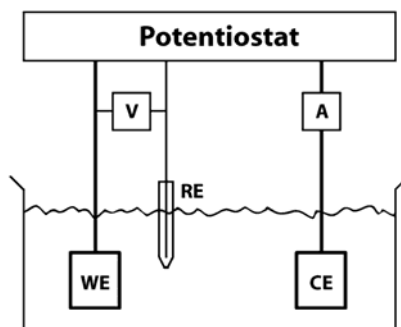
หลักการทำงานของกล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอม ผ่านแสงเลเซอร์ไปให้กับส่วนปลายแหลม (Tip) ของคาน (Cantilever) ที่ยื่นที่มีขนาดระดับอะตอมในระยะใกล้ ซึ่งส่วนปลายแหลมของคานนั้นจะไปสัมผัสแบบกระดกในทิศทางขึ้นและลงกับพื้นผิวของวัตถุ และเมื่อปลายแหลมลากส่วนปลายแหลมผ่านโครงสร้างระดับนาโน แรงปฏิกิริยาที่กระทำในแนวตั้งฉากที่เกิดขึ้นระหว่างอะตอมของพื้นผิวกับปลายแหลมจะดึงคาน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

1. การสัมผัสพื้นผิวพร้อมกับการลากปลายแหลมไปบนพื้นผิวนั้นๆ (Contact mode) ตลอดเวลาข้อเสียของวิธีนี้คือ จะทำให้เกิดแรงต้านในแนวของการเคลื่อนที่ซึ่งขนานกับพื้นผิวขึ้น อันอาจทำให้คานของโพรมที่ใช้วัดเกิดการโก่งงอตัวหรือเกิดบิดเบี้ยวไป โดยที่มิได้เกิดจากแรงดึงดูดที่ปลายเนื่องจากแรงในแนวตั้งฉากเพียงอย่างเดียว จึงทำให้ข้อมูลความสูงของพื้นผิวที่วัดได้นั้นอาจผิดไปจากความสูงที่แท้จริง
2. การสัมผัสพื้นผิวโดยให้ปลายแหลมสัมผัสกับพื้นผิวเป็นระยะเวลาสั้นๆ (Noncontact mode หรือ Tapping mode) ในแนวตั้งฉากกับพื้นผิว ด้วยลักษณะการสัมผัสแบบนี้แรงต้านในแนวตั้งฉากจะไม่เกิดขึ้น แต่เนื่องจากปลายแหลมสัมผัสพื้นผิวเป็นระยะสั้นๆ จึงทำให้เกิดการสั่นของคาน ซึ่งจะส่งผลให้ค่าสัญญาณที่ตรวจวัดได้นั้นไม่คง ที่หรือไม่แม่นยำได้

2.7 การศึกษาการกัดกร่อนโดยวิธีการโพเทนทิโอดนามิกส์ โพลาริเซชัน (Potentiodynamic polarisation)²¹

วิธีการโพเทนทิโอดนามิกส์เป็นเทคนิคการวิเคราะห์พฤติกรรมของการกัดกร่อนของชิ้นงานโลหะตัวอย่างในสิ่งแวดล้อมกำหนด โดยเฉพาะโลหะหรือโลหะผสมที่มีสมบัติสภาวะกัดกร่อน-สภาวะป้องกัน (Active-passive) หรือฟิล์มบางที่มีสมบัติปกป้อง (Passive film) โดยใช้เซลล์ไฟฟ้าเคมีแบบสามขั้ว ภาพประกอบ 7) ประกอบด้วย ชิ้นงานโลหะตัวอย่างเป็นขั้วไฟฟ้าใช้งาน (Working electrode: WE) ซึ่งเป็นขั้วไฟฟ้าในระบบเคมีไฟฟ้าที่ใช้ศึกษาการกัดกร่อน อยู่ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่มีสภาวะของความเข้มข้น อุณหภูมิ ปริมาณออกซิเจนในสารละลาย ตามกำหนด ขั้วอ้างอิงมาตรฐาน (Reference electrode: RE) ใช้เพื่อสร้างความเสถียรให้กับค่าความต่างศักย์ในระบบ เนื่องจากเมื่อเกิดปฏิกิริยาที่ขั้วไฟฟ้าใช้งานและขั้วไฟฟ้าคู่ใช้งาน จะเกิดค่าความต่างศักย์ตกคร่อมขั้วทั้งสอง ทำให้การวัดค่าความต่างศักย์บริเวณนี้มีความคลาดเคลื่อน ดังนั้นจึงใช้ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงวัดความต่างศักย์ของขั้วไฟฟ้าใช้งาน โดยขั้วไฟฟ้านี้ต้องไม่มีกระแสที่เกิดจากขั้วไฟฟ้าใช้งานไหลผ่าน จากนั้นต่อให้ครบวงจรด้วยขั้วไฟฟ้าคู่ใช้งาน (Counter Electrode: CE หรือ Auxiliary electrode) ซึ่งเป็นขั้วไฟฟ้าที่ทำให้กระแสไฟฟ้าไหลครบวงจร โดยขั้วไฟฟ้านี้จะถูกออกแบบให้กระแสที่เกิดขึ้นในวงจรไหลผ่านได้ โดยป้อนศักย์ไฟฟ้าไปทางบวกเพิ่มขึ้นเรื่อย ๆ เพื่อเร่งการกัดกร่อน และติดตามกระแสไฟฟ้าที่เปลี่ยนไปที่ค่า

ศักย์ไฟฟ้าต่าง ๆ ทำให้ได้กราฟความสัมพันธ์ระหว่างศักย์ไฟฟ้าและความหนาแน่นกระแส (i) หรือกราฟโพลาไรเซชัน (Polarisation curve) ซึ่งแสดงพฤติกรรมของการกัดกร่อนของโลหะ ทั้งการกัดกร่อน การเกิดขึ้นของฟิล์ม การคงอยู่ของฟิล์ม และการแตกของฟิล์ม



ภาพประกอบ 7 องค์ประกอบของเซลล์ไฟฟ้าแบบสามขั้ว

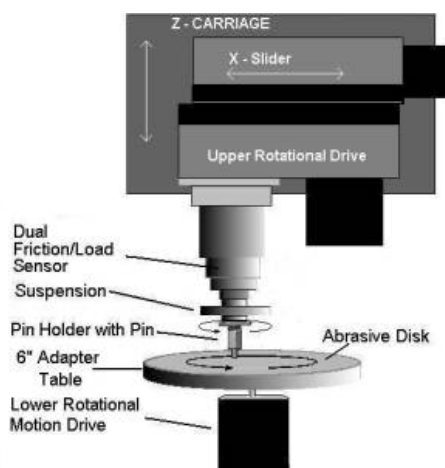
ที่มา: Song Park; et al. (2007). Surface characteristics of titanium anodised in the four different types of electrolyte. p 863-870.

2.8 การสึกหรอ (Wear test)

การสึกหรอเป็นการเปลี่ยนแปลงบริเวณผิวของชิ้นงานในลักษณะที่ไม่พึงประสงค์ เนื่องจากการแยกหลุดของอนุภาคบนผิวชิ้นงาน จากการเสียดสีกันของผิวชิ้นงานระหว่างการใช้งานซึ่งมีผลทำให้ขนาด รูปร่าง และน้ำหนักชิ้นงานเกิดการเปลี่ยนแปลง การสึกหรอเป็นการหลุดของผิววัสดุจากการถูกระหว่างผิวที่ผิวเคลื่อนที่สัมผัสกับอีกผิวหนึ่ง เช่น การสึกหรอจากการไถลระหว่างผิว (Sliding wear) การขัดถูของอนุภาคกับผิว (Abrasion) การชนของอนุภาคขนาดเล็กหรือของไหลกับผิว (Erosion) ซึ่งลักษณะหรือกลไกการเกิดการสึกหรอแต่ละแบบจะแตกต่างกันไปขึ้นอยู่กับหลายปัจจัย เช่น โครงสร้างระดับจุลภาคผิว ชนิดของวัสดุ ลักษณะการเคลื่อนที่ของวัสดุ ลักษณะของแรงที่กดลงบนตัวอย่างทดสอบ (Nature loading)

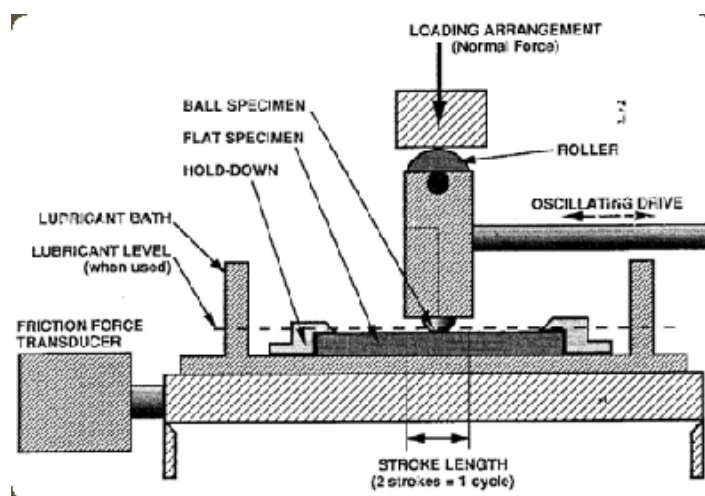
การศึกษาการสึกหรอจะใช้เครื่องมือไมโครไทรโบโลยี (Micro-tribology) ซึ่งเป็นการศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างการเสียดสีหรือการเสียดทาน (Friction) การหล่อลื่น (Lubricant) และการสึก-หรอ (Wear) ของพื้นผิววัสดุที่มีการเคลื่อนไหว (http://www.focuslab.co.th/th/funda_lub.php.) และแบ่งวิธีการทดสอบเป็น 2 แบบดังนี้

(1) Pin on Disc วิธีการทดสอบนี้เป็นการตรวจสอบการสึกหรอของวัสดุ โดยหัวหมุนที่ยึดติดกับหัวยึดจะเคลื่อนที่เป็นวงกลมในระหว่างการเลื่อนของวัสดุบนเครื่อง Pin on Disc ดังภาพประกอบ 8 การเคลื่อนที่แบบนี้มีลักษณะเหมือนเครื่องเล่นแผ่นเสียง วัสดุที่ใช้ในการทดสอบนี้จะถูกหัวหมุนขูดเป็นวงกลมมีลักษณะเป็นร่องบนวัสดุ ซึ่งสามารถนำมาคำนวณปริมาตรของการสึกหรอและค่าสัมประสิทธิ์แรงเสียดทานที่เกิดขึ้นได้ (<http://www.astm.org.Standard/G99.htm>)



ภาพประกอบ 8 ส่วนประกอบของเครื่องมือไมโครไทรโบโลยีแบบ 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 9 วัสดุที่ใช้ในการทดสอบนี้จะถูกลูกบอลถูไปมาทำให้เกิดลักษณะเป็นร่องบนผิวของวัสดุตัวอย่าง ซึ่งสามารถนำมาคำนวณปริมาตรของการสึกหรอและค่าสัมประสิทธิ์แรงเสียดทานที่เกิดขึ้นได้



