



รายงานการวิจัย

การพัฒนาผิววัสดุข้อเข่าเทียมด้วยชั้นเคลือบคาร์บอนคล้ายเพชรและ  
ไทเทเนียม

Surface development of knee prosthesis by diamond-like  
carbon and titanium



ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจาก  
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ผลงานวิจัยเป็นความรับผิดชอบของหัวหน้าโครงการวิจัยแต่เพียงผู้เดียว



## รายงานการวิจัย

การพัฒนาผิววัสดุข้อเข่าเทียมด้วยชั้นเคลือบคาร์บอนคล้ายเพชรและ  
ไทเทเนียม

Surface development of knee prosthesis by diamond-like  
carbon and titanium

คณะผู้วิจัย

หัวหน้าโครงการ

รองศาสตราจารย์ ดร.พรวิสา วงศ์ปัญญา

สาขาวิชาวิศวกรรมโลหการ

สำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ผู้ร่วมวิจัย

ดร.กาญจนา ธรรมนุ

ดร.ชนรรค์ เอื้อรักสกุล

ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจากมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ปีงบประมาณ พ.ศ. 2561

ผลงานวิจัยเป็นความรับผิดชอบของหัวหน้าโครงการวิจัยแต่เพียงผู้เดียว

มิถุนายน 2564

## กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยขอขอบคุณมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารีและสำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ ผู้ให้ทุนอุดหนุนงานวิจัย ประจำปีงบประมาณ พ.ศ. 2561 สถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน อำเภอเมือง จังหวัดนครราชสีมาให้ความอนุเคราะห์ในการใช้เครื่องเคลือบคาร์บอนคล้ายเพชรโดยใช้เทคนิคฟิลเตอร์คาร์โบไดกอาร์ก ที่สถานวิจัย 3.2 Uv เครื่องวิเคราะห์เทคนิคอินฟราเรดสเปกโตรสโกปีและเทคนิคเอ็กซ์เรย์โพโตมิชชันอิเล็กตรอนไมโครสโกปี และขอขอบคุณผู้ทรงคุณวุฒิที่ได้เสียสละเวลาทำหน้าที่ตรวจข้อเสนอโครงการ และตรวจรายงานการวิจัยฉบับสมบูรณ์

พรวสา วงศ์ปัญญา

มิถุนายน 2564



## บทคัดย่อ

### พัฒนาผิวข้อเข่าเทียมด้วยชั้นเคลือบคาร์บอนคล้ายเพชรและไทเทเนียม

ปัจจุบันประชากรในประเทศไทยอยู่ในช่วงผู้สูงอายุ ซึ่งโรคที่พบบ่อยคือ “โรคข้อเข่าเสื่อม” ทางการแพทย์จำเป็นต้องผ่าตัดเพื่อปลูกถ่ายข้อเข่าเทียมสำหรับคนไข้ที่มีอาการรุนแรง โดยวัสดุโลหะที่นำมาใช้ปลูกถ่าย คือ เหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนนิติกเกรด 316L (SS316L) อย่างไรก็ตามหากใช้เป็นระยะเวลาอันอาจเกิดการปลดปล่อยไอออนของโลหะ ดังนั้นงานวิจัยนี้จัดทำเพื่อศึกษาการปรับปรุงพื้นผิว SS316L เพื่อป้องกันและลดการปลดปล่อยไอออนของโลหะโดยใช้ชั้นเคลือบคาร์บอนคล้ายเพชร (Diamond-like carbon, DLC) และชั้นเคลือบคาร์บอนคล้ายเพชรที่เจือไทเทเนียมด้วยเทคนิคฟิลเตอร์คาร์โธดิกอาร์ก (Filtered cathodic vacuum arc, FCVA) งานวิจัยนี้สังเคราะห์ชั้นเคลือบ 4 แบบ คือ 1. DLC (ชั้นเคลือบคาร์บอนคล้ายเพชรบริสุทธิ์) 2. DLC-Ti (ชั้นเคลือบคาร์บอนคล้ายเพชรที่เจือไทเทเนียม) 3. DLC/Ti (ชั้นเคลือบคาร์บอนคล้ายเพชรที่รองพื้นด้วยไทเทเนียม) และ 4. DLC-Ti/Ti (ชั้นเคลือบคาร์บอนคล้ายเพชรที่เจือและรองพื้นด้วยไทเทเนียม) จากนั้นศึกษาพฤติกรรมการกัดกร่อนด้วยหลักการทางเคมีไฟฟ้า โดยวิเคราะห์พื้นผิวด้วยเทคนิคเอ็กซ์เรย์โฟโตอิมิชชันอิเล็กตรอนไมโครสโคปี (X-ray Photoemission Electron Microscopy, XPEEM) ทั้งก่อนและหลังทดสอบการกัดกร่อนในสารละลายจำลองน้ำเลี้ยงข้อเข่า นอกจากนี้ยังศึกษาความเข้ากันได้ทางชีวภาพจากการเกิดอะพาไทด์บนชั้นเคลือบในสารละลายจำลองในร่างกายมนุษย์ (Simulated Body Fluid) วิเคราะห์พื้นผิวหลังทดสอบความเข้ากันได้ทางชีวด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโตรสโกปี (Infrared Spectroscopy, FTIR) และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM) จากผลการทดสอบพบว่าชั้นเคลือบคาร์บอนคล้ายเพชรที่เจือและรองพื้นด้วยไทเทเนียม (DLC-Ti และ DLC-Ti/Ti) มีความต้านทานการกัดกร่อนมากกว่าชั้นเคลือบที่ไม่เจือและชั้นเคลือบที่รองพื้นด้วยไทเทเนียม (DLC และ DLC/Ti) เป็นผลจากการเกิดไทเทเนียมออกไซด์ที่พื้นผิว นอกจากนี้พบว่าความต้านทานการกัดกร่อนแบบรูเข็มสูงขึ้นในชั้นเคลือบที่รองพื้นด้วยไทเทเนียม (DLC/Ti และ DLC-Ti/Ti) นอกจากนี้การเจือไทเทเนียมในชั้นเคลือบพบว่ามีความหนาของอะพาไทด์เพิ่มขึ้น จากผลการวิจัยสรุปได้ว่าชั้นเคลือบคาร์บอนคล้ายเพชรที่เจือและรองพื้นด้วยไทเทเนียม (DLC-Ti/ Ti) เหมาะสมต่อการประยุกต์ใช้งานในทางการแพทย์

## Abstract

### Surface development of knee prosthesis by diamond-like carbon and titanium

Nowadays, most of the citizen in Thailand is in the aging society, which Osteoarthritis is the most disease in this aging society. Thus, knee implant surgery is necessary for medical treatment to heal a critical patient. 316L austenitic stainless steel (SS316L) is one choice for surgery. However, with prolonged use, the release of metal ions may occur. Therefore, it is essential to improve the surface of SS316L for the protection and reduction of released ions. Diamond-like carbon (DLC), and titanium doped into DLC films, were coated on SS316L using a Filtered Cathodic Vacuum Arc (FCVA) process. This research synthesized DLC films were 1.DLC (Pure DLC), 2.DLC-Ti (Ti-doped DLC), 3.DLC/Ti (Ti interlayered DLC), and 4.DLC-Ti/Ti (Ti-doped and Ti-interlayered DLC). All four films were electrochemical-tested; after that, they were surface analyzed with X-ray Photoemission Electron Microscopy (XPEEM) to compare the chemical structure of carbon before and after corrosion test in synovial fluid (SF). Besides, the films were biocompatibility-tested by soaking in simulated body fluid (SBF). Then estimated the surface by infrared spectroscopy (FTIR) and scanning electron microscope (SEM) to looking for hydroxyapatite formation. The results showed that corrosion resistance of DLC-Ti and DLC-Ti/Ti was higher than DLC and DLC/Ti due to titanium oxide formation on the surface. The pitting corrosion resistance of DLC/Ti and DLC-Ti/Ti was higher than DLC and DLC-Ti. Additionally, from the biocompatibility test, Ti-doping into DLC could also enhance hydroxyapatite formation. Based on the research results, it can conclude that DLC-Ti/Ti was suitable properties for applied in medical implant term.

## สารบัญ

## หน้า

กิตติกรรมประกาศ.....	ก
บทคัดย่อ .....	ข
Abstract.....	ค
สารบัญ.....	ง
สารบัญตาราง .....	ฉ
สารบัญรูปภาพ .....	ช
บทที่ 1.....	1
1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหาการวิจัย .....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการทำวิจัย .....	2
1.3 ขอบเขตการทำวิจัย.....	2
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	3
บทที่ 2.....	5
2.1 กระดูก (Bone).....	5
2.2 วัสดุทางชีวภาพ (Biomaterials).....	7
2.3 กระบวนการเคลือบผิวด้วยคาร์บอนคล้ายเพชร .....	8
2.4 เทคนิคเอ็กซ์เรย์โฟโตอิมิชันอิเล็กตรอนไมโครสโกปี (X-ray Photoemission Electron Microscopy, XPEEM) [23] .....	11
2.5 การทดสอบการกักกร่อนด้วยหลักการทางไฟฟ้าเคมีและการประมวลผลที่ได้.....	13
2.6 ไฮดรอกซีอะพาไทต์ (Hydroxyapatite) [11] .....	16
2.7 การทดสอบความเข้ากันได้ทางชีวภาพ (Biocompatibility).....	16
2.8 เทคนิคอินฟราเรดสเปกโตรสโกปี (Infrared Spectroscopy, FTIR) .....	18
2.9 การทบทวนวรรณกรรม (reviewed literature) .....	22
บทที่ 3.....	24
3.1 วัสดุและสารเคมีที่ใช้ในการดำเนินการวิจัย .....	24
3.2 อุปกรณ์ที่ใช้ในการดำเนินการวิจัย.....	26
3.3 การเตรียมชิ้นเคลือบ.....	30
3.4 การทดสอบการกักกร่อน .....	31

## สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
3.5 การทดสอบความเข้ากันได้ทางชีวภาพ.....	32
3.6 ขั้นตอนดำเนินการวิจัย.....	34
บทที่ 4.....	35
4.1 ผลทดสอบการกัดกร่อน.....	35
4.2 ผลทดสอบความเข้ากันได้ทางชีวภาพ .....	41
บทที่ 5.....	44
5.1 สรุปผลการวิจัย.....	44
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	45
บรรณานุกรม.....	46
ภาคผนวก ก.....	51
ภาคผนวก ข .....	54
ภาคผนวก ค.....	57
ประวัติคณะผู้วิจัย.....	59

## สารบัญตาราง

ตาราง	หน้า
ตารางที่ 2.1 ข้อดีและข้อเสียของวัสดุประเภทต่าง ๆ ที่นำไปใช้ทางการแพทย์ [11] .....	7
ตารางที่ 2.2 สมบัติทางกลของโลหะที่นำมาใช้ทางชีวภาพ [12,13].....	8
ตารางที่ 2.3 การเปรียบเทียบคุณสมบัติของคาร์บอนอสัณฐานกับเพชรและแกรไฟต์ [20–22] .....	10
ตารางที่ 2.4 ค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวตามความร้อน (The coefficient of thermal expansion, CTE) ของวัสดุต่าง ๆ ที่เกี่ยวข้อง [23] .....	10
ตารางที่ 2.5 แสดงตำแหน่งพีกขององค์ประกอบของคาร์บอนจากการวิเคราะห์ NEXAFS [26].....	13
ตารางที่ 2.6 แสดงความเข้มข้นของไอออนในสารละลาย SBF และในเลือดพลาสมาร่างกายมนุษย์ [33] .....	18
ตารางที่ 2.7 พีก FTIR ของโมเลกุลไฮดรอกซีอะพาไทต์ [36].....	21
ตารางที่ 3.1 แสดงผลวิเคราะห์จากเทคนิค OES ณ สถาบันวิจัยเหล็กและเหล็กกล้าแห่งประเทศไทย 24	
ตารางที่ 3.2 สารเคมีที่ใช้เตรียมสารละลายจำลองของเหลวในร่างกาย (SBF).....	25
ตารางที่ 3.3 สารเคมีที่ใช้เตรียมสารละลายจำลองของเหลวในร่างกายบริเวณข้อต่อ (SF).....	26
ตารางที่ 3.4 ตัวแปรในการเคลือบฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรด้วยเทคนิค FCVA .....	30
ตารางที่ 3.5 ปริมาณสารเคมีที่ใช้ผสมสารละลายจำลองในข้อเข่า (PBS+1 กรัม HA ต่อลิตร) [8,9,41] .....	31
ตารางที่ 3.6 ปริมาณสารเคมีที่ใช้ผสมสารละลายจำลองในร่างกาย [42,43] .....	33
ตารางที่ 4.1 แสดงเปอร์เซ็นต์ $sp^2$ จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค NEXAFS.....	37
ตารางที่ 4.2 แสดงค่าจากกราฟโพลาริเซชันของการทดสอบการกัดกร่อน.....	39
ตารางที่ ก.1 ค่าตัวแปรต่าง ๆ ที่ใช้สำหรับการคำนวณอัตราการกัดกร่อน (สำหรับชั้นเคลือบพิจารณาแค่ชั้นเคลือบที่สัมผัสกับสารละลายเท่านั้น).....	52
ตารางที่ ก.2 แสดงเปอร์เซ็นต์น้ำหนักอะตอมของแต่ละชั้นเคลือบจากการวิเคราะห์ EDS.....	53



สารบัญรูปภาพ

รูป	หน้า
รูปที่ 2.1 ส่วนประกอบของกระดุกข้อเข้า [5] .....	5
รูปที่ 2.2 แสดงการเปรียบเทียบระหว่างข้อเข้าปกติกับข้อเข้าที่เสื่อมสภาพ [6] .....	6
รูปที่ 2.3 แสดงส่วนประกอบของชุดกระดุกข้อเข้าเทียม [7] .....	6
รูปที่ 2.4 แผนภาพเฟสแบบไตรภาคของระบบคาร์บอนและไฮโดรเจน [19].....	9
รูปที่ 2.5 แสดงระบบฟิลเตอร์แคโรติกอาร์กในสุญญากาศ [21].....	11
รูปที่ 2.6 แผนการทำงานของ XPEEM [25] .....	12
รูปที่ 2.7 ลักษณะการวัดศักย์ไฟฟ้าและกระแสไฟฟ้าโดยเครื่องโพเทนชิโอสแตท .....	13
รูปที่ 2.8 ศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อนและความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าการกัดกร่อน [29].....	14
รูปที่ 2.9 ส่วนต่าง ๆ ที่สำคัญของเส้นโพลาริเซชัน [14].....	16
รูปที่ 2.10 แสดงการทำงานของ Interferometer [34].....	18
รูปที่ 2.11 การแทรกสอดของลำแสงที่สะท้อนกลับในกรณีที่เป็นแสงความถี่เดียวและแสง [34] .....	19
รูปที่ 2.12 การสั่นของโมเลกุลรูปแบบต่าง ๆ [35].....	20
รูปที่ 2.13 แสดงการสะท้อนแสงแบบ multiple internal reflection [34].....	22
รูปที่ 3.1 เครื่องเคลือบฟิลเตอร์แคโรติกอาร์กในสุญญากาศ.....	27
รูปที่ 3.2 เซลล์ทดสอบการกัดกร่อน .....	28
รูปที่ 3.3 เครื่องเอ็กซ์เรย์โพโตมิชชันอิเล็กตรอนไมโครสโคป.....	29
รูปที่ 3.4 เครื่องวิเคราะห์ด้วยความยาวคลื่นช่วงอินฟราเรดสเปกโตรสโกปี.....	29
รูปที่ 3.5 แผนภาพระเบียบวิธีการทำวิจัย .....	34
รูปที่ 4.1 สเปกตรัม C K-edge NEXAFS ของชั้นเคลือบ DLC, DLC/Ti, DLC-Ti และ DLC-Ti/Ti.....	35
รูปที่ 4.2 แสดงตัวอย่างการจำแนกพีคย่อยของกราฟ C K-edge ของชั้นเคลือบ DLC.....	36
รูปที่ 4.3 แสดงผลวิเคราะห์ Ti $L_{3,2}$ -edge NEXAFS ของชั้นเคลือบ DLC DLC/Ti DLC-Ti และ DLC-Ti/Ti ตามลำดับ.....	37
รูปที่ 4.4 แสดงผลวิเคราะห์ O K-edge NEXAFS ของชั้นเคลือบ DLC DLC/Ti DLC-Ti และ DLC-Ti/Ti ตามลำดับ.....	38
รูปที่ 4.5 กราฟโพลาริเซชัน ของ 316L DLC DLC/Ti DLC-Ti และ DLC-Ti/Ti [48].....	39
รูปที่ 4.6 ชิ้นงานหลังผ่านการทดสอบการกัดกร่อน.....	41
รูปที่ 4.7 แสดงผลวิเคราะห์ C K-edge NEXAFS ของชั้นเคลือบ DLC/Ti และ DLC-Ti/Ti หลังทดสอบการกัดกร่อน.....	41

## สารบัญรูปภาพ (ต่อ)

รูป	หน้า
รูปที่ 4.8 กราฟวิเคราะห์จาก FTIR บนชิ้นงาน 316L DLC/Ti และ DLC-Ti/Ti ตามลำดับ [48] .....	42
รูปที่ 4.9 ภาพถ่ายไฮดรอกซีอะพาไทด์จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (ก.) 316L (ข.) DLC/Ti และ (ค.) DLC-Ti/Ti [48].....	42
รูปที่ ก.1 ภาพถ่ายกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดที่เลือกบริเวณวิเคราะห์ EDS บนชั้นเคลือบ คาร์บอนคล้ายเพชร .....	53
รูปที่ ก.2 ภาพถ่ายกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดที่เลือกบริเวณวิเคราะห์ EDS บนชั้น เคลือบคาร์บอนคล้ายเพชรที่เจือไทเทเนียม .....	53
รูปที่ ข.1 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราดของชั้นเคลือบ DLC.....	55
รูปที่ ข.2 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราดของชั้นเคลือบ DLC/Ti.....	55
รูปที่ ข.3 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราดของชั้นเคลือบ DLC-Ti.....	56
รูปที่ ข.4 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราดของชั้นเคลือบ DLC-Ti/Ti .....	56

## บทที่ 1 บทนำ

### 1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหาการวิจัย

ปัจจุบันโครงสร้างประชากรของประเทศไทยมีการเปลี่ยนแปลงอย่างรวดเร็วและมีแนวโน้มเข้าสู่สังคมผู้สูงอายุ (Aging society) ผู้สูงอายุเป็นประชากรอีกกลุ่มหนึ่งที่รัฐบาลและคนในสังคมให้ความสำคัญและใส่ใจดูแลโดยเฉพาะเรื่องสุขภาพของผู้สูงอายุในด้านต่าง ๆ เพื่อให้ผู้สูงอายุใช้ชีวิตอยู่ในสังคมอย่างมีความสุข ปัญหาด้านสุขภาพของผู้สูงอายุที่พบได้บ่อยและพบมากกว่า 1 ใน 3 ของปัญหาสุขภาพทั้งหมด คือ ภาวะข้อเข่าเสื่อม ซึ่งปัญหาดังกล่าวมีแนวโน้มสูงขึ้นเรื่อย ๆ ปัจจุบันประเทศไทยพบผู้ป่วยมากกว่า 6 ล้านคน พบว่าร้อยละ 50 เป็นผู้ที่มีอายุมากกว่า 65 ปีขึ้นไป สาเหตุเกิดจากน้ำหนักตัวมากเกินไป ใช้งานเข่าบ่อย ยกของหนักหรือผิดหลักการยศาสตร์ โดยผู้ที่มีภาวะเข่าเสื่อมรุนแรงจะมีอาการเจ็บปวดทรมาน ข้อเข่าผิดรูป ข้อฝืดหรือข้อติด เดินได้ไม่ปกติ การปฏิบัติภารกิจประจำวันต่าง ๆ ทำได้ไม่สะดวก ส่งผลให้เกิดความทุกข์ทรมานทั้งทางร่างกายและจิตใจ สำหรับแนวทางการรักษาอาจรักษาโดยวิธีใช้ยาสำหรับผู้ที่มีภาวะเริ่มแรก และรักษาโดยการผ่าตัดเปลี่ยนกระดูกข้อเข่าเทียมสำหรับผู้ป่วยที่มีภาวะข้อเข่าเสื่อมอย่างรุนแรง [1,2]

ปัจจุบันใช้วัสดุหลายชนิดเพื่อออกแบบและผลิตชุดกระดูกข้อเข่าเทียม เช่น ไทเทเนียม โลหะผสมไทเทเนียม โครเมียม พอลิเมอร์ เหล็กกล้าไร้สนิม เป็นต้น ซึ่งไทเทเนียมเป็นหนึ่งในวัสดุที่นิยมใช้มากในปัจจุบัน เนื่องจากมีคุณสมบัติความแข็งแรง ความแข็งแรงที่ใกล้เคียงกับกระดูกมนุษย์ ไม่เป็นสนิม ไม่เกิดประจุไฟฟ้า ไม่เกิดสารที่ก่อมะเร็ง และมีอายุการใช้งานนาน แต่มีราคาแพงจึงส่งผลให้ต้นทุนการผลิตกระดูกข้อเข่าเทียมสูงขึ้นไปด้วย ปัจจุบันประเทศไทยยังต้องอาศัยการนำเข้าจากต่างประเทศเป็นหลัก การพัฒนาวัสดุฝังใน (Implant material) และเทคโนโลยีการผ่าตัดสมัยใหม่ทำให้การรักษาโดยการผ่าตัดแต่ละครั้งมีค่าใช้จ่ายค่อนข้างสูง ด้วยเหตุนี้จึงอาจทำให้การเข้าถึงการรักษาได้เฉพาะกลุ่มคนที่มีฐานะปานกลางถึงร่ำรวย ส่วนผู้ที่มีรายได้น้อยไม่สามารถเข้าถึงการรักษาที่มีราคาแพงและส่วนใหญ่อาศัยหลักประกันสุขภาพทำให้รอคิวเป็นเวลานาน จากข้อจำกัดทางด้านค่าใช้จ่ายในการรักษาและจำนวนผู้ป่วยที่เพิ่มขึ้นทุก ๆ ปี ทำให้รัฐบาลต้องแบกรับภาระค่าใช้จ่ายในการรักษาที่สูงขึ้น [3,4]

ด้วยเหตุนี้งานวิจัยนี้จึงจัดทำขึ้นเพื่อพัฒนาวัสดุข้อเข่าเทียม (Knee prosthesis) โดยใช้ชั้นเคลือบ เช่น คาร์บอนคล้ายเพชร (Diamond-like carbon, DLC) และชั้นเคลือบไทเทเนียม เคลือบบนพื้นผิวเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนนิค 316L (SS316L) โดยมุ่งหวังพัฒนาให้เป็นชั้นเคลือบรองพื้น (Interlayer films) ที่มีสมบัติทางเคมีดีขึ้น รวมถึงมีราคาถูกลงเมื่อเทียบกับการใช้วัสดุข้อเข่าเทียมจากโลหะไทเทเนียม โดยวิเคราะห์ทดสอบสมบัติชั้นเคลือบ ดังนี้ ทดสอบการกัดกร่อนในสารละลายจำลองข้อต่อ และความเข้ากันได้ทางชีวภาพ (Biocompatibility) ในสารละลายจำลองของเหลวในร่างกาย (Simulate body fluid, SBF) ข้อมูลที่ได้จากงานวิจัยนี้สามารถใช้เป็นแนวทางในการพัฒนากระดูกข้อ

เข้าเทียมในทางการแพทย์และเป็นข้อมูลพื้นฐานในการพัฒนาวัสดุที่เหมาะสมในแง่เศรษฐศาสตร์และวิศวกรรมต่อไป

## 1.2 วัตถุประสงค์ของการทำวิจัย

เพื่อพัฒนาพื้นผิววัสดุข้อเข้าเทียมที่ทำจากเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนนิติก 316L โดย 1. ชั้นเคลือบ คาร์บอนคล้ายเพชรบริสุทธิ์ (DLC) 2. ชั้นเคลือบคาร์บอนคล้ายเพชรที่เจือไทเทเนียม (DLC-Ti) 3. ชั้นเคลือบคาร์บอนคล้ายเพชรที่รองพื้นด้วยไทเทเนียม (DLC/Ti) และ 4. ชั้นเคลือบคาร์บอนคล้ายเพชรที่เจือและรองพื้นด้วยไทเทเนียม (DLC-Ti/Ti) แล้วศึกษาพฤติกรรมการกัดกร่อน ทดสอบความเข้ากันได้ทางชีวภาพในสารละลายจำลองของเหลวในร่างกาย พร้อมทั้งศึกษาลักษณะทางเคมีของชั้นเคลือบ

## 1.3 ขอบเขตการทำวิจัย

1.3.1 วัสดุที่ถูกเคลือบ (Substrate) มีวัสดุพื้นทั้งหมด 2 ชนิด คือ (1) เหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนนิติก 316L ที่มีขนาด 10x10x3 มิลลิเมตร และ (2) ซิลิกอนเวเฟอร์ (Si wafer) เพื่อให้เป็นวัสดุเบื้องต้นในการหาเงื่อนไขของชั้นเคลือบที่เหมาะสมก่อนทำการทดลองจริง

1.3.2 กระบวนการปรับปรุงพื้นผิวที่สนใจศึกษา คือ เทคนิคฟิลเตอร์คาร์โอดีคอาร์กในระบบสุญญากาศ (Filtered Cathodic Vacuum Arc, FCVA) ซึ่งใช้ผลิตชั้นเคลือบคาร์บอนคล้ายเพชร (Diamond-Like Carbon, DLC) และไทเทเนียม (Titanium)

กระบวนการเคลือบผิวด้วยเทคนิค FCVA มีตัวแปรสำคัญที่ต้องควบคุมดังนี้

1.3.2.1 ค่าความดันประมาณ

1.3.2.2 อุณหภูมิสำหรับวัสดุพื้นผิวที่ใช้ขณะเคลือบ

1.3.2.3 เวลาที่ใช้เคลือบชั้นฟิล์ม

1.3.2.4 ศักย์ไฟฟ้าสำหรับการอาร์ก (Arc voltage) และไบแอส (Bias voltage)

1.3.2.5 ความถี่ใช้ที่ 6 Hz และรอบการทำงาน (Duty cycle) ใช้ที่ 0.003%

1.3.2.6 การเตรียมผิวชิ้นงานให้มีความหยาบผิวเฉลี่ย (Ra) น้อยกว่า 0.1 ไมโครเมตร โดยวิเคราะห์ด้วยเครื่องกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม (Atomic Force Microscope, AFM) เพราะความหยาบผิวระดับนี้เหมาะสมสำหรับใช้งานสัมผัสของเหลวในร่างกาย

1.3.2.7 ชั้นเคลือบที่สนใจในการพัฒนาผิวข้อเข้าเทียมมี 4 แบบ ดังนี้

- DLC/SS316L: (DLC)

- Ti-Doped DLC/SS316L: (DLC-Ti)

- DLC/Ti interlayer/SS316L: (DLC/Ti)

- Ti-Doped DLC/Ti interlayer/SS316 (DLC-Ti/Ti)

1.3.3 ภายหลังเสร็จสิ้นกระบวนการเตรียมชิ้นงานตามหัวข้อ 1.3.2 แล้วชิ้นงานจะถูกศึกษาวิเคราะห์ตามหัวข้อต่อไปนี้

1.3.3.1 วิเคราะห์ผิวชั้นเคลือบ (Surface characterization) จะทำการวิเคราะห์ชิ้นงานซิลิกอนเวเฟอร์ และเหล็กกล้าไร้สนิมอสเตนิตที่ผ่านการเคลือบผิวด้วยเทคนิคสเปกโทรสโกปีชนิดโครงสร้างละเอียดของการดูดกลืนรังสีเอกซ์บริเวณใกล้ขอบ (Near Edge X-ray Absorption Fine Structure, NEXAFS)

1.3.3.2 ศึกษาพฤติกรรมการกัดกร่อนของโลหะด้วยวิธีทางไฟฟ้าเคมีในสารละลายจำลองของเหลวในข้อต่อ (Synovial fluid, SF) เพื่อให้ใกล้เคียงสภาวะการณที่วัสดุถูกฝังในข้อเข่า โดยวัดศักย์ไฟฟ้าและความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าด้วยเครื่องโพเทนชิโอสแตท แล้ววิเคราะห์ผลจากเส้นโพลาริเซชัน ที่วัดได้ เช่น ค่าศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อน (Corrosion potential,  $E_{corr}$ ) ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าการกัดกร่อน (Corrosion current density,  $i_{corr}$ ) อัตราการกัดกร่อน (Corrosion rate,  $R_{mmy}$ ) ค่าความต้านทานโพลาริเซชัน (Polarization resistance,  $R_p$ ) เป็นต้น

1.3.3.3 สารละลายตัวกลางที่ใช้ทดสอบความเข้ากันได้ทางชีวภาพ คือ สารละลายจำลองของเหลวในร่างกาย (Simulated body fluid, SBF) เป็นสารละลายที่นิยมในการทดสอบความเข้ากันได้ทางชีวภาพของวัสดุฝังในร่างกายมนุษย์ที่ใช้ในทางการแพทย์

1.3.3.4 การทดสอบความเข้ากันได้ทางชีวภาพ โดยนำชิ้นงานที่ได้แช่สารละลายในข้อ 1.3.3.3 ที่อุณหภูมิ 37 องศาเซลเซียส ในระยะเวลา 14 วัน จากนั้นนำชิ้นงานไปตรวจสอบหาธาตุแคลเซียม (Ca) และฟอสฟอรัส (P) ซึ่งเป็นธาตุที่เป็นส่วนประกอบของอะพาไทต์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM) และวิเคราะห์หาองค์ประกอบทางโครงสร้างเคมีของสารโดยใช้ความยาวคลื่นช่วงอินฟราเรด (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR) เพื่อยืนยันผลร่วมกัน

#### 1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1.4.1 งานวิจัยนี้เป็นงานวิจัยเชิงประยุกต์สำหรับสาขาวิศวกรรมวัสดุที่มุ่งเน้นถึงแนวโน้มนการพัฒนาพื้นผิววัสดุข้อเข่าเทียมโดยใช้เทคนิคการเคลือบผิว โดยผลการทดลองที่ได้สามารถใช้เป็นแนวทางในการพัฒนาการออกแบบวัสดุทางการแพทย์ที่ทนทานต่อการกัดกร่อน

1.4.2 ผลสำเร็จของงานวิจัยนี้คาดว่าจะจะเป็นประโยชน์โดยตรงต่อวิศวกรรมวัสดุ วัสดุทางการแพทย์ ตลอดจนวิทยาศาสตร์การแพทย์และชีวเคมี โดยเป็นข้อมูลพื้นฐานที่สำคัญและเกี่ยวข้องกับการพัฒนาวัสดุสำหรับใช้เป็นข้อเข่าเทียมโดยใช้เทคนิคการเคลือบผิวที่อาจทำให้ได้วัสดุที่มีคุณภาพและราคาไม่แพง

1.4.3 ในเชิงวิชาการ ทำให้เกิดทักษะการเรียนรู้ เพิ่มพูนความรู้ แนวคิดในการวิเคราะห์ วิจัย และพัฒนาระหว่างกระบวนการวิจัย โดยผลงานที่ได้ช่วยสร้างความเข้มแข็งให้กับนักวิชาการและนักศึกษาในแง่ของการผสมผสานความรู้ในทางทฤษฎี ภาคปฏิบัติและเทคโนโลยีที่นำไปใช้จริงใน วิศวกรรมวัสดุ วิทยาศาสตร์และวิศวกรรมการแพทย์

1.4.4 ในเชิงสังคม เป็นการสนับสนุน ให้โอกาสหรือส่งเสริมการศึกษาระดับบัณฑิตศึกษา นอกจากนี้ยังเสริมสร้างความร่วมมือในการแลกเปลี่ยน ถ่ายทอดความรู้ เทคโนโลยีระหว่างหน่วยงาน ภาคการศึกษา ภาครัฐและอุตสาหกรรม อันนำไปสู่ประโยชน์ทางอ้อม คือ ส่งเสริมความมั่นคงทางด้าน วิจัย พัฒนาและเศรษฐกิจของชาติต่อไป

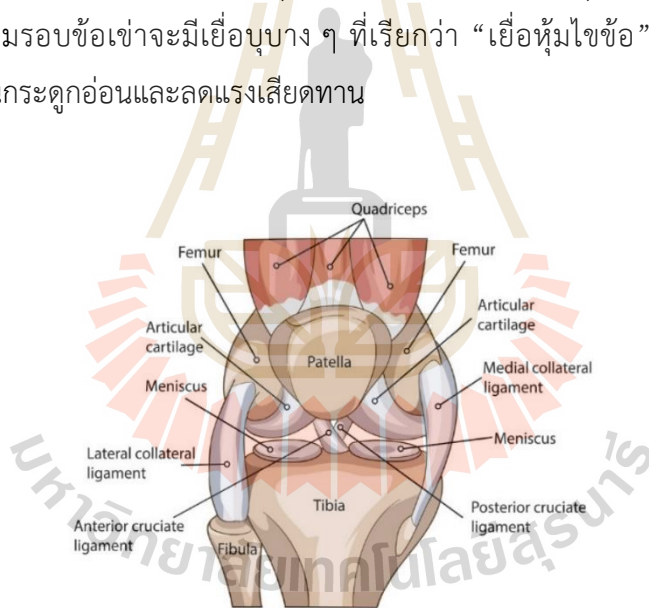


## บทที่ 2

### เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

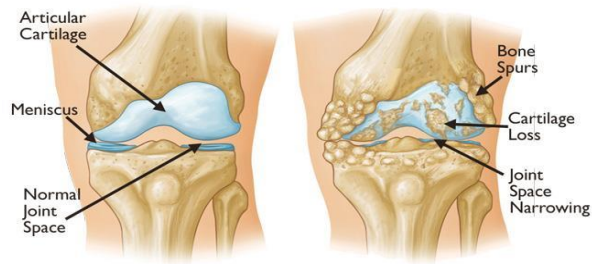
#### 2.1 กระดูก (Bone)

เป็นส่วนที่แข็งที่สุดในร่างกายเพื่อใช้เป็นโครงสร้างค้ำจุนร่างกายหรือเป็นส่วนที่กล้ำเนื้อใช้ยึดเกาะ นอกจากนี้ยังมีหน้าที่สำคัญอื่น ๆ ได้แก่ ช่วยในการเคลื่อนที่ ปกป้องอวัยวะภายในร่างกาย ผลิตเซลล์เลือดและแหล่งกักเก็บแร่ธาตุและไขมันให้กับร่างกาย เป็นต้น สำหรับการเคลื่อนที่เดินของร่างกาย จำเป็นที่ต้องใช้ข้อเข่าเพื่อช่วยรับน้ำหนักของร่างกายไม่ว่าจะเป็นการวิ่ง การนั่งและการยืน ข้อเข่าเป็นข้อต่อส่วนที่แข็งแรง มีขนาดใหญ่และสำคัญในร่างกายมนุษย์ ส่วนประกอบของข้อเข่าประกอบด้วยกระดูก 3 ชิ้น คือ กระดูกต้นขา (Thighbone หรือ Femur) กระดูกหน้าแข้ง (Shinbone หรือ Tibia) และกระดูกสะบ้า (Kneecap หรือ Patella) ดังแสดงในรูปที่ 2.1 กระดูกทั้งสามชิ้นจะสัมผัสกันที่ส่วนปลายและมีกระดูกอ่อนคั่นระหว่างผิวสัมผัสซึ่งเป็นเนื้อเยื่อซึ่งมีคุณสมบัติที่มีสัมประสิทธิ์แรงเสียดทานต่ำ นอกจากนี้กระดูกอ่อนที่ชื่อ Meniscus มีคุณสมบัติแข็งแรงและยืดหยุ่นซึ่งทำหน้าที่ในการรับแรงกระแทก บริเวณล้อมรอบข้อเข่าจะมีเยื่อบาง ๆ ที่เรียกว่า “เยื่อหุ้มข้อ” โดยเยื่อหุ้มนี้จะผลิตของเหลวเพื่อหล่อลื่นกระดูกอ่อนและลดแรงเสียดทาน



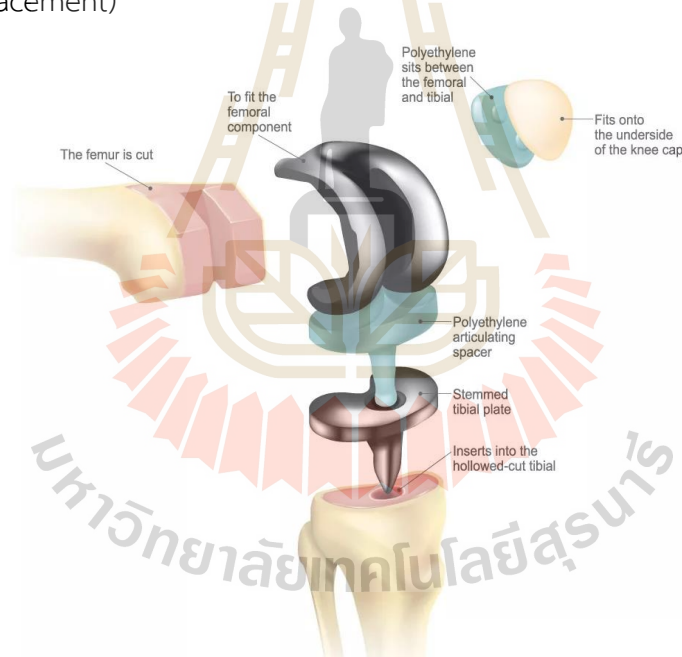
รูปที่ 2.1 ส่วนประกอบของกระดูกข้อเข่า [5]

จากการวิจัยเกี่ยวกับประชากรของประเทศไทยที่มีแนวโน้มเข้าสู่สังคมสูงอายุ ซึ่งปัญหาหนึ่งที่มีโอกาสเกิดกับวัยสูงอายุ คือ “โรคข้อเสื่อม (Osteoarthritis)” โดยเฉพาะที่ข้อเข่า นอกจากการเข้าสู่วัยสูงอายุแล้วยังมีสาเหตุอื่นที่เสี่ยงต่อการเป็น ได้แก่ น้ำหนักตัวที่เกิน กิจกรรมที่ใช้งานในกิจวัตรประจำวัน อุบัติเหตุและพันธุกรรม ถ้าหากผู้ที่มีสภาวะข้อเสื่อมแล้วยังไม่ได้เข้ารับการรักษ โรคข้อเสื่อมจะดำเนินต่อไปจนกระทั่งส่งผลกระทบต่อสภาพร่างกายและจิตใจ ดังแสดงในรูปที่ 2.2 ดังนั้นผู้ป่วยที่มีอาการรุนแรงจึงจำเป็นที่จะต้องได้รับการผ่าตัดเปลี่ยนถ่ายกระดูกข้อเข่าเทียมเพื่อทดแทนชุดกระดูกข้อเข่าที่เดิมสึกหรอหรือหมดสภาพ ซึ่งการผ่าตัดในแต่ละครั้งจำเป็นต้องมีค่าใช้จ่ายค่อนข้างสูง



รูปที่ 2.2 แสดงการเปรียบเทียบระหว่างข้อเข่าปกติกับข้อเข่าที่เสื่อมสภาพ [6]

ในการผ่าตัดจำเป็นต้องเปลี่ยนกระดูกข้อเข่าทั้ง 3 ส่วน คือ กระดูกต้นขา (Femoral) กระดูกหน้าแข้ง (Tibial) และกระดูกสะบ้า (Patellar) โดยต้องทำการตัดส่วนที่สึกหรอหรืออักเสบออกไปแล้ว นำวัสดุปลูกถ่ายไปครอบกระดูกต้นขาและกระดูกหน้าแข้งในบริเวณที่ตัดออกซึ่งเป็นวัสดุโลหะดังแสดงในรูปที่ 2.3 และพอลิเมอร์คั่นระหว่างโลหะทั้งสองชิ้นซึ่งทำหน้าที่คล้ายกระดูกอ่อน การผ่าตัดเพื่อเปลี่ยนข้อเข่าให้แก่ผู้ป่วยเป็นไปได้ที่จะเปลี่ยนข้อเข่าเทียมทั้งชุดที่เรียกว่า การผ่าตัดเปลี่ยนข้อเข่าเทียม (Total knee replacement)



รูปที่ 2.3 แสดงส่วนประกอบของชุดกระดูกข้อเข่าเทียม [7]

นอกจากนี้ในการจำลองสารละลายในข้อต่อ (Synovial fluid, SF) โดยส่วนผสมของสารละลายเป็นสารละลายน้ำเกลือฟอสเฟตบัฟเฟอร์ (Phosphate-buffered saline solution) ที่เติมสารหล่อลื่น คือ กรดไฮยาลูรอนิก (Hyaluronic acid, HA) สำหรับช่วยในการเคลื่อนไหวของข้อต่อ โดยในคนที่มีสุขภาพแข็งแรงสารชนิดนี้จะอยู่ที่ 3 กรัมต่อลิตร แต่หากคนที่เป็นข้อเสื่อมสารตัวในข้อต่อจะมีปริมาณน้อยกว่า อยู่ที่ประมาณ 1 กรัมต่อลิตร ซึ่งส่งผลต่อการเคลื่อนไหวของข้อต่อจึงจำเป็นต้องได้รับการรักษาเพื่อลดอาการความเจ็บปวดข้อต่อ [8,9]



## 2.2 วัสดุทางชีวภาพ (Biomaterials)

คือ วัสดุที่สามารถใช้ทดแทนอวัยวะหรือชิ้นงานต่าง ๆ ในร่างกายมนุษย์เพื่อการรักษา โดยวัสดุต้องมีการตอบสนองต่อเนื้อเยื่อในระบบทางชีวภาพและไม่ส่งผลกระทบต่อร่างกาย ทั้งนี้วัสดุทางชีวภาพสามารถแบ่งการทำงานออกเป็น 3 ชนิด ได้แก่ วัสดุทางชีวภาพแบบเฉื่อยทางปฏิกิริยา (Bioinert material) วัสดุทางชีวภาพแบบย่อยสลาย (Bioresorbable material) และวัสดุทางชีวภาพแบบทำปฏิกิริยา (Bioactive material) วัสดุทางชีวภาพถูกผลิตจากวัสดุได้หลายหลายประเภท ได้แก่ โลหะ พอลิเมอร์ เซรามิกและวัสดุเชิงประกอบ [10]

วัสดุฝังในร่างกายมนุษย์ (Implant material) ที่เกี่ยวข้องกับกระดูกส่วนใหญ่เป็นวัสดุจำพวกโลหะ โดยโลหะที่สามารถฝังในร่างกายมนุษย์เพื่อใช้ในการรักษามีไม่กี่ชนิด ได้แก่ เหล็กกล้าไร้สนิมเกรดที่ใช้ในการผ่าตัด ไทเทเนียมและ โลหะผสมโคบอลต์-โครเมียม ไทเทเนียมและโลหะผสมไทเทเนียม การที่โลหะถูกนำมาเป็นวัสดุฝังในร่างกายมนุษย์ในส่วนของกระดูกเนื่องจากคุณสมบัติของวัสดุเองเหมือนเปรียบเทียบกับวัสดุประเภทพอลิเมอร์ เซรามิกและวัสดุเชิงประกอบ ดังแสดงในตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 ข้อดีและข้อเสียของวัสดุประเภทต่าง ๆ ที่นำไปใช้ทางการแพทย์ [11]

วัสดุที่ใช้	ข้อดี	ข้อเสีย	การนำไปใช้งาน
พอลิเมอร์	ยึดหยุ่น ขึ้นรูปง่าย	ไม่แข็งแรงเสื่อมสภาพตามกาลเวลา	เนื้อเยื่อปลูกถ่ายเทียม
โลหะ	แข็งแรง เหนียว	มีความหนาแน่นมาก ผุกร่อนง่าย	ทดแทนหรือปลูกถ่ายกระดูก เครื่องมือทางการแพทย์
เซรามิก	สามารถเข้ากันได้ดีกับร่างกาย ทนการกัดกร่อน	เปราะ ไม่ยึดหยุ่น	ทดแทนกระดูก ส่วนประกอบของสะโพกเทียม งานทางทันตกรรม
วัสดุเชิงประกอบ	แข็งแรง	กระบวนการผลิตยุ่งยาก	-

ในสมัยก่อนเหล็กกล้าไร้สนิมส่วนใหญ่ที่ใช้ในการผ่าตัดเป็นประเภทออสเทนนิติก (Austenitic stainless steel) เกรด 316L ซึ่งเป็นเกรดที่นิยมนำมาใช้ในการผ่าตัดปลูกถ่ายกระดูกเพราะว่าสามารถหาได้ง่ายและมีราคาที่คนทั่วไปสามารถเข้าถึงได้ แต่อย่างไรก็ตามพบว่าเหล็กกล้าไร้สนิมก็ยังไม่สามารถทนการกัดกร่อนได้ดีจึงส่งผลให้ไม่สามารถฝังในร่างกายมนุษย์เป็นระยะยาวได้ ดังนั้นปัจจุบันจึงนิยมใช้โลหะจำพวกไทเทเนียม โลหะผสมไทเทเนียมและโลหะผสมโคบอลต์มาใช้ทดแทนเหล็กกล้าไร้สนิมแต่มีข้อเสียคือ ราคาที่สูง [3,4]

ตารางที่ 2.2 สมบัติทางกลของโลหะที่นำมาใช้ทางชีวภาพ [12,13]

Material	Elastic Modulus (GPa)	Yield Strength (MPa)	Compressive strength (MPa)	Tensile strength (MPa)
Stainless steel 316L	193	170-310	480-620	540-1000
CoCrMo Alloy	240	500-1500	450-1896	900-1540
Ti6Al4V (Casted)	114	760-880	-	895-930
Ti6Al4V (Wrought)	114	827-1103	896-1172	860-965
Cortical Bone	7-30	-	100-230	164-240

เหล็กกล้าไร้สนิม 316L เป็นเหล็กกล้าไร้สนิม หรือเกรด 300 ในเหล็กกล้าไร้สนิมกลุ่มนี้จะเติมธาตุ निकิลผสมเข้ากับเหล็กทำให้องค์ประกอบของเหล็กไร้สนิมกลุ่มนี้เรียกว่า Nickel Base ซึ่งผลที่เกิดขึ้น คือ เหล็กกล้าไร้สนิมกลุ่มนี้จะไม่ตอบสนองกับปฏิกิริยาแรงดูดของแม่เหล็กเมื่ออยู่ในสภาพปกติ จึงมีการใช้งานในลักษณะทั่วไปอย่างแพร่หลาย ส่วนผสมทางเคมีของเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนนิติกโดยประมาณ คือ มีคาร์บอนน้อยกว่า 0.03% โครเมียม 16.0-18.0% นิกเกิล 10.0-14.0% โมลิบดีนัม 2.0-3.0% การที่นิกเกิลผสมอยู่จะช่วยในเรื่องของการขึ้นรูปจะทำให้สามารถขึ้นรูปได้ดีมากเพราะมีการยึดตัวสูง นอกจากนี้การที่มีธาตุโมลิบดีนัมจะช่วยลดปัญหาจากการกัดกร่อนได้ดีและมีความปลอดภัยในการใช้งานด้านต่าง [14,15]

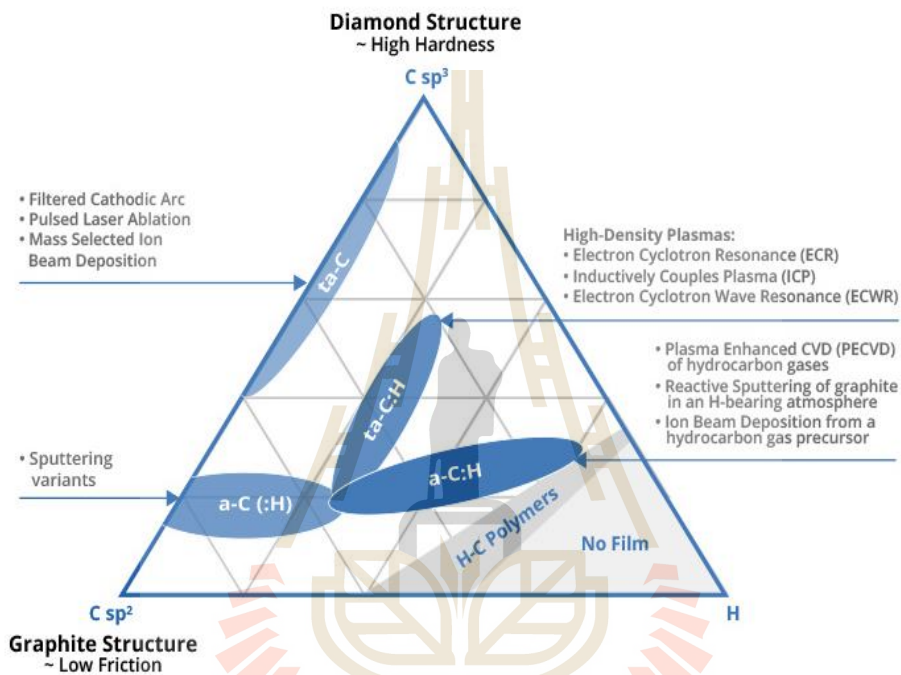
แม้ว่ากระดูกข้อเข่าเทียมที่ทำจากเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนนิติก (Austenitic stainless steel) ชนิด SS316L มีข้อด้อย คือ อาจส่งผลต่อร่างกายมนุษย์ในระยะยาว [16] แต่เมื่อพิจารณาถึงสมบัติทางกล ดังแสดงในตารางที่ 2.2 พบว่ามีสมบัติทางกลที่ดีเยี่ยม นอกจากนี้ยังสามารถเข้ากันได้กับเนื้อเยื่อร่างกาย หาซื้อได้ง่ายและมีราคาถูกกว่าวัสดุโลหะทดแทนอวัยวะชนิดอื่น ๆ จึงทำให้เหล็กกล้าไร้สนิม SS316L เป็นวัสดุที่น่าสนใจ เหมาะแก่การไปพัฒนาต่อให้มีสมบัติต้านทานการกัดกร่อน ความเข้ากันได้ทางชีวภาพดีขึ้นและลดการปล่อยไอออนที่เป็นพิษต่อร่างกายในระยะยาวโดยการปรับปรุงและพัฒนาผิวเคลือบ เพื่อเป็นแนวทางในการลดต้นทุนการผลิตกระดูกข้อเข่าเทียมในอนาคตอีกด้วย [17]

### 2.3 กระบวนการเคลือบผิวด้วยคาร์บอนคล้ายเพชร

การเคลือบผิวด้วยคาร์บอนคล้ายเพชร (Diamond-like carbon) เกิดขึ้นเมื่อคาร์บอนหรือก๊าซไฮโดรคาร์บอนถูกทำให้กลายเป็นไอระเหย (Ionize) หรือแตกตัว (Decompose) ในรูปของอะตอมหรือไอออนแล้วเกิดการถ่ายโอนผ่านสุญญากาศหรือก๊าซความดันต่ำ (Plasma) ไปเคลือบบนผิวของวัสดุพื้น

(Substrate) ซึ่งชั้นเคลือบคาร์บอนคล้ายเพชรที่ได้จากกระบวนการดังกล่าวสามารถจำแนกออกได้ 2 กลุ่ม ขึ้นอยู่กับส่วนของไฮโดรเจน [18] ดังนี้

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



รูปที่ 2.4 แผนภาพเฟสแบบไตรภาคของระบบคาร์บอนและไฮโดรเจน [19]

ชั้นเคลือบคาร์บอนคล้ายเพชรเป็นชั้นเคลือบที่ประกอบด้วยโครงสร้างของอะตอมคาร์บอนที่มีลักษณะรูปร่างโครงสร้างผลึกไม่แน่นอนหรืออสัณฐาน (Amorphous carbon) ปกติไม่มีลักษณะเด่นทางด้านโครงสร้างผลึกโครงสร้างประกอบไปด้วยพันธะที่ผสมกันระหว่างแกรไฟต์ ( $sp^2$  carbon bonds) และเพชร ( $sp^3$  carbon bonds) ดังแสดงในรูปที่ 2.4 การควบคุมสมบัติของชั้นเคลือบให้มีคุณภาพที่ดีขึ้นอยู่กับตัวแปรต่าง ๆ เช่น ค่าศักย์ไฟฟ้า (Voltage) ศักย์ไฟฟ้าไบแอส (Bias Voltage) พลังงานไอออนของคาร์บอน (Carbon ion energy) ความหนาแน่นของไอออน (Ion density) และอุณหภูมิของวัสดุพื้นขณะทำการเคลือบ ชั้นเคลือบคาร์บอนคล้ายเพชรมีคุณสมบัติที่ดีบางประการที่คล้ายกับเพชร เช่น ความแข็ง โมดูลัสยืดหยุ่นและความเฉื่อยต่อการทำปฏิกิริยาเคมี ด้วยเหตุนี้ชั้นเคลือบคาร์บอนคล้ายเพชรจะได้มาในลักษณะที่ชั้นเคลือบฟิล์มบางไม่มีขอบเกรน โดยคุณสมบัติทั่วไปของชั้นเคลือบคาร์บอนแต่ละรูปฟอร์มและวัสดุต่าง ๆ ได้มีการแสดงดังในตารางที่ 2.3 และตารางที่ 2.4

ปัจจุบันการเคลือบชั้นเคลือบคาร์บอนคล้ายเพชรได้ถูกพัฒนาให้มีหลากหลายวิธี ได้แก่ การเคลือบด้วยไอทางเคมี การเคลือบด้วยลำไออออน การเคลือบด้วยสปัตเตอร์ริงแมกนีตรอนแบบพลังงานกระตุ้นสูงและคาร์โอดิกอาร์ก เป็นต้น โดยแต่ละวิธีที่เคลือบก็ส่งผลให้ชั้นฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรมีโครงสร้างและคุณสมบัติที่ต่างกัน

ตารางที่ 2.3 การเปรียบเทียบคุณสมบัติของคาร์บอนอสัณฐานกับเพชรและแกรไฟต์ [20–22]

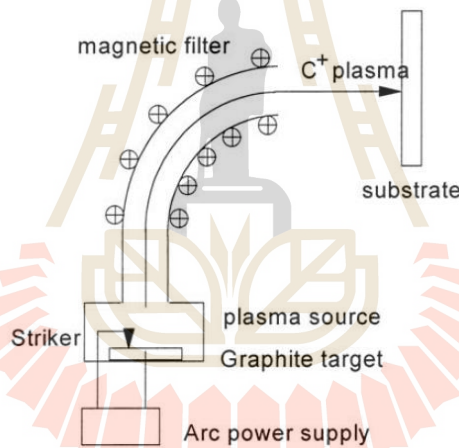
Material	sp <sup>3</sup> (%)	H (%)	Density (g·cm <sup>-3</sup> )	Gap (eV)	Hardness (GPa)
Diamond	100	0	3.515	5.5	100
Graphite	0	0	2.267	0	-
Evaporated C	0	0	1.9	0.4-0.7	-
Sputtered C	5	0	2.2	0.5	3
ta-C	80-88	0	3.1	2.5	80
a-C:H Hard	40	30-40	1.6-2.2	1.1-1.7	10-20
a-C:H soft	60	40-50	1.2-1.6	1.7-4.0	<10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

ตารางที่ 2.4 ค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวตามความร้อน (The coefficient of thermal expansion, CTE) ของวัสดุต่าง ๆ ที่เกี่ยวข้อง [23]

Material	CTE (μm·m <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )
Diamond	1.0
Graphite	2.0-8.0
DLC	2.3
Ti	8.6
Austenitic stainless steel 316L	17.2 [24]

คาร์โอดิกอาร์ก (Cathodic vacuum arc) เป็นเทคนิคหนึ่งที่ยอมรับเนื่องจากให้พลาสมาของโลหะคงที่สม่ำเสมอและการควบคุมที่สะดวก ซึ่งเทคนิคคาร์โอดิกอาร์กที่ยอมรับส่วนใหญ่ คือ เทคนิคฟิลเตอร์คาร์โอดิกอาร์ก (Filtered cathodic vacuum arc, FCVA) เนื่องจากเป็นเทคนิคที่มีคุณสมบัติชั้นเคลือบที่ดี เช่น มีความแข็งสูง ค่าสัมประสิทธิ์การยึดตัวและค่าสัมประสิทธิ์แรงเสียดทานต่ำ โดยให้

พันธะของเพชร ( $sp^3$  carbon bonds) สูงเกินร้อยละ 80 ของโครงสร้างแต่มีข้อเสียคือ ระหว่างการอาร์กจะเกิดอนุภาคระดับไมโครเมตรขึ้นหรือเรียกว่า Micro particles ซึ่งอนุภาคนี้อาจก่อให้เกิดปัญหาขึ้นกับผิวของชั้นเคลือบ สำหรับวิธีการแก้ปัญหาทำได้โดยการใช้อัตราการใช้ขดลวดแม่เหล็กไฟฟ้าตัดโค้งเพื่อให้ทำหน้าที่เป็นตัวกรองอนุภาคและควบคุมลำพลาสมาในขณะเดียวกัน โดยยอมให้อนุภาคที่เป็นกลางทางไฟฟ้าสามารถลอดผ่านไปได้เหลือเฉพาะไอออนที่ถูกบังคับอยู่ภายในขดลวดก่อนที่จะตกกระทบผิวของชิ้นงาน ดังแสดงในรูปที่ 2.5 เทคนิคนี้ยังมีข้อเสียอยู่อีกหนึ่งอย่าง คือ ชั้นเคลือบที่มีความเค้นภายในที่สูงทำให้แรงยึดเกาะระหว่างชิ้นงานกับชั้นเคลือบต่ำ สามารถแก้ไขได้โดยการเคลือบฟิล์มบางของโลหะที่สามารถยึดเกาะได้ดีระหว่างชิ้นงานกับชั้นเคลือบได้แก่ ไทเทเนียม โครเมียม ซิลิกอน ทังสแตน โดยสามารถเคลือบลงบนชิ้นงานก่อนการเคลือบชั้นเคลือบคาร์บอนคล้ายเพชรซึ่งการเคลือบอาจเป็นโลหะชั้นเดียว (Monolayer) หรือหลายชั้นเคลือบ (Multilayer) ในงานวิจัยนี้เลือกใช้เทคนิคฟิลเตอร์คาร์โบไดออกไซด์ในระบบสุญญากาศ ในการสร้างชั้นเคลือบคาร์บอนคล้ายเพชรโดยมีการออกแบบชั้นเคลือบเป็นชั้นเคลือบที่มีร่องพื้นเพื่อเพิ่มการยึดเกาะของชั้นเคลือบที่มีความแข็งแรงมากขึ้น

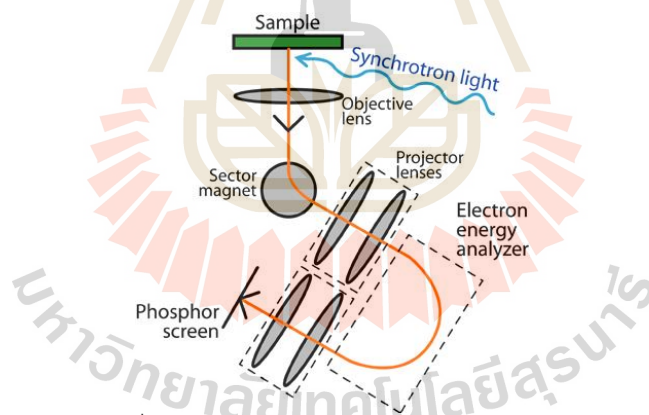


รูปที่ 2.5 แสดงระบบฟิลเตอร์แคโรไดออกไซด์ในสุญญากาศ [21]

#### 2.4 เทคนิคเอ็กซ์เรย์โฟโตอิมิชชันอิเล็กตรอนไมโครสโกปี (X-ray Photoemission Electron Microscopy, XPEEM) [23]

เอ็กซ์เรย์โฟโตอิมิชชันอิเล็กตรอนไมโครสโกปีเป็นเทคนิคที่ใช้เพื่อวิเคราะห์ธาตุ องค์ประกอบทางเคมีและพันธะเคมีของวัสดุพร้อมกับเทคนิคคุณภาพเหมือนจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนในระบบสุญญากาศระดับสูง (Ultrahigh vacuum) ซึ่งเทคนิคนี้ใช้แหล่งกำเนิดแสงซินโครตรอนจากสถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน (องค์การมหาชน) ตั้งแต่ช่วงความยาวคลื่นย่านรังสีอัลตราไวโอเล็ต (Ultraviolet, UV) ถึงรังสีเอกซ์ (X-ray) เป็นพลังงานที่ใช้ในการกระตุ้นอิเล็กตรอนให้หลุดออกจากพื้นผิวของวัสดุที่ต้องการวิเคราะห์ โดยระดับความลึกของการวิเคราะห์นั้นนับจากพื้นผิวไม่เกิน 20 นาโนเมตร ซึ่งถือได้ว่าเป็นระดับที่เหมาะสมต่องานที่เน้นศึกษาเฉพาะพื้นผิวของวัสดุ ได้แก่ เทคนิค Micro x-ray absorption

spectroscopy ( $\mu$ -XAS ในโหมด Near Edge X-ray Absorption Fine Structure, NEXAFS) ใช้หลักการวิเคราะห์การดูดกลืนรังสีเอกซ์และอีกเทคนิค คือ Micro x-ray photoemission spectroscopy ( $\mu$ -XPS) ใช้วิเคราะห์อิเล็กตรอนที่หลุดออกจากการกระตุ้นของรังสีเอกซ์พื้นผิวของวัสดุซึ่งเกิดจากปรากฏการณ์โฟโตอิเล็กทริก ทั้งสองเทคนิคมีประโยชน์อย่างมากสำหรับงานที่เกี่ยวข้องกับการวิเคราะห์พื้นผิว ชั้นเคลือบและรอยต่อระหว่างสองพื้นผิวในระดับนาโนเมตร นอกจากนี้ภาพถ่ายที่ได้จากเทคนิค PEEM ยังสามารถแสดงให้เห็นถึงความแตกต่างของแต่ละบริเวณ เนื่องจากธาตุแต่ละชนิดจะปลดปล่อยโฟโตอิเล็กตรอนที่ไม่เท่ากันทำให้เห็นความแตกต่างของธาตุแต่ละธาตุบนพื้นผิวนอกจากนี้ยังสามารถเลือกบริเวณที่แตกต่างกันในการวิเคราะห์ได้ด้วย ผลที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค  $\mu$ -XAS เป็นกราฟที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าความเข้มพลังงานแสง (Intensity) และค่าพลังงานโฟตอน (Photon Energy) แต่สำหรับผลที่ได้จากเทคนิค  $\mu$ -XPS เป็นกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าความเข้มพลังงานแสง (Intensity) กับพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอน (Binding Energy) ดังนั้นการรวมภาพถ่ายจากเทคนิค PEEM ร่วมกับเทคนิค  $\mu$ -XAS และ  $\mu$ -XPS ไว้ด้วยกัน จึงถูกใช้อย่างแพร่หลายในการวิเคราะห์ธาตุและองค์ประกอบทางเคมีบนพื้นผิวที่มีความแตกต่างกันในระดับไมครอนหรือนาโนเมตร เช่น บริเวณรอยต่อของเกรนหรือชั้นเคลือบ พื้นผิวชิ้นงานบริเวณที่ถูกกัดกร่อนและไม่ถูกกัดกร่อน เป็นต้น



รูปที่ 2.6 แผนการทำงานของ XPEEM [25]

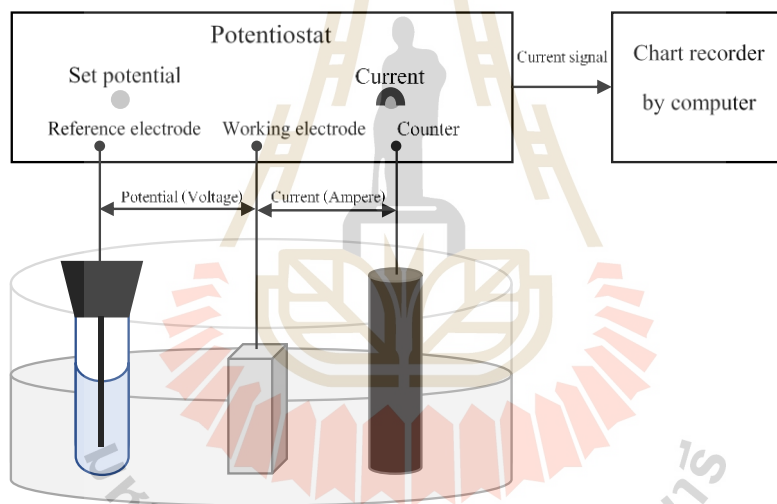
ดังนั้นเทคนิคนี้จึงเหมาะสำหรับการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของธาตุต่าง ๆ ของชั้นฟิล์มสามารถทำการหาสัดส่วนของฟิสิกส์ได้จากสเปกตรัมโดยใช้ฟังก์ชันเส้นโค้งของเกาส์เซียน (Gaussian-curve function) ในการหาสัดส่วน ซึ่งพื้นที่ของธาตุแต่ละชนิดจะมีค่าที่เฉพาะในการหาองค์ประกอบทางเคมีทั้งเทคนิค NEXAFS ดังแสดงในตารางที่ 2.5 แสดงค่าพลังงานของพันธะของคาร์บอน

ตารางที่ 2.5 แสดงตำแหน่งพีคขององค์ประกอบของคาร์บอนจากการวิเคราะห์ NEXAFS [26]

Binding	Energy band (eV)
$\pi^*$ (C=C)	285.4
$\pi^*$ (C=O) หรือ $\pi^*$ (C≡C)	288
$\sigma^*$ (C—C)	289.4
$\sigma^*$ (C=C)	296.2
$\sigma^*$ (C≡C)	302.3

## 2.5 การทดสอบการกัดกร่อนด้วยหลักการทางไฟฟ้าเคมีและการประมวลผลที่ได้

การวัดศักย์ไฟฟ้าและกระแสไฟฟ้าขณะเกิดปฏิกิริยาการกัดกร่อน สามารถทำได้โดยใช้เครื่องโพเทนชิโอสแตท (Potentiostat analyzer) ซึ่งมีลักษณะการทำงานดังรูปที่ 2.7

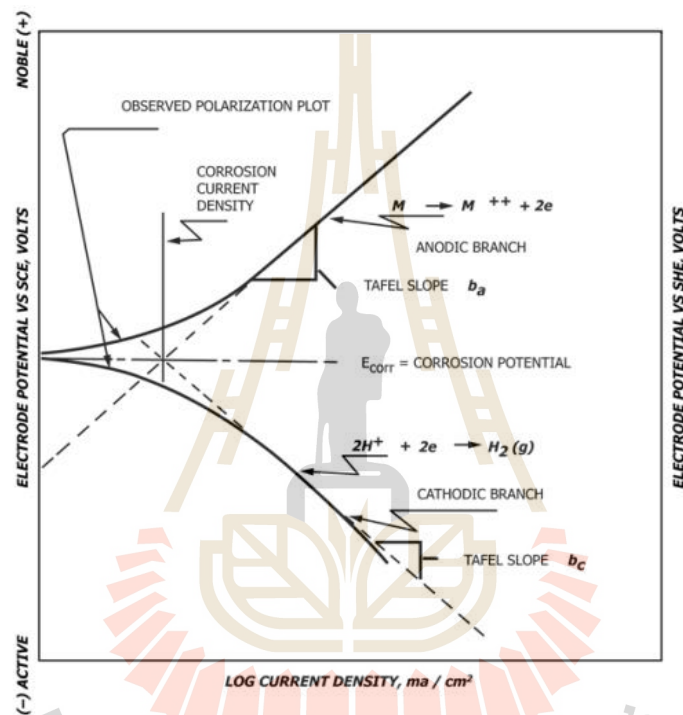


รูปที่ 2.7 ลักษณะการวัดศักย์ไฟฟ้าและกระแสไฟฟ้าโดยเครื่องโพเทนชิโอสแตท (ผู้วิจัยสเก็ตซ์ภาพเอง)

จากรูปที่ 2.7 เห็นว่าการวัดศักย์ไฟฟ้าและกระแสไฟฟ้าโดยเครื่องโพเทนชิโอสแตทต้องประกอบด้วยขั้วไฟฟ้าหรืออิเล็กโทรด 3 ชนิด เพื่อจัดเตรียมเซลล์ทดสอบการกัดกร่อน (Corrosion cell) แบบสามขั้วไฟฟ้า (Three electrode cell) คือ

1. ขั้วไฟฟ้าใช้งานหรืออิเล็กโทรดใช้งาน (Working electrode, WE) คือ โลหะที่ต้องการทดสอบการกัดกร่อน

- ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงหรืออิเล็กโทรดอ้างอิง (Reference electrode, RE) คือ เป็นขั้วไฟฟ้าหรืออิเล็กโทรดที่มีเสถียรภาพสูงใช้เป็นจุดอ้างอิงสำหรับวัดศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ระหว่างเกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี ตัวอย่างของขั้วไฟฟ้าอ้างอิงหรืออิเล็กโทรดอ้างอิงที่นิยมใช้ได้แก่ Ag/AgCl, SCE และ Cu/CuSO<sub>4</sub> เป็นต้น
- ขั้วไฟฟ้ากระแสหรืออิเล็กโทรดกระแส (Counter electrode of Auxiliary electrode, CE) มักทำจากวัสดุเฉื่อย (Inert material) ได้แก่ แพลทตินัม (Pt) ทอง (Au) แกรไฟต์ (Graphite)



รูปที่ 2.8 ศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อนและความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าการกัดกร่อน [29]

จากศักย์ไฟฟ้าเคมีและค่ากระแสที่วัดได้ เมื่อนำมาสร้างกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าทั้งสองจะได้กราฟที่เรียกว่า กราฟเส้นโพลาริเซชัน (Polarization curve) ดังแสดงในรูปที่ 2.8 ซึ่งจากกราฟโพลาริเซชันสามารถหาค่าสำคัญที่มีความหมายการกัดกร่อน คือ ค่าศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อน (Corrosion potential,  $E_{\text{corr}}$ ) และค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าการกัดกร่อน (Corrosion current density,  $i_{\text{corr}}$ ) ดังแสดงในรูปที่ 2.8 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างศักย์ไฟฟ้าและการเสไฟฟ้าของปฏิกิริยาแอโนดิกและปฏิกิริยาแคโทดิกบนพื้นผิวของโลหะที่กำลังเกิดการกัดกร่อน เมื่อมีกระแสไฟฟ้าไหลผ่านขั้วไฟฟ้าที่ผิว ความต่างศักย์ของขั้วทั้งสองจะเกิดการเปลี่ยนแปลงดังในเส้นกราฟแอโนดิก (Anodic curve) และเส้นกราฟแคโทดิก (Cathodic curve) ตามลำดับ โดยที่ความต่างศักย์ของแอโนดจะเปลี่ยนค่าไปในทางบวก ส่วนความต่างศักย์ของแคโทดจะเปลี่ยนค่าไปในทางลบ ในลักษณะเช่นนี้แสดงถึงการ



เกิดโพลาริเซชันของขั้วทั้งสอง สามารถหาค่าศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อนได้จากจุดตัดของเส้นความชันของเส้นกราฟแอโนดและเส้นกราฟแคโทดดังแสดงในรูปที่ 2.8 [27]

เมื่อทราบค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อนและกระแสไฟฟ้าการกัดกร่อนแล้วสามารถหาอัตราการกัดกร่อน (Corrosion rate) ได้จากสมการ 2.1 ตามมาตรฐาน ASTM.G102-89 [28]

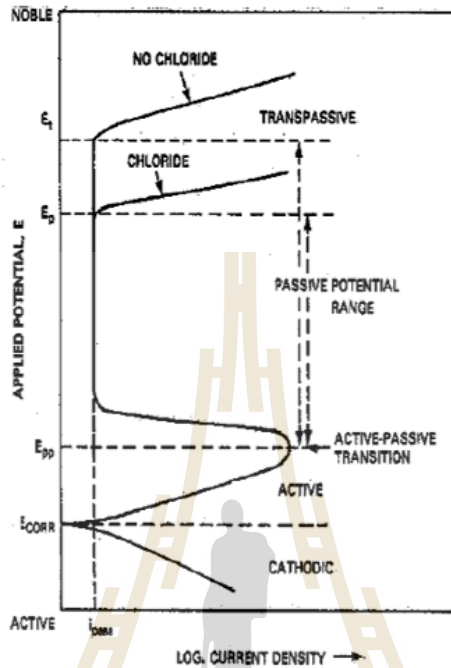
$$CR = \frac{0.00327 \times EW \times i_{corr}}{\rho} \quad (2.1)$$

เมื่อ

$CR$	คือ อัตราการกัดกร่อนมีหน่วยเป็น มิลลิเมตรต่อปี (mm/yr)
$i_{corr}$	คือ ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าการกัดกร่อนมีหน่วยเป็น ไมโครแอมป์แปร์ต่อตารางเซนติเมตร ( $\mu A/cm^2$ )
$EW$	คือ น้ำหนักสมมูลย์ (รายละเอียดตามภาคผนวก ก)
$\rho$	คือ ความหนาแน่น กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร ( $7.807 \text{ g/cm}^3$ ) (รายละเอียดตามภาคผนวก ก)

จากกราฟแสดงในรูปที่ 2.9 ทราบว่าจุดตัดของเส้นกราฟแคโทดิกและเส้นกราฟแอโนดิก คือ ค่าศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อนหรือ  $E_{corr}$  เมื่อเพิ่มศักย์ไฟฟ้าต่อถึงจุดหนึ่ง กระแสกลับลดลงเนื่องจากเกิดขึ้นฟิล์มพาสซีฟบนผิวโลหะ เรียกว่าค่าศักย์ไฟฟ้าที่วัดว่าเป็นจุดการเปลี่ยนแปลงแอคทีฟ-พาสซีฟ (Active-Passive transition) และค่าศักย์ไฟฟ้าที่จุดนี้เรียกว่า ศักย์ไฟฟ้าพาสซีฟเวชันปฐมภูมิ (Primarily passive potentials) ใช้สัญลักษณ์  $E_{pp}$  เมื่อป้อนศักย์ไฟฟ้าต่อไปค่ากระแสจะเริ่มลดลงจนคงที่ ณ ค่าหนึ่งแม้จะเพิ่มศักย์ไฟฟ้าให้แก่เซลล์ต่อไปความหนาแน่นของกระแสก็ยังคงไม่เปลี่ยนแปลง ช่วงกราฟที่แสดงนี้เรียกว่า ช่วงพาสซีฟ (Passive zone) ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะตัวที่แสดงถึงความทนทานของฟิล์มบนผิวโลหะ ถ้ายังเพิ่มศักย์ไฟฟ้าต่อไปอีกจนกระทั่งถึงค่าหนึ่งที่ทำให้ชั้นพาสซีฟแตกทำให้กระแสเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วเรียกช่วงที่เลยจุดนี้ว่า ช่วงทรานพาสซีฟ (Trans passive zone) และเรียกศักย์ไฟฟ้าที่จุดนี้ว่าศักย์ไฟฟ้าทรานพาสซีฟ ใช้สัญลักษณ์  $E_t$  ศักย์ไฟฟ้าที่จุดนี้เป็นค่าที่โลหะเริ่มกัดกร่อนเฉพาะที่ (Localized corrosion) คือการกัดกร่อนแบบรูเข็มหรือหลุม (Pitting corrosion) ซึ่งหากป้อนศักย์ไฟฟ้าเกินค่า  $E_t$  จะเกิดการแตกของชั้นฟิล์มพาสซีฟจุดใหม่เพิ่มขึ้นและชั้นฟิล์มจุดที่แตกเดิมจะมีการขยายตัวของรูเข็มหรือหลุมใหญ่ขึ้น เมื่อเปรียบเทียบเส้นโพลาริเซชันที่ได้จากการทดลองของโลหะตัวอย่างในสารละลายที่ไม่มีคลอไรด์และสารละลายที่มีคลอไรด์พบว่าในสารละลายที่มีคลอไรด์จะให้ค่า  $E_t$  หรืออีกนัยหนึ่งเรียกว่า ศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อนแบบรูเข็ม (Pitting potential) ใช้สัญลักษณ์  $E_p$  ต่ำกว่า และมีความกว้างช่วงพาสซีฟแคบกว่าเส้นโพลาริเซชันที่ได้จากการทดลองในสารละลายที่ไม่มีคลอไรด์ตัวแปรที่มีผลต่อเส้นโพลาริเซชันได้แก่ ปริมาณออกซิเจนในสารละลาย อัตราการสแกน

อุณหภูมิที่ใช้ในการทดลอง ความเข้มข้นของสารละลายและอัตราการกวน กล่าวโดยทางอ้อมตัวแปรต่าง ๆ เหล่านี้มีผลต่อพฤติกรรมการกัดกร่อนของชิ้นงานตัวอย่างดังนั้นในการทดลองจึงควบคุมตัวแปรดังกล่าว



รูปที่ 2.9 ส่วนต่าง ๆ ที่สำคัญของเส้นโพลาริเซชัน [14]

## 2.6 ไฮดรอกซีอะพาไทต์ (Hydroxyapatite) [11]

เนื้อเยื่อพื้นฐานของกระดูกประกอบด้วยส่วนที่เป็นแร่ธาตุ (สารอนินทรีย์) และส่วนที่เป็นเนื้อเยื่อ (Tissues) ซึ่งส่วนที่เป็นสารอนินทรีย์จะมีส่วนประกอบ 69% ของน้ำหนักกระดูก จะประกอบไปด้วยแคลเซียมฟอสเฟต (Calcium phosphate) ในรูปของแคลเซียมไฮดรอกซีอะพาไทต์ (Calcium Hydroxyapatite) ซึ่งเป็นสารประกอบที่มีความแข็งแรงสูงทนต่อแรงกดได้มาก นอกจากนี้ยังมีคอลลาเจนเป็นโปรตีนเส้นใยที่ช่วยความยืดหยุ่นของกระดูกช่วยให้กระดูกมีความแข็งแรงแต่น้ำหนักน้อย ซึ่งคุณสมบัติเฉพาะของสารไฮดรอกซีอะพาไทต์นี้สามารถใช้เคลือบลงบนข้อสะโพกเทียมในส่วนที่เป็นแกนโลหะ เพื่อให้โลหะทนทานต่อการกัดกร่อนจากของเหลวในร่างกายที่โดยปกติจะมีสภาพเป็นกรดอ่อน ๆ หากเกิดการเจ็บป่วย สภาพภายในร่างกายจะมีความเป็นกรดมากยิ่งขึ้นและยังช่วยสร้างพันธะระหว่างข้อสะโพกเทียมกับกระดูกของผู้ป่วยด้วย

## 2.7 การทดสอบความเข้ากันได้ทางชีวภาพ (Biocompatibility)

การนำวัสดุทางชีวภาพไปใช้ในร่างกายจำเป็นต้องทำการทดสอบความเข้ากันได้ทางชีวภาพ เพื่อตรวจความเสี่ยงที่จะเกิดปัญหาตามมาโดยเฉพาะวัสดุจำพวกโลหะ ซึ่งธาตุโลหะบางธาตุมีความเสี่ยง

ที่จะเกิดความเป็นพิษต่อเซลล์ร่างกาย (Toxicity) ทั้งนี้ยังรวมไปถึงความต้านทานการกัดกร่อนและการสึกหรอของโลหะ

การทดสอบความเข้ากันได้ทางชีวภาพแบ่งออกเป็นสองประเภทหลัก ๆ ได้แก่ (1) การทดสอบในร่างกาย (Vivo testing) (2) การทดสอบนอกร่างกาย (Vitro testing) ในการทดสอบแบบ Vivo testing ส่วนใหญ่เป็นการทดลองในร่างกายของสัตว์ทดลองก่อนนำไปใช้ในมนุษย์ ซึ่งมีความยุ่งยากในการเตรียมการทดลอง นอกจากนี้การทดสอบนอกร่างกายสามารถแบ่งเป็นการทดสอบย่อยได้หลายประเภทโดยในที่นี้จะยกตัวอย่างการทดสอบแค่ 2 วิธี

1. การทดสอบความเข้ากันได้ของเซลล์หรือความเป็นพิษของวัสดุต่อเซลล์ (Cytotoxicity) โดยทำการเพาะเนื้อเยื่อตามเวลาที่สนใจ สำหรับวิธีการประเมินสามารถแบ่งออกเป็นสองประเภทได้แก่
  - (1) MTT เป็นเกลือสังเคราะห์ (3-(4,5-dimethylthiazol-2-yl)-2,5-diphenyl tetrazolium bromide) โดยใส่เข้าไปในเนื้อเยื่อที่ทำการทดลอง เซลล์ที่ยังมีชีวิตจะทำการเปลี่ยน MTT เป็น MTT Formazan โดยเอนไซม์ที่เซลล์ปลดปล่อยออกมาทำให้ซึ่งเป็นลักษณะเป็นผลึกสีม่วง จากนั้นจึงนำไปทดสอบความสามารถการดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่น 550-600 นาโนเมตร เพราะปริมาณของ Formazan ขึ้นกับ จำนวนเซลล์ที่มีชีวิต [17,30]
  - (2) LDH คือ Lactate dehydrogenase เป็นเอนไซม์ที่ปลดปล่อยออกมาเมื่อเซลล์ตายจากความเสียหายของเยื่อหุ้มเซลล์ (Cell membrane) ในการประเมินคล้ายกับ MTT แต่ผลึกที่ได้มีลักษณะสีแดงและความสามารถดูดกลืนแสงจะใช้ช่วง 490 นาโนเมตรในการวัด [30]
2. การทดสอบการสร้างพันธะระหว่างผิววัสดุกับเนื้อเยื่อ (Bioactivity testing) การทดสอบทำได้โดยนำชิ้นงานไปแช่ในสารละลายจำลองร่างกาย (Simulated Body Fluid, SBF) ที่อุณหภูมิ 37 องศาเซลเซียส โดยสารละลายมีความเข้มข้นดังแสดงในตารางที่ 2.6 เวลาในการแช่ขึ้นกับความสนใจของผู้ทดลอง การที่ใช้ในสารละลาย SBF เพื่อที่จะตรวจสอบไฮดรอกซีอะพาไทต์มาเกาะบนผิวชิ้นงานโดยสารประกอบนี้เกิดตามสมการเคมีในสมการที่ 2.2 โดยวิเคราะห์จากภาพถ่ายจุลภาคและเครื่องวิเคราะห์ห้องปฏิบัติการทางเคมี [31,32]

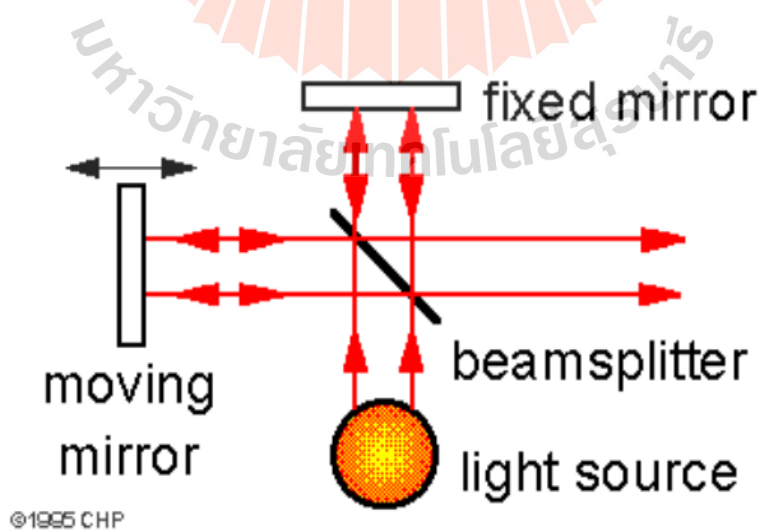


ตารางที่ 2.6 แสดงความเข้มข้นของไอออนในสารละลาย SBF และในเลือดพลาสมาร่างกายมนุษย์ [33]

Sample	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
Blood plasma mmol·L <sup>-1</sup>	142.0	5.0	2.5	1.5	27.0	103.0	1.0	0.5
SBF mmol·L <sup>-1</sup>	142.0	5.0	2.5	1.5	4.2	147.8	1.0	0.5

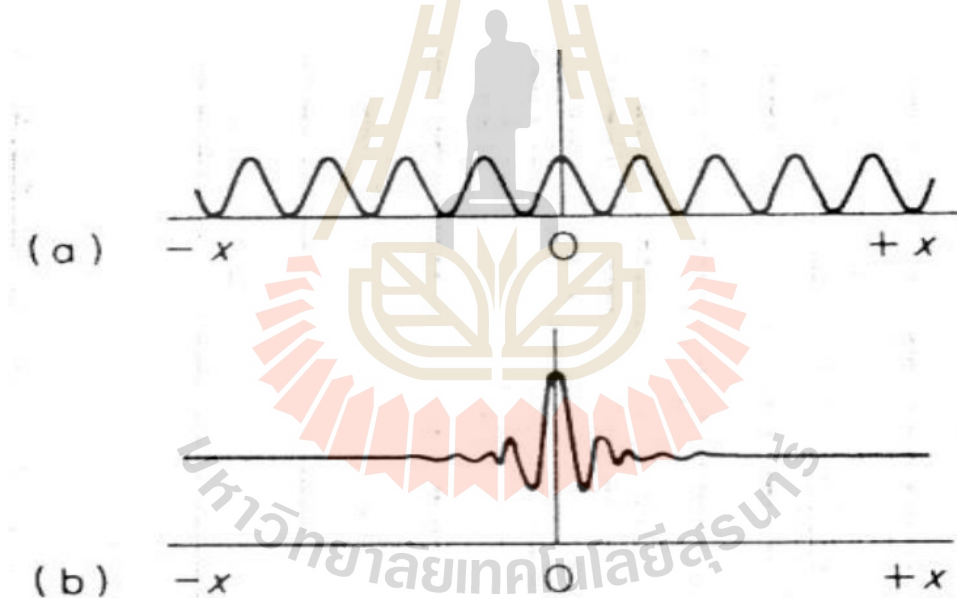
## 2.8 เทคนิคอินฟราเรดสเปกโตรสโกปี (Infrared Spectroscopy, FTIR)

FTIR เป็นเทคนิคอินฟราเรดสเปกโตรสโกปีที่ใช้อินเทอร์เฟอโรมิเตอร์ (Michelson Interferometer) ในการทำหน้าที่แยกแรงแสงที่ผ่านออกจากเซลล์บรรจุสารตัวอย่างออกเป็นความยาวคลื่นต่าง ๆ (แทนที่ใช้โมโนโครมาเตอร์ในกรณีของเครื่องมืออินฟราเรดแบบดิสเพอร์สึฟหรือแบบลำแสงคู่) สำหรับในอุปกรณ์อินเทอร์เฟอโรมิเตอร์นั้น จะประกอบด้วยกระจกแบนราบ (Planar mirrors) 2 แผ่น ที่วางทำมุมตั้งฉากกัน โดยมี 1 แผ่น วางอยู่กับที่ (Fixed mirror) ในขณะที่กระจกอีกหนึ่งแผ่นจะเคลื่อนที่กลับไปกลับมาด้วยความเร็วคงที่ ในทิศทางที่ตั้งฉากกับระนาบของผิวกระจกดังกล่าว (หรือกล่าวอีกนัยหนึ่งคือเคลื่อนที่ขนานกับกระจกอีกแผ่นที่อยู่กับที่) นอกจากนี้ยังมีตัวแยกลำแสง (Beam splitter) ซึ่งวางทำมุม 45 องศา อยู่ระหว่างกระจกทั้งสอง (ดังรูปที่ 2.10) ซึ่ง Beam splitter จะทำหน้าที่แบ่งแยกแสงที่ออกมาจากแหล่งกำเนิดแสงให้แยกออกเป็นสองส่วนกล่าวคือ 50 % ของลำแสงจะทะลุผ่าน Beam splitter เข้าไปสู่ Fixed mirror ในขณะที่อีก 50 % ของลำแสงที่เหลือจะหักเหไปสู่กระจกที่เคลื่อนที่



รูปที่ 2.10 แสดงการทำงานของ Interferometer [34]

ผลจากการแยกแยะและการสะท้อนของแสงในลักษณะดังกล่าวจะทำให้รูปแบบของคลื่นแสงที่จะเข้าสู่ดีเทคเตอร์ถูกรบกวนให้เปลี่ยนแปลงไป ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับระยะทางของกระจกเคลื่อนที่ Moving mirror (หรือระยะ  $x$ ) ด้วย (หรือขึ้นอยู่กับเวลาเนื่องจากกระจกเดินทางด้วยความเร็วคงที่) ในกรณีที่แสงที่เข้ามาสู่อินเตอร์เฟอโรมิเตอร์เป็นแสงที่มีความถี่เดียว (หรือมีความยาวคลื่นค่าเดียวซึ่งเรียกว่า Mono-Chromatic light) แสงที่ผ่านออกจากอินเตอร์เฟอโรมิเตอร์ (Interferogram) จะมีลักษณะดังรูปที่ 2.11 ประกอบไปด้วยจุดสูงสุดของคลื่น (Maximum) ซึ่งเกิดจากการที่ลำแสงที่เดินทางสะท้อนกลับมาจากกระจกทั้ง 2 มีช่วงคลื่นตรงกัน (In phase) และจุดต่ำสุดของคลื่น (Minimum) ซึ่งเกิดจากการที่แสงเดินทางกลับมาจากกระจกทั้ง 2 มีช่วงคลื่นที่ไม่ตรงกัน (Out of phase) ซึ่งในกรณีนี้จะพบว่าที่ระยะทาง  $x$  ใด ๆ ก็ตามที่ได้จะมีความถี่ที่แต่ในกรณีที่แสงที่เดินทางเข้าสู่อินเตอร์เฟอโรมิเตอร์เป็นแสงที่มีหลายความถี่หรือหลายความยาวคลื่น (Polychromatic หรือ Broadband light source) แสงที่เกิดจากการรวมกันเพื่อจะออกไปสู่ดีเทคเตอร์ (Interferogram) นั้นจะถูกแยกออกเป็นความถี่ต่าง ๆ ขึ้นอยู่กับระยะทาง  $x$

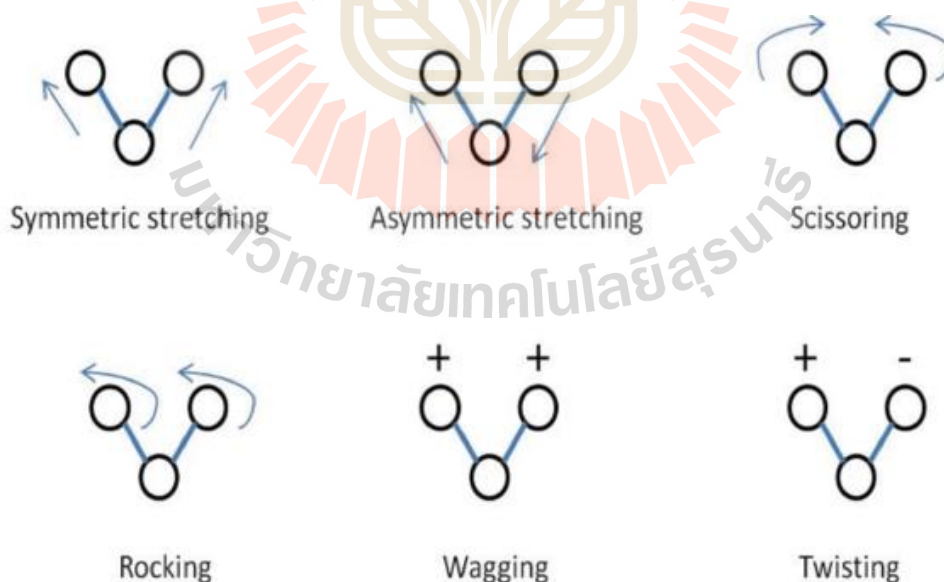


รูปที่ 2.11 การแทรกสอดของลำแสงที่สะท้อนกลับในกรณีที่แสงมีความถี่เดียวและแสง [34]

ซึ่งสัญญาณของแสงที่รวมกันใหม่เพื่อจะเข้าสู่ดีเทคเตอร์ในลักษณะนี้มีลักษณะเป็น Time domain (หรือกราฟคลื่น Sine wave ที่มีความสัมพันธ์กับแกนระยะทางหรือเวลาเนื่องจากกระจกเคลื่อนที่ด้วยความเร็วคงที่) จะถูกถอดรหัสหรือแปลงไปเป็น Frequency domain หรือกราฟที่สัมพันธ์กับแกนความถี่ โดยใช้วิธีการทางคณิตศาสตร์ที่เรียกว่า Fourier transform ซึ่งข้อมูลที่ได้จากการแปลงถูกนำไปเขียนเป็นสเปกตรัมอินฟราเรด (กราฟระหว่างปริมาณความเข้มข้นของแสงกับความถี่หรือเลขคลื่น) ต่อไปและข้อดีของเทคนิคฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดคือความรวดเร็วในการวิเคราะห์

(เมื่อเทียบกับการใช้ grating ในการแยกแสงแบบเดิม) โดยจะใช้เวลาในการวิเคราะห์ที่ไม่นาน (วินาที) ในขณะที่การวิเคราะห์ด้วยเครื่องอินฟราเรดแบบลำแสงคู่หรือแบบดิสเพอร์ซีฟ (Dispersive IR) จะใช้เวลาหลายนาที

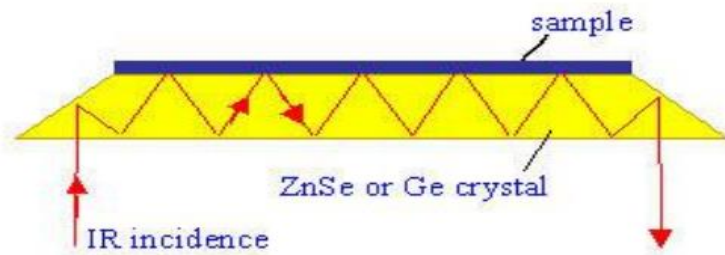
การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FTIR เป็นการวัดการดูดกลืนคลื่นอินฟราเรดที่ทำให้เกิดการแทรกสอดของการสั่นของโมเลกุลรวมถึงการสั่นของพันธะดังแสดงในภาพที่ 2.12 ผลวิเคราะห์ที่ได้เป็นสเปกตรัมที่มีความสัมพันธ์ระหว่างเลขคลื่น (Wave number) กับค่าการดูดกลืนคลื่นอินฟราเรด ในการวิเคราะห์อินฟราเรดสเปกตรัม โมเลกุลต่างชนิดกันจะเกิดการสั่นในช่วงความถี่ต่างกันดังนั้นจึงทำให้ IR spectrum บ่งบอกถึงชนิดของพันธะที่มีอยู่ในโมเลกุล ดังแสดงตารางที่ 2.7 แสดงเลขคลื่นของสารประกอบไฮดรอกซีอะพาไทต์ สำหรับการวิเคราะห์สามารถแบ่งออกเป็นอีกโหมดหนึ่งคือ Attenuated Total Reflectance (ATR) ซึ่งแตกต่างจากเทคนิคอินแสงทะลุผ่านตัวกลาง (Transmission mode IR) เป็นเทคนิคที่เหมาะสมสำหรับการวัดที่พื้นผิวหรือวัสดุทึบแสงโดยใช้หลักการสะท้อนผ่านผลึกที่มีความหนาแน่นสูง โดยพลังงานที่สะท้อนออกมาจะถูกวัดค่าและแสดงในรูปสเปกตรัม นอกจากนั้น สัญญาณที่ได้จะมีปริมาณมากขึ้นและพีคที่ได้จะมีความสูงมากขึ้น หากสามารถทำการวัดความเข้มของแสงที่ได้จากการสะท้อนหลายๆ ครั้ง ดังเช่นในกรณีของเทคนิค multiple internal reflections IR ดังแสดงในรูปที่ 2.13 ในปริมาณจะใช้หลักการวิเคราะห์เชิงปริมาณจากการพิจารณาความสูงของพีค ซึ่งจะสัมพันธ์กับปริมาณทั้งหมดทั้งกันในสารที่สนใจ โดยอธิบายได้จากสมการ Beer-Lambert's Law



รูปที่ 2.12 การสั่นของโมเลกุลรูปแบบต่าง ๆ [35]

ตารางที่ 2.7 พีค FTIR ของโมเลกุลไฮดรอกซีอะพาไทต์ [36]

Chemical groups	Absorption bands, (cm-1)	Description
$\text{CO}_3^{2-}$	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)
$\text{OH}^-$	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)	$\text{OH}^-$ ions prove presence of HAp
Adsorbed water	2600 – 3600 (Meejoo, et al., 2006)	Under influence of thermal treatment, absorption band becomes narrower
$\text{HPO}_4^{2-}$	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);
$\text{PO}_4^{3-}$	460 (Destainville, et al., 2003); (Raynaud, et al., 2002);	$\nu_2$ (Destainville, et al., 2003);
	560 - 600 (Destainville, et al., 2003), (Raynaud, et al., 2002), (Mobasherpour & Heshajin, 2007); 602 un 555 (Han J-K., et al., 2006)	$\nu_4$ (Destainville, et al., 2003); bending mode (Han J-K., et al., 2006)
	960 (Destainville, et al., 2003), (Raynaud, et al., 2002)	$\nu_1$ (Destainville, et al., 2003);
	1020 -1120 (Destainville, et al., 2003), (Raynaud, et al., 2002); 1040 (Han J-K., et al., 2006); 1000 - 1100 (Mobasherpour & Heshajin, 2007);	$\nu_3$ (Destainville, et al., 2003); bending mode (Han J-K., et al., 2006);
$\text{NO}_3^-$	820 and 1380 (Destainville, et al., 2003); (Raynaud, et al., 2002)	Synthesis residue disappears during the calcifying process (Destainville, et al., 2003)



รูปที่ 2.13 แสดงการสะท้อนแสงแบบ multiple internal reflection [34]

สถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน (องค์การมหาชน) นำแสงซินโครตรอนย่านพลังงานอินฟราเรดมาใช้กับเทคนิค IR Spectroscopy ร่วมกับการใช้กล้องจุลทรรศน์หรือที่เรียกว่า Synchrotron Radiation-Based IR Spectromicroscopy เป็นการช่วยเพิ่มประสิทธิภาพของเทคนิค IR Spectroscopy ให้มีความสามารถตรวจวิเคราะห์ตัวอย่างที่มีขนาดเล็ก หรือสารตัวอย่างที่มีความเข้มข้นต่ำมาก ๆ เนื่องจากคุณสมบัติของแสงซินโครตรอนที่ให้ความเข้มข้นและความสว่างสูงกว่าแหล่งกำเนิดแสงทั่วไป นอกจากนี้ยังช่วยให้ผลการวิเคราะห์ที่ได้มีอัตราส่วนระหว่างสัญญาณและสัญญาณรบกวน (Signal/Noise) ที่ดีขึ้นโดยไม่สูญเสียรายละเอียดเชิงพื้นที่ ไม่เกิดความเสียหายต่อตัวอย่างและยังช่วยลดระยะเวลาในการตรวจสอบอีกด้วย อีกทั้งยังสามารถวิเคราะห์ตัวอย่างได้ทั้ง Biomedical, Food and Agriculture, Polymer และ Material ซึ่งอาจจะเป็นอีกหนึ่งทางเลือกในการวิเคราะห์ผลการทดลองที่จะทำให้ได้ข้อมูลที่แม่นยำมากขึ้น

## 2.9 การทบทวนวรรณกรรม (reviewed literature)

จากวรรณกรรมที่เกี่ยวข้องกับงานโครงการวิจัยได้มีการศึกษาเกี่ยวกับกระบวนการสังเคราะห์ชั้นคาร์บอนคล้ายเพชร ตลอดจนทดสอบความเข้ากันได้ทางชีวภาพ เพื่อใช้เป็นวัสดุฝังในทางการแพทย์ รวมถึงกระดูกเทียมสามารถสรุปคร่าว ๆ ได้ดังนี้

T.F. Zhang และคณะ ศึกษาการคุณสมบัติความต้านทานสึกหรอและการกัดกร่อนของฟิล์ม DLC ที่เคลือบบนโลหะที่ใช้ในการฝังในร่างกายมนุษย์ (เหล็กกล้าไร้สนิมเกรด 316L, CoCrMo และ Ti6Al4V) ในคุณสมบัติต้านทานการสึกหรอและการกัดกร่อนของ DLC ที่เคลือบบนโลหะผสม Ti6Al4V มีคุณสมบัติทั้งสองที่ดีกว่าฟิล์ม DLC ที่เคลือบบนเหล็กกล้าไร้สนิมเกรด 316L และโลหะผสม CoCrMo C.A. Love และคณะ ศึกษาชั้นฟิล์ม DLC บนวัสดุฝังในร่างกาย พบว่า ฟิล์ม DLC มีคุณสมบัติที่แข็งแกร่ง การสึกหรอ เป็นวัสดุที่เฉื่อยหรือไม่ทำปฏิกิริยาและสัมประสิทธิ์แรงเสียดทานต่ำ ซึ่งเหมาะที่จะมาปรับปรุงผิววัสดุฝังในที่มีหน้าที่เป็นข้อต่อ นอกจากนี้การปรับปรุงให้ฟิล์มมีการยึดเกาะที่ดีสามารถทำได้โดยการเจือธาตุไทเทเนียมหรือการทำเป็นชั้นฟิล์มระหว่างวัสดุพื้นและชั้นฟิล์ม DLC [37]

K. Kiden และ คณะ ศึกษาความความต้านทานของชั้นฟิล์ม DLC ต่อไฮเปอร์เทอร์มอลออกซิเจนอะตอมในอวกาศ การสร้างชั้นฟิล์ม DLC ใช้เทคนิค CVD ในการสร้างและมีการเจือธาตุไทเทเนียม



เพื่อปรับปรุงคุณสมบัติ ในการวิเคราะห์ชั้นฟิล์ม DLC ในงานวิจัยนี้วิเคราะห์ชั้นฟิล์มด้วย เทคนิค NEXAFS ซึ่งเป็นเทคนิคที่เกี่ยวข้องกับการศึกษาพื้นผิวหรือฟิล์มบางและสอดคล้องกับการวิเคราะห์ พื้นผิวในโครงการวิจัยนี้ [38]

G. Ma และคณะ ศึกษาผลของธาตุไทเทเนียมและเซอร์โคเนียมที่เจือในฟิล์ม DLC ด้วยเทคนิค สเปกโตรสโกปีรังสีเอกซ์ดูดกลืนไทเทเนียมต่อความต้านทานการกัดกร่อนและคุณสมบัติทางกล ผล วิเคราะห์แสดงให้เห็นว่าการเจือธาตุลงในชั้นฟิล์มส่งผลดีทั้งความต้านทานการกัดกร่อนและการยึดเกาะ ของชั้นฟิล์ม



### บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย

#### 3.1 วัสดุและสารเคมีที่ใช้ในการดำเนินการวิจัย

##### 3.1.1 วัสดุพื้นที่ใช้ในการวิจัย

โลหะที่ถูกเคลือบหรือวัสดุพื้น (Substrate) เพื่อปรับปรุงคุณสมบัติที่ผิว คือ เหล็กกล้าไร้สนิมเกรด 316L ก่อนทำการทดลองตรวจสอบองค์ประกอบทางเคมีของเหล็กกล้าไร้สนิมเกรด 316L ด้วยเครื่องสเปกโตรมิเตอร์ ส่วนผสมทางเคมีของเหล็กกล้าไร้สนิมเกรด 316L แสดงในตาราง 3.1

ตารางที่ 3.1 แสดงผลวิเคราะห์จากเทคนิค OES ณ สถาบันวิจัยเหล็กและเหล็กกล้าแห่งประเทศไทย

ธาตุ	เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก	
	มาตรฐาน AISI 316L [39]	316L
C	$\leq 0.03$	0.021
Si	$\leq 1$	0.368
Mn	$\leq 2.00$	1.769
P	$\leq 0.045$	0.026
S	$\leq 0.02$	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 [40]	96.8

##### 3.1.2 วัสดุสำหรับทำชิ้นเคลือบ

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

##### 3.1.3 สารเคมีวัสดุที่ใช้การดำเนินการวิจัย

###### 3.1.3.1 สารเคมีสำหรับการเตรียมผิวชิ้นงาน

- เอทานอล (Ethanol) ใช้สำหรับทำความสะอาดชิ้นงานก่อนและหลังการเคลือบ
- แอซิโตน (Acetone) ใช้สำหรับทำความสะอาดชิ้นงานก่อนและหลังการเคลือบ

3.1.3.2 สารเคมีสำหรับทดสอบความเข้ากันได้ทางชีวภาพ (สารละลายจำลองของเหลวในร่างกาย (Simulated Body Fluid, SBF) แสดงในตารางที่ 3.2

3.1.3.3 สารเคมีสำหรับทดสอบการกัดกร่อนจำลองของเหลวในร่างกายบริเวณข้อต่อ (Synovial fluid, SF) เพื่อให้ใกล้เคียงสภาวะการณที่วัสดุถูกฝังในข้อเข่า แสดงในตารางที่ 3.3

ตารางที่ 3.2 สารเคมีที่ใช้เตรียมสารละลายจำลองของเหลวในร่างกาย (SBF)

ลำดับที่	สารเคมี	เกรด
1	โซเดียมคลอไรด์ (Sodium Chloride, NaCl)	RPE-ACS
2	โซเดียมไฮโดรเจนคาร์บอเนต (Sodium Hydrogen Carbonate, NaHCO <sub>3</sub> ) 100%	RPE-ACS
3	โพแทสเซียม คอลไรด์ (Potassium Chloride, KCl)	RPE-ACS
4	ไดโพแทสเซียมไฮโดรเจนฟอสเฟตไตรไฮเดรต (Di-Potassium Hydrogen Phosphate Trihydrate, K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> ·3H <sub>2</sub> O)	RPE
5	แมกนีเซียมคลอไรด์ (Magnesium Chloride, MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O)	RPE-ACS
6	1M กรดไฮโดรคลอริก (1M Hydrochloric, 1M-HCl)	RPE
7	แคลเซียมคลอไรด์ (Calcium Chloride, CaCl <sub>2</sub> )	RP
8	โซเดียมซัลเฟต (Sodium Sulphate, Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	RPE-ACS
9	ทริส (Tris (Hydroxymethyl) aminomethane, C <sub>4</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>3</sub> )	RPE

ตารางที่ 3.3 สารเคมีที่ใช้เตรียมสารละลายจำลองของเหลวในร่างกายบริเวณข้อต่อ (SF)

ลำดับที่	สารเคมี	เกรด
1	โซเดียมคลอไรด์ (Sodium Chloride, NaCl)	RPE-ACS
2	โพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟต (Potassium Dihydrogen Phosphate, KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> )	RPE-ACS
3	โพแทสเซียม คลอไรด์ (Potassium Chloride, KCl)	RPE-ACS
4	โซเดียมฟอสเฟตไดเบสิกแอนไฮไดรอส (Sodium Phosphate Dibasic Anhydrous, Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> )	RPE-ACS
5	กรดเกลือโซเดียมไฮยาลูรอนเนต (Hyaluronic acid sodium salt, 53747 Sigma-Aldrich)	-

### 3.2 อุปกรณ์ที่ใช้ในการดำเนินการวิจัย

เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการวิจัยสามารถแบ่งออกเป็นกลุ่มตามลักษณะการใช้งานในแต่ละขั้นตอนการวิจัย ดังนี้

#### 3.2.1 อุปกรณ์สำหรับการเตรียมตัวอย่างสำหรับการเคลือบชั้นเคลือบ

##### 3.2.1.1 เครื่องตัดชิ้นงาน WIRECUT

##### 3.2.1.2 ลวดไวต์สำหรับตัดชิ้นงาน ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 0.25 มิลลิเมตร

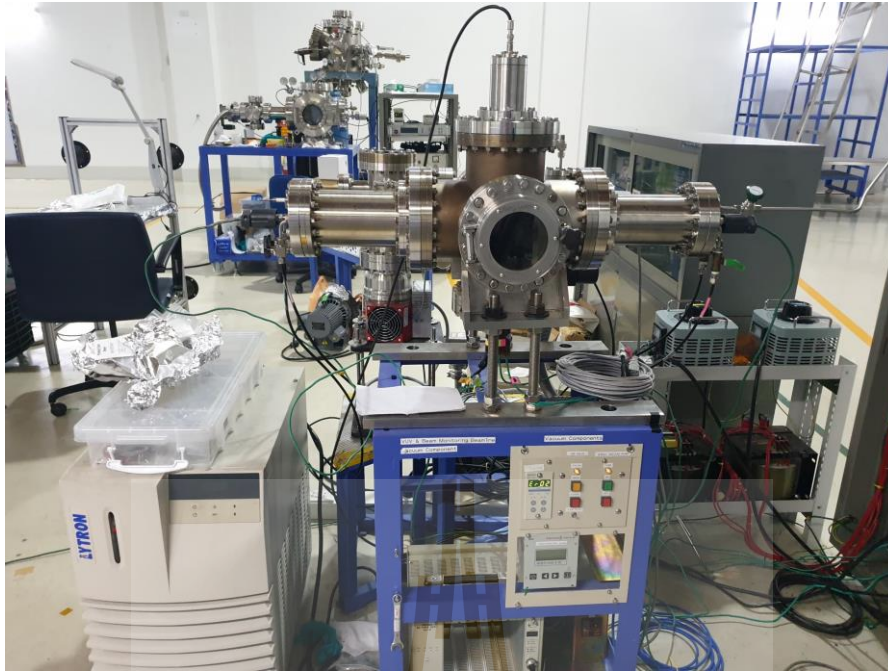
3.2.1.3 กระดาษทรายเบอร์ 100 180 360 480 600 800 1000 1200 1500 2000  
ผงเพชรขนาด 6 ไมครอน และผ้าสักหลาดสำหรับขัดละเอียด

3.2.1.4 เครื่องขัดผิวชิ้นงานแบบจานหมุนยี่ห้อ BUEHLER รุ่น ECOMET 6 เป็น  
เครื่องมือสำหรับขัดชิ้นงานแบบหยาบและละเอียดก่อนเข้าสู่กระบวนการเคลือบคาร์บอนคล้าย  
เพชร

3.2.1.5 เครื่องล้างความถี่สูง (Ultrasonic Cleaner) ยี่ห้อ GT SONIC รุ่น GT SONIC-  
D2 ใช้สำหรับทำความสะอาดก่อนจะเข้าสู่กระบวนการเคลือบ

3.2.1.6 เครื่องเคลือบฟิลเตอร์แคโทดิกอาร์กในสุญญากาศ (Filtered Cathodic  
Vacuum Arc, FCVA) แสดงดังรูปที่ 3.1

##### 3.2.1.7 ตู้ดูดความชื้น (Desiccator) ยี่ห้อ WEIFO รุ่น DRY-70T



รูปที่ 3.1 เครื่องเคลือบฟิลเตอร์แคโทดิกอาร์กในสุญญากาศ

### 3.2.2 อุปกรณ์สำหรับทดสอบการกัดกร่อน

3.2.2.1 เครื่องโพเทนชิโอสแตท Autolab รุ่น PGSTAT302N เพื่อใช้ทดสอบความต้านทานการกัดกร่อน

3.2.2.2 อิเล็กโทรดอ้างอิง (Reference electrode) คือ Ag/AgCl (3.0M KCl) (Silver/Silver chloride electrode)

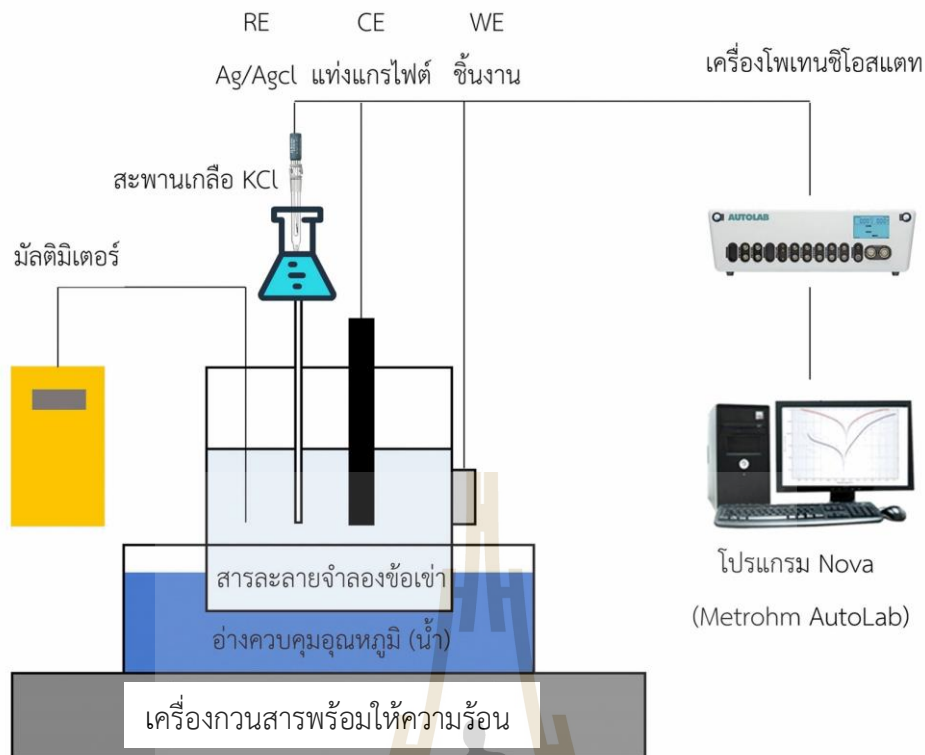
3.2.2.3 อิเล็กโทรดวัดกระแส (Counter electrode) คือ แท่งแกรไฟต์ (Graphite)

3.2.2.4 อิเล็กโทรดตัวอย่าง (Working electrode) คือ เหล็กกล้าไร้สนิม 316L ที่ยังไม่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวและเหล็กกล้าไร้สนิมที่ผ่านการปรับปรุงผิวด้วยการเคลือบชั้นคาร์บอนคล้ายเพชร

3.2.2.5 เครื่องวัดค่าพีเอชของสารละลาย ยี่ห้อ METTLER TOLEDO รุ่น S220 สำหรับผสมสารละลาย

3.2.2.6 เครื่องกวนสารเคมีพร้อมให้ความร้อน สำหรับให้ความร้อน ยี่ห้อ IKA รุ่น C-MAG HS 7

3.2.2.6 มิลลิมิเตอร์ สำหรับใช้วัดอุณหภูมิ ยี่ห้อ FLUKE รุ่น 1587



รูปที่ 3.2 เซลล์ทดสอบการกัดกร่อน

### 3.2.3 อุปกรณ์สำหรับทดสอบความเข้ากันได้ทางชีวภาพ

3.2.3.1 กระจกขวดใส่สาร PP ขนาด 250 มิลลิลิตร

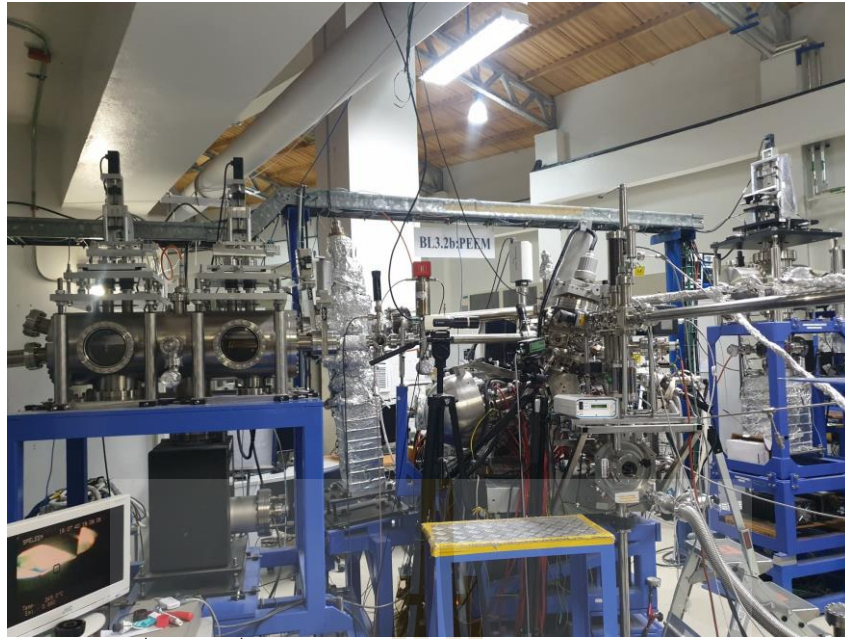
3.2.3.2 ตู้บ่มเพาะเชื้อ อุณหภูมิ 37 องศาเซลเซียส ยี่ห้อ Binder รุ่น BD

3.2.3.3 เครื่องอบไอน้ำแรงดันสูง (Autoclave) ยี่ห้อ HIRAYAMA รุ่น HVE-50

### 3.2.4 อุปกรณ์สำหรับวิเคราะห์พื้นผิว

3.2.4.1 กล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราดชนิดฟิสิกส์ (Field Emission Scanning Electron Microscope, FE-SEM) ยี่ห้อ JEOL รุ่น JSM7800F เป็นอุปกรณ์ในการตรวจสอบพื้นผิว การทดสอบความต้านทานการกัดกร่อนและการทดสอบความเข้ากันได้ทางชีวภาพ

3.2.4.2 เครื่องเอ็กซ์เรย์โฟโตอิมิชชันอิเล็กตรอนไมโครสโคป (X-Ray Photoemission Electron Microscopy, XPEEM) ใช้ในการวิเคราะห์องค์ประกอบชั้นเคลือบทั้งก่อนและหลังการทดสอบการกัดกร่อน ดังแสดงในรูปที่ 3.3



รูปที่ 3.3 เครื่องเอ็กซ์เรย์โฟโตมิชชันอิเล็กตรอนไมโครสโกป  
ณ สถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน สถานีวิจัยที่ 3.2 Ub PEEM

3.2.4.3 เครื่องวิเคราะห์ด้วยความยาวคลื่นช่วงอินฟราเรดสเปกโตรสโกปี (Infrared Spectroscopy, FTIR) ใช้ในการวิเคราะห์หองค์ประกอบของไฮดรอกซีอะพาไทด์หลังการทดสอบความเข้ากันได้ทางชีวภาพ ดังแสดงในรูปที่ 3.4



รูปที่ 3.4 เครื่องวิเคราะห์ด้วยความยาวคลื่นช่วงอินฟราเรดสเปกโตรสโกปี  
ณ สถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน สถานีวิจัยที่ 4.1 Infrared Spectroscopy and Imaging (ISI)

### 3.3 การเตรียมชั้นเคลือบ

#### 3.3.1 การเตรียมผิวชิ้นงาน

ทำการตัดชิ้นงานให้ได้ขนาด 10x10x3 มิลลิเมตร ด้วยเครื่อง Wire cut จากนั้นนำชิ้นงานไปทำการขัดผิวด้วยกระดาษทรายจากเบอร์ 100 ไปถึง 2000 แล้วนำชิ้นงานไปขัดละเอียดด้วยผงเพชรขนาด 6 ไมครอน แล้วทำความสะอาดด้วยเครื่องล้างความถี่สูงด้วยสารแอซิโตนเป็นเวลา 10 นาที 1 รอบแล้วตามด้วย เอทานอล 10 นาที 2 รอบ ก่อนเข้าสู่ระบบเครื่องเคลือบ FCVA

#### 3.3.2 การเคลือบชั้นเคลือบคาร์บอนคล้ายเพชรด้วยเทคนิค FCVA

หลังจากทำความสะอาดผิวชิ้นงาน นำชิ้นงานเข้าเครื่องเคลือบ FCVA โดยมีตัวแปรในกระบวนการเคลือบดังแสดงในตารางที่ 3.4

ตารางที่ 3.4 ตัวแปรในการเคลือบฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรด้วยเทคนิค FCVA

ตัวแปร	ค่ากำหนด
ความดัน (mbar)	$1 \times 10^{-5}$ - $2 \times 10^{-5}$
ความถี่การอาร์ก (Hz)	6
อัตราส่วนของลูกคลื่น (Duty Cycle)	0.003
ความต่างศักย์ชิ้นงาน (Bias voltage, V)	1500 และ 1000
ความต่างศักย์ที่ขั้วแคโทดคาร์บอน (V)	800 (ทั้งชั้นเคลือบ DLC และ DLC-Ti)
ความต่างศักย์ที่ขั้วแคโทดไทเทเนียม (V)	800 (ชั้นไทเทเนียม (Ti)), 400 (ชั้น DLC เจือในชั้นเคลือบ (DLC-Ti))
ความหนาชั้นเคลือบ (nm)	$150 \pm 20$
อุณหภูมิขณะเคลือบ (°C)	อุณหภูมิห้อง

นำเหล็กกล้าไร้สนิม 316L ที่ผ่านการเตรียมผิวมาเคลือบชั้นฟิล์มด้วยเทคนิค FCVA โดยชนิดชั้นเคลือบสามารถแบ่งออกเป็นทั้งหมด 4 ชนิด ได้แก่

- ชั้นคาร์บอนคล้ายเพชร (DLC)
- ชั้นคาร์บอนคล้ายเพชรเจือด้วยไทเทเนียม (DLC-Ti)
- ชั้นคาร์บอนคล้ายเพชรรองพื้นด้วยไทเทเนียม (DLC/Ti)
- ชั้นคาร์บอนคล้ายเพชรเจือและรองพื้นด้วยไทเทเนียม (DLC-Ti/Ti)



โดยรายละเอียดมีดังนี้

3.3.2.1 นำชิ้นงานที่ผ่านการเตรียมผิวมาติดตั้งใส่ในเครื่องเคลือบ FCVA แล้วลดความดันในห้องเคลือบให้ได้ความดันที่ประมาณ  $1 \times 10^{-5}$  -  $2 \times 10^{-5}$  mbar

3.3.2.2 เมื่อใกล้ถึงความดันที่ต้องการเปิดระบบหล่อเย็น จากนั้นทำการตั้งค่าความต่างศักย์ที่ขั้วแคโทดตามชั้นเคลือบที่ต้องการและตั้งค่าความต่างศักย์ 1500 V

3.3.2.3 ทำการเปิดระบบเคลือบโดยใช้ความต่างศักย์ชิ้นงานที่ 1500 V เป็นเวลา 10 นาทีแรกจากนั้นปรับค่าความต่างศักย์ชิ้นงานมาที่ 1000 V อีก 20 นาที สำหรับชั้นแรก หากเป็นเคลือบชั้นถัดไปยังคงค่าความต่างศักย์ชิ้นงานไว้ที่ 1000 V จนกระทั่งทำการเคลือบเสร็จเป็นเวลา 30 นาทีแล้วปิดระบบเคลือบ

3.3.2.4 หลังจากทำการเคลือบเสร็จรอให้ระบบหล่อเย็นทำงานประมาณ 20-30 นาทีแล้วทำการเปิดระบบห้องเคลือบแล้วนำชิ้นงานออกมารอในตู้ดูดความชื้นเพื่อรอทำการทดสอบถัดไป

### 3.4 การทดสอบการกัดกร่อน

#### 3.4.1 การวิเคราะห์พื้นผิวก่อนทดสอบการกัดกร่อน

นำชิ้นงานที่เคลือบไปตรวจโครงสร้างทางเคมีของชั้นเคลือบด้วยเทคนิค NEXAFS เพื่อดูการเปลี่ยนแปลงของชั้นเคลือบที่เปลี่ยนแปลงไปหลังทำทดสอบการกัดกร่อน โดยการวัดธาตุคาร์บอน ไทเทเนียมและออกซิเจน

#### 3.4.2 การเตรียมสารละลายจำลองในข้อเช่า

เตรียมสารละลายจำลองในข้อเช่าด้วยเครื่องซึ่งทศนิยมสี่ตำแหน่งตามตารางที่ 3.5 ผสมสารละลายตามลำดับที่แสดง โดยใช้แท่งแม่เหล็กกวนผสมให้เข้ากัน จากนั้นวัดค่าความเป็นกรด-ด่างให้ได้ค่า พีเอช 7.5 ที่อุณหภูมิห้อง แล้วจึงสามารถนำไปทดสอบการกัดกร่อน

ตารางที่ 3.5 ปริมาณสารเคมีที่ใช้ผสมสารละลายจำลองในข้อเช่า (PBS+1 กรัม HA ต่อลิตร) [8,9,41]

ลำดับที่	สารเคมี	ปริมาณ (กรัมต่อลิตร)
1	โซเดียมคลอไรด์ (NaCl)	8.18
2	โพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟต ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ )	0.14
3	โพแทสเซียม คลอไรด์ (KCl)	0.22
4	โซเดียมฟอสเฟตไดเบสิกแอนไฮไดรส์ ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ )	1.42
5	กรดเกลือโซเดียมไฮยาลูรอนเนต (HA)	1

### 3.4.3 การทดสอบการกัดกร่อน

ติดตั้งชิ้นงานในเซลล์ทดสอบการกัดกร่อนในตำแหน่งอิเล็กโทรดตัวอย่าง (Working electrode) ต่อเข้ากับอิเล็กโทรดอ้างอิง (Reference electrode) และอิเล็กโทรดกระแส (Counter electrode) โดยใช้สารละลายปริมาณ 100 มิลลิลิตร จากนั้นแช่ชิ้นงานทิ้งไว้ในสารละลายเป็นเวลา 30 นาที แล้วเริ่มทดสอบการกัดกร่อน ในระหว่างแช่ชิ้นงานทำการปรับอุณหภูมิในสารละลายให้อยู่ที่อุณหภูมิ 37 องศาเซลเซียสตลอดการทดสอบการกัดกร่อนด้วยเครื่องกวนสารเคมีพร้อมให้ความร้อน (เปิดระบบให้ความร้อนเท่านั้น) และใช้มัลติมิเตอร์เป็นตัวควบคุมอุณหภูมิ โดยการสแกนในช่วงต่ำกว่า OCP -200 มิลลิโวลต์ จนเลยค่าศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อน 100 mV ด้วยอัตราสแกน 1 มิลลิโวลต์ต่อวินาที (อัตราการสแกนเป็นไปตามมาตรฐาน ASTM F2129)

