AMM-246

การศึกษาอิทธิพลของธาตุเติมต่อความสามารถในการต้านทานการกัดกร่อนของฟิล์มเคลือบคาร์บอนคล้ายเพชร (DLC)

Study on the Influence of Added-Elements on the Corrosion Resistance of Diamond-Like Carbon (DLC) Films

จตุรพร วิรัชลาภ[1], ณฐมน ณภัทรบดินทร์[1], สิริยา บุษบา[1], Shuichi Watanabe[2]
และ ณัฏฐนันท์ มูลสระดู่[1]*

[1] ภาควิชาครุศาสตร์อุตสาหการ คณะครุศาสตร์อุตสาหกรรมและเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี
126 ถ.ประชาอุทิศ แขวงบางมด เขตทุ่งครุ กทม. 10140
[2] Department of Systems Engineering, Nippon Institute of Technology, Saitama, JAPAN, 345-0826
*ติดต่อ: nutthanun.moo@kmutt.ac.th, โทรศัพท์ 02-470-8554, โทรสาร 02-470-8557

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ ทำการศึกษาอิทธิพลของธาตุเติมต่อความสามารถในการต้านทานการกัดกร่อนของฟิล์มเคลือบคาร์บอนคล้ายเพชร (DLC) ธาตุที่เติมเข้าไปในฟิล์มเคลือบ DLC ได้แก่ Hydrogen, Silicon, Oxygen และ Nitrogen (H-DLC, Si-O-DLC and Si-N-DLC) ฟิล์มทั้งหมดจะถูกเคลือบด้วยเทคนิค Plasma-based Ion Implantation (PBII) ที่ความหนาชั้นฟิล์มเคลือบเท่ากับ 500 nm การต้านทานการกัดกร่อนของฟิล์มเคลือบ DLC ที่ถูกเติมธาตุต่างๆจะทดสอบด้วยเทคนิค Potentiostat ผลการวิจัยพบว่าธาตุเติม silicon+nitrogen (Si-N-DLC) และ hydrogen (H-DLC) ช่วยเพิ่มความสามารถในการต้านทานการกัดกร่อนของฟิล์มเคลือบ DLC โดยมีค่า corrosion potential (E_{corr}) เท่ากับ 0.4 V และ -0.1 V ตามลำดับ ส่วนธาตุ silicon+oxygen ทำให้ความสามารถในการต้านทานการกัดกร่อนน้อยลง

คำหลัก: การกัดกร่อน, ฟิล์มเคลือบคาร์บอนคล้ายเพชร (DLC), การเคลือบผิว, ธาตุเติม

Abstract

This research was to study the influence of added-elements on the corrosion resistance of Diamond-Like Carbon (DLC) films. The added-elements including Hydrogen, Silicon, Oxygen and Nitrogen were added in to DLC films (H-DLC, Si-O-DLC and Si-N-DLC). All films were deposited by Plasma-based Ion Implantation (PBII) technique with 500 nm film thickness. The corrosion resistance of added-element in DLC film has been investigated using Potentiostat technique. The results were observed that silicon+oxygen (Si-N-DLC) and hydrogen (H-DLC) elements increase corrosion resistance of DLC films with corrosion potential (E_{corr}) of 0.4 V and -0.1 V, respectively, while silicon+oxygen elements decrease corrosion resistance.

Keywords: corrosion, Diamond-Like Carbon (DLC) film, coating, added-element

AMM-246

1. บทนำ

การกัดกร่อน (corrosion) หมายถึงการเสียสภาพของวัสดุ หรือวัสดุถูกทำลายเนื่องจากสัมผัสกับสารเคมี หรืออยู่ในสภาพแวดล้อมที่ไม่เหมาะสม ทำให้เกิดปฏิกิริยาทางเคมี อัตราเร็วในการกัดกร่อนของวัสดุขึ้นกับอุณหภูมิและความเข้มข้นของสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ การยับยั้งการกัดกร่อนนั้นสามารถทำได้หลายวิธี เช่นการเลือกใช้วัสดุให้เหมาะสมโดยใช้วัสดุที่ทนต่อการกัดกร่อน การเคลือบปกป้องผิว ทั้งการเคลือบด้วยโลหะ เซรามิกส์ หรือโพลิเมอร์ นอกจากนั้น การออกแบบงานให้มีความเหมาะสมและการเปลี่ยนแปลงสภาวะแวดล้อมการใช้งานก็สามารถควบคุมยับยั้งการกัดกร่อนได้เช่นเดียวกัน [1]