ภาพประกอบ 9 ส่วนประกอบของเครื่องไทรโบโลยีแบบ Ball on Flat

ที่มา: http://www.tribology.group.shef.ac.uk/facilities/Standard/facilities_plint.html: online

บทที่ 3

วิธีดำเนินงานวิจัย

ในงานวิจัยนี้จะศึกษาผลของเวลาในการเตรียมชั้นเคลือบแคลเซียม-ฟอสฟอรัสบนพื้นผิวไทเทเนียม และความเป็นกรด-ด่าง (pH) ของอิเล็กโทรไลต์ ต่อลักษณะชั้นเคลือบแคลเซียม-ฟอสฟอรัส ที่เตรียมได้ด้วย กระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชัน (Micro-arc oxidation) และวิเคราะห์สมบัติของชั้นเคลือบแคลเซียม-ฟอสฟอรัสบนพื้นผิวไทเทเนียม คือลักษณะพื้นฐานพื้นผิว ความขรุขระของพื้นผิว พฤติกรรมการกัดกร่อน สมบัติการมีขั้วและการสึกกร่อน เพื่อใช้เป็นข้อมูลในการนำไปใช้เป็นวัสดุทางชีวภาพ โดยมีวัสดุ อุปกรณ์และวิธีดำเนินงานวิจัย ดังนี้

3.1 สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย

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

3.2 วัสดุอุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย

1. แผ่นไทเทเนียมบริสุทธิ์ทางการค้าเกรด 2 (Commercially pure titanium grade 2) ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 2 เซนติเมตร หนา 2 มิลลิเมตร
2. แผ่นแกรไฟต์ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 1 เซนติเมตร หนา 2 มิลลิเมตร
3. บีกเกอร์
4. ถังมือยางแบบไม่มีแป้น ไร้ฝุ่น
5. กระดาษทราย เบอร์ 120 220 400 600 800 1000 1200 และ 2000
6. มัลติมิเตอร์ (Multimeter)
7. เครื่องกำเนิดกระแสไฟฟ้า (High power supply)
8. สายไฟ
9. เครื่องชั่งสารเคมี
10. กล่องใส่ชิ้นตัวอย่างสุญญากาศ (Desiccator)
11. เครื่องวัดค่า pH
12. เครื่องเป่าลมร้อน
13. แบบหล่อเรซิน
14. แท่งแก้วคนสาร

3.3 อุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย

1. เครื่องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope: SEM) รุ่น JEOL 6300
2. เครื่องการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray Diffractometer: XRD) รุ่น D8 AdvanceTM, Bruker
3. เครื่องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอม (Atomic force microscope: AFM) รุ่น Nanoscope IIIa AXS
4. เครื่องมือโพเทนทีโอสแตต/แกลวานอสแตต (Potentiostat/Galvanostat) รุ่น GPES (General Purpose Electrochemical System) Potentiostat Galvanostat (PGSTAT30)
5. เครื่องวัดมุมสัมผัสเปียก (Wettability) รุ่น ASTM D 724
6. เครื่องไมโครไทรโบโลยี (Micro-Tribology) รุ่น ASTM G 133-95

3.4 สถานที่ดำเนินงานวิจัย

1. ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ
2. ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ (MTEC)

3. ภาควิชาเคมีเชิงฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหิดล

4. ภาควิชาฟิสิกส์และวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

3.5 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

3.5.1 ขั้นตอนการเตรียมพื้นผิว

1. ขัดไทเทเนียมด้วยกระดาษทราย เบอร์ 120 220 400 600 800 1000 1200 และ 2000 ตามลำดับ จนผิวหน้าของไทเทเนียมมีผิวเรียบและเป็นระนาบเดียวกัน
2. ขัดไทเทเนียมด้วยอะลูมินา (Al_2O_3 5) เบอร์ 5 1 0.3 และ 0.05 ไมครอน ตามลำดับ จนผิวหน้าของไทเทเนียมให้มีลักษณะเงาวาว
3. เก็บไทเทเนียมในกล่องสุญญากาศ เพื่อป้องกันการเกิดออกไซด์

3.5.2 ขั้นตอนการเตรียมอิเล็กโทรไลต์

1. เตรียมอิเล็กโทรไลต์สำหรับเคลือบเพื่อการรวมตัวกับกระดูก (Electrolyte for osteointegrative Coatings (ESOC)) มีค่า pH 3.4
2. ปรับค่า pH ด้วย โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) และกรดฟอสฟอริก (H_3PO_4)

3.5.3 วิธีการสังเคราะห์ชั้นเคลือบด้วยกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชัน โดยการเปลี่ยนเวลา

1. ประกอบชุดการทดลองไมโครอาร์คออกซิเดชัน
2. การเตรียมชั้นเคลือบด้วยกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชัน ในอิเล็กโทรไลต์ (pH 3.4) ที่เตรียมไว้ ที่ความต่างศักย์ 280 โวลต์ เป็นเวลา 0 30 60 90 600 นาที

3.5.4 วิธีการสังเคราะห์ชั้นเคลือบด้วยกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชัน โดยการเปลี่ยนค่า pH ของอิเล็กโทรไลต์

1. ประกอบชุดการทดลองไมโครอาร์คออกซิเดชัน
2. ปรับค่า pH ของอิเล็กโทรไลต์ ดังนี้ pH 3 4 6 8 10 12 13 ที่ความต่างศักย์ 280 โวลต์ ตามเวลาที่เหมาะสมจากข้อ 3.5.3

3.5.5 การวิเคราะห์ชั้นเคลือบ

1. การวิเคราะห์ลักษณะพื้นฐานพื้นผิวของชั้นเคลือบแคลเซียม-ฟอสฟอรัสบนพื้นผิวไทเทเนียม โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด
2. การวิเคราะห์ความขรุขระของพื้นผิวโดยใช้กล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอม
3. การวิเคราะห์โครงสร้างของผลึกธาตุด้วยรังสีเอ็กซ์
5. ศึกษาสมบัติผิวของชั้นเคลือบแคลเซียม-ฟอสฟอรัสบนพื้นผิวไทเทเนียม โดยเทคนิคการวัดค่ามุมสัมผัส
6. ศึกษาพฤติกรรมการกัดกร่อนของชั้นเคลือบแคลเซียม-ฟอสฟอรัสบนพื้นผิวไทเทเนียม ใน Lactated Ringer's solution โดยวิธีโพเทนทิโอดินามิกส์ โพราไรเซชัน
7. ศึกษาการสึกหรอของชั้นเคลือบแคลเซียม-ฟอสฟอรัสบนพื้นผิวไทเทเนียม โดยการทดสอบการสึกหรอแบบโกลในสภาวะไร้อาหารหล่อลื่น

3.5.6 วิเคราะห์และสรุปผลการทดลอง

บทที่ 4

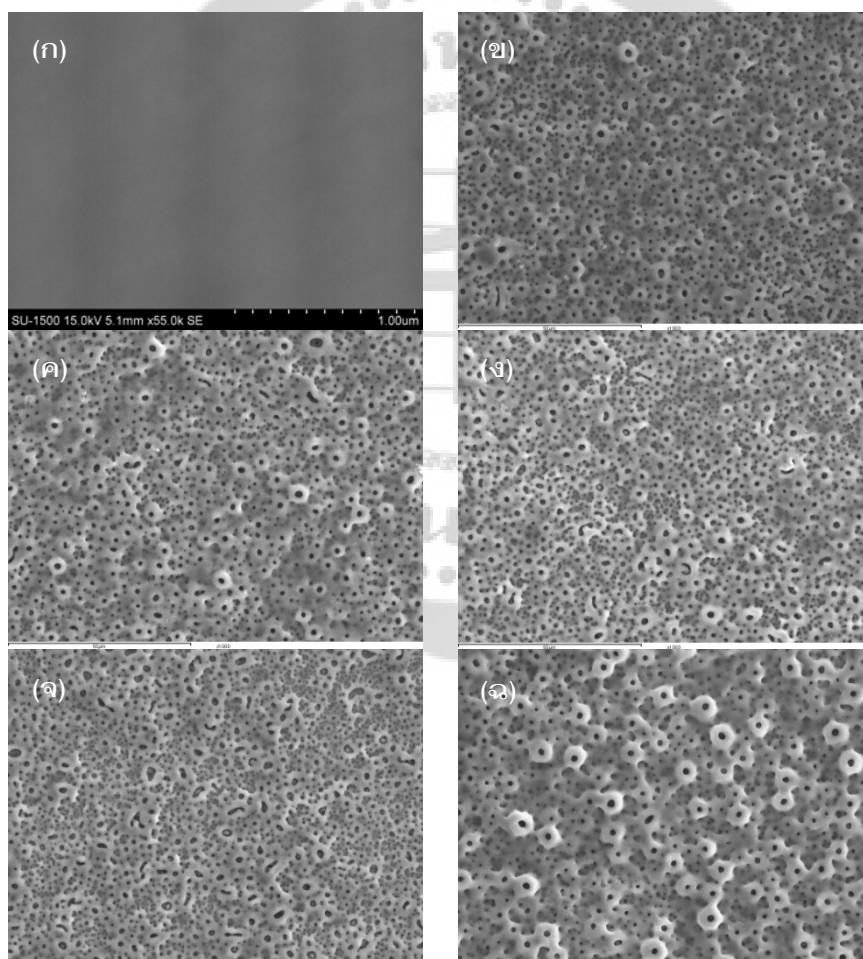
ผลการทดลอง

ในงานวิจัยนี้จะศึกษาผลของเวลาในการเตรียมชั้นเคลือบแคลเซียม-ฟอสเฟตบนพื้นผิวไทเทเนียม และความเป็นกรด-ด่าง (pH) ของอิเล็กโทรไลต์ ต่อลักษณะชั้นเคลือบแคลเซียม-ฟอสเฟต ที่เตรียมได้ด้วย กระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชัน (Micro-arc oxidation) และวิเคราะห์สมบัติของชั้นเคลือบแคลเซียม-ฟอสเฟตบนพื้นผิวไทเทเนียม ดังนี้ ลักษณะพื้นฐานพื้นผิว ความขรุขระของพื้นผิว สมบัติการมีขั้ว การสึกหรอ และพฤติกรรมการกัดกร่อน เพื่อใช้เป็นข้อมูลในการนำไปใช้เป็นวัสดุทางชีวภาพ

