

พฤติกรรมการกัดกร่อนและความเข้ากันได้ทางชีวภาพของชั้นเคลือบคาร์บอน
คล้ายเพชรบนเหล็กกล้าไร้สนิม 316L สำหรับวัสดุข้อเข้าเทียม



นายณัฐพล พินิตรรัตินดี

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาวิศวกรรมวัสดุ
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี
ปีการศึกษา 2564

CORROSION BEHAVIOR AND BIOCOMPATIBILITY OF DIAMOND-
LIKE CARBON COATING ON 316L STAINLESS STEEL FOR
PROSTHETIC KNEE MATERIALS



NATTAPOL PINTITRARATIBODEE

A Thesis Submitted in Partial Fulfilment of the Requirements for the
Degree of Master of Engineering in Material Engineering
Suranaree University of Technology
Academic Year 2021

พฤติกรรมกำกัดก่อนและความเข้ากันได้ทางชีวภาพของชั้นเคลือบคาร์บอนคล้าย
เพชรบนเหล็กกล้าไร้สนิม 316L สำหรับวัสดุข้อเข้าเทียม

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารีอนุมัติให้นักวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตาม
หลักสูตรปริญญาโทบริหารธุรกิจ

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

(ผศ. ดร.อุษณีย์ กิตกัาธร)

ประธานกรรมการ

(รศ. ดร.พรวสา วงศ์ปัญญา)

กรรมการ (อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์)

(ดร.กาญจนา ธรรมนุ)

กรรมการ (อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม)

(ผศ. ดร.ฐานันท์ พังศรีวิษณุ)

กรรมการ

(ดร.ชนรรค์ เอื้อรักสกุล)

กรรมการ

(รศ. ดร.ฉัตรชัย โชติษฐยางกูร)

รองอธิการบดีฝ่ายวิชาการและ
ประกันคุณภาพ

(รศ. ดร.พรศิริ จงกล)

คณบดีสำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์

ณัฐพล พินิตราธิบดี : พฤติกรรมการกัดกร่อนและความเข้ากันได้ทางชีวภาพของชั้นเคลือบคาร์บอนคล้ายเพชรบนเหล็กกล้าไร้สนิม 316L สำหรับวัสดุข้อเข่าเทียม (CORROSION BEHAVIOR AND BIOCOMPATIBILITY OF DIAMOND-LIKE CARBON COATING ON 316L STAINLESS STEEL FOR PROSTHETIC KNEE MATERIALS)

อาจารย์ที่ปรึกษา : รองศาสตราจารย์ ดร. พรวิสา วงศ์ปัญญา, 114 หน้า

คำสำคัญ : คาร์บอนคล้ายเพชรเจือไทเทเนียม ชั้นรองพื้นไทเทเนียม การกัดกร่อน ความเข้ากันได้ทางชีวภาพ NEXAFS XPS EIS FTIR

งานวิจัยนี้มีจุดประสงค์เพื่อพัฒนาพื้นผิวข้อเข่าเทียมของวัสดุเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนนิคเกรด 316L ด้วยชั้นเคลือบคล้ายเพชร (Diamond-like carbon, DLC) ด้วยเทคนิคการเคลือบฟิลเตอร์คาร์โรติกอาร์ก (Filtered cathodic vacuum arc, FCVA) ให้มีความต้านทานการกัดกร่อนและความเข้ากันได้ทางชีวภาพ ชั้นเคลือบ 4 แบบ ได้แก่ 1.DLC (ชั้นเคลือบคาร์บอนคล้ายเพชร) 2.DLC/Ti (ชั้นเคลือบคาร์บอนคล้ายเพชรและรองพื้นไทเทเนียม) 3.DLC-Ti (ชั้นเคลือบคาร์บอนคล้ายเพชรเจือไทเทเนียม) และ 4.DLC-Ti/Ti (ชั้นเคลือบคาร์บอนคล้ายเพชรเจือไทเทเนียมและรองพื้นไทเทเนียม) จากนั้นศึกษาองค์ประกอบพื้นผิวของแต่ละชั้นเคลือบด้วยเทคนิคเอ็กซ์เรย์โฟโตอิมิชชันอิเล็กตรอนไมโครสโกปี (X-ray photoemission electron microscopy, XPEEM) และเอ็กซ์เรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโตรสโกปี (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) ก่อนและหลังการทดสอบการกัดกร่อน (Linear polarization, LNP) ในสารละลายจำลองของเหลวในข้อเข่าสภาวะของคนเป็นโรคข้อเข่าเสื่อม รวมถึงทดสอบอิเล็กโทรเคมีคอลอิมพีแดนซ์สเปกโตรสโกปี (Electrochemical impedance spectroscopy, EIS) เพื่อเปรียบเทียบผลกับ LNP นอกจากนี้ยังทดสอบความเข้ากันได้ทางชีวภาพในสารละลายจำลองของเหลวในร่างกายมนุษย์เพื่อดูการเกิดไฮดรอกซีอะพาไทต์ (HAp) เป็นเวลา 28 วัน และวิเคราะห์พื้นผิวด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโตรสโกปี (Infrared spectroscopy, FTIR) และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron Microscope, SEM) จากการทดสอบ พบว่า ชั้นเคลือบคาร์บอนคล้ายเพชรเจือไทเทเนียม (DLC-Ti และ DLC-Ti/Ti) มีความต้านทานการกัดกร่อนสูงกว่าชั้นเคลือบคาร์บอนคล้ายเพชร (DLC และ DLC/Ti) สำหรับตัวอย่างที่มีชั้นรองพื้นไทเทเนียม (DLC/Ti และ DLCL-Ti/Ti) สามารถเพิ่มความต้านทานการกัดกร่อนแบบบูรณาการ ในส่วนผลทดสอบความเข้ากันได้ทางชีวภาพพบว่า การเจือไทเทเนียมในชั้นเคลือบทำให้มีปริมาณ HAp เพิ่มขึ้น จากผล

ทั้งหมดนั้นแสดงให้เห็นว่า ชิ้นงาน DLC-Ti/Ti เหมาะสมสำหรับการนำไปใช้เพื่อปรับปรุงพื้นผิวข้อเข่าเทียม



สาขาวิชา วิศวกรรมโลหการ

ปีการศึกษา 2564

ลายมือชื่อนักศึกษา ณัฐกร นิมิตธนาธิ

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา WV

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม น.ศ.ดร. อรรณพ

NATTAPOL PINTITRARATIBODEE : CORROSION BEHAVIOR AND BIOCOMPATIBILITY OF DIAMOND-LIKE CARBON COATING ON 316L STAINLESS STEEL FOR PROSTHETIC KNEE MATERIALS. THESIS ADVISOR : ASSOC. PROF. PORNWASA WONGPANYA, Dr.-Ing., 114 PP.

Keyword : TITANIUM-DOPED DIAMOND-LIKE CARBON/ TITANIUM INTERLAYER/ CORROSION/ BIOCOMPATIBILITY/ NEXAFS/ XPS/ EIS/ FTIR

Objective of this research was surface development of austenitic stainless steel 316L (316L) for knee implant. Using filtered cathodic vacuum arc technique (FCVA) coated diamond-like carbon (DLC) to improve corrosion resistance and biocompatibility of 316L. This research synthesized four films with Ti doping and Ti interlayer, there were 1.DLC, 2.DLC/Ti, 3.DLC-Ti, and 4.DLC-Ti/Ti. The surface of each film was characterized by x-ray photoemission electron microscopy (X-PEEM) and x-ray photoemission spectroscopy (XPS) to compare the chemical structure of films before and after corrosion testing (Linear polarization, LNP) in simulated synovial fluid like synovial fluid of osteoarthritis patient. Moreover, this research also tested electrochemical impedance spectroscopy (EIS) to compare with LNP, and bioactive testing. For bioactive testing, samples were evaluated hydroxyapatite (HAp) formation by infrared spectroscopy (FTIR) and scanning electron microscope (SEM) after soaking in simulated body fluid (SBF) for 28 days. The results showed DLC-Ti and DLC-Ti/Ti was higher general corrosion resistance than DLC and DLC/Ti as compared to polarization resistance (R_p) of LNP, For Ti interlayer (DLC/Ti and DLC-Ti/Ti), it could more improve pitting corrosion resistance than DLC and DLC-Ti by considering pitting corrosion potential (E_p). Additionally, bioactive testing showed that Ti-doped in DLC could enhance HAp formation because water contact angle was decreased by Ti doping.

Based on the research results, DLC-Ti/Ti was suitable more than the other films for applied surface improvement of knee implant.



School of Metallurgical Engineering

Academic Year 2021

Student's Signature Nattapol Pinitkarnitbodee

Advisor's Signature Pornnasa Wongpanya

Co-Advisor's Signature Kanjana Thumanu

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์นี้สำเร็จลุล่วงด้วยดีได้ ต้องขอขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร.พรวิมล วงศ์ปัญญา อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ สำหรับคำปรึกษาอย่างละเอียดและคอยให้กำลังใจตลอด การเรียนหลักสูตรมหาบัณฑิต คำแนะนำและประสบการณ์ของท่านมีประโยชน์ในการแก้ไขปัญหา หากไม่มีท่านคอยให้คำแนะนำและสนับสนุนอย่างต่อเนื่อง การศึกษาในมหาวิทยาลัยเทคโนโลยี สุรนารีและการทำวิทยานิพนธ์นี้ไม่อาจสำเร็จไปได้ด้วยดี

ขอขอบพระคุณ ดร.กาญจนา ธรรมนุ และ ดร. ชนรรค์ เอื้อรักสกุล นักวิทยาศาสตร์ประจำ สถานีวิจัยระบบลำเลียงแสงซินโครตรอนที่ 4.1: IR Spectroscopy and Imaging และ 3.2Ub: PEEM และเจ้าหน้าที่ประจำสถานีวิจัย ที่ให้ความรู้และความช่วยเหลือในการใช้เครื่องมือวิเคราะห์ ด้วยแสงซินโครตรอนและเครื่องเคลือบคาร์บอนคล้ายเพชรเทคนิคฟิลเตอร์คาร์โบดิออกไซด์ จาก สถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน อำเภอเมืองนครราชสีมา จังหวัดนครราชสีมา ซึ่งมีประโยชน์อย่างยิ่งต่อการทำวิจัยครั้งนี้

นอกจากนี้ขอขอบพระคุณ เจ้าหน้าที่ประจำศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี (อาคารเครื่องมือ 3 6 10 และ 11) สำหรับการให้คำแนะนำการใช้เครื่องมือต่าง ๆ รวมทั้งรู้สึก ขอบคุณพี่ ๆ ทุกท่านในสังกัดอาจารย์ที่ปรึกษาเดียวกัน สำหรับกำลังใจและคำแนะนำต่าง ๆ ตลอด การวิจัยครั้งนี้

สุดท้ายขอขอบพระคุณทางมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารีและสำนักงานคณะกรรมการวิจัย แห่งชาติ ผู้ให้โอกาสทางการศึกษาและทุนสนับสนุนในการดำเนินการวิจัย

สำหรับคุณงามความดีอันใดที่เกิดจากวิทยานิพนธ์เล่มนี้ ผู้วิจัยขอมอบให้กับบิดา มารดา ตลอดจดญาติพี่น้องอันเป็นที่เคารพรักยิ่ง ซึ่งบุคคลเหล่านี้เป็นผู้ให้กำลังใจแก่ผู้วิจัยมาโดยตลอด อัน เป็นส่วนสำคัญอย่างยิ่งที่ทำให้การทำวิจัยครั้งนี้สำเร็จลุล่วงได้ด้วยดี

ณัฐพล พินิตรรดิบดี

สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อ (ภาษาไทย).....	ก
บทคัดย่อ (ภาษาอังกฤษ).....	ค
กิตติกรรมประกาศ.....	จ
สารบัญ	ฉ
สารบัญตาราง.....	ฅ
สารบัญรูป.....	ญ
บทที่	
1. บทนำ.....	1
1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหาการวิจัย	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย.....	2
1.3 ขอบเขตของการวิจัย	2
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	4
2. ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	5
2.1 กระจุก	5
2.2 วัสดุทางชีวภาพ	10
2.3 กระบวนการเคลือบผิวด้วยคาร์บอนคล้ายเพชร	13
2.4 เทคนิคเอ็กซ์เรย์โฟโตอิมิชชันอิเล็กตรอนไมโครสโกปี	17
2.5 เทคนิคเอ็กซ์เรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโตรสโกปี	18
2.6 การทดสอบการกัดกร่อนด้วยหลักการทางไฟฟ้าเคมีและการประเมินผล	19
2.7 อิเล็กโตรเคมีคอลอิมพีแดนซ์สเปกโตรสโกปี.....	24
2.8 การทดสอบความเข้ากันได้ทางชีวภาพ	28
2.9 เทคนิคอินฟราเรดสเปกโตรสโกปี	29
2.10 การทบทวนวรรณกรรมและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	31
3. วิธีดำเนินการวิจัย	38

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
3.1	วัสดุและสารเคมีใช้ดำเนินการวิจัย 38
3.1.1	วัสดุใช้ทำวิจัย 38
3.1.2	วัสดุทำชั้นเคลือบ 39
3.1.3	สารเคมีที่ใช้ดำเนินการวิจัย 39
3.2	อุปกรณ์ใช้ดำเนินการวิจัย 40
3.2.1	อุปกรณ์เตรียมตัวอย่างสำหรับชั้นเคลือบ 40
3.2.2	เครื่องมือและอุปกรณ์สำหรับทดสอบการกัดกร่อน 42
3.2.3	อุปกรณ์สำหรับทดสอบความเข้ากันได้ทางชีวภาพ 42
3.2.4	อุปกรณ์สำหรับวิเคราะห์พื้นผิว 44
3.3	ขั้นตอนดำเนินการวิจัย 46
3.4	การเตรียมผิวชิ้นงาน 47
3.4.1	การเตรียมผิวชิ้นงาน 47
3.4.2	การเคลือบชั้นเคลือบคาร์บอนคล้ายเพชรด้วยเทคนิค FCVA 47
3.5	การทดสอบการกัดกร่อน 48
3.5.1	การวิเคราะห์พื้นผิวก่อนทดสอบการกัดกร่อน 48
3.5.2	การเตรียมสารละลายจำลองของเหลวในข้อเข้าของผู้ป่วย โรคข้อเข้าเสื่อม 49
3.5.3	การทดสอบความต้านทานการกัดกร่อน 49
3.5.4	การวิเคราะห์พื้นผิวหลังทดสอบการกัดกร่อน 50
3.6	การทดสอบความเข้ากันได้ทางชีวภาพ 50
3.6.1	การเตรียมสารละลายจำลองของเหลวในร่างกายมนุษย์ 50
3.6.2	การทดสอบความเข้ากันได้ทางชีวภาพ 50
3.6.3	การวิเคราะห์พื้นผิวหลังทดสอบความเข้ากันได้ทางชีวภาพ 51
4.	ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการวิจัย 52
4.1	โครงสร้างและพันธะของชั้นเคลือบคาร์บอนคล้ายเพชร 52
4.2	ผลทดสอบการกัดกร่อน 60

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
4.3 โครงสร้างของชั้นเคลือบหลังถูกกัดกร่อน.....	65
4.4 ความเข้ากันได้ทางชีวภาพของชั้นเคลือบ.....	70
5. บทสรุปและข้อเสนอแนะ.....	74
5.1 สรุปผลการวิจัย.....	74
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	75
รายการอ้างอิง.....	76
ภาคผนวก	
ภาคผนวก ก.....	85
ภาคผนวก ข.....	92
ภาคผนวก ค.....	95
ภาคผนวก ง.....	97
ประวัติผู้เขียน.....	114

สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
2.1	ข้อดีและข้อเสียของวัสดุประเภทต่าง ๆ สำหรับทางการแพทย์.....	11
2.2	คุณสมบัติทางกลของวัสดุชีวภาพจำพวกโลหะ	12
2.3	การเปรียบเทียบคุณสมบัติของคาร์บอนอสัณฐานกับเพชรและแกรไฟต์	15
2.4	แสดงความเข้มข้นของไอออนในสารละลายจำลองของเหลวในร่างกายมนุษย์และ ในเลือดพลาสมาของร่างกายมนุษย์.....	29
2.5	ตำแหน่งสเปกตรัมของไฮดรอกซีอะพาไทต์	35
2.6	ค่าโพลาไรเซชันของเหล็กกล้าไร้สนิมอสเตนิติกเกรด 316L ที่ความเข้มข้นของ ไฮยาลูรอนิกแอซิดต่าง ๆ	37
3.1	แสดงผลวิเคราะห์ห้องประกอบทางเคมีจากเทคนิค OES ณ สถาบันวิจัยเหล็ก และเหล็กกล้าแห่งประเทศไทย	38
3.2	สารเคมีที่ใช้เตรียมสารละลายจำลองของเหลวในร่างกายมนุษย์.....	39
3.3	สารเคมีที่ใช้เตรียมสารละลายจำลองของเหลวในข้อเข่า.....	40
3.4	ตัวแปรในการเคลือบชั้นเคลือบคาร์บอนคล้ายเพชรด้วยเทคนิค FCVA.....	47
3.5	ชนิดและปริมาณสารเคมีที่ใช้เตรียมสารละลายจำลองของเหลวในข้อเข่าของ ผู้ป่วยโรคข้อเข่าเสื่อม.....	49
3.6	ชนิดและปริมาณสารเคมีที่ใช้ผสมสารละลายจำลองของเหลวในร่างกายมนุษย์.....	51
4.1	แสดงองค์ประกอบพันธะของธาตุ C Ti และ O จากสเปกตรัม XPS ของชิ้นงาน DLC/Ti และ DLC-Ti/Ti	54
4.2	แสดงค่าสำคัญที่ได้จากเส้นโค้งโพลาไรเซชัน	61
4.3	ค่าหลังทดสอบปฏิกิริยาเคมีคอลลิมิพีแดนซ์สเปกโตรสโคป.....	64
ก.1	แสดงขั้นตอนการวิเคราะห์สัดส่วน sp^2 จากผล C K-edge NEXAFS ด้วย โปรแกรม Igor Pro 6.37	86
ข.1	ความหนาแน่นเคลือบของแต่ละตัวอย่าง	93
ค.1	ค่าตัวแปรสำหรับคำนวณอัตรากัดกร่อน	96

สารบัญรูป

รูปที่		หน้า
2.1	ส่วนประกอบของข้อต่อและข้อเข้า.....	6
2.2	แสดงการเปรียบเทียบระหว่างข้อเข้าสภาพปกติและข้อเข้าที่เสื่อมสภาพ	8
2.3	แสดงส่วนประกอบของวัสดุข้อเข้า	10
2.4	แผนภาพเฟสแบบไตรภาคของระบบคาร์บอนและไฮโดรเจน.....	14
2.5	แสดงระบบฟิลเตอร์แคโรติกอาร์กในสุญญากาศที่ใช้ในการสังเคราะห์ชั้นเคลือบ	16
2.6	หลักการการทำงานของ X-PEEM	18
2.7	หลักการการทำงานของ XPS	19
2.8	ลักษณะการวัดศักย์ไฟฟ้าและกระแสไฟฟ้าโดยเครื่องโพเทนชิโอสแตท	20
2.9	ศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อนและความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าการกัดกร่อน	21
2.10	ส่วนต่าง ๆ ที่สำคัญของเส้นโพลาริเซชัน.....	22
2.11	แสดงค่าความต่างของเฟสความสัมพันธ์ระหว่างความต่างศักย์ไฟฟ้าและ กระแสไฟฟ้า	25
2.12	ลักษณะกราฟไนควิสต์พล็อตที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าอิมพีแดนซ์จริง และค่าอิมพีแดนซ์จินตภาพ.....	26
2.13	แสดงตัวอย่างไนควิสต์พล็อตของวงจรไฟฟ้าเทียบเท่า.....	27
2.14	รูปแบบการสั้นของโมเลกุลต่าง ๆ.....	29
2.15	แสดงการสะท้อนแสงในระบบ ATR.....	30
2.16	แสดงกราฟโพลาริเซชันของชั้นเคลือบคาร์บอนคล้ายเพชรบนเหล็กกล้าไร้สนิม ออสเทนิติกเกรด 316L และเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนิติกเกรด 316L	32
2.17	แสดงความสัมพันธ์ระหว่างมุมสัมผัสระหว่างของเหลวและของแข็งกับปริมาณ ไทเทเนียมที่เจือในชั้นเคลือบคาร์บอนคล้ายเพชร.....	33
2.18	แสดงปริมาณเซลล์ที่มีชีวิตบนพื้นผิวต่างชนิดบนพื้นที่ผิว 42 ตารางมิลลิเมตร.....	34
2.19	แสดงเส้นโค้งโพลาริเซชันของ (a) เหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนิติกเกรด 304 (b) DLC (c) TiO ₂ -DLC (0.1 กรัมต่อลิตร) และ (d) TiO ₂ -DLC (0.5 กรัมต่อลิตร).....	34

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
3.1	เครื่องล้างความถี่สูง 41
3.2	เครื่องเคลือบฟิลเตอร์แคโรติกอาร์กในสุญญากาศ 41
3.3	เซลล์ทดสอบการกัดกร่อน 42
3.4	ตู้บ่มเพาะเชื้อ..... 43
3.5	เครื่องอบไอน้ำแรงดันสูง 43
3.6	เครื่องเอ็กซ์เรย์โฟโตอิมิซชันอิเล็กตรอนไมโครสโกป 44
3.7	เครื่องเอ็กซ์เรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโตรสโกปีหรือสเปกโตรสโกปี 45
3.8	เครื่องวิเคราะห์ด้วยความยาวคลื่นช่วงอินฟราเรดสเปกโตรสโกปี 45
3.9	แผนภาพระเบียบการทำวิจัย..... 46
4.1	สเปกตรัม XPS แบบกว้างและส่วนผสมทางเคมีของชิ้นงาน DLC/Ti และ DLC-Ti/Ti 52
4.2	สเปกตรัม XPS แบบละเอียดของชิ้นงาน DLC/Ti และ DLC-Ti/Ti (ก) C 1s (ข) Ti 2p และ (ค) O 1s 53
4.3	ผลวิเคราะห์ C K-edge NEXAFS ของชิ้นเคลือบ DLC-Ti/Ti 56
4.4	สเปกตรัม NEXAFS ของแต่ละชั้นเคลือบ (ก) C K-edge NEXAFS (ข) Ti L _{3,2} -edge NEXAFS และ (ค) O K-edge NEXAFS 58
4.5	เส้นโค้งโพลารไรเซชันของ 316L DLC DLC/Ti DLC-Ti และ DLC-Ti/Ti ใน สารละลาย PBS + 1 กรัม HA ต่อลิตร ที่อุณหภูมิ 37 ± 0.5 องศาเซลเซียส 60
4.6	ผลวิเคราะห์อิเล็กโตรเคมีคอลิมพีแดนซ์สเปกโตรสโกปี (EIS) ชิ้นงาน 316L DLC DLC/Ti DLC-Ti และ DLC-Ti/Ti ในสารละลาย PBS + 1 กรัม HA ต่อลิตร ที่อุณหภูมิ 37 ± 0.5 องศาเซลเซียส 63
4.7	แสดงภาพถ่าย X-PEEM ที่พลังงานโฟตอน 540 eV ของ O K-edge และ สเปกตรัม C K-edge และ O K-edge NEXAFS ของชิ้นงาน DLC/Ti..... 68
4.8	แสดงภาพถ่าย X-PEEM ที่พลังงานโฟตอน 540 eV ของ O K-edge และ สเปกตรัม C K-edge O K-edge และ Ti L _{3,2} -edge NEXAFS ของ ชิ้นงาน DLC-Ti/Ti..... 69

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.9	ผลวิเคราะห์พื้นผิวด้วยเทคนิค FTIR ของชิ้นงาน 316L DLC/Ti และ DLC-Ti/Ti หลังแช่ในสารละลายจำลองของเหลวในร่างกายมนุษย์ (SBF) ที่อุณหภูมิ 37 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 28 วัน 72
4.10	แสดงภาพถ่ายไฮดรอกซีอะพาไทต์บนพื้นผิวหลังแช่สารละลายจำลองของเหลวในร่างกายมนุษย์ (SBF) ที่อุณหภูมิ 37 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 28 วัน 73



บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหาการวิจัย

ปัจจุบันประชากรในประเทศไทยมีจำนวนผู้สูงอายุเพิ่มมากขึ้นจนมีแนวโน้มเข้าสู่สังคมผู้สูงอายุ (Aging society) ผู้สูงอายุเป็นกลุ่มประชากรที่รัฐบาลและคนในสังคมให้ความสำคัญกับเรื่องการดูแลสุขภาพเป็นส่วนใหญ่ เพื่อให้ผู้สูงอายุใช้ชีวิตประจำวันหรือในสังคมอย่างมีความสุขโดยไม่ทรمانจากการเจ็บป่วย ปัญหาด้านสุขภาพที่พบมากกว่า 1 ใน 3 ของปัญหาสุขภาพ คือ โรคข้อเข่าเสื่อม ปัจจุบันประเทศไทยพบผู้ป่วยมากกว่า 6 ล้านคนและมีแนวโน้มสูงขึ้น และพบว่าร้อยละ 50 เป็นผู้ป่วยที่มีอายุ 65 ปีขึ้นไป สาเหตุเกิดจากน้ำหนักตัวที่มากเกินไป การใช้งานเข่าที่ผิดหลักการยศาสตร์และอื่น ๆ โดยสภาวะที่ข้อเข่าเสื่อมอย่างรุนแรงจะมีอาการเจ็บปวดทรมาน ข้อเข่าผิดรูป มีอาการฝืดหรือติดขัดตรงข้อเข่าและทำให้ไม่สามารถเดินได้ปกติ ถึงกระทั่งใช้ชีวิตประจำวันได้ยากลำบากและส่งผลกระทบต่อสุขภาพทั้งทางกายและจิตใจ สำหรับการรักษาในสภาวะข้อเข่าเสื่อมอย่างรุนแรง จำเป็นต้องผ่าตัดเปลี่ยนกระดูกข้อเข่าเทียม (กวินวงศ์โกวิท และคณะ, 2021; พรหมภักดี, 2013)

วัสดุโลหะหลายชนิดถูกออกแบบและผลิตชุดกระดูกข้อเข่าเทียม เช่น ไทเทเนียม โลหะผสมไทเทเนียม โลหะผสมโคบอลต์โครเมียม พอลิเมอร์และเหล็กกล้าไร้สนิม เป็นต้น สำหรับไทเทเนียมและโลหะผสมไทเทเนียมเป็นวัสดุที่นิยมใช้มากในการใช้เป็นวัสดุฝังใน (Implant materials) เนื่องจากคุณสมบัติเชิงกลที่แข็งแรงใกล้เคียงกับกระดูกมนุษย์ ไม่เป็นสนิม ไม่เกิดประจุไฟฟ้า ไม่เกิดสารก่อมะเร็งและมีอายุการใช้งานที่ยาวนาน อย่างไรก็ตามยังมีข้อจำกัดในเรื่องของการใช้ต้นทุนที่สูงในประเทศไทยจำเป็นต้องนำเข้าจากต่างประเทศเป็นหลัก ด้วยเหตุนี้ทำให้การเข้าถึงในการรักษาได้เพียงเฉพาะกลุ่มคนที่มีฐานะปานกลางถึงร่ำรวย แต่สำหรับผู้ที่มีรายได้น้อยเป็นเรื่องยากในการเข้าถึงการรักษาที่มีราคาแพง ถึงแม้จะมีหลักประกันสุขภาพแต่ก็ต้องรอคิวในการรักษาเป็นเวลานาน จากข้อจำกัดทางการเงินในการรักษาและจำนวนผู้ป่วยที่เพิ่มขึ้นทุกปี ทำให้รัฐบาลต้องแบกรับภาระทางการเงินในการจ่ายค่ารักษาที่สูงขึ้น (Kamachi Mudali, Sridhar, & Baldev, 2003; Simon & Fabry, 1991)

ตามที่กล่าวมาข้างต้น งานวิจัยนี้ถูกจัดทำขึ้นเพื่อพัฒนาวัสดุข้อเข่าเทียม (Knee prosthesis) โดยใช้วัสดุเป็นเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนนิติกเกรด 316L (SS316L) ที่ผ่านการปรับผิวด้วยชั้นเคลือบ

คาร์บอนคล้ายเพชร (Diamond-like carbon, DLC) และไทเทเนียม (Titanium, Ti) โดยมุ่งหวังให้ การปรับปรุงพื้นผิวให้มีคุณสมบัติในการต้านทานการกัดกร่อน (Corrosion resistance) และความ เข้ากันได้ทางชีวภาพ (Biocompatibility) และสามารถนำเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนนิติกเกรด 316L ไป ใช้ในร่างกายได้ดียิ่งขึ้น รวมถึงต้นทุนที่ลดลงเมื่อเทียบกับโลหะไทเทเนียม ข้อมูลที่ได้จากงานวิจัยนี้ สามารถใช้เป็นแนวทางในการพัฒนากระดูกข้อเข่าเทียมในทางการแพทย์และเป็นข้อมูลพื้นฐานใน การพัฒนาวัสดุที่เหมาะสมในแง่เศรษฐศาสตร์และวิศวกรรมต่อไป

1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

เพื่อปรับปรุงพื้นผิววัสดุข้อเข่าเทียมที่ทำจากเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนนิติก 316L โดยออกแบบ ชั้นเคลือบดังนี้ 1.ชั้นเคลือบคาร์บอนคล้ายเพชร (DLC) 2.ชั้นเคลือบคาร์บอนคล้ายเพชรเจือไทเทเนียม (DLC-Ti) 3.ชั้นเคลือบคาร์บอนคล้ายเพชรและรองพื้นด้วยไทเทเนียม (DLC/Ti) และ 4.ชั้นเคลือบ คาร์บอนคล้ายเพชรเจือไทเทเนียมและรองพื้นด้วยไทเทเนียม (DLC-Ti/Ti) แล้วศึกษาลักษณะทางเคมี ของชั้นเคลือบ รวมถึงศึกษาพฤติกรรมการกัดกร่อนในสารละลายจำลองของเหลวในข้อเข่าของผู้ป่วย โรคข้อเข่าเสื่อมและทดสอบความเข้ากันได้ทางชีวภาพในสารละลายจำลองของเหลวในร่างกาย

1.3 ขอบเขตของการวิจัย

1.3.1 วัสดุที่ถูกเคลือบ (Substrate) มีวัสดุพื้นทั้งหมด 2 ชนิด ได้แก่ 1. เหล็กกล้าไร้สนิม ออสเทนนิติก 316L ที่มีขนาด 10 x 10 x 3 มิลลิเมตร และ 2. ซิลิกอนเวเฟอร์ (Si wafer) เพื่อให้เป็น วัสดุเบื้องต้นในการหาเงื่อนไขของชั้นเคลือบที่เหมาะสมก่อนทำการทดลองจริง

1.3.2 กระบวนการปรับปรุงพื้นผิวที่สนใจศึกษา คือ เทคนิคฟิลเตอร์คาร์โธดิกอาร์กใน ระบบสุญญากาศ (Filtered Cathodic Vacuum Arc, FCVA) ซึ่งใช้ผลิตชั้นเคลือบคาร์บอนคล้าย เพชร (Diamond-Like Carbon, DLC) และไทเทเนียม (Titanium) กระบวนการเคลือบผิวด้วย เทคนิค FCVA มีตัวแปรสำคัญที่ต้องควบคุมดังนี้

1.3.2.1 ความดัน

1.3.2.2 อุณหภูมิสำหรับวัสดุพื้นผิวที่ใช้ขณะเคลือบ

1.3.2.3 ความหนาของชั้นเคลือบ

1.3.2.4 ศักย์ไฟฟ้าสำหรับการอาร์ก (Arc voltage) และ (Bias voltage)

1.3.2.5 ความถี่และรอบการทำงาน (Duty cycle)

1.3.3 นำชิ้นงานที่ผ่านการกระบวนการเคลือบตามหัวข้อ 1.3.2 มาวิเคราะห์ตามหัวข้อที่ต้องการศึกษาดังต่อไปนี้

1.3.3.1 วิเคราะห์ชิ้นงานซิลิกอนเวเฟอร์และเหล็กกล้าไร้สนิมอสเตนิติกที่ผ่านการเคลือบผิวด้วยเทคนิคสเปกโทรสโกปีชนิดโครงสร้างละเอียดของการดูดกลืนรังสีเอกซ์บริเวณใกล้ขอบ (Near Edge X-ray Absorption Fine Structure, NEXAFS) และเทคนิคเอ็กซ์เรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโทรสโกปี (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)

1.3.3.2 ศึกษาพฤติกรรมการกัดกร่อนของโลหะด้วยวิธีทางไฟฟ้าเคมีในสารละลายจำลองของเหลวในข้อเข้าของผู้ป่วยโรคข้อเข่าเสื่อม (Phosphate-buffered saline + 1 กรัม Hyaluronic acid ต่อลิตร, PBS + 1 กรัม HA ต่อลิตร) เพื่อให้ใกล้เคียงสภาวะการณที่วัสดุถูกฝังในข้อเข่า โดยวัดศักย์ไฟฟ้าและความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าด้วยเครื่องโพเทนชิโอสแตท แล้ววิเคราะห์ผลจากกราฟโพลาริเซชัน ที่วัดได้ เช่น ค่าศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อน (Corrosion potential, E_{corr}) ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าการกัดกร่อน (Corrosion current density, i_{corr}) อัตราการกัดกร่อน (Corrosion rate, CR) ค่าความต้านทานโพลาริเซชัน (Polarization resistance, R_p) เป็นต้น

1.3.3.3 การวิเคราะห์ผิวชั้นเคลือบ (Surface characterization) จะทำการวิเคราะห์ชิ้นงานซิลิกอนเวเฟอร์ และเหล็กกล้าไร้สนิมอสเตนิติกที่ผ่านการเคลือบผิวด้วยเทคนิคสเปกโทรสโกปีชนิดโครงสร้างละเอียดของการดูดกลืนรังสีเอกซ์บริเวณใกล้ขอบ (Near edge x-ray absorption fine Structure, NEXAFS)

1.3.3.4 สารละลายตัวกลางที่ใช้ทดสอบความเข้ากันได้ทางชีวภาพ คือ สารละลายจำลองของเหลวในร่างกาย (Simulated body fluid, SBF) เป็นสารละลายที่นิยมในการทดสอบความเข้ากันได้ทางชีวภาพของวัสดุฝังในร่างกายมนุษย์ เพื่อดูความเข้ากันได้ของกระดูก

1.3.3.5 การทดสอบความเข้ากันได้ทางชีวภาพ โดยนำชิ้นงานที่แช่ในสารละลายในข้อ 1.3.3.4 ที่อุณหภูมิ 37 องศาเซลเซียส ในระยะเวลา 28 วัน จากนั้นนำชิ้นงานตรวจธาตุแคลเซียม (Ca) และฟอสฟอรัส (P) ซึ่งเป็นธาตุที่เป็นส่วนประกอบของไฮดรอกซีอะพาไทต์ ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM) และวิเคราะห์หาองค์ประกอบทางโครงสร้างเคมีของสารโดยใช้ความยาวคลื่นช่วงอินฟราเรด (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR) เพื่อยืนยันผลร่วมกัน

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1.4.1 งานวิจัยนี้เป็นงานวิจัยเชิงประยุกต์สำหรับสาขาวิศวกรรมวัสดุที่มุ่งเน้นถึงแนวโน้มนการพัฒนาพื้นผิววัสดุข้อเหวี่ยงโดยใช้เทคนิคการเคลือบผิว ผลการทดลองที่ได้สามารถใช้เป็นแนวทางในการพัฒนาการออกแบบวัสดุทางการแพทย์ที่ทนทานต่อการกัดกร่อน

1.4.2 ผลสำเร็จของงานวิจัยนี้คาดว่าจะจะเป็นประโยชน์โดยตรงต่อวิศวกรรมวัสดุ วัสดุทางการแพทย์ ตลอดจนวิทยาศาสตร์การแพทย์และชีวเคมี โดยเป็นข้อมูลพื้นฐานที่สำคัญและเกี่ยวข้องกับการพัฒนาวัสดุด้วยกระบวนการเคลือบผิวที่อาจทำให้ได้วัสดุที่มีคุณภาพและราคาไม่แพง เพื่อนำไปใช้เป็นข้อเหวี่ยง

1.4.3 ในเชิงวิชาการ ทำให้เกิดทักษะการเรียนรู้ เพิ่มพูนความรู้ แนวคิดในการวิเคราะห์วิจัยและพัฒนาระหว่างกระบวนการวิจัย โดยผลงานที่ได้ช่วยสร้างความเข้มแข็งให้กับนักวิชาการและนักศึกษาในแง่ของการผสมผสานความรู้ในทางทฤษฎี ภาคปฏิบัติและเทคโนโลยีที่นำไปใช้จริงในวิศวกรรมวัสดุ วิทยาศาสตร์และวิศวกรรมการแพทย์

1.4.4 ในเชิงสังคม เป็นการสนับสนุน ให้โอกาสหรือส่งเสริมการศึกษาระดับบัณฑิตศึกษานอกจากนี้ยังเสริมสร้างความร่วมมือในการแลกเปลี่ยน ถ่ายทอดความรู้ เทคโนโลยีระหว่างหน่วยงาน ภาครัฐและอุตสาหกรรม อันนำไปสู่ประโยชน์ทางอ้อม คือ ส่งเสริมความมั่นคงทางด้านวิจัย พัฒนาและเศรษฐกิจของชาติต่อไป



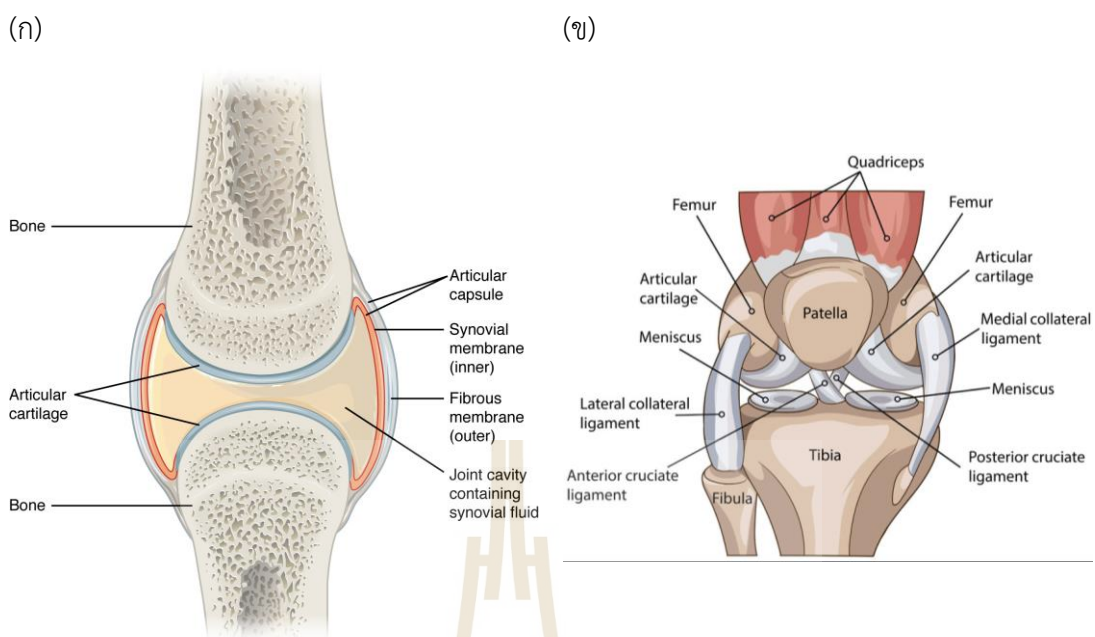
บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 กระดูก (Bone)

กระดูกหรือเนื้อเยื่อกระดูก (Bone, or osseous) เป็นเนื้อเยื่อเกี่ยวพันที่แข็งและมีความหนาแน่น ซึ่งโครงสร้างของร่างกายประกอบด้วยกระดูกและกระดูกอ่อน โดยมีหน้าที่ค้ำจุนร่างกาย ช่วยในการเคลื่อนไหว ป้องกันอวัยวะภายใน ผลิตเซลล์เม็ดเลือด และกักเก็บหรือปลดปล่อยทั้งแร่ธาตุและไขมันให้กับร่างกาย กระดูกมีจำนวนเซลล์ค่อนข้างน้อยโดยพื้นผิวของกระดูกเป็นผลึกเกลืออนินทรีย์ ผลึกเกลือเกิดจากแคลเซียมฟอสเฟตและแคลเซียมคาร์บอเนตรวมกันเพื่อสร้างไฮดรอกซีอะพาไทต์ (Hydroxyapatite, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) ซึ่งเป็นสารประกอบที่ทนต่อแรงกดสูง นอกจากนี้ยังมีคอลลาเจนเป็นโปรตีนเส้นใยที่ช่วยความยืดหยุ่นของกระดูกให้กระดูกมีความแข็งแรง แต่มีน้ำหนักร้อยละ 5 ประเภท ได้แก่ กระดูกยาว (Long bones) กระดูกสั้น (Short bones) กระดูกเรียบ (Flat bones) กระดูกรูปร่างซับซ้อน (Irregular bones) และกระดูกในเอ็นกล้ามเนื้อ (Sesamoid bones) (Betts et al., 2017)

สำหรับข้อเข่าเป็นข้อต่อที่มีไขข้อ (Synovial joint) ประกอบด้วยกระดูก 3 ชิ้น คือ กระดูกต้นขา (Thigh bone หรือ Femur) กระดูกหน้าแข้ง (Shin bone หรือ Tibia) และกระดูกลูกสะบ้า (Kneecap หรือ Patella) ดังแสดงในรูปที่ 2.1 โดยกระดูกต้นขาและกระดูกหน้าแข้งเป็นประเภทกระดูกยาว ทำหน้าที่ในการพับหรือการงอของข้อเข่า แต่สำหรับกระดูกลูกสะบ้าซึ่งเป็นกระดูกในเอ็นกล้ามเนื้อ ทำหน้าที่ป้องกันเส้นเอ็นจากแรงอัดของการงอ ในส่วนปลายของกระดูกทั้งสามนั้นหุ้มด้วยกระดูกอ่อน (Articular cartilage และ Meniscus) ซึ่งมีผิวที่เรียบและลื่น (สัมประสิทธิ์แรงเสียดทานต่ำ) เพื่อช่วยป้องกันและรองรับกระดูกเมื่องอเข้าหรือได้รับการกระแทก บริเวณล้อมรอบข้อเข่าจะมีเยื่อบาง ๆ ที่เรียกว่า “เยื่อหุ้มไขข้อ” โดยเยื่อหุ้มนี้อาจผลิตของเหลวเพื่อหล่อลื่นกระดูกอ่อนและลดแรงเสียดทานที่ เรียกว่า “น้ำไขข้อ (Synovial fluid)” (Adrain, 2021; Betts et al., 2017; OrthoInfo, 2021)

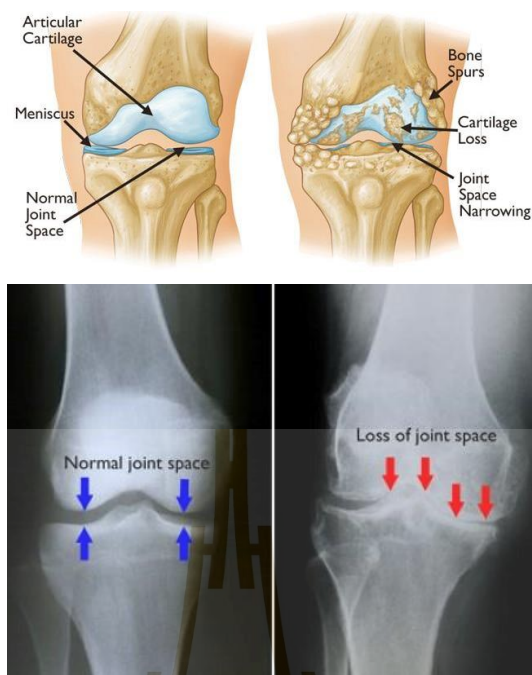


รูปที่ 2.1 ส่วนประกอบของข้อต่อและข้อเข่า (ก) ลักษณะข้อต่อชนิดที่มีไขข้อ และ (ข) ส่วนประกอบของข้อเข่า (Adrain, 2021; Betts et al., 2017)

น้ำไขข้อ (Synovial fluid) เป็นของเหลวที่มีลักษณะหนืด ประกอบด้วย พลาสมา (Blood plasma) โมเลกุลที่ถูกผลิตด้วยเนื้อเยื่อไขข้อรวมถึงโมเลกุลของสารหล่อลื่นไฮยาลูรอนิกแอซิด (Hyaluronic acid, HA) และ โปรตีโอไกลแคน 4 (Proteoglycan 4, PRG4) สำหรับในข้อเข่ามนุษย์ที่มีสภาพปกติ น้ำไขข้อมีปริมาตร ~1 มิลลิลิตร และมี HA และ PRG4 ความเข้มข้นประมาณ ~3.2-4.1 และ 0.035-0.24 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร ตามลำดับ และจะมีปริมาณลดลงเมื่อเป็นโรคข้อเข่าเสื่อม สำหรับ HA ของโรคข้อเข่าเสื่อมจะมีความเข้มข้นอยู่ที่ ~1 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร (Hui, McCarty, Masuda, Firestein, & Sah, 2012; Mazzucco, Scott, & Spector, 2004)

โรคข้อเข่าเสื่อม (Osteoarthritis) เป็นโรคที่เกิดจากการอักเสบที่พบได้บ่อยในข้อเข่าและพบได้มากในผู้สูงอายุ โรคข้อเข่าเสื่อมเกิดจากการใช้งานข้อเข่าจนกระดูกอ่อนค่อย ๆ สึกหรือเสื่อมสภาพลงไป รวมถึงช่องว่างระหว่างกระดูกมีระยะน้อยลงจนทำให้กระดูกมีการเสียดสีและเกิดกระดูกงอก (Bone spurs) ส่งผลให้มีอาการเจ็บปวด ดังแสดงในรูปที่ 2.2 โดย โรคข้อเข่าเสื่อมแบ่งวินิจฉัยออกเป็น 4 ระยะ (Apichantramethakul, Sroisong, & Eiu-seeyok, 2018) ได้แก่

- ระยะที่ 1 ข้อเข่าเสื่อมระยะเริ่มแรก (Minor osteoarthritis of knee) เป็นระยะที่เกิดการสูญเสียกระดูกอ่อนร้อยละ 10 รวมทั้งมีกระดูกงอกตรงบริเวณขอบของข้อเข่า ผู้ป่วยในระยะนี้ยังไม่มีการปวดข้อ แต่อาจมีอาการตึงข้อเข่าเมื่อมีการเปลี่ยนท่าทาง
- ระยะที่ 2 ข้อเข่าเสื่อมเล็กน้อย (Mild osteoarthritis of knee) เป็นระยะที่สูญเสียกระดูกอ่อนและมีการเกิดของกระดูกงอกมากขึ้น แต่ระยะช่องว่างข้อเข่าระหว่างกระดูกต้นขาและกระดูกหน้าแข้งยังเหมือนคนที่มีสภาพข้อเข่าปกติ ผู้ป่วยในระยะนี้จะมีอาการปวดข้อเล็กน้อย ชัดฝืดและมีเสียงในข้อเข่า
- ระยะที่ 3 ข้อเข่าเสื่อมปานกลาง (Moderate osteoarthritis of knee) เป็นระยะที่สูญเสียกระดูกอ่อนและเกิดกระดูกงอกมากขึ้น รวมถึงช่องว่างในข้อเข่ามีระยะที่แคบลงจนทำให้กระดูกมีการเสียดสีกันอีกเสบและมีอาการบวมเกิดจากการผลิตน้ำในข้อเข่า (Water of knee (Synovitis)) ผู้ป่วยในระยะนี้มีอาการปวดข้อเข่า ข้อฝืด ข้อแข็ง ขณะเดินแล้วเกิดเสียงที่ข้อเข่ามากขึ้น รวมทั้งมีอาการข้อเข่าหลวมเนื่องจากเอ็นรอบข้อเข่ายึดและกล้ามเนื้อมีความแข็งแรงน้อยลง ส่งผลให้ข้อเข่ามีความมั่นคงและคล่องตัวลดลง
- ระยะที่ 4 ข้อเข่าเสื่อมรุนแรง (Severe osteoarthritis of knee) ซึ่งเป็นระยะสุดท้ายของโรคข้อเข่าเสื่อม กระดูกอ่อนมีการสูญเสียเกินร้อยละ 60 และมีกระดูกงอกขนาดใหญ่ กระดูกหน้าแข้งและกระดูกต้นขาชิดติดกันไม่มีช่องว่างระหว่างข้อเข่า ข้อเข่ามีการอักเสบมากขึ้น และผลิตน้ำในข้อน้อยลงทำให้มีการเสียดสีของกระดูกมากขึ้น ระยะนี้ผู้ป่วยมีอาการปวดเข่ารุนแรง ข้อเข่าผิดรูป (เข่าโก่ง เข่าแอ่น และเข่าชนกัน) ข้อเข่าหลวมมากขึ้น ทำกิจวัตรประจำวันที่มีการงอและเหยียดได้ลำบาก



รูปที่ 2.2 แสดงการเปรียบเทียบระหว่างข้อเข่าสภาพปกติและข้อเข่าที่เสื่อมสภาพ (OrthoInfo, 2021)

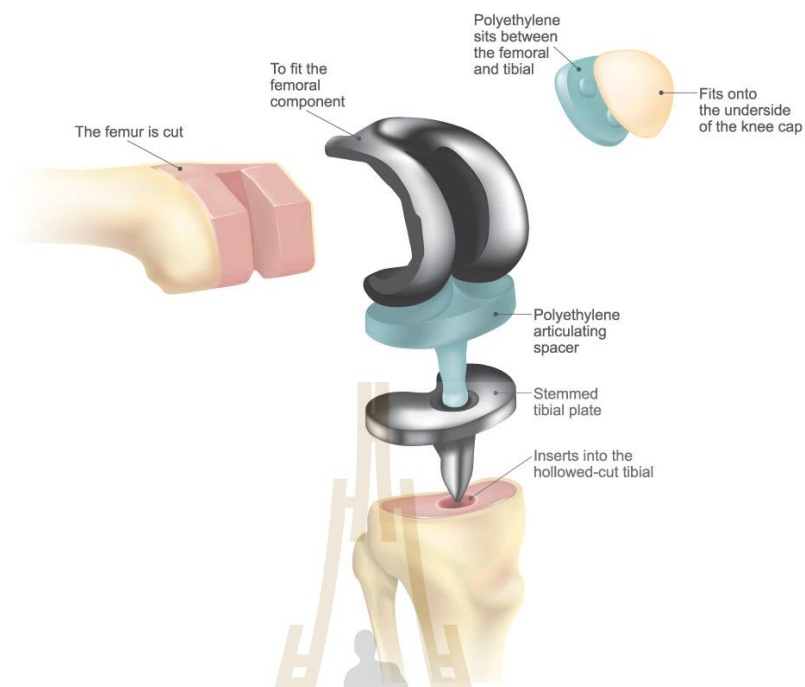
วิธีการรักษาโรคข้อเข่าเสื่อม แบ่งออกเป็น 3 วิธี (Apichantramethakul et al., 2018) ดังนี้

- วิธีการรักษาที่ 1 การรักษาโดยไม่ใช้ยา (Non-pharmacological treatment)
 - การลดน้ำหนักและการออกกำลังกาย
 - ปรับเปลี่ยนท่าทางให้เหมาะสมรวมถึงการหลีกเลี่ยงท่าทางที่เพิ่มแรงดันภายในข้อเข่า
 - การรักษาทางเวชศาสตร์ฟื้นฟู
 - การประคบด้วยสมุนไพร
 - การใช้เครื่องพยุงและอุปกรณ์เสริมข้อเข่า
- วิธีการรักษาที่ 2 การรักษาด้วยการใช้ยา (Pharmacological treatment)
 - กลุ่มยาที่ควบคุมอาการของโรค (Symptom modifying drugs) ได้แก่
 - ยาบรรเทาปวดและลดไข้ ได้แก่ Paracetamol และ Acetaminophen
 - ยาต้านการอักเสบที่ไม่ใช่สเตียรอยด์ (Non-steroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs)) ได้แก่ Ibuprofen loxoprofen และ Pyroxicam

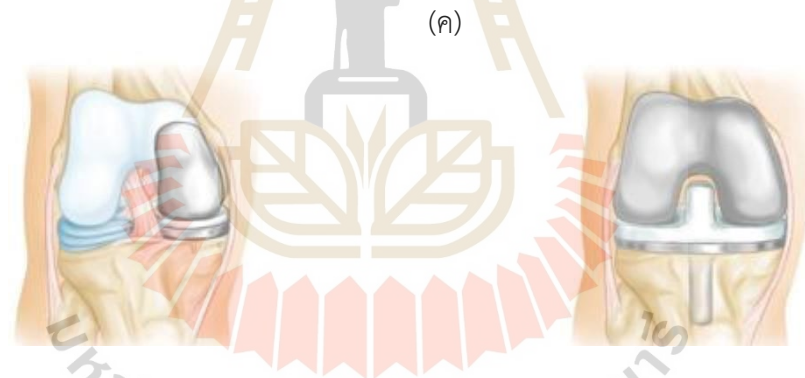
- ยาสำหรับใช้ในกลุ่ม Paracetamol และ NSAIDs ไม่ได้ผล คือ Tramadol
- ยาสำหรับการฉีดเข้าข้อ (Intra-articular injection) เป็นยาในกลุ่ม Corticosteroid ได้แก่ Triamcinolone และ Hydrocortisone
- กลุ่มยาที่ปรับเปลี่ยนและชะลอการเสื่อมของกระดูกอ่อน (Structural modifying drugs) ได้แก่ Chondroitin sulfate และ Glucosamine sulfate เป็นยาที่ช่วยในการสังเคราะห์มวลสารในกระดูกอ่อน ซ่อมแซมกระดูกอ่อนและเพิ่มน้ำไขข้อ
- วิธีการรักษาที่ 3 การรักษาด้วยการผ่าตัด (Operative treatment)
 - การส่องกล้องล้าง (Arthroscopic debridement) สำหรับผู้ป่วยที่มีอาการข้อเข่าเสื่อมไม่มาก มีอาการเวลางอเข่าติดขัด รวมทั้งหมอนรองกระดูกแตก
 - การผ่าตัดแนวกระดูก (Osteotomy) เป็นการผ่าตัดและปรับกระดูกเอียงกลับมาทิศทางตรงข้ามเพื่อลดแรงผ่านข้อเข่าด้านที่สึกหรมากกว่า โดยจำเป็นต้องใส่เหล็กเข้าไปตามไว้ เหมาะกับผู้ป่วยที่มีอายุน้อยและข้อเข่ายังเสื่อมไม่มาก หรือมีข้อเข่าเสื่อมเพียงด้านเดียว
 - การผ่าตัดเปลี่ยนข้อเข่าเทียมบางส่วน (Partial knee replacement) เป็นการเปลี่ยนด้านในของข้อเข่า ใช้ในกรณีผู้ป่วยที่ข้อเข่ายังโกงไม่มากและอีกด้านหนึ่งของข้อเข่าและลูกสะบ้ายังไม่เสื่อม ข้อดี คือ ผลผ่าตัดจะมีขนาดเล็ก ไม่เจ็บปวดมาก สามารถลงน้ำหนักเดินได้ภายใน 1-2 วัน
 - การผ่าตัดเปลี่ยนข้อเข่าเทียมทั้งหมด (Total knee replacement or arthroplasty) เป็นการผ่าตัดที่ต้องเปลี่ยนผิวข้อเข่าทั้งหมด ทั้งกระดูกต้นขา กระดูกหน้าแข้งและอาจรวมถึงกระดูกลูกสะบ้า เหมาะสำหรับผู้ป่วยที่มีข้อเข่าเสื่อมรุนแรงจนไม่สามารถใช้การรักษาวิธีอื่นได้

สำหรับการผ่าตัดเปลี่ยนเข่าเทียมทั้งแบบบางส่วนและทั้งหมด จำเป็นต้องนำกระดูกอ่อนและกระดูกที่เสียหายหรืออักเสบออก แล้วนำวัสดุข้อเข่าเทียมจำพวกวัสดุโลหะและพอลิเมอร์ แทนที่ส่วนที่นำออกไป ดังในแสดงในรูปที่ 2.3

(ก)



(ข)



(ค)



รูปที่ 2.3 แสดงส่วนประกอบของวัสดุข้อเข่า (ก) ลักษณะการติดตั้งข้อเข่าเทียม (ข) การผ่าตัดเปลี่ยนข้อเข่าเทียมบางส่วน และ (ค) การผ่าตัดเปลี่ยนข้อเข่าเทียมทั้งหมด (drugwatch, 2021; OrthoInfo, 2021)

2.2 วัสดุทางชีวภาพ (Biomaterials)

วัสดุทางชีวภาพ คือ วัสดุที่ถูกนำมาทดแทนอวัยวะหรือชิ้นส่วนต่าง ๆ ในร่างกายที่เสื่อมสภาพ วัสดุทางชีวภาพต้องไม่ส่งผลเสียต่อร่างกาย วัสดุทางชีวภาพถูกผลิตจากวัสดุได้หลายหลายประเภท ได้แก่ โลหะ พอลิเมอร์ เซรามิกและวัสดุเชิงประกอบ โดยแสดงในตารางที่ 2.1 วัสดุทางชีวภาพถูกจำแนกตามการทำงานของวัสดุเป็น 3 ชนิด (Hassan, 2011) ได้แก่

- วัสดุทางชีวภาพแบบเฉื่อยทางปฏิกิริยา (Bioinert material) เป็นวัสดุที่ไม่มีส่งผลกระทบต่อภูมิคุ้มกันและเป็นพิษต่อร่างกาย ร่างกายจะสร้างเนื้อเยื่อแบบเส้นใย (Fibrous tissue) ยึดติดกับวัสดุได้ไม่ดีเนื่องจากไม่ได้เกิดพันธะระหว่างเนื้อเยื่อกับวัสดุ ตัวอย่างเช่น อะลูมิเนียม โพลีเอทิลีนและเหล็กกล้าไร้สนิม
- วัสดุทางชีวภาพแบบย่อยสลาย (Bioresorbable material) เป็นวัสดุที่ค่อย ๆ ย่อยสลายและถูกแทนที่ด้วยเนื้อเยื่อ ตัวอย่างเช่น เบต้า-ไตรแคลเซียมฟอสเฟต (β -tricalcium phosphate) และ พอลิแลคติกแอซิด (Polylactic acid: PLA)
- วัสดุทางชีวภาพแบบทำปฏิกิริยา (Bioactive material) เป็นวัสดุที่เกิดพันธะระหว่างเนื้อเยื่อ ตัวอย่างเช่น ไฮดรอกซีอะพาไทต์ ไทเทเนียมและโลหะผสมไทเทเนียม

ตารางที่ 2.1 ข้อดีและข้อเสียของวัสดุประเภทต่าง ๆ สำหรับทางการแพทย์ (จินศรี, 2012)

วัสดุ	ข้อดี	ข้อเสีย	การนำไปใช้งาน
พอลิเมอร์	ยึดหยุ่น ขึ้นรูปได้ง่าย	ไม่แข็งแรง เสื่อมสภาพตามกาลเวลา	เนื้อเยื่อปลูกถ่ายเทียม
โลหะ	แข็งแรง	มีความหนาแน่นมาก ผุกร่อนได้ง่าย	ทดแทนหรือการปลูก กระดูก เครื่องมือแพทย์
เซรามิก	สามารถเข้ากันได้ดีกับ ร่างกาย แข็งแรงต่อแรงกดอัด	เปราะ	ทดแทนกระดูก เป็นส่วนประกอบของ สะโพก งานทางทันตกรรม
วัสดุเชิง ประกอบ	แข็งแรง	กระบวนการผลิต ซับซ้อน	-

เหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนนิติกเกรด 316L (SS316L) เป็นเกรดที่ใช้อย่างแพร่หลายสำหรับวัสดุฝังในเนื่องจากมีราคาถูก คนทั่วไปสามารถเข้าถึงได้ง่าย รวมทั้งประกอบและเชื่อมได้ง่ายกว่าโลหะไทเทเนียม โลหะผสมไทเทเนียม โลหะผสมโคบอลต์โครเมียม ในแง่คุณสมบัติเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนนิติกเกรด 316L ยังมีความต้านทานการกัดกร่อน ความเข้ากันได้ทางชีวภาพ ความต้านทานแรงดึง และความต้านทานความล้าที่ดี อย่างไรก็ตามพบว่าเหล็กกล้าไร้สนิมยังไม่สามารถทนการกัดกร่อนได้ดีเท่าโลหะไทเทเนียม โลหะผสมไทเทเนียมและโลหะผสมโคบอลต์จึงส่งผลให้ไม่สามารถใช้ในร่างกายมนุษย์เป็นระยะเวลานานได้ ดังนั้นปัจจุบันจึงนิยมใช้โลหะจำพวกไทเทเนียม โลหะผสมไทเทเนียมและ

โลหะผสมโคบอลต์โครเมียมทดแทนเหล็กกล้าไร้สนิม โดยกลุ่มโลหะดังกล่าวมีข้อเสียคือ ราคาแพง (Kamachi Mudali et al., 2003; Simon & Fabry, 1991)

ตารางที่ 2.2 คุณสมบัติทางกลของวัสดุชีวภาพจำพวกโลหะ (Eldesouky, Abdelaal, & El-Hofy, 2014)

วัสดุ	คุณสมบัติของวัสดุ		
	ความหนาแน่น (กรัมต่อลูกบาศก์ เซนติเมตร)	ความแข็งแรงทาง แรงกด (เมกะปาสคาล)	มอดูลัสของสภาพ ยืดหยุ่น (จิกะปาสคาล)
กระดูก (Natural bone)	1.8-2.1	130-180	3-20
โลหะไทเทเนียม โลหะผสมไทเทเนียม (Ti และ Ti alloy)	4.4-4.5	590-1117	55-117
โลหะผสมโคบอลต์ โครเมียม (Co-Cr alloy)	8.3-9.2	470-1896	220-253
เหล็กกล้าไร้สนิม (Stainless steel)	7.9-8.1	170-310	189-205

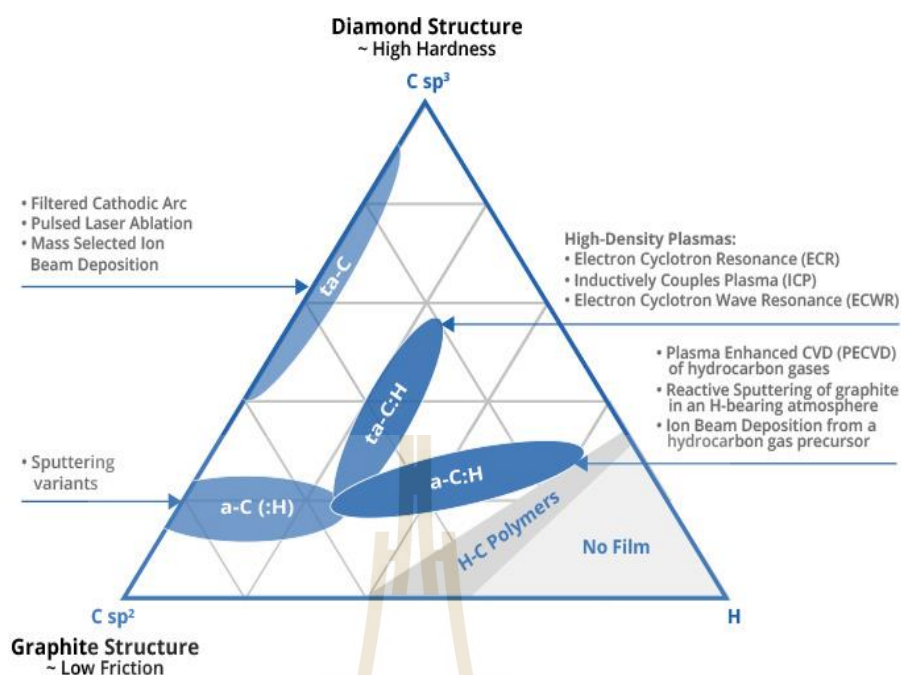
เหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนนิติกเกรด 316L เป็นเหล็กกล้าไร้สนิมที่เติมธาตุนิกเกิลผสมเข้ากับเหล็กทำให้องค์ประกอบของเหล็กไร้สนิมกลุ่มนี้เรียกว่า Nickel Base ส่งผลให้เหล็กกล้าไร้สนิมกลุ่มนี้ไม่ตอบสนองกับปฏิกิริยาแรงดูดของแม่เหล็กเมื่ออยู่ในสภาพปกติจึงใช้งานในลักษณะทั่วไปอย่างแพร่หลาย ส่วนผสมทางเคมีของเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนนิติกโดยประมาณ คือ มีคาร์บอนน้อยกว่า 0.03% โครเมียม 16.0-18.0% นิกเกิล 10.0-14.0% โมลิบดีนัม 2.0-3.0% การมีนิกเกิลผสมอยู่จะช่วยให้สามารถขึ้นรูปได้ดีเพราะมีการยืดตัวสูง นอกจากนี้ธาตุโมลิบดีนัมจะช่วยลดปัญหาจากการกัดกร่อนได้ดีขึ้นและมีความปลอดภัยในการใช้งานด้านต่าง ๆ (Dillon, 1995; Sedriks, 1996)

แม้ว่ากระดูกข้อเข่าเทียมที่ผลิตจากเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนนิติกเกรด 316L มีข้อด้อย คือ อาจส่งผลเสียต่อร่างกายมนุษย์ในระยะยาว (Simon & Fabry, 1991) แต่เมื่อพิจารณาถึงสมบัติทางกล ดังแสดงในตารางที่ 2.2 พบว่ามีสมบัติทางกลที่ดี นอกจากนี้ยังสามารถเข้ากันได้กับเนื้อเยื่อร่างกาย หาซื้อได้ง่ายและมีราคาถูกกว่าวัสดุโลหะทดแทนอวัยวะชนิดอื่น ๆ จึงทำให้เหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนนิติกเกรด 316L เป็นวัสดุที่น่าสนใจ เหมาะที่จะนำไปพัฒนาให้มีสมบัติต้านทานการกัดกร่อน ความเข้ากันได้ทางชีวภาพดีขึ้น ลดการปล่อยไอออนที่เป็นพิษต่อร่างกาย และสามารถใช้ในการระยะยาว โดยผ่านการปรับปรุงและพัฒนาผิวเคลือบ เพื่อเป็นแนวทางในการลดต้นทุนการผลิตกระดูกข้อเข่าเทียมในอนาคต

2.3 กระบวนการเคลือบผิวด้วยคาร์บอนคล้ายเพชร (Diamond-like carbon coating)

การเคลือบผิวด้วยคาร์บอนคล้ายเพชร (Diamond-like carbon, DLC) เกิดขึ้นเมื่อคาร์บอนหรือก๊าซไฮโดรคาร์บอนถูกทำให้กลายเป็นไอระเหย (Ionize) หรือแตกตัว (Decompose) ในรูปของอะตอมหรือไอออนแล้วเกิดการถ่ายโอนผ่านสุญญากาศหรือบรรยากาศที่มีความดันต่ำเรียกว่าพลาสมา (Plasma) ไปเคลือบบนผิวของวัสดุพื้น (Substrate) ซึ่งชั้นเคลือบคาร์บอนคล้ายเพชรที่ได้จากกระบวนการดังกล่าวสามารถจำแนกออกได้ 2 กลุ่ม ตามปริมาณไฮโดรเจน (Hainsworth & Uhure, 2007; Robertson, 2002) ดังนี้

- กลุ่มมีไฮโดรเจนเป็นองค์ประกอบ (Hydrogenated tetrahedral amorphous carbon; ta-C:H)
- กลุ่มไม่มีไฮโดรเจนเป็นองค์ประกอบ (H-free tetrahedral amorphous carbon; ta-C)



รูปที่ 2.4 แผนภาพเฟสแบบไตรภาคของระบบคาร์บอนและไฮโดรเจน (HEF USA, 2021)

ชั้นเคลือบคาร์บอนคล้ายเพชรเป็นชั้นเคลือบที่ประกอบด้วยโครงสร้างของอะตอมคาร์บอนที่มีลักษณะโครงสร้างผลึกไม่แน่นอนหรือ ออสัณฐาน (Amorphous carbon) ปกติไม่มีลักษณะเด่นทางด้านโครงสร้างผลึก โครงสร้างประกอบด้วยพันธะที่ผสมกันระหว่างแกรไฟต์ (sp^2 carbon bonds) และเพชร (sp^3 carbon bonds) ดังแสดงในรูปที่ 2.4 การควบคุมสมบัติของชั้นเคลือบให้มีคุณภาพดีขึ้นอยู่กับตัวแปรต่าง ๆ ในการเคลือบ เช่น ค่าศักย์ไฟฟ้า (Voltage) ศักย์ไฟฟ้าไบแอส (Bias voltage) พลังงานไอออนของคาร์บอน (Carbon ion energy) ความหนาแน่นของไอออน (Ion density) และอุณหภูมิของวัสดุพื้นขณะเคลือบ เป็นต้น ชั้นเคลือบคาร์บอนคล้ายเพชรมีคุณสมบัติที่ดีคล้ายกับเพชร เช่น ความแข็ง โมดูลัสยืดหยุ่น และความเฉื่อยต่อการทำปฏิกิริยาเคมี เป็นต้น ด้วยเหตุนี้ชั้นเคลือบคาร์บอนคล้ายเพชรจึงมีลักษณะชั้นเคลือบบางไม่มีขอบเกรน คุณสมบัติทั่วไปของชั้นเคลือบคาร์บอนคล้ายเพชรแปรตามลักษณะโครงสร้าง แสดงในตารางที่ 2.3

ปัจจุบันวิธีการสร้างชั้นเคลือบคาร์บอนคล้ายเพชรได้ถูกพัฒนาให้มีหลากหลายวิธี ได้แก่ การเคลือบด้วยไอทางเคมี การเคลือบด้วยลำไอออน การเคลือบด้วยสปัตเตอร์ริงแมกนีตรอนแบบพลังงานกระตุ้นสูงและคาร์โธดิกอาร์ค เป็นต้น แต่ละวิธีส่งผลให้ชั้นเคลือบคาร์บอนคล้ายเพชรมีโครงสร้างและสมบัติที่ต่างกันดังแสดงในรูปที่ 2.4

ตารางที่ 2.3 การเปรียบเทียบคุณสมบัติของคาร์บอนอสัณฐานกับเพชรและแกรไฟต์ (Hainsworth & Uhure, 2007; Ward et al., 2014; Wojcieszak et al., 2015)

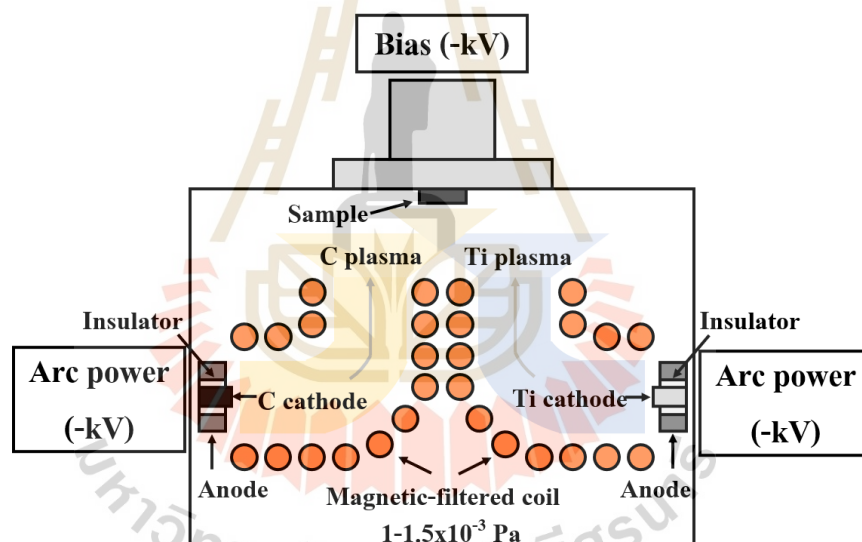
Material	sp^3 (%)	H atom (%)	Density (g/cm ³)	Gap (eV)	Hardness (GPa)
Diamond	100	0	3.515	5.5	100
Graphite	0	0	2.267	0	-
Evaporated C	0	0	1.9	0.4-0.7	-
Sputtered C	5	0	2.2	0.5	3
ta-C	80-88	0	3.1	2.5	80
a-C:H Hard	40	30-40	1.6-2.2	1.1-1.7	10-20
a-C:H soft	60	40-50	1.2-1.6	1.7-4.0	<10
ta-C:H	70	30	2.4	2.0-2.5	50
TiO ₂	-	-	-	-	4.8
Stainless steel 316L	-	-	7.9-8.1	-	2.9

คาร์โธดิกอาร์ก (Cathodic vacuum arc) เป็นเทคนิคหนึ่งที่ยอมรับเนื่องจากให้พลาสมาของวัสดุเคลือบสม่ำเสมอและการควบคุมที่สะดวก ซึ่งเทคนิคคาร์โธดิกอาร์กที่ยอมรับเป็นส่วนใหญ่ คือ เทคนิคฟิลเตอร์คาร์โธดิกอาร์ก (Filtered cathodic vacuum arc, FCVA) เนื่องจากเป็นเทคนิคที่ให้คุณสมบัติชั้นเคลือบที่ดี เช่น มีความแข็งสูง ค่าสัมประสิทธิ์การยึดตัว และค่าสัมประสิทธิ์แรงเสียดทานต่ำ โดยให้พันธะของเพชร (sp^3 carbon bonds) สูงได้ถึงร้อยละ 80 ของโครงสร้างแต่มีข้อเสียคือ ระหว่างการอาร์กจะเกิดอนุภาคที่หลอมเหลวของวัสดุเคลือบระดับไมโครเมตรที่เรียกว่า Micro particles โดยอนุภาคนี้อาจทำให้เกิดจุดบกพร่องในชั้นเคลือบ สำหรับวิธีการแก้ปัญหาทำได้โดยใช้ขดลวดแม่เหล็กไฟฟ้าตัดตัดโค้งทำมุม 90 องศา ทำหน้าที่เป็นตัวกรองอนุภาค และควบคุมลำพลาสมาในขณะเดียวกัน โดยยอมให้อนุภาคที่เป็นกลางทางไฟฟ้าสามารถลอดผ่านไปได้เหลือเฉพาะไอออนที่ถูกบังคับอยู่ภายในขดลวดก่อนที่จะตกกระทบและเคลือบบนผิวชิ้นงาน ดังแสดงในรูปที่ 2.5 เทคนิคนี้มีข้อเสีย คือ ชั้นเคลือบที่มีความเค้นภายในสูงทำให้แรงยึดเกาะระหว่างชิ้นงานกับชั้นเคลือบต่ำ

การเกิดความเค้นภายในทำให้แรงยึดเกาะชั้นเคลือบกับชิ้นงานต่ำหรือเกิดการหลุดล่อนออกของชั้นเคลือบสามารถแก้ไขได้ 2 วิธี (Love, Cook, Harvey, Dearnley, & Wood, 2013) คือ

- เคลือบฟิล์มบางของโลหะที่สามารถยึดเกาะได้ดีระหว่างชั้นงานกับชั้นเคลือบ (Interlayers) ได้แก่ ไทเทเนียม (Ti) โครเมียม (Cr) ซิลิกอน (Si) และทังสเตน (W) เป็นต้น โดยเคลือบลงบนชั้นงานก่อนเคลือบชั้นเคลือบคาร์บอนคล้ายเพชร ซึ่งการเคลือบอาจเป็นโลหะชั้นเดียว (Monolayer) หรือหลายชั้นเคลือบ (Multilayer)
- เจือธาตุลงในชั้นเคลือบคาร์บอนคล้ายเพชร (Dopants) ช่วยลดความเค้นภายในและปรับปรุงพันธะระหว่างชั้นเคลือบและวัสดุพื้นเพื่อป้องกันการหลุดลอก โดยธาตุที่นิยมเติมได้แก่ เงิน (Ag) ไนโตรเจน (N) ฟลูออรีน (F) และไทเทเนียม (Ti) เป็นต้น แต่การเจือธาตุอาจส่งผลให้ปริมาณ sp^3 ลดลงจึงเป็นเหตุให้ค่าความแข็งมีค่าต่ำลง

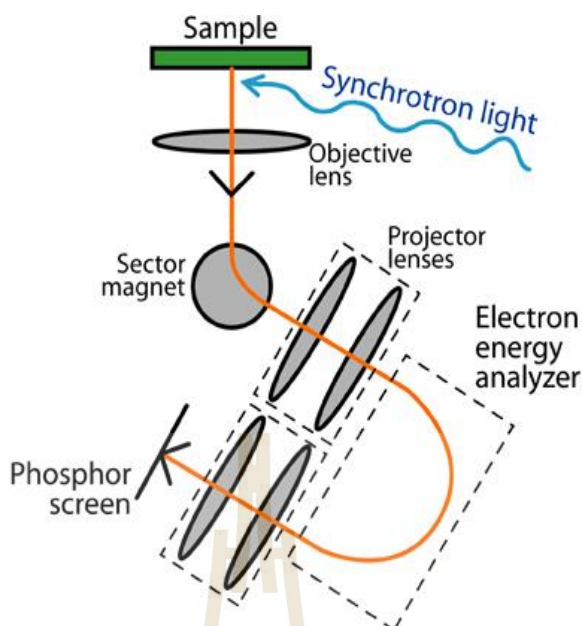
งานวิจัยนี้เลือกใช้เทคนิคฟิลเตอร์แคโรติกอาร์กในระบบสุญญากาศ ในการสร้างชั้นเคลือบคาร์บอนคล้ายเพชรโดยออกแบบชั้นเคลือบที่มีร่องพื้นและเจือธาตุเพื่อเพิ่มการยึดเกาะของชั้นเคลือบ



รูปที่ 2.5 แสดงระบบฟิลเตอร์แคโรติกอาร์กในสุญญากาศที่ใช้ในการสังเคราะห์ชั้นเคลือบ (Wongpanya, Pintitratibodee, Thumanu, & Euaruksakul, 2021)

2.4 เทคนิคเอ็กซ์เรย์โฟโตอิมิชชันอิเล็กตรอนไมโครสโกปี (X-ray Photoemission Electron Microscopy, X-PEEM)

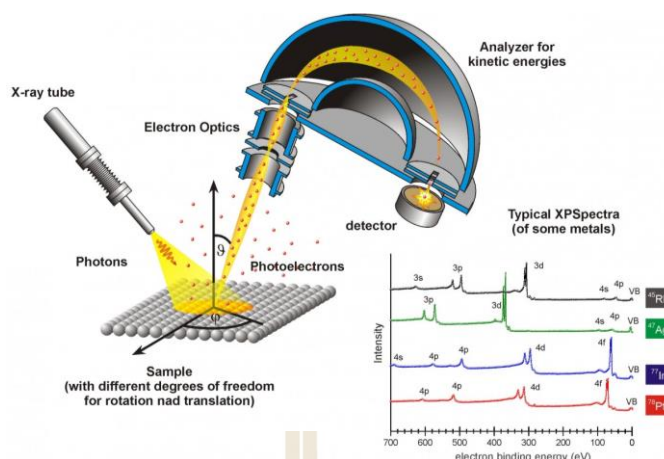
เอ็กซ์เรย์โฟโตอิมิชชันอิเล็กตรอนไมโครสโกปีเป็นเทคนิคที่ใช้วิเคราะห์ ธาตุ องค์ประกอบทางเคมี และพันธะเคมีของวัสดุพร้อมกับคุณภาพเหมือนผ่านกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนในระบบสุญญากาศระดับสูง (Ultrahigh vacuum) เทคนิคนี้ใช้แหล่งกำเนิดแสงซินโครตรอนจากสถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน (องค์การมหาชน) ตั้งแต่ช่วงความยาวคลื่นย่านรังสีอัลตราไวโอเล็ต (Ultraviolet, UV) ถึงรังสีเอกซ์ (X-ray) เป็นพลังงานที่ใช้ในการกระตุ้นอิเล็กตรอนให้หลุดออกจากพื้นผิวของวัสดุที่ต้องการวิเคราะห์ โดยระดับความลึกของการวิเคราะห์นับจากพื้นผิวไม่เกิน 20 นาโนเมตร เป็นระดับที่เหมาะสมต่องานที่เน้นศึกษาเฉพาะพื้นผิวของวัสดุ โดยมีเทคนิคย่อย ได้แก่ เทคนิค Micro x-ray absorption spectroscopy (μ -XAS ในโหมด Near edge x-ray absorption fine structure, NEXAFS) ใช้หลักการวิเคราะห์การดูดกลืนรังสีเอกซ์ และอีกเทคนิค คือ Micro x-ray photoemission spectroscopy (μ -XPS) ใช้วิเคราะห์พลังงานของอิเล็กตรอนที่หลุดออกจากพื้นผิวด้วยรังสีเอกซ์ ซึ่งเกิดจากปรากฏการณ์โฟโตอิเล็กทริก ทั้งสองเทคนิคมีประโยชน์อย่างมากสำหรับงานที่เกี่ยวข้องกับการวิเคราะห์ พื้นผิว ชั้นเคลือบ และรอยต่อระหว่างสองพื้นผิวในระดับนาโนเมตร นอกจากนี้ภาพถ่ายที่ได้จากเทคนิค PEEM ยังสามารถแสดงให้เห็นถึงความแตกต่างของแต่ละบริเวณเนื่องจากค่าพลังงานของธาตุแต่ละชนิดปลดปล่อยโฟโตอิเล็กตรอนที่ไม่เท่ากัน ทำให้เห็นความแตกต่างของธาตุแต่ละธาตุบนพื้นผิว นอกจากนี้ยังสามารถเลือกบริเวณที่แตกต่างกันในการวิเคราะห์ได้ด้วย ผลที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค μ -XAS เป็นกราฟที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าความเข้มพลังงานแสง (Intensity) และค่าพลังงานโฟตอน (Photon energy) แต่สำหรับผลที่ได้จากเทคนิค μ -XPS เป็นกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าความเข้มพลังงานแสง (Intensity) กับพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอน (Binding Energy) ดังนั้นการรวมภาพถ่ายจากเทคนิค PEEM ร่วมกับเทคนิค μ -XAS และ μ -XPS ไว้ด้วยกัน จึงถูกใช้อย่างแพร่หลายในการวิเคราะห์ธาตุ และองค์ประกอบทางเคมีบนพื้นผิวที่มีความแตกต่างกันในระดับไมครอนถึงระดับนาโนเมตร เช่น บริเวณรอยต่อของเกรนหรือชั้นเคลือบ พื้นผิวชิ้นงานบริเวณที่ถูกกัดกร่อนและไม่ถูกกัดกร่อน เป็นต้น (Konkhunthot, 2012)



รูปที่ 2.6 หลักการทำงานของ X-PEEM (Synchrotron Light Research Institute, 2021a)

2.5 เทคนิคเอ็กซ์เรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโตรสโกปีหรือสเปกโตรสโกปีของอนุภาคอิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอกซ์ (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)

เทคนิคโฟโตอิเล็กตรอนสเปกโตรสโกปีเป็นเทคนิควิเคราะห์สมบัติต่าง ๆ ของโฟโตอิเล็กตรอนของธาตุ เช่น องค์ประกอบทางเคมี พลังงานและทิศทางการเคลื่อนที่ของโฟโตอิเล็กตรอนที่หลุดออกจากวัสดุหลังเกิดอันตรกิริยากับโฟตอนหรือแสงที่ฉายเข้าไป เรียกการเกิดลักษณะนี้ว่า “ปรากฏการณ์โฟโตอิเล็กทริก” หรือก็คือ แหล่งกำเนิดแสงที่ฉาย (โฟตอน) มีอันตรกิริยาในวัสดุที่ถูกฉาย ถ้าโฟตอนมีพลังงานมากพอและคงที่ก็สามารถชน (Knock) หรือปลดปล่อยอิเล็กตรอนให้หลุดออกจากวัสดุที่ถูกวิเคราะห์ โดยระดับความลึกผิวที่อิเล็กตรอนของอะตอมจากวัสดุที่หลุดออกมาได้อยู่ระดับความลึกประมาณ 10 นาโนเมตร พลังงานของอิเล็กตรอนที่หลุดออกมาจะถูกวิเคราะห์ด้วย Hemispherical electron energy analyzer (HSA) จากนั้นจึงแสดงผลออกมา (Konkhunhot, 2012) ดังแสดงในรูปที่ 2.7



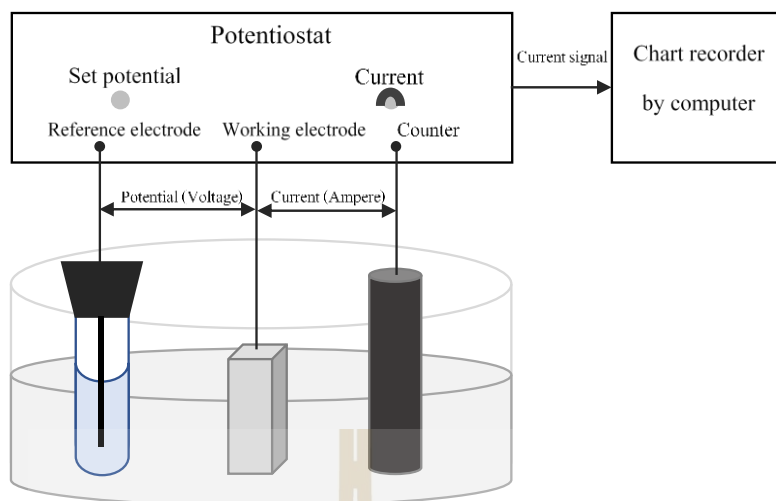
รูปที่ 2.7 หลักการทำงานของ XPS (Saarland University, 2021)

2.6 การทดสอบการกัดกร่อนด้วยหลักการทางไฟฟ้าเคมีและการประมวลผล (Linear polarization testing, LNP)

การทดสอบการกัดกร่อนเป็นการวัดความสัมพันธ์ระหว่างศักย์ไฟฟ้าและกระแสไฟฟ้าขณะเกิดปฏิกิริยาการกัดกร่อน สามารถทำได้โดยใช้เครื่องโพเทนชิโอสแตท (Potentiostat analyzer) ดังแสดงในรูปที่ 2.8

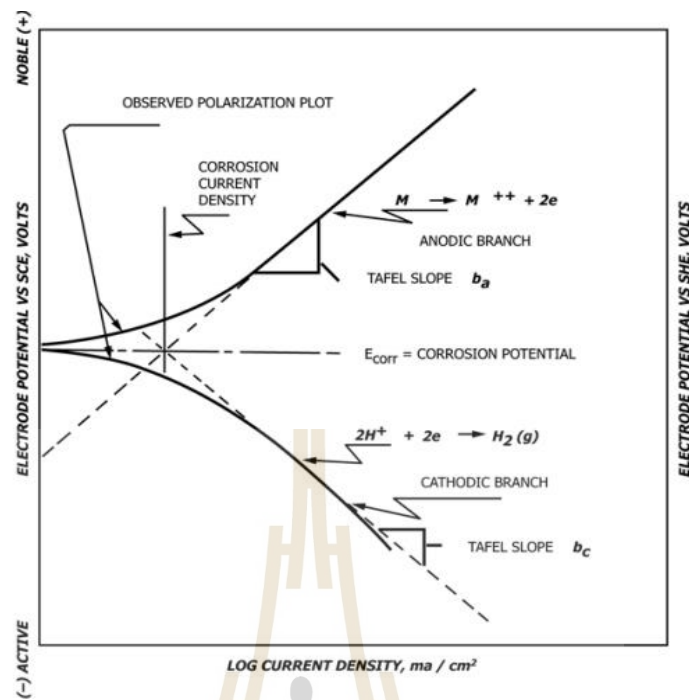
รูปที่ 2.8 แสดงเครื่องมือวัดศักย์ไฟฟ้าและกระแสไฟฟ้าโดยเครื่องโพเทนชิโอสแตท ประกอบด้วยขั้วไฟฟ้าหรืออิเล็กโทรด 3 ชนิด เพื่อจัดเตรียมเซลล์ทดสอบการกัดกร่อน (Corrosion cell) แบบสามขั้วไฟฟ้า (Three electrode cell) ตามมาตรฐาน ASTM G5-14 (ASTM Standard G5-14, 2015) ได้แก่

- ขั้วไฟฟ้าใช้งานหรืออิเล็กโทรดตัวอย่าง (Working electrode, WE) คือ วัสดุโลหะที่ต้องการทดสอบการกัดกร่อน
- ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงหรืออิเล็กโทรดอ้างอิง (Reference electrode, RE) คือ เป็นขั้วไฟฟ้าหรืออิเล็กโทรดที่มีเสถียรภาพสูงใช้เป็นจุดอ้างอิงสำหรับวัดศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ระหว่างเกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี ตัวอย่างของขั้วไฟฟ้าอ้างอิงหรืออิเล็กโทรดอ้างอิงที่นิยมใช้ ได้แก่ Ag/AgCl SCE และ Cu/CuSO₄ เป็นต้น
- ขั้วไฟฟ้ากระแสหรืออิเล็กโทรดวัดกระแส (Counter electrode of Auxiliary electrode, CE) มักทำจากวัสดุเฉื่อย (Inert material) ได้แก่ แพลทตินัม (Pt) ทอง (Au) แกรไฟต์ (Graphite)



รูปที่ 2.8 ลักษณะการวัดศักย์ไฟฟ้าและกระแสไฟฟ้าโดยเครื่องโพเทนชิโอสแตท

จากศักย์ไฟฟ้าเคมีและค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่วัดได้ เมื่อนำมาสร้างกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าทั้งสองจะได้กราฟที่เรียกว่า เส้นโค้งโพลาริเซชัน (Polarization curve) ดังแสดงในรูปที่ 2.9 จากเส้นโค้งโพลาริเซชันสามารถหาค่าสำคัญที่มีความหมายตรงการกัดกร่อน คือ ศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อน (Corrosion potential, E_{corr}) และค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าการกัดกร่อน (Corrosion current density, i_{corr}) นอกจากนี้ยัง แสดงความสัมพันธ์ระหว่างศักย์ไฟฟ้าและการสัไฟฟ้าของปฏิกิริยาแอโนดิกและปฏิกิริยาแคโทดิกบนพื้นผิวของโลหะที่กำลังถูกกัดกร่อน เมื่อมีกระแสไฟฟ้าไหลผ่านขั้วไฟฟ้าที่ผิว ความต่างศักย์ของขั้วทั้งสองเกิดการเปลี่ยนแปลง ดังในเส้นโค้งแอโนดิก (Anodic curve) และเส้นโค้งแคโทดิก (Cathodic curve) ตามลำดับ โดยที่ความต่างศักย์ของแอโนดจะเปลี่ยนไปในทางบวก ส่วนความต่างศักย์ของแคโทดจะเปลี่ยนไปในทางลบ ในลักษณะเช่นนี้ แสดงถึงการเกิดโพลาริเซชันของขั้วทั้งสอง สามารถหาค่าศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อนและค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าการกัดกร่อนได้จากจุดตัดของเส้นความชันของเส้นกราฟแอโนดและเส้นกราฟแคโทดดังแสดงในรูปที่ 2.9



รูปที่ 2.9 ศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อนและความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าการกัดกร่อน
(ASTM Standard G3-14, 2019)

เมื่อทราบค่าศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อนและความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าการกัดกร่อน จึงสามารถหาอัตราการกัดกร่อน (Corrosion rate, CR) ได้จากสมการ 2.1 ถึง 2.3 ตามมาตรฐาน ASTM G102-89 และ ASTM 59-97 (ASTM Standard G102-89, 2015; ASTM Standard G59-97, 2014)

$$CR = \frac{0.00327 \times EW \times i_{corr}}{\rho} \quad (2.1)$$

เมื่อ

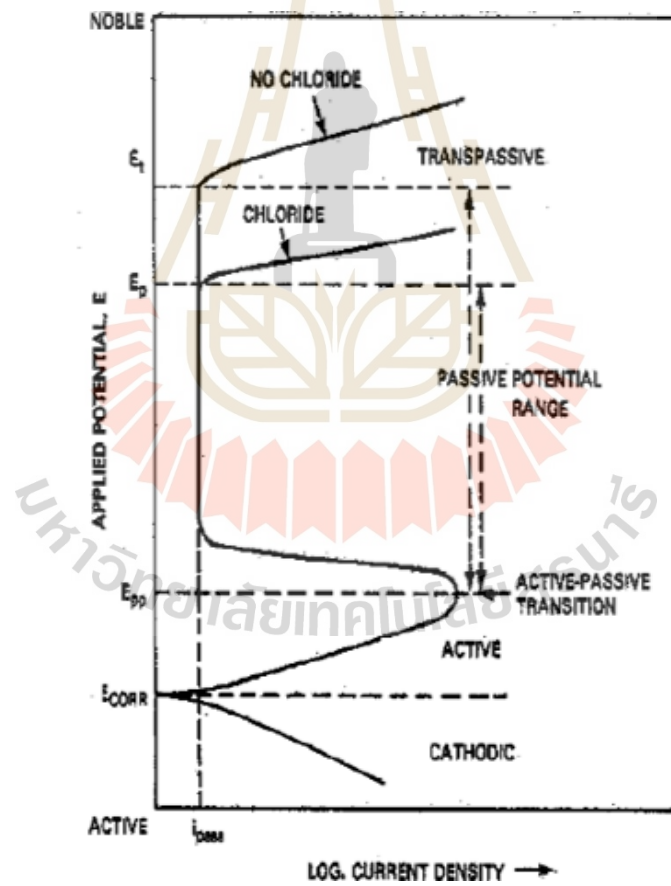
CR	คือ	อัตราการกัดกร่อนมีหน่วยเป็น มิลลิเมตรต่อปี (mm/yr)
i_{corr}	คือ	ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าการกัดกร่อนมีหน่วยเป็น ไมโครแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร ($\mu A/cm^2$)
EW	คือ	น้ำหนักสมมูล (รายละเอียดตามภาคผนวก ค)
ρ	คือ	ความหนาแน่น กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร (รายละเอียดตามภาคผนวก ค)

$$EW = \frac{1}{N_{EQ}} \quad (2.2)$$

$$N_{EQ} = \sum \frac{f_i n_i}{W_i} \quad (2.3)$$

เมื่อ

- f_i คือ สัดส่วนน้ำหนักของแต่ละธาตุในวัสดุ
 n_i คือ จำนวนเวเลนซ์อิเล็กตรอนของแต่ละธาตุในวัสดุ
 W_i คือ น้ำหนักอะตอมของแต่ละธาตุในวัสดุ



รูปที่ 2.10 ส่วนต่าง ๆ ที่สำคัญของเส้นโพลาริเซชัน (Sedriks, 1996)

จากกราฟแสดงในรูปที่ 2.10 ทราบจุดตัดของเส้นกราฟแคโทดิกและเส้นกราฟแอโนดิก คือ ศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อนหรือ E_{corr} ในแนวแกน Y และค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าการกัดกร่อนหรือ i_{corr} ในแนวแกน X เมื่อเพิ่มศักย์ไฟฟ้าต่อถึงจุดหนึ่ง กระแสมีค่าลดลงเนื่องจากเกิดชั้นฟิล์มพาสซีฟบนผิวโลหะ เรียก ศักย์ไฟฟ้าที่วัดว่าเป็นจุดการเปลี่ยนแปลงแอคทีฟ-พาสซีฟ (Active-Passive transition) และศักย์ไฟฟ้าที่จุดนี้เรียกว่า ศักย์ไฟฟ้าพาสซีฟเวชันปฐมภูมิ (Primarily passive potentials) ใช้สัญลักษณ์ E_{pp} เมื่อป้อนศักย์ไฟฟ้าต่อไปค่ากระแสจะเริ่มลดลงจนคงที่ ณ ค่าหนึ่ง แม้จะเพิ่มศักย์ไฟฟ้าให้แก่เซลล์ต่อไปความหนาแน่นของกระแสก็ยังคงไม่เปลี่ยนแปลง ช่วงกราฟที่แสดงนี้เรียกว่า ช่วงพาสซีฟ (Passive zone) ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะตัวที่แสดงถึงความทนทานของฟิล์มบนผิวโลหะ ถ้าเพิ่มศักย์ไฟฟ้าต่อไปอีกจนกระทั่งถึงค่าหนึ่งที่ทำให้ชั้นพาสซีฟแตกส่งผลให้กระแสไฟฟ้าเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว เรียกช่วงที่เลยจุดนี้ว่า ช่วงทรานพาสซีฟ (Trans passive zone) และเรียกศักย์ไฟฟ้าที่จุดนี้ว่าศักย์ไฟฟ้าทรานพาสซีฟ ใช้สัญลักษณ์ E_t ศักย์ไฟฟ้าที่จุดนี้เป็นค่าที่โลหะเริ่มกัดกร่อนเฉพาะที่ (Localized corrosion) คือ การกัดกร่อนแบบรูเข็มหรือหลุม (Pitting corrosion) ซึ่งหากป้อนศักย์ไฟฟ้าเกินค่า E_t จะเกิดการแตกของชั้นฟิล์มพาสซีฟจุดใหม่เพิ่มขึ้นและชั้นฟิล์มจุดที่แตกเดิมจะมีการขยายตัวของรูเข็มหรือหลุมใหญ่ขึ้น

เมื่อเปรียบเทียบเส้นโพลาริเซชันที่ได้จากการทดลองของโลหะตัวอย่างในสารละลายที่ไม่มีคลอไรด์และสารละลายที่มีคลอไรด์ พบว่าในสารละลายที่มีคลอไรด์จะให้ค่า E_t ต่ำกว่าหรืออีกนัยหนึ่งเรียกว่า ศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อนแบบรูเข็ม (Pitting potential) ใช้สัญลักษณ์ E_p และมีความกว้างช่วงพาสซีฟแคบกว่าเส้นโพลาริเซชันที่ได้จากการทดลองในสารละลายที่ไม่มีคลอไรด์ ตัวแปรที่มีผลต่อเส้นโพลาริเซชันได้แก่ ปริมาณออกซิเจนในสารละลาย อัตราการสแกน อุณหภูมิที่ใช้ในการทดลอง ความเข้มข้นของสารละลายและอัตราการกวาด กล่าวโดยทางอ้อมตัวแปรต่าง ๆ เหล่านี้มีผลต่อพฤติกรรมการกัดกร่อนของตัวอย่างดังนั้นในการทดลองจึงเป็นต้องควบคุมตัวแปรดังกล่าว

นอกจากจะหาศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อนและความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าการกัดกร่อนจากจุดตัดของเส้นกราฟแคโทดิกและเส้นกราฟแอโนดิกได้แล้ว เส้นกราฟแคโทดิกและเส้นกราฟแอโนดิกยังแสดงค่าความชัน (Tafel slope, b_a และ b_c) ดังแสดงในรูปที่ 2.9 จากนั้นนำค่า b_a และ b_c ไปคำนวณค่าความต้านทานโพลาริเซชัน (Polarization resistance, R_p) ตามที่แสดงในสมการที่ 2.4 ค่าความต้านทานโพลาริเซชันบ่งชี้ถึงความต้านทานการกัดกร่อนแบบทั่วไป (General corrosion) ของวัสดุได้เช่นเดียวกับค่า i_{corr} และ E_{corr}

$$R_p = \frac{(b_a \times b_c)}{(2.303 \times (b_a + b_c) \times i_{corr})} \quad (2.4)$$

เมื่อ

R_p	คือ	ค่าความต้านทานโพลาริเซชันมีหน่วย โอห์มตารางเซนติเมตร ($\Omega \text{ cm}^2$)
b_a	คือ	ค่าความชันเส้นกราฟแอนอดิก Tafel slope โวลต์ต่อเดกเซต (V/decade)
b_c	คือ	ค่าความชันเส้นกราฟแคโทดิก Tafel slope โวลต์ต่อเดกเซต (V/decade)
i_{corr}	คือ	ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าการกัดกร่อนมีหน่วยเป็น แอมป์ต่อตารางเซนติเมตร (A/cm^2)

2.7 อิเล็กโทรเคมีคอลอิมพีแดนซ์สเปกโทรสโคปี (Electrochemical impedance spectroscopy, EIS)

อิเล็กโทรเคมีคอลอิมพีแดนซ์สเปกโทรสโคปี เป็นเทคนิควิเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้าเช่นเดียวกับหัวข้อ 2.6 แตกต่างกันตรงที่ไม่ได้ทดสอบการกัดกร่อนแต่เป็นการศึกษาระบบเซลล์เคมีไฟฟ้า

หลักการของเทคนิค คือ การใช้ไฟฟ้ากระแสสลับในรูปแบบฟังก์ชันไซน์ (Sine wave) โดยควบคุมศักย์ไฟฟ้าที่มีค่าแอมพลิจูดอยู่ที่ 10 มิลลิโวลต์ และความถี่อยู่ช่วง 0.1-10000 เฮิรตซ์ ตามมาตรฐาน ASTM G106-89 อย่างไรก็ตามสามารถปรับเปลี่ยนค่าตัวแปรต่าง ๆ ให้เหมาะสมกับวัสดุที่ทดสอบ เมื่อกำหนดศักย์ไฟฟ้าในรูปกระแสสลับให้กับระบบ จากนั้นวัดค่ากระแสที่ได้นำไปวิเคราะห์ค่าอิมพีแดนซ์ของระบบเซลล์เคมีไฟฟ้านั้น (ASTM Standard G106-89, 2015)

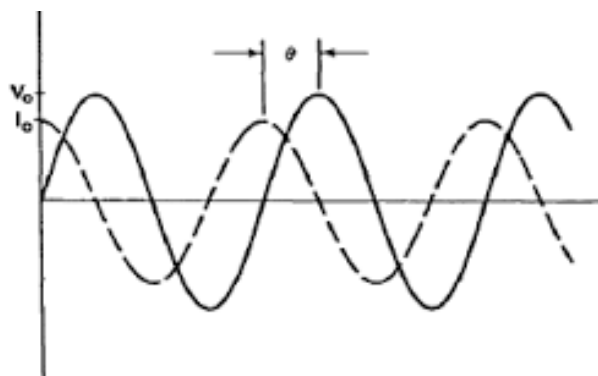
อิมพีแดนซ์ (Impedance) คือ ค่าความต้านทานไฟฟ้ากระแสสลับ (Alternating current, AC) โดยแสดงค่าอิมพีแดนซ์ตามกฎของโอห์ม (Ohm's law) ตามสมการที่ 2.5

$$E = IZ \quad (2.5)$$

เมื่อ

E	คือ	ศักย์ไฟฟ้ามีหน่วยเป็น โวลต์ (V)
I	คือ	กระแสไฟฟ้ามีหน่วยเป็น แอมป์ (A)
Z	คือ	อิมพีแดนซ์หรือค่าความต้านทานกระแสสลับมีหน่วยเป็น โอห์ม (Ω)

ค่าอิมพีแดนซ์อีกความหมายหนึ่ง คือ ค่าความต้านทาน (Resistance, R) โดยไฟฟ้ากระแสสลับจะมีค่าผลต่างของเฟส (Phase shift, θ) ระหว่างค่าศักย์ไฟฟ้าและค่ากระแสไฟฟ้ามีค่าเท่ากับศูนย์ ดังแสดงในรูป 2.11



รูปที่ 2.11 แสดงค่าความต่างของเฟสความสัมพันธ์ระหว่างความต่างศักย์ไฟฟ้า (V หรือ E) และกระแสไฟฟ้า (I) (พรมศिला, 2013)

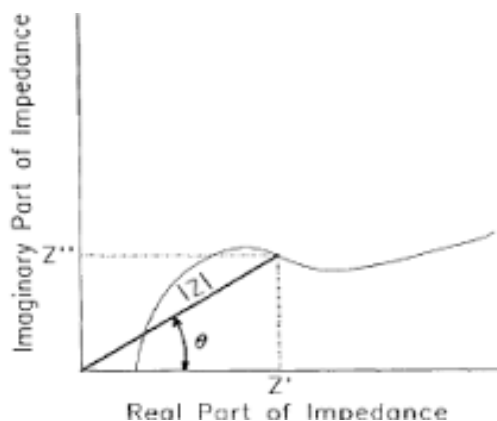
ความสัมพันธ์ในรูปแบบกระแสสลับระหว่าง ค่าอิมพีแดนซ์ ค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าและค่ากระแสไฟฟ้าแสดงในสมการที่ 2.6 (พรมศिला, 2013)

$$Z = \frac{E_0 \sin \omega t}{I_0 \sin(\omega t + \theta)} \quad (2.6)$$

เมื่อ

- | | | |
|----------|-----|---|
| ω | คือ | ความถี่เชิงมุมมีหน่วยเป็น เรเดียนต่อวินาที (rad/s) หรือ $2\pi f$, โดย f คือความถี่มีหน่วยเป็น เฮิรตซ์ (Hz) |
| θ | คือ | ค่าผลต่างของเฟสระหว่างศักย์ไฟฟ้าและกระแสไฟฟ้ามีหน่วยเป็น เรเดียน (rad) |

ขนาดอิมพีแดนซ์ประกอบด้วยอิมพีแดนซ์ส่วนจริง (Real impedance) และอิมพีแดนซ์ส่วนจินตภาพ (Imaginary impedance) โดยอิมพีแดนซ์ส่วนจริง คือ ค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าและกระแสไฟฟ้าอยู่ในเฟสเดียวกับกระแสไฟฟ้า (In phase) ซึ่งตรงกันข้ามกับอิมพีแดนซ์จินตภาพที่อยู่ต่างเฟสกับกระแสไฟฟ้า (Out phase) เมื่อนำค่าอิมพีแดนซ์ทั้งสองมาสร้างกราฟโดยให้ค่าอิมพีแดนซ์จริงอยู่ในแนวแกน X และค่าอิมพีแดนซ์จินตภาพอยู่ในแนวแกน Y จะได้กราฟที่เรียกว่า ไนควิสต์พล็อต (Nyquist plot) ดังแสดงในรูปที่ 2.12 และสมการที่ 2.7



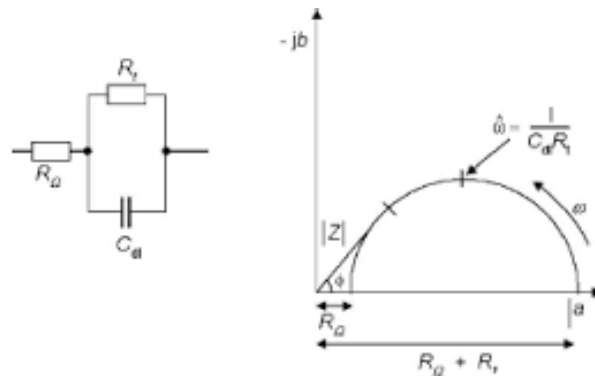
รูปที่ 2.12 ลักษณะกราฟในควิสต์พล็อตที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าอิมพีแดนซ์จริงและค่าอิมพีแดนซ์จินตภาพ (พรมศิลา, 2013)

$$Z = Z' + Z'' \quad (2.7)$$

เมื่อ

Z คือ ผลรวมของอิมพีแดนซ์จริง (Z') และค่าอิมพีแดนซ์จินตภาพ (Z''), โดย $\tan \theta = \frac{Z''}{Z'}$ มีหน่วยเป็นโอห์มตารางเซนติเมตร ($\Omega \text{ cm}^2$)

ค่าอิมพีแดนซ์ที่ได้สามารถแปลงให้อยู่ในรูปความสัมพันธ์ของวงจรไฟฟ้าเพื่อทำนายพฤติกรรมของขั้วไฟฟ้าภายใต้สภาวะที่ศึกษา เพียงใช้ลักษณะของกราฟในควิสต์พล็อตเทียบหาวงจรไฟฟ้าที่มีองค์ประกอบต่าง ๆ ที่เรียกว่า วงจรไฟฟ้าเทียบเท่า (Equivalent circuit) ดังแสดงในรูปที่ 2.13



รูปที่ 2.13 แสดงตัวอย่างไนควิสต์พล็อตของวงจรไฟฟ้าเทียบเท่า (พรหมศิลา, 2013)

จากรูปที่ 2.13 โดยแสดงตัวแปร ได้แก่

- R_{Ω} หรือ R_s คือ ค่าความต้านทานของสารละลาย (Solution resistance, R_s) ระหว่างขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (RE) กับขั้วไฟฟ้าทำงาน (WE) มีหน่วยเป็น โอห์มตารางเซนติเมตร ($\Omega \text{ cm}^2$)
- R_t หรือ R_p คือ ค่าความต้านทานโพลาริเซชัน (Polarization resistance, R_p) มีหน่วยเป็น โอห์มตารางเซนติเมตร ($\Omega \text{ cm}^2$)
- C คือ ตัวเก็บประจุ (Capacitance) สำหรับค่าอิมพีแดนซ์ของตัวเก็บประจุแสดงในสมการที่ 2.8 มีหน่วยเป็น ฟาร์ดต่อตารางเซนติเมตร (F/cm^2)

$$Z = \frac{1}{j\omega C}; j = \sqrt{-1} \quad (2.8)$$

สำหรับ *CPE* หรือ Constant phase element ถูกนำมาใช้อธิบายไฟฟ้าเคมีแทนตัวเก็บประจุอุดมคติ (C) ตัวเก็บประจุอุดมคติจะถูกใช้เมื่อพื้นผิวมีลักษณะเหมือนกันตลอดทั้งแผ่น อย่างไรก็ตามในปฏิกิริยาแล้วเป็นไปได้ที่จะมีพื้นผิวลักษณะเดียวทั้งหมด ดังนั้น CPE จึงถูกนำมาใช้สำหรับในกรณีที่มีพื้นผิวไม่สม่ำเสมอโดยแสดงในสมการที่ 2.9 (พลวงศ์, 2012)

$$Z = \frac{1}{(j\omega C)^\alpha} \quad ; \quad 0 \leq \alpha \leq 1 \quad (2.9)$$

2.8 การทดสอบความเข้ากันได้ทางชีวภาพ (Biocompatibility testing)

การนำวัสดุทางชีวภาพใช้ในร่างกายจำเป็นต้องทดสอบความเข้ากันได้ทางชีวภาพเพื่อตรวจสอบความเสี่ยงที่เกิดปัญหาต่อร่างกายโดยเฉพาะวัสดุจำพวกโลหะ ซึ่งธาตุโลหะบางธาตุเป็นพิษต่อเซลล์ในร่างกาย (Toxicity) ทั้งนี้ยังไม่รวมถึงความต้านทานการกัดกร่อนและการสึกหรอของโลหะ

ทดสอบความเข้ากันได้ทางชีวภาพแบ่งออกเป็นสองประเภทหลัก ๆ ได้แก่ การทดสอบภายในร่างกาย (Vivo testing) และการทดสอบภายนอกร่างกาย (Vitro testing) การทดสอบภายในร่างกายส่วนใหญ่เป็นการทดลองภายในร่างกายของสัตว์ทดลองก่อนนำไปใช้จริงในร่างกายมนุษย์ ซึ่งมีความยุ่งยากในการเตรียมการทดลอง ในส่วนการทดสอบภายนอกร่างกายสำหรับวัสดุทางชีวภาพสามารถแบ่งเป็นการทดสอบได้หลากหลายประเภท โดยในที่นี้จะยกตัวอย่างการทดสอบแค่ 2 วิธี คือ

- การทดสอบความเข้ากันได้ของเซลล์หรือความเป็นพิษของวัสดุต่อเซลล์ (Cytotoxicity) เป็นการประเมินความเข้ากันได้ทางชีวภาพ (Biocompatibility) โดยใช้วิธีเพาะเนื้อเยื่อตามระยะเวลาที่สนใจ ซึ่งเป็นการทดสอบปฏิกิริยาสำหรับการประเมินวัสดุก่อนนำไปใช้ในร่างกาย สำหรับการประเมินสามารถแบ่งออกเป็น 2 วิธี (Sumarta, Danudinigrat, Rachmat, & Soesilawati, 2011; Wachesk et al., 2013) ได้แก่
 - MTT เป็นเกลือสังเคราะห์ (3-(4,5-dimethylthiazol-2yl)-2,5-diphenyl tetrazolium bromide) โดยใส่เข้าไปในเนื้อเยื่อที่ทำการทดลอง เซลล์ที่ยังมีชีวิตจะทำการเปลี่ยน MTT เป็น MTT Formazan โดยเอนไซม์ที่เซลล์ปลดปล่อยออกมาทำให้ฟลิกสีเหลืองเป็นฟลิกสีม่วง จากนั้นจึงนำไปทดสอบความสามารถการดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่น 550-600 นาโนเมตร เพราะปริมาณของ Fomazan ขึ้นกับ จำนวนเซลล์ที่มีชีวิต
 - LDH คือ Lactate dehydrogenase เป็นเอนไซม์ที่ปลดปล่อยออกมาเมื่อเซลล์ตายจากความเสียหายของเยื่อหุ้มเซลล์ (Cell membrane) ในการประเมินคล้ายกับ MTT แต่ฟลิกที่ได้มีลักษณะสีแดงและความสามารถดูดกลืนแสงจะใช้ช่วง 490 นาโมเมตรในการวัด
- การทดสอบการสร้างพันธะระหว่างผิววัสดุกับกระดูก (Bioactivity) โดยวัสดุที่นำมาทดสอบจำเป็นต้องผ่านการทดสอบการประเมินความเข้ากันได้ทางชีวภาพกับเซลล์เนื้อเยื่อ การทดสอบทำได้โดยนำชิ้นงานแช่ในสารละลายจำลองของเหลวร่างกาย (Simulated Body Fluid, SBF) ที่อุณหภูมิ 37 องศาเซลเซียส โดยสารละลายมีความเข้มข้นดังแสดงในตารางที่ 2.4 เวลาในการแช่ขึ้นกับความสนใจของผู้ทดลอง โดยใช้สารละลาย SBF เพื่อตรวจสอบไฮดรอกซีอะพาไทต์เกาะบนผิวชิ้นงาน สารประกอบนี้เกิดตามสมการเคมีในสมการที่ 2.10 (FAN et al., 2009) แล้วยืนยันด้วยผลวิเคราะห์

จากภาพถ่ายจุลภาคและเครื่องวิเคราะห์ห้องค์ประกอบทางเคมี (Kokubo & Takadama, 2006)

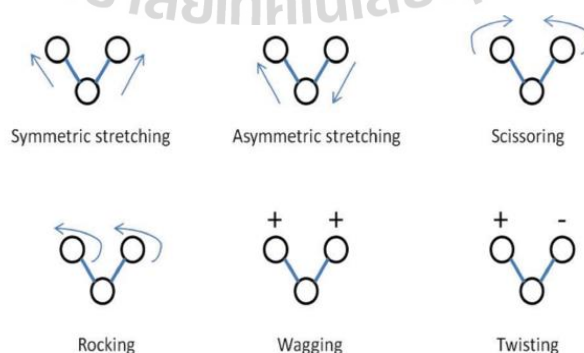


ตารางที่ 2.4 แสดงความเข้มข้นของไอออนในสารละลายจำลองของเหลวในร่างกายมนุษย์ (SBF) และในเลือดพลาสมาของร่างกายมนุษย์ (FAN et al., 2009)

Sample	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	HPO ₄ ²⁻	SO ₄ ²⁻
Blood plasma								
มิลลิโมลต่อลิตร (mmol/L)	142.0	5.0	2.5	1.5	27.0	103.0	1.0	0.5
SBF								
มิลลิโมลต่อลิตร (mmol/L)	142.0	5.0	2.5	1.5	4.2	147.8	1.0	0.5

2.9 เทคนิคอินฟราเรดสเปกโตรสโกปี (Infrared spectroscopy, FTIR)

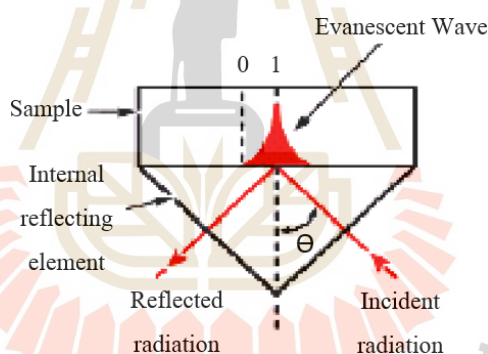
การวิเคราะห์ของเทคนิค FTIR เป็นการวัดการดูดกลืนคลื่นอินฟราเรดที่ทำให้เกิดการแทรกซึมการสั่นของโมเลกุลรวมถึงการสั่นของพันธะ ดังแสดงในภาพที่ 2.14 ผลวิเคราะห์ที่ได้เป็นสเปกตรัมที่มีความสัมพันธ์ระหว่างเลขคลื่น (Wavenumber) กับค่าการดูดกลืนคลื่นอินฟราเรด ในการวิเคราะห์อินฟราเรดสเปกตรัม โมเลกุลต่างชนิดกันจะเกิดการสั่นในช่วงความถี่ที่แตกต่างกัน ดังนั้นจึงทำให้อินฟราเรดสเปกตรัมบ่งชนิดของพันธะที่มีอยู่ในโมเลกุล (วุฒิกนกกาญจน์, 2021)



รูปที่ 2.14 รูปแบบการสั่นของโมเลกุลต่าง ๆ (จรอนันต์, 2017)

สำหรับการวิเคราะห์สามารถแบ่งออกเป็นอีกโหมดหนึ่ง คือ Attenuated total reflectance (ATR) ซึ่งแตกต่างจากเทคนิคอินฟราเรดที่ส่งผ่านตัวกลาง (Transmission mode IR) ดังแสดงในรูปที่ 2.15 เป็นเทคนิคที่เหมาะสมสำหรับการวัดที่พื้นผิวหรือวัสดุทึบแสงโดยใช้หลักการสะท้อนผ่านผลึกที่มีความหนาแน่นสูง โดยพลังงานที่สะท้อนออกมาจะถูกวัดค่าและแสดงในรูปสเปกตรัม หากสัญญาณที่ได้มีปริมาณมากจะส่งผลให้พีคที่ได้จะมีความสูงมากขึ้น ซึ่งจะสัมพันธ์กับปริมาณหมู่ฟังก์ชันในสารที่สนใจ โดยอธิบายได้จากสมการ Beer-Lambert's Law (วุฒิกนกกาญจน์, 2021)

สถาบันวิจัยแสงซินโครตรอนได้นำแสงซินโครตรอนย่านอินฟราเรดมาใช้กับเทคนิค Infrared spectroscopy ร่วมกับกล้องจุลทรรศน์ เรียกว่า Synchrotron radiation-based IR spectromicroscopy เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพเทคนิค Infrared spectroscopy ให้สามารถวิเคราะห์ตัวอย่างที่มีขนาดเล็กหรือตัวอย่างที่มีปริมาณน้อย เนื่องจากแสงซินโครตรอนมีคุณสมบัติที่ให้ความเข้มและความสว่างสูงกว่าแหล่งกำเนิดแสงทั่วไป รวมทั้งลดสัญญาณรบกวนและยังช่วยลดระยะเวลาวิเคราะห์เมื่อเทียบกับการใช้ Conventional IR source (Synchrotron Light Research Institute, 2021b)



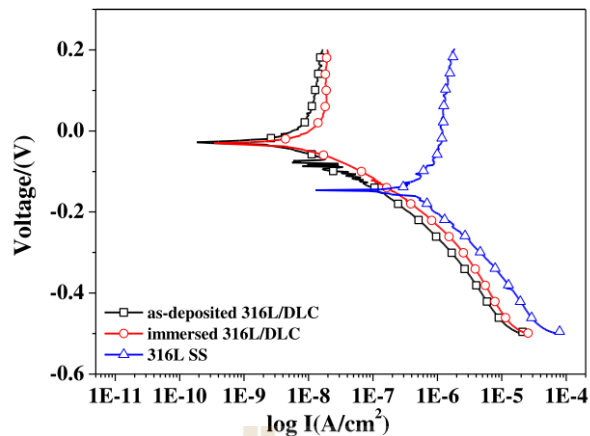
รูปที่ 2.15 แสดงการสะท้อนแสงในระบบ ATR (วุฒิกนกกาญจน์, 2021)

2.10 การทบทวนวรรณกรรมและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

จากวรรณกรรมที่เกี่ยวข้องกับวิจัย มีการศึกษากระบวนการสังเคราะห์ชั้นเคลือบคาร์บอน คล้ายเพชร ตลอดจนการศึกษาความเข้ากันได้ทางชีวภาพ และการกัดกร่อนเพื่อใช้เป็นวัสดุฝังในทาง การแพทย์ ดังแสดงต่อไปนี้

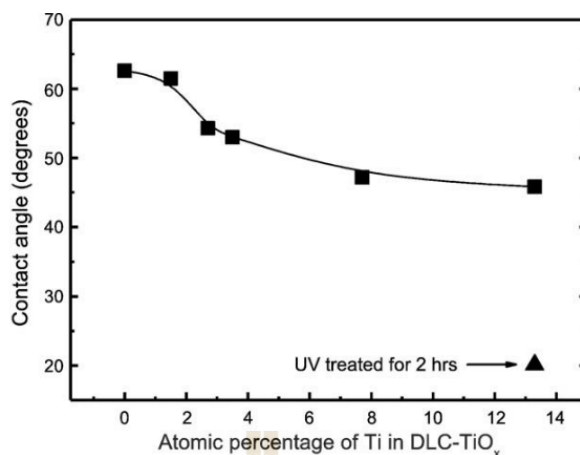
Sumarta, Danudiningrat, Rachmat, & Soesilawati, 2011 ศึกษาความเข้ากันได้ทางชีวภาพแบบ Cytotoxicity บนพื้นผิวเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนนิคเกรด 316L และโลหะไทเทเนียมบริสุทธิ์ ผลที่ได้คือ โลหะไทเทเนียมบริสุทธิ์มีความเข้ากันได้ทางชีวภาพมากกว่าเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนนิคเกรด 316L อย่างไรก็ตามถึงแม้ว่าเหล็กกล้าไร้สนิมจะมีจำนวนเซลล์บนพื้นผิวที่น้อยกว่า แต่ยังคงมีความเข้ากันได้ทางชีวภาพเช่นกัน นอกจากนี้เหล็กกล้าไร้สนิมเกรดนี้ยังคงนิยมใช้กันประเทศอินเดียเนื่องจากใช้ต้นทุนน้อยในการผลิต รวมถึงคุณสมบัติทางกลที่ดี และความทนทานต่อการกัดกร่อนที่ยอมรับได้ แต่ก็ไม่สามารถทนการกัดกร่อนได้ดีเท่าโลหะไทเทเนียมและโลหะผสมไทเทเนียมเนื่องจากพาสซีฟฟิล์มออกไซด์ของไทเทเนียม

Zhang et al., 2015 ศึกษาการสึกหรอและการกัดกร่อนของชั้นเคลือบคาร์บอนคล้ายเพชรที่ผลิตจากเทคนิคฟิลเตอร์คาร์โบไดอาร์กเคลือบบนเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนนิคเกรด 316L โลหะผสมไทเทเนียมและโลหะผสมโคบอลต์โครเมียม จากผลการทดลองพบว่าชั้นเคลือบคาร์บอนคล้ายเพชรช่วยเพิ่มความต้านทานการกัดกร่อนบนโลหะทั้งสามชนิด ดังแสดงในรูปที่ 2.16 แสดงตัวอย่างผลการทดสอบการกัดกร่อนหลังการปรับปรุงผิวใน สารละลายบัฟเฟอร์ฟอสเฟต (Phosphate buffer solution, PBS) แสดงให้เห็นว่าชั้นเคลือบสามารถลดอัตราการกัดกร่อนได้ สำหรับการทดสอบการสึกหรอพบว่า การยึดเกาะของชั้นเคลือบบนผิวโลหะผสมไทเทเนียมมีการยึดเกาะที่ดีที่สุด รองลงมาเป็นโลหะผสมโคบอลต์โครเมียมและเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนนิคเกรด 316L ตามลำดับ ซึ่งแตกต่างกันไม่มาก เนื่องจากไทเทเนียมและวานาเดียมมีความสามารถในการเกิดสารประกอบคาร์ไบด์ได้ดีจึงทำให้เกิดการพันธะทางเคมีที่ส่งเสริมการยึดเกาะที่ดีกว่าวัสดุรองพื้นอื่น ๆ



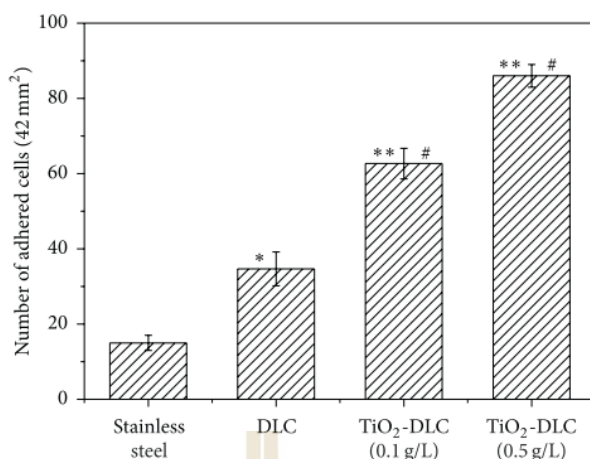
รูปที่ 2.16 แสดงกราฟโพลาริเซชันของชั้นเคลือบคาร์บอนคล้ายเพชรบนเหล็กกล้าไร้สนิม ออสเทนนิติกเกรด 316L และเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนนิติกเกรด 316L (Zhang et al., 2015)

Amin, Randeniya, Bendavid, Martin, & Preston, 2009 ศึกษาความเข้ากันได้ทางชีวภาพแบบ Bioactivity ของชั้นเคลือบคาร์บอนคล้ายเพชรและชั้นเคลือบคาร์บอนคล้ายเพชรที่มีไทเทเนียมเจือด้วยเทคนิคการเคลือบด้วยไอเคมี (Chemical vapor deposition, CVD) พบว่าการเจือไทเทเนียมในชั้นเคลือบสามารถเพิ่มพันธะการเกิดสารประกอบของกระดูก โดยพิจารณาจากไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่เกาะบนพื้นผิว การเจือไทเทเนียมทำให้พื้นผิวมีพฤติกรรมที่ชอบน้ำ (Hydrophilic) หรือมีมุมสัมผัสระหว่างของเหลวและของแข็งที่ลดลงส่งผลให้พลังงานที่พื้นผิวสูงขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 2.17 ทำให้เกิดการเกาะของไฮดรอกซีอะพาไทต์บนพื้นผิวได้ง่าย

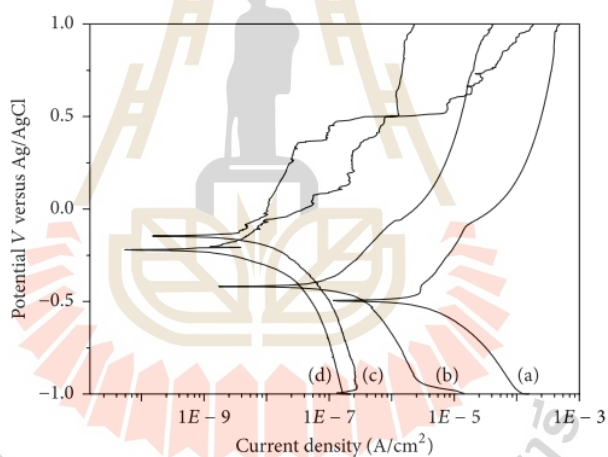


รูปที่ 2.17 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างมุมสัมผัสระหว่างของเหลวและของแข็งกับปริมาณไทเทเนียมที่เจือในชั้นเคลือบคาร์บอนคล้ายเพชร (Amin, Randeniya, Bendavid, Martin, & Preston, 2009)

Wachesk, Trava-Airoldi, Da-Silva, Lobo, & Marciano, 2016 ศึกษาการกัดกร่อนและความเข้ากันได้ทางชีวภาพของชั้นเคลือบคาร์บอนคล้ายเพชรที่เจือไทเทเนียมออกไซด์และไม่เจือไทเทเนียมออกไซด์ พบว่า การทดสอบความเข้ากันได้ทางชีวภาพ Cytotoxicity ของชั้นเคลือบคาร์บอนคล้ายเพชรที่เจือไทเทเนียมออกไซด์ในปริมาณสูง สามารถทำให้จำนวนเซลล์ที่มีชีวิตเกาะบนพื้นผิวมีปริมาณสูงขึ้นดังแสดงในรูปที่ 2.18 สำหรับผลการทดสอบการกัดกร่อนในสารละลาย Fusayama artificial saliva ที่มีการปรับแต่ง แสดงในรูปที่ 2.19 ชั้นเคลือบคาร์บอนคล้ายเพชรทุกชนิด ช่วยเพิ่มความต้านทานการกัดกร่อนโดยพิจารณาจากค่าศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อนและความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าการกัดกร่อนเมื่อเทียบกับเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนนิคเกรด 304 โดยเฉพาะชั้นเคลือบที่มีการเจือไทเทเนียมออกไซด์ช่วยเพิ่มความต้านทานการกัดกร่อนได้ดีที่สุด



รูปที่ 2.18 แสดงปริมาณเซลล์ที่มีชีวิตบนพื้นผิวต่างชนิดบนพื้นที่ผิว 42 ตารางมิลลิเมตร (Wachesk, Trava-Airoldi, Da-Silva, Lobo, & Marciano, 2016)



รูปที่ 2.19 แสดงเส้นโค้งโพลาริเซชันของ (a) เหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนนิติกเกรด 304 (b) DLC (c) TiO₂-DLC (0.1 กรัมต่อลิตร) และ (d) TiO₂-DLC (0.5 กรัมต่อลิตร) (Wachesk, Trava-Airoldi, Da-Silva, Lobo, & Marciano, 2016)

Berzina-Cimdina & Borodajenko, 2012 ศึกษาไฮดรอกซีอะพาไทต์ด้วยเทคนิค FTIR โดยแสดงเลขคลื่นของสารประกอบไฮดรอกซีอะพาไทต์ (Berzina-Cimdina & Borodajenko, 2012) จากสเปกตรัม FTIR ดังแสดงตารางที่ 2.5

ตารางที่ 2.5 ตำแหน่งสเปกตรัมของไฮดรอกซีอะพาไทต์ (Berzina-Cimdina & Borodajenko, 2012)

Chemical groups	Absorption bands, (cm ⁻¹)	Description
CO ₃ ²⁻	873; 1450; 1640 (Meejoo, et al., 2006) 1650 (Raynaud, et al., 2002); 870 and 880; 1460 and 1530 (Ratner, 2004)	Substitutes phosphate ion, B-type HAp is formed (Meejoo, et al., 2006)
OH ⁻	3500 (Meejoo, et al., 2006) 630 and 3540 (Destainville, et al., 2003), (Raynaud, et al., 2002); 3570 and 3420 (Han J-K., et al., 2006); 1650 (Raynaud, et al., 2002)	OH ⁻ ions prove presence of HAp
Adsorbed water	2600 – 3600 (Meejoo, et al., 2006)	Under influence of thermal treatment, absorption band becomes narrower
HPO ₄ ²⁻	875 (Destainville, et al., 2003), (Raynaud, et al., 2002); 880 (Kwon, et al., 2003)	Characterizes HAp with deficient of calcium. (Raynaud, et al., 2002); Refers to non-stoichiometric HAp (Kwon, et al., 2003);
PO ₄ ³⁻	460 (Destainville, et al., 2003); (Raynaud, et al., 2002); 560 - 600 (Destainville, et al., 2003), (Raynaud, et al., 2002), (Mobasherpour & Heshajin, 2007); 602 un 555 (Han J-K., et al., 2006)	v ₂ (Destainville, et al., 2003); v ₄ (Destainville, et al., 2003); bending mode (Han J-K., et al., 2006)

Chemical groups	Absorption bands, (cm ⁻¹)	Description
	960 (Destainville, et al., 2003), (Raynaud, et al., 2002)	v ₁ (Destainville, et al., 2003);
PO ₄ ³⁻	1020 -1120 (Destainville, et al., 2003), (Raynaud, et al., 2002); 1040 (Han J-K., et al., 2006); 1000 - 1100 (Mobasherpour & Heshajin, 2007);	v ₃ (Destainville, et al., 2003); bending mode (Han J-K., et al., 2006);
NO ₃ ⁻	820 and 1380 (Destainville, et al., 2003); (Raynaud, et al., 2002)	Synthesis residue disappears during the calcifying process (Destainville, et al., 2003)

Bansod, Khobragade, Giradkar, & Patil, 2017 ศึกษาความต้านทานการกัดกร่อนของเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนนิติกเกรด 316L ในสารละลาย NaCl ผสมกับไฮยาลูรอนิคแอซิด (HA) โดยใช้ความเข้มข้น HA ใกล้เคียงกับในร่างกายมนุษย์ที่มีสุขภาพดี โดยศึกษาที่ความเข้มข้นต่าง ๆ ได้แก่ 365 321 และ 250 มิลลิกรัมต่อ 100 มิลลิลิตร พบว่า ความเข้มข้น HA ที่สูง ส่งผลให้อัตราการกัดกร่อนสูงเช่นกันเมื่อพิจารณาจาก i_{corr} ดังแสดงในตารางที่ 2.6 อย่างไรก็ตามการเพิ่มความเข้มข้น ส่งผลให้ชั้นพาสซีฟฟิล์มมีเสถียรภาพสูงขึ้น แม้ว่าพาสซีฟฟิล์มจะมีความเสถียรเมื่อความเข้มข้นสูงขึ้น แต่พบว่า ช่วงพาสซีฟที่ความต่างศักย์ไฟฟ้า 0.4 โวลต์ ของในแต่ละความเข้มข้น มีค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงขึ้นตามความเข้มข้นที่สูงหรือในอีกความหมาย คือ เกิดการกัดกร่อนในช่วงพาสซีฟฟิล์มสูงขึ้นตามปริมาณความเข้มข้นของ HA ดังนั้นการเพิ่มความเข้มข้นของ HA ส่งผลให้ชะลอการเกิดของพาสซีฟฟิล์มซึ่งเป็นสาเหตุให้เกิดการละลายโลหะ

ตารางที่ 2.6 ค่าโพลาไรเซชันของเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนนิติกเกรด 316L ที่ความเข้มข้นของไฮยาลูรอนนิคแอซิดต่าง ๆ (Bansod, Khobragade, Giradkar, & Patil, 2017)

ความเข้มข้นของไฮยาลูรอนนิคแอซิด (มิลลิกรัมต่อ 100 มิลลิลิตร)	E_{corr} (mV)	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	$i_{0.4\text{ v}}$ (μA)
250	-206.1	0.076	0.64
321	-183.1	0.108	0.82
365	-168.9	0.126	1.3

จากวรรณกรรมที่กล่าวมาข้างต้นพบว่า เหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนนิติกเกรด 316L มีความเหมาะสมที่ใช้ในร่างกายมนุษย์ อย่างไรก็ตามเมื่อเทียบกับวัสดุโลหะอื่น ๆ เหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนนิติกเกรด 316L มีความต้านทานการกัดกร่อนที่ต่ำกว่า จึงจำเป็นต้องปรับปรุงพื้นผิวด้วยชั้นเคลือบคาร์บอนเพชรเพื่อเพิ่มความต้านทานการกัดกร่อนรวมถึงการเจือไทเทเนียมหรือไทเทเนียมออกไซด์ก็ยังส่งเสริมให้มีความต้านทานการกัดกร่อนและความเข้ากันได้ทางชีวภาพที่สูงขึ้น อย่างไรก็ตาม การศึกษาที่กล่าวไปข้างต้น ยังขาดการศึกษาที่เกี่ยวกับข้อจำกัดการทดสอบการกัดกร่อนในสารละลายที่ใกล้เคียงกับผู้ป่วยโรคข้อเสื่อมและชั้นเคลือบคาร์บอนคล้ายเพชรที่เจือไทเทเนียม (Doping) และมีไทเทเนียมรองพื้น (Interlayer) ด้วยเทคนิคฟิลเตอร์คาร์โบดิคาร์บ รวมถึงความเข้ากันได้ทางชีวภาพแบบ Bioactivity ดังนั้นวิทยานิพนธ์เล่มนี้จึงสนใจศึกษาการปรับปรุงผิววัสดุที่ทำข้อเข้าเทียมด้วยชั้นเคลือบคาร์บอนคล้ายเพชร เพื่อเป็นพื้นฐานการประเมินความเสียหายในสถานะที่ใกล้เคียงกับผู้ป่วยโรคข้อเข้าเสื่อม โดยการศึกษานี้มีวิธดำเนินการวิจัยตลอดจนผลการทดลองและการวิเคราะห์ผลการทดลองในบทที่ 3 และ บทที่ 4

บทที่ 3

วิธีดำเนินการวิจัย

3.1 วัสดุและสารเคมีใช้ดำเนินการวิจัย

3.1.1 วัสดุใช้ทำวิจัย

โลหะที่ถูกเคลือบหรือวัสดุพื้น (Substrate) เพื่อปรับปรุงคุณสมบัติที่ผิว คือ เหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนิติกเกรด 316L ก่อนทำการทดลอง ได้นำชิ้นงานเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนิติกเกรด 316L ตรวจสอบองค์ประกอบทางเคมีโดยเครื่องสเปกโตรมิเตอร์ ส่วนผสมทางเคมีของเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนิติกเกรด 316L แสดงในตาราง 3.1 และซิลิกอนเวเฟอร์ ถูกนำมาใช้เพื่อหาเงื่อนไขการเคลือบก่อนการเคลือบจริง

ตารางที่ 3.1 แสดงผลวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีจากเทคนิค OES ณ สถาบันวิจัยเหล็กและเหล็กกล้าแห่งประเทศไทย

ธาตุ	เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก	
	มาตรฐาน AISI 316L (Matmatch, 2021)	316L
C	≤ 0.03	0.021
Si	≤ 1	0.368
Mn	≤ 2.00	1.769
P	≤ 0.045	0.026
S	≤ 0.02	0.023
Cr	$16.50 \leq X \leq 18.50$	17.040
Ni	$10.00 \leq X \leq 13.00$	10.115
Mo	$2.00 \leq X \leq 2.50$	2.031
Fe	Balance	68.012
ความแข็ง	ประมาณ 95 HRB (United Performance Metals, 2021)	96.8 HRB

3.1.2 วัสดุทำชั้นเคลือบ

- แท่งแกรไฟต์บริสุทธิ์ 99.99% ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 8 มิลลิเมตร
- แท่งไทเทเนียมบริสุทธิ์ 99.50% ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 8 มิลลิเมตร

3.1.3 สารเคมีที่ใช้ดำเนินการวิจัย

- สารเคมีสำหรับเตรียมผิวชิ้นงาน
 - เอทานอล (Ethanol) ใช้ทำความสะอาดชิ้นงาน
 - แอซีโตน (Acetone) ใช้ทำความสะอาดชิ้นงาน
- สารเคมีทดสอบความเข้ากันได้ทางชีวภาพ (สารละลายจำลองของเหลวในร่างกายมนุษย์ (Simulated Body Fluid, SBF) แสดงในตารางที่ 3.2
- สารเคมีทดสอบการกัดกร่อนในสารละลายจำลองของเหลวในร่างกายบริเวณข้อต่อของผู้ป่วยโรคข้อเข่าเสื่อม (Phosphate-buffered saline + 1 กรัม hyaluronic acid ต่อลิตร, PBS + 1 กรัม HA ต่อลิตร) เพื่อให้ใกล้เคียงกับสภาวะการณที่วัสดุถูกฝังในข้อเข่า แสดงในตารางที่ 3.3

ตารางที่ 3.2 สารเคมีที่ใช้เตรียมสารละลายจำลองของเหลวในร่างกายมนุษย์ (SBF)

ลำดับที่	สารเคมี	เกรด
1	โซเดียมคลอไรด์ (Sodium chloride, NaCl)	RPE-ACS
2	โซเดียมไฮโดรเจนคาร์บอเนต (Sodium hydrogen carbonate, NaHCO ₃) 100%	RPE-ACS
3	โพแทสเซียม คลอไรด์ (Potassium chloride, KCl)	RPE-ACS
4	ไดโพแทสเซียมไฮโดรเจนฟอสเฟตไตรไฮเดรต (Di-Potassium hydrogen phosphate trihydrate, K ₂ HPO ₄ ·3H ₂ O)	RPE
5	แมกนีเซียมคลอไรด์ (Magnesium chloride, MgCl ₂ ·6H ₂ O)	RPE-ACS
6	1M กรดไฮโดรคลอริก (1M Hydrochloric, 1M-HCl)	RPE
7	แคลเซียมคลอไรด์ (Calcium chloride, CaCl ₂)	RP

ลำดับที่	สารเคมี	เกรด
8	โซเดียมซัลเฟต (Sodium sulphate, Na ₂ SO ₄)	RPE-ACS
9	ทริส (Tris (Hydroxymethyl) aminomethane, C ₄ H ₁₁ NO ₃)	RPE

ตารางที่ 3.3 สารเคมีที่ใช้เตรียมสารละลายจำลองของเหลวในข้อเข้า

ลำดับที่	สารเคมี	เกรด
1	โซเดียมคลอไรด์ (Sodium chloride, NaCl)	RPE-ACS
2	โพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟต (Potassium dihydrogen phosphate, KH ₂ PO ₄)	RPE-ACS
3	โพแทสเซียม คอลไรด์ (Potassium chloride, KCl)	RPE-ACS
4	โซเดียมฟอสเฟตไดเบสิกแอนไฮดรัส (Sodium phosphate dibasic anhydrous, Na ₂ HPO ₄)	RPE-ACS
5	กรดเกลือโซเดียมไฮยาลูรอนต (Hyaluronic acid sodium salt, 53747 Sigma-Aldrich)	-

3.2 อุปกรณ์ใช้ดำเนินการวิจัย

เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการวิจัยสามารถแบ่งออกเป็นกลุ่มตามลักษณะการใช้งานในแต่ละขั้นตอนการวิจัย ดังต่อไปนี้

3.2.1 อุปกรณ์เตรียมตัวอย่างสำหรับชั้นเคลือบ

- เครื่องตัดชิ้นงาน WIRECUT
- ลวดทองเหลืองสำหรับตัดชิ้นงาน ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 0.25 มิลลิเมตร
- กระดาษทรายเบอร์ 100 180 360 480 600 800 1000 1200 1500 2000 ผงเพชรขนาด 6 ไมครอน และผ้าสักหลาดสำหรับขัดละเอียด
- เครื่องขัดผิวชิ้นงานแบบจานหมุนยี่ห้อ BUEHLER รุ่น ECOMET 6 เป็นเครื่องมือขัดชิ้นงานแบบหยาบและละเอียดก่อนสร้างชั้นเคลือบคาร์บอนคล้ายเพชร

- เครื่องล้างความถี่สูง (Ultrasonic cleaner) ยี่ห้อ GT SONIC รุ่น GT SONIC-D2 ใช้ทำความสะอาดก่อนสร้างชั้นเคลือบคาร์บอนคล้ายเพชรดังแสดงในรูปที่ 3.1
- เครื่องเคลือบฟิลเตอร์แคโทดิกอาร์กในสุญญากาศ (Filtered Cathodic Arc, FCVA) ดังแสดงในรูปที่ 3.2
- ตู้ดูดความชื้น (Desiccator) ยี่ห้อ WEIFO รุ่น DRY-70T



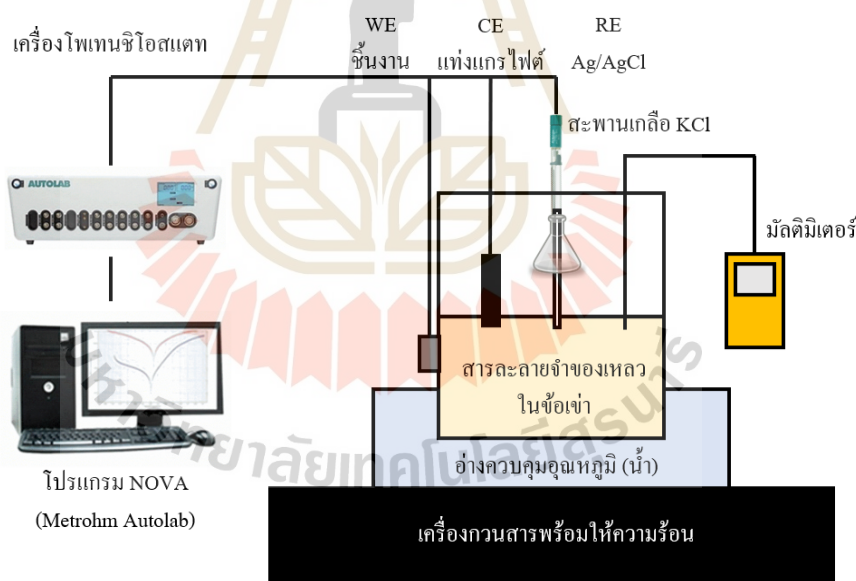
รูปที่ 3.1 เครื่องล้างความถี่สูง (Ultrasonic Cleaner) ณ สถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน



รูปที่ 3.2 เครื่องเคลือบฟิลเตอร์แคโทดิกอาร์กในสุญญากาศ ณ สถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน

3.2.2 เครื่องมือและอุปกรณ์สำหรับทดสอบการกัดกร่อน

- เครื่องโพเทนชิโอสแตท Autolab รุ่น PGSTAT302N ใช้ทดสอบความต้านทานการกัดกร่อน
- อิเล็กโทรดอ้างอิง (Reference electrode, RE) คือ Ag/AgCl (3.0M KCl) (Silver/Silver chloride electrode)
- อิเล็กโทรดวัดกระแส (Counter electrode, CE) คือ แท่งแกรไฟต์ (Graphite)
- อิเล็กโทรดตัวอย่าง (Working electrode, WE) คือ เหล็กกล้าไร้สนิม 316L ที่ยังไม่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวและเหล็กกล้าไร้สนิมที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวด้วยชั้นเคลือบคาร์บอนคล้ายเพชร
- เครื่องวัดค่าพีเอชของสารละลาย ยี่ห้อ METTLER TOLEDO รุ่น S220
- เครื่องกวนสารเคมีพร้อมให้ความร้อน สำหรับให้ความร้อน ยี่ห้อ IKA รุ่น C-MAG HS 7
- มัลติมิเตอร์ สำหรับใช้วัดอุณหภูมิ ยี่ห้อ FLUKE รุ่น 1587



รูปที่ 3.3 เซลล์ทดสอบการกัดกร่อน

3.2.3 อุปกรณ์สำหรับทดสอบความเข้ากันได้ทางชีวภาพ

- กระจกขวดชนิด PP สำหรับใส่สาร ขนาด 250 มิลลิลิตร
- ตู้บ่มเพาะเชื้อ อุณหภูมิ 37 องศาเซลเซียส ยี่ห้อ Binder รุ่น BD ดังแสดงในรูปที่ 3.4

- เครื่องอบไอน้ำแรงดันสูง (Autoclave) ยี่ห้อ HIRAYAMA รุ่น HVE-50 ดังแสดง
ในรูปที่ 3.5



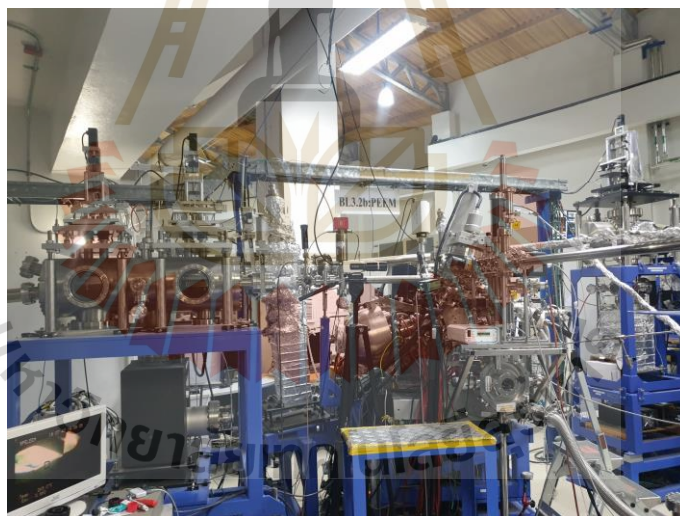
รูปที่ 3.4 ตู้บ่มเพาะเชื้อ ณ สถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน



รูปที่ 3.5 เครื่องอบไอน้ำแรงดันสูง ณ สถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน

3.2.4 อุปกรณ์สำหรับวิเคราะห์พื้นผิว

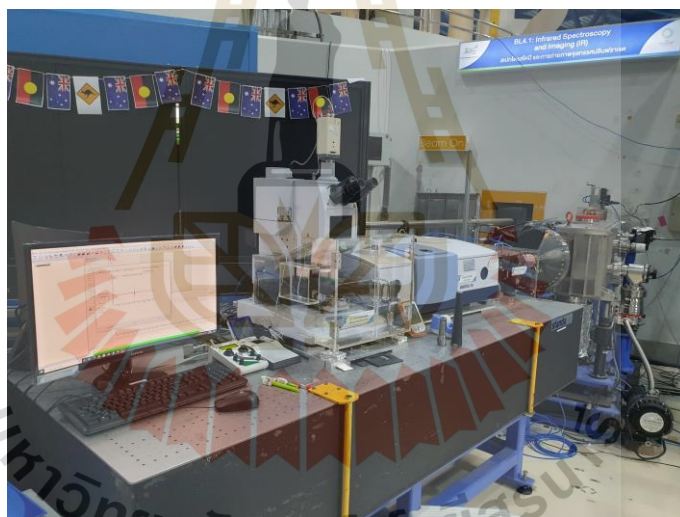
- กล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราดชนิดฟิสิกส์ (Field Emission Scanning Electron Microscope, FE-SEM) ยี่ห้อ JEOL รุ่น JSM7800F สำหรับตรวจสอบพื้นผิวชิ้นงานหลังทดสอบความเข้ากันได้ทางชีวภาพ
- เครื่องเอ็กซ์เรย์โฟโตอิมิชชันอิเล็กตรอนไมโครสโคป (X-Ray Photoemission Electron Microscopy, XPEEM) ใช้วิเคราะห์องค์ประกอบชั้นเคลือบทั้งก่อนและหลังทดสอบการกัดกร่อน ดังแสดงในรูปที่ 3.6
- เครื่องเอ็กซ์เรย์โฟโตอิมิชชันสเปกโตรสโกปีหรือสเปกโตรสโกปี (X-ray photoemission spectroscopy, XPS) ใช้วิเคราะห์องค์ประกอบชั้นเคลือบดังแสดงในรูปที่ 3.7
- เครื่องวิเคราะห์ด้วยความยาวคลื่นช่วงอินฟราเรดสเปกโตรสโกปี (Infrared Spectroscopy, FTIR) ใช้วิเคราะห์องค์ประกอบของไฮดรอกซีอะพาไทต์หลังแช่ในสารละลายจำลองของเหลวในร่างกายมนุษย์ ดังแสดงในรูปที่ 3.8



รูปที่ 3.6 เครื่องเอ็กซ์เรย์โฟโตอิมิชชันอิเล็กตรอนไมโครสโคป ณ สถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน
สถานีวิจัยที่ 3.2 Ub PEEM



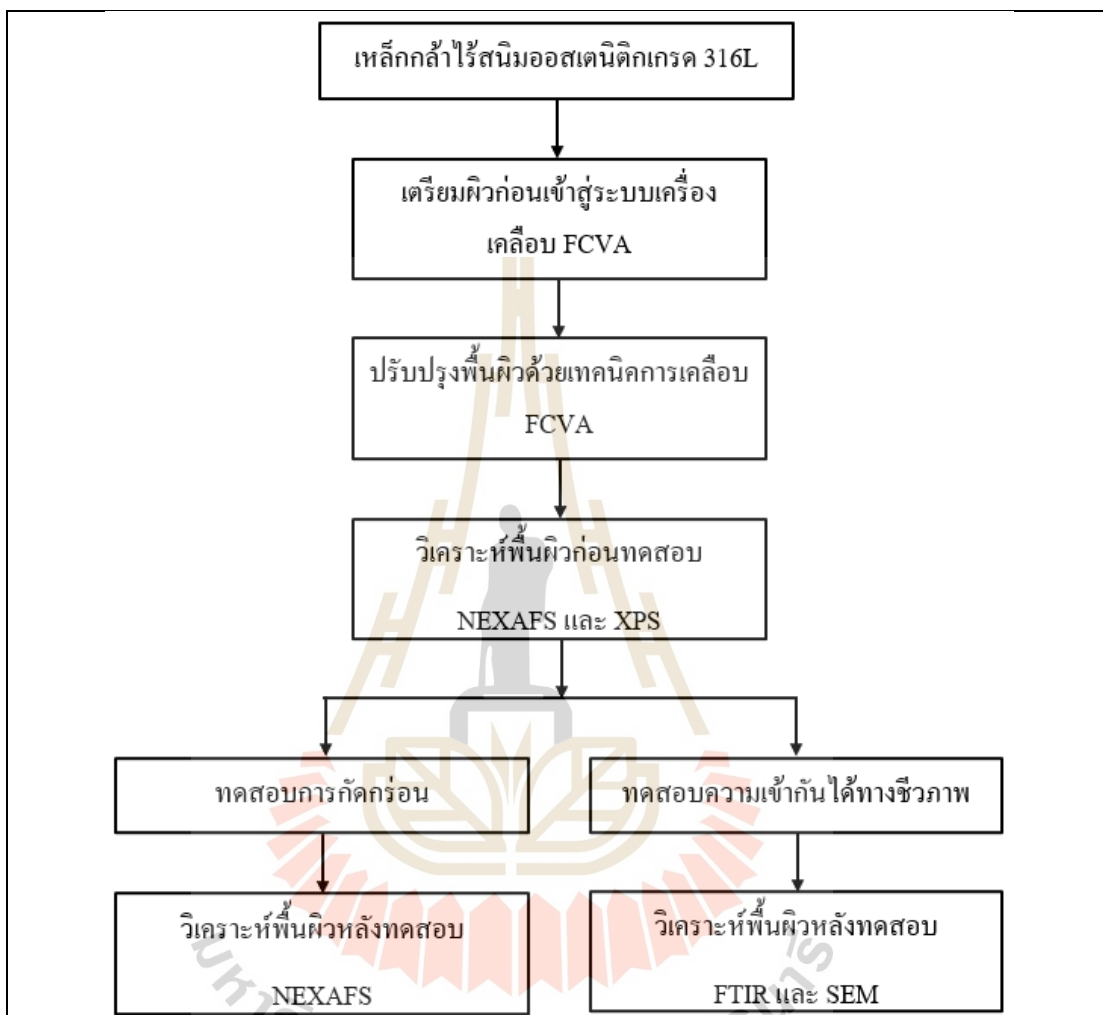
รูปที่ 3.7 เครื่องเอ็กซ์เรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโตรสโกปีหรือสเปกโตรสโกปี ณ ศูนย์บริการวิเคราะห์และทดสอบ วิทยาลัยปิโตรเลียมและปิโตรเคมี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 3.8 เครื่องวิเคราะห์ด้วยความยาวคลื่นช่วงอินฟราเรดสเปกโตรสโกปี ณ สถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน สถานีวิจัยที่ 4.1 Infrared Spectroscopy and Imaging (ISI)

3.3 ขั้นตอนดำเนินการวิจัย

ขั้นตอนทำวิจัยตามแผนภาพระเบียบวิธีทำวิจัย ดังแสดงในรูปที่ 3.9



รูปที่ 3.9 แผนภาพระเบียบการทำวิจัย

3.4 การเตรียมผิวชิ้นงาน

ก่อนเคลือบจำเป็นต้องกำหนดขนาดชิ้นงานและความหยาบของพื้นผิวเพื่อให้ได้ชั้นเคลือบที่มีสภาพเหมือนกันก่อนการเคลือบและคำนึงข้อจำกัดต่าง ๆ ของเครื่องมือที่ใช้ทดสอบ เพื่อที่ชิ้นงานสามารถนำไปทดสอบได้อย่างครอบคลุมทุกเครื่องมือ โดยมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

3.4.1 การเตรียมผิวชิ้นงาน

ตัดชิ้นงานให้ได้ขนาด $10 \times 10 \times 3$ มิลลิเมตร ด้วยเครื่อง Wire cut จากนั้นนำชิ้นงานไปขัดผิวด้วยกระดาษทรายจากเบอร์ 100 ถึง 2000 แล้วจึงนำชิ้นงานไปขัดละเอียดด้วยผงเพชรขนาด 6 ไมครอน จากนั้นทำความสะอาดชิ้นงานด้วยเครื่องล้างความถี่สูงในสารเอซีโตนเป็นเวลา 10 นาที 1 ครั้ง แล้วตามด้วยสารเอทานอล 10 นาที 2 ครั้ง ก่อนเข้าสู่ระบบเครื่องเคลือบ FCVA

3.4.2 การเคลือบชั้นเคลือบคาร์บอนคล้ายเพชรด้วยเทคนิค FCVA

นำชิ้นงานที่ผ่านการทำความสะอาดเข้าเครื่องเคลือบ FCVA โดยมีตัวแปรในกระบวนการเคลือบดังแสดงในตารางที่ 3.4

ตารางที่ 3.4 ตัวแปรในการเคลือบชั้นเคลือบคาร์บอนคล้ายเพชรด้วยเทคนิค FCVA

ตัวแปร	ค่ากำหนด
ความดัน (ปาสคาล)	$1-1.5 \times 10^{-3}$
ความถี่การอาร์ก (เฮิรตซ์)	6
อัตราส่วนของลูกคลื่น (Duty cycle)	0.003%
ความต่างศักย์ชิ้นงาน (Bias voltage, โวลต์)	-1000
ความต่างศักย์ที่ขั้วแคโทดคาร์บอน (โวลต์)	800 (ทั้งชั้นเคลือบ DLC และ DLC-Ti)
ความต่างศักย์ที่ขั้วแคโทดไทเทเนียม (โวลต์)	800 (ชั้นรองพื้นไทเทเนียม (Ti)), 400 (ชั้น DLC เจือในชั้นเคลือบ (DLC-Ti))
ความหนาชั้นเคลือบ (นาโนเมตร)	130 ± 10 (สำหรับชั้นเคลือบที่มีชั้นรองพื้นไทเทเนียมชั้นไทเทเนียมมีความหนาประมาณ 50 นาโนเมตร ส่วนอีก 80 นาโนเมตรเป็นชั้นเคลือบคาร์บอนคล้ายเพชรที่อยู่ด้านบน ดังแสดงในภาคผนวก ข)
อุณหภูมิขณะเคลือบ (องศาเซลเซียส)	ไม่ให้ความร้อนขณะเคลือบ (ประมาณอุณหภูมิห้อง)

นำเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนนิติกเกรด 316L (SS316L) ที่ผ่านการเตรียมผิวมาเคลือบคาร์บอน คล้านเพชรด้วยเทคนิค FCVA โดยชนิดชั้นเคลือบในการวิจัยนี้แบ่งเป็น 4 ชนิด ได้แก่

- ชั้นเคลือบคาร์บอนคล้ายเพชร (DLC)
- ชั้นเคลือบคาร์บอนคล้ายเพชรเจือไทเทเนียม (DLC-Ti)
- ชั้นเคลือบคาร์บอนคล้ายเพชรรองพื้นไทเทเนียม (DLC/Ti)
- ชั้นเคลือบคาร์บอนคล้ายเพชรเจือไทเทเนียมและรองพื้นไทเทเนียม (DLC-Ti/Ti)

โดยรายละเอียดขั้นตอนการเคลือบมีดังนี้

- นำชิ้นงานที่ผ่านกระบวนการเตรียมผิวติดตั้งในเครื่องเคลือบ FCVA แล้วลดความดันในห้องเคลือบให้ได้ความดันประมาณ $1-1.5 \times 10^{-3}$ ปาสคาล
- เมื่อใกล้ถึงความดันที่ต้องการ จึงเปิดระบบหล่อเย็นและตั้งค่าความต่างศักย์ที่ขั้วแคโทดตามชนิดชั้นเคลือบที่ต้องการ
- เปิดระบบเคลือบโดยใช้ความต่างศักย์ชิ้นงานที่ -1000 โวลต์ สำหรับชั้นแรก และชั้นเคลือบถัดไปยังคงค่าความต่างศักย์ชิ้นงานไว้ที่ 1000 โวลต์ จนกระทั่งทำการเคลือบเสร็จ แล้วปิดระบบเคลือบ
- หลังจากเคลือบเสร็จ รอให้ระบบหล่อเย็นทำงานประมาณ 20-30 นาที จากนั้นปิดระบบปั๊มและเปิดระบบห้องเคลือบแล้วนำชิ้นงานออกมาเก็บในตู้ดูดความชื้นเพื่อรอทดสอบขั้นตอนถัดไป

3.5 การทดสอบการกัดกร่อน

3.5.1 การวิเคราะห์พื้นผิวก่อนทดสอบการกัดกร่อน

นำชั้นเคลือบคาร์บอนคล้ายเพชรไปตรวจโครงสร้างพันธะทางเคมีของชั้นเคลือบด้วยเทคนิค NEXAFS และ XPS เพื่อดูการเปลี่ยนแปลงของชั้นเคลือบทั้งก่อนและหลังทดสอบการกัดกร่อน โดยมีธาตุที่สนใจตรวจวัด ได้แก่ ธาตุคาร์บอน (C) ออกซิเจน (O) และไทเทเนียม (Ti)

สำหรับเทคนิค NEXAFS วัด C K-edge Ti $L_{3,2}$ -edge และ O K-edge โดยใช้ช่วงการวัดที่พลังงาน 280-350 450-475 และ 525-555 อิเล็กตรอนโวลต์ ตามลำดับ ด้วยอัตราสแกน 0.1 อิเล็กตรอนโวลต์ และวิเคราะห์ผลด้วยโปรแกรม Origin กับ Igor 6.37 ในส่วนเทคนิค XPS วัด C 1s Ti 2p และ O 1s โดยใช้ช่วงการวัดที่พลังงาน 278-294 450-470 และ 524-542 อิเล็กตรอนโวลต์ ตามลำดับ ด้วยอัตราการสแกน 0.1 อิเล็กตรอนโวลต์ วิเคราะห์ผลด้วยโปรแกรม CasaXPS

3.5.2 การเตรียมสารละลายจำลองของเหลวในข้อเข้าของผู้ป่วยโรคข้อเข่าเสื่อม

เตรียมสารละลายจำลองของเหลวในข้อเข้าที่มีส่วนผสมดังแสดงในตารางที่ 3.5 ด้วยเครื่องชั่งทศนิยมสี่ตำแหน่ง ผสมสารละลายตามลำดับ โดยใช้เครื่องกวนสารเคมีที่มีแท่งแม่เหล็กสำหรับกวนส่วนผสมให้เข้ากัน (ไม่ให้ความร้อนระหว่างผสม) จากนั้นวัดค่าความเป็นกรด-ด่างให้ได้ค่าพีเอช 7.5 ที่อุณหภูมิห้อง แล้วจึงนำไปทดสอบการกัดกร่อน

ตารางที่ 3.5 ชนิดและปริมาณสารเคมีที่ใช้เตรียมสารละลายจำลองของเหลวในข้อเข้าของผู้ป่วยโรคข้อเข่าเสื่อม (PBS+1 กรัม HA ต่อลิตร) (Runa, Mathew, & Rocha, 2013)

ลำดับที่	สารเคมี	ปริมาณ (กรัมต่อลิตร)
1	โซเดียมคลอไรด์ (NaCl)	8.18
2	โพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟต (KH ₂ PO ₄)	0.14
3	โพแทสเซียม คลอไรด์ (KCl)	0.22
4	โซเดียมฟอสเฟตไดเบสิกแอนไฮไดรส์ (Na ₂ HPO ₄)	1.42
5	กรดเกลือโซเดียมไฮยาลูรอนต (HA)	1.00

3.5.3 การทดสอบความต้านทานการกัดกร่อน

ติดตั้งชิ้นงานในเซลล์ทดสอบการกัดกร่อนในตำแหน่งอิเล็กโทรดตัวอย่าง (Working electrode) ต่อเข้ากับอิเล็กโทรดอ้างอิง (Reference electrode) และอิเล็กโทรดกระแส (Counter electrode) โดยใช้สารละลายปริมาณ 100 มิลลิลิตร จากนั้นแช่ชิ้นงานทิ้งไว้ในสารละลายเป็นเวลา 30 นาที พื้นที่ผิวทดสอบ 0.19625 ตารางเซนติเมตร เมื่อครบ 30 นาที จึงเริ่มทดสอบการกัดกร่อนระหว่างทดสอบควบคุมอุณหภูมิสารละลายให้มีค่า 37 ± 0.5 องศาเซลเซียสตลอดการทดสอบการกัดกร่อนโดยใช้เครื่องกวนสารเคมีพร้อมให้ความร้อน (เปิดระบบให้ความร้อนเท่านั้น) และใช้มัลติมิเตอร์เป็นเครื่องวัดอุณหภูมิ โดยเริ่มสแกนในช่วงต่ำกว่า OCP -200 มิลลิโวลต์ และสิ้นสุดการสแกนที่ค่าศักย์ไฟฟ้าสูงกว่าศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อนแบบรูเข็มประมาณ 100 มิลลิโวลต์ ด้วยอัตราสแกน 1 มิลลิโวลต์ต่อวินาที (อัตราการสแกนเป็นไปตามมาตรฐาน ASTM F2129) โดยใช้โปรแกรม NOVA

สำหรับการทดสอบอิเล็กโทรเคมีคอลอิมพีแดนซ์สเปกโตรสโคปหรือ EIS เตรียมตัวอย่างและสารละลายเหมือนกับการทดสอบความต้านทานการกัดกร่อน ด้วยเครื่องโพเทนชิโอสแตทโดยใช้โหมด EIS โดยความถี่ที่ใช้อยู่ในช่วง 10^{-2} - 10^5 เฮิรตซ์ และแอมพลิจูด 10 มิลลิโวลต์ ด้วยกระแสสลับ (Azzi, Paquette, Szpunar, Klemberg-Sapieha, & Martinu, 2009)

เมื่อเสร็จสิ้นการทดสอบ ล้างชิ้นงานด้วยน้ำปราศจากไอออน (Deionized water, DI) แล้วนำชิ้นงานเก็บในตู้ดูดความชื้นเพื่อชะลอบฏิกิริยาการกัดกร่อนที่พื้นผิวก่อนวิเคราะห์พื้นผิวต่อไป

3.5.4 การวิเคราะห์พื้นผิวหลังทดสอบการกัดกร่อน

นำชิ้นงานที่ถูกทดสอบการกัดกร่อนไปถ่ายภาพและตรวจโครงสร้างทางเคมีด้วยเทคนิค NEXAFS เพื่อดูการเปลี่ยนแปลงของชั้นเคลือบหลังทดสอบการกัดกร่อน โดยตรวจวัดธาตุคาร์บอน (C) ไทเทเนียม (Ti) และออกซิเจน (O)

3.6 การทดสอบความเข้ากันได้ทางชีวภาพ

3.6.1 การเตรียมสารละลายจำลองของเหลวในร่างกายมนุษย์ (SBF)

ภาชนะที่ใช้ในการผสมสารละลายเป็นพลาสติกโพลีโพรพิลีน (Polypropylene, PP) และน้ำ DI ถูกนำไปเข้าเครื่องอบไอน้ำแรงดันสูงเพื่อฆ่าเชื้อแบคทีเรียที่อุณหภูมิ 121 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 15 นาที ในขั้นตอนการเตรียมสารละลายจำลองของเหลวในร่างกายมนุษย์ซึ่งสารด้วยเครื่องซึ่งทศนิยมสี่ตำแหน่งโดยใช้ส่วนผสมตามตารางที่ 3.6 ผสมสารละลายตามลำดับ ในน้ำ DI 700 มิลลิลิตร โดยใช้เครื่องกวนสารเคมีด้วยแท่งแม่เหล็กกวนผสมสารให้เข้ากันพร้อมให้ความร้อน (เปิดระบบกวนสารเคมีและให้ความร้อน) จากนั้นวัดค่าความเป็นกรด-ด่างจนได้ค่า พีเอช 7.4 ที่อุณหภูมิ 37 องศาเซลเซียส แล้วปรับปริมาตรด้วยน้ำ DI ให้มีปริมาตร 1000 มิลลิลิตร แล้วบรรจุสารละลายในภาชนะพลาสติก PP เพื่อนำไปทดสอบความเข้ากันได้ทางชีวภาพต่อไป

3.6.2 การทดสอบความเข้ากันได้ทางชีวภาพ

นำชิ้นงานใส่ภาชนะขวดเก็บสารพลาสติก PP ขนาด 250 มิลลิลิตร ที่ผ่านการฆ่าเชื้อแล้วเติมสารละลาย SBF ในปริมาณ 200 มิลลิลิตร แล้วนำชิ้นงานที่ถูกแช่ในสารละลายเข้าตู้บ่มเพาะเชื้อที่อุณหภูมิ 37 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลา 28 วันเพื่อศึกษาการเกิดของไฮดรอกซีอะพาไทต์

เมื่อครบ 28 วัน นำชิ้นงานออกจากภาชนะแล้วล้างด้วย แอซีโตน เอทานอล และน้ำ DI ตามลำดับ โดยล้างอย่างระมัดระวัง ปล่อยให้แห้งในอากาศ จากนั้นเก็บในตู้ดูดความชื้น โดยชิ้นงานที่ทดสอบความเข้ากันได้ทางชีวภาพ (การเกิดไฮดรอกซีอะพาไทต์) จะคัดเลือกโดยพิจารณาจากผลทดสอบการกัดกร่อนเป็นหลัก

ตารางที่ 3.6 ชนิดและปริมาณสารเคมีที่ใช้ผสมสารละลายจำลองของเหลวในร่างกายมนุษย์ (Kokubo & Takadama, 2006)

ลำดับที่	สารเคมี	ปริมาณ (กรัมต่อลิตร)
1	โซเดียมคลอไรด์ (NaCl)	8.035
2	โซเดียมไฮโดรเจนคาร์บอเนต (NaHCO ₃)	0.355
3	โพแทสเซียม คลอไรด์ (KCl)	0.225
4	ไดโพแทสเซียมไฮโดรเจนฟอสเฟตไตรไฮเดรต (K ₂ HPO ₄ ·3H ₂ O)	0.228
5	แมกนีเซียมคลอไรด์ (MgCl ₂ ·6H ₂ O)	0.311
6	1M กรดไฮโดรคลอริก (1M-HCl)	39 (มิลลิลิตรต่อลิตร)
7	แคลเซียมคลอไรด์ (CaCl ₂)	0.292
8	โซเดียมซัลเฟต (Na ₂ SO ₄)	0.072
9	ทริส (C ₄ H ₁₁ NO ₃)	6.118

3.6.3 การวิเคราะห์พื้นผิวหลังทดสอบความเข้ากันได้ทางชีวภาพ

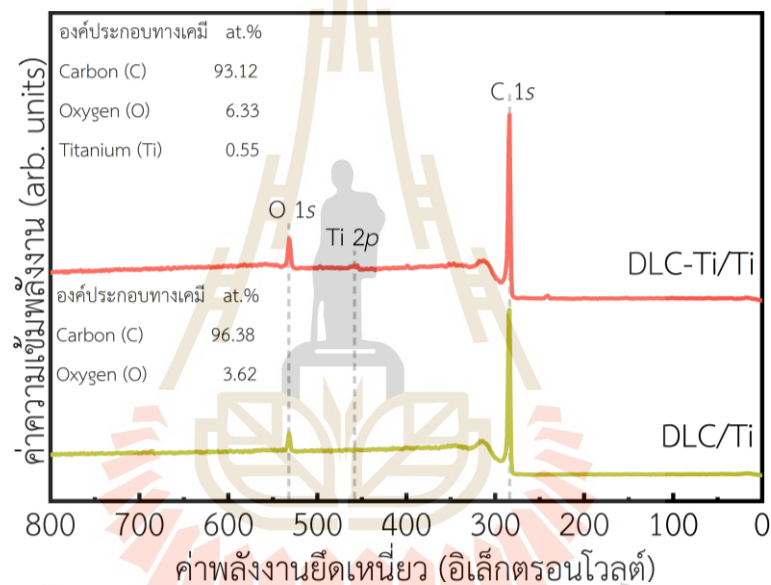
นำชิ้นงานที่ผ่านการทดสอบความเข้ากันได้ทางชีวภาพไปวิเคราะห์องค์ประกอบของไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่เกิดขึ้นบนพื้นผิวชิ้นงานด้วยเทคนิค FTIR ที่ช่วงเลขคลื่น 1700-900 ต่อเซนติเมตร (cm⁻¹) และถ่ายภาพพื้นผิวพร้อมวิเคราะห์ธาตุบนชิ้นงานด้วยเทคนิค SEM กับ EDS เพื่อเปรียบเทียบปริมาณไฮดรอกซีอะพาไทต์บนพื้นผิวแต่ละชนิดและประเมินคุณสมบัติความเข้ากันได้ทางชีวภาพแบบ Bioactivity

บทที่ 4

ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผลการทดลอง

4.1 โครงสร้างและพันธะของชั้นเคลือบคาร์บอนคล้ายเพชร

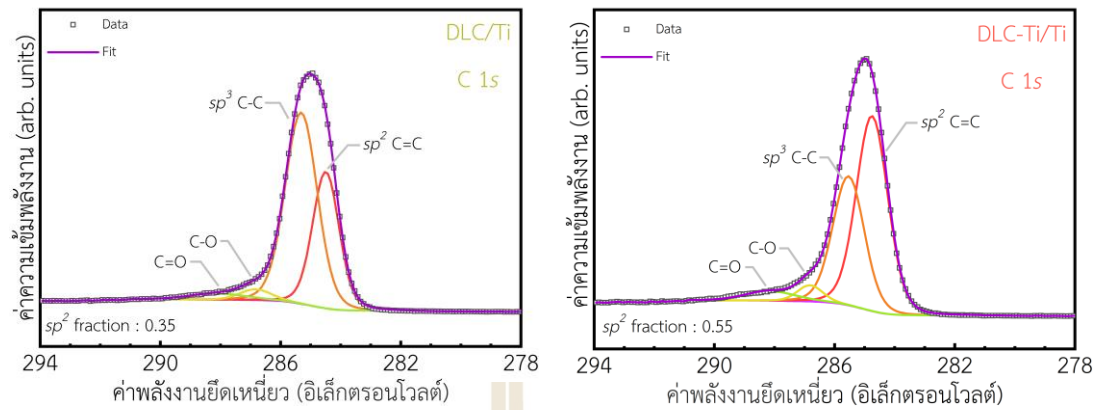
โครงสร้างและพันธะของชั้นเคลือบคาร์บอนคล้ายเพชร (DLC) ประกอบด้วย sp^2 (C=C) sp^3 (C-C) เป็นองค์ประกอบหลัก วิเคราะห์ด้วยเทคนิค XPS และ NEXAFS



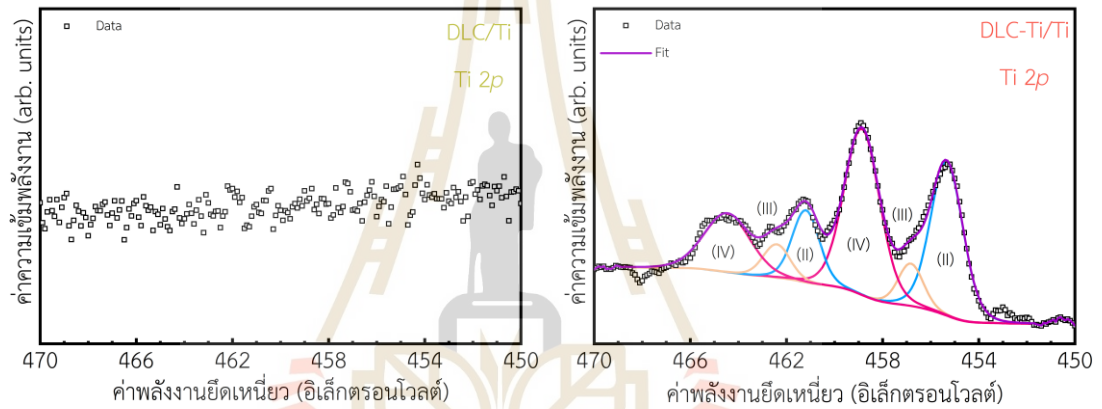
รูปที่ 4.1 สเปกตรัม XPS แบบกว้างและส่วนผสมทางเคมีของชั้นงาน DLC/Ti และ DLC-Ti/Ti (Wongpanya et al., 2021)

จากรูปที่ 4.1 เป็นสเปกตรัม XPS แบบกว้างของชั้นงาน DLC/Ti และ DLC-Ti/Ti เป็นการวิเคราะห์ชั้นเคลือบเบื้องต้นก่อนไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค NEXAFS จากสเปกตรัม XPS แบบกว้างพบว่า มีธาตุคาร์บอน (C) ไทเทเนียม (Ti) และออกซิเจน (O) เป็นองค์ประกอบหลัก ปริมาณองค์ประกอบทางเคมีของชั้นเคลือบ DLC ที่เจือไทเทเนียม มีปริมาณไทเทเนียม 0.55 เปอร์เซ็นต์โดยอะตอม (at%) และพบปริมาณคาร์บอนและออกซิเจนเปลี่ยนไป ดังนั้นธาตุเหล่านี้จึงถูกวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XPS แบบละเอียดเพื่อหาองค์ประกอบพันธะในแต่ละธาตุที่เกิดขึ้น โดยใช้ฟังก์ชันเส้นโค้งของเกาส์เซียน (Gaussain-curve function) และใช้พื้นหลังเป็นเซอร์ลีย์ (Shirley)

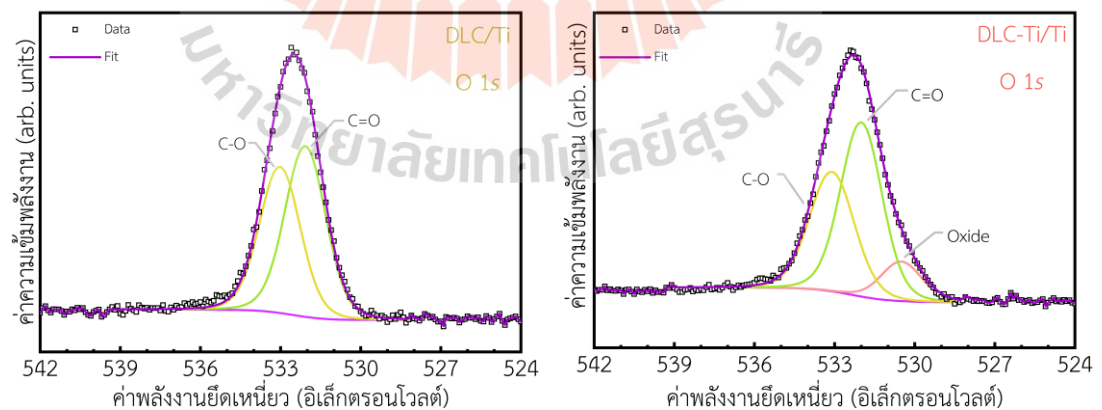
(ก)



(ข)



(ค)



รูปที่ 4.2 สเปกตรัม XPS แบบละเอียดของชิ้นงาน DLC/Ti และ DLC-Ti/Ti (ก) C 1s (ข) Ti 2p และ (ค) O 1s (Wongpanya et al., 2021)

ตารางที่ 4.1 แสดงองค์ประกอบพันธะของธาตุ C Ti และ O จากสเปกตรัม XPS ของชั้นงาน DLC/Ti และ DLC-Ti/Ti (Wongpanya et al., 2021)

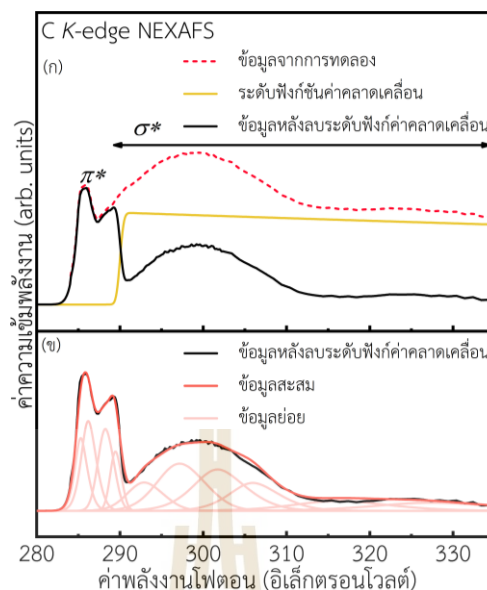
ชั้นงาน	C 1s				Ti 2p			O 1s		
	sp^2 C=C	sp^3 C-C	C-O	C=O	Ti(II) (TiO)	Ti(III) (Ti ₂ O ₃)	Ti(IV) (TiO ₂)	C=O	C-O	O ²⁻ (Oxide)
DLC/Ti	34.78	58.81	3.19	3.22	-	-	-	53.87	46.13	-
DLC-Ti/Ti	55.43	36.66	3.67	4.24	39.61	11.15	49.24	11.33	50.95	37.72



จากรูปที่ 4.2(ก)-(ค) แสดงสเปกตรัม XPS แบบละเอียดของธาตุ C 1s Ti 2p และ O 1s ตามลำดับ โดยมีปริมาณองค์ประกอบพันธะของแต่ละธาตุแสดงในตารางที่ 4.1 รูปที่ 4.2(ก) แสดงสเปกตรัมของ C 1s XPS ร่วมกับฟิตย่อยเพื่อหาสัดส่วน sp^2 โดยมีฟิตย่อยของ sp^2 (C=C) sp^3 (C-C) (C-O) และ (C=O) อยู่ที่ตำแหน่งพลังงานยึดเหนี่ยวที่ ~284.5 285.3 286.8 และ 288.4 อิเล็กตรอนโวลต์ ตามลำดับ ของทุกชั้นเคลือบ (Jo, Zhang, Son, & Kim, 2018; Lomon et al., 2018; Pandiyaraj et al., 2012) โดยพันธะของ (C-O) และ (C=O) เกิดจากการปนเปื้อนบนชั้นเคลือบเมื่อชิ้นงานสัมผัสกับอากาศ (Konkhunthot, Photongkam, & Wongpanya, 2019; Ohmagari et al., 2009; Soin et al., 2012; Tunmee et al., 2016) สำหรับชิ้นงาน DLC-Ti/Ti ไม่พบฟิตย่อยที่ตำแหน่ง ~281.7 อิเล็กตรอนโวลต์ ซึ่งเป็นตำแหน่งของสารประกอบไทเทเนียมคาร์ไบด์ (TiC) ดังนั้นไทเทเนียมที่ถูกเจือลงในชั้นเคลือบ DLC ในปริมาณ 0.55 เปอร์เซ็นต์โดยอะตอม ไม่สามารถเกิดสารประกอบของ TiC ได้ในชั้นเคลือบ ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ (Qiang, Zhang, Zhou, & Zhang, 2013) นอกจากนี้สัดส่วน sp^2 ของชิ้นงาน DLC/Ti (0.35) มีปริมาณที่น้อยกว่า DLC-Ti/Ti (0.55) เนื่องจากไทเทเนียมที่เจือลงในชั้นเคลือบ DLC ส่งเสริมการเกิด แกรไฟต์ (Graphitization) (Grierson et al., 2010; Konkhunthot et al., 2019)

รูปที่ 4.2(ข) แสดงสเปกตรัมของ Ti 2p XPS ของชั้นเคลือบ DLC/Ti และ DLC-Ti/Ti ในชิ้นงาน DLC/Ti ไม่พบสเปกตรัมของ Ti 2p XPS เนื่องจากไม่มีการเจือไทเทเนียมลงในชั้นเคลือบ DLC และแสดงให้เห็นว่าระดับความลึกผิวของเทคนิค XPS ไม่สามารถวิเคราะห์ถึงชั้นรองพื้นไทเทเนียม สำหรับชิ้นงาน DLC-Ti/Ti มีสเปกตรัมของ Ti 2p XPS สามารถจำแนกออกเป็นฟิตย่อยได้ ดังนี้ Ti(II)2p_{3/2} Ti(II)2p_{1/2} Ti(III)2p_{3/2} Ti(III)2p_{1/2} Ti(IV)2p_{3/2} และ Ti(IV)2p_{1/2} ที่ตำแหน่งพลังงานยึดเหนี่ยว ~455.33 461.20 456.83 462.41 458.66 และ 464.47 อิเล็กตรอนโวลต์ ตามลำดับ (Biesinger, Lau, Gerson, & Smart, 2010; Jo et al., 2018) องค์ประกอบส่วนใหญ่ของไทเทเนียมเป็นออกไซด์โดยเฉพาะ TiO และ TiO₂ ดังแสดงในตารางที่ 4.1

สำหรับสเปกตรัม O 1s XPS ของชั้นเคลือบ DLC/Ti และ DLC-Ti/Ti แสดงในรูปที่ 4.2(ค) ลักษณะสเปกตรัม O 1s XPS ของทั้งสองชิ้นงานมีลักษณะที่เหมือนกันซึ่งประกอบไปด้วย (C=O) และ (C-O) ที่ตำแหน่งพลังงานยึดเหนี่ยว 532 และ 533.4 อิเล็กตรอนโวลต์ ตามลำดับ องค์ประกอบเหล่านี้เกิดการทำปฏิกิริยากับอากาศของชั้นเคลือบ DLC แต่สำหรับชิ้นงาน DLC-Ti/Ti มีองค์ประกอบที่นอกเหนือจาก (C-O) และ (C=O) คือ องค์ประกอบของออกไซด์ (O²⁻) มาจากการทำปฏิกิริยาระหว่างไทเทเนียมในชั้นเคลือบ DLC กับออกซิเจนในบรรยากาศ ได้แก่ TiO Ti₂O₃ และ TiO₂ ซึ่งเป็นเหตุให้ปริมาณออกซิเจนในชั้นเคลือบ DLC สูงขึ้น (Pandiyaraj et al., 2012)



รูปที่ 4.3 ผลวิเคราะห์ C K-edge NEXAFS ของชั้นเคลือบ DLC-Ti/Ti (ก) ข้อมูลการทดลองลบด้วยระดับฟังก์ชันค่าคลาดเคลื่อน (ข) ข้อมูลหลังลบระดับฟังก์ชันค่าคลาดเคลื่อนแล้ว ถูกจำแนกพีคย่อยเพื่อให้ได้รายละเอียดของพันธะ (Wongpanya et al., 2021)

C K-edge NEXAFS ถูกจำแนกออกเป็นสองช่วง คือ π^* และ σ^* โดยทั้งสองช่วงพลังงานเป็นการแสดงช่วงพลังงานของอิเล็กตรอนที่ C 1s ถูกพลังงานกระตุ้นไปอยู่ที่ชั้นอิเล็กตรอนวงนอกสุด โดยขึ้นอยู่กับโครงสร้าง สำหรับ C 1s $\rightarrow \pi^*$ ที่ตำแหน่งพลังงานโฟตอนประมาณ ~ 285.4 อิเล็กตรอนโวลต์ (eV) คือโครงสร้าง sp^2 (C=C) และ sp (C \equiv C) ส่วน C 1s $\rightarrow \sigma^*$ แสดงในช่วงพลังงานโฟตอน 288 ถึง 335 อิเล็กตรอนโวลต์ เป็นช่วงที่ไม่สามารถระบุโครงสร้างหรือพีคย่อยได้ เนื่องจากเป็นช่วงซ้อนทับระหว่าง sp (C \equiv C) sp^2 (C=C) และ sp^3 (C-C) (Konkhunthot et al., 2019; Saikubo et al., 2008) ดังแสดงในรูปที่ 4.3 ช่วง C 1s $\rightarrow \pi^*$ สามารถแยกพีคย่อยได้เป็น π^* (C=C) σ^* (C-H) π^* (C=O) และ σ^* (C-C) โดยมีตำแหน่งพลังงานโฟตอนที่ ~ 285.4 286.2 288 และ 289.4 อิเล็กตรอนโวลต์ ตามลำดับ (Konkhunthot et al., 2019; Ohmagari et al., 2009; Soin et al., 2012; Tunmee et al., 2016) สำหรับชั้นเคลือบ DLC ที่เจือไทเทเนียม (DLC-Ti และ DLC-Ti/Ti) มีโครงสร้างที่เหมือนกับชั้นเคลือบ DLC ที่ไม่เจือไทเทเนียม (DLC และ DLC/Ti) เนื่องจากไม่พบพันธะของสารประกอบไทเทเนียมคาร์ไบด์ อยู่ที่ตำแหน่งพลังงานโฟตอน ~ 282.5 อิเล็กตรอนโวลต์ (Adelhelm, Balden, Kost, Herrmann, & Lindig, 2008) นอกจากนี้งานวิจัยนี้ใช้เทคนิคฟิลเตอร์คาร์โบไดออกไซด์ในการเคลือบ ซึ่งเป็นเทคนิคที่ไม่ควรพบพันธะของไฮโดรคาร์บอน (C-H) แต่กลับปรากฏในชั้นเคลือบ อาจเป็นเพราะว่าชั้นเคลือบเกิดการปนเปื้อน บนพื้นผิวรวมถึงพันธะของคาร์บอน

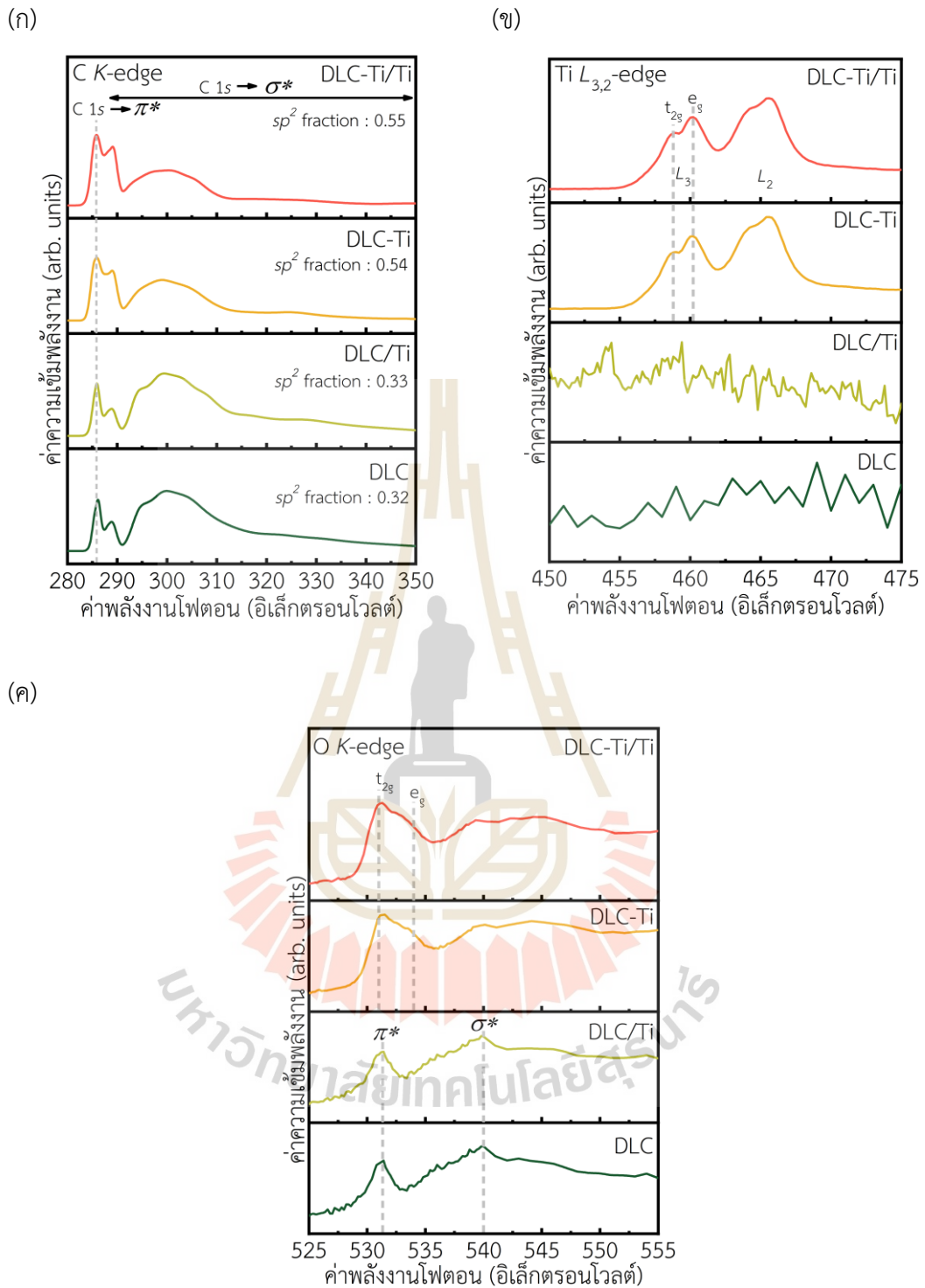
ออกไซด์ (C=O) เกิดจากอากาศที่สัมผัสกับชิ้นงาน (Konkhunthot et al., 2019; Ohmagari et al., 2009; Soin et al., 2012; Tunmee et al., 2016)

การคำนวณหาสัดส่วน sp^2 (sp^2 fraction) จากสเปกตรัม C K-edge NEXAFS หลังลบระดับฟังก์ชันค่าคลาดเคลื่อนดังแสดงในรูปที่ 4.3(ก) และหาพิคย่อยดังแสดงในรูปที่ 4.3(ข) เพื่อเอาพื้นที่ใต้กราฟมาคำนวณสัดส่วน sp^2 โดยใช้วัสดุอ้างอิง คือ Highly oriented pyrolytic graphite (HOPG) ดังแสดงในสมการที่ 4.1 (Konkhunthot et al., 2019; Ohmagari et al., 2009; Tunmee et al., 2016) และแสดงรายละเอียดการคำนวณในภาคผนวก ก

$$f_{sp^2} = \frac{I_{sam}^{\pi^*} I_{ref}(\Delta E)}{I_{ref}^{\pi^*} I_{sam}(\Delta E)} \quad (4.1)$$

เมื่อ

$I_{sam}^{\pi^*}$	คือ	พื้นที่ใต้กราฟที่ตำแหน่ง π^* (C=C) ของชิ้นงาน
$I_{ref}^{\pi^*}$	คือ	พื้นที่ใต้กราฟที่ตำแหน่ง π^* (C=C) ของ HOPG อ้างอิง (0.976)
$I_{sam}(\Delta E)$	คือ	พื้นที่ใต้กราฟระหว่าง 288 ถึง 335 อิเล็กตรอนโวลต์ ของชิ้นงาน
$I_{ref}(\Delta E)$	คือ	พื้นที่ใต้กราฟระหว่าง 288 ถึง 335 อิเล็กตรอนโวลต์ ของ HOPG อ้างอิง (24.456)



รูปที่ 4.4 สเปกตรัม NEXAFS ของแต่ละชั้นเคลือบ (ก) C K-edge NEXAFS (ข) Ti $L_{3,2}$ -edge NEXAFS และ (ค) O K-edge NEXAFS (Wongpanya et al., 2021)

รูปที่ 4.4(ก) แสดงสัดส่วน sp^2 ของแต่ละชั้นเคลือบ พบว่าชั้นเคลือบ DLC ที่เจือไทเทเนียม (DLC-Ti และ DLC-Ti/Ti) มีสัดส่วน sp^2 สูง เมื่อเปรียบเทียบกับชั้นเคลือบที่ไม่เจือไทเทเนียม (DLC และ DLC/Ti) อย่างมีนัยสำคัญ เนื่องจากการเจือไทเทเนียมลงในชั้นเคลือบ DLC ส่งเสริมการเกิดแกรไฟต์ (Graphitization) นอกจากนี้สำหรับชั้นเคลือบ DLC ชนิดเดียวกันมีสัดส่วน sp^2 ที่ใกล้เคียง ซึ่งแสดงให้เห็นว่าการวิเคราะห์ที่ระดับความลึกผิวด้วยเทคนิค NEXAFS ชั้นงานที่มีชั้นรองพื้นไทเทเนียม (DLC/Ti และ DLC-Ti/Ti) ไม่มีผลต่อโครงสร้างหรือองค์ประกอบของชั้นเคลือบ DLC ด้านบนเช่นเดียวกับเทคนิค XPS (Grierson et al., 2010; Konkhunthot et al., 2019)

รูปที่ 4.4(ข) สเปกตรัม Ti $L_{3,2}$ -edge NEXAFS มีเพียงชั้นเคลือบ DLC ที่เจือไทเทเนียม (DLC-Ti และ DLC-Ti/Ti) ที่พบพีค Ti เท่านั้นโดยสเปกตรัมถูกแบ่งออกเป็น 2 ช่วง ได้แก่ ช่วงพื้นที่ L_3 ในช่วงพลังงานโฟตอน ~458 ถึง 460 อิเล็กตรอนโวลต์ เป็นช่วงพลังงานของอิเล็กตรอนจากระดับ Ti $2p_{3/2}$ ไปขึ้นระดับพลังงาน Ti $3d_{5/2}$ และช่วงพื้นที่ L_2 ในช่วงพลังงานโฟตอน ~464 ถึง 465 อิเล็กตรอนโวลต์ เป็นช่วงพลังงานของอิเล็กตรอนจากระดับ Ti $2p_{1/2}$ ไปขึ้นระดับพลังงาน Ti $3d_{3/2}$ สเปกตรัม Ti $L_{3,2}$ -edge แต่ละช่วงพื้นที่มีสองพีคเนื่องจากการเกิดอันตรกิริยาของสปินกับออร์บิต (Spin-orbit coupling) ซึ่งเป็นผลให้เกิดการแยกออกของพีคย่อย ได้แก่ t_{2g} กับ e_g เป็นการแยกของพีคพลังงาน $3d$ ออบิทัล (Velasco-Velez et al., 2016) สเปกตรัมมีลักษณะคล้ายกับออกไซด์ของไทเทเนียม (TiO Ti_2O_3 และ TiO_2) อย่างไรก็ตามสเปกตรัมไม่สามารถจำแนกได้ว่าออกไซด์ของไทเทเนียมอยู่ในรูปแบบใดเนื่องจากสเปกตรัมมีการทับซ้อนกันระหว่างออกไซด์แต่ละชนิด (Kumar et al., 2015)

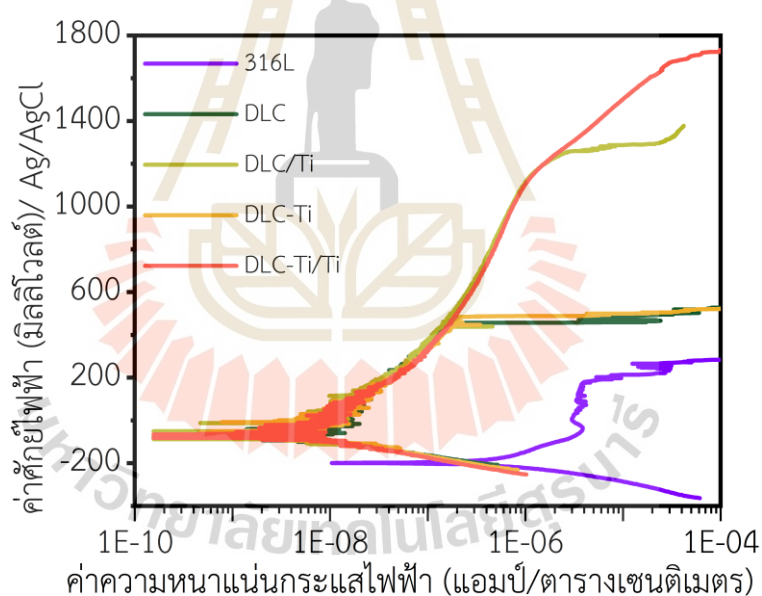
สำหรับธาตุออกซิเจนแสดงในรูปที่ 4.4(ค) สเปกตรัม O K -edge NEXAFS ของชั้นเคลือบ DLC ที่ไม่มีการเจือไทเทเนียม (DLC และ DLC/Ti) มีลักษณะสเปกตรัมแตกต่างกันกับชั้นเคลือบ DLC ที่เจือไทเทเนียม (DLC-Ti และ DLC-Ti/Ti) โดยสเปกตรัมของชั้นเคลือบ DLC ที่ไม่เจือไทเทเนียม (DLC และ DLC/Ti) ถูกแบ่งออกเป็น 2 ช่วงหลัก ๆ ได้แก่ O $1s \rightarrow \pi^*$ และ O $1s \rightarrow \sigma^*$ โดยประกอบด้วยพีคย่อยของ $\pi^*(C=O)$ $\pi^*(C-O)$ $\sigma^*(-OH)$ และ $\sigma^*(C-O$ และ $C=O)$ ที่ตำแหน่ง ~531.2 533.6 536.0 และ 540.0 อิเล็กตรอนโวลต์ ซึ่งบ่งชี้การเกิดกลุ่มคาร์บอนิล คาร์บอกซิลิกและไฮดรอกซิล ตามลำดับ (Kim et al., 2018; Lee et al., 2012; Tunmee et al., 2016)

ส่วนชั้นเคลือบ DLC ที่เจือไทเทเนียม (DLC-Ti และ DLC-Ti/Ti) ที่ตำแหน่งพลังงานโฟตอนระหว่าง ~531 และ 534 อิเล็กตรอนโวลต์ เป็นช่วงพลังงานที่อิเล็กตรอนจากระดับ O $2p$ ทำพันธะกับระดับ Ti $3d$ (t_{2g} และ e_g) และตำแหน่งพลังงานโฟตอนระหว่าง ~537 ถึง 550 อิเล็กตรอนโวลต์ เป็นช่วงพลังงานที่อิเล็กตรอนจากระดับ O $2p$ ทำพันธะกับ Ti $4s$ และ Ti $4p$ ซึ่งยืนยันได้ว่าไทเทเนียมที่เจือลงในชั้นเคลือบ DLC สามารถเกิดออกไซด์ของไทเทเนียมบนพื้นผิวได้ นอกจากนี้สำหรับชั้นเคลือบ DLC ที่เจือไทเทเนียม (DLC-Ti และ DLC-Ti/Ti) ที่ตำแหน่งของ (C-O) (C=O) และ

(-OH) ซ้อนทับกันกับตำแหน่งของออกไซด์ของไทเทเนียม แต่ลักษณะสเปกตรัมที่ปรากฏบ่งชี้ไปทางออกไซด์ของไทเทเนียมอย่างเห็นได้ชัด (Singh, Gupta, Phase, & Mukherjee, 2019; Velasco-Velez et al., 2016; Ye et al., 2017)

4.2 ผลทดสอบการกัดกร่อน

รูปที่ 4.5 แสดงกราฟโพลาไรเซชันส่วนของ แคโทดิก แอโนดิก พาสซีฟและทรานพาสซีฟ ของ ชิ้นงานและตารางที่ 4.2 แสดงค่าสำคัญที่ได้จากเส้นโค้งโพลาไรเซชัน ประกอบด้วย ค่าศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อน (E_{corr}) ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าการกัดกร่อน (i_{corr}) ค่าความชันเส้นกราฟแอโนดิก (b_a) ค่าความชันเส้นกราฟแคโทดิก (b_c) ค่าศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อนแบบรูเข็ม (E_p) ค่าความต้านทานโพลาไรเซชัน (R_p) และอัตราการกัดกร่อน (CR) ตามลำดับ ของแต่ละชิ้นงานที่ ทดสอบในสารละลายจำลองของเหลวในข้อเข้าของผู้ป่วยโรคข้อเข่าเสื่อม (PBS + 1 กรัม HA ต่อลิตร) ที่อุณหภูมิ 37 ± 0.5 องศาเซลเซียส



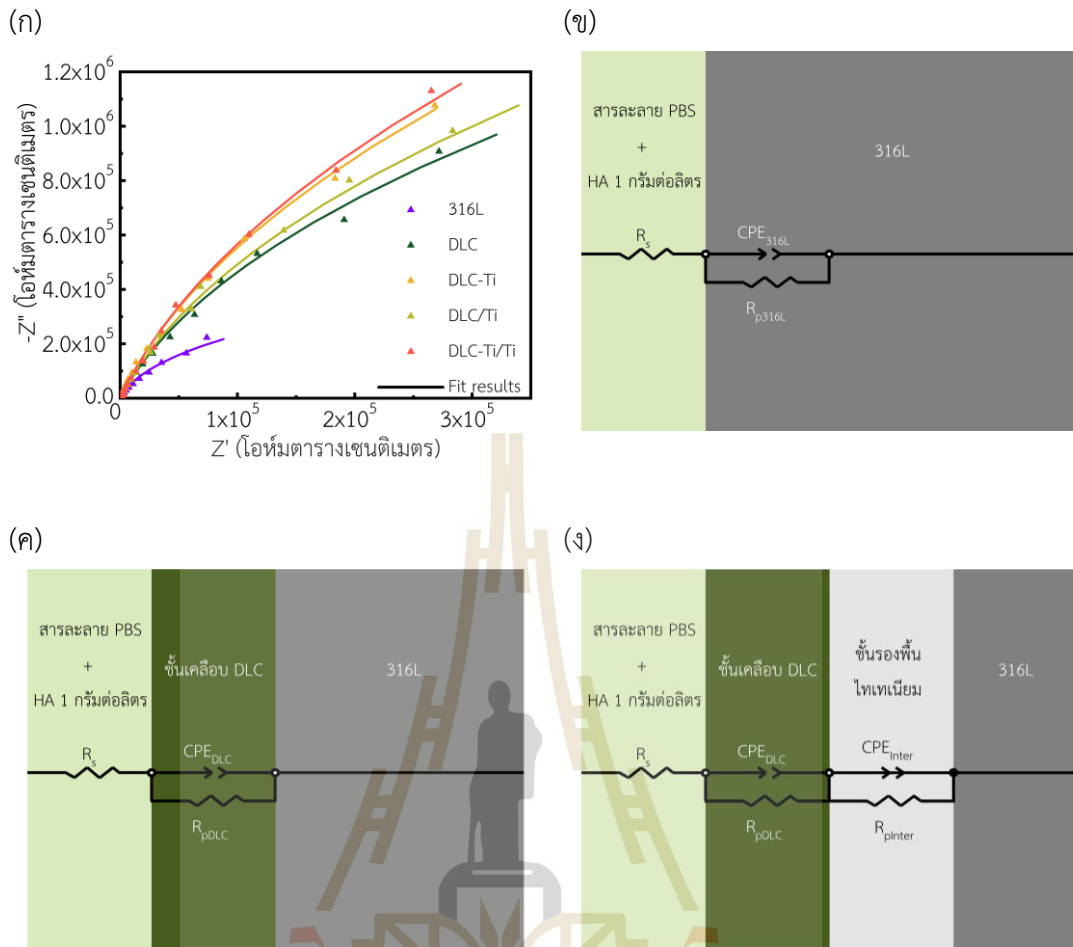
รูปที่ 4.5 เส้นโค้งโพลาไรเซชันของ 316L DLC DLC/Ti DLC-Ti และ DLC-Ti/Ti ในสารละลาย PBS + 1 กรัม HA ต่อลิตร ที่อุณหภูมิ 37 ± 0.5 องศาเซลเซียส (Wongpanya et al., 2021)

ตารางที่ 4.2 แสดงค่าสำคัญที่ได้จากเส้นโค้งโพลาริเซชัน (LNP) (Wongpanya et al., 2021)

ตัวอย่าง	E_{corr} (mV)	i_{corr} (nA/cm ²)	b_a (mV/decade)	b_c (mV/decade)	E_p (mV)	R_p (M Ω cm ²)	CR (mm/yr)
316L	-198.77	198.11	32.62	49.63	215.33	0.04	2.09×10^{-3}
DLC	-77.17	1.69	35.45	42.93	456.82	4.98	6.21×10^{-8}
DLC/Ti	-73.50	1.73	48.50	33.80	1,253.66	5.00	6.35×10^{-8}
DLC-Ti	-62.32	1.79	46.66	51.36	484.44	5.93	7.15×10^{-8}
DLC-Ti/Ti	-64.68	1.84	53.98	47.46	1,672.97	5.97	7.34×10^{-8}

หลังทดสอบการกัดกร่อน ชิ้นงานที่ผ่านการเคลือบผิวด้วยชั้นเคลือบ DLC (DLC DLC/Ti DLC-Ti และ DLC-Ti/Ti) มีค่า CR น้อยกว่าชิ้นงาน 316L โดยค่า CR คำนวณจากสมการ 2.1 ถึง 2.3 ซึ่งมีความสัมพันธ์กับ i_{corr} ตามสมการที่ 2.1 รวมถึงการเพิ่มขึ้นของ E_{corr} E_p และ R_p แสดงให้เห็นว่า ชั้นเคลือบ DLC (DLC DLC/Ti DLC-Ti และ DLC-Ti/Ti) สามารถปรับปรุงคุณสมบัติของ 316L ให้มีความต้านทานการกัดกร่อนที่สูงขึ้น

เมื่อเปรียบเทียบในแต่ละตัวอย่างที่ผ่านการเคลือบ DLC (DLC DLC/Ti DLC-Ti และ DLC-Ti/Ti) ค่า CR และ i_{corr} มีค่าใกล้เคียงกันมาก แต่สำหรับค่า E_{corr} ชั้นเคลือบที่เจือไทเทเนียม (DLC-Ti และ DLC-Ti/Ti) มีค่ามากกว่าชิ้นงานที่ไม่เจือไทเทเนียม (DLC และ DLC/Ti) บ่งชี้ให้เห็นว่ามีความเสถียรภาพมากกว่า ส่วนค่า R_p เป็นค่าที่มีความสัมพันธ์กับค่า b_a b_c และ i_{corr} ตามสมการที่ 2.4 และเป็นอีกตัวแปรที่แสดงถึงความสามารถในการต้านทานการกร่อนแบบทั่วไปได้ (ASTM Standard G59-97, 2014) ดังนั้นชั้นเคลือบที่เจือไทเทเนียม (DLC-Ti และ DLC-Ti/Ti) ที่มีค่า R_p มากกว่าชั้นเคลือบ DLC ที่ไม่เจือไทเทเนียม (DLC และ DLC/Ti) แสดงให้เห็นถึงความต้านทานการกัดกร่อนที่ดีขึ้น เนื่องจากการเจือไทเทเนียมลงในชั้นเคลือบ DLC ทำให้เกิดออกไซด์ของไทเทเนียมบนชั้นเคลือบที่สามารถป้องกันการกัดกร่อนได้ ตามที่แสดงในผลวิเคราะห์ NEXAFS และ XPS (Fraga, Furlan, Pessoa, Rasia, & Mateus, 2012; Konkhunthot et al., 2019; Wachesk et al., 2016) นอกจากนี้สำหรับชั้นเคลือบ DLC ที่รองพื้นด้วยไทเทเนียม (DLC/Ti และ DLC-Ti/Ti) ส่งผลให้ค่า E_p สูงขึ้น ดังนั้นการรองพื้นไทเทเนียม ช่วยเพิ่มความต้านทานการกัดกร่อนแบบรูเข็มได้ (Takashima & Ohtake, 2011) จากผลทดสอบการกัดกร่อนผู้วิจัยจึงเลือกชิ้นงาน DLC/Ti และ DLC-Ti/Ti หลังการทดสอบการกัดกร่อนนำไปวิเคราะห์พื้นผิวด้วย เทคนิค X-PEEM และองค์ประกอบของชิ้นงานด้วยเทคนิค NEXAFS เพื่อที่จะดูพื้นผิวหลังทดสอบการกัดกร่อนและองค์ประกอบที่เปลี่ยนไป รวมถึงเลือกชั้นเคลือบทั้งสอง (DLC/Ti และ DLC-Ti/Ti) ไปทดสอบความเข้ากันได้ทางชีวภาพ เนื่องจากชั้นเคลือบดังกล่าวมีความต้านทานการกัดกร่อนดีที่สุดในแต่ละกลุ่มชั้นเคลือบ



รูปที่ 4.6 ผลวิเคราะห์ห่อเล็กโตรเคมีคอลอิมพีแดนซ์สเปกโตรสโคป (EIS) ชิ้นงาน 316L DLC DLC/Ti DLC-Ti และ DLC-Ti/Ti ในสารละลาย PBS + 1 กรัม HA ต่อลิตร ที่ อุณหภูมิ 37 ± 0.5 องศาเซลเซียส (ก) กราฟไนควิสต์พล็อต และ (ข)-(ง) วงจรไฟฟ้าเทียบเท่า (Equivalent circuit) ของชิ้นงาน ได้แก่ 316L ชั้นเคลือบ DLC ที่ไม่มีชั้นรองพื้นไทเทเนียม (DLC และ DLC-Ti) และชั้นเคลือบ DLC ที่มี ชั้นรองพื้นไทเทเนียม (DLC/Ti และ DLC-Ti/Ti) (Wongpanya et al., 2021)

ตารางที่ 4.3 ค่าหลังทดสอบอิเล็กโทรเคมีคอลิมพีแดนซ์สเปกโตรสโคป (EIS) (Wongpanya et al., 2021)

ตัวอย่าง	R_s ($\Omega \text{ cm}^2$)	ชั้นเคลือบ DLC					ชั้นรองรับไทเทเนียม		
		R_{p316L} ($M\Omega \text{ cm}^2$)	R_{pDLC} ($M\Omega \text{ cm}^2$)	CPE_{316L} ($\mu\text{F sec}^{n-1} \text{ cm}^{-2}$)	CPE_{DLC} ($\mu\text{F sec}^{n-1} \text{ cm}^{-2}$)	n	R_{pInter} ($M\Omega \text{ cm}^2$)	CPE_{Inter} ($\mu\text{F sec}^{n-1} \text{ cm}^{-2}$)	n
316L	29.4964	0.8611	-	52.0534	-	0.93003	-	-	-
DLC	28.3189	-	5.1119	-	12.0631	0.92379	-	-	-
DLC/Ti	28.6074	-	5.2240	-	12.0382	0.92583	0.9249	130.2420	0.9221
DLC-Ti	29.3198	-	7.6775	-	11.7283	0.93317	-	-	-
DLC-Ti/Ti	30.4580	-	7.7060	-	11.7580	0.93167	0.9206	128.5197	0.9306

รูปที่ 4.6 แสดงกราฟโนควิสต์พล็อตมีลักษณะเป็นครึ่งวงกลมไม่เต็มวง บ่งชี้พฤติกรรมของ ชั้นงานจากวงจรไฟฟ้าเทียบเท่า (Equivalent circuit) เพื่อได้ค่าต่าง ๆ (Xiang et al., 2019; Xu et al., 2020) ดังแสดงในตารางที่ 4.3 ได้แก่ ค่าความต้านทานสารละลาย (R_p) ค่าความต้านทานโพลาริเซชันของชั้นเคลือบ DLC (R_{pDLC}) Constant phase element ของชั้นเคลือบ DLC (CPE_{DLC}) ค่าความต้านทานโพลาริเซชันของชั้นรองพื้นไทเทเนียม (R_{pInter}) และ Constant phase element ของชั้นรองพื้นไทเทเนียม (CPE_{Inter})

จากกราฟโนควิสต์ ชั้นงาน 316L มีลักษณะครึ่งวงกลมที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางน้อยกว่าชั้นงาน ที่มีชั้นเคลือบอย่างเห็นได้ชัด แสดงให้เห็นว่าชั้นงาน 316L มีการกัดกร่อนที่สูงเมื่อเทียบกับชั้นงานที่มีชั้นเคลือบ (ตัวอย่างเช่น $R_{pDLC} = 7.7060 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^2$ (DLC-Ti/Ti) เทียบกับ $R_{p316L} = 0.8611 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^2$ (316L)) ซึ่งมีความสัมพันธ์กับค่าที่แสดงในตารางที่ 4.2 โดยพิจารณาจากค่า R_p นอกจากนี้สามารถเรียงลำดับความต้านทานการกัดกร่อนได้จากมากไปน้อย ดังนี้ $\text{DLC-Ti/Ti} > \text{DLC-Ti} > \text{DLC/Ti} > \text{DLC} > 316L$ ซึ่งสอดคล้องกับผลวิเคราะห์ของการทดสอบการกัดกร่อน (รูปที่ 4.5 และ ตารางที่ 4.2)

ค่า R_{pDLC} ของชั้นเคลือบ DLC ที่เจือไทเทเนียม (DLC-Ti และ DLC-Ti/Ti) มีค่าความต้านทานการกัดกร่อนสูงกว่าชั้นเคลือบ DLC ที่ไม่เจือไทเทเนียม (DLC และ DLC/Ti) นอกจากนี้ชั้นรองพื้นไทเทเนียมสามารถเพิ่มความต้านทานการกัดกร่อนได้ ดังนั้นการเจือและการรองพื้นด้วยไทเทเนียมช่วยเพิ่มความต้านทานการกัดกร่อนให้สูงขึ้นได้ ยกตัวอย่างโดยการพิจารณาชั้นงาน DLC-Ti/Ti ซึ่งมีค่า $R_{pDLC} = 7.7060 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^2$ และค่า $R_{pInter} = 0.9206 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^2$ เนื่องจากการเจือไทเทเนียมทำให้เกิดออกไซด์ของไทเทเนียมบนพื้นผิวซึ่งเป็นการขัดขวางการกัดกร่อน ดังแสดงผลวิเคราะห์ NEXAFS และ XPS (Fraga et al., 2012; Konkhunthot et al., 2019; Wachesk et al., 2016)

4.3 โครงสร้างของชั้นเคลือบหลังถูกกัดกร่อน

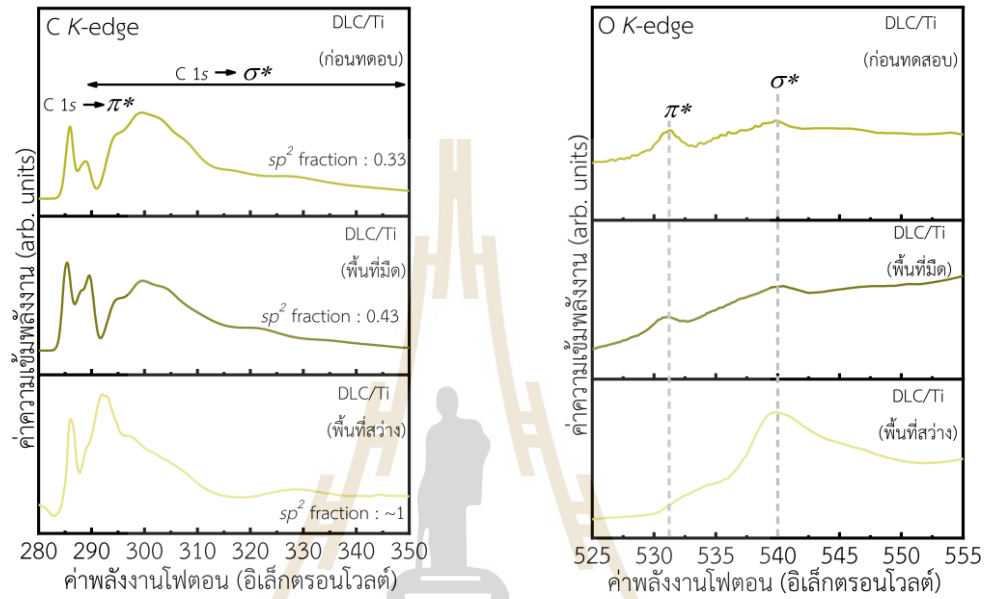
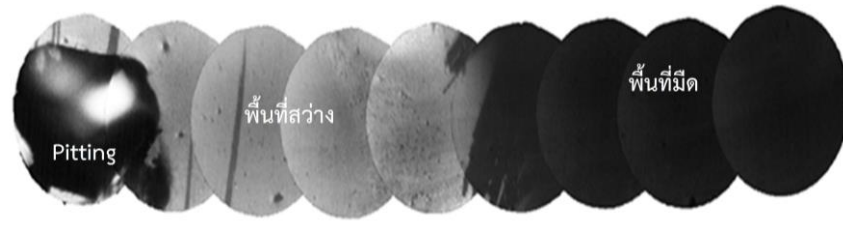
จากผลการกัดกร่อน (รูปที่ 4.5 และ ตารางที่ 4.2) เลือกชิ้นงานที่มีความต้านทานการกัดกร่อนที่ดีที่สุดในแต่ละกลุ่มชั้นเคลือบ ได้แก่ ชิ้นงาน DLC/Ti และ DLC-Ti/Ti ไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค X-PEEM และ NEXAFS ดังแสดงในรูปที่ 4.7 และ 4.8 แสดงพื้นผิวหลังทดสอบการกัดกร่อนและสเปกตรัม C K-edge O K-edge และ Ti $L_{3,2}$ -edge NEXAFS ของชิ้นงาน DLC/Ti และ DLC-Ti/Ti ตามลำดับ สำหรับภาพถ่าย X-PEEM ที่พลังงานโฟตอน 540 อิเล็กตรอนโวลต์ ของ O K-edge บ่งชี้บริเวณที่มีธาตุออกซิเจนจะมีความสว่าง เนื่องจากมีผลผลิตกันซ์ของการกัดกร่อนจำพวกออกไซด์บนชั้นเคลือบ ดังนั้นพื้นที่สว่าง (Bright zone) เป็นพื้นที่ที่มีการกัดกร่อนและเต็มไปด้วยธาตุออกซิเจน ส่วนของพื้นที่มืด (Dark zone) เป็นพื้นที่ที่มีการกัดกร่อนน้อยกว่าพื้นที่สว่างหรือมีปริมาณธาตุออกซิเจนน้อยกว่า นอกจากนี้ภาพ X-PEEM ของทั้งสองชิ้นงานในรูปที่ 4.7 และ 4.8 ยังแสดงให้เห็นถึงพื้นผิวที่ถูกกัดกร่อนแบบรูเข็มซึ่งสอดคล้องกับผลการทดสอบการกัดกร่อน (Konkhunthot et al., 2019)

สเปกตรัม C K-edge NEXAFS มีความแตกต่างระหว่างพื้นที่สว่างและพื้นที่มืดทั้งชิ้นงาน DLC/Ti และ DLC-Ti/Ti ดังแสดงในรูปที่ 4.7 และ 4.8 สำหรับพื้นที่มืดสเปกตรัม C K-edge มีลักษณะที่เหมือนกันกับชิ้นงานก่อนการทดสอบการกัดกร่อน อย่างไรก็ตามเมื่อคำนวณสัดส่วน sp^2 ตามสมการที่ 4.1 พบว่ามีการเพิ่มของสัดส่วน sp^2 จาก 0.33 และ 0.55 เป็น 0.43 และ 0.59 ของชิ้นงาน DLC/Ti และ DLC-Ti/Ti ตามลำดับ เห็นได้ว่า sp^2 ของชิ้นงาน DLC-Ti/Ti (เพิ่มขึ้น 0.04) เพิ่มขึ้นน้อยกว่า DLC/Ti (เพิ่มขึ้น 0.10) เนื่องจากการเจือไทเทเนียมลงในชั้นเคลือบ DLC สามารถชะลอการเสื่อมสภาพของชั้นเคลือบ DLC ได้ (Konkhunthot et al., 2019; Wachesk et al., 2016) ส่วนพื้นที่สว่าง ชิ้นงาน DLC-Ti และ DLC-Ti/Ti มีสเปกตรัม C K-edge ที่พลังงานโฟตอน ~ 285.4 และ 292 อิเล็กตรอนโวลต์ (Konkhunthot et al., 2019; Saikubo et al., 2008; Soim et al., 2012; Tunmee et al., 2016) เป็นตำแหน่ง $C 1s \rightarrow \pi^*$ และ $C 1s \rightarrow \sigma^*$ ของ sp^2 เห็นได้อย่างชัดเจนและมีสัดส่วน sp^2 ประมาณ 1 แสดงให้เห็นว่าพื้นที่สว่างถูกกัดกร่อนอย่างรุนแรง

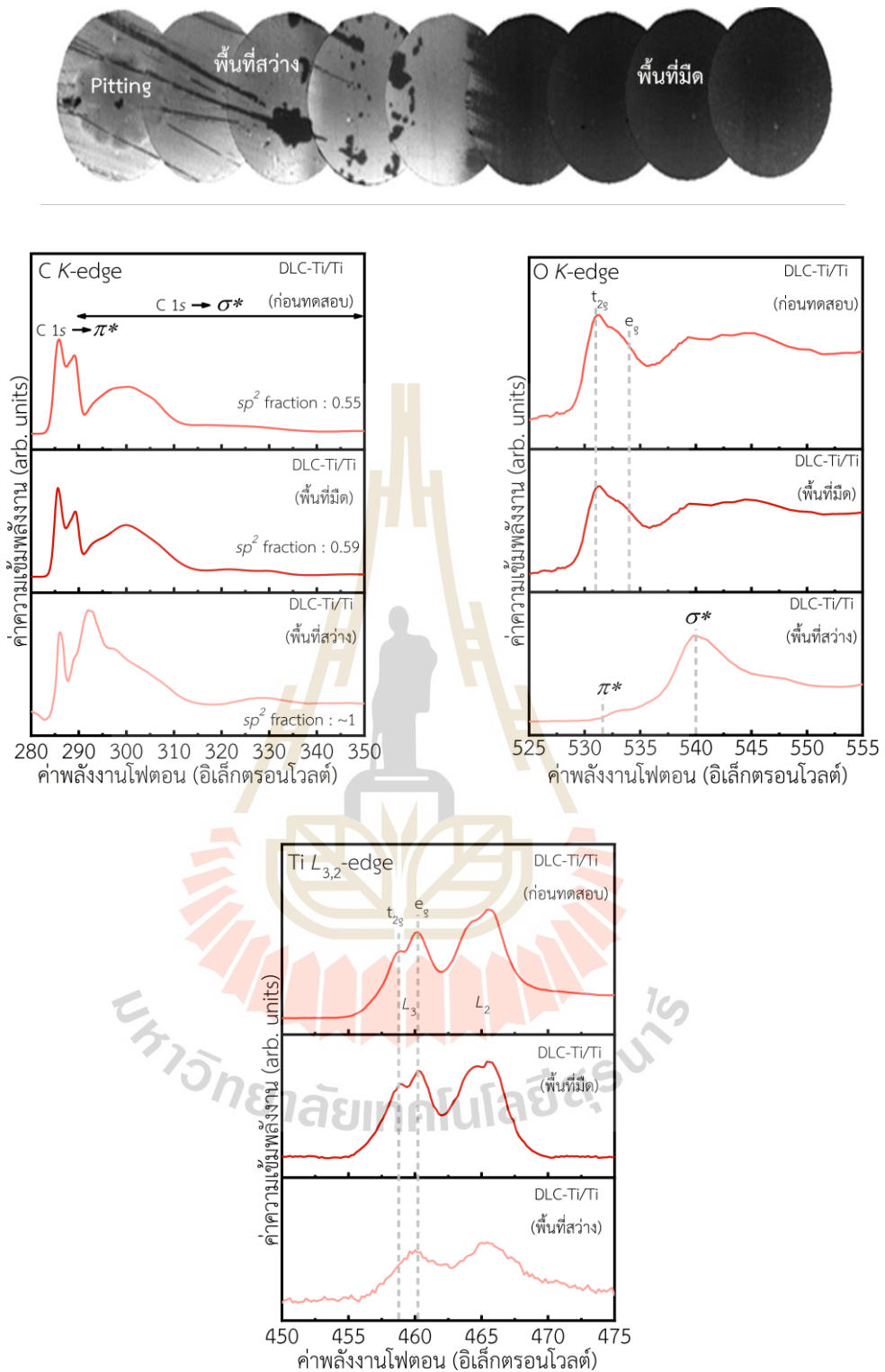
สเปกตรัม Ti $L_{3,2}$ -edge NEXAFS ของชิ้นงาน DLC-Ti/Ti ในรูปที่ 4.8 มีความแตกต่างกันระหว่างพื้นที่สว่างและพื้นที่มืด พื้นที่มืดลักษณะสเปกตรัมคล้ายกับก่อนถูกกัดกร่อนตามที่แสดงรูปที่ 4.4(ข) เป็นออกไซด์ของไทเทเนียม (TiO Ti_2O_3 และ TiO_2) ตรงกันข้ามกับพื้นที่สว่าง ออกไซด์ของไทเทเนียมมีปริมาณลดลงเนื่องจากมีความเข้มของพลังงาน (Intensity) ที่น้อยกว่า นั้นแสดงให้เห็นว่าไทเทเนียมมีปริมาณน้อยลงจากการสูญเสียไทเทเนียมในชั้นเคลือบส่งผลให้ปริมาณของไทเทเนียมไม่เพียงพอต่อการเกิดออกไซด์ของไทเทเนียมที่หนาพอที่จะทนการกัดกร่อนได้ (González-Elipé & Yubero, 2001; Konkhunthot et al., 2019)

สเปกตรัม O K-edge NEXAFS ของชิ้นงาน DLC/Ti และ DLC-Ti/Ti ในรูป 4.7 และ 4.8 ในพื้นที่มืดทั้งสองชิ้นงานมีลักษณะเช่นเดียวกันกับก่อนทดสอบการกัดกร่อน ยกเว้นพื้นที่สว่าง สเปกตรัม O K-edge NEXAFS ของพื้นที่สว่างทั้งสองชิ้นงานสามารถพบพีคที่พลังงานโฟตอน ~ 540 อิเล็กตรอนโวลต์ เป็นตำแหน่งของ O $1s \rightarrow \sigma^*(C-O)$ และ $(C=O)$ และ $(-OH)$ จากผลิตภัณฑ์การกัดกร่อน (Kim et al., 2018; Lee et al., 2012; Singh et al., 2019; Tunmee et al., 2016; Ye et al., 2017) นอกจากนี้พื้นที่สว่างของชิ้นงาน DLC-Ti/Ti ไม่ปรากฏลักษณะของออกไซด์ของไทเทเนียมนั้น แสดงให้เห็นว่า ปริมาณของไทเทเนียมน้อยจนไม่เพียงพอที่จะเกิดออกไซด์รวมถึงผลิตภัณฑ์จากการกัดกร่อนที่มากจนไม่สามารถเห็นลักษณะสเปกตรัมออกไซด์ของไทเทเนียมได้อย่างชัดเจน ส่วนพื้นที่มืดทั้งสองชิ้นงาน ไม่ปรากฏพีคที่พลังงานโฟตอน ~ 540 อิเล็กตรอนโวลต์ เนื่องจากเป็นพื้นที่ที่ถูกกัดกร่อนน้อยกว่าพื้นที่สว่าง





รูปที่ 4.7 แสดงภาพถ่าย X-PEEM ที่พลังงานโฟตอน 540 eV ของ O K-edge และสเปกตรัม C K-edge และ O K-edge NEXAFS ของชิ้นงาน DLC/Ti (Wongpanya et al., 2021)



รูปที่ 4.8 แสดงภาพถ่าย X-PEEM ที่พลังงานโฟตอน 540 eV ของ O K-edge และสเปกตรัม C K-edge O K-edge และ Ti L_{3,2}-edge NEXAFS ของชั้นงาน DLC-Ti/Ti (Wongpanya et al., 2021)

4.4 ความเข้ากันได้ทางชีวภาพของชั้นเคลือบ

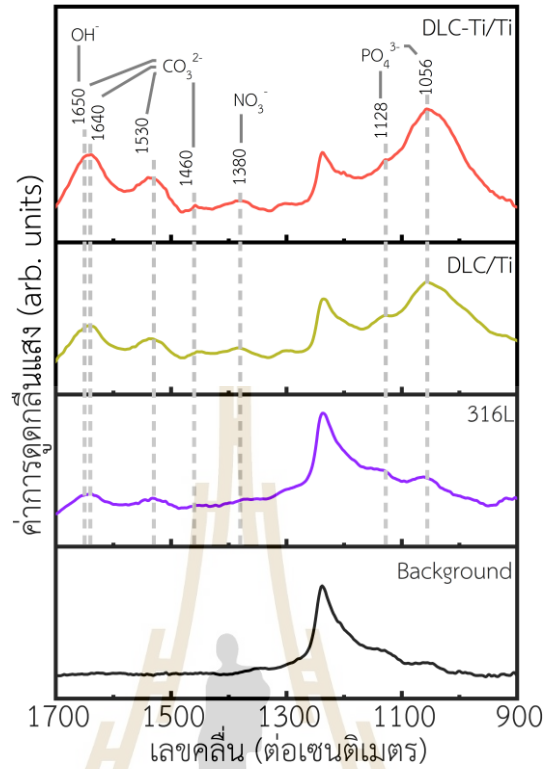
จากผลทดสอบการกัดกร่อน (รูปที่ 4.5 และ ตารางที่ 4.2) เลือกชิ้นงานที่ต้านทานการกัดกร่อนดีที่สุดในกลุ่มชั้นเคลือบ DLC ชนิดเดียวกัน ได้แก่ DLC/Ti และ DLC-Ti/Ti (ชิ้นงานที่ไม่ถูกทดสอบการกัดกร่อน) มาทดสอบความเข้ากันได้ทางชีวภาพโดยพิจารณาคุณสมบัติการเกิดพันธะระหว่างกระดูก (Bioactivity) เนื่องจากมีงานวิจัยก่อนหน้านี้ศึกษาความเข้ากันได้ทางชีวภาพกับวัสดุต่อเซลล์ (Biocompatibility) ของเหล็กกล้าไร้สนิมและชั้นเคลือบคาร์บอนคล้ายเพชร โดยใช้วิธี Cytotoxicity แสดงให้เห็นถึงความเข้ากันได้ทางชีวภาพของวัสดุกับเซลล์ (Sumarta et al., 2011; Wachesk et al., 2016) ดังนั้น งานวิจัยนี้จึงศึกษาความเข้ากันได้ทางชีวภาพโดยพิจารณาการเกิดพันธะระหว่างสารประกอบของกระดูก โดยนำตัวอย่าง 316 DLC/Ti และ DLC-Ti/Ti ตัวอย่างละ 3 ชิ้นงาน แช่ในสารละลายจำลองของเหลวในร่างกายมนุษย์ (SBF) เป็นระยะเวลา 28 วัน ที่อุณหภูมิ 37 องศาเซลเซียสจากนั้นนำมาวิเคราะห์พื้นผิวด้วยเทคนิค FTIR และ SEM เพื่อตรวจสอบองค์ประกอบของไฮดรอกซีอะพาไทต์ (HAp)

รูป 4.9(ก) แสดงผลวิเคราะห์จากเทคนิค FTIR ที่ได้จากสเปกตรัมเฉลี่ยในการทดสอบซ้ำ 3 ครั้งในแต่ละตัวอย่าง แต่ละชิ้นงานจะถูกวิเคราะห์พื้นผิว 20 บริเวณ สเปกตรัมที่ได้ในแต่ละบริเวณแต่ละชิ้นงานถูกนำมาเฉลี่ยเพื่อให้ได้สเปกตรัม FTIR ของตัวอย่าง 316 DLC/Ti และ DLC-Ti/Ti ที่ผ่านการแช่สารละลาย SBF โดยมีหมู่ฟังก์ชันของไฮดรอกซีอะพาไทต์ ได้แก่ OH^- CO_3^{2-} NO_3^- และ PO_4^{3-} ที่เลขคลื่น (Wavenumber) ~ 1650 1460 - 1650 1380 และ 1020 - 1200 ต่อเซนติเมตร (cm^{-1}) ตามลำดับ (Amin et al., 2009; Amin, Randeniya, Bendavid, Martin, & Preston, 2012; Berzina-Cimdina & Borodajenko, 2012) ซึ่งเป็นองค์ประกอบของกระดูกและเป็นตัวบ่งชี้ถึงความเข้ากันได้ทางชีวภาพของวัสดุแบบ Bioactivity รูปที่ 4.9(ข) แสดงอนุพันธ์อันดับสองของสเปกตรัม FTIR ด้วยโปรแกรม OPUS 7.5 เพื่อที่จะสามารถแยกพีคที่ซ้อนทับ (Querido, Ailavajhala, Padalkar, & Pleshko, 2018) ตัวอย่างเช่น พีคที่เลขคลื่น 1640 และ 1650 ต่อเซนติเมตร รูปที่ 4.9(ค) แสดงปริมาณพื้นที่ใต้กราฟของหมู่ฟังก์ชัน CO_3^{2-} + OH^- CO_3^{2-} NO_3^- และ PO_4^{3-} โดยเรียงจากน้อยไปมากได้เป็น $\text{DLC-Ti/Ti} > \text{DLC/Ti} > 316\text{L}$ ดังนั้นพื้นผิวของชั้นเคลือบ DLC (DLC/Ti และ DLC-Ti/Ti) เกิด HAp ในปริมาณที่มากกว่าเมื่อเทียบกับชิ้นงาน 316L จากพิจารณาปริมาณหมู่ฟังก์ชันของ HAp นอกจากนี้ในรูปที่ 4.9(ค) ยังแสดงสัญลักษณ์ a b และ c บ่งชี้ปริมาณหมู่ฟังก์ชันมีการเพิ่มขึ้นอย่างมีนัยสำคัญหรือไม่ โดยการใช้การวิเคราะห์เชิงสถิติด้วยวิธีดันแคน (Duncan's multiple range test) $\alpha = 0.05$ พบว่าแต่ละหมู่ฟังก์ชันมีการเพิ่มขึ้นอย่างมีนัยสำคัญ ยกเว้นหมู่ฟังก์ชัน NO_3^- เนื่องจากเป็นหมู่ฟังก์ชันของสารตกค้างระหว่างกระบวนการเกิดหินปูน (Calcifying process) (Berzina-Cimdina & Borodajenko, 2012)

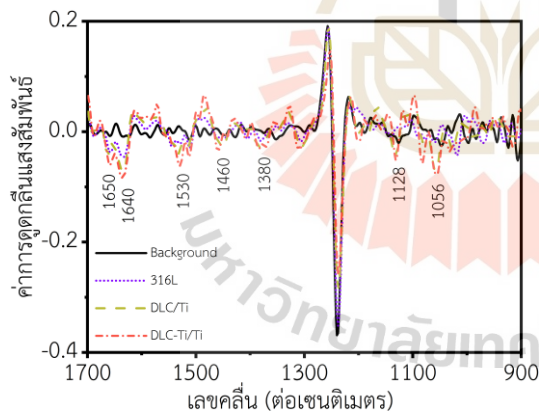
การเกิด HAp ระหว่างชั้นเคลือบ DLC สำหรับชิ้นงาน DLC-Ti/Ti การเจือไทเทเนียมสามารถเพิ่มการเกิดไฮดรอกซีอะพาไทต์ เพราะว่าการเจือไทเทเนียมทำให้เกิดออกไซด์ของไทเทเนียมที่ส่งผลต่อการลดมุมสัมผัสระหว่างของเหลวและของแข็ง (Water contact angle) หรือทำให้พื้นผิวชิ้นงานมีพฤติกรรมชอบน้ำ (Hydrophilic) ซึ่งเป็นผลให้ไฮดรอกซีอะพาไทต์มีปริมาณที่เพิ่มขึ้น(Amin et al., 2009, 2012) นอกจากนี้รูปที่ 4.10(ก)-(ค) แสดงภาพถ่าย SEM ถึงปริมาณของไฮดรอกซีอะพาไทต์บนพื้นผิวแต่ละชนิด ซึ่งสอดคล้องกับผลวิเคราะห์จากเทคนิค FTIR รวมทั้งผล EDS ที่วิเคราะห์องค์ประกอบของไฮดรอกซีอะพาไทต์ แสดงธาตุ แคลเซียม (Ca) และ ฟอสฟอรัส (P) ที่เป็นสารประกอบของไฮดรอกซีอะพาไทต์ ดังแสดงในรูปที่ 4.10(ง)



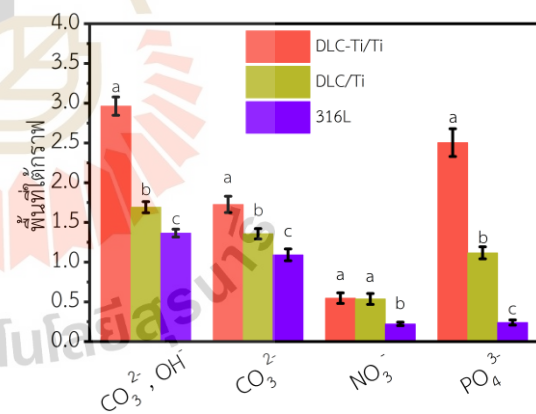
(ก)



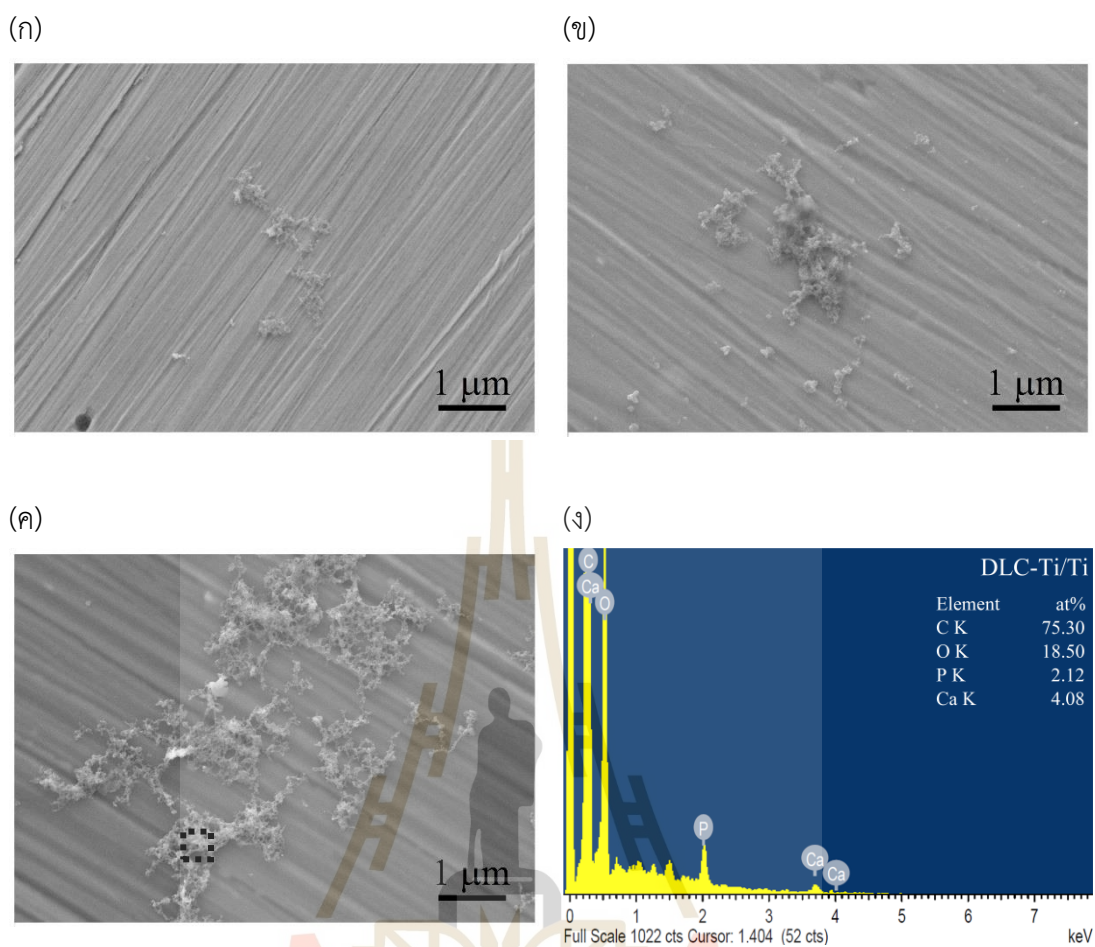
(ข)



