การศึกษาอิทธิพลของธาตุซิลิคอนที่ส่งผลต่อค่าสัมประสิทธิ์ความเสียดทานของฟิล์มเคลือบคาร์บอนคล้ายเพชรที่ถูกอบภายใต้อุณหภูมิสูง

Study on the Influence of Silicon Element on Friction Coefficient of Diamond-Like Carbon Film Annealed Under High Temperature

นรินทร์ สุนทรพันธ์[1] กฤตพนธ์ จันทร์เชิดชู[2] วราวุธ ฤทธิแพทย์[3] และณัฏฐนันท์ มูลสระดู่[4]*
[1,2,3,4]ภาควิชาครุศาสตร์อุตสาหการ คณะครุศาสตร์อุตสาหกรรมและเทคโนโลยี
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี แขวงบางมด เขตทุ่งครุ จ.กรุงเทพฯ 10140
E-mail: nutthanun.moo@kmutt.ac.th*

Narin Sunthornpan[1] Krittapon Chancherdchu[2] Warawut Rittiphat[3] and Nutthanun Moolsradoo[4]*
[1,2,3,4]Department of Production Technology Education, Faculty of Industrial Education and Technology,
King Mongkut's University of Technology Thonburi, Bangmod, Thung Khru, Bangkok 10140,
E-mail: nutthanun.moo@kmutt.ac.th*

บทคัดย่อ

วัตถุประสงค์งานวิจัยนี้คือทำการศึกษาอิทธิพลของธาตุซิลิคอนที่ส่งผลต่อค่าสัมประสิทธิ์ความเสียดทานของฟิล์มเคลือบคาร์บอนคล้ายเพชรที่ถูกอบภายใต้อุณหภูมิสูง โดยที่ชิ้นงาน Silicon wafer ถูกนำไปเคลือบด้วยฟิล์มเคลือบ Si-DLC ซึ่งถูกเตรียมจากการผสมระหว่างก๊าซ C_2H_2:TMS ที่อัตราส่วน 2:1, 1:2 และ 1:4 โดยเคลือบด้วยเทคนิค Plasma Based Ion Implantation (PBII) ความหนาฟิล์มเท่ากับ 500 นาโนเมตร ฟิล์มจะถูกอบที่อุณหภูมิ 400°C, 450°C, 500°C, 550°C และ 600°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง แล้วจึงปล่อยให้เย็นตัวในเตา ค่าสัมประสิทธิ์ความเสียดทานของฟิล์มถูกวัดด้วย Ball on disk friction tester ผลการทดลองพบว่า ฟิล์มเคลือบ Si-DLC ที่ไม่ถูกอบที่อัตราส่วน 2:1 (30.97at.%Si) มีค่าสัมประสิทธิ์ความเสียดทานต่ำที่สุดเท่ากับ 0.05 และทนอุณหภูมิได้ถึง 600°C โดยมีค่าสัมประสิทธิ์ความเสียดทานเท่ากับ 0.02

คำหลัก สัมประสิทธิ์ความเสียดทาน, ฟิล์มเคลือบคาร์บอนคล้ายเพชร, การเคลือบผิว

Abstract

This research aimed to study the influence of silicon element on friction coefficient of Diamond-Like Carbon film annealed under high temperature. Silicon wafer samples were coated with Si-DLC film prepared from gaseous mixtures of C2H2:TMS at 2:1, 1:2 and 1:4 ratios, deposited by Plasma Based Ion Implantation (PBII) technique. Film thickness was 500 nm. The films were annealed at 400°C, 450°C, 500°C, 550°C and 600°C for 1 hour and then cool in furnace. The friction coefficient of films was measured by Ball on disk friction tester. The results found that Un-annealed Si-DLC film at flow rate ratio of 2:1 (30.97at.%Si) had a lowest friction coefficient of 0.05, and showed heat resistance up to 600°C with a friction coefficient of 0.02.

