


การปรับปรุงการยี่ดติดของฟิล์มเคลือบฟอสเฟตบนไทเทเนียมซัลเฟตที่ถูกต้องแปรผิ
ด้วยวิธีเคมีไฟฟ้า



นางสาวสิริธิดา ชูเกษร

สถาบันวิทยบริการ
วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาเทคโนโลยีเซรามิก ภาควิชาวัสดุศาสตร์
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2550
ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

IMPROVING THE ADHESION OF CALCIUM PHOSPHATE FILM ON MODIFIED SURFACE
TITANIUM SUBSTRATE BY ELECTROCHEMICAL METHOD



Miss Siritida Chukasorn

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science Program in Ceramic Technology

Department of Materials Science

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic Year 2007

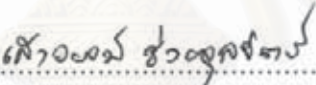
Copyright of Chulalongkorn University

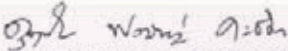
หัวข้อวิทยานิพนธ์	การปรับปรุงการยี่ดติคของฟิล์มเคลือบพอสเฟตบน ไทเทเนียมซัลเฟตเรตที่ถูกดัดแปรพื้นผิวด้วยวิธีเคมีไฟฟ้า
โดย	นางสาวสิริธิดา ชูเกษร
สาขาวิชา	เทคโนโลยีเซรามิก
อาจารย์ที่ปรึกษา	อาจารย์ ดร.ตุจตุทัย พงษ์เก่า คະซีมา

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้นับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วน
หนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาโทมหาบัณฑิต


..... คณบดีคณะวิทยาศาสตร์
(ศาสตราจารย์ ดร.สุพจน์ ห่วงหนองบัว)

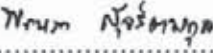
คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์


..... ประธานกรรมการ
(รองศาสตราจารย์ เสาวรงค์ ชัยจุลจิตร)


..... อาจารย์ที่ปรึกษา
(อาจารย์ ดร.ตุจตุทัย พงษ์เก่า คະซีมา)


..... กรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร.สุพัตรา จินาวัดถน)


..... กรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ศิริันนวิ เขียมศิริเลิศ)


..... กรรมการ
(อาจารย์ ดร.พรณา สุจริตวงกุล)

สิริธิดา ชูเกษร : การปรับปรุงการยึดติดของฟิล์มแคลเซียมฟอสเฟตบนไทเทเนียมซับสเตรตที่ถูก
ดัดแปรพื้นผิวด้วยวิธีเคมีไฟฟ้า. (IMPROVING THE ADHESION OF CALCIUM PHOSPHATE
FILM ON MODIFIED SURFACE TITANIUM SUBSTRATE BY ELECTROCHEMICAL
METROD) อ. ที่ปรึกษา : อ.ดร.ดุจดุทัย พงษ์แก้ว คະชีมา ,60 หน้า.

การปรับปรุงการยึดติดของฟิล์มแคลเซียมฟอสเฟตบนไทเทเนียมซับสเตรตที่ถูกดัดแปรพื้นผิวด้วย
วิธีเคมีไฟฟ้าแบ่งออกได้เป็น 3 กลุ่มตามชนิดของสารเคมีที่ใช้ในการดัดแปรผิวโลหะไทเทเนียม ดังนี้
ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ กรดไฮโดรคลอริก และโซเดียมไฮดรอกไซด์ จากนั้นใช้กระบวนการเคมีไฟฟ้า ที่
กระแสไฟฟ้า -10 mA/cm² เป็นเวลา 5 นาที เพื่อเตรียมฟิล์มแคลเซียมฟอสเฟตบนโลหะไทเทเนียมโดยใช้
ไทเทเนียมบริสุทธิ์ (99.99%) ขนาดกว้าง 0.8 ซม. ยาว 2 ซม.เป็นซับสเตรต ไทเทเนียมซับสเตรตเหล่านี้จะ
ถูกนำไปดัดแปรผิวก่อนหลังจากนั้นนำไปกัดด้วยกรดไฮโดรฟลูออริกเข้มข้น 2 โมลาร์ นาน 1 นาที ก่อนการ
ทำปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า สำหรับอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้ในงานวิจัยนี้ จะเป็นระบบที่มีเอทานอลเป็นองค์ประกอบอยู่
โดยนำ MCPM มาละลายในเอทานอลที่มีความเข้มข้น 20 % โดยปริมาตรจนได้เป็นสารละลายอิมัลชัน เพล
หลักที่พบในฟิล์มแคลเซียมฟอสเฟตที่ผ่านการดัดแปรผิวด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ คือ โมเนโทดและบรู-
ไซด์ โดยมีบรูไซด์เกิดเป็นเฟสรอง และมีค่าความเค้นเฉือนของการยึดติดระหว่างฟิล์มแคลเซียมฟอสเฟต
กับผิวโลหะไทเทเนียมที่ผ่านการดัดแปรผิวด้วย H₂O₂ ความเข้มข้น 4 โมลาร์ เท่ากับ 7.06 MPa เมื่อแช่
ไทเทเนียมซับสเตรตที่ผ่านการเคลือบผิวด้วยฟิล์มแคลเซียมฟอสเฟตดังกล่าวในสารละลาย C-SBF, R-
SBF และ n-SBF ซึ่งเป็นสารละลายที่มีปริมาณไอออนต่างๆใกล้เคียงกับไอออนที่พบในเลือดของมนุษย์ เป็น
เวลา 1-7 วันแล้ว พบว่ายังคงเป็นเฟสโมเนโทดเหมือนเดิม

สถาบันวิทยบริการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา.....วัสดุศาสตร์..... ลายมือชื่อนิสิต.....มีมีมี.....ไปรษณีย์.....
สาขาวิชา.....เทคโนโลยีเซรามิก..... ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....
ปีการศึกษา 2550..... ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....

4872510423 : MAJOR CERAMIC TECHNOLOGY

KEY WORD: ELECTROCHEMICAL DEPOSITION / CALCIUM PHOSPHATE / TITANIUM / MODIFIED SURFACE

SIRITIDA CHUKASORN : IMPROVING THE ADHESION OF CALCIUM PHOSPHATE FILM ON MODIFIED SURFACE TITANIUM SUBSTRATE BY ELECTROCHEMICAL METHOD. THESIS ADVISOR : DUJREUTAI PONGKAO KASHIMA, D.Eng, 60 pp.

Improving the adhesion of calcium phosphate film on titanium substrate was performed in three different kind of modified surface solutions: H₂O₂, HCl, NaOH. The pure titanium metal (99.99%) with 0.8x2 cm was used as a substrate for electrochemical deposition. The substrate was etched in 2 M-HF for 1 minute before electrochemical deposition process. The calcium phosphates film could be formed in a negative regions of current density at -10 mA/cm² for 5 minute. The electrolyte used in this experiment was MCPM based 20% V/V ethanol. The major phase appeared in the titanium substrate with H₂O₂ modified surface was monetite co-existed with brushite. The best adhesion of calcium phosphate film to substrate formed on 4 M H₂O₂ treated titanium substrates was 7.06 MPa. After soaking in C-SBF, R-SBF and n-SBF for 1-7 days, only monetite phase still appeared.



Department.....Materials Science.....Student's signature.....*Siritida Chukasorn*
Field of study.....Ceramic Technology..... Advisor's signature.....*Dujreutai Pongkao Kashima*
Academic year 2007 Co-advisor's Signature.....

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์นี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดีโดยได้รับการอนุเคราะห์ช่วยเหลือทั้งในด้านวิชาการ และการดำเนินการวิจัย ทั้งจากบุคคลและหน่วยงานต่างๆ ผู้เขียนใคร่ขอขอบคุณบุคคลต่างๆ ดังต่อไปนี้

อ.ดร.ดุจฤทัย พงษ์เก่า คະซีมา อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์

รศ.ดร.สุพัตรา จินาวัฒน์ ผศ.ดร.ศิริรัตน์ เจียมศิริเลิศ และ อ.ดร.พรณา สุจิตวรกุล

ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สถาบันวิจัยโลหะและวัสดุ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

หน่วยปฏิบัติการวิจัยเซรามิกขั้นสูง ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์ มหาวิทยาลัย

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

คุณทวีศักดิ์ จันทร์ดวง งานพัฒนาและบริการเครื่องมือวิทยาศาสตร์

พี่ๆ น้องๆ สาขาวิชาเทคโนโลยีเซรามิก ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์ มหาวิทยาลัย

สุดท้าย กราบขอบพระคุณบิดา มารดา และครอบครัว ที่อบรมสั่งสอน เลี้ยงดู มาตลอดด้วยความรัก จนประสบความสำเร็จ

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อภาษาไทย	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ญ
สารบัญภาพ	ฎ
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย	5
1.3 ขอบเขตของการวิจัย	5
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	5
บทที่ 2 ปรีทัศน์วรรณกรรม	6
2.1 ทฤษฎี	6
2.2 สารประกอบกลุ่มแคลเซียมฟอสเฟต.....	6
2.2.1 Monocalcium phosphate monohydrate (MCPM)	6
2.2.2 Dicalcium phosphate dihydrate, Brushite (DCPD)	7
2.2.3 Dicalcium phosphate anhydrous, Monetite (DCPA)	7
2.3 ไทเทเนียม (Titanium).....	8
2.4 เคมีไฟฟ้า.....	10
2.4.1 เซลล์เคมีไฟฟ้า.....	10
2.4.2 บทบาทเซลล์เคมีไฟฟ้า	11
2.4.3 ขั้วไฟฟ้า(Electrodes).....	13
2.5 สารละลายที่มีความเข้มข้นของไอออนที่ใกล้เคียงกับสารละลายในน้ำเลือดของ มนุษย์ (simulated body fluid, SBF)	14
2.6 ผลงานวิจัยอื่นๆ ที่เกี่ยวข้อง	15
บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย	20
3.1 วัสดุและสารเคมีที่ใช้ในการทดลอง.....	20
3.1.1 การดัดแปรผิวของไทเทเนียมซึบสเตรต (Surface modification)	20

3.1.2 การเตรียมอิเล็กโทรไลต์ (Electrolyte)	20
3.1.3 การเตรียมขั้วไฟฟ้า	20
3.2 การเตรียมฟิล์มเคลือบเชื่อมฟอสเฟต	21
3.3 การวิเคราะห์สมบัติความเป็น bioactive material	24
3.4 การวิเคราะห์ลักษณะของฟิล์มเคลือบเชื่อมฟอสเฟต	26
3.4.1 กล้องจุลทรรศน์แบบแสง (Optical microscope ,OM).....	26
3.4.2 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope, SEM)	26
3.4.3 เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคชัน (X-ray diffractometry ,XRD)	26
3.4.4 การทดสอบการขีดขีดของฟิล์มเคลือบเชื่อมฟอสเฟตบนไทเทเนียมซัลเฟต (Scratch test)	26
บทที่ 4 ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง	28
4.1 ไทเทเนียมซัลเฟตที่ผ่านการดัดแปรผิวด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH)	28
4.1.1 พื้นผิวของไทเทเนียมซัลเฟตที่ผ่านการดัดแปรผิวด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์	28
4.1.2 การเกิดฟิล์มเคลือบเชื่อมฟอสเฟต	29
4.1.3 การขีดขีดของฟิล์มเคลือบเชื่อมฟอสเฟตกับโลหะไทเทเนียม	30
4.2 ไทเทเนียมซัลเฟตที่ผ่านการดัดแปรผิวด้วยกรดไฮดรอกลอริก (HCl)	30
4.2.1 พื้นผิวของไทเทเนียมซัลเฟตที่ผ่านการดัดแปรผิวด้วยกรดไฮดรอกลอริก ..	30
4.2.2 การเกิดฟิล์มเคลือบเชื่อมฟอสเฟต	31
4.2.3 การขีดขีดของฟิล์มเคลือบเชื่อมฟอสเฟตกับโลหะไทเทเนียม	33
4.3 ไทเทเนียมซัลเฟตที่ผ่านการดัดแปรผิวด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H ₂ O ₂)	34
4.3.1 พื้นผิวของไทเทเนียมซัลเฟตที่ผ่านการดัดแปรผิวด้วยไฮโดรเจนเปอร์ ออกไซด์	34
4.3.2 การเกิดฟิล์มเคลือบเชื่อมฟอสเฟต	36
4.3.3 การขีดขีดของฟิล์มเคลือบเชื่อมฟอสเฟตกับโลหะไทเทเนียม	38
4.3.4 สมบัติความเป็น bioactive material	39
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัย	47
บทที่ 6 ข้อเสนอแนะ	49
รายการอ้างอิง.....	51

ภาคผนวก	54
ภาคผนวก ก. ASTM D-2197	55
ภาคผนวก ข. เอกซ์เรย์ดิฟแฟรคชันแพทเทิร์นของแคลเซียมออกไซด์ฟอสเฟต	59
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์	60



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญตาราง

ตาราง	หน้า
ตารางที่ 1.1 ตารางแสดงข้อดีและข้อเสียของวัสดุที่สามารถใช้งานทางการแพทย์กลุ่มโลหะ, พอลิเมอร์และเซรามิก	2
ตารางที่ 2.1 สมบัติทางกายภาพของโลหะไทเทเนียม	9
ตารางที่ 2.2 ปริมาณความเข้มข้นของไอออนต่างๆที่พบในสารละลาย SBF ชนิดต่างๆ เปรียบเทียบกับ blood plasma ของมนุษย์	15
ตารางที่ 2.3 ตารางสรุปผลงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	18
ตารางที่ 3.1 ตารางแสดงสารเคมีและความบริสุทธิ์ของสารตั้งต้นที่ใช้เตรียมสารละลายที่มี ปริมาณไอออนใกล้เคียงกับสารละลายในน้ำเลือดของมนุษย์ ชนิด C-SBF, R-SBF และ n-SBF ต่อปริมาตรน้ำ 1000 มิลลิลิตร	24
ตารางที่ 5.1 ลักษณะทางกายภาพของพื้นผิวไทเทเนียมซัลเฟตหลังการดัดแปรผิว	47
ตารางที่ 5.2 ตารางสรุปผลการทดลอง.....	47
ตารางที่ 5.3 ตารางสรุปรวมการทดสอบการยึดติดของฟิล์มแคลเซียมฟอสเฟต	48

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญภาพ

รูปภาพ	หน้า
รูปที่ 1.1 การเชื่อมโยงของเซลล์กระดุกกับผิวโลหะไทเทเนียม	3
รูปที่ 1.2 แสดงโครงสร้างกระดุกของมนุษย์	4
รูปที่ 2.1 แผนภูมิการละลายในช่วงที่เป็นกรด ณ อุณหภูมิที่ต่างกันของระบบ $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$...	7
รูปที่ 2.2 โครงสร้างการจัดเรียงตัวของอะตอมในโมโนไทต์.....	8
รูปที่ 2.3 การจัดเซลล์เคมีไฟฟ้า.....	11
รูปที่ 2.4 แสดงกระบวนการที่เกิดขึ้นขั้วไฟฟ้า.....	13
รูปที่ 3.1 แสดงขั้วไฟฟ้าใช้งานที่เตรียมจากโลหะไทเทเนียม	21
รูปที่ 3.2 ขั้วไฟฟ้าในเซลล์เคมีไฟฟ้า.....	22
รูปที่ 3.3 แผนผังแสดงการตัดแปรพื้นผิวโลหะไทเทเนียมและการเตรียมฟิล์มแคลเซียม.....	23
รูปที่ 4.1 ภาพถ่าย SEM แสดงลักษณะของไทเทเนียมซัลเฟตที่ผ่านการตัดแปรผิวด้วย	28
รูปที่ 4.2 แสดงเอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน (XRD) แพทเทิร์นของฟิล์มแคลเซียมฟอสเฟตบน ไทเทเนียมซัลเฟตที่ผ่านการตัดแปรผิวด้วยไฮดรอกไซด์	29
รูปที่ 4.3 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์แบบแสงแสดงรอยชูดบนฟิล์มแคลเซียมฟอสเฟตที่ ผ่านการทดสอบการยึดติดบนไทเทเนียมซัลเฟตที่ผ่านการตัดแปรด้วย ไฮดรอกไซด์ที่ความเข้มข้น 4 โมลาร์ เมื่อให้น้ำหนักกวดที่ 10 กรัม.....	30
รูปที่ 4.4 ภาพถ่าย SEM ที่กำลังขยาย 2500 เท่า แสดงลักษณะของไทเทเนียมซัลเฟตที่ผ่าน การตัดแปรผิวด้วยกรดไฮดรอกลอลริก	31
รูปที่ 4.5 เอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน (XRD) แพทเทิร์นของฟิล์มแคลเซียมฟอสเฟตบนไทเทเนียม ซัลเฟตที่ผ่านการตัดแปรผิวด้วยกรดไฮดรอกลอลริก	32
รูปที่ 4.6 ภาพถ่าย SEM แสดงโครงสร้างจุลภาคของฟิล์มแคลเซียมฟอสเฟตบนไทเทเนียม.....	33
รูปที่ 4.7 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์แบบแสงแสดงรอยชูดบนฟิล์มแคลเซียมฟอสเฟตที่ผ่าน การทดสอบการยึดติดบนไทเทเนียมซัลเฟตที่ผ่านการตัดแปรด้วยไฮโดรเจน เปอร์ออกไซด์ที่ความเข้มข้น 4 โมลาร์ เมื่อให้น้ำหนักกวดที่ 10 กรัม	34
รูปที่ 4.8 ภาพถ่าย SEM ที่กำลังขยาย 2,500 เท่า แสดงลักษณะของไทเทเนียมซัลเฟตที่ผ่าน การตัดแปรผิวด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2)	35
รูปที่ 4.9 เอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน (XRD) แพทเทิร์นของฟิล์มแคลเซียมฟอสเฟตบนไทเทเนียม ซัลเฟตที่ผ่านการตัดแปรผิวด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ความเข้มข้น 4, 6 และ 8 โมลาร์.....	36

รูปที่ 4.10	ภาพถ่าย SEM แสดงโครงสร้างจุลภาคของฟิล์มแคลเซียมฟอสเฟตบนไทเทเนียม ชั้นสเตรตที่ผ่านการดัดแปรผิวด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ความเข้มข้นต่างๆ จากนั้นผ่านกระบวนการเคมีไฟฟ้าที่กระแสไฟฟ้า -10 mA/cm^2 เป็นเวลา 5 นาที 38	38
รูปที่ 4.11	ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์แบบแสงแสดงรอยขีดบนฟิล์มแคลเซียมฟอสเฟตที่ ผ่านการทดสอบการยึดติดบนไทเทเนียมชั้นสเตรตที่ผ่านการดัดแปรด้วยไฮโดรเจน เปอร์ออกไซด์ที่ความเข้มข้น 4 โมลาร์ 39	39
รูปที่ 4.12	เอกซเรย์ดิฟแฟรกชันแพทเทิร์นของฟิล์มแคลเซียมฟอสเฟตบนไทเทเนียมชั้นสเตรต ที่ผ่านการดัดแปรผิวด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ความเข้มข้น 4 โมลาร์ หลังผ่าน การแช่ใน C-SBF เป็นเวลา 1-7 วัน..... 40	40
รูปที่ 4.13	เอกซเรย์ดิฟแฟรกชันแพทเทิร์นของฟิล์มแคลเซียมฟอสเฟตบนไทเทเนียมชั้นสเตรต ที่ผ่านการดัดแปรผิวด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ความเข้มข้น 4 โมลาร์ หลังผ่าน การแช่ใน R-SBF เป็นเวลา 1-7 วัน..... 41	41
รูปที่ 4.14	แสดงเอกซเรย์ดิฟแฟรกชันแพทเทิร์นของฟิล์มแคลเซียมฟอสเฟตบนไทเทเนียม 42	42
รูปที่ 4.15	ภาพถ่าย SEM แสดงลักษณะโครงสร้างจุลภาคของฟิล์มแคลเซียมฟอสเฟตบน ไทเทเนียมชั้นสเตรตที่ผ่านการดัดแปรผิวด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ความเข้มข้น 4 โมลาร์ หลังผ่านการแช่ใน C-SBF เป็นเวลา 0-7 วัน..... 44	44
รูปที่ 4.16	ภาพถ่าย SEM แสดงลักษณะโครงสร้างจุลภาคของฟิล์มแคลเซียมฟอสเฟตบน ไทเทเนียมชั้นสเตรตที่ผ่านการดัดแปรผิวด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ความเข้มข้น 4 โมลาร์ หลังผ่านการแช่ใน R-SBF เป็นเวลา 0-7 วัน..... 45	45
รูปที่ 4.17	ภาพถ่าย SEM แสดงลักษณะโครงสร้างจุลภาคของฟิล์มแคลเซียมฟอสเฟตบน ไทเทเนียมชั้นสเตรตที่ผ่านการดัดแปรผิวด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ความเข้มข้น 4 โมลาร์ หลังผ่านการแช่ใน n-SBF เป็นเวลา 0-7 วัน 46	46

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

สารประกอบกลุ่มแคลเซียมออร์โทฟอสเฟต[1] เช่น ไฮดรอกซีอะพาไทต์ (hydroxyapatite, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$), บรูไซต์ (brushite, $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) และโมนีไทต์ (monetite, CaHPO_4) เป็นสารประกอบที่มีโครงสร้างทางเคมีจัดเป็นเซรามิกประเภทหนึ่งที่ใช้งานทางการแพทย์และทันตกรรม โดยมีองค์ประกอบหลักเป็นพวก H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , หรือ PO_4^{3-} ไอออนของ H_2PO_4^- จะเกิดขึ้นภายใต้สภาวะที่เป็นกรด ดังนั้นจึงไม่ค่อยพบในระบบของสิ่งมีชีวิต แต่ไอออนของ HPO_4^{2-} และ PO_4^{3-} นั้นจะเกิดขึ้นในกระดูกและฟัน เซรามิกที่สามารถใช้งานทางการแพทย์นั้นมีสมบัติเหนือกว่าโลหะและพอลิเมอร์ในการอยู่ร่วมกันกับสิ่งแวดล้อมต่างๆภายในร่างกายได้ดี (biocompatibility) เราเรียกเซรามิกประเภทนี้ว่า ไบโอเซรามิก (bioceramic) สารประกอบกลุ่มแคลเซียมออร์โทฟอสเฟตก็จัดเป็นไบโอเซรามิกเช่นกัน โลหะนั้นเมื่อเข้าไปอยู่ในร่างกายมักทำให้มีการอักเสบเกิดขึ้น ส่วนพอลิเมอร์มักแปรสภาพเมื่อใช้ไปนานๆ [2] นอกจากการอยู่ร่วมกันภายในร่างกายได้ดีแล้ว เซรามิกยังมีสมบัติที่เหมาะสมเพียงพอสำหรับการใช้งานด้านการแพทย์และทันตกรรม คือ

- มีความต้านทานการกัดกร่อนและสึกกร่อน
- มีความทนต่อแรงอัดสูง
- มีความเฉื่อยทางชีวภาพ
- ความแข็งสูง

แต่อย่างไรก็ตามเซรามิกก็มีข้อด้อยที่เห็นได้ชัดเมื่อเทียบกับโลหะ คือ มีความเปราะ (brittleness) ไม่ทนต่อแรงบิดและแรงกระแทก ดังแสดงในตารางที่ 1.1

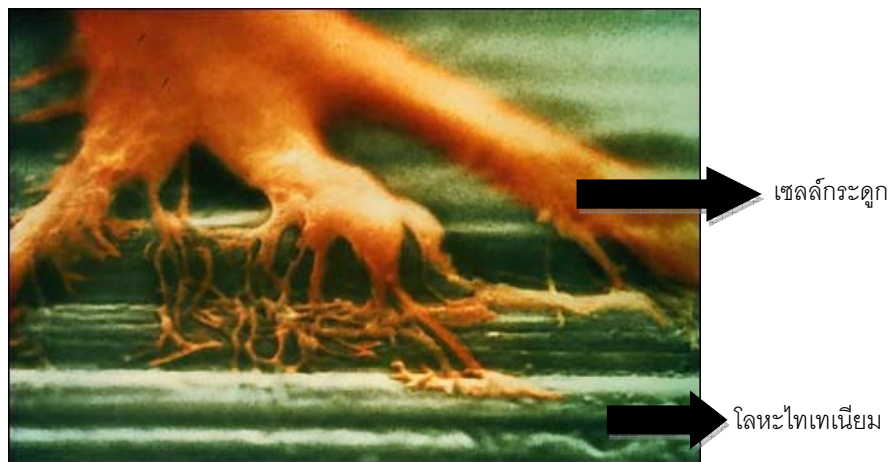
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 1.1 ตารางแสดงข้อดีและข้อเสียของวัสดุที่สามารถใช้งานทางการแพทย์กลุ่มโลหะ, พอลิเมอร์และเซรามิก [3]