การเคลือบด้วยฟิล์มเคลือบคาร์บอนคล้ายเพชร (DLC) ก็เป็นอีกวิธีหนึ่งที่สามารถช่วยยับยั้งการเกิดการสึกกร่อนของชิ้นงานได้เช่นเดียวกัน ทั้งนี้เนื่องจากฟิล์มเคลือบ DLC แป็นฟิล์มเคลือบคาร์บอน Amorphous ซึ่งมีโครงสร้างระหว่างเพชร (Diamond) แกรไฟต์ (Graphite) และโพลิเมอร์ (Polymer) ซึ่งประกอบด้วยไฮบริไดเซชั่น sp^3 และ sp^2 เป็นส่วนใหญ่ จึงทำให้มีสมบัติทั่วไปคือความแข็งสูง สัมประสิทธิ์ความเสียดทานต่ำ ทนการสึกหรอ และโดยเฉพาะอย่างยิ่งทนการกัดกร่อนได้ดี ซึ่งสามารถนำไปประยุกต์ใช้ได้หลายอุตสาหกรรม เช่น อุตสาหกรรมฮาร์ดดิส อุตสาหกรรมผลิตชิ้นส่วนยานยนต์ และอื่นๆอีก [2-4] อย่างไรก็ตามเมื่อมีการเพิ่มธาตุบางชนิดลงไปในฟิล์ม DLC แล้วจะทำให้สมบัติต่างๆเปลี่ยนไป เช่น ความแข็ง ความเสียดทาน การทนการสึกหรอและการสึกกร่อน [5-6]

งานวิจัยนี้จึงได้ทำการทดสอบเพื่อศึกษาอิทธิพลของธาตุที่เติมลงในฟิล์ม ที่ส่งผลต่อความสามารถในการต้านทานการกัดกร่อนของฟิล์มเคลือบ DLC ธาตุที่เติมลงไปในฟิล์มเคลือบได้แก่ Hydrogen, Silicon, Oxygen และ Nitrogen เรียกว่าฟิล์ม H-DLC, Si-O-DLC และ Si-N-DLC ตามลำดับ ฟิล์มเคลือบที่ได้จะถูกนำไปทดสอบการต้านทานการกัดกร่อนด้วยเทคนิค Potentiostat และจะเปรียบเทียบกับฟิล์มเคลือบ DLC ที่ไม่ถูกเติมธาตุอื่นลงไป

2. การดำเนินการทดลอง

2.1 การเตรียมชิ้นงาน

แผ่นชิ้นงานทำจากวัสดุ Silicon wafer (100) หนา 0.7 mm ถูกเคลือบด้วยฟิล์มทั้งหมด 4 ชนิด รายละเอียดของการเคลือบฟิล์มชนิดต่างๆแสดงในตารางที่ 1 ส่วนผสมของฟิล์มเคลือบชนิดต่างๆแสดงในตารางที่ 3 และสมบัติของฟิล์มแสดงในตารางที่ 3 ด้วยกระบวนการ Plasma based ion implantation (PBII) ค่าความดันขณะทำการเคลือบเท่ากับ 2 Pa ความหนาฟิล์มเท่ากับ 500 nm

ตารางที่ 1 รายละเอียดของฟิล์มชนิดต่างๆ [5-6]

Film types	Added-elements	Gaseous mixture
DLC	-	C_2H_2
H-DLC	Hydrogen	$C_2H_2+H_2$
Si-O-DLC	Silicon+Oxygen	C_2H_2+TMS+O_2
Si-N-DLC	Silicon+Nitrogen	C_2H_2+TMS+N_2

* หมายเหตุ TMS คือ Tetramethylsilane ($C_4H_{12}Si$)

ตารางที่ 2 ส่วนผสมของฟิล์มชนิดต่างๆ [7]

Film types	Gas flow (sccm)	Relative atomic content (at.%)		
		C	Si	O / N
DLC	-	-	-	-
H-DLC	2:1	-	-	-
Si-O-DLC	14:1:2	57	34	9 (O)
Si-N-DLC	14:1:2	69	23	8 (N)

ตารางที่ 3 สมบัติของฟิล์มเคลือบชนิดต่างๆ [5-6]

