

การเตรียมและการหาลักษณะสมบัติของฟิล์มแอโนดิกออกไซด์บนโลหะผสมไทเทเนียม
ที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าต่ำ

นางสาวสุทธิมา ศรีประเสริฐสุข

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาเทคโนโลยีเซรามิก ภาควิชาวัสดุศาสตร์
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2554
ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทคัดย่อและแฟ้มข้อมูลฉบับเต็มของวิทยานิพนธ์ตั้งแต่ปีการศึกษา 2554 ที่ให้บริการในคลังปัญญาจุฬาฯ (CUIR)
เป็นแฟ้มข้อมูลของนิสิตเจ้าของวิทยานิพนธ์ที่ส่งผ่านทางบัณฑิตวิทยาลัย

The abstract and full text of theses from the academic year 2011 in Chulalongkorn University Intellectual Repository(CUIR)
are the thesis authors' files submitted through the Graduate School.

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF ANODIC OXIDE FILM ON
TITANIUM ALLOY AT LOW CURRENT DENSITY

Miss Sutthima Sriprasertsuk

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 2011

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การเตรียมและการหาลักษณะสมบัติของฟิล์มแอโนดิก ออกไซด์บนโลหะผสมไทเทเนียมที่ความหนาแน่น กระแสไฟฟ้าต่ำ
โดย	นางสาวสุทธิมา ศรีประเสริฐสุข
สาขาวิชา	เทคโนโลยีเซรามิก
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ดุจฤทัย พงษ์เก่า คະซีมา
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม	รองศาสตราจารย์ ดร.สุพัตรา จินาวัฒน์

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้รับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วน
หนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

..... คณบดีคณะวิทยาศาสตร์
(ศาสตราจารย์ ดร.สุพจน์ หารหนองบัว)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ศิริธันว์ เจียมศิริเลิศ)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ดุจฤทัย พงษ์เก่า คະซีมา)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม
(รองศาสตราจารย์ ดร.สุพัตรา จินาวัฒน์)

..... กรรมการ
(อาจารย์ ดร.วันทนีย์ พุกกะคุปต์)

..... กรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ทันตแพทย์ ดร.พสุธา ธีัญญะกิจไพศาล)

..... กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย
(ดร.จินตมัย สุวรรณประทีป)

สุทธิมา ศรีประเสริฐสุข: การเตรียมและการหาลักษณะสมบัติของฟิล์มแอโนดิกออกไซด์บนโลหะผสมไทเทเนียมที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าต่ำ. (PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF ANODIC OXIDE FILM ON TITANIUM ALLOY AT LOW CURRENT DENSITY) อ. ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก : ผศ. ดร.ดุจฤทัย พงษ์เก่า คະซีมา, อ. ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม : รศ. ดร.สุพัตรา จินาวัฒน์, 121 หน้า.

งานวิจัยนี้ได้ทำการเตรียมฟิล์มแอโนดิกออกไซด์บนโลหะผสมไทเทเนียม (Ti-6Al-4V) โดยวิธีแอโนไดซ์ ที่มีการป้อนค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าต่ำ ตั้งแต่ 0.25-2 mA/cm² ใช้ระยะเวลาการเกิดปฏิกิริยา 30 นาทีและใช้สารละลายโมโนแคลเซียมฟอสเฟตโมโนไฮเดรต (MCMPM) เป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ โดยจะศึกษาปัจจัยต่างๆที่มีผลต่อฟิล์มแอโนดิกออกไซด์ที่ได้จากกระบวนการแอโนไดซ์ ซึ่งภายหลังจากทำการปรับปรุงพื้นผิวแล้วทำการศึกษาลักษณะสมบัติต่างๆพบว่า สมบัติความชอบน้ำ ความขรุขระบนพื้นผิว และการยึดติดของฟิล์มนั้น จะดีขึ้นเมื่อทำการเพิ่มปัจจัยทางด้าน ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า ความเข้มข้นของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ รวมถึงอุณหภูมิของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้ โดยฟิล์มแอโนดิกออกไซด์ที่เกิดขึ้นที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 2 mA/cm² เมื่อใช้สารละลาย MCMPM ที่ความเข้มข้น 1 โมลาร์นั้นให้ค่ามุมสัมผัสกับน้ำน้อยที่สุด และที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 0.25 mA/cm² เมื่อใช้สารละลาย MCMPM ที่ความเข้มข้น 0.5 โมลาร์นั้นให้ค่ามุมสัมผัสกับน้ำมากที่สุด เมื่อนำไปวิเคราะห์ทางองค์ประกอบของฟิล์มที่เกิดขึ้น พบว่าเกิดเฟสของ Ti₂O₃ เป็นเฟสหลัก อีกทั้งยังมี TiOH เกิดขึ้นร่วมด้วย จากผลการทดสอบความเข้ากันได้กับเซลล์ พบว่าเซลล์ Cementoblast นั้นสามารถแผ่ขยายตัวได้บนชิ้นงานที่มีฟิล์มแอโนดิกออกไซด์ปกคลุมผิว ซึ่งแสดงความเข้ากันได้ทางชีวภาพของฟิล์มที่เตรียมได้ และเมื่อทำการเคลือบอนุภาคเงินลงบนฟิล์มแอโนดิกออกไซด์โดยวิธีจุ่มเคลือบ จากนั้นนำไปทดสอบการต้านแบคทีเรียโดยวิธี Spread plate พบว่าชิ้นงานแสดงประสิทธิภาพในการต้านแบคทีเรีย E. coli ได้เป็นอย่างดี จากผลการทดลองทั้งหมดนี้พบว่า โลหะผสมไทเทเนียมนั้นสามารถแสดงทั้งสมบัติความเข้ากันได้กับเซลล์และต้านแบคทีเรียได้ในขณะเดียวกัน ทั้งนี้เพื่อนำไปใช้งานในด้านทันตกรรมและศัลยกรรมกระดูก

ภาควิชา.....วัสดุศาสตร์..... ลายมือชื่อนิสิต.....
 สาขาวิชา.....เทคโนโลยีเซรามิก..... ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก.....
 ปีการศึกษา...2554..... ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม.....

5272587523 : MAJOR CERAMIC TECHNOLOGY

KEYWORDS : ANODIC OXIDE FILM / Ti-6Al-4V / MCPM / LOW CURRENT DENSITY

SUTTHIMA SRIPRASERTSUK: PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF ANODIC OXIDE FILM ON TITANIUM ALLOY AT LOW CURRENT DENSITY.
 ADVISOR : ASST. PROF. DUJREUTAI PONGKAO KASHIMA, Ph.D., CO-ADVISOR : ASSOC. PROF. SUPATRA JINAWATH. Ph.D., 121 pp.

Anodic oxide film on titanium alloy (Ti-6Al-4V) substrate was prepared by anodization. The reaction was done by applying low current densities from 0.25 to 2 mA/cm² for 30 minutes and using monocalciumphosphate monohydrate (MCPM) solution as an electrolyte. Many parameters which effected on the anodic oxide film were studied and characterized. The results showed that the properties of the anodic oxide film would be better when the parameters was controlled. An Increase in the current density and the concentration of MCPM electrolyte could promote hydrophilicity, surface roughness and adhesion to substrate of the film. It was found that temperature of the electrolyte also effected to the properties of the film. After anodization, the anodic oxide film formed at 2 mA/cm² in 1M MCPM showed the lowest water contact angle and the film formed at 0.25 mA/cm² in 0.5M MCPM showed the highest water contact angle. XPS analysis confirmed that the obtained film was a mixed phase of titanium oxide with the major phase of Ti₂O₃ coexisted with TiOH. The SEM micrographs also revealed the biocompatibility from the growth of the cementoblast cell on anodized surface. Furthermore, the film exhibited 100% reduction of E.coli which was confirmed by spread plate method. It was indicated that anodization using MCPM as an electrolyte at low current densities could modify the surface of Ti-6Al-4V which would enhance biocompatibility and antibacterial property of Ti-6Al-4V.

Department : ..Materials Science.....

Student's Signature

Field of Study : ..Ceramic Technology.....

Advisor's Signature

Academic Year : ..2011.....

Co-advisor's Signature

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์นี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี โดยได้รับความกรุณาจาก ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ดุจดัทพ์ พงษ์เก่า คະซีมา อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ซึ่งกรุณาให้คำแนะนำ อบรมสั่งสอน และให้คำปรึกษาทั้งในด้านวิชาการ การใช้ชีวิต ตลอดระยะเวลาในการดำเนินงาน

ขอขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร.สุพัตรา จินาวัฒน์ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม สำหรับคำแนะนำแนวทางการดำเนินงานวิจัย และคำปรึกษาต่างๆ ในการเขียนเล่มวิทยานิพนธ์

ขอขอบพระคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ศิริพันธ์ เจียมศิริเลิศ หัวหน้าภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย สำหรับการให้คำปรึกษาตลอดการดำเนินงาน

ขอขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ทพ. ดร.พสุธา ธีัญญะกิจไพศาล ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ทพ. ดร.วิวิทย์พล ศรีมณีพงศ์ และ อาจารย์ ดร. วันทนีย์ พุกกะคุปต์ รวมถึงคณาจารย์ ภาควิชาวัสดุศาสตร์ทุกท่าน ที่กรุณาอบรมสั่งสอนความรู้ที่จะนำมาใช้ในงานวิจัย ให้คำปรึกษาในด้านต่างๆเสมอมา

ขอขอบพระคุณ คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ทุกท่านสำหรับการตรวจแก้ไขรูปเล่ม และคำแนะนำวิทยานิพนธ์ ทำให้วิทยานิพนธ์เล่มนี้มีความสมบูรณ์มากขึ้น

ขอขอบพระคุณ Assoc. Professor. Dr.Tomoaki Watanabe (Meiji University) สำหรับการวิเคราะห์เทคนิค XPS Professor Takashi Takata (Hiroshima University) สำหรับการอนุเคราะห์เซลล์ Cementoblast ดร. สิทธิสุนทร สุโพธิณะ (MTEC) สำหรับการวัดมุมสัมผัสกับน้ำ และขอขอบคุณ คุณธนากร เทพามาตย์ คุณลาวัลย์ บุญประคอง สำหรับการวิเคราะห์เทคนิค SEM และ และเพื่อนๆ ภาควิชาวัสดุศาสตร์ ที่คอยเป็นกำลังใจ ให้คำปรึกษามาโดยตลอด

ขอขอบคุณ ทุนอุดหนุนการศึกษาระดับบัณฑิตศึกษาจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย เพื่อเฉลิมฉลองวโรกาสที่พระบาทสมเด็จพระเจ้าอยู่หัวทรงเจริญพระชนมายุครบ 72 พรรษา และ ศูนย์ความเป็นเลิศด้านเทคโนโลยีปิโตรเคมี และวัสดุ (Center of Excellence on Petrochemical and Materials Technology) และ แหล่งทุนวิจัยจากโครงการมหาวิทยาลัยวิจัยแห่งชาติ (National Research University of CHE) รหัสโครงการ AM10051 และ หน่วยปฏิบัติการวิจัยเซรามิกขั้นสูง ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ให้การสนับสนุนด้านทุนการศึกษาและทุนวิจัยตลอดระยะเวลาการศึกษา

สุดท้ายนี้ ขอขอบพระคุณ บิดา มารดา และครอบครัว ที่ให้มอบความรัก ความอบอุ่น ความห่วงใย ความดูแล และให้กำลังใจกันมาโดยตลอดจนถึงวันนี้

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ	ช
สารบัญตาราง.....	ฎ
สารบัญภาพ	ฏ
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย	3
1.3 ขอบเขตของการวิจัย.....	3
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	3
บทที่ 2 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	4
2.1 รากฟันเทียม (Dental Implant)	4
2.1.1 สมบัติของรากฟันเทียม.....	4
2.1.2 การใช้งานรากฟันเทียม.....	6
2.2 สารประกอบกลุ่มแคลเซียมฟอสเฟต.....	7
2.2.1 Monocalcium phosphate monohydrate (MCPM)	7
2.2.2 Dicalcium phosphate dihydrate (DCPD).....	7
2.2.3 Dicalcium phosphate anhydrous (DCPA)	8
2.3 โลหะไทเทเนียม.....	8
2.3.1 ประวัติการค้นพบโลหะไทเทเนียม.....	8
2.3.2 ลักษณะสมบัติของโลหะไทเทเนียม.....	8
2.3.3 กระบวนการผลิตโลหะไทเทเนียม	10
2.4 โลหะผสมไทเทเนียม.....	11
2.4.1 ประเภทของโลหะผสมไทเทเนียม.....	11
2.4.2 การสร้างฟิล์มแอโนดิกออกไซด์บนผิวโลหะผสมไทเทเนียม	13
2.5 การปรับปรุงผิวโลหะผสมไทเทเนียมที่ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าต่ำ	14

หน้า	
2.5.1 บทบาทของเซลล์เคมีไฟฟ้า	15
2.5.2 ชั่วไฟฟ้า.....	16
2.5.3 การป้องกันความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าต่ำ.....	18
2.6 ความเข้ากันได้ทางชีวภาพ	18
2.6.1 การทดสอบสมบัติทางชีวภาพของวัสดุ.....	18
2.6.2 การทำให้วัสดุปราศจากเชื้อ	19
2.7 สมบัติการต้านแบคทีเรีย.....	19
2.7.1 สารต้านแบคทีเรีย	20
2.7.2 หลักการเคลือบเงิน.....	20
2.7.3 กลไกในการต้านแบคทีเรียของอนุภาคเงิน.....	21
2.8 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	22
บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย.....	26
3.1 สารเคมีและวัสดุที่ใช้ในการทดลอง	26
3.1.1 การปรับปรุงผิวของโลหะผสมไทเทเนียม	26
3.1.2 การเตรียมอิเล็กโทรไลต์	26
3.1.3 การจุ่มเคลือบอนุภาคเงินบนฟิล์มแอนโอดิกออกไซด์.....	27
3.2 แผนผังงานวิจัย	28
3.2.1 การปรับปรุงผิว Ti-6Al-4V ด้วยวิธีแอนโนไดซ์.....	28
3.2.2 การศึกษาสมบัติของผิวของ Ti-6Al-4V ก่อนและหลังเคลือบอนุภาคเงิน	29
3.3 การสร้างฟิล์มแอนโอดิกออกไซด์บนผิว Ti-6Al-4V.....	30
3.3.1 การเตรียมขั้วไฟฟ้าใช้งาน	30
3.3.2 การปรับปรุงผิว Ti-6Al-4V เพื่อสร้างฟิล์มบนผิวโลหะด้วยวิธีแอนโนไดซ์.....	31
3.3.3 ศึกษาลักษณะสมบัติของฟิล์มแอนโอดิกออกไซด์ที่เกิดบนผิวของ Ti-6Al-4V	32
3.3.3.1 การศึกษาสมบัติความชอบน้ำ.....	32
3.3.3.2 การวิเคราะห์ความแปรปรวนทางสถิติ.....	33
3.3.3.3 ศึกษาโครงสร้างระดับจุลภาคของฟิล์ม	33
3.3.3.4 ศึกษาลักษณะพื้นผิวของฟิล์มแอนโอดิกออกไซด์ด้วยเครื่อง SPM.....	33
3.3.3.5 ศึกษาการยึดติดของฟิล์มแอนโอดิกออกไซด์บนโลหะผสมไทเทเนียม	34

หน้า	
3.3.3.6	ศึกษาองค์ประกอบทางเคมีของฟิล์มแอนโอดิกออกไซด์ด้วยเครื่อง XPS 34
3.3.3.7	ศึกษาธาตุองค์ประกอบของฟิล์มแอนโอดิกออกไซด์ด้วยเครื่อง EPMA..... 35
3.3.3.8	ศึกษาความเข้ากันได้ทางชีวภาพ..... 35
3.4	การสร้างฟิล์มเงินบนพื้นผิวฟิล์มแอนโอดิกออกไซด์เพื่อเพิ่มสมบัติการต้านแบคทีเรีย..... 41
3.4.1	การเคลือบอนุภาคเงินบนผิวฟิล์มแอนโอดิกออกไซด์โดยวิธีจุ่มเคลือบ 41
3.4.2	ศึกษาสมบัติการต้านแบคทีเรียของฟิล์มเงิน 42
บทที่ 4	ผลการวิจัยและการวิเคราะห์ผล 46
4.1	การเกิดฟิล์มแอนโอดิกออกไซด์บน Ti-6Al-4V ที่เตรียมจากวิธีแอโนไดซ์ 46
4.2	การศึกษาปัจจัยต่างๆที่ส่งผลต่อลักษณะสมบัติของฟิล์มแอนโอดิกออกไซด์บนTi-6Al-4V. 48
4.2.1	ผลของค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าต่อฟิล์มแอนโอดิกออกไซด์ที่ได้..... 48
4.2.1.1	ความชอบน้ำของฟิล์มแอนโอดิกออกไซด์และการวิเคราะห์ ความแปรปรวนทางสถิติ..... 49
4.2.1.2	โครงสร้างจุลภาคของฟิล์มแอนโอดิกออกไซด์..... 52
4.2.1.3	ลักษณะพื้นผิวของฟิล์มแอนโอดิกออกไซด์ 54
4.2.1.4	การยึดติดของฟิล์มแอนโอดิกออกไซด์..... 56
4.2.2	ผลของความเข้มข้นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ต่อฟิล์มแอนโอดิกออกไซด์ที่ได้ 56
4.2.2.1	ความชอบน้ำของฟิล์มแอนโอดิกออกไซด์และการวิเคราะห์ ความแปรปรวนทางสถิติ..... 57
4.2.2.2	โครงสร้างจุลภาคของฟิล์มแอนโอดิกออกไซด์..... 59
4.2.2.3	ลักษณะพื้นผิวของฟิล์มแอนโอดิกออกไซด์ 61
4.2.2.4	การยึดติดของฟิล์มแอนโอดิกออกไซด์..... 63
4.2.3	ผลของอุณหภูมิของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ต่อฟิล์มแอนโอดิกออกไซด์ที่ได้ 63
4.2.3.1	สมบัติความชอบน้ำของฟิล์มแอนโอดิกออกไซด์ 64
4.2.3.2	โครงสร้างจุลภาคของฟิล์มแอนโอดิกออกไซด์..... 65
4.2.3.3	ลักษณะพื้นผิวของฟิล์มแอนโอดิกออกไซด์ 66
4.2.3.4	การยึดติดของฟิล์มแอนโอดิกออกไซด์..... 67
4.3	ศึกษาเฟสองค์ประกอบของฟิล์มแอนโอดิกออกไซด์บน Ti-6Al-4V (XPS)..... 69
4.4	ศึกษาธาตุองค์ประกอบของฟิล์มแอนโอดิกออกไซด์บน Ti-6Al-4V (EPMA) 76

หน้า	
4.5 ศึกษาความเข้ากันได้ทางชีวภาพ.....	77
4.6 ศึกษาสมบัติด้านแบคทีเรียของฟิล์มแอโนดิกออกไซด์	82
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัย อภิปรายผล และข้อเสนอแนะ	86
5.1 สรุปผลการวิจัย	86
5.2 ข้อเสนอแนะ	87
รายการอ้างอิง.....	88
ภาคผนวก.....	97
ภาคผนวก ก	98
ภาคผนวก ข	101
ภาคผนวก ค	102
ภาคผนวก ง.....	105
ภาคผนวก จ	119
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์.....	121

สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 2.1 สมบัติทางกายภาพของโลหะไทเทเนียมบริสุทธิ์.....	9
ตารางที่ 2.2 สมบัติเชิงกลของโลหะไทเทเนียม โลหะผสมไทเทเนียม และกระดูกของมนุษย์.....	12
ตารางที่ 3.1 สารเคมีที่ใช้ในการปรับปรุงผิว Ti-6Al-4V	27
ตารางที่ 3.2 สารเคมีที่ใช้ในการจุ่มเคลือบอนุภาคเงิน	27
ตารางที่ 3.3 ตัวแปรการวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิว ด้วยเทคนิค SPM	34
ตารางที่ 3.4 ตัวแปรการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของฟิล์มแอนโอดิกออกไซด์ ด้วยเทคนิค XPS	34
ตารางที่ 3.5 ส่วนประกอบของอาหารเลี้ยงเซลล์ปริมาตร 1000 มิลลิลิตร, L-glutamine และAntibiotic	35
ตารางที่ 4.1 ภาวะของค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่เลือกใช้เพื่อให้เกิด ฟิล์มแอนโอดิกออกไซด์.....	49
ตารางที่ 4.2 ค่ามุมสัมผัสกับน้ำของฟิล์มแอนโอดิกออกไซด์	49
ตารางที่ 4.3 ภาวะของความเข้มข้นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่เลือกใช้เพื่อให้เกิด ฟิล์มแอนโอดิกออกไซด์.....	57
ตารางที่ 4.4 ภาวะของอุณหภูมิของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่เลือกใช้เพื่อให้เกิด ฟิล์มแอนโอดิกออกไซด์.....	64
ตารางที่ 4.5 ลักษณะสมบัติของฟิล์มแอนโอดิกออกไซด์.....	69
ตารางที่ 4.6 ตัวอย่างค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของ Ti 2p และ O 1s ของพื้นผิวไทเทเนียม	70
ตารางที่ 4.7 ธาตุองค์ประกอบของฟิล์มแอนโอดิกออกไซด์ที่วิเคราะห์โดยเครื่อง EPMA.....	76
ตารางที่ 4.8 ผลการต้านแบคทีเรียชนิด E.coli ของฟิล์มแอนโอดิกออกไซด์ที่เงื่อนไขที่ผ่าน การทำแอนโอดซ์ที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 2 mA/cm^2 ในสารละลาย MCPM ความเข้มข้น 1 โมลาร์ และ เงื่อนไขที่ผ่านการทำแอนโอดซ์ที่ความ หนาแน่นกระแสไฟฟ้า 0.25 mA/cm^2 ในสารละลาย MCPM ความเข้มข้น 0.5 โมลาร์ ที่เวลา 60 นาที และ 90 นาที ทั้งที่จุ่มเคลือบทั้งชิ้นงานและ จุ่มเคลือบเฉพาะขอบของชิ้นงาน	83

สารบัญภาพ

หน้า

ภาพที่ 2.1	ลักษณะทางกายภาพของรากฟันเทียม.....	5
ภาพที่ 2.2	รากฟันเทียม.....	6
ภาพที่ 2.3	ประเภทรากฟันเทียม.....	7
ภาพที่ 2.4	กระบวนการผลิตโลหะไทเทเนียมแบบครออลล์.....	10
ภาพที่ 2.5	ซิลเวอร์-ซิลเวอร์คลอไรด์อิเล็กโทรดที่ใช้งาน.....	17
ภาพที่ 2.6	กลไกในการยับยั้งแบคทีเรียด้วยไอออนของเงิน.....	22
ภาพที่ 3.1	แผนผังการปรับปรุงผิว Ti-6Al-4V ด้วยวิธีแอนโนไดซ์.....	28
ภาพที่ 3.2	แผนผังการศึกษาสมบัติของผิว Ti-6Al-4V ทั้งก่อนและหลังการเคลือบอนุภาคเงิน ...	29
ภาพที่ 3.3	การเตรียมขั้วไฟฟ้าใช้งาน.....	30
ภาพที่ 3.4	แผนภาพแสดงเซลล์ไฟฟ้าเคมีชนิดสามอิเล็กโทรด.....	31
ภาพที่ 3.5	วิธีเตรียมอนุภาคนิวเมอโรสละลายอิเล็กโทรไลต์ (ก) 1 องศาเซลเซียส และ (ข) 60 องศาเซลเซียส	32
ภาพที่ 3.6	ขั้นตอนการเพาะเลี้ยงเซลล์.....	36
ภาพที่ 3.7	ลักษณะของ Haemocytometer	37
ภาพที่ 3.8	ภาพจากกล้องจุลทรรศน์จากอุปกรณ์ Haemocytometer	37
ภาพที่ 3.9	ขั้นตอนการทดสอบความเข้ากันได้ทางชีวภาพ.....	39
ภาพที่ 3.10	ระดับความเข้มข้นของแอลกอฮอล์ที่ใช้แช่ Ti-6Al-4V.....	40
ภาพที่ 3.11	ลักษณะการติดเทปใสลงบนฟิล์มแอนโนดิกออกไซด์.....	41
ภาพที่ 3.12	วิธีการทำให้เชื้อกระจาย (Spread plate).....	43
ภาพที่ 3.13	ขั้นตอนการเจือจางแบคทีเรียแบบ Serial dilution	45
ภาพที่ 4.1	ความสัมพันธ์ระหว่างความต่างศักย์กับเวลาที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 1 mA/cm ²	48
ภาพที่ 4.2	ลักษณะของหยดน้ำบนชิ้นงานจากเครื่องวัดมุมสัมผัสกับน้ำ.....	50
ภาพที่ 4.3	ค่ามุมสัมผัสกับน้ำของฟิล์มแอนโนดิกออกไซด์ที่สารละลายอิมิตัวของ MCPM	50
ภาพที่ 4.4	ค่ามุมสัมผัสกับน้ำของฟิล์มแอนโนดิกออกไซด์ที่สารละลาย MCPM ความเข้มข้น 1 โมลาร์.....	51

ภาพที่ 4.5 ลักษณะพื้นผิวของ Ti-6Al-4V,
 ก) ก่อนการทำแอนโนไดซ์ (ข) 1 mA/cm², สารละลายอิมิตัวของ MCPM,
 ค) 2 mA/cm², สารละลายอิมิตัวของ MCPM (ง) 1 mA/cm², สารละลาย MCPM
 1 โมลาร์ และ (จ) 2 mA/cm², สารละลาย MCPM 1 โมลาร์ 53

ภาพที่ 4.6 ลักษณะพื้นผิวของฟิล์มแอนโนไดคอกไซด์,
 ก) Ti-6Al-4V ก่อนการทำแอนโนไดซ์ (ข) 1 mA/cm², สารละลายอิมิตัวของ MCPM,
 ค) 2 mA/cm², สารละลายอิมิตัวของ MCPM (ง) 1 mA/cm², สารละลาย MCPM
 1 โมลาร์ และ (จ) 2 mA/cm², สารละลาย MCPM 1 โมลาร์ 55

ภาพที่ 4.7 ค่าทนต่อแรงกด (กรัม) ของฟิล์มแอนโนไดคอกไซด์ที่เงื่อนไขต่างๆ..... 56

ภาพที่ 4.8 ค่ามุมสัมผัสกับน้ำของฟิล์มแอนโนไดคอกไซด์ที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า
 2 mA/cm² 58

ภาพที่ 4.9 ค่ามุมสัมผัสกับน้ำของฟิล์มแอนโนไดคอกไซด์ที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า
 0.25 mA/cm² 58

ภาพที่ 4.10 ลักษณะพื้นผิวของ Ti-6Al-4V,
 ก) ก่อนการทำแอนโนไดซ์ (ข) 2 mA/cm², สารละลาย MCPM 1 โมลาร์
 ค) 2 mA/cm², สารละลายอิมิตัวของ MCPM (ง) 0.25 mA/cm², สารละลาย
 MCPM 1 โมลาร์ และ (จ) 0.25 mA/cm², สารละลายอิมิตัวของ MCPM 60

ภาพที่ 4.11 ลักษณะพื้นผิวของฟิล์มแอนโนไดคอกไซด์จากเครื่อง SPM,
 ก) ก่อนการทำแอนโนไดซ์ (ข) 2 mA/cm², สารละลาย MCPM 1 โมลาร์
 ค) 2 mA/cm², สารละลายอิมิตัวของ MCPM (ง) 0.25 mA/cm², สารละลาย
 MCPM 1 โมลาร์ และ (จ) 0.25 mA/cm², สารละลายอิมิตัวของ MCPM 62

ภาพที่ 4.12 ค่าทนต่อแรงกด (กรัม) ของฟิล์มแอนโนไดคอกไซด์ที่เงื่อนไขต่างๆ..... 63

ภาพที่ 4.13 ค่ามุมสัมผัสกับน้ำของฟิล์มแอนโนไดคอกไซด์ซึ่งเตรียมที่
 ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 2 mA/cm² ในสารละลาย MCPM
 ความเข้มข้น 1 โมลาร์ ที่อุณหภูมิของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ต่างๆ..... 65

ภาพที่ 4.14 ลักษณะพื้นผิวของฟิล์มแอนโนไดคอกไซด์ที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า
 2 mA/cm², สารละลาย MCPM 1 โมลาร์ ก) อุณหภูมิ 1 องศาเซลเซียส
 ข) อุณหภูมิ 26 องศาเซลเซียส ค) อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส 66

ภาพที่ 4.15 ลักษณะพื้นผิวของฟิล์มแอนโอดิกออกไซด์จากเครื่อง SPM ที่ 2 mA/cm^2 , สารละลาย MCPM 1 โมลาร์ ก) อุณหภูมิ 1 องศาเซลเซียส ข) อุณหภูมิ 26 องศาเซลเซียส ค) อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส	67
ภาพที่ 4.16 ค่าทนต่อแรงกด (กรัม) ของฟิล์มแอนโอดิกออกไซด์ ซึ่งเตรียมที่ ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 2 mA/cm^2 ในสารละลาย MCPM 1 โมลาร์ ณ อุณหภูมิ 1, 26 และ 60 องศาเซลเซียส.....	68
ภาพที่ 4.17 ค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของ Ti 2p (0.25 mA/cm^2 , 0.5M MCPM).....	72
ภาพที่ 4.18 ค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของ Ti 2p (2 mA/cm^2 , 1M MCPM).....	72
ภาพที่ 4.19 ค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของ O 1s (0.25 mA/cm^2 , 0.5M MCPM)	73
ภาพที่ 4.20 ค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของ O 1s (2 mA/cm^2 , 1M MCPM)	74
ภาพที่ 4.21 ค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของ C1s (0.25 mA/cm^2 , 0.5M MCPM)	75
ภาพที่ 4.22 ค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของ C1s (2 mA/cm^2 , 1M MCPM).....	75
ภาพที่ 4.23 เซลล์ Cementoblast	78
ภาพที่ 4.24 ลักษณะพื้นผิวของ Ti-6Al-4V ที่ยังไม่ผ่านการทำแอนโนไดซ์ ก) ก่อนการเพาะเลี้ยงเซลล์ ข) หลังเพาะเลี้ยงเซลล์ 24 ชั่วโมง ค) หลังเพาะเลี้ยงเซลล์ 48 ชั่วโมง.....	79
ภาพที่ 4.25 ลักษณะพื้นผิวของ Ti-6Al-4V ที่ผ่านการทำแอนโนไดซ์ที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 0.25 mA/cm^2 ในสารละลาย MCPM ความเข้มข้น 0.5 โมลาร์ ก) ก่อนการเพาะเลี้ยงเซลล์ ข) หลังเพาะเลี้ยงเซลล์ 24 ชั่วโมง ค) หลังเพาะเลี้ยงเซลล์ 48 ชั่วโมง.....	80
ภาพที่ 4.26 ลักษณะพื้นผิวของ Ti-6Al-4V ที่ผ่านการทำแอนโนไดซ์ที่ความหนาแน่น กระแสไฟฟ้า 2 mA/cm^2 ในสารละลาย MCPM ความเข้มข้น 1 โมลาร์ ก) ก่อนการเพาะเลี้ยงเซลล์ ข) หลังเพาะเลี้ยงเซลล์ 24 ชั่วโมง ค) และ (ง) หลังเพาะเลี้ยงเซลล์ 48 ชั่วโมง	81
ภาพที่ 4.27 จำนวนแบคทีเรีย E.coli ที่เหลือหลังจากทำการ incubate เป็นเวลา 24 ชั่วโมง.....	82

ภาพที่ 4.28 จำนวนแบคทีเรีย E.coli ที่เหลือหลังจากทำการ incubate สัมผัสกับชิ้นงาน เป็นเวลา 24 ชั่วโมง (ก) ชิ้นงานที่ยังไม่ได้ทำการแอนไคซ์ (ข) ชิ้นงาน 0.5 โมลาร์ 0.25 mA/cm² (ค) ชิ้นงาน 0.5 โมลาร์ 0.25 mA/cm² จุ่มเคลือบ 60 นาที (ง) ชิ้นงาน 0.5 โมลาร์ 0.25 mA/cm² จุ่มเคลือบ 60 นาที เฉพาะที่ขอบของชิ้นงาน (จ) ชิ้นงาน 0.5 โมลาร์ 0.25 mA/cm² จุ่มเคลือบ 90 นาที เฉพาะที่ขอบของชิ้นงาน (ฉ) ชิ้นงาน 1 โมลาร์ 2 mA/cm² (ช) ชิ้นงาน 1 โมลาร์ 2 mA/cm² จุ่มเคลือบ 60 นาที (ซ) ชิ้นงาน 1 โมลาร์ 2 mA/cm² จุ่มเคลือบ 60 นาที เฉพาะที่ขอบของชิ้นงาน (ฌ) ชิ้นงาน 1 โมลาร์ 2 mA/cm² จุ่มเคลือบ 90 นาที เฉพาะที่ขอบของชิ้นงาน 84

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ไทเทเนียมและโลหะผสมไทเทเนียม (Ti-6Al-4V) เป็นโลหะที่นิยมใช้เพื่อเป็นวัสดุทดแทนในร่างกาย⁽¹⁾ ซึ่งในงานด้านชีวการแพทย์ ด้านทันตกรรมและศัลยกรรมกระดูก พบว่า โลหะไทเทเนียมนั้นมีความแตกต่างจากโลหะประเภทอื่นๆ เนื่องจากโลหะไทเทเนียมจะไม่เกิดสนิม มีสมบัติเชิงกลใกล้เคียงกับกระดูกมนุษย์ และยังพบว่าสามารถที่จะเชื่อมโยงให้เนื้อเยื่อและเซลล์กระดูกมายึดเกาะกับผิวโลหะได้ ซึ่งจะเรียกสมบัตินี้ว่า สมบัติการเชื่อมโยงกับกระดูก (Osseointegration) แต่การเกิดการเชื่อมโยงกับกระดูกนี้จะไม่เกิดพันธะเคมีกับกระดูก⁽²⁾ ซึ่งในภาวะทั่วไปนั้น โลหะไทเทเนียมและโลหะผสมไทเทเนียมที่จะเกิดการเชื่อมโยงกับกระดูกได้⁽³⁻⁵⁾ จะต้องมีการปรับปรุงผิวก่อน เพื่อให้ผิวของโลหะไทเทเนียมเกิดฟิล์มออกไซด์บนผิวได้ ซึ่งเป็นฟิล์มที่ทำให้เกิดการเชื่อมโยงกับกระดูกได้โดยตรง โดยไม่มีเนื้อเยื่อเกิดขึ้น แต่เป็นเพียงการเกิดพันธะระหว่างพื้นผิวของโลหะไทเทเนียมกับกระดูก และไม่เป็นพิษต่อเซลล์⁽⁶⁻⁷⁾ เมื่อนำโลหะไทเทเนียมไปเป็นวัสดุทดแทนในร่างกายมนุษย์จะก่อให้เกิดช่องว่างระหว่างกระดูกกับโลหะไทเทเนียม ในเวลาต่อมาประมาณ 4-6 เดือน ร่างกายจะสร้างกระดูกใกล้เข้ามาจนมาติดกับโลหะในที่สุด^(2,8)

โลหะไทเทเนียมและโลหะผสมไทเทเนียมเป็นโลหะประเภททรานซิชันจึงมีความสามารถในการเกิดฟิล์มไทเทเนียมออกไซด์ได้หลายแบบ เช่น TiO , TiO_2 และ Ti_2O_3 เป็นต้น โดยไทเทเนียมออกไซด์ที่เกิดขึ้นนั้นไม่มีสมบัติเชื่อมโยงกับกระดูก ซึ่งจะมีเพียงไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) เท่านั้นที่มีสมบัติเชื่อมโยงกับกระดูก และยังพบอีกว่าไทเทเนียมไดออกไซด์นั้นเป็นชั้นออกไซด์ที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูง มีความเสถียรสูง พันธะที่เกิดขึ้นนั้นแข็งแรง จึงส่งผลให้ฟิล์มที่เกิดขึ้นนั้นมีความทนทานต่อสารเคมีสูง และเมื่อนำไปใช้กับเซลล์จะไม่มีผลข้างเคียงเกิดขึ้น นอกจากนี้ยังสามารถกำหนดความหนาของฟิล์มให้หนามากพอที่จะทำให้สามารถเชื่อมโยงกับกระดูกได้ ดังนั้นโลหะไทเทเนียมและโลหะผสมไทเทเนียมจึงสามารถใช้กับร่างกายของมนุษย์ได้เป็นอย่างดี⁽⁹⁻¹⁸⁾ ซึ่งสมบัติต่างๆนี้เกิดขึ้นมาจากสมบัติทางเคมีของไทเทเนียมไดออกไซด์เท่านั้น ไม่ใช่สมบัติของโลหะไทเทเนียม⁽¹⁹⁻²¹⁾ ดังนั้น ถ้าโลหะไทเทเนียมไม่เกิดออกไซด์ จะไม่มีสมบัติการเชื่อมโยงกับกระดูกเกิดขึ้น โดยการยึดเกาะระหว่างผิวของโลหะไทเทเนียมกับกระดูกนี้เกิดขึ้นเนื่องจากแรงวานเดอร์วาล พันธะไฮโดรเจน และพันธะไอออนิกหรือพันธะโควาเลนต์⁽²²⁾

ปัจจัยสำคัญที่มีผลต่อการเชื่อมโยงกับกระดูกได้แก่ องค์ประกอบของพื้นผิวฟิล์ม สมบัติ ความชอบน้ำ และความขรุขระของพื้นผิวฟิล์ม⁽²²⁻²³⁾ ซึ่งพบว่า เมื่อนำโลหะไทเทเนียมผิวเรียบไปใส่ เป็นวัสดุทดแทนในร่างกาย จะเกิดเนื้อเยื่อขึ้นบริเวณรอบๆผิวโลหะไทเทเนียมและความแข็งแรงในการยึดเกาะกันระหว่างผิวไทเทเนียมกับกระดูกได้ต่ำกว่าในกรณีที่นำโลหะไทเทเนียมผิวขรุขระไปใส่เป็นวัสดุทดแทนในร่างกาย โดยโลหะที่มีผิวขรุขระจะทำให้การยึดเกาะกันระหว่างผิวไทเทเนียมกับกระดูก เกิดเป็นพันธะที่แข็งแรงและสามารถยึดเกาะกันได้นานขึ้น⁽²⁴⁾

วิธีแอโนไดซ์ เป็นหนึ่งในวิธีที่จะเพิ่มสมบัติการเชื่อมโยงกับกระดูกให้แก่โลหะไทเทเนียม วิธีนี้จะปรับปรุงโครงสร้างพื้นผิวและสมบัติของไทเทเนียม ทำให้เกิดฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์บนผิวโลหะไทเทเนียม ทำให้พื้นผิวเกิดความขรุขระ ได้ฟิล์มที่มีความสม่ำเสมอ และมีความเสถียร ทนต่อการกัดกร่อน ซึ่งวิธีนี้สามารถใช้ได้กับชิ้นงานที่มีความซับซ้อน ใช้ระยะเวลาสั้น เกิดฟิล์มที่ติดแน่นมาก และสามารถทำได้ที่อุณหภูมิห้อง^(6-7, 25-27) อิเล็กโทรไลต์ที่ใช้ในงานวิจัยนี้ คือ โมโนแคลเซียมฟอสเฟตโมโนไฮเดรต (Monocalciumphosphate monohydrate, MCPM, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) ซึ่งเป็นสารประกอบกลุ่มแคลเซียมออร์โทฟอสเฟต มีสมบัติเป็นกรดและมีความสามารถในการละลายน้ำที่ดี⁽²⁸⁾ การเกิดฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ในรูปแบบที่เป็นผลึกนั้นเกิดขึ้นได้ยาก หากต้องการฟิล์มชนิดนี้นั้นจำเป็นต้องมีการป้อนความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าหรือความต่างศักย์ไฟฟ้าที่สูงจึงจะเกิดได้ ซึ่งจากงานวิจัยที่มีการศึกษาการสร้างฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์นั้น พบว่าการป้อนค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าหรือความต่างศักย์ไฟฟ้าต่ำ ก็สามารถทำให้เกิดฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ได้ โดยจะเป็นฟิล์มที่มีการเกิดของไทเทเนียมไดออกไซด์ร่วมกับออกไซด์ของไทเทเนียมตัวอื่นๆ เช่น TiO และ Ti_2O_3 ⁽²⁹⁾

การใช้งานในส่วนของงานทันตกรรมนอกจากต้องการสมบัติเชื่อมโยงกับกระดูกแล้ว ยังมีงานวิจัยอีกจำนวนมากที่ศึกษาสมบัติด้านแบคทีเรียของโลหะผสมไทเทเนียม ที่ผ่านมามีการใช้สารต้านแบคทีเรียในการควบคุมแบคทีเรียชนิดต่างๆ เพื่อต้องการพัฒนาศักยภาพในด้านความปลอดภัยและเพื่อยืดอายุของโลหะไทเทเนียมที่ใช้ในร่างกายของมนุษย์⁽³⁰⁾ ซึ่งวัสดุที่นิยมใช้มักจะเป็นสารโลหะที่มีสมบัติด้านแบคทีเรียได้แก่ เงิน ซึ่งเป็นสารที่ไม่ก่อให้เกิดอันตรายต่อเซลล์ของสัตว์เลี้ยงลูกด้วยนมและมีประสิทธิภาพในการต้านแบคทีเรียสูง⁽³¹⁻³²⁾ อนุภาคเงินสามารถเตรียมได้จากสารประกอบเกลือของซิลเวอร์ เช่น ซิลเวอร์ไนเตรต (AgNO_3) ซิลเวอร์ซัลเฟต (Ag_2SO_4) ซิลเวอร์อะซิเตต ($\text{AgC}_2\text{H}_3\text{O}_2$) เป็นต้น จึงมีราคาไม่สูงมาก วิธีจุ่มเคลือบ (Dip coating) เป็นเทคนิคการเคลือบฟิล์มบางโดยการจุ่มวัสดุซับสเตรท (Substrate) ในของเหลวเคมี วิธีนี้ใช้กันอย่างกว้างขวางในการเคลือบผิววัสดุหลายชนิด เนื่องจากได้ผลรวดเร็วและมีประสิทธิภาพในการเคลือบติดผิวที่ดี

อีกทั้งยังมีงานวิจัยที่พบว่าเทคนิคของการเคลือบผิวเฉพาะที่ของชิ้นงานก็มีผลต่อสมบัติด้านแบบที่เรียกที่แตกต่างกันเมื่อนำไปใช้งานทดแทนกระดูกเช่นกัน⁽³³⁻³⁵⁾

งานวิจัยนี้จึงเลือกที่จะเตรียมฟิล์มแอนโอดิกออกไซด์ที่มีการบ่อนค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าต่ำในการปรับปรุงผิวโดยอาศัยกระบวนการเกิดฟิล์มออกไซด์จากวิธีแอนโนไดซ์ โดยใช้สารละลาย MCPM ที่ความเข้มข้นต่างกันเป็นอิเล็กโทรไลต์ จากนั้นทำการเคลือบอนุภาคเงินลงบนผิวโลหะผสมไทเทเนียมโดยวิธีจุ่มเคลือบ ซึ่งก็จะส่งผลทำให้โลหะผสมไทเทเนียมสามารถแสดงทั้งสมบัติความเข้ากันได้กับเซลล์และด้านแบบที่เรียกได้ในขณะเดียวกันเพื่อการใช้งานด้านทันตกรรมและศัลยกรรมกระดูก

1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

1.2.1 เพื่อศึกษาการเกิดฟิล์มแอนโอดิกออกไซด์บนผิวโลหะผสมไทเทเนียมที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าต่ำ

1.2.2 เพื่อวิเคราะห์ลักษณะสมบัติของฟิล์มแอนโอดิกออกไซด์บนผิวโลหะผสมไทเทเนียมและศึกษาความสามารถในการต้านแบบที่เรียกของฟิล์มแอนโอดิกออกไซด์เมื่อถูกเคลือบด้วยอนุภาคเงิน

1.3 ขอบเขตของการวิจัย

ในงานวิจัยนี้จะสร้างฟิล์มแอนโอดิกออกไซด์บนโลหะผสมไทเทเนียม โดยเลือกใช้สารเคมีคือ โมโนแคลเซียมฟอสเฟตโมโนไฮดรอกไซด์ เพื่อปรับปรุงพื้นผิวของโลหะ โลหะผสมไทเทเนียมจะถูกเคลือบด้วยฟิล์ม โดยวิธีแอนโนไดซ์ ซึ่งเป็นวิธีที่ให้ผลการยึดเกาะระหว่างฟิล์มกับโลหะผสมไทเทเนียมได้ดี หลังจากนั้นทำการเคลือบอนุภาคเงินลงบนฟิล์มแอนโอดิกออกไซด์เพื่อเพิ่มความสามารถในการต้านแบบที่เรียก

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

ได้ฟิล์มแอนโอดิกออกไซด์บนโลหะผสมไทเทเนียมซึ่งเตรียมที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าต่ำโดยฟิล์มนี้สามารถแสดงทั้งสมบัติความเข้ากันได้กับเซลล์กระดูกและด้านแบบที่เรียก

บทที่ 2

เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

โลหะไทเทเนียมและโลหะผสมไทเทเนียม เป็นโลหะที่มีการใช้งานในด้านทันตกรรมประเภทรากฟันเทียม เนื่องจากเป็นโลหะที่มีสมบัติเชิงกลที่เหมาะสมและมีสมบัติเชื่อมโยงกับกระดูก (Osseointegration) คือสามารถเกิดฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์บนผิวได้ ซึ่งฟิล์มที่เกิดขึ้นนี้ทำให้เกิดการเชื่อมโยงกับกระดูก และพบว่าถ้าสามารถพัฒนาให้ฟิล์มที่เกิดขึ้นมีสมบัติที่ดียิ่งขึ้น เช่น สมบัติความชอบน้ำ ความขรุขระบนผิวฟิล์ม เป็นต้น จะช่วยให้การเชื่อมโยงกับกระดูกและการสร้างตัวของเซลล์กระดูกบนผิวของรากเทียมสามารถเกิดได้เร็วขึ้น⁽³⁶⁾ จึงเป็นที่น่าสนใจที่จะสร้างฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์บนผิวของโลหะผสมไทเทเนียม โดยวิธีแอนโนไดซ์ เนื่องจากเป็นวิธีที่ไม่ซับซ้อน สามารถทำได้ที่อุณหภูมิห้อง นอกจากนี้ สารละลายอิเล็กโทรไลต์ก็เป็นปัจจัยหนึ่งที่ส่งผลต่อการเกิดฟิล์มบนผิวโลหะผสมไทเทเนียม และในงานวิจัยนี้ใช้ สารละลายโมโนแคลเซียมฟอสเฟตโมโนไฮเดรต (MCMP) เป็นอิเล็กโทรไลต์ เนื่องจากเป็นสารที่มีสมบัติการละลายน้ำได้ดี⁽³⁷⁾ และพบว่าสารละลายให้สภาวะเป็นกรด จึงเหมาะสมกับการก่อให้เกิดความขรุขระบนผิวโลหะ ซึ่งในบทนี้จะขอล่าวถึงข้อมูลต่างๆที่เกี่ยวกับสารอิเล็กโทรไลต์ โลหะผสมไทเทเนียมรวมถึงการสร้างฟิล์มบนโลหะผสมไทเทเนียมโดยใช้ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าต่ำ และลักษณะสมบัติต่างๆที่มีต่อรากฟันเทียม ดังต่อไปนี้

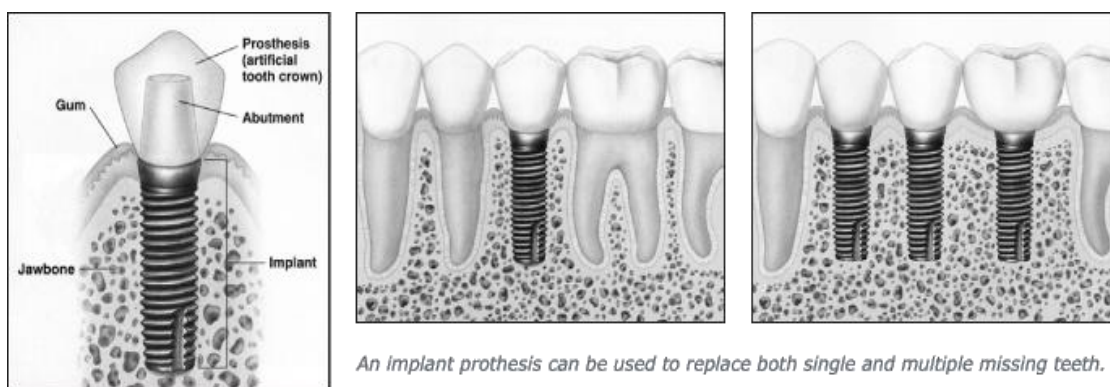
2.1 รากฟันเทียม (Dental Implant)