วัสดุ	ข้อดี	ข้อเสีย	ตัวอย่าง
โลหะ	แข็งแรงและเหนียว	อาจเกิดการกัดกร่อนได้ น้ำหนักสูง	ข้อเทียม แผ่นและสกรูตาม กระดูก รากฟันเทียม
พอลิเมอร์	มีความเหนียว ขึ้นรูปง่าย	ความแข็งแรงต่ำ สมบัติอาจเสื่อมถอยตาม ระยะเวลา	ไหมเย็บแผล หลอดเลือดเทียม ดั่งจุกเทียม เต้านมเทียม ข้อเทียม
เซรามิก	มีความเฉื่อยเข้ากับ ร่างกายได้ดี ทนต่อการสึกกร่อนดี	เปราะ ขึ้นรูปยาก	ครอบฟัน ฟันเทียม ข้อเทียม

วัสดุชนิดใดชนิดหนึ่งเพียงชนิดเดียวยังมีสมบัติที่ไม่เหมาะสม หรือไม่เพียงพอต่อการใช้งานตามต้องการ จึงต้องมีการนำเอาวัสดุหลายประเภทมารวมเข้าด้วยกัน เพื่อนำเอาข้อดีของวัสดุแต่ละประเภทมาใช้ประโยชน์ร่วมกัน

นักวิทยาศาสตร์ได้ค้นพบว่าวัสดุหลายชนิดสามารถนำมาฝังยึดติดกับกระดูกและเนื้อเยื่อของร่างกายมนุษย์ได้ แต่ที่ดีที่สุดคือโลหะไทเทเนียม ทำให้มีการศึกษาเรื่องราวของโลหะไทเทเนียมกันอย่างกว้างขวาง การนำโลหะหรือสิ่งแปลกปลอมต่างๆ เข้าสู่ร่างกาย โดยปกติกระบวนการทางธรรมชาติของร่างกายจะต่อต้านไม่ยอมรับสิ่งแปลกปลอม ถ้าเป็นโลหะชนิดอื่น เช่น เหล็ก จะเกิดสนิม และการผุกร่อน แต่สำหรับไทเทเนียมนั้นจะไม่เกิดสนิม และสมบัติเชิงกลของโลหะไทเทเนียมมีความใกล้เคียงกับกระดูกมนุษย์ จึงสามารถนำมาใช้เป็นวัสดุทดแทนได้ รวมทั้งโลหะไทเทเนียมมีความแข็งแรงสูง และทนทานต่อการกัดกร่อนได้ดี และยังพบว่าโลหะไทเทเนียมมีสมบัติในการเชื่อมโยงให้เซลล์กระดูกมายึดเกาะกับผิวของโลหะ (osseointegration) แต่ไม่สามารถเกิดพันธะเคมีกับกระดูกได้ [4] ดังรูปที่ 1.1

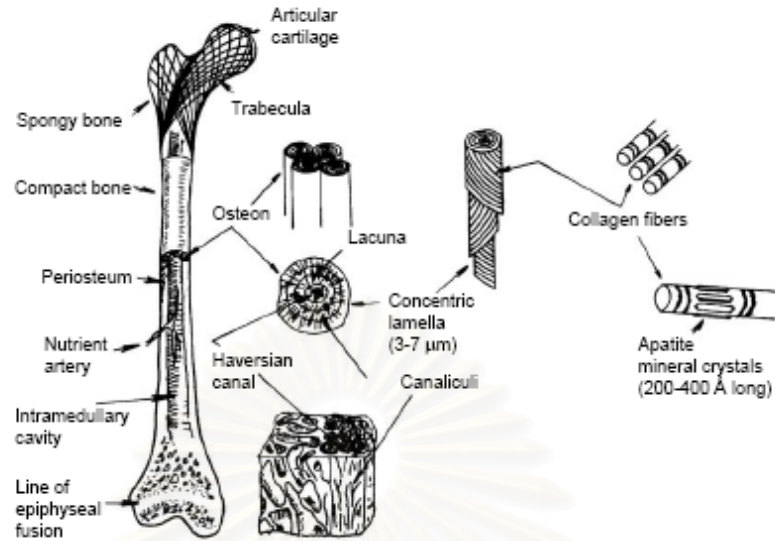


รูปที่ 1.1 การเชื่อมโยงของเซลล์กระดูกกับผิวโลหะไทเทเนียม [4]

เมื่อนำโลหะไทเทเนียมไปใช้เป็นวัสดุทดแทนในร่างกายมนุษย์ก็จะเกิดช่องว่างระหว่างโลหะไทเทเนียมกับกระดูก ต่อมาร่างกายจะสร้างกระดูกเบียดเข้ามาเรื่อยๆจนมาชิดกับโลหะไทเทเนียม ขั้นตอนนี้จะใช้ระยะเวลาประมาณ 4-6 เดือน แต่ถ้าหากมีอะไรไปกระทบกระเทือนกับตัวโลหะไทเทเนียมในช่วงนี้ ก็จะทำให้กระบวนการในการสร้างกระดูกมาชิดกับวัสดุทดแทนนี้ไม่สำเร็จ ทำให้เกิดความล้มเหลวในการรักษาได้ [4]

จากการศึกษาและวิจัยพบว่า กระดูกเป็นอวัยวะที่มีชีวิตประกอบด้วยส่วนที่เป็นแร่ธาตุเรียกว่า สารอนินทรีย์และเนื้อเยื่อ ส่วนที่เป็นสารอนินทรีย์จะมีสัดส่วนประมาณ 69 % ของน้ำหนักกระดูก ประกอบด้วยสารไฮดรอกซีอะพาไทต์เป็นหลัก ด้วยเหตุนี้ จึงเป็นที่นิยมในการนำสารชนิดนี้มาใช้เป็นสารทดแทนกระดูก สำหรับส่วนที่เป็นเนื้อเยื่อนั้น จะเรียกว่า สารอินทรีย์ ประกอบด้วย เซลล์สารจำพวกไขมัน และพอลิเมอร์ธรรมชาติ เช่นพอลิแซคคาไรด์ (polysaccharides) คอลลาเจน (collagen) โพลีฟอสเฟต (polyphosphates) เป็นต้น [5] ดังแสดงในรูปที่ 1.2

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 1.2 แสดงโครงสร้างกระดูกของมนุษย์ [6]

ดังนั้นเมื่อนำโลหะไทเทเนียมมาเคลือบด้วยสารประกอบแคลเซียมออร์โทฟอสเฟต เช่น ไฮดรอกซีอะพาไทต์ จะพบว่ามีการยึดติดมากขึ้นของกระดูกกับสารประกอบกลุ่มแคลเซียมออร์โทฟอสเฟตที่เคลือบบนผิวโลหะไทเทเนียม จึงเกิดการประสานของกระดูกและการแทรกของกระดูกเข้าไปในส่วนของผิววัสดุทดแทน ก่อให้เกิดการยึดกันโดยกระบวนการทางชีวภาพ จากงานวิจัยที่ผ่านมาแสดงให้เห็นว่าแคลเซียมออร์โทฟอสเฟตสามารถเหนี่ยวนำให้เกิดไฮดรอกซีอะพาไทต์ได้ [7] จากข้อมูลดังกล่าวนี้แสดงให้เห็นการทำให้เกิดฟิล์มแคลเซียมออร์โทฟอสเฟตบนไทเทเนียม ชับสเตรต เพื่อใช้เป็นวัสดุทดแทนกระดูกเป็นแนวคิดที่น่าสนใจและสามารถทำได้โดยใช้เทคนิคต่างๆ เช่น sol-gel [8], plasma spray [9] และ electrochemical deposition [10] เป็นต้น

ในปัจจุบันนี้ เทคนิค plasma spray เป็นที่นิยมอย่างแพร่หลายเพื่อใช้ในการเคลือบไฮดรอกซีอะพาไทต์ลงบนผิวโลหะไทเทเนียม แต่ปัญหาหลักของเทคนิคนี้ คือ เกิดการสลายตัวและเกิดการเปลี่ยนแปลงเฟสของไฮดรอกซีอะพาไทต์ระหว่างกระบวนการเคลือบฟิล์ม เนื่องจากเทคนิค plasma spray ต้องกระทำที่อุณหภูมิสูงมาก [9]

ในงานวิจัยนี้จะใช้เทคนิค electrochemical deposition ซึ่งเป็นเทคนิคที่น่าสนใจ เนื่องจากสามารถทำได้ที่อุณหภูมิห้อง ง่ายต่อการควบคุมความหนาของฟิล์ม ใช้ระยะเวลาสั้นและสามารถใช้วิธีนี้กับการเคลือบผิวโลหะที่มีความซับซ้อนได้ [10] อิเล็กโทรไลต์ที่ใช้ในงานวิจัยนี้ คือ โมโนแคลเซียมฟอสเฟตโมโนไฮเดรต (Monocalcium phosphate monohydrate, MCPM, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) ซึ่งเป็นสารประกอบกลุ่มแคลเซียมออร์โทฟอสเฟตที่ละลายน้ำได้ดีที่สุด สำหรับระบบของอิเล็กโทรไลต์ที่เลือกใช้จะเป็นระบบที่มีเอทานอลเป็นองค์ประกอบอยู่ด้วย เนื่องจากเอทานอลจะช่วยทำให้ฟิล์มแคลเซียมออร์โทฟอสเฟตที่เคลือบบนไทเทเนียมซัลเฟตมีผิวเรียบ [11] นอกจากนี้แล้วยังมุ่งที่จะทำการปรับปรุงการยึดติดของฟิล์มแคลเซียมออร์โทฟอสเฟตบนไทเทเนียมซัลเฟต โดยใช้สารเคมีดัดแปรพื้นผิวของไทเทเนียม ซึ่งจะเป็นการเพิ่มพื้นที่ผิวให้กับไทเทเนียมซัลเฟต [12] และเป็นผลให้การยึดเกาะระหว่างฟิล์มแคลเซียมออร์โทฟอสเฟตบนไทเทเนียมซัลเฟตดีขึ้น ดังนั้นเมื่อนำไปใช้เป็นวัสดุทดแทนในร่างกายก็จะช่วยให้เกิดการสร้างกระดูกที่เร็วขึ้น ทำให้ใช้ระยะเวลาในการรักษาน้อยลงซึ่งจะเป็นประโยชน์ในทางการแพทย์ต่อไป

1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

1.หาภาวะที่เหมาะสมในการดัดแปรพื้นผิวไทเทเนียมเพื่อปรับปรุงการยึดติดระหว่างฟิล์มแคลเซียมฟอสเฟตบนไทเทเนียมซัลเฟตโดยวิธีเคมีไฟฟ้า

2.ศึกษาลักษณะเฉพาะของฟิล์มแคลเซียมฟอสเฟตบนไทเทเนียมซัลเฟตที่ผ่านการดัดแปรพื้นผิวแล้ว

1.3 ขอบเขตของการวิจัย

ในงานวิจัยนี้ จะปรับปรุงการยึดติดระหว่างฟิล์มแคลเซียมฟอสเฟตบนไทเทเนียมซัลเฟต โดยเลือกใช้สารเคมีในกลุ่มของกรด แอลคาไลน์ และเปอร์ออกไซด์ซึ่งมีความสามารถในการกัดกร่อนสูง เพื่อดัดแปรพื้นผิวของโลหะ หลังจากนั้นไทเทเนียมซัลเฟตจะถูกเคลือบด้วยฟิล์มแคลเซียมฟอสเฟต โดยวิธีเคมีไฟฟ้า ซึ่งเป็นวิธีที่ให้การยึดเกาะระหว่างฟิล์มกับโลหะไทเทเนียมได้ดี และยังสามารถใช้วิธีนี้กับการเคลือบผิวโลหะที่มีความซับซ้อน เช่น สกรูไทเทเนียมได้อีกด้วย

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

สามารถเพิ่มประสิทธิภาพการยึดติดระหว่างฟิล์มแคลเซียมฟอสเฟตบนไทเทเนียมซัลเฟตเพื่อนำไปใช้งานทางการแพทย์

บทที่ 2

ปรีทัศน์วรรณกรรม

2.1 ทฤษฎี

แคลเซียมออร์โทฟอสเฟต หรือเรียกสั้นๆว่าแคลเซียมฟอสเฟตเป็นสารประกอบชนิดหนึ่งที่มีความสำคัญในการเตรียมเป็นวัสดุทางการแพทย์โดยสามารถนำมาใช้เป็นวัสดุทดแทนกระดูกได้ เนื่องจากมีความว่องไวทางชีวภาพ (bioactivity) สูง ส่งผลให้มีความต้องการในการพัฒนาแคลเซียมฟอสเฟตเพื่อใช้งานทางการแพทย์มากขึ้น แต่ในทางกลับกันโลหะไทเทเนียมที่ถูกลำนำมาใช้เป็นวัสดุทดแทนกระดูกนั้นไม่มีความว่องไวทางชีวภาพต่อการสร้างกระดูกในร่างกาย จึงทำให้การเคลือบแคลเซียมฟอสเฟตบนผิวโลหะไทเทเนียมเป็นกระบวนการที่สำคัญเพื่อให้ได้วัสดุทดแทนกระดูกที่มีความว่องไวทางชีวภาพสูง [13]

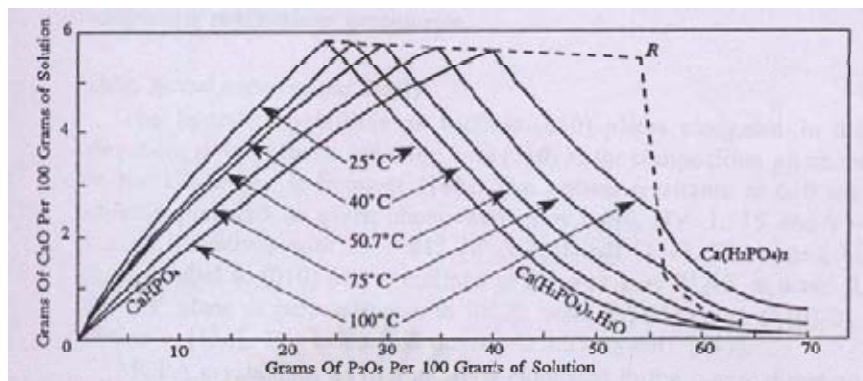
มีงานวิจัยเกิดขึ้นมากมายเกี่ยวกับสารประกอบกลุ่มแคลเซียมฟอสเฟต โดยส่วนใหญ่แล้วมีเป้าหมายที่จะสร้างไฮดรอกซีอะพาไทต์ ซึ่งมีประโยชน์ทางการแพทย์และเป็นที่ยอมรับในการทำเป็นกระดูกเทียม ไฮดรอกซีอะพาไทต์มีความเสถียรภายใต้สภาวะที่เป็นกรดถึงเป็นกลาง นอกจากนี้ยังมีโมเนไทต์ ซึ่งมีคุณสมบัติทางการแพทย์รองลงมาจากไฮดรอกซีอะพาไทต์ จึงเป็นที่น่าสนใจที่จะเคลือบสารไฮดรอกซีอะพาไทต์ หรือโมเนไทต์บนผิวของไทเทเนียมซัลเฟต โดยกระบวนการเคมีไฟฟ้าเนื่องจากสามารถทำได้ที่อุณหภูมิห้อง และสามารถใช้เคลือบผิวโลหะที่มีรูปร่างซับซ้อนได้อีกด้วย ในงานวิจัยนี้จะใช้ MCPM เป็นอิเล็กทรอนิกส์ โลหะที่เลือกใช้สารชนิดนี้เนื่องจาก MCPM เป็นสารที่มีสมบัติการละลายดีกว่าสารอื่นในกลุ่มแคลเซียมออร์โทฟอสเฟตด้วยกัน [1]

2.2 สารประกอบกลุ่มแคลเซียมฟอสเฟต

2.2.1 Monocalcium phosphate monohydrate (MCPM)

MCPM เป็นส่วนประกอบสำคัญของซูเปอร์ฟอสเฟต เกิดขึ้นจากกรดของหินฟอสเฟตกับ H_2SO_4 , H_3PO_4 หรือ HNO_3

จากเฟสไดอะแกรมพบว่าจุดที่ละลายสูงสุดในไดอะแกรม คือจุดที่ MCPM และ $CaHPO_4$ (โมเนไทต์) สมดุลกับ aqueous phase กล่าวคือ ที่อุณหภูมิ 25 °C สารละลายมีส่วนประกอบ P_2O_5 24.10 wt%, CaO 5.785 wt% และความหนาแน่น คือ 1.3018 ค่าคงที่ของสารละลาย คือ 1.1436 ที่อุณหภูมิ 25 °C และจากเฟสไดอะแกรมแสดงว่าการละลายของ MCPM จะเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิ



รูปที่ 2.1 แผนภูมิการละลายในช่วงที่เป็นกรด ณ อุณหภูมิที่ต่างกันของระบบ $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$ [1]

MCPM มีโครงสร้างแบบ triclinic และเสถียรในอากาศ แต่จะสูญเสียน้ำที่อุณหภูมิ 108°C เป็น MCPA หรือกรดของ calcium pyrophosphate และในอากาศที่มีความชื้น MCPA จะมีการเรียงตัวของผลึกเป็น MCPM อย่างซ้ำๆ [1]

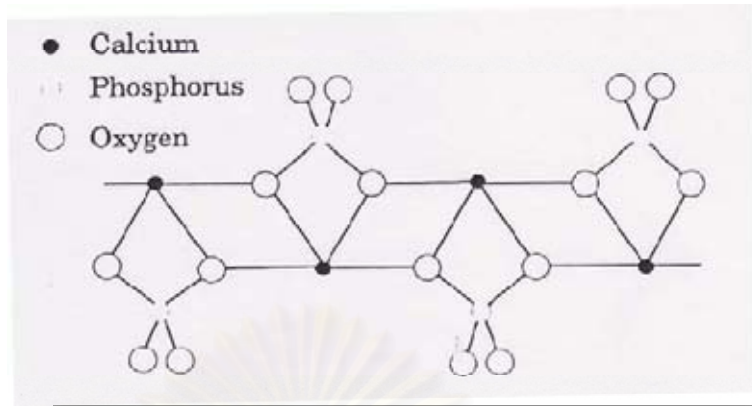
เมื่อนำไทเทเนียมซัลเฟตที่ผ่านการดัดแปรผิวแล้ว มาผ่านกระบวนการเคลือบแคลเซียมฟอสเฟตโดยวิธีเคมีไฟฟ้า โดยใช้สารละลายอิมัลชันของโมโนแคลเซียมฟอสเฟตโมโนไฮเดรตในเอทานอลที่มีความเข้มข้น 20 % โดยปริมาตรเป็นอิเล็กโทรไลต์ สารที่สังเคราะห์ได้จะเป็นเฟสของโมเนไทต์ และบรูไซต์เป็นหลัก มีข้อมูลเกี่ยวกับบรูไซต์ และโมเนไทต์ ดังนี้

2.2.2 Dicalcium phosphate dihydrate, Brushite (DCPD)

Dicalcium phosphate dihydrate, Brushite (DCPD) มีสูตรเคมีคือ $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ มีโครงสร้างเป็นแบบ monoclinic สามารถเกิดขึ้นระหว่างการตกตะกอนของไฮดรอกซีอะพาไทต์ นอกจากนี้ ยังพบว่าเมื่อบรูไซต์สลายตัวจะได้เป็นไฮดรอกซีอะพาไทต์เป็นผลิตภัณฑ์สุดท้าย [1]

2.2.3 Dicalcium phosphate anhydrous, Monetite (DCPA)

Dicalcium phosphate anhydrous, Monetite (DCPA) มีสูตรเคมีคือ CaHPO_4 มีโครงสร้างแบบ triclinic ซึ่งไม่ปรากฏว่าเกิดขึ้นและเกี่ยวข้องกับการใช้งานในทางทันตกรรม แต่อย่างไรก็ตามมีการรายงานจากการศึกษาด้วย XRD ว่ามีความเป็นไปได้ที่จะพบโมเนไทต์ในกระดูก โมเนไทต์มีอัตราการละลายได้น้อยกว่าบรูไซต์ภายใต้เงื่อนไขที่อุณหภูมิปกติ และความดันบรรยากาศ ซึ่งคาดว่าโมเนไทต์ อาจเกิดขึ้นได้น้อยกว่า เพราะอัตราการเกิดผลึกจะเกิดขึ้นอย่างซ้ำๆ ถึงแม้ว่าโมเนไทต์ จะเสถียรน้อยกว่าบรูไซต์ที่อุณหภูมิห้องก็ตาม [1]



รูปที่ 2.2 โครงสร้างการจัดเรียงตัวของอะตอมในโมเนไทต์ [1]

2.3 ไทเทเนียม (Titanium)

การนำโลหะไทเทเนียมมาใช้งานเริ่มต้นในปี ค.ศ. 1952 โดยนำมาใช้ทำเป็นอวัยวะเทียมในทางการแพทย์ ทั้งนี้เนื่องจากโลหะไทเทเนียมมีคุณสมบัติที่เหมาะสมหลายประการคือ

- มีน้ำหนักเบา จะเห็นได้ว่าโลหะไทเทเนียมมีค่าความหนาแน่นเพียง 4.5 g/cm³ ซึ่งมีค่าประมาณครึ่งหนึ่งของเหล็ก
- มีกำลังวัสดุค่อนข้างสูง ดังนั้นค่ากำลังวัสดุต่อหนึ่งหน่วยน้ำหนัก (Strength to Weight Ratio) จึงมีค่าสูง
- มีจุดหลอมเหลวสูงคือ 1670°C ซึ่งจัดได้ว่าเป็นโลหะที่ทนความร้อนสูง (Refractory Metal) ชนิดหนึ่ง
- ทนต่อการกัดกร่อนได้ดีทั้งในบรรยากาศโดยทั่วไปและในสารเคมีบางชนิด
- สามารถคงสภาพค่ากำลังวัสดุสูงอยู่ได้แม้ที่อุณหภูมิต่ำกว่าจุดเยือกแข็ง

โครงสร้างผลึกของโลหะไทเทเนียมมี 2 ลักษณะทั้งนี้ขึ้นกับอุณหภูมิ โครงสร้างผลึกของโลหะไทเทเนียมที่อุณหภูมิห้องเป็น hcp (Hexagonal Closed Pack) เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นจนถึง 882°C โครงสร้างของโลหะไทเทเนียมจะเปลี่ยนเป็น bcc (Body Centered Cubic)

โลหะไทเทเนียมบริสุทธิ์สามารถรวมตัวกับธาตุต่างๆ และเกิดโลหะผสมที่มีคุณสมบัติเยี่ยมมากมาย อาทิเช่น Ti-6Al-4V, Ti-5Al-2.5Sn และ Ti-2Fe-2Cr-2Mo

ตารางที่ 2.1 สมบัติทางกายภาพของโลหะไทเทเนียม [14]

หมายเลขอะตอม (Atomic Number)	22
น้ำหนักอะตอม (Atomic Weight)	47.90
จุดหลอมเหลว ($^{\circ}\text{C}$)	1670
จุดเดือด ($^{\circ}\text{C}$)	3130
ความหนาแน่นที่ 20°C (g/cm^3)	4.5
แลตทิซพารามิเตอร์ (Lattice Parameter)	
ไทเทเนียมอัลฟา (hcp)	$a = 2.9503 \pm 0.0004 \text{ \AA}$ $c = 4.6831 \pm 0.0004 \text{ \AA}$ $c/a = 1.5873 \pm 0.0004$
เบต้าไทเทเนียม (bcc) ที่ 900°C	$a = 3.32 \text{ \AA}$
อุณหภูมิการเปลี่ยนแปลง $\alpha \rightarrow \beta$ ($^{\circ}\text{C}$)	882
ความร้อนแฝงของการหลอมเหลว (kcal/mol)	5
ความร้อนแฝงของการเป็นไอ (kcal/mol)	112.5
ความร้อนแฝงของการเปลี่ยนเฟส (kcal/mol)	678
ความร้อนจำเพาะที่ 15°C ($\text{cal}/^{\circ}\text{C}/\text{g}$)	0.1248
การนำความร้อนที่ 50°C ($\text{W}/\text{cm}^{\circ}\text{C}$)	0.154
การต้านทานไฟฟ้าที่ 20°C (ohm-cm)	42.1×10^{-6}
ความแข็ง (VHN)	205
ความต้านแรงดึง (psi)	43,000
ความยืด ($L=1''$)	40
ส่วนลดพื้นที่หน้าตัด (%)	61