4.1 ผลของเวลาที่มีต่อลักษณะพื้นฐานพื้นผิวของชั้นเคลือบบนพื้นผิวไทเทเนียม

4.1.1 โครงสร้างจุลภาคของชั้นเคลือบแคลเซียม-ฟอสเฟต

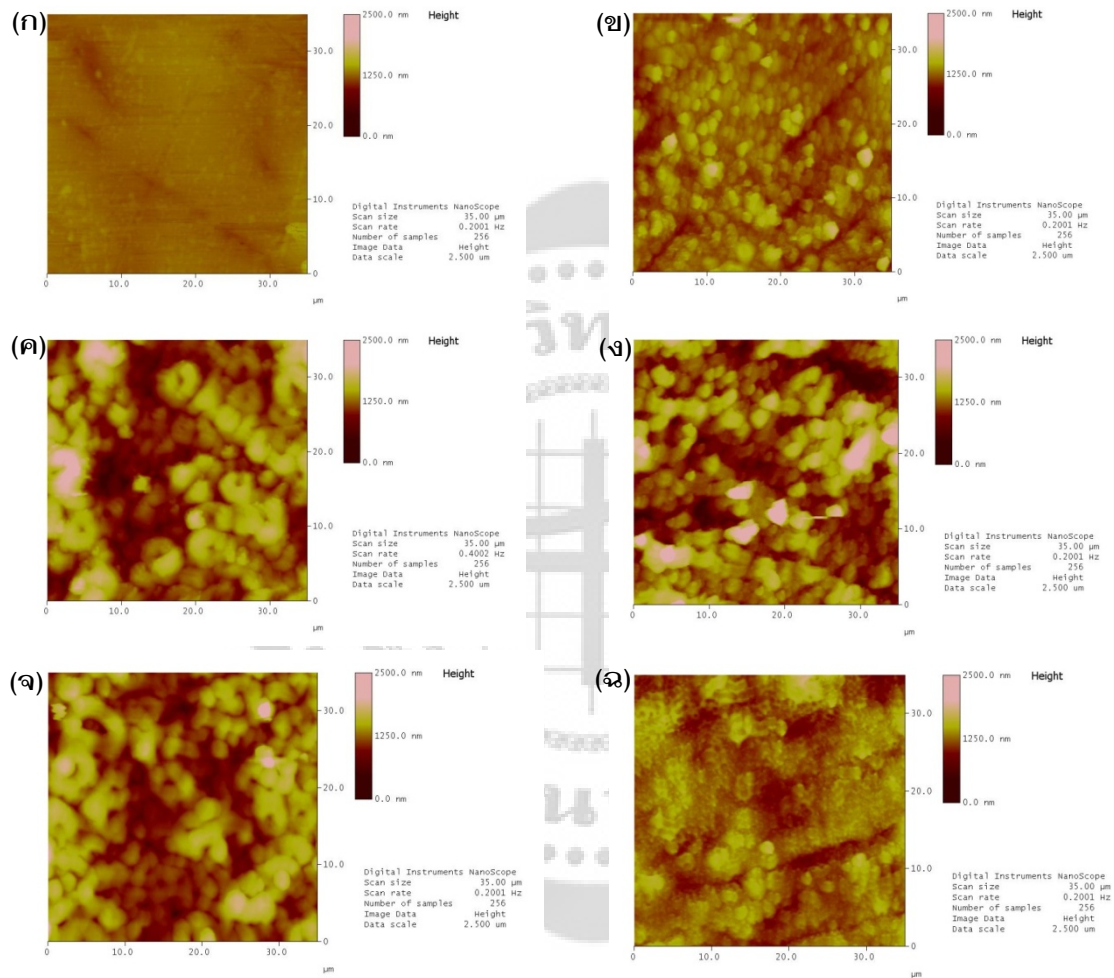
การศึกษาผลของเวลาในกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชันต่อลักษณะพื้นฐานพื้นผิวของชั้นเคลือบแคลเซียม-ฟอสเฟตบนพื้นผิวไทเทเนียม โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด แสดงดัง ภาพประกอบ 10 (ก) ถึง (ฉ) จากผลการทดลองแสดงว่าลักษณะพื้นฐานของพื้นผิวไทเทเนียมที่ไม่ได้ผ่าน กระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชัน มีลักษณะเรียบ (ภาพประกอบ 10 (ก)) และลักษณะพื้นฐานของชั้นเคลือบ บนพื้นผิวไทเทเนียม (ภาพประกอบ 10 (ข) ถึง (ฉ)) มีลักษณะเป็นรูพรุน ที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางขึ้นกับเวลา ที่ใช้ในกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชัน



ภาพประกอบ 10 ภาพโครงสร้างจุลภาคโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (ก) พื้นผิวที่ไม่ได้ผ่านกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชัน และพื้นที่ผิวที่ผ่านกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชันที่เวลาต่าง ๆ กัน ดังนี้ (ข) 56 นาที (ค) 86 นาที (ง) 116 นาที (จ) 146 นาที และ (ฉ) 656 นาที

4.1.2 การวิเคราะห์ความขรุขระของชั้นเคลือบแคลเซียม-ฟอสฟอรัสบนพื้นผิวไทเทเนียม

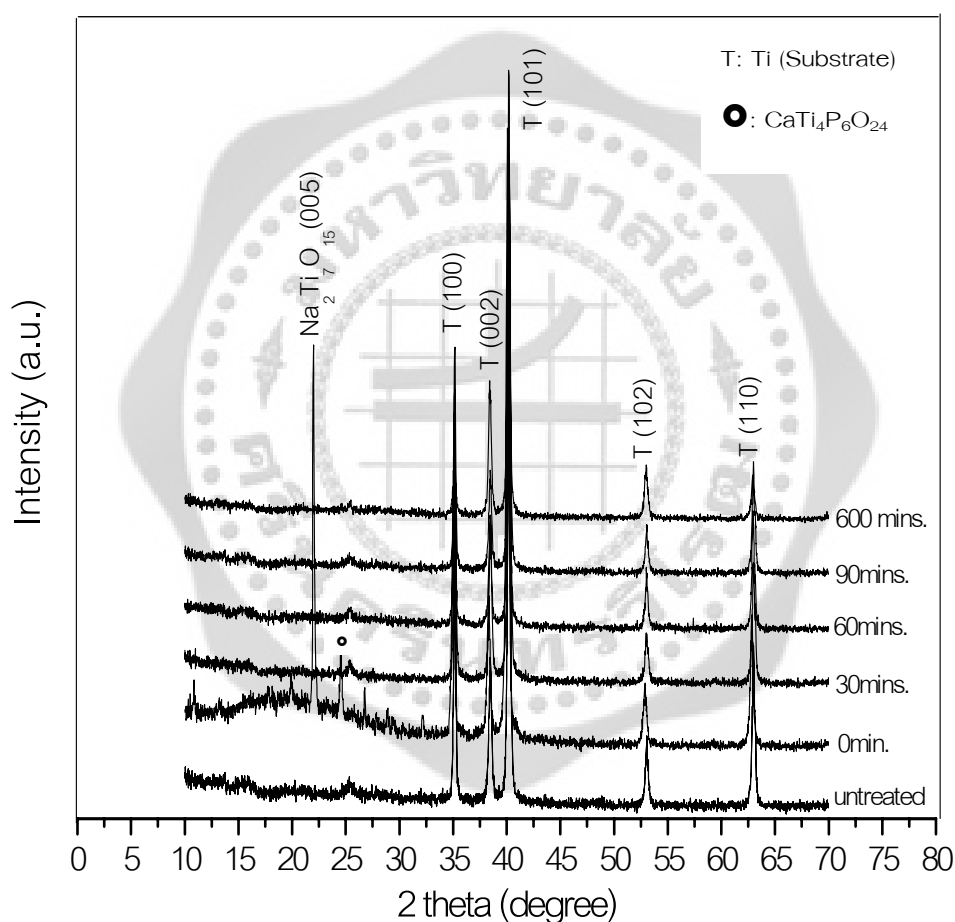
การศึกษาผลของเวลาในกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชันต่อความขรุขระของชั้นเคลือบแคลเซียม-ฟอสฟอรัสบนพื้นผิวไทเทเนียม โดยใช้กล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอมในการสัมผัสพื้นผิวโดยให้ปลายแหลมสัมผัสกับพื้นผิวเป็นระยะเวลาสั้นๆ (Noncontact mode หรือ Tapping mode) แสดงดังภาพประกอบ 11 พื้นผิวไทเทเนียมที่ไม่ได้ผ่านกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชัน มีพื้นผิวค่อนข้างเรียบ และพื้นผิวไทเทเนียมที่ผ่านกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชัน พบว่าเมื่อเวลาในกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชันเพิ่มขึ้น ความขรุขระพื้นผิวเพิ่มขึ้น และที่ใช้เวลาในกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชัน 116 นาที ความขรุขระพื้นผิวมากที่สุด



ภาพประกอบ 11 ลักษณะสัณฐานของพื้นผิวไทเทเนียมโดยใช้กล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอม (ก) (ข) พื้นผิวที่ไม่ได้ผ่านกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชัน และพื้นที่ผิวที่ผ่านกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชันที่เวลาต่าง ๆ กัน ดังนี้ (ข) 56 นาที (ค) 86 นาที (ง) 116 นาที (จ) 146 นาที และ (ฉ) 656 นาที

4.1.3 การวิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุของชั้นเคลือบแคลเซียม-ฟอสฟอรัสบนพื้นผิวไทเทเนียม