2.1.1 สมบัติของรากฟันเทียม

รากฟันเทียม คือ โลหะที่ถูกปรับปรุงสภาพพื้นผิวให้มีความเข้ากันได้ทางชีวภาพกับเนื้อเยื่อภายในช่องปากของมนุษย์ ใช้ทดแทนการสูญเสียไปของฟันธรรมชาติ โดยจะนำไปฝังในกระดูกขากรรไกร เพื่อทำการยึดหรือรองรับเพื่อเพิ่มพื้นฐานที่มั่นคงให้กับฟันเทียม และช่วยทำให้มีประสิทธิภาพในการบดเคี้ยวดีขึ้น เมื่อทำการบดเคี้ยว น้ำหนักจะกดลงไปทีบริเวณกระดูกขากรรไกร ดังนั้น รากฟันเทียมจึงมีการใช้งานได้เหมือนกับฟันแท้ในธรรมชาติ รากฟันเทียมในวงการทันตกรรมนิยมใช้โลหะไทเทเนียมที่มีพื้นผิวขรุขระ มีรูปร่างลักษณะเป็นแบบสกรู โดยมากนิยมใช้เป็น โลหะผสมไทเทเนียมชนิด Ti-6Al-4V นอกจากสมบัติของโลหะไทเทเนียมเองที่สามารถเข้ากันกับร่างกายของมนุษย์ได้ โดยไม่เกิดอันตรายหรือเกิดพิษใดๆต่อช่องปาก และสามารถยึด

เกาะแบบเชิงกลกับกระดูกขากรรไกรได้อย่างดี ในกระบวนการผ่าตัดฝังรากฟันเข้าภายในช่องปาก นั้น จำเป็นที่จะต้องมีการเตรียมกระดูกในบริเวณนั้นมากเพียงพอที่จะรองรับรากฟันเทียมเข้าไปด้วย อีกทั้ง พื้นผิวของรากฟันเทียมนั้นจะต้องมีรูปร่างและลักษณะพื้นผิวที่เหมาะสม โดยจะมีการปรับปรุง พื้นผิวเพื่อให้ผิวโลหะไทเทเนียมมีสมบัติที่ดีขึ้นทั้งในด้านความขรุขระ และสมบัติความชอบน้ำบน พื้นผิว เพื่อให้การเชื่อมโยงกับกระดูกนั้นสามารถเกิดได้รวดเร็วขึ้น

หลักการเชื่อมโยงกับกระดูก (Osseointegration) ได้ถูกค้นพบโดย Branemark⁽²⁾ โดยพบว่า โลหะไทเทเนียมนั้นสามารถรวมตัวหรือเข้ากันได้ดีกับกระดูก ซึ่งหลักการเชื่อมโยงกับกระดูก นี้เป็นหลักการที่ทำให้กระดูกนั้นเจริญเข้าสู่พื้นผิวของรากเทียม โดยจะมีการยึดเกาะอย่างเหนียวแน่นระหว่างกระดูกกับพื้นผิวรากเทียมเมื่อทำการฝังโลหะไทเทเนียมในกระดูกขากรรไกรมาเป็น ระยะเวลาหนึ่ง นั้นเป็นเพราะสมบัติพิเศษของโลหะไทเทเนียมที่สามารถยึดติดกับกระดูก โดยที่ ร่างกายมนุษย์นั้นยอมรับได้ ไม่ทำให้เกิดการแพ้หรืออักเสบ และสามารถยึดติดกับกระดูกอย่างไม่มีเนื้อเยื่อใดๆขวางกั้น⁽³⁸⁾ เมื่อรากเทียมได้ทำการยึดเกาะกับกระดูกขากรรไกรดีแล้ว ก็พร้อมจะเป็น ฐานยึดของฟันปลอมชนิดต่างๆต่อไป โดยภายหลังหลักการนี้ได้ถูกนิยมนำมาใช้ในงานทาง การแพทย์และทางทันตกรรมรากฟันเทียม ด้วยเพราะคุณสมบัติที่เข้ากันได้ดีกับเนื้อเยื่อในร่างกาย มนุษย์ ซึ่งการใช้งานทันตกรรมรากฟันเทียม นั้น แสดงให้เห็น ดังภาพที่ 2.1 และในภาพที่ 2.2 แสดงลักษณะโครงสร้างจุลภาคที่เกิดขึ้นจากการเชื่อมโยงกับกระดูก โดยการเชื่อมโยงกับกระดูกนี้ เป็นการสร้างพันธะอ่อนๆ เช่น แวนเดอร์วาลส์ ระหว่างกระดูกกับฟิล์มออกไซด์ โดยไม่มีเนื้อเยื่อ เกิดขึ้น



ภาพที่ 2.1 ลักษณะทางกายภาพของรากฟันเทียม⁽³⁹⁾



ภาพที่ 2.2 รากฟันเทียม⁽⁴⁰⁾

2.1.2 การใช้งานรากฟันเทียม

รากฟันเทียมนั้นประกอบด้วยส่วนสำคัญ 3 ส่วน ได้แก่ ตัวรากเทียม เดือยรองรับครอบฟัน และ ครอบฟัน โดยภาพที่ 2.3 แสดงการใช้งานของรากฟันเทียมได้ 2 ประเภท ดังนี้

1. รากฟันเทียมที่ใช้กับฟันเทียมชนิดติดแน่น ทำหน้าที่ให้ความสวยงามเสมือนฟันธรรมชาติ คือมีทั้งตัวฟัน และ รากฟันเทียม สามารถใช้งานได้เหมือนจริงทุกประการ ไม่หลุดออกง่าย ไม่กดทับเหงือก โดยจะใช้ในกรณีที่ผู้ป่วยนั้นมีการสูญเสียฟันไป 1 ซี่ หลายซี่ ตลอดจนสูญเสียฟันไปทั้งปาก ทำได้โดยการทำครอบฟันหรือสะพานฟันสวมลงบนรากฟันเทียม รากฟันเทียมนี้อย่างสามารถฝังไว้หลายตำแหน่ง สามารถทดแทนฟันแท้ของผู้ป่วยที่เสียไป

2. รากฟันเทียมที่ใช้กับฟันเทียมชนิดถอดได้ ใช้ในกรณีที่ผู้ป่วยสูญเสียฟันธรรมชาติไปทั้งปาก ไม่ว่าจะเป็นด้านบนหรือด้านล่าง โดยทำเป็นฟันเทียมชนิดถอดได้ทั้งปาก และสวมบนตัวยึดที่จะทำการต่ออยู่กับรากฟันเทียม ที่ทำการฝังไว้ในตำแหน่งที่วางไว้ภายในกระดูกขากรรไกร รากฟันเทียมนี้จะช่วยรักษากระดูก ช่วยรองรับรากฟัน ส่งผลให้กระดูกในบริเวณใกล้เคียงไม่เสียสภาพ นอกจากนี้ยังช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการยึดของฟันเทียมชนิดถอดได้

สำหรับขั้นตอนในการผ่าตัดฝังรากฟันเทียมนั้น เมื่อทันตแพทย์ทำการผ่าตัดฝังรากเทียมแล้ว สำหรับฟันล่างจะรอประมาณ 2-3 เดือน และฟันบน จะรอประมาณ 3-6 เดือน เพื่อให้เซลล์กระดูกขากรรไกรนั้นมาเชื่อมประสานติดกับรากฟันเทียม จากนั้นจะทำการต่อยอดเป็นเดือยรองรับครอบฟัน แล้วจึงทำครอบฟัน ซึ่งเป็นวัสดุเซรามิกที่เหมือนกับฟันธรรมชาติ จึงเสร็จสมบูรณ์



ภาพที่ 2.3 ประเภทรากฟันเทียม⁽⁴¹⁾

2.2 สารประกอบกลุ่มแคลเซียมฟอสเฟต

สารประกอบในกลุ่มแคลเซียมฟอสเฟตนั้นมีหลายชนิดและหลายมวลสารสัมพันธ์ โดยทั่วไปสารประกอบในกลุ่มนี้จะแบ่งเป็น สารประกอบแคลเซียมฟอสเฟตที่เป็นอะพาไทต์ กับ สารประกอบแคลเซียมฟอสเฟตที่ไม่ใช่อะพาไทต์ โดยสารประกอบแคลเซียมฟอสเฟตที่ไม่ใช่อะพาไทต์ ถูกจำแนกออกเป็นสามประเภท ดังนี้⁽³⁷⁾

2.2.1 Monocalcium phosphate monohydrate (MCPM)

Monocalcium phosphate monohydrate (MCPM) มีสูตรเคมีคือ $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ เป็นส่วนประกอบสำคัญของซูเปอร์ฟอสเฟต เกิดขึ้นจากรดของหินฟอสเฟตกับ H_2SO_4 , H_3PO_4 หรือ HNO_3 โดย MCPM มีโครงสร้างแบบ triclinic และเสถียรในอากาศที่มีความชื้น ถ้าหากจะทำการละลายพบว่า การละลายของ MCPM นั้นจะเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิ MCPM มีโครงสร้างแบบ triclinic มีความเสถียรในอากาศ แต่ที่อุณหภูมิ 108 องศาเซลเซียสนั้นจะสูญเสียน้ำในโครงสร้างและกลายเป็น MCPA (Monocalcium phosphate anhydrous) ซึ่งเป็นกรดของ calcium pyrophosphate เมื่ออากาศมีความชื้น MCPA จะเกิดผลึกของ MCPM และเรียงตัวเป็นผลึกอย่างซ้ำๆ

2.2.2 Dicalcium phosphate dihydrate (DCPD)

Dicalcium phosphate dihydrate หรือ บรูไซต์ มีสูตรเคมีคือ $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ มีโครงสร้างแบบ monoclinic สามารถเกิดขึ้นระหว่างการตกตะกอนของสารไฮดรอกซีอะพาไทต์

เมื่อศึกษาการสลายตัวของ DCPD พบว่าจะ สลายตัวจะได้ไฮดรอกซีอะพาไทต์เป็นผลิตภัณฑ์สุดท้าย

2.2.3 Dicalcium phosphate anhydrous (DCPA)

Dicalcium phosphate anhydrous หรือ โมนิโทต มีสูตรเคมีคือ CaHPO_4 มีโครงสร้างแบบ triclinic ซึ่งในงานด้านทันตกรรมนั้นยังไม่ปรากฏว่าเกิดขึ้นและเกี่ยวข้องกับการใช้งาน แต่อย่างไรก็ตาม จากการศึกษาด้วยเทคนิค XRD พบว่ามีความเป็นไปได้ที่จะพบ DCPA ในกระดูก ซึ่ง DCPA มีอัตราการละลายได้น้อยกว่า DCPD ภายใต้เงื่อนไขที่อุณหภูมิปกติและความดันบรรยากาศ ซึ่งคาดว่า DCPA อาจเกิดขึ้นได้น้อยกว่า เพราะอัตราการเกิดผลึกจะเกิดขึ้นอย่างช้าๆ ถึงแม้ว่า DCPA จะเสถียรน้อยกว่าสารอื่นๆ ที่อุณหภูมิห้องก็ตาม

2.3 โลหะไทเทเนียม

2.3.1 ประวัติการค้นพบโลหะไทเทเนียม

โลหะไทเทเนียมถูกค้นพบเป็นครั้งแรกในปี ค.ศ. 1791 โดย วิลเลียม เกรเกอร์ (William Gregor) ซึ่งเป็นนักธรณีวิทยา เริ่มแรกนั้นเขาได้พบทรายในบริเวณลำธาร โดยเขาได้สังเกตเห็นทรายสีดำจากลำธาร เมืองมาแนคแคน ประเทศอังกฤษ พบว่าทรายสีดำนี้มีสมบัติติดกับแม่เหล็กได้ จึงทดลองแยกองค์ประกอบ พบว่า ทรายสีดำชนิดนี้ประกอบด้วย เหล็กออกไซด์ ที่มีสมบัติแม่เหล็กติดได้ ส่วนอีกชนิดหนึ่งนั้น ไม่สามารถจำแนกได้ว่าเป็นโลหะอะไร ต่อมา มาร์ติน ไฮนริช คลาพรอท นักเคมีชาวเยอรมัน ก็พบโลหะปริศนาได้จากแร่รูไทล์และอิลเมนิต์ ในปี ค.ศ. 1795 เขาจึงทำการตั้งชื่อธาตุโลหะนี้ว่า ไทเทเนียม^(20, 42-43)

2.3.2 ลักษณะสมบัติของโลหะไทเทเนียม

การนำโลหะไทเทเนียมมาใช้งานเริ่มต้นในปี ค.ศ. 1952 โดยนำมาใช้ทำเป็นอวัยวะเทียมทางการแพทย์ ด้วยคุณสมบัติที่เหมาะสมหลายประการของโลหะไทเทเนียม ดังนี้⁽⁴⁴⁾

- มีน้ำหนักเบา แต่มีกำลังวัสดุค่อนข้างสูง จึงส่งผลให้ ค่ากำลังวัสดุต่อหนึ่งหน่วยน้ำหนัก (Strength to Weight Ratio) จึงมีค่าสูง
- มีจุดหลอมเหลวสูง คือ 1670 องศาเซลเซียส เป็นโลหะที่ทนความร้อนสูงชนิดหนึ่ง
- ทนต่อการกัดกร่อนได้ดีทั้งในบรรยากาศทั่วไปและในสารเคมีบางชนิด
- สามารถคงสภาพค่ากำลังวัสดุสูงอยู่ได้แม้ที่อุณหภูมิต่ำกว่าจุดเยือกแข็ง

โลหะไทเทเนียมเป็นธาตุทรานซิชัน มีน้ำหนักอะตอม 47.9 กรัมต่อโมล เลขอะตอม 22 และมีการจัดเรียงตัวของอิเล็กตรอนในรูปแบบ $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^2, 4s^2$ โดยปกติแล้วจะมีอิเล็กตรอนบรรจุอยู่ในชั้น d ไม่เต็ม โลหะไทเทเนียมจึงไม่เสถียร ซึ่งส่งผลให้โครงสร้างผลึกของโลหะไทเทเนียมมี 2 ลักษณะทั้งนี้ขึ้นกับอุณหภูมิ คือ เฟสอัลฟา (α) มีโครงสร้างผลึกของโลหะไทเทเนียมที่อุณหภูมิห้องเป็น HCP (Hexagonal Closed Pack) และเฟสเบต้า (β) จะเกิดเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นจนถึง 882.5 องศาเซลเซียส^(20,45) โครงสร้างของโลหะไทเทเนียมจะเปลี่ยนเป็น BCC (Body Centered Cubic) และสมบัติทางกายภาพของโลหะไทเทเนียม แสดงได้ดังตารางที่ 2.1 โดยโลหะไทเทเนียมบริสุทธิ์สามารถรวมตัวกับธาตุต่างๆ และเกิดโลหะผสมที่มีคุณสมบัติดีเยี่ยมมากมาย เช่น Ti-6Al-4V, Ti-5Al-2.5Sn และ Ti-2Fe-2Cr-2Mo

ตารางที่ 2.1 สมบัติทางกายภาพของโลหะไทเทเนียมบริสุทธิ์^(42,44)

เลขอะตอม	22
น้ำหนักอะตอม (g/mol)	47.90
ลักษณะโครงสร้าง อัลฟา (HCP)	
c (Å)	4.6832
a (Å)	2.9504
ลักษณะโครงสร้าง เบตา (BCC)	
a (Å)	3.28
ความหนาแน่นที่อุณหภูมิ 20 องศาเซลเซียส (g/cm^3)	4.54
จุดหลอมเหลว (องศาเซลเซียส)	1668
อุณหภูมิของการเปลี่ยนแปลงเฟส	882.5

ASTM จำแนกโลหะไทเทเนียม ออกเป็น 5 ประเภท ดังนี้⁽²⁰⁾

ไทเทเนียมบริสุทธิ์เกรด 1 (ไทเทเนียม 99.5%)

ไทเทเนียมบริสุทธิ์เกรด 2 (ไทเทเนียม 99.3%)

ไทเทเนียมบริสุทธิ์เกรด 3 (ไทเทเนียม 99.2%)

ไทเทเนียมบริสุทธิ์เกรด 4 (ไทเทเนียม 99.0%)

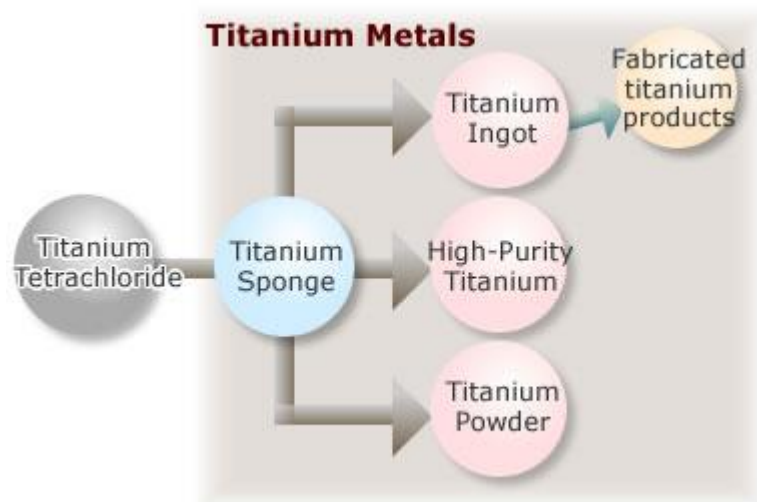
ไทเทเนียมบริสุทธิ์เกรด 7 (ไทเทเนียม 99.4%)

แต่ละประเภทจะนั้นจะมีความแตกต่างกันที่ปริมาณของธาตุองค์ประกอบอันได้แก่ เหล็ก ไนโตรเจนและออกซิเจน โดยทุกๆประเภทนั้นจะมีการควบคุมปริมาณของคาร์บอนนั้น ซึ่งจะต้องมีปริมาณน้อยกว่า 0.10% โดยน้ำหนัก และปริมาณไฮโดรเจนนั้นต้องน้อยกว่า 0.015% ถ้าเกินกว่านี้จะส่งผลให้ไทเทเนียมนั้นเสียรูปร่าง เกิดรอยแตกขึ้นได้

การนำมาใช้งานของโลหะไทเทเนียมนั้นคำนึงถึงสมบัติต่างๆขึ้นกับการใช้งานเช่น มีความต้านทานต่อการกัดกร่อน การทนความร้อน ไม่นำไฟฟ้า และความแข็งแรงต่อน้ำหนักของโลหะไทเทเนียม ซึ่งในงานทางด้านการแพทย์และทันตกรรมรากเทียมนั้น โดยมากจะต้องการสมบัติความยืดหยุ่น และสมบัติเชิงกลที่ใกล้เคียงกับกระดูกมนุษย์ และมีเข้ากันได้กับเซลล์ในร่างกายได้เป็นอย่างดี โดยไม่ก่อให้เกิดพิษต่อเซลล์ในร่างกาย⁽¹⁰⁻¹⁴⁾ ดังนั้น โลหะไทเทเนียมจึงเป็นโลหะที่นิยมในการนำมาใช้เพื่อเป็นวัสดุทดแทนในร่างกายของมนุษย์⁽⁴²⁾

2.3.3 กระบวนการผลิตโลหะไทเทเนียม

การผลิตโลหะไทเทเนียมระดับอุตสาหกรรมใช้กระบวนการของครอลล์ (Kroll process) ซึ่งแสดงขั้นตอนของกระบวนการผลิตได้ ดังภาพที่ 2.4



ภาพที่ 2.4 กระบวนการผลิตโลหะไทเทเนียมแบบครอลล์⁽⁴³⁾

กระบวนการของครอลล์นั้นเริ่มต้นที่การสกัดแร่รูไทล์ ซึ่งมีไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นองค์ประกอบหลัก นำแร่เข้าสู่เตาเผาฟลูอิดไคซ์ (fluidized-bed reactor) ให้เกิดปฏิกิริยากับก๊าซ

คลอรีนและคาร์บอน ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส จะได้ผลิตผลเป็น สารไทเทเนียมเตตระคลอไรด์ ($TiCl_4$) คาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) และ/หรือคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) และสารประกอบโลหะคลอไรด์ต่างๆ ที่เป็นสารปนเปื้อน จากนั้นจึงนำสารทั้งหมดมาถลุงลำดับส่วนและตกตะกอนเพื่อทำให้ได้ไทเทเนียมเตตระคลอไรด์บริสุทธิ์ ต่อมาจะนำไทเทเนียมเตตระคลอไรด์บริสุทธิ์ในรูปแบบของเหลวส่งไปทำปฏิกิริยากับแมกนีเซียม ที่อุณหภูมิ 1,100 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศก๊าซอาร์กอน เพื่อป้องกันไม่ให้โลหะไทเทเนียมที่เกิดขึ้นเกิดปฏิกิริยากับออกซิเจนและไนโตรเจนในบรรยากาศปกติ จะได้ผลิตผลคือ โลหะไทเทเนียมแข็งที่มีลักษณะเป็นก้อนพรุนคล้ายฟองน้ำ ต้องนำไปล้างน้ำ และล้างด้วยกรดไฮโดรคลอริกเพื่อกำจัดแมกนีเซียม และสารแมกนีเซียมคลอไรด์ส่วนเกินออกไปด้วยกระแสไฟฟ้า ในขั้นตอนนี้จะได้แมกนีเซียมและก๊าซคลอรีนกลับเข้าสู่ระบบสามารถหมุนเวียนใช้ในกระบวนการได้ ขั้นตอนสุดท้ายจะเป็นการเตรียมโลหะผสม โดยไทเทเนียมในรูปแบบก้อนโลหะพรุนจะถูกผสมกับโลหะหลายชนิดให้ครบตามสัดส่วนที่กำหนดแล้ว ก้อนโลหะจะถูกบีบอัดให้มีขนาดเล็กกลงและเชื่อมเข้าด้วยกัน จากนั้นก้อนโลหะจะถูกส่งไปหลอมเป็นแท่งอินกอต ในเตาไฟฟ้า โดยอากาศภายในเตาจะถูกดูดออกจนเป็นสุญญากาศ และ/หรือแทนที่อากาศด้วยก๊าซอาร์กอน เพื่อป้องกันโลหะไทเทเนียมเกิดปฏิกิริยากับก๊าซออกซิเจนและก๊าซไนโตรเจน

2.4 โลหะผสมไทเทเนียม

2.4.1 ประเภทของโลหะผสมไทเทเนียม

โลหะผสมของไทเทเนียมแบ่งได้เป็น 3 ชนิด ดังนี้⁽²⁰⁾

1. โลหะผสมของไทเทเนียมชนิดอัลฟา (Alpha Titanium Alloys) ได้แก่โลหะผสมระหว่างโลหะไทเทเนียมกับธาตุต่างๆ ที่เมื่อเติมเข้าไปแล้วจะทำให้เฟสอัลฟาเสถียรมากขึ้น เช่น Al, C, O, N, Sn, Ni และ Cu คุณสมบัติของโลหะผสมไทเทเนียมผสมประเภทนี้คือ มีกำลังวัสดุสูง มีความต้านทานต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน มีคุณสมบัติในการเชื่อมดี แต่การขึ้นรูปไม่ดี ตัวอย่างโลหะผสมนี้คือ Ti-5Al-2.5Sn

2. โลหะผสมของไทเทเนียมชนิดเบต้า (Titanium Beta Alloys) ได้แก่ โลหะผสมระหว่างโลหะไทเทเนียมกับธาตุต่างๆ ที่ทำให้เฟสเบต้าเสถียรขึ้น เช่น Mn, Fe, Cr, H, Mo, V, Nb และ Ta มีคุณสมบัติโดยทั่วไปคือ มีกำลังวัสดุสูงที่อุณหภูมิปกติและอุณหภูมิสูงปานกลาง (Moderate Temperature) และจะลดลงเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ทำปฏิกิริยากับ O_2 ได้ง่าย การขึ้นรูปดี มีความ

เหนียว (Ductility) สูงในสภาพที่ไม่ได้ทำการอบชุบความร้อน โลหะผสมประเภทนี้ได้แก่ Ti-2Fe-2Cr-2Mo, Ti-13V-11Cr-3Al

3. โลหะผสมของไทเทเนียมชนิดผสมอัลฟา-เบต้า (Titanium Alpha-Beta Alloys) ได้แก่ โลหะผสมระหว่างโลหะไทเทเนียมกับธาตุต่างๆ ทั้งสองชนิดดังกล่าวแล้วข้างต้น ซึ่งจะทำให้โครงสร้างของโลหะผสมดังกล่าวประกอบด้วยอัลฟาและเบต้าในเวลาเดียวกัน ดังนั้น คุณสมบัติของโลหะผสมนี้จึงประกอบด้วยลักษณะของทั้งสองชนิดรวมกัน ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับส่วนผสมของปริมาณของอัลฟาและเบต้าที่มีอยู่ ตัวอย่างของโลหะผสมนี้ ได้แก่ Ti-6Al-4V ซึ่งเป็นโลหะผสมของไทเทเนียมนิยมใช้งานมากที่สุด

งานวิจัยนี้เลือกใช้ Ti-6Al-4V ซึ่งเป็นโลหะผสมไทเทเนียมชนิดผสมอัลฟา-เบต้า ที่ประกอบด้วย อะลูมิเนียม 6% และวานาเดียม 4% โดยน้ำหนัก โลหะผสมไทเทเนียมชนิดนี้มีสมบัติต้านทานต่อปฏิกิริยาออกซิเดชัน ทนต่อการกัดกร่อนสูง มีความแข็งแรงเชิงกลที่ดี และมีความเป็นพิษต่อเซลล์ต่ำ มักนิยมนำมาใช้ในงานด้านการแพทย์และงานทางด้านทันตกรรม ซึ่งคาดหวังให้เกิดฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่หนาเพียงพอ เพื่อให้เกิดสมบัติการเชื่อมโยงกับกระดูกเมื่อนำไปใช้เป็นวัสดุทดแทนในร่างกายมนุษย์ ซึ่งสมบัติต่างๆ นั้นสมบัติเชิงกลและความแข็งแรงของโลหะไทเทเนียม โลหะผสมไทเทเนียม และกระดูกมนุษย์ นั้นแสดงได้ดังตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2 สมบัติเชิงกลของโลหะไทเทเนียม โลหะผสมไทเทเนียม และกระดูกของมนุษย์⁽²⁰⁾

Alloy designation	Microstructure	Elastic modulus E(GPa)	Yield strength, YS (MPa)	Ultimate strength, UTS (MPa)
Cp Ti	α	105	692	785
Ti-6Al-4V	α/β	110	850-900	960-970
Bone	Viscoelastic composite	10-40	-	90-140

ในงานด้านทันตกรรมนั้นพบว่า จากข้อมูลดังกล่าว สมบัติทั่วไปของโลหะผสมไทเทเนียม นั้นยังมีความแตกต่างกับกระดูกมนุษย์ ซึ่งหากจะนำมาใช้กับร่างกายนั้นอาศัยทั้งสมบัติเชิงกลจากโลหะผสมไทเทเนียมเองคงยังไม่เพียงพอ จะต้องอาศัยการปรับปรุงสมบัติบนพื้นผิวของโลหะผสม

ไทเทเนียมด้วย เพื่อสร้างสมบัติการเชื่อมโยงกับกระดูก จากการเกิดฟิล์มแอโนดิกออกไซด์ที่อยู่บนผิวของโลหะผสมไทเทเนียม โดยการทำการแอโนไดซ์ ซึ่งรายละเอียดจะกล่าวต่อไป

2.4.2 การสร้างฟิล์มแอโนดิกออกไซด์บนผิวโลหะผสมไทเทเนียม

โลหะไทเทเนียม (เลขอะตอมเท่ากับ 22) โดยทั่วไปแล้วจะมีการจัดเรียงอิเล็กตรอนแบบ $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^2, 4s^2$ ซึ่งภายในชั้น 3d และ 4s จะมีการจัดอิเล็กตรอนเป็นแบบ $3d^2$ และ $4s^2$ ซึ่งพบว่าอิเล็กตรอนในชั้น 3d ยังบรรจุไม่เต็ม ทำให้ไทเทเนียมนั้นไม่เสถียรที่บรรยากาศปกติ ด้วยเหตุนี้ จึงไวต่อการเกิดปฏิกิริยา เมื่อวางไทเทเนียมไว้ในบรรยากาศปกติ นั้น ไทเทเนียมจะเกิดฟิล์มบางๆเคลือบปกคลุมที่ผิวไว้ ซึ่งเป็นฟิล์มที่เกิดเองตามธรรมชาติและติดแน่นมาก ซึ่งฟิล์มชนิดนี้เรียกว่า เนทีฟออกไซด์ ซึ่งฟิล์มจะมีลักษณะสมบัติอย่างไรนั้นขึ้นกับเงื่อนไขตามบรรยากาศของการทำให้เกิดฟิล์ม โดยทั่วไปแล้วฟิล์มเนทีฟออกไซด์ที่เกิดในน้ำหรืออากาศจะมีความหนาประมาณ 4-6 นาโนเมตร เป็นสารที่ไม่มีความเป็นผลึก สารออกไซด์ที่เกิดบนผิวไทเทเนียมโดยมากมักจะเป็น TiO_2 เกิดรวมอยู่กับ Ti_2O_3 และ TiO โดยสัดส่วนนั้นจะขึ้นกับการสูญเสียอิเล็กตรอนของไทเทเนียม⁽⁴⁵⁾

ในกระบวนการสร้างฟิล์มแอโนดิกออกไซด์บนโลหะผสมไทเทเนียม พบว่าการเกิดออกไซด์ของไทเทเนียมนั้นจะเริ่มจากการเกิดจากเฟสที่มีความเป็นออกไซด์ต่ำไปจนถึงเฟสที่มีความเป็นออกไซด์สูง⁽²⁰⁾ ซึ่งการเกิดออกไซด์นั้นเป็นไปตามกรณีการเกิดออกไซด์ในอากาศ $Ti + O \rightarrow Ti(O) \rightarrow Ti_6O \rightarrow Ti_3O \rightarrow Ti_2O \rightarrow TiO \rightarrow Ti_2O_3 \rightarrow Ti_3O_5 \rightarrow TiO_2$ ด้วยลักษณะการเกิดออกไซด์และจัดเรียงอิเล็กตรอนของไทเทเนียมที่ได้กล่าวมาแล้ว พบว่าไทเทเนียมนั้นมีความน่าสนใจเป็นอย่างมาก เนื่องจาก สามารถเกิดออกไซด์ได้หลากหลายรูปแบบ สามารถกำหนดการเกิดออกไซด์ได้ อีกทั้งออกไซด์ของไทเทเนียมที่เกิดจะให้สมบัติที่แตกต่างกันออกไป เช่น โครงสร้างผลึกและสมบัติทางไฟฟ้า ทั้งนี้เป็นไปตาม oxidation state ซึ่งโดยทั่วไปแล้วออกไซด์ของไทเทเนียมจะอยู่ในรูปของ Ti_nO_{2n-1} ($n = 1 - \infty$)⁽⁴⁶⁾ ดังต่อไปนี้

1. TiO ($n = 1$) เกิดจากการที่โลหะไทเทเนียมเสียอิเล็กตรอนไป 2 ตัว ทำให้ลักษณะการจัดเรียงอิเล็กตรอนเป็น $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^2, 4s^0$ (ในชั้น 3d เหลืออิเล็กตรอนอยู่ 2 ตัว) จึงเป็นสาเหตุให้ TiO มีความเป็นโลหะมากขึ้นและเกิดการนำไฟฟ้าได้ แต่จะเป็นสารออกไซด์ที่ไม่เสถียรเนื่องจากการเกิดออกไซด์นั้นอยู่ในช่วงกว้าง $0.71 \leq n \leq 1.4$ ในงานวิจัยต่างๆยังมีการศึกษาเกี่ยวกับ TiO ยังไม่แพร่หลาย เนื่องด้วย TiO นั้นเป็นสารที่ไม่มี Single crystal แต่

กระนั้น TiO นั้นเป็น Covalent crystal มีความแข็งแรงสูง มีจุดหลอมเหลวสูง แต่ในโครงสร้าง Rock-salt structure นั้นพบว่า TiO เกิดเป็น Ionic crystal และมีความสามารถในการนำไฟฟ้าได้

2. Ti_2O_3 ($n = 2$) เกิดจากการที่โลหะไทเทเนียมเสียอิเล็กตรอนไป 3 ตัว ทำให้ลักษณะการจัดเรียงอิเล็กตรอนเป็น $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^1, 4s^0$ (ในชั้น 3d เหลืออิเล็กตรอนอยู่ 1 ตัว) จึงเป็นสาเหตุให้ Ti_2O_3 เกิดการนำไฟฟ้าได้ แบบสารกึ่งตัวนำ มี band gap = 0.1 eV ที่อุณหภูมิห้อง เป็น single crystal บนพื้นผิวของ Ti_2O_3 และ Ti_2O_3 สามารถเปลี่ยนโครงสร้างเป็น rock-salt oxide มีความเสถียรมากขึ้น

3. TiO_2 ($n = \infty$) เกิดจากการที่โลหะไทเทเนียมเสียอิเล็กตรอนไป 4 ตัว ทำให้ลักษณะการจัดเรียงอิเล็กตรอนเป็น $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^0, 4s^0$ (ในชั้น 3d ไม่เหลืออิเล็กตรอนอยู่) จึงเป็นสาเหตุทำให้ TiO_2 มีความเป็นฉนวน และ TiO_2 นี้สามารถที่จะกลายเป็น สารกึ่งตัวนำชนิด n-type โดยการเกิด TiO_2 ในธรรมชาตินั้นจะมีโครงสร้าง 3 แบบ คือ รูไทล์ อะนาทาส และบรูกไกต์

ฟิล์มออกไซด์ของไทเทเนียมโดยทั่วไปแล้วจะเกิดออกไซด์ที่เริ่มต้นจาก Ti_2O ไปจนถึง TiO_2 ในรูปแบบอะนาทาส และจะอยู่รวมกันเป็นออกไซด์ผสม เมื่อทำการศึกษาองค์ประกอบของฟิล์มที่เกิดขึ้นนั้น พบว่า Ti และ O หรือธาตุต่างๆนั้นมักจะอยู่ในโครงสร้าง TiO_2 และโครงสร้างอื่นๆปะปนกันไปด้วยเหตุนี้ฟิล์มแอโนดิกออกไซด์ที่เกิดขึ้น จะไม่เพียงมี TiO_2 เป็นเฟสหลักเท่านั้น แต่จะมีออกไซด์ตัวอื่นๆผสมอยู่ในโครงสร้างด้วย ซึ่งสารใดจะเกิดมากหรือน้อยนั้น ขึ้นขึ้นกับเงื่อนไขของการทำแอโนไดซ์และบรรยากาศการเกิดฟิล์มที่แตกต่างกันออกไป โดยภายหลังจากที่ได้ทำการปรับปรุงผิวแล้ว จะพบว่าผิวของฟิล์มออกไซด์จะเกิดในลักษณะของออกไซด์ต่างๆผสมกันอยู่ เช่น TiO_2, Ti_2O_3 และ TiO ^(20,29)

2.5 การปรับปรุงผิวโลหะผสมไทเทเนียมที่ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าต่ำ

ปัจจุบันการปรับปรุงผิวโลหะผสมไทเทเนียมมุ่งเน้นในวิธีสร้างพื้นผิวออกไซด์ที่นำไปสู่การเพิ่มสมบัติเชื่อมโยงกับกับกระดูก ดังนั้นจึงจำเป็นต้องสร้างสมบัติเชื่อมโยงกับกระดูกนี้ให้เกิดบนพื้นผิวของโลหะผสมไทเทเนียม ^(3-5, 19-20) ซึ่งที่ผ่านมาได้มีการคิดพัฒนาวิธีการปรับสภาพพื้นผิวหลากหลายวิธี ⁽⁴²⁾ โดยวิธีแอโนไดซ์เป็นกระบวนการปรับสภาพของพื้นผิวโลหะทางเคมีไฟฟ้าที่มีจุดเด่นในการทำการปรับปรุงผิวโลหะผสมไทเทเนียมทั้งในด้านโครงสร้างและลักษณะพื้นผิว เนื่องจากเป็นกระบวนการพาสซีเวชัน (Passivation) ที่สามารถเตรียมฟิล์มออกไซด์ให้เกิดบนผิวโลหะผสมไทเทเนียมได้อย่างไม่ยุ่งยากซับซ้อน เป็นวิธีที่ทำได้ง่าย ราคาไม่แพง จากกระบวนการทางเคมีนั้นจะสามารถปรับสภาพของชั้นออกไซด์ที่เกิดขึ้นให้เป็นไปตามที่ต้องการได้โดยการปรับ

ปัจจัยต่างๆ^(6,27,29) นอกจากนี้ยังสามารถกำหนดค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าหรือความต่างศักย์ไฟฟ้าได้หลายช่วง สามารถใช้ได้กับชิ้นงานหลากหลายรูปทรงที่มีความซับซ้อน ทำได้ที่อุณหภูมิต่ำ โดยงานวิจัยนี้มุ่งศึกษาการทำแอนโนไดซ์ด้วยเทคนิคกาลวานอสแตติก

เทคนิคกาลวานอสแตติก (galvanostatic method) เป็นเทคนิคที่ศึกษาการวิเคราะห์เชิงเคมีไฟฟ้า โดยจะแสดงผลของความสัมพันธ์ระหว่างความต่างศักย์ไฟฟ้ากับเวลาที่ผ่านไป จากการป้อนค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเข้าสู่เซลล์เคมีไฟฟ้า เมื่อทำการการป้อนความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเข้าไป ปฏิกริยาจะเกิดที่ผิวหน้าของโลหะผสมไทเทเนียม จึงส่งผลให้เกิดฟิล์มแอนโนไดออกไซด์ปกคลุมที่พื้นผิวของโลหะผสมไทเทเนียม ซึ่งนอกจากจะเป็นการปรับปรุงสมบัติแล้วยังป้องกันการผุกร่อนที่จะเกิดขึ้นบนผิวโลหะอีกด้วย⁽⁴⁷⁾ ในกระบวนการทำเคมีไฟฟ้า จะต้องประกอบไปด้วยส่วนสำคัญ 3 ส่วน อันได้แก่ ส่วนของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ที่สามารถนำกระแสไฟฟ้าได้ทางกลไกเคมี ส่วนของขั้วไฟฟ้า (electrode) ซึ่งเป็นตัวนำที่ต่อเชื่อมระหว่างอุปกรณ์ตรวจวัด กับสารละลายอิเล็กโทรไลต์ และส่วนสุดท้าย คือ อุปกรณ์ตรวจวัดสัญญาณไฟฟ้าออกมาในรูปของค่าศักย์ไฟฟ้า⁽⁴⁸⁾

2.5.1 บทบาทของเซลล์เคมีไฟฟ้า

ในกระบวนการทำเคมีไฟฟ้าจะเกิดปฏิกริยาการรับและส่งอิเล็กตรอนในสารละลาย ซึ่งการจะทำให้เกิดการไหลของกระแสในวงจรได้ จะต้องเกิดปฏิกริยาขึ้นที่ผิวหน้าของขั้วไฟฟ้าเท่านั้น โดยก่อนที่จะเกิดการส่งผ่านประจุหรืออิเล็กตรอนข้ามรอยต่อระหว่างสารละลายกับผิวหน้าของขั้วไฟฟ้านั้นๆ ไอออนในสารละลายอิเล็กโทรไลต์จะต้องมีการเคลื่อนย้ายหรือถูกนำพามายังผิวหน้าของขั้วไฟฟ้า⁽⁴⁸⁾ โดยกระบวนการเหล่านี้เรียกว่า การนำพาไอออนในสารละลาย (mass transfer) ประกอบด้วยกลไก 3 กลไกในการพาไอออนในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ไปสู่ผิวหน้าของขั้วไฟฟ้า คือ

1. การอพยพ (migration) เป็นการที่ไอออนที่อยู่ภายใต้อิทธิพลของสนามไฟฟ้าที่เกิดขึ้นในสารละลายนั้นมีการเคลื่อนที่ โดยที่ไอออนบวกจะเคลื่อนที่ไปทางขั้วลบ และในทางกลับกัน ไอออนลบจะเคลื่อนที่ไปทางขั้วบวก โดยที่ความเร็วในการเคลื่อนที่นั้นขึ้นอยู่กับศักย์ที่ผิวหน้าของขั้วไฟฟ้านั้น
2. การแพร่ (diffusion) เป็นการที่ไอออนเหนือโมเลกุลในสารละลายจากบริเวณที่มีความเข้มข้นสูงกว่าเคลื่อนที่ไปยังบริเวณที่มีความเข้มข้นต่ำกว่า จนกว่าจะไม่เกิดความแตกต่างของความเข้มข้น โดยอัตราการแพร่นั้นเป็นสัดส่วนโดยตรงกับความเข้มข้นที่ต่างกัน

3. การพา (convection) เป็นการที่ไอออนในสารละลายถูกพาเข้าหรือออกจากผิวหน้าขั้วไฟฟ้า โดยการเขย่าหรือคนสารละลาย ซึ่งเป็นผลมาจากกลไกภายนอก หรือเกิดเนื่องจากความแตกต่างของอุณหภูมิหรือความหนาแน่นของสารละลาย

กระบวนการที่เกิดที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้า ซึ่งเป็นรอยต่อระหว่างขั้วไฟฟ้ากับสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ก็เป็นปัจจัยหนึ่งที่ส่งผลต่อการเกิดปฏิกิริยา ซึ่งสามารถแบ่งกระบวนการเกิดนี้ได้เป็น 2 กระบวนการ ดังนี้คือ

1. กระบวนการฟาราเดอิก (Faradaic process) เป็นกระบวนการที่ไอออนหรือประจุตรงผิวหน้าของขั้วไฟฟ้านั้นสามารถข้ามรอยต่อระหว่างสารละลายกับผิวหน้าของขั้วไฟฟ้าได้โดยมีปฏิกิริยาของการรับและคายอิเล็กตรอนเกิดขึ้น ดังที่เรียกว่า ปฏิกิริยารีดอกซ์ ซึ่งเป็นไปตามกฎของฟาราเดย์

2. กระบวนการนอนฟาราเดอิก (Nonfaradaic process) เป็นกระบวนการที่ไอออนหรือประจุที่ถูกพาไปที่ผิวหน้าของขั้วไฟฟ้านั้นถูกเพียงแค่ดูดซับไว้ที่บริเวณรอยต่อของสารละลาย ซึ่งไม่มีปฏิกิริยารีดอกซ์เกิดขึ้น

2.5.2 ขั้วไฟฟ้า

ขั้วไฟฟ้า เป็นส่วนประกอบของแต่ละครึ่งเซลล์เคมีไฟฟ้า มีหน้าที่สำคัญโดยเป็นตัวนำไฟฟ้าเชื่อมต่อกันระหว่างสารละลายอิเล็กโทรไลต์ และอุปกรณ์วัดสัญญาณไฟฟ้า เพื่อให้ทำหน้าที่ครบวงจรไฟฟ้า จึงจำเป็นต้องมีขั้วไฟฟ้าต่อเข้ากับวงจร 3 ขั้ว ซึ่งทำหน้าที่ในวงจรเซลล์เคมีไฟฟ้าได้ต่างกัน เป็นเพราะส่วนประกอบที่ใช้ในการทำขั้วไฟฟ้าไม่เหมือนกัน และด้านของขั้วไฟฟ้าที่ต่อกับอุปกรณ์วัดสัญญาณมักเป็นลวดตัวนำเพื่อส่งต่ออิเล็กตรอนไปยังอุปกรณ์วัด อีกด้านของขั้วไฟฟ้าที่จุ่มในสารละลายอิเล็กโทรไลต์มีส่วนประกอบแตกต่างกันไปตามแต่วัตถุประสงค์ของการใช้งาน ดังนี้⁽⁴⁷⁻⁴⁸⁾

1. ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (reference electrode) ทำหน้าที่ให้ศักย์ไฟฟ้าแน่นอน ไม่แปรหรือขึ้นกับการเปลี่ยนแปลงของกระแสในวงจรตลอดการทดลอง ไม่ขึ้นกับส่วนประกอบของสารตัวอย่าง ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงที่ดีต้องมีส่วนประกอบคงตัว ไม่เปลี่ยนแปลงง่ายเมื่อเก็บไว้ และไม่แปรเปลี่ยนตามอุณหภูมิด้วยขั้วไฟฟ้าที่นิยมใช้ทั่วไป คือ คาโลเมลอิเล็กโทรดชนิดอิ่มตัว (SCE) หรือ ซิลเวอร์-ซิลเวอร์คลอไรด์อิเล็กโทรด (Ag-AgCl) เป็นต้น ซึ่งในเทคนิคเชิงเคมีไฟฟ้าจำเป็นต้อง

มีขั้วไฟฟ้าอ้างอิง เพื่อช่วยให้เซลล์เคมีไฟฟ้าครบวงจร สำหรับงานวิจัยนี้เลือกใช้ขั้วไฟฟ้าซิลเวอร์-ซิลเวอร์คลอไรด์ เป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิง



ภาพที่ 2.5 ซิลเวอร์-ซิลเวอร์คลอไรด์อิเล็กโทรดที่ใช้ในงาน

ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงซิลเวอร์-ซิลเวอร์คลอไรด์ (Ag/AgCl) เป็นหลอดแก้วทดลองที่ภายในบรรจุด้วยหลอดโลหะเงินที่เคลือบด้วยชั้นของซิลเวอร์คลอไรด์ จุ่มอยู่ในสารละลายอิ่มตัวของซิลเวอร์คลอไรด์ และสารละลายโพแทสเซียมคลอไรด์ ส่วนปลายของหลอดแก้วเป็นแผ่นพรุนในสภาพอุ่นแห้ง กั้นส่วนของโพแทสเซียมคลอไรด์กับสารละลาย ดังภาพที่ 2.5 โดยทั่วไปอิเล็กโทรดชนิดนี้จะเตรียมทั้งชนิดที่ใช้สารละลายโพแทสเซียมคลอไรด์อิ่มตัวและที่ความเข้มข้น 3.5 โมลาร์ ซึ่งขั้วไฟฟ้าซิลเวอร์-ซิลเวอร์คลอไรด์มีข้อได้เปรียบมากกว่าขั้วไฟฟ้าอ้างอิงชนิดอื่นตรงที่สามารถใช้ได้ทีอุณหภูมิสูงกว่า 60 องศาเซลเซียส สามารถใช้ได้ทั้งกับสารละลายที่มีน้ำ (aqueous) และที่ไม่มีน้ำ (non-aqueous) และขนาดของขั้วไฟฟ้าค่อนข้างเล็ก⁽⁴⁸⁾

2. ขั้วไฟฟ้าทำงาน (working electrode) ทำหน้าที่วัดขั้วไฟฟ้าที่เกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ เมื่อให้ศักย์ไฟฟ้าหรือกระแสไฟฟ้ากับขั้วไฟฟ้าทำงานซึ่งจุ่มในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่จะศึกษา

3. ขั้วไฟฟ้าเคาน์เตอร์ (counter electrode) ทำหน้าที่เป็นขั้วไฟฟ้าร่วมที่ช่วยส่งผ่านอิเล็กตรอนหรือกระแสไฟฟ้าไหลผ่านอย่างอิสระไปยังขั้วไฟฟ้าทำงาน โดยไม่ผ่านขั้วไฟฟ้าอ้างอิง เพื่อลดความต้านทานภายในเซลล์ เป็นส่วนที่ต่อเพื่อทำให้วงจรไฟฟ้าครบสมบูรณ์ ขั้วไฟฟ้าเคาน์เตอร์ที่ใช้บ่อยเป็นขดลวดแพลทินัม ซึ่งสะดวกในการนำไฟฟ้าจากแหล่งกำเนิดสัญญาณผ่านสารละลายมายังขั้วไฟฟ้า นอกจากนี้ ระบบควบคุมยังทำหน้าที่ปรับกระแสเพื่อทำให้ศักย์ไฟฟ้าระหว่างขั้วไฟฟ้าทำงานกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิงมีค่าเท่ากับศักย์ไฟฟ้าที่มาจากแหล่งกำเนิดศักย์ไฟฟ้า

2.5.3 การป้องกันความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าต่ำ

การใช้วิธีแอนโนไดซ์ทำให้เกิดฟิล์มแอนโอดิกออกไซด์บนผิวโลหะผสมไทเทเนียมโดยการป้องกันความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเข้าไป จะทำให้ผิวหน้าของโลหะผสมไทเทเนียมเปลี่ยนกลายเป็นโลหะออกไซด์ แล้วจะปกคลุมที่พื้นผิวของโลหะผสมไทเทเนียม โดยฟิล์มเหล่านั้นจะเกิดเป็นสารไทเทเนียมออกไซด์ได้หลายแบบ เช่น TiO , TiO_2 และ Ti_2O_3 เป็นต้น ซึ่งมีเพียงไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) เท่านั้นที่มีสมบัติเชื่อมโยงกับกระดูก แต่การจะเกิดฟิล์มของ TiO_2 นั้นจะต้องทำการป้องกันความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าหรือความต่างศักย์สูงเท่านั้นจึงจะทำให้เกิดฟิล์มได้ แต่จากงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่า มีงานวิจัยที่ทำการป้องกันความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าหรือความต่างศักย์ที่ต่ำ แต่ก็สามารถทำให้เกิดฟิล์มของ TiO_2 ได้ ซึ่งพบว่าจะเกิดร่วมกับฟิล์มออกไซด์ของไทเทเนียมตัวอื่นๆ เช่น TiO , Ti_2O_3 เป็นต้น^(6,29) ซึ่งในปัจจุบันการศึกษากการใช้วิธีแอนโนไดซ์เพื่อให้เกิดฟิล์มแอนโอดิกออกไซด์ โดยการป้องกันความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าต่ำนี้มีจำนวนไม่มาก ด้วยเหตุนี้ จึงเป็นแรงจูงใจที่จะนำหัวข้อนี้มาศึกษาการเกิดฟิล์มแอนโอดิกออกไซด์ในงานวิจัยนี้

