



รายงานการวิจัยฉบับสมบูรณ์

การประยุกต์เคลือบฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์ลงบนเครื่องมือตัดสำหรับอุตสาหกรรม
สับประรดแปรรูป

The application of chromium nitride thin films on cutting tools for
pineapple processing industry

ผศ.ดร.อาภาภรณ์ สุกุลการะเวก

ได้รับทุนสนับสนุนงานวิจัยจากเงินงบประมาณเงินรายได้ ประจำปีงบประมาณ 2559

คณะวิทยาศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รายงานการวิจัยฉบับสมบูรณ์

การประยุกต์เคลือบฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์ลงบนเครื่องมือตัดสำหรับอุตสาหกรรม
สับประรดแปรรูป

The application of chromium nitride thin films on cutting tools for
pineapple processing industry

Asst.Prof.Dr.Aparporn Sakulalavek

b. 00266566

i.

เลขทศนุ

เลขทะเบียน 148543

ในเดือนปี 31 ต.ค. 2560

ได้รับทุนสนับสนุนงานวิจัยจากเงินงบประมาณเงินรายได้ ประจำปีงบประมาณ 2559

คณะวิทยาศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ชื่อโครงการ การประยุกต์เคลือบฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์ลงบนเครื่องมือตัดสำหรับอุตสาหกรรมสับปะรดแปรรูป

แหล่งเงิน งบประมาณเงินรายได้

ประจำปีงบประมาณ 2559 จำนวนเงินที่ได้รับการสนับสนุน 280,000 บาท

ระยะเวลาทำการวิจัย 1 ปี ตั้งแต่ 1 ตุลาคม 2558 ถึง 30 กันยายน 2559

ชื่อ-สกุล หัวหน้าโครงการ และผู้ร่วมโครงการวิจัย พร้อมระบุ หน่วยงานต้นสังกัด

.....อาภาภรณ์ สกุลภาวะเวก สาขาวิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

บทคัดย่อ

ในงานวิจัยนี้ฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์ถูกเตรียมลงบนสแตนเลส 304 โดยวิธีดีซีรีแอคทีฟแมกนีตรอน สปีดเตอริงอิทธิพลของไนโตรเจนถูกตรวจสอบเพื่อให้ได้เงื่อนไขที่ดีที่สุดสำหรับการประยุกต์เพื่อการเคลือบแข็ง ความต้านย่อยของไนโตรเจนตั้งแต่ 10% - 50% ถูกใช้เพื่อให้ได้ฟิล์มบาง CrN ที่หนา 5 μm คุณสมบัติเชิงโครงสร้างพื้นผิวและคุณสมบัติทางความแข็งของฟิล์มถูกวิเคราะห์โดยใช้การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) และวัดความแข็งแบบวิกเกอร์ตามลำดับ คุณสมบัติการกัดกร่อนของฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์วัดจากเครื่องโพเทนทิโอสเตทโดยมีน้ำสับปะรดเป็นสารละลาย ผลจากสเปกตรัมการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์แสดงให้เห็นว่าฟิล์มมีโครงสร้างเป็นแบบ Face-centered cubic ซึ่งมีระนาบที่โดดเด่นคือ (111) และ (200) ความต่างศักย์การกัดกร่อนเป็นตัวบ่งชี้ถึงคุณสมบัติในการกัดกร่อนซึ่งมีค่าอยู่ในช่วง -0.273 ถึง -0.440 โวลต์ โดยมีความดันไนโตรเจนที่แตกต่างกัน ความต่างศักย์ในการกัดกร่อนที่มีค่าสูงสุดและกระแสการกัดกร่อนที่มีค่าต่ำสุดที่ความดันย่อยไนโตรเจน 30% แสดงให้เห็นว่าฟิล์มสามารถทนต่อการกัดกร่อนได้ดีที่สุดและที่ความดันย่อยไนโตรเจน 40% ฟิล์มจะมีความแข็งมากที่สุด

คำสำคัญ : ฟิล์มบาง CrN, รีแอคทีฟดีซีแมกนีตรอน สปีดเตอริง, การกัดกร่อน, ความแข็ง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Research Title: The application of chromium nitride thin films on cutting tools for pineapple processing industry

Researcher:.....Aparporn Sakulkalavek.....

Faculty:Science.....**Department:**Physics.....

Abstract

In this work, chromium nitride (CrN) thin films were prepared on stainless steel (AISI 304) substrates by DC reactive magnetron sputtering technique. The effects of nitrogen (N_2) were investigated in order to obtain the optimize conditions for hard-coating application. The N_2 partial pressures of 10% - 50% were used to achieve 5 μm thick CrN films. The structural, surface morphological and hardness properties of the films were characterized by using x-ray diffraction (XRD), Scanning electron microscopy (SEM) and Vickers hardness method, respectively. Corrosion property of CrN thin films in pineapple juice solution was measured with a DC potentiostat. The XRD spectra of the films showed face-centered cubic structure with (111) and (200) preferred orientations, positively identifying them as CrN thin films. The films corrosion potential, an indicator of their corrosion property, varied from -0.273 to -0.440 volts with varying nitrogen pressure. The most corrosion resistant film, exhibiting the highest corrosion potential and the lowest corrosion current, was the one fabricated at N_2 partial pressures of 30%. Finally, the highest hardness was obtained at N_2 partial pressures of 40%.

Keywords: CrN_x thin films, Reactive dc magnetron sputtering, Corrosion, Hardness

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้สำเร็จลุล่วงได้ด้วยดี ขอขอบคุณ นายภาณุวัฒน์ ทองเกต และนายอภิสิทธิ์ ศรีวิภาสถิตย์ ที่ให้ความช่วยเหลือในการจัดเก็บข้อมูล โดยการวิจัยครั้งนี้ได้รับทุนสนับสนุนการวิจัยจากคณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ประเภทส่งเสริมนักวิจัย ประจำปีงบประมาณ พ.ศ. 2559

อภาภรณ์ สกฤการะเวก



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ

| | หน้า |
|---|------|
| บทคัดย่อภาษาไทย | I |
| บทคัดย่อภาษาอังกฤษ | II |
| กิตติกรรมประกาศ | III |
| สารบัญ | IV |
| สารบัญตาราง | VII |
| สารบัญรูป | VIII |
| คำย่อและสัญลักษณ์ | IX |
| บทที่ 1 บทนำ | |
| 1.1 ที่มาและความสำคัญของงานวิจัย | 1 |
| 1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย | 1 |
| 1.3 ขอบเขตของงานวิจัย | 2 |
| 1.4 ขั้นตอนดำเนินงานวิจัย | 2 |
| 1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากงานวิจัย | 3 |
| บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง | |
| 2.1 สมบัติของฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์ | 4 |
| 2.2 สเป็ตเตอริง(sputtering) | 6 |
| 2.2.1 ดีซีหรืออาร์เอฟสเป็ตเตอริง(dc or rf sputtering) | 6 |
| 2.2.2 แมกนีตรอนสเป็ตเตอริง(magnetron sputtering) | 7 |
| 2.2.3 รีแอคทีฟสเป็ตเตอริง(reactive sputtering) | 8 |
| 2.3 เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์(x-ray diffraction) | 8 |
| 2.3.1 การกำเนิดรังสีเอ็กซ์ภายในเครื่อง XRD | 9 |
| 2.3.2 หลักการทำงานของเครื่อง XRD | 10 |

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ(ต่อ)

| | หน้า |
|--|------|
| 2.4 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope, SEM) | 11 |
| 2.4.1 โหมดของอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary electrons) | 13 |
| 2.4.2 โหมดของอิเล็กตรอนกระเจิงกลับ (Back-scattered electrons) | 13 |
| 2.5 การวัดความแข็ง (Hardness Testing) | 13 |
| 2.5.1 การทดสอบความแข็งแบบ Brinell | 14 |
| 2.5.2 การทดสอบความแข็งแบบ Rockwell | 15 |
| 2.5.3 การทดสอบความแข็งแบบ Rockwell superficial | 15 |
| 2.5.4 การทดสอบความแข็งแบบ Vickers | 15 |
| 2.5.5 การทดสอบความแข็งแบบ Knoop | 17 |
| 2.6 กระบวนการกัดกร่อน (Corrosion) | 18 |
| 2.6.1 การกัดกร่อนแบบรูเข็ม (Pitting Corrosion) | 19 |
| 2.6.2 การวัดศักย์ไฟฟ้าในการกัดกร่อน ความหนาแน่นของ กระแสไฟฟ้าการกัดกร่อนและอัตราการกัดกร่อน | 20 |
| 2.6.3 เส้น โพลาริเซชัน | 22 |
| บทที่ 3 อุปกรณ์และวิธีการทดลอง | |
| 3.1 อุปกรณ์ เครื่องมือ และสารเคมี | 24 |
| 3.2 ขั้นตอนการเตรียมฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์ | 26 |
| 3.3 ขั้นตอนการใช้เครื่องในการเตรียมฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์ (CrN _x) | 27 |
| บทที่ 4 ผลการทดลองและวิเคราะห์ผล | |
| 4.1 การวิเคราะห์ด้วย X-ray diffraction (XRD) | 36 |
| 4.2 การวิเคราะห์ความหนาด้วยเครื่อง SEM | 39 |

สารบัญ(ต่อ)

| | หน้า |
|--|------|
| 4.3 การวิเคราะห์ด้วยEnergy Dispersive X-ray Spectrometer (EDS) | 43 |
| 4.4การทดสอบความแข็ง | 45 |
| 4.5ทดสอบกระบวนการกัดกร่อน(corrosion) | 47 |
| บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ | |
| 5.1 สรุปผลการวิจัย | 49 |
| 5.2 ข้อเสนอแนะ | 50 |
| เอกสารอ้างอิง | 51 |
| ภาคผนวก ก ส่วนประกอบของระบบสเป็คโตรริง | 52 |
| ภาคผนวก ข การหามุมเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ในฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์ | 58 |



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญตาราง

| ตารางที่ | หน้า |
|--|------|
| 1.1 แนวทางการดำเนินงาน | 2 |
| 3.1 เงื่อนไขในการเตรียมฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์ | 27 |
| 3.2 เวลาในการเคลือบฟิล์มบางโครเมียมลงบนแผ่นสแตนเลส 304 | 34 |
| 3.3 เวลาการเคลือบโครเมียมไนไตรด์ลงบนแผ่นสแตนเลส 304 | 34 |
| 4.1 ค่าระยะห่างระหว่างระนาบ ขนาดของผลึกและค่าคงที่ผลึก | 38 |
| 4.2 อัตราการเคลือบฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์ในแต่ละความดัน ย่อยแก๊สไนโตรเจน | 39 |
| 4.3 เวลาการเคลือบฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์ในอัตราส่วนความดัน ย่อยไนโตรเจนต่างๆ | 40 |
| 4.4 เปอร์เซ็นต์อะตอมของโครเมียมและไนโตรเจนในฟิล์มบาง CrN_x | 44 |
| 4.5 ผลทดสอบความแข็งของแผ่นสแตนเลส 304 และฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์ อัตราส่วนความดันย่อยไนโตรเจนที่ 10%, 20%, 30%, 40% และ 50% | 45 |

สารบัญรูป

| รูปที่ | หน้า |
|---|------|
| 2.1 (a) การจัดเรียงตัวของโครงสร้างผลึกแบบ fcc | 4 |
| 2.1 (b) การจัดเรียงตัวของโครงสร้างผลึกแบบ hcp | 4 |
| 2.2 แสดงการเกิดสปีดเตอริงบนผิวเป่า | 6 |
| 2.3 (a) องค์ประกอบของระบบดีซีสปีดเตอริง | 7 |
| 2.3 (b) องค์ประกอบของระบบอาร์เอฟสปีดเตอริง | 7 |
| 2.3 (c) กระบวนการสปีดเตอริง | 7 |
| 2.4(a) ระบบดีซีแมกนีตรอนสปีดเตอริง | 8 |
| 2.4(b) ระบบรีแอกทีฟสปีดเตอริง | 8 |
| 2.5 หลอดกำเนิดรังสีเอ็กซ์ | 9 |
| 2.6 การเกิดรังสีเอ็กซ์ | 9 |
| 2.7 การทำงานของเครื่อง XRD | 10 |
| 2.8 การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ | 10 |
| 2.9 การพิสูจน์สมการแบรกก์ | 10 |
| 2.10 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด | 12 |
| 2.11 สัญญาณต่างๆที่เกิดอันตรกิริยาระหว่างสารตัวอย่างกับลำอิเล็กตรอน | 13 |
| 2.12 (a) เครื่องทดสอบแบบ Brinell | 14 |
| 2.12 (b) แสดงภาพหวัคคและรอยกดในการทดสอบความแข็งแบบ | 14 |
| 2.13 เครื่องทดสอบความแข็งแบบ Rockwell | 15 |
| 2.14 (a) เครื่องทดสอบความแข็งแบบ Vickers | 16 |
| 2.14 (b) ลักษณะรอยกดและการทดสอบความแข็งแบบ Vickers | 16 |
| 2.15 แสดงลักษณะหวัคคและรอยกดของการทดสอบความแข็งแบบ Knoop | 17 |
| 2.16 องค์ประกอบของกระบวนการเกิดการกัดกร่อนในโลหะ | 18 |
| 2.17 การกัดกร่อนแบบรูเข็ม (Pitting corrosion) | 20 |

สารบัญรูป(ต่อ)

| รูปที่ | หน้า |
|---|------|
| 2.18 หลักการทำงานของเครื่องโพเทนชิโอสเตท | 21 |
| 2.19 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อนกับ ความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าการกัดกร่อน | 22 |
| 2.20 ส่วนต่างๆที่สำคัญในเส้นกราฟโพลาริเซชัน | 22 |
| 3.1 แผ่นสแตนเลส304 | 24 |
| 3.2 (a) Trichloroethylene | 24 |
| 3.2 (b) Methanol | 24 |
| 3.2 (c) Acetone | 24 |
| 3.3 (a)ห้องเคลือบสุญญากาศ | 25 |
| 3.3 (b) ระบบทำความเย็น | 25 |
| 3.3 (c) แหล่งจ่ายไฟ | 25 |
| 3.4 (a) เครื่อง X-ray diffraction | 25 |
| 3.4 (b) เครื่อง Scanning electron microscope (SEM) | 25 |
| 3.4 (c) เครื่อง Potentiostat | 25 |
| 3.4 (d) เครื่องทดสอบความแข็งแบบ Vickers | 25 |
| 3.5 เตรียมห้องสุญญากาศให้มีอากาศภายในเท่ากับภายนอก | 27 |
| 3.6 การเปิดตัวล็อกฝาห้องสุญญากาศ | 28 |
| 3.7 การปรับความดันหลังห้องสุญญากาศเปิด | 28 |
| 3.8 ปรับระยะห่างระหว่างพื้นผิวรองรับกับเป้าโครเมียม | 29 |
| 3.9 วิธีล็อกฝาห้องสุญญากาศและดูดอากาศออกจากห้องสุญญากาศ | 29 |
| 3.10 การเปิด Division pump | 30 |
| 3.11 การดูดอากาศออกจากห้องสุญญากาศทำให้ความดันภายในลดลง | 30 |

สารบัญรูป(ต่อ)

| รูปที่ | หน้า |
|---|------|
| 3.12 | 31 |
| 3.13 | 31 |
| 3.14 | 32 |
| 3.15 | 32 |
| 3.16 | 33 |
| 3.17 | 33 |
| 4.1 | 36 |
| ที่เคลือบลงสแตนเลสเกรด 304 ที่มีอัตราการเปลี่ยนแปลงอัตราส่วน | |
| ของก๊าซระหว่างก๊าซไนโตรเจน(N_2)กับอาร์กอน(Ar) | |
| 4.2 | 37 |
| การเปรียบเทียบมุมการเลี้ยวเบนที่ระนาบ (111) และ (200) | |
| เมื่อมีการเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนความดันย่อยไนโตรเจนต่อ | |
| อาร์กอนที่ 20%, 30%, 40% และ 50% ของการเคลือบฟิล์มบาง (CrN_x) | |
| บนสแตนเลสเกรด 304 | |
| 4.3 | 39 |
| อัตราการเคลือบฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์ที่ 10%,20%, 30% และ 40% | |
| 4.4 | 41 |
| ภาพตัดขวางของฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์จากเครื่อง SEM | |
| ที่อัตราส่วนความดันย่อยไนโตรเจนต่อความดันรวม (a) 10%, (b) 20%, | |
| (c) 30%, (d) 40% และ (e) 50% | |
| 4.5 | 42 |
| ภาพตัดขวางของฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์จากเครื่อง FE-SEM | |
| ที่อัตราส่วนความดันย่อยไนโตรเจนต่อความดันรวม (a) 10%, (b) 20%, | |
| (c) 30%, (d) 40% และ (e) 50% | |
| 4.6 | 43 |
| ภาพถ่ายจาก SEM และ ผลสเปกตรัมของชิ้นงานที่เคลือบผิว | |
| ด้วยฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์ | |

สารบัญรูป(ต่อ)

| รูปที่ | หน้า |
|---|------|
| 4.7 รอยกดลงบนฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์ที่เคลือบลง แผ่นสแตนเลส 304 แบบVickers | 45 |
| 4.8 กราฟแสดงผลของความแข็งกับอัตราส่วนความดันย่อย แก๊สไนโตรเจนที่ 10%, 20%, 30%, 40% และ 50% | 46 |
| 4.9 การกัดกร่อนของฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์ที่อัตราส่วน ความดันย่อยไนโตรเจนต่อความดันรวม (a)20%, (b) 30%, (c) 40% และ (d)50% ตามลำดับ | 47 |



คำย่อและสัญลักษณ์

| คำย่อ | ความหมาย |
|-------------------|--|
| Å | อังสตรอม |
| Ar | แก๊สอาร์กอน |
| Cr | โครเมียม |
| CrN _x | โครเมียมไนไตรด์ |
| E _{corr} | ศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อน |
| GPa | กิกะปาสคาล |
| I _{corr} | ค่ากระแสไฟฟ้าการกัดกร่อน |
| keV | กิโลอิเล็กตรอน โวลต์ |
| Kg | กิโลกรัม |
| mbar | มิลลิบาร์ |
| mm | มิลลิเมตร |
| nm | นาโนเมตร |
| R _{mpy} | อัตราการกัดกร่อน (มิลลิเมตรต่อปี) |
| W | วัตต์ (หน่วยของกำลังไฟฟ้า) |
| µm | ไมโครเมตร |
| FWHM | ค่าความกว้างของพีคที่ระยะเป็นครึ่งหนึ่งของ ระยะสูงสุด |
| d | ระยะห่างระหว่างระนาบ |
| k | ค่าคงที่ของรังสีเอ็กซ์ |
| λ | ความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์ |
| h,k,l | ค่าดัชนีมิลเลอร์ |

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ที่มาและความสำคัญของงานวิจัย

เทคโนโลยีการปรับปรุงพื้นผิวโลหะเป็นที่นิยมในอุตสาหกรรมในประเทศไทยอย่างมาก โดยเฉพาะอย่างยิ่งด้านอุตสาหกรรมในการผลิตเครื่องจักรกล เครื่องมือเครื่องใช้ เช่น เพลา เฟือง และใบมีด อุปกรณ์เหล่านี้ต้องการความแข็งแรงที่พื้นผิว เพื่อป้องกันการสึกหรอของผิวอุปกรณ์ฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์เป็นฟิล์มบางอีกชนิดที่ได้รับความนิยมในการเคลือบอุปกรณ์ต่างๆ เนื่องจากมีคุณสมบัติทางกายภาพที่ดีหลายประการ เช่น มีความแข็งสูง มีการยึดเกาะที่ดี และทนต่อการกัดกร่อนได้ดี จึงได้มีการนำฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์มาเคลือบลงบนชิ้นส่วนเครื่องจักรกล อุปกรณ์ต่างๆ เพื่อป้องกันการสึกหรอและป้องกันการกัดกร่อนจากสารละลายต่างๆ โครงการพิเศษนี้ได้ตระหนักเห็นถึงความสำคัญในการป้องกันการกัดกร่อนของใบมีดตัดสับประรดที่ใช้โรงงานอุตสาหกรรมเบื้องต้นจึงได้ศึกษาการนำโครเมียมไนไตรด์มาทำการเคลือบแบบรีเอคทีฟดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอริงบนแผ่นสแตนเลส304 ซึ่งเป็นวัสดุชนิดเดียวกับใบมีดตัดสับประรด โดยในโครงการพิเศษจะเป็นการศึกษาผลของความดันย่อยไนโตรเจนต่อความดันรวมที่ส่งผลต่อสมบัติเชิงโครงสร้าง สมบัติเชิงกล และความต้านทานการกัดกร่อนของฟิล์มบาง CrN_x ที่เคลือบลงบนแผ่นสแตนเลส304

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1.2.1 เพื่อเคลือบฟิล์มบางCrN_xลงบนแผ่นสแตนเลส304 โดยวิธีรีเอคทีฟดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอริง

1.2.2 เพื่อศึกษาสมบัติเชิงโครงสร้างของฟิล์มบางCrN_x

1.2.3 เพื่อศึกษาสมบัติเชิงกล และความต้านทานการกัดกร่อนของฟิล์มบาง CrN_x

1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

1.3.1 เคลือบฟิล์มบางCrN_x โดยวิธีรีเอคทีฟดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอริงซึ่งมีการควบคุมอัตราส่วนความดันย่อยไนโตรเจนต่อความดันรวมเป็น 10%, 20%, 30%, 40% และ 50%

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

1.3.2 วิเคราะห์พื้นผิว และความหนาของฟิล์มบาง CrN_x ด้วยการส่องกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscopy, SEM)

1.3.3 วิเคราะห์สมบัติเชิงโครงสร้างของฟิล์มบาง CrN_x โดยใช้การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction, XRD)

1.3.4 วิเคราะห์สมบัติเชิงกลของฟิล์มบาง CrN_x ด้วยการวัดความแข็งแบบ Vicker

1.3.5 วิเคราะห์คุณสมบัติการป้องกันการกัดกร่อนของฟิล์มบาง CrN_x ด้วยวิธีการทางไฟฟ้าเคมีในสารละลายน้ำสับประรด

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากงานวิจัย

1.4.1 ทราบถึงพฤติกรรมการกัดกร่อนของแผ่นสแตนเลส 304 ที่เคลือบด้วยวิธีรีแอคทีฟดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอริง

1.4.2 ทราบถึงผลของขนาดของผลึกที่มีผลต่อพฤติกรรมการกัดกร่อน

1.4.3 ผลสำเร็จของงานวิจัยในงานวิจัยนี้มีผลประโยชน์โดยตรงต่อด้านอุตสาหกรรมการแปรรูปสินค้าทางการเกษตร

1.4.4 สามารถยืดอายุการใช้งานให้กับอุปกรณ์ในโรงงานอุตสาหกรรมได้นานยิ่งขึ้นและทำให้ลดค่าใช้จ่ายในการซื้ออุปกรณ์ใหม่ในโรงงานอุตสาหกรรมได้

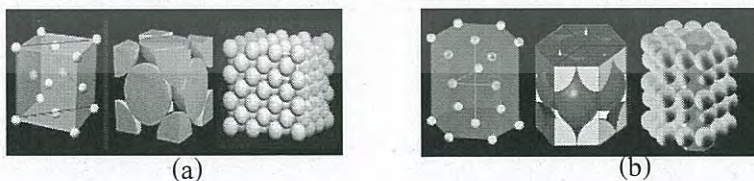
บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

บทนี้จะกล่าวถึงทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง โดยจะแบ่งเนื้อหาออกเป็นสองส่วนคือ ส่วนแรกจะเป็นคุณสมบัติของฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์และงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง ส่วนที่สองจะเป็นทฤษฎีและหลักการของเครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์สมบัติต่างๆของชิ้นงานที่เตรียมได้ ซึ่งจะมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

2.1 สมบัติของฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์

ฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์เป็นที่นิยมในการเคลือบลงบนชิ้นงานที่ใช้ในโรงงานอุตสาหกรรม ซึ่งฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์จะช่วยยืดอายุการใช้งานของอุปกรณ์และเครื่องจักรยาวนานยิ่งขึ้น เนื่องจากฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์มีค่าความแข็งสูงประมาณ 20-25 GPa [1] ยึดเกาะกับผิวโลหะและทนต่อการขัดสี [2] ทนอุณหภูมิสูง และต้านการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันที่อุณหภูมิสูงได้ดี อีกทั้งมีค่าสัมประสิทธิ์ความต้านทานต่ำ [3] โดยทั่วไปอาจจะพบฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์ได้ 2 ลักษณะ คือ CrN และ Cr₂N มีการจัดเรียงโครงสร้างของผลึกที่แตกต่างกัน Cr₂N จะมีการจัดเรียงตัวของโครงสร้างผลึกแบบ Hexagonal close-packed (hcp) แต่ในขณะเดียวกัน CrN จะมีการจัดเรียงตัวของโครงสร้างของผลึกแบบ Face-centred cubic (fcc) ค่าคงที่ผลึกของ Cr_xN_y จะมีประมาณ 4.10 อังสตรอม [4] การจัดเรียงตัวของโครงสร้างผลึกจะมีผลต่อฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์คือ ฟิล์มโครเมียมไนไตรด์ที่มีโครงสร้างแบบ Cr₂N จะมีความแข็งแรงกว่า และมีค่าสัมประสิทธิ์ความเสียดทานสูงกว่า แต่จะมีความต้านทานการสึกหรอต่ำกว่าฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์ที่มีโครงสร้างแบบ CrN [5]



รูปที่ 2.1(a) การจัดเรียงตัวของโครงสร้างผลึกแบบ fcc (b) การจัดเรียงตัวของโครงสร้างผลึกแบบ hcp

งานวิจัยต่างๆที่เกี่ยวข้องกับการเตรียมฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์มีดังต่อไปนี้ คือ

กรรณิการ์ วรณทวิ และ คณะ [6] ได้เคลือบฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์บนแผ่นซิลิกอนด้วยวิธี

เอกส วรรณเป็นเอกสารลิขสิทธิ์ของ บริษัท การช่าง อินเตอร์คอมเมอร์เชียล จำกัด ไม่อนุญาตให้เผยแพร่โดยไม่ได้รับอนุญาต
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

แอกทีฟพีซีสปีดเตอริง จากการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของฟิล์มที่เคลือบได้ด้วยเทคนิค XRD พบรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ที่มุม 37.5° , 63.6° และ 76.2° ซึ่งตรงกับโครเมียมไนไตรด์ที่ระนาบ (111), (220) และ (311) ตามลำดับ เมื่อความดันย่อยแก๊สไนโตรเจนเพิ่มขึ้น มีผลให้ฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์มีค่าความหนาอยู่ในช่วง 30 นาโนเมตรถึง 36 นาโนเมตร, ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. พรวิสา วงศ์ปัญญา และคณะ[7] ได้ศึกษาความต้านทานการกัดกร่อนของเหล็กกล้า AISI 4140 โดยวิธีการกระบวนการเคลือบผิวด้วยไอทางกายภาพ โดยเหล็กกล้าถูกเคลือบด้วยโครเมียมไนไตรด์ที่มีความหนา 914 นาโนเมตร โดยชิ้นงานก่อนเคลือบนั้นได้ผ่านการเตรียมผิวที่ความหยาบต่างกัน แล้วศึกษาความต้านทานการกัดกร่อนของชิ้นงานด้วยวิธีทางไฟฟ้าเคมี ในสารละลายโซเดียมคลอไรด์ ความเข้มข้นร้อยละ 3.5 โดยน้ำหนัก ที่มีค่าพีเอชเท่ากับ 2, 7 และ 10 พบว่าชิ้นงานที่ถูกเคลือบผิวด้วยโครเมียมไนไตรด์มีความต้านทานการกัดกร่อนที่ดีกว่าชิ้นงานเหล็กกล้าที่ไม่ถูกเคลือบที่ทุกค่าพีเอช โดยเมื่อความหยาบของชิ้นงานลดลงส่งผลให้ชิ้นงานมีความต้านทานการกัดกร่อนดีขึ้น, จักรพันธ์ ถาวรธิดา และคณะ[8] ได้ศึกษาฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์โดยทำการเคลือบลงบนไบเมทัลลิก คิวานไส้สับปะรด โดยเปรียบเทียบอายุการใช้งานของชิ้นงานที่เคลือบฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์และไม่เคลือบฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์ แล้วได้นำชิ้นงานไปตัดสับปะรดจริง พบว่า ชิ้นงานที่เคลือบฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์สำหรับไบเมทัลลิกนั้นมียุการใช้งานนานกว่าชิ้นงานที่ไม่ได้เคลือบสูงสุด 9 เท่า และสำหรับไบเมทัลลิก 6 เท่า แสดงให้เห็นว่าการเคลือบไบเมทัลลิกด้วยฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์สามารถช่วยยืดอายุการใช้งานไบเมทัลลิกสับปะรดได้

จากงานวิจัยที่กล่าวมาข้างต้น สรุปได้ว่าโครเมียมไนไตรด์มีความเหมาะสมที่จะนำไปเคลือบลงบนไบเมทัลลิกคิวานไส้สับปะรด เนื่องจากโครเมียมไนไตรด์มีคุณสมบัติที่ต้านทานต่อการกัดกร่อนสูง และทำให้ไบเมทัลลิกคิวานไส้สับปะรดมีอายุในการใช้งานที่นานขึ้น ซึ่งเหมาะสมกับงานในอุตสาหกรรมที่ใช้กันอยู่อย่างมากในปัจจุบัน การปลูกฟิล์มบางมีกรรมวิธีในการผลิตหลายวิธี เช่น อีพิแทกซ์ (epitaxy) ซีวีดี (chemical vapor deposition หรือ CVD) การฉาบไอระเหย (evaporation) สปีดเตอริง (sputting) และสปินออน (spin on) โดยแต่ละวิธีจะมีข้อดี ข้อเสีย ที่แตกต่างกัน ซึ่งในงานวิจัยนี้จะกล่าวถึงสมบัติของฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์ (CrN_x) ที่เตรียมโดยวิธีสปีดเตอริง ซึ่งมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

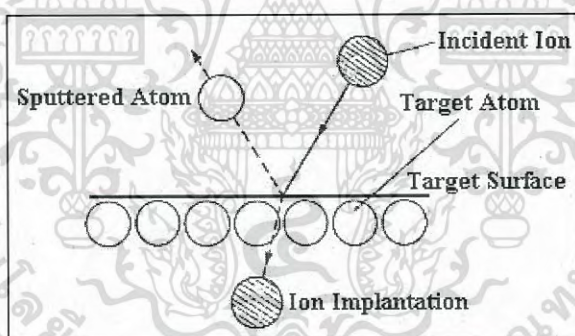
2.2 สปีดเตอริง (sputtering)

สปีดเตอริง (sputtering) เป็นวิธีการทางด้านฟิสิกส์ที่มีความสำคัญมากวิธีการหนึ่งในการเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เคลือบฟิล์มบางภายใต้ระบบสุญญากาศ ซึ่งเป็นวิธีการที่อาศัยหลักการพื้นฐานทางด้านฟิสิกส์ของพลาสมา ซึ่งเป็นการปลูกฟิล์มที่เป็นโลหะ วัสดุสารกึ่งตัวนำหรือฉนวนก็ได้ในปัจจุบันสปีดเตอริงใช้กับการปลูกฟิล์มบางเป็นหลัก สำหรับเครื่องมือสปีดเตอริงที่ใช้ทั่วไปสามารถแบ่งได้ดังนี้

2.2.1 ดีซีหรืออาร์เอฟสปีดเตอริง(dc or rf sputtering)

องค์ประกอบของระบบคือ คู่ขั้วไฟฟ้า โดยขั้วไฟฟ้าหนึ่งจะเป็นขั้วแคโทดและอีกขั้วหนึ่งจะเป็นแอโนด โดยขั้วแคโทดจะอยู่หลังเป้า (โลหะที่จะใช้เป็นการเคลือบ) ส่วนขั้วแอโนดจะอยู่กับผิวรองรับ (substrate) ซึ่งผิวรองรับจะมีอุปกรณ์ทำความร้อนเพื่อเพิ่มอุณหภูมิให้กับผิวรองรับ ในขณะที่เคลือบฟิล์ม ในการเคลือบก่อนอื่นจะต้องทำการดูดอากาศออกจากห้องเคลือบ (chamber) เพื่อทำให้เป็นห้องสุญญากาศจนได้ความดันที่ต้องการ (อยู่ในช่วง 10^{-5} - 10^{-6} Torr) จากนั้นทำการปรับแรงดันระหว่างขั้วแคโทดและขั้วแอโนดแล้วทำการปรับความดันของก๊าซเฉื่อย (มักใช้ก๊าซอาร์กอน เพราะเป็นธาตุที่มีน้ำหนักอะตอมมากจึงเหมาะกับการใช้ระดมยิงเป้า) จากนั้นก๊าซอาร์กอนจะแตกตัวเป็นไอออนบวกพุ่งชนเป้าเนื่องจากสนามไฟฟ้าค่าสูงที่กระทำต่อเป้าเป็นผลให้อะตอมของเป้าหลุดเป็นอิเล็กตรอนทุกขุมมิไปสู่ชิ้นงานและก่อตัวเป็นฟิล์มบางบนชิ้นงานดังรูปที่ 2.2



รูปที่ 2.2 แสดงการเกิดสปีดเตอริงบนผิวเป้า

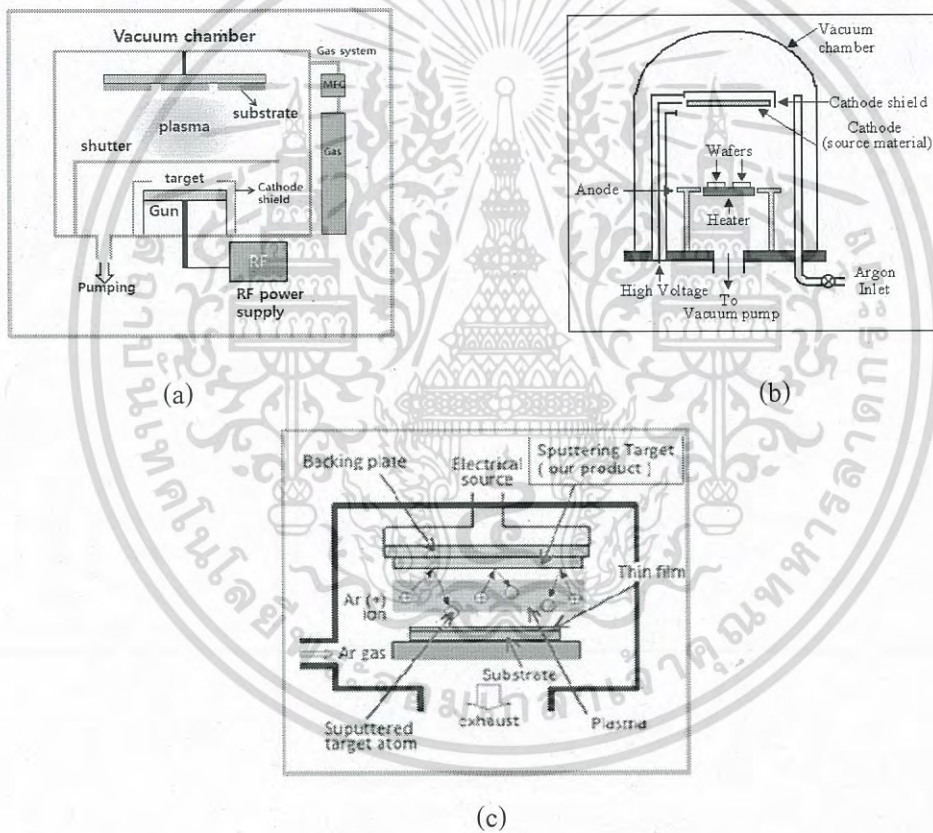
ในระบบดีซีสปีดเตอริง เป้าที่ใช้จะต้องเป็นโลหะเนื่องจากการไหลของกระแสจะต้องอยู่ระหว่างขั้วไฟฟ้า ส่วนเป้าที่ใช้เป็นฉนวนในระบบดีซีสปีดเตอริงการไหลของกระแสไม่สามารถควบคุมได้เนื่องจากเกิดการสร้างประจุบวกบริเวณหน้าเป้าฉนวน ดังนั้นจึงต้องใช้แหล่งกำเนิดอาร์เอฟ(rf source) กับเป้าที่เป็นฉนวน

2.2.2 แมกนีตรอนสปีดเตอริง(magnetron sputtering)

แมกนีตรอนสปีดเตอริงเป็นการนำแม่เหล็กถาวรหรือขดลวดมาเพื่อสร้างสนามแม่เหล็กไว้

หลังเป้าทำให้สนามแม่เหล็กขนานกับหน้าเป้า เมื่อทำการการสปีดเตอริง (sputtering) สนามไฟฟ้า เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เร่งอิเล็กตรอนให้เข้าชนอะตอมของก๊าซที่ใช้ในการสเปคเตอริงให้เกิดการแตกตัวเป็นไอออนบวก โดยไอออนบวกจะถูกเร่งด้วยสนามไฟฟ้าให้เคลื่อนที่เข้าชนอะตอมที่ผิวเป้าให้หลุดออกมาและมีการปลดปล่อยอิเล็กตรอนทุติยภูมิออกมาหลังจากการชนของไอออนบวกที่ผิวเป้า ดังนั้นถ้าสามารถกักเก็บอิเล็กตรอนไว้ที่หน้าผิวเป้า และเพิ่มระยะทางการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนให้เพิ่มขึ้น ก็จะเป็นการเพิ่ม โอกาสในการชนกับอะตอมของก๊าซที่ใช้ในการสเปคเตอริงให้เกิดการแตกตัวเป็น ไอออนบวกมากขึ้นและถูกเร่งด้วยสนามไฟฟ้าให้เคลื่อนที่เข้าชนเป้ามามากขึ้น ผลคือทำให้อัตราการ สเปคเตอริงสูงขึ้น ทั้งนี้การกักเก็บอิเล็กตรอนและการเพิ่มระยะทางการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนให้ เพิ่มขึ้นนั้นสามารถทำได้โดยการป้อนสนามแม่เหล็กในทิศทางที่เหมาะสมให้กับระบบ



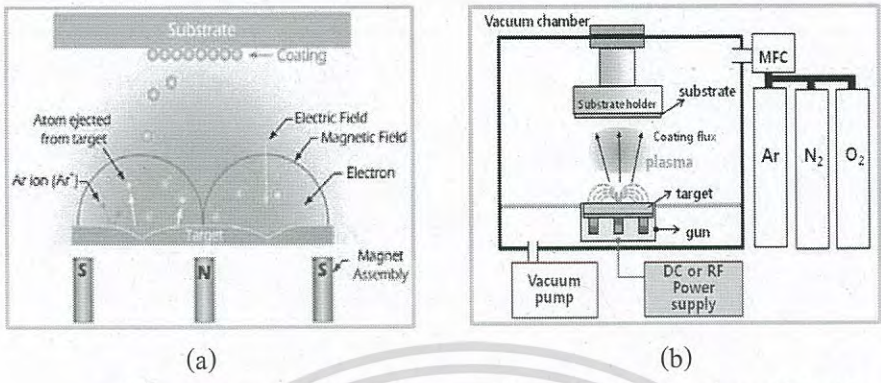
รูปที่ 2.3(a) องค์ประกอบของระบบดีซีสเปคเตอริง, (b)อาร์เอฟสเปคเตอริง,(c) และ กระบวนการสเปคเตอริง

2.2.3 รีแอกทีฟสเปคเตอริง(reactive sputtering)

รีแอกทีฟสเปคเตอริงเป็นระบบที่เกิดขึ้นเมื่อใส่แก๊สไวกรียา เช่น ออกซิเจนหรือ ไนโตรเจน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เข้าไปในห้องเคลือบเพื่อสร้างฟิล์มบางสารประกอบตระกูลออกไซด์และไนไตรด์ได้ ซึ่งระบบนี้ใช้ได้ทั้งระบบคิซีและอาร์เอฟสปีดเตอริง



รูปที่ 2.4(a) ระบบคิซีแมกนีตรอนสปีดเตอริง (b)ระบบรีแอคทีฟสปีดเตอริง

งานวิจัยนี้ได้นำหลักการ และเครื่องมือวิเคราะห์ต่างๆ มาใช้เพื่อศึกษาสมบัติเชิงโครงสร้าง สมบัติเชิงกล และสมบัติการต้านทานต่อการกัดกร่อนของฟิล์มบาง CrN_x โดยใช้หลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) การวิเคราะห์ปริมาณของสารบนผิวชิ้นงาน (EDS) เป็นต้น การทดสอบการความแข็งของชิ้นงานโดยใช้การทดสอบแบบVickers และกระบวนการกัดกร่อนโดยใช้เครื่องโพเทนทิโอสแตท ซึ่งจะมีหลักการและเครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์ดังต่อไปนี้

2.3 เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์(x-ray diffraction)

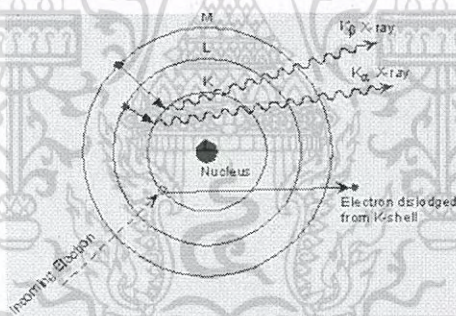
เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ หรือ X-ray Diffractometer (XRD) เป็นเครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์สมบัติของวัสดุ โดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ซึ่งสามารถทำการวิเคราะห์ได้ทั้งสารประกอบที่มีอยู่ในสารตัวอย่าง และนำมาใช้ศึกษารายละเอียดเกี่ยวกับโครงสร้างผลึกของสารตัวอย่างได้ ในผลึกของตัวอย่างแต่ละชนิด จะมีขนาดของหน่วยเซลล์ที่ไม่เท่ากัน ทำให้รูปแบบของการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ออกมาไม่เท่ากันทำให้เราสามารถหาความสัมพันธ์ของสารประกอบต่างๆกับรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ได้ ซึ่งจะทำให้เราทราบว่าในตัวอย่างนั้นมีสารประกอบอะไรอยู่บ้างนอกจากนี้ผลการวิเคราะห์ของXRD จะสามารถหาลักษณะของโครงสร้างตัวอย่างได้แล้วนั้น ยังสามารถคำนวณหาปริมาณขององค์ประกอบต่างๆที่อยู่ในตัวอย่างคำนวณหาขนาดอนุภาคของแต่ละหน่วยเซลล์ ความเครียดของตัวอย่างค่าความเป็นผลึกของตัวอย่างและยังสามารถทำการวิเคราะห์องค์ประกอบของฟิล์มบางโดยผลที่ได้จะถูกนำไปเปรียบเทียบกับ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

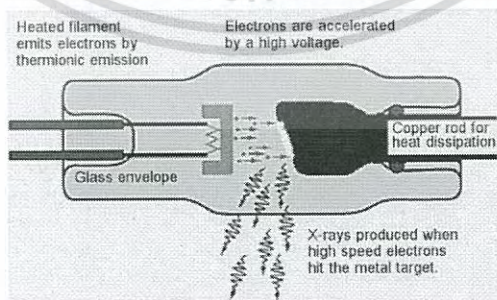
ฐานข้อมูลมาตรฐาน JCPDs (Joint Committee on Powder Diffraction Standard)

2.3.1 การกำเนิดรังสีเอกซ์ภายในเครื่อง XRD

ภายในเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบน รังสีเอกซ์ถูกสร้างขึ้นภายในหลอดปิดที่อยู่ภายใต้ภาวะสุญญากาศดังรูปที่ 2.5 โดยให้กระแสไฟฟ้าแก่เส้นลวดฟิลาเมนต์(Filament) ที่อยู่ภายในหลอดกำเนิดรังสีเอกซ์ ทำให้เส้นลวดร้อนและเกิดการปลดปล่อยอิเล็กตรอนจากเส้นลวด อิเล็กตรอนจะถูกเร่งด้วยความต่างศักย์สูง ทำให้อิเล็กตรอนจากเส้นลวดที่เป็นขั้วแคโทดเข้าชนขั้วแอนโนดซึ่งทำจากโลหะทองแดง อิเล็กตรอนที่พุ่งเข้าชนจะทำให้อิเล็กตรอนวงในสุด (K-shell) ของอะตอมทองแดงหลุดออกไปจึงเกิดเป็นช่องว่างขึ้น ทำให้อิเล็กตรอนที่อยู่วงนอกถัดมา (L-shell และ k-shell) เปลี่ยนระดับมาแทนที่ช่องว่างนั้น ในขณะที่เกิดการคายรังสีเอกซ์ (CuK_{α}) ออกมาดังรูปที่ 2.6 รังสีเอกซ์ที่คายออกมาจะผ่านออกจากหลอดกำเนิดรังสีเอกซ์ไปยังตัวอย่างและรังสีเอกซ์ที่เลี้ยวเบนออกจากตัวอย่างจะถูกตรวจจับด้วยอุปกรณ์ตรวจจับรังสีเอกซ์(Detector) CuK_{α} คือ คลื่นที่ถูกปล่อยออกมาหลังจากอิเล็กตรอนจากเส้นลวดพุ่งชน โลหะทองแดงที่ขั้วแอนโนดทำให้เกิดรังสีเอกซ์โดยคลื่นนี้มีความยาวคลื่น 1.54056 Å



รูปที่ 2.5 หลอดกำเนิดรังสีเอกซ์



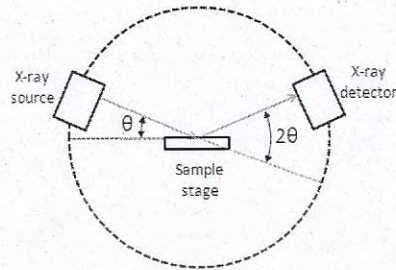
รูปที่ 2.6 การเกิดรังสีเอกซ์

2.3.2 หลักการทำงานของเครื่อง XRD

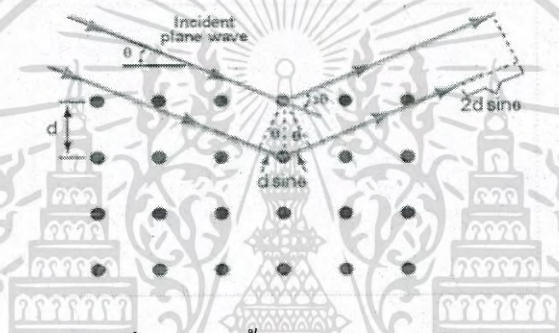
เมื่อ

รังสีเอกซ์ถูกยิงตกกระทบระนาบของอะตอมภายในผลึกที่มุมตกกระทบ θ รังสีเอกซ์บางส่วนจะ
 เอกสารที่เขียนโดยคุณเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้
 ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สะท้อนกลับ (การเลี้ยวเบน) ที่มุมสะท้อนเท่ากับมุมตกกระทบในการคำนวณค่าการเลี้ยวเบนของ รังสีเอกซ์ที่ยิงผ่านชั้นผลึกที่อยู่ในตัวอย่าง โดยจะใช้ Detector รับความเข้มของรังสีเอกซ์ ที่เกิดจากการเลี้ยวเบนในมุมต่างๆ ดังรูป 2.7

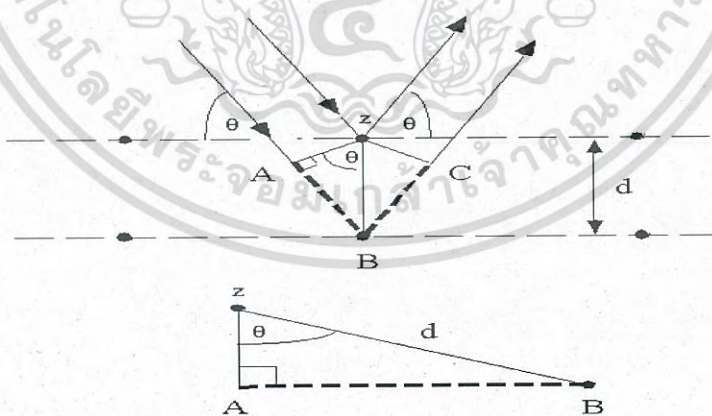


รูปที่ 2.7 การทำงานของเครื่อง XRD



รูปที่ 2.8 การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์

การพิสูจน์สมการของแบรกก์



รูปที่ 2.9 การพิสูจน์สมการแบรกก์

เมื่อ d คือ ระยะห่างระหว่างลำอิเล็กตรอนที่ตกกระทบลงบนระนาบ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

θ คือ มุมที่ตกกระทบ

n คือ เลขจำนวนเต็ม

λ คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์

เมื่อรังสีตกกระทบทั้ง 2 ลำมีเฟสตรงกันทำมุม θ กับระนาบ รังสีที่หนึ่งกระทบเข้ากับระนาบบน และสะท้อนออกมาทำมุม θ กับระนาบ ส่วนรังสีที่สองกระทบเข้ากับระนาบถัดไปและสะท้อนออกมาทำมุม θ กับระนาบที่สอง โดยรังสีที่สองจะเคลื่อนที่เป็นระยะทางเพิ่มขึ้น $AB + BC$ แทรกสอดกับคลื่นลำที่หนึ่ง ซึ่งคลื่นทั้งสองลำอาจจะแทรกสอดแบบเสริมหักล้างหรือแทรกสอดกันแบบไม่ตรงเฟสกันก็ได้ แต่ถ้าจะให้มีการแทรกสอดแบบเสริมกัน ผลต่างของระยะทางที่คลื่นเคลื่อนที่ขึ้นมานั้น จะต้องเท่ากับจำนวนเต็ม (n) คูณกับความยาวคลื่น ดังสมการต่อไปนี้

$$n\lambda = AB + BC \quad \text{--- (1)}$$

พิจารณาสามเหลี่ยมมุมฉาก ABZ จะได้สมการ

$$AB = d \sin \theta \quad \text{--- (2)}$$

เนื่องจาก $AB = BC$ ดังนั้น (2) จะเป็น

$$n\lambda = 2AB \quad \text{--- (3)}$$

แทนสมการ (2) ในสมการ (3) จะได้

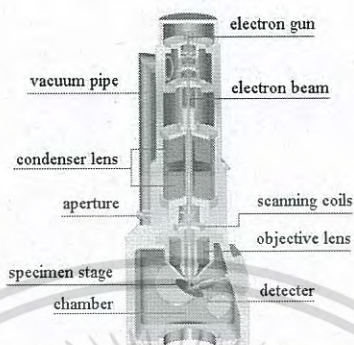
$$2d \sin \theta = n\lambda \quad \text{--- (4)}$$

ดังนั้น จากสมการที่ (4) $2d \sin \theta = n\lambda$ เรียกว่า สมการของแบรกก์

2.4 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope)

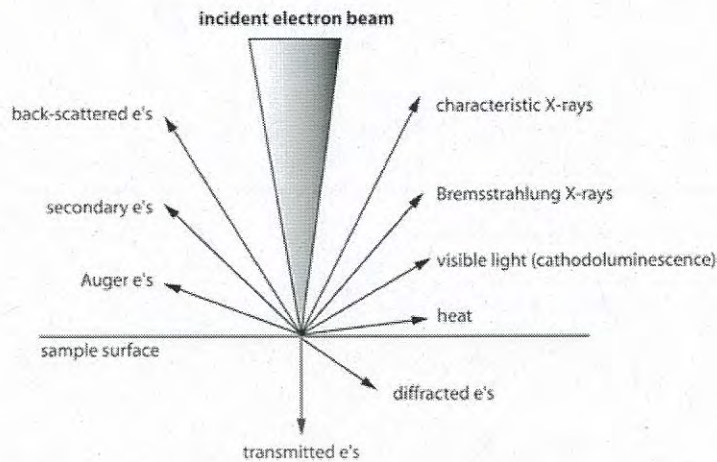
กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด เป็นเครื่องมือสำคัญต่อการวิเคราะห์พื้นผิวของชิ้นงานที่ผ่านการเคลือบ เนื่องจาก SEM มีกำลังขยายตั้งแต่ 20 ถึง 3,000 เท่า และสามารถวิเคราะห์ชั้นเคลือบได้ลึกถึง 300 เท่าของกล้องจุลทรรศน์ปกติ ทำให้ได้ผลดีต่อการวิเคราะห์ การวิเคราะห์ต้องทำความสะอาดชิ้นงานด้วยสารละลาย ทั้งนี้เนื่องจากชิ้นงานที่จะทำการทดสอบต้องอยู่ในสถานะสุญญากาศ เอกสารนี้เป็นเอกสารที่ สงวนลิขสิทธิ์ไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปเผยแพร่โดยไม่ผ่านการยินยอมจากผู้เกี่ยวข้อง หากมีข้อสงสัยหรือต้องการข้อมูลเพิ่มเติม กรุณาติดต่อฝ่ายบริการลูกค้า โทร. 02-111-1111 หรือ 02-111-1112

และถ้าหากชิ้นงานไม่นำไฟฟ้าต้องไปเคลือบด้วยทองคำป้องกันไม่ให้อิเล็กตรอนไปสะสมที่บนผิวชิ้นงานได้ โดยทั่วไป SEM มักต่อพ่วงอยู่กับการวิเคราะห์ด้วยรังสีเอ็กซ์ ทั้งนี้เพื่อวิเคราะห์ชนิดของธาตุของชิ้นงาน ซึ่งเรียกเทคนิคนี้ว่า Energy Dispersive X-ray Spectrometer (EDS)



รูปที่ 2.10 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

จากรูป 2.10 ส่วนประกอบของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด จะมีส่วนประกอบที่สำคัญดังนี้ ส่วนบนสุดเป็นแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนที่เรียกว่า ปืนอิเล็กตรอน (electron gun) อิเล็กตรอนจากแหล่งกำเนิดจะถูกเร่งให้เคลื่อนที่ลงมาตามคอลัมน์ซึ่งมีสภาพเป็นสุญญากาศด้วยความต่างศักย์เร่งในช่วง 0 ถึง 30 กิโลอิเล็กตรอน โวลต์ โดยทิศทางการเคลื่อนที่จะถูกควบคุมด้วยเลนส์แม่เหล็กไฟฟ้าด้วยกัน 2 ชุด และปริมาณของอิเล็กตรอนจะถูกควบคุมโดยแอฟเพอร์เจอร์ (aperture) ซึ่งมีขนาดต่างกันตามลักษณะการใช้งาน ส่วนเลนส์แม่เหล็กไฟฟ้าชุดแรกเรียกว่า เลนส์คอนเดนเซอร์ (condenser lens) นับว่าเป็นอุปกรณ์ที่มีความสำคัญที่สุดต่อการควบคุมลำอิเล็กตรอนเพราะเป็นเลนส์ที่ทำหน้าที่บีบลำอิเล็กตรอนที่วิ่งลงมาจากแหล่งกำเนิดให้เป็นลำที่มีขนาดพื้นที่หน้าตัดเล็กลง สำหรับเลนส์ตัวถัดไป (electron optictive) ซึ่งเป็นเลนส์ชุดสุดท้ายจะทำหน้าที่โฟกัสลำอิเล็กตรอนให้ไปตกบนผิวตัวอย่างชิ้นงาน โดยมีขดลวดควบคุมลำแสงอิเล็กตรอน (scanning coils) ทำหน้าที่กราดลำอิเล็กตรอนให้ไปบนผิวของชิ้นงานในกรอบพื้นที่สี่เหลี่ยมเล็กๆ ซึ่งพื้นที่ผิวของชิ้นงานบริเวณที่ถูกยิงด้วยลำอิเล็กตรอนนี้จะเกิดสัญญาณต่างๆ ขึ้นหลายชนิด ดังรูป 2.11 และในตัวกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดยังมีอุปกรณ์สำหรับตรวจจับสัญญาณ (detector) ชนิดต่างๆ เพื่อประมวลผลออกมาเป็นภาพ



รูปที่ 2.11 สัญญาณต่างๆที่เกิดอันตรกิริยาระหว่างสารตัวอย่างกับลำอิเล็กตรอน

จากรูปที่ 2.11 จะเกิดสัญญาณขึ้นมาหลายชนิด แต่ในงานวิจัยนี้จะศึกษาสัญญาณอยู่ 2 สัญญาณ คือ

2.4.1 โหมดของอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary electrons) เกิด

จากการที่ลำอิเล็กตรอนตกกระทบบนผิวของชิ้นงาน (primary electron) แล้วไปชนกับอิเล็กตรอนที่อยู่บนผิวชิ้นงาน จึงเกิดการถ่ายโอนพลังงานจลน์ ทำให้เกิดการกระเจิงของอิเล็กตรอนขึ้น ซึ่งเรียกการกระเจิงแบบนี้ว่า การกระเจิงแบบไม่ยืดหยุ่น ส่งผลให้อิเล็กตรอนที่อยู่บนพื้นผิวหลุดออกมาจากบริเวณผิวบนชิ้นงาน สัญญาณSecondary electrons จะแสดงถึงข้อมูลเกี่ยวกับลักษณะพื้นผิวของชิ้นงานแล้วแสดงออกมาเป็นภาพ

2.4.2 โหมดของอิเล็กตรอนกระเจิงกลับ (Back-scattered electrons) เกิด

จากการที่ลำอิเล็กตรอนตกกระทบบนผิวของชิ้นงาน (primary electron) แล้วเกิดการสูญเสียพลังงานไปบางส่วนให้กับอิเล็กตรอนที่อยู่บนผิวชิ้นงาน จึงทำให้เกิดการเปลี่ยนทิศทางการเคลื่อนที่ ทำให้เกิดการกระเจิงกลับของอิเล็กตรอน ซึ่งเรียกการกระเจิงนี้ว่า การกระเจิงแบบยืดหยุ่น สัญญาณBack-scattered electrons เป็นสัญญาณที่ให้ข้อมูลเกี่ยวกับส่วนประกอบทางเคมีบนผิวของชิ้นงาน และ จะแสดงให้เห็นลักษณะสูงต่ำของพื้นผิวด้วย สัญญาณนี้เหมาะสมกับการวิเคราะห์แบบ EDS

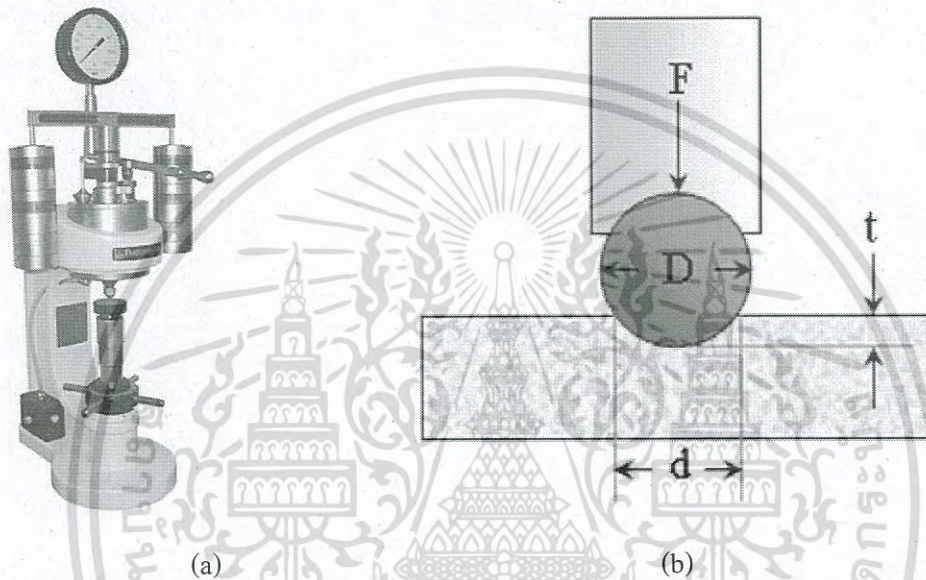
2.5 การวัดความแข็ง (Hardness Testing)

ความแข็งเป็นการแสดงคุณสมบัติของวัสดุที่บ่งบอกถึงความต้านทานต่อแรงกดของวัสดุ สามารถแยกการกระบวนทดสอบได้หลากหลายวิธี ดังนี้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.5.1 การทดสอบความแข็งแบบ Brinell

เป็นการทดสอบความแข็งแบบหนึ่งที่ถูกใช้อย่างยาวนานที่สุด ซึ่งเป็นการทดสอบความแข็งแบบน้ำหนักกดที่ในการกดหัวกดเหล็กกล้าชุบแข็งลงบนพื้นผิวชิ้นที่จะทดสอบ ปกติจะใช้หัวกดลูกบอลเหล็กกล้าชุบแข็งหรือทังสเตนคาร์ไบด์ขนาด 10 mm กดลงบนผิวชิ้นที่จะทำการทดสอบด้วยน้ำหนักกด 3000 kg สำหรับโลหะแข็ง 1500kg สำหรับโลหะที่มีความแข็งปานกลางและ 500kg หรือต่ำกว่า นั้นสำหรับวัสดุอ่อนนุ่ม



รูปที่ 2.12(a) เครื่องทดสอบแบบ Brinell (b) แสดงภาพหัวกดและรอยกดในการทดสอบความแข็งแบบ Brinell

จากรูป 2.10 (b) จะสามารถหาค่าความแข็ง Brinell ได้จากสูตร

$$BHN = \frac{2F}{\pi D(D - \sqrt{D^2 - d^2})} \quad \text{--- (5)}$$

โดย BHN คือ ค่าความแข็ง Brinell (kg/mm^2)

F คือ น้ำหนักแรงกดที่กระทำ (kg)

D คือ เส้นผ่านศูนย์กลางของหัวกด (mm)

d คือ เส้นผ่านศูนย์กลางของรอยกด (mm)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.5.2 การทดสอบความแข็งแบบ Rockwell

การ

ทดสอบนี้เป็นแบบเดียวกับการทดสอบความแข็งแบบ Brinell คือหาค่าความแข็งได้จากขนาดความลึกรอยกดบนชิ้นทดสอบที่เกิดจากการกดด้วยหัวกดภายใต้น้ำหนักคงที่ แต่ที่ต่างกันก็คือ การทดสอบแบบ Rockwell จะทดสอบด้วยน้ำหนักต่างกันสามชุดและหัวกดสามขนาด ส่วนการทดสอบแบบ Brinell จะมีขนาดหัวกดที่แตกต่างกันออกไปและน้ำหนักกดที่มากกว่ามาก การทดสอบ Rockwell จะมีรอยกดที่มีขนาดเล็กและตื้นกว่า ส่วนวัสดุที่นำมาทดสอบเป็นชนิดเดียวกันกับการทดสอบแบบ Brinell ข้อดีของการทดสอบแบบ Rockwell คือสามารถทำการทดสอบได้เร็วกว่าเพราะสามารถอ่านค่าความแข็งได้จากหน้าปัดเครื่องมือได้ทันที



รูปที่ 2.13 เครื่องทดสอบความแข็งแบบ Rockwell

2.5.3 การทดสอบความแข็งแบบ Rockwell superficial

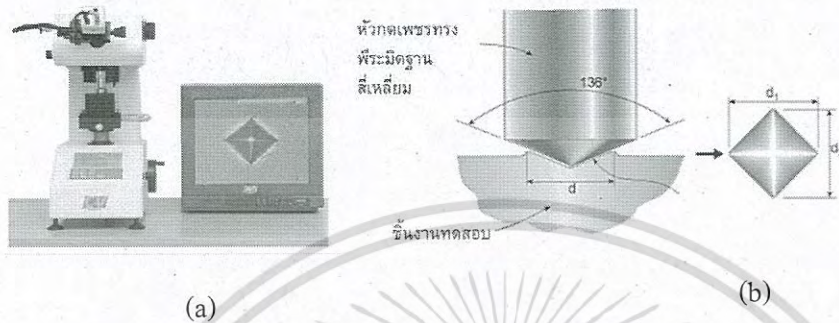
การทดสอบแบบ Rockwell superficial จะเป็นการทดสอบบนบริเวณพื้นผิวซึ่งที่เกิดจากการกดมีรอยที่ตื้นๆ การทดสอบแบบนี้มีหลักการทำงานแบบเดียวกับการทดสอบแบบ Rockwell เพียงแต่น้ำหนักกดที่น้อยลงกว่าเดิม แต่ค่าความแข็งที่วัดได้จะมีความลึกเท่ากับ 0.001 mm และใช้หัวกดแบบเดียวกับการทดสอบแบบ Rockwell

2.5.4 การทดสอบความแข็งแบบ Vickers

การทดสอบความแข็งแบบ Vickers เป็นการทดสอบความแข็งโดยใช้หัวกดเพชรรูปพีระมิดฐานสี่เหลี่ยมจัตุรัสขนาดเล็ก ซึ่งมีองศาของปลายแหลม 136° และน้ำหนักกดที่ใช้จะอยู่ระหว่าง 5 – 120 กิโลกรัม โดยจะเพิ่มขึ้นครั้งละ 5 กิโลกรัม การทดสอบความแข็งแบบ Vickers จะใช้หลักการเดียวกันกับการทดสอบความแข็งแบบ Brinell คือค่าความแข็งที่ได้เกิดจากน้ำหนักที่กระทำต่อพื้นที่

ของรอยกด ในการทดสอบนำชิ้นงานที่จะทดสอบวางบนแท่นทดสอบ จากนั้นให้ยกแท่นวางขึ้น เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับบริการเชิงงานเพื่อการศึกษาเท่านั้น เมื่อนุญญาติไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จนชิ้นงานเข้าใกล้หัวกด ชิ้นตอนต่อมาปลดลือระบบคานน้ำหนักจะถูกส่งไปยังหัวกดในอัตรา 20:1 อย่างต่อเนื่องและสุดท้ายน้ำหนักกดออก ลดระดับแท่นวางลง นำชิ้นงานไปส่องกล้องจุลทรรศน์ เพื่อทำการวัดค่าความยาวของเส้นทแยงมุมของรูปรอยกดสี่เหลี่ยมที่ปรากฏขึ้นบนชิ้นงาน



รูปที่ 2.14(a) เครื่องทดสอบความแข็งแบบ Vickers (b) ลักษณะรอยกดและการทดสอบความแข็งแบบ Vickers

จากรูปที่ 2.14 (b) สามารถหาพื้นที่ผิวรอยกดได้

$$\text{พื้นที่ผิวรอยกด (A)} = \frac{d^2}{2 \sin(136^\circ/2)} \text{ ซึ่งจะมีค่าโดยประมาณ } = \frac{d^2}{1.8544}$$

ดังนั้นค่าความแข็ง Vickers หัวกดเพชรพีระมิดฐานสี่เหลี่ยมจัตุรัส Diamond Pyramid Hardness (DPH) หรือ Vickers Hardness (HV) จะมีค่าดังสมการ

$$DPH = \frac{F}{A} \quad \text{--- (6)}$$

$$DPH = \frac{1.8544F}{d^2} \quad \text{--- (7)}$$

โดย DPH หรือ HV คือ ค่าความแข็ง Vickers (kg/mm²)

F คือ น้ำหนักกด (kg)

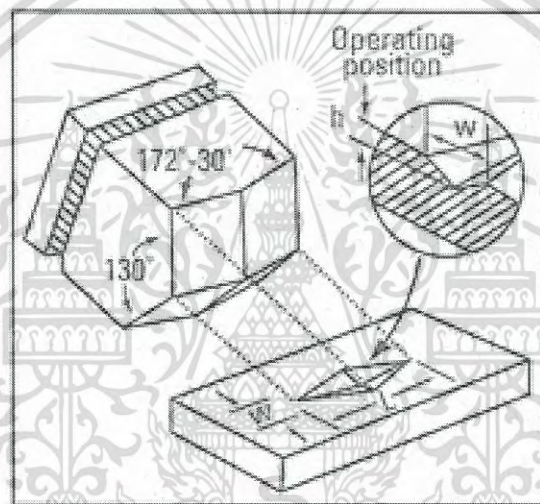
d คือ ความยาวเส้นทแยงมุมเฉลี่ย (mm)

ในงานวิจัยนี้จะใช้การทดสอบความแข็งของชิ้นงานที่เกิดลือด้วย CrN_x โดยวิธีของ micro vicker

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.5.5 การทดสอบความแข็งแบบKnoop

การทดสอบแบบความแข็งแบบ Knoopเป็นการวัดความต้านทานของพื้นที่วัสดุต่อการเกิดรอยกดหรือต่อการเสียรูปอย่างถาวรที่พื้นผิวของวัสดุแบบเดียวกัน ซึ่งต่างจากการทดสอบความแข็งแบบ Vickers ตรงที่หัวกดแบบKnoopจะเป็นหัวกดเพชรพีระมิดฐานสี่เหลี่ยมขนมเปียกปูน โดยมีเส้นทแยงมุมด้านยาวกับด้านสั้นต่างกันเป็นอัตราส่วน 7:1 ดังรูปที่ 2.15 และใช้น้ำหนักกดในช่วง 25 - 3600 กรัม การทดสอบแบบ Knoop จะใช้ประโยชน์ในการทดสอบความแข็งกับชิ้นงานที่มีขนาดเล็กและที่มีพื้นที่ผิวที่เล็กกว่าบนชิ้นงานที่จะทดสอบ โดยค่าความแข็งจะอยู่ในช่วงประมาณ 60 - 1000 กรัม



รูปที่ 2.15 แสดงลักษณะหัวกดและรอยกดของการทดสอบความแข็งแบบKnoop

ในการทดสอบให้นำชิ้นงานที่จะทำการทดสอบวางไว้บนแท่งทดสอบ จากนั้นปรับระยะโฟกัสของกล้องจุลทรรศน์ แล้วเลื่อนแท่งทดสอบเพื่อหาตำแหน่งที่จะทดสอบบนชิ้นงาน จากนั้นปล่อยน้ำหนักกดลง หลักการทำงานเหมือนกับการทดสอบความแข็งแบบ Vickers จากนั้นทำการวัดค่าความยาวของเส้นทแยงมุมของรอยกดด้านยาวไปคำนวณหาสูตรความแข็งดังสมการ

$$KHN = \frac{1.43 \times F}{L^2} \quad \text{---- (8)}$$

โดย KHN คือ ค่าความแข็ง Knoop (kg/mm^2) F

คือ น้ำหนักกด (kg) L

คือ ความยาวเส้นทแยงมุมด้านยาวของรอยกด (mm)

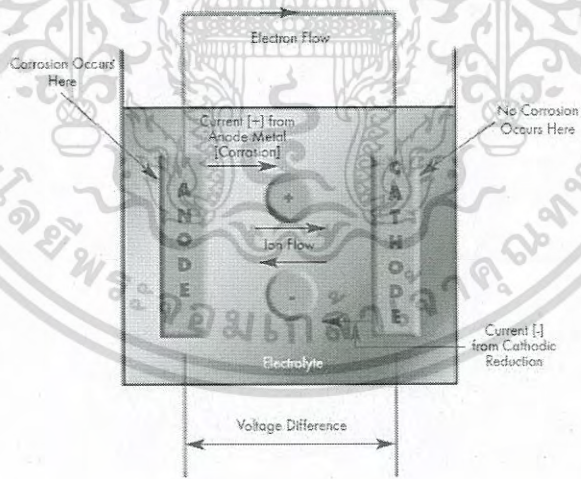
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.6 กระบวนการการกัดกร่อน (Corrosion)

การกัดกร่อน คือ การสูญเสียเนื้อโลหะโดยการทำปฏิกิริยาทางเคมีกับสิ่งแวดล้อมอาจเป็นปฏิกิริยาเคมี หรือ ปฏิกิริยาทางไฟฟ้าเคมี การกัดกร่อนเป็นปรากฏการณ์ทางธรรมชาติอย่างหนึ่ง กล่าวคือ สินแร่ต่างๆที่อยู่บนโลกจะมีสภาพที่มีเสถียรภาพอยู่แล้ว เมื่อสินแร่ถูกถลุงให้ได้เนื้อโลหะบริสุทธิ์จะทำให้โลหะนั้นอยู่ในสภาพที่ไม่เสถียรภาพมากขึ้น โลหะที่ไม่เสถียรภาพจะพยายามกลับคืนสู่สภาพเดิม คือ สินแร่ตามธรรมชาติจะมีเสถียรภาพสูงกว่า ซึ่งคือกระบวนการกัดกร่อน จึงต้องใช้ความพยายามในการที่จะรักษาสภาพของโลหะเหล่านี้ให้เสื่อมสภาพเพราะการกัดกร่อนน้อยที่สุด และมีระยะเวลาการใช้งานที่ยาวนานที่สุด

กระบวนการกัดกร่อนโลหะ จะเกิดได้เมื่อมีองค์ประกอบหลัก 4 องค์ประกอบดังนี้

1. แอโนด (Anode)
2. แคโทด (Cathode)
3. อิเล็กโทรไลต์ (Electrolyte)
4. ตัวกลางในการถ่ายโอนอิเล็กตรอน (electron transfer) หรือให้กระแสไหลระหว่างขั้วแอโนดกับขั้วแคโทด (electron flow)



รูปที่ 2.16 องค์ประกอบของกระบวนการเกิดการกัดกร่อนในโลหะ

การเกิดกระบวนการกัดกร่อนจะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของโลหะ คือเป็นปฏิกิริยาที่โลหะแอโนด ซึ่งอะตอมของโลหะเกิดการไอออไนซ์และไอออนของโลหะจะเข้าไปยังสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ขณะที่อิเล็กตรอนจะออกจากแอโนดเนื่องจากไอออนของโลหะหลุดออกจากแอโนด ซึ่งทำให้เกิดการกัดกร่อนขึ้นตามสมการ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

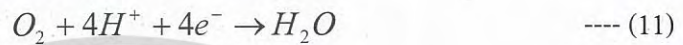


ปฏิกิริยาออกซิเดชันจะเกิดขึ้นที่ด้านขั้วแอโนด เพื่อทำให้เกิดสมดุลขึ้นภายในระบบจึงมีปฏิกิริยารีดักชันเกิดขึ้นด้านขั้วแคโทด โดยทั่วไปปฏิกิริยารีดักชันจะแบ่งออกเป็น 4 แบบดังนี้

1. มีไฮโดรเจนเกิดขึ้น (ภายในน้ำมีความเป็นกรด)



2. เกิดรีดักชันของออกซิเจน(ภายในน้ำมีพีเอชน้อยกว่า 5)



3. เกิดรีดักชันของออกซิเจน(ภายในน้ำมีพีเอชมากกว่า 5)



4. เกิดรีดักชันของไอออนของโลหะ



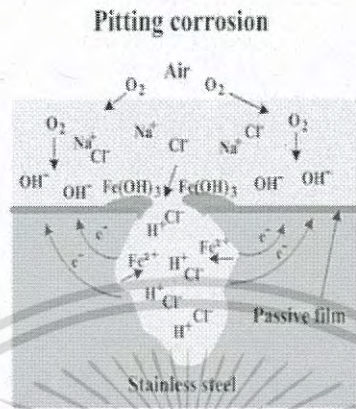
หลังจากเกิดปฏิกิริยากัดกร่อนเบื้องต้น ขึ้นตอนต่อไป คือ การรวมตัวของไอออนในสารละลาย ทำให้เกิดผลิตภัณฑ์จากการกัดกร่อน

2.6.1 การกัดกร่อนแบบรูเข็ม(Pitting Corrosion) การ

กัดกร่อนแบบรูเข็ม เป็นปัญหาที่เกิดขึ้นมาก โดยเฉพาะกับ โลหะที่มีการเคลือบฟิล์มลงไปบนโลหะ เพื่อจะป้องกันการกัดกร่อนแบบทั่วผิวหน้าได้แล้ว แต่เมื่อฟิล์มบางเริ่มแตกออกเฉพาะบางที่จะทำให้เกิดการกัดกร่อนเฉพาะ ที่กัดกร่อนจะถูกกัดกร่อนลึกลงไปเรื่อยๆ ทำให้สังเกตเห็นได้ยากเนื่องจากผลิตภัณฑ์การกัดกร่อนได้ปกคลุมเอาไว้ การกัดกร่อนแบบนี้ทำให้คาดการณ์ได้ยาก โดยทั่วไปจะเกิดสนิมในทิศทางเดียวกับแรงโน้มถ่วงของโลก จะเกิดการกัดกร่อนแนวอื่นก็ได้แต่จะน้อย pitting เป็นลักษณะที่ทำให้เป็นรูหรือหลุมในเนื้อโลหะ รูเหล่านี้อาจมีขนาดเล็กหรือใหญ่ก็ได้ แต่โดยส่วนมากจะมีขนาดเล็ก บางครั้งจะเห็นรูกระจายอยู่ห่างกันหรืออาจอยู่ใกล้กันจนคล้ายผิวโลหะที่ขรุขระดังรูป 2.17 การกัดกร่อนแบบ Pitting เป็นการกัดกร่อนที่ก่อให้เกิดความเสียหายและรุนแรงที่สุดซึ่งทำให้อุปกรณ์เครื่องมือหรือชิ้นส่วนต่างๆเกิดความเสียหายเนื่องจากการเจาะลึกด้วยเปอร์เซ็นต์การสูญเสีย น้ำหนักของโครงสร้างทั้งหมดที่น้อยลักษณะนี้มักยากที่จะตรวจสอบพบเพราะมีขนาดเล็ก นอกจากนั้นยังยากที่จะตรวจวัดเชิงปริมาณและตรวจวัดการขยายตัวของสภาพการกัดกร่อนของ Pitting ได้เพราะความลึกและจำนวนของรูที่เปลี่ยนแปลงภายใต้สภาวะเฉพาะสภาวะใดสภาวะหนึ่ง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การเกิด Pitting ยังยากที่จะคาดการณ์ได้จากการทดสอบในห้องทดลองอีกด้วยบางครั้งอาจใช้เวลานานจึงปรากฏสภาพของการกัดกร่อนการเกิด Pitting เป็นการเกิดเฉพาะที่และเป็นรูปแบบการกัดกร่อนที่รุนแรงความเสียหายที่เกิดขึ้นมักจะเกิดอย่างฉับพลัน



รูปที่ 2.17 การกัดกร่อนแบบรูเข็ม (Pitting corrosion)

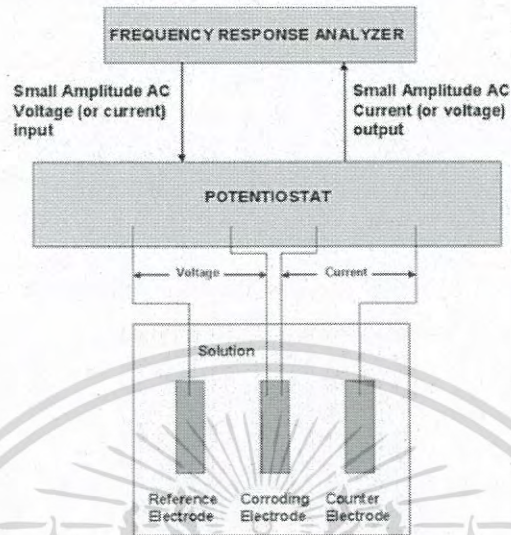
2.6.2 การวัดศักย์ไฟฟ้าในการกัดกร่อน ความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าการกัดกร่อนและ อัตราการกัดกร่อน

ศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อน (Corrosion potential, E_{corr}) คือศักย์ไฟฟ้าที่อัตรารวมของปฏิกิริยาออกซิเดชันทั้งหมดเท่ากับปฏิกิริยารีดักชัน โดยความหนาแน่นของกระแสที่ศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อนเรียกว่า ความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าการกัดกร่อน (Corrosion current density, I_{corr}) ซึ่งเป็นค่าที่แสดงถึงอัตราการกัดกร่อน การวัดค่าศักย์ไฟฟ้าและกระแสไฟฟ้าขณะเกิดการกัดกร่อนจะใช้เครื่องโพเทนทิโอสแตต (Potentiostat) ในการวิเคราะห์ โดยมีอิเล็กโทรด (electrode) ในการวัดมีอยู่ 3 ชนิด คือ

1. อิเล็กโทรดอ้างอิง (Reference electrode)
2. อิเล็กโทรดกระแส (Counter electrode)
3. อิเล็กโทรดตัวอย่าง (Working electrode)

ค่าความศักย์ไฟฟ้าในการกัดกร่อนจะวัดจากการวัดจะเกิดจากการเปรียบเทียบกับค่าศักย์ไฟฟ้าระหว่างอิเล็กโทรดอ้างอิงกับอิเล็กโทรดตัวอย่างและค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าจะเกิดการวัดเปรียบเทียบระหว่างอิเล็กโทรดกระแสกับอิเล็กโทรดอ้างอิง จากค่าศักย์ไฟฟ้าและความ

หนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่วัดได้ เมื่อนำมาสร้างกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าทั้งสองจะได้กราฟที่เรียกว่า กราฟเส้นโพลาริเซชัน



รูปที่ 2.18 หลักการทำงานของเครื่องโพเทนชิโอสแตท

จากรูป 2.18 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างศักย์ไฟฟ้ากับความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าของปฏิกิริยาออกซิเดชัน (ปฏิกิริยาแอนอดิก) กับ ปฏิกิริยารีดักชัน (ปฏิกิริยาแคโทดิก) บนพื้นผิวของโลหะที่กำลังเกิดการกัดกร่อน เมื่อมีกระแสไฟฟ้าไหลผ่านขั้วไฟฟ้าที่ผิว ความต่างศักย์ของขั้วไฟฟ้าทั้งสองจะเกิดการเปลี่ยนแปลงดังเส้นกราฟแอนอดิก กับ เส้นกราฟแคโทดิก ตามลำดับ โดยค่าความต่างศักย์ของแอนอดิกจะมีค่าไปทางค่าบวก แต่ ค่าความต่างศักย์ของแคโทดิกจะมีค่าไปทางค่าลบ ในลักษณะเช่นนี้แสดงถึงการเกิดโพลาริเซชันของขั้วทั้งสอง สามารถหาค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อนและความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าการกัดกร่อนได้จากจุดตัดของเส้นกราฟแอนอดิกและเส้นกราฟแคโทดิก

เมื่อทราบค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อนและค่าความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าการกัดกร่อนแล้ว จะสามารถคำนวณหาอัตราการกัดกร่อนได้จากสมการ

$$R_{mpy} = \frac{0.31i_{corr}e}{\rho} \quad \text{---- (14)}$$

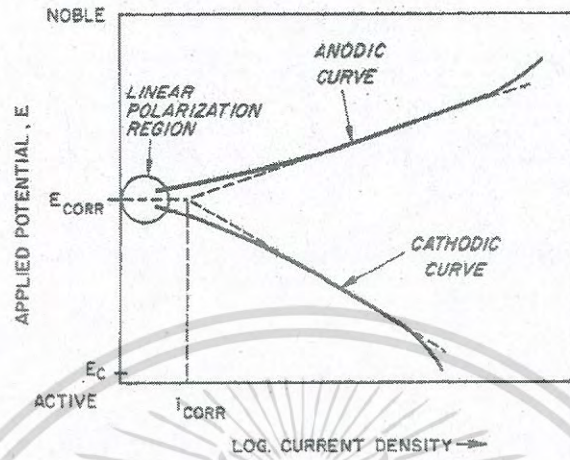
เมื่อ R_{mpy} คือ อัตราเกิดการกัดกร่อน (มิลลิเมตรต่อปี)

i_{corr} คือ ความหนาแน่นของกระแสการกัดกร่อน (ไมโครแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

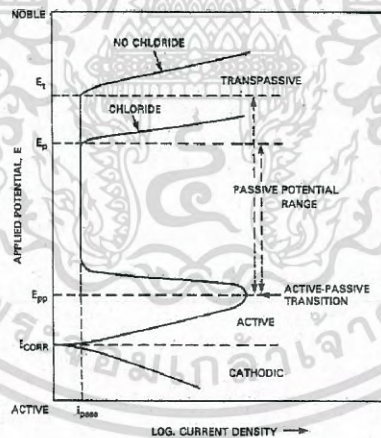
e คือ น้ำหนักกรัมสมมูลของโลหะ

ρ คือ ความหนาแน่นของโลหะ (กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร)



รูปที่ 2.19 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อนกับความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าการกัดกร่อน

2.6.3 เส้นโพลาริเซชัน



รูปที่ 2.20 ส่วนต่างๆที่สำคัญในเส้นกราฟโพลาริเซชัน

จากกราฟรูปที่ 2.20 ทราบว่าจุดตัดของเส้นกราฟแอโนดิกกับเส้นกราฟแคโทดิก คือค่าศักย์ไฟฟ้ากัดกร่อน (E_{corr}) เมื่อเพิ่มศักย์ไฟฟ้าต่อถึงจุดหนึ่ง กระแสกลับลดลงเนื่องจากเกิดชั้นฟิล์มพาสซีฟบนผิวโลหะ เรียกว่า ค่าศักย์ไฟฟ้าที่วัดว่าเป็นจุดการเปลี่ยนแปลงแอคทีฟ-พาสซีฟและค่าศักย์ไฟฟ้าที่จุดนี้เรียกว่า ศักย์ไฟฟ้าพาสซีฟเวชันปฐม (Primarily passive potentials) ใช้สัญลักษณ์ E_{pp} เมื่อป้อนศักย์ไฟฟ้าต่อไปกระแสจะเริ่มลดลงจนคงที่ที่ค่าหนึ่งแม้จะเพิ่มศักย์ไฟฟ้าให้แก่เซลล์ต่อไป เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ความหนาแน่นของกระแสก็ยังคงไม่เปลี่ยนแปลง ช่วงกราฟที่กระแสคงที่ เรียกว่า ช่วงพาสซีฟ (Passive zone) ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะที่แสดงถึงความทนทานของฟิล์มบนผิวโลหะ ถ้ายังเพิ่มศักย์ไฟฟ้าต่อไปอีกจนถึงค่าหนึ่งที่ทำให้ชั้นฟิล์มพาสซีฟแตก จะทำให้กระแสเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว เรียกช่วงนี้ว่า ช่วงทรานพาสซีฟ (transpassive zone) และเรียกศักย์ไฟฟ้าที่จุดนี้ว่า ศักย์ไฟฟ้าทรานพาสซีฟ (E_p) ศักย์ไฟฟ้าที่จุดนี้เป็นค่าที่โลหะเริ่มเกิดการกัดกร่อนเฉพาะที่ คือการกัดกร่อนแบบรูเข็ม (Pitting corrosion) ถ้าป้อนค่าศักย์ไฟฟ้าเกินค่า E_p จะเกิดการแตกของฟิล์มพาสซีฟจุดใหม่เพิ่มขึ้นและขนาดของการกัดกร่อนแบบรูเข็มก็จะมีความใหญ่ขึ้น ถ้าเปรียบเทียบระหว่างเส้นโพลาริเซชันของสารละลายที่มีคลอไรด์กับสารละลายที่ไม่มีคลอไรด์ จะพบว่าในสารละลายที่มีคลอไรด์จะมีค่าศักย์การกัดกร่อนแบบรูเข็ม (E_p) ต่ำกว่าค่าศักย์ไฟฟ้าทรานพาสซีฟ (E_p) และจะมีความกว้างที่แคบกว่าอีกด้วย



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 3

อุปกรณ์และวิธีการทดลอง

งานวิจัยพิเศษนี้มีอุปกรณ์ เครื่องมือ สารเคมี และขั้นตอนการเคลือบฟิล์มบาง ดังนี้

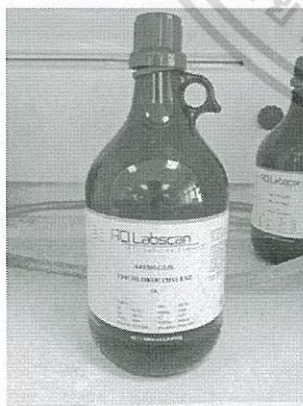
3.1 อุปกรณ์ เครื่องมือ และสารเคมี

1.แผ่นสแตนเลส304 ขนาด 3 x 3 เซนติเมตร

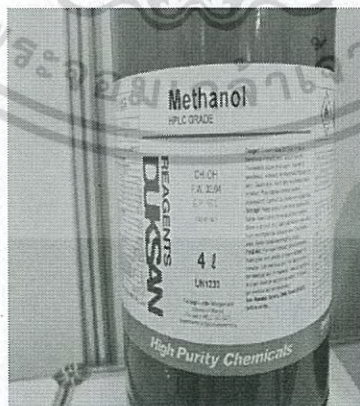


รูปที่ 3.1 แผ่นสแตนเลส304

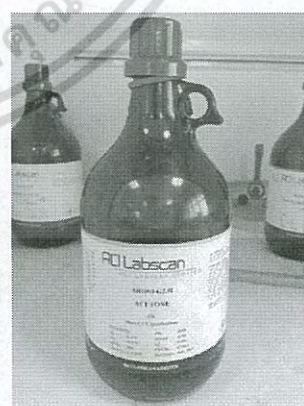
2.สารเคมีที่ใช้ทำความสะอาดพื้นผิวรองรับ



(a)



(b)

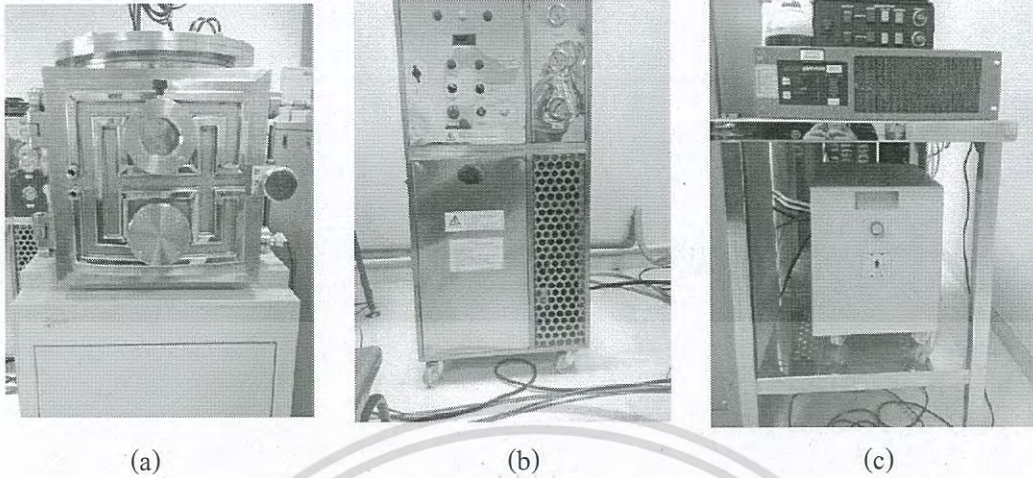


(c)

รูปที่ 3.2(a) Trichloroethylene(b) Methanol (c) Acetone

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3. เครื่องที่ใช้ในกระบวนการเคลือบฟิล์มบาง



รูปที่ 3.3 (a)ห้องเคลือบสุญญากาศ (b) ระบบทำความเย็น (c) แหล่งจ่ายไฟ

4. เครื่องที่ใช้ในการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคต่างๆ



รูปที่ 3.4 (a) เครื่อง X-ray diffraction (b) เครื่อง Scanning electron microscope (SEM)

(c) เครื่อง Potentiostat (d) เครื่องทดสอบความแข็งแบบ Vickers

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นิยมนำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.2 ขั้นตอนการเตรียมฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์

3.2.1 ตัดแผ่นสแตนเลสเกรด304 (ขนาด 3x3 เซนติเมตร) ด้วยเลเซอร์เพื่อนำมาใช้เป็นพื้นผิวรองรับ

3.2.2 นำพื้นผิวรองรับ(ขนาด 3x3 เซนติเมตร) ที่ตัดเสร็จแล้วมาขัดด้วยกระดาษทรายเบอร์ 1200

3.2.3 นำพื้นผิวรองรับที่ขัดเสร็จแล้วไปล้างด้วยน้ำยาล้างจานเพื่อใช้ขจัดไขมันออกจากผิว

3.2.4 ล้างพื้นผิวรองรับด้วยสารเคมีดังขั้นตอนต่อไป

ขั้นตอนที่ 1 ทำความสะอาดพื้นผิวรองรับด้วยเครื่องอัลตราโซนิกใน trichloroethylene ซึ่งเป็นตัวทำละลายที่มีสมบัติละลายไขมันได้ดีจึงนำมาทำความสะอาดคราบไขมันโดยใช้เวลา 10 นาที

ขั้นตอนที่ 2 เมื่อล้างพื้นผิวรองรับใน trichloroethylene เสร็จแล้วนำไปล้างใน acetone โดยใช้อัลตราโซนิกเป็นเวลา 10 นาทีเพื่อขจัดคราบมันต่างๆ

ขั้นตอนที่ 3 จากนั้นนำพื้นผิวรองรับไปล้างใน methanol โดยใช้อัลตราโซนิกเพื่อล้าง acetone ออกจากพื้นผิวรองรับ

ขั้นตอนที่ 4 นำพื้นผิวรองรับไปล้างด้วยน้ำกลั่นแล้วเป่าด้วยแก๊สไนโตรเจนจนแห้ง จากนั้นนำชิ้นงานไปเก็บไว้ในกล่องเก็บชิ้นงาน

3.2.5 ทำให้ห้องสุญญากาศมีความดันพื้นเท่ากับ 1.7×10^{-5} mbar

3.2.6 ทำการใส่แก๊สอาร์กอนเข้าไปในห้องสุญญากาศให้มีความดันเท่ากับความดันรวมคือ 4×10^{-3} mbar

3.2.7 ทำการ Pre-Sputter 1 ครั้ง เพื่อทำให้ภายในห้องสุญญากาศสะอาดและมีส่วนผสมของก๊าซส่วนอื่นผสมน้อยที่สุดโดยการใส่ก๊าซอาร์กอน (Ar) ไปในห้องสุญญากาศที่ความดันเท่ากับความดันรวมคือ 4×10^{-3} mbar และใช้กำลังไฟฟ้าในการสปีดเตอร์ 100 วัตต์

3.2.8 ให้ความร้อนแก่พื้นผิวรองรับเพื่อทำให้มีการยึดเกาะที่ดีขึ้นโดยใช้หลอดไฟ Halogen ที่อุณหภูมิ 320°C

3.2.9 เคลือบโครเมียมลงพื้นผิวรองรับเพื่อให้เกิดการยึดเกาะกับพื้นผิวรองรับได้ดียิ่งขึ้น โดยใช้กำลังไฟฟ้าในการสปีดเตอร์ 150 วัตต์ นาน 5 นาที

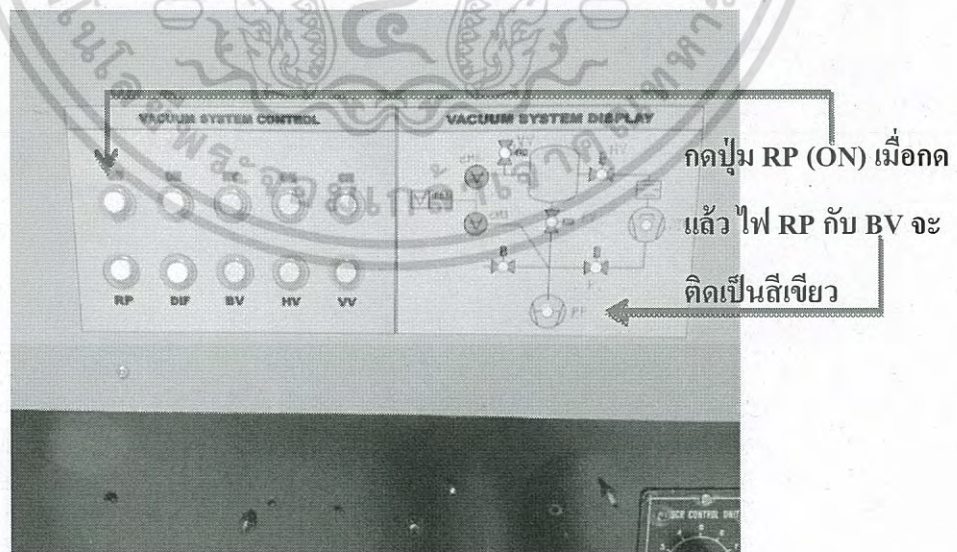
3.2.10 เคลือบโครเมียมไนไตรด์ (CrN) ที่อัตราส่วนความดันย่อยไนโตรเจนต่อความดันรวมเป็น 10%, 20%, 30%, 40% และ 50% ให้มีความหนา 5 ไมโครเมตร โดยใช้กำลังไฟฟ้า 300 วัตต์

ตารางที่ 3.1เงื่อนไขในการเตรียมฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์

| ตัวแปร | ค่าที่กำหนด |
|---|----------------------------|
| ความดันพื้นฐาน | 1.7×10^{-5} mbar |
| ความดันรวม | 4×10^{-3} mbar |
| ระยะห่างระหว่างเป้ากับพื้นผิวรองรับ | 7 cm |
| อุณหภูมิพื้นผิวรองรับก่อนเคลือบโครเมียม | 320 °c |
| กำลังไฟฟ้าขณะเคลือบโครเมียม | 150 W |
| กำลังไฟฟ้าขณะเคลือบโครเมียมไนไตรด์ | 300 W |
| ความดันไนโตรเจนต่อความดันรวม | 10%, 20%, 30%, 40% และ 50% |
| ความหนาของฟิล์ม | 5 μ m |

3.3 ขั้นตอนการใช้เครื่องในการเตรียมฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์(CrN)

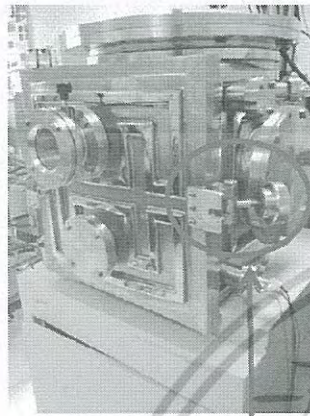
- 1.เปิดบีมลมที่ห้องควบคุม
- 2.เปิดฝาห้องสุญญากาศโดยการกดปุ่ม RP (ON)เมื่อกดแล้ว ไฟแสดงRP กับ BV จะติดเป็นสีเขียว



รูปที่ 3.5 เตรียมห้องสุญญากาศให้มีอากาศภายในเท่ากับภายนอก

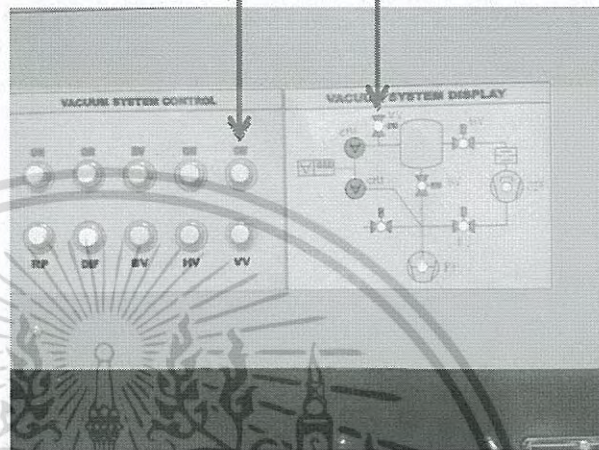
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3. หมุนตัวล็อกฝาห้องสุญญากาศออก แล้วกดปุ่ม VV (ON) ไฟ VV จะติดเป็นสีเขียว รอจนฝาห้องสุญญากาศจะเปิดออก



หมุนตัวล็อกฝาห้องสุญญากาศ

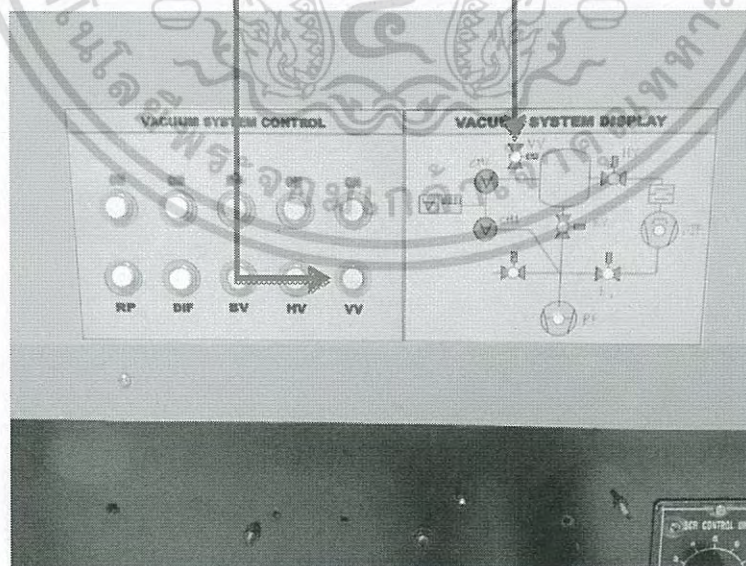
กดปุ่ม VV (ON) ไฟ
VV จะติดเป็นสีเขียว



รูปที่ 3.6 การเปิดตัวล็อกฝาห้องสุญญากาศ

4. เมื่อฝาห้องสุญญากาศเปิดออกแล้วให้ทำการกด VV (OFF) เพื่อหยุดการปรับความดันไฟ VV จะเป็นสีแดง

กดปุ่ม VV (OFF) ไฟ VV จะเป็นสีแดง



รูปที่ 3.7 การปรับความดันหลังห้องสุญญากาศเปิด

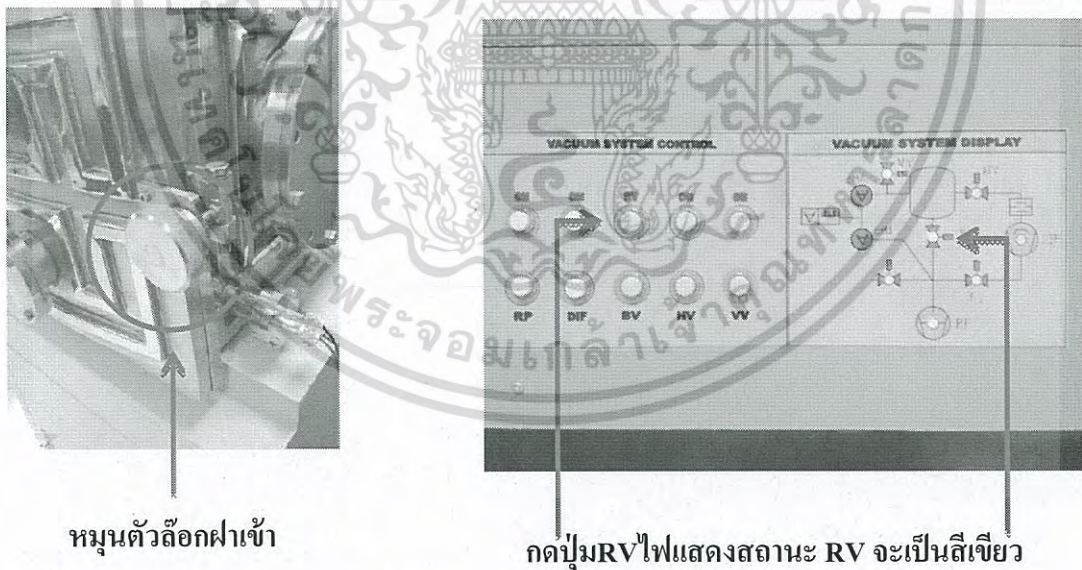
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

5. นำพื้นผิวรองรับที่ต้องการจะใช้ในการเคลือบวางลงบนแท่นวาง โดยพื้นผิวรองรับมีระยะห่างจากเป้าเป็นระยะ 7 เซนติเมตร



รูปที่ 3.8 ปรับระยะห่างระหว่างพื้นผิวรองรับกับเป้าโครเมียม

6. เมื่อวางพื้นผิวรองรับลงบนแท่นรองรับเสร็จแล้ว ทำการปิดฝาแล้วหมุนตัวล็อกฝาเข้า จากนั้นกด RV เพื่อดูดอากาศออกจากห้องสุญญากาศไฟแสดงสถานะ RV จะเป็นสีเขียว



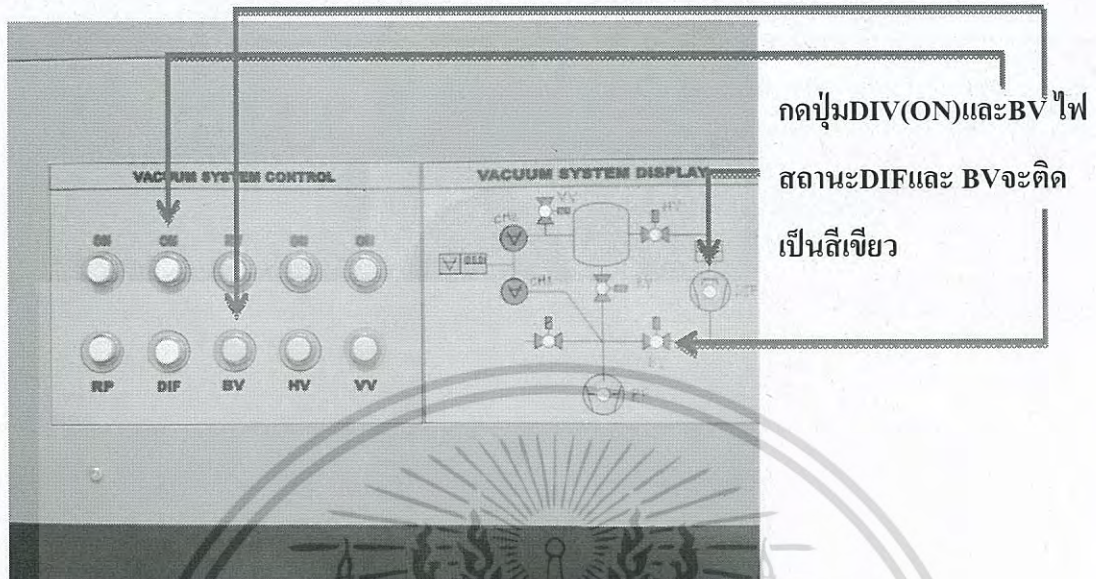
รูปที่ 3.9 วิธีล็อกฝาห้องสุญญากาศและดูดอากาศออกจากห้องสุญญากาศ

7. กด RV และ BV สลับกันจนกระทั่งความดันภายในห้องสุญญากาศลดลงเหลือประมาณ 3.0×10^{-2} mbar

8. เปิดระบบทำความเย็นเพื่อไม่ให้ระบบภายในห้องสุญญากาศร้อนเกินไป

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

9. หลังจากเปิดระบบทำความเย็นแล้วให้กดปุ่ม BV และ DIF(ON)เพื่อทำให้ความดันภายในห้อง สูญญากาศลดลง ไฟสถานะDIFและ BVจะติดเป็นสีเขียว จับเวลา 20 นาที



รูปที่ 3.10 การเปิด Division pump

10. เมื่อครบ 20 นาทีแล้วให้กดปุ่ม HVเพื่อทำให้ความดันลดลง ไฟแสดงสถานะ HV จะเป็นสีเขียว แล้วรอให้ความดันลดลงจนต่ำกว่า 2.0×10^{-5} mbar

กดปุ่ม HV ไฟแสดงสถานะ HV จะเป็นสีเขียว ความดันต่ำกว่า $2E-5$ mbar



รูปที่ 3.11 การดูดอากาศออกจากห้องสุญญากาศทำให้ความดันภายในลดลง

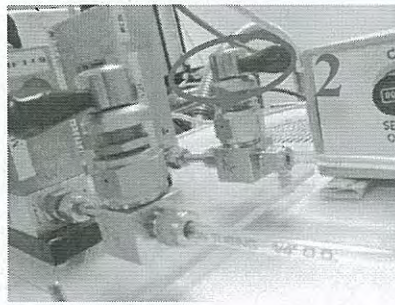
11. เมื่อความดันลดลงต่ำกว่า 2.0×10^{-5} mbar แล้ว เปิดวาล์วแก๊สอาร์กอน(Ar) เพื่อทำการล้างเป้าโดยใช้แก๊สอาร์กอน(Ar) แล้วปรับความดันที่CH2 ให้มีความดันเป็น 4.0×10^{-3} mbar จับเวลา 5 นาที แล้วปิด CH2 พัก 5 นาที แล้วปรับ CH2 ให้มีความดันเป็น 4.0×10^{-3} mbar อีกครั้งจากนั้นปิด CH2 แล้ว พัก 5 นาที

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

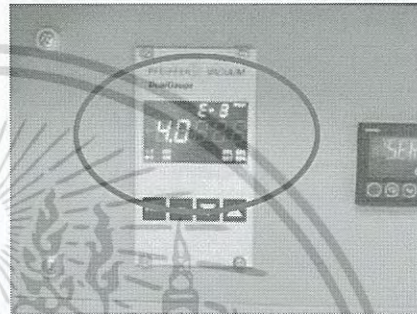
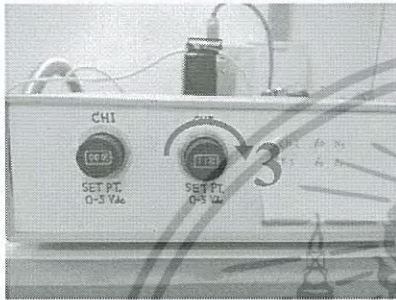
หมุนทวนเข็มนาฬิกา



หมุนทวนเข็มนาฬิกา

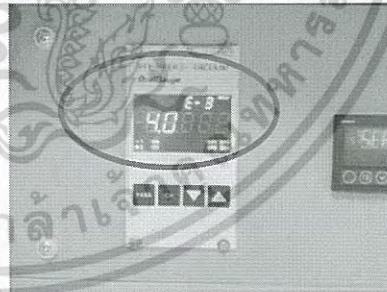
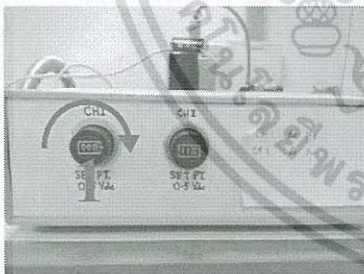


หมุนตามเข็มนาฬิกา



รูปที่ 3.12 ปรับความดันก๊าซอาร์กอนเพื่อทำความสะอาดห้องสุญญากาศ

12.ทำการ Pre-Sputter1 ครั้ง โดยปรับความดันของอาร์กอนที่CH2 ให้มีความดันเป็น 4.0×10^{-3} mbar และใช้กำลังไฟฟ้า 100 วัตต์ โดยการปรับ Modify =34 จากเครื่อง Regulation เป็นเวลา 5 นาที แล้วปิดเครื่องโดยปิดถอยหลังจากขั้นตอนที่ 6 ไปยังขั้นตอนที่ 1



4 ปรับModify ไปที่ 34 เพื่อให้ได้กำลังไฟฟ้า 100 วัตต์

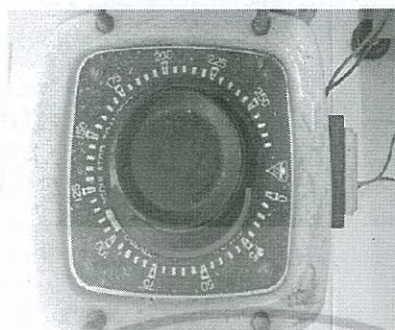


3 เปิดสวิตซ์
ที่อยู่
ด้านหลัง
เครื่องขึ้น



รูปที่ 3.13 ปรับความดันก๊าซอาร์กอนและเปิด-ปิดแหล่งจ่ายไฟ เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ไว้เพื่อการใช้งานเท่านั้น เมื่อผู้ใช้เห็นไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

13. ให้ความร้อนแก่พื้นผิวรองรับเป็นเวลา 30 นาที (ประมาณ 320°C) โดยใช้หลอดฮาโลเจนในการให้ความร้อน



หมุนตามเข็มนาฬิกาไปที่ 100 เพื่อให้ความร้อนที่ 320°C

รูปที่ 3.14 ให้ความร้อนกับพื้นผิวรองรับ

14. หมุนแกนเหล็กในทิศตามเข็มนาฬิกาเพื่อเปิด Shutter ที่คั่นระหว่างเป้ากับพื้นผิวรองรับก่อนทำการเคลือบ

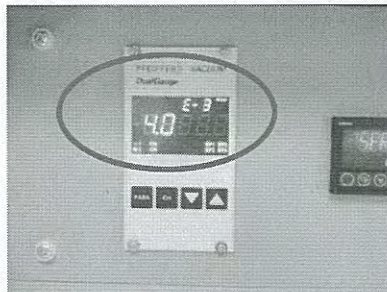
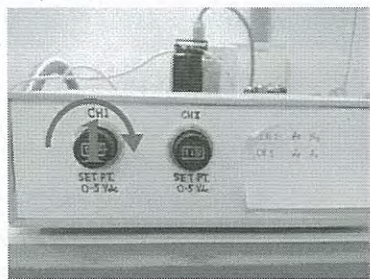
หมุนแกนเหล็กเพื่อเปิดเป้าก่อนการเคลือบ



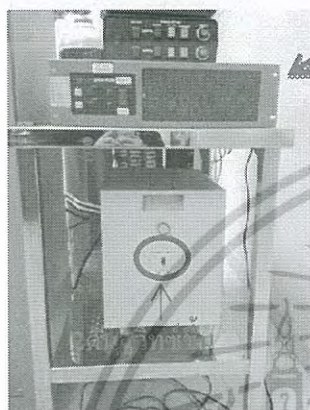
รูปที่ 3.15 หมุนแกนเหล็กเพื่อเปิดเป้าก่อนการเคลือบ

15. ทำการเคลือบโครเมียม(Cr) โดยปรับความดันของอาร์กอนที่ CH_2 ให้มีความดันเป็น 4.0×10^{-3} mbar และใช้กำลังไฟฟ้า 150 วัตต์ โดยการปรับ Modify = 49 จากเครื่อง Regulation เป็นเวลา 5 นาที แล้วปิดหมายเลข 6 จากนั้นปิดหมายเลข 1 พัก 5 นาที

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

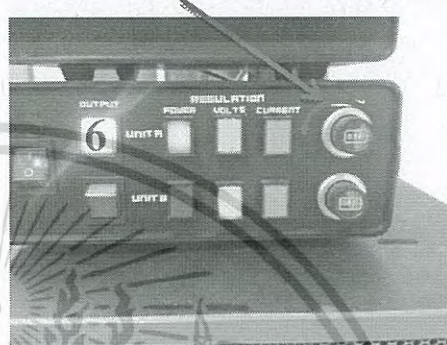


4 ปรับ Modify ไปที่ 34 เพื่อให้ได้กำลังไฟฟ้า 150



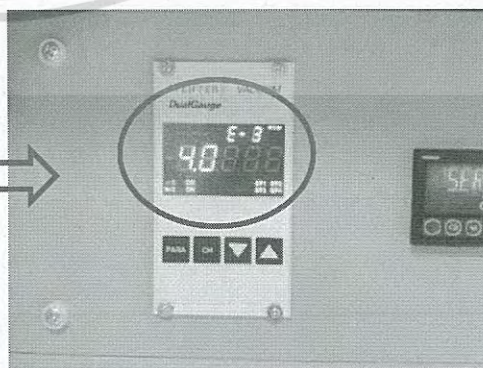
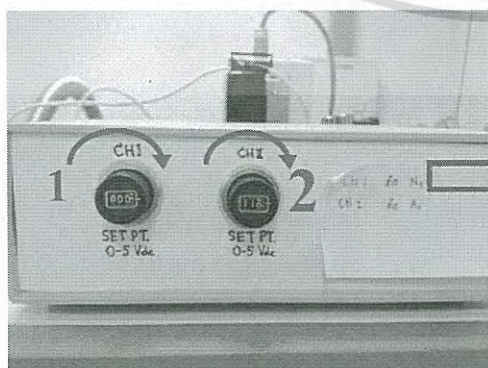
3 เปิดสวิตช์

ที่อยู่
ด้านหลัง
เครื่องขึ้น



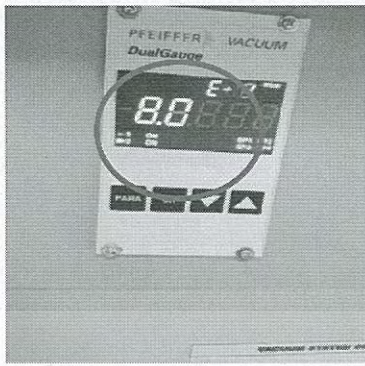
รูปที่ 3.16 เคลือบโครเมียมลงบนสแตนเลส 304

16. ทำการเคลือบโครเมียมไนไตรด์ (CrN) เริ่มต้นที่ความดันย่อย N_2 , 10%, 20%, 30%, 40% และ 50% โดยการปรับความดันไนโตรเจนที่ CHI ให้มีความดันเป็น 4.0×10^{-4} , 8.0×10^{-4} , 1.2×10^{-3} , 1.6×10^{-3} และ 2.0×10^{-3} mbar ตามลำดับ (เช่นที่ไนโตรเจน 20% ; $0.2 \times 4 \times 10^{-3} = 8 \times 10^{-4}$ mbar) แล้วปรับ Ar ที่ CH2 ให้มีความดันรวมเท่ากับ 4.0×10^{-3} mbar โดยทำการเคลือบที่กำลัง 300 วัตต์ ปรับ Modify ไปที่ 99 จับเวลาตามที่ได้คำนวณไว้ตามตารางที่ 3.2



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ปรับ Modify ไปที่ 99 เพื่อให้ได้กำลังไฟฟ้า 300วัตต์



รูปที่ 3.17 เคลือบโครเมียมไนไตรด์ลงบนสแตนเลส304

ตารางที่ 3.2 เวลาในการเคลือบฟิล์มบางโครเมียมลงบนแผ่นสแตนเลส304

| ปริมาณการเคลือบโครเมียม | เวลาการเคลือบโครเมียม (นาที) |
|-------------------------|------------------------------|
| 10% | 5 |
| 20% | 5 |
| 30% | 5 |
| 40% | 5 |
| 50% | 5 |

ตาราง 3.3 เวลาการเคลือบโครเมียมไนไตรด์ลงบนแผ่นสแตนเลส 304

| จำนวนครั้งที่ | เวลาการเคลือบโครเมียมไนไตรด์ (นาที) | | | | |
|---------------|-------------------------------------|-----|-----|-----|-----|
| | 10% | 20% | 30% | 40% | 50% |
| 1 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| 2 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| 3 | 10 | 10 | 10 | 15 | 10 |
| 4 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| 5 | 10 | 15 | 10 | 10 | 10 |
| 6 | 10 | 15 | 10 | 10 | 10 |
| 7 | - | - | 10 | 15 | 10 |
| 8 | - | - | 10 | 10 | 10 |

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับกรใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้แก้ไข ไรโซไซท์ด้วยการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

| จำนวน ครั้งที่ | เวลาการเคลือบโครเมียมไนไตรด์ (นาทีก) | | | | |
|-------------------|--------------------------------------|-----|-----|-----|-----|
| | 10% | 20% | 30% | 40% | 50% |
| 9 | - | - | 10 | 10 | 10 |
| 10 | - | - | 10 | 10 | 10 |
| 11 | - | - | - | 10 | 10 |
| 12 | - | - | - | 15 | 10 |
| 13 | - | - | - | - | 10 |
| 14 | - | - | - | - | 10 |
| 15 | - | - | - | - | 10 |

17.หลังจากเคลือบโครเมียมไนไตรด์เสร็จแล้ว รอ 10 นาที แล้วทำการปิดวาล์วก๊าซแล้วรออีก 15 นาที

18.เมื่อรอรอบ 15 นาทีแล้ว จากนั้นกดปุ่ม DIF(OFF) ไฟแสดงสถานะจะเป็นสีแดง

19.เมื่อกดปิด DIF แล้ว รอจนความดันประมาณ E-3 mbar(20 นาที) แล้วทำการกดปิด HV ไฟแสดงสถานะจะเป็นสีแดง

20.เมื่อปิด HV แล้วรอจนเครื่องเริ่มเย็นแล้วปิดระบบทำความเย็น

21.เปิด Chamber โดยทำเหมือนข้อ 3-4 จากนั้นนำ Sample ออกมา แล้วทำการปิด Chamber โดยการปิดฝาและหมุนตัวล็อกเข้า จากนั้น กด RV

22.กด RP (OFF) แล้วปิดสวิตช์เครื่องควบคุม

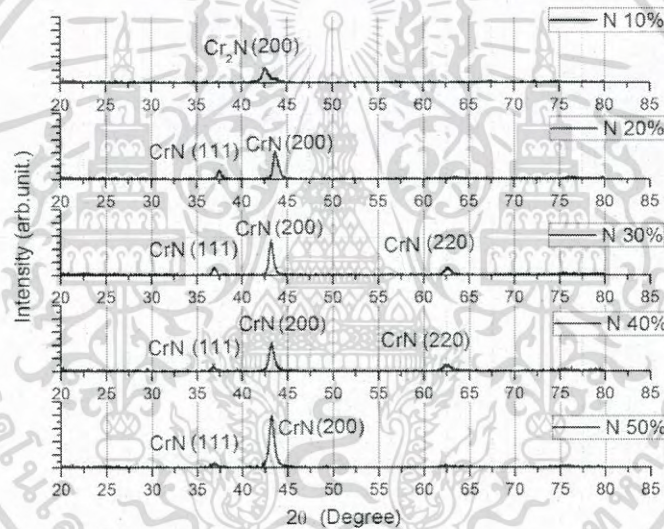
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 4

ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผล

4.1 การวิเคราะห์ด้วย X-ray diffraction (XRD)

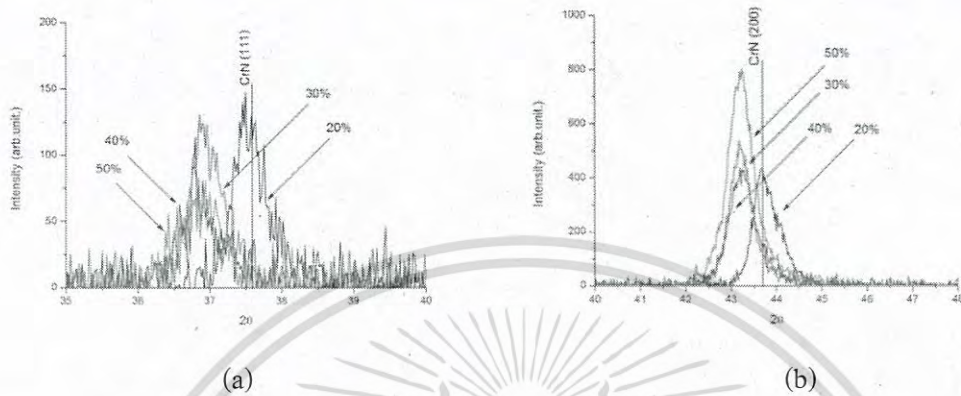
จากการทดลองจะวิเคราะห์ XRD ของฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์ (CrN_x) เคลือบลงบนแผ่นสแตนเลส 304 ที่มีอัตราส่วนความดันย่อยของไนโตรเจนต่อความดันรวมเป็น 10%, 20%, 30%, 40% และ 50% ระยะห่างระหว่างเป้าโครเมียมไนไตรด์กับพื้นผิวรองรับเป็นระยะ 7 เซนติเมตร ได้ผลดังรูปที่ 4.1



รูปที่ 4.1 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของโครเมียมไนไตรด์(CrN_x) ที่เคลือบลงสแตนเลสเกรด 304 ที่มีอัตราการเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนของก๊าซระหว่างก๊าซไนโตรเจน(N_2)กับอาร์กอน(Ar)

จากรูปที่ 4.1 แสดงการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ในการเคลือบฟิล์มบาง CrN_x พบว่าการเลี้ยวเบนมีพีคตรงกับระนาบ (111), (200) และ (220) โดยมีมุมการเลี้ยวเบนคือ 37.60° , 43.77° และ 63.60° ตามลำดับ ซึ่งโครเมียมไนไตรด์มีโครงสร้างเป็นแบบคิวบิกเมื่อเทียบกับการเลี้ยวเบนจากฐานข้อมูลมาตรฐาน JCPDS 00-011-0065 สังเกตได้ว่าที่ระนาบ (111) เมื่อปริมาณของไนโตรเจนเพิ่มขึ้น ความเข้มของพีคของโครเมียมไนไตรด์ลดลง และที่ระนาบ (200) เมื่อปริมาณไนโตรเจนเพิ่มขึ้น ความเข้มของพีคของโครเมียมไนไตรด์เพิ่มขึ้นด้วยจึงทำให้ระนาบ (200) เป็นระนาบที่โดดเด่นและเมื่อสังเกตที่ความดันย่อยแก๊สไนโตรเจนต่ออาร์กอน 10% เห็นได้ว่ามีพีคขึ้นที่ระนาบ (200) ราคาไม่ถาวรทีเดียว ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ของ Cr_2N และมีแนวโน้มจะเป็น CrN มีมุมการเลี้ยวเบนที่ 42.58° ซึ่งสาเหตุนี้เกิดจากปริมาณก๊าซไนโตรเจนที่มีน้อยทำให้มีการฟอร์มตัวระหว่างอะตอมไนโตรเจนที่มีน้อยกว่าอะตอมของโครเมียม ทำให้ไม่เกิดเป็นโครเมียมไนไตรด์ (CrN)



รูปที่ 4.2 การเปรียบเทียบมุมการเลี้ยวเบนที่ระนาบ (111) และ (200) เมื่อมีการเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนความดันย่อยไนโตรเจนต่ออาร์กอนที่ 20%, 30%, 40% และ 50% ของการเคลือบฟิล์มบาง (CrN_x) บนสแตนเลสเกรด 304

จากรูปที่ 4.1 พบว่า ที่อัตราส่วนความดันย่อยแก๊สไนโตรเจนต่อความดันรวมที่ 10% จะยังไม่เกิดเป็นโครงสร้าง CrN ดังนั้นผู้ศึกษาจึงทำการเปรียบเทียบ XRD ที่อัตราส่วนความดันย่อยแก๊สไนโตรเจนต่อความดันรวมที่ 20%, 30%, 40% และ 50% จากรูปที่ 4.2 เป็นการเปรียบเทียบรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่ระนาบ (111) และ (200) เมื่อมีการเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนของความดันย่อยไนโตรเจนต่ออาร์กอนที่ 20%, 30%, 40% และ 50% โดยที่รูป 4.2 (a) และ 4.2 (b) เป็นการเปรียบเทียบการเลี้ยวเบนที่ระนาบ (111) และ (200) ซึ่งมีมุมการเลี้ยวเบนของโครเมียมไนไตรด์ที่ 37.60° และ 43.77° ตามลำดับ สังเกตว่าเมื่อปริมาณความดันย่อยของไนโตรเจนเพิ่มขึ้นมุมในการเลี้ยวเบนลดลงแสดงให้เห็นถึงระยะห่างระหว่างระนาบเพิ่มขึ้นและทำให้ค่าคงที่ผลึกเพิ่มขึ้น ซึ่งผลดังกล่าวสอดคล้องกับงานวิจัยของ A.Ruden และคณะ [9] ที่ได้อธิบายไว้ว่าแนวโน้มของพีคมีมุมของการเลี้ยวเบนน้อยลงเมื่อมีปริมาณไนโตรเจนเพิ่มขึ้น ในงานวิจัยนี้พบว่าเมื่อความดันไนโตรเจนเป็น 20% จะฟอร์มตัวได้เป็นโครงสร้างโครเมียมไนไตรด์ (CrN) ซึ่งผลที่ได้สอดคล้องกับงานวิจัยของ G.Weil และคณะ [4] ได้อธิบายไว้ว่า เมื่อให้อัตราส่วนความดันย่อยไนโตรเจนต่อความดันรวมเป็น 10 – 15% ฟิล์มจะฟอร์มตัวอยู่ในรูป Cr_2N และเมื่ออัตราส่วนความดันย่อยไนโตรเจนต่อความ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ค้นรวมเพิ่มขึ้นเป็น 20% พิล์มจะฟอร์มตัวอยู่ในรูป CrN โดยค่าระยะห่างระหว่างระนาบ ขนาดของผลึกและค่าคงที่ผลึกหาได้จากสูตร

$$\text{ระยะห่างระหว่างระนาบ} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta}$$

$$\text{ขนาดของผลึก} = \frac{k\lambda}{2 \cos \theta}$$

$$\text{ค่าคงที่ผลึก} = d \sqrt{(h^2) + k^2 + l^2}$$

เมื่อ λ คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์

k คือ ค่าคงที่ของรังสีเอ็กซ์

FWHM คือ ค่าความกว้างของพีคที่ระยะเป็นครึ่งหนึ่งของระยะสูงสุด

d คือ ค่าระยะห่างระหว่างระนาบ

h, k, l คือ ค่าดัชนีมิลเลอร์

ตารางที่ 4.1 ค่าระยะห่างระหว่างระนาบ ขนาดของผลึกและค่าคงที่ผลึก

| โครงสร้าง | % N | ระยะห่างระหว่างระนาบ (nm) | ขนาดของผลึก (Å) | ค่าคงที่ผลึก (nm) |
|-----------|-----|---------------------------|-----------------|-------------------|
| CrN (111) | 20 | 0.247 | 124.554 | 0.429 |
| | 30 | 0.244 | 143.690 | 0.422 |
| | 40 | 0.243 | 96.886 | 0.421 |
| | 50 | 0.243 | 84.288 | 0.422 |
| CrN (200) | 20 | 0.287 | 104.881 | 0.497 |
| | 30 | 0.283 | 118.573 | 0.491 |
| | 40 | 0.283 | 98.807 | 0.491 |
| | 50 | 0.283 | 101.767 | 0.491 |

จากสมการของแบรกก์ $2d \sin \theta = n\lambda$ โดยในการวัดใช้ CuK_{α} ที่มีความยาวคลื่นรังสีเอ็กซ์

1.54056 Å สามารถคำนวณหาระยะห่างระหว่างระนาบ (d-spacing) ขนาดของผลึก (grain size)

และค่าคงที่ผลึก (Lattice constance) ของ CrN_x ที่ระนาบ (111) และ (200) โดยที่ระนาบ (111) มี

ระยะห่างระหว่างระนาบอยู่ในช่วง 0.243 – 0.247 nm ที่ระนาบ (200) มีระยะห่างระหว่างระนาบอยู่

ในช่วง 0.283 – 0.287 nm เมื่อพิจารณาขนาดของผลึก ที่ระนาบ (111) มีขนาดของผลึกอยู่ในช่วง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาค้นคว้าเท่านั้น เมื่อนำไปเผยแพร่โดยไม่ได้รับอนุญาตเป็นการฝ่าฝืน
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

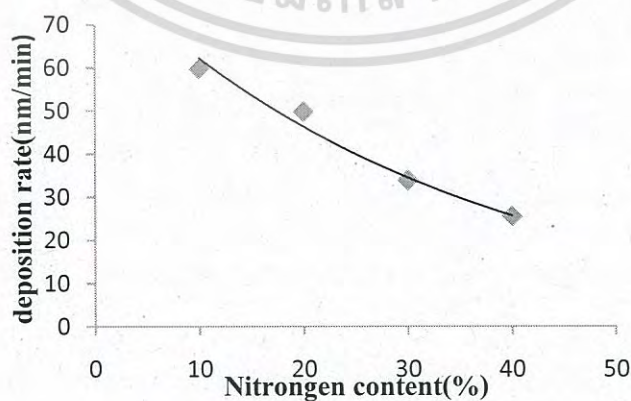
84.288 – 143.690 Å ที่ระนาบ (200) ขนาดของผลึกอยู่ในช่วง 98.807 – 118.573 Å ซึ่งจากตารางสรุปได้ว่าที่ระนาบ (111) และ (200) ที่ความดันย่อยไนโตรเจน 30% มีความเป็นผลึกมากที่สุดและเมื่อพิจารณาค่าคงที่ผลึกที่ระนาบ (111) อยู่ในช่วง 0.421 – 0.429 nm ที่ระนาบ (200) มีค่าคงที่ผลึกอยู่ในช่วง 0.491 – 0.497 nm ซึ่งค่าคงที่ผลึกมีค่าใกล้เคียงกับงานวิจัยของ G.Weil และคณะ [4] โดยมีค่าคงที่ผลึกของโครเมียมไนไตรด์เป็น 0.417 nm

4.2 การวิเคราะห์ความหนาด้วย Scanning Electron Microscopy (SEM)

จากงานวิจัยเรื่องผลของความดันย่อยแก๊สไนโตรเจนที่มีผลต่ออัตราการกัดกร่อนในน้ำสลับประรด ของฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์ที่เคลือบโดยวิธีรีแอคทีฟดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอริง [10] โดยเคลือบโครเมียมไนไตรด์ลงบนแผ่นซิลิกอน ที่อัตราส่วนความดันย่อยแก๊สไนโตรเจนต่อความดันรวมที่ 10%, 20%, 30% และ 40% ใช้เวลาการเคลือบ 30 นาที ค่าความหนาของฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์ คือ 2.089 μm , 1.741 μm , 1.185 μm และ 0.889 μm ตามลำดับ และ ค่าอัตราการเคลือบของฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์ ดังตารางที่ 4.2 และรูปที่ 4.3

ตารางที่ 4.2 อัตราการเคลือบฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์ในแต่ละความดันย่อยแก๊สไนโตรเจน

| ความดันย่อยของแก๊สไนโตรเจน (%N) | อัตราการเคลือบ (nm/min) |
|---------------------------------|-------------------------|
| 10% | 59.67 |
| 20% | 49.74 |
| 30% | 33.86 |
| 40% | 25.40 |



รูปที่ 4.3 อัตราการเคลือบฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์ที่ 10%, 20%, 30% และ 40% [10]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

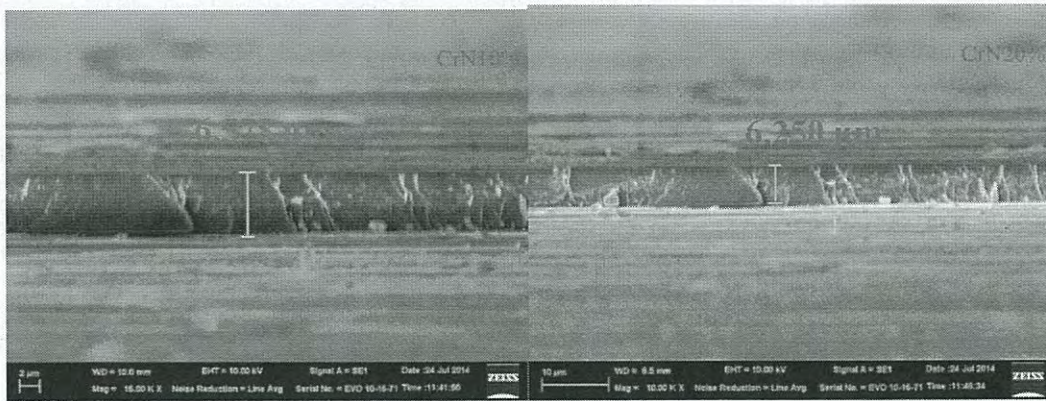
จากรูปที่ 4.3 จะเห็นได้ว่า เมื่อปริมาณแก๊สไนโตรเจนเพิ่มมากขึ้น ความหนาของฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์จะมีค่าลดลง เนื่องจากอัตราส่วนปริมาณแก๊สไนโตรเจนต่อปริมาณแก๊สอาร์กอนมีผลต่ออัตราการเคลือบของฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์เนื่องจากอัตราส่วนความดันย่อยไนโตรเจนเพิ่มขึ้นนั้นทำให้ปริมาณแก๊สไนโตรเจนในห้องเคลือบมีค่ามากขึ้น แก๊สไนโตรเจนจึงมีการรวมตัวกับอะตอมโครเมียมบริเวณผิวหน้าเป้าสารเคลือบแล้วเกิดเป็นชั้นบางๆ ของสารประกอบโครเมียมไนไตรด์CrN ทำให้ผิวหน้าเป้าสารเคลือบมีการนำไฟฟ้าลดลงส่งผลให้อัตราการสปีดเตออร์สารเคลือบ (Cr) มีค่าลดลงและความหนาของฟิล์มลดลงตามไปด้วย

จากงานวิจัยที่กล่าวมาข้างต้น ผู้ทำการศึกษาต้องการควบคุมความหนาของฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์ที่ $5 \mu\text{m}$ จึงใช้งานวิจัยนี้หาเวลาในการเคลือบฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์ที่เหมาะสมและเวลาที่ใช้ในการเคลือบฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์ที่อัตราส่วนความดันย่อยไนโตรเจนที่ 10%, 20%, 30%, 40% และ 50% ดังตารางที่ 4.3

ตารางที่ 4.3 เวลาการเคลือบฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์ในอัตราส่วนความดันย่อยไนโตรเจนต่างๆ

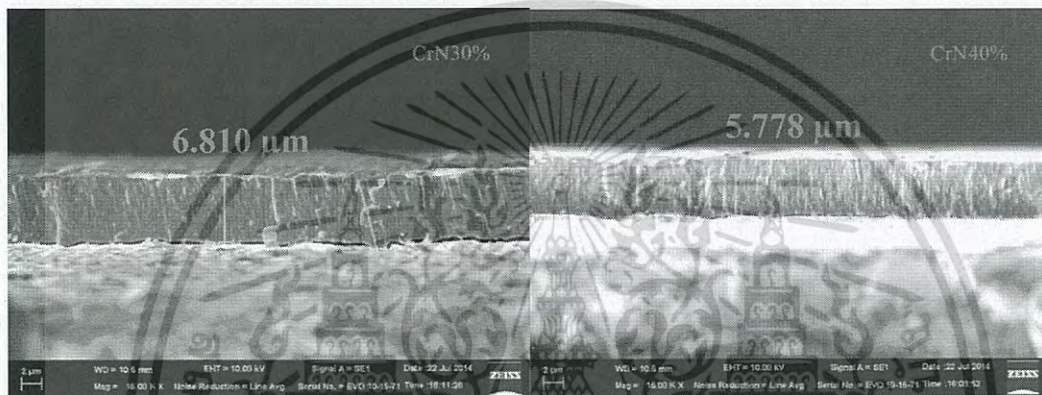
| อัตราส่วนความดันย่อยไนโตรเจน | เวลาการเคลือบฟิล์ม CrN _x (นาที) |
|------------------------------|--|
| 10% | 60 |
| 20% | 70 |
| 30% | 100 |
| 40% | 135 |
| 50% | 150 |

รูปที่ 4.4 แสดงภาพตัดขวางของฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์ที่อัตราส่วนความดันย่อยแก๊สไนโตรเจนต่อความดันรวมที่ 10%, 20%, 30%, 40% และ 50% โดยวัดได้จากเครื่อง SEM(Scanning Electron Microscope) พบว่า ความหนาที่ได้แต่ละฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์ต่อความดันรวมที่ 10%, 20%, 30%, 40% และ 50% คือ $6.578 \mu\text{m}$, $6.250 \mu\text{m}$, $6.810 \mu\text{m}$, $5.778 \mu\text{m}$ และ $5.018 \mu\text{m}$ ตามลำดับ



(a)

(b)



(c)

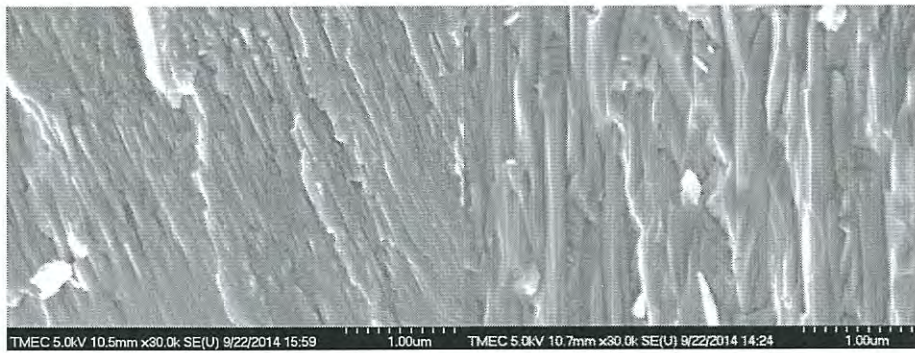
(d)



(e)

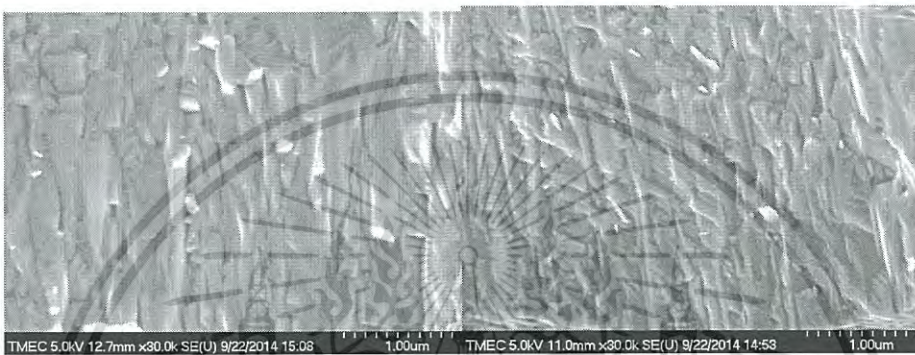
รูปที่ 4.4 ภาพตัดขวางของฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์จากเครื่อง SEM ที่อัตราส่วนความดันย่อยไนโตรเจนต่อความดันรวม (a) 10%, (b) 20%, (c) 30%, (d) 40% และ (e) 50%

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



(a)

(b)



(c)

(d)



(e)

รูปที่ 4.5 ภาพตัดขวางของฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์จากเครื่อง FE-SEM ที่อัตราส่วนความดันย่อยไนโตรเจนต่อความดันรวม (a) 10% (b) 20% (c) 30% (d) 40% และ (e) 50%

รูปที่ 4.5 แสดงภาพตัดขวางของฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์จากเครื่อง FE-SEM ที่กำลังขยาย 30K รูป 4.5 (a) อัตราส่วนความดันย่อยไนโตรเจนต่อความดันรวมที่ 10% มีขนาดเกรนเล็ก ความเป็นผลึกต่ำซึ่งสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ XRD ลักษณะการเกิดของเกรนเกิดขึ้นในแนวเฉียงรูปที่ 4.5 (b) อัตราส่วนความดันย่อยไนโตรเจนต่อความดันรวมที่ 20% เกรนมีลักษณะค่อนข้างสมบูรณ์ การเกิดเกรนในแนวตั้ง(columnar) ซึ่งสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ XRD โดยที่เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ไนโตรเจน 20% พิล์มจะฟอร์มตัวเป็นโครเมียมไนไตรด์(CrN) อย่างสมบูรณ์รูปที่ 4.5 (c)อัตราส่วนความดันย่อยไนโตรเจนต่อความดันรวมที่ 30% ขนาดของเกรนใหญ่ที่สุดเมื่อเทียบกับอัตราส่วนความดันย่อยไนโตรเจนอื่นๆ ซึ่งสอดคล้องกับผลXRD ลักษณะเกรนในแนวตั้ง ความต่อเนื่องของเกรนลดลงรูปที่ 4.5(d) อัตราส่วนความดันย่อยไนโตรเจนต่อความดันรวมที่ 40% ขนาดของเกรนเล็กลง แต่มีความหนาแน่นสูงขึ้น ลักษณะการเกิดทั้งในแนวตั้งและแนวเฉียง และรูปที่ 4.5 (e) อัตราส่วนความดันย่อยไนโตรเจนต่อความดันรวมที่ 50% ความหนาแน่นลดลงเมื่อเทียบกับอัตราส่วนความดันย่อยไนโตรเจนที่ 40% ลักษณะเกรนส่วนใหญ่อยู่ในแนวตั้ง มีแนวเฉียงบ้างเล็กน้อย

4.3ก าร

วิเคราะห์ด้วย Energy Dispersive X-ray Spectrometer (EDS)

การ

วิเคราะห์ EDS เพื่อหาอัตราส่วนของโครเมียมต่อไนโตรเจนในฟิล์มบาง CrN_x ที่อัตราส่วนความดันย่อยไนโตรเจน 10%, 20%, 30%, 40% และ 50% ซึ่งสามารถหาเปอร์เซ็นต์อะตอม Cr : N ดังตารางที่ 4.4



รูปที่ 4.6 ภาพถ่ายจาก SEM และผลสเปกตรัมของงานที่เคลือบผิวด้วยฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากรูปที่ 4.6 เป็นรูปพื้นผิวของฟิล์มบาง CrN_x ที่แสดงบริเวณที่เลือกมาวัดปริมาณอะตอมของธาตุที่อยู่ในเนื้อฟิล์ม และรูปแสดงสเปกตรัมระหว่างอะตอมโครเมียมกับอะตอมของไนโตรเจน โดยแกนตั้งแสดงความเข้มของธาตุที่วัดได้และแกนนอนแสดงพลังงานจากการชนของรังสีอิเล็กซ์กับอะตอมของโครเมียมและไนโตรเจนทำให้อิเล็กตรอนชั้น K-shell หลุดออกจากวงโคจรส่งผลให้อิเล็กตรอนวงนอกเข้ามาแทนที่และปลดปล่อยพลังงานออกมาในหน่วย keV ซึ่งเป็นค่าคงที่ของธาตุแต่ละชนิด โดยโครเมียมมีค่าพลังงานจากการเปลี่ยนวงโคจรของอิเล็กตรอนเป็น $K_{\alpha} = 5.4117$ keV, $L_{\alpha} = 0.5729$ keV และ ไนโตรเจนมีค่าพลังงานจากการเปลี่ยนวงโคจรของอิเล็กตรอนเป็น $K_{\alpha} = 0.3924$ keV

ตารางที่ 4.4

เปอร์เซ็นต์อะตอมของโครเมียมและไนโตรเจนในฟิล์มบาง CrN_x

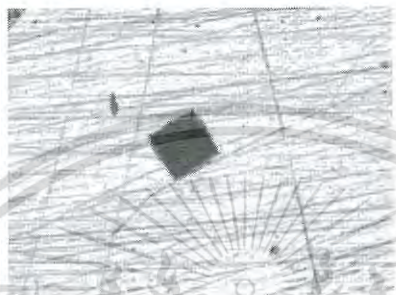
| อัตราส่วนความดัน ย่อยไนโตรเจน | Cr (%At) | N (%At) | Cr : N |
|----------------------------------|----------|---------|-------------|
| 10% | 65.11 | 34.89 | 1.00 : 0.53 |
| 20% | 44.50 | 55.50 | 1.00 : 1.24 |
| 30% | 43.50 | 56.50 | 1.00 : 1.29 |
| 40% | 44.11 | 55.89 | 1.00 : 1.26 |
| 50% | 43.93 | 56.07 | 1.00 : 1.27 |

จากตารางที่ 4.4 พบว่าที่อัตราส่วนความดันย่อยไนโตรเจนต่อความดันรวมทั้ง 10% มีอัตราส่วนอะตอมของโครเมียมต่อไนโตรเจนเป็น 1.00 : 0.53 อัตราส่วนดังกล่าวทำให้รู้ว่าฟิล์มมีโครงสร้างเป็น Cr_2N ซึ่งสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ XRD ที่อัตราส่วนความดันย่อยไนโตรเจนต่อความดันรวมทั้ง 20% มีอัตราส่วนอะตอมของโครเมียมต่อไนโตรเจนเป็น 1.00 : 1.24 อัตราส่วนดังกล่าวทำให้รู้ว่าฟิล์มมีโครงสร้างเป็น CrN ซึ่งสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ XRD และที่อัตราส่วนความดันย่อยไนโตรเจนต่อความดันรวมทั้งเป็น 30%, 40% และ 50% มีอัตราส่วนอะตอมของโครเมียมต่อไนโตรเจนที่ใกล้เคียงกันทำให้รู้ว่าฟิล์มมีโครงสร้างเป็น CrN ซึ่งสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ XRD ดังรูปที่ 4.2 โดยมีมุมการเลี้ยวเบนลดลงอยู่ในช่วงเดียวกัน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.4 การทดสอบความแข็ง(Hardness)

การวิเคราะห์ความแข็งของพื้นผิวของฟิล์มบาง CrN_x ซึ่งในงานวิจัยนี้ได้นำสแตนเลส 304 เคลือบด้วยฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์ที่อัตราส่วนความดันย่อยไนโตรเจนที่ 10%, 20%, 30%, 40% และ 50% ในการทดสอบความแข็งนี้ได้ควบคุม อุณหภูมิและและความชื้นสัมพัทธ์ของสภาพแวดล้อมให้เท่ากับ $24.5^{\circ}C$ และ 56 %RH ตามลำดับ จากนั้นจึงนำไปทดสอบความแข็งแบบ Vickers ดังรูปที่ 4.6



รูปที่ 4.7 รอยกดลงบนฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์ที่เคลือบลงแผ่นสแตนเลส 304 แบบVickers

จากรูปที่ 4.6 ภาพถ่ายจากกล้อง microscope ที่ทำการกดด้วยหัวเพชรพีระมิดฐานสี่เหลี่ยมจัตุรัส ซึ่งเป็นการทดสอบความแข็งแบบ Vickers ที่กล่าวมาในบทที่ 2 และทำการวัดเส้นทแยงมุมเพื่อที่จะหาค่าความแข็งของแผ่นสแตนเลส304 และ ความแข็งของฟิล์มบาง CrN_x ดังตารางที่ 4.5 ตารางที่ 4.5 ผลทดสอบความแข็งของแผ่นสแตนเลส304 และ ฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์อัตราส่วนความดันย่อยไนโตรเจนที่ 10%, 20%, 30%, 40% และ 50%

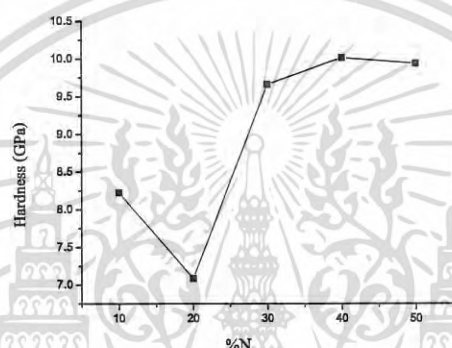
| จำนวนครั้ง | แรงกด (HV0.1) | | | | | |
|--------------|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| | แผ่นสแตนเลส304 | CrN_x ที่ 10% | CrN_x ที่ 20% | CrN_x ที่ 30% | CrN_x ที่ 40% | CrN_x ที่ 50% |
| 1 | 163.8 | 861.2 | 740.5 | 972.5 | 1058.5 | 1014.3 |
| 2 | 161.1 | 813.1 | 714.5 | 992.9 | 993.3 | 1014.3 |
| 3 | 165.2 | 828.4 | 740.5 | 933.6 | 1036.1 | 1014.3 |
| 4 | 168.1 | 844.7 | 713.9 | 992.6 | 1058.5 | 1036.1 |
| 5 | 165.2 | 844.7 | 714.3 | 1131.7 | 1014.3 | 1131.3 |
| เฉลี่ย (HV) | 164.7 | 839.3 | 723.1 | 986.0 | 1036.3 | 1014.3 |
| เฉลี่ย (GPa) | 1.615 | 8.255 | 7.086 | 9.663 | 10.016 | 9.9403 |

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หมายเหตุ : (1) การคิดค่าเฉลี่ยจะตัดค่าสูงสุดและค่าต่ำสุดออก จากนั้นนำค่าที่เหลือทั้ง 3 มาหาค่าเฉลี่ย

(2) HV0.1 มีค่าเท่ากับ 9.80665 MPa

จากตารางที่ 4.5 เห็นได้ว่าคุณสมบัติความแข็งของแผ่นสแตนเลส 304 มีค่าเท่ากับ 1.615 GPa และค่าความแข็งของฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์ที่อัตราส่วนความดันย่อยไนโตรเจนที่ 10%, 20%, 30%, 40% และ 50% จะมีค่าความแข็งที่แตกต่างกัน ที่อัตราส่วนความดันย่อยไนโตรเจนที่ 40% มีค่าความแข็งสูงสุด และที่อัตราส่วนความดันย่อยไนโตรเจนที่ 20% มีค่าความแข็งต่ำที่สุด



รูปที่ 4.8 กราฟแสดงผลของความแข็งกับอัตราส่วนความดันย่อยไนโตรเจนที่ 10%, 20%, 30%, 40% และ 50%

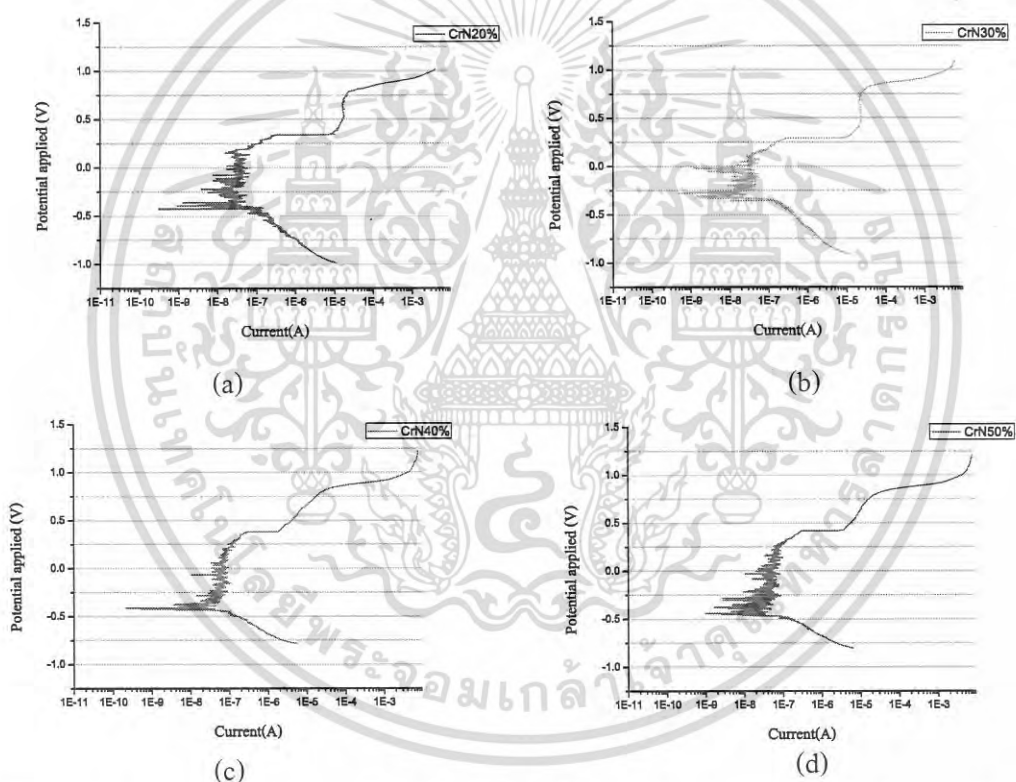
จากการวิเคราะห์ EDS สามารถหาเปอร์เซ็นต์ของอะตอมบนผิวชิ้นงาน จึงสามารถหาสูตรโครงสร้างของฟิล์มบาง CrN_x คือ CrN และ Cr_2N โครงสร้างแบบ Cr_2N จะมีความแข็งแรงมากกว่าโครงสร้างแบบ CrN [5] จากรูปที่ 4.7 จะเห็นได้ว่าที่อัตราส่วนความดันย่อยไนโตรเจนที่ 10% จะมีความแข็งสูงกว่าที่ 20% แต่ในขณะเดียวกันมีค่าความแข็งต่ำกว่าอัตราส่วนความดันย่อยไนโตรเจนที่ 30%, 40% และ 50% เนื่องจากปริมาณไนโตรเจนเพิ่มมากขึ้น จึงทำให้ความหนาแน่นของอะตอมมีค่าเพิ่มมากขึ้นและทำให้ความเป็นผลึกมีค่าเพิ่มขึ้น [4] จึงส่งผลให้ความแข็งของฟิล์มเพิ่มขึ้น จากการวิเคราะห์ XRD รูปที่ 4.1 พบว่าที่อัตราส่วนความดันย่อยไนโตรเจนที่ 30%, 40% และ 50% มีความเป็นผลึกที่ใกล้เคียงกันแต่ที่อัตราส่วนความดันย่อยไนโตรเจนที่ 20% มีความเป็นผลึกต่ำกว่า จึงทำให้ความแข็งของฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์ต่ำกว่า และจากการวิเคราะห์ความหนาแน่นด้วยเครื่อง SEM รูปที่ 4.5(d) และ รูปที่ 4.5(f) ที่อัตราส่วนความดันย่อยไนโตรเจนที่ 40% จะมีความหนาแน่น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

แน่นของอะตอมที่สูงกว่าที่อัตราส่วนความดันย่อยไนโตรเจนที่ 50% ดังนั้นความแข็งที่อัตราส่วนความดันย่อยไนโตรเจนที่ 40% มีค่าสูงกว่าที่อัตราส่วนความดันย่อยไนโตรเจนที่ 50%

4.5 ทดสอบกระบวนการกัดกร่อน (Corrosion)

การทดสอบกระบวนการกัดกร่อนผู้ศึกษาได้นำฟิล์มบาง CrN_x ไปทดสอบการกัดกร่อนในน้ำสลับประจุ เพื่อจะได้ประยุกต์เคลื่อนไปมีดัดสลับประจุซึ่งมีค่า pH เท่ากับ 4 จากการวิเคราะห์ XRD พบว่า ที่อัตราส่วนความดันย่อยแก๊สไนโตรเจนต่อความดันรวมที่ 10% จะยังไม่เกิดเป็นโครงสร้างโครเมียมไนไตรด์ ดังนั้นผู้ศึกษาจึงทำการทดสอบการกัดกร่อนของฟิล์มบาง CrN_x ตั้งแต่ที่อัตราส่วนความดันย่อยแก๊สไนโตรเจนต่อความดันรวมที่ 20%, 30%, 40% และ 50%



รูปที่ 4.9 การกัดกร่อนของฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์ที่อัตราส่วนความดันย่อยไนโตรเจนต่อความดันรวม (a)20%, (b) 30%, (c) 40% และ (d)50% ตามลำดับ

จากรูปที่ 4.8 จะเห็นได้ว่า ผลการวัดการกัดกร่อนของฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์ในน้ำสลับประจุโดยมีอัตราส่วนความดันย่อยแก๊สไนโตรเจนต่อความดันรวมที่ 20%, 30%, 40% และ 50% ตามลำดับค่ากระแสไฟฟ้าในการกัดกร่อนมีค่าลดลงเมื่อเพิ่มความต่างศักย์ไปจนถึงค่าความต่างศักย์ที่เกิดการกัดกร่อน (E_{corr}) ค่า E_{corr} จะเป็นตัวแปรที่บ่งบอกถึงความสามารถในการต้านทานต่อการกัดกร่อน เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ก่อน นั้นคือถ้า E_{corr} มีค่าน้อยแสดงว่าฟิล์มจะมีการสูญเสียอิเล็กตรอนได้ง่าย จึงมีความสามารถในการต้านทานต่อการกัดกร่อนน้อยกว่าฟิล์มที่มีค่า E_{corr} มาก จากผลการวิเคราะห์จะเห็นได้ว่าที่อัตราส่วนความดันย่อยแก๊สไนโตรเจนต่อความดันรวมที่ 30% มีค่า E_{corr} มากที่สุด ซึ่งแสดงให้เห็นว่าฟิล์มมีความสามารถทนต่อการกัดกร่อนได้ดีที่สุดในกรณีฟิล์มที่อัตราส่วนความดันย่อยแก๊สไนโตรเจนเป็น 20%, 40% และ 50% จะมีค่า E_{corr} ใกล้เคียงกันอยู่ในช่วง -0.410V ถึง -0.425V จากผลการวิเคราะห์ XRD แสดงตารางที่ 4.1 และการวิเคราะห์ความหนาด้วย SEM รูปที่ 4.5(c) พบว่าฟิล์มที่ความดันย่อยของไนโตรเจนเป็น 30% จะมีขนาดผลึกที่ใหญ่ที่สุด คาดว่าฟิล์มที่มีความดันย่อยไนโตรเจน 30% จะมีพื้นที่ผิวที่จะสัมผัสกับสารละลายน้อยที่สุด จึงทำให้เกิดการกัดกร่อนได้น้อยที่สุด



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการวิจัย

จากการศึกษาผลของความดันย่อยไนโตรเจนต่อความดันรวมในการเคลือบฟิล์มบาง CrN_x ลงบนแผ่นสแตนเลส 304 โดยใช้วิธีรีแอคทีฟดีซีแมกนีตรอนสเปคโตรริง โดยมีอัตราส่วนความดันย่อยไนโตรเจนต่อความดันรวมที่ 10%, 20%, 30%, 40% และ 50% ผลการวิเคราะห์ XRD พบว่าที่อัตราส่วนไนโตรเจนต่อความดันรวม 20%, 30%, 40% และ 50% ฟิล์มบางมีโครงสร้างเป็น CrN ซึ่งให้ผลสอดคล้องกับการวิเคราะห์ EDS โดยที่ระนาบ (111), (200) และ (220) ตรงกับมุม 2θ เท่ากับ 37.60° , 43.77° และ 63.60° ตามลำดับ ระนาบ (111) มีค่าระยะห่างระหว่างระนาบอยู่ในช่วง 0.243 - 0.247 nm ระนาบ (200) มีระยะห่างระหว่างระนาบอยู่ในช่วง 0.283 - 0.287 nm และมีค่าคงที่ผลึกที่ระนาบ (111) อยู่ในช่วง 0.421 - 0.429 nm ระนาบ (200) มีค่าคงที่ผลึกอยู่ในช่วง 0.491 - 0.497 nm เมื่อทำการวัดความหนาของฟิล์มโดยใช้เครื่อง SEM (Scanning Electron Microscope) พบว่าความหนาที่ได้แต่ละฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์ต่อความดันรวมที่ 10%, 20%, 30%, 40% และ 50% คือ $6.578 \mu\text{m}$, $6.250 \mu\text{m}$, $6.810 \mu\text{m}$, $5.778 \mu\text{m}$ และ $5.018 \mu\text{m}$ ตามลำดับ จากการวัดภาพตัดขวางของฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์ด้วย Field Emission Scanning Electron microscope (FESEM) พบว่าฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์ที่อัตราส่วนความดันย่อยไนโตรเจนต่อความดันรวมเป็น 10%, 20% และ 30% ขนาดของเกรนจะมีขนาดที่ใหญ่ขึ้น ส่วนอัตราส่วนความดันย่อยไนโตรเจนต่อความดันรวมเป็น 40% และ 50% ขนาดของเกรนจะมีขนาดที่เล็กลงแต่จะมีความหนาแน่นของเกรนที่เพิ่มขึ้น จากการทดสอบการกัดกร่อนในน้ำสลับประจุพบว่าที่อัตราส่วนความดันย่อยไนโตรเจนต่อความดันรวม 20%, 40% และ 50% มีค่า E_{corr} ใกล้เคียงกันอยู่ในช่วง -0.410 ถึง -0.425 V และอัตราส่วนความดันย่อยไนโตรเจนต่อความดันรวม 30% มีค่า E_{corr} มากที่สุดเท่ากับ -0.275 V และจากการทดสอบความแข็ง (Hardness) ของพื้นผิวสแตนเลส 304 และฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์ที่อัตราส่วนความดันย่อยไนโตรเจนต่อความดันรวม 10%, 20%, 30%, 40% และ 50% พบว่าค่าความแข็งของแผ่นสแตนเลส 304 มีค่าเท่ากับ 1.615 GPa ส่วนค่าความแข็งของฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์ที่อัตราส่วน 40% มี

ค่าความแข็งมากที่สุดซึ่งมีค่าเท่ากับ 10.016 GPa และค่าความแข็งของฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์ที่เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

อัตราส่วนความดันย่อยไนโตรเจนเป็น 20% มีค่าความแข็งน้อยที่สุด ซึ่งมีค่าเท่ากับ 7.086 GPa ดังนั้นสามารถสรุปได้ว่าการเคลือบฟิล์มบางCrN ที่อัตราส่วนความดันย่อยไนโตรเจนต่อความดันรวมเป็น 30% จะเหมาะสำหรับชิ้นงานที่ต้องการความสามารถในการทนต่อการกัดกร่อนที่ดีและมีความแข็งสูงเหมาะสำหรับชิ้นงานที่ต้องการเพิ่มความแข็ง

5.2 ข้อเสนอแนะ

- 1.ในการขัดผิวหน้าของพื้นผิวรองรับด้วยกระดาษทรายเบอร์ 1200 ควรขัดให้มีแรงและมีระยะเวลาที่เท่ากันทุกชิ้น เพื่อให้ผิวหน้าของพื้นผิวรองรับมีความสม่ำเสมอ
- 2.ในการทดสอบการกัดกร่อนควรจะทดสอบในสารละลายหลายชนิดและหลายๆครั้งเพื่อจะได้ผลที่น่าเชื่อถือมากยิ่งขึ้น



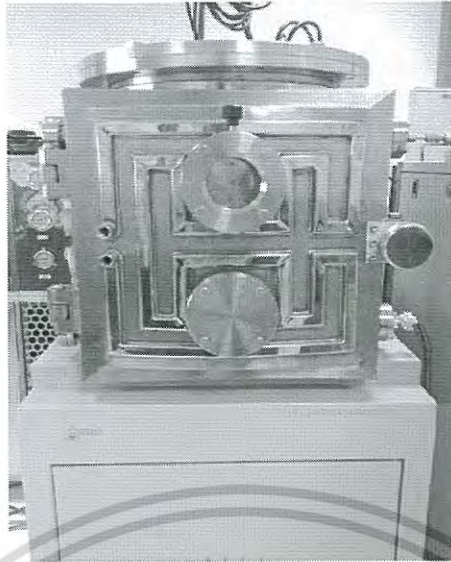
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เอกสารอ้างอิง

- [1] Broszeit, E., C. Friedrich and G. Berg. (1999) "Deposition, properties and applications of PVD Cr_xN Coatings". Surface and Coatings Technology, 115: 9-16
- [2] Forni.s, E., R. Escobavhk, R. Galindo, O. S.nchez and J.M. Albella. (2006) "Growth of CrN_x films by DC reactive magnetron sputtering at constant N₂/Ar flow" Surface & Coatings Technology, 200: 6047-6053.
- [3] Zenghu, H., T. Jiawan, L. Qianxi, Y. Xiaojiang and L. Geyang. (2003) " Effect of N₂ partial pressure on the microstructure and mechanical properties of magnetron sputtered" Surface & Coatings Technology, 162: 189-193.
- [4] G. Wei, A. Rar, J.A. Barnard. (2001) "Composition, structure, and nanomechanical properties of DC-sputtered CrN_x(0≤x≤1) thin films" Surface & Coatings Technology, 398 -399: 460-464
- [5] Kyung Nam, H., J. Min Jung and G. Jeon Han. (2000) "A study on the high rate deposition of CrN_x films with controlled microstructure by magnetron sputtering" Surface & Coatings Technology, 131: 222-227.
- [6] กรรณิการ์วรรณทวีและคณะ (2554) "ผลของความดันย่อยแก๊สไนโตรเจนต่อโครงสร้างของฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์ที่เคลือบด้วยวิธีรีแอคทีฟแมกนีตรอนสเปคเตอริง" การประชุมวิชาการมหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์วิทยาเขตกำแพงแสนครั้งที่ 7.
- [7] ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.พรวิมล ศักดิ์บุญญานและคณะ. (2555) "ความต้านทานการกัดกร่อนของเหล็กกล้า AISI 4140 ที่เคลือบผิวด้วยไอทางกายภาพ" รายงานวิจัยมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี.
- [8] จักรพันธ์ถาวรธิดาและคณะ (2551) "การวิจัยและพัฒนาการเคลือบฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์บนอุปกรณ์ตัดคว้านสำหรับอุตสาหกรรมแปรรูปผลิตภัณฑ์ทางการเกษตร." รายงานวิจัยสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย
- [9] A. Ruden, E. Restrepo-Parra, A.U. Paladines, F. Sequeda. (2013) "Corrosion resistance of CrN thin films produced by dc magnetron sputtering" Surface & Coatings Technology, 270: 150- 156
- [10] นางสาววิษชุดาวงศ์ธนสารสิน, ดร.อาภาภรณ์สกุลการะเวก , ดร.ราชศักดิ์ศักดิ์ตานุกภาพ (2557) "ผลของความดันย่อยแก๊สไนโตรเจนที่มีผลต่ออัตราการกัดกร่อนในน้ำสลับประคของฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์ที่เคลือบโดยวิธีรีแอคทีฟแมกนีตรอนสเปคเตอริง." การประชุมวิชาการบัณฑิตศึกษาระดับชาติและนานาชาติครั้งที่ 4 หน้า 2967-2976



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 1 ห้องเคลือบสุญญากาศ (Chamber)



รูปที่ 2 Rotary Pump

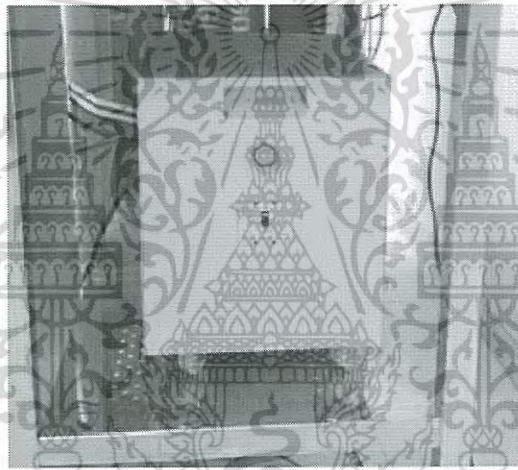


รูปที่ 3 Diffusion Pump

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4 ระบบทำความเย็น (Cooling)



รูปที่ 5 แหล่งจ่ายไฟกระแสตรง (DC Supply)



รูปที่ 6 Regulation ปรับแรงดัน กระแส และกำลังไฟฟ้า

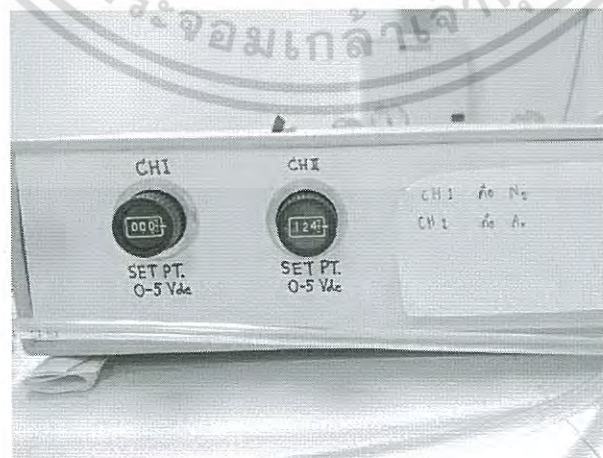
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 7จอแสดงเอาต์พุตของแรงดัน กระแส และกำลังไฟฟ้าขณะสับเตออร์



รูปที่ 8 ถังแก๊สไนโตรเจนและแก๊สอาร์กอนพร้อมเกจวัดความดันภายในถัง

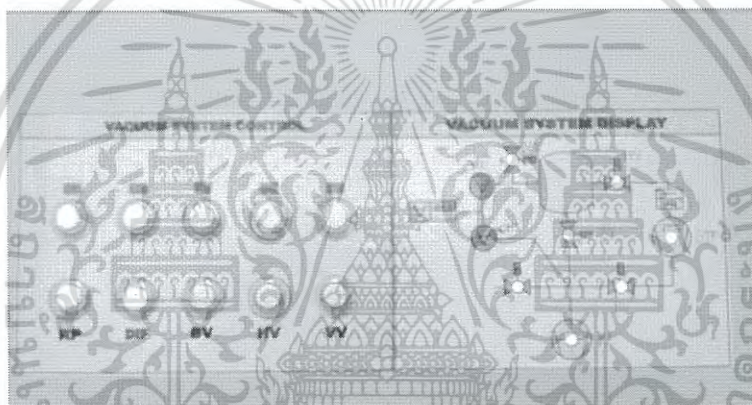


รูปที่ 9 Regulation ควบคุมความดันแก๊สความดันแก๊ส

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 10 หน้าจอแสดงความดันภายในห้องสุญญากาศ



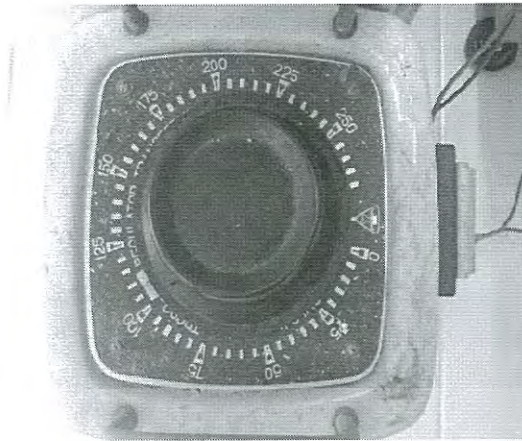
รูปที่ 11 ปุ่มควบคุมและจอแสดงสถานะของระบบสุญญากาศ



รูปที่ 12 ภายในห้องสุญญากาศประกอบด้วย แท่นวางพื้นผิวรองรับ หลอดไฟให้ความร้อน และเป้า

สารเคลือบ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 13 หม้อแปลงจ่ายไฟให้กับหลอดไฟเพื่อให้ความร้อนแก่พื้นผิว



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

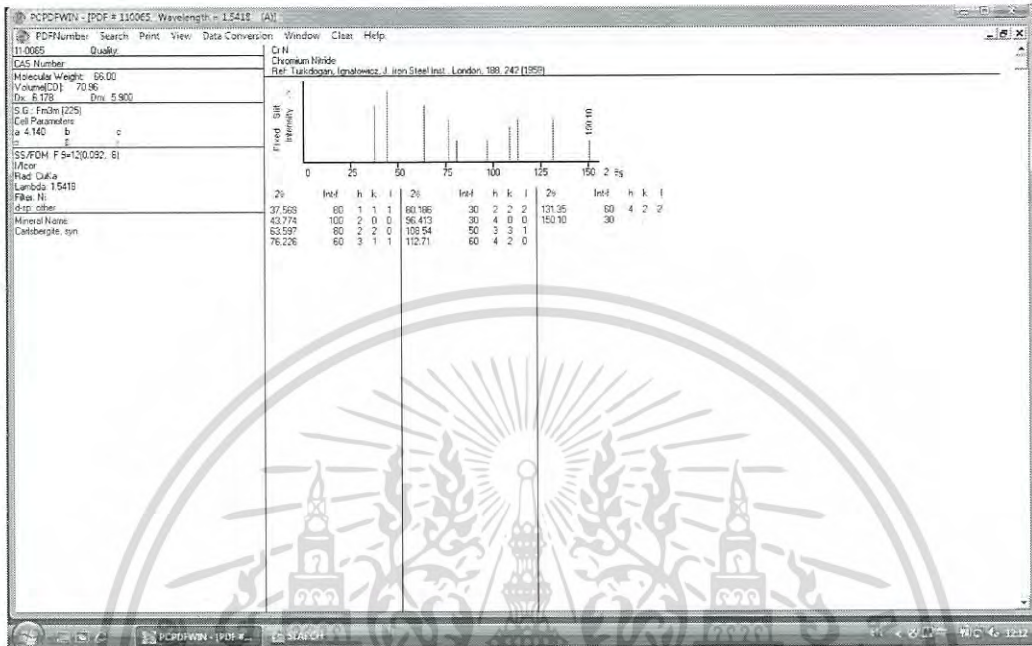


ภาคผนวก ข

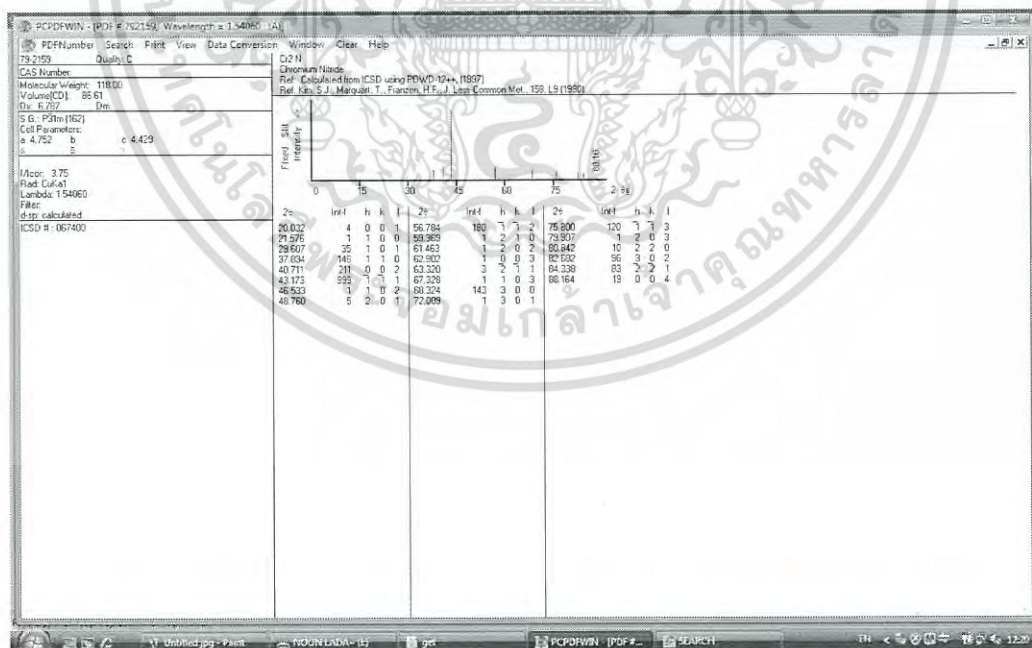
การห้ามมัลแวร์บนของรังสีเอกซ์ในฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

มุมการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ในฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์ สามารถดูได้จากข้อมูลมาตรฐานได้จาก โปรแกรมPcpdfwin การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ในฟิล์มบาง CrN ได้จาก PDF#110065 และ การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ในฟิล์มบาง Cr₂N ได้จาก PDF#792159



รูปที่ 1 มุมเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ในฟิล์มบาง CrN



รูปที่ 2 มุมเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ในฟิล์มบาง Cr₂N

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Improvement of Structural, Morphological and Mechanical Properties of CrN_x Sputtered Thin Films by Vacuum Annealing Process

Intira Nualkham^{1,a}, Rachsak Sakdanuphab^{2,b}, Aparporn Sakulkalavek^{1,c*}

¹Department of Physics, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Ladkrabang, Bangkok 10520

²College of Advance Manufacturing Innovation, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Ladkrabang, Bangkok 10520

^aimmejaminine@gmail.com, ^brachsak.sa@kmitl.ac.th, ^caparporn.sa@kmitl.ac.th

Keywords: CrN, annealing process, reactive magnetron sputtering.

Abstract. In this study, CrN_x thin films were prepared on 304 stainless steel substrate by DC reactive magnetron sputtering technique. Different N₂ gas partial pressure from 10 to 30% was employed in the sputtering process while sputtering power, sputtering pressure and total film thickness were kept constant. In order to improve structural, morphological, and mechanical properties, vacuum annealing process was adopted on the CrN_x thin films at the temperature of 400 °C. The standard characterization techniques such as X-ray diffraction, scanning electron microscope, atomic force microscope and hardness (load force of HV0.1) were used to reveal the properties of as-deposited and annealing films. The as-deposited films show two-phase crystal structure of Cr₂N and CrN depending on N₂ gas partial pressure. After the annealing process, the films effectively enhance the crystal structure and found the phases change from Cr₂N to CrN for the film deposited at low N₂ partial pressure. The surface roughness of the films was between 5 - 20 nm, and as expected the annealing films shows smoother surface than the as-deposited films. Hardness of the CrN_x films is in the range of 7 to 10 GPa. The mechanism of improvement in structural and mechanical properties of annealing films is introduced based on strain relaxation.

Introduction

In order to improve the usable time of machinery components and tools (e.g. valves, moulds, drill bits, metal cutting) it is important to enhance wear and corrosion resistance. Chromium nitride (CrN_x) films have been proposed to be a promising hard coating material owing its high hardness [1,2], high temperature oxidation [3-5], wear and corrosion resistance [6]. General, the Cr-N binary system consist of three solid phases, body center cubic Cr, hexagonal Cr₂N and face center cubic CrN, depend on the nitrogen flow rate.

A review of literature reveals that several researchers have studied on wear corrosion [7-9]. Recent, corrosion resistance of CrN thin film can be improved by several approaches, such as multi-layers structure for example CrN/Cr [10] or TiN/CrN [11]. Another approach to solve corrosion problem are reduce surface roughness and increase grain size [12-14]. Wongtanasarasin et al. [12] have indicated that the high density and grain size of sputtered CrN thin film coated on AISI 304 steel enhanced the corrosion resistance. Keawhan et al. [13] studied the effect of surface roughness on corrosion property of AISI 4140 steel coated by CrN thin film. The results have shown that the corrosion rate in NaCl solution increased with increasing surface roughness. The residual stress often exist in the film coated by physical vapor deposition (PVD), such as sputtering or arc plasma deposition techniques [14,15] and residual stress trend to decrease after annealing [16]. Lu and Chen [16] deposited CrN film on Si wafer by cathodic arc plasma deposition under N₂ partial pressure of 3 Pa for the duration of film deposition. Phase changes of CrN film annealed at high temperature under controlled atmosphere were studied. Stress changes of the films were determined by in situ curvature measurement. The results indicated that the stress relaxes dramatically in annealing temperature range of 400-600 °C under vacuum and large stress relaxation caused phase transformation from CrN to Cr₂N structure. Wei et al. [17] have reported that hardness and modulus of sputtered Cr, CrN and Cr₂N thin film increased after annealing at 400 °C for 2 h under vacuum.

Therefore, the propose of this work is to improve structural , hardness and surface roughness of CrN_x. The influence of annealing at 400 °C under vacuum on the structural, mechanical and morphology properties of magnetron sputtered CrN_x films were investigated.

Experimental Details

1. Substrate preparation & Coating deposition

Substrate preparation starts from laser cutting of stainless steel graded 304 sheets into the dimension of 3x3x0.25 cm³. Stainless steel substrates were grinded with sand paper number 600, 1,000, 2,000 and 4,000 in sequence. Then, they were polished with monocrystalline diamond suspension with the particle size of 3 μm and 0.1 μm, respectively. After that they were cleaned with the following chemical solutions such as trichloroethylene, acetone, and methanol in ultrasonic bath, and then rinsed with deionized water, and brow dried with N₂ gas. The sputtering system consists of 50x50x50 cm³ chamber equipped with 3 inch diameter magnetron gun, mass flow controllers, and halogen lamp heater. The vacuum chamber was evacuated pressure down to 1x10⁻⁵ mbar by using diffusion and rotary pumps. The sputtering conditions were shown in Tab. 1. In order to increase adhesion, chromium layer was deposited before sputtered CrN_x films. The thicknesses of CrN_x thin films with different condition were controlled about 6.5 μm. To analyses the influence of heat treatment, the deposited films were vacuum annealed at 400 °C for 2 hour.

Table 1 The condition of the CrN_x thin films preparation coated on stainless steel graded 304.

| Parameter | Condition |
|------------------------------|--|
| Working pressure | 4.0x10 ⁻³ mbar |
| Substrate to target distance | 7 cm |
| Substrate preheat | 320 °C |
| Chromium layer | 200 nm |
| Sputtering power | 300W |
| Nitrogen partial pressure | 10%, 20% and 30% |
| Annealing temperature | 400 °C in vacuum (1x10 ⁻⁵ mbar) |

2. Structural and Mechanical Characterization

The crystal structure of as-deposited and annealing CrN thin films were characterized by X-ray diffraction (Bruker D8 Advance). Grain size of the films was calculated by using Scherr formular. The surface morphologies of the films were determined by atomic force microscope (Park Systems models XE100). Vicker micro-hardness was used to determine the mechanical resistance (Struers/Duranin-5, HV0.1).

Results

1. XRD Spectrum

The XRD diffraction pattern presented in Fig. 1. shows the cubic CrN and hexagonal Cr₂N phases. No Cr peak was observed. As-deposited CrN_x with a N₂ partial pressure of 10%, a mixed phase of strong Cr₂N(111) and weak Cr₂N(002) were observed. Thermal annealing at 400 °C enhanced the CrN(111) and Cr₂N(300) phases while Cr₂N(002) peak disappeared. However, Cr₂N(111) peak is also preferred orientation for annealed films. This result is consistent with the work of Wei et al. [17]. As N₂ partial pressures reach 20% and 30%, cubic CrN mono-phase could be observed at 2θ = 37.60°, 43.77° and 63.60° corresponding to the (111), (200), and (220) orientations, respectively (JCPDS 00-011-0065). This result is in good agreement with other workers [18, 19]. In accordance with Bragg's law and Scherrer's formula, the grain size of as-deposited and annealed CrN_x films prepared with different N₂ partial pressures as shown in Fig.2. At N₂ partial pressures of 20% have the largest grain size. Grain size of CrN_x films were increased by isothermal annealing at 400 °C for 2 h under vacuum. This might be due to compressive stress decreased [14-16] cause the

grain of film grow. It is interesting to note that the isothermal annealing at this condition markedly enhanced the crystalline structure and grain size especially of CrN_x film.

2. AFM

The thermal annealing of the deposited films is affected not only the crystal structure, but also the surface morphology of the films. The average surface roughness (R_q) of the as-deposited and annealing films were measured by atomic force microscopy (AFM) in noncontact mode and results as shown in Fig. 3. For as-deposited films, R_q decrease with increasing N_2 partial pressure especially at low N_2 partial pressure (lower than 20%) as shown in Fig.4(a).

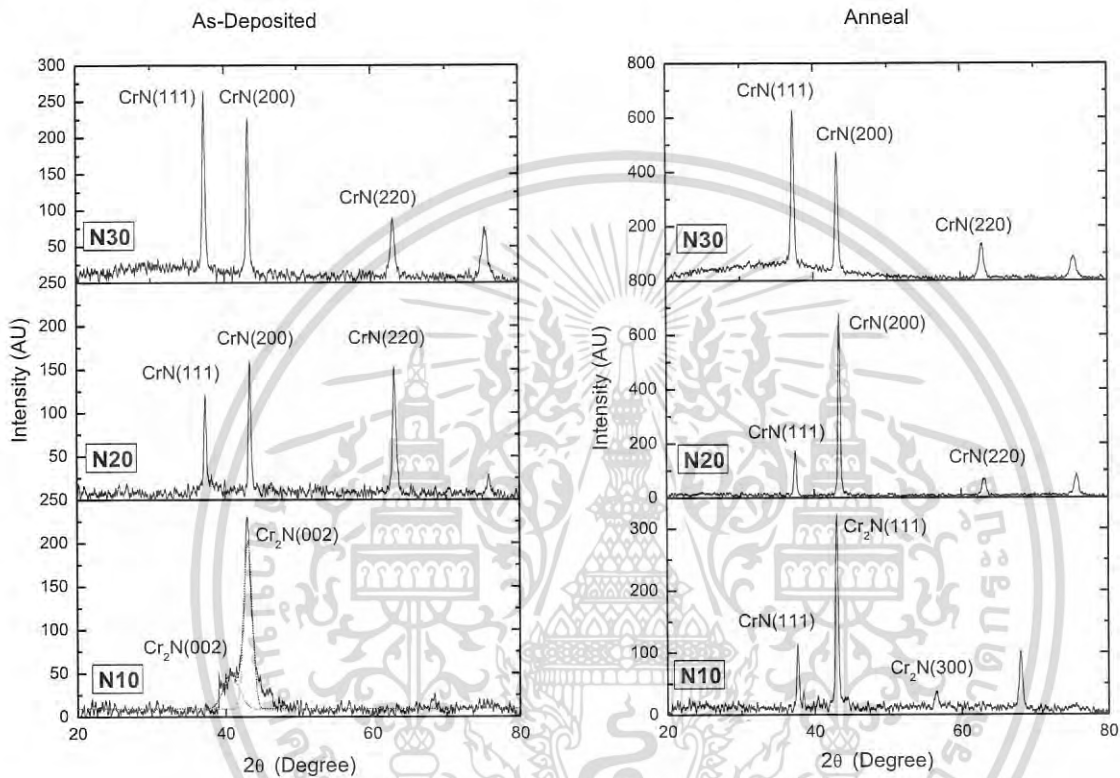


Fig. 1 X-Ray diffraction patterns of (a) as-deposited and (b) annealed CrN_x thin films coated at different N_2 partial pressure.

The possible explanation may explain this result is deposition mechanism of CrN_x films on the AISI 304 steel. Usually, when increase the reactive gas (N_2), the Ar gas is also decreased due to keeping the working pressure (keeping the mean free path of sputtering atoms and gas ions). The sputtered atom (Cr) mainly generated by Ar^+ bombardment was decreased, and Cr could diffuse longer and react with nitrogen ions because the collision between sputtered atoms was reduced. Therefore the deposition rate and root mean square roughness (R_a) decrease. Surface morphology trend to smoother after annealing and this result can be explained in term of kinetic energy of CrN_x molecules. Thermal annealing process leads to diffusion of atom or molecule which is not complete bonding into crystal structure. The diffusion reduces surface roughness of the films.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

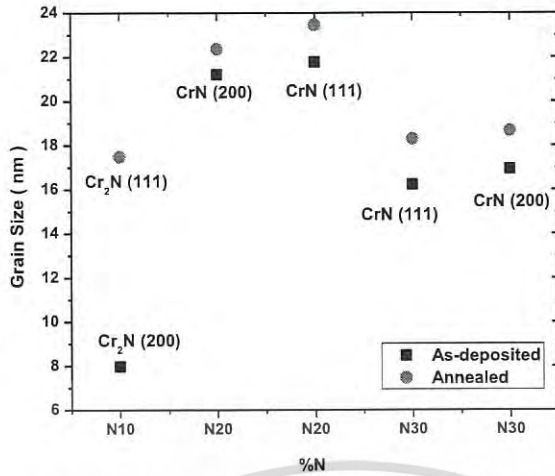


Fig. 2 Grain size dependence of as-deposited and annealed CrN_x thin films on N₂ partial pressure.

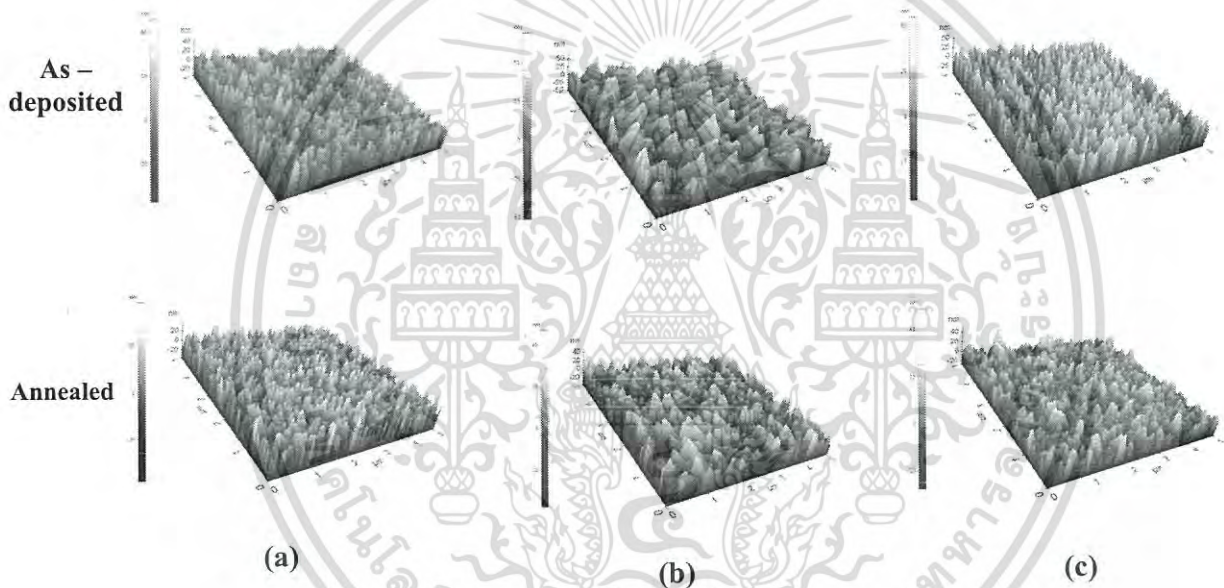


Fig. 3 AFM surface of as-deposited and annealed CrN_x thin films with different N₂ partial pressure (a) 10%, (b) 20% and (c) 30%.

3. Microhardness

Micro-indentation measurements were carried out on AISI 304 steel substrate and the CrN_x films deposited in the different N₂ partial pressure. To avoid substrate influences and surface roughness, thickness of CrN_x films was controlled at 6.5 μm and the load force of HV0.1 was chosen [22]. Five indentation points at constant load were made on average different surface area with a small deviation. Fig.4(b) shows the results of hardness under load which is calculated from indenting force to measured indentation depth under load as a function of nitrogen partial pressures. The hardness of as-deposited films with N₂ partial pressure of 10%, 20% and 30% were 0.41±7.91 GPa, 7.12±0.36 GPa and 0.24±10.09 GPa, respectively. These hardness values and tendency are in good agreement with Engle et al. [23] and Forniés et al [24].

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

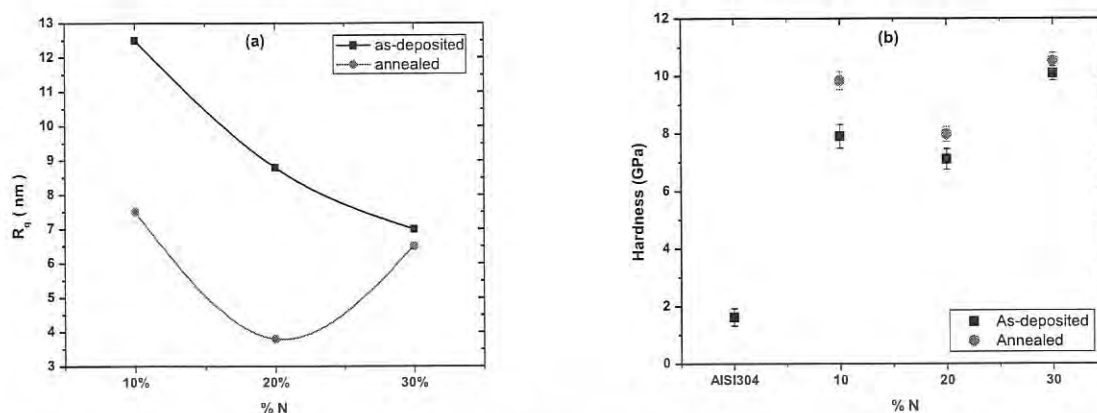


Fig. 4 (a) Surface roughness (b) hardness versus N_2 partial pressure of as-deposited and annealing CrN_x thin films.

In Fig.4(b), the hardness of the film deposited at N_2 partial pressure of 10% is higher than that of the film deposited at N_2 partial pressure of 20%. Usually, the hexagonal Cr_2N structure is higher hardness than the cubic CrN structure [20, 25]. The hardness of annealed samples were 0.3 ± 9.84 GPa, 7.98 ± 0.25 GPa and 0.30 ± 10.51 GPa for N_2 partial pressure of 10%, 20% and 30%, respectively. Annealing of CrN_x -coated samples caused an increase of hardness at an annealing temperature of 400 °C for 1 h under vacuum. This result agrees with Wei et. al [17]. It is interesting to find that with a small N_2 partial pressure (P_{N_2} ratio = 10%), the influence of heat treatment on the harness of the CrN_x film was effectively. The hardness of sample with N_2 partial pressure of 10% is increased significantly (about 25%). As the N_2 partial pressure of 30%, the hardness slightly increases about 4%. Other researches [17, 20] have reported that the hardness of the mixture of CrN and Cr_2N phases was higher than pure Cr_2N phase. The hardness relates to crystal structure and films density. In this work, we keep constant of working pressure and sputtering power; the kinetic energy of ionized and neutral sputtered species deposited on substrate is similar due to the same mean free path and voltage potential. Therefore, the formation mechanism only depends on the ratio of the number Cr and N species from the different N_2 partial pressure. The increase of N_2 partial pressure decrease the number of Cr species while increase more sufficient of the number of N species to form chemical reaction. The complete of CrN structure also enhances the film hardness.

Conclusion

The annealing films can enhance the crystal structure and more effectively controlled at non-stoichiometric CrN film. The smoother surface is found significantly on the annealing films compared with the as-deposited films. The mechanism of improving physical and chemical properties of annealing films is introduced based on strain relaxation.

References

- [1] G. Bertrand, C. Savall, C. Meunier, Properties of reactively RF magnetron-sputtered chromium nitride coatings, *Surf. Coat. Technol.* 96 (1997) 323-329.
- [2] E. Broszeit, C. Friedrich, G. Berg, Deposition properties and applications of PVD Cr_xN Coatings, *Surf. Coat. Technol.* 115 (1999) 9-16.
- [3] P. Panjan, B. Navinsek, A. Cvelbar, B. Zorko, A. Zalar, The determination of nitrogen in Cr-N system by RBS and the weight gain technique, *Thin. Solid. Films.* 265 (1999) 343-344.
- [4] S.B. Sant, K.S. Gill, Growth and characterization of cathodic arc evaporated CrN (TiAl)N and (TiZr)N films, *Surf. Coat. Technol.* 68-69 (1994) 152-156.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [5] Y. Otani, S. Hofmann, High temperature oxidation behaviour of $(\text{Ti}_{1-x}\text{Cr}_x)\text{N}$ coatings, *Thin. Solid. Films.* 287 (1996) 188-192.
- [6] J.A. Sue, T.P. Chang, Friction and wear behavior of titanium nitride, zirconium nitride and chromium nitride coatings at elevated temperatures, *Surf. Coat. Technol.* 76-77 (1995) 61-69.
- [7] I. Milos̆ev, B. Navins̆ek, Corrosion properties of selected Cr-based hard and protective coatings, *Surf. Coat. Technol.* 60 (1993) 545-548.
- [8] C. Gautier, H. Moussaoui, F. Elstner, J. Machet, Comparative study of mechanical and structure properties of CrN by d.c. magnetron sputtering and vacuum arc evaporation, *Surf. Coat. Technol.* 86-87 (1997) 326-334.
- [9] M. Weck, G. Hanrath, U. Tŭllmann, Erhöhung der Drehzahlgrenze und Lebensdauer von Spindellagern, *Antriebstechnik* 36 (1997) 73-77.
- [10] Y.L. Chipatecua, J.J. Olaya, Diego F. Arias, Corrosion behaviour of CrN/Cr multilayers on stainless steel deposited by unbalanced magnetron sputtering, *Vacuum.* 86 (2012) 1393-1401.
- [11] W. Aperador, A. Delgado, J. Duque, Corrosion Resistance of the $[\text{TiN}/\text{CrN}]_n$ Coatings Deposited on Steel AISI 4140, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 8 (2013) 10711-10719.
- [12] W. Wongtanasarasin, R. Sakdanuphab, K. Suwansukho, A. Sakulkalavek, Changes in structural, morphological, and corrosion properties of CrN thin film effected by varying N_2 pressure in the sputtering process, *Key. Eng. Mat.* 659 (2015). 555-559
- [13] C. Keawhan, P. Wongpanya, N. Witit-anun, P. Songsirisitthigul, Corrosion Behavior of AISI 4140 Steel Surface Coated by Physical Vapor Deposition, *Journal of Metal, Materials and Minerals* 22(1) (2012) 69-76.
- [14] J.A. Thornton, Stress-related effects in thin films, *Thin Solid Films* 171 (1989) 5-31.
- [15] M. Ohring, *The Materials Science of Thin Films*, Academic Press, San Diego, 1992, pp. 432.
- [16] F.H. Lu, H.Y. Chen, Phase changes of CrN films annealed at high temperature under controlled atmosphere, *Thin. Solid. Films.* 398-399 (2011) 368-373.
- [17] G. Wei, A. Rar, J.A. Barnard, Composition, structure, and nanomechanical properties of DC-sputtered CrN_x ($0 \leq x \leq 1$) thin films, *Thin. Solid. Films.* 398-399 (2001) 460-464.
- [18] C. Meunier, S. Vives, G. Bertrand, X-ray diffractometry analysis of r.f.-magnetron-sputtered chromium/chromium nitride coatings, *Surf. Coat. Technol.* 107 (1998) 149-158.
- [19] L. Cunha, M. Andritschky, K. Pischow, Z. Wang, Microstructure of CrN coatings produced by PVD techniques, *Thin Solid Films* 355/356 (1999) 465-471.
- [20] K.H. Nam, M. J. Jung, J. G. Han, A study on the high rate deposition of CrN_x films with controlled microstructure by magnetron sputtering, *Surf. Coat. Technol.* 131 (2000) 222-227.
- [21] C. Rebolz, H. Ziegele, A. Leyland, A. Matthews, Structure, mechanical and tribological properties of nitrogen-containing chromium coatings prepared by reactive magnetron sputtering, *Surf. Coat. Technol.* 115 (1999) 222-229.
- [22] Z. Han, J. Tian, Q. Lai, X. Yu, G. Li, Effect of N_2 partial pressure on the microstructure and mechanical properties of magnetron sputtered CrN_x films, *Surf. Coat. Technol.* 162 (2003) 189-193.
- [23] P. Engel, G. Schwarz, G.K. Wolf, Corrosion and mechanical studies of chromium nitride films prepared by ion-beam-assisted deposition, *Surf. Coat. Technol.* 98 (1998) 1002-1007.
- [24] E. Forniés, R. Escobar Galindo, O. Sánchez, J.M. Albella, Growth of CrN_x films by DC reactive magnetron sputtering at constant N_2/Ar gas flow, *Surf. Coat. Technol.* 200 (2006) 6047-6053.
- [25] W. Herr, E. Broszeit, The influence of a heat treatment on the microstructure and mechanical properties of sputtered coatings, *Surf. Coat. Technol.* 97 (1997) 335-340.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้