

การเกิดไฮดรอกซีอะพาไทต์บนฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไดออกไซด์ ที่เคลือบบนสแตนเลสสตีล

Hydroxyapatite Formation on Zirconium Dioxide Thin Film Coated on Stainless Steel

ศรีสุดา นิเทศธรรม^{1*} ชาตรี สักเนตร¹ และวรรณฤดี เปรมเจริญ¹
Srisuda Nithettham^{1*}, Chatree Saknet¹ and Wanruedee Premcharoen¹

¹ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา

¹Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Burapha University

*Corresponding author: srisudas@eng.buu.ac.th

Received: August 25, 2020

Revised: November 25, 2020

Accepted: December 2, 2020

บทคัดย่อ

การวิจัยครั้งนี้เป็นการเตรียมฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไดออกไซด์ที่เคลือบบนสแตนเลสสตีล เกรด 316L ด้วยวิธีดีซี อันบาลานซ์ แมกนีตรอน สเป็คเตอริง โดยปรับเปลี่ยนอัตราส่วนการไหลของแก๊สอาร์กอนต่อออกซิเจนเท่ากับ 1:2 1:4 และ 0.5:4 และทดสอบการเกิดสารประกอบไฮดรอกซีอะพาไทต์บนฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมจากสถานะต่าง ๆ กันด้วยการแช่ในสารละลาย Simulated Body Fluid เป็นเวลา 7 วัน แล้ววิเคราะห์คุณลักษณะของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไดออกไซด์และสารประกอบไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่เกิดขึ้นด้วยเทคนิคต่าง ๆ ได้แก่ การถ่ายภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope--SEM) ศึกษาธาตุองค์ประกอบด้วยเทคนิคการวิเคราะห์รังสีเอกซ์แบบกระจายพลังงาน (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy--EDX) และวิเคราะห์ผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-Ray Diffraction--XRD) ผลการศึกษา พบว่า ฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไดออกไซด์ที่ได้รับการจัดเรียงโครงสร้างผลึกเป็นเฟสโมโนคลินิกและเฟสเตตระโกนอล ซึ่งการใช้แก๊สออกซิเจนในสัดส่วนที่สูงขึ้นทำให้ความเป็นผลึกของเซอร์โคเนียมไดออกไซด์ลดลงและมีขนาดผลึกใหญ่ขึ้นด้วย และเมื่อทดสอบการเกิดสารประกอบไฮดรอกซีอะพาไทต์พบว่า ฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไดออกไซด์ที่มีขนาดผลึกเล็กที่สุดซึ่งเตรียมด้วยอัตราส่วนการไหลของแก๊สอาร์กอนต่อออกซิเจนเท่ากับ 1:2 สามารถเหนี่ยวนำให้เกิดสารประกอบไฮดรอกซีอะพาไทต์ได้ดีที่สุดเนื่องจากมีพื้นที่ผิวสูงทำให้มีตำแหน่งกัมมันต์สำหรับก่อนิวเคลียสจำนวนมาก และมีอัตราส่วนแคลเซียมต่อฟอสฟอรัสใกล้เคียงค่าทางทฤษฎีมากที่สุด แสดงถึงสารประกอบไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่มีความสมบูรณ์มากที่สุดเมื่อเทียบกับสถานะอื่น

คำสำคัญ: ฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไดออกไซด์ สเป็คเตอริง ไฮดรอกซีอะพาไทต์

Abstract

In this research, zirconium dioxide thin film was coated on stainless steel by using DC unbalanced magnetron sputtering at the different Ar:O₂ flowrate ratios of 1:2, 1:4 and 0.5:4. The formation of hydroxyapatite was tested by soaking zirconium dioxide thin film in simulated body fluid for 7 days. Then, the characteristics of zirconium dioxide thin film and formed hydroxyapatite were investigated by following techniques: Scanning Electron Microscope--SEM, Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy --EDX and X-Ray Diffraction--XRD. The results show that the crystallography of zirconium dioxide thin film was monoclinic and tetragonal phase. The increase in oxygen ratio caused the low crystallinity and large crystal size of zirconium dioxide. After soaking in simulate body fluid, zirconium dioxide thin film with the smallest crystal size prepared by using 1:2 Ar:O₂ flowrate ratio was considered to be the favorable condition for hydroxyapatite formation owing to high surface area and nucleus formation site. The Ca/P ratio was closed to theoretical value which was the most complete one among the others.

Keywords: zirconium dioxide thin film, sputtering, hydroxyapatite



บทนำ

การผ่าตัดกระดูกที่เกิดการแตกหักเสียหายจากอุบัติเหตุต่าง ๆ ในอดีตนั้น โดยส่วนใหญ่วัสดุประเภทโลหะจะเป็นตัวเลือกที่นิยมนำมาทำเป็นวัสดุทดแทนกระดูกมากที่สุด เช่น สเตนเลสสตีลเกรด 316L ไทเทเนียม และโคบอลต์โครเมียม เป็นต้น สเตนเลสสตีลนั้นมีราคาไม่แพงเมื่อเทียบกับโลหะประเภทอื่น ๆ และสามารถเข้ากับเนื้อเยื่อได้ดี แต่จะส่งผลเสียต่อร่างกายเมื่ออยู่ในร่างกายเป็นเวลานาน ๆ โดยปลดปล่อยไอออนของโครเมียม นิกเกิล และโมลิบดีนัมเข้าสู่ร่างกาย ซึ่งเป็นพิษต่อเนื้อเยื่อที่สัมผัสและเป็นสาเหตุของการเกิดมะเร็ง (Hanawa, 2004; Nagarajan & Rajendran, 2009) สำหรับไทเทเนียมเป็นตัวเลือกที่ได้รับความนิยมเป็นอย่างมากในการนำมาพัฒนาเป็นวัสดุทดแทนกระดูกเนื่องจากไม่ก่อให้เกิดอันตรายต่อร่างกายในระยะยาว แต่มีต้นทุนค่อนข้างสูง นอกจากนั้น วัสดุประเภทโลหะจะมีสภาพยึดหยุ่นน้อยทำให้เกิดความผิดปกติบริเวณที่มีการเคลื่อนไหว อีกทั้งโลหะที่ฝังอยู่ในร่างกายจะเป็นตัวรับน้ำหนักแทนกระดูกจริง เมื่อเวลาผ่านไปนาน ๆ จะส่งผลให้กระดูกส่วนที่รับแรงน้อยมีแนวโน้มที่จะมีความแข็งแรงทางกลลดลง และจะทำให้เกิดการผุและเสื่อมสภาพได้หรือ

เรียกว่าปรากฏการณ์ stress-shielding (Ruksudjarit, 2008)

นอกเหนือจากวัสดุประเภทโลหะแล้ว เซรามิกชีวภาพเป็นวัสดุอีกประเภทหนึ่งที่ได้มีการนำมาศึกษาเพื่อใช้เป็นวัสดุทดแทนกระดูก เช่น อะลูมินา ซึ่งเป็นวัสดุเซรามิกชีวภาพประเภทมีความแข็งแกร่งเข้าต่อปฏิกิริยาเชิงชีวภาพ (nearly inert bioceramics) มีการนำมาใช้งานครั้งแรกตั้งแต่ปี ค.ศ. 1970 เนื่องจากเข้ากับร่างกายมนุษย์ได้ มีความแข็งแรงต่อการล้าตัว และทนต่อการกัดกร่อนได้ดี (Ruksudjarit, 2008) เซอร์โคเนียมไดออกไซด์ (ZrO₂) เป็น nearly inert bioceramics อีกประเภทหนึ่งที่มีการศึกษานำมาใช้งานเป็นวัสดุทดแทนกระดูกตั้งแต่ปี ค.ศ. 1985 ซึ่งพบว่า นอกจาก ZrO₂ จะมีคุณสมบัติเข้ากับเนื้อเยื่อได้ดี มีความสามารถในการทนการกัดกร่อนสูง มีความเสียดทานต่ำ ไม่ละลายในน้ำไขข้อและเลือด (Bollino, Armenia & Tranquillo, 2017) ยังพบว่า ZrO₂ มีความทนทานต่อการแตกหักสูงกว่าอะลูมินาอีกด้วย

วัสดุเซรามิกชีวภาพประเภทอื่น ๆ ได้แก่ ประเภทที่มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาเชิงชีวภาพเป็นอย่าง

มากและสลายตัวได้ (resorbable bioceramics) เช่น ไตรแคลเซียมฟอสเฟต (Tri-calcium Phosphate--TCP) วัสดุประเภทนี้จะค่อย ๆ สลายไป หลงเหลือเพียงโครงสร้างเพื่อให้เนื้อเยื่อกระดูกตามธรรมชาติเกิดขึ้นใหม่แทนที่ตำแหน่งเดิม อย่างไรก็ตาม ปัญหาในการใช้วัสดุประเภทนี้คือ ไม่สามารถทำนายอัตราการสลายตัวของวัสดุได้ และมีสมบัติทางกลที่ไม่ดี เช่น มีความเปราะ แตกหักง่าย ดังนั้น จึงสามารถใช้ได้เฉพาะกระดูกส่วนที่รับแรงน้อยเท่านั้น (Likitwanichkool, 1998; Ruksudjarit, 2008)