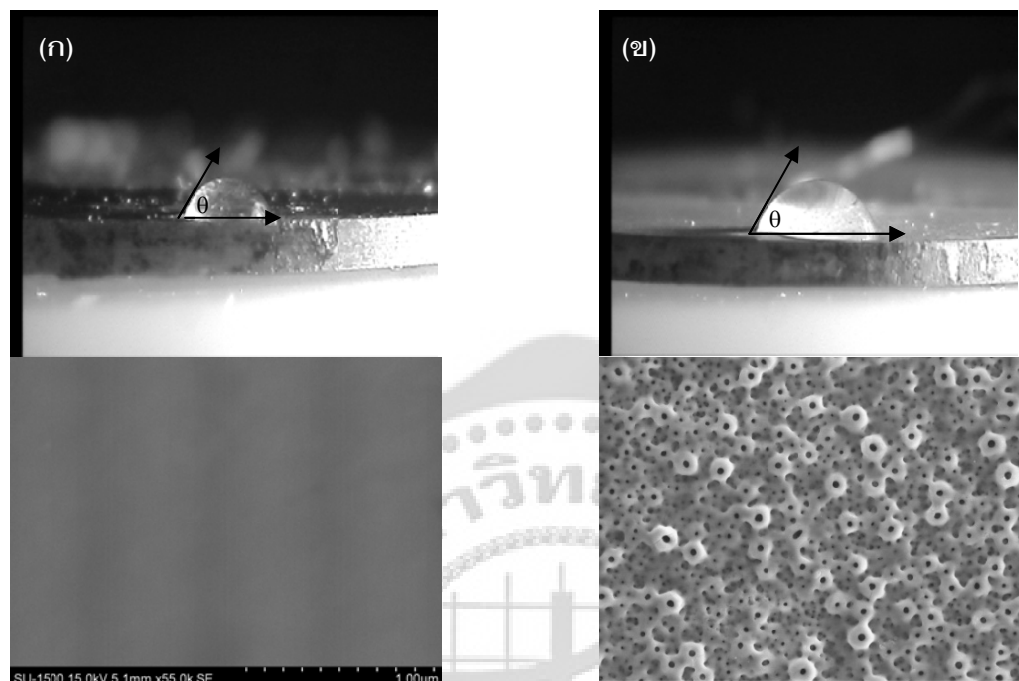
การศึกษาผลของเวลาในกระบวนการไมโครอาร์คออกไซด์ชั้นต่อปริมาณของธาตุบนพื้นผิวไทเทเนียม โดยใช้เครื่องวิเคราะห์ธาตุด้วยรังสีเอ็กซ์ ดังภาพประกอบ 12 พื้นผิวไทเทเนียมที่ไม่ผ่านกระบวนการไมโครอาร์คออกไซด์ชั้น จะพบโครงสร้างของผลึกไทเทเนียมเพียงอย่างเดียวที่มีระนาบสอดคล้องดังนี้ (100) (102) (101) (002) และ (110) จากแผนภาพอ้างอิง JCPD ข้อมูลหมายเลข 05-0682 เมื่อพื้นผิวไทเทเนียมผ่านกระบวนการไมโครอาร์คออกไซด์ชั้น จะพบโครงสร้างของผลึกไทเทเนียมที่มีระนาบสอดคล้องดังนี้ (100) (102) (101) (002) และ (110) จากแผนภาพอ้างอิง JCPD ข้อมูลหมายเลข 05-0682 จะพบโครงสร้างของผลึกธาตุแคลเซียมไทเทเนียมฟอสเฟต ($\text{CaTi}_4\text{P}_6\text{O}_{24}$) มีระนาบ (021) จากแผนภาพความยาวคลื่นการอ้างอิง JCPD ข้อมูลหมายเลข 49-0787 และพบโครงสร้างของผลึกธาตุโซเดียมไทเทเนียมออกไซด์ ($\text{Na}_2\text{Ti}_7\text{O}_{15}$) มีระนาบ (005) จากแผนภาพความยาวคลื่นการอ้างอิง JCPD ข้อมูลหมายเลข 76-1648



ภาพประกอบ 12 X-ray diffraction pattern ของไทเทเนียมที่ไม่ผ่านและผ่านกระบวนการแอโนไดเซชันด้วยเวลาต่าง ๆ กัน

4.1.4 ศึกษาสมบัติผิวของชั้นเคลือบแคลเซียม-ฟอสเฟตบนพื้นผิวไทเทเนียม

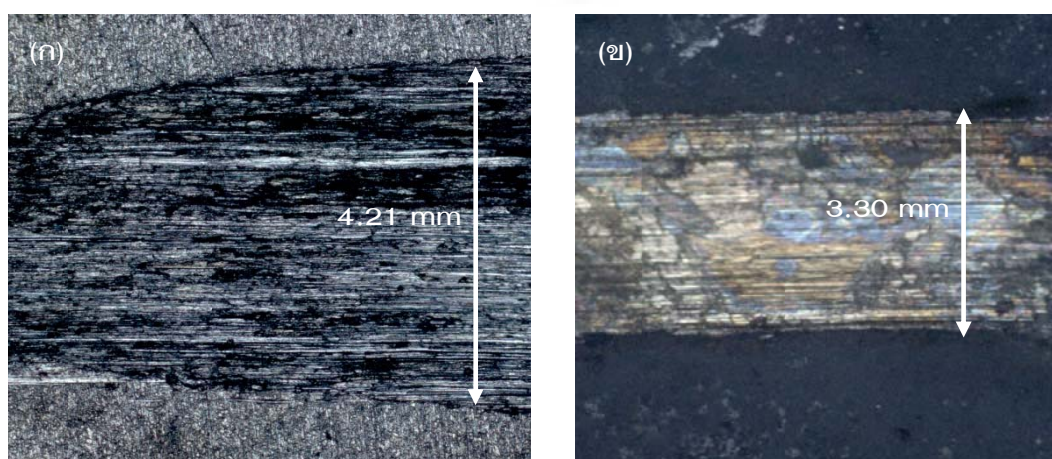
การศึกษาสมบัติผิวของชั้นเคลือบแคลเซียม-ฟอสเฟตด้วยมุมสัมผัส โดยใช้หยดน้ำซึ่งโมเลกุลที่มีขั้วหยดบนพื้นผิวไทเทเนียมที่ไม่ได้ผ่านและผ่านกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชัน ผลการทดสอบแสดงว่าชั้นเคลือบแคลเซียม-ฟอสเฟตบนพื้นผิวไทเทเนียม มีมุมสัมผัสอยู่ระหว่าง 0° ถึง 90° ดังนั้นชั้นเคลือบเป็นพื้นผิวแบบมีขั้ว (Hydrophilic Surface) โดยพื้นผิวนี้น่าจะยอมให้โมเลกุลของน้ำเกาะบนพื้นผิว ดังภาพประกอบ 13



ภาพประกอบ 13 ภาพแสดงมุมสัมผัสของชั้นเคลือบแคลเซียม-ฟอสเฟตบนพื้นผิวไทเทเนียม โดยใช้กล้องจุลทรรศน์ (ก) พื้นผิวไทเทเนียมที่ไม่ได้ผ่านกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชัน และ (ข) พื้นผิวไทเทเนียมที่ผ่านกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชัน โดยใช้เวลา 656 นาที

4.1.5 ศึกษาการสึกหรอของชั้นเคลือบแคลเซียม-ฟอสเฟตบนพื้นผิวไทเทเนียม โดยการทดสอบการสึกหรอแบบไกลในสภาวะไร้สารหล่อลื่น

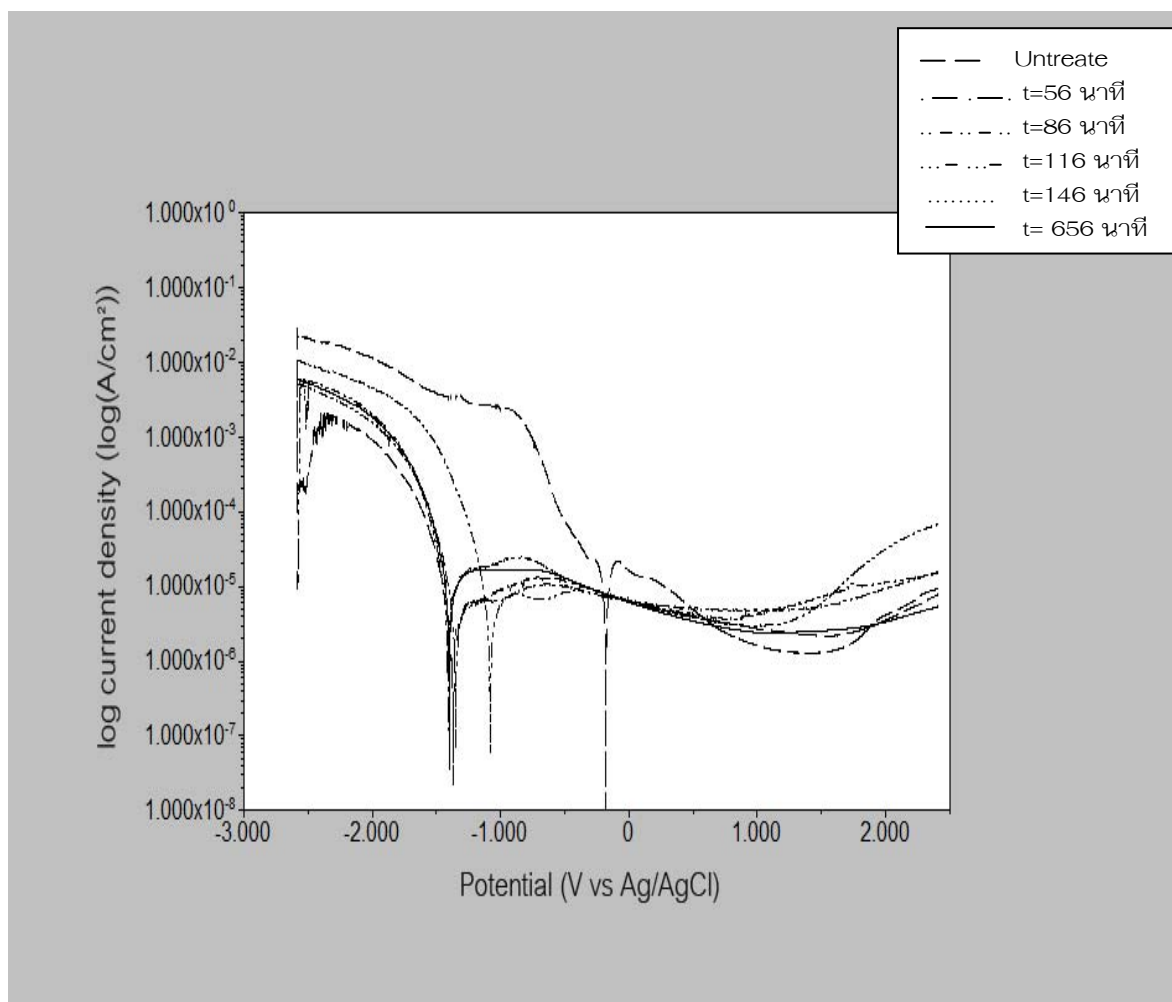
ผลการศึกษาการสึกหรอของพื้นผิวไทเทเนียมที่ไม่ผ่านและผ่านการเคลือบแคลเซียม-ฟอสเฟตพบว่าพื้นผิวไทเทเนียมที่ไม่ได้ผ่านกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชัน (ภาพประกอบ 14 (ก)) มีร่องการสึกหรอกว้างกว่าพื้นผิวที่ผ่านการเคลือบด้วยแคลเซียม-ฟอสเฟต (ภาพประกอบ 14(ข))



ภาพประกอบ 14 ภาพแสดงร่องการสึกหรอโดยใช้กล้องจุลทรรศน์ (ก) พื้นผิวไทเทเนียมที่ไม่ได้ผ่านกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชัน และ (ข) พื้นผิวไทเทเนียมที่ผ่านกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชัน โดยใช้เวลา 656 นาที

4.1.6 ศึกษาพฤติกรรมการกัดกร่อนของชั้นเคลือบแคลเซียม-ฟอสเฟตบนพื้นผิวไทเทเนียมใน Lactated Ringer's solution โดยวิธีโพเทนทิโอสแตติกส ไพรโรเซชัน

การศึกษาผลของเวลาในกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชันต่อพฤติกรรมการกัดกร่อนพื้นผิวไทเทเนียมที่ไม่ได้ผ่านการเคลือบ และพื้นผิวไทเทเนียมที่เคลือบชั้นเคลือบแคลเซียม-ฟอสเฟตที่เวลาต่าง ๆ กัน ใน Lactated Ringer's solution โดยวิธีโพเทนทิโอสแตติกส ไพรโรเซชัน โดยใช้ความต่างศักย์ -3.00 โวลต์ ถึง 2.5 โวลต์ ให้อัตราการเพิ่มความต่างศักย์ 5 มิลลิโวลต์ต่อวินาที ดังภาพประกอบ 15 พบว่าไทเทเนียมที่ไม่ได้ผ่านการเคลือบ มีอัตราการกัดกร่อนมากกว่าไทเทเนียมที่ผ่านการเคลือบ และชั้นเคลือบสามารถต้านทานการกัดกร่อนได้ดี

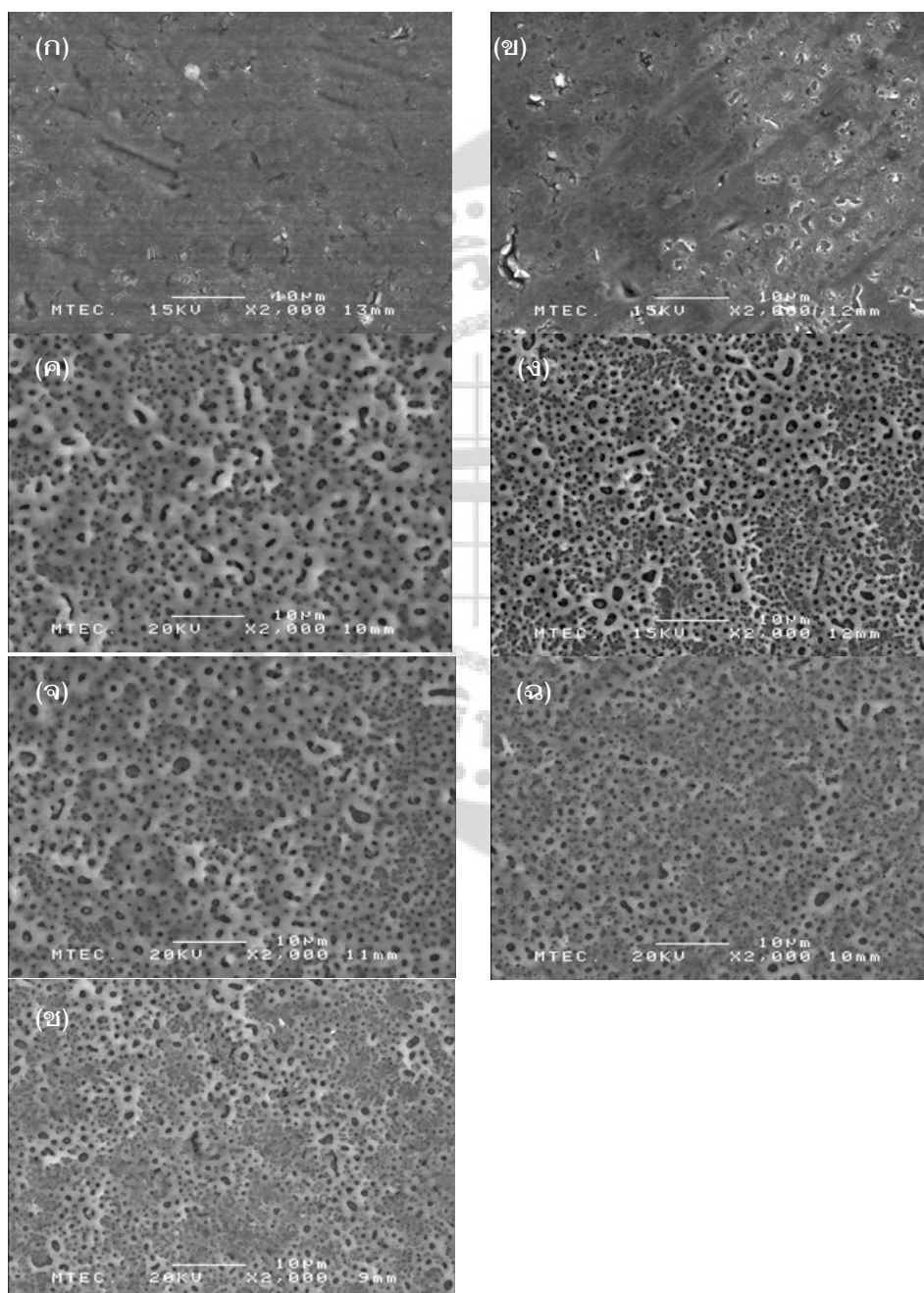


ภาพประกอบ 15 แสดงกราฟโพลาไรเซชันของไทเทเนียมที่ไม่ได้เคลือบ และไทเทเนียมที่ผ่านการเคลือบด้วยชั้นเคลือบแคลเซียม-ฟอสเฟต ด้วยกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชัน ที่เวลาต่าง ๆ กัน

4.2 ผลของความเป็นกรด-ด่างของอิเล็กโทรไลต์ต่อลักษณะพื้นฐานพื้นผิวของชั้นเคลือบแคลเซียม-ฟอสฟอรัสบนพื้นผิวไทเทเนียม

4.2.1 โครงสร้างจุลภาคของชั้นเคลือบแคลเซียม-ฟอสฟอรัส

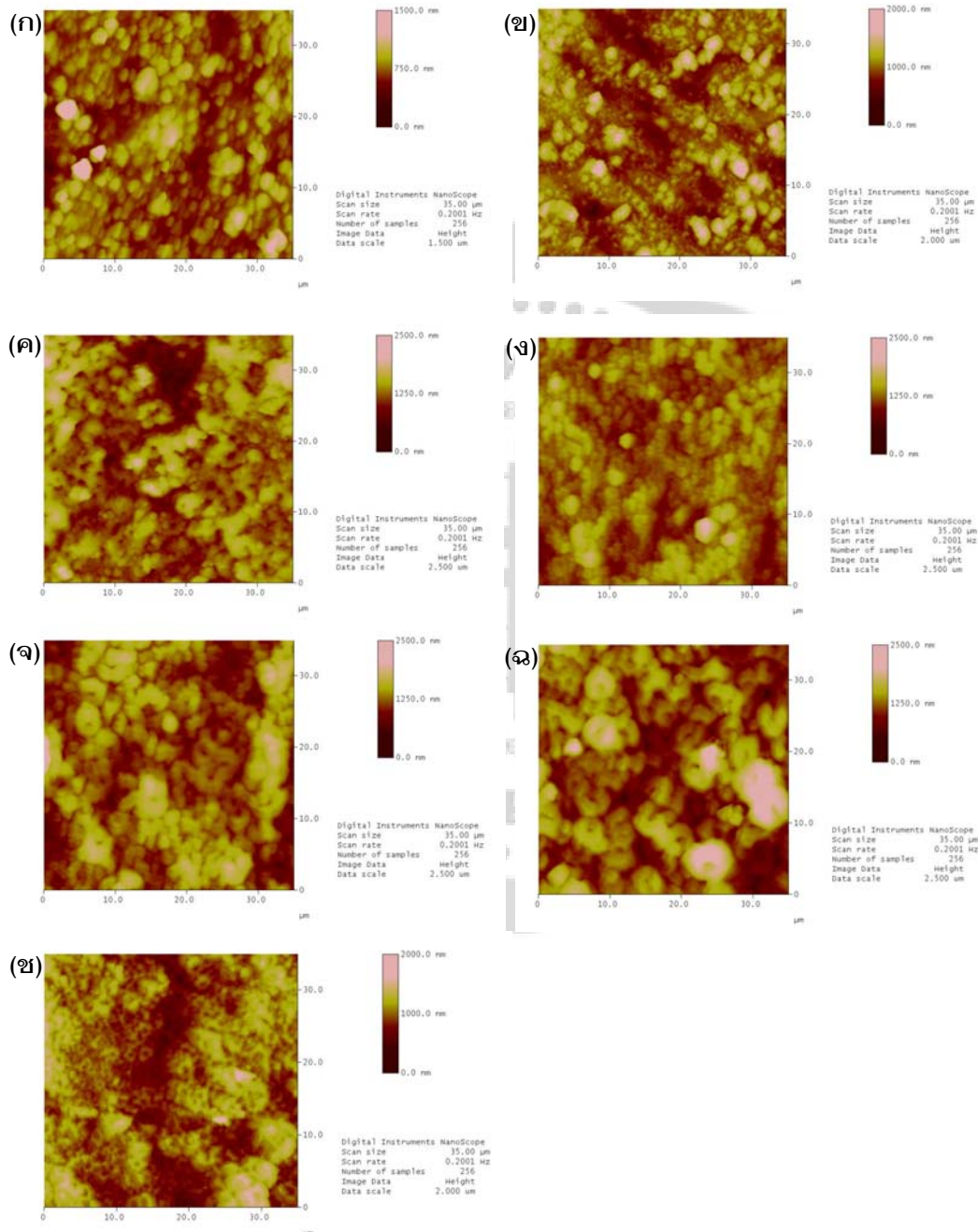
การศึกษาผลของความเป็นกรด-ด่างของอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้ในกระบวนการไมโครอาร์ค-ออกซิเดชันต่อลักษณะพื้นฐานพื้นผิวของชั้นเคลือบแคลเซียม-ฟอสฟอรัสบนพื้นผิวไทเทเนียม โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ดังภาพประกอบ 16 (ก) ถึง (ข) แสดงลักษณะพื้นฐานของพื้นผิวไทเทเนียมที่ผ่านกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชัน ใช้เวลาในกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชัน 116 นาที โดยปรับความเป็นกรด-ด่าง (pH) ของอิเล็กโทรไลต์มีดังนี้ ความเป็นกรด-ด่าง (pH) ของอิเล็กโทรไลต์เท่ากับ 3 4 6 8 10 12 13 14 ผลการทดลองแสดงว่า เมื่อ pH อิเล็กโทรไลต์เท่ากับ 3 และ 4 พบว่าเกิดชั้นเคลือบแคลเซียม-ฟอสฟอรัสบางมาก (ภาพประกอบ (ก) และ (ข)) และเมื่อ (pH) อิเล็กโทรไลต์ เท่ากับ 6 8 10 12 13 พบว่าชั้นเคลือบแคลเซียม-ฟอสฟอรัสบนพื้นผิวไทเทเนียมมีลักษณะรูพรุนและมีขนาดไมโครเมตร (ภาพประกอบ (ค) ถึง (ข))



ภาพประกอบ 16 ภาพแสดงการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ชิ้นงานตัวอย่างที่เคลือบแคลเซียม-ฟอสฟอรัส โดยปรับความเป็นกรด-ด่าง (ก)pH= 3 (ข)pH=4 (ค) pH=6 (ง) pH=8 (จ) pH=10 (ฉ) pH= 12 (ข) pH=13