Keywords: Friction coefficient, Diamond-Like Carbon, Surface coating

1. บทนำ

ฟิล์มเคลือบคาร์บอนคล้ายเพชร (DLC) ได้มีการนำมาใช้อย่างแพร่หลายในอุตสาหกรรมต่างๆ เช่น magnetic storage, automobile, tooling, biomedical และอื่นๆ เนื่องจากฟิล์มเคลือบ DLC มีค่าความแข็งสูง (high hardness) ความสามารถในการต้านทานการสึกหรอและการกัดกร่อนดี (good wear and corrosion resistance) และค่าสัมประสิทธิ์ความเสียดทานต่ำ (low friction coefficient) [1-2] ซึ่งฟิล์มเคลือบ DLC ดังกล่าวสามารถปรับปรุงคุณสมบัติต่างๆให้ดียิ่งขึ้นได้ โดยการเพิ่มธาตุอื่นๆ เช่น Fluorine, silicon, oxygen, hydrogen และอื่นๆ [3-5]

งานวิจัยนี้จึงได้ทำการศึกษาอิทธิพลของธาตุซิลิคอนที่ส่งผลต่อค่าสัมประสิทธิ์ความเสียดทานของฟิล์มเคลือบคาร์บอนคล้ายเพชร (เรียกว่า Si-DLC) ที่ถูกอบภายใต้อุณหภูมิสูง ซึ่งฟิล์มเคลือบ Si-DLC ถูกเตรียมจากการผสมกันระหว่าง C_2H_2:TMS ที่อัตราส่วน 2:1, 1:2 และ 1:4 จากนั้นจึงนำฟิล์มที่ได้ไปทำการอบ (annealing) ภายในเตา ที่อุณหภูมิ 400°C, 450°C, 500°C, 550°C และ 600°C เป็นระยะเวลา 1 ชั่วโมง แล้วจึงปล่อยให้เย็นตัวในเตา จากนั้นทำการตรวจสอบส่วนผสมของฟิล์มเคลือบด้วยเครื่อง EDS (Energy Dispersive X-ray Spectrometer) ทดสอบหาค่าสัมประสิทธิ์ความเสียดทานด้วยเครื่อง Tribometer แบบ Ball on disk และตรวจสอบโครงสร้างของฟิล์มเคลือบด้วยเครื่อง Raman Spectroscopy นอกจากนั้นฟิล์มเคลือบคาร์บอนคล้ายเพชร ที่ไม่ได้มีการเพิ่มธาตุซิลิคอน (เรียกว่า DLC) จะถูกนำมาใช้เพื่อเปรียบเทียบ

2. การดำเนินการทดลอง

2.1 การเตรียมชิ้นงาน

ชิ้นงาน Silicon wafer หนา 0.7 mm ถูกเคลือบด้วยฟิล์มเคลือบ DLC ซึ่งถูกปลูกจาก C_2H_2 ส่วนฟิล์มเคลือบ Si-DLC ซึ่งมีการเติมธาตุซิลิคอนลงไปนั้น ถูกปลูกจากการผสมระหว่าง C_2H_2:TMS ที่อัตราส่วน 2:1, 1:2 และ 1:4 ซึ่งฟิล์ม DLC และ Si-DLC ถูกเคลือบด้วยกระบวนการ Plasma based ion implantation (PBII) โดยมีความหนาของฟิล์มเท่ากับ 500 nm เงื่อนไขของการเคลือบฟิล์มที่อัตราส่วนต่างๆแสดงในตารางที่ 1

ตารางที่ 1 เงื่อนไขการเคลือบฟิล์มเคลือบชนิดต่างๆ

Film type	Gaseous mixture	C_2H_2:TMS ratio
DLC	C_2H_2	-
Si-DLC	C_2H_2+TMS	2:1
Si-DLC	C_2H_2+TMS	1:2
Si-DLC	C_2H_2+TMS	1:4