สำหรับวัสดุเซรามิกชีวภาพอีกกลุ่มหนึ่งเป็นประเภทที่มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาเชิงชีวภาพและทางเคมี แต่ไม่สลายตัว (surface-active bioceramics) ได้แก่ ไบโอบีโกลาส (Bioglass) และไฮดรอกซีอะพาไทต์ (hydroxyapatite--HAp) สามารถเข้ากับเนื้อเยื่อได้ดี โดยจะสร้างชั้นตัวกลางที่ทำหน้าที่ยึดผิววัสดุกับเนื้อเยื่อกระดูกในร่างกาย สามารถใช้ได้ในรูปแบบชิ้น ผง หรือเป็นสารเคลือบผิวบนวัสดุอื่น ๆ (Likitwanichkool, 1998)

จากที่กล่าวมาจะเห็นได้ว่า ZrO_2 เป็นเซรามิกชีวภาพประเภทหนึ่งที่มีความน่าสนใจและยังคงมีงานวิจัยที่ศึกษาการใช้ ZrO_2 เป็นวัสดุทดแทนกระดูกอย่างต่อเนื่อง ได้แก่ Uchida, Kim, Kokubo, Miyaji and Nakamura (2001) ได้ทดสอบการเกิดสารประกอบ HAp บนฟิล์ม ZrO_2 ที่เตรียมด้วยวิธีโซลเจล หรือหลายงานวิจัยได้เตรียมคอมโพสิตของ ZrO_2 /HAp เพื่อใช้เป็นวัสดุทดแทนกระดูกและฟัน (Lim, Muchtar, Mustaffa & Tan, 2014; Sabree & Mahdi, 2018) อย่างไรก็ตาม ถึงแม้ว่า ZrO_2 จะเป็นวัสดุเซรามิกชีวภาพที่มีคุณสมบัติเหมาะกับการนำมาใช้เป็นวัสดุทดแทนกระดูก แต่ยังคงมีต้นทุนสูง จึงมีงานวิจัยที่มีแนวคิดในการใช้วัสดุที่มีต้นทุนต่ำกว่ามาเป็นโครงสร้างหลักแทนและเคลือบฟิล์ม ZrO_2 ลงบนวัสดุนั้น เช่น Nararajan et al. (2009) ได้ศึกษาการเคลือบฟิล์ม ZrO_2 ด้วยวิธีโซลเจลโดยการจุ่มเคลือบในสารละลายโซลของเซอร์โคเนียม เป็นต้น ด้วยเหตุผลที่กล่าวมา ในงานวิจัยนี้จึงได้มีความสนใจเคลือบฟิล์มบาง ZrO_2 บนสแตนเลสสตีล ซึ่งเป็นวัสดุที่มีต้นทุนต่ำกว่า โดยฟิล์มบาง ZrO_2 ที่เหมาะกับการใช้ในทางการแพทย์นั้น ควรจะมีโครงสร้างทางเคมีที่แน่นอน ไม่มีธาตุหรือสารอื่นเจือปน ยึดติดแน่นกับซับสเตรทและมีความหนาแน่น ฟิล์มบาง ZrO_2 ที่มีโครงสร้างเป็นเฟสเตตระโกนอลนั้นจะมี

คุณสมบัติทางกลที่เหมาะสมกับการนำมาประยุกต์ใช้เป็นวัสดุชีวภาพทางการแพทย์ (Cataoru et al., 2019) นอกจากนั้น Uchida et al. (2002a) พบว่า ฟิล์มบาง ZrO_2 ที่มีโครงสร้างเป็นเฟสเตตระโกนอลหรือเฟสโมโนคลินิกสามารถเหนี่ยวนำให้เกิด HAp ได้ดีกว่าโครงสร้าง ออสติออน อีกทั้งฟิล์มบาง ZrO_2 ที่มีความเป็นผลึกสูงจะแสดงความเข้ากันได้กับเนื้อเยื่อดีกว่าโครงสร้างที่มีความเป็นผลึกต่ำ (Thaveedeetrakul, Boonamnuyvitaya & Wititanun, 2012a) ดังนั้น วิธีการเคลือบเพื่อให้ได้คุณสมบัติของฟิล์มบางที่เหมาะสมจึงมีความสำคัญยิ่ง ปัจจุบันการเคลือบฟิล์มบางนั้นมีหลายเทคนิค ได้แก่ การจุ่มเคลือบในโซลเจล (Uchida et al., 2001; Nagarajan et al., 2009; Bollino et al., 2017) ซึ่งมักจะเกิดปัญหาการแยกเฟสระหว่างฟิล์มเคลือบกับซับสเตรท (Balestra, Ribeiro, Oliveira, Cavaleiro & Oliveira, 2014) เทคนิคพลาสมาสเปรย์ (plasma spray) เป็นเทคนิคที่มีต้นทุนต่ำและมีอัตราการเคลือบติดผิวสูงแต่กระบวนการนี้ต้องใช้อุณหภูมิสูงซึ่งอาจจะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงสมบัติทางเคมีของสารเคลือบได้ (Balestra et al., 2014) สำหรับเทคนิคแมกนีตรอนสปัตเตอริง (magnetron sputtering) ฟิล์มบางที่ได้จะมีความบางสม่ำเสมอ ความหนาแน่นสูง มีความบริสุทธิ์ ทนทาน ยึดติดแน่นกับซับสเตรท สามารถควบคุมโครงสร้างระดับจุลภาคได้ และไม่ต้องให้ความร้อนสูงกับซับสเตรท ในระหว่างกระบวนการเตรียมฟิล์มบาง ซึ่งจะป้องกันการเกิดความเสียหายทั้งฟิล์มบางและซับสเตรท (Wititanun, Kasemanankul, Chaiyakun & Limsuwan, 2009; Balestra et al., 2014) โดยเทคนิคแมกนีตรอนสปัตเตอริงจะแตกต่างจากวิธีสปัตเตอริงอื่น ๆ เช่น ไอออนบีมสปัตเตอริง (ion-beam sputtering) เนื่องจากมีการเกิดปฏิกิริยาเคมีระหว่างแก๊สรีแอคทีฟ เช่น ออกซิเจน และไนโตรเจนที่ป้อนเข้ากระบวนการกับเป้าสารเคลือบเพื่อเกิดเป็นอนุภาคสปัตเตอร์ที่มีองค์ประกอบตามต้องการก่อนจะเคลือบลงบนซับสเตรท มักจะใช้กับการเตรียมฟิล์มบางของสารประกอบออกไซด์และไนไตร เป็นต้น ส่วนวิธีสปัตเตอริงอื่น ๆ นั้น ฟิล์มบางที่เกิดขึ้นจะมีโครงสร้างเหมือนกับเป้าสารเคลือบ (Wikipedia, 2020)

วิธีแมกนีตรอนสปัตเตอริงเป็นกระบวนการที่ให้อนุภาคลังงานสูงวิ่งชนวัสดุที่ต้องการเคลือบให้หลุดออก