โลหะผสมของไทเทเนียมอาจแบ่งได้เป็น 3 ชนิด คือ

1. โลหะผสมของไทเทเนียมชนิดอัลฟา (Alpha Titanium Alloys) ได้แก่ โลหะผสมระหว่างโลหะไทเทเนียมกับธาตุต่าง ๆ ที่ทำให้โลหะผสมชนิดอัลฟาเสถียรมากขึ้น เช่น Al, C, O, N, Sn, Ni และ Cu คุณสมบัติของโลหะผสมนี้อาจกล่าวรวม ๆ ได้คือ มีกำลังวัสดุสูง มีความต้านทานต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน มีคุณสมบัติในการเชื่อมดี แต่การขึ้นรูปไม่ดี ตัวอย่างโลหะผสมนี้ได้แก่ Ti-5Al-2.5Sn

2. โลหะผสมของไทเทเนียมชนิดเบต้า (Titanium Beta Alloys) ได้แก่ โลหะผสมระหว่างโลหะไทเทเนียมกับธาตุต่าง ๆ ที่ทำให้โลหะผสมชนิดเบต้าเสถียรมากขึ้น เช่น Mn, Fe, Cr, H, Mo, V, Nb และ Ta มีคุณสมบัติโดยทั่วไปคือ มีกำลังวัสดุสูงที่อุณหภูมิปกติและอุณหภูมิสูงปานกลาง (Moderate Temperature) และจะลดลงเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ทำปฏิกิริยากับ O_2 ได้ง่าย การขึ้นรูปง่าย มีความเหนียว (Ductility) สูง โลหะผสมในประเภทนี้ได้แก่ Ti-2Fe-2Cr-2Mo, Ti-13V-11Cr-3Al
3. โลหะผสมของไทเทเนียมชนิดอัลฟา-เบต้า (Titanium Alpha-Beta Alloys) ได้แก่ โลหะผสมไทเทเนียมกับธาตุต่าง ๆ ทั้งสองชนิดดังกล่าวแล้วข้างต้น ซึ่งจะทำให้โครงสร้างของโลหะผสมดังกล่าวประกอบด้วยอัลฟาและเบต้าในเวลาเดียวกัน ดังนั้นคุณสมบัติของโลหะผสมนี้จึงประกอบด้วยลักษณะของทั้งสองชนิดรวมกัน ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับส่วนผสมปริมาณเฟสของอัลฟาและเบต้าที่มีอยู่ ตัวอย่างของโลหะผสมนี้ได้แก่ Ti-6Al-4V ซึ่งเป็นโลหะผสมของไทเทเนียมที่มีการใช้งานมากที่สุด

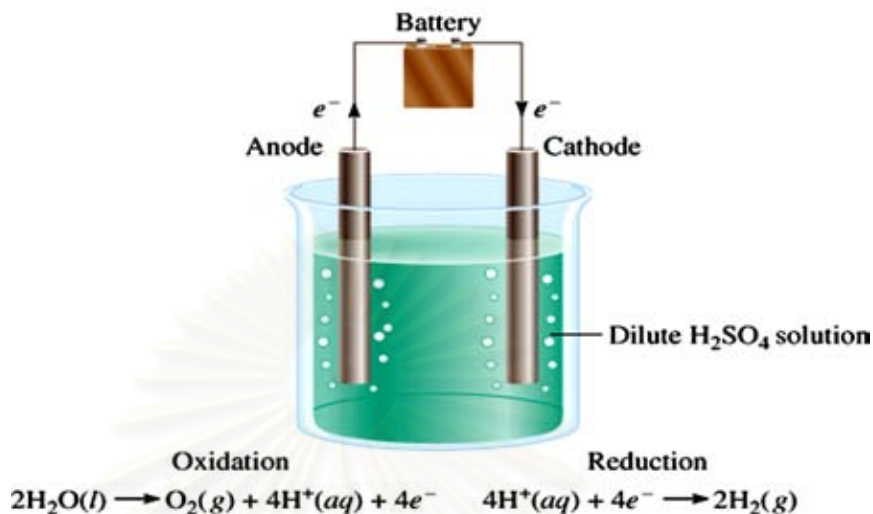
2.4 เคมีไฟฟ้า

เคมีไฟฟ้า (Electrochemistry) เป็นศาสตร์แขนงหนึ่งของวิชาเคมี ว่าด้วยความสัมพันธ์ระหว่างไฟฟ้า กับการเปลี่ยนแปลงทางเคมี หลักการของเคมีไฟฟ้าได้ถูกนำไปประยุกต์ใช้ในการศึกษาสมบัติต่างๆทางเคมีมากมาย ตัวอย่างเช่น การศึกษาปรากฏการณ์การกัดกร่อน การศึกษากลไกและจลนศาสตร์ของปฏิกิริยาการสังเคราะห์สารอินทรีย์ และอนินทรีย์ด้วยไฟฟ้า และการใช้หลักการเคมีไฟฟ้าในทางเคมีวิเคราะห์ เป็นต้น

ในการทำเคมีไฟฟ้า ต้องประกอบด้วยส่วนประกอบสำคัญอย่างน้อยที่สุด 3 ส่วน คือ ส่วนของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ซึ่งมีส่วนประกอบทางเคมีที่สามารถนำกระแสได้ ส่วนของขั้วไฟฟ้า (electrode) ซึ่งเป็นตัวนำที่ต่อเชื่อมระหว่างอุปกรณ์ตรวจวัด และสารละลายอิเล็กโทรไลต์ และส่วนสุดท้าย คือ อุปกรณ์ตรวจวัดสัญญาณไฟฟ้า ซึ่งอาจเป็นคัลล์ หรือกระแส [15]

2.4.1 เซลล์เคมีไฟฟ้า

ในเซลล์เคมีไฟฟ้า 1 เซลล์ต้องประกอบด้วยขั้วไฟฟ้าอย่างน้อย 2 ขั้ว จุ่มอยู่ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ขั้วไฟฟ้า 1 ขั้วในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ เป็นเพียงครึ่งเซลล์ (half-cell) ของเซลล์เคมีไฟฟ้าหนึ่งๆ แต่ละครึ่งเซลล์ต้องเกิดปฏิกิริยารับหรือคายอิเล็กตรอน (ปฏิกิริยารีดอกซ์) ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ โดยมีขั้วไฟฟ้าเป็นตัวนำในการรับหรือส่งต่ออิเล็กตรอน ครึ่งเซลล์ที่มีปฏิกิริยาออกซิเดชันเกิดขึ้น (คายอิเล็กตรอน) เรียกเป็นขั้วแอโนด และขั้วไฟฟ้าของอีกครึ่งเซลล์ที่มีปฏิกิริยารีดักชันเกิดขึ้นเป็น ขั้วแคโทด



รูปที่ 2.3 การจัดเซลล์เคมีไฟฟ้า [16]

เซลล์เคมีไฟฟ้า แบ่งเป็น 2 ชนิดตามหน้าที่ของเซลล์ คือ เซลล์แกลวานิกหรือเซลล์โวลตาอิก และเซลล์อิเล็กโทรไลต์

เซลล์แกลวานิก หรือเซลล์โวลตาอิก เป็นเซลล์ซึ่งทำหน้าที่ให้พลังงานไฟฟ้า อันเป็นผลของการเกิดปฏิกิริยาที่ขั้วไฟฟ้าทั้งสองของเซลล์อย่างต่อเนื่องสม่ำเสมอ เกิดการไหลของอิเล็กตรอนจากขั้วแอโนดไปยังขั้วแคโทด โดยผ่านตัวนำไฟฟ้าภายนอก

เซลล์อิเล็กโทรไลต์ เป็นเซลล์ที่ต้องใช้พลังงานไฟฟ้าจากภายนอก ในการทำให้เกิดปฏิกิริยาเคมีของสารอิเล็กโทรไลต์ตามต้องการ การดำเนินไปของปฏิกิริยาไม่ต่อเนื่องสม่ำเสมอขึ้นกับพลังงานไฟฟ้าในรูปของศักย์ที่ได้รับ [15]

2.4.2 บทบาทเซลล์เคมีไฟฟ้า

ไม่ว่าจะเป็นเซลล์แกลวานิกหรือเซลล์อิเล็กโทรไลต์ การเกิดปฏิกิริยาการรับและส่งอิเล็กตรอนในสารละลาย ซึ่งทำให้เกิดการไหลของกระแสในวงจรมิได้ ต้องเกิดขึ้นที่ผิวหน้าของขั้วไฟฟ้าเท่านั้น โดยไอออนจากสารละลายอิเล็กโทรไลต์ต้องมีการเคลื่อนย้ายหรือถูกนำพามาถึงผิวหน้าของขั้วไฟฟ้า ก่อนที่จะเกิดกระบวนการขนส่งผ่านประจุหรืออิเล็กตรอนข้ามรอยต่อระหว่างสารละลายกับผิวหน้าของขั้วไฟฟ้านั้น [15]

การนำพาไอออนในสารละลาย (mass transfer)

ไอออนของสารอิเล็กโทรไลต์ในสารละลาย ถูกพาไปยังผิวหน้าของขั้วไฟฟ้าได้ด้วยกลไก 3 แบบด้วยกัน คือ ไมเกรชัน (migration) การแพร่ (diffusion) และคอนเวกชันหรือการพา (convection)

ไมเกรชัน (migration) เป็นการเคลื่อนที่ของไอออนภายใต้อิทธิพลของสนามไฟฟ้าที่เกิดขึ้นในสารละลายนั้น โดยไอออนบวกเคลื่อนเข้าหาขั้วลบ และไอออนลบเคลื่อนไปทางขั้วบวก ความเร็วของการที่ไอออนเคลื่อนเข้าหา หรือเคลื่อนออกจากผิวหน้าของขั้วไฟฟ้า อาจเพิ่มขึ้นหรือลดลงตามแต่ศักย์ที่ผิวหน้าของขั้วไฟฟ้านั้น

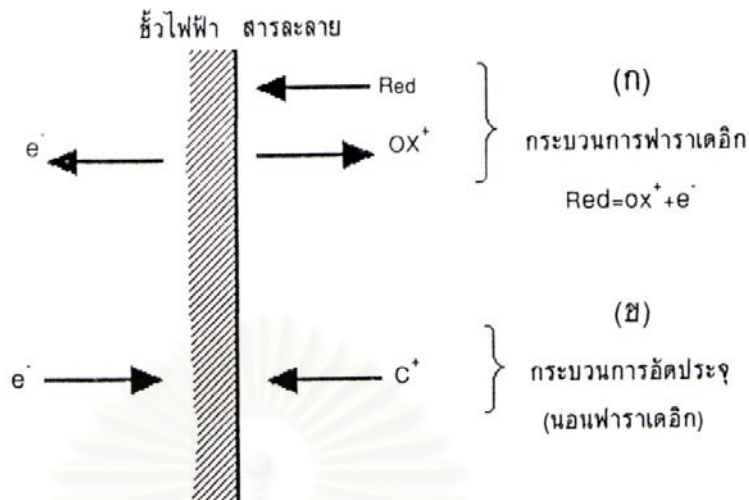
การแพร่ (diffusion) เป็นการเคลื่อนที่ของไอออนเหนือโมเลกุลในสารละลายจากบริเวณที่มีความเข้มข้นสูงกว่า ไปยังบริเวณที่มีความเข้มข้นต่ำกว่า จนกว่าจะไม่เกิดความแตกต่างของความเข้มข้น อัตราความเร็วของการแพร่เป็นสัดส่วนโดยตรงกับความเข้มข้นที่ต่างกัน

คอนเวกชัน หรือการพา (convection) การที่ไอออนในสารละลายถูกพาเข้าหา หรือออกจากผิวหน้าขั้วไฟฟ้า อันเป็นผลจากความแตกต่างของอุณหภูมิหรือความหนาแน่นของสารละลาย หรือด้วยกลไกภายนอก เช่น โดยการคน หรือเขย่าสารละลาย [15]

กระบวนการที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้า

ไม่ว่าไอออนของสารอิเล็กโทรไลต์ จะถูกนำพาจากสารละลายมายังผิวหน้าของขั้วไฟฟ้า ด้วยกลไกที่ได้กล่าวมาแล้วหรือไม่ก็ตาม กระบวนการที่เกิดขึ้นที่ตรงผิวหน้าของขั้วไฟฟ้า ซึ่งเป็นรอยต่อระหว่างขั้วไฟฟ้ากับสารละลายอิเล็กโทรไลต์ เป็นไปได้ในอย่างน้อยหนึ่ง ดังแสดงในรูปที่ 2.4 ดังนี้คือ

ถ้าไอออนหรือประจุที่ตรงผิวหน้าขั้วไฟฟ้า สามารถข้ามรอยต่อระหว่างสารละลาย กับผิวหน้าขั้วไฟฟ้านั้น และมีปฏิกิริยาของการรับและคายอิเล็กตรอนเกิดขึ้น (ปฏิกิริยารีดอกซ์) ซึ่งเป็นไปตามกฎของฟาราเดย์ เรียกกระบวนการที่เกิดขึ้นนี้ว่า “กระบวนการฟาราเดอิก (Faradaic process)” ผลลัพธ์ของการเกิดกระบวนการฟาราเดอิกที่ขั้วไฟฟ้า ทำให้เกิดการไหลของกระแสในวงจรของเซลล์เคมีไฟฟ้านั้นได้ เรียกว่าเกิด กระแสฟาราเดอิก (Faradaic current)



รูปที่ 2.4 แสดงกระบวนการที่เกิดขึ้นขั้วไฟฟ้า [15]

ถ้าไอออนหรือประจุที่ถูกพาไปที่ผิวหน้าของขั้วไฟฟ้า เพียงแต่ถูกดูดซับไว้ที่บริเวณรอยต่อของสารละลายกับขั้วไฟฟ้า ไม่มีปฏิกิริยารีดอกซ์เกิดขึ้น โดยประจุที่ถูกดูดซับไว้มีการเรียงตัวตรงบริเวณรอยต่อนั้น ในระหว่างการเกิดการเรียงตัวมีการเปลี่ยนแปลงของกระแสหรือศักย์ไฟฟ้าขึ้นแต่ก็เป็นเพียงชั่วขณะที่การเรียงตัวยังไม่ยุติ เรียกกระบวนการที่เกิดขึ้นนี้ว่า “กระบวนการนอนเฟาราเดอิก (Nonfaradaic process)” กระแสที่เกิดขึ้นชั่วขณะนี้เรียกว่า กระแสนอนเฟาราเดอิก (Nonfaradaic current) [15]

2.4.3 ขั้วไฟฟ้า(Electrodes)

ขั้วไฟฟ้า เป็นส่วนประกอบของแต่ละครึ่งเซลล์เคมีไฟฟ้า ทำหน้าที่เป็นตัวนำไฟฟ้าต่อเชื่อมระหว่างสารละลายอิเล็กโทรไลต์ และอุปกรณ์วัดสัญญาณไฟฟ้า เพื่อให้ครบวงจรไฟฟ้า จำเป็นต้องมีขั้วไฟฟ้าอย่างน้อย 2 ขั้ว คือ ขั้วแอโนด และขั้วแคโทด

การทำปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า ขั้วไฟฟ้าทั้งสองขั้วที่กล่าวข้างต้นนี้มีหน้าที่แตกต่างกัน โดยขั้วไฟฟ้าหนึ่งจะถูกใช้เป็นที่ต่อเพื่อให้ครบวงจรไฟฟ้าเท่านั้นตามสัญนิยม ขั้วนี้มักถูกต่อไว้ทางด้านแอโนด เรียกขั้วไฟฟ้านี้ว่า “ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (reference electrode) ลักษณะเฉพาะของขั้วไฟฟ้าอ้างอิง คือ ค่าศักย์ของขั้วไฟฟ้ามีค่าเฉพาะที่ไม่แปรตามการไหลของกระแสในวงจร จัดเป็นขั้วไฟฟ้าแบบนอนโพลาไรซ์ในอุดมคติ การเปลี่ยนแปลงใดๆในสารละลายอันเป็นผลจากการเกิดปฏิกิริยาของสารตัวอย่าง จะมีผลต่อค่าศักย์ของอีกขั้วไฟฟ้าหนึ่งซึ่งทำหน้าที่เป็นขั้วแคโทดของเซลล์ และเรียกชื่อว่า “ขั้วไฟฟ้าใช้งาน (working electrode) [15]

ในบางเทคนิคจำเป็นต้องมีขั้วไฟฟ้าต่อเข้ากับวงจร 3 ขั้ว เรียกขั้วไฟฟ้าที่เพิ่มขึ้นมานี้ว่า ขั้วไฟฟ้าร่วม (counter electrode) หน้าที่เฉพาะของขั้วไฟฟ้าร่วม จะเป็นผู้ช่วยในการส่งผ่าน อิเล็กตรอน หรือกระแสไปยังขั้วไฟฟ้าใช้งาน โดยไม่ต้องผ่านขั้วไฟฟ้าอ้างอิงของวงจร

การที่ขั้วไฟฟ้าทั้งสาม คือ ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง ขั้วไฟฟ้าใช้งาน และขั้วไฟฟ้าร่วม ทำหน้าที่ใน วงจรเซลล์เคมีไฟฟ้าได้ต่างกัน เป็นเพราะส่วนประกอบที่ใช้ในการทำขั้วไฟฟ้าไม่เหมือนกัน เนื่องจากขั้วไฟฟ้าเป็นตัวนำไฟฟ้าที่ต่อเชื่อมระหว่างสารละลายอิเล็กโทรไลต์ และอุปกรณ์วัด สัญญาณไฟฟ้า ด้านของขั้วไฟฟ้าที่ต่อกับอุปกรณ์วัดสัญญาณมักเป็นลวดตัวนำเพื่อส่งต่อ อิเล็กตรอนไปยังอุปกรณ์วัด อีกด้านของขั้วไฟฟ้าที่จุ่มในสารละลายอิเล็กโทรไลต์มีส่วนประกอบ แตกต่างกันไปตามแต่วัตถุประสงค์ของการใช้งาน

ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง

คุณสมบัติที่ถือเป็นลักษณะของขั้วไฟฟ้าอ้างอิง คือ มีค่าศักย์ที่แน่นอน ไม่แปรหรือขึ้นกับการเปลี่ยนแปลงของกระแสในวงจร ไม่ขึ้นกับส่วนประกอบของสารตัวอย่าง ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงที่ดีต้องมี ส่วนประกอบคงตัว ไม่เปลี่ยนแปลงง่ายเมื่อเก็บไว้ และไม่แปรเปลี่ยนตามอุณหภูมิด้วย

ในเทคนิคเชิงเคมีไฟฟ้าจำเป็นต้องมีขั้วไฟฟ้าอ้างอิง เพื่อช่วยให้เซลล์เคมีไฟฟ้าครบวงจร สำหรับงานวิจัยนี้เลือกใช้ขั้วไฟฟ้าซิลเวอร์-ซิลเวอร์คลอไรด์ เป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิง

ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงซิลเวอร์-ซิลเวอร์คลอไรด์ เป็นหลอดแก้วที่มีลวดโลหะเงินจุ่มอยู่ใน สารละลายอิ่มตัวของโพแทสเซียมคลอไรด์ ซิลเวอร์คลอไรด์ ส่วนปลายของหลอดแก้วเป็นแผ่นพรุน ในสภาพแห้ง กั้นส่วนของโพแทสเซียมคลอไรด์กับสารละลาย [15]

ศักย์ขั้วไฟฟ้าซิลเวอร์-ซิลเวอร์คลอไรด์ ซึ่งปกติใช้สารความเข้มข้นอิ่มตัว จึงทำให้ค่าศักย์ ขั้วไฟฟ้าของซิลเวอร์-ซิลเวอร์คลอไรด์เป็นค่าคงที่ค่าเดียว และแปรตามอุณหภูมิได้บ้าง

ขั้วไฟฟ้าซิลเวอร์-ซิลเวอร์คลอไรด์ ใช้งานได้อย่างกว้างขวางมากกว่าขั้วไฟฟ้าอ้างอิงชนิด อื่น มีคุณสมบัติเฉพาะ คือ

- 1.ทนอุณหภูมิได้สูงถึง 275 องศาเซลเซียส เหมาะแก่การงานที่ต้องมีความร้อนเกี่ยวข้อง
- 2.ใช้ได้ทั้งกับสารละลายที่มีน้ำ(aqueous) และที่ไม่มีน้ำ(non-aqueous)
- 3.ขนาดของขั้วไฟฟ้าค่อนข้างเล็ก

2.5 สารละลายที่มีความเข้มข้นของไอออนที่ใกล้เคียงกับสารละลายในน้ำเลือดของมนุษย์ (simulated body fluid, SBF)

เนื่องจาก Kim et.al กล่าวว่ากระบวนการเกิด bone like apatite บนวัสดุที่มีความว่องไว ทางชีวภาพสามารถเกิดขึ้นได้ใน simulated body fluid (SBF) คือ สารละลายที่มีความเข้มข้นของ

ไอออนที่ใกล้เคียงกับสารละลายในน้ำเลือดของมนุษย์ โดยวัตถุประสงค์ของการใช้ SBF มี 2 ข้อหลักๆ [17] คือ

1. ทดสอบการเปลี่ยนแปลงเฟสของแคลเซียมฟอสเฟตว่าเมื่อนำวัสดุทดแทนใส่เข้าไปในร่างกายของมนุษย์จะเกิดการเปลี่ยนแปลงเฟสไปจากเดิมหรือไม่
2. ใช้ตรวจสอบการเปลี่ยนแปลงเฟสของแคลเซียมฟอสเฟตเป็นอะพาไทต์และใช้ทำนายความว่องไวทางชีวภาพในการก่อกระดูกของวัสดุทดแทนก่อนที่จะทำการทดลองในสัตว์ทดลอง simulated body fluid (SBF) ถูกใช้อย่างแพร่หลายเพื่อใช้ทดสอบการเกิด bone like apatite บนวัสดุทดแทน จากตารางที่ 2.2 C-SBF จะมีไอออนของคลอไรด์ที่สูง และไอออนของไฮโดรเจนคาร์บอเนตที่ต่ำกว่าในน้ำเลือดของมนุษย์ ส่วน R-SBF จะมีไอออนของคลอไรด์และไฮโดรเจนคาร์บอเนตที่ต่ำกว่าและสูงกว่า ตามลำดับ ในปี 2004 Takadama et.al ได้เสนอ n-SBF ซึ่งลดความเข้มข้นไอออนของคลอไรด์ให้เท่ากับน้ำเลือดของมนุษย์ และลดค่าความเข้มข้นของไฮโดรเจนคาร์บอเนตให้เท่ากับ C-SBF [17]

ตารางที่ 2.2 ปริมาณความเข้มข้นของไอออนต่างๆที่พบในสารละลาย SBF ชนิดต่างๆเปรียบเทียบกับ blood plasma ของมนุษย์ [17]

	Ion concentration							
	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	HCO ³⁻	HPO ₄ ²⁻	SO ₄ ²⁻
human blood plasma	142.0	5.0	1.5	2.5	103.0	27.0	1.0	0.5
Corrected SBF (C-SBF)	142.0	5.0	1.5	2.5	147.8	4.2	1.0	0.5
Revised SBF (R-SBF)	142.0	5.0	1.5	2.5	103.0	27.0	1.0	0.5
Newly improved SBF (n-SBF)	142.0	5.0	1.5	2.5	103.0	4.2	1.0	0.5

2.6 ผลงานวิจัยอื่นๆ ที่เกี่ยวข้อง

การศึกษากการเคลือบฟิล์มแคลเซียมฟอสเฟตบนไทเทเนียมซึบสเตรดโดยวิธีเคมีไฟฟ้า มีการศึกษาอย่างกว้างขวาง แตกต่างกันไปทั้งกระแสไฟฟ้า และอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้ เป็นต้น รวมทั้งอุณหภูมิและเวลาในการเคลือบฟิล์มแคลเซียมฟอสเฟตด้วย

