

การเกิดไฮดรอกซีอะพาไทต์บนผิวหน้าฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไดออกไซด์ที่ผ่านการปรับสภาพ

Hydroxyapatite formation on surface of treated zirconium dioxide thin films

ศรีสุตา นิเทศน์ธรรม^{1*} ดวงเดือน เสี่ยงมวงษ์¹ และ ประภาภรณ์ ประทุม¹

Srisuda Nithettham^{1*}, Duangdeun Sangiamwong¹ and Prapaporn Pratoom¹

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาการปรับสภาพผิวหน้าของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไดออกไซด์ (ZrO_2) ที่เคลือบบนสแตนเลสสตีล ด้วยวิธีอัลคาไลน์ที่รีทรีเมนต์ วิธีโอโซนที่รีทรีเมนต์ และใช้สองวิธีดังกล่าวร่วมกัน สำหรับวิธีอัลคาไลน์ที่รีทรีเมนต์เป็นการแช่ฟิล์มบาง ZrO_2 ในสารละลายแคลเซียมคลอไรด์ ($CaCl_2$) เข้มข้น 3 โมลต่อลิตร ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง วิธีโอโซนที่รีทรีเมนต์จะผ่านโอโซนลงไปในช่วงที่บรรจุฟิล์มบาง ZrO_2 ด้วยอัตราการไหล 250 มิลลิกรัมต่อชั่วโมง เป็นเวลา 24 ชั่วโมง และวิธีอัลคาไลน์ที่รีทรีเมนต์ร่วมกับโอโซนที่รีทรีเมนต์จะผ่านโอโซนที่อัตราการไหล 250 มิลลิกรัมต่อชั่วโมง ลงไปในช่วงที่มีชั้นงานแช่อยู่ในสารละลาย $CaCl_2$ เข้มข้น 3 โมลต่อลิตร ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง และทดสอบการเกิดสารประกอบไฮดรอกซีอะพาไทต์ (hydroxyapatite, HAp) ด้วยการแช่ชิ้นงานที่ผ่านการปรับสภาพด้วยทั้งสามวิธีและไม่ผ่านการปรับสภาพในสารละลาย simulated body fluid (SBF) เป็นเวลา 7 วัน แล้ววิเคราะห์ผลึกของสารประกอบ HAp ที่เกิดขึ้นด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction, XRD) ศึกษาลักษณะการก่อตัวและการยึดติดผิวของสารประกอบ HAp โดยใช้เทคนิคการถ่ายภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope, SEM) และศึกษาธาตุองค์ประกอบในสารประกอบ HAp ด้วยเทคนิคการวิเคราะห์รังสีเอกซ์แบบกระจายพลังงาน (energy dispersive X-ray spectroscopy, EDX) ผลการศึกษาพบว่า การปรับสภาพฟิล์มบาง ZrO_2 ทำให้สารประกอบ HAp เกิดขึ้นได้หนาแน่นกว่าและมีสัดส่วนของ Ca/P สูงกว่ากรณีไม่ปรับสภาพ นอกจากนี้ การปรับสภาพโดยใช้วิธีอัลคาไลน์ที่รีทรีเมนต์ร่วมกับโอโซนที่รีทรีเมนต์ทำให้สารประกอบ HAp ที่เกิดขึ้นสามารถยึดติดผิวได้ดีกว่าการไม่ปรับสภาพใดๆ

คำสำคัญ: เซอร์โคเนียมไดออกไซด์ ไฮดรอกซีอะพาไทต์ การปรับสภาพผิวหน้า

Abstract

This research aimed to study the surface treatment of zirconium dioxide (ZrO_2) thin film coated on stainless steel by using alkaline treatment, ozone treatment and combined treatment with alkaline and ozone. The alkaline treatment was carried out by soaking ZrO_2 thin film in 3 mol/L of calcium chloride ($CaCl_2$) solution at 60 °C for 24 h. The ozone treatment was performed by introducing ozone gas through the flask containing ZrO_2 thin film with flowrate of 250 mg/h for 24 h. The combined method was carried out by introducing ozone gas with flowrate of 250 mg/h through the flask containing ZrO_2 thin film soaked in 3 mol/L $CaCl_2$ at 60 °C for 24 h. Then the hydroxyapatite

¹ คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา

¹ Faculty of Engineering, Burapha University

* Corresponding author. E-mail: srisudas@eng.buu.ac.th

(HAp) formation on ZrO_2 thin film was examined for all treated ZrO_2 thin films and untreated sample after soaking in simulated body fluid (SBF) for 7 days. The crystallography of HAp was investigated by X-ray diffraction (XRD). The formation and adhesion of HAp were determined by photographs taken from scanning electron microscope (SEM). Moreover, the element composition of HAp was analyzed by energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX). The results showed that the treated ZrO_2 thin film provided greater density of HAp formation and higher ratio of Ca/P than that of the untreated sample. Moreover, the sample treated by the combined alkaline and ozone treatments had higher adhesive with HAp and film surface than the untreated sample.