(ค)



รูปที่ 4.9 ผลวิเคราะห์พื้นผิวด้วยเทคนิค FTIR ของชิ้นงาน 316L DLC/Ti และ DLC-Ti/Ti หลังแช่ในสารละลายจำลองของเหลวในร่างกายมนุษย์ (SBF) ที่อุณหภูมิ 37 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 28 วัน (ก) สเปกตรัมจากเทคนิค FTIR (ข) สเปกตรัมอนุพันธ์อันดับสองของสเปกตรัม FTIR และ (ค) พื้นที่ใต้กราฟของหมู่ฟังก์ชัน CO₃²⁻ + OH⁻, CO₃²⁻, NO₃⁻ และ PO₄³⁻ จากสเปกตรัมอนุพันธ์อันดับสอง (Wongpanya et al., 2021)



รูปที่ 4.10 แสดงภาพถ่ายไฮดรอกซีอะพาไทต์บนพื้นผิวหลังแช่สารละลายจำลองของเหลวในร่างกายมนุษย์ (SBF) ที่อุณหภูมิ 37 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 28 วัน (ก) 316L (ข) DLC/Ti (ค) DLC-Ti/Ti และ (ง) ผลวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุ EDS ของไฮดรอกซีอะพาไทต์บนชิ้นงาน DLC-Ti/Ti (ในกรอบสี่เหลี่ยมเส้นประในรูป 4.10 (ค)) (Wongpanya et al., 2021)

บทที่ 5

บทสรุปและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการวิจัย

5.1.1 เหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนนิติกเกรด 316L สามารถปรับปรุงความต้านทานการกัดกร่อนและความเข้ากันได้ทางชีวภาพแบบ Bioactivity ให้สูงขึ้นได้ด้วยการเคลือบชั้นเคลือบ DLC เพื่อเพิ่มอายุการใช้งานสำหรับข้อเข่าเทียม

5.1.2 การเจือไทเทเนียมลงในชั้นเคลือบในปริมาณ 0.55 เปอร์เซ็นต์อะตอม ไม่ส่งผลให้เกิดสารประกอบไทเทเนียมคาร์ไบด์ในชั้นเคลือบ DLC จากการวิเคราะห์ชั้นเคลือบด้วยเทคนิค NEXAFS และ XPS

5.1.3 ความต้านทานการกัดกร่อนแบบทั่วไป จากการพิจารณาค่าอัตราการกัดกร่อน (CR) ของชั้นเคลือบ DLC ที่เจือและไม่เจือไทเทเนียมมีค่า CR ไม่ต่างกันมาก ดังนั้นการพิจารณาค่าความต้านทานโพลาไรเซชัน (R_p) เป็นอีกทางเลือกที่ใช้ในการพิจารณาได้อย่างรวดเร็ว ซึ่งเห็นได้ชัดว่าการเจือไทเทเนียมลงในชั้นเคลือบสามารถเพิ่มความต้านทานการกัดกร่อนได้เนื่องจากการเกิดออกไซด์ของไทเทเนียม

5.1.4 ความต้านทานการกัดกร่อนแบบรูเข็ม พิจารณาจากค่าศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อนแบบรูเข็ม (E_p) การรองพื้นด้วยไทเทเนียมก่อนการเคลือบชั้นเคลือบ DLC สามารถเพิ่มความต้านทานการกัดกร่อนแบบรูเข็มได้ ซึ่งการกัดกร่อนแบบรูเข็มเป็นปัญหาที่พบบ่อยสำหรับการกัดกร่อนของเหล็กกล้าไร้สนิม

5.1.5 การเจือไทเทเนียมในชั้นเคลือบ DLC สามารถชะลอการเสื่อมสภาพของชั้นเคลือบ DLC โดยพิจารณาจากสัดส่วน sp^2 ที่เพิ่มขึ้นน้อยกว่าชั้นเคลือบ DLC ที่ไม่เจือไทเทเนียม

5.1.6 ชั้นเคลือบ DLC สามารถเพิ่มความเข้ากันได้ทางชีวภาพให้กับเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนนิติกเกรด 316L โดยเฉพาะการเจือไทเทเนียมที่ช่วยลดมุมระหว่างสัมผัสของเหลวและผิวแข็ง ทำให้เพิ่มปริมาณไฮดรอกซีอะพาไทต์ (HAp) ซึ่งเป็นตัวบ่งชี้ถึงความเข้ากันได้ทางชีวภาพแบบ Bioactivity

5.2 ข้อเสนอแนะ

การปรับปรุงพื้นผิวเหล็กกล้าไร้สนิมอสเตนิติกเกรด 316L ที่ถูกใช้เป็นอวัยวะเทียมในร่างกายมนุษย์ด้วยชั้นเคลือบคาร์บอนคล้ายเพชรโดยใช้เทคนิค FCVA ในการวิจัยนี้ ใช้ศึกษาพฤติกรรมการกัดกร่อนในสารละลายจำลองของเหลวในข้อเข้าของผู้ป่วยโรคข้อเสื่อมและความเข้ากันได้ทางชีวภาพแบบ Bioactivity ที่ทดสอบภายนอกร่างกายตามที่แสดงในบทก่อนหน้านี้ แต่ข้อมูลดังกล่าวเป็นข้อมูลเบื้องต้น ดังนั้นเพื่อที่ใช้ในการพัฒนาวัสดุทางการแพทย์ควรทำวิจัยเพิ่มเติม โดยผู้ทำวิจัยจึงขอเสนอแนะในการทำวิจัยต่อไป ดังนี้

5.2.1 ศึกษาพฤติกรรมการกัดกร่อนร่วมกับทางกลในสารละลายที่ใกล้เคียงกับผู้ป่วยหลังผ่าตัดปลูกถ่ายข้อเข้าเทียมเพื่อที่จะประเมินสมรรถนะการใช้งานของวัสดุปลูกถ่ายให้มีความใกล้เคียงกับการใช้งานในร่างกายมนุษย์

5.2.2 ศึกษาความเข้ากันได้ทางชีวภาพโดยนำไปทดสอบในร่างกายสัตว์ทดลองเพื่อที่ประเมินการใช้งานจริง รวมถึงพฤติกรรมทางกลและการกัดกร่อน เพื่อประเมินวัสดุก่อนนำไปใช้ในร่างกายมนุษย์

5.2.3 ศึกษาชั้นเคลือบหรือออกแบบชั้นเคลือบ เพื่อปรับปรุงคุณสมบัติต่าง ๆ ที่จำเป็นต่อการนำไปใช้ในร่างกายให้มีประสิทธิภาพสูงขึ้น

5.2.4 ศึกษาพฤติกรรมการกัดกร่อนในสารละลายที่เป็นสถานะใกล้เคียงกับการใช้งานจริงทุกสภาวะ สำหรับผู้ป่วยที่มีโรคอื่น ๆ รวมด้วยเพราะโรคที่ผู้ป่วยเป็นอาจส่งผลกระทบต่อองค์ประกอบหรือไอออนของสารละลายในร่างกาย



รายการอ้างอิง

รายการอ้างอิง

- วิโรจน์ กวินวงศ์โกวิท และคณะ. (2564). **โรคข้อเข่าเสื่อม** [ออนไลน์]. ได้จาก https://med.mahidol.ac.th/ortho/sites/default/files/public/file/pdf/knee_book_0.pdf
- จิราพร จรอนันต์ พัทรี เจียรนัยกูร และพัชราภรณ์ ทิพย์วัฒน์. 2560. การประยุกต์ใช้เทคนิค FTIR ทางชีวการแพทย์. *Thammasat Medical Journal*, 17(4), 641–652.
- จิรวดี จินศรี. (2555). การพัฒนากระบวนการผลิตและการทดสอบความเข้ากันได้ทางชีวภาพของวัสดุรูพรุนนิกเกิลไทเทเนียมเพื่อใช้เป็นกระดูกเทียม. **มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์.**
- วรพรรณ พรหมศิลา. (2556). การศึกษาอิมพีแดนซ์สเปกโตรสโคปีเชิงเคมีไฟฟ้าของตัวตรวจวัดพอลิอะนิลีนสำหรับวัดการนำไฟฟ้าแบบไม่สัมผัส. **มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลกรุงเทพ.**
- ชมพูนุท พรหมภักดี. (2556). **การเข้าสู่สังคมผู้สูงอายุของประเทศไทย** [ออนไลน์]. ได้จาก http://library.senate.go.th/document/Ext6078/6078440_0002.PDF
- คุณากร พลวงศ์. (2555). การปลูกเส้นลวดนาโนซิงก์ออกไซด์โดยการออกซิไดซ์ของซิงก์ในไออะซีโตนสำหรับการประยุกต์เป็นเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง. **มหาวิทยาลัยเชียงใหม่.**
- จตุพร วุฒิกนกกาญจน์. (2564). **บทที่ 2 การวิเคราะห์พอลิเมอร์ด้วยเทคนิคทางสเปกโตรสโคปี** [ออนไลน์]. ได้จาก [seem.kmutt.ac.th/research/pentec/download/MTT656-Chapter 2 Polymer Spectroscopy.pdf](http://seem.kmutt.ac.th/research/pentec/download/MTT656-Chapter%20Polymer%20Spectroscopy.pdf)
- Adelhelm, C., Balden, M., Kost, F., Herrmann, A., and Lindig, S. (2008). Thermal induced structural changes of a-C and a-C:Ti films analyzed by NEXAFS and XPS. *Journal of Physics: Conference Series*, 100(PART 6), 062033.
- Adrain, W. (2021). **Knee anatomy** [online]. Retrieved from <https://profadrianwilson.co.uk/knee-treatments/knee-anatomy/>
- Amin, M. S., Randeniya, L. K., Bendavid, A., Martin, P. J., and Preston, E. W. (2009). Amorphous carbonated apatite formation on diamond-like carbon containing titanium oxide. *Diamond and Related Materials*, 18(9), 1139–1144.
- Amin, M. S., Randeniya, L. K., Bendavid, A., Martin, P. J., and Preston, E. W. (2012). Biomimetic apatite growth from simulated body fluid on various oxide containing DLC thin films. *Diamond and Related Materials*, 21, 42–49.

- Apichantramethakul, K., Sroisong, S., and Eiu-seeyok, B. (2018). Nursing for clients with knee osteoarthritis undergoing knee replacement surgery. **Journal of Phrapokklao Nursing College**, 29(1), 223–238.
- ASTM Standard G102-89. (2015). Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements. **ASTM International**, 89(Reapproved 2015), 1–7.
- ASTM Standard G106-89. (2015). Standard Practice for Verification of Algorithm and Equipment for Electrochemical Impedance Measurements. **ASTM International**, 89(Reapproved 2015), 1–11.
- ASTM Standard G3-14. (2019). Standard Practice for Conventions Applicable to Electrochemical Measurements in Corrosion Testing. **ASTM International**, 14(Reapproved 2019), 1–9.
- ASTM Standard G5-14. (2015). Making Potentiodynamic Anodic Polarization. **ASTM International**, 14, 1–8.
- ASTM Standard G59-97. (2014). Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements. **ASTM International**, 97(Reapproved 2014), 1–4.
- Azzi, M., Paquette, M., Szpunar, J. A., Klemberg-Sapieha, J. E., and Martinu, L. (2009). Tribocorrosion behaviour of DLC-coated 316L stainless steel. **Wear**, 267(5–8), 860–866.
- Bansod, A. V., Khobragade, N. N., Giradkar, K. V., and Patil, A. P. (2017). Effect of concentration of hyaluronic acid and NaCl on corrosion behavior of 316L austenitic stainless steel. **Materials Research Express**, 4(11), 116508.
- Berzina-Cimdina, L., and Borodajenko, N. (2012). **Research of calcium phosphates using fourier transform infrared spectroscopy**. In T. Theophanides (Ed.), *Infrared Spectroscopy* (pp. 123–148). IntechOpen.
- Betts, J. G., Desaix, P., Johnson, E., Johnson, J. E., Korol, O., Kruse, D., Poe, B., Wise, J. A., Womble, M., and Young, K. A. (2017). **Anatomy and physiology**. OpenStax. Retrieved from <https://openstax.org/details/books/anatomy-and-physiology>

- Biesinger, M. C., Lau, L. W. M., Gerson, A. R., and Smart, R. S. C. (2010). Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides, and hydroxides: Sc, Ti, V, Cu and Zn. **Applied Surface Science**, 257(3), 887–898.
- Dillon, C. P. (1995). **Corrosion Resistance of Stainless Steels**. New York: Marcel Dekker, Inc.
- drugwatch. (2021). **Arthrex iBalance Total Knee Arthroplasty** [online]. Retrieved from <https://www.drugwatch.com/knee-replacement/arthrex-ibalance/>
- Eldesouky, I., Abdelaal, O., and El-Hofy, H. (2014). Femoral hip stem with additively manufactured cellular structures. In **2014 IEEE Conference on Biomedical Engineering and Sciences**, (IECBES), 181–186.
- FAN, X., CHEN, J., ZOU, J. peng, WAN, Q., ZHOU, Z. cheng, and RUAN, J. ming. (2009). Bone-like apatite formation on HA/316L stainless steel composite surface in simulated body fluid. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)**, 19(2), 347–352.
- Fraga, M. A., Furlan, H., Pessoa, R. S., Rasia, L. A., and Mateus, C. F. R. (2012). Studies on SiC, DLC and TiO₂ thin films as piezoresistive sensor materials for high temperature application. **Microsystem Technologies**, 18(7–8), 1027–1033.
- González-Elípe, A. R., and Yubero, F. (2001). Spectroscopic characterization of oxide/oxide interfaces. In H. S. Nalwa (Ed.), **Handbook of Surfaces and Interfaces of Materials** (Vol. 2, pp. 147–194). San Diego: Academic Press.
- Grierson, D. S., Sumant, A. V., Konicek, A. R., Friedmann, T. A., Sullivan, J. P., and Carpick, R. W. (2010). Thermal stability and rehybridization of carbon bonding in tetrahedral amorphous carbon. **Journal of Applied Physics**, 107(3), 033523.
- Hainsworth, S. V., and Uhure, N. J. (2007). Diamond like carbon coatings for tribology: production techniques, characterisation methods and applications. **International Materials Reviews**, 52(3), 153–174.
- Hassan, A. (2011). Characterization of some bioceramics with variable quantities of biocompatible additives. **South Valley University**. <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.15705.93286>
- HEF USA. (2021). **DLC Coatings** [online]. Retrieved from http://www.hefusa.net/pvd_coating/DLC-coatings.html

- Hui, A. Y., McCarty, W. J., Masuda, K., Firestein, G. S., and Sah, R. L. (2012). A systems biology approach to synovial joint lubrication in health, injury, and disease. Wiley Interdisciplinary Reviews: **Systems Biology and Medicine**, 4(1), 15–37.
- Jo, Y. J., Zhang, T. F., Son, M. J., and Kim, K. H. (2018). Synthesis and electrochemical properties of Ti-doped DLC films by a hybrid PVD/PECVD process. **Applied Surface Science**, 433, 1184–1191.
- Kamachi Mudali, U., Sridhar, T. M., and Baldev, R. A. J. (2003). Corrosion of bio implants. **Sadhana**, 28(3), 601–637.
- Kim, H. W., Ross, M. B., Kornienko, N., Zhang, L., Guo, J., Yang, P., and McCloskey, B. D. (2018). Efficient hydrogen peroxide generation using reduced graphene oxide-based oxygen reduction electrocatalysts. **Nature Catalysis**, 1(4), 282–290.
- Kokubo, T., and Takadama, H. (2006). How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity? **Biomaterials**, 27(15), 2907–2915.
- Konkhunthot, N. (2012). Corrosion Resistance Behaviour of AISI H13 Hot Work Tool Steel by Diamond-Like Carbon (DLC) Coating. **Suranaree University of Technology**.
- Konkhunthot, N., Photongkam, P., and Wongpanya, P. (2019). Improvement of thermal stability, adhesion strength and corrosion performance of diamond-like carbon films with titanium doping. **Applied Surface Science**, 469, 471–486.
- Kumar, S., Park, J. S., Kim, D. J., Lee, M. H., Song, T. K., Gautam, S., Chae, K. H., Kim, S. S., and Kim, M. H. (2015). Electronic structure and magnetic properties of Co doped TiO₂ thin films using X-ray absorption spectroscopy. **Ceramics International**, 41(S1), S370–S375.
- Lee, V., Dennis, R. V., Jaye, C., Wang, X., Fischer, D. A., Cartwright, A. N., and Banerjee, S. (2012). In situ near-edge x-ray absorption fine structure spectroscopy investigation of the thermal defunctionalization of graphene oxide. *Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena*, 30(6), 061206.
- Lomon, J., Chaiyabin, P., Saisopa, T., Seawsakul, K., Saowiang, N., Promsakha, K., Poolcharuansin, P., Pasaja, N., Chingsungnoen, A., Supruangnet, R., Chanlek, N., Nakajima, H., and Songsiriritthigul, P. (2018). XPS and XAS preliminary studies of

- diamond-like carbon films prepared by HiPIMS technique. **Journal of Physics: Conference Series**, 1144(1), 012048.
- Love, C. A., Cook, R. B., Harvey, T. J., Dearnley, P. A., and Wood, R. J. K. (2013). Diamond like carbon coatings for potential application in biological implants - A review. **Tribology International**, 63, 141–150.
- Matmatch. (2021). **Difference between AISI 316, AISI 316L and AISI 316LN Stainless Steel**. Retrieved from <https://matmatch.com/learn/material/difference-between-aisi-316-316l-316ln-stainless-steel>
- Mazzucco, D., Scott, R., and Spector, M. (2004). Composition of joint fluid in patients undergoing total knee replacement and revision arthroplasty: Correlation with flow properties. **Biomaterials**, 25(18), 4433–4445.
- Ohmagari, S., Yoshitake, T., Nagano, A., Al-Riyami, S., Ohtani, R., Setoyama, H., Kobayashi, E., and Nagayama, K. (2009). Near-edge x-ray absorption fine structure of ultrananocrystalline diamond/hydrogenated amorphous carbon films prepared by pulsed laser deposition. **Journal of Nanomaterials**, 2009(i), 876561.
- OrthoInfo. (2021). **Arthritis of the knee** [online]. Retrieved from <https://orthoinfo.aaos.org/en/diseases--conditions/arthritis-of-the-knee/>
- Pandiyaraj, K. N., Heeg, J., Lampka, A., Junge, F., Barfels, T., Wienecke, M., Rhee, Y. H., and Kim, H. W. (2012). In vitro cyto and blood compatibility of titanium containing diamond-like carbon prepared by hybrid sputtering method. **Plasma Science and Technology**, 14(9), 829–836.
- Qiang, L., Zhang, B., Zhou, Y., and Zhang, J. (2013). Improving the internal stress and wear resistance of DLC film by low content Ti doping. **Solid State Sciences**, 20, 17–22.
- Querido, W., Ailavajhala, R., Padalkar, M., and Pleshko, N. (2018). Validated approaches for quantification of bone mineral crystallinity using transmission fourier transform infrared (FT-IR), attenuated total reflection (ATR) FT-IR, and raman spectroscopy. **Applied Spectroscopy**, 72(11), 1581–1593.
- Robertson, J. (2002). Diamond-like amorphous carbon. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, 37(4–6), 129–281.

- Runa, M. J., Mathew, M. T., and Rocha, L. A. (2013). Tribocorrosion response of the Ti6Al4V alloys commonly used in femoral stems. *Tribology International*, 68, 85–93.
- Saarland University. (2021). **Photoelectron spectrometer, ESCALAB Mk II by Vacuum Generators** [online]. Retrieved from https://jacobs.physik.uni-saarland.de/home/index.php?page=steinbeiss/home_cms_steinbeissdet3-1&navi=service
- Saikubo, A., Yamada, N., Kanda, K., Matsui, S., Suzuki, T., Niihara, K., and Saitoh, H. (2008). Comprehensive classification of DLC films formed by various methods using NEXAFS measurement. *Diamond and Related Materials*, 17(7–10), 1743–1745.
- Sedriks, A. J. (1996). Corrosion of Stainless steels (2nd ed.). New York: John Wiley & Sons, Inc.
- Simon, J. P., and Fabry, G. (1991). An overview of implant marketing. *Implant Dentistry*, 7(1), 50–54.
- Singh, R., Gupta, M., Phase, D. M., and Mukherjee, S. K. (2019). Phase growth analysis of sputtered TiO₂ thin films at low oxygen partial pressures using XANES and XRR. *Materials Research Express*, 6(11), 116449.
- Soin, N., Roy, S. S., Ray, S. C., Lemoine, P., Rahman, M. A., Maguire, P. D., Mitra, S. K., and McLaughlin, J. A. (2012). Thickness dependent electronic structure of ultra-thin tetrahedral amorphous carbon (ta-C) films. *Thin Solid Films*, 520(7), 2909–2915.
- Sumarta, N. P. M., Danudiningrat, C. P., Rachmat, E. A., and Soesilawati, P. (2011). Cytotoxicity difference of 316L stainless steel and titanium reconstruction plate. *Dental Journal* (Majalah Kedokteran Gigi), 44(1), 7–11.
- Synchrotron Light Research Institute. (2021a). **BL3.2Ub: PEEM (Photoelectron Emission Microscopy)** [online]. Retrieved from sri.or.th/en/bl32b-peem.html
- Synchrotron Light Research Institute. (2021b). **ระบบลำเลียงแสงที่ 4.1: IR Spectroscopy and Imaging** [ออนไลน์]. Retrieved from sri.or.th/th/beamline/bl41.html
- Takashima, M., and Ohtake, N. (2011). Influence of interlayer on wear and corrosion resistance of DLC film. *Journal of Solid Mechanics and Materials Engineering*, 5(12), 938–944.

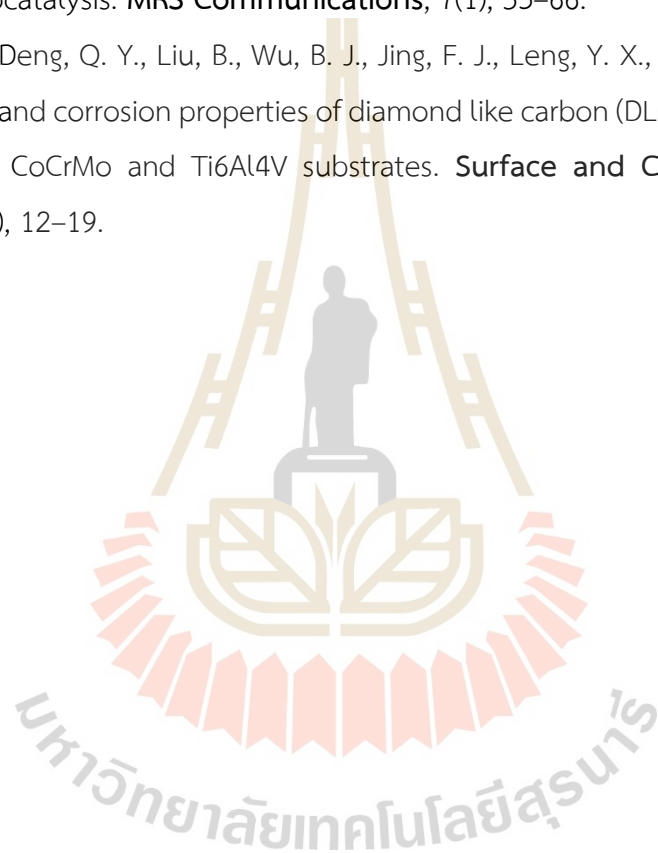
- Tunmee, S., Photongkam, P., Euaruksakul, C., Takamatsu, H., Zhou, X. L., Wongpanya, P., Komatsu, K., Kanda, K., Ito, H., and Saitoh, H. (2016). Investigation of pitting corrosion of diamond-like carbon films using synchrotron-based spectromicroscopy. **Journal of Applied Physics**, 120(19), 195303.
- United Performance Metals. (2021). **Stainless 316, 316L, 317, 317L** [online]. Retrieved from upmet.com/sites/default/files/datasheets/316-316L.pdf
- Velasco-Velez, J. J., Davaasuren, B., Scherzer, M., Cap, S., Willinger, M., Guo, J. H., Schlögl, R., and Knop-Gericke, A. (2016). Exploring the incorporation of nitrogen in titanium and its influence on the electrochemical corrosion resistance in acidic media. **Surface Science**, 650, 272–278.
- Wachesk, C. C., Pires, C. A. F., Ramos, B. C., Trava-Airoldi, V. J., Lobo, A. O., Pacheco-Soares, C., Marciano, F. R., and Da-Silva, N. S. (2013). Cell viability and adhesion on diamond-like carbon films containing titanium dioxide nanoparticles. **Applied Surface Science**, 266, 176–181.
- Wachesk, C. C., Trava-Airoldi, V. J., Da-Silva, N. S., Lobo, A. O., and Marciano, F. R. (2016). The influence of titanium dioxide on diamond-like carbon biocompatibility for dental applications. **Journal of Nanomaterials**, 2016, 1–7.
- Ward, L., Junge, F., Lampka, A., Dobbertin, M., Mewes, C., and Wienecke, M. (2014). The effect of bias voltage and gas pressure on the structure, adhesion and wear behavior of diamond like carbon (DLC) coatings with Si interlayers. **Coatings**, 4(2), 214–230.
- Wojcieszak, D., Mazur, M., Indyka, J., Jurkowska, A., Kalisz, M., Domanowski, P., Kaczmarek, D., and Domaradzki, J. (2015). Mechanical and structural properties of titanium dioxide deposited by innovative magnetron sputtering process. **Materials Science- Poland**, 33(3), 660–668.
- Wongpanya, P., Pintitratibodee, N., Thumanu, K., and Euaruksakul, C. (2021). Improvement of corrosion resistance and biocompatibility of 316L stainless steel for joint replacement application by Ti-doped and Ti-interlayered DLC films. **Surface and Coatings Technology**, 425, 127734.
- Xiang, D. D., Sui, X. D., Tan, X. P., Hao, J. Y., Wang, Z. W., Liao, Z. H., Liu, W. Q., and Tor, S. B. (2019). Improving biotribological properties and corrosion resistance of

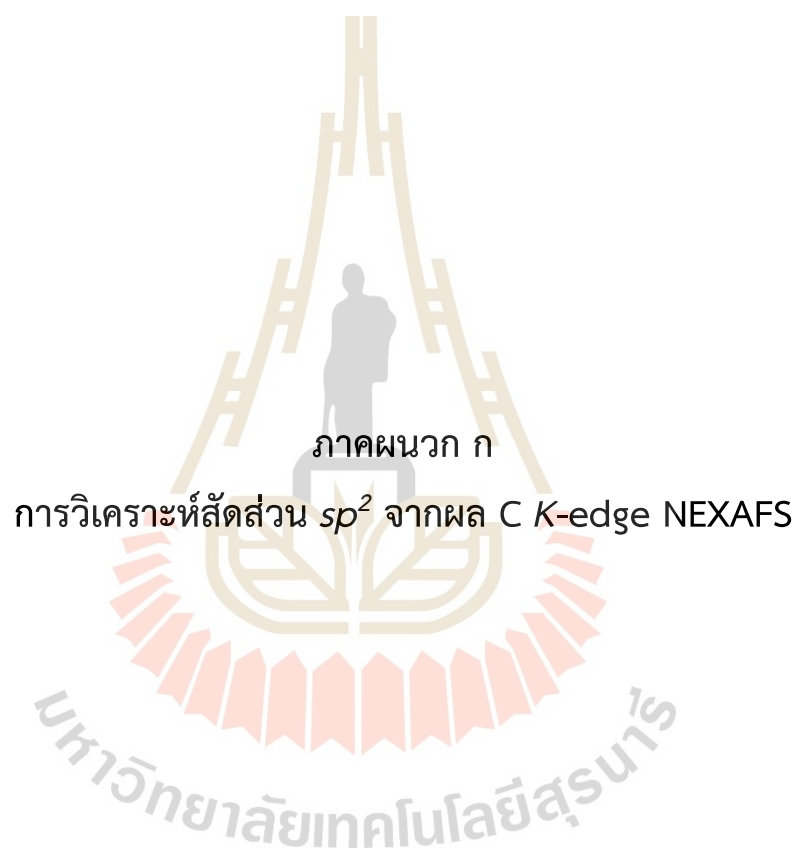
CoCrMo alloy via a Cr-GLC nanocomposite film in simulated body fluids. **Surface and Coatings Technology**, 378(July), 124840.

Xu, X., Zhou, Y., Liu, L., Guo, P., Li, X., Lee, K. R., Cui, P., and Wang, A. (2020). Corrosion behavior of diamond-like carbon film induced by Al/Ti co-doping. **Applied Surface Science**, 509, 144877.

Ye, Y., Kapilashrami, M., Chuang, C. H., Liu, Y. S., Glans, P. A., and Guo, J. (2017). X-ray spectroscopies studies of the 3d transition metal oxides and applications of photocatalysis. **MRS Communications**, 7(1), 53–66.

Zhang, T. F., Deng, Q. Y., Liu, B., Wu, B. J., Jing, F. J., Leng, Y. X., and Huang, N. (2015). Wear and corrosion properties of diamond like carbon (DLC) coating on stainless steel, CoCrMo and Ti6Al4V substrates. **Surface and Coatings Technology**, 273(1), 12–19.





ภาคผนวก ก

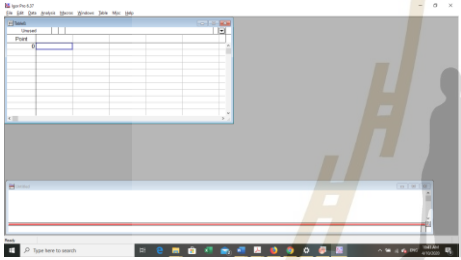
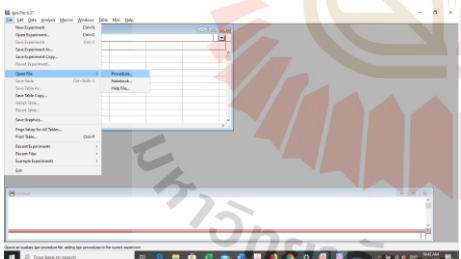
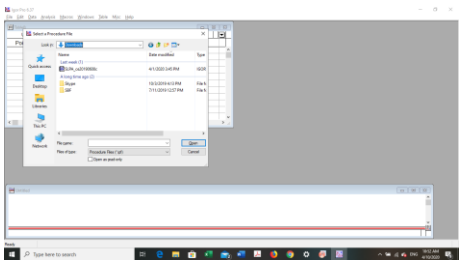
การวิเคราะห์สัดส่วน sp^2 จากผล C K-edge NEXAFS

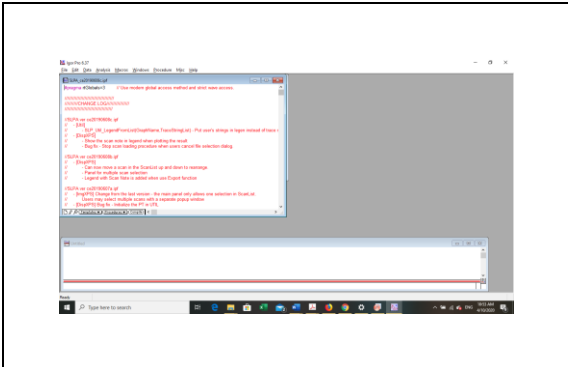
ภาคผนวก ก

การวิเคราะห์สัตส่วน sp^2 จากผล C K-edge NEXAFS

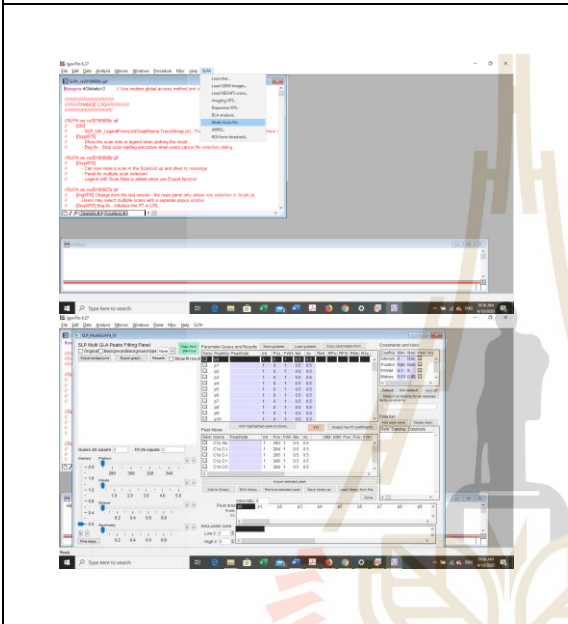
การวิเคราะห์สัตส่วน sp^2 จำเป็นต้องมี โปรแกรม Igor Pro 6.37 และไฟล์ SLPA เป็นส่วนขยาย Manu bar ที่ไว้ใช้สำหรับการวิเคราะห์

ตารางที่ ก.1 แสดงขั้นตอนการวิเคราะห์สัตส่วน sp^2 จากผล C K-edge NEXAFS ด้วยโปรแกรม Igor Pro 6.37

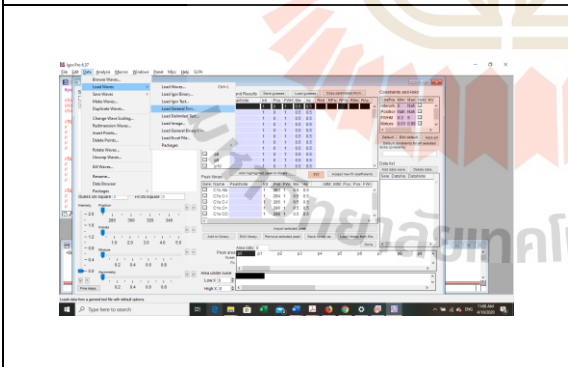
	1. เปิดโปรแกรม Igor Pro 6.37
	2. File -> Open file -> Procedure
	3. เลือกไฟล์ล่าสุด (SLPA_ce20190608c) กด Open



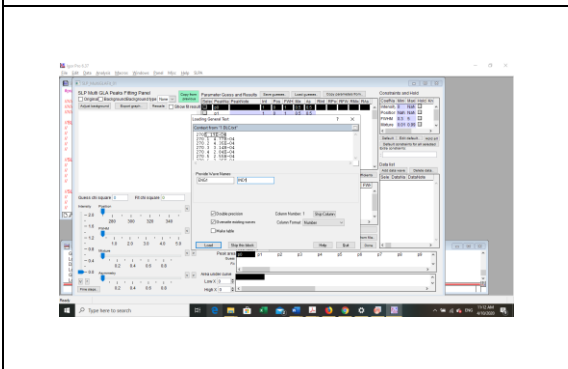
4. กด compile แล้วจะขึ้นเมนู SLPA



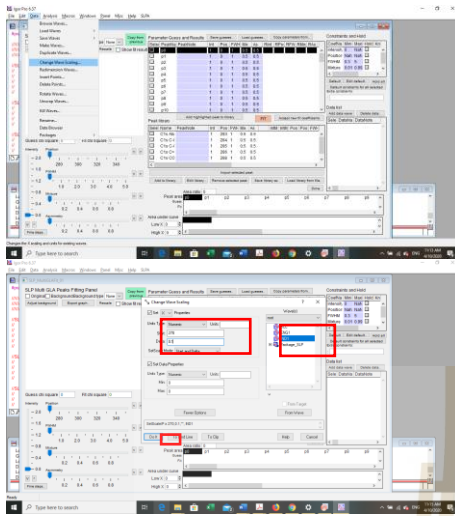
5. กด SLPA -> Multi_GLAs Fit



6. โหลดไฟล์ text
ไปที่ Data -> Load waves -> Load
General Text



7. เปลี่ยนชื่อแกน X และ Y แล้วกด
Load



8. Data -> Change Weve Scaling

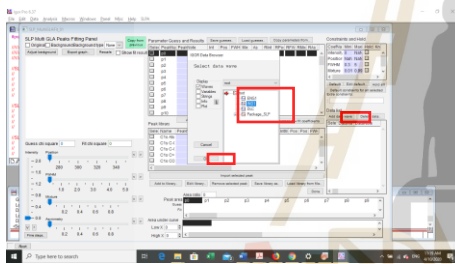
เลือกที่แกน Y

ใส่ค่า เช่น

Start:270

Delta: 0.1

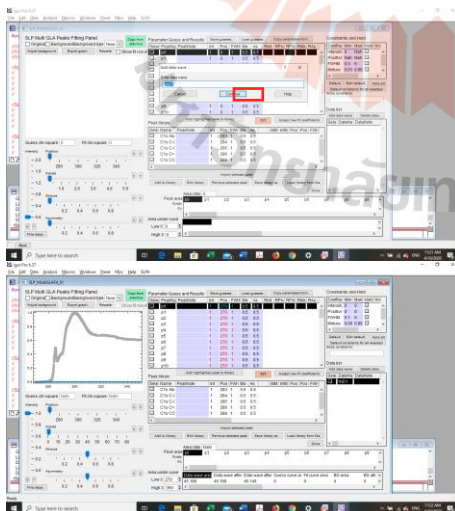
แล้วกด Do it



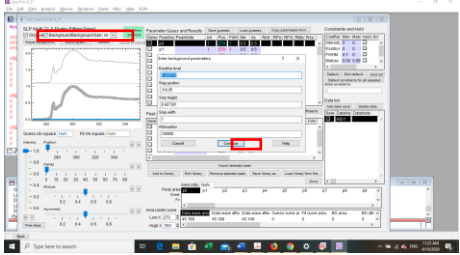
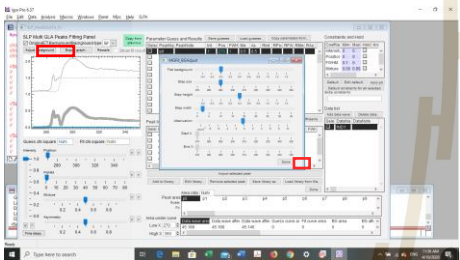
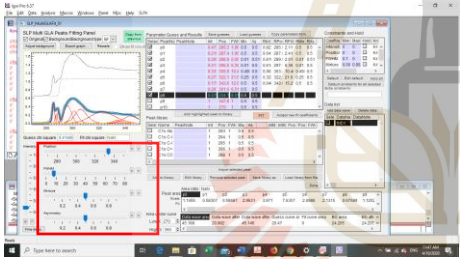
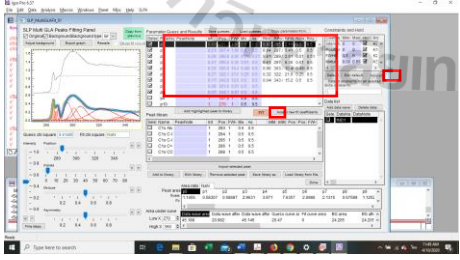
9. กด Add data wave

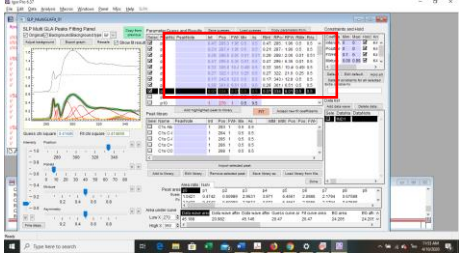
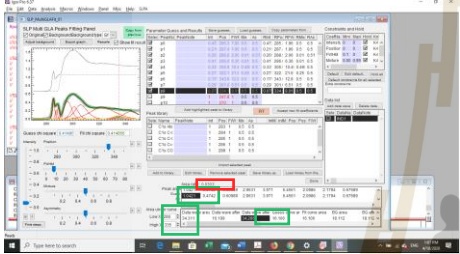
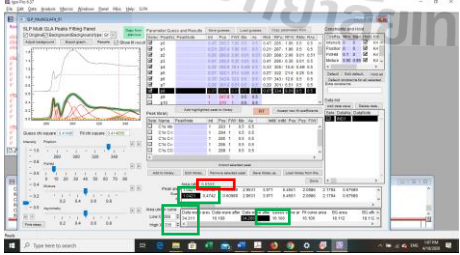
เลือกไฟล์แกน Y

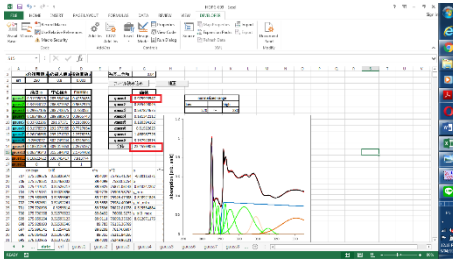
กด Ok



10. กด Continue

	<p>11. ✓ ที่ Original ✓ ที่ Background และ Background type : Erf</p>
	<p>12. กด Adjust Background เพื่อปรับค่าต่างๆ ของ I step (โดยให้ I step เหมือนในรูปที่แสดง step pos ประมาณ 290 eV) แล้วกด Done</p>
	<p>13. ✓ ที่ p0 p1 p2 ใส่ค่าในช่อง Int, Pos และ FWH หรือปรับค่าภายในกราฟสีแดง จนกว่าเส้นกราฟสีฟ้าจะทับกับเส้นสี เทา</p>
	<p>14. เมื่อปรับค่าเรียบร้อยแล้วในแต่ละฟิต ✓ ที่ Intensity, Position, FWHM, Mixture และ Assymetr หรือกด Hold all เพื่อ ✓ ทั้งหมด แล้วกด Fit ทีละฟิต</p>

	<p>15. เมื่อแต่ละพิก Fit สำเร็จ ตัวเลขในช่อง Int, Pos และ FWH จะเปลี่ยนจากสีแดงเป็นสีน้ำเงิน เมื่อเส้นกราฟสีฟ้าเปลี่ยนเป็นสีเขียวแสดงว่า Fit สำเร็จ</p>
	<p>16. Pre-edge π^* (C=C) area เลือกที่ p0 ที่ Fit บรรทัดที่สอง Broad region between 288-335 eV เลือกที่ Data ware after flat BG สามารถดู ratio ของ π^* (C=C)/ Broad region ($I_{sam}^* / I_{sam}\Delta E$) ได้ ที่ Area ratio ในกรอบสีแดง</p>
<p>ผลจากการ fitting สเปกตรัม C K-edge สามารถหา f_{sp^2} ได้ดังสมการนี้</p>	
$f_{sp^2} = \frac{I_{sam}^*}{I_{sam}\Delta E} \frac{I_{ref}\Delta E}{I_{ref}^*}$	
	<p>17. จากการ Fit สเปกตรัม C K-edge ของตัวอย่าง DLC</p> <p>$I_{sam}^* = 1.0421$ (Fit P₀)</p> <p>$I_{sam}\Delta E = 34.286$ (Data wave)</p>



18. ผลจากการ fitting สเปกตรัม C K-edge ของตัวอย่าง HOPG

$$I_{ref}^* = 0.976$$

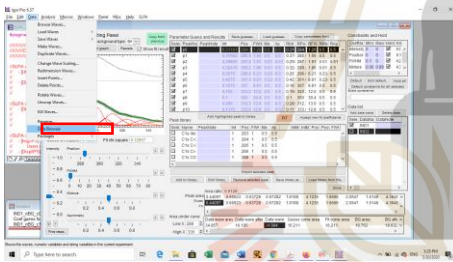
$$I_{ref} \Delta E = 23.456$$

$$f_{sp^2} = (1.0421/34.286) \times (23.456/0.976)$$

$$= (0.0303) \times (24.033)$$

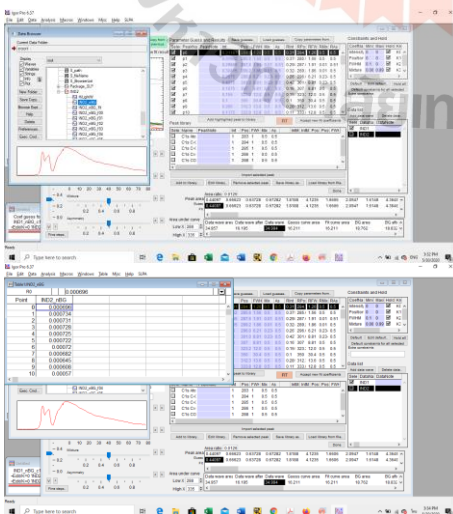
$$= 0.7281999$$

ดังนั้น $f_{sp^2} = 72.82\%$



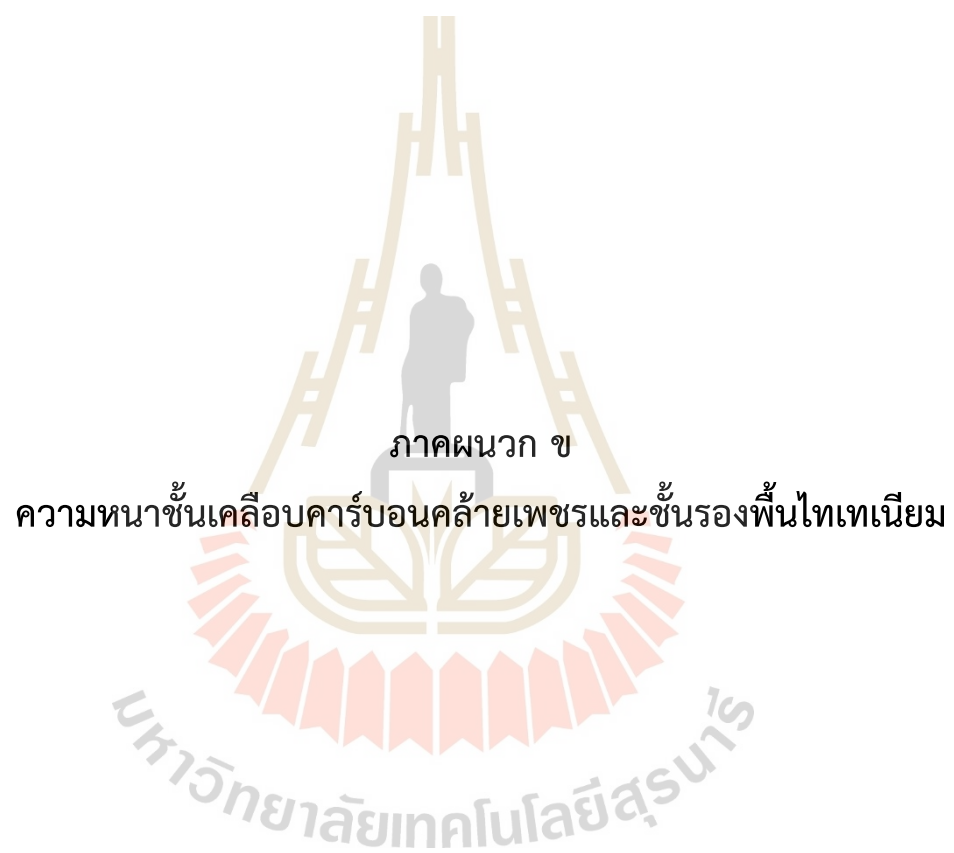
19. การนำผลออกมา

Data -> Data browser



20. Double click ที่ชื่อข้อมูลที่จะนำออกมาแล้วจะขึ้นเป็นตาราง จากนั้น

Copy ข้อมูลไปสร้างกราฟ



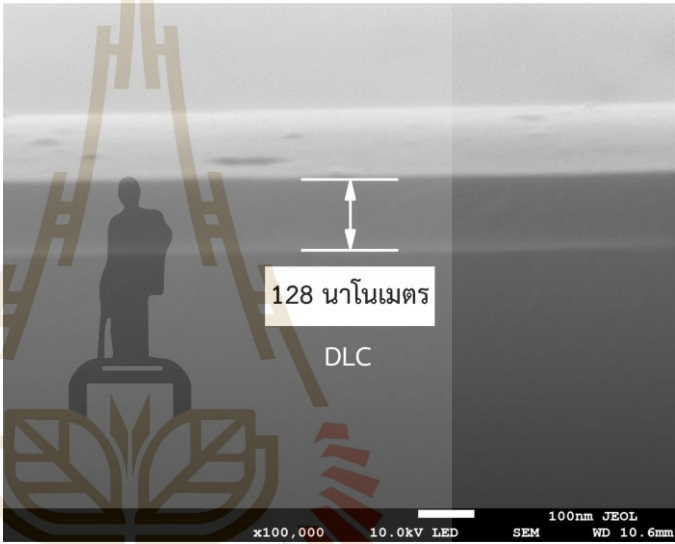
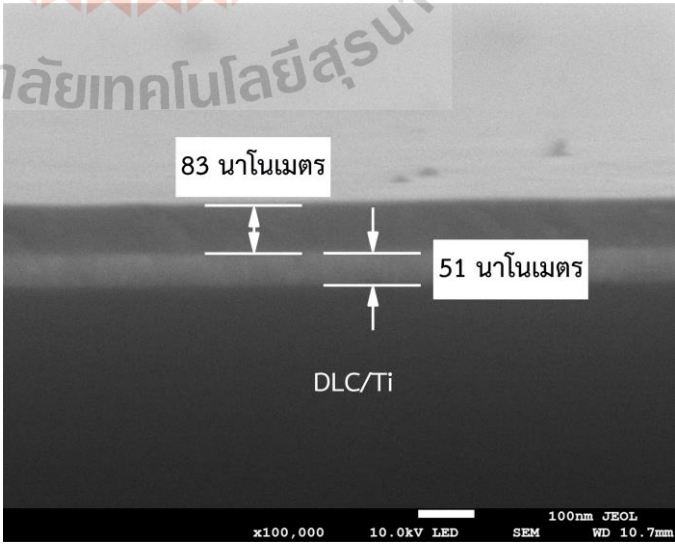
ภาควิชาวิศวกรรมเครื่องกล