จากการศึกษาการเคลือบฟิล์มแคลเซียมฟอสเฟตบนไทเทเนียมซัลเฟตโดยวิธีเคมีไฟฟ้า ได้มีผู้ที่ศึกษาไว่น่าสนใจดังนี้

J. Redepenning และคณะ [18] ปี ค.ศ.1996 ได้ศึกษาการเคลือบรูไบรอนโลหะสแตนเลสโดยวิธีเคมีไฟฟ้า และใช้สารละลายอิมมัลชันของ MCPM เป็นอิเล็กโทรไลต์ ให้กระแสไฟฟ้าที่ 1-50 mA/cm² จะพบว่าเกิดรูไบรอนโลหะสแตนเลส และจะเปลี่ยนเป็นไฮดรอกซีอะพาไทต์เมื่อนำไปแช่ใน simulated body fluid

J. S. Chen และคณะ [19] ปี ค.ศ.1998 ได้ศึกษาการเกิดแคลเซียมฟอสเฟตบนไทเทเนียมซัลเฟตโดยวิธีเคมีไฟฟ้า โดยมีการเติมเอทานอลลงไปเป็นอิเล็กโทรไลต์เพื่อเพิ่มอัตราการเกิดผลึกให้เร็วขึ้น โดยใช้ความต่างศักย์ที่ 5-25 V เป็นเวลา 1 ชั่วโมง พบว่าเกิดเฟสของไฮดรอกซีอะพาไทต์และรูไบรอนไทเทเนียมซัลเฟต

A.Osaka และคณะ [20] ปี ค.ศ. 2001 ได้ศึกษาการเกิดอะพาไทต์บนโลหะไทเทเนียมด้วยเทคนิคเคมีไฟฟ้า โดยใช้ Ca(NO₃)₂ เป็นอิเล็กโทรไลต์ และแบ่งการให้กระแสไฟฟ้าเป็น 2 ขั้นตอน โดยในขั้นตอนแรก จะให้ anodic voltage ที่ 9.5 V เป็นเวลา 1 ชั่วโมง หลังจากนั้นให้ cathodic voltage ที่ -2.0 V เป็นเวลา 10 นาที จะพบว่าฟิล์มที่เกิดบนโลหะไทเทเนียมจะเป็น Ca(OH)₂ หลังจากนั้นนำไปแช่ใน SBF จะพบว่าเกิดการเปลี่ยนเฟสเป็นไฮดรอกซีอะพาไทต์ ภายใน 12 ชั่วโมง

M.C. Kuo และคณะ [7] ปี ค.ศ. 2002 ได้ศึกษาวิธีการเคลือบไฮดรอกซีอะพาไทต์โดยวิธีเคมีไฟฟ้า ซึ่งกระบวนการเคมีไฟฟ้าเป็นวิธีการที่น่าสนใจ เนื่องจากสามารถทำได้ที่อุณหภูมิห้องซึ่งในงานวิจัยนี้พิสูจน์ให้เห็นว่าเกิดรูไบรอนเป็นเฟสหลักที่กระแสไฟต่ำๆ และจะเกิดเป็นเฟสของไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่กระแสไฟมากกว่า 10 mA/cm² ขึ้นไป โดยจะมีค่าความเค้นเฉือนอยู่ที่ 106.3 MPa ซึ่งจะเป็นค่าการยึดติดที่ดีมาก ส่วนการเคลือบด้วยวิธี Plasma Spray จะให้ค่าความเค้นเฉือนเฉลี่ยอยู่ที่ 50-60 MPa และถ้าเป็นการเคลือบด้วยวิธี Sol-Gel จะให้ค่าความเค้นเฉือนเฉลี่ยอยู่ที่ 20-30 MPa ตามลำดับ

J. H. Park และคณะ [12] ปี ค.ศ.2005 ได้ศึกษาลักษณะเฉพาะของฟิล์มแคลเซียมฟอสเฟตบนไทเทเนียมซัลเฟตทั้งที่ไม่ผ่านและผ่านการดัดแปรผิวด้วย H₂O₂ ความเข้มข้น 5 โมลาร์ เป็นเวลา 24 ชั่วโมง หลังจากนั้นนำไทเทเนียมซัลเฟตทั้งที่ผ่านและไม่ผ่านการดัดแปรผิวมาเคลือบฟิล์มแคลเซียมฟอสเฟตด้วยกระบวนการทางเคมีไฟฟ้า เป็นเวลา 1 ชั่วโมง โดยใช้ความต่างศักย์ -2 V โดยใช้ modified SBF ซึ่งประกอบด้วย NaCl, NaHCO₃, K₂HPO₄·3H₂O และ KCl ในน้ำกลั่นเป็นอิเล็กโทรไลต์ มีค่า pH เท่ากับ 7.4 พบว่าเมื่อไม่ได้ทำการดัดแปรผิวด้วย H₂O₂ จะเกิดเป็นฟิล์มของแคลเซียมฟอสเฟตที่มีลักษณะไม่เป็นผลึกโดยเป็นเฟสของรูไบรอน ซึ่งจะเปลี่ยนเป็นผลึก

ของไฮดรอกซีอะพาไทต์ได้ไม่ตึ้นัก แต่เมื่อผ่านการดัดแปรผิวด้วย H_2O_2 แล้วซึ่งจะเป็นการเพิ่มพื้นที่ผิวให้กับไทเทเนียมซัลเฟตและจะเกิดเป็นผลึกของไฮดรอกซีอะพาไทต์

W. J. Shin และคณะ [21] ปี ค.ศ. 2005 ได้ศึกษาการเคลือบฟิล์มแคลเซียมฟอสเฟตบนไทเทเนียมซัลเฟตโดยวิธีเคมีไฟฟ้าโดยให้ความต่างศักย์ที่ 10 V อุณหภูมิ $60^{\circ}C$ และใช้สารละลาย MCPM ความเข้มข้น 0.04 โมลาร์ เป็นอิเล็กโทรไลต์ พบว่าได้เฟสของบรูไซต์บนโลหะไทเทเนียม หลังจากนั้นนำไทเทเนียมซัลเฟตที่ผ่านการเคลือบฟิล์มแล้วมาแช่ไว้ในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง พบว่าบรูไซต์เกิดการเปลี่ยนเฟสเป็นไฮดรอกซีอะพาไทต์

จะเห็นว่าจากงานวิจัยที่ผ่านมา ไม่มีผู้ใดกล่าวถึงลักษณะทางกายภาพของพื้นผิวฟิล์มแคลเซียมฟอสเฟตเลย ในปี ค.ศ. 2004 ได้มีงานวิจัยของ อัจริยา [22] ที่ศึกษาความแตกต่างของอิเล็กโทรไลต์ต่อการเกิดฟิล์ม และลักษณะพื้นผิวของฟิล์มแคลเซียมฟอสเฟตบนไทเทเนียมซัลเฟต โดยพบว่าเมื่อใช้สารละลายอิมิตัวของ MCPM ในเอทานอล 20% โดยปริมาตรเป็นอิเล็กโทรไลต์ จะเกิดโมโนไทต์และบรูไซต์ที่มีผิวเรียบมากกว่าการใช้สารละลายอิมิตัวของ MCPM ในน้ำ ถึงแม้ว่าเอทานอลจะมีประสิทธิภาพในการนำไฟฟ้าน้อยกว่าอิเล็กโทรไลต์ในระบบของน้ำ แต่ในงานวิจัยนี้จะใช้เอทานอลเพียง 20% โดยปริมาตรเท่านั้น ซึ่งถือว่าเป็นปริมาณเพียงเล็กน้อย

Q. Zhang และคณะ [23] ปี ค.ศ. 2005 ได้ศึกษาการเคลือบแคลเซียมฟอสเฟตบนโลหะไทเทเนียม โดยใช้วิธีเคมีไฟฟ้าที่ความต่างศักย์ -2.0 V เป็นเวลา 10 นาที และใช้สารละลายของ $NaCl$, $CaCl_2$, $MgCl_2 \cdot 2H_2O$, $NaHCO_3$, และ HCl เป็นอิเล็กโทรไลต์ โดยก่อนที่จะนำโลหะไทเทเนียมไปผ่านกระบวนการเคมีไฟฟ้า ได้นำโลหะไทเทเนียมไปแช่ใน H_2SO_4 และ HCl เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ $60^{\circ}C$ หลังจากผ่านการทำปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าแล้วพบว่าได้เป็นฟิล์มของ octacalcium phosphate (OCP) บนผิวโลหะไทเทเนียม

Z. Y. Yuan และคณะ [24] ปี ค.ศ. 2006 ได้ศึกษาการเกิดไฮดรอกซีอะพาไทต์บนไทเทเนียมซัลเฟตโดยวิธีเคมีไฟฟ้า โดยใช้ $Ca(NO_3)_2$ และ $(NH_4)_2HPO_4$ เป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ และให้ความต่างศักย์ที่ 1-3 V จะพบว่าเกิดผลึกของไฮดรอกซีอะพาไทต์เกิดขึ้นบนผิวของโลหะไทเทเนียมซัลเฟต

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 2.3 ตารางสรุปผลงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Name	surface modification	electrochemical deposition		Adhesion	phase
		current density	electrolyte		
J. Redepening (1996)	N/A	1- 50 mA/cm ²	Ca(H ₂ PO ₄) ₂ , MCPM in water	N/A	Brushite
J.S. Chen (1998)	N/A	5-25 V	CaCl ₂ .2H ₂ O + ethanol	N/A	HA, Brushite
A.Osaka (2001)	N/A	1)anodic oxidation Ti used as anode 9.5V for 1 hr. 2)Ti used as cathode at -2V for 10 min.	0.042M Ca(NO ₃) ₂ and 0.025M NH ₄ H ₂ PO ₄	7.3 MPa	Ca(OH) ₂
M.C.Kuo, S.K.Yen (2002)	N/A	1- 5 mA/cm ² 10- 20 mA/cm ² for 5-40 min	0.042M Ca(NO ₃) ₂ and 0.025M NH ₄ H ₂ PO ₄	106.3 MPa	Brushite HA
J.H. Park,et.al. (2005)	5 M H ₂ O ₂ for 24 hr	2 V for 1 h.	NaCl,CaCl,NaH CO ₃ , K ₂ HPO ₄ .3H ₂ O and HCl	N/A	HA

Name	surface modification	electrochemical deposition		Adhesion	phase
		current density	electrolyte		
W.J.Shin (2005)	NaOH 1 hr.	10 V	4 M – MCPM	N/A	HA
Q. Zhang, Y. Leng (2005)	etched in 48% H ₂ SO ₄ and 18% HCl for 1h.	2.0V for 5-10 min	NaCl, CaCl ₂ , MgCl ₂ .2H ₂ O, NaHCO ₃ , Na ₂ HPO ₄ .2H ₂ O and HCl	N/A	OCP with thickness of 100 nm
Z. Y. Yuan,et.al. (2005)	N/A	1-3 V	Ca(NO ₃) ₂ and NH ₄ H ₂ PO ₄	N/A	HA
A.Rakngarm (2004)	N/A	-10 mA/cm ²	MCPM in 20% ethanol	70 g (4.12 MPa)	Monetite
My Work	HCl, NaOH, H ₂ O ₂	-10 mA/cm ² for 5 min	<i>MCPM in 20% ethanol</i>	120 g (7.06 MPa)	Monetite

บทที่ 3

วิธีดำเนินการวิจัย

วัตถุประสงค์ของงานวิจัยนี้เพื่อปรับปรุงการยึดติดระหว่างฟิล์มเคลือบเซรามิกฟอสเฟตบนไทเทเนียมซัลเฟตโดยการดัดแปรผิวของไทเทเนียมซัลเฟตก่อนแล้วจึงนำไปผ่านการเคลือบฟิล์มเคลือบเซรามิกฟอสเฟตด้วยวิธีเคมีไฟฟ้า

3.1 วัสดุและสารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

3.1.1 การดัดแปรผิวของไทเทเนียมซัลเฟต (Surface modification)

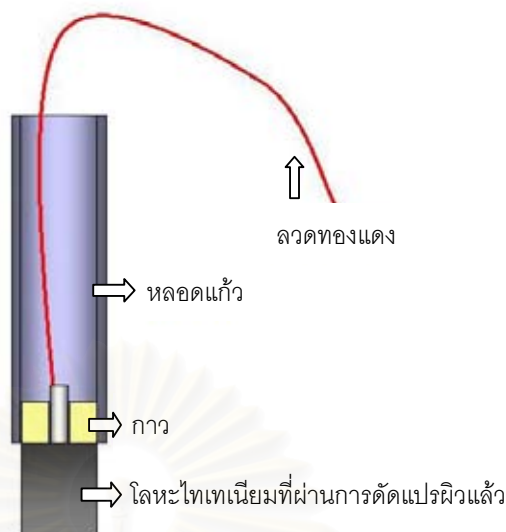
นำแผ่นโลหะไทเทเนียม (99.99%) ขนาด 2×0.8 เซนติเมตรไปแช่ในสารเคมี โดยในงานวิจัยนี้จะศึกษาในกรดไฮดรอกลอริก (HCl) โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) ที่ความเข้มข้น 4, 6, 8 โมลาร์ เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิห้อง

3.1.2 การเตรียมอิเล็กโทรไลต์ (Electrolyte)

สารตั้งต้นของการเตรียมอิเล็กโทรไลต์ คือ โมโนแคลเซียมฟอสเฟตโมโนไฮเดรต (Monocalcium phosphate monohydrate ; MCPM Fluka with purity $\geq 85\%$) นำมาละลายในเอทานอลที่มีความเข้มข้น 20 % โดยปริมาตรจนได้เป็นสารละลายอิ่มตัว ตั้งทิ้งไว้ 24 ชั่วโมง กรองตะกอนออกแล้วใช้เฉพาะส่วนของสารละลายอิ่มตัว และใช้สารละลายอิ่มตัวของโมโนแคลเซียมฟอสเฟตโมโนไฮเดรตในเอทานอล 20 % เป็นสารตั้งต้นในการทำปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าทุกครั้ง

3.1.3 การเตรียมขั้วไฟฟ้า

แผ่นโลหะไทเทเนียมที่ผ่านการดัดแปรผิวแล้วทำหน้าที่เป็นขั้วไฟฟ้าใช้งาน (Working electrode) โดยนำแผ่นโลหะไทเทเนียมมาเชื่อมด้วยลวดทองแดงและนำไปใส่ในหลอดแก้ว และยึดด้วยกาว (aradite[®]) ดังรูปที่ 3.1

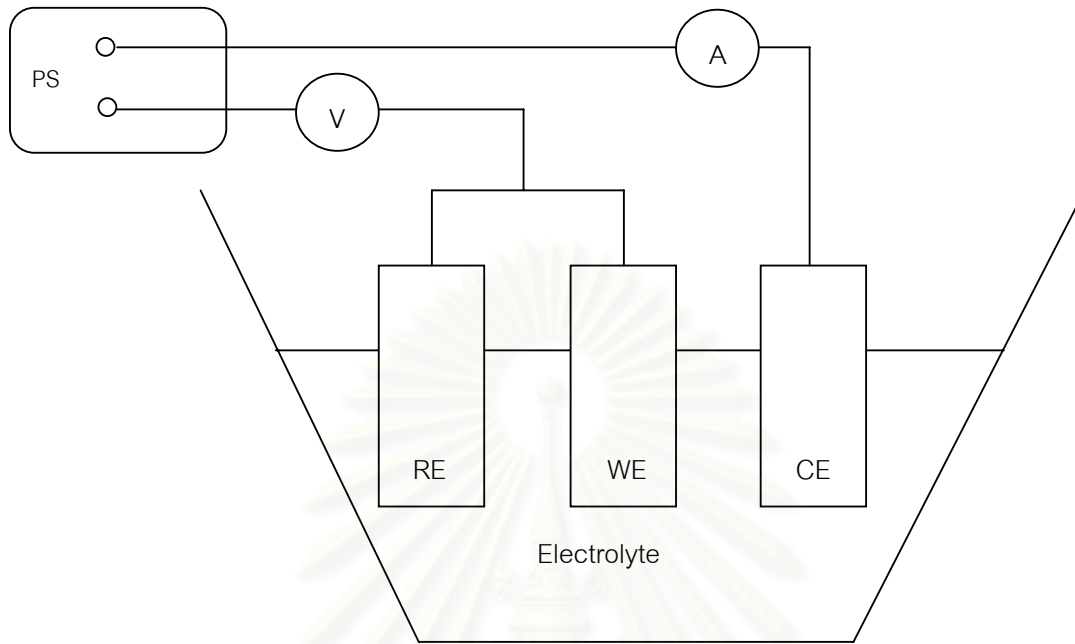


รูปที่ 3.1 แสดงขั้วไฟฟ้าใช้งานที่เตรียมจากโลหะไทเทเนียม

ก่อนการเคลือบฟิล์มทุกครั้ง จะต้องทำความสะอาดผิวของแผ่นโลหะไทเทเนียมที่ผ่านการตัดแปรผิวแล้วด้วยกรดไฮโดรฟลูอริก (HF) 2 โมลาร์ เป็นเวลา 1 นาที เพื่อทำความสะอาดผิวโลหะ และกำจัดฟิล์มออกไซด์ที่เกิดขึ้นตามธรรมชาติ (native oxide) บนผิวของโลหะออกไปก่อนจากนั้นนำไปแช่ล้างในน้ำที่ผ่านกระบวนการรีเวอร์สออสโมซิส เป็นเวลานาน 5 นาที ภายใต้เครื่องสันอัลตราโซนิก

3.2 การเตรียมฟิล์มแคลเซียมฟอสเฟต

การเตรียมฟิล์มแคลเซียมฟอสเฟตจะใช้วิธีเคมีไฟฟ้า โดยอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลองเป็นเครื่องโพเทนชิออสแตท (Potentiostat รุ่น PG-30-Metrohm) มี Ag / AgCl electrode เป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (reference electrode) และใช้ แพลตตินัม (Platinum) เป็นขั้วไฟฟ้าร่วม (Counter electrode) เซลล์เคมีไฟฟ้าที่ใช้ในการทดลองแสดงในรูปที่ 3.2



RE: ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (Reference electrode Ag/AgCl)

WE: ขั้วไฟฟ้าใช้งาน (Working electrode Ti)

CE: ขั้วไฟฟ้าร่วม (Counter electrode Pt)

PS: โปเทนชิออสแตท (Potentionstat)

V: โวลต์มิเตอร์ (Voltmeter)

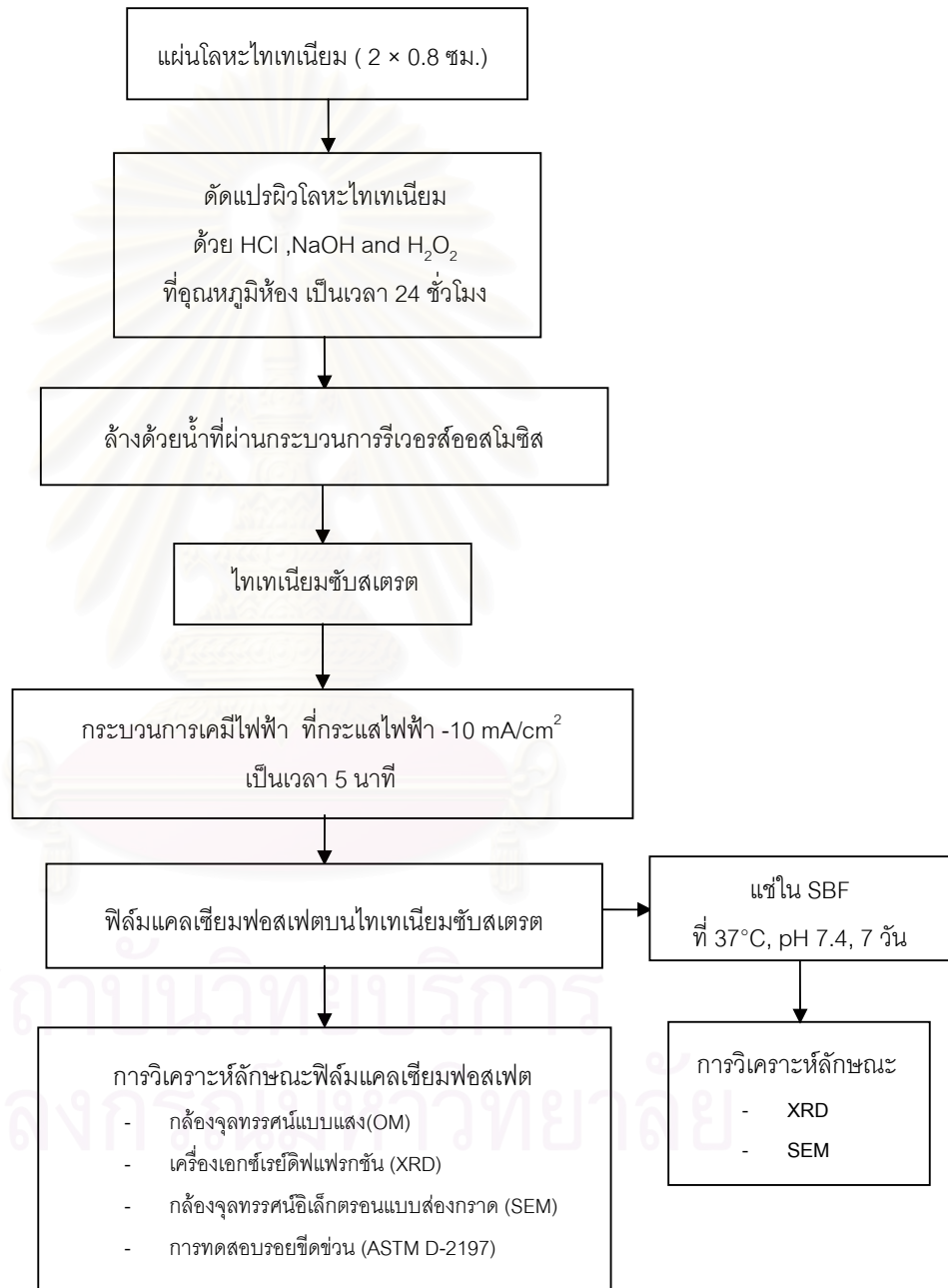
A: แอมป์มิเตอร์ (Ampmeter)

Electrolyte: Saturated MCPM in 20% v/v Ethanol

รูปที่ 3.2 ขั้วไฟฟ้าในเซลล์เคมีไฟฟ้า

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สำหรับกระแสไฟฟ้าที่ใช้ในการเตรียมฟิล์มแคลเซียมฟอสเฟต โดยใช้เครื่องโพเทนชิออสแตทเป็นแหล่งจ่ายกระแสไฟฟ้า คือ -10 mA/cm^2 เป็นเวลา 5 นาที รูปที่ 3.3 จะแสดงแผนผังงานวิจัยโดยสรุป



รูปที่ 3.3 แผนผังแสดงการตัดแปรพื้นผิวโลหะไทเทเนียมและการเตรียมฟิล์มแคลเซียมฟอสเฟตบนโลหะไทเทเนียมซัลเฟตเรตด้วยวิธีเคมีไฟฟ้าโดยสรุป

3.3 การวิเคราะห์สมบัติความเป็น bioactive material

นำชิ้นตัวอย่างจากข้อ 3.2 แช่ทิ้งไว้ในสารละลายที่มีปริมาณไอออนใกล้เคียงกับสารละลายในน้ำเลือดของมนุษย์ (simulated body fluid, SBF) โดยในงานวิจัยนี้ศึกษาใน C-SBF (conventional simulated body fluid), R-SBF (revised simulated body fluid) และ n-SBF (newly improved simulated body fluid) เพื่อสังเกตการเปลี่ยนแปลงสัณฐานวิทยาของฟิล์มแคลเซียมฟอสเฟตและสังเกตความแตกต่างของการเปลี่ยนแปลงสัณฐานวิทยาของฟิล์มแคลเซียมในแต่ละสารละลายที่มีปริมาณไอออนใกล้เคียงกับสารละลายในน้ำเลือดของมนุษย์ การเตรียมสารละลายที่มีปริมาณไอออนใกล้เคียงกับสารละลายในน้ำเลือดของมนุษย์ ทำโดยการผสมสารเคมีทั้งหมดในตาราง 3.1 ต่อปริมาตรน้ำ 1000 มิลลิลิตร โดยใช้น้ำที่ผ่านกระบวนการรีเวอร์สออสโมซิส

ตารางที่ 3.1 ตารางแสดงสารเคมีและความบริสุทธิ์ของสารตั้งต้นที่ใช้เตรียมสารละลายที่มีปริมาณไอออนใกล้เคียงกับสารละลายในน้ำเลือดของมนุษย์ ชนิด C-SBF, R-SBF และ n-SBF ต่อปริมาตรน้ำ 1000 มิลลิลิตร

C-SBF (conventional simulated body fluid)

Reagent	Purity	Amount
		C-SBF
NaCl	99.5 %	8.035 g
NaHCO ₃	99.7 %	0.355 g
Na ₂ CO ₃	99.9 %	2.036 g
KCl	99.5 %	0.225 g
K ₂ HPO ₄ •3H ₂ O	99.0 %	0.231 g
MgCl ₂ •H ₂ O	98.0 %	0.311 g
HEPES	99.5 %	11.928 g
CaCl ₂	94.0 %	0.292 g
Na ₂ SO ₄	99.0 %	0.072 g
1M-HCl	-	39 mL

R-SBF (revised simulated body fluid)

Reagent	Purity	Amount
		R-SBF (from Kim et.al.)
NaCl	99.5 %	5.403 g
NaHCO ₃	99.7 %	0.736 g
Na ₂ CO ₃	99.9 %	2.036 g
KCl	99.5 %	0.225 g
K ₂ HPO ₄ •3H ₂ O	99.0 %	0.238 g
MgCl ₂ •H ₂ O	98.0 %	0.311 g
HEPES	99.5 %	11.928 g
CaCl ₂	94.0 %	0.293 g
Na ₂ SO ₄	99.0 %	0.072 g
1M-NaOH	-	1.5 mL

n-SBF (newly improved simulated body fluid)

Reagent	Purity	Amount
		n-SBF
NaCl	99.5 %	5.404 g
NaHCO ₃	99.7 %	0.355 g
Na ₂ CO ₃	99.9 %	2.036 g
KCl	99.5 %	0.225 g
K ₂ HPO ₄ •3H ₂ O	99.0 %	0.231 g
MgCl ₂ •H ₂ O	98.0 %	0.311 g
HEPES	99.5 %	21.183 g
CaCl ₂	94.0 %	0.292 g
Na ₂ SO ₄	99.0 %	0.036 g
1M-NaOH	-	40 mL

ในงานวิจัยนี้จะใช้เวลาในการแช่ที่ 1-7 วัน ภายใต้อุณหภูมิ 37°C ในตู้อบ (incubator; Heraeus instrument) ควบคุม pH ที่ 7.4

3.4 การวิเคราะห์ลักษณะของฟิล์มแคลเซียมฟอสเฟต

นำฟิล์มแคลเซียมฟอสเฟตบนไทเทเนียมซับสเตรตที่ได้จากข้อ 3.2 และ 3.3 มาวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะโดยใช้เทคนิคต่อไปนี้

3.4.1 กล้องจุลทรรศน์แบบแสง (Optical microscope ,OM)

กล้องจุลทรรศน์แบบแสง (Olympus BX60M Microscope) ใช้เพื่อวิเคราะห์ความหนาของฟิล์มแคลเซียมฟอสเฟตและตรวจสอบพื้นผิวของฟิล์มแคลเซียมฟอสเฟตทั้งก่อนและหลังการทดสอบรอยขีดข่วน (scratch test)

3.4.2 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope, SEM)

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (JEOL-5410LV) ใช้ในการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคของฟิล์มแคลเซียมฟอสเฟต โดยทำการติดชิ้นตัวอย่างเข้ากับก้านวางตัวอย่าง ซึ่งมีลักษณะเป็นรูปทรงกลมและมีก้านโดยใช้เทปกาวคาร์บอน (carbon stick tape) จากนั้นนำไปฉาบผิวตัวอย่างด้วยทอง (gold, Au) เพื่อเพิ่มสมบัติในการนำไฟฟ้าให้กับตัวอย่าง

3.4.3 เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคชัน (X-ray diffractometry ,XRD)

เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคชัน ใช้เพื่อศึกษาเกี่ยวกับโครงสร้างของผลึก (crystal structure) และเฟสของฟิล์มแคลเซียมฟอสเฟตที่เกิดขึ้น ในงานวิจัยนี้จะใช้เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคชัน (Bruker, D8-Advance) โดยใช้รังสี $\text{CuK}\alpha$ ที่ถูกกระตุ้นจากหลอดเอกซเรย์ชนิดที่มี Cu เป็น target โดยใช้ความต่างศักย์ 40 kV การวิเคราะห์เฟสของฟิล์มแคลเซียมฟอสเฟตนี้ ข้อมูลจะถูกรวบรวมในช่วง $2\theta = 10-70^\circ$

3.4.4 การทดสอบการยึดติดของฟิล์มแคลเซียมฟอสเฟตบนไทเทเนียมซับสเตรต (Scratch test)

การทดสอบรอยขีดข่วนเพื่อวิเคราะห์การยึดติดระหว่างฟิล์มแคลเซียมฟอสเฟตกับโลหะไทเทเนียม ในการทดสอบรอยขีดข่วนนี้จะใช้ Balanced beam scrape adhesion and Mar tester (SG-8101) ตามมาตรฐาน ASTM D-2197 โดยใช้การกดลากวัสดุแข็งปลายแหลมบนผิวตัวอย่าง โดยให้น้ำหนักเริ่มต้นที่ 10 กรัมและสังเกตรอยของการขีดข่วนโดยใช้กล้องจุลทรรศน์แบบแสง ค่าความเค้นเฉือนสามารถคำนวณได้จากสมการต่อไปนี้

$$\tau = \frac{V}{A}$$

เมื่อ	τ	=	ความเค้นเฉือน (ปาสคาล)
	A	=	พื้นที่ผิวสัมผัสของแรง (เมตร ²)
	V	=	แรง (นิวตัน)



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 4

ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

ในงานวิจัยนี้ ได้ทำการปรับปรุงการยึดติดระหว่างฟิล์มเคลือบเซียมฟอสเฟตบนไทเทเนียมซับสเตรต โดยใช้กรดไฮโดรคลอริก โซเดียมไฮดรอกไซด์ และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ เพื่อตัดแปรพื้นผิวของโลหะไทเทเนียม จากนั้นเคลือบฟิล์มเคลือบเซียมฟอสเฟตบนโลหะไทเทเนียมที่ผ่านการตัดแปรผิวแล้วด้วยวิธีเคมีไฟฟ้า วิเคราะห์ลักษณะเฉพาะของฟิล์มเคลือบเซียมฟอสเฟตบนไทเทเนียมซับสเตรต ได้แก่ เฟส โครงสร้างจุลภาค และการยึดติดของฟิล์ม

4.1 ไทเทเนียมซับสเตรตที่ผ่านการตัดแปรผิวด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH)

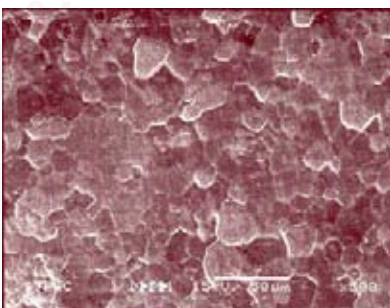
4.1.1 พื้นผิวของไทเทเนียมซับสเตรตที่ผ่านการตัดแปรผิวด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์

นำแผ่นโลหะไทเทเนียมไปแช่ในกรดไฮโดรคลอริกที่ความเข้มข้น 4, 6 และ 8 โมลาร์ เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิห้อง

4.1.1.1 ลักษณะทางกายภาพของพื้นผิวซับสเตรตที่ผ่านการตัดแปรผิวด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์

เมื่อมองด้วยตาเปล่า จะสังเกตเห็นว่าเมื่อทำการตัดแปรผิวด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์แล้ว พบว่าโลหะไทเทเนียมจะมีการเปลี่ยนสี โดยมีลักษณะเป็นสีเงินและสีม่วงปนกันและลักษณะผิวมันวาว

4.1.1.2 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope, SEM)



รูปที่ 4.1 ภาพถ่าย SEM แสดงลักษณะของไทเทเนียมซับสเตรตที่ผ่านการตัดแปรผิวด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์

นำแผ่นโลหะไทเทเนียมไปแช่ในโซเดียมไฮดรอกไซด์ ที่ความเข้มข้น 4, 6 และ 8 โมลาร์ เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิห้อง โดยรูปที่ 4.1 คือภาพถ่ายแสดงลักษณะของแผ่นโลหะไทเทเนียมที่ผ่านการดัดแปรผิวด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ จากภาพสังเกตเห็นได้ว่าพื้นผิวของไทเทเนียมหลังจากดัดแปรผิวแล้ว มีลักษณะไม่เรียบ โครงสร้างของพื้นผิวไทเทเนียมจะเปลี่ยนระหว่างที่แช่ในโซเดียมไฮดรอกไซด์ เนื่องมาจากเกิดการพบกับหมู่ไฮดรอกซิล ดังสมการ [28]

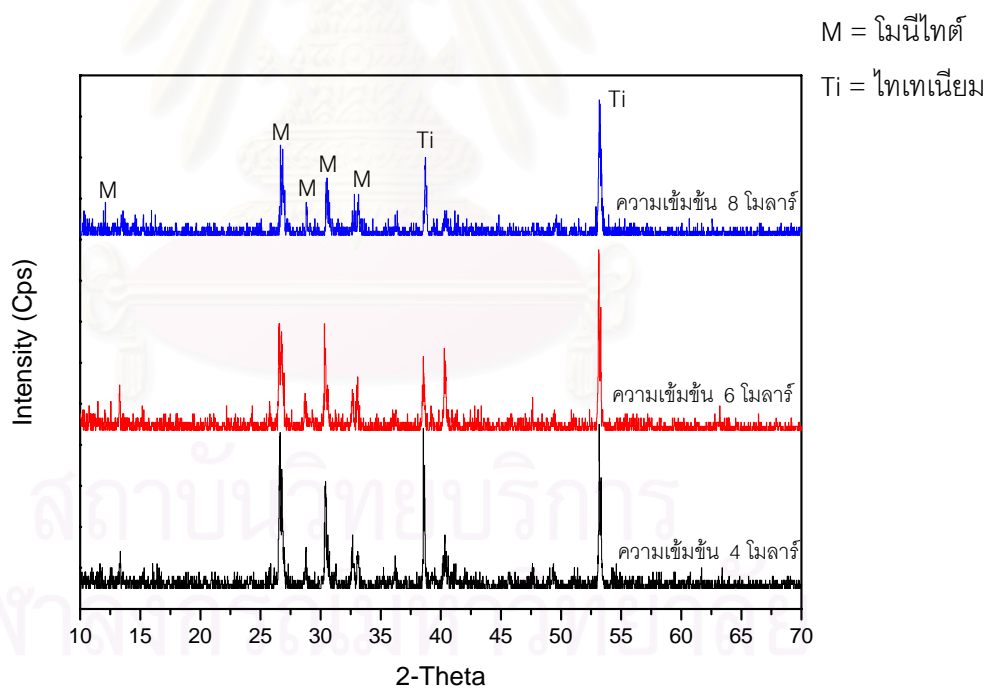


4.1.2 การเกิดฟิล์มแคลเซียมฟอสเฟต

หลังจากนำไทเทเนียมซับสเตรตที่ผ่านการดัดแปรผิวด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์แล้วมาผ่านกระบวนการเคมีไฟฟ้า โดยจะให้กระแสไฟฟ้าที่ -10 mA/cm^2 เป็นเวลา 5 นาที

4.1.1.3 เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน (X-ray diffractometry, XRD)

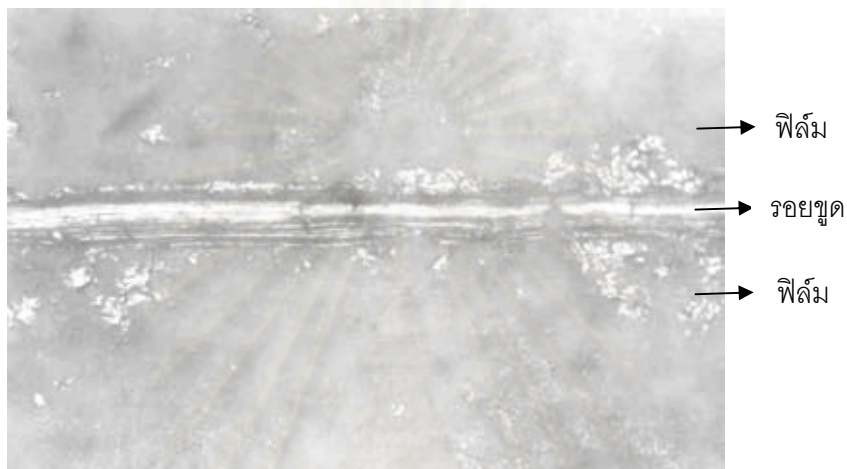
เอกซเรย์ดิฟแฟรกชันแพทเทิร์นของฟิล์มแคลเซียมฟอสเฟตบนไทเทเนียมซับสเตรตที่ผ่านการดัดแปรผิวด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ จะแสดงในรูปที่ 4.2



รูปที่ 4.2 แสดงเอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน (XRD) แพทเทิร์นของฟิล์มแคลเซียมฟอสเฟตบนไทเทเนียมซับสเตรตที่ผ่านการดัดแปรผิวด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์

4.1.3 การยึดติดของฟิล์มแคลเซียมฟอสเฟตกับโลหะไทเทเนียม

ฟิล์มแคลเซียมฟอสเฟตบนผิวไทเทเนียมชั้นสเตรตที่ผ่านการดัดแปรผิวด้วยไฮดรอกไซด์ไฮดรอกไซด์ ที่ความเข้มข้น 4, 6 และ 8 โมลาร์ มีค่าทนต่อแรงกดไม่ถึง 10 กรัม โดยจากรูปเห็นว่าเมื่อให้น้ำหนักที่ 10 กรัม ฟิล์มแคลเซียมฟอสเฟตจะหลุดออกจนหมด ดังแสดงในรูปที่ 4.3



รูปที่ 4.3 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์แบบแสงแสดงรอยขีดบนฟิล์มแคลเซียมฟอสเฟตที่ผ่านการทดสอบการยึดติดบนไทเทเนียมชั้นสเตรตที่ผ่านการดัดแปรผิวด้วยไฮดรอกไซด์ไฮดรอกไซด์ที่ความเข้มข้น 4 โมลาร์ เมื่อให้น้ำหนักกดที่ 10 กรัม

4.2 ไทเทเนียมชั้นสเตรตที่ผ่านการดัดแปรผิวด้วยกรดไฮดรอกลอลริก (HCl)

4.2.1 พื้นผิวของไทเทเนียมชั้นสเตรตที่ผ่านการดัดแปรผิวด้วยกรดไฮดรอกลอลริก

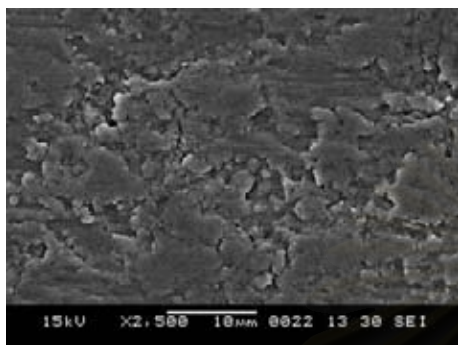
นำแผ่นโลหะไทเทเนียมไปแช่ในกรดไฮดรอกลอลริกที่ความเข้มข้น 4, 6 และ 8 โมลาร์ เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิห้อง

4.2.1.1 ลักษณะทางกายภาพของพื้นผิวชั้นสเตรตที่ผ่านการดัดแปรผิวด้วยกรดไฮดรอกลอลริก

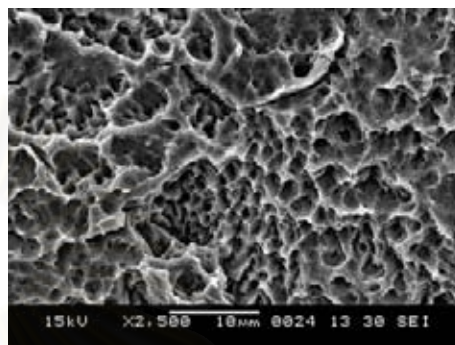
เมื่อมองด้วยตาเปล่า จะสังเกตเห็นว่าเมื่อทำการดัดแปรผิวด้วยกรดไฮดรอกลอลริกแล้ว พบว่าโลหะไทเทเนียมจะเปลี่ยนเป็นสีเงินเหมือนก่อนการดัดแปรผิว แต่ลักษณะผิวด้าน ไม่มีความมันวาว

4.2.1.2 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope, SEM)

รูปที่ 4.4 คือภาพถ่ายแสดงลักษณะของแผ่นโลหะไทเทเนียมที่ผ่านการดัดแปรผิวด้วยกรดไฮดรอกซิลอริก



(ก) ความเข้มข้น 4 โมลาร์



(ข) ความเข้มข้น 8 โมลาร์

รูปที่ 4.4 ภาพถ่าย SEM ที่กำลังขยาย 2500 เท่า แสดงลักษณะของไทเทเนียมซึบสเตรตที่ผ่านการดัดแปรผิวด้วยกรดไฮดรอกซิลอริก

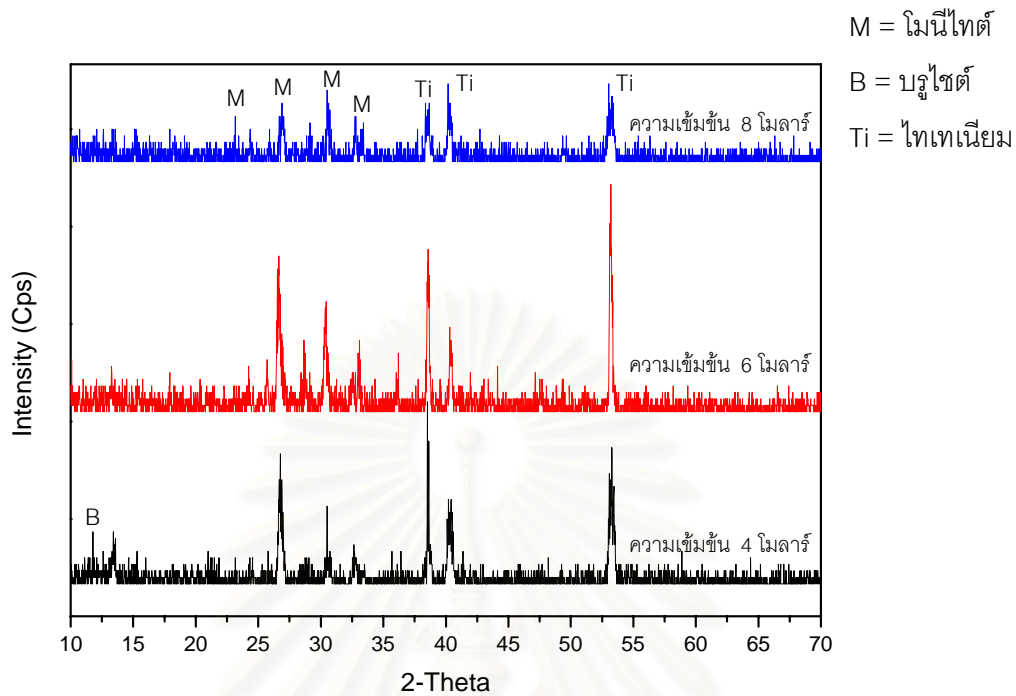
จากภาพสังเกตเห็นได้ว่าพื้นผิวของไทเทเนียมหลังจากดัดแปรผิวแล้ว มีลักษณะไม่เรียบ และยังพบว่าเกิดเป็นรูพรุนในขณะที่แช่ในกรดไฮดรอกซิลอริกที่ความเข้มข้น 8 โมลาร์ แต่อย่างไรก็ตามการนำโลหะไทเทเนียมไปแช่ในกรด นำไปสู่การเกิดการเปราะของโลหะไทเทเนียม ซึ่งจะทำให้ความแข็งแรงความล้าของวัสดุทดแทนลดลงได้ [27] และจะพบว่ากรดไฮดรอกซิลอริกเป็นกรดที่มีความสามารถในการชะล้างสิ่งเจือปน หรือสิ่งสกปรกออกได้อย่างมีประสิทธิภาพที่สุด [28]

4.2.2 การเกิดฟิล์มแคลเซียมฟอสเฟต

หลังจากนำไทเทเนียมซึบสเตรตที่ผ่านการดัดแปรผิวด้วยกรดไฮดรอกซิลอริกแล้วมาผ่านกระบวนการเคมีไฟฟ้า โดยจะให้กระแสไฟฟ้าที่ -10 mA/cm^2 เป็นเวลา 5 นาที

4.2.2.1 เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคชัน (X-ray diffractometry, XRD)

เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคชันของฟิล์มแคลเซียมฟอสเฟตบนไทเทเนียมซึบสเตรตที่ผ่านการดัดแปรผิวด้วยกรดไฮดรอกซิลอริก จะแสดงในรูปที่ 4.5

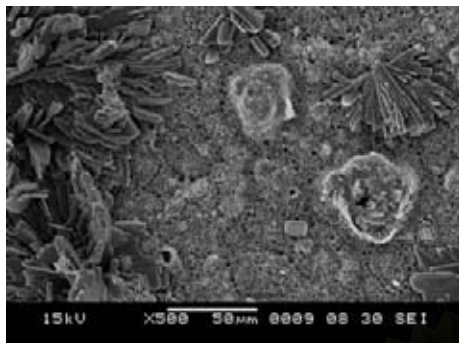


รูปที่ 4.5 เอกซ์เรย์ดิฟแฟรกชัน (XRD) แพทเทิร์นของฟิล์มแคลเซียมฟอสเฟตบนไทเทเนียมซับสเตรตที่ผ่านการดัดแปรผิวด้วยกรดไฮดรอกลอริก

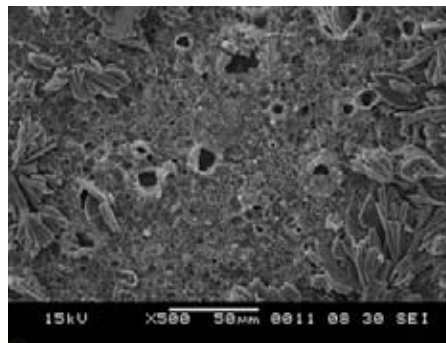
จากรูปที่ 4.5 พบว่าฟิล์มแคลเซียมฟอสเฟตที่เกิดบนไทเทเนียมซับสเตรตที่ผ่านการดัดแปรผิวด้วยกรดไฮดรอกลอริกที่ความเข้มข้น 6 โมลาร์ และความเข้มข้น 8 โมลาร์จะพบเพียงเฟสเดียวเท่านั้น คือ โมโนไทต์ ส่วนที่ความเข้มข้น 4 โมลาร์ พบว่ามี 2 เฟส คือ บรูไซต์ และโมโนไทต์ โดยมีโมโนไทต์เป็นเฟสหลัก และมีเฟสของบรูไซต์ปนอยู่เป็นเฟสรอง

4.2.2.2 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope, SEM)

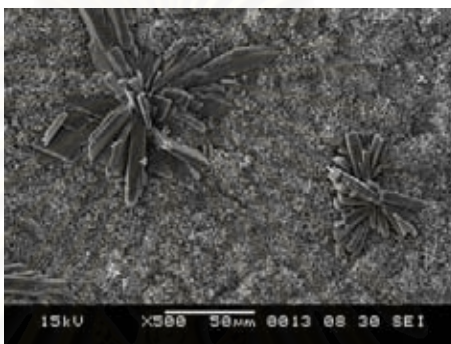
การวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคของฟิล์มแคลเซียมฟอสเฟตด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดในรูปที่ 4.6 แสดงโครงสร้างจุลภาคของไทเทเนียมซับสเตรตที่ผ่านการดัดแปรผิวด้วยกรดไฮดรอกลอริก (HCl) ความเข้มข้น 4, 6 และ 8 โมลาร์



(ก) ความเข้มข้น 4 โมลาร์



(ข) ความเข้มข้น 6 โมลาร์



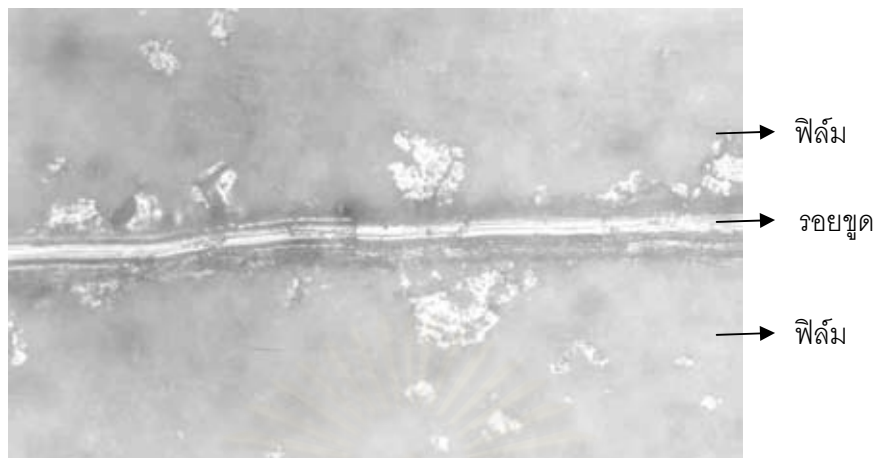
(ค) ความเข้มข้น 8 โมลาร์

รูปที่ 4.6 ภาพถ่าย SEM แสดงโครงสร้างจุลภาคของฟิล์มแคลเซียมฟอสเฟตบนไทเทเนียมซับสเตรตที่ผ่านการดัดแปรผิวด้วยกรดไฮดรอกลอร์ริกที่ความเข้มข้นต่างๆจากนั้นผ่านกระบวนการเคมีไฟฟ้าที่กระแสไฟฟ้า -10 mA/cm^2 เป็นเวลา 5 นาที

จากรูปที่ 4.6 พบว่าโครงสร้างจุลภาคของฟิล์มแคลเซียมฟอสเฟตที่เกิดขึ้น มีลักษณะเป็นผลึกแบบแท่งและเป็นผลึกรูปเข็มขนาดเล็กกระจายปกคลุมอยู่ทั่วผิวของไทเทเนียมซับสเตรต นอกจากนี้ยังพบรูพรุนปรากฏขึ้นบนฟิล์มแคลเซียมฟอสเฟตด้วย

4.2.3 การยึดติดของฟิล์มแคลเซียมฟอสเฟตกับโลหะไทเทเนียม

ฟิล์มแคลเซียมฟอสเฟตบนผิวของไทเทเนียมซับสเตรตที่ผ่านการดัดแปรผิวด้วยกรดไฮดรอกลอร์ริก ที่ความเข้มข้น 4, 6 และ 8 โมลาร์ มีค่าทนต่อแรงกดไม่ถึง 10 กรัม (0.59 MPa) โดยจากรูปที่ 4.7 เห็นว่าเมื่อให้น้ำหนักที่ 10 กรัม ฟิล์มแคลเซียมฟอสเฟตจะหลุดออกทั้งหมด



รูปที่ 4.7 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์แบบแสงแสดงรอยขีดบนฟิล์มแคลเซียมฟอสเฟตที่ผ่านการทดสอบการยึดติดบนไทเทเนียมซัลเฟตที่ผ่านการดัดแปรด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ความเข้มข้น 4 โมลาร์ เมื่อให้น้ำหนักกดที่ 10 กรัม

4.3ไทเทเนียมซัลเฟตที่ผ่านการดัดแปรผิวด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2)

4.3.1 พื้นผิวของไทเทเนียมซัลเฟตที่ผ่านการดัดแปรผิวด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์

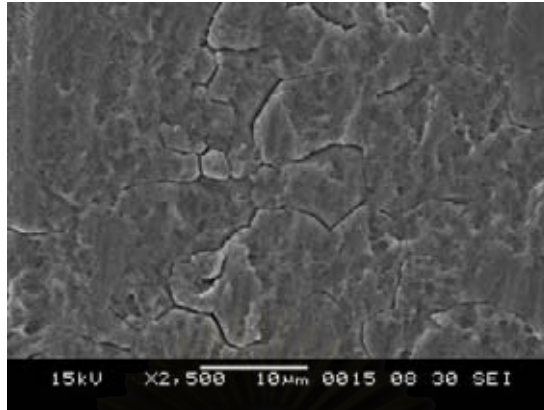
นำแผ่นโลหะไทเทเนียมไปแช่ในไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ที่ความเข้มข้น 4, 6 และ 8 โมลาร์ เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิห้อง

4.3.1.1 ลักษณะทางกายภาพของพื้นผิวไทเทเนียมซัลเฟตที่ผ่านการดัดแปรผิวด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์

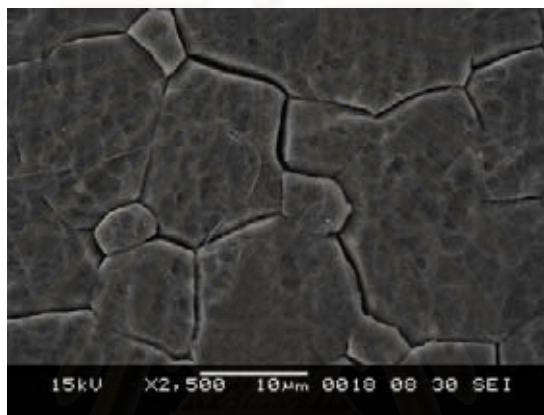
เมื่อมองด้วยตาเปล่า จะสังเกตเห็นว่าก่อนการดัดแปรผิว โลหะไทเทเนียมมีสีเงินวาว แต่เมื่อทำการดัดแปรผิวด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์แล้ว พบว่าโลหะไทเทเนียมเปลี่ยนเป็นสีทอง มีผิวเรียบและมีลักษณะมันวาว

4.3.1.2 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope, SEM)

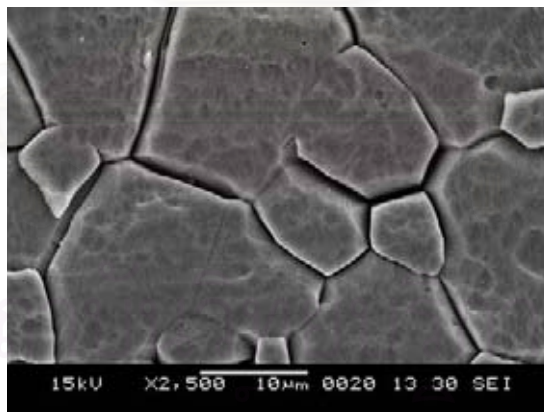
รูปที่ 4.8 คือภาพถ่ายSEMแสดงลักษณะของแผ่นโลหะไทเทเนียมที่ผ่านการดัดแปรผิวด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์



(ก) ความเข้มข้น 4 ไมคราร์



(ข) ความเข้มข้น 6 ไมคราร์

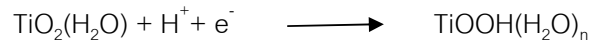
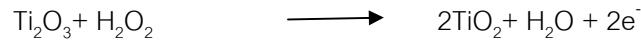
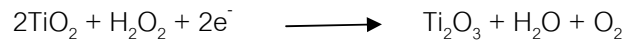


(ค) ความเข้มข้น 8 ไมคราร์

รูปที่ 4.8 ภาพถ่าย SEM ที่กำลังขยาย 2,500 เท่า แสดงลักษณะของไทเทเนียมซัลเฟตที่ผ่านการดัดแปรผิวด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2)

จากภาพแสดงให้เห็นว่าเมื่อทำการดัดแปรผิวโลหะไทเทเนียมด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ความเข้มข้นต่างๆ สามารถมองเห็นขอบเกรนได้ชัดเจนขึ้น และเกิดร่องขนาดเล็กขึ้น เนื่องจากอะตอมที่บริเวณขอบเกรนมีความไวต่อการเกิดปฏิกิริยามากกว่าบริเวณอื่นๆ จึงถูกไฮโดรเจนเปอร์

ออกไซด์ก็แตกออกไปมากกว่าบริเวณอื่นภายในเกรน [25] เมื่อโลหะไทเทเนียมทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์จะทำให้เกิดเจล Ti-peroxy (TiOOH) ขึ้น ดังมีปฏิกิริยาต่อไปนี้ [26]

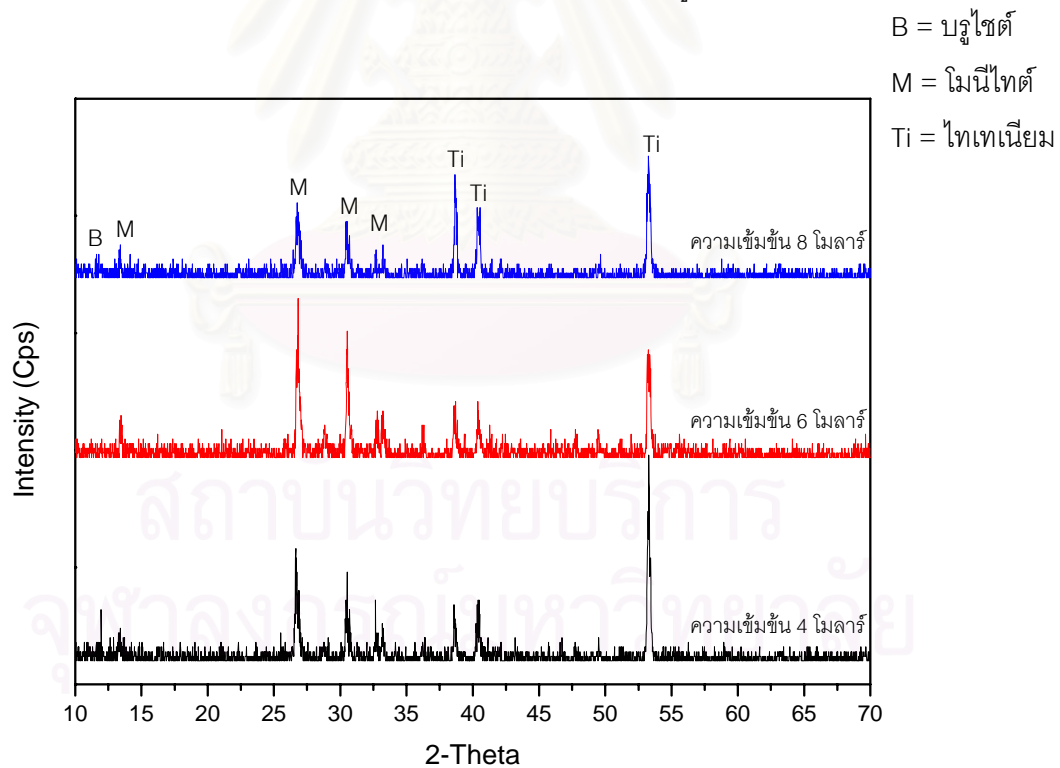


4.3.2 การเกิดฟิล์มแคลเซียมฟอสเฟต

หลังจากนำไทเทเนียมซัลเฟตที่ผ่านการตัดแปรผิวด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์แล้วมาผ่านกระบวนการเคมีไฟฟ้า โดยใช้สารละลายอิมิตัวของโมโนแคลเซียมฟอสเฟตโมโนไฮเดรตในเอทานอลที่มีความเข้มข้น 20 % โดยปริมาตร เป็นอิเล็กโทรไลต์ ผ่านกระแสไฟฟ้าที่ -10 mA/cm^2 เป็นเวลา 5 นาที

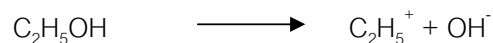
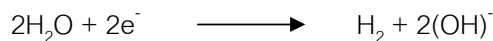
4.3.2.1 เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน (X-ray diffractometry ,XRD)

เอกซเรย์ดิฟแฟรกชันแพทเทิร์นของฟิล์มแคลเซียมฟอสเฟตบนไทเทเนียมซัลเฟตที่ผ่านการตัดแปรผิวด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ แสดงในรูปที่ 4.9

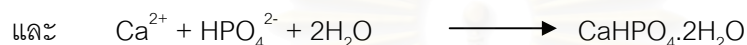
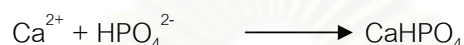
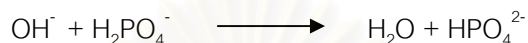


รูปที่ 4.9 เอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน (XRD) แพทเทิร์นของฟิล์มแคลเซียมฟอสเฟตบนไทเทเนียมซัลเฟตที่ผ่านการตัดแปรผิวด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ความเข้มข้น 4, 6 และ 8 โมลาร์

จากรูปที่ 4.9 พบว่าฟิล์มแคลเซียมฟอสเฟตที่เกิดขึ้นมี 2 เฟส คือ บรูไซต์ และโมเนไทต์ โดยมีโมเนไทต์เป็นเฟสหลัก และมีเฟสของบรูไซต์ปนอยู่เล็กน้อย ซึ่งปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นเป็นดังสมการต่อไปนี้ [27]



เมื่อมี OH^- ปริมาณมากพอ โมเนไทต์จะเกิดขึ้นเป็นเฟสหลัก และมีเฟสของบรูไซต์ปนอยู่

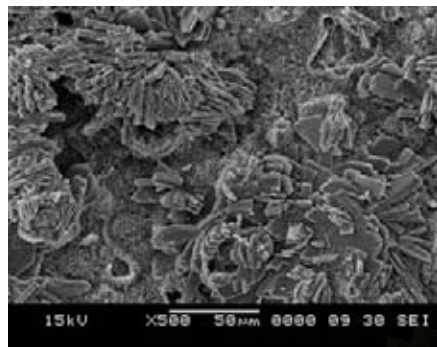


ปฏิกิริยาเกิดจากการที่เมื่อ MCPM ละลายน้ำแล้วจะมีค่า pH อยู่ในช่วงที่เป็นกรด ในสภาวะที่เป็นกรดนี้ เฟสที่เกิดขึ้นควรจะเป็นบรูไซต์ เพราะบรูไซต์อยู่ในรูปของ hydrated form และมี surface energy ที่ต่ำกว่าโมเนไทต์ แต่ปรากฏว่าในงานวิจัยนี้ไม่พบบรูไซต์เป็นเฟสหลัก เนื่องจากปริมาณน้ำที่น้อยลงในอิเล็กโทรไลต์ เพราะมีการเติมเอทานอลลงไปประมาณ 20% โดยปริมาตร ส่งผลให้ได้โมเนไทต์เป็นเฟสหลัก ซึ่งโมเนไทต์มีสูตรเคมีคือ CaHPO_4 ซึ่งจะไม่อยู่ในรูปของ hydrated form

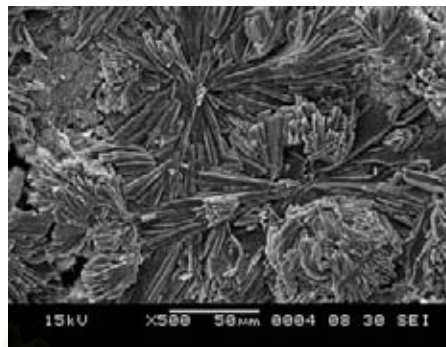
4.3.2.2 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope, SEM)

โครงสร้างจุลภาคของฟิล์มแคลเซียมฟอสเฟตที่เกิดบนไทเทเนียมซัลเฟตที่ผ่านการตัดแปรผิวด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ความเข้มข้นต่างๆวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดแสดงในรูปที่ 4.10

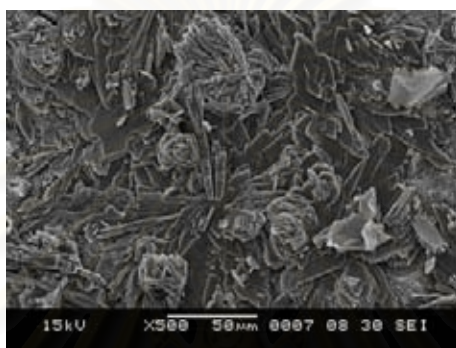
สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



(ก) ความเข้มข้น 4 โมลาร์



(ข) ความเข้มข้น 6 โมลาร์



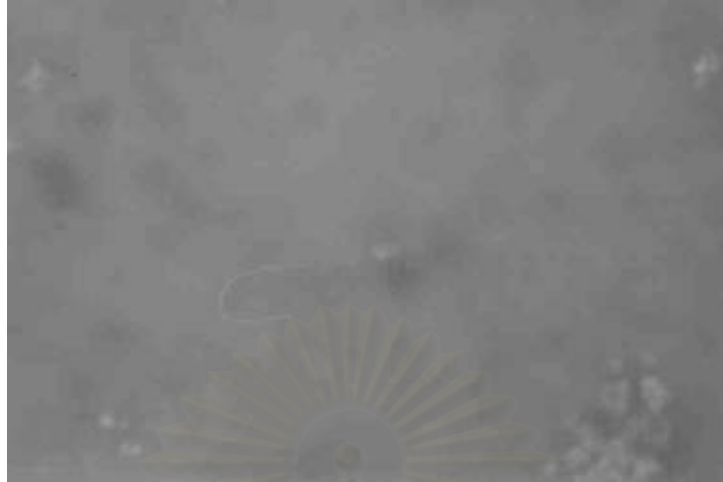
(ค) ความเข้มข้น 8 โมลาร์

รูปที่ 4.10 ภาพถ่าย SEM แสดงโครงสร้างจุลภาคของฟิล์มแคลเซียมฟอสเฟตบนไทเทเนียม ชั้นสเตรตที่ผ่านการตัดแปรผิวด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ความเข้มข้นต่างๆ จากนั้นผ่านกระบวนการเคมีไฟฟ้าที่กระแสไฟฟ้า -10 mA/cm^2 เป็นเวลา 5 นาที

จากรูปที่ 4.10 พบว่ามีลักษณะของโครงสร้างจุลภาคเกิดขึ้น 2 แบบ โดยคาดว่าโมโนไทต์มีโครงสร้างจุลภาคเป็นผลึกแบบแท่ง ส่วนรูซไต์เป็นแผ่นแบนบางๆ นอกจากนี้ยังพบรูพรุนปรากฏขึ้นบนฟิล์มแคลเซียมฟอสเฟตด้วย

4.3.3 การยึดติดของฟิล์มแคลเซียมฟอสเฟตกับโลหะไทเทเนียม

วิเคราะห์การยึดติดระหว่างฟิล์มแคลเซียมฟอสเฟตกับโลหะไทเทเนียมโดยใช้ Balanced beam scrape adhesion and Mar tester ตามมาตรฐาน ASTM D-2197 หลังจากนำไทเทเนียม ชั้นสเตรตที่ผ่านการตัดแปรผิวแล้วมาผ่านกระบวนการเคมีไฟฟ้าที่กระแสไฟฟ้า -10 mA/cm^2 เป็นเวลา 5 นาที จากนั้นนำไทเทเนียมชั้นสเตรตมาทดสอบด้วยวัสดุแข็งปลายแหลม โดยให้น้ำหนักเริ่มต้นที่ 10 กรัม พบว่าไทเทเนียมชั้นสเตรตที่ผ่านการตัดแปรผิวด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ความเข้มข้น 4 โมลาร์ มีค่าทนต่อแรงกดได้มากที่สุด คือ 120 กรัมและยังคงพบว่ามีฟิล์มแคลเซียมฟอสเฟตเหลืออยู่ ค่าความเค้นสามารถคำนวณได้จากสมการ $\tau = \frac{V}{A}$ ซึ่งจะได้เท่ากับ 7.06 MPa ดังรูปที่ 4.11



รูปที่ 4.11 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์แบบแสงแสดงรอยชุดบนฟิล์มแคลเซียมฟอสเฟตที่ผ่านการทดสอบการยึดติดบนไทเทเนียมซัลเฟตที่ผ่านการดัดแปรด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ความเข้มข้น 4 โมลาร์

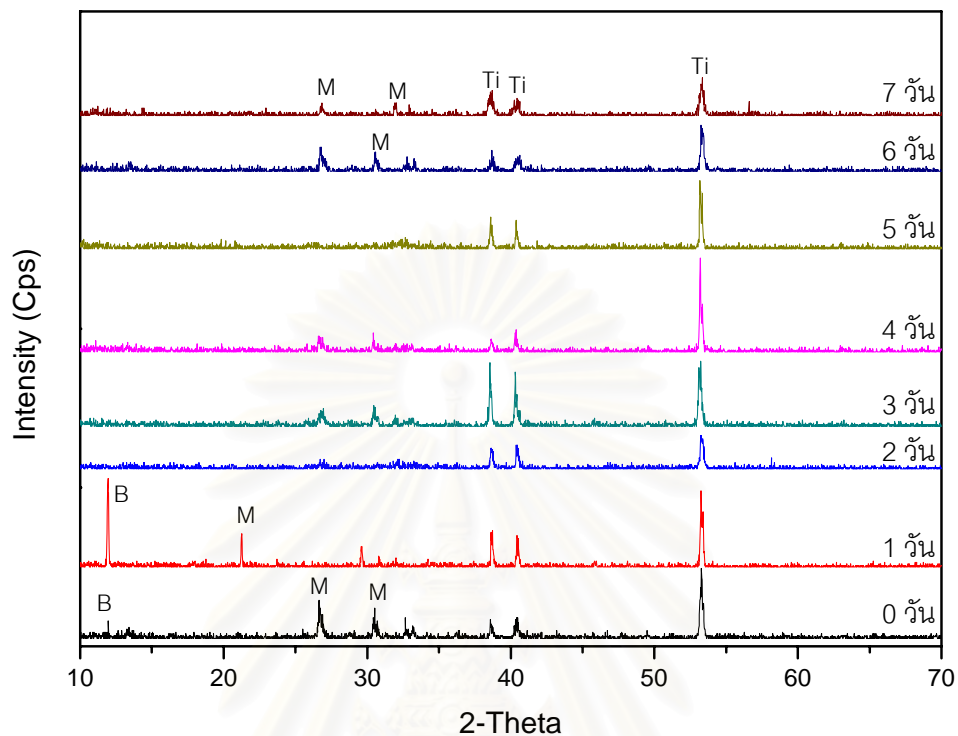
ส่วนไทเทเนียมซัลเฟตที่ผ่านการดัดแปรผิวด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ความเข้มข้น 6 และ 8 โมลาร์ พบว่าสามารถทนน้ำหนักได้เพียง 10 กรัม และ 30 กรัม โดยคิดเป็น 0.59 MPa และ 1.77 MPa ตามลำดับ

4.3.4 สมบัติความเป็น bioactive material

จากการทดลองพบว่าค่าการยึดติดของฟิล์มแคลเซียมฟอสเฟตกับโลหะไทเทเนียมที่ดีที่สุดคือ 7.06 MPa โดยมาจากภาวะที่ทำการดัดแปรผิวไทเทเนียมซัลเฟตด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ความเข้มข้น 4 โมลาร์ ในงานวิจัยนี้จะเลือกเงื่อนไขนี้มาแช่ไว้ในสารละลายที่มีปริมาณไอออนใกล้เคียงกับสารละลายในน้ำเลือดของมนุษย์ (SBF) โดยแช่ใน C-SBF (conventional simulated body fluid), R-SBF (revised simulated body fluid) และ n-SBF (newly improved simulated body fluid) เป็นเวลา 1-7 วัน

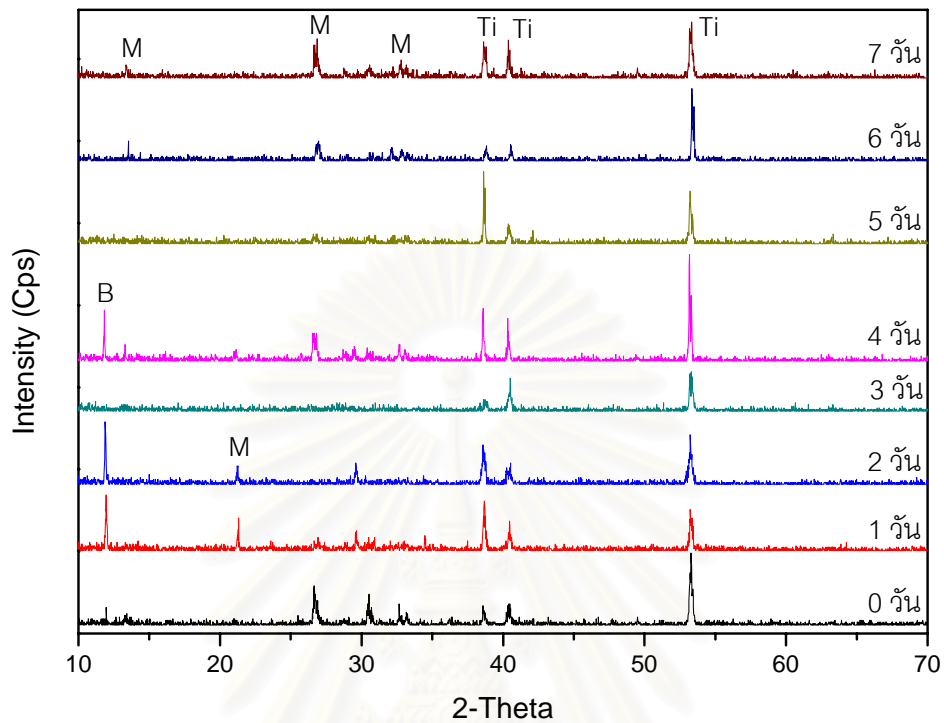
4.3.4.1 เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน (X-ray diffractometry, XRD)

โครงสร้างผลึกและเฟสของฟิล์มที่ผ่านการแช่ในสารละลายที่มีปริมาณไอออนใกล้เคียงกับสารละลายในน้ำเลือดของมนุษย์ แสดงในรูปที่ 4.12, 4.13 และ 4.14



รูปที่ 4.12 เอกซ์เรย์ดิฟแฟรกชันแพทเทิร์นของฟิล์มแคลเซียมฟอสเฟตบนไทเทเนียมซัลเฟตที่ผ่านการดัดแปรผิวด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ความเข้มข้น 4 โมลาร์ หลังผ่านการแช่ใน C-SBF เป็นเวลา 1-7 วัน

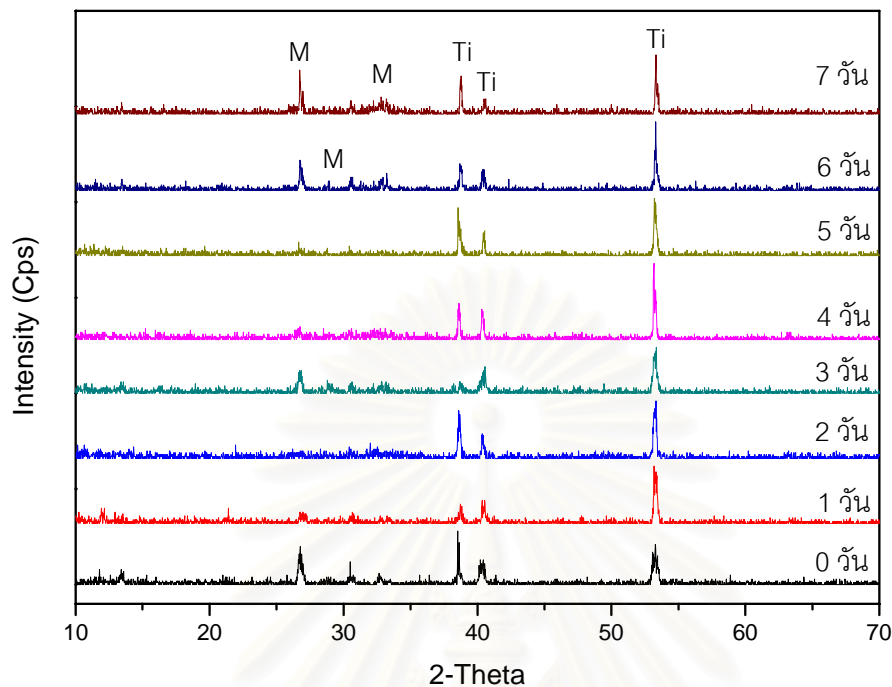
เมื่อพิจารณาจากเอกซ์เรย์ดิฟแฟรกชันแพทเทิร์นในรูปที่ 4.12 พบว่า ก่อนแช่ใน C-SBF (0 วัน) ฟิล์มที่เกิดขึ้นมีเฟสหลักเป็นโมนิโทต์ โดยมีบรูไซต์ปนอยู่น้อยมาก เมื่อผ่านการแช่ใน C-SBF นาน 1 วัน กลับพบว่าเกิดเฟสของบรูไซต์ขึ้นเป็นเฟสหลักแทนโมนิโทต์ พบว่าเมื่อเวลาการแช่ นานขึ้นเป็น 2, 3, 4, 5, 6, 7 วัน เฟสของบรูไซต์หายไปเหลือเพียงเฟสของโมนิโทต์บนไทเทเนียมซัลเฟต



รูปที่ 4.13 เอกซ์เรย์ดิฟแฟรกชันแพทเทิร์นของฟิล์มแคลเซียมฟอสเฟตบนไทเทเนียมซับสเตรตที่ผ่านการดัดแปรผิวด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ความเข้มข้น 4 โมลาร์ หลังผ่านการแช่ใน R-SBF เป็นเวลา 1-7 วัน

เมื่อวิเคราะห์จากเอกซ์เรย์ดิฟแฟรกชันแพทเทิร์น จะสังเกตว่าในช่วงวันที่ 1 และ 2 พบว่ามีเฟสรูไซต์เกิดขึ้น และพบรูไซต์อีกในวันที่ 4 และหายไปไม่ปรากฏขึ้นอีกในวันต่อไป

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

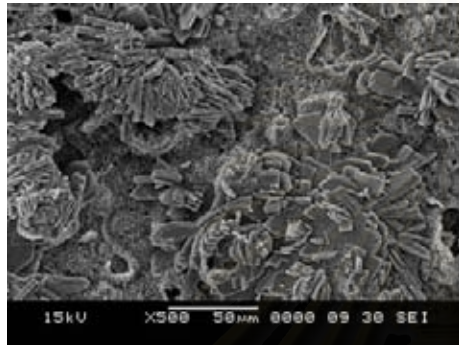


รูปที่ 4.14 แสดงเอกซเรย์ดิฟแฟรกชันแพทเทิร์นของฟิล์มแคลเซียมฟอสเฟตบนไทเทเนียมซับสเตรตที่ผ่านการตัดแปรรูปร่างด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ความเข้มข้น 4 โมลาร์ หลังผ่านการแช่ใน n-SBF เป็นเวลา 1-7 วัน

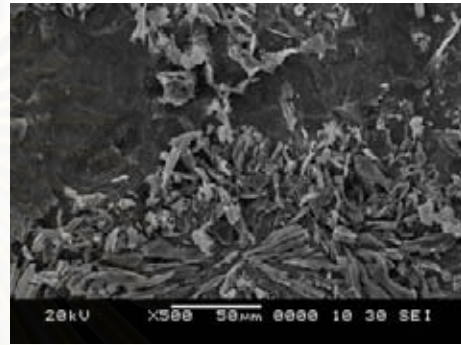
จากรูปที่ 4.12, 4.13 และ 4.14 แสดงให้เห็นว่าหลังจากนำไทเทเนียมซับสเตรตไปแช่ในสารละลายที่มีปริมาณไอออนใกล้เคียงสารละลายในน้ำเลือดของมนุษย์ (SBF) ทั้ง C-SBF (conventional simulated body fluid), R-SBF (revised simulated body fluid) และ n-SBF (newly improved simulated body fluid) เป็นเวลา 1-7 วันแล้ว จะไม่พบการเปลี่ยนแปลงเฟสของแคลเซียมฟอสเฟตแต่อย่างใด พบว่ายังคงเป็นเฟสโมโนไทต์เหมือนเดิม

4.3.4.2 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope, SEM)

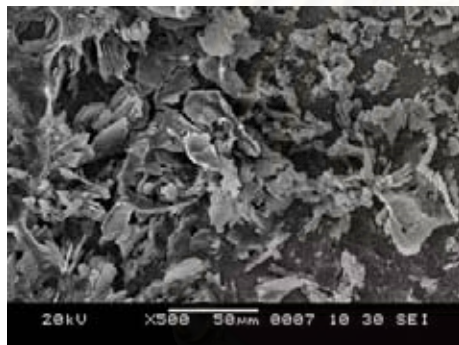
โครงสร้างจุลภาคของฟิล์มแคลเซียมฟอสเฟตบนไทเทเนียมซัลเฟตที่ผ่านการตัดแปรผิวด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ความเข้มข้น 4 โมลาร์ หลังจากแช่ในสารละลายที่มีปริมาณไอออนใกล้เคียงสารละลายในน้ำเลือดของมนุษย์ เป็นเวลา 1-7 วัน



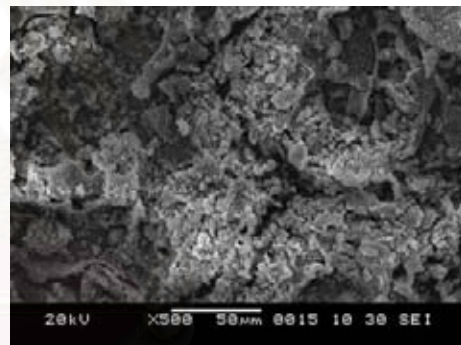
0 วัน



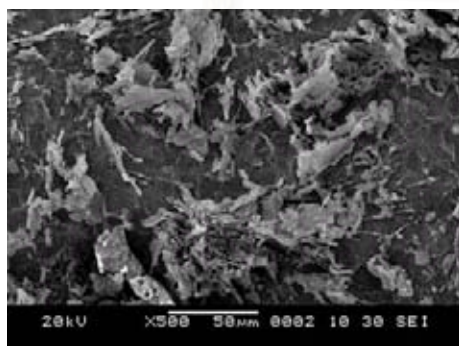
1 วัน



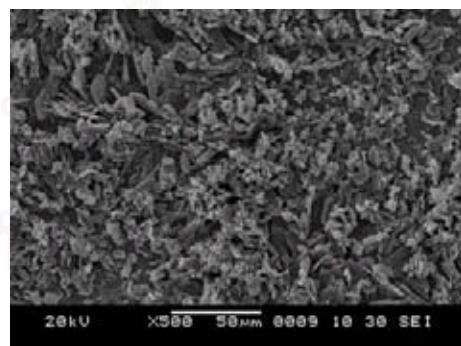
2 วัน



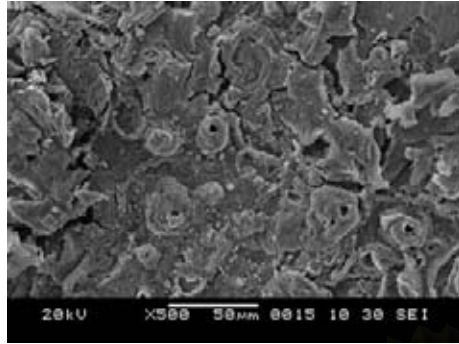
3 วัน



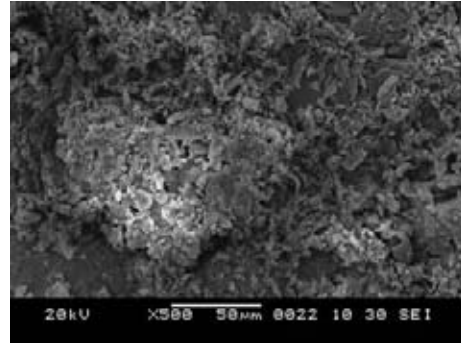
4 วัน



5 วัน



6 วัน



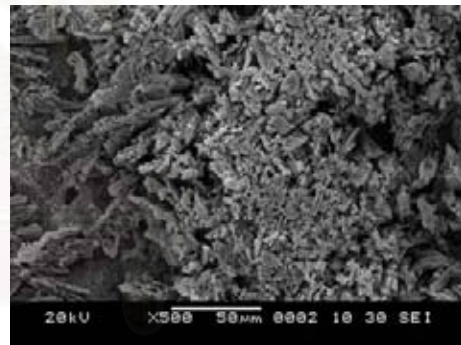
7 วัน

รูปที่ 4.15 ภาพถ่าย SEM แสดงลักษณะโครงสร้างจุลภาคของฟิล์มแคลเซียมฟอสเฟตบนไทเทเนียมซัลเฟตที่ผ่านการดัดแปรผิวด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ความเข้มข้น 4 โมลาร์ หลังผ่านการแช่ใน C-SBF เป็นเวลา 0-7 วัน

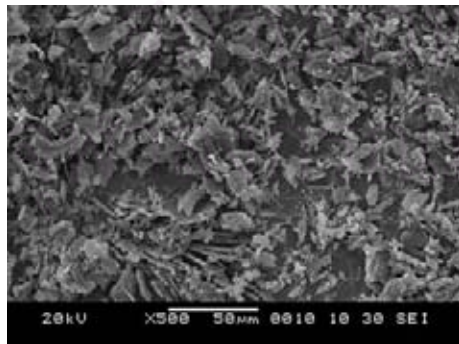
จากรูปที่ 4.15 พบว่ามีการเปลี่ยนแปลงสัณฐานวิทยาของฟิล์มแคลเซียมฟอสเฟตจากลักษณะเป็นแผ่นในช่วง 1 วัน เมื่อเข้าสู่วันที่ 2 จะเห็นได้ว่าผลึกความเป็นแผ่นเริ่มหายไป และจะสังเกตเห็นได้ชัดในช่วงวันที่ 6 พบว่าเกิดเป็นผลึกขนาดเล็ก และเกิดการรวมตัวกันในลักษณะ agglomerate particle มีลักษณะเป็นทรงกลม



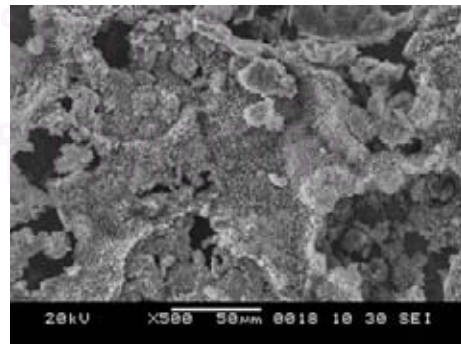
0 วัน



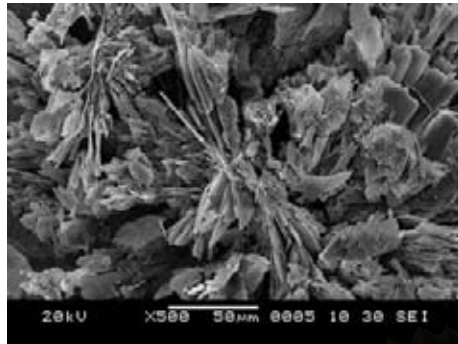
1 วัน



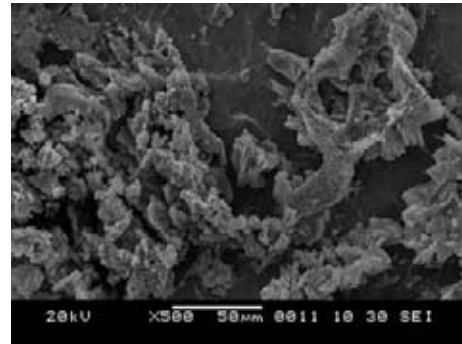
2 วัน



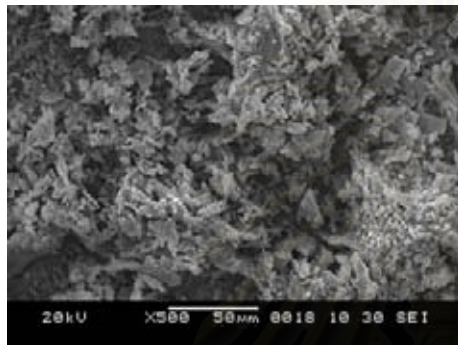
3 วัน



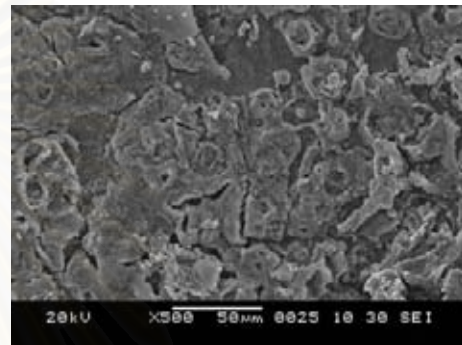
4 วัน



5 วัน



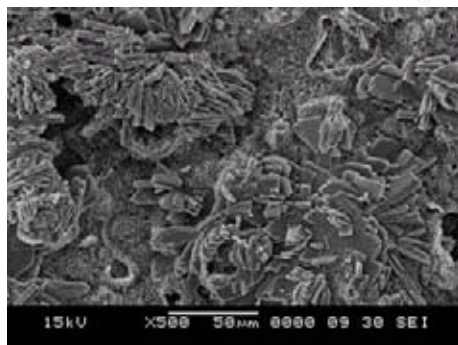
6 วัน



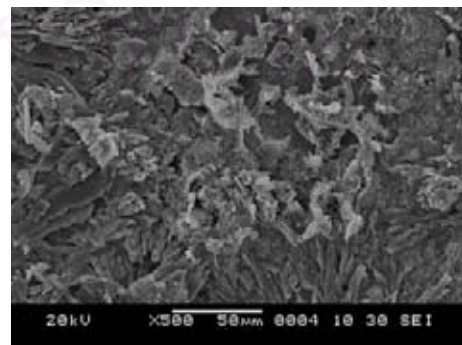
7 วัน

รูปที่ 4.16 ภาพถ่าย SEM แสดงลักษณะโครงสร้างจุลภาคของฟิล์มเคลือบฟอสเฟตบนไทเทเนียมซัลเฟตที่ผ่านการดัดแปรผิวด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ความเข้มข้น 4 โมลาร์ หลังผ่านการแช่ใน R-SBF เป็นเวลา 0-7 วัน

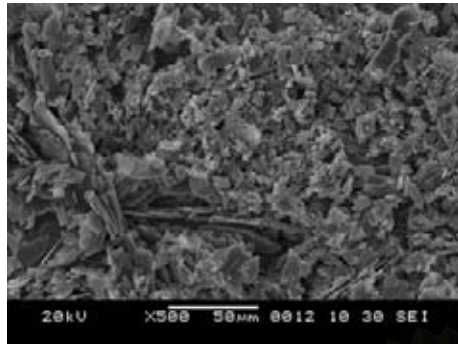
จากรูปที่ 4.16 ผลึกยังคงมีลักษณะเป็นแผ่นในช่วง 0-2 วัน และเริ่มมีการเปลี่ยนแปลงสัณฐานวิทยาในช่วงวันที่ 3 โดยผลึกรูปแท่งจะเริ่มหายไปกลายเป็นผลึกที่มีลักษณะกลมมนแบนเรียบ ซึ่งเห็นได้ชัดเจนในวันที่ 7 ว่ามีการเปลี่ยนแปลงสัณฐานวิทยา ผลึกที่เป็นแผ่นเริ่มหายไปกลายเป็นผลึกที่มีลักษณะเป็นผลึกขนาดเล็กรวมตัวกันในลักษณะที่เป็นทรงกลมจำนวนมากกระจายปกคลุมผิวของไทเทเนียมซัลเฟต



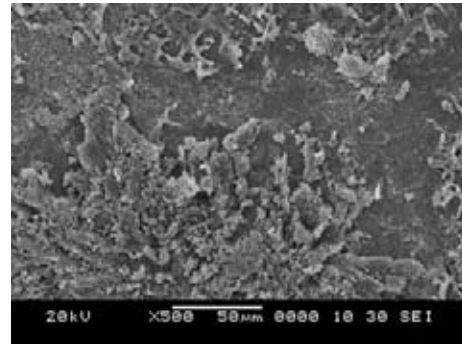
0 วัน



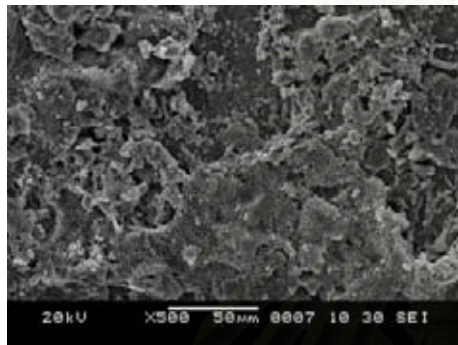
1 วัน



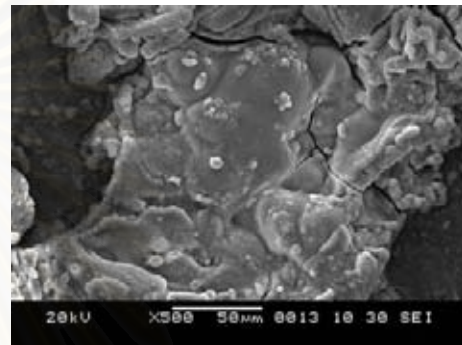
2 วัน



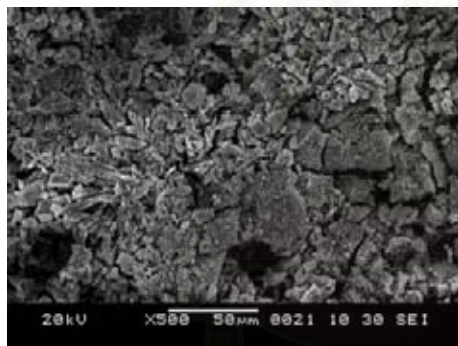
3 วัน



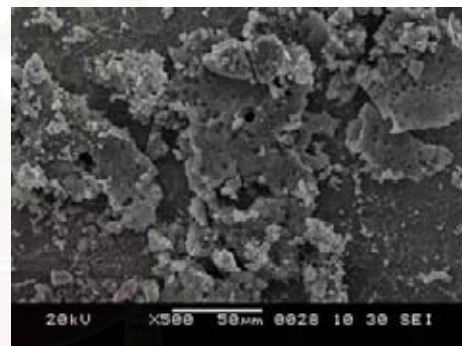
4 วัน



5 วัน



6 วัน



7 วัน

รูปที่ 4.17 ภาพถ่าย SEM แสดงลักษณะโครงสร้างจุลภาคของฟิล์มแคลเซียมฟอสเฟตบนไทเทเนียมซับสเตรตที่ผ่านการดัดแปรผิวด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ความเข้มข้น 4 โมลาร์ หลังผ่านการแช่ใน n-SBF เป็นเวลา 0-7 วัน

จากรูปที่ 4.17 ผลึกจะเริ่มมีการเปลี่ยนแปลงสัณฐานวิทยาในช่วงวันที่ 5 โดยผลึกรูปแท่งจะเริ่มหายไปกลายเป็นผลึกที่มีลักษณะกลมมน แบนเรียบ

บทที่ 5 สรุปผลการวิจัย

ก่อนการตัดแปรรูปร่างของไทเทเนียมซัลเฟตด้วยสารเคมีในกลุ่มของกรดไฮโดรคลอริก ไฮเดียมไฮดรอกไซด์ และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ พบว่า โลหะไทเทเนียมมีสีเงิน ผิวเรียบ มันวาว

หลังการตัดแปรรูปร่างแล้ว พบว่าลักษณะทางกายภาพของโลหะไทเทเนียมมีการเปลี่ยนแปลงดังตาราง 5.1

ตารางที่ 5.1 ลักษณะทางกายภาพของพื้นผิวไทเทเนียมซัลเฟตหลังการตัดแปรรูปร่าง

ตัดแปรรูปร่างด้วย ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์	ตัดแปรรูปร่างด้วย กรดไฮโดรคลอริก	ตัดแปรรูปร่างด้วย ไฮเดียมไฮดรอกไซด์
เป็นสีทอง มีผิวเรียบ และมีลักษณะมันวาว	เป็นสีเงิน ผิวจะด้าน ไม่มีความมันวาว	เป็นสีเงินและสีม่วงปนกัน ลักษณะผิวจะมันวาว

หลังจากนั้นนำไทเทเนียมซัลเฟตที่ผ่านการตัดแปรรูปร่างแล้วมาผ่านกระบวนการเคมีไฟฟ้า โดยจะให้กระแสไฟฟ้าที่ -10 mA/cm^2 เป็นเวลา 5 นาที

ตารางที่ 5.2 ตารางสรุปผลการทดลอง

เงื่อนไข	เฟสของฟิล์มเคลือบ พอสเฟตที่ได้	การยึดติดของฟิล์ม เคลือบพอสเฟต	เฟสหลังแช่ใน C-SBF, R-SBF และ n-SBF
ตัดแปรรูปร่างด้วย ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์	โมโนไทต์ และบรูไซต์	120 กรัม	โมโนไทต์
ตัดแปรรูปร่างด้วย กรดไฮโดรคลอริก	โมโนไทต์	10 กรัม (0.59 MPa)	N/A
ตัดแปรรูปร่างด้วย ไฮเดียมไฮดรอกไซด์	โมโนไทต์	10 กรัม (0.59 MPa)	N/A

จากตารางข้างบนพบว่าเมื่อทำการตัดแปรรูปร่างด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์จะให้ผลของการยึดติดระหว่างฟิล์มเคลือบพอสเฟตกับผิวโลหะไทเทเนียมดีที่สุด โดยสามารถรับน้ำหนักได้มากที่สุด คือ 120 กรัม หรือมีค่าความเค้นเฉือนอยู่ที่ 7.06 MPa ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบกับงานวิจัยอื่น

[24] พบว่าเมื่อทำการทำทดลองด้วยเงื่อนไขเดียวกัน แต่ไม่ผ่านการตัดแปรมิวจะรับน้ำหนักได้มากที่สุด คือ 70 กรัม หรือ 4.12 MPa [22] และเฟสของฟิล์มแคลเซียมฟอสเฟตที่ได้หลังจากผ่านกระบวนการเคมีไฟฟ้าแล้ว พบว่าเมื่อตัดแปรมิวด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ จะได้เฟสของโมนิโทต์และบรูไซต์ โดยมีเฟสของโมนิโทต์เป็นเฟสหลัก ฟิล์มแคลเซียมฟอสเฟตที่ได้จะมีลักษณะผิวเรียบ ส่วนเมื่อตัดแปรมิวด้วยกรดไฮดรอกซิลอริกและไซเดียมไฮดรอกไซด์จะพบเฟสของโมนิโทต์และมีบรูไซต์ปนอยู่เล็กน้อย ในส่วนของการยึดติดระหว่างฟิล์มแคลเซียมฟอสเฟตกับผิวโลหะไทเทเนียม นั้นให้การยึดติดไม่ดี คือ หนาน้ำหนักได้ไม่ถึง 10 กรัม

ตารางที่ 5.3 ตารางสรุปรวมการทดสอบการยึดติดของฟิล์มแคลเซียมฟอสเฟต

Apply load	10 g	30 g	50 g	70 g	90 g	100 g	120 g	140 g
H ₂ O ₂ 4 M	***	***	***	**	**	*	*	-
H ₂ O ₂ 6 M	-	-	-	-	-	-	-	-
H ₂ O ₂ 8 M	**	**	-	-	-	-	-	-
HCl 4M	-	-	-	-	-	-	-	-
HCl 6 M	-	-	-	-	-	-	-	-
HCl 8 M	*	-	-	-	-	-	-	-
NaOH 4M	-	-	-	-	-	-	-	-
NaOH 6M	-	-	-	-	-	-	-	-
NaOH 8M	-	-	-	-	-	-	-	-

ในส่วนของการตัดแปรมิวด้วย NaOH มีค่าทนต่อแรงกดได้ไม่ดี คือ หนาน้ำหนักได้ไม่ถึง 10 กรัม เมื่อผ่านการตัดแปรมิวด้วย HCl ความเข้มข้น 8 โมลาร์ มีค่าทนแรงกดได้ถึง 10 กรัม และเมื่อผ่านการตัดแปรมิวด้วย H₂O₂ พบว่าที่ความเข้มข้น 4 โมลาร์ พบว่ามีค่าทนแรงกดได้มากที่สุด คือ 120 กรัม

เมื่อนำไทเทเนียมซัลเฟตที่ผ่านการดัดแปรผิวด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ไปแช่ในสารละลายที่มีปริมาณไอออนใกล้เคียงสารละลายในน้ำเลือดของมนุษย์ (SBF) ทั้ง C-SBF (conventional simulated body fluid) R-SBF (revised simulated body fluid) และ n-SBF (newly improved simulated body fluid) เป็นเวลา 1-7 วันแล้ว จะไม่พบการเปลี่ยนแปลงเฟสของแคลเซียมฟอสเฟตแต่อย่างไร พบว่ายังคงเป็นเฟสโมโนไทต์อย่างเดิม



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 6

ข้อเสนอแนะ

การวิจัยและทดลองนี้สามารถทำการพัฒนาและปรับปรุงดังนี้

1. เปลี่ยนวิธีที่ใช้ในการตัดแปรรูผิว เช่น ตัดแปรรูผิวด้วยวิธี biochemical [28] หรือวิธี ion implantation [28]
2. ปรับปรุงจากวิธีการเดิม โดยลดความเข้มข้นของ H_2O_2 ที่ใช้ในการตัดแปรรูผิว แต่เพิ่มอุณหภูมิในการแช่ไทเทเนียมซัลเฟตใน H_2O_2 ในช่วงขั้นตอนการตัดแปรรูผิว เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการทำปฏิกิริยากับพื้นผิวของโลหะไทเทเนียม และยังเป็นการเพิ่มพื้นที่ผิวให้กับไทเทเนียมซัลเฟตด้วย



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

รายการอ้างอิง

- (1) Elliot, J. C. Structure and chemistry of the apatites and other calcium orthophosphate. Elsevier, 1994.
- (2) ศุภโรช หมั่นสิทธิ์. วัสดุศาสตร์เชิงฟิสิกส์. กรุงเทพมหานคร: ศูนย์สื่อเสริมกรุงเทพ, 2539.
- (3) จินตมัย สุวรรณประทีป. ประเภทของวัสดุการแพทย์. สารานุกรมไทยสำหรับเยาวชน 30 (2547)
- (4) Branemark, P. I. Association of branemark osseointegration center[online]. 2005. Available from: <http://www.branemark.se>[2008, April 20]
- (5) ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ. ไฮดรอกซีแอปาทาไทต์[online]. 2005. Available from: http://www.mtec.or.th/th/news/cool_stuff/cool2.html[2008, January 19]
- (6) Wang, M. Developing bioactive composite materials for tissue replacement. Biomaterials 24 (2003): 2133-2151.
- (7) Kuo, M. C., Yen, S. K. The process of electrochemical deposited hydroxyapatite coating on biomedical titanium at room temperature. Materials Science and Engineering C 20 (2002): 153-160.
- (8) Cameron, S., Karlis, A. G., Nissan, B. B. Critical ageing of hydroxyapatite sol-gel solution. Biomaterials 19 (1998): 2291-2296.
- (9) Knor, K. A., Dong, Z. L., Quek, C. H., Cheang, P. Microstructure investigation of plasma sprayed HA/Ti6Al4V composites by TEM. Materials Science and Engineering A 281 (2000): 221-228.
- (10) Ishikawa, M., et al. Calcium phosphate coating on titanium plates by electrodeposition. Materials Research Society 711 (2002): 161-165.
- (11) Kashima, D. P., Rakngarm, A. Calcium phosphate film coating on titanium substrate by electrochemical deposition. Journal of metals, Materials and Minerals.(in press)
- (12) Park, J. H., Lee, Y. K., Kim, K. M., Kim, K. N. Bioactive calcium phosphate coating prepared on H₂O₂ treated titanium substrate by electrodeposition. Surface & Coating Technology 195 (2005): 252-257.
- (13) Nakahira, A., et al. Investigation of local structure for low crystalline calcium

- phosphate prepared by anodic oxidation of Ti metal. UVSOR Act Rep (2005): 96.
- (14) วิลเลียม, เอฟ สมิธ. วัสดุวิศวกรรม. แปลโดย แม้น อมรสิทธิ์ และสมชัย อัครทิวา. กรุงเทพมหานคร: สำนักพิมพ์ทีโอป, 2547.
- (15) เพ็ญศรี ทองนพเนื่อ. เคมีวิเคราะห์เชิงไฟฟ้า. พิมพ์ครั้งที่ 2. กรุงเทพมหานคร: สำนักพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2542.
- (16) เคมีไฟฟ้า. ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย[online]. 2007 Available from: http://www.chemistry.sc.chula.ac.th/course_info /2302111 /electro 12.ppt[2008, April 20]
- (17) Kokubo, T., Takadama, H. How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity. Biomaterials 27 (2006): 2907-2915.
- (18) Redepenning, J., Schlessinger, T., Burnham, S., Lippiello, L. Characterization of electrolytically prepared brushite and hydroxyapatite coatings on orthopedic alloys. Journal of Biomedical Materials Research 30 (1996): 287-294
- (19) Shone, C. J., Yih, J. H., Hsiung, H. M. Calcium phosphate coating on titanium substrate by a modified electrocrystallization process. Journal of materials science: Materials in medicine 9(1998): 297-300.
- (20) Osaka, A., Wang, X. X., Hayakawa, S., Tsuru, K. Biomimetic deposition of apatite on electrochemically oxidized titanium substrates. Key Engineering Materials 192 (2001): 263-266.
- (21) Shin, W. J., et al. Effect of NaOH treatment on the phase transformation and morphology of calcium phosphate deposited by an electrolytic method. Journal of Crystal Growth 285 (2005): 633-641.
- (22) Achariya Rakngarm. Calcium phosphate thin film formation on titanium substrate by electrochemical method. Master's Thesis, Department of Material Science, Faculty of Science, Chulalongkorn University, 2004.
- (23) Zhang, Q., Leng, Y. Electrochemical activation of titanium for biomimetic coating of calcium phosphate. Biomaterials 26 (2005): 3853-3859.
- (24) Yuan, Z.Y., Jie, T., Chum, P. Y., Wei, W., Tao, W. Electrochemical deposition of hydroxyapatite coatings on titanium. Trans. Nonferrous Met. Soc. China 16 (2006): 633-637.

- (25) วิลเลียม ดี, คาลิสเตอร์. เจ อาร์. วัสดุศาสตร์และวิศวกรรมวัสดุพื้นฐาน. แปลโดย สุวันชัย พงษ์สุกิจวัฒน์ และคนอื่นๆ. กรุงเทพมหานคร: สำนักพิมพ์ทีโอป, 2548.
- (26) Muyco, J., Ratto, T., Orme, C., Mckittrick, J., Frangos, J. Interaction between titanium implant surfaces and hydrogen peroxide in biologically relevant environments. MRS spring Meeting (2004).
- (27) Guehennec, L., Soueidan, A., Layrolle, P., Amouriq Y. Surface treatments of titanium dental implants for rapid osseointegration. Dental materials 998 (2006): 1-8.
- (28) Liu, X., Chu, P. K., Ding, C. Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications. Materials Science and Engineering R 47 (2004): 49-121.



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



ภาคผนวก

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาคผนวก ก. ASTM D-2197



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



Designation: D 2197 – 98 (Reapproved 2002)

Standard Test Method for Adhesion of Organic Coatings by Scrape Adhesion¹

This standard is issued under the fixed designation D 2197; the number immediately following the designation indicates the year of original adoption or, in the case of revision, the year of last revision. A number in parentheses indicates the year of last reapproval. A superscript epsilon (ϵ) indicates an editorial change since the last revision or reapproval.

This method has been approved for use by agencies of the Department of Defense.

1. Scope

1.1 This test method covers the determination of the adhesion of organic coatings such as paint, varnish, and lacquer when applied to smooth, flat (planar) panel surfaces.

1.2 The values stated in inch-pound units are to be regarded as the standard. The values given in parentheses are for information only.

1.3 *This standard does not purport to address all of the safety concerns, if any, associated with its use. It is the responsibility of the user of this standard to establish appropriate safety and health practices and determine the applicability of regulatory limitations prior to use.*

2. Referenced Documents

2.1 ASTM Standards:

D 609 Practice for Preparation of Cold-Rolled Steel Panels for Testing Paint, Varnish, Conversion Coatings, and Related Coating Products²

D 823 Practices for Producing Films of Uniform Thickness of Paint, Varnish, and Related Products on Test Panels²

D 1005 Test Method for Measurement of Dry-Film Thickness of Organic Coatings Using Micrometers²

D 1186 Test Methods for Nondestructive Measurement of Dry-Film Thickness of Nonmagnetic Coatings Applied to a Ferrous Base²

D 1400 Test Method for Nondestructive Measurement of Dry Film Thickness of Nonconductive Coatings Applied to a Nonferrous Metal Base²

3. Summary of Test Method

3.1 The materials under test are applied at uniform thickness to flat panels, usually sheet metal of uniform surface texture. After drying, the adhesion is determined by pushing the panels beneath a rounded stylus or loop that is loaded in increasing amounts until the coating is removed from the substrate surface.

4. Significance and Use

4.1 Coatings to perform satisfactorily must adhere to the substrates on which they are applied. This test method has been found useful in differentiating the degree of adhesion of coatings to substrates. It is most useful in providing relative ratings for a series of coated panels exhibiting significant differences in adhesion.

4.2 Studies performed in a laboratory using the loop stylus specified in the previous edition showed meaningful adhesion data were impossible when loads of 10 to 20 kg were required to break the surface of a solvent based coating. The chrome plated loop stylus chattered and skipped across the coating surface when loads of this magnitude were required. Similar meaningless data were obtained when powder coatings were tested that required more than 10 kg to break the surface. Therefore, testing under these conditions is not applicable.

5. Apparatus

5.1 *Application Equipment*, as described in Practices D 823.

5.2 *Film-Thickness Measuring Apparatus*, as described in Test Methods D 1005, D 1186, or D 1400.

5.3 *Balanced Beam, Scrape Adhesion Tester* (Figs. 1 and 2), consisting of a balanced beam to which is secured a platform for supporting weights, and a rod at an angle of 45° that holds the scraping loop. The rod shall be set so that the scraping loop contacts test surfaces directly below the weights. The loop shall be 1/16-in. (1.6-mm) diameter rod, bent into a "U" shape with an outside radius of 0.128 ± 0.002 in. (3.25 ± 0.05 mm) and hardened to Rockwell HRC 56 to 58, and shall be a smooth finish. The loop can be either chromium plated, nickel plated, or heat treated polished steel, as agreed upon between the purchaser and the supplier. These testers are adjustable to accommodate flat, metallic, and nonmetallic specimens to 0.5-in. (12-mm) thick and 4 to 16 in. (100 to 400 mm) wide and long; the specimen should be at least 1/2-in. (12-mm) wide.

6. Preparation of Specimens

6.1 Apply the materials under test to panels of the composition and surface condition on which it is desired to determine adhesion. The panel material (6.1.1), surface preparation, thickness, and number of coats shall be specified or agreed

¹ This test method is under the jurisdiction of ASTM Committee D01 on Paint and Related Coatings, Materials, and Applications and is the direct responsibility of Subcommittee D01.23 on Physical Properties of Applied Paint Films. Current edition approved Feb. 10, 1998. Published October 1998. Originally published as D 2197 – 63 T. Last previous edition D 2197 – 86 (1991)^{ε1}.

² *Annual Book of ASTM Standards*, Vol 06.01.


 D 2197


FIG. 1 Balanced-Beam Scrape-Adhesion Tester

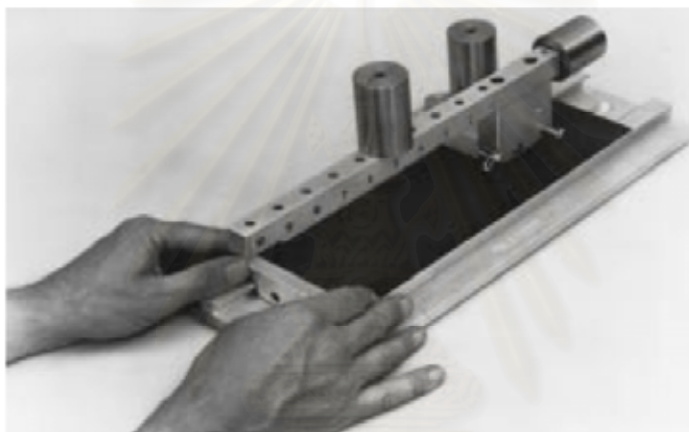


FIG. 2 Balanced Beam Scrape Adhesion and Mar Tester

upon by the seller and the purchaser. Apply uniform coatings and air dry or bake under conditions of humidity and temperature mutually agreeable to the seller and purchaser. Either mask the panel or remove material after application, so that $\frac{1}{2}$ in. (13 mm) at one end of the panel is uncoated.

6.1.1 The surface of the panel must be hard enough that it will not be damaged by the scraping loop. If no panel material is specified, use 0.032-in. (0.8-mm) cold-rolled carbon steel prepared in accordance with Methods B or C of Practice D 609.

7. Conditioning and Number of Tests

7.1 Condition the test panels for at least 48 h at $73.5 \pm 3.5^\circ\text{F}$ ($23 \pm 2^\circ\text{C}$) and $50 \pm 5\%$ relative humidity, and test in the same environment, or immediately on removal therefrom, unless otherwise specified or agreed by the seller and the purchaser. Test at least two replicate specimens of each material.

8. Procedure

8.1 When using the instrument shown in Fig. 1, level the base plate of the apparatus and place it so that the weight holder is toward the operator. This places the beam release on the operator's right and allows freedom to move the test specimen manually under the weighted scraping element (loop). Adjust the main bearing support so that the beam is balanced in the horizontal plane when the loop is just touching the specimen surface.

8.2 Raise the beam and lock it. Wipe the loop with clean cloth or chamois. Place a test panel on the sliding platform so

that it may be moved away from the operator and the uncoated portion is toward the main beam support. Place weights on the weight support using an initial amount that is estimated to be appropriate for the particular coating. Carefully lower the beam until the loop rests on the uncoated portion of the test specimen and the full load is applied, then slowly (1 to 2 s/in.) push the sliding platform away from the operator for a distance of at least 3 in. (75 mm). If the coating is removed, continue the testing, using successively smaller loads (0.5-kg increments) until the coating is not removed. If the coating is not removed by the initial scrape, continue the testing, using successively larger loads (0.5-kg increments) until the coating is removed or until the maximum load of 10 kg has been applied. Use a new area of the test surface each time a scrape is made.

8.3 When the critical load has been approximately located, repeat the test five times at each of three loadings: above, below, and at the load determined in the first trial. Apply the different loads in random fashion so that all scrapes at one load are not made in succession or on one panel.

8.3.1 Periodically examine the loop to ensure that the original smooth surface is intact. If the contacting surface is worn, reverse the loop. When both sides are worn, replace with a new loop.

8.4 For each applied load, tabulate the number of times the coating was removed or adhered. The load where the scrape results change from mainly adhering to mainly removed, ignoring the first $\frac{1}{2}$ in. (13 mm) of the scratch if the coating



was removed, is the adhesion failure end point.

9. Report

9.1 Report the following information:

- 9.1.1 Load in kilograms at the adhesion failure end point,
- 9.1.2 Panel material and surface preparation,
- 9.1.3 “U” shape loop surface finish,
- 9.1.4 Dry-film thickness, and
- 9.1.5 Any deviation from the specified procedure.

10. Precision

10.1 *Correlation*—This method was developed when correlation with other methods of assessing adhesion was considered to be of equal importance to the agreement between results obtained in the same or different laboratories. It was

established that when materials differing widely in hardness and adhesion were evaluated by a number of experienced personnel in several laboratories, the adhesion results obtained using this method correlated well with those obtained with several other methods.

10.2 *Precision*—If sufficient cooperators can be obtained, an interlaboratory study will be conducted to establish precision.

10.3 *Bias*—No information can be provided on the bias of this test method for measuring adhesion because no material having an accepted reference value is available.

11. Keywords

11.1 adhesion; balanced-beam scrape adhesion tester; scrape

ASTM International takes no position respecting the validity of any patent rights asserted in connection with any item mentioned in this standard. Users of this standard are expressly advised that determination of the validity of any such patent rights, and the risk of infringement of such rights, are entirely their own responsibility.

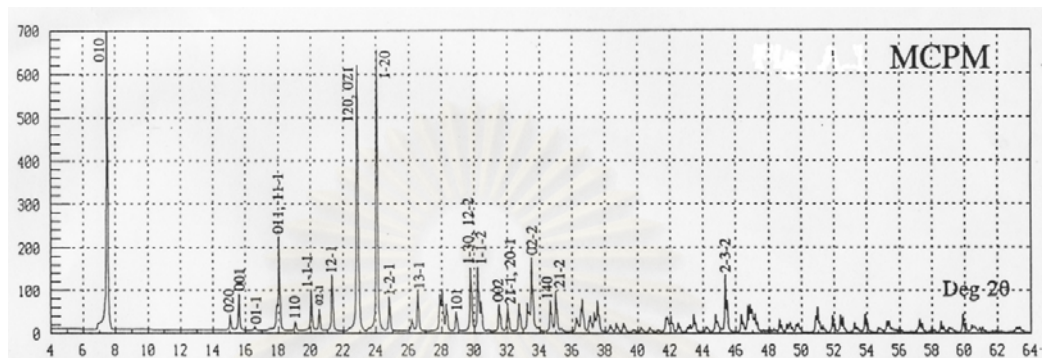
This standard is subject to revision at any time by the responsible technical committee and must be reviewed every five years and if not revised, either reapproved or withdrawn. Your comments are invited either for revision of this standard or for additional standards and should be addressed to ASTM International Headquarters. Your comments will receive careful consideration at a meeting of the responsible technical committee, which you may attend. If you feel that your comments have not received a fair hearing you should make your views known to the ASTM Committee on Standards, at the address shown below.

This standard is copyrighted by ASTM International, 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959, United States. Individual reprints (single or multiple copies) of this standard may be obtained by contacting ASTM at the above address or at 610-832-9585 (phone), 610-832-9555 (fax), or service@astm.org (e-mail); or through the ASTM website (www.astm.org).

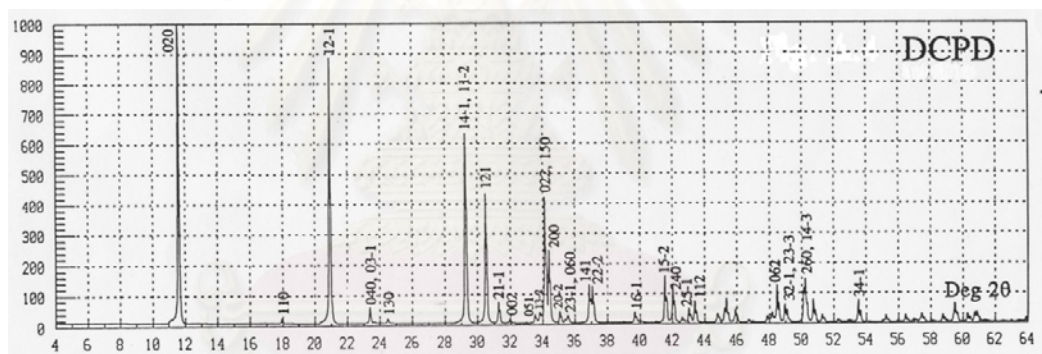
สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาคผนวก ข. เอกซ์เรย์ดิฟแฟรคชันแพทเทิร์นของแคลเซียมออร์โทฟอสเฟต

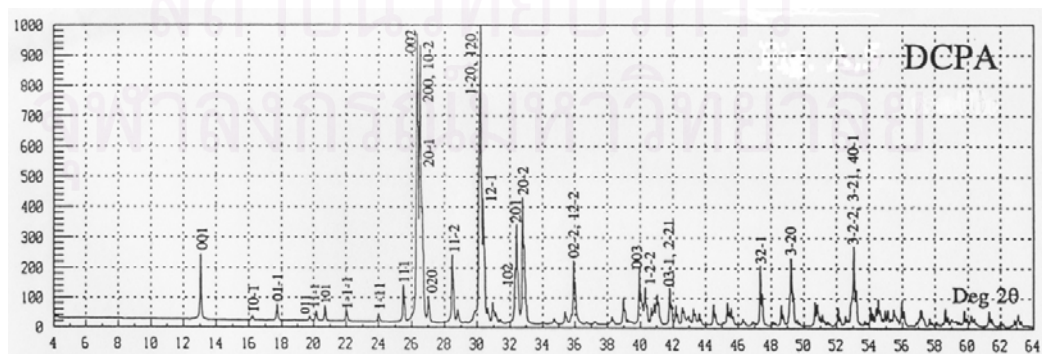
ข.1) Monocalcium phosphate monohydrate, MCPM



ข.2) Dicalcium phosphate dihydrate, DCPD



ข.3) Dicalcium phosphate anhydrous, DCPA



ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นางสาวสิริธิดา ชูเกษร

เกิดเมื่อวันที่ 22 ธันวาคม พ.ศ. 2524 สถานที่เกิด จังหวัด กรุงเทพมหานคร

จบการศึกษาระดับปริญญาตรี สาขาวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาวิศวกรรมศาสตร์ จากจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย เมื่อปี

พ.ศ. 2548



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย