



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ การพัฒนาวัสดุ TiAl และ TiSi สำหรับการเคลือบ
แข็งผิวโลหะด้วยเทคนิค PVD

โดย ดร. ศิริพร ลากเกียรติถาวร และคณะ

กันยายน 2553

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ การพัฒนาวัสดุ TiAl และ TiSi สำหรับการเคลือบ แข็งผิวโลหะด้วยเทคนิค PVD

คณะผู้วิจัย

สังกัด

- | | |
|------------------------------|---|
| 1. ดร. ศิริพร ลาภเกียรติถาวร | สถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย |
| 2. ดร. ชุมพล บุษบก | สถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย |
| 3. น.ส. ลักษณา กริธาเวทย์ | สถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย |

สนับสนุนโดยสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.)

และ บริษัทนาโนซิลด์ จำกัด

(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย สกว. และบริษัทนาโนซิลด์ จำกัด ไม่จำเป็นต้อง
เห็นด้วยเสมอไป)

สารบัญ

	หน้า
สารบัญ	I
สารบัญตาราง	III
สารบัญรูป	IV
กิตติกรรมประกาศ	VI
บทคัดย่อ	VII
Abstract	VIII
1. บทนำ	1
1.1 วัตถุประสงค์	2
1.2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	2
1.2.1 โลหะผสมและสารประกอบกึ่งโลหะกลุ่ม Ti-Al และ Ti-Si	5
1.2.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับสารประกอบ Ti-Al และ Ti-Si	12
1.2.3 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการเตรียมฟิล์มชนิด Ti-Al-N และ Ti-Si-N	15
2. วิธีการทดลอง	18
2.1 วัสดุและสารเคมี	18
2.2 เครื่องมือและอุปกรณ์	18
2.3 ขั้นตอนการทดลอง	19
2.3.1 การทดลองเตรียมวัสดุเป้ากลุ่ม Ti-Al	19
2.3.2 การทดลองเตรียมวัสดุเป้ากลุ่ม Ti-Si	21
2.3.3 การวิเคราะห์คุณสมบัติของวัสดุเป้าทางการค้าและวัสดุเป้าที่พัฒนาได้	23
2.3.4 การเตรียมฟิล์มจากวัสดุเป้าทางการค้าและวัสดุเป้าที่พัฒนาได้	24
2.3.5 การวิเคราะห์คุณสมบัติของฟิล์ม	25
3. ผลการทดลองและบทวิจารณ์	27
3.1 ผลการศึกษาวัสดุเป้ากลุ่ม Ti-Al	27
3.1.1 ผลการปรับสัดส่วนผสม Ti และ Al	27
3.1.2 ผลการปรับอุณหภูมิการเผา	29
3.1.3 ความพรุนตัวของชิ้นงานที่สภาวะต่างๆ	32
3.1 ผลการศึกษาวัสดุเป้ากลุ่ม Ti-Si	35
3.2.1 ผลการปรับสัดส่วนผสม Ti และ Si	35
3.2.2 ผลการปรับอุณหภูมิการเผา	37

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
3.2.3 ผลการเติมธาตุตัวเติมในส่วนผสม Ti-Si	39
3.3 ผลการวิเคราะห์คุณสมบัติของวัสดุเป่าทางการค้าและวัสดุเป่าที่พัฒนาได้	43
3.3.1 ผลวิเคราะห์คุณสมบัติของวัสดุเป่าทางการค้า	43
3.3.2 ผลวิเคราะห์คุณสมบัติของวัสดุเป่าที่พัฒนาได้	47
3.4 ผลการเตรียมฟิล์ม	52
3.4.1 ฟิล์มที่เตรียมจากวัสดุเป่าทางการค้ากลุ่ม Ti-Al	52
3.4.2 ฟิล์มที่เตรียมจากวัสดุเป่าที่พัฒนาได้กลุ่ม Ti-Al	54
3.4.3 ฟิล์มที่เตรียมจากวัสดุเป่าที่พัฒนาได้กลุ่ม Ti-Si	60
4. สรุปผลการทดลอง	63
5. เอกสารอ้างอิง	64
6. ผลผลิต(Output)	69
ภาคผนวก	71

สารบัญตาราง

		หน้า
ตารางที่ 1.1	สมบัติของ titaniumaluminide alloys และ superalloys สารบัญตาราง	6
ตารางที่ 2.1	อัตราส่วนผสมระหว่าง Ti และ Al ในการเตรียมวัสดุเป่ากลุ่ม Ti – Al	21
ตารางที่ 2.2	อัตราส่วนผสมระหว่าง Ti และ Si ในการเตรียมวัสดุเป่ากลุ่ม Ti – Si	22
ตารางที่ 2.3	อัตราส่วนผสมในการเตรียมวัสดุเป่ากลุ่ม Ti-Si ชนิด สามธาตุองค์ประกอบ	23
ตารางที่ 3.1	ค่าความพรุนตัวของชิ้นงาน Ti-Al	33
ตารางที่ 3.2	ค่าความพรุนตัวของชิ้นงาน Ti-Si	38
ตารางที่ 3.3	ค่าความพรุนตัวของชิ้นงานที่มีธาตุตัวเติมในกลุ่ม Ti-Si และเผาที่อุณหภูมิ ต่างๆ	43
ตารางที่ 3.4	องค์ประกอบทางเคมีของวัสดุเป่าทางการค้า	44
ตารางที่ 3.5	องค์ประกอบทางเคมีและความแข็งแรงในโครงสร้างจุลภาคของวัสดุเป่าทาง การค้า	45
ตารางที่ 3.6	สมบัติของชิ้นงานกลุ่ม Ti-Al ที่ขึ้นรูปเป็นวัสดุเป่า	47
ตารางที่ 3.7	สมบัติของชิ้นงานกลุ่ม Ti-Al ที่อุณหภูมิและเวลาการเผาต่างๆ เมื่อขึ้นรูปเป็น วัสดุเป่า	47
ตารางที่ 3.8	สมบัติของชิ้นงานกลุ่ม Ti-Si ที่ขึ้นรูปด้วยการเผาแบบให้แรงอัด	50
ตารางที่ 3.9	สมบัติของชิ้นงานวัสดุเป่ากลุ่ม Ti-Si ที่ขึ้นรูปด้วยการเผาแบบให้แรงอัด	51
ตารางที่ 3.10	คุณสมบัติของฟิล์มที่เตรียมจากวัสดุเป่า Ti-Al ประเภท Melted และ Sintered ด้วยเครื่องเคลือบผิวของ บริษัท นิซชินไทยแลนด์	53
ตารางที่ 3.11	สมบัติทางกายภาพของฟิล์มที่เตรียมจากวัสดุเป่าที่พัฒนาได้กลุ่ม Ti-Al เทียบกับวัสดุเป่าทางการค้า ด้วยเครื่องเคลือบผิวของบริษัท นาโนซิลด์	56
ตารางที่ 3.12	สมบัติทางกลของฟิล์มที่เตรียมจากวัสดุเป่าที่พัฒนาได้กลุ่ม Ti-Al เทียบกับ วัสดุเป่าทางการค้าด้วยเครื่องเคลือบผิวของบริษัท นาโนซิลด์	56

สารบัญรูป

	หน้า
รูปที่ 1.1 การทำงานของเครื่อง PVD แบบ Ion Plating/Cathodic Arc และ Sputtering	4
รูปที่ 1.2 แผนภูมิสมมูลระหว่างไททาเนียมและ อลูมิเนียม	7
รูปที่ 1.3 แผนภูมิสมมูลระหว่างไทเทเนียม-ซิลิคอน	8
รูปที่ 1.4 โครงสร้างผลึก Ti_5Si_3	8
รูปที่ 1.5 โครงสร้างผลึกของไทเทเนียมซิลิคอนคาร์ไบด์ (Ti_3SiC_2)	9
รูปที่ 1.6 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกวาดของภาคตัดบริเวณร่อง เกลียวขึ้นรูปโดยใช้ดอกสว่านที่มีอยู่ทั่วไป และไม่ใช้สารหล่อลื่น	10
รูปที่ 1.7 ความสัมพันธ์ ระหว่างการเปลี่ยนรูปและน้ำหนักกด ที่อุณหภูมิ $1300^{\circ}C$	11
รูปที่ 2.1 ขั้นตอนการเตรียมวัสดุเป่าและการเตรียมฟิล์ม	20
รูปที่ 3.1 XRD ของสารประกอบที่เตรียมจากสัดส่วนผสมของ Ti และ Al ต่างๆ หลังเผา $1300^{\circ}C$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ในบรรยากาศแก๊ส Ar	28
รูปที่ 3.2 XRD ของสารประกอบที่เตรียมจากส่วนผสม 50 at% Ti และ 50 at% Al เผาที่ อุณหภูมิต่างๆ เวลาในการคงอุณหภูมิ 1 นาที่ ในบรรยากาศแก๊สอาร์กอน	30
รูปที่ 3.3 XRD ของสารประกอบที่เตรียมจากส่วนผสม 40 at% Ti และ 60 at% Al เผาที่ อุณหภูมิต่างๆ เวลาในการคงอุณหภูมิ 1 นาที่ ในบรรยากาศแก๊สอาร์กอน	31
รูปที่ 3.4 DTA ของตัวอย่างแบบผงจากส่วนผสม 40 at% Ti และ 60 at% Al ในบรรยากาศ แก๊สอาร์กอน อัตราการให้ความร้อน $15^{\circ}C/min$	33
รูปที่ 3.5 DTA ของตัวอย่างที่อัดขึ้นรูปจากส่วนผสม 40 at% Ti และ 60 at% Al ใน บรรยากาศแก๊สอาร์กอน อัตราการให้ความร้อน $15^{\circ}C/min$	34
รูปที่ 3.6 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณ Al กับค่าปริมาตรรูพรุนในชิ้นงาน เผาที่อุณหภูมิ $1300^{\circ}C$ คงอุณหภูมิไว้เป็นเวลา 2 ชั่วโมง	34
รูปที่ 3.7 XRD ของสารประกอบที่เตรียมจากสัดส่วนผสมของ Ti และ Si ต่างๆ หลังเผาที่ $1300^{\circ}C$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ในบรรยากาศแก๊ส Ar	36
รูปที่ 3.8 XRD ของสารประกอบที่เตรียมจากสัดส่วนผสมของ 60 at%Ti 40 at%Si เผาที่ อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ในบรรยากาศแก๊ส Ar	38
รูปที่ 3.9 XRD ของสารประกอบที่เตรียมจากสัดส่วนผสมของ 70 at%Ti 30 at%Si เผาที่ อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ในบรรยากาศแก๊ส Ar	39
รูปที่ 3.10 XRD ของสารประกอบที่เตรียมจากสัดส่วนผสมของ Ti-Si-C เผาที่อุณหภูมิ $1400^{\circ}C$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ในบรรยากาศแก๊ส Ar	40
รูปที่ 3.11 XRD ของสารประกอบที่เตรียมจากสัดส่วนผสม 3Ti-Si-2C เผาที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ในบรรยากาศแก๊ส Ar	41

สารบัญรูป (ต่อ)

	หน้า
รูปที่ 3.12 XRD ของสารประกอบที่เตรียมจากการเติมคาร์บอนในสัดส่วนผสม 3Ti-Si เผาที่อุณหภูมิ 1600°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ในบรรยากาศแก๊ส Ar	42
รูปที่ 3.13 XRD ของวัสดุเป้าหมายการค้ำกลุ่ม Ti-Al	45
รูปที่ 3.14 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์ของวัสดุเป้าหมายการค้ำกลุ่ม Ti-Al	46
รูปที่ 3.15 โครงสร้างจุลภาคของวัสดุเป้าหมายกลุ่ม Ti-Al เผาที่อุณหภูมิและเวลาต่างๆ	48
รูปที่ 3.16 โครงสร้างจุลภาคของวัสดุเป้าหมายกลุ่ม Ti-Si เผาที่อุณหภูมิต่างๆ	51
รูปที่ 3.17 XRD ของสูตร 2Ti1Si1Al เมื่อเผาที่อุณหภูมิ 1200°C เวลา 1 h	51
รูปที่ 3.18 XRD ของสูตร 5Ti4.5Al0.5Si และ 5Ti4Al1Si เผาที่อุณหภูมิ 1200°C เวลา 1 h	52
รูปที่ 3.19 วัสดุเป้าหมายที่พัฒนาได้กลุ่ม Ti-Al	52
รูปที่ 3.20 วัสดุเป้าหมายที่พัฒนาได้กลุ่ม Ti-Si	52
รูปที่ 3.21 XRD ของฟิล์มที่เตรียมจากวัสดุเป้าหมายการค้ำกลุ่ม Ti-Al	54
รูปที่ 3.22 SEM ของฟิล์มที่เตรียมจากวัสดุเป้าหมายการค้ำกลุ่ม Ti-Al	54
รูปที่ 3.23 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์แสดงความหนาของฟิล์มจากการทดสอบด้วยเครื่อง Calotest	55
รูปที่ 3.24 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์ของรอยกดจาก Rockwell แสดงการยืดเกาะของฟิล์มอยู่ในระดับ HF1	56
รูปที่ 3.25 เปรียบเทียบคุณสมบัติของฟิล์มที่เตรียมจากวัสดุเป้าหมายกลุ่ม Ti-Al ที่สภาวะต่างๆ	57
รูปที่ 3.26 XRD ของฟิล์มที่เตรียมจากวัสดุเป้าหมายที่พัฒนาได้กลุ่ม Ti-Al	58
รูปที่ 3.27 SEM ของฟิล์มที่เตรียมจากวัสดุเป้าหมายที่พัฒนาได้กลุ่ม Ti-Al	59
รูปที่ 3.28 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์แสดงความหนาของฟิล์มเตรียมจากวัสดุเป้าสูตร 5Ti4.5Al0.5Si จากการทดสอบด้วยเครื่อง Calotest	60
รูปที่ 3.29 XRD ของฟิล์มเตรียมจากวัสดุเป้าสูตร 5Ti4.5Al0.5Si	61
รูปที่ 3.30 ชิ้นงานหลังเคลือบผิว	62

กิตติกรรมประกาศ

คณะผู้วิจัยขอขอบคุณสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย(สกว.) ที่ให้การสนับสนุนทุนในการดำเนินวิจัย และขอขอบพระคุณบริษัท นาโนซิลด์ จำกัด ที่ให้การสนับสนุนเครื่องมือในการเคลือบผิว PVD ชนิด cathodic arc เครื่องวัดความหนาของฟิล์ม (Calotest) รวมถึงการสนับสนุนข้อมูลและข้อแนะนำต่างๆจากคุณสุรศักดิ์ สุรินทร์พงษ์ ในการใช้ชิ้นงาน target ในเครื่องเคลือบผิวที่เป็นประโยชน์ต่องานวิจัย ขอขอบคุณ Mr. Gregory Favaro บริษัท CSM Instruments ประเทศสวิสเซอร์แลนด์ ที่สนับสนุนการวิเคราะห์ทดสอบฟิล์ม ด้วยเครื่อง Nanoindentation Hardness และ Scratch Adhesion test ขอขอบคุณ รศ. สุรสิงห์ ไชยคุณ จากมหาวิทยาลัยบูรพา ที่ให้ความอนุเคราะห์ในการใช้เครื่อง PVD ชนิด magnetron sputtering

ขอขอบคุณ Dr. Jun Ikeuchi ผู้เชี่ยวชาญจาก JICA ที่ให้คำปรึกษาแนะนำ และให้ข้อคิดที่ดีต่อโครงการอย่างสม่ำเสมอ ขอขอบคุณ ดร. ธาชาย เหลืองวรานันท์ อาจารย์จากวิศวกรรมโลหการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย และ นักศึกษาปริญญาโท นายเกษมสันต์ สุขวานิชรัตน์ และนางสาวพัชณี เทพนุ้ย ที่ร่วมศึกษาผลของอุณหภูมิในการเกิดเฟสสารประกอบ ขอขอบคุณ ดร.ปรีชา เต็มสุขสวัสดิ์ และนายไชยวัฒน์ โชควัฒน์วิกุล อาจารย์และนักศึกษาจากคณะพลังงานและวัสดุ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี ที่ร่วมวิเคราะห์คุณสมบัติของฟิล์ม และสุดท้ายนี้ขอขอบคุณ ผอ. ฝ่ายนวัตกรรมวัสดุ ดร.ชุตินา เอี่ยมโชติชวลิต ที่สนับสนุนความสะดวกในการใช้เครื่องมือ และสถานที่ในการวิจัย

บทคัดย่อ

รหัสโครงการ : IUG 5080007

ชื่อโครงการ : การพัฒนาวัสดุ $TiAl$ และ $TiSi$ สำหรับการเคลือบแข็งผิวโลหะด้วยเทคนิค PVD

ชื่อนักวิจัย : ศิริพร ลากเกียรติถาวร, ชุมพล บุษบก, ลักษณะ กรีทาเวทย์
ฝ่ายนวัตกรรมวัสดุ สถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย

email address : siriporn@tistr.or.th, slarpkia@yahoo.com

ระยะเวลาโครงการ : 28 กันยายน 2550 – กันยายน 2553

งานวิจัยนี้เป็นการพัฒนาวัสดุจากโลหะผสมกลุ่ม $Ti-Al$ และ $Ti-Si$ เพื่อใช้เป็นวัสดุเป้าหมายในการเคลือบแข็งของโลหะด้วยเทคนิค PVD งานแบ่งเป็น 2 ส่วนหลัก คือ ในช่วงแรกเป็นการพัฒนาวัสดุเป้าหมาย และหลังจากนั้นเป็นการนำเอาวัสดุเป้าหมายที่พัฒนาได้ไปใช้ในการเตรียมฟิล์มเคลือบผิว ในส่วนการพัฒนาวัสดุเป้าหมายได้ทำการปรับตัวแปรสัดส่วนผสม อุณหภูมิและเวลาการเผา วัสดุเป้าหมายสูตร $1Ti1Al$ เผาที่อุณหภูมิ $750^{\circ}C$ และ $1300^{\circ}C$ และ วัสดุเป้าหมายสูตร $5Ti4.5Al0.5Si$ เผาที่อุณหภูมิ $1200^{\circ}C$ ถูกเลือกมาขึ้นรูปเป็นชิ้นงานขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 6.5 เซนติเมตร หนา 1.5 เซนติเมตร เพื่อใช้กับเครื่อง PVD ในการเตรียมฟิล์ม เนื่องจากเป็นสูตรที่สามารถเตรียมเป็นชิ้นงานที่มีค่าความหนาแน่นสูงถึง 99% กระบวนการเคลือบผิวเตรียมในสภาวะสุญญากาศ ตั้งค่า bias voltage ที่แผ่นรองรับ 100 V และ ค่ากระแสในการ arc ที่ 70 A ปรับอุณหภูมิภายในระบบให้มีค่าประมาณ $420-450^{\circ}C$ ทำการปรับค่าความดันของแก๊สไนโตรเจนที่ 1, 1.5, และ 2 Pa และเวลาในการเคลือบนาน 90 นาที ผิวเคลือบที่เตรียมได้ถูกนำไปวิเคราะห์คุณสมบัติทางกายภาพ เคมีและทางกล พบว่าผิวเคลือบที่เตรียมจากวัสดุเป้าหมาย $1Ti1Al$ มีองค์ประกอบเฟสในฟิล์มที่เหมือนกันในทุกสภาวะ คือ $Ti_{0.5}Al_{0.5}N$ และฟิล์มมีคุณสมบัติที่ทัดเทียมหรือดีกว่าผิวเคลือบที่เตรียมจากวัสดุเป้าหมายทางการค้า ทั้งความเรียบผิว การยึดเกาะของฟิล์ม และความแข็งที่สูงในระดับ Supper hard (> 40 GPa) สำหรับฟิล์มที่เตรียมจากวัสดุเป้าหมาย $5Ti4.5Al0.5Si$ พบองค์ประกอบเฟส $Ti_{0.5}Al_{0.5}N$ เช่นกัน ฟิล์มที่ได้มีกับกับความแข็ง 37.96 GPa และสมบัติด้านการยึดเกาะอยู่ในระดับดี

คำหลัก : ไททาเนียม-อลูมิเนียม, ไททาเนียม-ซิลิกอน, วัสดุเป้าหมาย, PVD

ABSTRACT

Project Code : IUG 5080007**Project Title : Development of TiAl and TiSi materials for metal surface coating by PVD technique****Investigators :** Siriporn Larпкиattaworn, Chumpol Busabok, Laksana Kreethawate
Material Innovation Department, Thailand Institute of Scientific and
Technological Research**email address :** siriporn@tistr.or.th, slarpkia@yahoo.com**Project Duration :** 28 September 2007 – September 2010

This research is to develop Ti-Al and Ti-Si metal alloy for the use of PVD coating target. The work was separated into two parts, the first part is to develop the target and the second part is to use the developed target for film preparing in PVD system. To develop the target, the parameters of Ti:Al and Ti:Si ratio, sintering temperature and time was varied. The formula of 1Ti1Al sintered at 750°C and 1300°C and formula of 5Ti4.5Al0.5Si sintered at 1200°C were chosen to form the large specimens with size of 6.5 cm in diameter and 1.5 cm in thickness for installing in industrial PVD machine. These targets were prepared to high density up to 99%. The coating was processed in PVD machine by using deposition voltage and arc current at 100 V and 70 A, respectively. The deposition temperature and time were set at 420-450°C and 90 min and N₂ gas pressure was varied at 1, 1.5, and 2 Pa. After deposition, the film was characterized for physical, chemical, and mechanical properties. It was found that Ti_{0.5}Al_{0.5}N phase was observed in the film deposited from 1Ti1Al target in all conditions. The films perform good properties of surface roughness, adhesion, and excellent in hardness with supper hard level (> 40 GPa) which are comparable or better than those of films prepared from commercial target. In addition, Ti_{0.5}Al_{0.5}N phase also found in the film prepared from 5Ti4.5Al0.5Si target and the film performs good adhesion and high hardness of 37.86 GPa.

Keywords : Ti-Al, Ti-Si, Target, PVD

1. บทนำ

การเคลือบแข็งผิวจัดเป็นอุตสาหกรรมที่มีความสำคัญและจำเป็นมากต่อหลายๆ อุตสาหกรรม เช่น อุตสาหกรรมผลิตแม่พิมพ์ (Mold and Die) เครื่องมือตัด เจาะ (Cutting Tool) และ ชิ้นส่วนเครื่องยนต์ เครื่องจักร เป็นต้น การเคลือบผิวเป็นการเพิ่มคุณสมบัติของผิวชิ้นงาน ให้มีความแข็งแรงทนทานต่อการสึกหรอ สามารถใช้งานได้ดีแม้ที่อุณหภูมิสูงขึ้น ช่วยยืดอายุการใช้งานให้นานขึ้น ถึงแม้ว่าโรงงานผลิตแม่พิมพ์และเครื่องมือตัดเจาะมีอยู่จำนวนมากในประเทศ แต่ปริมาณการนำเข้าแม่พิมพ์และเครื่องมือตัดเจาะยังคงสูงถึง หมื่นล้านบาทในแต่ละปี (กรม ศุลกากร: 2549) สาเหตุหนึ่งคือ คุณภาพ เครื่องมือตัดเจาะและแม่พิมพ์ที่ผลิตในประเทศมี คุณภาพด้อยกว่าของที่นำเข้าจากต่างประเทศ ทั้งนี้เนื่องจากข้อจำกัดด้านเทคโนโลยีการผลิต โดยเฉพาะเทคโนโลยีการเคลือบผิว อุตสาหกรรมเคลือบผิวเครื่องมือเหล่านี้ที่เป็นเจ้าของโดยคนไทยมีน้อยมากในประเทศ ส่วนใหญ่เป็นกิจการที่ดำเนินการโดยชาวต่างชาติ ด้วยเหตุนี้การ สนับสนุนงานวิจัยแก่อุตสาหกรรมเคลือบผิวที่ดำเนินการโดยคนไทยช่วยสร้างความพร้อมและ คล่องตัว เพิ่มศักยภาพในการแข่งขันกับต่างชาติได้ เพื่อรองรับการเติบโตของอุตสาหกรรมผลิต ชิ้นส่วนยานยนต์ในอนาคต

การเคลือบผิวมีหลายวิธีแต่วิธีที่นิยมนำมาใช้ในการเคลือบผิวเครื่องมือตัดเจาะ แม่พิมพ์ และชิ้นส่วนเครื่องยนต์ เครื่องจักร คือวิธี Physical Vapor Deposition (PVD) เนื่องจากเทคนิคนี้ สามารถให้ผิวเคลือบที่มีคุณภาพสูง เช่น เคลือบ TiN, TiC, TiAlN, TiAlC เป็นต้น โดยใช้ อุณหภูมิการเคลือบที่ไม่สูงนักและไม่ต้องใช้สารเคมีซึ่งเป็นปัญหาต่อสิ่งแวดล้อม การเคลือบด้วย เทคนิค PVD นี้จะใช้วัสดุเป้า (Target) ซึ่งทำจากโลหะ หรือโลหะผสมเป็นสารตั้งต้นและใช้ กระแสไฟฟ้าทำให้ Target เกิดการแตกตัวเป็นไอออนทำปฏิกิริยากับก๊าซไนโตรเจน หรือคาร์บอน เกิดเป็นสารประกอบที่มีความแข็งสูง เคลือบลงบนผิวของชิ้นงาน ปัจจุบันอุตสาหกรรมเคลือบผิว โลหะด้วยเทคนิค PVD ในประเทศไทยทุกบริษัทต้องนำเข้าวัสดุ Target จากต่างประเทศ ซึ่งมี

ราคาสูงมาก โดยเฉพาะวัสดุ Target ชนิดโลหะผสมที่นิยมใช้กันมากคือ TiAl มีราคาประมาณ 6,000 – 15,000 บาท ต่อชิ้น ปริมาณการใช้ต้องเปลี่ยนทุก 20-100 ชั่วโมงใช้งาน ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับขนาดและคุณภาพของวัสดุ Target นอกจากนี้ตลาดอุตสาหกรรมเคลือบผิวในต่างประเทศ เริ่มมีความสนใจผิวเคลือบชนิดใหม่ TiSiN, TiSiAlN และ TiSiCN ซึ่งให้ความแข็งที่สูงมากและยังสามารถใช้งานที่อุณหภูมิสูงและต้านทานต่อ oxidation ได้ดี ผิวเคลือบชนิดนี้ต้องใช้วัสดุ Target โลหะผสมกลุ่ม TiSi ซึ่งยังไม่เป็นที่แพร่หลายในทางการค้า ดังนั้นหากสามารถพัฒนาวัสดุ Target TiAl และ TiSi ได้เองภายในประเทศ ควบคู่กับการใช้ความเชี่ยวชาญด้านเทคนิคการเคลือบที่อุตสาหกรรมมีอยู่ ช่วยให้อุตสาหกรรมเกิดความคล่องตัวในการพัฒนาเคลือบชนิดต่างๆ ได้ ด้วยต้นทุนการผลิตที่ต่ำ อุตสาหกรรมเคลือบผิวด้วยเทคนิค PVD จะเกิดความแข็งแกร่งทัดเทียมกับต่างประเทศได้

1.1 วัตถุประสงค์

1. เพื่อพัฒนาโลหะผสมชนิด TiAl และ TiSi สำหรับเป็นวัสดุเป้า (Target) ในการเคลือบผิวด้วยเทคนิค PVD
2. เพื่อพัฒนาผิวเคลือบ TiAlN และ TiSiN จากวัสดุเป้าที่เตรียมได้

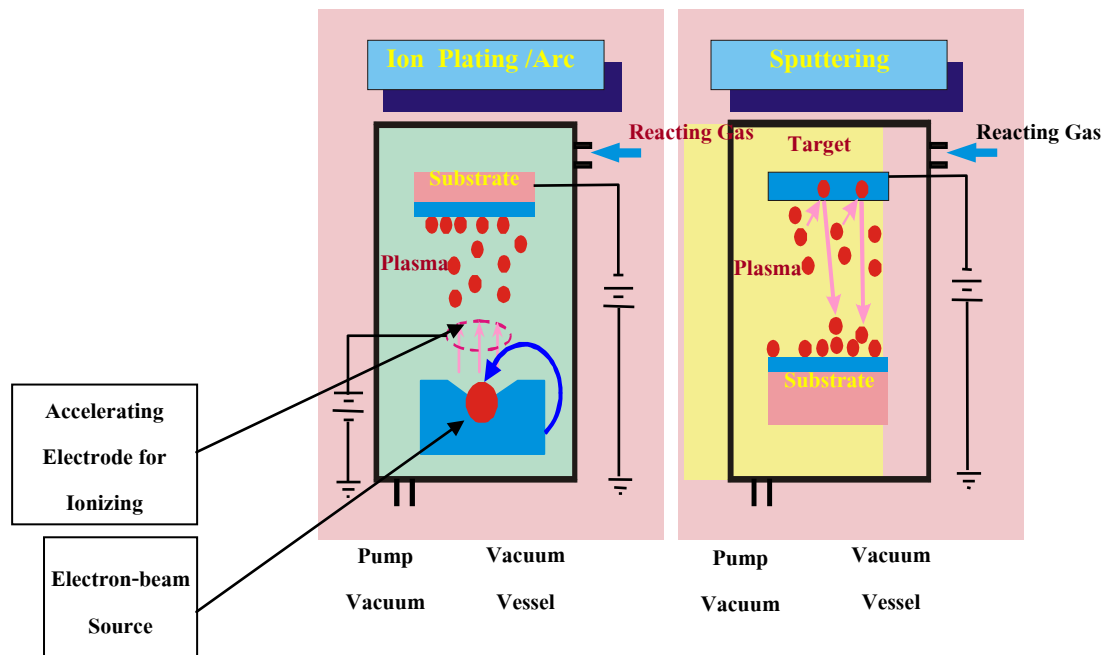
1.2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

เคลือบผิวแข็งหรือฟิล์มแข็ง (Hard Film) หมายถึง ผิวเคลือบที่มีความแข็งยิ่งยวดทนทานต่อการสึกกร่อนเนื่องจากการเสียดสี และความร้อนได้ดี นิยมเตรียมในรูปสารประกอบ เช่น TiN, TiAlN, TiC, ZrN, ZrCrN, และ TiZrN เป็นต้น ในยุคเริ่มต้นของการพัฒนานั้น TiN เป็นผิวเคลือบที่ถูกนำมาใช้งานสำหรับเครื่องมือตัดโดยทั่วไป TiN มีความแข็งในช่วง 2000-2800 HV สามารถเพิ่มอายุเครื่องมือตัดเจาะ 5-20 เท่า ต่อมาได้มีการพัฒนาผิวเคลือบ TiAlN (Titanium Aluminium Nitride) ซึ่งคงความแข็งได้ดีกว่าที่อุณหภูมิสูง เหมาะกับงาน High Speed

Machining ผิวเคลือบมีสีตั้งแต่ม่วงไปจนถึงดำ มีความแข็งประมาณ 3000-3200 HV ช่วยให้อายุการใช้งานเครื่องมือตัดเพิ่มสูงขึ้น

การเคลือบผิวแข็งมีหลายวิธีได้แก่ Electroplating, Carburization, Nitriding, Thermal Diffusion, Chemical Vapor Deposition (CVD) และ Physical Vapor Deposition (PVD) เป็นต้น การเคลือบผิวโดยวิธี PVD เป็นวิธีที่นิยมใช้กันมาก เนื่องจากวิธีนี้สามารถผลิตผิวเคลือบที่มีคุณภาพสูง โดยใช้อุณหภูมิต่ำ และไม่ต้องใช้สารเคมีซึ่งเป็นปัญหาต่อสิ่งแวดล้อม และไม่มีค่าใช้จ่ายในการจัดการน้ำหรือแก๊สทิ้งเนื่องจากปฏิกิริยาเคมีจากกระบวนการเคลือบ จัดเป็นวิธีเคลือบแบบเทคโนโลยีสะอาด¹ หลักการพื้นฐานการเคลือบแบบ PVD คือการทำให้สารหรือธาตุในวัสดุเป้ากลายเป็นไอหรือเปลี่ยนสถานะเป็นพลาสมา และทำปฏิกิริยากับแก๊สที่ป้อนเข้าระบบเกิดสารประกอบ เคลือบลงบนชิ้นงาน ดังแสดงในรูปที่ 1.1 วัสดุเป้าที่ใช้ทำจากโลหะ โลหะผสมหรือโลหะออกไซด์ซึ่งจะเป็นแหล่งของสารตั้งต้นในการทำปฏิกิริยากับแก๊สเพื่อให้เกิดเป็นสารประกอบที่มีความแข็งแรงเคลือบอยู่บนผิวของผลิตภัณฑ์ ระบบ PVD หลักๆ มี 3 ระบบ ได้แก่ ระบบ Electron Beam ระบบ Magnetron Sputtering และ ระบบ Cathodic Arc Deposition (CAD)

ผิวเคลือบชนิด TiN เป็นที่นิยมสำหรับการใช้งานที่มีระดับความแข็งปานกลาง เตรียมได้จากการใช้วัสดุเป้าที่ทำจากโลหะไททาเนียม(Ti) ทำปฏิกิริยากับแก๊สไนโตรเจน สำหรับผิวเคลือบแข็งชนิด TiAlN มีค่าระดับความแข็งที่สูงกว่า และคงค่าความแข็งที่อุณหภูมิสูงได้ดีกว่าเตรียมได้จากวัสดุเป้า Ti และ Al หรือ โลหะผสมของ TiAl ทำปฏิกิริยากับแก๊สไนโตรเจน ในการพัฒนาเพื่อเพิ่มความแข็งแรงของผิวเคลือบ วัสดุเป้าโลหะผสมชนิด TiAl และ TiSi ได้ถูกพัฒนาขึ้นสำหรับใช้เตรียมผิวเคลือบชนิด $Ti_xAl_{1-x}N$ และ $Ti_xSi_{1-x}N$ ตามลำดับ J.Y. Rauch² และ คณะได้ทำการเตรียมฟิล์ม Titanium aluminium nitride โดยใช้เทคนิค PVD แบบ RF reactive sputtering ที่มีวัสดุเป้า Ti และ Al นำมาประกอบเข้าด้วยกันตามสัดส่วนของพื้นที่ พบว่าการ



รูปที่ 1.1 การทำงานของเครื่อง PVD แบบ Ion Plating/Cathodic Arc, และ Sputtering

ควบคุมให้ได้ฟิล์ม $Ti_xAl_{1-x}N$ ที่มีความสม่ำเสมอทำได้ยาก นอกจากนี้การเตรียมวัสดุเป้าโดยวิธีนี้ จำเป็นต้องมีวิธีการยัด Ti และ Al เข้าด้วยกัน และสิ่งที่ต้องคำนึงถึงเพื่อให้เกิดการยึดเกาะที่ดี บริเวณรอยต่อระหว่าง Ti และ Al คือการพัฒนาด้านการแพร่ของทั้ง 2 สารเข้าหากัน ดังนั้นจึงมีงานวิจัยที่ศึกษาผลของอุณหภูมิและเวลาในการแพร่ที่บริเวณรอยต่อของสารและทำการวัดความแข็งแรงของรอยต่ออุณหภูมิที่อุณหภูมิต่าง ๆ²⁻⁴ $TiSiN$ มีคุณสมบัติเหมาะที่จะนำไปใช้กับการเคลือบผิวที่ต้องการความแข็งแรงสูงและทนต่อการเกิดออกซิเดชันได้ดีกว่าฟิล์มชนิด $TiAlN$ มาก⁵ นอกจากนี้ยังพบว่าสารประกอบชนิด Ti_3SiC_2 เป็นสารที่มีคุณภาพทางกลที่ดีเยี่ยม ทั้งในด้านความแข็งแรง ความทนต่อแรงอัด และไม่เปลี่ยนแปลงรูปร่างขณะใช้งานที่อุณหภูมิสูง ที่ผิวมีความลื่นตัวช่วยลดความเสียหายขณะใช้งาน^{6,7}

1.2.1 โลหะผสมและสารประกอบกึ่งโลหะกลุ่ม Ti-Al และ Ti-Si

โลหะผสมและสารประกอบกึ่งโลหะ (metal alloys and intermetallic compounds) สามารถขึ้นรูปโดยวิธีการของโลหะผงและวิธีการหล่อแบบโลหะหลอมเหลว การขึ้นรูปโดยวิธีการโลหะผงจะใช้อุณหภูมิต่ำกว่าวิธีการหล่อแบบเนื่องจากในขั้นตอนการเผาผนึก (Sintering) จะใช้อุณหภูมิที่ต่ำกว่าจุดหลอมเหลวของสารช่วยให้ผงโลหะเชื่อมติดกันและมีความแข็งแรงมากขึ้น การขึ้นรูปในกลุ่มนี้รวมถึงการให้แรงอัดพร้อมกับทำให้อุณหภูมิเรียกกระบวนการนี้ว่า hot pressing หรือ pressure sintering หรือในบางกรณีชิ้นงานที่ผ่านการเผาผนึกแล้วนำมาให้ความร้อนพร้อมแรงอัดอีกครั้ง เรียกว่า hot isostatic pressing สำหรับการขึ้นรูปโดยการหล่อแบบ จะต้องให้ความร้อนสูงจนกระทั่งถึงจุดหลอมเหลวของผงโลหะและแช่ไว้จนเกิดการหลอมเหลวทั้งหมดแล้วค่อยเทในแบบ

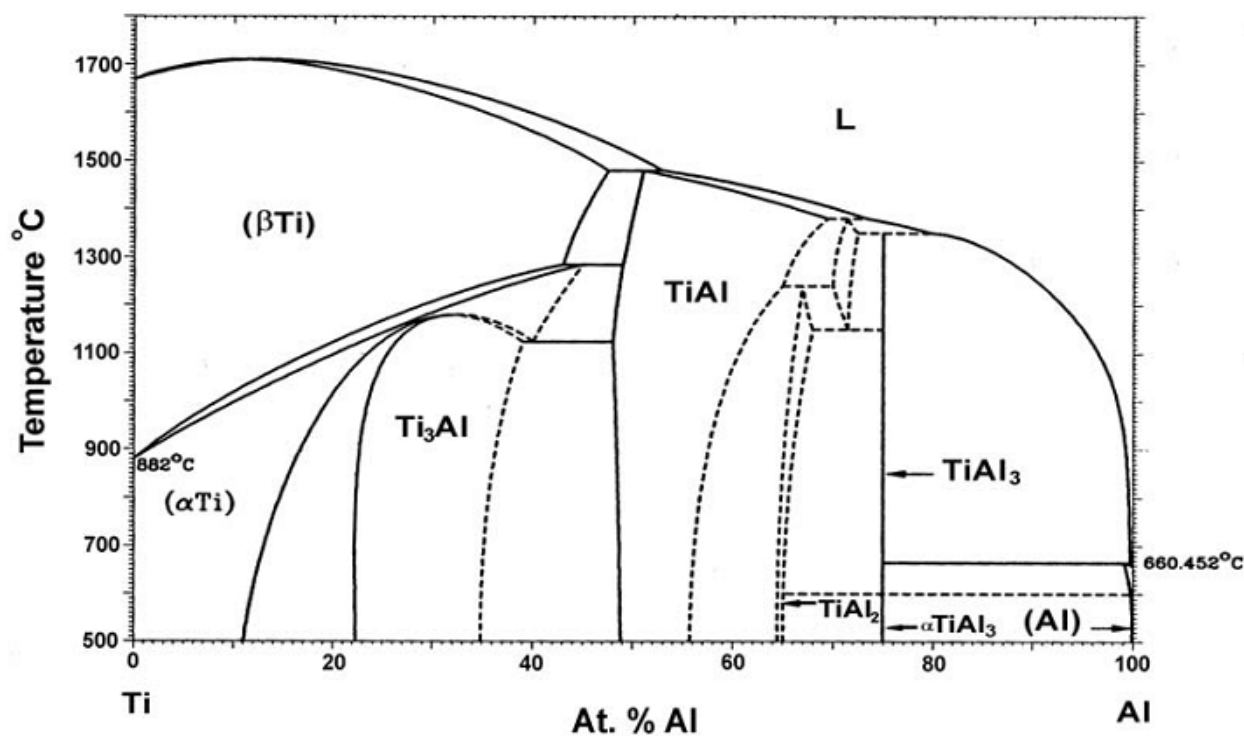
โลหะผสมและสารประกอบกึ่งโลหะ ได้รับความสนใจนำไปใช้งานในด้านต่างๆเป็นอย่างมาก เนื่องจากมีช่วงการใช้งานที่อุณหภูมิสูงค่อนข้างกว้าง โลหะผสมและสารประกอบกึ่งโลหะมีจุดหลอมเหลวที่สูง ความแข็งแรงสูง ทนทานต่อการเกิดออกซิเดชันและมีความต้านทานการเกิด creep ที่สูงมาก TiAl มีคุณสมบัติการขยายตัวทางความร้อนที่ต่ำ ค่าความแข็งแรงต่อมวลและความจุความร้อนเฉพาะที่สูงมาก จากความต้องการใช้งานที่สูงขึ้นจึงมีการพัฒนาคุณสมบัติโดยการเติมสารตัวเติมในสารประกอบเพื่อให้ได้คุณสมบัติตามความต้องการของอุตสาหกรรม เช่น การเติมโลหะวาเนเดียม (V) และ นิกเกิล (Ni) เป็นต้น เพื่อเพิ่มคุณสมบัติทางกล ความต้านทานการเกิด creep และความต้านทานการนำไฟฟ้าที่ดีขึ้น สมบัติของสาร TiAl, Ti₃Al, และ Nickel-based superalloys แสดงดังตารางที่ 1.1 โครงสร้างองค์ประกอบเฟสของสารประกอบกึ่งโลหะในกลุ่ม Ti-Al จะแปรตามอุณหภูมิและสัดส่วนปริมาณของโลหะ Ti และ Al ดังเฟสไดอะแกรมในรูปที่ 1.2

โลหะผสมหรือสารประกอบกึ่งโลหะกลุ่ม Ti-Si เป็นที่นิยมในวัสดุโครงสร้างที่ใช้งานที่อุณหภูมิสูงเช่น นำไปใช้เป็นชิ้นส่วนยานอวกาศ ตัวให้ความร้อนในเตา (heating element)

หรือใช้เป็นผิวเคลือบที่ทนต่อการใช้งานที่อุณหภูมิสูง สารประกอบของ ไทเทเนียม-ซิลิคอน เรียกว่า ไทเทเนียมซิลิไซด์ (titanium silicide) ทนต่อความร้อน เนื่องจากมีอุณหภูมิสลายตัวที่อุณหภูมิสูง ประกอบด้วย 5 เฟส ตามเฟสไดอะแกรมดังรูปที่ 1.3 ได้แก่ TiSi_2 สลายตัวที่อุณหภูมิ 1480°C TiSi มีการสลายตัวที่อุณหภูมิ 1570°C Ti_5Si_4 มีการสลายตัวที่อุณหภูมิ 1920°C Ti_5Si_3 มีการสลายตัวที่อุณหภูมิ 2130°C และ Ti_3Si มีการสลายตัวที่อุณหภูมิ 1170°C

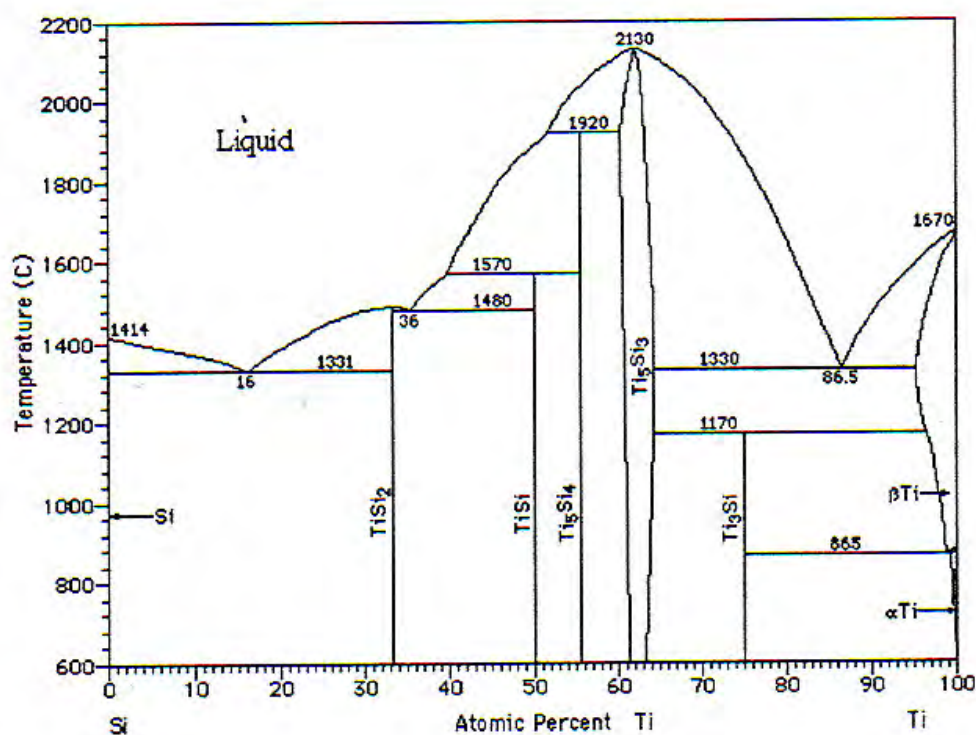
ตารางที่ 1.1 สมบัติของ titaniumaluminide alloys และ superalloys⁸

Poperties	Ti_3Al alloy	TiAl alloy	Nickel-based superalloys
Density (g/cm^3)	4.1-4.7	3.8-4.0	8.3
Young's modulus(GPa)	120-145	160-175	206
Ductility(%)	2-5	1-3	3-5
Yield strength(MPa)	700-900	400-650	1100
Thermal conductivity (W/m.K)	7	22	11
Phase stability limit($^{\circ}\text{C}$)	1180	1440	1450
Creep limit ($^{\circ}\text{C}$)	750	900	1090
Oxidation limit ($^{\circ}\text{C}$)	650	900	1090

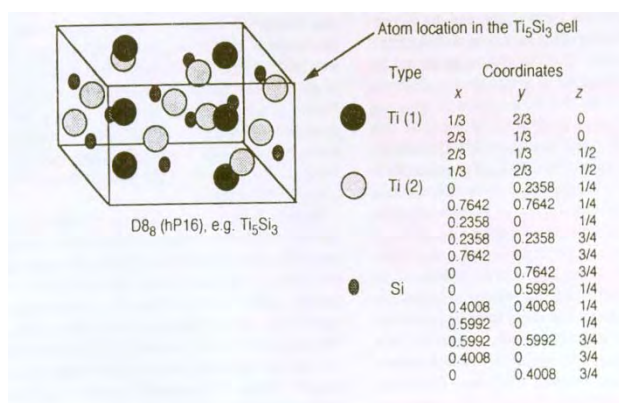


รูปที่ 1.2 แผนภูมิสมดุระหว่าง ไททาเนียมและ อลูมิเนียม^{9,11}

สารประกอบซิลิไซด์ Ti_5Si_3 คือสารประกอบที่เสถียรที่สุดในกลุ่ม Ti-Si มีโครงสร้างผลึก ดังรูปที่ 1.4 ซึ่งเหมาะที่จะนำไปพัฒนาเพื่อใช้งาน อันเนื่องมาจากการมีอุณหภูมิหลอมตัวสูง ดังกล่าวข้างต้นมีความหนาแน่นต่ำคือ 4.32 g/cm^3 ความแข็งสูง 11.3 GPa ซึ่งสัมพันธ์กับ ค่า ยังก์มอดูลัส (Young's modulus) 225 GPa และมีรายงานจากการทดลอง พบว่า Ti_5Si_3 เป็นอิน เทอร์มีเดียทเฟส ในการสังเคราะห์ สารประกอบไทเทเนียมซิลิคอนคาร์ไบด์ (Ti_3SiC_2) ที่เตรียม ได้จากการเติมคาร์บอนในสารประกอบกลุ่ม Ti-Si

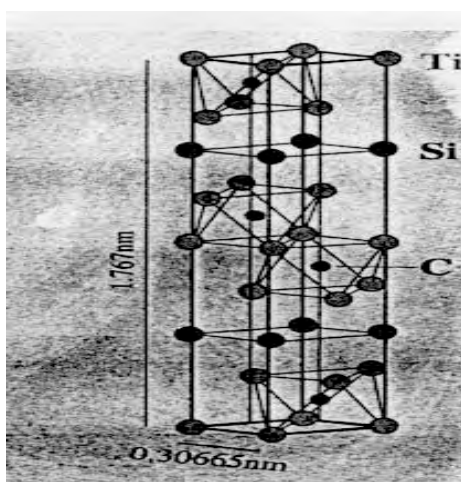


รูปที่ 1.3 แผนภูมิสมดุระหว่างไทเทเนียม-ซิลิคอน^{10,11}

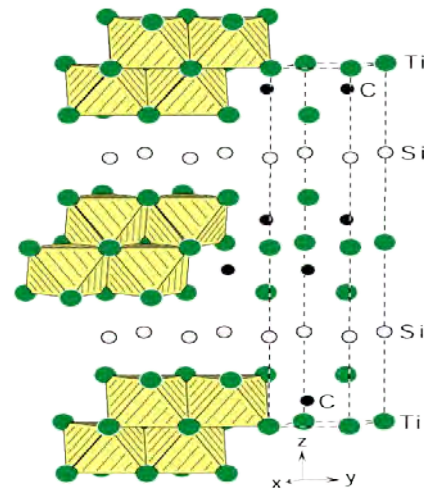


รูปที่ 1.4 โครงสร้างผลึก Ti₅Si₃¹²

สารประกอบไทเทเนียมซิลิคอนคาร์ไบด์ (Ti_3SiC_2) มีโครงสร้างผลึกเป็นหกเหลี่ยม (hexagonal) ที่ประกอบไปด้วยระนาบของซิลิคอน ที่เชื่อมต่อโครงสร้างออกตะฮีดรอลของไทเทเนียมคาร์ไบด์ (octahedral) ที่แยกกันอยู่ใกล้กับ close pack ของชั้นไทเทเนียม ดังรูปที่ 1.5



(ก)

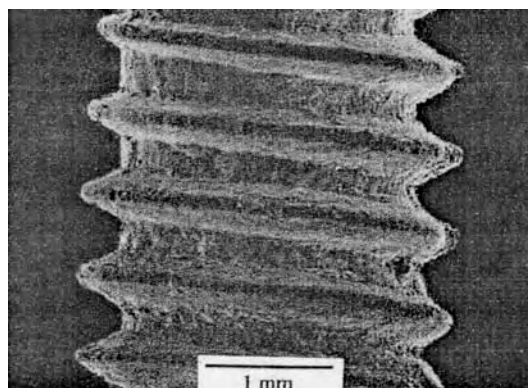


(ข)

รูปที่ 1.5 โครงสร้างผลึกของไทเทเนียมซิลิคอนคาร์ไบด์ (Ti_3SiC_2)^{13,14}

สารประกอบ Ti_3SiC_2 มีจุดหลอมเหลว สูงกว่า 3000°C ความหนาแน่นทางทฤษฎีเท่ากับ 4.53 กรัม/ลูกบาศก์เซนติเมตร ค่ายังโมดูลัสเท่ากับ 320 GPa ค่าความแข็งที่ได้จากการทดลองอยู่ในช่วง 4-8 GPa¹⁵ การนำไปใช้งานนิยมใช้เป็นสารเคลือบผิวต้านทานการเสียดสีและการเกิดออกซิเดชันที่อุณหภูมิสูง สารประกอบไทเทเนียมซิลิคอนคาร์ไบด์ เป็นสารประกอบในวัสดุกลุ่มเซรามิก ที่อยู่ในเฟส “ $\text{M}_{n+1}\text{AX}_n$ ” ซึ่ง M เป็นธาตุในกลุ่มแรกของธาตุทรานซิชัน (ส่วนมากอยู่ในกลุ่ม IIIA และ IVA) และ X เป็นได้ทั้ง คาร์บอนและไนโตรเจน เป็นธาตุที่นักวิทยาศาสตร์ และนักฟิสิกส์ให้ความสนใจ เพราะมีคุณสมบัติที่พิเศษของ โลหะและเซรามิกผสมกัน คือมีทั้งคุณสมบัติการนำไฟฟ้าและการนำความร้อน

คุณสมบัติทางความร้อน และ ความจุความร้อนจำเพาะของ Ti_3SiC_2 ที่มีความหนาแน่นเท่ากับ 4.48 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตรที่ 27 องศาเซลเซียสมีค่า 43 W/ m.K (588 J / kg.K) ซึ่งใกล้เคียงกับคุณสมบัติการนำความร้อน และ ความจุความร้อนจำเพาะของไทเทเนียมคือ 31 W/ m.K (523 J/ kg.K) มีค่าคลาดเคลื่อนที่ยอมรับได้ก่อนจะเกิดความเสียหาย (damage tolerant) มีพร้อมทั้งคุณสมบัติความสามารถในด้านการกลึงไสด้วยเครื่อง (machineability) ซึ่งสามารถเป็นสารหล่อลื่นในตัวเอง เช่น การเจาะรูสำหรับทำเกลียวสามารถใช้เครื่องมือทั่วไปที่ทำจากเหล็กกล้าเครื่องมือแบบรอบสูง (high speed) โดยไม่ต้องใช้สารหล่อลื่น ร่องเกลียวที่ได้จากการเจาะมีขนาดแม่นยำ และไม่มีครีบจากการเจาะ ดังรูปที่ 1.6

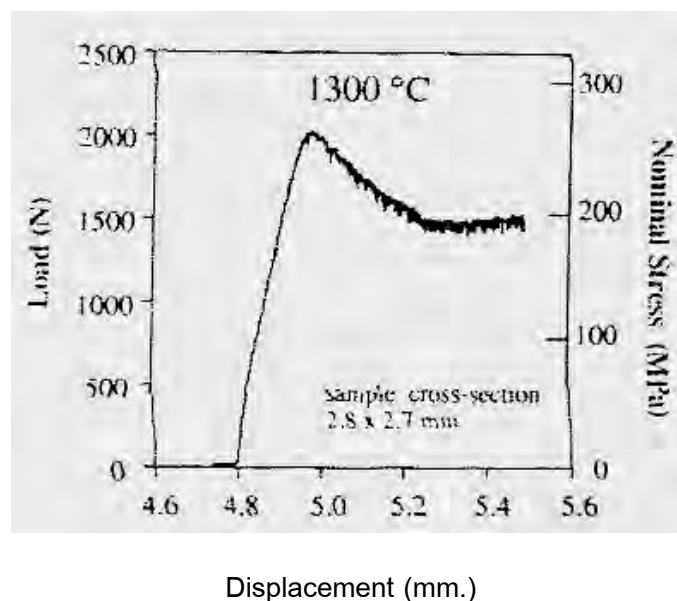


รูปที่ 1.6 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกวาดของภาคตัดบริเวณร่องเกลียว ขึ้นรูปโดยใช้ดอกสว่านที่มีอยู่ทั่วไป และไม่ใช้สารหล่อลื่น ¹⁶

นอกจากนี้สารประกอบ Ti_3SiC_2 ยังมีคุณสมบัติต้านทานการเกิดความเสียหายจากการเปลี่ยนอุณหภูมิสูงโดยฉับพลัน (Thermal shock resistance) มีความหนาแน่นสัมพัทธ์ต่ำ (relative density) เสถียรที่อุณหภูมิสูงถึง 1700°C ในบรรยากาศของแก๊สเฉื่อย และ สุญญากาศ สารประกอบไทเทเนียมซิลิคอนคาร์ไบด์มีค่ายังโมดูลัสที่วัดด้วยเทคนิคเรโซแนนซ์ฟรีควเอนซี (resonance frequency Technique) เท่ากับ 320 GPa มีค่าความแข็งวัดในหน่วยวิกเกอร์เป็น 4 GPa ซึ่งใกล้กับค่าต่ำสุดที่เคยทำการทดลองได้ ซึ่งอาจเป็นผลจากความบริสุทธิ์

ของตัวอย่าง ค่าความแข็งแรงต่อแรงดัด (Flexural strength) หรือ MOR จากการทดสอบแรงดัดโค้งแบบแรงกด 4 จุดมีค่า 260 ± 20 MPa ซึ่งไม่สูงมาก ซึ่งในทางทฤษฎีคาดว่าถ้าขนาดเกรนมีความละเอียดขึ้นจะมีผลทำให้ค่า MOR สูงขึ้น

ความแข็งแรงในการรับแรงกดของสารประกอบไทเทเนียมซิลิคอนคาร์ไบด์ที่อุณหภูมิ 1300°C จากตัวอย่างขนาด 2.7 มม. $\times$ 1.8 มม. $\times$ 4.3 มม. ด้วยเครื่อง EDM โดยใช้อัตราการกัด 0.0033 มม./วินาที และไม่ลดแรงเสียดทานระหว่างตัวอย่างกับหัวกดมีค่าเท่ากับ 260 ± 5 MPa จากรูปที่ 1.7 แสดงความสัมพันธ์ ระหว่างการเปลี่ยนรูปและน้ำหนักกด ซึ่งแสดงค่า substantial yield ซึ่งสูงกว่า โลหะผสมพิเศษ (superalloy) ที่มีอยู่ในปัจจุบัน



รูปที่ 1.7 ความสัมพันธ์ ระหว่างการเปลี่ยนรูปและน้ำหนักกด ที่อุณหภูมิ 1300°C .¹⁶

ค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนที่วัดที่อุณหภูมิ $25-1000^{\circ}\text{C}$ คือ $(10 \pm 1) \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ ค่านี้นต่ำกว่าไทเทเนียมบริสุทธิ์เล็กน้อย ความต้านทานทางไฟฟ้าที่อุณหภูมิห้องมีค่าเท่ากับ $4.5 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$ และสูงขึ้นเมื่ออุณหภูมิต่ำลง ค่าสัมประสิทธิ์ของอุณหภูมิต่อ

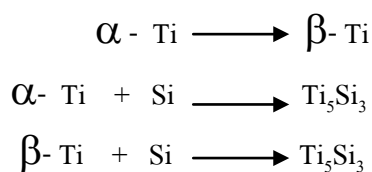
ความต้านทานคือ $0.019^{\circ}\text{C}^{-1}$ ที่อุณหภูมิ 50-300 K และพบว่าค่าการนำไฟฟ้าของไทเทเนียมซิลิคอนคาร์ไบด์สูงกว่าไทเทเนียมบริสุทธิ์ ($2.3 \times 10^6\text{ S/m}$) หรือ ไทเทเนียมคาร์ไบด์ ($1.6 \times 10^6\text{ S/m}$)

1.2.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับสารประกอบ Ti-Al และ Ti-Si

Kimura และคณะ¹⁷ ได้ทำการทดลองผสมผงไททาเนียมและผงอลูมิเนียมตามสัดส่วนโดยโมลที่เท่ากัน และได้ทำการเปลี่ยนแปลงค่าอุณหภูมิในการเผาที่เตา Hot press ที่อุณหภูมิ 650, 800, 950, 1100 และ 1250°C เพื่อสำหรับไปใช้เป็นเป้าในกระบวนการ arc ion plating (AIP) สำหรับเครื่องเคลือบผิว PVD ผงที่ถูกผสมแล้วจะถูกอัดด้วยแรง 15 MPa ในสภาพไร้บรรยากาศ อัตราการให้ความร้อนประมาณ 20 องศาต่อนาที เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นถึง 600°C อัตราการให้ความร้อนจะถูกปรับลดลงให้เหลือประมาณ 5 องศาต่อนาที พบว่าชิ้นงานหลังเผามีความหนาแน่นเพิ่มขึ้นจาก 2.91 g/cm^3 ที่อุณหภูมิ 650°C ถึง 3.76 g/cm^3 ที่อุณหภูมิ 1250°C และรูปทรงของชิ้นงานจะลดลงเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ปริมาตรรูปทรงประมาณ 24% ที่อุณหภูมิ 650°C เหลือ 1% ที่อุณหภูมิ 1250°C และพบว่าที่อุณหภูมิการเผาสูงขึ้นเฟส Ti และ Al ลดลง ในขณะที่ เฟส TiAl_3 และ Ti_3Al มีมากขึ้น ท้ายที่สุดเกิดเป็นเฟส TiAl สำหรับปฏิกิริยาระหว่าง Ti และ Al ที่อุณหภูมิต่ำ $520-650^{\circ}\text{C}$ ได้ถูกศึกษาโดย L. Xu และคณะ¹⁸ โดยใช้แผ่นฟอยล์ Al และ Ti อัดเป็นชั้นๆ ซ้อนสลับกันด้วยแรงอัด 50 MPa ที่อุณหภูมิ $520-650^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 3 ชั่วโมง จากนั้นทำการวัดความหนาบริเวณรอยต่อที่เกิดปฏิกิริยา จากภาพตัดขวางถ่ายจากเครื่อง SEM พบว่าความหนาที่บริเวณรอยต่อจะเพิ่มขึ้นตามเวลาและอุณหภูมิในการให้ความร้อน จากการวิเคราะห์ด้วย XRD พบสารประกอบ TiAl_3 และ พบมากที่บริเวณใกล้ Ti แสดงถึงการแพร่ของ Al เข้าไปใน Ti เมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการให้ความร้อนเป็น $700-800^{\circ}\text{C}$ เกิดสารประกอบใหม่ TiAl ที่เกิดจากปฏิกิริยาระหว่าง Ti และ TiAl_3

Y. Jiang และคณะ¹⁹ ได้ศึกษาผลของปริมาณ Al ต่อความพรุนที่เกิดขึ้นใน Ti-Al alloy โดยทำการเผาผนึกส่วนผสมของสาร Ti และ Al ในเตาสัญญากาศที่ความดัน 10^{-3} Pa หลังการเผาพบว่าชิ้นงานมีการขยายตัวเพิ่มขึ้นตามปริมาณ Al ที่เพิ่มขึ้นและพบรูพรุนเกิดขึ้นมากในเนื้อของชิ้นงานด้วย Y.H. Park และ คณะ²⁰ ได้ศึกษาโครงสร้างเฟสของสารประกอบกลุ่ม Ti-Al ที่เตรียมจากการขึ้นรูปโดย Hot Isostatic Pressing (HIP) ที่อุณหภูมิ 1200-1300 °C ภายใต้แรงดัน 150 MPa พบว่า ที่อุณหภูมิ 1200 และ 1300 °C ให้โครงสร้างเฟสที่ไม่ต่างกัน ยกเว้นชิ้นงานที่เตรียมจากอัตราส่วนของ Ti:Al เท่ากับ 4:6 ที่อุณหภูมิ 1200°C พบเพียงเฟสเดียวของ TiAl ในขณะที่อุณหภูมิสูงขึ้น 1300°C พบสองเฟสเกิดร่วมกันระหว่าง $TiAl_3$ และ TiAl David E. Alman และคณะ²¹ ได้ศึกษาปฏิกิริยาระหว่าง TiAl- Ti_5Si_3 โดยการเติม Ti_5Si_3 ในสัดส่วน ตั้งแต่ 0-20% พบว่า การเพิ่มปริมาณ Si มีผลต่อการขยายตัวที่ลดลงในขณะที่เกิดปฏิกิริยาระหว่าง Ti และ Al

D.P.Riley, C.P. Oliver และ E.H. Kisi²² ได้ศึกษาการเตรียมสารประกอบ Ti_5Si_3 จากไทเทเนียมและซิลิคอน ด้วยเทคนิค self propagating high –temperature synthesis (SHS) โดยเตรียมส่วนผสม Ti-Si สัดส่วน Ti 5 โมลและ Si 3 โมล เผาในเตาสัญญากาศ ความดัน 10^{-2} mbar ให้ความร้อนจากอุณหภูมิห้องถึง 1323 K ผลการเปรียบเทียบเฟสเริ่มต้นและเฟสที่เกิดขึ้นระหว่างปฏิกิริยาแสดงกลไกปฏิกิริยาพบว่า มีการเปลี่ยนจาก ไทเทเนียมแอลฟา สู่ เบตา ซึ่งเริ่มจากการแพร่ระหว่างกัน และกระตุ้นด้วยการเผาไหม้แบบคายความร้อน และเกิดสารประกอบเฟส Ti_5Si_3 ขึ้นโดยตรงจากปฏิกิริยาของ เบตา-ไทเทเนียม และ ซิลิคอน เป็นไปตามปฏิกิริยาดังนี้



Sun Zhimei และ คณะ²³ ได้สังเคราะห์ ไทเทเนียมซิลิคอนคาร์ไบด์ (Ti_3SiC_2) จาก Ti-Si-C ด้วยปฏิกิริยาแบบ solid-liquid reaction โดยผสมผงไทเทเนียม ซิลิคอน และกราไฟท์ ด้วยอัตราส่วน 0.42 : 0.23 : 0.35 และ เติมนิกเกิลผง 4% โดยน้ำหนักเพื่อช่วยให้เกิดเฟสของเหลว เฝาน้ำในท่อ SiC ที่ควบคุมบรรยากาศแก๊สอาร์กอน ที่อุณหภูมิ 1200-1300°C 2 ชม. พบว่าอุณหภูมิ 1250 °C เกิดสารประกอบ Ti_3SiC_2 สูงสุดถึง 80% Tamer El-Raghy และ Michel W. Barsoum²⁴ เตรียมไทเทเนียมซิลิคอนคาร์ไบด์ Ti_3SiC_2 จาก Ti:SiC:C ด้วยการเผาผืนิกแบบใช้แรงดันทุกทิศทาง (HIP) ที่อุณหภูมิ 1200-1600°C เป็นเวลา 0-24 ชม. ได้ทำการศึกษาปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น ที่อุณหภูมิ 1200°C พบอินเตอร์มีเดียทเฟส คือ TiC_x และ $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{C}_x$ มีความหนาแน่นสูง เมื่อเพิ่มอุณหภูมิ Ti_3SiC_2 จะเสถียรที่อุณหภูมิ 1600°C ในสุญญากาศ และในบรรยากาศอาร์กอนเป็นเวลา 24 ชม. และพบว่าเฟส TiC ที่เหลืออยู่ช่วยยับยั้งเกรนโต ในลักษณะแอนไอโซทรอปิกได้ Songlan Yang, Zheng Ming Sun, Hitoshi Hashimoto²⁵ ทำการทดลอง โดยสังเคราะห์ Ti_3SiC_2 จาก ผงผสม Ti : Si: TiC เฝานิกหลายช่วงอุณหภูมิจาก 700 ถึง 1200 °C พบว่าอินเตอร์มีเดียทเฟสที่เกิดระหว่างการให้ความร้อนคือ Ti_5Si_3 , TiC และ Si และมีผลต่อการเกิด Ti_3SiC_2



Zheng Ming Sun และคณะ²⁶⁻²⁸ ประสบความสำเร็จจากการสังเคราะห์ผง Ti_3SiC_2 จาก 3 การทดลอง โดยใช้ส่วนผสม Ti, Si และ TiC เฝานิกที่ อุณหภูมิ 1100-1400°C ในสุญญากาศ พบว่า อุณหภูมิ 1250 -1300°C เกิดเฟสของ Ti_3SiC_2 เป็นปริมาณที่สูงกว่า 99% เมื่อเฝานิกในช่วงอุณหภูมิ 1300--1500 °C ในสุญญากาศ และในอาร์กอนเป็นเวลา 2-6 ชม. พบว่าความหนาแน่นของ Ti_3SiC_2 ที่เฝานิกในบรรยากาศของอาร์กอนมีความหนาแน่นสูงกว่าในสุญญากาศ การทดสอบความแข็งวิกเกอร์ ของสารประกอบ Ti_3SiC_2 ที่เตรียมจากกระบวนการแตกต่างกัน²⁹ ความแข็งของผลึกเดี่ยวขนาดเล็กที่เตรียมโดยเทคนิคเคลือบไอทางเคมี (CVD) วัดความแข็งด้วย knoop ที่ระนาบปกติเท่ากับ 12-15 GPa และที่ basal plane

เท่ากับ 3-4 GPa การทดสอบความแข็งตัวอย่างที่เตรียมด้วย hot press วัดความแข็งได้ประมาณ 6 GPa การทดสอบความแข็งตัวอย่าง Ti_3SiC_2 ที่มี TiC ร่วมด้วยมีค่าความแข็งประมาณ 4 GPa การทดสอบความแข็งตัวอย่าง Ti_3SiC_2 ที่ 98% มีค่าความแข็งประมาณ 4 GPa และกลไกการเปลี่ยนรูปของรอยกดมีลักษณะ เป็นแบบการเปลี่ยนรูปแบบคืบรูป (ductile)

1.2.3 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการเตรียมฟิล์มชนิด Ti-Al-N และ Ti-Si-N

Ma และคณะ³⁰ ศึกษาการเปลี่ยนรูปและการแตกหักของผิวเคลือบ TiN และ TiAlN ที่เคลือบโดยวิธี PVD multisource cathodic arc evaporation บนแผ่นเหล็ก V820 nitridable steel และทดสอบความแข็งโดยใช้ nanoindentation ซึ่งผิวเคลือบ TiN และ TiAlN ในงานวิจัยนี้เตรียมจากวัสดุ targets ไททาเนียม (99.99 %) และ target ที่มีอัตราส่วน Ti:Al เท่ากับ 1:1 พบว่าผิวเคลือบ TiAlN มีการเปลี่ยนรูปและเสียหายน้อยกว่าผิวเคลือบ TiN โดยรอยแตกที่พบเกิดขึ้นตาม Columnar ของขอบเกรน ที่เกิดจากการรับน้ำหนักกด จากการตรวจสอบค่าความแข็งของผิวเคลือบพบว่า ผิวเคลือบ TiAlN และ TiN มีค่าความแข็ง 30 และ 24 GPa ตามลำดับ Cheng-Hsun Hsu และคณะ³¹ ศึกษาการเคลือบฟิล์ม (Ti,Al)N ลงบนเหล็กกล้าเครื่องมืองานเย็น SKD11 โดยใช้วิธี PVD cathodic arc วัสดุ targets เตรียมขึ้นจากโลหะผสม Ti-Al (50–50 at.%) ค่าศักย์ไฟฟ้าที่ target 1000 V ตั้งสภาวะในการเคลือบระบบสุญญากาศและไนโตรเจนในการเกิดปฏิกิริยาที่ความดัน 0.2 Pa ใช้กระแสที่ป้อนให้กับ Target 50A ศักย์ไฟฟ้าที่แผ่นรองรับ 120 V อุณหภูมิของแผ่นรองรับ 300 °C ระยะเวลาในการเคลือบ 35 นาที ความเร็วในการหมุนชิ้นงาน 4 rpm ซึ่งพบว่าผิวเคลือบที่ได้ มีเฟส (Ti,Al)N ที่ผสมกันระหว่าง TiN และ TiAlN โดยฟิล์มที่ได้มีความหนา 1 μm ความขรุขระของพื้นผิวมีค่า 0.11 μm และ ค่าความแข็งของพื้นผิว 1552 HV

ผลขององค์ประกอบเฟสใน target ต่อสมบัติของผิวเคลือบ TiAlN ได้ถูกศึกษาโดย Rauch และคณะ³² โดยวัสดุ target เตรียมขึ้นจาก ผงไททาเนียม (99.6%) และอลูมิเนียม

(99.7%) ทำการเคลือบผิวลงบนแผ่นแก้วและแผ่นเหล็ก high-speed steel ได้ผิวเคลือบที่มีองค์ประกอบเป็น TiN , $\text{Ti}_{0.68}\text{Al}_{0.32}\text{N}$, $\text{Ti}_{0.43}\text{Al}_{0.57}\text{N}$, $\text{Ti}_{0.28}\text{Al}_{0.72}\text{N}$, $\text{Ti}_{0.20}\text{Al}_{0.80}\text{N}$ และ AlN ตามลำดับ พบว่าปริมาณอลูมิเนียมที่เพิ่มขึ้นส่งผลให้ ค่าความแข็งเพิ่มขึ้น ตัวอย่างเช่น ที่อัตราส่วน $S_{\text{Ti}}/(S_{\text{Ti}}/S_{\text{Al}})$ เท่ากับ 0.25 ได้ผิวเคลือบที่มีองค์ประกอบเป็น $\text{Ti}_{0.20}\text{Al}_{0.80}\text{N}$ ให้ค่าความแข็ง 32.2 GPa และที่อัตราส่วน $S_{\text{Ti}}/(S_{\text{Ti}}/S_{\text{Al}})$ เท่า 1 ได้ผิวเคลือบที่มีองค์ประกอบเป็น TiN ให้ค่าความแข็ง 25.9 GPa นอกจากนี้ Ohnuma และคณะ³³ ศึกษาผลของปริมาณอลูมิเนียมต่อสมบัติการเสียดทานและการขัดสีของผิวเคลือบ TiAlN บน cemented carbide ได้ผิวเคลือบที่มีองค์ประกอบต่างๆ $\text{Ti}_{0.6}\text{Al}_{0.4}\text{N}$, $\text{Ti}_{0.42}\text{Al}_{0.58}\text{N}$ และ $\text{Ti}_{0.3}\text{Al}_{0.7}\text{N}$ เมื่อนำมาทดสอบการทนทานต่อขัดสีที่อุณหภูมิ 873 K พบว่าผิวเคลือบ $\text{Ti}_{0.6}\text{Al}_{0.4}\text{N}$ เกิดการสึกหรอน้อยกว่า ผิวเคลือบที่มีองค์ประกอบอื่นๆ เนื่องจากมีชั้นของ Al_2O_3 เคลือบตรงรอยที่สัมผัส

ปัจจัยที่มีผลต่อการเกิดฟิล์ม $(\text{Ti,Al})\text{N}$ อีกปัจจัยหนึ่งก็คือแก๊สไนโตรเจนที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา Bujak^a และคณะ³⁴ ได้ศึกษาอิทธิพลของความดันของไนโตรเจนในขณะที่เคลือบในกระบวนการ PVD cathodic arc ที่มีต่อโครงสร้างและสมบัติทางกลของผิวเคลือบ $(\text{Ti,Al})\text{N}$ โดยมี target เป็น $\text{Al}_x\text{Ti}_{1-x}$ (Al 66.3 % และ Ti 33.7 %) เป็นขั้วแคโทด ใช้กระจกเป็นแผ่นรองรับ ค่าความดันของไนโตรเจน 3.0×10^{-3} , 8.0×10^{-3} , 1.30×10^{-2} และ 3.0×10^{-2} mbar ตามลำดับ พบว่าความดันของไนโตรเจนที่เพิ่มขึ้น ส่งผลให้ค่าความแข็งเพิ่มขึ้นอย่างมีนัยสำคัญ แต่ค่ายังมอดูลัสของผิวเคลือบลดลง นอกจากนี้พบว่าสมบัติการยึดเกาะของฟิล์มที่เตรียมที่ความดันไนโตรเจน 3.0×10^{-3} mbar มีค่าสูงกว่าฟิล์มที่เตรียมที่ ความดันไนโตรเจน 8.0×10^{-3} mbar กล่าวได้ว่าที่ความดันที่ต่างกันมีกลไกการกระตุ้นให้เกิดพลาสมาต่างกัน ส่งผลต่อคุณสมบัติของผิวเคลือบสมบัติเชิงกล ค่าความแข็งยังมอดูลัสและสมบัติในการยึดเกาะของผิวเคลือบที่ได้ต่างกัน

การตั้งค่าศักย์ไฟฟ้าเป็นอีกปัจจัยหนึ่งที่ส่งผลต่อสมบัติเชิงกลของฟิล์มที่เตรียมได้ PalDey³⁵ ศึกษาผิวเคลือบ TiAlN ที่เตรียมโดยวิธี PVD Cathodic arc บนแผ่นเหล็ก โดยใช้ TiAl target (55 % Ti และ 45 % Al) ที่เตรียมโดยวิธี HIP และใช้ศักย์ไฟฟ้าที่ 1000 V ส่วน

ศักย์ไฟฟ้าที่แอโนดแผ่นรองรับใช้ที่ 25, 75, 100, 150, 200, และ 300 V ศักย์ไฟฟ้าที่เปลี่ยนแปลงส่งผลถึง อัตราส่วนของ Al/Ti ในผิวเคลือบ (Ti,Al)N พบว่า ที่ศักย์ไฟฟ้าสูงมีอัตรา การเกิด Al/Ti ลดลง ซึ่งปริมาณของอลูมิเนียมน้อย ส่งผลถึงค่าความแข็งและค่ายังมอดูลัสลดลง Ahlgren และ Blomqvist³⁶ พบว่าการปรับค่าศักย์ไฟฟ้าส่งผลต่อความเค้นตกค้างสัมพันธ์ถึง การหลุดลอกของผิวเคลือบ ในการเคลือบใช้ Target เป็นขั้วแคโทดมีองค์ประกอบเป็น Ti50 Al50 (at.%) แผ่นรองรับตั้งค่าศักย์ไฟฟ้าลบที่ 40, 70, 100, 140, และ 200 V ที่ศักย์ไฟฟ้า เพิ่มขึ้นส่งผลให้ฟิล์ม มีความเค้นตกค้างเพิ่มขึ้น และมีค่าความแข็งเพิ่มขึ้นประมาณ 10% ที่ค่า ศักย์ไฟฟ้าจาก 70 ถึง 100 V ผิวเกิดการหลุดลอก เพิ่มขึ้นเกือบ 100% ในทางตรงข้ามที่ช่วง ศักย์ไฟฟ้าที่ 40 และ 70 V ให้ค่ายังมอดูลัสที่สูง มีค่าความเค้นตกค้างที่ต่ำ และเกิดการหลุดลอก ของฟิล์มที่น้อย

มีการค้นพบว่าสารประกอบชนิด TiSiN มีคุณสมบัติเหมาะที่จะนำไปใช้กับการเคลือบผิว ที่ต้องการความแข็งสูงและทนต่อการเกิดออกซิเดชันได้ดีกว่าฟิล์มชนิด TiAlN มาก³⁷ P.C. Wo และคณะ³⁸ ได้ทำการทดสอบเปรียบเทียบความแข็งของฟิล์ม TiN และ TiSiN พบว่า ฟิล์ม TiSiN ให้ความแข็งที่สูงกว่า และเมื่อทำการเตรียมฟิล์ม TiSiN โดยการรองพื้นด้วยชั้น TiN ก่อน จะได้ฟิล์มที่มีความแข็งสูงมาก นอกจากนี้ยังมีความยึดหยุ่นสูงกว่ากรณีที่เคลือบชั้นเดียว ช่วย ลดการเกิดรอยแตกที่ผิวขณะกดและขูดผิวชิ้นงานที่เคลือบแบบสองชั้นระหว่าง TiSiN และ TiN Ti₃SiC₂ เป็นฟิล์มอีกชนิดหนึ่งที่ทำให้ความแข็งที่สูงมากเช่นกัน J. Alami และคณะ³⁹ สามารถ เตรียมฟิล์ม Ti₃SiC₂ ที่มีผิวเรียบปราศจากรูพรุนโดยใช้เทคนิค high-power impulse magnetron sputtering โดยใช้วัสดุเป้าชนิด Ti₃SiC₂ และควบคุมปริมาณ carbon, bias voltage, และ ความดันของแก๊สอาร์กอนในขณะเคลือบ

2. วิธีการทดลอง

2.1 วัสดุและสารเคมี

- 2.1.1 ผงไททาเนียม ขนาดอนุภาคเฉลี่ย < 45 ไมครอน ความบริสุทธิ์ 99.7%
- 2.1.2 ผงอลูมิเนียม ขนาดอนุภาคเฉลี่ย < 45 ไมครอน ความบริสุทธิ์ 99.7%
- 2.1.3 ผงซิลิกอน ขนาดอนุภาคเฉลี่ย < 45 ไมครอน ความบริสุทธิ์ 97%
- 2.1.4 ผงคาร์บอน ขนาดอนุภาคเฉลี่ย < 1 ไมครอน ความบริสุทธิ์ 99%
- 2.1.5 ผงไททาเนียมคาร์ไบด์ ขนาดอนุภาคเฉลี่ย < 45 ไมครอน ความบริสุทธิ์ 99.99%
- 2.1.6 ผงซิลิกอนคาร์ไบด์ ขนาดอนุภาคเฉลี่ย < 1 ไมครอน ความบริสุทธิ์ 99%
- 2.1.7 แผ่นแกรไฟต์
- 2.1.8 Acetone
- 2.1.9 แม่พิมพ์แกรไฟต์
- 2.1.10 แก๊สอาร์กอน, ฮีเลียม, ไนโตรเจน
- 2.1.11 แผ่นรองรับ(substrate)สแตนเลส
- 2.1.12 แผ่นรองรับ(substrate)เหล็กกล้า SKD-11
- 2.1.13 แผ่นรองรับ(substrate)ทังสเตนคาร์ไบด์
- 2.1.14 แผ่นขัดซิลิกอนคาร์ไบด์

2.2 เครื่องมือและอุปกรณ์

- 2.2.1 เตาเผาอุณหภูมิสูงแบบควบคุมบรรยากาศ
- 2.2.2 เครื่องบดและหม้อบดผสมสาร
- 2.2.3 เครื่องอัดไฮดรอลิก
- 2.2.4 เครื่องเจียและขัดชิ้นงาน
- 2.2.5 เครื่องตัดชิ้นงาน
- 2.2.6 เครื่อง X-ray diffractometer (XRD) (Shimadzu รุ่น XRD6000)

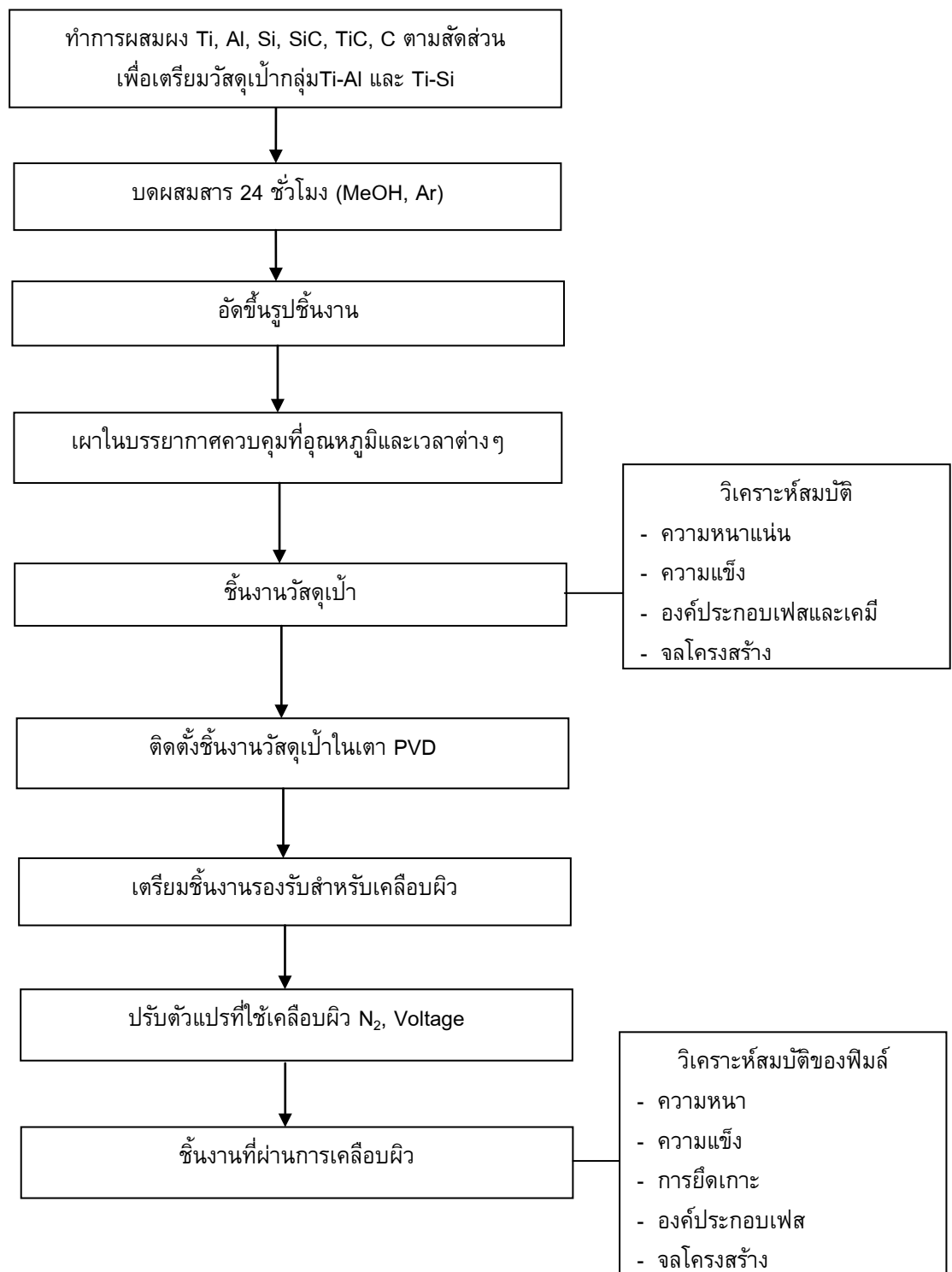
- 2.2.7 เครื่อง X-ray diffractometer (XRD) (Bruker รุ่น D2)
- 2.2.8 กล้อง Optical microscope (Ziess รุ่น inverted microscope 405)
- 2.2.9 กล้อง Optical microscope (Olympus รุ่น GX 71)
- 2.2.10 กล้อง Scanning Electron Microscope (JEOL รุ่น JSM-5410LV)
- 2.2.11 เครื่อง X-ray Fluorescence (XRF) (Bruker รุ่น S4 Explorer)
- 2.2.12 เครื่องวัดความแข็ง (ยี่ห้อ Buehler รุ่น HV 0.3-20Kg)
- 2.2.13 เครื่องเคลือบผิว Cathodic Arc Plasma PVD (NanoShield, NS-1)
- 2.2.14 เครื่องซังน้ำหนัก
- 2.2.15 เครื่องวัดความหนา CAROTEST (csm-instruments)
- 2.2.16 เครื่อง Surface roughness measurement (DIAVITE รุ่น DH-7)
- 2.2.17 เครื่องวัดความแข็งแบบ Nanoindentation (CSM-Instruments)
- 2.2.18 เครื่อง Rockwell C indentation (DIGICON รุ่น TH500)
- 2.2.19 เครื่อง Revetest Scratch Tester (RST) (CSM-Instruments)
- 2.2.20 เครื่อง Energy Dispersive Spectrometry (EDS) (JEOL รุ่น JSM-6340)

2.3 ขั้นตอนการทดลอง

แผนภูมิการทดลองแสดงดังรูปที่ 2.1

2.3.1 การทดลองเตรียมวัสดุเป้ากลุ่ม Ti-Al

ทำการศึกษาหาอัตราส่วนผสมของ Ti และ Al ที่เหมาะสมในการเตรียมสารประกอบกลุ่ม Ti-Al สำหรับใช้เป็นวัสดุเป้า โดยการชั่งส่วนผสมของ Ti และ Al ตามสัดส่วนในตารางที่ 2.1 ใน Glove box ที่มีบรรยากาศของแก๊ส argon และทำการผสมสารในขวด polyethylene ที่บรรจุลูกบิดทั้งสแตนเลสทำ การบดผสมส่วนผสม Ti และ Al ในรางบดนาน 24 ชั่วโมง เพื่อให้สารมี



รูปที่ 2.1 ขั้นตอนการเตรียมวัสดุเป้าและการเตรียมฟิล์ม

การกระจายตัวและผสมกันอย่างสม่ำเสมอ จากนั้นนำสารที่ทำการบดผสมแล้วไปอัดเม็ดด้วยเครื่องอัดไฮดรอลิก ใช้แรงอัด 64 MPa ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 10 มิลลิเมตร หนา 3 มิลลิเมตร หุ้มด้วย graphite sheet และบรรจุใน carbon crucible ก่อนนำไปเผาในเตาควบคุมบรรยากาศ ที่อุณหภูมิ 600, 700, 800, 900, 1000, 1100, 1200, และ 1300°C และรักษาเวลาที่อุณหภูมิสูงสุดนาน 1 นาที, 1, 2, และ 5 ชั่วโมง นอกจากนี้ได้ทดลองปรับแรงอัดที่ใช้ในการขึ้นรูปชิ้นงาน ชิ้นงานที่ได้หลังจากการเผานำไปขัดผิวหน้าและล้างทำความสะอาดด้วยอะซิโตน ก่อนนำไปวิเคราะห์ทดสอบ สำหรับชิ้นงานที่มีคุณสมบัติเหมาะสมสำหรับใช้งานเป็นวัสดุเป้าได้ จะถูกเตรียมเป็นชิ้นงานขนาดใหญ่ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 6.5 เซนติเมตร หนา 1.5 เซนติเมตร เพื่อใช้กับเครื่องเคลือบผิว PVD ในการเตรียมฟิล์ม

ตารางที่ 2.1 อัตราส่วนผสมระหว่าง Ti และ Al ในการเตรียมวัสดุเป้ากลุ่ม Ti – Al

Sample	Ti (at%)	Al (at%)
Ti-Al-1	25	75
Ti-Al-2	30	70
Ti-Al-3	35	65
Ti-Al-4	40	60
Ti-Al-5	45	55
Ti-Al-6	50	50
Ti-Al-7	55	45
Ti-Al-8	60	40

2.3.2 การทดลองเตรียมวัสดุเป้ากลุ่ม Ti-Si

การทดลองเตรียมชิ้นงานกลุ่ม Ti-Si แบ่งออกเป็น 2 ส่วน คือ ส่วนที่เตรียมจากธาตุองค์ประกอบสองชนิดคือ Ti และ Si โดยทำการผสมธาตุทั้งสองชนิดในอัตราส่วนต่างๆแสดงดังตารางที่ 2.2 และส่วนที่เตรียมจากธาตุองค์ประกอบมากกว่าสองชนิด โดยการเติมธาตุตัวอื่นใน Ti-Si ได้แก่ C, Al, W ซึ่งอาจเติมในรูปของสารประกอบ TiC หรือ SiC ดังสัดส่วนผสมแสดงใน

ตารางที่ 2.3 ธาตุหรือสารประกอบที่เติมใน Ti-Si เพื่อปรับสมบัติในการช่วยเพิ่มความหนาแน่น และลดรูปพรุนที่เกิดขึ้นในชิ้นงาน ทำการชั่งส่วนผสมตามตารางที่ 2.2 และ 2.3 ใน Glove box ที่มีบรรยากาศของแก๊ส argon และทำการผสมสารในขวด polyethylene ที่บรรจุลูกบดทั้งสแตนคาร์ไบด์ บดผสมในรางบดนาน 24 ชั่วโมง เพื่อให้สารมีการกระจายตัวและผสมกันอย่างสม่ำเสมอ จากนั้นนำสารที่ทำการบดผสมแล้วไปอัดเม็ดโดยใช้แรงอัด 25, 64, 200, และ 648 MPa ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 10 มิลลิเมตร หนา 3 มิลลิเมตร หุ้มด้วย graphite sheet และบรรจุใน carbon crucible ก่อนนำไปเผาในเตาควบคุมบรรยากาศ ที่อุณหภูมิ 1100, 1200, 1300, 1500, และ 1600 °C และรักษาเวลาที่อุณหภูมิสูงสุดนาน 2 ชั่วโมง ชิ้นงานที่ได้หลังจากการเผานำไปขัดผิวหน้าและล้างทำความสะอาดด้วยอะซิโตนก่อนนำไปวิเคราะห์ทดสอบ สำหรับชิ้นงานที่มีคุณสมบัติเหมาะสมสำหรับใช้งานเป็นวัสดุเป้าได้จะถูกเตรียมเป็นชิ้นงานขนาดใหญ่ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 6.5 เซนติเมตร หนา 1.5 เซนติเมตร เพื่อใช้กับเครื่องเคลือบผิว PVD ในการเตรียมฟิล์ม

ตารางที่ 2.2 อัตราส่วนผสมระหว่าง Ti และ Si ในการเตรียมวัสดุเป้ากลุ่ม Ti – Si

Formular	Ti (at%)	Si (at%)
1Ti1Si	50	50
1.22Ti1Si	55	45
1.5Ti1Si	60	40
1.86Ti1Si	65	35
2.33Ti1Si	70	30
3Ti1Si	75	25

ตารางที่ 2.3 อัตราส่วนผสมในการเตรียมวัสดุเป่ากลุ่ม Ti-Si ชนิด สามธาตุองค์ประกอบ

Formular	Ti (at%)	Si (at%)	SiC (at%)	TiC (at%)	C (at%)	Al (at%)	W (at%)
3Ti1Si2C	50	17	-	-	33	-	-
3Ti1SiC	75	-	25	-	-	-	-
3Ti1SiC1C	60	-	20	-	20	-	-
1TiC1Si	-	50	-	50	-	-	-
3TiC2.9Si0.1Al	-	48.3	-	50	-	1.7	-
3TiC2.5Si0.5Al	-	41.7	-	50	-	8.3	-
3TiC2Si1Al	-	33.3	-	50	-	16.7	-
3TiC1.5Si1.5Al	-	25	-	50	-	25	-
3TiC1Si2Al	-	16.7	-	50	-	33.3	-
3TiC0.5Si2.5Al	-	8.3	-	50	-	41.7	-
2.9Ti1SiC0.1W	72.5	-	25	-	-	-	2.5
1.5Ti1SiC1.5W	37.5	-	25	-	-	-	37.5

2.3.3 การวิเคราะห์คุณสมบัติของวัสดุเป่าทางการค้าและวัสดุเป่าที่พัฒนาได้

วัสดุเป่าทางการค้ากลุ่ม Ti-Al ทั้งชนิด sintered และ melted และวัสดุเป่าที่พัฒนาได้ กลุ่ม Ti-Al และ Ti-Si ถูกนำมาวิเคราะห์หาค่าความหนาแน่นด้วยวิธีอาร์คิมิดีส โดยนำชิ้นงานมา อบไล่ความชื้น ชั่งน้ำหนักแห้ง แล้วนำไปต้มในน้ำเดือดนาน 2 ชั่วโมง หลังจากนั้นแช่ในน้ำทิ้งไว้ 24 ชั่วโมง นำไปชั่งน้ำหนักด้วยชุดอุปกรณ์ที่เตรียมไว้ บันทึกค่าและคำนวณหาค่าความ หนาแน่นตามสมการ

$$\text{Bulk Density} = D/(S-I)$$

$$\text{Apparent Specific Gravity} = D/(D-I)$$

$$\text{Apparent Porosity (\%)} = [(S-D)/(S-I)] \times 100$$

เมื่อ D = น้ำหนักแห้ง (g)

S = น้ำหนักอิมเมอร์สหลังแช่ทิ้งไว้ 24 ชั่วโมงทำการชั่งน้ำที่ผิวก่อนชั่ง (g)

I = น้ำหนักแขวนลอยที่ชั่งในน้ำ (g)

ค่าความแข็งของชิ้นงานวัดด้วยเครื่อง Micro Vicker Hardness โดยใช้แรงกด 300 กรัม และ 500 กรัม องค์ประกอบทางเคมีของชิ้นงานวิเคราะห์ด้วย เครื่อง X-Ray Fluorescent (XRF) และเครื่อง Energy Dispersive Spectrometry (EDS) วิเคราะห์องค์ประกอบของเฟส ด้วยเครื่อง X-Ray diffractometer (XRD) ตรวจสอบลักษณะจุลโครงสร้างของชิ้นงานด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบแสง Optical microscope และกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด Scanning Electron Microscope

2.3.4 การเตรียมฟิล์มจากวัสดุเป้าหมายการค้ำและวัสดุเป้าที่พัฒนาได้

วัสดุเป้าหมายการค้ำกลุ่ม Ti-Al ทั้งชนิด melted และ sintered และวัสดุเป้าที่พัฒนาได้ถูกนำไปติดตั้งในเครื่องเคลือบผิว PVD ระบบ Cathodic Arc Plasma Deposition (CAPD) โดยใช้แผ่นรองรับชนิดต่างๆ ได้แก่ เหล็กกล้ากลุ่มเครื่องมืองานเย็น SKD11 สแตนเลส และ ทังสเตนคาร์ไบด์ (WC) แผ่นรองรับถูกนำไปทำความสะอาดและขัดผิวให้เรียบก่อนเข้ากระบวนการเคลือบ แผ่นรองรับจะถูกทำความสะอาดผิวอีกครั้งหลังจากวางในเครื่องเคลือบ โดยใช้ Ar ion bombardment และ metal plasma

ในกระบวนการเคลือบภายในระบบถูกเตรียมให้อยู่ในสภาวะสุญญากาศ จนกระทั่งมีความดันที่ 5×10^{-3} Pa จากนั้นทำการผ่านแก๊สอาร์กอนเข้าไปในระบบ เพื่อทำให้เกิด arc plasma ทำการตั้งค่า bias voltage ที่แผ่นรองรับ 100 V และ ค่ากระแสในการ arc ที่ 70 A ปรับอุณหภูมิภายในระบบให้มีค่าประมาณ 420-450 °C ทำการปรับค่าความดันของแก๊สไนโตรเจนที่ 1, 1.5, และ 2 Pa ตั้งค่าเวลาในการเคลือบที่ 90 นาทีสำหรับแต่ละความดันที่ใช้ ในขณะที่เคลือบชิ้นงานจะหมุนไปตามแกนหมุนเพื่อให้เกิดความสม่ำเสมอในการเคลือบ

2.3.3 การวิเคราะห์คุณสมบัติของฟิล์ม

ฟิล์มที่เตรียมได้หลังจากการเคลือบผิวด้วยเครื่องเคลือบผิว PVD ระบบ Cathodic Arc Plasma Deposition (CAPD) ในขั้นแรกทำการสังเกตด้วยตาเพื่อดูว่าไม่มีการหลุดร่อนของฟิล์มจากแผ่นรองรับ ฟิล์มที่ไม่มีการหลุดร่อนถูกนำไปวิเคราะห์สมบัติของฟิล์ม โดยชิ้นงานที่เคลือบบนแผ่นรองรับสแตนเลส นำไปวัดค่าความหนาของฟิล์มด้วยเครื่อง CALOTEST ที่อาศัยการหมุนของลูกบอลทรงกลมขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 30 mm ผ่านไปยังพื้นผิวเคลือบด้วยความเร็วรอบ 2500 rpm ระยะเวลา 80 วินาที เกิดการขัดสีตรงบริเวณตำแหน่งที่นำหน้าบอลกดลงคงที่ ในขณะที่บอลหมุนซึ่งตรงบริเวณตำแหน่งที่บอลสัมผัสกับผิวเคลือบเกิดการสึกหรอจะปรากฏลักษณะของรูปถ้วยที่เกิดจากการขัดสีจนถึงชั้นแผ่นรองรับ และตรวจสอบรอยที่ปรากฏโดยใช้กล้อง Optical วัดระยะตำแหน่งของผิวเคลือบและแผ่นรองรับที่เกิดจากการขัดของขอบชั้นผิวเคลือบต่างๆ และ คำนวณค่าความหนาของผิวเคลือบได้โดยการแทนค่าสมการสามารถหาความหนาของผิว

ค่าความหยาบผิวเคลือบหาโดยใช้เครื่องวัดความหยาบ โดยการลากหัววัด (stylus) แบบกรวย มุม 60 องศา บนผิวชิ้นงานด้วยความเร็ว 0.5 มิลลิเมตรต่อวินาที เป็นระยะทาง 4.80 มิลลิเมตร โดยใช้ช่วงคัทออฟ (Cut-off) 0.8 มิลลิเมตร ทำการวัดค่า Ra ทั้งหมด 5 ครั้ง ต่อ 1 ชิ้นงาน แล้วหาค่าเฉลี่ย ค่าความแข็งผิวเคลือบวัดโดยใช้เครื่อง Nanoindentation หัวกดเป็นเพชรรูปทรงพีร์มิดฐานสามเหลี่ยมทำมุม 60 องศา โดยกดลงผิวเคลือบเพื่อหาลักษณะอิทธิพลของแผ่นรองรับ โดยกดที่ความลึกไม่เกิน 200 nm ซึ่งข้อมูลเหล่านี้จะบันทึกทันที ในขณะที่ทำการทดสอบและสามารถคำนวณเป็นค่าความแข็ง และ มอดุลัสยืดหยุ่นของผิวเคลือบได้ การวัดทำชิ้นงานละ 5 จุดแล้วนำมาหาค่าเฉลี่ย

ค่าการยึดเกาะของฟิล์มกับแผ่นรองรับทดสอบโดย เครื่อง Rockwell C indentation ตามวิธีมาตรฐาน VDI-3198 German Industrial Standard ใช้แรงกด 150 kg แล้วจึงนำรอยกดไปเปรียบเทียบกับลักษณะความเสียหายด้วยกล้องจุลทรรศน์ โดยมีตารางช่วยกำหนดระดับค่า

การยึดเกาะเป็น 6 ระดับ ความเสียหายของผิวเคลือบ ถูกประเมินโดยสังเกตรอยแตกขนาดเล็ก (microcrack) ที่เกิดจากความเสียหายในตัวเนื้อฟิล์ม (cohesive failure) และการหลุดลอก (delamination-adhesive failure) ที่มักเกิดขึ้นบริเวณรอยต่อของผิวเคลือบกับแผ่นรองรับ ตามมาตรฐานนี้ จะมีการแบ่งความเสียหายออกเป็น 6 ระดับ โดยให้ระดับ HF 1 ดีที่สุด (cohesive failure น้อยและไม่มี adhesive failure) และ HF 6 แย่ที่สุด (เกิด adhesive failure รอบๆ รอยกดโดยสมบูรณ์) ค่าการยึดเกาะยังสามารถตรวจสอบโดย วิธี Scratch adhesion testing ด้วยหัวกดเพชรรูปโคนทรงกรวย ทำมุม 120 องศา กดลากชุดลงบนผิวเคลือบ ด้วยความเร็วคงที่ 4 mm/min และมีการเพิ่มแรงกดขึ้นเรื่อยๆ โดยตั้งค่าน้ำหนักเริ่มจาก 0 N ชุดลากจนน้ำหนักสุดท้ายที่ 150 N กำหนดระยะการลากที่ 2 mm บันทึกค่าเมื่อถึงแรงกดวิกฤติ (Critical load, I_c) ค่าแรกที่ผิวเคลือบเริ่มเกิดความเสียหาย และค่าแรงกดสุดท้ายที่ทำให้เกิดการหลุดลอกของผิวเคลือบอย่างสมบูรณ์

โครงสร้างองค์ประกอบเฟสของฟิล์มวิเคราะห์โดย เครื่อง X-ray diffractometer (XRD) ที่มีแหล่งกำเนิดรังสีเป็น Cu-K α ให้รังสี x-ray ความยาวคลื่น 1.54056 อังสตรอม ใช้ค่ามุมตกกระทบของรังสีต่ำที่ 2 องศา องค์ประกอบทางเคมีของผิวเคลือบวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Energy Dispersive Spectrometry (EDS) สำหรับลักษณะจุลโครงสร้างของผิวเคลือบตรวจสอบด้วย กล้องจุลทรรศน์แบบแสง (optical microscope) และกล้องจุลทรรศน์กำลังขยายสูงแบบส่องกราด (SEM)

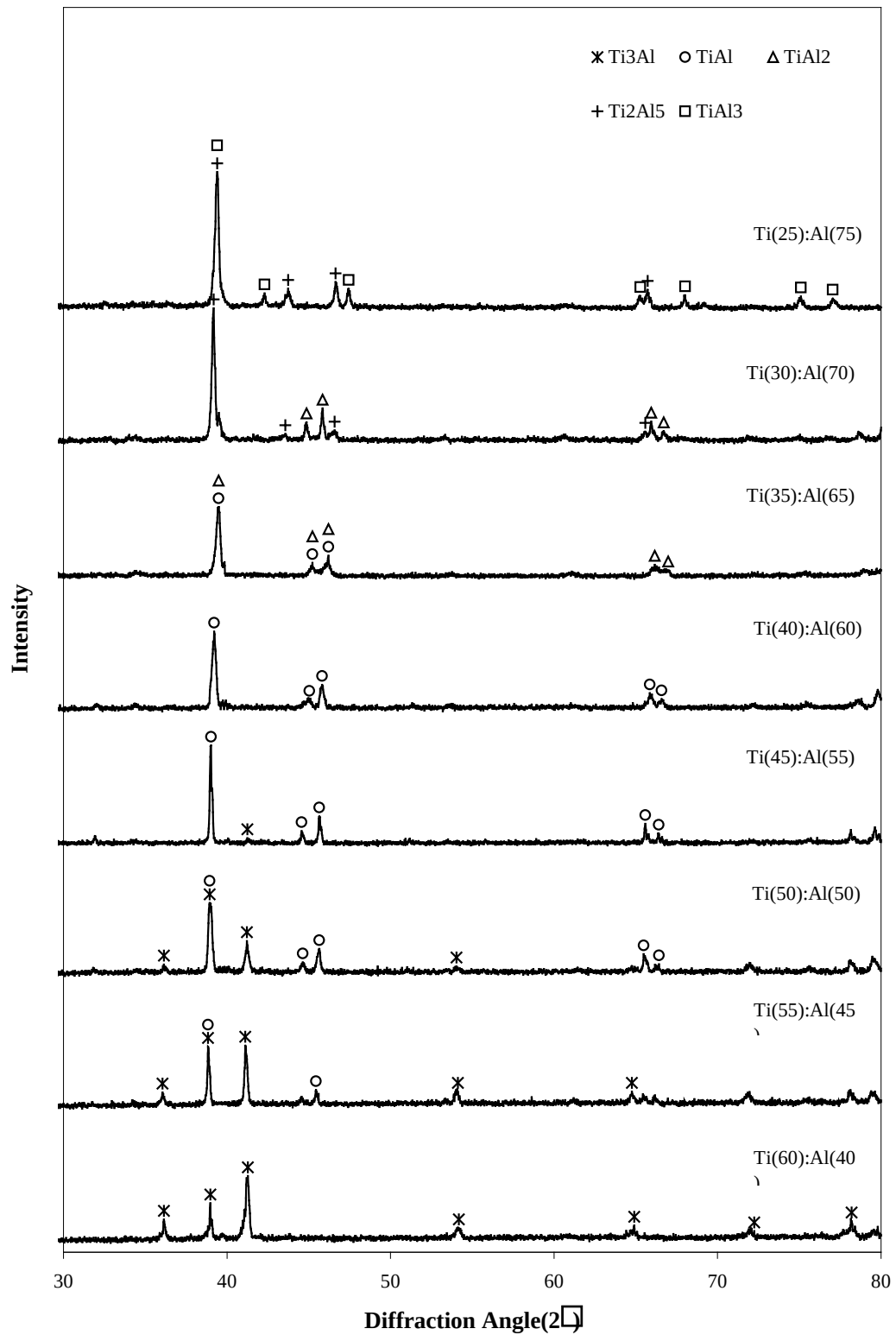
3. ผลการทดลองและบทวิจารณ์

3.1 ผลการศึกษาวัสดุเป้ากลุ่ม Ti-Al

3.1.1 ผลการปรับสัดส่วนผสม Ti และ Al

ในการศึกษาเพื่อหาสัดส่วนที่เหมาะสมในการเตรียมสารประกอบกลุ่ม Ti-Al เริ่มจากการเตรียมชิ้นงานที่มีส่วนผสม Ti และ Al ในสัดส่วนต่างๆ ปรับเปลี่ยนจาก Ti 25 at% Al 75 at% จนถึง Ti 60 at% Al 40 at% ทำการขึ้นรูปและเผาที่อุณหภูมิ 1300°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ใช้อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ เมื่อนำชิ้นงานที่ได้ไปวิเคราะห์หาโครงสร้างองค์ประกอบของสารประกอบที่เกิดขึ้น พบว่าที่ส่วนผสม Ti 25at% 30at% และ 35 at% เกิดสารประกอบ TiAl_3 , Ti_2Al_5 และ TiAl_2 โดยสารประกอบ TiAl_3 จะเริ่มเกิดก่อนและเปลี่ยนไปเป็น Ti_2Al_5 และ TiAl_2 เมื่อปริมาณ Ti เพิ่มขึ้นตามลำดับ สำหรับสารประกอบ TiAl เริ่มเกิดที่ สัดส่วน Ti 35 at% และหมดไปที่ Ti 60 at% โดยปริมาณ TiAl จะเกิดมากที่สุดที่ส่วนผสม Ti 40 at%, Al 60 at% เมื่อเทียบจากความเข้มของพีค XRD และพบว่าที่สูตรนี้มีเพียงสารประกอบ TiAl เกิดขึ้นเท่านั้นไม่พบสารประกอบอื่น เมื่อปริมาณ Ti เพิ่มขึ้นจนถึง 45 at% เริ่มเกิดสารประกอบ Ti_3Al ร่วมกับ TiAl และจะเพิ่มขึ้นเรื่อยๆตามปริมาณของ Ti จนกระทั่งที่ Ti 60at% พบเพียงสารประกอบ Ti_3Al ดังกราฟ XRD แสดงในรูปที่ 3.1

สารประกอบที่เกิดขึ้นพบว่าสัมพันธ์กับปริมาณสัดส่วนของ Ti/Al คือ สารประกอบ TiAl_3 มีสัดส่วนของ Ti/Al เท่ากับ 0.33 สารประกอบ Ti_2Al_5 มีสัดส่วนของ Ti/Al เท่ากับ 0.4 สารประกอบ TiAl_2 มีสัดส่วนของ Ti/Al เท่ากับ 0.5 สารประกอบ TiAl มีสัดส่วนของ Ti/Al เท่ากับ 1 และ สารประกอบ Ti_3Al มีสัดส่วนของ Ti/Al เท่ากับ 3 เมื่อทำการเพิ่มปริมาณ Ti ในส่วนผสม สารประกอบที่เกิดขึ้นเป็นชนิดที่มีอัตราส่วนของ Ti/Al ที่สูงขึ้นซึ่งสอดคล้องกับ เฟส ไดอแกรม ในรูปที่ 1.2 แต่อาจมีส่วนที่คลาดเคลื่อนบ้างเล็กน้อย ทั้งนี้เนื่องจากการเกิดเป็นไอ



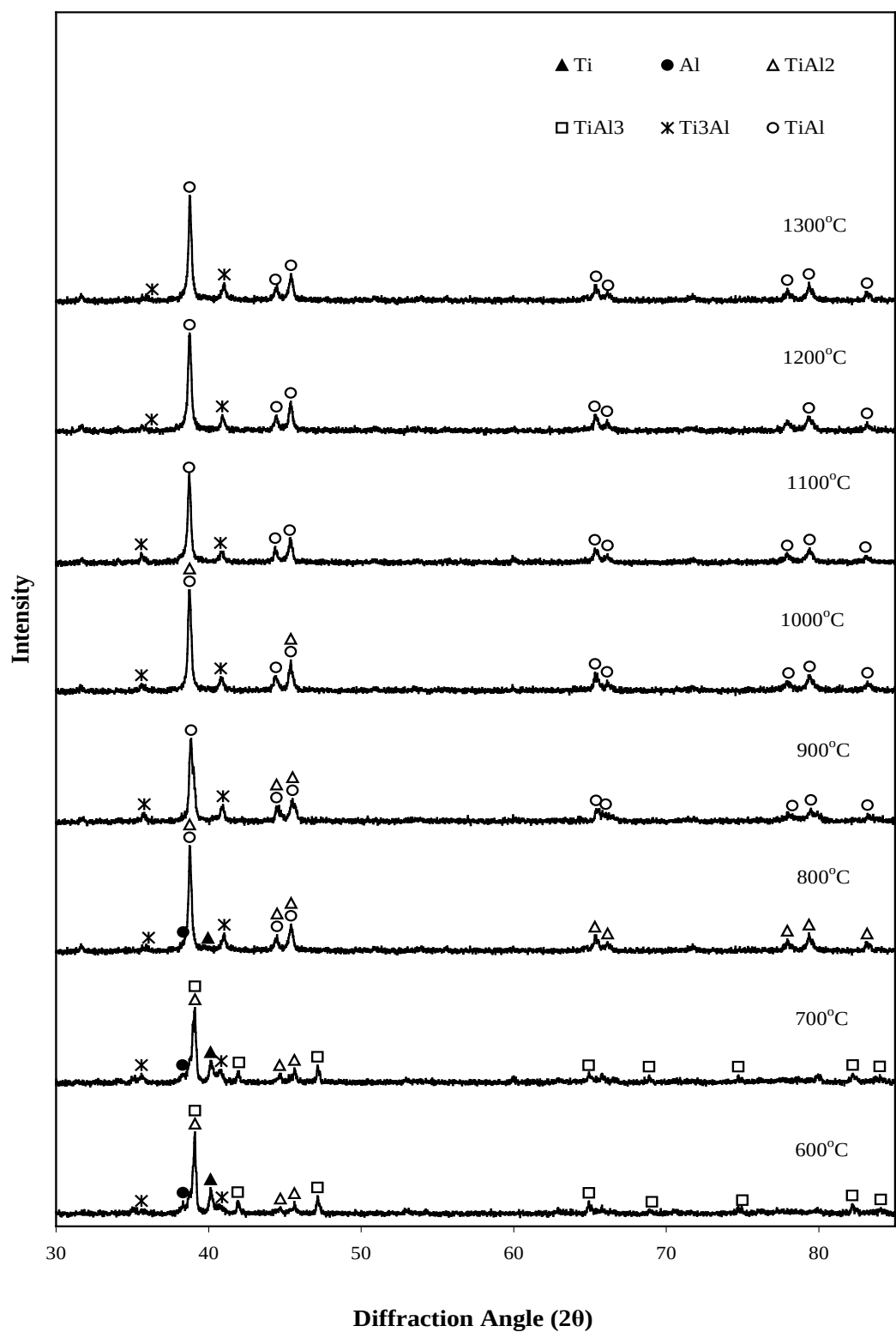
รูปที่ 3.1 XRD ของสารประกอบที่เตรียมจากสัดส่วนผสมของ Ti และ Al ต่างๆ หลังเผาที่ 1300°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ในบรรยากาศแก๊ส Ar

ของโลหะ Al ระหว่างการเผา ทำให้เกิดการสูญเสียปริมาณ Al นอกจากนี้ยังอาจเกิดจากเวลาในการเผาไม่เพียงพอในการเข้าสู่สภาวะสมดุลตามเฟสไดแกรม

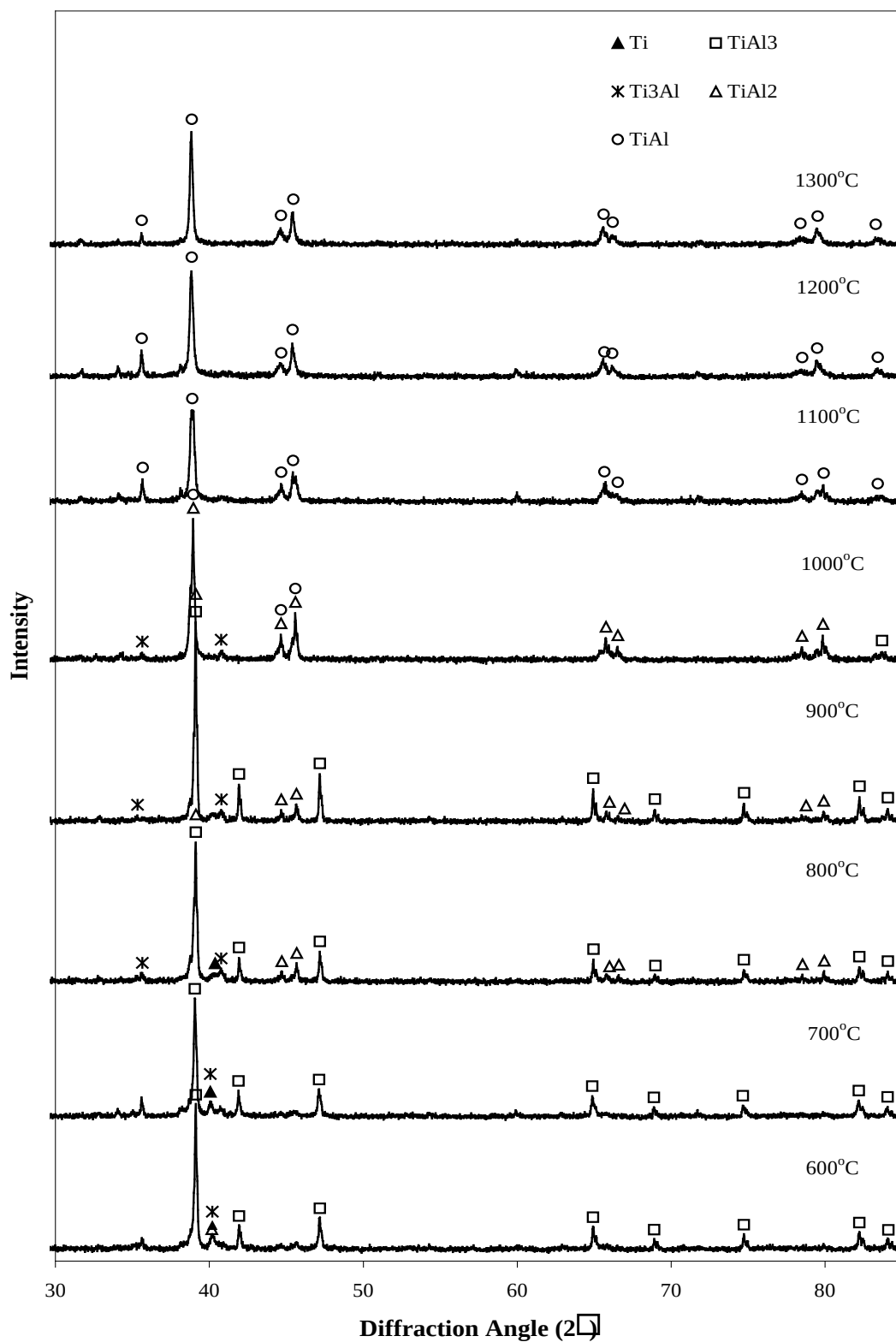
3.1.2 ผลการปรับอุณหภูมิการเผา

จากการศึกษาสารประกอบที่เกิดขึ้นเมื่อใช้ส่วนผสมของ Ti และ Al ในสัดส่วนต่างๆ ที่อุณหภูมิ 1300°C พบว่า ที่สัดส่วน Ti 40 at% Al 60 at% และ Ti 50 at% Al 50 at% เกิดสารประกอบ TiAl ได้ดี จึงได้ทำการศึกษาผลของอุณหภูมิที่สัดส่วนผสมทั้งสอง โดยทำการเผาที่อุณหภูมิ 600, 700, 800, 900, 1000, 1100, 1200, และ 1300°C พบว่าที่ส่วนผสม Ti 50 at% Al 50 at% ยังคงมี Ti และ Al เหลืออยู่ที่อุณหภูมิ 600-800°C นอกจากนี้ยังพบสารประกอบ $TiAl_3$, $TiAl_2$, Ti_3Al รวมอยู่ด้วย ส่วนสารประกอบ TiAl เริ่มเกิดที่อุณหภูมิ 800°C และจะเกิดเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นเนื่องจากการเปลี่ยนสารประกอบ $TiAl_2$ และ $TiAl_3$ เป็น TiAl ที่อุณหภูมิตั้งแต่ 1100°C เป็นต้นไปพบเพียงสารประกอบ TiAl และ Ti_3Al ดังผล XRD ในรูปที่ 3.2 สำหรับชิ้นงานที่เตรียมจากส่วนผสม Ti 40 at% Al 60 at% พบสารประกอบ $TiAl_3$, และ Ti_3Al ที่อุณหภูมิ 600-900°C และที่ 800°C สารประกอบ $TiAl_2$ เริ่มเกิดและจะสลายตัวเปลี่ยนเป็นสารประกอบ TiAl หมดที่ 1100°C ดังผล XRD ในรูปที่ 3.3 จากผลการทดลองทั้งสองสูตรแสดงว่าสารประกอบ $TiAl_3$, และ $TiAl_2$ เป็น intermediate phase เกิดที่อุณหภูมิต่ำซึ่งจะเปลี่ยนเป็น TiAl ที่อุณหภูมิสูงขึ้น

ผลการศึกษาปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในช่วงอุณหภูมิห้อง ถึง 1000°C ด้วยเครื่อง TG/DTA ในบรรยากาศของแก๊สอาร์กอน กับส่วนผสม Ti 40 at% Al 60 at% ที่เป็นผงและที่อัดขึ้นรูปเป็นชิ้นแสดงดังรูปที่ 3.4 และ รูปที่ 3.5 ตามลำดับ พบว่าตัวอย่างที่มีลักษณะเป็นผง เกิดทั้งปฏิกิริยาดูดความร้อนและปฏิกิริยาคายความร้อน โดยปฏิกิริยาดูดความร้อนเกิดขึ้นก่อนที่อุณหภูมิ 663°C ในขณะที่ปฏิกิริยาคายความร้อนเกิดที่อุณหภูมิ 743 °C สำหรับตัวอย่างที่ขึ้นรูปเป็นชิ้นงาน ปฏิกิริยาดูดความร้อนแสดงความเข้มของพีคค่อนข้างต่ำที่อุณหภูมิ 656°C ในขณะที่ปฏิกิริยาคายความร้อนเกิดพีคที่มีความเข้มสูงมากที่อุณหภูมิ 684 °C จะเห็นว่าตัวอย่างที่มีการ



รูปที่ 3.2 XRD ของสารประกอบที่เตรียมจากส่วนผสม 50 at% Ti และ 50 at% Al
เผาที่อุณหภูมิต่างๆ เวลาในการคงอุณหภูมิ 1 นาที ในบรรยากาศแก๊สอาร์กอน



รูปที่ 3.3 XRD ของสารประกอบที่เตรียมจากส่วนผสม 40 at% Ti และ 60 at% Al
เผาที่อุณหภูมิต่างๆ เวลาในการคงอุณหภูมิ 1 นาที ในบรรยากาศแก๊สอาร์กอน

อัดขึ้นรูปเกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่ำกว่าและปฏิกิริยาเกิดขึ้นอย่างรวดเร็วกว่าตัวอย่างที่เป็นผง ทั้งนี้เนื่องมาจากตัวอย่างที่อัดขึ้นรูปอนุภาคอยู่ชิดติดกันมากกว่าตัวอย่างที่เป็นผง ทำให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้อย่างรวดเร็ว อุณหภูมิที่เกิดการคายพลังงานเข้าใกล้กับจุดหลอมเหลวของอลูมิเนียมมากขึ้น เป็นช่วงอุณหภูมิที่บ่งบอกถึงว่าสารประกอบ $TiAl_3$ และ Ti_3Al เริ่มเกิดขึ้น ดังนั้นความหนาแน่นของชิ้นงานในขณะให้ความร้อนมีผลต่อการเกิดปฏิกิริยา

3.1.3 ความพรุนตัวของชิ้นงานที่สภาวะต่าง ๆ

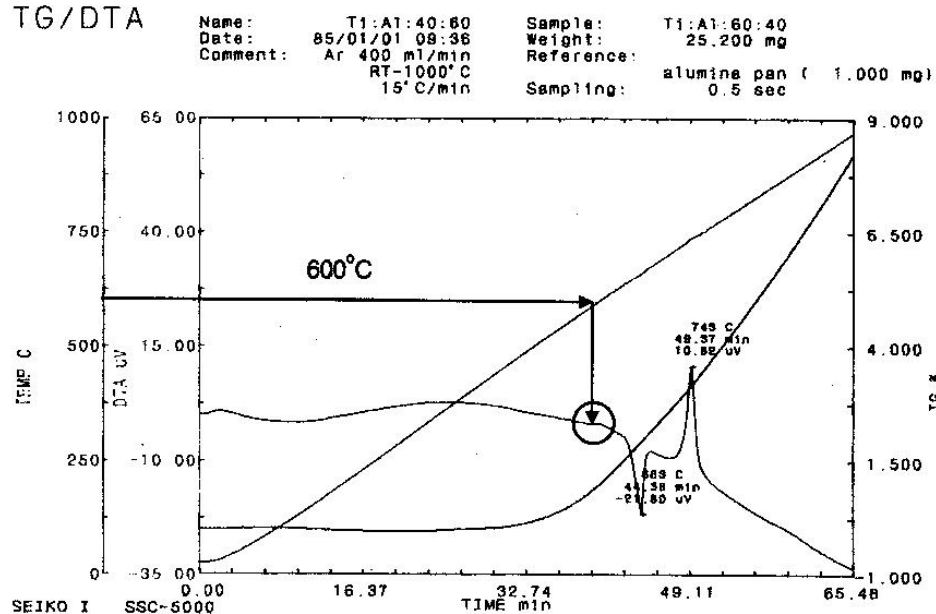
ทำการศึกษาผลของความพรุนตัวในชิ้นงานจากการเพิ่มปริมาณ Al ในส่วนผสม Ti และ Al อัดขึ้นรูป เผาผนึกที่อุณหภูมิ $1300^{\circ}C$ คงอุณหภูมิไว้เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ปริมาณรูพรุนในชิ้นงานวัดโดยวิธี Archimedes แสดงดังรูปที่ 3.6 พบว่า ค่าความพรุนตัวในชิ้นงานเพิ่มขึ้นตามปริมาณของ Al ที่เพิ่มขึ้น เนื่องจากจุดหลอมของ Al ต่ำกว่า Ti และอุณหภูมิที่เผาสูงกว่าจุดหลอมของ Al เกิดการกลายเป็นไอของ Al บางส่วนไปจากชิ้นงาน นอกจากนี้อัตราการแพร่ของ Al ใน Ti เร็วกว่า การแพร่จาก Ti เข้าไปใน Al มาก เป็นผลให้เกิดความไม่สมดุลระหว่างช่องว่างที่เกิดขึ้นกับช่องว่างที่ถูกทำลายไป ทำให้บริเวณของอนุภาค Al เกิดปริมาณช่องว่างมากกว่า เมื่อรวมกันหลายช่องว่างทำให้เกิดเป็นรูพรุนขึ้น

ความพรุนตัวในชิ้นงานได้ถูกวัดที่อุณหภูมิ 1100, 1200, และ $1300^{\circ}C$ และเวลาในการคงอุณหภูมิ 1, 60, 120, และ 300 นาที สำหรับส่วนผสม 2 ส่วนผสม คือ Ti 40 at% Al 60 at% และ Ti 50 at% Al 50 at% ผลแสดงดังตารางที่ 3.1 จะเห็นว่า ที่ส่วนผสมเดียวกัน การเพิ่มอุณหภูมิการเผาในช่วง $1100-1300^{\circ}C$ และการเพิ่มเวลาการคงอุณหภูมิ นั้นไม่แสดงผลอย่างมีนัยสำคัญต่อการเปลี่ยนแปลงค่าความพรุนตัวของชิ้นงาน อย่างไรก็ตามเมื่อเปรียบเทียบระหว่างส่วนผสมทั้งสองที่สภาวะการเผาเดียวกัน พบว่าสูตรที่มีปริมาณ Al 60% แสดงค่าความพรุนตัวที่สูงกว่า สูตรที่มีปริมาณ Al 50% อยู่ประมาณ 10% สำหรับที่ทุกๆ อุณหภูมิการเผาและเวลาในการคงอุณหภูมิเดียวกัน ซึ่งสอดคล้องกับผลการศึกษาที่แสดงในรูปที่ 3.6

ตารางที่ 3.1 ค่าความพรุนตัวของชิ้นงาน Ti-Al

อุณหภูมิ (°C)	เวลาคงอุณหภูมิ (min)	Apparent Porosity (%)	
		40%Ti 60% Al	50% Ti 50%Al
1100	300	43.07	30.97
	120	40.10	32.40
	60	40.47	34.19
	1	40.16	33.36
1200	300	39.40	30.67
	120	41.30	29.40
	60	38.00	27.64
	1	40.80	30.11
1300	300	44.91	29.25
	120	39.60	27.80
	60	40.37	27.99
	1	42.02	33.98

TG/DTA



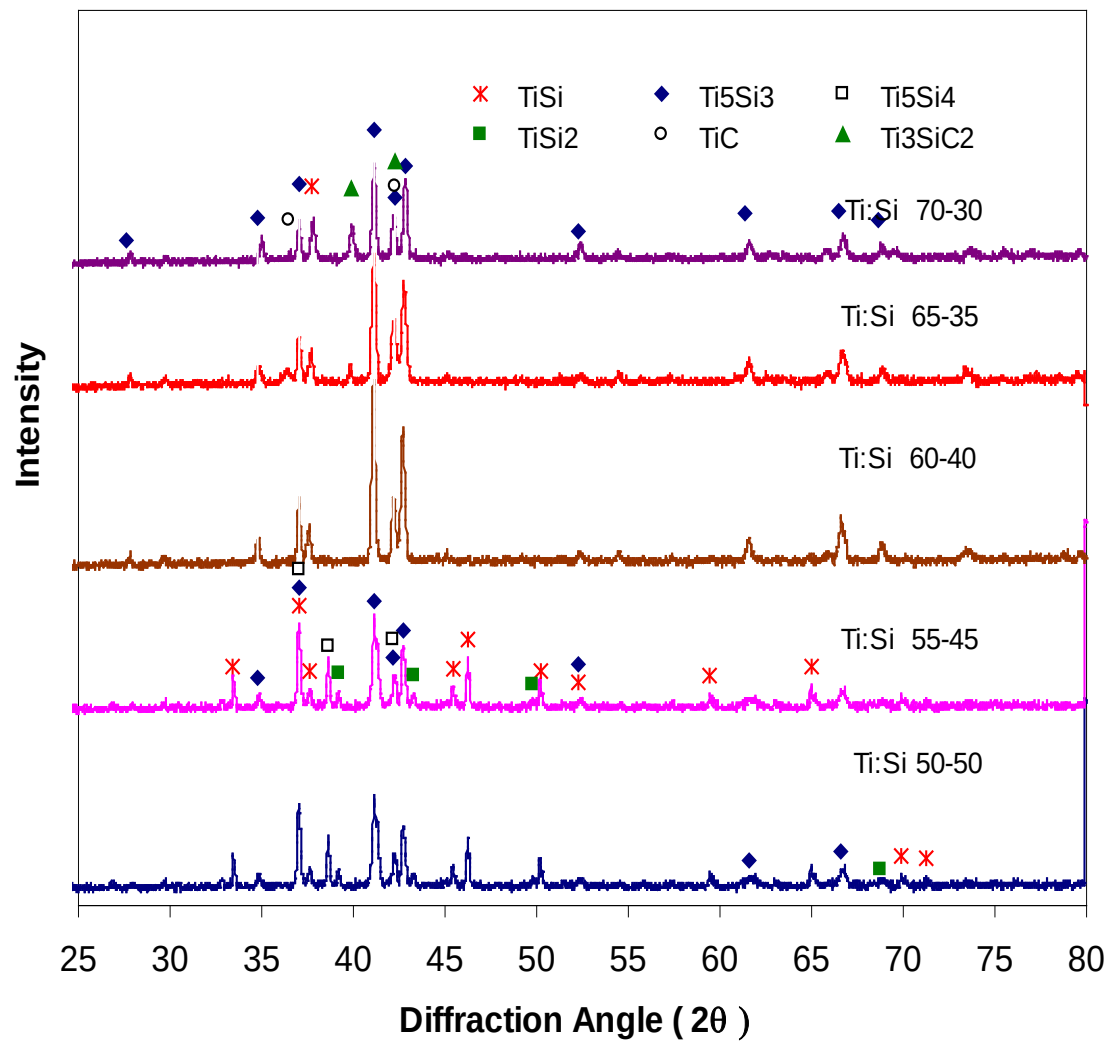
รูปที่ 3.4 DTA ของตัวอย่างแบบผงจากส่วนผสม 40 at% Ti และ 60 at% Al ในบรรยากาศแก๊สอาร์กอน อัตราการให้ความร้อน 15 °C/min

3.2.1 ผลการปรับสัดส่วนผสม Ti และ Si

การปรับสัดส่วนผสมของชิ้นงานกลุ่ม Ti-Si แบ่งออกเป็น 2 ส่วน คือ ส่วนที่เตรียมจากธาตุองค์ประกอบสองชนิดคือ Ti และ Si และส่วนที่เตรียมจากธาตุองค์ประกอบมากกว่าสองชนิด โดยการเติมธาตุตัวอื่นใน Ti-Si สำหรับในส่วนแรกที่เตรียมจากส่วนผสมของธาตุสองชนิด เมื่อทำการปรับสัดส่วนผสม Ti:Si จาก 50 at% : 50 at% จนถึง 70 at% : 30 at% ทำการเผาที่อุณหภูมิ 1300°C คงอุณหภูมิไว้เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยใช้อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 15°C/min พบว่า ที่ส่วนผสม Ti 50 at% Si 50 at% เกิดสารประกอบ Ti_5Si_3 , Ti_5Si_4 , $TiSi$, และ $TiSi_2$ ดังพีค XRD ในรูปที่ 3.7 ที่ส่วนผสม Ti 50 at% และ 55 at% เกิดสารประกอบ Ti_5Si_3 เป็นสารประกอบหลัก ในขณะที่ Ti_5Si_4 , $TiSi$, และ $TiSi_2$ เกิดเป็นสารประกอบรอง เมื่อปริมาณ Ti เพิ่มขึ้นเป็น 60 at% จนถึง 70 at% ยังคงพบสารประกอบ Ti_5Si_3 เป็นหลัก โดยสูตร Ti 60 at% เกิดสารประกอบ Ti_5Si_3 อย่างเดียว สำหรับสูตร Ti 70 at% พบสารประกอบเพิ่มอีก 2 ตัวคือ TiC และ Ti_3SiC_2 ซึ่งเกิดจาก คาร์บอนครุชชีเบิล และ graphite sheet ที่แพร่จากผิวของชิ้นตัวอย่างเข้าไปในเนื้อสาร โดยในขั้นแรกจะเกิดสาร TiC ก่อน จากนั้น TiC จะทำปฏิกิริยากับสารประกอบ Ti-Si ที่เกิดขึ้นก่อนแล้วเกิดเป็น Ti_3SiC_2 และเมื่อทำการขัดผิวออกสาร TiC และ Ti_3SiC_2 จะมีปริมาณลดลงสังเกตได้จากความเข้มของพีค XRD ที่ลดลง

สารประกอบ Ti-Si ที่เกิดขึ้นตามผลการวิเคราะห์จาก XRD ที่สัดส่วนผสมต่างๆ โดยรวมแล้วสอดคล้องกับเฟสไดอแกรมในรูปที่ 1.3 คือมีการพบ Ti_5Si_3 เป็นสารประกอบหลักในทุกสัดส่วนผสม ซึ่งเป็นไปตามเฟสไดอแกรมที่แสดงถึงว่า Ti_5Si_3 เป็นสารประกอบในกลุ่ม Ti-Si ที่มีความเสถียรสูงสุด อย่างไรก็ตามที่ส่วนผสม Ti 60 at% ตามเฟสไดอแกรมควรพบ Ti_5Si_4 เกิดร่วมกับ Ti_5Si_3 ด้วย แต่จากการทดลองพบเพียงสารประกอบ Ti_5Si_3 เพียงอย่างเดียว ทั้งนี้เนื่องจากอุณหภูมิ 1300°C ต่ำกว่าจุดหลอมตัวของทั้ง Ti และ Si ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจึงเป็น solid-solid reaction การเข้าสู่ภาวะสมดุลของปฏิกิริยายังไม่สมบูรณ์ สำหรับที่ส่วนผสม Ti 70 at%

หลังทำปฏิกิริยามี Ti ส่วนเกินเหลือ ทำให้เกิดปฏิกิริยาต่อเนื้อกับคาร์บอนในระบบ เกิดเป็น สารประกอบ Ti_3SiC_2 และ TiC



รูปที่ 3.7 XRD ของสารประกอบที่เตรียมจากสัดส่วนผสมของ Ti และ Si ต่างๆ หลังเผาที่ 1300°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ในบรรยากาศแก๊ส Ar

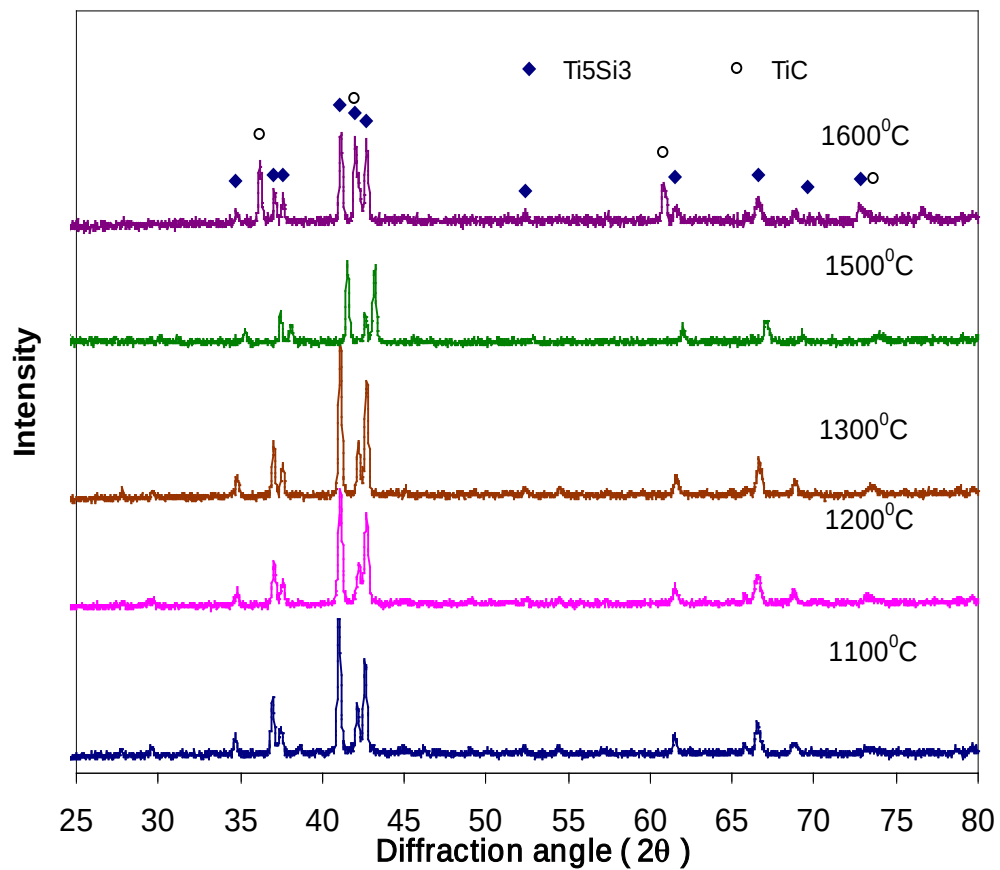
3.2.2 ผลการปรับอุณหภูมิการเผา

จากผลที่ได้ในการปรับสัดส่วนผสมจึงได้ทำการเลือกสูตรที่ใช้ Ti 60 at% และ 70 at% มาทำการศึกษาผลของอุณหภูมิต่อการเกิดสารประกอบโดยการปรับเปลี่ยนอุณหภูมิการเผา ในช่วง 1100°C - 1600°C พบว่าที่อุณหภูมิการเผาต่ำในช่วง 1100°C - 1300°C เกิดพิกัดสารประกอบ Ti_5Si_3 ที่มีความเข้มสูง เมื่ออุณหภูมิการเผาสูงขึ้นที่ 1400°C , 1500°C , และ 1600°C พบสารประกอบ TiC และ Ti_3SiC_2 เกิดร่วมด้วย และความเข้มของพิกัด Ti_5Si_3 ลดลง สำหรับสูตรที่มีปริมาณ Ti 70 at% ซึ่งเป็นปริมาณที่สูงกว่าสูตรอื่นๆ จะเกิดสารประกอบ TiC และ Ti_3SiC_2 ในปริมาณมากกว่าสูตรที่มีปริมาณ Ti 60 at% รูปที่ 3.8 จะเห็นว่าสูตรส่วนผสมของ Ti 60 at% ที่อุณหภูมิ 1300°C เกิดสารประกอบ Ti_5Si_3 สูงที่สุดเมื่อเทียบกับอุณหภูมิอื่นๆ และเริ่มเกิด TiC ที่อุณหภูมิ 1600°C รูปที่ 3.9 แสดงการเกิดสารประกอบในช่วงอุณหภูมิต่างๆ ของส่วนผสม Ti 70 at% พบ Ti_3SiC_2 เริ่มเกิดที่ 1100°C ร่วมกับ Ti_5Si_3 และเกิดเพิ่มมากขึ้นเรื่อยๆ จนถึงที่สุดที่ 1600°C ในขณะที่ Ti_5Si_3 มีปริมาณลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น นอกจากนี้พบว่า TiC เกิดในช่วง 1100 - 1300°C และมีปริมาณลดลงที่อุณหภูมิ 1600°C ทั้งนี้เนื่องจาก TiC ทำปฏิกิริยากับ Ti_5Si_3 เกิดเป็นสารประกอบ Ti_3SiC_2 ที่มีปริมาณเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิ

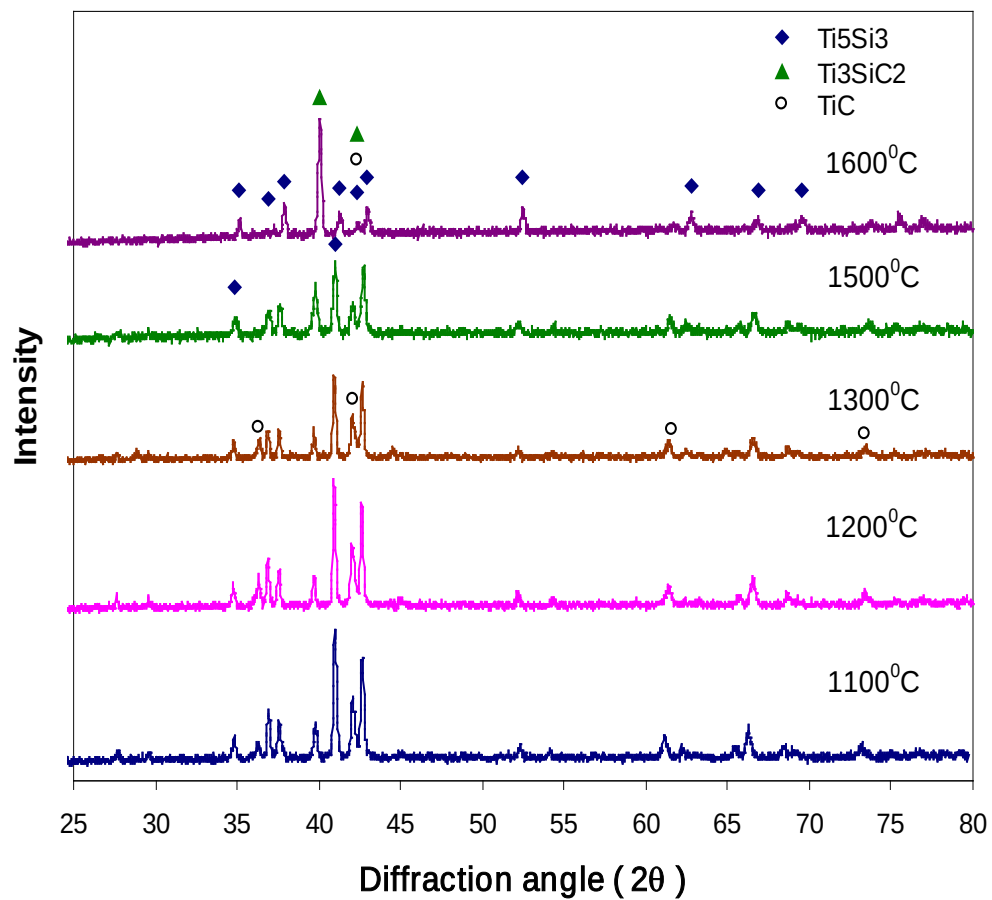
เมื่อทำการวัดค่าความพรุนตัวของชิ้นงานที่เตรียมจากสูตรทั้ง 2 พบว่าสูตรที่ใช้ Ti 70 at% มีค่าความพรุนตัว ประมาณ 40% ในขณะที่สูตร Ti 60 at% มีค่าความพรุนตัว ประมาณ 56% ซึ่งค่อนข้างสูง ดังผลในตารางที่ 3.2 ซึ่งแสดงให้เห็นว่าปริมาณ Si ยิ่งสูงมีผลทำให้เกิดรูพรุนมากในชิ้นงาน นอกจากนี้ยังพบว่าการเพิ่มแรงอัดชิ้นงานก่อนเผาไม่มีผลต่อค่าความพรุนตัวในชิ้นงานหลังการเผา

ตารางที่ 3.2 ค่าความพรุนตัวของชิ้นงาน Ti-Si

แรงอัดขึ้นรูป (MPa)	Apparent Porosity (%)	
	60% Ti 40%Si	70% Ti 30%Si
64	56.76	42.76
200	58.08	46.56



รูปที่ 3.8 XRD ของสารประกอบที่เตรียมจากสัดส่วนผสมของ 60 at%Ti 40 at%Si เผาที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ในบรรยากาศแก๊ส Ar

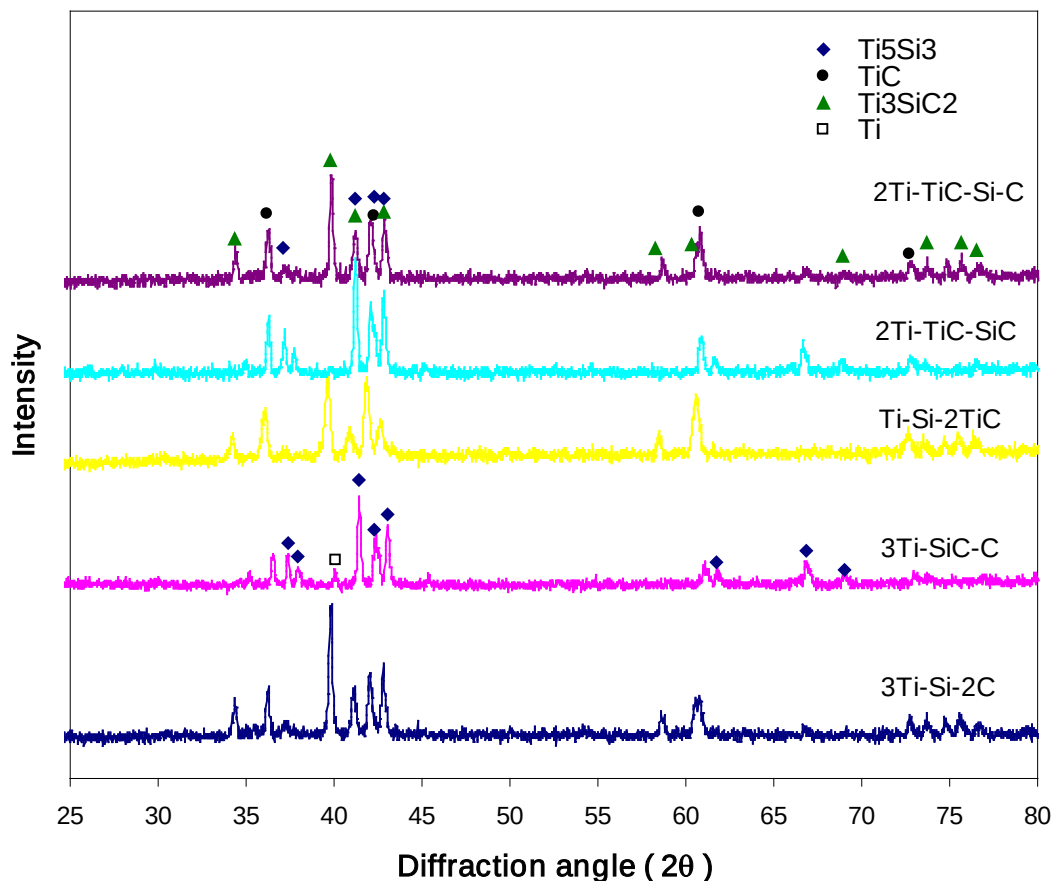


รูปที่ 3.9 XRD ของสารประกอบที่เตรียมจากสัดส่วนผสมของ 70 at%Ti 30 at%Si เฝ้าที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ในบรรยากาศแก๊ส Ar

3.2.3 ผลการเติมธาตุตัวเติมในส่วนผสม Ti-Si

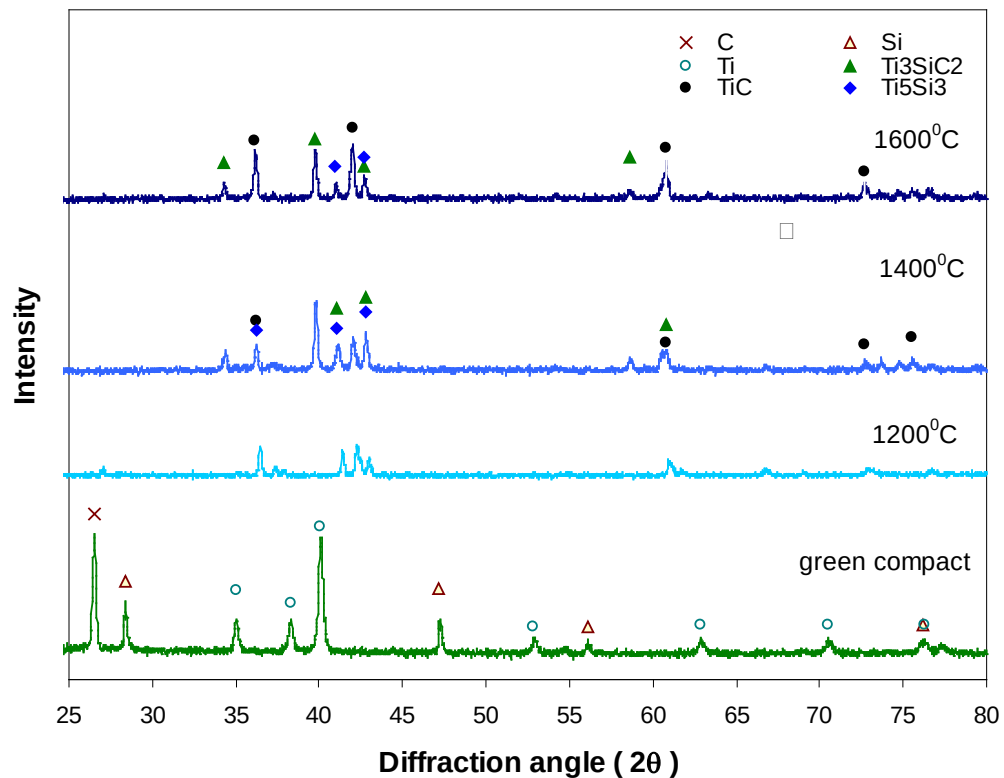
สารตัวเติมชนิดต่างๆ ได้แก่ คาร์บอน (C) อลูมิเนียม (Al) และ ทังสเตน (W) ถูกใช้เป็นส่วนผสมในการเตรียมสารกลุ่ม Ti-Si เพื่อช่วยลดจุดหลอมตัว ส่วน TiC และ SiC เติมเพื่อใช้เป็นแหล่งของคาร์บอน ชิ้นงานที่เตรียมจากส่วนผสมที่มีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบหลังการเผา จะพบสารประกอบ Ti_3SiC_2 , Ti_5Si_3 , และ TiC เป็นส่วนใหญ่ รูปที่ 3.10 แสดงสารประกอบที่เกิดจากส่วนผสมที่มีการเติม C ใน Ti-Si ทั้งในรูปของ C อิสระ หรือ ในรูปสารประกอบ TiC และ

SiC ในสัดส่วนต่างๆ ทำการเผาที่ 1400°C คงอุณหภูมินาน 2 ชั่วโมง พบว่าสูตร 2Ti-TiC-SiC และสูตร 3Ti-SiC-C เกิด Ti_5Si_3 เป็นสารหลัก และ TiC เป็นสารรอง ส่วนสูตร 3Ti-Si-2C , Ti-Si-2TiC , และสูตร 2Ti-TiC-Si-C เกิด Ti_3SiC_2 , Ti_5Si_3 , และ TiC กล่าวได้ว่าสูตรที่มี SiC เป็นส่วนผสมไม่พบ Ti_3SiC_2 เกิดขึ้นหลังการเผาที่อุณหภูมิ 1400°C เนื่องจาก SiC เป็นสารที่มีพันธะแข็งแรง ทำให้การเกิดปฏิกิริยากับ Ti หรือ TiC เพื่อให้ได้ Ti_3SiC_2 เกิดได้ยากกว่าเมื่อเทียบกับ Si อิสระ เมื่อเปรียบเทียบความเข้มของพีค Ti_3SiC_2 ที่เกิดขึ้นพบว่าสูตร 3Ti-Si-2C ให้ค่าสูงที่สุดและเกิด TiC ในปริมาณน้อย



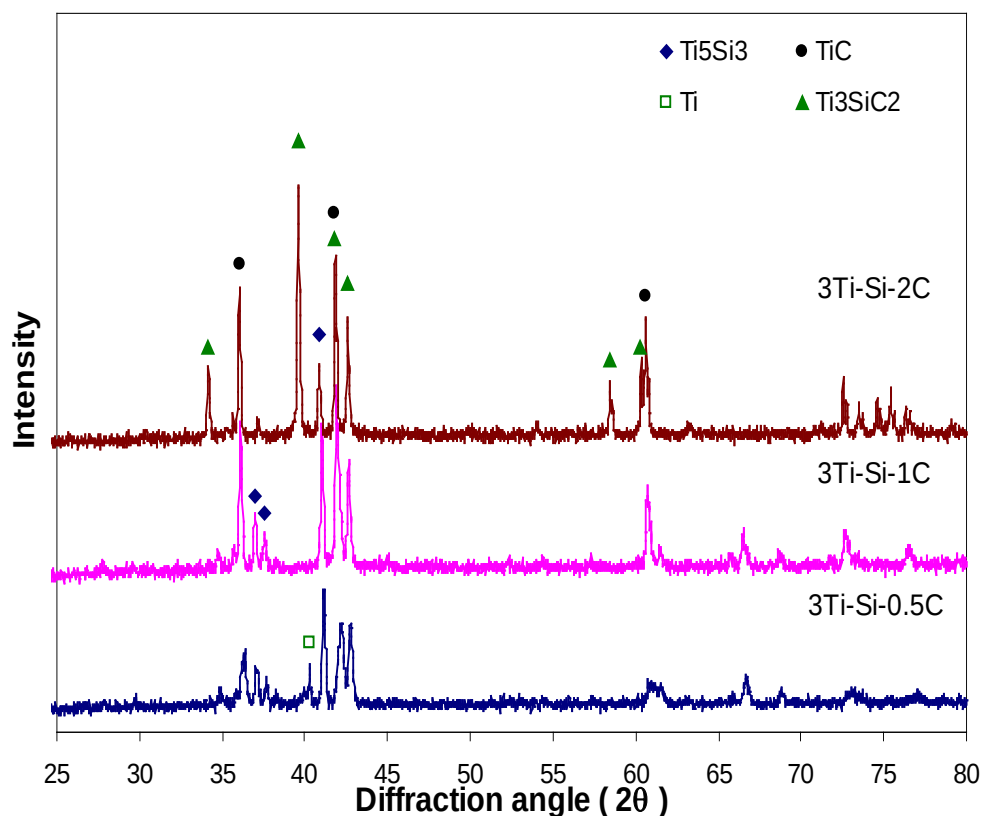
รูปที่ 3.10 XRD ของสารประกอบที่เตรียมจากสัดส่วนผสมของ Ti-Si-C เผาที่อุณหภูมิ 1400°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ในบรรยากาศแก๊ส Ar

สูตร 3Ti-Si-2C ถูกนำมาเผาที่อุณหภูมิ 1200, 1400, 1600°C และศึกษาเฟสองค์ประกอบที่เกิดขึ้นหลังเผาที่อุณหภูมิต่างๆ พบว่าที่อุณหภูมิ 1200°C เกิดสารประกอบ Ti_5Si_3 , และ TiC ส่วนที่อุณหภูมิ 1400°C และ 1600°C เกิดเฟสสารประกอบ Ti_3SiC_2 และ TiC เพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิ ดังรูปที่ 3.11 เมื่อเปรียบเทียบสารประกอบทั้งสามตามการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ จะเห็นว่า Ti_5Si_3 ลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น สารประกอบ Ti_3SiC_2 เกิดสูงสุดที่อุณหภูมิ 1400°C และลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นเป็น 1600°C ส่วน TiC เพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิ



รูปที่ 3.11 XRD ของสารประกอบที่เตรียมจากสัดส่วนผสม 3Ti-Si-2C เผาที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ในบรรยากาศแก๊ส Ar

การเติมคาร์บอนปริมาณน้อย 0.5, 1, และ 2 โมล ในสูตร 3Ti-1Si หลังเผาที่ 1600°C พบเพียงสารประกอบ Ti_5Si_3 , และ TiC แต่เมื่อปริมาณคาร์บอนสูงขึ้นจะเกิดสารประกอบ Ti_3SiC_2 ขึ้นในขณะที่ปริมาณของ Ti_5Si_3 ลดลง ดังกราฟ XRD รูปที่ 3.12 เมื่อทำการวัดค่าความพรุนตัวของชิ้นงานของสูตรกลุ่ม Ti-Si ที่มีการเติมธาตุตัวเติมต่างๆ พบว่าชิ้นงานส่วนใหญ่ให้ค่าความพรุนตัวค่อนข้างสูง และการเพิ่มอุณหภูมิไม่แสดงความแตกต่างของความพรุนตัวมากนัก ยกเว้นสูตร 3Ti1SiC พบว่าให้ความพรุนตัวต่ำกว่าสูตรอื่นๆและการเพิ่มอุณหภูมิทำให้ความพรุนตัวลดลง ดังตารางที่ 3.3 ที่อุณหภูมิ 1500 และ 1600°C ชิ้นงานมีค่าความพรุนตัว 18% ซึ่งต่ำกว่าค่าความพรุนตัวของชิ้นงานที่เผาที่ 1300 และ 1400°C ซึ่งมีค่าเท่ากับ 23%



รูปที่ 3.12 XRD ของสารประกอบที่เตรียมจากการเติมคาร์บอนในสัดส่วนผสม 3Ti-Si เผาที่อุณหภูมิ 1600°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ในบรรยากาศแก๊ส Ar

ตารางที่ 3.3 ค่าความพรุนตัวของชิ้นงานที่มีธาตุตัวเติมในกลุ่ม Ti-Si และเผาทิ้ง
อุณหภูมิต่างๆ

Samples	Apparent Porosity (%)			
	1300°C	1400°C	1500°C	1600°C
3Ti1Si2C	48.7	-	47.5	47.9
3Ti1SiC	23.8	23.2	17.8	18.6
3Ti1SiC1C	-	43.8	41.7	42.6
1TiC1Si	53.2	54.2	51.8	45.6
3TiC2.9Si0.1Al	55.4	54.2	54.0	63.4
3TiC2.5Si0.5Al	49.8	50.9	51.3	46.1
3TiC2Si1Al	26.9	49.8	45.3	41.2
3TiC1.5Si1.5Al	32.3	32.3	42.3	21.7
3TiC1Si2Al	-	-	49.1	47.6
3TiC0.5Si2.5Al	-	-	46.7	44.8
2.9Ti1SiC0.1W	-	-	31.6	25.5
1.5Ti1SiC1.5W	-	-	41.6	38.5

3.3 ผลการวิเคราะห์คุณสมบัติของวัสดุเป้าหมายทางการค้าและวัสดุเป้าหมายที่พัฒนาได้

3.3.1 ผลวิเคราะห์คุณสมบัติของวัสดุเป้าหมายทางการค้า

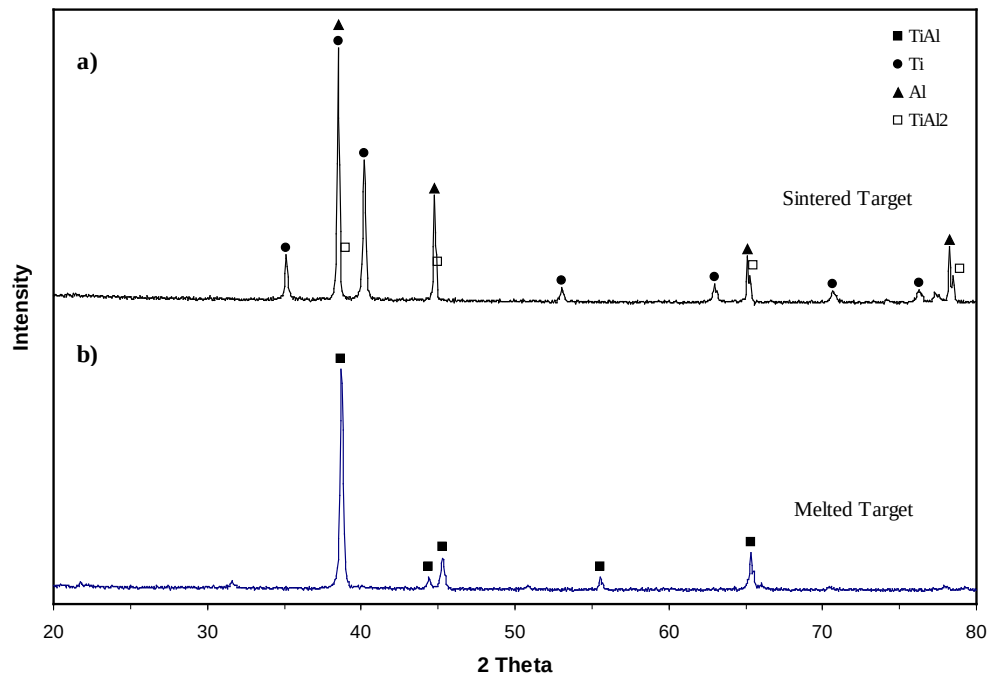
วัสดุเป้า(Target) ทางการค้าที่สามารถหาได้เป็นกลุ่ม Ti-Al ที่มีการนำเข้าโดยบริษัทที่เคลือบผิวแข็งด้วยเครื่องเคลือบผิว PVD เพื่อใช้เป็นวัสดุเป้าของเครื่องเคลือบผิวโดยเฉพาะสำหรับวัสดุเป้ากลุ่ม Ti-Si ไม่สามารถหาได้เนื่องจากยังไม่มีการใช้เป็นวัสดุเป้าอย่างแพร่หลาย วัสดุกลุ่ม Ti-Al ที่นิยมใช้เป็นวัสดุเป้าของเครื่องเคลือบผิว PVD ในทางการค้ามีอยู่ 2 ประเภทคือ sintered และ melted จึงได้นำวัสดุเป้าทั้ง 2 ประเภทมาทำการวิเคราะห์สมบัติทั้งทางเคมี ทางกายภาพ และทางกล พบว่า วัสดุเป้า Ti-Al ประเภท sintered มีค่าความหนาแน่น 3.6 g/cm^3 ซึ่งต่ำกว่าประเภท melted ที่ค่าความหนาแน่นเท่ากับ 3.8 g/cm^3 ค่าความหนาแน่นที่ได้สอดคล้องกับผลวิเคราะห์ทางเคมีในตารางที่ 3.4 ที่แสดงปริมาณโดยโมล ของธาตุ Al มากกว่า Ti ในทั้งสองประเภทของวัสดุเป้าและชนิด melted มีความแตกต่างโดยปริมาณของ Ti กับ Al น้อยกว่าชนิด

sintered ซึ่งมีปริมาณของ Ti น้อยกว่า ทำให้ชิ้นวัสดุเป่าชนิด Sintered มีความหนาแน่นน้อยกว่า เมื่อพิจารณาผลจากการวิเคราะห์โครงสร้างองค์ประกอบด้วย XRD พบพีคธาตุอิสระของ Al และ Ti ในวัสดุเป่าประเภท sintered และพบพีค $TiAl_2$ เกิดร่วมด้วยเล็กน้อย ส่วนวัสดุเป่าประเภท melted พบสารประกอบ $TiAl$ เพียงอย่างเดียว แสดงดังรูปที่ 3.13

เพื่อเป็นการยืนยันผล XRD ได้ทำการวิเคราะห์ตรวจสอบองค์ประกอบทางเคมีและความแข็งในแต่ละบริเวณของโครงสร้างจุลภาคในชิ้นวัสดุเป่าดังรูปที่ 3.14 และตารางที่ 3.5 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์ แสดงเกรนที่มีสีดำ สีเทา และสีขาว เมื่อวิเคราะห์องค์ประกอบเคมีในแต่ละบริเวณของวัสดุเป่าประเภท sintered พบว่าแต่ละบริเวณมีปริมาณ Ti และ Al ไม่เท่ากัน ในขณะที่ วัสดุเป่าประเภท melted ในแต่ละบริเวณแสดงค่าปริมาณ Ti และ Al ที่สม่ำเสมอมากกว่าและยืนยันว่าใน melted เกิดสารประกอบ $TiAl$ อย่างเดียว แต่ใน sintered บริเวณสีดำคือ Ti สีขาวคือ Al และสีเทา คือ $TiAl_2$ เมื่อทำการวัดค่าความแข็งในแต่ละบริเวณพบว่าวัสดุเป่าประเภท melted มีความแข็งสูงกว่า และค่าที่วัดได้มีความสม่ำเสมอมากกว่าวัสดุเป่าประเภท sintered ซึ่งเป็นไปตามผล XRD ว่า เฟส $TiAl$ มีความแข็งสูงกว่าเฟส Ti, Al และ $TiAl_2$

ตารางที่ 3.4 องค์ประกอบทางเคมีของวัสดุเป่าทางการค้า

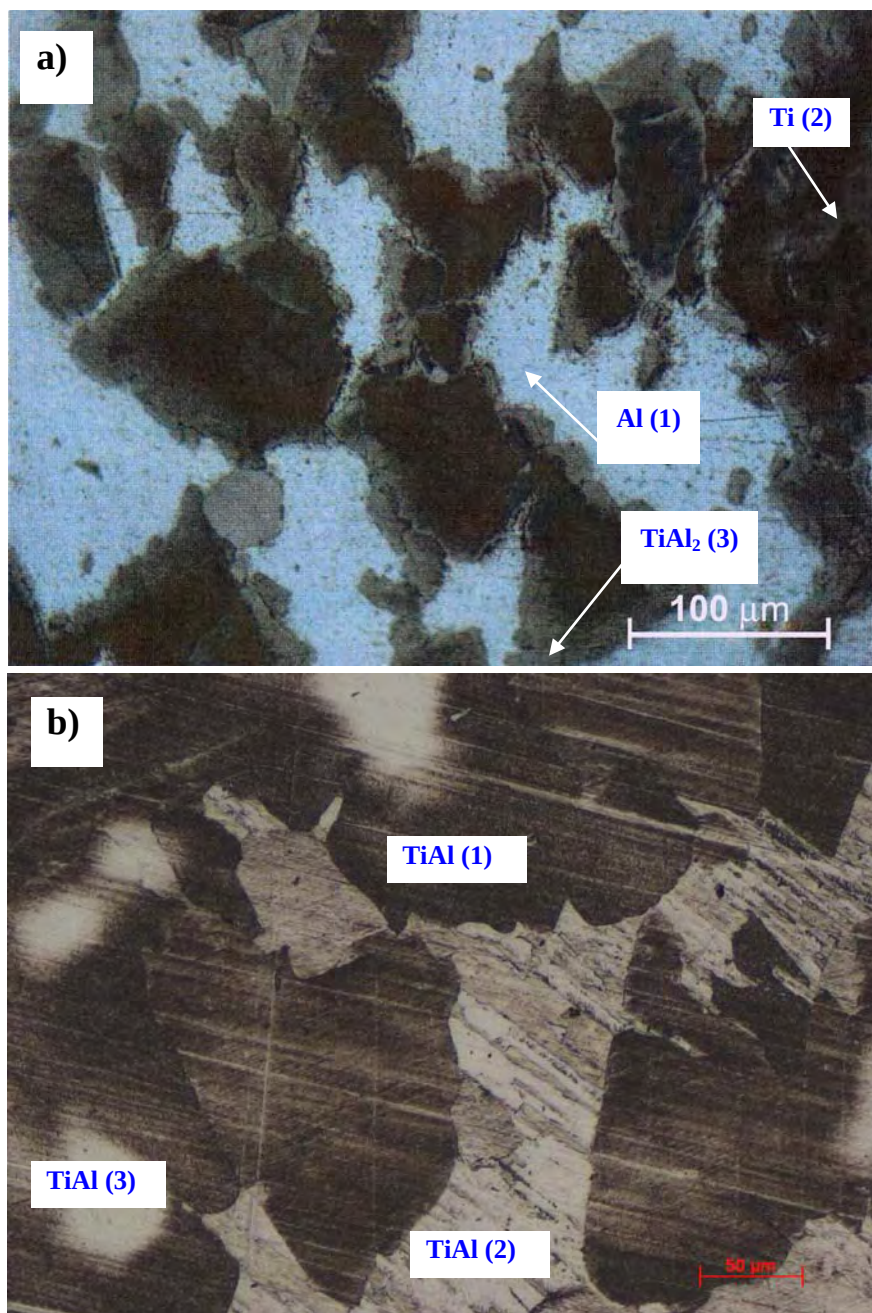
Target	Al (wt%)	Ti (wt%)	Al (at%)	Ti (at%)
Sintered	53.88	45.98	67.53	32.47
Melted	44.00	55.90	58.28	41.72



รูปที่ 3.13 XRD ของวัสดุเป้าหมายการคั่ว กลุ่ม Ti-Al ประเภท a) Sintered และ b) Melted

ตารางที่ 3.5 องค์ประกอบทางเคมีและความแข็งในโครงสร้างจุลภาคของวัสดุเป้าหมายการคั่ว

Target	Phase	Ti content (at%)	Al content (at%)	Hardness (HV)
Sintered	1	0.4	99.6	54
	2	98.7	1.3	119
	3	33.0	67.0	202
Melted	1	52.3	47.7	356
	2	52.1	47.9	407
	3	50.6	49.4	437



รูปที่ 3.14 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์ของวัสดุเป่าทางการค้า กลุ่ม Ti-Al ประเภท
a) Sintered และ b) Melted

3.3.2 ผลวิเคราะห์คุณสมบัติของวัสดุเป่าที่พัฒนาได้

วัสดุเป่าที่พัฒนาได้กลุ่ม Ti-Al ได้เลือกสูตร 1Ti1Al, และ 1Ti1.5Al จากผลการทดลองปรับส่วนผสมและสภาวะการเผา เพื่อขึ้นรูปเป็นวัสดุเป่าโดยการเผาแบบให้แรงอัด 25 MPa ใช้อุณหภูมิในการเผา 1300°C คงอุณหภูมิไว้ 2 ชั่วโมง เพื่อเพิ่มความหนาแน่นของชิ้นงานและลดความพรุนตัวให้ต่ำที่สุด เพื่อความเหมาะสมสำหรับใช้งานเป็นวัสดุเป่าในเครื่องเคลือบผิวได้ หลังการขึ้นรูปได้ทำการวิเคราะห์สมบัติของชิ้นงานก่อนใช้งาน ผลวิเคราะห์ค่าความพรุนตัว ความหนาแน่น ความแข็ง และโครงสร้างองค์ประกอบเฟส แสดงดังตารางที่ 3.6 พบว่าสูตร 1Ti1Al ให้ความหนาแน่นสูงกว่า มีความพรุนตัวน้อยมากต่ำกว่า 1 % ชิ้นงานมีค่าความแข็งสูงกว่า 400 HV และประกอบด้วยเฟสของสารประกอบ TiAl เป็นหลัก จึงได้เลือกสูตรนี้เพื่อเตรียมเป็นชิ้นงานขนาดใหญ่ที่อุณหภูมิเผาต่างๆ

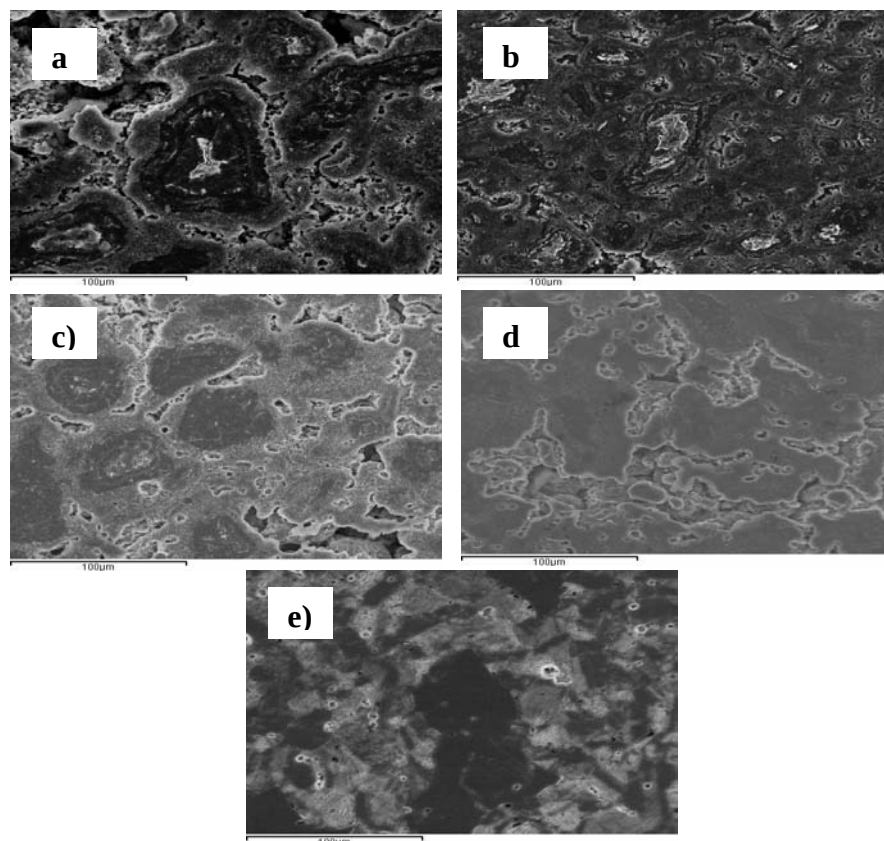
ตารางที่ 3.6 สมบัติของชิ้นงานกลุ่ม Ti-Al ที่ขึ้นรูปเป็นวัสดุเป่า

Target	Porosity (%)	Relative Density (%)	Phase Structure	Hardness (HV)
1Ti1Al	0.04	99.96	TiAl, Ti ₃ Al	422
1Ti1.5Al	1.88	98.12	TiAl, TiAl ₃	410

ตารางที่ 3.7 สมบัติของชิ้นงานกลุ่ม Ti-Al ที่อุณหภูมิและเวลาการเผาต่างๆ เมื่อขึ้นรูปเป็นวัสดุเป่า

Target	Sintering Temp-Time (°C-h)	Relative Density (%)	Phase Structure	Hardness (HV)
1Ti1Al	750-1	95.12	Ti, Al, Ti ₃ Al, TiAl	352
1Ti1Al	750-5	96.32	Ti, Al, Ti ₃ Al, TiAl	409
1Ti1Al	750-10	96.18	TiAl, Ti, Ti ₃ Al, TiAl ₂	391
1Ti1Al	750-15	97.32	TiAl, Ti, TiAl ₂	410
1Ti1Al	1300-2	99.50	TiAl, Ti, TiAl ₂	420

สูตร 1Ti1Al ถูกเลือกเพื่อเตรียมชิ้นงานสำหรับเป็นวัสดุเป่า โดยทำการเผาที่ 2 อุณหภูมิเปรียบเทียบกันคือที่ 750°C และ 1300°C พบว่าเมื่อลดอุณหภูมิการเผา ชิ้นงานที่เผาที่ 750°C ให้ค่าความหนาแน่น 95-97 % ซึ่งต่ำกว่าชิ้นงานที่เผา 1300°C ทั้งนี้เวลาในการเผามีผลต่อค่าความหนาแน่นของชิ้นงานด้วย เมื่อใช้เวลาในการเผานานขึ้นจะได้ค่าความหนาแน่นที่สูงขึ้น ดังผลในตารางที่ 3.7 และรูปถ่ายจุลโครงสร้างดังรูปที่ 3.15 ที่แสดงรูพรุนในชิ้นงาน สำหรับค่าความแข็งจะแปรตามโครงสร้างองค์ประกอบเฟสที่เกิดขึ้นในเนื้อสาร ที่อุณหภูมิการเผาสูง 1300°C เกิดสารประกอบ TiAl ในปริมาณมากประกอบกับชิ้นงานมีความหนาแน่นสูง ส่งผลให้ชิ้นงานมีความแข็งสูงสุด ในขณะที่การเผาที่อุณหภูมิต่ำและเวลาน้อยการเกิดสารประกอบ TiAl ยังไม่สมบูรณ์ทำให้ชิ้นงานมีค่าความแข็งต่ำ อย่างไรก็ตามการเพิ่มเวลาการเผาที่อุณหภูมิต่ำช่วยเพิ่มการเกิดสารประกอบ TiAl ได้และให้ค่าความแข็งที่สูงขึ้น



รูปที่ 3.15 โครงสร้างจุลภาคของวัสดุเป่ากลุ่ม Ti-Al เผาที่ a) 750°C -1h, b) 750°C -5h, c) 750°C -10h, d) 750°C -15h, e) 1300°C -2h

สำหรับวัสดุเป้าที่พัฒนาได้กลุ่ม Ti-Si ได้เลือกสูตร 3Ti-Si-2C และสูตร 3Ti-1SiC-1C เพื่อขึ้นรูปเป็นวัสดุเป้า และทำการเผาที่อุณหภูมิ 1300°C พร้อมกับการให้แรงอัด 25 MPa สูตร 3Ti-1SiC-1C ให้ค่าความหนาแน่นและความแข็งของชิ้นงานสูงกว่าสูตร 3Ti-Si-2C ในขณะที่ทั้งสองสูตรให้สารประกอบชนิดเดียวกันเดียวกันคือ Ti_3SiC_2 , Ti_5Si_3 , และ TiC ดังแสดงในตารางที่ 3.8 เมื่อเพิ่มอุณหภูมิการเผาชิ้นงานสูตร 3Ti-1SiC-1C เป็น 1400°C และ 1500°C พบว่าชิ้นงานมีค่าความหนาแน่นไม่ต่างกันมากนัก ชิ้นงานที่เผาอุณหภูมิสูง 1500°C แสดงค่าความหนาแน่น 89% ในขณะที่ชิ้นงานเผาที่ 1300°C มีค่าความหนาแน่น 87% อย่างไรก็ตามค่าความแข็งของชิ้นงานเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิการเผา จาก 426 HV เป็น 1896 HV สำหรับชิ้นงานที่เผาสูง 1500°C ทั้งนี้เนื่องจากโครงสร้างเฟสองค์ประกอบที่เกิดขึ้นเปลี่ยนตามอุณหภูมิ สูตร 3Ti1SiC1C ที่อุณหภูมิ 1300°C เกิด Ti_3SiC_2 เป็นสารประกอบหลักและจะลดลงเมื่อเพิ่มอุณหภูมิเป็น 1400°C สำหรับที่ 1500°C ไม่พบสารประกอบ Ti_3SiC_2 ในขณะที่สารประกอบ Ti_5Si_3 , และ TiC เกิดมากขึ้น นอกจากนี้ยังพบสารประกอบ $TiSi_2$ และ $TiSi$ เกิดร่วมด้วยในชิ้นงานที่เผาที่ 1500°C เมื่อทำการวิเคราะห์ลักษณะจุลโครงสร้างของชิ้นงานสูตร 3Ti1SiC1C ที่อุณหภูมิต่างๆ แสดงดังรูปที่ 3.16 พบว่า ลักษณะความหนาแน่นและความพรุนตัวของเนื้อสารสอดคล้องกับค่าที่วัดได้จากวิธีอาร์คิมิดีส คือความหนาแน่นของชิ้นงานทั้ง 3 อุณหภูมิ มีค่าใกล้เคียงกัน เมื่อพิจารณาลักษณะของเกรนจะเห็นว่า ชิ้นงานที่เผาที่ 1500°C มีเกรนขนาดใหญ่กว่าเนื่องจากอนุภาคขนาดเล็กมีการหลอมตัวกันมากกว่าชิ้นงานที่เผา 1300°C และ 1400°C ซึ่งพบอนุภาคขนาดเล็กที่ไม่เกิดการหลอมรวมกันกระจายอยู่ทั่วไปในชิ้นงาน

จากผลค่าความหนาแน่นและความพรุนตัวของชิ้นงานในตารางที่ 3.8 พบว่า ชิ้นงานที่ให้ความหนาแน่นสูงถึง 99% คือ 3TiC3Si, 2Ti1Si1Al, และ 3Ti1Si2C อย่างไรก็ตามชิ้นงาน 3Ti1Si2C ใช้อุณหภูมิการเผาค่อนข้างสูงถึง 1600°C เมื่อเปรียบเทียบกับสูตร 3TiC3Si และ 2Ti1Si1Al ซึ่งให้ความหนาแน่นสูงเช่นเดียวกันแต่เผาที่อุณหภูมิต่ำกว่า โดยชิ้นงานสูตร

2Ti1Si1Al มีค่าความแข็งประมาณ 794 HV และจาก กราฟ XRD ในรูปที่ 3.17 พบสารประกอบ Ti_5Si_3 เป็นหลัก ร่วมกับสารประกอบ $TiAl_3$ โดยมี TiC เจือปนอยู่ในปริมาณน้อย

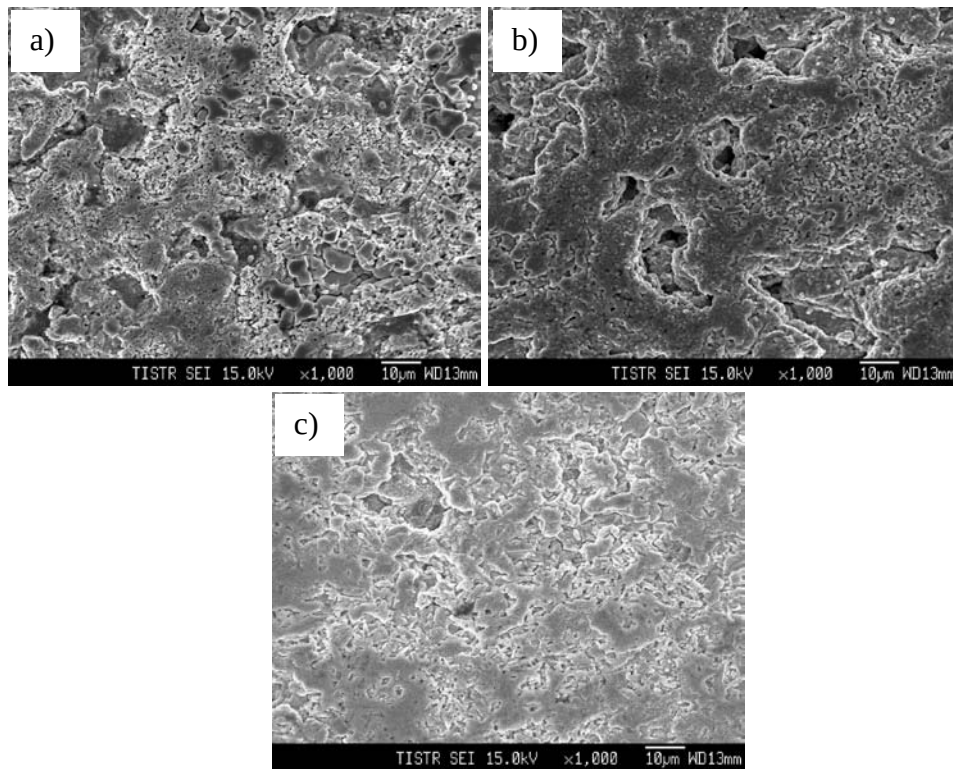
ชิ้นงานสูตร 2Ti1Si1Al หลังเผาเมื่อตั้งทิ้งไว้จะเกิดการร้าวเนื่องจากการขยายตัวที่ต่างกันระหว่างเฟส Ti_5Si_3 และ $TiAl_3$, จึงได้ทำการปรับปริมาณ Al และ Si โดยทำการขึ้นรูปชิ้นงานสูตร 5Ti4Al1Si และ 5Ti4.5Al0.5Si ความหนาแน่นของชิ้นงานที่เตรียมได้มีค่า 98.98% และ 98.72% ตามลำดับ โครงสร้างเฟสองค์ประกอบที่พบคือ Ti_5Si_3 และ TiAl ดังผลแสดงในตารางที่ 3.9 และ รูปที่ 3.18

ตารางที่ 3.8 สมบัติของชิ้นงานกลุ่ม Ti-Si ที่ขึ้นรูปด้วยการเผาแบบให้แรงอัด

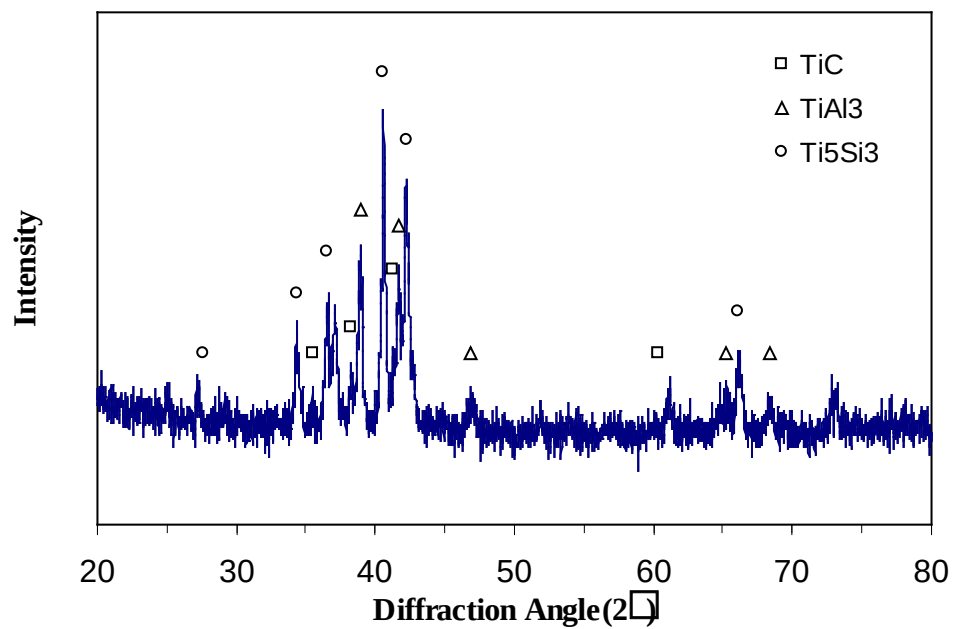
Target	Temp-Time (°C-h)	Porosity (%)	Relative Density (%)	Phase Structure	Hardness (HV)
3Ti1Si2C	1300-1	22.65	77.35	Ti_3SiC_2 , Ti_5Si_3 , TiC	223
3Ti1SiC1C	1300-1	13.09	86.91	Ti_3SiC_2 , Ti_5Si_3 , TiC	426
3Ti1SiC1C	1400-1	12.81	87.19	Ti_5Si_3 , TiC, Ti_3SiC_2 , TiSi	543
3Ti1SiC1C	1500-1	10.72	89.28	Ti_5Si_3 , TiC, $TiSi_2$, TiSi	771
3TiC3Si	1300-1	0.33	99.67	-	-
2Ti1Si1Al	1200-1	0.2	99.79	Ti_5Si_3 , $TiAl_3$, TiC	794
3Ti1Si	1600-2	6.95	93.05	Ti_5Si_3 , TiC, Ti_3SiC_2	978
3Ti1Si2C	1600-2	0.44	99.56	Ti_3SiC_2 , TiC,	516

ตารางที่ 3.9 สมบัติของชิ้นงานวัสดุเป่ากลุ่ม Ti-Si ที่ขึ้นรูปด้วยการเผาแบบให้แรงอัด

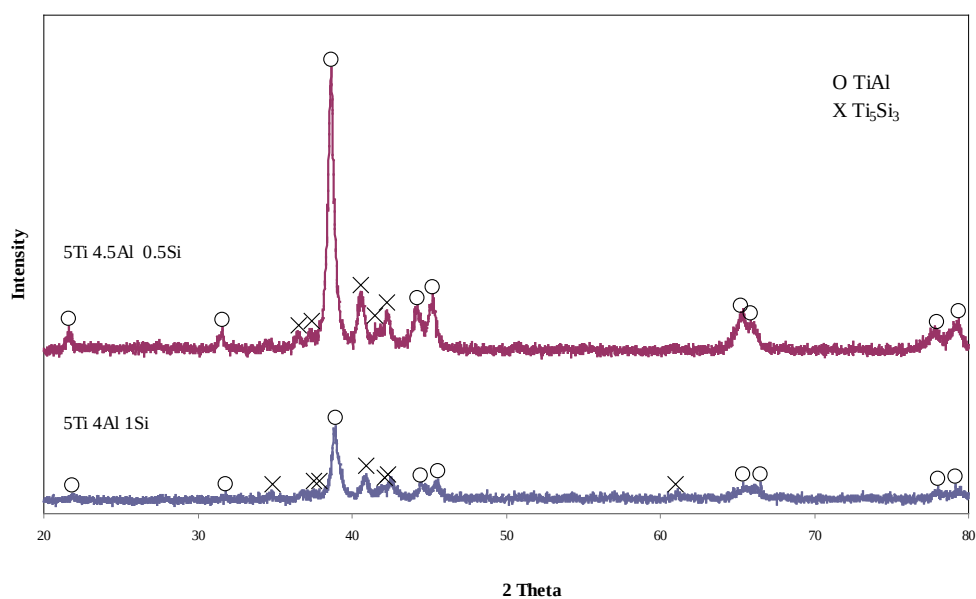
Target	Temp-Time (°C-h)	Porosity (%)	Relative Density (%)	Phase Structure
5Ti4.5Al0.5Si	1200-1	1.28	98.72	Ti_5Si_3 , TiAl
5Ti4Al1Si	1200-1	1.02	98.98	Ti_5Si_3 , TiAl



รูปที่ 3.16 โครงสร้างจุลภาคของวัสดุเป่ากลุ่ม Ti-Si เผาที่ a) 1300°C-1h, b) 1400°C-1h, c) 1500°C-1h



รูปที่ 3.17 XRD ของสูตร 2Ti1Si1Al เมื่อเผาที่อุณหภูมิ 1200°C เวลา 1 h



รูปที่ 3.18 XRD ของสูตร 5Ti4.5Al0.5Si และ 5Ti4Al1Si เผาที่อุณหภูมิ 1200°C เวลา 1 h



รูปที่ 3.19 วัสดุเป่าที่พัฒนาได้กลุ่ม Ti-Al



รูปที่ 3.20 วัสดุเป่าที่พัฒนาได้กลุ่ม Ti-Si

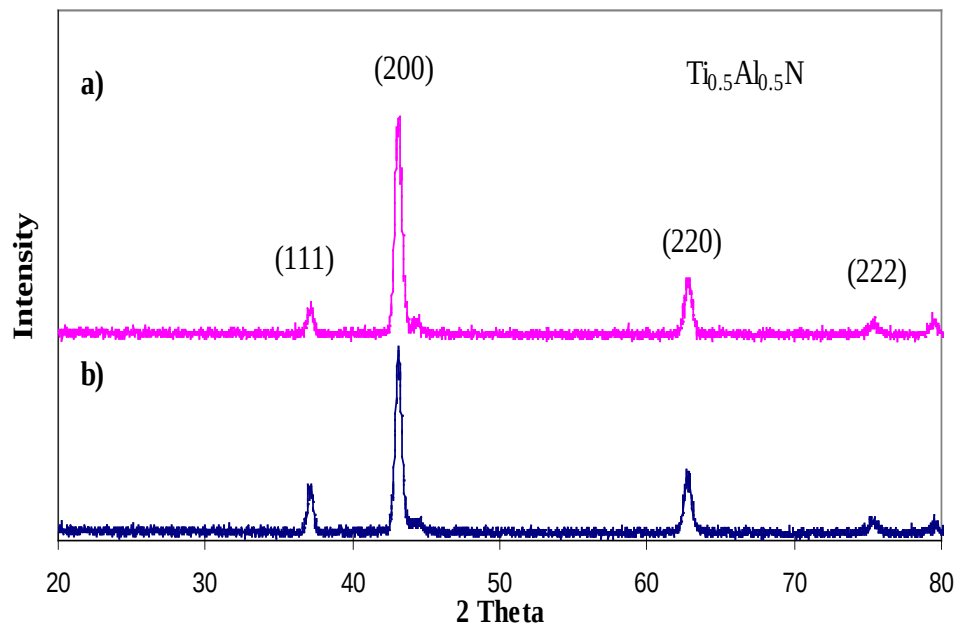
3.4 ผลการเตรียมฟิล์ม

3.4.1 ฟิล์มที่เตรียมจากวัสดุเป้าหมายการค้ำกลุ่ม Ti-Al

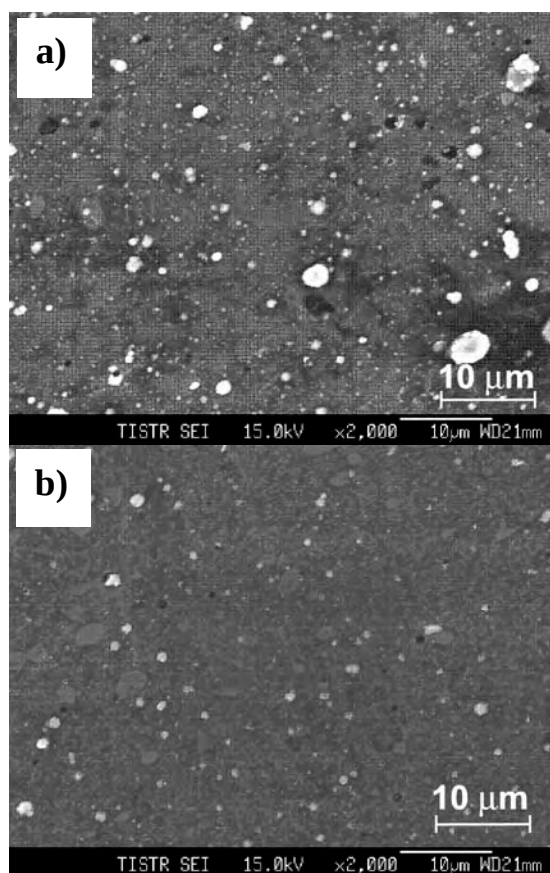
ผลทางกายภาพและทางกลของฟิล์มที่เตรียมได้จากวัสดุเป้าหมายการค้ำทั้งประเภท Sintered และ Melted โดยใช้เครื่องเคลือบผิวของ บริษัท นิซชินไทยแลนด์ แสดงดังตารางที่ 3.10 ความหนาของเคลือบที่เตรียมได้จากวัสดุเป้าหมายกลุ่ม Ti-Al ทั้งสองประเภทมีค่าใกล้เคียงกัน ประมาณ 3 ไมครอน ค่าความแข็งและค่าการยึดเกาะของฟิล์มที่ได้จากวัสดุเป้าหมาย Melted มีค่าสูงกว่าและมีความสม่ำเสมอมากกว่าฟิล์มที่เตรียมได้จากวัสดุเป้าหมาย Sintered เล็กน้อย นอกจากนี้ยังพบว่าฟิล์มที่เตรียมจากวัสดุเป้าหมาย Melted มีความเรียบมากกว่าฟิล์มที่เตรียมได้จากวัสดุเป้าหมาย Sintered เมื่อทำการตรวจสอบโครงสร้างของเฟสองค์ประกอบ พบเพียงเฟส $Ti_{0.5}Al_{0.5}N$ ในฟิล์มที่เตรียมจากวัสดุเป้าหมายทั้งสองประเภท ดังกราฟ XRD ในรูปที่ 3.21 ภาพถ่ายจุลโครงสร้างของผิวเคลือบ ดังรูปที่ 3.22 แสดงอนุภาค และรูพรุนกระจายอยู่ทั่วไปบนผิวเคลือบ โดยเคลือบที่เตรียมจากวัสดุเป้าหมายชนิด Melted พบอนุภาค และรูพรุนขนาดเล็กกว่าและปริมาณน้อยกว่าในผิวเคลือบที่เตรียมจากวัสดุเป้าหมายชนิด Sintered ส่งผลให้มีการยึดเกาะของเคลือบกับแผ่นรองรับที่ดีกว่า

ตารางที่ 3.10 คุณสมบัติของฟิล์มที่เตรียมจากวัสดุเป้าหมาย Ti-Al ประเภท Melted และ Sintered ด้วยเครื่องเคลือบผิวของ บริษัท นิซชินไทยแลนด์

Target	Thickness (μm)	Surface roughness (Ra)	Nano- hardness (HV/GPa)	Scratch critical load (g)
Sintered	3.2	0.21	$2615 \pm 433 /$ 25.63 ± 4.25	1604 ± 68 (First chipping)
				3559 ± 18 (Full delamination)
Melted	2.9	0.17	$2744 \pm 232 /$ 26.92 ± 2.28	1653 ± 22 (First chipping)
				3745 ± 20 (Full delamination)



รูปที่ 3.21 XRD ของฟิล์ม ที่เตรียมจากวัสดุเป้าหมายการค้ำกลุ่ม Ti-Al
ประเภท (a) Sintered และ (b) Melted



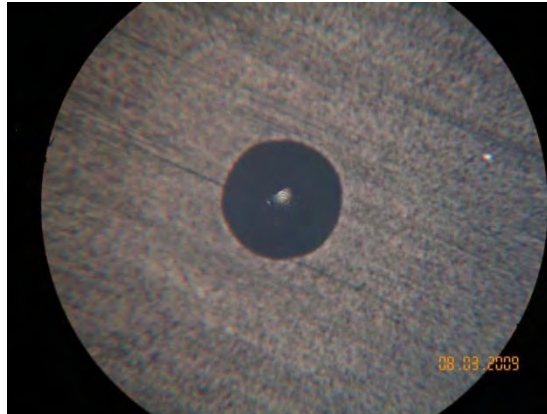
รูปที่ 3.22 SEM ของฟิล์ม ที่เตรียมจากวัสดุเป้าหมายการค้ำกลุ่ม Ti-Al
ประเภท (a) Sintered และ (b) Melted

3.4.2 ฟิ์มส์ที่เตรียมจากวัสดุเป่าที่พัฒนาได้กลุ่ม Ti-Al

วัสดุเป่ากลุ่ม Ti-Al ที่พัฒนาได้ประเภท Sintered ที่อุณหภูมิสูงและอุณหภูมิต่ำถูกนำไปใช้ในการเตรียมฟิ์มส์ เปรียบเทียบกับวัสดุเป่าทางการค้า ด้วยเครื่องเคลือบผิว PVD ของบริษัท นาโนซิลด์ ทำการเคลือบผิวที่ความดันแก๊สไนโตรเจนต่างๆ ผลวิเคราะห์คุณสมบัติทางกายภาพและทางกลแสดงดังตารางที่ 3.11 และ 3.12 ตามลำดับ พบว่าฟิ์มส์ที่เตรียมได้มีความหนาในช่วง 2.4-3.8 ไมครอน โดยวัดจากภาพถ่าย Calotest ในรูปที่ 3.23 ค่าความหนาของฟิ์มส์อยู่ในช่วง 0.15 – 0.27 ไมครอน ค่าการยึดเกาะของฟิ์มส์ที่เตรียมจากทุกสภาวะจัดอยู่ในระดับดีทั้งหมด คือ HF1 ซึ่งไม่พบการแตกร้าวรอบๆรอยกดดังรูป 3.24 สำหรับค่าความแข็งของฟิ์มส์ที่ทดสอบโดยใช้หัวกดชนิดนาโน พบว่าฟิ์มส์ที่เตรียมจากวัสดุเป่าประเภท low temp sintered ที่ความดันแก๊สไนโตรเจน 1.5 Pa มีค่าความแข็งสูงสุดเท่ากับ 47.8 GPa ดังรูปที่ 3.25 ซึ่งจัดเป็นฟิ์มส์ประเภท superhard ได้ อย่างไรก็ตามฟิ์มส์ที่พัฒนาได้จากวัสดุเป่าทั้งสอง low temp sintered และ high temp sintered ที่สภาวะอื่นๆ ให้ค่าความแข็งซึ่งจัดเป็นค่าที่สูงคือค่าที่วัดได้อยู่ในช่วง 36-48 GPa ในขณะที่ฟิ์มส์ที่เตรียมจากวัสดุเป่าทางการค้ามีค่าเท่ากับ 32 GPa และฟิ์มส์ที่พัฒนาได้มีสมบัติด้าน elastic modulus แปรตามค่าความแข็งซึ่งมีค่าสูงกว่า 500 GPa ค่าสัมประสิทธิ์ความเสียหายอยู่ในช่วง 0.1-0.25 สมบัติด้านการยึดเกาะจากการทำ scratch test มีค่าสูงมากกว่า 150 N สำหรับฟิ์มส์ที่เตรียมที่ความดันแก๊สไนโตรเจน 1.5 Pa จากวัสดุเป่าของทั้งสองชนิด



รูปที่ 3.23 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์แสดงความหนาของฟิ์มส์จากการทดสอบด้วยเครื่อง Calotest



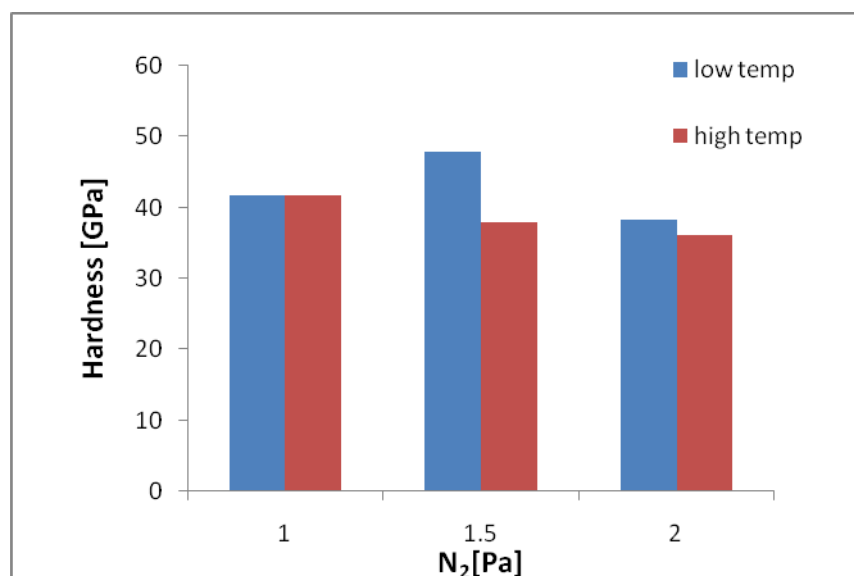
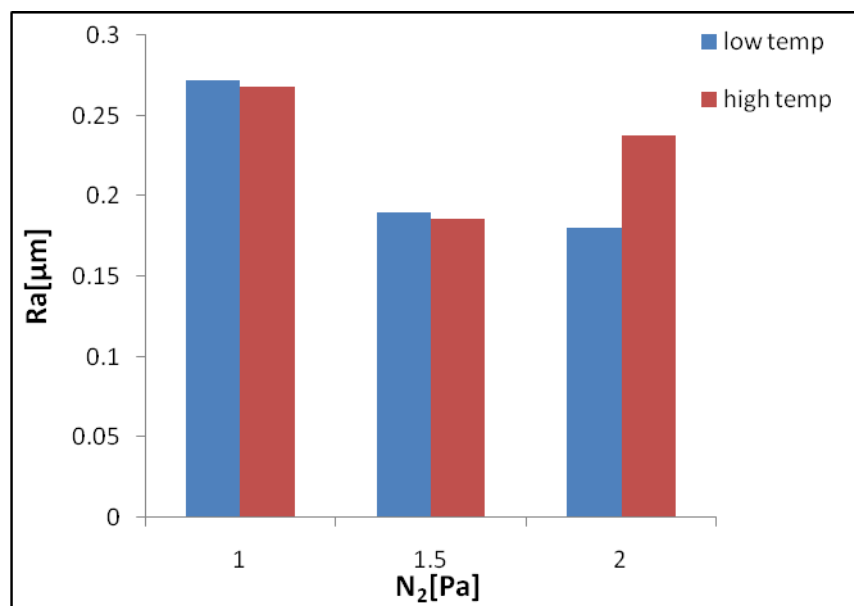
รูปที่ 3.24 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์ของรอยกดจาก Rockwell แสดงการยึดเกาะของฟิล์มอยู่ในระดับ HF1

ตารางที่ 3.11 สมบัติทางกายภาพของฟิล์มที่เตรียมจากวัสดุเป้าที่พัฒนาได้กลุ่ม Ti-Al เทียบกับวัสดุเป้าทางการค้า ด้วยเครื่องเคลือบผิวของบริษัท นาโนซิลด์

Target Material Ti/Al	N ₂ Pressure [PA]	Coated layer thickness			Surface Roughness Ra [μm]
		Total thickness [μm]	Top coat [μm]	Interlayer [μm]	
low-temp sintered target	1	3.57±3.57	3.16±0.05	0.42±0.02	0.272±0.022
	1.5	2.77±0.12	2.33±0.08	0.44±0.06	0.190±0.014
	2	2.38±0.07	1.96±0.04	0.42±0.04	0.180±0.014
high-temp sintered target	1	3.79±0.03	3.35±0.02	0.44±0.05	0.268±0.025
	1.5	3.07±0.11	2.63±0.11	0.44±0.06	0.186±0.006
	2	3.45±0.18	3.01±0.19	0.44±0.03	0.238±0.018
commercial target	1.5	2.61±0.20	2.06±0.21	0.52±0.02	0.150±0.007

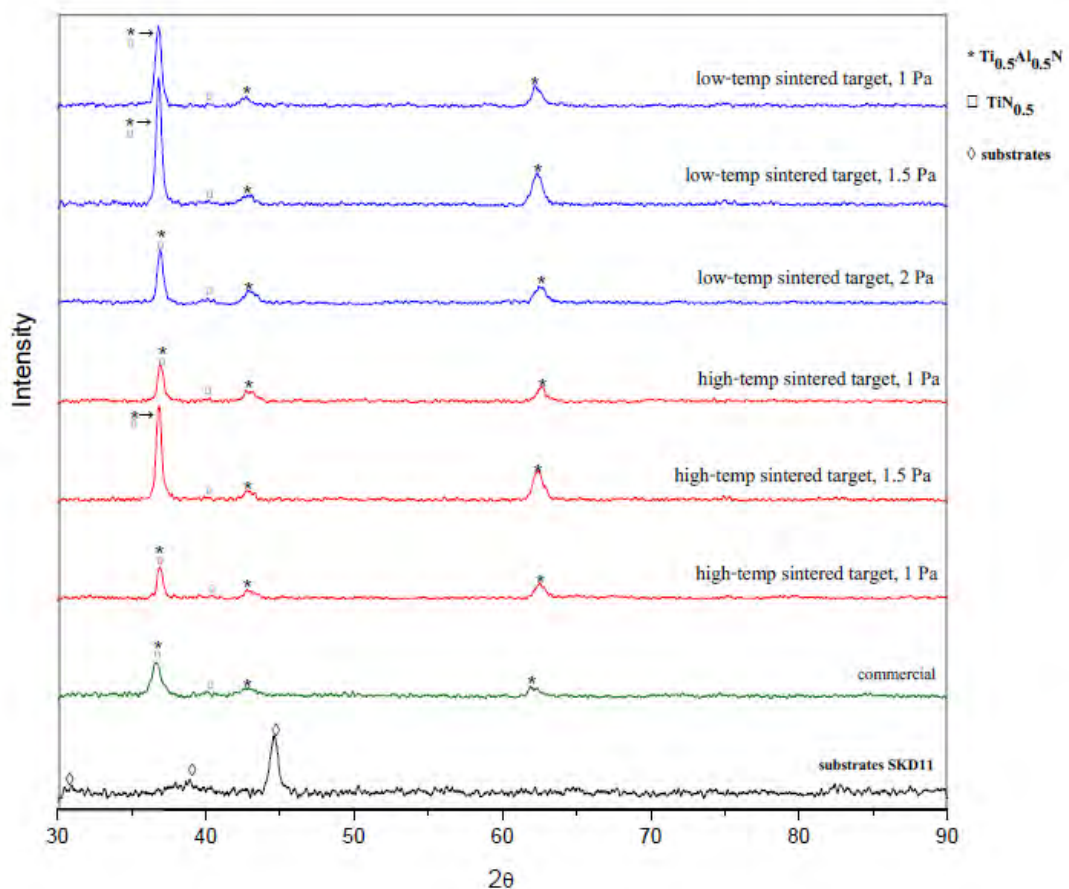
ตารางที่ 3.12 สมบัติทางกลของฟิล์มที่เตรียมจากวัสดุเป้าที่พัฒนาได้กลุ่ม Ti-Al เทียบกับวัสดุเป้าทางการค้าด้วยเครื่องเคลือบผิวของบริษัท นาโนซิลด์

Target Material Ti/Al	N ₂ [Pa]	Friction Coefficient	Scratch test L _c 1 (N)	Scratch test L _c 2 (N)	Rockwell Adhesion Test VDI 3198	Hardness Nanoindentation [GPa]	Elastic Modulus [GPa]
low-temp sintered target	1	μ = 0.20	16.84±13.69	>150	HF1	41.8061±1.9406	547.3±11.7
	1.5	μ = 0.23	8.80±1.77	>150	HF1	47.8041±2.6007	556.7±37.1
	2	μ = 0.20	14.20±1.76	128.43±3.95	HF1	38.3948±0.4055	510.9±14.5
high-temp sintered target	1	μ = 0.20	9.81±0.68	124.17±2.92	HF1	41.7267±1.3462	558.5±17.7
	1.5	μ = 0.10	72.85±10.55	>150	HF1	37.9612±1.9436	538.4±35.0
	2	μ = 0.10	15.92±0.06	113.77±10.65	HF1	36.1969±2.1052	515.9±23.5
commercial target	1.5	μ = 0.25	24.91±2.11	124.86±0.91	HF1	32.0311±2.5118	478.6±31.5

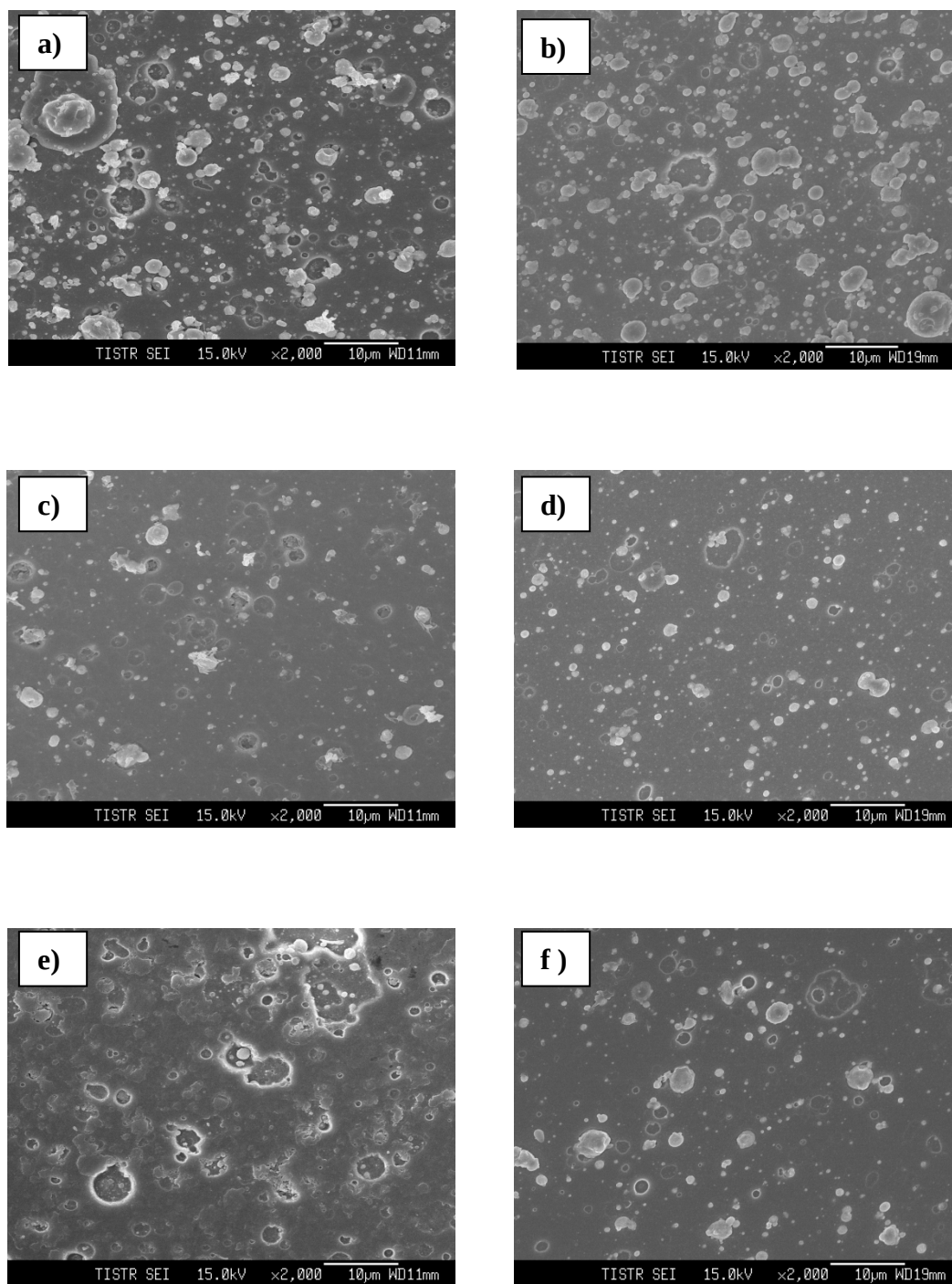


รูปที่ 3.25 เปรียบเทียบคุณสมบัติของฟิล์มที่เตรียมจากวัสดุเป้ากลุ่ม Ti-Al ที่สภาวะต่างๆ

ผลวิเคราะห์องค์ประกอบเฟสของฟิล์มที่พัฒนาได้จากวัสดุเป้ากลุ่ม Ti-Al แสดงในรูปที่ 3.26 พบสารประกอบ $\text{Ti}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{N}$ และ $\text{TiN}_{0.5}$ ในทุกสภาวะของความดันไนโตรเจนที่ใช้ และประเภทของวัสดุเป้า แสดงถึงว่าการใช้วัสดุเป้าทั้งชนิด high temp sintered และ low temp sintered ในสภาวะความดันไนโตรเจน 1, 1.5, และ 2 Pa ไม่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงชนิดของเฟสองค์ประกอบของฟิล์ม แต่มีผลเล็กน้อยต่อสมบัติทางกล และเมื่อทำการวิเคราะห์ลักษณะจุลโครงสร้างของผิวเคลือบ รูปที่ 3.27 พบมีอนุภาค (macro particle) กระจายอยู่ทั่วไปบนผิวเคลือบ โดยที่สภาวะความดันไนโตรเจน 1 และ 2 Pa อนุภาคที่พบมีขนาดใหญ่และมีจำนวนมากว่า เมื่อเทียบกับที่พบบนผิวเคลือบที่เตรียมจากสภาวะความดันไนโตรเจน 1.5 Pa ทั้งนี้สอดคล้องกับค่าความหยาบผิวที่วัดได้ซึ่งแสดงถึงว่าผิวเคลือบเตรียมจากสภาวะความดันไนโตรเจน 1 และ 2 Pa มีความหยาบมากกว่า



รูปที่ 3.26 XRD ของฟิล์มที่เตรียมจากวัสดุเป้าที่พัฒนาได้กลุ่ม Ti-Al

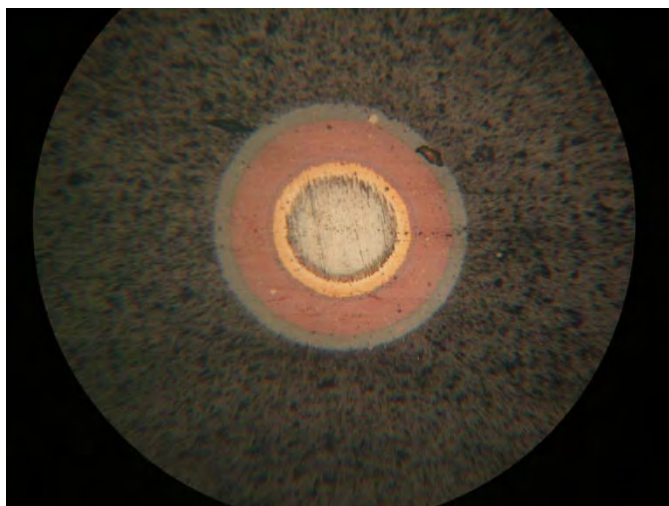


รูปที่ 3.27 SEM ของฟิล์มที่เตรียมจากวัสดุเป้าที่พัฒนาได้กลุ่ม Ti-Al

3.4.3 ฟิ์มส์ที่เตรียมจากวัสดุเป้าที่พัฒนาได้กลุ่ม Ti-Si

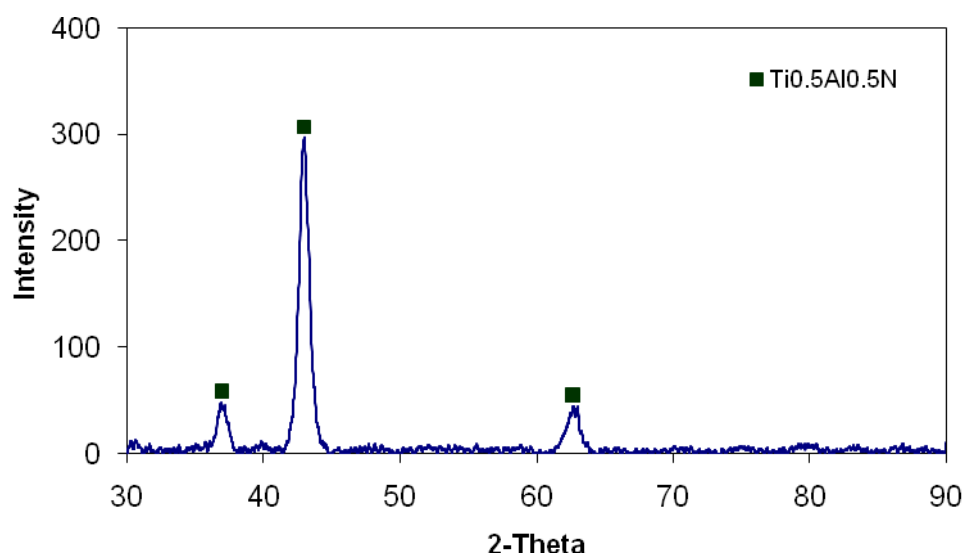
วัสดุเป้ากลุ่ม Ti-Si ที่พัฒนาได้ประเภท Sintered สูตร $3\text{Ti}_1\text{Si}_1\text{C}_1$ และสูตร $3\text{Ti}_1\text{Si}_2\text{C}_2$ ถูกนำไปใช้ในการเตรียมฟิ์มส์ด้วยเครื่องเคลือบผิว PVD ขนาดเล็กระดับห้องปฏิบัติการของ ภาควิชาฟิสิกส์ มหาวิทยาลัยบูรพา ซึ่งเป็นระบบ sputtering เนื่องจากเครื่องขนาดใหญ่ของ โรงงานไม่อนุญาตให้ใช้วัสดุเป้าที่มีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบในระบบ หลังการทดลองเคลือบผิว พบว่าชิ้นงานวัสดุเป้าเกิดการร้าวทั้งสองสูตร และเมื่อทำการวิเคราะห์ฟิ์มส์ที่ได้ด้วย XRD ไม่ เกิดพีคขึ้นแสดงว่าไม่เกิดสารประกอบขึ้น ฟิ์มส์ที่ได้มีลักษณะผลึกแบบอสัณฐาน (amorphous)

สำหรับวัสดุเป้าที่เตรียมขึ้นจากสูตร $5\text{Ti}_4\text{Al}_1\text{Si}_1$ และ สูตร $5\text{Ti}_4.5\text{Al}_0.5\text{Si}_1$ นำไปใช้ในการเตรียมฟิ์มส์ด้วยเครื่องเคลือบผิว PVD ของ บริษัท นาโนซิลด์ พบว่าสูตร $5\text{Ti}_4\text{Al}_1\text{Si}_1$ แตก ในขณะเคลือบ ไม่สามารถใช้เตรียมฟิ์มส์ได้ทั้งนี้เนื่องจากองค์ประกอบเฟสสองชนิดในวัสดุเป้า เกิดการขยายตัวที่ไม่เท่ากันในขณะได้รับความร้อนเมื่อทำการ arc ในเตาPVD จึงได้ทำการ เปลี่ยนสูตรของวัสดุเป้าเป็น $5\text{Ti}_4.5\text{Al}_0.5\text{Si}_1$ และออกแบบการติดตั้งหัววัสดุเป้าในเตาใหม่ เมื่อ ทำการทดลองเคลือบได้ฟิ์มส์ที่มีความหนา 4.13 ไมครอน ดังรูปที่ 3.28



รูปที่ 3.28 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์แสดงความหนาของฟิ์มส์เตรียมจาก วัสดุเป้าสูตร $5\text{Ti}_4.5\text{Al}_0.5\text{Si}_1$ จากการทดสอบด้วยเครื่อง Calotest

โครงสร้างเฟสองค์ประกอบของฟิล์มที่ได้คือ $\text{Ti}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{N}$ ซึ่งใกล้เคียงกับเฟสของฟิล์มที่เตรียมได้จากการใช้วัสดุเป้ากลุ่ม Ti-Al ดังผล XRD ในรูปที่ 3.29 ทั้งนี้เนื่องจากวัสดุเป้าที่ใช้มี Si อยู่เป็นองค์ประกอบน้อยทำให้เฟสที่มี Si เป็นองค์ประกอบเกิดขึ้นน้อยไม่สามารถวิเคราะห์จากเครื่อง XRD ได้ สำหรับค่าความแข็งของฟิล์มที่วัดได้มีค่าประมาณ 37.96 GPa ค่าการยืดเกาะของฟิล์มกับชั้นรองรับวัดจากรอยกด Rockwell พบว่าค่าการยืดเกาะอยู่ในระดับดี HF1 โดยไม่พบรอยแตก สำหรับผลวิเคราะห์ด้าน scratch test ไม่สามารถส่งไปวิเคราะห์ที่ประเทศสวิสเซอร์แลนด์ได้ทันกำหนดส่งรายงาน เนื่องจากใช้เวลานานในการแก้ปัญหาการแตกร้าวของวัสดุเป้ากลุ่ม Ti-Si



รูปที่ 3.29 XRD ของฟิล์มเตรียมจากวัสดุเป้าสูตร $5\text{Ti}_{4.5}\text{Al}_{0.5}\text{Si}$



รูปที่ 3.30 ชิ้นงานหลังเคลือบผิว

4. สรุปผลการทดลอง

วัสดุเป้ากลุ่ม Ti-Al สามารถเตรียมได้จากสูตร $1\text{Ti}1\text{Al}$ โดยกระบวนการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 750 และ 1300 °C ซึ่งให้องค์ประกอบของเฟสที่ใกล้เคียงกันคือ TiAl, Ti, และ TiAl_2 และวัสดุเป้าที่พัฒนาได้มีความหนาแน่นสูงกว่า 97% ชิ้นงานที่เผาอุณหภูมิสูงมีค่าความหนาแน่นสูงถึง 99.5% เมื่อนำวัสดุเป้ากลุ่ม Ti-Al ที่เตรียมจากทั้งสองอุณหภูมิมาใช้ในการเตรียมฟิล์มในเครื่องเคลือบผิวของอุตสาหกรรม (บริษัท นาโนซิลด์) พบว่าสามารถเตรียมฟิล์มที่มีคุณสมบัติที่ดีได้ทัดเทียมหรือดีกว่าฟิล์มที่เตรียมจากวัสดุเป้าทางการค้า โดยฟิล์มที่เตรียมได้มีผิวเรียบ ความแข็งสูงจนถึงระดับ supperhard และมีค่าการยึดเกาะที่ดี ฟิล์มที่มีคุณสมบัติที่สุดเตรียมได้ทีสภาวะความดันของแก๊สไนโตรเจน 1.5 Pa ซึ่งเป็นสภาวะที่เกิด macroparticle ที่มีขนาดเล็กกว่าและมีจำนวนน้อยกว่าเมื่อเทียบกับที่สภาวะอื่นๆ

วัสดุเป้ากลุ่ม Ti-Si จำเป็นต้องมีการเติมสารตัวเติมในส่วนผสม ของ Ti และ Si พบว่าการเติมคาร์บอน และ อลูมิเนียมสามารถลดความเปราะของชิ้นงานหลังเผาได้ จึงได้ทำการเตรียมวัสดุเป้าจากสูตร $5\text{Ti}4.5\text{Al}0.5\text{Si}$ เผาที่อุณหภูมิ 1200°C ชิ้นงานหลังเผามีเฟสองค์ประกอบของ Ti_5Si_3 และ TiAl ความหนาแน่นสูงถึง 99% เพื่อนำไปใช้ในการเตรียมฟิล์มทีสภาวะความดันของแก๊สไนโตรเจน 1.5 Pa ฟิล์มที่ได้มีกับกับความแข็ง 37.96 GPa และสมบัติด้านการยึดเกาะอยู่ในระดับดี

ข้อเสนอแนะ

ควรมีการพัฒนาวัสดุเป้า และ ฟิล์มจากวัสดุเป้ากลุ่ม Ti-Si เพิ่มเติมโดยการใช้สารตัวเติมอื่นๆ และเปลี่ยนวิธีการติดตั้งหรือขึ้นรูปวัสดุเป้ากับเครื่องเคลือบผิว เนื่องจากวัสดุเป้ากลุ่ม Ti-Si มีความเปราะและแข็งทำให้กลึงขึ้นรูปได้ยาก นอกจากนี้ควรศึกษาสภาวะที่ใช้ในการเคลือบผิวเช่นปริมาณแก๊สไนโตรเจน กระแส ศักย์ไฟฟ้าและเวลาในการเคลือบผิว

5. เอกสารอ้างอิง

1. L.B. Freund and S. Suresh “ Thin film material” Cambridge university press, pp. 6, (2003).
2. J.Y. Rauch, C. Rousselot, N. Martin “ Structure and composition of Ti_xAl_{1-x} N thin films sputter deposited using a composite metallic target” Surface and Coating Technology 157, pp. 138-143 (2002).
3. L.Xu, Y.Y. Cui, Y.L.Hao, and R. Yang “ Growth of intermetallic layer in multi-laminated Ti/Al diffusion couples” Material Science and Engineering A, 435-436, pp. 638 (2006).
4. L.I.Duarte et.al.” Solid-state diffusion bonding of gamma-TiAl alloys using Ti/Al thin film as interlayers” Intermetallics 14, pp.1151-1156 (2006).
5. T. Ishikawa and K. Inoue “ TiSiN Based Ultra-Hard Coating Materials” Hitachi Metals Technical Report , Vol. 21 pp.59 (2005).
6. Z.F. Zhang, Z.M. Sun, H.Zhang, and H. Hashimoto “ Micron-scale deformation and damage mechanisms of Ti_3SiC_2 crystals induced by indentation” Advanced Engineering Materials 6, No.12, pp. 980 (2004).
7. M. W. Barsoum and T. El-Raghy “ Synthesis and Characterization of a Remarkable Ceramic: Ti_3SiC_2 ” J. Am. Ceram Soc., 79[7] pp. 1953 (1996).
8. J.H. Westbrook and R.L. Fleischer, Gamma TiAl and its Alloys, Structural Application of Intermetallic Compounds, John Wiley & Sons Ltd, New York, p76 (2000).
9. Aloke Paul, The Kirkendall Effect in Solid State Diffusion, -Eindhoven: Technische Universiteit Eindhoven (2004).

10. DP Riley, C.P.Oliver and E.H. Kisi, “ In Situ neutron diffraction of Ti_5Si_3 during self propagating high – temperature synthesis (SHS)”, *Intermetallics* 14 pp. 33-38 (2006).
11. Massalski TB.et .al, Binary alloy phase diagrams, 2nd ed.Materials Park, OH: ASM Int.:1990.
12. J.h.Westbrook and R.L. Fleischer, Structural Application of Intermetallic compound, chapter10 ; p. 216.
13. Zheng Ming Sun, Songlan Yang, Hitoshi Hashimoto, Shuji Tada and Toshihiko Abe, “ Synthesis and consolidation of ternary compound from green compact of mixture powder ”, *Materials transactions*, Vol.45, No.2; pp.373-375 (2004).
14. WWW. Hardmaterials.de/html/ Ti_3SiC_2 .html.
15. Zhe-Feng zhang, Zheng-ming Sun,Hui Zhang and Hitoshi Hashimoto, “Microscale deformation and damage mechanism of Ti_3SiC_2 Crystals Induced Indentation”, *Advance Engineering Materials*, Vol.6, No.12 (2004).
16. Michel W.barsoum and Tamer El-Raghy, “Synthesis and Characterization of remarkable Ceramic”, *J. Am. Ceramic soc.*79 :p1953-56 (1996).
17. A. Kimura, H. Hasegawa, K. Yamada, T. Suzuki, “ Hot- Pressed Ti-Al Targets for Synthesizing TiAlN Films by Arc Ion Plating Method” *Thin solid films* 382 , pp. 101 (2001).
18. L. Xu, Y.Y. Cui, Y.L. Hao, R. Yang “ Growth of Intermetallic Layer in Multi-Laminated Ti/Al Diffusion Couples” *Materials Science and Engineering A*, 435-436, pp.638-647 (2006).

19. Y.Jiang, Y.H. He, N.P. Xu, J. Zou, B.Y. Huang, C.T. Liu "Effect of the Al content on Pore Structure of Porous Ti-Al Alloy" *Intermetallics* 16, pp.327-332 (2008).
20. Y.H. Park, H. Hashimoto, R. Watanabe (a), J.H. Ahn and H.S. Chung(b) "Microstructure and Mechanical Properties of HIPed Compacts of Mechanically Alloyed Ti-Al powder" *Materials Science Forum* 88-90, pp. 155-162 (1992).
21. David E. Alman "Reactive Sintering of TiAl-Ti₅Si₃ in situ Composites" *Intermetallics* 13, pp.572-579 (2005).
22. D.P. Riley, C.P. Oliver and E.H. Kisi " Neutron Diffraction of Ti₅Si₃ during Self Propagating High-temperature Synthesis (SHS)" *Intermetallics* 14, pp.33-38 (2006).
23. Sun Zhimei, Zhang Yi 袁懿 and Zhou Yanchun " Synthesis Ti₃SiC₂ Powder by a Solid-Liquid Reaction Process" *Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences Scripta Materialia* vol.41, No.1, pp.61-66 (1999).
24. Tamer El-Raghy, Michel W. Barsoum, "Processing and Mechanical Properties of Ti₃SiC₂: 1. Reaction Path and Microstructure Evaluation, *J.Am. Ceram. Soc.*, 82[10], pp.2849-54 (1999).
25. Songlan Yang, Zheng Ming Sun, Hitoshi Hashimoto "Ti₃SiC₂ powder Synthesis", *Ceramic International* 30, pp.1873-1877 (2004).
26. Zheng Ming Sun, Songlan Yang, Hitoshi Hashimoto "Reaction in Ti₃SiC₂ powder Synthesis from a Ti-Si-TiC powder mixture", *Journal of Alloys and Compounds*, 368, pp.312-317 (2004).

27. Zheng Ming Sun, Songlan Yang, Hitoshi Hashimoto, Shuji Tada and Toshihiko Abe “ Synthesis and consolidation of ternary compound from green compact of mixture powder” Materials transactions, Vol.45, No.2 pp.373-375(2004).
28. Songlan Yang, Zheng Ming Sun, Hitoshi Hashimoto “Synthesis Ti_3SiC_2 powder from $1\text{Ti}/(1+x) \text{ Si } /2\text{TiC}$ powder mixture”, Journal of Alloys and Compounds, 368, pp.318-325 (2004)
29. Zhe-Feng zhang, Zheng-ming Sun, Hui Zhang and Hitoshi Hashimoto “Microscale deformation and damage mechanism of Ti_3SiC_2 Crystals Induced Indentation” Advance Engineering Materials, 6, No.12 (2004).
30. L.W. Ma, J.M. Cairney, M.J. Hoffman, P.R. Munroe “Deformation and fracture of TiN and TiAlN coatings on a steel substrate during nanoindentation” Surface & Coatings Technology, Vol.200, pp.3518–3526, (2006).
31. Cheng-Hsun Hsu, Chien-Chih Lee , Wei-Yu Ho “Filter effects on the wear and corrosion behaviors of arc deposited (Ti,Al)N coatings for application on cold-work tool steel” Thin Solid Films, Vol.516, pp.4826–4832 (2008).
32. J.Y. Raucha, C. Rousselotb, N. Martinc “Structure and composition of $\text{Ti}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ thin films sputter deposited using a composite metallic target ” Surface and Coatings Technology Vol.157, pp.138–143 (2002).
33. H. Ohnuma, N. Nihirab, A. Mitsuob, K. Toyodaa, K. Kubotac, T. Aizawad “Effect of aluminum concentration on friction and wear properties of titanium

- aluminum nitride films” Surface and Coatings Technology Vol.177–178, pp.623–626 (2004).
34. J. Bujaka, J. Walkowicza, J. Kusin skib “Influence of the nitrogen pressure on the structure and properties of (Ti,Al)N coatings deposited by cathodic vacuum arc PVD process” Surface and Coatings Technology Vol.180 –181, pp.150–157 (2004).
 35. S. PalDey, S.C. Deevi, T.L. Alford “Cathodic arc deposited thin film coatings based on TiAl intermetallics” Intermetallics Vol.12, pp. 985–991(2004).
 36. M. Ahlgren, H. Blomqvist “Influence of bias variation on residual stress and texture in TiAlN PVD coatings” Surface & Coatings Technology Vol.200, pp.157– 160 (2005).
 37. T. Ishikawa and K. Inoue “ TiSiN Based Ultra-Hard Coating Materials” Hitachi Metals Technical Report , Vol. 21 pp.59 (2005).
 38. P.C. Wo, P.R. Munroe, Z.F. Zhou, K.Y. Li, Z.H. Xie “ Effect of TiN Sublayers on the response of TiSiN Nanocomposite Coatings to Nanoindentation and Scratching Contacts” Materials Science and Engineering A 527, pp. 4447-4457 (2010).,
 39. J. Alami, P. Eklund, J. Emmerlich, O. Wilhelmsson, U. Jansson, H. Hogberg, L. Hultman, and U. Helmersson “ High-Power Impulse Magnetron Sputtering of Ti-Si-C Thin Films from a Ti_3SiC_2 Compound Target ” Thin Solid Films, 515, 4, pp. 1731-1736 (2006).

6. ผลผลิต(Output)

1. ผลงานตีพิมพ์ในวารสารวิชาการนานาชาติ

1.1 Siriporn Larпкиattaworn, Jun Ikeuchi, and Chutima Eamchotchawalit

“ Comparison of properties of titanium aluminium nitride film produced by using two different types of Ti-Al target” , Surface and Interface Analysis, Vol. 41, Issue 10 (2009), pp. 794-798.

1.2 C. Chokwatvikul, S. Surinphong, C. Busabok, P. Termsuksawad, and S.

Larпкиattaworn “Characterization of (Ti,Al)N Thin Film Coated By PVD Cathodic Arc Using TiAl Target”, Advanced Materials Research, Vol. 93-94 (2010), pp. 276-279.

2. การนำผลงานวิจัยไปใช้ประโยชน์

2.1 เชิงพาณิชย์

วัสดุเป้ากลุ่ม Ti-Al ได้ถูกนำไปใช้ในเตา PVD ที่ใช้เคลือบผิวโลหะของโรงงานได้และสามารถผลิตฟิล์มที่มีคุณสมบัติดีเยี่ยม เป็น superhard ซึ่งดีกว่าฟิล์มที่ผลิตจากวัสดุเป้าทางการค้า

2.2 เชิงสาธารณะ

สร้างความร่วมมือกับภาคอุตสาหกรรม บริษัท นาโนซีลด์ จำกัด อย่างเป็นทางการ

2.3 เชิงวิชาการ

สร้างนักวิจัยใหม่ นักศึกษาปริญญาโทด้านการเตรียมสารประกอบกึ่งโลหะ 2 ท่านคือ นายเกษมสันต์ สุขวานิชรัตน์ และนางพัชนี เทพนุ้ย

สร้างนักวิจัยใหม่ นักศึกษาปริญญาโทด้านการวิเคราะห์สมบัติของฟิล์ม 1 ท่าน
นายไชยวัฒน์ โชควัฒน์วิกุล

3. การจัดสิทธิบัตร

3.1 ศิริพร ลาภเกียรติถาวร, ชุมพล บุษบก “ กรรมวิธีการเตรียมไททาเนียมซิลิไซด์ชนิด

5:3 แบบเนื้อแน่นด้วยการเผาผนึกแบบให้แรงดันสำหรับใช้เป็นวัสดุเป้าในเครื่อง

เคลือบผิวด้วยไอระเหย ” ยื่นขอเมื่อ 24 มิถุนายน 2552, เลขที่คำขอ

0901002835

ตารางเปรียบเทียบผลสำเร็จ

กิจกรรมในข้อเสนอโครงการ / หรือจาก การปรับแผน	ผลสำเร็จ เทียบกับ แผนทั้ง โครงการ (%)	ในกรณีล่าช้า (ผลสำเร็จไม่ถึง 100%) ให้ระบุสาเหตุ และการแก้ไขที่ท่าน ดำเนินการ
1. วิเคราะห์คุณสมบัติของวัตถุดิบ	100	งานสำเร็จตามแผนแต่ล่าช้ากว่าที่กำหนดไว้ เนื่องจาก - เกิดปัญหา เตาที่ใช้ในการขึ้นรูปชิ้นงานเสีย และต้องทำ Overhaul โดยใช้ technician จากญี่ปุ่น ในช่วงเดือน ธันวาคม 2552-มกราคม 2553 - เกิดปัญหาที่ไม่คาดคิด สำหรับชิ้นงานกลุ่ม Ti-Si ที่เตรียมเพื่อใช้กับเตา PVD แตกขณะใช้งาน เนื่องจาก การขยายตัวของสารที่ไม่เท่ากัน ทำให้ต้องมีการปรับปรุงสูตรและวิธีการใหม่
2. พัฒนาส่วนผสมในการเตรียมวัสดุเป้ากลุ่ม Ti-Al	100	
3. พัฒนาส่วนผสมในการเตรียมวัสดุเป้ากลุ่ม Ti-Si	100	
4. ทดลองปรับสภาวะการเผา, อุณหภูมิและเวลา	100	
5. ศึกษาวิธีการขึ้นรูปให้ได้ขนาดและรูปร่างตามการใช้งาน	100	
6. วิเคราะห์และทดสอบสมบัติของวัสดุเป้าที่เตรียมได้	100	
7. เตรียมวัสดุเป้าทั้งชนิด Ti-Al และ Ti-Si ที่มีคุณสมบัติและขนาดที่สามารถใช้งานในเครื่อง PVD ของอุตสาหกรรมได้	100	
8. ทดลองเคลือบผิวโลหะด้วยวัสดุเป้าที่เตรียมได้โดยใช้เครื่อง PVD ในโรงงานอุตสาหกรรม	100	
9. วิเคราะห์และทดสอบสมบัติของผิวเคลือบที่ได้	100	
10. จัดทำรายงานความก้าวหน้า	100	

ลงชื่อ.....

(หัวหน้าโครงการวิจัยผู้รับทุน)

วันที่.....

ภาคผนวก

บทความที่ตีพิมพ์
สิทธิบัตรที่ยื่นจด

Comparison of properties of titanium aluminium nitride film produced by using two different types of Ti–Al target

Siriporn Larpiattaworn,* Jun Ikeuchi and Chutima Eamchotchawalit

This work aims to study the influence of two different types of Ti–Al target (sintered and melted) which have same nominal composition (50 at% Ti, 50 at% Al) on the properties of thin films coated by using arc ion plating (AIP) method. The hardness of the melted target was of higher value than that of the sintered target. The property of the film is related to the microstructure and phase analysis of both types of target that have quite different phases. Ti and Al metals were found as major phases and TiAl_2 as minor phase in the sintered target but only TiAl compound was found in the melted target. After film coating at the same operation parameters, it was found that although the phase structures of the sintered and melted targets were quite different, the coated thin films using these targets showed the same phase structure of $\text{Ti}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{N}$. However, the microstructure of films coated by using the sintered target showed higher density of droplets and pores than those of film produced by using the melted target. As a result, the hardness and adhesion strength of thin film produced by using the melted target were slightly higher than those values of film produced by using the sintered target. Copyright © 2009 John Wiley & Sons, Ltd.

Keywords: Ti–Al target; TiAlN film; AIP coating method; sintered and melted targets

Introduction

Hard coating technology has been widely used in many engineering applications such as piston ring for automotive engine, slide pin in mould and die, cutting tools etc., due to the fact that it introduces longer life and cost-reduction for industrial products. In the case of physical vapor deposit (PVD) coating, the arc ion plating (AIP) and sputtering methods are regarded as excellent for hard coating technology. The low treating temperature (100–500 °C) in PVD process leads to advantages of dimensional accuracy and low warp of base materials during the coating process.

A substantial number of PVD coatings have been studied in the fields of development of apparatus for ion plating,^[1] structure of TiAlN films prepared by AIP method,^[2–5] target materials for PVD,^[6–9] and characterization of coating and modified surfaces, which include the determination of composition, structure, adhesion and internal stress, and multilayer coatings.^[10–13]

The methods of target production are mainly classified as sintering,^[7] including loose packing,^[8] and melting.^[9] There are various kinds of target, but TiAl-based materials have gained prominence among the materials for PVD target, owing to high hardness and resistance to oxidation of TiAlN film. Several methods of synthesizing TiAl are as follows: sintering by hot isostatic press (HIP) after mechanical alloying,^[14] Spark Plasma Sintering (SPS) after mechanical alloying,^[15] reaction sintering by hot press,^[16] reaction sintering in liquid phase by adding the third element,^[17] arc-melting,^[18] and plasma melting.^[19] In addition, Wu^[20] reviewed the structure and properties of generic TiAl alloys and also current methods of manufacturing TiAl for industrial use. However, there is no report of studies that compare the properties of thin films coated by using sintered and melted targets with same composition. For example, Kimura *et al.* have examined the effects of targets on microstructures of synthesized films coated by using Ti–Al targets that were prepared by hot

pressing at various sintering temperatures.^[7] The objective of this work is to compare the properties of thin films produced by using two types of target. Two different types of target (sintered and melted), which are commercially available with same nominal composition, were used to produce thin films by AIP method and the related properties of thin films and targets were analyzed.

Experimental Procedure

Target characterizations

Two types of Ti–Al commercial target (50 at% Ti, 50 at% Al), sintered and melted, were used to prepare coating films in this experiment. Before the coating operation, these targets were examined for phase structure and microstructure by using x-ray diffractometer (XRD, Bruker D8 advanced diffractometer) and optical microscope (Olympus, GX71F), respectively. Chemical composition and surface hardness were measured at each phase structure by using energy dispersive x-ray analysis (EDX) and Vickers microhardness tester (Buehler), respectively. In addition, Archimedes' method was used to measure density of each target.

* Correspondence to: Siriporn Larpiattaworn, Materials Innovation Department, Thailand Institute of Scientific and Technological Research, 35 Moo 3, Klong 5, Klong-Luang, Pathum Thane 12120, Thailand.
E-mail: siriporn@tistr.or.th

Materials Innovation Department, Thailand Institute of Scientific and Technological Research, 35 Moo 3, Klong 5, Klong-Luang, Pathum Thane 12120, Thailand

Coating by AIP method

The substrate was prepared from SKD-11 steel bar that was heat-treated at 1030 °C for 30 minutes followed by quenching and tempering at successive stages of 520, 540 and 530 °C for 3 hours to unify the hardness with HRC 60. Then the bar was cut into slices of 5 mm thickness and 25 mm diameter, and the surface was ground and polished. The polished substrate was chemically cleaned in an ultrasonic agitator filled with acetone, absolute alcohol and trichloroethylene. Three pieces of substrates were prepared for coating by each target.

Once the target and substrate were fixed into the AIP apparatus, the substrate was cleaned again by Ar ion bombardment for 30 min. The vessel of AIP apparatus was vacuumed to a pressure of 5×10^{-3} Pa, Ar gas was passed until it reached a pressure of 2.6 Pa to generate arc-discharge plasma and then the thin films were coated for 220 minutes in flowing reactive N_2 gas with flow rate of 200 cc/min. The temperature inside the chamber was 437 °C, and the cathode voltage and current were applied at 20 V and 80 A, respectively. The substrate was two fold rotated for the same duration for uniform coating.

Thin film characterizations

The phase structure of the film was characterized by using x-ray diffractometer (XRD: D8 advanced diffractometer, Brukers) with $Cu K\alpha$ radiation ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) at 40 KV and 40 mA. The diffraction was detected in a detector scan mode with position sensitive detector. The morphology of the film was observed by using scanning electron microscopy (SEM : JSM-5410LV, JEOL). The hardness and root mean square roughness (Ra) of the coated surface were measured by using nano indentation tester (NHT: Berkovich, CSM Instruments) and needle-contact roughness tester (Surfcom130A, Accrettech), respectively. The hardness tester was applied at loading rate of 1.67×10^{-3} N/sec and maximum load of 5 g with Berkovich indentation type. Calo-meter (CSM Instruments) was used to measure the thickness of thin film by abrading away the coated layer, observing the projection surface via microscope, and evaluating the film thickness. The adhesion strength of films was measured by using Revetest scratch tester (RST: CSM Instruments) in which diamond stylus applied progressive load across the coated surface with a constant speed of 13×10^{-4} m/sec, with initial load of 90g (0.9 N), and final load of 5000g

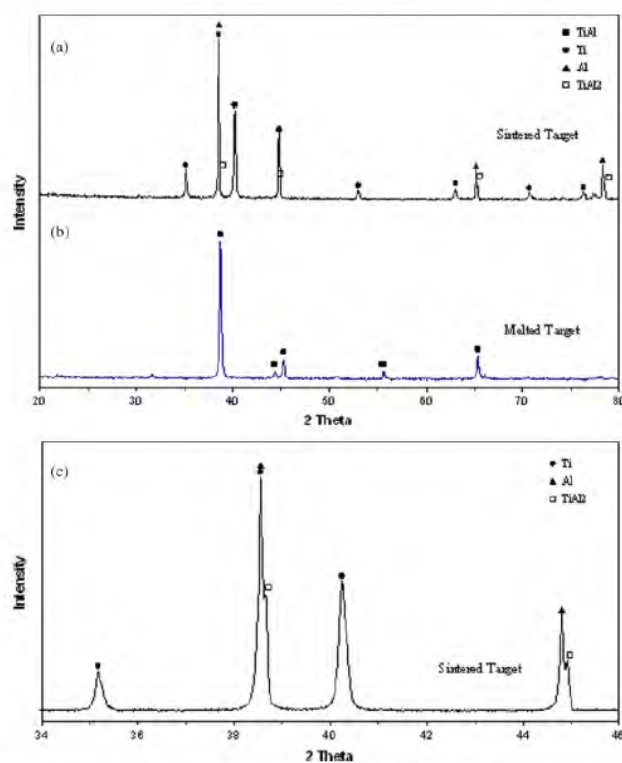


Figure 1. X-ray diffraction patterns of (a) sintered target, (b) melted target, and (c) enlarged scale pattern of sintered target. This figure is available in colour online at www.interscience.wiley.com/journal/sia.

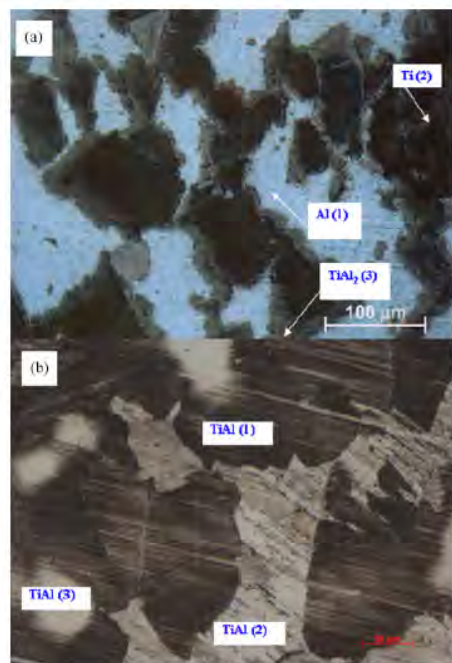


Figure 2. Optical micrographs of (a) sintered target and (b) melted target. This figure is available in colour online at www.interscience.wiley.com/journal/sia.

(50 N). The critical loads were recorded at first chipping and while full delaminating of the film that defined the adhesion strength.

Results and Discussions

Properties of sintered and melted targets

After the coating process, the used sintered and melted targets were cut into small pieces and used for measuring their properties. As a result, the melted target exhibits a density value of 3.8 g/cm^3 which is slightly higher than 3.6 g/cm^3 density of sintered target. Figure 1 shows the XRD patterns of sintered and melted targets. The XRD spectra of sintered target consist of Ti peaks, Al peaks and superposition peaks of TiAl_2 as shown in the enlarged area of the graph (Fig. 1c). For the melted target, only one phase of TiAl was found from the XRD spectra. To identify these phases more precisely the microstructure, composition and hardness of each phase were examined. Figure 2 shows the optical micrographs of the sintered and melted targets. It was observed that the microstructure of sintered target is composed of three parts: white matrix (1), black grain (2), and the perimeter of the black grain (3). The microstructure of the melted target is composed of fine lamellae, as seen in the cast TiAl structure.¹¹⁹

The composition and hardness of each phase in Fig. 2 are shown in Table 1. The composition in Table 1 and XRD pattern in Fig. 1a

Table 1. Composition and hardness of each phase in targets

Target	Phase	Ti content (at %)	Al content (at %)	Hardness (HV)
Sintered	1	0.4	99.6	54
	2	98.7	1.3	119
	3	33.0	67.0	202
Melted	1	52.3	47.7	356
	2	52.1	47.9	407
	3	50.6	49.4	437

Table 2. Properties of thin films coated by using sintered and melted targets

Target	Thickness (μm)	Surface roughness (Ra)	Nano-hardness (HV)	Scratch critical load (g)
Sintered	3.2	0.21	2615 ± 433	1604 ± 68 (First chipping)
				3559 ± 18 (Full delamination)
Melted	2.9	0.17	2744 ± 232	1653 ± 22 (First chipping)
				3745 ± 20 (Full delamination)

indicate that areas (1), (2) and (3) in Fig. 2a are Al, Ti, and TiAl_2 phases, respectively. Moreover, the higher value of hardness and the atomic ratio of Ti:Al = 1:2 confirm the TiAl_2 phase in area (3). On the other hand, the atomic ratio of Ti:Al for areas (1), (2), and (3) in Fig. 2b are similar and about 1:1, while the hardness is very high, about 400 HV and more uniform than hardness of the sintered target. The results of composition and hardness for each area in Fig. 2b indicate that the structure of each area, (1), (2) and (3), in the melted target is TiAl phase. From these results, it is found that the structure of the sintered target is composed of three different phases: Al, Ti, and a small amount of TiAl_2 phase located at the perimeter of Ti phase; on the other hand the structure of the melted target consists of only one phase of TiAl.

Properties of thin films coated by sintered and melted targets

Sintered and melted targets were used to prepare the coated films on the substrates which were polished until the surface roughness was about 0.01 Ra. Table 2 shows the surface roughness, film thickness, nano-indentation hardness, and adhesion strength of thin films. As a result, the thickness is approximately $3 \mu\text{m}$ for each film. It is found that the thickness of coated film is not affected by these different types of target. The hardness of film coated from sintered and melted targets is 2615 ± 433 and 2744 ± 232 HV, respectively. The thin film coated by using the melted target possesses slightly higher and more uniform hardness than the film coated by using the sintered target.

The adhesion strength of the film was determined from the scratch critical load that was recorded at the first chipping and at full delamination of the film (Fig. 3). It is noticed that the critical load at full delamination of the film coated by using the sintered target is about 5% lower than that in the case of the melted target. In order to explain this, the film structure and surface

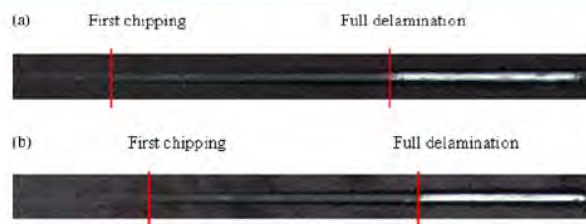


Figure 3. Scratch panorama of films coated by using (a) sintered target and (b) melted target. This figure is available in colour online at www.interscience.wiley.com/journal/sia.

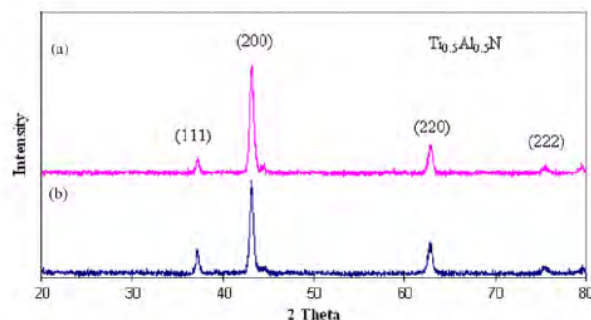


Figure 4. X-ray diffraction patterns of thin film coated by using (a) sintered target and (b) melted target. This figure is available in colour online at www.interscience.wiley.com/journal/sia.

condition were investigated. Figure 4 shows XRD patterns of films deposited on SKD11 steel substrate coated by using sintered and melted targets. These diffraction angles, $2\theta = 43.1, 62.8, 37.2, 44.4, 79.5$, and 75.4 , in descending order of intensity overlap the patterns of films prepared from both sintered and melted targets. These peaks closely match to the $\text{Ti}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{N}$ (111), (200), (220), and (222) and the NaCl structure which was reported by Kimura *et al.*^[7] The composition in atomic percent measured by EDS of the film coated by using sintered target is 30.1% Ti, 27.5% Al, and 42.3% N and the composition of the film coated by using melted target is 28.7% Ti, 26.4% Al, and 45% N. These composition ratios show the same composition as the region of (Ti, Al) N solid solution in the ternary Ti–Al–N system reported by Knotek and Leyendecker^[3] Therefore, the films coated by sintered targets and melted targets have the same constitution and phase structure in spite of the fact that each of these targets is quite different.

In order to clarify the difference in adhesion strength of the film prepared from sintered and melted targets, the surface condition was investigated by SEM image. Figure 5a and b shows the SEM micrographs of films coated by sintered and melted targets, respectively. The white spots and the black spots are droplets and pores, respectively. The biggest droplet is approximately $5\text{ }\mu\text{m}$, but most droplets are $1\text{--}2\text{ }\mu\text{m}$ in size. The size and density of droplets and pores in Fig. 5a are greater than those in Fig. 5b. These droplets and pores decrease the adhesion strength, cause more roughness, and lower the uniformity of surface hardness. This is the reason why the strength of the film coated by using

sintered target is lower than the one coated using melted target although both films are of the same compound, $\text{Ti}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{N}$.

Conclusions

The effects of the different types of Ti–Al target (sintered and melted) with the same nominal composition on the properties of thin films have been determined on the basis of this study, as shown below:

- (1) The composition of commercially available sintered and melted targets is the same but the structure and hardness are quite different. The structure of the sintered target is composed of three parts: Al phase, Ti phase, and small amount of TiAl_2 phase located at the perimeter of Ti phase, while on the other hand the structure of the melted target has only one phase of TiAl.
- (2) In spite of the fact that the sintered and melted targets are quite different in their phase structure and hardness, the thin films coated by using these different types of target have the same $\text{Ti}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{N}$ phase which leads to similar values of film hardness.
- (3) The adhesion strength (full delamination) of the film coated by using the sintered target is 5% lower than the one using the melted target. This is because the film produced by using the sintered target contains more pores and droplets than the film produced by using the melted target.

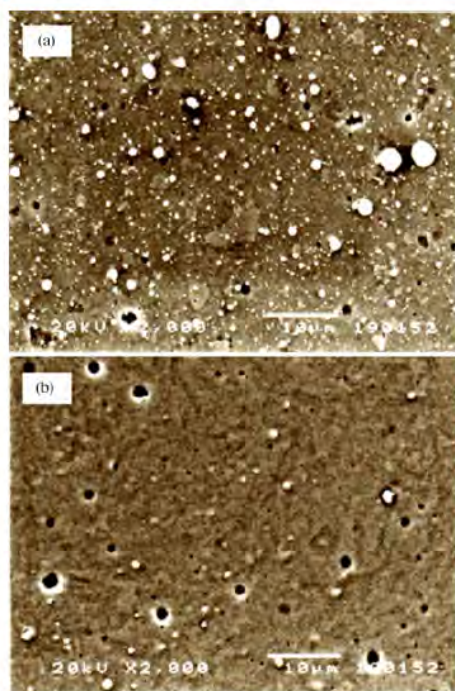


Figure 5. Scanning electron micrographs (SEM) of the film coated by (a) sintered target and (b) melted target. This figure is available in colour online at www.interscience.wiley.com/journal/sia.

Acknowledgements

The authors would like to thank Mr Naoto Okazaki at Nissin Electric (Thailand) Co. for producing the coatings by Arc Ion Plating method

(AIP) and also Mr Saloa Arostegui at CSM Instruments for scratch test and nano-indentation measurement. The financial support provided by Thailand Research Fund (TRF) and Japan International Cooperation Agency (JICA) is also acknowledged.

References

- [1] D. A. Karpov, *Surf. Coat. Technol.* **1997**, 96, 22.
- [2] W. D. Muenz, *J. Vac. Sci. Technol. A* **1986**, 4(6), 2717.
- [3] O. Knotek, T. Leyendecker, *J. Solid State Chem.* **1987**, 70(2), 318.
- [4] T. Ikeda, H. Satoh, *Thin Solid Films* **1991**, 195, 99.
- [5] A. Kimura, H. Hasegawa, K. Yamada, T. Suzuki, *Surf. Coat. Technol.* **1999**, 120, 438.
- [6] M. Zitnansky, L. Caplovic, S. Demian, *J. Achievements in Materials and Manufacturing Engineering* **2007**, 20, 567.
- [7] A. Kimura, T. Murakami, K. Yamada, T. Suzuki, *Thin Solid Films* **2001**, 382, 101.
- [8] M. Audronis, J. P. Kelly, D. R. Arnell, V. A. Valiulis, *Surf. Coat. Technol.* **2006**, 200, 4166.
- [9] H. Zschau, M. Schuetze, H. Baumann, K. Bethge, *Intermetallics* **2006**, 14, 1136.
- [10] C. H. Barshilia, A. Jain, S. K. Rajam, *Vacuum* **2004**, 72, 241.
- [11] C. H. Barshilia, S. K. Rajam, *Surf. Coat. Technol.* **2004**, 183, 174.
- [12] C. H. Barshilia, S. M. Prakash, A. Jain, S. K. Rajam, *Vacuum* **2005**, 77, 169.
- [13] C. H. Barshilia, B. Deepthi, S. K. Rajam, *Vacuum* **2006**, 81, 479.
- [14] H. Y. Park, H. Hashimoto, R. Watanabe, H. J. Ahn, S. H. Chung, *Mater. Sci. Forum* **1992**, 88–90, 155.
- [15] Y. Liu, W. Liu, *J. Alloys Compd.* **2007**, 440(1–2), 154.
- [16] H. Y. Wang, P. J. Lin, J. X. Xu, H. Y. He, L. Y. Wang, L. G. Chen, *J. Alloys Compd.* **2008**, 458(1–2), 313.
- [17] E. D. Alman, *Intermetallics* **2005**, 143, 572.
- [18] Y. Bhambri, V. Y. Sikka, W. D. Porter, E. A. Loria, T. Carneiro, *Mater. Sci. Eng., A* **2006**, 424(1–2), 361.
- [19] A. Huang, H. M. Loretto, D. Hu, K. Liu, X. Wu, *Intermetallics* **2006**, 14, 838.
- [20] X. Wu, *Intermetallics* **2006**, 14, 1.

Characterization of (Ti,Al)N Thin Film Coated By PVD Cathodic Arc Using TiAl Target

C. Chokwatvikul^{1,a}, S. Surinphong², C. Busabok³,
P. Termsuksawad¹ and S. Larpiattaworn^{3,b*}

¹Division of Materials Technology, School of Energy and Environment and Materials,
King Mongkut's University of Technology Thonburi, Bangkok, 10140 Thailand

²NanoShield Ltd Samutprakarn 10560 Thailand

³Department of Materials Innovation, Thailand Institute of Scientific and
Technological Research (TISTR) Pathumthani 12120 Thailand

^anorthkmitl@yahoo.com, ^bsiriporn@tistr.or.th, * corresponding author

Keywords: (Ti,Al)N film, PVD, Cathodic Arc

Abstract. Sintered TiAl alloy with composition of 50 at.% Al and 50at.% Ti are used as target in the PVD cathodic arc system to produce (Ti,Al)N film. The coating conditions are operated using substrate bias voltage and arc current bias of 100V and 70 A, respectively. In addition, the coating time was set at 1.30 h with thru different values of nitrogen gas pressures: 1, 1.5 and 2 Pa. After coating the film was characterized for thickness, surface roughness, adhesion, morphology, and phase structure. It was found that phase structures, film thicknesses and adhesion of the films deposited from different nitrogen pressures are not significantly different. However, the micrographs showed that the film prepared by using 1.5 Pa of reactive N₂ gas is smoother with less droplets than those film prepared at the other two pressures.

Introduction

(Ti,Al)N is a surface-modified materials developed for various engineering applications such as cutting tool and dies. Compared with TiN, (Ti,Al)N possesses better properties such as higher wear resistance, hardness, high-temperature oxidation resistance and lower friction coefficient [1,2]. (Ti,Al)N can be prepared by physical vapour deposition, PVD. Among PVD coating technologies, cathodic arc technique is a well-developed process with good adhesion, high particles energy and very high plasma density which is an important role in wear resistance coating process. Several researchers have studied the processes parameters to produces (Ti,Al)N film by this technique. Kimura et al. studied the effect of aluminum content on properties of Ti_{1-x}Al_xN film. The result showed that the film hardness increased from 2000 to 3200 HV with increasing aluminum content from 0 to 0.6. However, hardness decreased abruptly when aluminum content is higher than 0.7 [2,3]. Dependence of N₂ gas pressure on surface roughness of (Ti,Al)N film was reported by Bujak et al. and Cheng et al.[4,5]. The number of the macroparticles and the surface roughness increase with decreasing nitrogen pressure. As a result, the higher N₂ gas pressure, the better is the hardness of (Ti,Al)N. In this study, the target of 50 at.%Ti and 50 at.%Al was used to produce (Ti,Al)N film at different values of N₂ pressure, then properties and morphology of film were investigated.

Experimental Procedure

The commercial SKD11, modified cold-work tool steel, was heat treated to obtain the uniform structure at the surface. Average hardness of the materials is approximately 60 HRC. Then the samples were cut in the dimension of 32 mm in diameter and 5 mm in thickness for being used as coating substrate. Before coating, the substrate was polished by sand paper and 1 µm diamond powder. The substrate is then cleaned by trichloroethylene in an ultrasonic bath. The target material

used in this study was sintered TiAl with atomic ratio (Ti:Al) of 50:50 which made by TISTR. Once the target and substrate were fixed into PVD hard coating machine (NS-1, NanoShield PVD Hard Coating, Thailand), the substrate was cleaned again by Argon ion bombardment and metal plasma cleaning. The deposition voltage and arc current were set at 100 V and 70 A, respectively. Nitrogen gas was supplied into chamber at various pressures: 2, 1.5, and 1 Pa. The coating time was fixed at 90 min for each N_2 pressure. After deposition, Calotest (CSM Instruments, Switzerland) method was used to determine the films thickness. Coating adhesion was evaluated by Rockwell C indentation with a load of 150 kg. Subsequently, the indentation damage was examined under an optical microscope (Olympus Japan and LOMO Russia). A surface roughness analyzer (DIAVITE DH-7) was used to measure average surface roughness of the coated specimens. To observe surface morphologies of the coating, FE-SEM (JEOL JSM-6340) was used. XRD (Bruker, D8) was used to identify the film phase structure with Cu target $K\alpha$ at 40 kV and 30 mA with a low incident angle of 2° and the scanning angular (2θ) range from 30° to 90° at scan rate of $2^\circ/\text{min}$.

Results and discussion



Fig. 1: Optical micrographs of Calotest on samples coated at different nitrogen pressures a) 2 Pa, b) 1.5 Pa, and c) 1 Pa.

Table 1: Thickness and surface roughness of films deposited at different nitrogen pressures.

N_2 Pressure [Pa]	Coated layer thickness			Surface Roughness R_a [μm]
	Top coat [μm]	Interlayer [μm]	Total Thickness [μm]	
2	3.01	0.438	3.83	0.238 ± 0.018
1.5	2.63	0.435	3.68	0.186 ± 0.006
1	3.35	0.444	4.23	0.268 ± 0.025

The films thicknesses, as shown in table 1, were measured from the optical micrographs (Fig.1) of the samples experienced the Calo tested. The films thickness, which included the top layer and interlayer, is approximately in the range of 3-4 μm . The interlayer is very thin, around 0.4 μm . It was found that increasing of N_2 pressure from 1-2 Pa insignificantly affects films thickness. The roughness of films deposited at N_2 pressures of 2, 1.5 and 1 Pa are shown in table 1. It can be seen that surface of the film prepared at N_2 pressure 1.5 Pa is smoother than those films prepared at the other pressures. SEM images of these films are shown in Fig 2. The macroparticles and pores were observed on the surface of all films, but the films deposited at pressure 1.5 Pa shows less amount of macroparticles and pores. In addition, the micrographs indicate the presence of higher number of pores and macroparticles for the films deposited at nitrogen gas pressure of 2 and 1 Pa, respectively. Higher number of macroparticles in this phenomenon can be explained that at lower amount of N_2 cause high impact energy between ions and then particles can be formed easier than the system with large amount of N_2 [4,5]. However, excess gas pressure in the system can result in more pores due to the excess of gas trapped in the coating during the deposition process [5].

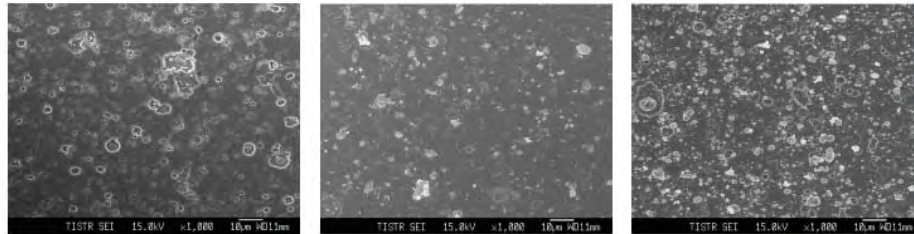


Fig. 2, Surface morphology films deposited at difference N_2 pressure a) 2 Pa (b) 1.5 Pa and (c) 1 Pa

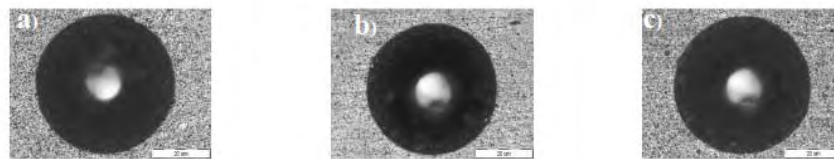


Fig. 3, Fracture morphology of surface after Rockwell C indentation test for specimens coated at nitrogen pressure (a) 2 Pa (b) 1.5 Pa and (c) 1 Pa

Fig. 3 shows morphology of the films after the Rockwell indentation. These images pointed out that all specimens have the same surface morphology without fracture around the dent. The adhesion of film to substrate is acceptable and classified in HF I class, which is the best adhesion according to German engineering VDI 3198 standard.

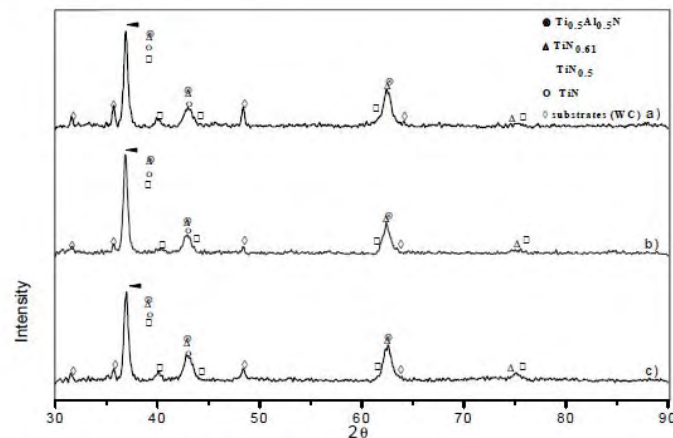


Fig.4, XRD patterns of the as-deposited coatings with nitrogen pressure of (a) 2 Pa (b) 1.5 Pa and (c) 1 Pa. The XRD patterns of the films, illustrated in Fig 4, showed that all films have the same diffraction pattern and the phases of $Ti_{0.5}Al_{0.5}N$, $TiN_{0.61}$, $TiN_{0.5}$ and TiN were identified. This means that titanium nitride and titanium aluminum nitride formed in both top layer and interlayer.

Summary

The composite film of $\text{Ti}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{N}$, $\text{TiN}_{0.61}$, $\text{TiN}_{0.5}$ and TiN can be prepared by PVD cathodic arc method using TiAl target (50 at%Ti, 50 at%Al). The films thicknesses were in the range of 3-4 μm and adhesion was classified as HF 1 class by Rockwell C indentation. The surface of film deposited at N_2 pressure 1.5 Pa is the smoothest due to small amount of macroparticles.

Acknowledgement

The support of Thailand Research Fund (TRF) and NanoShield Ltd PVD Hard Coating is gratefully acknowledged. Furthermore, the authors would like to thank Dr. N. Srisukhumbowornchai for his help on XRD.

References

- [1] L.W. Ma, J.M. Cairney, M.J. Hoffman and P.R. Munroe: Surf. Coat. Technol. Vol. 200 (2006), p. 3518–3526
- [2] Ayako Kimura, Hiroyuki Hasegawa, Kunihiro Yamada, and Tetsuya Suzuki: Surf. Coat. Technol. Vol.120–121 (1999), p. 438–441
- [3] Ayako Kimura, Tomohiro Murakami, Kunihiro Yamada and Tetsuya Suzuki: Thin Solid Films Vol. 382 (2001), p.101-105
- [4] J. Bujak, J. Walkowicz, and J. Kusin'ski: Surf. Coat. Technol. Vol.180 –181 (2004), p. 150–157
- [5] Y.H. Cheng, B.K. Tay, S.P. Lau, X. Shi and H.C. Chua: Thin Solid Films Vol. 379 (2000), p. 76-82

รายละเอียดการประดิษฐ์

ชื่อที่แสดงถึงการประดิษฐ์

- กรรมวิธีการเตรียมไททาเนียมซิลิไซด์ชนิด 5:3 แบบเนื้อแน่นด้วยการเผาผนึกแบบให้
- 5 แรงดันสำหรับใช้เป็นวัสดุเป้าในเครื่องเคลือบผิวด้วยไอระเหย

สาขาวิทยาการที่เกี่ยวข้องกับการประดิษฐ์

การประดิษฐ์นี้อยู่ในสาขา วัสดุศาสตร์, วิศวกรรมวัสดุ

10 ภูมิหลังของศิลปะหรือวิทยาการที่เกี่ยวข้อง

- สารประกอบไททาเนียมซิลิไซด์ชนิด 5:3 หรือ Ti_5Si_3 นิยมนำไปใช้งานเป็นวัสดุสำหรับงานอุณหภูมิสูง เช่น โครงสร้างของเครื่องบิน ชิ้นส่วนรถยนต์ หรือใช้เป็นวัสดุเป้าในเครื่องเคลือบผิวด้วยไอระเหย (PVD) เนื่องจากวัสดุชนิดนี้มีจุดหลอมตัวที่สูงมากและมีคุณสมบัติต้านทานต่อการเกิดออกซิเดชันที่อุณหภูมิสูงได้ดี มีค่าความแข็งแรงสูง แต่มีค่าความแกร่งต่ำที่อุณหภูมิห้อง การ
- 15 พัฒนาวัสดุ Ti_5Si_3 ในปัจจุบันส่วนใหญ่จึงมีการเติมสารช่วยเสริมแรงเพื่อเพิ่มความแกร่งในรูปของวัสดุเชิงประกอบเช่น Ti_5Si_3 -TiC หรือ Ti_5Si_3 -SiC อย่างไรก็ตามการใช้งานบางประเภทได้แก่วัสดุเป้า (PVD target) ในบางกรณีต้องการในรูปวัสดุเชิงเดี่ยวของ Ti_5Si_3 เพื่อให้ง่ายต่อการควบคุมชนิดของฟิล์มที่ต้องการเคลือบ ดังนั้นหากสามารถเตรียมวัสดุเชิงเดี่ยวของ Ti_5Si_3 ให้มีความหนาแน่นสูงใกล้เคียงความหนาแน่นทางทฤษฎีและควบคุมปริมาณของสารเสริมแรงให้อยู่ในระดับที่กำหนดได้
- 20 จะสามารถผลิตวัสดุเชิงเดี่ยวของ Ti_5Si_3 สำหรับใช้งานเป็นวัสดุเป้าในเครื่องเคลือบผิวด้วยไอระเหย

- สารประกอบ Ti_5Si_3 สามารถเตรียมได้จากหลายวิธีด้วยกัน คือ การเผาโดยตรงระหว่างโลหะไททาเนียมและซิลิกอน ในสัดส่วน 5:3 วิธีนี้ถึงแม้จะได้สารประกอบ Ti_5Si_3 แต่ชิ้นงานที่เตรียมได้มีปริมาณรูพรุนค่อนข้างสูงที่เกิดเนื่องมาจากไอระเหยของโลหะซิลิกอนในระหว่างทำการเผาผนึก การให้ความดันแก่ชิ้นงานขณะเผาไม่สามารถกำจัดรูพรุนที่เกิดขึ้นให้หมดไปได้ ชิ้นงาน
- 25 หลังเผาผนึกจึงมีความพรุนตัวสูง ต่อมาวิธีการเตรียมชิ้นวัสดุ Ti_5Si_3 ได้ถูกพัฒนาขึ้นเป็น 2 ขั้นตอนเพื่อแก้ปัญหารูพรุนในชิ้นงานจากไอระเหยของโลหะซิลิกอน โดยการสังเคราะห์ Ti_5Si_3 ก่อนแล้วจึงทำการเผาผนึกต่อ วิธีการสังเคราะห์ Ti_5Si_3 สามารถใช้วิธี หลอมเหลวโลหะไททาเนียมและซิลิกอนในสัดส่วนที่เหมาะสม หรือวิธีให้ความร้อนแก่สารที่ด้านหนึ่งและมีการขยายตัวของความร้อนไปสู่อีกด้านหนึ่งด้วยตัวเอง (self-propagating high-temperature synthesis) วิธีนี้จะใช้
- 30 พลังงานค่อนข้างสูงในการสังเคราะห์ Ti_5Si_3 และการเผาผนึก Ti_5Si_3 ให้เกิดเป็นชิ้นวัสดุเชิงเดี่ยวของ Ti_5Si_3 ที่มีความหนาแน่นสูงและมีปริมาณของรูพรุนต่ำนั้น ต้องใช้อุณหภูมิค่อนข้างสูง

ในการเผาผนึก ทั้งนี้เนื่องจากสารประกอบที่มีโครงสร้างผลึก Ti_5Si_3 มีจุดหลอมตัวที่สูงถึง $2130^{\circ}C$ และชิ้นงานวัสดุเชิงเดี่ยวของ Ti_5Si_3 ที่ได้มีความแกร่งต่ำ

- การผลิตวัสดุเชิงเดี่ยวของ Ti_5Si_3 ให้มีความหนาแน่นสูงใกล้เคียงความหนาแน่นทางทฤษฎี โดยใช้พลังงานต่ำและมีคุณสมบัติทางกลอยู่ในระดับใช้งานเป็นวัสดุเป่าในเครื่องเคลือบผิวด้วยไอระเหยได้นั้น สามารถเตรียมได้โดยใช้กระบวนการเตรียมแบบ 2 ขั้นตอน ซึ่งจำเป็นต้องมีการควบคุมตัวแปรในกระบวนการผลิต ตั้งแต่ปริมาณสัดส่วนของโลหะไททาเนียมและซิลิกอนที่ใช้เริ่มต้น ปริมาณสารตัวเติมที่ใช้ อุณหภูมิ เวลาและบรรยากาศในการสังเคราะห์ ซึ่งจะมีผลต่อโครงสร้างเฟสของไททาเนียมซิลิไซด์ที่สังเคราะห์ได้ การควบคุมไททาเนียมซิลิไซด์ให้เป็นสารประกอบ Ti_5Si_3 ที่มีลักษณะผลึกแบบอสัณฐาน (amorphous) โดยมีคาร์บอนอยู่ในโครงสร้างในปริมาณที่จำกัด จะช่วยลดอุณหภูมิการเผาผนึกและหลีกเลี่ยงการเกิดไอระเหยของโลหะซิลิกอนขณะเผาผนึก ป้องกันการเกิดรูพรุนในชิ้นงาน นอกจากนี้ปริมาณคาร์บอนที่มีอยู่จำกัดจะช่วยสร้างสารเสริมแรงทำให้ชิ้นงานวัสดุเชิงเดี่ยวของ Ti_5Si_3 มีความแกร่งเพิ่มขึ้นจากเดิม

ลักษณะและความมุ่งหมายของการประดิษฐ์

- การประดิษฐ์นี้เกี่ยวข้องกับกระบวนการเตรียมชิ้นงานไททาเนียมซิลิไซด์ชนิด 5:3 (Ti_5Si_3) ที่มีความหนาแน่นมากกว่าร้อยละ 98 โดยวิธีการเผาผนึกแบบให้ความดันขณะเผากับผงไททาเนียมซิลิไซด์ที่มีโครงสร้างเป็นผลึกอสัณฐานของ Ti_5Si_3 ที่เตรียมได้จากการแคลไซด์ผงไททาเนียมและซิลิกอน ในบรรยากาศอาร์กอนหรือสุญญากาศ ที่อุณหภูมิต่ำ กระบวนการนี้ช่วยลดปริมาณรูพรุนที่เกิดขึ้นในชิ้นวัสดุไททาเนียมซิลิไซด์ชนิด Ti_5Si_3 ซึ่งโดยปกติเตรียมขึ้นจากการทำปฏิกิริยาโดยตรงระหว่างผงไททาเนียมและซิลิกอน ขณะเผาผนึกเกิดปฏิกิริยาการคายความร้อนในเนื้อชิ้นงานสูงมากและโลหะซิลิกอนเกิดการกลายเป็นไอบางส่วน ทำให้ชิ้นงานมีการขยายตัวขณะเผาและเกิดช่องว่างเป็นรูพรุนขึ้นในเนื้อสาร ทำให้ชิ้นงานที่เตรียมได้โดยวิธีดั้งเดิมมีความหนาแน่น และความแกร่งต่ำ วิธีการเตรียมชิ้นวัสดุไททาเนียมซิลิไซด์ชนิด Ti_5Si_3 จากการประดิษฐ์นี้ในขณะที่เผาผนึกขึ้นรูปจะไม่เกิดการกลายเป็นไอของโลหะซิลิกอนและเกิดการคายความร้อนของปฏิกิริยาในปริมาณที่น้อย แต่ชิ้นงานจะดูดพลังงานความร้อนเพื่อใช้ในการเผาผนึกสร้างพันธะระหว่างอนุภาคเกิดวัสดุชนิด Ti_5Si_3 ที่มีการเสริมแรง ด้วย Ti_3SiC_2 และ/หรือ TiC ในปริมาณสารเสริมแรงรวมที่ต่ำกว่าร้อยละ 5 โดยปริมาตรของชิ้นงาน ทำให้ได้ชิ้นงานที่มีความหนาแน่นและความแกร่งที่สูงกว่า

การเปิดเผยการประดิษฐ์โดยสมบูรณ์

- วิธีการผลิตชิ้นวัสดุไททาเนียมซิลิไซด์ชนิด 5:3 (Ti_5Si_3) ในการประดิษฐ์นี้เริ่มต้นจากการใช้โลหะไททาเนียมและซิลิกอนที่มีความบริสุทธิ์มากกว่าร้อยละ 98 ขนาดอนุภาคต่ำกว่า $45 \mu m$ ไมครอน ผสมในสัดส่วนไททาเนียม: ซิลิกอนที่ร้อยละของอะตอม 60:40 ถึง 75:25 และใช้ผงคาร์บอน

บริสุทธิ์มากกว่าร้อยละ 99 เป็นสารตัวเติมในปริมาณร้อยละของอะตอม 0 -1 เมื่อเทียบกับปริมาณรวมของไททานเนียมและซิลิกอน ทำการบดผสมสารทั้งหมดตามสัดส่วนในหม้อบดซึ่งอาจเป็นการบดแห้งหรือบดเปียกก็ได้ ในกรณีการบดเปียกใช้ อะซิโตน เมทานอลหรือเอทานอลเป็นตัวกลางในการบด ในกรณีบดแห้งให้แทนที่อากาศด้วยแก๊สเฉื่อยอาร์กอนหรือฮีเลียมในหม้อบด หลังการบดผสมนำสารที่ได้ไปอบแห้งในเตาอบสุญญากาศที่อุณหภูมิ 70-120 องศาเซลเซียส

การทำปฏิกิริยาระหว่างไททานเนียมและซิลิกอนเพื่อให้ได้สารไททานเนียมซิลิไซด์ที่มีโครงสร้างเป็นผลึกอสัณฐานของ Ti_5Si_3 จะใช้ส่วนผสมไททานเนียมและซิลิกอนที่ผ่านการอบแห้งและบรรจุในกราไฟต์ครุชีเบิลที่มีฝาปิดหรือภาชนะที่ทำจากกราไฟต์ ทำการแคลไซด์ที่อุณหภูมิต่ำ 400-800 องศาเซลเซียส ในบรรยากาศที่เป็นสุญญากาศหรือบรรยากาศแก๊สอาร์กอน เวลาที่ใช้ทำปฏิกิริยาอยู่ในช่วง 10-30 นาที ทั้งนี้เวลาและอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาต้องควบคุมให้เกิดเป็นสารไททานเนียมซิลิไซด์ที่มีโครงสร้างเป็นผลึกอสัณฐานของ Ti_5Si_3 เป็นหลักในปริมาณมากกว่าร้อยละ 70 โดยปริมาตร และสารที่เป็นองค์ประกอบรองอาจเป็นผลึก Ti_5Si_3 ที่มีโครงสร้าง เฮกซะโกนอล หรือ/และ เตตระ โกนอล และสารไททานเนียมซิลิไซด์ที่มีคาร์บอนในโครงสร้างเป็นผลึกอสัณฐาน หรือ/และ ผลึก Ti_3SiC_2 และ TiC

สารไททานเนียมซิลิไซด์ที่ได้จากการแคลไซด์นำไปทุบให้แตกในกรณีที่เป็นก้อนและบดในหม้อบดซิลิกอนคาร์ไบด์ที่บรรจุแก๊สเฉื่อยอาร์กอนหรือฮีเลียม จนกระทั่งได้ขนาดอนุภาคเฉลี่ยที่ต่ำกว่า 45 ไมครอน ในกรณีที่ไม่ได้เติมคาร์บอนในขั้นตอนการแคลไซด์ สามารถเติมได้ในขั้นตอนการบดสารไททานเนียมซิลิไซด์ที่ได้หลังการแคลไซด์ โดยบดผสมพร้อมกับสารไททานเนียมซิลิไซด์ในหม้อบดซิลิกอนคาร์ไบด์ในปริมาณร้อยละของอะตอม 0 -1 เมื่อเทียบกับปริมาณรวมของไททานเนียมและซิลิกอน นำส่วนผสมที่ได้ไปเผาในแบบอัดที่ทำจากแกรไฟต์ พร้อมกับการให้แรงดันขณะเผาที่ 25 เมกะปาสกาลเป็นอย่างน้อย ใช้อุณหภูมิในการเผาช่วง 1200- 1600 องศาเซลเซียส อัตราการเผา 10-50 องศาเซลเซียสต่อนาที การรักษาเวลาที่อุณหภูมิสูงสุด 1 – 5 ชั่วโมง และตลอดขั้นตอนการเผานี้จะทำในสุญญากาศหรือบรรยากาศของแก๊สอาร์กอน จะได้ชิ้นงานไททานเนียมซิลิไซด์ ชนิด Ti_5Si_3 ที่มีเนื้อแน่นที่ความหนาแน่นของชิ้นงานมากกว่าร้อยละ 98 ของความหนาแน่นทางทฤษฎี ชิ้นงานหลังเผาจะมีโครงสร้างผลึก Ti_5Si_3 เป็นโครงสร้างหลัก และเสริมแรงด้วยโครงสร้างเฟสองค์ประกอบของ Ti_3SiC_2 และ TiC ในปริมาณรวมโดยปริมาตรไม่เกินร้อยละ 5 ชิ้นงานวัสดุ Ti_5Si_3 ที่เตรียมได้มีคุณสมบัติใช้เป็นวัสดุเป่าในเครื่องเคลือบผิวด้วยไอระเหยได้ โดยปริมาณคาร์บอนที่แทรกในโครงสร้างของไททานเนียมซิลิไซด์อยู่ในระดับที่ยอมรับได้ไม่มีผลต่อการใช้งาน

วิธีการในการประดิษฐ์ที่ดีที่สุด

เหมือนกับที่ได้บรรยายไว้ใน การเปิดเผยการประดิษฐ์โดยสมบูรณ์

ข้อถ้อยสิทธิ ของกรรมวิธีการเตรียมไททาเนียมซิลิไซด์ชนิด 5:3 แบบเนื้อแน่นด้วยการเผาผนึกแบบให้แรงดันสำหรับใช้เป็นวัสดุเป่าในเครื่องเคลือบผิวด้วยไอระเหย มีดังนี้

1. กรรมวิธีการผลิตชิ้นงานวัสดุไททาเนียมซิลิไซด์ชนิด 5:3 (Ti_5Si_3) ที่มีความหนาแน่นสูงกว่าร้อยละ 98 เมื่อเทียบกับความหนาแน่นทางทฤษฎีด้วยวิธีการเผาผนึกแบบให้แรงดัน แก่สารไททาเนียมซิลิไซด์ที่มีโครงสร้างหลักเป็นผลึกอสัณฐานของ Ti_5Si_3 และชิ้นงานที่ได้มีคุณสมบัติทางกลที่เหมาะสมสำหรับใช้เป็นวัสดุเป่าในเครื่องเคลือบผิวด้วยไอระเหย
2. กรรมวิธีตามข้อถ้อยสิทธิ 1 สารตั้งต้นที่ใช้เตรียมสารไททาเนียมซิลิไซด์ที่มีโครงสร้างหลักเป็นผลึกอสัณฐานของ Ti_5Si_3 คือ โลหะไททาเนียมและซิลิกอนในสัดส่วนที่ร้อยละของอะตอมเท่ากับ 60:40 - 75:25 และมีความบริสุทธิ์มากกว่าร้อยละ 98 ขนาดอนุภาคต่ำกว่า 45 ไมครอน
3. กรรมวิธีตามข้อถ้อยสิทธิ 1 การบดผสมเพื่อเตรียมสารไททาเนียมซิลิไซด์ที่มีโครงสร้างหลักเป็นผลึกอสัณฐานของ Ti_5Si_3 นำส่วนผสมตามข้อถ้อยสิทธิ 2 มาบดผสมในหม้อบดโดยการบดสามารถทำได้ทั้งบดแห้งหรือบดเปียก ในกรณีการบดเปียกใช้ อะซิโตน เมทานอลหรือเอทานอลเป็นตัวกลางในการบด ในกรณีบดแห้งให้แทนที่อากาศด้วยแก๊สเฉื่อยอาร์กอนหรือฮีเลียมในหม้อบด หลังการบดผสมนำสารที่ได้ไปอบแห้งในเตาอบสุญญากาศที่อุณหภูมิ 70-120 องศาเซลเซียส
4. กรรมวิธีตามข้อถ้อยสิทธิ 1 การแคลไซด์เพื่อให้เกิดปฏิกิริยาระหว่างโลหะไททาเนียมและซิลิกอนเกิดเป็นสารไททาเนียมซิลิไซด์ที่มีโครงสร้างหลักเป็นผลึกอสัณฐานของ Ti_5Si_3 การแคลไซด์ทำในภาชนะเกรไฟต์ ที่อุณหภูมิ 400-800 องศาเซลเซียส ในบรรยากาศที่เป็นสุญญากาศหรือบรรยากาศแก๊สอาร์กอน ใช้เวลาทำปฏิกิริยาในช่วง 10-30 นาที ผลึกอสัณฐานของ Ti_5Si_3 เกิดเป็นองค์ประกอบหลักในปริมาณมากกว่าร้อยละ 70 โดยปริมาตรและมีผลึก Ti_5Si_3 ที่มีโครงสร้าง เฮกซะโกนอล หรือ / และ เตตระโกนอลเป็นองค์ประกอบร่วมกับสารไททาเนียมซิลิไซด์ที่มีคาร์บอนในโครงสร้างที่เป็นผลึกอสัณฐาน และ / หรือผลึก Ti_3SiC_2 และ TiC
5. กรรมวิธีตามข้อถ้อยสิทธิ 1 สารตัวเติมคาร์บอนถูกใช้เติมในส่วนผสมเพื่อเพิ่มความแกร่งของชิ้นงานวัสดุไททาเนียมซิลิไซด์ชนิด 5:3 (Ti_5Si_3) การเติมคาร์บอนอาจเติมในขั้นตอนบดผสมสารเริ่มต้นตามข้อถ้อยสิทธิ 2 หรือ เติมในขั้นตอนบดผสมสารไททาเนียมซิลิไซด์ที่มีโครงสร้างหลักเป็นผลึกอสัณฐานของ Ti_5Si_3 หลังการแคลไซด์ตามข้อถ้อยสิทธิ 4 ปริมาณของคาร์บอนที่เติมอยู่ในช่วงร้อยละของอะตอม 0.1 - 1 เมื่อเทียบกับปริมาณรวมของไททาเนียมและซิลิกอนที่ใช้เริ่มต้น และผงคาร์บอนที่ใช้ควรมีความบริสุทธิ์มากกว่าร้อยละ 99
6. กรรมวิธีตามข้อถ้อยสิทธิ 1 การเผาผนึกแบบให้แรงดันขณะเผาแก่สารไททาเนียมซิลิไซด์ที่มีโครงสร้างหลักเป็นผลึกอสัณฐานของ Ti_5Si_3 ที่ได้จากการแคลไซด์ตามข้อถ้อยสิทธิ 4, และ

5 การเผาผนึกสารไททาเนียมซิลิไซด์จะถูกบรรจุในแบบอัดที่ทำจากแกรไฟต์ พร้อมกับการให้แรงดันขณะเผาที่ 25 เมกะปาสคาลเป็นอย่างน้อย การเผาผนึกจะทำในสุญญากาศหรือบรรยากาศของแก๊สอาร์กอนใช้อุณหภูมิในการเผาช่วง 1200- 1600 องศาเซลเซียส อัตราการเผา 10-50 องศาเซลเซียสต่อนาที การรักษาเวลาที่อุณหภูมิสูงสุด 1 – 5 ชั่วโมง

- 5 7. กรรมวิธีตามข้อถือสิทธิ 5 การเติมคาร์บอนในปริมาณที่จำกัดในส่วนผสมหลังการเผาผนึกตามกระบวนการในข้อถือสิทธิ 6 ชิ้นงานวัสดุชนิด Ti_3Si_3 มีองค์ประกอบของสารประกอบชนิด Ti_3SiC_2 และ/หรือ TiC รวมอยู่ด้วยในปริมาณรวมที่ต่ำกว่าร้อยละ 5 โดยปริมาตรของชิ้นงาน

10

15

20

25

30

บทสรุปการประดิษฐ์

- การผลิตไททานเนียมซิลิไซด์ชนิด 5:3 (Ti_5Si_3) แบบเนื้อแน่นที่มีความหนาแน่นสูงกว่าร้อยละ 98 เมื่อเทียบกับความหนาแน่นทางทฤษฎี ด้วยการเผาผนึกแบบให้แรงดันขณะเผาแก่สารไททานเนียมซิลิไซด์ที่มีโครงสร้างหลักเป็นผลึกอสัณฐานของ Ti_5Si_3 สำหรับใช้เป็นวัสดุเป่าในเครื่อง
- 5 เคลือบผิวด้วยไอระเหย มีวิธีการเตรียมแบ่งเป็น 2 ขั้นตอนหลัก คือ ขั้นตอนแรกเป็นการเตรียมสารไททานเนียมซิลิไซด์ที่มีโครงสร้างหลักเป็นผลึกอสัณฐานของ Ti_5Si_3 ด้วยการแคลไซด์ส่วนของโลหะไททานเนียมและซิลิกอนที่อุณหภูมิต่ำ ขั้นตอนที่สอง เป็นการเผาผนึกพร้อมกับให้แรงดันแก่สารไททานเนียมซิลิไซด์ที่มีโครงสร้างหลักเป็นผลึกอสัณฐานของ Ti_5Si_3 ที่ได้จากการแคลไซด์ใน
- 10 ขั้นตอนแรก สารตัวเติมคาร์บอนอาจถูกเติมเข้าไปในส่วนผสมก่อนการแคลไซด์หรือหลังแคลไซด์ในปริมาณที่จำกัดเพื่อเพิ่มคุณสมบัติทางกลของชิ้นงานโดยปริมาณคาร์บอนที่เติมมีระดับต่ำซึ่งไม่มีผลต่อการใช้งานเป็นวัสดุเป่าในเครื่องเคลือบผิวด้วยไอระเหย

- โดยกรรมวิธีการผลิตนี้ช่วยเพิ่มความหนาแน่นและความแกร่งของชิ้นงานวัสดุไททานเนียมซิลิไซด์ชนิด 5:3 (Ti_5Si_3) เมื่อเทียบกับการเตรียมโดยวิธีเดิมที่ทำการเผาผนึกแบบให้แรงดันขณะเผาแก่ส่วนของโลหะไททานเนียมและซิลิกอนโดยตรงซึ่งชิ้นงานที่ได้จะมีความพรุนตัวสูงและ
- 15 กรรมวิธีนี้ชิ้นงานมีความแกร่งสูงกว่าเมื่อเทียบกับวิธีการเผาผนึกแบบให้แรงดันขณะเผาแก่สารประกอบที่เป็นผลึกสมบูรณ์ของ Ti_5Si_3