มาในรูปของไอ และเข้าจับขึ้นงานจนเป็นชั้นของฟิล์มบาง (Witit-anun et al., 2009) ซึ่งการเคลือบฟิล์มบาง ZrO_2 นั้นจะใช้แก๊สอาร์กอน (Ar) เป็นรีแอคทีฟแก๊สและเป็นแหล่งกำเนิดไอออนพลังงานสูงที่วิ่งชนเป้าเซอร์โคเนียมเพื่อให้อะตอมของ Zr หลุดออกมารวมตัวกับแก๊สออกซิเจน (O_2) ที่ป้อนเข้าสู่ระบบและตกลงมาเคลือบบนผิวหน้าของซับสเตรท มีงานวิจัยที่ได้ศึกษาตัวแปรต่าง ๆ ในกระบวนการสปัตเตอริง เช่น Thaveedeetrakul, Witit-anun and Boonamnuyvitaya (2012b) ได้ศึกษาผลของระยะห่างระหว่างเป้าสารเคลือบกับซับสเตรทต่อคุณลักษณะของฟิล์มบาง ZrO_2 ที่ได้รวมถึงการก่อตัวของสารประกอบ HAp บนฟิล์มบาง และได้รายงานไว้ว่าระยะห่างระหว่างเป้าสารเคลือบและซับสเตรทในช่วง 8-12 cm นั้นเป็นสภาวะที่เหมาะสมกับการเตรียมฟิล์มบาง ZrO_2 ที่สามารถเหนี่ยวนำให้เกิดการก่อตัวของสารประกอบ HAp ได้ดี และในปีถัดมา Thaveedeetrakul, Witit-anun and Boonamnuyvitaya (2013) ได้ศึกษาผลของการปรับเปลี่ยกำลังไฟฟ้าในกระบวนการสปัตเตอริงในช่วง 120-300 W ต่อคุณลักษณะของฟิล์มบาง ZrO_2 ที่ได้และการก่อตัวของสารประกอบ HAp ซึ่งพบว่า การเพิ่มกำลังไฟฟ้าทำให้ได้ฟิล์ม ZrO_2 ที่มีขนาดผลึกใหญ่ขึ้นและมีความหนาเพิ่มขึ้น โดยสารประกอบ HAp สามารถก่อตัวได้ดีเมื่อใช้กำลังไฟฟ้าต่ำ ๆ ในการสปัตเตอริง เนื่องจากผลึก ZrO_2 มีขนาดเล็กและมีพื้นที่ผิวสูงส่งผลให้มีตำแหน่งกัมมันต์ในการก่อนิวเคลียสสูงขึ้นด้วย นอกจากนี้ อีกตัวแปรหนึ่งที่มีผลต่อคุณลักษณะของฟิล์มบาง ZrO_2 ได้แก่อัตราส่วนการไหลของแก๊ส $Ar:O_2$ (Chaiyakun, Witit-anun, Sriyanaluk & Tavorntira, 1998) โดย Ma, Lapostolle, Briois and Zhang (2007) พบว่า ปริมาณแก๊ส O_2 มีผลต่อโครงสร้างของฟิล์มบาง ZrO_2 ที่ความดันย่อยของแก๊ส O_2 ต่ำกว่า 15% ฟิล์มบางที่ได้จะมีโครงสร้างอสัณฐาน เมื่อความดันย่อยของแก๊ส O_2 สูงกว่า 15% จึงจะพบผลึกของ ZrO_2 และเมื่อความดันย่อยของแก๊ส O_2 สูงกว่า 73% จะได้ฟิล์มบาง ZrO_2 เป็นผลึกที่มีโครงสร้างผสมระหว่างเฟสโมโนคลินิกและเฟสเตตระโกนอล อย่างไรก็ตามในงานวิจัยของ Ma et al. (2007) เป็นการเตรียมฟิล์มบาง ZrO_2 เพื่อประยุกต์ใช้ทางด้านอื่น ๆ ที่มีใช้ทางการแพทย์ เช่น Laser mirrors และ broadband interference filters เป็นต้น ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงได้ศึกษาการปรับเปลี่ยค่า

อัตราส่วนการไหลของแก๊ส $Ar:O_2$ ที่ส่งผลถึงคุณลักษณะของฟิล์ม ZrO_2 และสารประกอบ HAp ที่เกิดขึ้น

การทดสอบความเข้ากันได้ของวัสดุทดแทนกระดูกกับเนื้อเยื่อ นิยมใช้วิธีทดสอบโดยการแช่ตัวอย่างลงในสารละลาย Simulated Body Fluid-SBF ซึ่งเป็นสารละลายที่มีความเข้มข้นของไอออนต่าง ๆ ใกล้เคียงกับพลาสมาในเลือดมนุษย์ที่อุณหภูมิ $37^\circ C$ (Kokubo & Takadama, 2006; Lluch, Ferrer & Pradas, 2009) เพื่อเหนี่ยวนำให้เกิดสารประกอบ HAp โดยสารประกอบ HAp ที่เกิดขึ้นจะสามารถเข้ากับเนื้อเยื่อในร่างกายได้ควรมีอัตราส่วนของ Ca/P ใกล้เคียงกับกระดูกและฟันของมนุษย์ คือ มีค่าประมาณ 1.67 (Komlev & Barinov, 2006) โดยกลไกการเกิด HAp บนฟิล์มบาง ZrO_2 นั้น เริ่มต้นจากการเกิดหมู่ $Zr-OH$ ซึ่งสามารถเหนี่ยวนำให้เกิดนิวเคลียสของอพาไทต์ (Uchida et al., 2002b) จากนั้น Ca^{2+} และ HPO_4^{2-} ในสารละลาย SBF จะเข้ามารวมตัวบนนิวเคลียสของอพาไทต์เพิ่มมากขึ้นจะเกิดเป็นกลุ่มก้อนของ HAp บนผิวของวัสดุทดแทนกระดูก (Kokubo, 1998) สำหรับงานวิจัยนี้ได้เตรียมฟิล์มบาง ZrO_2 โดยเคลือบบนสแตนเลสสตีลเกรด 316L ซึ่งเป็นเกรดที่นิยมใช้เป็นวัสดุทดแทนกระดูก (Nagarajan et al., 2009) และเพื่อให้ได้ฟิล์มบาง ZrO_2 ที่เหมาะกับการใช้งานเป็นวัสดุทดแทนกระดูก คณะวิจัยจึงเลือกวิธีการเคลือบด้วยวิธีดีซี อันบาลานซ์ แมกนีตรอนสปัตเตอริง และศึกษาอิทธิพลของอัตราส่วนการไหลของแก๊ส $Ar:O_2$ ที่มีต่อคุณลักษณะของฟิล์มบาง ZrO_2 ที่ได้ เนื่องจากสัดส่วนของรีแอคทีฟแก๊สหรือแก๊ส O_2 มีผลต่อลักษณะโครงสร้างของผลึก ZrO_2 ที่เกิดขึ้นดังที่ได้กล่าวมาแล้ว หลังจากนั้นจึงศึกษาการเกิดสารประกอบ HAp บนฟิล์มบาง ZrO_2 ที่เตรียมได้

วัตถุประสงค์การวิจัย

1. ศึกษาคุณลักษณะของฟิล์มบาง ZrO_2 ที่เคลือบบนสแตนเลสสตีล เกรด 316L ด้วยวิธีดีซี อันบาลานซ์ แมกนีตรอน สปัตเตอริง โดยใช้อัตราส่วนการไหลของแก๊ส $Ar:O_2$ เท่ากับ 1:2 1:4 และ 0.5:4 หรือความดันย่อยของ O_2 มีค่าระหว่าง 67%-89% ซึ่งปรับเปลี่ยนในช่วงที่ทำให้ได้ฟิล์มบาง ZrO_2 ที่มีโครงสร้างเป็นเฟสโมโนคลินิกและเตตระโกนอล

2. ศึกษาคุณลักษณะของสารประกอบ HAp ที่ก่อตัวขึ้นบนฟิล์มบาง ZrO_2 หลังจากแช่ในสารละลาย SBF เมื่อใช้อัตราส่วนการไหลของแก๊ส $Ar:O_2$ ต่าง ๆ กัน

วิธีดำเนินการวิจัย

วัสดุอุปกรณ์และสารเคมี ขั้วสเตรทที่ใช้ในการเคลือบฟิล์มบาง ZrO_2 เป็นสแตนเลสสตีล เกรด 316L หนา 1 มิลลิเมตร ได้รับการอนุเคราะห์จากบริษัท ไทยน็อกซ์สแตนเลส จำกัด (มหาชน) เป้าสารเคลือบที่ใช้ในการสเปตเตอริงลงบนขั้วสเตรท คือ แผ่นเซอร์โคเนียมบริสทุธิ์ เกรด 702 ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 2 นิ้ว และหนา 0.125 นิ้ว สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมขั้วสเตรทเพื่อทำความสะอาดก่อนการเคลือบฟิล์มบาง ได้แก่ ไตรคลอโรเอทิลีน (Trichloroethylene, Sigma-Aldrich) อะซิโตน (Acetone, RCI Labscan) และ 2-โพรพานอล (2-propanol, RCI Labscan) และน้ำปราศจากไอออน (Deionized water) สารเคมีสำหรับการเตรียมสารละลาย SBF เพื่อใช้ทดสอบการเกิดสารประกอบ HAp ได้แก่ โซเดียมคลอไรด์ ($NaCl$, RCI Labscan) โซเดียมไบคาร์บอเนต ($NaHCO_3$, RCI Labscan) โพแทสเซียมคลอไรด์ (KCl , RCI Labscan) ไดโพแทสเซียมไฮโดรเจนฟอสเฟตไตรไฮเดรต ($K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$, Sigma-Aldrich) แมกนีเซียมคลอไรด์เฮกซะไฮเดรต ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$, Merck Millipore) แคลเซียมคลอไรด์ ($CaCl_2$, RCI Labscan) และโซเดียมซัลเฟต (Na_2SO_4 , QRcC)