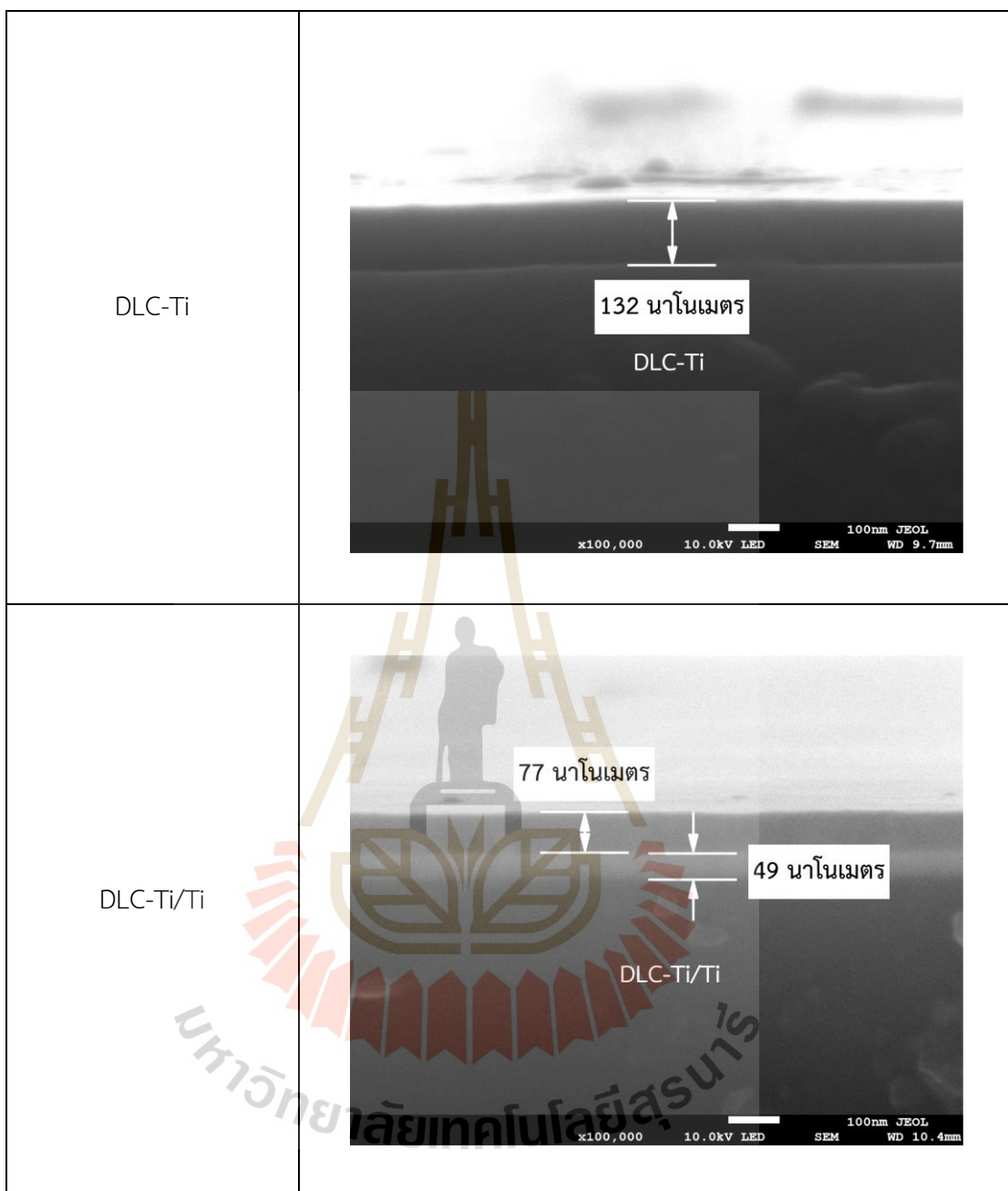
ความหนาชั้นเคลือบคาร์บอนคล้ายเพชรและชั้นรองพื้นไทเทเนียม

ภาคผนวก ข

ความหนาชั้นเคลือบคาร์บอนคล้ายเพชรและชั้นรองพื้นไทเทเนียม

ตารางที่ ข.1 ความหนาชั้นเคลือบของแต่ละตัวอย่าง

ตัวอย่าง	ภาพถ่ายจาก FE-SEM
DLC	 <p>128 นาโนเมตร DLC</p> <p>100nm JEOL x100,000 10.0kV LED SEM WD 10.6mm</p>
DLC/Ti	 <p>83 นาโนเมตร 51 นาโนเมตร DLC/Ti</p> <p>100nm JEOL x100,000 10.0kV LED SEM WD 10.7mm</p>





ภาคผนวก ค

ค่าตัวแปรใช้คำนวณอัตราการกัดกร่อน

ภาคผนวก ค

ค่าตัวแปรใช้คำนวณอัตราการกัดกร่อน

ตารางที่ ค.1 ค่าตัวแปรสำหรับคำนวณอัตราการกัดกร่อน

ชั้นงาน	น้ำหนักสมมูล (EW)	ความหนาแน่น (กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร)
316L	25.77	7.99
DLC	0.0313	2.79
DLC/Ti	0.0313	2.79
DLC-Ti	0.0321	2.63
DLC-Ti/Ti	0.0321	2.63



ภาคผนวก ง

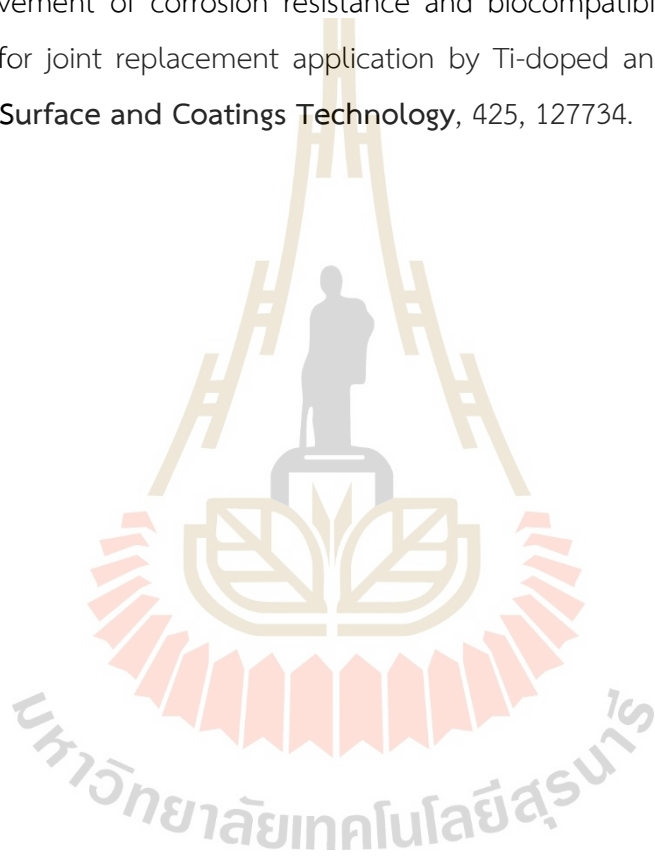
บทความวิชาการที่ได้รับการตีพิมพ์เผยแพร่

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ภาคผนวก ง

รายชื่อบทความที่ได้รับการตีพิมพ์เผยแพร่

Wongpanya, P., Pintitratibodee, N., Thumanu, K., and Euaruksakul, C. (2021). Improvement of corrosion resistance and biocompatibility of 316L stainless steel for joint replacement application by Ti-doped and Ti-interlayered DLC films. *Surface and Coatings Technology*, 425, 127734.





Improvement of corrosion resistance and biocompatibility of 316L stainless steel for joint replacement application by Ti-doped and Ti-interlayered DLC films

Pornwasa Wongpanya^{a,*}, Nattapol Pintitratibodee^{a,b}, Kanjana Thumanu^b, Chanan Euaruksakul^b

^a School of Metallurgical Engineering, Institute of Engineering, Suranaree University of Technology, Nakhon Ratchasima 30000, Thailand
^b Synchrotron Light Research Institute (Public Organization), 111 University Avenue, Muang District, Nakhon Ratchasima 30000, Thailand

ARTICLE INFO

Keywords:

Ti-doped diamond-like carbon
 Corrosion
 Biocompatibility
 Near-edge X-ray absorption fine structure
 X-ray photoelectron spectroscopy
 Fourier transform infrared spectroscopy

ABSTRACT

Titanium was incorporated and interlayered into diamond-like carbon (DLC) films deposited on 316L stainless steel using a filtered cathodic vacuum arc. The local bonding structure, corrosion, and biocompatibility of non-doped DLC (ta-C), Ti-interlayered (ta-C/Ti), Ti-doped (ta-C:Ti), and Ti-doped and Ti-interlayered (ta-C:Ti/Ti) DLC films were thoroughly investigated. ta-C:Ti/Ti (0.55 at%Ti) exhibited not only the highest corrosion resistance performance, including the lowest corrosion rate ($7.34 \times 10^{-8} \text{ mm yr}^{-1}$), the highest pitting potential (1672.97 mV), and the highest polarization resistance ($5.97 \text{ M}\Omega \text{ cm}^2$), owing to the formation of TiO₂ on its surface, as confirmed by X-ray photoelectron spectroscopy and near-edge X-ray absorption fine structure spectroscopy, but also the highest amount of hydroxyapatite, an indicator for biocompatibility, on its surface as determined with Fourier transform infrared spectroscopy and scanning electron microscopy. Two barrier layers, namely, outer and inner layers, were observed in ta-C/Ti and ta-C:Ti/Ti, while only one barrier layer was in ta-C and ta-C:Ti, as demonstrated by electrochemical impedance spectroscopy. Therefore, ta-C:Ti/Ti is an alternative promising DLC film for joint replacement biomaterials.

1. Introduction

The most common health problem among the aging society is knee osteoarthritis (OA), which tends to steadily worsen. The causes of joint degradation not only include being overweight, frequent use of the knee, lifting heavy objects, or being unergonomic, but also the reduction of hyaluronic acid (HA), which acts as a lubricant molecule in the fluid in the joints. This fluid is called synovial fluid (SF). OA patients have less HA than healthy humans ($\sim 1 \text{ g L}^{-1}$) before and after joint replacement surgery [1–3]. People who experience severe joint OA experience pain and suffering, resulting in the degradation of their quality of life. Treatment may be administered by medication for people with early stage conditions and treated with joint replacement surgery for patients with severe joint OA [4]. Austenitic stainless steel, cobalt-chromium alloys, and titanium alloys are the most common metals used as joint replacement materials. 316L stainless steel (316L) is an attractive choice because it exhibits suitable mechanical and chemical properties, easy

fabrication, and low cost, as compared to other materials [5]. Unfortunately, 316L still degrades, especially localized corrosion that arises more aggressively than in other metallic materials applied for joint replacement surgery that undergo wear and corrosion damage [6–8]. Surface modification, especially diamond-like carbon (DLC), is an attractive choice for joint replacement materials to avoid the release of corrosion ions and wear products that cause inflammation in the human body [7]. DLC has been increasingly used as implant materials, tools, machines, and electronic devices owing to its outstanding mechanical and chemical properties, including high hardness, low friction, wear resistance, and chemical inertness [7–9]. The excellent mechanical and chemical properties are attributed to the amorphous DLC structure, including diamond (sp^3 tetrahedral hybridized) and graphite (sp^2 trigonal hybridized) bonding [8,9]. Essential methods have been proposed for synthesizing DLC films and include sputtering, plasma deposition, pulsed laser deposition, and cathodic vacuum arc deposition [8–11]. Filtered cathodic vacuum arc (FCVA) has been widely used to

* Corresponding author.

E-mail addresses: pornwasa@sut.ac.th (P. Wongpanya), gun.nattapol@hotmail.com (N. Pintitratibodee), kanjanat@slri.or.th (K. Thumanu), chanan@slri.or.th (C. Euaruksakul).

<https://doi.org/10.1016/j.surcoat.2021.127734>

Received 23 August 2021; Received in revised form 12 September 2021; Accepted 15 September 2021

Available online 20 September 2021

0257-8972/© 2021 Elsevier B.V. All rights reserved.

deposit DLC films because it can synthesize H-free tetrahedral amorphous (ta-C) films with a high fraction of sp^3 tetrahedral hybridization [9,12]. Additionally, dopant elements and interlayers, especially Ti, are applied to reduce the residual stress of DLC films, which remarkably enhance the adhesion and biocompatibility of DLC films [8–10,12,13].

Previous studies have extensively focused on the corrosion resistance, mechanical properties, and bioactivity of DLC films using scanning electron microscopy (SEM), energy-dispersive X-ray analysis, and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) both *in vivo* and *in vitro* [7,10,13,14]. These studies covered medical devices, such as dental implant materials, orthopedic implants, and bone replacement materials. Unfortunately, these studies, particularly those of joint replacement materials, mainly focused on corrosion damage caused by bodily fluids (simulated body fluid [SBF] and phosphate buffer solution [PBS]) and the degree of biocompatibility without assessing the effects of HA found in OA *in vitro*. To the best of our knowledge, there are no reports on the role of non-doped (ta-C), Ti-interlayered (ta-C/Ti), Ti-doped (ta-C:Ti), and Ti-doped and Ti-interlayered (ta-C:Ti/Ti) DLC films on the correlation between the structure, corrosion, and biocompatibility of DLC films in a specific solution, such as the SBF and PBS.

Elucidating the role of Ti doping and Ti interlayers and the effect of HA on *in vitro* corrosion may improve the predictability of DLC film lifetime and the performance of joint replacement materials to meet the requirements of high-performance protective coatings. Accordingly, ta-C, ta-C/Ti, ta-C:Ti, and ta-C:Ti/Ti films were synthesized on 316L using pulsed two-FCVA deposition to clarify the correlation between the structure, corrosion, and biocompatibility of the films. The geometric structure and local bonding configuration of the DLC films were studied using near-edge X-ray absorption fine structure (NEXAFS) spectroscopy, whereas the elemental composition of the DLC films was measured using XPS. The corrosion of 316L, ta-C, ta-C/Ti, ta-C:Ti, and ta-C:Ti/Ti in PBS mixed with HA was comprehensively investigated, while the biocompatibility was tested by immersion in SBF [14]. After the corrosion test, the electrochemically tested ta-C/Ti and ta-C:Ti/Ti surfaces were analyzed using XPS and X-ray photoemission electron microscopy (XPEEM) combined with NEXAFS spectroscopy. The hydroxyapatite (HAP, chemical formula $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$) distribution, as a biocompatibility indicator, was examined using SEM. Its functional groups, including OH⁻, CO₃²⁻, NO₃⁻, and PO₄³⁻, were analyzed using Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and confirmed by energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS).

2. Experimental procedures

2.1. DLC film deposition

316L stainless steel was cut into 10×10 mm squares to prepare coated samples. Before coating the DLC films, the samples were ground using silicon carbide paper until the roughness of samples was less than $0.1 \mu\text{m}$. Thereafter, the ground samples were ultrasonically rinsed with acetone and ethanol for 10 min to remove surface contamination, and dried with N₂ gas (99.99% pure). The cleaned substrates were placed into an FCVA chamber to deposit the ta-C, ta-C/Ti, ta-C:Ti, and ta-C:Ti/Ti films, as shown in Fig. 1. Two vacuum arc plasma sources are used in the FCVA deposition system, and each vacuum arc plasma source has its own macroparticle magnetic-filtered coil, which is independently controlled using the arc power supply controller operating two sources concurrently. A graphite cathode (99.99% pure) and a titanium cathode (99.50% pure) with an 8 mm-diameter rod were installed separately on each cathodic source. The distance between the magnetic filter coil outlet and substrate was 30 mm during the DLC films synthesis. The substrate at $\sim 25^\circ\text{C}$ was placed in a deposited position, which was the fixed area between graphite and titanium cathodes on the jig. Table 1 shows the coating conditions used to deposit the DLC films without deliberately heating the sample during the deposition process. Application of the bias voltage (V_{bias}) of -1000 V was applied to drive the arc current at pulse repetition rates of 6.0 Hz and a duty cycle of 0.003% (the percentage of the ratio of the pulse duration to the total period of the waveform) for both the graphite and titanium cathodes to maintain the balance between the arc stability during deposition and cathode consumption, as shown in Table 1. Cathodes (both graphite and titanium) were arced for 5 min at V_{bias} of -1500 V before coating to remove surface contaminations of cathodes [12,15]. Then, the substrate was bombarded with carbon ion for non-doped DLC and titanium ion for Ti-doped DLC at V_{bias} of -1500 V, higher than the bias used for the deposition process, to remove surface oxides and create an active surface for DLC films. The DLC coating process was started after vacuum pressure had been reduced to a base pressure of $1.0\text{--}1.5 \times 10^{-3}$ Pa. To achieve a total thickness for all DLC films of ~ 130 nm (that is, ~ 130 nm for ta-C and ta-C:Ti and ~ 80 nm (DLC film/outer layer) + ~ 50 nm (Ti interlayer) for ta-C/Ti and ta-C:Ti/Ti), the deposition time was varied. The deposition rates for DLC film and Ti interlayer were ~ 4.07 and 1.73 nm s⁻¹, which were determined from the relation between film/

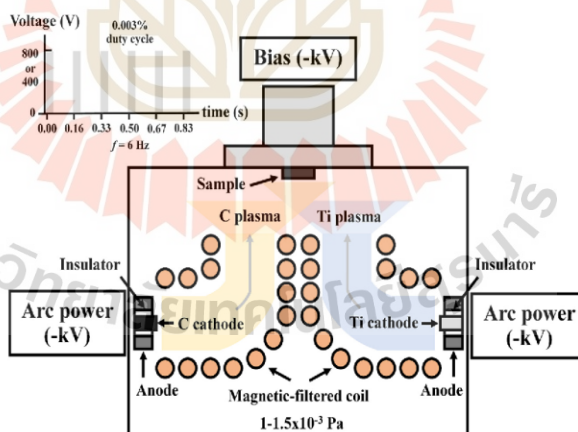


Fig. 1. The schematic of the FCVA deposition system with two vacuum arc plasma sources at pulse repetition rates of 6.0 Hz and a duty cycle of 0.003%.

Table 1
FCVA deposition conditions for ta-C, ta-C/Ti, ta-C:Ti, and ta-C:Ti/Ti.

Sample	Voltage (V)					%Duty cycle		Frequency (Hz)	
	DLC film			Interlayer		C	Ti	C	Ti
	V _{arc c}	V _{arc Ti}	V _{bias}	V _{arc Ti}	V _{bias}				
ta-C	800	–	–1000	–	–	0.003	0.003	6.0	6.0
ta-C/Ti	800	–	–1000	800	–1000	0.003	0.003	6.0	6.0
ta-C:Ti	800	400	–1000	–	–	0.003	0.003	6.0	6.0
ta-C:Ti/Ti	800	400	–1000	800	–1000	0.003	0.003	6.0	6.0

interlayer thickness and coating time, respectively. The thickness of the DLC films was determined using field emission-scanning electron microscopy (FE-SEM), as shown in Fig. 2. The thickness of the DLC films in this study was similar to previous contributions [12,15], indicating the reduction in the internal stress and the sp^3 content as well as a slight decrease in the mechanical properties from Ti doping. The application of a Ti interlayer is known to improve the adhesion and corrosion resistance of DLC films. The Ti interlayer thickness applied in this study was appropriate and corresponded to other studies [12,15–18]. Alterations in the deposition time or thickness of DLC films are regularly affected by the dopant composition, arrangement, and bonding structure of the C atoms in the DLC film chain [12,15,19,20]. The controlled total DLC film thickness in this study is necessary to evaluate the effect of the Ti dopant and Ti interlayer on the structure and corrosion of 316L.

2.2. Local bonding structure and elemental composition of DLC films

The local imaging and chemical bonding configurations were measured using NEXAFS spectroscopy coupled with spectroscopic photoemission and low-energy electron microscopy (ELMITEC

Elektronenmikroskopie GmbH, Germany) at beamline 3.2U_b: PEEM, SLRI, Nakhon Ratchasima, Thailand. The monochromatic photon energy of the beamline was operated in the range of 40–1040 eV, with linear horizontal polarization and a 17° incident angle relative to the film surface under ultrahigh vacuum (UHV; $<5 \times 10^{-8}$ Pa). The NEXAFS spectra were measured in the partial electron yield mode by setting the bias to –20 kV. Therefore, only low-energy electrons (near the photoelectron threshold) were applied to the NEXAFS intensity. The NEXAFS C K-edge, O K-edge, and Ti L_{2,3} edge spectra were measured using photons in the ranges 280–350, 525–555, and 450–475 eV, respectively, and were scanned in 0.1 eV steps. The obtained absorption signals of all DLC films were normalized using the NEXAFS intensity (in the same photon energy range) of a cleaned Si(001) surface. Highly oriented pyrolytic graphite (HOPG) was used as the reference material for the calculation and calibration of the graphitic structure (sp^2 percentage) in the NEXAFS analysis. The normalized C K-edge spectrum was deconvoluted using IGOR Pro 6.3 software to calculate the sp^2 -bonding fraction of the films.

The XPS (Kratos AXIS Ultra DLD instrument, Manchester, England) at the Petroleum and Petrochemical College of Chulalongkorn



Fig. 2. FE-SEM images of (a) ta-C, (b) ta-C:Ti, (c) ta-C/Ti, and (d) ta-C:Ti/Ti.

University, Thailand, operating with an Al K_{α} radiation source (1486.6 eV) under UHV ($\sim 10^{-7}$ Pa), was used to evaluate the elemental composition of the DLC films, including C, O, and Ti. The surfaces of the samples were sputtered with Ar^+ ions with a kinetic energy of 1000 V for 1 min before measurement to eliminate natural surface oxide and contamination on the sample surfaces. The pressure was controlled to below $\sim 5 \times 10^{-5}$ Pa during the operation of all the processes. The XPS spectra and CasaXPS software were used to quantitatively analyze the DLC bonding states, including the binding energies of C 1s, O 1s, and Ti 2p, and the elemental atomic concentrations were calculated using the MultiPak Spectrum ESCA software. XPS was performed at the pass energy and scanning step of 46.95 and 0.1 eV, respectively, with a 100- μm spot using the C 1s peak at 285 eV as a reference for calibration of all binding energies.

2.3. Corrosion of DLC films

All the samples, including 316L, ta-C, ta-C/Ti, ta-C:Ti, and ta-C:Ti/Ti, were linearly polarized using an Autolab PGSTAT 128 N (Metrohm AG®, Switzerland) in PBS (simulated fluid in the joint) with 1 g L⁻¹ of HA (53747, Sigma-Aldrich) at 37 ± 0.50 °C and pH 7.5 ± 0.01 . HA (1 g L⁻¹) was added to the PBS to simulate the fluid at the joint of OA patients. A three-electrode corrosion cell consisting of a test specimen, graphite, and an Ag/AgCl electrode as the working, counter, and reference electrodes, respectively, was utilized to test the samples. During the electrochemical experiment, the corrosion cell was immersed in a water bath to control the temperature and exposed to air throughout the experiments. The sample was immersed in PBS with HA for 45 min to stabilize the open-circuit potential (OCP) for the electrochemical measurements. Then, the specimen was polarized to potentials below OCP (~ 200 mV) and above the breakdown potential (pitting potential, E_b or E_{pit} ; ~ 100 mV) to avoid overpotential and high metal-ion dissolution [21] and scanned at 1 mV s⁻¹ with a fixed flat exposed area (0.19625 cm²). The scan rate (1 mV s⁻¹) notably decreases the overall testing time and has been extensively used in many studies [13,22], and is allowed according to ASTM F 2129, which is a specific standard for testing implant devices in a simulated physiological environment. Electrochemical tests were performed three times for each sample to confirm the experimental results. PBS (1.0 L) was prepared by dissolving 8.18, 0.14, 0.22, and 1.42 g of NaCl, KH₂PO₄, KCl, and Na₂HPO₄, respectively, in deionized water at pH 7.5 at room temperature [22]. The pH of the PBS solution was buffered at 7.5 using hydrochloric acid or sodium hydroxide [23]. Then, 1 g L⁻¹ HA was dissolved in the PBS.

The corrosion potential (E_{corr}), corrosion current density (i_{corr}), breakdown/pitting potential (E_b or E_{pit}), corrosion rate (CR), and polarization resistance (R_p) were estimated based on Faraday's law and the Tafel extrapolation method. The CR (mm yr⁻¹) was calculated as shown in Eqs. (1) and (2) [24], while R_p was determined by Eq. (3) [25].

$$CR = \frac{0.00327 \times EW \times i_{corr}}{\rho} \quad (1)$$

where EW is the equivalent weight (determined using Eq. (2)), i_{corr} is the corrosion current density ($\mu\text{A cm}^{-2}$), and ρ is the density of the samples (g cm^{-3}). The densities of 316L, ta-C, ta-C/Ti, ta-C:Ti, and ta-C:Ti/Ti are 7.99, 2.79, 2.79, 2.63, and 2.63 g cm⁻³, respectively [12,15].

$$EW = \frac{1}{N_{E0}} \quad (2)$$

where $N_{E0} = \sum (f_i n_i / W_i)$ is the mass fraction of the i^{th} element in the alloy, n_i is the valence of the i^{th} element in the alloy, and W_i is the atomic weight of the i^{th} element in the alloy.

$$R_p = \frac{(b_a \times b_c)}{(2.303 \times (b_a + b_c) \times i_{corr})} \quad (3)$$

where R_p is the polarization resistance ($\Omega \text{ cm}^2$), i_{corr} is the corrosion current density (A cm^{-2}), and b_c and b_a are the Tafel slopes of the cathode and anode (V dec^{-1}), respectively [25].

Additionally, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) was performed according to ASTM G106–89 [26] in the frequency range of 10^5 to 10^2 Hz with a sinusoidal AC signal of 10 mV [2,27] for an in-depth understanding of the corrosion resistance mechanism of the DLC films.

2.4. Biocompatibility

The *in vitro* bioactivity was evaluated by observing their apatite-forming ability to determine the compatibility of the biomaterials. SBF, with ion concentrations similar to human blood plasma, was used as a test solution for the biocompatibility testing of bare stainless steel and the DLC film coated on 316L (best corrosion resistance, in this study: ta-C/Ti and ta-C:Ti/Ti) at 37 ± 0.50 °C and pH 7.4 ± 0.01 . The SBF (1.0 L) was prepared by dissolving 8.035, 0.355, 0.225, 0.231, 0.311, 0.292, 0.072, and 6.118 g of NaCl, NaHCO₃, KCl, K₂HPO₄·3H₂O, MgCl₂·6H₂O, CaCl₂, Na₂SO₄, and CaH₁₁NO₃, respectively, in deionized water. The SBF solution pH was buffered at 7.4 using 39 ml of 1.0 M hydrochloric acid [14]. Each sample was soaked in 200 mL of SBF in sterilized polypropylene containers for four weeks. The samples were cleaned with deionized water and dried at ambient temperature prior to the surface morphology analysis [14]. Thereafter, the HAP distribution was observed using SEM while FTIR and EDS were utilized for analyzing functional groups of HAP molecules and elemental analysis. The apatite distribution and chemical analysis were repeated three times for each sample to confirm the experimental results, and the FTIR spectra were averaged before analysis. Spectra were acquired with an SR-FTIR (Hyperion 2000, Bruker Optics, Ettlingen, Germany) coupled with an infrared microscope (Hyperion 2000, Bruker) using a 20 \times attenuated total-reflectance (ATR) objective lens with an MCT detector cooled with liquid nitrogen over the measurement range from 1700 to 900 cm⁻¹ at an infrared microspectroscopy beamline (BL4.1 Infrared Spectroscopy and Imaging) at the Synchrotron Light Research Institute (SLRI). The measurements were performed in ATR mode using an aperture size of $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ with a spectral resolution of 4 cm⁻¹, with 64 scans co-added. Spectral acquisition and instrument control were performed using OPUS 7.5 (Bruker Optics Ltd., Ettlingen, Germany).

3. Results and discussion

3.1. Local bonding structure and elemental composition of the DLC films

The local bonding structures and sp^2 -hybridized bond fractions of ta-C, ta-C/Ti, ta-C:Ti, and ta-C:Ti/Ti were evaluated using NEXAFS spectroscopy. Fig. 3(a–c) show the NEXAFS C K-edge, Ti L_{3,2}-edge, and O K-edge spectra of ta-C, ta-C/Ti, ta-C:Ti, and ta-C:Ti/Ti. The generated C K-edge NEXAFS spectrum of ta-C:Ti/Ti, shown in Fig. 4(a and b), shows multiple sub-peaks (corresponding to the specific chemical bonding structures) obtained by subtracting and deconvoluting the spectrum. Two energy edges were observed. At low resonance energy, the pre-edge resonance at ~ 285.4 eV corresponds to the transitions from C 1s to the unoccupied π^* state of the sp^2 -hybridized C=C site and the contribution of the sp -hybridized C=C site [12,28]. At high resonance energy, the broadband region between 288 and 335 eV originates from the overlapping C 1s transitions to the unoccupied σ^* states at sp -, sp^2 -, and sp^3 -hybridized sites in the ta-C:Ti/Ti [12,28]. Additionally, the multiple peaks at the photon energies of 285.4, 286.2 or 288.0, and 289.4 eV correspond to transitions between the following states: C 1s $\rightarrow \pi^*$ (C=C), σ^* (C-H), and π^* (C=O), respectively [12,20,29,30]. The TiC sub-peak at ~ 282.5 eV was not found in the ta-C:Ti/Ti NEXAFS spectra; therefore, the XPS results were further analyzed to confirm the NEXAFS results [31]. However, there is no H in the FCVA process, and the H likely originated from the H-saturated surface-C dangling bonds (σ^* (C-H)),

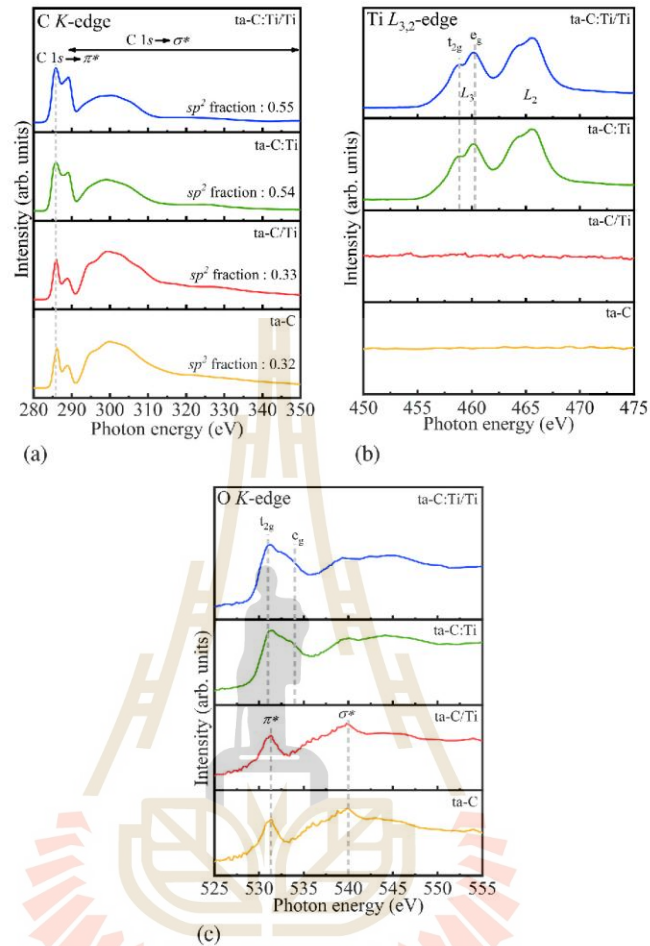


Fig. 3. NEXAFS spectra of ta-C, ta-C/Ti, ta-C:Ti, and ta-C:Ti/Ti: (a) C K-edge, (b) Ti $L_{3,2}$ -edge, and (c) O K-edge.

including a contaminated environment such as oxidized C (π^* (C=O)) due to air exposure [12,20,29,30]. The sp^2 -hybridized bond fraction is a vital parameter for determining the properties of DLC films and is obtained from the NEXAFS C K-edge spectrum by normalizing the peak area corresponding to the C $1s \rightarrow \pi^*$ transitions at ~ 285.4 eV with the broadband area of the C $1s \rightarrow \sigma^*$ transitions in the spectrum in the range of 288–335 eV. The complete sp^2 structure was estimated from the HOPG. HOPG was used as the reference material for energy calibration and to quantitatively calculate the sp^2 -hybridized bond fraction. This fraction was calculated using the following equation [12,29,30]:

$$f_{sp^2} = \frac{I_{\text{sam}}^{\pi^*} I_{\text{ref}}(\Delta E)}{I_{\text{ref}}^{\pi^*} I_{\text{sam}}(\Delta E)}, \quad (4)$$

where $I_{\text{sam}}^{\pi^*}$ and $I_{\text{ref}}^{\pi^*}$ are the areas of the C $1s \rightarrow \pi^*$ transitions (that is, C=C bonds) of the films and HOPG reference, respectively, and $I_{\text{sam}}(\Delta E)$ and $I_{\text{ref}}(\Delta E)$ are the areas calculated under the remaining spectrum between 288 eV and 335 eV of the films and HOPG, respectively [12].

The chemical local bonding configurations of all DLC films exhibited slight (that is, NEXAFS C K-edge) and drastic (that is, Ti $L_{3,2}$ -edge and O K-edge) heterogeneities, as illustrated by the spectral features of the spectra in Fig. 3(a–c). This means that most of the atomic bonding structure gradually changed when Ti was applied as the interlayer (that is, ta-C/Ti) and as the dopant element (that is, ta-C:Ti and ta-C:Ti/Ti), as well as the Ti content in the DLC films, and was maintained at a low value [12] (in this experiment Ti 0.55 at.% for ta-C:Ti/Ti as shown in the XPS analysis). The intensity ratio between the pre-edge peak and broad region of ta-C:Ti and ta-C:Ti/Ti increased remarkably, as compared to

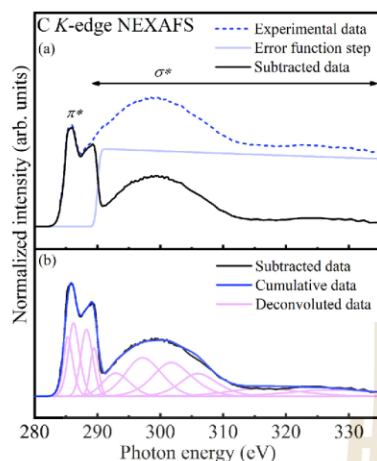


Fig. 4. NEXAFS C *K*-edge spectrum of ta-C:Ti/Ti (a) prior to data subtraction (where the error function step was applied to fit edge jumping at the ionization potential, as indicated in light blue) and (b) after data subtraction (where the spectrum was deconvoluted into multiple Gaussian peaks, as indicated in pink). (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the online version of this chapter.)

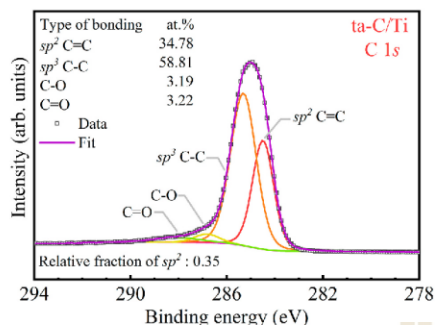
ta-C and ta-C:Ti, indicating that the Ti doping led to graphitic formation/graphitization (that is, sp^2 -hybridized) bonds. Evidently, the sp^2 -hybridized bond fractions of ta-C, ta-C/Ti, ta-C:Ti, and ta-C:Ti/Ti were 0.32, 0.33, 0.54, and 0.55, respectively, as shown in Fig. 3(a). Doping with Ti (that is, ta-C:Ti and ta-C:Ti/Ti) notably increased the sp^2 -hybridized bonds, while the Ti interlayer (that is, ta-C/Ti) rarely induced graphitic formation, as illustrated by the sp^2 -hybridized bond fractions [12]. Graphitization remarkably transformed the sp^3 -hybridized (σ^*) states into sp^2 -hybridized (π^*) states in the amorphous C film, thereby resulting in fewer C dangling bonds [32]. Although the relative sp^2 -hybridized bond fraction of ta-C:Ti and ta-C:Ti/Ti increased significantly from 0.32 for ta-C to 0.54 and 0.55 for ta-C:Ti and ta-C:Ti/Ti, the C remained amorphous as illustrated by the NEXAFS C *K*-edge spectral features of the films.

Fig. 3(b) shows the Ti $L_{3,2}$ -edge NEXAFS spectra of all DLC films. Evidently, the Ti atoms were successfully incorporated into the DLC films (that is, ta-C:Ti and ta-C:Ti/Ti). There was no evidence of Ti intensity in the ta-C and ta-C/Ti, as indicated by the spectral features. Two main resonances were clearly observed in ta-C:Ti and ta-C:Ti/Ti. The first one was between ~ 458 and 460 eV, corresponding to the excitations of the $L_{3,2}$ -edge core level from the Ti $2p_{3/2}$ to unoccupied Ti $3d_{5,2}$ electronic states, while the other was between ~ 464 and 465 eV, corresponding to the $L_{3,2}$ -edge core level from the Ti $2p_{1/2}$ to the empty Ti $3d_{5,2}$ electronic states [33]. Each resonance exhibited a double peak structure of the $L_{3,2}$ -edge owing to the spin-orbit coupling, resulting in the splitting of energy levels into two sublevels with the empty t_{2g} and e_g symmetry of the $3d$ orbital. The Ti $L_{3,2}$ -edge NEXAFS spectra of ta-C:Ti and ta-C:Ti/Ti were similar and characterized as mixed oxides of Ti (TiO, Ti₂O₃, and TiO₂ [anatase or rutile phase]), corresponding to the excitation of the $L_{3,2}$ -edge peaks at ~ 458.1 – 458.3 and 459.9 – 460.2 eV, respectively, and the L_{2} -edge peaks at ~ 463.6 – 463.8 and 465.6 – 465.8 eV, respectively [34,35,36]. There were no Ti-C bonds or amorphous TiC phases in ta-C:Ti and ta-C:Ti/Ti, corresponding to several studies [12,37,38] where a low content of Ti and Ti atoms favored the formation

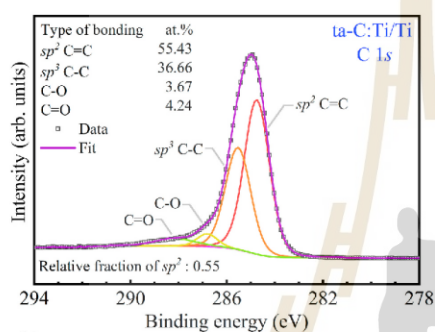
of a solid solution in the DLC films. The solid solution and TiO₂ might affect the C- sp^3 hybridized bonding reduction in the DLC films, as confirmed by the NEXAFS analysis. The oxidation of Ti spontaneously and thermodynamically appeared on the Ti-doped DLC surface (that is, ta-C:Ti and ta-C:Ti/Ti) when the sample was exposed to air, representing TiO₂ on the surface, as described by the Ti $L_{3,2}$ -edge and as confirmed by the O *K*-edge spectra in Fig. 3(c).

Fig. 3(c) shows the O *K*-edge NEXAFS spectra of all DLC films, and these spectra correspond to the natural oxidation on the DLC surface. Different peak characteristics of non-doped DLC (that is, ta-C and ta-C/Ti) and Ti-doped DLC (that is, ta-C:Ti and ta-C:Ti/Ti) were detected. For non-doped DLC, two spectral regions were observed, including one at ~ 531.2 eV assigned to the O $1s \rightarrow \pi^*$ transitions from the carbonyl and carboxyl groups of the O atoms double-bonded to the C atoms (C=O), and the other peak positions at ~ 533.6 , 536.0 , and 540.0 eV corresponded to the O $1s \rightarrow \pi^*$ (C-O) transitions, the O $1s \rightarrow \sigma^*$ (-OH) transitions, and O $1s$ core-level electrons to the σ^* C-O and C=O states, respectively [29,39,40]. For Ti-doped DLC, the features of the O *K*-edge spectra changed, as compared to the non-doped DLC films, because of the low level of Ti atoms. The spectra at the peaks between ~ 531 eV and 534 eV were assigned to the O $2p$ states with the empty Ti $3d$ states that were split into t_{2g} and e_g orbitals corresponding to Ti₂O₃ and TiO₂ (anatase or rutile phase) at ~ 531 eV and ~ 534 eV. The broad peaks at ~ 537 eV to ~ 550 eV correspond to the O $2p$ states hybridized with the Ti $4s$ and Ti $4p$ states [34,35]. These observed spectra confirmed that the Ti-doped DLC resembles the formation of TiO₂ on the surface [33]. However, the features of the O *K*-edge NEXAFS spectra of the Ti-doped DLC films exhibited a slight reduction in the C-O and C=O peaks because more titanium oxide peaks overlapped the C-O and C=O peaks.

XPS was used to confirm the sp^2 -hybridized bond fractions as well as the type of bonding such as sp^3 -hybridized C-C, sp^2 -hybridized C=C, C-O, C=O, Ti(II), Ti(III), Ti(IV), and O²⁻, as shown in Figs. 5–7, and to determine the elemental composition of ta-C/Ti and ta-C:Ti/Ti as listed in Table 2. These DLC films were re-evaluated with XPS because they exhibited the best corrosion resistance for the non-doped and Ti-doped DLC films, as illustrated in corrosion results (Section 3.2). Figs. 5–7 show the essential C $1s$, Ti $2p$, and O $1s$ XPS peaks detected in all DLC films, except for the Ti $2p$ XPS peak found only in ta-C:Ti/Ti. The atomic concentrations (at.%) of C clearly decreased from 96.38 for ta-C/Ti to 93.12 for ta-C:Ti/Ti, and the atomic concentration of O increased from 3.62 for ta-C/Ti to 6.33 for ta-C:Ti/Ti as the Ti was doped into the DLC films. These atomic concentration results corresponded to the decrease in the sp^3 -hybridized C-C content of the DLC films, as shown in Fig. 5. The Ti content was approximately 0.55% in ta-C:Ti/Ti, and it was not observed in ta-C/Ti, meaning that the Ti-interlayer was not dissolved as a solid solution into the DLC layer. The O content increased with Ti doping of the DLC films because O was adsorbed on and bonded with Ti on the film surface to form titanium oxide when the films were exposed to air [33]. The C $1s$ XPS spectra, deconvoluted into distinct Gaussian-Lorentzian peaks using Shirley backgrounds, were used to estimate the percentage of sp^3 -hybridized C-C bonds in the DLC films [37,38]. Fig. 5 shows the deconvoluted C $1s$ spectra for ta-C/Ti and ta-C:Ti/Ti at the peaks of ~ 284.5 , 285.3 , 286.8 , and 288.4 eV, corresponding to C=C bonds (that is, sp^2 -hybridized carbon atoms), C-C bonds (that is, sp^3 -hybridized carbon atoms), C-O, and C=O bonds, respectively, indicating bonding between C and air-exposure-induced environmental O contamination in the DLC bonding structure [41–43]. There was no evidence of a Ti-C bond sub-peak at ~ 281.7 eV in the C $1s$ spectra of ta-C:Ti/Ti, implying that the 0.55 at.% Ti content doped into DLC did not form TiC [44]. The sp^2 -hybridized C-C bond percentage in the DLC films significantly decreased from 58.81% for ta-C/Ti to 36.66% for ta-C:Ti/Ti, owing to the solid solution of Ti at a low content as well as the formation of titanium oxides in the C-C bonds, as confirmed by the NEXAFS analysis (Fig. 3). These results indicate that the sp^2 -hybridized C-C bond percentage decreased with the alloying elements. Moreover, the sp^2 -hybridized bond fractions of ta-C/Ti (0.35) and ta-C:Ti/Ti (0.55) from



(a)



(b)

Fig. 5. C 1s XPS spectra and the corresponding deconvoluted Gaussian peaks of (a) ta-C/Ti and (b) ta-C:Ti/Ti.

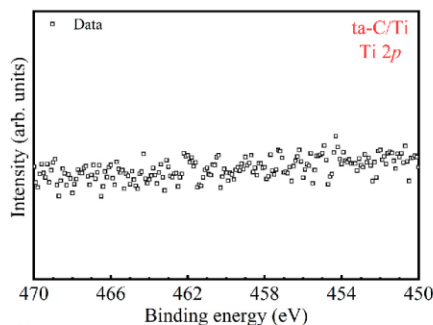
the XPS analysis were similar to those of the NEXAFS analysis.

There was no evidence of the Ti 2p spectrum for ta-C/Ti, as illustrated in Fig. 6. In contrast, the deconvoluted Ti 2p spectra for ta-C:Ti/Ti were identified at the peaks of ~455.33, 461.20, 456.83, 462.41, 458.66, and 464.47 eV, corresponding to the Ti compound species, including Ti(II) 2p_{3/2} (TiO), Ti(II) 2p_{1/2} (TiO), Ti(III) 2p_{3/2} (Ti₂O₃), Ti(III) 2p_{1/2} (Ti₂O₃), Ti(IV) 2p_{3/2} (TiO₂), and Ti(IV) 2p_{1/2} (TiO₂), respectively, and no TiC was observed in ta-C:Ti/Ti, as shown in Fig. 6 [42,45]. Although Ti compounds, especially Ti(II) (TiO), were rarely detected using NEXAFS, they were detected using XPS. NEXAFS spectroscopy and XPS might be capable of analyzing chemical surfaces at different depths in the sample [46–48]. Therefore, the observations of compounds generated on the DLC surface were different.

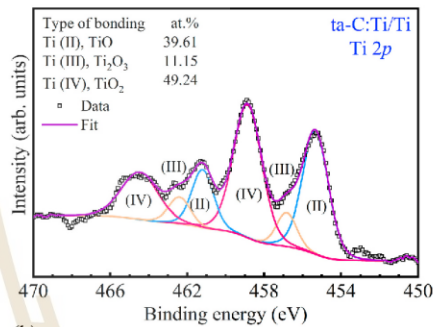
Fig. 7 shows the deconvoluted O 1s spectra for ta-C/Ti and ta-C:Ti/Ti. Peaks were visible between 532.0 and 533.4 eV, corresponding to C=O and C-O bonds, respectively, owing to the interaction between air/O and C on the DLC surface [12,49]. Another peak found in ta-C:Ti/Ti at 530.2 eV originated from O interacting with Ti to form oxides (O²⁻) (that is, TiO, Ti₂O₃, and TiO₂ in this experiment) on the DLC surface [41].