2.6 ความเข้ากันได้ทางชีวภาพ

2.6.1 การทดสอบสมบัติทางชีวภาพของวัสดุ

การเลือกวัสดุชนิดหนึ่งมาใช้ภายในร่างกายของมนุษย์ จะต้องคำนึงถึงสมบัติทางชีวภาพพื้นฐานของวัสดุ นั่นคือความเข้ากันได้ทางชีวภาพ วัสดุที่มีสมบัติดังกล่าวจะมีความเข้ากันได้กับเนื้อเยื่อของสิ่งมีชีวิตโดยจะไม่ส่งผลข้างเคียงใดๆต่อร่างกายขณะใช้งาน และนิยมนำวัสดุนำมาทดสอบสมบัติทางชีวภาพเพื่อพิจารณาถึงความปลอดภัยในการนำมาใช้งานจริงสามารถแบ่งได้เป็น 2 ประเภทคือ

1. การทดสอบในร่างกาย (in vivo test) คือการทดสอบในสัตว์ทดลองรวมไปถึงการทดสอบในร่างกายของมนุษย์ เป็นการทดสอบโดยนำวัสดุฝังเข้าไปในสัตว์ทดลองหรือร่างกายของมนุษย์โดยตรง

2. การทดสอบนอกร่างกาย (in vitro test) คือการทดสอบในหลอดทดลอง โดยจะเกี่ยวข้องกับเซลล์และการดำเนินการภายนอกอวัยวะ ภายในห้องปฏิบัติการจะมีการเพาะเลี้ยงเซลล์สายพันธุ์ (cell lines) ซึ่งได้มาจากการแยกเซลล์จากอวัยวะของสิ่งมีชีวิตและนำมาเลี้ยงต่อในห้องทดลอง วิธีการนี้สามารถใช้ทดสอบกับวัสดุเพื่อศึกษาข้อมูลพื้นฐานเกี่ยวกับเซลล์อันนำไปสู่การศึกษาขั้นสูงขึ้นในสิ่งมีชีวิตต่อไป และเป็นวิธีที่ให้ผลรวดเร็วกว่าการทดสอบในร่างกาย

โดยทั่วไปแล้วนักปฏิบัติการจะทดสอบสมบัติทางชีวภาพโดยใช้วิธีทดสอบนอกร่างกายก่อนเสมอ เพื่อลดปริมาณการใช้สัตว์ทดลอง และด้วยเหตุผลทางด้านศีลธรรมและจรรยาบรรณ นอกจากนี้ยังเป็นทางเลือกที่ได้รับความสนใจที่จะนำไปใช้มากกว่าอีกด้วย

2.6.2 การทำให้วัสดุปราศจากเชื้อ

ขั้นตอนสำคัญที่ต้องคำนึงถึงก่อนการนำวัสดุมาทดสอบสมบัติความเข้ากันได้ทางชีวภาพคือการทำให้วัสดุปราศจากเชื้อ (sterilization) ในปัจจุบันนี้มีวิธีที่นิยมหลายวิธี ซึ่งในงานวิจัยนี้ได้นำวิธีการใช้น้ำและลมร้อน (Steam and dry heat) มาใช้เพื่อทำให้วัสดุที่นำมาทดสอบนั้นปราศจากเชื้อ วิธีนี้ทำได้โดยใช้ความร้อนสูงเพื่อทำลายเชื้อโรคในขณะที่ไอน้ำมีประสิทธิภาพแทรกซึมเข้าไปในวัสดุได้ดี วิธีการฆ่าเชื้อนี้เป็นวิธีที่นิยมมากที่สุดสำหรับผลิตภัณฑ์ทางการแพทย์ เนื่องจากเป็นวิธีที่ง่าย ค่าใช้จ่ายน้อย และไม่มีสารตกค้าง

2.7 สมบัติการต้านแบคทีเรีย

การใช้งานในส่วนของงานทันตกรรมนอกจากต้องการสมบัติเชื่อมโยงกับกระดูกแล้ว ยังมีงานวิจัยอีกจำนวนมากที่ศึกษาสมบัติต้านแบคทีเรียของโลหะผสมไทเทเนียม ที่ผ่านมามีการใช้สารต้านแบคทีเรียในการศึกษาควบคุมแบคทีเรียชนิดต่างๆ เพื่อต้องการพัฒนาศักยภาพในด้านความปลอดภัยและเพื่อยืดอายุของโลหะไทเทเนียมที่ใช้ในร่างกายของมนุษย์⁽⁴⁹⁾ ซึ่งสารที่ใช้สำหรับต้านแบคทีเรีย (Antibacterial) จะแบ่งออกเป็นสองประเภท ขึ้นกับ ลักษณะการยับยั้งเชื้อที่เกิดขึ้นและความเร็วของปฏิกิริยายับยั้งเชื่อนั้น รวมไปถึงสิ่งตกค้างที่เหลือจากปฏิกิริยา โดยในประเภทแรกนั้นคือสารที่สามารถยับยั้งเชื้อแบคทีเรียได้ในทันทีและไม่มีสิ่งตกค้างใดๆเกิดขึ้น ซึ่งจะมีการระเหยและสลายตัวของสิ่งตกค้างนั้นๆออกไปจากระบบ (Non-residue-producing) สารจำพวกนี้ได้แก่ แอลกอฮอล์ คลอรีน เปอร์ออกไซด์และแอลดีไฮด์ ส่วนสารอีกประเภทนั้นเป็นสารที่เมื่อเข้าไปทำการยับยั้งการโตของแบคทีเรียแล้วจะเกิดสารประกอบตัวอื่นขึ้น ซึ่งสารเหล่านี้จะมีฤทธิ์ในการยับยั้งแบคทีเรียที่อยู่บนพื้นผิวได้ยาวนานขึ้น ทำให้ปฏิกิริยาการต้านแบคทีเรียนั้นจะยังคงอยู่ เชื้อแบคทีเรียต่างๆนั้นถูกทำลายได้อย่างมีประสิทธิภาพ (Residue-producing) สารจำพวกนี้ได้แก่ กลุ่มธาตุโลหะหนัก และสารจำพวกไตรโคซาน⁽⁵⁰⁻⁵²⁾

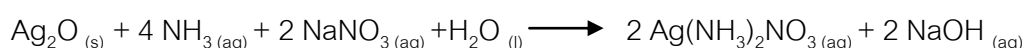
2.7.1 สารต้านแบคทีเรีย

การนำสารจำพวกโลหะหนักมาใช้ในงานต้านแบคทีเรียมักมีการศึกษาวิจัยอย่างกว้างขวาง โดยพบว่าโลหะที่มีการนิยมใช้ ได้แก่ เงิน ทองแดงและสังกะสี ซึ่งเป็นสารที่สามารถทำลายโครงสร้างแบคทีเรียได้ จัดเป็นสารที่ให้ผลการต้านเชื้อต่ำ⁽⁵³⁾ เงินเป็นโลหะที่ทนต่อการกัดกร่อนและการเกิดออกซิเดชันในอากาศ อีกทั้งได้รับการยอมรับอย่างกว้างขวางในวงการการศึกษาเกี่ยวกับสมบัติต้านแบคทีเรีย เนื่องจากให้การต้านแบคทีเรียที่มีประสิทธิภาพดีและไม่ก่อให้เกิดโทษต่อการนำไปใช้งานในด้านต่างๆ โดยปัจจุบันมีการนำอนุภาคเงินมาประยุกต์ใช้อย่างหลากหลาย เช่นเดียวกันกับงานวิจัยนี้มุ่งเน้นที่จะเพิ่มสมบัติต้านแบคทีเรียจากอนุภาคเงิน (Ag) โดยใช้วิธีจุ่มเคลือบ (Dip coating) ซึ่งเป็นเทคนิคการเคลือบฟิล์มบางโดยการจุ่มวัสดุซับสเตรท (Substrate) ในของเหลวเคมี วิธีนี้ใช้กันอย่างกว้างขวางในการเคลือบผิววัสดุหลายชนิด เนื่องจากได้ผลรวดเร็วและมีประสิทธิภาพในการเคลือบติดผิวที่ดี⁽⁵⁴⁾

2.7.2 หลักการเคลือบเงิน⁽⁵⁵⁻⁵⁶⁾

การเคลือบเงินนั้นอาศัยการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ โดยโลหะเงินนั้นจัดอยู่ในกลุ่มของธาตุทรานซิชัน สามารถเกิดปฏิกิริยาขึ้นเองได้ (Autocatalytic reaction) และยังทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst) เพื่อทำให้ฟิล์มมีความหนาและแผ่ขยายตัวได้ตามระยะเวลาที่ปฏิกิริยายังคงดำเนิน ซึ่งการที่จะทำเกิดฟิล์มเงินเกิดนั้นจะต้องอาศัยปฏิกิริยาเคมี โดยใช้สารที่เรียกว่าสารทอลเลนส์ (Tollen's reagent) และตัวรีดิวซ์ในการทำปฏิกิริยา ซึ่งมีรายละเอียดดังหัวข้อต่อไปนี้

1. Tollen's reagent เป็นสาร Diamminesilver (I) ion $[Ag(NH_3)_2]^+$ ซึ่งเป็นสารประกอบเชิงซ้อนของเงิน โดยสารตั้งต้นนี้ส่วนมากจะอยู่ในรูปของ Ammonical silver nitrate $[Ag(NH_3)NO_3]$ ปฏิกิริยาที่ทำให้เกิด Tollen's reagent เป็นดังนี้



ส่วนประกอบของปฏิกิริยาจำแนกได้สองส่วน โดยส่วนแรกนั้นคือ เกลือของเงิน (Silver salt) ซึ่งสามารถละลายน้ำได้ โดยมากแล้วซิลเวอร์ไนเตรต ($AgNO_3$) จะนิยมใช้ในการทำปฏิกิริยาให้เกิดเป็นฟิล์มเงิน ส่วนที่สองคือ แอมโมเนีย (NH_3) เป็นสารที่มีสภาพเป็น Proton acceptor (รับ

H⁺) จากการที่มีอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวอยู่หนึ่งคู่ ทำหน้าที่ทำให้สารประกอบเชิงซ้อนของเงินในปฏิกิริยาการเกิดฟิล์มเงินนี้

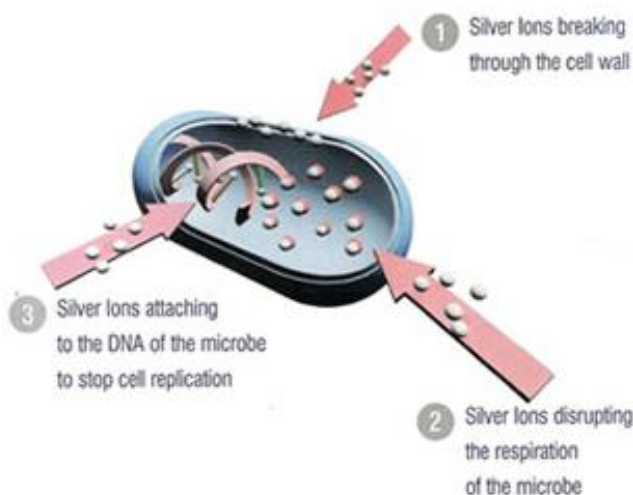
2. ตัวรีดิวซ์ ที่นิยมใช้ในการเกิดปฏิกิริยาการเกิดฟิล์มเงินนั้น จะเป็นน้ำตาลโมเลกุลเดี่ยวหรือมอนอแซ็กคาไรด์ เนื่องจากมีหมู่ฟังก์ชันแอลดีไฮด์อยู่ในโครงสร้างทำให้สามารถรีดิวซ์สารประกอบเชิงซ้อนของเงินให้กลายเป็นฟิล์มเงินได้ สารที่นิยมใช้ได้แก่ กลูโคส หรือ ดี-กลูโคส (D-glucose)

เมื่อทำการผสมสารทอลเลนส์เข้ากับตัวรีดิวซ์ สาร $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ จะถูกรีดิวซ์ด้วยดี-กลูโคสให้กลายเป็นโลหะเงินอย่างรวดเร็ว และสารดี-กลูโคสนั้นจะถูกออกซิไดซ์กลายเป็น Gluconic acid (R-COOH) ผนวชัสเตรตที่ถูกจุ่มลงไปโดยสารละลายแล้ว จะช่วยเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของตัวรีดิวซ์ซึ่งทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน อิเล็กตรอนจะเดินทางออกมา ทำให้เกิดการรีดิวซ์ไอออนเงินที่บริเวณผิวของชั้นสเตรต อนุภาคเงินจะค่อยๆเข้าไปจับตัวและเกาะบนผิวรอบๆบริเวณชั้นสเตรต และจะเกิดปฏิกิริยาเช่นนี้ต่อเนื่องไปจนได้ฟิล์มเงินเกิดขึ้นที่ผิว โดยจะได้ฟิล์มที่หนาหรือบางนั้นขึ้นกับระยะเวลาการจุ่มเคลือบที่กำหนด

2.7.3 กลไกการต้านแบคทีเรียของอนุภาคเงิน

กลไกการต้านแบคทีเรานั้นสามารถจำแนกวิธีได้เป็น วิธีการทางกายภาพ ซึ่งจะเป็นวิธีการใช้ความร้อนทำลายเชื้อแบคทีเรีย และวิธีการทางเคมี ซึ่งเป็นการใช้สารเคมีเข้าไปทำลายสารพันธุกรรมต่างๆของเชื้อแบคทีเรีย แบคทีเรียไม่สามารถแบ่งเซลล์และตายไปในที่สุด

การใช้อนุภาคนั้นเปรียบเสมือนการให้สารเคมีเข้ามามีบทบาทในการต้านแบคทีเรีย ในงานวิจัยนี้ อาศัยหลักการของการสัมผัสกับสิ่งแวดล้อมของอนุภาคเงิน (Ag^0) ที่จะกลายเป็นไอออนของเงิน (Ag^+) เข้าไปทำให้เกิดการยับยั้งแบคทีเรียได้ พบว่า กลไกการต้านแบคทีเรียจะเริ่มจากการที่ไอออนของเงินนั้นเข้าไปทำปฏิกิริยากับกลุ่มไฮดรอกซิล (-SH) ของโปรตีนและเบสของ DNA ผ่านผนังเซลล์ ดังแสดงในภาพที่ 2.6 กระบวนการนี้ทำลายกระบวนการหายใจและเข้าไปทำลายเกลียวของ DNA ซึ่งส่งผลโดยตรงต่อการแบ่งตัวของเซลล์รวมถึงไปถึงสิ่งที่ห่อหุ้มเซลล์ชั้นนอก เช่น ผนังเซลล์และเยื่อหุ้มเซลล์เป็นต้น โดยทั่วไปแล้วปัจจัยที่ส่งผลต่อแบคทีเรียคือ อุณหภูมิ และปริมาณของสารอินทรีย์ที่ปนเปื้อนในอากาศ นอกจากนี้ยังขึ้นกับ ระยะเวลาที่สัมผัส ค่าความเป็นกรด-ด่าง (pH) ความเข้มข้น และความใหม่ของสารเคมี ปัจจัยเหล่านี้ล้วนแต่ส่งผลต่อกลไกการต้านแบคทีเรียของอนุภาคเงินทั้งสิ้น⁽⁵⁷⁾



ภาพที่ 2.6 กลไกในการยับยั้งแบคทีเรียด้วยไอออนของเงิน⁽⁵⁸⁾

2.8 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

การศึกษากการเกิดฟิล์มแอนโอดิกออกไซด์บนโลหะผสมไทเทเนียมโดยวิธีแอนโนไดซ์ มีการศึกษาอย่างกว้างขวาง แตกต่างกันไปทั้งกระแสไฟฟ้า และอิเล็กโทรไลต์ วิธีนี้จะปรับปรุงโครงสร้างพื้นผิวและสมบัติของไทเทเนียม เพื่อเพิ่มสมบัติการเชื่อมโยงกับกระดูกให้แก่โลหะไทเทเนียม สามารถใช้ได้กับชิ้นงานที่มีความซับซ้อน เกิดฟิล์มที่ติดแน่นมาก และสามารถทำได้ที่อุณหภูมิห้อง จากการศึกษาการเกิดฟิล์มแอนโอดิกออกไซด์บนโลหะไทเทเนียมและโลหะผสมไทเทเนียม ได้มีผู้ศึกษาไว้ดังนี้

H. Ishizawa และ M. Ogino⁽⁵⁹⁾ ได้ทำการเตรียมฟิล์มแอนโอดิกออกไซด์ที่มี Ca และ P เป็นส่วนประกอบ (Anodic titanium oxide film containing Ca and P) หรือ ฟิล์ม AOFCP โดยวิธีแอนโนไดซ์ ทำการป้อนค่าความต่างศักย์ที่ 150-400 V และค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 50 mA/cm² พบว่าวิธีนี้เป็นวิธีที่จะสามารถเตรียมฟิล์ม AOFCP ได้ซึ่งฟิล์มที่ได้นั้นมีอัตราส่วน Ca/P ใกล้เคียงกับโครงสร้างผลึกของไฮดรอกซีอะพาไทต์

B. Liang และคณะ⁽¹⁾ ได้ศึกษาสมบัติเชิงกลและจุลกายวิภาคของเนื้อเยื่อของการทำพันธะกันระหว่างผิวไทเทเนียมกับกระดูก โดยทำการทดลองกับกระต่าย จากการศึกษาการเตรียมฟิล์มด้วยวิธีแอนโนไดซ์ โดยใช้ไทเทเนียมบริสุทธิ์ และใช้สารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่เป็นกรดซัลฟิวริก ทำการป้อนค่าความต่างศักย์ไฟฟ้า 155 V ฟิล์มที่มีลักษณะเป็นรูพรุนบนพื้นผิว พบว่าอะพาไทต์สามารถ

เข้าไปอยู่ในรูพรุนของฟิล์มที่เกิดขึ้น และจากผล SEM พบว่า โลหะที่เกิดฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ จะสามารถทำพันธะกับกระดูกได้โดยตรง เพราะไม่มีเนื้อเยื่อเกิดขึ้น

B.C. Yang และคณะ⁽⁵⁾ ได้ทำการเตรียมโลหะไทเทเนียม โดยวิธีแอโนไดซ์ และใช้ สารละลายอิเล็กโทรไลต์เป็นกรดซัลฟิวริก ทำการป้อนค่าความต่างศักย์ไฟฟ้า 90 155 และ 180 V พบว่าจากภาพถ่าย SEM แสดงพื้นผิวของโลหะไทเทเนียมมีลักษณะเป็นรูพรุนและมีขนาดใหญ่ขึ้น ตามค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าที่เพิ่มสูงขึ้น และจากผลของ TF-XRD พบไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มี โครงสร้างเป็นอะนาเทส และ/หรือรูไทล์บนผิวของโลหะไทเทเนียม

จากงานวิจัยที่ผ่านมา พบว่าการเตรียมฟิล์มแอโนดิกออกไซด์จากวิธีแอโนไดซ์นั้นนิยม ป้อนค่าความต่างศักย์หรือค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่สูง เพื่อให้ได้ฟิล์มที่ต้องการ แต่ยังมี งานวิจัยบางส่วนที่มุ่งศึกษาการเตรียมฟิล์มแอโนดิกออกไซด์ที่ค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าหรือค่าความ หนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ต่ำ ดังเช่น งานวิจัยของ M.A.M. Ibrahim และคณะ⁽²⁹⁾ ได้ศึกษาพฤติกรรม ของวิธีแอโนไดซ์และลักษณะสมบัติของฟิล์มแอโนดิกออกไซด์บนโลหะไทเทเนียม และใช้ สารละลายอิเล็กโทรไลต์เป็นโซเดียมไฮดรอกไซด์ โดยป้อนค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าต่ำในช่วง -1.5 ถึง 2 V และทำการเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่างความต่างศักย์ไฟฟ้าที่เปลี่ยนแปลงกับเวลา พบว่า จากกราฟจะมีช่วงการเกิดปฏิกิริยา 2 ช่วง คือ ช่วงแรกจะพบว่า เมื่อเวลาดำเนินไป ค่า ความต่างศักย์ไฟฟ้าจะเพิ่มขึ้น ช่วงนี้จึงเป็นช่วงที่เกิดการกัดกร่อน หลังจากนั้นปฏิกิริยาจะเข้าสู่ ช่วงที่ 2 ช่วงนี้ค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าจะค่อนข้างคงที่เนื่องจากการเกิดฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ บนพื้นผิว ทำให้ผิวไทเทเนียมทนต่อการกัดกร่อน จากผลวิเคราะห์ XPS พบว่า เกิดฟิล์มไทเทเนียม ออกไซด์บนผิวโลหะไทเทเนียมหลายชนิด เช่น TiO_2 (ที่พลังงานยึดเหนี่ยว=459 eV) TiO (455.1 eV) และ Ti_2O_3 (457.5 eV) และจากผล SEM พบว่า ค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าต่ำที่ป้อนเข้าไปไม่มีผล ต่อลักษณะพื้นผิวหรือความหนาของฟิล์ม เนื่องจากฟิล์มหนาเพียง 30 μm

R. Narayanan และ S.K. Seshadri⁽⁶⁾ ได้ศึกษาการเกิดฟิล์มแอโนดิกออกไซด์ของ Ti-6Al-4V ในอิเล็กโทรไลต์ที่เป็นกรดฟอสฟอริก และทำการป้อนค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 10 mA/cm^2 และมีตัวแปรคือเวลาในการทำแอโนไดซ์ที่แตกต่างกัน พบว่า ฟิล์มออกไซด์ที่เกิดขึ้นนั้นมี Ti_2O_3 เป็นเฟสหลัก ซึ่งทำให้ทนต่อการกัดกร่อนได้ดี และจะมีเฟสอื่นๆในรูปออกไซด์ของไทเทเนียม เกิดร่วมด้วย โดยบนผิวฟิล์มที่เกิดขึ้นนั้นสามารถควบคุมความหนา ความขรุขระ และรูพรุนได้ด้วยการควบคุมเวลาในการทำแอโนไดซ์ ซึ่งเวลาที่มากกว่า 45 นาที พบว่าไม่มีผลใดๆต่อสมบัติ ดังกล่าว

S.J. Botha⁽⁶⁰⁾ ได้ศึกษาสมบัติและความเข้ากันได้ทางชีวภาพของพื้นผิว Ti_2O_3 บน Ti-6Al-4V โดยทำการเตรียมผิวฟิล์มที่มีความหนา 4 nm และมีเฟสของ Ti_2O_3 อยู่ 83.38% และมี TiO อยู่ 10.05% โดยพบว่า ฟิล์มที่ประกอบด้วย Ti_2O_3 เป็นเฟสหลักบนพื้นผิวนั้น พบว่าผลทดสอบประสิทธิภาพการยึดติดและเพิ่มจำนวนของเซลล์นั้นให้ผลดีมาก ซึ่งทำให้มีคุณสมบัติความเข้ากันได้ทางชีวภาพสูง

การเลือกอิเล็กโทรไลต์ที่จะนำมาใช้ในการวิจัยก็มีส่วนสำคัญ เนื่องจากจะเป็นปัจจัยที่กำหนดลักษณะสมบัติพื้นผิวฟิล์มแอโนดิกออกไซด์ที่ได้ ยังมีงานวิจัยที่ทำการทดลองโดยใช้วิธีแอโนไดซ์ โดยใช้สารละลาย MCPM เป็นอิเล็กโทรไลต์ เพื่อศึกษาการสร้างฟิล์มแคลเซียมฟอสเฟตบนผิวโลหะ ดังเช่น งานวิจัยของ J. Redepenning และคณะ⁽⁶¹⁾ ได้ทำการศึกษาการเคลือบบรรจุไฮดรอกไซด์บนผิวเหล็กกล้าไร้สนิมเบอร์ 316L (316L stainless steel) ด้วยวิธีเคมีไฟฟ้า และใช้สารละลาย MCPM เป็นอิเล็กโทรไลต์ พบว่าสามารถเกิดฟิล์มบรรจุไฮดรอกไซด์เคลือบลงบนผิวเหล็กกล้าไร้สนิมชนิด 316L และจากงานวิจัยของ D.P. Kashima และ A. Rakngarm⁽²⁸⁾ ได้ศึกษาการสร้างฟิล์มแคลเซียมฟอสเฟตบน Ti-6Al-4V ด้วยวิธีเคมีไฟฟ้าโดยใช้สารละลาย MCPM เป็นอิเล็กโทรไลต์ พบว่าสารละลาย MCPM มีสมบัติเป็นกรดและมีความสามารถในการละลายที่ดี เหมาะสมที่จะใช้เป็นอิเล็กโทรไลต์ในโรงงานทางไฟฟ้าเคมี และยังสามารถให้ผิวฟิล์มที่มีความขรุขระเมื่อใช้น้ำเป็นตัวทำละลายสาร MCPM จากการบ่อนค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 10 และ 20 mA/cm² พบว่าการให้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่แตกต่างกันจะส่งผลต่อเฟสที่เกิดขึ้นบน Ti-6Al-4V ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงเลือกศึกษาการเตรียมฟิล์มแอโนดิกออกไซด์จากสารละลาย MCPM เนื่องจากยังมีผู้ที่สนใจจะศึกษาการเตรียมฟิล์มแอโนดิกออกไซด์ โดยใช้สาร MCPM เป็นอิเล็กโทรไลต์จำนวนไม่มากนัก

นอกจากงานวิจัยที่ได้กล่าวมาแล้ว ยังมีงานวิจัยอีกจำนวนมากที่ศึกษาสมบัติด้านแบคทีเรียของโลหะผสมไทเทเนียม ที่ผ่านมามีการศึกษาเกี่ยวกับการใช้และประสิทธิภาพของอนุภาคเงินต่อการต้านแบคทีเรียบนผิวโลหะอย่างหลากหลาย จากงานวิจัยของ G.J. Chi และคณะ⁽⁶²⁾ ทำการศึกษาการเคลือบอนุภาคเงินลงบนฟิล์มแอโนดิกออกไซด์ของโลหะอะลูมิเนียม โดยสร้างฟิล์มออกไซด์ให้เกิดบนผิวโลหะ จากวิธีแอโนไดซ์ที่ใช้ค่าความต่างศักย์ที่ 5, 10 และ 15 V จากนั้นจะนำไปเคลือบอนุภาคเงินโดยวิธีเคมีไฟฟ้าและทำการบ่อนกระแสไฟฟ้าสลับ เมื่อนำไปทดสอบการต้านแบคทีเรียโดยเปรียบเทียบระหว่างชิ้นงานที่ไม่มีอนุภาคเงินกับชิ้นงานที่มีอนุภาคเงินบนผิว ที่ความต่างศักย์แตกต่างกันพบว่าชิ้นงานที่มีการเคลือบอนุภาคเงินจะมีความสามารถในการต้านแบคทีเรียสูงกว่า 95เปอร์เซ็นต์ โดยค่าความต่างศักย์นั้นไม่มีผลต่อความสามารถใน

การต้านแบคทีเรีย และจากงานวิจัยของ S. M. Lee และคณะ⁽⁶³⁾ ได้ศึกษาความสามารถในการต้านแบคทีเรียทั้งแบบแกรมบวกและแกรมลบจากอนุภาคเงิน ซึ่งใช้ความเข้มข้นตั้งต้นของซิลเวอร์ไนเตรตที่ 0.1 ไมลาร์ จากผลการทดสอบนั้นสามารถเปรียบเทียบกับชิ้นงานที่ไม่ถูกเคลือบด้วยอนุภาคเงินพบว่า ชิ้นงานที่มีการเคลือบอนุภาคเงินนั้นมีความสามารถในการต้านแบคทีเรียสูงถึงร้อยละ 99.99 ทั้งชนิดแกรมบวกและแกรมลบ

บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการปรับปรุงผิวโลหะผสมไทเทเนียม (Ti-6Al-4V) ด้วยวิธีแอโนไดซ์ที่ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าต่ำ โดยใช้สารละลายอเล็กโทรไลต์คือ MCPM ($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) ในการเตรียมฟิล์มแอโนดิกออกไซด์บน Ti-6Al-4V โดยฟิล์มแอโนดิกออกไซด์ที่เกิดขึ้นนี้ จะต้องการให้มีสมบัติความชอบน้ำและความขรุขระบนพื้นผิวมากขึ้น จากนั้นทำการจุ่มเคลือบอนุภาคเงินบนฟิล์มแอโนดิกออกไซด์บน Ti-6Al-4V ซึ่งก็จะส่งผลทำให้โลหะผสมไทเทเนียมสามารถแสดงทั้งสมบัติความเข้ากันได้กับเซลล์กระดูกและต้านแบคทีเรียได้ในขณะเดียวกัน Ti-6Al-4V ที่ผ่านการปรับปรุงผิวแล้วจะมีสมบัติที่ตรงกับการนำไปใช้ประโยชน์ในงานทางด้านทันตกรรมรากเทียม:ซึ่งรายละเอียดในการดำเนินการวิจัยจะกล่าวในหัวข้อต่อไป

3.1 สารเคมีและวัสดุที่ใช้ในการทดลอง

3.1.1 การปรับปรุงผิวของโลหะผสมไทเทเนียม

งานวิจัยนี้ใช้ Ti-6Al-4V จะทำการปรับปรุงผิวด้วยวิธีแอโนไดซ์ เริ่มจากนำ Ti-6Al-4V มาตัดให้ได้ขนาด 1 mm × 8 mm × 60 mm แล้วทำการขัดชิ้นงานจนกระทั่งผิวนั้นมีความเรียบสม่ำเสมอทั้งสองด้าน ก่อนการทำแอโนไดซ์ให้ทำความสะอาดผิวโลหะโดยจุ่ม Ti-6Al-4V ลงในกรดไฮโดรฟลูออริก (HF) ความเข้มข้น 1 โมลาร์ นาน 1 นาที เพื่อกำจัดฟิล์มเนทีฟออกไซด์ที่เกิดขึ้นตามธรรมชาติออกไป เนื่องจากเนทีฟออกไซด์ที่เกิดขึ้นไม่มีสมบัติเชื่อมโยงกับกระดูก⁽⁶⁴⁾ จากนั้นล้างด้วยน้ำหลายครั้งแล้วจึงเข้าสู่กระบวนการทำแอโนไดซ์ต่อไป

3.1.2 การเตรียมอเล็กโทรไลต์

สารตั้งต้นของการเตรียมอเล็กโทรไลต์ คือ โมโนแคลเซียมฟอสเฟตโมโนไฮเดรต (MCPM) ซึ่งเป็นสารที่เมื่อนำไปละลายน้ำแล้วพบว่าสามารถละลายน้ำได้ดีและให้สมบัติเป็นกรดสูง⁽²⁰⁾ นอกจากนี้ยังประกอบไปด้วยสารแคลเซียมและฟอสฟอรัสที่เป็นธาตุหลักของกระดูก⁽⁶⁵⁾ ในงานวิจัยนี้จะใช้อเล็กโทรไลต์ที่มีความเข้มข้นแตกต่างกัน วิธีเตรียมสารละลายทำได้โดย นำ MCPM มาละลายในน้ำ (มาตรฐานของน้ำดื่มสยามนั้นแสดงดังภาคผนวก จ) โดยใช้ความร้อน 60 องศา

เซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมงจนสารละลายเข้ากันได้ดี ตั้งทิ้งไว้ 24 ชั่วโมง กรองตะกอนหรืออนุภาค ตกค้างออก แล้วใช้เฉพาะส่วนของสารละลายเป็นสารตั้งต้นในการทำปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าทุกครั้ง

3.1.3 การจุ่มเคลือบอนุภาคเงินบนฟิล์มแอนโอดิกออกไซด์

อนุภาคเงินที่อยู่บนผิวฟิล์มแอนโอดิกออกไซด์นั้นสามารถเตรียมได้จากปฏิกิริยาทอลเลนส์ (Tollen's reagent) ซึ่งเกิดจากการทำปฏิกิริยาของสารละลายสามชนิดคือสารละลายซิลเวอร์ แอมโมเนียซึ่งทำหน้าที่เป็นแหล่งให้อนุภาคซิลเวอร์ที่มีความเข้มข้น 5% สารละลายไซเตียมไฮดรอกไซด์ทำหน้าที่เป็นตัวควบคุมความเป็นเบสที่มีความเข้มข้น 10% และสารละลายดี-กลูโคสทำหน้าที่เป็นตัวรีดิวซ์ที่มีความเข้มข้น 5% ตามลำดับ⁽⁶⁴⁾ เงินจะถูกรีดิวซ์ด้วยตัวรีดิวซ์ให้กลายเป็นอนุภาคเงิน และไปเกาะอยู่บนผิวฟิล์มแอนโอดิกออกไซด์

วิธีแอนโอดิซจะส่งผลต่อความขรุขระที่มากขึ้นและเกิดการเชื่อมโยงกับกระดูกได้มากขึ้น อีกทั้งพื้นผิวที่มีความขรุขระที่เพิ่มขึ้นนี้จะทำให้เกิดสมบัติความชอบน้ำให้มากขึ้นด้วย สำหรับสารเคมีต่างๆที่ใช้ในการปรับปรุงผิว Ti-6Al-4V ตลอดจนศึกษาสมบัติด้านแบคทีเรียของฟิล์มแอนโอดิซหลังการจุ่มเคลือบด้วยอนุภาคเงิน แสดงรายละเอียด ดังตารางที่ 3.1 และ ตารางที่ 3.2

ตารางที่ 3.1 สารเคมีที่ใช้ในการปรับปรุงผิว Ti-6Al-4V

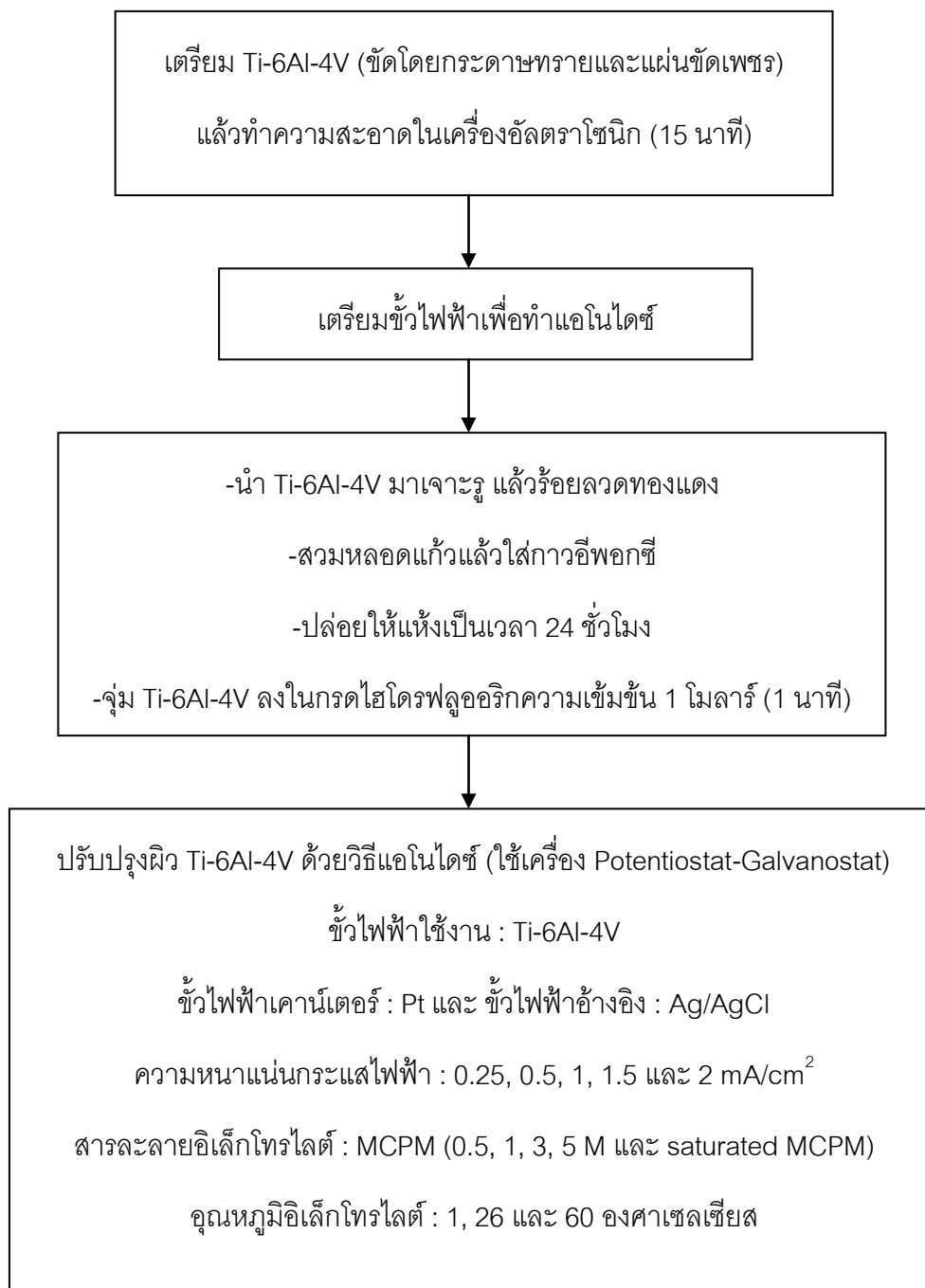
สารเคมี	สูตรเคมี	บริษัท	รหัสอ้างอิง
MCPM	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Fluka	21053
Hydrofluoric acid	HF	Riedel-de Haen	32057-09-3

ตารางที่ 3.2 สารเคมีที่ใช้ในการจุ่มเคลือบอนุภาคเงิน

สารเคมี	สูตรเคมี	บริษัท	รหัสอ้างอิง
Silver nitrate	AgNO_3	PROLABO	7761-88-8
Ammonium hydroxide	NH_4OH	Merck	1336-21-6
Sodium Hydroxide	NaOH	Ajax Finechem	1310-73-2
D-glucose	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	Ajax Finechem	50-99-7

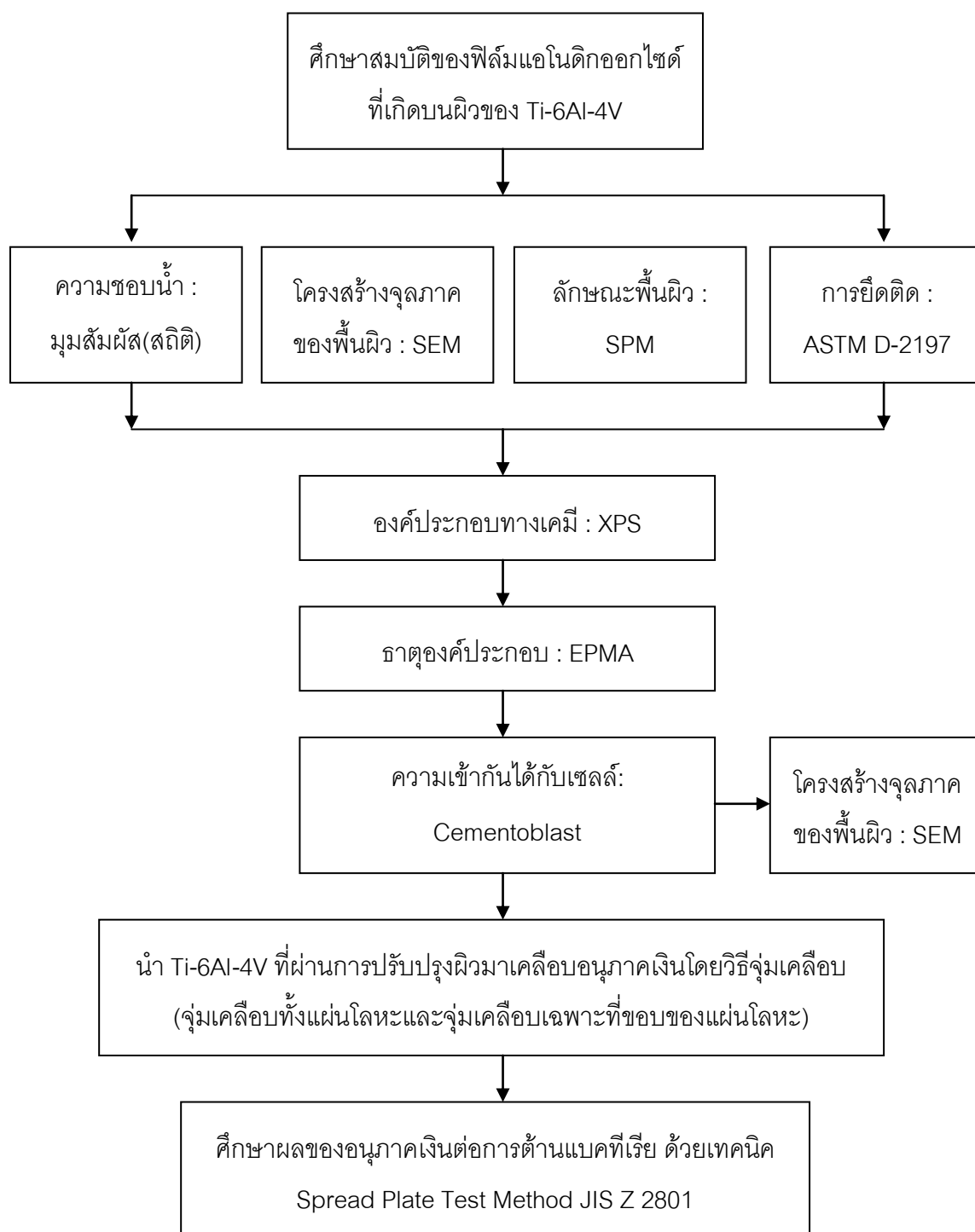
3.2 แผนผังงานวิจัย

3.2.1 การปรับปรุงผิว Ti-6Al-4V ด้วยวิธีแอนโนไดซ์



ภาพที่ 3.1 แผนผังการปรับปรุงผิว Ti-6Al-4V ด้วยวิธีแอนโนไดซ์

3.2.2 การศึกษาสมบัติของผิวของ Ti-6Al-4V ก่อนและหลังเคลือบอนุภาคเงิน

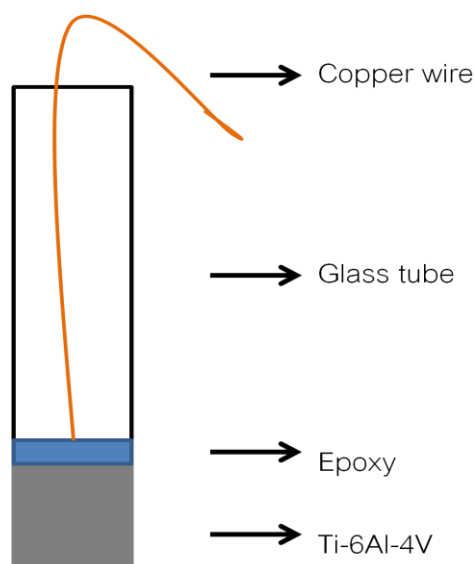


ภาพที่ 3.2 แผนผังการศึกษาสมบัติของผิว Ti-6Al-4V ทั้งก่อนและหลังการเคลือบอนุภาคเงิน

3.3 การสร้างฟิล์มแอนโนดิกออกไซด์บนผิว Ti-6Al-4V

3.3.1 การเตรียมขั้วไฟฟ้าใช้งาน

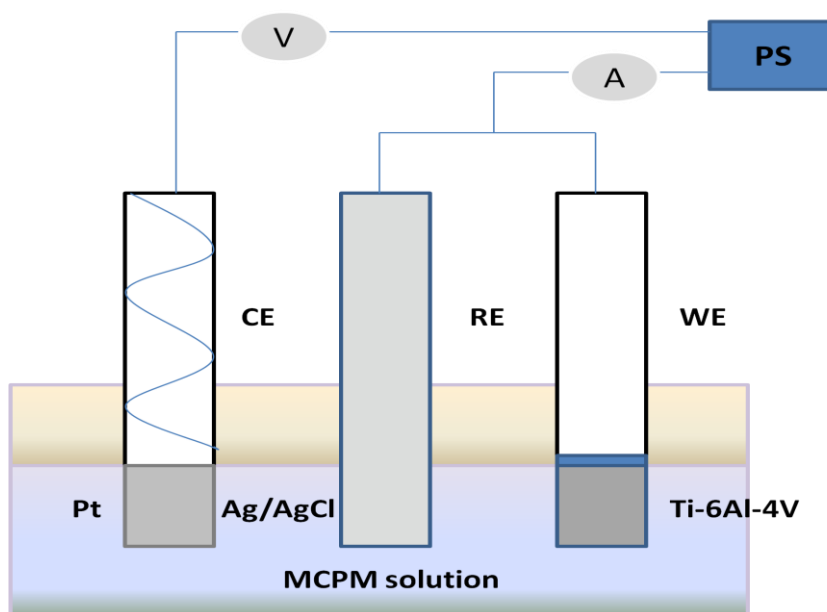
การเตรียมฟิล์มแอนโนดิกออกไซด์จะใช้วิธีแอนโนไดซ์ เริ่มต้นจากตัดชิ้นงาน Ti-6Al-4V ขนาด $1 \times 8 \times 60 \text{ mm}^3$ นำชิ้นงานมาขัดด้วยเครื่องขัด PHOENIX 4000 โดยใช้ emery paper no.1200 และแผ่นขัดเพชร เบอร์ 170 ขัดจนกระทั่งพบว่าผิว Ti-6Al-4V นั้นมีความเรียบสม่ำเสมอทั้งสองด้าน จากนั้นนำชิ้นงาน Ti-6Al-4V ไปทำความสะอาดด้วยเครื่องอัลตราโซนิกเป็นเวลา 15 นาที เพื่อกำจัดสิ่งเจือปนออกไป แล้วทิ้งไว้ให้แห้ง หลังจากนั้นนำชิ้นงาน Ti-6Al-4V ที่มีผิวเหมือนกันทั้งสองด้านมาทำการตัด ให้มีขนาด $1 \times 8 \times 20 \text{ mm}^3$ และทำการเจาะรูบริเวณส่วนปลายของ Ti-6Al-4V แล้วทำความสะอาดด้วยเครื่องอัลตราโซนิกเป็นเวลา 15 นาที จากนั้นร้อยด้วยลวดทองแดงร้อยบริเวณรูที่ได้ทำการเจาะไว้แล้ว สวมหลอดแก้วเข้าไปเพื่อปิดการนำไฟฟ้าที่ปลายลวดทองแดง ใส่กาวอีพอกซียี้ระหว่างหลอดแก้วกับแผ่น Ti-6Al-4V เพื่อป้องกันการเคลื่อนของชิ้นงาน แล้วทิ้งไว้ 24 ชั่วโมงให้กาวอีพอกซีแห้ง ก่อนการทำแอนโนไดซ์ให้จุ่ม Ti-6Al-4V ลงในกรดไฮโดรฟลูออริก ความเข้มข้น 1 โมลาร์ นาน 1 นาที เพื่อกำจัดฟิล์มเนทีฟออกไซด์ที่เกิดขึ้นตามธรรมชาติออกไป การทำขั้วไฟฟ้าใช้งานแสดงดังภาพที่ 3.3



ภาพที่ 3.3 การเตรียมขั้วไฟฟ้าใช้งาน

3.3.2 การปรับปรุงผิว Ti-6Al-4V เพื่อสร้างฟิล์มบนผิวโลหะด้วยวิธีแอนโนไดซ์

การปรับปรุงผิว Ti-6Al-4V โดยวิธีกัลวานออสแตติก โดยอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลองเป็นเครื่อง โปเทนชิออสแตท-กัลวานอสแตท (Potentiostat-Galvanostat รุ่น PG-30-Metrohm) จะอาศัยหลักการทางเคมีไฟฟ้า โดยต่ออุปกรณ์ดังภาพที่ 3.4