4.2.2 การวิเคราะห์ความขรุขระของชั้นเคลือบแคลเซียม-ฟอสฟอรัสบนพื้นผิวไทเทเนียม

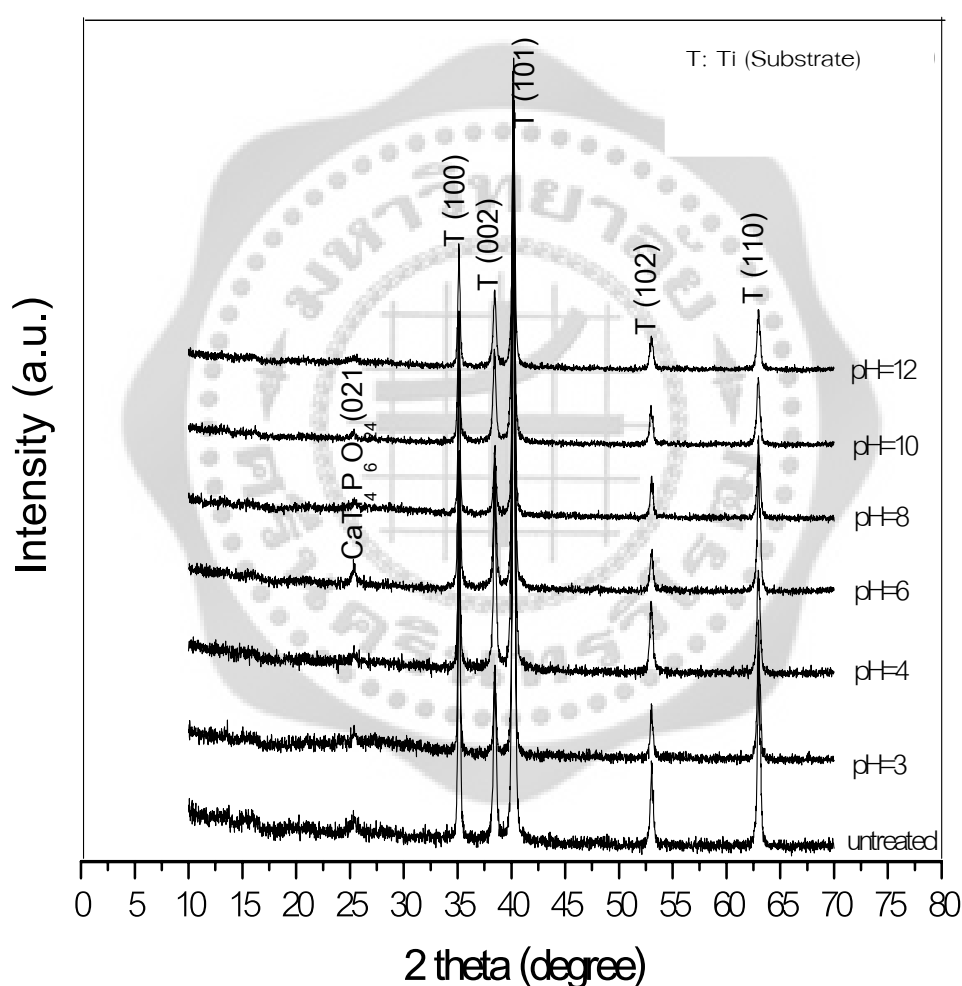
การศึกษาลักษณะของความเป็นกรดต่างของอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้ในกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชันต่อลักษณะพื้นฐานพื้นผิวของชั้นเคลือบแคลเซียม-ฟอสฟอรัสบนพื้นผิวไทเทเนียม โดยใช้กล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอมในการสัมผัสพื้นผิวโดยให้ปลายแหลมสัมผัสกับพื้นผิวเป็นระยะเวลาสั้นๆ แสดงดังภาพประกอบ 17 พื้นผิวไทเทเนียมที่ผ่านกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชัน ใช้เวลาในกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชัน 116 นาที โดยปรับ pH ของอิเล็กโทรไลต์ พบว่าเมื่อ pH ของอิเล็กโทรไลต์เป็นเบสเพิ่มมากขึ้น ความขรุขระพื้นผิวเพิ่มขึ้น และทำให้ pH ของอิเล็กโทรไลต์เท่ากับ 12 พบว่ามีความขรุขระพื้นผิวมากที่สุด



ภาพประกอบ 17 ภาพแสดงการวิเคราะห์ความขรุขระเฉลี่ยที่พื้นผิวของชั้นเคลือบ โดยใช้กล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอม พื้นที่ 35 ไมโครเมตร โดยปรับความเป็นกรด-ด่าง (ก)pH= 3 (ข)pH=4 (ค) pH=6 (ง) pH=8 (จ) pH=10 (ฉ) pH= 12 (ช) pH=13

4.2.3 การวิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุของชั้นเคลือบแคลเซียม-ฟอสฟอรัสบนพื้นผิวไทเทเนียม

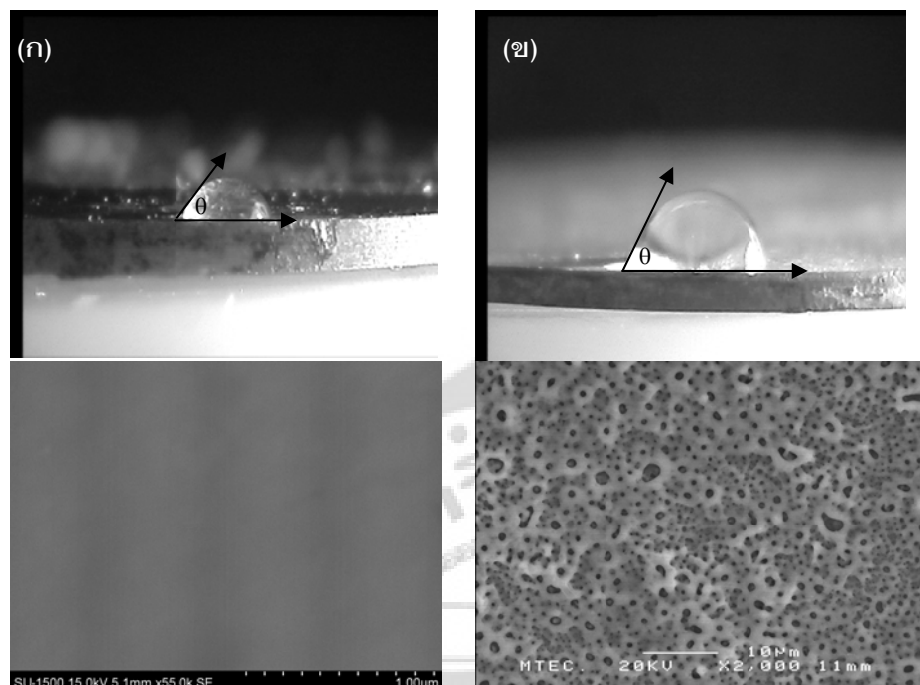
การศึกษาลักษณะของความเป็นกรด-ด่าง (pH) ของอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้ในกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชันต่อลักษณะพื้นฐานพื้นผิวของชั้นเคลือบแคลเซียม-ฟอสฟอรัสบนพื้นผิวไทเทเนียม โดยใช้เครื่องวิเคราะห์ธาตุด้วยรังสีเอ็กซ์ พื้นผิวไทเทเนียมที่ผ่านกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชัน ใช้เวลาในกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชัน 116 นาที โดยปรับ pH ของอิเล็กโทรไลต์เท่ากับ 3 4 6 8 10 12 13 ดังภาพประกอบ 18 พื้นผิวไทเทเนียมที่ไม่ผ่านกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชัน จะพบโครงสร้างของผลึกไทเทเนียมเพียงอย่างเดียวที่มีระนาบสอดคล้องดังนี้ (100) (102) (101) (002) และ (110) จากแผนภาพอ้างอิง JCPD ข้อมูลหมายเลข 05-0682 เมื่อพื้นผิวไทเทเนียมผ่านกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชัน จะพบโครงสร้างของผลึกไทเทเนียมที่มีระนาบสอดคล้องดังนี้ (100) (102) (101) และ (110) จากแผนภาพอ้างอิง JCPD ข้อมูลหมายเลข 05-0682 และพบโครงสร้างของผลึกธาตุแคลเซียมไทเทเนียมฟอสเฟต ($\text{CaTi}_4\text{P}_6\text{O}_{24}$) จากแผนภาพความยาวคลื่นการอ้างอิง JCPD ข้อมูลหมายเลข 49-0787



ภาพประกอบ 18 X-ray diffraction pattern ของชิ้นงานที่ผ่านกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชัน ใช้เวลาในกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชัน 116 นาที โดยปรับความเป็นกรด-ด่าง (pH) ของอิเล็กโทรไลต์ต่าง ๆ กัน

4.2.4 ศึกษาสมบัติผิวของชั้นเคลือบแคลเซียม-ฟอสเฟตบนพื้นผิวไทเทเนียม

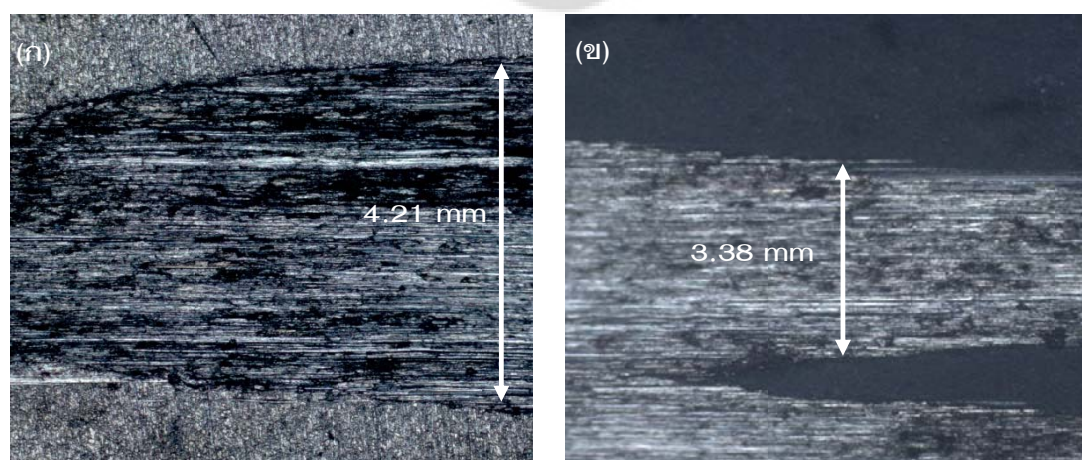
การศึกษาสมบัติผิวของชั้นเคลือบแคลเซียม-ฟอสเฟตด้วยมุมสัมผัส โดยใช้หยดน้ำซึ่งโมเลกุลที่มีขั้วหยดบนพื้นผิวไทเทเนียมที่ไม่ได้ผ่านและผ่านกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชัน ผลการทดสอบแสดงว่าชั้นเคลือบแคลเซียม-ฟอสเฟตบนพื้นผิวไทเทเนียม มีมุมสัมผัสอยู่ระหว่าง 0° ถึง 90° ดังนั้นชั้นเคลือบเป็นพื้นผิวแบบมีขั้ว (Hydrophilic Surface) โดยพื้นผิวนี้น่าจะยอมให้โมเลกุลของน้ำเกาะบนพื้นผิว ดังภาพประกอบ 19



