

การเคลือบฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์เจืออะตอมคาร์บอนบน  
พื้นผิวพลาสติก ABS  
COATING CARBON-DOPED CHROMIUM NITRIDE ON  
THE ABS SURFACE



โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร  
ปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต (ฟิสิกส์ประยุกต์)  
ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์

เอกสารนี้เป็นเอกสารสถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ขอสงวนสิทธิ์ใน  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปะไปใช้ในการศึกษา 2559

# COATING CARBON-DOPED CHROMIUM NITRIDE ON THE ABS SURFACE



A SPECIAL PROJECT SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT OF  
THE REQUIREMENT FOR  
THE DEGREE OF BACHELOR OF SCIENCE (APPLIED PHYSICS)  
DEPARTMENT OF PHYSICS, FACULTY OF SCIENCE

เอกสารนี้ King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang การค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดลอกหรือทำซ้ำโดยไม่ได้รับอนุญาตของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้  
ACADEMIC YEAR 2016

หัวข้อโครงการพิเศษ

การเคลือบฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์เจืออะตอมคาร์บอนบนพื้นผิว  
พลาสติก ABS  
Coating Carbon-Doped Chromium Nitride on The ABS  
Surface

ชื่อนักศึกษา

นางสาวศิริประภา ไกล่สุข รหัสนักศึกษา 56051219  
นางสาวหทัยกาญจน์ ขจิตดำเกิง รหัสนักศึกษา 56051236

ปริญญา

วิทยาศาสตร์บัณฑิต (ฟิสิกส์ประยุกต์)

ภาควิชา

ฟิสิกส์

ปีการศึกษา

2559

อาจารย์ที่ปรึกษา

ดร.พิศาล สุขวิสูตร

คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง (สจล.) อนุมัติให้  
โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต(ฟิสิกส์ประยุกต์)  
ประจำปีการศึกษา 2559

คณะกรรมการสอบ	ลายมือชื่อ
ผศ.ดร.อาภาภรณ์ สุกุลการะเวก ประธานกรรมการ	
ผศ.ดร.ราชศักดิ์ ศักดานุภาพ กรรมการ	
ดร.กวางปัญญา สุวรรณสุข กรรมการ	
ดร.พิศาล สุขวิสูตร กรรมการและอาจารย์ที่ปรึกษา	

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามใช้ต้นฉบับเอกสารเพื่อเผยแพร่ลงเว็บไซต์ของอาจารย์หรืออาจารย์ผู้สอน  
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

หัวข้อโครงการพิเศษ	การเคลือบฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์เจืออะตอมคาร์บอนบนพื้นผิวพลาสติก ABS
ชื่อนักศึกษา	นางสาวศิริประภา ไกล่สุข รหัสนักศึกษา 56051219 นางสาวหทัยกาญจน์ ขจิตดำเกิง รหัสนักศึกษา 56051236
ปริญญา	วิทยาศาสตรบัณฑิต (ฟิสิกส์ประยุกต์)
ภาควิชา	ฟิสิกส์
คณะ	วิทยาศาสตร์
มหาวิทยาลัย	สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง (สจล.)
ปีการศึกษา	2559
อาจารย์ที่ปรึกษา	ดร.พิศาล สุขวิสูตร

### บทคัดย่อ

โครงการพิเศษนี้ได้ทำการเคลือบฟิล์มบางโครเมียมคาร์บอนไนไตรด์ (CrCN) ลงบนพลาสติก ABS โดยวิธีรีแอคทีฟดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอร์ริง ด้วยอัตราการไหลของแก๊สอะเซทิลีนที่แตกต่างกัน คือ 0, 2, 4, 6 และ 8 sccm เพื่อศึกษาอัตราการไหลของแก๊สอะเซทิลีนมีผลต่อคุณสมบัติฟิล์มบางโครเมียมคาร์บอนไนไตรด์ (CrCN) ที่เคลือบลงบนพลาสติก ABS โดยการวิเคราะห์สมบัติเชิงโครงสร้างด้วยเทคนิค X-ray diffraction (XRD), วิเคราะห์องค์ประกอบธาตุภายในเนื้อฟิล์มด้วยเทคนิค Energy dispersive x-ray spectroscopy (EDS), วิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวด้วยเทคนิค Atomic Force Microscopy (AFM) การวิเคราะห์ XRD พบระนาบที่โดดเด่นคือระนาบ (200) และที่อัตราการไหลของแก๊สอะเซทิลีน 6 sccm ขนาดของผลึกจะมีขนาดใหญ่ที่สุด ในการวิเคราะห์ EDS พบว่าเมื่อเพิ่มอัตราการไหลของแก๊สอะเซทิลีน ปริมาณอะตอมของคาร์บอนมีค่าเพิ่มขึ้นตามอัตราการไหลของแก๊สอะเซทิลีน จากการวิเคราะห์ AFM ค่าความขรุขระเฉลี่ยกำลังสองของพื้นผิวเคลือบโครเมียมคาร์บอนไนไตรด์ (CrCN) จะมีค่าความขรุขระลดลงเมื่อเพิ่มอัตราการไหลของแก๊สอะเซทิลีนและความขรุขระมีแนวโน้มที่จะคงที่ที่อัตราการไหลของแก๊สอะเซทิลีน ( $C_2H_2$ ) 6 sccm ขึ้นไป และจากผลการวิเคราะห์ดังกล่าว สามารถสรุปได้ว่า การเพิ่มอัตราการไหลของแก๊สอะเซทิลีนจะส่งผลให้ฟิล์มบางโครเมียมคาร์บอนไนไตรด์ (CrCN) ที่เคลือบลงบนพลาสติก ABS มีปริมาณคาร์บอนเพิ่มมากขึ้นตามอัตราการไหลของแก๊สอะเซทิลีนและการเพิ่มอะตอมคาร์บอนเข้าไปพื้นผิวที่ได้จะมีความเรียบมากขึ้น

**คำสำคัญ :** โครเมียมไนไตรด์ พลาสติก ABS เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ กล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Title	Coating Carbon-Doped Chromium Nitride on The ABS Surface
Students	Miss Siraprapa Klaisuk Student ID 56051219 Miss Hataikan Kajitdamkirng Student ID 56051236
Degree	Bachelor of Science (Applied physics)
Department	Physics
Faculty	Science
University	King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang (KMITL)
Academic Year	2016
Advisor	Dr.Pisan Sukwisute

### Abstract

This special project has coated chromium carbon nitride (CrCN) film on ABS plastic by reactive DC magnetron sputtering with different acetylene gas flow rates of 0, 2, 4, 6 and 8 sccm. The effect of acetylene gas on the chromium nitride (CrCN) film coated on ABS plastic was studied using X-ray diffraction (XRD), element dispersive X-ray spectroscopy (EDS), and atomic force microscopy (AFM). The XRD patterns showed a prominent plane of (200) and at the acetylene flow rate of 6 sccm, the film presented the largest crystal size. In EDS analysis, it was found that when increasing the flow rate of acetylene gas. The amount of carbon atoms increases with the flow rate of acetylene gas. Based on the AFM analysis, the root mean square roughness of the chromium carbon nitride (CrCN) surface decreases with the flow rate of acetylene gas and tends to stabilize at the acetylene flow rate of 6 sccm and above. As a result, An increase of the flow rate of acetylene gas results in smoothing surface of the thin film of chromium carbon nitride (CrCN) coated on ABS plastic.

**Keywords :** Chromium carbon nitride thin film, Acrylonitrile Butadiene Styrene, X-ray diffraction, Energy dispersive x-ray spectroscopy, Atomic Force Microscopy

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## กิตติกรรมประกาศ

โครงการพิเศษฉบับนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ เนื่องมาจากความกรุณาและความร่วมมือของทุกๆ ท่าน ขอขอบพระคุณ ดร.พิศาล สุขวิสูตร และ ผศ.ดร.อาภาภรณ์ สกฤตการเวก ที่คอยดูแลและให้คำปรึกษาอย่างใกล้ชิด พร้อมทั้งแนะนำแนวทางที่ดีในการแก้ไขปัญหาและปรับปรุงข้อบกพร่องที่เกิดขึ้นระหว่างการทำงานของโครงการพิเศษฉบับนี้ให้สำเร็จไปได้ลุล่วงด้วยดี

ขอขอบพระคุณ ผศ.ดร.ราชศักดิ์ ศักดานุกาภ อาจารย์ประจำวิทยาลัยนวัตกรรมการผลิตขั้นสูง สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ที่ได้ให้ความอนุเคราะห์เครื่องมือและให้คำปรึกษา แนะนำ ในการทำโครงการพิเศษนี้ตลอดมา

ขอขอบพระคุณ รศ.วิจิต ศิริโชติ อาจารย์ประจำภาควิชาฟิสิกส์ประยุกต์ คณะวิทยาศาสตร์ และ คุณณัฐกฤษ สมดอ ก ที่ให้การช่วยเหลือในด้านการเตรียมพลาสติกชนิด ABS ซึ่งเป็นส่วนสำคัญที่ใช้ในการทำโครงการพิเศษนี้

ขอขอบพระคุณบิดา มารดา และครอบครัวที่สนับสนุนในการศึกษา ตลอดจนคอยเลี้ยงดูอบรมสั่งสอน รวมถึงเป็นกำลังใจและเป็นแรงผลักดันในการทำโครงการพิเศษให้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี อีกทั้งเพื่อนๆ และบุคคลอื่นๆ ที่มีได้กล่าวมา ผู้จัดทำโครงการพิเศษขอขอบพระคุณเป็นอย่างสูงมา ณ โอกาสนี้

ศิริประภา ไกล่สุข  
หทัยกาญจน์ ขจิตดำเกิง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

# สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	ก
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ข
กิตติกรรมประกาศ	ค
สารบัญ	ง
สารบัญตาราง	ฉ
สารบัญรูป	ช
คำย่อ/สัญลักษณ์	ญ
<b>บทที่ 1 บทนำ</b>	
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญ	1
1.2 วัตถุประสงค์	2
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย	2
1.4 ระยะเวลาการดำเนินงาน	3
1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	3
<b>บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง</b>	
2.1 เทคโนโลยีการเคลือบฟิล์มบาง	4
2.1.1 การเคลือบฟิล์มบางด้วยวิธีการทางฟิสิกส์	5
2.2 กระบวนการสปัตเตอร์ริง (Sputtering Process)	5
2.2.1 ระบบเคลือบแบบดีซีสปัตเตอร์ริง	5
2.2.2 ระบบเคลือบแบบดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอร์ริง	6
2.2.3 ระบบเคลือบแบบรีแอคทีฟสปัตเตอร์ริง	7
2.3 พลาสติกชนิดABS	8
2.3.1 คุณสมบัติของพลาสติก ABS	8
2.3.2 โครงสร้างของพลาสติก ABS	9
2.3.3 การประยุกต์ใช้งาน	9
2.4 เทคนิคการวิเคราะห์ต่างๆ ที่ใช้ในโครงการวิจัย	9
2.4.1 เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์(x-ray diffraction)	9
2.4.2 กล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม (Atomic Force Microscopy)	11
2.4.3 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด	14
2.4.3.1 หลักการของEnergy Dispersive X-ray Spectrometer (EDS)	15
2.5 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	17
<b>บทที่ 3 วิธีการดำเนินงานวิจัย</b>	
3.1 การเตรียมพลาสติกชนิดABS เพื่อใช้เป็นฐานรองรับ	18
3.1.2 การเตรียมพลาสติกชนิด ABS	18
3.2 การเตรียมฟิล์มบางโครเมียมคาร์บอนไนไตรด์	19

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับใช้ในขอบเขตการศึกษานี้เท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
3.2.1 ส่วนประกอบของเครื่อง	19
3.3 ขั้นตอนการใช้เครื่องในการเตรียมฟิล์มบางโครเมียมคาร์บอนไนไตรด์ (CrCN)	21
3.3.1 ขั้นตอนในการเคลือบ	21
3.4 ขั้นตอนการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคต่างๆ	25
3.4.1 ขั้นตอนการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์	25
3.4.2 ขั้นตอนการวิเคราะห์ Energy dispersive x-ray spectroscopy, EDS	26
3.4.3 ขั้นตอนการวิเคราะห์ (Atomic Force Microscopy, AFM)	27
บทที่ 4 ผลการวิจัยและการอภิปรายผล	
4.1 ผลการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์	31
4.2 ผลการวิเคราะห์ Energy dispersive x-ray spectroscopy (EDS)	33
4.3 ผลการวิเคราะห์กล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม	34
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ	
5.1 สรุปผลการวิจัย	38
5.2 ข้อเสนอแนะ	38
เอกสารอ้างอิง	40
ภาคผนวก	42

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
1.1 ระยะเวลาการดำเนินงาน	3
3.1 เงื่อนไขการเตรียมฟิล์มบางโครเมียมคาร์บอนไนไตรด์	21
3.2 ตารางเงื่อนไขการปรับอัตราการไหลของแก๊สอะเซทิลีนและแก๊สไนโตรเจน	24
3.3 ตารางข้อมูลในการวัดความขรุขระด้วยกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม	29
4.1 ค่าคงที่ผลึกและขนาดของผลึก	32
4.2 องค์ประกอบธาตุของฟิล์มโครเมียมไนไตรด์ (CrN) และฟิล์มบางโครเมียมคาร์บอนไนไตรด์ (CrCN)	34
4.3 ค่าความขรุขระเฉลี่ยกำลังสองที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม	36



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญญรูป

รูปที่	หน้า
2.1 ประเภทของกระบวนการเคลือบฟิล์มบางในสุญญากาศ	4
2.2 ระบบสปัตเตอร์แบบดีซีสปัตเตอร์	6
2.3 ทฤษฎีการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนผ่านสนามแม่เหล็ก	6
2.4 การเคลื่อนที่ของอนุภาคอิเล็กตรอนในสนามแม่เหล็ก	7
2.5 ระบบเคลือบแบบดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอร์	7
2.6 ระบบเคลือบแบบรีแอคทีฟสปัตเตอร์	8
2.7 พลาสติก ABS8	
2.8 เครื่องมือวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์	10
2.9 การทำงานของเครื่อง XRD	10
2.10 การพิสูจน์สมการแบรกก์	10
2.11 แสดงองค์ประกอบหลักของเครื่องมือ Scanning Probe Microscope ในแบบ AFM	12
2.12 ลักษณะของแรงกระทำระหว่างอะตอมที่เกิดขึ้นในระยะห่างระหว่างวัตถุต่างๆกัน	12
2.13 แสดงภาพที่เกิดจากการเคลื่อนที่ของเข็มปลายแหลมไปบนผิวงาน (a) เทคนิคแบบ Contact mode	13
2.13 แสดงภาพที่เกิดจากการเคลื่อนที่ของเข็มปลายแหลมไปบนผิวงาน (b) เทคนิคแบบ Non-Contact mode	13
2.13 แสดงภาพที่เกิดจากการเคลื่อนที่ของเข็มปลายแหลมไปบนผิวงาน (c) เทคนิคแบบ Tapping mode	13
2.14 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด	14
2.15 สัญญาณต่างๆที่เกิดอันตรกิริยาระหว่างสารตัวอย่างกับลำอิเล็กตรอน	15
3.1 อุปกรณ์ในการเตรียมพลาสติกชนิด ABS เพื่อใช้เป็นฐานรองรับ (a) พลาสติก ชนิด ABS	18
3.1 อุปกรณ์ในการเตรียมพลาสติกชนิด ABS (b) ส่วนไฟฟ้า	18
3.1 อุปกรณ์ในการเตรียมพลาสติกชนิด ABS (c) ตะขอ	18
3.1 อุปกรณ์ในการเตรียมพลาสติกชนิด ABS (d) ตัวทำลายพลาสติก ABS	18
3.1 อุปกรณ์ในการเตรียมพลาสติกชนิด ABS (e) บีกเกอร์ ขนาด 600 ml	18
3.1 อุปกรณ์ในการเตรียมพลาสติกชนิด ABS (f) นาฬิกาจับเวลา	18
3.2 ภาพแสดงเครื่องดีซีรีแอคทีฟแมกนีตรอนสปัตเตอร์	19
3.3 ส่วนประกอบของเครื่อง (a) ภาชนะสุญญากาศ	20
3.3 ส่วนประกอบของเครื่อง (b) ระบบหล่อเย็น	20
3.3 ส่วนประกอบของเครื่อง (c) แหล่งจ่ายไฟระบบ	20
3.3 ส่วนประกอบของเครื่อง (d) แหล่งจ่ายไฟในการหมุนแทนวางชิ้นงาน	20
3.3 ส่วนประกอบของเครื่อง (e) ถังแก๊สที่ใช้ในการเคลือบ	20
3.3 ส่วนประกอบของเครื่อง (f) บั๊มดูดอากาศ (Rotary pump)	20
3.3 ส่วนประกอบของเครื่อง (g) กล้องควบคุมความดันแก๊ส	20
3.3 ส่วนประกอบของเครื่อง (h) แผงควบคุมความดันในห้องเคลือบ	20
3.4 แผงควบคุมเครื่องสปัตเตอร์	21

## สารบัญรูป(ต่อ)

รูปที่	หน้า
3.5 การเปิดตัวลือกฝาห้องสุญญากาศ	22
3.6 ลือกฝาห้องสุญญากาศและดูต้ออากาศออกจากห้องสุญญากาศ	22
3.7 การดูต้ออากาศออกจากห้องสุญญากาศทำให้ความดันภายในลดลง	23
3.8 แสดงความดันในห้องเคลือบบนแผงควบคุม	23
3.9 power supply	23
3.11 ปุ่มปรับความดันแก๊สไนโตรเจนและแก๊สอะเซทิลีนในห้องเคลือบสุญญากาศ	24
3.11 ภาพส่วนประกอบของเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์	
(a) แหล่งกำเนิดรังสีเอกซ์	25
3.11 ภาพส่วนประกอบของเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (b) X-ray Detector	25
3.11 ภาพส่วนประกอบของเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (c) ฐานรองรับตัวตรวจจับ	25
3.12 การนำติดชิ้นงานบนฐานรองชิ้นงาน	26
3.13 การปิดภาชนะสุญญากาศ	26
3.14 กล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม	27
3.15 การติดแผ่นเหล็กที่ฐานของชิ้นงาน	27
3.16 การติดชิ้นงานกับกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม	28
3.17 หมุนปรับระยะของหัวเข็มวัด	28
3.18 ปรับโฟกัส	28
3.19 ค่าความขรุขระเฉลี่ยกำลังสองที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยโปรแกรม Gwyddion	29
3.20 ภาพจากกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอมของ (a) ฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์ (CrN) ที่เคลือบลงบนพลาสติกชนิด ABS	29
3.21 ภาพจากกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอมของ (b) ฟิล์มบางโครเมียมคาร์บอนไนไตรด์ (CrCN) ที่ 2 sccm	30
3.21 ภาพจากกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอมของ (c) ฟิล์มบางโครเมียมคาร์บอนไนไตรด์ (CrCN) ที่ 4 sccm	30
3.21 ภาพจากกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอมของ (d) ฟิล์มบางโครเมียมคาร์บอนไนไตรด์ (CrCN) ที่ 6 sccm	30
3.21 ภาพจากกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอมของ (e) ฟิล์มบางโครเมียมคาร์บอนไนไตรด์ (CrCN) ที่ 8 sccm	30
4.1 กราฟแสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผิวเคลือบฟิล์มบางโครเมียมคาร์บอนไนไตรด์ที่อัตราการไหลของแก๊สอะเซทิลีน ( $C_2H_2$ ) ที่ต่างกัน	31
4.2 กราฟการวิเคราะห์ห้วงค์ประกอบของธาตุของฟิล์มบางโครเมียมคาร์บอนไนไตรด์ (CrCN) ที่เคลือบลงบนพลาสติกชนิด ABS ด้วยอัตราการไหลของ $C_2H_2$ 4 sccm	33
4.3 ภาพจากกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอมของ (a) ฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์ (CrN) ที่เคลือบลงบนพลาสติกชนิด ABS	35
4.3 ภาพจากกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอมของฟิล์มบางโครเมียมคาร์บอนไนไตรด์ (CrCN) ที่ 2 sccm	35

## สารบัญรูป(ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.3 ภาพจากกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอมของฟิล์มบางโครเมียมคาร์บอนไนไตรด์ (CrCN) ที่ (c) 4 sccm	35
4.3 ภาพจากกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอมของฟิล์มบางโครเมียมคาร์บอนไนไตรด์ (CrCN) ที่ (d) 6 sccm	35
4.3 ภาพจากกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอมของฟิล์มบางโครเมียมคาร์บอนไนไตรด์ (CrCN) ที่ (e) 8sccm	35
4.4 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการไหลของแก๊สอะเซทิลีน กับค่าความขรุขระเฉลี่ยกำลังสอง	36
1ก กราฟการวิเคราะห์หึ่งค์ประกอบของธาตุของฟิล์มบางโครเมียมคาร์บอนไนไตรด์ (CrCN) ที่เคลือบลงบนพลาสติกชนิด ABS ด้วยอัตราการไหลของ $C_2H_2$ (a) 0 sccm	85
1ก กราฟการวิเคราะห์หึ่งค์ประกอบของธาตุของฟิล์มบางโครเมียมคาร์บอนไนไตรด์ (CrCN) ที่เคลือบลงบนพลาสติกชนิด ABS ด้วยอัตราการไหลของ $C_2H_2$ (b) 2 sccm	85
1ก กราฟการวิเคราะห์หึ่งค์ประกอบของธาตุของฟิล์มบางโครเมียมคาร์บอนไนไตรด์ (CrCN) ที่เคลือบลงบนพลาสติกชนิด ABS ด้วยอัตราการไหลของ $C_2H_2$ (c) 4 sccm	85
1ก กราฟการวิเคราะห์หึ่งค์ประกอบของธาตุของฟิล์มบางโครเมียมคาร์บอนไนไตรด์ (CrCN) ที่เคลือบลงบนพลาสติกชนิด ABS ด้วยอัตราการไหลของ $C_2H_2$ (d) 6 sccm	85
1ก กราฟการวิเคราะห์หึ่งค์ประกอบของธาตุของฟิล์มบางโครเมียมคาร์บอนไนไตรด์ (CrCN) ที่เคลือบลงบนพลาสติกชนิด ABS ด้วยอัตราการไหลของ $C_2H_2$ (e) 8sccm	85
1ข ฐานข้อมูลมาตรฐาน JCPDS 76-2494 ของ CrN	86
2ข ฐานข้อมูลมาตรฐาน JCPDS 76-2494 ของ $Cr_2N$	87

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## คำย่อ/สัญลักษณ์

คำย่อ/สัญลักษณ์	คำอธิบาย
Å	อังสตรอม
ABS	acrylonitrile-butadiene-styrene
Ar	อาร์กอน
Cr	โครเมียม
N	ไนโตรเจน
C	คาร์บอน
CrN	โครเมียมไนไตรด์
CrCN	โครเมียมคาร์บอนไนไตรด์
d	ระยะห่างระหว่างลำอิเล็กตรอนที่ตกกระทบลงบนระนาบ
$\theta$	ตำแหน่งมุมหักเหของพีค
n	เลขจำนวนเต็ม
$\lambda$	ความยาวคลื่น
t	Crystal size
a	Lattice constant
hkl	ดัชนีมิลเลอร์
SEM	กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด
XRD	การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์
EDX	Energy dispersive x-ray spectroscopy
AFM	กล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม
FWHM	ค่าความกว้างของพีคที่ระยะเป็นครึ่งหนึ่งของระยะสูงสุด
k	ค่าคงที่ของรังสีเอ็กซ์
mbar	มิลลิบาร์
mm	มิลลิเมตร
nm	นาโนเมตร
$\mu\text{m}$	ไมโครเมตร
W	วัตต์ (หน่วยของกำลังไฟฟ้า)
JCPDs	ฐานข้อมูลมาตรฐาน
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	แก๊สอะเซทิลีน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

# บทที่ 1 บทนำ

## 1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ในปัจจุบันภาคอุตสาหกรรมมีบทบาทสำคัญต่อการพัฒนาเศรษฐกิจของประเทศไทย โดยสัดส่วนมูลค่าผลผลิตอุตสาหกรรมต่อผลิตภัณฑ์มวลรวมภายในประเทศ และมูลค่าการส่งออกสินค้า อุตสาหกรรมต่อมูลค่าการส่งออกรวม มีอัตราการขยายตัวเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว อุตสาหกรรมแม่พิมพ์ เป็นพื้นฐานของหลายอุตสาหกรรมจึงได้รับการบรรจุให้เป็นหนึ่งในอุตสาหกรรมนำร่องของไทยที่จะต้องมีการพัฒนาตามแผนแม่บทการพัฒนาอุตสาหกรรมไทย พ.ศ. 2555-2574 อย่างไรก็ตาม อุตสาหกรรมนี้ยังต้องพึ่งพาเทคโนโลยีจากต่างประเทศในสัดส่วนที่สูงเช่นกัน ดังนั้นเพื่อสร้างมูลค่าเพิ่มในการผลิตแม่พิมพ์ให้ได้คุณภาพสูง จึงจำเป็นต้องมีการพัฒนาเทคนิคการปรับปรุงผิวแม่พิมพ์ด้วยนาโนเทคโนโลยีเพื่อยืดอายุการใช้งานแม่พิมพ์ และเพิ่มความละเอียดของพื้นผิวผลิตภัณฑ์

แม่พิมพ์ในอุตสาหกรรมขนาดใหญ่จะผลิตมาจากเหล็กเป็นหลัก เพราะต้องการความแข็งแรง คงทนต่อการผลิตชิ้นงานปริมาณมากๆ แต่สำหรับอุตสาหกรรมขนาดเล็กหรือกลางที่มีกำลังผลิตในปริมาณน้อยและชิ้นรูปชิ้นงานที่อุณหภูมิต่ำ ประกอบกับการเปลี่ยนแปลงอย่างรวดเร็วของรูปร่าง ลักษณะอุปกรณ์และชิ้นส่วนผลิตภัณฑ์ต่างๆ ให้ตรงกับความต้องการผู้บริโภคจึงส่งผลให้การใช้อยู่แม่พิมพ์จากโลหะมีต้นทุนที่สูง การใช้วัสดุแม่พิมพ์จากพลาสติกจึงเป็นทางเลือกที่ดีในการลดต้นทุนการผลิต โดยเฉพาะอย่างยิ่งแม่พิมพ์พลาสติกที่ได้รับการออกแบบและพิมพ์จากเครื่องพิมพ์สามมิติ (3-D printing) ซึ่งเป็นเทคโนโลยีที่กำลังเป็นที่นิยม เนื่องจากปัจจุบันมีการพัฒนาเครื่องพิมพ์ 3 มิติให้ มีราคาที่ถูกลงอย่างมากในขณะที่เทคโนโลยีการพิมพ์แบบสามมิติก็พัฒนาขึ้นเรื่อยๆ โดยใช้เทคนิควิธีการที่ซับซ้อนขึ้นพร้อมกับมีบทบาทมากขึ้นในหลายๆสายงาน เช่น การออกแบบ วิศวกรรม การแพทย์ ไปจนถึงวิทยาการอวกาศและการบิน อีกทั้งยังมีเทคนิคและวิธีการพิมพ์แบบสามมิติเพิ่มมากขึ้นเพื่อให้เหมาะกับชิ้นงานและชนิดของวัสดุที่ต้องการขึ้นรูป เทคนิคการขึ้นรูปโดยใช้แม่พิมพ์สามมิติมีหลายเทคนิค โดยเทคนิค Fused Deposition Modeling (FDM) เป็นเทคนิคที่ใช้แพร่หลายที่สุด ใช้วัสดุหลักเป็นแท่งพลาสติกหรือโลหะที่พันเป็นม้วน ส่งผ่านไปยังหัวจ่ายซึ่งจะหลอมให้พลาสติกละลายก่อนนำมาพันลงบนแท่นวาง ซึ่งเมื่อพันออกมาแล้วจะแข็งตัวอย่างรวดเร็ว เครื่องจะพันทีละชั้นจนกระทั่งกลายเป็นโมเดล 3 มิติตามรูปทรงที่ต้องการ วัสดุที่ใช้ในการขึ้นรูปด้วยวิธีนี้ได้แก่ เทอร์โมพลาสติก เช่น ABS, โพลีคาร์บอเนต และโพลีฟีนิลซัลโฟนาฟอว์กอีลาสโตเมอร์ โดยในงานวิจัยนี้เลือกแม่พิมพ์พลาสติกชนิด ABS ที่ได้จากเครื่องพิมพ์สามมิติด้วยเทคนิค FDM

ถึงกระนั้นก็ตาม ความแข็งของพลาสติก ABS จะต่ำมากเมื่อเปรียบเทียบกับความแข็งของเหล็ก ดังนั้นจึงต้องมีการดัดแปลงพื้นผิวและสมบัติเชิงกลของพลาสติก ABS ให้มีความแข็งมากขึ้นด้วยการเคลือบแข็งด้วยฟิล์มบาง CrN เนื่องจากเป็นฟิล์มบางมีค่าความแข็งสูงประมาณ 20-25 GPa ทนต่อการขีดสีและอุณหภูมิสูงได้ดี อีกทั้งมีค่าสัมประสิทธิ์ความเสียดทานต่ำ ดังนั้นจึงเหมาะในการนำมาเคลือบผิวหน้าของแม่พิมพ์ชนิดพลาสติก เพื่อเพิ่มความแข็งและยืดอายุการใช้งานแม่พิมพ์และลดต้นทุนการผลิตแม่พิมพ์สำหรับอุตสาหกรรมขึ้นรูปชิ้นงานที่อุณหภูมิต่ำ นอกจากนี้งานวิจัยนี้ยังจะวิเคราะห์ว่ากรรมวิธีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ว่าสามารถเพิ่มความต้านทานต่อการสึกหรอของฟิล์มบาง CrN โดยการเพิ่มอะตอมของคาร์บอนเข้าไปในโครงสร้าง เกิดเป็นฟิล์มบาง CrCN

โครงการพิเศษนี้จึงสนใจศึกษาวิธีปรับปรุงผิวและสมบัติเชิงกลของพลาสติก ABS เพื่อเพิ่มความแข็งและลดการสึกหรอโดยการเคลือบผิวด้วยฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์และโครเมียมคาร์บอนไนไตรด์เพื่อประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรมแม่พิมพ์ โดยโครงการพิเศษนี้จะศึกษาถึงปริมาณคาร์บอนที่เหมาะสมที่เข้าไปในฟิล์มบาง CrN เพื่อช่วยเพิ่มความต้านทานต่อการสึกหรอโดยควบคุมปริมาณการไหลของแก๊สอะเซทิลีนเป็น 0 2 4 6 และ 8 sccm

## 1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

- 1) เพื่อเคลือบฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์ (CrN) และโครเมียมคาร์บอนไนไตรด์ (CrCN) พลาสติกชนิด ABS ด้วยวิธีการรีแอคทีฟดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอริง เพื่อเพิ่มความแข็งและป้องกันการสึกหรอพลาสติก ABS
- 2) หาเงื่อนไขและพารามิเตอร์หลักในการปรับปรุงผิวของพลาสติก ABS เพื่อนำมาประยุกต์ใช้เป็นแม่พิมพ์และสามารถทดแทนแม่พิมพ์โลหะ

## 1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

- 1) เคลือบฟิล์มบาง CrN ลงบนพลาสติก ABS โดยวิธีรีแอคทีฟดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอริง ซึ่งมีกำลังไฟฟ้า 175 วัตต์
- 2) เคลือบฟิล์มบาง CrCN ลงบนพลาสติก ABS โดยวิธีรีแอคทีฟดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอริง ซึ่งมีอัตราการไหลของแก๊สอะเซทิลีนเป็น 0, 2, 4, 6 และ 8 sccm
- 3) วิเคราะห์พื้นผิวและองค์ประกอบของฟิล์มบาง CrN และ CrCN ด้วยกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม(AFM) และเทคนิค Energy dispersive x-ray spectroscopy (EDS)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 1.4 ระยะเวลาการดำเนินงาน

ตารางที่ 1.1 ระยะเวลาการดำเนินงาน

ระยะเวลา	ขั้นตอนการดำเนินงาน
เมษายน พ.ศ.2559	พบอาจารย์ที่ปรึกษาเพื่อเลือกหัวข้องานวิจัยและวางแผนการดำเนินงาน
พฤษภาคม – มิถุนายน พ.ศ.2559	ศึกษาและค้นคว้าข้อมูลที่เกี่ยวข้องในงานวิจัย
ธันวาคม พ.ศ.2559	ทำการเตรียมฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์ด้วยวิธี ดีซีรีแอกทีฟแมกนีตรอนสปีดเตอริงทั้งหมด 5 ชุด โดยที่แต่ละชุดมีการเคลือบด้วยอัตราการใช้ของแก๊สอะเซทิลีนที่แตกต่างกัน
มกราคม พ.ศ.2559	นำฟิล์มที่ได้มาทำการวัดผลต่างๆ
กุมภาพันธ์ พ.ศ.2559	นำผลที่ได้ทั้งหมดมาวิเคราะห์เพื่อหาข้อสรุปในหัวข้อต่างๆของฟิล์มแต่ละชุด
มีนาคม พ.ศ. 2559	สรุปผลการทดลองทั้งหมด

## 1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

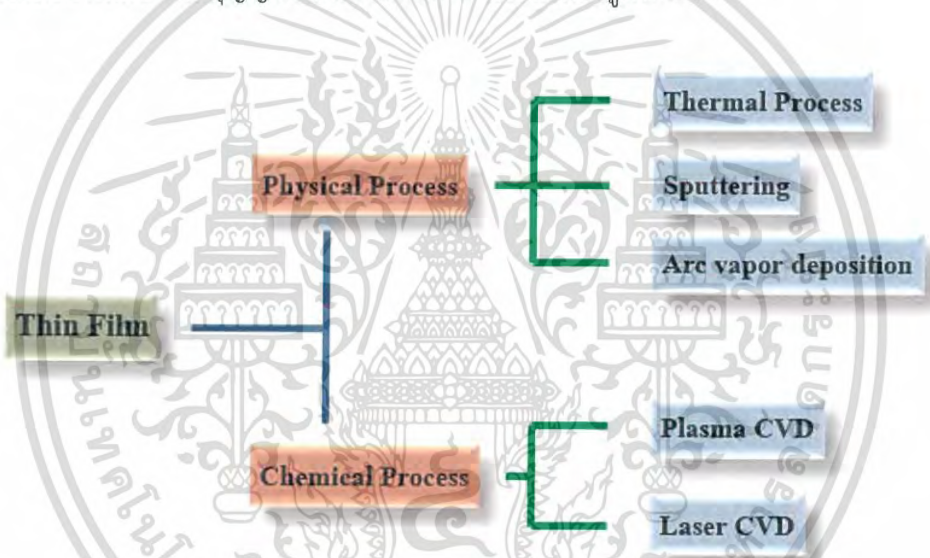
- 1) ทราบถึงลักษณะพื้นผิวของฟิล์มบางโครเมียมคาร์บอนไนไตรด์ ที่เคลือบด้วยวิธีการรีแอกทีฟดีซีแมกนีตรอนสปีดเตอริง
- 2) วิธีการนี้เป็นการเคลือบผิวในระบบสุญญากาศ จำกัดเฉพาะภายในแชมเบอร์สุญญากาศ จึงไม่ก่อให้เกิดมลพิษต่อสิ่งแวดล้อมทั้งทางอากาศและทางน้ำ ซึ่งจะเข้ามาแทนที่การชุบผิวโลหะด้วยไฟฟ้าในปัจจุบัน (electroplating) ที่ก่อให้เกิดปัญหาต่อสิ่งแวดล้อมมาก
- 3) ผลสำเร็จของงานวิจัยนี้คาดหวังว่าจะเป็นประโยชน์โดยตรงต่อภาคอุตสาหกรรม โดยเฉพาะในการประยุกต์พลาสติกเพื่อใช้ทดแทนแม่พิมพ์จากโลหะ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

### 2.1 เทคโนโลยีการเคลือบฟิล์มบาง

การเคลือบผิววัสดุมีวัตถุประสงค์เพื่อเปลี่ยนแปลงและปรับปรุงสมบัติของวัสดุให้เป็นไปตามที่ต้องการ ทั้งนี้การปรับปรุงคุณภาพผิววัสดุวิธีหนึ่ง คือ การเคลือบด้วยสารที่มีลักษณะเป็นชั้นเคลือบบางๆ ที่เรียกว่า “ฟิล์มบาง (thin film)” บนผิววัสดุ ตั้งแต่อดีตจนถึงปัจจุบันการเคลือบผิวชิ้นงานส่วนใหญ่จะนิยมใช้วิธีทางเคมี เช่น การเคลือบด้วยไฟฟ้า (electroplating) แต่การเคลือบวิธีนี้มีข้อเสียคือคุณภาพของผิวเคลือบต่ำอีกทั้งยังมีปัญหาด้านสิ่งแวดล้อม จึงมีการวิจัยและพัฒนาเทคนิคการเคลือบใหม่ทดแทน ได้แก่ “การเคลือบในสุญญากาศ(vacuum coating)” เนื่องจากการเคลือบนี้เกิดขึ้นเฉพาะในสุญญากาศและไม่ใช้สารเคมีที่จะทำให้เกิดปัญหาสิ่งแวดล้อมในกระบวนการเคลือบ โดยการเคลือบฟิล์มบางในสุญญากาศแบ่งได้เป็น 2 ประเภทดังรูปที่ 2.1



รูปที่ 2.1 ประเภทของกระบวนการเคลือบฟิล์มบางในสุญญากาศ

- 1) การเคลือบฟิล์มบางด้วยกระบวนการทางเคมีเป็นการเคลือบที่อาศัยการแตกตัวของสารเคมีในสภาพของแก๊สและเกิดปฏิกิริยาเคมีกลายเป็นสารใหม่ตกเคลือบบนวัสดุรองรับเช่นวิธี Plasma CVD และวิธี Laser CVD เป็นต้น
- 2) การเคลือบฟิล์มบางด้วยกระบวนการทางฟิสิกส์เป็นการเคลือบที่อาศัยการทำให้อะตอมของสารเคลือบหลุดออกจากผิวแล้วฟุ้งกระจายหรือวิ่งเข้าไปจับและยึดติดกับผิวของวัสดุรองรับเช่นวิธีการระเหย (Evaporation) และวิธีสปัตเตอริง (Sputtering) เป็นต้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 2.1.1 การเคลือบฟิล์มบางด้วยวิธีการทางฟิสิกส์

การเคลือบฟิล์มบางด้วยวิธีการทางฟิสิกส์นั้นอาศัยหลักการทำให้อะตอมหลุดออกจากผิวของสารเคลือบแล้วเคลื่อนที่ไปยึดติดบนผิวของแผ่นรองรับและทับถมกันเกิดเป็นชั้นของฟิล์มภายใต้สภาวะสุญญากาศ การเคลือบฟิล์มด้วยวิธีการทางฟิสิกส์ประกอบด้วย 3 ขั้นตอน คือ

- 1) สร้างสารเคลือบให้เป็นอะตอม โมเลกุล หรืออนุภาคจากแหล่งกำเนิด (source)
- 2) เคลื่อนย้ายสารเคลือบไปยังแผ่นรองรับ (substrate)
- 3) ทำให้สารเคลือบควบแน่นและเกิดการทับถมเป็นชั้นของฟิล์มบาง

พลังงานพันธะระหว่างอะตอมของสารเคลือบกับแผ่นรองรับและอุณหภูมิของแผ่นรองรับจะเป็นตัวกำหนดความสามารถในการแพร่ของสารเคลือบบนผิวแผ่นรองรับนั้น

การเคลือบฟิล์มบางด้วยวิธีการทางฟิสิกส์ (Physical Vapor Deposition) แบ่งออกเป็น 2 วิธีหลัก ได้แก่

- 1) การเคลือบฟิล์มบางด้วยวิธีการระเหยสาร (Evaporation)
- 2) การเคลือบฟิล์มบางด้วยวิธีการสปัตเตอริง (Sputtering)

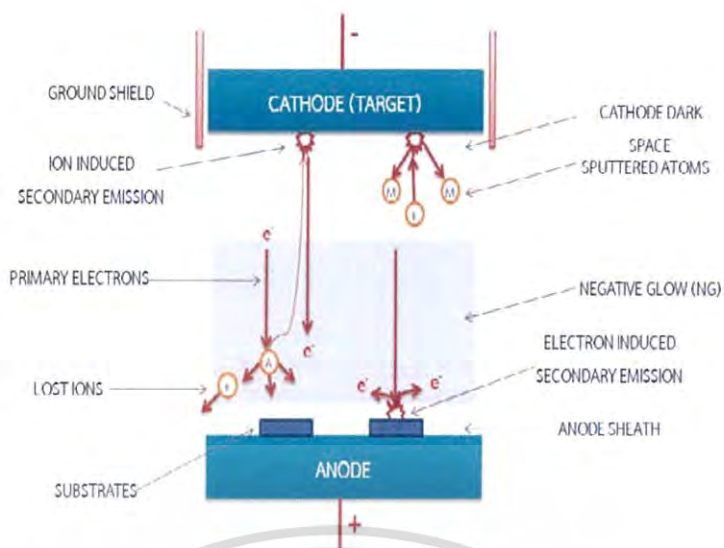
## 2.2 กระบวนการสปัตเตอริง (Sputtering Process)

วิธีการสปัตเตอริงเป็นกระบวนการที่อะตอมผิวหน้าของเป้าเม็ดยุติ (Target) หลุดออกมาเนื่องจากการชนกันของอนุภาคที่มีพลังงานสูงในระหว่างการชนหรือกระทบกันจะเกิดการถ่ายเทพลังงานและโมเมนตัมให้กับอะตอมที่ถูกชนและอะตอมใกล้เคียงการที่อะตอมบริเวณผิวหน้าของสารสามารถเคลื่อนที่หลุดออกมาจากพื้นผิวของสารนั้นได้จะต้องมีพลังงานที่เพียงพอที่จะชนะแรงยึดเหนี่ยวทางเคมีกับอะตอมใกล้เคียงและเป็นพลังงานจลน์ให้กับอะตอมที่หลุดออกมาจากผิวสาร ซึ่งเป็นวิธีการที่อาศัยหลักการพื้นฐานทางด้านฟิสิกส์ของพลาสมา ซึ่งเป็นการปลูกฟิล์มที่เป็นโลหะ วัสดุสารกึ่งตัวนำหรือฉนวนก็ได้ ในปัจจุบันสปัตเตอริงใช้กับการปลูกฟิล์มบางเป็นหลัก สำหรับเครื่องมือสปัตเตอริงที่ใช้ทั่วไปสามารถแบ่งได้ดังนี้

### 2.2.1 ระบบเคลือบแบบดีซีสปัตเตอริง

ระบบเคลือบแบบดีซีสปัตเตอริง ประกอบด้วยคาโทดคือแผ่นเป้าสารเคลือบและแอโนดใช้เป็นทิวางวัสดุรองรับหรือชิ้นงานที่ต้องการเคลือบปกติระยะระหว่างคาโทดและวัสดุรองรับจะอยู่ระหว่าง 4-10 cm เพื่อป้องกันการสูญเสียอะตอมสารเคลือบออกด้านข้างหรือผนังของภาชนะสุญญากาศซึ่งได้ผิวรองรับจะมีอุปกรณ์ทำความร้อนเพื่อเพิ่มอุณหภูมิให้กับผิวรองรับในขณะที่เคลือบฟิล์ม ในการเคลือบก่อนอื่นจะต้องทำการดูดอากาศออกจากห้องเคลือบ (chamber) เพื่อทำให้เป็นห้องสุญญากาศจนได้ความดันที่ต้องการ(อยู่ในช่วง  $10^{-5}$ - $10^{-6}$  Torr) จากนั้นทำการปรับแรงดันระหว่างขั้วแคโทดและขั้วแอโนดแล้วทำการปรับความดันของก๊าซเฉื่อย ซึ่งก๊าซเฉื่อยทำให้ยึดสูงและไม่ทำปฏิกิริยากับเป้าสารเคลือบ (ปกติใช้ก๊าซอาร์กอน) จากนั้นก๊าซอาร์กอนจะแตกตัวเป็นไอออนบวกพุ่งชนเป้าเนื่องจากสนามไฟฟ้าค่าสูงที่กระทำต่อเป้าเป็นผลให้อะตอมของเป้าหลุดเป็นอิเล็กตรอนทุติยภูมิไปสู่ชิ้นงานและก่อตัวเป็นฟิล์มบางบนชิ้นงานดังรูปที่ 2.2

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.2 ระบบสปัตเตอริงแบบดีซีสปัตเตอริง

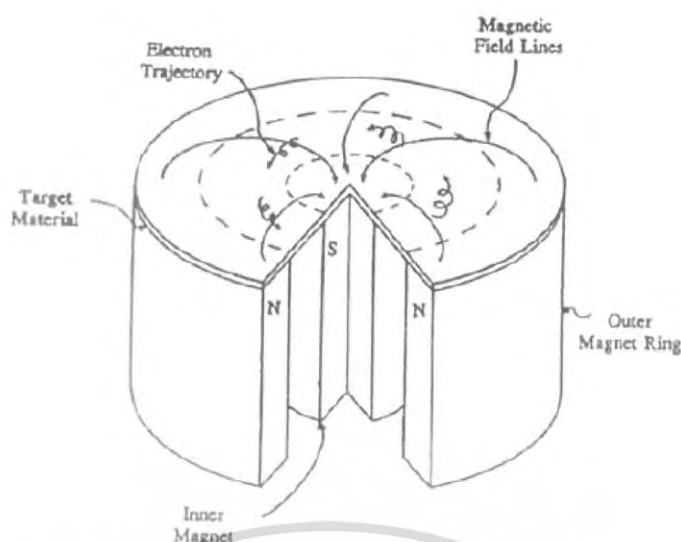
### 2.2.2 ระบบเคลือบแบบดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอริง

ระบบดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอริงซึ่งเป็นการใช้สนามแม่เหล็กช่วยโดยจ่ายสนามแม่เหล็กให้มีทิศทางกับผิวหน้าเป้าสารเคลือบและมีทิศตั้งฉากกับสนามไฟฟ้าซึ่งจะช่วยเพิ่มระยะทางเดินของอิเล็กตรอนให้ยาวขึ้นโดยอำนาจของสนามแม่เหล็กจะทำให้อิเล็กตรอนเคลื่อนที่เป็นวงทำให้การไอออไนซ์เนื่องจากการชนระหว่างอิเล็กตรอนกับอะตอมแก๊สเฉื่อยมีค่าสูงขึ้นซึ่งจะทำให้อัตราการสปัตเตอริงสูงขึ้นด้วย



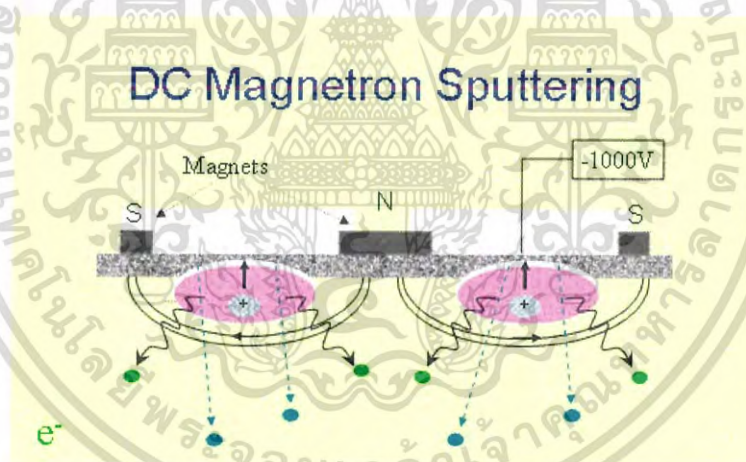
รูปที่ 2.3 ทฤษฎีการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนผ่านสนามแม่เหล็ก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.4 การเคลื่อนที่ของอนุภาคอิเล็กตรอนในสนามแม่เหล็ก

อิเล็กตรอนมีทิศทางการเคลื่อนที่ตั้งฉากกับสนามแม่เหล็กอิทธิพลของสนามแม่เหล็กจะทำให้อนุภาคประจุนั้นเคลื่อนที่ในแนววงกลมดังรูปที่ 2.4 ด้วยรัศมี

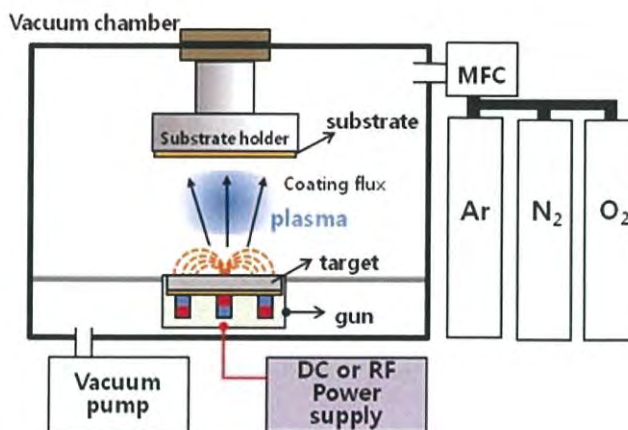


รูปที่ 2.5 ระบบเคลือบแบบดีซีแมกนีตรอนสปีดเตอร์ริง

### 2.2.3 ระบบเคลือบแบบรีแอกทีฟสปีดเตอร์ริง

รีแอกทีฟสปีดเตอร์ริงเป็นระบบที่เกิดขึ้นเมื่อใส่แก๊สไวเกิริยา เช่น ออกซิเจนหรือไนโตรเจนเข้าไปในแชมเบอร์เพื่อสร้างฟิล์มบางสารประกอบตระกูลออกไซด์และไนไตรด์ได้ ซึ่งระบบนี้ใช้ได้ทั้งระบบดีซีและอาร์เอฟสปีดเตอร์ริง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.6 ระบบเคลือบแบบรีแอคทีฟสเปคโตรริง

## 2.3 พลาสติกชนิดABS

เอบีเอส (ABS) ย่อมาจาก อะครีโลไนไตรล์-บิวทาไดอีน-สไตรีน (acrylonitrile-butadiene-styrene) ซึ่งเป็นเทอร์โมพลาสติกชนิดหนึ่ง ถูกใช้งานเป็นส่วนประกอบในของใช้หลากหลายชนิด



รูปที่ 2.7 พลาสติก ABS

### 2.3.1 คุณสมบัติของพลาสติกABS

พลาสติกทั่วไปจะมีลักษณะแข็งแต่เปราะแตกหักง่าย หรือถ้ามีลักษณะแข็งเหนียวก็จะมีลักษณะอ่อนนิ่มไม่อยู่ทรง แต่พลาสติก abs แตกต่างจากพลาสติกทั่วไปเพราะเป็นพลาสติกที่มีความสมดุลทั้งในเรื่องความแข็งและความเหนียว สามารถคงสภาพรูปร่างได้ดี ทำให้มีคุณสมบัติทนทานต่อแรงกระแทกได้ดี และยังทนต่อแรงเสียดสี ความร้อน สารเคมีได้ดีกว่าพลาสติกธรรมดาทั่วไป มีช่วงอุณหภูมิที่สามารถใช้งานได้กว้างนั้นคือ -20 องศาเซลเซียสถึง 80 องศาเซลเซียส

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 2.3.2 โครงสร้างของพลาสติก ABS

พลาสติก ABS ได้มาจากการทำปฏิกิริยาของโมโนเมอร์ 3 ชนิดคือ สไตรีน (styrene), อะคริโลไนไตรล์ (acrylonitrile) และโพลิบิวทาไดอีน (polybutadiene) ซึ่งโมโนเมอร์ทั้ง 3 ชนิดล้วนส่งผลต่อคุณสมบัติของพลาสติก ABS โดยอะคริโลไนไตรล์ช่วยให้ทนความร้อนและสารเคมี บิวทาไดอีนช่วยให้มีความทนทานต่อแรงกระแทก ส่วนสไตรีนช่วยให้เนื้อพลาสติกมีพื้นผิวเป็นมันเงาสวยงาม และสามารถตัดแต่งรูปทรงได้ง่าย ผู้ผลิตพลาสติก ABS จึงสามารถปรับเปลี่ยนสัดส่วนของโมโนเมอร์ทั้ง 3 ชนิดเพื่อให้พลาสติก ABS ที่ผลิตมีคุณสมบัติตามที่ต้องการ

### 2.3.3 การประยุกต์ใช้งาน

ในอุตสาหกรรมรถยนต์ พลาสติกที่จะนำมาใช้จะต้องมีมาตรฐานคุณภาพสูง โดยจะต้องคงสภาพรูปร่างได้ดีไม่โค้งงอหรือบิดตัวเมื่ออยู่ในสภาวะที่มีความเค้นหรืออุณหภูมิที่เปลี่ยนแปลงไปมาก ซึ่งพลาสติก ABS มีคุณสมบัติที่ทนต่อสภาพดังกล่าวได้สูงจึงเหมาะกับการใช้เป็นชิ้นส่วนในรถยนต์

สำหรับอุตสาหกรรมผลิตเครื่องใช้ไฟฟ้าและอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์จะใช้พลาสติก ABS เป็นโครงภายนอกของเครื่องใช้ไฟฟ้า เนื่องจากมีความแข็งแรง ทนต่อการขีดข่วนเสียดสีเวลาใช้งาน และยังมีความสวยงามสามารถทำความสะอาดได้ง่าย

อุตสาหกรรมอื่นๆ เช่น ใช้ผลิตอุปกรณ์กีฬา, ท่อส่งก๊าซ, หมวกกันน็อก, โทรศัพท์มือถือ เป็นต้น

## 2.4 เทคนิคการวิเคราะห์ต่างๆ ที่ใช้ในโครงการวิจัย

### 2.4.1 เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction)

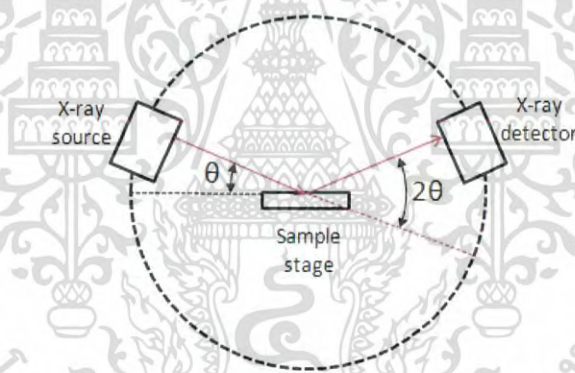
เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ หรือ X-ray Diffractometer (XRD) เป็นเครื่องมือ ที่ใช้ในการวิเคราะห์สมบัติของวัสดุ โดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ โดยสามารถทำการวิเคราะห์ได้ทั้งสารประกอบที่มีอยู่ในสารตัวอย่างและนำมาใช้ศึกษารายละเอียดเกี่ยวกับโครงสร้างผลึกของสารตัวอย่างซึ่งในผลึกของตัวอย่างแต่ละชนิดจะมีขนาดของ Unit Cell ที่ไม่เท่ากัน ทำให้ รูปแบบของการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ออกมาไม่เท่ากัน ทำให้เราสามารถหาความสัมพันธ์ของสารประกอบต่างๆ กับรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ได้ ซึ่งจะช่วยให้เราทราบว่า ในตัวอย่างนั้นมีสารประกอบอะไรอยู่บ้าง นอกจากนี้ผลการวิเคราะห์ของ XRD จะสามารถหาลักษณะขององค์ประกอบของตัวอย่างได้แล้วนั้นยังสามารถคำนวณหาปริมาณขององค์ประกอบต่างๆ ที่อยู่ในตัวอย่างคำนวณหาขนาดอนุภาคของแต่ละ Unit cell ความเครียดของตัวอย่างค่าความเป็นผลึกของตัวอย่างได้อีกด้วย นอกจากนี้ยังสามารถทำการวิเคราะห์องค์ประกอบของฟิล์มบางและคำนวณค่าความหนาของชั้นฟิล์มบางโดยผลที่ได้จะถูกนำไปเปรียบเทียบกับฐานข้อมูลมาตรฐาน JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standard)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



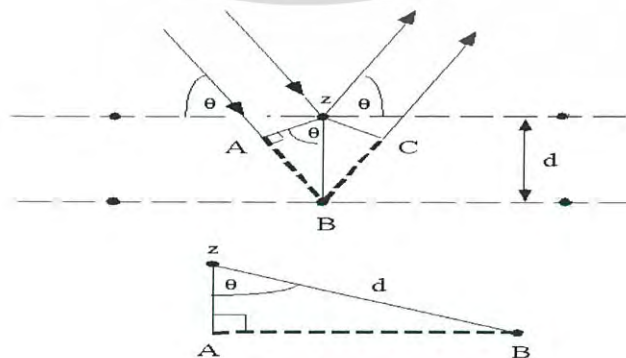
รูปที่ 2.8 เครื่องมือวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์

เมื่อรังสีเอกซ์ถูกยิงตกกระทบระนาบของอะตอมภายในผลึกที่มุมตกกระทบ  $\theta$  รังสีเอกซ์บางส่วนจะสะท้อนกลับ (การเลี้ยวเบน) ที่มุมสะท้อนเท่ากับมุมตกกระทบ ในการคำนวณค่าการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่ยิงผ่านชั้นผลึกที่อยู่ในตัวอย่างโดยจะใช้ Detector รับความเข้มของรังสีเอกซ์ที่เกิดจากการเลี้ยวเบนในมุมต่างๆ ดังรูป 2.8



รูปที่ 2.9 การทำงานของเครื่อง XRD

การพิสูจน์สมการของแบรกก์



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้เผยแพร่สิ่งใดที่อาจก่อให้เกิดข้อพิพาทของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

รูปที่ 2.10 การพิสูจน์สมการแบรกก์

เมื่อรังสีตกกระทบบนทั้ง 2 ลำ มีเฟสตรงกันทำมุม  $\theta$  กับระนาบ รังสีที่หนึ่งกระทบบนเข้ากับระนาบบน และสะท้อนออกมาทำมุม  $\theta$  กับระนาบ ส่วนรังสีที่สองกระทบบนเข้ากับระนาบถัดไปและสะท้อนออกมาทำมุม  $\theta$  กับระนาบที่สอง โดยรังสีที่สองจะเคลื่อนที่เป็นระยะทางเพิ่มขึ้น  $AB + BC$  แทรกสอดกับคลื่นลำที่หนึ่ง ซึ่งคลื่นทั้งสองลำอาจจะแทรกสอดแบบเสริม หักล้าง หรือ แทรกสอดกันแบบไม่ตรงเฟสกันได้ แต่ถ้าจะให้มีการแทรกสอดแบบเสริมกัน ผลต่างของระยะทางที่คลื่นเคลื่อนที่ขึ้นมาขึ้น จะต้องเท่ากับ จำนวนเต็ม ( $n$ ) คูณกับความยาวคลื่น ดังสมการต่อไปนี้

$$n\lambda = AB + BC \quad (2.1)$$

พิจารณาสมาเหลี่ยมมุมฉาก  $ABZ$  จะได้สมการ

$$AB = d \sin \theta \quad (2.2)$$

เนื่องจาก  $AB + BC$  ดังนั้น (2.2) จะเป็น

$$n\lambda = 2AB \quad (2.3)$$

แทนสมการ (2.2) ในสมการ (2.3) จะได้

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (2.4)$$

เมื่อ  $d$  คือ ระยะห่างระหว่างลำอิเล็กตรอนที่ตกกระทบบนระนาบ

$\theta$  คือ มุมที่ตกกระทบบน

$n$  คือ เลขจำนวนเต็ม

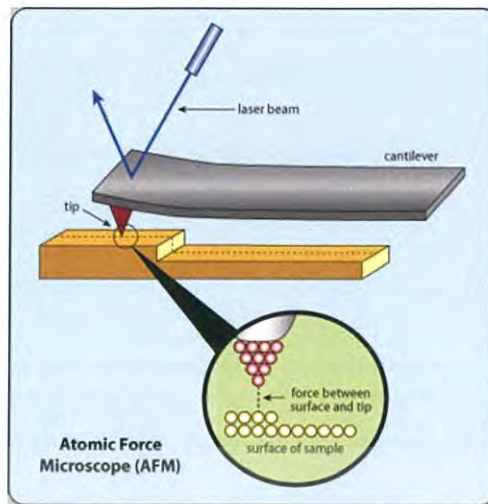
$\lambda$  คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์

#### 2.4.2 กล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม (Atomic Force Microscopy)

หลักการของเทคนิค Atomic Force Microscopy

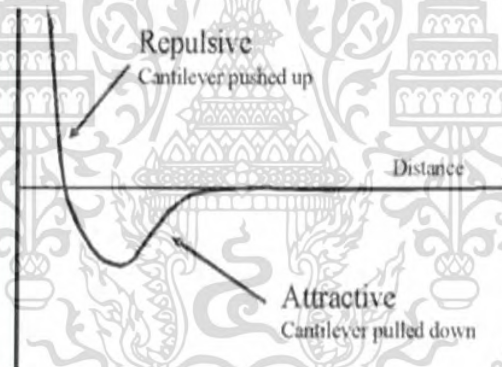
AFM เป็นเทคนิคประเภทหนึ่งในกลุ่มของ Scanning Probe Microscopy ซึ่งเป็นเทคนิคที่สามารถใช้ในการดูสภาพพื้นผิวของวัสดุประเภทต่างๆ ได้ โดยมีหลักการพื้นฐาน คือ การใช้เข็มตรวจวัดขนาดเล็ก (Probe Tip) ที่ทำจากวัสดุ Silicon nitride ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) เคลื่อนที่สแกน (Scanning) ไปทั่วบริเวณต่างๆ ของผิววัสดุ โดยการควบคุมของตัว Piezoelectric Scanner ซึ่งสภาพผิวของวัสดุที่แตกต่างกันไป จะก่อให้เกิดการเปลี่ยนแปลงกับเข็มตรวจวัด (Probe Tip) แตกต่างกันไป จึงทำให้ได้ภาพที่ออกมาสอดคล้องตามสภาพพื้นผิวในแต่ละบริเวณ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.11 แสดงองค์ประกอบหลักของเครื่องมือ Scanning Probe Microscope ในแบบ AFM

สำหรับในเทคนิคแบบ AFM ที่จะกล่าวถึงในที่นี่ สิ่งที่ทำให้คานที่มีเข็มเกาะอยู่ เกิดการโค้งงอขึ้นก็คือ แรงกระทำระหว่างอะตอม ซึ่งอาจจะเป็นแรงดึงดูดหรือแรงผลัก ก็ได้ขึ้นอยู่กับระยะห่างระหว่างเข็มปลายแหลม (Tip)

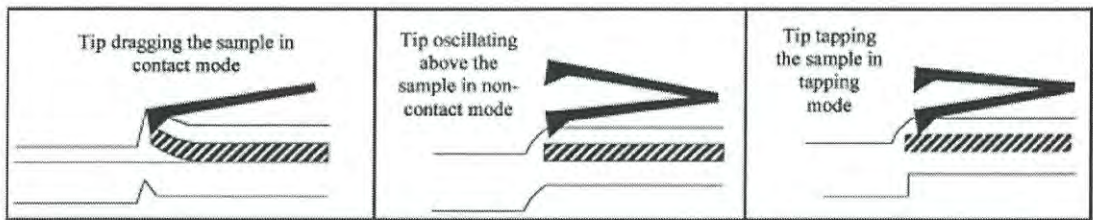


รูปที่ 2.12 ลักษณะของแรงกระทำระหว่างอะตอมที่เกิดขึ้นในระยะห่างระหว่างวัตถุต่าง ๆ กัน

เครื่องมือ Atomic Force Microscope ซึ่งจากภาพบริเวณตรงกลางก็คือบริเวณที่จะใช้วางชิ้นงานและก็เป็นบริเวณที่จะมีเข็มวัด (Probe Tip) วางอยู่ด้วย ส่วนที่บริเวณด้านบนของเครื่องมือจะมีกล้อง Video Microscope ติดตั้งไว้ เพื่อใช้สำหรับดูตำแหน่งของเข็มที่จะทำการวางลงบนบริเวณต่างๆ บนผิว ส่วนภาพที่เกิดขึ้นจากกล้องจะแสดงออกมาทางจอทีวี นอกจากนี้ทางด้านบนยังมีแหล่งให้กำเนิดแสงเลเซอร์ ที่จะใช้สำหรับเป็นตัวบอกตำแหน่งของเข็มที่เปลี่ยนแปลงไปเมื่อมีการเคลื่อนที่

AFM จะสามารถศึกษาได้อย่างน้อย 3 รูปแบบ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



(a)

(b)

(c)

รูปที่ 2.13 แสดงภาพที่เกิดจากการเคลื่อนที่ของเข็มปลายแหลมไปบนผิวงาน

(a) เทคนิคแบบ Contact mode

(b) เทคนิคแบบ Non-Contact mode

(c) เทคนิคแบบ Tapping mode

### 1) Contact mode

เป็นการวัดรูปทรงของสภาพผิวชิ้นงาน (Topography) โดยการขยับให้เข็มไสลด์ (Slide) ไปบนผิวงานซึ่งจะทำให้มีแรงผลักรุดขึ้น เนื่องจากว่า เข็มกับผิวงานจะอยู่ใกล้กันมาก (ประมาณ 1-2 Angstrom) ซึ่งแรงผลักรุดดังกล่าวนี้ จะเปลี่ยนแปลงไปตามรูปทรงของผิวงาน ซึ่งจะทำให้มีการโค้งงอ (Deflection) ของคาน (Cantilever) ที่มีเข็มยึดเกาะอยู่ที่ปลาย โดยมีขนาดของการเปลี่ยนแปลงสอดคล้องเป็นไปตามลักษณะรูปทรงของผิวงาน

อย่างไรก็ตาม เทคนิคแบบ Contact Mode นี้จะมีข้อเสีย คือ ในการที่จะลากให้เข็มตรวจวัดเคลื่อนที่ไสลด์ข้ามไปยังบริเวณต่างๆ บนผิวงาน อาจจะทำให้เกิดตำหนิ หรือสภาพพื้นผิววัสดุที่ต่างไปจากสภาพเดิมที่แท้จริง (Artifact) และความเสียหายเกิดขึ้นแก่ผิวงานได้ ยกตัวอย่างเช่น ภายใต้สภาวะบรรยากาศปกติ ที่ซึ่งมีอากาศและความชื้นในอากาศ จะเกิดหยดน้ำหรือสิ่งสกปรกติดอยู่บนผิวงาน ซึ่งเมื่อเกิดการเคลื่อนที่สแกนของเข็มวัดไปสัมผัสกับผิวที่มีชั้นบางๆ ของหยดน้ำ และสิ่งสกปรกดังกล่าวเกาะอยู่ จะทำให้มีแรงดึง (แรงไฟฟ้าสถิตย์ และแรงตึงผิว) ดึงให้ตัวคานที่มีเข็มยึดอยู่ที่ปลายเคลื่อนที่ลงมาสัมผัสกับชั้นดังกล่าว ทำให้ผลต่อค่าแรงระหว่างเข็มกับผิวงานที่เกิดขึ้นโดยรวมเปลี่ยนแปลงไป นอกจากนี้ ยังทำให้ผิวงานถูกทำลาย เช่น การฉีกขาด จากการลากเข็มไปบนผิวงาน

### 2) Non-Contact mode

เพื่อที่จะหลีกเลี่ยงปัญหาดังกล่าวข้างต้น จึงได้มีการพัฒนาเทคนิคแบบ Non-Contact mode ขึ้นมา โดยในที่นี้ ตัวเข็มปลายแหลม จะถูกยกขึ้นมาให้มีระยะห่างเหนือผิวงานสูงมากขึ้น คือประมาณ 10-100 Angstrom จึงไม่มีปัญหาเรื่องการทำลายโครงสร้างผิวงาน โดยในกรณีนี้ แรงกระทำระหว่างตัวคานที่มีเข็มปลายแหลมยึดเกาะอยู่กับผิวงาน จะเป็นลักษณะแรงดึงดูด ซึ่งจะเปลี่ยนแปลงไปตามรูปทรงของสภาพผิวงาน เช่นเดียวกัน

อย่างไรก็ตาม วิธีนี้จะมีข้อจำกัดที่เกี่ยวกับความละเอียดของภาพที่เกิดขึ้น นั่นคือแรงดึงดูดประเภท Van der Waals ที่เกิดขึ้นระหว่าง tip กับ surface ในกรณีนี้ จะเป็นแรงที่อ่อนกว่าเมื่อเทียบกับแรงผลักรุดที่เกิดขึ้นในกรณีของ Contact Mode ดังนั้น สัญญาณการเปลี่ยนแปลงจึงอาจจะไว (Sensitive) ต่อสิ่งแปลกปลอมที่อยู่บนผิวงาน อย่างเช่น หยดน้ำที่เกาะอยู่บนผิว

### 3) Tapping Mode

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ของ Tapping Mode เป็นเทคนิคที่รวมเอาลักษณะของการวัดทั้งในแบบของ Contact mode และ Non-Contact mode เข้าด้วยกัน กล่าวคือ ยังคงให้มีการสัมผัสกันระหว่างเข็มกับผิว

งานในระยะที่ใกล้กันมาก เหมือนกับกรณีของ Contact Mode เพื่อให้เกิดภาพที่ชัดเจน ในขณะเดียวกัน ก็ยังมีการสั่นหรือขยับเข็มปลายแหลมให้เคลื่อนที่ขึ้นลงไปพร้อมๆ กับการเคลื่อนที่สแกนไปยังบริเวณต่างๆ บนผิวงาน ดังนั้น จึงเป็นการหลีกเลี่ยงปัญหาการลากไกลเข็มปลายแหลม ซึ่งจะทำให้เกิดการทำลายสภาพของผิวงานได้ ดังที่เคยเป็นปัญหาใน Contact Mode

### 2.4.3 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope, SEM)

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด เป็นเครื่องมือสำคัญต่อการวิเคราะห์พื้นผิวของชิ้นงานที่ผ่านการเคลือบ เนื่องจาก SEM มีกำลังขยายตั้งแต่ 20 ถึง 3,000 เท่า และสามารถวิเคราะห์ชั้นเคลือบได้ลึกได้ถึง 300 เท่าของกล้องจุลทรรศน์ปกติ ทำให้ได้ผลดีต่อการวิเคราะห์ การวิเคราะห์ต้องทำความสะอาดชิ้นงานด้วยสารละลาย ทั้งนี้เนื่องจากชิ้นงานที่จะทำการทดสอบต้องอยู่ในสภาวะสุญญากาศ และถ้าหากชิ้นงานไม่นำไฟฟ้าต้องไปเคลือบด้วยทองคำป้องกันไม่ให้อิเล็กตรอนไปสะสมที่บนผิวชิ้นงานได้ โดยทั่วไป SEM มักต่อพ่วงอยู่กับการวิเคราะห์ด้วยรังสีเอกซ์ ทั้งนี้เพื่อวิเคราะห์ชนิดของธาตุของชิ้นงาน ซึ่งเรียกเทคนิคนี้ว่า Energy Dispersive X-ray Spectrometer (EDS)

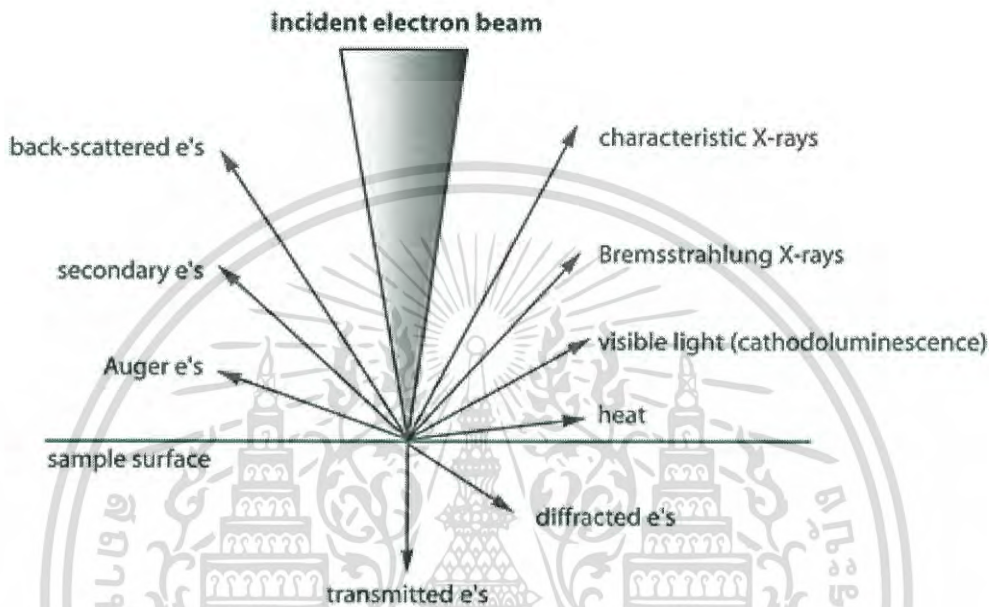


รูปที่ 2.14 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

จากรูป 2.14 ส่วนประกอบของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดจะมีส่วนประกอบที่สำคัญดังนี้ ส่วนบนสุดเป็นแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนที่เรียกว่าปืนอิเล็กตรอน (electron gun) อิเล็กตรอนจากแหล่งกำเนิดจะถูกเร่งให้เคลื่อนที่ลงมาตามคอลัมน์ซึ่งมีสภาพเป็นสุญญากาศด้วยความต่างศักย์แรงในช่วง 0 ถึง 30 กิโลอิเล็กตรอนโวลต์ โดยทิศทางการเคลื่อนที่จะถูกควบคุมด้วยเลนส์แม่เหล็กไฟฟ้าด้วยกัน 2 ชุด และปริมาณของอิเล็กตรอนจะถูกควบคุมโดยแอฟเพอเจอร์ (aperture) ซึ่งมีขนาดต่างกัน ตามลักษณะการใช้งานส่วนเลนส์แม่เหล็กไฟฟ้าชุดแรกเรียกว่าเลนส์

คอนเดนเซอร์ (condenser lens) นับว่าเป็นอุปกรณ์ที่มีความสำคัญที่สุดต่อการควบคุมลำอิเล็กตรอน เพราะเป็นเลนส์ที่ทำหน้าที่บีบลำอิเล็กตรอนที่วิ่งลงมาจากแหล่งกำเนิดให้เป็นลำที่ขนาดไม่กว้างเกินไป ทั้งสิ้น อีกทั้งยังมีให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

พื้นที่หน้าตัดเล็กสำหรับเลนส์อิเล็กตรอน (electron optictive) ซึ่งเป็นเลนส์ชุดสุดท้ายจะทำหน้าที่โฟกัสลำอิเล็กตรอนให้ไปตกบนผิวตัวอย่างชิ้นงาน โดยมีขดลวดควบคุมลำแสงอิเล็กตรอน (scanning coils) ทำหน้าที่กราดลำอิเล็กตรอนให้ไปบนผิวของชิ้นงานในกรอบพื้นที่สี่เหลี่ยมเล็กๆ ซึ่งพื้นที่ผิวของชิ้นงานบริเวณที่ถูกยิงด้วยลำอิเล็กตรอนนี้จะเกิดสัญญาณต่างๆ ขึ้นหลายชนิดดังรูป 2.15 และในตัวเครื่องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดยังมีอุปกรณ์สำหรับตรวจจับสัญญาณ (detector) ชนิดต่างๆ เพื่อประมวลผลออกมาเป็นภาพ



รูปที่ 2.15 สัญญาณต่างๆที่เกิดอันตรกิริยาระหว่างสารตัวอย่างกับลำอิเล็กตรอน

#### 2.4.3.1 หลักการของ Energy Dispersive X-ray Spectrometer (EDS)

การวิเคราะห์ธาตุด้วยรังสีเอกซ์ด้วยเทคนิค EDS เป็นระบบที่นิยมใช้กันมากในกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด (SEM) เนื่องจากสามารถวิเคราะห์ธาตุที่เป็นองค์ประกอบของวัตถุและใช้เวลาไม่นานในการวิเคราะห์โดยเทคนิค EDS มีหลักการวิเคราะห์คือเมื่อลำอิเล็กตรอนพลังงานสูงเคลื่อนที่เข้าชนอิเล็กตรอนในวงโคจรชั้นในของอะตอมเช่นชั้น K หรือ L แล้วเกิดการถ่ายโอนพลังงานให้แก่อิเล็กตรอนทำให้อิเล็กตรอนในชั้นที่ได้รับพลังงานดังกล่าวมีพลังงานสูงกว่าพลังงานยึดเหนี่ยว (binding energy) ของชั้นโคจรอิเล็กตรอนจึงหลุดจากวงโคจรทำให้เกิดที่ว่างของอิเล็กตรอนในชั้นโคจรหลังจากนั้นอะตอมที่อยู่ในสภาวะถูกกระตุ้นจะลดระดับพลังงานลงสู่สภาวะปกติในช่วงเวลาอันสั้นโดยอิเล็กตรอนของวงโคจรชั้นถัดออกไปจะลดระดับพลังงานลงมาให้เท่ากับพลังงานยึดเหนี่ยวของวงโคจรที่เกิดที่ว่างของอิเล็กตรอนโดยการปล่อยพลังงานส่วนเกินออกมาในรูปของรังสีเอกซ์แล้วอิเล็กตรอนจะเข้ามาแทนที่พลังงานส่วนเกินนี้มีพลังงานเท่ากับค่าความแตกต่างของระดับพลังงานยึดเหนี่ยวเฉพาะชั้นโคจรของอิเล็กตรอนและเฉพาะของธาตุนั้นๆ สำหรับการวิเคราะห์ธาตุด้วยรังสีเอกซ์แบบ EDS สามารถกระทำได้ 3 วิธีคือ

1. การวิเคราะห์ส่องกราดเฉพาะพื้นที่ (area scan analysis) หรือเรียกอีกอย่างหนึ่งว่าเอกซ์เรย์แมปปิง (x-ray mapping) ซึ่งจะเป็นการวิเคราะห์ที่ใช้ลำอิเล็กตรอนส่องกราดไม่บนพื้นผิว ตัวอย่างเป็นพื้นที่เล็กๆโดยความกว้างของพื้นที่ขึ้นกับกำลังขยายที่ใช้ลักษณะการส่องกราด

เป็นแนวจากซ้ายไปขวาและจากบนลงล่างภาพที่ได้จากการวิเคราะห์จะแสดงลักษณะการกระจายของธาตุนบนพื้นที่นั้นๆ

2. การวิเคราะห์ส่องกราดตามแนวเส้น (line scan analysis) เป็นการวิเคราะห์โดยใช้การส่องกราดลำอิเล็กตรอนตามแนวบนตัวอย่างตรงตำแหน่งที่สนใจเพื่อวัดความเข้มของรังสีเอกซ์เฉพาะตัวนิยมใช้ในกรณีที่ต้องการจะหาขอบเขตของรอยต่อหรือเฟสของโครงสร้าง

3. การวิเคราะห์เฉพาะจุดเป็นการวิเคราะห์ที่ให้ลำอิเล็กตรอนกระทบอยู่หนึ่งกับที่บนพื้นผิวตัวอย่างตรงจุดที่ต้องการวิเคราะห์เพื่อวัดค่าปริมาณรังสีเอกซ์เฉพาะตรงจุดที่ต้องการรังสีเอกซ์เฉพาะตัวที่เกิดจากตัวอย่างจะมีพลังงานตามสมการ

$$E = h\nu \quad (2.5)$$

เมื่อ  $E$  = พลังงานของรังสีเอกซ์  
 $h$  = ค่าคงที่ของพลัง (Planck's constant  $\approx 6.626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$ )  
 $\nu$  = ความถี่ของรังสีเอกซ์



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
 ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 2.5 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Yuwei Ye, Yongxin Wang, Hao Chen, Jinlong Li, Yirong Yao, Chunting Wang ทำการเคลือบฟิล์ม CrN และ CrCN ด้วยเทคนิค cathodic arc ion plating โดยโครงสร้างระดับจุลภาค คุณสมบัติเชิงกล ประสิทธิภาพเชิงความเสียดทานของฟิล์ม CrN และ CrCN ในอากาศ น้ำกลั่น และในน้ำทะเลนั้นได้รับการศึกษาเชิงเปรียบเทียบ ผลการศึกษาแสดงให้เห็นว่าคาร์บอนแบบอะมอร์ฟัสและคาร์ไบด์นั้นเกิดขึ้นในฟิล์ม CrCN ฟิล์ม CrCN แสดงให้เห็นว่าค่าความเสียดทานและการสึกหรอนั้นต่ำกว่าค่าของฟิล์ม CrN ภายใต้สภาพแวดล้อมทั้ง 3 แบบ ประสิทธิภาพความเสียดทานที่ต่ำกว่าของฟิล์ม CrCN นั้นมีความเกี่ยวข้องกับเฟสคาร์บอนแบบอะมอร์ฟัสที่มีการหลอกลืนในตัวเองได้ในขณะที่ประสิทธิภาพด้านการต้านการสึกหรอในน้ำทะเลนั้นจะเกี่ยวข้องกับสมบัติเชิงกลต่างๆที่ตีแยยมประสิทธิภาพในการต้านการกัดกร่อนที่ดีกว่า และค่าความต้านทานแนวเฉือนที่ต่ำกว่า

Yuwei Ye, Yongxin Wang, Chunting Wang, Jinlong Li, Yirong Yao เคลือบฟิล์มบาง CrCN โดยใช้วิธี multi-arc ion plating ด้วยอัตราการไหลแก๊ส  $C_2H_2$  ที่ต่างกันโครงสร้างระดับจุลภาค, ประสิทธิภาพเชิงกลและเชิงไตรโบโลยีถูกตรวจสอบอย่างเป็นระบบผลที่ได้แสดงให้เห็นว่าความเข้มของพิกมีความสัมพันธ์กับเฟสคริสตัล  $Cr_7C_3$  ซึ่งจะเด่นชัดมากขึ้นเมื่ออัตราการไหลเพิ่มขึ้นในช่วง 0 ถึง 15 sccm ในขณะที่ค่านี้จะลดลงเมื่ออัตราการไหล  $C_2H_2$  เพิ่มขึ้นไปจนถึง 30 sccm ค่าความแข็งเพิ่มขึ้นถึง 32.5 GPa เนื่องจากการก่อตัวของเฟส  $Cr_7C_3$  และอะมอร์ฟัส  $CN_x$  ที่ 10 sccm การเคลือบฟิล์มบาง CrCN ที่ทำขึ้นที่ 10-15 sccm แสดงให้เห็นการประยุกต์ใช้งานอย่างมีศักยภาพในการเป็นตัวเคลือบสำหรับชิ้นส่วนที่ลดความเสียดทานในน้ำทะเล

Cheng-Yi Tong, Jyh-Wei Lee, Chil-Chyuan Kuo, Sung-Hsiu Huang, Yu-Chen Chan, Hsien-Wei Chen, Jenq-Gong Duh พบว่าฟิล์มโครเมียมไนไตรด์แสดงลักษณะของคุณสมบัติเชิงกล ความต้านทานการกัดกร่อนและการเกิดออกซิเดชัน นอกเหนือจากนี้การเพิ่มคาร์บอนในฟิล์มโครเมียมไนไตรด์สามารถเพิ่มความแข็งและคุณสมบัติทางไตรโบโลยี ได้อย่างมีประสิทธิภาพ ชุดของแก๊สไนโตรเจนปริมาณสูงที่อยู่ในฟิล์มบางโครเมียมคาร์บอนไนไตรด์ที่มีปริมาณคาร์บอนที่แตกต่างกัน ทำขึ้นโดยวิธีการ cathodic arc evaporation (CAE) ซึ่งทำโดยการใช้อัตราส่วนการผสมของอัตราการไหลที่แตกต่างกันของแก๊สไนโตรเจนและแก๊สอะเซทิลีนโครงสร้างผลึกความหยาบของพื้นผิว โครงสร้างระดับจุลภาคความแข็งคุณสมบัติการยึดเกาะและสมบัติทางไตรโบโลยีถูกประเมิน โดยถูกตั้งข้อสังเกตว่าพื้นผิวที่ขรุขระและขนาดของเกรนจะลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณคาร์บอนโครงสร้างแบบนาโน ลามิเนตเกิดขึ้นเมื่ออัตราการไหลของแก๊สอะเซทิลีนเข้ากับ 17.5 sccm การเคลือบฟิล์มบางโครเมียมคาร์บอนไนไตรด์ที่ 3.5 at%C มีค่าความแข็งที่สุด มีสมบัติการยึดเกาะและไตรโบโลยีที่เหมาะสมที่สุด

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### บทที่ 3

## วิธีการดำเนินงานวิจัย

ในบทนี้จะกล่าวถึงขั้นตอนการเตรียมพลาสติกชนิดABS ในการเตรียมฟิล์ม การเคลือบฟิล์ม บางโครเมียมไนไตรด์ (CrN) และฟิล์มบางโครเมียมคาร์บอนไนไตรด์(CrCN)โดยมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

### 3.1 การเตรียมพลาสติกชนิดABSเพื่อใช้เป็นฐานรองรับ

#### 3.1.1 อุปกรณ์



รูปที่ 3.1 อุปกรณ์ในการเตรียมพลาสติกชนิด ABS เพื่อใช้เป็นฐานรองรับ (a) พลาสติก ชนิด ABS (b) สว่านไฟฟ้า (c) ตะขอ (d) ตัวทำละลายพลาสติก ABS (e) ปีกเกอร์ ขนาด 600 ml (f) นาฬิกาจับเวลา

#### 3.1.2 การเตรียมพลาสติกชนิด ABS

- 1) นำสว่านไฟฟ้าเจาะพลาสติกชนิด ABS ลึก 50 มิลลิเมตร
- 2) นำพลาสติกชนิด ABS ใส่ตะขอ โดยหมุนตะขอให้แน่นอย่าให้ตะขอหลุด
- 3) นำตัวทำละลายพลาสติกชนิด ABS เทใส่ปีกเกอร์แล้วนำมาต้มจนเดือด

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- 4) นำพลาสติกชนิด ABS ที่ติดตะขอแล้ว มาแขวน โดยให้ไอของตัวทำลายพลาสติกชนิด ABS กัดผิวของพลาสติกชนิด ABS ให้เรียบ จับเวลา 15 วินาที แล้วนำออกมาพักให้แห้ง
- 5) นำพลาสติกออกมาตากให้แห้ง
- 6) นำพลาสติกชนิด ABS ที่ตากแห้งแล้วไปกัดผิวหน้า โดยปฏิบัติ ดังข้อที่ 4 และ 5 จับเวลา 20 และ 30 วินาที ตามลำดับ หรือจนกว่าผิวของพลาสติกชนิด ABS จะเรียบ

### 3.2 การเตรียมฟิล์มบางโครเมียมคาร์บอนไนไตรด์ด้วยวิธีอีวีซีรีเอกทีฟแมกนีตรอนสปัตเตอริง



รูปที่ 3.2 ภาพแสดงเครื่องอีวีซีรีเอกทีฟแมกนีตรอนสปัตเตอริง

#### 3.2.1 ส่วนประกอบของเครื่อง

- 1) ห้องเคลือบสุญญากาศ ภายในห้องเคลือบสุญญากาศจะประกอบไปด้วย
  - ชุดเตอร์ ทำหน้าที่ปิดไอออนจากเป้าเพื่อไม่ให้ไอออนของโครเมียมตกลงแผ่นรองรับ
  - เป้าสารเคลือบ เป็นที่ติดตั้งเป้าโครเมียมและแม่เหล็ก
  - จานวางแผ่นรองรับ
  - หลอดไฟ ทำหน้าที่เพิ่มอุณหภูมิให้กับแผ่นรองรับ
- 2) ระบบหล่อเย็น ทำหน้าที่ควบคุมกับขดลวดความร้อนที่เป้าสารเคลือบไม่ให้ความร้อนมากเกินไป
- 3) แหล่งจ่ายไฟ ทำหน้าที่จ่ายไฟเข้าไปในห้องเคลือบ
- 4) แหล่งจ่ายไฟในการหมุนแท่นวางชิ้นงาน
- 5) ถังแก๊สที่ใช้ในการเคลือบแก๊สอะเซทิลีน, แก๊สไนโตรเจนและแก๊สอาร์กอน
- 6) ปั๊มดูดอากาศ (Rotary pump) ทำหน้าที่ดูดอากาศภายในห้องเคลือบให้เป็นสภาวะ

เอกสารนี้เป็นเอกสารสงวนลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี หากมีการนำเอกสารนี้ไปใช้โดยไม่ได้รับอนุญาตถือว่าผิดกฎหมาย

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งหากมีข้อผิดพลาดหรือข้อสงสัยใดๆ กรุณาแจ้งไปยังเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- 7) กล้องควบคุมความดันแก๊สทำหน้าที่ควบคุมระดับความดันของแก๊สอะเซทิลีนและแก๊สไนโตรเจนที่ป้อนให้กับห้องเคลือบสุญญากาศ
- 8) แผงควบคุมความดันในห้องเคลือบ



(a)

(b)

(c)



(d)

(e)

(f)



(g)

(h)

รูปที่ 3.3 ส่วนประกอบของเครื่อง (a) ภาชนะสุญญากาศ (b) ระบบหล่อเย็น (c) แหล่งจ่ายไฟระบบ (d) แหล่งจ่ายไฟในการหมุนแท่งวางชิ้นงาน (e) ถังแก๊สที่ใช้ในการเคลือบ (f) ปั๊มดูดอากาศ (Rotary pump) (g) กล้องควบคุมความดันแก๊ส และ (h) แผงควบคุมความดันในห้องเคลือบ

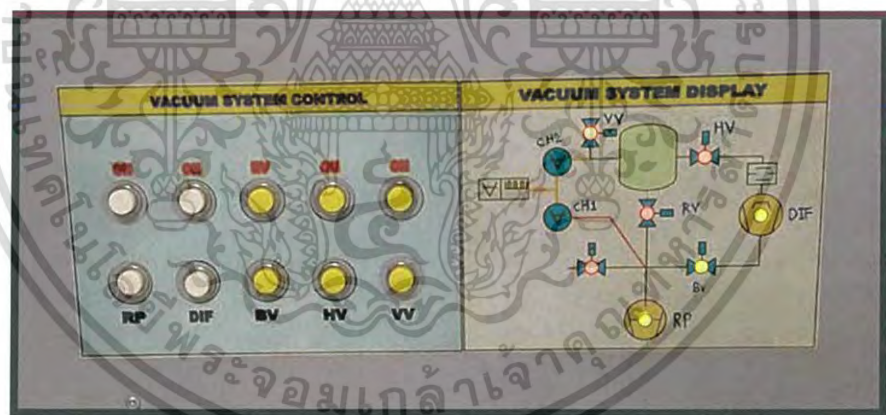
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 3.3 ขั้นตอนการใช้เครื่องในการเตรียมฟิล์มบางโครเมียมคาร์บอนไนไตรด์ (CrCN)

ตารางที่ 3.1 เงื่อนไขการเตรียมฟิล์มบางโครเมียมคาร์บอนไนไตรด์

ตัวแปร	ค่าที่กำหนด
ความดันพื้นฐาน	$2.2 \times 10^{-5}$ mbar
ความดันรวม	$4 \times 10^{-3}$ mbar
ความเร็วรอบ	9รอบ/นาที
กำลังไฟฟ้าขณะเคลือบโครเมียมคาร์บอนไนไตรด์	175W
อัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจน	50 sccm
อัตราการไหลของแก๊สอะเซทิลีน	0, 2, 4, 6, 8 sccm
เวลาทั้งหมดที่ใช้ในการสปีดเตอร์ริง	200 นาที
เวลาทั้งหมดที่ใช้ในการพัก	50 นาที
จำนวนรอบที่ใช้ในการสปีดเตอร์ริง	20 รอบ

#### 3.3.1 ขั้นตอนในการเคลือบ



รูปที่ 3.4 แผงควบคุมเครื่องสปีดเตอร์ริง

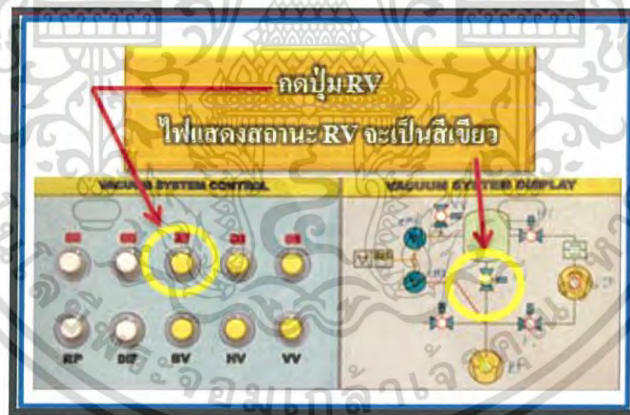
- 1) เปิดปั๊มลมที่ห้องควบคุม
- 2) เปิดฝา Chamber โดยการกดปุ่ม RP (ON) เมื่อกดแล้ว ไฟแสดง RP กับ BV จะติดเป็นสีเขียว
- 3) คลายตัวล็อกฝา Chamber ออก แล้วกดปุ่ม VV (ON) ไฟ VV จะติดเป็นสีเขียว รอจนอากาศภายในห้องสุญญากาศดันฝา Chamber ออก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3.5 การเปิดตัวล็อกฝาห้องสุญญากาศ

- 4) นำชิ้นงานที่เป็นพลาสติกชนิด ABS มายึดไว้ด้วยเทปบนแผ่นสไลด์
- 5) นำแผ่นสไลด์ไปวางบนจานรองแผ่นรองรับ หมุนจานรองแผ่นรองรับให้ชิ้นงานไปหลบอยู่ที่แผ่นซีตเตอร์
- 6) เมื่อปิดฝา Chamber แล้ว ให้ทำการกด WV (OFF) ไฟ WV จะเป็นสีแดง
- 7) จากนั้นกด RV เพื่อดูอากาศออกจาก Chamber ไฟแสดงสถานะ RV จะเป็นสีเขียว

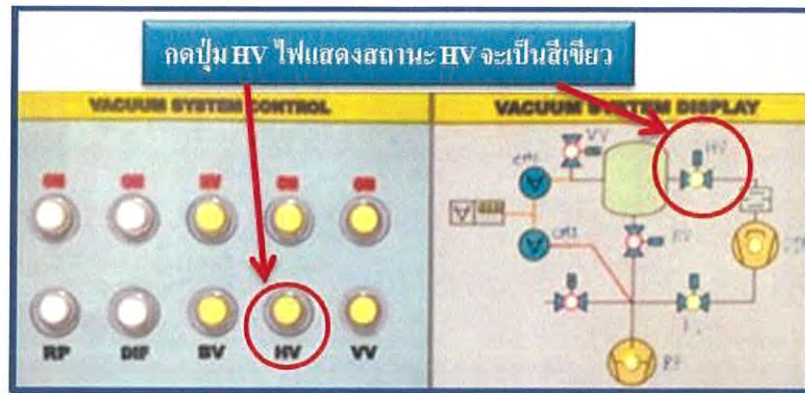


รูปที่ 3.6 ล็อกฝาห้องสุญญากาศและดูอากาศออกจากห้องสุญญากาศ

- 8) กด BV และ RV สลับกันจนกระทั่งความดันภายใน Chamber ลดลงเหลือประมาณ  $4.0 \times 10^{-2}$  mbar (ดูที่ CH2) และความดันภายในระบบท่อ ลดลงเหลือประมาณ  $6.0 \times 10^{-1}$  mbar (ดูที่ CH1)
- 9) เปิดระบบทำความเย็นเพื่อไม่ให้ระบบภายใน Chamber ร้อนเกินไป
- 10) หลังจากเปิดระบบ cooling แล้วให้กดปุ่ม DIF(ON) จับเวลาประมาณ 20 นาที เพื่อรอให้ Diffusion pump ร้อน
- 11) เมื่อครบ 20 นาทีแล้วให้กดปุ่ม HV ไฟแสดงสถานะ HV จะเป็นสีเขียวแล้วรอให้

เอกสารนี้เป็นเอกสารสงวนลิขสิทธิ์ของศูนย์วิจัยและพัฒนาเทคโนโลยีทางการแพทย์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี หากมีการนำเอกสารนี้ไปใช้โดยไม่ได้รับอนุญาตจากศูนย์วิจัยและพัฒนาเทคโนโลยีทางการแพทย์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี จะถือว่าผิดกฎหมาย

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งยังมีเหตุขัดแย้งในเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3.7 การดูอากาศออกจากห้องสุญญากาศทำให้ความดันภายในลดลง

- 12) เมื่อได้ค่าความดันพื้นแล้ว เปิดวาล์วก๊าซอาร์กอน (Ar) เพื่อทำการล้างหน้าเป้าโดยปรับความดันให้มีความดันเป็น  $4.0 \times 10^{-3}$  mbar และใส่กระแสจากเครื่องจ่ายกระแส 175-W โดยการปรับ Modify =58 จากเครื่อง Regulation จากนั้นเปิด output และจับเวลา 6 นาที ในขณะที่ล้างหน้าเป้าจะปิด output ตัว power supply ที่ใช้จ่ายไฟเพื่อหมุนแกนหมุน และปิดชัตเตอร์เพื่อป้องกันไม่ให้ไอออนแปลกปลอมที่เกาะอยู่หน้าเป้าตกลงบนชิ้นงาน



รูปที่ 3.8 แสดงความดันในห้องเคลือบบนแผงควบคุม



รูปที่ 3.9 power supply

- 13) เมื่อครบเวลา 6 นาที ปิด output จากเครื่อง Regulation และลดแก๊สอาร์กอนลง เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษานานาชาติ เมื่ออนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า จากแผงควบคุมความดัน รอความดันลด ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- 14) ทำการเคลือบชั้นโครเมียมเพื่อเป็นฐานในการทำฟิล์มโครเมียมคาร์บอนไนไตรด์ โดยทำตามขั้นตอนดังต่อไปนี้
- 14.1) เปิด output ตัว power supply ที่ใช้จ่ายไฟเพื่อหมุนแกนหมุน
  - 14.2) ใส่แก๊สอาร์กอน จนมีความดันเป็น  $4.0 \times 10^{-3}$  mbar
  - 14.3) เปิด output เครื่อง Regulation
  - 14.4) เปิดชัตเตอร์
- ทำการจับเวลา 10 นาที
- 15) เมื่อครบ 10 นาที ทำการพักโดยทำตามขั้นตอนดังต่อไปนี้
- 15.1) ปิดชัตเตอร์
  - 15.2) ปิด output เครื่อง Regulation
  - 15.3) ลดแก๊สอาร์กอนลง
  - 15.4) ปิด output ตัว power supply ที่ใช้จ่ายไฟเพื่อหมุนแกนหมุน
- ทำการจับเวลา 5 นาทีเมื่อครบเวลา ทำการเคลือบชั้นโครเมียมสลับกับการพักซ้ำอีกตามข้อ 14-15 จนครบ 3 รอบ
- 16) ทำการเคลือบโครเมียมคาร์บอนไนไตรด์ โดยทำตามขั้นตอนเช่นเดียวกับการเคลือบชั้นโครเมียมในข้อ 14-15 แต่เปลี่ยนจากการใส่แก๊สอาร์กอนเป็นการใส่แก๊สอะเซทิลีนและไนโตรเจนแทน โดยมีเงื่อนไขของการใส่แก๊สอะเซทิลีนและไนโตรเจนในการเคลือบโครเมียมคาร์บอนไนไตรด์ดังนี้

ตารางที่ 3.2 ตารางเงื่อนไขการปรับอัตราการไหลของแก๊สอะเซทิลีนและแก๊สไนโตรเจน

C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>		N <sub>2</sub>	
Flow rate (sccm)	Volume	Flow rate (sccm)	Volume
0	0	50	250
2	100	50	250
4	200	50	250
6	300	50	250
8	400	50	250



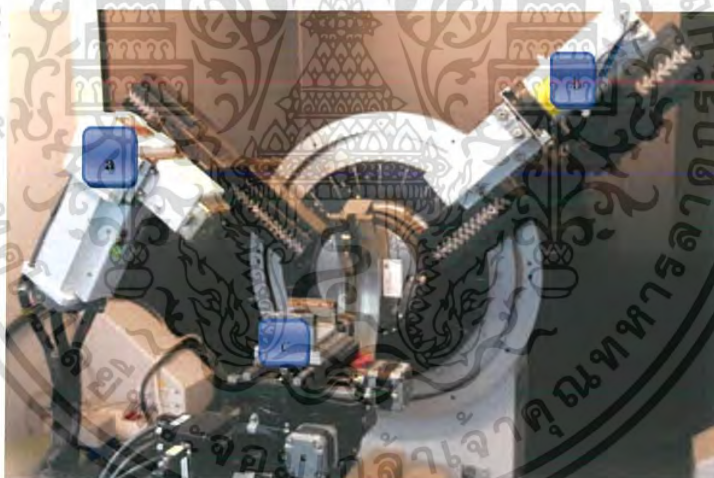
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
รูปที่ 3.10 ปุ่มปรับความดันแก๊สไนโตรเจนและแก๊สอะเซทิลีนในห้องเคลือบสุญญากาศ

- 17) ทำการเคลือบโครเมียมคาร์บอนไนไตรด์สลับกับการพัก เงื่อนไข 20 รอบตามลำดับ
- 18) เมื่อทำเคลือบชิ้นงานเสร็จแล้วทำการหมุนแกนเหล็กในทิศทางเข็มนาฬิกาเพื่อปิดชัตเตอร์ ทำการปิด output ที่เครื่อง Regulation และลดแก๊สอะเซทิลีนกับแก๊สไนโตรเจนโดยปรับจาก CH1 และ CH2 ตามลำดับ ให้ volume=0
- 20) กดปุ่ม DIF (OFF) ไฟแสดงสถานะจะเป็นสีแดงเมื่อกดปิด DIF แล้ว รอจนความดันประมาณ E-3 mbar (20 นาที) แล้วทำการกดปิด HV ไฟแสดงสถานะจะเป็นสีแดง
- 21) เมื่อปิด HV แล้วรอจนเครื่องเริ่มเย็นแล้วปิดระบบทำความเย็น
- 22) เปิด Chamber โดยทำเหมือนขั้นตอนที่ 3-4 จากนั้นนำ Sample ออกมา แล้วทำการปิด Chamber โดยการปิดฝาและหมุนตัวล็อกเข้า จากนั้น กด RV
- 23) กด RP (OFF) แล้วปิดสวิตช์เครื่องควบคุม

### 3.4 ขั้นตอนการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคต่างๆ

#### 3.4.1 ขั้นตอนการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ X-ray diffraction, Xrd

##### 3.4.1.1 ส่วนประกอบของเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์รุ่น D8DISCOVER

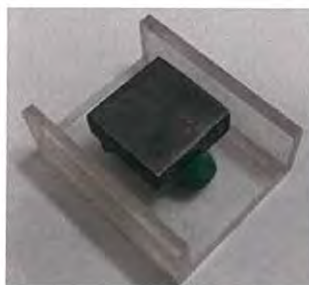


รูปที่ 3.11 ภาพส่วนประกอบของเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์

- (a) แหล่งกำเนิดรังสีเอกซ์
- (b) X-ray Detector
- (c) ฐานรองรับวัสดุรองรับ

- 1) นำชิ้นงานมาติดบนฐานรองรับชิ้นงานโดยใช้ดินน้ำมันในการติด ดังรูปที่ 3.12

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3.12 การนำติดชิ้นงานบนฐานรองชิ้นงาน

- 2) นำชิ้นงานที่ติดบนฐานรองชิ้นงาน มาวางบนฐานรองวัสดุรองรับ
- 3) ป้อนข้อมูลลงในโปรแกรม DIFFRAC plus XRD Commander เพื่อให้โปรแกรมประมวลผล

โดยกำหนดข้อมูล Start= 20

Increment = 0.02

Stop = 90

### 3.4.2 ขั้นตอนการวิเคราะห์ Energy dispersive x-ray spectroscopy, EDS

3.4.2.1 ขั้นตอนการวิเคราะห์ Energy dispersive x-ray spectroscopy ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope, SEM) รุ่น EVO MA10 จากบริษัท ZEISS

- 1) นำชิ้นงานมาติดบนฐานรองชิ้นงานในกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด
- 2) ปิดภาชนะสุญญากาศเพื่อส่องชิ้นงานเพื่อวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุของฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์ (CrN) และฟิล์มบางโครเมียมคาร์บอนไนไตรด์ (CrCN)



ภาพที่ 3.13 การปิดภาชนะสุญญากาศ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นับญาติให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 3.4.3 ขั้นตอนการวิเคราะห์ (Atomic Force Microscopy, AFM)

#### 3.4.3.1 เครื่องวิเคราะห์ Atomic Force Microscopy ของบริษัท Hitachi รุ่น SPA400



รูปที่ 3.14 กล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม

#### 3.4.3.2 ขั้นตอนการวิเคราะห์กล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม (Atomic Force Microscopy, AFM)

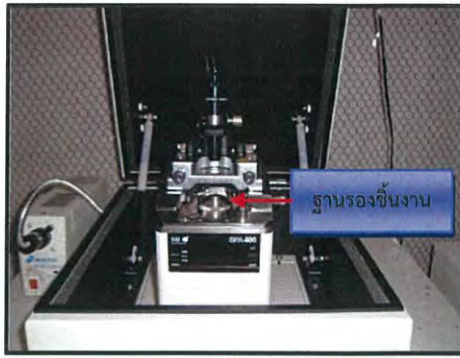
- 1) นำชิ้นงานมาทำความสะอาดด้วยการเป่าฝุ่นออกและนำแผ่นเหล็กติดที่ฐานของชิ้นงาน



รูปที่ 3.15 การติดแผ่นเหล็กที่ฐานของชิ้นงาน

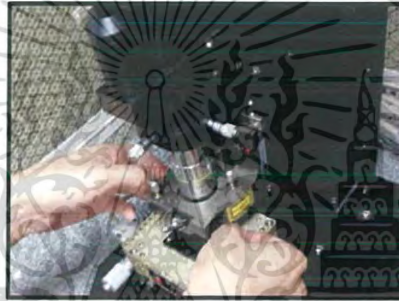
- 2) นำชิ้นงานที่ติดแผ่นเหล็กเรียบร้อยแล้ว มาติดบนฐานรองชิ้นงานในเครื่องวิเคราะห์กล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



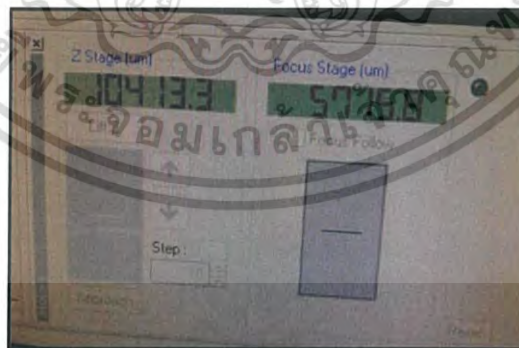
รูปที่ 3.16 การติดชิ้นงานกับกล่องจุลทรรศน์แรงอะตอม

- 3) หมุนเพื่อปรับหัวเข็มวัดให้ลงมาจนได้ระยะหนึ่งก่อน โดยเข็มที่ใช้วัด APPNANO รุ่น ACLA-50 ความถี่ (f) 160-225 kHz.



รูปที่ 3.17 หมุนปรับระยะของหัวเข็มวัด

- 4) กดปรับโฟกัสให้เครื่องช่วยหาโฟกัสอัตโนมัติโดยคอมพิวเตอร์ที่ใช้การควบคุม และเลื่อนหาบริเวณที่ต้องการวัด



รูปที่ 3.18 ปรับโฟกัส

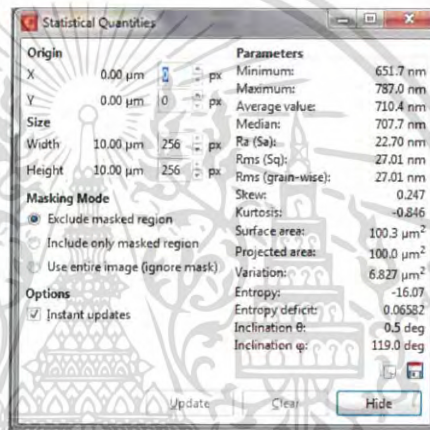
- 5) ปรับโหมดและกำหนดข้อมูลดังตารางที่ 3.3

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

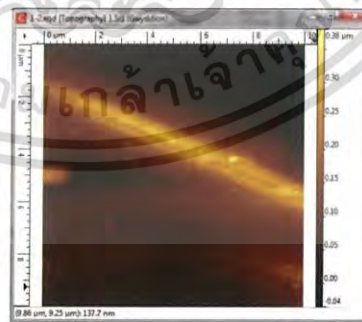
ตารางที่ 3.3 ตารางข้อมูลในการวัดความขรุขระด้วยกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม

ข้อมูล	ค่าที่กำหนด
Mode	Non-Contact mode
Scanning area	10 $\mu\text{m}$ $\times$ 10 $\mu\text{m}$
Scanning line	25.6 line
Scanning rate	1 Hz

- 6) ปรับเพิ่มให้ลงมาบริเวณบนพื้นผิวของชิ้นงานพอดิ โดยกดให้เครื่องปรับอัตโนมัติลักษณะของบริเวณที่ทำการวิเคราะห์
- 7) วิเคราะห์ความขรุขระของพื้นผิวด้วยโปรแกรม Gwyddion แสดงดังรูปที่ 3.19 และบริเวณที่ทำการวิเคราะห์แสดงดังรูปที่ 3.20 และรูปที่ 3.21



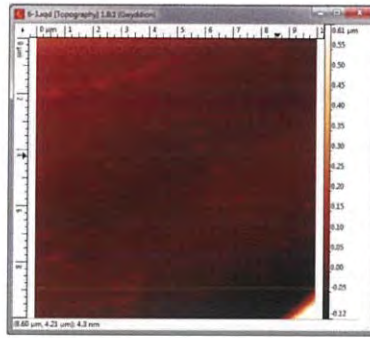
รูปที่ 3.19 ค่าความขรุขระเฉลี่ยกำลังสองที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยโปรแกรม Gwyddion



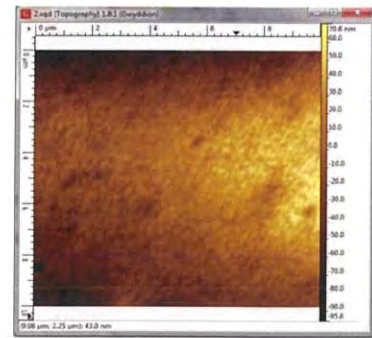
(a)

รูปที่ 3.20 ภาพจากกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอมของ (a) ฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์ (CrN) ที่เคลือบลงบนพลาสติกชนิด ABS

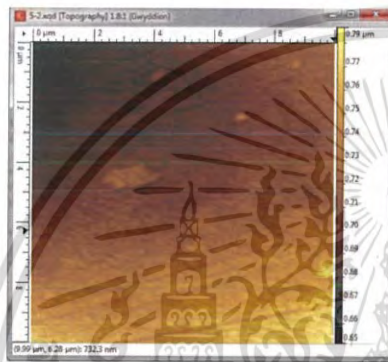
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



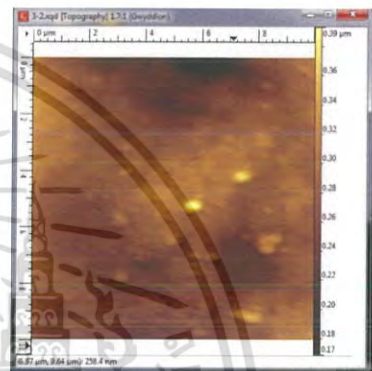
(b)



(c)



(d)



(e)

รูปที่ 3.21 ภาพจากกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอมของ (b) ฟิล์มบางโครเมียมคาร์บอนไนไตรด์ (CrCN) ที่ 2 sccm (c) 4 sccm (d) 6 sccm และ (e) 8 sccm

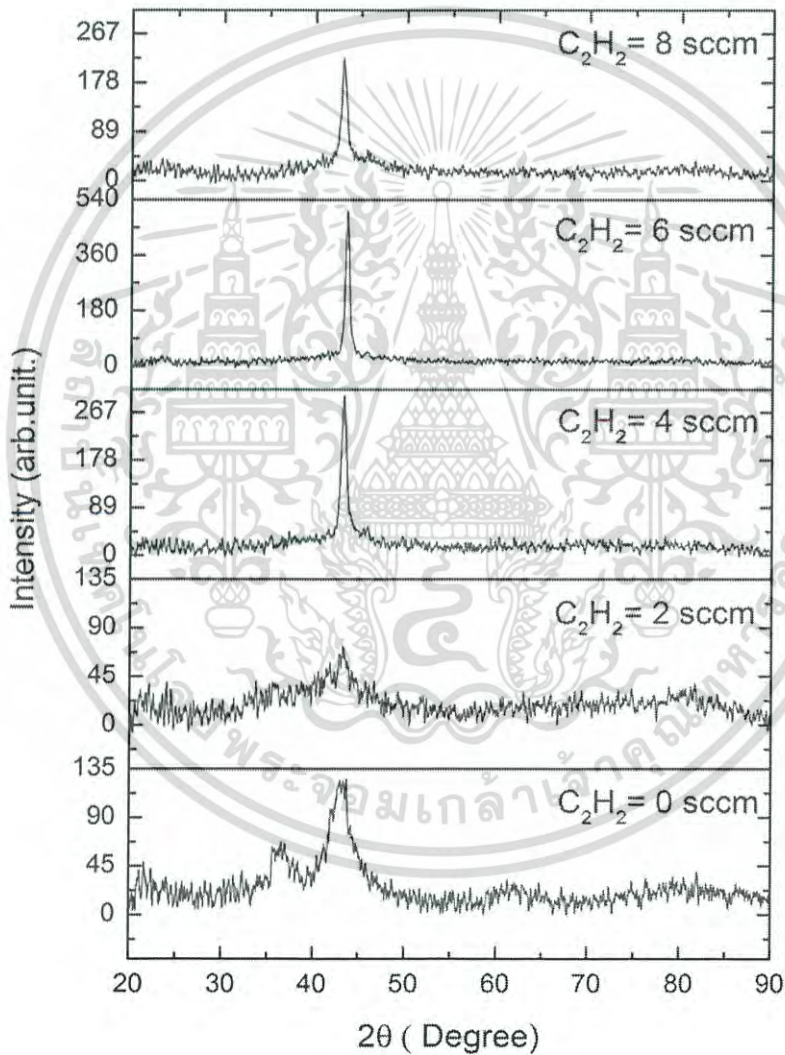
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## บทที่ 4

### ผลการวิจัยและการอภิปรายผล

#### 4.1 ผลการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction : XRD)

การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Xrd ได้ถูกนำมาใช้ในงานนี้เพื่อศึกษาและวิเคราะห์โครงสร้างพื้นผิวฟิล์มบางโครเมียมคาร์บอนไนไตรด์ (CrCN) ที่ทำการเคลือบด้วยอัตราการไหลของแก๊สอะเซทิลีนที่แตกต่างกันโดยทำการวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ด้วย detector ตั้งแต่มุม  $2\theta$  มีค่าระหว่าง 20-90 องศา และเลื่อนตัว detector ด้วยความเร็ว 0.02 องศา/วินาที ผลการวัด แสดงดังรูปที่ 4.1



รูปที่ 4.1 กราฟแสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผิวเคลือบฟิล์มบางโครเมียมคาร์บอนไนไตรด์ที่อัตราการไหลของแก๊สอะเซทิลีน ( $C_2H_2$ ) ที่ต่างกัน

จากรูปที่ 4.1 แสดงการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ในการทดสอบฟิล์มบางโครเมียมคาร์บอนไนไตรด์ (CrCN) ด้วยอัตราการไหลของแก๊สอะเซทิลีนที่แตกต่างกันเมื่อเทียบมุมการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่วัดได้กับฐานข้อมูลมาตรฐาน JCPDS 76-2494 พบว่ามีค่าตรงกับระนาบ CrN(200) โดยมีมุม

การเลี้ยวเบนคือ  $43.694^\circ$  มีโครงสร้างผลึกเป็นแบบคิวบิก สามารถคำนวณหาระยะห่างระหว่างระนาบได้จากสมการของแบรกก์หาได้จากสมการที่ (2.4) โดยในการวัด XRD ใช้  $CuK_\alpha$  เป็นแหล่งกำเนิดรังสีเอกซ์ในการวัด มีความยาวคลื่น  $1.54056 \text{ \AA}$  ขนาดของผลึก (Crystal size) หาได้จากสมการ

$$t = \frac{0.9\lambda}{FWHM \times \cos \theta} \quad (4.1)$$

เมื่อ  $t$  = ขนาดของผลึก  
 $\lambda$  = ความยาวคลื่น  
 $FWHM$  = ค่าความกว้างของพีคที่ระยะเป็นครึ่งหนึ่งของระยะสูงสุด

และค่าคงที่ผลึก (lattice constant) หาได้จาก

$$a = \sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)d^2} \quad (4.2)$$

เมื่อ  $a$  = Lattice constant  
 $hkl$  = ดัชนีมิลเลอร์  
 $d$  = ระยะห่างระหว่างระนาบ

ซึ่งค่าที่คำนวณได้จากสมการข้างต้นจะแสดงในตารางที่ 4.1

ตารางที่ 4.1 ค่าคงที่ผลึกและขนาดของผลึก

	อัตราการไหลของ แก๊สอะเซทิลีน (sccm)	ระยะห่างระหว่าง ระนาบ (nm)	Lattice constant (nm)	ขนาดของผลึก ( $\text{\AA}$ )
CrN (200)	0	0.2068	0.4136	24.7265
	2	0.2090	0.4179	11.5197
	4	0.2088	0.4176	96.4179
	6	0.2075	0.4150	139.7902
	8	0.2098	0.4196	86.3288

จากตารางที่ 4.1 ฟิล์มบางโครเมียมคาร์บอนไนไตรด์ (CrCN) ที่ทำการเคลือบด้วยอัตราการไหลของแก๊สอะเซทิลีนที่แตกต่างกันมีระยะห่างระหว่างระนาบอยู่ในช่วง  $0.2068 - 0.2098 \text{ nm}$  เมื่อพิจารณาขนาดผลึกพบว่าขนาดของผลึกอยู่ในช่วง  $11.5197-139.7902 \text{ \AA}$  ซึ่งจากตารางสรุปได้ว่าเมื่อเพิ่มอัตราการไหลของแก๊สอะเซทิลีน ขนาดของผลึกมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น โดยที่อัตราการไหลของแก๊สอะเซทิลีน  $6 \text{ sccm}$  มีขนาดของผลึกใหญ่ที่สุดนั่นคือเท่ากับ  $139.7902 \text{ \AA}$  และมีระยะห่างระหว่างระนาบอยู่ที่  $0.2075 \text{ nm}$  เมื่อพิจารณาค่าคงที่ผลึกของฟิล์มบางโครเมียมคาร์บอนไนไตรด์ (CrCN) ที่

ทำการเคลือบด้วยอัตราการไหลของแก๊สอะเซทิลีนที่แตกต่างกันจะมีค่าอยู่ในช่วง 0.4136–0.4196 nm ซึ่งค่านี้จะมีค่าใกล้เคียงกับค่าคงที่ผลึกที่ได้จากฐานข้อมูลมาตรฐาน JCPDS 76-2494 ของผลึกโครเมียมไนไตรด์ ( $a=0.4140$  nm)

จากรูปที่ 4.1 พบว่าที่อัตราการไหลแก๊สของแก๊สอะเซทิลีนในช่วง 0 – 6 sccm เมื่อนำมุมการเลี้ยวเบนที่วัดได้มาเปรียบเทียบกับฐานข้อมูลมาตรฐาน JCPDS 76-2494 พบว่ามีค่าตรงกับระนาบ CrN(200) แต่ที่อัตราการไหลแก๊สของแก๊สอะเซทิลีน 8 sccm มุมการเลี้ยวเบนที่วัดได้เมื่อเทียบกับฐานข้อมูลมาตรฐาน JCPDS 76-2494 พบว่าไม่แน่ชัดว่าตรงกับค่ามุมการเลี้ยวเบนของระนาบ CrN(200) มุมการเลี้ยวเบนมีค่าเอนเอียงไปทางระนาบ Cr<sub>2</sub>N(111) คือมีค่าอยู่ระหว่างค่ามุมการเลี้ยวเบนของระนาบ CrN(200) และระนาบ Cr<sub>2</sub>N(111) โดยเมื่อเทียบผลที่ได้กับข้อมูลงานวิจัยที่ได้ศึกษามา พบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผิวเคลือบของฟิล์มบางโครเมียมคาร์บอนไนไตรด์ มีโอกาสที่ผลที่วัดได้จะมีพีคที่เป็นการรวมกันระหว่างพีคของระนาบ CrN และระนาบ Cr<sub>2</sub>N จึงทราบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่ 8 sccm เป็นการรวมกันอยู่ระหว่างพีคของระนาบ CrN(200) และระนาบ Cr<sub>2</sub>N(111)

#### 4.2 ผลการวิเคราะห์ Energy dispersive x-ray spectroscopy (EDS)

การวิเคราะห์ธาตุที่เป็นองค์ประกอบของฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์ (CrN) และฟิล์มบางโครเมียมคาร์บอนไนไตรด์ (CrCN) ที่เคลือบลงบนพลาสติกชนิด ABS ด้วยเทคนิค Energy dispersive x-ray spectroscopy (EDS) โดยการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคนี้จะอาศัยอุปกรณ์ที่ติดตั้งอยู่กับเครื่องกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ผลการวิเคราะห์จะแสดงเป็นสเปกตรัมของธาตุที่เป็นองค์ประกอบอยู่ในฟิล์มนั้นๆ ตัวอย่างของสเปกตรัมที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคนี้แสดงดังรูป 4.2 และปริมาณธาตุที่เป็นองค์ประกอบของฟิล์มแสดงดังตารางที่ 4.2



รูปที่ 4.2 กราฟการวิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุของฟิล์มบางโครเมียมคาร์บอนไนไตรด์ (CrCN) ที่เคลือบลงบนพลาสติกชนิด ABS ด้วยอัตราการไหลของ C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 4 sccm

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.2 องค์ประกอบธาตุของฟิล์มโครเมียมไนไตรด์ (CrN) และฟิล์มบางโครเมียมคาร์บอนไนไตรด์ (CrCN)

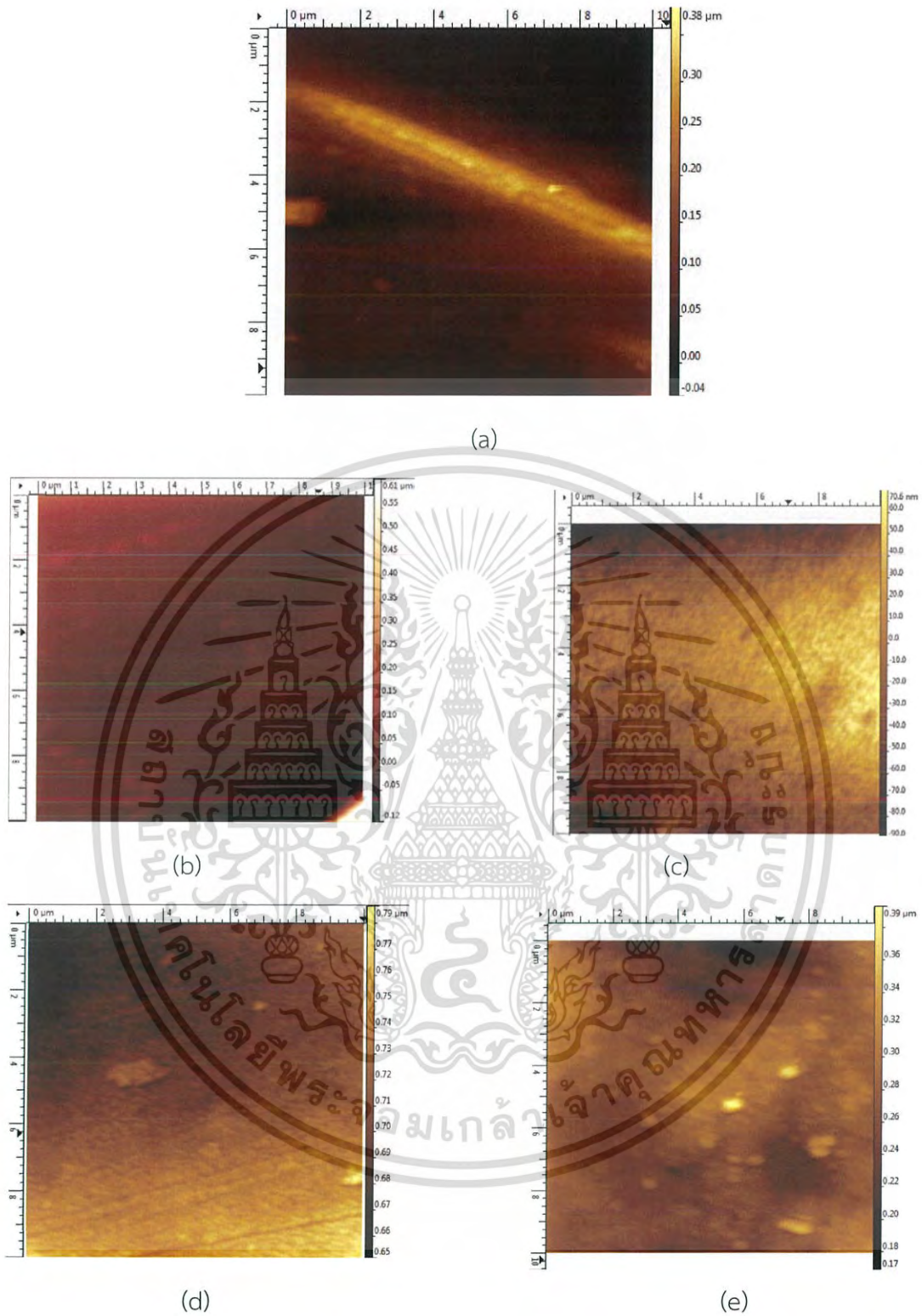
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (sccm)	ธาตุที่เป็นองค์ประกอบ (Atom%)			อัตราส่วน C : N : Cr
	คาร์บอน (C)	ไนโตรเจน (N)	โครเมียมไนไตรด์ (Cr)	
0	0	58.11	41.89	0:1.39:1
2	20.90	57.44	21.66	0.96:2.65:1
4	32.50	50.79	16.71	1.94:3.04:1
6	38.20	43.17	18.63	2.05:2.32:1
8	37.92	50.44	11.64	3.26:4.33:1

จากผลการทดลองในตารางที่ 4.1 แสดงให้เห็นถึงองค์ประกอบธาตุของฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์ (CrN) และโครเมียมคาร์บอนไนไตรด์ (CrCN) ที่เคลือบลงบนพื้นผิวพลาสติกชนิด ABS พบว่าในฟิล์มบางที่เคลือบ CrN มีอัตราส่วนอะตอมของธาตุโครเมียม:ไนโตรเจน (Cr:N) เท่ากับ 1:1.39 ซึ่งแสดงให้เห็นว่า อัตราส่วน Cr:N ไม่ใช่อัตราส่วน 1:1 ตามสูตรโมเลกุลทางเคมีของ CrN ที่ควรเป็นทั้งนี้เนื่องจากอาจเกิดจากการรวมตัวของ Cr และ N แล้วเกิดเป็นสารประกอบตัวใหม่ Cr<sub>2</sub>N<sub>3</sub> แต่เมื่อมีการเติมแก๊สอะเซทิลีนระหว่างกระบวนการสปัตเตอร์ริง พบว่าปริมาณแก๊สอะเซทิลีนที่เพิ่มขึ้นจะทำให้มีจำนวนอะตอมของ C ทำปฏิกิริยากับ Cr และ N ระหว่างการสปัตเตอร์ริงมากขึ้น ซึ่งสังเกตได้จากอัตราส่วนอะตอมของ C เมื่อเทียบกับ Cr มีค่าเพิ่มขึ้นจาก 0.96 ไปยัง 3.26

#### 4.3 ผลการวิเคราะห์กล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม (Atomic Force Microscopy : AFM)

จากการเคลือบฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์ (CrN) และฟิล์มบางโครเมียมคาร์บอนไนไตรด์ (CrCN) ที่เคลือบลงบนพลาสติกชนิด ABS ด้วยอัตราการไหลของแก๊สอะเซทิลีน (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) ที่แตกต่างกันคือ 0, 2, 4, 6 และ 8 sccm จากนั้นนำฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์ (CrN) และฟิล์มบางโครเมียมคาร์บอนไนไตรด์ (CrCN) ที่เคลือบลงบนพลาสติกชนิด ABS มาทำการวิเคราะห์ด้วย กล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม Atomic Force Microscopy (AFM) โดยกำหนดพื้นที่ที่ใช้ในการวัดมีขนาด 10µm × 10µm ภาพ AFM ของพื้นผิวฟิล์มบาง CrN และ CrCN แสดงดังรูปที่ 4.3 และผลการวิเคราะห์ความขรุขระของพื้นผิวด้วยโปรแกรม Gwyddion แสดงดังตารางที่ 4.3 และดังกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการไหลของแก๊สอะเซทิลีนกับค่าความขรุขระเฉลี่ยกำลังสอง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

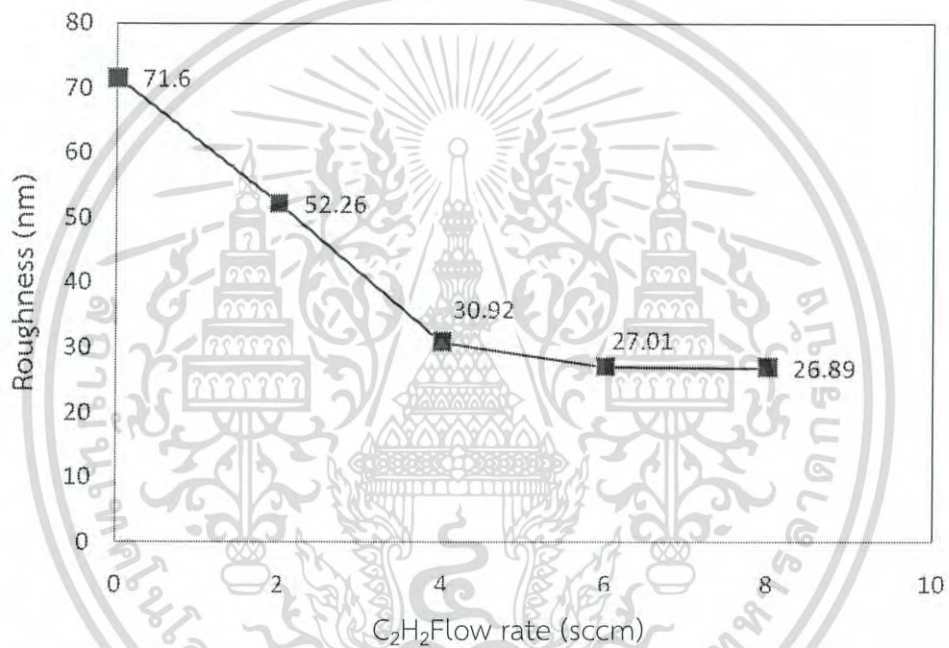


รูป 4.3 ภาพจากกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอมของฟิล์มบางโครเมียมคาร์บอนไนไตรด์ (CrCN) ที่ 2 sccm (c) 4 sccm (d) 6 sccm และ (e) 8 sccm

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.3 ค่าความขรุขระเฉลี่ยกำลังสองที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม

Sample	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Flow rate (sccm)	Roughness <sub>Rms</sub> (nm)
CrN	0	71.60
CrCN	2	52.26
	4	30.92
	6	27.01
	8	26.89



รูปที่ 4.4 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการไหลของแก๊สอะเซทิลีนกับค่าความขรุขระเฉลี่ยกำลังสอง

ผลจากการวิเคราะห์กล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม Atomic Force Microscopy พบว่าค่าความขรุขระเฉลี่ยกำลังสองของฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์ (CrN) ที่เคลือบลงบนพื้นผิวพลาสติกชนิด ABS นั้นมีค่าเท่ากับ 71.60 นาโนเมตร และค่าความขรุขระเฉลี่ยกำลังสองของฟิล์มบางโครเมียมคาร์บอนไนไตรด์ (CrCN) ที่เคลือบลงบนพื้นผิวพลาสติกชนิด ABS ด้วยอัตราการไหลของแก๊สอะเซทิลีน 2, 4, 6 และ 8 sccm มีค่าเท่ากับ 52.26, 30.92, 27.01 และ 26.89 นาโนเมตร ตามลำดับ แสดงดังตารางที่ 4.3 ซึ่งค่าดังกล่าวทำให้ทราบว่า ความขรุขระของพื้นผิวของฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์ (CrN) เมื่อเทียบกับพื้นผิวของฟิล์มบางโครเมียมคาร์บอนไนไตรด์ (CrCN) ที่เคลือบด้วยอัตราการไหลของแก๊สอะเซทิลีนที่แตกต่างกัน ความขรุขระของฟิล์มบางโครเมียมคาร์บอนไนไตรด์ (CrCN) นั้นมีค่าน้อยกว่า โดยความขรุขระจะมีค่าลดลงตามอัตราการไหลของแก๊สอะเซทิลีนที่เพิ่มขึ้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์และห้ามเผยแพร่โดยไม่ได้รับอนุญาตจากเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากรูปที่ 4.4 ความขรุขระของฟิล์มบางโครเมียมคาร์บอนไนไตรด์ (CrCN) ที่ทำการเคลือบด้วย อัตราการไหลของแก๊สอะเซทิลีนที่ต่างกันนั้น จะมีความขรุขระลดลงเมื่อเพิ่มอัตราการไหลของ แก๊สอะเซทิลีนและความขรุขระมีแนวโน้มที่จะคงที่ที่อัตราการไหลของแก๊สอะเซทิลีนที่ 6 sccm ขึ้น ไป นั้นหมายความว่า การเพิ่มอะตอมคาร์บอนเข้าไปในฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์ เพื่อทำเป็นฟิล์มบาง โครเมียมคาร์บอนไนไตรด์เคลือบลงบนพื้นผิวพลาสติกชนิด ABS นั้น จะทำให้พื้นผิวที่ได้มีความเรียบ มากขึ้น



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

## 5.1 สรุปผลการวิจัย

จากผลการวิเคราะห์ X-ray diffraction (XRD) ของฟิล์มบางโครเมียมคาร์บอนไนไตรด์ (CrCN) ที่ทำการเคลือบด้วยอัตราการไหลของแก๊สอะเซทิลีนที่แตกต่างกันลงบนพลาสติกชนิด ABS พบว่าเมื่อเทียบมุมการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่วัดได้กับฐานข้อมูลมาตรฐาน JCPDS 76-2494 ระบุว่าเมื่อมีค่าตรงกับระนาบ CrN(200) โดยเมื่อเพิ่มอัตราการไหลของแก๊สอะเซทิลีน ขนาดของผลึกมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น ซึ่งที่อัตราการไหลของแก๊สอะเซทิลีน 6 sccm จะมีขนาดของผลึกใหญ่ที่สุด นั่นคือเท่ากับ 139.7902 Å และค่าคงที่ผลึกของฟิล์มบางโครเมียมคาร์บอนไนไตรด์ (CrCN) ที่ทำการเคลือบด้วยอัตราการไหลของแก๊สอะเซทิลีนที่แตกต่างกันที่ได้จากการคำนวณนี้จะมีค่าใกล้เคียงกับค่าคงที่ผลึกของผลึกโครเมียมไนไตรด์ที่เทียบจากฐานข้อมูลมาตรฐาน JCPDS 76-2494 และยังพบว่าที่อัตราการไหลแก๊สของแก๊สอะเซทิลีน 8 sccm มุมการเลี้ยวเบนที่วัดได้มีค่าอยู่ระหว่างค่ามุมการเลี้ยวเบนของระนาบ CrN(200) และระนาบ Cr<sub>2</sub>N(111) โดยเมื่อเทียบผลกับงานวิจัยที่ได้ศึกษาทำให้ทราบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่ 8 sccm เป็นการรวมกันอยู่ของพีคของระนาบ CrN(200) และระนาบ Cr<sub>2</sub>N(111) ในด้านการวิเคราะห์ Energy dispersive x-ray spectroscopy (EDS) พบว่าเมื่อมีการเคลือบฟิล์มบางโครเมียมคาร์บอนไนไตรด์ (CrCN) ด้วยอัตราการไหลของแก๊สอะเซทิลีนที่ 0, 2, 4, 6, 8 sccm ปริมาณอะตอมของคาร์บอนมีค่าเพิ่มขึ้นตามอัตราการไหลของแก๊สอะเซทิลีนที่เพิ่มขึ้น และปริมาณแก๊สอะเซทิลีนที่เพิ่มขึ้นจะทำให้มีจำนวนอะตอมของ C ทำปฏิกิริยากับ Cr และ N ระหว่างการสเปกโตรสโกปีมากขึ้น ซึ่งสังเกตได้จากอัตราส่วนอะตอมของ C เมื่อเทียบกับ Cr เมื่อทำการวิเคราะห์ Atomic Force Microscopy (AFM) ทำให้ทราบว่า ความขรุขระของฟิล์มบางโครเมียมคาร์บอนไนไตรด์ (CrCN) ที่เคลือบลงบนพลาสติกชนิด ABS จะมีค่าความขรุขระน้อยกว่าความขรุขระของพื้นผิวของพลาสติก ABS ที่เคลือบด้วยฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์ (CrN) โดยความขรุขระจะมีค่าลดลงตามอัตราการไหลของแก๊สอะเซทิลีนที่เพิ่มขึ้นและมีแนวโน้มที่จะคงที่ที่อัตราการไหลของแก๊สอะเซทิลีนที่ 6 sccm ขึ้นไป เมื่อสรุปจากผลการวิเคราะห์ดังกล่าวของฟิล์มบางโครเมียมคาร์บอนไนไตรด์ (CrCN) จะเห็นว่าการเพิ่มอะตอมคาร์บอนเข้าไปในฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์ เพื่อทำเป็นฟิล์มบางโครเมียมคาร์บอนไนไตรด์และทำการเคลือบลงบนพื้นผิวพลาสติกชนิด ABS นั้น พื้นผิวที่ได้จะมีความเรียบมากขึ้น และพื้นผิวที่เรียบขึ้นนี้จะทำให้ค่าสัมประสิทธิ์แรงเสียดทานมีค่าน้อยลง ส่งผลให้พื้นผิวของพลาสติก ABS ที่เราเคลือบมีความลื่นมากขึ้น ซึ่งจากการผลวิเคราะห์ทั้งหมดที่กล่าวมานี้จะเห็นได้ว่าฟิล์มบางโครเมียมคาร์บอนไนไตรด์จึงมีความเหมาะสมที่จะนำไปเคลือบพื้นผิววัสดุเพื่อประยุกต์ใช้ในการทำแม่พิมพ์

## 5.2 ข้อเสนอแนะ

จากผลการวิเคราะห์ที่กล่าวมานั้น X-ray diffraction (XRD) พบเพียงแต่พีคของระนาบ CrN ไม่พบพีคของระนาบที่มีส่วนประกอบของคาร์บอน ทำให้อนุมานได้ว่าพีคของระนาบที่มีส่วนประกอบของคาร์บอนนั้นมีค่า Intensity น้อยมากๆ ทำให้ detector ของ XRD ไม่สามารถตรวจวัดและวิเคราะห์ค่า Intensity ได้ จึงควรมีการวัดผล X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) เพิ่มเติมเพื่อดู

โครงสร้างพันธะของฟิล์มบางโครเมียมคาร์บอนไนไตรด์ (CrCN) ที่ทำการเคลือบ ว่าคาร์บอนมีการสร้างพันธะกับธาตุอื่นอย่างไร ปริมาณเท่าไรบ้าง และควรจะมีการวัด Tribology ของฟิล์มบางโครเมียมคาร์บอนไนไตรด์ (CrCN) ที่เคลือบลงบนพลาสติกชนิด ABS เพื่อดูสมบัติทาง Tribology ว่ามีสมบัติทางไตรโบโลยีดีขึ้นกว่าฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์มากแค่ไหน และปริมาณคาร์บอนเท่าไรที่มีประสิทธิภาพดีที่สุด และเหมาะสมที่จะนำไปเคลือบลงบนพลาสติกชนิด ABS ในการทำเป็นแม่พิมพ์



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## เอกสารอ้างอิง

- [1] ดนัย กิจชัยนุกูล. (2547). กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (ออนไลน์). สืบค้นจาก : [www.rmutphysics.com/charud/oldnews/192/SEM.pdf](http://www.rmutphysics.com/charud/oldnews/192/SEM.pdf) [เมษายน 2547]
- [2] นันทน์พัฒน์สุภิญโญ. (2553). สมบัติทางกายภาพของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์เจือด้วยอลูมิเนียมและอินเดียม เตรียมโดยเทคนิค ดีซี แมกนีตรอน สเป็คเตอริง. วิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต. มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ
- [3] รศ.ดร.จตุพรวุฒิกนกกาญจน์. (2559). เทคนิค Atomic Force Microscopy (ออนไลน์). สืบค้นจาก : <http://www.seem.kmutt.ac.th/research/pentec/download> [2559]
- [4] ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ. (2555). เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (ออนไลน์). สืบค้นจาก : <https://www2.mtec.or.th/th/e-magazine> [กรกฎาคม-กันยายน 2555]
- [5] ศูนย์วิจัยทางฟิสิกส์ของฟิล์มบาง. (2559). Field Emission Scanning Electron Microscope (ออนไลน์). สืบค้นจาก : [the-p-center.org/src2/files/eq/fesem.pdf](http://the-p-center.org/src2/files/eq/fesem.pdf) [2559]
- [6] สมานมิตร ยาวิจิตร. (2556). พลาสติกเอบีเอส (ออนไลน์). สืบค้นจาก [www.eic.co.th/Portals/4/download/ABS%20Plastic.pdf](http://www.eic.co.th/Portals/4/download/ABS%20Plastic.pdf) [23 ธันวาคม 2556]
- [7] ส่วนประกอบและหลักการทำงานเบื้องต้นของ SEM (ออนไลน์). (2556). สืบค้นจาก : <https://research.dusit.ac.th> [2556]
- [8] FU Yong-zhong (付永忠). (2008). Influence of sputtering parameters on microstructure and mechanical properties of GeSbTe films. *Trans. Nonferrous. Met. Soc. China*. 18, 167-170
- [9] Hu Pengfei\*, and Jiang Bailing. (2011). Study on tribological property of CrCN coating based on magnetron sputtering plating technique. *Journal of Materials Science and Engineering*. 85, 994-998
- [10] Jui-Neng Tu<sup>a</sup>, Jenq-Gong Duh<sup>a,\*</sup>, and Shu-Yueh Tsaib. (2000). Morphology, mechanical properties, and oxidation behavior of reactively sputtered Cr-N films. *Jui-Neng Tu, et al. Surface and Coatings Technology*. 133-134, 181-185
- [11] P. Sukwisute<sup>a,\*</sup>, R. Sakdanuphab<sup>b</sup>. and A. Sakulkalavek<sup>a</sup>. (2016). Hardness and wear resistance improvement of ABS surface by CrN thin film. *Materials Today. Proceedings*. 00, 000-000
- [12] Will F. Piedrahita<sup>a</sup>, L. Emerson Coy<sup>b,\*</sup>, César Amaya<sup>c</sup>, Irantzu Llarena<sup>d</sup>, Julio César Caicedo<sup>a</sup>, and Luis Yate<sup>d</sup>. (2015). Influence of the negative R.F. bias voltage on the structural, mechanical and electrical properties of Hf-C-N coatings. *Surface and Coatings Technology*, doi : 10.1016/j.surfcoat.2015 . 12.050
- [13] Yuwei Ye, Yongxin Wang\*, Chunting Wang, Jinlong Li, and Yirong Yao. (2015).

Doping carbon to improve the tribological performance of CrN coatings in seawater. Yuwei Ye, et al. *Tribology International*. 90, 362-371

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปเผยแพร่ขึ้นด้านการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมีเหตุดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## เอกสารอ้างอิง (ต่อ)

- [14] Yuwei Ye, Yongxin Wang \* ,Chunting Wang, Jinlong Li, and Yirong Yao. (2015). An analysis on tribological performance of CrCN coatings with different carbon contents in seawater. Yuwei Ye, et al. Tribology International. 91, 131-139



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ภาคผนวก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



## ภาคผนวก ก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## Influence of sputtering parameters on microstructure and mechanical properties of GeSbTe films

FU Yong-zhong(付永忠)

Micro/Nano Science and Technology Center, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China

Received 8 March 2007; accepted 2 July 2007

**Abstract:** GeSb<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> films were deposited on Si substrates by RF magnetron sputtering, and the effects of sputtering power on the surface topography and anti-compression properties were studied with atomic force microscope(AFM) and nanoindenter. Meanwhile, the mechanical properties of GeSb<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> films with oxygen impurity were also investigated. The results indicate that proper sputtering power is important for obtaining GeSb<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> films with high compact structure and low surface roughness, which present good load-support capacity. Although the effect of oxygen impurity on the anti-compression properties of GeSb<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> films is not very significant as a whole, certain oxygen dosage can relax the internal stress, thereby the hardness of the films drops slightly.

**Key words:** GeSbTe films; sputtering parameters; microstructure; mechanical properties

### 1 Introduction

Nanometer and atomic scale surface modification on phase-change films using scanning probe microscope(SPM) is a new and promising method to store data with ultra-high density[1–2]. Although the optical and electrical properties of chalcogenide semiconductor have been addressed by many literatures[3–5], its mechanical properties have been rarely reported, especially, the effects of sputtering technical parameters on them have not been addressed so far. Noting that using tip-inducing phase change storage is a contact storage method, it is necessary to investigate the mechanical properties such as anti-compression while studying electric-inducing phase change on the material. Herein, atomic force microscope(AFM) and nanoindenter were employed to characterize surface topography and their mechanical properties of GeSb<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> films deposited with different sputtering powers and oxygen impurity. Thereby, a base is laid to study the phase change storage mechanism of GeSb<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> films and their disc production.

### 2 Experimental

The GeSb<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> films were deposited on Si(111)

substrates by RF magnetron sputtering equipment, and the compound target with 60 mm in diameter was provided by Mitsubishi Corporation. Two groups of samples were prepared in the experiment. One group alters the sputtering power with other parameters unchanged, and the detailed sputtering parameters are listed in Table 1. The other mainly makes the oxygen input flow vary at the sputtering power of 41 W.

**Table 1** Sputtering parameters of GeSb<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> films

Parameter	Value
Sputtering background pressure/mPa	7.0
Sputtering Ar gas pressure/Pa	0.1
RF input power/W	18, 41, 63, 84
Oxygen input flow rate/(mL·min <sup>-1</sup> )	0, 2, 8, 16
Sputtering bias/V	80
Substrate temperature/°C	25
Substrate size/mm	25×25
Target distance/mm	200
Sputtering time/min	40

DI Nanoscope III SPM was employed to analyze the surface topography of prepared GeSb<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> films. Nanoindentation was conducted with a TriboIndenter system provided by Hysitron Company. The indent tip employed was diamond Cono-Spherical tip, the apex

radius of which is about 2 μm. Nanoindentation test result was the average value obtained from four individual tests in different parts of the sample to ensure the reliability. All the tests were conducted on ambient condition.

### 3 Results and discussion

#### 3.1 Effect of sputtering power

When the sputtering power is not very high, the incident kinetic energy of atoms sputtered onto the substrate is comparatively small due to its own low energy, which leads to low surface transfer rate. Thus the film can easily present three-dimension growth mode, resulting in relatively high surface roughness, as shown in Fig.1(a). With the increment of the power, the roughness decreases, and the amount of island grains increases significantly with the drop of its roughness. In other words, the microstructure of GeSb<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> films becomes stable gradually. It can be seen from Fig.1(c) that at sputtering power of 63 W, the film surface has been quite smooth and compact, and the grains go much smaller. This should be ascribed to the growth transformation from three-dimension mode to two-dimension one, which makes for the optimization of the

structure of the film[6]. Too high power will reduce the surface quality of GeSb<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> films owing to the fact that part of the high energy sputtering particles caused by higher sputtering power collide intensively with the deposited film on the substrate, and the high energy particles play the role of etching the film in some degree accordingly[7–8]. Consequently, this will block the two-dimension growth of GeSb<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> film, and the surface quality of films is much affected, as shown in Fig.1(d).

The hardness and elastic modulus values of the film are mainly obtained by analyzing the load—displacement curves of the loading and unloading process with the nanoindenter[9], thereby the load supporting capacity of tested film can be reflected. Fig.2(a) shows the load—displacement curves of GeSb<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> film deposited by different sputtering powers. Fig.2(b) indicates that the hardness and elastic modulus of GeSb<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> films increase with the increment of sputtering power when other parameters are unchanged. At the same time, considering that the two measured values drop obviously at the power of 84 W, it is believed that there must be an optimum power for the mechanical properties of GeSb<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> film.

Generally speaking, the internal dislocation density

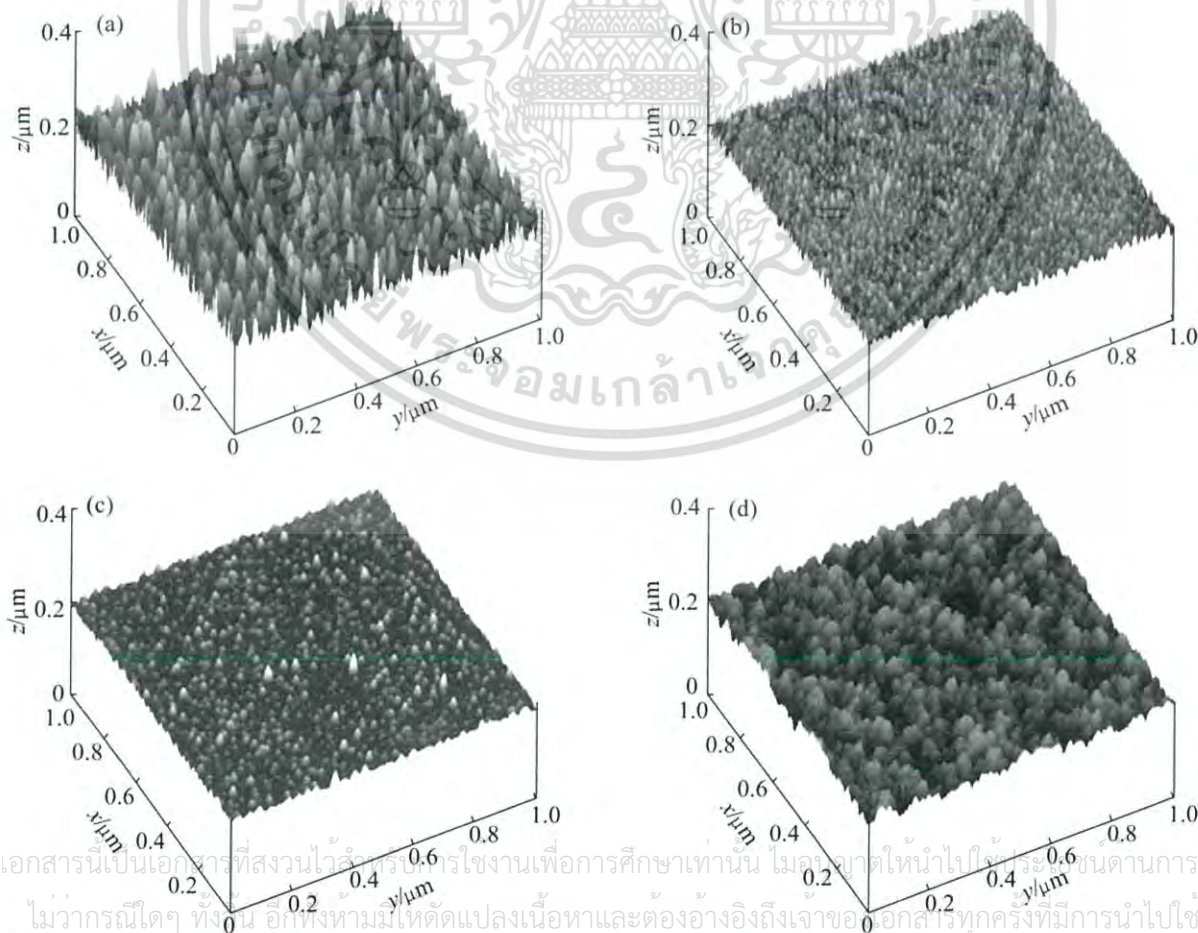


Fig.1 AFM images of GeSb<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> film deposited with different sputtering powers: (a) 18 W; (b) 41W; (c) 63 W; (d) 84 W

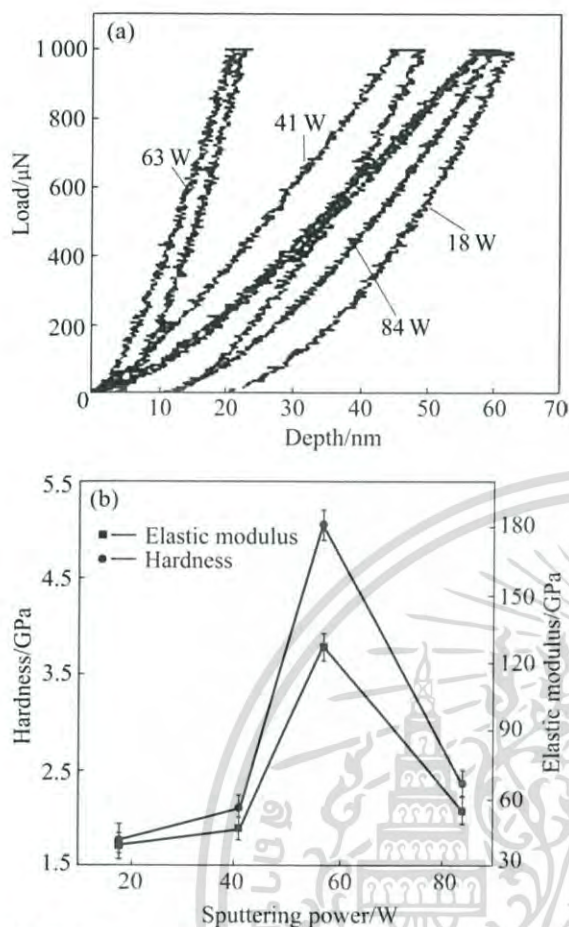


Fig.2 Effect of sputtering power on hardness and elastic modulus of GeSb<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> film: (a) Load—depth curves; (b) Variation curves of hardness and elastic modulus with sputtering power

or the structural compaction of the film may be taken into account to analyze the hardness and elastic modulus measured with nanoindenter[10–11]. However, the deposited GeSb<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> film by RF magnetron sputtering possesses the amorphous structure. In this case, The mechanical properties of the film should be emphasized particularly on the deformation mechanism of the material under the indenter[12].

Supposing that  $R_c$ ,  $R_s$  and  $R_d$  are resistances to compression, shear and compaction or densification for the GeSb<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> film underloading of indenter, respectively. The resistance for the deformation,  $R$ , would be overlapping of these resistances. Thus their relationship can be written as

$$R \propto (R_c R_s R_d) \tag{1}$$

On this basis, MAKISHIMA and MACKENZIE[13] gave the simplified formulae to calculate the hardness  $H$  and elastic modulus  $E$  of amorphous glassy material:

$$H = 5.16 \left( \frac{\beta}{10.8\rho_p - 1} \right)^{1/2} \rho_p^{3/2} G \tag{2}$$

$$E = 8.36C \cdot \rho_p \cdot G \tag{3}$$

where  $\rho_p$  and  $G$  are the packing density of atoms and bonding energy per unit volume, respectively;  $\beta$  is a coefficient directly related to bond strength, and  $C$  is a constant.

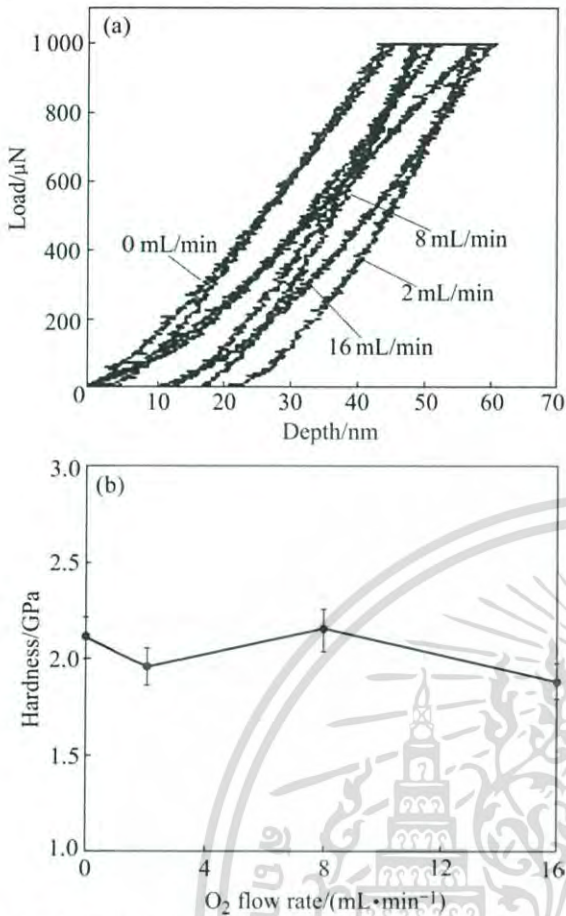
The above equations mean that the anti-compression properties of the amorphous GeSb<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> film greatly depend on the density of its internal packing atoms or the bond strength; in other words, the bigger the packing density or the bonding energy per unit volume of the film, the higher the values of hardness and elastic modulus of the material. So the previous experiment results, combined with the microstructure discussed before, can be considered with the increment of the compaction of the film accordingly. The density of the atoms and the bonding energy increase, so the film has high internal energy density. It is also well accepted that the indent tip must separate the bond between atoms in order to penetrate the material during nanoindentation. Thus, the film with higher internal energy density will present certain anti-compression capacity.

YEN[14] also discovered several solid materials whose hardness has a close relation with the density of the atoms and the bond energy. According to the energy density theory, they deemed that classical hardness should be related to the bond density. As to the drop of the hardness and elastic modulus values at the power of 84 W, it may be due to the loose structure caused by too much high energy sputtering particles or oxidation.

### 3.2 Effect of oxygen impurity

The surface compositions of GeSb<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> films deposited with different oxygen flow rates were analyzed by EDX. Evidently, the oxygen content increases in different degree with the increment of the oxygen input flow rate, especially, the content is more distinct at 16 mL/min. Besides, even there is no oxygen input during the process of sputtering, the composition of GeSb<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> film, sometimes, still has certain oxygen, due to the degasification of the target clamp caused by the large quantity of heat, which arises from the target and its clamp when the power is comparatively high[15].

Nanoindentation results indicate that the effect of oxygen impurity content on the hardness values of GeSb<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> films is not as marked as that of the power. The hardness, as a whole, varies between 1.8 and 2.2 GPa, and there is no obvious variation trend (Fig.3). However, the hardness value at certain oxygen content is under the average one. For example, the hardness values at oxygen input flow rate of 2 mL/min and 16 mL/min are lower than that with no oxygen input, about 0.15 GPa and 0.23 GPa, respectively.



**Fig.3** Effect of oxygen amount on hardness of GeSb<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> films: (a) Load—depth curves; (b) Variation curves of hardness with O<sub>2</sub> flow rate

On one hand, as addressed in Ref.[16], most of the deposited GeSbTe films are in the residual stress state, so part of the oxygen atoms relax the internal stress between Ge-Te, Ge-Sb and Sb-Te structures, thereby the anti-compression capability will decrease to some extent; On the other hand, the oxidation becomes more severe when the extra oxygen is input leading to the looser film structure[17]. In addition, it should be pointed out that the sputtering process is quite unstable when the oxygen is imported into the chamber. Moreover, whether the unstable factor influences the result is still unclear at present, and further research work is under way.

## 4 Conclusions

1) The compaction of the film goes higher increasingly with the increment of the sputtering power, and the surface roughness becomes smaller due to two-dimension growth mode of the film. Moreover, the anti-compression capacity increases markedly.

2) Too high power is liable to the decrease of the densification of the film, the surface quality and the mechanical properties of the film as well. The energy

density theory is adopted to explain the mechanism.

3) The effect of oxygen content on the hardness of GeSb<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> films is not as significant as that of sputtering power. However, the hardness of the GeSb<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> films with certain oxygen content drops slightly due to the relaxation of its internal stress.

## References

- [1] WRIGHT C D, ARMAND M, AZIZ M M. Terabit-per-square-inch data storage using phase-change media and scanning electrical nanoprobes [J]. IEEE Transactions on Nanotechnology, 2006, 5(1): 50–61.
- [2] SUGAWARA K, TANAKA K, GOTOH T. Scanning tunneling microscope modifications of amorphous Ge-Sb-Te films[J]. J Non-Cryst Solids, 2003, 326: 37–41.
- [3] ZHANG Guang-jun, GU Dong-hong, GAN Fu-xi. Study on the optical properties and erasing performance of Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> phase change thin films [J]. Acta Photonica Sinica, 2005, 34(4): 576–581.
- [4] HENDRIK F H, MARIN O B, YVES C M, MICHAEL B, KUMAR H W. Ultra-high-density phase-change storage and memory [J]. Nature Materials, 2006, 5(5): 383–387.
- [5] GOTOH T, SUGAWARA K, TANAKA K. Nanoscale electrical phase-change in GeSb<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> films with scanning probe microscope [J]. J Non-Cryst Solids, 2002, 29B: 968–972.
- [6] YANG Lie-yu, GUAN Wen-duo, GU Zhuo-ming. The film technique of material surfaces [M]. Beijing: Renmin Jiaotong Press, 1991. (in Chinese)
- [7] XU Xiao-hong, WU Hai-shun, ZHANG Fu-qiang, ZHANG Cong-jie, LI Zuo-yi. Study on deposition rate of AlN thin films using reactive magnetron sputtering [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2002, 31(3): 209–212. (in Chinese)
- [8] FU Yong-zhong, DING Jian-ning, YANG Ji-chang, XIE Guo-xin. GeSb<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> film surface and mechanical property characterized by fractal [J]. Journal of Vacuum Science and Technology, 2006, 26(4): 282–285. (in Chinese)
- [9] ZHANG Tai-hua. The testing technology and application on micro/nano meter mechanical properties [M]. Beijing: China Machine Press, 2005. (in Chinese)
- [10] OLIVER W C, PHARR G M. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology [J]. J Mater Res, 2004, 19(1): 3–20.
- [11] CHENG Yun-jun, LI Shi-qiong, LIANG Xiao-bo, ZHANG Jian-wei. Effect of deformed microstructure on mechanical properties of Ti-22Al-25Nb alloy [J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2006, 16(3): 2058–2069.
- [12] CHRISTOVA K, MANOV A, PAMUKCHIEVA V. Mechanical stress studies of amorphous Ge<sub>2</sub>Sb<sub>40</sub>-S60 film [J]. J Non-Cryst Solids, 2003, 325: 142–149.
- [13] MAKISHIMA A, MACKENZIE J D. Hardness equation for ormosils [J]. Journal of Sol-gel Science and Technology, 2000, 19(3): 627–630.
- [14] YEN C H. Correlation of hardness with atomic number density and bond energy density [D]. Cleveland, OH: Case Western Reserve University, 1985.
- [15] DIMITROV D, SHIEH H. The influence of oxygen and nitrogen doping on GeSbTe phase-change optical recording media properties [J]. Materials Science and Engineering, 2004, 107B: 107–112.
- [16] JONG C A, FANG W L, LEE C M. Mechanical properties of phase change recording media: GeSbTe films [J]. Jpn J Appl Phys, 2001, 40: 3320–3325.
- [17] GU Si-peng, HOU Li-song, LIU Bo, CHEN Jing. Optical and structural properties of oxygen-doped and annealed Ge-Sb-Te thin films [J]. Chinese Journal of Laser, 2004, 30(12): 1111–1114. (in Chinese)

(Edited by YANG Bing)



# Study on tribological property of CrCN coating based on magnetron sputtering plating technique

Hu Pengfei\*, Jiang Bailing

School of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Technology, Jinhua Road 5, Xi'an, Shaanxi province 710048, PR China

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 13 October 2010

Received in revised form

21 December 2010

Accepted 16 February 2011

### Keywords:

Magnetron sputtering

CrCN coating

Tribological property

Carbon bond

## ABSTRACT

The influence of carbon doping on tribological properties of CrCN coating was studied through preparation of coatings deposited on single crystal silicon and M2 high-speed steel (HSS) substrate using closed-field unbalanced magnetron sputtering ion plating technique. The friction coefficients were measured by pin-on-disc set-up and the wear traces of the coatings were observed by optical microscope. The microstructure and bond states of the coatings were characterized by atomic force microscope (AFM), transmission electron microscopy (TEM), X-ray diffraction (XRD) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The results show that the friction coefficient of coating decreases from 0.75 to 0.38, the micro-hardness increases from 1930 HV to 2300 HV, and the specific wear ratio of the coatings decreases from  $8.351 \times 10^{-15} \text{ m}^3/\text{Nm}$  to  $3.859 \times 10^{-15} \text{ m}^3/\text{Nm}$  with the increasing of carbon target current ( $I_C$ ) from 0 A to 1.5 A. The grain size and the roughness of the coatings both decrease with the increasing of carbon target current, at the same time the coatings transform from crystalline state to amorphous state.

Crown Copyright © 2011 Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

## 1. Introduction

CrN coating prepared through physical vapor deposition (PVD) is often used to prolong the service life of workpieces due to its high adhesion strength with substrate, high hardness and good thermal conductivity [1,2]. However, sometimes the CrN coating can not satisfy the application in specific conditions, especially under extreme conditions because of its high friction coefficient against steel (about 0.7) [3,4]. Therefore, the reparation technique for modified CrN coatings that can relatively remain the merits of the performance of CrN coatings as well as have a lower coefficient has become an academic focus in self-lubricating coating study in recent years. Among the methods to reduce the friction coefficient of coating doping is an easy one. Graphite is a widely used solid lubricant material with low friction coefficient, graphite doping can significantly reduce the friction coefficient of hard coatings [5]. Based on this, in this study magnetron sputtering ion plating technique is used to deposit the CrCN coatings with different carbon content through changing the graphite target current, and graphite in the coatings is expected to reduce the friction coefficient of coatings. The research for CrCN coatings is relatively small in the world [6–10].

It is particularly worth mentioned that closed-field unbalanced magnetron sputtering ion plating (CFBMSIP) is a very flexible physical vapor deposition technology [11]. This preparing method can produce dense, well adhered coatings, and it is also ideally suited to deposit multicomponent coatings [12].

This paper mainly studies the influence of different graphite target current on tribological property of CrCN coatings and analyzes reasons related. All these works are expected to provide experimental and theoretical supports for studies of CrCN coatings.

## 2. Experimental procedure

Reactive unbalanced magnetron sputtering deposition techniques were used to fabricate the CrCN coatings on high-speed steel and single crystal silicon substrates using two Cr (99.5%) targets and two graphite (99.95%) targets settled oppositely to each other. The substrates were placed on the substrate holder rotating from the chamber axis with the rotation speed fixed at 5 r/min. CrCN coatings were obtained by using high purity argon (99.99%) sputter alternately graphite and Cr targets and simultaneously introducing  $\text{N}_2$  (99.995%) into the chamber. Argon gas flow was controlled by mass flowmeter, while the reacting nitrogen gas was controlled by a built-in closed-loop optical emission monitor (OEM) by regulating the reactivity of  $\text{Cr}^+$  with the OEM settings at 60% for all depositions. As for CrCN coatings, the two Cr targets current was 1.5 A, and the graphite target current was respectively 0.3 A, 0.6 A,

\* Corresponding author. Tel.: +86 29 8231 2520; fax: +86 29 8231 2994.

E-mail address: [hupengfei1978@126.com](mailto:hupengfei1978@126.com) (H. Pengfei).

**Table 1**  
Carbon content and coating thickness of the coatings with different graphite target current.

Sample no.	1	2	3	4	5	6
Graphite target current (A)	0	0.3	0.6	0.9	1.2	1.5
C content (at%)	0	4.72	26.98	27.13	30.89	46.43
Coating thickness ( $\mu\text{m}$ )	1.15	1.20	1.64	2.05	2.24	2.50

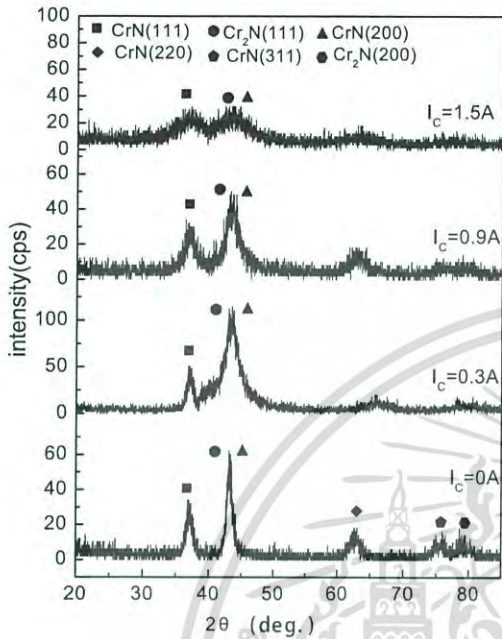


Fig. 1. XRD spectra of CrCN coatings.

0.9 A, 1.2 A and 1.5 A. As for CrN coating, the two Cr targets current was 1.5 A and the two graphite targets were shielded by aluminum baffles.

The friction coefficients were evaluated employing a pin-on-disk tribometer using GCr15 steel ball as sliding counterpart. The sliding speed was 22 cm/s and the load fixed at 2N. The specific wear ratio was calculated and the features of the wear traces were observed too. The composite micro-hardness values of the coatings on the high-speed steel substrates were tested by a HVS-1000 digital micro-hardness tester, where the load on Vickers indenter was 50 g, the loading time was 10s. Then the actual micro-hardness values of coatings were calculated according to the empirical model raised by B. Jonsson and S. Hogmark [13]. Phase composition of coatings was analyzed using XRD diffractometer with CuK $\alpha$  anode (SHIMADZU LIMITED XRD-7000s, voltage: 40 kv, current: 40 mA, scan speed: 5 deg/min, sample spitch: 0.02 $^\circ$ ). The chemical and bonding states were characterized using XPS spectra obtained by Axis Ultra (UK) using Monochromatic Al K $\alpha$  (150W, 15 KV,

1486.71 ev). The vacuum in the spectrometer was 10 $^{-9}$  Torr. Biding energies were calibrated relatively to C1s hydrocarbon peak at 284.8 ev which was adsorbed on the surface of the samples. The surface morphology of the coatings was observed using AFM and the section of the coatings was observed by TEM (300 KV JEOL JEM-3010, resolution: 0.17 nm).

**3. Results**

*3.1. Characterization of the films*

Table 1 shows the carbon content and thickness of the coatings with different graphite target current respectively measured by SEM and XPS. It can be seen that carbon content and coating thickness increase with the increasing of graphite target current.

The property of material is mainly related to its phase composition and microstructure. As for CrN coatings prepared by magnetron sputtering, it is easy to form two-phase mixture composed of Cr $_2$ N and CrN and difficult to form single-phase CrN coating. In Fig. 1, the highest diffraction peak locates at 43.2 $^\circ$ , just in the middle of the highest peak of Cr $_2$ N and CrN. So, it is considered that the coating is composed of Cr $_2$ N and CrN two-phase mixtures in this paper.

When carbon element is doped into the coatings no visible diffraction peaks relating to carbon are found, and the diffraction peaks intensity becomes lower, and significantly broadening, showing amorphous characteristics. This is due to the difference in crystal structures of carbon simple substance, chromium carbide and chromium nitride. The carbon atoms can not replace the nitrogen atom in chromium nitride crystal structure to form chromium carbonitride, and can only form phase whose crystal is different from chromium nitride. Thus the carbon element disturbs the normal crystal arrangement of chromium nitride, the coatings transform from crystalline state to amorphous state, and the grain size gradually becomes smaller. Because the carbon content in the coating is less and it mainly exist in amorphous state, the chromium carbide and carbon simple substance can not be easily detected in XRD spectra.

Fig. 2 shows the AFM photographs of the CrCN coatings. When  $I_c = 0$  A, that is for CrN coating, the surface grains are cobblestone-like stacked, and the grain size is about 0.2  $\mu\text{m}$ . When  $I_c = 0.3$  A, the surface morphology remains unchanged, but the grain size obviously decreases, only about 0.1  $\mu\text{m}$ . While, when  $I_c = 0.9$  and  $I_c = 1.5$  A there are no visible grains, which shows that the surface of the coating has been very smooth. This is because the doped carbon element forms more nucleation centers in the coatings and disturbs the normal crystal growth of CrN, limiting the CrN grains excessive growth. Thus, with the increasing of carbon target current, the grain size of CrCN coatings becomes smaller and the surface becomes more smooth. This helps reduce the friction coefficient and increase the hardness.

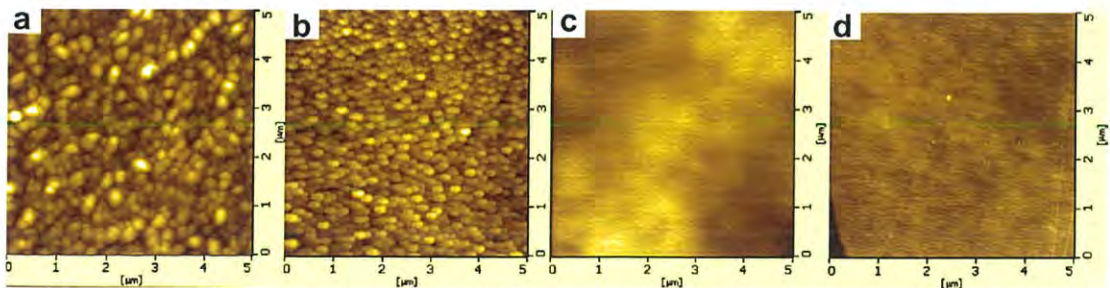


Fig. 2. Two-dimensional AFM photographs of the coatings, (a)  $I_c = 0\text{A}$ ; (b)  $I_c = 0.3\text{A}$ ; (c)  $I_c = 0.9\text{A}$ ; (d)  $I_c = 1.5\text{A}$ .

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี ซึ่งการนำเอกสารนี้ไปใช้โดยไม่ได้รับอนุญาตจากมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี ถือว่าผิดกฎหมาย

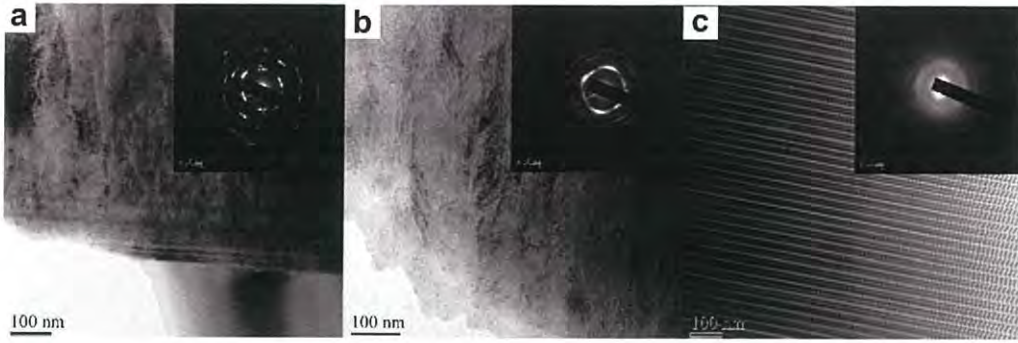


Fig. 3. TEM images and diffraction patterns of CrCN coating. (a)  $I_c = 0\text{ A}$ ; (b)  $I_c = 0.3\text{ A}$ ; (c)  $I_c = 1.5\text{ A}$ .

Fig. 3 shows the section TEM images and selected area electron diffraction (SAED) patterns of the CrCN coatings, respectively. When  $I_c = 0\text{ A}$ , that is for CrN coating, the TEM image exhibits dense columnar structure and the SAED pattern shows obvious crystal characteristics. When  $I_c = 0.3\text{ A}$ , that is a small amount of carbon doped, the columnar crystal grain size of the coating significantly decreases, the SAED pattern shows concentric rings, and the diffraction rings significantly widen, indicating amorphous features. When  $I_c = 1.5\text{ A}$ , that is more carbon doped, the coating shows apparent multilayer structure, and the periodicity thickness of multilayer structure can be determined to be about 2 nm, at the same time SAED pattern indicates that the coating mainly exists in amorphous state. All these results agree well with the XRD analysis results.

The XPS scan spectra exhibiting the chemical structural and bonding states in the CrCN coating ( $I_c = 0.9\text{ A}$ ) is shown in Fig. 4. Dominant signals of Cr, C, N and small amount of O are detected. Because the substrate has been firstly bombarded with  $\text{Ar}^+$  ion for 30 min, it is reasonable to conclude that the signals of O is not from surface contamination. The detected signals of O is believed to intrinsically exist in the film. Except the dominant signals, the signal of Ar is also detected. In the deposited coating, the  $\text{Ar}^+$  ion as the unavoidable impurity enters into the CrCN coatings since it is selected as the glow discharge gas or the bombarding ions for the XPS analysis, but the content of Ar is lesser illuminated by low signal intensity.

The existing form of carbon element in the coatings plays an important role on friction coefficient of CrCN coatings. In this paper the CrCN coatings are analyzed by XPS. The C1s fine spectra is shown in Fig. 5. The dominant C1s component is located at a binding energy of 284 eV with a shoulder at a lower binding energy located at 283 eV. The peaks at 284 and 283 eV are characteristic for C–C and C–Cr bonds. As the coating has some O element, there may be C–O bond. Through Gaussian fitting, it can be calculated that the C–C bond ratio is about 67.9%. Analyzing the

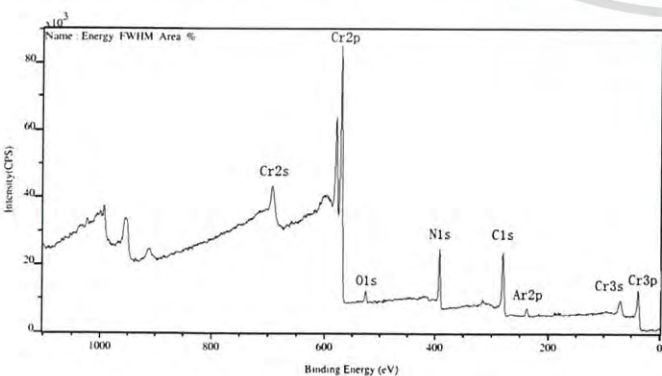


Fig. 4. XPS spectra of CrCN coating ( $I_c = 1.5\text{ A}$ ).

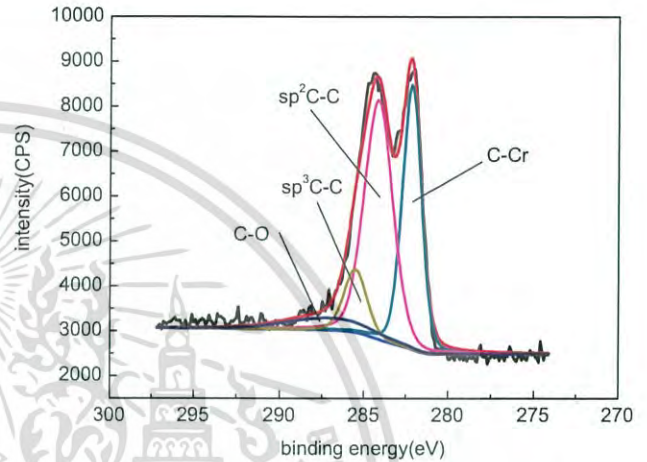


Fig. 5. Further Gaussian fitting of C1s fine spectra ( $I_c = 0.9\text{ A}$ ).

Table 2  
C–C bond proportion in CrCN coatings.

CrCN coatings	C–C bond proportion in the coatings(%)
$I_c = 0.3\text{ A}$	63.7
$I_c = 0.6\text{ A}$	59.1
$I_c = 0.9\text{ A}$	67.9
$I_c = 1.2\text{ A}$	72.0
$I_c = 1.5\text{ A}$	80.0

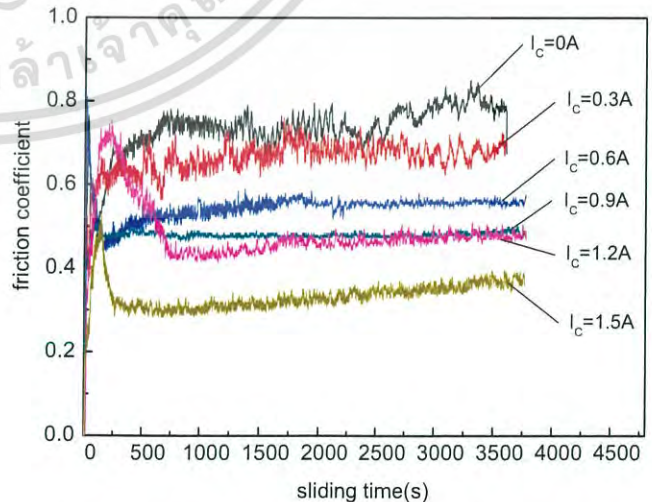


Fig. 6. Friction curves of CrCN coating.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ไว้เพื่อการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ในการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

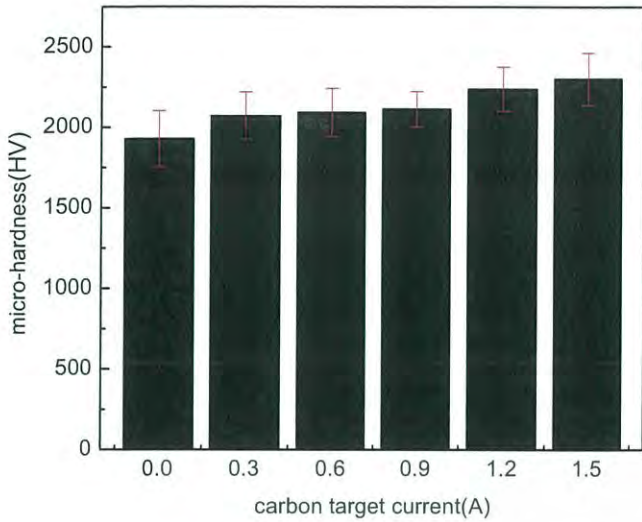


Fig. 7. Microhardness of CrCN coating.

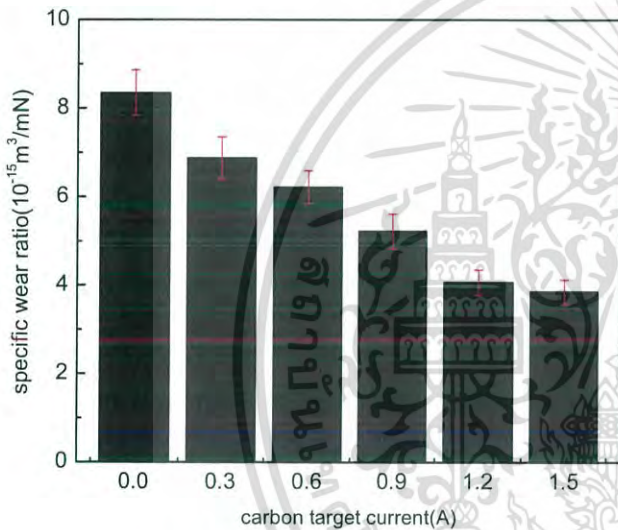


Fig. 8. Wear ratio of CrCN coating.

other coatings with the same method, the ratios of C–C bonds are shown in Table 2. It indicates that the ratio of C–C bond increases with the increasing of carbon content in the coating. The research results of previous studies by our research group showed that the C–C bonds in carbon coating deposited by DC magnetron sputtering mainly existed as forms of  $sp^2$  and  $sp^3$  bonds, and this has been confirmed by XPS and Raman spectra [14,15]. So the further Gaussian fitting of C1s fine spectra ( $I_C = 0.9$  A) is shown in Fig. 5. The C–C bonds mainly exist as  $sp^2$  and  $sp^3$  bonds, and the hybridized carbon composed of  $sp^2$  and  $sp^3$  bonds has very high

hardness, at the same time the C–Cr compounds generally have higher hardness than N–Cr compounds. Thus the hybridized carbon composed of  $sp^2$  and  $sp^3$  bonds and C–Cr compounds can form much microcrystal and cluster in the coatings, and these hard particles have dispersion-strengthened function. Therefore, hardness of the coatings can be significantly improved, and the graphite carbon existing as  $sp^2$  bond can obviously reduce friction coefficient of the coatings.

### 3.2. Microhardness and tribological properties

Fig. 6 shows the friction coefficient of the coatings. The friction coefficient of the coatings decreases with the increasing of the graphite target current. When  $I_C = 0$  A, that is for the pure CrN coating, friction coefficient stabilizes at around 0.75, similar to Ref. [3], and when  $I_C = 1.5$  A, the friction coefficient is the smallest, only about 0.38. This shows that the graphite phase existing as  $sp^2$  bond can significantly reduce the friction coefficient of the coatings.

Fig. 7 shows the micro-hardness of the coatings. It can be seen that the micro-hardness of the coating increases with the increasing of the graphite target current. As for pure CrN coating, its hardness is about 1930 HV, and when  $I_C = 1.5$  A the hardness increases by 19% to 2300 HV. This is because, on the one hand, the hybridized carbon composed of  $sp^2$  and  $sp^3$  bonds and C–Cr compounds has high hardness, on the other hand, fine periodicity thickness (see, Fig. 3(c)) can also increase the hardness.

Fig. 8 shows the specific volume wear ratio of CrCN coatings of different carbon content after sliding against GCr15 steel ball and Fig. 9 shows the optical microscopy observations of the wear track. As for CrN coating, the wear ratio is  $8.351 \times 10^{-15} \text{ m}^3/\text{Nm}$ . With the increasing of the carbon target current the wear ratio of the coatings decreases. When  $I_C = 1.5$  A, the wear ratio is the smallest of  $3.859 \times 10^{-15} \text{ m}^3/\text{Nm}$ , only 46.2% of the CrN coating. This shows that the carbon doping can significantly reduce the wear rate. This is because carbon doping can decrease the friction coefficient of the coatings, at the same time, increase the hardness. The wear ratio of the coating is mainly related to its friction coefficient and hardness at lower load, so the carbon doping can effectively reduce the wear ratio of the coatings.

Fig. 9 shows the optical microscopy of the wear tracks on the coatings. When  $I_C = 0$  A, i.e. CrN coating, the wear track is wider, indicating that the friction coefficient between the coating and ball is bigger, which makes the coating badly worn, meanwhile, a lot of adhering debris is observed on the wear track, and coating abscission is observed at edge of the wear track due to fatigue fracture, and the furrow can be seen on the wear track because of abrasive wear. This indicates the wear mechanism is mainly adhesive wear together with minor abrasive wear. When  $I_C = 0.3$  A, the wear track becomes more narrow, and the debris on the wear track becomes fewer too, this indicates the abrasion mechanism varies gradually from adhesion wear as the main to abrasive wear as the main. When  $I_C = 0.9$  A, the wear track is very clean without adhering debris, and clear furrow can be seen on the wear track,

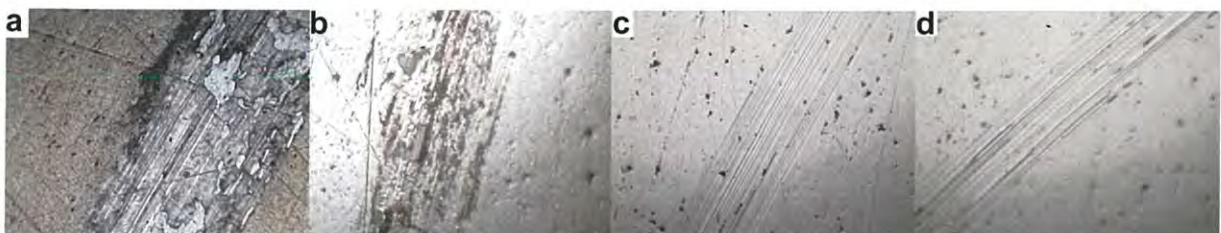


Fig. 9. Optical microscopy of CrCN coating.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเฉพาะเท่านั้น มิอนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

indicating the wear mechanism is mainly abrasive wear. When  $I_C = 1.5$  A, the morphology of wear track is similar to that of 0.9A, but the wear track is more narrow and more slight.

#### 4. Conclusions

This work has studied the tribological properties of CrCN coatings. The coatings of different carbon content were prepared using a closed-field unbalanced magnetron sputtering ion plating system with the graphite target serving as the carbon supplier. Prepared coatings were characterized by XRD, AFM, TEM and XPS. The results show that the CrN coating exhibits dense columnar structure. When carbon is added into the coatings, the coatings transform from crystalline state to amorphous state and the grain size gradually decreases with the increasing of carbon target current. The XPS results show that the carbon element mainly exists as chromium carbide and pure carbon composed of  $sp^2$  and  $sp^3$  bonds. The carbon with  $sp^2$  bond in the coatings, similar to the bond of graphite, can greatly reduce the friction coefficient of CrCN coatings sliding against GCr15 steel ball.

Pin-on-disc experiments show that the CrCN coatings possess lower friction coefficient and excellent wear resistance superior to CrN coating. The main reason is that the CrCN coatings, with graphite phase and multilayer structure, can form transferred films on the surface of friction pairs, which can reduce the friction coefficient and volume wear ratio.

Some wear mechanisms of CrCN coatings are not very clear therefore a more detailed study is planned. Next, we are going to

prepare further coatings with different carbon content with the main aim of showing the influence of carbon on tribological performance and wear mechanism of coatings.

#### Acknowledgment

This work was supported by the National "863" Scientific and Technological Project of China (No. 2005AA33H010).

#### References

- [1] Stallard J, Yang S, Teer DG. *Trans Mater Heat Treat* 2004;10:858–60.
- [2] Takadom J, Houmid-Bennani H, Mairey D, Zsiga Z. *J Eur Ceram Soc* 1997;17:1929–32.
- [3] Wang J, Zhang GA, Wang LP. *Lubrication Eng* 2008;33:30–2.
- [4] Knotek O, Loefer F, Kreme G. *Surf Coat Technol* 1992;54:241–8.
- [5] Zhang Guojun, Li Bin, Jiang Bailing, Yan Fxue, Chen Dichun. *Appl Surface Science* 2009;255:8788–93.
- [6] Fuentes GG, Diaz de Cerio MJ, Garcia JA, Martinez R, Bueno R, Rodriguez RJ, et al. *Thin Solid Films* 2009;517:5894–9.
- [7] Polcara T, Cvrcek L, Siroky P, Novak R. *Vacuum* 2005;80:113–6.
- [8] Wareholinski B, Gilewicz A, Kuklinski Z, Myslinski P. *Vacuum* 2008;83:715–8.
- [9] Hovsepian PEh, Ehasarian AP, Ratayski U. *Surf Coat Technol* 2009;203:1237–43.
- [10] Hager Jr CH, Sander J, Sharma S, Voevodin A. *Wear* 2007;263:430–43.
- [11] Teer DG. *Surf Coat Technol* 1989;39:565–72.
- [12] Kelly PJ, Arnell RD. *Vacuum* 2000;56:159–72.
- [13] Jonsson B, Hogmark S. *Thin Solid Films* 1984;114:257–69.
- [14] Zhang Yonghong, Ma Jie, Jiang Bailing. *Trans Mater Heat Treat* 2009;28:106–9.
- [15] Yan Shaoping, Jiang Bailing, Su Yang, Zhang Yonghong. *Journal of Xi'an University of Technology* 2008;24:8–12.



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

STEMa2016

## Hardness and wear resistance improvement of ABS surface by CrN thin film

P. Sukwisute<sup>a,\*</sup>, R. Sakdanuphab<sup>b</sup> and A. Sakulalavek<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Department of Physics, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok, 10520 Thailand

<sup>b</sup> College of Advanced Manufacturing Innovation, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok, 10520 Thailand

### Abstract

This work aims to investigate the effect of sputtering power on the hardness and wear resistance of chromium nitride (CrN) thin films deposited on the acrylonitrile butadiene styrene (ABS) substrates. These coatings were performed by a reactive DC magnetron sputtering technique. The values of sputtering power were adjusted in the range of 125–200 W. The total pressure ( $P_t$ ), nitrogen partial pressure ( $P_{N_2}$ ), and sputtering time were kept constant at  $4 \times 10^{-3}$  mbar, 30%, and 120 min, respectively. The surface roughness of the thin films was characterized by atomic force microscopy (AFM). The crystalline structure of these CrN thin films was studied using X-ray diffraction (XRD). The hardness and Young's modulus of the CrN coated ABS samples were analyzed by a nanoindentation hardness test. Wear resistance tests under ambient air condition at room temperature were carried out by pin-on-disc method. The wear scars of the samples were determined by scanning electron microscope (SEM). The results showed that the hardness values were varied from 6.65 to 9.58 GPa. Young's modulus of the samples was changed from 30.87 to 44.25 GPa. The CrN coating deposited on the ABS substrate at 175 W exhibited the highest hardness of 9.58 GPa which value is as high as that of steel. This indicated its potential and promising applications as hard coating layers for ABS plastic parts.

© 2016 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Selection and Peer-review under responsibility of International Conference on Science and Technology of the Emerging Materials.

**Keywords:** Chromium nitride; Acrylonitrile butadiene styrene; Hard coating; Nanohardness; Wear resistance

\* Corresponding author. Tel.: +6-689-737-5282; fax: +6-623-298-412.

E-mail address: [pisan.su@kmitl.ac.th](mailto:pisan.su@kmitl.ac.th)

## 1. Introduction

Nowadays, the industry sector is of an essential part in the economic development of Thailand. The growth rate of the gross domestic product (GDP) has mainly depended on an increase in the industrial product value. Mold industry plays an important role in industrial development because it has been contained in National Industrial Development Master Plan (2012-2031) of Thailand. However, this industry has to rely on the foreign technology leading to development restriction and high investment cost. Therefore, it is necessary to develop and innovate a new material for mold manufacturing. Most of the available molds in a large scale industry are predominantly produced from steel because of its hardness [1,2]. In case of small or medium industries, Products are manufactured in a small quantity and molded at low temperatures (i.e., 80-100 °C). It seems that the molds made of plastic are a promising choice for low temperature plastic extrusion and injection. Additionally, the rapid variation of consumer requirements perhaps forces the need of plastic usage as well.

Acrylonitrile butadiene styrene (ABS) is one of the most highly consumed polymers in the world because of its versatile properties such as rigidity, large strength, toughness, high impact strength [3], recyclability [4] and low shrinkage [5]. This leads to ABS usage for manufacturing parts with high accuracy and products with stable dimension. Shrinkage is an unwanted property in an injection molding process which causes changes in dimension and low part quality. Recently, ABS has been used as plastic metallization for industrial application such as toys, automotive and computer body parts, electronic housings, wheel covers, lamp housings, ventilation, air conditioning parts, pipes and so on [6-8]. The metalized plastic can be prepared by various methods, e.g., vacuum metallization, indirect metallization and electroplating. Among these, vacuum metallization, i.e., reactive DC magnetron sputtering [9] has the advantages over the others thanks to no requirement of etching solutions, less complex manufacturing steps and no environment impact [10]. For mold plastic application, the hardness and Young's modulus of ABS plastic is very low as compared with those of steel. Also, the ABS surface has to be improved to enhance mechanical properties. Several researches have been reported that coating chromium nitride (CrN) thin film can enhance hardness, chemical and wear resistance, and high temperature stability [11-14]. Therefore, CrN is suitable for ABS surface improvement.

Furthermore, designing and creating plastic products become easy because of low cost and revolutionary additive manufacturing (AM) techniques to built three-dimensional (3D) objects with specific structure and varied properties [15]. As a result, 3D printer was conducted in this work to prepare the ABS substrate. The effects of sputtering power on the crystal structure, crystalline size, surface hardness, Young's modulus and wear resistance properties of the CrN coatings were experimentally investigated. The sputtering power was provided in the range of 125-200 W.

## 2. Experimental details

### 2.1. Fabrication of CrN coating

Prior to deposition process, ABS substrates ( $\varnothing 25 \times 10$  mm) were prepared using a 3D printer (Da vinci 1.0, XYZprinting) and polished by sandpapers with the grit numbers of 800, 1200 and 4000, respectively. Afterwards, the polished substrates were cleaned by detergent and ultrasonic bathing in deionized water for 15 min as well as dried in an oven at 60 °C for 30 min. The CrN coatings were deposited on the as-prepared substrates using reactive DC magnetron sputtering in Ar and N<sub>2</sub> mixed atmosphere. A circular chromium (Cr) plate with purity 99.99 % was chosen as a target. After mounting the ABS samples on rotating substrate holder with a target to substrate distance of 7 cm, a sputtering chamber was evacuated to a base pressure below  $2.0 \times 10^{-5}$  mbar. The surface of the ABS substrates was treated by argon (Ar) etching at a pressure of  $4 \times 10^{-3}$  mbar for 10 min to remove impurities. During deposition, nitrogen (N<sub>2</sub>) with purity 99.999 % and Ar with purity 99.999 % were fed into the chamber by fixing the N<sub>2</sub> partial pressure at 30% ( $1.2 \times 10^{-3}$  mbar) of the total pressure ( $4 \times 10^{-3}$  mbar) of the gases, i.e., N<sub>2</sub>+Ar. The CrN coatings were carried out on the samples with sputtering time of 120 min and a revolution speed of 10 rpm. Sputtering power was adjusted in the range of 125 to 200 W. The CrN coated ABS with the sputtering power of 125, 150, 175 and 200 W was characterized and assigned as ABS125, ABS150, ABS175 and ABS200. The ABS with coating-free surface (denoted as ABS0) was used for comparison.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 2.2. Coating characterization

Crystalline structure of the as-deposited coatings was elucidated by X-ray diffractometer (XRD; D8 DISCOVER, Bruker Corporation) with  $\text{CuK}_\alpha$  radiation ( $\lambda=0.154056$  nm) operated at 40 kV and 40 mA. A scanning angle ( $2\theta$ ) was run from  $20^\circ$  to  $80^\circ$  with an increment angle of  $0.02^\circ$ . The XRD data were further calculated to obtain the crystal size ( $t$ ) and the lattice constant ( $a$ ) using the following equations: [16]

$$t = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta} \quad (1)$$

and

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (2)$$

where  $B$  is the corrected full-width at half maximum (FWHM) of a Bragg peak. The  $\theta$  and  $\lambda$  parameters are the Bragg angle and the wavelength of X-ray, respectively.  $h$ ,  $k$  and  $l$  represent the Miller indices in accordance with the plane of crystal. The  $d$  value referred to a distance between neighbour lattice planes ( $d$ -spacing) can be estimated by the Bragg's equation as follows: [16]

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (3)$$

where  $n$  is a positive integer number. Due to characteristic nature of short-range order crystal of ABS polymer consisting of crystal and amorphous parts, the CrN thin films on ABS substrates tend to be polycrystalline structures. Therefore grains of the crystalline films have some preferred orientation. The degree of the preferred orientation in the as-deposited film can be evaluated by the texture coefficient ( $T_{c(hkl)}$ ) formula: [17]

$$T_{c(hkl)} = \frac{I(hkl)/I_0(hkl)}{\frac{1}{N} \left[ \sum_N I(hkl)/I_0(hkl) \right]} \quad (3)$$

where  $T_{c(hkl)}$  is the texture coefficient of the  $hkl$  plane.  $N$  refers to the number of diffractions.  $I_{(hkl)}$  and  $I_{0(hkl)}$  is the observed intensity of the  $hkl$  plane and the relative intensity of the corresponding plane from XRD reference database (JCPDS), respectively. If  $T_{c(hkl)}$  is equal to  $N$ , it can be stated that all the grains of polycrystalline film are oriented to the  $(hkl)$  plane. On the other hand, the lower  $T_{c(hkl)}$  value indicates the larger random orientation. Additionally, surface roughness of the CrN coatings was observed over a surface area of  $10 \times 10 \mu\text{m}$  by atomic force microscopy (AFM; Park Systems) equipped with an AFM probe (PPP-NCHR, Nanosensor<sup>TM</sup>) and operated in a noncontact mode with a scanning rate of 0.5 Hz. The surface roughness was interpreted in terms of a root-mean-square roughness ( $R_q$ ) and roughness average ( $R_a$ ) values for comparison.

Nanoindentation tests were carried out on both coated and uncoated ABS samples by a CSM nanoindentation system (NHT<sup>2</sup> CSM Instrument) fitting with a Berkovich indenter, and run in a continuous stiffness measurement mode. The hardness and elastic modulus were analyzed from the load force-displacement dept curves using the Oliver-Pharr method [18].

Wear measurement was performed at room temperature using a computer-controlled homemade setup based on a ball-on-disc technique in sliding contact with a steel ball ( $\varnothing$  7 mm) acting as a counterpart. The wear tests were accomplished at a sliding speed of 160 rpm and a constant normal load of 10 and 20 N for the coated and uncoated ABS. The friction coefficient can be calculated from the recorded friction force to the normal load ratio. Morphology of wear tracks was further investigated by scanning electron microscope (SEM; EVO MA10, ZEISS) run at 20 kV and optical microscope (BX51, Olympus).

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 3. Results and Discussion

#### 3.1. Crystalline structure, lattice constant, crystal size and surface roughness

Fig. 1 shows the XRD diffraction results of the CrN coatings deposited at different sputtering powers. It is clearly observed that all CrN coatings display diffraction peaks at  $2\theta = 37.525^\circ$ ,  $43.605^\circ$  and  $63.370^\circ$  corresponding to the standard pattern of powder diffraction (JCPDS 00-011-0065) verifying the existence of (111), (200) and (220) diffraction of the as-deposited CrN film in the face center cubic structure. As the sputtering power increases, variation in the peak intensities of diffraction can be found. This indicates that the CrN films on ABS have the preferential orientation. The values of lattice constant and  $d$ -spacing associated with CrN (111) and CrN (200) orientations are listed in Table 1. For both orientations, it is obviously seen that a slight decrease in the  $d$ -spacing with the sputtering power causes an increase in the lattice constant. This is a consequence of a few shifts of the XRD peaks to larger angle [19]. The preferred (111) and (200) orientations display the lattice constant in the ranges of 0.4790-0.4803 nm and 0.4145-0.4151 nm, respectively. The last one whose value is close to 0.417 nm as mentioned in the previous report [20].

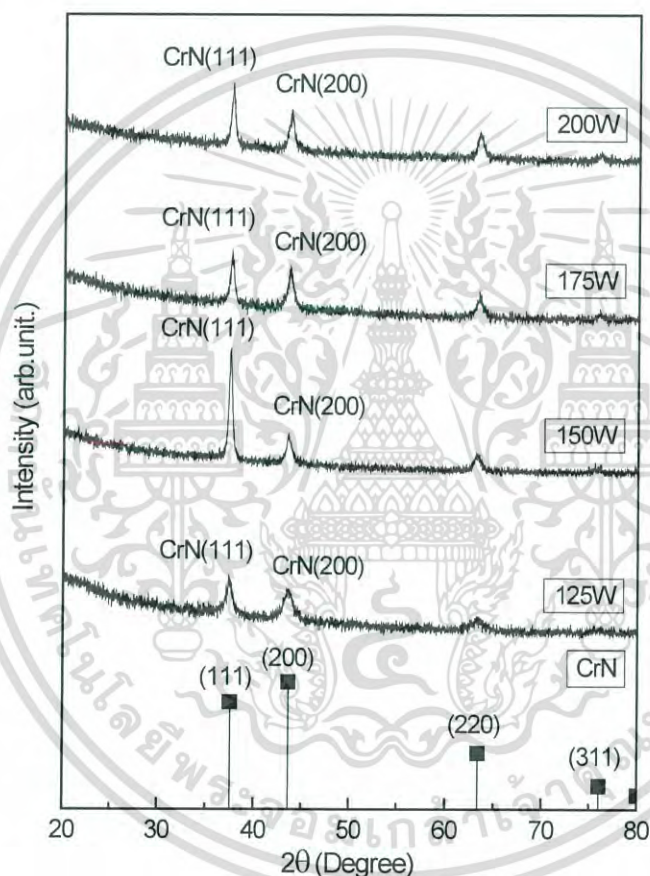


Fig. 1. The XRD patterns of the CrN coatings at various sputtering powers ranging from 125 to 200 W.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Table 1. Lattice constant and  $d$ -spacing of the as-deposited CrN crystal at different sputtering power.

CrN Orientation	Sputtering Power (W)	$d$ -spacing (nm)	Lattice Constant (nm)
(111)	125	0.2402	0.4803
	150	0.2400	0.4800
	175	0.2395	0.4791
	200	0.2395	0.4790
(200)	125	0.2075	0.4150
	150	0.2076	0.4151
	175	0.2073	0.4145
	200	0.2072	0.4145

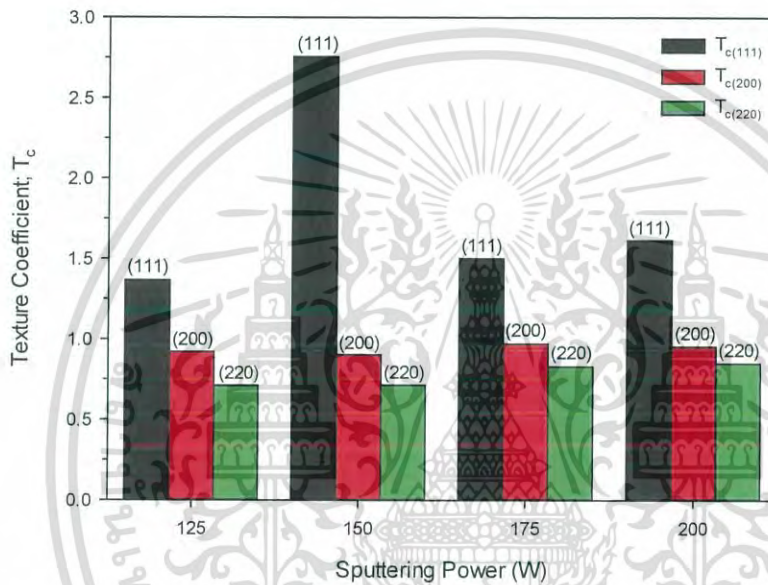


Fig. 2. Texture coefficient of the CrN thin films on ABS surfaces as a function of sputtering power.

In order to describe the quantity of the preferential orientation of each plane, it needs to determine the texture coefficient as presented in Fig. 2. In this case, the (311) orientation can be neglected because of its rare peak intensity as seen in the XRD pattern. As a result,  $N = 3$  is used for calculation. The maximum value of  $T_{c(111)}$  in each CrN film points out that the crystal grains in the films tend to be oriented towards the (111) plane direction. This finding might be attributed to the lowest surface energy of the (111) planes of CrN in FCC structure [19,21]. In addition,  $T_{c(111)}$  and the (111) peak intensity first increase with increasing the sputtering power during 125 to 150 W. It should be elucidated that the increase of sputtering power results in raising kinetic energy of the sputtered atoms (Cr and N) and their arrangement [9] to form the (111) planes. Nevertheless at the higher sputtering power, the values of  $T_{c(111)}$  and the (111) peak intensity become lower. The sputtered atoms with ultrahigh kinetic energy are released to the ABS substrate under larger sputtering power. This leads to the worse crystal quality [9].

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

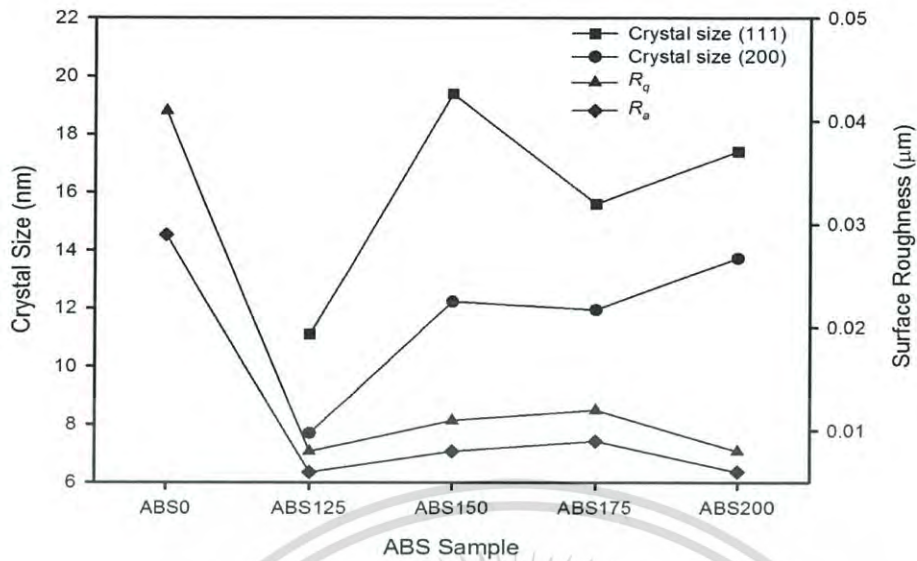


Fig. 3. The crystal size,  $R_q$  and  $R_a$  values as a function of CrN coating conditions.

Fig. 3 depicts the crystal size,  $R_q$  and  $R_a$  values of the coatings at different sputtering power. Generally, the crystal size (grain size) for the preferential (111) and (200) orientations changes in well agreement with varying in the  $T_c$  value. During the addition of sputtering power from 125 W to 150 W, the crystal size of the as-deposited CrN increases with the sputtering power thanks to the occurrence of larger kinetic energy of the Cr and N atoms causing more ease of crystal growth and preferential orientation. Consequently, the greatest crystal size of 1.939 nm with the preferred (111) orientation can be found in the ABS150 sample. On the contrary, utilization of too high sputtering power leads to low sputtering rate, small orientation and grain size reduction caused by a resputtering effect [21]. In case of the surface roughness observation, it should be noted that the CrN coatings can smooth the ABS surface with  $R_q$  and  $R_a$  values of about 0.010 and 0.007  $\mu\text{m}$ , respectively.

### 3.2. Hardness and elastic modulus of the coatings

Fig. 4 presents the hardness and elastic modulus of the as-deposited coatings at various sputtering power. The result reveals that surface hardness of the ABS substrates can be improved by the increase of sputtering power from 125 W to 175 W. Its value reaches 9.58 GPa in case of the ABS175 sample. The value is high in the same order of hardness of stainless steel (~6 GPa) [22]. The inferior surface hardness of the ABS200 sample clearly appears as well. These behaviours are in good accordance with the earlier report [19,23]. It might be implied that with raising sputtering power and no excess of kinetic energy of the sputtered atoms, the coatings become more and more dense structure, resulting in the enlargement of hardness. Meanwhile too high sputtering power brings structural strength of film to deterioration because of the occurrence of a large number of voids and cracks. Furthermore, this result also indicates that the elastic modulus (i.e., Young's modulus) of the CrN coatings is enhanced with the sputtering power.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

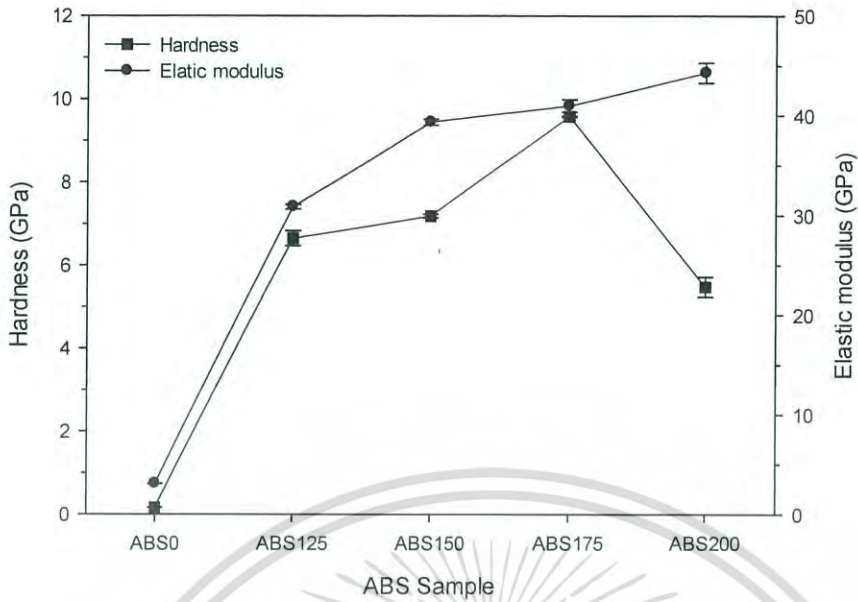


Fig. 4. The hardness and elastic modulus as a function of CrN coating conditions.

### 3.3. Tribological property of the coatings

The tribological test of the CrN coatings is shown Fig. 5. It is observed that the friction coefficient of the uncoated ABS (ABS0), ABS125 and ABS175 samples increases with time until the coefficient is constant at 0.14688 and 0.29373. The values of friction coefficient of ABS125 and ABS175 are similar; while, the lower coefficient of ABS0 perhaps arises from the soft characteristic of ABS. For ABS0, it displays the gradual decrease of the friction coefficient after 600 s. This behavior can be described by the self-lubricant effect in the ABS plastic resulting from its melting (as shown in Fig.6 (a)) during the sliding test. On the other hand, the sharp decrease in the friction of coefficient of ABS125 and ABS175 indicates that the coatings are worn down into the ABS substrate. As compared to the previous reports [24–28], the friction coefficient in this work is lower. This might be because of lower surface roughness of the coatings leading to reduction of the friction coefficient [27,28].

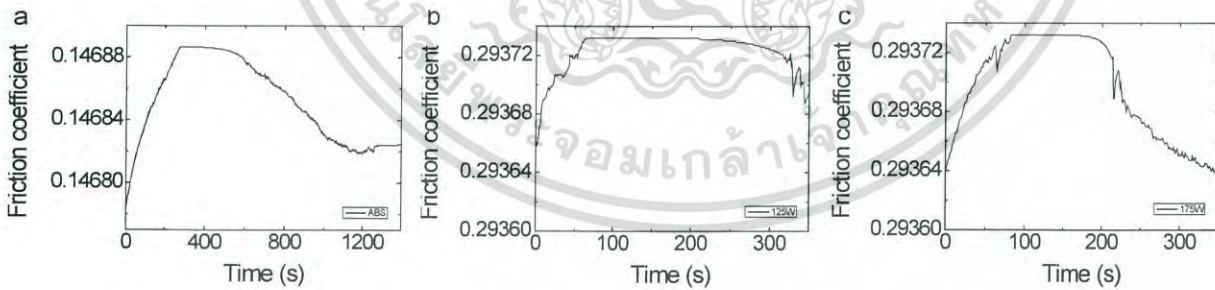


Fig. 5. Fiction of coefficient for (a) ABS0, (b) ABS125, and (c) ABS175 samples.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



Fig. 6. Photograph form optical microscope of the wear trace of (a) ABS0, (b) ABS125, and (c) ABS175 samples.



Fig. 7. SEM images of wear scar of the steel ball sliding on; (a) ABS0, (b) ABS125 and (c) ABS175 samples.

Fig. 6 (b) and (c) show the worn surfaces of the CrN coated samples. It is clearly seen that the wider wear trace appears on the surface of ABS125. Fig. 7 presents the wear scar of the steel ball sliding on the different surfaces. This implies that the highest wear scar on the sliding ball can be found in the case of the CrN coating at sputtering power of 175 W. These results suggest that although the friction coefficients of both CrN-coated surfaces are equal, the presence of larger surface hardness of the ABS175 sample leads to a larger wear rate of the sliding ball and the greater wear resistance of the coating.

#### 4. Conclusions

The CrN coatings were deposited on the ABS substrates using the reactive DC magnetron sputtering process. It is found that sputtering power has the influence on the crystal orientation, crystal size, hardness, Young's modulus and wear resistance of the coatings. The as-deposited coating at 150 W exhibits the greatest crystal size of about 1.9 nm with the preferred (111) orientation. The hardness of the coatings varies from 6.65 to 9.58 GPa. Young's modulus of the coating changes from 30.87 to 44.25 GPa. The CrN coating deposited on the ABS substrate at 175 W displays the largest hardness of 9.58 GPa which value is as high as that of steel. This leads to the highest wear resistance of the ABS surface.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## Acknowledgements

This work was financially supported by King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang (KREF165901) and Faculty of Science. The Authors are deeply grateful to College of Advanced Manufacturing Innovation and Department of Physics at King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang for supporting facilities.

## References

- [1] Y.-a. Min, Q. Zhou, Y. Luo, D. Li, X.-c. Wu, *J. Iron Steel Res. Int.* 19 (2012) 53-58.
- [2] Y. Luo, X.-c. Wu, H.-b. Wang, Y.-a. Min, *Mat. Sci. Eng. A-Struct.* 492 (2008) 205-210.
- [3] C.A. Harper, *Modern Plastics Handbook*, McGraw-hill, 2000.
- [4] L.B. Brennan, D.H. Isaac, J.C. Arnold, *J. Appl. Polym. Sci.* 86 (2002) 572-578.
- [5] M. Rahimi, M. Esfahanian, M. Moradi, *J. Mater. Process. Tech.* 214 (2014) 2359-2365.
- [6] L.A.C. Teixeira, M.C. Santini, *J. Mater. Process. Tech.* 170 (2005) 37-41.
- [7] X. Tang, M. Cao, C. Bi, L. Yan, B. Zhang, *Mater. Lett.* 62 (2008) 1089-1091.
- [8] J. Skelly, *Metal Finishing* 106 (2008) 61-65.
- [9] X. Li, Y. Yang, D. Zhou, C. Yang, F. Feng, J. Yang, Q. Hu, *J. Mater. Sci-Mater. El.* 27 (2016) 171-176.
- [10] M. Bazzouai, J.I. Martins, E.A. Bazzouai, A. Albourine, *Appl. Surf. Sci.* 258 (2012) 7968-7975.
- [11] E. Broszeit, C. Friedrich, G. Berg, *Surface and Coatings Technology* 115 (1999) 9-16.
- [12] C. Liu, Q. Bi, A. Matthews, *Corros. Sci.* 43 (2001) 1953-1961.
- [13] L. Cunha, M. Andritschky, K. Pischow, Z. Wang, *Thin Solid Films* 355–356 (1999) 465-471.
- [14] C. Ould, X. Badiche, P. Montmitonnet, Y. Gachon, *Journal of Manufacturing Processes* 15 (2013) 77-86.
- [15] Z. Weng, J. Wang, T. Senthil, L. Wu, *Mater. Design* 102 (2016) 276-283.
- [16] M. Ladd, R. Palmer, *Structure Determination by X-ray Crystallography: Analysis by X-rays and Neutrons*, Springer US, 2014.
- [17] S.A. Nasser, H.H. Afify, S.A. El-Hakim, M.K. Zayed, *Thin Solid Films* 315 (1998) 327-335.
- [18] W.C. Oliver, G.M. Pharr, *J. Mater. Res.* 7 (1992) 1564-1583.
- [19] D.-C. Tsai, Z.-C. Chang, B.-H. Kuo, Y.-S. Deng, E.-C. Chen, F.-S. Shieu, *Vacuum* 125 (2016) 227-233.
- [20] G. Wei, A. Rar, J.A. Barnard, *Thin Solid Films* 398–399 (2001) 460-464.
- [21] Y. Kajikawa, S. Noda, H. Komiyama, *J. Vac. Sci. Technol. A* 21 (2003) 1943-1954.
- [22] J. Gubicza, M. El-Tahawy, Y. Huang, H. Choi, H. Choe, J.L. Lábár, T.G. Langdon, *Mat. Sci. Eng. A-Struct.* 657 (2016) 215-223.
- [23] Y.-z. Fu, *T. Nonferr. Metal. Soc.* 18 (2008) 167-170.
- [24] A. Öztürk, K.V. Ezirmik, K. Kazmanlı, M. Ürgen, O.L. Eryılmaz, A. Erdemir, *Tribol. Int.* 41 (2008) 49-59.
- [25] M. Uchida, N. Nihira, A. Mitsuo, K. Toyoda, K. Kubota, T. Aizawa, *Surf. Coat. Tech.* 177–178 (2004) 627-630.
- [26] J. Stallard, D.G. Teer, *Surf. Coat. Tech.* 188–189 (2004) 525-529.
- [27] R.J. Rodriguez, J.A. Garcia, A. Medrano, M. Rico, R. Sánchez, R. Martínez, C. Labrugère, M. Lahaye, A. Guette, *Vacuum* 67 (2002) 559-566.
- [28] W.H. Zhang, J.H. Hsieh, *Surf. Coat. Tech.* 130 (2000) 240-247.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

# Morphology, mechanical properties, and oxidation behavior of reactively sputtered Cr–N films

Jui-Neng Tu<sup>a</sup>, Jenq-Gong Duh<sup>a,\*</sup>, Shu-Yueh Tsai<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Department of Materials Science and Engineering, National Tsing Hua University, Hsinchu, Taiwan

<sup>b</sup>EPMA Lab, Instrument Center, National Tsing Hua University, Hsinchu, Taiwan

## Abstract

Cr–N films with various compositions and structures are deposited by reactive sputtering on A2 tool steel. Phase identification indicates that films with lower nitrogen contents exhibit Cr and Cr<sub>2</sub>N phases, while the CrN phase is observed in films with nitrogen contents higher than 58 at.%. The microhardness of the deposited film ranges from 1500 to 1800 HK at a load of 3 gf with a Knoop indenter. During the oxidation test, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> are formed on top of films. The phase analysis of the oxidized samples indicates that the pre-existed Cr and Cr<sub>2</sub>N phases in the deposited films are transformed to CrN due to the incorporation of nitrogen released by the oxidation layers. It is observed that the oxidation resistance of films with CrN phase is better than that with Cr or Cr<sub>2</sub>N phases. © 2000 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

**Keywords:** Reactive sputtering; CrN coating; Oxidation; Microhardness

## 1. Introduction

In the past decade, favorable applications have been found for thin, hard, wear-resistant ceramic coatings in industry, particularly in cutting and forming tools. In these hard coatings, the transition metal nitrides are of interest for practical applications in many fields. TiN has attracted a great deal of interest due to its characteristics of hardness and gold-yellow color and is widely applied as a protective coating [1–3]. The improvement of TiN-coated tools for specific applications and the progress in deposition equipment have led to interest in developing newer coating compositions, for example (Ti,Al)N and (Ti,C)N for machining applications [4–6]. In binary nitrides, chromium nitride (Cr–N) is well known as a hard coating material on tool steel and possesses two chemical structures of β-Cr<sub>2</sub>N (hexago-

nal structure) and CrN (cubic structure). Chromium nitride has been studied for its wear, corrosion, and oxidation resistance [7–12]. Recently, chromium nitride films deposited by various PVD techniques have exhibited potential in practical applications.

In this study, Cr–N films are deposited by reactive sputtering. The correlation between the gas flow rate during deposition and the composition and crystal structure of the deposited films is studied. The hardness of the synthesized films is also investigated in the consideration of substrate effects. In addition, the oxidation behavior of the Cr–N films is probed by thermal cycle tests. The related phase transformation during oxidation will be discussed.

## 2. Experimental procedures

A tool steel designated as A2 was used as the substrate. The steel specimens were cut to an appropriate size and abraded with No. 1200 SiC paper. After abrading, the sample was polished through 1.0-μm alumina powder. A r.f. magnetron sputtering unit was used to

\*Corresponding author. Department of Materials Science and Engineering, National Tsing Hua University, 101, Kuang Fu Road, Sec. 2, Hsinchu 300, Taiwan. Tel.: +886-3-5712686; fax: +886-3-5712686.

E-mail address: jgd@mse.nthu.edu.tw (J. Duh).

deposit the Cr–N coatings. Before deposition, the chamber was evacuated down to  $1.0 \times 10^{-5}$  mbar, and the sample holder was heated to  $350^\circ\text{C}$  and then degassed for 1 h. Prior to deposition of nitrides, a thin Cr layer was deposited for 5 min to act as the interlayer between the substrate and the nitride. The nitrogen gas was then introduced to deposit chromium nitride coatings with different compositions by varying the Ar/N<sub>2</sub> flow rate ratios. The r.f. power was fixed at 200 W and the total pressure at  $7.8 \times 10^{-1}$  Pa during sputtering. The target-to-substrate distance was 8 cm. The film thickness was controlled at approximately 2  $\mu\text{m}$  thick by varying the deposition time.

The composition of Cr–N coatings deposited under different Ar/N<sub>2</sub> flow rate ratios was analyzed with an electron probe microanalyzer (EPMA, JAX-8800, JEOL, Japan). The analysis was carried out through atomic number, absorption and fluorescence (ZAF) corrections [13]. The accelerating voltage of the electron gun was 15 kV. The conventional  $\theta$ – $2\theta$  scanning X-ray diffractometer (Rigaku Dmmax-B, Tokyo, Japan) was used to examine the phases and structures of the coatings. The X-ray was generated by a Cu anode operated at 30 kV and 20 mA. The scanning rate and scanning increment were  $4^\circ/\text{min}$  and  $0.02^\circ$ , respectively. The grain size of the coating was evaluated on the basis of the surface morphology derived from an atomic force microscope (AFM, AST-CSEMEX, CSEM, Switzerland) with the aid of software calculation.

The hardness of the coatings was measured by an ultrahardness tester (MHT-4, Anton Parr, Austria) equipped with a Knoop indenter. On measuring the hardness of coatings, the substrate effect should be taken into consideration. Various loads from 3 to 50 gf were employed to measure the hardness of Cr–N coatings and the diagonal length of indentations were evaluated by the SEM images for better resolution.

The oxidation experiment of various Cr–N coatings were carried out by heating the samples at 600, 720, and  $800^\circ\text{C}$  in a 20% O<sub>2</sub> + 80% Ar atmosphere for 6 h. The furnace was a radiation heating quartz tube (E-45P, ULVAC, Japan). The infrared radiation was generated from infrared lamps and focused on the samples. The average heating rate was  $100^\circ\text{C}/\text{min}$  and the gas flow rate was  $100 \text{ cm}^3/\text{min}$ . After oxidation, the samples were characterized by X-ray diffraction, and the phases were identified.

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Phases and compositions

The compositions and phases of the Cr–N films deposited at various nitrogen flow rates are summarized

Table 1

Compositions and phases of Cr–N films deposited at various N<sub>2</sub> flow rates

Sample designation	N <sub>2</sub> flow percentage <sup>a</sup> (%)	Composition (at.%)		Phases
		Cr	N	
A	25	77.0	23.0	Cr + Cr <sub>2</sub> N
B	33	62.1	38.9	Cr <sub>2</sub> N
C	50	41.7	58.3	CrN
D	67	40.4	59.6	CrN
E	75	40.1	59.9	CrN

<sup>a</sup>N<sub>2</sub> flow percentage is defined as N<sub>2</sub> flow rate (N<sub>2</sub> flow rate + Ar flow rate).

in Table 1. The deposited films are designated as A–E according to the nitrogen flow rates from low to high. The X-ray diffraction patterns of the samples are shown in Fig. 1. At low nitrogen flow rate as  $2.8 \text{ cm}^3/\text{min}$ , unreacted chromium is observed in the coating A due to the low nitrogen gas density during deposition, and the nitride formed in the film is Cr<sub>2</sub>N. In the diffraction pattern of the sample B, a strong Cr<sub>2</sub>N(111) peak is identified. When the nitrogen flow rate is raised, CrN becomes the major phase. In the diffraction patterns of coatings C, D and E, CrN(200), CrN(111), CrN(220), and CrN(311) peaks are found and the (200) direction is the preferred orientation. The preferred orientations for the Cr<sub>2</sub>N and CrN phases in the deposited films are in agreement with those of the sputtered films reported by Herr et al. [14] and Terrat et al. [15] in which Cr<sub>2</sub>N and CrN phases were also oriented in (111) and (200), respectively.

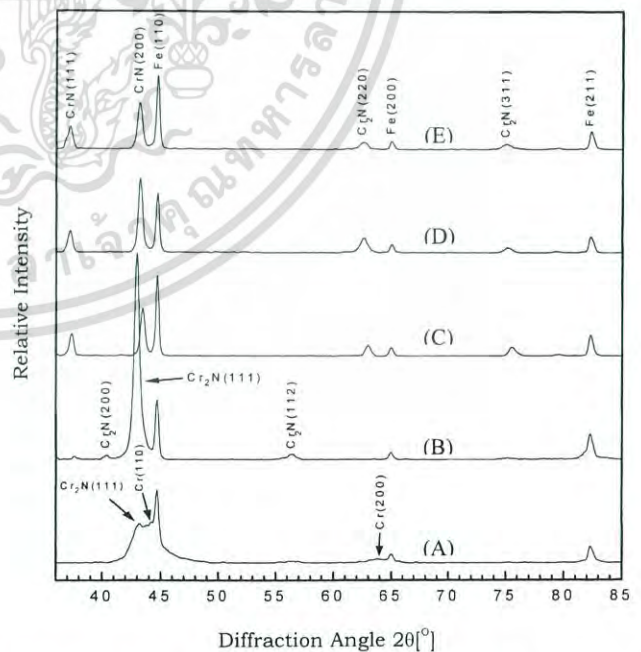


Fig. 1. X-Ray diffraction patterns of Cr–N films (sample designation see Table 1).

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

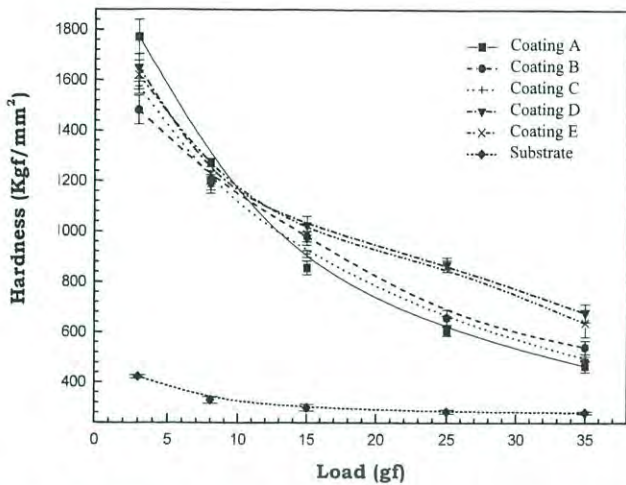


Fig. 2. The hardness of various Cr-N coatings as a function of load.

### 3.2. Microhardness

The hardness of a thin coating is usually influenced by the substrate properties. It is necessary for the film thickness to be at least several times (typically 10 times) greater than the indentation depth so that the surface deformation beneath an indenter is not influenced by the proximity of interfaces or free surface [16].

The hardness of deposited Cr-N films was measured with a Knoop indenter. The applied loads were varied from 3 to 35 gf. Fig. 2 presents the measured hardness of the Cr-N coatings as the function of applied load. According to the geometry of the indenter, the indentation depth can be calculated. The indentation depth is approximately 1/30th of the long diagonal length of the impression for a Knoop indenter. Indentation depths of the Cr-N coatings at 3 gf load are approximately 0.17  $\mu\text{m}$ , which are less than one-tenth of the average film thickness. Thus, the hardness of CrN film measured at a load of 3 gf reflects the intrinsic property of the film without the substrate effect.

The substrate hardness is approximately 300–450 HK. Owing to the substrate effect, the measured hardness decreased as the indent loads were increased, as shown in Fig. 2. Considering the hardness of the samples measured at loads smaller than 10 gf, the indentation depth is approximately one-fifth of the coating thickness and the variation of hardness are in the same trend as that at 3 gf. This indicates that at loads under 10 gf, the measured hardness of the samples is dominated by the intrinsic property of coating. At loads above 10 gf, the measured hardness no longer shows the similar trend due to the emergence of substrate effect and other factors such as the toughness and the strength of the film-substrate interface.

The microhardness of the Cr-N films ranges from

1482 (for the coating B) to 1771 HK (for the coating A) at the load of 3 gf. The hardness of bulk CrN and Cr<sub>2</sub>N is 1100 kgf/mm<sup>2</sup> and 1600 kgf/mm<sup>2</sup>, respectively [17]. The hardness of coatings depends not only on the intrinsic material properties but also on the microstructure and stress levels of coatings. Herr et al. [14] reported that higher compressive stress was found in the CrN films deposited with higher nitrogen flows than those deposited at low nitrogen flows due to the large deviation in thermal expansion coefficient of substrate and CrN film ( $12 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  for Fe and  $2.3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  for CrN). It was argued that the hardness was also higher for the CrN films deposited with higher nitrogen flow rates than those deposited at low nitrogen flows.

Besides the stress effect, it was also proposed that the hardness of the single phase refractory compound depends on the defect density and grain boundary strength [18]. It is argued that the materials with weak grain boundaries and/or with voids located along them exhibit lower hardness. Moreover, the grain size is also a factor that influences the hardness of materials. According to the Hall-Petch equation,

$$H = H_0 + k d^{-1/2} \quad (1)$$

where  $H$  is the hardness,  $d$  is the average grain size,  $k$  and  $H_0$  are constants. In general, hardness increases as the grain size is decreased. Table 2 indicates that the grain size of coating A is only 0.16  $\mu\text{m}$ , which is the smallest among the deposited films, whereas coating B exhibits the largest grain at approximately 0.26  $\mu\text{m}$ . The highest hardness is found in coating A, while the lowest hardness is measured in coating B. Other coatings such as coatings C, D, and E possessing the middle grain sizes in the range of 0.19–0.21  $\mu\text{m}$  exhibit hardness lying between those of coating A and coating B. The above arguments imply that the hardness of deposited CrN films follows the Hall-Petch relationship. Although the relationship between hardness and grain sizes of the deposited films exhibit a trend which is almost in accordance with the Hall-Petch equation, it is not yet certain to assert that the hardness deviation of the deposited Cr-N films is predominately attributed to the grain size effect. Other factors such as defects and residual stress may play an important role in the hardness of the deposited films.

Table 2  
Average grain sizes of Cr-N films

Sample	Average grain size ( $\mu\text{m}$ )
A	0.16
B	0.26
C	0.21
D	0.19
E	0.21

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นิยมนำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

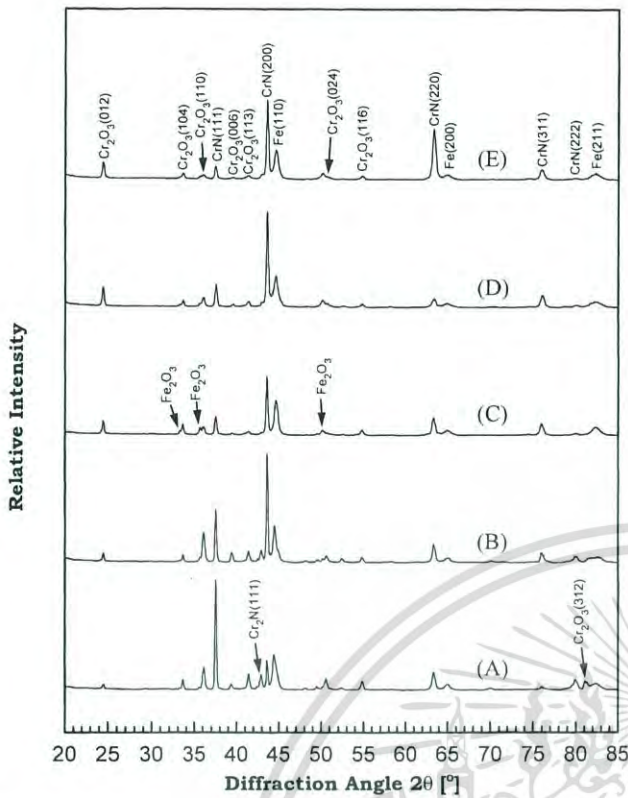
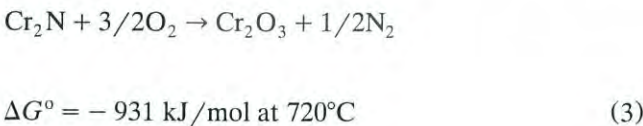
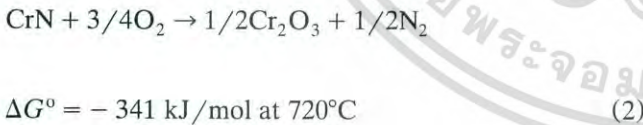


Fig. 3. X-Ray diffraction patterns of Cr–N films after oxidation at 720°C for 4 h (sample designation see Table 1).

3.3. Oxidation behavior

The X-ray diffraction patterns shown in Fig. 3 were obtained from the samples oxidized at 720°C for 4 h. The major oxide formed in these samples is identified as Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Small peaks of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> are also observed in the diffraction peaks. The associated reactions for the oxidation of CrN and Cr<sub>2</sub>N in an oxygen containing atmosphere and the related Gibbs free energy are [19]:



The Gibbs free energies for the reactions (2) and (3) can be expressed as

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q = \Delta G^\circ + RT \ln \left( \frac{a_{\text{Cr}_2\text{O}_3}^{1/2} P_{\text{N}_2}^{1/2}}{a_{\text{CrN}} P_{\text{O}_2}^{3/4}} \right) \quad (4)$$

and

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q = \Delta G^\circ + RT \ln \left( \frac{a_{\text{Cr}_2\text{O}_3} P_{\text{N}_2}^{1/2}}{a_{\text{Cr}_2\text{N}} P_{\text{O}_2}^{3/2}} \right) \quad (5)$$

respectively, where *a* refers to activity and *P* to partial pressure. The activities of the nitrides and oxide can be taken as unity. The occurrence of reactions (2) and (3) depends on the Gibbs free energies calculated from Eqs. (4) and (5). The Gibbs free energies are correlated with the *P* values for the nitrogen and oxygen during oxidation experiment. The experiment was carried out under 1 atm of 80% Ar + 20% N<sub>2</sub>. Therefore, *P*O<sub>2</sub> can be taken as 0.2 atm. Though for the time being the exact *P*N<sub>2</sub> during oxidation is not known, the Gibbs free energies can be estimated by an approximate evaluation of the *P*N<sub>2</sub>. During the oxidation experiment, the *P*N<sub>2</sub> should be much less than that of oxygen and thus is lower than 1 atm. As *P*N<sub>2</sub> = 0.089 atm in Eq. (4), the term *RT ln Q* is zero. If *P*N<sub>2</sub> is lower than 0.089 atm, the term *RT ln Q* is negative and the  $\Delta G$  in Eq. (4) is also negative. If *P*N<sub>2</sub> is higher than 0.089 atm but lower than 1 atm, the term *RT ln Q* is positive and exhibits a maximum value of 10 kJ/mol (calculated with *P*N<sub>2</sub> = 1 atm). Under this condition, the  $\Delta G$  in Eq. (4) is still negative. According to the above discussion, it is concluded that films with CrN phase tend to be oxidized in the oxidation experiment at 720°C. For Cr<sub>2</sub>N, a similar result can be obtained through the estimation of the partial pressures and the calculation of the  $\Delta G$  in Eq. (5). The calculated  $\Delta G$  is always negative when *P*N<sub>2</sub> is less than 1 atm at 720°C. Therefore, the films with Cr<sub>2</sub>N phase also tend to be oxidized in the oxidation experiment.

It is interesting to point out that the phases forming sequence of the oxidized coating A and B are from Cr and Cr + Cr<sub>2</sub>N to the CrN dominant phase. Consider the reaction [18]



When reaction (6) reaches equilibrium under 1 atm,

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p = -RT \ln \frac{1}{P_{\text{N}_2}^{1/2}} \quad (7)$$

The *P*N<sub>2</sub> at equilibrium can be calculated as 3.72 × 10<sup>-4</sup> atm. That is to say that Cr<sub>2</sub>N will incorporate with N<sub>2</sub> as the nitrogen partial pressure is higher than 3.72 × 10<sup>-4</sup> atm at 720°C under 1 atm. In the oxidation experiment, the Cr<sub>2</sub>N phase in the samples is transformed to the CrN phase during oxidation. Thus, the partial pressure of nitrogen in the samples should be

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นิยมนำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

greater than  $3.72 \times 10^{-4}$  atm during the oxidation experiment.

Kacsich and Lieb [20] once reported that the thin  $\text{Cr}_2\text{N}$  films that have not reacted act as a 'nitrogen buffer' via transformation to the stoichiometry of  $\text{CrN}$ . During oxidation, nitrogen is released from the oxidized  $\text{Cr-N}$  layers. In addition, the oxide layer of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  acts as a diffusion barrier for nitrogen [20]. Consequently, the released nitrogen from  $\text{Cr}_2\text{N}$  will combine with the inner part of the  $\text{Cr}_2\text{N}$  film in such a way that  $\text{Cr}_2\text{N}$  is transformed to the  $\text{CrN}$  phase.

The diffraction peaks of  $\text{CrN}$  in the oxidized samples are found much closer to the exact angle values tabulated on the JCPD card as compared to the as-deposited films. In addition, the width of the diffraction peaks is reduced. Herr et al. [14] annealed  $\text{Cr-N}$  layers at  $700^\circ\text{C}$  for 1 h in a heat chamber under atmospheric condition and then cooled down slowly, and found that the thermal treatment for the films led to a reduction in the peak width. Consequently, annealing  $\text{Cr-N}$  films at elevated temperature for a period of time results in a well-crystallized structure.

According to the result of oxidation experiment, the  $\text{Cr}$  and  $\text{Cr}_2\text{N}$  in the films are converted to  $\text{CrN}$  and well-crystallized structures are formed after annealing at elevated temperature in a nitrogen atmosphere for a period of time. The well-crystallized structures and transformation from  $\text{Cr}$  and  $\text{Cr}_2\text{N}$  phase to  $\text{CrN}$  phase after annealing are promising for the improvement of the deposited films. The results of the oxidation experiment provide a way of process control to modify the structure of the deposited film to exhibit the desired phase by using appropriate heat treatment.

#### 4. Conclusions

(1) X-Ray diffraction analysis shows the reactive sputter deposition at low  $\text{N}_2/\text{Ar}$  flow ratio leads to a dual phase structure of  $\text{Cr} + \text{Cr}_2\text{N}$  (coating A). When the flow ratio is increased, a strong peak of  $\text{Cr}_2\text{N}$  is observed (coating B). The deposited films with higher flow ratio (coating C, D, and E) exhibit the  $\text{CrN}$  phase with a preferred (200) orientation.

(2) The microhardness of the deposited  $\text{Cr-N}$  films at a load of 3 gf ranges from 1482 to 1771 HK. The hardness of these films can be related to stress, grain size, and defect density in the deposited films. Coating A with more dense and fine-grained structure exhibits the highest hardness value. On the other hand, with the largest grains and the roughest surface, coating B possesses the lowest hardness.

(3) The X-ray diffraction analysis of the oxidized  $\text{Cr-N}$  films shows the presence of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . The unoxidized  $\text{Cr}$  and  $\text{Cr}_2\text{N}$  phases underlying the oxide layer in coatings A and B are incorporated with the released nitrogen from the oxidized layer and form the  $\text{CrN}$  phase. The sharp and narrow diffraction peaks of the  $\text{CrN}$  phase in the oxidized samples indicate that recrystallization occurs in the films due to the annealing effect. The results provide a way of process control to modify the structure of the deposited films to exhibit the desired phase through the employment of heat treatment.

#### Acknowledgements

This work is supported by the National Science Council, Taiwan, under Contracts NSC85-2216-E-007-011 and NSC86-2216-E-007-037.

#### References

- [1] Y.I. Chen, J.G. Duh, Surf. Coat. Technol. 48 (1991) 163.
- [2] V.R. Parameswaran, J.P. Immarrigeon, D. Nagy, Surf. Coat. Technol. 52 (1992) 251.
- [3] F. Hohl, H.-R. Stock, P. Mayr, Surf. Coat. Technol. 54/55 (1992) 160.
- [4] C.T. Huang, J.G. Duh, Surf. Coat. Technol. 81 (1996) 164–171.
- [5] W.-D. Münz, J. Vac. Sci. Technol., A 4 (6) (1986) 2717–2725.
- [6] O. Knotek, F. Löffler, G. Kramer, Surf. Coat. Technol. 49 (1991) 324.
- [7] J.A. Sue, T.P. Chang, Surf. Coat. Technol. 76–77 (1995) 61.
- [8] Y. Chiba, T. Omura, H. Ichimura, J. Mater. Res. 8 (5) (1993) 1109.
- [9] P. Panjan, B. Navinsek, A. Cvelbar, A. Zalar, I. Milosev, Thin Solid Films 281–282 (1996) 298.
- [10] S.B. Sant, K.S. Gill, Surf. Coat. Technol. 68/69 (1994) 152.
- [11] M. Bin-Sudin, A. Leyland, A.S. James, A. Matthews, J. Housden, B. Garside, Surf. Coat. Technol. 81 (1996) 215.
- [12] I. Milosev, H.-H. Strehblow, B. Navinsek, Surf. Coat. Technol. 74–75 (1995) 897.
- [13] J.I. Goldstein, D.E. Newbury, P. Echlin et al., Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis, Plenum Press, New York and London, 1992.
- [14] W. Herr, B. Matthes, E. Broszeit, M. Mayer, R. Suchentrunk, Surf. Coat. Technol. 60 (1993) 428.
- [15] J.P. Terrat, A. Gaucher, H. Hadj-Rabah, R.Y. Fillit, Surf. Coat. Technol. 45 (1991) 59.
- [16] P.J. Burnett, D.S. Rickerby, Thin Solid Films 148 (1987) 41.
- [17] J.A. Sue, A.J. Perry, J. Vetter, Surf. Coat. Technol. 68/69 (1994) 126.
- [18] J.-E. Sundgren, H.T.G. Hentzell, J. Vac. Sci. Technol., A 4 (5) (1986) 2259.
- [19] O. Kubaschewski, E.L. Evans, C.B. Alcock, Metallurgical Thermochemistry, 4th ed, Pergamon, Oxford, 1967.
- [20] T. Kacsich, K.-P. Lieb, Thin Solid Films 235 (1994) 4.

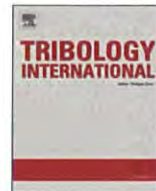
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Tribology International

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/triboint](http://www.elsevier.com/locate/triboint)

# Doping carbon to improve the tribological performance of CrN coatings in seawater

Yuwei Ye<sup>a,b</sup>, Yongxin Wang<sup>a,\*</sup>, Hao Chen<sup>b</sup>, Jinlong Li<sup>a</sup>, Yirong Yao<sup>a</sup>, Chunting Wang<sup>a</sup><sup>a</sup> Key Laboratory of Marine Materials and Related Technologies, Zhejiang Key Laboratory of Marine Materials and Protective Technologies, Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, PR China<sup>b</sup> School of Materials Science and Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, PR China

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 12 November 2014

Received in revised form

4 April 2015

Accepted 6 April 2015

Available online 15 April 2015

### Keywords:

CrCN coating

CrN coating

Tribological properties

Seawater

## ABSTRACT

CrN and CrCN coatings were deposited by the cathodic arc ion plating technique. Microstructures, mechanical properties and tribological performances of the CrN and CrCN coatings in ambient air, distilled water and seawater were comparatively investigated. Results showed that the amorphous carbon and carbides were formed in the CrCN coating. The CrCN exhibited lower friction and wear than the CrN in these three environments. The lower friction performance of the CrCN coating was closely related to the self-lubricating amorphous carbon phase. While, the better anti-wear performance in seawater could be attributed to the superior mechanical properties, the better anti-corrosion performance and the lower friction shear.

© 2015 Elsevier Ltd. All rights reserved.

## 1. Introduction

Along with the springing up of blue revolution of exploiting ocean all over the world, more and more people have focused on the application performance of materials in the ocean environment, and developed new materials suitable to the ocean environment [1]. Some mechanical components such as piston pumps, valve and slide or thrust bearings working in seawater conditions lead to severe damage during the frequently starting/stopping period or under the occasionally over-load condition, which result in urgent requirements for protective and lubricating surface layers [2–4]. The safety, reliability and long-life operation of the mechanical components in seawater greatly depends on their tribological and corrosion properties [5]. Recently, CrN coating has been demonstrated a good protective coating candidate for aqueous hydraulic system applications due to its high hardness, good thermal conductivity and chemical stability [6]. For example, Shan et al. [7] found that the tribological performance of CrN coating in seawater is better than TiN and TiCN coatings. However, the CrN coating cannot satisfy some applications in extreme environmental conditions because of its high friction coefficient [8,9]. Therefore, researching and developing Cr(X)N coatings that retain the better performance parameters, but have a lower friction coefficient have become an academic focus in the self-lubricating coating field in

recent years [10]. According to the references, carbon doping can significantly reduce the friction coefficient of hard coatings [11–13]. Cekada et al. [14] found that carbon content was an important parameter that influenced the microstructure and properties of CrCN coatings deposited by cathodic arc evaporation. Choi et al. [15] indicated that CrCN coatings with 20 at% C possessed higher hardness than that of CrN coatings. Tong et al. [16] in tests of CrCN coatings containing 3.5 at% C showed the optimal hardness, adhesion and tribological properties. Wang et al. [17] reported that the formation of graphite carbon provided the CrCN coating more effective solid lubrication in wet conditions, thus reducing both friction and wear. Hu et al. [18] pointed out that the CrCN coating showed lower friction coefficient and wear loss than CrN coating, this was closely related to the self-lubricating graphite carbon. Similar results were reported by Refs. [19,20].

However, there has been little investigation concerning the tribological behavior of CrN and CrCN coatings in water lubricating applications, especially in seawater applications. Therefore, this work doped carbon into the CrN coating by cathodic arc ion plating technique and comparatively studied the tribological performances of CrN and CrCN coatings in different environments including ambient air, distilled water and artificial seawater. The object was to enhance the tribological performance of CrN coating by doping carbon in different environments, especially in seawater. And the scientific foundations of the better tribological performance of CrCN coating than CrN coating in seawater were emphasis discussed.

\* Corresponding author. Tel.: +86 574 86697306; fax: +86 574 86685159.

E-mail address: [yxwang@nimte.ac.cn](mailto:yxwang@nimte.ac.cn) (Y. Wang).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.triboint.2015.04.008>

0301-679X/© 2015 Elsevier Ltd. All rights reserved.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 2. Experimental details

### 2.1. Deposition

CrN and CrCN coatings were deposited by the cathodic arc ion plating deposition technique on 316 L stainless steel (24 mm × 12 mm × 2 mm) and single crystal silicon substrates. The sample's working faces were polished to a roughness of 30 nm and following ultrasonically cleaned in acetone for 15 min after polishing. The substrates were placed on a rotational holder with the rotation speed fixed at 3 rev/min. Prior to deposition, the chamber was pumped down to a base pressure below  $4 \times 10^{-3}$  Pa, the substrates were cleaned by Ar<sup>+</sup> bombardments for 6 min with a substrate bias voltage of  $-1000$  V, to remove oxides and other pollutants. A pure Cr adhesive layer was initially deposited in Ar (purity 99.95%) atmosphere with a substrate rotation speed of 3 rpm to sputter three chromium targets (purity > 99.5 wt%,  $\Phi$  63 × 32 mm<sup>2</sup>). Then the final deposition was conducted at a bias voltage of  $-70$  V, a target current of 60 A and a distance from the substrate to the target of 100 mm. During deposition the substrate temperature increased to 350 °C, and the total pressure of sputtering gas was controlled at 0.4 Pa. The flow rate of N<sub>2</sub> (purity 99.95%) was 400 sccm for the CrN coating and the N<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> (purity 99.99%) flow rate was 400/40 when depositing the CrCN coating.

### 2.2. Characterization

Phase structures were investigated by X-ray diffraction (Bruker D8 X-ray facility) which was done using Cu K $\alpha$  radiation ( $\lambda=0.154$  nm) operated at 40 kV and 40 mA with grazing incidence angle of 2°. The scanning angle was swept from 20° to 90° at a scanning speed of 4°/min with 0.02° step size. Surface and cross-section structure morphologies were characterized by Scanning Electron Microscopy using a FEI Quanta FEG 250 SEM equipped with an EDS analyzer (OXFORD X–Max). The XPS spectra were measured by X-ray photoelectron spectroscopy (AXIS Ultra DLD) using an Al(mono) K $\alpha$  X-ray source which was operated at 12 kV and 10 mA. Further characterization of the coating microstructure was performed using a TF20 high-resolution transmission electron microscope (HRTEM) operated at 300 kV.

The adhesion force was measured using a scratch tester (CSM Revetest) with a conical diamond tip of 0.2 mm radius and 120° taper angle. The measurement parameters were as follows: table speed 6 mm/min, loading rate 120 N/min, loading scale 0–160 N and scratch length 5 mm. The roughness and hardness of the coatings were determined using an Alpha-Step IQ profile meter and MTS Nano Indenter@G200 system fitted with a Berkovich indenter using the continuous stiffness measurement (CSM) option. The hardness and elastic modulus were obtained from these curves using the Oliver–Pharr method [5]. The maximum indentation depth was 1000 nm. Six indentations were made in each sample at various positions on the coating surface to produce reliable statistical results. The acoustic emission was collected when the coatings were broken and the load at the point of breaking was called the adhesive critical load (LC). LC was defined as the load at the first surface crack.

The corrosion behavior of deposited coatings was evaluated by electrochemical polarization tests (EG&G 273) in artificial seawater. The tests were conducted in artificial seawater which was prepared according to the ASTM D 1141–98 standard. The chemical composition of the artificial seawater is listed in Table 1. In the test, a standard saturated calomel electrode (SCE) was used as a reference electrode and platinum was used as a counter or auxiliary electrode. The tests were carried out at ambient temperature ( $15 \pm 5$  °C) and the contact area in all cases was 1 cm<sup>2</sup>. The polarization curve can be obtained to evaluate the corrosion resistance properties.

Table 1

Composition of seawater (g/L).

Solution	NaCl	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	MgCl <sub>2</sub>	CaCl <sub>2</sub>	SrCl <sub>2</sub>
Concentration	24.53	4.09	5.20	1.16	0.025
Solution	KCl	NaHCO <sub>3</sub>	KBr	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	NaF
Concentration	0.695	0.201	0.101	0.027	0.003

Tribological tests were performed with a ball-on-disk reciprocating sliding contact device using a Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ball on a UMT-3 tribometer (CETR, USA) under ambient air, distilled water and seawater. The sliding speed and frequency were set at 0.05 m/s and 5 Hz, respectively. The load was set at 2, 5, 8 and 10 N. All tests were conducted at a temperature of  $18 \pm 5$  °C with a relative humidity of  $40 \pm 5\%$ . The distilled water and seawater were exerted onto the sample by dropper. Three millimeter diameter Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> balls were used in the tests as the counterparts. As defined by the formula  $K=V/FS$  for calculating the wear ratio,  $V$  is the wear volume in m<sup>3</sup>,  $S$  is the total sliding distance in meters and  $F$  is the normal load in Newtons. The wear volume  $V$  was determined by integrating the cross-sectional profile of the wear track which was profiled by a contact surface profiler. The friction contact surfaces of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> balls were also analyzed by SEM (S4800) and Raman spectrometer (Horiba Jobin Yvon HR800).

## 3. Results

### 3.1. Microstructures of the CrN and CrCN coatings

Fig. 1 shows the surface and cross-sectional morphologies of the CrN and CrCN coatings. Seen from the cross-sectional morphologies in Fig. 1a, the CrN coating has a fine columnar microstructure with discontinuous features. The thickness of interlayer and CrN coating is approximately 0.545 and 3.575  $\mu$ m, respectively. When carbon is doped into the CrN coating, the columnar crystal formation is transformed into a dense structure (Fig. 1b). In addition, the thickness of the CrCN coating is close to that of the CrN coating, which indicates the deposition rates were similar. Fig. 1c and d show the surface morphologies of the CrN and CrCN coatings, it is clear that there are many microparticles and microcavities on the surface of both coatings. Through measured, the average roughness of the CrCN coating (93 nm) is higher than that of CrN coating (84 nm), which is consistent with Warcholinski's results [21]. Furthermore, a honeycomb-like surface morphology of CrCN coating is also observed (Fig. 1d). According to the EDS analysis, the carbon is not evenly distributed on the surface.

The chemical composition of the CrN and CrCN coatings is listed in Table 2, it is observed that the carbon content increases from 0 to 12.47 at% with increasing the C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> flow rates from 0 to 40 sccm, respectively. In comparison, the nitrogen content decreases from 43.43 to 32.12 at% with increasing the flow rates from 0 to 40 sccm. The CrCN coating containing high N and low C contents is thus achieved in this work. Fig. 2 shows the X-ray diffraction patterns of the CrN and CrCN coatings deposited on 316 L stainless steel. The (111), (200) and (220) reflections of the CrN phase and the (113) reflections of Cr<sub>2</sub>N phase can be seen in the CrN coating. The (110) reflection of a ferrous phase can be attributed to the substrate. The (310) reflections of Cr phase can be attributed to droplet Cr. When carbon was doped into CrN coating, the diffraction peaks of CrN (111) and CrN (200) become lower and significantly broader in intensity. As seen, the intensity of the (220) diffraction line of CrN becomes stronger and a weak peak is also observed corresponding to the Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> (551) at 82°. This is an indication that the CrCN coating consists of CrN, Cr<sub>2</sub>N, Cr and Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> phases. Researchers have reported that carbon atoms added to the CrN coating will replace the nitrogen atom site and thus reduce the lattice constant [22]. In other words,

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

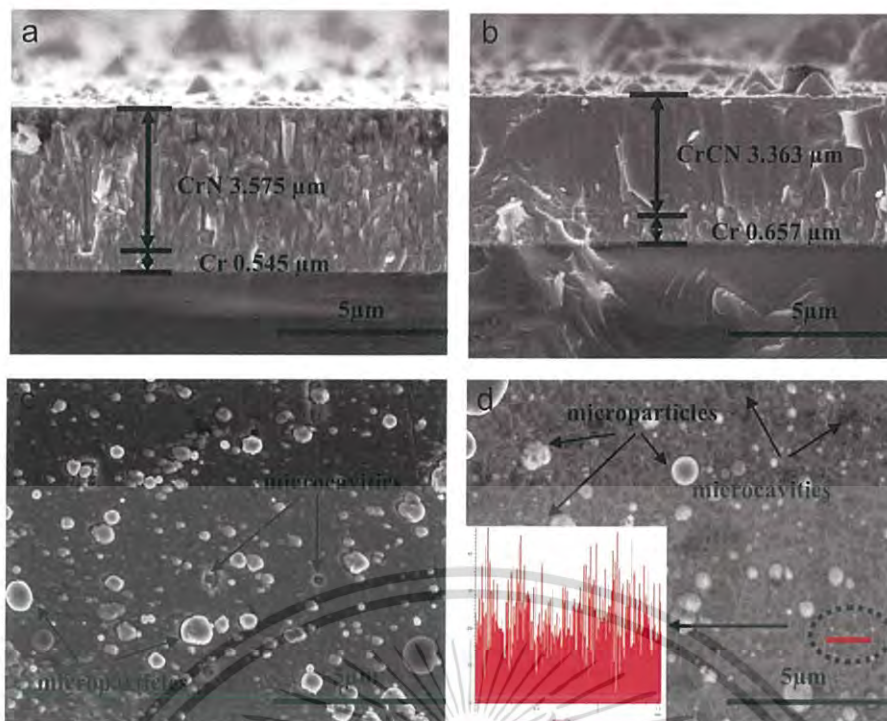


Fig. 1. Surface and cross-sectional SEM images of the CrN and CrCN coatings.

Table 2  
Chemical composition and roughness of the coatings.

Sample	C (at%)	N (at%)	Cr (at%)	O (at%)
CrN	0	43.43	52.42	4.15
CrCN	12.47	32.12	51.81	3.6

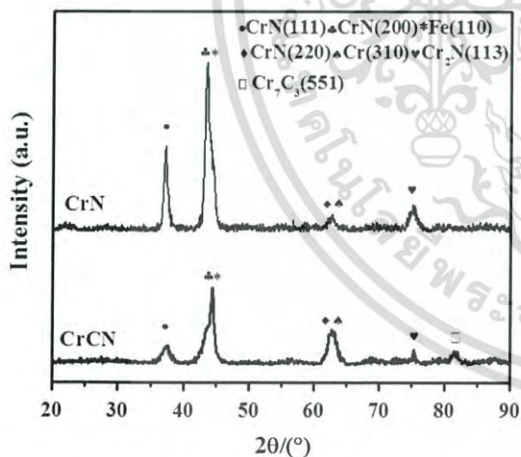


Fig. 2. XRD patterns of the CrN and CrCN coatings.

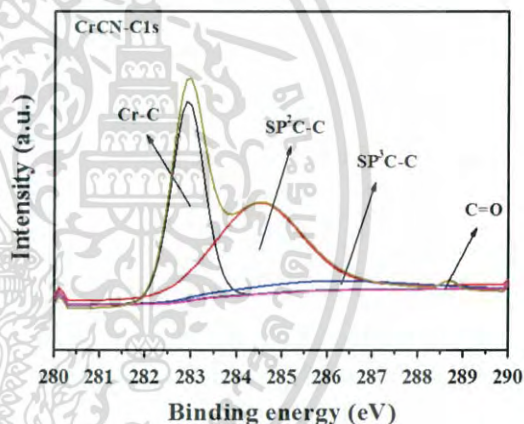


Fig. 3. Further Gaussian fitting of C1s fine spectra in the CrCN coating.

at 283 eV and 285 eV are characteristic of C–Cr and C–C bonds. According to the literature [18], the hybridized carbon composed of  $sp^3$  bonds has high hardness while N–Cr compounds generally have lower hardness than C–Cr compounds. In other words, the hardness of  $Cr_7C_3$  phase is higher than that of CrN phase. Thus the hybridized carbon composed of  $sp^2$ ,  $sp^3$  and C–Cr compounds can form microcrystals and clusters in the coating and these hard particles provide a dispersion-strengthening function.

In order to further research the structure of the CrN and CrCN coatings, representative TEM results are shown in Fig. 4. Fig. 4a shows the high-resolution TEM and SAED pattern of the CrN coating. The discrete (111), (200), (220) and (113) diffraction spots were observed in the selected-area electron diffraction (SAED) pattern. Combined with the XRD and the SAED pattern, it can be concluded that the CrN coating consists of a CrN phase with a cubic crystal system and a  $Cr_2N$  phase with a trigonal system. Fig. 4b shows the low-magnification TEM image of the CrCN coating displaying the honeycomb-like surface morphology, which corresponds to Fig. 3d. According to the EDS results, carbon atoms enrich

the carbon atoms can replace the nitrogen atom in the chromium nitride crystal structure to form a chromium carbon crystal structure whose crystalline state is different from chromium nitride's. Besides, the chromium carbides have possessed high melting temperature, high resistance to chipping and cracking, similar thermal expansion coefficient to steel, and can further enhance the mechanical and tribological properties of CrN coatings [23–25].

Fig. 3 displays XPS analysis of the CrCN coating showing a C1s fine spectrum with two obvious peaks located at binding energies of 283 eV and 285 eV. Through Gaussian fitting analysis, the peaks

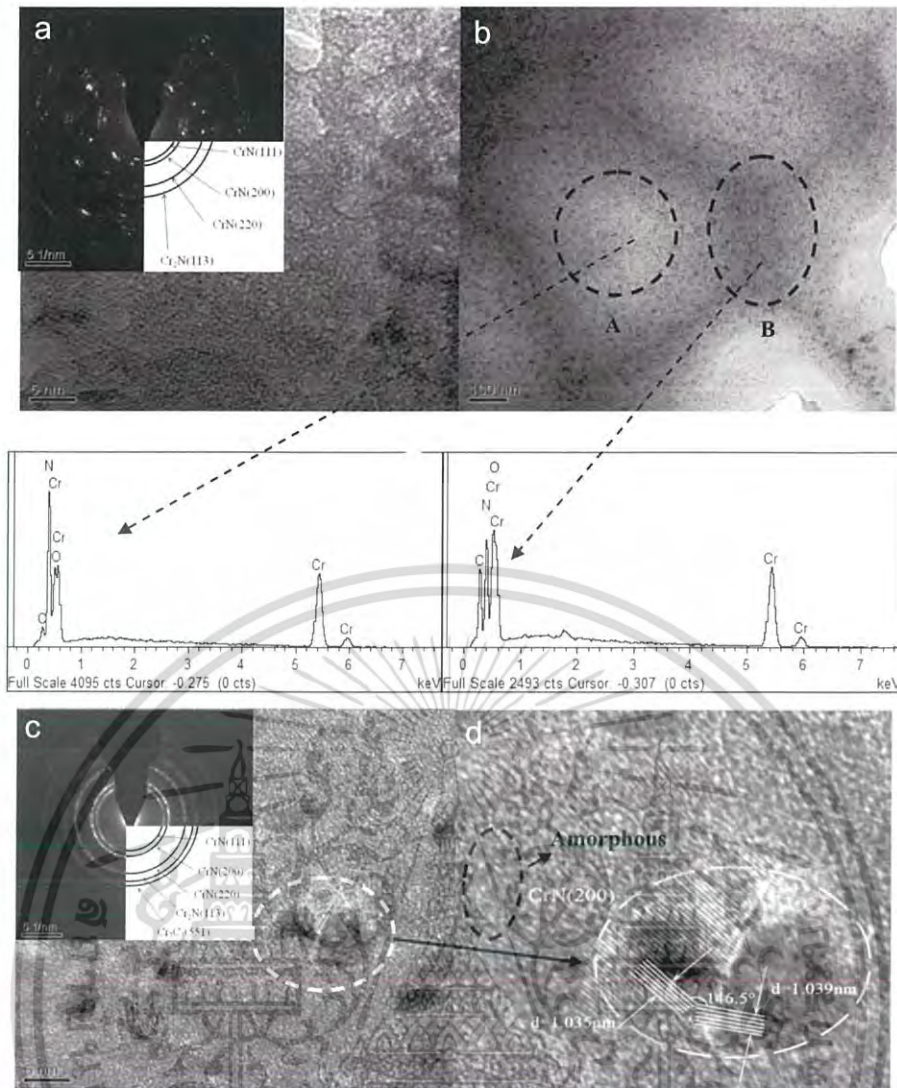


Fig. 4. XTEM results of the CrN and CrCN coatings. (a) CrN, (b) CrCN, (c) CrCN and (d) CrCN.

the “B region” and the signal of the carbon element was not detected in the “A region”, which indicates that carbon atoms exist in the crystal boundary resulting in carbon-rich areas. This phenomenon can be explained by spinodally segregated theory. Some researcher [26,27] pointed out that spinodal phase segregation is thermodynamically driven by a high activity (partial pressure) of nitrogen, and rate-controlled by diffusion that requires a sufficiently high temperature. Others [28,29] found that the TiN and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> phase segregation were significantly observed in Ti–Si–N coatings, which can enhance the hardness of the coating. And the spinodal nature of the phase segregation is further supported by transmission electron microscopy (TEM) [28]. Thus, Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> phase distributes on the crystal boundary and forms a rigid “skeletal” structure isolating the Cr–N area. The (511) plane of Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> and some similar disordered organization are observed in Fig. 4c and d. Hu [18] pointed out that when the carbon content in the CrCN coating is less and it mainly exists in amorphous state. Wang [17] also indicated that amorphous CN<sub>x</sub> and amorphous carbon were formed in the CrCN coating after carbon atoms were incorporated. Barshilia [30] found that amorphous characteristic was not obvious in diffraction lines when amorphous carbon is less in the coating, but some amorphous areas were observed in HRTEM micrograph. These indicate that the CrCN coating exhibits a nanocrystallite/amorphous microstructure. Fig. 4d also shows that a twinning

structure that consists of (200) planes of the CrN phase, which plays an important role in hindering of the movement of dislocations and improving the toughness of the coating.

### 3.2. Mechanical performances of the CrN and CrCN coatings

The convenient critical load is widely used to measure the relative adhesion of coating [5]. As shown in Fig. 5, the first cracking of the CrCN coating occurs at 82 N, and the first crack of the CrN coating appears at 118 N. Thus the critical load of CrN and CrCN coatings are about 118 N and 82 N, respectively. The higher reading for the CrN coating may be due to the lower residual stress resulting from the columnar structure of the CrN coating [21]. Fig. 6 shows the hardness of the CrN and CrCN coatings. The average hardness and elastic modulus of the CrN coating are 19 GPa and 309 GPa, respectively. For the CrCN coating, the average hardness and elastic modulus are 22.5 GPa and 321.5 GPa. Compared to the CrN coating, the higher hardness of CrCN coating can be mainly attributed to the hybridized carbon composed of sp<sup>2</sup>, sp<sup>3</sup> and C–Cr bonds.

It has been shown that the ability of a coating to resist mechanical degradation and failure is improved by both high hardness and low elastic modulus [31–33]. In other words, a high H/E ratio (resistance against elastic strain to failure) is desirable, since this implies a longer “elastic strain to failure” for the material

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

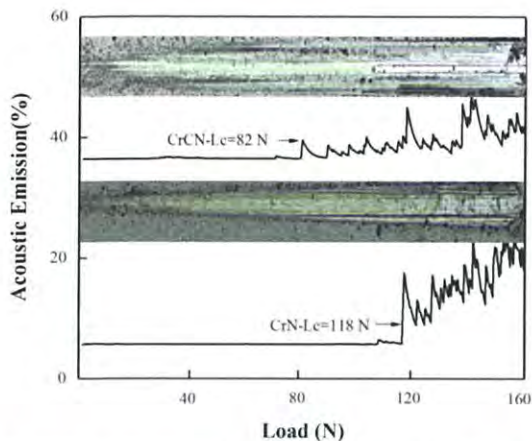


Fig. 5. The scratch morphologies and acoustic signals of the CrN and CrCN coatings.

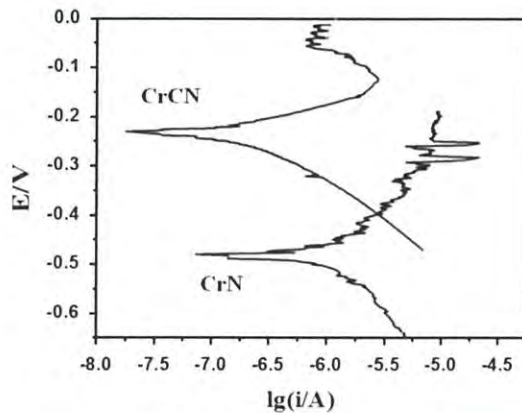


Fig. 7. Potentiodynamic polarization curves of the CrN and CrCN coatings.

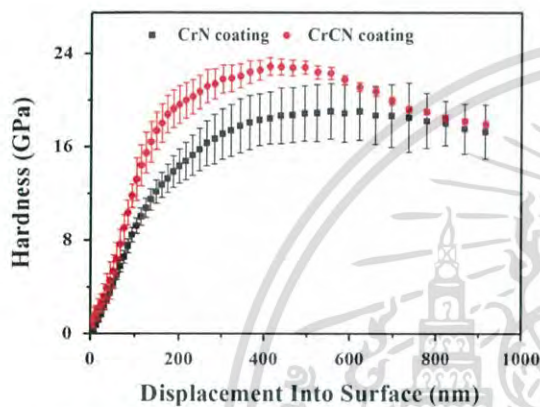


Fig. 6. The hardness of the CrN and CrCN coatings.

Table 3

Kinetic parameters of CrN and CrCN coatings in seawater.

Parameters	$I_{corr} (10^{-8}A)$	$E_{corr} (V)$
CrN	6.1	-0.47
CrCN	0.95	-0.24

3.4. Tribological Performances of the CrN and CrCN coatings

Fig. 8 shows variation of average friction coefficients with the normal load for the CrN and CrCN coatings sliding against Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> balls in ambient air, distilled water and seawater. For environment, it is obvious that the average friction coefficient for the coatings in distilled water and seawater is lower than in ambient air, which is attributed to lubricating effect of discontinuous water film between the partial solid-solid contact faces. The average friction coefficient for the coatings in seawater is slightly lower than in distilled water, which is attributed to lubricating effect of some tribochemical products. For both coating, the average friction coefficients of the CrCN coatings in ambient air, distilled water and seawater are lower than the CrN coatings, especially in seawater. For example, as the normal load is 5 N, the friction coefficient of the CrCN coating sliding against Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ball in seawater is around 0.24, which is 36.8% lower than that of the CrN coating. For normal load, the average friction coefficient of the CrN coating decreases significantly with the increase of normal loads from 2 to 10 N. Under low loads, the actual contact area of the friction couples increases slowly with increasing load for CrN coating, so that the friction coefficients decrease with increasing load. However, the average friction coefficient of the CrCN coating decreases with the increase of normal loads in the lower range, they are constant when the normal load increased to the high level. This is due to carbon atoms combining with chromium form a “carbon-rich” honeycomb-like structure in CrCN coating, which made discontinuous hardness changes, corresponds to discontinuous stress state when applied high load on the coating surface. In the other words, it enhances the roughness of the CrCN coating during sliding.

Fig. 9 illustrates variation of wear rates with the normal load for the CrN and CrCN coatings sliding against Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> balls in ambient air, distilled water and seawater. For environment, since contact faces were lubricated by discontinuous water film in water environment, the wear rates of both coatings under water-lubricated condition were relatively lower than those under dry-sliding condition. At the same time, the wear rates of the coatings under seawater-sliding condition were relatively higher than those

which allows the redistribution of the applied load over a large area, delaying failure of the coating [34]. The  $H^3/E^2$  ratio is a key parameter for predicting the tribological behavior of a coating and its ability to resist mechanical failure [3]. According to calculation, the  $H/E$  and  $H^3/E^2$  values of the CrN coating are 0.061 and 0.071 GPa, respectively. The  $H/E$  and  $H^3/E^2$  values of the CrCN coating are 0.07 and 0.11 GPa, respectively.

3.3. Corrosion performances of the CrN and CrCN coatings

The potentiodynamic polarization measurements of the CrN and CrCN coatings are shown in Fig. 7. Various kinetic parameters of the CrN and CrCN coatings immersed in seawater are shown in Table 3. The polarization potential of the CrN coating is -0.47 V and polarization current density is approximately  $6.1 \times 10^{-8} A/cm^2$ . In addition, a passivation area is observed when the polarization potential is between -0.3 V and -0.2 V. These results illustrate that a passivation layer is formed on the surface of the CrN coating, which prevents exposure of the substrate to surrounding environment for a short time. Thus, the CrN coating exhibits good corrosion resistance. Compared with the CrN coating, the polarization potential of the CrCN coating increases to -0.24 V and the polarization current density is about  $0.95 \times 10^{-8} A/cm^2$ . Since the polarization current density is lower and the polarization potential and impedance are higher, this indicates that the corrosion resistance of the CrCN coating is better than that of the CrN coating.

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

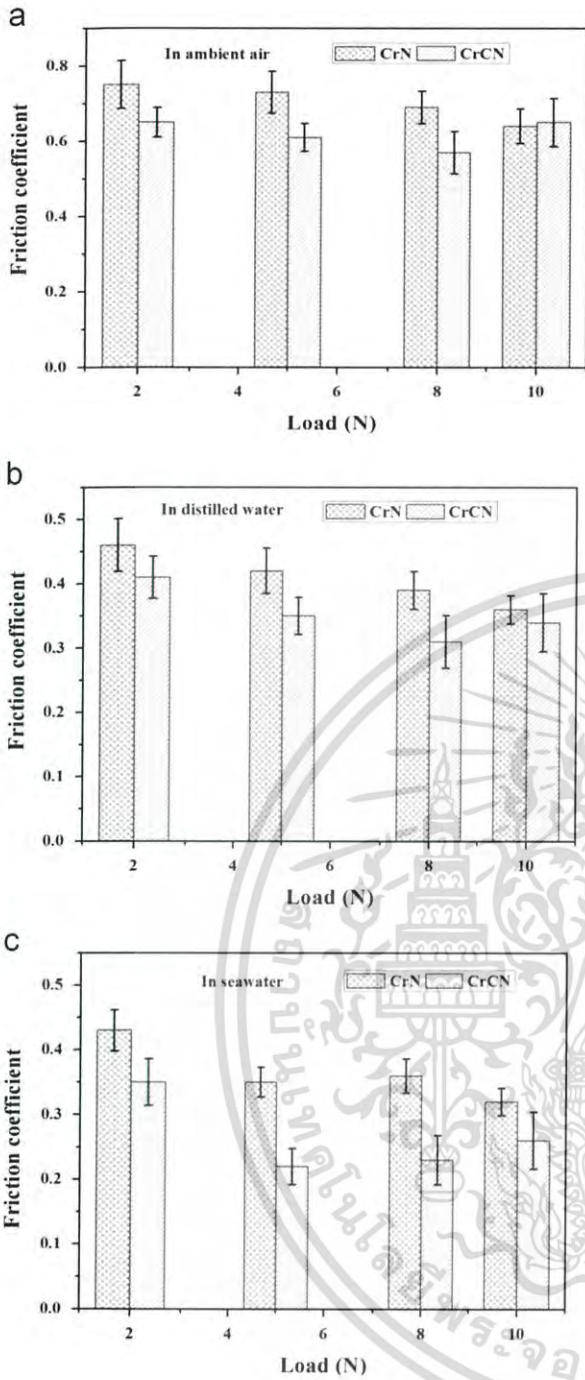


Fig. 8. Variation of average friction coefficients with the normal load for the CrN and CrCN coatings to slide against  $\text{Si}_3\text{N}_4$  under three conditions.

under distilled water-sliding condition due to the corrosion effects of seawater. For normal load, as a whole, the wear rate of both coatings increase significantly with the increase of normal loads from 2 to 10 N, which is consistent with Archard's theory [35]. For both coating, the wear rates of the CrCN coating are lower than those of CrN coating in ambient air, distilled water and seawater, indicating that the CrCN coating performed better than the CrN coating under sliding–friction condition, which was consistent with as mentioned  $H/E$  and  $H^3/E^2$ .

For further analyze the wear mechanism of the CrN and CrCN coatings sliding against  $\text{Si}_3\text{N}_4$  balls in ambient air, distilled water and seawater, we select a load (5 N) as the research object. Fig. 10 shows the morphologies of the wear tracks of the CrN and CrCN

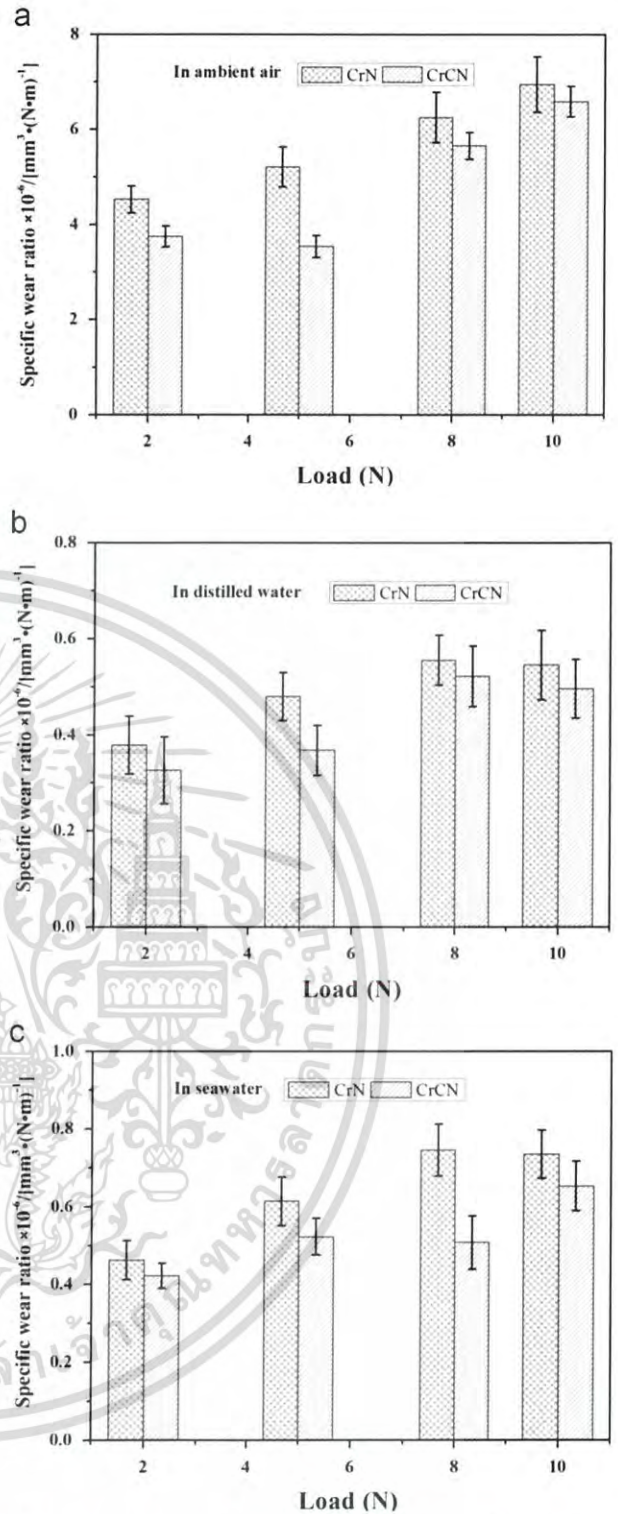


Fig. 9. Variation of wear rates with the normal load for the CrN and CrCN coatings to slide against  $\text{Si}_3\text{N}_4$  under three conditions.

coatings at 5 N. Under dry-sliding condition, the wear track width of CrCN coating is considerably close to CrN coating, there is significant wear debris distributed on the edge of the wear track, some adhesion phenomenon can be observed on the surface of the wear track of the CrN coating (Fig. 10a) and the wear track of the CrCN coating is smooth and flat (Fig. 10b). These results indicate that carbon doping of the CrN coating can reduce the interfacial adhesion phenomenon. Under seawater-sliding condition, some

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

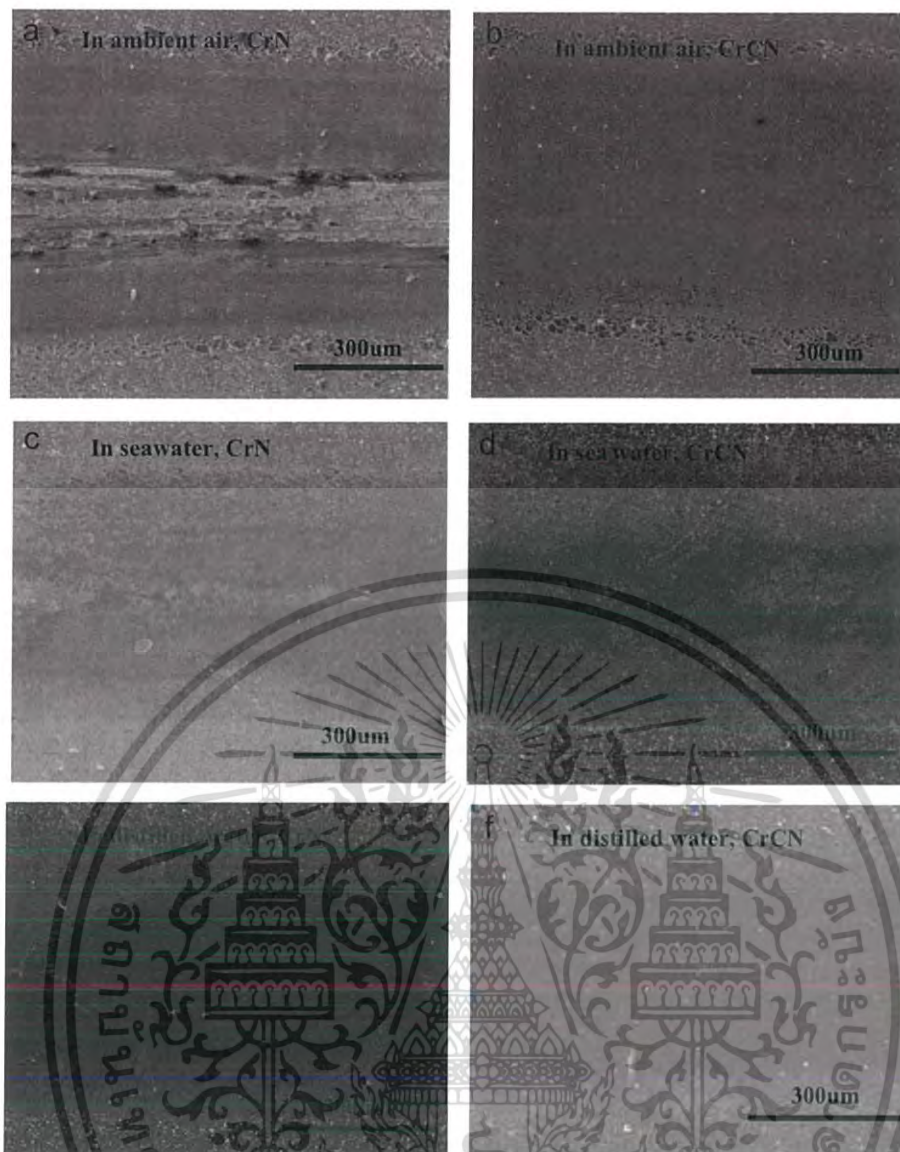


Fig. 10. The wear track of the CrN and CrCN coatings in different conditions at 5 N.

micropores are observed on the wear track of both coatings (Fig. 10c and d), whereas, serious exfoliations are observed on the wear track of the CrN coating. Under distilled water-sliding condition, the wear tracks of both coatings are smooth and flat in distilled water (Fig. 10e and f).

In order to obtain clearer morphologies of wear tracks of the CrN and CrCN coatings slide against  $\text{Si}_3\text{N}_4$  balls under different conditions. Fig. 11 shows the cross-sectional profiles of the wear tracks on the coatings in ambient air, distilled water and seawater at 5 N. Under dry-sliding condition, from Fig. 11a we can observe that the maximum depth of the wear track on the CrCN coating is lower than that of the CrN coating which arises from the increase in hardness and the density of CrCN structure. Similar results are observed in Fig. 11b and c. The adhesion phenomenon in Fig. 10a corresponds to the “position A” of sectional profile of the wear track. It is clear that the maximum depth of the wear tracks on the CrN and CrCN coatings in distilled water and seawater are lower than those in ambient air. The depth of the wear track on the CrN and CrCN coatings in seawater are slightly higher than those in distilled water. However, the width of the wear track on the CrN and CrCN coatings is similar. Thus the depth of the wear track can measure the wear rate of the coating indirectly. Fig. 12 shows the

Raman spectra of the contact surfaces of the  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ball against CrCN coating under different conditions at 5 N. For sliding in three different conditions, a peak centered at  $1580\text{ cm}^{-1}$  can be seen, which indicated that  $\text{sp}^2$ -hybridized carbon existed in the CrCN coating. It is further demonstrated by Fig. 12, which shows less graphite lubricating transfer films formed on the contact surface in water conditions, especially in seawater. However, the friction coefficients in water=lubricated condition are lower than that in ambient air. It may be related to the combined effect of solid lubrication and hydrodynamic lubrication under this mixed friction condition.

#### 4. Discussion

The CrN and CrCN coating were successfully fabricated on 316 L stainless steel and silicon wafer substrates via a cathodic arc ion plating deposition technique. The cross-section morphology of the coating indicated that CrCN coating had a more dense structure than the CrN coating. XRD analysis revealed that carbon doping of the CrN coating formed the a strengthening phase composed of  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ . XPS analysis revealed that the carbon existed in the form of

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

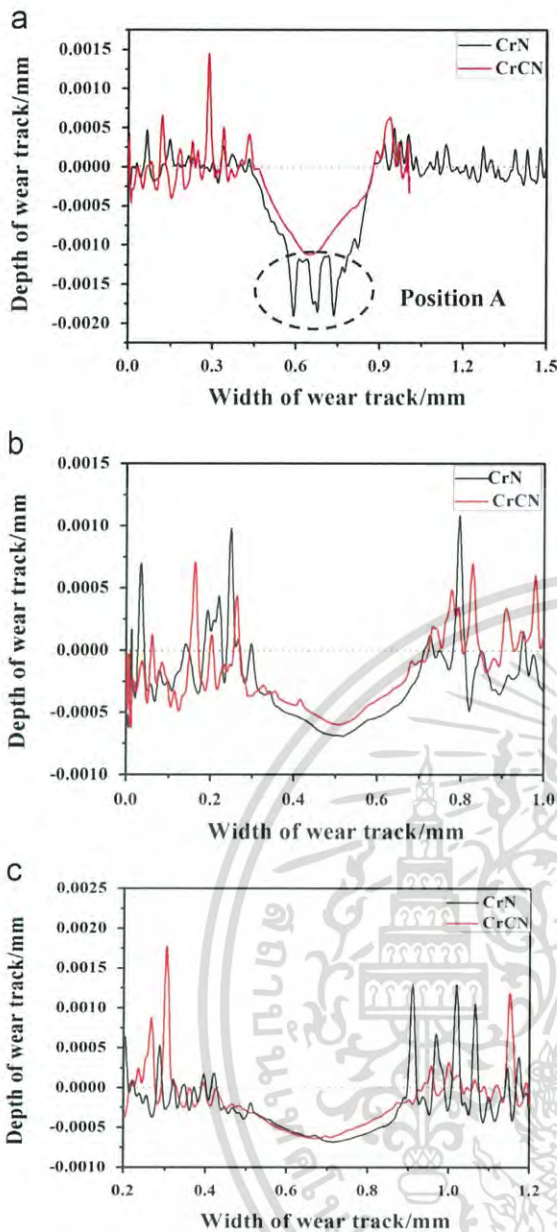


Fig. 11. Sectional profile of the wear track on the coatings at 5 N: (a) in ambient air, (b) in seawater, and (c) in distilled water.

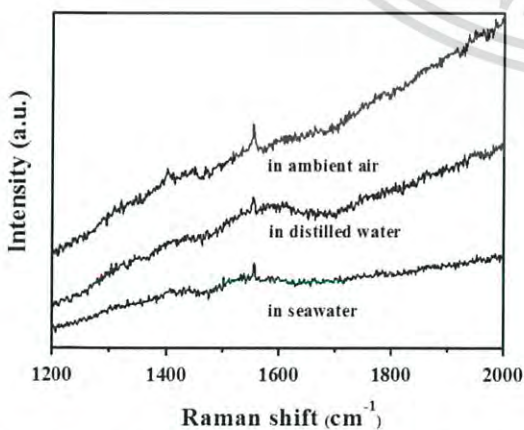


Fig. 12. Raman spectra of contact surfaces of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  balls against the CrCN coating in different conditions at 5 N.

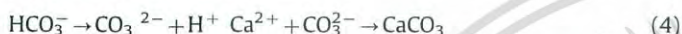
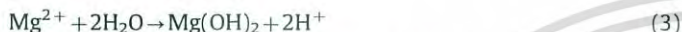
Cr–C,  $\text{sp}^2$  and  $\text{sp}^3$  bonds. TEM results further validated that a twinning structure consisting of (200) planes of CrN phase was embedded in the fabricated CrCN coating. As a result, the fabricated CrCN coating structure was dominated by the similar nanocrystallite/amorphous microstructure. Previous studies [20,21] have reported that C doping can drastically improve the effects of internal stress and enhance the toughness of CrN coating. Studies [14,18,36] also confirmed that the C doping strongly effects the mechanical properties and tribological properties of the fabricated CrN coatings. The mechanical properties analysis of the coatings revealed that the CrCN coating had a relatively high hardness and adhesion strength. The CrCN coating exhibited good mechanical properties, which is of great importance in engineering applications.

In the study reported here the appropriate process parameters were chosen to deposit CrN and CrCN coatings, by contrast, investigations on the C doping of the coating reveal how inclusion of this element improves the overall tribological performance of coating. In ambient air, it was a dry-sliding friction regime with typical solid–solid contact between the CrN coating and mating ball, which resulted in the high friction coefficient due to the absence of effective lubrication. Thus the mechanical cracking of grains under high friction-induced tensile stress would cause serious wear [37,38]. Whereas, since the graphite-like structure with  $\text{sp}^2$ -hybridized carbon in the CrCN coating is able to play a role as interface layer during the friction process, it dramatically reduces the friction. The effect and mechanisms of  $\text{sp}^2$ -hybridized carbon lubricating can be explained: the planar 2D graphite-like structure of  $\text{sp}^2$ -hybridized carbon in the surface will reduce dangling  $\sigma$  bonds on the clean surface, thereby avoiding the strong adhesive interaction between contact surfaces, resulting in the low surface energy of CrCN-coated substrates [39]. The frictional shear resistance during sliding is reduced due to the adhesive interaction being proportional to the surface energy of contacts faces [40]; at the same time, the shear-induced graphitization, which can promote the generation of a kind of graphite lubricating transfer films on the surface of mating  $\text{Si}_3\text{N}_4$  balls showed in Fig. 12, is effect reduce the friction [41–43]. Besides the low friction, the wear loss of the CrCN coating is reduced obviously. One of the factors to the low wear loss is the low friction due to the good solid-lubrication effect of the as-prepared CrCN coatings which reduce the strong adhesion between contact faces. The excellent mechanical properties of the CrCN coating provide a high load-bearing during sliding contact, contributing to the high anti-wear properties of the  $\text{Si}_3\text{N}_4$  surfaces.

For sliding under water-lubricated condition, the kinematics viscosity of water at 40 °C is about  $0.7 \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ , much lower than typical mineral oil ( $32 \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ) [44]. Thus the very low viscosity must increase the difficulty of developing the continuous thin fluid water film between the contact face [45,46]. It can be well understand that the tribotest in water condition must be assigned to the mixed regime, including partial solid–solid contact regions and water-lubricated regions in micro-scale [47,48]. The solid–solid contact region is the same as the dry-sliding condition. In water-lubricated regions, water medium plays an important role in fluid lubrication by reducing the friction and wear of the coatings, though there are less transferred materials on the mating surfaces. In addition, the Si-based ceramics showed that the chemical product such as  $\text{SiO}_2$  would be formed on the friction contact surface supposed as reaction (1) [49,50]. It was proposed that further tribochemical products of colloidal silica played a function of good lubrication between the contact surfaces (reaction (2)) under high relative humidity conditions [37,51]. Therefore, it is easy to understand that the friction coefficients and wear rates in water environment is lower than that in ambient air. Beside, seawater is a weak alkaline solution,  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$  will be

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

deposited on the counterface in the form of  $Mg(OH)_2$  and  $CaCO_3$  (reactions (3) and (4)), which played a certain degree in lubrication. On the one hand, the deposition layer can prevent the sliding surfaces from direct contact, resulting in a sharp decrease of the lubricating effect. On the other hand,  $Mg(OH)_2$  and  $CaCO_3$  with sludge-like matters deposited on the sliding surfaces have some lubricating effects [52]. Therefore, seawater exhibits better lubricating effect than distilled water, resulting in lower friction coefficients and wear rates of the coatings sliding against  $Si_3N_4$  under seawater lubrication. It is worth mentioning that the tribological properties of graphite carbon are greatly dependent on the relative percentage of humidity (%RH) of the test atmosphere, the higher the %RH the lower the friction coefficient and the wear rate of the coating [53]. As reported by some authors [54], water molecule adsorbed on the top surface of graphite weakens the bonds between the basal planes of its hexagonal structure and gives it good frictional behavior.



On the contrary, the water molecules play an erosive role to the coatings. The corrosion strongly accelerates the wear under the synergistic action of the mechanical and chemical functions. In artificial seawater, the high  $Cl^-$  ion concentration has a strong destructive effect on passive layers. It can be easily promote coating delamination in the process of friction, making a track of clean surfaces exposed to corrosive environment. The corrosion medium activates the coating, causes anodic dissolution during sliding, and increases the wear-loss. The increased wear-loss induces more defects and accelerates the corrosion speed [5]. What's more, though the distinct defect such as pin holes are not detected inside the as-fabricated coatings, the microcracks would grow under cyclic stress in combination with the erosion of water molecules. Once the penetrating microcracks are formed, further deformation will cause the cracks to extend and propagate parallel to the surface at a depth, and then the through-film channels for water molecule are possible. Thus, the water molecule may go through these channels and reduce the adhesion strength between the substrates and the as-prepared coatings, resulting in delaminations or spallations around these weak points. Whereas, the dense structure of CrCN coating can inhibit the expansion of the microcrack and prevent the infiltration of seawater, and then reduce the wear loss. It is reasonable that the wear rates of the coatings in seawater are higher than that in distilled water, the wear rates of CrCN coatings are lower than CrN coatings. Based on the above results, the CrCN coating can achieve excellent tribological performances in seawater, indicating its potential applications as protective coating for automotive tribo-components.

## 5. Conclusions

Carbon was introduced into the CrN coating to form the CrCN coating. The nanocrystalline/amorphous structure in combined with the hard  $Cr_7C_3$  phase formation resulted in the superior mechanical properties of the CrCN coating than the CrN coating. The dense matrix led to the better anti-corrosion performance of the CrCN coating than the CrN coating in seawater. More importantly, the carbonaceous phase formed inside the coating and the graphite-like material generated on the friction contact surface endowed the CrCN coating lower friction coefficient than the CrN coating not only in ambient air but also in distilled water and

seawater. Due to the superior mechanical properties, the better anti-corrosion performance and the lower friction coefficient, the CrCN coating exhibited lower wear rate than the CrN coating in seawater, which demonstrated the great potential of the CrCN coating.

## Acknowledgments

This work was supported by National Natural Science Foundation of China (51475449, 51202261 and 51161008), the National Basic Research Program of China (973 Program) (Grant no. 2013CB632302). We would like to acknowledge them for the financial support.

## References

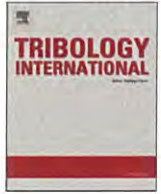
- [1] Wang JZ, Yan FY, Xue QJ. Friction and wear behavior of ultra-high molecular weight polyethylene sliding against GCr15 steel and electrodeless Ni–P alloy coating under the lubrication of seawater. *Tribol Lett* 2009;35:85–95.
- [2] Zum Gahr KH, Mathieu M, Brylk B. Friction control by surface engineering of ceramic sliding pairs in water. *Wear* 2007;263:920–9.
- [3] Zhou F, Yuan Y, Wang X, Wang M. Influence of nitrogen ion implantation influences on surface structure and tribological properties of SiC ceramics in water-lubrication. *Appl Surf Sci* 2009;255:5079–87.
- [4] Wang JJ, Pu JB, Zhang GA, Wang LP. Architecture of superthick diamond-like carbon films with excellent high temperature wear resistance. *Tribol Int* 2015;81:129–38.
- [5] Shan L, Wang Y, Li J, Li H, Wu X, Chen J. Tribological behaviours of PVD TiN and TiCN coatings in artificial seawater. *Surf Coat Technol* 2013;226:40–50.
- [6] Takadom J, Houmid-Bennani H, Mairey D, Zsiga Z. Adhesion and wear-resistance of thin hard coating. *J Eur Ceram Soc* 1997;17:1929–32.
- [7] Shan L, Wang Y, Li J, Li H, Wu X, Chen J. Tribological property of TiN, TiCN and CrN coatings in seawater. *China Surf Eng* 2013;26(6):86–92.
- [8] Knotek O, Loefer F, Kreime G. Multicomponent and multilayer PVD coatings for cutting tools. *Surf Coat Technol* 1992;54:241–8.
- [9] Gilewicz A, Warcholinski B, Myslinski P, Szymanski W. Anti-wear multilayer coatings based on chromium nitride for wood machining tools. *Wear* 2010;270:32–8.
- [10] Knotek O, Loefer F, Kreime G. Substrate- and interface-related influences on the performance of arc-physical-vapour-deposition-coated cemented carbides in interrupted-cut machin-ing. *Surf Coat Technol* 1992;54:476–81.
- [11] Zhang G, Li B, Jiang B, Yan F, Chen D. Microstructure and tribological properties of TiN, TiC and Ti(C, N) thin films prepared by closed-field unbalanced magnetron sputtering ion plating. *Appl Surf Sci* 2009;255:8788–93.
- [12] Cui LC, Lu ZB, Wang LP. Environmental effect on the load-dependent friction behavior of a diamond-like carbon film. *Tribol Int* 2015;82:195–9.
- [13] Huang D, Pu JB, Lu ZB, Xue QJ. Microstructure and surface roughness of graphite-like carbon films deposited on silicon substrate by molecular dynamic simulation. *Surf. Interface Anal* 2012;44:837–43.
- [14] Cekada M, Macek M, Merl DK, Panjan P. Properties of Cr(C,N) hard coatings deposited in Ar–C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>–N<sub>2</sub> plasma. *Thin Solid Films* 2003;433:174–9.
- [15] Choi E, Kang M, Kwon D, Shin D, Kim D. Comparative studiem on microstructure and mechanika properties of CrN, Cr–C–N and Cr–Mo–N coatings. *J Mater Process Technol* 2007;187–188:566–70.
- [16] Tong CY, Lee JW, Kuo CC, Huang SH, Chan YC, Chen HW, Duh JG. Effects of carbon content on the microstructure and mechanical property of cathodic arc evaporation deposited CrCN thin films. *Surf Coat Technol* 2013;231:482–6.
- [17] Wang QZ, Zhou F, Ding XD, Zhou ZF, Wang CD, Zhang WJ, Lee ST. Microstructure and water-lubricated friction and wear properties of CrN(C) coatings with different carbon contents. *Appl Surf Sci* 2013;268:579–87.
- [18] Hu PF, Jiang BL. Study on tribological property of CrCN coating based on magnetron sputtering plating technique. *Vacuum* 2011;85:994–8.
- [19] Warcholinski B, Gilewicz A, Kuklinski Z, Myslinski P. Hard CrCN/CrN multilayer coatings for tribological applications. *Surf Coat Technol* 2010;204:2289–93.
- [20] Wu ZL, Lin J, Moore JJ, Lei MK. Microstructure, mechanical and tribological properties of Cr–C–N coatings deposited by pulsed closed field unbalanced magnetron sputtering. *Surf Coat Technol* 2009;204:931–5.
- [21] Warcholinski B, Gilewicz A, Ratajski J, Kuklinski Z, Rochowicz J. An analysis of macroparticle-related defects on CrCN and CrN coatings in dependence of the substrate bias voltage. *Vacuum* 2012;86:1235–9.
- [22] Almer J, Oden M, Hakansson G. Microstructure, stress and mechanical properties of arc-evaporated Cr–C–N coatings. *Thin Solid Films* 2001;385:190.
- [23] Suda Y, Kawasaki H, Terajima R, Emura M. Chromium carbide thin films synthesized by pulsed Nd: YAG laser deposition. *J Phys D Appl Phys* 1999;38:3619–21.
- [24] Paul A, Lim J, Choi K, Lee C. Effects of deposition parameters on the properties of chromium carbide coatings deposited onto steel by sputtering. *Mater Sci Eng A* 2002;332:123–8.
- [25] Warcholinski B, Gilewicz A, Kuklinski Z, Myslinski P. Arc-evaporated CrN, CrN and CrCN coatings. *Vacuum* 2009;83:715–8.

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [26] Schmalzried H. Chemical Kinetics of Solids, 43. Weinheim: VCH. Verlag; 1995. p. 1228.
- [27] Porter DA, Easterling KE. Phase Transformations in Metals and Alloys. 2nd ed. Cheltenham, UK: Stanley Thornes Publishers; 2001.
- [28] Stan V, Maritz GJ, Veprek H, Pavla K, Jan P. Different approaches to superhard coatings and nanocomposites. *Thin Solid Films* 2005;476:1–29.
- [29] Kim KH, Choi SR, Yoon SY. Superhard Ti–Si–N coatings by a hybrid system of arc ion plating and sputtering techniques. *Surf Coat Technol* 2002;298:243–8.
- [30] Barshilia HC, Prakash MS, Sridhara Rao DV, Rajam KS. Superhard nanocomposite coatings of TiN/a-C prepared by reactive DC magnetron sputtering. *Surf Coat Technol* 2005;195:147–53.
- [31] Matthews A, Franklin S, Holmberg K. Tribological coatings: contact mechanisms and selection. *J Phys D Appl Phys* 2007;40:5463.
- [32] Leyland A, Matthews A. On the significance of the  $H/E$  ratio in wear control: a nanocomposite coating approach to optimised tribological behavior. *Wear* 2000;246:1–11.
- [33] Musil J, Jirout M. Toughness of hard nanostructured ceramic thin films. *Surf Coat Technol* 2007;201:5148–52.
- [34] Lin J, Moore J, Mishra B, Pinkas M, Sproul W. The structure and mechanical and tribological properties of TiBCN nanocomposite coatings. *Acta Mater* 2010;58:1554–64.
- [35] Zhu YC, Yukimura K, Ding CX, Zhang PY. Tribological properties of nanostructured and conventional WC–Co coatings deposited by plasma spraying. *Thin Solid Films* 2001;388:277–82.
- [36] Warcholinski B, Gilewicz A. Effect of substrate bias voltage on the properties of CrCN and CrN coatings deposited by cathodic arc evaporation. *Vacuum* 2013;90:145–50.
- [37] Kato K, Adachi K. Wear of advanced ceramics. *Wear* 2002;253:1097–104.
- [38] Pasaribu HR, Sloetjes JW, Schipper DJ. The transition of mild to severe wear of ceramics. *Wear* 2004;266:585–91.
- [39] Wang Y, Wang L, Zhang G, Wang S, Wood RJK, Xie Q. Effect of bias voltage on microstructure and properties of Ti-doped graphite-like carbon films synthesized by magnetron sputtering. *Surf Coat Technol* 2010;205:793–800.
- [40] Zhang HS, Endrino JL, Anders A. Comparative surface and nano-tribological characteristics of nanocomposite diamond-like carbon thin films doped by silver. *Appl Surf Sci* 2008;255:2551–6.
- [41] Holmberg K, Ronkainen H, Laukkanen A, Wallin K. Friction and wear of coated surfaces—scales, modelling and simulation of tribomechanisms. *Surf Coat Technol* 2007;202:1034–49.
- [42] Suzuki M, Tanaka A, Ohana T, Zhang W. Frictional behavior of DLC films in a water environment. *Diam Relat Mater* 2004;13:1464–8.
- [43] Sánchez-López JC, Erdemir A, Donnet C, Rojas TC. Friction-induced structural transformations of diamondlike carbon coatings under various atmospheres. *Surf Coat Technol* 2002;163–164:444–50.
- [44] Wang D, Li Z, Zhu Y. Lubrication and tribology in seawater hydraulic piston pump. *Mar Sci Appl* 2003;2:35–40.
- [45] Yamamoto K, Matsukado K. Effect of hydrogenated DLC coating hardness on the tribological properties under water lubrication. *Tribol Int* 2006;39:1609–14.
- [46] Zum Gahr KH, Mathieua M, Brylka B. Friction control by surface engineering of ceramic sliding pairs in water. *Wear* 2007;263:920–9.
- [47] Schmidt T, André M, Poll G. A transient 2D-finite-element approach for the simulation of mixed lubrication effects of reciprocating hydraulic rod seals. *Tribol Int* 2010;43:1775–85.
- [48] Nogueira I, Dias AM, Gras R, Progri R. An experimental model for mixed friction during running-in. *Wear* 2002;253:541–9.
- [49] Cranmer DC. Friction and wear properties of monolithic silicon-based ceramics. *J Mater Sci* 1985;20:2029–37.
- [50] Suh MS, Chae YH, Kim SS. Friction and wear behavior of structural ceramics sliding against zirconia. *Wear* 2008;264:800–6.
- [51] Xu JG, Kato K. Formation of tribochemical layer of ceramics sliding in water and its role for low friction. *Wear* 2000;245:61–75.
- [52] Sokoloff L, Lee SL. Effect of aqueous cations on friction between rubber and glass. *Wear* 1983;88:207–9.
- [53] Field SK, Jarratt M, Teer DG. Tribological properties of graphite-like and diamond-like carbon coatings. *Tribol Int* 2004;37:949–56.
- [54] Savage RH. Graphite lubrication. *J Appl Phys* 1948;19:1–10.



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



# An analysis on tribological performance of CrCN coatings with different carbon contents in seawater

Yuwei Ye, Yongxin Wang\*, Chunting Wang, Jinlong Li, Yirong Yao

Key Laboratory of Marine Materials and Related Technologies, Zhejiang Key Laboratory of Marine Materials and Protective Technologies, Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, PR China

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 25 April 2015

Received in revised form

19 June 2015

Accepted 2 July 2015

Available online 10 July 2015

### Keywords:

CrCN coating

C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> flow rate

Tribological performance

Seawater

## ABSTRACT

CrCN coatings were deposited using the multi-arc ion plating with different C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> flow rates. Microstructures, mechanical and tribological performances were systematically investigated. The results showed that the peak intensity correlated to Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> crystal phase became stronger when the flow rates increased from 0 to 15 sccm, whereas, it was decreased when the C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> flow rate increased to 30 sccm. The hardness increased to 32.5 GPa due to formation of Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> phase and amorphous CN<sub>x</sub> at 10 sccm. CrCN coatings deposited at 10–15 sccm exhibited a better comprehensive performance, indicating their potential application as a protective coating for tribo-components in seawater.

© 2015 Elsevier Ltd. All rights reserved.

## 1. Introduction

With a “blue revolution” of exploiting the ocean springing up all over the world, more and more people have focused on the application performance of materials in the ocean environment, and developed new materials suitable to the ocean environment [1]. Some mechanical components such as piston pumps, seal rings and slide or thrust bearings working in water or seawater conditions lead to severe damage during running-in period, frequent starting/stopping, over-loading and over-speeding, which result in the ever-stringent requirements for protective and lubricating surface layers [2]. CrN coating has been demonstrated a good protective coating candidate for aqueous hydraulic system applications due to its high hardness, good wear resistance and corrosion resistance in the past years [3–9]. However, sometimes CrN coating cannot satisfy the application in some conditions, especially under extreme conditions because of its high friction coefficient [10,11]. Therefore, research of CrN coatings that retain its own merits, but have a lower friction coefficient has become an academic focus in the self-lubricating coating field in recent years. Carbon as self-lubricated solid materials can significantly reduce the friction coefficient of hard coatings [12–15]. Besides, the addition of carbon into chromium nitride has an important effect on the microstructure and mechanical properties of the coatings. Almer et al. [16] found that the carbon content in CrCN structure was closely related to the stress, hardness and critical load of the coatings. Choi et al.

[17] indicated that CrCN coatings with 20 at% C revealed high hardness and residual stress than that of CrN coating. Cekada et al. [18] indicated that adhesion force between substrate and CrCN coating was lower than CrN and CrC coatings. Moreover, friction coefficient and wear rate of CrCN coatings were significantly depend on their carbon content [19]. Tong et al. [20] pointed out that CrCN coatings with 1.5 at% C showed the lowest friction coefficient when the carbon content was less than 5 at%. When the carbon content in CrCN coating up to 27 at%, the coefficients of friction and wear rate were decreased [21]. Therefore, the excellent tribological properties of CrCN coatings reveal its potential application as a protective coating in water hydraulic systems.

However, there is little investigation carried out on the tribological behavior of CrCN coatings with different carbon contents in seawater. Based on this, CrCN coatings with different carbon contents were deposited on 316 L stainless steel and silicon (100) wafer using a multi-arc ion plating deposition technique via adjusting the C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> flow rate, and then the composition, microstructure, mechanical properties and tribological properties of CrCN coatings in seawater were investigated systematically to outline the influence of microstructure on the friction and wear properties of CrCN coatings in seawater.

## 2. Experimental detail

### 2.1. Deposition

The CrCN coatings were deposited on both Si (100) wafers and 316 L stainless steel (24 mm × 12 mm × 2 mm) substrates using

\* Corresponding author. Tel.: +86 574 86685175; fax: +86 574 86685159.

E-mail address: [yxwang@nimte.ac.cn](mailto:yxwang@nimte.ac.cn) (Y. Wang).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.triboint.2015.07.002>

0301-679X/© 2015 Elsevier Ltd. All rights reserved.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

the multi-arc ion plating deposition technique. Before the deposition, all substrates were cleaned ultrasonically in deionized water for 15 min and in ethanol for 20 min, respectively. After loading the substrates on substrate holder, the deposition chamber was pumped down to a background pressure less than  $4 \times 10^{-3}$  Pa, then the substrates were cleaned by  $\text{Ar}^+$  bombardments for 2 min with negative bias voltages of  $-900$  V,  $-1100$  V and  $-1200$  V, respectively, to remove the thin oxide layer and other adherent impurities. A pure Cr adhesive layer was first deposited onto the substrates for 30 min, followed by the deposition of CrCN coatings. During deposition, the working gas pressure was maintained at 0.3 Pa. The substrate holder was rotated at a speed of 3 rpm. The CrCN coatings were prepared using a chromium target (purity  $> 99.5$  wt%) in  $\text{N}_2$  (purity 99.99%) and  $\text{C}_2\text{H}_2$  (purity 99.99%) mixed atmosphere. The relative concentration of C element in the coatings was controlled by adjusting the  $\text{C}_2\text{H}_2$  flow rate. The bias voltage and current were kept at  $-70$  V and 65 A, the deposition temperature and time were kept at  $350$  °C and 120 min, the flow rate of  $\text{N}_2$  was kept at 400 sccm, while the flow rate of  $\text{C}_2\text{H}_2$  was adjusted in the range of 0–30 sccm (0, 5, 10, 15, 20, 30 sccm). The pure CrN coating for comparison was obtained at 0 sccm, and the CrCN coatings deposited at 5, 10, 15, 20 and 30 sccm will be denoted in the next section as  $\text{C}_2\text{H}_2\text{-0}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2\text{-5}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2\text{-10}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2\text{-15}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2\text{-20}$  and  $\text{C}_2\text{H}_2\text{-30}$  sccm.

## 2.2. Characterization

The surface cross-sectional images of the coatings were investigated by using a field emission scanning electron microscope (FE-SEM) (FEI Quanta FEG 250) equipped with EDS (OXFORD X-Max). Crystal phase of the as-deposited coatings was investigated by X-ray diffraction (Bruker D8 X-ray facility) using  $\text{Cu K}\alpha$  radiation ( $\lambda=0.154$  nm), which was operated at 40 kV and 40 mA with grazing incidence angle of  $2^\circ$ . The scanning angle ranged from  $20^\circ$  to  $90^\circ$  at a scanning speed of  $4^\circ/\text{min}$  with  $0.02^\circ$  step size. The XPS spectra was measured by X-ray photoelectron spectroscopy (AXIS Ultra DLD) using an Al(mono)  $\text{K}\alpha$  X-ray source which was operated at 12 kV and 10 mA. Raman spectra of the transfer layers were obtained by a Raman spectroscopic (HR800) measurement using an  $\text{Ar}^+$  laser of 532 nm with a resolution of  $1 \text{ cm}^{-1}$ . The typical data acquisition time was in the range of 60 s and the spectrum was recorded in the range of  $1000\text{--}1800 \text{ cm}^{-1}$  in order to allow reliable fitting.

The adhesion force of the total coating was determined by a scratch tester (CSM Revetest) with a conical diamond tip of 0.2 mm radius and  $120^\circ$  taper angle. The measurement parameters are as follows: table speed of 5 mm/min, loading rate of 118 N/min, loading scale of 0–100 N and scratch length of 5 mm under ambient condition. The damage of the scratch track was examined by a JSM-5600 SEM. LC1 corresponding to the first crack of the coatings detected by acoustic emission signal. LC2 corresponding to the removal from the substrate of more than 50% of the coating. Nanoindentation tests were carried out on a MTS Nanoindenter G200 system fitting with a Berkovich indenter and using the continuous stiffness measurement (CSM) mode. The hardness and elastic modulus were obtained from the curves using the Oliver-Pharr method [22]. The maximum indentation depth was 1000 nm. On different areas of each sample 6 indentations were

**Table 1**  
Composition of seawater (g/L).

Solution	NaCl	$\text{Na}_2\text{SO}_4$	$\text{MgCl}_2$	$\text{CaCl}_2$	$\text{SrCl}_2$
Concentration	24.53	4.09	5.20	1.16	0.025
Solution	KCl	$\text{NaHCO}_3$	KBr	$\text{H}_3\text{BO}_3$	NaF
Concentration	0.695	0.201	0.101	0.027	0.003

performed to have reliable statistics. The corrosion behavior of CrCN coatings was evaluated by polarization tests (EG&G 273) in artificial seawater. The artificial seawater is prepared according to Standard ASTM D 1141-98. The chemical composition of artificial seawater is listed in Table 1. The contact area in all cases was  $1 \text{ cm}^2$  and the tests were carried out at ambient temperature ( $16 \pm 5$  °C). The electrode potential was raised from  $-1.5$  to  $1.0$  V at a scanning rate of 1 mV/s.

## 2.3. Tribological test

Wear tests were performed with a ball-on-disk in sliding contact with a steel ball at room temperature of about  $22 \pm 2$  °C and relative humidity of  $62 \pm 5\%$ . The WC balls (94% WC+6% Co) with a diameter of 3 mm were used as the counterparts. The tests were also conducted in artificial seawater. UMT-3MT tribometer (CETR, USA) was used in order to evaluate the friction and wear characteristics of the sliding couples. A sliding speed of 300 rpm, a constant normal load of 5 N and a sliding stroke of 5 mm were used in the experiments and the friction coefficient was continuously recorded during testing. Based on the wear track depth profiles detected by an Alpha-Step IQ profilometer, the wear losses of the coatings  $V$  can be obtained after the sliding tests were completed. Then use the formula  $K=V/FS$  to calculate the wear ratio.  $V$  is the wear loss of coating,  $S$  is the sliding distance and  $F$  is the normal load applied.

## 3. Results and discussion

### 3.1. Composition, bonding structure and morphology of the coatings

Table 2 shows the chemical composition of the CrCN coatings deposited at different  $\text{C}_2\text{H}_2$  flow rates. With the increase of  $\text{C}_2\text{H}_2$  flow rates, the carbon content in the coating increases significantly from 0% to 21.32%, while the contents of Cr, N decrease from 46.51% to 33.17%, 53.25% to 28.07%, respectively. These indicate that the  $\text{C}_2\text{H}_2$  flow rate exhibited a great effect on the carbon content of the coatings.

Surface roughness and thickness of the coatings are also listed in Table 2. Generally, the surface roughness decreases with increasing carbon content [21]. However, some macro-particles and pin holes are also formed on the surface, which always affect the roughness of coating [23]. At the same time, the thickness decreases from 3.98 to  $3.02 \mu\text{m}$  with increasing the  $\text{C}_2\text{H}_2$  flow rates from 0 to 15 sccm, however, they are constant when the  $\text{C}_2\text{H}_2$  flow rate increases to high level. Fig. 1 shows the cross-sectional FE-SEM micrographs of the coatings deposited at various  $\text{C}_2\text{H}_2$  flow rates. The typical columnar structure can be found on Fig. 1a. By increasing the  $\text{C}_2\text{H}_2$  flow rate to 30 sccm, a dense and compact structure is revealed. This structure change is related to the phase structure of the coatings.

In order to know the phase structure of CrCN coatings, the XRD spectra of the CrCN coatings deposited at various  $\text{C}_2\text{H}_2$  flow rates

**Table 2**  
The concentration of C, Cr, O atom, thickness and roughness of the CrCN coatings.

Coating	Cr (at %)	C (at %)	N (at %)	O (at %)	Thickness ( $\mu\text{m}$ )	Roughness (nm)
$\text{C}_2\text{H}_2\text{-0}$	46.51	0	53.25	2.74	3.98	74.29
$\text{C}_2\text{H}_2\text{-5}$	42.32	5.72	49.55	2.41	3.35	71.18
$\text{C}_2\text{H}_2\text{-10}$	41.43	12.84	43.06	2.68	3.34	65.52
$\text{C}_2\text{H}_2\text{-15}$	38.07	16.83	42.65	2.45	3.02	66.46
$\text{C}_2\text{H}_2\text{-20}$	35.88	18.72	42.01	3.39	3.13	67.17
$\text{C}_2\text{H}_2\text{-30}$	33.17	21.32	41.07	4.44	3.45	67.12

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

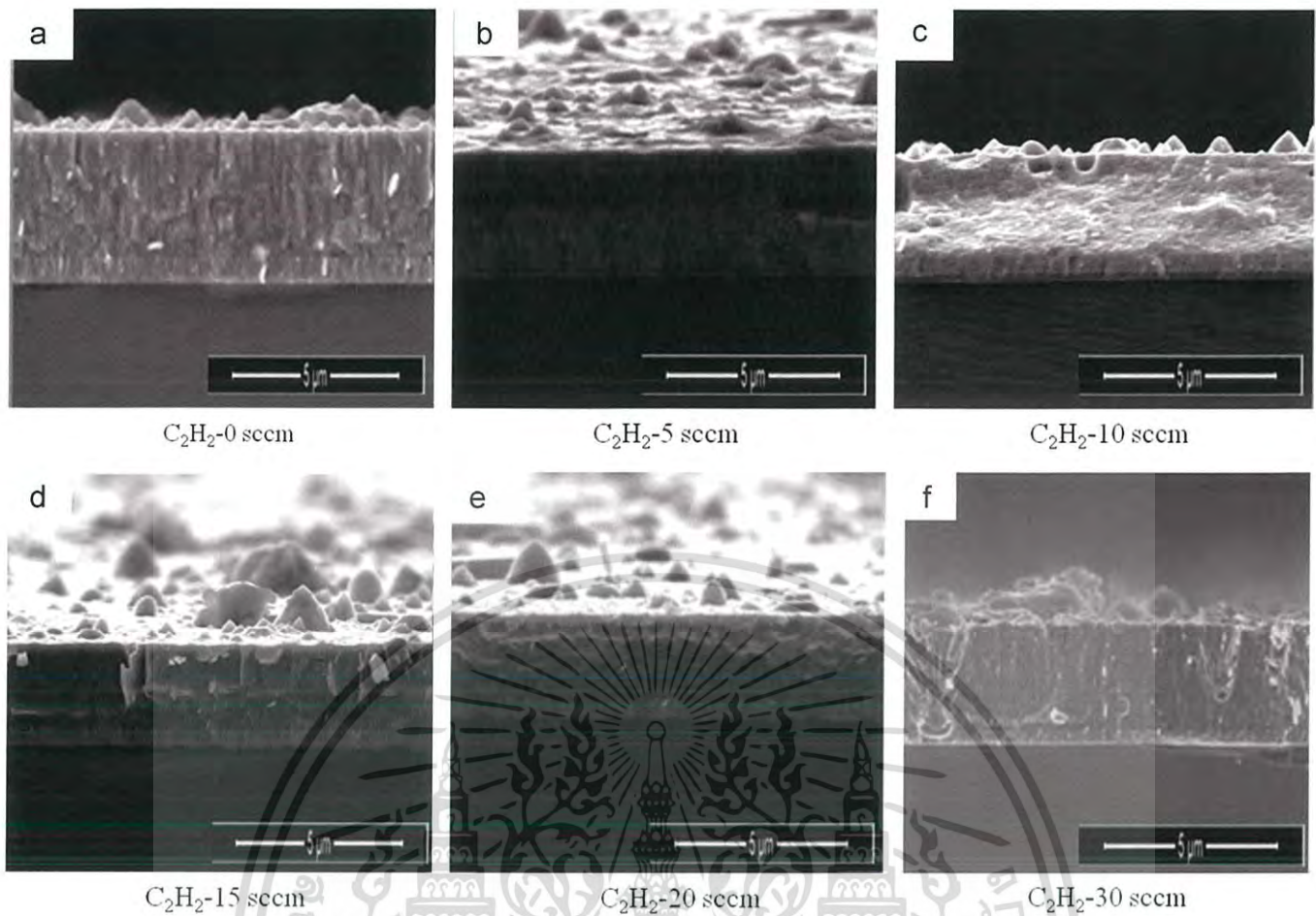


Fig. 1. The cross-sectional FE-SEM micrographs of the coatings deposited at various C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> flow rates.

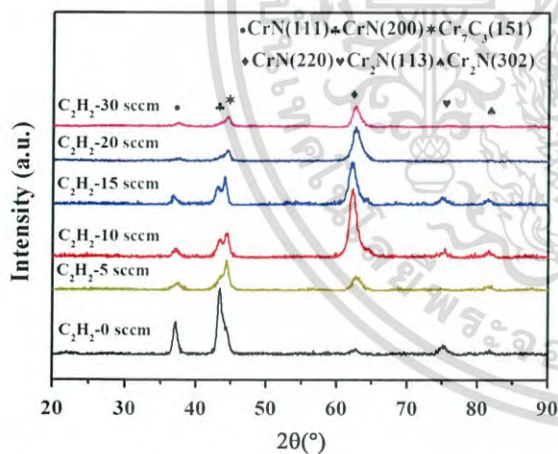


Fig. 2. XRD spectra of CrCN coatings deposited at different C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> flow rates.

are shown in Fig. 2. The CrN (111), CrN (200), Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> (151), CrN (220), Cr<sub>2</sub>N (113) and Cr<sub>2</sub>N (302) diffraction peaks can be observed in the image. As the C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> flow rate increases, CrN (111) and CrN (200) preferential orientations become weaker and broader. However, Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> (151) and CrN (220) preferential orientations become stronger with the increase of flow rates in the lower range, and then they are constant for higher values, but these phases are stable and have no obvious change. This is due to the difference in crystal structures of carbon simple substance, chromium carbide and chromium nitride. The carbon atoms can replace the nitrogen atom in chromium nitride crystal structure to form chromium

carbon, which crystal is different from chromium nitride. Thus the carbon element disturbs the normal crystal arrangement of chromium nitride, the coatings transform from crystalline state to amorphous state [21,24].

For further analyze the change of bonding structure for CrCN coatings, the C1s, Cr2p and N1s spectra in the XPS analysis of CrCN coatings were detected. Since there was no obvious difference between CrCN coatings, just the deconvoluted C1s, Cr2p and N1s XPS spectra of CrCN coatings deposited at 15 sccm are shown in Fig. 3. The Cr2p XPS spectra (Fig. 3a) can be fitted with different binding energies of 574.2 eV, 575.7 eV, 576.3 eV, 583.6 eV, 585.4 eV and 586.4 eV, which corresponds to Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>, CrN, Cr<sub>2</sub>N, Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, respectively [25–29]. As shown in Fig. 3b, the C1s peak can be fitted by four components, which center around 282.8 eV, 284.6 eV, 286 eV and 288.1 eV, corresponding to C–Cr, sp<sup>2</sup>C–C, sp<sup>3</sup>C–C and C=O, respectively [30–33]. The total volume fraction of each bond is calculated and listed in Table 3. In general, the hardness is closely related with sp<sup>3</sup> fraction. In the other words, higher sp<sup>3</sup> fraction, higher hardness. The friction coefficient is closely related with sp<sup>2</sup> fraction i.e. higher sp<sup>2</sup> fraction, lower friction coefficient. Thus, the CrCN coating (10 sccm) may possess the highest hardness and lowest friction coefficient among these coatings. Fig. 3c illustrates the N1s core level spectra and the fitting curves of the coating, where the N1s peak is deconvoluted into three peaks with binding energies of 397.8 eV, 399.3 eV and 400.5 eV, which corresponds to Cr–N, N–C, N=C, respectively [34–36]. This indicates that the amorphous CN<sub>x</sub> is formed in the CrCN coatings after carbon atoms were incorporated. To sum up, it can be seen from the image there exist CrN, Cr<sub>2</sub>N, Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> and Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phase in the CrCN coating, which are consistent with the XRD analysis.

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

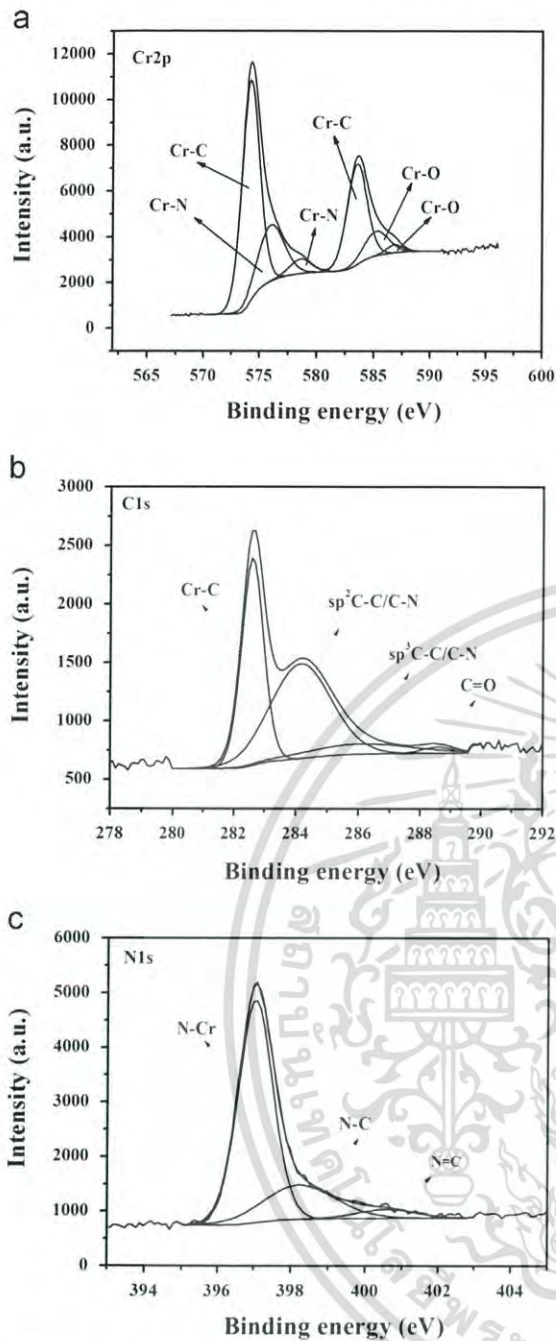


Fig. 3. The deconvoluted C1s, Cr2p and N1s XPS spectra of CrCN coatings deposited at 15 sccm.

Table 3

Calculated concentration of different bonds from C1s XPS results at different C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> flow rates.

Coating	Cr-C (%)	sp <sup>2</sup> C-C/C-N (%)	sp <sup>3</sup> C-C/C-N (%)	C=O (%)
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> -5	41.62	44.94	6.5	6.94
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> -10	40.22	47.65	9.49	2.64
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> -15	41.91	46.63	8.21	3.25
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> -20	41.02	46.51	8.39	6.08
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> -30	42.48	43.98	5.42	8.12

The HRTEM results of these coatings are shown in Fig. 4. When the C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> flow rate was 0 sccm, Fig. 4a shows the high-resolution TEM and SAED pattern of the CrN coating. The discrete (111), (200), (220) and

(113) diffraction spots were observed in the selected-area electron diffraction (SAED) pattern. Combined with the XRD and the SAED pattern, it can be concluded that the CrN coating consists of a CrN phase with a cubic crystal system and a Cr<sub>2</sub>N phase with a trigonal system. As shown in Fig. 4b, when the C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> flow rate increased to 10 sccm, the discrete (151) diffraction spots were observed in the selected-area electron diffraction (SAED) pattern, which corresponding to the XRD analysis. It is significantly that the coating was composed by crystalline and amorphous region. These indicated that the CrCN coating exhibits a nanocrystallite/amorphous microstructure. Similar results are observed in Fig. 4c and d. Fig. 4c also shows that a twinning structure that consists of (200) planes of the CrN phase, which plays an important role in hindering of the movement of dislocations and improving the toughness of the coating [37]. It is worth to mention that the grain size decreased with the increase of C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> flow rates from 0 to 10 sccm, whereas, it was contrary when the C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> flow rates increased to the high level. The grain size is a key factor to affect the performances of coating [20].

### 3.2. Mechanical properties of the coatings

Fig. 5 shows the critical loads (LC1 and LC2) of CrCN coatings deposited at various C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> flow rates. As for LC1, the value first increases to 36 N at 15 sccm and then decreases to 28 N at 30 sccm. The LC1 is gained by an acoustic signal which arises from the broken micro-particle on the coating surface. The micro-particle consisting of Cr is easier to break than CrN and Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>, which may be attributed to a lower hardness of the Cr micro-particle. Meanwhile, some acoustic signals are formed by the crack propagating during the sliding process, caused by the conical diamond tip extruding pin holes. As to LC2, the value first increases to 86 N at 10 sccm and then decreases to the lowest value of 63 N at 30 sccm. This is due to the amount of carbon causing refinement of structure, increase of compressive stress and decrease of critical load [38]. On the other hand, scratch results are influenced by substrate and coating hardness, surface roughness, coefficient of friction between coating and the scratch stylus, elastic properties of the substrate, coating thickness [4,39]. The substrate hardness, scratch stylus and elastic properties of the substrate are constant, the surface roughness and coating thickness are listed in Table 2, thus the coating hardness and coefficient of friction are tested.

The hardness, elastic modulus,  $H/E$  and  $H^3/E^2$  of the CrCN coatings are shown in Fig. 6. The hardness,  $H/E$  and  $H^3/E^2$  show a similar tendency with respect to the C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> flow rates. The hardness first increases to 32 GPa at 10 sccm and then decreases to 22 GPa at 30 sccm. Meanwhile, the elastic modulus,  $H/E$  and  $H^3/E^2$  reach a maximum value at 10 sccm. It is obvious that the hardness of CrCN coating is higher than that of CrN coating. This is due to the high content of Cr-C and sp<sup>3</sup> bonds in CrCN coatings. Wang [40] pointed out that the hardness of coatings was closely related with sp<sup>3</sup> fraction i.e. higher sp<sup>3</sup> fraction, higher hardness. Tong [20] indicated that the increase of hardness with respect to carbon content is attributed to the solid solution hardening effect of carbon atoms. Meanwhile, Lim [41] and Jung [42] found that the hardness increased with decreasing grain size. Thus, when the C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> flow rate increased to 10 sccm, the hardness of coating is the highest. As is known, the  $H/E$  or  $H^3/E^2$  ratios relate to the durability and plastic deformation resistance of the coatings, respectively, which provide close correlation with relative wear resistance [43]. As seen in Fig. 6, the CrCN coating deposited at 10 sccm shows the highest  $H/E$  and  $H^3/E^2$  ratio, which has the excellent mechanical and tribological properties.

### 3.3. Corrosion properties of the coatings

In order to evaluate the anodic dissolution of the coatings during cycle sliding process, the polarization tests are investigated in

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

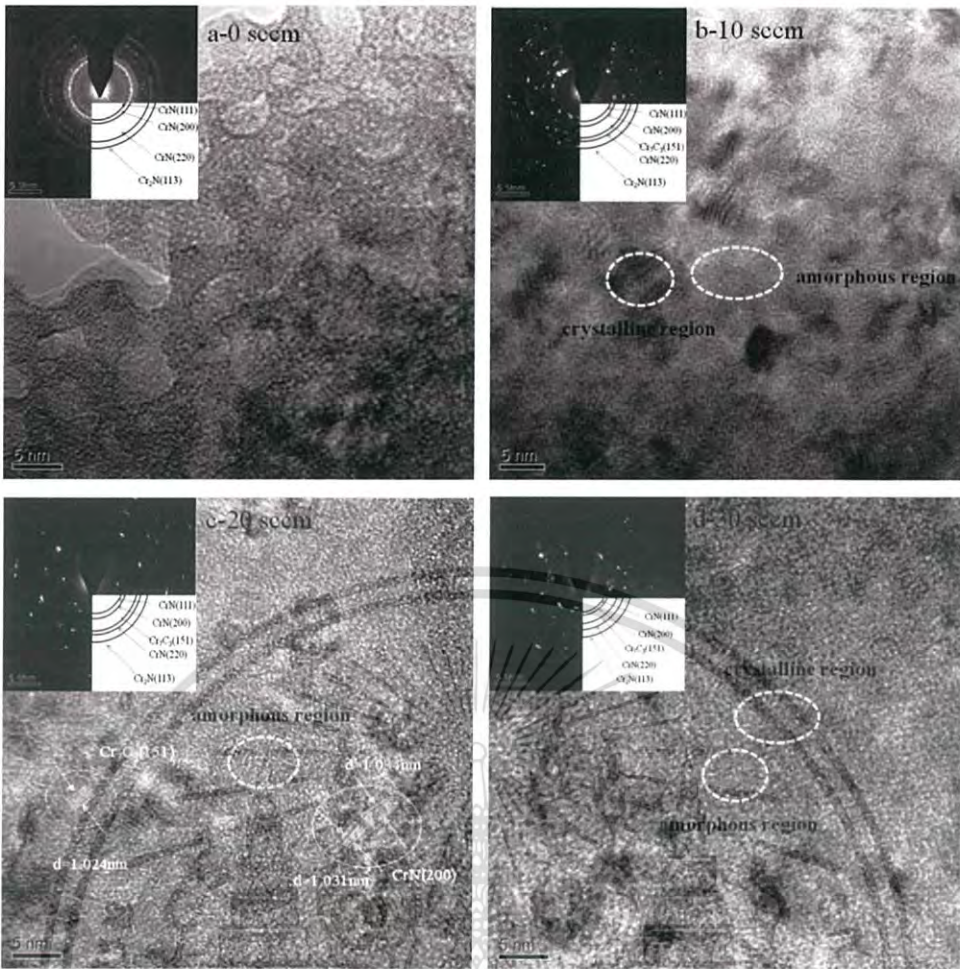


Fig. 4. HRTEM results of the CrN and CrCN coatings.

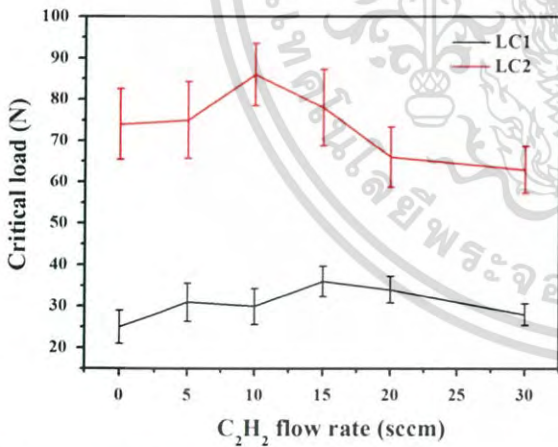


Fig. 5. The critical loads (LC1 and LC2) of CrCN coatings deposited at various C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> flow rates.

artificial seawater. As shown in Fig. 7 and Table 4, it is observed that the corrosion current density value (*i*<sub>corr</sub>) of the CrN coating is low. With the increase of C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> flow rate, the corrosion current density value shows a descending trend until 10–15 sccm, which is the lowest corrosion current density value at about  $7.27 \times 10^{-7}$  A/cm<sup>2</sup>. It may be attributed to the small grain size, dense structure and defect of the coatings, which is consistent with the result of TEM, SEM and roughness. Qin [44] and Aung [45] pointed out that the corrosion

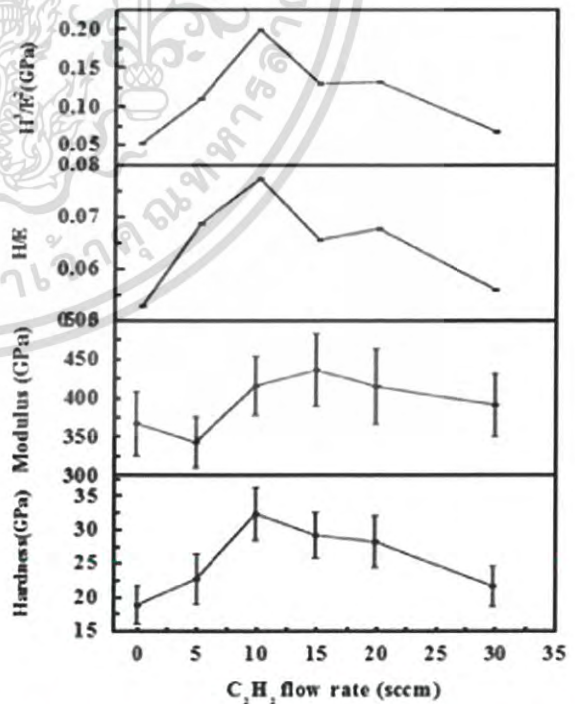


Fig. 6. The relationships between the hardness, elastic modulus, *H/E* and *H<sup>3</sup>/E<sup>2</sup>* ratios versus the C content for the CrCN coatings.

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

rate significantly increased as the grain size increased. This is due to smaller grain size have higher density of nucleation sites for passive film, which leads to a higher fraction of passive layer, and thus a lower passive current density. Dense structure can effectively prevent seawater permeate into coating, enhancing the corrosion resistance of coating. What is more, the defect can accelerate the corrosion speed [46]. The distinct defect such as pin holes are not detected inside the as-fabricated coatings, the microcracks would grow under cyclic stress in combination with the erosion of water molecules, resulting in delaminations or spallations around these weak points. When the flow rates further increase, the corrosion current densities show an ascending trend to 30 sccm, where the corrosion current density reaches at about  $8.31 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ . In addition, there is a passivation phenomenon when the polarization potential increases from  $-0.2$  to  $0.2 \text{ V}$ , which illustrates that the passivation layer is formed on the surface of the coatings, and then prevents the substrate exposure to surrounding environment for a short time. Thus, the CrCN coatings exhibit good corrosion resistance (Table 4).

3.4. Tribological properties of the coatings

Fig. 8a shows the friction behaviors of CrCN coatings deposited on 316 L sliding against WC balls in artificial seawater. The friction curve of CrN coating in seawater possess a features: first increase rapidly and then reach the relative steady-state wear stage after about 300 s. Whereas for the CrCN coatings, as a whole, the friction curves possess similar features: the first part increase rapidly, and the second part is obvious decrease of the value after about 150 s, and then decrease to the relative steady-state wear stage. The decrease after the run-in period attributed to the counterface become smoother. Moreover, the continuous water provides a certain degree hydrodynamic lubrication [47,48]. At the same time,  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$  will be deposited on the counterface in the form of  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  and  $\text{CaCO}_3$ , which played a certain degree in lubrication [49]. This is due to  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  and  $\text{CaCO}_3$  with sludge-like matters deposited on the sliding surfaces have some lubricating effects in cycle sliding process [50].

Fig. 8b shows the average friction coefficients and wear rates of the coatings. For friction coefficient, when the  $\text{C}_2\text{H}_2$  flow rate is

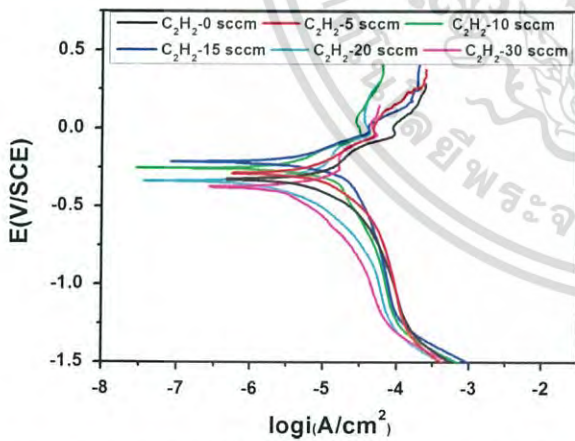


Fig. 7. Polarization curves of CrCN coatings deposited at different  $\text{C}_2\text{H}_2$  flow rates.

Table 4  
The corrosion current densities of CrCN coatings at different  $\text{C}_2\text{H}_2$  flow rates.

$\text{C}_2\text{H}_2$ (sccm)	0	5	10	15	20	30
icorr ( $10^{-7} \text{ A/cm}^2$ )	9.86	9.78	7.32	7.27	7.65	8.31

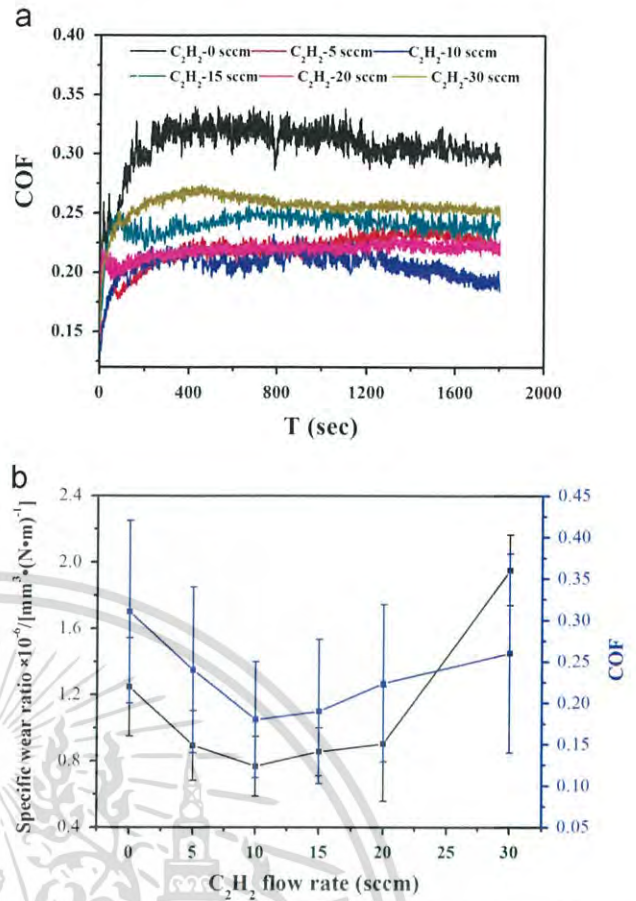


Fig. 8. (a) Friction behavior of CrCN coatings, (b) average friction coefficients and wear rates sliding against WC balls in seawater.

0 sccm, the average friction coefficient is about 0.31, which is the highest value among these coatings. The higher friction coefficient of the CrN coating can be attributed to three reasons. To begin with, the Cr phase in the CrN coating is softer than the WC ball and easily flakes off during the sliding. Furthermore, the loose columnar structure of the CrN coating is another reason. The columnar structure is easy to form the through-film channels, which accelerates the initiation and propagation of crack during sliding and thus causes the higher friction coefficient [51]. Finally, the carbon dope into the CrN coating can form the self-lubricating amorphous carbon phase, which can sharply reduce the friction coefficient of CrCN coatings. With the increase of  $\text{C}_2\text{H}_2$  flow rate, the friction coefficients first slight decrease and reach its lowest value at 10 sccm, then show an ascending trend. These phenomena are closely related to the roughness of the coatings. Higher roughness reduces the actual contact area between the ball and coating, which result in the load only focusing on the contact areas and then enhance the friction coefficient of the coating [52]. For wear rates, as a whole, it is obvious that the wear rates of CrCN coatings in seawater are lower than CrN coating, which can be attributed to the presence of  $\text{sp}^2$ -hybridized carbon in the CrCN coatings. Since the graphite-like structure with  $\text{sp}^2$ -hybridized carbon forms an interface layer and reduces the frictional shear resistance during the cycle friction process, it dramatically reduces the friction. With the increase of  $\text{C}_2\text{H}_2$  flow rates, the wear rates show a descending trend until 10 sccm, where the wear rate reaches its lowest value at about  $7.686 \times 10^{-7} \text{ mm}^3 \text{ N m}^{-1}$ . This is due to the high content of  $\text{sp}^2$ -hybridized carbon and good toughness of the coating. When the flow rates further increase, the wear rates show an ascending trend to 30 sccm, where the wear rate reaches its highest value at

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาด้าน...  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

about  $1.9519 \times 10^{-6} \text{ mm}^3 \text{ N}^{-1}$ . Shan [46] points out that water can have an ambiguous effect on wear rates, it can aggravate wear loss by accelerating crack growth and micro-fracture, or reduce wear loss by the formation of extremely smooth lubricant tribo-layers formed by tribo-chemical reactions. Seawater is a typical tribo-corrosion environment, in which corrosion and wear degrade materials by both mechanical and chemical processes, and then aggravate wear rate [53]. At the same time, the wear rate is also related to the adhesion force between coating and substrate. Low adhesion force means to the poor combination between coating and substrate, which indicates the chipping and spalling are easy to form in the friction process, corresponding to serious wear.

Fig. 9 shows the cross-sectional profiles of wear tracks on the CrCN coatings with different  $\text{C}_2\text{H}_2$  flow rates in seawater. At the  $\text{C}_2\text{H}_2$  flow rate of 0 sccm, the maximum depth of wear track is about  $0.6 \mu\text{m}$ , which is a relatively higher value among these coatings. With the increased  $\text{C}_2\text{H}_2$  flow rates, the maximum depths show a descending trend until 15 sccm, where the maximum depth reaches its lowest value at about  $0.3 \mu\text{m}$ . However, when the  $\text{C}_2\text{H}_2$  flow rates further increase, the maximum depths show an ascending trend to 30 sccm, where the value is about  $1 \mu\text{m}$ . The maximum wear depth of the coating for 30 sccm is higher than others in seawater, which may arise from the corrosion and tribo-corrosion reaction in seawater. However, the maximum wear depth of CrN coating is relatively higher value among these coatings, which is attributed to the low hardness and columnar

structure. The columnar structure with more pin holes provides straight diffusion channels for corrosive medium, which may weaken the bonding of compound and accelerate the wear [54].

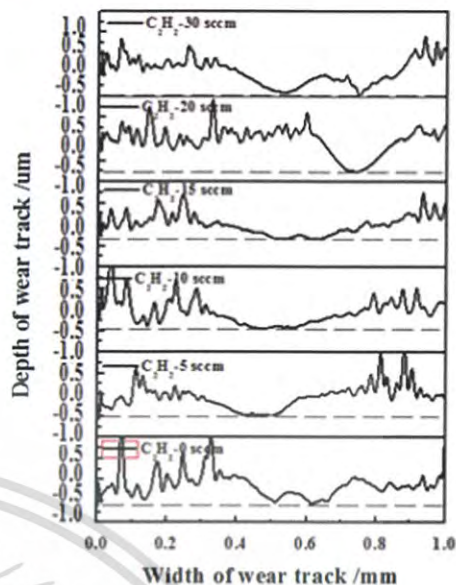


Fig. 9. The cross-sectional profiles of wear tracks on the CrCN coatings with different  $\text{C}_2\text{H}_2$  flow rates in seawater.

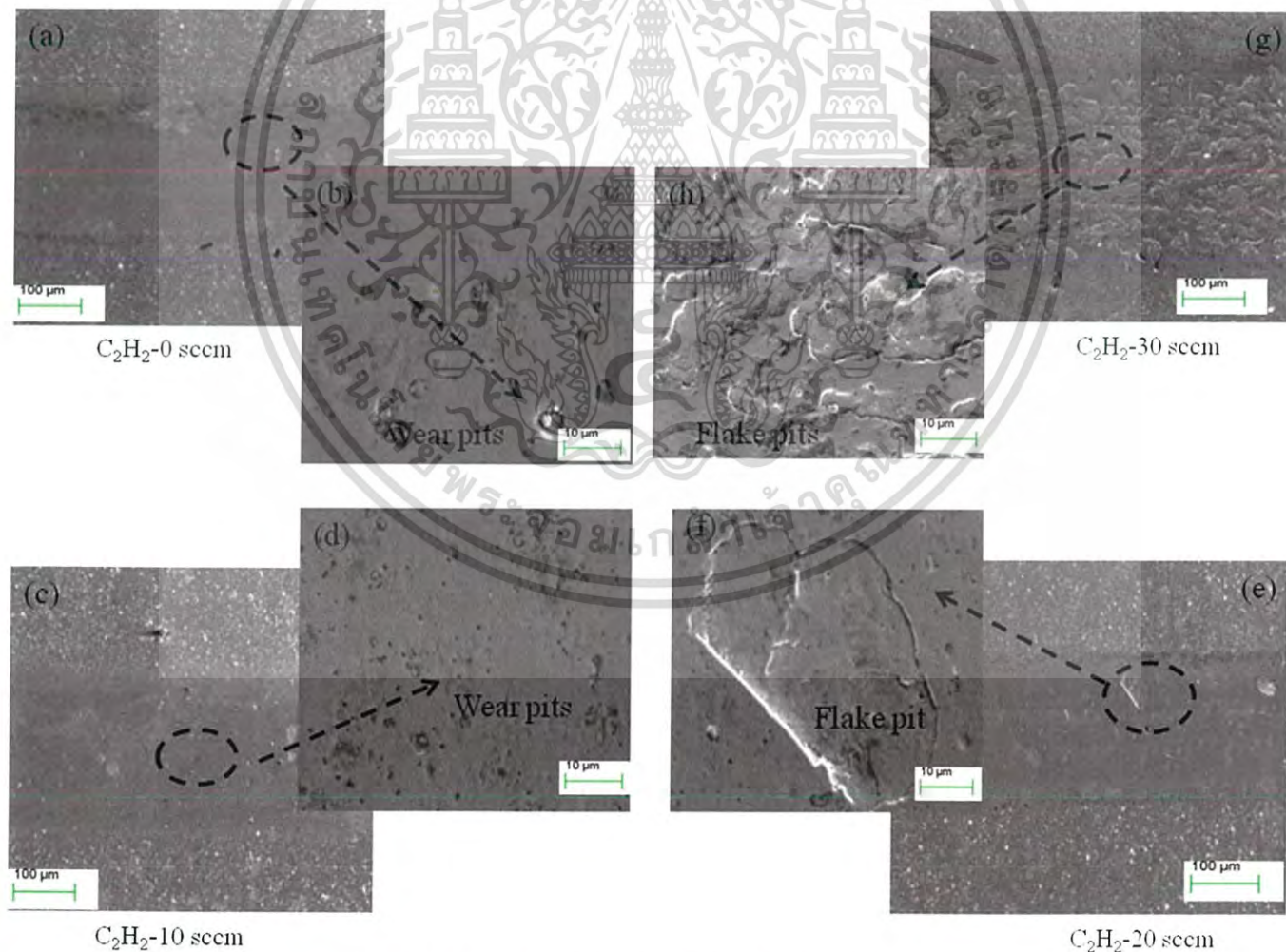


Fig. 10. The morphologies of wear tracks on CrCN coatings in seawater.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ซึ่งมีลิขสิทธิ์โดย สำนักวิจัยและพัฒนาเทคโนโลยีเพื่ออุตสาหกรรม  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Combined with the thickness of the coatings, it is observed that all coatings are not worn out in the process of friction, which means tribo-balls and substrates have no direct contact occurred during sliding process.

In order to further analysis the wear mechanism, the morphologies of wear tracks on CrCN coatings in seawater are shown in Fig. 10. In a cycle sliding process, some micro-particles on the surface of the CrCN coating are sufficiently deformed to form a smoother interface and seawater will accelerate the corrosion. Thus plastic deformation and corrosion of seawater are contributed to the wear-loss. It is clear that some wear pits are found in Fig. 10a. The wear pits are formed by the micro-particles spalling from the surface of coating during repetitive sliding. Meanwhile, seawater can accelerate the corrosion, which is advantage to aggravate the spalling of coating [55]. In addition, the flake pits are also observed in Fig. 10c and d, which show the morphologies of wear tracks on the coating deposited at 20 and 30 sccm. The large flake pits are formed by the crack propagating during cycle sliding process due to the low hardness and poor adhesion. As plastic deformation accumulates, cracks are preferentially formed under the surface, this is due to a highly compressive stress exists below the contact region. If the cracks are formed, further deformation will cause the cracks to extend, and then result in the delamination of large flake pits [56]. However, no obvious flake pits and wear pits are found on the coating at 10 sccm, which can be attributed to the high hardness and good corrosion resistance. The EDS analysis on the wear tracks reveals the similar features, thus only the coating deposited at 10 sccm and the EDS analysis of non wear region are presented, as shown in Fig. 11. The result shows that the Na, S and Cl elements are observed on the coating surface (Fig. 11a) and wear track (Fig. 11b), which indicates that a transfer of elements from artificial seawater to coating occurred. The signal of Na and Cl elements in wear track are stronger than in non wear region. This is due to the wear track can store more artificial seawater. Meanwhile, a few of W elements are also observed on the wear track, which indicates that a transfer of elements from friction pair to coating occurred during sliding. Furthermore, the wear track mainly contains

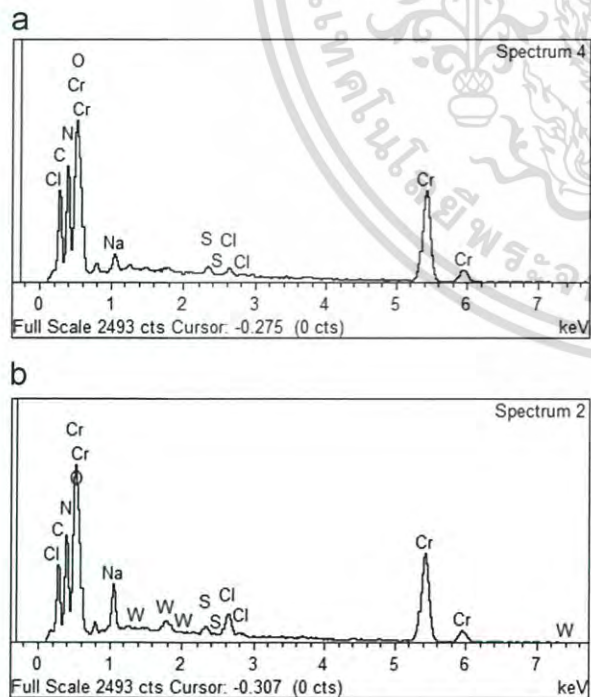


Fig. 11. EDS analysis of wear track on the coatings deposited at 10 sccm.

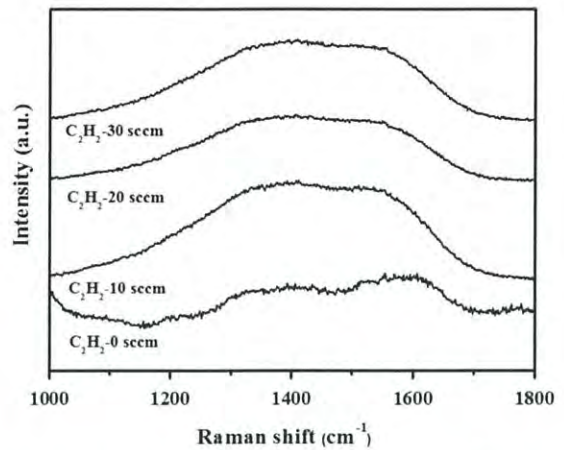


Fig. 12. Raman spectra of contact surfaces of WC balls against CrCN coating at flow rates of 0, 10, 20 and 30 sccm.

Cr, C, N and O elements, which indicate that oxidation occurred. Similar results were reported by Refs. [46].

The low friction can be attributed to the graphitization effect or tribolayers formed on the contact surfaces during cycle sliding process. The graphite character of each tribolayer was identified by the Raman spectrum as shown in Fig. 12. Under seawater-sliding conditions, a peak centered at  $1580\text{ cm}^{-1}$  can be seen, which indicated that  $\text{sp}^2$ -hybridized carbon existed on the contact surface of the mating ball. The planar 2D graphite-like structure of  $\text{sp}^2$ -hybridized carbon in the surface will reduce dangling  $\sigma$  bonds on the contact surface, thus it can avoid the adhesive interaction between WC ball and coating [56]. At the  $\text{C}_2\text{H}_2$  flow rate of 0 sccm, there is not obvious graphite character on the contact surface. With the increase of  $\text{C}_2\text{H}_2$  flow rates, the peak intensity shows an ascending trend until 10 sccm, where the peak intensity reaches its highest value. These results are consistent with the content of  $\text{sp}^2$  fraction. As discussed in the above, the wear behaviors of the CrCN coatings are closely relate to the carbon content, and it is obvious that the CrCN coatings deposited at the  $\text{C}_2\text{H}_2$  flow rate of 10–15 sccm reveal a comprehensive value, indicating their potential applications as protective coating for tribo-components in seawater.

#### 4. Conclusions

The CrCN coatings were deposited by multi-arc ion plating with different  $\text{C}_2\text{H}_2$  flow rates. The effect of carbon content on micro-structure, mechanical properties and tribological properties in seawater has been investigated. The conclusions are summarized as follows:

- (1) With the increase of  $\text{C}_2\text{H}_2$  flow rate, the concentration of C atom increased gradually from 0 to 21.32 at%. The carbon element mainly exists as Cr–C,  $\text{sp}^2$  and  $\text{sp}^3$  bonds.
- (2) The friction coefficients of the coatings at varied  $\text{C}_2\text{H}_2$  flow rates show an apparent difference in seawater. The lowest friction coefficient is gained at 10 sccm and highest at 0 sccm, which are closed relate to the fraction of  $\text{sp}^2$  bond and columnar structure of the coating. The graphite carbon exists as  $\text{sp}^2$  bond in the coatings can greatly reduce the friction coefficient. The columnar structure contributes to the more micro-fracture during sliding in seawater.
- (3) The lowest wear rate is gained at 10 sccm, where the maximum depth of wear track is also lowest. This arises from the high hardness, excellent toughness and better corrosion resistance.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## Acknowledgments

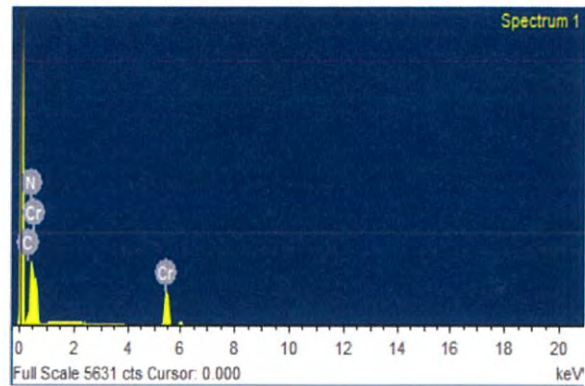
This work was supported by the National Natural Science Foundation of China (51161008) and (51202261), the National Basic Research Program of China (973 Program) (Grant no. 2013CB632300). We would like to acknowledge them for the financial support.

## References

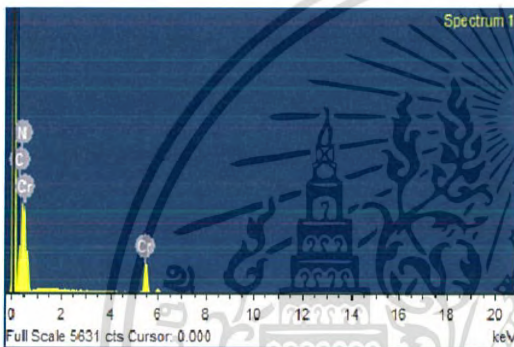
- [1] Chen BB, Wang JZ, Yan FY. Friction and wear behaviors of several polymers sliding against GCr15 and 316 steel under the lubrication of sea water. *Tribol Lett* 2011;42:17–25.
- [2] Ye YW, Wang YX, Chen H, Li JL, Zhou SG, Xue QJ. Influences of bias voltage on the microstructures and tribological performances of Cr–C–N coatings in seawater. *Surf Coat Technol* 2015;270:305–13.
- [3] Shan L, Wang Y, Li J, Li H, Wu X, Chen J. Tribological property of TiN, TiCN and CrN coatings in seawater. *China Surf Eng* 2013;26(6):86–92.
- [4] Yao SH, Su YL. The tribological potential of CrN and Cr(C,N) deposited by multi-arc PVD process. *Wear* 1997;212:85–94.
- [5] Wang QZ, Zhou F, Wang XN, Chen KM, Wang ML, Qian T, et al. Comparison of tribological properties of CrN, TiCN and TiAlN coatings sliding against SiC balls in water. *Appl Surf Sci* 2011;257:7813–20.
- [6] Navinsek B, Panjan P. Oxidation resistance of PVD Cr, Cr–N and Cr–N–O hard coatings. *Surf Coat Technol* 1993;59:244–8.
- [7] Ichimura H, Kawana A. High temperature oxidation of ion-plated CrN films. *J Mater Res* 1994;9:151–5.
- [8] Liu C, Bi Q, Matthews A. EIS comparison on corrosion performance of PVD TiN and CrN coated mild steel in 0.5 N NaCl aqueous solution. *Corros Sci* 2001;43:1953–61.
- [9] Bertrand G, Mahdjoub H, Meunier C. A study of the corrosion behaviour and protective quality of sputtered chromium nitride coatings. *Surf Coat Technol* 2000;126:199–209.
- [10] Wang J, Zhang A, Wang L. The influence of metal alloyed on the structure and wear properties of CrN coatings. *Lubr Eng* 2008;33:30–2.
- [11] Knotek O, Loefer F, Kreime G. Multicomponent and multilayer PVD coatings for cutting tools. *Surf Coat Technol* 1992;54:241–8.
- [12] Huang JX, Wan SH, Wang LP, Xue QJ. Tribological properties of Si-doped graphite-like amorphous carbon film of PEEK rubbing with different counterparts in SBF medium. *Tribol Lett* 2015;57:10–7.
- [13] Guan XY, Wang LP. The tribological performances of multilayer graphite-like carbon (GLC) coatings sliding against polymers for mechanical seals in water environments. *Tribol Lett* 2012;47:67–78.
- [14] Guan XY, Lu ZB, Wang LP. Achieving high tribological performance of graphite-like carbon coatings on Ti6Al4V in aqueous environments by gradient interface design. *Tribol Lett* 2011;44:315–25.
- [15] Huang JX, Wang LP, Liu B, Wan SH, Xue QJ. In vitro evaluation of the tribological response of Mo-doped graphite-like carbon film in different biological media. *ACS Appl Mater Interfaces* 2015;7:2772–83.
- [16] Almer J, Oden M, Hakansson G. Microstructure, stress and mechanical properties of arc-evaporated Cr–C–N coatings. *Thin Solid Films* 2001;385:190–7.
- [17] Choi E, Kang M, Kwon D, Shin D, Kim D. Comparative study on microstructure and mechanical properties of CrN, Cr–C–N and Cr–Mo–N coatings. *J Mater Process Technol* 2007;187–188:566–70.
- [18] Cekada M, Macek M, Merl DK, Panjan P. Properties of Cr(C,N) hard coatings deposited in Ar–C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>–N<sub>2</sub> plasma. *Thin Solid Films* 2003;433:174–9.
- [19] Wu ZL, Lin J, Moore JJ, Lei MK. Microstructure, mechanical and tribological properties of Cr–C–N coatings deposited by pulsed closed field unbalanced magnetron sputtering. *Surf Coat Technol* 2009;204:931–5.
- [20] Tong CY, Lee JW, Kuo CC, Huang SH, Chan YC, Chen HW, et al. Effects of carbon content on the microstructure and mechanical property of cathodic arc evaporation deposited CrCN thin films. *Surf Coat Technol* 2013;231:482–6.
- [21] Hu PF, Jiang BL. Study on tribological property of CrCN coating based on magnetron sputtering plating technique. *Vacuum* 2011;85:994–8.
- [22] Oliver WC, Pharr GM. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *J Mater Res* 1992;7:1564–83.
- [23] Boxman RL, Goldsmith S. Macroparticle contamination in cathodic arc coatings: generation, transport and control. *Surf Coat Technol* 1992;52:39–50.
- [24] Wang RY, Wang LL, Liu HD, Yan SJ, Chen YM, Fu DJ, et al. Synthesis and characterization of CrCN–DLC composite coatings by cathodic arc ion-plating. *Nucl Instrum Methods Phys Res B* 2013;307:185–8.
- [25] Healy MD, Smith DC, Rubiano RR, Elliott NE, Springer RW. Use of tetra-nepentylchromium as a precursor for the organometallic chemical vapour deposition of chromium carbide: a reinvestigation. *Chem Mater* 1994;6:448–53.
- [26] Shi Y, Long S, Fang L, Yang S, Pan F. Effect of nitrogen content on the properties of CrN<sub>x</sub>O<sub>y</sub>C<sub>z</sub> coating prepared by DC reactive magnetron sputtering. *Appl Surf Sci* 2008;254:5861–7.
- [27] Vyas A, Shen YG, Zhou ZF, Li KY. Nano-structured CrN/CN<sub>x</sub> multilayer films deposited by magnetron sputtering. *Compos Sci Technol* 2008;68:2922–9.
- [28] Agostinelli E, Battistoni C, Fiorani D, Mattogno G, Nogues M. An XPS study of the electronic structure of the Zn<sub>x</sub>Cd<sub>1-x</sub>Cr<sub>2</sub> (X=S, Se) spinel system. *J Phys Chem Solids* 1989;50:269–72.
- [29] Tandon RK, Payling R, Chenhall BE, Crisp PE, Ellis J, Baker RS. Application of X-ray photoelectron spectroscopy to the analysis of stainless-steel welding aerosols. *Appl Surf Sci* 1985;20:527–37.
- [30] Goretzki H, Rosenstiel PV, Mandziej S, Fres Z. Small area XPS- and TEM-measurements on temper-embrittled 12% Cr steel. *Anal Chem* 1989;333:451–2.
- [31] Dai W, Ke PL, Wang AY. Microstructure and property evolution of Cr–DLC films with different Cr content deposited by a hybrid beam technique. *Vacuum* 2011;85:792–7.
- [32] Zhou F, Adachi K, Kato K. Friction and wear property of a-CN<sub>x</sub> coatings sliding against ceramic and steel balls in water. *Diam Relat Mater* 2005;14:1711–20.
- [33] Bismarck A, Tahhan R, Springer J, Schulz A, Klapotke TM, Zell H. Influence of fluorination on the properties of carbon fibres. *J Fluor Chem* 1997;84:127–34.
- [34] Matron D, Boya KJ, Al-Bayali AH, Todorov SS, Rabalais JW. Carbon nitride deposited using energetic species: a two-phase system. *Phys Rev Lett* 1994;73:118–21.
- [35] Cheng YH, Qiao XL, Chen JG, Wu YP, Xie CS, Wang YQ, et al. Dependence of the composition and bonding structure of carbon nitride films deposited by direct current plasma assisted pulsed laser ablation on the deposition temperature. *Diam Relat Mater* 2002;11:1511–7.
- [36] Lin Y, Munroe RR. Deformation behavior of complex carbon nitride and metal nitride based bi-layer coatings. *Thin Solid Films* 2009;517:4862–6.
- [37] Ye YW, Wang YX, Chen H, Li JL, Yao YR, Wang CT. Doping carbon to improve the tribological performance of CrN coatings in seawater. *Tribol Int* 2015;90:362–71.
- [38] Warcholinski B, Gilewicz A. Effect of substrate bias voltage on the properties of CrCN and CrN coatings deposited by cathodic arc evaporation. *Vacuum* 2013;90:145–50.
- [39] Odén M, Almer J, Hakansson G. The effects of bias voltage and annealing on the microstructure and residual stress of arc-evaporated Cr–N coatings. *Surf Coat Technol* 1999;120–121:272–6.
- [40] Wang QZ, Zhou F, Ding XD, Zhou ZF, Wang CD, Zhang WJ, et al. Microstructure and water-lubricated friction and wear properties of CrN(C) coatings with different carbon contents. *Appl Surf Sci* 2013;268:579–87.
- [41] Lim Yee Y, Chaudhri, Munawar M. The influence of grain size on the indentation hardness of high-purity copper and aluminium. *Philos Mag A* 2002;82:2071–80.
- [42] Jung BB, Lee HK, Park HC. Effect of grain size on the indentation hardness for polycrystalline materials by the modified strain gradient theory. *Int J Solids Struct* 2013;50:2719–24.
- [43] Sakharova NA, Fernandes JV, Oliveira MC, Antunes JM. Influence of ductile interlayers on mechanical behaviour of hard coatings under depth-sensing indentation: a numerical study on TiAlN. *J Mater Sci* 2010;45:3812–23.
- [44] Qin LY, Lian JS, Jiang Q. Effect of grain size on corrosion behavior of electrodeposited bulk nanocrystalline Ni. *Trans Nonferr Met Soc China* 2010;20:82–9.
- [45] Aung NN, Zhou W. Effect of grain size and twins on corrosion behaviour of AZ31B magnesium alloy. *Corros Sci* 2010;52:589–94.
- [46] Shan L, Wang Y, Li J, Li H, Wu X, Chen J. Tribological behaviours of PVD TiN and TiCN coatings in artificial seawater. *Surf Coat Technol* 2013;226:40–50.
- [47] Roos J, Celis JP, Vancoille E, Veltrop H, Boelens S, Jungblut F, et al. Interrelationship between processing, coating properties and functional properties of steered arc physically vapour deposited (Ti,Al)N and (Ti,Nb)N coatings. *Thin Solid Films* 1990;193:547–56.
- [48] Neville A, Morina A, Haque T, Voong M. Compatibility between tribological surfaces and lubricant additives—how friction and wear reduction can be controlled by surface/lube synergies. *Tribol Int* 2007;40:1680–95.
- [49] Wang J, Yan Y, Xue Q. Tribological behavior of PTFE sliding against steel in sea water. *Wear* 2009;267:1634–41.
- [50] Field SK, Jarratt M, Teer DG. Tribological properties of graphite-like and diamond-like carbon coatings. *Tribol Int* 2004;37:949–56.
- [51] Shan L, Wang Y, Li J, Chen J. Effect of N<sub>2</sub> flow rate on microstructure and mechanical properties of PVD CrN<sub>x</sub> coatings for tribological application in seawater. *Surf Coat Technol* 2014;242:74–82.
- [52] Al-Samarai Riyadh A, Haftirman, Ahmad Khiafe Rafezi, Al-Douri Y. The influence of roughness on the wear and friction coefficient under dry and lubricated sliding. *Int J Sci Eng Res* 2012;3:1–6.
- [53] Landolt D, Mischler S, Stemp M. Electrochemical methods in tribocorrosion: a critical appraisal. *Electrochim Acta* 2001;46:3913–29.
- [54] Liu C, Leyland A, Bi Q, Matthews A. Corrosion resistance of multi-layered plasma-assisted physical vapour deposition TiN and CrN coatings. *Surf Coat Technol* 2001;141:164–73.
- [55] Wang J, Chen J, Chen B, Yan F, Xue Q. Wear behaviors and wear mechanisms of several alloys under simulated deep-sea environment covering seawater hydrostatic pressure. *Tribol Int* 2012;56:38–46.
- [56] Wang YX, Wang LP, Zhang GA, Wang SC, Wood RJK, Xue QJ. Effect of bias voltage on microstructure and properties of Ti-doped graphite-like carbon films synthesized by magnetron sputtering. *Surf Coat Technol* 2010;205:793–800.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

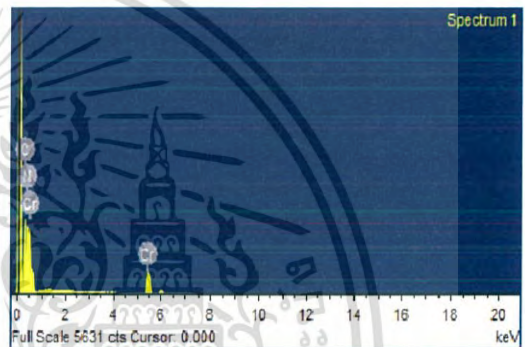
## ภาคผนวก ข



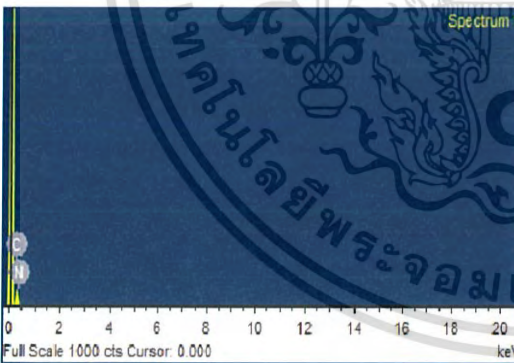
(a)



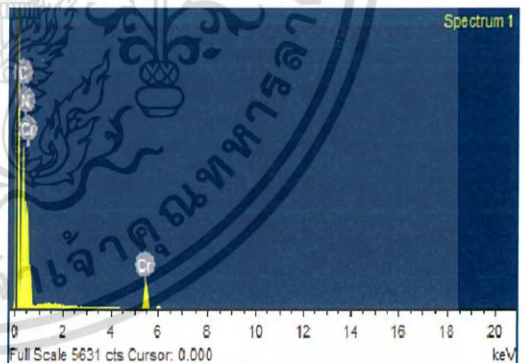
(b)



(c)



(d)



(e)

รูปที่ 1ก กราฟการวิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุของฟิล์มบางโครเมียมคาร์บอนไนไตรด์ (CrCN) ที่เคลือบลงบนพลาสติกชนิด ABS ด้วยอัตราการไหลของ  $C_2H_2$  (a) 0 sccm (b) 2 sccm (c) 4 sccm (d) 6 sccm และ (e) 8 sccm

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## ภาคผนวก ค

Pattern : 76-2494		Radiation = 1.540600		Quality : Calculated		
Cr N		2th	l	h	k	l
		37.601	85	1	1	1
		43.694	100	2	0	0
Chromium Nitride		63.507	44	2	2	0
		76.209	18	3	1	1
		80.263	11	2	2	2
Lattice : Face-centered cubic		Mol. weight = 66.00				
S.G. : Fm3m (225)		Volume [CD] = 70.96				
a = 4.14000		Dx = 6.178				
Z = 4		I/cor = 4.48				
ICSD COLLECTION CODE 037412 TEST FROM ICSD No R value given TEST FROM ICSD At least one TF missing						
*Calculated from ICSD using POWD-12++ (1997) Primary reference *Z Phys Chem (B) volume 3, page 229 (1929) Blix, R						
Radiation : CuKα1		Filter : Not specified				
Lambda : 1.54060		d-sp : Calculated spacings				

รูปที่ 1ข ฐานข้อมูลมาตรฐาน JCPDS 76-2494 ของ CrN

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Pattern : 1-1232		Radiation = 1 540600		Quality : Deleted		
Cr <sub>2</sub> N		2th	l	h	k	l
Chromium Nitride		37 768	25	1	1	0
		40 606	25	0	0	2
		43 038	100	1	1	1
		56 403	25	1	1	2
		67 861	25	3	0	0
		74 679	20	2	1	2
Lattice : Hexagonal		Mol. weight = 118.00				
S.G. : (0)		Volume [CD] = 87.86				
a = 4.78000		Dx = 6.691				
c = 4.44000		Z = 3				
DELETED AND REJECTED BY Deleted by 27-127.						
						
*Private Communication, primary reference Dow Chemical Co. Midland, MI, USA						
Radiation : Mo		Filter : Not specified				
Lambda : 0.70930		d-sp : Not given				
SS/FOM : F6= 5(0.0670.18)						

รูปที่ 2 ข. ฐานข้อมูลมาตรฐาน JCPDS 76-2494 ของ Cr<sub>2</sub>N

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้