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

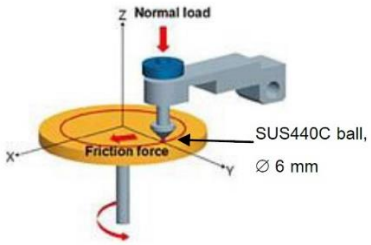
ฟิล์มเคลือบ DLC และ Si-DLC ที่ได้จะถูกนำไปอบในเตาที่อุณหภูมิ 400°C, 450°C, 500°C, 550°C และ 600°C เป็นระยะเวลา 1 ชั่วโมง แล้วจึงปล่อยให้เย็นตัวภายในเตา

2.2 การวัดส่วนผสมของธาตุบนผิวฟิล์มเคลือบ

ฟิล์มเคลือบ DLC และ Si-DLC ที่ผ่านการอบและไม่ผ่านการอบจะถูกวัดส่วนผสมด้วยเครื่อง EDS (Energy Dispersive X-ray Spectrometer)

2.3 การวัดค่าสัมประสิทธิ์ความเสียดทาน

ฟิล์มเคลือบ DLC และ Si-DLC ที่ผ่านการอบและไม่ผ่านการอบทั้งหมดจะถูกวัดค่าสัมประสิทธิ์ความเสียดทานด้วยเครื่อง Tribometer แบบ Ball on disk โดยบอลทำจากวัสดุเหล็กกล้าไร้สนิม SUS 440 ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 6 mm น้ำหนักกด (Normal load) เท่ากับ 3 N ความเร็วที่ใช้ในการทดสอบเท่ากับ 3.14 cm/s ทำการทดสอบภายใต้สภาวะอุณหภูมิห้อง ดังแสดงในรูปที่ 1



รูปที่ 1 การทดสอบ Ball on disk [5]

2.4 การวัดโครงสร้างของฟิล์มเคลือบ

ฟิล์มเคลือบ DLC และ Si-DLC ที่ผ่านการอบและไม่ผ่านการอบจะถูกวัดโครงสร้างของฟิล์มด้วยเครื่อง Raman Spectroscopy

3. ผลการทดลอง

3.1 อิทธิพลของอุณหภูมิที่ใช้ในการอบที่ส่งผลต่อส่วนผสมของธาตุบนผิวของฟิล์มเคลือบ DLC และ Si-DLC

ผลการวัดส่วนผสมของธาตุบนผิวของฟิล์มเคลือบที่ไม่ผ่านการอบ (Un-annealed) แสดงดังรูปที่ 2-5 พบว่าเมื่อมีการเพิ่มอัตราส่วนของ silicon เป็น 2:1, 1:2 และ 1:4 จะส่งผลให้ปริมาณ atomic content ของซิลิคอนเพิ่มขึ้น จาก 30.07at.%Si เป็น 30.97at.%Si, 37.82at.%Si และ 39.14at.%Si ตามลำดับ

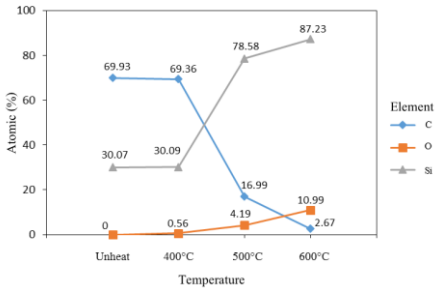
รูปที่ 2 พบว่าฟิล์มเคลือบ DLC ที่ผ่านการอบที่อุณหภูมิ 400°C มีการเปลี่ยนแปลงปริมาณของ carbon, silicon และ oxygen ไปจากก่อนอบเพียงเล็กน้อยเท่านั้น และเกิดการเปลี่ยนแปลงอย่างชัดเจนหลังจากถูกอบที่อุณหภูมิมากกว่า 400°C โดยที่ปริมาณของ carbon จะลดลงในขณะที่ silicon และ oxygen จะเพิ่มขึ้นอย่างชัดเจน