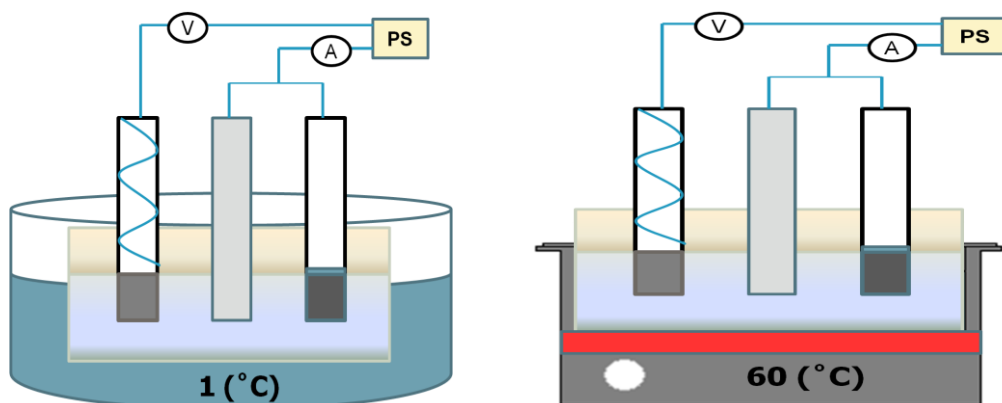


ภาพที่ 3.4 แผนภาพแสดงเซลล์ไฟฟ้าเคมีชนิดสามอิเล็กโทรด

RE : Ag/AgCl, WE : Ti-6Al-4V, CE : Pt, PS : Potentiostat-Galvanostat

จากภาพที่ 3.4 แสดงอุปกรณ์ในเซลล์ไฟฟ้าเคมี ซึ่ง ประกอบไปด้วย เครื่อง Potentiostat-Galvanostat โดยมีแผ่น Ti-6Al-4V เป็นขั้วไฟฟ้าใช้งาน แผ่นแพลตินัม (Pt) ที่มีขนาดใกล้เคียงกับแผ่น Ti-6Al-4V เป็นขั้วไฟฟ้าแคโทด และขั้วไฟฟ้าซิลเวอร์-ซิลเวอร์คลอไรด์เป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิง โดยสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้คือ สารละลาย MCPM (ความเข้มข้น 0.5, 1, 3, 5 โมลาร์และสารละลายอิมิตัว) และอุณหภูมิของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้คือ 1, 26 และ 60 องศาเซลเซียส ซึ่งสามารถเตรียมได้ดังภาพที่ 3.5 (ก) แสดงการเตรียมสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่อุณหภูมิ 1 องศาเซลเซียสโดยนำสารละลายอิเล็กโทรไลต์มาทำการแช่ในอ่างน้ำแข็งในกระบวนการแอนโนไดซ์ และ (ข) แสดงการเตรียมสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียสโดยนำสารละลายอิเล็กโทรไลต์มาทำการแช่ในอ่างน้ำและให้ความร้อนในกระบวนการแอนโนไดซ์โดยเครื่อง Hot plate และควบคุมอุณหภูมิให้ได้ 60 องศาเซลเซียสตลอดระยะเวลาการทำแอนโนไดซ์ จากนั้นทำการเลือก

ใหม่ในการทำงานในโปรแกรม GPEs แล้วเลือกวิธีกัลวานอสแตติก โดยป้อนความหนาแน่นกระแสในช่วง 0.25 ถึง 2 mA/cm² เมื่อระบบทำงาน เครื่องคอมพิวเตอร์ที่ต่ออยู่กับ DC power supply จะทำการบันทึกค่ากระแสไฟฟ้าและความต่างศักย์ไฟฟ้าที่เกิดขึ้นระหว่างการปรับปรุงผิว ทุกๆ 0.2 วินาที และแสดงออกมาในรูปความสัมพันธ์ระหว่างความต่างศักย์ไฟฟ้ากับเวลา โดยลักษณะของกราฟที่ได้จากเทคนิคกัลวานอสแตติกนั้น ช่วงแรกจะมีค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าที่เพิ่มขึ้น เมื่อเวลาผ่านไป แสดงว่าผิวของ Ti-6Al-4V นั้นได้ถูกกัดกร่อนไป ซึ่งมาจากการเกิดออกซิเดชันในระหว่างการปรับปรุงผิว แต่เมื่อเวลาดำเนินไปเรื่อยๆ พบว่าค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าจะเริ่มคงที่ นั่นเป็นเพราะว่า Ti-6Al-4V สามารถเกิดฟิล์มปกคลุมบนพื้นผิวได้ทั่วทั้งชิ้นงาน ทำให้ทนต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ดี และจะไม่เกิดการกัดกร่อนผิวอีกต่อไป เมื่อได้ทำการปรับปรุงผิว Ti-6Al-4V แล้วล้างชิ้นงานด้วยน้ำและทำให้แห้ง และเก็บรักษาชิ้นงานไว้ในที่อุณหภูมิห้อง ก่อนที่จะนำไปทำการวิเคราะห์สมบัติต่างๆของฟิล์มแอนดิกออกไซด์ที่เกิดขึ้นต่อไป



ภาพที่ 3.5 วิธีเตรียมอุณหภูมิสารละลายอิเล็กโทรไลต์ (ก) 1 องศาเซลเซียส และ (ข) 60 องศาเซลเซียส

3.3.3 ศึกษาลักษณะสมบัติของฟิล์มแอนดิกออกไซด์ที่เกิดบนผิวของ Ti-6Al-4V

3.3.3.1 การศึกษาสมบัติความชอบน้ำ

การวัดสมบัติความชอบน้ำของฟิล์มแอนดิกออกไซด์ จะทำการวัดโดยใช้เครื่อง contact angle meter (goniometer) รุ่น Rame'-hart โดยวิธีการทดสอบมุมสัมผัส ที่เรียกว่า sessile drop โดยหยดน้ำจะถูกหยดออกจากหลอดฉีดขนาดเล็ก ลงบนพื้นผิวของวัสดุที่ต้องการทดสอบ โดย

ค่อยๆหมุนเกลียวของเครื่องวัดที่ติดกับบริเวณด้านบนของหลอดฉีดยา ซึ่งจะนำเอาพื้นผิวขึ้นไปสัมผัสกับหยดน้ำที่แขวนอยู่ปลายหลอดฉีดยา เพื่อให้ได้น้ำเพียงหยดเดียวที่สัมผัสกับผิววัสดุ จากนั้นทำการฉายแสงส่องผ่านด้านหน้าของหยดน้ำ ซึ่งจะแสดงภาพของหยดน้ำที่ตกลงบนฉากรับภาพซึ่งมีสเกลของมมสัมผัสที่ด้านหลังของหยดน้ำ มมสัมผัสจะถูกวัดโดยใช้ฉากวัดมมที่อยู่ติดกับฉากรับภาพ โดยการวัดบนผิววัสดุ จะวัดหลังจากหยดน้ำลงบนพื้นผิวไปแล้ว 20 วินาทีโดยไม่จมไปกับชิ้นงาน หากพบว่าน้ำนั้นจมภายใน 20 วินาที จะไม่สามารถวัดมมสัมผัสได้ จากนั้นทำการวัดหามมสัมผัสโดยใช้โปรเทคนิคเตอร์ที่ฉากรับภาพนั้นเพื่อวัดค่ามมสัมผัส

โดยการวัดมมสัมผัสของน้ำแต่ละครั้ง จะทำการทดสอบเงื่อนไขละ 3 ตัวอย่าง และวัดมมสัมผัสของน้ำ 5 ครั้ง ในแต่ละ 1 ตัวอย่าง จากบริเวณที่แตกต่างกันบนผิวฟิล์มแอนโนติกออกไซด์ จากนั้นนำมาหาค่าเฉลี่ย ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน และค่าความแปรปรวนทางสถิติ

3.3.3.2 การวิเคราะห์ความแปรปรวนทางสถิติ

วิเคราะห์ความแปรปรวนทางสถิติของค่ามมสัมผัสกับน้ำ โดยเลือกชิ้นงานที่ทำการวัดมมสัมผัสกับน้ำ ตัวอย่างละ 5 ครั้ง มาทำการวิเคราะห์ความแปรปรวนทางสถิติโดยใช้โปรแกรม SPSS เวอร์ชัน 13 วิเคราะห์โดยใช้โหมด one-way ANOVA เลือกวิธี Bonferroni post hoc test ในการเปรียบเทียบที่เงื่อนไขต่างๆ โดยกำหนดค่า $p < 0.05$ เป็นค่าที่ถือว่ามีความแตกต่างทางสถิติอย่างมีนัยสำคัญ แต่ถ้า $p > 0.05$ ถือว่าไม่มีความแตกต่างกันทางสถิติ

3.3.3.3 ศึกษาโครงสร้างระดับจุลภาคของฟิล์ม

การวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวของฟิล์มแอนโนติกออกไซด์ก่อนและหลังการทำแอนโนไดซ์อาศัยเทคนิคการส่องกราดของอิเล็กตรอน ด้วยเครื่อง Scanning Electron Microscope (JSM-6480LV, JEOL, Japan) โดยทำการติดตั้งงานเข้ากับแท่นรองทรงกลมที่มีเทพกาวคาร์บอนติดอยู่ จากนั้นนำไปวิเคราะห์ด้วย SEM โดยใช้ศักย์ไฟฟ้าสูง 15 kV และถ่ายภาพที่กำลังขยาย 3,000 เท่า สำหรับการศึกษาคูโครงสร้างจุลภาคของฟิล์มแอนโนติกออกไซด์

3.3.3.4 ศึกษาลักษณะพื้นผิวของฟิล์มแอนโนติกออกไซด์ด้วยเครื่อง SPM

ศึกษาลักษณะพื้นผิวและความขรุขระของฟิล์มแอนโนติกออกไซด์ด้วยเครื่อง Scanning Probe Microscope (SPM, Veeco รุ่น IV) โดยใช้หัวโพรบเป็นซิลิคอน และใช้ระบบกึ่งสัมผัส (Tapping mode) ซึ่งเครื่องนี้เหมาะกับการศึกษาลักษณะพื้นผิวด้อย่างที่มีความเรียบมาก ระดับ

ความขรุขระไม่เกิน 2-3 ไมครอน วิธีการคือใช้โพรบวัดสแกนไปบนพื้นผิวตัวอย่าง หัวโพรบจะสั่นขึ้นลงด้วยความถี่ที่กำหนดไว้และทำการยิงแสงเลเซอร์ไปพร้อมกับที่สแกนพื้นผิว โดยแสงเลเซอร์ที่ตกกระทบกับฉากของโพรบวัดแล้วสะท้อนเข้าสู่ detector ซึ่งจะแปรผลแสดงเป็นค่าความขรุขระของพื้นผิวและภาพพื้นผิวตามการเปลี่ยนแปลงระดับของโพรบวัดที่เคลื่อนที่ผ่าน โดยตัวแปรที่ใช้ในการวิเคราะห์แสดงดังตารางที่ 3.3

ตารางที่ 3.3 ตัวแปรการวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิว ด้วยเทคนิค SPM

mode	Tapping mode (กึ่งสัมผัส)
probe	Si probe
Scan size	μm^2

3.3.3.5 ศึกษาการยึดติดของฟิล์มแอโนดิกออกไซด์บนโลหะผสมไทเทเนียม

การทดสอบรอยขีดข่วนใช้เพื่อวิเคราะห์การยึดติดระหว่างฟิล์มแอโนดิกออกไซด์กับ Ti-6Al-4V ในการทดสอบรอยขีดข่วนนี้จะใช้ Balanced beam scrape adhesion and Mar tester (SG-8101) ตามมาตรฐาน ASTM D-2197 (ภาคผนวก ค) โดยใช้การกดลากแท่งเหล็กแข็งปลายแหลมบนผิวตัวอย่าง โดยให้น้ำหนักเริ่มต้นที่ 10 กรัม และเพิ่มขึ้นไปจนกว่าจะทำให้ผิวตัวอย่างเกิดรอยสม่ำเสมอขึ้น

3.3.3.6 ศึกษาองค์ประกอบทางเคมีของฟิล์มแอโนดิกออกไซด์ด้วยเครื่อง XPS

ศึกษาองค์ประกอบทางเคมีของฟิล์มแอโนดิกออกไซด์จากเทคนิค X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) ตารางที่ 3.4 แสดงตัวแปรที่ใช้ในการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมี โดยการเลือกขึ้นตัวอย่างมาวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XPS

ตารางที่ 3.4 ตัวแปรการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของฟิล์มแอโนดิกออกไซด์ด้วยเทคนิค XPS

radiation	Mg $K\alpha$
source	6kV และ 30 mA จาก magnesium
Take-off angle	45°
Binding energy of C (1s) peak	eV

3.3.3.7 ศึกษาองค์ประกอบของฟิล์มแอนโตนิกออกไซด์ด้วยเครื่อง EPMA

ศึกษาองค์ประกอบทางของฟิล์มแอนโตนิกออกไซด์ด้วยเครื่อง Electron Probe Micro Analyzer (EPMA, JXA8100, JEOL) อาศัยหลักการปล่อยลำอิเล็กตรอนไปที่ชิ้นงานที่จะวิเคราะห์ โดยใช้หลักการ Wavelength Dispersive Spectroscopy ซึ่งสามารถวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบได้ครอบคลุมตั้งแต่ธาตุ เบริลเลียมไปจนถึงธาตุยูเรเนียม

3.3.3.8 ศึกษาความเข้ากันได้ทางชีวภาพ

1. การเพาะเลี้ยงเซลล์ในห้องทดลอง (Cell Culture Preparation)

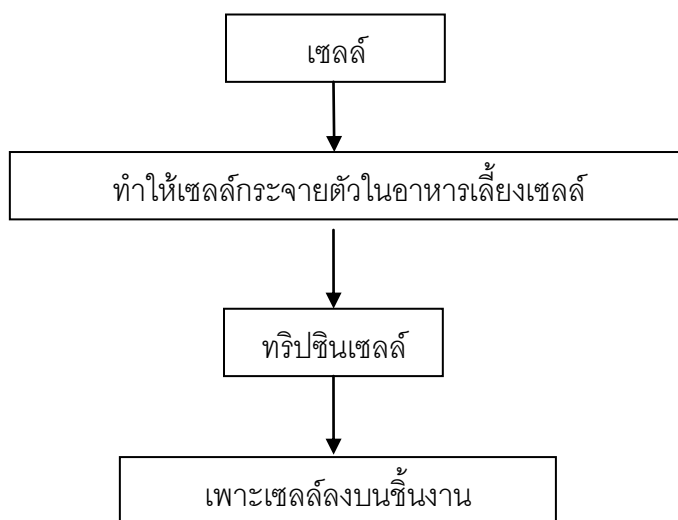
เริ่มจากนำเซลล์รากฟันชนิด Cementoblast ที่ถูกเก็บไว้ในอาหารแช่แข็ง (Freezing medium) ที่อุณหภูมิ -20 องศาเซลเซียส มาละลายและทำให้กระจายตัวในอาหารเลี้ยงเซลล์ (Culture medium) จากนั้นทำการเลี้ยงเซลล์บนจานเพาะเชื้อขนาด 100 มิลลิลิตร โดยเติมอาหารเลี้ยงเซลล์ ปริมาตร 6 มิลลิลิตร และเก็บในตู้อบอุณหภูมิ 37 องศาเซลเซียส ภายในตู้อบนี้จะมีการควบคุม ปริมาณก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่ 5 เปอร์เซ็นต์ และความชื้นในอากาศเท่ากับ 95 % และทำการ เปลี่ยนอาหารเลี้ยงเซลล์ทุกๆ 2 วันจนกว่าเซลล์จะเพิ่มจำนวนหนาแน่นบนจานเพาะเชื้อ โดย อาหารเลี้ยงเซลล์ที่ใช้นั้นมีส่วนประกอบดังตารางที่ 3.5 โดยจะมีการเติม L-glutamine เพื่อเพิ่ม กรดอะมิโนที่จำเป็นให้แก่อาหารเลี้ยงเซลล์ และ Antibiotic เพื่อฆ่าเชื้อโรคและสารปนเปื้อนต่างๆ ในอาหารเลี้ยงเซลล์

ตารางที่ 3.5 ส่วนประกอบของอาหารเลี้ยงเซลล์ปริมาตร 1000 มิลลิลิตร, L-glutamine และ Antibiotic

สาร	ปริมาตร (มิลลิลิตร)
α -MEM	900
10% FBS	100
L-glutamine	10
Antibiotic	10

ต่อมาเมื่อพบว่าเซลล์เพิ่มจำนวนจนแน่นแล้วจะทำการทริปซิน (Trypsinization) ซึ่งเป็น กระบวนการดึงเซลล์ออกจากจานเพาะเชื้อเพื่อนำไปทดสอบต่อไป โดยใช้สารทริปซินซึ่งเป็นสาร เอนไซม์ที่ใช้สำหรับย่อยโปรตีนของเซลล์ใช้ยึดเกาะระหว่างกัน การทริปซินนี้มีเริ่มจากใช้ PBS

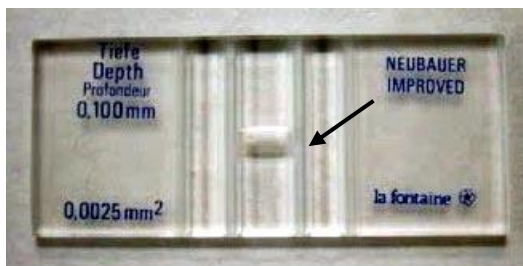
(Phosphate buffered saline) ปริมาตร 2 มิลลิลิตร ล้างเซลล์ให้ทั่วจนเพาะเชื้อและทิ้งไว้สักครู่ (3-5 วินาที) จากนั้นทำการดูด PBS ออกและปิเปตต์สารทริปซิน 0.25% ปริมาตร 2 มิลลิลิตร บนจนเพาะเชื้อ กลิ้งสารให้ทั่วบริเวณเป็นเวลานาน 30 วินาที ดูดออกและเติมอาหารเลี้ยงเซลล์ ปริมาตร 2 มิลลิลิตร และใช้ปิเปตต์ชะล้างเซลล์ให้หลุดออกจากจนเพาะเชื้ออย่างช้าๆ จากนั้นดูดออกและทำการเก็บเซลล์ไว้ภายในหลอดทดลอง และนำเซลล์ไปทำการนับจำนวนด้วยเครื่อง Haemocytometer เพื่อเตรียมเพาะ (seeding) เซลล์ลงบนชิ้นงานต่อไป ซึ่งขั้นตอนการเพาะเลี้ยงเซลล์นี้เป็นไปดังภาพที่ 3.6



ภาพที่ 3.6 ขั้นตอนการเพาะเลี้ยงเซลล์

2. วิธีการนับจำนวนเซลล์

อุปกรณ์ที่ใช้ในการนับจำนวนของเซลล์คือ Haemocytometer ดังภาพที่ 3.7 วิธีการนับจำนวนนี้เริ่มจากดูดเซลล์ปริมาตร 10 ไมโครลิตร ใส่บริเวณกึ่งกลาง ตำแหน่งลูกศรชี้ จากนั้นปิดด้วยสไลด์แก้วและส่องด้วยกล้องจุลทรรศน์เพื่อับจำนวนเซลล์ โดยภาพจากกล้องจุลทรรศน์จะปรากฏเป็นตาราง 9 ช่องดังภาพที่ 3.8 แต่จะนับเซลล์ที่อยู่เฉพาะบริเวณพื้นที่ Z_1 , Z_2 , Z_3 และ Z_4 แสดงภาพ Haemocytometer จากกล้องจุลทรรศน์ และวิธีการคำนวณนั้นเป็นไปดังสมการที่ 3.1-3.3



ภาพที่ 3.7 ลักษณะของ Haemacytometer

วิธีการคำนวณความเข้มข้นของเซลล์

$$\text{จำนวนเซลล์ทั้งหมด} = Z_1 + Z_2 + Z_3 + Z_4 \quad (\text{สมการที่ 3.1})$$

เมื่อ Z_1 = จำนวนเซลล์บริเวณพื้นที่ Z_1

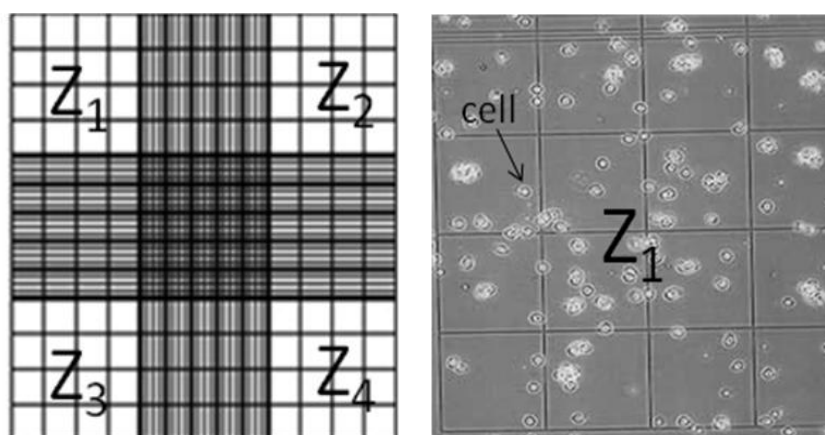
Z_2 = จำนวนเซลล์บริเวณพื้นที่ Z_2

Z_3 = จำนวนเซลล์บริเวณพื้นที่ Z_3

Z_4 = จำนวนเซลล์บริเวณพื้นที่ Z_4

$$\text{จำนวนเซลล์/ช่อง} = (Z_1 + Z_2 + Z_3 + Z_4) \div 4 = Y \quad (\text{สมการที่ 3.2})$$

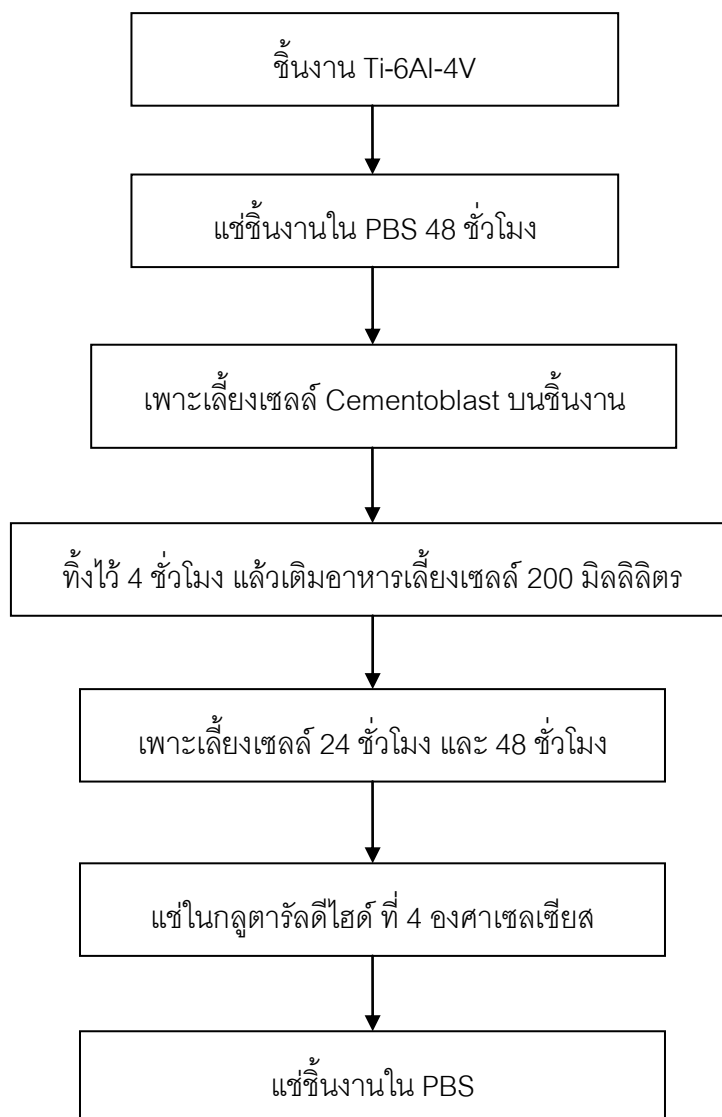
$$\text{จำนวนเซลล์/มิลลิเมตร} = Y \times 10^4 \quad (\text{สมการที่ 3.3})$$



ภาพที่ 3.8 ภาพจากกล้องจุลทรรศน์จากอุปกรณ์ Haemacytometer

3. การทดสอบความเข้ากันได้ทางชีวภาพ

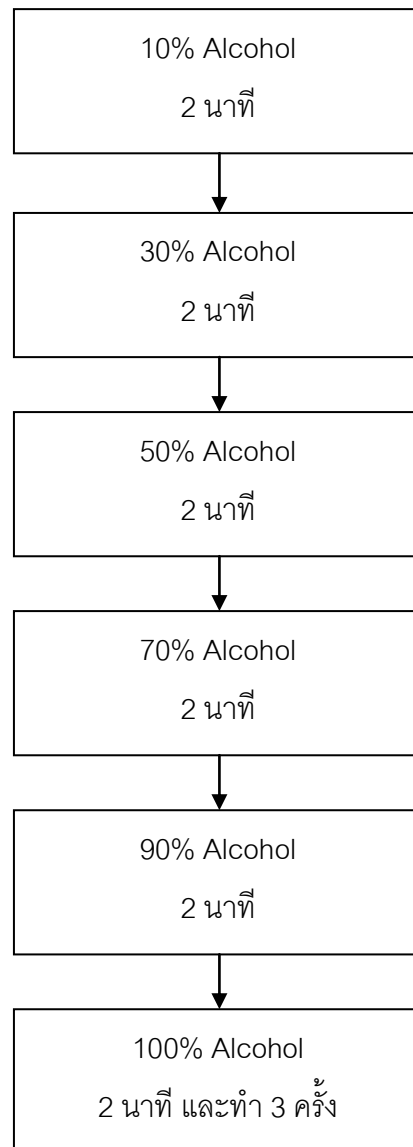
เริ่มจากนำชิ้นงาน Ti-6Al-4V มาแช่ใน PBS นาน 48 ชั่วโมง เพื่อทำการล้างสารตกค้างภายในวัสดุ หลังจากนั้นนำชิ้นงานเข้าหม้อนิ่งอัตโนมัติที่อุณหภูมิ 121 องศาเซลเซียส นาน 20 นาที เพื่อทำการฆ่าเชื้อชิ้นงาน จากนั้นเปิดเตาเซลล์ที่มีความเข้มข้น 5×10^4 เซลล์/มิลลิลิตร ปริมาตร 50 ไมโครลิตร ลงบนชิ้นงาน และเลี้ยงเซลล์ในตู้บดต่ออีก 4 ชั่วโมง เมื่อครบกำหนดนำชิ้นงานมาเติมอาหารเลี้ยงเซลล์ปริมาตร 200 ไมโครลิตร และทำการเลี้ยงเซลล์ต่อในตู้บดเป็นเวลา 24 และ 48 ชั่วโมง นำชิ้นงานแช่ลงในกลูตารัลดีไฮด์ที่มีความเข้มข้น 2.5 เปอร์เซ็นต์จนท่วมชิ้นงานประมาณ 2 มิลลิลิตร เพื่อรักษาสภาพเซลล์ไว้ (Prefix) และเก็บไว้ในตู้เย็นที่ 4 องศาเซลเซียส นาน 24 ชั่วโมง จากนั้นนำชิ้นงานแช่ใน PBS ให้ท่วมชิ้นงานประมาณ 2 มิลลิลิตร และเก็บไว้ในตู้เย็นที่ 4 องศาเซลเซียสเพื่อเตรียมศึกษาโครงสร้างจุลภาคด้วยเครื่อง Scanning Electron Microscope (JSM-5410LV, JEOL, Japan) ขั้นตอนการทดสอบความเข้ากันได้ทางชีวภาพแสดงดังภาพที่ 3.9



ภาพที่ 3.9 ขั้นตอนการทดสอบความเข้ากันได้ทางชีวภาพ

4. ศึกษาโครงสร้างจุลภาค

เพื่อศึกษาโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด จะต้องทำการเตรียมชิ้นงานให้เหมาะสม นั่นคือการทำวัสดุให้แห้ง (dehydration) โดยแช่วัสดุลงในแอลกอฮอล์ที่ระดับความเข้มข้นต่าง ๆ ดังภาพที่ 3.10 จากนั้นนำชิ้นงานเก็บไว้ในตู้ดูดความชื้น (desiccator) นาน 48 ชั่วโมง เมื่อชิ้นงานแห้งแล้วนำไปเคลือบทองเพื่อศึกษาโครงสร้างจุลภาคต่อไป



ภาพที่ 3.10 ระดับความเข้มข้นของแอลกอฮอล์ที่ใช้แช่ Ti-6Al-4V

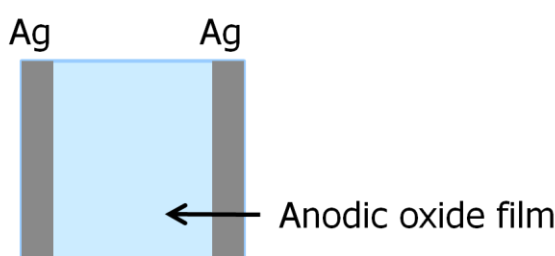
3.4 การสร้างฟิล์มเงินบนพื้นผิวฟิล์มแอนโอดิกออกไซด์เพื่อเพิ่มสมบัติการต้านแบคทีเรีย

3.4.1 การเคลือบอนุภาคเงินบนผิวฟิล์มแอนโอดิกออกไซด์โดยวิธีจุ่มเคลือบ

การเคลือบอนุภาคเงินลงบนผิวโลหะที่มีฟิล์มแอนโอดิกออกไซด์อยู่บนผิวโดยวิธีจุ่มเคลือบนั้น จะเริ่มทำการจุ่ม Ti-6Al-4V ลงในสารละลายที่ระยะเวลา 60 และ 90 นาทีที่อุณหภูมิห้อง แล้วสังเกตลักษณะของผิวเคลือบที่เกิดขึ้นบน Ti-6Al-4V แต่เนื่องจากฟิล์มเงินที่เกิดขึ้นอาจจะส่งผลถึงสมบัติต่างๆของฟิล์มแอนโอดิกออกไซด์ อาจจะทำให้สมบัติความเข้ากันได้ทางชีวภาพนั้นเปลี่ยนไป จึงได้ทำการศึกษาวิธีการจุ่มเคลือบอนุภาคเงิน ซึ่งประกอบไปด้วยการจุ่มเคลือบ 2 รูปแบบ ดังนี้

1. จุ่มเคลือบทั้งแผ่นโลหะ
2. จุ่มเคลือบเฉพาะบริเวณขอบของแผ่นโลหะ

โดยชิ้นงานที่ทำการจุ่มเคลือบเฉพาะบริเวณขอบนั้น เพื่อจะคงรักษาสมบัติต่างๆของฟิล์มแอนโอดิกออกไซด์ไว้ และเพิ่มสมบัติการต้านแบคทีเรียให้แก่ชิ้นงานในขณะเดียวกัน ซึ่งสามารถทำได้โดยการนำเทปใส (Transparent tape 600, 3M Scotch®-tape) ติดลงบนฟิล์มแอนโอดิกออกไซด์ โดยเว้นบริเวณขอบไว้และรัดเทปไม่ให้มีฟองอากาศเพื่อให้เทปติดกับฟิล์มในทุกพื้นที่ ดังภาพที่ 3.11 จึงนำไปทำการจุ่มเคลือบอนุภาคเงิน หลังจากเสร็จสิ้นกระบวนการจุ่มเคลือบแล้ว เมื่อชิ้นงานแห้ง ให้ทำการดึงเทปใสออกอย่างช้าๆ จะได้ชิ้นงานที่มีฟิล์มเงินติดอยู่เฉพาะที่บริเวณขอบบนผิวฟิล์มแอนโอดิกออกไซด์



ภาพที่ 3.11 ลักษณะการติดเทปใสลงบนฟิล์มแอนโอดิกออกไซด์

สารละลายที่ใช้ในการจุ่มเคลือบนั้นได้มาจากปฏิกิริยาทอลเลนส์ (Tollen's reaction) ซึ่งประกอบด้วยสารละลายที่ให้อนุภาคเงิน กับสารละลายของตัวรีดิวซ์และอาจมีสารละลายตัวเติมอื่นๆ (Additives) เพื่อช่วยควบคุมปฏิกิริยา⁽⁶⁶⁾ ดังนี้

1. สารละลายซิลเวอร์แอมโมเนียความเข้มข้น 5% โดยน้ำหนัก โดยทำหน้าที่เป็นแหล่งของอนุภาคเงินในกระบวนการจุ่มเคลือบ
2. สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 10% โดยน้ำหนัก ทำหน้าที่เป็นตัวควบคุมความเป็นกรด-ด่าง
3. สารละลายน้ำตาลดี-กลูโคสความเข้มข้น 5% โดยน้ำหนัก ทำหน้าที่เป็นตัวรีดิวซ์ไอออนของเงิน (Ag^+) ให้กลายเป็นอนุภาคเงิน (Ag^0)

นำสารละลายซิลเวอร์แอมโมเนียปริมาณ 10 มิลลิลิตร ผสมกับสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ปริมาณ 5 มิลลิลิตร เข้าด้วยกัน จากนั้นผสมกับสารละลายน้ำตาลดี-กลูโคสปริมาณ 10 มิลลิลิตร แล้วเพื่อรีดิวซ์ไอออนของเงิน หลังจากนั้นนำชิ้นงานที่ผ่านกระบวนการแอนโอดซ์ ได้ฟิล์มแอนโอดิกออกไซด์บนผิวหน้าแล้วมาจุ่มลงในสารละลายที่เตรียมไว้โดยใช้วิธีการแขวนแผ่น Ti-6Al-4V เพื่อให้ปฏิกิริยาสามารถเกิดขึ้นได้อย่างอิสระทั้งสองด้าน ใช้เวลาในการจุ่มที่ 60 และ 90 นาที เมื่อจุ่มครบตามกำหนดเวลาแล้วนำชิ้นงานที่มีฟิล์มเงินเกาะอยู่บนผิวออกจากสารละลาย ล้างด้วยน้ำแล้วทิ้งไว้ให้แห้งที่อุณหภูมิห้องภายใต้บรรยากาศปกติ โดยใช้สารละลายผสมปริมาตร 25 ลูกบาศก์มิลลิลิตรเพียงครั้งเดียวต่อการจุ่มชิ้นงานหนึ่งชิ้นเท่านั้นและสารละลายจะถูกเตรียมขึ้นใหม่ทุกครั้งเพื่อเป็นการควบคุมปฏิกิริยาและจำนวนอนุภาคเงินที่เกิดขึ้นเนื่องจากสารต่างๆที่อยู่ในสารละลายจะถูกใช้ในการเกิดปฏิกิริยาเรื่อยๆและอัตราการเกิดปฏิกิริยาจะเกิดช้าลงเมื่อเวลาผ่านไป⁽⁶⁷⁾

3.4.2 ศึกษาสมบัติการต้านแบคทีเรียของฟิล์มเงิน

การศึกษาศักยภาพการต้านแบคทีเรียของฟิล์มเงินทำเพื่อทดสอบประสิทธิภาพและความสามารถของฟิล์มต่อการต้านแบคทีเรียชนิด *Escherichia coli* AATCC 25922 (*E. coli*) วิธีการกระจายเชื้อ (Spread plate) ซึ่งอ้างอิงตามมาตรฐานของ JIS Z 2801 (ภาคผนวก ง) เป็นการทดสอบในเชิงปริมาณ (Quantitative analysis) ซึ่งเป็นวิธีที่นิยมใช้เพราะสะดวก รวดเร็วและใช้เครื่องมือน้อย การทดลองทำได้โดยการนำชิ้นงาน Ti-6Al-4V จุ่มลงในขวดเลี้ยงเชื้อที่มีปริมาตร 20 มิลลิลิตร และมีจำนวนแบคทีเรียเป็น 10^6 CFU/ml (จำนวนเชื้อตั้งต้น) จากนั้นนำขวดเลี้ยงเชื้อไปทำการสั่นด้วยเครื่องสั่น (shaker) เป็นเวลา 24 ชั่วโมง หลังจากสั่นครบตามเวลาแล้วจึงดูดเชื้อจากขวดปริมาณ 1 มิลลิลิตรมาเจือจางเป็นลำดับ (Serial dilution) เพื่อให้สารอยู่ในระดับความเข้มข้นประมาณ 10^{-4} และมีจำนวนโคโลนีอยู่ในช่วงที่กำหนด จากนั้นนำแบคทีเรียที่ผ่านการเจือ

จางแล้วปริมาณ 0.1 มิลลิลิตรหยดลงตรงกลางบนจานเพาะเชื้อที่มีอาหารเลี้ยงเชื้ออยู่ นำแท่งแก้วรูปตัวแอล (L-spreader) ไปทำการฆ่าเชื้อโดยจุ่มแอลกอฮอล์ 95% แล้วฉีกไฟเพื่อให้แอลกอฮอล์ระเหยจนแห้ง จากนั้นทิ้งไว้ให้เย็นตัวสักครู่ แล้วนำมาเกลี่ยเชื้อให้ทั่วทั้งจานอาหารรุ้นเพื่อทำให้เซลล์ต่างๆ แยกและกระจายออกจากกันแล้วเลือกชิ้นงานมาทำการทดสอบ ต่อมานำจานเพาะเชื้อไปบ่มไว้ที่อุณหภูมิ 37 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมงแล้วตรวจผลโดยการนับจำนวนโคโลนี (Colony) ของแบคทีเรียที่รอดชีวิตด้วยตาเปล่า ดังภาพที่ 3.12 โดยรายงานเป็นจำนวน Colony Forming Unit/ml (CFU/ml) และนำมาหาค่าเฉลี่ยของจำนวนเชื้อในแต่ละเงื่อนไข จากนั้นนำไปคำนวณเปอร์เซ็นต์การลดลงของแบคทีเรีย (% Reduction) ตามสมการที่ 3.4

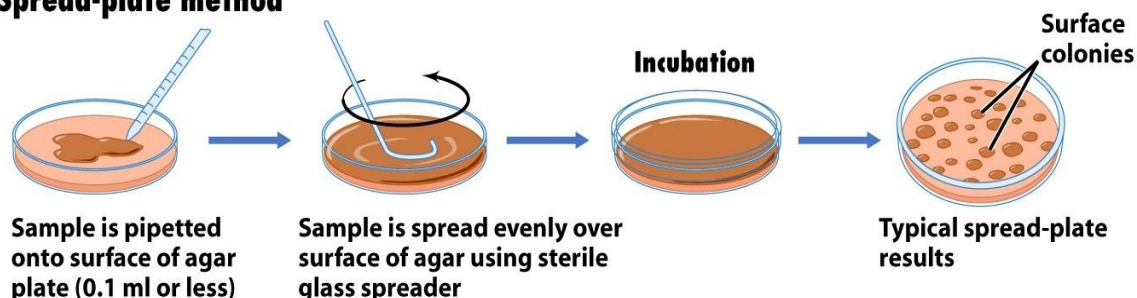
$$R = \frac{100(A - B)}{A} \quad (\text{สมการที่ 3.4})$$

เมื่อ R คือ เปอร์เซ็นต์ในการลดลงของแบคทีเรีย

A คือ จำนวนของแบคทีเรียที่เกิดขึ้นในจานเพาะเชื้อของจานควบคุม
(Untreated control specimen)

B คือ จำนวนของแบคทีเรียที่เกิดขึ้นในจานเพาะเชื้อของชิ้นงานตัวอย่าง
(Treated test specimen)

Spread-plate method



ภาพที่ 3.12 วิธีการทำให้เชื้อกระจาย (Spread plate)⁽⁶⁸⁾

วิธีการเจือจางเป็นลำดับ (Serial dilution) จะใช้สำหรับการนับจำนวนโคโลนีของแบคทีเรียที่เจริญบนจานเพาะเชื้อ ดังแสดงในภาพที่ 3.12 เนื่องจากการนับจำนวนเซลล์จะต้องมีจำนวนไม่มากหรือน้อยเกินไป เนื่องจากจะส่งผลต่อความถูกต้องแม่นยำในการนับ ซึ่งถ้าจำนวนเชื้อมีมากหรือน้อยเกินไปจะไม่สามารถนับจำนวนตัวแทนในเชื้อตั้งต้นได้ ทำให้โอกาสผิดพลาดใน

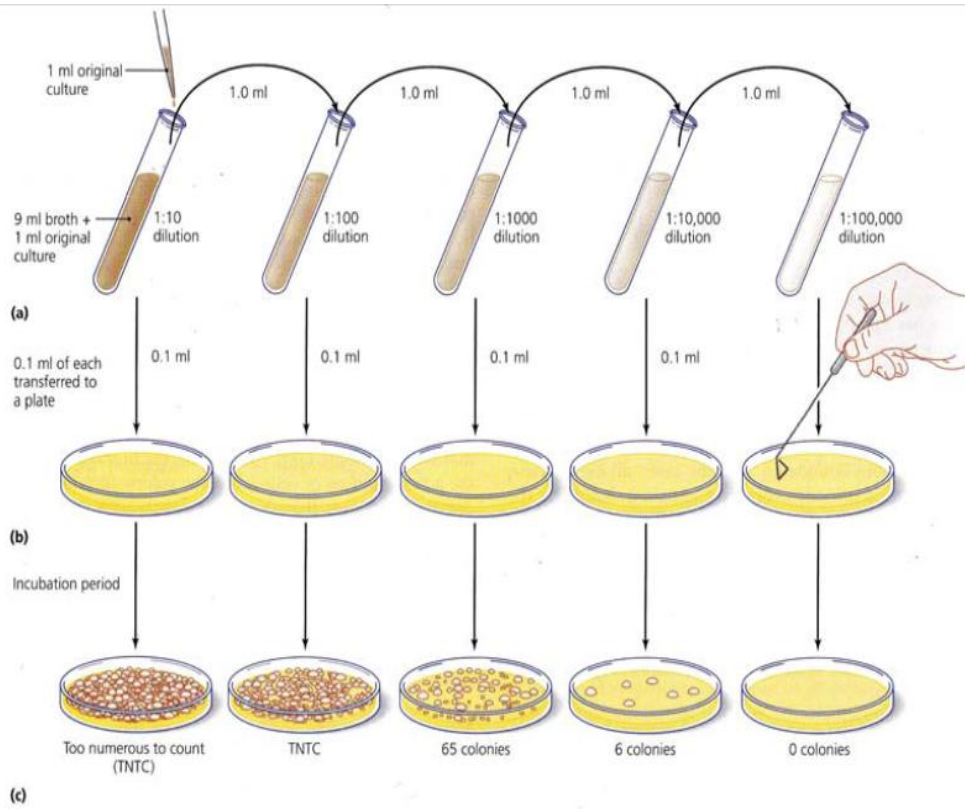
การประเมินจำนวนประชากรของเชื้อที่เจริญเติบโตจะมีสูงขึ้น โดยทั่วไปจะนับเฉพาะจานเลี้ยงเชื้อที่มีจำนวนเซลล์ระหว่าง 25 – 250 เซลล์เท่านั้น^(53, 69) ซึ่งเทคนิคนี้จะเจือจางเชื้อแบคทีเรียหลายครั้งก่อนที่จะนำไปทดสอบด้วยวิธีต่างๆ

การรายงานผลเป็น Colony Forming Unit (CFU) เป็นวิธีการนับจำนวนแบคทีเรียในจานเพาะเชื้อ เนื่องจากไม่สามารถบอกได้อย่างชัดเจนว่า 1 โคโลนีมาจาก 1 เซลล์ ดังนั้นจำนวนแบคทีเรียต่อมิลลิลิตรจะคำนวณได้จากการนำจำนวนโคโลนีคูณด้วย 10 เนื่องจากมีการนำเชื้อมาในปริมาณเพียง 0.1 มิลลิลิตรซึ่งเป็นตัวแทนของ 1 มิลลิลิตร และคูณด้วยส่วนกลับของระดับการเจือจางเพื่อประมาณค่าความเข้มข้นของเชื้อตั้งต้น⁽⁷⁰⁾ ดังสมการที่ 3.5

$$\begin{aligned} \text{จำนวนแบคทีเรีย (Bacteria/ml)} &= \text{จำนวนโคโลนีบนจานเพาะเชื้อ} \times 10 \\ &\times \text{ส่วนกลับของระดับการเจือจาง} \quad (\text{สมการที่ 3.5}) \end{aligned}$$

ตัวอย่างการคำนวณ เช่น หากในจานที่เจือจางเชื้อให้อยู่ในระดับ 1:1000 สามารถนับจำนวนโคโลนีได้ 65 โคโลนี ซึ่งจะสามารถคำนวณจำนวนเชื้อตั้งต้นต่อมิลลิลิตรได้ดังนี้

$$65 \text{ colonies} \times 10 \times 1000 = 650,000 \text{ bacteria/ml}$$



ภาพที่ 3.13 ขั้นตอนการเจือจางแบคทีเรียแบบ Serial dilution⁽⁵³⁾

บทที่ 4

ผลการวิจัยและการวิเคราะห์ผล

ในงานวิจัยนี้ทำการปรับปรุงผิวโลหะผสมไทเทเนียม (Ti-6Al-4V) และศึกษาลักษณะสมบัติต่างๆของฟิล์มแอนดิกออกไซด์ที่เกิดขึ้นบน Ti-6Al-4V โดยฟิล์มแอนดิกออกไซด์นี้เตรียมได้วิธีแอนโอดซ์ โดยได้ทำการป้อนค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ต่ำ ในช่วง $0.25-2 \text{ mA/cm}^2$ ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้คือ สารละลายโมโนแคลเซียมฟอสเฟตโมโนไฮดรต (MCPM) ที่ความเข้มข้นต่างกัน และจึงทำการศึกษาลักษณะสมบัติของฟิล์มแอนดิกออกไซด์ที่เกิดขึ้น จากนั้นทำการเคลือบอนุภาคเงินลงบนผิว Ti-6Al-4V โดยวิธีจุ่มเคลือบ ซึ่งก็จะส่งผลทำให้ Ti-6Al-4V สามารถแสดงทั้งสมบัติความเข้ากันได้กับเซลล์กระดูกและต้านแบคทีเรียได้ในขณะเดียวกันเพื่อการใช้งานด้านทันตกรรมและศัลยกรรมกระดูก ซึ่งจะกล่าวถึงรายละเอียดของผลการวิจัยและการวิเคราะห์ผลการวิจัยในหัวข้อต่อไป

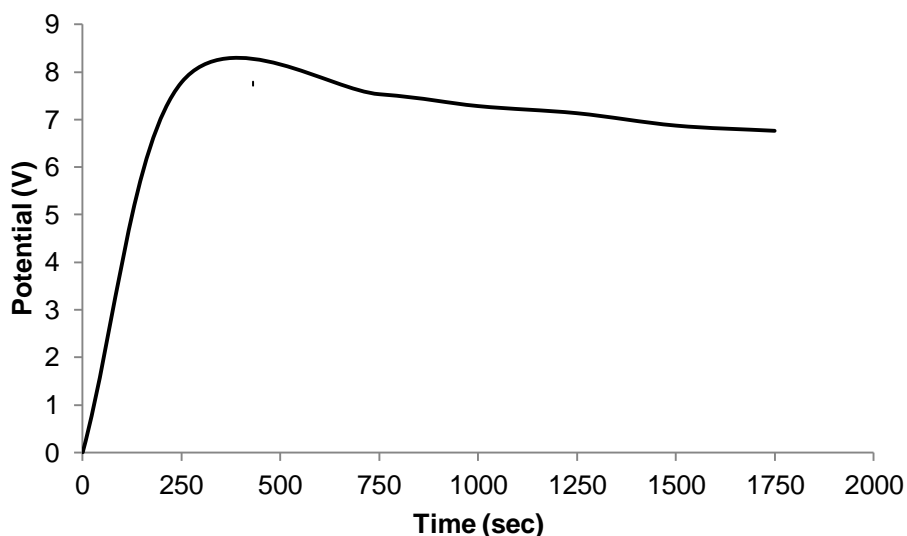
4.1 การเกิดฟิล์มแอนดิกออกไซด์บน Ti-6Al-4V ที่เตรียมจากวิธีแอนโอดซ์

พื้นฐานของโลหะไทเทเนียมนั้นไวต่อการเกิดปฏิกิริยาและสามารถทำปฏิกิริยาได้ง่ายกับน้ำหรืออากาศภายใต้บรรยากาศทั่วไป เมื่อทำการวางไว้ที่บรรยากาศปกตินั้น มักจะเกิดฟิล์มบางๆขึ้นที่พื้นผิว ซึ่งจะมีความหนาของฟิล์มประมาณ 4-6 นาโนเมตร และเมื่อมีการสัมผัสกับสารเคมีหรืออยู่ในสภาวะแวดล้อมที่ไม่เหมาะสม เช่น วางทิ้งไว้ ถูกตัด หรือถูกขัดผิว โลหะไทเทเนียมเหล่านี้จะเกิดฟิล์มที่มีความหนาประมาณ 2-7 นาโนเมตรและฟิล์มที่เกิดขึ้นจะติดแน่นที่ผิวมาก โดยองค์ประกอบทางเคมีของฟิล์มที่เกิดขึ้นจะเปลี่ยนไปตามปัจจัยทางด้านสิ่งแวดล้อมขณะที่เกิดฟิล์ม^(20, 45) ซึ่งฟิล์มที่เกิดขึ้นนี้ส่วนใหญ่แล้วจะอยู่ในรูปของสารประกอบออกไซด์ เพราะว่าสารประกอบออกไซด์ของโลหะเหล่านี้จะมีพลังงานที่เสถียรกว่าโลหะในสภาพปกติ โลหะจึงทำปฏิกิริยาทางเคมีอยู่เสมอเพื่อที่จะคงอยู่ในรูปของสารประกอบออกไซด์⁽⁷¹⁾ และจะเรียกฟิล์มที่เกิดขึ้นตามธรรมชาตินี้ว่า เนทีฟออกไซด์ แต่เนื่องจากฟิล์มที่เกิดขึ้นนี้ยังไม่มีสมบัติเชื่อมโยงกันกับกระดูก จึงต้องทำการกำจัดออกไปก่อน เพื่อกำจัดเนทีฟออกไซด์ก่อนการทำแอนโอดซ์ ซึ่งวิธีกำจัดนี้ทำได้โดยนำ Ti-6Al-4V ไปแช่ใน กรดไฮโดรฟลูออริก ความเข้มข้น 1 โมลาร์ เป็นเวลา 1 นาที หลังจากนั้นจึงนำชิ้นงาน Ti-6Al-4V ไปเข้าสู่กระบวนการแอนโอดซ์ต่อไป ซึ่งภายหลังจากกระบวนการแอนโอดซ์ จะเกิดฟิล์มออกไซด์สร้างขึ้นมาเพื่อปกป้องผิว Ti-6Al-4V ทำให้ผิวโลหะนั้นไม่ถูกทำลาย โดยกระบวนการสร้างฟิล์มแอนดิกออกไซด์หรือฟิล์มปกป้องบนผิว Ti-6Al-4V ที่เตรียมจากวิธีแอนโอดซ์