ภาพประกอบ 19 ภาพแสดงมุมสัมผัสของชั้นเคลือบแคลเซียม-ฟอสเฟตบนพื้นผิวไทเทเนียม โดยกล้องจุลทรรศน์ (ก) พื้นผิวไทเทเนียมที่ไม่ได้ผ่านกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชัน และ (ข) พื้นผิวไทเทเนียมที่ผ่านกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชัน โดยปรับ pH ของอิเล็กโทรไลต์เท่ากับ 10

4.2.5 ศึกษาการสึกหรอของชั้นเคลือบแคลเซียม-ฟอสเฟตบนพื้นผิวไทเทเนียม โดยการทดสอบการสึกหรอแบบโกลในสภาวะไร้สารหล่อลื่น

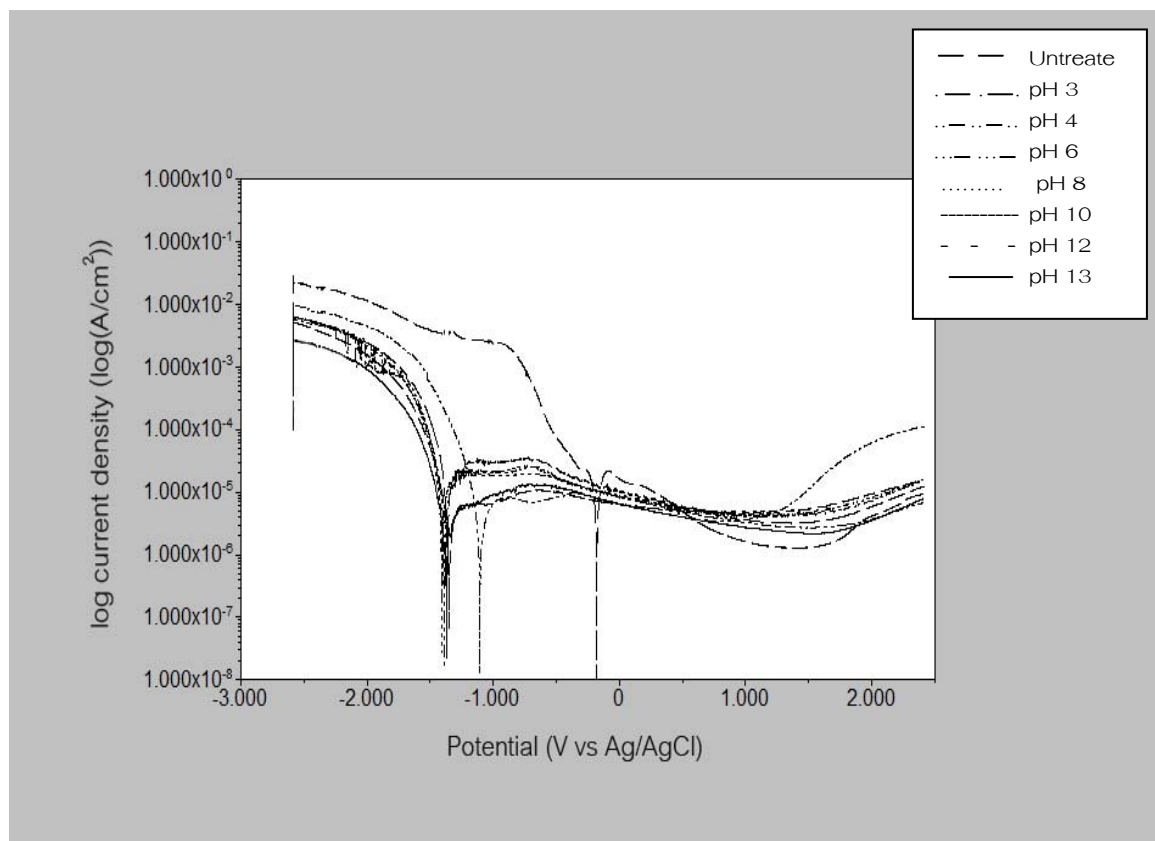
ผลการศึกษาการสึกหรอของพื้นผิวไทเทเนียมที่ไม่ผ่านและผ่านการเคลือบแคลเซียม-ฟอสเฟตพบว่าพื้นผิวไทเทเนียมที่ไม่ได้ผ่านกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชัน (ภาพประกอบ 20 (ก)) มีร่องการสึกหรอกว้างกว่าพื้นผิวที่ผ่านการเคลือบด้วยแคลเซียม-ฟอสเฟต (ภาพประกอบ 20 (ข))



ภาพประกอบ 20 ภาพแสดงร่องการสึกหรอโดยใช้กล้องจุลทรรศน์ (ก) พื้นผิวไทเทเนียมที่ไม่ได้ผ่านกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชัน และ (ข) พื้นผิวไทเทเนียมที่ผ่านกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชัน โดยปรับ pH ของอิเล็กโทรไลต์เท่ากับ 10

4.2.6 ศึกษาพฤติกรรมการกัดกร่อนของชั้นเคลือบแคลเซียม-ฟอสเฟตบนพื้นผิวไทเทเนียมใน Lactated Ringer's solution โดยวิธีโพเทนทิโอสแตติกส ไพรารีเซชัน

การศึกษาผลของเวลาในกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชันต่อพฤติกรรมการกัดกร่อนพื้นผิวไทเทเนียมที่ไม่ได้ผ่านการเคลือบ และพื้นผิวไทเทเนียมที่เคลือบชั้นเคลือบแคลเซียม-ฟอสเฟตที่เวลาต่าง ๆ กัน ใน Lactated Ringer's solution โดยวิธีโพเทนทิโอสแตติกส ไพรารีเซชัน โดยใช้ความต่างศักย์ -3.00 โวลต์ ถึง 2.5 โวลต์ ให้อัตราการเพิ่มความต่างศักย์ 5 มิลลิโวลต์ต่อวินาที ดังภาพประกอบ 21 พบว่าไทเทเนียมที่ไม่ได้ผ่านการเคลือบ มีอัตราการกัดกร่อนมากกว่าไทเทเนียมที่ผ่านการเคลือบ และชั้นเคลือบสามารถต้านทานการกัดกร่อนได้ดี



ภาพประกอบ 21 แสดงกราฟโพลาไรเซชันของไทเทเนียมที่ไม่ได้เคลือบ และไทเทเนียมที่ผ่านการเคลือบด้วยชั้นเคลือบแคลเซียม-ฟอสเฟต ด้วยกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชัน โดยปรับความเป็นกรด-ด่าง (pH) ของอิเล็กโทรไลต์ต่าง ๆ กัน

บทที่ 5

สรุปผลการทดลอง

ในงานวิจัยนี้จะศึกษาผลของเวลาในการเตรียมชั้นเคลือบแคลเซียม-ฟอสเฟต และความเป็นกรด-ด่าง (pH) ของอิเล็กโทรไลต์ ต่อลักษณะชั้นเคลือบแคลเซียม-ฟอสเฟต บนไทเทเนียมบริสุทธิ์ทางการค้าเกรด 2 ด้วยกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชัน (Micro-arc oxidation) และวิเคราะห์สมบัติของชั้นเคลือบแคลเซียม-ฟอสเฟตบนพื้นผิวไทเทเนียม ดังนี้ ลักษณะพื้นฐานพื้นผิว ความขรุขระของพื้นผิว สมบัติการมีขี้ การสึก-หกร่อน และพฤติกรรมการกัดกร่อน เพื่อใช้เป็นข้อมูลในการนำไปใช้เป็นวัสดุทางชีวภาพ

จากผลการทดลองแสดงว่า กระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชันสามารถสังเคราะห์ชั้นเคลือบไทเทเนียมออกไซด์ที่มีการตกตะกอนของแคลเซียม-ฟอสเฟตได้ ชั้นเคลือบนี้มีลักษณะเป็นรูพรุน โดยขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนและความขรุขระของพื้นผิวขึ้นกับปัจจัยของกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชัน ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดลองของ โลและคณะ²² ความต่างศักย์ที่ใช้ขึ้นไม่เกิดการแตกตัวของชั้นเคลือบเนื่องจากความต่างศักย์ที่ใช้กระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชันมีผลอย่างยิ่งต่อลักษณะของชั้นเคลือบ²³ เวลาที่ใช้ในกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชันมีผลต่อขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนและความขรุขระพื้นผิวของชั้นเคลือบ ดังนี้ เมื่อเวลามากขึ้นขนาดของเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนใหญ่ขึ้น ความขรุขระพื้นผิวเพิ่มมากขึ้นด้วย ความเป็นกรด-ด่างของอิเล็กโทรไลต์ มีผลต่อชั้นเคลือบแคลเซียม-ฟอสเฟต บนไทเทเนียม ดังนี้ เมื่ออิเล็กโทรไลต์มีสภาวะเป็นกรด ชั้นเคลือบที่สังเคราะห์ได้ไม่เป็นรูพรุนและบางมาก เนื่องจากเกิดการตกตะกอนของแคลเซียมในอิเล็กโทรไลต์ แต่เมื่ออิเล็กโทรไลต์มีความเป็นด่างมากขึ้น พบว่าชั้นเคลือบที่สังเคราะห์ได้หนาขึ้น และเป็นรูพรุนมากขึ้น จากการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเครื่องวิเคราะห์ธาตุด้วยรังสีเอ็กซ์ พบว่าพื้นผิวไทเทเนียมที่ไม่ผ่านกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชัน จะพบโครงสร้างของผลึกไทเทเนียมเพียงอย่างเดียว สำหรับพื้นผิวไทเทเนียมผ่านกระบวนการไมโครอาร์คออกซิเดชันที่เวลาต่าง ๆ กัน จะพบโครงสร้างของผลึกไทเทเนียม แคลเซียมไทเทเนียมฟอสเฟต ($\text{CaTi}_4\text{P}_6\text{O}_{24}$) และโซเดียมไทเทเนียมออกไซด์ ($\text{Na}_2\text{Ti}_7\text{O}_{15}$) เมื่ออิเล็กโทรไลต์มี pH เท่ากับ 6 พบโครงสร้างของผลึกแคลเซียมไทเทเนียมฟอสเฟต ($\text{CaTi}_4\text{P}_6\text{O}_{24}$) การพบโครงสร้างผลึกไทเทเนียม อาจเนื่องมาจากชั้นเคลือบที่สังเคราะห์ได้บางมาก ดังนั้นเมื่อวิเคราะห์ด้วยเครื่องวิเคราะห์ธาตุด้วยรังสีเอ็กซ์ รังสีเอ็กซ์จึงทะลุผ่านชั้นเคลือบไปที่ไทเทเนียม การศึกษาสมบัติมีขี้ของชั้นเคลือบแคลเซียม-ฟอสเฟตด้วยมุมสัมผัส พบว่าชั้นเคลือบแคลเซียม-ฟอสเฟตบนพื้นผิวไทเทเนียมเป็นพื้นผิวแบบมีขี้ ผลการศึกษาการสึก-หกร่อนของพื้นผิวไทเทเนียมที่ไม่ผ่านและผ่านการเคลือบแคลเซียมไมโครอาร์คออกซิเดชันฟอสเฟต พบว่าพื้นผิวไทเทเนียมที่ผ่านกระบวนการไมโคร- สามารถต้านการสึก-หกร่อนได้ดีกว่าพื้นผิวที่ไม่ผ่านการเคลือบ จากการศึกษาพฤติกรรมการกัดกร่อนของชั้นเคลือบใน Lactated Ringer's solution จากผลการทดสอบแสดงว่าชั้นเคลือบทนต่อการกัดกร่อนในสารละลายที่ใช้ทดสอบได้ดี และไม่มีการแตกของชั้นเคลือบในช่วงความต่างศักย์ที่ใช้ในการทดสอบ