ฟิล์มเคลือบ Si-DLC ที่อัตราส่วน 2:1 และ 1:2 ดังรูปที่ 3-4 นั้น พบว่าหลังจากผ่านการอบที่อุณหภูมิ 500°C ปริมาณของ carbon, silicon และ oxygen เปลี่ยนแปลงไปจากก่อนอบเล็กน้อย และจะเกิดการเปลี่ยนแปลงอย่างชัดเจนหลังจากถูกอบที่อุณหภูมิมากกว่า 500°C โดยที่ปริมาณของ carbon จะลดลงในขณะที่ silicon และ oxygen จะเพิ่มขึ้นอย่างชัดเจน

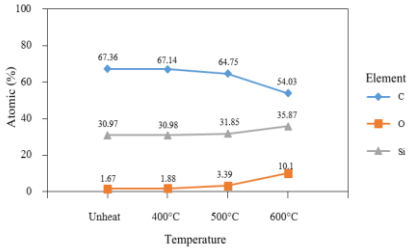
ฟิล์มเคลือบ Si-DLC ที่อัตราส่วน 1:4 ดังรูปที่ 5 นั้น พบว่าหลังจากผ่านการอบที่อุณหภูมิ 600°C ปริมาณของ carbon, silicon และ oxygen เปลี่ยนแปลงไปจากก่อนอบเล็กน้อยเท่านั้น

จากผลการทดลองข้างต้น สรุปได้ว่าฟิล์มเคลือบ DLC เมื่อมีการเติมธาตุ silicon มากขึ้น จะทำให้มีความสามารถในการต้านการเปลี่ยนแปลงส่วนผสมเมื่อได้รับความร้อนได้เพิ่มขึ้น โดยจะพบว่าที่อัตราส่วน 2:1 และ 1:2 (30.97at.%Si และ 37.82at.%Si) ทนได้ถึง 500°C ในขณะที่อัตราส่วน 1:4 (39.14at.%Si) ทนได้มากกว่า 600°C

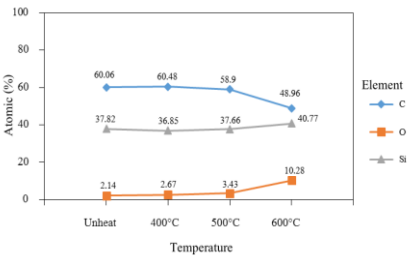
การที่ปริมาณ carbon ลดลง ในขณะที่ silicon กับ oxygen เพิ่มขึ้นเมื่อถูกอบที่อุณหภูมิสูงขึ้นนั้น เนื่องจาก oxygen ที่มีภายในเตาอบได้ทำปฏิกิริยากับฟิล์มเคลือบทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงทางโครงสร้าง (structural transition) โดยเข้าไปแทนที่ carbon จนส่งผลให้ปริมาณ carbon น้อยลง และปริมาณ silicon กับ oxygen เพิ่มขึ้น [5]



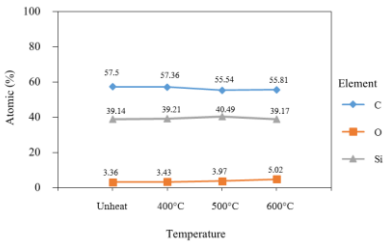
รูปที่ 2 ส่วนผสมของธาตุบนผิวของฟิล์มเคลือบ DLC ที่ไม่ผ่านการอบ



รูปที่ 3 ส่วนผสมของธาตุบนผิวของฟิล์มเคลือบ Si-DLC (อัตราส่วน 2:1) ที่ไม่ผ่านการอบ



รูปที่ 4 ส่วนผสมของธาตุบนผิวของฟิล์มเคลือบ Si-DLC (อัตราส่วน 1:2) ที่ไม่ผ่านการอบ



รูปที่ 5 ส่วนผสมของธาตุบนผิวของฟิล์มเคลือบ Si-DLC (อัตราส่วน 1:4) ที่ไม่ผ่านการอบ

