



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ : การปรับปรุงสมบัติผิวของโลหะไทเทเนียมด้วยการไนไตรเดชันโลหะ-แก๊สโดยตรง
Improvement of Surface Properties of Titanium by Direct Metal – Gas Nitridation

โดย : ดร. กิตติชัย โสพันนา

กรกฎาคม 2552

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ: การปรับปรุงสมบัติผิวของโลหะไทเทเนียมด้วยการไนไตรเดชันโลหะ-แก๊สโดยตรง
Improvement of Surface Properties of Titanium by Direct Metal – Gas Nitridation

ผู้วิจัย

ดร. กิตติชัย โสพันนา

คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยราชภัฏสกลนคร

สนับสนุนโดยสำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา และสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย

(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย สกอ. และ สกว. ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยฉบับนี้สำเร็จลงได้ด้วยการสนับสนุนเป็นอย่างดีจากสำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา(สกอ.) และสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย(สกว.) ที่ให้ทุนสนับสนุน นอกจากนั้น คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยราชภัฏสกลนคร นำโดยท่านปัญญา มหาชัย อธิการบดีมหาวิทยาลัยราชภัฏสกลนคร ยังให้ความอนุเคราะห์เป็นอย่างดี ไม่ว่าจะเป็นสถานที่ทำวิจัย สาธารณูปโภคทุกอย่าง ผู้วิจัยขอกราบขอบพระคุณเป็นอย่างสูง

ผู้วิจัยได้รับความกรุณาและช่วยเหลือเป็นอย่างดีจาก ศ.ดร.สมชาย ทองเต็ม นักวิจัยที่ปรึกษา จากภาควิชาฟิสิกส์และวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ ที่ได้กรุณาแนะนำ เสนอแนะ และตรวจแก้ไขข้อบกพร่องต่าง ๆ ด้วยความเอาใจใส่มาโดยตลอด ตั้งแต่ต้นจนสำเร็จเรียบร้อย นอกจากนั้นยังให้ความอนุเคราะห์ใช้สถานที่และเครื่องมือวิจัย ผู้วิจัยขอกราบขอบพระคุณเป็นอย่างสูง

สุดท้ายขอกราบพระคุณด้วยความเคารพเป็นอย่างสูงแต่ คุณพ่อ-คุณแม่ ครูบาอาจารย์ ที่ได้ประสิทธิ์ ประสาทวิชาความรู้ให้แก่ผู้วิจัย จนเป็นวันนี้ได้ ส่วนใดก็ตามในงานวิจัยนี้ที่จะก่อให้เกิดคุณูปการแก่วงการศึกษาและการวิจัย ผู้วิจัยขอมอบแต่ บุญพารีย์ และครูบาอาจารย์ ด้วยความเคารพยิ่ง

กิตติชัย โสพันนา

Abstract (บทคัดย่อ)

Project Code : MRG5080442

(รหัสโครงการ) : MRG5080442

Project Title : Improvement of Surface Properties of Titanium by Direct Metal – Gas Nitridation

(ชื่อโครงการ) : การปรับปรุงสมบัติผิวของโลหะไทเทเนียมด้วยการไนไตรเดชันโลหะ-แก๊ส โดยตรง

Investigator : Dr. Kittichai Sopunna, Faculty of Science and Technology, Sakon Nakhon Rajabhat University

(ชื่อนักวิจัย) : ดร. กิตติชัย โสพนันนา คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยราชภัฏ สกลนคร

E-mail Address : Ksopunna@yahoo.com

Project Period : 2 years

(ระยะเวลาโครงการ) : 2 ปี

Abstract

Titanium was improved surface properties by mixing acetylene and ammonia gases for 2 hours at temperature 1250 °C. The flow rate of acetylene was set constantly at pressure 0.4 cm³/s but ammonia was varied flow rate range 0-12 cm³/s. By using an X-ray diffractometer (XRD) and an energy dispersive X-ray (EDX) analyzer, TiC, TiN, TiC_{0.7}N_{0.3} and TiC_{0.3}N_{0.7} phases with the corresponding elements were detected. Knoop hardness (HK) of the sample was at the highest when it was processed in only acetylene. Their hardness values were decreased, but their surfaces became rougher, due to the increase of ammonia flow rates.

Keywords : TiC, TiN, TiC_{0.7}N_{0.3}, TiC_{0.3}N_{0.7}, Knoop hardness

บทคัดย่อ

การปรับปรุงสมบัติผิวของโลหะไทเทเนียมโดยใช้แก๊สผสมระหว่างอะซิทีลีนกับแอมโมเนียที่อุณหภูมิ 1,250 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยใช้อัตราการไหลของแก๊สอะซิทีลีนคงที่ 0.4 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อวินาที แล้วเปลี่ยนแปลงอัตราการไหลของแก๊สแอมโมเนียในช่วง 0-12 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อวินาที จากนั้นนำสารตัวอย่างไปวิเคราะห์ XRD และ EDX พบเฟส TiC, TiN, $\text{TiC}_{0.7}\text{N}_{0.3}$ and $\text{TiC}_{0.3}\text{N}_{0.7}$ สอดคล้องซึ่งกันและกัน เมื่อนำไปวัดความแข็งด้วยสเกล Knoop hardness (HK) ค่าความแข็งสูงสุดเมื่อไม่ได้ผสมแก๊สแอมโมเนีย นอกจากนั้นค่าความแข็งจะลดลงเมื่อแอมโมเนียเพิ่มขึ้นและยังมีความขรุขระมากขึ้นด้วย

หน้าสรุปโครงการ (Executive Summary)
ทุนพัฒนาศักยภาพในการทำงานวิจัยของอาจารย์รุ่นใหม่

ชื่อโครงการ (ภาษาไทย): การปรับปรุงสมบัติผิวของโลหะไทเทเนียมด้วยการไนไตรด์ตรง
โลหะ-แก๊สโดยตรง

(ภาษาอังกฤษ): Improvement of Surface Properties of Titanium by Direct
Metal-Gas Nitridation

1. ความสำคัญและที่มาของปัญหา

โลหะไทเทเนียมเป็นโลหะที่มีการใช้งานอย่างกว้างขวางโดยเฉพาะในวงการแพทย์และอุตสาหกรรม เนื่องจากเป็นโลหะที่มีความแข็งแรง มีน้ำหนักเบาและทนต่อการกัดกร่อนในภาวะต่าง ๆ แต่ข้อด้อยของโลหะชนิดนี้ก็ทำให้เกิดปัญหาในการใช้งานด้วยเช่นกัน อาทิเช่น ความเหนียวหรือความยืดหยุ่นที่จำกัด พื้นผิวไม่ค่อยดีทำให้เกิดการสึกหรอเวลาเกิดการเสียดสี

ไทเทเนียมไนไตรด์(TiN) ไทเทเนียมคาร์ไบด์(TiC) และไทเทเนียมคาร์โบไนไตรด์(TiCN) เป็นสารประกอบที่รู้จักกันดีว่ามีความแข็งแรง โดยเฉพาะไทเทเนียมไนไตรด์เป็นที่รู้จักกันดีว่าทนต่อการสึกหรอ มีจุดหลอมเหลวสูง มีน้ำหนักเบาและมีสีทองสวยงามอีกด้วย วิธีการเตรียมสารประกอบไทเทเนียมไนไตรด์ที่นิยมกัน ก็เช่น Physical Vapor Deposition (PVD) Chemical Vapor Deposition (CVD) Thermochemical Method Cathodic Arc Evaporation และ Plasma nitriding เป็นต้น สำหรับ วิธี DC Plasma nitriding[1] จะใช้ stainless steel เป็น substrates โดยทำที่ความต่างศักย์และกำลังไฟฟ้าที่ต่าง ๆ กัน และใช้แก๊สไนโตรเจนเป็นแหล่งผลิตไนโตรเจน จากการวิเคราะห์ความต้านทานของการสึกหรอเปรียบเทียบระหว่างสารที่ไม่ได้เคลือบกับสารที่ผ่านการเคลือบแล้วในช่วงแรกประมาณ 500 รอบของการทดสอบ ค่าสัมประสิทธิ์ของความเสียดทานของสารที่เคลือบลดลงอย่างเห็นได้ชัดแต่หลังจาก 500 รอบไปแล้ว มีค่าใกล้เคียงกัน นั่นแสดงว่าฟิล์มที่เคลือบมีความหนาไม่มาก วิธีนี้จึงเหมาะสำหรับที่จะนำไปใช้งานที่ไม่เกิดการเสียดสีมากนัก นอกจากวิธีนี้แล้วยังมีกระบวนการสังเคราะห์ TiN อีกมาก ดังเช่น วิธี Atomic-layer chemical vapor deposition(ALCV)[2] โดยใช้ p-type Si(100) และ SiO₂/Si เป็น substrates และใช้ แก๊ส TiCl₄ กับ NH₃ เป็นแหล่งกำเนิด Ti และ N ตามลำดับ โดยทำการทดลองในช่วงอุณหภูมิ 300-500 °C จากการทดลองพบว่าอัตราการเติบโตของ TiN ฟิล์มขึ้นอยู่กับอุณหภูมิของ substrates และ pump-down steps แต่วิธีนี้ต้องออกแบบการทดลองเพื่อที่จะกำจัดแก๊ส Cl เพื่อไม่ให้เกิดอันตรายต่อผู้วิจัย ยังมีอีกวิธีหนึ่งที่นิยมใช้กันมากสำหรับการสังเคราะห์ฟิล์ม TiN คือ Sputtering ซึ่งปัจจุบันสามารถที่จะผลิตในระดับนาโนสเกลได้แล้ว ดังเช่น O.Sa'nchez และคณะ[3] ได้พัฒนาวิธีการใหม่ในการสังเคราะห์

TiN Nanotstructures โดยใช้ Anodic Alumina Membranes(AAM) เป็น template substrates และใช้ไทเทเนียมบริสุทธิ์ 99.995% เป็น target ให้แก๊สไนโตรเจนเป็นตัวทำปฏิกิริยา ซึ่งจากการวิเคราะห์พบ nanotubes หรือ nanohills โดยมี diameters อยู่ในช่วง 20-50 nm แต่กลุ่มผู้วิจัยไม่ได้ทดสอบความแข็งแรงของสารที่สังเคราะห์ได้ แต่ก็ถือได้ว่าเป็นกระบวนการสังเคราะห์วิธีใหม่ที่สามารถปลูก TiN ในลักษณะที่เป็น nanotubes หรือ nanohills ได้ นอกจากนี้วิธีการสังเคราะห์ที่กล่าวมาแล้ว Agnieszka Maranda-Niedbala, Robert Nowakowski[4] ได้ศึกษา Atomic force microscope(AFM) ของรายละเอียดลักษณะของพื้นผิวไทเทเนียมไนไตรด์ที่ได้จากการเตรียมโดยวิธี glow discharge ที่อุณหภูมิ 730, 850 และ 1,000 °C บนแผ่นชิ้นงานโลหะผสมไทเทเนียม พบว่าที่อุณหภูมิ 850 °C สารประกอบที่เกิดขึ้นมีความเป็นเนื้อเดียวกันมากที่สุด

จากที่กล่าวข้างต้นการสังเคราะห์โดยวิธี PVD หรือ Plasma nitriding นอกจากจะใช้ Substrates ที่เป็น Stainless steel แล้วนักวิจัยบางกลุ่มก็นิยมใช้โลหะผสมไทเทเนียมเองเป็น Substrates เช่น D.Nolan และคณะ[5] ได้พัฒนาสมบัติทาง Tribological ของ Ti-6Al-4V โดยวิธี PVD และ Plasma nitriding จากการวิเคราะห์พบว่าวิธี Plasma nitriding เกิด phases ของ TiN และ Ti₂N แต่การสังเคราะห์โดยวิธี PVD พบเฉพาะ phase ของ TiN เพียง phase เดียว และจากการ SEM ยังพบอีกว่าวิธี Plasma nitriding มีพื้นผิวที่ไม่สม่ำเสมอและมี grain ที่ละเอียดแต่วิธี PVD นั้นพื้นผิวสม่ำเสมอมาก ๆ ซึ่งจะส่งผลต่อสมบัติทาง Tribological ของสารนี้เป็นอย่างแน่นอน สำหรับค่าความแข็งโดยวิธี Plasma nitriding จะมีความแข็งมากกว่าวิธี PVD และจากการ cross-section สารที่ผ่านการเคลือบผิวแล้วพบว่าวิธี Plasma nitriding มีความแตกต่างระหว่างฟิล์มกับ Substrate มากกว่าวิธี PVD

สำหรับการประยุกต์ใช้งานโดยการเคลือบสารประกอบไทเทเนียมไนไตรด์บนโลหะชิ้นงาน จะใช้เป็นอุปกรณ์ในการใช้งานจำพวกตัดเจาะและแม่พิมพ์ กังหันลมร้อน รวมทั้งเคลือบบนเครื่องประดับต่าง ๆ ปัญหาที่เกิดขึ้นจากการเคลือบจะได้ความหนาระดับหนึ่งเท่านั้นเนื่องจากอาจจะเกิดความเค้นที่รอยต่อของฟิล์มและตัวแผ่นชิ้นงานที่ถูกเคลือบ และ/หรือด้วยความสามารถของอุปกรณ์ในการสังเคราะห์ ซึ่งจะส่งผลต่ออายุการใช้งานของอุปกรณ์นั้น ๆ ผู้วิจัยจึงได้ทำการวิจัยโดยการเคลือบผิวโดยวิธีไนไตรเดชันของโลหะ-แก๊สโดยตรง (Direct Metal-Gas Nitridation, DMGN) ซึ่งเป็นวิธีการที่ต้นทุนถูกและเป็นไปได้ที่จะต่อยอดสู่การเป็นนวัตกรรม บนโลหะผสมแกมมาไทเทเนียม-อะลูมิเนียม (γ-TiAl)[6,7] ที่อุณหภูมิ 800-1,000 °C ในบรรยากาศของ NH₃ พบว่าได้สารประกอบไทเทเนียมไนไตรด์ (TiN) ที่อุณหภูมิ 900 และ 1,000 °C และสารประกอบอื่นที่ไม่ตั้งใจอีกด้วย เช่น Al₂O₃ Ti₃Al เป็นต้น ซึ่งคาดว่าจะป็นสาเหตุหนึ่งที่ทำให้การวิเคราะห์ชิ้นงานที่เกิดขึ้นไม่แข็งเท่าที่ควรจะเป็น อีกทั้งฟิล์มของสารประกอบมีความเปราะหรือมีความยืดหยุ่นน้อย แต่มีความต้านทานต่อการสึกหรอมากกว่าสารที่ไม่ได้ทำไนไตรด์มากทีเดียว ด้วยเหตุนี้ทำให้ผู้วิจัยคิดว่าถ้าทำการเคลือบผิวด้วยวิธีการ DMGN เดียวกันบนโลหะไทเทเนียมแทนโลหะผสมไทเทเนียม-อะลูมิเนียม น่าจะทำให้เกิด

สารประกอบไทเทเนียมไนไตรด์เพียงตัวเดียว และก็คาดว่าน่าจะทำให้สารประกอบที่เกิดขึ้นนั้น มีการเกาะติดกับแผ่นชิ้นงานมากขึ้น ไม่เปราะ มีความยืดหยุ่นมากยิ่งขึ้นรวมทั้งน่าจะมีความ แข็งและความทนทานต่อการสึกหรอมากขึ้น ซึ่งจะส่งผลให้ชิ้นงานที่ผ่านการเคลือบผิวด้วย วิธีการ DMGN นี้เหมาะกับการใช้งานและมีอายุในการใช้งานนานยิ่งขึ้น และผู้วิจัยยังคาดอีก ว่าเมื่อวิจัยเสร็จสิ้นแล้วจะต้องมีความรู้เกี่ยวกับการเคลือบผิวโลหะไทเทเนียมโดยวิธี DMGN และองค์ความรู้ที่ได้จะส่งผลถึงการพัฒนาการเคลือบผิวของโลหะไทเทเนียมรวมทั้งโลหะชนิด อื่น และสามารถที่จะต่อยอดสู่การเป็นนวัตกรรมของชาติที่จะสร้างรายได้และชื่อเสียงสู่ ประเทศชาติต่อไป

เอกสารอ้างอิง

1. Qi, F., Leng, Y.X., Huang, N., Bai, B., Zhang, P.Ch. : Surface Modification of 17-4PH Stainless Steel by DC Plasma nitriding and Titanium Nitride Film Duplex Treatment. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 2007; 257: 416-419.
2. Hsyi-En, C., Wen-Jen, L. :Properties of TiN Films Grow by Atomic-layer Chemical Vapor Deposition with a modified gaseous-plus sequence. Materials Chemistry and Physics 2006; 97: 315-320.
3. Sa'nchez, O., Herna'ndez-Ve'lez, M., Navas, D., Auger, M.A., Baldonado, J.L., Sanz, R., Pirota, K.R., Va'zquez, M. :Functional Nanostructured Titanium Nitride Films Obtained by Sputtering Magnetron. Thin Solid Films 2006; 495: 149-153.
4. Agnieszka Maranda-Niedbala, Robert Nowakowski. :AFM of titanium nitride layers prepared under glow discharge condition. Journal of Alloys and Compounds 2006; 424, 272-278.
5. Nolan, D., Huang, S.W., Leskovsek, V., Braun, S. :Sliding Wear of Titanium Nitride Thin Films Deposited on Ti-6Al-4V Alloys by PVD and Plasma Nitriding Processes. Surface & Coating Technology 2006; 200: 5698-5705.
6. Sopunna, K., Thongtem, T., McNallan M., Thongtem, S.: Surface Modification of γ -TiAl Alloys by the Nitridation. Surface Science 2004; 566-568 : 810-815.
7. Sopunna, K., Thongtem, T., McNallan M., Thongtem, S. :Formation of Titanium Nitride on γ -TiAl Alloys by Direct Metal-gas Reaction. Journal of Materials Science 2006; 41: 4654-4662.

2. วัตถุประสงค์

- 2.1 เพื่อปรับปรุงสมบัติผิว (hardness และ wear resistance) ของโลหะไทเทเนียมด้วยการไนไตรต์ชั้นโลหะ-แก๊สโดยตรง
- 2.2 เพื่ออธิบายกลไกการไนไตรต์ชั้นของโลหะ-แก๊สโดยตรง ซึ่งสามารถที่จะนำไปประยุกต์กับโลหะอื่น ๆ
- 2.3 เพื่อนำองค์ความรู้ที่ได้รับจากการวิจัยเผยแพร่สำหรับนำไปต่อยอดสู่การเป็นนวัตกรรมต่อไป

3. ระเบียบวิธีวิจัย

- 3.1 ศึกษาค้นคว้าข้อมูลจากเอกสารที่เกี่ยวข้อง
- 3.2 ดำเนินการวิจัยด้วยกระบวนการไนไตรต์ของโลหะไทเทเนียมที่อุณหภูมิสูง
- 3.3 วิเคราะห์ XRD เพื่อหาสารประกอบที่เคลือบ และ EDX เพื่อหาธาตุที่เคลือบบนโลหะไทเทเนียม
- 3.4 ทดสอบความแข็ง ความสึกหรอของโลหะไทเทเนียม ทั้งก่อนและหลังผ่านกระบวนการไนไตรต์
- 3.5 วิเคราะห์พื้นผิวของโลหะไทเทเนียมด้วย SEM และ/หรือ AFM หรือ อื่น ๆ
- 3.6 วิเคราะห์และสรุปผล
- 3.7 นำเสนอผลงาน

4. แผนการดำเนินงานวิจัยตลอดโครงการในแต่ละช่วง 6 เดือน

ขั้นตอนการดำเนินงาน	ระยะเวลาในการวิจัย (เดือน)			
	1-6	7-12	13-18	19-24
1. ทดลองและรวบรวมข้อมูล	←→	ได้ข้อมูลพร้อมที่ตีพิมพ์ครั้งที่ 1		
2. เขียนและส่งผลงานตีพิมพ์		←→		
3. ทดลองและรวบรวมข้อมูล(ต่อ)			←→	ได้ข้อมูลพร้อมที่ตีพิมพ์ครั้งที่ 2
4. เขียนผลงานตีพิมพ์และเสนอรายงานต่อกรรมการ				←→

5. ผลงาน/ หัวข้อเรื่องที่คาดว่าจะตีพิมพ์ในวารสารวิชาการระดับนานาชาติในแต่ละปี

ปีที่ 1 : ชื่อเรื่องที่คาดว่าจะตีพิมพ์ : Surface Modification of Titanium by Direct Metal-Gas Nitridation

ชื่อวารสารที่คาดว่าจะตีพิมพ์ : Surface & Coating Technology(Impact=1.646)
และ/หรือ Materials Letter(Impact=1.299)

ปีที่ 2 : ชื่อเรื่องที่คาดว่าจะตีพิมพ์ : Improvement of Surface Properties of Titanium by Direct Metal-Gas Nitridation

ชื่อวารสารที่คาดว่าจะตีพิมพ์ : Journal of Materials Science(Impact=0.901) และ/
หรือ Solid State Phenomena(Impact=0.493)

รายละเอียดโครงการ

ชื่อโครงการ (ภาษาไทย) : การปรับปรุงสมบัติผิวของโลหะไทเทเนียมด้วยการไนไตรเดชัน
โลหะ-แก๊สโดยตรง

(ภาษาอังกฤษ) : Improvement of Surface Properties of Titanium by Direct
Metal-Gas Nitridation

ชื่อหัวหน้าโครงการ (ภาษาไทย) : นายกิตติชัย โสพนนา

(ภาษาอังกฤษ) : Mr. Kittichai Sopunna

(ตำแหน่งวิชาการ) : อาจารย์

ระยะเวลาดำเนินงาน : 2 ปี

เวลาทำงานวิจัยในโครงการประมาณสัปดาห์ละ 18 ชั่วโมง

สถานที่ติดต่อ :

ที่ทำงาน : สาขาวิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี

มหาวิทยาลัยราชภัฏสกลนคร ถนนนิตโย ตำบลธาตุเชิงชุม อำเภอเมือง
จังหวัดสกลนคร รหัสไปรษณีย์ 47000

โทรศัพท์ : 042-713978 , **มือถือ :** 086-9110920

โทรสาร : 042-713872

e-mail : ksopunna@yahoo.com

ชื่อนักวิจัยที่ปรึกษา (ภาษาไทย) : นายสมชาย ทองเต็ม

(ภาษาอังกฤษ) : Mr. Somchai Thongtem

(ตำแหน่งวิชาการ) : ศาสตราจารย์

สถานที่ติดต่อ :

ที่ทำงาน : ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

อำเภอเมือง จังหวัดเชียงใหม่ รหัสไปรษณีย์ 50200

โทรศัพท์ : 053 941922 - 4 ต่อ 611

โทรสาร : 053 892 271

e-mails : schthongtem@yahoo.com , sthongtem@hotmail.com

ชื่ออธิการบดี

นายปัญญา มหาชัย

การเปิดบัญชีโครงการ

ชื่อบัญชีโครงการ : MRG50- กิตติชัย โสพัตนา

เลขที่บัญชี : 421-1-13522-4

ธนาคาร : กรุงศรีอยุธยา

สาขา : สาขาย่อย มหาวิทยาลัยราชภัฏสกลนคร

ผู้มีอำนาจสั่งจ่าย	1. นายกิตติชัย โสพัตนา	หัวหน้าโครงการ
	2. นางสาวอมรา เขียวรักษา	อาจารย์การเงินในภาควิชา
	3. นายสมบัติ บุญทอง	อาจารย์การเงินในภาควิชา

เงื่อนไขการสั่งจ่าย ลงนามไม่น้อยกว่าสองในสาม โดยหนึ่งในสองต้องเป็น หัวหน้าโครงการ

บทที่ 1

บทนำ

โลหะไทเทเนียมเป็นโลหะที่มีการใช้งานอย่างกว้างขวางโดยเฉพาะในวงการแพทย์และอุตสาหกรรม เนื่องจากเป็นโลหะที่มีความแข็งแรง มีน้ำหนักเบาและทนต่อการกัดกร่อนในภาวะต่าง ๆ แต่ข้อด้อยของโลหะชนิดนี้ก็ทำให้เกิดปัญหาในการใช้งานด้วยเช่นกัน อาทิ เช่น ความเหนียวหรือความยืดหยุ่นที่จำกัด พื้นผิวไม่ค่อยดีทำให้เกิดการสึกหรอเวลาเกิดการเสียดสี

ไทเทเนียมไนไตรด์(TiN) ไทเทเนียมคาร์ไบด์(TiC) และไทเทเนียมคาร์โบไนไตรด์(TiCN) เป็นสารประกอบที่รู้จักกันดีว่ามีความแข็งแรง โดยเฉพาะไทเทเนียมไนไตรด์เป็นที่รู้จักกันดีว่าทนต่อการสึกหรอ มีจุดหลอมเหลวสูง มีน้ำหนักเบาและมีสีทองสวยงามอีกด้วย วิธีการเตรียมสารประกอบไทเทเนียมไนไตรด์ที่นิยมกัน ก็เช่น Physical Vapor Deposition (PVD) Chemical Vapor Deposition (CVD) Thermochemical Method Cathodic Arc Evaporation และ Plasma nitriding เป็นต้น สำหรับ วิธี DC Plasma nitriding[1] จะใช้ stainless steel เป็น substrates โดยทำที่ความต่างศักย์และกำลังไฟฟ้าที่ต่าง ๆ กัน และใช้แก๊สไนโตรเจนเป็นแหล่งผลิตไนโตรเจน จากการวิเคราะห์ความต้านทานของการสึกหรอเปรียบเทียบระหว่างสารที่ไม่ได้เคลือบกับสารที่ผ่านการเคลือบแล้วในช่วงแรกประมาณ 500 รอบของการทดสอบ ค่าสัมประสิทธิ์ของความเสียดทานของสารที่เคลือบลดลงอย่างเห็นได้ชัดแต่หลังจาก 500 รอบไปแล้ว มีค่าใกล้เคียงกัน นั่นแสดงว่าฟิล์มที่เคลือบมีความหนาไม่มาก วิธีนี้จึงเหมาะสำหรับที่จะนำไปใช้งานที่ไม่เกิดการเสียดสีมากนัก นอกจากวิธีนี้แล้วยังมีกระบวนการสังเคราะห์ TiN อีกมาก ดังเช่น วิธี Atomic-layer chemical vapor deposition(ALCV)[2] โดยใช้ p-type Si(100) และ SiO₂/Si เป็น substrates และใช้ แก๊ส TiCl₄ กับ NH₃ เป็นแหล่งกำเนิด Ti และ N ตามลำดับ โดยทำการทดลองในช่วงอุณหภูมิ 300-500 °C จากการทดลองพบว่าอัตราการเติบโตของ TiN ฟิล์มขึ้นอยู่กับอุณหภูมิของ substrates และ pump-down steps แต่วิธีนี้ต้องออกแบบการทดลองเพื่อที่จะกำจัดแก๊ส Cl เพื่อไม่ให้เกิดอันตรายต่อผู้วิจัย ยังมีอีกวิธีหนึ่งที่นิยมใช้กันมากสำหรับการสังเคราะห์ฟิล์ม TiN คือ Sputtering ซึ่งปัจจุบันสามารถที่จะผลิตในระดับนาโนสเกลได้แล้ว ดังเช่น O.Sa'nchez และคณะ[3] ได้พัฒนาวิธีการใหม่ในการสังเคราะห์ TiN Nanostructures โดยใช้ Anodic Alumina Membranes(AAM) เป็น template substrates และใช้ไทเทเนียมบริสุทธิ์ 99.995% เป็น target ให้แก๊สไนโตรเจนเป็นตัวทำปฏิกิริยา ซึ่งจากการวิเคราะห์พบ nanotubes หรือ nanohills โดยมี diameters อยู่ในช่วง 20-50 nm แต่กลุ่มผู้วิจัยไม่ได้ทดสอบความแข็งแรงของสารที่สังเคราะห์ได้ แต่ก็ถือได้ว่าเป็นกระบวนการสังเคราะห์วิธีใหม่ที่สามารถปลูก TiN ในลักษณะที่เป็น nanotubes หรือ nanohills ได้ นอกจากวิธีการสังเคราะห์ที่กล่าวมาแล้ว Agnieszka Maranda-Niedbala, Robert Nowakowski[4] ได้ศึกษา Atomic force microscope(AFM) ของรายละเอียดลักษณะของพื้นผิวไทเทเนียมไนไตรด์

ที่ได้จากการเตรียมโดยวิธี glow discharge ที่อุณหภูมิ 730, 850 และ 1,000 °C บนแผ่นชิ้นงานโลหะผสมไทเทเนียม พบว่าที่อุณหภูมิ 850 °C สารประกอบที่เกิดขึ้นมีความเป็นเนื้อเดียวกันมากที่สุด

จากที่กล่าวข้างต้นการสังเคราะห์โดยวิธี PVD หรือ Plasma nitriding นอกจากจะใช้ Substrates ที่เป็น Stainless steel แล้วนักวิจัยบางกลุ่มก็นิยมใช้โลหะผสมไทเทเนียมเองเป็น Substrates เช่น D.Nolan และคณะ[5] ได้พัฒนาสมบัติทาง Tribological ของ Ti-6Al-4V โดยวิธี PVD และ Plasma nitriding จากการวิเคราะห์พบว่าวิธี Plasma nitriding เกิด phases ของ TiN และ Ti₂N แต่การสังเคราะห์โดยวิธี PVD พบเฉพาะ phase ของ TiN เพียง phase เดียว และจากการ SEM ยังพบอีกว่าวิธี Plasma nitriding มีพื้นผิวที่ไม่สม่ำเสมอและมี grain ที่ละเอียดแต่วิธี PVD นั้นพื้นผิวสม่ำเสมอมาก ๆ ซึ่งจะส่งผลต่อสมบัติทาง Tribological ของสารนั้นอย่างแน่นอน สำหรับค่าความแข็งโดยวิธี Plasma nitriding จะมีความแข็งมากกว่าวิธี PVD และจากการ cross-section สารที่ผ่านการเคลือบผิวแล้วพบว่าวิธี Plasma nitriding มีความแตกต่างระหว่างฟิล์มกับ Substrate มากกว่าวิธี PVD

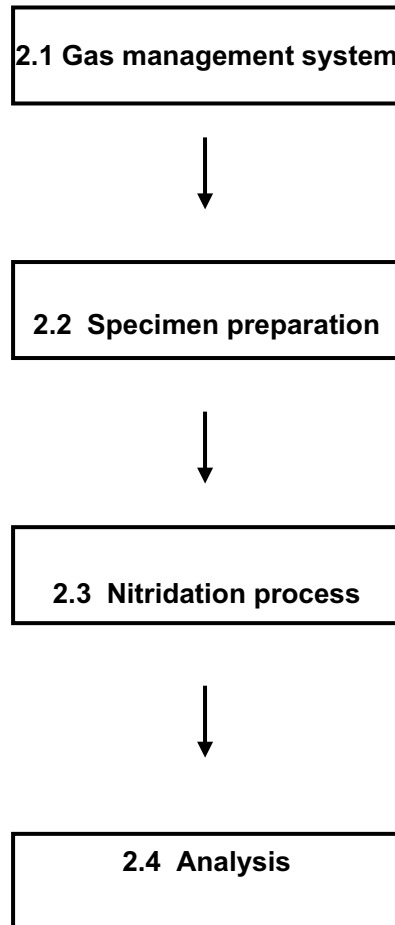
สำหรับการประยุกต์ใช้งานโดยการเคลือบสารประกอบไทเทเนียมไนไตรด์บนโลหะชิ้นงาน จะใช้เป็นอุปกรณ์ในการใช้งานจำพวกตัดเจาะและแม่พิมพ์ กังหันลมร่อน รวมทั้งเคลือบบนเครื่องประดับต่าง ๆ ปัญหาที่เกิดขึ้นจากการเคลือบจะให้ความหนาระดับหนึ่งเท่านั้น เนื่องจากอาจจะเกิดความเค้นที่รอยต่อของฟิล์มและตัวแผ่นชิ้นงานที่ถูกเคลือบ และ/หรือด้วยความสามารถของอุปกรณ์ในการสังเคราะห์ ซึ่งจะส่งผลต่ออายุการใช้งานของอุปกรณ์นั้น ๆ ผู้วิจัยจึงได้ทำการวิจัยโดยการเคลือบผิวโดยวิธีไนไตรเดชันของโลหะ-แก๊สโดยตรง (Direct Metal-Gas Nitridation, DMGN) ซึ่งเป็นวิธีการที่ต้นทุนถูกและเป็นไปได้ที่จะต่อยอดสู่การเป็นนวัตกรรม บนโลหะผสมแกมมาไทเทเนียม-อะลูมิเนียม (γ -TiAl)[6,7] ที่อุณหภูมิ 800-1,000 °C ในบรรยากาศของ NH₃ พบว่าได้สารประกอบไทเทเนียมไนไตรด์ (TiN) ที่อุณหภูมิ 900 และ 1,000 °C และสารประกอบอื่นที่ไม่ตั้งใจอีกด้วย เช่น Al₂O₃ Ti₃Al เป็นต้น ซึ่งคาดว่าจะป็นสาเหตุหนึ่งที่ทำให้การวิเคราะห์ชิ้นงานที่เกิดขึ้นไม่แข็งเท่าที่ควรจะเป็น อีกทั้งฟิล์มของสารประกอบมีความเปราะหรือมีความยืดหยุ่นน้อย แต่มีความต้านทานต่อการสึกหรอมากกว่าสารที่ไม่ได้ทำไนไตรด์มากทีเดียว ด้วยเหตุนี้ทำให้ผู้วิจัยคิดว่าถ้าทำการเคลือบผิวด้วยวิธีการ DMGN เดียวกันบนโลหะไทเทเนียมแทนโลหะผสมไทเทเนียม-อะลูมิเนียม น่าจะทำให้เกิดสารประกอบไทเทเนียมไนไตรด์เพียงตัวเดียว และก็คาดว่าจะทำให้สารประกอบที่เกิดขึ้นนั้นมีการเกาะติดกับแผ่นชิ้นงานมากขึ้น ไม่เปราะ มีความยืดหยุ่นมากยิ่งขึ้นรวมทั้งน่าจะมีความแข็งและความทนทานต่อการสึกหรอมากขึ้น ซึ่งจะส่งผลให้ชิ้นงานที่ผ่านการเคลือบผิวด้วยวิธีการ DMGN นี้เหมาะสมกับการใช้งานและมีอายุในการใช้งานนานยิ่งขึ้น และผู้วิจัยยังคาดอีกว่าเมื่อวิจัยเสร็จสิ้นแล้วจะได้องค์ความรู้เกี่ยวกับการเคลือบผิวโลหะไทเทเนียมโดยวิธี DMGN และองค์ความรู้ที่ได้จะส่งผลถึงการพัฒนาการเคลือบผิวของโลหะไทเทเนียมรวมทั้งโลหะชนิด

อื่น และสามารถที่จะต่อยอดสู่การเป็นนวัตกรรมของชาติที่จะสร้างรายได้และชื่อเสียงสู่
ประเทศชาติต่อไป

บทที่ 2

วิธีการทดลอง

ในกระบวนการทดลอง ได้จัดแบ่งเป็น 4 ขั้นตอนใหญ่ ๆ ดังแสดงในแผนภาพ



2.1 ระบบการจัดการแก๊ส (Gas management system)

ในการทดลองมีความจำเป็นอย่างยิ่งที่ต้องควบคุมอัตราการการไหลของแก๊ส เพื่อให้แก๊สไหลในอัตราเร็วสม่ำเสมอ แก๊สที่ใช้ในการทดลองมี 3 ชนิด คือ แอมโมเนีย (ammonia) อะซิทีลีน(acetylene) และอาร์กอน (argon) ซึ่งมี Gas management system ดังต่อไปนี้

2.1.1 อุปกรณ์ควบคุมอัตราการไหล และควบคุมความดันของแก๊ส

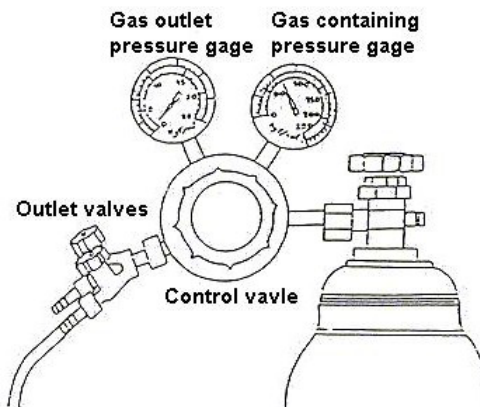
2.1.1.1 ถังแก๊ส

เป็นถังเหล็กขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 20 cm สูง 140 cm สามารถบรรจุแก๊ส ภายในได้ประมาณ 125 kgf.cm^{-2} สำหรับ argon gas ส่วน ammonia gas เป็นถังเหล็กที่มี

น้ำหนักบรรจุแอมโมเนีย 60 kg น้ำหนักตัวถัง 60 kg น้ำหนักรวม 120 kg สำหรับ acetylene gas มีความสูง 80 cm เส้นผ่าศูนย์กลาง 20 cm

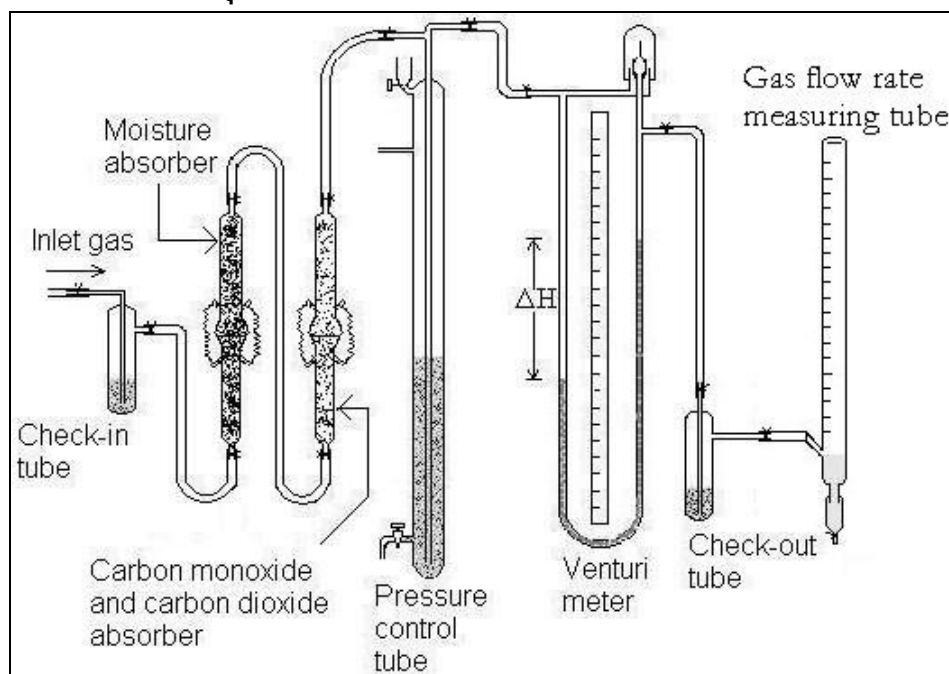
2.1.1.2 มาตรวัดและควบคุมความดันแก๊ส (Gas measure gage and control gage)

เป็นเครื่องมือวัดความดันภายในถังแก๊สและความดันแก๊สที่ออกจากถัง โดยมีลักษณะและส่วนประกอบ ดังรูปที่ 2.1



รูปที่ 2.1 มาตรวัดและควบคุมความดันแก๊ส (Gas regulator)

2.1.1.3 อุปกรณ์วัดอัตราการไหลของแก๊ส



รูปที่ 2.2 Schematic diagram ของ Gas management system

ชุดการทดลองนี้ นอกจากจะใช้สำหรับวัดอัตราการไหล (flow rate) ของแก๊สแล้วยังจะช่วยกรอง carbon monoxide และ carbon dioxide อีกทั้งความชื้น(moisture) และ

สารประกอบอื่น ๆ ที่ไม่ต้องการ ซึ่งจะส่งผลให้แก๊สมีความบริสุทธิ์มากยิ่งขึ้น ก่อนที่จะส่งเข้าห้องเผา (chamber) ต่อไป สำหรับส่วนประกอบต่าง ๆ เกือบทั้งหมดทำด้วยแก้ว โดยได้แสดงไว้ในรูปที่ 2.2

2.1.2 การหาอัตราการไหลของแก๊ส (Flow rate calibration)

เป็นการวัดอัตราการไหลของแก๊ส สำหรับใช้ควบคุมให้แก๊สมีปริมาณคงที่ตามที่ต้องการเวลาทำการทดลอง ก่อนที่จะปล่อยให้แก๊สไหลเข้าสู่ห้องเผา จำเป็นอย่างยิ่งที่จะต้อง calibrated ให้แก๊สมีอัตราการไหลตามที่ต้องการ โดยมีขั้นตอนในการหาดังต่อไปนี้

1. ต่ออุปกรณ์ ดังรูปที่ 2.2 โดยเติมสารละลาย Dibutyl phthalate ในหลอดควบคุมความดันแก๊ส (pressure control tube) ประมาณความสูงมากที่สุดของความสูงหลอด และเติมในหลอดแก้วรูปตัวยู (u-shape) ให้มีระดับความสูงทั้งสองข้างประมาณ 45 cm

2. ต่อท่อพลาสติกออกจากหลอดตรวจแก๊สออก (check-out tube) เข้ากับท่อด้านล่างของหลอดวัดปริมาณการไหลของแก๊ส (gas flow rate measuring tube) แล้วเติมน้ำสบู่ในหลอดวัดปริมาณการไหลของแก๊สให้มีระดับความสูงพอดีกับระดับล่างของท่อแก๊สเข้าในหลอดวัดปริมาณการไหลของแก๊ส

3. ต่อแก๊สเข้ากับหลอดตรวจแก๊สเข้า (check-in tube) จากนั้นเปิดลิ้นถังแก๊ส เข็มบนมาตรวัดความดันภายในถัง (gas containing pressure gage) จะเลื่อนขึ้นชี้ไปยังตำแหน่งที่แสดงความดันภายในถัง ต่อจากนั้นเปิดลิ้นแก๊สออก (outlet valve) เข็มบนมาตรวัดความดันแก๊สออกจะชี้ไปยังตำแหน่งความดันแก๊สที่ถูกปล่อยออกมาภายนอก จะสังเกตเห็นฟองแก๊สที่หลอดตรวจสอบแก๊สเข้า ความดันแก๊สออกจะคงที่เมื่อมีฟองแก๊สผุดขึ้นที่หลอดควบคุมความดันแก๊ส

4. ปรับระดับของเหลวในหลอดควบคุมความดัน จะได้ความแตกต่างของของเหลวในหลอดแก้วรูปตัวยูโดยเริ่มจากค่าสูงสุด แล้วบีบท่อพลาสติกที่บรรจุฟองสบู่ด้านล่างของหลอดวัดปริมาณการไหลของแก๊สจนระดับน้ำสบู่อยู่เหนือท่อแก๊สเข้า แก๊สที่ผ่านมาจากหลอดแก้วรูปตัวยูจะดันฟองสบู่ให้ลอยขึ้นตามท่อ จับเวลาเมื่อฟองสบู่ขึ้นได้ปริมาณ 50 ml ทำ 10 ครั้ง แล้วหาค่าเฉลี่ยของเวลาบันทึกผล

5. ปรับระดับความสูงของของเหลวในหลอดควบคุมความดัน จะทำให้ระดับของของเหลวในหลอดแก้วรูปตัวยูเปลี่ยนแปลงไปโดยปรับอย่างน้อย 5 ค่า แล้วทำเช่นเดียวกับข้อที่ 1-4

6. คำนวณอัตราการไหลของแก๊สจากสมการ $Q = Av$ แล้วเขียนกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างลือกกาลิซึมของอัตราการไหลของแก๊สกับลือกกาลิซึมของความแตกต่างของระดับความสูงของของเหลวในหลอดแก้วรูปตัวยูแล้วทำการ fit graph เพื่อหาความสัมพันธ์เชิงเส้น ($y = mx + c$) จะได้สมการในลักษณะดังต่อไปนี้

$$\log Q = m (\log \Delta H) + c$$

$$\text{เมื่อ } Q = \text{อัตราการไหลของแก๊ส (ml.s}^{-1}\text{)}$$

ΔH = ผลต่างในหลอดแก้วรูปตัวยู (cm)

c = ค่าคงที่

m = ความชัน (slope)

2.2 การเตรียมสารตัวอย่าง (Specimen preparation)

1. สารตัวอย่างได้แก่ โลหะไทเทเนียม ที่มีส่วนประกอบทางอะตอม (atomic composition) ดังตารางที่ 2.1 มีรูปร่างเป็นแท่งกลม (rod shape) ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางประมาณ 2.00 cm. ถูกตัดให้มีความหนาประมาณ 1 mm. ดังรูปที่ 2.3 โดยใช้เครื่องตัดสารที่มีขอบเป็นเพชร(diamond saw)

ตารางที่ 2.1 ส่วนประกอบทางอะตอมของสารตัวอย่าง

Specimen	Ti	Fe	C	O	N	H
Ti	Bal.	0.05	0.05	0.05	0.03	0.015



รูปที่ 2.3 สารตัวอย่างที่ผ่านการตัด

2. ขัดด้วยกระดาษทรายเบอร์ 100, 400 และ 1000 จากนั้นขัดด้วยผงอะลูมินา (alumina) ขนาด 1 และ 0.3 ไมครอน ตามลำดับด้วยเครื่องขัดสารแบบจานหมุนมีผ้าขัด ใช้สำหรับขัดมัน (polishing) เสร็จแล้วล้างคราบไขมันและสิ่งสกปรกด้วยอะซิโตน

2.3 กระบวนการไนไตรด์ (Nitridation process)

สารตัวอย่างถูกนำไปใส่ในที่อุปกรณ์สำหรับ packing สาร จากนั้นนำไปวางใน high alumina porcelain reaction chamber แล้วปิดฝาให้สนิท จากนั้น evacuated อากาศออกโดยใช้ rotary pump ดังรูปที่ 2.4 ซึ่งจะทำให้ภายใน chamber มี absolute pressure เป็น 17.33 kPa แล้ว flow argon gas ที่มี flow rate เท่ากับ $10 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ เข้าสู่ chamber จากนั้นก็ทำการดูดอากาศออกอีกแล้วปล่อย argon gas เข้าไปอีกโดยทำลักษณะเช่นนี้ซ้ำ ๆ กัน 10 ครั้ง เพื่อให้มีอากาศเหลืออยู่ในห้องเผาไหม้ที่น้อยที่สุด (ไม่เกิน 5 ppb) สุดท้ายจึงปล่อย argon gas ให้

ผ่านเข้าสู่ chamber ต่อจากนั้น heat up จนอุณหภูมิถึงตามที่ต้องการ จึงปิด argon gas แล้วปล่อยแก๊สผสมระหว่าง ammonia กับ acetylene เข้าสู่ chamber เพื่อทำการเคลือบ specimens พร้อมกับเริ่มจับเวลา โดยให้ flow rate ของ ammonia gas เท่ากับ 0, 8, 10 และ 12 $\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ และ flow rate ของ acetylene gas คงที่เท่ากับ 0.4 $\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ เมื่อครบ 2 h ทำการปิดแก๊สผสม และเปิด argon gas พร้อมกับปิดสวิตช์ชุดควบคุม furnace รอจนกระทั่งอุณหภูมิลดลงจนถึงอุณหภูมิห้อง จากนั้นนำสารตัวอย่างออกจาก chamber เพื่อเตรียมนำไปทดสอบและวิเคราะห์ต่อไป ในการทดลองได้ทำการเผาสารตัวอย่างในลักษณะโดยควบคุมอุณหภูมิตั้งที่เท่ากับ 1,250 °C



รูปที่ 2.4 เตาเผาสารอุณหภูมิสูงแบบแนวนอน

2.4 การวิเคราะห์สารตัวอย่าง (Specimens analysis)

สารตัวอย่างที่ได้จากการทำ nitridation และไม่ได้ทำ nitridation ถูกนำไปทดสอบ hardness โดยใช้ hardness tester ดังรูปที่ 2.5 โดยใช้ load 50 gf โดยมี dwelling time 5 s ทำการวัดจำนวน 10 ครั้งแล้วหาค่าเฉลี่ย สุดท้ายจึงนำสารตัวอย่างไปวัด XRD ชนิด $\text{Cu} - \text{K}\alpha$ ถ่ายภาพ ด้วย SEM และหาปริมาณธาตุด้วย EDX

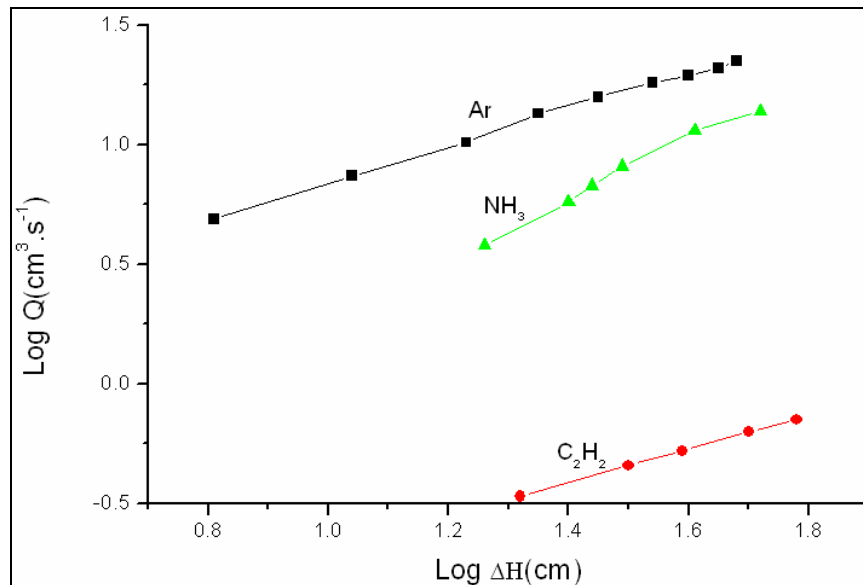


รูปที่ 2.5 Hardness tester

บทที่ 3

ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

3.1 อัตราการไหลของแก๊ส



รูปที่ 3.1 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการไหลของแก๊สกับความแตกต่างของระดับความสูงของของเหลวในหลอดแก้วรูปตัวยู

จากรูปที่ 3.1 สามารถหาความสัมพันธ์ในรูปของสมการเส้นตรงได้ดังนี้

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

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

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

ในการทดลองใช้อัตราการไหลของแก๊สอาร์กอนคงที่เท่ากับ $10 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ และอะซิทีลีน $0.4 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ส่วนแก๊สแอมโมเนียจะเปลี่ยนแปลง ดังนั้นระดับความแตกต่างของความสูงของของเหลวในหลอดแก้วรูปตัวยูสามารถปรับเปลี่ยนได้ตามที่เราต้องการ

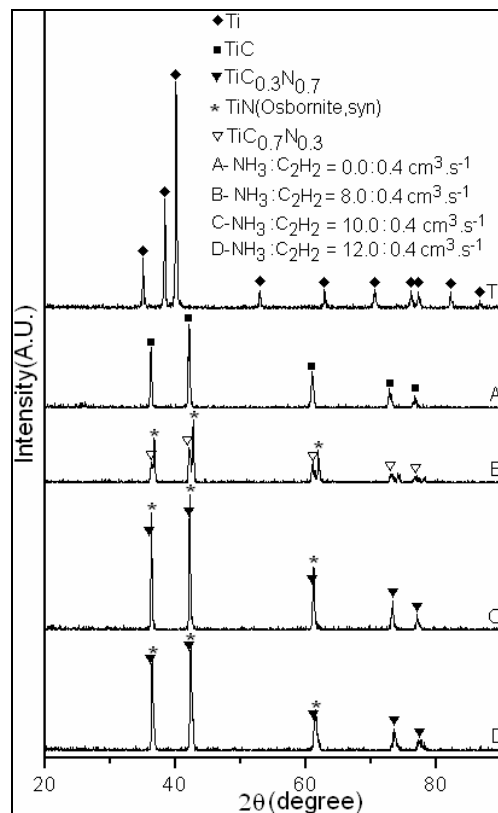
3.2 การวิเคราะห์ XRD (X-ray diffraction analysis)

จากการวิเคราะห์ XRD ได้พบสารประกอบ ดังแสดงในตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 สารประกอบที่ตรวจพบจากการวิเคราะห์ XRD

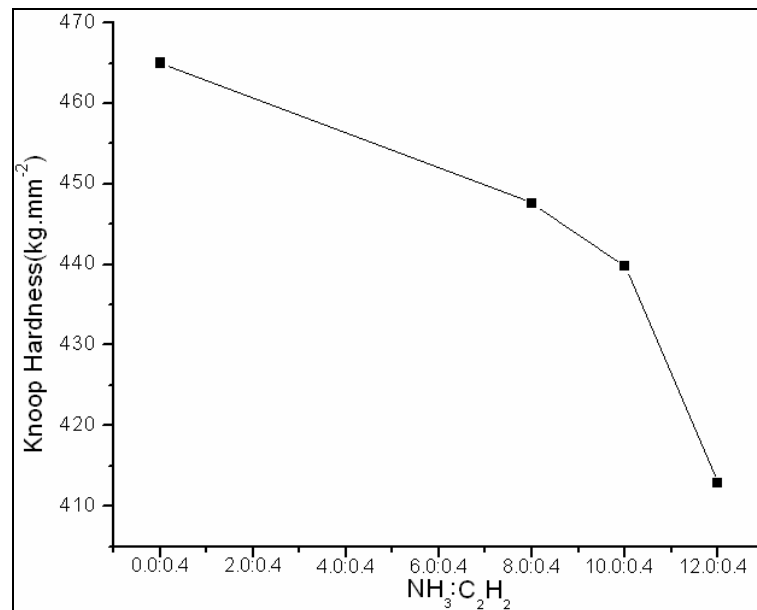
อัตราการไหลของ $\text{NH}_3(\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1})$	สารประกอบที่พบ
0	TiC
8	$\text{TiC}_{0.7}\text{N}_{0.3}$, TiN
10	$\text{TiC}_{0.3}\text{N}_{0.7}$, TiN
12	$\text{TiC}_{0.3}\text{N}_{0.7}$, TiN

จากการวัด XRD พบการเปลี่ยนแปลง phase ของ specimens หลังจากทำ nitride เป็นเวลา 2 h ที่ $1,250^\circ\text{C}$ แสดงดังตารางที่ 3.1 พิจารณาที่อัตราการไหลของแก๊สแอมโมเนีย $0 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ พบเพียง phase ของ TiC เพียง phase เดียวเท่านั้นเนื่องจากไม่ได้ปล่อยแก๊สอะซิทีลีน เมื่อเพิ่มอัตราการไหลของแก๊สแอมโมเนียในการทำ nitridation สูงขึ้นเป็น $8 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ พบ phase ของ $\text{TiC}_{0.7}\text{N}_{0.3}$ และ TiN การที่ไม่พบ TiC เนื่องจาก TiN มีความเสถียร thermodynamically มากกว่า TiC เมื่อเพิ่มอัตราการไหลของแก๊สแอมโมเนียเป็น 10 และ $12 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ พบ phase ของ $\text{TiC}_{0.3}\text{N}_{0.7}$, TiN ดังแสดงในรูปที่ 3.2



รูปที่ 3.2 XRD ของ Ti ก่อนและหลังการทำไนไตรเดชัน

3.3 ความแข็ง Knoop (Knoop hardness)

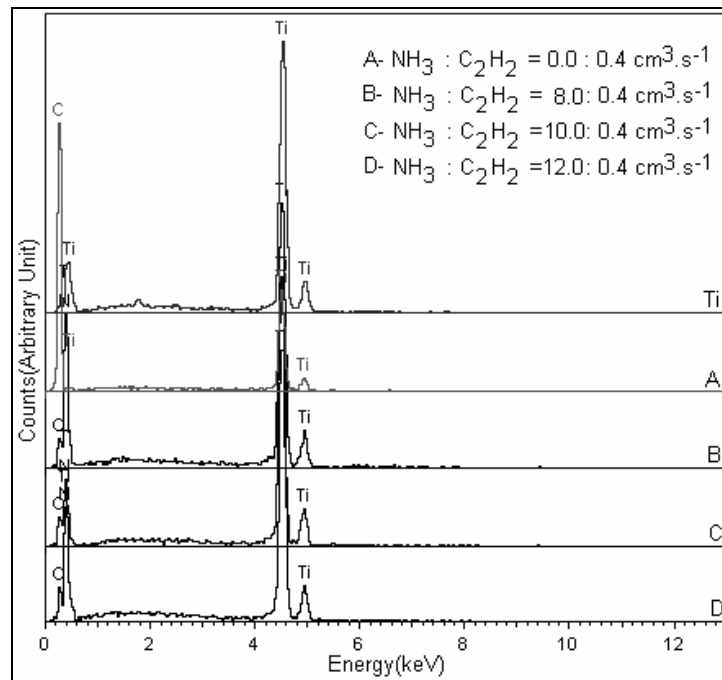


รูปที่ 3.3 Average Knoop hardness of specimens

จาก รูปที่ 3.3 แสดงค่า HK ของสารตัวอย่าง ที่ load 50 gf dwelling time 5 วินาที ค่า HK ของสารตัวอย่าง ที่ไม่ได้ทำ nitride เป็น $136.8 \pm 12.4 \text{ kg.mm}^{-2}$ จากกราฟเมื่อเพิ่ม อัตราการไหลของแก๊สแอมโมเนีย ค่า HK ลดลงแบบพาราโบลา ค่า HK สูงสุดเท่ากับ $465.0 \pm 33.2 \text{ kg.mm}^{-2}$ ซึ่งมีค่ามากกว่าเป็น 3.4 เท่าของสารตัวอย่างที่ไม่ได้ทำ nitride การลดลงของ HK เป็นเพราะ การเปลี่ยนแปลงเฟสจาก TiC เป็น TiCN และ TiN ซึ่งทั้งสองเฟสมีความแข็งน้อยกว่า TiC

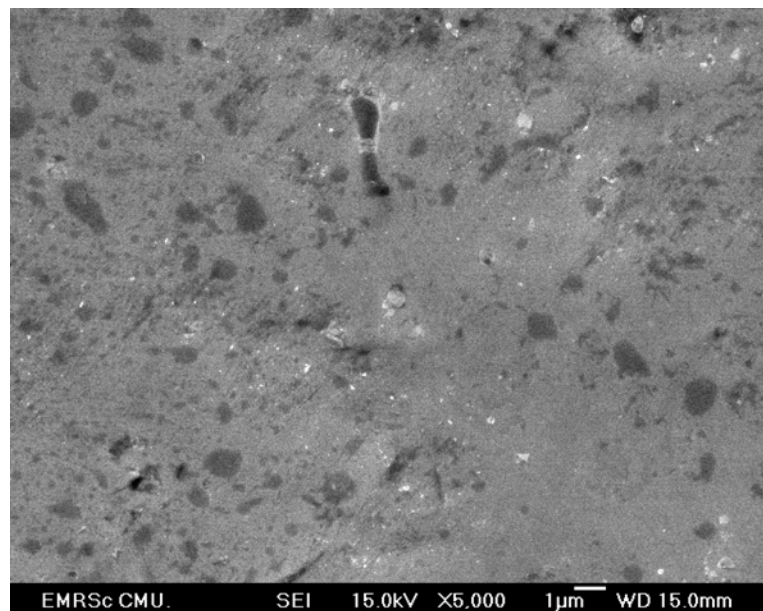
3.4 การวิเคราะห์ EDX (EDX analysis)

จากรูปที่ 3.4 เป็นกราฟแสดงการวิเคราะห์ EDX ของสารตัวอย่างก่อนและหลังการทำ nitride จากการวิเคราะห์พบว่า สารตัวอย่างก่อนทำ nitride พบธาตุ Ti เพียงธาตุเดียวซึ่งก็ สอดคล้องกับความเป็นจริง ส่วนสารตัวอย่างที่ทำ nitride ก็พบทุกธาตุที่เป็นส่วนประกอบของ สารที่เกี่ยวข้องยกเว้น H ซึ่งเป็นธาตุที่เบาจึงไม่สามารถตรวจพบได้

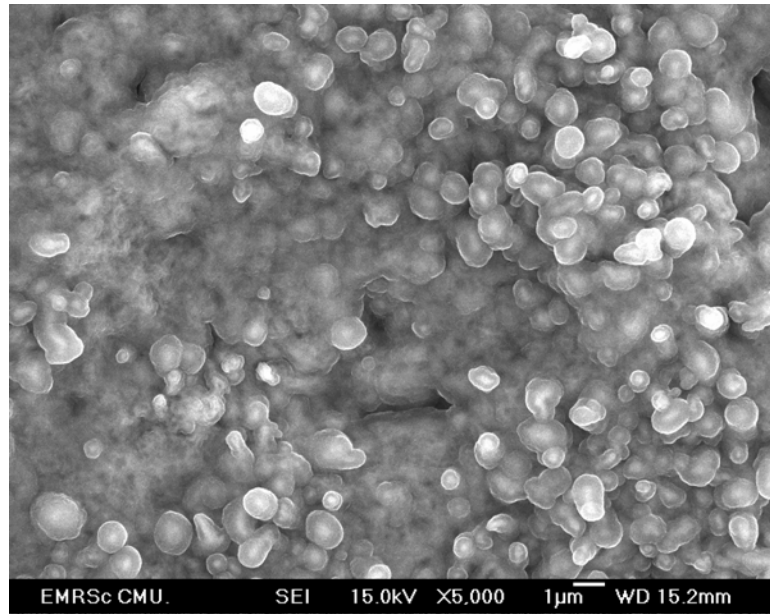


รูปที่ 3.4 EDX spectra ของ as-received Ti และ Ti ที่ผ่านการทำ nitride ที่ 1,250 °C เป็นเวลา 2 h ในอัตราส่วนของแก๊ส $\text{NH}_3 : \text{C}_2\text{H}_2$ คือ 0 : 0.4, 8 : 0.4, 10 : 0.4 และ 12 : 0.4.

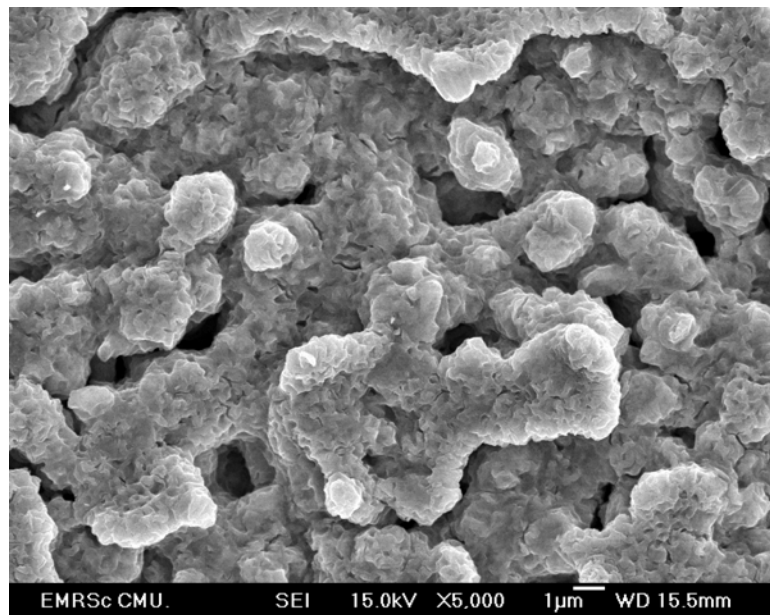
3.5 การวิเคราะห์ SEM (SEM analysis)



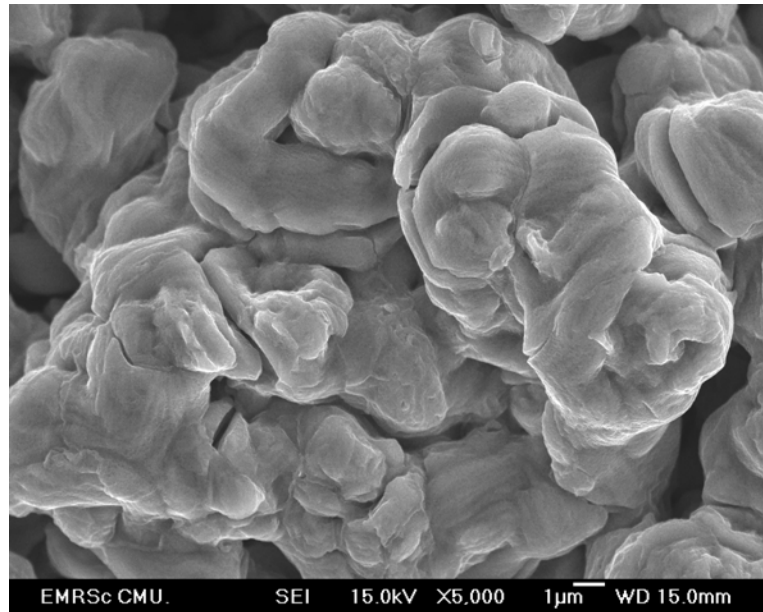
(ก)



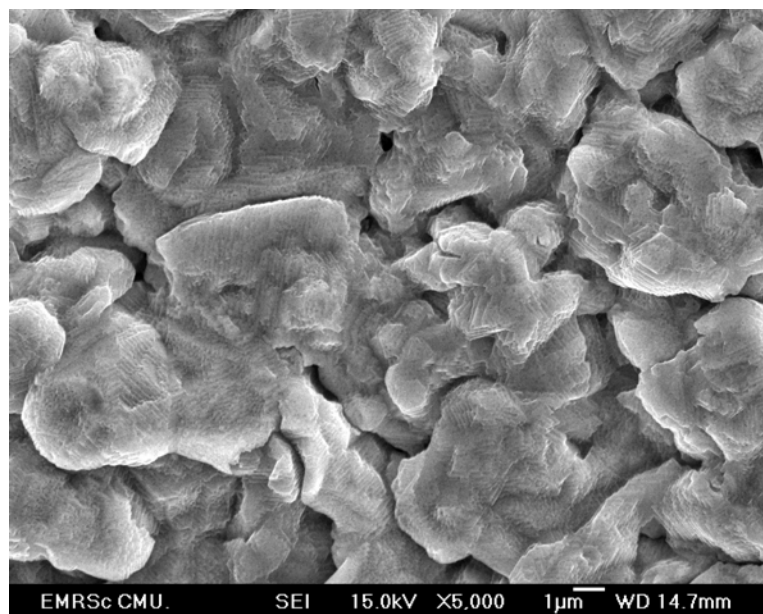
(a)



(b)



(ง)



(จ)

รูปที่ 3.5 SEM micrographs ของ (ง) as-received Ti, และ (ข-จ) Ti ไนไตรต์ที่ 1,250 °C เป็นเวลา 2 h ในอัตราส่วนของแก๊ส $\text{NH}_3 : \text{C}_2\text{H}_2$ เป็น 0 : 0.4, 8 : 0.4, 10 : 0.4 และ 12 : 0.4 ตามลำดับ

จากรูปที่ 3.5 เป็นคุณลักษณะพื้นผิวของสารตัวอย่างก่อนและหลังกระบวนการไนไตรต์ที่ 1,250 °C เป็นเวลา 2 h พื้นผิวของสารตัวอย่างแสดงถึง rough surface และยังหมายถึงการเกิดปฏิกิริยาของ Ti กับแก๊สแบบสุ่มซึ่งจะสะท้อนไปถึงคุณสมบัติทาง tribological และ hardness ของสารตัวอย่างอีกด้วย

บทที่ 4

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

4.1 สรุปผลการทดลอง

การปรับปรุงสมบัติผิวของโลหะไทเทเนียมด้วยการไนไตรเดชันโลหะ-แก๊สโดยตรง ที่อุณหภูมิ $1,250^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยแก๊สผสมระหว่างอะซิทีลีนกับแอมโมเนีย ในอัตราส่วน 0 : 0.4 ถึง 12 : 0.4 ประสบความสำเร็จโดยที่สามารถเพิ่มความแข็งของสารตัวอย่างได้ถึง 3.4 เท่าของสารตั้งต้น นอกจากนั้นยังพบเฟสของ TiCN, TiC และ TiN ซึ่งจะเป็นตัวควบคุมสมบัติผิวของสารให้ดีขึ้นอีกด้วย

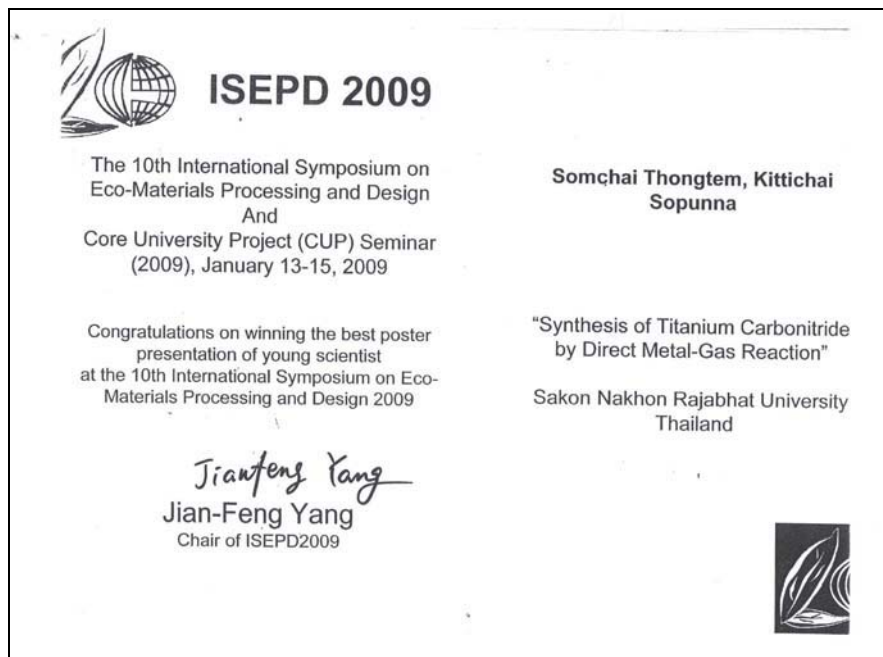
4.2 ข้อเสนอแนะ

- 4.2.1 ควรจะวิเคราะห์ความสึกหรอด้วยเพื่อศึกษาสัมประสิทธิ์ของความเสียดทาน
- 4.2.2 ควรจะลดความขรุขระของพื้นผิวลงซึ่งจะช่วยให้สมบัติผิวดีขึ้น

หนังสืออ้างอิง

1. Qi, F., Leng, Y.X., Huang, N., Bai, B., Zhang, P.Ch. : Surface Modification of 17-4PH Stainless Steel by DC Plasma nitriding and Titanium Nitride Film Duplex Treatment. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 2007; 257: 416-419.
2. Hsyi-En, C., Wen-Jen, L. :Properties of TiN Films Grow by Atomic-layer Chemical Vapor Deposition with a modified gaseous-plus sequence. Materials Chemistry and Physics 2006; 97: 315-320.
3. Sa'nchez, O., Herna'ndez-Ve'lez, M., Navas, D., Auger, M.A., Baldonado, J.L., Sanz, R., Pirola, K.R., Va'zquez, M. :Functional Nanostructured Titanium Nitride Films Obtained by Sputtering Magnetron. Thin Solid Films 2006; 495: 149-153.
4. Agnieszka Maranda-Niedbala, Robert Nowakowski. :AFM of titanium nitride layers prepared under glow discharge condition. Journal of Alloys and Compounds 2006; 424, 272-278.
5. Nolan, D., Huang, S.W., Leskovsek, V., Braun, S. :Sliding Wear of Titanium Nitride Thin Films Deposited on Ti-6Al-4V Alloys by PVD and Plasma Nitriding Processes. Surface & Coating Technology 2006; 200: 5698-5705.
6. Sopunna, K., Thongtem, T., McNallan M., Thongtem, S.: Surface Modification of γ -TiAl Alloys by the Nitridation. Surface Science 2004; 566-568 : 810-815.
7. Sopunna, K., Thongtem, T., McNallan M., Thongtem, S. :Formation of Titanium Nitride on γ -TiAl Alloys by Direct Metal-gas Reaction. Journal of Materials Science 2006; 41: 4654-4662.

Output จากโครงการวิจัยที่ได้รับทุนจาก สกว.



รูปที่ 0.1 รางวัลจากการนำเสนอผลงานประเภทโปสเตอร์ในงาน ISEPD 2009 ที่ประเทศจีน

Synthesis of Titanium Carbonitride by Direct Metal-Gas Reaction

Kittichai Sopunna^{1*}, Somchai Thongtem²

1 : Faculty of Science and Technology, Sakon Nakhon Rajabhat University, Sakon Nakhon 47000, Thailand.

2 : Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand.

E-mail : ksopunna@yahoo.com

*Corresponding author



Abstract

Titanium carbonitride was synthesized by the 1,250 °C reaction of acetylene and ammonia mixtures with 99.7% titanium for 2 h. Flow rate of acetylene was set constantly at 0.4 cm³.s⁻¹ but ammonia was varied flow rate range 0-12 cm³.s⁻¹. The samples were then characterized by Knoop hardness(HK) tester, a scanning electron microscope(SEM), an X-ray diffractometer(XRD) and energy dispersive X-ray(EDX). The XRD patterns showed that TiCN, TiN and TiC phases which was in agreement with the EDX results. The SEM micrographs of the nitride, carbide and carbonitride showed a rough surface.

Keywords : carbonitridation, direct metal-gas carbonitridation, synthesis, knoop hardness

Experimental Procedure : Titanium used for the experiment were supplied as 20.0 mm diameter rods, were cut into 1-2 mm thick disks, polished down to 0.3 micron alumina powder and degreased with alcohol. They were put in a high temperature reaction chamber made of quartz as shown in Fig 1. The air was removed by evacuation to 17.33 kPa absolute pressure and purified argon was slowly fed into the chamber. The process was repeated ten times. The residual content of oxygen in the chamber before starting the carbonitridation was calculated using the equation of state of an ideal gas and 20 vol % O₂ in ambient atmosphere and found to be not more than 5 ppb. Titanium were heated in argon flowing at 10 cm³.s⁻¹ until the test temperature was obtained. Then the acetylene and ammonia was fed into the chamber. The flow rate of acetylene was set constantly at pressure 0.4 cm³.s⁻¹ but ammonia was varied flow rate at 0, 8, 10 and 12 cm³.s⁻¹. The carbonitridation proceeded for 2 h.

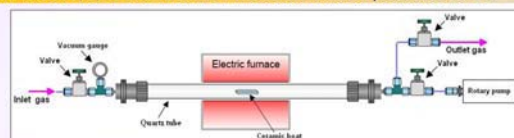


Fig. 1 High temperature reaction chamber.

Results, Discussion and Conclusion : By using 50 gf load, the HK values for the substrate (Fig. 2) without carbonitridation were 136.8 ± 12.4 kg.mm⁻². The maximum HK values of the samples carbonitrided at 0 cm³.s⁻¹ flow rate of ammonia gas were 465.0 ± 33.2 kg.mm⁻². The maximum HK values for the samples was 3.4 times of the substrate.

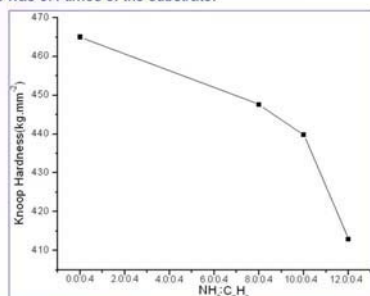


Fig. 2 Knoop hardness of titanium with 1,250 °C carbonitridation for 2 h.

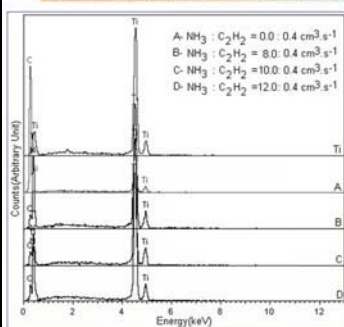


Fig. 3 EDX spectra of as-received Ti and Ti with 1,250 °C and 2 h processing in NH₃:C₂H₂ ratios of 0:0.4, 8:0.4, 10:0.4 and 12:0.4.

By using EDX, elemental spectra of the samples before and after processing at 1,250 °C for 2 h are shown in Fig 3. Before processing, only Ti was detected. After processing in C₂H₂, Ti and C were detected. When N was added to the system, additional N was detected. H is a light element; therefore, it was not detected.

XRD spectra detected TiC, TiN and TiCN phases as shown in Fig 4. At concentration of NH₃ 0 cm³.s⁻¹, only TiC phase was detected. The temperature and flow rate of acetylene could be form TiC phase.

At concentration of NH₃ 8 cm³.s⁻¹, TiC_{0.7}N_{0.3} and TiN phases were detected. Moreover, at concentration of NH₃ 10 and 12 cm³.s⁻¹, TiC_{0.3}N_{0.7} and TiN phase was detected as well.

The surface of the samples are shown in Figs 5. The layers are irregular showing that the reactive gas reacted with the Ti at random. This random reaction leads to surface roughness which reflects the tribological properties of the samples.

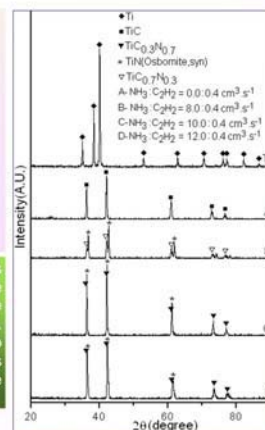


Fig.4 XRD spectra of titanium with 1,250 °C carbonitridation for 2 h.

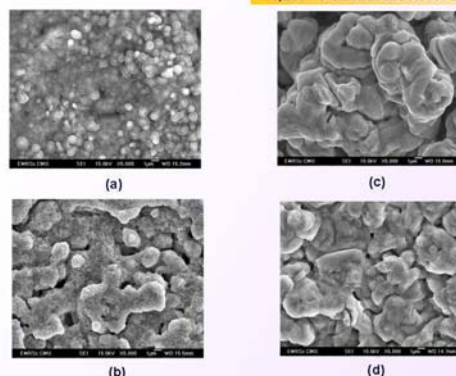


Fig. 5 SEM of (a) NH₃ 0 cm³/s, (b) NH₃ 8 cm³/s, (c) NH₃ 10 cm³/s and (d) NH₃ 12 cm³/s with 1,250 °C carbonitridation for 2 h.

Acknowledgements

The research was supported by the Thailand Research Fund(TRF), Bangkok, Thailand. I am grateful to Sakon Nakhon Rajabhat University for providing the research facility and Professor Dr. S. Thongtem, Department of Physics, Faculty of Science, Chiang Mai University, for consultation to research.

References

- [1] R. Aghababazadeh, A. R. Mirhabibi, B. Rand, S. Banijamali, J. Pourasad, M. Ghahari, Surface Science, 601(2007)2681.
- [2] M. Leparoux, Y. Kihn, S. Paris, C. Schreuders, Int J Refract Met Hard Mater, 26(2008)277.
- [3] Powder Diffraction File, JCPDS Internat. Centre Diffraction, PA 19073-3273, U.S.A., (2001).
- [4] B. Zhao, J. Sun, J.S.Wu & Z.X. Yuan, Scripta Mater., 46(2002)581.
- [5] K. Sopunna, T. Thongtem, M. McNallan, S. Thongtem, Surface Science, 566-568(2004)811.
- [6] K. Sopunna, T. Thongtem, M. McNallan, S. Thongtem, J Mater Sci, 41(2006)4661.
- [7] C.E.Wicks, F.E.Block, Therm. Prop. 65 Elements-Their Oxides, Halides, Carbides & Nitrides, U.S. Gov. Print. Office, Washington, (1963)13&124.

รูปที่ 0.2 โปสเตอร์ที่นำเสนอในงาน ISEPD 2009 ที่ประเทศจีน



รูปที่ ๐.๓ เกียรติบัตรในการนำเสนอแบบปากเปล่าในงาน NCST 2009
ที่มหาวิทยาลัยราชภัฏสกลนคร

**FABRICATION AND CHARACTERIZATION OF TITANIUM CARBONITRIDE
BY DIRECT METAL-GAS REACTION**

Kittichai Sopunna^{1*} and Somchai Thongtem²

*1 : Faculty of Science and Technology, Sakon Nakhon Rajabhat University,
Sakon Nakhon 47000, THAILAND.*

2 : Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, THAILAND.

Abstract

Titanium carbonitride was fabricated by the 1,250 °C reaction of acetylene and ammonia mixtures with 99.7% titanium for 2 h. Flow rate of acetylene was set constantly at $0.4 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ but ammonia was varied flow rate range $0-12 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. The samples were then characterized by Knoop hardness(HK) tester, a scanning electron microscope(SEM),an X-ray diffractometer(XRD) and energy dispersive X-ray(EDX). The XRD patterns showed that TiCN, TiN and TiC phases which was in agreement with the EDX results. The SEM micrographs of the nitride, carbide and carbonitride showed a rough surface.

Keywords : carbonitride, direct metal-gas reaction, fabrication, knoop hardness

* Corresponding author : Kittichai Sopunna
E-mails : ksopunna@yahoo.com

รูปที่ 0.4 บทความที่ได้รับเชิญในการนำเสนอแบบปากเปล่าในงาน NCST 2009
ที่มหาวิทยาลัยราชภัฏสกลนคร

Hardness-improvement of titanium using a benign environment process

Kittichai Sopunna^{1,} and Somchai Thongtem^{2,*}*

1. Department of Physics, Faculty of Science and Technology, Sakon Nakhon Rajabhat University, Sakon Nakhon 47000, Thailand

2. Department of Physics, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand

Hardness of 99.7% titanium was improved in acetylene-ammonia mixtures at 1,250 °C for 2 h. The flow rate of acetylene was set constantly at $0.4 \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$, but those of ammonia were varied over the range of $0\text{-}12 \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$. By using an X-ray diffractometer (XRD) and an energy dispersive X-ray (EDX) analyzer, TiC, TiN, $\text{TiC}_{0.7}\text{N}_{0.3}$ and $\text{TiC}_{0.3}\text{N}_{0.7}$ phases with the corresponding elements were detected. Knoop hardness (HK) of the sample was at the highest when it was processed in only acetylene. Their hardness values were decreased, but their surfaces became rougher, due to the increase of ammonia flow rates.

KEY WORDS: TiC, TiN, $\text{TiC}_{0.7}\text{N}_{0.3}$, $\text{TiC}_{0.3}\text{N}_{0.7}$, Knoop hardness

1. Introduction

Titanium has shown the potential for extensive using as processing and operating parts in industries and medicine, due to their low density, high temperature strength and high resistance to oxidation. However, titanium has poor surface properties at high temperature and is very limited ductility at room temperature. Recently, the need for new types of materials with special characteristics has become a major aspect. Research in the field of advanced ceramics has focused on the exploration of new

1,* Dr. Kittichai Sopunna and 2,* Prof. Dr. Somchai Thongtem
E-mail: ksopunna@yahoo.com ; schthongtem@yahoo.com

routes to produce non-oxide materials, such as carbides, nitrides, borides and sulfides^[1,2,3]. Among transition metals, titanium carbide and nitride may be used for improvement the poor surface properties due to their high hardness, wear resistance and chemical inertness^[4,5]. Coatings of titanium nitride, carbide and carbonitride can be made by chemical vapor deposition (CVD) or physical vapor deposition (PVD). The CVD and PVD of titanium are rather expensive. They need very low vacuum systems and toxic chemicals. Titanium carbide, nitride and carbonitride can be formed by direct metal-gas reaction which is an inexpensive and non-toxic process. The purpose of the present research is to improve hardness of titanium using the simple process which is benign to environment. It can be done on a large scale as well.

2. Experimental

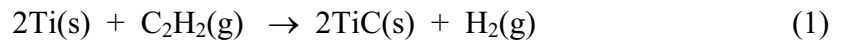
The 20.0 mm diameter rods of titanium (99.7%) were cut into 1-2 mm thick disks, polished down to 0.3 micron alumina powder and degreased with alcohol. Each of them was put in a high temperature reaction chamber made of quartz as shown in Fig 1. The air was removed by evacuation to 17.33 kPa absolute pressure, and purified argon was slowly fed into the chamber. The process was repeated ten times. The residual content of oxygen in the chamber before starting the reaction was calculated using the equation of state of an ideal gas and 20 vol % O₂ in ambient atmosphere, and found to be not more than 5 ppb. Each of the samples was heated in 10 cm³.s⁻¹ argon until the test temperature was obtained. Then 0.4 cm³.s⁻¹ acetylene and 0, 8, 10 and 12 cm³.s⁻¹ ammonia were fed into the chamber. The process proceeded at 1,250 °C for 2 h. At the end of the process, the furnace, ammonia and acetylene were turned off. The samples were cooled down to room temperature and

brought for further analysis using a Knoop hardness tester (MXT- α 7 Matsuzawa Seiki), XRD (XRD BRUKER AXS company series D8 ADVANCE) in combination with JCPDS software^[6], and SEM equipped with EDX (Jeol : JSM-6335F).

3. Results and Discussion

3.1 XRD

The samples were analyzed using an XRD and the spectra are shown in Fig 2. Before processing, Ti was detected (JCPDS number 44-1294)^[7,8]. Nitride, carbide and carbonitrides were produced in the mixture of acetylene and ammonia gases at 1,250 °C for 2 h. At $\text{NH}_3 : \text{C}_2\text{H}_2 = 0 : 0.4$, only TiC phase was detected (JCPDS number 02-1179)^[7,8,9]. Ti reacted with C_2H_2 to form TiC



TiC(s) deposited on the titanium surfaces, and H_2 and residual of C_2H_2 were drained off into the surrounding atmosphere^[10].

When NH_3 was added to the C_2H_2 gas system, NH_3 and C_2H_2 reacted with Ti to form nitride and carbonitride phases as explained below. At a temperature of 1,250 °C, TiN ($\Delta G_{\text{TiN}} = -195 \text{ kJ.mol}^{-1}$) is a little more thermodynamically stable than TiC ($\Delta G_{\text{TiC}} = -167 \text{ kJ.mol}^{-1}$)^[11,12]. At $\text{NH}_3 : \text{C}_2\text{H}_2 = 8 : 0.4$, TiN and $\text{TiC}_{0.7}\text{N}_{0.3}$ phases were detected (JCPDS numbers 06-0642 for TiN, and 42-1489 for $\text{TiC}_{0.7}\text{N}_{0.3}$)^[7,8,13]. At this stage, Ti reacted with NH_3 to produce TiN^[14,15]. Due to the equilibrium of Ti, NH_3 and C_2H_2 , $\text{TiC}_{0.7}\text{N}_{0.3}$ was produced and detected as well. When NH_3 flow rates were increased to 10 and 12 $\text{cm}^3.\text{s}^{-1}$ TiN and $\text{TiC}_{0.3}\text{N}_{0.7}$ phases were detected (JCPDS number 42-1488 for $\text{TiC}_{0.3}\text{N}_{0.7}$)^[7,8,16].

3.2 Knoop Hardness

Knoop hardness (HK) of the samples was measured ten times using 5 s dwelling time and 50 gf load. Average value was calculated and is shown in Fig 3. HK value of the substrate before processing was $136.8 \pm 12.4 \text{ kg.mm}^{-2}$. For the present research, HK was successfully improved by the carburization and carbonitridation. It was decreased with the increase in the NH_3 flow rates. At $\text{NH}_3 : \text{C}_2\text{H}_2 = 0 : 0.4$, HK value of the sample was the maximum at $465.0 \pm 33.2 \text{ kg.mm}^{-2}$ (3.4 times of the substrate), due to TiC formation on its surface. This shows that TiC played the role in improving hardness of the substrate^[17].

When NH_3 flow rates were added and gradually increased from 0 to $12 \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$, HK values were parabolically decreased with an increase in the NH_3 flow rates. It shows that hardness of the samples was controlled by the formation of new phases deposited on the substrates. Therefore, HK values were controlled by the flow rate of NH_3 gas, which led to different deposited phases on the substrates^[18].

3.3 EDX

By using EDX, elemental spectra of the samples before and after processing at $1,250^\circ\text{C}$ for 2 h are shown in Fig 4. Before processing, only Ti was detected. After processing in C_2H_2 , Ti and C were detected^[19]. When N was added to the system, additional N was detected^[20]. H is a light element; therefore, it was not detected.

3.4 SEM

Surfaces of the samples are shown in Fig 5. The layers are irregular showing that the reactive gases reacted with Ti at random. This random reaction leads to surface roughness which reflects their tribological properties. It is worth noting that surface roughness was increased with the increase in the ammonia flow rates. At this stage, more products were deposited on the substrates.

4. Conclusions

Hardness of Ti was successfully improved by the 1,250 °C processing in acetylene and ammonia mixtures ranging from NH₃ : C₂H₂ ratios of 0 : 0.4 to 12 : 0.4 for 2 h. The maximum HK value of the sample was 3.4 times of the substrate, when it was processed in 0.4 cm³.s⁻¹ C₂H₂. HK values were decreased with the increase of ammonia flow rates. It was caused by the formation of carbonitrides analyzed using XRD and EDX. SEM micrographs show that their surfaces are covered with the deposited phases of nitride, carbide and carbonitrides reflecting the surface properties.

Acknowledgement

We are very grateful to the Thailand Research Fund (TRF), Bangkok, for funding the research, and to Sakon Nakhon Rajabhat University, and Department of Physics, Faculty of Science, Chiang Mai University, for providing the research facilities.

REFERENCES

- [1] R. Aghababazadeh, A. R. Mirhabibi, B. Rand, S. Banijamali, J. Pourasad and M. Ghahari: *Surf. Sci.*, 2007, 601, 2881.
- [2] I. A. Podchernyaeva, A.D. Panasyuk, Yu. I. Evdokimenko, V. M. Kisel', V. P. Katashinskii, A. A. Korol'. G. A. Frolov and A. I. Yuga: *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 2001, 40, 247-248.
- [3] A. Jha and S. J. Yoon: *J. Mater. Sci.*, 1999, 34, 307
- [4] M. Leparoux, Y. Kihn, S. Paris and C. Schreuders: *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, 2008, 26, 277.
- [5] W. Jun, L. Ying, Z. Ping, P. Jiancai, Y. Jinwen and T. Minjing: *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, 2009, 27, 9.
- [6] Powder Diffract. File: *JCPDS Internat. Centre Diffract. Data*, PA 19073-3273,

U.S.A., (2001).

- [7] Philips Analytical B. V.: *X'Pert HighScore*, Computer Software, Koninklijke Philips Electronics N. V., 2001, CD-ROM.
- [8] JCPDS-ICDD PDF-2. Computer Software: *JCPDS - International Centre for Diffraction Data*, 2001, CD- ROM.
- [9] C. Han and M. Kong: *Materials & Design*, 2009, 30, 1205-1208.
- [10] K. Sopunna, T. Thongtem, M. McNallan and S. Thongtem: *Surf. Sci.*, 2004, 566-568, 811.
- [11] C.E.Wicks and F.E.Block: *Therm. Prop. 65 Elements-Their Oxides, Halides, Carbides& Nitrides*, U.S. Gov. Print. Office, Washington, 1963, 13&124.
- [12] O. Kubaschewski and C.B. Alcock: *Metal. Thermochem.*, 5th ed., Pergamon Press, N.Y., 1983, 378.
- [13] S. Zhou, W. Zhou and W. Xiong: *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, 2009, 27, 26-32.
- [14] B. Zhao, J. Sun, J.S.Wu and Z.X. Yuan: *Scripta Mater.*, 2002, 46, 581.
- [15] K. Sopunna, T. Thongtem, M. McNallan, S. Thongtem: *J. Mater. Sci.*, 2006, 41, 4661.
- [16] D.P. Xiang, Y. Liu, M.J. Tu, Y.Y. Li and W.P. Chen, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, 2009, 27, 111-114.
- [17] H. Zhang, J. Yan, X. Zhang and S. Tang: *J. Refract. Met. Hard Mater.*, 2006, 24, 239.
- [18] M. Rebelo de Figueiredo, J. Neidhardt, R. Kaindl, A. Reiter, R. Tessadri and C. Mitterer: *Wear*, 2008, 265, 531.
- [19] N. Liu, X. Liu, X. Zhang and L. Zhu: *Mater. Characterization*, 2008, 59, 1443.

[20] K. Yang, S. Yu, Y. Li and C.Li: *Applied Surf. Sci.*, 2008, 254, 5026.

Figure and table captions list here

Fig. 1 High temperature reaction chamber.

Fig. 2 XRD spectra of Ti before and after processing at 1,250 °C for 2 h.

Fig. 3 Knoop hardness of titanium at different flow rate ratios of NH₃ to C₂H₂.

Fig. 4 EDX spectra of as-received Ti and Ti with 1,250 °C and 2 h processing in
NH₃ : C₂H₂ ratios of 0 : 0.4, 8 : 0.4, 10 : 0.4 and 12 : 0.4.

Fig. 5 SEM micrographs of (a) as-received Ti, and (b-e) Ti with 1,250 °C and 2 h
processing in NH₃ : C₂H₂ ratios of 0 : 0.4, 8 : 0.4, 10 : 0.4 and 12 : 0.4,
respectively.

Figure list□

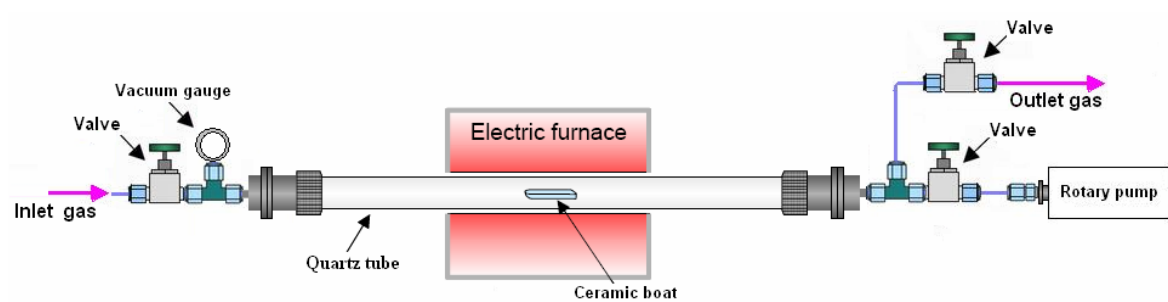


Fig. 1

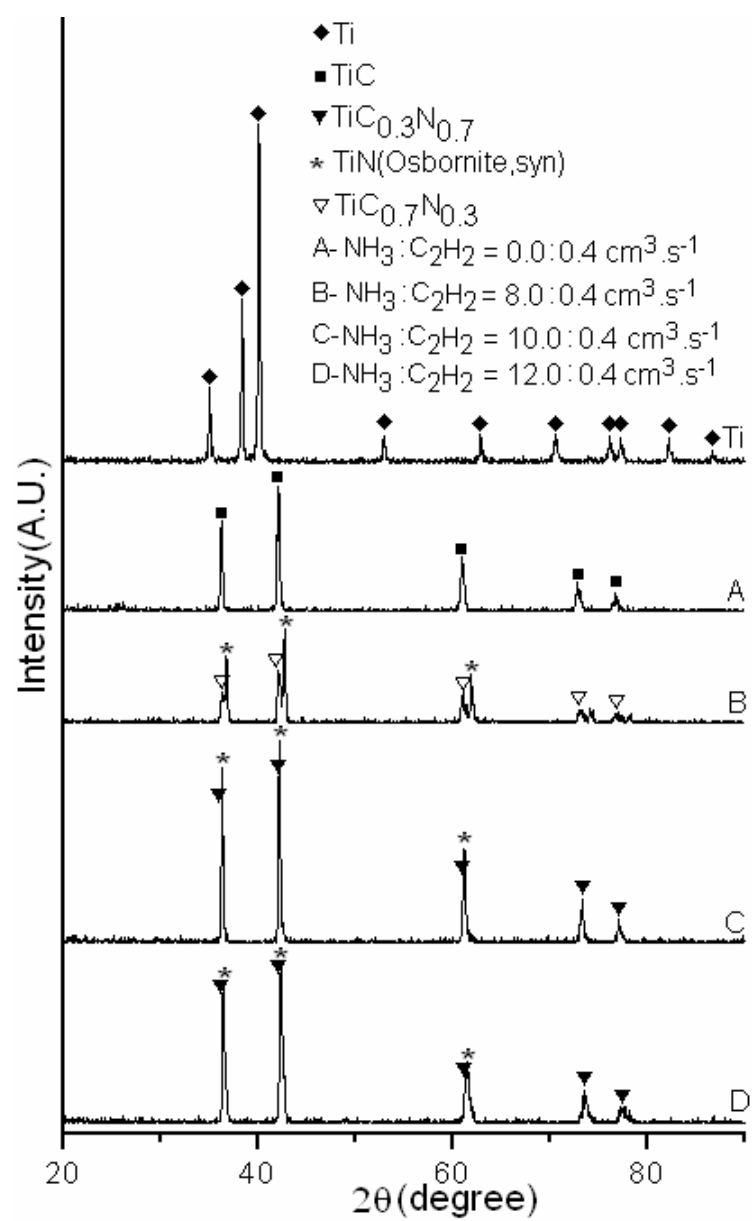


Fig. 2

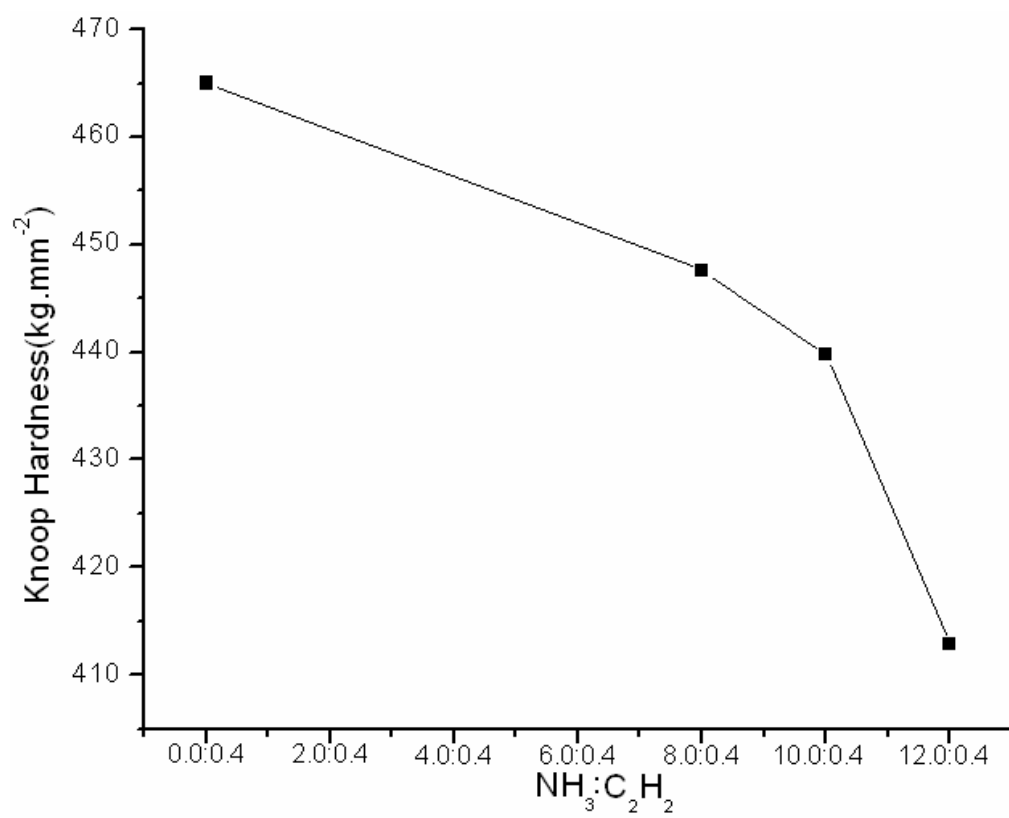


Fig. 3

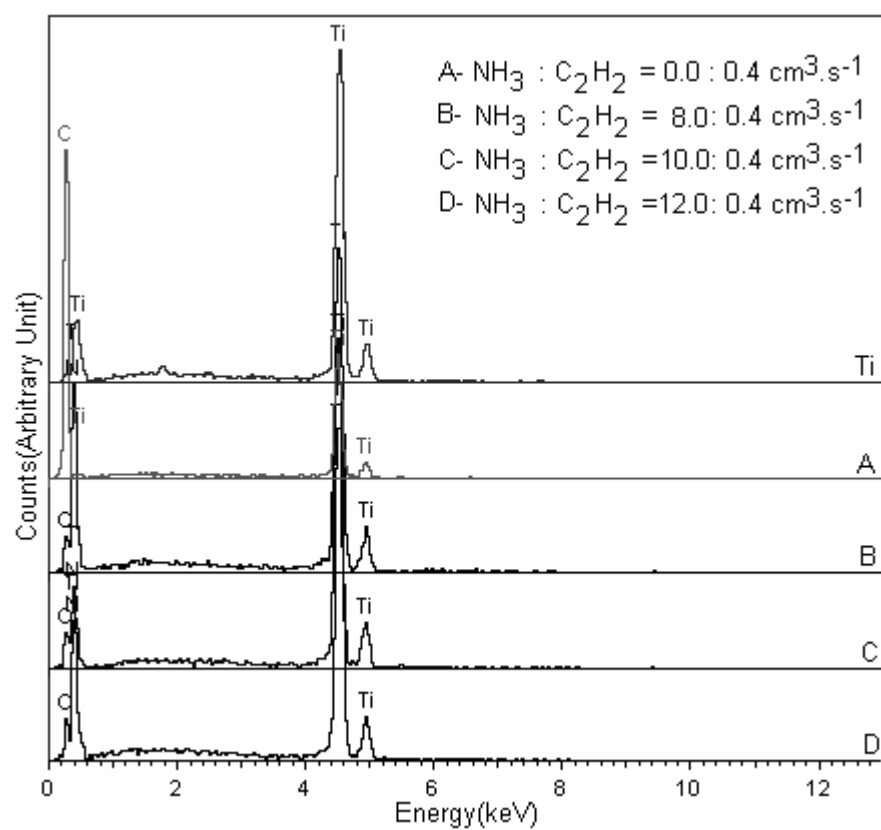


Fig. 4

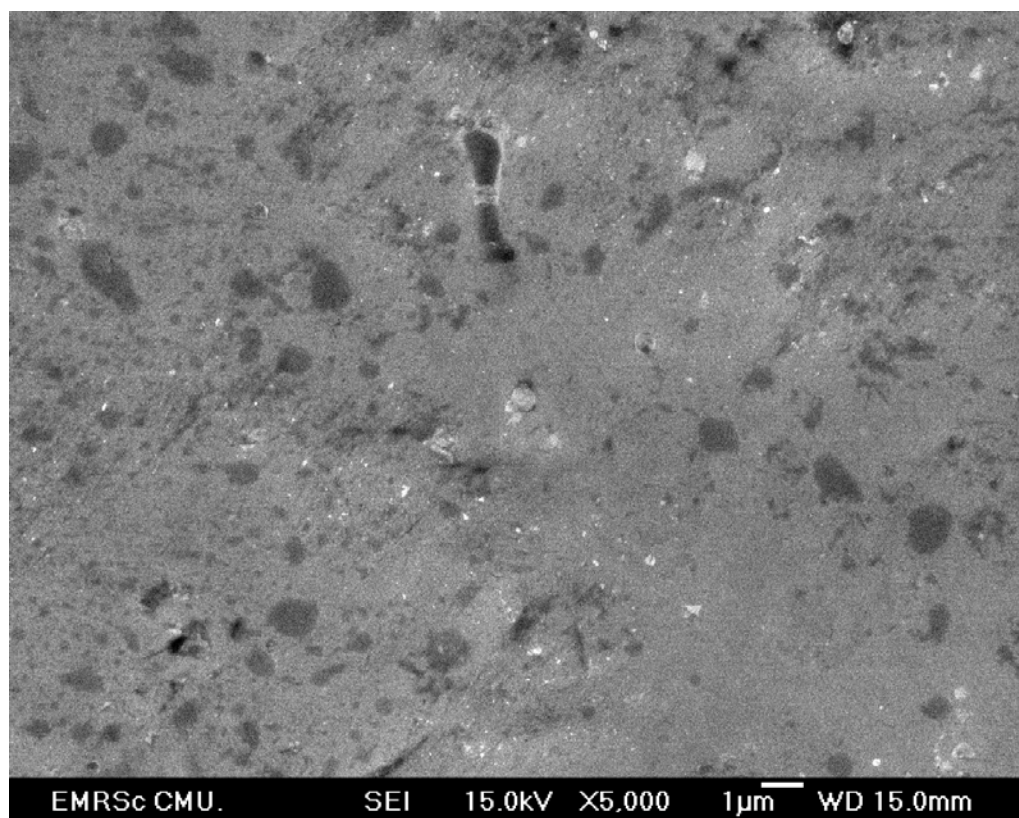


Fig. 5(a)

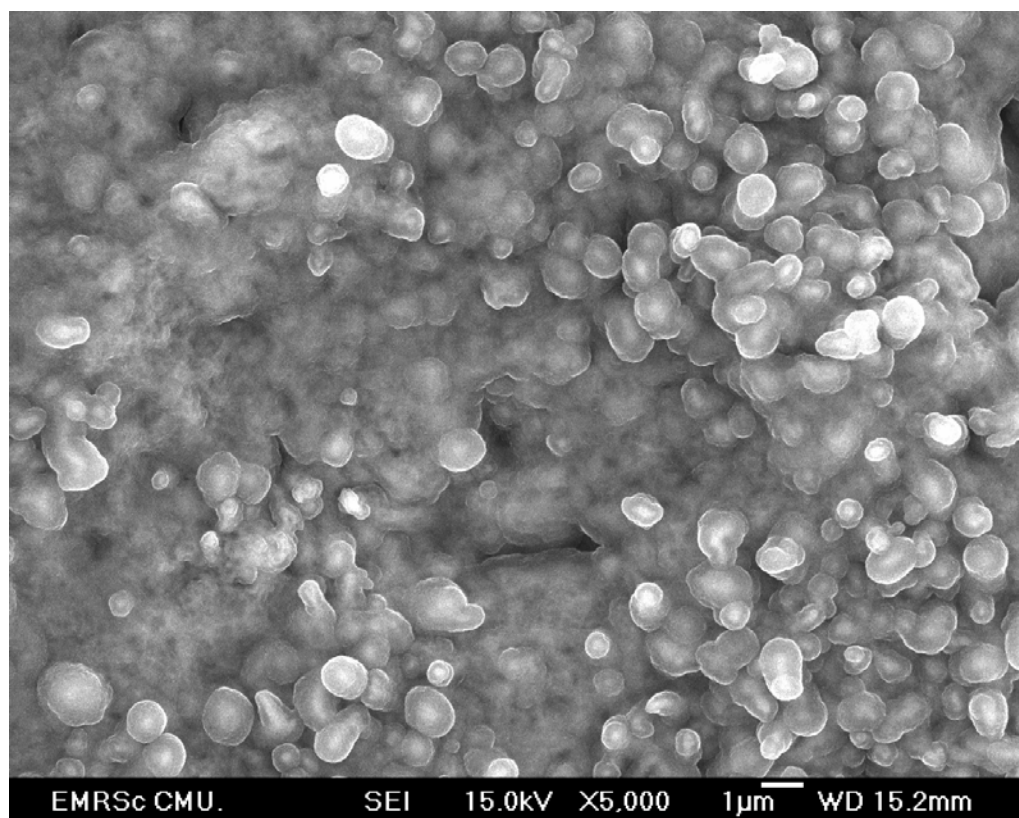


Fig. 5(b)

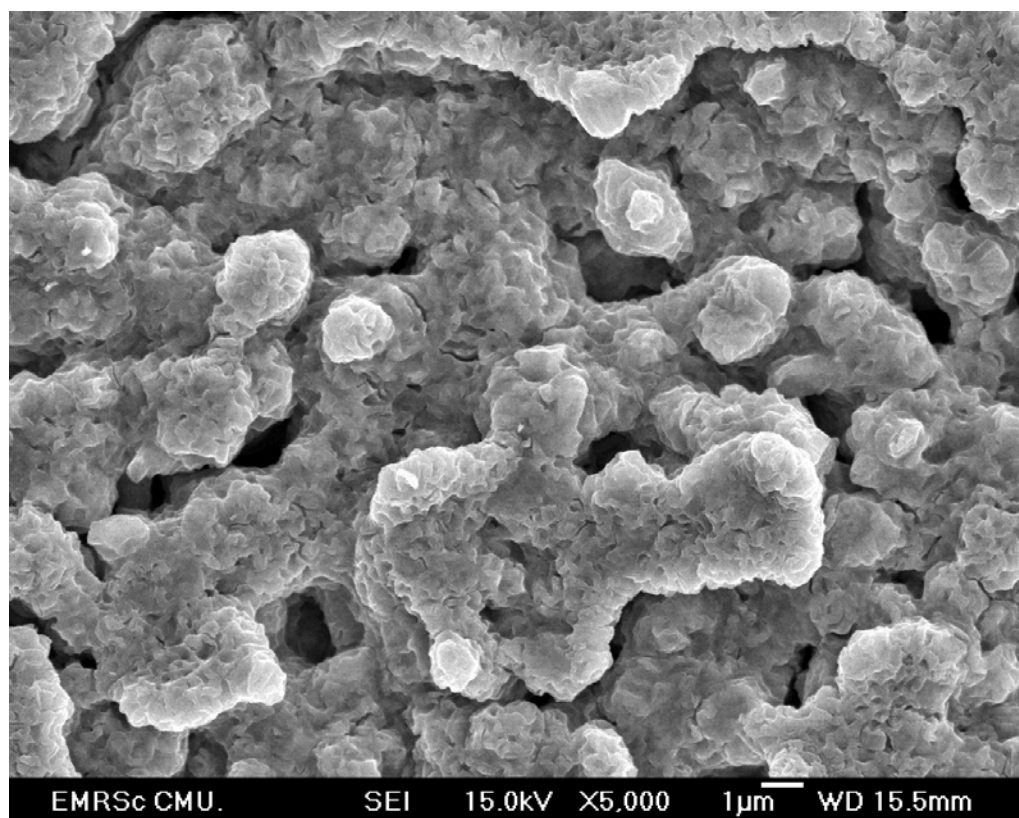


Fig. 5(c)

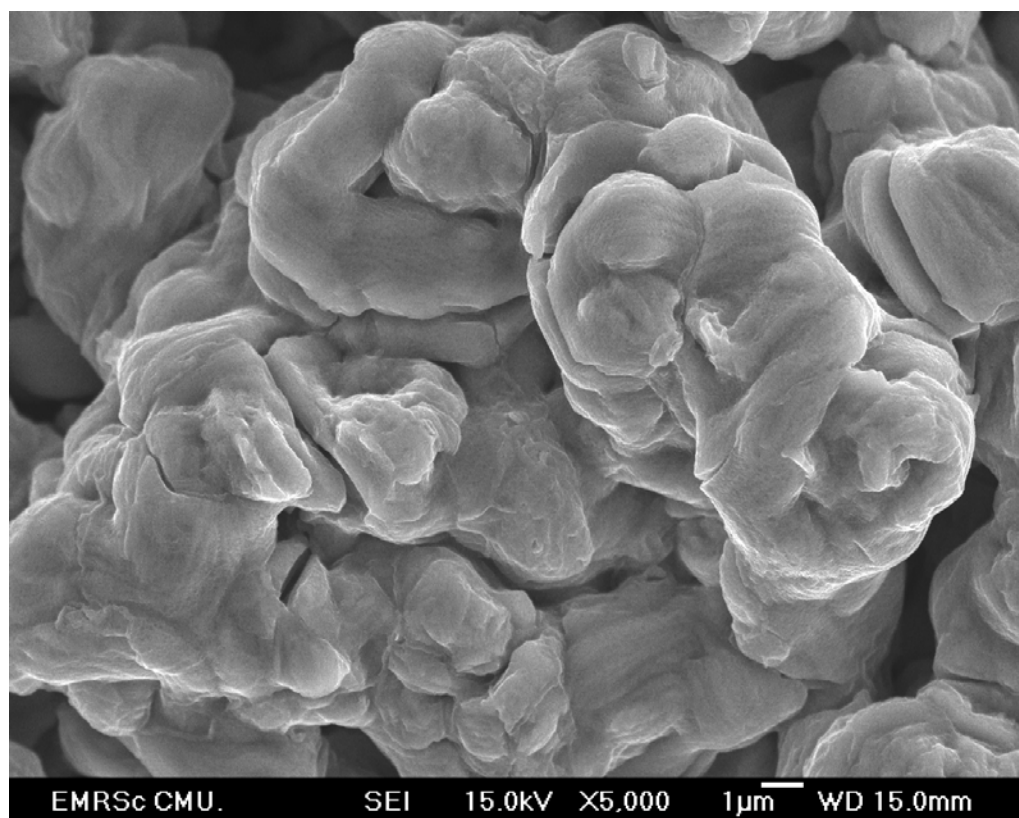


Fig.5(d)

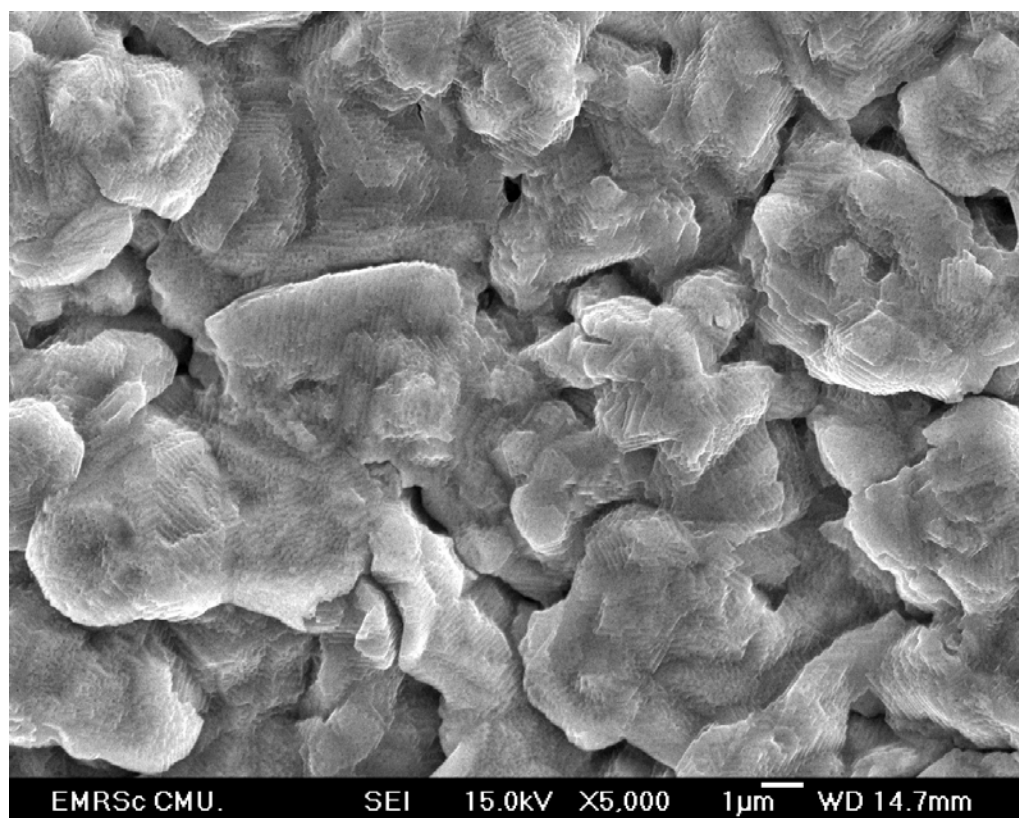


Fig. 5(e)