Keywords: zirconium dioxide, hydroxyapatite, surface treatment

บทนำ

วัสดุทดแทนกระดูกถูกนำมาใช้เป็นกระดูกเสริมในการรักษาผู้ป่วยที่มีการสูญเสียกระดูกอย่างกว้างขวาง ไม่ว่าจะเป็นเนื่องจากโรคภัยไข้เจ็บหรืออุบัติเหตุต่างๆ โดยส่วนใหญ่วัสดุโลหะจะถูกเลือกนำมาเป็นวัสดุทดแทนกระดูก ซึ่งสแตนเลสสตีลเป็นหนึ่งในวัสดุโลหะที่ใช้ในการศัลยกรรมกระดูกที่ได้รับความนิยม เพราะราคาไม่สูงมากนักและเข้ากับเนื้อเยื่อได้ดี แต่เมื่ออยู่ในร่างกายเป็นเวลานานจะเกิดการปลดปล่อยไอออนของโลหะ เช่น โครเมียม หรือนิกเกิลเข้าสู่ร่างกาย ซึ่งเป็นพิษต่อเนื้อเยื่อที่ถูกสัมผัสและเป็นสาเหตุหนึ่งของการเกิดมะเร็ง (Hanawa, 2004; Nagarajan, & Rajendran, 2009) จึงมีการพัฒนาวัสดุทดแทนกระดูกจากโลหะไทเทเนียมซึ่งมีคุณสมบัติทนต่อการกัดกร่อนและแรงขีดข่วนได้ดี มีความสามารถเข้ากับเนื้อเยื่อได้ดี และไม่เกิดการปลดปล่อยไอออนของโลหะเข้าสู่ร่างกาย (Song, Kim, Kook, Moon, & Park, 2010; Kizuki, Takadama, Matsushita, Nakamura, & Kokubo, 2010) นอกเหนือจากวัสดุประเภทโลหะแล้ว เซรามิกเป็นวัสดุอีกประเภทหนึ่งที่มีการนำมาใช้เป็นวัสดุทดแทนกระดูก ได้แก่ กลาสเซรามิกและไฮดรอกซีอะพาไทต์ซึ่งมีความสามารถในการเข้ากับเนื้อเยื่อได้ดีเช่นกัน

แต่มีความเปราะและแตกหักได้ง่าย (Cao et al., 1996; Mazaheri, Haghighatzadeh, Zahedi, & Sadrnezhad, 2009) จึงมีงานวิจัยที่ศึกษาเกี่ยวกับการปรับปรุงคุณสมบัติในการรับแรงของเซรามิกไฮดรอกซีอะพาไทต์ เช่น การเจือเมงกานีสกับไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่สังเคราะห์จากเปลือกไข่เพื่อเสริมแรงและปรับปรุงคุณสมบัติของไฮดรอกซีอะพาไทต์ให้ดีขึ้น (Poolchak et al., 2015) การสังเคราะห์วัสดุคอมโพสิตของไฮดรอกซีอะพาไทต์กับวัสดุเซรามิกอื่นๆ ได้แก่ เซอร์โคเนียไดออกไซด์ (ZrO_2) เพื่อเป็นส่วนเสริมแรง (Sprio, Tampieri, Celotti, & Landi, 2009) และการเคลือบสารประกอบไฮดรอกซีอะพาไทต์ลงบนโลหะที่มีความแข็งแรงกว่าเซรามิก เช่น ไทเทเนียม (Wang, Chao, Wan, Zhu, & Yu, 2009) อย่างไรก็ตาม วัสดุและโลหะดังกล่าวถึงแม้จะมีคุณสมบัติที่ดีในการเป็นวัสดุทดแทนกระดูก แต่มีราคาสูง ดังนั้นจึงมีแนวคิดในการใช้วัสดุที่ราคาต่ำกว่ามาเป็นโครงสร้างหลักแทนเพื่อลดต้นทุน เช่น การเคลือบฟิล์มของไทเทเนียมไดออกไซด์ลงบนสแตนเลสสตีล (Misaelides et al., 2004) ซึ่งใช้เป็นโครงสร้างหลัก โดยไทเทเนียมไดออกไซด์สามารถถูกเหนียวแน่นให้เกิดสารประกอบไฮดรอกซีอะพาไทต์ได้เมื่อแช่ในสารละลาย simulate body fluid (SBF) ซึ่งเป็นสารละลายที่ใช้จำลอง

ในการเกิดเนื้อเยื่อกระดูก มีความเข้มข้นของอิออนต่างๆ ใกล้เคียงกับพลาสมาในเลือดมนุษย์ (Kokubo, & Takadama, 2006; Lluch, Ferrer, & Pradas, 2009)

เซอร์โคเนียมไดออกไซด์ (ZrO_2) เป็นเซรามิกประเภทหนึ่งที่มีการใช้เป็นวัสดุทดแทนกระดูกดังที่กล่าวมาแล้ว ซึ่ง Nagarajan, & Rajendran (2009) พบว่าสามารถใช้ ZrO_2 ในการเคลือบบนผิวสแตนเลสสตีลได้เช่นกัน และด้วยคุณสมบัติของ ZrO_2 ที่สามารถเข้ากับเนื้อเยื่อได้ดี มีความสามารถในการทนการกัดกร่อนได้สูง มีความเสียดทานต่ำ ไม่ปลดปล่อยอิออนของโลหะ และราคาไม่สูงมากนัก ทำให้ ZrO_2 มีความน่าสนใจที่จะนำมาพัฒนาเป็นวัสดุทดแทนกระดูกเช่นกัน นอกจากนี้ การปรับสภาพผิวหน้าของฟิล์มบางก่อนนำไปใช้ จะช่วยเพิ่มการเหนียวทำให้เกิดสารประกอบไฮดรอกซีอะพาไทต์ได้มากขึ้น และเพิ่มความสามารถในการยึดเกาะระหว่างผิวฟิล์มบางกับสารประกอบไฮดรอกซีอะพาไทต์ได้ดีขึ้น ซึ่งวิธีการปรับสภาพผิวหน้าฟิล์มบาง ได้แก่ วิธีแอโนดิกทรีทเมนต์ (anodic treatment) เป็นการใช้กรดที่มีความเข้มข้นสูงทำปฏิกิริยากับพื้นผิวที่อุณหภูมิสูงเป็นระยะเวลาสั้น (Lung, Kukk, Hägerth, & Matinlinna, 2010) วิธีไฮโดรเทอร์มัลทรีทเมนต์ (hydrothermal treatment) การปรับสภาพด้วยวิธีนี้จะทำให้พื้นผิวมีโอกาสเกิดการกัดกร่อนได้ง่ายกว่าเดิม (Bazzkiewicz, Krupa, Mizera, Sobczak, & Bilinski, 2005) วิธีอัลคาไลน์ทรีทเมนต์ (alkali treatment) เป็นวิธีที่แพร่หลายเพราะขั้นตอนไม่ซับซ้อนและสามารถทำให้เกิดผลึกของสารประกอบไฮดรอกซีอะพาไทต์ได้เป็นจำนวนมาก (Kizuki, Takadama, Matsushita, Nakamura, & Kokubo, 2010; Sunarso, Toita, Tsuru, & Ishikawa, 2016) และวิธี

โอโซนทรีทเมนต์ (ozone treatment) เป็นวิธีที่ทำให้พื้นผิวเกิดประจุลบของไฮดรอกไซด์อิออน (OH^-) โดยที่อิออนเหล่านี้จะทำหน้าที่เหนียวทำให้เกิดสารประกอบไฮดรอกซีอะพาไทต์ได้มากยิ่งขึ้น (Linderbäck et al., 2010) ซึ่งจากการทบทวนวรรณกรรมยังคงไม่พบหลักฐานการวิจัยที่มีการใช้วิธีการปรับสภาพผิวฟิล์มบาง 2 วิธีร่วมกัน ซึ่งวิธีอัลคาไลน์ทรีทเมนต์และโอโซนทรีทเมนต์เป็นวิธีที่มีขั้นตอนไม่ซับซ้อนและไม่ก่อให้เกิดความเสียหายกับพื้นผิวซับสเตรท และจากข้อดีของสองวิธีดังกล่าว ถ้ามีการใช้งานร่วมกันอาจจะส่งเสริมซึ่งกันและกันและเหนียวสารประกอบไฮดรอกซีอะพาไทต์ให้เกิดได้หนาแน่นมากยิ่งขึ้นกว่าเดิม อย่างไรก็ตาม สารประกอบไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่เกิดขึ้นนั้นจะต้องมีโครงสร้างใกล้เคียงกับโครงสร้างกระดูกจริง คือ มีแคลเซียมและฟอสฟอรัสเป็นองค์ประกอบหลักในอัตราส่วนแคลเซียมต่อฟอสฟอรัสเท่ากับ 1.67 จึงจะไม่ใช่สิ่งแปลกปลอมต่อร่างกายมนุษย์ (Komlev, & Barinov, 2006)

งานวิจัยนี้สนใจศึกษาความสามารถในการเกิดสารประกอบไฮดรอกซีอะพาไทต์บนผิวฟิล์มบาง ZrO_2 ที่เคลือบบนแผ่นสแตนเลสสตีล โดยใช้วิธีอัลคาไลน์-แมกนีตรอนสปัตเตอริงในการเคลือบฟิล์มบาง ZrO_2 ซึ่งได้กำหนดอัตราส่วนของแก๊สอาร์กอนต่อออกซิเจนในการเคลือบไว้ที่ 1:2 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาทีที่สภาวะมาตรฐาน (standard cubic centimeter per minute: SCCM) และปรับสภาพผิวหน้าฟิล์มบาง ZrO_2 ด้วยวิธีอัลคาไลน์ทรีทเมนต์และวิธีโอโซนทรีทเมนต์ และใช้สองวิธีร่วมกัน เปรียบเทียบความสามารถในการเกิดสารประกอบไฮดรอกซีอะพาไทต์กับฟิล์มบางที่ไม่ผ่านการปรับสภาพ

วิธีการศึกษา

วัสดุอุปกรณ์ เครื่องมือ และสารเคมี

สแตนเลสสตีล เกรด 316L ใช้เป็นซับสเตรท ในการเตรียมฟิล์มบาง ได้รับความอนุเคราะห์จาก บริษัท ไทยน็อกซ์สแตนเลส จำกัด (มหาชน) แผ่นเซอร์โคเนียมบริสุทธิ์ เกรด 702 ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 2 นิ้ว และหนา 0.125 นิ้ว สำหรับเป็นเป้าสารเคลือบ จัดซื้อจากบริษัท วิทีชัน จำกัด สารเคมีสำหรับทำความสะอาดแผ่นสแตนเลสสตีล ได้แก่ ไตรคลอโรเอทิลีน (trichloroethylene) อะซิโตน (acetone) และ 2-โพรพานอล (2-propanol) สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมสารละลาย simulate body fluid (SBF) ได้แก่ โซเดียมคลอไรด์ (NaCl) โซเดียมไบคาร์บอเนต (NaHCO_3) โพแทสเซียมคลอไรด์ (KCl) ไดโพแทสเซียมไฮโดรเจนฟอสเฟตไตรไฮเดรต ($\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) แมกนีเซียมคลอไรด์เฮกซะไฮเดรต ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) แคลเซียมคลอไรด์ (CaCl_2) และโซเดียมซัลเฟต (Na_2SO_4) และโอโซนที่ใช้ในการปรับสภาพผิวฟิล์มบางสร้างจากเครื่องกำเนิดโอโซน industrial ozone generator (OZZON, Model: OZ-582A) สำหรับการเตรียมฟิล์มบาง ZrO_2 เตรียมโดยใช้เครื่องดีซีอัลบาลานซ์แมกนีตรอนสปัตเตอริง (DC unbalanced magnetron sputtering) ซึ่งได้รับความอนุเคราะห์ในการใช้เครื่องจากห้องปฏิบัติการวิจัยเทคโนโลยีสุญญากาศและฟิล์มบาง ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา

การเตรียมฟิล์มบาง ZrO_2

ฟิล์มบาง ZrO_2 ถูกเตรียมโดยใช้เครื่องดีซีอัลบาลานซ์แมกนีตรอนสปัตเตอริง โดยใช้สแตนเลสสตีล เกรด 316L ขนาด $15 \times 15 \times 1$ มิลลิเมตร เป็นซับสเตรทตามวิธีการของ Witit-anun, & Chaiyakun (2014)

เริ่มต้นการเตรียมด้วยการขัดแผ่นสแตนเลสสตีลด้วยกระดาษทรายแล้วล้างทำความสะอาดในเครื่องอัลตราโซนิกด้วยน้ำ ไตรคลอโรเอทิลีน อะซิโตน และ 2-โพรพานอล ตามลำดับ เพื่อกำจัดสิ่งสกปรก คราบน้ำมัน หรือไขมันที่ติดค้างมาจากกระบวนการผลิตออกให้สะอาดแล้วอบให้แห้ง ก่อนที่จะเริ่มต้นกระบวนการเคลือบฟิล์มบาง ZrO_2 บนซับสเตรทที่เตรียมเสร็จแล้วนั้น จะต้องสร้างสภาวะสุญญากาศภายในภาชนะสุญญากาศของเครื่องดีซีอัลบาลานซ์แมกนีตรอนสปัตเตอริง ให้มีความดันต่ำกว่า 1.0×10^{-5} มิลลิบาร์ และใช้แผ่นเซอร์โคเนียมบริสุทธิ์เป็นเป้าสารเคลือบ โดยสปัตเตอร์เป้าเซอร์โคเนียมเป็นเวลา 5 นาที แล้วจึงเริ่มเคลือบฟิล์มบนซับสเตรท ซึ่งควบคุมความดันของระบบไว้ที่ 5.0×10^{-3} มิลลิบาร์ และปรับระยะห่างระหว่างเป้าเซอร์โคเนียมกับซับสเตรทเท่ากับ 10 เซนติเมตร ใช้อัตราการไหลของแก๊สอาร์กอน (Ar) ต่อแก๊สออกซิเจน (O_2) ในอัตราส่วน 1:2 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาทีที่สภาวะมาตรฐาน และระยะเวลาในการเคลือบฟิล์มบางเท่ากับ 120 นาที ซึ่งเป็นสภาวะที่ผ่านการศึกษามาก่อนหน้าแล้วว่าเหมาะสมกับการเคลือบฟิล์มบาง ZrO_2 มากที่สุด หลังจากครบกำหนดเวลาการเคลือบแล้ว นำชิ้นงานออกจากเครื่องและเก็บไว้ในโถดูดความชื้นเพื่อรอการใช้งานต่อไป

การปรับสภาพผิวฟิล์มบาง ZrO_2

สแตนเลสสตีลที่เคลือบฟิล์มบาง ZrO_2 แล้ว จะถูกนำมาผ่านการปรับสภาพด้วย 3 วิธีต่างกัน ได้แก่ 1) วิธีอัลคาไลน์ทรีทเมนต์ โดยแช่ชิ้นงานในสารละลาย CaCl_2 เข้มข้น 3 โมลต่อลิตร ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง 2) วิธีโอโซนทรีทเมนต์ โดยผ่านโอโซนลงไปในช่วงที่บรรจุชิ้นงานด้วยอัตราการไหล 250 มิลลิกรัมต่อชั่วโมง เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

และ 3) วิธีอัลคาไลน์ที่พรีเทเมนต์ร่วมกับไอโซนที่พรีเทเมนต์ โดยการผ่านไอโซนที่อัตราการไหล 250 มิลลิลิตรต่อ ชั่วโมง ลงไปในขวดที่มีชิ้นงานแช่อยู่ในสารละลาย CaCl_2 เข้มข้น 3 โมลต่อลิตร ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เก็บชิ้นงานที่ผ่านการปรับสภาพแล้วไว้ในโถดูความชื้นเพื่อรอการใช้งาน และการวิเคราะห์ต่อไป

การศึกษาการเกิดสารประกอบไฮดรอกซีอะพาไทต์

ชิ้นงานสเตนเลสสตีลที่เคลือบฟิล์มบาง ZrO_2 ทั้งที่ผ่านและไม่ผ่านการปรับสภาพ ถูกนำมาทดสอบการเกิดสารประกอบไฮดรอกซีอะพาไทต์ (hydroxyapatite, HAp) ด้วยการแช่ชิ้นงานในสารละลาย simulated body fluid (SBF) ซึ่งเป็นสารละลายที่มีความเข้มข้นของไอออนต่างๆ ใกล้เคียงกับพลาสมาในเลือดของมนุษย์ ใช้สำหรับทดสอบความเข้ากันได้กับเนื้อเยื่อมนุษย์ของวัสดุชีวภาพที่จะเข้าไปอยู่ในร่างกายมนุษย์ โดยเตรียมจากสารละลายต่างๆ ได้แก่ โซเดียมคลอไรด์ (NaCl) โซเดียมไบคาร์บอเนต (NaHCO_3) โพแทสเซียมคลอไรด์ (KCl) ไดโพแทสเซียมไฮโดรเจนฟอสเฟตไตรไฮเดรต ($\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) แมกนีเซียมคลอไรด์เฮกซะไฮเดรต ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) แคลเซียมคลอไรด์ (CaCl_2) และโซเดียมซัลเฟต (Na_2SO_4) โดยอ้างอิงวิธีการเตรียมจาก Kokubo, & Takadama (2006) ใช้ SBF ปริมาณ 30 มิลลิลิตร ในการแช่ชิ้นงานแต่ละชิ้น และเก็บไว้ในตู้บ่มเชื้อที่อุณหภูมิ 37 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 7 วัน จากนั้นนำชิ้นงานออกมาล้างให้แห้งที่อุณหภูมิห้อง แล้วเก็บไว้ในโถดูความชื้น

ชิ้นงานทั้งที่ผ่านและไม่ผ่านการปรับสภาพ พื้นผิว และมีการก่อตัวของสารประกอบ HAp แล้วนั้น จะนำมาทดสอบการยึดติดผิวของสารประกอบ HAp

โดยใช้น้ำปราศจากไอออนเป็นสารทดสอบ 2 กรณี ได้แก่ 1) ทดสอบโดยการแช่ชิ้นงานลงในน้ำไว้เป็นเวลา 6 ชั่วโมง และ 2) ทดสอบเช่นเดียวกับกรณีแรก และเพิ่มการเขย่าที่ความเร็วรอบ 210 rpm เป็นเวลา 24 ชั่วโมง และเก็บชิ้นงานไว้รอการวิเคราะห์ต่อไป