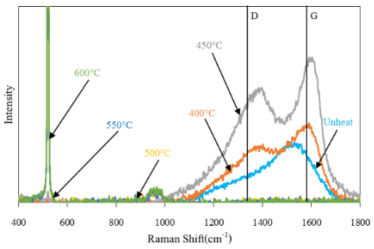
3.2 อิทธิพลของอุณหภูมิในการอบที่ส่งผลต่อโครง-สร้างของฟิล์มเคลือบ DLC และ Si-DLC

โครงสร้างฟิล์มเคลือบคาร์บอนคล้ายเพชรโดยทั่วไปนั้น จะมีค่า Raman shift ของ G-peak และ D-peak ใน ช่วง 1,350 cm^{-1}-1,580 cm^{-1} กรณีที่ตำแหน่งของ G-peak มีค่าเพิ่มสูงมากขึ้นจะมีแนวโน้มเปลี่ยนเป็น graphite มากขึ้น ในทางตรงกันข้ามเมื่อตำแหน่งของ D-peak มีค่าน้อยลง จะมีแนวโน้มเปลี่ยนเป็น diamond มากขึ้น [3]

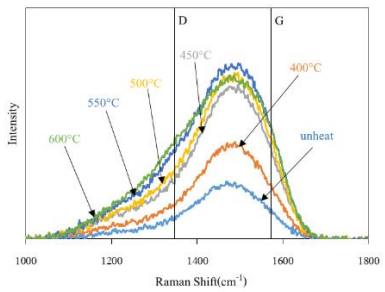
ผลการตรวจสอบโครงสร้างของฟิล์มเคลือบ DLC ดังรูปที่ 6 พบว่าหลังการอบที่อุณภูมิ 400°C ตำแหน่ง Raman shift ของ G-peak เพิ่มมากขึ้นเมื่อเทียบกับก่อนอบ และโครงสร้างจะเสียหายที่อุณหภูมิการอบมากกว่า 450°C (G-peak อยู่นอกช่วง 1,580 cm^{-1})

ฟิล์มเคลือบ Si-DLC ที่อัตราส่วน 2:1 ดังรูปที่ 7 พบว่า เมื่อนำไปอบที่อุณหภูมิสูงขึ้น ตำแหน่ง Raman shift ของ G-peak มีแนวโน้มเพิ่มมากขึ้น เนื่องจากเกิดปฏิกิริยา Graphitization [3] ส่วนฟิล์มเคลือบ Si-DLC ที่อัตราส่วน 1:2 และ 1:4 ดังรูปที่ 8 มีแนวโน้มเช่นเดียวกับที่อัตราส่วน 2:1 แต่จะลดลงเมื่ออุณหภูมิในการอบสูงเกิน 500°C

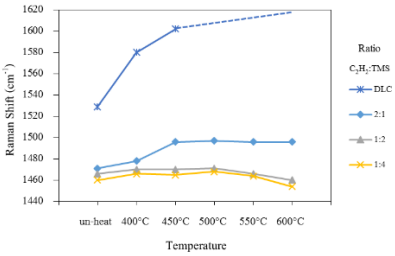
โดยทั่วไป โครงสร้างของฟิล์มเคลือบกลุ่ม DLC เมื่อเกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้าง Graphitization นั่นคือ ตำแหน่ง Raman shift ของ G-peak มีแนวโน้มเพิ่มขึ้น จะส่งผลให้ฟิล์มดังกล่าวมีแนวโน้มเปลี่ยนเป็น graphite มากขึ้น ซึ่งอาจจะส่งผลให้ความแข็งของผิวฟิล์มมีค่าน้อยลง



รูปที่ 6 Raman shift ของฟิล์มเคลือบ DLC



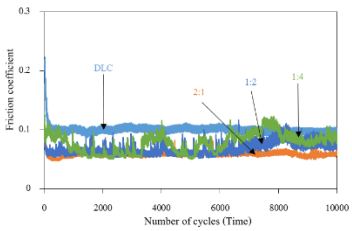
รูปที่ 7 Raman shift ของฟิล์มเคลือบ Si-DLC ที่อัตราส่วน 2:1



รูปที่ 8 Raman shift ของ G-peak ของฟิล์มเคลือบทุกอัตราส่วน

3.3 อิทธิพลของอุณหภูมิในการอบที่ส่งผลต่อค่าสัมประสิทธิ์ความเสียดทานของฟิล์มเคลือบ DLC และ Si-DLC

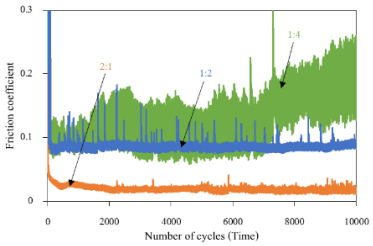
รูปที่ 9 แสดงค่าสัมประสิทธิ์ความเสียดทานของฟิล์มเคลือบ DLC และ Si-DLC ที่ไม่ผ่านการอบ พบว่าฟิล์มเคลือบ Si-DLC ที่อัตราส่วน 2:1 มีค่าสัมประสิทธิ์ความเสียดทานต่ำที่สุดเท่ากับ 0.05 มากขึ้นไปคือที่อัตราส่วน 1:2, 1:4 และ DLC ตามลำดับ ทั้งนี้อาจจะเนื่องจากอิทธิพลของปริมาณธาตุ silicon ที่มีในปริมาณที่ค่อนข้างน้อยเมื่อเทียบกับอัตราส่วนอื่น ซึ่งทำให้ฟิล์มดังกล่าวยังคงค่าความแข็งอยู่ได้ ซึ่งยังส่งผลให้ค่าสัมประสิทธิ์ความเสียดทานค่อนข้างต่ำ



รูปที่ 9 ค่าสัมประสิทธิ์ความเสียดทานของฟิล์มเคลือบ DLC และ Si-DLC ที่ไม่ผ่านการอบ

รูปที่ 10 แสดงค่าสัมประสิทธิ์ความเสียดทานของฟิล์มเคลือบ Si-DLC ที่ผ่านการอบที่ 600°C พบว่ามีแนวโน้มเหมือนกันกับฟิล์ม Si-DLC ที่ไม่ผ่านการอบ นั่นคือ ที่อัตราส่วน 2:1 ซึ่งมีปริมาณ silicon เท่ากับ 30.97at.%Si มีค่าสัมประสิทธิ์ความเสียดทานต่ำที่สุด รองลงมาคือ ที่อัตราส่วน 1:2 และ 1:4 (37.82at.%Si และ 39.14at.%Si) ตามลำดับ และยังพบว่าฟิล์มเคลือบที่ผ่านการอบ มีค่าสัมประสิทธิ์ความเสียดทานต่ำกว่าฟิล์มที่ไม่ผ่านการอบ โดยจะพบว่าที่อัตราส่วน 2:1 มีค่าสัมประสิทธิ์ความเสียดทานต่ำที่สุดเท่ากับ 0.02 ทั้งนี้เนื่องจาก oxygen ภายในเตาอบได้ทำปฏิกิริยากับฟิล์มเคลือบเกิดเป็นชั้น Silicon oxide ป้องกันการสัมผัสกันโดยตรงระหว่างผิวคู่สัมผัส จึงส่งผลให้ค่าสัมประสิทธิ์ความเสียดทานต่ำกว่าฟิล์มที่ไม่ผ่านการอบ [4]

นอกจากนั้นพบว่า เมื่อมีการเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนจาก 2:1, 1:2, 1:4 จะทำให้ค่าสัมประสิทธิ์ความเสียดทานสูงขึ้นเหมือนกันกับฟิล์มเคลือบที่ไม่ผ่านการอบ นั่นคือเมื่อปริมาณของ silicon เป็นส่วนผสมมากขึ้น ทำให้ค่าสัมประสิทธิ์ความเสียดทานสูงขึ้น ทั้งนี้อาจจะเนื่องจากการเพิ่มธาตุ silicon เข้าไปในฟิล์มที่มากขึ้น จะทำให้ปริมาณ carbon ลดน้อยลง จึงน่าจะทำให้ฟิล์มเคลือบมีความแข็งน้อยลง จนส่งผลให้ค่าสัมประสิทธิ์ความเสียดทานมีค่าสูงขึ้น ส่วนฟิล์มเคลือบ DLC นั้นพบว่าเกิดความเสียหายของฟิล์มไปแล้วโดยดูได้จากค่า Relative atomic content และค่า Raman spectra ดังรูปที่ 2 และ 6



รูปที่ 10 ค่าสัมประสิทธิ์ความเสียดทานของฟิล์มเคลือบDLC และ Si-DLC ที่ผ่านการอบที่อุณหภูมิ 600°C

4. สรุปผลการทดลอง

จากผลการทดลองสรุปได้ว่า ธาตุ silicon มีอิทธิพลต่อสมบัติทางไตรบอโลยีของฟิล์มเคลือบ DLC ที่ถูกอบภายใต้อุณหภูมิสูงและไม่ถูกอบ โดยจะพบว่าฟิล์มเคลือบ DLC ที่ไม่ได้เติมธาตุ silicon จะเกิดการเปลี่ยนแปลงและสูญเสียโครงสร้างที่อุณหภูมิการอบมากกว่า 400°C และเมื่อเติมธาตุ silicon ที่อัตราส่วน 2:1 โดยมีปริมาณ silicon เท่ากับ 30.97at.%Si จะส่งผลให้ค่าสัมประสิทธิ์ความเสียดทานต่ำที่สุดเท่ากับ 0.05 และสามารถทนอุณหภูมิการอบได้ถึง 600°C โดยมีค่าสัมประสิทธิ์ความเสียดทานต่ำที่สุดเท่ากับ 0.02

กิตติกรรมประกาศ

คณะผู้วิจัยขอขอบคุณมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรีที่ได้สนับสนุนงบประมาณสำหรับการดำเนินงานวิจัย ซึ่งเป็นทุนวิจัยหมวดเงินอุดหนุนที่ได้รับการจัดสรรจากรัฐ และขอขอบคุณภาควิชาครุศาสตร์อุตสาหการ คณะครุศาสตร์อุตสาหกรรมและเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี ที่ได้อำนวยความสะดวกในการใช้พื้นที่และเครื่องมือต่างๆ สำหรับการศึกษาวิจัย

เอกสารอ้างอิง

[1] Shirakura A, Nakaya M, Koga Y, Kodama H, Hasebe T, Suzuki T. Diamond-Like Carbon films for PET bottles and medical applications. Thin Solid Films. 2006; 494: 84-91.

[2] Dillon RO, Woollam JA, Katkanan t. Use of Raman scattering to investigate disorder and crystallite formation in as-deposited and annealed carbon films. Physical Review B. 1984; 29: 3482-3489.

[3] Moolsradoo N, Watanabe S. Modification of tribological performance of DLC films by means of some elements addition. Diamond and Related Materials. 2010; 19: 525-529.

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

[5] ญาณี กลั่นภูมิศรี, ณัชชา ขุนศิริมา, รชฏ เจริญธรรม, Shuichi Watanabe, ณัฏฐนันท์ มูลสระคู่. การศึกษาอิทธิพลของความร้อนที่มีผลต่อค่าสัมประสิทธิ์ความเสียดทานของ ฟิล์มเคลือคาร์บอนคล้ายเพชร (DLC). เอกสารสืบเนื่องจากการประชุมวิชาการเครือข่ายวิศวกรรมเครื่องกลแห่งประเทศไทย ประจำปี พ.ศ. 2557; 15-17 ตุลาคม พ.ศ. 2557; โรงแรมพูลแมน ราชาออร์คิด. ขอนแก่น; 2557. หน้า 538-542.