Film types	Hardness (GPa)	Friction coefficient (μ)	Internal stress (GPa)
DLC	9.8	0.07	2.85
H-DLC	12.2	0.07	1.32

Si-O-DLC	10.0	0.04	0.15
Si-N-DLC	11.1	0.05	1.02

2.2 การทดสอบการต้านทานการกัดกร่อนด้วยวิธีทางเคมีไฟฟ้า โดยใช้เทคนิค Potentiostat

เป็นการใช้ปฏิกิริยาทางเคมีไฟฟ้าเพื่อให้เกิดการกัดกร่อน โดยอาศัยการป้อนพลังงานจากเครื่อง Potentiostat ให้แก่ชิ้นงานตัวอย่างที่เป็นขั้วทำงาน (Working electrode) ผ่านทางขั้วช่วย (Counter electrode) ในสารละลายอิเลกโตรไลต์ต่างๆ เพื่อเร่งให้เกิดการกัดกร่อนแบบทั่วผิวหน้า แล้วจึงตรวจวัดสมบัติทางไฟฟ้าของชิ้นงานที่เปลี่ยนไปผ่านทางขั้วอ้างอิง (Reference electrode) [8-9]

จากรูปที่ 1 แสดงการทดสอบการกัดกร่อนด้วยเทคนิค Potentiostat เครื่องทดสอบรุ่น GP 30 โดยใช้สารละลายโซเดียมคลอไรด์ (NaCl) ความเข้มข้น 0.05 M ควบคุมค่าศักย์ไฟฟ้า ตั้งแต่ -3V ถึง 3V

Reference electrode คือ ซิลเวอร์ต่อซิลเวอร์คลอไรด์

Counter electrode คือ แพลททินัม

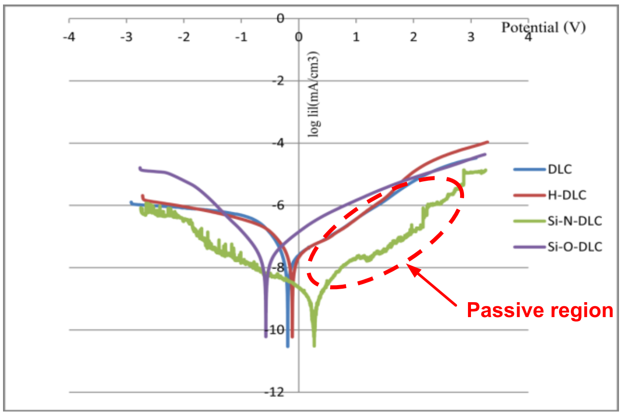
Working electrode คือ ฟิล์มเคลือบ DLC

รูปที่ 1 การทดสอบการกัดกร่อนด้วยเทคนิค Potentiostat

3. ผลการทดลอง

3.1 อิทธิพลของธาตุเติมที่มีผลต่อการกัดกร่อน

รูปที่ 2 แสดงกราฟ polarization ของฟิล์มเคลือบ DLC ชนิดต่างๆที่ถูกทดสอบในสารละลายโซเดียมคลอไรด์ และตารางแสดงผลการวิเคราะห์กราฟ polarization ของฟิล์มเคลือบ DLC แสดงดังตารางที่ 3



รูปที่ 2 กราฟ Polarization ของฟิล์มเคลือบ DLC ชนิดต่างๆ

ตารางที่ 3 ผลการวิเคราะห์จากกราฟ Polarization ของฟิล์มเคลือบ DLC ชนิดต่างๆ

Film types	E_{corr} (V)	I_{corr} (mA/cm^2)
DLC	-0.2	-6.5
H-DLC	-0.1	-7.0
Si-O-DLC	-0.5	-7.5
Si-N-DLC	0.4	-9.0

จากผลการทดลองแสดงกราฟ polarization ดังรูปที่ 2 และผลจากตารางที่ 3 พบว่าฟิล์มเคลือบ DLC ที่มีการเติมธาตุผสมแตกต่างกัน จะทำให้กราฟมีลักษณะที่แตกต่างกัน โดยที่ฟิล์มเคลือบ Si-N-DLC มีค่าศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อน (E_{corr}) มากที่สุด เท่ากับ 0.4 V ซึ่งหมายถึงมีความสามารถในการต้านทานการกัดกร่อนได้ดีที่สุด รองลงมาคือ H-DLC, DLC และ Si-O-DLC ตามลำดับ นอกจากนั้นยังแสดงให้เห็นว่าฟิล์มเคลือบ DLC เมื่อมีการเพิ่มธาตุ silicon+oxygen (Si-O-DLC) จะทำให้ค่า E_{corr} น้อยลง หมายถึงทำให้