เครื่องมือสำหรับการเคลือบฟิล์มบาง ZrO_2 เครื่องดีซี อันบาลานซ์ แมกนีตรอน สเปตเตอริง (DC Unbalanced Magnetron Sputtering) ซึ่งได้รับความอนุเคราะห์ในการใช้เครื่องจากห้องปฏิบัติการวิจัยเทคโนโลยีสุญญากาศและฟิล์มบาง ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา สำหรับการเคลือบฟิล์มบาง ZrO_2 บนแผ่นสแตนเลสสตีล มีส่วนประกอบสำคัญ 6 ส่วน ได้แก่ (1) ระบบหล่อเย็น ใช้สำหรับการหล่อเย็นแคโทดและเป้าสารเคลือบไม่ให้เกิดการละลายระหว่างกระบวนการสเปตเตอริง (2) ระบบสุญญากาศ สำหรับสร้างสถานะสุญญากาศในภาชนะที่เกิดกระบวนการสเปตเตอริง (3) ภาชนะสุญญากาศ ทำจากเหล็กกล้าสแตนเลสมีความหนา 3 มิลลิเมตร เส้นผ่านศูนย์กลาง 23 เซนติเมตร และสูง 22 เซนติเมตร มีช่องหน้าต่างเพื่อ

สังเกตปรากฏการณ์ต่าง ๆ ภายในภาชนะสุญญากาศ มีแผ่นรองชิ้นงานสำหรับเคลือบปรับระยะห่างจากเป้าสารเคลือบได้ในช่วง 4-15 เซนติเมตร (4) แคโทดและเป้าสารเคลือบ ควรทำจากวัสดุที่มีการเกาะจับของแก๊สต่ำสามารถไล่แก๊สบนผิววัสดุภายใต้สุญญากาศได้ง่ายและมีความดันไอต่ำ มีทางน้ำไหลผ่านเข้าออกด้านบนเพื่อใช้หล่อเย็น (5) ระบบจ่ายไฟฟ้า สำหรับในส่วนของการเคลือบ ซึ่งจะทำให้แคโทดมีศักย์ไฟฟ้าเป็นลบ ส่วนกราวด์และแผ่นรองชิ้นงานมีศักย์เป็นบวก (6) ระบบป้อนแก๊ส ประกอบด้วย Needle valve และ Mass flow controller สำหรับควบคุมอัตราการป้อนแก๊ส โดยแก๊สที่ใช้ในการเคลือบได้แก่ อาร์กอนและออกซิเจน

การเตรียมผิวขั้วสเตรทก่อนเคลือบฟิล์มบาง ZrO_2 ตัดสแตนเลสสตีล เกรด 316L ให้ได้ขนาด 1.5×1.5 มิลลิเมตร แล้วขัดด้วยกระดาษทรายเพื่อกำจัดสิ่งสกปรกและออกไซด์ต่าง ๆ ออก ล้างชิ้นงานด้วยน้ำปราศจากไอออน 2-โพรพานอล ไตรคลอโรเอทิลีน และอะซิโตนตามลำดับ โดยล้างในเครื่องอัลตราโซนิกเป็นเวลา 5 นาที สำหรับสารทำความสะอาดแต่ละชนิด หลังจากนั้นเปลี่ยนสารทำความสะอาดเป็นน้ำปราศจากไอออนแล้วล้างในเครื่องอัลตราโซนิกอีก 10 นาที นำชิ้นงานไปอบจนแห้งและบรรจุใส่ถุงพลาสติกซิปล็อคก่อนเก็บไว้ในภาชนะสุญญากาศ

การเคลือบฟิล์มบาง ZrO_2 การเคลือบฟิล์มบาง ZrO_2 เกิดขึ้นภายในภาชนะสุญญากาศของเครื่อง ดีซี อันบาลานซ์ แมกนีตรอน สเปตเตอริง โดยจ่ายไฟฟ้ากระแสตรงเข้ากับระบบเคลือบ 500 mA เป้าสารเคลือบเซอร์โคเนียมบริสทุธิ์ถูกติดตั้งกับขั้วแคโทดที่มีระบบน้ำเย็นไหลเวียนเพื่อระบายความร้อน นำชิ้นงานสแตนเลสสตีลที่ผ่านการทำความสะอาดแล้ววางบนแผ่นรองรับ และกำหนดระยะห่างจากเป้าสารเคลือบ 10 cm โดย Thaveedeetrakul et al. (2012b) ได้รายงานไว้ว่า ระยะห่างระหว่างเป้าสารเคลือบและขั้วสเตรทในช่วง 8-12 cm นั้นเป็นสภาวะที่เหมาะสมกับการเตรียมฟิล์มบาง ZrO_2 ที่สามารถเหนี่ยวนำให้เกิดสารประกอบ HAp ได้ดี จากนั้น สร้างสถานะสุญญากาศในภาชนะสุญญากาศให้มีความดันประมาณ 1.0×10^{-5} mbar ซึ่งใช้เป็นค่าความดันฐานของระบบก่อนจะเริ่มเคลือบฟิล์มบาง กำหนดค่าอัตราการไหลของ

แก๊ส Ar:O₂ โดยมีการปรับเปลี่ยนค่าเท่ากับ 1:2 1:4 และ 0.5:4 มาตรฐานลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที (Standard Cubic Centimeter per Minute at STP--SCCM) ตามลำดับ ซึ่งปรับเปลี่ยนในช่วงที่ทำให้ได้ฟิล์มบาง ZrO₂ ที่มีโครงสร้างเป็นเฟสโมโนคลินิกและเตตระโกนอล เริ่มกระบวนการ Pre-sputtering โดยป้อนแก๊สอาร์กอนเข้าสู่ระบบเพื่อทำความสะอาดเป้าสารเคลือบซึ่งใช้เวลาประมาณ 5 นาทีโดยมีแผ่นชัตเตอร์ (Shutter) กั้นระหว่างชิ้นงานกับเป้าสารเคลือบเพื่อป้องกันการเคลือบเกิดขึ้นบนชิ้นงานระหว่างการทำทำความสะอาดเป้าสารเคลือบ หลังจากนั้นจึงเริ่มกระบวนการเคลือบฟิล์มบาง ZrO₂ โดยปล่อยแก๊สออกซิเจนเข้าสู่ระบบตามค่าที่กำหนดไว้แล้วเปิดแผ่นชัตเตอร์เพื่อให้เกิดการเคลือบลงบนชิ้นงาน โดยความดันขณะเคลือบกำหนดไว้เท่ากับ 5.0 x 10⁻³ mbar ใช้เวลาในการเคลือบฟิล์มบาง 120 นาที เมื่อครบกำหนดเวลาแล้วปิดแหล่งจ่ายไฟ ปิดแผ่นชัตเตอร์ ปิดแก๊ส Ar และ O₂ และเปิดอากาศให้เข้าสู่ภาชนะสุญญากาศ แล้วรอประมาณ 5 นาที จึงนำชิ้นงานออกจากภาชนะสุญญากาศแล้วเก็บไว้ในโถดูดความชื้นเพื่อรอการใช้งาน

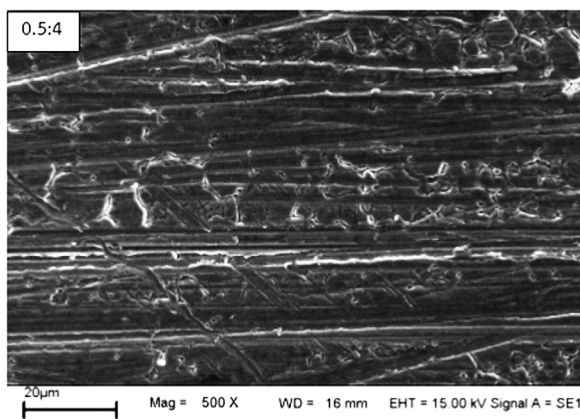
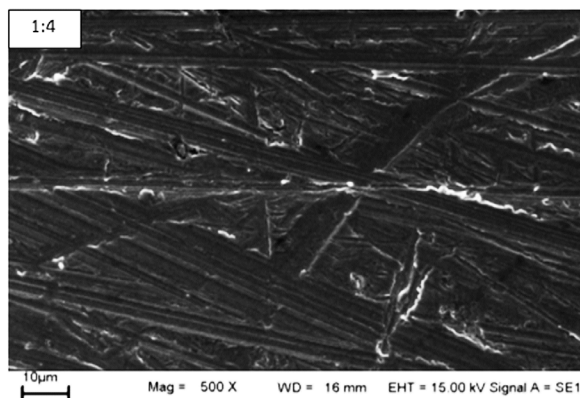
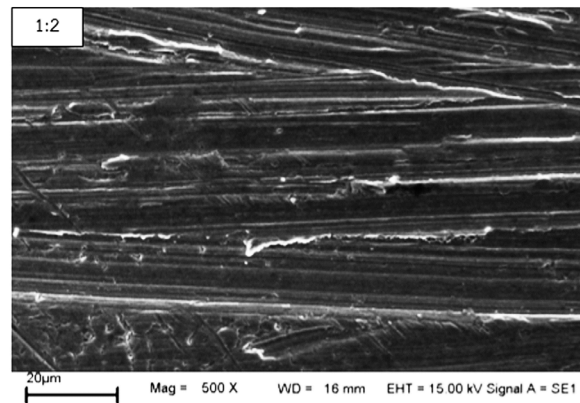
การศึกษาการเกิดสารประกอบไฮดรอกซีอะพาไทต์
ชิ้นงานที่เคลือบฟิล์มบาง ZrO₂ โดยใช้สภาวะการเคลือบที่อัตราส่วนการไหลของแก๊ส Ar:O₂ ที่ต่างกัน ถูกนำมาทดสอบการเกิดสารประกอบ HAp โดยการแช่ในสารละลาย SBF ซึ่งเป็นสารละลายที่มีความเข้มข้นของไอออนต่าง ๆ ใกล้เคียงกับพลาสมาในเลือดของมนุษย์ใช้สำหรับทดสอบความเข้ากันได้กับเนื้อเยื่อมนุษย์ของวัสดุชีวภาพ โดยอ้างอิงวิธีการเตรียมจาก Kokubo and Takadama (2006) ในการทดสอบใช้สารละลาย SBF ปริมาตร 30 mL บรรจุในภาชนะที่ทำจากพอลิสไตรีน (Polystyrene) เมื่อแช่ชิ้นงานลงในสารละลาย SBF แล้ว นำไปบ่มในตู้อบที่อุณหภูมิ 37 °C เป็นเวลา 7 วัน ซึ่งเป็นระยะเวลาที่อ้างอิงจากงานวิจัยของ Thaveedeetrakul et al., 2013 ที่พบว่า สามารถเกิดสารประกอบ HAp ได้สมบูรณ์ และเมื่อครบตามกำหนดแล้วนำตัวอย่างชิ้นงานออกมาล้างด้วยน้ำปราศจากไอออนแล้วผึ่งให้แห้งที่อุณหภูมิห้องและเก็บไว้ในโถดูดความชื้นรอการทดสอบ