การวิเคราะห์คุณลักษณะของฟิล์มบาง ZrO_2 และผลึกของสารประกอบ HAp

ศึกษาลักษณะการก่อตัวของสารประกอบ HAp บนชิ้นงานที่ผ่านการปรับสภาพและไม่ผ่านการปรับสภาพ รวมถึงชิ้นงานที่ผ่านการทดสอบการยึดติดผิวของสารประกอบ HAp ด้วยการถ่ายภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope, SEM) และวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของฟิล์มบาง ZrO_2 และสารประกอบ HAp ที่ก่อตัวขึ้นบนฟิล์มบาง ZrO_2 โดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction, XRD) และศึกษาธาตุองค์ประกอบในสารประกอบ HAp ด้วยเทคนิคการวิเคราะห์รังสีเอ็กซ์แบบกระจายพลังงาน (energy dispersive X-ray spectroscopy, EDX)

ผลการศึกษาและอภิปรายผล

คุณลักษณะของฟิล์มบาง ZrO_2 ที่เคลือบบนสเตนเลสสตีล

(Figure 1) แสดงกราฟจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ของฟิล์มบาง ZrO_2 ที่เคลือบบนสเตนเลสสตีล ซึ่งพบว่าฟิล์มบาง ZrO_2 ประกอบด้วยเฟสโมโนคลินิก (m) และเฟสเตตระโกนอล (t) ที่ตำแหน่งพิกเท่ากับ 28.06, 34.08, 35.44 และ 55.26 องศา ซึ่งแสดงถึงระนาบ m(-111), m(002), t(110) และ t(200) ตามลำดับ ส่วนพิกที่ตำแหน่ง 43.66 และ 50.82 องศา

เป็นพีคของสแตนเลสสตีลที่ใช้เป็นซับสเตรท โดยโครงสร้างของ ZrO_2 ที่เป็นเฟสเตตระโกนอลนั้น จะมีคุณสมบัติทางกลที่เหมาะสมกับการนำมาประยุกต์ใช้เป็นวัสดุชีวภาพ (Cataoru et al., 2019)

อย่างไรก็ตาม พีค XRD ของฟิล์มบาง ZrO_2 ที่เตรียมได้ ยังแสดงพีคของเฟสเตตระโกนอลยังไม่เด่นชัด แสดงให้เห็นว่าฟิล์มบาง ZrO_2 มีองค์ประกอบส่วนใหญ่เป็นเฟสโมโนคลินิก

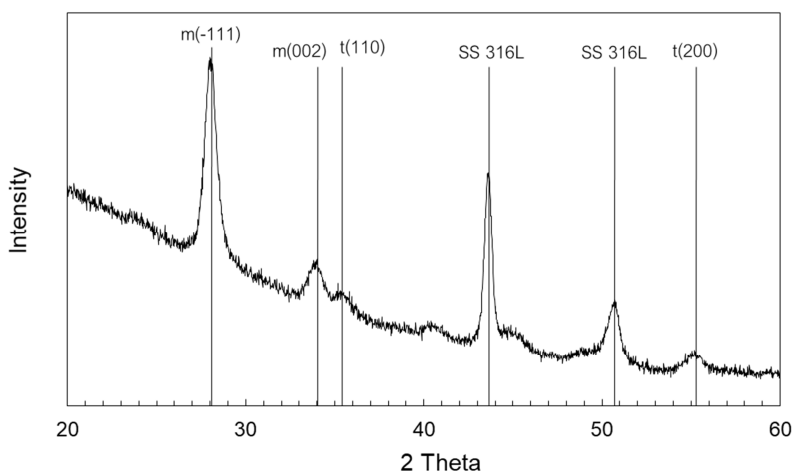


Figure 1 XRD pattern of ZrO_2 thin film coated on 316L stainless steel.

การวิเคราะห์สารประกอบ HAp ที่เกิดขึ้นบนฟิล์มบาง ZrO_2

การทดสอบการเกิดสารประกอบ HAp โดยการแช่ชิ้นงานฟิล์มบาง ZrO_2 ที่เคลือบบนสแตนเลสสตีลในสารละลาย SBF ที่อุณหภูมิ 37 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 7 วันเพื่อเป็นการจำลองสภาวะในร่างกายมนุษย์ซึ่งในสารละลาย SBF นั้นประกอบไปด้วยอิออนของธาตุต่างๆ ที่มีความเข้มข้นใกล้เคียงกับเลือดมนุษย์ เมื่อแช่ชิ้นงานในสารละลาย SBF บริเวณผิวหน้าของฟิล์มบางจะเกิดไฮดรอกซีเลทเซอร์โคเนีย ($Zr-OH$) ซึ่งสามารถเหนี่ยวนำให้เกิดนิวเคลียสของอพาไทต์ได้เช่นเดียวกันกับ $Si-OH$ และ $Ti-OH$ (Uchida, Kim, Miyaji, Kokubo, & Nakamura, 2002) จากนั้น

อิออนของแคลเซียม (Ca^{2+}) และฟอสฟอรัสซึ่งอยู่ในรูปของไฮโดรเจนฟอสเฟต (HPO_4^{2-}) ในสารละลาย SBF จะเข้ามารวมตัวบนนิวเคลียสของอพาไทต์เพิ่มมากขึ้นจนเกิดเป็นกลุ่มก้อนของสารประกอบ HAp (Kokubo, 1998) โดยผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิค XRD ของสารประกอบที่ก่อตัวขึ้นบนฟิล์มบาง ZrO_2 ทั้งที่ยังไม่ผ่านการปรับสภาพและผ่านการปรับสภาพด้วยวิธีต่างๆ แล้วแสดงดัง (Figure 2) พบพีคสำคัญที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 26 และ 32 องศาเซลเซียส บนกราฟ XRD ของทุกตัวอย่างซึ่งแสดงถึงโครงสร้างผลึกของสารประกอบ HAp ตามมาตรฐาน JCPDS (The joint committee on powder diffraction standards)

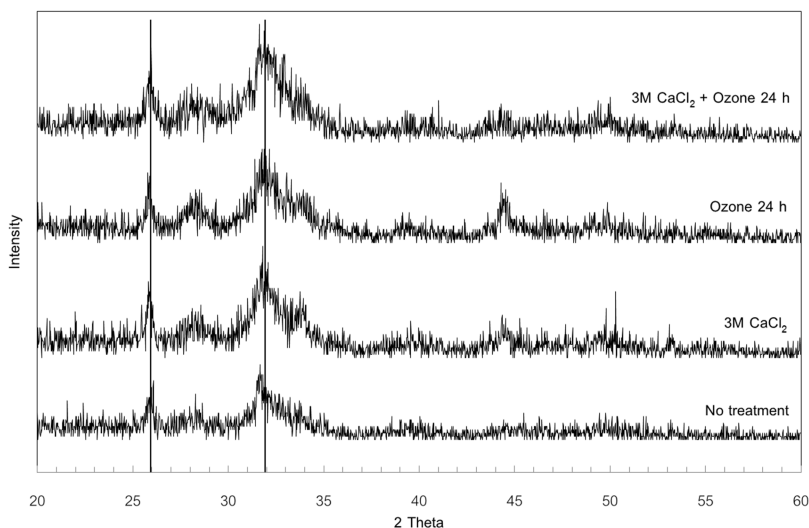


Figure 2 XRD patterns of HAp formation on untreated, 3 M CaCl_2 treated, 24 h ozone treated, and 3 M CaCl_2 and 24 h ozone treated ZrO_2 thin film.

ภาพถ่าย SEM แสดงลักษณะของสารประกอบ HAp ที่ก่อตัวบนฟิล์มบาง ZrO_2 ที่ไม่ผ่านการปรับสภาพแสดงดัง (Figure 3a) ซึ่งแสดงให้เห็นว่าการก่อตัวของ HAp ที่ไม่หนาแน่นมากนัก สำหรับฟิล์มบาง ZrO_2 ที่ผ่านการปรับสภาพด้วยสารละลาย CaCl_2 เข้มข้น 3 โมลต่อลิตร ผิวหน้าของชิ้นงานมีตะกอนของ CaCl_2 ปกคลุมอยู่บางส่วน เมื่อนำชิ้นงานไปแช่ในสารละลาย SBF จะเกิดขึ้นของเหลวบางๆ ที่มี Ca^{2+} อยู่เป็นจำนวนมากเป็นการเพิ่มโอกาสในการรวมตัวกับหมู่ Zr-OH และเหนี่ยวนำให้เกิดสารประกอบ HAp ได้มากขึ้น ซึ่งจะเห็นได้จากภาพถ่าย SEM ใน (Figure 3b) ลักษณะการก่อตัวของสารประกอบ HAp มีความหนาแน่นมากกว่าชิ้นงานที่ไม่ผ่านการปรับสภาพใดๆ เช่นเดียวกันกับการก่อตัวของสารประกอบ HAp บนชิ้นงานที่ผ่านการปรับสภาพผิวหน้าด้วยไอโซนซึ่งทำให้พื้นผิวของฟิล์มบางมีหมู่ OH^- มากยิ่งขึ้นหลังจากแช่

ในสารละลาย SBF (Linderbäck et al., 2010) ส่งผลให้เกิด Zr-OH มากขึ้นบริเวณผิวหน้าของฟิล์มบาง เพิ่มโอกาสในการเหนี่ยวนำให้เกิดนิวเคลียสของอพาไทต์ และรวมตัวเป็นสารประกอบ HAp ได้สูงขึ้น ลักษณะของสารประกอบ HAp ที่เกิดขึ้นซึ่งถ่ายภาพด้วยเทคนิค SEM แสดงดัง (Figure 3c) พบว่ามีความหนาแน่นของสารประกอบ HAp ใกล้เคียงกับฟิล์มบางที่ปรับสภาพด้วยสารละลาย CaCl_2 และสำหรับภาพถ่าย SEM ของ HAp ที่ก่อตัวบนผิวฟิล์มบางที่ผ่านการปรับสภาพด้วยสองวิธีร่วมกันใน (Figure 3d) พบว่าลักษณะของสารประกอบ HAp ก่อตัวค่อนข้างหนาแน่นมากที่สุดเมื่อเทียบกับชิ้นงานในกรณีนี้ที่กล่าวมาแล้วทั้งหมด ซึ่งการปรับสภาพด้วยสองวิธีร่วมกันอาจจะเป็นการเพิ่มโอกาสการเหนี่ยวนำให้เกิดสารประกอบ HAp เป็นทวีคูณเนื่องจากมีทั้งอิออนของ Ca^{2+} และ Zr-OH ที่มีปริมาณสูงขึ้น ซึ่งเป็นสารที่มีบทบาทสำคัญในการเหนี่ยวนำ HAp ให้

เกิดขึ้นได้นอกจากนี้ ผลการวิเคราะห์สารประกอบ HAp ที่เกิดขึ้นด้วยเทคนิค EDX ดัง (Table 1) แสดงให้เห็นว่า สารประกอบ HAp ที่ก่อตัวบนชิ้นงานที่ปรับสภาพด้วย CaCl_2 และชิ้นงานที่ปรับสภาพด้วย CaCl_2 ร่วมกับ โอโซน มีอัตราส่วนของธาตุแคลเซียมต่อฟอสฟอรัส สูงที่สุดเป็นสองอันดับแรก อาจจะเป็นเนื่องมาจากการ ใช้ CaCl_2 ในการปรับสภาพจะช่วยเพิ่มปริมาณธาตุ แคลเซียมในสารประกอบ HAp ที่เกิดขึ้นด้วย

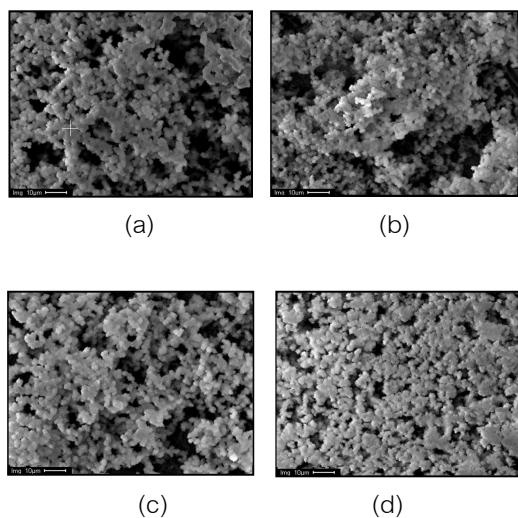


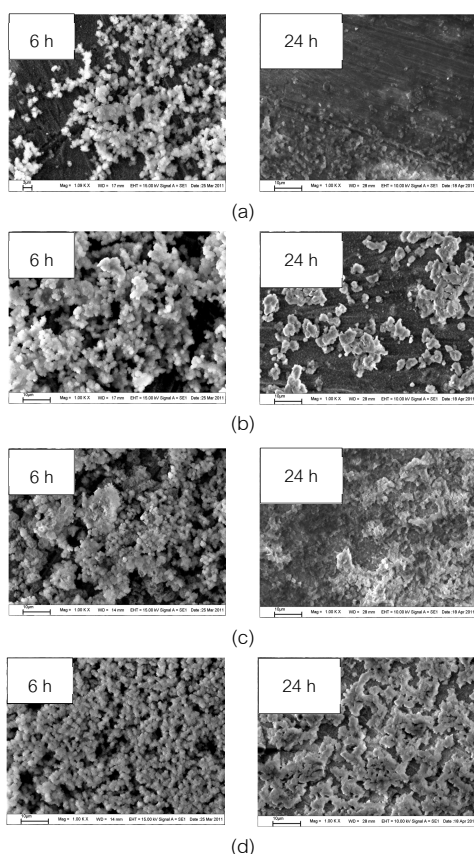
Figure 3 SEM photographs of HAp formation on (a) untreated ZrO_2 thin film, (b) 3 M CaCl_2 treated ZrO_2 thin film, (c) 24 h ozone treated ZrO_2 thin film and (d) 3 M CaCl_2 and 24 h ozone treated ZrO_2 thin film.

การทดสอบการยึดติดผิวของสารประกอบ HAp ทั้งในสถานะที่ไม่มีการปรับสภาพและมีการปรับ

สภาพผิวฟิล์มบางด้วยวิธีต่างๆ โดยการแช่น้ำในสภาวะ อยู่นิ่งและมีการเขย่า ผลการทดสอบแสดงดังภาพถ่าย SEM ใน (Figure 4) พบการหลุดร่อนของสารประกอบ HAp ปริมาณมากในชิ้นงานที่ไม่ผ่านการปรับสภาพ หลังจากแช่น้ำเป็นเวลา 6 ชั่วโมง และหลังจากผ่านการ เขย่าในน้ำเป็นเวลา 24 ชั่วโมง แทบจะไม่มีสารประกอบ HAp คงเหลืออยู่บนผิวชิ้นงานดัง (Figure 4a) สำหรับ ชิ้นงานที่ผ่านการปรับสภาพด้วยวิธีอัลตราโซนิกทรีทเมนต์ (CaCl_2) พบการหลุดร่อนของ HAp น้อยมากหลังจาก แช่น้ำเป็นเวลา 6 ชั่วโมง และหลังจากผ่านการเขย่าในน้ำ เป็นเวลา 24 ชั่วโมง พบว่าเหลือสารประกอบ HAp ในปริมาณค่อนข้างน้อยที่ยังคงติดอยู่บนผิวชิ้นงาน ดัง (Figure 4b) และเมื่อพิจารณา (Figure 4c) พบว่า สารประกอบ HAp บนชิ้นงานที่ผ่านการปรับสภาพ ด้วยวิธีโอโซนทรีทเมนต์ แทบจะไม่มีหลุดออกจาก ผิวชิ้นงานหลังจากแช่น้ำเป็นเวลา 6 ชั่วโมง รวมถึงไม่มีการเสียหายของสารประกอบ HAp และเมื่อเขย่าในน้ำ เป็นเวลา 24 ชั่วโมง พบว่าสารประกอบ HAp หลุดออกไป บางส่วนแต่ส่วนที่ยังคงติดอยู่บนผิวชิ้นงานมีการเสียหายไปจากเดิมมีลักษณะคล้ายการหลอมละลาย สำหรับลักษณะของสารประกอบ HAp บนผิวชิ้นงานที่ ผ่านการปรับสภาพด้วยสองวิธีร่วมกันใน (Figure 4d) คล้ายกับกรณีการปรับสภาพด้วยวิธีโอโซนทรีทเมนต์ จากผลการทดสอบแสดงให้เห็นว่าการปรับสภาพด้วย วิธีโอโซนทรีทเมนต์ทำให้สารประกอบ HAp ยึดติด ผิวชิ้นงานได้ดีขึ้น เนื่องจากโอโซนจะทำให้ ผิวชิ้นงานมีความขรุขระเพิ่มขึ้น ส่งผลให้มีการยึด เกาะดีขึ้น (Linderbäck et al., 2010)

Table 1 Atom percentages of Ca, P, and ratio of Ca/P in HAp formation on ZrO_2 thin films treated with different treatment methods.

treatment method	Ca (% At)	P (% At)	Ca/P
control (untreated)	54.66	45.34	1.21
3 M CaCl_2 treatment	56.86	43.14	1.32
24 h ozone treatment	55.54	44.46	1.25
3 M CaCl_2 + 24 h ozone treatment	57.61	42.39	1.36

**Figure 4** SEM photographs of HAp adhesion after soaking in water for 6 h followed by shaking in water for 24 h: (a) untreated ZrO_2 thin film, (b) 3 M CaCl_2 treated ZrO_2 thin film, (c) 24 h ozone treated ZrO_2 thin film and (d) 3 M CaCl_2 and 24 h ozone treated ZrO_2 thin film.

สรุป

การปรับสภาพผิวหน้าของฟิล์มบาง ZrO_2 ด้วยวิธีอัลคาไลน์ทรีทเมนต์ ไอโซนทรีทเมนต์ และสองวิธีร่วมกัน สามารถเหนี่ยวนำให้เกิดสารประกอบ HAp ได้ในปริมาณมากขึ้นเมื่อเทียบกับฟิล์มบาง ZrO_2 ที่ไม่ผ่านการปรับสภาพใดๆ และให้สารประกอบ HAp ที่มีอัตราส่วนแคลเซียมต่อฟอสฟอรัสสูงกว่าอีกด้วย โดยการปรับสภาพด้วยสองวิธีร่วมกัน จะสามารถเหนี่ยวนำให้เกิดสารประกอบ HAp ที่มีอัตราส่วนแคลเซียมต่อฟอสฟอรัสสูงที่สุด นอกจากนั้น การปรับสภาพผิวหน้าด้วยวิธีไอโซนทรีทเมนต์ และการใช้สองวิธีร่วมกันทำให้สารประกอบ HAp ที่เกิดขึ้นสามารถเกาะยึดติดผิวฟิล์มบาง ZrO_2 ได้ดีขึ้นอีกด้วย

คำขอบคุณ

งานวิจัยนี้ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยและพัฒนา จากคณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา สัญญาเลขที่ 20/2553 และทุนสนับสนุนการวิจัยจาก สำนักบริหารโครงการวิจัยในอุดมศึกษาและพัฒนา มหาวิทยาลัยแห่งชาติ สำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา คณะผู้วิจัยขอขอบคุณพระคุณ ศ.ดร. วิโรจน์ บุญอำนวยวิทยา มหาวิทยาลัยเทคโนโลยี

พระจอมเกล้าธนบุรี ในการให้ความอนุเคราะห์เทคนิคการเตรียมสารละลาย Simulate Body Fluid (SBF) และขอขอบพระคุณ รศ.ดร.สุรสิงห์ ไชยคุณ และ ผศ.ดร.นิรันดร์ วิทิตอนันต์ มหาวิทยาลัยบูรพา ในการให้ความอนุเคราะห์การเคลือบฟิล์มบางด้วยเครื่องดีซี อัมบาลานซ์ แมกนีตรอน สปัตเตอริง

เอกสารอ้างอิง

- Baszkiewicz, J., Krupa, D., Mizera, J., Sobczak, J. W., & Bilinski, A. (2005). Corrosion resistance of the surface layers formed on titanium by plasma electrolytic oxidation and hydrothermal treatment. *Vacuum*, 78(2-4), 143-147.
- Cao, Y., Weng, J., Chen, J., Feng, J., Yang, Z., & Zhang, X. (1996). Water vapour-treated hydroxyapatite coatings after plasma spraying and their characteristics. *Biomaterials*, 17(4), 419-424.
- 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, 2835-2845.
- Hanawa, T. (2004). Metal ion release from metal implants. *Materials Science and Engineering: C*, 24(6-8), 745-752.
- Kizuki, T., Takadama, H., Matsushita, T., Nakamura, T., & Kokubo, T. (2010). Preparation of bioactive Ti metal surface enriched with calcium ions by chemical treatment. *Acta Biomaterialia*, 6(7), 2836-2842.
- Kokubo, T. (1998). Apatite formation on surfaces of ceramics, metals, and polymers in body environment. *Acta Materialia*, 46(7), 2519-2527.
- Kokubo, T., & Takadama, H. (2006). How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity. *Biomaterials*, 27(15), 2907-2915.
- 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.
- Linderbäck, P., Harmankaya, N., Askendal, A., Areva, S., Lausmaa, J., & Tengvall, P. (2010). The effect of heat- or ultra violet ozone-treatment of titanium on complement deposition from human blood plasma. *Biomaterials*, 31(18), 4795-4801.
- 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.
- Lung, C. Y. K., Kuk, E., Hägerth, T., & Matinlinna, J. P. (2010). Surface modification of silica-coated zirconia by chemical treatments. *Applied Surface Science*, 257(4), 1228-1235.
- Mazaheri, M., Haghighatzadeh, M., Zahedi, A. M., & Sadrnezhad, S. K. (2009). Effect of a novel sintering process on mechanical properties of hydroxyapatite ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*, 471(1-2), 180-184.
- Misaelides, P., Hatzidimitriou, A., Noli, F., Pogrebniak, A. D., Tyurin, Y. N., & Kosionidis, S. (2004). Preparation, characterization, and corrosion behavior of protective coatings on stainless steel samples deposited by plasma detonation techniques. *Surface and Coatings Technology*, 180-181, 290-296.

- 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.
- Poolchak, P., Kaewwiset, W., Naemchanthara, P., Hoonnivathana, E., Limsuwan, P., & Naemchanthara, K. (2015). Effect of manganese addition on structure and properties of hydroxyapatite synthesized from eggshells. *RMUTSB Academic Journal*, 3(2), 182-190.
- Song, H.-J., Kim, J.-W., Kook, M.-S., Moon, W.-J., & Park, Y.-J. (2010). Fabrication of hydroxyapatite and TiO₂ nanorods on microarc-oxidized titanium surface using hydrothermal treatment. *Applied Surface Science*, 256(13), 7056-7061.
- Sprio, S., Tampieri, A., Celotti, G., & Landi, E. (2009). Development of hydroxyapatite/calcium silicate composites addressed to the design of load-bearing bone scaffolds. *Journal of The Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 2(2), 147-155.
- Sunarso, Toita, R., Tsuru, K., & Ishikawa, K. (2016). Immobilization of calcium and phosphate ions improves the osteoconductivity of titanium implants. *Materials Science and Engineering: C*, 68, 291-298.
- Uchida, M., Kim, H.-M., Miyaji, F., Kokubo, T., & Nakamura, T. (2002). Apatite formation on zirconium metal treated with aqueous NaOH. *Biomaterials*, 23(1), 313-317.
- Wang, J., Chao, Y., Wan, Q., Zhu, Z., & Yu, H. (2009). Fluoridated hydroxyapatite coatings on titanium obtained by electrochemical deposition. *Acta Biomaterialia*, 5(5), 1798-1807.
- Witit-anun, N., & Chaiyakun, S. (2014). Structural and optical properties of ZrO₂ thin films deposited by reactive DC unbalanced magnetron sputtering. *Advanced Materials Research*, 979, 374-377.