

ณัฐพงศ์ กลขุนทด : การปรับปรุงสมบัติไทรโบโลยีและความต้านทานการกัดกร่อนของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรด้วยการเจือไทเทเนียมโดยใช้เทคนิคฟิลเตอร์แคโทดิกอาร์คในสุญญากาศ (IMPROVEMENT IN TRIBOLOGY AND CORROSION RESISTANCE OF DIAMOND-LIKE CARBON FILM BY TITANIUM DOPING USING THE FILTERED CATHODIC VACUUM ARC TECHNIQUE) อาจารย์ที่ปรึกษา : รองศาสตราจารย์ ดร. พรวิสา วงศ์ปัญญา, 250 หน้า.

งานวิจัยนี้ได้แบ่งการศึกษาออกเป็นสองส่วนคือ (i) การศึกษาเกี่ยวกับการสังเคราะห์และการบ่งลักษณะฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรเพื่อหาเงื่อนไขที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชร และ (ii) การศึกษาเกี่ยวกับการปรับปรุงสมบัติไทรโบโลยีและประสิทธิภาพความต้านทานการกัดกร่อนของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรด้วยการเจือไทเทเนียม ในการศึกษาเบื้องต้นฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรได้ถูกสังเคราะห์ขึ้นบนแผ่นซิลิกอนด้วยเทคนิคฟิลเตอร์แคโทดิกอาร์คในสุญญากาศซึ่งมีแหล่งกำเนิด 2 ชุด โดยปรับเปลี่ยนแปลงค่าศักย์ไฟฟ้าไบแอสจาก 0.0 ถึง 1.5 กิโลวัตต์ สมบัติทางโครงสร้าง สมบัติทางกล และสมบัติทางแสงของฟิล์มได้ถูกตรวจสอบภายใต้การเปลี่ยนแปลงค่าศักย์ไฟฟ้าไบแอสระหว่างสังเคราะห์ฟิล์ม ผลจากเทคนิค Raman spectroscopy แสดงให้เห็นว่าค่าต่ำสุดของ  $I_D/I_G$  ratio ที่ศักย์ไฟฟ้าไบแอส 1.0 กิโลวัตต์ เกิดขึ้นสอดคล้องกับค่าสูงสุดของ  $sp^3/sp^2$  ratio ที่ได้จากเทคนิค XPS การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRR บ่งบอกว่าฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรมีความหนาแน่นค่อนข้างสูงระหว่าง 2.51 และ 2.79  $g/cm^3$  อัตราการปลูกฟิล์มวัดได้ที่ค่า 3.5 4.8 และ 3.3  $nm/min$  ที่ค่าศักย์ไฟฟ้าไบแอส 0.5 1.0 และ 1.5 กิโลวัตต์ ตามลำดับ ซึ่งเป็นผลของกระบวนการ self-sputtering ของพื้นผิวและกระบวนการ deposition ความหยาบพื้นผิวของฟิล์มเพิ่มสูงขึ้น เนื่องจากการชนของไอออนที่มีพลังงานสูงภายใต้ค่าศักย์ไฟฟ้าไบแอสสูงขึ้น ความแข็งและความยืดหยุ่นมีค่าในช่วง 13–25 GPa และ 114–145 GPa ตามลำดับ ความเค้นภายในซึ่งเกิดขึ้นระหว่างการสังเคราะห์ฟิล์มภายใต้เงื่อนไขที่ใช้ไบแอสส่งผลให้ค่าสมบัติทางกลและความหนาแน่นของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรสูงขึ้นซึ่งอธิบายได้ผ่านแบบจำลอง subplantation ความสัมพันธ์ระหว่างค่า  $I_D/I_G$  ratio และ refractive index ซึ่งได้จากเทคนิคที่ง่ายและไม่ทำลายชิ้นงาน ได้แก่ เทคนิค Raman และ spectroscopic ellipsometry เป็นวิธีที่มีประสิทธิภาพในการอนุมาน  $sp^3/sp^2$  ratio และค่าความแข็งของฟิล์ม ผลจากการศึกษาเบื้องต้นแสดงให้เห็นว่าเงื่อนไขที่ดีที่สุดที่ทำให้ได้ฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่มีสมบัติทางกลและความหนาแน่นที่ใกล้เคียงกับฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่มีคุณภาพสูง โดยเฉพาะอย่างยิ่งฟิล์ม ta-C เกิดขึ้นที่ค่าศักย์ไฟฟ้าไบแอส 1.0 กิโลวัตต์ ในส่วนที่สองของการศึกษา ฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่