ไดซ์ที่มีการใช้สารละลาย MCPM เป็นอิเล็กโทรไลต์นั้น พบว่า ประกอบด้วย 2 กระบวนการด้วยกัน คือ กระบวนการแรกเป็นช่วงที่พื้นผิวของ Ti-6Al-4V มีการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน ซึ่งส่งผลทำให้ผิว Ti-6Al-4V เกิดการกัดกร่อน หลังจากนั้นจึงจะเริ่มเข้าสู่กระบวนการที่สอง ซึ่งเป็นกระบวนการที่จะสร้างฟิล์มปกคลุมที่ผิวของ Ti-6Al-4V ซึ่งฟิล์มที่เกิดขึ้นนี้จะทำหน้าที่เหมือนเป็นเกราะป้องกันไม่ให้ Ti-6Al-4V เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันอีก ดังนั้น ผิวของ Ti-6Al-4V จะไม่ถูกกัดกร่อนอีกต่อไป⁽²⁹⁾

จากผลการทดลองที่น่าชื่นงาน Ti-6Al-4V ไปเข้าสู่กระบวนการทำแอนโนไดซ์โดยการปรับค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าต่ำ ในสารละลาย MCPM พบว่าค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าในช่วง $0.25-2 \text{ mA/cm}^2$ นี้ สามารถเกิดฟิล์มปกคลุมที่ผิวของ Ti-6Al-4V ได้ การเกิดฟิล์มในงานวิจัยนี้ประกอบด้วยกระบวนการสร้างฟิล์มแอนโนดิกออกไซด์ 2 กระบวนการด้วยกัน คือ กระบวนการแรกเป็นช่วงที่พื้นผิว Ti-6Al-4V จะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน ทำให้พื้นผิวเกิดการกัดกร่อน จากนั้นจึงจะเริ่มเข้าสู่กระบวนการที่สอง ซึ่งจะสร้างฟิล์มออกไซด์ปกคลุมที่ผิวของ Ti-6Al-4V ดังแสดงได้จากภาพที่ 4.1 เมื่อทำการปรับค่าความหนาแน่นไฟฟ้า 1 mA/cm^2 เข้าไป โดยใช้สารละลายอิเล็กโทรไลต์ของ MCPM พบว่าค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วในช่วงระยะเวลา 0-500 วินาที และเมื่อทำการสังเกตลักษณะของชิ้นงานในขณะที่ทำปฏิกิริยาพบว่าฟิล์มได้สร้างขึ้นปกคลุมผิวโลหะอย่างรวดเร็ว ต่อมาค่าความต่างศักย์จะเริ่มคงที่อย่างช้าๆเมื่อเกิดฟิล์มแอนโนดิกออกไซด์ปกคลุมผิวทั่วถึงแล้ว

โดยทั่วไปจะพบว่าทุกๆกระบวนการทำแอนโนไดซ์ในงานวิจัยนี้ ล้วนเกิดฟิล์มแอนโนดิกออกไซด์ในรูปแบบเดียวกันดังที่กล่าวมาแล้วทั้งสิ้น แต่ลักษณะสมบัติของฟิล์มที่เกิดขึ้นนั้นจะแตกต่างกันขึ้นอยู่กับเงื่อนไขการให้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าและสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้ในงานวิจัย



ภาพที่ 4.1 ความสัมพันธ์ระหว่างความต่างศักย์กับเวลาที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 1 mA/cm²

4.2 การศึกษาปัจจัยต่างๆที่ส่งผลต่อลักษณะสมบัติของฟิล์มแอโนดิกออกไซด์บน Ti-6Al-4V

หลังจากที่ Ti-6Al-4V ผ่านการปรับปรุงผิวโดยวิธีแอโนไดซ์ที่ให้ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าต่ำเลือกป้อนค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าในช่วง 0.25 ถึง 2 mA/cm² ในสารละลาย MCPM โดยเลือกศึกษาปัจจัยหลัก 3 หัวข้อที่ส่งผลต่อฟิล์มแอโนดิกออกไซด์ ได้แก่ ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า ความเข้มข้นของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ และอุณหภูมิของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ จากนั้นจึงนำชิ้นงานเหล่านี้ไปทำการทดสอบสมบัติต่างๆ ซึ่งรายละเอียดมีดังต่อไปนี้

4.2.1 ผลของค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าต่อฟิล์มแอโนดิกออกไซด์ที่ได้

เพื่อศึกษาปัจจัยของค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าต่อฟิล์มที่เกิดขึ้น จึงทำการป้อนค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าในช่วง 0.25 ถึง 2 mA/cm² ในสารละลายอิมิตัวของ MCPM สำหรับค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ทำให้เกิดฟิล์มแอโนดิกออกไซด์ขึ้นได้ จากวิธีแอโนไดซ์ สามารถสรุปได้ดังตารางที่ 4.1 ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ป้อนเข้าไปจะแตกต่างกัน และใช้ระยะเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา คือ 30 นาที เนื่องจากเป็นระยะเวลาที่สั้นที่สุดและให้ฟิล์มแอโนดิกออกไซด์ที่เต็มสมบูรณ์ และนำชิ้นงานไปศึกษาลักษณะสมบัติดังนี้

ตารางที่ 4.1 ภาวะของค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่เลือกใช้เพื่อให้เกิดฟิล์มแอนโอดิกออกไซด์

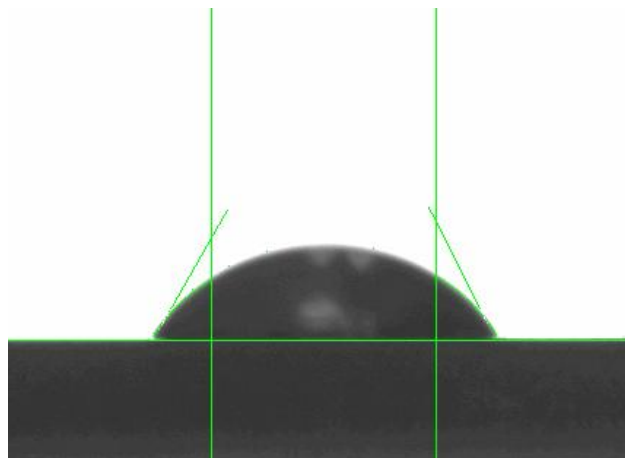
เงื่อนไขการทำแอนโอดิซ์		เวลาในการทำปฏิกิริยา (นาที)
อิเล็กโทรไลต์ที่ใช้	ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า (mA/cm ²)	
สารละลาย MCPM	0.25	30
	0.5	30
	1	30
	1.5	30
	2	30

4.2.1.1 ความชอบน้ำของฟิล์มแอนโอดิกออกไซด์และการวิเคราะห์ความแปรปรวนทางสถิติ

เมื่อนำชิ้นงานเงื่อนไข 3 ตัวอย่าง ไปทำการวัดมุมสัมผัสกับน้ำ 5 ครั้งในแต่ละชิ้นและทำการหาค่าเฉลี่ย จะสามารถสรุปค่ามุมสัมผัสกับน้ำที่เกิดขึ้นได้ดัง ตารางที่ 4.2 โดยจะสามารถวัดค่ามุมสัมผัสกับน้ำได้จากการหาค่าเฉลี่ยของมุมทั้งสองด้านของหยดน้ำบนชิ้นงาน เมื่อใช้เครื่องมือวัดมุมสัมผัสกับน้ำ ดังภาพที่ 4.2

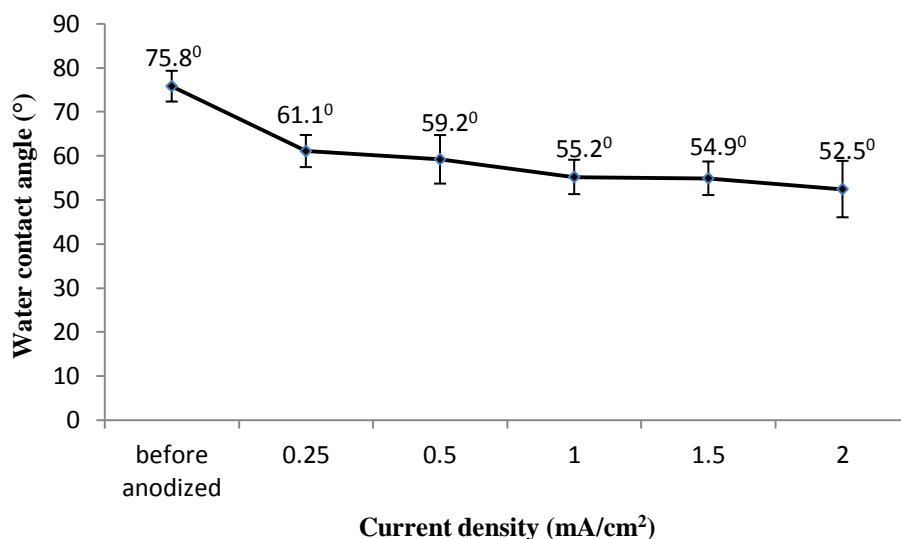
ตารางที่ 4.2 ค่ามุมสัมผัสกับน้ำของฟิล์มแอนโอดิกออกไซด์

ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า (mA/cm ²)	มุมสัมผัสกับน้ำ (°)				
	0.5 M MCPM	1 M MCPM	3 M MCPM	5 M MCPM	Saturated MCPM
Before anodized	75.8	75.8	75.8	75.8	75.8
0.25	64.6	57.9	59.2	57.7	61.1
0.5	65.7	58.4	58.0	62.4	59.2
1	57.4	58.3	54.8	58.6	55.2
1.5	53.0	53.2	54.2	54.9	54.9
2	54.5	52.4	55.6	52.7	52.5



ภาพที่ 4.2 ลักษณะของหยดน้ำบนชิ้นงานจากเครื่องวัดมุมสัมผัสกับน้ำ

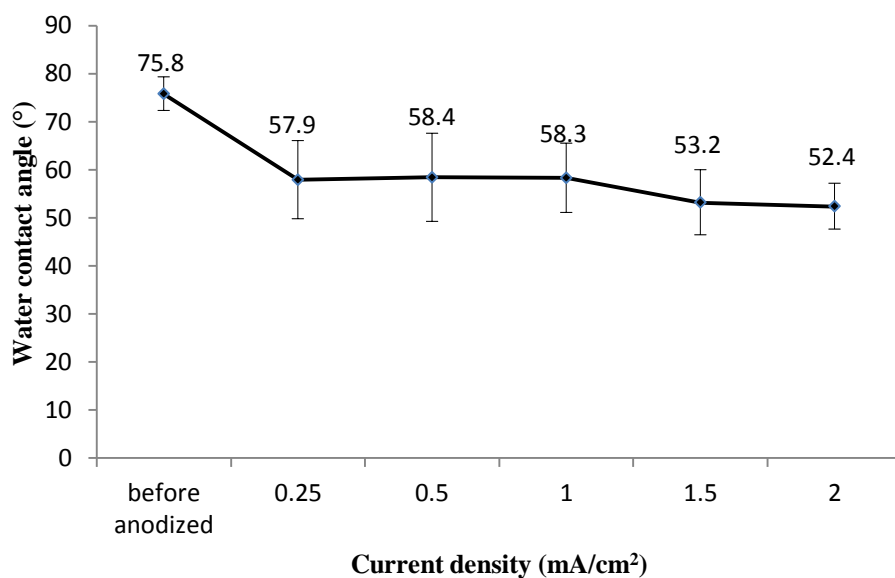
จากนั้นทำการเลือกผลการวัดมุมสัมผัสกับน้ำมาแสดงดังภาพที่ 4.3 ค่ามุมสัมผัสกับน้ำเมื่อให้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่แตกต่างกัน โดยใช้สารละลายอิมิตัวของ MCPM ซึ่งพบว่าทุกเงื่อนไขให้ค่ามุมสัมผัสกับน้ำลดลงเมื่อเทียบกับชิ้นงาน Ti-6Al-4V ก่อนการทำแอโนไดซ์ ซึ่งมีค่ามุมสัมผัสกับน้ำเท่ากับ 75.8° ซึ่งจะเห็นได้ว่า ฟิล์มแอโนดิกออกไซด์ที่เตรียมได้จากวิธีแอโนไดซ์สามารถเกิดความชอบน้ำบนผิวของโลหะผสมไทเทเนียมได้



ภาพที่ 4.3 ค่ามุมสัมผัสกับน้ำของฟิล์มแอโนดิกออกไซด์ที่สารละลายอิมิตัวของ MCPM

จากผลการทดลองโดยใช้สารละลาย MCPM ความเข้มข้น 1 โมลาร์เป็นอิเล็กโทรไลต์ พบว่า ชิ้นงานที่ผ่านการทำแอโนไดซ์ที่ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 2 mA/cm² และใช้

สารละลาย MCPM ความเข้มข้น 1 โมลาร์ นั้นให้ค่ามุมสัมผัสที่น้อยที่สุด คือ 52.4° จึงแสดง ความชอบน้ำมากที่สุดในกลุ่ม ซึ่งผลการวัดมุมสัมผัสกับน้ำแสดงได้ดังภาพที่ 4.4 ซึ่งพบว่า เมื่อให้ ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเพิ่มขึ้น จะได้ชิ้นงานที่แสดงความชอบน้ำได้มากขึ้นด้วย



ภาพที่ 4.4 ค่ามุมสัมผัสกับน้ำของฟิล์มแอนโอดิกออกไซด์ที่สารละลาย MCPM ความเข้มข้น 1 โมลาร์

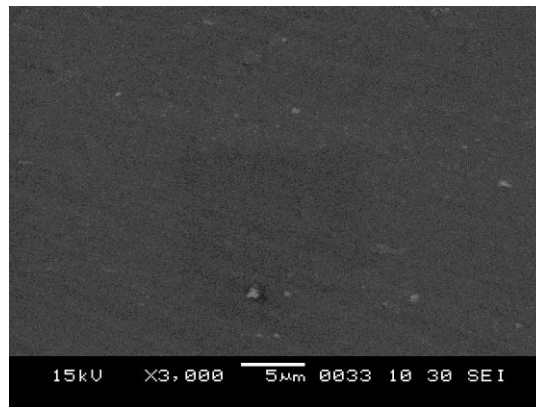
จากการทดลองพบว่า ชิ้นงานที่ผ่านการทำแอนโอดิซ์ที่ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 2 mA/cm^2 ในสารละลาย MCPM ความเข้มข้น 1 โมลาร์ มีค่ามุมสัมผัสกับน้ำน้อยที่สุดคือ 52.4° (ภาคผนวก ก) แสดงว่าชิ้นงานนี้แสดงความชอบน้ำมากที่สุดในกลุ่ม เลือกเงื่อนไขนี้มาทำการวิเคราะห์ความแปรปรวนทางสถิติ (ภาคผนวก ข) โดยกำหนดว่า ถ้าค่า p-value มีค่าน้อยกว่า 0.05 แสดงว่าเงื่อนไข นั้นๆจะมีความแตกต่างกันทางสถิติอย่างมีนัยสำคัญ แต่ถ้าค่า p-value มีค่ามากกว่า 0.05 แสดงว่าไม่มีความแตกต่างกันทางสถิติ จากผลการทดสอบ พบว่า ค่ามุมสัมผัสกับน้ำ ในกรณีที่ป้อนความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 2 mA/cm^2 เมื่อเทียบกับก่อนการทำแอนโอดิซ์ ค่า p-value มีค่าเท่ากับ 0.00 ซึ่งจะเห็นว่า ในกรณีนี้ค่า p-value มีค่าน้อยกว่า 0.05 แสดงว่า ค่ามุมสัมผัสกับน้ำก่อนและหลังการทำแอนโอดิซ์มีความแตกต่างกันทางสถิติอย่างมีนัยสำคัญ แสดงให้เห็นว่า กรณีนี้ชิ้นงานเกิดความชอบน้ำมากขึ้นหลังจากการทำแอนโอดิซ์ และเมื่อให้ค่าความ

หนาแน่นกระแสไฟฟ้ามากขึ้น สมบัติความชอบน้ำของชิ้นงานจะเพิ่มขึ้นด้วย หลังจากนั้นจึงนำชิ้นงานไปตรวจวิเคราะห์ลักษณะสมบัติอื่นๆต่อไป

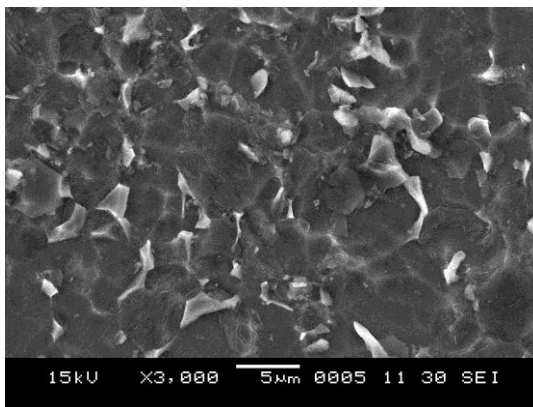
4.2.1.2 โครงสร้างจุลภาคของฟิล์มแอโนดิกออกไซด์

จากภาพที่ 4.5 แสดงโครงสร้างจุลภาคของ Ti-6Al-4V จากภาพถ่าย SEM พบว่า ลักษณะพื้นผิวของ Ti-6Al-4V ก่อนการทำแอโนไดซ์ (ก) มีลักษณะพื้นผิวที่เรียกว่าพื้นผิวที่ผ่านการทำแอโนไดซ์ในทุกๆเงื่อนไข ซึ่งภายหลังจากการปรับปรุงผิวด้วยวิธีแอโนไดซ์ (ข) และ (ค) แสดงพื้นผิวที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 1 mA/cm^2 และ 2 mA/cm^2 ตามลำดับ ในสารละลายอิมิตัวของ MCPM ส่วน (ง) และ (จ) แสดงพื้นผิวที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 1 mA/cm^2 และ 2 mA/cm^2 ตามลำดับ ในสารละลาย MCPM เข้มข้น 1 โมลาร์ จากภาพถ่าย SEM นี้แสดงให้เห็นว่า การปรับปรุงผิว Ti-6Al-4V โดยวิธีแอโนไดซ์นี้ ช่วยทำให้พื้นผิวมีความขรุขระมากขึ้นได้

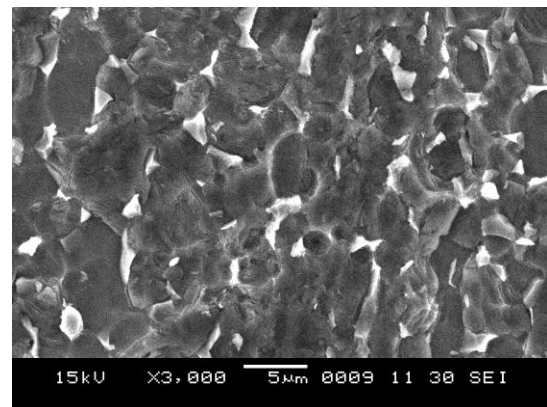
จากลักษณะพื้นผิวที่เกิดขึ้น พบว่า วิธีแอโนไดซ์ที่มีการป้อนค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ค่าต่ำ สามารถเพิ่มความขรุขระให้แก่พื้นผิวของ Ti-6Al-4V ได้ และนอกจากนี้ยังพบว่า ความขรุขระของพื้นผิวที่เกิดขึ้นช่วยเพิ่มความชอบน้ำให้แก่ฟิล์มแอโนไดซ์ได้ ดังจะเห็นได้จาก ค่ามุมสัมผัสกับน้ำมีค่าลดลง เมื่อเทียบกับชิ้นงานก่อนทำแอโนไดซ์ เมื่อให้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเพิ่มขึ้น จะได้ชิ้นงานที่แสดงความขรุขระได้มากขึ้นด้วย



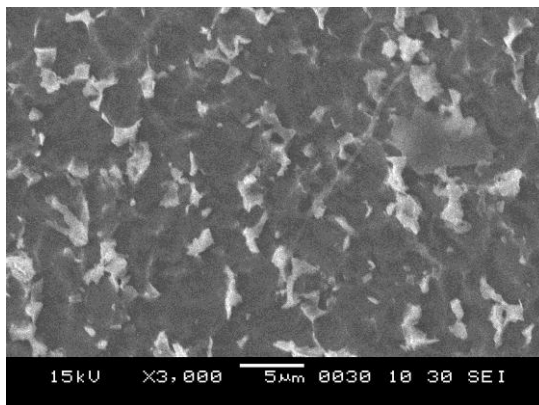
(ก)



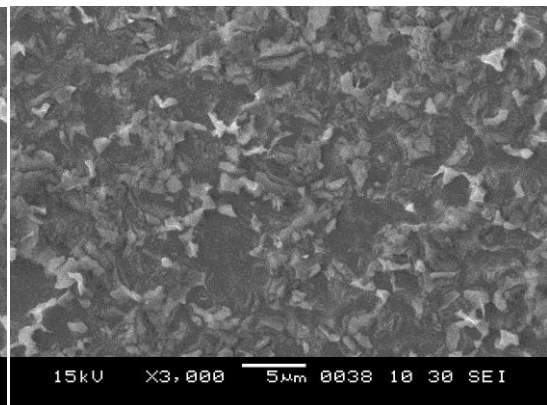
(ข)



(ค)



(ง)

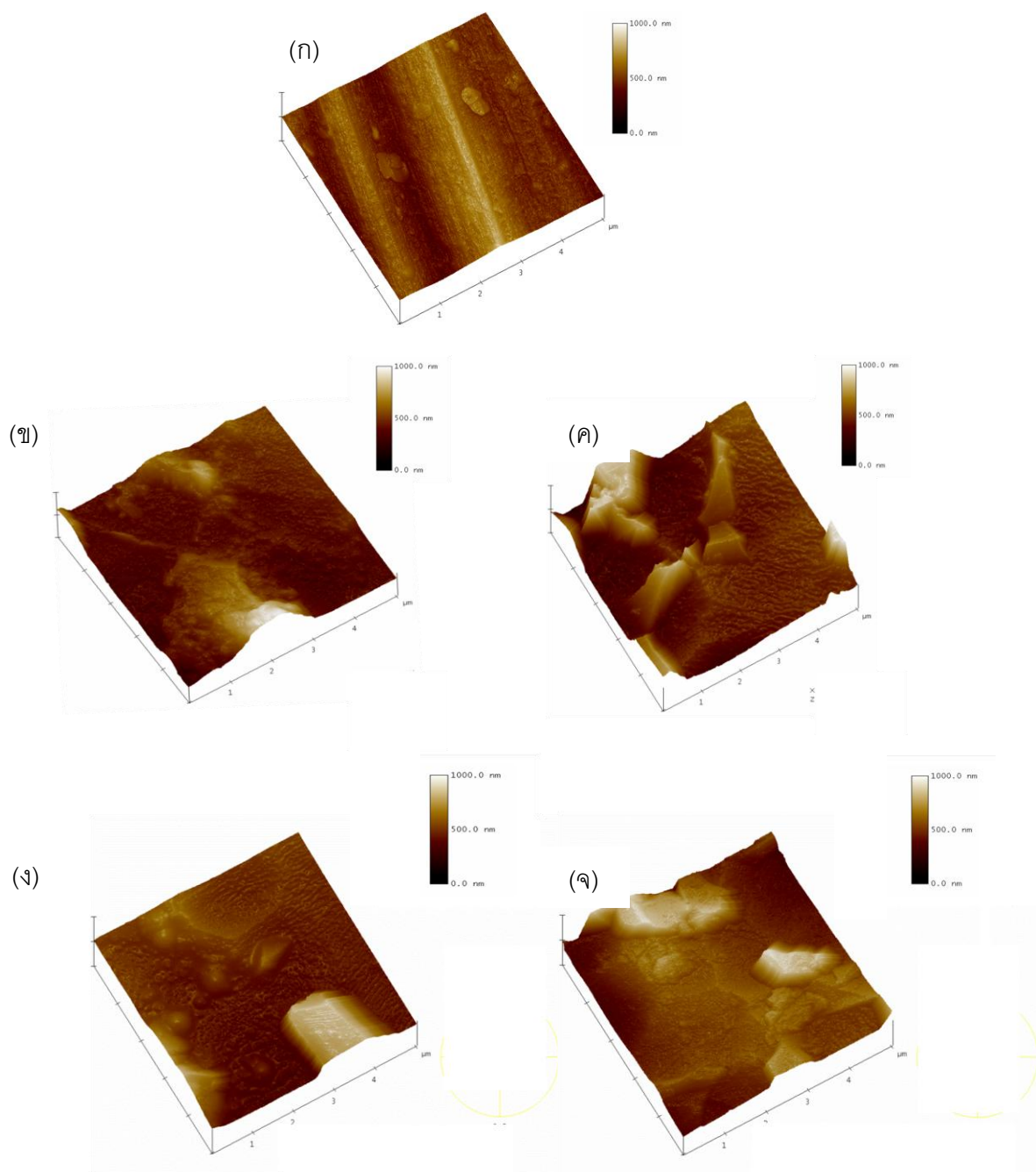


(จ)

ภาพที่ 4.5 ลักษณะพื้นผิวของ Ti-6Al-4V, ก) ก่อนการทำแอนโนไดซ์ ข) 1 mA/cm^2 , สารละลาย อิมิตัวของ MCPM, ค) 2 mA/cm^2 , สารละลายอิมิตัวของ MCPM (ง) 1 mA/cm^2 , สารละลาย MCPM 1 โมลาร์ และ (จ) 2 mA/cm^2 , สารละลาย MCPM 1 โมลาร์

4.2.1.3 ลักษณะพื้นผิวของฟิล์มแอนโนดิกออกไซด์

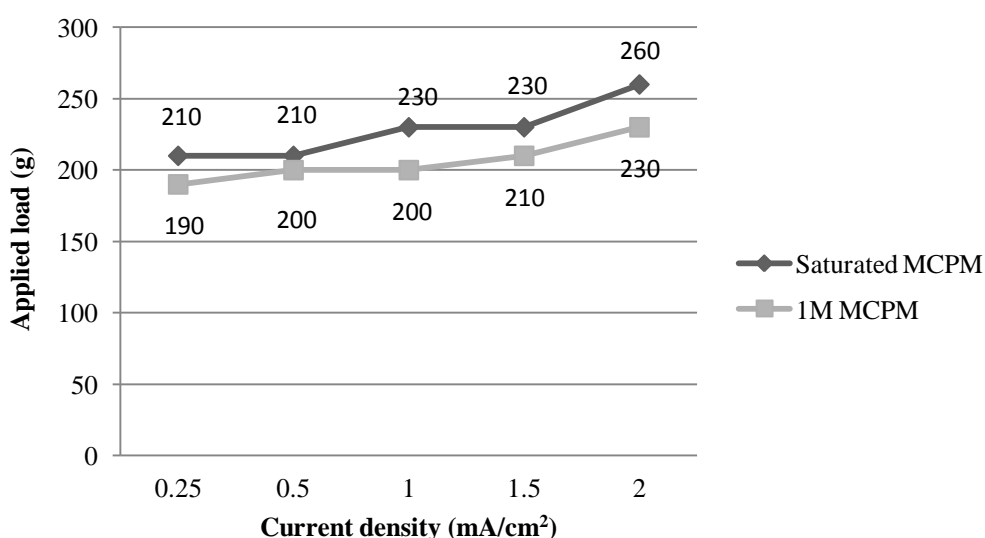
การวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวของฟิล์มแอนโนดิกออกไซด์ด้วยเครื่อง SPM (Scanning Probe Microscope) จะแสดงลักษณะพื้นผิวที่ชัดเจนได้มากยิ่งขึ้นผ่านภาพ 3 มิติ ดังภาพที่ 4.6 ก), ข) และ ค) แสดงลักษณะพื้นผิวแบบ 3 มิติจากเครื่อง SPM ของฟิล์มแอนโนดิกออกไซด์บนผิว Ti-6Al-4V โดยมีสารละลายอิเล็กโทรไลต์ของ MCPM เป็นอิเล็กโทรไลต์ พบว่า Ti-6Al-4V ก่อนการทำแอนโนไดซ์ มีลักษณะพื้นผิวที่เรียบ ค่าความขรุขระเท่ากับ 1.947 นาโนเมตร แต่หลังจากผ่านการทำแอนโนไดซ์ ในกรณีที่ป้อนความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเข้าไป 1 mA/cm^2 และ 2 mA/cm^2 พบว่า ทั้งสองกรณีนี้ ลักษณะพื้นผิวมีความขรุขระมากขึ้น และมีความขรุขระเท่ากับ 240.65 นาโนเมตร และ 287.77 นาโนเมตรตามลำดับ เช่นเดียวกับลักษณะพื้นผิวของฟิล์มแอนโนดิกออกไซด์ในกรณี (ง) และ (จ) ลักษณะพื้นผิวมีความขรุขระมากขึ้นเมื่อให้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้ามากขึ้น โดยใช้สารละลาย MCPM เข้มข้น 1 โมลาร์ และมีความขรุขระเท่ากับ 178.52 นาโนเมตร และ 263.27 นาโนเมตรตามลำดับ จากลักษณะพื้นผิว 3 มิติดังกล่าว แสดงให้เห็นว่า หลังการทำแอนโนไดซ์เกิดฟิล์มปกคลุมที่บริเวณพื้นผิวของไทเทเนียมและฟิล์มที่เกิดขึ้นมีลักษณะผิวฟิล์มที่มีความขรุขระ ซึ่งผลจาก SPM นี้ก็ให้ผลสอดคล้องกับผลจากภาพถ่าย SEM



ภาพที่ 4.6 ลักษณะพื้นผิวของฟิล์มแอนดิกออกไซด์, ก) Ti-6Al-4V ก่อนการทำแอนโนไดซ์ ข) 1 mA/cm^2 , สารละลายอิมิตัวของ MCPM, ค) 2 mA/cm^2 , สารละลายอิมิตัวของ MCPM (ง) 1 mA/cm^2 , สารละลาย MCPM 1 โมลาร์ และ (จ) 2 mA/cm^2 , สารละลาย MCPM 1 โมลาร์

4.2.1.4 การยึดติดของฟิล์มแอโนดิกออกไซด์

การวิเคราะห์การยึดติดของฟิล์มแอโนดิกออกไซด์บนผิว Ti-6Al-4V ทำโดยกดลากแท่งเหล็กแข็งปลายแหลมบนชิ้นงาน แล้ววัดค่าน้ำหนักน้อยที่สุดที่ทำให้ผิวของฟิล์มเกิดรอยสมำเสมอขึ้น (ASTM D-2197) จากภาพที่ 4.7 แสดงค่าทนต่อแรงกดของฟิล์มแอโนดิกออกไซด์ (กรัม) เมื่อให้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่แตกต่างกัน โดยใช้สารละลายอิมิตัวของ MCPM และ สารละลาย MCPM ที่ความเข้มข้น 1 โมลาร์ ซึ่งพบว่าทุกเงื่อนไขให้ค่าทนต่อแรงกดเพิ่มขึ้นเมื่อให้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเพิ่มขึ้น ซึ่งแสดงให้เห็นว่า หลังการทำแอโนไดซ์เกิดฟิล์มปกคลุมที่บริเวณพื้นผิวของ Ti-6Al-4V และฟิล์มแอโนดิกออกไซด์ที่เกิดขึ้นนี้จะมีการยึดติดที่ดีมากขึ้นเมื่อให้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้ามากขึ้น



ภาพที่ 4.7 ค่าทนต่อแรงกด (กรัม) ของฟิล์มแอโนดิกออกไซด์ที่เงื่อนไขต่างๆ

4.2.2 ผลของความเข้มข้นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ต่อฟิล์มแอโนดิกออกไซด์ที่ได้

เพื่อศึกษาปัจจัยของความเข้มข้นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ต่อฟิล์มที่เกิดขึ้น จึงใช้สารละลายของ MCPM ที่ความเข้มข้นต่างๆกัน ตั้งแต่ความเข้มข้น 0.5, 1, 3, 5 โมลาร์ และ สารละลายอิมิตัว เป็นอิเล็กโทรไลต์ สำหรับค่าความเข้มข้นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ทำให้เกิดฟิล์มแอโนดิกออกไซด์ขึ้นได้ จากวิธีแอโนไดซ์ สามารถสรุปได้ดังตารางที่ 4.3 ค่าความเข้มข้นของ

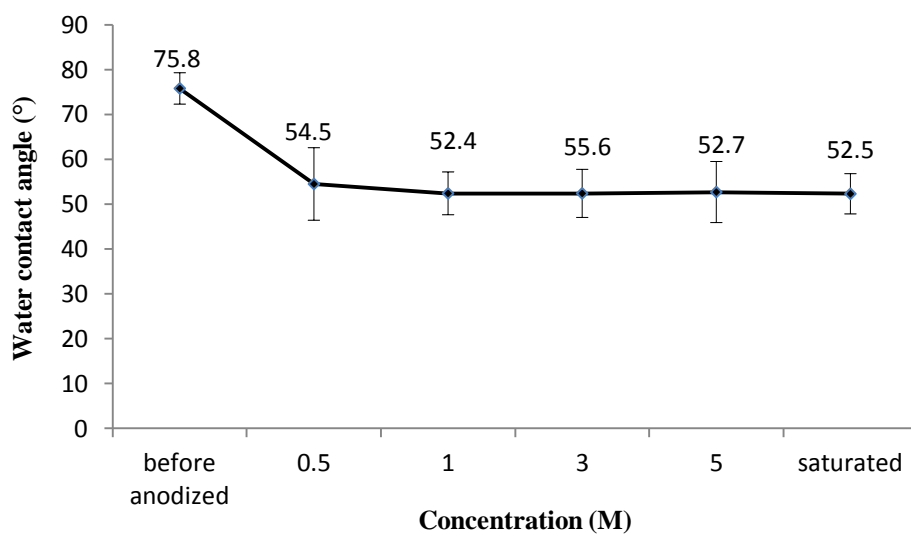
สารละลายที่ใช้จะแตกต่างกัน และระยะเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา คือ 30 นาที เนื่องจากเป็นระยะเวลาที่สั้นที่สุดและสามารถให้ฟิล์มแอนดิกออกไซด์เกิดได้อย่างสมบูรณ์

ตารางที่ 4.3 ภาวะของความเข้มข้นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่เลือกใช้เพื่อให้เกิดฟิล์มแอนดิกออกไซด์

เงื่อนไขการทำแอนโนไดซ์		เวลาในการทำปฏิกิริยา (นาที)
ความเข้มข้นของสารละลาย MCPM (โมลาร์)	pH	
0.5	2.20	30
1	2.07	30
3	1.80	30
5	1.10	30
สารละลายอิมิตัว	1.01	30

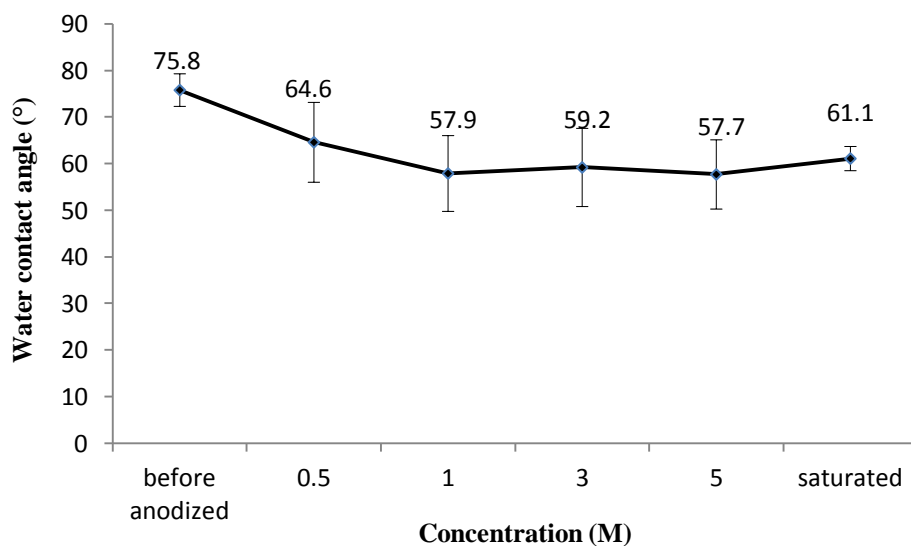
4.2.2.1 ความชอบน้ำของฟิล์มแอนดิกออกไซด์และการวิเคราะห์ความแปรปรวนทางสถิติ

เมื่อนำชิ้นงานเงื่อนไข่ละ 3 ตัวอย่าง ไปทำการวัดมุมสัมผัสกับน้ำ 5 ครั้งในแต่ละชิ้นและทำการหาค่าเฉลี่ย จะสามารถสรุปค่ามุมสัมผัสกับน้ำที่เกิดขึ้นได้ดัง ตารางที่ 4.2 จากนั้นทำการเลือกผลการวัดมุมสัมผัสกับน้ำมาแสดงดังภาพที่ 4.8 แสดงค่ามุมสัมผัสกับน้ำ เมื่อใช้สารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่มีความเข้มข้นแตกต่างกัน โดยใช้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 2 mA/cm^2 ซึ่งพบว่าทุกเงื่อนไข่ให้ค่ามุมสัมผัสกับน้ำลดลงเมื่อเทียบกับชิ้นงาน Ti-6Al-4V ก่อนการทำแอนโนไดซ์ ซึ่งมีค่ามุมสัมผัสกับน้ำเท่ากับ 75.8° และพบว่า ชิ้นงานที่ผ่านการทำแอนโนไดซ์ที่ใช้สารละลาย MCPM ความเข้มข้น 1 โมลาร์ ให้ค่ามุมสัมผัสที่น้อยที่สุด จึงแสดงความชอบน้ำมากที่สุดในกลุ่ม จะเห็นได้ว่าสามารถเกิดความชอบน้ำบนผิวของโลหะผสมไทเทเนียมได้ เพียงแต่ความชอบน้ำที่เกิดขึ้นนั้นไม่ได้แปรผันตามความเข้มข้นของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่เพิ่มขึ้น



ภาพที่ 4.8 ค่ามุมสัมผัสกับน้ำของฟิล์มแอนอดิกออกไซด์ที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 2 mA/cm²

เมื่อให้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 0.25 mA/cm² พบว่า ชั้นงานที่ผ่านการทำแอนโนไดซ์ที่ใช้สารละลาย MCPM ความเข้มข้น 5 โมลาร์ ให้ค่ามุมสัมผัสที่น้อยที่สุด จึงแสดงความชอบน้ำมากที่สุดในกลุ่ม ในขณะที่ความเข้มข้น 0.5 โมลาร์นั้นให้ค่ามุมสัมผัสมากที่สุดในกลุ่ม คือ 64.6^o จึงแสดงความชอบน้ำน้อยที่สุด ซึ่งผลการวัดมุมสัมผัสกับน้ำแสดงได้ดังภาพที่ 4.9

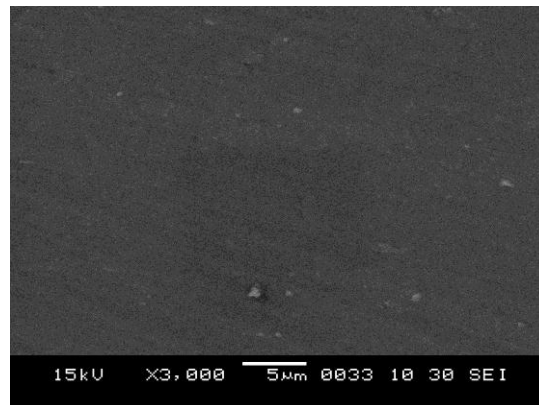


ภาพที่ 4.9 ค่ามุมสัมผัสกับน้ำของฟิล์มแอนอดิกออกไซด์ที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 0.25 mA/cm²

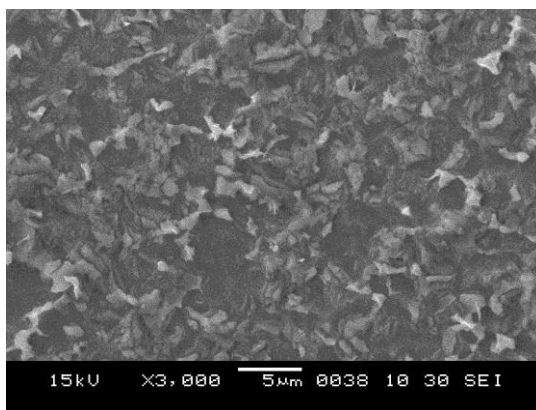
จากการทดลองพบว่า ชิ้นงานที่ผ่านการทำแอนโนไดซ์ที่ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 2 mA/cm^2 ในสารละลาย MCPM ความเข้มข้น 1 โมลาร์ แสดงมุมสัมผัสกับน้ำน้อยที่สุดคือ 52.4° โดยมีค่า p-value เท่ากับ 0.00 ส่วนชิ้นงานที่ผ่านการทำแอนโนไดซ์ที่ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 0.25 mA/cm^2 ในสารละลาย MCPM ความเข้มข้น 0.5 โมลาร์ มีค่ามุมสัมผัสกับน้ำมากที่สุดคือ 64.6° (ภาคผนวก ก) โดยมีค่า p-value เท่ากับ 0.00 (ภาคผนวก ข) ซึ่งจะเห็นว่าทั้ง 2 กรณีนี้ค่า p-value มีค่าน้อยกว่า 0.05 แสดงว่า ค่ามุมสัมผัสกับน้ำก่อนและหลังการทำแอนโนไดซ์มีความแตกต่างกันทางสถิติอย่างมีนัยสำคัญ แสดงให้เห็นว่า กรณีนี้ชิ้นงานเกิดความชอบน้ำมากขึ้นหลังจากการทำแอนโนไดซ์ หลังจากนั้นจึงนำชิ้นงานไปตรวจวิเคราะห์ลักษณะสมบัติอื่น ๆ ต่อไป

4.2.2.2 โครงสร้างจุลภาคของฟิล์มแอนโนไดคอกไซด์

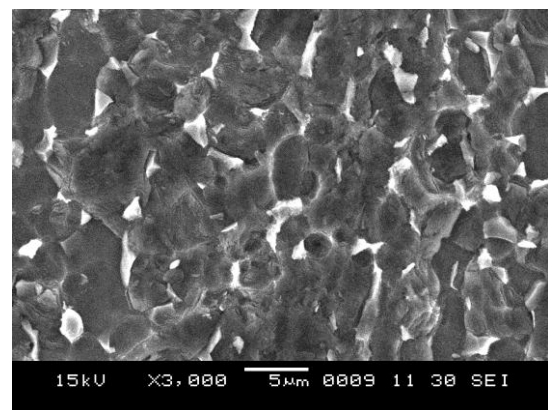
จากภาพที่ 4.10 แสดงโครงสร้างจุลภาคของ Ti-6Al-4V จากภาพถ่าย SEM พบว่า ลักษณะพื้นผิวของ Ti-6Al-4V ก่อนการทำแอนโนไดซ์ (ก) มีลักษณะพื้นผิวที่เรียบกว่าพื้นผิวที่ผ่านการทำแอนโนไดซ์ในทุกๆเงื่อนไข ซึ่งภายหลังจากการปรับปรุงผิวด้วยวิธีแอนโนไดซ์ (ข) ถึง (จ) พบว่า พื้นผิวที่ผ่านการทำแอนโนไดซ์ในสารละลาย MCPM ความเข้มข้น 1 โมลาร์ และ สารละลายอิมิตัวของ MCPM แสดงความขรุขระบนพื้นผิว และภาพถ่าย SEM ที่สารละลายอิมิตัวของ MCPM นั้น แสดงพื้นผิวที่ขรุขระได้ชัดเจนมากกว่า แสดงว่าการปรับปรุงผิว Ti-6Al-4V โดยวิธีแอนโนไดซ์นี้ ความเข้มข้นของสารละลาย MCPM ที่มากขึ้นจะส่งผลโดยตรงต่อความขรุขระของฟิล์มที่เกิดขึ้น



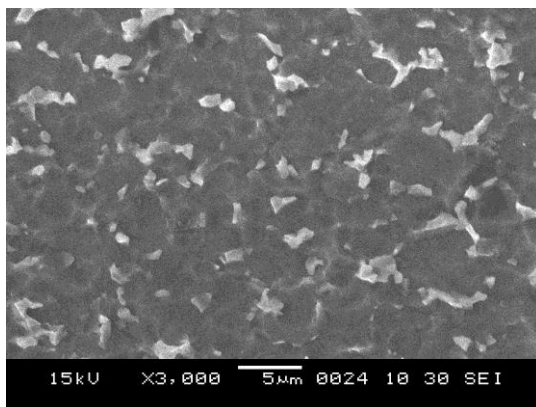
(ก)



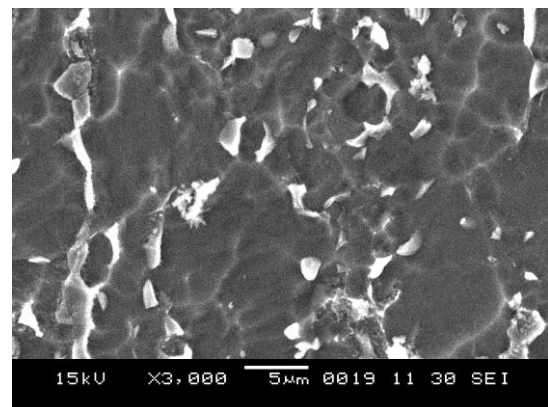
(ข)



(ค)



(ง)

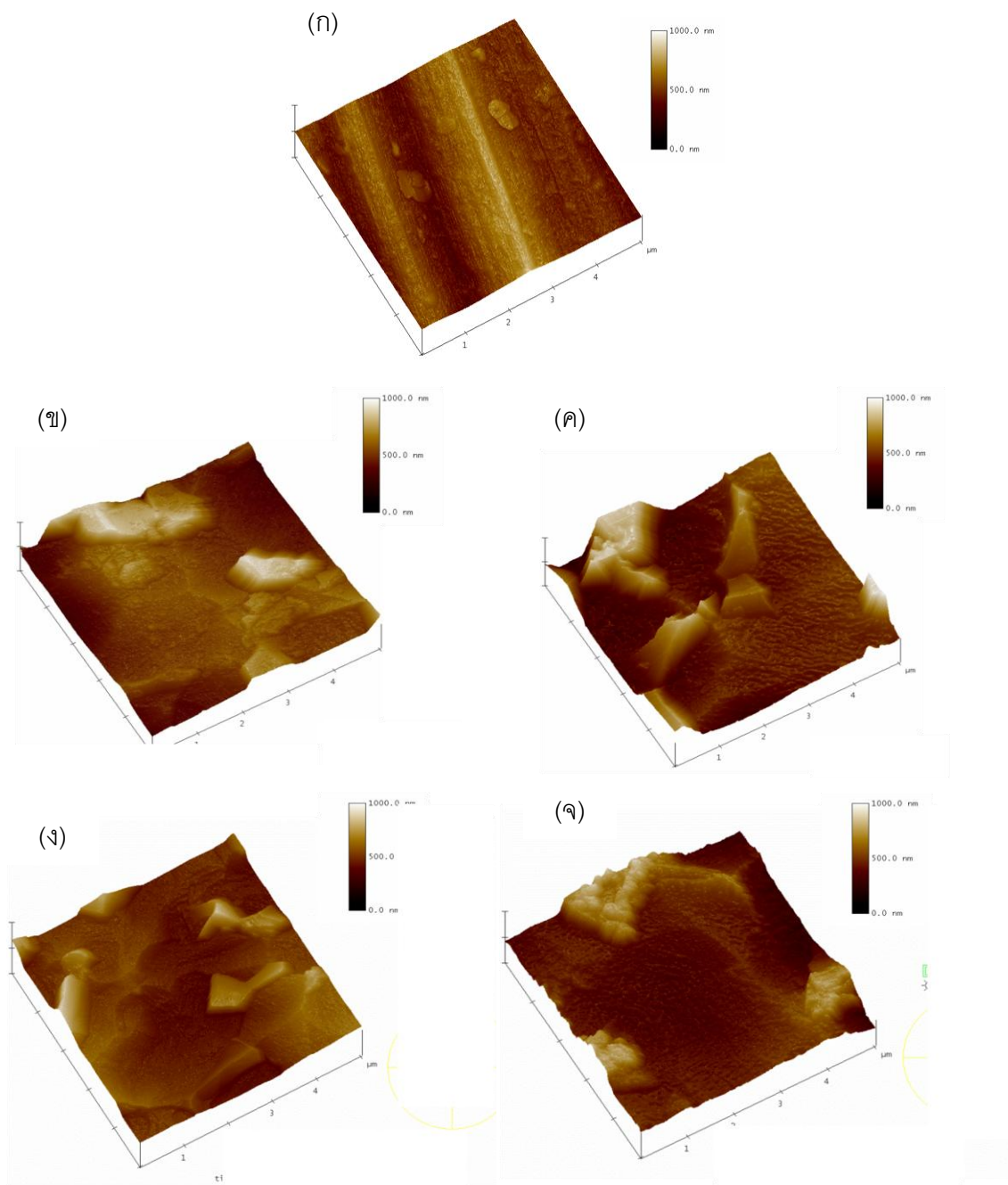


(จ)