การวิเคราะห์คุณลักษณะของฟิล์มบาง ZrO₂ และสารประกอบ HAp วิเคราะห์และศึกษาคุณลักษณะของฟิล์มบาง ZrO₂ ที่เคลือบบนสแตนเลสสตีลด้วยเทคนิคต่าง ๆ ได้แก่ การถ่ายภาพด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope--SEM; LEO 1450VP) โดยถ่ายภาพแบบ SE ด้วยพลังงาน 15 kV วิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบบนฟิล์มบาง ZrO₂ ด้วยเทคนิคการวิเคราะห์รังสีเอ็กซ์แบบกระจายพลังงาน (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy--EDX; LEO 1450VP) และวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของฟิล์มบาง ZrO₂ ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-Ray Diffraction--XRD; Rigaku TTRAX III) ใช้แหล่งกำเนิดรังสีเอ็กซ์เป็น Cu ใช้สภาวะในการวิเคราะห์ที่ 40 kV และ 40 mA โดยสแกนช่วงมุม 2 θ เท่ากับ 20–60 องศา และอัตราการสแกนเท่ากับ 0.02 องศาต่อนาที สำหรับสารประกอบ HAp ที่เกิดขึ้นบนฟิล์มบาง ZrO₂ จะถูกวิเคราะห์ด้วยเทคนิคเดียวกันกับที่กล่าวไว้ข้างต้น ดังนี้ ศึกษาลักษณะการก่อตัวของสารประกอบ HAp ด้วยการถ่ายภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope--SEM; LEO 1450VP) โดยถ่ายภาพแบบ SE ด้วยพลังงาน 15 kV และวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบด้วยเทคนิคการวิเคราะห์รังสีเอ็กซ์แบบกระจายพลังงาน (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy--EDX; LEO 1450VP) และวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-Ray Diffraction--XRD; Rigaku TTRAX III) ใช้แหล่งกำเนิดรังสีเอ็กซ์เป็น Cu ใช้สภาวะในการวิเคราะห์ที่ 40 kV และ 40 mA โดยสแกนช่วงมุม 2 θ เท่ากับ 20–60 องศา และอัตราการสแกนเท่ากับ 0.02 องศาต่อนาที

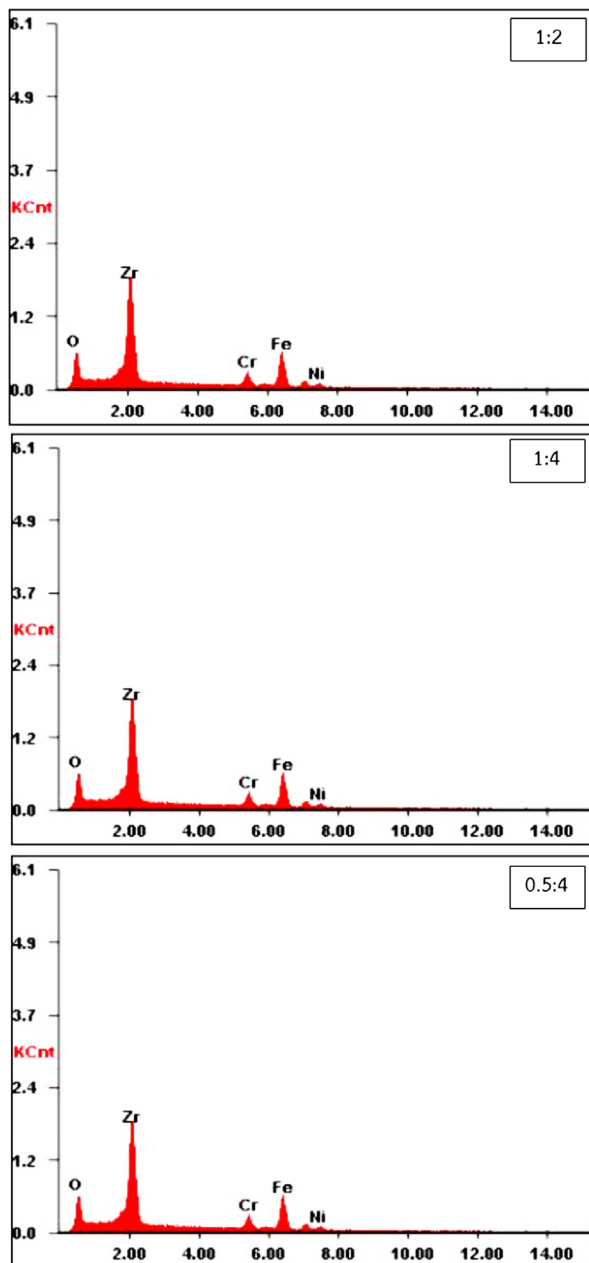
ผลการวิจัยและการอภิปรายผล

คุณลักษณะของฟิล์มบาง ZrO_2 ที่เคลือบบนสแตนเลสสตีล จากการถ่ายภาพพื้นผิวฟิล์มบาง ZrO_2 ด้วยเทคนิค SEM ดังภาพ 1 พบว่า ฟิล์มบาง ZrO_2 มีลักษณะใสและบางมากจนสามารถมองเห็นผิวข้อต่อที่มีการขัดด้วยกระดาษทรายได้ชัดเจน ซึ่งการใช้อัตราส่วนการไหลของแก๊ส $Ar:O_2$ แตกต่างกันไม่สามารถสังเกตเห็นความแตกต่างของคุณลักษณะพื้นผิวของฟิล์มบาง ZrO_2 จากภาพถ่าย SEM ได้ สำหรับการวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบของฟิล์มบาง ZrO_2 พบว่า มีธาตุเซอร์โคเนียม (Zr) และออกซิเจน (O) เป็นองค์ประกอบหลัก ดังแสดงในภาพ 2 และเนื่องจากฟิล์มมีลักษณะบางมากในการวิเคราะห์จึงพบธาตุที่เป็นองค์ประกอบของสแตนเลสสตีล 316L ที่ใช้เป็นข้อต่อด้วย ได้แก่ โครเมียม (Cr) เหล็ก (Fe) และนิกเกิล (Ni) ในทุกตัวอย่างชิ้นงาน

กราฟ XRD ของการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของฟิล์มบาง ZrO_2 ที่เคลือบโดยใช้อัตราส่วนการไหลของแก๊ส $Ar:O_2$ ต่าง ๆ กัน ซึ่งความดันย่อยของ O_2 มีค่าระหว่าง 67%-89% แสดงดังภาพ 3 พบตำแหน่งพีคที่ 28.0 34.0 35.4 และ 55.2 องศา ในทุกอัตราส่วนการไหลของแก๊ส $Ar:O_2$ ซึ่งแสดงถึงระนาบ $m(-111)$ $m(002)$ และ $t(200)$ ของฟิล์มบาง ZrO_2 ตามลำดับ แสดงให้เห็นว่าฟิล์มบาง ZrO_2 มีการจัดเรียงโครงสร้างผลึกเป็นเฟสโมโนคลินิก (m) และเฟสเตตระโกนอล (t) เป็นไปในทางที่ใกล้เคียงกันกับงานวิจัยของ Ma et al. (2007) ที่พบว่า การเคลือบฟิล์มบาง ZrO_2 ที่ความดันย่อยของ O_2 สูงกว่า 73% จะได้ผลึก ZrO_2 ที่มีโครงสร้างเป็นเฟสโมโนคลินิกและเฟสเตตระโกนอลโดยโครงสร้างผลึกที่เป็นเฟสเตตระโกนอลนั้นจะมีคุณสมบัติทางกลที่เหมาะสมกับการนำมาประยุกต์ใช้เป็นวัสดุชีวภาพ (Cataoru et al., 2019) และโครงสร้างผลึกที่เป็นเฟสเตตระโกนอลหรือเฟสโมโนคลินิกสามารถเหนี่ยวนำให้เกิด HAp ได้ดีกว่าโครงสร้างออสติออน (Uchida et al., 2002a) และเนื่องจากฟิล์ม ZrO_2 มีลักษณะบางมากจึงสามารถวิเคราะห์พบพีคของสแตนเลสสตีล 316L ที่ใช้เป็นข้อต่อ ที่ตำแหน่ง 43.7 และ 50.8 องศา



ภาพ 1 SEM ของฟิล์มบาง ZrO_2 ที่เตรียมด้วยอัตราส่วนการไหลของแก๊ส $Ar:O_2$ เท่ากับ 1:2 1:4 และ 0.5:4



ภาพ 2 EDX ของฟิล์มบาง ZrO_2 ที่เตรียมด้วยอัตราส่วนการไหลของแก๊ส $Ar:O_2$ เท่ากับ 1:2 1:4 และ 0.5:4

อย่างไรก็ตามถึงแม้ทุกอัตราส่วนการไหลของแก๊ส $Ar:O_2$ จะแสดงพีคโครงสร้างผลึกของ ZrO_2 ประเภทเดียวกันหมด แต่พีคของตัวอย่างที่อัตราส่วนการไหลของแก๊ส $Ar:O_2$ เท่ากับ 1:2 เป็นพีคแคบและมีความเข้มของพีคสูงที่สุดแสดงถึงมีความเป็นผลึกสูงที่สุด (Thaveedeetrakul et al., 2013; Ureña et al., 2018) แสดงให้เห็นว่า การใช้แก๊ส O_2 ในสัดส่วนที่สูงขึ้นอาจจะทำให้ความเป็นผลึกของ ZrO_2 ลดลง ดังพีค XRD ของตัวอย่างที่ใช้อัตราส่วนการไหลของแก๊ส $Ar:O_2$ เท่ากับ 1:4 และ 0.5:4 ที่มีฐานค่อนข้างกว้าง

และมีความเข้มของพีคต่ำ โดยที่ภายใต้สภาวะที่มีสัดส่วนของแก๊ส O_2 สูงนั้น จำนวนไอออนบอมบาร์ดเมนต์ของ Ar ที่จะไปชนเป้าสารเคลือบมีปริมาณน้อยลง ดังนั้นอะตอม Zr ที่หลุดออกมาก็นับว่ามีจำนวนน้อย เมื่อเทียบกับอนุภาคของแก๊ส O_2 ที่ป้อนเข้ามา นอกจากนั้นอะตอม Zr จะอยู่ในรูปของพลาสมาโดยอาจจะมีการสร้างโมเลกุลเป็น ZrO^{2+} ซึ่งมีขนาดใหญ่กว่าโครงสร้างในระดับอะตอมและมีเส้นทางอิสระเฉลี่ย (mean free path) ลดลง การเคลื่อนที่ที่ช้าลง (Ma et al., 2007) อาจจะเป็นสาเหตุที่ทำให้ฟิล์มที่ได้มีความเป็นผลึกต่ำลง ดังเช่นที่ Thaveedeetrakul et al. (2013) ได้กล่าวว่า ในการสเปกโตรสโกปีอนุภาคที่มีพลังงานสูงและเคลื่อนที่ได้เร็วจะสามารถฟอร์มตัวเป็นผลึกที่มีความสมบูรณ์ได้ดี

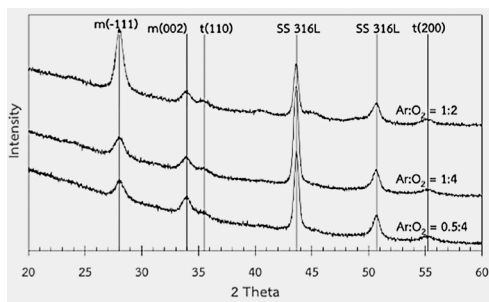
ขนาดของผลึก ZrO_2 คำนวณตามสมการของ Scherrer equation (Cullity, 1978) ดังนี้

$$t = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

เมื่อ t คือ ขนาดของผลึก K คือ แฟกเตอร์ไร้หน่วย มีค่าคงที่ประมาณ 0.9 คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์มีค่า 1.54059 อังสตรอม คือ ความกว้างของพีคที่ครึ่งหนึ่งของความสูง (Full Width Half Maximum--FWHM) มีหน่วยเป็นเรเดียน และ คือ ค่ามุมของแบรกก์ ตาราง 1 แสดงขนาดของผลึก ZrO_2 จากการสเปกโตรสโกปีที่ใช้อัตราส่วนการไหลต่าง ๆ กัน พบว่า การใช้แก๊ส O_2 ในสัดส่วนที่สูงขึ้นจะได้ผลึก ZrO_2 ที่มีขนาดใหญ่ไปด้วย ซึ่งเป็นไปในทางเดียวกันกับงานวิจัยของ Ma et al. (2007) โดยที่ฟิล์มบาง ZrO_2 ที่มีผลึกขนาดเล็กแสดงถึงการมีพื้นที่ผิวสูงกว่าฟิล์มบาง ZrO_2 ที่มีผลึกขนาดใหญ่ ซึ่งส่งผลถึงการเกิด HAp บนผิวฟิล์มบางได้ (Thaveedeetrakul et al., 2013)

คุณลักษณะของสารประกอบ HAp ที่ก่อตัวบนฟิล์มบาง ZrO_2 จากการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของสารประกอบ HAp ด้วยเทคนิค XRD ดังแสดงในภาพ 4 พบพีคสำคัญที่ตำแหน่ง 2θ มีค่าประมาณ 25.9 และ 31.8 องศา แสดงถึงโครงสร้างผลึกของสารประกอบ HAp ตามมาตรฐาน JCPDS--The Joint Committee on Powder Diffraction Standards โดยพีคของผลึก HAp มีลักษณะเป็นพีคกว้างและความเข้มของพีคต่ำแสดงให้เห็นว่า HAp ที่ก่อตัวบนฟิล์มบาง ZrO_2 นี้มีความเป็นผลึกต่ำ (Thaveedeetrakul

et al., 2013; Ureña et al., 2018) ซึ่งจากกราฟ XRD ทั้ง 3 อัตราส่วนการไหลจะพบว่าความเป็นผลึกของ HAp ต่ำลงอีกเมื่อเพิ่มสัดส่วนของแก๊ส O_2 ในการสปัตเตอริง

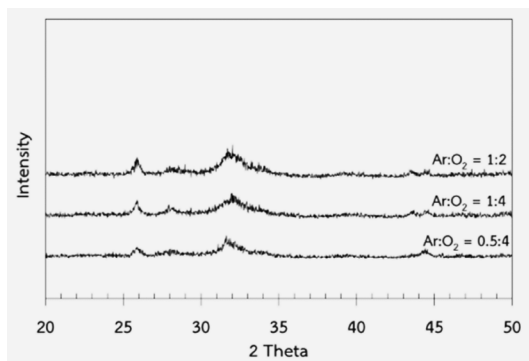


ภาพ 3 XRD pattern ของฟิล์มบาง ZrO_2 ที่เคลือบบนสแตนเลสสตีล เกรด 316L โดยใช้อัตราส่วนการไหลของแก๊ส $Ar:O_2$ ค่าต่าง ๆ

ตาราง 1

ขนาดผลึกของฟิล์มบาง ZrO_2 ที่อัตราส่วนการไหลของแก๊ส $Ar:O_2$ ค่าต่าง ๆ

อัตราส่วนการไหลของแก๊ส $Ar:O_2$	ขนาดผลึก (nm)
1:2	10.91
1:4	11.06
0.5:4	15.16



ภาพ 4 XRD pattern ของสารประกอบ HAp ที่ก่อตัวขึ้นบนฟิล์มบาง ZrO_2 ที่เคลือบบนสแตนเลสสตีล เกรด 316L โดยใช้อัตราส่วนการไหลของแก๊ส $Ar:O_2$ ค่าต่าง ๆ

ขนาดผลึกของสารประกอบ HAp ที่ก่อตัวขึ้นบนผิวฟิล์มบาง ZrO_2 หลังจากแช่ในสารละลาย SBF เป็นเวลา 7 วัน ซึ่งคำนวณโดยใช้สมการ Scherrer equation แสดงในตาราง 2 พบว่า สารประกอบ HAp มีขนาดผลึกเล็กลงเมื่อเพิ่มสัดส่วนของแก๊ส O_2 ในการสปัตเตอริง และเมื่อพิจารณาควบคู่กับขนาดผลึกของ ZrO_2 ในตาราง 1 จะเห็นว่า สารประกอบ HAp ที่มีผลึกขนาดใหญ่จะก่อตัวขึ้นบน

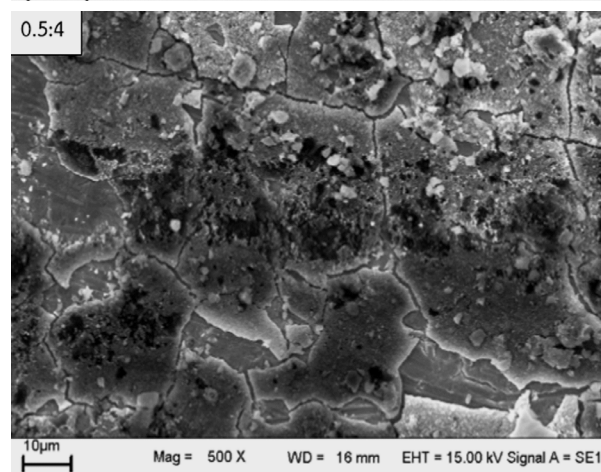
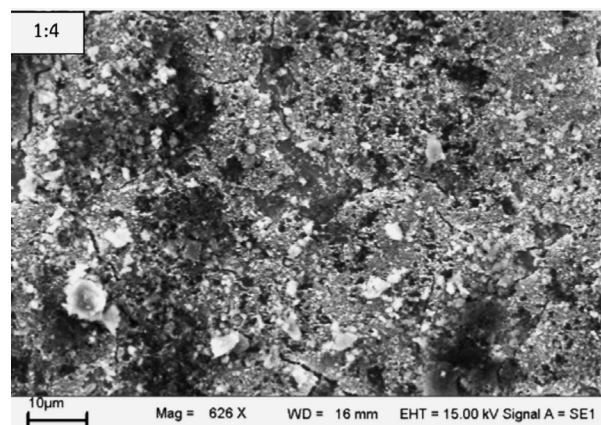
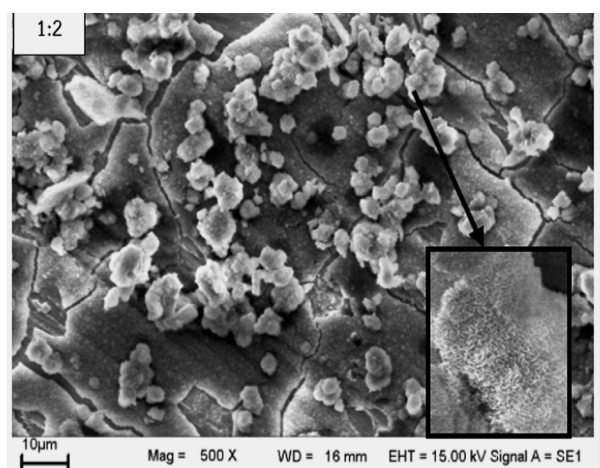
ฟิล์มบาง ZrO_2 ที่มีผลึกขนาดเล็ก หรือขนาดผลึกของ ZrO_2 เป็นปัจจัยหนึ่งที่ส่งผลต่อการก่อตัวของสารประกอบ HAp นั้นเอง โดย Thaveedeetrakul et al. (2013) ได้อธิบายเหตุผลไว้ว่า ฟิล์มบาง ZrO_2 ที่มีผลึกขนาดเล็กนั้นจะมีพื้นที่ผิวสูงกว่าฟิล์มบางที่มีผลึกขนาดใหญ่และจะมีตำแหน่งกอนิวเคลียสสำหรับการเกิดสารประกอบ HAp สูงกว่าทำให้สารประกอบ HAp สามารถก่อตัวจนมีขนาดใหญ่ได้

เมื่อพิจารณาลักษณะรูปร่างของสารประกอบ HAp ที่เกิดขึ้นบนฟิล์มบาง ZrO_2 หลังจากแช่ในสารละลาย SBF เป็นเวลา 7 วัน จากการถ่ายภาพด้วยเทคนิค SEM ดังแสดงในภาพ 5 พบว่า บนฟิล์มบาง ZrO_2 ที่เตรียมโดยใช้อัตราส่วนการไหลของแก๊ส $Ar:O_2$ เท่ากับ 1:2 พบสารประกอบ HAp ก่อตัวขึ้นเป็นฟิล์มเต็มพื้นที่ในชั้นแรก และมีรอยแตกร้าว ซึ่งจากผลการวิเคราะห์ XRD ที่ได้กล่าวไปแล้ว จะเห็นพิกของสารประกอบ HAp เพียงอย่างเดียวโดยไม่ปรากฏพิกของ ZrO_2 จึงเชื่อได้ว่าชั้นฟิล์มดังกล่าวนั้นเป็นการก่อตัวของสารประกอบ HAp โดยแท้จริง และมีการก่อตัวของสารประกอบ HAp อยู่บนชั้นฟิล์มเป็นลักษณะกลุ่มก้อนกลมที่มีผิวขรุขระเล็กน้อยคล้ายกับผิวของดอกกะหล่ำ โดยลักษณะที่คล้ายผิวของดอกกะหล่ำนี้เป็นไปในแนวทางเดียวกับผลการวิจัยของ Yan, Han and Lu (2008) และ Ureña et al. (2018) และสำหรับการก่อตัวของ HAp บนฟิล์มบาง ZrO_2 ที่เตรียมโดยใช้อัตราส่วนการไหลของแก๊ส $Ar:O_2$ เท่ากับ 1:4 และ 0.5:4 พบว่า สารประกอบ HAp เกิดขึ้นเต็มพื้นที่ของชิ้นงานเช่นกัน แต่มีลักษณะที่เป็นกลุ่มก้อนน้อยมากจนแทบสังเกตไม่เห็นซึ่งเป็นลักษณะของสารประกอบ HAp ที่ไม่สมบูรณ์ หรืออาจจะเป็นสารประกอบแคลเซียมฟอสเฟตประเภทอื่น ซึ่งพิจารณาได้จากอัตราส่วน Ca/P สำหรับสารประกอบ HAp จะมีอัตราส่วน Ca/P เท่ากับ 1.67 (Ansari et al., 2011) ดังที่ Thaveedeetrakul et al. (2013) ได้อธิบายไว้ว่า สารประกอบแคลเซียมฟอสเฟตประเภท เบต้าไตรแคลเซียมฟอสเฟต (β -TCP) จะมีองค์ประกอบและโครงสร้างใกล้เคียงกับ HAp และจากผลการวิเคราะห์ EDX ในตาราง 3 พบว่า สารประกอบ HAp ที่เกิดขึ้นบนฟิล์มบางที่เตรียมโดยใช้อัตราส่วนการไหลของแก๊ส $Ar:O_2$ เท่ากับ 1:2 นั้นมีอัตราส่วน Ca/P ใกล้เคียง 1.67 มากที่สุด แสดงถึงมีความเป็นสารประกอบ HAp ที่สมบูรณ์ที่สุด

ตาราง 2

ขนาดผลึกของ HAp ที่อัตราส่วนการไหลค่าต่าง ๆ

อัตราส่วนการไหลของแก๊ส Ar:O ₂	ขนาดผลึก (nm)
1:2	5.82
1:4	5.30
0.5:4	4.17



ภาพ 5 SEM ของสารประกอบ HAp ซึ่งก่อตัวขึ้นบนฟิล์มบาง ZrO₂ ที่เตรียมด้วยอัตราส่วนการไหลของแก๊ส Ar:O₂ เท่ากับ 1:2 1:4 และ 0.5:4

ตาราง 3

เปอร์เซ็นต์อะตอมของแคลเซียมและฟอสฟอรัส และอัตราส่วน Ca/P ในสารประกอบ HAp ที่ก่อตัวขึ้นบนฟิล์มบาง ZrO₂ ที่เตรียมโดยใช้อัตราส่วนการไหลของแก๊ส Ar:O₂ ต่าง ๆ

ตัวอย่าง	อัตราส่วนการไหล Ar:O ₂	Ca (%At)	P (%At)	Ca/P
HAp @ 1:2	1:2	65.32	34.68	1.88
HAp @ 1:4	1:4	57.57	42.43	1.36
HAp @ 0.5:4	0.5:4	52.37	47.36	1.11

หมายเหตุ สัญลักษณ์ของตัวอย่าง เช่น HAp @ 1:2 หมายถึง สารประกอบ HAp ที่ก่อตัวบนฟิล์มบาง ZrO₂ ที่เตรียมโดยใช้อัตราส่วนการไหลของแก๊ส Ar:O₂ เท่ากับ 1:2

สรุปผลการวิจัย

การเตรียมฟิล์มบาง ZrO_2 บนผิวของสแตนเลสสตีลเกรด 316L ด้วยเครื่อง ดีซี อันบาลานซ์ แมกนีตรอนสปัตเตอริง ทำให้ได้ฟิล์ม ZrO_2 ที่มีการจัดเรียงโครงสร้างผลึกเป็นเฟสโมโนคลินิกและเฟสเตตระโกนอล โดยอัตราส่วนการไหลของ $Ar:O_2$ มีอิทธิพลต่อขนาดผลึกของ ZrO_2 และส่งผลต่อการเกิดสารประกอบ HAp เมื่อแช่ในสารละลาย SBF โดยสารประกอบ HAp เกิดขึ้นได้บนฟิล์มบาง ZrO_2 ที่มีขนาดผลึกเล็กและพื้นที่ผิวสูง ซึ่งได้จากการเคลือบโดยใช้อัตราส่วนการไหลของแก๊ส $Ar:O_2$ เท่ากับ 1:2 สารประกอบ HAp ที่ได้นั้นมีอัตราส่วน Ca/P ใกล้เคียงค่าทางทฤษฎีมากที่สุด แสดงถึงสารประกอบ HAp ที่ได้มีความสมบูรณ์มากที่สุดเมื่อเทียบกับสภาวะอื่น

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยและพัฒนาจาก คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา สัญญาเลขที่ 20/2553 คณะผู้วิจัยขอขอบพระคุณ ศาสตราจารย์ ดร.วิโรจน์ บุญอำนวยวิทยา ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี และนางสาวอริศรา ทวีดีตระกูล ศิษย์เก่าระดับปริญญาเอก ภายใต้การให้คำปรึกษาของท่าน ในการให้ความอนุเคราะห์เทคนิคการเตรียมสารละลาย Simulated Body Fluid และขอขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร.สุรสิงห์ ไชยคุณ และผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.นิรันดร์ วิทิตอนันต์ ห้องปฏิบัติการวิจัยเทคโนโลยีสุญญากาศและฟิล์มบาง ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา ในการให้ความอนุเคราะห์การเคลือบฟิล์มบางด้วยเครื่อง ดีซี อันบาลานซ์ แมกนีตรอน สปัตเตอริง



References

- Balestra, R. M., Ribeiro, A. A., de Oliveira, J. C., Cavaleiro, A., & Oliveira, M. V. (2014). Titanium substrate surfaces coated with hydroxyapatite by magnetron sputtering. *Materials Science Forum*, 798–799, 472–477. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.798-799.472>
- Bollino, F., Armenia, E., & Tranquillo, E. (2017). Zirconia/hydroxyapatite composites synthesized via sol-gel: Influence of hydroxyapatite content and heating on their biological properties. *Materials (Basel, Switzerland)*, 10(7), 757. <https://doi.org/10.3390/ma10070757>
- Cataoru, M., Bollino, F., Tranquillo, E., Tuffi, R., Dell’Era, A., & Vecchio Ciprioti, S. (2019). Morphological and thermal characterization of zirconia/hydroxyapatite composites prepared via Sol-gel for biomedical applications. *Ceramics International*, 45(2), 2835–2845. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.07.292>.
- Chaiyakun, S., Witit-anun, N., Sriyanaluk, S., & Tavorntira, J. (1998). *A study of the proper state for material coating by sputtering method* (Research report). Chon Buri: Burapha University. (in Thai)
- Cullity, B. D. (1978). *Elements of X-Ray diffraction*. Phillippines: Addison-Wesley Publishing.
- Hanawa, T. (2004). Metal ion release from metal implants. *Materials Science and Engineering: C*, 24(6–8), 745–752. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2004.08.018>.

- Kokubo, T. (1998). Apatite formation on surfaces of ceramics, metals, and polymers in body environment. *Acta Materialia*, 46(7), 2519-2527. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(98\)80036-0](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(98)80036-0).
- Kokubo, T., & Takadama, H. (2006). How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity. *Biomaterials*, 27(15), 2907-2915. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2006.01.017>.
- Komlev, V. S., & Barinov, S. M. (2006). Novel bioactive hydroxyapatite-base ceramic and gelatin-impregnated composites. In B. M. Caruta, (Ed.), *Ceramics and Composite Materials: New Research* (pp. 133-146). New York: Nova Science Publishers.
- Likitwanichkool, S. (1998). *Ceramics for medical profession*. Retrieved from http://lib3.dss.go.th/fulltext/dss_j/2541_46_148_p3-6.pdf
- Lim, K. F., Muchtar, A., Mustaffa, R., & Tan, C. Y. (2014). Synthesis and characterization of hydroxyapatite-zirconia composites for dental applications. *Asian Journal of Scientific Research*, 7(4), 609-615. doi: 10.3923/ajsr.2014.609.615
- Lluch, A. V., Ferrer, G. G., & Pradas, M. M. (2009). Surface modification of P(EMA-co-HEA)/SiO₂ nanohybrids for faster hydroxyapatite deposition in simulated body fluid?. *Colloids and Surfaces. B, Biointerfaces*, 70(2), 218-225. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2008.12.027>
- Ma, C., Lapostolle, F., Briois, P., & Zhang, Q.Y. (2007). Effect of O₂ gas partial pressure on structures and dielectric characteristics of RF sputtered ZrO₂ thin films. *Applied Surface Science*, 253(21), 8718-8724. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.04.054>.
- Nagarajan, S., & Rajendran, N. (2009). Sol-gel derived porous zirconium dioxide coated on 316L SS for orthopedic applications. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 52, 188-196. <https://doi.org/10.1007/s10971-009-2024-0>
- Ruksudjarit, A. (2008). *Fabrication of dense hydroxyapatite nanomaterials for bone implant applications* (Doctoral dissertation). Ching Mai University. Ching Mai. (in Thai)
- Sabree, I. K., & Mahdi, O. S. (2018). Characterization of zirconia-hydroxyapatite nanocomposites for orthopedic and dental applications. *International Journal of Engineering and Technology*, 7(4.19), 926-930. doi: 10.14419/ijet.v7i4.19.28072
- Thaveedeetrakul, A., Boonamnuyvitaya, V., & Witit-anun, N. (2012a). Apatite deposition on ZrO₂ thin films by DC unbalanced magnetron sputtering. *Advances in Materials Physics and Chemistry*, 2(4), 45-48. doi: 10.4236/ampc.2012.24B013
- Thaveedeetrakul, A. Witit-anun, N., & Boonamnuyvitaya, V. (2012b). The role of target-to-substrate distance on the DC magnetron sputtered zirconia thin film's bioactivity. *Applied Surface Science*, 258(7), 2612-2619. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.10.104>.

- Thaveedeetrakul, A., Witit-anun, N., & Boonamnuyvitaya, V. (2013). Effect of sputtering power on in vitro bioactivity of zirconia thin films obtained by DC unbalanced magnetron sputtering. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 46(1), 79-86. doi: 10.1252/jcej.12we088
- Uchida, M., Kim, H.-M., Kokubo, T., Miyaji, F., & Nakamura, T. (2001), Bonelike apatite formation induced on Zirconia Gel in a simulated body fluid and Its modified solutions. *Journal of the American Ceramic Society*, 84, 2041-2044. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2001.tb00955.x>
- Uchida, M., Kim, H.-M., Kokubo, T., Tanaka, K., & Nakamura, T. (2002a). Structural dependence of apatite formation on Zirconia Gels in a simulated body fluid. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 110(1284), 710-715. <https://doi.org/10.2109/jcersj.110.710>
- Uchida, M., Kim, H. M., Miyaji, F., Kokubo, T., & Nakamura, T. (2002b). Apatite formation on zirconium metal treated with aqueous NaOH. *Biomaterials*, 23(1), 313-317. doi: 10.1016/s0142-9612(01)00110-7.
- Ureña, J., Tsiapas, S., Jiménez-Morales, A., Gordo, E., Detsch, R., Bocaaccini, A. R. (2018). In-vitro study of the bioactivity and cytotoxicity response of Ti surfaces modified by Nb and Mo diffusion treatments. *Surface and Coatings Technology*, 335, 148-158. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.12.009>.
- Wikipedia, The free encyclopedia. (2020). *Sputter deposition*. Retrieved from https://en.wikipedia.org/wiki/Sputter_deposition.
- Witit-anun, N., Kasemanankul, P., Chaikyakun, S., & Limsuwan, P. (2009). Structures and optical properties of TiO₂ thin films deposited on unheated substrate by DC reactive magnetron sputtering. *Kasetsart Journal (Natural Science)*, 43, 340-346. (in Thai)
- Yan, Y., Han, Y., & Lu, C. (2008). The effect of chemical treatment on apatite-forming ability of the macroporous zirconia films formed by micro-arc oxidation. *Applied Surface Science*, 254(15), 4833-4839. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.01.117>.