3.2. Corrosion property of the DLC films

Fig. 8 shows the polarization curves for all the samples electrochemically tested in PBS + 1 g L⁻¹ of HA and shows the active, passive,



(a)



(b)

Fig. 6. Ti 2p XPS spectra and the corresponding deconvoluted Gaussian peaks of (a) ta-C/Ti and (b) ta-C:Ti/Ti.

and transpassive regions typically found in 316L stainless steel immersed in PBS [2]. Subsequently, vital corrosion parameters, including E_{corr} , i_{corr} , the anodic and cathodic Tafel constants (b_a and b_c), E_b or E_{pit} , R_p , and CR , were determined and are listed in Table 3. All DLC films considerably improved the corrosion resistance of 316L in PBS + 1 g L⁻¹ of HA, exhibiting an increase in E_{corr} , E_{pit} , and R_p , but a decrease in i_{corr} and CR (as compared to non-coated 316L). The i_{corr} and CR of all the DLC films were similar. But, the Ti-doped DLC films were slightly more stable than the pure DLC films, as indicated by E_{corr} shifting to a more positive value (from -77.17 to -62.32 mV for ta-C and ta-C:Ti) and R_p increasing (from 4.98 to 5.93 MΩ cm² for ta-C and ta-C:Ti) [25]. The Ti-doped DLC films exhibited a higher R_p than the pure DLC films owing to the protective oxide of Ti deposited on the Ti-doped DLC surface, as detected by XPS, which acts as the primary barrier against the penetration and destruction of the corrosive environment on the surface detected by XPS [12,50]. Additionally, the ta-C/Ti and ta-C:Ti/Ti notably enhanced E_{pit} , as compared to the non-interlayered DLC [51], indicating that the Ti interlayer withstood pitting corrosion in the simulated synovial fluid solution (PBS). Thus, the study focused on ta-C/Ti and ta-C:Ti/Ti to evaluate the local bonding structure after the electrochemical test and selected these films to determine their biocompatibility.

Fig. 9 and Table 4 show the Nyquist plots and the vital-fitted EIS parameters of all samples from the EIS measurements in PBS + 1 g L⁻¹ of HA. The Nyquist plots exhibited an incomplete and large depressed semicircle, indicating the behavior of the capacitor and protective film

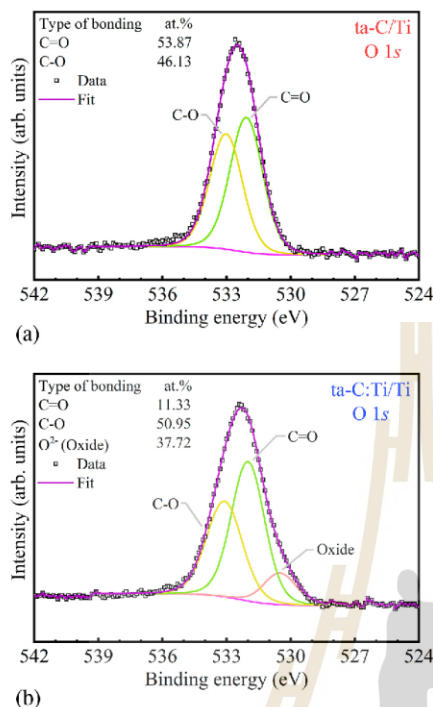


Fig. 7. O 1s XPS spectra and the corresponding deconvoluted Gaussian peaks of (a) ta-C/Ti and (b) ta-C:Ti/Ti.

Table 2
ta-C/Ti and ta-C:Ti/Ti elemental compositions (at.%) quantitatively measured using XPS.

Sample	Atomic concentration ^a (at.%)		
	C 1s	O 1s	Ti 2p
ta-C/Ti	96.38	3.62	–
ta-C:Ti/Ti	93.12	6.33	0.55

^a Atomic concentration was calculated using the MultiPak Spectrum ESCA.

for all DLC films. In contrast, 316L displayed a more deformed semicircle and with a decreased diameter, indicating more dissolution (corrosion) of the metal through the passive film [52]. The steep impedance spectra of all the DLC films, as illustrated in Fig. 9(a), indicate the relatively high resistance of all the DLC films (for example, $7.7060 \text{ M}\Omega \text{ cm}^2$ for ta-C:Ti/Ti) as compared to 316L ($0.8611 \text{ M}\Omega \text{ cm}^2$). The proposed equivalent circuits corresponded to the corrosion resistance of all the samples, as shown in Fig. 9(b–d). The equivalent circuit of the DLC films without the Ti interlayer (that is, ta-C and ta-C:Ti) was composed of solution resistance (R_s), polarization resistance of DLC films (R_{pDLC}), and constant phase elements (CPE_{DLC}). However, the equivalent circuit of the DLC films with the Ti interlayer (that is, ta-C/Ti and ta-C:Ti/Ti) increased the resistance (R_{pinter}) and constant phase elements (CPE_{inter}) of the Ti interlayer, which is consistent with other studies [52–54]. The R_p of all the samples was ranked as: ta-C:Ti/Ti > ta-C:Ti > ta-C/Ti > ta-C > 316L.

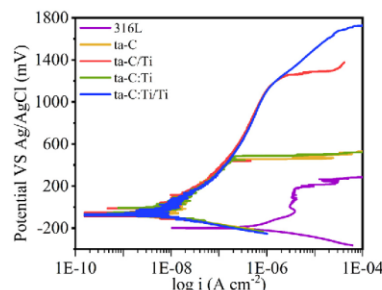


Fig. 8. Polarization curves of 316L and all the DLC films in PBS (pH 7.5) with 1 g L^{-1} of HA at 37°C .

The highest R_p value represented the most protective DLC film, corresponding to the previous corrosion results from the linear polarization (Fig. 8 and Table 3). From the results, both the Ti doping element and Ti interlayer remarkably increased R_p in the DLC films [27]. However, the Ti-doped layer exhibited more resistance than the Ti interlayer, as indicated by the higher R_p of DLC than that of the interlayer (for example, 7.7060 and $0.9206 \text{ M}\Omega \text{ cm}^2$ for R_{pDLC} and R_{pinter} , respectively of ta-C:Ti/Ti), because of the formation of TiO_2 from the Ti doping element. TiO_2 is known to be a vital barrier against attacks from corrosive environments [12,13,50].

3.3. Local morphology and structural analysis after corrosion tests

ta-C:Ti/Ti and ta-C/Ti were surface-characterized by X-PEEM and NEXAFS after electrochemical testing in PBS + 1 g L^{-1} of HA because they exhibited the best corrosion resistance in each type of DLC film (for example, Ti-doped and non-doped DLC films), as shown in Fig. 10. X-PEEM and NEXAFS were utilized to examine the structural-dependent corrosion resistance of the different regions, that is, the corroded (bright zone) and non-corroded (dark zone) areas on the DLC surface after the electrochemical tests.

Fig. 10(a and b) show the O K-edge X-PEEM images taken at a photon energy of 540 eV and the NEXAFS C K-edge, O K-edge, and Ti $L_{3,2}$ -edge spectra of ta-C/Ti and ta-C:Ti/Ti to examine the corroded (bright zone) and non-corroded (dark zone) areas. From the X-PEEM images, pitting corrosion was more evident in ta-C/Ti than in ta-C:Ti/Ti, conforming to the linear polarization results. The dark and bright zones in the X-PEEM images correspond to topographic, work function, elemental, and chemical contrast. The chemical contrast is directly related to the electronic band structure, including bonds and molecular orbitals, and the area containing the predominant elements and bonds appears brighter [12]. In this case, the O bonds related to oxide formation/corrosion products were selected to be examined; therefore, the bright zone represented the corroded area enriched with O atoms, whereas the dark zone exhibited a non-corroded area with a low O atom content.

The features of the NEXAFS C K-edge spectra of the corroded and non-corroded regions were significantly distinct for both ta-C/Ti and ta-C:Ti/Ti. For the non-corroded area, the peaks were similar to those found in the DLC films before the corrosion tests. For the corroded area, the peaks at ~ 285.4 and 292.0 eV , indicating the C 1s transitions to the unoccupied π^* and σ^* states at the sp^2 -hybridized site [12,20,28,29], were associated with the increase of the sp^2 -hybridized bond fraction from 0.33 and 0.55 to 0.43 and 0.59 for ta-C/Ti and ta-C:Ti/Ti, respectively. This indicates that corrosion deteriorated the DLC films. However, the increased sp^2 -hybridized bond fraction in ta-C:Ti/Ti (0.04 increase) was significantly less than that in ta-C/Ti (0.10 increase), indicating that Ti doping in DLC could retard the degradation of the DLC

Table 3

Vital corrosion parameters obtained from the polarization curves generated for 316L, ta-C, ta-C/Ti, ta-C:Ti, and ta-C:Ti/Ti electrochemically tested in PBS + 1 g L⁻¹ of HA.

Sample	E_{corr} (mV)	i_{corr} (nA cm ⁻²)	b_a (mV dec ⁻¹)	b_c (mV dec ⁻¹)	E_{pit} (mV)	R_p (MΩ cm ²)	CR (mm yr ⁻¹)
316L	-198.77	198.11	32.62	49.63	215.33	0.04	2.09×10^{-3}
ta-C	-77.17	1.69	35.45	42.93	456.82	4.98	6.21×10^{-5}
ta-C/Ti	-73.50	1.73	48.50	33.80	1253.66	5.00	6.35×10^{-5}
ta-C:Ti	-62.32	1.79	46.66	51.36	484.44	5.93	7.15×10^{-5}
ta-C:Ti/Ti	-64.68	1.84	53.98	47.46	1672.97	5.97	7.34×10^{-5}

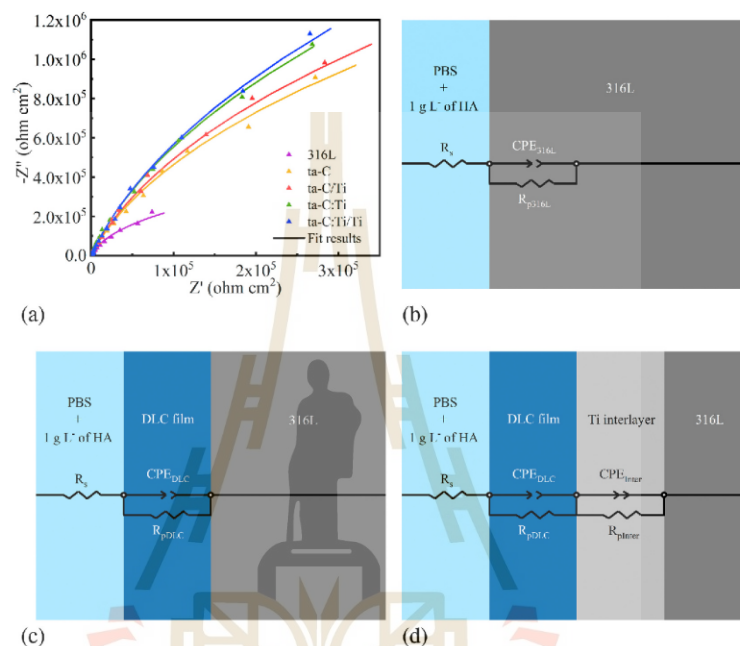


Fig. 9. EIS results of 316L and all the DLC films in PBS (pH 7.5) with 1 g L⁻¹ of HA at 37 °C: (a) Nyquist plots and (b)–(d) equivalent circuits of 316L and DLC without a Ti interlayer, and DLC with a Ti interlayer, respectively.

Table 4

Results obtained from the fitted Nyquist plots for 316L, ta-C, ta-C/Ti, ta-C:Ti, and ta-C:Ti/Ti electrochemically tested in PBS + 1 g L⁻¹ of HA.

Sample	R_s (Ω cm ²)	Outer				Inner		
		R_{p316L} (MΩ cm ²)	R_{pDLC} (MΩ cm ²)	CPE_{316L} (μF sec ⁻¹ cm ²)	CPE_{DLC} (μF sec ⁻¹ cm ²)	n	R_{pTi} (MΩ cm ²)	CPE_{Ti} (μF sec ⁻¹ cm ²)
316L	29.4964	0.8611	–	52.0534	–	0.93003	–	–
ta-C	28.3189	–	5.1119	–	12.0631	0.92379	–	–
ta-C/Ti	28.6074	–	5.2240	–	12.0382	0.92583	0.9249	130.2420
ta-C:Ti	29.3198	–	7.6775	–	11.7283	0.93317	–	–
ta-C:Ti/Ti	30.4580	–	7.7060	–	11.7580	0.93167	0.9206	128.5197

properties [12,13,55]. Notably, the sp^2 -hybridized bond fraction of both DLC films increased to ~ 1.0 , owing to severe corrosion at the corroded area. Moreover, C hybridized remarkably with O in the corroded area more than in the non-corroded area, as indicated by the peak at ~ 540 eV in the NEXAFS O K -edge spectra. This observation corresponds to the

evolution of C-O, C=O, and -OH because of corrosion [29].

Remarkably, the NEXAFS Ti $L_{3,2}$ -edge spectra of ta-C:Ti/Ti were different in the non-corroded and corroded regions, as shown in Fig. 10 (b). Moreover, the Ti peak of the dark zone at ~ 458.1 – 458.3 , 459.9 – 460.2 , 463.6 – 463.8 , and 465.6 – 465.8 eV, was the same as in the

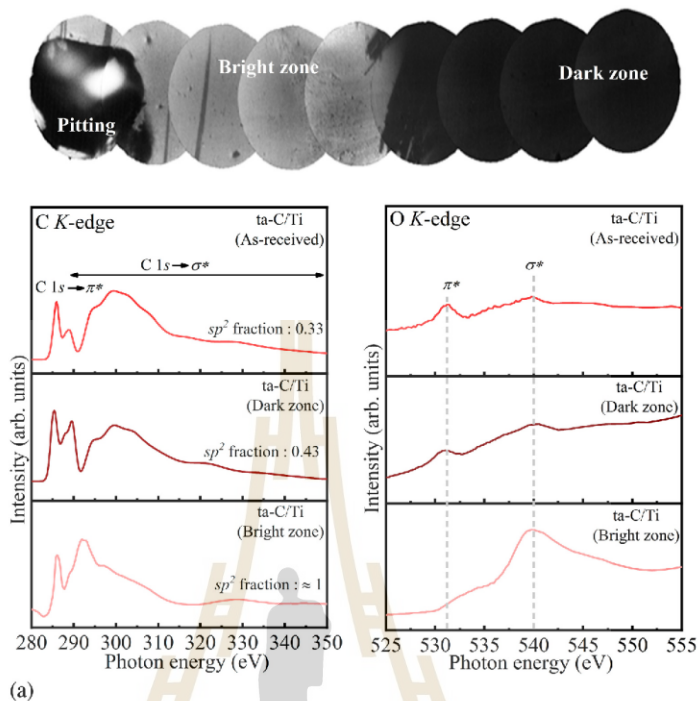


Fig. 10. A stack of the O *K*-edge X-PEEM images taken at the photon energy of 540 eV and the NEXAFS C *K*-edge, O *K*-edge, and Ti *L*_{2,3}-edge spectra of (a) ta-C/Ti and (b) ta-C:Ti/Ti.

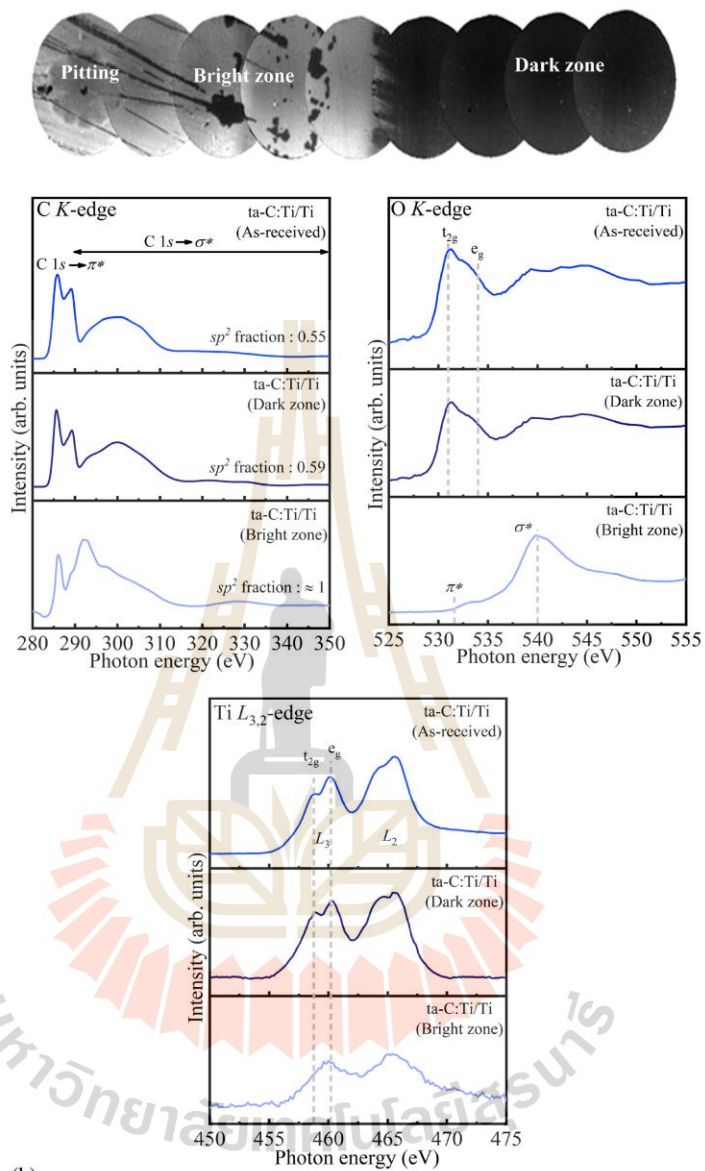
sample before the corrosion test, corresponding to a mixture of titanium oxides [34,35,36]. In contrast, titanium oxides notably decreased in the corroded area, as indicated by the intensity of such peaks being less than those in the non-corroded area. This means that the vital titanium oxides, as the barrier layer for corrosion inhibition were low owing to Ti in the corroded area dissolving into the solution; subsequently, the Ti concentration was insufficient to form the thick titanium oxides [12,56].

The NEXAFS O *K*-edge spectra of both ta-C/Ti and ta-C:Ti/Ti in the non-corroded area were notably similar to the DLC films before the corrosion tests, except in the corroded area. For the corroded area, the prominent peak at ~540.0 eV corresponded to the O 1s → σ* (C-O and C=O) transitions and the O 2p states hybridized with the Ti 4s and Ti 4p states [29,34,35,39,40], indicating the degradation of the DLC films. Additionally, the prominent peak at ~540 eV was not observed in the non-corroded area, demonstrating low corrosion damage in this area.

3.4. Biocompatibility of the DLC films

Figs. 11 and 12 show the FTIR results and the SEM micrographs of HAp on 316L, ta-C/Ti, and ta-C:Ti/Ti after the biocompatibility test (immersion) in SBF (pH 7.4) at 37 °C for four weeks. Fig. 11 shows the FTIR spectra of the functional groups, including OH, CO₃²⁻, NO₃⁻, and PO₄³⁻ at the absorption bands of ~1650, 1460–1650, 1380, and 1020–1200 cm⁻¹, respectively, indicating the formation of HAp [10,57,58]. Calcium phosphate (CaP), in the form of HAp, is used in

biomaterials, including bone, orthopedics, and dentistry, because of its biocompatibility and bioactivity with bone cells. Moreover, the HAp layer consists of carbonate-containing nanosized HAp, and calcium deficiency is similar to bone composition and structure. Consequently, bone-producing osteoblast cells preferentially accrete on the HAp layer [58,59]. The detection of HAp on the DLC film surfaces is a reasonable indicator of biocompatibility and bioactivity [58,60]. The FTIR spectra, second derivative spectra, and integral area of each functional group from the second derivative spectra (that is, OH⁻, CO₃²⁻, NO₃⁻, and PO₄³⁻) are shown in Fig. 11(a–c), respectively. The second derivative spectra are widely applied to indicate the overlapping peaks of raw spectral information using OPUS 7.5 software [61]. The second derivative spectra can integrate the area of each functional group, as shown in Fig. 11(c). The functional groups of CO₃²⁻, NO₃⁻, and PO₄³⁻, and the combination of OH⁻ and CO₃²⁻ on the sample surface were ranked from highest to lowest as follows: ta-C:Ti/Ti > ta-C/Ti > 316L, indicating that HAp formed easily on the DLC film surface, as compared to bare 316L. Moreover, the integral area of each functional group with different letters (a–c), obtained using Duncan's multiple range test (α = 0.05), indicated that the HAp formed on the DLC surface was notably higher than that on the 316L surface, except for NO₃⁻. NO₃⁻ is not a HAp component, but is a synthesis residue during the calcifying process [58]. Fig. 13 shows the P and Ca peaks in EDS results for ta-C:Ti/Ti after immersion in SBF (pH 7.4) at 37 °C for four weeks, indicating the formation of calcium phosphate. Calcium phosphate is a favorite site for



(b)

Fig. 10. (continued).

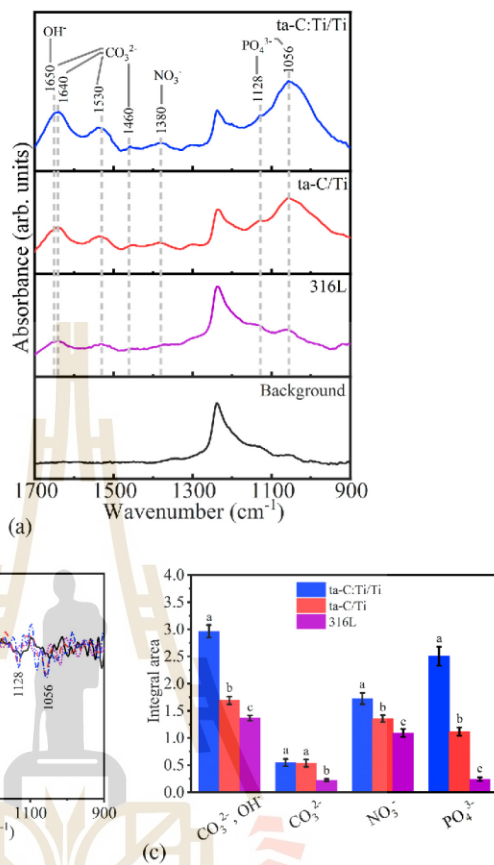


Fig. 11. FTIR results for 316L, ta-C/Ti, and ta-C:Ti/Ti after the biocompatibility test (immersion in SBF (pH 7.4) at 37 °C for 4 weeks: (a) spectral normalization, (b) second derivative spectra, and (c) integral area of each functional group from the second derivative spectra based on Duncan's multiple range test ($\alpha = 0.05$).

HAp deposition [62,63], meaning that HAp appeared on the sample surfaces. The EDS results confirmed the HAp formation and corresponded to the FTIR results. The Ti doping element (subsequently formed Ti oxides) in the DLC films notably enhanced the HAp formation because it remarkably decreased the water contact angle, indicating that the DLC films became more hydrophilic with Ti doping [10,57]. Increased hydrophilicity is beneficial for phosphate growth (one of the most vital functional groups of HAp) on the surface of substances. More HAp formed on ta-C:Ti/Ti than on ta-C/Ti and 316L, as confirmed by the SEM images of HAp on the sample surface in Fig. 12, which is consistent with the FTIR results. These results correspond to those of other studies in which TiO₂ enhanced apatite formation on a biomaterial surface in SBF [10,57–59].

4. Conclusions

ta-C, ta-C/Ti, ta-C:Ti, and ta-C:Ti/Ti films were synthesized on 316L stainless steel using FCVA deposition. Additionally, their local bonding structures, corrosion properties, and biocompatibility were thoroughly investigated. Prior to the corrosion and biocompatibility tests, NEXAFS and XPS analysis showed that Ti doping remarkably increased the sp^2 -hybridized C bonding fraction of the DLC films from 0.32 to 0.54 for ta-C and ta-C:Ti, while it slightly changed with the Ti interlayer (0.32 to 0.33 for ta-C and ta-C/Ti). All DLC films notably improved the 316L corrosion resistance in PBS + 1 g L⁻¹ of HA, as indicated by the decrease in CR from 2.09×10^{-9} mm yr⁻¹ to $\sim 6.21 \times 10^{-8}$ – 7.34×10^{-8} mm yr⁻¹. Ti doping of 0.55 at.% incorporated with the Ti interlayer in the DLC films

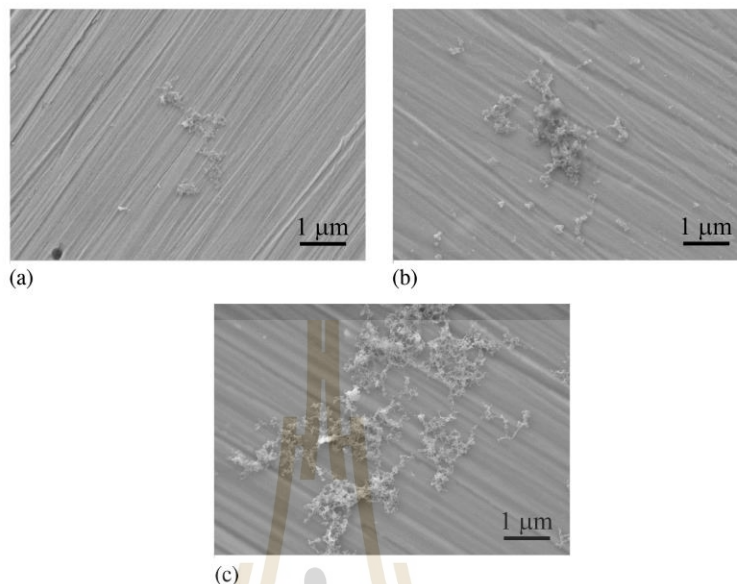


Fig. 12. SEM micrographs of HAp on (a) 316L, (b) ta-C/Ti, and (c) ta-C:Ti/Ti after the biocompatibility test (immersion) in SBF (pH 7.4) at 37 °C for 4 weeks.

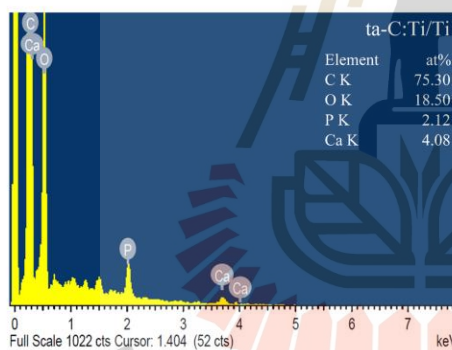


Fig. 13. EDS results for ta-C:Ti/Ti after the biocompatibility test (immersion) in SBF (pH 7.4) at 37 °C for 4 weeks.

(ta-C:Ti/Ti) exhibited the most corrosion resistance in terms of the highest E_{pit} , R_p , and R_{pDLC} owing to the formation of TiO_2 on its surface, as confirmed by the XPS and NEXAFS results. From the EIS results, two barrier outer and inner layers were observed in the ta-C/Ti and ta-C:Ti/Ti, while one barrier layer was observed in the ta-C and ta-C:Ti. However, the two barrier layers exhibited a higher R_{pDLC} than the one barrier layer. Moreover, ta-C:Ti/Ti exhibited the highest biocompatibility, as

compared to bare 316L and ta-C/Ti, which was confirmed by the formation of HAp on the surface by using FTIR, EDS, and SEM micrographs. ta-C:Ti/Ti exhibited the highest corrosion resistance and the best biocompatibility; thus, it is an alternative promising DLC film for joint replacement biomaterials.

CRediT authorship contribution statement

Pornwasa Wongpanya: Conceptualization, Methodology, Validation, Formal analysis, Writing – original draft, Writing – review & editing, Supervision, Project administration, Resources, Funding acquisition. **Nattapol Pintitratibodee:** Formal analysis, Investigation, Visualization, Writing – original draft. **Kanjana Thumanu:** Conceptualization, Writing – review & editing, Supervision. **Chanan Enuaruksakul:** Conceptualization, Writing – review & editing, Supervision.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgments

This research was financially supported by the Suranaree University of Technology and the National Research Council of Thailand, under contract number SUT7-713-61-12-11. The authors would like to thank the staff at BL3.2Ub: PEEM and BL4.1: Infrared Spectroscopy and Imaging for their assistance with DLC-film preparation and

characterization experiments at the Synchrotron Light Research Institute (SLRI), Thailand.

References

- [1] D. Mazzeo, R. Scott, M. Spector, Composition of joint fluid in patients undergoing total knee replacement and revision arthroplasty: correlation with flow properties, *Biomaterials* 25 (2004) 4433–4445, <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2003.11.023>.
- [2] A.V. Bansod, N.H. Khobragade, K.V. Giradkar, A.P. Patil, Effect of concentration of hyaluronic acid and NaCl on corrosion behavior of 316L austenitic stainless steel, *Mater. Res. Express* 4 (2017) 116508, <https://doi.org/10.1088/2053-1591/4/6/061404>.
- [3] A.Y. Hui, W.J. McCarty, K. Masuda, G.S. Firestein, R.L. Sah, A systems biology approach to synovial joint lubrication in health, injury, and disease, *Wiley Interdiscip. Rev. Syst. Biol. Med.* 4 (2012) 15–37, <https://doi.org/10.1002/wsbm.157>.
- [4] K. Rönn, N. Reichl, E. Gautier, M. Jacobi, Current surgical treatment of knee osteoarthritis, *Arthritis* 2011 (2011) 1–9, <https://doi.org/10.1155/2011/454873>.
- [5] U. Kamachi Mudali, T.M. Sridhar, R.A.J. Baldev, Corrosion of bio implants, *Sadhana - Acad. Proc. Eng. Sci.* 28 (2003) 601–637, <https://doi.org/10.1007/BF02706450>.
- [6] J.P. Simon, G. Fabry, An overview of implant marketing, *Implant. Dent.* 7 (1991) 50–54, <https://doi.org/10.1097/00008505-199804000-00006>.
- [7] T.F. Zhang, Q.Y. Deng, B. Liu, B.J. Wu, F.J. Jing, Y.X. Leng, H. Huang, Wear and corrosion properties of diamond like carbon (DLC) coating on stainless steel, CoTiMo and Ti6Al4V substrates, *Surf. Coat. Technol.* 273 (2015) 12–19, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.03.031>.
- [8] R.K. Roy, K.R. Lee, Biomedical applications of diamond-like carbon coatings: a review, *J. Biomed. Mater. Res. - Part B Appl. Biomater.* 83 (2007) 72–84, <https://doi.org/10.1002/jbm.b.30768>.
- [9] C.A. Love, R.B. Cook, T.J. Harvey, P.A. Dearnley, R.J.K. Wood, Diamond like carbon coatings for potential application in biological implants - a review, *Tribol. Int.* 63 (2013) 141–150, <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2012.09.006>.
- [10] M.S. Amin, L.K. Randeniya, A. Bendavid, P.J. Martin, E.W. Preston, Amorphous carbonated apatite formation on diamond like carbon containing titanium oxide, *Diam. Relat. Mater.* 18 (2009) 1139–1144, <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2009.02.034>.
- [11] J. Robertson, Diamond-like amorphous carbon, *Mater. Sci. Eng. R Reports* 37 (2002) 129–261, [https://doi.org/10.1016/S0927-796X\(02\)00055-4](https://doi.org/10.1016/S0927-796X(02)00055-4).
- [12] N. Konkunthot, P. Photongkam, P. Wongpanya, Improvement of thermal stability, adhesion strength and corrosion performance of diamond-like carbon films with titanium doping, *Appl. Surf. Sci.* 469 (2019) 471–486, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.11.028>.
- [13] C.C. Wachek, V.J. Trava-Airoldi, H.S. Da-Silva, A.O. Lobo, E.R. Marciano, The influence of titanium dioxide on diamond-like carbon biocompatibility for dental applications, *J. Nanomater.* 2016 (2016) 1–7, <https://doi.org/10.1155/2016/8194516>.
- [14] T. Kokubo, H. Takadama, How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity? *Biomaterials* 27 (2006) 2907–2915, <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2006.01.017>.
- [15] N. Konkunthot, S. Tunnee, X.L. Zhou, K. Komatsu, P. Photongkam, H. Saitoh, P. Wongpanya, The correlation between optical and mechanical properties of amorphous diamond-like carbon films prepared by pulsed filtered cathodic vacuum arc deposition, *Thin Solid Films* 653 (2018) 317–325, <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2018.03.053>.
- [16] N. Panich, P. Wangyao, N. Vattanapateep, S. Yong, Techni ques to improve coating adhesion of superhard coatings, *J. Met. Mater. Miner.* 16 (2006) 19–23, [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(97\)00570-7](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(97)00570-7).
- [17] J. Tang, L. Feng, J.S. Zabinski, The effects of metal interlayer insertion on the friction, wear and adhesion of TiC coatings, *Surf. Coat. Technol.* 99 (1998) 242–247, [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(97\)00570-7](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(97)00570-7).
- [18] B.F. Chen, W.L. Pan, G.P. Yu, J. Hwang, J.H. Huang, On the corrosion behavior of TiN-coated AISI D2 steel, *Surf. Coat. Technol.* 111 (1999) 16–21, [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(98\)00710-5](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(98)00710-5).
- [19] F.X. Liu, Z.L. Wang, Thickness dependence of the structure of diamond-like carbon films by Raman spectroscopy, *Surf. Coat. Technol.* 203 (2009) 1829–1832, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2009.01.008>.
- [20] H. Saito, S.S. Roy, S.C. Ray, P. Lemoine, M.A. Rahman, P.D. Maguire, S.K. Mitra, J. A. McLaughlin, Thickness dependent electronic structure of ultra thin tetrahedral amorphous carbon (ta-C) films, *Thin Solid Films* 520 (2012) 2909–2915, <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2011.12.039>.
- [21] S.G. Wang, M. Sun, Y.H. Xu, K. Long, Z.D. Zhang, Enhanced localized and uniform corrosion resistances of bulk nanocrystalline 304 stainless steel in high-concentration hydrochloric acid solutions at room temperature, *J. Mater. Sci. Technol.* 34 (2018) 2498–2506, <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2018.06.006>.
- [22] M.J. Runa, M.T. Mathew, L.A. Rocha, Tribocorrosion response of the Ti6Al4V alloys commonly used in femoral stems, *Tribol. Int.* 68 (2013) 85–93, <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2013.09.022>.
- [23] M.A. Khan, R.L. Williams, D.F. Williams, In-vitro corrosion and wear of titanium alloys in the biological environment, in: *Biomaterials* 17, //publication/au/8f2a9388-2634-48c5-9a67-f3e6af12688c, paper53, 1996, pp. 2117–2126.
- [24] ASTM Standard G102-89, Standard practice for calculation of corrosion rates and related information from electrochemical measurements, ASTM Int. 89 (2015) 1–7, doi:<https://doi.org/10.1520/G0102-89R1501>.
- [25] ASTM Standard G59-97, Standard test method for conducting potentiodynamic polarization resistance measurements, ASTM Int. 97 (2014) 1–4, <https://doi.org/10.1520/G0059-97R14>.
- [26] ASTM Standard G106-89, Standard practice for verification of algorithm and equipment for electrochemical impedance measurements, ASTM Int. 89 (2015) 1–11, <https://doi.org/10.1520/G0106-89R15>.
- [27] M. Azzi, M. Paquette, J.A. Szpunar, J.E. Klenberg-Sapieha, L. Martinu, Tribocorrosion behaviour of DLC-coated 316L stainless steel, *Wear* 267 (2009) 860–866, <https://doi.org/10.1016/j.wear.2009.02.006>.
- [28] A. Saikubo, H. Yamada, K. Kanda, S. Matsui, T. Suzuki, K. Hiihara, H. Saitoh, Comprehensive classification of DLC films formed by various methods using HEXAFS measurement, *Diam. Relat. Mater.* 17 (2008) 1743–1745, <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2008.01.095>.
- [29] S. Tunnee, P. Photongkam, C. Euaruksakul, H. Takamatsu, X.L. Zhou, P. Wongpanya, K. Komatsu, K. Kanda, H. Ito, H. Saitoh, Investigation of pitting corrosion of diamond-like carbon films using synchrotron-based spectromicroscopy, *J. Appl. Phys.* 120 (2016) 195303, <https://doi.org/10.1063/1.4967799>.
- [30] S. Ohnagari, T. Yoshitake, A. Nagano, S. Al-Riyami, R. Ohtani, H. Setoyama, E. Kobayashi, K. Nagayama, Near-edge X-ray absorption fine structure of ultrananocrystalline diamond/hydrogenated amorphous carbon films prepared by pulsed laser deposition, *J. Nanomater.* 2009 (2009) 5, <https://doi.org/10.1155/2009/87456>.
- [31] C. Adelhelm, M. Balden, F. Kost, A. Hettmann, S. Lindig, Thermal induced structural changes of a-C and a-C:H films analyzed by HEXAFS and XPS, *J. Phys. Conf. Ser.* 100 (2008) 062033, <https://doi.org/10.1088/1742-6596/100/6/062033>.
- [32] D.S. Grierson, A.V. Sumant, A.R. Konecic, T.A. Friedmann, J.P. Sullivan, R. W. Carpick, Thermal stability and rehybridization of carbon bonding in tetrahedral amorphous carbon, *J. Appl. Phys.* 107 (2010), 033523, <https://doi.org/10.1063/1.3284087>.
- [33] J.J. Velasco-Velez, B. Davaasuren, M. Schezzer, S. Cap, M. Willinger, J.H. Guo, R. Schögl, A. Knop-Gerike, Exploring the incorporation of nitrogen in titanium and its influence on the electrochemical corrosion resistance in acidic media, *Surf. Sci.* 650 (2016) 272–278, <https://doi.org/10.1016/j.susc.2016.01.007>.
- [34] Y. Ye, M. Kapilasthram, C.H. Chung, Y.S. Liu, P.A. Glans, J. Guo, X-ray spectroscopic studies of the 3d transition metal oxides and applications of photocatalysis, *MRS Commun.* 7 (2017) 53–66, <https://doi.org/10.1557/mrc.2017.6>.
- [35] R. Singh, M. Gupta, D.M. Phase, S.K. Mukherjee, Phase growth analysis of sputtered TiO₂ thin films at low oxygen partial pressures using XANES and XRR, *Mater. Res. Express* 6 (2019), 116449, <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab4e3f>.
- [36] S. Kumar, J.S. Park, D.J. Kim, M.H. Lee, T.K. Song, S. Gautam, K.H. Chae, S.S. Kim, M.H. Kim, Electronic structure and magnetic properties of Co doped TiO₂ thin films using X-ray absorption spectroscopy, *Ceram. Int.* 41 (2015) S370–S375, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.03.209>.
- [37] X. Yan, T. Xu, G. Chen, S. Yang, H. Liu, Study of structure, tribological properties and growth mechanism of DLC and nitrogen-doped DLC films deposited by electrochemical technique, *Appl. Surf. Sci.* 236 (2004) 328–335, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2004.05.005>.
- [38] A. Modabberad, P. Kameli, M. Ranjbar, H. Salamati, R. Ashiri, Fabrication of DLC thin films with improved diamond-like carbon character by the application of external magnetic field, *Carbon N. Y.* 94 (2015) 485–493, <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.06.081>.
- [39] H.W. Kim, M.B. Ross, N. Kornienko, L. Zhang, J. Guo, P. Yang, B.D. McCloskey, Efficient hydrogen peroxide generation using reduced graphene oxide-based oxygen reduction electrocatalysts, *Nat. Catal.* 1 (2018) 282–290, <https://doi.org/10.1038/s41929-018-0044-2>.
- [40] V. Lee, R.V. Dennis, C. Jaye, X. Wang, D.A. Fischer, A.N. Cartwright, S. Banerjee, In situ near-edge x-ray absorption fine structure spectroscopy investigation of the thermal defunctionalization of graphene oxide, *J. Vac. Sci. Technol.* B 30 (2012) 061206, <https://doi.org/10.1116/1.4766325>.
- [41] K.H. Pandiyaraj, J. Heeg, A. Langka, F. Junge, T. Barfels, M. Wienecke, Y.H. Rhee, H.W. Kim, In vitro cytotoxicity and blood compatibility of titanium containing diamond-like carbon prepared by hybrid sputtering method, *Plasma Sci. Technol.* 14 (2012) 829–836, <https://doi.org/10.1088/1009-0630/14/9/11>.
- [42] Y.J. Jo, T.F. Zhang, M.J. Son, K.H. Kim, Synthesis and electrochemical properties of Ti-doped DLC films by a hybrid PVD/PBCVD process, *Appl. Surf. Sci.* 433 (2018) 1184–1191, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.10.151>.
- [43] J. Lomon, P. Chaiyabin, T. Saisopa, K. Seawasukul, N. Saowiang, K. Promsakha, P. Poolcharuanin, N. Pasajia, A. Chingsungnoen, R. Suprunangnet, N. Charlek, H. Nakajima, P. Songritritthigul, XPS and XAS preliminary studies of diamond-like carbon films prepared by HiPIMS technique, *J. Phys. Conf. Ser.* 1144 (2018), 012048, <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1144/1/012048>.
- [44] L. Qiang, B. Zhang, Y. Zhou, J. Zhang, Improving the internal stress and wear resistance of DLC film by low content Ti doping, *Solid State Sci.* 20 (2013) 17–22, <https://doi.org/10.1016/j.solidstateciences.2013.03.003>.
- [45] M.C. Biesinger, L.W.M. Lau, A.R. Gerson, R.S.C. Smart, Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Fe, Ti, V, Cu and Zn, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2010) 887–898, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.07.086>.
- [46] W. Fredriksson, S. Malmgren, T. Gustafsson, M. Gösgöl, K. Edström, Full depth profile of passive films on 316L stainless steel based on high resolution HAXPES in combination with ARXPS, *Appl. Surf. Sci.* 258 (2012) 5790–5797, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.02.099>.

- [47] A. Michelin, E. Drouet, E. Foy, J.J. Dynes, D. Neff, P. Dillmann, Investigation at the nanometre scale on the corrosion mechanisms of archaeological ferrous artefacts by STXM, *J. Anal. At. Spectrom.* 28 (2013) 59–66, <https://doi.org/10.1039/c2ja30250k>.
- [48] S. Tougaard, Surface analysis: X-ray photoelectron spectroscopy, in: P. Worsfold, C. Poole, A. Townsend, M. Miró (Eds.), *Encyclopedia of Analytical Science*, Elsevier, Amsterdam, 2019, pp. 400–409.
- [49] I. Jiménez, R. Gago, J.M. Albelia, L.J. Terminello, X-ray absorption studies of bonding environments in graphitic carbon nitride, *Diam. Relat. Mater.* 10 (2001) 1170–1174, [https://doi.org/10.1016/S0925-9635\(00\)00583-6](https://doi.org/10.1016/S0925-9635(00)00583-6).
- [50] M.A. Fraga, H. Furlan, R.S. Pessoa, L.A. Rasia, C.R.R. Mateus, Studies on SiC, DLC and TiO₂ thin films as piezoresistive sensor materials for high temperature application, *Microsyst. Technol.* 18 (2012) 1027–1033, <https://doi.org/10.1007/s00542-012-1435-y>.
- [51] M. Takashima, N. Ohtake, Influence of interlayer on wear and corrosion resistance of DLC film, *J. Solid Mech. Mater. Eng.* 5 (2011) 938–944, <https://doi.org/10.1299/jnmp.5.938>.
- [52] C. Vasilescu, S.I. Drob, E.I. Neacsu, J.C. Mirza Rozea, Surface analysis and corrosion resistance of a new titanium base alloy in simulated body fluids, *Corros. Sci.* 65 (2012) 431–440, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.08.042>.
- [53] D.D. Xiang, X.D. Sui, X.P. Tan, J.Y. Hao, Z.W. Wang, Z.H. Liao, W.Q. Liu, S.B. Tor, Improving biotribological properties and corrosion resistance of CoCrMo alloy via a Cr-GlC nanocomposite film in simulated body fluids, *Surf. Coat. Technol.* 378 (2019), 124890, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.07.064>.
- [54] X. Xu, Y. Zhou, L. Liu, P. Guo, X. Li, K.R. Lee, P. Cui, A. Wang, Corrosion behavior of diamond-like carbon film induced by Al/Ti co-doping, *Appl. Surf. Sci.* 509 (2020), 144877, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.144877>.
- [55] S. Viswanathan, M. Manjunath Reddy, L. Mohan, P. Bera, H.C. Barshilia, C. Anandan, Corrosion and wear properties of Ti/tetrahedral amorphous carbon multilayered coating, *J. Bio. Tribol. Corros.* 3 (2017) 1–10, <https://doi.org/10.1007/s40735-017-0100-5>.
- [56] A.R. González-Bipe, F. Yubero, Spectroscopic characterization of oxide/oxide interfaces, in: H.S. Nalwa (Ed.), *Handbook of Surfaces and Interfaces of Materials*, Academic Press, San Diego, 2001, pp. 147–194, <https://doi.org/10.1016/b978-012513910-6/50023-2>.
- [57] M.S. Amin, L.K. Randeniya, A. Bendavid, P.J. Martin, E.W. Preston, Biomimetic apatite growth from simulated body fluid on various oxide containing DLC thin films, *Diam. Relat. Mater.* 21 (2012) 42–49, <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2011.09.009>.
- [58] I. Beržina-Gimdirina, N. Borodajenko, Research of calcium phosphates using fourier transform infrared spectroscopy, in: T. Theophanides (Ed.), *Infrared Spectroscopy—Materials Science, Engineering and Technology*, Intech, Rijeka, Croatia, 2012, pp. 123–148, <https://doi.org/10.5772/36942>.
- [59] T. Kokubo, S. Ito, Z.T. Huang, T. Hayashi, S. Sakka, T. Kitsugi, T. Yamamuro, Ca, P-rich layer formed on high-strength bioactive glass-ceramic A-W, *J. Biomed. Mater. Res.* 24 (1990) 331–343, <https://doi.org/10.1002/jbm.b.82040306>.
- [60] E. Pecheva, T. Petrov, C. Langu, P. Montgomery, L. Pramatarova, Stimulated in vitro bone-like apatite formation by a novel laser processing technique, *Chem. Eng. J.* 137 (1) (2008) 144–153, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2007.07.096>.
- [61] W. Queirido, R. Ailavajhala, M. Padalkar, N. Pleshko, Validated approaches for quantification of bone mineral crystallinity using transmission fourier transform infrared (FT-IR), attenuated total reflection (ATR) FT-IR, and raman spectroscopy, *Appl. Spectrosc.* 72 (2018) 1581–1593, <https://doi.org/10.1177/0003702818789165>.
- [62] T. Hanawa, S. Hiromoto, A. Yamamoto, D. Kuroda, K. Asami, XPS characterization of the surface oxide film of 316L stainless steel samples that were located in quasi-biological environments, *Mater. Trans.* 43 (2002) 3088–3092, <https://doi.org/10.2320/matertrans.43.3088>.
- [63] H.F. Nabavi, M. Aliolkhazraei, Morphology, composition and electrochemical properties of bioactive-TiO₂/HA on CP-Ti and Ti6Al4V substrates fabricated by alkali treatment of hybrid plasma electrolytic oxidation process (estimation of porosity from EIS results), *Surf. Coat. Technol.* 375 (2019) 266–291, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.07.032>.



ประวัติผู้เขียน

นายณัฐพล ปินิตرارติบดี เกิดวันที่ 27 พฤษภาคม พุทธศักราช 2539 สำเร็จการศึกษา ระดับชั้นประถมศึกษาจากโรงเรียนอโศกวิทย์อ่อนนุช และระดับมัธยมศึกษาจากโรงเรียนวชิรธรรมสาธิต เมื่อปีพุทธศักราช 2550 และ 2556 ตามลำดับ จังหวัดกรุงเทพมหานคร และสำเร็จการศึกษาระดับปริญญาตรี สาขาวิชาวิศวกรรมโลหการ สำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี จังหวัดนครราชสีมา เมื่อปีพุทธศักราช 2560 หลังจากสำเร็จการศึกษาระดับปริญญาตรี ได้เข้าศึกษาต่อระดับปริญญาโท สาขาวิชาวิศวกรรมวัสดุ สำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี จังหวัดนครราชสีมา ในปีพุทธศักราช 2561 โดยได้รับทุนการศึกษาประเภท นักศึกษาระดับบัณฑิตศึกษาที่คณาจารย์ได้รับทุนวิจัยจากแหล่งทุนภายนอก (ทุน OROG) จากกองทุนสนับสนุนการวิจัยและพัฒนา มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี โดยมีบทความทางวิชาการที่ได้รับการตีพิมพ์ในวารสารระดับนานาชาติที่มี Peer Review และอยู่ในฐานข้อมูล ISI, web of science คือ Surface and Coatings Technology ที่มี Impact Factor 4.158 Quartile 1 ดังนี้

(1) Wongpanya, P., Pintitratibodee, N., Thumanu, K., and Euaruksakul, C. (2021). Improvement of corrosion resistance and biocompatibility of 316L stainless steel for joint replacement application by Ti-doped and Ti-interlayered DLC films. *Surface and Coatings Technology*, 425, 127734.

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี