

ผลของปริมาณเซอร์โคเนียมต่อสมบัติทางโครงสร้างและทางกลของฟิล์มบางไทเทเนียม–เซอร์โคเนียมอัลลอยที่เตรียมโดยวิธีดีซีแมกนีตรอนโคสพัตเตอริง

Effect of Zirconium Content on the Structural and Mechanical Properties of Ti–Zr Alloy Thin Films Deposited by DC Magnetron Co-Sputtering

อรรถพล เชยสุภเกต และ กัญจน์ชญา หงส์เลิศคงสกุล*

Attapol Choeysupaket and Kanchaya Honglertkongsakul*

ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา ประเทศไทย

Department of Physics, Faculty of Science, Burapha University, Thailand

Received: 14 April 2026, Received in revised form: 24 May 2026, Accepted: 25 May 2026

Available online: 10 June 2026

บทคัดย่อ

วัตถุประสงค์และที่มา: โลหะไทเทเนียมได้รับความสนใจในการใช้งานเนื่องจากมีสมบัติทางกลที่ดี มีความต้านทานการกัดกร่อนสูง และมีความเข้ากันได้ทางชีวภาพ ส่งผลให้มีการนำไปใช้อย่างแพร่หลายในหลากหลายด้าน เช่น อุตสาหกรรมการอากาศยาน การเคลือบผิวเชิงตกแต่ง และวัสดุชีวการแพทย์ การเติมธาตุโลหะเซอร์โคเนียมเข้าไปในโลหะไทเทเนียมสามารถปรับปรุงสมบัติของวัสดุได้ ในการวิจัยนี้ฟิล์มบางไทเทเนียม–เซอร์โคเนียมอัลลอยที่มีปริมาณเซอร์โคเนียมแตกต่างกันถูกเตรียมโดยวิธีดีซีแมกนีตรอนโคสพัตเตอริง โดยใช้เป้าสารเคลือบเป็นเป้าโลหะไทเทเนียมและเซอร์โคเนียม ผลของปริมาณเซอร์โคเนียมต่อโครงสร้างผลึก ลักษณะทางสัณฐานวิทยา และค่าความแข็งของฟิล์มบางไทเทเนียม–เซอร์โคเนียมอัลลอยจะถูกศึกษา

วิธีดำเนินการวิจัย: ฟิล์มบางไทเทเนียม–เซอร์โคเนียมอัลลอยถูกเคลือบลงบนแผ่นรองรับซิลิคอน โดยใช้ระบบดีซีแมกนีตรอนโคสพัตเตอริง โดยใช้เป้าสารเคลือบเป็นเป้าโลหะไทเทเนียมและเซอร์โคเนียม ภาชนะสุญญากาศถูกปั๊มให้มีความดันพื้นฐานเท่ากับ 5×10^{-5} mbar ก่อนการเคลือบ โดยใช้ปั๊มดีฟิวชันร่วมกับปั๊มโรตารี จากนั้นใช้ก๊าซอาร์กอนความบริสุทธิ์สูงมาก (99.999%) เป็นก๊าซสปัตเตอริง โดยบ่อน้ำสุญญากาศด้วยอัตราการไหลคงที่ 4.0 sccm เพื่อให้ได้ความดันระหว่างกระบวนการเคลือบเท่ากับ 5×10^{-3} mbar ระยะเวลาในการเคลือบถูกกำหนดให้คงที่ที่ 20 min สำหรับทุกเงื่อนไข และปริมาณของเซอร์โคเนียมในฟิล์มบางถูกควบคุมโดยการปรับกระแสไฟฟ้าที่ให้กับเป้าแคโทดไทเทเนียมและเซอร์โคเนียม โครงสร้างผลึกของฟิล์มบางที่ได้จะถูกวิเคราะห์ด้วยเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ลักษณะสัณฐานผิวและภาคตัดขวางของฟิล์มบางที่ได้จะถูกศึกษาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดชนิดฟิล์มบางและองค์ประกอบธาตุของฟิล์มบางที่ได้จะถูกวิเคราะห์ด้วยเครื่องสเปกโทรสโกปีการกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์ และค่าความแข็งของฟิล์มที่ได้จะถูกวัดด้วยเทคนิคนาโนอินเดนเทชัน

ผลการวิจัย: ผลวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุของฟิล์มบางไทเทเนียม–เซอร์โคเนียมอัลลอยที่เคลือบลงบนแผ่นรองรับซิลิคอนด้วยเครื่องสเปกโทรสโกปีการกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์แสดงให้เห็นว่า ปริมาณเซอร์โคเนียมในฟิล์มบางเพิ่มขึ้นตามการเพิ่มกระแสไฟฟ้าที่ให้กับเป้าเซอร์โคเนียมและการลดกระแสไฟฟ้าที่ให้กับเป้าไทเทเนียม ผลการวิเคราะห์การเลี้ยวเบน

รังสีเอกซ์พบว่า ฟิล์มบางทั้งหมดที่มีปริมาณเซอร์โคเนียมอยู่ในช่วง 0-35.8 at.% มีโครงสร้างผลึกแบบการบรรจุชิดที่สุดแบบเฮกซะโกนัลและไม่พบฟิสิกการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของสารประกอบอื่น ซึ่งบ่งชี้ถึงการเกิดสารละลายของแข็งแบบแทนที่ระหว่างไทเทเนียมและเซอร์โคเนียม เมื่อปริมาณเซอร์โคเนียมเพิ่มขึ้น ฟิสิกการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์เลื่อนไปยังมุมที่ต่ำลงแสดงถึงการขยายตัวของโครงผลึก อันเนื่องมาจากการแทนที่ของอะตอมเซอร์โคเนียมที่มีขนาดใหญ่กว่าเข้าไปในโครงผลึกของไทเทเนียม ส่งผลให้ระยะห่างระหว่างอะตอมเพิ่มขึ้น ดังนั้นค่าแลตทิซพารามิเตอร์ (Lattice Parameter) จึงเพิ่มขึ้น โดยค่าแลตทิซพารามิเตอร์ a เพิ่มขึ้นจาก 0.296 เป็น 0.314 nm และค่าแลตทิซพารามิเตอร์ c เพิ่มขึ้นจาก 0.470 เป็น 0.485 nm ขณะที่อัตราส่วน c/a มีแนวโน้มลดลง ซึ่งบ่งชี้ถึงการบิดเบี้ยวของโครงผลึกแบบไม่สมมาตร ในด้านโครงสร้างจุลภาคพบว่าขนาดผลึกเพิ่มขึ้นจาก 2.6 เป็น 12.7 nm เมื่อปริมาณเซอร์โคเนียมเพิ่มขึ้นจาก 0-35.8 at.% และมีการเรียงตัวในระนาบ (002) อย่างเด่นชัด ขณะที่การวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดชนิดฟิลด์อิมิชชันแสดงให้เห็นว่า ขนาดเกรนมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามปริมาณเซอร์โคเนียม นอกจากนี้ความหนาของฟิล์มมีค่าเฉลี่ยประมาณ 220, 350 และ 380 nm สำหรับฟิล์มบางที่มีปริมาณเซอร์โคเนียมเท่ากับ 0, 29.2 และ 35.8 at.% ตามลำดับ โดยฟิล์มบางที่มีปริมาณเซอร์โคเนียม 29.2 at.% และ 35.8 at.% มีโครงสร้างเป็นแบบคอลัมน์ที่มีความหนาแน่น นอกจากนี้ค่าความแข็งของฟิล์มบางเพิ่มขึ้นตามปริมาณเซอร์โคเนียม โดยมีค่าสูงสุดประมาณ 7.7 GPa ที่ปริมาณเซอร์โคเนียม 35.8 at.% อย่างไรก็ตามการเพิ่มขึ้นของความแข็งเกิดขึ้นแม้ขนาดเกรนจะเพิ่มขึ้น ซึ่งไม่เป็นไปตามความสัมพันธ์แบบ Hall-Petch ซึ่งพฤติกรรมดังกล่าวสามารถอธิบายได้จากกลไกการเสริมความแข็งแรงของสารละลายของแข็งร่วมกับการบิดเบี้ยวของโครงผลึกแบบไม่สมมาตร

สรุปผลการวิจัย: ฟิล์มบางไทเทเนียม-เซอร์โคเนียมอัลลอยที่มีปริมาณเซอร์โคเนียมในฟิล์มเพิ่มขึ้นจนมีค่าเป็น 35.8 at.% ทำให้เกิดการขยายตัวของโครงผลึกและการบิดเบี้ยวแบบไม่สมมาตรภายในโครงสร้างผลึกแบบการบรรจุชิดที่สุดแบบเฮกซะโกนัลและเกิดการเติบโตของเกรนและฟิล์มบางมีการเรียงตัวในระนาบ (002) อย่างเด่นชัด การเพิ่มขึ้นของค่าความแข็งของฟิล์มบางสามารถอธิบายได้จากกลไกการเสริมความแข็งแรงของสารละลายของแข็งที่เกิดจากการแทนที่ของอะตอมเซอร์โคเนียมเข้าไปในโครงผลึกของไทเทเนียม

คำสำคัญ: ไทเทเนียม-เซอร์โคเนียมอัลลอย; ฟิล์มบาง; ดีซีแมกนีตรอนโคสปีดเตอริง; ความแข็ง

Abstract

Background and Objectives: Titanium has attracted considerable attention for a range of applications because of its excellent mechanical properties, high corrosion resistance, and biocompatibility, leading to its widespread use in fields such as the aerospace industry, decorative coatings, and biomedical materials. Adding zirconium to titanium can improve the material properties of titanium-based alloys. In this research, titanium-zirconium alloy thin films with varying zirconium content were prepared using the DC magnetron co-sputtering method with titanium and zirconium metal targets. The effect of zirconium content on the crystal structure, morphology, and hardness of the titanium-zirconium alloy thin films was studied.

Methodology: Titanium–zirconium alloy thin films were deposited on silicon substrates using a DC magnetron co-sputtering system with titanium and zirconium metal targets as the sputtering targets. Before deposition, the vacuum chamber was evacuated to a base pressure of 5.0×10^{-5} mbar using a diffusion pump in combination with a rotary pump. Subsequently, ultra-high purity argon gas (99.999%) was used as the sputtering gas and introduced into the vacuum chamber at a constant flow rate of 4.0 sccm to obtain a working pressure of 5.0×10^{-3} mbar during the deposition process. The deposition time was kept constant at 20 min for all conditions, and the zirconium content in the thin films was controlled by adjusting the electrical current supplied to the titanium and zirconium cathode targets. The crystal structure of the deposited thin films was analyzed using an X-ray diffractometer. The surface morphology and cross-sectional morphology of the deposited thin films were examined using field-emission scanning electron microscopy. The elemental composition of the deposited thin films was analyzed using energy-dispersive X-ray spectroscopy, and the hardness of the deposited films was measured using the nanoindentation technique.

Main Results: The elemental composition analysis of the titanium–zirconium alloy thin films deposited on silicon substrates, performed using energy-dispersive X-ray spectroscopy, showed that the zirconium content in the thin films increased with increasing electrical current supplied to the zirconium target and decreasing electrical current supplied to the titanium target. The X-ray diffraction analysis revealed that all thin films with zirconium contents in the range of 0–35.8 at.% exhibited a hexagonal close-packed structure, and no X-ray diffraction peaks corresponding to other compounds were observed. This indicates the formation of a substitutional solid solution between titanium and zirconium. As the zirconium content increased, the X-ray diffraction peaks shifted toward lower diffraction angles, indicating an expansion of the crystal structure. This expansion resulted from the substitution of larger zirconium atoms into the titanium crystal lattice, leading to an increase in interatomic spacing. Consequently, the lattice parameters increased, with the a-lattice parameter increasing from 0.296 to 0.314 nm and the c-lattice parameter increasing from 0.470 to 0.485 nm. Meanwhile, the c/a ratio showed a decreasing trend, indicating anisotropic lattice distortion. In terms of microstructure, the crystallite size increased from 2.6 to 12.7 nm as the zirconium content increased from 0–35.8 at.%, along with the development of a pronounced preferred orientation along the (002) plane. Field-emission scanning electron microscopy analysis revealed that the grain size tended to increase with increasing zirconium content. In addition, the average film thicknesses were approximately 220, 350, and 380 nm for the thin films containing 0, 29.2, and 35.8 at.% zirconium, respectively. The thin films containing 29.2 and 35.8 at.% zirconium exhibited dense columnar structures. Furthermore, the hardness of the thin films increased with increasing zirconium content, reaching a maximum value of approximately 7.7 GPa at a zirconium content of 35.8 at.%. However, the increase in hardness occurred despite the increase in grain size, which does not follow the Hall–Petch relationship. This

behavior can be explained by the combined effects of solid-solution strengthening and anisotropic lattice distortion.

Conclusions: The titanium–zirconium alloy thin films with increasing zirconium content up to 35.8 at.% exhibited an expansion of the crystal lattice and anisotropic lattice distortion within the hexagonal close-packed structure. Grain growth was also observed, and the thin films showed a pronounced preferred orientation along the (002) plane. The increase in film hardness can be explained by solid-solution strengthening caused by the substitution of zirconium atoms into the titanium crystal lattice.

Keywords: Ti-Zr alloy; thin film; DC magnetron co-sputtering; hardness

*Corresponding author. E-mail : kanchaya@go.buu.ac.th

Introduction

ปัจจุบันโลหะอัลลอยเป็นวัสดุที่นิยมนำมาใช้กันอย่างกว้างขวาง โดยเฉพาะโลหะไทเทเนียม (Ti) ซึ่งมีสมบัติที่น่าสนใจหลายอย่างเช่น ความต้านทานการกัดกร่อนที่สูง ความต้านทานการเกิดออกซิเดชันที่สูง ความแข็งแรงทางกลสูง และความเข้ากันได้ทางชีวภาพ (Biocompatibility) ที่สูง ส่งผลให้มีการนำไปใช้อย่างแพร่หลายในหลากหลายด้าน เช่น อุตสาหกรรมอากาศยาน การเคลือบผิวเพื่อการตกแต่ง และวัสดุชีวการแพทย์ (Geetha *et al.*, 2009; Rong-hong *et al.*, 2013; Williams & Boyer, 2020) อย่างไรก็ตามไทเทเนียมยังคงถูกพัฒนาให้ดียิ่งขึ้นในหลายด้าน เพื่อแก้ไขข้อจำกัดของการใช้งาน วิธีหนึ่งที่ได้รับ ความสนใจคือ การปรับปรุงสมบัติของไทเทเนียมโดยการเติมธาตุชนิดอื่นเข้าไปในเนื้อโลหะไทเทเนียม ในรูปแบบของโลหะไทเทเนียมอัลลอย (Liu *et al.*, 2017) เช่น ไทเทเนียมอัลลอยชนิด Ti-6Al-4V ถูกนำไปใช้เป็นวัสดุฝัง (Implant) ในร่างกายมนุษย์ทางศัลยกรรม เช่น ฟัน กระดูก ข้อเข่าเทียม เป็นต้น ด้วยวัสดุที่มีสมบัติต้านทานการกัดกร่อนและมีสมบัติทางกลที่สูง (Dearnley *et al.*, 2004) แต่อาจเกิดปัญหาจากวัสดุโลหะอัลลอยที่เป็นพิษต่อร่างกาย เช่น V และ Al จากไทเทเนียมชนิด Ti-6Al-4V ได้ เนื่องจากการเสื่อมสภาพของการใช้งานที่อุณหภูมิสูงเป็นเวลานานหรือการสัมผัสกับสิ่งแวดล้อม เช่น ความชื้นหรือสารชีวภาพในร่างกายที่มีความเป็นกรด-ด่างสูง สำหรับเซอร์โคเนียม (Zr) เป็นโลหะที่น่าสนใจที่สามารถนำมาใช้ในการผสมกับโลหะไทเทเนียมเป็นไทเทเนียม-เซอร์โคเนียมอัลลอย (Ti-Zr alloy) ประกอบกับการที่โลหะไทเทเนียม(Ti) และเซอร์โคเนียม(Zr) อยู่ในกลุ่ม IV ของตารางธาตุ ธาตุทั้งสองจึงมีสมบัติทางเคมีที่คล้ายกัน รวมทั้งมีความเข้ากันได้ทางชีวภาพที่สูง จากการศึกษาพบว่าการเพิ่มปริมาณธาตุเซอร์โคเนียมในไทเทเนียมในปริมาณที่เหมาะสมจะทำให้โลหะไทเทเนียม-เซอร์โคเนียมอัลลอยมีอัตราส่วนความแข็งแรงต่อน้ำหนักที่สูงขึ้น มีโมดูลัสความยืดหยุ่นต่ำ และมีค่าความต้านทานการกัดกร่อนที่ดีขึ้น นอกจากนี้ยังสามารถสร้างชั้นไฮดรอกซีแอพาไทต์ (Hydroxyapatite) บนพื้นผิวของไทเทเนียม-เซอร์โคเนียมอัลลอย ซึ่งช่วยเพิ่มสมบัติทางชีวภาพของไทเทเนียม-เซอร์โคเนียมอัลลอยได้ จึงส่งผลทำให้ได้รับความสนใจในการนำไปใช้อย่างมากในงานด้านชีวการแพทย์ (Akimoto *et al.*, 2018; Grandin *et al.*, 2012) การนำไทเทเนียม-เซอร์โคเนียมอัลลอยไปเคลือบเป็นชั้นฟิล์มบางบนผิววัสดุทำให้พื้นผิววัสดุมีสมบัติที่เปลี่ยนไปได้โดยไม่กระทบต่อสมบัติของตัววัสดุเดิมที่ถูกเคลือบ ดังนั้นไทเทเนียม-

เซอรโคเนียมอัลลอยจึงถูกนำไปใช้งานเคลือบผิวทางการแพทย์ เครื่องมือทางชีวการแพทย์ และวัสดุป้องกันผิว (Protective Coatings) เพื่อช่วยลดการใช้วัสดุ ลดต้นทุน และปรับปรุงสมบัติด้านต่างๆ ของตัววัสดุให้สูงขึ้น (Rodríguez-Hernández *et al.*, 2015; Zhang *et al.*, 2018) ในช่วงที่ผ่านมาฟิล์มบางไทเทเนียม-เซอรโคเนียมอัลลอยได้รับความสนใจในการศึกษาวิจัยเพิ่มมากขึ้น เนื่องจากสามารถปรับปรุงและควบคุมสมบัติทางโครงสร้าง รวมถึงสมบัติของฟิล์มบางได้ผ่านการปรับองค์ประกอบและเงื่อนไขในกระบวนการเคลือบฟิล์มบางด้วยวิธีการเคลือบแบบสปัตเตอร์ได้ วิธีการนี้เป็นการเคลือบฟิล์มบางที่สามารถควบคุมความหนา องค์ประกอบ และโครงสร้างผลึกของฟิล์มบางได้ ฟิล์มบางที่ได้จะมีการยึดเกาะกับวัสดุรองรับได้ดี อีกทั้งยังสามารถเคลือบบนพื้นผิววัสดุได้หลากหลายชนิด (Chawla *et al.*, 2008; Kwon *et al.*, 2020; Rukkun *et al.*, 2021) สำหรับวิธีดีซีแมกนีตรอนโคสแปตเตอร์ (DC magnetron co-sputtering) เป็นวิธีสปัตเตอร์รูปแบบหนึ่งที่เหมาะสมสำหรับการเตรียมฟิล์มบางอัลลอย เนื่องจากสามารถควบคุมและปรับสัดส่วนของโลหะที่จะเคลือบแต่ละชนิดได้อย่างต่อเนื่องผ่านการควบคุมกระแสไฟฟ้าที่จ่ายให้กับเป้าสารเคลือบแต่ละชนิด (Witit-anun *et al.*, 2020)

บทความวิจัยนี้เป็นการเตรียมฟิล์มบางไทเทเนียม-เซอรโคเนียมอัลลอยด้วยวิธีดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอร์ที่ใช้เป้าแบบร่วม (Co-Target) โดยเป้าสารเคลือบที่ใช้เคลือบเป็นไทเทเนียมและเซอรโคเนียม เพื่อศึกษาผลของปริมาณเซอรโคเนียมที่มีต่อโครงสร้างจุลภาค องค์ประกอบทางเคมี ขนาดผลึกและความแข็งแรงของฟิล์มบางไทเทเนียม-เซอรโคเนียมอัลลอย

Methodology

ฟิล์มบางไทเทเนียม-เซอรโคเนียมอัลลอยในงานวิจัยนี้ถูกเตรียมด้วยวิธีดีซีแมกนีตรอนโคสแปตเตอร์ โดยใช้เป้าสารเคลือบสองชนิดคือ เป้าไทเทเนียม (Ti) ความบริสุทธิ์ 99.99% และเป้าเซอรโคเนียม (Zr) ความบริสุทธิ์ 99.95% ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 3 inch ในกระบวนการเคลือบฟิล์มบางไทเทเนียม-เซอรโคเนียมอัลลอยเริ่มจากนำวัสดุรองรับที่เป็นแผ่นซิลิคอนวางในภาชนะสุญญากาศห่างจากเป้าสารเคลือบเท่ากับ 13.0 cm จากนั้นสร้างสภาวะสุญญากาศในภาชนะสุญญากาศจนมีความดันเป็น 5.0×10^{-5} mbar โดยใช้ปั๊มแบบดิฟิวชันร่วมกับปั๊มแบบโรตารี หลังจากนั้นทำการปั๊มก๊าซอาร์กอนบริสุทธิ์สูงมาก (99.999%) ที่ใช้เป็นก๊าซสปัตเตอร์ เข้าสู่ภาชนะสุญญากาศด้วยอัตราการไหลคงที่ที่ 4.0 sccm เพื่อให้ได้ความดันในภาชนะสุญญากาศเป็น 5.0×10^{-3} mbar การเคลือบฟิล์มบางจะทำการจ่ายกระแสไฟฟ้าให้กับเป้าสารเคลือบไทเทเนียมและเป้าสารเคลือบเซอรโคเนียมที่ค่าต่างๆ กัน โดยระยะเวลาในการเคลือบ 20 min ทุกเงื่อนไขการเคลือบ สำหรับเงื่อนไขการเตรียมฟิล์มบางไทเทเนียม-เซอรโคเนียมอัลลอยในการศึกษาครั้งนี้แสดงใน Table 1

ฟิล์มบางไทเทเนียม-เซอรโคเนียมอัลลอยทั้งหมดในงานวิจัยถูกนำไปศึกษาลักษณะเฉพาะด้วยเทคนิคต่างๆ ดังนี้ โครงสร้างผลึกศึกษาด้วยเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-Ray Diffractometer; XRD) ของ Rigaku รุ่น Smart lab ในโหมดวัดแบบมุมต่ำ (Grazing Incidence X-ray Diffraction) ที่ใช้ด้วยมุมตกกระทบรังสีเอกซ์เท่ากับ 2° ช่วงมุมในการวัดอยู่ในช่วง $20^\circ - 80^\circ$ โดยให้ค่า scan rate เท่ากับ $1.0^\circ/\text{min}$ และ ค่า step size เท่ากับ 0.02° ลักษณะพื้นผิวและภาคตัดขวางศึกษาด้วยเครื่องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดชนิดฟิลด์อิมิชชัน (Field Emission Scanning Electron Microscope; FE-SEM) ของ Hitachi รุ่น SU8030 องค์ประกอบของธาตุศึกษาด้วยเครื่องสเปกโทรสโกปีการกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์ (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy; EDS) และค่าความแข็งแรงของฟิล์มบางศึกษาด้วยเครื่อง

นาโนอินเดนเทชัน (Nanoindentation) โดยใช้เครื่อง Nano-indenter ของ Hysitron รุ่น TI Premier กำหนดความลึกในการกดของหัวกด (Indentation Depth) ไม่เกิน 10 % ของความหนาฟิล์มบางเพื่อลดอิทธิพลจากวัสดุรองรับ (Substrate Effect) และทำการทดสอบจำนวน 5 ครั้งต่อหนึ่งตัวอย่างเพื่อนำค่าที่ได้มาหาค่าเฉลี่ยค่าความแข็งของฟิล์มบาง

Table 1 Deposition Parameters of Ti–Zr Alloy Thin Films

Parameters	Details
Sputtering target	Ti, Zr
Substrate	Si wafer
Target-substrate distance	13 cm
Base pressure	5.0×10^{-5} mbar
Total pressure	5.0×10^{-3} mbar
Argon flow rate	4.0 sccm
Ti cathode current	800-700 mA
Zr cathode current	0-400 mA
Deposition time	20 min

Results

ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุของฟิล์มบางไทเทเนียม–เซอร์โคเนียมอัลลอยที่เคลือบบนแผ่นรองรับซิลิคอนด้วยเทคนิคการกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์ Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS) พบว่าปริมาณของไทเทเนียมและเซอร์โคเนียมในฟิล์มบางขึ้นอยู่กับค่ากระแสไฟฟ้าที่จ่ายให้กับเป้าสารเคลือบ ดังแสดงใน Table 2 โดยเมื่อจ่ายกระแสไฟฟ้าให้กับเป้าไทเทเนียมและเป้าเซอร์โคเนียมเท่ากับ 800 และ 300 mA ตามลำดับ ฟิล์มบางมีปริมาณเซอร์โคเนียมเท่ากับ 29.2 at.% และเมื่อปรับลดกระแสไฟฟ้าที่จ่ายให้กับเป้าไทเทเนียมลงเป็น 700 mA และเพิ่มกระแสไฟฟ้าที่จ่ายให้กับเป้าเซอร์โคเนียมเป็น 400 mA ปริมาณเซอร์โคเนียมในฟิล์มบางเพิ่มขึ้นเป็น 35.8 at.% แสดงให้เห็นว่า การเพิ่มกระแสไฟฟ้าที่จ่ายให้กับเป้าเซอร์โคเนียมส่งผลให้อัตราการสปีดเตอร์ของอะตอมเซอร์โคเนียมจากเป้าสารเคลือบเพิ่มขึ้นและทำให้มีการสะสมของอะตอมเซอร์โคเนียมในฟิล์มบางเพิ่มขึ้น ขณะที่การลดกระแสไฟฟ้าที่จ่ายให้กับเป้าไทเทเนียมส่งผลให้สัดส่วนของอะตอมไทเทเนียมในฟิล์มบางลดลง ใน Figure 1 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางไทเทเนียม–เซอร์โคเนียมอัลลอยที่มีปริมาณเซอร์โคเนียมแตกต่างกัน เนื่องจากการจ่ายกระแสไฟฟ้าให้กับเป้าสารเคลือบไทเทเนียมและเป้าสารเคลือบเซอร์โคเนียมค่าต่างๆ กัน โดยฟิล์มบางไทเทเนียมที่เคลือบด้วยเงื่อนไขการให้ค่ากระแสไฟฟ้าเป้าไทเทเนียม 700 mA พบพีคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ค่ามุมประมาณ 38.3° และ 70.4° ซึ่งเป็นพีคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ระนาบ (002) และ (103) ของไทเทเนียมที่มีโครงสร้างผลึกแบบการบรรจุชิดที่สุดแบบเฮกซะโกนัล (Hexagonal Closest-Packed: hcp) จากการเปรียบเทียบฐานข้อมูล JCPDS Card No. 44-1294

Table 2 The Composition, Thickness, and Crystallite Size of Ti–Zr Alloy Thin Films at Different Zr Contents

Samples	Ti Cathode Current (mA)	Zr Cathode Current (mA)	Zr Content (at.%)	Thickness (nm)	Crystallite Size (nm)
1	700	0	0	220	2.6
2	800	300	29.2	350	10.9
3	700	400	35.8	380	12.7

เมื่อปริมาณเซอร์โคเนียมในฟิล์มบางมีค่าเพิ่มขึ้น รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางยังแสดงรูปแบบที่คล้ายกัน บ่งชี้ว่าอะตอมเซอร์โคเนียมได้เข้าไปอยู่ในโครงผลึกของไทเทเนียมในรูปแบบสารละลายของแข็ง (Solid Solution) ภายใต้โครงสร้างผลึกแบบ hcp โดยไม่มีการก่อตัวของเฟสใหม่ รวมถึงพบว่าพีคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางมีการเลื่อนไปทางมุม 2θ ที่ลดลงและมีความเข้มรังสีเอกซ์ที่เพิ่มในระนาบ (002) เมื่อปริมาณเซอร์โคเนียมในฟิล์มบางมีค่ามากขึ้นแสดงให้เห็นว่าฟิล์มบางไทเทเนียม–เซอร์โคเนียมอัลลอยจะมีแนวโน้มการเรียงตัวในระนาบ (002)

การหาขนาดผลึก (Crystallite Size) ของฟิล์มบางไทเทเนียม–เซอร์โคเนียมอัลลอยจากสมการของ Scherrer ที่อาศัยรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางที่ระนาบ (002) แสดงผลใน Table 2 ซึ่งพบว่าขนาดผลึกของฟิล์มบางมีขนาดเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณเซอร์โคเนียมในฟิล์มบางมีค่าเพิ่มขึ้น ผลการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD) ของฟิล์มบางที่เคลือบได้จะนำมาคำนวณหาระยะห่างระหว่างระนาบผลึก ตามกฎของแบรกก์ (Bragg's Law) จากนั้นนำค่าที่ได้ไปใช้ในการคำนวณหาค่าแลตทิซพารามิเตอร์ของฟิล์มบางไทเทเนียม–เซอร์โคเนียมอัลลอย ซึ่งมีโครงสร้างผลึกแบบ hcp จากสมการ

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (1)$$

โดยที่ h , k และ l คือดัชนีมิลเลอร์ (Miller Indices) ของระนาบผลึกและ d_{hkl} คือระยะห่างระหว่างระนาบผลึกของระนาบ (hkl) ในโครงสร้างผลึก hcp

ค่าแลตทิซพารามิเตอร์ของฟิล์มบางไทเทเนียม–เซอร์โคเนียมอัลลอยที่คำนวณได้จะใช้ในการคำนวณหาค่าปริมาตรยูนิตเซลล์ (V) ของฟิล์มบางไทเทเนียม–เซอร์โคเนียมอัลลอยที่มีโครงสร้างผลึกแบบ hcp จากสมการ

$$V = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 c \quad (2)$$

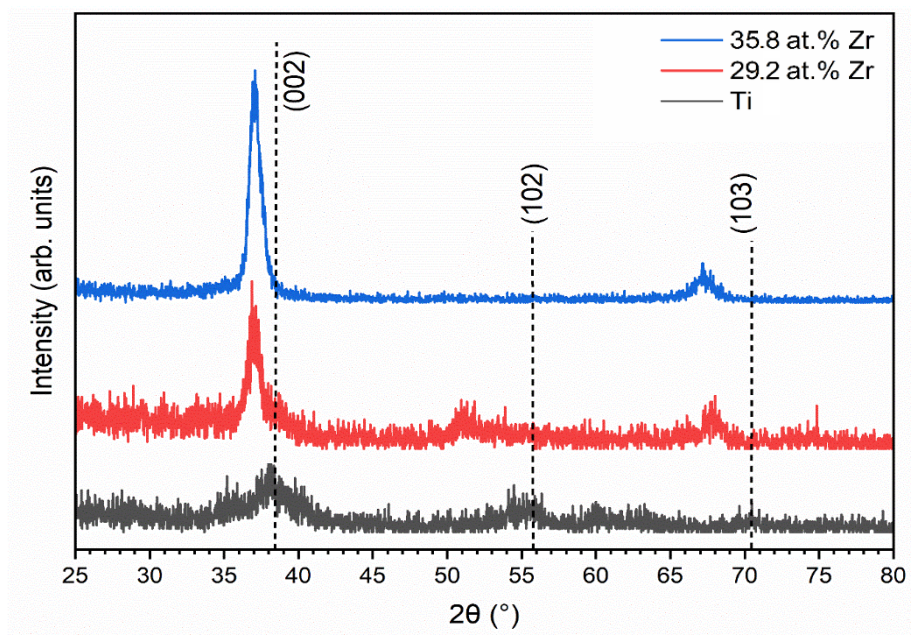


Figure 1 XRD Patterns of Ti-Zr Alloy Thin Films at Different Zr Contents

ผลของค่าแลตทิซพารามิเตอร์ที่คำนวณได้แสดงใน Figure 2 ส่วนสัดส่วนค่าแลตทิซพารามิเตอร์ c/a และค่าปริมาตรยูนิตเซลล์ (V) ของโครงสร้างผลึกแบบ hcp แสดงใน Figure 3 โดยพบว่าค่าแลตทิซพารามิเตอร์ a มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นอย่างชัดเจนเมื่อปริมาณเซอร์โคเนียมเพิ่มขึ้น โดยมีค่าเป็น 0.314 nm เมื่อปริมาณเซอร์โคเนียมมีค่าเป็น 38.5 at.% และแลตทิซพารามิเตอร์ c มีค่าเพิ่มขึ้นจาก 0.470 nm โดยมีค่าเป็น 0.486 nm เมื่อปริมาณเซอร์โคเนียมมีค่าเป็น 29.2 at.% และมีค่าลดลงเล็กน้อย โดยมีค่าเป็น 0.485 nm เมื่อปริมาณเซอร์โคเนียมมีค่าเป็น 38.5 at.% และอัตราส่วนค่า c/a มีแนวโน้มลดลงเมื่อปริมาณเซอร์โคเนียมในฟิล์มบางมีค่าเพิ่มขึ้น ในขณะที่ปริมาตรยูนิตเซลล์ (V) มีแนวโน้มเพิ่มขึ้น

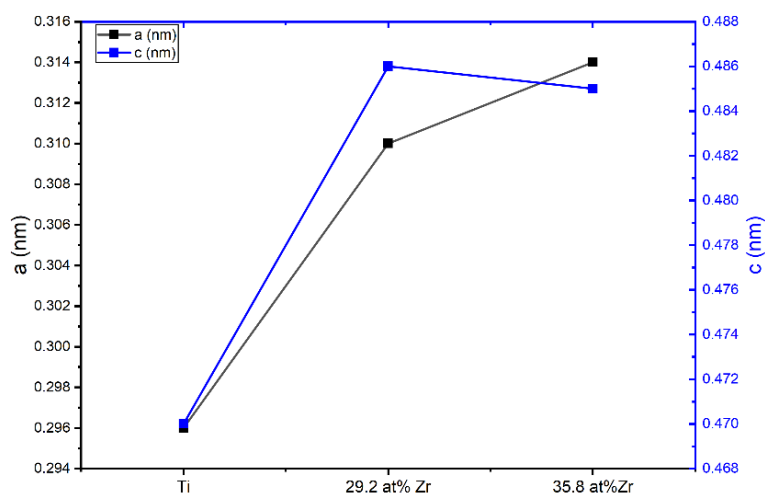


Figure 2 Lattice Parameters of Ti-Zr Alloy Thin Films at Different Zr Contents

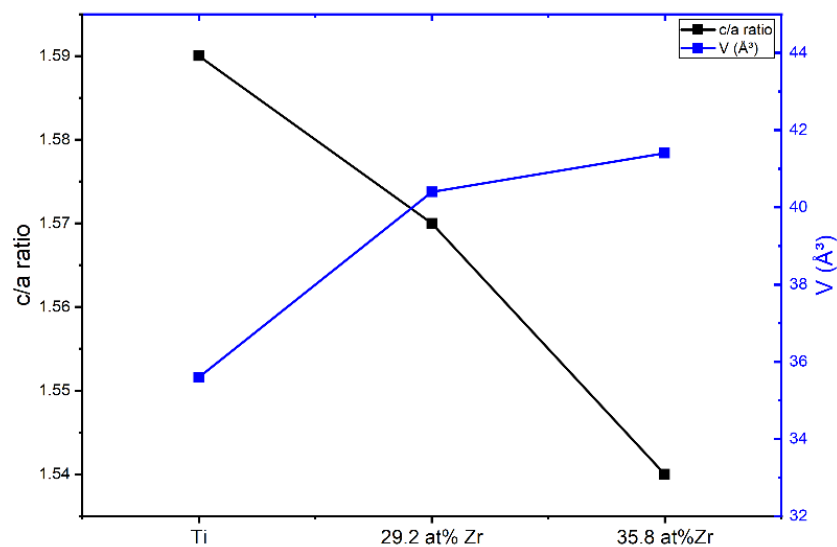


Figure 3 c/a Ratio and Unit Cell Volume of Ti-Zr Alloy Thin Films at Different Zr Contents

Figure 4 แสดงลักษณะพื้นฐานของผิวและภาคตัดขวางของฟิล์มบางไทเทเนียม-เซอร์โคเนียมอัลลอยที่มีปริมาณเซอร์โคเนียมในฟิล์มที่แตกต่างกัน โดยพื้นผิวของฟิล์มบางไทเทเนียมมีลักษณะที่เรียบและประกอบด้วยเกรนระดับนาโนที่กระจายตัวอย่างสม่ำเสมอ ส่วนฟิล์มบางไทเทเนียม-เซอร์โคเนียมอัลลอยที่มีปริมาณเซอร์โคเนียมในฟิล์มบางเพิ่มมากขึ้นจะพบเกรนที่มีขนาดโตขึ้น ส่วนภาคตัดขวางของฟิล์มบางไทเทเนียมมีลักษณะที่แน่นเรียบ ส่วนฟิล์มบางไทเทเนียม-เซอร์โคเนียมอัลลอยที่มีปริมาณเซอร์โคเนียม 29.2 at.% และ 35.8 at.% มีโครงสร้างเป็นแบบคอลัมน์ที่มีความหนาแน่น (Compact Columnar Structure) ซึ่งสอดคล้องกับโซน T (T Zone) ตามแบบจำลองโซนโครงสร้างของการเคลือบด้วยวิธีไอทางฟิสิกส์ (Physical Vapor Deposition) (Wei *et.al.*, 2018) ส่วนความหนาของฟิล์มบางมีค่าเฉลี่ยเท่ากับ 220, 350 และ 380 nm สำหรับฟิล์มบางที่มีปริมาณเซอร์โคเนียมเท่ากับ 0, 29.2 และ 35.8 at.% ตามลำดับ

ค่าความแข็งของฟิล์มบางไทเทเนียมและฟิล์มบางไทเทเนียม-เซอร์โคเนียมอัลลอยที่มีปริมาณเซอร์โคเนียมแตกต่างกันแสดงใน Figure 5 พบว่าฟิล์มบางไทเทเนียมมีค่าความแข็งประมาณ 5.0 GPa ส่วนฟิล์มบางไทเทเนียม-เซอร์โคเนียมอัลลอยที่มีปริมาณเซอร์โคเนียม 29.2 at.% มีค่าความแข็งเพิ่มขึ้นเล็กน้อยเป็น 5.2 GPa ส่วนฟิล์มบางไทเทเนียม-เซอร์โคเนียมอัลลอยที่มีปริมาณเซอร์โคเนียมเพิ่มขึ้นเป็น 35.8 at.% มีค่าความแข็งที่เพิ่มสูงขึ้นอย่างชัดเจนโดยมีค่าความแข็งเท่ากับ 7.7 GPa

Discussion

การวิเคราะห์ผลการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD) พบว่าฟิล์มบางไทเทเนียม-เซอร์โคเนียมอัลลอยที่เคลือบได้ทั้งหมด มีโครงสร้างผลึกแบบ hcp โดยไม่พบเฟสของโครงสร้างผลึกแบบอื่น แม้ว่าปริมาณเซอร์โคเนียมในฟิล์มบางจะมีค่าเพิ่มขึ้นเป็น 35.8 % ผลดังกล่าวแสดงให้เห็นว่าอะตอมของไทเทเนียมและเซอร์โคเนียมในฟิล์มบาง

ยังคงอยู่ในรูปแบบของสารละลายของแข็งภายในโครงสร้างแบบ hcp โดยไม่เกิดการรวมตัวกันเป็นโครงสร้างผลึกของเฟสใหม่หรือสารประกอบอื่น

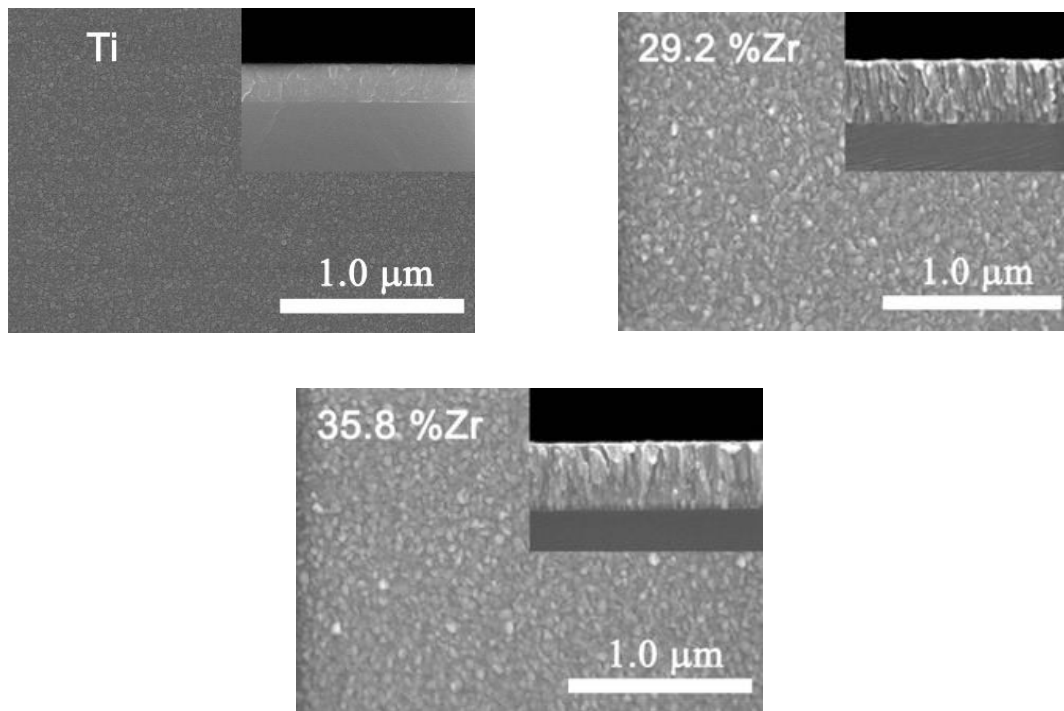


Figure 4 Cross-Sectional and Surface Morphologies of Ti and Ti-Zr Alloy Thin Films at Different Zr Contents

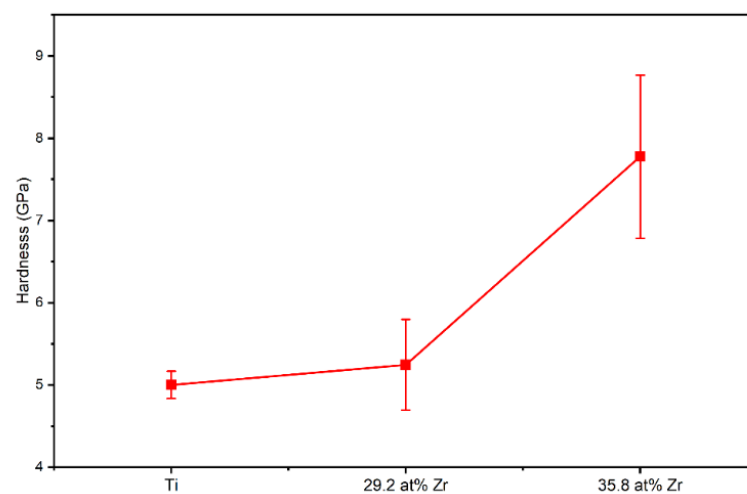


Figure 5 Hardness of Ti-Zr Alloy Thin Films at Different Zr Contents

เมื่อปริมาณเซอร์โคเนียมในฟิล์มบางเพิ่มขึ้น ตำแหน่งพีก XRD มีการเลื่อนไปยังมุม 2θ ที่ต่ำลงอย่างชัดเจน แสดงถึงการเพิ่มขึ้นของระยะห่างระหว่างระนาบผลึกตามกฎของแบรกก์ ผลดังกล่าวสามารถอธิบายได้จากความแตกต่างของขนาดอะตอมระหว่างเซอร์โคเนียมและไทเทเนียม โดยรัศมีอะตอมของเซอร์โคเนียม ($\sim 1.62 \text{ \AA}$) มีค่ามากกว่าไทเทเนียม ($\sim 1.47 \text{ \AA}$) การแทนที่อะตอมไทเทเนียมด้วยอะตอมเซอร์โคเนียมที่มีขนาดใหญ่กว่าจึงทำให้ระยะห่างเฉลี่ยระหว่างอะตอมเพิ่มขึ้น ส่งผลให้เกิดการขยายตัวของโครงผลึก (Lattice Expansion) ในฟิล์มบางสอดคล้องกับผลของค่าแลตทิซพารามิเตอร์ a และปริมาตรยูนิตเซลล์ (V) ที่คำนวณได้ที่มีแนวโน้มที่เพิ่มขึ้นตามปริมาณเซอร์โคเนียมที่เพิ่มขึ้นในฟิล์มบาง แต่เมื่อพิจารณาอัตราส่วน c/a พบว่ามีแนวโน้มลดลงเมื่อเทียบกับค่าเชิงอุดมคติของโครงสร้างผลึกแบบ hcp ($c/a \sim 1.63$) โดยค่า c/a ลดลงจากค่า 1.59 สำหรับฟิล์มบางไทเทเนียมจนถึงค่าต่ำสุดประมาณ 1.54 ของฟิล์มบางไทเทเนียม-เซอร์โคเนียมอัลลอยที่มีปริมาณเซอร์โคเนียม 35.8 at.% การลดลงของอัตราส่วน c/a แสดงถึงการเกิดการบิดเบี้ยวของโครงผลึกแบบไม่สมมาตร (Anisotropic Lattice Distortion) ซึ่งเกิดจากความแตกต่างของขนาดอะตอมระหว่างไทเทเนียมและเซอร์โคเนียมที่ต่างกัน

นอกจากนี้ผลการวัด XRD พบว่าความเข้มของพีกในระนาบ (002) เพิ่มขึ้นตามปริมาณเซอร์โคเนียมในฟิล์มบางที่เพิ่มขึ้น บ่งชี้ถึงการจัดเรียงตัวของทิศทางของผลึก (Preferred Orientation) ตามแกน c (C-Axis Texture) อย่างเด่นชัด ปรากฏการณ์นี้มักพบในฟิล์มบางที่เติบโตภายใต้สภาวะที่เอื้อต่อการเคลื่อนที่ของอะตอมบนผิว (Enhanced Adatom Mobility) ส่งผลให้ผลึกมีแนวโน้มจัดเรียงตัวในทิศทางที่มีพลังงานผิวต่ำที่สุด การเกิดลักษณะดังกล่าวยังสัมพันธ์กับการเติบโตของเกรนของฟิล์มบางในลักษณะคอลัมน์ (Columnar Growth) ซึ่งส่งผลโดยตรงต่อขนาดผลึกที่คำนวณได้จากสมการ Scherrer โดยแนวโน้มดังกล่าวอาจเป็นสาเหตุหนึ่งที่ทำให้ขนาดเกรนเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณเซอร์โคเนียมในฟิล์มสูงขึ้นซึ่งสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคของฟิล์มบางด้วยเครื่อง FE-SEM การเปลี่ยนแปลงของลักษณะโครงสร้างผลึกดังกล่าวส่งผลโดยตรงต่อสมบัติทางกลของฟิล์มบางไทเทเนียม-เซอร์โคเนียมอัลลอยที่เคลือบได้ โดยพบว่าค่าความแข็งแรงของฟิล์มมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามปริมาณเซอร์โคเนียมในฟิล์มบางที่เพิ่มขึ้น แม้ว่าขนาดเกรนของฟิล์มบางจะมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นก็ตาม ลักษณะดังกล่าวแตกต่างจากกลไก Hall-Petch ที่อธิบายว่าค่าความแข็งแรงหรือความแข็งแรงของวัสดุจะเพิ่มขึ้นเมื่อขนาดเกรนลดลงเนื่องจากขอบเขตเกรน (Grain Boundary) ทำหน้าที่เป็นอุปสรรคต่อการเคลื่อนที่ของดิสโลเคชัน (Dislocations) ของวัสดุ (Naik & Walley, 2020)

ทั้งนี้การเพิ่มขึ้นของค่าความแข็งแรงของฟิล์มบางไทเทเนียม-เซอร์โคเนียมอัลลอยในงานวิจัยนี้สามารถอธิบายกลไกการเสริมความแข็งแรงจากสารละลายของแข็ง (Solid Solution Strengthening) (Yu *et al.*, 2025) ซึ่งเกิดจากการเติมอะตอมเซอร์โคเนียมเข้าสู่โครงข่ายผลึกของไทเทเนียมในลักษณะสารละลายของแข็งแบบแทนที่ (Substitutional Solid Solution) เนื่องจากเซอร์โคเนียมมีขนาดอะตอมแตกต่างจากไทเทเนียม การแทนที่ดังกล่าวจึงทำให้เกิดการบิดเบี้ยวของโครงผลึก (Lattice Distortion) และเกิดสนามความเครียดเฉพาะที่ (Local Strain Field) ภายในโครงผลึก ซึ่งส่งผลให้การเคลื่อนที่ของดิสโลเคชันทำได้ยากขึ้นส่งผลให้ต้องใช้พลังงานหรือแรงที่สูงขึ้นในการเคลื่อนที่ของดิสโลเคชัน จึงทำให้ค่าความแข็งแรงของฟิล์มเพิ่มสูงขึ้น ดังนั้นแม้ว่าการเพิ่มขึ้นของขนาดเกรนอาจส่งผลให้ค่าความแข็งแรงลดลงตามแนวคิดกลไก Hall-Petch แต่ในกรณีของฟิล์มบางไทเทเนียม-เซอร์โคเนียมอัลลอยที่เคลือบได้ ผลของการเสริมความแข็งแรงจาก

สารละลายของแข็งและการบิดเบี้ยวของโครงผลึกมีผลกระทบที่เด่นชัดส่งผลให้ค่าความแข็งของฟิล์มบางเพิ่มขึ้นอย่างชัดเจน โดยเฉพาะฟิล์มบางที่มีปริมาณเซอร์โคเนียมเป็น 35.8 at.% ที่ให้ค่าความแข็งสูงสุดในงานวิจัยนี้

จากผลดังกล่าวข้างต้นพบว่า ฟิล์มบางไทเทเนียม-เซอร์โคเนียมอัลลอยมีค่าความแข็งเพิ่มขึ้น และมีเสถียรภาพของโครงสร้างผลึกที่ดีจากการเติมเซอร์โคเนียม จึงมีศักยภาพในการนำไปใช้เป็นสารเคลือบป้องกันการสึกหรอและการกัดกร่อนสำหรับชิ้นส่วนทางวิศวกรรม นอกจากนี้ด้วยสมบัติความเข้ากันได้ทางชีวภาพของไทเทเนียมและเซอร์โคเนียม ฟิล์มบางดังกล่าวยังเหมาะสำหรับการประยุกต์ใช้เป็นสารเคลือบทางชีวการแพทย์ อย่างไรก็ตามควรมีการศึกษาสมบัติด้านการกัดกร่อน การสึกหรอ และความเข้ากันได้ทางชีวภาพเพิ่มเติมเพื่อยืนยันความเหมาะสมในการใช้งานจริง

Conclusions

ฟิล์มบางไทเทเนียม-เซอร์โคเนียมอัลลอยที่มีปริมาณเซอร์โคเนียมในฟิล์มเพิ่มขึ้นเป็น 35.8 at.% สามารถเตรียมได้ด้วยวิธีดีซีแมกนีตรอนโคสปัตเตอริง โดยการปรับกระแสไฟฟ้าที่ให้กับเป้าแคโทดไทเทเนียมและเซอร์โคเนียม ปริมาณเซอร์โคเนียมในฟิล์มบางไทเทเนียม-เซอร์โคเนียมอัลลอยมีผลต่อโครงสร้างผลึก สัณฐานวิทยาและค่าความแข็งของฟิล์มบาง โดยปริมาณเซอร์โคเนียมที่เพิ่มขึ้นทำให้เกิดการขยายตัวของโครงผลึกและการบิดเบี้ยวของโครงผลึกแบบไม่สมมาตรภายในโครงสร้างผลึกแบบการบรรจุชิดที่สุดแบบเฮกซะโกนัลและเกิดการเติบโตของเกรน และฟิล์มบางมีการเรียงตัวในระนาบ (002) อย่างเด่นชัด โดยค่าความแข็งของฟิล์มที่เพิ่มขึ้นเนื่องจากกลไกการเสริมความแข็งแรงของสารละลายของแข็งที่เกิดขึ้น ซึ่งเกิดจากการแทรกตัวของอะตอมเซอร์โคเนียมเข้าไปในโครงผลึกของไทเทเนียม

Acknowledgments

คณะผู้วิจัยขอขอบคุณคณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพาที่ให้อนุเคราะห์สถานที่และเครื่องมือและงบประมาณบางส่วนในการทำงานวิจัยทำให้งานวิจัยนี้สำเร็จลุล่วงลงได้เป็นอย่างดี

References

- Akimoto, T., Ueno, T., Tsutsumi, Y., Doi, H., Hanawa, T., & Wakabayashi, N. (2018). Evaluation of corrosion resistance of implant-use Ti-Zr binary alloys with a range of compositions. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, 106(1), 73-79.
- Chawla, V., Jayaganthan, R., Chawla, A. K., & Chandra, R. (2008). Morphological study of magnetron sputtered Ti thin films on silicon substrate. *Materials Chemistry and Physics*, 111(2-3), 414-418.

- Dearnley, P. A., Dahm, K. L., & Çimenoglu, H. (2004). The corrosion–wear behavior of thermally oxidised CP-Ti and Ti–6Al–4V. *Wear*, 256(5), 469-479.
- Geetha, M., Singh, A. K., Asokamani, R., & Gogia, A. K. (2009). Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants–A review. *Progress in Materials Science*, 54(3), 397-425.
- Grandin, H. M., Berner, S., & Dard, M. (2012). A review of titanium zirconium (TiZr) alloys for use in endosseous dental implants. *Materials*, 5(8), 1348-1360.
- Kwon, J. H., Kim, D. Y., & Hwang, N. M. (2020). Generation of charged Ti nanoparticles and their deposition behavior with a substrate bias during RF magnetron sputtering. *Coatings*, 10(5), 443.
- Liu, X., Chen, S., Tsoi, J. K., & Matinlinna, J. P. (2017). Binary titanium alloys as dental implant materials – A review. *Regenerative Biomaterials*, 4(5), 315-323.
- Naik, S. N., & Walley, S. M. (2020). The Hall–Petch and inverse Hall–Petch relations and the hardness of nanocrystalline metals. *Journal of Materials Science*, 55(7), 2661-2681.
- Rodríguez-Hernández, M. G., Jiménez, O., Alvarado-Hernández, F., Flores, M., Andrade, E., Canto, C. E., Ávila, C., & Espinoza-Beltrán, F. (2015). The effect of C content on the mechanical properties of Ti–Zr coatings. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 49, 269-276.
- Rong-hong, Z., Meng-lin, L., Xiu, F., Pu, Z., & Meng, H. (2013). Study of application of titanium on surface of decorative jewelry. *Journal of Gems & Gemmology*, 15(3), 75-80.
- Rukkun, J., Wongpisan, W., Waree, K., & Aiempanakit, K. (2021). Influence of nitrogen flow rate on properties of TiAlN thin film prepared by reactive DC magnetron sputtering. *Burapha Science Journal*, 26(3), 1575-1590. (in Thai)
- Wei, B., Liang, H., Zhang, D., Qi, Z., Shen, H., & Wang, Z. (2018). Magnetron sputtered TiN thin films toward enhanced performance supercapacitor electrodes. *Materials for Renewable and Sustainable Energy*, 7(2), 11.
- Williams, J. C., & Boyer, R. R. (2020). Opportunities and issues in the application of titanium alloys for aerospace components. *Metals*, 10(6), 705.

- Witit-anun, N., Khambun, A., Alaksanasuwan, S., & Buranawong, A. (2020). Effect of sputtering current on the structure of titanium nitride thin film deposited by reactive DC magnetron sputtering. *Burapha Science Journal*, 25, 387-399. (in Thai)
- Yu, Z. H., Cao, S., Yang, R., & Hu, Q. M. (2025). Enhanced solid solution hardening by off-center substitutional solute atoms in α -Ti. *Materials & Design*, 251, 113709.
- Zhang, H., Zhang, X., Zhao, X., Tang, Y., & Zuo, Y. (2018). Preparation of Ti–Zr-based conversion coating on 5052 aluminum alloy, and its corrosion resistance and antifouling performance. *Coatings*, 8(11), 397.