



กลไกของการก่อตัว
ไทเทเนียมคาร์ไบด์
โดยกระบวนการทางความร้อน

- กิตติชัย โสพันนา

กลไกการก่อตัวของไทเทเนียมคาร์ไบด์

โดยกระบวนการทางความร้อน

Formation Mechanisms of Titanium Carbonitride

by Thermal Process

ดร.กิตติชัย โสพันนา¹

บทคัดย่อ

ไทเทเนียมบริสุทธิ์ 99.7 % ผ่านการทำคาร์ไบด์ไนไตรด์ในแก๊สผสมอะซิทีลีน-แอมโมเนีย เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ในช่วงอุณหภูมิ 1,150 - 1,250 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราการไหลของแก๊สอะซิทีลีนและแอมโมเนียคงที่เท่ากับ 0.4 และ 10 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อวินาที ตามลำดับ จากนั้นตรวจสอบลักษณะเฉพาะของสารตัวอย่างโดยใช้เครื่องวัดความแข็งแบบหูนูป (HK) กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD) และการวิเคราะห์การกระจายพลังงานรังสีเอกซ์ (EDX) พบเฟสของ $TiC_{0.7}N_{0.3}$ $TiC_{0.3}N_{0.7}$ และ TiN ซึ่งสอดคล้องกับผลของ EDX ค่าความแข็งแบบหูนูปสูงสุดมีค่าเป็น 3.2 เท่าของสารที่ไม่ได้ทำคาร์ไบด์ไนไตรด์ ภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของสารที่ผ่านการทำคาร์ไบด์ไนไตรด์แสดงถึงความหยาบของพื้นผิว

คำสำคัญ: ไทเทเนียมไนไตรด์, ไทเทเนียมคาร์ไบด์ไนไตรด์, ความแข็งแบบหูนูป, คาร์ไบด์ไนไตรด์

Abstract

Titanium purity 99.7% was carbonitrided in acetylene-ammonia mixtures for 2 h at a temperature range of 1,150–1,250 °C. Flow rate of acetylene and ammonia was set constantly at 0.4 and 10 $cm^3 \cdot s^{-1}$, respectively. The samples were then characterized by Knoop hardness (HK) tester, a scanning electron microscope (SEM), an x-ray diffraction (XRD) and energy dispersive x-ray (EDX) analyzer. The XRD patterns showed that $TiC_{0.7}N_{0.3}$, $TiC_{0.3}N_{0.7}$ and TiN phases which was in agreement

¹ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยราชภัฏสกลนคร ตำบลธาตุเชิงชุม อำเภอเมือง จังหวัดสกลนคร 47000

with the EDX results. The maximum Knoop hardness value was 3.2 times of the non-carbonitrided sample. The SEM micrographs of the nitride and carbonitride samples showed a rough surface.

Keywords: TiN, TiCN, Knoop hardness, Carbonitridation

บทนำ

ไทเทเนียมเป็นโลหะที่มีการใช้งานอย่างกว้างขวางโดยเฉพาะในวงการแพทย์และอุตสาหกรรม เนื่องจากเป็นโลหะที่มีความแข็งแรง น้ำหนักเบาและทนต่อการกัดกร่อนในภาวะต่าง ๆ แต่ข้อด้อยของโลหะชนิดนี้ทำให้เกิดปัญหาในการใช้งานด้วยเช่นเดียวกัน อาทิเช่น ความเหนียวหรือความยืดหยุ่นที่จำกัด พื้นผิวไม่ค่อยดีทำให้เกิดการสึกหรอเวลาเกิดการเสียดสี

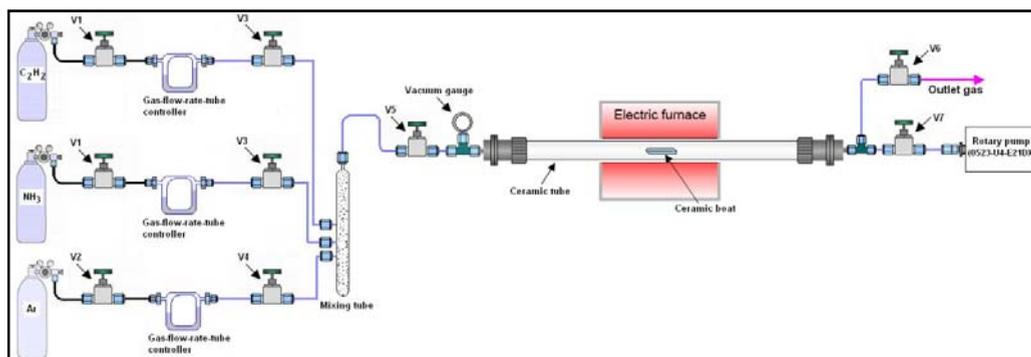
ไทเทเนียมคาร์ไบไดรด์ (TiCN) เป็นสารประกอบที่รู้จักกันดีว่ามีความแข็งแรง ทนต่อการสึกหรอ สัมประสิทธิ์ความเสียดทานต่ำ มีจุดหลอมเหลวสูง และมีน้ำหนักเบาอีกด้วย วิธีการเตรียมสารประกอบไทเทเนียมคาร์ไบไดรด์ที่นิยมกัน คือ Physical Vapor Deposition (PVD) และ Chemical Vapor Deposition (CVD) เป็นต้น (Rebelo de Figueiredo. et al. 2008: 525) สำหรับการประยุกต์ใช้งานโดยการเคลือบสารประกอบไทเทเนียมคาร์ไบไดรด์บนโลหะชิ้นงาน เช่น ใช้เป็นอุปกรณ์ในการใช้งานจำพวกตัดเจาะและแม่พิมพ์ กังหันลมร้อน รวมทั้งอุปกรณ์ในอุตสาหกรรมเครื่องยนต์และอุตสาหกรรมการบิน

การเคลือบโดยวิธีการข้างต้นจะใช้ substrate ที่เป็นโลหะเช่น เหล็กหรือเหล็กกล้า เป็นต้น ทำให้ชิ้นงานที่ถูกเคลือบเกิดปัญหา นั่นคือจะเกิดความหนาในระดับหนึ่งเท่านั้นเนื่องจากจะเกิดความเค้นที่รอยต่อของฟิล์มและตัวแผ่นชิ้นงานที่ถูกเคลือบ ซึ่งจะส่งผลต่ออายุการใช้งานของอุปกรณ์นั้น ๆ ผู้วิจัยเคยได้ทำการวิจัยโดยการเคลือบผิวลงบนชิ้นงานที่เป็นโลหะผสมแกมมาไทเทเนียม-อะลูมิเนียม (γ -TiAl) โดยวิธีไนไตรด์ตรงโลหะ-แก๊ส (Direct metal-gas nitridation, DMGN) (Sopunna. et al. 2006: 4654) ซึ่งเป็นวิธีการที่ต้นทุนถูกและเป็นไปได้ที่จะต่อยอดสู่การเป็นนวัตกรรม พบว่าได้สารประกอบไทเทเนียมไนไตรด์ (TiN) และสารประกอบอื่นที่เจือปนอีกด้วย เช่น Al_2O_3 Ti_3Al เป็นต้น ซึ่งคาดว่าน่าจะเป็นสาเหตุหนึ่งที่ทำให้ชิ้นงานที่ผ่านการเคลือบมีความแข็งแรงไม่ดีเท่าที่ควร อีกทั้งฟิล์มของสารประกอบมีความเปราะหรือมีความยืดหยุ่นน้อย ด้วยเหตุนี้ผู้วิจัยจึงคาดว่าถ้าประยุกต์การเคลือบด้วยวิธี DMGN ลงบนโลหะไทเทเนียมบริสุทธิ์ (ประมาณ 99%) และเคลือบเป็นสารประกอบคาร์ไบไดรด์ น่าจะทำให้ได้สารประกอบที่มีสมบัติดีขึ้น

เมื่อวิจัยเสร็จสิ้นแล้วคาดว่าน่าจะได้องค์ความรู้เกี่ยวกับการเคลือบผิวโลหะไทเทเนียมโดยการประยุกต์วิธี DMGN และองค์ความรู้ที่ได้จะส่งผลถึงการพัฒนาการเคลือบผิวของโลหะไทเทเนียมรวมทั้งโลหะชนิดอื่น และสามารถที่จะต่อยอดสู่การเป็นนวัตกรรมที่จะสร้างรายได้และชื่อเสียงสู่ประเทศชาติต่อไป

วัสดุ อุปกรณ์และวิธีดำเนินการวิจัย (Materials and methods)

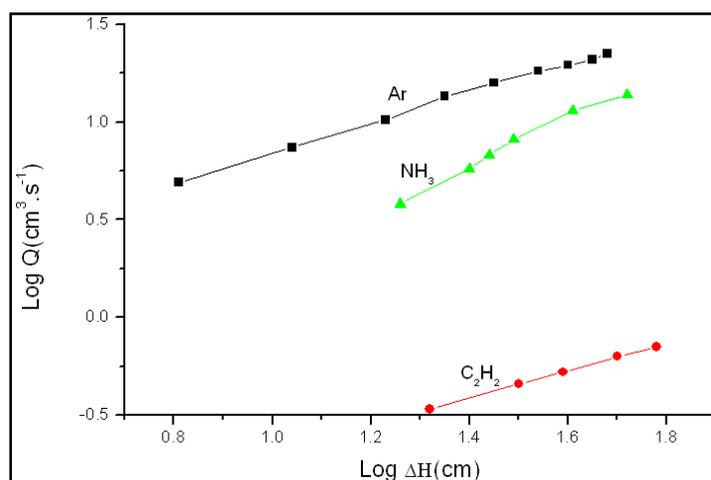
ไทเทเนียมความบริสุทธิ์ 99.7 % มีรูปร่างเป็นแท่งกลม (Rod shape) ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางประมาณ 20.0 mm ถูกตัดให้มีความหนาประมาณ 1–2 mm โดยใช้เครื่องตัดสารที่มีขอบเป็นเพชร (Diamond saw) ชัดด้วยกระดาษทรายเบอร์ 100, 400 และ 1000 จากนั้นขัดด้วยผงอะลูมินา (Alumina) ขนาด 1 และ 0.3 μm ตามลำดับ ด้วยเครื่องขัดสารแบบจานหมุนมีผ้าขัด ใช้สำหรับขัดมัน (Polishing) เสร็จแล้วล้างคราบไขมันและสิ่งสกปรกด้วยอะซิโตน สารตัวอย่างที่ผ่านการขัดถูให้นำใส่ในห้องเผา (Chamber) ดังภาพประกอบ 1 แล้วปิดฝาห้องเผาให้สนิท จากนั้นดูดอากาศออก (Evacuated) โดยใช้ปั๊มโรตารี (Rotary pump) ซึ่งจะทำให้ภายในห้องเผามีความดันสัมบูรณ์ (Absolute pressure) เป็น 17.33 kPa แล้วปล่อยแก๊สอาร์กอนที่มีอัตราการไหลเท่ากับ $10 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ เข้าสู่ห้องเผา จากนั้นก็ทำการดูดอากาศออกอีกแล้วปล่อยแก๊สอาร์กอนเข้าไปอีกโดยทำลักษณะเช่นนี้ซ้ำ ๆ กัน 10 ครั้ง เพื่อให้มีอากาศเหลืออยู่ในห้องเผาน้อยที่สุด (ไม่เกิน 5 ppb) สุดท้ายจึงปล่อยแก๊สอาร์กอนให้ผ่านเข้าสู่ห้องเผา ต่อจากนั้นเพิ่มอุณหภูมิของเตาเผา (Furnace) จนอุณหภูมิถึง $1,150 \text{ }^\circ\text{C}$ จึงปิดแก๊สอาร์กอนแล้วปล่อยแก๊สแอมโมเนียและอะซิโตนเข้าสู่ห้องเผา เพื่อทำการเคลือบสารตัวอย่างโดยให้อัตราการไหลของแก๊สแอมโมเนียเท่ากับ $10 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ และแก๊สอะซิโตนเท่ากับ $0.4 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ เมื่อครบ 2 ชั่วโมง ทำการปิดแก๊สทั้งสอง และเปิดแก๊สอาร์กอนพร้อมกับปิดสวิตช์ชุดควบคุมเตาเผาจนกระทั่งอุณหภูมิลดลงจนถึงอุณหภูมิห้อง จึงนำสารที่ผ่านการทำคาร์บอนไนโตรเดชันออกจากห้องเผา ในการทดลองจะเปลี่ยนอุณหภูมิเป็น 1,200 และ $1,250 \text{ }^\circ\text{C}$ สารที่ผ่านการทำคาร์บอนไนโตรเดชันจะนำไปทดสอบความแข็งแบบนูน (Knoop hardness; HK) ด้วยเครื่องวัดรุ่น MXT- α 7 Matsuzawa Seiki โดยใช้น้ำหนักกด 50 gf โดยมีเวลาในการกด (Dwelling time) 5 วินาที สุดท้ายจึงนำสารตัวอย่างไปวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) ชนิด Cu - $K\alpha$ ด้วยเครื่อง BRUKER AXS company series D8 ADVANCE ประกอบด้วย JCPDS software (Powder Diffract. File, 2001) ที่ความต่างศักย์ 45.0 kV กระแสไฟฟ้า 35.0 mA และถ่ายภาพด้วยเครื่องอิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) รวมทั้งวัดการกระจายพลังงานรังสีเอกซ์ (EDX) ด้วยเครื่องรุ่น Jeol: JSM-6335F ต่อไป



ภาพที่ 1 Schematic diagram ของการทำคาร์โบไนไตรด์เซชัน

ผลการวิจัยและวิเคราะห์ผลการวิจัย (Results and discussion)

อัตราการไหลของแก๊ส



ภาพที่ 2 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการไหลของแก๊สกับความแตกต่างของระดับความสูงของของเหลวในหลอดแก้วรูปตัวยู

จากภาพประกอบ 2 สามารถหาความสัมพันธ์ในรูปของสมการเส้นตรงได้ดังนี้

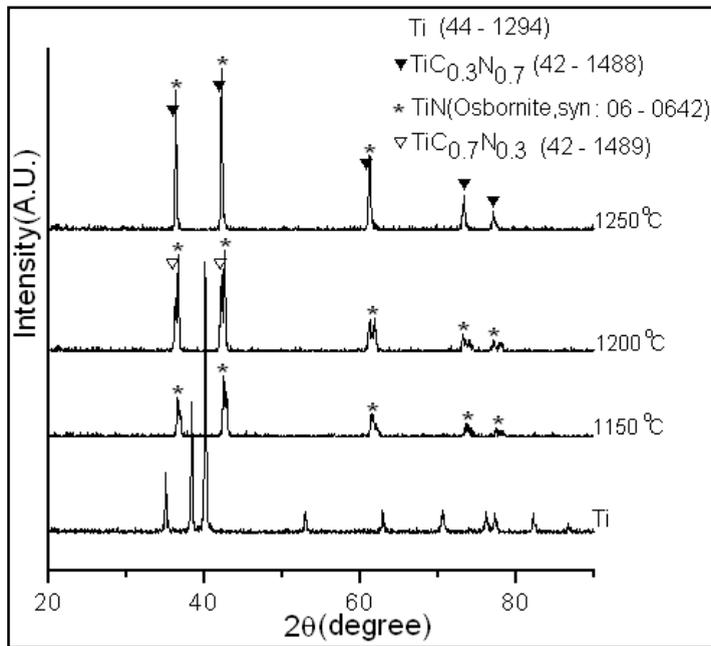
แก๊สแอมโมเนีย : $\log Q = 1.2522(\log \Delta H) - 0.9816$

แก๊สอาร์กอน : $\log Q = 0.7445(\log \Delta H) + 0.1049$

แก๊สอะซิทีลีน : $\log Q = 0.6983(\log \Delta H) - 1.3899$

ในการทดลองใช้อัตราการไหลของแก๊สแอมโมเนีย แก๊สอาร์กอนและแก๊สอะซิทีลีนคงตัวเท่ากับ 10,10 และ $0.4 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ตามลำดับ จากการคำนวณจะได้ระดับความแตกต่างของความสูงของของเหลวในหลอดแก้วรูปตัวยูของแก๊สแอมโมเนียและอาร์กอนเป็น 38.02, 15.85 และ 26.30 cm ตามลำดับ

การวิเคราะห์ XRD



ภาพที่ 3 กราฟ XRD ของ Ti โดยคาร์โบไนไตรเดชัน 2 ชั่วโมง

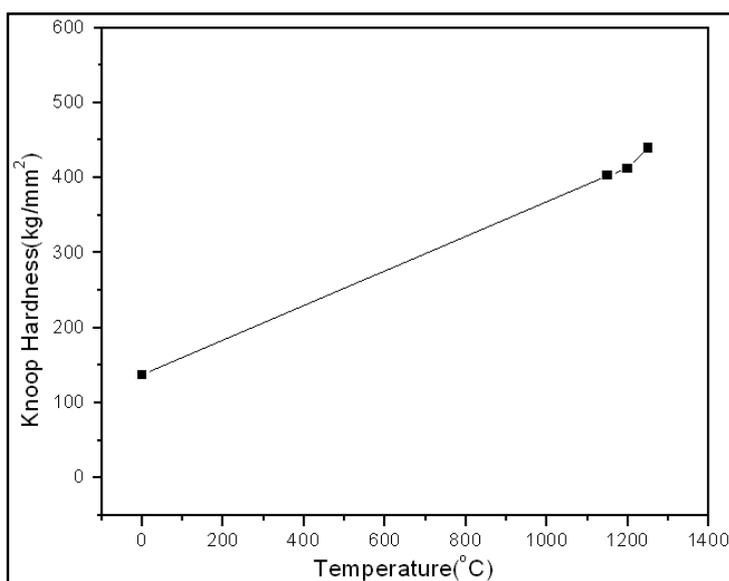
ที่อัตราการไหลของแก๊สแอมโมเนีย $10 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ และแก๊สอะซิทีลีน $0.4 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$

ไทเทเนียมมีการเปลี่ยนแปลงเฟสของ specimens หลังจากทำคาร์โบไนไตรเดชันเป็นเวลา 2 ชั่วโมง ที่ 1,150, 1,200 และ 1,250 °C แสดงดังภาพประกอบ 3 พิจารณาที่อุณหภูมิ 1,150 °C พบเพียงเฟสของ TiN เพียงเฟสเดียวเท่านั้น ไม่พบเฟสที่มีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบ เนื่องจากพลังงานอิสระของการรวมตัว (Free energy of formation) ของ TiN ต่ำกว่า TiC ดังนั้นโอกาสการเกิด TiN จึงมีมากกว่า TiC (Wicks and Block, 1963: 124) แต่อย่างไรก็ตามอาจเป็นไปได้ว่า specimens เกิดการเปลี่ยนแปลงเฟสที่มีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบ เพียงแต่มีปริมาณของสารประกอบที่เกิดขึ้นน้อยเกินไปจนไม่สามารถตรวจพบได้

เมื่อเปลี่ยนอุณหภูมิในการทำคาร์โบไนไตรเดชันสูงขึ้นเป็น 1,200 °C มีความชัดเจนว่าพบ TiC_{0.7}N_{0.3} เพิ่มขึ้นอีกหนึ่งสารประกอบ แสดงว่าอะตอมของคาร์บอนสามารถละลายเข้าไปในโครงสร้างของ Ti ได้ด้วย

โครงสร้างที่เหมือนกัน สำหรับกลไกในการก่อตัวของ TiN และ $TiC_{0.7}N_{0.3}$ ด้วยโครงสร้างที่คล้ายกัน (George, Wayne and Menachem. 998: 345) ดังนั้นอาจจะก่อตัวด้วยกลไกเดียวกัน โดยอาจเกิดจากไนโตรเจนอะตอมที่สลายจากแอมโมเนียและคาร์บอนอะตอมที่สลายจากอะซิโตนรวมตัวกับไทเทเนียมอะตอมที่ผิวและอาจแพร่เข้าไปรวมกับอะตอมด้านล่าง หรืออาจจะเกิดจากไทเทเนียมอะตอมด้านล่างมีการแพร่ขึ้นมาด้านบนแล้วทำปฏิกิริยากับไนโตรเจนอะตอมและคาร์บอนอะตอมเกิดตกตะกอนเป็น TiN และ $TiC_{0.7}N_{0.3}$ ที่ผิว (Zhao. et al. 2002:581) การที่เกิดเฟสของ $TiC_{0.7}N_{0.3}$ ส่วนที่ไม่สามารถพบเฟสของ TiC ก็เนื่องมาจาก TiN มี thermodynamically stable มากกว่า TiC (Wicks and Block. 1963: 124) จึงทำให้ TiN มีโอกาสเกิดมากกว่า TiC สำหรับออกไซด์ของไทเทเนียมตรวจไม่พบอาจจะเกิดจากการหลงเหลือของออกซิเจนภายในห้องเผาก่อนการทดลองน้อยมากเพราะว่า จากการคำนวณปริมาณ O_2 จะมีจำนวนน้อยมากคือไม่เกิน 5 ppm สำหรับที่อุณหภูมิ $1,250\text{ }^{\circ}\text{C}$ พบเฟสของ TiN และ $TiC_{0.3}N_{0.7}$ กลไกการก่อตัวเหมือนกับที่อุณหภูมิ $1,200\text{ }^{\circ}\text{C}$ เพียงแต่ว่าเปอร์เซ็นต์ของไนโตรเจนอะตอมมากกว่าคาร์บอนอะตอม ซึ่งอาจจะเป็นเพราะไนโตรเจนอะตอมแทรกเข้าไปก่อตัวก่อนจนไม่เหลือที่ว่างให้กับคาร์บอนอะตอม

ความแข็ง Knoop



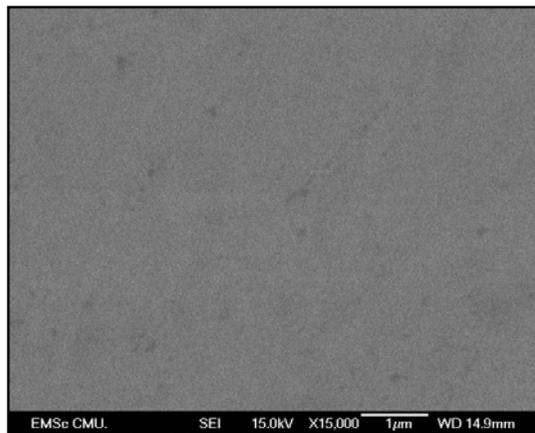
ภาพประกอบ 4 ความแข็ง Knoop เฉลี่ยของ Ti

จากภาพประกอบ 4 แสดงค่า HK ของสาร Ti ที่ load 50 gf ค่า HK ของ specimens ที่ไม่ได้ทำคาร์โบไนไตรเดชันของ Ti มีค่าเป็น $136.8\text{ kg}\cdot\text{mm}^{-2}$ สำหรับ specimens ที่ทำคาร์โบไนไตรเดชันของสาร Ti ทำ

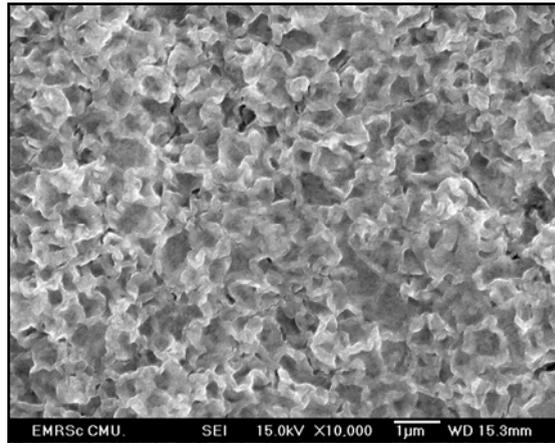
คาร์โบไนไตรเดชันที่อุณหภูมิ 1,150, 1,200 และ 1,250 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง มีค่าเป็น 403.4, 412.0 และ 439.8 kg.mm⁻² ตามลำดับ จากค่า HK ของสารประกอบข้างต้น จะเห็นว่าค่าเพิ่มขึ้นจากสารที่ไม่ได้ทำคาร์โบไนไตรเดชัน อย่างเด่นชัด เช่น ที่เงื่อนไขการทำคาร์โบไนไตรเดชันที่อุณหภูมิ 1,150, 1,200 และ 1,250 °C มีค่าเพิ่มขึ้นเป็น 2.9, 3.0 และ 3.2 เท่าของสารไม่ได้ทำคาร์โบไนไตรเดชัน

ค่า HK ของการทำคาร์โบไนไตรเดชันมีมากกว่าไม่ได้ทำคาร์โบไนไตรเดชันหลายเท่า สาเหตุก็เนื่องจากเกิดสารประกอบไนไตรด์และคาร์ไบด์ขึ้นที่ผิวของสารตัวอย่างซึ่งสารประกอบที่เกิดขึ้นนี้มีความแข็งแรงมากกว่าสารตั้งต้น ส่วนค่า HK ที่อุณหภูมิ 1,150 °C น้อยกว่า 1,200 และ 1,250 °C เนื่องจากที่อุณหภูมิ 1,200 และ 1,250 °C เกิดสารประกอบคาร์โบไนไตรด์ขึ้นจึงทำให้มีความแข็งแรงเพิ่มขึ้นเล็กน้อย การเพิ่มขึ้นอย่างมากของค่า HK แสดงถึงความสำเร็จอย่างมากของการปรับปรุงความแข็งแรงของสารโดยวิธีนี้ซึ่งแสดงให้เห็นอย่างชัดเจนบน XRD pattern

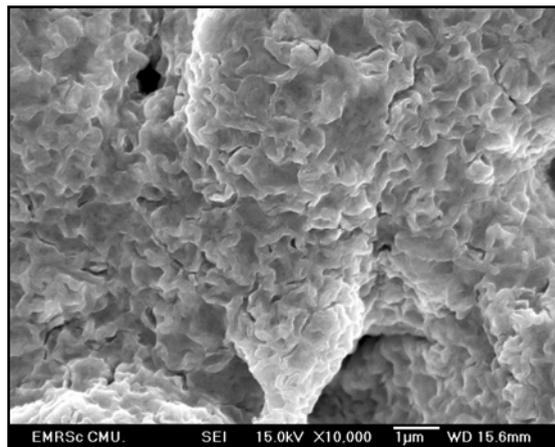
การวิเคราะห์ SEM



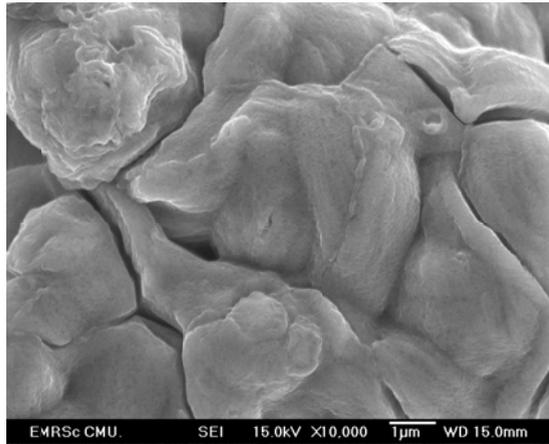
ภาพที่ 5 SEM micrograph ของ Ti ที่ไม่ได้ทำคาร์โบไนไตรเดชัน



ภาพที่ 6 SEM micrograph ของ Ti โดยคาร์โบไนไตรเดชั่น ที่อุณหภูมิ 1,150 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง



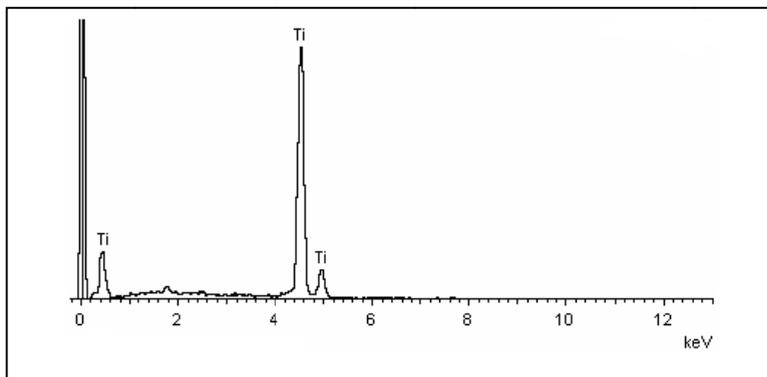
ภาพที่ 7 SEM micrograph ของ Ti โดยคาร์โบไนไตรเดชั่น ที่อุณหภูมิ 1,200 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง



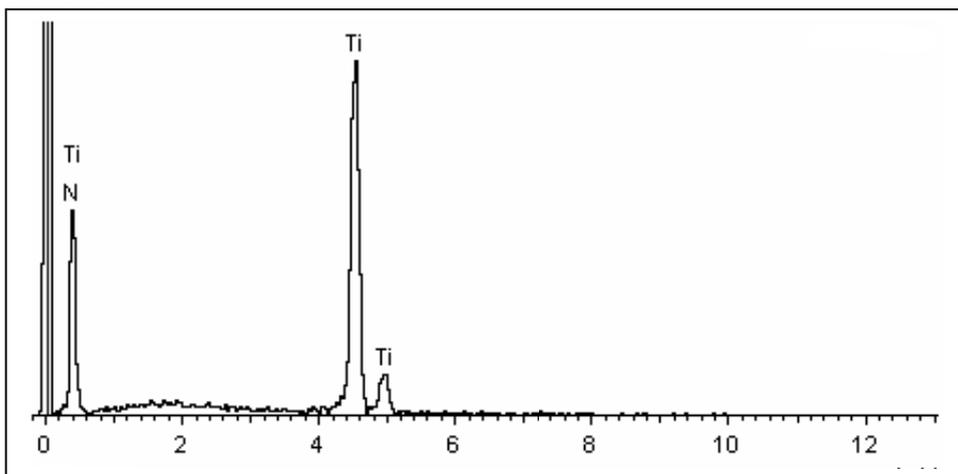
ภาพที่ 8 SEM micrograph ของ Ti โดยคาร์โบไนไตรเดชัน ที่อุณหภูมิ 1,250 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

จากภาพประกอบ 5 – 8 เป็นลักษณะสัณฐานวิทยาของ Ti ที่คาร์โบไนไตรเดชันที่ 1,150–1,250 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง พื้นผิวของสารตัวอย่างแสดงถึง rough surface ที่ปกคลุมด้วยความหลากหลายของ clusters ที่ประกอบเข้ากันเป็นเฟสใหม่ โดยแสดงได้ด้วยผลการวิเคราะห์ XRD ซึ่งความขรุขระเป็นพารามิเตอร์หนึ่งที่จะทำให้เกิดความเสียดทานมากขึ้นเมื่อนำไปใช้งาน (Sopunna. et al. 2004: 810)

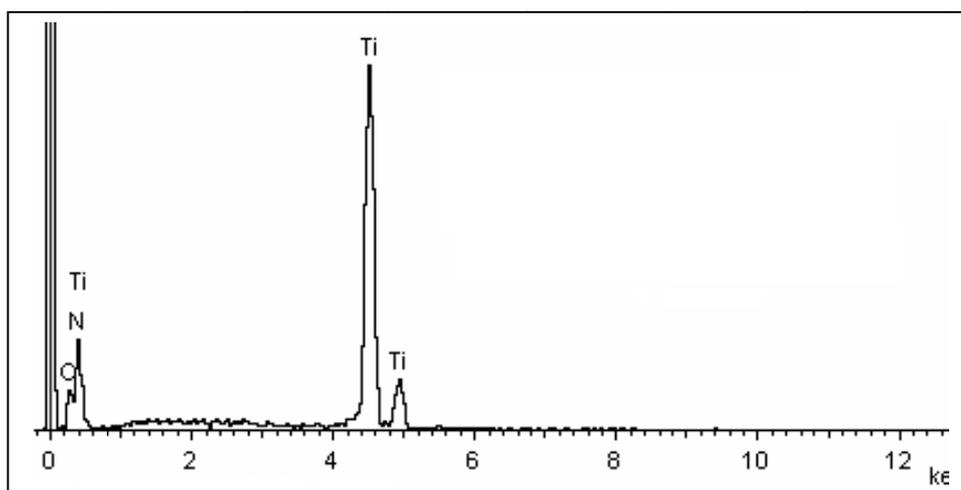
การวิเคราะห์ EDX จากการวิเคราะห์ EDX เพื่อที่จะดูธาตุต่างๆ ที่ประกอบอยู่บนพื้นผิวของสารตัวอย่าง ได้ spectra ดังภาพประกอบ 9 – 12



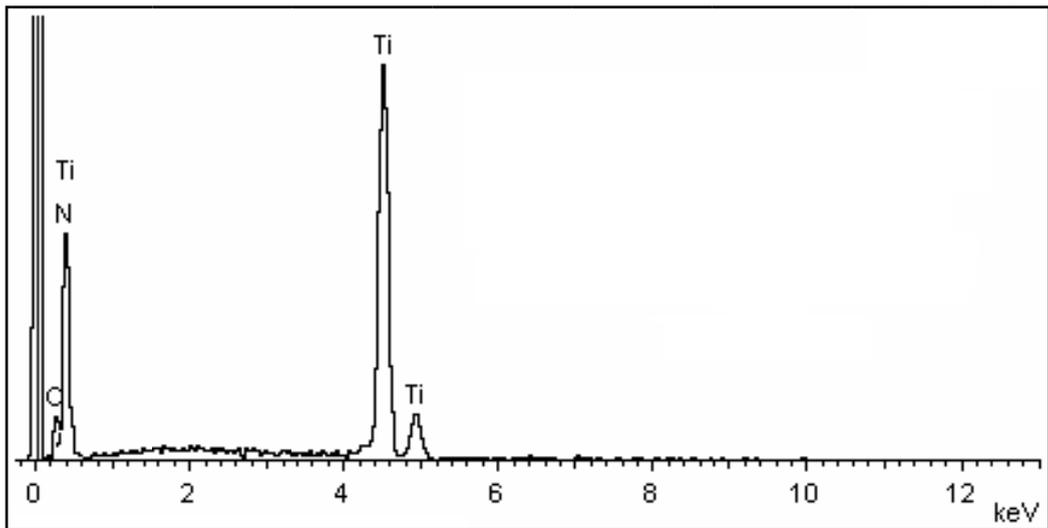
ภาพที่ 9 EDX spectra ของ Ti ที่ไม่ได้ทำคาร์โบไนไตรเดชัน



ภาพที่ 10 EDX spectra ของ Ti โดยคาร์ไบโบไนไตรเดชัน ที่อุณหภูมิ 1,150 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง



ภาพที่ 11 EDX spectra ของ Ti โดยคาร์ไบโบไนไตรเดชัน ที่อุณหภูมิ 1,200 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง



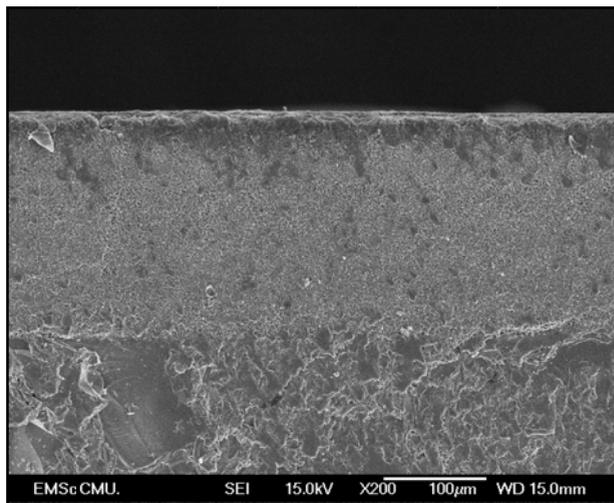
ภาพที่ 12 EDX spectra ของ Ti โดยคาร์โบไนไตรเดชันที่อุณหภูมิ 1,250 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

60

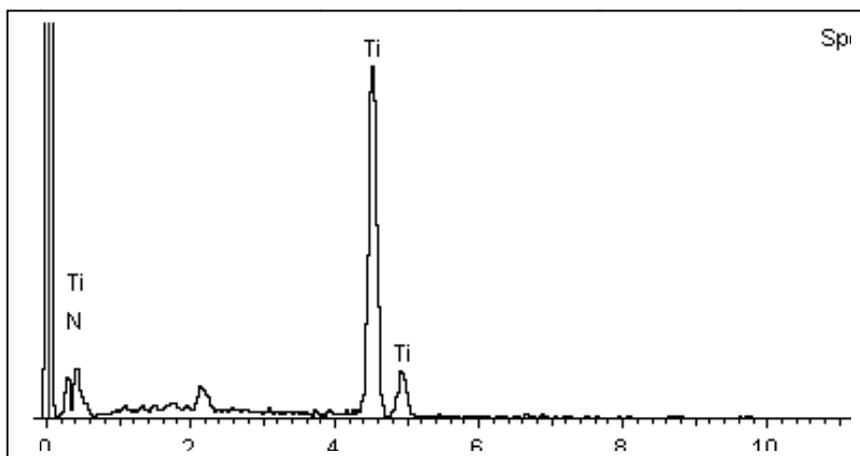
จาก EDX spectra พบว่าสารที่ไม่ได้ทำคาร์โบไนไตรเดชัน คือไทเทเนียมบริสุทธิ์ จะพบเฉพาะธาตุไทเทเนียมเท่านั้น ดังภาพประกอบ 9 ส่วนสารตัวอย่างที่ทำคาร์โบไนไตรเดชันที่ 1,150 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ด้วยอัตราส่วนผสมของแก๊สแอมโมเนีย และ อะซิทีลีน เท่ากับ 10 และ $0.4 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ตามลำดับ พบไนโตรเจนแต่ไม่พบคาร์บอนซึ่งสอดคล้องกับ XRD ที่พบเฉพาะเฟสของ TiN อัตราส่วนไทเทเนียมต่อไนโตรเจน 58.76 : 41.24 atomic % เท่านั้นดังภาพประกอบ 10

ส่วนการทำคาร์โบไนไตรเดชันที่ 1,200 °C และ 1,250 °C ดังภาพประกอบ 11-12 ยังพบคาร์บอนเพิ่มขึ้นอีกหนึ่งธาตุ ปริมาณของไนโตรเจนอะตอมสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ XRD ที่ได้กล่าวไว้แล้วในตอนต้น แต่ปริมาณคาร์บอนอะตอมจากความสูงของกราฟดูใกล้เคียงกันมาก ซึ่งถ้าจะให้สอดคล้องกับ XRD ปริมาณของคาร์บอนอะตอมที่อุณหภูมิ 1,200 °C ต้องมากกว่าที่อุณหภูมิ 1,250 °C สาเหตุนี้อาจจะเป็นเพราะว่าเป็นธาตุที่ตรวจพบตอนเริ่มต้นของกราฟด้วยปริมาณที่ต่างกัน 0.4 ซึ่งน้อยมากจึงทำให้ความสูงของกราฟไม่แตกต่างกันมากนัก

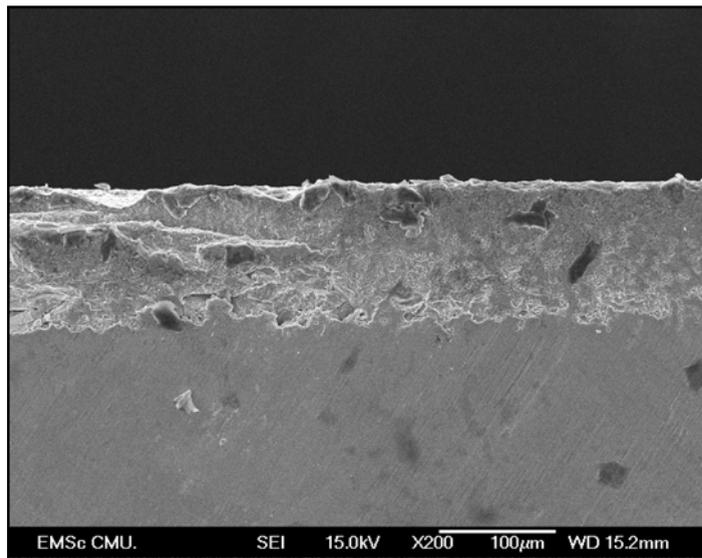
การวิเคราะห์ภาคตัดขวาง จากการวิเคราะห์ภาคตัดขวางเพื่อที่จะดูความหนาของชั้นที่เคลือบและธาตุต่าง ๆ ที่ประกอบอยู่บนภาคตัดขวางของสารตัวอย่าง ได้ภาพ SEM และ EDX spectra ดังภาพประกอบ 13 – 18



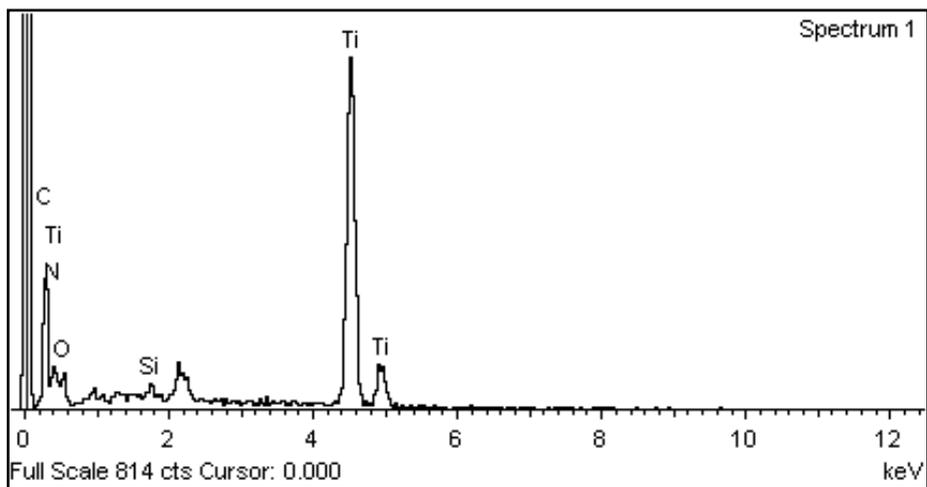
ภาพที่ 13 SEM micrograph ภาคตัดขวาง ของ Ti โดยคาร์บอนไดรเดชันที่อุณหภูมิ 1,150 °C



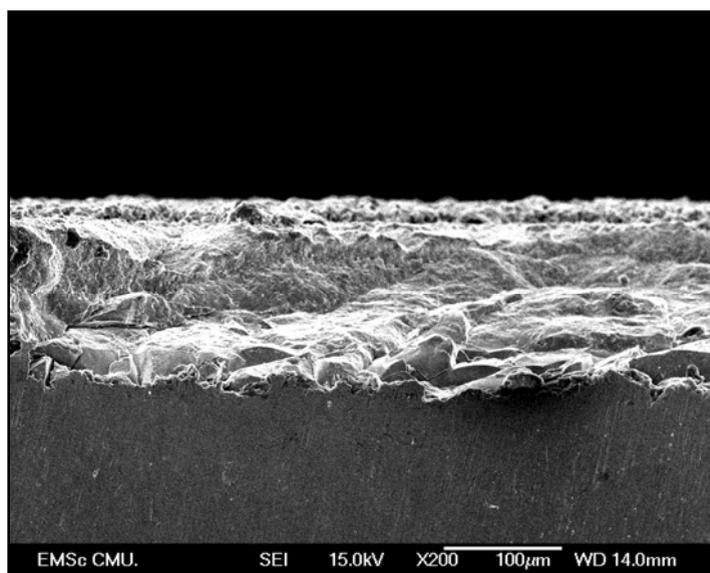
ภาพที่ 14 EDX spectra ภาคตัดขวาง ของ Ti โดยคาร์บอนไดรเดชันที่อุณหภูมิ 1,150 °C



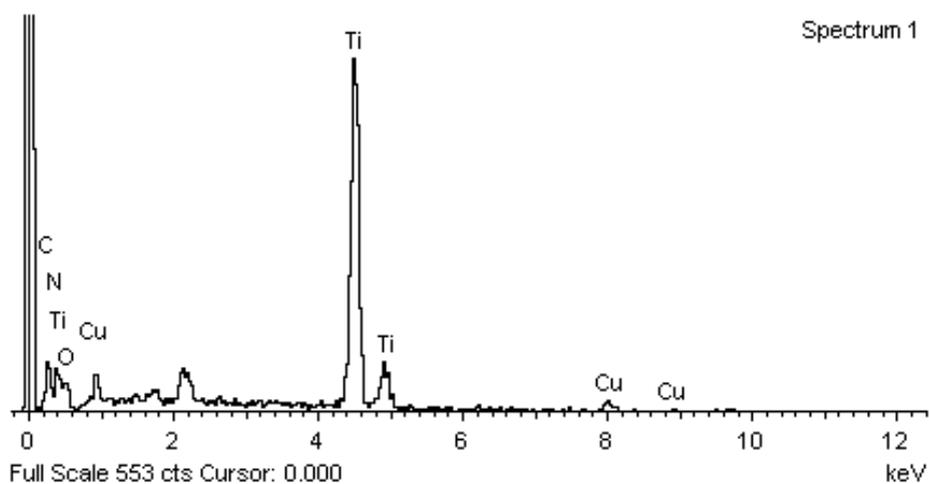
ภาพที่ 15 SEM micrograph ภาคตัดขวางของ Ti โดยคาร์โบไนไตรเดชันที่อุณหภูมิ 1,200 °C



ภาพที่ 16 EDX spectra ภาคตัดขวางของ Ti โดยคาร์โบไนไตรเดชันที่อุณหภูมิ 1,200 °C



ภาพที่ 17 SEM micrograph ภาคตัดขวางของ Ti โดยคาร์บอนไนโตรเดชันที่อุณหภูมิ 1,250 °C



ภาพที่ 18 EDX spectra ภาคตัดขวางของ Ti โดยคาร์บอนไนโตรเดชันที่อุณหภูมิ 1,250 °C

จากภาพประกอบ 13 – 18 เป็นลักษณะสัณฐานวิทยาภาคตัดขวางและ EDX spectra ของภาคตัดขวางของ Ti ที่คาร์บอนไนโตรเดชันที่ 1,150–1,250 °C เป็นเวลา 2 h คาร์บอนไนโตรเดชันที่ 1,150 °C จะมีความหนาของชั้นมากที่สุดประมาณ 150 µm ในการตรวจธาตุในภาคตัดขวางพบเฉพาะไนโตรเจน ส่วนที่อุณหภูมิ 1,200

$^{\circ}\text{C}$ และ $1,250^{\circ}\text{C}$ ตรวจพบทั้งคาร์บอนและไนโตรเจน ในอัตราส่วน 39.57 : 8.32 และ 23.70 : 8.84 atomic% ตามลำดับ ซึ่งสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ XRD

สำหรับทองแดงที่ปรากฏในภาพประกอบ 18 อาจเกิดจากการปนเปื้อนในกระบวนการตัดสารตามขวางซึ่งทองแดงเป็นส่วนประกอบหนึ่งของใบมีด โดยที่หลังจากการตัดผู้วิจัยอาจทำความสะอาดได้ไม่เรียบร้อย ด้วยเกรงว่าจะมีผลต่อสารประกอบในสารตัวอย่างที่จะนำไป EDX หรือไม่ อีกประเด็นหนึ่งที่น่าจะเป็นไปได้ก็คือ ขั้นตอนในการทำ EDX และ SEM ซึ่งอาจจะเกิดจากการเคลือบผิวเพื่อให้นำไฟฟ้าก็อาจเป็นไปได้

ความหนาของชั้นสารที่เกิดจากการทำคาร์บอนไนโตรเดชันไม่เป็นผลต่อความแข็งของสารเนื่องด้วยไม่อาจเปรียบเทียบกันได้เพราะว่าที่อุณหภูมิ 1150°C หนาที่สุดนั้นตรวจพบเฉพาะไนโตรเจน หรือจากผล XRD พบสารประกอบ TiN อย่างเดียว แต่ที่อุณหภูมิ 1200°C และ 1250°C พบทั้งไนโตรเจนและคาร์บอน หรือผล XRD ก็พบสารประกอบ TiN และ TiCN สำหรับสารประกอบที่เกิดขึ้นอาจจะเกิดแบบกระจายอยู่ในทุก ๆ ส่วนของชั้นสารประกอบคงจะไม่ได้แยกเป็นชั้นของสารประกอบใดประกอบหนึ่ง ดังนั้นจากข้อมูลนี้อาจจะทำให้การทำวิจัยในครั้งต่อไปลดจำนวนเวลา ลดปริมาณแก๊ส เพื่อประหยัดค่าใช้จ่ายและเวลาในการทำวิจัย

ผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

จากผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลองในการศึกษากลไกการก่อตัวของไทเทเนียมคาร์บอนไนไตรด์โดยกระบวนการทางความร้อนโดยใช้โลหะไทเทเนียมบริสุทธิ์ 99.7% เป็น substrate แล้วใช้คาร์บอนอะตอมและไนโตรเจนอะตอมจากแก๊สอะซิทีลีนและแอมโมเนียตามลำดับ สามารถสรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะสำหรับผู้ที่จะศึกษาเกี่ยวกับเรื่องนี้หรือในแนวเดียวกันนี้ได้ดังต่อไปนี้

1. สรุปผลการวิจัย

1.1 กลไกการก่อตัวของไทเทเนียมคาร์บอนไนไตรด์โดยกระบวนการทางความร้อน โดยใช้แก๊สผสมระหว่างแอมโมเนียและอะซิทีลีนด้วยอัตราคงตัว $10 : 0.4 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ จะเกิดขึ้นไทเทเนียมคาร์บอนไนไตรด์ (TiCN) ที่อุณหภูมิ $1,200^{\circ}\text{C}$ ขึ้นไป โดยมีกลไกการก่อตัว คือคาร์บอนอะตอมจากการสลายตัวของแก๊สอะซิทีลีนและไนโตรเจนอะตอมจากการสลายตัวของแก๊สแอมโมเนีย จะเกิดการแพร่เข้าสู่โครงสร้างของไทเทเนียมแล้วรวมตัวกันเป็นสารประกอบดังกล่าวขึ้น นอกจากนี้ยังเกิดสารประกอบไทเทเนียมไนไตรด์ (TiN) ขึ้นอีกด้วย

2.2 ไทเทเนียมไนไตรด์มีโครงสร้างเป็น Cubic มี space group เป็น $Fm\bar{3}m$ ส่วนสารประกอบไทเทเนียมคาร์ไบด์ก็มีโครงสร้างเป็น Cubic มี space group $Fm\bar{3}m$ (O2-0942) สำหรับโครงสร้างสารประกอบคาร์บอนไนไตรด์เป็น Cubic มี space group $Fm\bar{3}m$ เช่นเดียวกัน จะเห็นว่าโครงสร้างของสารประกอบ TiN, TiC และ TiCN จะมีโครงสร้างคล้ายกัน บางครั้งก็เรียกโครงสร้างแบบนี้ว่า Sodium Chloride Structure โดย TiN มีโอกาสเกิดมากกว่า TiC และ TiCN เนื่องจากมีค่าพลังงานอิสระต่ำกว่า ดังนั้นคาร์บอนไนไตรเดชันที่อุณหภูมิ $1,150^{\circ}\text{C}$ จึงพบแต่ TiN เท่านั้น

2.3 ความแข็งของสารตัวอย่างที่ทำคาร์โบไนไตรเดชัน เพิ่มขึ้นมากที่สุดถึง 3.2 เท่าของสารตั้งต้น ก็เนื่องมาจากการเกิดเฟสของ TiN และ TiCN บนพื้นผิวซึ่งแสดงผลโดย XRD และ EDX

2.4 สารประกอบที่เกิดขึ้นบนผิวของ substrate จากผลของ SEM จะมีความขรุขระค่อนข้างมากปกคลุมด้วยความหลากหลายของ clusters ซึ่งจะเป็นพารามิเตอร์หนึ่งที่จะทำให้เกิดความเสียหายมากขึ้นเมื่อนำไปใช้งานซึ่งไม่เกิดผลดีต่ออายุการใช้งานของสารดังกล่าวนี้

2. ข้อเสนอแนะ

2.1 ควรจะทำให้สารประกอบมีความขรุขระน้อยลงเพื่อลดความเสียหายเวลานำไปใช้งานโดยอาจจะลดเวลาในการคาร์โบไนไตรเดชัน หรือปรับอัตราส่วนของแก๊สผสม เป็นต้น

2.2 ควรจะทำ AFM เพื่อดูพื้นผิวให้ละเอียด

2.3 ลดเวลาในการทำน้อยลงเพื่อประหยัดสารตั้งต้น

เอกสารอ้างอิง

George, L., Wayne, D. K. and Menachem, B.(1998). Structure refinement of titanium carbonitride (TiCN). **Materials Letters**. 35, 344-350.

Rebello de Figueiredo, M., Neidhardt, J., Kaindl, R., Reiter, M., Tessadri, R. and Mitterer, C. (2008). Formation mechanisms of low-friction tribo-layers on arc -evaporated $Ti_{1-x}N_x$ hard coating. **Wear**. 265, 525-532.

Sopunna, K., Thongtem, T., McNallan, M. and Thongtem S. (2004). Surface Modification of γ -TiAl Alloys by the Nitridation. **Surface Science**. 566-568, 810-815.

Sopunna, K., Thongtem, T., McNallan, M. and Thongtem, S. (2006). Formation of titanium nitride on γ -TiAl alloys by the direct metal-gas reaction. **Journal of Materials Science**. 41, 4654-4662.

Wicks, C.E. and Block, F.E.(1963). **Therm. Prop. 65 Elements-Their Oxides, Halides, Carbides & Nitrides**. Washington, U.S. Gov. Print. Office, 13&124.

Zhao, B., Sun, J., Wu, J. S. and Yuan, Z. X.(2002). Gas nitriding behavior of TiAl based alloys in an ammonia atmosphere. **Scripta Mater**. 6, 581.