ภาพที่ 4.10 ลักษณะพื้นผิวของ Ti-6Al-4V, ก) ก่อนการทำแอนโนไดซ์ ข) 2 mA/cm^2 , สารละลาย MCPM 1 โมลาร์ ค) 2 mA/cm^2 , สารละลายอิ่มตัวของ MCPM ง) 0.25 mA/cm^2 , สารละลาย MCPM 1 โมลาร์ และ จ) 0.25 mA/cm^2 , สารละลายอิ่มตัวของ MCPM

4.2.2.3 ลักษณะพื้นผิวของฟิล์มแอนโนดิกออกไซด์

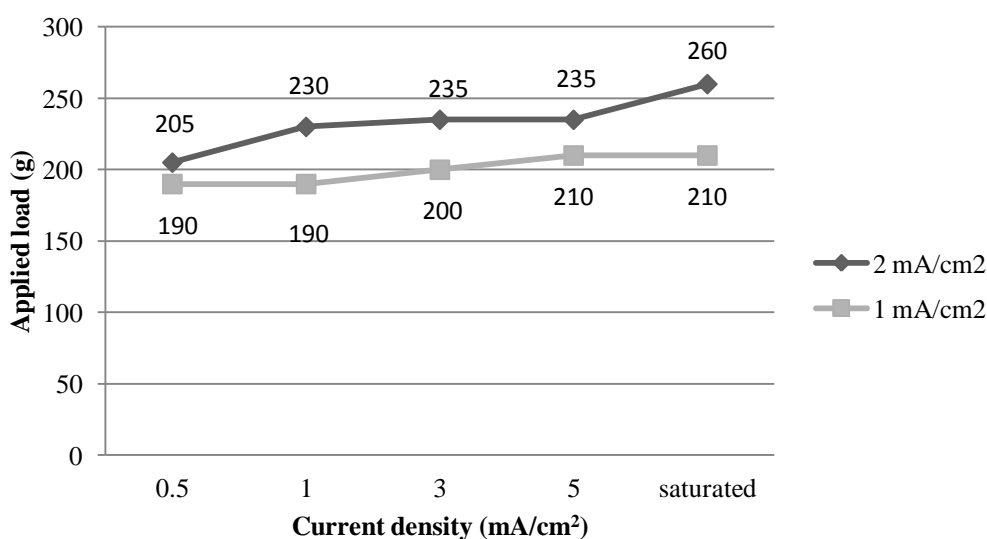
การวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวของฟิล์มแอนโนดิกออกไซด์ด้วยเครื่อง SPM (Scanning Probe Microscope) แสดงลักษณะพื้นผิวแบบ 3 มิติของฟิล์มแอนโนดิกออกไซด์บนผิว Ti-6Al-4V ภาพที่ 4.11ก) พบว่า Ti-6Al-4V ก่อนการทำแอนโนไดซ์ มีลักษณะพื้นผิวที่เรียบ ค่าความขรุขระเท่ากับ 1.947 นาโนเมตร แต่หลังจากผ่านการทำแอนโนไดซ์ โดยให้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 2 mA/cm^2 ดังแสดงในภาพ ข) และ ค) พบว่า ทั้งสองกรณีนี้ ลักษณะพื้นผิวมีความขรุขระมากขึ้นเมื่อความเข้มข้นของสารละลาย MCPM มากขึ้น และมีความขรุขระเท่ากับ 249.07 นาโนเมตร และ 287.77 นาโนเมตรตามลำดับ เช่นเดียวกับลักษณะพื้นผิวของฟิล์มแอนโนดิกออกไซด์ในกรณี (ง) และ (จ) ลักษณะพื้นผิวมีความขรุขระมากขึ้นเมื่อใช้ความเข้มข้นสารละลายมากขึ้น โดยให้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 1 mA/cm^2 พบว่ามีความขรุขระเท่ากับ 147.27 นาโนเมตร และ 187.53 นาโนเมตรตามลำดับ จากลักษณะพื้นผิว 3 มิติดังกล่าว แสดงให้เห็นว่า หลังการทำแอนโนไดซ์เกิดฟิล์มปกคลุมที่บริเวณพื้นผิวของไทเทเนียมและฟิล์มที่เกิดขึ้นมีลักษณะผิวฟิล์มที่มีความขรุขระ ซึ่งผลจาก SPM นี้ก็ให้ผลสอดคล้องกับผลจากภาพถ่าย SEM



ภาพที่ 4.11 ลักษณะพื้นผิวของฟิล์มแอโนดิกออกไซด์จากเครื่อง SPM, ก) ก่อนการทำแอโนไดซ์ ข) 2 mA/cm^2 , สารละลาย MCPM 1 โมลาร์ ค) 2 mA/cm^2 , สารละลายอิ่มตัวของ MCPM ง) 0.25 mA/cm^2 , สารละลาย MCPM 1 โมลาร์ และ จ) 0.25 mA/cm^2 , สารละลายอิ่มตัวของ MCPM

4.2.2.4 การยึดติดของฟิล์มแอโนดิกออกไซด์

การวิเคราะห์การยึดติดของฟิล์มแอโนดิกออกไซด์บนผิว Ti-6Al-4V จากภาพที่ 4.12 แสดงค่าทนต่อแรงกดของฟิล์มแอโนดิกออกไซด์ (กรัม) โดยให้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 2 mA/cm^2 และ 0.25 mA/cm^2 ในสารละลาย MCPM ที่ความเข้มข้นต่างกัน ซึ่งพบว่าค่าทนต่อแรงกดเพิ่มขึ้นเมื่อความเข้มข้นของสารละลายที่ใช้เพิ่มขึ้น ซึ่งแสดงให้เห็นว่า หลังการทำแอโนไดซ์เกิดฟิล์มปกคลุมที่บริเวณพื้นผิวของ Ti-6Al-4V และฟิล์มแอโนดิกออกไซด์ที่เกิดขึ้นนี้จะมีการยึดติดที่ดีมากขึ้นเมื่อสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้นั้นมีความเข้มข้นมากขึ้น



ภาพที่ 4.12 ค่าทนต่อแรงกด (กรัม) ของฟิล์มแอโนดิกออกไซด์ที่เงื่อนไขต่างๆ

4.2.3 ผลของอุณหภูมิของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ต่อฟิล์มแอโนดิกออกไซด์ที่ได้

เพื่อศึกษาปัจจัยของอุณหภูมิของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ต่อฟิล์มที่เกิดขึ้น จึงเลือกเตรียมสารละลายของ MCPM ที่อุณหภูมิแตกต่างกัน ได้แก่ 1, 26 (อุณหภูมิห้อง) และ 60 องศาเซลเซียส สำหรับค่าความเข้มข้นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่เลือกมาทำการทดลองคือ สารละลาย MCPM ความเข้มข้น 1 โมลาร์ และให้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ 2 mA/cm^2 เนื่องจากเป็นเงื่อนไขที่แสดงสมบัติความชอบน้ำดีที่สุดคือ 52.4° และค่าความขรุขระเท่ากับ 249.07 นาโนเมตร ที่อุณหภูมิปกติ ซึ่งพบว่าที่เงื่อนไขนี้มีการใช้สารตั้งต้นจำนวนไม่มากแล้วทำให้เกิดฟิล์มแอโนดิก

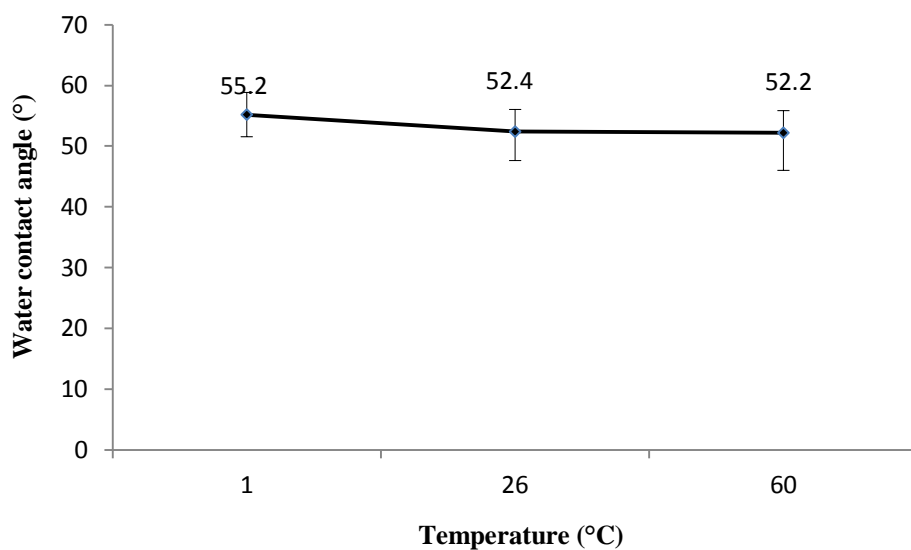
ออกไซด์ที่แสดงลักษณะสมบัติของฟิล์มได้ดี ใกล้เคียงกับการใช้สารละลาย MCPM ที่ความเข้มข้นสูงได้ จากวิธีแอนโนไดซ์ สามารถสรุปได้ดังตารางที่ 4.4

ตารางที่ 4.4 ภาวะของอุณหภูมิของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่เลือกใช้เพื่อให้เกิดฟิล์มแอนโนไดคออกไซด์

เงื่อนไขการทำแอนโนไดซ์		เวลาในการทำปฏิกิริยา
	อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	(นาที)
2 mA/cm ² , สารละลาย MCPM เข้มข้น 1 โมลาร์	1	30
	26 (อุณหภูมิห้อง)	30
	60	30

4.2.3.1 สมบัติความชอบน้ำของฟิล์มแอนโนไดคออกไซด์

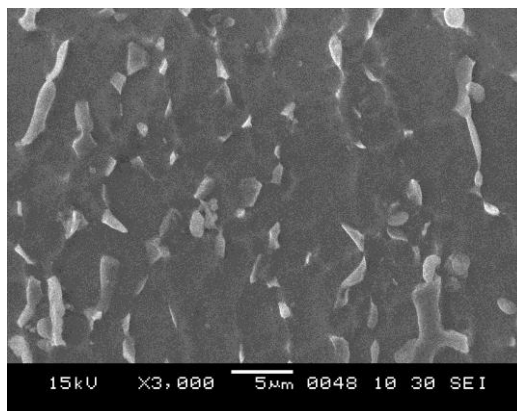
เมื่อนำชิ้นงานเงื่อนไขละ 3 ตัวอย่าง ไปทำการวัดมุมสัมผัสกับน้ำ 5 ครั้งในแต่ละชิ้นและทำการหาค่าเฉลี่ย จะสามารถสรุปค่ามุมสัมผัสกับน้ำที่เกิดขึ้นได้ดัง ภาพที่ 4.13 เมื่อใช้สารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่อุณหภูมิแตกต่างกัน พบว่าค่ามุมสัมผัสกับน้ำลดลงเมื่ออุณหภูมิของสารละลายเพิ่มขึ้น เมื่ออุณหภูมิของสารละลาย MCPM เท่ากับ 60 องศาเซลเซียส จะให้ค่ามุมสัมผัสลดลงเท่ากับ 52.2° ซึ่งจะเห็นได้ว่า อุณหภูมิของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้จะส่งผลต่อสมบัติความชอบน้ำของฟิล์มแอนโนไดคออกไซด์ที่เกิดขึ้น



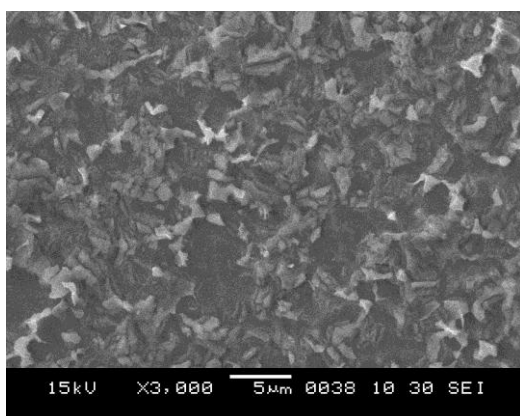
ภาพที่ 4.13 ค่ามุมสัมผัสกับน้ำของฟิล์มแอนดิกออกไซด์ซึ่งเตรียมที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 2 mA/cm² ในสารละลาย MCPM ความเข้มข้น 1 โมลาร์ ที่อุณหภูมิของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ต่างๆ

4.2.3.2 โครงสร้างจุลภาคของฟิล์มแอนดิกออกไซด์

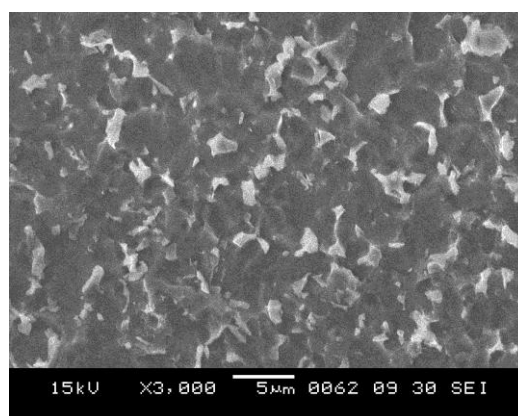
จากภาพที่ 4.14 แสดงโครงสร้างจุลภาคของ Ti-6Al-4V จากภาพถ่าย SEM พบว่า พื้นผิวที่ให้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 2 mA/cm² ในสารละลาย MCPM ความเข้มข้น 1 โมลาร์ ที่อุณหภูมิแตกต่างกันนั้นแสดงความขรุขระบนพื้นผิวใกล้เคียงกัน จะต่างกันเพียง เมื่ออุณหภูมิของสารละลายอิเล็กโทรไลต์มากขึ้น จะแสดงผลึกและความขรุขระบนพื้นผิวที่ชัดเจนกว่าเท่านั้น ซึ่งค่าความขรุขระบนพื้นผิวจะระบุในหัวข้อต่อไป



(ก)



(ข)



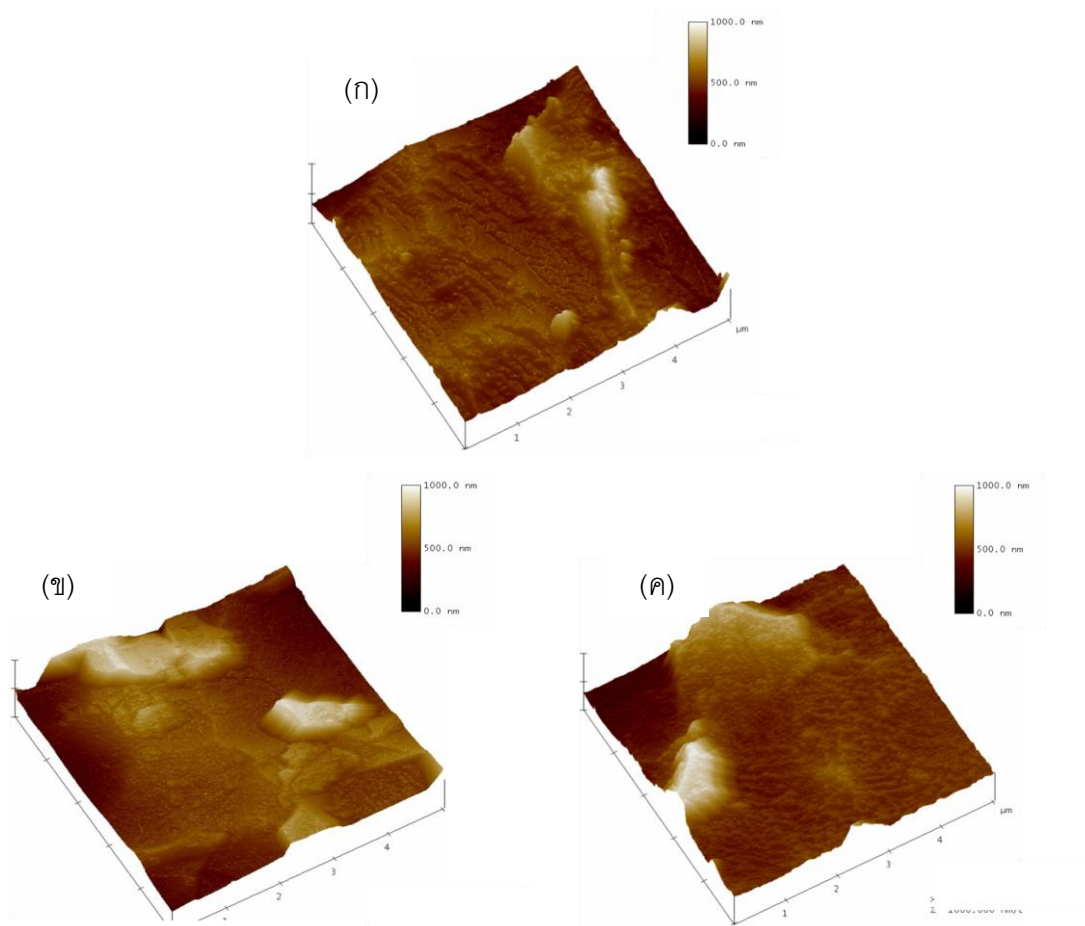
(ค)

ภาพที่ 4.14 ลักษณะพื้นผิวของฟิล์มแอนโอดิกออกไซด์ที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 2 mA/cm^2 , สารละลาย MCPM 1 โมลาร์ ก) อุณหภูมิ 1 องศาเซลเซียส ข) อุณหภูมิ 26 องศาเซลเซียส ค) อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส

4.2.3.3 ลักษณะพื้นผิวของฟิล์มแอนโอดิกออกไซด์

การวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวของฟิล์มแอนโอดิกออกไซด์ด้วยเครื่อง SPM แสดงลักษณะพื้นผิวแบบ 3 มิติของฟิล์มแอนโอดิกออกไซด์บนผิว Ti-6Al-4V หลังจากผ่านการทำแอนโนไดซ์ โดยให้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 2 mA/cm^2 ในสารละลาย MCPM ความเข้มข้น 1 โมลาร์ ดังภาพที่ 4.15 (ก), (ข) และ (ค) พบว่า อุณหภูมิอิเล็กโทรไลต์นั้นส่งผลให้ความขรุขระบนพื้นผิวมากขึ้น และมีความขรุขระเท่ากับ 236.99 นาโนเมตร, 249.07 นาโนเมตร และ 263.27 นาโนเมตรตามลำดับจากลักษณะพื้นผิว 3 มิติดังกล่าว แสดงให้เห็นว่า หลังการทำแอนโนไดซ์เกิดฟิล์มปกคลุมที่บริเวณ

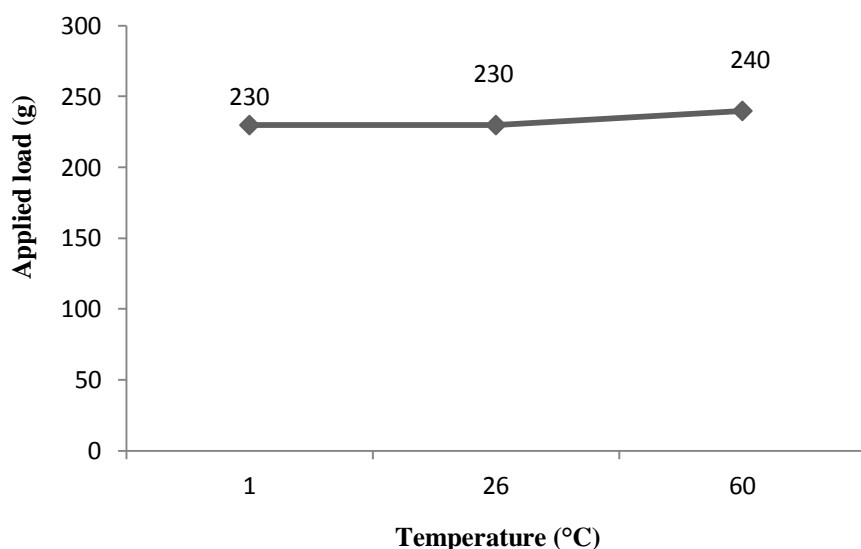
พื้นผิวของไทเทเนียมและฟิล์มที่เกิดขึ้นจะมีลักษณะผิวฟิล์มที่มีความขรุขระมากขึ้นเมื่ออุณหภูมิของสารละลายอิเล็กโทรไลต์สูงขึ้น



ภาพที่ 4.15 ลักษณะพื้นผิวของฟิล์มแอโนดิกออกไซด์จากเครื่อง SPM ที่ 2 mA/cm^2 , สารละลาย MCPM 1 โมลาร์ ก) อุณหภูมิ 1 องศาเซลเซียส ข) อุณหภูมิ 26 องศาเซลเซียส ค) อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส

4.2.3.4 การยึดติดของฟิล์มแอโนดิกออกไซด์

การวิเคราะห์การยึดติดของฟิล์มแอโนดิกออกไซด์บนผิว Ti-6Al-4V จากภาพที่ 4.16 แสดงค่าทนต่อแรงกดของฟิล์มแอโนดิกออกไซด์ (กรัม) โดยให้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 2 mA/cm^2 ในสารละลาย MCPM ความเข้มข้น 1 โมลาร์ ที่อุณหภูมิแตกต่างกัน ซึ่งพบว่าค่าทนต่อแรงกดนั้นเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อยในกรณีที่ใช้อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส ซึ่งแสดงให้เห็นว่า ผลของอุณหภูมิที่แตกต่างกันนั้นไม่แสดงผลอย่างชัดเจนต่อการยึดติดของฟิล์มแอโนดิกออกไซด์ที่เกิดขึ้น



ภาพที่ 4.16 ค่าทนต่อแรงกด (กรัม) ของฟิล์มแอนโอดิกออกไซด์ ซึ่งเตรียมที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 2 mA/cm^2 ในสารละลาย MCPM 1 โมลาร์ ณ อุณหภูมิ 1, 26 และ 60 องศาเซลเซียส

จากงานวิจัยเกี่ยวกับงานทันตกรรมรากเทียมที่ผ่านมา พบว่า สมบัติความชอบน้ำและความขรุขระของชั้นออกไซด์นี้เป็นสมบัติสำคัญที่มีอิทธิพลต่อการยึดเกาะของเซลล์กับฟิล์มแอนโอดิกออกไซด์ การดูดซับโปรตีน และการเชื่อมโยงกับกระดูก⁽²¹⁾ จากผลการทดลองทั้งหมดที่ผ่านมาพบว่าวิธีแอนโอดิซ์เป็นกระบวนการที่สามารถทำให้ฟิล์มแอนโอดิกออกไซด์ที่เกิดขึ้นนั้นมีสมบัติตามที่ต้องการได้โดยการปรับปัจจัยต่างๆ ได้แก่ ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า ความเข้มข้นของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ และ อุณหภูมิของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ซึ่งอาจกล่าวได้ว่าวิธีแอนโอดิซ์นี้เป็นการปรับสภาพของฟิล์มแอนโอดิกออกไซด์ทั้งในด้าน สมบัติความชอบน้ำ ลักษณะและความขรุขระบนพื้นผิว ส่วนประกอบ และการยึดติดของฟิล์ม⁽⁷²⁻⁷⁴⁾ ในงานวิจัยนี้พบว่าเงื่อนไขที่เตรียมได้โดยใช้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าต่ำ ซึ่งเตรียมได้โดยง่าย ประหยัดพลังงาน และยังสามารถแสดงสมบัติความชอบน้ำได้ดี ได้แก่ เงื่อนไขที่ทำให้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 2 mA/cm^2 ในสารละลาย MCPM ความเข้มข้น 1 โมลาร์ ที่อุณหภูมิห้อง ซึ่งเป็นเงื่อนไขที่ใช้สารตั้งต้น MCPM ในปริมาณน้อย แต่สามารถแสดงลักษณะสมบัติต่างๆของฟิล์มแอนโอดิกออกไซด์ได้ใกล้เคียงกับสารละลายที่มีความเข้มข้นและอุณหภูมิสูง มาทำการศึกษาลักษณะสมบัติอื่นๆต่อไป และเพื่อที่จะศึกษาลักษณะสมบัติของฟิล์มแอนโอดิกออกไซด์ให้มีประสิทธิภาพมากยิ่งขึ้น จึงทำการเลือกเงื่อนไข

เปรียบเทียบอีกหนึ่งเงื่อนไข ซึ่งเป็นเงื่อนไขที่แสดงสมบัติความชอบน้ำและความขรุขระบนพื้นผิวได้ไม่ดีที่สุด เพื่อนำมาเปรียบเทียบกับลักษณะสมบัติของฟิล์มแอนโอดิกออกไซด์ที่เกิดขึ้น ได้แก่ เงื่อนไขที่ให้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 0.25 mA/cm^2 ในสารละลาย MCPM ความเข้มข้น 0.5 โมลาร์ โดยสามารถสรุปผลของทั้ง 2 เงื่อนไขได้ดังตารางที่ 4.5 และจะนำชิ้นงานเหล่านี้ไปศึกษาลักษณะสมบัติอื่นๆ ดังจะกล่าวในหัวข้อต่อไป

ตารางที่ 4.5 ลักษณะสมบัติของฟิล์มแอนโอดิกออกไซด์

ลักษณะสมบัติ	เงื่อนไขการทำแอนโอด	
	0.25 mA/cm^2 , 0.5 โมลาร์	2 mA/cm^2 , 1 โมลาร์
ค่ามุมสัมผัสกับน้ำ ($^\circ$)	64.6	52.4
ค่าความขรุขระบนพื้นผิว (nm)	147.27	249.07
ค่าทนต่อแรงกด (g)	190	230

4.3 ศึกษาเฟสองค์ประกอบของฟิล์มแอนโอดิกออกไซด์บน Ti-6Al-4V (XPS)

หลังจากที่ได้นำ Ti-6Al-4V ที่ผ่านการปรับปรุงผิวโดยวิธีแอนโอดที่ให้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าต่ำไปวิเคราะห์ลักษณะสมบัติ จะทำการเลือกเงื่อนไขมาเพื่อทำการวิเคราะห์หาองค์ประกอบทางเคมีด้วยเทคนิค XPS เพื่อเป็นการยืนยันองค์ประกอบทางเคมีที่เกิดขึ้นบนฟิล์มแอนโอดิกออกไซด์ จากงานวิจัยของ Z. Xia และคณะ ที่ศึกษาการเตรียมฟิล์มแอนโอดิกออกไซด์บนโลหะไทเทเนียม ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่เป็นกรดซัลฟิวริก และทำการบ่อนค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าต่ำ พบว่าเมื่อนำชิ้นงานไปทดสอบด้วยเทคนิค XPS นั้นแสดงค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของ Ti 2p และ O 1s ของพื้นผิวไทเทเนียมที่ผ่านการทำแอนโอด แสดงดังตารางที่ 4.6

ตารางที่ 4.6 ตัวอย่างค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของ Ti 2p และ O 1s ของพื้นผิวไทเทเนียม⁽⁷⁴⁾

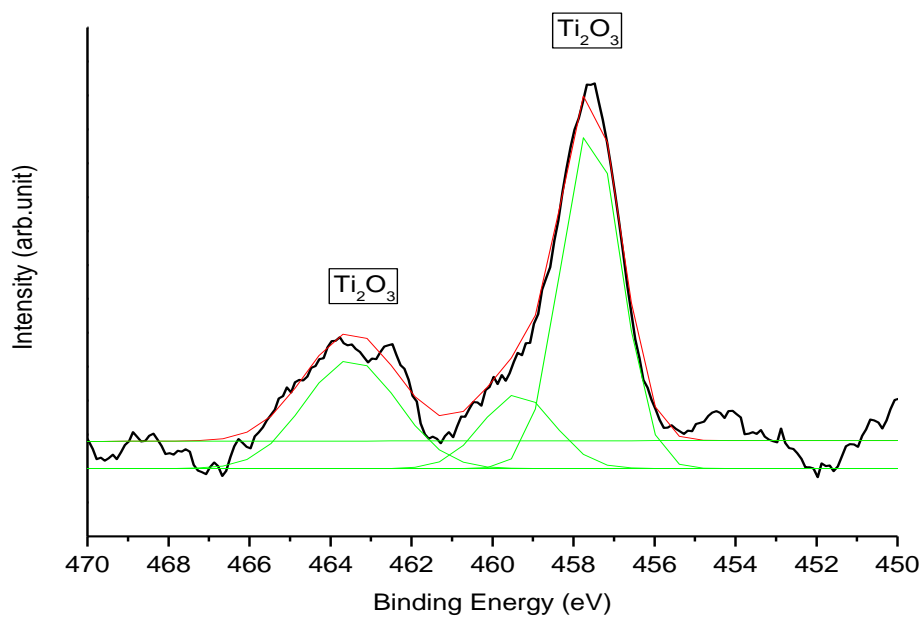
Spectrum	Surface species	Binding energy (eV)
Ti 2p 3/2	Ti	453.71
	Ti ²⁺	455.97
	Ti ³⁺	456.41
	Ti ⁴⁺	458.42
Ti 2p 1/2	Ti	459.86
	Ti ²⁺	460.38
	Ti ³⁺	461.44
	Ti ⁴⁺	464.08
O 1s	O ²⁻	529.93
	OH ⁻	531.59
	H ₂ O	532.83

The binding energy of each surface species changed in range of ± 0.1 eV.

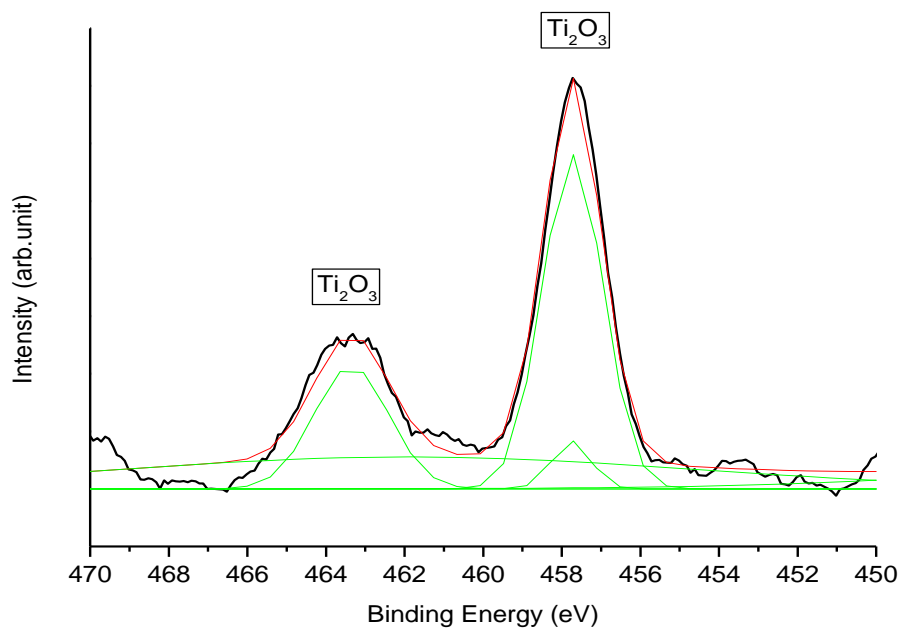
จากผลการวิเคราะห์เฟสองค์ประกอบด้วยเทคนิค XPS ดังรูปที่ 4.17-4.22 โดยแสดงระดับพลังงานยึดเหนี่ยวของ Ti 2P, O 1s และ C 1s จากเทคนิค XPS ของฟิล์มแอนโนดิกออกไซด์ที่เตรียมจากทั้งสองกรณีคือที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 0.25 mA/cm² ในสารละลาย MCPM ความเข้มข้น 0.5 โมลาร์ และที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 2 mA/cm² ในสารละลาย MCPM ความเข้มข้น 1 โมลาร์

จากภาพที่ 4.17 และ ภาพที่ 4.18 พบว่า ค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของ Ti 2P_{3/2} ของฟิล์มแอนโนดิกออกไซด์ที่เตรียมจาก 0.25 mA/cm², 0.5M MCPM ประกอบด้วย Ti₂O₃ ที่ค่าพลังงานยึดเหนี่ยว 457.56 อิเล็กตรอนโวลต์ และ TiO₂ ที่ค่าพลังงานยึดเหนี่ยว 459.37 อิเล็กตรอนโวลต์ ส่วนฟิล์มแอนโนดิกออกไซด์ที่เตรียมจาก 2 mA/cm² ใน 1M MCPM ประกอบด้วย Ti₂O₃ ที่ค่าพลังงานยึดเหนี่ยว 457.56 อิเล็กตรอนโวลต์ และ TiO₂ ที่ค่าพลังงานยึดเหนี่ยว 458.07 อิเล็กตรอนโวลต์ ตามลำดับ ซึ่งผลที่ได้นั้นสอดคล้องกับงานวิจัยของ Xia, Z และคณะ ดังแสดงในตารางที่ 4.6 และ ยังพบว่า ค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของ Ti 2P_{1/2} ของฟิล์มแอนโนดิกออกไซด์ที่เตรียมจาก 0.25 mA/cm² ใน 0.5M MCPM ประกอบด้วย Ti₂O₃ ที่ค่าพลังงานยึดเหนี่ยว 463.48 อิเล็กตรอนโวลต์ ส่วนฟิล์มแอนโนดิกออกไซด์ที่เตรียมจาก 2 mA/cm² ใน 1M MCPM ประกอบด้วย Ti₂O₃ ที่ค่าพลังงานยึดเหนี่ยว 462.40 อิเล็กตรอนโวลต์

จากผลการทดลองที่ได้ แสดงให้เห็นว่า การทำแอนโนไดซ์โดยให้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ต่ำสามารถทำให้เกิดฟิล์ม Ti_2O_3 ขึ้นบนผิว Ti-6Al-4V ได้ เนื่องจากเมื่อพิจารณาจากการจัดเรียงอิเล็กตรอนของโลหะไทเทเนียมนั้นมีลักษณะการจัดเรียงอิเล็กตรอนแบบ $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^1, 4s^0$ ซึ่งการเกิดฟิล์ม Ti_2O_3 นั้น เกิดจากการที่โลหะไทเทเนียมได้สูญเสียอิเล็กตรอนไป 3 ตัว⁽⁴⁵⁾ ดังนั้นในการที่เราบ่อนค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ต่ำนี้จึงมีพลังงานที่มากพอที่จะทำให้อิเล็กตรอนหลุดออกไปได้ถึง 3 ตัว ทำให้เกิด Ti_2O_3 บนพื้นผิวฟิล์มขึ้นได้ แต่ก็ยังมีพลังงานไม่มากเพียงพอที่จะทำให้เกิด TiO_2 ซึ่งการจะทำให้เกิด TiO_2 ได้นั้นจะต้องทำให้โลหะไทเทเนียมนั้นสูญเสียอิเล็กตรอนไป 4 ตัว โดยปกติแล้วการสร้างฟิล์ม TiO_2 จึงจะต้องอาศัยค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าหรือความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่สูงจึงจะสามารถเกิดได้ ดังนั้น ในงานวิจัยนี้ ที่ทำการศึกษาที่ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าต่ำ จึงพบว่าเกิดเฟส Ti_2O_3 เป็นเฟสหลัก ซึ่งเกิดรวมอยู่กับ TiO_2 และเมื่อพิจารณาจากการเกิดเฟสของไทเทเนียมออกไซด์นั้น พบว่า ออกไซด์นั้นจะเกิดในรูปแบบของสารที่มีความเป็นออกไซด์ต่ำก่อน แล้วเฟสที่มีความเป็นออกไซด์สูงจะเกิดตามมา⁽²⁰⁾ ดังนั้น $Ti + O \rightarrow Ti(O) \rightarrow Ti_6O \rightarrow Ti_3O \rightarrow Ti_2O \rightarrow TiO \rightarrow Ti_2O_3 \rightarrow Ti_3O_5 \rightarrow TiO_2$ ซึ่งผลที่ได้นี้ แสดงให้เห็นว่า การใช้ความหนาแน่นกระแสที่ต่ำ ยังไม่สามารถที่จะทำให้อิเล็กตรอนหลุดออกไปได้ถึง 4 ตัว และเกิดเฟส TiO_2 ซึ่งเสถียรที่สุดได้ จะเกิดได้เพียง Ti_2O_3 ที่มีการสูญเสียอิเล็กตรอนไปเพียง 3 ตัว

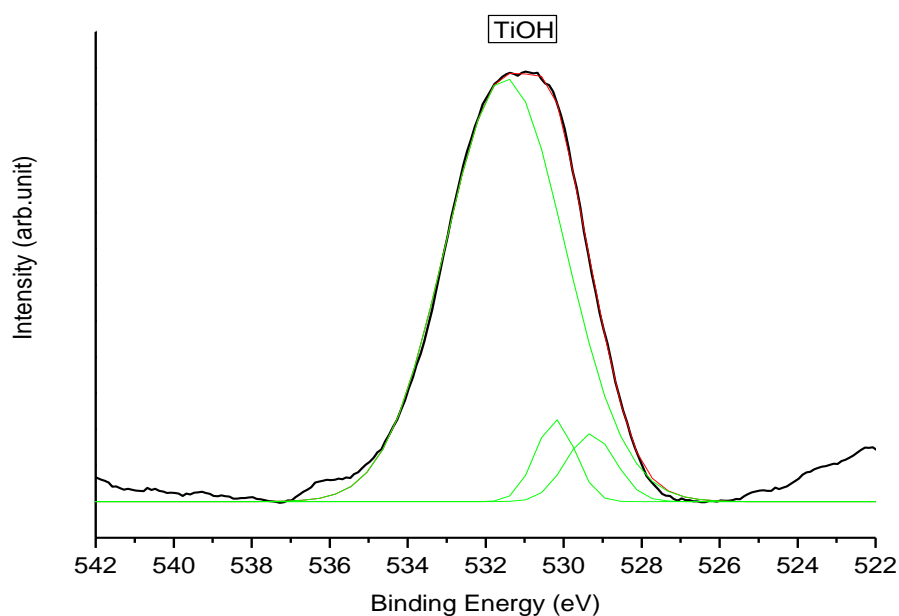


ภาพที่ 4.17 ค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของ Ti 2p (0.25 mA/cm², 0.5M MCPM)

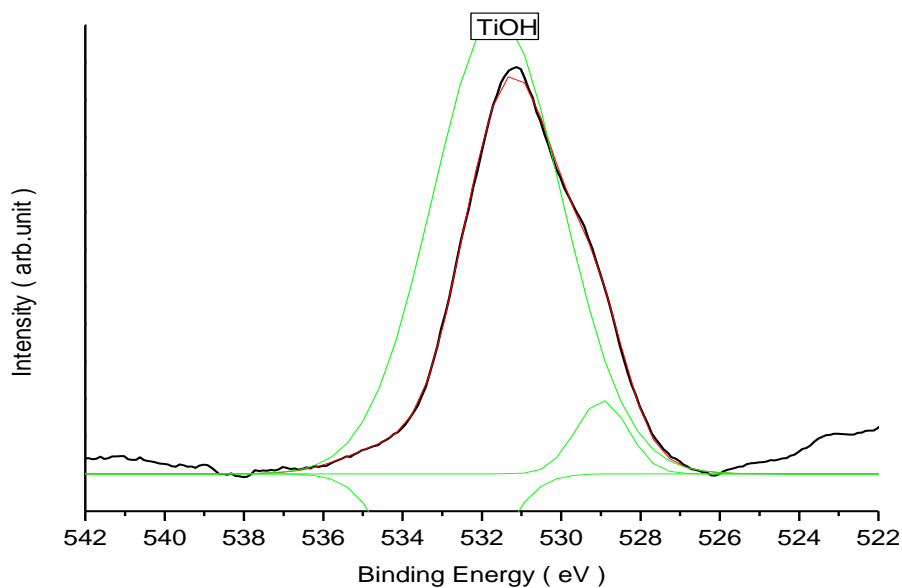


ภาพที่ 4.18 ค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของ Ti 2p (2 mA/cm², 1M MCPM)

จากภาพที่ 4.19 และ ภาพที่ 4.20 พบว่า ค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของ O 1s ของฟิล์มแอนโนดิกออกไซด์ที่เตรียมจาก 0.25 mA/cm², 0.5M MCPM ประกอบด้วย TiOH ที่ค่าพลังงานยึดเหนี่ยว 531.49 อิเล็กตรอนโวลต์และ TiO₂ ที่ค่าพลังงานยึดเหนี่ยว 529.30 และ 530.21 อิเล็กตรอนโวลต์ ส่วนฟิล์มแอนโนดิกออกไซด์ที่เตรียมจาก 2 mA/cm² ใน 1M MCPM ประกอบด้วย TiOH เช่นเดียวกัน ที่ค่าพลังงานยึดเหนี่ยว 531.61 อิเล็กตรอนและ TiO₂ ที่ค่าพลังงานยึดเหนี่ยว 528.96 อิเล็กตรอนโวลต์ ตามลำดับ

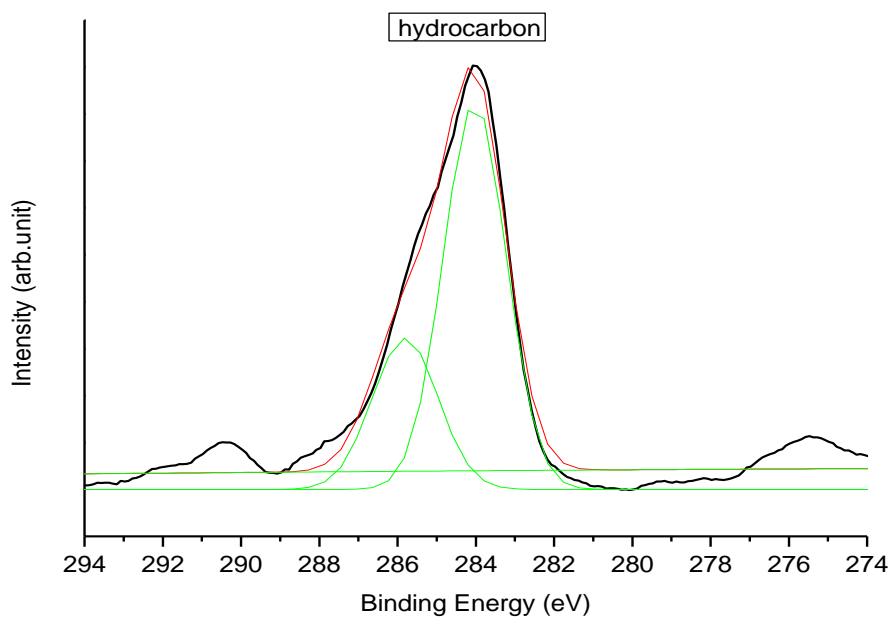


ภาพที่ 4.19 ค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของ O 1s (0.25 mA/cm², 0.5M MCPM)

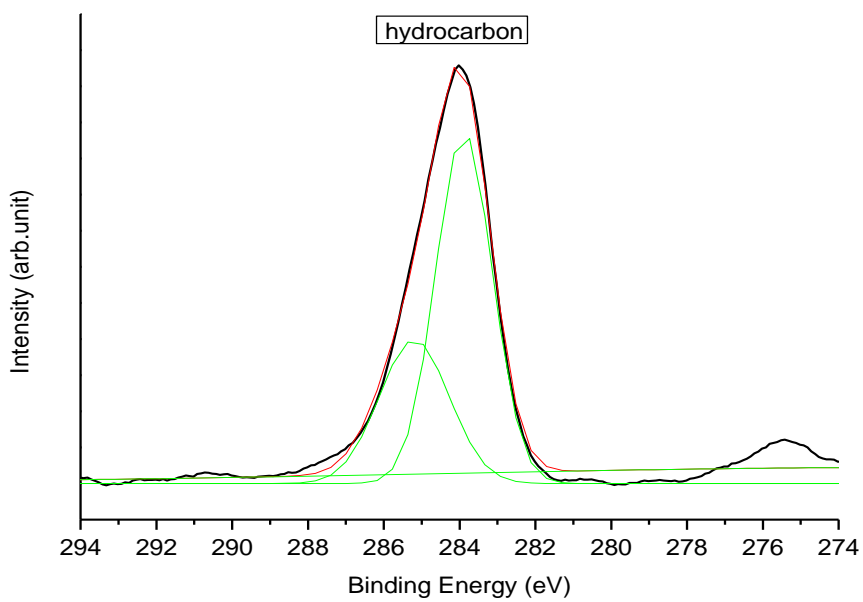


ภาพที่ 4.20 ค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของ O 1s (2 mA/cm^2 , 1M MCPM)

จากภาพที่ 4.21 และ ภาพที่ 4.22 พบว่า ค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของ C 1s ของฟิล์มแอนโนดิกออกไซด์ที่เตรียมจาก 0.25 mA/cm^2 , 0.5M MCPM ประกอบด้วย hydrocarbon ที่ค่าพลังงานยึดเหนี่ยว 284.03 อิเล็กตรอนโวลต์ และ ฟิล์มแอนโนดิกที่เตรียมจาก 2 mA/cm^2 ใน 1M MCPM ประกอบด้วย hydrocarbon ที่ค่าพลังงานยึดเหนี่ยว 283.88 อิเล็กตรอนโวลต์ ซึ่งฟีดคาร์บอนที่เกิดขึ้นนี้ มาจากสิ่งเจือปนที่มาจากสิ่งแวดล้อมภายนอก และเกิดขึ้นในระหว่างการทำการทดลองหรือในระหว่างที่มีหีบจับชิ้นงาน แต่การเกิดขึ้นของฟีดคาร์บอนนี้ไม่มีผลใดๆต่อการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของฟิล์มแอนโนดิกออกไซด์ที่เกิดขึ้น⁽⁹⁾



ภาพที่ 4.21 ค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของ C1s (0.25 mA/cm², 0.5M MCPM)



ภาพที่ 4.22 ค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของ C1s (2 mA/cm², 1M MCPM)

หลังการวิเคราะห์ด้วย XPS แล้วพบว่า ฟิล์มแอโนดิกออกไซด์ที่เกิดขึ้น ประกอบด้วย Ti_2O_3 เป็นหลัก โดยมี TiO_2 และ $TiOH$ เกิดร่วมด้วย เมื่อพิจารณาจากงานวิจัยที่ศึกษาเกี่ยวกับองค์ประกอบของฟิล์มแอโนดิกออกไซด์ พบว่า ออกไซด์ที่เกิดบนพื้นผิวของโลหะไทเทเนียมนั้น ประกอบด้วย Ti_2O_3 เป็นเฟสหลักประมาณ 83.38% และมีค่าพลังงานยึดเหนี่ยว 462.5 อิเล็กตรอนโวลต์ และมี TiO เกิดร่วมด้วยประมาณ 10.05% ที่ค่าพลังงานยึดเหนี่ยว 461.3 อิเล็กตรอนโวลต์ เมื่อได้นำไปทดสอบความเข้ากันได้ทางชีวภาพ พบว่า เซลล์สามารถเกิดการแผ่และเจริญเติบโตได้บนพื้นผิวของโลหะไทเทเนียม⁽⁶⁰⁾ ดังนั้น การเตรียมฟิล์มแอโนดิกออกไซด์ให้มีเฟส Ti_2O_3 เกิดขึ้นนั้น อาจเพิ่มสมบัติความเข้ากันได้ทางชีวภาพให้แก่ Ti-6Al-4V ซึ่งผลการทดสอบความเข้ากันได้ทางชีวภาพนี้จะนำเสนอในหัวข้อต่อไป

4.4 ศึกษาธาตุองค์ประกอบของฟิล์มแอโนดิกออกไซด์บน Ti-6Al-4V (EPMA)

การวิเคราะห์หาธาตุองค์ประกอบของฟิล์มแอโนดิกออกไซด์สามารถทำได้โดยการวิเคราะห์กึ่งปริมาณ (Semi-quantitative analysis) โดยเครื่อง Electron Probe Micro Analyzer (EPMA) ซึ่งแต่ละเงื่อนไขจะทำการวัดค่า 5 ครั้งต่อหนึ่งชิ้นงาน และข้อมูลของธาตุองค์ประกอบจะหาได้จากค่าเฉลี่ย แสดงดังตารางที่ 4.7