ความสามารถในการต้านทานการกัดกร่อนน้อยลง ในทางตรงกันข้าม เมื่อฟิล์มเคลือบ DLC มีการเพิ่มธาตุ hydrogen (H-DLC) และ silicon+nitrogen (Si-N-DLC) จะทำให้ค่า E_{corr} มากขึ้น หมายถึงทำให้ความสามารถในการต้านทานการกัดกร่อนมากขึ้นตามลำดับ

นอกจากนั้นจะพบว่าค่ากระแสไฟฟ้าการกัดกร่อน (I_{corr}) มีค่าน้อยลงเมื่อมีการเติมธาตุต่าง ๆลงไปในฟิล์มเคลือบ DLC แสดงให้เห็นว่าธาตุที่เติมลงไปช่วยลดการเกิดปฏิกิริยารีดักชั่นจากโมเลกุลของน้ำและอ๊อกซิเจนที่จะเกิดเป็นฟิล์มออกไซด์ที่ผิวโลหะได้และสามารถสร้างชั้นฟิล์มมาปกป้องผิวโลหะได้อีกด้วยโดยสังเกตุได้จากช่วง passive region

4. สรุปผลการทดลอง

จากการทดลองเพื่อศึกษาอิทธิพลของธาตุเติมต่อความสามารถในการต้านทานการกัดกร่อนของฟิล์มเคลือบคาร์บอนคล้ายเพชร (DLC) นั้น ผลการทดลองพบว่าฟิล์มเคลือบ DLC เมื่อเติมธาตุ silicon+nitrogen จะช่วยเพิ่มความสามารถในการต้านทานการกัดกร่อนได้ดีที่สุด รองลงมาคือ hydrogen ส่วนธาตุ silicon+oxygen จะทำให้ความสามารถในการต้านทานการกัดกร่อนน้อยลง

5. กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจากสำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ หมวดเงินอุดหนุน (ทุน ว.1) ประจำปีงบประมาณ 2557 รหัสโครงการ 2557A30602294

6. เอกสารอ้างอิง

[1] แม้น อมรสิทธิ์ และ สมชัย อัครทิวา (2551). วัสดุวิศวกรรม = Foundations of materials science engineering, กรุงเทพ: แมคกรอ-ฮิล

[2] Kwak, S.C.H., Wang, J. and Chu, P.K. (2005). Surface energy, wettability, and blood compatibility phosphorus doped diamond-like carbon films, *Diamond and Related Materials*, vol. 14, January 2005, pp. 78-85.

[3] Cruz, R., Rao, J., Rose, T., Lawson, K. and Nicholls, J.R. (2006). DLC-ceramic multilayers for automotive applications, *Diamond and Related Materials*, vol. 15, November-December 2006, pp. 2055-2060.

[4] Shirakura, A., Nakaya, M., Koga, Y., Kodama, H., Hasebe, T. and Suzuki, T. (2006). Diamond-like carbon films for PET bottles and medical applications, *Thin Solid Films,* vol. 494, January 2006, pp. 84-91.

[5] Moolsradoo, N. and Watanabe, S. (2010). Modification of tribological performance of DLC films by means of some elements addition, *Diamond and Related Materials*, vol. 19, January 2010, pp. 525-529.

[6] Moolsradoo, N., Abe, S. and Watanabe, S. (2011). Thermal stability and tribological performance of DLC-Si-O films, *Advanced in Materials Science and Engineering*, vol. 2011, Article ID 483437.

[7] Jongwannasiri, C., Li, X. and Watanabe, S. (2013). Improvement of thermal stability and tribological performance of Diamond-Like Carbon composite thin films, *Advanced Science and Applications*, vol. 4, 2013, pp. 630-636.

[8] ศิริลักษณ์ นิวิฐจรรยงค์ (2545). การกัดกร่อนและการเลือกใช้วัสดุ : สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ, กรุงเทพฯ

[9] Fontana, M.G. (1987). *Corrosion Engineering,* 3rd edition, McGraw-Hill, USA.