เจือด้วยไทเทเนียมได้ถูกสังเคราะห์ขึ้นบนเหล็กกล้าไร้สนิม AISI 304 โดยใช้เงื่อนไขการสังเคราะห์ที่ได้มาจากการศึกษาเบื้องต้น ในการศึกษาครั้งนี้ โครงสร้างที่แปรผันกับความร้อน ค่าความแข็งแรงการยึดเกาะ สมบัติทางกลและสมบัติโทรโพลยีในระดับนาโน และความต้านทานการกัดกร่อนได้ถูกตรวจสอบโดยคำนึงถึงปริมาณของการเจือไทเทเนียม จากการทดลองพบว่า การเพิ่มขึ้นของ  $I_D/I_G$  ratio และการลดลงของความเค้นภายในเป็นผลมาจากการเพิ่มขึ้นของปริมาณการเจือไทเทเนียม ความมีเสถียรภาพทางความร้อนของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่เจือด้วยไทเทเนียมเพิ่มขึ้นอย่างมีนัยสำคัญ เนื่องจากการเกิดขึ้นของเฟส TiC ภายในโครงสร้างของฟิล์ม สมบัติทางกลและปริมาณ  $sp^3$  ในฟิล์มลดลงเล็กน้อยจากการเจือไทเทเนียม ค่าความแข็งแรงการยึดเกาะถูกปรับปรุงอย่างเห็นได้ชัดผ่านการเกิดขึ้นของ atomic intermixing bond ที่รอยต่อของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่เจือด้วยไทเทเนียมและชั้นไทเทเนียมรองพื้น ค่าสัมประสิทธิ์แรงเสียดทานเฉลี่ยของเหล็กกล้าไร้สนิมลดลงอย่างสังเกตเห็นได้ เมื่อผ่านการเคลือบด้วยฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรฟิล์ม passivating  $TiO_2$  ที่เกิดขึ้นบนฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่เจือด้วยไทเทเนียมสามารถยังยั้งการแพร่ผ่านของสารละลายการกัดกร่อนลงสู่ชั้นวัสดุพื้นด้านล่าง ทำให้ฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่เจือด้วยไทเทเนียมมีประสิทธิภาพการป้องกันการกัดกร่อนที่สูงขึ้น ในบทสรุปนี้ ฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่เจือด้วยไทเทเนียมแสดงประสิทธิภาพทางโทรโพลยีและทางการป้องกันการกัดกร่อนที่ดีเยี่ยมซึ่งเหมาะสำหรับการใช้งานทางด้านอุตสาหกรรม



สาขาวิชา วิศวกรรมโลหการ

ปีการศึกษา 2561

ลายมือชื่อนักศึกษา Natthaphong Konkunhot

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา จ. Wangpanya.

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม Fat Indomkam.

NATTHAPHONG KONKHUNTHOT : IMPROVEMENT IN TRIBOLOGY  
AND CORROSION RESISTANCE OF DIAMOND-LIKE CARBON FILM  
BY TITANIUM DOPING USING THE FILTERED CATHODIC VACUUM  
ARC TECHNIQUE. THESIS ADVISOR : ASSOC. PROF. PORNWASA  
WONGPANYA, Dr.-Ing. 250 PP.

TRIBOLOGY/CORROSION/DIAMOND-LIKE CARBON/FILTERED CATHODIC  
VACUUM ARC/TITANIUM-DOPED DLC FILM

The thesis is divided into 2 parts: (i) the synthesis and investigation of diamond-like carbon (DLC) films to explore the appropriate condition for DLC films and (ii) the improvement of the tribological properties and corrosion resistance of DLC films with Ti atoms. With regard to (i): the DLC films were synthesized on a Si substrate by pulsed two-filtered cathodic vacuum arc (FCVA) deposition as a function of the substrate negative direct current bias voltage ( $V_{\text{bias}}$ ) from 0.0 to 1.5 kV. The microstructure, mechanical performances, and optical properties of the films have been investigated in respect to the effects of the  $V_{\text{bias}}$ . The Raman spectroscopy results showed the lowest  $I_D/I_G$  ratio at the  $V_{\text{bias}}$  of 1.0 kV which was consistent with the highest  $sp^3/sp^2$  ratio obtained from the XPS technique. The XRR analysis indicated that the DLC films had a relatively high density between 2.51 and 2.79 g/cm<sup>3</sup>. The film growth rate was measured to be 3.5, 4.8, and 3.3 nm/min at the  $V_{\text{bias}}$  of 0.5, 1.0, and 1.5 kV, respectively, which depended on the self-sputtering of the substrate and the deposition process. The surface roughness of the films increased monotonically due to the bombardment of high-energy ions at a high  $V_{\text{bias}}$ . The hardness and elastic modulus were measured in a range of 13–25 GPa and 114–145 GPa, respectively. The internal stress during the film growth under the bias condition was found to improve the mechanical properties and

density of the DLC films which could be explained using a subplantation model. The correlation between the  $I_D/I_G$  ratio and the refractive index was established here which was an effective method to infer the  $sp^3/sp^2$  ratio and hardness of the film by the simple and non-destructive technique of Raman and spectroscopic ellipsometry. The best deposition condition could be achieved at the  $V_{bias}$  of 1.0 kV which provided the DLC films with excellent hardness and density close to high-quality DLC film, especially the tetrahedral amorphous carbon (*ta*-C) films. As to (ii): Ti-doped DLC films were fabricated on AISI 304 stainless steel under the deposition condition acquired from the preliminary study. The microstructural dependent thermal annealing, adhesion, nano-mechanical and tribological properties, and corrosion resistance were investigated with respect to the effects of the Ti content. As for the results, the increase in the  $I_D/I_G$  ratio accompanied by the reduction in the internal stress was observed as the Ti increased. Thermal stability was significantly enhanced due to the formation of the TiC phase. A slight decrease in hardness and the  $sp^3$  content was due to the introduction of the Ti atoms. The adhesion was obviously improved through the atomic intermixing bond at the Ti-doped DLC/Ti layer interface. The average mean coefficient of friction of the bare substrate was greatly decreased by applying the DLC films. The passivating  $TiO_2$  films formed on the Ti-doped DLC films could hinder the diffusion of the corrosive solution into the underlying substrate, thus leading to better corrosion protection performance. In conclusion, the Ti-doped DLC films exhibited excellent tribological and corrosion protection performance suitable for industrial applications.

School of Metallurgical Engineering

Academic Year 2018

Student's Signature Natthaphong Kankhunthot

Advisor's Signature P. Wongpranyu

Co-Advisor's Signature P. P. P. P.