ผลของปัจจัยตัวแปรเสริมของการแอโนไดเซชันต่อลักษณะสัณฐานพื้นผิวของไทเทเนียมบริสุทธิ์ทางการค้า

EFFECT OF ANODISATION PARAMETERS ON SURFACE MORPHOLOGY OF COMMERCIALLY PURE TITANIUM

อารียา เอี่ยมบุ่, จุฑามาส คงกะพัน, ธานุวัฒน์ กุลเรือง, อัจฉราวดี ทองอ่อน

***Areeya Aeimbhu**, Jutamas Khongkaphan, Tanuvat Gulreang, Atcharawadi Thongon*

ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ

Department of Physics, Faculty of Science, Srinakharinwirot University.

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ ศึกษาผลของตัวแปรเสริม ดังนี้ ความต่างศักย์ ความเข้มข้นของอิเล็กโตรไลต์ และเวลาในการแอโนไดเซชันต่อลักษณะสัณฐานของพื้นผิวไทเทเนียมบริสุทธิ์ทางการค้าเกรด 2 ในกรดซัลฟูริกด้วยกระบวนการแอโนไดเซชัน จากนั้นวิเคราะห์ลักษณะสัณฐานด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ตัวแปรเสริมแรกในการแอโนไดเซชันคือ ความต่างศักย์ในการแอโนไดเซชันระหว่าง 10 ถึง 80 โวลต์ พบว่าที่ความต่างศักย์ต่ำ ลักษณะสัณฐานพื้นผิวมีลักษณะคล้ายดอกไม้นาโน และเมื่อความต่างศักย์สูงกว่า 70 โวลต์ จะเกิดฟิล์มออกไซด์ที่มีลักษณะเป็นรูพรุน ตัวแปรเสริมที่สองในการแอโนไดเซชันคือ ความเข้มข้นของกรดซัลฟู-ริก ระหว่าง 1 ถึง 18 โมลาร์ พบว่าความเข้มข้นของกรดซัลฟูริกที่ความเข้มข้น 1 และ 2 โมลาร์ เกิดฟิล์มออกไซด์ที่มีโครงสร้างที่มีลักษณะเป็นดอกไม้นาโน ความเข้มข้น 5 ถึง 15 โมลาร์ เกิดฟิล์มออกไซด์ที่มีโครงสร้างลักษณะเป็นก้อนออกไซด์ ความเข้มข้น 18 โมลาร์ เกิดชั้นฟิล์มออกไซด์ที่เรียบปกคลุมบนพื้นผิว ตัวแปรเสริมที่สามคือ เวลาในการแอโนไดเซชันระหว่าง 0.5 ถึง 12 ชั่วโมง พบว่าลักษณะสัณฐานพื้นผิวมีลักษณะดังนี้ เวลาในการแอโนไดเซชัน 0.5 และ 2 ชั่วโมง ลักษณะพื้นผิวจะเกิดฟิล์มออกไซด์ที่มีโครงสร้างที่มีลักษณะเป็นดอกไม้นาโน เมื่อเวลาในการแอโนไดเซชันตั้งแต่ 1 ชั่วโมงขึ้นไปพบว่า เกิดฟิล์มออกไซด์ที่มีโครงสร้างที่มีลักษณะเป็นก้อนออกไซด์ที่ปกคลุมทั่วพื้นผิว จากผลข้างต้นแสดงว่า ความต่างศักย์ ความเข้มข้นของอิเล็กโตรไลต์ และเวลาในการแอโนไดเซชันมีบทบาทสำคัญต่อลักษณะสัณฐานของพื้นผิวไทเทเนียม

คำสำคัญ: แอโนไดเซชัน ไทเทเนียม ฟิล์มออกไซด์

Abstract

In this research, effects of anodising parameters such as anodising voltage, concentration of electrolyte and anodising time on surface morphology of commercially pure titanium were investigated for sulphuric acid as an electrolyte through anodisation technique. Scanning electron microscope has been used to characterise the surface morphology. First anodisation parameter,

the samples were modified under different voltage range from 10 to 80 volts. When titanium was anodised at low voltage, surface morphologies showed the nanoflowers-like nanostructure. Moreover, porous titanium oxide arises for applied voltages above 70 volts. Second anodisation parameter, by varying the concentration of sulphuric acid range from 1-2 molar, 5-15 molar and 18 molar, nanoflowers-like nanostructure; island-like microstructures and smooth structures are formed on titanium surfaces, respectively. Third anodisation parameter, for the anodising time of 0.5 and 1 hour, the nanoflowers-like nanostructure were observed. Further anodisation time induces the continuous island-like microstructures oxide cover layer on anodised surfaces. These results show that the anodising voltage, concentration of electrolyte and anodising time play an important role in surface morphology of titanium.

Keywords: Anodisation, Titanium, Oxide film

บทนำ

ปัจจุบันไทเทเนียม (Titanium) ถูกนำมาใช้งานอย่างกว้างขวาง เช่น เรือเดินทะเล วิศวกรรมการบิน วัสดุฝังทางทันตกรรม เพราะว่าไทเทเนียมเป็นโลหะที่มีน้ำหนักเบา และทนต่อการกัดกร่อนได้ดีในสิ่งแวดล้อมที่หลากหลาย [1] เช่น คลอรีนและน้ำทะเล เนื่องจากไทเทเนียมเกิดฟิล์มออกไซด์ทันทีเมื่อสัมผัสกับอากาศมี ความหนาประมาณ 1.5 ถึง 10 นาโนเมตร [2] และมีสมบัติเป็นฟิล์มป้องกัน (Passive film) โดยฟิล์มที่เกิดขึ้นเองในธรรมชาตินี้มีองค์ประกอบทางเคมีที่แตกต่างกัน เช่น TiO TiO_2 Ti_3O_5 และมีตำหนิ (Defects) ดังนั้นเมื่ออยู่ในสภาพแวดล้อมที่ทำให้เกิดการกัดกร่อน เช่น น้ำทะเล ร่างกายมนุษย์ ไอออนโลหะจะหลุดจากตำแหน่งที่ไม่มีชั้นออกไซด์ปกคลุม เกิดโลหะไฮดรอกไซด์ เมื่อถูกล้อมรอบด้วยโมเลกุลของน้ำ จะเกิดเป็นชั้นป้องกันใหม่ แต่ถ้าถูกไอออนคลอไรด์ล้อมรอบแทนที่โมเลกุลของน้ำ ทำให้เกิดสารประกอบซับซ้อนของโลหะและคลอไรด์ (Metal-chloride complex) ที่ละลายได้ เมื่อเกิดการแตกของฟิล์มเป็นบริเวณเล็กๆ จะเกิดการกัดกร่อนเฉพาะที่ (Localised corrosion) เช่น การกัดกร่อนเป็นหลุม (Pitting corrosion) ซึ่งนำไปสู่การเสื่อมสภาพของโลหะ [3] ดังนั้น จึงมีการปรับปรุงพื้นผิว (Surface modification) ของวัสดุ เพื่อให้เกิดชั้นฟิล์มที่แน่น (Dense oxide layer) และยึดติดกับพื้นผิว ทำให้สามารถต้านทานการกัดกร่อนดีขึ้น ซึ่งการปรับปรุงพื้นผิวสามารถทำได้หลายวิธี เช่น วิธีทางกล (Mechanical methods) ดังนี้ การเตรียมด้วยเครื่องมือกล (Machining) การกรอ (Grinding) การขัด (Polishing) การขัดแบบพ่น (Blasting) วิธีทางเคมี เช่น การแอโนไดเซชัน (Anodisation) การเคลือบด้วยวิธีทำให้เป็นไอด้วยกระบวนการทางเคมี (Chemical vapour deposition) [4-5] การแอโนไดเซชันเป็นวิธีที่นิยมใน การปรับปรุงพื้นผิว เนื่องจากเป็นวิธีการเตรียมที่ใช้งบประมาณไม่สูง สามารถเตรียมชุดการทดลองได้ในห้องปฏิบัติการ และทำให้เกิดชั้นฟิล์มออกไซด์ที่ติดแน่นกับพื้นผิว เนื่องจากความต่างศักย์ ความเข้มข้นของกรด เวลา อุณหภูมิ ความหนาแน่นกระแส pH และประเภทของอิเล็กโทรไลต์ เป็นปัจจัยที่มีผลต่อลักษณะของพื้นผิว [6]

ดังนั้นการศึกษานี้ จะศึกษาผลของปัจจัยตัวแปรเสริมของการแอโนไดเซชันต่อลักษณะสัณฐานพื้นผิวของไทเทเนียมบริสุทธิ์ทางการค้า

วัตถุประสงค์ของการวิจัย

เพื่อศึกษาผลของความต่างศักย์ไฟฟ้า ความเข้มข้นของอิเล็กโตรไลต์ และเวลาในการแอโนไดเซชันต่อลักษณะสัณฐานพื้นผิวไทเทเนียมบริสุทธิ์ทางการค้า

อุปกรณ์และวิธีดำเนินการวิจัย

1. ขั้นตอนการเตรียมพื้นผิว

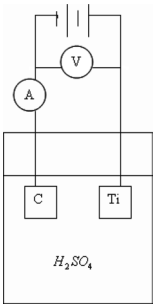
นำแผ่นไทเทเนียมบริสุทธิ์ทางการค้าเกรด 2 (Commercially pure titanium grade 2) ขนาด 1 × 1 ตารางเซนติเมตร (Prolog Titanium Co., Ltd.) ขัดด้วยกระดาษทรายเบอร์ 120 1200 และ 2000 ตามลำดับ จากนั้นนำไทเทเนียมขัดด้วยผงขัดอะลูมินา (Buehler) เบอร์ 5 1 0.3 และ 0.05 ไมโครเมตร ตามลำดับ จนผิวหน้าของไทเทเนียมให้มีลักษณะเงาวาวคล้ายกระจก เก็บไทเทเนียมในกล่องสูญญากาศเพื่อป้องกันการเกิดออกไซด์

2. การกำจัดชั้นออกไซด์ที่เกิดโดยธรรมชาติ

เตรียมสารละลายที่ประกอบด้วย กรดไฮโดร-ฟลูออริก ความเข้มข้น 48 เปอร์เซ็นต์ ปริมาณ 2 มิลลิลิตร กรดไนตริก ความเข้มข้น 70 เปอร์เซ็นต์ ปริมาณ 3 มิลลิลิตร และน้ำกลั่นให้ครบ 100 มิลลิลิตร นำแผ่นไทเทเนียมที่ผ่านการขัดจุ่มลงในสารละลายเป็นเวลา 90 วินาที แล้วล้างแผ่นไทเทเนียมด้วยน้ำกลั่น

3. การแอโนไดเซชันไทเทเนียม

การแอโนไดเซชันไทเทเนียมทำโดยใช้เซลล์เคมีไฟฟ้าแบบ 2 ขั้ว ดังภาพที่ 1 กำหนดให้แผ่นไทเทเนียมเป็นขั้วแอโนดและแผ่นแกรไฟท์เป็นขั้วแคโทด โดยกำหนดเงื่อนไขในการทดลอง ดังนี้ ให้ความต่างศักย์ในการทดลองเท่ากับ 10 20 30 40 50 60 70 และ 80 โวลต์ ในกรดซัลฟูริกความเข้มข้น 1 โมลาร์ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ให้ความเข้มข้นของกรดซัลฟูริกในการทดลองเท่ากับ 1 2 5 10 15 18 โมลาร์ ที่ความต่างศักย์ 20 โวลต์ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง และให้เวลาในการแอโนไดเซชันเท่ากับ เวลา 0.5 1 2 4 6 8 10 12 ชั่วโมง ที่ความต่างศักย์ 20 โวลต์ ในกรดซัลฟูริกความเข้มข้น 1 โมลาร์



ภาพที่ 1 ชุดทดลองเซลล์เคมีไฟฟ้าแบบ 2 ขั้ว

4. วิเคราะห์ลักษณะสัณฐานพื้นผิว

วิเคราะห์ลักษณะสัณฐานพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope: SEM) ยี่ห้ออิตาชิ (HITACHI) รุ่น S-3400N

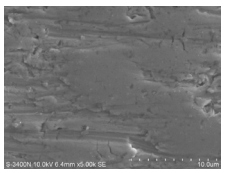
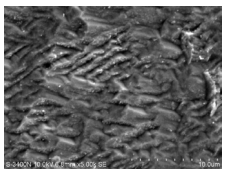
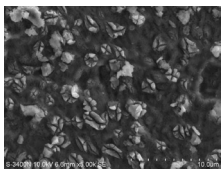
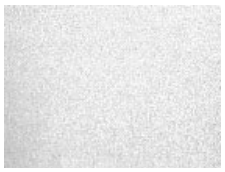
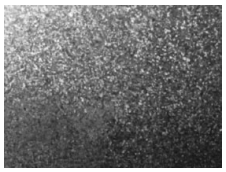
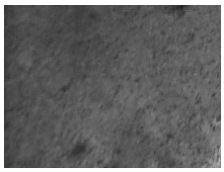
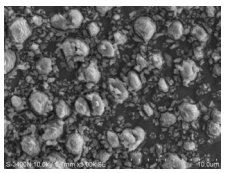
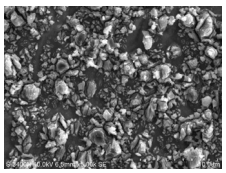
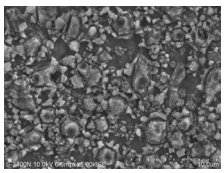
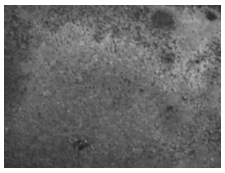
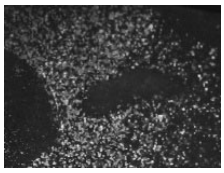
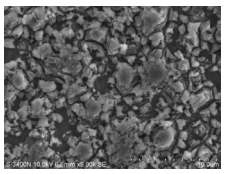
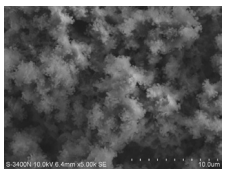
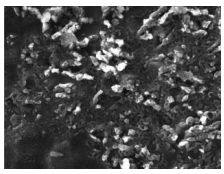
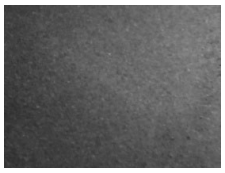
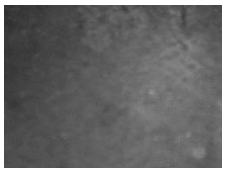
ผลการวิจัย

ผลของความต่างศักย์ในการแอโนไดเซชันต่อลักษณะสัณฐานพื้นผิวของไทเทเนียม

เมื่อผ่านการแอโนไดเซชันที่ความต่างศักย์ต่าง ๆ กัน พบว่าลักษณะสัณฐานพื้นผิวที่เรียบเมื่อผ่านการขัดเปลี่ยนเป็นลักษณะสัณฐานพื้นผิวที่มีลักษณะแตกต่างกันดังนี้ ความต่างศักย์ 10 โวลต์ ลักษณะพื้นผิวจะเกิดฟิล์มบางค่อนข้างเรียบ ความต่างศักย์ 20 โวลต์ ลักษณะพื้นผิวจะเกิดฟิล์มออกไซด์ที่มีโครงสร้างที่มีลักษณะเป็นดอกไม้นาโน (Nano-flowers-like nanostructure) ความต่างศักย์ 30 ถึง 70 โวลต์ ลักษณะพื้นผิวจะเกิดฟิล์มออกไซด์ที่มีลักษณะเป็นก้อนบนพื้นผิวและปกคลุมไม่ทั่วพื้นผิว จนกระทั่งก้อนฟิล์มออกไซด์ปกคลุมทั่วพื้นผิว (Island-like microstructures) ตามลำดับ ความต่างศักย์ 80 โวลต์ ลักษณะพื้นผิวจะเกิดฟิล์มออกไซด์ที่มี

ลักษณะเป็นรูพรุน นอกจากนี้พบว่า ความต่างศักย์ในการแอโนไดเซชันมีผลต่อสีพื้นผิวของไทเทเนียมจากสีเทาเมื่อผ่านการขัดเปลี่ยนเป็นสีที่มีความแตกต่างกันไปดังนี้ ความต่างศักย์ 10 โวลต์ จะเกิดเป็นสีชมพูแกมแดงทั่วพื้นผิว ความต่างศักย์ 20 โวลต์ จะเกิดเป็นสีฟ้ากับสีเหลืองอ่อน ความต่างศักย์ 30 โวลต์ จะเกิดเป็นสีชมพูผสมสีเหลือง ความต่างศักย์ 40 โวลต์ จะเกิดเป็นสีชมพูและบริเวณขอบเป็นสีเหลือง ความต่างศักย์ 50 โวลต์ จะเกิดเป็นสีม่วงแกมน้ำเงินผสมกับสีเหลือง ความต่างศักย์ 60 โวลต์ จะเกิดเป็นสีชมพูและมีสีเขียวบริเวณตรงกลาง ความต่างศักย์ 70 โวลต์ จะเกิดเป็นสีเขียวผสมสีชมพู ความต่างศักย์ 80 โวลต์ จะเกิดเป็นสีเขียวกับสีเหลือง ดังตารางที่ 1

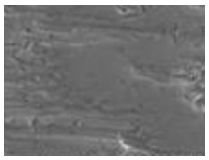
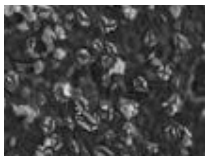
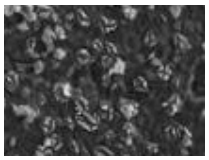
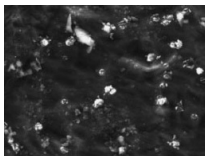
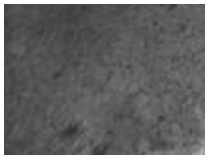
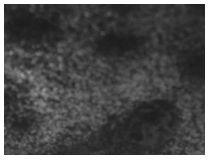
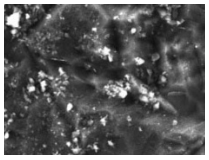
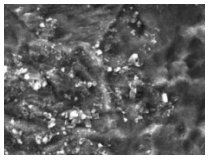
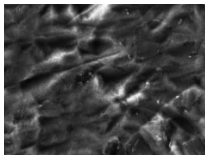
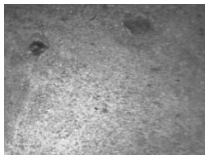
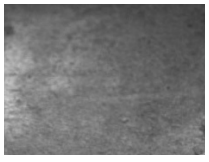
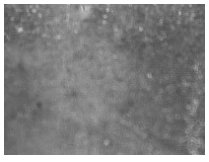
ตารางที่ 1 ภาพเปรียบเทียบลักษณะพื้นผิวและสีของไทเทเนียมจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดที่กำลังขยาย 5,000 เท่า เมื่อผ่านการแอโนไดเซชันที่ความต่างศักย์ 10 20 30 40 50 60 70 และ 80 โวลต์

ความต่างศักย์ (โวลต์)	**0**	**10**	**20**
ลักษณะสัณฐานพื้นผิว			
สีของแอโนไดซ์ไทเทเนียม			
ความต่างศักย์ (โวลต์)	**30**	**40**	**50**
ลักษณะสัณฐานพื้นผิว			
สีของแอโนไดซ์ไทเทเนียม			
ความต่างศักย์ (โวลต์)	**60**	**70**	**80**
ลักษณะสัณฐานพื้นผิว			
สีของแอโนไดซ์ไทเทเนียม			

ผลของความเข้มข้นในการแอโนไดเซชันต่อลักษณะสัณฐานพื้นผิวของไทเทเนียม

เมื่อผ่านการแอโนไดเซชันที่ความเข้มข้นของกรดซัลฟูริกต่างๆ กัน พบว่าลักษณะสัณฐานพื้นผิวที่เรียบเมื่อผ่านการขัดเปลี่ยนเป็นลักษณะสัณฐานพื้นผิวที่มีลักษณะที่แตกต่างกันไปดังนี้ ความเข้มข้น 1 และ 2 โมลาร์ ลักษณะพื้นผิวจะเกิดฟิล์มออกไซด์ที่มีโครงสร้างที่มีลักษณะเป็นดอกไม้นาโน ความเข้มข้น 5 ถึง 15 โมลาร์ ลักษณะพื้นผิวจะเกิดฟิล์มออกไซด์ที่ยังไม่เรียบและยังมีลักษณะเป็นก้อนออกไซด์ ความเข้มข้น 18 โมลาร์ ลักษณะพื้นผิวจะเกิดฟิล์มออกไซด์ที่เรียบ นอกจากนี้พบว่า ความเข้มข้นในการแอโนไดเซชันมีผลต่อสีพื้นผิวของไทเทเนียม จากสีเทาเมื่อผ่านการขัดเปลี่ยนเป็นสีที่มีความแตกต่างกันไปดังนี้ ความเข้มข้น 1 โมลาร์ จะเกิดเป็นสีเหลืองผสมกับสีฟ้า ความเข้มข้น 2 โมลาร์ จะเกิดเป็นสีเหลืองผสมกับสีดำ ความเข้มข้น 5 โมลาร์ จะเกิดเป็นสีเหลืองผสมกับสีเขียว ความเข้มข้น 10 โมลาร์ จะเกิดเป็นสีชมพูผสมกับสีฟ้า ที่ความเข้มข้น 15 โมลาร์ จะเกิดเป็นสีเหลืองผสมกับสีเทา ความเข้มข้น 18 โมลาร์ จะเกิดเป็นสีเหลืองผสมกับสีชมพู ดังตารางที่ 2

ตารางที่ 2 ภาพเปรียบเทียบลักษณะพื้นผิวและสีของไทเทเนียมจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดที่กำลังขยาย 5,000 เท่า เมื่อผ่านการแอโนไดเซชันที่ความเข้มข้น 1 2 5 10 15 และ 18 โมลาร์

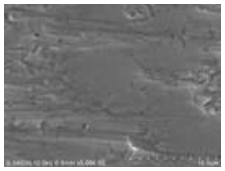
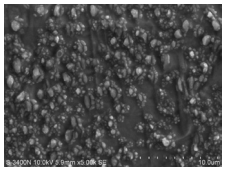
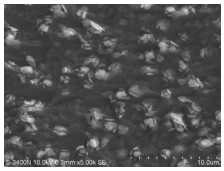
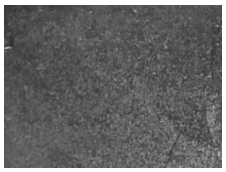
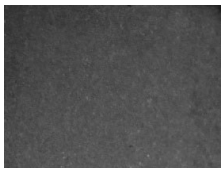
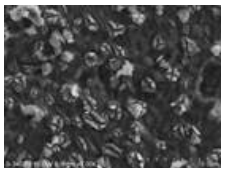
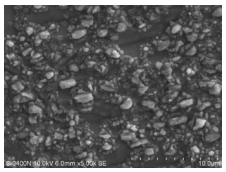
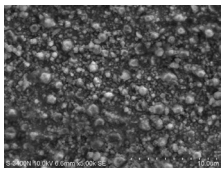
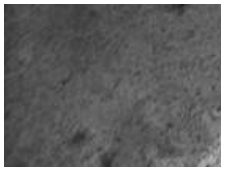
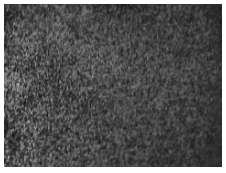
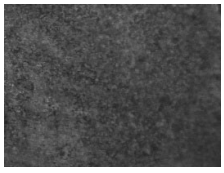
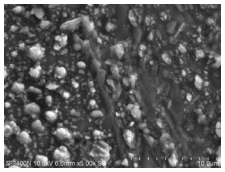
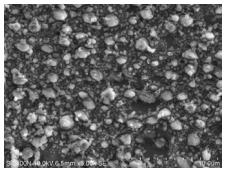
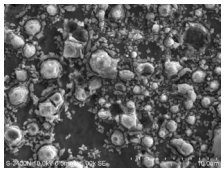
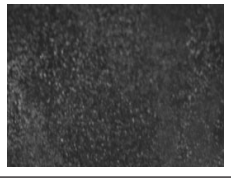
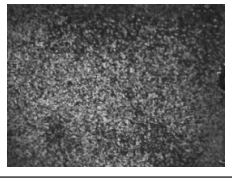
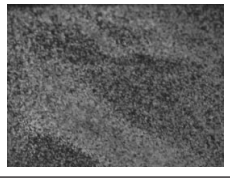
ความเข้มข้น (โมลาร์)	0	1	2	5
ลักษณะสัณฐานพื้นผิว				
สีของแอโนไดซ์ไทเทเนียม				
ความเข้มข้น (โมลาร์)	10	15	18	
ลักษณะสัณฐานพื้นผิว				
สีของแอโนไดซ์ไทเทเนียม				

ผลของเวลาในการแอโนไดเซชันต่อลักษณะสัณฐานพื้นผิวของไทเทเนียม

เมื่อผ่านการแอโนไดเซชันที่เวลาต่างๆ กัน พบว่าลักษณะสัณฐานพื้นผิวที่เรียบเมื่อผ่านการขัดเปลี่ยนเป็นลักษณะสัณฐานพื้นผิวที่มีลักษณะที่แตกต่างกันไปดังนี้ เวลา 0.5 และ 2 ชั่วโมง ลักษณะพื้นผิวจะเกิดฟิล์มออกไซด์ที่มีโครงสร้างที่มีลักษณะเป็นดอกไม้นาโน เวลา 1 และ 4 ชั่วโมง ลักษณะ

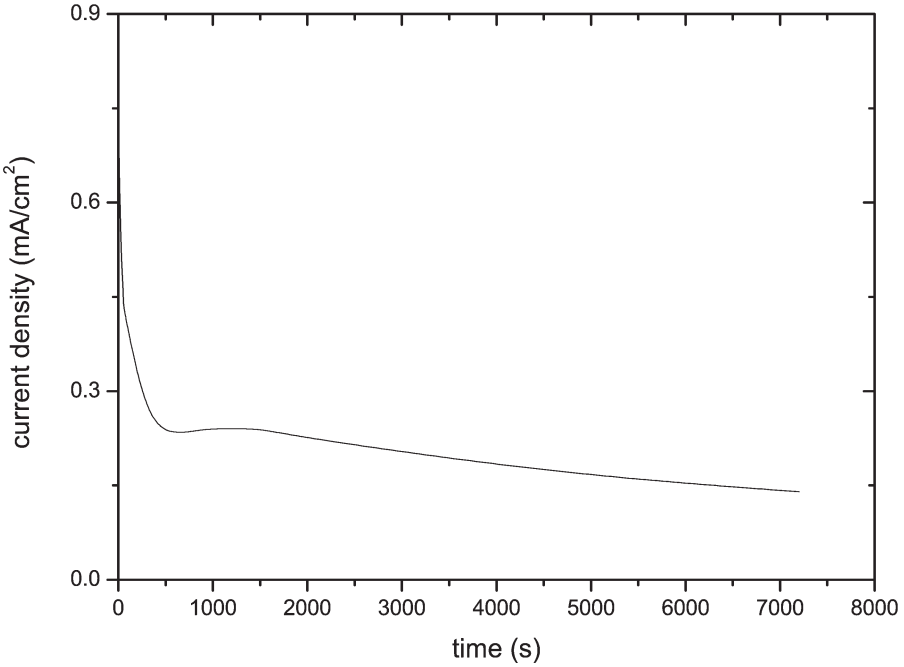
พื้นผิวจะเกิดฟิล์มออกไซด์ที่มีโครงสร้างที่มีลักษณะเป็นก้อนออกไซด์ที่ยังไม่ปกคลุมทั่วพื้นผิว เวลา 6 ถึง 12 ชั่วโมง ลักษณะพื้นผิวจะเกิดฟิล์มออกไซด์ที่มีโครงสร้างมีลักษณะเป็นก้อนออกไซด์ที่ปกคลุมทั่วพื้นผิว นอกจากนี้พบว่า เวลาในการแอโนไดเซชันมีผลต่อสีพื้นผิวของไทเทเนียม จากสีเทาเมื่อผ่านการขัดเปลี่ยนเป็นสีที่มีความแตกต่างกันไปดังนี้ เวลา 0.5 ชั่วโมง จะเกิดเป็นสีเหลืองผสมกับสีน้ำเงิน เวลา 1 ชั่วโมง จะเกิดเป็นสีฟ้าผสมสีเหลือง เวลา 2 ชั่วโมง จะเกิดเป็นสีฟ้าผสมสีเหลืองอ่อน เวลา 4 ชั่วโมง จะเกิดเป็นสีเขียวผสมสีเหลืองเวลา 6 ชั่วโมง จะเกิดเป็นสีเทาผสมสีเหลือง เวลา 8 ชั่วโมง จะเกิดเป็นสีเทาผสมสีเหลือง เวลา 10 ชั่วโมง จะเกิดเป็นสีเทาผสมสีชมพู เวลา 12 ชั่วโมง จะเกิดเป็นสีเทาผสมสีเหลือง ดังตารางที่ 3

ตารางที่ 3 ภาพเปรียบเทียบลักษณะพื้นผิวและสีของไทเทเนียมจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดที่กำลังขยาย 5,000 เท่า เมื่อผ่านการแอโนไดเซชันที่เวลา 0.5 1 2 4 6 8 10 และ 12 ชั่วโมง

เวลา (ชั่วโมง)	**0**	**0.5**	**1**
ลักษณะสัณฐานพื้นผิว			
สีของแอโนไดซ์ไทเทเนียม			
เวลา (ชั่วโมง)	**2**	**4**	**6**
ลักษณะสัณฐานพื้นผิว			
สีของแอโนไดซ์ไทเทเนียม			
เวลา (ชั่วโมง)	**8**	**10**	**12**
ลักษณะสัณฐานพื้นผิว			
สีของแอโนไดซ์ไทเทเนียม			

ความสัมพันธ์ระหว่างเวลาในการแอโนไดเซชันกับความหนาแน่นกระแส

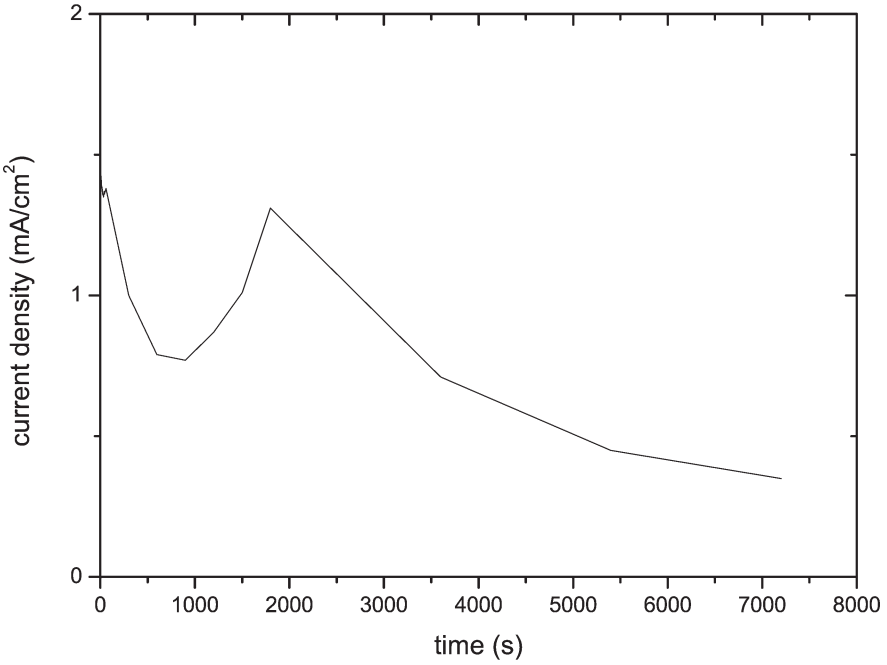
การเกิดฟิลม์ออกไซด์สามารถแสดงจากผลของความสัมพันธ์ระหว่างเวลาในการแอโนไดเซชันกับความหนาแน่นกระแส ดังตัวอย่าง ความสัมพันธ์ระหว่างเวลาในการแอโนไดเซชันกับความหนาแน่นกระแสของการ แอโนไดเซชันไทเทเนียม ในกรดซัลฟูริกเข้มข้น 1 โมลาร์ ความต่างศักย์ในการแอโนไดเซชัน 10 โวลต์ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ดังภาพที่ 2 แสดงว่า ความหนาแน่นกระแสจะลดลงอย่างรวดเร็วจาก 0.71 ถึง 0.25 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ในช่วงเวลา 0 ถึง 300 วินาที เนื่องมาจากการเกิดฟิล์มป้องกันบนผิวของไทเทเนียม และจากเวลา 300 ถึง 7200 วินาที ความหนาแน่นกระแสลดลงอย่างต่อเนื่อง แสดงให้เห็นว่า ฟิล์มป้องกันที่พื้นผิวสามารถป้องกันการกัดกร่อนได้ตลอดช่วงเวลาที่ทำการแอโนไดเซชัน ซึ่งสอดคล้องกับภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดที่แสดงชั้นออกไซด์บางปกคลุมพื้นผิวไทเทเนียม



ภาพที่ 2 กราฟระหว่างเวลา (s) กับความหนาแน่นกระแส (mA/cm^2) ในการแอโนไดเซชันที่ความต่างศักย์ 10 โวลต์ ในกรดซัลฟูริกที่ความเข้มข้น 1 โมลาร์ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

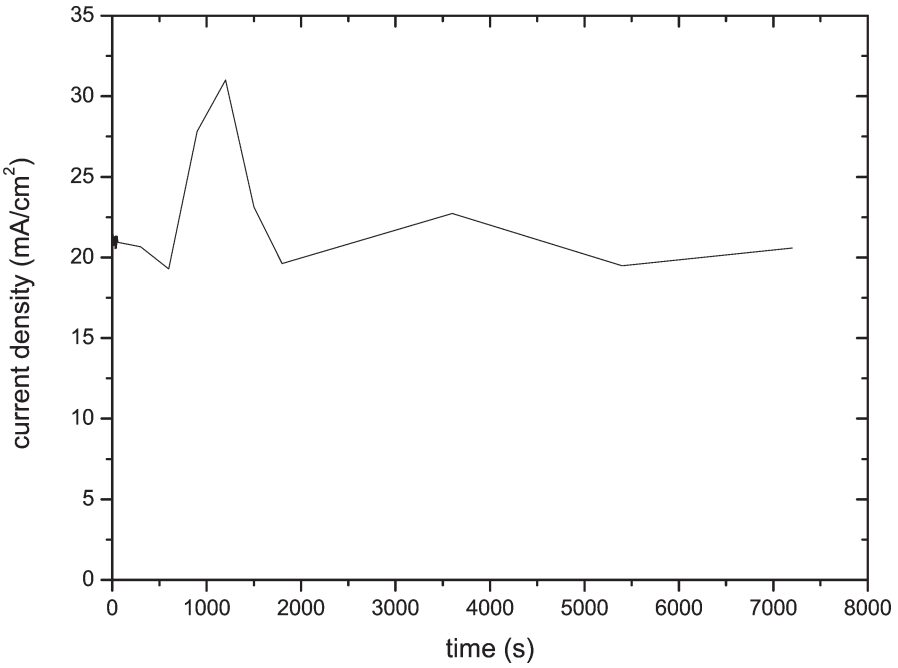
ความสัมพันธ์ระหว่างเวลาในการแอโนไดเซชันกับความหนาแน่นกระแสของการแอโนไดเซชันไทเทเนียม ในกรดซัลฟูริกเข้มข้น 1 โมลาร์ ความต่างศักย์ในการแอโนไดเซชัน 20 โวลต์ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ดังภาพที่ 3 แสดงว่า ความหนาแน่นกระแสจะลดลงอย่างรวดเร็วจาก 1.44 ถึง 0.87 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ในช่วงเวลา 0 ถึง 1200 วินาที เนื่องจากเกิดฟิล์มป้องกันที่พื้นผิว แต่เมื่อเวลา 1200 ถึง 1800 วินาที ความหนาแน่นกระแสมีค่าเพิ่มขึ้นจาก 0.87 ถึง 1.31 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร อาจเกิดจากฟิล์มเกิดการเสียหายหรือแตกร้าว ทำให้เกิดการกัดกร่อนของโลหะภายใต้ฟิล์ม และเมื่อเวลา 1800 ถึง 7200 วินาที ความหนาแน่นกระแสมีค่าลดลงอย่างต่อเนื่อง เกิดจากการซ่อมแซมตัวเองของฟิล์มที่พื้นผิว ทำให้เกิดการป้องกันการกัดกร่อนของไทเทเนียม ภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบ

ส่องกราดแสดงถึงลักษณะสัณฐานที่มีลักษณะคล้ายดอกไม้นาโน อาจเนื่องมาจากโครงสร้างลักษณะนี้เกิดการปริของออกไซด์ในช่วงหนึ่งของการแอโนไดเซชัน ทำให้ค่าความหนาแน่นกระแสเพิ่มขึ้น และเมื่อเกิดฟิลม์ออกไซด์ปกคลุมพื้นผิวทำให้ความหนาแน่นกระแสลดลงอย่างต่อเนื่อง



ภาพที่ 3 กราฟระหว่างเวลา (s) กับความหนาแน่นกระแส (mA/cm^2) ในการแอโนไดเซชันที่ความต่างศักย์ 20 โวลต์ ในกรดซัลฟูริกที่ความเข้มข้น 1 โมลาร์ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

ความสัมพันธ์ระหว่างเวลาในการแอโนไดเซชันกับความหนาแน่นกระแสของการแอโนไดเซชันไทเทเนียม ในกรดซัลฟูริกเข้มข้น 1 โมลาร์ ความต่างศักย์ในการแอโนไดเซชัน 80 โวลต์ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ดังภาพที่ 4 แสดงว่า ความหนาแน่นกระแสจะลดลงจาก 21.36 ถึง 19.29 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ในช่วงเวลา 0 ถึง 600 วินาที เนื่องมาจากการเกิดฟิล์มป้องกันบนผิวของไทเทเนียม และจากเวลา 600 ถึง 1200 วินาที ความหนาแน่นกระแสเพิ่มขึ้นจาก 19.29 ถึง 31.00 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร เกิดจากเกิดการกัดกร่อน แต่เมื่อเวลา 1200 ถึง 1800 วินาที พบว่าความหนาแน่นกระแสจะลดลงอย่างรวดเร็วจาก 31.00 ถึง 19.48 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร เนื่องมาจากการเกิดฟิล์มป้องกันบนผิวของไทเทเนียม และจากเวลา 1200 ถึง 7200 วินาที ความหนาแน่นกระแสลดลงอย่างต่อเนื่อง แสดงว่าเกิดฟิล์มป้องกันที่พื้นผิวที่สามารถป้องกันการกัดกร่อนได้



ภาพที่ 4 กราฟระหว่างเวลา (s) กับความหนาแน่นกระแส (mA/cm^2) ในการแอโนไดเซชันที่ความต่างศักย์ 80 โวลต์ ในกรดซัลฟูริกที่ความเข้มข้น 1 โมลาร์ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

สำหรับเงื่อนไขอื่นๆ ในการแอโนไดเซชันนั้น ความสัมพันธ์ระหว่างเวลาในการแอโนไดเซชันกับความหนาแน่นกระแสคล้ายคลึงกับผลที่แสดงข้างต้น เมื่อลักษณะสัณฐานพื้นผิวเหมือนกัน จากทั้งสามกรณีข้างต้น อาจแสดงความสัมพันธ์ระหว่างลักษณะสัณฐานพื้นผิวกับความหนาแน่นกระแส ดังนี้ กรณีความหนาแน่นลดลงอย่างต่อเนื่อง แสดงการเกิดฟิล์มออกไซด์ที่มีลักษณะเป็นชั้นฟิล์มปกคลุมทั่วพื้นผิว สำหรับกรณีฟิล์มออกไซด์ที่มีความหนาแน่นกระแสลดลงในช่วงแรก เนื่องจากเกิดฟิล์มออกไซด์ปกคลุมและเมื่อเกิดการปริออกของชั้นออกไซด์ทำให้ไอออนของโลหะภายใต้ชั้นฟิล์มออกไซด์หลุดออกจากผิวโลหะ เป็นผลให้ความหนาแน่นกระแสเพิ่มขึ้น และเมื่อเวลานานขึ้น พบว่าความหนาแน่นกระแสลดลง แสดงการซ่อมแซมฟิล์มออกไซด์ที่พื้นผิว ในกรณีที่พื้นผิวเป็นรูพรุนพบว่า ความหนาแน่นกระแสเพิ่มขึ้นและลดลงสลับกันเป็นช่วงๆ และมีค่าสูงกว่าสองกรณีแรก เนื่องจากที่ความต่างศักย์สูงจะเกิดกระบวนการไมโครอาร์กออกซิเดชัน (Micro-arc oxidation) ซึ่งเป็นกระบวนการทำให้เกิดการคายประจุเนื่องจากฟิล์มออกไซด์ไม่สามารถรักษาความเป็นฉนวนได้ ทำให้ฟิล์มออกไซด์ ซึ่งสอดคล้องกับผลงานวิจัยของฮาน และคณะ [7]

จากกฎของฟาราเดย์ การไหลของอิเล็กตรอนวัดจากค่ากระแสไฟฟ้าในหน่วยแอมแปร์ โดยที่ 1 แอมแปร์ เท่ากับปริมาณไฟฟ้า 1 คูลอมบ์ หรือ 6.2×10^{18} อิเล็กตรอนต่อวินาที อัตราส่วนของกระแสต่อมวลของโลหะที่ทำปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า (m) เป็นไปตามสมการ

$$m = \frac{Ita}{nF} \qquad (1)$$

โดย F คือ ค่าคงที่ของฟาราเดย์ มีค่า 96,500 คูลอมบ์ต่อสมมูล

n คือ จำนวนสมมูลหรืออิเล็กตรอนแลกเปลี่ยนกัน

a คือ มวลอะตอมของโลหะ

t คือ เวลาของการเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าเป็นวินาที

ถ้าใช้โลหะที่มีพื้นที่ผิวหน้าเป็น A ใช้เวลาทำปฏิกิริยาคือ t อัตราการกัดกร่อน (r) เป็นไปตามกฎของฟาราเดย์ คือ

$$r = \frac{m}{tA} \qquad (2)$$

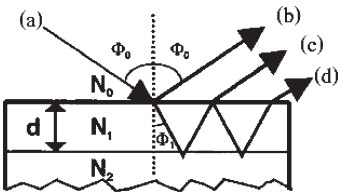
$$r = \frac{Ita}{tAnF} \qquad (3)$$

หรือ $$r = \frac{ia}{nF} \qquad (4)$$

เมื่อ i คือ ความหนาแน่นกระแส มีค่าเท่ากับ I/A

สมการแสดงว่า อัตราการกัดกร่อนหรือมวลโลหะที่สูญเสียไปจากการเกิดการกัดกร่อนต่อหน่วยพื้นที่ต่อหน่วยเวลา มีค่าแปรผันตามค่าความหนาแน่นของกระแส โดยมีค่าคงที่ของการแปรผัน คือ a/nF แสดงว่าอัตราการกัดกร่อนแปรตามค่าความหนาแน่นของกระแส เมื่อความหนาแน่นของกระแสลดลง แสดงว่า อัตราการกัดกร่อนลดลง ดังผลความสัมพันธ์ระหว่างเวลาในการแอโนไดเซชันกับความหนาแน่นกระแส แสดงว่าไทเทเนียมบริสุทธิ์ทางการค้า มีความต้านทานการกัดกร่อนในกรดซัลฟูริกดีมาก เนื่องจากเกิดชั้นฟิล์มไทเทเนียมออกไซด์ และสามารถซ่อมแซมความเสียหายได้อย่างรวดเร็ว

การเกิดสีของแอโนไดซ์ไทเทเนียมเกิดจากความหนาที่เพิ่มขึ้นของชั้นฟิล์มออกไซด์ ทำให้เกิดปรากฏการณ์การแทรกสอดระหว่างรังสีที่ตกกระทบ (a) แล้วสะท้อนออกจากชั้นออกไซด์ (b) กับรังสีที่หักเหเข้าสู่ชั้นออกไซด์ไปตกกระทบที่ผิวโลหะแล้วสะท้อนออกมา (c) ดังภาพที่ 5



ภาพที่ 5 แสดงปรากฏการณ์การแทรกสอดบนพื้นผิวไทเทเนียมไดออกไซด์ [8]

เมื่อเกิดการแทรกสอดของรังสี (b) และ (c) แล้วทำให้แสงที่เข้ามายังตามองเห็นสีนั้นๆ จากการทดลองข้างต้น แสดงว่าสีที่หลากหลายและไม่สม่ำเสมอของการแอโนไดซ์ไทเทเนียม เนื่องมาจากฟิล์มออกไซด์ที่ปกคลุมพื้นผิวไทเทเนียมมีลักษณะที่แตกต่างกันและมีความหนาไม่สม่ำเสมอ ซึ่งสอดคล้องกับผลที่ได้จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

นอกจากนี้การเกิดสีของแอโนไดซ์ไทเทเนียมเกิดจากองค์ประกอบทางเคมี (Chemical composition) ที่แตกต่างกัน ดังนี้ โลหะไทเทเนียมและไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) มีสีขาว ไทเทเนียมไตร-ออกไซด์ (Ti_2O_3) มีสีน้ำเงินผสมสีดำ และไทเทเนียมออกไซด์ (TiO) มีสีดำ ซึ่งสอดคล้องกับการเตรียมฟิล์มแอโนดิกไทเทเนียมของนิวเพนและคณะ [9] พบว่ากระบวนการทางเคมีไฟฟ้าของไทเทเนียม ที่ความต่างศักย์ต่างกันทำให้เกิดองค์ประกอบทางเคมีของไทเทเนียมที่พื้นผิวต่างกัน เช่น TiO TiO_2 Ti_2O_3 และ Ti_3O_5 เมื่อ TiO_2 เป็นองค์ประกอบทางเคมีที่เสถียรที่สุดของฟิลม์ไทเทเนียมออกไซด์ และสมบัติฟิล์มออกไซด์นั้นขึ้นอยู่กับปัจจัยตัวเสริมในการแอโนไดเซชัน

สรุปและอภิปายผล

ความต่างศักย์ ความเข้มข้นของกรดซัลฟูริกและเวลาในการแอโนไดเซชันเป็นปัจจัยตัวแปรเสริมในการแอโนไดเซชันที่มีผลต่อลักษณะสัณฐานพื้นผิวของไทเทเนียมบริสุทธิ์ทางการค้า จากผลการทดลองพบว่า ที่ความต่างศักย์ต่ำฟิล์มออกไซด์จะมีลักษณะเป็นฟิล์มบาง เมื่อเพิ่มความต่างศักย์มากขึ้นฟิล์มออกไซด์จะปรืออกมีลักษณะคล้ายดอกไม้ไปสู่ลักษณะที่เป็นก้อน จนที่ความต่างศักย์สูงฟิล์มออกไซด์ที่ได้มีลักษณะเป็นรูพรุน ที่ความเข้มข้นของกรดซัลฟูริกต่ำฟิล์มออกไซด์ปรืออกมีลักษณะคล้ายดอกไม้ เมื่อความเข้มข้นของกรดซัลฟูริกมากขึ้น ฟิล์มออกไซด์ที่มีลักษณะเป็นชั้นฟิล์มบางจนกระทั่งเป็นชั้นฟิล์ม

ออกไซด์ปกคลุมทั่วพื้นผิว และเมื่อเวลาในการแอโนไดเซชันไม่มากนัก ฟิล์มออกไซด์มีลักษณะปริออกเหมือนดอกไม้ เวลาเพิ่มขึ้นฟิล์มออกไซด์มีลักษณะเป็นก้อนที่ปกคลุมไม่ทั่วพื้นผิวจนกระทั่งปกคลุมทั่วพื้นผิว

เอกสารอ้างอิง

[1] Solar, R.J. (1979). Corrosion Resistance of Titanium Surgical Implant Alloys: A Review. In *Corrosion and Degradation of Implant Materials*. Edited by Syrettdy, B and Acharya, A. ASTM STP. 684: 259–273.

[2] Kasemo, B.; & Lausmaa, J. (1985). Aspects of Surface Physics on Titanium Implants. *Swed Dent J*. 28 (Suppl): 19–36.

[3] Williams, D.F.; & Williams, R.L. (1996). Degradative Effects of the Biological Environment on Metals and Ceramics. In *Biomaterials Science: an Introduction to Materials in Medicine, Volume 1.* Edited by Ratner B.D., Hoffman A.S., Schoen J.E. pp. 260–267. San Diego: Academic Press.

[4] Liu, X.; Chu, K.P.; & Ding, C. (2004). Surface Modification of Titanium, Titanium Alloys, and Related Materials for Biomedical Applications. *Materials Science and Engineering*. R47: 49–121.

[5] Vijay, V.; et al. (2007). Review of Various Surface Treatment Techniques on Titanium Alloys and Their Protective Effects against Corrosion. *J. Surface Sci. Technol*. 23: 49–58.

[6] Diamanti M.V.; & Pedeferri M.P. (2007). Effect of Anodic Oxidation Parameters on the Titanium Oxides Formation. *Corrosion Science*. 49: 939–948.

[7] Han, I.; et al. (2007). Changes in Anodized Titanium Surface Morphology by Virtue of Different Unipolar DC Pulse Waveform. *Surface & Coating Technology*. 201: 5533–5536.

[8] Höök F.; et al. (2002). A Comparative Study of Protein Adsorption on Titanium Oxide Surface using in situ Ellipsometry, Optical Waveguide Lightmode Spectroscopy, and Quartz Crystal Microbalance / Dissipation. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 24: 155– 170.

[9] Neupane M.P.; et al. (2009). Study of Anodic Oxide Films of Titanium Fabricated by Voltammetric Technique in Phosphate Buffer Media. *Int. J. Electrochem*. Sci. 4: 197–207.