ตารางที่ 4.7 ธาตุองค์ประกอบของฟิล์มแอโนดิกออกไซด์ที่วิเคราะห์โดยเครื่อง EPMA

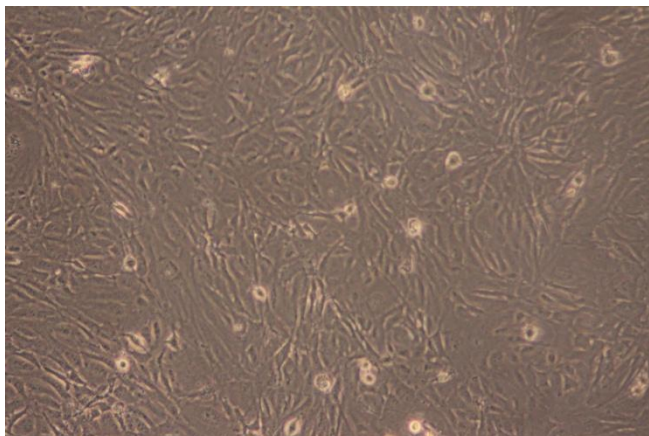
Compositions of anodic oxide films (mol%)								
Conditions	Ti	Al	O	V	Ca	P	O/Ti	Ca/P
before anodized	81.04	9.73	4.42	4.81	0.00	0.01	0.05	0.00
0.25 mA/cm ² , 0.5M	47.55	4.71	41.32	3.44	0.15	2.83	0.87	0.05
2 mA/cm ² , 1M	69.28	8.49	18.42	3.69	0.02	0.10	0.26	0.18

จากผลการวิเคราะห์แสดงธาตุองค์ประกอบของชิ้นงานที่นำมาทดสอบด้วยเครื่อง EPMA จะเห็นได้ว่า ชิ้นงาน Ti-6Al-4V ที่ยังไม่ผ่านการทำแอโนไดซ์ แสดงธาตุ Ti เป็นธาตุหลัก มีค่าเท่ากับ 81.04 mol% และมีธาตุ Al, O, V ซึ่งเป็นธาตุองค์ประกอบ และอัตราส่วน O/Ti มีค่าเท่ากับ 0.05 เมื่อทำการแอโนไดซ์ที่ความหนาแน่นไฟฟ้า 0.25 mA/cm² ในสารละลาย MCPM ความเข้มข้น 0.5 โมลาร์ พบว่า วิธีแอโนไดซ์สามารถทำให้เกิดออกไซด์บนผิว Ti-6Al-4V ซึ่งธาตุ Ti ที่เคยเป็นเฟสหลักจะถูกเปลี่ยนเป็น ไทเทเนียมออกไซด์บนพื้นผิว ส่งผลให้ ธาตุ O นั้นมีค่าเพิ่มขึ้น

เท่ากับ 41.32 mol% ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับธาตุ Ti ที่มีค่าเท่ากับ 47.55 mol% ส่วนธาตุองค์ประกอบอื่นนั้น พบว่าเกิด Ca และ P อันเป็นผลมาจากการใช้สารละลาย MCPM เป็นอิเล็กโทรไลต์ และพบว่ามีอัตราส่วน Ca/P เท่ากับ 0.05 และเมื่อทำการแอโนไดซ์ที่ความหนาแน่นไฟฟ้า 2 mA/cm² ในสารละลาย MCPM ความเข้มข้น 1 โมลาร์ พบว่า อัตราส่วน O/Ti นั้นมีค่าเท่ากับ 0.26 และอัตราส่วน Ca/P เท่ากับ 0.18 फिल्मแอโนดิกออกไซด์ที่มีปริมาณ Ti สูงจะส่งผลต่อความคงทนของฟิล์มได้สูง เนื่องจากเป็นสมบัติทางธรรมชาติและมีความแข็งแรงอันมาจากพันธะโลหะออกไซด์ที่มีในระหว่างการทำแอโนไดซ์ โดยไทเทเนียมออกไซด์ที่เกิดขึ้นมีลักษณะเป็นอสัณฐานและจะละลายเมื่ออยู่ในสารละลายทางสรีระวิทยา และหากว่าในฟิล์มแอโนดิกออกไซด์นั้นมีธาตุ Ca และ P เป็นองค์ประกอบของพื้นผิว จะทำให้ฟิล์มนั้นมีคุณสมบัติเป็นองค์ประกอบพื้นฐานสำหรับการสร้างแคลเซียมฟอสเฟต ซึ่งเป็นเฟสของสารอนินทรีย์ปฐมภูมิภายในเนื้อเยื่อแข็ง (hard tissue) และมีสมบัติการเชื่อมโยงให้เกิดการสร้างกระดูกในสารละลายทางสรีระวิทยาอีกด้วย⁽⁷⁵⁾

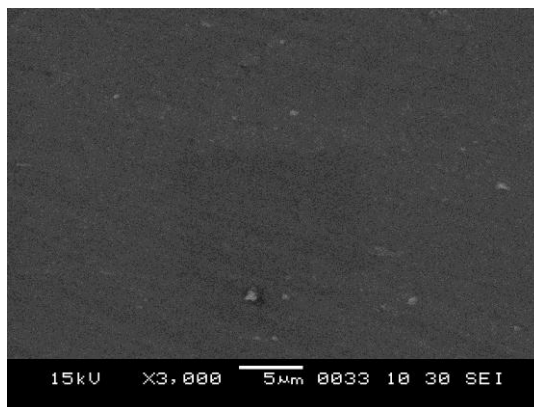
4.5 ศึกษาความเข้ากันได้ทางชีวภาพ

การทดสอบความเข้ากันได้ทางชีวภาพในงานวิจัยนี้เป็นการทดสอบภายนอกร่างกาย (in vitro testing) ซึ่งเป็นการเพาะเลี้ยงเซลล์ภายนอกสิ่งมีชีวิต เพื่อทดสอบความเข้ากันได้ทางชีวภาพของวัสดุ ซึ่งนับเป็นสมบัติเบื้องต้นของวัสดุชีวภาพเพื่อนำไปประยุกต์ใช้ในงานทันตกรรมรากเทียม งานวิจัยครั้งนี้เลือกใช้เซลล์สร้างเคลือบรากฟันชนิด Cementoblast เพื่อศึกษาสมบัติความเข้ากันได้ทางชีวภาพระหว่างฟิล์มแอโนดิกออกไซด์บน Ti-6Al-4V กับ เซลล์ Cementoblast สำหรับเซลล์ Cementoblast นั้นเป็น cell lines มีความสามารถในการเพิ่มจำนวนเซลล์เองได้ (Proliferation) มีรูปร่างเป็นรูปกระสวย (spindle shaped cell) และเป็นเซลล์ที่ใช้สร้างเคลือบรากฟันซึ่งเป็นส่วนปกคลุมผิวของฟัน⁽⁷⁶⁻⁷⁸⁾ โดยรูปร่างและลักษณะการแผ่ของเซลล์ Cementoblast ที่เลี้ยงในอาหารเลี้ยงเซลล์บนจานเพาะเชื้อที่มองเห็นผ่านกล้องจุลทรรศน์ แสดงดังภาพที่ 4.23

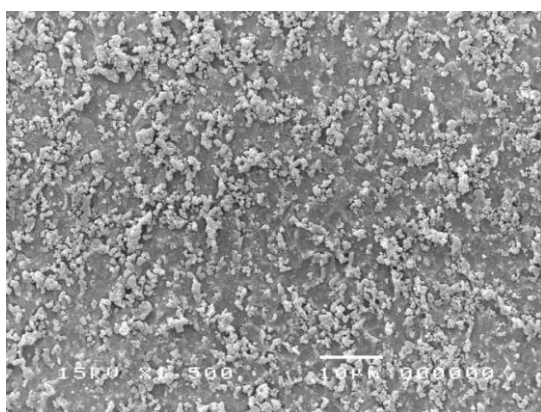


ภาพที่ 4.23 เซลล์ Cementoblast

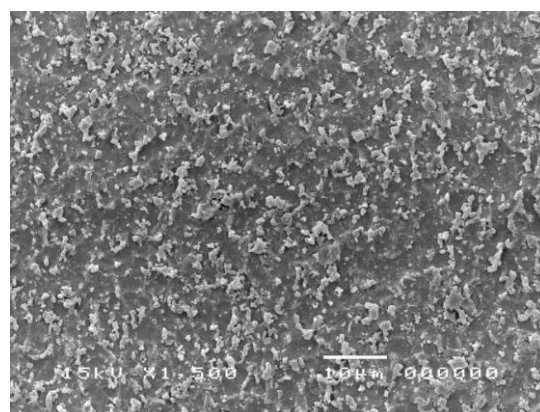
ผลวิเคราะห์ความเข้ากันได้ทางชีวภาพของ Ti-6Al-4V ที่ยังไม่ผ่านการทำแอนโนไดซ์ แสดงดังภาพที่ 4.24 (ก), (ข) และ (ค) เมื่อพิจารณาชิ้นงานก่อนการเพาะเลี้ยงเซลล์พบว่าพบว่า Ti-6Al-4V นั้นมีพื้นผิวที่เรียบ เมื่อเพาะเลี้ยงเซลล์ Cementoblast ที่งัวที่ 24 และ 48 ชั่วโมง พบว่า เซลล์ที่เกาะอยู่บนวัสดุนั้นมีรูปร่างไม่ชัดเจน มีการหดตัว ไม่เจริญเติบโต ต่อมาทำการทดสอบความเข้ากันได้ทางชีวภาพของชิ้นงานที่ผ่านการทำแอนโนไดซ์ที่ความหนาแน่นไฟฟ้า 0.25 mA/cm^2 ในสารละลาย MCPM ความเข้มข้น 0.5 โมลาร์ แสดงดังภาพที่ 4.25 (ก), (ข) และ (ค) เมื่อเพาะเลี้ยงเซลล์ Cementoblast ที่งัวที่ 24 ชั่วโมง พบว่าเซลล์มีการยึดเกาะและแผ่บนวัสดุได้บ้างเล็กน้อย และเมื่อถึงวันถึง 48 ชั่วโมงสังเกตได้ว่าเซลล์เติบโตมากขึ้น โดยจะมีลักษณะรูปร่างกลมแผ่อยู่บนพื้นผิว และจะเห็นการเติบโตและการแผ่ตัวของเซลล์ได้ชัดเจนขึ้นเมื่อทดสอบความเข้ากันได้ทางชีวภาพบนชิ้นงานที่ผ่านการทำแอนโนไดซ์ที่ความหนาแน่นไฟฟ้า 2 mA/cm^2 ในสารละลาย MCPM ความเข้มข้น 1 โมลาร์ แสดงดังภาพที่ 4.26 (ก), (ข) และ (ค) เมื่อเพาะเลี้ยงเซลล์ Cementoblast ที่งัวที่ 24 ชั่วโมง พบว่าเซลล์มีการยึดเกาะและแผ่ปกคลุมผิวบนวัสดุได้อย่างชัดเจน และเมื่อเวลาผ่านไปถึง 48 ชั่วโมง เซลล์มีการเติบโตมากขึ้น และมีการแผ่ตัวปกคลุมผิววัสดุได้เกือบทั้งหมด แต่ละเซลล์แผ่จนเกิดการสัมผัสระหว่างกันในลักษณะเชื่อมต่อกันระหว่างเซลล์ (Intercellular junction) ซึ่งแสดงให้เห็นว่าเซลล์มีการเจริญเติบโตที่ดี และจะเห็นรูปร่างของเซลล์ Cementoblast ที่เกาะอยู่บนผิวเป็นรูปร่างทรงกลมอย่างชัดเจน และปกคลุมผิววัสดุได้ทั้งหมด ดังรูป (ง)



(ก)

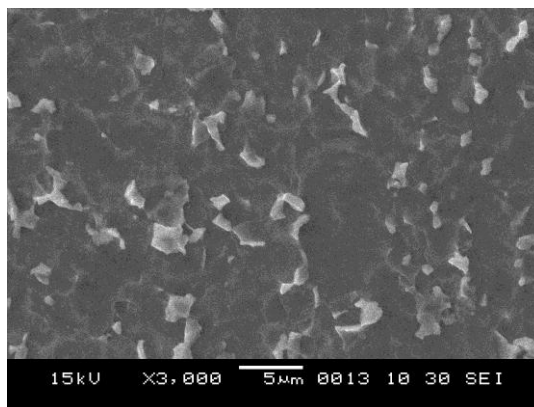


(ข)

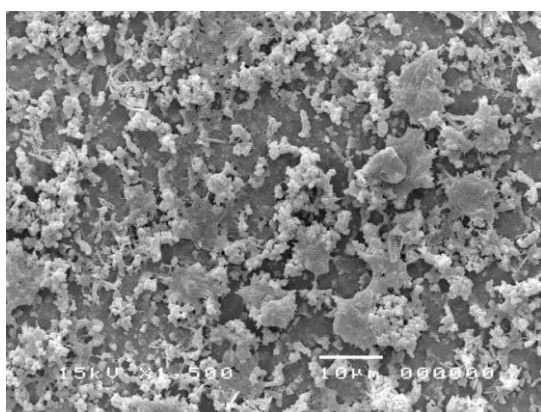


(ค)

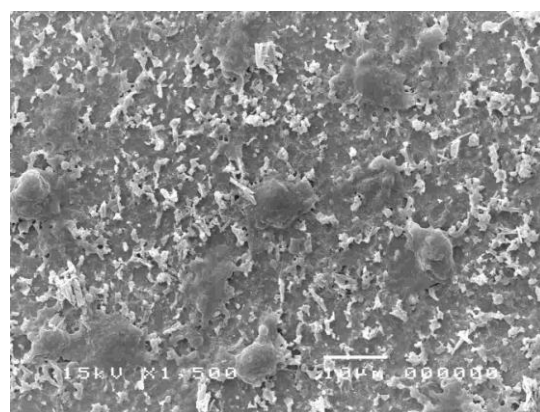
ภาพที่ 4.24 ลักษณะพื้นผิวของ Ti-6Al-4V ที่ยังไม่ผ่านการทำแอนโนไดซ์ (ก) ก่อนการเพาะเลี้ยงเซลล์ (ข) หลังเพาะเลี้ยงเซลล์ 24 ชั่วโมง (ค) หลังเพาะเลี้ยงเซลล์ 48 ชั่วโมง



(ก)

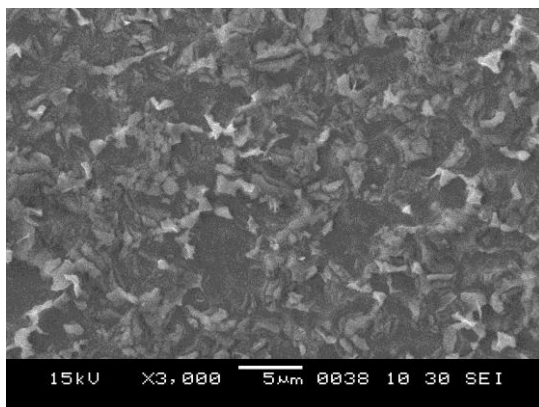


(ข)

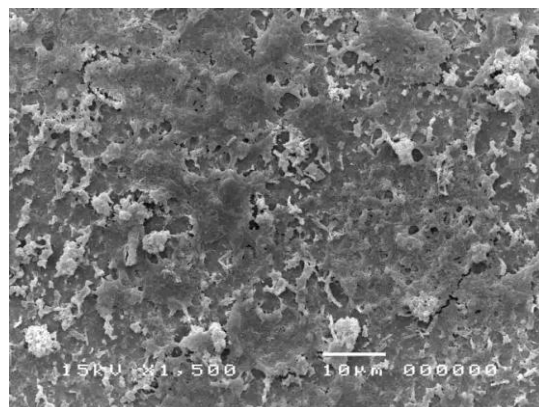


(ค)

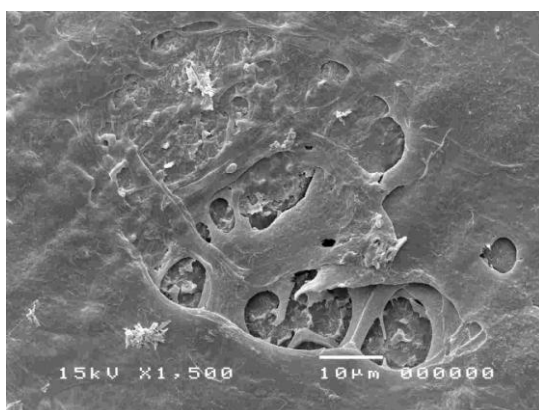
ภาพที่ 4.25 ลักษณะพื้นผิวของ Ti-6Al-4V ที่ผ่านการทำแอนโนไดซ์ที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 0.25 mA/cm^2 ในสารละลาย MCPM ความเข้มข้น 0.5 โมลาร์ ก) ก่อนการเพาะเล็ยงเซลล์ ข) หลังเพาะเล็ยงเซลล์ 24 ชั่วโมง ค) หลังเพาะเล็ยงเซลล์ 48 ชั่วโมง



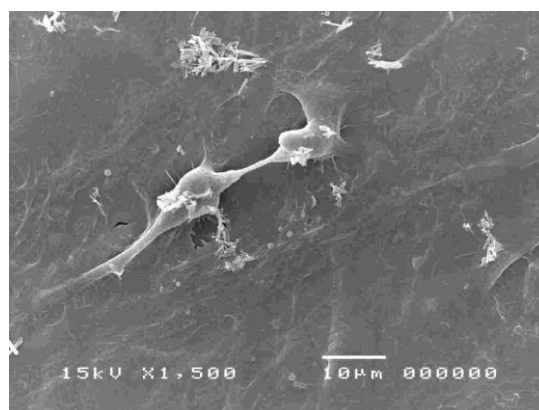
(ก)



(ข)



(ค)



(ง)

ภาพที่ 4.26 ลักษณะพื้นผิวของ Ti-6Al-4V ที่ผ่านการทำแอนโนไดซ์ที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 2 mA/cm^2 ในสารละลาย MCPM ความเข้มข้น 1 โมลาร์ ก) ก่อนการเพาะเลี้ยงเซลล์ ข) หลังเพาะเลี้ยงเซลล์ 24 ชั่วโมง ค) และ (ง) หลังเพาะเลี้ยงเซลล์ 48 ชั่วโมง

จากผลการทดลองความเข้ากันได้ทางชีวภาพดังกล่าว พบว่า เงื่อนไขที่ผ่านการทำแอนโนไดซ์ที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 2 mA/cm^2 ในสารละลาย MCPM ความเข้มข้น 1 โมลาร์ แสดงผลการทดสอบกับเซลล์ที่ดีมาก โดยเซลล์ Cementoblast นั้นมีการเจริญเติบโตได้ดีและปกคลุมผิววัสดุได้อย่างทั่วถึง มีงานวิจัยที่ยืนยันเกี่ยวกับการทำแอนโนไดซ์ในสารละลายกรดต่างๆนั้น จะสร้างความขรุขระบนพื้นผิวที่ส่งผลดีต่อการยึดติดกับเซลล์ ซึ่งการเกิดการเชื่อมโยงกับกระดูกที่ดีนี้ได้รับอิทธิพลมาจากความขรุขระและความชอบน้ำของพื้นผิวชิ้นงานที่ดีและเหมาะสมต่อการแผ่ตัวของเซลล์⁽⁷⁹⁾ ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบกับชิ้นงานเงื่อนไขที่ผ่านการทำแอนโนไดซ์ที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 0.25 mA/cm^2 ในสารละลาย MCPM ความเข้มข้น 0.5 โมลาร์ พบว่าเซลล์ Cementoblast มีการเจริญเติบโตได้บนผิววัสดุได้ แต่จะเป็นไปอย่างช้าๆ และในชิ้นงาน Ti-6Al-4V

ที่ยังไม่ผ่านการทำแอนไคส์นั้น มีโครงสร้างจุลภาคของพื้นผิวเรียบและมีความชอบน้ำน้อยที่สุด จึงพบว่าเซลล์ Cementoblast เกิดการหดตัว ไม่เจริญเติบโตแต่อย่างใดบนพื้นผิววัสดุนี้

4.6 ศึกษาสมบัติต้านแบคทีเรียของฟิล์มแอนไคคอกไซด์

งานวิจัยนี้ได้ศึกษาความสามารถในการต้านแบคทีเรียชนิด *Escherichia coli* (E.coli) ของฟิล์มแอนไคคอกไซด์ที่อยู่บนผิว Ti-6Al-4V โดยใช้วิธี Spread plate method ซึ่งเป็นการทดสอบด้วยเทคนิคกระจายเชื้อ เป็นการทดสอบเชิงปริมาณเพื่อวิเคราะห์ว่าฟิล์มแอนไคคอกไซด์นั้นมีความสามารถต้านแบคทีเรียได้มากน้อยเพียงใดเมื่อทำการเปรียบเทียบกับจำนวนแบคทีเรียที่เหลือหลังจากทำการทำการ incubate เป็นเวลา 24 ชั่วโมงโดยไม่ได้สัมผัสชิ้นงาน ซึ่งแสดงดังภาพที่ 4.27 โดยผลการทดสอบความสามารถในการต้านแบคทีเรียของเงื่อนไขที่ผ่านการทำแอนไคส์ที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 0.25 mA/cm^2 ในสารละลาย MCPM ความเข้มข้น 0.5 โมลาร์ และ เงื่อนไขที่ผ่านการทำแอนไคส์ที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 2 mA/cm^2 ในสารละลาย MCPM ความเข้มข้น 1 โมลาร์ เปรียบเทียบกับเงื่อนไขที่ทำการจุ่มเคลือบอนุภาคเงินลงบนฟิล์มแอนไคคอกไซด์ที่เวลา 60 นาที และ 90 นาที ทั้งที่จุ่มเคลือบทั้งชิ้นงานและจุ่มเคลือบเฉพาะขอบของชิ้นงาน ดังแสดงได้จากตารางที่ 4.8 และ ภาพที่ 4.28 ซึ่งแสดงผลการต้านแบคทีเรียในรูป %Reduction ดังนี้

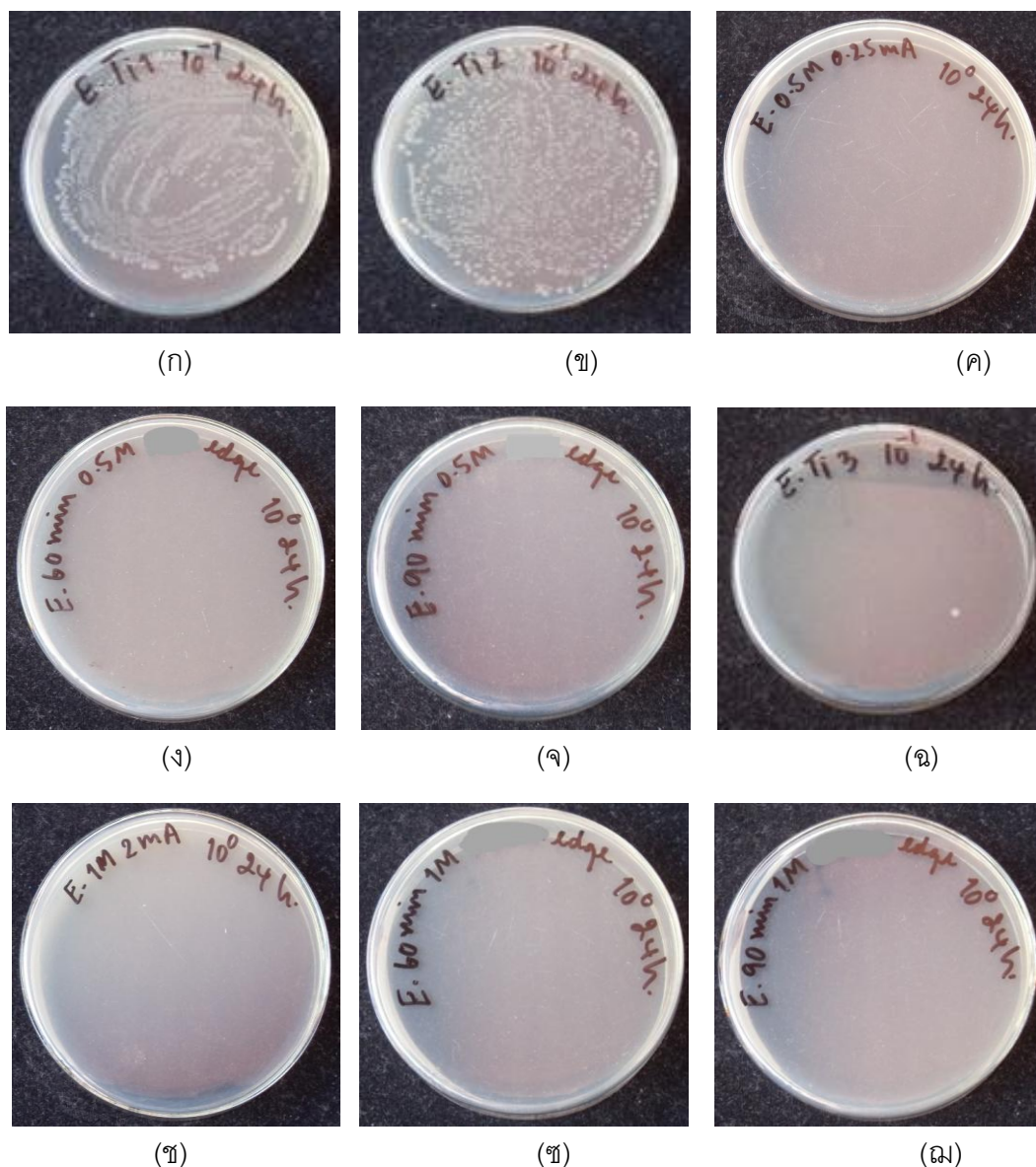


ภาพที่ 4.27 จำนวนแบคทีเรีย E.coli ที่เหลือหลังจากทำการ incubate เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

ตารางที่ 4.8 ผลการต้านแบคทีเรียชนิด E.coli ของฟิล์มแอนดิกออกไซด์ที่เงื่อนไขที่ผ่านการทำแอนโนไดซ์ที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 2 mA/cm² ในสารละลาย MCPM ความเข้มข้น 1 โมลาร์ และเงื่อนไขที่ผ่านการทำแอนโนไดซ์ที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 0.25 mA/cm² ในสารละลาย MCPM ความเข้มข้น 0.5 โมลาร์ ที่เวลา 60 นาที และ 90 นาที ทั้งที่จุ่มเคลือบทั้งชิ้นงานและจุ่มเคลือบเฉพาะขอบของชิ้นงาน

Test Microorganisms	Sample	The number of bacteria CFU/ml (24 h.)	%Reduction
Escherichia coli AATCC 25922	Blank	1.0 x 10 ⁶	-
	Ti before anodized	>3.0 x 10 ⁶	0
	0.5 M 0.25 mA/cm ²	>3.0 x 10 ⁶	0
	Ag 60 min 0.5 M 0.25 mA/cm ²	0	100
	Ag 60 min 0.5 M 0.25 mA/cm ² edge	0	100
	Ag 90 min 0.5 M 0.25 mA/cm ² edge	0	100
	1 M 2 mA/cm ²	1.0 x 10 ²	99.99
	Ag 60 min 1 M 2 mA/cm ²	0	100
	Ag 60 min 1 M 2 mA/cm ² edge	0	100
	Ag 90 min 1 M 2 mA/cm ² edge	0	100

*ทำการทดสอบ 3 ชิ้นงานต่อ 1 เงื่อนไข



ภาพที่ 4.28 จำนวนแบคทีเรีย E.coli ที่เหลือหลังจากทำการ incubate สัมผัสกับชิ้นงานเป็นเวลา 24 ชั่วโมง (ก) ชิ้นงานที่ยังไม่ได้ทำการแอนโนไดซ์ (ข) ชิ้นงาน 0.5 โมลาร์ 0.25 mA/cm² (ค) ชิ้นงาน 0.5 โมลาร์ 0.25 mA/cm² จุ่มเคลือบ 60 นาที (ง) ชิ้นงาน 0.5 โมลาร์ 0.25 mA/cm² จุ่มเคลือบ 60 นาที เฉพาะที่ขอบของชิ้นงาน (จ) ชิ้นงาน 0.5 โมลาร์ 0.25 mA/cm² จุ่มเคลือบ 90 นาที เฉพาะที่ขอบของชิ้นงาน (ฉ) ชิ้นงาน 1 โมลาร์ 2 mA/cm² (ช) ชิ้นงาน 1 โมลาร์ 2 mA/cm² จุ่มเคลือบ 60 นาที (ซ) ชิ้นงาน 1 โมลาร์ 2 mA/cm² จุ่มเคลือบ 60 นาที เฉพาะที่ขอบของชิ้นงาน (ฌ) ชิ้นงาน 1 โมลาร์ 2 mA/cm² จุ่มเคลือบ 90 นาที เฉพาะที่ขอบของชิ้นงาน

จากภาพที่ 4.28 พบว่าเงื่อนไขที่ยังไม่ได้ทำการแอนโนไดซ์และเงื่อนไขที่ผ่านการแอนโนไดซ์ที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 0.25 mA/cm^2 ในสารละลาย MCPM 0.5 โมลาร์ แสดงผลการต้านแบคทีเรีย 0% ส่วนเงื่อนไขที่ผ่านการแอนโนไดซ์ที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 2 mA/cm^2 ในสารละลาย MCPM 1 โมลาร์ แสดงผลการต้านแบคทีเรีย 99.99% และทุกๆเงื่อนไขที่ได้ทำการจุ่มเคลือบอนุภาคเงินนั้นต่างให้การต้านแบคทีเรีย E.coli สูงถึง 100% แสดงว่าฟิล์มเงินที่เกิดขึ้นบนฟิล์มแอนโนดิกออกไซด์จากวิธีการจุ่มเคลือบนี้มีประสิทธิภาพในการต้านแบคทีเรียชนิด E.coli ซึ่งเป็นแบคทีเรียชนิดแกรมลบได้ 100% โดยไม่ว่าจะทำการจุ่มเคลือบทั้งชิ้นงานหรือจุ่มเคลือบเฉพาะขอบของชิ้นงาน ก็สามารถแสดงผลการต้านแบคทีเรียได้เหมือนกัน และใช้เวลาจุ่มเพียง 60 นาที ก็สามารถให้สมบัติต้านแบคทีเรียที่มีประสิทธิภาพได้

จากผลการทดลองพบว่าในกระบวนการทำแอนโนไดซ์ที่มีการป้อนค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 2 mA/cm^2 ในสารละลาย MCPM ความเข้มข้น 1 โมลาร์ ซึ่งเป็นเงื่อนไขที่ยังไม่ได้ทำการจุ่มเคลือบอนุภาคเงิน ก็ยังพบว่าฟิล์มแอนโนดิกออกไซด์ที่เงื่อนไขนี้สามารถแสดงสมบัติการต้านแบคทีเรียแกรมลบได้สูงถึง 99.99% ด้วยเหตุนี้กระบวนการแอนโนไดซ์ในสารละลาย MCPM จึงเป็นที่น่าสนใจที่จะศึกษาต่อไป เนื่องจากสามารถให้ชิ้นงานที่มีสมบัติต้านแบคทีเรียชนิดแกรมลบได้โดยไม่ต้องอาศัยกระบวนการจุ่มเคลือบอนุภาคเงินลงบนฟิล์มแอนโนดิกออกไซด์ ซึ่งสมบัติการต้านแบคทีเรียนี้เป็นผลมาจากธาตุ Ca และ P ที่ปรากฏในฟิล์มแอนโนดิกออกไซด์ โดยธาตุ Ca และ P นี้เป็นองค์ประกอบหลักในสารละลาย MCPM ซึ่งเป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้ระหว่างกระบวนการแอนโนไดซ์

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัย อภิปรายผล และข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการวิจัย

งานวิจัยนี้ได้ทำการสร้างฟิล์มแอโนดิกออกไซด์บนผิว Ti-6Al-4V โดยใช้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าต่ำ และเลือกใช้สารละลาย MCPM เป็นอิเล็กโทรไลต์ เพื่อปรับปรุงพื้นผิวของโลหะ Ti-6Al-4V จะถูกเคลือบด้วยฟิล์ม โดยวิธีแอโนไดซ์ ซึ่งเป็นวิธีที่ให้ผลการยึดเกาะระหว่างฟิล์มกับ Ti-6Al-4V ได้ดี โดยมุ่งเน้นที่จะศึกษาปัจจัยต่างๆที่ส่งผลต่อสมบัติของฟิล์มแอโนดิกออกไซด์ที่เกิดขึ้น หลังจากนั้นทำการเคลือบอนุภาคเงินลงบนฟิล์มแอโนดิกออกไซด์เพื่อเพิ่มความสามารถในการต้านแบคทีเรีย ซึ่งผลการทดลองนั้นมีดังนี้

1. ปัจจัยของค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้านั้นจะส่งเสริมให้ฟิล์มแอโนดิกออกไซด์มีสมบัติที่ดีขึ้น เมื่อทำการให้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเพิ่มขึ้นในทำการแอโนไดซ์ พบว่า ฟิล์มแอโนดิกออกไซด์ที่เกิดขึ้นจะมีสมบัติความชอบน้ำ ความขรุขระบนพื้นผิว และการยึดติดของฟิล์มที่ดีขึ้น

2. ปัจจัยของความเข้มข้นของสารละลายอิเล็กโทรไลต์นั้นจะมีส่วนช่วยในด้านความขรุขระบนผิวฟิล์มแอโนดิกออกไซด์อย่างมาก โดยพบว่าเมื่อใช้สารละลาย MCPM ที่มีความเข้มข้นมากขึ้น ผิวฟิล์มจะมีความขรุขระบนพื้นผิวมากขึ้น ส่วนสมบัติในด้านความชอบน้ำและการยึดติดของฟิล์มพบว่ามีความเหนียวที่เพิ่มขึ้น เมื่อความเข้มข้นของสารละลาย MCPM เพิ่มมากขึ้น

3. ปัจจัยของอุณหภูมิของสารละลายอิเล็กโทรไลต์จะส่งเสริมให้ฟิล์มแอโนดิกออกไซด์นั้นมีสมบัติที่ดีขึ้น โดยพบว่าที่อุณหภูมิสูงกว่า จะส่งผลฟิล์มแอโนดิกออกไซด์มีสมบัติที่ดีกว่า ทั้งนี้เป็นผลมาจากอุณหภูมิที่สูงขึ้นจะช่วยเร่งปฏิกิริยาการเกิดฟิล์มได้ดีขึ้นนั่นเอง

4. ในกรณีที่ทำการแอโนไดซ์ที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าต่ำนั้น พบเฟสบนผิว Ti-6Al-4V คือ Ti_2O_3 และเกิดร่วมอยู่กับ TiO_2 และ $TiOH$ และยังพบธาตุองค์ประกอบที่ประกอบไปด้วย Ca และ P ซึ่งคุณสมบัติเหล่านี้ล้วนส่งผลต่อสมบัติการเชื่อมโยงกับกระดูกที่เกิดขึ้น และเมื่อทำการทดสอบความเข้ากันได้ทางชีวภาพ พบว่า เซลล์ Cementoblast สามารถเจริญเติบโตได้บนวัสดุ ซึ่งแสดงว่าฟิล์มแอโนดิกออกไซด์ที่เกิดขึ้นนั้นทำให้สมบัติการเชื่อมโยงกับกระดูกของ Ti-6Al-4V สามารถเกิดขึ้นได้

5. ในการทดสอบการต้านแบคทีเรียชนิด E.coli ซึ่งเป็นแบคทีเรียประเภทแกรมลบ และใช้วิธีทดสอบคือวิธี Spread-plate พบว่า ฟิล์มเงินที่เคลือบอยู่บนผิวฟิล์มแอโนดิกออกไซด์นั้นให้การ

ด้านแบคทีเรีย E.coli สูงถึง 100% แสดงว่าฟิล์มเงินที่เกิดขึ้นบนฟิล์มแอนโอดิกออกไซด์จากวิธีการจุ่มเคลือบนี้มีประสิทธิภาพในการต้านแบคทีเรียชนิด E.coli โดยไม่ว่าจะทำการจุ่มเคลือบทั้งชิ้นงานหรือจุ่มเคลือบเฉพาะขอบของชิ้นงาน ก็สามารถแสดงผลการต้านแบคทีเรียได้เหมือนกัน และใช้เวลาจุ่มเพียง 60 นาที ก็สามารถแสดงสมบัติต้านแบคทีเรียที่มีประสิทธิภาพได้ และนอกจากนี้ฟิล์มแอนโอดิกออกไซด์ที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 2 mA/cm^2 ในสารละลาย MCPM 1 โมลาร์ ที่ไม่ได้ทำการจุ่มเคลือบอนุภาคเงินนั้นแสดงผลการต้านแบคทีเรียแกรมลบสูงถึง 99.99% ด้วยเหตุนี้ฟิล์มแอนโอดิกออกไซด์ที่เงื่อนไขดังกล่าวจึงสามารถแสดงสมบัติต้านแบคทีเรียที่มีประสิทธิภาพได้โดยไม่ต้องอาศัยกระบวนการจุ่มเคลือบอนุภาคเงินลงบนผิวของฟิล์มแอนโอดิกออกไซด์

5.2 ข้อเสนอแนะ

ในงานวิจัยและการทดลองนี้สามารถทำการปรับปรุงและพัฒนาให้ดีขึ้น ดังนี้

1. เพื่อที่จะปรับปรุงสมบัติความชอบน้ำให้มากขึ้น อาจมีการใช้แสงเป็นตัวกระตุ้น (Photocatalytic hydrophilicity) โดยจากงานวิจัยเกี่ยวกับการกระตุ้นด้วยแสงพบว่าเมื่อกระตุ้นด้วยยูวีจะทำให้ เกิด Ti^{3+} ซึ่งมีความชอบน้ำมากขึ้น⁽⁸⁰⁻⁸¹⁾
2. เพื่อทดสอบความเข้ากันได้ทางชีวภาพได้อย่างมีประสิทธิภาพมากขึ้นและนำไปใช้ได้จริง ควรจะใช้เซลล์หลายชนิดเพื่อทดสอบความเข้ากันได้ทางชีวภาพเพื่อยืนยันผลการทดลองซ้ำ

รายการอ้างอิง

- (1) Liang, B., Fujibayashi, S., Neo, M., Tamura, J., Kim, H. M., Uchida, M., Kokubo, T., and Nakamura, T. Histological and mechanical investigation of the bone-bonding ability of anodically oxidized titanium in rabbits. Biomaterials 24 (2003): 4959-4966.
- (2) Branemark, P.I. Association of branemark osseointegration center[Online]. 2005.
Available from: <http://www.branemark.se> [2008, April 20]
- (3) Byon, E., Moon, S., Cho, S. B., Jeong, C. Y., Jeong, Y., and Sul, Y. T. Electrochemical property and apatite formation of metal ion implanted titanium for medical implants. Surface & Coatings Technology 200 (2005): 1018-1021.
- (4) Cui, X., Kim, H. M., Kawashita, M., Wang, L., Xiong, T., Kokubo, T., and Nakamura, T. Preparation of bioactive titania films on titanium metal via anodic oxidation. Dental Materials 25 (2009): 80-86.
- (5) Yang, B. C., Uchida, M., Kim, H. M., Zhang, X. D., and Kokubo, T. Preparation of bioactive titanium metal via anodic oxidation treatment. Biomaterials 25 (2004): 1003-1010.
- (6) Narayanan, R., and Seshadri, S. K. Phosphoric acid anodization of Ti-6Al-4V - Structural and corrosion aspects. Corrosion Science 49 (2007): 542-558.
- (7) Kuromoto, N. K., Simao, R. A., and Soares, G. A. Titanium oxide films produced on commercially pure titanium by anodic oxidation with different voltages. Materials Characterization 58 (2007): 114-121.
- (8) Sul, Y. T. The significance of the surface properties of oxidized titanium to the bone response: special emphasis on potential biochemical bonding of oxidized titanium implant. Biomaterials 24 (2003): 3893-3907.
- (9) Sul, Y. T., Johansson, C. B., Petronis, S., Krozer, A., Jeong, Y., Wennerberg, A., and Albrektsson, T. Characteristics of the surface oxides on turned and electrochemically oxidized pure titanium implants up to dielectric

- breakdown: the oxide thickness, micropore configurations, surface roughness, crystal structure and chemical composition. Biomaterials 23 (2002): 491-501.
- (10) Huang, H.-H. Effect of fluoride and albumin concentration on the corrosion behavior of Ti-6Al-4V alloy. Biomaterials 24 (2003): 275-282.
- (11) Huang, H.-H., and Lee, T.-H. Electrochemical impedance spectroscopy study of Ti-6Al-4V alloy in artificial saliva with fluoride and/or bovine albumin. Dental Materials 21 (2005): 749-755.
- (12) Lee, T. H., Wang, C. C., Huang, T. K., Chen, L. K., Chou, M. Y., and Huang, H. H. Corrosion resistance of titanium-containing dental orthodontic wires in fluoride-containing artificial saliva. Journal of Alloys and Compounds 488 (2009): 482-489.
- (13) Sonoda, T., and Kato, M. Effects of discharge voltage on Ti-O film formation on Ti-6Al-4V alloy by reactive DC sputtering. Thin Solid Films 303 (1997): 196-199.
- (14) Guillemot, F., Porte, M. C., Labrugere, C., and Baquey, C. Ti^{4+} to Ti^{3+} conversion of TiO₂ uppermost layer by low-temperature vacuum annealing: Interest for titanium biomedical applications. Journal of Colloid and Interface Science 255 (2002): 75-78.
- (15) Park, J.-W., Jang, J.-H., and Lee, C. S. Osteoconductivity of hydrophilic microstructured titanium implants with phosphate ion chemistry. Acta Biomaterialia 5 (2009): 2311-2321.
- (16) Deligianni, D. D., Katsala, N., Ladas, S., Sotiropoulou, D., Amedee, J., and Missirlis, Y. F. Effect of surface roughness of the titanium alloy Ti-6Al-4V on human. Biomaterials 22 (2001): 1241-1251.
- (17) Simkaa, W., Sadkowskib, A., Warczakb, M., Iwaniakc, A., Derczd, G., Michalskab, J., and Maciejaja, A. Characterization of passive films formed on titanium during anodic oxidation. Electrochimica Acta 56 (2011): 8962-8968.

- (18) Narayanan, R., Dutta, S., and Seshadri, S. K. Hydroxy apatite coatings on Ti-6Al-4V from seashell. Surface & Coatings Technology 200 (2006): 4720-4730.
- (19) Sul, Y. T., Johansson, C. B., Jeong, Y., and Albrektsson, T. The electrochemical oxide growth behaviour on titanium in acid and alkaline electrolytes. Medical Engineering & Physics 23 (2001): 329-346.
- (20) Oshida, Y. Bioscience and Bioengineering of Titanium Materials. Oxford: Elsevier BV, 2007.
- (21) Kang, B. S., Sul, Y. T., Oh, S. J., Lee, H. J., and Albrektsson, T. XPS, AES and SEM analysis of recent dental implants. Acta Biomaterialia 5 (2009): 2222-2229.
- (22) Le Guehennec, L., Soueidan, A., Layrolle, P., and Amouriq, Y. Surface treatments of titanium dental implants for rapid osseointegration. Dental Materials 23 (2007): 844-854.
- (23) Elias, C. N., Oshida, Y., Lima, J. H. C., and Muller, C. A. Relationship between surface properties (roughness, wettability and morphology) of titanium and dental implant removal torque. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials 1 (2008): 234-242.
- (24) Huang, P., Wang, F., Xu, K. W., and Han, Y. Mechanical properties of titania prepared by plasma electrolytic oxidation at different voltages. Surface & Coatings Technology 201 (2007): 5168-5171.
- (25) Li, Y., Lee, I.-S., Cui, F.-Z., and Choi, S.-H. The biocompatibility of nanostructured calcium phosphate coated on micro-arc oxidized titanium. Biomaterials 29 (2008): 2025-2032.
- (26) Oh, H.-J., Lee, J.-H., Kim, Y.-J., Suh, S.-J., Lee, J.-H., and Chi, C.-S. Surface characteristics of porous anodic TiO₂ layer for biomedical applications. Materials Chemistry and Physics 109 (2008): 10-14.
- (27) Song, H. J., Park, S. H., Jeong, S. H., and Park, Y. J. Surface characteristics and bioactivity of oxide films formed by anodic spark oxidation on titanium in different electrolytes. Journal of Materials Processing Technology 209 (2009): 864-870.

- (28) Kashima, D. P., and Rakngarm, A. Calcium Phosphate Film Coating on Titanium Substrate by Electrochemical Deposition. Journal of Metals, Materials and Minerals 18 (2008): 27-31
- (29) Ibrahim, M. A. M., Pongkao, D., and Yoshimura, M. The electrochemical behavior and characterization of the anodic oxide film formed on titanium in NaOH solutions. Journal Solid State Electrochem 6 (2002): 341-350.
- (30) Encyclopedia Britannica. Electroless plating[Online]. 2011. Available from: <http://www.britannica.com/EBchecked/topic/183107/electroless-plating> [2011, May 23]
- (31) Chi, G. J., Yao, S. W., Fan, J., Zhang, W. G., and Wang, H. Z. Antibacterial activity of anodized aluminum with deposited silver. Surface and Coatings Technology 157 (2002): 162-165.
- (32) Pinto, R. J. B., Marques, P. A. A. P., Neto, C. P., Trindade, T., Daina, A., and Sadocco, P. Antibacterial activity of nanocomposites of silver and bacterial or vegetable cellulosic fibers. Acta Biomaterialia 5 (2009): 2279-2289.
- (33) Pulker, H. K. Coatings on glass. Elsevier Science publishers B.V., 1984.
- (34) Sun, R. D., Tryk, D. A., Hashimoto, K., and Fujishima, A. Adhesion of electroless deposited Cu on ZnO-coated glass substrates: the effect of the ZnO surface morphology. Journal of the Electrochemical Society 146 (1999): 2117-2122.
- (35) Torres, N., Oh, S., Appleford, M., Dean, D. D., Jorgensen, J. H., Ong, J. L., Agrawal, C. M., and Mani, G. Stability of antibacterial self-assembled monolayers on hydroxyapatite. Acta Biomaterialia 6 (2010): 3242-3255
- (36) Bangkokdentalhospital.com รากเทียมสตรอมแมน เอสแอลเอแอกทีฟ Straumann SLActive[Online]. Available from: http://www.bangkokdentalhospital.com/implant_straumann_slactive_thai.html [2010, May 28]
- (37) Elliot, J. C. Structure and chemistry of the apatites and other calcium orthophosphate. Elsevier., 1994.

- (38) GLAETZER, S. Mark armed with belief[Online]. 2009. Available from:
http://www.themercury.com.au/article/2009/02/13/55201_tasmania-news.html [2010, July 31]
- (39) Johnson Dentistry. Implants[Online]. Available from:
http://www.johndentistry.com/dental_implants.php [2012, March 9]
- (40) Implants. Faster bone growth[Online]. Available from:
<http://www.nature.com/bdj/journal/v197/n9/full/4811853a.html> [2012, March 20]
- (41) Dental Implant Equipment. Affordable dental implants[Online]. Available from:
<http://affordabledentalimplantsnow.com/dental-implant-equipment/> [2012, February 15]
- (42) Liu, X., Chu, P. K., and Ding, C. Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications. Materials Science and Engineering: R: Reports 47 (2004): 49-121.
- (43) TOHO Titanium. Titanium business[Online]. Available from :
http://www.mtec.or.th/index.php?option=com_content&task=view&id=421&Itemid=36 [2009, December 25]
- (44) วิลเลียม, เอฟ สมิต. วัสดุวิศวกรรม. แปลโดย แม้น อมรสิทธิ์และสมชัย อัครทิวา. กรุงเทพมหานคร: สำนักพิมพ์ที่อบ, 2547.
- (45) Zhu, X. Nano Hydroxyapatite/Collagen, Nano Hydroxyapatite and Anodic Oxides on Titanium_Preparation, Characterization and Biological Responses (2005): 1-22.
- (46) Suzuki, T, and Souda, R. TiO epitaxial film growth on MgO(001) and its surface structural analysis. Surface Science 445 (2000): 506-511.
- (47) ลาวัลย์ ศรีพงษ์. การวิเคราะห์เชิงเคมีไฟฟ้า. นครปฐม: คณะเภสัชศาสตร์และโรงพยาบาล มหาวิทยาลัยศิลปากร วิทยาเขตพระราชวังสนามจันทร์, 2543.
- (48) เพ็ญศรี ทองนพเนื่อ. เคมีวิเคราะห์เชิงไฟฟ้า. พิมพ์ครั้งที่ 2. กรุงเทพมหานคร: สำนักพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2542.

- (49) Mo, A., Liao, J., Xu, W., Xian, S., Li, Y. and Bai, S. Preparation and antibacterial effect of silver-hydroxyapatite/titania nanocomposite thin film on titanium. Applied Surface Science 255 (2008): 435-438.
- (50) Alliance for the prudent use of antibiotics. General background: antibiotic agents[Online]. 2010. Available from: http://www.tufts.edu/med/apua/about_issue/agents.shtml [2011, August 19]
- (51) Brantner, A., and Grein, E. Antibacterial activity of plant extracts used externally in traditional medicine. Journal of Ethnopharmacology 44 (1994): 35-40.
- (52) Fontenoy, C., and Kamel, S. O. Silver in the medical devices/equipments: Marketing or real clinical interest? Le Pharmacien Hospitalier 46 (2011): e1-e11.
- (53) Bauman, R. W. Microbiology with Diseases by Taxonomy. San Francisco, USA: Pearson Education, 2011.
- (54) Weinstein, S.J., and Ruschak, K. J. Dip coating on a planar non-vertical substrate in the limit of negligible surface tension. Chemical Engineering Science 56 (2001): 4957–4969.
- (55) Koura, N. Electroless Plating of Silver. Electroless Plating Fundamental & Applications USA: Noys publications/William Andrew Publishing, 1990.
- (56) Kozlov, A. S., Palanisamy, T., and Narasimhan, D., electroless silver plating, P. LLC., 6387542, USA, Honeywell International Inc., 2000.
- (57) Industrial Microbiological Service Ltd., Technical white paper: antimicrobial of silver, V 1.0, England, 2005.
- (58) Colloidal Silver Secrets. How silver ions work[Online]. Available from: <http://colloidalsilversecrets.blogspot.com/2011/03/experts-its-silver-ion-that-gives.html> [2012, April 5]
- (59) Ishizawa, H., and Ogino, M. Formation and characterization of anodic titanium oxide films containing Ca and P. Journal of Biomedical Materials Research 29 (1995): 65-72.

- (60) Botha, S. J. Surface properties and bio-acceptability of Ti_2O_3 surfaces. Materials Science and Engineering A243 (1998): 221-230.
- (61) Redepenning, J., Schlessinger, T., Burnham, S., Lippiello, L., and Miyano, J. Characterization of electrolytically prepared brushite and hydroxyapatite coatings on orthopedic alloys. Journal of Biomedical Materials Research 30 (1996): 287-294.
- (62) Chi, G. J., Yao, S. W., Fan, J., Zhang, W. G., and Wang, H. Z. Antibacterial activity of anodized aluminum with deposited silver. Surface and Coatings Technology 157 (2002): 162-165.
- (63) Lee, S. M., Lee, B. S., Byun, T. G., and Song, K. C. Preparation and antibacterial activity of silver-doped organic-inorganic hybrid coatings on glass substrates. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 355 (2010): 167-171.
- (64) Bard, A. J. Encyclopedia of electrochemistry of the elements New York: Marcel Dekker, 1976.
- (65) Rakngarm, A., and Mutoh, Y. Electrochemical depositions of calcium phosphate film on commercial pure titanium and Ti-6Al-4V in two types of electrolyte at room temperature. Materials Science and Engineering C29 (2009): 275-283.
- (66) Lee, C. J., Lee, S. Y., Karim, M. R., and Lee, M. S. Comparison of the adsorption orientation for 2-mercaptobenzothiazole and 2-mercaptobenzoxazole by SERS spectroscopy. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 68 (2007): 1313-1319.
- (67) Tracton, A., and Satas, D. Coatings Technology Handbook. USA: Marcel Dekker Inc., 2000.
- (68) Introductory microbiology lab[Online]. Available from:
http://people.rit.edu/~gtfsbi/IntroMicro/20071images/06_F10.jpg [2011, July 28]

- (69) Tortora, G. J., Funke, B. R., and Case, C. L. Microbiology. an introduction. SanFrancisco, USA: Benjamin Cummings, 2005.
- (70) นางลักษณีย์ สุวรรณพินิจ และ ปรีชา สุวรรณพินิจ. จุลชีววิทยาทั่วไป. กรุงเทพมหานคร: สำนักพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2541.
- (71) Smith, W., and Hashemi, J. Foundations of Materials Science and Engineering 4th edition. Bangkok: Mc Graw Hill Education, 2008.
- (72) Jackson, M. J., Armed, W. Surface engineered surgical tools and medical devices. Springer (2007): 21-47.
- (73) Sul, Y. T., Johansson, C., Wennerberg, A., Cho, L. R., Chang, B. S., Albrektsson, T. Optimum surface properties of oxidized implants for reinforcement of osseointegration: Surface chemistry, oxide thickness, porosity, roughness, and crystal structure. International Journal of Oral and Maxillofacial Implants 20 (2005): 349-359.
- (74) Xia, Z. B., Nanjo, H., Tetsuka, H., Ebina, T., Izumisawa, M., Fujimura, M., and Onagawa, J. Crystallization of the anodic oxide on titanium in sulphuric acids solution at a very low potential. Electrochemistry Communications 9 (2007): 850-856.
- (75) Zhu, X., Kim, K.-H., Jeong, Y. Anodic oxide films containing Ca and P of titanium biomaterial. Biomaterials 22 (2001): 2199-2206.
- (76) Kitagawa, M., Kitagawa, S., Kudo, Y., Ogawa, I., Miyauchi, M., Tahara, H., Ide, T., Takata, T. Establishment of cementoblast cell lines from rat cementum lining cells by transfection with temperature sensitive simian virus-40 T-antigen gene. Bone 37 (2005): 220-226
- (77) Kitagawa, M., Tahara, H., Kitagawa, S., Oka, H., Kudo, Y., Sato, S., Ogawa, I., Miyaichi, M., Takata, T. Characterization of established cementoblast-like cell lines from human cementum-lining cells in vitro and in vivo. Bone 39 (2006): 1035-1042.

- (78) Dalla-Bona, D. A., Tanaka, E., Inubushi, T., Oka, H., Ohta, A., Okada, H., Miyauchi, M., Takata, T., Tanne, K. Cementoblast response to low- and high-intensity ultrasound. Archives of Oral Biology 53 (2008): 318-323.
- (79) Das, K., Bose, S., Bandyopadhyay, A. Surface modification and cell-materials interactions with anodized Ti. Acta Biomaterialia 3 (2007): 573-585.
- (80) Sawase, T., Jimbo, R., Wennerberg, A., Suketa, N., Tanaka, Y., Atsuta, M. A novel characteristic of porous titanium oxide implants. Clinical Oral Implants Research 18 (2007): 680-685.
- (81) Jimbo, R., Sawase, T., Baba, K., Kurogi, T., Shibata, Y., Atsuta, M. Enhanced initial cell responses to chemically modified anodized titanium. Clinical Implant Dentistry and Related Research 10 (2008): 55-61.

ภาคผนวก

ภาคผนวก ก

ตารางที่ ก- 1 ผลการวัดมุมสัมผัสกับน้ำของ Ti-6Al-4V ก่อนทำแอโนไดซ์

ตัวอย่างที่	ค่ามุมสัมผัสกับน้ำ				
1	76.4	78.8	78	80.4	80.8
2	75.7	77.1	75.1	70.2	78.9
3	74.1	70.1	69.9	80.1	72.1
4	72.4	79.6	80.3	75.7	75.5
5	73.6	70.2	76.1	76.4	77.7
ค่าเฉลี่ย		75.8	ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน		3.4911

ตารางที่ ก- 2 ผลการวัดมัมส์ัมผัสกับน้ำของฟิล์มแอนโอดิกออกไซด์ (2 mA/cm^2 , 1M MCPM)

ตัวอย่างที่	ค่ามัมส์ัมผัสกับน้ำ				
1	51.1	47.8	50	45.2	56.7
2	57.1	49.7	59.9	49.9	50.2
3	59.4	57.2	52.4	43.6	55.9
4	51.2	47.8	51	45.1	56.7
5	57.8	53.1	59.9	49.9	52.2
ค่าเฉลี่ย		52.4	ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน		4.7692

ตารางที่ ก- 3 ผลการวัดมุมสัมผัสน้ำของฟิล์มแอนโอดิกออกไซด์ (0.25 mA/cm^2 , 0.5M MCPM)

ตัวอย่างที่	ค่ามุมสัมผัสน้ำ				
1	71.4	56.5	55.6	49.9	75.5
2	68.9	70.5	69.2	68.8	66.9
3	70.7	58.5	59.4	50.2	75.8
4	70.4	56.6	55.6	46.7	72.5
5	69.1	71.6	69.1	68.7	67.9
ค่าเฉลี่ย		64.6	ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน		8.5095

ภาคผนวก ข

ตารางที่ ข- 1 การวิเคราะห์ความแปรปรวนทางสถิติของค่ามุมสัมผัสกับน้ำก่อนการทำแอนโนไดซ์ เทียบกับภายหลังทำแอนโนไดซ์ที่เงื่อนไขที่ผ่านการทำแอนโนไดซ์ที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 2 mA/cm² ในสารละลาย MCPM ความเข้มข้น 1 โมลาร์ และเงื่อนไขที่ผ่านการทำแอนโนไดซ์ที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 0.25 mA/cm² ในสารละลาย MCPM ความเข้มข้น 0.5 โมลาร์

Post Hoc Tests

Multiple Comparisons

Dependent Variable: Mean
Bonferroni

(I) phase	(J) phase	Mean Difference (I-J)	Std. Error	Sig.	95% Confidence Interval	
					Lower Bound	Upper Bound
before anodized	2 mA/cm ² , 1M MCPM	23.43333*	2.25667	.000	17.8059	29.0607
	0.25 mA/cm ² , 0.5M MCPM	11.22667*	2.25667	.000	5.5993	16.8541
2 mA/cm ² , 1M MCPM	before anodized	-23.43333*	2.25667	.000	-29.0607	-17.8059
	0.25 mA/cm ² , 0.5M MCPM	-12.20667*	2.25667	.000	-17.8341	-6.5793
0.25 mA/cm ² , 0.5M MCPM	before anodized	-11.22667*	2.25667	.000	-16.8541	-5.5993
	2 mA/cm ² , 1M MCPM	12.20667*	2.25667	.000	6.5793	17.8341

*. The mean difference is significant at the .05 level.

ภาคผนวก ค

ASTM D 2197

101



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.

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)¹.

² Annual Book of ASTM Standards, Vol 06.01.

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

ASTM D 2197

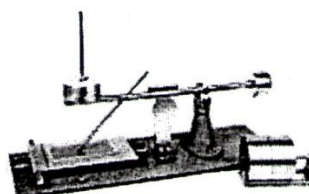


FIG. 1 Balanced-Beam Scrape-Adhesion Tester

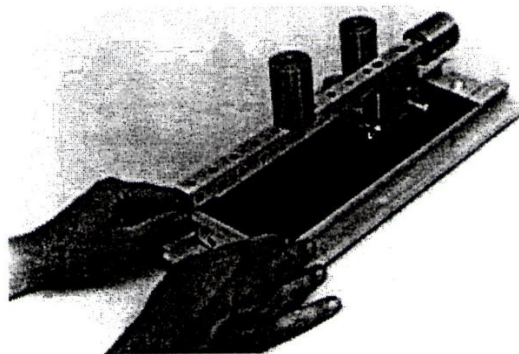


FIG. 2 Balanced Beam Scrape Adhesion and Mar Tester

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 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 1/2 in. (13 mm) of the scratch if the coating


D 2197

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).

ภาคผนวก ง

มาตรฐาน JIS Z 2801

JIS

JAPANESE
INDUSTRIAL
STANDARD

Translated and Published by
Japanese Standards Association

JIS Z 2801 :2000

**Antimicrobial products-Test for
antimicrobial activity and
efficacy**

ICS 07.100.10; 11.100

Descriptors : bactericide-activity determination, microbiological-resistance tests,
biological hazards, culture techniques

Reference number : JIS Z 2801: 2000 (E)

Antimicrobial products— Test for antimicrobial activity and efficacy

Introduction This Japanese Industrial Standard has been prepared for standardizing the method for evaluating antimicrobial efficacy in antimicrobial products shown in the report of the Meeting on Life-Related Processed Products with New Functions (Antimicrobial Products): December 1998 (so-called "Guidelines for Antimicrobial Products"). This standard specifies the antimicrobial efficacy, a part of the performance considered to be important for antimicrobial products, and the testing methods. Other information considered to be important for antimicrobial products including safety, duration of antimicrobial efficacy, and marking on the product shall be referred to in the "Guidelines for Antimicrobial Products".

1 Scope This Standard specifies the testing methods to evaluate antimicrobial activity and antimicrobial efficacy on bacteria on the surface of antimicrobial products (including intermediate products).

Remarks : The secondary effects of antimicrobial efficacy, such as being anti-fungal and deodorizing efficacy, shall not be included in this Standard.

2 Normative references The following standards contain provisions which, through reference in this Standard, constitute provisions of this Standard. The most recent editions of the standards indicated below (including amendments) shall be applied.

- JIS K 0950 *Sterilized plastic petri dishes*
- JIS K 0970 *Piston operated micro-volumetric apparatus*
- JIS K 3800 *Class II biological safety cabinets*
- JIS K 8101 *Ethanol (99.5)*
- JIS K 8150 *Sodium chloride*
- JIS K 8180 *Hydrochloric acid*
- JIS K 8263 *Agar*
- JIS K 8576 *Sodium hydroxide*
- JIS K 9007 *Potassium dihydrogenphosphate*
- JIS K 9017 *Dipotassium hydrogenphosphate*
- JIS L 1902 *Testing method for antibacterial of textiles*
- JIS R 3505 *Volumetric glassware*

3 Definitions The definitions of the main terms used in this Standard are as follows:

- a) **antimicrobial** The condition inhibiting the growth of bacteria on the surface of products.

Z 2801:2000

- b) **antimicrobial finish** A finishing treatment for antimicrobial efficacy.
- c) **antimicrobial products** Products treated with antimicrobial finish.
- d) **value of antimicrobial activity** This value shows the difference in the logarithmic value of viable cell counts between antimicrobial products and untreated products after inoculation and incubation of bacteria.
Informative reference : The value of bacteriostatic activity in JIS L 1902 expresses that of the antimicrobial activity in this Standard.
- e) **antimicrobial efficacy** The efficacy of antimicrobial products judged from the value of antimicrobial activity.

4 Antimicrobial efficacy The value of antimicrobial activity obtained by the testing methods of this Standard shall not be less than 2.0 for the antimicrobial efficacy of antimicrobial products. Values of over 2.0 may be applicable subject to the agreement between parties concerned with delivery.

5 Testing method

5.1 Testing method for textile products The testing method for textile products shall be in accordance with 8 of JIS L 1902.

5.2 Testing method for plastic products, etc. This testing method is applicable to products other than textile products, such as plastic products, metal products, and ceramic products. Testing method 5.1 may be used, however, for products judged to be suitable for using the testing method for textile products from the usage and form of the product.

5.2.1 Bacteria to be used for the tests The species of bacteria to be used for the tests shall be as follows, and each bacteria shall be used for the test:

- a) *Staphylococcus aureus*
- b) *Escherichia coli*

An example of the bacterial strain to be used for the tests is shown in Table 1. If the bacterial strain is contributed by other culture collection shown in Table 1, then it shall be obtained from member agencies of the World Federation of Culture Collection (W FCC) or the Japan Society of Culture Collection (JSCC) and the same strain as that shown in Table 1.

Table 1 Bacterial strain to be used for the tests

Bacteria	Strain number	Institution of culture collection
<i>Staphylococcus aureus</i>	ATCC6538P	American Type Culture Collection
	FDA209P	Food and Drug Administration
	IFO12732	Institute for Fermentation
<i>Escherichia coli</i>	ATCC8739	American Type Culture Collection
	IFO3972	Institute for Fermentation

5.2.2 Chemicals, materials and apparatus The chemicals, materials and apparatus to be used in this Standard shall be given as follows, unless otherwise designated.

Ethanol (C ₂ H ₅ OH)	Class I as specified in JIS K 8102 or superior.
Beef extract	For microbial tests.
Peptone	For microbial tests.
Sodium chloride (NaCl)	Guaranteed reagent specified in JIS K 8150 .
Purified water	Conforms to the reference of the 13th revised Japanese Pharmacopoeia.
Agar	Guaranteed or superior reagent specified in JIS K 8263 .
Yeast extract	For microbial tests. For
Tryptone	microbial tests. For
Glucose	microbial tests. For
Casein peptone	microbial tests. For
Soybean peptone	microbial tests. For
Lecithin	microbial tests. Nonionic surfactant Polyoxyethylene sorbitan monooleate [Polysorbate 80 (Tween 80)].
Potassium dihydrogenphosphate (KH ₂ PC ₄)	Guaranteed reagent specified in JIS K 9007 .
Dipotassium hydrogenphosphate (K ₂ HPC ₄)	Guaranteed reagent specified in JIS K 9017 .
Sodium hydroxide (NaOH)	Guaranteed reagent specified in JIS K 8576 .
Hydrochloric acid (HCl)	Guaranteed reagent specified in JIS E 8180 .
Cotton stopper, etc.	OME cotton, otherwise silicone, metal, or morton stopper.
Platinum loop	With a loop of about 4 <u>mm</u> at the point.
Dry-heat sterilizer	Capable of keeping the temperature from 160 °C to 180 °C.
Autoclave	Capable of keeping at 121 °C temperature and 103 kPa of pressure.
Safety cabinet	A performance conforming to or equivalent to JIS K 3800 .
Clean bench	For microbial tests.
Pipet	Precision conforming to or equivalent to JIS K 0970 or the class A specified in JIS R 3505 .
Incubator Petri dish	Capable of keeping the temperature ± 1 °C. Made of glass with about 90 mm of inside diameter or conforming to No. 90A or 90B as specified in JIS K 0950 .
Stomacher pouch	For microbial tests.

Z 2801:2000

Stomacher	For microbial tests.
Film	A material not affecting microbial growth and that does not absorb water. The thickness is not specified, but one with good adherence shall be used.

5.2.3 Sterilization method

- a) **Dry-heat sterilization** Put the object to be sterilized in a dry-heat sterilizer heated from 160 °C to 180 °C, and heat it for 30 min to 60 min (O).
Note (C) After dry-heat sterilization is finished, when the cotton stopper or packaging paper is wet with water, do not use the apparatus referred to.
- b) **High pressure steam sterilization** Place water in an autoclave, and put the objects to be sterilized, which have been kept in a metal net basket, on a metal net shelf in the autoclave. Tighten the lid on the autoclave, heat it, and keep it at 121 °C temperature and 103 kPa pressure for 15 min to 20 min. Stop heating it, naturally cool it to lower than 100 °C, and open an exhaust valve to draw off the steam. Then take out the sterilized objects after opening the lid, and if necessary, cool them on a clean bench or in a safety cabinet. In order to keep the autoclave clean from contamination by incubation or processing chemicals, wash it with neutral detergent if needed, and rinse it sufficiently with water.
- c) **Flame sterilization** Put the objects to be sterilized into a gas or alcohol flame. For a platinum loop, red heat it sufficiently, and for a test tube, let it touch the flame for 2 s or 3 s.
- d) **Preparation of apparatus** Wash well glassware such as test tubes or flasks with alkali or neutral detergent, rinse them sufficiently with water, dry them, and use them after either dry-heat sterilization or high pressure steam sterilization.

5.2.4 Culture medium, etc. The culture medium as shown below shall be used. A commercially available one may be used if it is of the same composition.

- a) **Nutrient broth** Take 3.0 g of beef extract, 10.0 g of peptone, and 5.0 g of sodium chloride in 1 000 ml of purified water or ion-exchanged water. Put them in a flask, mix them, dissolve them completely, and adjust the pH to 7.0 to 7.2 (25 °C) using a sodium hydroxide solution or a hydrochloric acid solution. When the medium is used, take a part into a test tube, put in a cotton stopper, and sterilize it with high-pressure steam. If it is not used immediately after preparation, then preserve it at 5 °C to 10 °C. Never use a nutrient broth that has been kept for one month or longer after preparation.
- b) **Nutrient agar** Take 5.0 g of beef extract, 10.0 g of peptone, 5.0 g of sodium chloride, and 15.0 g of agar powder in 1 000 ml of purified water or ion-exchanged water. Put them in a flask, mix them, and heat in a boiling water bath to dissolve them sufficiently. Adjust the pH to 7.0 to 7.2 (25 °C) using a sodium hydroxide solution or a hydrochloric acid solution, put in a cotton stopper, and sterilize it with high pressure steam. If it is not used immediately after preparation, then preserve it at 5 °C to 10 °C. Never use a nutrient agar kept for one month or longer after preparation.

- c) **Plate count agar** Take 2.5 g of yeast extract, 5.0 g of tryptone, 1.0 g of glucose, and 15.0 g of agar powder in 1 000 ml of purified water or ion-exchanged water. Put them in a flask, mix them, and heat in a boiling water bath to dissolve them sufficiently. Adjust the pH to 7.0 to 7.2 (25 °C) using a sodium hydroxide solution or a hydrochloric acid solution, put in a cotton stopper, and sterilize with high pressure steam. If it is not used immediately after preparation, then preserve it at 5 °C to 10 °C. Never use a plate count agar kept for one month or longer after preparation.
- d) **Slant culture medium** Pour 6 ml to 10 ml of nutrient agar b) which has been warmed to dissolve into a test tube. Put in a cotton stopper and sterilize with high pressure steam. After sterilization, place the test tube in a clean room at a slant of about 15° to the horizontal plane, and solidify the contents. If it is not used immediately after preparation, then preserve it at 5 °C to 10 °C. If there is no condensed water, dissolve it, and employ it after solidifying it again. Never use a slant culture medium kept for one month or longer after preparation.
- e) **SCDLP broth** Take 17.0 g of casein peptone, 3.0 g of soybean peptone, 5.0 g of sodium chloride, 2.5 g of disodium hydrogen phosphate, 2.5 g of glucose, and 1.0 g of lecithin in 1 000 ml of purified water or ion-exchanged water. Put them in a flask, mix them, and add 7.0 g of nonionic surfactant to dissolve them. Adjust the pH to 6.8 to 7.2 (25 °C) using a sodium hydroxide solution or a hydrochloric acid solution. When the medium is used, dispense it into test tubes or Erlenmeyer flasks, put in cotton stoppers and sterilize with high pressure steam. If it is not used immediately after preparation, then preserve it at 5 °C to 10 °C. Never use an SCDLP broth kept for one month or longer after preparation.
- f) **Phosphate buffer solution** Take 34.0 g of potassium dihydrogen phosphate in a volumetric flask, then add and mix 500 ml of purified water or ion-exchanged water to dissolve the content sufficiently. Adjust the pH to 6.8 to 7.2 (25 °C) with a sodium hydroxide solution. Further, add purified water or ion-exchanged water to make 1 000 ml. When the solution is used, dispense the solution into test tubes or Erlenmeyer flasks, put in cotton stoppers, and sterilize with high-pressure steam. Never use a phosphate buffer solution kept for one month or longer after preparation.
- g) **Phosphate buffered physiological saline** Dilute the phosphate buffer solution in f) with physiological saline (0.85 % sodium chloride solution) into an 800-fold volume. When the solution is used, dispense it into test tubes or Erlenmeyer flasks, put in cotton stoppers, and sterilize with high-pressure steam. If it is not used immediately after preparation, then preserve it at 5 °C to 10 °C. Never use a phosphate buffered physiological saline kept for one month or longer after preparation.

5.2.5 Preservation of bacteria Transplant the test bacteria aseptically. Use a safety cabinet if necessary. Hold both the stock strain and slant culture medium in **5.2.4 d)** (nutrient agar) in one hand ready to be transferred, hold the stem of the platinum loop in the other hand, and pull out the cotton test tube stopper with this hand. Then sterilize the mouth of the test tube with flame. Sterilize the platinum loop with flame, apply the tip of the platinum loop to a part with condensed water on the new slant culture medium and cool it. Scrape out the bacteria from the breeding surface of the bacteria using the platinum loop and spread it in streaks on a fresh slant culture medium (2). Sterilize the mouth of the test tube again with flame, and

Z 2801:2000

place a cotton stopper as it was before. Sterilize the platinum loop with flame. Incubate the transferred slant culture medium at $35\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 24 h to 48 h, and then store it at $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ to $10\text{ }^{\circ}\text{C}$. Within one month of the transfer, transfer it on a fresh slant culture medium to make the passage transfer. The passage transfer shall be, however, not more than ten passages counting from the original strain contributed by the institution of culture collection. Furthermore, when kept for one month or more from the last transfer, it shall not be used for the following transfer.

Note ⁽³⁾ As shown in Fig. 1, insert the tip of the platinum loop into condensed water to disperse the bacteria, and draw a straight line aslant to get to the upper part with the platinum loop, or insert the tip of the platinum loop into condensed water again, and draw a zigzag line up to the upper part.

Remarks : For bacterial strains contributed by the institutions of culture collection which were preserved by methods such as lyophilization and freezing for long time preservation, the number of passages cultured from the original strain to prepare the bacterial strain for preservation shall be considered as the number of passages of the stock strain.

If this stock strain is used for the test, the passage transfer shall be not more than the number obtained by subtracting the number of passages of the stock strain from 10.

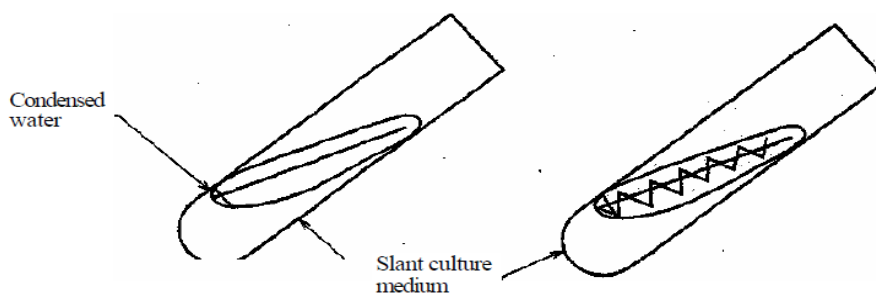


Fig. 1 Transfer of bacteria

5.2.6 J Test operation Bacteria shall be handled aseptically, and attention shall be paid to the contamination of testing personnel, apparatus, and working environment with bacteria. A safety cabinet shall be used if necessary.

- a) **Preincubation of bacteria** Using a platinum loop, transfer one platinum loop of bacteria from the stock culture in 5.2.5 to the slant culture medium in 5.2.4 d), and incubate at $35\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 16 h to 24 h. Further, from this inoculum, transfer one platinum loop of bacteria into a fresh slant culture medium and incubate at $35\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 16 h to 20 h.
- b) **Preparation of test piece** Cut the flat part of the product into a square of $50\text{ mm} \pm 2\text{ mm}$ (within 10 mm in thickness) ⁽³⁾, and use it as the standard size test piece. Prepare 6 pieces ⁽⁵⁾ for the untreated test pieces ⁽⁴⁾ and 3 pieces for the antimicrobial test pieces. If untreated test pieces cannot be prepared, then the film in 5.2.2 may be used. Pay close attention to contamination with microorganisms and mutual contamination between products and filth for preparing

test pieces. It is desirable to collect the test pieces from the product itself, but if it is difficult to prepare the test pieces because of the shape of the product, then the test piece may be prepared from the product separately processed to a plate with the same raw material and processing method.

Notes ⁽³⁾ If it is difficult or impossible to cut the product into a square of 50 mm, ± 2 mm (within 10 mm in thickness), then a test piece of shape and size other than specified may be used if it can be covered with a film of the surface area of 400 mm² to 1 600 mm².

⁽⁴⁾ Test piece cut from untreated product or film.

⁽⁵⁾ Among 6 untreated test pieces, use 3 test pieces to count viable cells immediately after inoculation and 3 test pieces to count viable cells after incubation for 24 h.

- c) **Cleaning of the test piece** Wipe the whole surface of the test piece in b) lightly with gauze or absorbent cotton immersed in ethanol 2 or 3 times and dry it completely.

If changes such as softening of the test piece, dissolution of the surface coating and elution of components occur after these treatments, and it is considered that these treatments affect the test results, then clean the test piece with another appropriate method, or use it as it is without cleaning.

- d) **Preparation of test inoculum** Dilute the nutrient broth in 5.2.4 a) with purified water to a 500-fold volume, adjust the pH to 6.8 to 7.2 with a sodium hydroxide solution or a hydrochloric acid solution, sterilize with high pressure steam, and use it as 1/500 NB. Disperse one platinum loop of the test bacteria preincubated in a) into a small amount of 1/500 NB evenly, and estimate the number of bacteria with direct microscopic observation or another appropriate method. Dilute this inoculum with 1/500 NB as appropriate so that the number of bacteria is 2.5 to 10 x 10⁵ cells/ml, and use this solution as the test inoculum. If the test inoculum is not used immediately, then cool it on ice (0 °C) and use it within 4 h of storage.
- e) **Inoculation of test inoculum** Place each test piece in c) in a sterilized petri dish making the test surface⁽⁶⁾ up. Take exactly 0.4 ml of the test inoculum in d) with a pipet⁽⁷⁾, and instill it onto each test piece in the petri dish. Cover the instilled test inoculum with a film⁽⁸⁾, press the film so that the test inoculum spreads over the film while paying attention so that the inoculum does not spill over from the edge of film, and place the lid of the petri dish on (see Fig. 2).

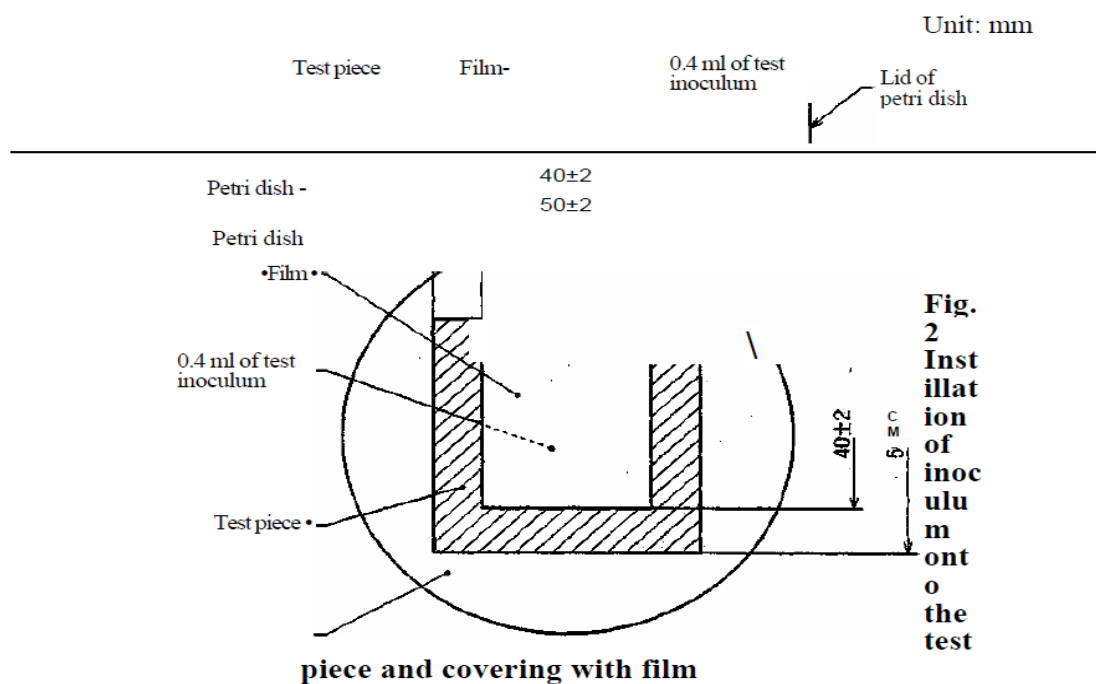
Notes ⁽⁶⁾ The test surface shall be the surface of the antimicrobial product. Even when the product uses antimicrobial processing to a depth, never use the cross section as the test surface.

⁽⁷⁾ The volume of the inoculum of the test piece to be inoculated of a size other than the standard one shall be divided proportionally by the ratio of the area of coated film. Even if the test piece is of standard size, when the inoculum is inoculated on the volume based on provisions, the film of the test piece of very good wettability, such as ceramics, tile, enamel, and glass, may move at a small slant, and the inoculum may escape from the edge of film. In this case, the volume of inoculum may be reduced up to 1/4 of the specified volume. If the volume of inoculum is reduced, however, the number of bacterial

8
Z 2801:2000

cells to be inoculated onto the test piece shall be 1.0 to 4.0×10^5 per test piece similar to a standard size test piece. In this case, the number of cells in the test inoculum shall not be in accordance with the provisions in d) but shall be calculated from the volume of the inoculum to be inoculated.

- (⁸) The standard size of film shall be the size of a square of $40 \text{ mm} \pm 2$ mm. If the test piece is not standard size, then adjust the size so that the film may be located more than 2.5 mm inside of the test piece. Do not, however, reduce the size of film to less than 400 mm^2 . Further, if it is difficult to adhere the film closely since the shape of test piece is not flat, and if the inoculum spreads over the test piece without covering the film since the test piece is hydrophilic or water absorbent, then the process of covering the film can be omitted.



- f) **Incubation of the test piece inoculated with the test inoculum** Incubate the petri dish containing the test piece inoculated with the test inoculum (3 untreated test pieces and 3 antimicrobial test pieces) at a temperature of $35 \text{ }^\circ\text{C} \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ and a relative humidity of not less than 90% for $24 \text{ h} \pm 1 \text{ h}$.

Informative reference

The antimicrobial efficacy of a product is evaluated from the value of antimicrobial activity obtained from the test at the incubation temperature specified here, but the temperature established considering the actual use of the antimicrobial product (such as room temperature) may be examined together.

- g) **Washing out the test bacteria inoculated**
- 1) **Test piece immediately after inoculation of test inoculum** ⁹⁾ For the 3 untreated test pieces immediately after the inoculation of the test inoculum, place the covering film and the test piece in a sterilized stomacher pouch using sterilized tweezers with caution so that the test inoculum does not spill. Add 10 ml of the SCDLP broth in 5.2.4 e) with a pipet and massage the test piece and the covering film sufficiently with hands or an extractor (such as stomacher) for the microbial test to wash out the test bacteria. Proceed immediately to count viable cells of bacteria in the washings.
 - 2) **Test piece after incubation** ⁹⁾ For the test piece after the incubation in f), wash out the test bacteria in a similar manner to 1). Proceed immediately to count viable cells of bacteria in the washings.
- Note ⁹⁾ For washing out the test bacteria, if other methods show a recovery rate equivalent to or superior to the method above, such methods may be used. If it is difficult to wash out the test bacteria with 10 ml of the SCDLP broth because of the size and characteristics of the test piece, then the volume of solution may be increased.
- h) **Viable cell count of bacteria by the agar plate culture method** Take exactly 1 ml of the washings in g) with a pipet and place it in a test tube containing 9.0 ml of phosphate buffered physiological saline in 5.2.4 g), and mix it well. Then take 1 ml from this test tube with a new pipet and place it in another test tube containing 9.0 ml of phosphate buffered physiological saline and mix it well. Repeat these procedures to prepare 10-fold serial dilutions. Dispense 1 ml each of the washings and each dilution into 2 sterilized petri dishes. To each petri dish, add 15 ml to 20 ml of the plate count agar in 5.2.4 c) warmed at 46 °C to 48 °C and mix it well. Place the lids on the petri dishes, and allow them to stand at room temperature. After solidifying the culture medium, invert the petri dishes, and incubate them at 35 °C ± 1 °C for 40 h to 48 h. After incubation, count the number of colonies in a serially diluted petri dish in which 30 to 300 colonies appear. If the number of colonies is less than 30 in the agar plate dispensed with 1 ml of the washings, then count the number of colonies of this plate. If there are not any colony formations in any agar plate, then record it as "< 1". Further, if the number of colonies is not inversely proportional to the dilution ratio, since it is considered that the formation of colonies is inhibited by the effects of the antimicrobial agent, then determine the number of viable cells of bacteria using a method which forms colonies without being affected by the antimicrobial agent with the use of an inactivating agent or dilution.

Informative reference For the methods of adoption of the number of colonies other than specified above, refer to 1.2 *Microorganism tests*, 3) *Viable cell count of bacteria*, (1) *Pour plating method of Standard Method of Analysis for Hygienic Chemists* (2000) edited by the Pharmaceutical Society of Japan, or 2. *Spoilage indicator bacteria*, 1. *Total bacterial count of Standard Methods of Analysis in Food Safety Regulation* supervised by the Environmental Health Bureau of the Ministry of Health and Welfare, Japan.

10
Z 2801:2000

5.2.7 Calculation of the number of viable cells of bacteria Determine the number of viable cells of bacteria by the counts of colonies according to the formula (1).

(1)

where, N : number of viable cells of bacteria (per test piece)
 C : number of colonies (average of the number of colonies in two petri dishes adopted)
 D : dilution ratio (dilution ratio of the diluted solution dispensed into the petri dish adopted)
 V : volume (ml) of the SCDLP broth used for washing out

Record the number of viable cells of bacteria with two significant figures after rounding the third significant figure off. The number of viable cells of bacteria in the number of colonies of " < 1 " shall be recorded as " < 10 " (in the case of the V of 10 ml). When an average of the number of viable cells of bacteria is determined average the number of viable cells of bacteria in each of the three test pieces arithmetically and express it with two significant figures after rounding the third significant figure off. When the number of viable cells of bacteria is " < 10 ", calculate the average considering the number of viable cells of bacteria as 10.

5.2.8 Test results

- a) **Judgment of the conditions of test effectiveness** When the following three conditions of test effectiveness are all satisfied, then judge the test to be effective. Unless all the conditions are satisfied, judge the test as not effective, and carry out a retest.
- 1) The following formula is established for the logarithmic value of the number of viable cells of bacteria immediately after inoculation on untreated test pieces:

$$- \frac{\text{Lffiiin}}{(\text{Lmean})^{0.2}}$$

where, maximum logarithm of the number of viable cells of bacteria
 minimum logarithm of the number of viable cells of bacteria
 mean average of the logarithm of the number of viable cells of bacteria in three test pieces

- 2) The average of the number of viable cells of bacteria immediately after inoculation on an untreated test piece shall be within the range of 1.0 to 4.0 x 10⁵ cells.
- 3) The number of viable cells of bacteria on an untreated test piece after 24 h shall not be less than 1.0 x 10³ cells on all 3 test pieces. When a film is used on the untreated test piece, however, the number of viable cells of bacteria after 24 h shall not be less than 1.0 x 10* cells on all 3 test pieces.

- b) **Calculation of the value of antimicrobial activity** When the test has been effective, calculate the value of antimicrobial activity according to the formula (2). Record the value to the first decimal place after rounding the second decimal place down.

$$R = [\log (B/A) - \log (C/A)] = [\log (B/O1) \quad (2)$$

where, R : value of antimicrobial activity

A : average of the number of viable cells of bacteria immediately after inoculation on the untreated test piece

B : average of the number of viable cells of bacteria on the untreated test piece after 24 h

C : average of the number of viable cells of bacteria on the antimicrobial test piece after 24 h

6 Record of test results

6.1 Textile products The species of test bacteria, strain number of bacteria, concentration of inoculum (number of viable cells of bacteria in the test inoculum), value of antimicrobial activity (bacteriostatic activity), and the type of sample (type of test piece) shall be recorded. Further, if nonionic surfactant is added to the test inoculum, then the name and concentration shall be mentioned.

6.2 Plastic products The type, size, shape, and thickness of antimicrobial and untreated test pieces, the type, size, shape, and thickness of film, species of test bacteria, strain number of bacteria, volume of test inoculum inoculated, number of viable cells of bacteria in the test inoculum, the values of A , B and C in 5.2.8 b), and the value of antimicrobial activity shall be recorded.

Z 2801: 2000

Foreword

This translation has been made based on the original Japanese Industrial Standard established by the Minister of International Trade and Industry through deliberations at the Japanese Industrial Standards Committee in accordance with the Industrial Standardization Law:

Date of Establishment: 2000-12-20 Date of Public Notice in
Official Gazette: 2000-12-20 Investigated by: Japanese
Industrial Standards Committee Divisional Council on Consumer
Life

JIS Z 2801:2000, First English edition published in 2001-08

Translated and published by: Japanese Standards Association 4-
1-24, Akasaka, Minato-ku, Tokyo, 107-8440 JAPAN

In the event of any doubts arising as to the contents, the
original JIS is to be the final authority.

© JSA 2001

All rights reserved. Unless otherwise specified, no part of this publication may be reproduced or utilized in any form or by any means, electronic or mechanical, including photocopying and microfilm, without permission in writing from the publisher.

Printed in Japan





Errata for JIS (English edition) are printed in *Standardization Journal*, published monthly by the Japanese Standards Association, and also provided to subscribers of JIS (English edition) in *Monthly Information*.

Errata will be provided upon request, please contact:
Standardization Promotion Department, Japanese Standards Association
4-1-24, Akasaka, Minato-ku, Tokyo, 107-8440 JAPAN TEL.
03-3583-8002 FAX. 03-3583-0462

2004- 09 - 08 Printed by JSA

ภาคผนวก จ

มาตรฐานน้ำดื่มตราสยาม

FROM :    

FRM NO. : 1027180502206 Apr. 19 2011 05:12PM P1

สำนักคุณภาพและความปลอดภัยอาหาร (สกอ.)
กรมวิทยาศาสตร์การแพทย์ กระทรวงสาธารณสุข
ถนนวิภาวดีรังสิต อ้อมทองเมือง จักรวรรดิพัฒนา กรุงเทพฯ 11000
โทรศัพท์ / โทรสาร 0 2551 1021
<http://www.dmsc.moph.go.th/webroot/EQSF/index.htm>

หมายเลขทะเบียน 4043/50

รายงานการตรวจวิเคราะห์

หมายเลขตัวอย่าง 2053-007872

รายงานฉบับที่ 53 / 010121

รายละเอียดตัวอย่าง

ชื่อตัวอย่าง

น้ำดื่ม ตราสยาม

ผู้ส่งและผู้ผลิต

บริษัท ทีทีซี น้ำดื่มสยาม จำกัด 77 หมู่ 3 ถนนศูนย์ศิลป์ป่าติ้วบางไทร

วันที่เก็บตัวอย่าง

ตำบลศรีสงครามน้อย อําเภอสว่างโลก จังหวัดสุราษฎร์ธานี

ภาชนะบรรจุ

MPG 300610 วันหมดอายุ EXP 290612 รุ่นการผลิต F1

ฉลาก

ขวดพลาสติกใส ฝาเกลียวพลาสติกสีน้ำเงิน ขนาดบรรจุ 1.5 ลิตร จำนวน 12 ขวด

ลักษณะตัวอย่าง

แจ้งชื่อตัวอย่าง ผู้ผลิต ปริมาตรสุทธิ และเลขสารบบอาหาร (อย.13-2-00441-2-0001)

วันที่รับตัวอย่าง

ของเหลวใส ไม่มีสี ไม่มีกลิ่น ไม่มีตะกอน


วันที่เริ่มทำการวิเคราะห์

6 กรกฎาคม 2553

ผลการตรวจวิเคราะห์

6 กรกฎาคม 2553

รายการ	ผล	วิธีวิเคราะห์	มาตรฐาน
ค่าความเป็นกรด-ด่าง (ที่ 25°C)*	7.7	APHA 2005 (4500-H ⁺ B)	6.5-8.5
ปริมาณสารทั้งหมด (มีดิลกัมคัลลิตร)	น้อยกว่า 25	APHA 2005 (2540 B)	ไม่เกิน 500.0
ความกระด้างทั้งหมด โดยคำนวณเป็นแคลเซียมคาร์บอเนต (มีดิลกัมคัลลิตร)	ไม่พบ	APHA 2005 (2340 C)	ไม่เกิน 100.0
คลอไรด์ โดยคำนวณเป็นคลอไรด์ (มีดิลกัมคัลลิตร)	3.1	APHA 2005 (4110 B)	ไม่เกิน 250.0
ไนเตรท โดยคำนวณเป็นไนโตรเจน (มีดิลกัมคัลลิตร)	ไม่พบ	APHA 2005 (4110 B)	ไม่เกิน 4.0
ฟลูออไรด์ โดยคำนวณเป็นฟลูออไรด์ (มีดิลกัมคัลลิตร)	น้อยกว่า 0.05	APHA 2005 (4110 B)	ไม่เกิน 1.5
เหล็ก (มีดิลกัมคัลลิตร)	ไม่พบ	APHA 2005 (3111 B)	ไม่เกิน 0.3
ตะกั่ว (มีดิลกัมคัลลิตร)*	ไม่พบ	APHA 2005 (3113 B)	ไม่เกิน 0.05


(นาย) วิชา จึงสมบูรณ์
นักวิทยาศาสตร์การแพทย์ชำนาญการพิเศษ
ปฏิบัติการแผนก อธิปไตยวิทยาศาสตร์การแพทย์

รายงานนี้รับรองเฉพาะตัวอย่างที่ทำการทดสอบเท่านั้น

ห้ามทำสำเนา รายงานนี้เพื่อหาบางส่วนโดยไม่ได้รับอนุญาตเป็นลายลักษณ์อักษร

ห้ามนำรายงานนี้ไปประกาศโฆษณา

RUM :

FAX NO. : 023165502206

Apr. 19 2011 05:10PM P3



สำนักคุณภาพและความปลอดภัยอาหาร (ศกอ.)
กรมวิทยาศาสตร์การแพทย์ กระทรวงสาธารณสุข
จันทราภิรมย์ ซีนาคอนเมือง จังหวัดนนทบุรี 11000
โทรศัพท์ / โทรสาร 0 2951 1021
<http://www.dmsc.moph.go.th/webroot/BQSF/index.htm>



หมายเลขทะเบียน 4043/50

<http://www.dmsc.moph.go.th/webroot/BQSF/index.htm>

รายงานการตรวจวิเคราะห์ (ต่อ)

หมายเลขตัวอย่าง 2053-007872

รายงานฉบับที่ 53 / 010121

ผลการตรวจวิเคราะห์

รายการ	ผล	วิธีวิเคราะห์	มาตรฐาน
MPN Coliforms / 100 มิลลิลิตร*	น้อยกว่า 1.1	APHA 2005 (9221 A-C)	น้อยกว่า 2.2
<i>E. coli</i> / 100 มิลลิลิตร*	ไม่พบ	APHA 2005 (9221 E-F, 9225 D)	ไม่พบ
<i>Staphylococcus aureus</i> / 100 มิลลิลิตร	ไม่พบ	APHA 2005 (9213 B)	ไม่พบ
<i>Salmonella</i> spp. / 100 มิลลิลิตร	ไม่พบ	ISO 6340 : 1995	ไม่พบ

*รายการตรวจวิเคราะห์นี้ได้รับการรับรองความสามารถห้องปฏิบัติการตามมาตรฐาน ISO/IEC 17025: 2005

ผู้รายงาน

(นางปิยมาศ แจ่มศรี)

นักวิทยาศาสตร์การแพทย์ชำนาญการ

ผู้รับรอง

(นางสาวทศพรธร ธีงน้อย)

นักวิทยาศาสตร์การแพทย์ชำนาญการพิเศษ

วันที่

๒๒ ก.ย. ๕๕

(นางปรีชา จึงสำพัน)

นักวิทยาศาสตร์การแพทย์ชำนาญการพิเศษ

ปฏิบัติราชการแทน อธิบดีกรมวิทยาศาสตร์การแพทย์

รายงานนี้รับรองเฉพาะตัวอย่างที่ทำการทดสอบเท่านั้น
ห้ามใช้รายงานรายงานนี้ในทางบางส่วนโดยไม่ได้รับอนุญาตจากสายสัมพันธ์

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นางสาวสุทธิมา ศรีประเสริฐสุข เกิดวันที่ 20 มีนาคม พ.ศ. 2530 ที่จังหวัด กรุงเทพมหานคร สำเร็จการศึกษาระดับปริญญาตรี หลักสูตรวิทยาศาสตร์บัณฑิต สาขาวิชาเซรามิกและวัสดุศาสตร์ ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ในปี 2552 และได้เข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเทคโนโลยีเซรามิก ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ในปีการศึกษา 2552 และสำเร็จการศึกษาในปี การศึกษา 2554

ในระหว่างการศึกษาในระดับบัณฑิตศึกษานั้น ได้มีโอกาสไปนำเสนอผลงานทางวิชาการในรูปแบบ Oral presentation ในการประชุมทางวิชาการ Pure and Applied Chemistry International Conference (PACCON 2011) ระหว่างวันที่ 5-7 มกราคม พ.ศ. 2554 จัดโดย คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ (ประสานมิตร) ได้ตีพิมพ์ผลงานแบบ Proceeding และนำเสนอผลงานในรูปแบบโปสเตอร์ ในการประชุมทางวิชาการ the 2nd Research Symposium on Petroleum, Petrochemicals and Advanced Materials ในวันที่ 26 เมษายน พ.ศ. 2554 จัดโดย วิทยาลัยปิโตรเลียมและปิโตรเคมี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ร่วมกับ ศูนย์ความเป็นเลิศด้านเทคโนโลยีปิโตรเคมีและวัสดุ และนำเสนอผลงานในรูปแบบ Oral presentation ในการประชุมทางวิชาการ The 18th International Conference on Composite Materials (ICCM18) ระหว่างวันที่ 21-26 สิงหาคม พ.ศ. 2554 จัดโดย The Korean Society for Composite Materials ณ เกาะเจจู ประเทศเกาหลีใต้ และได้รับการตีพิมพ์ผลงานแบบ Proceeding และนำเสนอผลงานในรูปแบบ Oral presentation ในการประชุมทางวิชาการ the 3rd Research Symposium on Petroleum, Petrochemicals and Advanced Materials ในวันที่ 24 เมษายน พ.ศ. 2555 จัดโดย วิทยาลัยปิโตรเลียมและปิโตรเคมี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ร่วมกับ ศูนย์ความเป็นเลิศด้านเทคโนโลยีปิโตรเคมีและวัสดุ