¹ Hadi, S.A., Ashfaq, N., Bey, A., Khan, S. (2011). Biological Factors Responsible for Failure of Osseointegration in Oral Implants. *Biology and Medicine*. 3: 164-170.

² Klančnik, G., Zdovc, M., Kovšca, U., Praček, B., Kovač, J., Rozman, J. (2010). Osseointegration and Rejection of a Titanium Screw. *Materials and Technology*. 5: 261-264.

³ de Groot, K., Geesink, R.G.T., Klein, C.P.A.T., Serekion, P. (1987). Plasma-Sprayed Coating of Hydroxyapatite. *J. Biomed Mater Res*. 21: 1375-1381.

⁴ de Brugin, J.D., Klein, C.P.A.T., de Groot, K., van Bitterswijk, C.A. (1992). The Ultrastructure of the Bone-Hydroxyapatite Interface in Vitro. *J. Biomed Mater Res*. 26: 1365-1382.

⁵ Kim, H.W., Koh, Y.H., Li, L.H., Lee, S., Kim, H.E. (2004). Hydroxyapatite Coating on Titanium Substrate with Titania Buffer Layer Processed by Sol-Gel Method. *Biomaterials*. 25: 2533-2538.

⁶ Liu, X. And Ding, C. (2002). Plasma Sprayed Wollastonite/ TiO_2 Composite Coating on Titanium Alloys. *Biomaterials*. 23: 4065-4077.

⁷ Paital, S.R. and Dahotre, N.B. (2009). Calcium Phosphate Coating For Bio-Implant Applications: Materials, Performance Factors and Methodologies. *Materials Science and Engineering R*. 66: 1-70.

- ⁸ Ramires, P.A., Romito, A., Cosentino, F., Milella, E. (2001). The Influence of Titania/Hydroxyapatite Composition Coating on in vitro Osteoblasts Behaviour. *Biomaterials*. 22: 1467-1474.
- ⁹ Strnad, Z. and Šesták, J. (1999). Bio-Compatible Ceramics as Mimetic Material for Bone Tissue Substitution. *IEEE*. 0-7803-5489-3: 431-436.
- ¹⁰ Leyens, C., Peters, M. (2003). Titanium and Titanium Alloys: Fundamentals and Applications. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co., KGaA, Weinheim.
- ¹¹ O'Hana, S., Pinkerton, A.J., Shoba, K., Gale, A.W., Li, L. (2008). Laser Surface Colouring of Titanium for Contemporary Jewellery. *Surface Engineering*. 24(2): 147 - 153.
- ¹² Smith, W.F. (1998). Principle of Materials Science and Engineering. ASM International McGraw-Hill. New York: 369.
- ¹³ Williams, D.F., Williams, R.L. (1996). Degradative Effects of the Biological Environment on Metals and Ceramics. In: Ratner BD, Hoffman AS, Schoen JE (eds) Biomaterials Science; an Introduction to Materials in Medicine, Volume 1. Academic Press, San Diego: 260-367.
- ¹⁴ Xue, W., Wang, C., Deng, Z., Chen, R., Zhang, T. (2002). Influence of Electrolytes on the Microstructure of Microarc Oxidation Coating on Ti-6Al-4V Alloy. *J. Mater. Sci. Technol.* 18(1): 37-39.
- ¹⁵ นิกธ กิตทองหลาง ชาญณรงค์ ยิ้มแก้ว และ สุรัตน์ อาสีรัตน์. 2550. การศึกษาผลของยางธรรมชาติต่อค่าแรงดึงผิวของพลาสติกฟิล์ม. ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง.
- ¹⁶ แม้น อมรสิทธิ์. 2534. หลักการและเทคนิคการวิเคราะห์เชิงเครื่องมือ พิมพ์ครั้งที่ 1. กรุงเทพฯ: ห้างหุ้นส่วนจำกัด โรงพิมพ์ชวนพิมพ์.
- ¹⁷ Toya, T., Jotaki, R., Kato, A. (1986). Specimen Preparations in EPMA and SEM. Japan: JEOL Training Center EP Section.
- ¹⁸ วีระศักดิ์ อุดมกิจเดชา และคณะ. 2543. เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคชัน เครื่องมือวิจัยทางวัสดุศาสตร์ทฤษฎีและหลักการทำงานเบื้องต้น .หน้า 309-322. กรุงเทพฯ: สำนักพิมพ์จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- ¹⁹ Binning, G., Quate, C.F., Gerber, C. (1986). Atomic Force Microscope. *Physical Review Letters* 56. pp. 930-933. Retrieved December 5, 1985. From <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.56.930>.
- ²⁰ Putheeranurak, T., et al. 2006. Ligands on the String: Single-Molecule AFM Studies on the Interaction of Antibodies and Substrates with the Na⁺-glucose co-transporter SGLT1 in Living Cells. *J Cell Sci*. 119: 2960-2967.
- ²¹ Tretheway. R Kenneth. 1995. Corrosion for Science and Engineering. Longman Singapore Publishers: Singapore.
- ²² Li, L.H., Kong, Y.-M., Kim, H.-W., Kim, Y.-W., Kim, H.-E., Heo, S.-J., Koak, J.-Y. (2004). Improved Biological Performance of Ti Implants due to Surface Modification by Micro-arc Oxidation. *Biomaterials*, 25: 2867-2875.
- ²³ Liu, F., Song, Y., Wang, F., Shimizu, T., Igarashi, K., Zhao, L. (2005). Formation Characterization of Hydroxyapatite on Titanium by Microarc Oxidation and Hydrothermal Treatment. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 100: 100-104.

ประวัติย่อผู้วิจัย

ชื่อ - นามสกุล (ภาษาไทย) นางสาวอารียา เอี่ยมมู่

ชื่อ - นามสกุล (ภาษาอังกฤษ) Miss Areeya AEIMBHU

ตำแหน่งปัจจุบัน อาจารย์ประจำภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ

ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ

114 สุขุมวิท 23 แขวงคลองเตยเหนือ เขตวัฒนา กรุงเทพฯ 10110

โทรศัพท์ 02-669-5598 โทรสาร 02-669-5598

ไปรษณีย์อิเล็กทรอนิกส์: areeya@swu.ac.th

ประสบการณ์ทำงาน

2005 – ปัจจุบัน อาจารย์ประจำภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒงานวิจัย

งานวิจัยที่ตีพิมพ์

1. **Aeimbhu, A.**; Castle J.E.; Singjai, P., Relation of Albumin Concentration and Its Adsorbed Overlay Thickness on Commercially Pure Titanium Using X-ray Photoelectron Spectroscopy, *European Cells & Materials*. 7, Suppl 1, 2004, 6.
2. **Aeimbhu, A.**; Castle J.E.; Singjai, P., The Influence of Albumin on the Electrochemical Behaviour of Commercial Titanium, *Key Eng. Mats.* 288-289, 2005, 615.
3. **Aeimbhu, A.**; Castle J.E.; Singjai, P., Accounting for the Size of Molecules in Determination of Adsorption Isotherms by XPS; Exemplified by Adsorption of Chicken Egg Albumin on Titanium, *Surf. Int. Anal.* 37, 2005, 1127.
4. Wong-utai, C.; Pongpiachan, S.; Ewecharoen, A.; **Aeimbhu, A.**; Wanakamol, P.; Paso, A.; Rugmai, S., A Feasibility Study of Applying Manganese Resin and Titanium to Trap Hydrocarbons in Lubrication Oil, *EEAT*. 2010, 123.
5. Katekaew, P.; Veerasai, W.; **Aeimbhu, A.**, Effect of Micro-arc Oxidation Time on the Ca-P Coating Layer Properties Formed on Commercially Pure Titanium, *WCB 2010, IFMBE Proceedings*, 31, 2010, 1200.
6. Mingthong, P.; Veerasai, W.; **Aeimbhu, A.**, Fabrication of Titanium Oxide Nanotube Arrays on Titanium Implants: The Effect of Electrolytes Conditions, *WCB 2010, IFMBE Proceedings*, 31, 2010, 1208.
7. Thongyoy, S.; **Aeimbhu, A.**, Synthesis of Self-Aligned Titanium Oxide Nanotube Arrays in Ammonium Fluoride-Ethylene Glycol Electrolytes with Different Water Contents, *Advanced Materials Research Vols. 463-464*, 2012, 788.
8. **Aeimbhu A.**, Scanning Electron Microscope for Characterising of Micro- and Nanostructured Titanium Surfaces in Scanning Electron Microscope Edited by Viacheslav Kazmiruk, Published by InTech, Croatia, 2012, 577.

การเสนอผลงาน (Oral presentation)

1. **Aeimbhu, A.**; Castle J.E.; Singjai, P., Relation of Albumin Concentration and Its Adsorbed Overlay Thickness on Commercially Pure Titanium Using X-ray Photoelectron Spectroscopy, *European Cells & Materials V: The Cell Biomaterial Interaction*, Congress Centre, Davos, SWITZERLAND (June 28-30, 2004).
2. **Aeimbhu, A.**; Castle J.E.; Singjai, P., The Influence of Albumin on the Electrochemical Behaviour of Commercial Titanium, *The 6th Asia Symposium on Biomedical Materials*, Emei City, Chengdu, CHINA (July 19-22, 2004).