

บทที่ 4

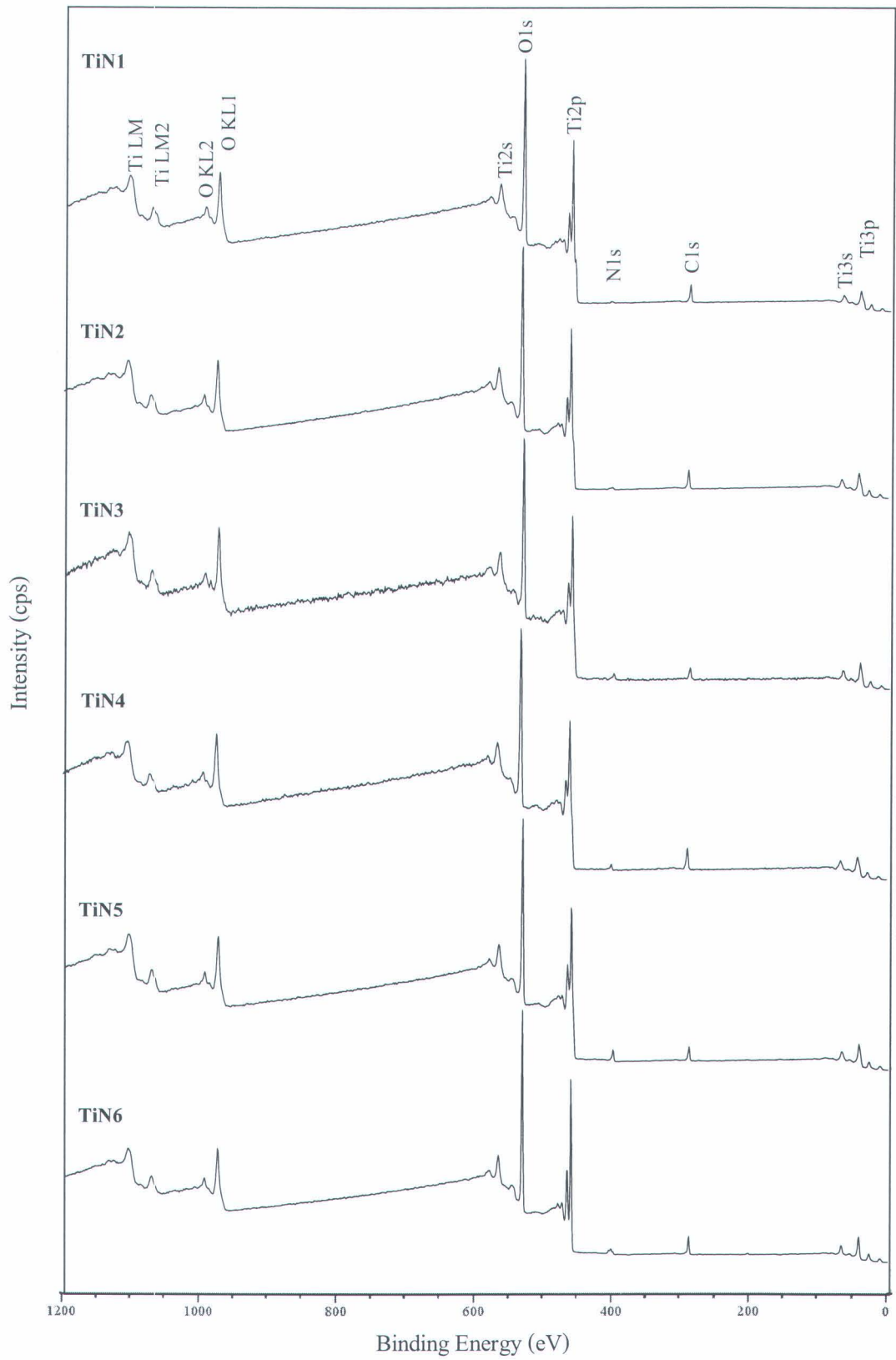
ผลการวิจัยและวิเคราะห์ผล

การทดลองนี้ใช้เครื่องกำเนิดพลาสมาแบบฟิลเตอร์แคโทดิกอาร์คในสุญญากาศ ชนิดไม่ใช้ทริกเกอร์อิเล็กโทรด เคลือบผิวชิ้นงานสแตนเลสสตีลชนิด 304 และชิ้นงานแผ่นซิลิกอน โดยใช้โลหะไทเทเนียมเป็นจุดกำเนิดพลาสมาในบรรยากาศของไนโตรเจน โดยมีผลการทดลองทั้งหมดดังนี้

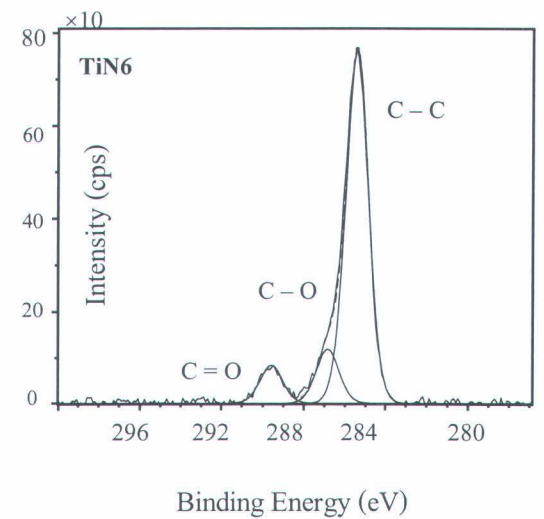
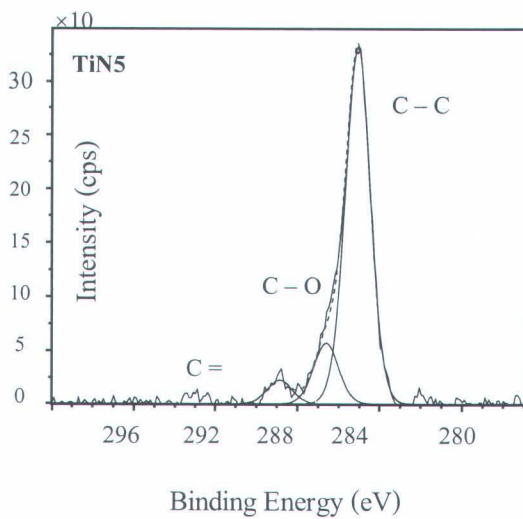
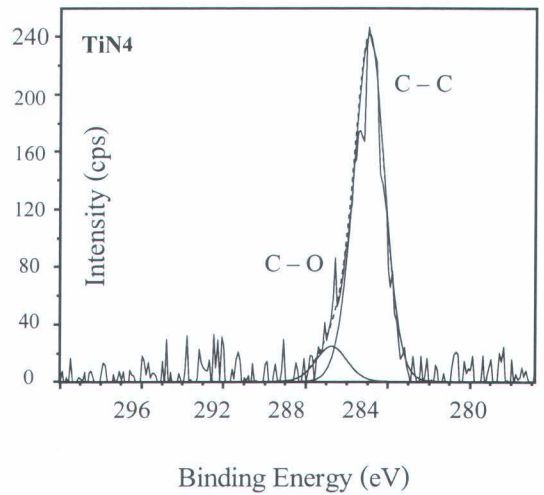
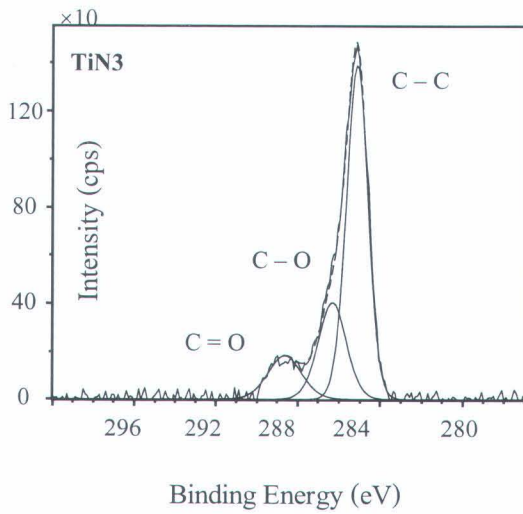
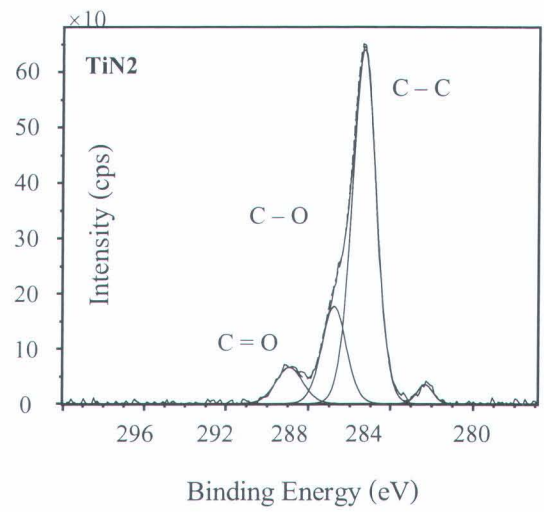
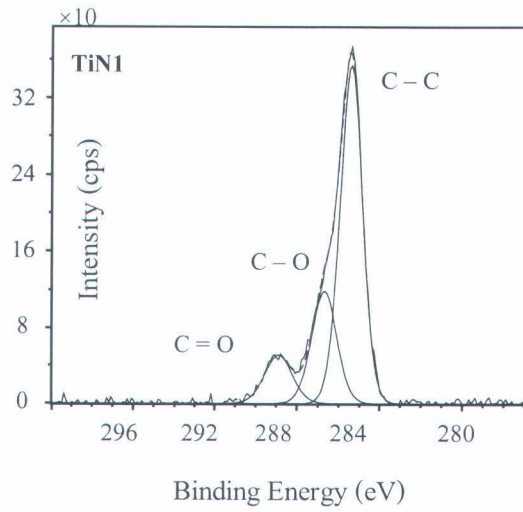
การวิเคราะห์และทดสอบ

4.1 ผลการตรวจสอบโครงสร้างโดยการวัดจำนวนโฟโตอิเล็กตรอนด้วยเครื่อง XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy)

รูปที่ 4.1 แสดงสเปกตรัมแบบ survey ของชิ้นงานไทเทเนียมไนไตรด์ทั้งหกชิ้น จะสังเกตเห็นพีคของ Ti2s, Ti2p, Ti3s, Ti3p, O1s, N1s และ C1s ในชิ้นงาน TiN2, TiN3, TiN 4, TiN5, TiN6 แต่เมื่อเทียบความเข้มของ N1s ของแต่ละชิ้นงานจัดได้ว่าน้อยมากเมื่อเทียบกับความเข้มของธาตุอื่น และไม่พบ N1s ในชิ้นงาน TiN1 ทั้งที่เป็นฟิล์มที่ผลิตจากการใช้แก๊สไนโตรเจน แต่กลับพบออกซิเจนและคาร์บอนในปริมาณสูง เป็นการบ่งบอกว่าผิวหน้าของฟิล์มที่ผลิตมีโอกาสเป็นสารประกอบของออกไซด์และคาร์ไบด์เป็นส่วนใหญ่และไนไตรด์เป็นส่วนน้อย จึงได้ทำการส่องแบบ high resolution ของธาตุ C1s เป็นอันดับแรก เพื่อตรวจสอบว่าคาร์บอนได้สร้างพันธะกับธาตุใด จากนั้นเปรียบเทียบระดับพลังงานและความเข้มระหว่างชิ้นงานทั้งหกชิ้นได้ดังรูปที่ 4.2



รูปที่ 4.1 สเปกตรัมแบบ survey ของชิ้นงานไทเทเนียมไนไตรด์ทั้งหกชิ้น



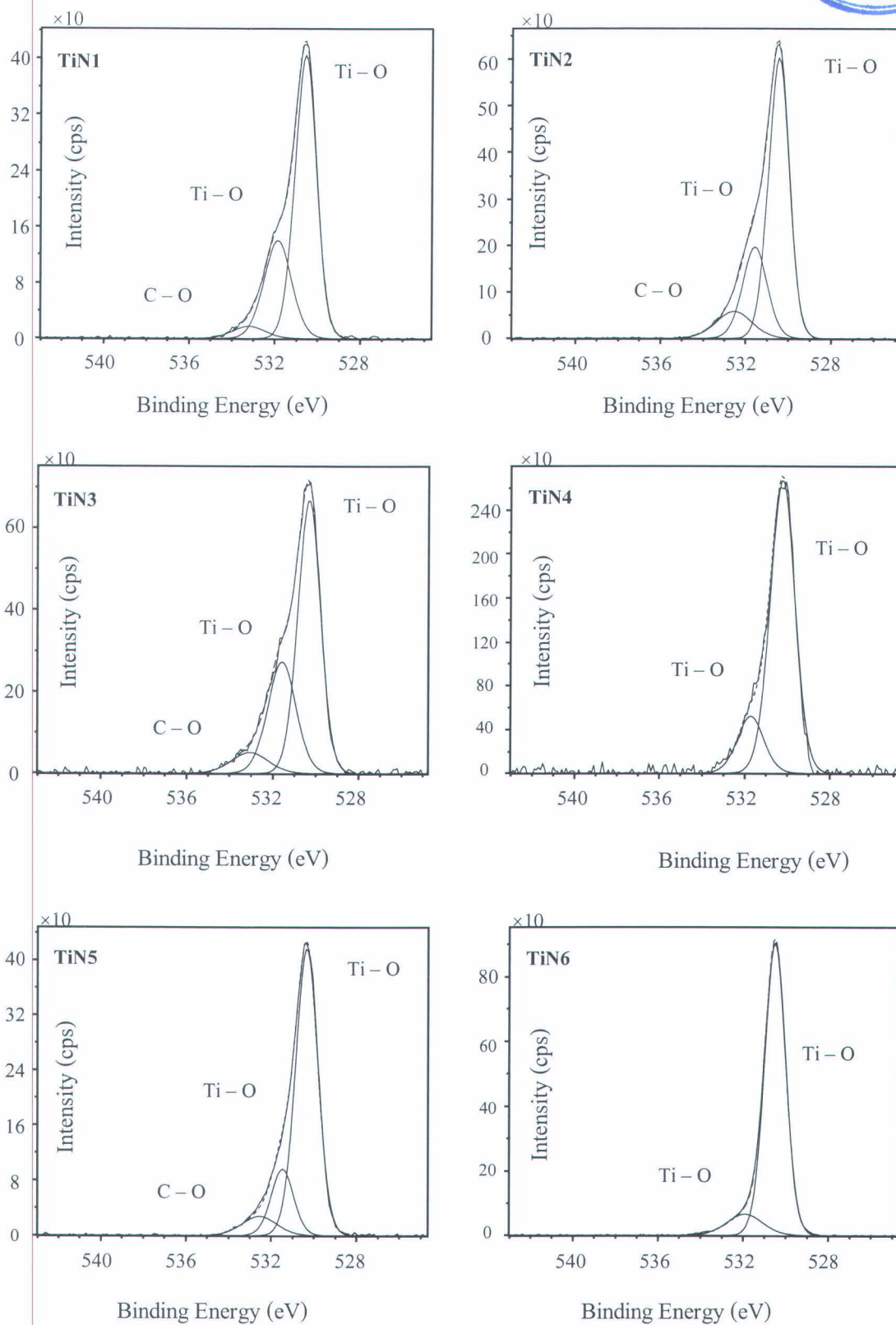
รูปที่ 4.2 สเปกตรัมแบบ high resolution ของธาตุ C1s

จากสเปกตรัมแบบ high resolution ของทั้งหกชั้นของ C1s พบว่าความเข้มส่วนใหญ่เกิดที่ระดับพลังงานประมาณ 285.0 eV รองลงมาอยู่ที่ประมาณ 286. eV และ 289.0 eV อันเป็นลักษณะของ C1s ที่สร้างพันธะ C-C, C-O และ C=O ตามลำดับ [20,21,27] และเมื่อพิจารณาสเปกตรัมแบบ high resolution ของธาตุออกซิเจนประกอบด้วยดังรูป 4.3 แล้วพบว่า เกิดพีคที่ระดับพลังงานประมาณ 530 eV เป็นส่วนใหญ่ รองลงมาที่ระดับพลังงาน 531 eV อันเป็นลักษณะของ O1s ที่พันธะจำพวก O-Ti [19 – 21, 25, 27, 28] และระดับพลังงานประมาณ 533 eV เป็นลักษณะของ C-O [20]

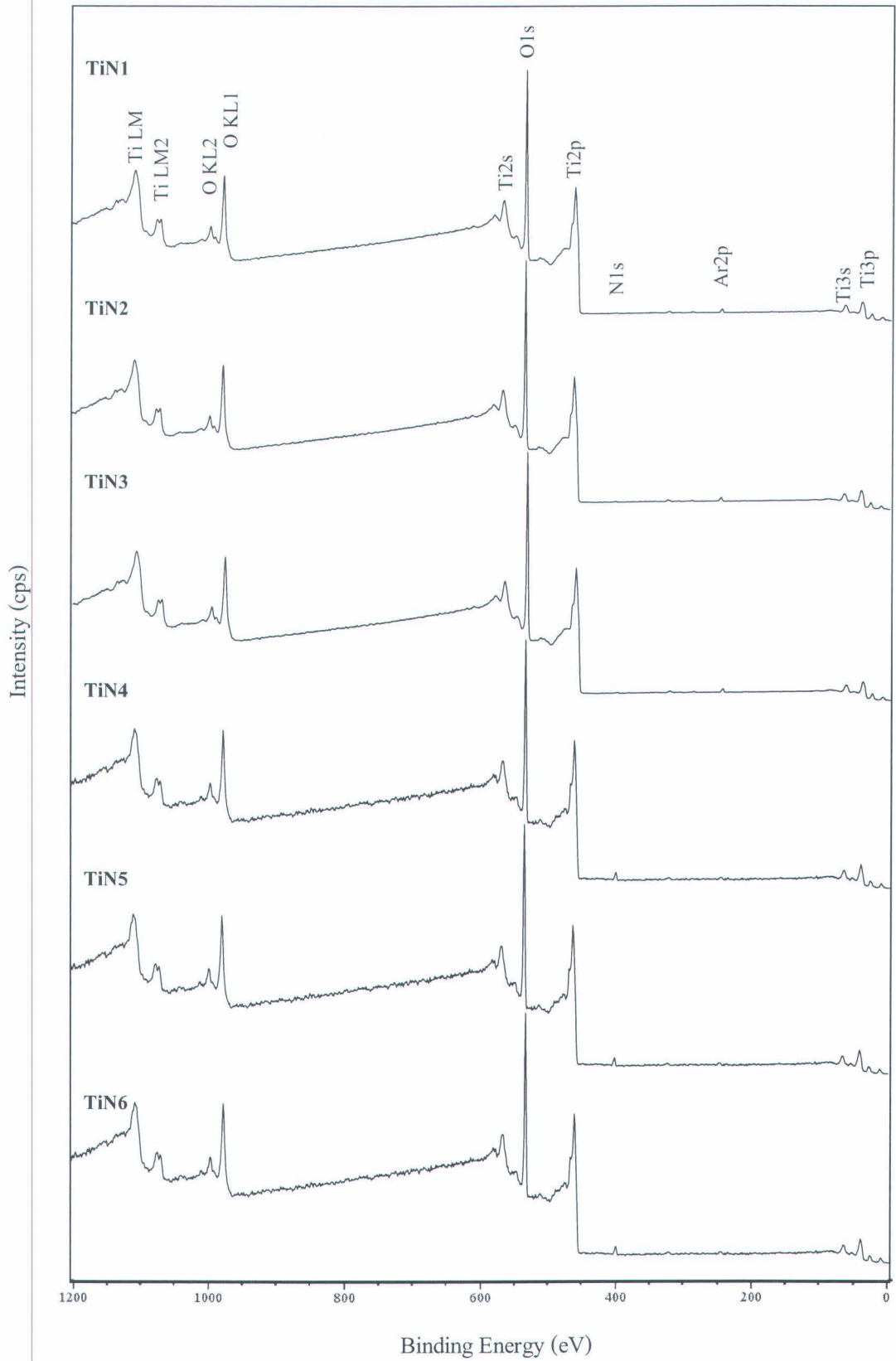
ผู้ทดลองจึงสันนิษฐานว่าน่าจะเกิดจากการก่อตัวของชั้นคาร์บอนออกไซด์ที่ผิวหน้าของฟิล์ม ซึ่งในกระบวนการผลิตฟิล์มในอุโมงค์ทดลองไม่มีการให้เกิดเหล่านี้เข้าร่วมในอุโมงค์สุญญากาศ จึงมีความเป็นไปได้ที่ชั้นของคาร์บอนและออกซิเจนจะเกิดขึ้นหลังจากผลิตฟิล์มสำเร็จแล้ว และนำชิ้นงานทิ้งไว้ในอากาศ เพื่อเป็นการพิสูจน์ข้อสันนิษฐานนี้ ผู้เขียนจึงนำชิ้นงานทดสอบโดยเครื่อง XPS อีกครั้ง โดยที่ทำการขจัดผิวหน้าออกส่วนหนึ่งโดย Ar Gun Sputtering ที่พลังงาน 500 eV เป็นเวลา 15 วินาที หรือเรียกกระบวนการนี้ว่า “Sputtering” ให้ผลการทดลองดังรูป 4.4 เป็นสเปกตรัมแบบ survey ของทั้งหกชั้นงาน ปรากฏว่าชิ้นงานทั้งหมดนั้นพีคของคาร์บอนหายไป และมีพีคของอาร์กอนแหลมขึ้นมาเป็นผลมาจากการยิงด้วย Ar Gun Sputterig แสดงให้เห็นว่าชั้นของคาร์บอนเกิดขึ้นบริเวณผิวหน้าของฟิล์มเพียงเท่านั้น และเกิดขึ้นจากการปนเปื้อนกับอากาศหลังจากนำออกมานอกอุโมงค์ทดลอง [19, 21] จากนั้นจึงทำการวิเคราะห์แบบ high resolution ของ Ti2p, O1s และ N1s อีกครั้ง

รูปที่ 4.5 แสดงสเปกตรัมของ Ti2p แบบ high resolution ของทั้ง 6 ชิ้นงาน พบว่าเกิดพีคที่ระดับพลังงานเป็นคู่เนื่องจากไทเทเนียม 2p มีสปินออบิตเป็นคู่ได้แก่ Ti1/2 และ Ti3/2 จึงวิเคราะห์สเปกตรัมของ Ti ได้คู่คู่ดังนี้ ที่ระดับพลังงานประมาณ 454.7 ± 0.4 (I), 455.6 ± 0.6 (I), 457.3 ± 0.3 eV (II), 459.0 ± 0.2 eV (III) และ 460.9 ± 0.2 eV (I), 462.8 ± 0.8 eV (II), 464.3 ± 0.5 eV (III) จากงานวิจัยพบว่า I, II และ III เป็นลักษณะของ ไทเทเนียมไนไตรด์ : TiN [18-22, 24, 26-28], ไทเทเนียมออกไซด์ไนไตรด์ : TiON [18, 24] และ ไทเทเนียมไดออกไซด์ : TiO₂ [19, 24, 27] สรุปผลระดับพลังงานจากชิ้นงานทั้งหมดได้ดังตาราง 4.1

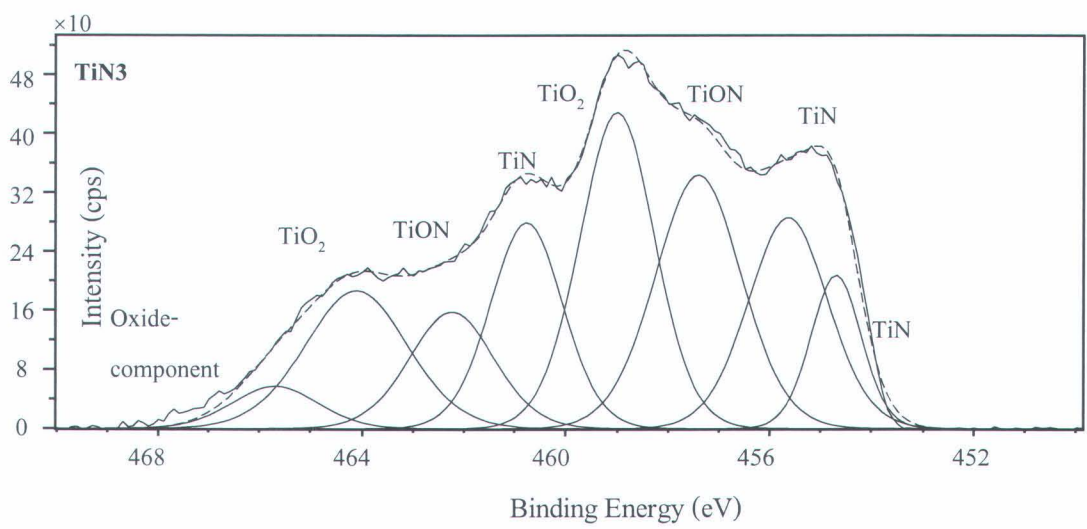
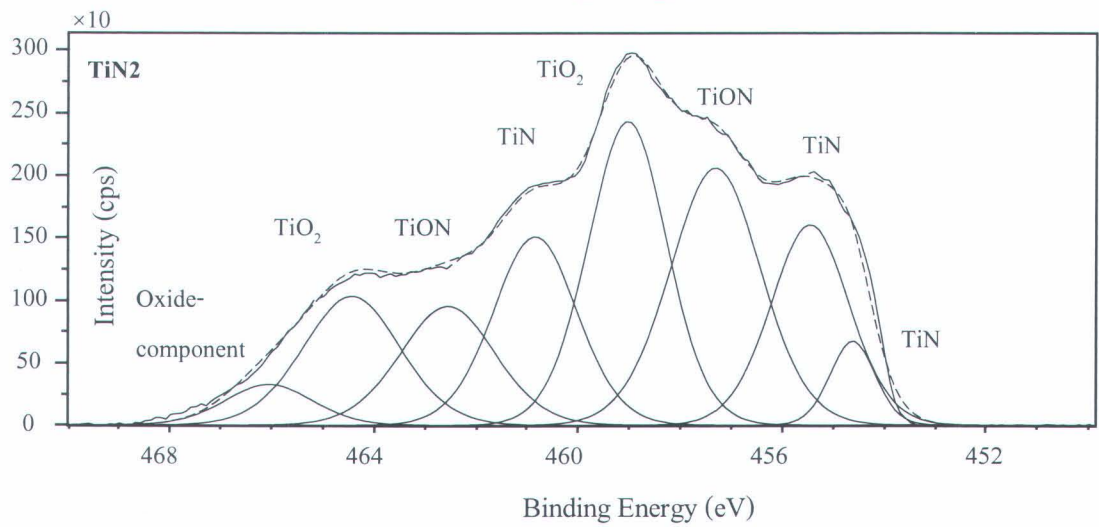
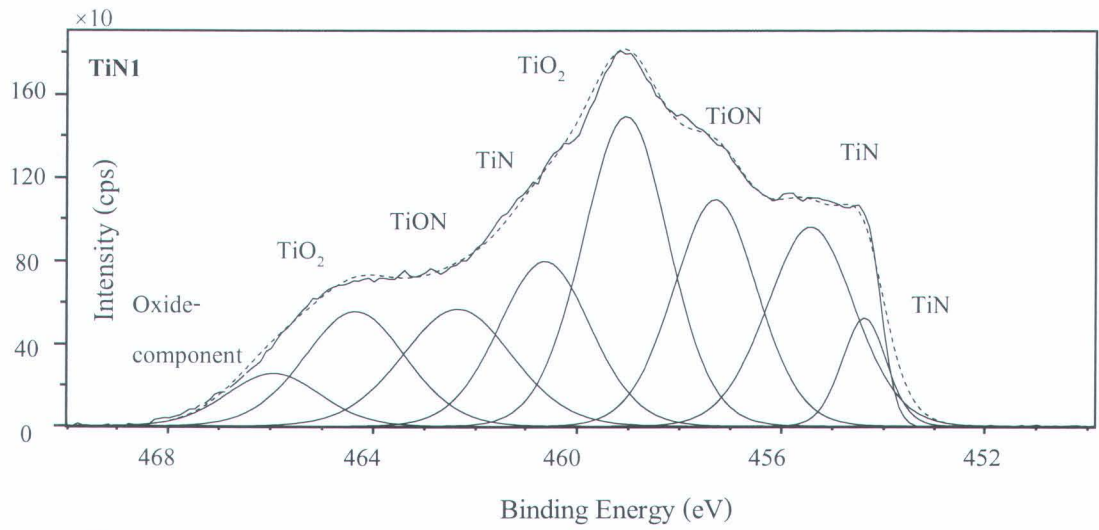
ผลการทดลองของชิ้นงานหนึ่งถึงห้าเกิดพีคที่ระดับพลังงานสอดคล้องกัน แต่ชิ้นงาน TiN6 กลับแตกต่างเพราะมีความเป็นฟิล์มออกไซด์ (TiO₂) อย่างเด่นชัด จะมีความเป็นไนไตรด์ปรากฏเพียงเล็กน้อยเท่านั้น สรุปผลเป็นกราฟเปรียบเทียบเปอร์เซ็นต์ของโมเลกุลที่ไทเทเนียมสร้างพันธะได้ดังรูปที่ 4.6

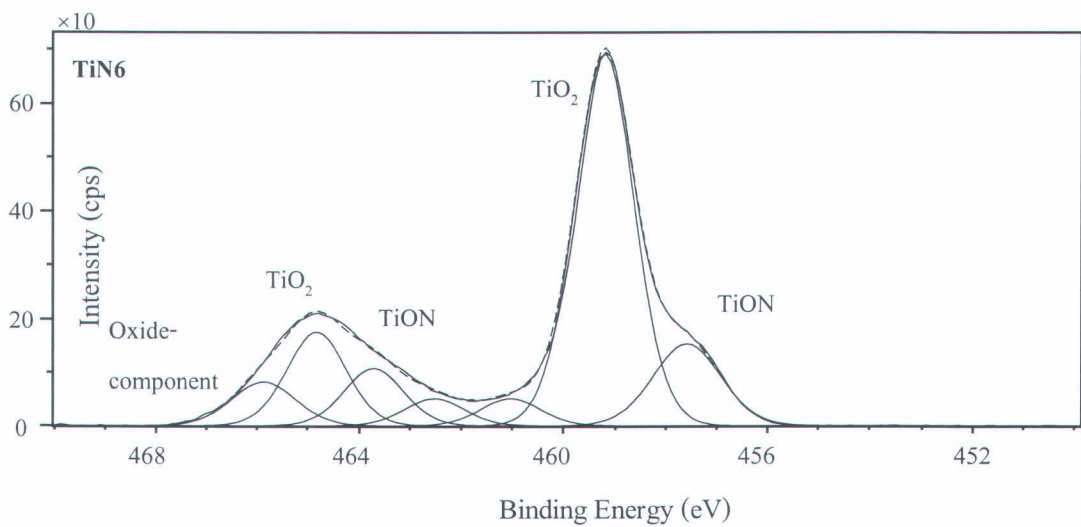
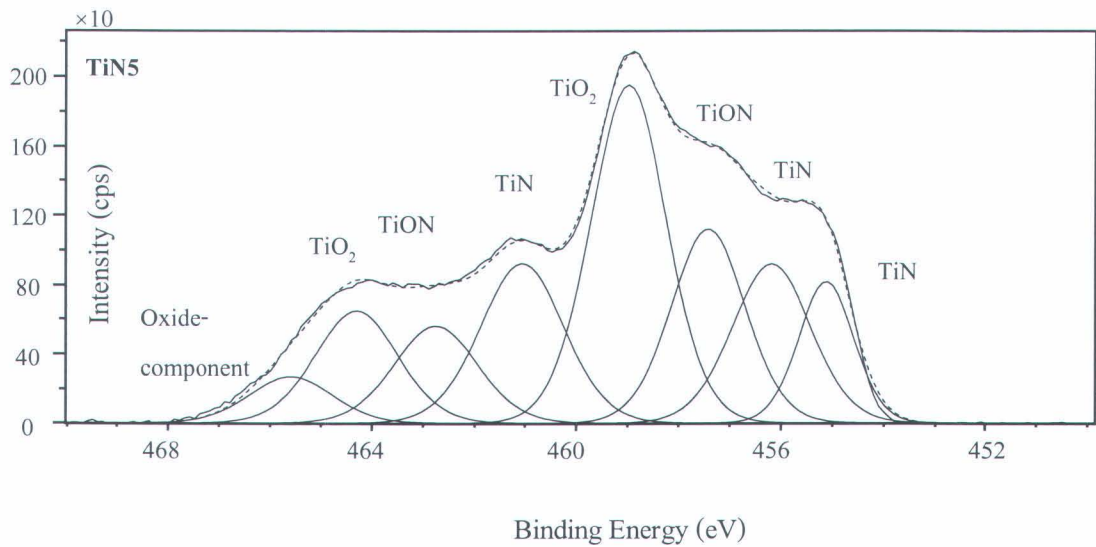
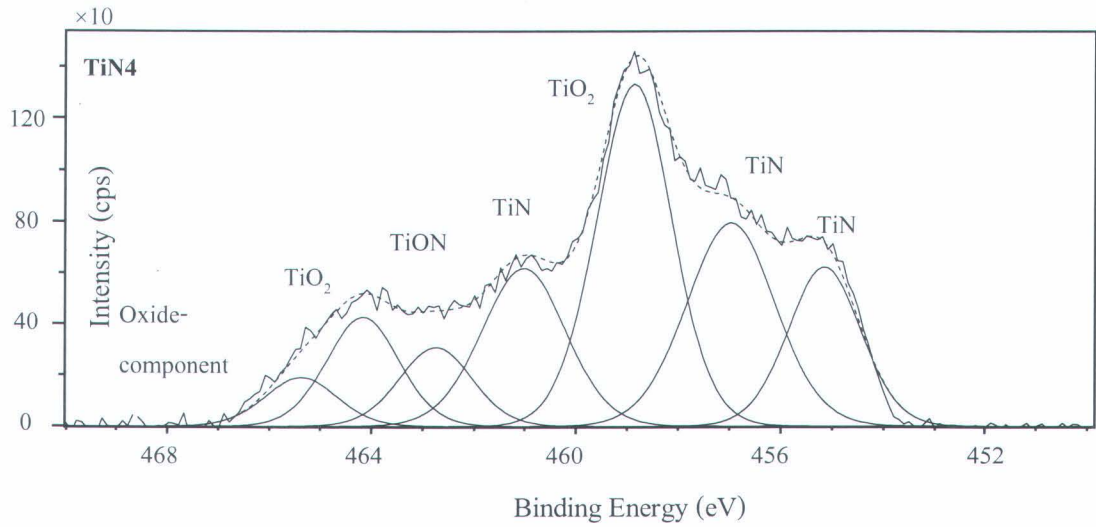


รูปที่ 4.3 สเปกตรัมแบบ high resolution ของธาตุ O1s



รูปที่ 4.4 สเปกตรัมแบบ survey ของชั้นงานไทเทเนียมไนไตรด์ที่หกขึ้นหลัง Sputtering

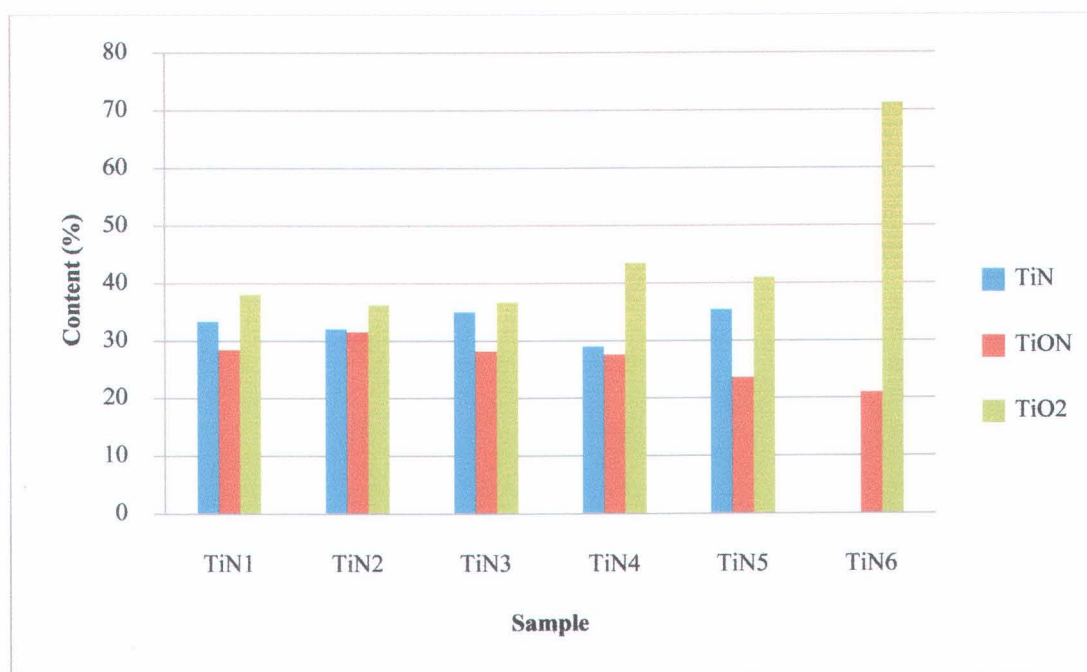




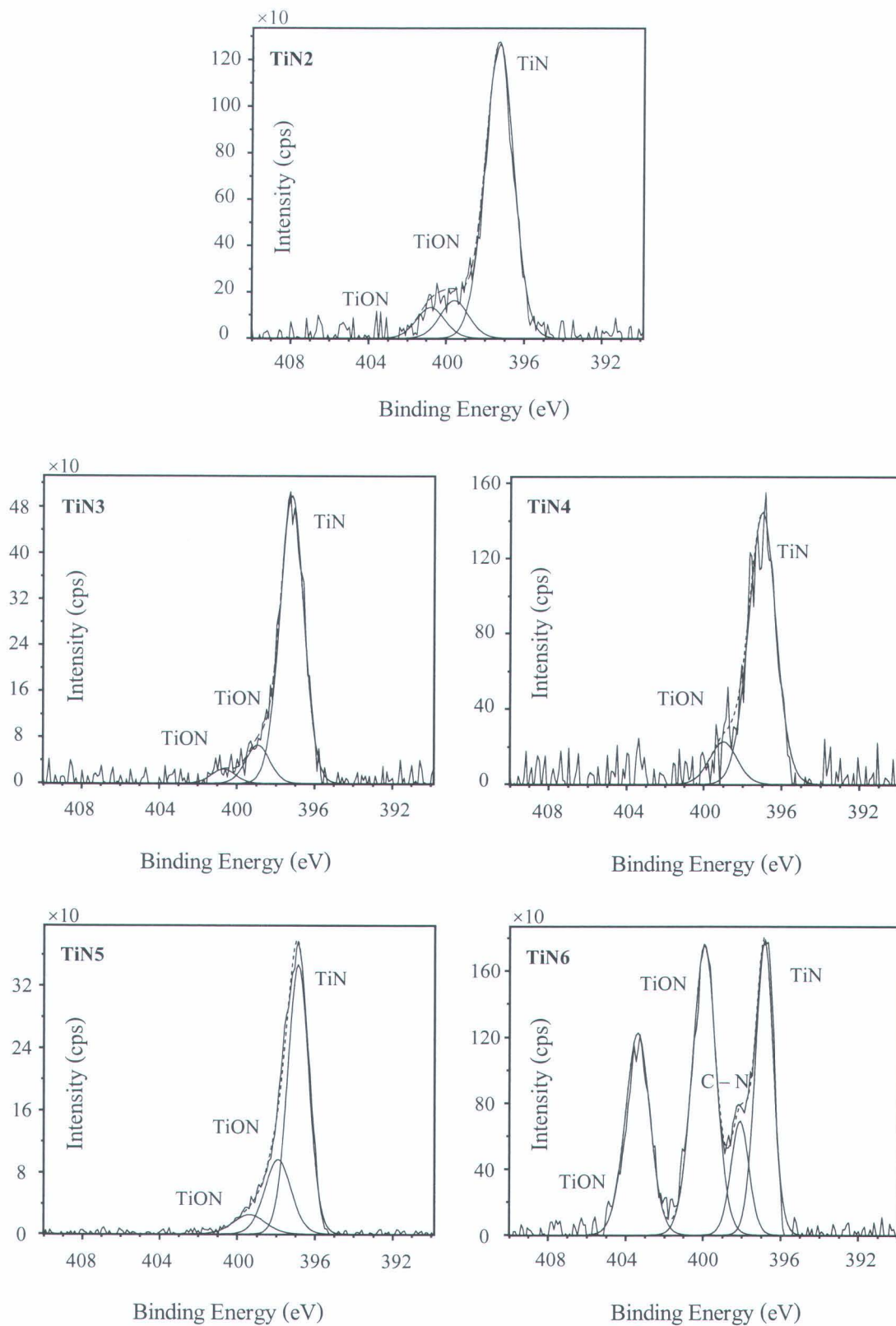
รูปที่ 4.5 สเปกตรัมแบบ high resolution ของธาตุ Ti2p หลัง Sputtering

สเปกตรัมของ N1s หลังการ Sputtering แสดงในรูปที่ 4.7 ซึ่งาน TiN1 พบว่ามีไนโตรเจนน้อยมากจนไม่สามารถวิเคราะห์ได้ ทั้งนี้เป็นเพราะ TiN1 เป็นการผลิตฟิล์มแบบไม่เพิ่มก๊าซไนโตรเจน จึงทำให้ความเข้มข้น ส่วนชิ้นงานอื่นที่เหลือ พบว่าพีกส่วนใหญ่เกิดที่ประมาณ 397.3 ± 4 eV และในช่วง $397.9 - 400.7$ eV ซึ่งการจับตัวของ Ti-N และ N-O หรือเรียกอีกอย่างว่าเป็นโมเลกุลของ TiN [18, 21-24, 28] และ TiON [21, 24, 27] ยกเว้นชิ้นงาน TiN6 ที่มีสเปกตรัมแตกต่างออกไปนั่นคือที่ 396.8 eV เป็นลักษณะของ TiN และที่ 398.1 eV, 400.0 eV เป็นลักษณะของ TiON และสุดท้ายที่ 403.4 eV เป็นลักษณะของ C-N [29] ซึ่งก็มีอยู่เพียงเล็กน้อย อาจจะเป็นการตกค้างของคาร์บอนที่ขจัดออกโดยการยิงอาร์กอนที่ผิวหน้าออกได้ไม่หมด

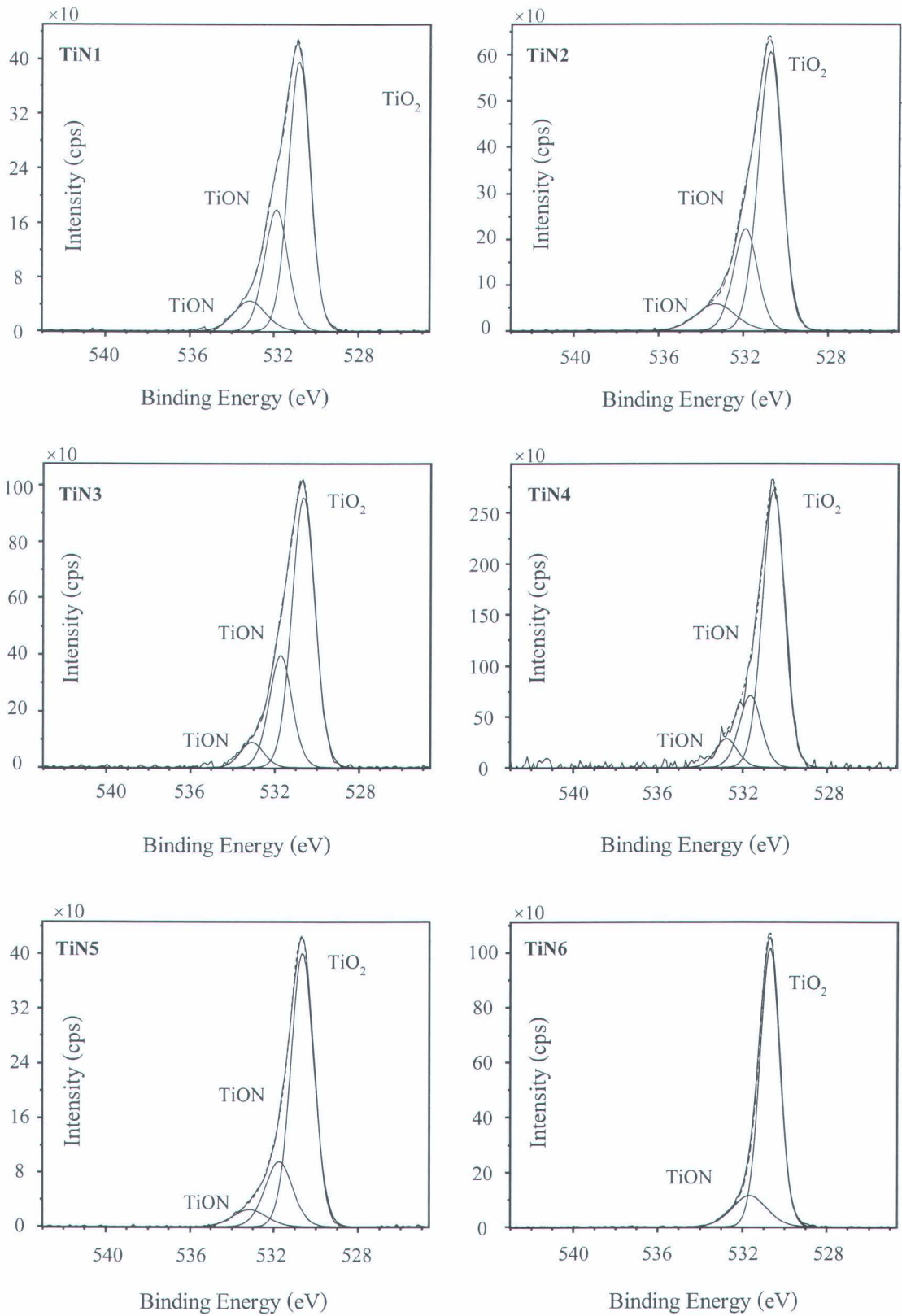
สเปกตรัมของ O1s หลังการ Sputtering แสดงในรูปที่ 4.8 พีกส่วนใหญ่เกิดที่ประมาณ 530.6 eV รองลงมาที่ช่วง 531.6 - 533.3 eV ซึ่งเป็นลักษณะของ TiO_2 และ TiON ตามลำดับ [19, 21, 24, 25, 27, 28] ซึ่งชิ้นงาน TiN6 มีความเป็นออกไซด์เด่นกว่าชิ้นงานอื่น สอดคล้องกับสเปกตรัมของ Ti แบบ high resolution



รูปที่ 4.6 กราฟเปรียบเทียบเปอร์เซ็นต์ของโมเลกุล TiN, TiON และ TiO_2



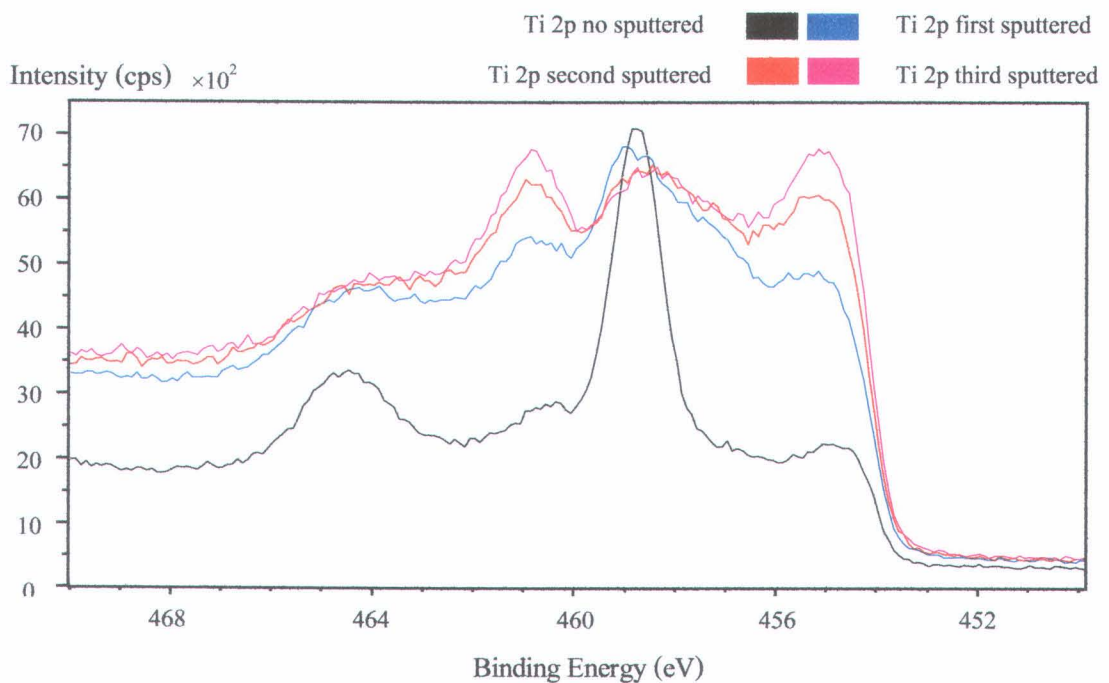
รูปที่ 4.7 สเปกตรัมแบบ high resolution ของธาตุ N1s หลัง Sputtering



รูปที่ 4.8 สเปกตรัมแบบ high resolution ของธาตุ O1s หลัง Sputtering

นอกจากนี้ฟลักของไทเทเนียมได้รับผลกระทบจากการ Sputtering ด้วย Ar Gun เล็กน้อย ยกตัวอย่างชิ้นงาน TiN₃ ในรูปที่ 4.9 เป็นการเปรียบเทียบสเปกตรัมชิ้นงานที่ไม่ได้ Sputtering, Sputtering หนึ่งครั้ง, Sputtering สองครั้ง และ Sputtering สามครั้ง กราฟที่ได้จะเป็นกลุ่มก้อนใหญ่ แต่ก็ยังแสดงถึงฟลักหลักของโมเลกุล TiN, TiO₂, TION ซึ่งจะพบว่าปริมาณของ TiN และ TION เพิ่มขึ้น ใกล้เคียงกับปริมาณ TiO₂ แสดงว่าเนื้อฟิล์มที่อยู่ลึกลงไปมีความเป็นไนไตรด์มากกว่าบริเวณพื้นผิว จึงเป็นไปได้ว่าชั้นของออกไซด์ที่เกิดบนผิวหน้าจากการปนเปื้อนกับอากาศเป็นฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์และไทเทเนียมออกไซด์ไนไตรด์ [24, 27]

อย่างไรก็ตามการเป็นออกไซด์ของฟิล์มมิใช่เกิดแค่ผิวหน้าฟิล์มเท่านั้น ลึกลงไปก็ยังพบฟิล์มออกไซด์ไม่น้อยไปกว่าชั้นของไนไตรด์ ทำให้เป็นที่สังเกตว่าการปนเปื้อนของออกซิเจนไม่ได้เกิดขึ้นหลังจากอุโมงค์ทดลองแล้วเพียงอย่างเดียว แต่รวมถึงการปนเปื้อนของออกซิเจนในกระบวนการผลิตฟิล์มด้วย ซึ่งเป็นไปได้สองสาเหตุ หนึ่งคือจากอุโมงค์ทดลองที่ไม่ใช่ระบบปิดสมบูรณ์ หรือมีบางรอยต่อที่เกิดการรั่วไหลของอากาศภายนอกเข้าไปภายในอุโมงค์ สองคือเกิดจากปั๊มโครโอเจนิก อันเนื่องมาจากหลักการของปั๊มโครโอเจนิกมาจากหลักการทางความร้อนที่จะดูดก๊าซจากอุโมงค์ทดลองไปควบแน่นไว้ในกระเปาะของปั๊ม ไม่มีการถ่ายเทก๊าซเหล่านั้นออก ก๊าซจึงถูกเก็บไว้ในกระเปาะของปั๊มทั้งหมด จึงมีโอกาสปนเปื้อนกับฟิล์มได้



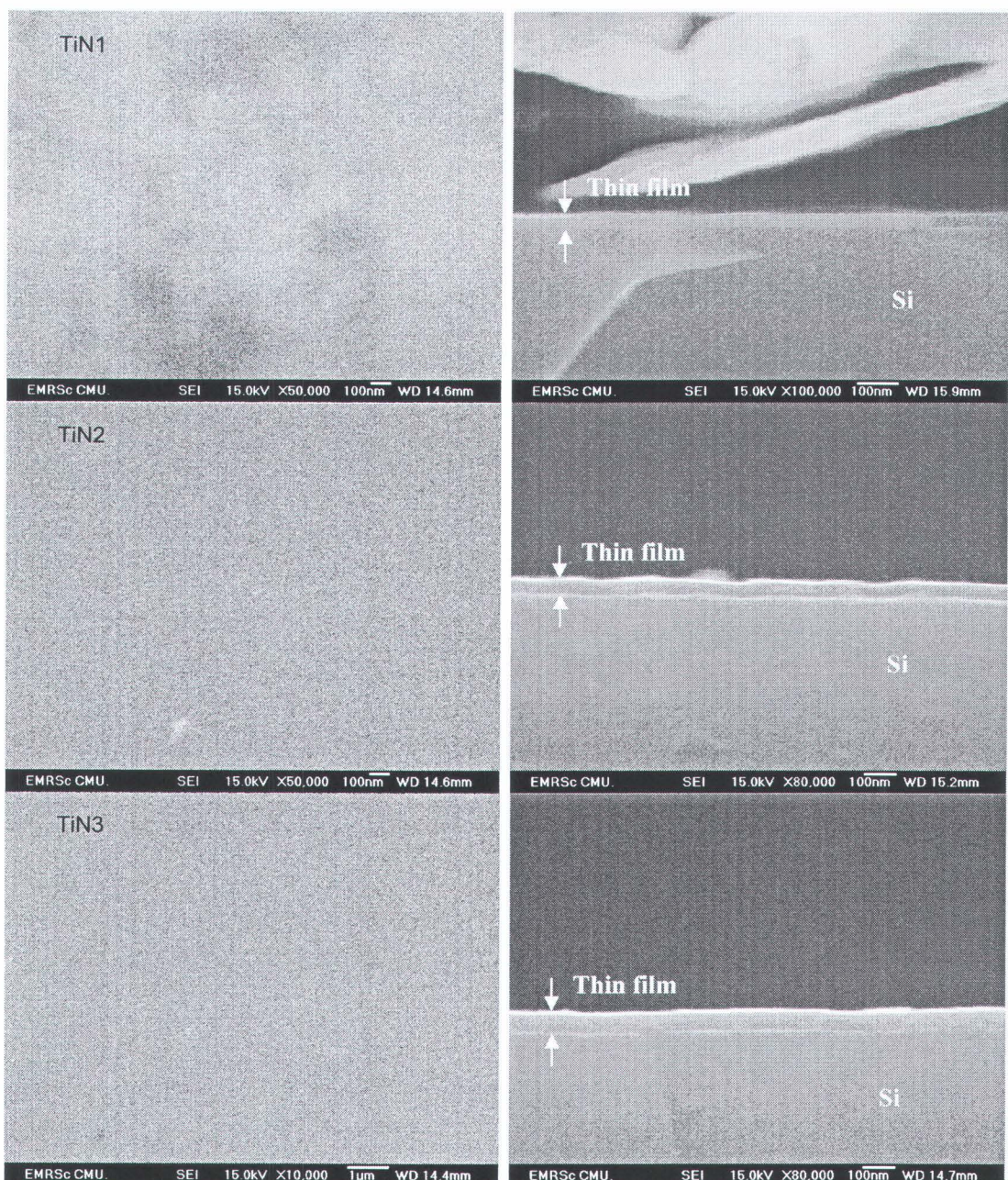
รูปที่ 4.9 เปรียบเทียบสเปกตรัมชิ้นงาน TiN₃ ที่ไม่ได้ Sputtering, Sputtering หนึ่งครั้ง, Sputtering สองครั้ง และ Sputtering สามครั้ง

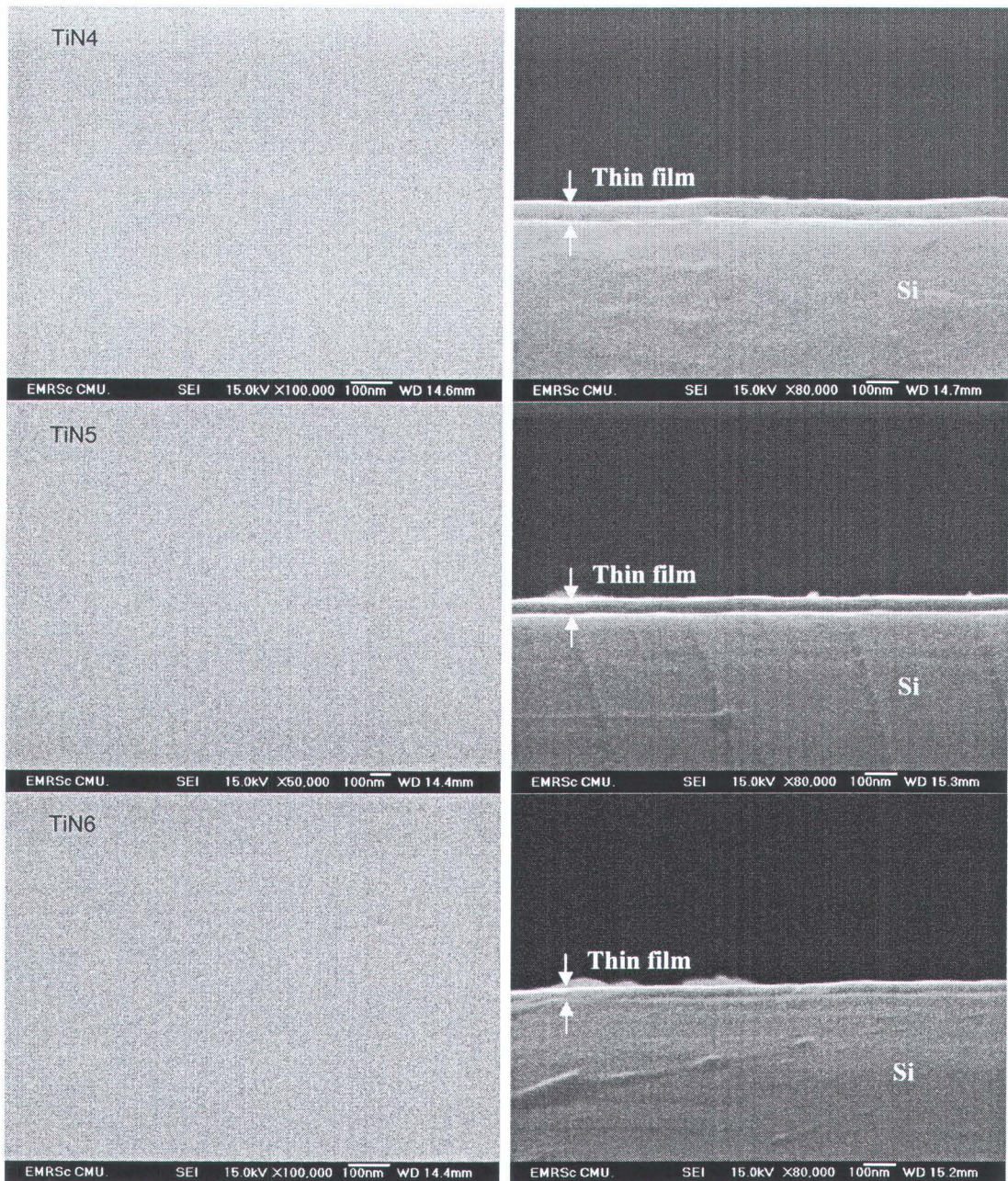
ตาราง 4.1 แสดงพีคหลักของการส่องแบบ high resolution และการวิเคราะห์ ของชิ้นงานต่างๆ

Line	State	BE (eV)	Ref.
Ti 2p _{3/2}	TiN (I)	454.7±0.4	[18,20,22,26,28]
	TiN (I)	455.6±0.6	[19,21,24,27]
	TiON (II)	457.3±0.3	[18]
	TiO ₂ (III)	459.0±0.2	[19,24,27]
Ti 2p _{1/2}	TiN (I)	460.9±0.2	[21,26,28]
	TiON (II)	462.8±0.8	[24]
	TiO ₂ (III)	464.3±0.5	[24]
	Oxide-component(III)	465.8±0.4	-
N 1s	TiN (I)	397.0±0.3	[18,21-24,28]
	TiON (II)	398.7±0.8	[24,27]
	TiON (II)	400.2±0.8	[21]
	C-N	403.4±0.0	[29]
O 1s	TiO ₂ (III)	530.7±0.1	[19,25,27,28]
	TiON (II)	531.8±0.2	[19,21]
	TiON (II)	533.1±0.3	[24]

4.2 ผลการตรวจสอบความหนาและลักษณะทางกายภาพโดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope, SEM)

ฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์มีความเรียบค่อนข้างสม่ำเสมอเรียบขนานไปกับชิ้นงาน และไม่มีแมโครพาคีเคิลที่มีเป็นลักษณะเม็ดหรือก้อนบริเวณผิวหน้า ดังแสดงในรูปที่ 4.10 แสดงถึงประสิทธิภาพของฟิลเตอร์ภายในเครื่องกำเนิดพลาสมาแบบฟิลเตอร์แก๊สโทดิกอาร์คในสุญญากาศสามารถกรองอนุภาคนาขนาดใหญ่ออก เหลือเพียงขนาดเล็กตกบนชิ้นงานจนเกิดเป็นฟิล์ม



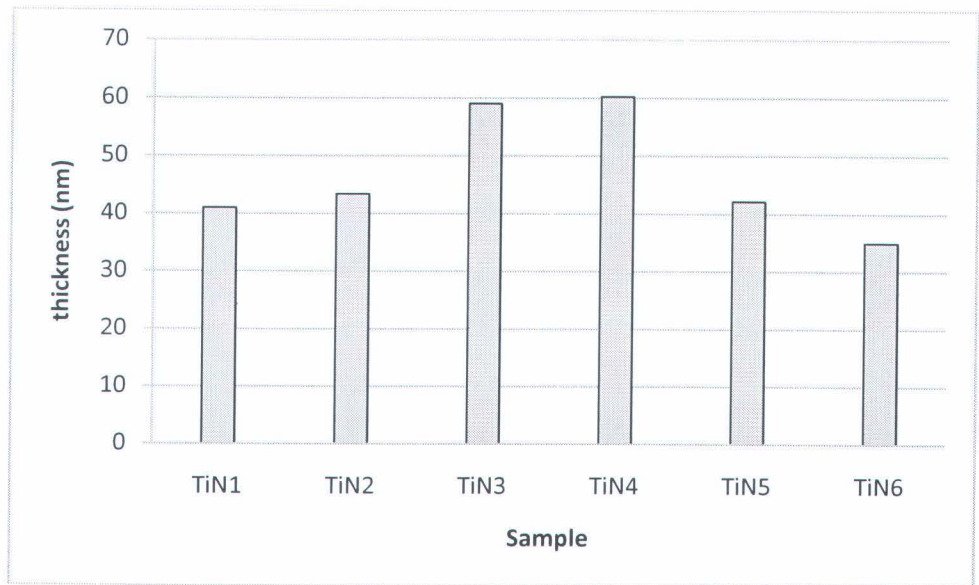


รูปที่ 4.10 ลักษณะผิวหน้าและภาพตัดขวางของฟิล์มบางบนแผ่นซิลิกอนของ 6 ชิ้นงาน

ความหนาของฟิล์มมีค่ามากในชั้นงาน TiN3 และ TiN4 ชั้นงาน TiN2 และ TiN5 มีความหนาน้อยลงมา และชั้นงาน TiN1 และ TiN6 มีความหนาน้อยที่สุด ดังกราฟสรุปในรูปที่ 4.11 แสดงให้เห็นว่าความดันของไนโตรเจนมีผลต่อการเกิดฟิล์ม ความดันน้อยเกินไปส่งผลให้ได้ฟิล์มหนาน้อย แต่ความดันที่มากเกินไปก็มีจะทำให้ฟิล์มหนาเช่นกัน ความดันที่เหมาะสมที่จะทำให้ผลิตฟิล์มได้หนาที่สุดคือช่วงความดัน 1.0×10^{-4} torr ถึง 5.0×10^{-4} torr ในชั้นงาน TiN3 และ TiN4 ตามลำดับ ซึ่งเป็นค่าที่อยู่ตรงกลางเมื่อเทียบกับช่วงความดันของทั้งหกชั้น จึงวิเคราะห์ว่าสาเหตุที่ความดันไนโตรเจนมีผลก่อให้เกิดฟิล์มบางหรือหนาขึ้นได้ดังนี้

การผลิตฟิล์มของชั้นงาน TiN1 และ TiN2 ไม่มีการผสมก๊าซไนโตรเจนหรือผสมน้อย ไอออนของไทเทเนียมที่ถูกยิงจาก source มีโอกาสชนและสร้างพันธะกับโมเลกุลอื่นน้อย จึงสามารถเดินทางไปถึงชั้นงานด้วยความเร็วสูงและไม่สูญเสียพลังงานระหว่างทาง การที่ไอออนวิ่งด้วยความเร็วสูงทำให้ชนกับชั้นงานด้วยพลังงานมหาศาล ให้ผลดังนี้คือไอออนสามารถเคลือบฝังลงบนผิวชั้นงานเกิดเป็นฟิล์มที่มีสามารถยึดติดกับชั้นงานได้ดี แต่ผลตรงกันข้ามที่เกิดคู่กันคือขณะสร้างฟิล์ม ไอออนความเร็วสูงจะ sputtering เอาผิวหน้าของฟิล์มที่เริ่มก่อตัวในชั้นแรกออกไปเช่นกัน ทำให้ความหนาของฟิล์มทั้งสองชั้นงานแรกจึงน้อยกว่าชั้นงาน TiN3 และ TiN4

ในกรณีที่ปริมาณไนโตรเจนมีมากเกินไปที่จะเกิดปฏิกิริยากับไอออนไทเทเนียม แม้จะเพิ่มโอกาสให้ไอออนไทเทเนียมสร้างพันธะกับโมเลกุลของไนโตรเจน แต่กลับเป็นการเพิ่มความหนาแน่นของโมเลกุลไนโตรเจนเช่นเดียวกัน ความหนาแน่นเป็นตัวขัดขวางไทเทเนียมไอออนให้วิ่งไปตกบนชั้นงานน้อยลงหรือช้าลง สังเกตได้จากก๊าซไนโตรเจนที่เรืองเป็นสีชมพูเข้มขึ้นเมื่อเพิ่มความดันไนโตรเจนขณะที่เกิดการอาร์คไทเทเนียม แสดงถึงการชนกันบ่อยครั้งและปลดปล่อยพลังงาน ดังนั้นยิ่งเพิ่มความดันไนโตรเจนจึงทำให้เกิดฟิล์มบาง อันเป็นสาเหตุให้ชั้นงาน TiN5 และ TiN6 บางกว่าชั้นงาน TiN3 และ TiN4

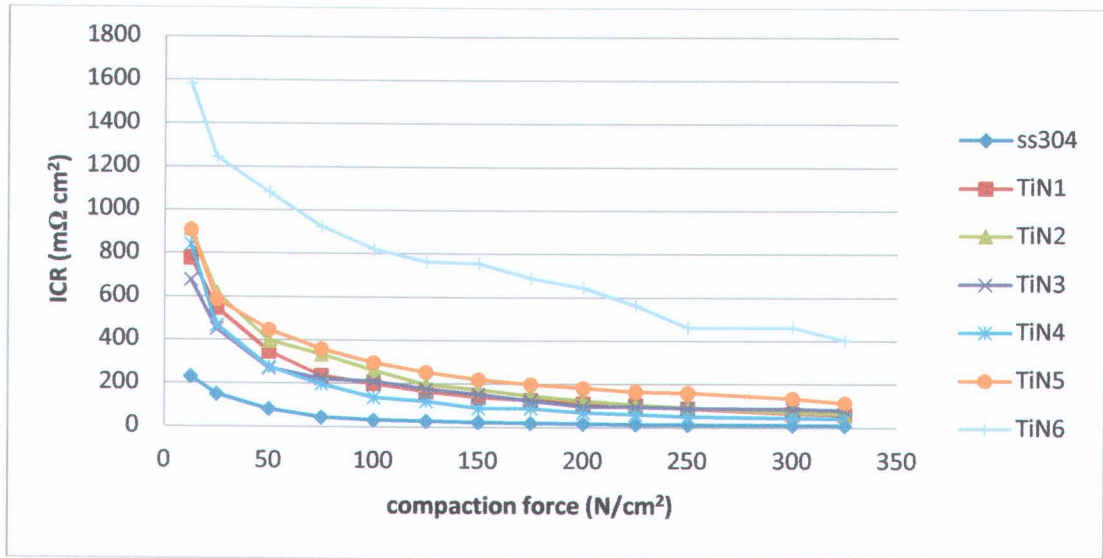


รูปที่ 4.11 กราฟแสดงความหนาของฟิล์มบางของแต่ละชิ้นงาน

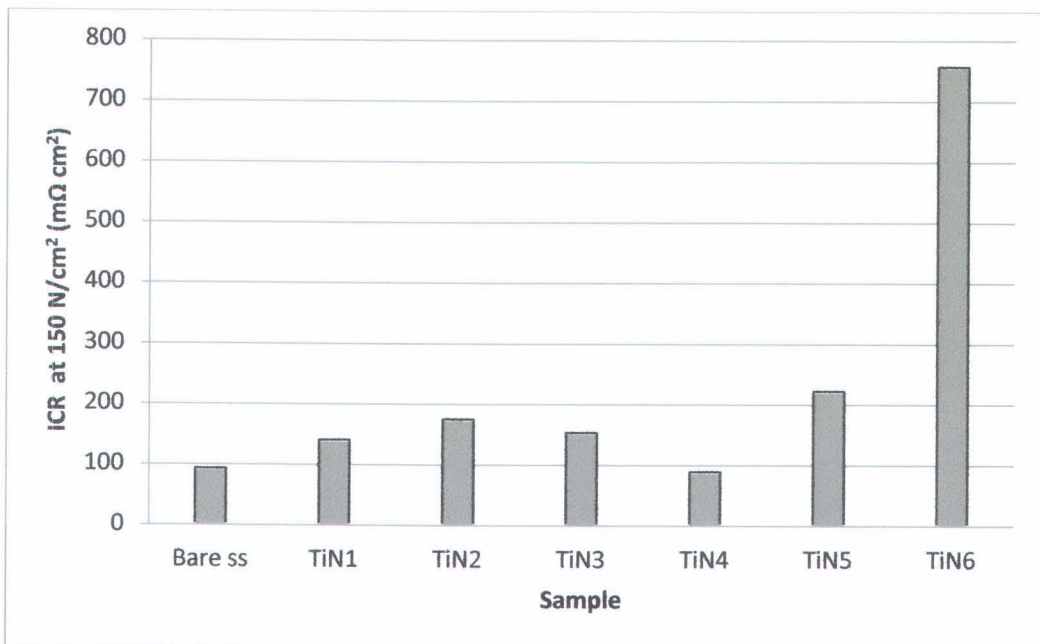
4.3 ผลการทดสอบความต้านทานไฟฟ้าเชิงสัมผัส (interfacial contact resistance ; ICR) ระหว่างผิวของตัวอย่างชิ้นงานกับกระดาษคาร์บอน (carbon paper)

รูปที่ 4.12 แสดงกราฟระหว่าง ICR ของชิ้นงานทั้งหมดและชิ้นงานที่ไม่ได้เคลือบกับค่าแรงกด (compaction force) แสดงให้เห็นว่าเมื่อเคลือบผิวด้วยฟิล์มไทเทเนียมไนไตรด์แล้วค่า ICR เพิ่มขึ้นเทียบกับชิ้นงานสแตนเลส 304 ที่ไม่ได้เคลือบ ฟิล์มที่ผลิตขึ้นจึงนำไฟฟ้าน้อยกว่าโลหะสแตนเลส หรือมีค่าสภาพต้านทานหรือ electrical resistivity: ρ ($\Omega \cdot \text{cm}$) มากกว่าโลหะสแตนเลส 304 จากกราฟในรูป 4.12 ชิ้นงานที่ 1 ถึง 5 มีค่า ICR ใกล้เคียงกัน เมื่อพิจารณาโดยเทียบ ICR ที่แรงกด 150 N/cm^2 ระหว่างชิ้นงานทั้งหมดพบว่า ชิ้นงาน TiN6 มีค่า ICR สูงที่สุดรองลงมาก็คือ TiN5 ในขณะที่ TiN4 มีค่า ICR ต่ำที่สุด

ซึ่งไม่สอดคล้องกับความหนาของชิ้นงาน เพราะชิ้นงาน TiN6 แม้บางที่สุดแต่กลับมีค่า ICR สูง ในขณะที่ TiN1 มีความหนาใกล้เคียงกัน กลับมีค่า ICR ต่ำกว่ามาก ดังนั้นความหนาจึงไม่ใช่ปัจจัยหลักที่มีอิทธิพลกับค่า ICR แต่สิ่งที่ชิ้นงาน TiN6 แตกต่างจากชิ้นงานอื่นคือผลจาก XPS ที่บ่งบอกความเป็นไทเทเนียมไดออกไซด์สูงกว่าชิ้นงานอื่น เนื้อฟิล์มของชิ้นงานหนึ่งถึงห้าประกอบด้วยทั้งไทเทเนียมไนไตรด์ ออกซิไนไตรด์ และออกไซด์ผสมกัน โครงสร้างฟิล์มออกไซด์หรือไทเทเนียมไดออกไซด์มีค่า ρ ประมาณ $10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ [33] จัดว่าสูงมาก เทียบกับไทเทเนียมไนไตรด์มีค่า $30 - 70 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ และสแตนเลสสตีล 304 ประมาณ $72 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ แล้ว ไทเทเนียมไดออกไซด์ก็เหมือนกับชั้นฉนวนที่ทำให้ความต้านทานโดยรวมของฟิล์มสูงขึ้นนั่นเอง นี่จึงเป็นสาเหตุของค่า ICR ของชิ้นงานทั้งหมดที่สูงกว่าผิวสแตนเลสที่ไม่ได้เคลือบ และเป็นสาเหตุให้ชิ้นงาน TiN6 มีค่า ICR สูงกว่าชิ้นงานอื่น



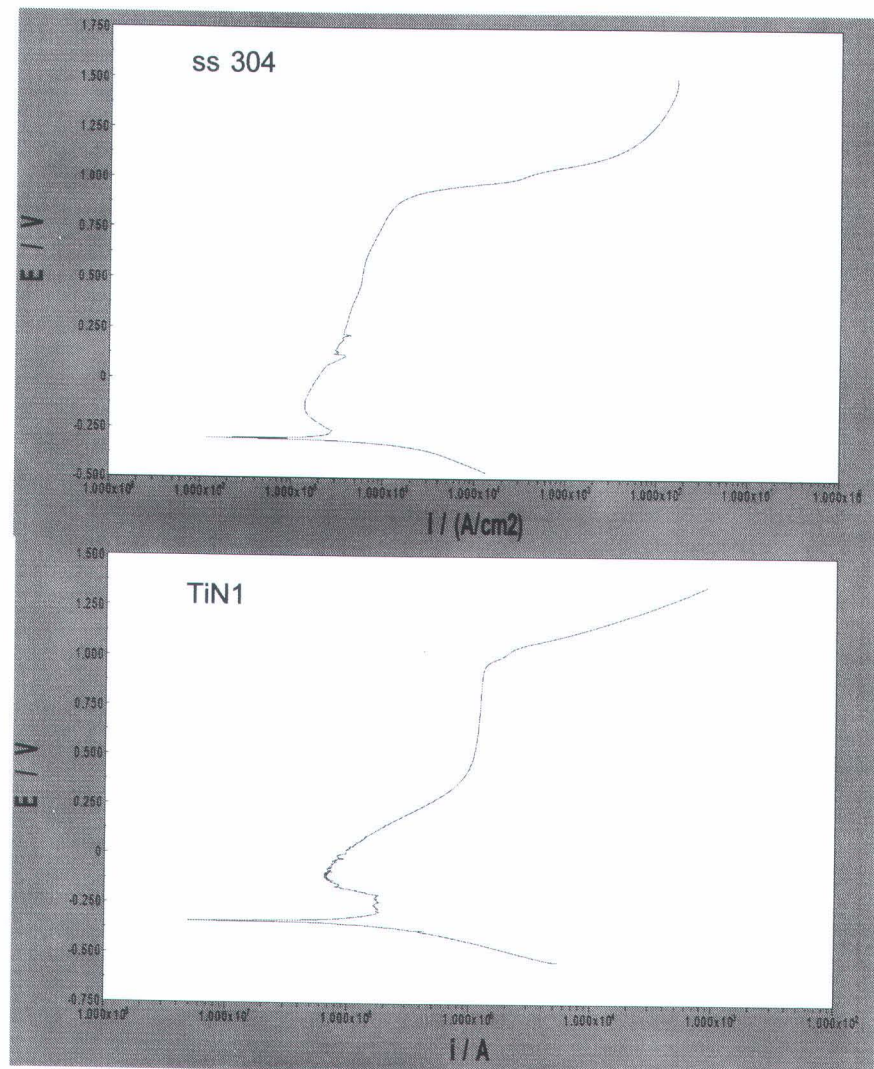
รูปที่ 4.12 กราฟระหว่าง ICR ของชิ้นงานทั้งหมดและชิ้นงานที่ไม่ได้เคลือบกับค่าแรงกด (compaction force)

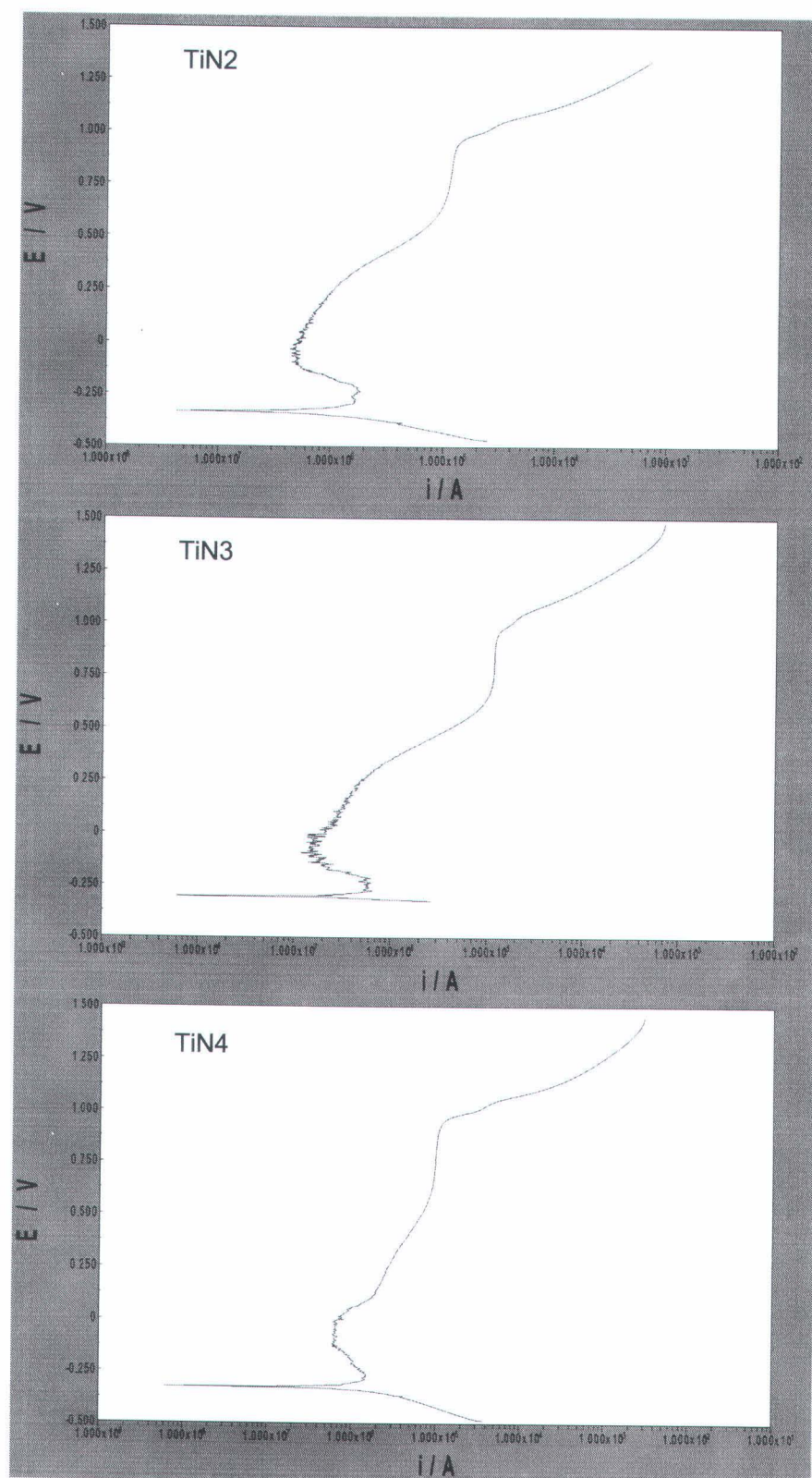


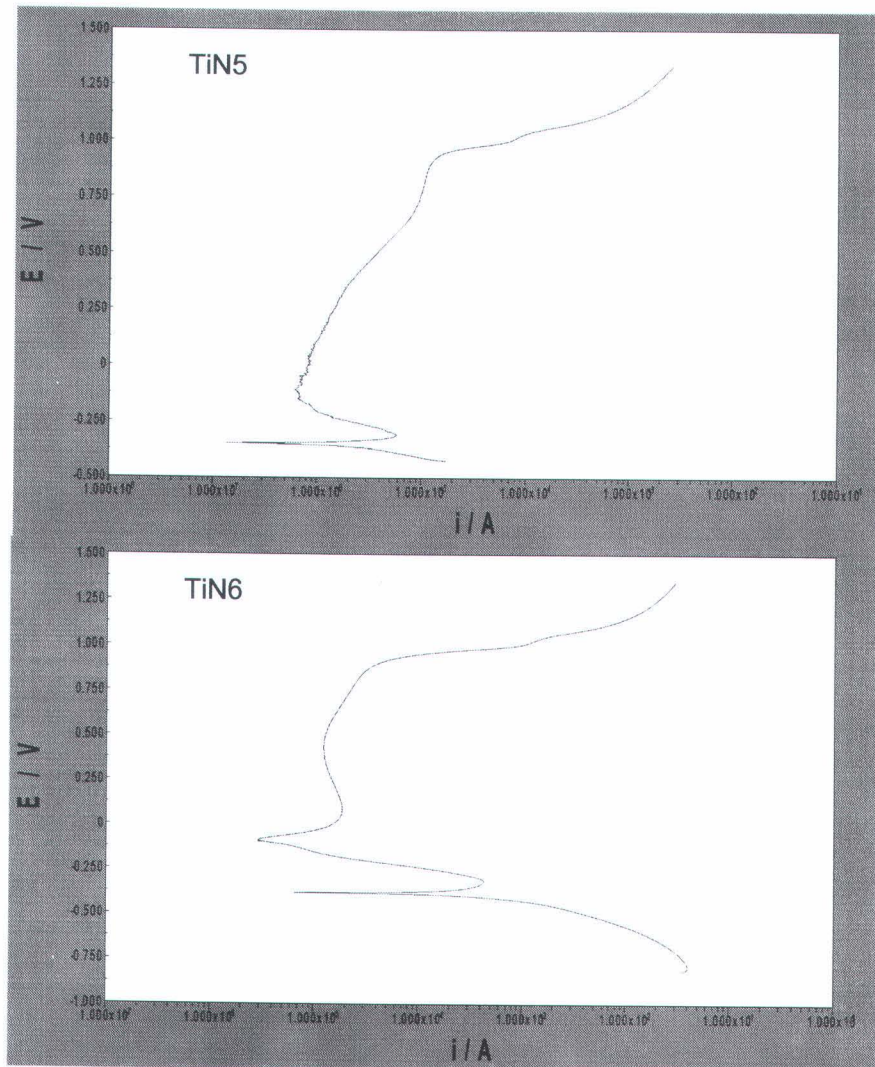
รูปที่ 4.13 กราฟเปรียบเทียบค่า ICR ที่แรงกด 150 N/cm² ของชิ้นงานทั้งหมดและชิ้นงานที่ไม่ได้เคลือบ

4.4 ผลทดสอบการกัดกร่อน ในสารละลายกรดซัลฟริกหนึ่งโมลา ($1\text{M H}_2\text{SO}_4$) ที่อุณหภูมิห้องโดยวิธี โพลาราไรเซชันในสารละลายกรด (polarization measurement, G5-94 standard)

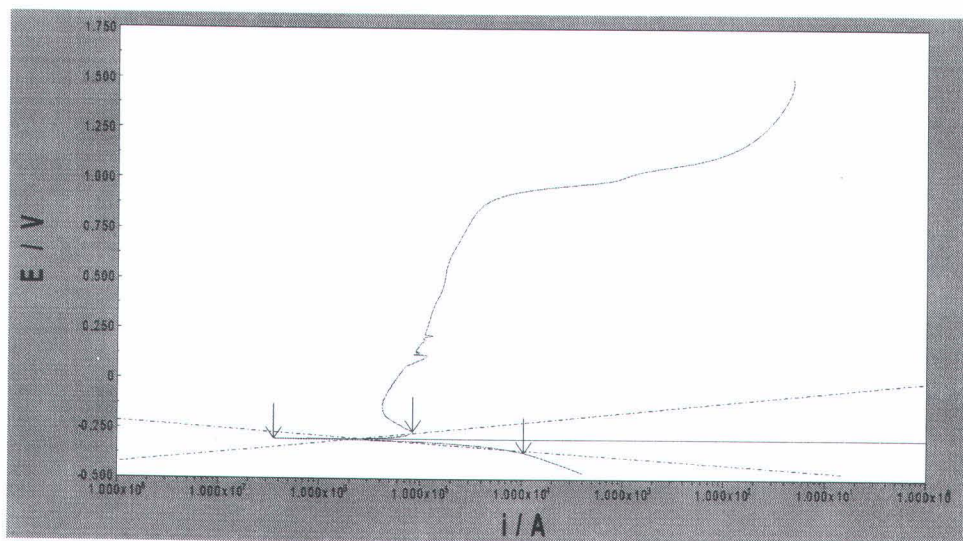
ผลการทดลองทดสอบการกัดกร่อนของชิ้นงานสแตนเลสสตีลชนิด 304 ที่ไม่เคลือบผิว และเคลือบผิวด้วยฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ในบรรยากาศไนโตรเจนแตกต่างกัน แสดงในรูปของกราฟโพลาราไรเซชันดังรูป 4.14 จากนั้นวิเคราะห์กราฟโดยการเขียน Tafel Slope โดยโปรแกรม GPES ดังแสดงในรูป 4.15 ยกตัวอย่างกราฟโพลาราไรเซชันของชิ้นงานสแตนเลสสตีลชนิด 304 ที่ไม่เคลือบผิว จึงได้ค่าตัวแปรต่างๆ ที่เกิดขึ้นหลังจากการวิเคราะห์อันได้แก่ ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าการกัดกร่อน (I_{corr}) ศักย์การกัดกร่อน (E_{corr}) อัตราการกัดกร่อน (Corrosion rate) แสดงในตารางที่ 4.2







รูปที่ 4.14 กราฟโพลาริเซชันของ ss 304 ในสารละลายกรด 1M H_2SO_4



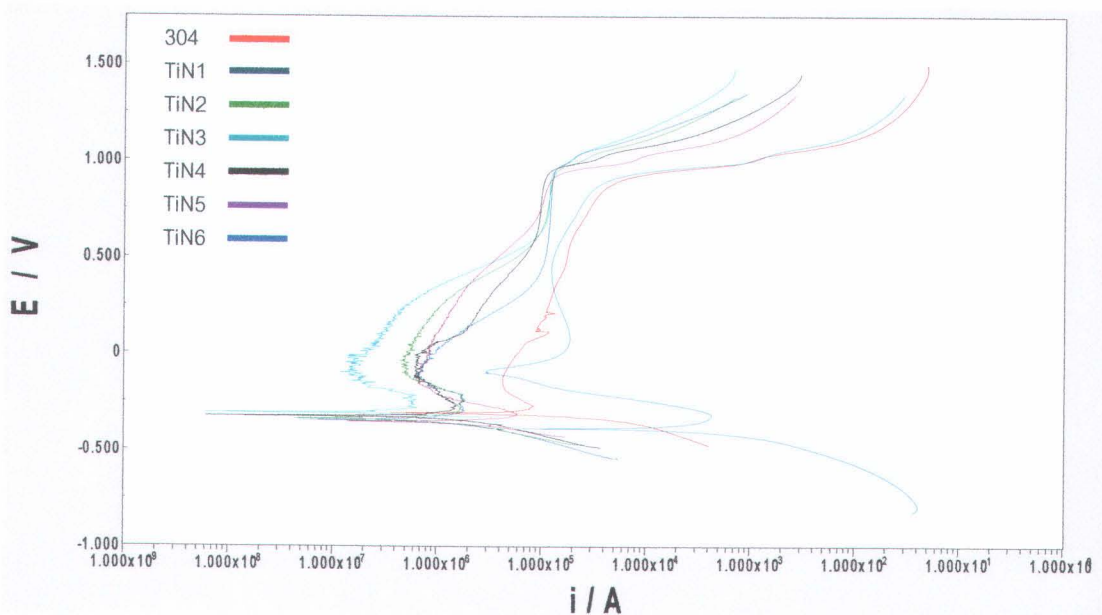
รูปที่ 4.15 กราฟโพลาริเซชันและ tafel slope ของ ss 304 ในสารละลายกรด 1M H_2SO_4



ตารางที่ 4.2 แสดงค่าตัวแปรต่างๆ ที่เกิดขึ้นหลังจากการวิเคราะห์ Tafel slope

ตัวแปร	ชิ้นงาน						
	Bare ss304	TiN1	TiN2	TiN3	TiN4	TiN5	TiN6
I_{corr} (A/cm ²)	8.674E-7	9.652E-8	7.765E-8	1.563E-8	4.915E-8	1.703E-7	1.984E-5
E_{corr} (V)	-0.304	-0.343	-0.335	-0.306	-0.326	-0.349	-0.384
Corrosion rate (mm/y)	9.046E-3	1.007E-3	8.098E-4	1.63E-4	5.126E-4	1.776E-3	2.069E-1

และเมื่อเปรียบเทียบกราฟทั้งหมดดังรูป 4.16 กราฟโพลาไรเซชันบ่งชี้ว่า E_{corr} ของทุกชิ้นงานมีค่าใกล้เคียงกันคือในช่วง -0.384 V ถึง -0.304 V และค่า I_{corr} ของชิ้นงานที่เคลือบผิว TiN1, TiN2, TiN3, TiN4 และ TiN5 ต่ำกว่าชิ้นงานสแตนเลสสตีล 304 ที่ไม่ได้เคลือบ (Bare ss) มีเพียงชิ้นงาน TiN6 ที่ i_{corr} สูงกว่า Bare ss ดังแสดงในกราฟรูปที่ 4.17 รวมทั้ง corrosion rate ของ TiN6 ก็มากกว่า Bare ss และมากที่สุดเมื่อเทียบกับทุกชิ้นงาน เมื่อเปรียบเทียบลักษณะของกราฟ ทุกชิ้นงานมีการสร้างฟิล์มแพสซีฟระหว่างถูกกระตุ้น ด้วยศักย์ไฟฟ้าภายนอกในช่วงความต่างศักย์ประมาณช่วง -0.3 V ถึง 0 V จากเอกสารอ้างอิงในบทที่ 2 รูปที่ 2.13 จำลองกราฟโพลาไรเซชัน เทียบกับกราฟผลการทดลอง หลังจากฟิล์มถูกกัดกร่อนจนถึง i_p ซึ่งเป็นค่ากระแสที่ต่ำที่สุดแล้ว กระแสจะเพิ่มขึ้นจนถึงจุด i_c แล้ววกกลับลดลงอีกครั้ง ในช่วงนี้เป็นช่วงของการสร้างฟิล์มแพสซีฟ ต่อจากนั้นหากค่ากระแสที่แม่ศักย์จะเพิ่มขึ้น เรียกช่วงนี้ว่า “ช่วงแพสซีฟ” หากช่วงนี้กว้างแสดงว่าฟิล์มแพสซีฟที่สร้างขึ้นมีความเสถียร เมื่อพิจารณารูปที่ 4.16 จะเห็นว่า Bare ss304 เกิดการสร้างแพสซีฟฟิล์มแค่เพียงช่วงสั้น แล้วกระแสจึงเพิ่มขึ้นมาใหม่แต่ก็ค่อนข้างเสถียรเพราะมีช่วงแพสซีฟที่กว้าง กราฟโดยรวมของชิ้นงาน TiN1, TiN2, TiN3, TiN4 และ TiN5 มีค่ากระแสต่ำกว่าชิ้นงาน Bare ss304 ยกเว้น TiN6 ที่มีค่ากระแสสูงที่สุด ทั้งนี้ชิ้นงาน TiN3 เป็นกราฟที่อยู่ซ้ายมือสุด มีค่ากระแสต่ำกว่าชิ้นงานอื่น ชิ้นงานที่เหลือมีค่าใกล้เคียงกันเรียงลำดับได้ดังนี้ $\text{TiN3} < \text{TiN2} < \text{TiN5} < \text{TiN4} < \text{TiN1} < \text{Bare ss304} < \text{TiN6}$ ชิ้นงานหนึ่งถึงห้ามีความแตกต่างกันเล็กน้อยในความกว้างของช่วงแพสซีฟ แต่มีลักษณะคล้ายกันคือฟิล์มแพสซีฟจะเสถียรอยู่ครู่หนึ่ง จากนั้นจะถูกกัดกร่อนไปจนกระทั่งศักย์ประมาณ 0.6 V จะเริ่มเสถียรอีกครั้ง ก่อนที่ฟิล์มจะ “เบรคดาวน์” หรือฟิล์มแตกจนสารละลายสามารถกัดกร่อนเนื้อโลหะได้ในที่สุด



รูปที่ 4.16 กราฟโวลตาไรเซชันเปรียบเทียบชิ้นงาน ss 304 ที่ไม่ได้เคลือบผิวและชิ้นงานเคลือบผิว
ทั้งหก

ทั้งนี้ก็เป็นเพราะฟิล์มบางได้สร้างแพสซีฟในช่วงศักย์เท่ากับ -2.5 V ถึง -2.0 V หลังจากนั้นฟิล์มบางและพาสซีฟของมันจะถูกกัดกร่อนจนกระทั่งศักย์ 0.6 V ฟิล์มบางจึงหมดไป สารละลายจึงกัดกร่อนชั้นของสแตนเลสต่อ จึงทำให้ช่วงตั้งแต่ 0.6 V เป็นต้นไป กราฟมีลักษณะคล้ายคลึงกับ Bare ss304 ที่จะมีกระแสคงที่ครู่หนึ่งจึงถูกกัดกร่อนกระทั่งเบรกคาวน์ เช่นเดียวกับชิ้นงาน TiN6 ที่มีค่า i_{corr} และกระแสโดยรวมสูงกว่าชิ้นงานอื่น ฟิล์มบางของ TiN6 ถูกกัดกร่อนรุนแรงในช่วงต่ำกว่า 0 V จากนั้นกราฟจะมีลักษณะเดียวกับ Bare ss304 จึงทำให้วิเคราะห์ว่าฟิล์มบางของ TiN6 ถูกกัดกร่อนหมดไปตั้งแต่ช่วงต่ำกว่า 0 V ต่อจากนั้นเป็นการกัดกร่อนเนื้อของสแตนเลสต่อ จนกระทั่งฟิล์มเบรกคาวน์

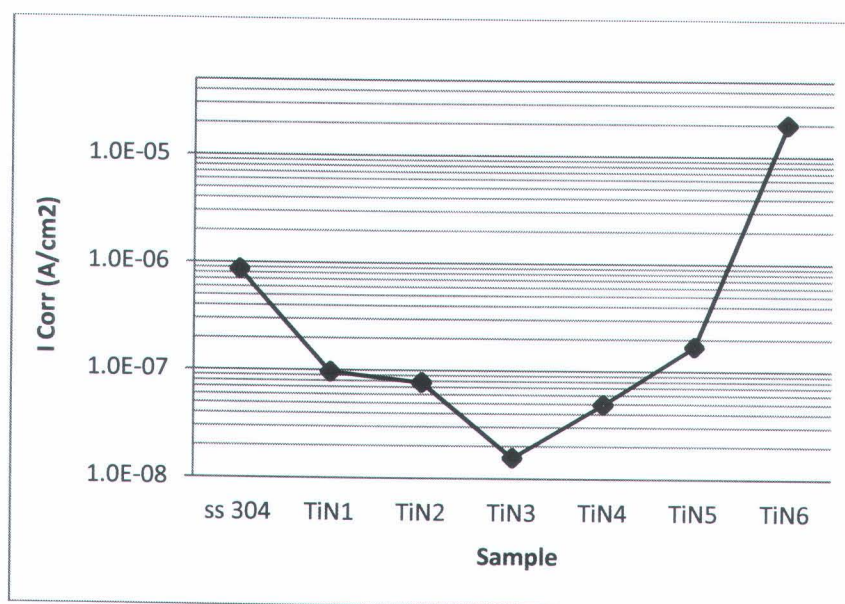
เมื่อพิจารณาระดับโครงสร้างของฟิล์มด้วยผลจาก XPS ชิ้นงาน TiN6 ซึ่งมีความเป็นออกไซด์มาก แต่ให้ผลการกัดกร่อนไม่ดี แสดงว่าฟิล์มไนไตรด์สามารถต้านทานการกัดกร่อนได้ดีกว่าฟิล์มออกไซด์ ผลการทดลองนี้ค่อนข้างสอดคล้องกับเปอร์เซ็นต์ TiN, TiON และ TiO_2 จากกราฟในรูปที่ 4.6 ชิ้นงานหนึ่งถึงห้า มีเปอร์เซ็นต์ TiN, TiON และ TiO_2 ใกล้เคียงกัน ผลการกัดกร่อนจึงค่อนข้างเกาะกลุ่ม ทั้งนี้เป็นไปได้ว่าการที่ส่วนประกอบของฟิล์มมีออกซิเจนสูงจะเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันจนทำให้การกัดกร่อนสูงก็ว่าได้ [34] ดังนั้นการสร้างฟิล์มไทเทเนียมไนไตรด์ที่มีความบริสุทธิ์จึงเป็นเรื่องสำคัญ เพราะจะทำให้ได้ฟิล์มที่มีคุณภาพต้านทานการกัดกร่อนได้ดี

โดยทั่วไปแล้ว ไบโพลารเพลตควรมีความต้านทานการกัดกร่อนสูง เพราะสิ่งแวดล้อมภายในเซลล์เชื้อเพลิงมีความเป็นกรด จึงมีการกำหนดค่าความต้านทานการกัดกร่อนขณะที่เซลล์

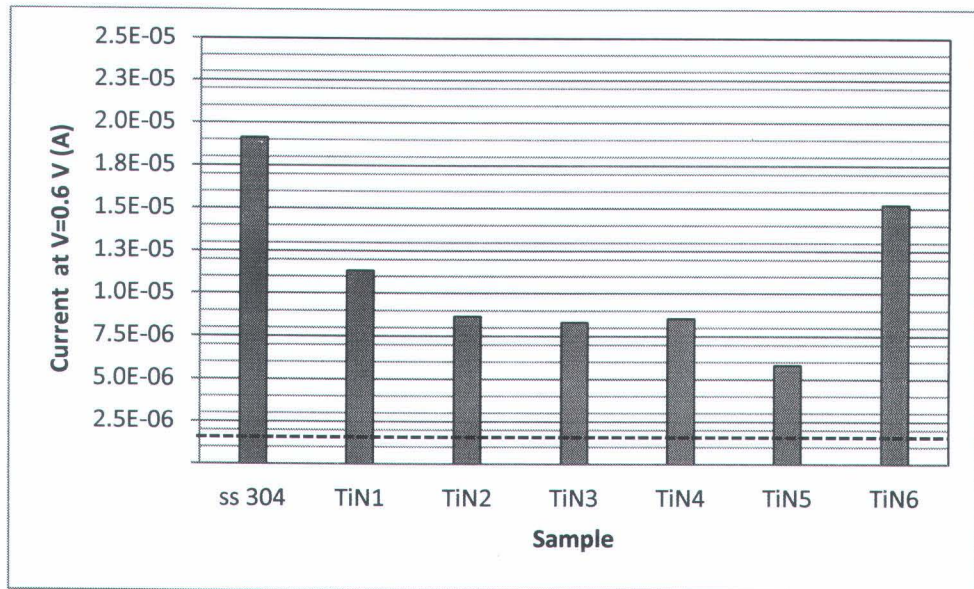
ทำงานที่ศักย์แอโนดเท่ากับ -0.1 V และที่ศักย์แคโทดเท่ากับ 0.6 V [35] ค่าเป้าหมายที่ Department of Energy (DOE) ของประเทศสหรัฐอเมริกากำหนดไว้สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงคือ ควรต่ำกว่า 1.6×10^{-6} A/cm² จากกราฟในรูปที่ 4.18 และรูปที่ 4.19 เปรียบเทียบกระแสไฟฟ้าจากกราฟโพลาริเซชัน ของชิ้นงาน ss 304 ที่ไม่ได้เคลือบผิวและชิ้นงานเคลือบผิวทั้งหก ที่ศักย์ 0.6 V และ -0.1 V ตามลำดับ

ที่ศักย์แคโทด 0.6 V ชิ้นงานเคลือบผิวทุกชิ้นงานมีค่ากระแสเกินเป้าหมาย ที่ศักย์แอโนด -0.1 V ชิ้นงาน TiN1, TiN2, TiN3, TiN4 และ TiN5 มีค่ากระแสต่ำกว่าเป้าหมายที่กำหนดไว้ มีเพียง TiN6 ที่เกินเป้าหมาย ซึ่งถือว่าน่าพอใจ

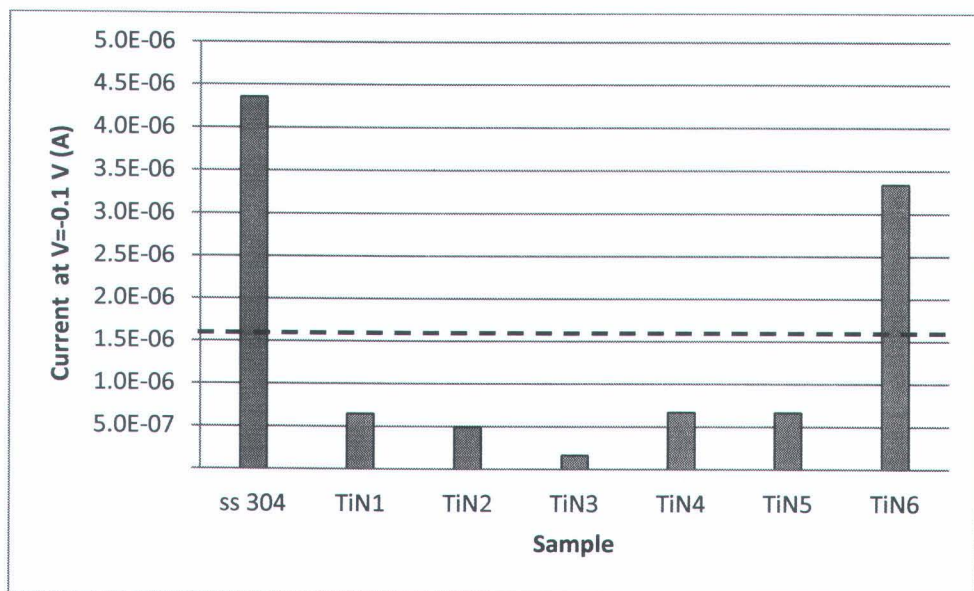
ถึงแม้ว่าผลการวิจัยยังไม่บรรลุตามเป้าหมายที่ DOE ตั้งไว้ทั้งหมด แต่ก็ได้ให้แนวทางในการพัฒนาฟิล์มบางสำหรับไบโพลาร์เซลล์ในภายหน้า ควรปรับปรุงฟิล์มให้มีชั้นของแพลตตินัมฟิล์มที่หนากว่าเดิมหรือสร้างฟิล์มให้มีความหนาขึ้น จะทำให้ฟิล์มสามารถต้านทานการกัดกร่อนได้มากกว่าเดิม ค่ากระแสไฟฟ้าที่ศักย์แอโนดจะบรรลุเป้าหมาย โดยรวมแล้วชิ้นงานที่เคลือบผิวมีค่าต้านทานการกัดกร่อนดีกว่าแบบไม่เคลือบ ยกเว้นชิ้นงาน TiN6



รูปที่ 4.17 กราฟเปรียบเทียบความหนาแน่นกระแสกัดกร่อนของชิ้นงาน ss 304 ที่ไม่ได้เคลือบผิว และชิ้นงานเคลือบผิวทั้งหก



รูปที่ 4.18 กราฟเปรียบเทียบกระแสไฟฟ้าจากกราฟโพลาไรเซชันที่ศักย์ 0.6 V ของชิ้นงาน ss 304 ที่ไม่ได้เคลือบผิวและชิ้นงานเคลือบผิวทั้งหก



รูปที่ 4.19 กราฟเปรียบเทียบกระแสไฟฟ้าจากกราฟโพลาไรเซชันที่ศักย์ -0.1 V ของชิ้นงาน ss 304 ที่ไม่ได้เคลือบผิวและชิ้นงานเคลือบผิวทั้งหก