เมื่อเสร็จสิ้นการทดสอบ ล้างชิ้นงานด้วยน้ำ DI แล้วนำชิ้นงานเก็บในตู้ดูดความชื้นเพื่อชะลอปฏิกิริยาการกัดกร่อนที่พื้นผิวก่อนนำไปวิเคราะห์ถัดไป

### 3.4.4 การวิเคราะห์พื้นผิวหลังทดสอบการกัดกร่อน

นำชิ้นงานที่เคลือบไปตรวจโครงสร้างทางเคมีของชั้นเคลือบด้วยเทคนิค NEXAFS เพื่อดูการเปลี่ยนแปลงของชั้นเคลือบที่เปลี่ยนแปลงไปหลังทดสอบการกัดกร่อน โดยตรวจวัดธาตุคาร์บอน ไทเทเนียม และออกซิเจน นอกจากนี้วิเคราะห์พื้นผิวหลังทดสอบการกัดกร่อนด้วยกล้องจุลทรรศน์ส่องกราด

## 3.5 การทดสอบความเข้ากันได้ทางชีวภาพ

### 3.5.1 การเตรียมสารละลายจำลองในร่างกาย (SBF)

ภาชนะที่ใช้ในการผสมสารละลายเป็นพลาสติกโพลีโพรพิลีน (Polypropylene, PP) และน้ำดีไอโอไนซ์ (DI) ถูกนำไปเข้าเครื่องอบไอน้ำแรงดันสูงเพื่อฆ่าเชื้อที่อุณหภูมิ 121 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 15 นาที

จากนั้นเตรียมสารละลายจำลองในร่างกายด้วยเครื่องชั่งทศนิยมสี่ตำแหน่งโดยใช้ส่วนผสมตามตารางที่ 3.6 ผสมสารละลายตามลำดับ ในน้ำ DI 700 มิลลิลิตร โดยใช้แท่งแม่เหล็กกวนผสมให้เข้ากัน จากนั้นวัดค่าความเป็นกรด-ด่างจนได้ค่า พีเอช 7.4 ที่อุณหภูมิ 37 องศาเซลเซียส แล้วปรับปริมาตรด้วยน้ำ DI ให้ถึง 1000 มิลลิลิตร แล้วทำการบรรจุสารละลายในภาชนะพลาสติก PP เพื่อนำไปทดสอบความเข้ากันได้ทางชีวภาพ [42]

ตารางที่ 3.6 ปริมาณสารเคมีที่ใช้ผสมสารละลายจำลองในร่างกาย [42,43]

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

### 3.5.2 การทดสอบความเข้ากันได้ทางชีวภาพ (แช่ชิ้นงานในสารละลายจำลองในร่างกาย)

นำชิ้นงานใส่ภาชนะขวดเก็บสารพลาสติก PP ขนาด 250 มิลลิลิตร ที่ผ่านการฆ่าเชื้อ แล้วเติมสารละลาย SBF ในปริมาณ 200 มิลลิลิตร แล้วนำชิ้นงานที่ถูกแช่ในสารละลายเข้าสู่บ่มเพาะเชื้อที่อุณหภูมิ 37 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลา 14 วันเพื่อดูการเกิดของไฮดรอกซีอะพาไทต์

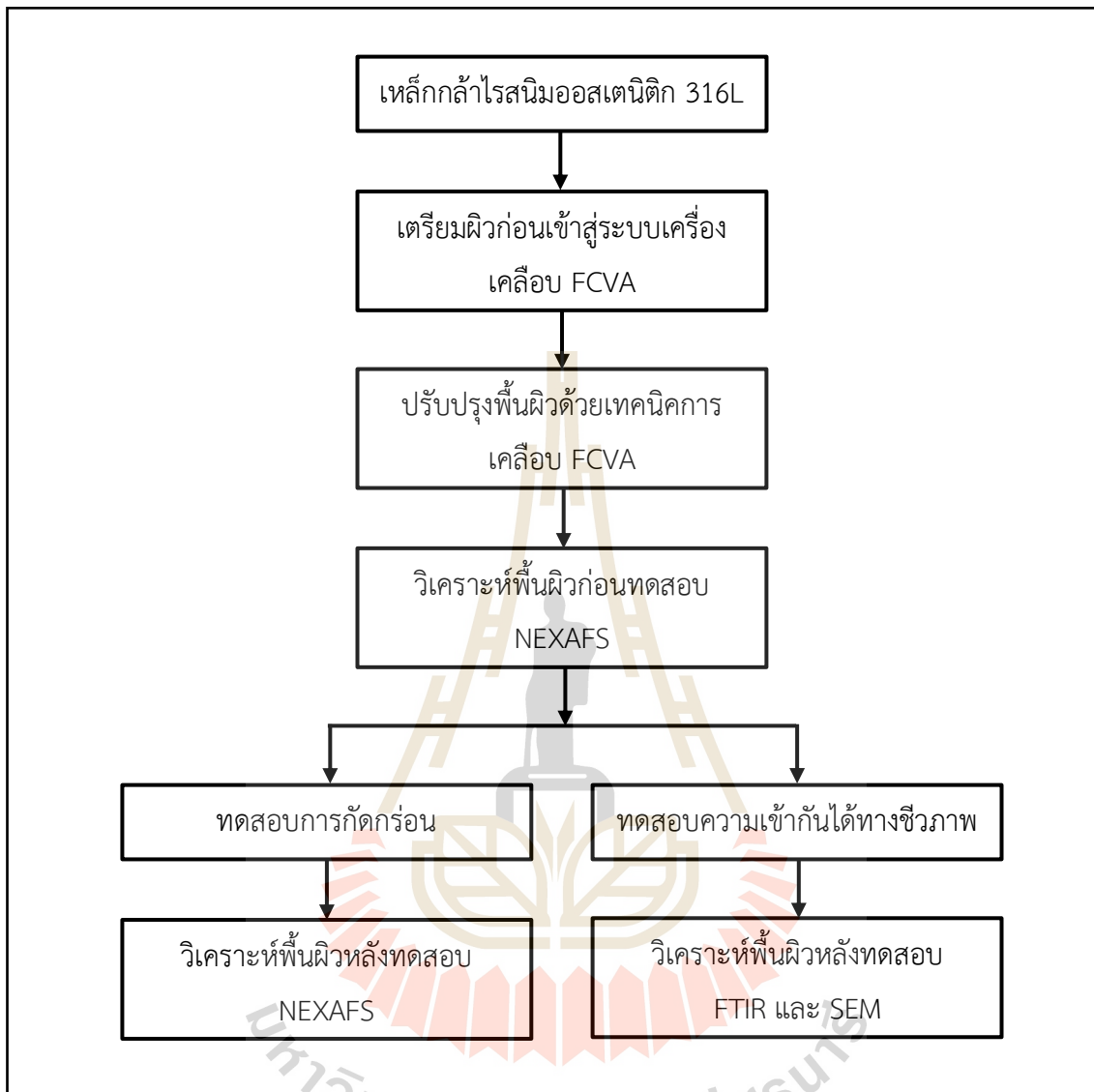
เมื่อครบ 14 วัน นำชิ้นงานออกจากภาชนะแล้วล้างด้วย อาซิโตน เอทานอล และน้ำ DI ตามลำดับ โดยล้างอย่างระมัดระวัง ปล่อยให้แห้งในอากาศ จากนั้นเก็บในตู้ดูดความชื้น โดยชิ้นงานที่ทดสอบความเข้ากันได้ทางชีวภาพ (การเกิดอะพาไทต์) จะคัดเลือกโดยพิจารณาจากผลทดสอบการกัดกร่อนเป็นหลัก

### 3.5.3 การวิเคราะห์พื้นผิวหลังทดสอบการกัดกร่อน

นำชิ้นงานที่ผ่านการทดสอบความเข้ากันได้ทางชีวภาพไปวิเคราะห์องค์ประกอบที่เกิดขึ้นบนพื้นผิวชิ้นงานด้วยเทคนิค FTIR และ SEM เพื่อทำการเปรียบเทียบการเกิดไฮดรอกซีอะพาไทต์บนพื้นผิวแต่ละชนิด

### 3.6 ขั้นตอนดำเนินการวิจัย

ในงานวิจัยนี้มีขั้นตอนการทำวิจัยตามแผนภาพระเบียบวิธีการทำวิจัย ดังแสดงรูปที่ 3.5



รูปที่ 3.5 แผนภาพระเบียบวิธีการทำวิจัย

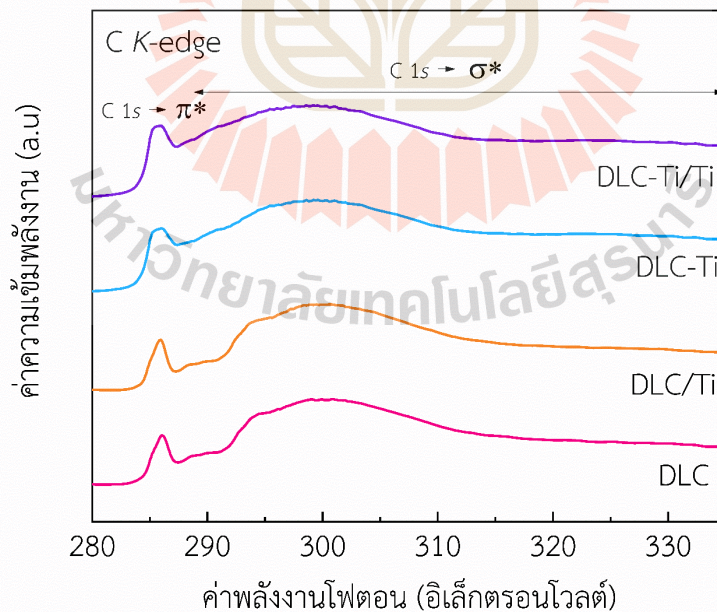
## บทที่ 4

### ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผลการทดลอง

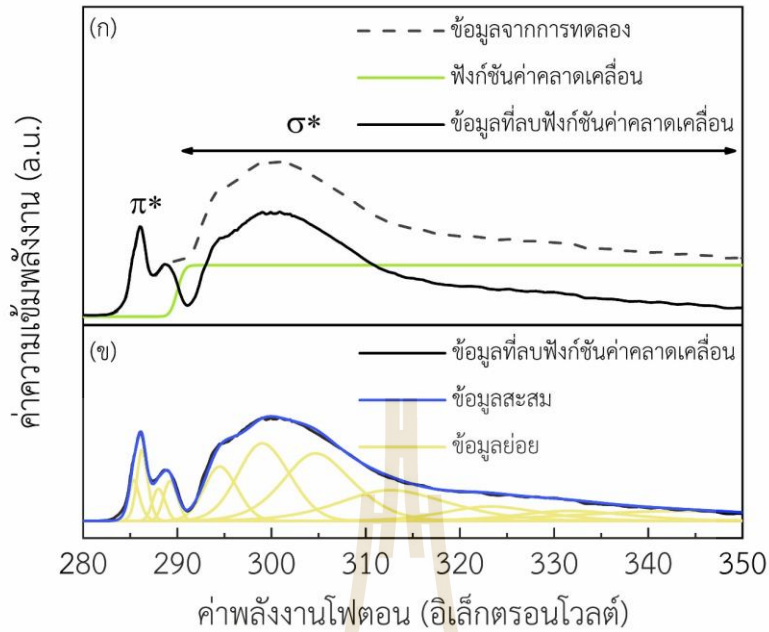
#### 4.1 ผลทดสอบการกัดกร่อน

##### 4.1.1 ผลวิเคราะห์พื้นผิวก่อนทดสอบการกัดกร่อน

ชั้นเคลือบคาร์บอนคล้ายเพชรถูกวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีด้วยเทคนิค NEXAFS ได้ผลดังแสดงในรูปที่ 4.1 ถึง 4.4 รูปที่ 4.1 แสดงสเปกตรัม C K-edge แบ่งเป็นสองช่วง คือ  $\pi^*$  และ  $\sigma^*$  โดยทั้งสองช่วงเป็นการแสดงพลังงานจากการที่อิเล็กตรอนที่ C 1s ถูกพลังงานกระตุ้นไปอยู่อิเล็กตรอนชั้นวงนอกสุดโดยขึ้นอยู่กับโครงสร้าง สำหรับ C 1s- $\pi^*$  ที่ตำแหน่งพลังงานโฟตอนประมาณ 285.4 อิเล็กตรอนโวลต์ (eV) คือ โครงสร้าง  $sp^2$  (C=C และ C≡C) และ  $\sigma^*$  แสดงพลังงานโฟตอนในช่วง 288 eV ถึง 350 eV เป็นช่วงการทับซ้อนกันระหว่าง  $sp$   $sp^2$  และ  $sp^3$  ซึ่ง  $\sigma^*$  ไม่สามารถจำแนกออกเป็นพีคย่อยที่สามารถระบุได้ จากรูปที่ 4.1 เห็นได้ว่าชั้นเคลือบ DLC และ DLC/Ti มีลักษณะกราฟที่คล้ายคลึงกัน เช่นเดียวกับ DLC-Ti และ DLC-Ti/Ti แสดงให้เห็นว่าการรองพื้นด้วยไทเทเนียม (DLC/Ti) ไม่ส่งผลต่อโครงสร้างทางเคมีของชั้นเคลือบด้านบน แต่การเจือไทเทเนียม (DLC-Ti และ DLC-Ti/Ti) ลงในชั้นเคลือบคาร์บอนคล้ายเพชร ทำให้มีการเพิ่มขึ้นของพีคแรกเล็กน้อยเนื่องจากเกิดโครงสร้างแกรไฟต์ ( $sp^2$ ) หรือกระบวนการแกรไฟไทเซชัน (Graphitization) มากขึ้น [26,44]



รูปที่ 4.1 สเปกตรัม C K-edge NEXAFS ของชั้นเคลือบ DLC, DLC/Ti, DLC-Ti และ DLC-Ti/Ti



รูปที่ 4.2 แสดงตัวอย่างการจำแนกพีคย่อยของกราฟ C K-edge ของชั้นเคลือบ DLC

จากผลวิเคราะห์ C K-edge ในรูปที่ 4.1 สามารถนำชั้นเคลือบแต่ละชนิดมาจำแนกพีคย่อยเพื่อหาโครงสร้างทางเคมีในแต่ละชั้นเคลือบได้ดังแสดงในรูปที่ 4.2 (ก.) และ (ข.) แสดงออกเป็นสองส่วนระหว่าง C  $1s \rightarrow \pi^*$  ที่ตำแหน่ง 285.4 eV และ C  $1s \rightarrow \sigma^*$  ที่ช่วง 288 eV ถึง 350 eV ได้หลายพีค โดยแต่ละพีคจำเป็นต้องลบระดับฟังก์ชันผิดพลาดแสดงในรูปที่ 4.2 (ก.) และจำแนกกราฟให้ได้ข้อมูลย่อยดังแสดงในรูปที่ 4.2 (ข.) เพื่อหาสัดส่วน  $sp^2$  ( $sp^2$  fraction) สัดส่วน  $sp^2$  บ่งชี้การเกิด Graphitization (ชั้นเคลือบคล้ายเพชรที่ให้สมบัติทางกล ทางเคมีที่ดี ควรมีสัดส่วน  $sp^2$  น้อย) ในรูปที่ 4.2 (ข.) แสดงพีคย่อยของ  $\pi^*$  (C=C),  $\sigma^*$  (C-H),  $\pi^*$  (C=O) หรือ  $\pi^*$  (C≡C) และ  $\sigma^*$  (C-C) ที่ตำแหน่ง 284.5 eV, 286.7 eV, 288 eV และ 289.4 eV บ่งชี้การเกิด แกรไฟต์ ( $\pi^*$  (C=C)) เพชร ( $\sigma^*$  (C-H)) และแกรไฟต์ออกไซด์ ( $\pi^*$  (C=O) หรือ  $\pi^*$  (C≡C) และ  $\sigma^*$  (C-C)) โดยแกรไฟต์ออกไซด์เกิดจากการทำปฏิกิริยากับอากาศบนผิวของชั้นเคลือบๆ ตามลำดับ สัดส่วน  $sp^2$  คำนวณจาก Highly Oriented Pyrolytic Graphite (HOPG) ดังแสดงในสมการ 4.1 [26]

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

เมื่อ

$I_{sam}^{\pi^*}$

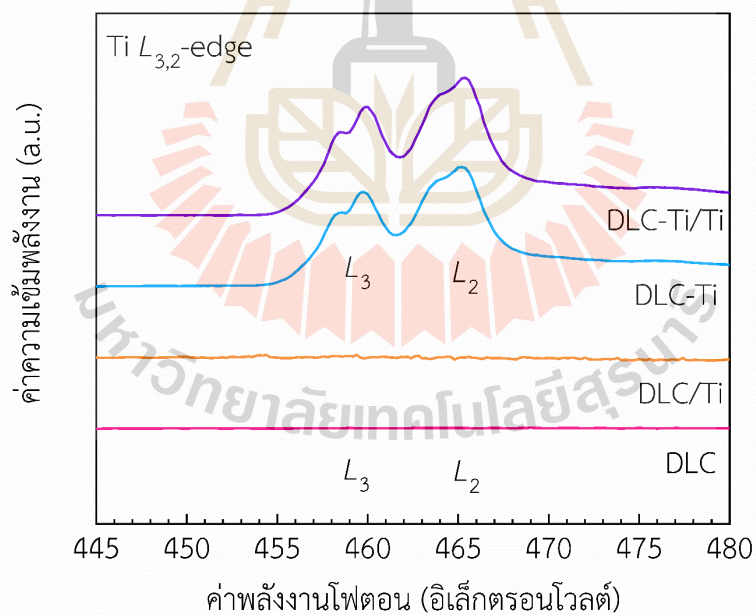
คือ พื้นที่ใต้กราฟที่ตำแหน่ง  $\pi^*$  (C=C) ของชั้นงาน

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

ตารางที่ 4.1 แสดงเปอร์เซ็นต์  $sp^2$  จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค NEXAFS

ชิ้นงานเคลือบ	เปอร์เซ็นต์ $sp^2$ (%)
DLC	32.44
DLC/Ti	33.41
DLC-Ti	54.31
DLC-Ti/Ti	55.28

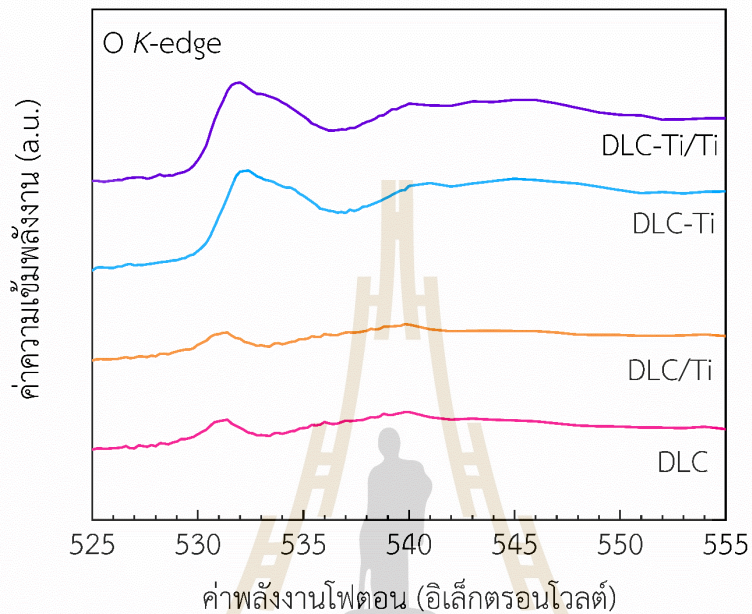
ในตารางที่ 4.1 แสดงเปอร์เซ็นต์  $sp^2$  พบว่าชั้นเคลือบที่เจือไทเทเนียมส่งผลให้ค่า  $sp^2$  เพิ่มขึ้นจากการเกิดกระบวนการ Graphitization แต่ชั้นรองพื้นไทเทเนียมไม่มีผลต่อ  $sp^2$  ของชั้นเคลือบทั้ง DLC และ DLC-Ti



รูปที่ 4.3 แสดงผลวิเคราะห์ Ti  $L_{3,2}$ -edge NEXAFS ของชั้นเคลือบ DLC DLC/Ti DLC-Ti และ DLC-Ti/Ti ตามลำดับ

รูป 4.3 แสดงผลวิเคราะห์ Ti  $L_{3,2}$ -edge NEXAFS แบ่งออกเป็นสองช่วง ได้แก่ พื้นที่  $L_3$  พิค ระดับพลังงานที่ตำแหน่งระหว่าง 458 eV ถึง 460 eV คือ ช่วงพลังงานที่ถูกกระตุ้นจากระดับพลังงาน

Ti  $2p_{3/2}$  ไประดับพลังงาน Ti  $3d_{5/2}$  และพื้นที่  $L_2$  พีกระดับพลังงานที่ตำแหน่งระหว่าง 464 eV ถึง 465 eV คือ ช่วงพลังงานที่ถูกกระตุ้นจากระดับพลังงาน Ti  $2p_{1/2}$  ไประดับพลังงาน Ti  $3d_{3/2}$  ชั้นเคลือบที่พบระดับพลังงานดังกล่าว คือ DLC-Ti และ DLC-Ti/Ti เพราะมีการเจือไทเทเนียม จากกราฟ Ti NEXAFS พบว่าเป็นไทเทเนียมออกไซด์โดยพิจารณา O K-edge ยืนยันร่วมด้วย [38,45]



รูปที่ 4.4 แสดงผลวิเคราะห์ O K-edge NEXAFS ของชั้นเคลือบ DLC DLC/Ti DLC-Ti และ DLC-Ti/Ti ตามลำดับ

รูป 4.4 แสดงผลวิเคราะห์ O K-edge พบความแตกต่างอย่างเห็นได้ชัดของชั้นเคลือบคาร์บอนคล้ายเพชรที่ปราศจากการเจือไทเทเนียม (DLC และ DLC/Ti) และชั้นเคลือบคาร์บอนคล้ายเพชรที่เจือไทเทเนียม (DLC-Ti และ DLC-Ti/Ti)

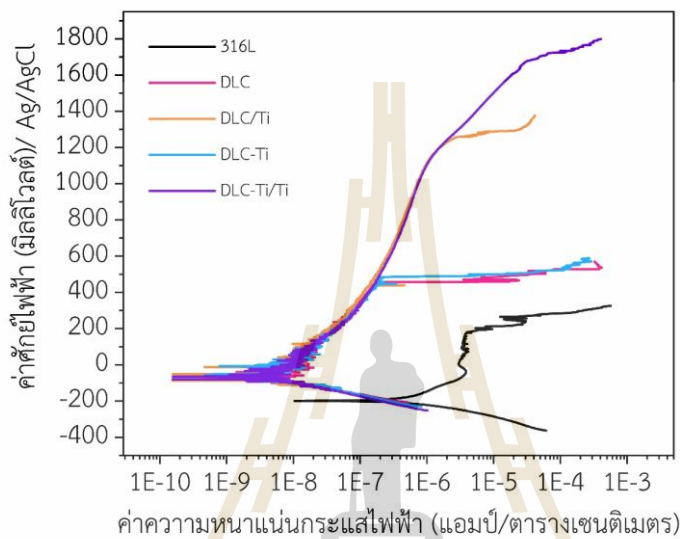
ชั้นเคลือบ DLC และ DLC/Ti ประกอบด้วยช่วงพีกระดับพลังงานที่ตำแหน่ง 531.2 eV, 533.6 eV ถึง 534 eV, 536 eV และ 541.4 eV คือ  $O\ 1s \rightarrow \pi^*$  (C=O),  $\pi^*$  (C—O—C),  $\sigma^*$  (—OH) และ  $\sigma^*$  (C—O—C และ C=O) บ่งชี้การเกิดกลุ่มคาร์บอนิล ( $\pi^*$  (C=O)) คาร์บอนอกซิด ( $\pi^*$  C—O—C และ  $\sigma^*$  (C—O—C)) และไฮดรอกซิล  $\sigma^*$  (—OH) ตามลำดับ [46,47]

สำหรับชั้นเคลือบคาร์บอนคล้ายเพชรที่เจือไทเทเนียม (DLC-Ti และ DLC-Ti/Ti) พบพีกระดับพลังงานที่ตำแหน่งระหว่าง 531 eV ถึง 534 eV คือ อิเล็กตรอนที่ตำแหน่ง O  $2p$  อยู่ร่วมกับตำแหน่งอิเล็กตรอนที่ว่างของ Ti  $3d$  และพีกระดับพลังงานที่ตำแหน่ง 537 eV ถึง 550 eV คือ พลังงานในช่วงที่อิเล็กตรอน O  $2p$  ไฮบริดซ์กับ Ti  $4s$  และ Ti  $4p$  ดังนั้นการเจือไทเทเนียมลงในชั้นเคลือบฯ ส่งผลให้เกิดไทเทเนียมออกไซด์บนพื้นผิวชั้นเคลือบ [26]



#### 4.1.2 ผลวิเคราะห์การทดสอบการกัดกร่อน

รูป 4.5 และตารางที่ 4.2 แสดงกราฟโพลาริเซชัน และค่าพารามิเตอร์สำคัญทางการกัดกร่อนต่าง ๆ หาได้จากกราฟโพลาริเซชันของชั้นเคลือบๆ ที่ทดสอบการกัดกร่อนในสารละลายข้อเช่า แสดงให้เห็นว่าชิ้นงาน 316L ที่ไม่ผ่านการเคลือบหรือการปรับปรุงผิวมีความต้านทานการกัดกร่อนแบบทั่วพื้นผิว (General corrosion) น้อยกว่าชิ้นงานที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวโดยพิจารณาจากอัตรากัดกร่อน (Corrosion rate)



รูปที่ 4.5 กราฟโพลาริเซชัน ของ 316L DLC DLC/Ti DLC-Ti และ DLC-Ti/Ti [48]

ตารางที่ 4.2 แสดงค่าจากกราฟโพลาริเซชันของการทดสอบการกัดกร่อน

ชิ้นงาน	$E_{corr}$ (mV)	$i_{corr}$ (nA/cm <sup>2</sup> )	$E_p$ (mV)	$R_p$ (M $\Omega$ ·cm <sup>2</sup> )	อัตราการกัดกร่อน ( $\times 10^{-6}$ mm/year)
316L	-198.770	198.110	215.332	0.043	2,077.6942
DLC	-77.173	1.694	456.818	4.978	0.0607
DLC/Ti	-73.501	1.731	1,253.660	4.997	0.0611
DLC-Ti	-62.318	1.792	484.436	5.925	0.0760
DLC-Ti/Ti	-64.678	1.838	1,672.970	5.966	0.0777

ชั้นเคลือบๆ ทั้ง 4 ชนิด แสดงอัตราการกัดกร่อนต่ำ และมีค่าอัตราการกัดกร่อนค่อนข้างใกล้เคียงกันมาก แต่ชั้นเคลือบๆ ที่เจือไทเทเนียม (DLC-Ti และ DLC-Ti/Ti) มีอัตราการกัดกร่อนแบบทั่วพื้นผิวสูงกว่าชั้นเคลือบๆ ที่ไม่เจือไทเทเนียม (DLC และ DLC/Ti) เล็กน้อย อย่างไรก็ตามการเจือไทเทเนียมในชั้นเคลือบๆ เพิ่มค่าศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อนไปในทิศทางบวกได้เล็กน้อย หรือกล่าวได้ว่าเริ่มเกิดการ

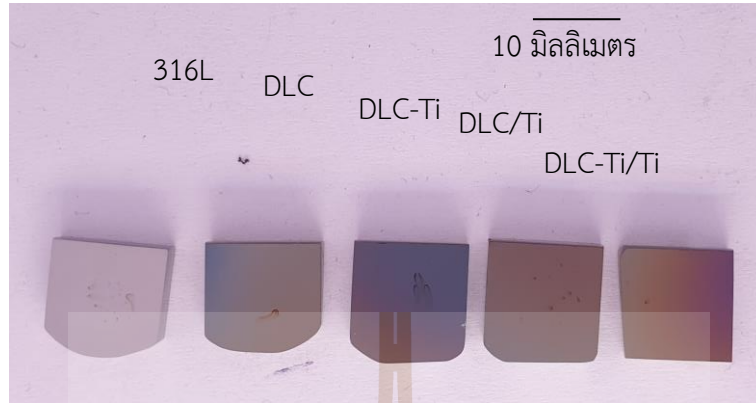
กักร่อนแบบทั่วพื้นผิวได้ช้ากว่าเล็กน้อย ทั้งนี้เนื่องจากไทเทเนียมออกไซด์มีความเฉื่อยต่อการเกิดการกักร่อน จากค่าตัวแปรทางการกักร่อน คือ อัตราการกักร่อน และศักย์ไฟฟ้าการกักร่อน ( $E_{corr}$ ) ของชั้นเคลือบฯ ที่เจอและไม่เจอไทเทเนียมมีความต่างกันเพียงเล็กน้อย จึงต้องพิจารณาค่าความต้านทานโพลาไรเซชัน ( $R_p$ ) ซึ่งเป็นพารามิเตอร์ที่แม่นยำสำหรับบ่งชี้อัตราการกักร่อนแบบทั่วพื้นผิว [49] ดังนั้นเมื่อพิจารณาความต้านทานโพลาไรเซชันในตารางที่ 4.2 พบว่าชั้นเคลือบฯ ที่เจอไทเทเนียมมีความต้านทานการกักร่อนที่ดีกว่าชั้นเคลือบฯที่ไม่เจอไทเทเนียม ชั้นเคลือบฯบริสุทธิ์ และเหล็กกล้าไร้สนิม 316L ตามลำดับ เป็นการยืนยันว่าชั้นเคลือบคาร์บอนคล้ายเพชรที่มีความเฉื่อยต่อปฏิกิริยาการกักร่อนรวมกับการเจอไทเทเนียมช่วยเพิ่มความต้านทานการกักร่อนแบบทั่วพื้นผิว (General corrosion) ให้กับเหล็กกล้าไร้สนิม 316L นอกจากนี้ยังพบอีกว่า ชั้นเคลือบคาร์บอนคล้ายเพชรที่เจอและรองพื้นด้วยไทเทเนียมช่วยเพิ่มความต้านทานการกักร่อนแบบรูเข็ม (Pitting Corrosion) ได้มากกว่าการเคลือบฯ 1 ชั้น และชั้นเคลือบฯที่เจอไทเทเนียม โดยพิจารณาจากค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าการกักร่อนแบบรูเข็ม ( $E_p$ ) ที่สูงขึ้นถึง 1,672.970 มิลลิโวลต์ บ่งชี้ได้ว่าชั้นเคลือบคาร์บอนคล้ายเพชรที่เจอและรองพื้นด้วยไทเทเนียม (DLC-Ti/Ti) ช่วยการแก้ไขปัญหากักร่อนแบบรูเข็มของเหล็กกล้าไร้สนิมที่มักเกิดการกักร่อนชนิดนี้ได้ดี [50,51]

#### 4.1.3 ผลวิเคราะห์พื้นผิวหลังทดสอบการกักร่อน

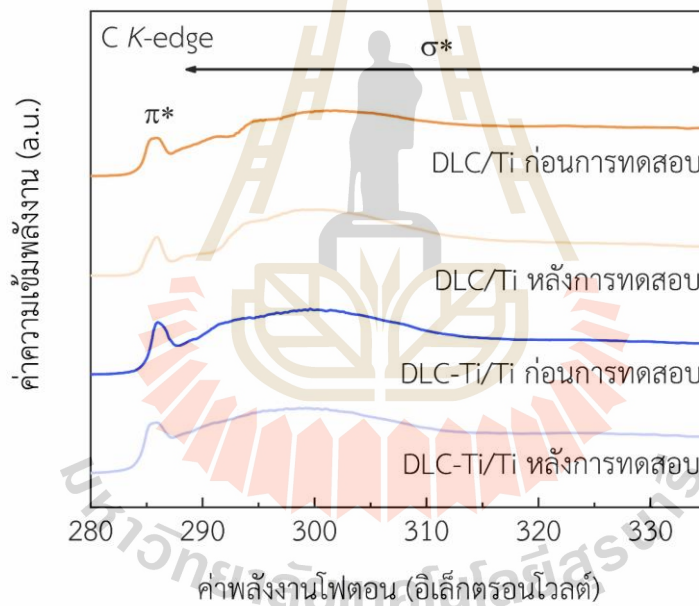
รูป 4.6 แสดงพื้นผิวชิ้นงานหลังทดสอบการกักร่อนพบว่าทุกชิ้นงานมีลักษณะการกักร่อนแบบรูเข็มหรือแบบเฉพาะที่ โดยเฉพาะชิ้นงาน 316L ที่เกิดการกักร่อนแบบรูเข็มรุนแรงที่สุดตามด้วยชิ้นงานที่ไม่มีไทเทเนียมรองพื้น (DLC และ DLC-Ti) และชิ้นงานที่มีไทเทเนียมรองพื้น (DLC/Ti และ DLC-Ti/Ti) ตามลำดับ จากผลทดสอบการกักร่อนและภาพชิ้นงานหลังทดสอบสรุปได้ว่า ชิ้นงานที่มีไทเทเนียมรองพื้นทั้ง 2 ชิ้นงานคือ ชิ้นงาน DLC/Ti และ DLC-Ti/Ti มีคุณสมบัติต้านทานการกักร่อนแบบรูเข็มสูงดังปรากฏในตาราง 4.2 นอกจากนี้ชิ้นงานหลังทดสอบการกักร่อนยังคงมีลักษณะชิ้นงานที่ถูกการกักร่อนน้อยกว่าการที่ไม่มีไทเทเนียมรองพื้น (DLC และ DLC-Ti) ด้วยเหตุนี้จึงเลือกชั้นเคลือบฯ ที่รองพื้นด้วยไทเทเนียม คือ DLC/Ti และ DLC-Ti/Ti วิเคราะห์พื้นผิวเชิงลึกเพิ่มเติมได้ผลดังแสดงในรูป 4.7

รูป 4.7 แสดงกราฟ C K-edge NEXAFS พบว่า DLC/Ti และ DLC-Ti/Ti กราฟมีลักษณะคล้ายคลึงกับกราฟก่อนการทดสอบ แต่เมื่อนำมาคำนวณตามรูปที่ 4.2 และสมการที่ 4.1 เพื่อหาสัดส่วน  $sp^2$  (ที่บ่งชี้คุณสมบัติของชั้นเคลือบฯ) พบว่าเปอร์เซ็นต์  $sp^2$  ของ DLC/Ti และ DLC-Ti/Ti มีค่า 43.02% และ 59.84% ตามลำดับ จะเห็นได้ว่าชั้นเคลือบทั้งสองมีการเปลี่ยนแปลงปริมาณของ  $sp^3$  (บ่งชี้ความเป็นชั้นเคลือบคล้ายเพชร) เปลี่ยนเป็น  $sp^2$  (แกรไฟต์) มากขึ้น เนื่องจากการเสื่อมสภาพของชั้นเคลือบฯ จากการกักร่อน โดยเฉพาะ DLC/Ti พบว่ามีการเพิ่มขึ้นของเปอร์เซ็นต์  $sp^2$  10.61% (เดิม

มี  $sp^2$  33.41% จากตาราง 4.1) ซึ่งมากกว่า DLC-Ti/Ti ที่เพิ่มขึ้นเพียง 4.56% (เดิมมี  $sp^2$  55.28% จากตาราง 4.1) เนื่องจากการเจือไทเทเนียมแล้วเกิดไทเทเนียมออกไซด์ที่ผิวช่วยป้องกันการกัดกร่อน



รูปที่ 4.6 ชิ้นงานหลังผ่านการทดสอบการกัดกร่อน

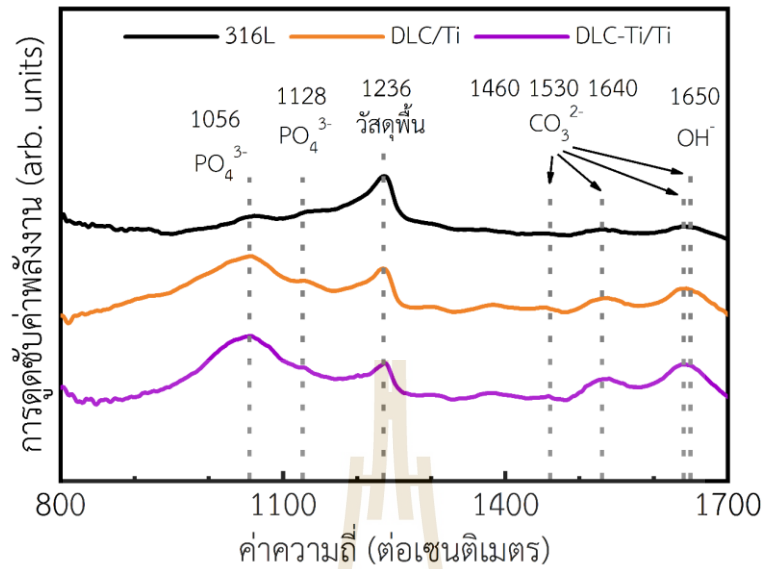


รูปที่ 4.7 แสดงผลวิเคราะห์ C K-edge NEXAFS ของชิ้นเคลือบ DLC/Ti และ DLC-Ti/Ti หลังทดสอบการกัดกร่อน

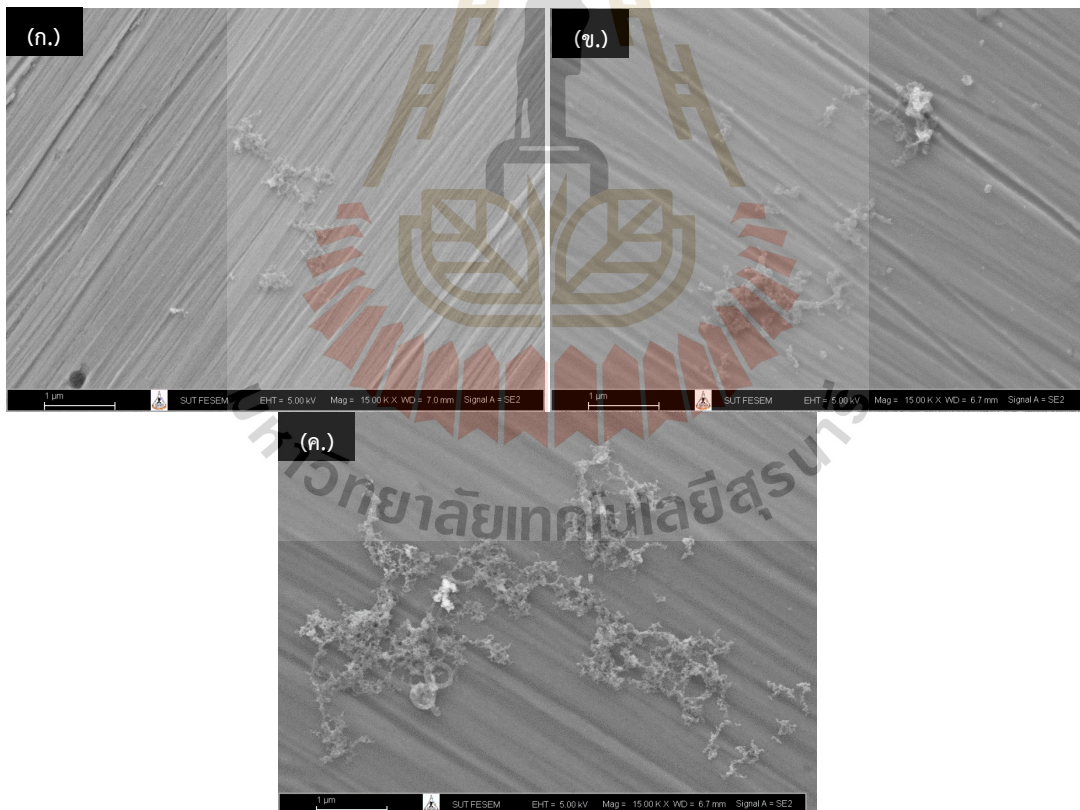
#### 4.2 ผลทดสอบความเข้ากันได้ทางชีวภาพ

หลังจากแช่ชิ้นงานครบระยะเวลาที่กำหนด (14 วัน) แล้วนำชิ้นงานวิเคราะห์พื้นผิวด้วย เทคนิค FTIR และ SEM ได้ผลดังแสดงในรูป 4.8 และ 4.9 ตามลำดับ จากผลวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FTIR แสดงองค์ประกอบของไฮดรอกซีอะพาไทต์โดยแสดงพีคระดับพลังงานของ  $PO_4^{3-}$  ที่ตำแหน่ง  $1020\text{ cm}^{-1}$  ถึง  $1200\text{ cm}^{-1}$  และ  $CO_3^{2-}$  ที่ตำแหน่ง  $1460\text{ cm}^{-1}$   $1530\text{ cm}^{-1}$   $1640\text{ cm}^{-1}$  และ  $1650\text{ cm}^{-1}$   $1650\text{ cm}^{-1}$

โดยตำแหน่งนี้เป็นองค์ประกอบของทั้ง  $\text{CO}_3^{2-}$  และ  $\text{OH}^-$  ซึ่ง  $\text{OH}^-$  สามารถบ่งบอกถึงการมีอยู่ของไฮดรอกซีอะพาไทต์ และสูดท่ายที่ตำแหน่ง  $1236 \text{ cm}^{-1}$  เป็นพีคของซิงงาน [32,36]



รูปที่ 4.8 กราฟวิเคราะห์จาก FTIR บนซิงงาน 316L DLC/Ti และ DLC-Ti/Ti ตามลำดับ [48]



รูปที่ 4.9 ภาพถ่ายไฮดรอกซีอะพาไทต์จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (ก.) 316L (ข.) DLC/Ti และ (ค.) DLC-Ti/Ti [48]

จากรูป 4.8 แสดงพีคของ  $\text{PO}_4^{3-}$  ที่พบใน DLC-Ti/Ti สูงกว่า DLC/Ti ตามด้วย 316L หมายความว่าไฮดรอกซีอะพาไทต์เกิดบนซิงงาน DLC-Ti/Ti ได้ดีเพราะการเจือไทเทเนียมส่งผลให้ลด

มุมสัมผัสระหว่างของเหลวและผิวของแข็ง และบ่งชี้ว่าชั้นเคลือบ DLC-Ti/Ti มีพฤติกรรมชอบน้ำ (Hydrophilic) มากกว่าชั้นเคลือบๆ ที่ไม่เจือไทเทเนียม (DLC/Ti) จึงทำให้สารละลายสัมผัสกับผิวชิ้นงานและเกิดไฮดรอกซีอะพาไทต์ได้ง่าย นอกจากนี้รูป 4.9 แสดงภาพถ่าย SEM อย่างชัดเจนว่าพบของไฮดรอกซีอะพาไทต์ในชิ้นงาน DLC-Ti/Ti มากกว่า DLC/Ti และ 316L ตามลำดับ [32,52]



## บทที่ 5

### บทสรุปและข้อเสนอแนะ

#### 5.1 สรุปผลการวิจัย

5.1.1 เหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนนิติกเกรด 316L ที่ผ่านการปรับปรุงผิวด้วยชั้นเคลือบคล้ายเพชร 4 ชนิด มีความต้านทานหรือป้องกันการกัดกร่อนได้ดีกว่าการไม่เคลือบผิวอย่างชัดเจนโดยพิจารณาจากอัตราการกัดกร่อน สำหรับชั้นเคลือบทุกชนิดพบว่า ชั้นเคลือบๆที่เจือไทเทเนียม (DLC-Ti และ DLC-Ti/Ti) มีอัตราการกัดกร่อนสูงกว่าชั้นเคลือบๆที่ไม่เจือไทเทเนียม (DLC และ DLC/Ti) เพียงเล็กน้อย ดังนั้นจึงต้องพิจารณาค่าความต้านทานโพลาไรเซชัน ( $R_p$ ) จากค่า  $R_p$  พบว่าชั้นเคลือบๆที่เจือไทเทเนียม (DLC-Ti และ DLC-Ti/Ti) มีความต้านทานโพลาไรเซชันมากที่สุดเนื่องจากเกิดไทเทเนียมออกไซด์และพบว่า การรองพื้นด้วยไทเทเนียมช่วยเพิ่มประสิทธิภาพการต้านทานการกัดกร่อนแบบรูเข็มได้ดีมากในสารละลายจำลองข้อเช่า

5.1.2 ชั้นเคลือบคาร์บอนคล้ายเพชรมีโครงสร้างประกอบด้วย  $sp^2$  และ  $sp^3$  เป็นองค์ประกอบหลักที่มีผลต่อคุณสมบัติต่าง ๆ สำหรับการเจือไทเทเนียมส่งผลให้มีองค์ประกอบของ  $sp^2$  เพิ่มขึ้นและมีผลต่อคุณสมบัติทางเคมีที่อาจเปลี่ยนแปลงได้ หลังทดสอบการกัดกร่อนพบว่าปริมาณ  $sp^2$  ในชั้นงาน DLC-Ti และ DLC-Ti/Ti เพิ่มขึ้น อย่างไรก็ตามการเจือไทเทเนียมในชั้นเคลือบๆทำให้เกิดไทเทเนียมออกไซด์ช่วยลดผลกระทบจากการกัดกร่อนได้และทำให้ระหว่างการใช้งานไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างที่รวดเร็วโดยพิจารณาจากปริมาณ  $sp^2$

5.1.3 การทดสอบความเข้ากันได้ทางชีวภาพพบว่า การเจือไทเทเนียมลงในชั้นเคลือบๆ ช่วยให้เกิดไฮดรอกซีอะพาไทต์ได้มากที่สุด ซึ่งเป็นตัวระบุว่าชั้นงานมีความเข้ากันได้กับร่างกายมากกว่าชั้นเคลือบๆที่ไม่เจือไทเทเนียม และเหล็กกล้าไร้สนิมที่ปราศจากชั้นเคลือบ

5.1.4 จากผลการทดลองทั้งหมดโดยพิจารณาผลทดสอบทุกด้าน สรุปได้ว่า ชั้นเคลือบ DLC-Ti/Ti มีประสิทธิภาพมากที่สุดต่อการประยุกต์ใช้หรือพัฒนาเพื่อใช้ในทางการแพทย์เนื่องจากมีความต้านทานการกัดกร่อนแบบทั่วพื้นผิวและแบบรูเข็มดีมาก นอกจากนี้ยังมีความเข้ากันได้ทางชีวภาพที่ดีกว่าชั้นเคลือบๆอื่น ในการทดลองนี้

## 5.2 ข้อเสนอแนะ

การปรับปรุงพื้นผิวเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนนิติกเกรด 316L ที่ใช้เป็นอวัยวะเทียมในร่างกายมนุษย์ด้วยชั้นเคลือบคาร์บอนคล้ายเพชรโดยใช้เทคนิค FCVA ในการวิจัยนี้ ใช้ศึกษาพฤติกรรมการกัดกร่อนในสารละลายข้อต่อและความเข้ากันได้ทางชีวภาพที่ทดสอบภายนอกร่างกายตามที่แสดงในบทก่อนหน้านี้ แต่ข้อมูลดังกล่าวเป็นข้อมูลเบื้องต้น ดังนั้นเพื่อที่ใช้ในการพัฒนาวัสดุทางการแพทย์ควรทำวิจัยเพิ่มเติม โดยผู้ทำวิจัยจึงขอเสนอแนะในการทำวิจัยต่อไป ดังนี้

5.2.1 ศึกษาพฤติกรรมทางกลร่วมกับการทดสอบการกัดกร่อนเพื่อที่จะมีความใกล้เคียงกับข้อต่อในร่างกายมนุษย์

5.2.2 ศึกษาความเข้ากันได้ทางชีวภาพโดยนำไปทดสอบในสัตว์ทดลองเพื่อที่จะประเมินการใช้งานจริงรวมทั้งพฤติกรรมการกัดกร่อน เพื่อลดความเสียหายก่อนถูกนำไปพัฒนาใช้ในร่างกายมนุษย์

5.2.4 ศึกษาชั้นเคลือบหรือออกแบบชั้นเคลือบวัสดุอื่น เพื่อที่จะหาความเหมาะสมที่สุดในด้านการใช้งานและในด้านของราคาที่สามารถเข้าถึงได้

### บรรณานุกรม

- [1] ว. กวินวงศ์โกวิท, และคณะ, โรคข้อเข่าเสื่อม, (2021).  
[https://med.mahidol.ac.th/ortho/sites/default/files/public/file/pdf/knee\\_book\\_0.pdf](https://med.mahidol.ac.th/ortho/sites/default/files/public/file/pdf/knee_book_0.pdf).
- [2] ช. พรหมภักดี, การเข้าสู่สังคมผู้สูงอายุของประเทศไทย, (2013).  
[http://library.senate.go.th/document/Ext6078/6078440\\_0002.PDF](http://library.senate.go.th/document/Ext6078/6078440_0002.PDF).
- [3] 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>.
- [4] R.P. Levin, An Overview of Implant Marketing, Implant Dent. 7 (1998) 50–54. <https://doi.org/10.1097/00008505-199804000-00006>.
- [5] W. Adrain, Knee anatomy, Glob. Knee Sport. Inj. Spec. Adult Paediatr. (2021). <https://profadrianwilson.co.uk/knee-treatments/knee-anatomy/>.
- [6] OrthoInfo, Arthritis of the Knee, (2021). <https://orthoinfo.aaos.org/en/diseases-conditions/arthritis-of-the-knee/>.
- [7] drugwatch, Arthrex iBalance Total Knee Arthroplasty, (2021). <https://www.drugwatch.com/knee-replacement/arthrex-ibalance/>.
- [8] D. Mazzucco, 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>.
- [9] 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>.
- [10] A. Hassan, Characterization of Some Bioceramics with Variable Quantities of Biocompatible Additives, 2011. <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.15705.93286>.
- [11] จ. จินศรี, การพัฒนากระบวนการผลิตและการทดสอบความเข้ากันได้ทางชีวภาพของวัสดุรูพรุน निकเกิลไทเทเนียมเพื่อใช้เป็นกระดูกเทียม, มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์, 2012.
- [12] K. Prasad, O. Bazaka, M. Chua, M. Rochford, L. Fedrick, J. Spoor, R. Symes, M. Tieppo, C. Collins, A. Cao, D. Markwell, K. Ostrikov, K. Bazaka, Metallic biomaterials: Current challenges and opportunities, Materials (Basel). 10 (2017).



- <https://doi.org/10.3390/ma10080884>.
- [13] I. Eldesouky, O. Abdelaal, H. El- Hofy, Femoral hip stem with additively manufactured cellular structures, IECBES 2014, Conf. Proc. - 2014 IEEE Conf. Biomed. Eng. Sci. “Miri, Where Eng. Med. Biol. Humanit. Meet.” (2014) 181–186. <https://doi.org/10.1109/IECBES.2014.7047482>.
- [14] A. John Sedriks, Corrosion of Stainless steels, 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, 1996.
- [15] C.P. Dillon, Corrosion Resistance of Stainless Steels, Marcel Dekker, Inc., New York, 1995.
- [16] ป. เกษมอนันต์กุล, อ. บุรณวงศ์, น. วิฑิตอนันต์, การเตรียมฟิล์มบางไทเทเนียมไดออกไซด์ สำหรับประยุกต์ทางการแพทย์, ศูนย์ความเป็นเลิศด้านฟิสิกส์. (2014). [http://thep-center.org/src2/views/network-academic-news.php?news\\_id=33/การเตรียมฟิล์มบางไทเทเนียมไดออกไซด์สำหรับประยุกต์ทางการแพทย์ ดร.ประเสริฐศักดิ์](http://thep-center.org/src2/views/network-academic-news.php?news_id=33/การเตรียมฟิล์มบางไทเทเนียมไดออกไซด์สำหรับประยุกต์ทางการแพทย์ ดร.ประเสริฐศักดิ์).
- [17] N.P.M. Sumarta, C.P. Danudiningrat, E. A. Rachmat, P. Soesilawati, Cytotoxicity difference of 316L stainless steel and titanium reconstruction plate, Dent. J. (Majalah Kedokt. Gigi). 44 (2011) 7. <https://doi.org/10.20473/j.djmk.v44.i1.p7-11>.
- [18] S. V. Hainsworth, N. J. Uhure, Diamond- Like Carbon Coatings for Tribology: Production Techniques, Characterization Methods and Applications S. V. Hainsworth & N. J. Uhure Department of Engineering, University of Leicester, University Road, Leicester, LE1 7RH, Materials (Basel). (2010) 42.
- [19] HEF USA, DLC Coatings, (2015). [http://www.hefusa.net/pvd\\_coating/DLC-coatings.html](http://www.hefusa.net/pvd_coating/DLC-coatings.html).
- [20] D. Wojcieszak, M. Mazur, J. Indyka, A. Jurkowska, M. Kalisz, P. Domanowski, D. Kaczmarek, J. Domaradzki, Mechanical and structural properties of titanium dioxide deposited by innovative magnetron sputtering process, Mater. Sci. Pol. 33 (2015) 660–668. <https://doi.org/10.1515/msp-2015-0084>.
- [21] J. Robertson, Diamond-like amorphous carbon, Mater. Sci. Eng. R Reports. 37 (2002) 129–281. [https://doi.org/10.1016/s0927-796x\(02\)00005-0](https://doi.org/10.1016/s0927-796x(02)00005-0).
- [22] L. Ward, F. Junge, A. Lampka, M. Dobbertin, C. Mewes, M. Wienecke, 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 (2014) 214–230. <https://doi.org/10.3390/coatings4020214>.

- [23] N. Konkunthot, Corrosion Resistance Behaviour of AISI H13 Hot Work Tool Steel by Diamond-Like Carbon (DLC) Coating, Suranaree University of Technology, 2012.
- [24] A. 6. 3. Stainless Steel AISI 316L, ( n. d. ) .  
[http://esmat.esa.int/Services/Preferred\\_Lists/Materials\\_Lists/a63.htm](http://esmat.esa.int/Services/Preferred_Lists/Materials_Lists/a63.htm).
- [25] Synchrotron Light Research Institute, BL3.2Ub: PEEM (Photoelectron Emission Microscopy), (2015). <https://www.slri.or.th/en/bl32b-peem.html>.
- [26] N. Konkunthot, P. Photongkam, P. Wongpanya, Improvement of thermal stability, adhesion strength and corrosion performance of diamond-like carbon films with titanium doping, Elsevier B.V., 2019. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.11.028>.
- [27] ASTM G5-14, Making Potentiodynamic Anodic Polarization, ASTM Int. 14 (2015) 1–8. <https://doi.org/10.1520/G0005-14E01.2>.
- [28] ASTM Standard G102- 89, Standard Practice for from Electrochemical Measurements, ASTM Int. 89 (2015) 1–7. <https://doi.org/10.1520/G0102-89R15E01>.
- [29] ASTM Standard G3- 14, Standard Practice for Conventions Applicable to Electrochemical Measurements, ASTM Int. 14 ( 2019) 1– 9. <https://doi.org/10.1520/G0003-14R19.2>.
- [30] C.C. Wachesk, C.A.F. Pires, B.C. Ramos, V.J. Trava-Airoldi, A.O. Lobo, C. Pacheco-Soares, F.R. Marciano, N.S. Da-Silva, Cell viability and adhesion on diamond-like carbon films containing titanium dioxide nanoparticles, Appl. Surf. Sci. 266 (2013) 176–181. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.11.124>.
- [31] H. Suzuki, R. Yagi, T. Waki, T. Wada, C. Ohkubo, T. Hayakawa, Study of Apatite Deposition in a Simulated Body Fluid Immersion Experiment, J. Oral Tissue Eng. 14 (2016) 9–14. <https://doi.org/10.11223/jarde.14.9>.
- [32] 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>.
- [33] X. FAN, J. CHEN, J. peng ZOU, Q. WAN, Z. cheng ZHOU, J. ming RUAN, Bone-like apatite formation on HA/316L stainless steel composite surface in simulated body fluid, Trans. Nonferrous Met. Soc. China ( English Ed. 19 ( 2009) 347– 352. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(08\)60276-9](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(08)60276-9).
- [34] จ. วุฒิกนกกาญจน์, บทที่ 2 การวิเคราะห์พอลิเมอร์ด้วยเทคนิคทางสเปกโตรสโคป, in:

- MTT656 Polym. Charact. Anal. , n. d. : pp. 1– 42.  
<http://www.seem.kmutt.ac.th/research/pentec/download/MTT656-Chapter 2 Polymer Spectroscopy.pdf>.
- [35] Jiraporn Jaranan, การประยุกต์ใช้เทคนิค Ftir ทางชีวการแพทย์, *Thammasat Med. J.* 17 (2017) 641–652.
- [36] L. Berzina-Cimdina, N. Borodajenko, Research of Calcium Phosphates Using Fourier Transform Infrared Spectroscopy, *Infrared Spectrosc. - Mater. Sci. Eng. Technol.* (2012). <https://doi.org/10.5772/36942>.
- [37] T.F. Zhang, Q.Y. Deng, B. Liu, B.J. Wu, F.J. Jing, Y.X. Leng, N. Huang, Wear and corrosion properties of diamond like carbon (DLC) coating on stainless steel, CoCrMo and Ti6Al4V substrates, *Surf. Coatings Technol.* 273 (2015) 12– 19. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.03.031>.
- [38] K. Kiden, M. Endo, H. Takamatsu, M. Niibe, M. Tagawa, K. Yokota, Y. Furuyama, K. Komatsu, H. Saitoh, K. Kanda, Resistance of hydrogenated titanium-doped diamond-like carbon film to hyperthermal atomic oxygen, *Metals (Basel)*. 5 (2015) 1957–1970. <https://doi.org/10.3390/met5041957>.
- [39] Matmatch, Difference between AISI 316, AISI 316L and AISI 316LN Stainless Steel, (2021). <https://matmatch.com/learn/material/difference-between-aisi-316-316l-316ln-stainless-steel>.
- [40] United Performance Metals, Stainless 316, 316L, 317, 317L, 2019. <https://www.upmet.com/sites/default/files/datasheets/316-316l.pdf>.
- [41] 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>.
- [42] 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>.
- [43] M.R.C. Marques, R. Loebenberg, M. Almkainzi, Simulated biological fluids with possible application in dissolution testing, *Dissolution Technol.* 18 (2011) 15–28. <https://doi.org/10.14227/DT180311P15>.
- [44] A. Saikubo, N. Yamada, K. Kanda, S. Matsui, T. Suzuki, K. Niihara, H. Saitoh, Comprehensive classification of DLC films formed by various methods using

- NEXAFS measurement, *Diam. Relat. Mater.* 17 (2008) 1743–1745.  
<https://doi.org/10.1016/j.diamond.2008.01.095>.
- [45] J.J. Velasco-Velez, B. Davaasuren, M. Scherzer, S. Cap, M. Willinger, J.H. Guo, R. Schlögl, A. Knop-Gericke, 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>.
- [46] 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, Nanotechnol. Microelectron. Mater. Process. Meas. Phenom.* 30 (2012) 061206. <https://doi.org/10.1116/1.4766325>.
- [47] 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>.
- [48] P. Wongpanya, N. Pintitratibodee, K. Thumanu, C. Euaruksakul, Improvement of corrosion resistance and biocompatibility of 316L stainless steel for joint replacement application by Ti-doped and Ti-interlayered DLC films. *Surf. Coat. Technol.* 425 (2021), 127734. doi:10.1016/j.surfcoat.2021.127734
- [49] ASTM Standard G59-97, Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements, *ASTM Stand.* 97 (2014) 1–4. <https://doi.org/10.1520/G0059-97R14>.
- [50] A. Monfared, S. Faghihi, H. Karami, Biocorrosion and surface wettability of Ni-free Zr-based bulk metallic glasses, *Int. J. Electrochem. Sci.* 8 (2013) 7744–7752.
- [51] L.A. Rocha, E. Ariza, A.M. Costa, F.J. Oliveira, R.F. Silva, Electrochemical behavior of Ti/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> interfaces produced by diffusion bonding, *Mater. Res.* 6 (2003) 439–444. <https://doi.org/10.1590/s1516-14392003000400002>.
- [52] 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>.

## ภาคผนวก ก

การหาค่าศักย์ไฟฟ้าการกักถ่วง ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าการกักถ่วง และอัตราการกักถ่วง



การหาค่าศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อนและความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าการกัดกร่อน เพื่อคำนวณอัตราการกัดกร่อนของชิ้นงาน: เหล็กกล้าไร้สนิม 316L, DLC, DLC/Ti, DLC-Ti และ DLC-Ti/Ti

ศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อนและความหนาแน่นการกัดกร่อนหาได้จากโปรแกรม Nova 1.8 โดยใช้ฟังก์ชัน Add analysis -> Corrosion rate -> Corrosion rate, tafel slope จากนั้นทำการเลือกจุดสองจุดบนเส้นโพลาร์ไรเซชันแล้วจะได้เส้นของกราฟในช่วงปฏิกิริยาแคโทดและแอโนดที่ตัดกันโดยจุดตัดจะแสดงค่าค่าศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อนและความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าการกัดกร่อน ดังแสดงในบทที่ 2.5 รูปที่ 2.8 เมื่อได้ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าการกัดกร่อนจึงนำไปคำนวณอัตราการกัดกร่อนดังแสดงในสมการ ก.1 และสมการ ก.2

$$CR = \frac{K \cdot i_{cor} \cdot EW}{\rho}, \quad (ก.1)$$

CR = อัตราการกัดกร่อนมีหน่วยเป็น mm/yr

K =  $3.27 \times 10^{-3}$  mm·g/μA·cm·yr

ρ = ความหนาแน่น g/cm<sup>3</sup>

EW = น้ำหนักสมมูล

I<sub>cor</sub> = ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าการกัดกร่อนมีหน่วยเป็น μA/cm<sup>2</sup>

$$EW = \frac{1}{N_{EQ}}, \quad (ก.2)$$

โดยที่  $N_{EQ} = \sum \left( \frac{f_i n_i}{W_i} \right)$

$f_i$  = สัดส่วนน้ำหนักของแต่ละธาตุ (i<sup>th</sup>) ในวัสดุ

$W_i$  = น้ำหนักอะตอมของแต่ละธาตุ (i<sup>th</sup>) ในวัสดุ

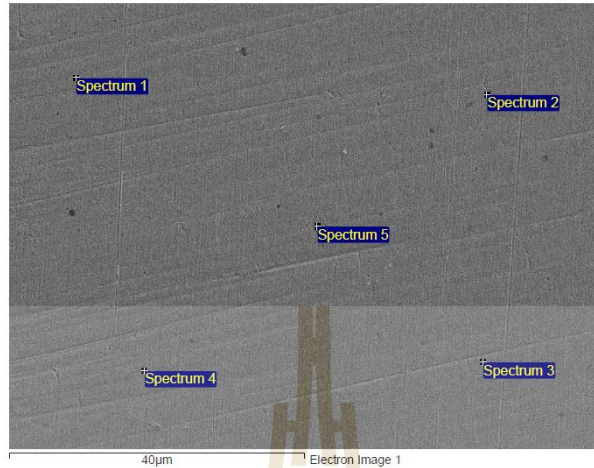
$n_i$  = จำนวนอิเล็กตรอนวงนอกสุดของแต่ละธาตุ (i<sup>th</sup>) ในวัสดุ

โดยค่าต่างน้ำหนักสมมูลและความหนาแน่นแสดงในตาราง ก.1

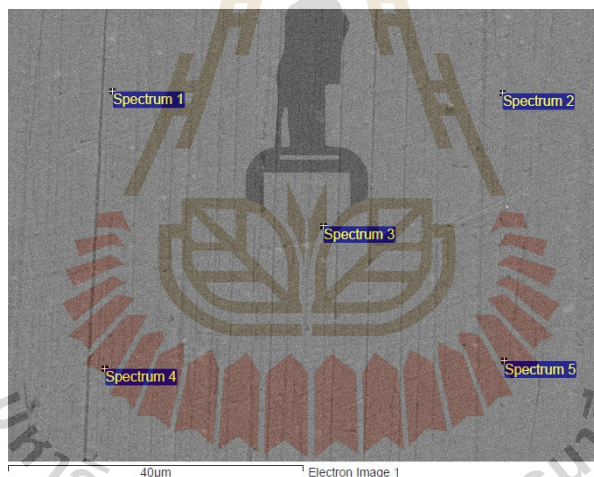
ตารางที่ ก.1 ค่าตัวแปรสำหรับคำนวณอัตราการกัดกร่อน (สำหรับชิ้นเคลือบพิจารณาแค่ชั้นเคลือบที่สัมผัสกับสารละลายเท่านั้น)

ชิ้นงาน	น้ำหนักสมมูล (EW)	ความหนาแน่น (กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร)
316L	25.77	7.99
DLC	0.0305	2.79
DLC/Ti	0.0305	2.79
DLC-Ti	0.0324	2.52
DLC-Ti/Ti	0.0324	2.52

ค่าน้ำหนักสมมูลคิดจากการนำเปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักมาคำนวณจากผลวิเคราะห์ EDS ในภาพ SEM เฉลี่ย 5 จุด ดังรูปที่ ก.1 และ ก.2 โดยคำนวณเปอร์เซ็นต์โดยอะตอมที่แสดงในตารางที่ ก.1 เป็นเปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก



รูปที่ ก.1 ภาพถ่ายภาพกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดที่เลือกบริเวณวิเคราะห์ EDS บนชั้นเคลือบคาร์บอนคล้ายเพชร



รูปที่ ก.2 ภาพถ่ายภาพกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดที่เลือกบริเวณวิเคราะห์ EDS บนชั้นเคลือบคาร์บอนคล้ายเพชรที่เจือไทเทเนียม

ตารางที่ ก.2 แสดงเปอร์เซ็นต์น้ำหนักอะตอมของแต่ละชั้นเคลือบจากการวิเคราะห์ EDS

ธาตุ	เปอร์เซ็นต์น้ำหนักอะตอม (at.%)	
	ชั้นเคลือบคาร์บอนคล้ายเพชร	ชั้นเคลือบคาร์บอนคล้ายเพชรที่เจือไทเทเนียม
คาร์บอน	98.15	94.13
ออกซิเจน	1.85	4.54
ไทเทเนียม	-	1.33

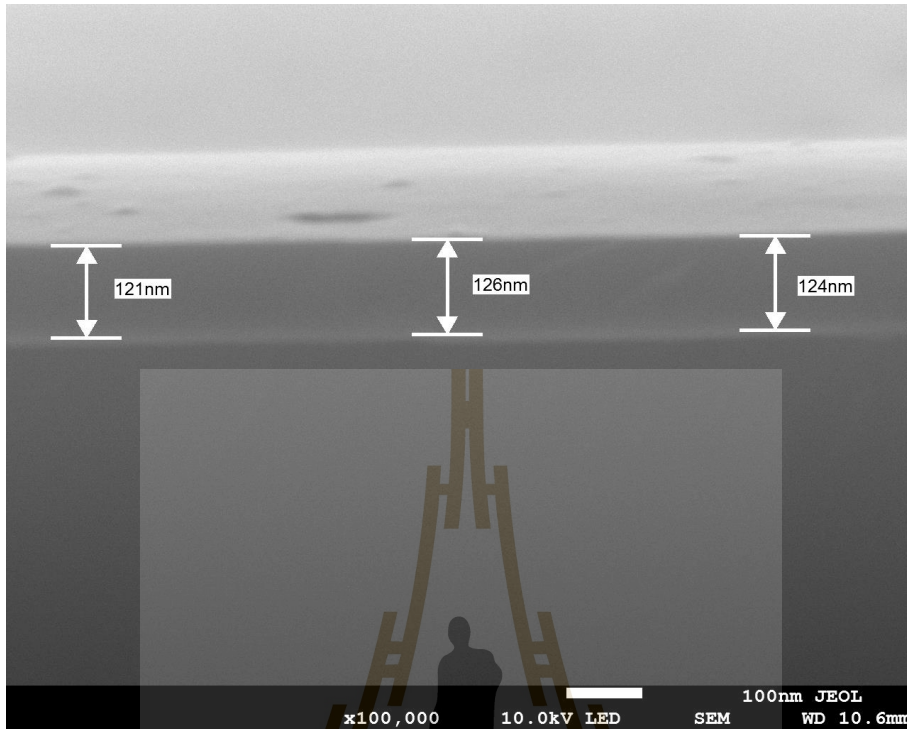
ภาคผนวก ข

ความหนาของชั้นเคลือบแต่ละชนิดจากภาพถ่ายกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

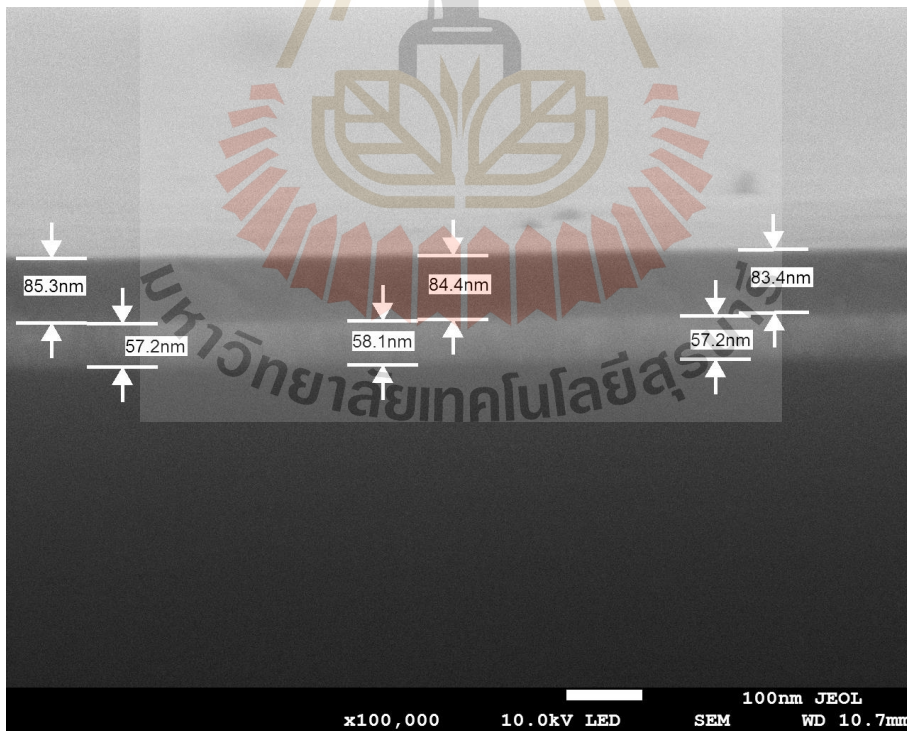




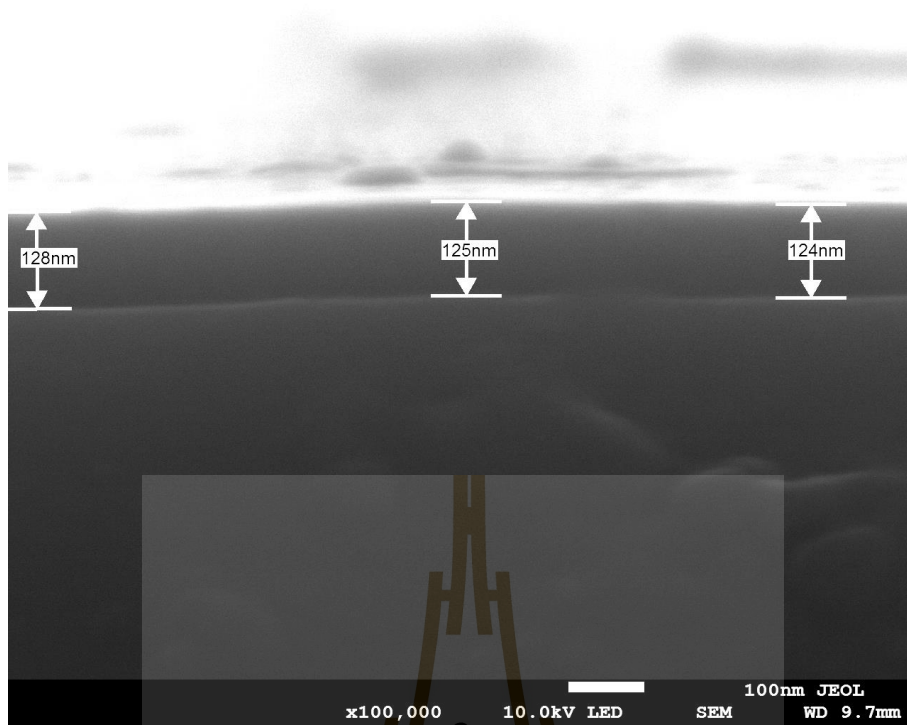
ความหนาของชั้นเคลือบแต่ละชั้นอยู่ในช่วง 120 ถึง 150 นาโนเมตรดังแสดงในภาพ ข.1-ข.4  
จากการเคลือบชั้นเคลือบบนชิ้นงานซิลิกอนเวเฟอร์แล้วตัดดูภาคตัดขวางเพื่อตรวจความหนา



รูปที่ ข.1 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราดของชั้นเคลือบ DLC



รูปที่ ข.2 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราดของชั้นเคลือบ DLC/Ti



รูปที่ ข.3 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราดของชั้นเคลือบ DLC-Ti



รูปที่ ข.4 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราดของชั้นเคลือบ DLC-Ti/Ti

ภาคผนวก ค

บทความวิชาการที่ได้รับการตีพิมพ์เผยแพร่



### รายชื่อบทความที่ได้รับการตีพิมพ์เผยแพร่

1. P. Wongpanya, N. Pintitratibodee, K. Thumanu, C. Euaruksakul, Improvement of corrosion resistance and biocompatibility of 316L stainless steel for joint replacement application by Ti-doped and Ti-interlayered DLC films. Surf. Coat. Technol. 425 (2021), 127734. doi:10.1016/j.surfcoat.2021.127734 (Received 23 August 2021, Revised 12 September 2021, Accepted 15 September 2021. ISI Journal, Q1 IF 4.158)



### ประวัติคณะผู้วิจัย

1. นางสาวพรวสา วงศ์ปัญญา สำเร็จการศึกษา Doktor-Ingenieur in Mechanical Engineering จาก Helmut-Schmidt-Universität, Germany เมื่อปี พ.ศ. 2551 ปัจจุบันทำงานในตำแหน่งอาจารย์ประจำสาขาวิศวกรรมโลหการ สำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี อำเภอเมืองนครราชสีมา จังหวัดนครราชสีมา 30000

2. นาง กาญจนา ธรรมนุ สำเร็จการศึกษา Ph.D in Biochemistry department จาก School of Biosciences, Birmingham, United Kingdom ปัจจุบันทำงานในตำแหน่งนักวิทยาศาสตร์ประจำระบบลำเลียง BL4.1 IR แสงสถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน (องค์การมหาชน) อำเภอเมืองนครราชสีมา จังหวัดนครราชสีมา 30000

3. นาย ชนรรค์ เอื้อรักสกุล สำเร็จการศึกษา Ph.D. in Electrical and Computer Engineering จาก University of Wisconsin – Madison ปัจจุบันทำงานในตำแหน่งนักวิทยาศาสตร์ประจำระบบลำเลียงแสง BL3.2Ub PEEM สถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน (องค์การมหาชน) อำเภอเมืองนครราชสีมา จังหวัดนครราชสีมา 30000

