

ความต้านทานการกัดกร่อนของเหล็กกล้าเครื่องมือสำหรับงานขึ้นรูปร้อน
เกรด AISI H13 ที่เคลือบผิวด้วยวิธีไอทางกายภาพ



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาวิศวกรรมโลหการ
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี
ปีการศึกษา 2554

**CORROSION RESISTANCE OF AISI H13 HOT-
WORKED TOOL STEEL SURFACE-COATED
BY PHYSICAL VAPOUR DEPOSITION**



**A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for the
Degree of Master of Engineering in Metallurgical Engineering
Suranaree University of Technology
Academic Year 2011**

ความต้านทานการกัดกร่อนของเหล็กกล้าเครื่องมือสำหรับ
งานขึ้นรูปรีออนเกรด AISI H13 ที่เคลือบผิวด้วยวิธีไอทางกายภาพ

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี อนุมัติให้บัณฑิตวิทยาลัยรับเป็นหนึ่งของการศึกษา
ตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

คณะกรรมการสอบบัณฑิตวิทยาลัย

(อ. ดร.ฐาปนี อุดมผล)

ประธานกรรมการ

(ผศ. ดร.พรวิสา วงศ์ปัญญา)

กรรมการ (อาจารย์ที่ปรึกษาบัณฑิตวิทยาลัย)

(รศ. ดร.ประยูร ส่งศิริฤทธิกุล)

กรรมการ

(ผศ. ดร.นิรันดร์ วิทิตอนันต์)

กรรมการ

(ศ. ดร.ชูกิจ ลิมปิจำนงค์)

รองอธิการบดีฝ่ายวิชาการ

(รศ. ร.อ. ดร.กนต์ธร ชำนิประศาสน์)

คณบดีสำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์

สรายุทธ ตันมี : ความต้านทานการกัดกร่อนของเหล็กกล้าเครื่องมือสำหรับงานขึ้นรูป
รีออนเกรด AISI H13 ที่เคลือบผิวด้วยวิธีไอทางกายภาพ (CORROSION RESISTANCE
OF AISI H13 HOT-WORKED TOOL STEEL SURFACE-COATED BY PHYSICAL
VAPOUR DEPOSITION) อาจารย์ที่ปรึกษา : ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.พรวิสา วงศ์ปัญญา,
102 หน้า.

เหล็กกล้าเครื่องมือสำหรับงานขึ้นรูปรีออนเกรด AISI H13 ที่ผ่านการเตรียมความหยาบผิว
ต่างกันถูกเคลือบด้วยฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์ที่ความหนา 914 นาโนเมตร ด้วยวิธีไอทางกายภาพ
โดยโครงสร้างผลึกและขนาดเกรนเฉลี่ยถูกตรวจสอบด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์และ
กล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอม แล้วศึกษาพฤติกรรมการกัดกร่อนของชิ้นงานเหล็กกล้าเครื่องมือ
สำหรับงานขึ้นรูปรีออนเกรด AISI H13 และชิ้นงานเหล็กกล้าเครื่องมือสำหรับงานขึ้นรูปรีออนเกรด
AISI H13 ที่เคลือบผิวด้วยฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์ ในสารละลายโซเดียมคลอไรด์ 3.5
เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ที่พีเอช 2 7 และ 10 ที่อุณหภูมิ 27 องศาเซลเซียส ด้วยเทคนิคเคมีไฟฟ้า
บริเวณที่ถูกกัดกร่อนถูกศึกษาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและเทคนิค X-PEEM
จากการวิจัยพบว่าชิ้นงานเหล็กกล้าเครื่องมือสำหรับงานขึ้นรูปรีออนเกรด AISI H13 ที่เคลือบผิวด้วย
ฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์มีความสามารถในการต้านทานการกัดกร่อนได้ดีกว่าชิ้นงานที่
ไม่ถูกเคลือบที่ทุกค่าพีเอชของสารละลาย (พีเอช 2 7 และ 10) โดยชิ้นงานที่มีความหยาบผิวต่ำก่อน
การเคลือบจะมีความต้านทานการกัดกร่อนดีกว่าชิ้นงานที่มีความหยาบผิวสูง นอกจากนี้บริเวณที่ผิว
ของชิ้นงานเหล็กกล้าเครื่องมือสำหรับงานขึ้นรูปรีออนเกรด AISI H13 เกิดการกัดกร่อนแบบทั่วไป
ส่วนชิ้นงานเหล็กกล้าเครื่องมือสำหรับงานขึ้นรูปรีออนเกรด AISI H13 ที่เคลือบผิวด้วยฟิล์มบาง
โครเมียมไนไตรด์เกิดการกัดกร่อนแบบเฉพาะที่

สาขาวิชา วิศวกรรมโลหการ
ปีการศึกษา 2554

ลายมือชื่อนักศึกษา _____
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา _____
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม _____

SARAYUT TUNMEE : CORROSION RESISTANCE OF AISI H13
HOT-WORKED TOOL STEEL SURFACE-COATED BY PHYSICAL
VAPOUR DEPOSITION. THESIS ADVISOR :
ASST. PROF. PORNWASA WONGPANYA, Ph.D., 102 PP.

CORROSION/CHROMIUM NITRIDE FILM/SUBSTRATE ROUGHNESS/PVD

A thin film of the CrN with a thickness of 914 nm was deposited on the surface of AISI H13 tool steel prepared under alteration of surface roughness by the physical vapor deposition sputtering technique. The crystallographic structure and average grain size of the CrN film were then characterized using X-ray diffraction (XRD) and atomic force microscopy (AFM). Moreover, the corrosion behavior of the uncoated and CrN coated H13 tool steel was studied in air-saturated 3.5 wt.% NaCl solution with pH 2, 7 and 10 at 27°C by the electrochemical technique. The corroded areas were evaluated using the scanning electron microscopy (SEM) and the synchrotron X-ray photoemission electron spectroscopy (X-PEEM). The results revealed that the uncoated samples showed a higher corrosion rate than the coated samples. The highest stability of the samples against corrosion is approached by a decrease of surface roughness prior to coating. Furthermore, the corrosion type of the uncoated samples is general corrosion at all pHs and the corrosion type of CrN coated H13 steel is localized corrosion.

School of Metallurgical Engineering

Academic Year 2011

Student's Signature _____

Advisor's Signature _____

Co-advisor's Signature _____

กิตติกรรมประกาศ

สำหรับวิทยานิพนธ์นี้สำเร็จลุล่วงด้วยดี เนื่องจากได้รับความช่วยเหลืออย่างยิ่ง ทั้งด้านวิชาการและด้านการดำเนินงานวิจัย จากหน่วยงานและบุคคลต่าง ๆ ในโอกาสนี้ผู้วิจัยขอขอบพระคุณหน่วยงานและบุคคลต่าง ๆ ได้แก่

สถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน (องค์การมหาชน) สังกัดกระทรวงวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี ให้ทุนการศึกษาระดับบัณฑิตศึกษา ประจำปี 2552 แก่ผู้รับทุนรหัส GS-52-M05

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.พรวิสา วงศ์ปัญญา อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ผู้ให้ความรู้ทางวิชาการในด้านต่าง ๆ และให้คำปรึกษาที่มีประโยชน์อย่างยิ่งตลอดการทำวิทยานิพนธ์ในครั้งนี้

รองศาสตราจารย์ ดร.ประยูร ส่งศิริฤทธิกุล อาจารย์ที่ปรึกษาร่วมวิทยานิพนธ์ อาจารย์ประจำสาขาวิชาฟิสิกส์ สำนักวิชาวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ผู้ให้องค์ความรู้ทางวิชาการในด้านแสงซินโครตรอนซึ่งมีประโยชน์อย่างยิ่งต่อการวิจัยครั้งนี้

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.นิรันดร์ วิทิตอนันต์ อาจารย์ประจำภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา โดยให้ความรู้ในด้านกระบวนการเคลือบผิวด้วยวิธีไอทางกาย ซึ่งเป็นส่วนสำคัญของการวิจัยครั้งนี้

เจ้าหน้าที่ประจำศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี (อาคารเครื่องมือ 6) และเจ้าหน้าที่ประจำสถานีทดลอง 3.2B (สถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน (องค์การมหาชน)) ซึ่งให้คำแนะนำในการใช้เครื่องมือต่าง ๆ ตลอดการทำวิจัยครั้งนี้เป็นอย่างดี

สำหรับคุณงามความดีอันใดที่เกิดจากวิทยานิพนธ์เล่มนี้ ผู้วิจัยขอมอบให้กับบิดา มารดา ตลอดจดญาติพี่น้องอันเป็นที่เคารพรักยิ่ง ซึ่งบุคคลเหล่านี้เป็นผู้ให้กำลังใจแก่ผู้วิจัยมาโดยตลอด อันเป็นส่วนสำคัญอย่างยิ่งที่ทำให้การทำวิจัยครั้งนี้สำเร็จลุล่วงได้ด้วยดี

ศรายุทธ ตันมี

สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อ (ภาษาไทย)	ก
บทคัดย่อ (ภาษาอังกฤษ)	ข
กิตติกรรมประกาศ	ค
สารบัญ	ง
สารบัญรูปภาพ	ช
สารบัญตาราง	ฐ
บทที่	
1 บทนำ	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย	5
1.3 สมมติฐานการวิจัย	5
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	6
2 ปรัชญ่วรรณกรรมและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	7
2.1 ลักษณะของเหล็กกล้าเครื่องมือสำหรับงานขึ้นรูปรีด	7
2.2 กระบวนการปรับปรุงพื้นผิวโลหะด้วยวิศวกรรมพื้นผิว	8
2.3 ทฤษฎีการกัดกร่อนของโลหะ	12
2.3.1 การวัดศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อน ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า การกัดกร่อนและอัตราการกัดกร่อน	13
2.3.2 เส้นโค้งโพลาไรเซชัน	16
2.4 การวิเคราะห์ชั้นเคลือบของสารประกอบ	17
2.4.1 ก่อจลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด	17
2.4.2 พลังงานแสงซินโครตรอน	19
2.4.3 เอกซ์เรย์โฟโตมิซชันอิเล็กตรอนสเปกโทรสโกปี	20

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

2.5	งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	21
2.5.1	งานวิจัยทางด้านการกักกรอง	22
2.5.2	งานวิจัยทางด้านการตรวจสอบคุณลักษณะพื้นผิวของ สารประกอบ	23
3	วัสดุ อุปกรณ์ สารเคมี ขั้นตอนและวิธีดำเนินการวิจัย	26
3.1	วัสดุ อุปกรณ์ และสารเคมี	26
3.1.1	วัสดุที่ใช้ในการวิจัย	26
3.1.2	อุปกรณ์ที่ใช้ในการวิจัย	29
3.1.3	สารเคมีที่ใช้ในการวิจัย	41
3.2	ขั้นตอนและวิธีดำเนินการวิจัย	42
3.2.1	การเตรียมชิ้นงานก่อนการเคลือบ	43
3.2.2	กระบวนการเคลือบผิวด้วยวิธีไอทางกายภาพ	47
3.2.3	การทดสอบการกักกรอง	48
3.2.4	การวิเคราะห์คุณลักษณะผิวและตรวจสอบโครงสร้างจุลภาค ของฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์	50
4	ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง	51
4.1	คุณลักษณะของชิ้นงานเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 ที่เคลือบผิวด้วย ฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์ก่อนทดสอบการกักกรอง	51
4.1.1	การวิเคราะห์ชิ้นงานเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 ที่เคลือบผิว ด้วยฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์ด้วยเทคนิค การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์	51
4.1.2	การวิเคราะห์ชิ้นงานเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 ที่เคลือบผิว ด้วยฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์ด้วย กล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอม	52

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

4.1.3	การวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคตามแนวภาคตัดขวางของ ชิ้นงานเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 ที่เคลือบผิวด้วย ฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์	55
4.2	ผลการทดสอบการกัดกร่อนของชิ้นงานเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 และชิ้นงานเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 ที่เคลือบผิวด้วย ฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์	59
4.2.1	พฤติกรรมการกัดกร่อนจากเส้นโค้งโพลาไรเซชัน	59
4.2.2	ค่าศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อนของชิ้นงานเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 และชิ้นงานเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 ที่เคลือบผิวด้วย ฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์	64
4.2.3	อัตราการกัดกร่อนของชิ้นงานเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 และ ชิ้นงานเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 ที่เคลือบผิวด้วย ฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์	65
4.2.4	กลไกการกัดกร่อนของชิ้นงานเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 และ ชิ้นงานเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 ที่เคลือบผิวด้วย ฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์	66
4.3	คุณลักษณะพื้นผิวของชิ้นงานเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 และชิ้นงาน เหล็กกล้าเครื่องมือ H13 ที่เคลือบผิวด้วยฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์ หลังทดสอบการกัดกร่อน	68
4.3.1	การวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคของชิ้นงานเหล็กกล้า เครื่องมือ H13 และชิ้นงานเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 ที่เคลือบผิวด้วยฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์	68
4.3.2	การวิเคราะห์ลักษณะผิวของชิ้นงานเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 ที่เคลือบผิวด้วยฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์ที่ถูกกัดกร่อน ด้วยเทคนิค X-PEEM	71

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
5 สรุปและข้อเสนอแนะการทดลองต่อไป	76
5.1 สรุป	76
5.2 ข้อเสนอแนะการทดลองต่อไป	77
รายการอ้างอิง	78
ภาคผนวก	
ภาคผนวก ก. การคำนวณระยะห่างระหว่างระนาบผลึกและค่าคงที่แลตทิซ (lattice constant) ของฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์	82
ภาคผนวก ข. การหาค่าศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อน กระแสไฟฟ้าการกัดกร่อนและการคำนวณอัตราการกัดกร่อนของชิ้นงานเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 และชิ้นงานเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 ที่เคลือบผิวด้วยฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์	85
ภาคผนวก ค. โครงสร้างจุลภาคของชิ้นงานเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 และชิ้นงานเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 ที่เคลือบผิวด้วยฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์ หลังทดสอบการกัดกร่อนในสารละลายโซเดียมคลอไรด์ 3.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ที่พีเอช 2 7 และ 10	90
ภาคผนวก ง. บทความวิชาการที่ได้รับการตีพิมพ์	95
ประวัติผู้เขียน	102

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1	สมบัติทางกลของสารประกอบไนไตรด์ที่เคลือบผิวด้วย กระบวนการไอทางกายภาพ10
3.1	ส่วนผสมทางเคมีของเหล็กกล้าเครื่องมือ H1326
3.2	แสดงรหัสและจำนวนชิ้นงานในการวิจัยครั้งนี้27
3.3	ค่าความแข็งของเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 ก่อนและหลัง กระบวนการอบชุบทางความร้อน45
3.4	ค่าความหยาบผิวของเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 ก่อนและหลัง การเคลือบผิวด้วยฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์46
3.5	เงื่อนไขการสร้างฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์ที่เคลือบด้วยวิธีไอทางกายภาพ48
ก.1	ข้อมูลที่ได้จากการทดสอบ XRD ของฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์84
ข.1	ค่าน้ำหนักกรัมสมมูลและความหนาแน่นของเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 และฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์87
ข.2	ค่าศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อน กระแสไฟฟ้าการกัดกร่อนและอัตราการกัดกร่อน ของเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 และเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 ที่เคลือบผิวด้วย ฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์ ในสารละลายโซเดียมคลอไรด์ 3.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ที่พีเอช 288
ข.3	ค่าศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อน กระแสไฟฟ้าการกัดกร่อนและอัตราการกัดกร่อน ของเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 และเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 ที่เคลือบผิวด้วย ฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์ ในสารละลายโซเดียมคลอไรด์ 3.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ที่พีเอช 788
ข.4	ค่าศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อน กระแสไฟฟ้าการกัดกร่อนและอัตราการกัดกร่อน ของเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 และเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 ที่เคลือบผิวด้วย ฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์ ในสารละลายโซเดียมคลอไรด์ 3.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ที่พีเอช 1089

สารบัญรูป

รูปที่		หน้า
1.1	ลักษณะการใช้งานของแม่พิมพ์ที่อุณหภูมิสูงทำให้เกิดออกซิเดชันบริเวณพื้นผิว	2
1.2	ลักษณะการใช้งานของแม่พิมพ์ที่อุณหภูมิต่ำ	3
1.3	ลักษณะการเสียรูปของแม่พิมพ์ภายหลังการใช้งานเป็นระยะเวลายาวนาน	3
1.4	ชิ้นงานเหล็กกล้าเครื่องมือที่เคลือบโครเมียมไนไตรด์	4
1.5	ชิ้นงานเหล็กกล้าเครื่องมือที่เคลือบไทเทเนียมไนไตรด์	4
2.1	ตัวอย่างชิ้นงานเหล็กกล้าเครื่องมือ H13	8
2.2	กลไกของกระบวนการเคลือบผิวด้วยวิธีไอทางกายภาพภายในห้องเคลือบสุญญากาศ	9
2.3	โครงสร้างของชั้นเคลือบที่เคลือบด้วยวิธีไอทางกายภาพ	11
2.4	โครงสร้างของชั้นเคลือบที่เคลือบด้วยวิธีไอทางกายภาพแบบสเปคตรัม	12
2.5	การวัดกระแสไฟฟ้าการกักตรอนและศักย์ไฟฟ้าการกักตรอนด้วยเครื่องโพเทนชิโอสแตท	14
2.6	ศักย์ไฟฟ้าการกักตรอนและความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าการกักตรอน	15
2.7	ตำแหน่งต่าง ๆ ที่สำคัญของเส้นโค้งโพลาริเซชัน	17
2.8	หลักการการทำงานของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด	19
2.9	ลักษณะเครื่องและหลักการการทำงานของ X-PEEM ตั้งอยู่ที่ BL3.2B ในสถานีทดลองของสถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน จ.นครราชสีมา	21
2.10	(ก) สเปกตรัมของ Fe 2p และ (ข) สเปกตรัมของ Cr 2p ซึ่งเป็นฟิล์มโครเมียมที่เคลือบอยู่บนเหล็กกล้าถูกวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XAS	24
2.11	การใช้เทคนิค LEEM และ PEEM ในการตรวจสอบการเติบโตของฟิล์มทองบนซิลิกอน (100) ที่กำลังขยาย (12 ไมโครเมตร) ²	25
3.1	ชิ้นงานเหล็กกล้าเครื่องมือ H13	27

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
3.2	โครงสร้างจุลภาคของเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 หลังการขึ้นรูปในสภาพปกติ (ก่อนอบชุบทางความร้อน)28
3.3	โครงสร้างจุลภาคของเหล็กกล้าเครื่องมือสำหรับงานขึ้นรูปร้อนหลังผ่าน การอบชุบทางความร้อนที่อุณหภูมิ 1025 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที29
3.4	เครื่องตัดชิ้นงานโลหะประเภท EDW WIRECUT30
3.5	เครื่องขัดชิ้นงานหยาบแบบจานหมุน30
3.6	เครื่องขัดชิ้นงานละเอียดแบบจานหมุน31
3.7	เตาอบชิ้นงานแบบดั้งเดิม32
3.8	เครื่องวัดความหยาบพื้นผิวแบบใช้แสง33
3.9	เครื่องอุตสาหกรรมไอโซติก34
3.10	ตู้ดูดความชื้นแบบใช้สารเคมี35
3.11	กระดาศทรายเบอร์ 180 320 400 600 800 1000 และ 120035
3.12	เครื่องเคลือบผิวด้วยวิธีไอทางกายภาพ36
3.13	เครื่องโพเทนชิโอสแตท รุ่น PGSTAT 302H37
3.14	ชุดเครื่องมืออิเล็กทรอนิกส์โทรดอ้างอิงและอิเล็กทรอนิกส์กระแส37
3.15	ชุดเครื่องมือวัดค่าพีเอช38
3.16	ชุดอุปกรณ์ในการเตรียมและเก็บสารละลายเคมี39
3.17	กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด40
3.18	กล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสง40
3.19	เครื่อง X-PEEM และ XPS41
3.20	แผนภาพวิธีการดำเนินการวิจัย43
3.21	แผนภาพขนาดของชิ้นงานเหล็กกล้าเครื่องมือ H1344

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
3.22	แผนภาพขั้นตอนการอบชุบด้วยความร้อนของเหล็กกล้าเครื่องมือ H1345
3.23	ความหยาบผิวของชิ้นงานก่อนและหลังการเคลือบด้วย ฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์แบบสามมิติ47
3.24	ชุดเซลล์ทดสอบการกัดกร่อน (corrosion cell)49
4.1	การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์52
4.2	การหาค่าความหนาของชิ้นงานฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์53
4.3	ลักษณะเกรนของเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 ที่เคลือบด้วย ฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์54
4.4	การหาขนาดเกรนของฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์55
4.5	โครงสร้างจุลภาคตามแนวภาคตัดขวางของเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 ที่เคลือบผิวด้วยฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์ที่กำลังขยาย 20,000X56
4.6	ภาพตัดขวางของเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 ที่เคลือบผิวด้วย ฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์ ตรวจสอบด้วยเทคนิค EDS58
4.7	เส้นโค้งโพลาไรเซชันของชิ้นงาน H1 ในสารละลายโซเดียมคลอไรด์ 3.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ที่พีเอช 2 7 และ 1061
4.8	เส้นโค้งโพลาไรเซชันของชิ้นงาน H2 ในสารละลายโซเดียมคลอไรด์ 3.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ที่พีเอช 2 7 และ 1061
4.9	เส้นโค้งโพลาไรเซชันของชิ้นงาน H3 ในสารละลายโซเดียมคลอไรด์ 3.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ที่พีเอช 2 7 และ 1062
4.10	เส้นโค้งโพลาไรเซชันของชิ้นงาน C1 ในสารละลายโซเดียมคลอไรด์ 3.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ที่พีเอช 2 7 และ 1062
4.11	เส้นโค้งโพลาไรเซชันของชิ้นงาน C2 ในสารละลายโซเดียมคลอไรด์ 3.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ที่พีเอช 2 7 และ 1063
4.12	เส้นโค้งโพลาไรเซชันของชิ้นงาน C3 ในสารละลายโซเดียมคลอไรด์ 3.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ที่พีเอช 2 7 และ 1063

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่		หน้า
4.13	ศักระยะไฟฟ้าการกั้ดกร่อนของชิ้นงานเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 และชิ้นงานเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 ที่เคลือบผิวด้วยฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์ ในสารละลายโซเดียมคลอไรด์ 3.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ที่พีเอช 2 7 และ 10 ที่อุณหภูมิ 27 องศาเซลเซียส	64
4.14	อัตราการกั้ดกร่อนของชิ้นงานเหล็กกล้าเครื่อง H13 และเหล็กกล้าเครื่อง H13 ที่เคลือบผิวด้วยฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์ ในสารละลายโซเดียมคลอไรด์ 3.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ที่พีเอช 2 7 และ 10 ที่อุณหภูมิ 27 องศาเซลเซียส	65
4.15	ร่องรอยที่ถูกกั้ดกร่อนของชิ้นงานหลังทดสอบการกั้ดกร่อนในสารละลายโซเดียมคลอไรด์ 3.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ที่พีเอช 2 7 และ 10 ที่อุณหภูมิ 27 องศาเซลเซียส	70
4.16	ซินโครตรอน PEEM และเส้นสเปกตรัมของชิ้นงาน C1 ที่ผ่านการทดสอบการกั้ดกร่อนในสารละลายโซเดียมคลอไรด์ 3.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ที่พีเอช 2	74
4.17	ซินโครตรอน PEEM และเส้นสเปกตรัมของชิ้นงาน C3 ที่ผ่านการทดสอบการกั้ดกร่อนในสารละลายโซเดียมคลอไรด์ 3.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ที่พีเอช 7	75
ก.1	รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์	83
ข.1	เส้นโค้งโพลาริโกราฟีของตัวอย่างชิ้นงาน H2	86
ค.1	โครงสร้างจุลภาคของชิ้นงานเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 หลังทดสอบการกั้ดกร่อน ที่พีเอช 2	91
ค.2	โครงสร้างจุลภาคของชิ้นงานเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 หลังทดสอบการกั้ดกร่อน ที่พีเอช 7	92
ค.3	โครงสร้างจุลภาคของชิ้นงานเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 หลังทดสอบการกั้ดกร่อน ที่พีเอช 10	92

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
ค.4	โครงสร้างจุดภาคของชิ้นงานเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 ที่เคลือบผิวด้วย ฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์ หลังทดสอบการกัดกร่อน ที่พีเอช 293
ค.5	โครงสร้างจุดภาคของชิ้นงานเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 ที่เคลือบผิวด้วย ฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์ หลังทดสอบการกัดกร่อน ที่พีเอช 794
ค.6	โครงสร้างจุดภาคของชิ้นงานเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 ที่เคลือบผิวด้วย ฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์ หลังทดสอบการกัดกร่อน ที่พีเอช 1094



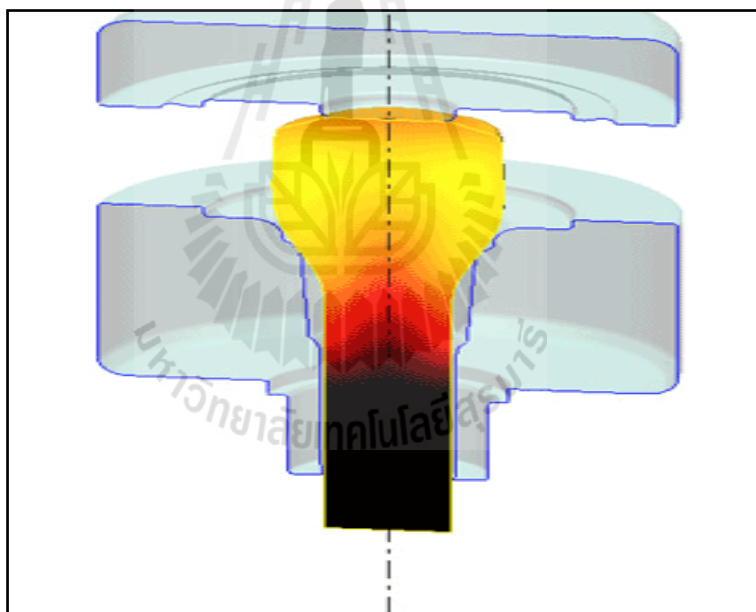
บทที่ 1

บทนำ

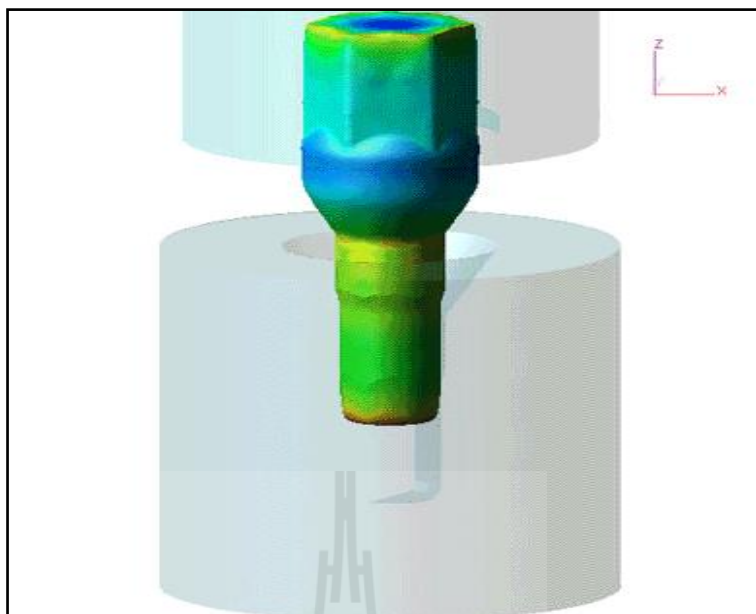
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

นับตั้งแต่ในอดีตจนถึงปัจจุบันแม่พิมพ์ที่ใช้ในกระบวนการขึ้นรูปร้อน (hot working) มีความสำคัญต่ออุตสาหกรรมการผลิตชิ้นส่วนทางวิศวกรรมเช่น อุตสาหกรรมผลิตชิ้นส่วนยานยนต์ อุตสาหกรรมผลิตชิ้นส่วนของเครื่องจักร และอุตสาหกรรมผลิตชิ้นส่วนอิเล็กทรอนิกส์ซึ่งมีแนวโน้มการเจริญเติบโตเป็นอย่างมาก ดังนั้นการที่อุตสาหกรรมเหล่านี้มีการเติบโตด้านธุรกิจ ก็จะส่งผลต่ออุตสาหกรรมด้านแม่พิมพ์ที่จะต้องพัฒนาและปรับปรุงคุณภาพของแม่พิมพ์เพื่อที่จะสามารถผลิตสินค้าให้ทันต่อผู้บริโภคและสามารถผลิตสินค้าให้ได้ตามมาตรฐาน นอกจากการออกแบบแม่พิมพ์ให้สามารถผลิตชิ้นส่วนได้อย่างมีประสิทธิภาพแล้ว การเลือกใช้เหล็กกล้าสำหรับทำแม่พิมพ์ก็มีความสำคัญ โดยพิจารณาจากลักษณะการใช้งานเป็นสำคัญ กล่าวคือ แม่พิมพ์ส่วนใหญ่ในขณะใช้งานจะมีการเสียดสี เกิดรอยขีดข่วนนำไปสู่การสึกหรอ และในบางกรณีมีการใช้งานแม่พิมพ์ที่อุณหภูมิสูง และสัมผัสกับสารหล่อลื่นทั้งที่เป็นของเหลวและผง ดังนั้นชิ้นส่วนแม่พิมพ์อาจเกิดออกซิเดชันและการกัดกร่อนที่ผิวได้ ซึ่งส่งผลกระทบต่อการผลิตชิ้นส่วนของแม่พิมพ์ ทำให้ผลผลิตมีคุณภาพไม่เป็นไปตามต้องการ และแม่พิมพ์มีอายุการใช้งานสั้นลง ทำให้ต้องเสียค่าใช้จ่ายเพิ่มเพื่อซ่อมแซมแม่พิมพ์ ดังรูปที่ 1.1 ถึง 1.3 (Dieter, G.E., 1988) อย่างไรก็ตามปัญหาดังกล่าวสามารถแก้ไขได้โดยการปรับปรุงพื้นผิวของแม่พิมพ์โลหะ วิธีการปรับปรุงพื้นผิวแบบดั้งเดิมที่นิยมใช้ ได้แก่ คาร์บูไรซิง (carburizing) คาร์โบไนไตรด์ดิ้ง (carbonitriding) ซึ่งมีผลภาวะสูง และอันตรายต่อผู้ใช้เพราะมีส่วนประกอบในอ่างเกลือหลอมเหลวเป็นไซยาไนด์ (cyanide) อย่างไรก็ตามในปัจจุบันมีกระบวนการอื่น ๆ ที่ได้รับความนิยมในภาคอุตสาหกรรมเช่น พลาสมาไนไตรด์ดิ้ง (plasma nitriding) การเคลือบผิวด้วยวิธีไอทางกายภาพ (physical vapor deposition, PVD) และการเคลือบผิวด้วยวิธีไอทางเคมี (chemical vapor deposition, CVD) ซึ่งเป็นกระบวนการที่สะอาดและปลอดภัย แต่ยังคงทำวิจัยและพัฒนาอีกมาก ดังนั้นเพื่อเป็นการปรับปรุงคุณภาพของแม่พิมพ์โลหะสำหรับงานขึ้นรูปร้อน ในการทำวิจัยครั้งนี้จึงได้เลือกวิธีการปรับปรุงคุณภาพของแม่พิมพ์โดยการเคลือบผิวด้วยวิธีไอทางกายภาพ และเลือกวัสดุเหล็กกล้าเครื่องมือสำหรับงานขึ้นรูปร้อนเกรด AISI H13 ที่มีส่วนผสมทางเคมีโดยเฉลี่ย คือ 0.35%C 0.9-1.1%Si 0.2-0.5%Mn 5.0%Cr 1.5%Mo และ 1.0%V (Robert, G.A., 1998) มาศึกษาในเรื่องของความต้านทานการกัดกร่อนของเหล็กกล้า

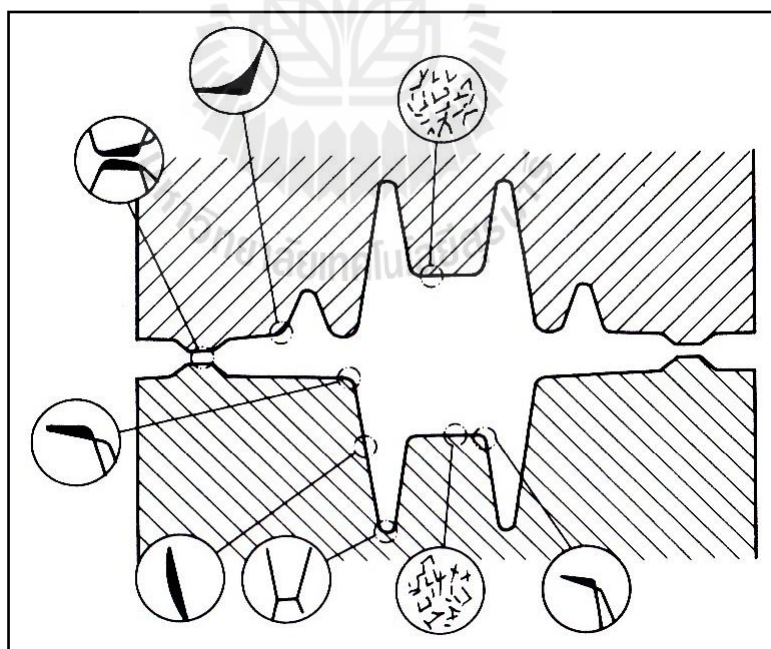
เครื่องมือสำหรับงานขึ้นรูปร้อนที่ผ่านการปรับปรุงคุณภาพผิวด้วยการเคลือบแบบวิธีไอทางกายภาพดังรูปที่ 1.4 ถึง 1.5 อย่างไรก็ตามทิศทางการวิจัย และพัฒนาเทคโนโลยีการปรับปรุงคุณภาพของแม่พิมพ์ด้วยการเคลือบผิวด้วยวิธีไอทางกายภาพในประเทศไทยมุ่งไปในทิศทางเพื่อเพิ่มความต้านทานการเสียดสี (abrasion resistance) และการต้านทานการสึกหรอ (wear resistance) (ฉัตรนันท์ มูลสระคู พงศ์พันธ์ แก้วตาทิพย์ อนรรฆ ชันชะชวณะ และ วารุณี เปรमानนท์, 2548; ฐาปนพงศ์ พาสนพัฒน์ และ ไชยา คำคำ, 2551) โดยขาดการตรวจสอบสมบัติความต้านทานการกัดกร่อน (corrosion resistance) ดังนั้นเพื่อเป็นการตอบสนองจุดมุ่งหมายหลักของกระบวนการปรับปรุงพื้นผิวของวัสดุ คือ ต้านทานการเสียดสี ต้านทานการสึกหรอ และต้านทานการกัดกร่อน โครงการงานวิจัยนี้จึงได้ทำขึ้นเพื่อทดสอบสมบัติดังกล่าว ทำให้การวิจัยและพัฒนาเทคโนโลยีในกลุ่มนี้สมบูรณ์มากยิ่งขึ้น และนำไปเป็นข้อมูลพื้นฐานสำหรับงานวิจัย และกระบวนการพัฒนาผลิตภัณฑ์ต่อไปในอนาคต



รูปที่ 1.1 ลักษณะการใช้งานของแม่พิมพ์ที่อุณหภูมิสูงทำให้เกิดออกซิเดชันบริเวณพื้นผิว
(QuantorForm, www, 2011)



รูปที่ 1.2 ลักษณะการใช้งานของแม่พิมพ์ที่อุณหภูมิต่ำ
(QuantorForm, www, 2011)



รูปที่ 1.3 ลักษณะการเสีรูปของแม่พิมพ์ภายหลังการใช้งาน
เป็นระยะเวลายาวนาน (Lange, K., 1919)



รูปที่ 1.4 ชิ้นงานเหล็กกล้าเครื่องมือที่เคลือบโครเมียมไนไตรด์
(PVD HARD COATING SERVICE, www, 2011)



รูปที่ 1.5 ชิ้นงานเหล็กกล้าเครื่องมือที่เคลือบไทเทเนียมไนไตรด์
(PVD HARD COATING SERVICE, www, 2011)

1.2 วัตถุประสงค์การวิจัย

1.2.1 เพื่อศึกษาพฤติกรรมการกัดกร่อนของเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 ที่ความหยาบผิวของวัสดุพื้นต่างกัน ก่อนและหลังการเคลือบผิวด้วยฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์ ด้วยเทคนิคทางไฟฟ้าเคมี ในสารละลายโซเดียมคลอไรด์ 3.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ที่พีเอช 2 7 และ 10 ตามลำดับ

1.2.2 เพื่อศึกษาการเปลี่ยนแปลงคุณลักษณะของเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 ที่เคลือบผิวด้วยฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์ ก่อนและหลังการทดสอบการกัดกร่อน โดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ กล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอม กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและเอกซเรย์โฟโตมิชชันอิเล็กตรอนสเปคโตรสโคปี

1.3 สมมติฐานการวิจัย

1.3.1 ค่าความหยาบผิวที่แตกต่างกันของวัสดุพื้นก่อนการเคลือบผิวด้วยฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์ อาจมีผลต่อพฤติกรรมการกัดกร่อน การยึดเกาะระหว่างฟิล์มกับวัสดุพื้น และสมบัติทางกล โดยที่ความหยาบผิวอาจจะเป็นตัวแปรหนึ่งที่ทำให้การทับถมของอะตอมไม่สม่ำเสมอทั่วทั้งชิ้นงาน

1.3.2 พฤติกรรมการกัดกร่อนของชิ้นงานเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 และชิ้นงานเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 ที่เคลือบผิวด้วยฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์ ในสารละลายโซเดียมคลอไรด์ 3.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ที่สภาวะความเป็นกรด (พีเอช 2) กลาง (พีเอช 7) และด่าง (พีเอช 10) อาจมีพฤติกรรมการกัดกร่อนต่างกัน

1.4 ขอบเขตของการวิจัย

1.4.1 วัสดุพื้น (substrate) ที่ถูกนำมาปรับปรุงสมบัติของพื้นผิวในการวิจัยครั้งนี้คือเหล็กกล้าเครื่องมือสำหรับงานขึ้นรูปร้อนเกรด AISI H13

1.4.2 กระบวนการปรับปรุงพื้นผิวที่สนใจในการศึกษา คือ กระบวนการเคลือบผิวด้วยวิธีไอทางกายภาพ (physical vapour deposition, PVD) โดยชั้นเคลือบผิวที่ต้องการทดสอบ คือ สารประกอบโครเมียมไนไตรด์ (CrN) อย่างไรก็ตาม กระบวนการเคลือบผิวด้วยวิธีไอทางกายภาพมีตัวแปรที่ต้องควบคุมดังนี้

- ก) ค่าอัตราส่วนระหว่างแก๊สไนโตรเจนและแก๊สอาร์กอนคงที่
- ข) ค่าความดันคงที่
- ค) อุณหภูมิคงที่ (สำหรับวัสดุพื้น)
- ง) เวลาที่ใช้ในที่ใช้ในการเคลือบคงที่

จ) ความหยาบผิวของวัสดุพื้น

1.4.3 เหล็กกล้าเครื่องมือ H13 ที่เคลือบผิวด้วยวิธีไอทางกายภาพ ตามหัวข้อ 1.4.2 ถูกนำมาวิเคราะห์และศึกษาในหัวข้อดังต่อไปนี้

ก) ความต้านทานการกัดกร่อน (corrosion resistance) โดยวิธีทางเคมีไฟฟ้าในสารละลายโซเดียมคลอไรด์ 3.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ที่พีเอช 2.7 และ 10 ตามลำดับ

ข) การวิเคราะห์ชั้นเคลือบ (coating characterization) ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction, XRD) กล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอม (atomic force microscopy, AFM) กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope, SEM) และเอกซเรย์โฟโตอิมิชชันอิเล็กตรอนสเปกโตรสโคปี (X-ray photoemission electron microscopy, X-PEEM)

1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1.5.1 เข้าใจถึงพฤติกรรมการกัดกร่อนของเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 ก่อนและหลังการเคลือบผิวด้วยฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์

1.5.2 เข้าใจผลของค่าความหยาบผิวของวัสดุพื้นที่มีต่อพฤติกรรมการกัดกร่อนของเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 ก่อนและหลังการเคลือบผิวด้วยฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์

1.5.3 เข้าใจผลของค่าพีเอชของสารละลายที่มีต่อพฤติกรรมการกัดกร่อนของเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 ก่อนและหลังการเคลือบผิวด้วยฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์

1.5.4 สามารถนำแสงซินโครตรอนมาประยุกต์ใช้กับงานวิจัยทางด้านโลหะวิทยาได้ เช่น ตรวจสอบโครงสร้างจุลภาค ส่วนผสมทางเคมีและรอยต่อระหว่างชั้นฟิล์มกับวัสดุพื้นของเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 หลังการเคลือบผิวด้วยฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์ ซึ่งเป็นการนำเอาเทคนิคขั้นสูงมาช่วยวิเคราะห์ในงานวิศวกรรมพื้นผิวที่ต้องการความละเอียด และก่อให้เกิดองค์ความรู้ใหม่เกิดขึ้นในการวิจัยทางการประยุกต์แสงซินโครตรอนและโลหะวิทยา

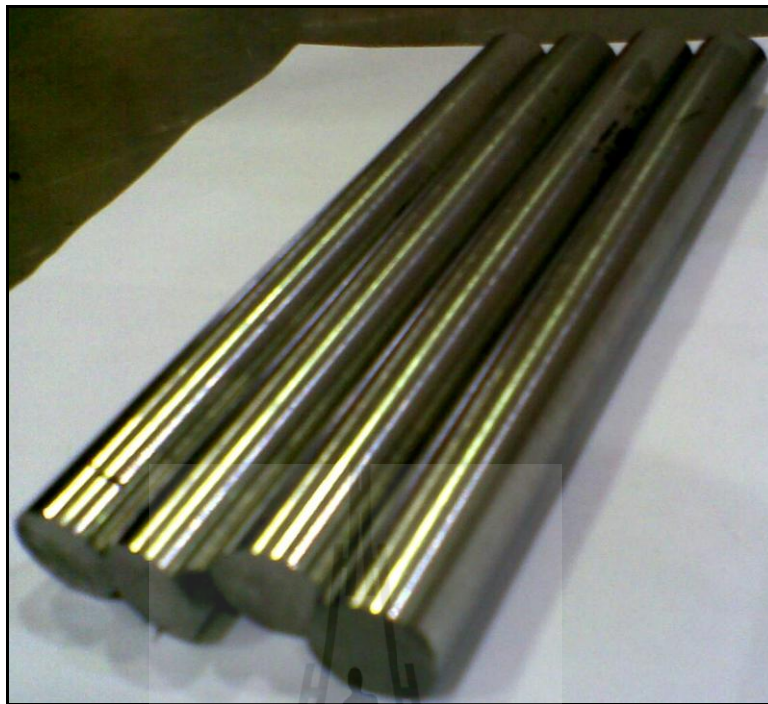
บทที่ 2

ปรัทัศน์วรรณกรรมและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ในการวิจัยครั้งนี้มีทฤษฎีที่เกี่ยวข้องประกอบด้วย ลักษณะของเหล็กกล้าเครื่องมือสำหรับงานขึ้นรูปร้อน การปรับปรุงพื้นผิวโลหะด้วยวิศวกรรมทางด้านพื้นผิว ทฤษฎีการกัดกร่อนของโลหะ และเทคนิคการวิเคราะห์คุณสมบัติของพื้นผิว (การวิจัยครั้งนี้ได้นำเอาแสงซินโครตรอนช่วยในการวิเคราะห์พื้นผิวของสารประกอบด้วย) ซึ่งสามารถอธิบายได้ดังนี้

2.1 ลักษณะของเหล็กกล้าเครื่องมือสำหรับงานขึ้นรูปร้อน

เหล็กกล้าเครื่องมือสำหรับงานขึ้นรูปร้อนเป็น โลหะที่นำไปใช้สำหรับงานแปรรูปที่อุณหภูมิสูง เช่น งานชุบขึ้นรูปร้อน งานอัดขึ้นรูปร้อน งานหล่อแบบฉีด ฯลฯ ดังนั้นเหล็กกล้าเครื่องมือจะต้องรักษาสมบัติทางด้านความแข็งที่อุณหภูมิสูงได้ดี ด้านทานต่อการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ ด้านทานต่อการอ่อนตัวที่อุณหภูมิสูง และมีความเหนียวที่ดี ซึ่งวัสดุเหล็กกล้าเครื่องมือมีลักษณะดังกล่าว นอกจากนี้เหล็กกล้าเครื่องมือมีธาตุผสมที่ช่วยเพิ่มสมบัติทางกล เช่น โครเมียม (Cr) โมลิบดีนัม (Mo) และทังสเตน (W) เป็นต้น โดยปริมาณธาตุเหล่านี้ควรมีอย่างน้อย 5% เพราะธาตุเหล่านี้จะช่วยให้ชิ้นงานมีความสามารถในการชุบแข็งที่ผิว หรือทำให้ตัวอย่างชิ้นงานมีความแข็ง ด้านทานแรงกระแทกได้ดี และที่สำคัญช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการต้านทานการกัดกร่อน สำหรับการวิจัยครั้งนี้ได้เลือกวัสดุเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 เนื่องจากเหล็กกล้ากลุ่มนี้เป็นที่นิยมนำมาใช้เป็นชิ้นส่วนในอุตสาหกรรมการผลิตแม่พิมพ์ ซึ่งมีส่วนผสมทางเคมีเฉลี่ยคือ 0.35-0.50%C 0.9-1.1%Si 0.2-0.5%Mn 5.0%Cr 1.5%Mo และ 1.0%V ตามลำดับ (Robert, G.A., 1998) ลักษณะของตัวอย่างเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 แสดงดังรูปที่ 2.1



รูปที่ 2.1 ตัวอย่างชิ้นงานเหล็กกล้าเครื่องมือ H13

2.2 กระบวนการปรับปรุงพื้นผิวโลหะด้วยวิศวกรรมพื้นผิว

กระบวนการเคลือบชั้นผิวแข็งของสารประกอบบนเหล็กกล้าเครื่องมือสำหรับงานขึ้นรูปร้อน จะช่วยเพิ่มความต้านทานต่อการเสียดสี การสึกหรอ การกัดกร่อน และยืดอายุการใช้งานของแม่พิมพ์ โดยกระบวนการทางวิศวกรรมพื้นผิวซึ่งมีหลายเทคนิค เช่น การพ่นเคลือบผิวด้วยความร้อน (thermal spray) การเคลือบผิวด้วยวิธีไอทางกายภาพ (physical vapour deposition) และการเคลือบผิวด้วยวิธีไอระเหยทางเคมี (chemical vapour deposition) สำหรับการวิจัยครั้งนี้ได้เลือกกระบวนการเคลือบผิวด้วยวิธีไอทางกายภาพ เนื่องจากกระบวนการนี้ไม่ทำลายสิ่งแวดล้อมเพราะกระทำการเคลือบภายในห้องสุญญากาศ ดังนั้นจึงขออธิบายเฉพาะกระบวนการเคลือบผิวด้วยวิธีไอทางกายภาพเท่านั้นในวิทยานิพนธ์เล่มนี้

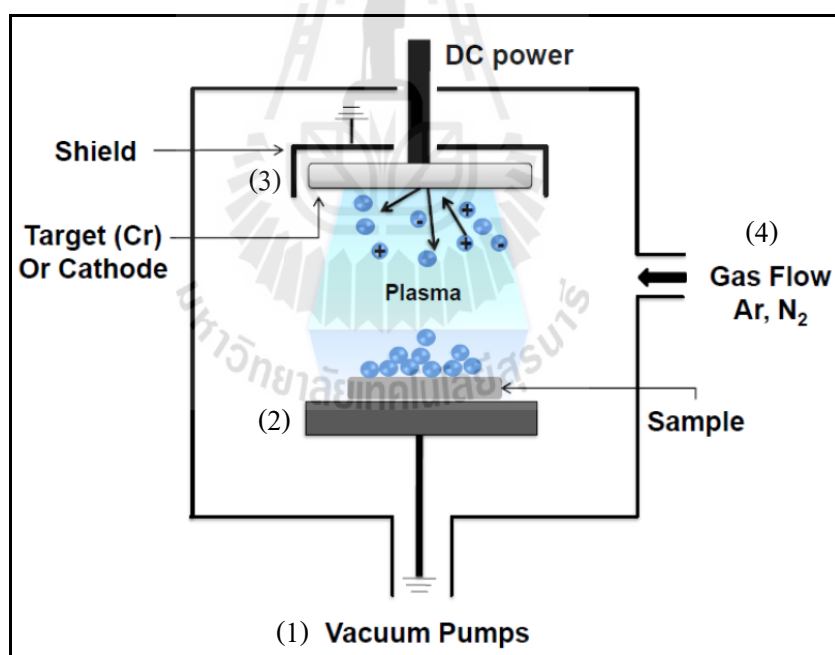
การเคลือบผิวด้วยวิธีไอทางกายภาพเป็นกระบวนการที่กระทำภายในระบบสุญญากาศหรือห้องสุญญากาศ โดยที่อะตอมของธาตุที่จะไปเคลือบอยู่บนชิ้นงานนั้นจะเคลื่อนที่โดยปราศจากการชนกัน (collision) ด้วยเหตุนี้กระบวนการเคลือบผิวด้วยวิธีไอทางกายภาพจึงเป็นแบบ “line of sight process” ซึ่งเครื่องเคลือบที่ใช้ในการวิจัยนี้ประกอบไปด้วย 4 ส่วน คือ

(1) เทอร์โบปั๊ม ทำหน้าที่ในการดูดเอาอากาศหรือสารมลทินที่อยู่ภายในห้องเคลือบออกสู่ภายนอก นั่นคือ ทำให้ห้องเคลือบกลายเป็นสุญญากาศซึ่งมีความดันประมาณ 10^{-5} ถึง 10^{-3} มิลลิบาร์

(2) ตำแหน่งวางชิ้นงาน ที่อยู่ภายในห้องเคลือบสุญญากาศมีการต่อร่วมกับสายดินเพื่อไม่ให้เกิดการลัดวงจรในระหว่างการเคลือบ

(3) ขั้วแคโทด หรือเป็นตำแหน่งที่มีการใส่เป้าสารเคลือบ (target) และมีการติดตั้ง shield เพื่อเป็นตัวบังลำกล้องพลาสมาให้ตรงกับตำแหน่งของชิ้นงาน นอกจากนี้มีการต่อไฟฟ้ากระแสตรงมายังขั้วนี้ (DC power supply) ซึ่งการต่อวงจรในลักษณะนี้จะทำให้เกิดความต่างศักย์ระหว่างขั้ว

(4) ท่อแก๊ส ซึ่งในห้องเคลือบสุญญากาศจะมี 2 ท่อ ประกอบด้วย ท่อของแก๊สอาร์กอน (Ar gas) และท่อแก๊สไนโตรเจน (N_2 gas) โดยแก๊สอาร์กอนจะทำหน้าที่กำจัดสิ่งแปลกปลอมที่ติดมากับชิ้นงานและเป็นตัวกระตุ้นผิวหน้าสารของเป้าสารเคลือบ ส่วนแก๊สไนโตรเจนทำหน้าที่ในการสร้างสารประกอบไนไตรด์ในการวิจัยครั้งนี้ ดังแสดงในรูปที่ 2.2



รูปที่ 2.2 กลไกของกระบวนการเคลือบผิวด้วยวิธีไอทางกายภาพ
ภายในห้องเคลือบสุญญากาศ

หลักการการทำงานของกระบวนการเคลือบด้วยวิธีไอทางกายภาพคือ เริ่มต้นทำการปั๊มเอาอากาศที่อยู่ภายในห้องเคลือบออกสู่ภายนอกเพื่อให้ข้างในเป็นสุญญากาศ (10^{-1} ถึง 10^{-3} มิลลิบาร์) หลังจากนั้นปล่อยแก๊สอาร์กอนเข้าไปในห้องเคลือบเพื่อไปกระตุ้นตรงบริเวณผิวหน้าสาร พร้อมกับปล่อยศักย์ไฟฟ้ากระแสตรงไปยังขั้วแคโทด (ขั้วลบ) อยู่ระหว่าง -500 ถึง -5000 โวลต์ ก็จะทำให้เกิด “Low –pressure glow discharge plasma” ณ บริเวณรอบ ๆ เป้าสารเคลือบ หลังจากนั้นจะเกิดการปล่อยประจุบวกของแก๊สอาร์กอน (Ar^+) ออกมา ซึ่งจะเกิดการถ่ายเทโมเมนตัมไปยังเป้าสารเคลือบ ทำให้เกิดอะตอมหลุดออกมา อะตอมเหล่านั้นจะเคลื่อนที่ไปยังตำแหน่งที่ว่างซึ่งงานแล้วไปรวมตัวกับแก๊สไนโตรเจนเกิดเป็นสารประกอบไนไตรด์บนชิ้นงานโลหะ ลักษณะแบบนี้เรียกว่า “สปัตเตอริงค์” ดังนั้นสารประกอบที่เกิดขึ้นถูกสร้างด้วยวิธีการสปัตเตอริงค์ (Nirun, W.A., Rakkwamsuk, P., Limsuwan, P., 2010) โดยสารประกอบที่สร้างได้ส่วนมากจะเป็นสารประกอบไนไตรด์ ดังตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 สมบัติทางกลของสารประกอบไนไตรด์ที่เคลือบผิวด้วยกระบวนการไอทางกายภาพ

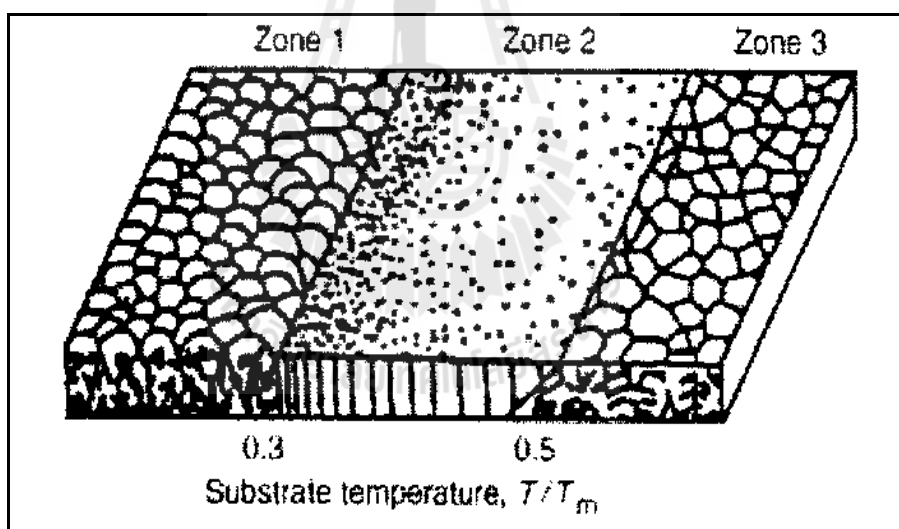
ชั้นเคลือบ	ความหนา (ไมโครเมตร)	ความแข็ง (Hv)	อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	สัมประสิทธิ์ความ เสียดทาน (μ)
CrN	3-8	2,500	700	0.55
TiN	3-5	2,900	600	0.64
TiCN	1-3	4,000	400	0.45
TiAlN	2-5	2,600	800	0.45
TiCrN	4-10	4,200	700	0.40

สำหรับโครงสร้างของชั้นเคลือบที่ได้จากกระบวนการเคลือบผิวด้วยวิธีไอทางกายภาพ จะมีโครงสร้างจุลภาคที่ค่อนข้างละเอียดเนื่องจากอัตราการเย็นตัวที่เร็วในระหว่างการเกาะติด ทั้งลักษณะรูปร่าง ตลอดจนโครงสร้างและความสามารถในการยึดเกาะของชั้นเคลือบบนผิวชิ้นงานซึ่งจะเปลี่ยนแปลงไปตามตัวแปรต่าง ๆ เช่น พลังงานของอะตอมที่พุ่งเข้าชน อุณหภูมิที่ให้แก่ชิ้นงาน และความดันภายในห้องเคลือบสุญญากาศ โดยชั้นเคลือบที่ได้นั้นสามารถอาศัยกลไกการเติบโตของชั้นเคลือบตั้งแต่เป็นนิวเคลียสจนเกิดการเติบโตไปเป็นเกรน ซึ่งสามารถอธิบายได้ 3 กลไก ดังนี้

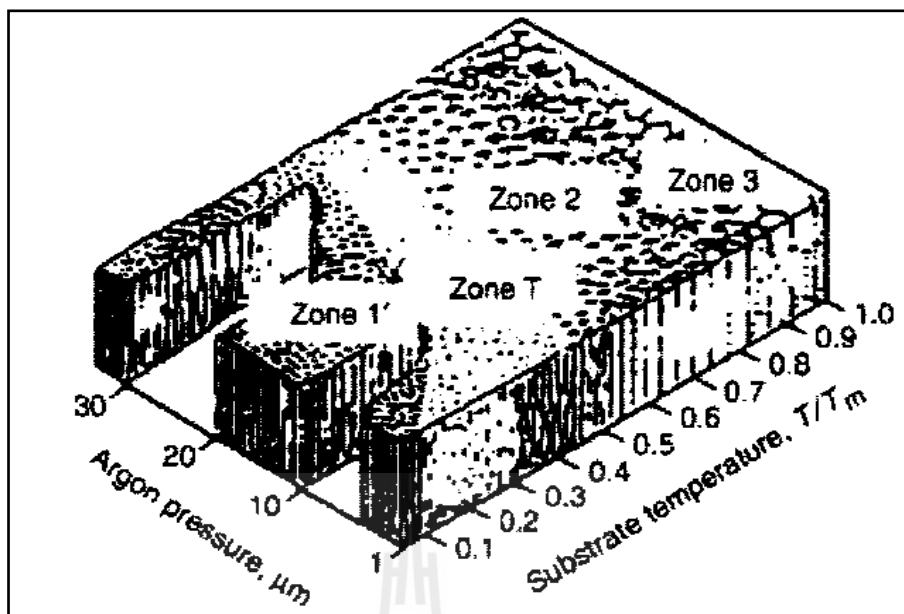
- (1) Three-dimensional island (Volmer-Weber Growth)
- (2) Two-dimensional layer by layer (Frank-Van Der Merwe Growth)

(3) Initial-Layer by layer growth แล้วเกิด Island growth ตามในภายหลัง

สำหรับปัจจัยหลักที่มีผลต่อโครงสร้างจุลภาคของชั้นเคลือบคือ อุณหภูมิและแรงดัน จาก รูปที่ 2.3 และ 2.4 พบว่าที่อุณหภูมิของวัสดุพื้น (substrate) ต่ำ ๆ ลักษณะรูปร่างของผลึกชั้นเคลือบมี ลักษณะคล้ายกรวย (tapered crystals) ซึ่งมีรูพรุนมากเรียงตัวกันอย่างหลวม ๆ ลักษณะของพื้นผิว ของชั้นเคลือบไม่เรียบ ดังปรากฏในบริเวณ zone 1 การที่ผลึกของชั้นเคลือบมีลักษณะแบบนี้ สามารถอธิบายได้ว่าเป็นผลจากอุณหภูมิที่ต่ำจึงทำให้อะตอมของวัสดุเคลือบมีการแพร่ซึมไป ยึดเกาะอยู่บนผิวของวัสดุพื้นได้ไม่ดี นอกจากนี้จะพบว่าเมื่อปริมาณแรงดันของแก๊สอาร์กอน เปลี่ยนแปลงก็จะมีผลให้บริเวณ 1 เปลี่ยนด้วย นั่นคือ ถ้าปริมาณแรงดันของแก๊สอาร์กอนมากจะ ส่งผลให้ปริมาณรูพรุนของชั้นงานเพิ่มขึ้น เมื่ออุณหภูมิของวัสดุพื้นสูงขึ้น (zone 2) พบว่าผลึกของ ชั้นเคลือบมีลักษณะเป็นแท่งยาว (columnar) มีลักษณะการจัดเรียงตัวที่หนาแน่น ส่งผลให้ปริมาณ ของรูพรุนน้อยลงและทำให้ผิวชั้นเคลือบมีความเป็นระเบียบ หรือผิวเรียบมากขึ้น แต่เมื่ออุณหภูมิ สูงมาก ๆ ผลึกของชั้นเคลือบจะมีลักษณะที่ค่อนข้างกลม (equiaxed) ดังปรากฏในบริเวณ zone 3



รูปที่ 2.3 โครงสร้างชั้นเคลือบที่เคลือบด้วยวิธีไอทางกายภาพ (Robert, G., 1998)



รูปที่ 2.4 โครงสร้างของชั้นเคลือบที่เคลือบด้วยวิธีไอทางกายภาพแบบสปัดเตอริงค์
(Robert, G., 1998)

ข้อดีของกระบวนการเคลือบผิวด้วยวิธีไอทางกายภาพคือ ช่วยเพิ่มความต้านทานต่อการเสียดสีและการสึกหรอให้กับแม่พิมพ์ เพิ่มความต้านทานต่อการกัดกร่อนให้กับแม่พิมพ์ เพิ่มอายุการใช้งานให้กับแม่พิมพ์ สามารถเพิ่มอัตราการผลิตและความเร็วในการขึ้นรูปของแม่พิมพ์ ลดการหลอมเชื่อมระหว่างเครื่องมือกับชิ้นงานและสามารถลดเวลาในการซ่อมบำรุงรักษาแม่พิมพ์ นอกจากนี้ชิ้นงานที่ผ่านกระบวนการเคลือบมีสีสนสวยงามเพิ่มมูลค่าทางการค้าได้อีกด้วย

2.3 ทฤษฎีการกัดกร่อนของโลหะ

การกัดกร่อนของโลหะคือ การสูญเสียเนื้อโลหะซึ่งเกิดปฏิกิริยาเคมีกับสิ่งแวดล้อม อาจจะเป็นปฏิกิริยาทางเคมี หรือปฏิกิริยาทางไฟฟ้าเคมี ซึ่งการกัดกร่อนเป็นปรากฏการณ์ทางธรรมชาติอย่างหนึ่ง กล่าวคือ สิ้นแร่ต่าง ๆ ที่มีอยู่บนพื้นโลกเป็นสภาพที่มีเสถียรภาพอยู่แล้ว เมื่อนำสินแร่เหล่านี้มาหลอมให้ได้เนื้อโลหะบริสุทธิ์ทำให้โลหะอยู่ในสภาวะที่ไม่มีเสถียรภาพ โลหะที่ไม่มีเสถียรภาพจะพยายามกลับคืนสู่สภาพเดิม คือสิ้นแร่ตามธรรมชาติ ลักษณะของกระบวนการแบบนี้เรียกว่า กระบวนการกัดกร่อน ดังนั้นนักโลหวิทยาจึงพยายามในการรักษาสภาพโลหะเหล่านี้ให้เสื่อมสภาพอันเนื่องจากการกัดกร่อนน้อยที่สุดและมีอายุการใช้งานนาน ปัจจุบันจึงมีการพัฒนากระบวนการทดสอบการกัดกร่อนขึ้นมาตามมาตรฐานต่าง ๆ เช่น ASTM INTERNATIONAL

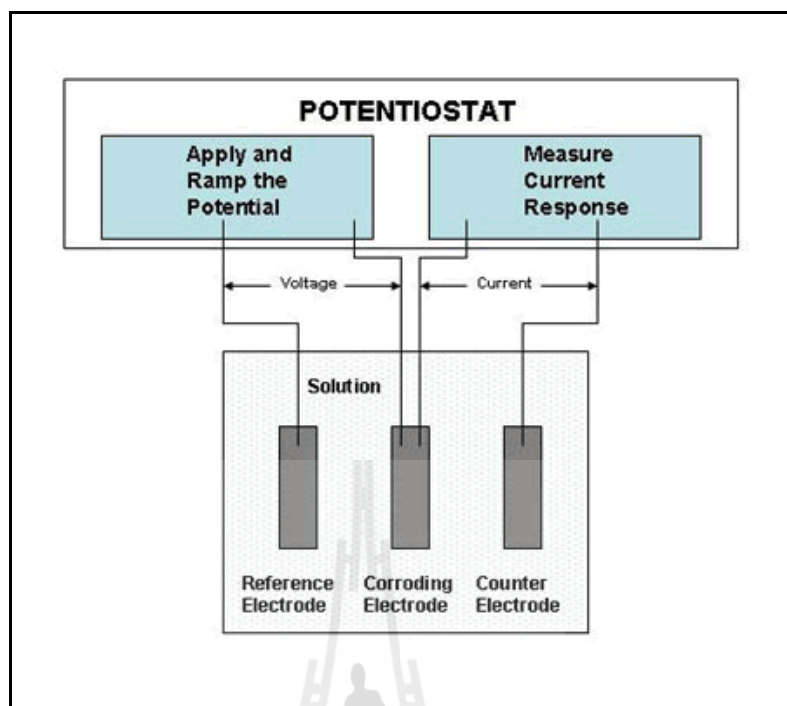
NACE STANDARD ฯลฯ โดยกระบวนการทดสอบการกัดกร่อนของวัสดุโลหะนั้นมีหลายวิธีด้วยกัน เช่น วิธีเคมีไฟฟ้า (electrochemical technique) ซึ่งวิธีที่ใช้ในการทดสอบการกัดกร่อนในการวิจัยครั้งนี้คือ วิธีเคมีไฟฟ้าโดยใช้เครื่องโพเทนชิโอสแตท (potentiostat) โดยเครื่องนี้สามารถวัดค่าศักย์ไฟฟ้าและกระแสไฟฟ้าของการกัดกร่อนได้ ดังนั้นจึงสามารถคำนวณอัตราการกัดกร่อนของโลหะได้ ถือได้ว่าเป็นเครื่องที่ได้รับความนิยมอย่างแพร่หลายเพราะสะดวกต่อการใช้งานและค่าที่ได้ค่อนข้างแม่นยำ ดังนั้นทางผู้วิจัยจึงขออธิบายทฤษฎีที่เกี่ยวข้องกับการทดสอบการกัดกร่อนดังนี้ (Fontana, M.G., 1987; Sedriks, A.J., 1996)

2.3.1 การวัดศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อน ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าการกัดกร่อนและอัตราการกัดกร่อน

ศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อน (corrosion potential, E_{corr}) คือ ศักย์ไฟฟ้าที่อัตราส่วนของปฏิกิริยาแอโนดิกทั้งหมดเท่ากับอัตราส่วนของปฏิกิริยาแคโทดิก โดยความหนาแน่นกระแสที่ศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อนเรียกว่า ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าการกัดกร่อน (corrosion current density, I_{corr}) ซึ่งถือเป็นตัวบ่งชี้อัตราการกัดกร่อน การวัดศักย์ไฟฟ้าและกระแสไฟฟ้าขณะเกิดการกัดกร่อนสามารถทำได้โดยใช้เครื่องโพเทนชิโอสแตท (potentiostat) ดังรูปที่ 2.5 สำหรับการทดสอบการกัดกร่อนจะมีแท่งอิเล็กโทรด 3 ชนิดคือ

- ก) อิเล็กโทรดอ้างอิง (reference electrode) คือ ชุด Ag/AgCl
- ข) อิเล็กโทรดกระแส (counter electrode) คือ แท่งแกรไฟต์
- ค) อิเล็กโทรดตัวอย่าง (working electrode) คือ ชิ้นงานตัวอย่าง

สำหรับการวัดค่าศักย์ไฟฟ้าสามารถกระทำได้โดยการวัดเทียบระหว่างอิเล็กโทรดอ้างอิงกับอิเล็กโทรดตัวอย่าง ส่วนค่ากระแสไฟฟ้าจะวัดจากการวัดเทียบระหว่างอิเล็กโทรดกระแสกับอิเล็กโทรดตัวอย่าง จากค่าศักย์ไฟฟ้าและค่ากระแสไฟฟ้าที่วัดได้ นำมาพล็อตกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าทั้งสองจะได้กราฟที่เรียกว่า เส้นโค้งโพลาไรเซชัน (polarization curve)

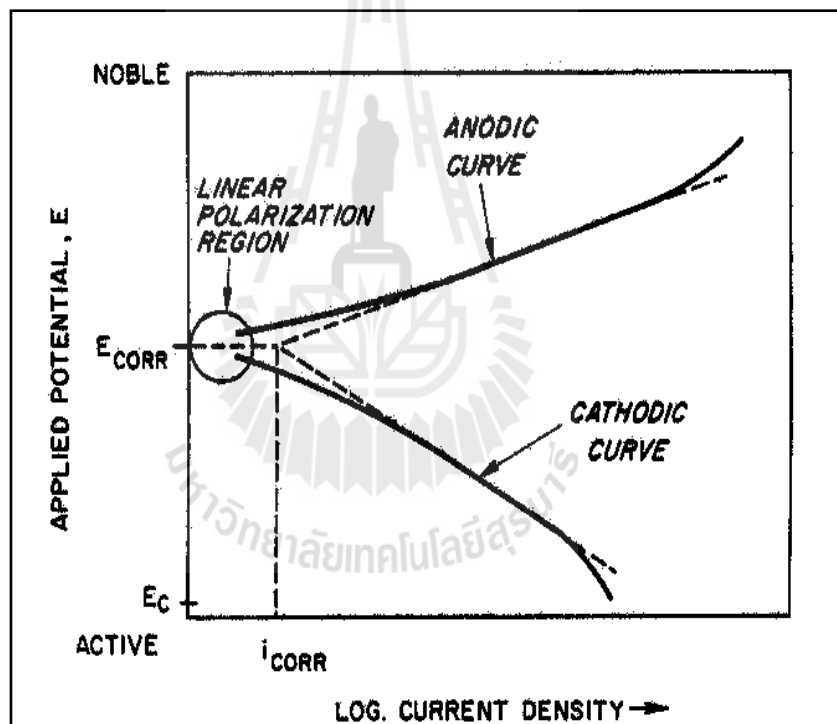


รูปที่ 2.5 การวัดกระแสไฟฟ้าการกัดกร่อนและศักย์ไฟฟ้า
การกัดกร่อนด้วยเครื่องโพเทนชิโอสเตท

จากรูปที่ 2.6 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างศักย์ไฟฟ้าและกระแสไฟฟ้าของปฏิกิริยาแอโนดิกและปฏิกิริยาแคโทดิกบนผิวของโลหะที่กำลังเกิดการกัดกร่อน เมื่อมีกระแสไฟฟ้าไหลผ่านขั้วไฟฟ้าที่ผิวความต่างศักย์ของขั้วทั้งสองจะเกิดการเปลี่ยนแปลงดังในเส้นกราฟแอโนดิก (anodic curve) และเส้นกราฟแคโทดิก (cathodic curve) ตามลำดับ โดยที่ความต่างศักย์ของแอโนดจะเปลี่ยนค่าไปในทางบวก ส่วนความต่างศักย์ของแคโทดจะเปลี่ยนค่าไปในทางลบ ลักษณะเช่นนี้แสดงถึงการเกิดโพลาไรเซชันของขั้วทั้งสองสามารถคำนวณหาค่าศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อนและกระแสไฟฟ้าการกัดกร่อนได้จากจุดตัดของเส้นความชันของเส้นกราฟแอโนดและเส้นกราฟแคโทดดังรูปที่ 2.7 เมื่อทราบค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อนและกระแสไฟฟ้าการกัดกร่อนแล้วสามารถคำนวณอัตราการกัดกร่อนได้จากสมการที่ 2.1

$$R_{mm/year} = (0.00327 I_{corr} e) / \rho \quad (2.1)$$

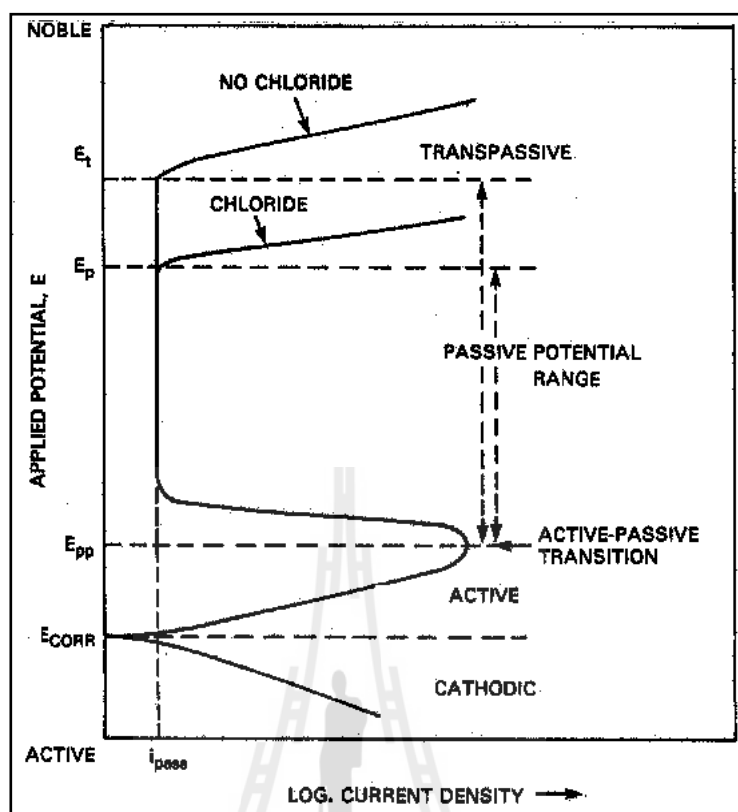
โดย	$R_{mm/year}$	คือ	อัตราการเกิดการกัดกร่อน (มิลลิเมตรต่อปี)
	I_{corr}	คือ	ความหนาแน่นกระแสการกัดกร่อน (ไมโครแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร)
	e	คือ	น้ำหนักกรัมสมมูลของโลหะ
	ρ	คือ	ความหนาแน่นของโลหะ (กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร)



รูปที่ 2.6 ศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อนและความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าการกัดกร่อน (Sedriks, A.J., 1996)

2.3.2 เส้นโค้งโพลาริเซชัน

ตัวอย่างการศึกษากลไกพาสซีวิตี (passivity) ของเหล็กกล้าไร้สนิม โดยศึกษาจากเส้นโค้งโพลาริเซชันเมื่อทำการทดลองต่อจากรูปที่ 2.6 โดยเพิ่มศักย์ไฟฟ้าไปทางโนเบิล (noble) จาก E_{corr} และบันทึกค่ากระแสที่ได้ ดังรูปที่ 2.7 เป็นที่รู้ว่าจุดตัดของเส้นกราฟแคโทดิก และเส้นกราฟแอโนดิกคือ ค่าศักย์ไฟฟ้ากักร่อน (E_{corr}) เมื่อเพิ่มค่าศักย์ไฟฟ้าต่อถึงจุดหนึ่ง กระแสกลับลดลงเนื่องจากเกิดขึ้นฟิล์มพาสซีฟบนผิวโลหะ เรียกค่าศักย์ไฟฟ้าที่จุดนี้เป็นจุดการเปลี่ยนแปลงแอคทีฟ-พาสซีฟ (active-passive transition) และค่าศักย์ไฟฟ้าที่จุดนี้เรียกว่า ศักย์ไฟฟ้าพาสซีเวชันปฐมภูมิ (primarily passive potentials) ใช้สัญลักษณ์ E_{pp} เมื่อป้อนศักย์ไฟฟ้าต่อไปกระแสจะเริ่มลดลงจนคงที่ที่ค่าหนึ่งแม้จะเพิ่มศักย์ไฟฟ้าให้แก่เซลล์ต่อไปความหนาแน่นของกระแสก็ยังคงไม่เปลี่ยนแปลง ช่วงกราฟที่กระแสไฟฟ้าคงที่นี้เรียกว่าช่วงพาสซีฟ (passive zone) ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะตัวที่แสดงถึงความทนทานของฟิล์มบนผิวโลหะ ถ้ายังเพิ่มศักย์ไฟฟ้าต่อไปอีกจนถึงค่าหนึ่งที่สูงขึ้นฟิล์มพาสซีฟแตกทำให้กระแสเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วเรียกช่วงที่เลยจุดนี้ว่า ช่วงทรานพาสซีฟ (transpassive zone) และเรียกศักย์ไฟฟ้าที่จุดนี้ว่า ศักย์ไฟฟ้าทรานพาสซีฟใช้สัญลักษณ์คือ E_t ศักย์ไฟฟ้าที่จุดนี้เป็นค่าที่โลหะเริ่มกักร่อนเฉพาะที่ คือ การกักร่อนแบบรูเข็มหรือหลุม (pitting corrosion) ซึ่งหากป้อนศักย์ไฟฟ้าเกินค่า E_t จะเกิดการแตกของชั้นฟิล์มพาสซีฟจุดใหม่เพิ่มขึ้น และชั้นฟิล์มจุดที่แตกเดิมจะมีการขยายตัวของรูเข็มหรือหลุมใหญ่ขึ้น เมื่อเปรียบเทียบเส้นโพลาริเซชันที่ได้จากการทดลองของโลหะตัวอย่างในสารละลายที่ไม่มีคลอไรด์ และสารละลายที่มีคลอไรด์ พบว่าในสารละลายที่มีคลอไรด์จะให้ค่า E_t หรืออีกนัยหนึ่งเรียกว่า ศักย์ไฟฟ้ากักร่อนแบบรูเข็มหรือหลุม (pitting potential) ใช้สัญลักษณ์คือ E_p และมีความกว้างช่วงพาสซีฟแคบกว่าเส้นโค้งโพลาริเซชันที่ได้จากการทดลองในสารละลายที่ไม่มีคลอไรด์ ซึ่งตัวแปรที่มีผลต่อเส้นโค้งโพลาริเซชันได้แก่ ปริมาณออกซิเจนในสารละลาย อัตรากระแสกับอุณหภูมิที่ใช้ในการทดลอง ความเข้มข้นของสารละลาย และอัตราการกวน กล่าวโดยทางอ้อมตัวแปรต่าง ๆ เหล่านี้มีผลต่อพฤติกรรมกักร่อนของชิ้นงานเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 (Chen, B.F., Pan, W.L., Yu, G.P., Hwang, J., Huang, J.H., 1999; Ahn, S.H., Choi, Y.S., Kim, J.G., Han, J.G., 2002)



รูปที่ 2.7 ตำแหน่งต่าง ๆ ที่สำคัญของเส้นโค้งโพลาริเซชัน
(ประทีป วงศ์บัณฑิต, 2543)

2.4 การวิเคราะห์ชั้นเคลือบของสารประกอบ

สำหรับการวิเคราะห์ชั้นเคลือบในการวิจัยครั้งนี้จะต้องอาศัยเทคนิคที่มีความละเอียดในระดับไมโครเมตร หรือนาโนเมตร เพื่อให้ได้ผลการทดลองที่ถูกต้อง ดังนั้นทางผู้วิจัยจึงได้เลือกเทคนิคที่เหมาะสมได้แก่ กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope, SEM) เอกซ์เรย์โฟโตอิมิชันอิเล็กตรอนสเปกโตรสโคปี (X-ray photoemission electron microscopy, X-PEEM) ซึ่งสามารถอธิบายทฤษฎีที่เกี่ยวข้องได้ดังนี้

2.4.1 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) นับได้ว่าเป็นหัวใจหลักของการตรวจสอบผิวของโลหะที่ผ่านการเคลือบด้วยสารประกอบ เช่น ฟิล์มบางหรือออกไซด์ เนื่องจาก SEM มีกำลังขยายตั้งแต่ 20 ถึง 30,000 เท่า และสามารถวิเคราะห์ชั้นเคลือบในแนวลึกได้กว่า 300 เท่าของกล้องจุลทรรศน์ปกติ ทำให้เป็นผลดีต่อการวิเคราะห์ผิวในรายละเอียดได้ ตัวอย่าง

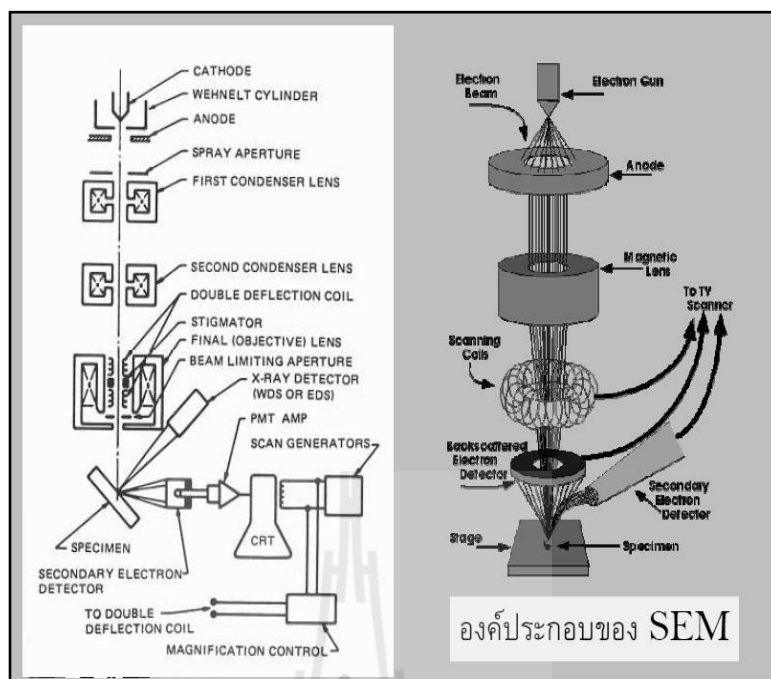
ชิ้นงานทดสอบสำหรับการวิเคราะห์ด้วย SEM จะมีขนาดเล็ก เช่น มีความกว้าง 10 มิลลิเมตร ยาว 10 มิลลิเมตร และความหนา 2 มิลลิเมตร และต้องทำความสะอาดด้วยสารละลายอย่างดี ทั้งนี้ เนื่องจากชิ้นทดสอบต้องอยู่ในสถานะสุญญากาศที่ความดันต่ำกว่า 1.3 มิลลิพาสกาล และหากชิ้นงานตัวอย่างทดสอบไม่นำไฟฟ้าก็จะต้องเคลือบด้วยคาร์บอนหรือทองคำเพื่อให้อิเล็กทรอนิกส์ไปสะสมตัวบนผิวชิ้นงานได้ โดยทั่วไป SEM มักต่อพ่วงอยู่กับการวิเคราะห์ด้วยรังสีเอกซ์ ทั้งนี้เพื่อช่วยวิเคราะห์ชนิดของธาตุหรือผิวงานหรืออนุภาคเศษโลหะจากการสึกหรอ ซึ่งเทคนิคนี้คือ EDS โดยมักจะใช้ร่วมกับ SEM

ส่วนประกอบและหลักการทำงานของเครื่อง SEM โดยสังเขปแสดงดังรูปที่ 2.8 ส่วนบนสุดเป็นแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนที่เรียกว่า ปืนอิเล็กตรอน (electron gun) อิเล็กตรอนจากแหล่งกำเนิดจะถูกเร่งให้เคลื่อนที่ลงมาตามคอลัมน์ซึ่งมีสภาพเป็นสุญญากาศด้วยความต่างศักย์เร่ง (accelerating voltage) ในช่วง 0 ถึง 30 กิโลอิเล็กตรอน โวลต์ (บางเครื่องอาจทำได้สูงสุดถึง 50 kV) โดยทิศทางการเคลื่อนที่จะถูกควบคุมด้วยเลนส์แม่เหล็กไฟฟ้า (electromagnetic lens) ด้วยกัน 2 ชุด หรือมากกว่านั้นและปริมาณของอิเล็กตรอนจะถูกควบคุมโดยแอฟเพอร์เจอร์ (aperture) ซึ่งมีขนาดต่าง ๆ กัน ตามลักษณะการใช้งาน ส่วนเลนส์แม่เหล็กไฟฟ้าชุดแรกที่เรียกว่า เลนส์คอนเดนเซอร์ (condenser lens) นับว่าเป็นอุปกรณ์ที่มีความสำคัญที่สุดต่อการควบคุมลำอิเล็กตรอน (electron optics) เพราะเป็นเลนส์ที่ทำหน้าที่บีบลำอิเล็กตรอนที่วิ่งลงมาจากแหล่งกำเนิดให้เป็นลำที่มีขนาดพื้นที่หน้าตัดเล็กลง สำหรับเลนส์วัตถุ (objective lens) ซึ่งเป็นเลนส์ชุดสุดท้ายจะทำหน้าที่โฟกัสลำอิเล็กตรอนให้ไปตกบนผิวตัวอย่างชิ้นงาน โดยมีขดลวดควบคุมลำแสงอิเล็กตรอน (scan coil) ทำหน้าที่กวาดลำอิเล็กตรอนให้ไปบนผิวของตัวอย่างภายในกรอบพื้นที่สี่เหลี่ยมเล็ก ๆ ซึ่งพื้นที่ผิวของตัวอย่างบริเวณที่ถูกยิงด้วยลำอิเล็กตรอนนี้จะเกิดสัญญาณต่าง ๆ ขึ้นหลายชนิดในเวลาเดียวกัน และในตัวเครื่อง SEM ยังมีอุปกรณ์สำหรับตรวจจับสัญญาณ (detector) ชนิดต่าง ๆ เพื่อประมวลผลออกมาเป็นภาพ ตัวอย่างสัญญาณที่เกิดขึ้นได้แก่

(1) อิเล็กตรอนทุติยภูมิ (secondary electrons) เป็นสัญญาณที่แสดงข้อมูลเกี่ยวกับลักษณะพื้นผิวของตัวอย่างแล้วแสดงออกมาเป็นภาพ ภาพที่ได้จากสัญญาณชนิดนี้เรียกว่า ภาพอิเล็กตรอนทุติยภูมิ

(2) อิเล็กตรอนกระเจิงกลับ (back scattered electrons) ให้ข้อมูลเกี่ยวกับส่วนประกอบทางเคมีบนผิวตัวอย่าง และแสดงให้เห็นลักษณะความสูงต่ำของพื้นผิวด้วย

นอกจากนี้มีสัญญาณประเภทอื่น เช่น เอกซ์เรย์ (X-ray) คลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า (electromagnetic wave) โอเจอิเล็กตรอน (Auger electron) เป็นต้น ซึ่งสัญญาณแต่ละชนิดจะให้ข้อมูลของตัวอย่างแตกต่างกันไป



รูปที่ 2.8 หลักการทำงานของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

2.4.2 พลังงานแสงซินโครตรอน (synchrotron light)

แสงซินโครตรอนเป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่มีสเปกตรัมที่ต่อเนื่องตั้งแต่ช่วงความยาวคลื่นของอินฟราเรดถึงเอกซ์เรย์ ด้วยคุณสมบัติเฉพาะที่เด่นจึงมีการนำเอาแสงซินโครตรอนไปใช้ประโยชน์ในงานวิจัยหลายสาขา การใช้ประโยชน์แสงซินโครตรอนในงานวิจัยส่วนใหญ่เป็นการนำไปใช้ในการวัดและวิเคราะห์สารตัวอย่างที่ทำการศึกษา นั่นคือการเอาแสงซินโครตรอนไปทำอันตรกิริยากับอิเล็กตรอนของอะตอมในสารตัวอย่างแล้วทำการวัดและวิเคราะห์สิ่งที่ได้เป็นผลสืบเนื่องจากการเกิดอันตรกิริยาดังกล่าว สิ่งที่จะต้องวัดคือ โฟตอน (photon) หรืออิเล็กตรอน ข้อมูลเกี่ยวกับปริมาณ คุณสมบัติ และทิศทางการปลดปล่อยโฟตอนหรืออิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นเป็นตัวบ่งบอกองค์ประกอบของสารตัวอย่าง โครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ โครงสร้างโมเลกุล หรือโครงสร้างผลึกของสารตัวอย่าง เป็นต้น

การวิจัยครั้งนี้ได้เลือกเทคนิค เอกซ์เรย์โฟโตมิชชันอิเล็กตรอนสเปกโตรสโคปี (X-PEEM) โดยใช้แหล่งพลังงานจากแสงซินโครตรอนซึ่งอยู่ในช่วงพลังงาน 50 ถึง 1000 อิเล็กตรอนโวลต์ จากระบบลำแสง BL3.2B ของห้องปฏิบัติการแสงสยาม โดยแสงในช่วงพลังงานดังกล่าวมีประโยชน์ในการศึกษาสถานะทางเคมีที่ผิวหน้าสารทำให้สามารถระบุปฏิกิริยากลาง (intermediate reaction) ที่เกิดขึ้นบริเวณพื้นผิวและรอยต่อระหว่างพื้นผิวสารและร่องรอย

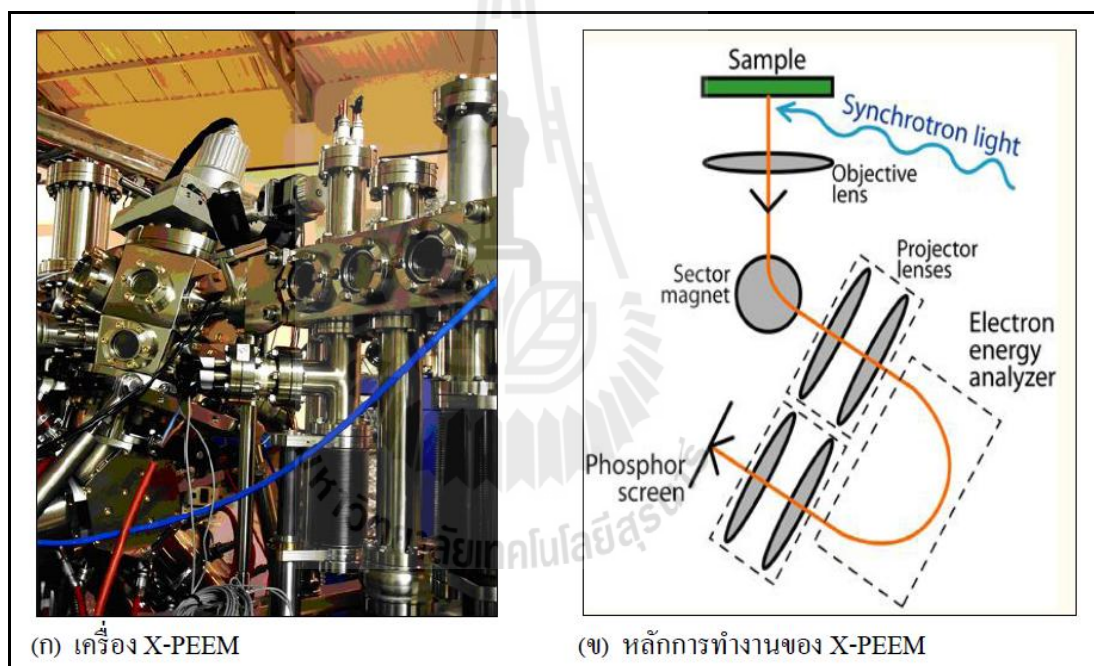
การกักร่อน การตรวจสอบดังกล่าวสามารถทำได้ เนื่องจากการเพิ่มขีดความสามารถในการแยกแยะสเปกตรัม (spectral resolution) และความไวในการวิเคราะห์พื้นผิววัสดุจากการใช้แสงซินโครตรอนที่สามารถปรับเปลี่ยนค่าพลังงานได้ นอกจากนี้เทคนิคดังกล่าวเป็นเทคนิคการวัดอิเล็กทรอนิกส์ที่ถูกปลดปล่อยออกมาจากสารตัวอย่างหรืออิเล็กทรอนิกส์ที่สะท้อนกลับแล้วเกิดการเลี้ยวเบน ข้อมูลที่ได้เกิดจากบริเวณผิวหน้าชั้นนอกสุดจนถึงระดับความลึกเรือน 10 อังสตรอม ซึ่งเป็นข้อมูลที่บ่งบอกถึงคุณสมบัติเชิงผิวของตัวอย่างเป็นสำคัญ เทคนิคดังกล่าวจึงเหมาะสำหรับงานทางด้าน surface analysis, surface science และ applied surface science ซึ่งงานดังกล่าวเกี่ยวข้องกับปัญหาในชีวิตประจำวัน เช่น การกักร่อนของโลหะ การพัฒนา catalysis สำหรับการกำจัดสารพิษ การวิเคราะห์ข้อบกพร่องของผลิตภัณฑ์ในอุตสาหกรรมไมโครอิเล็กทรอนิกส์และงานทางด้านโพลีเมอร์ เป็นต้น

2.4.3 เอกซ์เรย์โฟโตอิมิชชันอิเล็กทรอนิกส์สเปกโทรสโคปี

เอกซ์เรย์โฟโตอิมิชชันอิเล็กทรอนิกส์สเปกโทรสโคปี คือการรวมเทคนิคการถ่ายภาพเหมือนกล้องจุลทรรศน์อิเล็กทรอนิกส์กับเทคนิคด้านสเปกโทรสโคปีด้วยแสงซินโครตรอน การใช้เทคนิค PEEM กับแสงซินโครตรอนทำให้สามารถเลือกและเปลี่ยนค่าพลังงานแสงที่ใช้กระตุ้นอิเล็กทรอนิกส์ให้หลุดออกจากผิวของสารตัวอย่าง จึงสามารถวิเคราะห์ธาตุและองค์ประกอบทางเคมีของวัสดุบนสารตัวอย่างด้วยเทคนิค micro x-ray absorption spectroscopy (μ -XAS) ได้ นอกจากนี้ระบบ PEEM ที่ระบบลำแสง BL3.2B ได้ติดตั้ง electron energy analyzer ทำให้สามารถศึกษาส่วนผสมทางเคมีได้ด้วยเทคนิค micro x-ray photoemission spectroscopy (μ -XPS) ภาพถ่ายจากเทคนิค PEEM มีความละเอียดอยู่ในช่วงระหว่าง 10 ถึง 100 นาโนเมตร ทั้งนี้ contrast ของวัตถุในภาพถ่ายจาก PEEM นั้นเกิดได้จาก elemental contrast โดยอาศัยความสามารถในการเปลี่ยนค่าพลังงานแสงของแหล่งกำเนิดแสงซินโครตรอนในช่วงยูวี (UV) ถึง เอกซ์เรย์ (X-ray) ซึ่งในแต่ละค่าพลังงานแสงธาตุแต่ละชนิดจะปล่อยโฟโตอิเล็กตรอนจำนวนไม่เท่ากัน ทำให้สามารถแยกแยะชนิดของธาตุนบนสารตัวอย่างได้ topological contrast เกิดจากพื้นผิวของสารตัวอย่างมีความขรุขระหรือสูงต่ำไม่เท่ากันทำให้วิถีของอิเล็กตรอนเกิดการเบี่ยงเบนก่อนจะเกิดภาพ work function contrast เกิดจากแสงที่กระตุ้นในช่วงยูวีมีค่าพลังงานใกล้เคียงกับ work function ของวัสดุบนผิวสารตัวอย่างที่ศึกษา magnetic contrast เกิดจากทิศทางที่แตกต่างกันระหว่างทิศความเป็นโพลาไรซ์ของแสงซินโครตรอนกับการเรียงตัวของโดเมนแม่เหล็กในพื้นที่ผิวของสารตัวอย่าง

นอกจากใช้แสงซินโครตรอนในการกระตุ้นโฟโตอิเล็กตรอนเพื่อสร้างภาพถ่าย PEEM แล้ว สถานีทดลอง X-PEEM ของห้องปฏิบัติการแสงสยามยังได้ติดตั้งแหล่งกำเนิด

อิเล็กตรอนซึ่งสามารถถ่ายภาพตัวอย่างที่มีความละเอียดในระดับนาโนเมตร เทคนิคนี้เรียกว่า low-energy electron microscopy (LEEM) ทั้งนี้ภาพถ่ายจากเทคนิค LEEM สามารถใช้เพื่อการวิเคราะห์โครงสร้างความเป็นผลึกของสารตัวอย่างได้อีกด้วย โดยการถ่ายภาพ LEEM จากเทคนิคอาศัยหลักการเลี้ยวเบน (diffraction) จากโครงสร้างที่เป็นผลึกของตัวอย่าง เมื่อนำอิเล็กตรอนที่เกิดการเลี้ยวเบนมาขยายเป็นภาพหรือที่เรียกว่า dark-field imaging ภาพที่ได้จะมีความแตกต่างระหว่างวัตถุหรือพื้นผิวบนตัวอย่างที่มีโครงสร้างอะตอมขนาดแตกต่าง หรือมีทิศทางแตกต่างกัน ซึ่งมีประโยชน์มากสำหรับการศึกษาการปลูกฟิล์มบางบนผิวของตัวอย่างและศึกษาการเปลี่ยนแปลงหรือโครงสร้างโลหะเมื่อให้ความร้อนแก่ตัวอย่าง แสดงหลักการทำงานและลักษณะของเครื่อง PEEM ดังรูปที่ 2.9



(ก) เครื่อง X-PEEM

(ข) หลักการทำงานของ X-PEEM

รูปที่ 2.9 ลักษณะเครื่องและหลักการทำงานของ X-PEEM ตั้งอยู่ที่ BL3.2B ในสถานีทดลองของสถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน จ.นครราชสีมา

2.5 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

สำหรับเนื้อหาที่เกี่ยวข้องกับการวิจัยครั้งนี้ทางผู้วิจัยได้รวบรวมข้อมูลวารสารทางวิชาการที่มีการตีพิมพ์เผยแพร่ในระดับชาติและนานาชาติ ซึ่งวารสารเหล่านี้จะช่วยทำให้ข้อมูลในวิทยานิพนธ์เล่มนี้มีความสมบูรณ์และสามารถทำให้ผู้อ่านมีความเข้าใจเกี่ยวกับการวิจัยครั้งนี้ได้

อย่างถูกต้องโดยเนื้อหาสาระที่เกี่ยวข้องประกอบด้วย งานวิจัยทางการกัดกร่อนของสารประกอบไนไตรด์ คุณลักษณะผิวของสารประกอบไนไตรด์ วิศวกรรมพื้นผิว และงานวิจัยทางด้านฟิสิกส์ (แสงซินโครตรอน) ซึ่งอธิบายรายละเอียดดังนี้

2.5.1 งานวิจัยทางการกัดกร่อน

Ahn, S.H. et al. (2002) ได้อธิบายพฤติกรรมการต้านทานการกัดกร่อนของฟิล์มโครเมียม (Cr) สารประกอบโครเมียมไนไตรด์ (CrN) และสารประกอบโครเมียม (II) ไนไตรด์ (Cr₂N) ที่เคลือบอยู่บนเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 ในสารละลายโซเดียมคลอไรด์ 3.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก พบว่า CrN (อัตราส่วนผสมทางเคมีของ Cr : N เท่ากับ 1 : 1) มีความสามารถในการต้านทานการกัดกร่อนได้ดีกว่าฟิล์ม Cr (บริสุทธิ์) และ Cr₂N นอกจากนี้ทางผู้วิจัยยังได้ศึกษาถึงปริมาณรูพรุนที่เกิดขึ้นบนฟิล์ม พบว่าฟิล์ม Cr มีปริมาณรูพรุนน้อยกว่าสารประกอบ CrN และ Cr₂N ตามลำดับ ซึ่งรูพรุนที่เกิดขึ้นนั้นส่งผลให้เกิดการกัดกร่อนแบบเฉพาะที่ (localized corrosion) และลักษณะทางโครงสร้างจุลภาคของสารประกอบ CrN มีลักษณะเป็นเกรนเรียวยาว (columnar grain) ซึ่งทำให้ฟิล์มมีความหนาแน่น ส่งผลให้สมบัติทางกลดีขึ้น ดังนั้นสารประกอบ CrN จึงเป็นฟิล์มที่ช่วยต้านทานการกัดกร่อนในสภาวะที่ชิ้นงานต้องสัมผัสกับสารละลายโซเดียมคลอไรด์ 3.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก

Lee, S.C., Ho, W.Y., Lai, F.D. (1996) ได้กล่าวถึงความหยาบผิวของวัสดุพื้น (substrate) ส่งผลต่อพฤติกรรมของการกัดกร่อนของฟิล์มโครเมียมไนไตรด์ (CrN) ที่เคลือบด้วยวิธีไอทางกายภาพ (PVD) พบว่าค่าความหยาบผิวของวัสดุพื้นที่มีความหยาบน้อยส่งผลให้สารประกอบโครเมียมไนไตรด์ต้านทานการกัดกร่อนได้ดีกว่าชิ้นงานที่มีความหยาบผิวมาก นอกจากนี้ทางผู้วิจัยได้อธิบายเกี่ยวกับพฤติกรรมการยึดเกาะระหว่างชั้นฟิล์มกับวัสดุพื้น พบว่าถ้าผิวของวัสดุพื้นมีความเรียบมากจะทำให้การยึดเกาะของฟิล์มค่อนข้างดีกว่าชิ้นงานที่มีความหยาบผิวมาก ซึ่งการยึดเกาะของฟิล์มบนวัสดุพื้นก็เป็นอีกตัวแปรหนึ่งที่ช่วยต้านทานการกัดกร่อนของสารประกอบโครเมียมไนไตรด์

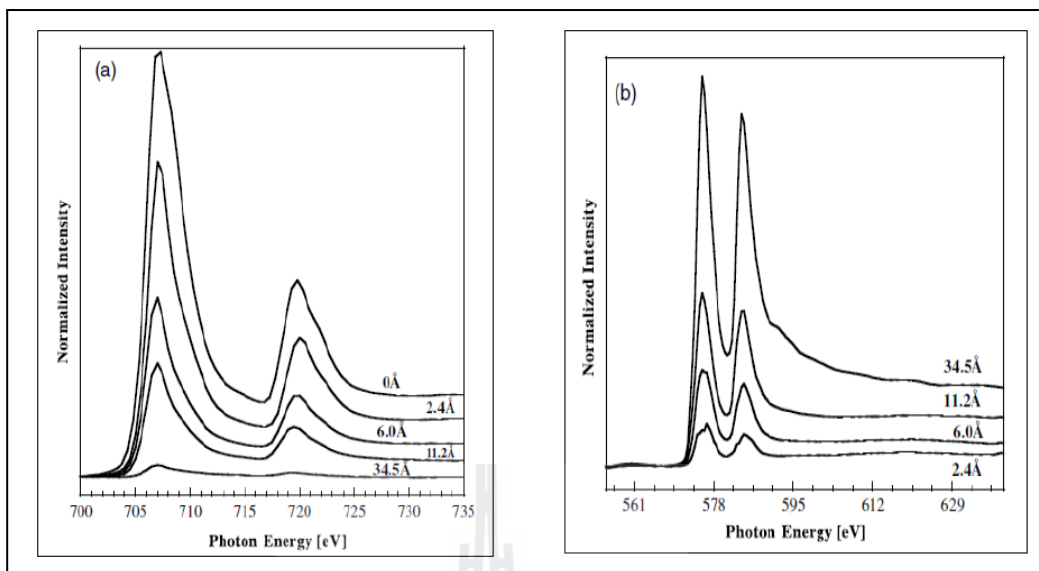
Liu, C., Bi, Q., Matthews, A. (2001) ได้เปรียบเทียบพฤติกรรมการต้านทานการกัดกร่อนของฟิล์มโครเมียมไนไตรด์ (CrN) และไทเทเนียมไนไตรด์ (TiN) ที่เคลือบบนวัสดุเหล็กกล้าคาร์บอน ในสารละลายโซเดียมคลอไรด์ความเข้มข้น 0.5 โมลาร์ พบว่าสารประกอบโครเมียมไนไตรด์ มีสมบัติในการต้านทานการกัดกร่อนได้ดีกว่าสารประกอบไทเทเนียมไนไตรด์ และมีอัตราการการกัดกร่อนน้อยกว่าเพราะว่าฟิล์มโครเมียมไนไตรด์มีลักษณะโครงสร้างจุลภาคเรียวยาวและหนาแน่น ส่งผลให้มีปริมาณรูพรุนของฟิล์มน้อย เมื่อเปรียบเทียบกับฟิล์มไทเทเนียม

ไนไตรด์ที่มีปริมาณของรูพรุนค่อนข้างมาก นอกจากนี้ยังพบว่าสารประกอบไทเทเนียมไนไตรด์ยังเกิดการกัดกร่อนแบบรูเข็มซึ่งเป็นจุดเริ่มต้นของการเกิดการกัดกร่อน ด้วยเหตุนี้ทำให้อัตราการเกิดการกัดกร่อนค่อนข้างเร็วกว่าฟิล์มโครเมียมไนไตรด์

2.5.2 งานวิจัยทางการตรวจสอบคุณลักษณะพื้นผิวของสารประกอบ

Lippitz, A. and Hubert, T. (2005) ศึกษาคุณลักษณะผิวของฟิล์มโครเมียมไนไตรด์ โดยใช้เทคนิค XPS ในการตรวจสอบส่วนผสมทางเคมี พบว่าสารประกอบที่เกิดขึ้นบนฟิล์ม นอกจากสารประกอบโครเมียมไนไตรด์แล้ว ยังมีสารประกอบอื่น ๆ เช่น CrO_x , $\text{Cr}(\text{O}, \text{N})_x$ และ CrO_xH_y ซึ่งสารประกอบออกไซด์ที่เกิดขึ้นอาจจะเกิดในระหว่างกระบวนการเคลือบผิว เนื่องจากบรรยากาศภายในห้องเคลือบยังคงมีอากาศอยู่บ้าง อย่างไรก็ตามแก๊สออกซิเจนมีความสามารถในการทำปฏิกิริยากับธาตุโครเมียมได้ดีจึงทำให้เกิดเป็นสารประกอบออกไซด์ขึ้น ซึ่งสารประกอบออกไซด์ส่วนใหญ่จะช่วยต้านทานการกัดกร่อนได้ดี เช่น Cr_2O_3 และอีกหนึ่งตัวแปรที่ช่วยทำให้เกิดสารประกอบออกไซด์คือ อุณหภูมิ จากผลการวิจัยของ A. Lippitz และ Th. Hubert พบว่าที่อุณหภูมิ 530 องศาเซลเซียส ธาตุ Cr ทำปฏิกิริยากับ O_2 ได้ดีเกิดเป็นสารประกอบโครเมตที่มีสมบัติต้านทานการกัดกร่อน นอกจากนี้เทคนิค XPS ยังแสดงค่าพลังงานยึดเหนี่ยว (binding energy) ของธาตุต่าง ๆ โดยธาตุ Cr จะปรากฏที่พลังงาน 574.3 ± 0.4 อิเล็กตรอนโวลต์ ธาตุ N ปรากฏที่พลังงาน 396.8 ± 0.4 อิเล็กตรอนโวลต์ และธาตุ O ปรากฏที่พลังงาน 530.0 ± 0.4 อิเล็กตรอนโวลต์ ตามลำดับ

Frazer, B.H., Gilbert, B., Songderegger, B.R., Stasio, G.D. (2003) ใช้เทคนิค XAS ศึกษาฟิล์มโครเมียมที่เคลือบบนวัสดุโลหะ เช่น Fe Al Cu และ Ti พบว่าเทคนิค XAS สามารถวิเคราะห์ส่วนผสมทางเคมีของฟิล์มบางได้ ซึ่งทางผู้วิจัยขอยกตัวอย่างเฉพาะฟิล์มโครเมียมที่เคลือบบนเหล็กกล้า ดังแสดงในรูปที่ 2.10 ซึ่ง Fe 2p จะปรากฏที่พลังงาน 706 อิเล็กตรอนโวลต์ และ 720 อิเล็กตรอนโวลต์ ส่วน Cr 2p จะปรากฏที่พลังงาน 578 อิเล็กตรอนโวลต์ และ 582 อิเล็กตรอนโวลต์ ตามลำดับ

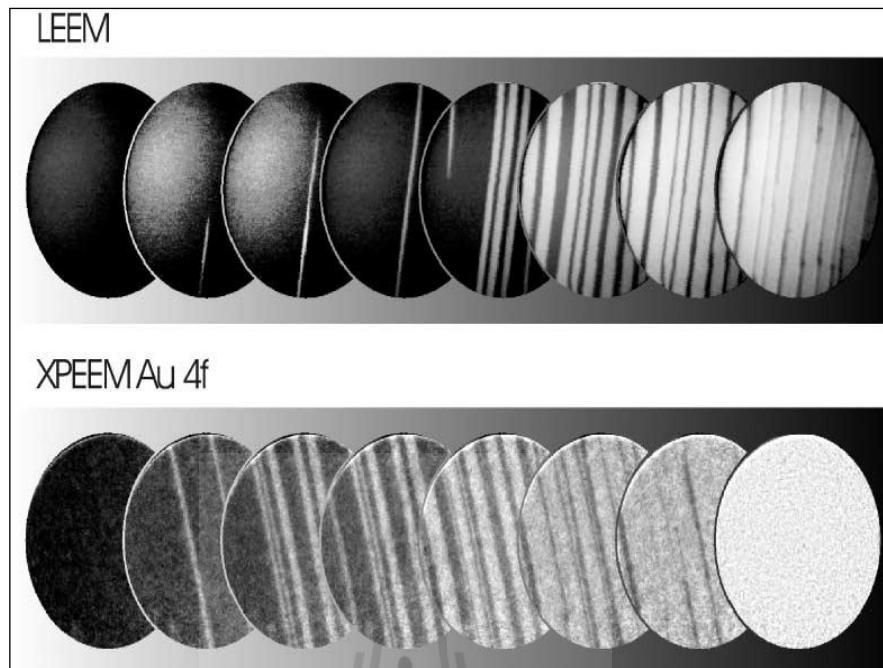


(ก) สเปกตรัมของ Fe 2p

(ข) สเปกตรัมของ Cr 2p

รูปที่ 2.10 (ก) สเปกตรัมของ Fe 2p และ (ข) สเปกตรัมของ Cr 2p ซึ่งเป็นฟิล์มโครเมียม
ที่เคลือบบนเหล็กกล้าถูกวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XAS

Gunther, S., Kaulich, B., Gregoratti, L., Kiskinova, M. (2002) ใช้เทคนิค LEEM และ X-PEEM ในการศึกษาคุณลักษณะพื้นผิวของฟิล์มทอง (Au 4f) ที่เคลือบอยู่บนซิลิกอน (Si) ในระนาบ (100) ซึ่งทางผู้วิจัยนี้ได้เปรียบเทียบภาพที่ได้จาก LEEM และ PEEM ภาพที่ได้จาก LEEM ไม่ใช่ภาพจริง ส่วนภาพที่ได้จาก PEEM เป็นภาพจริงที่เกิดขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 2.11 จากรูปพบว่าเทคนิค PEEM สามารถบอกลักษณะการเติบโตของฟิล์มทองบนซิลิกอนได้ ซึ่งสังเกตจากความแตกต่างระหว่างบริเวณที่สว่างกับมืด โดยบริเวณที่สว่างนั้นแสดงให้เห็นถึงความเข้มข้นของธาตุทอง ส่วนบริเวณที่มืดเป็นซิลิกอน ซึ่งภาพที่เห็นเป็นการบันทึกไว้แต่ละช่วงของการปลูกฟิล์ม ดังนั้นจึงเห็นถึงความแตกต่างของการเติบโตของฟิล์มได้ชัดเจน ซึ่งช่วงสุดท้ายจะเห็นพื้นที่ส่วนใหญ่สว่าง นั่นแสดงว่า ทองมีการเติบโตทั่วผิวชิ้นงานซิลิกอน จากข้อมูลเหล่านี้ทำให้สามารถวิเคราะห์ถึงลักษณะการเติบโตของฟิล์มทองได้ และข้อมูลนี้ยังเป็นประโยชน์ต่องานวิจัยทางด้านโลหะวิทยาเป็นอย่างมาก รวมถึงงานวิจัยในวิทยานิพนธ์เล่มนี้ด้วย



รูปที่ 2.11 การใช้เทคนิค LEEM และ PEEM ในการตรวจสอบการเติบโตของฟิล์มทองบนซิลิกอน (100) ที่กำลังขยาย (12 ไมโครเมตร)²

จากข้อมูลทางวิชาการที่ได้กล่าวไว้เบื้องต้นยังมีข้อมูลที่เกี่ยวข้องกับงานวิจัยนี้เป็นจำนวนมาก ซึ่งข้อมูลเบื้องต้นมีความสำคัญและเป็นประโยชน์ต่อการวิจัยครั้งนี้ อย่างไรก็ตาม ผลงานวิจัยเหล่านี้จะช่วยทำให้วิทยานิพนธ์เล่มนี้มีความสมบูรณ์และทำให้ผู้อ่านมีความเข้าใจและกระจำในงานทางด้านวิศวกรรมพื้นผิวไม่ว่าจะเป็นทฤษฎีที่เกี่ยวข้องกับการกัดกร่อน การวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิว และองค์ความรู้ใหม่เกี่ยวกับแสงซินโครตรอนที่ถูกนำมาประยุกต์ใช้ในงานทางด้านโลหะวิทยาในระดับอะตอม

บทที่ 3

วัสดุ อุปกรณ์ สารเคมี ขั้นตอนและวิธีดำเนินการวิจัย

วัสดุ อุปกรณ์ สารเคมี ขั้นตอนและวิธีดำเนินการทดลอง เพื่อศึกษาพฤติกรรมการณ์ด้านทานการกัดกร่อนของเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 และเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 ที่เคลือบผิวด้วยฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์ ในสารละลายโซเดียมคลอไรด์ 3.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ที่ค่าพีเอช 2.7 และ 10 ตามลำดับ มีรายละเอียดดังนี้

3.1 วัสดุ อุปกรณ์ และสารเคมี

3.1.1 วัสดุที่ใช้ในการวิจัย

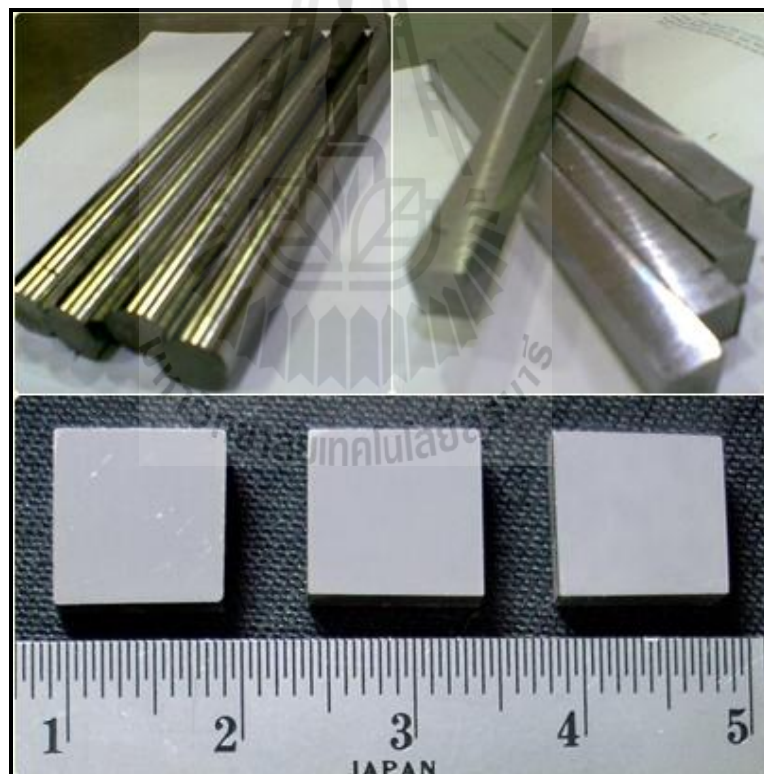
เนื่องด้วยการวิจัยในครั้งนี้มีความเกี่ยวข้องกับอุตสาหกรรมการผลิตชิ้นส่วนของแม่พิมพ์ดังนั้นจึงได้เลือกวัสดุ คือ เหล็กกล้าเครื่องมือ H13 ซึ่งเป็นวัสดุที่ได้รับความนิยมในการผลิตชิ้นส่วนของแม่พิมพ์ โดยมีส่วนผสมทางเคมี ดังตารางที่ 3.1 และตัดชิ้นงานเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 ให้ได้ขนาดความหนา 2 มิลลิเมตร กว้าง 10 มิลลิเมตร และยาว 10 มิลลิเมตร ดังรูปที่ 3.1 เหตุผลที่เลือกใช้ชิ้นงานที่มีขนาดดังกล่าวเพื่อความสามารถติดตั้งชิ้นงานในระบบการทดสอบการกัดกร่อนตลอดจนระบบของ X-PEEM ได้ และที่สำคัญภายหลังการเคลือบจะไม่มี การตัดชิ้นงานอีกเพราะจะทำให้ชั้นฟิล์มแตกหรือหลุดร่อนออกได้ นอกจากนี้มีการใช้รหัสสำหรับชิ้นงานแต่ละเงื่อนไขของการเตรียมเพื่อให้ง่ายและสะดวกต่อการเข้าใจในการอ่านวิทยานิพนธ์เล่มนี้ จำนวนชิ้นงานทั้งหมดที่ใช้ในการวิจัยครั้งนี้เป็นจำนวน 54 ชิ้น โดยจำแนกเงื่อนไขและจำนวนชิ้นงานในการทดสอบ ดังตารางที่ 3.2

ตารางที่ 3.1 ส่วนผสมทางเคมีของเหล็กกล้าเครื่องมือ H13

โลหะ	ส่วนผสมทางเคมี (เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก)						
	%C	%Cr	%V	%Mo	%Si	%Mn	%Fe
H13	0.42	5.4	0.81	1.12	0.48	0.35	Bal.

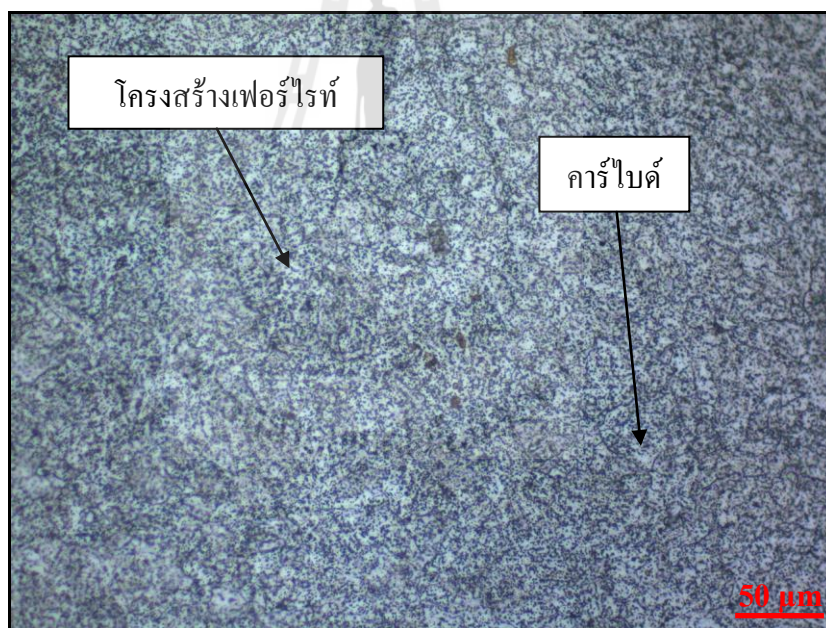
ตารางที่ 3.2 แสดงรหัสและจำนวนชิ้นงานในการวิจัย

โลหะ	ชั้นเคลือบ	ความหยาบผิวเฉลี่ย (นาโนเมตร)	รหัสชิ้นงาน	จำนวนชิ้นงาน		
				พีเอช 2	พีเอช 7	พีเอช 10
H13	-	204	H1	3	3	3
H13	CrN		C1	3	3	3
H13	-	53	H2	3	3	3
H13	CrN		C2	3	3	3
H13	-	15	H3	3	3	3
H13	CrN		C3	3	3	3

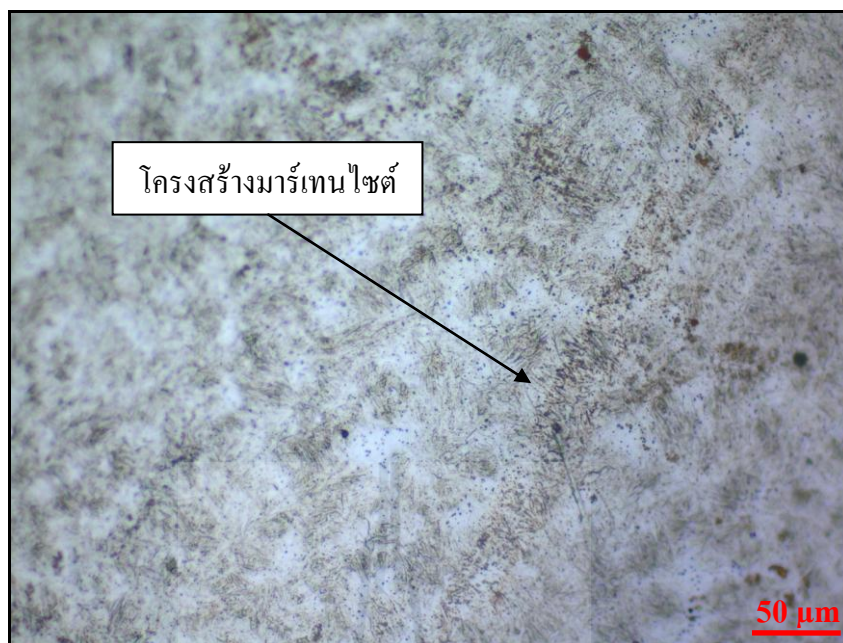


รูปที่ 3.1 ชิ้นงานเหล็กกล้าเครื่องมือ H13

โครงสร้างจุลภาคของเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 ในสภาพที่ผ่านการขึ้นรูปมีโครงสร้างจุลภาคที่ประกอบด้วยโครงสร้างเฟอร์ไรต์ และสารประกอบคาร์ไบด์ ภายหลังจากนำชิ้นงานไปอบชุบทางความร้อนที่อุณหภูมิ 1025 องศาเซลเซียส (ออสเตไนต์ไทซิ่ง) เป็นเวลา 30 นาที แล้วจุ่มแช่ลงในน้ำมันจนชิ้นงานเย็นตัว พบว่าโครงสร้างจุลภาคประกอบด้วย มาเทนไซต์ และสารประกอบคาร์ไบด์ขนาดเล็กกระจายอยู่บางส่วนในเนื้อเมตริกซ์ จากลักษณะโครงสร้างจุลภาคดังกล่าวส่งผลให้ชิ้นงานมีสมบัติเชิงกลในด้านความแข็งแรงสูงขึ้นซึ่งเป็นที่ต้องการก่อนที่จะนำไปเข้าสู่กระบวนการเคลือบ สำหรับการวิจัยครั้งนี้ได้จำลองกระบวนการอบชุบทางความร้อนตามมาตรฐานในอุตสาหกรรม เพื่อให้ได้ผลการทดลองใกล้เคียงกับการใช้งานจริงในอุตสาหกรรม ซึ่งผลทางด้านโครงสร้างจุลภาคที่ได้มีความสอดคล้องกับค่าความแข็ง ดังตารางที่ 3.3 (ในหัวข้อ 3.2.1) สำหรับโครงสร้างจุลภาคภายหลังจากการขึ้นรูปสภาพปกติแสดงดังรูปที่ 3.2 และภายหลังกระบวนการอบชุบทางความร้อน ดังรูปที่ 3.3



รูปที่ 3.2 โครงสร้างจุลภาคของเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 หลังการขึ้นรูป
ในสภาพปกติ (ก่อนอบชุบทางความร้อน)



รูปที่ 3.3 โครงสร้างจุลภาคของเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 หลังผ่านการอบชุบทางความร้อนที่อุณหภูมิ 1025 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 30 นาที

3.1.2 อุปกรณ์ที่ใช้ในการวิจัย

อุปกรณ์ที่ใช้ในการวิจัยสามารถแบ่งออกเป็นกลุ่มย่อยตามลักษณะการทดลองซึ่งได้อธิบายลักษณะการใช้งานของอุปกรณ์อย่างละเอียดดังนี้

ก) อุปกรณ์สำหรับการเตรียมชิ้นงานก่อนการเคลือบ

- สำหรับการวิจัยครั้งนี้ได้ใช้เครื่องตัดโลหะประเภท EDW WIRECUT รุ่น CHARMILLS TECHNOLOGIES ROBOFIL 190 พร้อมด้วยลวดตัดทำด้วยโลหะทองเหลืองขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 0.25 มิลลิเมตร ใช้สำหรับตัดชิ้นงานเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 ให้ได้ขนาดตามที่ต้องการแสดงดังรูปที่ 3.4



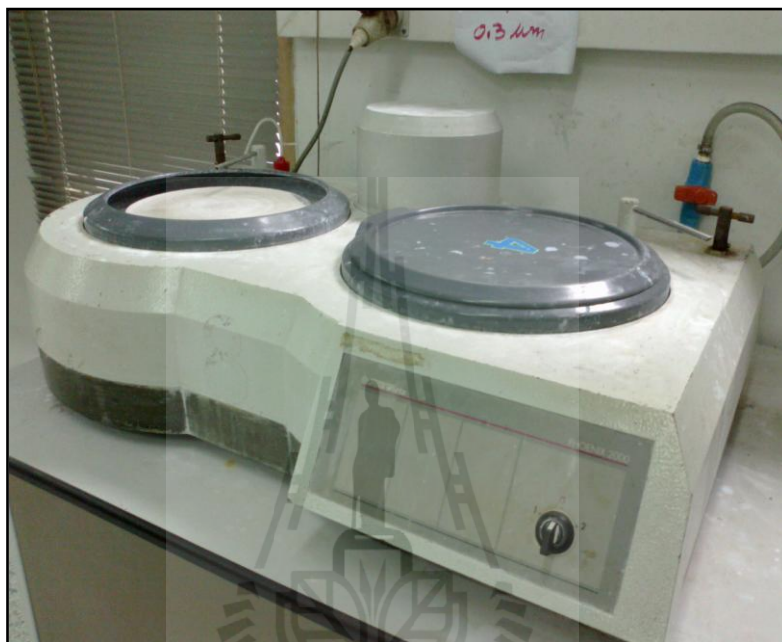
รูปที่ 3.4 เครื่องตัดชิ้นงานโลหะประเภท EDW WIRECUT

- เครื่องตัดชิ้นงานหยابแบบจานหมุนยี่ห้อ BUHLER รุ่น ECOMET5 ใช้สำหรับตัดชิ้นงานเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 ให้มีความหยابผิวต่างกัน โดยใช้กระดาษทรายเป็นตัวขัดผิวซึ่งเครื่องยังมีระบบการไหลเวียนของน้ำเพื่อกำจัดเศษโลหะที่หลุดออกในระหว่างการขัด จึงทำให้ชิ้นงานตัวอย่างมีความสะอาด แสดงลักษณะของเครื่องขัด ดังรูปที่ 3.5



รูปที่ 3.5 เครื่องตัดชิ้นงานหยابแบบจานหมุน

- เครื่องขัดชิ้นงานละเอียดแบบจานหมุนยี่ห้อ BUHLER รุ่น ECOMET5 ใช้สำหรับขัดชิ้นงานเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 ให้พื้นผิวของชิ้นงานมีความเรียบสม่ำเสมอมากขึ้น โดยใช้ควบคู่กับผงอะลูมินาขนาด 0.25 ไมโครเมตร เป็นตัวขัดความหยาบผิวและมีระบบการไหลเวียนของน้ำเพื่อกำจัดเศษ โลหะและช่วยหล่อลื่นระหว่างกระบวนการขัด แสดงดังรูปที่ 3.6



รูปที่ 3.6 เครื่องขัดชิ้นงานละเอียดแบบจานหมุน

- เตาอบชิ้นงานแบบดั้งเดิม รุ่น CARBOLITE TYPE CWF 12/13 ใช้ในการอบชุบชิ้นงานทางความร้อนเพื่อเพิ่มสมบัติทางกลให้กับชิ้นงานก่อนเข้าสู่กระบวนการเคลือบผิวด้วยฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์ ซึ่งเตาอบแบบเดิมสามารถให้อุณหภูมิสูงสุดเท่ากับ 1400 องศาเซลเซียส ภายในเตาบรรจุด้วยอิฐทนไฟที่ทำจากอะลูมินาออกไซด์ซึ่งสามารถต้านทานอุณหภูมิได้สูงและป้องกันไม่ความร้อนถ่ายเทออกไปสู่บรรยากาศภายนอกเหมาะต่อการนำไปใช้ในการวิจัย แสดงดังรูปที่ 3.7



รูปที่ 3.7 เตอบชิ้นงานแบบดั้งเดิม

- เครื่องวัดความหยาบผิวแบบใช้แสงรุ่น WYKO NT1100 ยี่ห้อ VEEGO INSTRUMENT INC. ใช้ในการวัดความหยาบผิวของชิ้นงานเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 ก่อนและหลังการเคลือบผิวด้วยฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์ ซึ่งเป็นเครื่องที่ทันสมัยสามารถคำนวณค่าความหนาของฟิล์มบางในระดับไมโครเมตร ถึงระดับนาโนเมตร ผลที่ได้จะแสดงค่าความหยาบผิวเฉลี่ย (R_a) ของชิ้นงานและภาพลักษณะ 2 มิติและ 3 มิติ เหมาะต่อการนำมาใช้ในวิเคราะห์ความหยาบผิวของการวิจัยครั้งนี้ ลักษณะของเครื่องแสดงดังรูปที่ 3.8



รูปที่ 3.8 เครื่องวัดความหยาบพื้นผิวแบบใช้แสง

- เครื่องทำความสะอาดด้วยคลื่นอุลตราโซนิกรุ่น CREST 6659 เป็นเครื่องที่สามารถปรับค่าความถี่ได้หลายช่วง ซึ่งกระบวนการทำความสะอาดจะต้องมีของเหลวเป็นตัวกลางในการทำความสะอาด เช่น น้ำ สารละลายเอทานอล อะซิโตน ฯลฯ สำหรับการวิจัยครั้งนี้ สารละลายตัวกลางที่ใช้ร่วมกับเครื่องอุลตราโซนิค คือ สารละลายเอทานอลและสารละลายอะซิโตน นอกจากนี้ตัวเครื่องมีการติดตั้งตัวให้ความร้อนเพื่อกำจัดสารมลทินที่เกาะอยู่บนชิ้นงานด้วย โดยอุณหภูมิที่ใช้คือ 30 องศาเซลเซียส ดังนั้นจึงเหมาะสมต่อการนำมาใช้ทำความสะอาดชิ้นงานในงานวิจัยที่ต้องการความสะอาดมาก ดังรูปที่ 3.9



รูปที่ 3.9 เครื่องดูดน้ำไอชื้นรุ่น CREST 6659

- ตู้ดูดความชื้นแบบใช้สารเคมี (desiccators cabinet) รุ่น D36 ยี่ห้อ NORTHMAN เป็นรุ่นมาตรฐาน ซึ่งตู้นี้มีขนาดความจุ 36 ลิตร สามารถใช้เก็บชิ้นงานโลหะเพื่อป้องกันการสัมผัสกับอากาศโดยตรงหรือสารปนเปื้อนที่อยู่ในอากาศ ทำให้ชิ้นงานโลหะมีความสะอาดมากขึ้น โดยมีการนำเอาเม็ดซิลิกาเจล ใส่ไว้ในถาดด้านล่าง (cabinet) เอาไว้ดูดความชื้นในสภาพอุณหภูมิปกติและในตู้นี้มีการตั้งค่าความดันเท่ากับ 10^{-3} มิลลิบาร์ โดยใช้ไฮโกรมิเตอร์ (hygrometer) เป็นตัววัด ดังรูปที่ 3.10



รูปที่ 3.10 ตู้ดูดความชื้นแบบใช้สารเคมี

- กระดาษทรายเบอร์ 180, 200, 320, 400, 600, 800, 1000 และ 1200



รูปที่ 3.11 กระดาษทรายที่ใช้ในการวิจัย

ข) อุปกรณ์สำหรับการเคลือบผิวด้วยวิธีไอทางกายภาพ

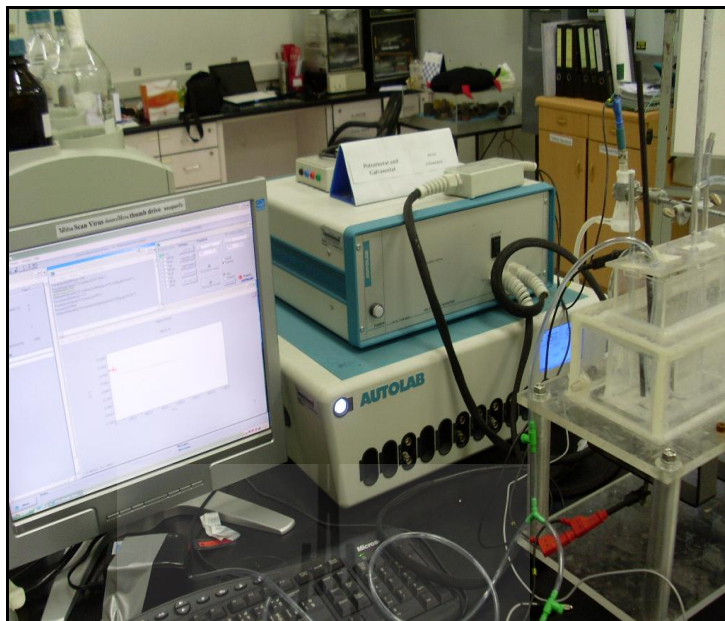
- เครื่องเคลือบผิวด้วยวิธีไอทางกายภาพ เป็นเครื่องที่มีประสิทธิภาพในการเคลือบผิวด้วยวิธีไอทางกายภาพและการเคลือบผิวด้วยวิธีไอระเหยทางเคมี นอกจากนี้ข้อดีของเครื่องคือ ระบบการทำงานของเครื่องยังทำงานในระบบสุญญากาศซึ่งไม่ทำลายสิ่งแวดล้อมอีกด้วย โดยในการเคลือบแต่ละครั้งจะสามารถเคลือบชิ้นงานได้ทั้งหมด 9 ชิ้น (เฉพาะการวิจัยครั้งนี้เท่านั้น) สำหรับเครื่องนี้ตั้งอยู่ในห้องปฏิบัติการวิจัยเทคโนโลยีสุญญากาศและฟิล์มบาง ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา จ. ชลบุรี ดังรูปที่ 3.12



รูปที่ 3.12 เครื่องเคลือบผิวด้วยวิธีไอทางกายภาพ

ค) อุปกรณ์สำหรับการทดสอบการกัดกร่อน

- เครื่องโพเทนชิโอสแตท (potentiostat analyzer) รุ่น PGSTAT 302H ของบริษัท ECO CHEMIE B.V. KANALWEG 29-G 3526 KM UTRECHT THE NETHERLANDS เป็นเครื่องที่ใช้ได้หลายวัตถุประสงค์ (general purpose electrochemical system, GPES) ตั้งอยู่ในศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ จ. ปทุมธานี ดังรูปที่ 3.13



รูปที่ 3.13 เครื่องโพเทนชิโอสแตท รุ่น PGSTAT 302H

- อิเล็กโทรดอ้างอิง (reference electrode) คือ ซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ (Ag/AgCl, 3M KCl) และอิเล็กโทรดกระแส (counter electrode) คือ แท่งแกรไฟต์ เหตุผลที่เลือกแท่งแกรไฟต์เป็นตัววัดกระแสเพราะว่าแกรไฟต์มีประสิทธิภาพในการนำไฟฟ้าได้ดีพอ ๆ กับแพลทินัม และนอกจากนี้แกรไฟต์มีราคาที่ถูกกว่าจึงเหมาะสมที่จะนำมาใช้ในการวิจัย ดังรูปที่ 3.14

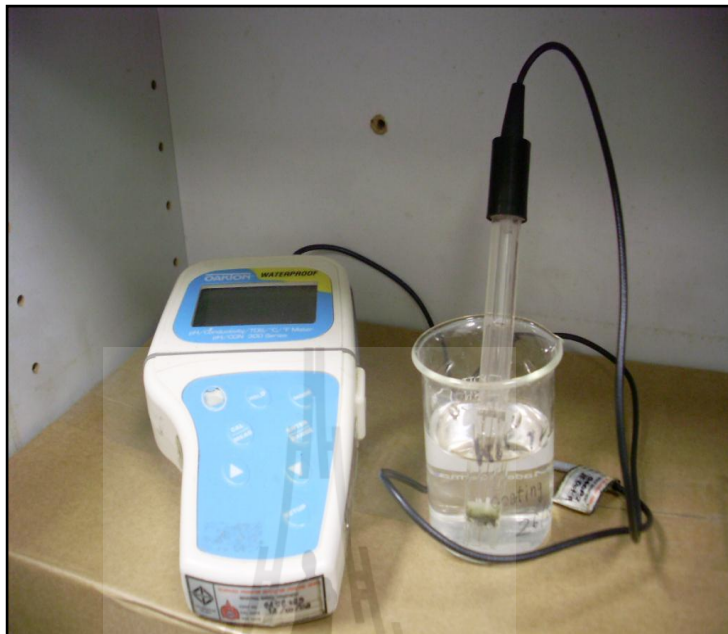


(ก) อิเล็กโทรดอ้างอิง คือ ซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์

(ข) อิเล็กโทรดกระแส คือ แท่งแกรไฟต์

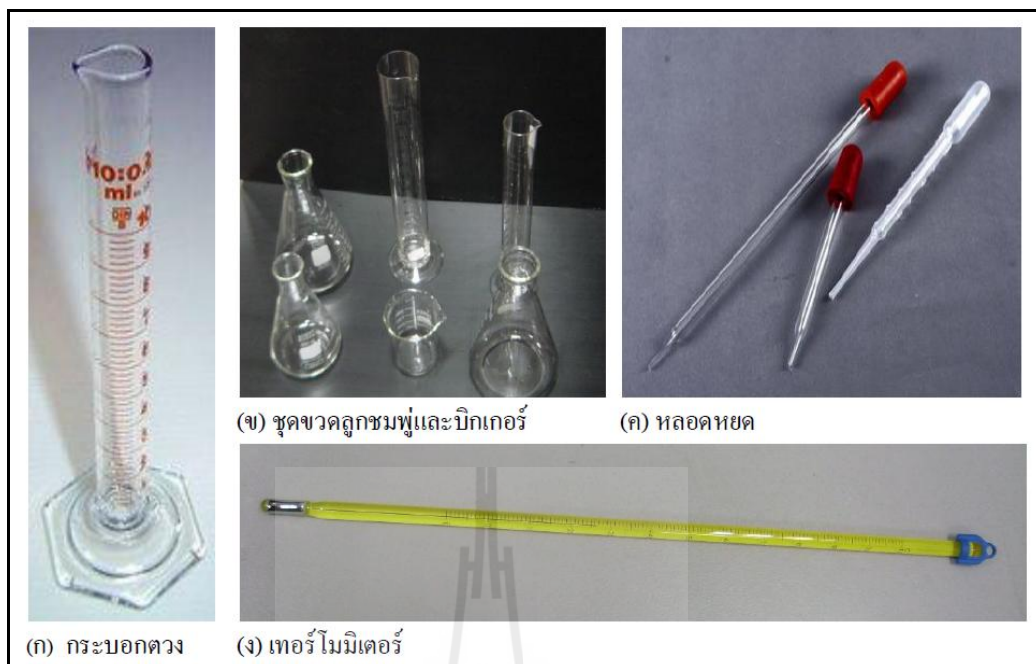
รูปที่ 3.14 ชุดเครื่องมืออิเล็กโทรดอ้างอิงและอิเล็กโทรดกระแส

- เครื่องวัดพีเอช (pH) รุ่น PC 300 Series บริษัท OAKTON ดังรูปที่ 3.15



รูปที่ 3.15 ชุดเครื่องมือวัดค่าพีเอช

- กระจบอวดวง บิกเกอร์ แ่งแก้วกวนสาร ขวดลูกชมพู่ เทอร์โมมิเตอร์ และหลอดหยดใช้สำหรับเตรียมสารละลายโซเดียมคลอไรด์ 3.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก สารละลายไฮโดรคลอริก และสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ดังรูปที่ 3.16



รูปที่ 3.16 ชุดอุปกรณ์ในการเตรียมและเก็บสารละลายเคมี

ง) อุปกรณ์สำหรับการตรวจสอบ โครงสร้างจุลภาค ส่วนผสมทางเคมี และวิเคราะห์คุณลักษณะพื้นผิวของชิ้นงาน

- กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่งกวาด (SEM) รุ่น JSM-6380 ยี่ห้อ JEOL ใช้ในการศึกษาโครงสร้างจุลภาคของชิ้นงานเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 ที่ผ่านการทดสอบการกัดกร่อนเพื่อคุณลักษณะร่องรอยของการกัดกร่อนโดยใช้กำลังขยายเท่ากับ 2,000 เท่า และมีการใช้ EDS ร่วมในการวิเคราะห์ส่วนผสมทางเคมี เครื่องนี้ตั้งอยู่ที่ห้องปฏิบัติการทางโครงสร้างของสถาบันวิจัยเหล็กและเหล็กกล้า กรุงเทพฯ ๑๗๙ ดังรูปที่ 3.17



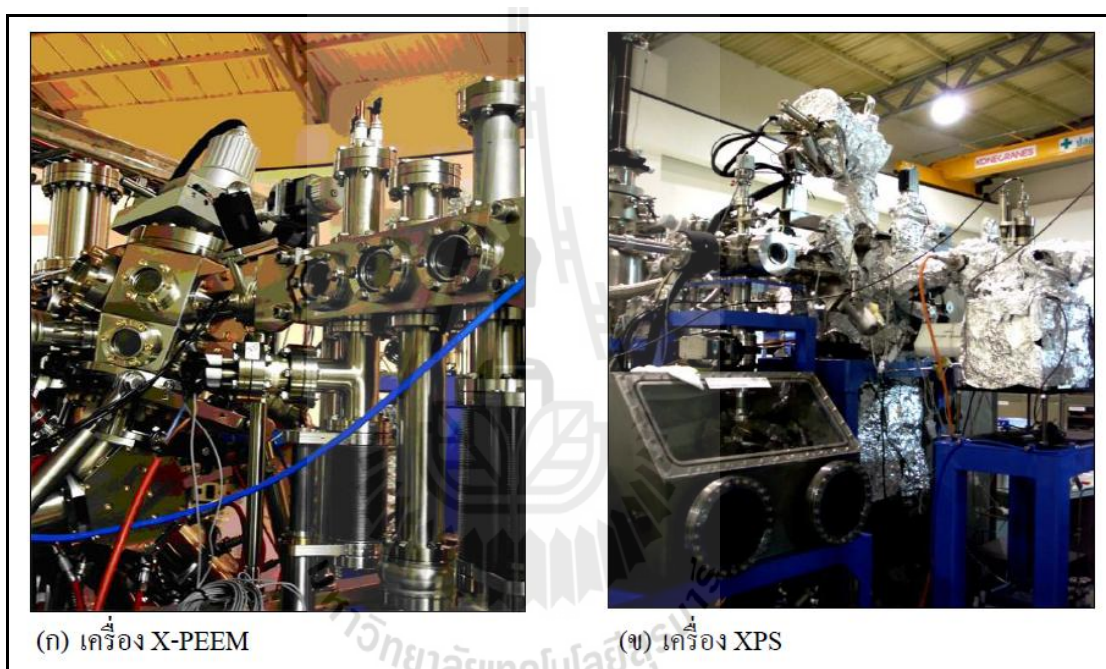
รูปที่ 3.17 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

- กล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสงรุ่น ZEISS AX10 พร้อมด้วยโปรแกรมวิเคราะห์ภาพ (image analysis) ใช้ในการตรวจโครงสร้างจุลภาคของเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 ดังรูปที่ 3.18



รูปที่ 3.18 กล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสง

- เอกซ์เรย์โฟโตอิมิชชันอิเล็กตรอนสเปกโตรสโคปี (X-PEEM) และ เครื่องเอกซ์เรย์โฟโตอิมิชชันสเปกโตรสโคปี (XPS) เป็นเครื่องมือที่ใช้ในการวิจัยขั้นสูง โดย เครื่องเหล่านี้ได้เชื่อมต่อเข้าวงแหวนกักเก็บพลังแล้วนำแสงซินโครตรอนที่ออกมาจากวงแหวน กักเก็บมาใช้ประโยชน์ในการวิจัยที่สถานีทดลองซึ่งแสงซินโครตรอนเป็นพลังงานที่สะอาด มีค่า ความเข้มแสงสูง และสามารถคัดเลือกพลังงานได้ โดยเครื่อง X-PEEM (รูปที่ 3.19 (ก)) และ XPS (รูปที่ 3.19 (ข)) ตั้งอยู่ในสถานีทดลอง BL3.2A และ BL3.2B ที่สถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน (องค์การมหาชน) จ. นครราชสีมา ดังรูปที่ 3.19



รูปที่ 3.19 เครื่อง X-PEEM และ XPS

3.1.3 สารเคมีที่ใช้ในการวิจัย

- สารละลายที่ใช้ในการวิจัย คือ สารละลายโซเดียมคลอไรด์ 3.5 เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนัก ซึ่งมีค่าพีเอชเท่ากับ 2.7 และ 10 ตามลำดับ ซึ่งสารละลายโซเดียมคลอไรด์ที่เตรียมเสร็จใหม่ ๆ ถูกเก็บไว้ในแกลอนอย่างมิดชิดเพื่อป้องกันการระเหยของสารละลาย
- สารละลายที่ใช้ในการปรับค่าพีเอชของสารละลายโซเดียมคลอไรด์ 3.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักให้มีสถานะความเป็นกรด คือ สารละลายกรดไฮโดรคลอริกความเข้มข้น 1 โมลาร์

- สารละลายที่ใช้ในการปรับค่าพีเอชของสารละลายโซเดียมคลอไรด์ 3.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ให้มีสถานะความเป็นกลางและต่าง คือ สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ความเข้มข้น 1.25 โมลาร์

- สำหรับเอทานอล อะซิโตน น้ำกลั่น สารเคมีเหล่านี้ใช้เพื่อเตรียมสารละลาย และกำจัดสิ่งสกปรกจำพวกคราบไขมันให้หลุดออกจากชิ้นงานซึ่งมักจะใช้ควบคู่กับเครื่องอัลตราโซนิก

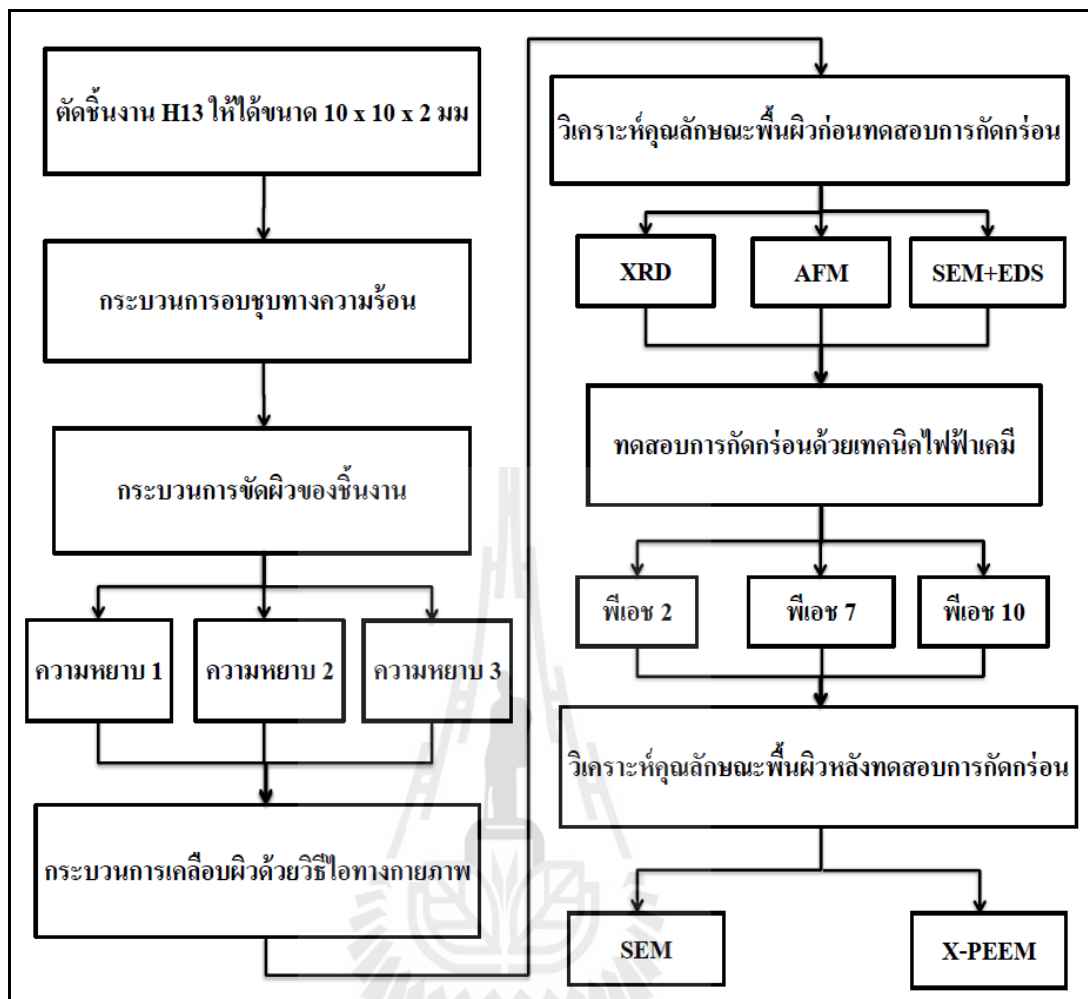
- ซิลิกาเจลเป็นเม็ดดูดความชื้นให้กับชิ้นงานซึ่งมักจะใส่เข้าไปในตู้เก็บชิ้นงานสุญญากาศด้วยเพื่อให้มีความชื้นในตู้ที่น้อยที่สุด

- ส่วนเป่าสารเคลือบ โครเมียมมีความบริสุทธิ์เท่ากับ 99.95 เปอร์เซ็นต์ เอาไว้ใช้เป็นเป่าสารเคลือบสำหรับสร้างสารประกอบโครเมียมไนไตรด์ สำหรับเป่าสารเคลือบมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเท่ากับ 2 นิ้ว ความหนาเท่ากับ 0.125 นิ้ว ของบริษัท KURT J. LESKER

- แก๊สอาร์กอนและแก๊สไนโตรเจนใช้ร่วมกับกระบวนการเคลือบผิวด้วยวิธีไอทางกายภาพ เพื่อสร้างสารประกอบโครเมียมไนไตรด์บนชิ้นงานเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 ซึ่งแก๊สอาร์กอนจะเป็นตัวไปกระตุ้นตรงผิวหน้าสารและเป็นตัวกำจัดสิ่งสกปรกที่เกาะอยู่บนชิ้นงานอีกครั้งก่อนทำการเคลือบ ส่วนแก๊สไนโตรเจนเป็นตัวสร้างสารประกอบไนไตรด์

3.2 ขั้นตอนและวิธีดำเนินการวิจัย

สำหรับขั้นตอนและวิธีดำเนินการวิจัยครั้งนี้มีหลายขั้นตอน เริ่มตั้งแต่การเตรียมชิ้นงานสำหรับการเคลือบโครเมียมไนไตรด์ด้วยวิธีไอทางกายภาพ แล้วนำไปทำการทดสอบการกัดกร่อน หลังจากนั้นนำไปวิเคราะห์พื้นผิวของการกัดกร่อนด้วยการตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดร่วมกับเทคนิค EDS และวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีที่เกิดขึ้นบนชั้นฟิล์มด้วยเทคนิค X-PEEM เพื่อให้เกิดความเข้าใจในวิธีดำเนินการวิจัยในครั้งนี้ ผู้วิจัยได้ทำการสร้างแผนภาพการทำวิจัยทั้งหมด ดังรูปที่ 3.20 ซึ่งมีการอธิบายอย่างละเอียดในขั้นตอนต่าง ๆ ของการวิจัยดังต่อไปนี้

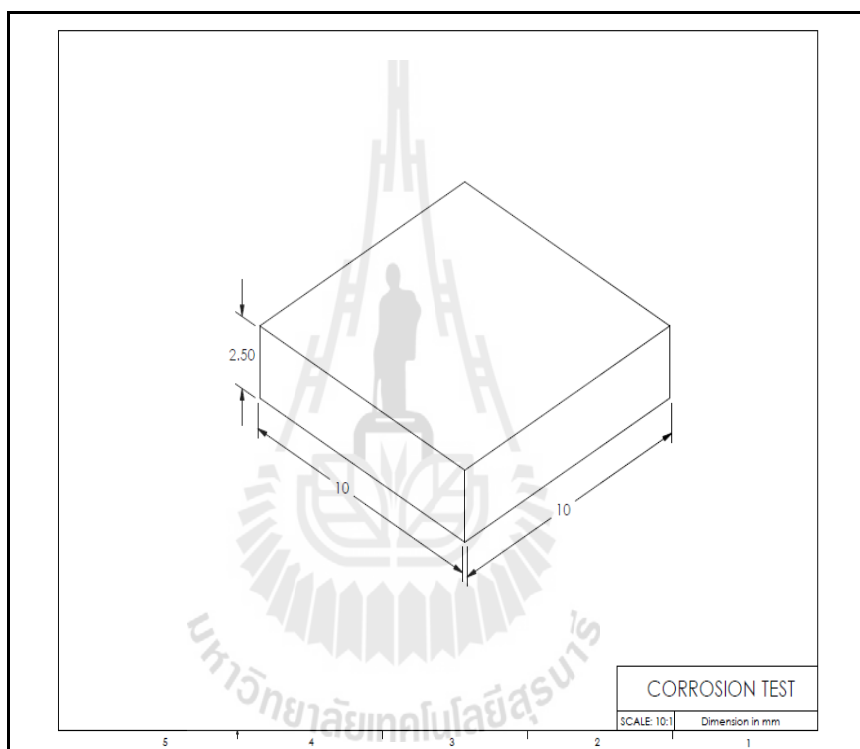


รูปที่ 3.20 แผนภาพวิธีการดำเนินการวิจัย

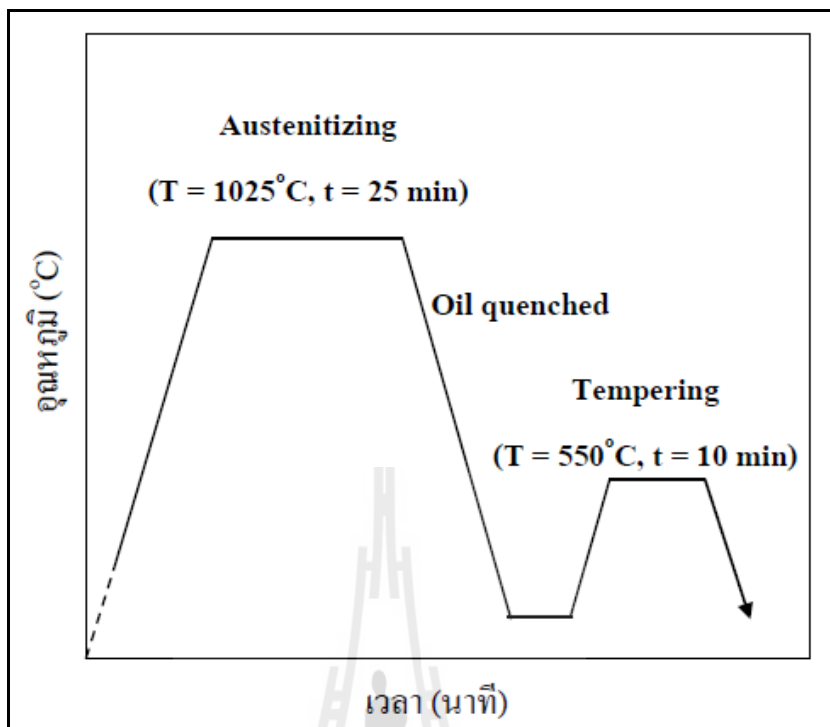
3.2.1 การเตรียมชิ้นงานก่อนการเคลือบ

การเตรียมชิ้นงานก่อนการเคลือบกระทำโดยนำเหล็กกล้าเครื่องมือสำหรับงานขึ้นรูปร้อนมาทำการตัดให้ได้ขนาดความหนา 2.5 มิลลิเมตร ความกว้างเท่ากับ 10 มิลลิเมตร และความยาวเท่ากับ 10 มิลลิเมตร ดังแสดงในรูปที่ 3.21 หลังจากนั้นนำชิ้นงานที่ได้ขนาดตามที่กำหนดไปทำการเจียรเอาครีบอกที่เกิดจากการตัดโดยใช้หินเจียร ต่อมนำชิ้นงานไปทำความสะอาดด้วยสารทำความสะอาดเพื่อกำจัดคราบน้ำมันที่ติดมาจากกระบวนการตัดชิ้นงานเบื้องต้น แล้วทำการเป่าชิ้นงานให้แห้ง นำชิ้นงานทั้งหมดไปผูกด้วยลวด โดยจัดตำแหน่งของชิ้นงานให้มีระยะห่างกัน 5 เซนติเมตร เพื่อให้การกระจายตัวของความร้อนทั่วถึงทุกชิ้นงานและในการอบชุบด้วยความร้อนแต่ละครั้งจะใช้ชิ้นงานทั้งหมดครั้งละ 12 ถึง 15 ชิ้นในการนำเข้าเตาอบ สำหรับกระบวนการอบชุบด้วยความร้อนในการวิจัยครั้งนี้ ใช้อุณหภูมิเท่ากับ 1025 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที ซึ่งจะต้อง

ควบคุมบรรยากาศภายในเตาให้เป็นสุญญากาศด้วย เพื่อลดการเกิดออกซิเดชันตรงบริเวณพื้นผิวของชิ้นงาน ทำให้ชิ้นงานมีการสูญเสียคาร์บอนตรงบริเวณที่ผิวน้อยลง หลังจากนั้นนำชิ้นงานออกจากเตาอย่างรวดเร็วแล้วจุ่มชิ้นงานลงในอ่างน้ำมันจนชิ้นงานเย็นตัวอยู่ที่อุณหภูมิห้อง เพื่อให้ได้โครงสร้างที่เป็นมาร์เทนไซต์ และสลายพวกสารประกอบคาร์ไบด์บางส่วนที่มีอยู่ในชิ้นงาน แล้วนำชิ้นงานไปอบคลายความเครียด (tempering) ที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 นาที แล้วปล่อยให้ชิ้นงานให้เย็นตัวในเตา ดังแผนภูมิขั้นตอนการอบชุบทางความร้อน ดังรูปที่ 3.22



รูปที่ 3.21 แผนภาพขนาดของชิ้นงานเหล็กกล้าเครื่องมือ H13



รูปที่ 3.22 แผนภาพขั้นตอนการอบชุบด้วยความร้อนของ
เหล็กกล้าเครื่องมือ H13

ก่อนและหลังการอบชุบทางความร้อนนำชิ้นงานตัวอย่างไปทำความสะอาดแล้ว
ขัดด้วยกระดาษทรายเบอร์ 600 เป็นอย่างน้อย เพื่อนำชิ้นงานไปวัดค่าความแข็ง สำหรับงานวิจัยครั้งนี้ใช้เครื่องวัดความแข็งแบบร็อกเวล (สเกลซี) ค่าความแข็งที่ได้แสดงดังตารางที่ 3.3

ตารางที่ 3.3 ค่าความแข็งของเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 ก่อนและหลังการอบชุบทางความร้อน

โลหะ	ความแข็ง (HRC)			
	1	2	3	ค่าเฉลี่ย
H13 (As-received)	14.42	14.71	14.91	14.68
H13 (Oil-quenched)	51.82	53.01	53.85	52.89

นำชิ้นงานเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 ขัดผิวด้วยกระดาษทราย โดยใช้เครื่องขัด
หยาบและละเอียดแบบจานหมุน ซึ่งมีการปรับค่าความหยาบผิวของวัสดุพื้น 3 ค่า ดังนี้

- ความหยาบผิวสูง ขัดด้วยกระดาษทรายเบอร์ 180 ซึ่งใช้สัญลักษณ์ คือ
หมายเลข 1

- ความหยาบผิวปานกลาง ขัดด้วยกระดาษทรายเบอร์ 180 240 400 และ 600
ซึ่งใช้สัญลักษณ์ คือ หมายเลข 2

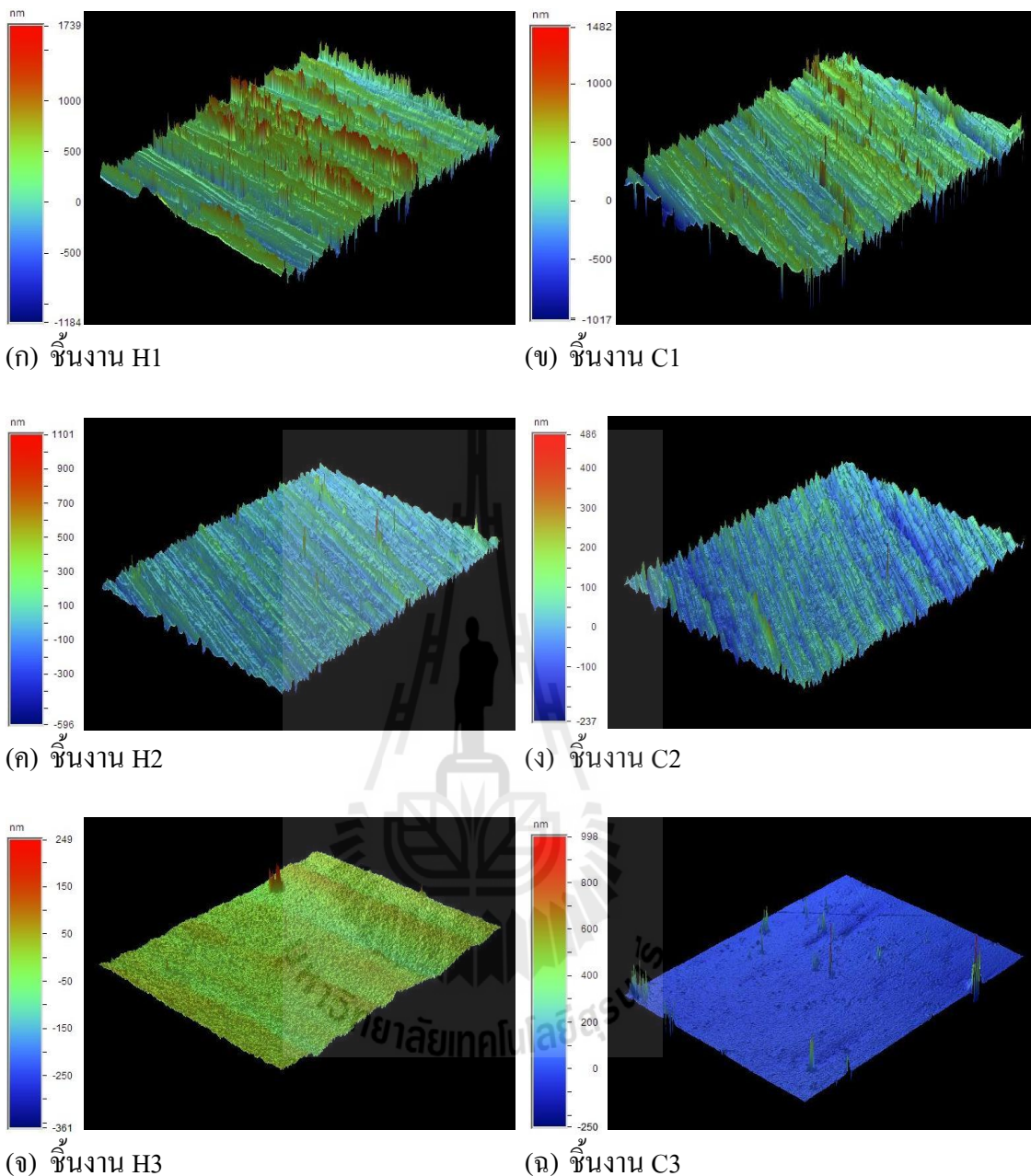
- ความหยาบผิวต่ำ ขัดด้วยกระดาษทรายเบอร์ 180 240 400 600 800 1000
1200 และขัดละเอียดด้วยผงอะลูมิน่าขนาด 0.25 ไมโครเมตร ซึ่งใช้สัญลักษณ์ คือ หมายเลข 3

หลังจากนั้นนำชิ้นงานทั้งหมดไปทำความสะอาดด้วยสารละลายอะซิโตน โดยใช้
เครื่องทำความสะอาดด้วยคลื่นอุตราสัทธาโซนิกเป็นเวลา 15 นาที แล้วใช้สารละลายเอทานอลทำความสะอาด
สะอาดอีกครั้งเป็นเวลา 15 นาที ตามลำดับ เพื่อเป็นการขจัดไขมันที่ติดอยู่บนชิ้นงาน ทำให้ชิ้นงานมี
ความสะอาดมากขึ้นแล้วเป่าแห้งด้วยแก๊สไนโตรเจน ภายหลังจากทำความสะอาดแล้วให้นำชิ้นงานไป
วัดค่าความหยาบผิวก่อนและหลังการเคลือบผิวด้วยฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์ โดยใช้เครื่อง
profile-meter แบบใช้แสง ได้ค่าความหยาบผิวดังตารางที่ 3.4 นอกจากนี้แสดงลักษณะความหยาบ
ผิวของชิ้นงานก่อนและหลังการเคลือบแบบภาพสามมิติ ดังรูปที่ 3.23 จากนั้นนำชิ้นงานไปเก็บไว้ใน
ตู้ดูดความชื้นแบบใช้สารเคมีเพื่อให้ชิ้นงานสัมผัสกับอากาศและสารปนเปื้อนน้อยที่สุด

ตารางที่ 3.4 ค่าความหยาบผิวของเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 ก่อนและหลังการเคลือบ

ฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์

ความหยาบผิวเฉลี่ย (นาโนเมตร)	ชิ้นงาน					
	ก่อนเคลือบ CrN			หลังเคลือบ CrN		
	H1	H2	H3	C1	C2	C3
Ra	204.5	53.4	16.6	143.9	30.8	8.5



รูปที่ 3.23 ความหยาบผิวของชิ้นงานก่อนและหลังการเคลือบด้วยฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์

3.2.2 กระบวนการเคลือบผิวด้วยวิธีไอทางกายภาพ

กระบวนการเคลือบผิวด้วยวิธีไอทางกายภาพเป็นกระบวนการเคลือบฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์บนเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 (สำหรับการวิจัยในครั้งนี้) ซึ่งเป็นขั้นตอนที่มีความสำคัญเป็นอย่างมาก เพราะต้องสร้างฟิล์มที่มีสมบัติการต้านทานการกัดกร่อนและสมบัติเชิงกลที่ดี โดยในการเคลือบผิวด้วยวิธีไอทางกายภาพครั้งนี้จะต้องควบคุมตัวแปรต่าง ๆ

ดังตารางที่ 3.5 การวิจัยครั้งนี้ได้กำหนดความหนาของฟิล์ม โครเมียมไนไตรด์ประมาณ 0.9 ถึง 1.0 ไมโครเมตร ซึ่งเป็นฟิล์มที่ค่อนข้างบาง

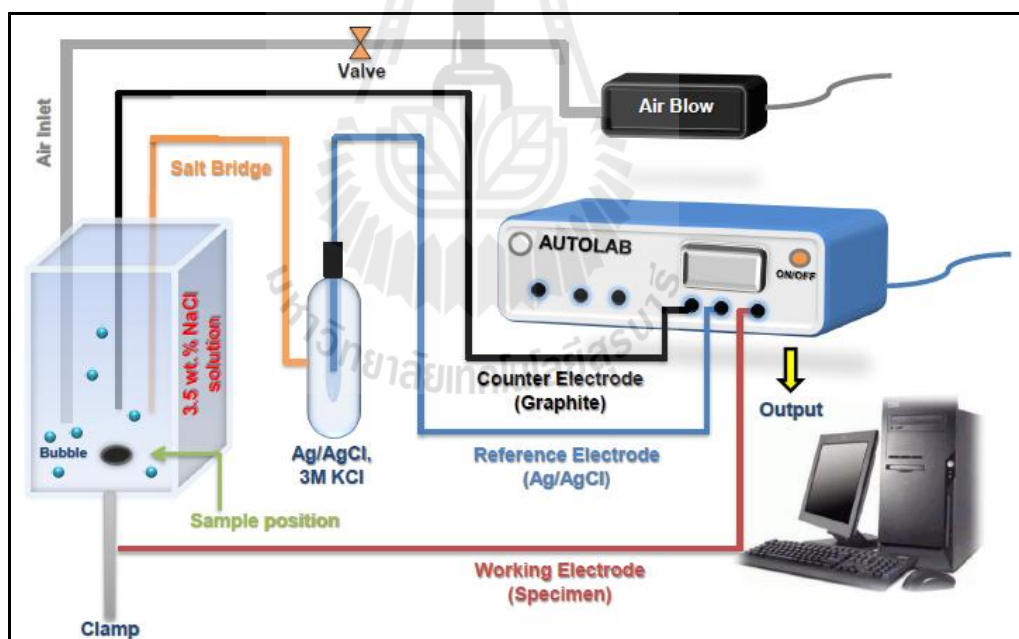
ตารางที่ 3.5 เงื่อนไขการสร้างฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์ที่เคลือบผิวด้วยวิธีไอทางกายภาพ

ตัวแปร	ค่ากำหนด
อัตราการไหลมวลแก๊สอาร์กอน (ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที)	9
อัตราการไหลมวลแก๊สไนโตรเจน (ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที)	6
ความดันของแก๊สอาร์กอน (มิลลิบาร์)	3.3×10^{-3}
ความดันของแก๊สไนโตรเจน (มิลลิบาร์)	5.7×10^{-4}
ความดันขณะเคลือบ (มิลลิบาร์)	5.0×10^{-5}
ความดันใช้งาน (มิลลิบาร์)	3.5×10^{-3}
กระแสไฟฟ้า (มิลลิแอมป์)	800
ความต่างศักย์ไฟฟ้า (โวลต์)	456
กำลังไฟฟ้า (วัตต์)	364.8
เวลาของการเคลือบ (นาที)	45
ระยะห่างระหว่างขั้วแคโทดกับวัสดุพื้น (เซนติเมตร)	15

3.2.3 การทดสอบการกัดกร่อน

ภายหลังเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 ที่เคลือบผิวด้วยฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์ด้วยวิธีไอทางกายภาพ นำชิ้นงานทั้งหมดไปทดสอบการกัดกร่อนด้วยเทคนิคเคมีไฟฟ้าด้วยเครื่องโพเทนชิโอสเตท ในสารละลายโซเดียมคลอไรด์ 3.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ที่พีเอชเท่ากับ 2.7 และ 10 ตามลำดับ อุณหภูมิในการทดลองคือที่อุณหภูมิห้องประมาณ 26 ถึง 27 องศาเซลเซียส ซึ่งการทดสอบการกัดกร่อนในการวิจัยครั้งนี้เป็นไปตามมาตรฐาน ASTM G44-99 (2005) เนื่องจากในสภาวะการทดลองมีผลต่อเส้นโค้งโพลาไรเซชัน จึงต้องมีการควบคุมสภาวะการทดลองให้คงที่ ซึ่งตัวแปรที่มีผลต่อการทดลองมีดังนี้ ปริมาณแก๊สออกซิเจนในสารละลาย อัตราการสแกน อุณหภูมิที่ในการทดลองและความเข้มข้นของสารละลาย สำหรับการวิจัยในครั้งนี้ได้ทำการออกแบบลักษณะการทดลอง ดังรูปที่ 3.24 สำหรับการเตรียมสารละลายโซเดียมคลอไรด์ 3.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เริ่มต้นนำผลึกโซเดียมคลอไรด์ 3.5 กรัม ผสมกับน้ำกลั่น 96.5 มิลลิลิตร ผสมให้เข้ากัน แล้วพ่นแก๊สออกซิเจนลงในสารละลายเป็นเวลา 45 นาที เพื่อให้สารละลายโซเดียมคลอไรด์อิ่มตัวด้วย

แก๊สออกซิเจน ต่อมานำชิ้นงานไปติดตั้งที่ตำแหน่งวางชิ้นงานในเซลล์ชุดทดสอบการกัดกร่อน เมื่อติดตั้งเรียบร้อยแล้วนำสารละลายโซเดียมคลอไรด์ 3.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักปริมาตร 250 มิลลิลิตร เทใส่ภาชนะของชุดการทดสอบพร้อมทั้งติดตั้งขั้วไฟฟ้าดังรูปที่ 3.24 โดยขั้วที่ใช้ประกอบไปด้วยซิลเวอร์ต่อซิลเวอร์คลอไรด์ (Ag/AgCl) เป็นขั้วอ้างอิง ส่วนแท่งแกรไฟต์เป็นขั้ววัดศักย์ไฟฟ้าสำหรับค่าศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการทดสอบอยู่ในช่วง -900 ถึง 300 มิลลิโวลต์ อัตราการสแกนเท่ากับ 1.0 มิลลิโวลต์ต่อวินาที ซึ่งก่อนที่จะเริ่มการสแกนจะต้องทำการวัดค่าศักย์ไฟฟ้าวงจรเปิด (open circuit potential, OPC) ก่อนทุกครั้งเพื่อตรวจสอบว่าวัสดุชิ้นนั้นเป็นชิ้นงานที่ต้องการทดสอบหรือไม่ นอกเหนือจากตัวแปรหลัก ๆ แล้วสิ่งที่มีความสำคัญอีกอย่างคือ สารละลายที่ใช้ในการปรับค่าพีเอชของการวิจัยครั้งนี้ใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวปรับค่าพีเอชความเป็นด่างและกลาง ส่วนสารละลายกรดไฮโดรคลอริกเป็นตัวปรับพีเอชความเป็นกรด และการทดสอบแต่ละครั้งต้องวัดค่าพีเอชของสารละลายก่อนและหลังการทดสอบทุกครั้งเพื่อตรวจสอบสถานะของสารละลายให้คงที่ตลอดช่วงการทดสอบ



รูปที่ 3.24 ชุดเซลล์ทดสอบการกัดกร่อน (corrosion cell)

3.2.4 การวิเคราะห์คุณสมบัติผิวและการตรวจสอบโครงสร้างจุลภาค

การวิเคราะห์คุณสมบัติผิวของฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์ภายหลังการเคลือบด้วยวิธีไอทางกายภาพ ถูกนำมาศึกษาด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ โดยใช้เครื่อง XRD รุ่น RIGUKA RINT 2000 ซึ่งแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าความเข้มของพลังงาน (intensity) และมุมการเลี้ยวเบน (2θ) ของธาตุหรือสารประกอบจะมีมุมการเลี้ยวเบนที่แตกต่างกัน การวิจัยครั้งนี้ใช้แหล่งกำเนิดพลังงานจาก $\text{Cu K}\alpha$ ในการวิเคราะห์ธาตุ หลังจากนั้นนำชิ้นงานไปวัดค่าความหนาขนาดเกรนเฉลี่ย และลักษณะการจัดเรียงตัวของชั้นฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์ในแบบสองและสามมิติ การวัดค่าเหล่านี้ใช้กล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอม (AFM) ซึ่งเป็นเครื่องมือที่ได้รับความนิยมอย่างมากในปัจจุบัน

ภายหลังการทดสอบการกัดกร่อนนำชิ้นงานมาวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคของฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์ ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดเพื่อศึกษาโครงสร้างจุลภาค ร่องรอยที่ถูกกัดกร่อนและภาพตัดขวางของชิ้นงาน (ประกอบด้วยชั้นฟิล์มชั้นรอยต่อ และวัสดุพื้น) โดยใช้กำลังขยายที่ 1,000 เท่า และ 20,000 เท่า ตามลำดับ เพื่อให้มองเห็นภาพได้ชัดเจน นอกจากนี้ยังมีการทดสอบ EDS เพื่อวิเคราะห์ความแปรปรวนของส่วนผสมทางเคมีของสารประกอบที่เกิดขึ้นบริเวณภาคตัดขวางของชิ้นงาน

ต่อมาใช้เทคนิค X-PEEM ตรวจสอบส่วนผสมทางเคมีของชิ้นงานที่ผ่านการทดสอบการกัดกร่อน โดยการวิจัยครั้งนี้เลือกเฉพาะชิ้นงานที่มีการกัดกร่อนมากที่สุดกับชิ้นงานที่มีการกัดกร่อนน้อยที่สุดของชิ้นงานเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 ที่เคลือบผิวด้วยฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์ เพื่อให้เห็นถึงความแตกต่างที่เกิดขึ้นภายหลังการทดสอบการกัดกร่อน ซึ่งธาตุที่มีความสำคัญสำหรับการศึกษาคือ ธาตุโครเมียม (Cr) ไนโตรเจน (N) ออกซิเจน (O) และเหล็ก (Fe) สำหรับแหล่งพลังงานที่ใช้ในการวิจัยครั้งนี้ คือ พลังงานแสงซินโครตรอนเป็นพลังงานที่มีความสะอาดและมีค่าความเข้มของแสงสูง โดยมีจำนวนการสแกน 5 ครั้งต่อชิ้นงาน และมี step size ของการสแกนเท่ากับ 0.5 ผลที่ได้จากการทดลองแสดงออกมาเป็นภาพ (ได้จากเทคนิค PEEM) ภาพเหล่านี้แสดงความแตกต่างของบริเวณที่มีองค์ประกอบทางเคมีต่างกัน และเส้นสเปกตรัมของธาตุต่าง ๆ (ได้จากเทคนิค XAS) นำข้อมูลทั้งสองเทคนิคมาวิเคราะห์ผลการทดลองร่วมกัน

บทที่ 4

ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง

4.1 คุณลักษณะของชิ้นงานเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 ที่เคลือบผิวด้วยฟิล์มบาง

โครเมียมไนไตรด์ก่อนทดสอบการกัดกร่อน

4.1.1 การวิเคราะห์ชิ้นงานเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 ที่เคลือบผิวด้วยฟิล์มบาง

โครเมียมไนไตรด์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์

จากรูปที่ 4.1 เป็นผลการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์ที่เคลือบผิวด้วยวิธีไอทางกายภาพ สำหรับการปลูกฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์ของการวิจัยครั้งนี้ มีการควบคุมอัตราการไหลมวลแก๊สอาร์กอน (Ar gas) ให้คงที่เท่ากับ 9 ลูกบาศก์เซนติเมตร แล้วปรับอัตราการไหลมวลแก๊สไนโตรเจน (N₂ gas) ซึ่งประกอบด้วย 3 เงื่อนไขดังนี้

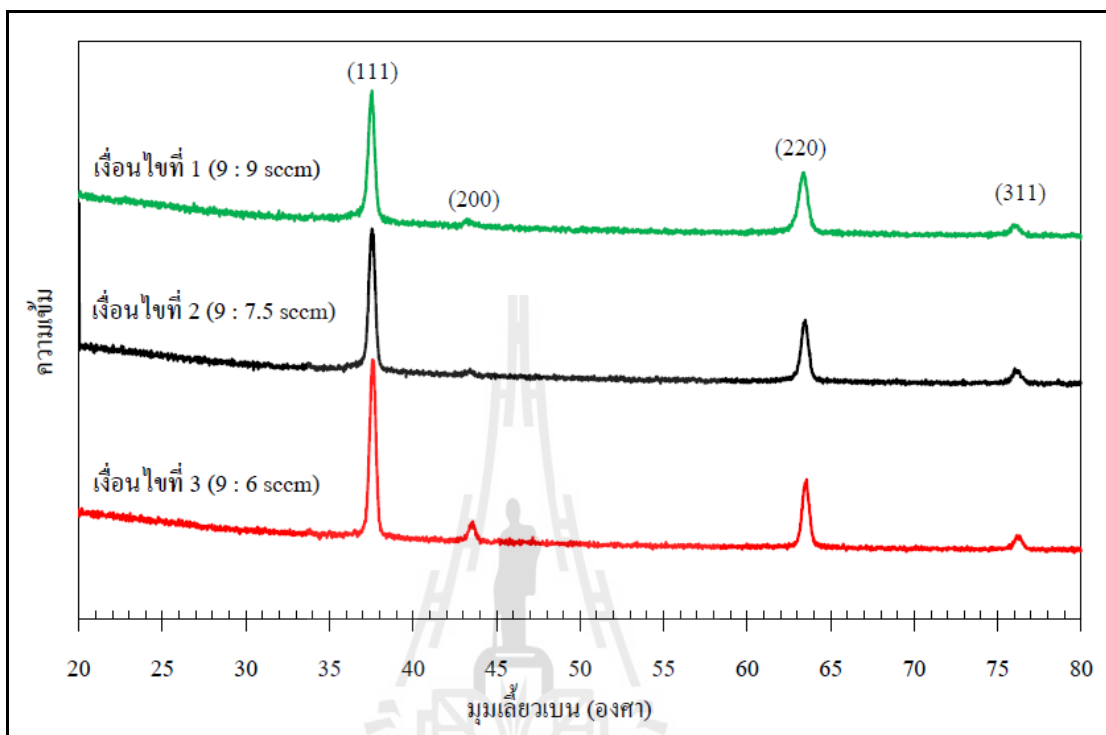
เงื่อนไขที่ 1 อัตราการไหลมวลแก๊สอาร์กอนต่อแก๊สไนโตรเจน เท่ากับ 9 : 9

เงื่อนไขที่ 2 อัตราการไหลมวลแก๊สอาร์กอนต่อแก๊สไนโตรเจน เท่ากับ 9 : 7.5

เงื่อนไขที่ 3 อัตราการไหลมวลแก๊สอาร์กอนต่อแก๊สไนโตรเจน เท่ากับ 9 : 6

จากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ พบว่าเงื่อนไขที่ 3 แสดงให้เห็นถึงตำแหน่งของการเกิดสารประกอบโครเมียมไนไตรด์ (CrN) อย่างชัดเจน โดยฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์ปรากฏที่มุม 37.38 องศา ซึ่งอะตอมมีการจัดเรียงตัวในระนาบ (111) ณ ตำแหน่งนี้ยังให้ค่าความเข้มของพลังงานสูงที่สุด ดังนั้นในงานวิจัยนี้ฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์ที่ได้จะเป็น (111) เฟสเป็นส่วนใหญ่ นอกจากนี้ยังพบฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์ปรากฏที่ตำแหน่งอื่น ๆ เช่น ที่มุม 63.20 องศา มีการจัดเรียงของอะตอมในระนาบ (220) และที่มุม 75.30 องศา มีการจัดเรียงของอะตอมในระนาบ (311) ตามลำดับ เมื่อพิจารณาขนาด (111) ของฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์พบว่าฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์มีโครงสร้างผลึกแบบ face center cubic (Barata, A., Cunha, L., Moura, C., 2001) ซึ่งมีค่าความยาวคลื่น (λ) เท่ากับ 1.5418 อังสตรอม จากสมการของแบรกก์ (Bragg's equation) สามารถคำนวณระยะห่างระหว่างระนาบผลึกได้เท่ากับ 2.4 อังสตรอม แล้วนำค่าที่ได้คำนวณหาค่าคงที่แลททิซ (a) ได้เท่ากับ 4.1 อังสตรอม (วิธีการคำนวณแสดงไว้ในภาคผนวก ก.) จากผลการวิเคราะห์เบื้องต้นผลที่ได้สอดคล้องกับงานวิจัยของ (Herr, W., Matthes, B., Broszeit, E., 1993; Ahn, S.H., et al., 2002; Mitterbauer, C., Hebert, C., Kothleitner, G., Hofer, F., Schattschneider, P., Zandbergen, H. W., 2004) ดังนั้นอัตราการไหลมวลแก๊สอาร์กอนต่ออัตราการ

ไหลมวลแก๊สในโตรเจนมีผลต่อฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์ที่ได้ นอกจากนี้ยังมีปัจจัยอื่น เช่น ความดัน อุณหภูมิของวัสดุพื้นและค่าศักย์ไฟฟ้า



รูปที่ 4.1 การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์

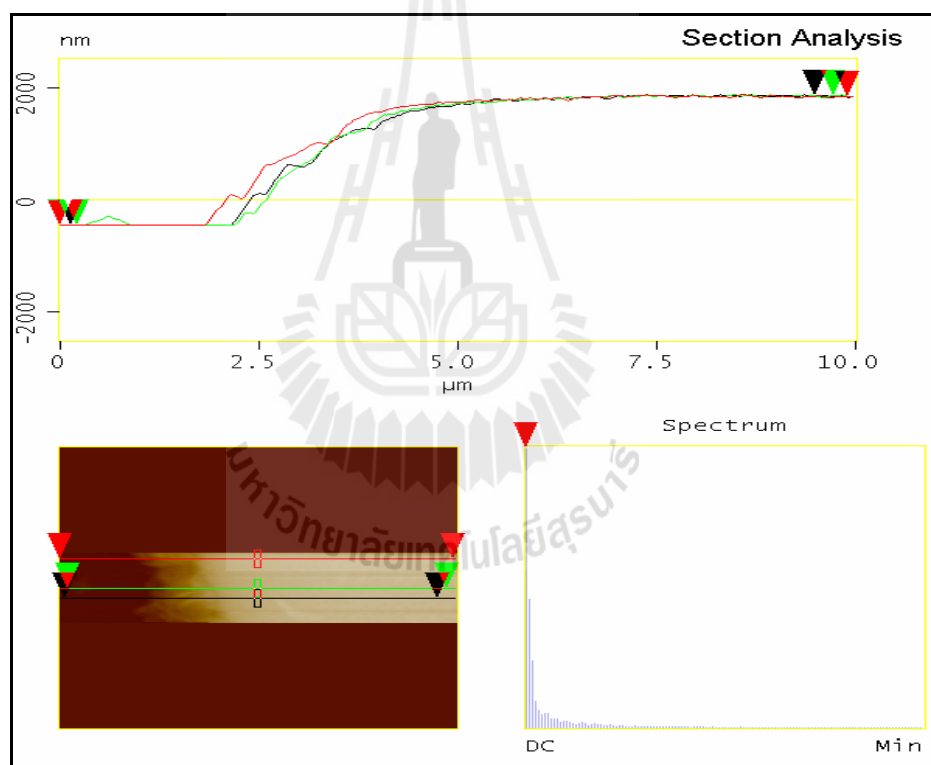
4.1.2 การวิเคราะห์ชิ้นงานหลักกล้าเครื่องมือ H13 ที่เคลือบผิวด้วยฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์ด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอม

รูปที่ 4.2 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างระยะของการสแกนกับความหนาของชั้นฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์ ด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอม (AFM) ในการทดลองจะสแกนทั้งหมด 3 ครั้ง ในแต่ละครั้งจะสแกนเป็นระยะเท่ากับ 10 ไมโครเมตร แล้วหาค่าเฉลี่ยของความหนา พบว่าหลักกล้าเครื่องมือ H13 ที่เคลือบผิวด้วยฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์มีความหนาประมาณ 914 นาโนเมตร ซึ่งถือได้ว่าเป็นฟิล์มที่ค่อนข้างบางมากเมื่อเทียบกับค่าทางอุตสาหกรรม

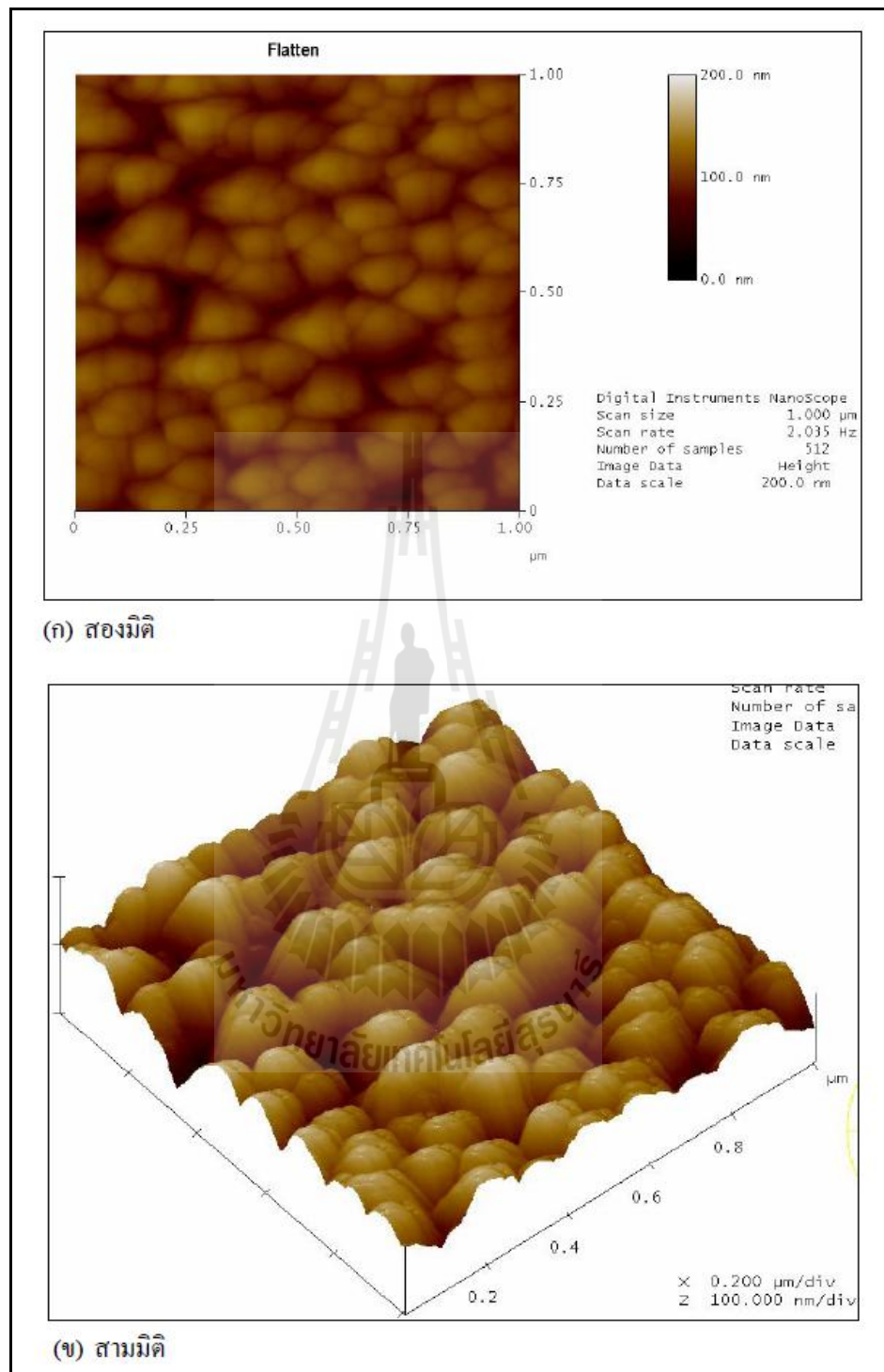
เพื่อให้เห็นลักษณะเกรนของฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์ที่ทับถมอยู่บนวัสดุพื้นในลักษณะที่เป็นภาพสองมิติและสามมิติ ที่กำลังขยาย 200 นาโนเมตร แสดงดังรูปที่ 4.3 (ก) และ (ข) ตามลำดับ พบว่าเกรนของฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์ส่วนใหญ่มีลักษณะกลมและละเอียด (fine grain) ซึ่งการที่เกรนมีลักษณะเช่นนี้แสดงให้เห็นว่าเกรนมีการจัดเรียงตัวอย่างหนาแน่น (Ehrlich, A., Kühn, M., Richter, F., Hoyer, W., 1995) ทำให้ฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์มีสมบัติ

เชิงกลที่ดี และมีปริมาณของรูพรุนน้อย เมื่อพิจารณาแถบสีพลังบริเวณที่เห็นเป็นสีดำจะมีลักษณะเป็นร่องลึกลงไปบนเนื้อของฟิล์ม นั่นคือข้อบกพร่อง (defects) ชนิดหนึ่งที่เรียกว่า รูพรุน (pinhole) (Ahn, S.H. et al., 2002) โดยปริมาณรูพรุนอาจจะส่งผลกระทบต่อพฤติกรรมการกักคร่อน

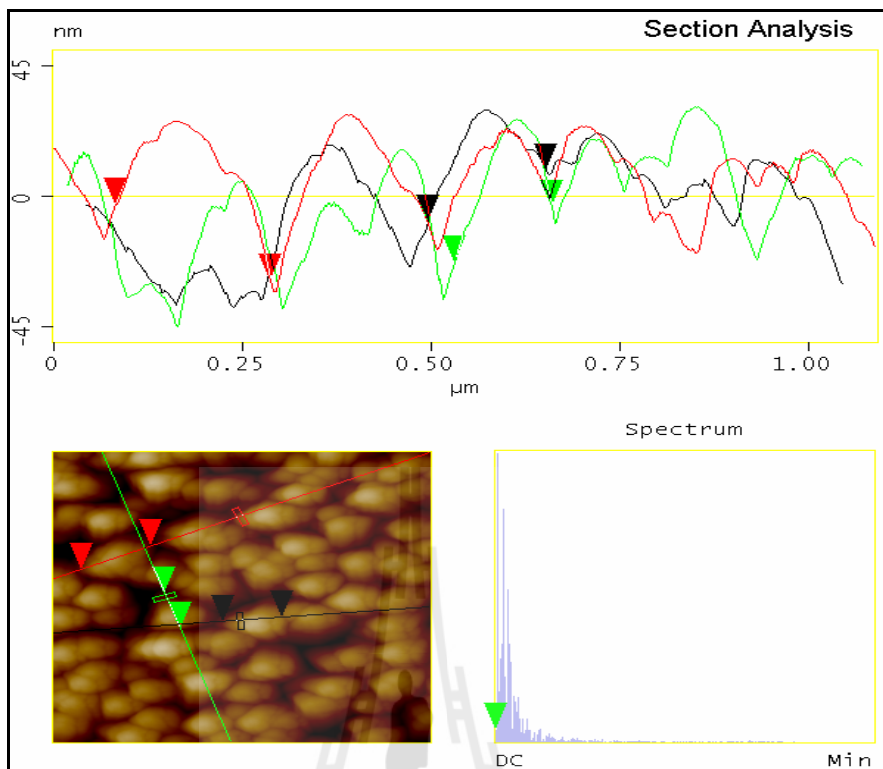
นอกจากนี้ได้คำนวณขนาดเกรนเฉลี่ยของฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์ด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอม ที่กำลังขยาย 200 นาโนเมตร ดังรูปที่ 4.4 เลือกรูปร่างที่จะวัดขนาดเกรนแล้วลากเส้นทั้งหมด 3 เส้น เป็นระยะ 1 ไมโครเมตร พร้อมกับใช้โปรแกรมในการคำนวณหาค่าเฉลี่ย พบว่าขนาดเกรนเฉลี่ยของฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์มีค่าเท่ากับ 14.6 นาโนเมตร อย่างไรก็ตามค่าความหนา และขนาดเกรนเฉลี่ยของฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์จะถูกควบคุมให้มีค่าคงที่ตลอดการทดลอง



รูปที่ 4.2 การหาค่าความหนาของชั้นงานฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์



รูปที่ 4.3 ลักษณะกรนของเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 ที่เคลือบผิวด้วยฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์



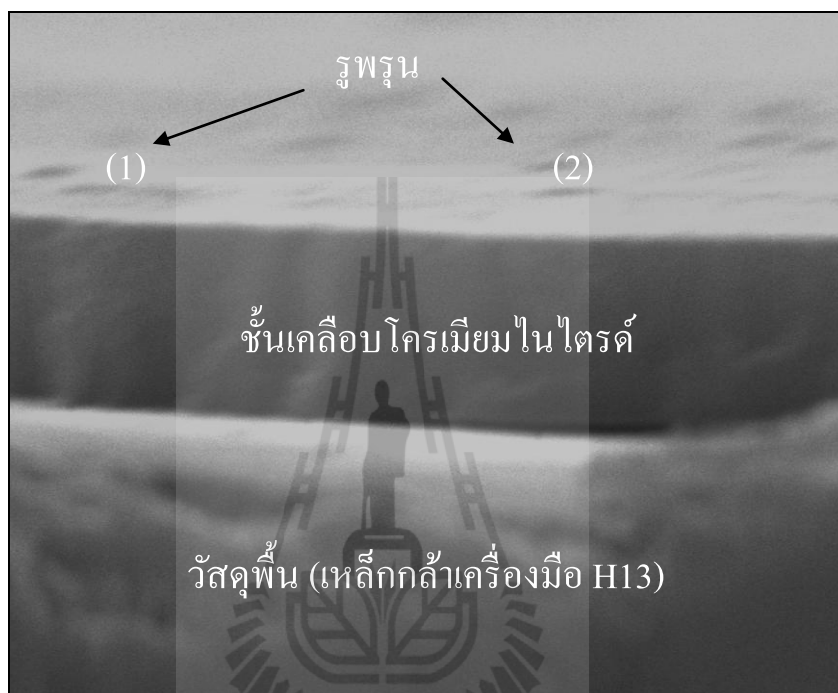
รูปที่ 4.4 การหาขนาดเกรนของฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์

4.1.3 การวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคตามแนวภาคตัดขวางของเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 ที่เคลือบผิวด้วยฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์

จากรูปที่ 4.5 โครงสร้างจุลภาคตามแนวภาคตัดขวางของเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 ที่เคลือบผิวด้วยฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์ ที่กำลังขยาย 20,000 เท่า พบว่าฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์มีลักษณะเกรนละเอียด (fine grain) ซึ่งเกรนลักษณะแบบนี้เกิดจากหลายปัจจัย เช่น อัตราการเย็นตัว อุณหภูมิของกระบวนการเคลือบและกระบวนการเคลือบ นอกจากนี้ตรงบริเวณรอยต่อระหว่างชั้นฟิล์มกับวัสดุพื้นจะมีลักษณะของเกรนแบบกลม (equiaxed grain) ซึ่งมีขนาดเล็กมาก (สามารถพิจารณาควบคู่กับผลทางด้านกล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอม) นอกจากนี้ลักษณะเกรนที่ละเอียดจะมีการจัดเรียงตัวอย่างหนาแน่น ทำให้ปริมาณของรูพรุนน้อยลง อย่างไรก็ตามในเชิงปฏิบัติการจัดเรียงตัวของเกรนไม่ได้สมบูรณ์ร้อยเปอร์เซ็นต์ ดังนั้นบริเวณผิวหรือในตัวฟิล์มย่อมมีรูพรุนเกิดขึ้น ดังบริเวณ (1) และ (2)

โดยปริมาณของรูพรุนที่เกิดขึ้นบนฟิล์มจะส่งผลต่ออัตราการกัดกร่อนของฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์ เนื่องด้วยบริเวณที่มีรูพรุนจะเป็นจุดเริ่มต้นที่สารละลายจะเข้าทำปฏิกิริยาที่ผิวโลหะแล้วทำให้ชั้นฟิล์มถูกทำลายและเกิดการกัดกร่อนในที่สุด ความสมบูรณ์ของฟิล์มขึ้นอยู่กับกระบวนการสปีดเทอริงค์ เช่น เวลาการเคลือบ ความดัน อัตราการไหลมวลแก๊ส

การเตรียมความหยาบผิวของวัสดุพื้น และความสะอาดของผิวของวัสดุพื้นก่อนการเคลือบ (Mattox, D.M., 1995) ในการวิจัยครั้งนี้ พบว่าลักษณะการจัดเรียงตัวของเกรนก่อนข้างสม่ำเสมอทั้งผิวหน้าของชิ้นงาน ดังนั้นสามารถกล่าวได้ว่าฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์น่าจะมีประสิทธิภาพในการต้านทานการกัดกร่อน (Ahn, S.H. et al., 2002)

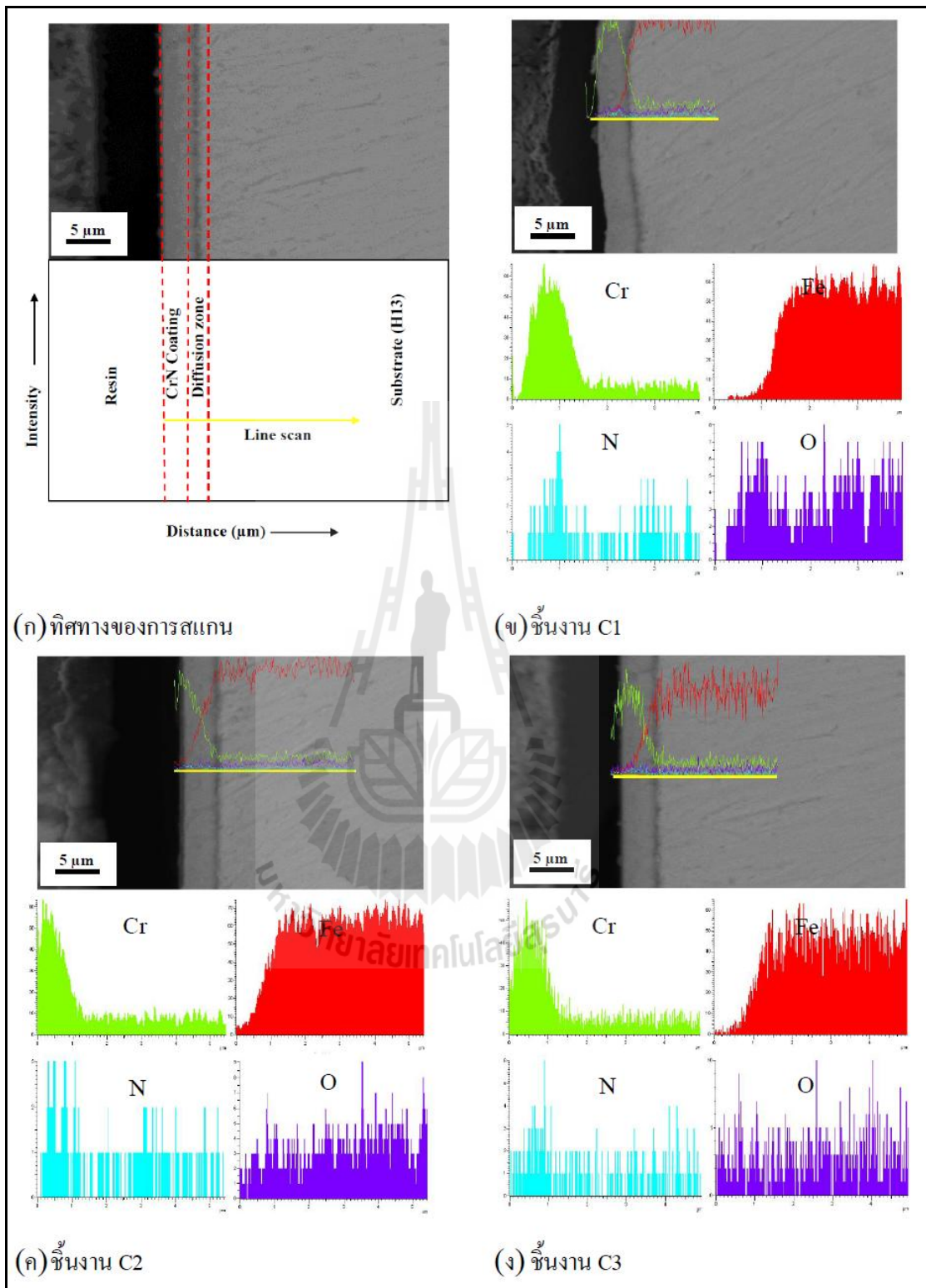


รูปที่ 4.5 โครงสร้างจุลภาคตามแนวภาคตัดขวางของเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 ที่เคลือบผิวด้วยฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์ ที่กำลังขยาย 20,000X

นอกจากข้อมูลที่ได้กล่าวมาข้างต้นมีการทดสอบเพิ่มเติม ดังรูปที่ 4.6 แสดงรูปตามแนวภาคตัดขวางของชิ้นงาน C1 C2 และ C3 โดยใช้เทคนิค EDS ในการวิเคราะห์ความแปรปรวนของส่วนผสมทางเคมีของเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 ที่เคลือบผิวด้วยฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์ พิจารณารูปที่ 4.6 (ก) เป็นตัวอย่างบริเวณและทิศทางที่ถูกสแกน ซึ่งประกอบด้วย 3 ส่วนคือ บริเวณชั้นเคลือบ (coating zone) บริเวณรอยต่อ (interface zone) และวัสดุพื้น (substrate zone) สำหรับรูปที่ 4.6 (ข) ถึง (ง) แสดงให้เห็นถึงค่าความเข้มพลังในแต่ละธาตุที่มีความสำคัญของการวิจัยครั้งนี้ เช่น ธาตุโครเมียม (Cr) ไนโตรเจน (N) ออกซิเจน (O) และเหล็ก (Fe) จากการวิเคราะห์พบว่าธาตุ Cr ซึ่งเป็นธาตุหลักและเป็นธาตุองค์ประกอบของชั้นเคลือบมีปริมาณค่อนข้างสูงและมีแนวโน้มลดลงเรื่อยๆ จนไปถึงชั้นของวัสดุพื้น ในขณะที่ธาตุ N และ O มีปริมาณที่น้อยกว่าธาตุ Cr ประมาณ 10 เท่า สำหรับในบริเวณรอยต่อระหว่างชั้นเคลือบและวัสดุพื้น (หรือบางครั้ง

เรียกบริเวณนี้ว่า diffusion zone) พบว่าปริมาณของธาตุ Cr มีปริมาณลดลง ในทางกลับกันปริมาณของธาตุ Fe มีแนวโน้มค่อย ๆ เพิ่มขึ้น เมื่อพิจารณาบริเวณวัสดุพื้นพบว่าค่าความเข้มของธาตุ Fe สูงมากเพราะวัสดุพื้นในการวิจัยครั้งนี้เป็นเหล็กเครื่องมือ H13 อย่างไรก็ตามมีความเป็นไปได้ในการตรวจพบธาตุ O ในชั้นเคลือบและพื้นที่อื่น ๆ บนตัวอย่างชิ้นงาน เพราะธาตุ O มีความสามารถในการทำปฏิกิริยาได้ดีกับหลาย ๆ ธาตุ เช่น Cr และ Fe (Martin, N., Rousselot, C., 1998) เมื่อพิจารณาค่าความเข้มพลังงานของแต่ละธาตุของชิ้นงานทั้งหมด (C1 C2 และ C3) พบว่าความหนาของพื้นผิวของวัสดุพื้นก่อนการเคลือบไม่ค่อยมีผลต่อค่าความเข้มของพลังงานของธาตุเหล่านั้น แต่ความหนาของพื้นผิวมีอิทธิพลอย่างมากต่อการทับถมของอะตอมในบริเวณรอยต่อระหว่างชั้นเคลือบกับวัสดุพื้น ซึ่งบริเวณนี้ชิ้นงาน C3 มีค่าความหนาผิวต่ำกว่าชิ้นงาน C2 และ C1 ตามลำดับ นั้นหมายความว่าชิ้นงาน C3 มีพื้นผิวในการทำปฏิกิริยากับสิ่งแวดล้อมน้อยกว่าชิ้นงาน C2 และ C1 (ในที่นี้จะพิจารณาถึงข้อบกพร่องบนพื้นผิวของชิ้นงาน) นอกจากนี้ยังพบอีกว่าโครงสร้างของสารประกอบไนไตรด์ที่เคลือบบนวัสดุเหล็กจะมีการจัดเรียงตัวของโครงสร้างไม่หนาแน่น ถ้าหากวัสดุพื้นมีความหนาผิวสูง ดังรายงานในงานวิจัยของ (Lee, S.C., Ho, W.Y., Lai, F.D., 1996) ด้วยเหตุนี้จึงสามารถกล่าวได้ว่าชิ้นงาน C3 มีความสามารถต้านการกัดกร่อนได้ดีกว่าชิ้นงานอื่น ๆ (ชิ้นงาน C2 และ C1) ตามลำดับ





รูปที่ 4.6 ภาพตัดขวางของเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 ที่เคลือบผิวด้วยฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์
ตรวจสอบด้วยเทคนิค EDS

4.2 ผลการทดสอบการกักกรองของชิ้นงานเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 และชิ้นงานเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 ที่เคลือบผิวด้วยฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์

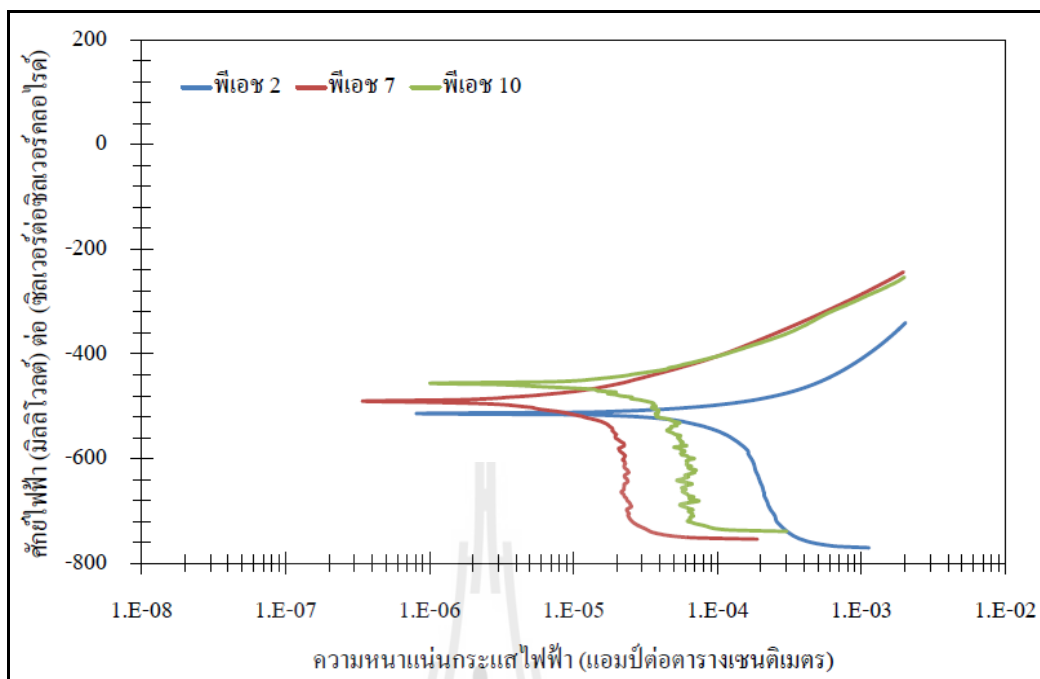
4.2.1 พฤติกรรมการกักกรองจากเส้นโค้งโพลาริเซชัน

รูปที่ 4.7 ถึง 4.12 แสดงเส้นโค้งโพลาริเซชันของชิ้นงานเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 (H1 H2 และ H3) และชิ้นงานเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 ที่เคลือบผิวด้วยฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์ (C1 C2 และ C3) ในสารละลายโซเดียมคลอไรด์ 3.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ที่พีเอช 2 7 และ 10 ที่อุณหภูมิ 27 องศาเซลเซียส พบว่าพฤติกรรมการกักกรองของชิ้นงานเกิดการเปลี่ยนแปลงอย่างมาก เนื่องด้วยค่าพีเอชของสารละลายและความหยาบผิวของวัสดุพื้นที่แตกต่างกัน สำหรับตัวอย่างชิ้นงานที่ไม่เคลือบผิว (ดังรูปที่ 4.7 4.8 และ 4.9) พบว่าค่าศักย์ไฟฟ้าการกักกรองไม่ค่อยเปลี่ยนแปลง ซึ่งค่าที่ได้จากการทดลองอยู่ในช่วง -500 ± 50 มิลลิโวลต์ โดยยกเว้นชิ้นงาน H2 (รูปที่ 4.8) ที่พีเอช 10 ซึ่งมีค่าศักย์ไฟฟ้าการกักกรองประมาณ -350 มิลลิโวลต์ ในทางตรงกันข้ามค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าการกักกรองมีความเป็นไปได้ว่าขึ้นอยู่กับค่าพีเอชของสารละลายและความหยาบผิวของวัสดุพื้น โดยค่าความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าการกักกรองของตัวอย่างชิ้นงาน H1 H2 และ H3 มีแนวโน้มสูงขึ้นหลังจากมีการสัมผัสกับสารละลายกรด (ที่พีเอช 2) ซึ่งค่าเหล่านี้คือ 137 78 และ 43 แอมป์ต่อตารางเซนติเมตร ตามลำดับ และยังพบอีกว่าค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าการกักกรองจะมีค่าลดลง เมื่อนำชิ้นงานไปทดสอบการกักกรองในสถานะสารละลายที่เป็นกลางและด่าง (พีเอช 7 และ 10) ซึ่งค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าการกักกรองที่พีเอช 7 และ 10 มีค่าน้อยกว่าของตัวอย่างชิ้นงานที่ผ่านการทดสอบที่พีเอช 2 ประมาณ 10 เท่า แสดงว่าตัวอย่างชิ้นงานที่ไม่เคลือบ (เหล็กกล้าเครื่องมือ H13) ที่ทดสอบในสารละลายกรด (พีเอช 2) มีความต้านทานการกักกรองน้อยกว่าตัวอย่างชิ้นงานที่ไม่เคลือบในสารละลายที่เป็นกลางและด่าง สำหรับชิ้นงานที่ถูกเคลือบด้วยฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์ (รูปที่ 4.10 ถึง 4.12) พบว่าพฤติกรรมการกักกรองขึ้นอยู่กับค่าพีเอชของสารละลายและความหยาบผิวของวัสดุพื้นด้วย ซึ่งเหมือนกับชิ้นงานที่ไม่ถูกเคลือบ โดยค่าศักย์ไฟฟ้าการกักกรองของตัวอย่างชิ้นงาน C1 C2 และ C3 ที่ทุกค่าพีเอช (2 7 และ 10) อยู่ในช่วง -510 ถึง -290 มิลลิโวลต์ ในขณะที่ตัวอย่างชิ้นงาน C3 มีค่าศักย์ไฟฟ้าการกักกรองสูงที่สุดสำหรับการวิจัยครั้งนี้

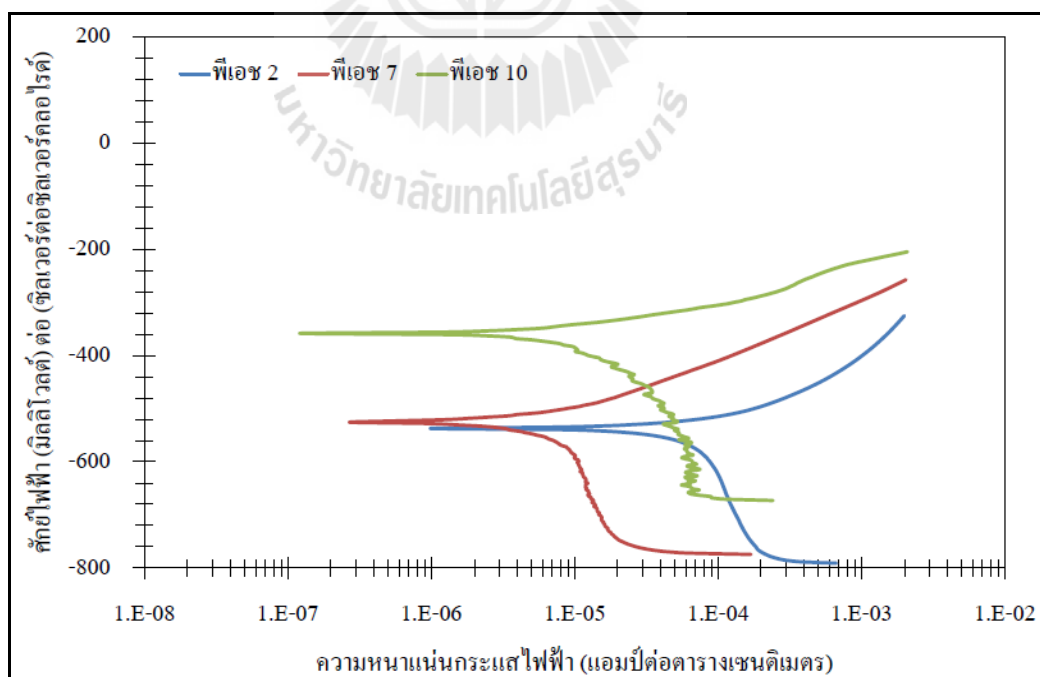
เมื่อเปรียบเทียบค่าศักย์ไฟฟ้าการกักกรองของชิ้นงานเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 ที่เคลือบผิวด้วยฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์ (ชิ้นงาน C1 C2 และ C3) มีค่าสูงกว่าชิ้นงานที่ไม่ถูกเคลือบ (ชิ้นงาน H1 H2 และ H3) และค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าการกักกรองของชิ้นงานเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 ที่เคลือบผิวด้วยฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์ มีค่าน้อยกว่าชิ้นงานที่ไม่ถูกเคลือบ ด้วยเหตุนี้เหล็กกล้าเครื่องมือ H13 ที่เคลือบผิวด้วยฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์ จึงสามารถต้านทานการกักกรองได้ดีกว่าชิ้นงานที่ไม่ถูกเคลือบ นอกจากนี้ยังพบว่าฟิล์มบาง

ไนโตรเจนที่ปรากฏอยู่บนผิวของชิ้นงาน (Azumi, K., Watanabe, S., Seo, M., Saeki, I., Inokuchi, Y., James, P., Smyrl, W.H., 1998) ซึ่งมีส่วนช่วยในการต้านทานการกัดกร่อนของผิวโลหะโดยสามารถอธิบายได้หลายกลไก เช่น กลไกของไนโตรเจนที่ผิวของโลหะและกลไกไอออนของแอมโมเนีย ดังรายงานในงานวิจัยดังนี้ (Olsson, C.A., 1995; Grabke, H.J., 1996; You, H.-xia., Xu, H.-bin., Zhang, Y., Zheng, S.-li., Gao, Y.-ying., 2010) นอกจากนี้ภายหลังจากที่ผิวโลหะถูกกัดกร่อนด้วยสารละลาย ไนโตรเจนในโลหะจะละลายและปรากฏอยู่ในรูปไนโตรเจนไอออน (N) ที่ผิวของโลหะ หลังจากนั้นคลอไรด์ไอออนที่อยู่ในสารละลายก็ไม่สามารถทำลายผิวของโลหะได้เพราะมีไนโตรเจนไอออนปกป้องพื้นผิวอยู่ แต่การวิจัยครั้งนี้ไนโตรเจนไอออนไม่ได้รวมกับไฮโดรเจนไอออนเกิดเป็นแอมโมเนีย (NH_4^+) เพราะจากการวัดค่าพีเอชของสารละลายหลังการทดสอบการกัดกร่อนมีแนวโน้มลดลง ซึ่งค่าพีเอชของสารละลายก่อนและหลังการทดสอบการกัดกร่อนโดยเฉลี่ยเท่ากับ 2.01 และ 1.93 (ที่พีเอช 2) 7.06 และ 6.87 (ที่พีเอช 7) และ 10.04 และ 9.44 (ที่พีเอช 10) ตามลำดับ

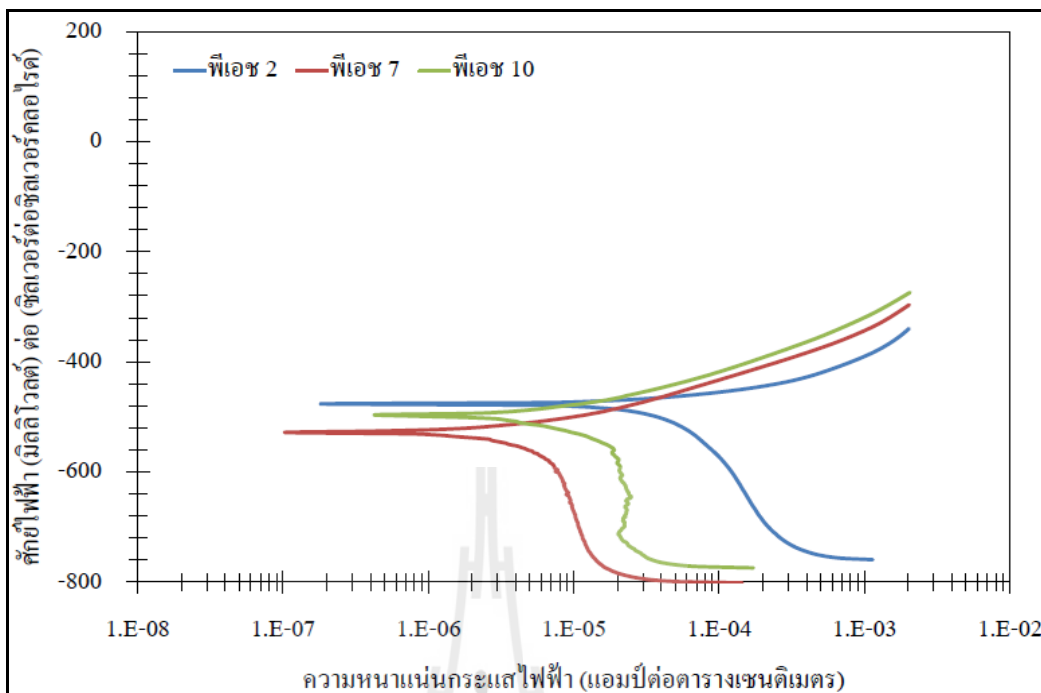
นอกจากนี้จุดที่น่าสนใจคือ ชิ้นงาน C3 ที่ผ่านการเตรียมความหยาบผิวต่ำที่สุด แสดงให้เห็นถึงพาสซีฟฟิล์ม (passive film) ที่เกิดขึ้นบนผิวของชิ้นงาน ในสถานะของสารละลายที่พีเอช 7 ซึ่งมีค่าศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อนในช่วง -200 ถึง 100 มิลลิโวลต์ ดังรูปที่ 4.12 ส่วนชิ้นงานอื่น ๆ (C1 และ C2) ไม่แสดงพฤติกรรมการเกิดพาสซีฟฟิล์มของสารละลายที่ทุกค่าพีเอช ดังนั้นจึงกล่าวได้ว่าการเตรียมความหยาบผิวต่ำของวัสดุพื้นก่อนการเคลือบสามารถช่วยต้านทานการกัดกร่อนได้ เมื่อพิจารณาที่พีเอช 2 และ 10 พบว่าเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 ที่เคลือบผิวด้วยฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์ ไม่พบลักษณะของพาสซีฟฟิล์ม นั้นแสดงให้เห็นว่าพีเอชและความเข้มข้นของไอออนของสารละลายที่มีปริมาณมากจะส่งผลต่อพฤติกรรมการกัดกร่อนด้วย เช่น พฤติกรรมในช่วงที่เกิดเอกทิฟ หรือ เอกทิฟ-พาสซีฟ (active or active-passive transition) เป็นต้น



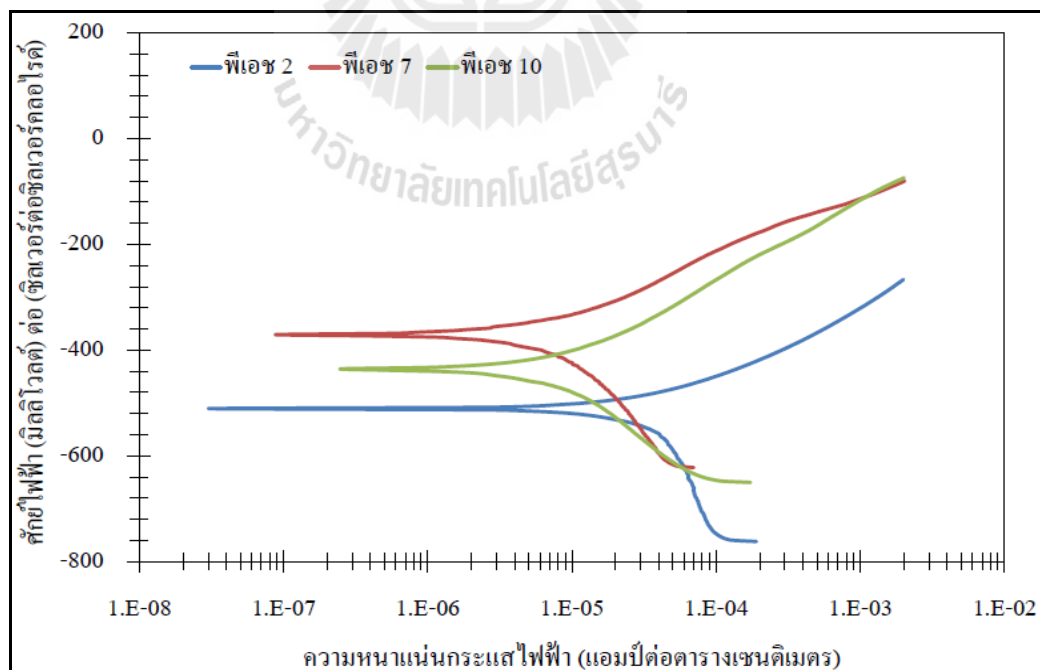
รูปที่ 4.7 เส้นโค้งโพลาริเซชันของชิ้นงาน H1 ในสารละลายโซเดียมคลอไรด์ 3.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ที่พีเอช 2 7 และ 10



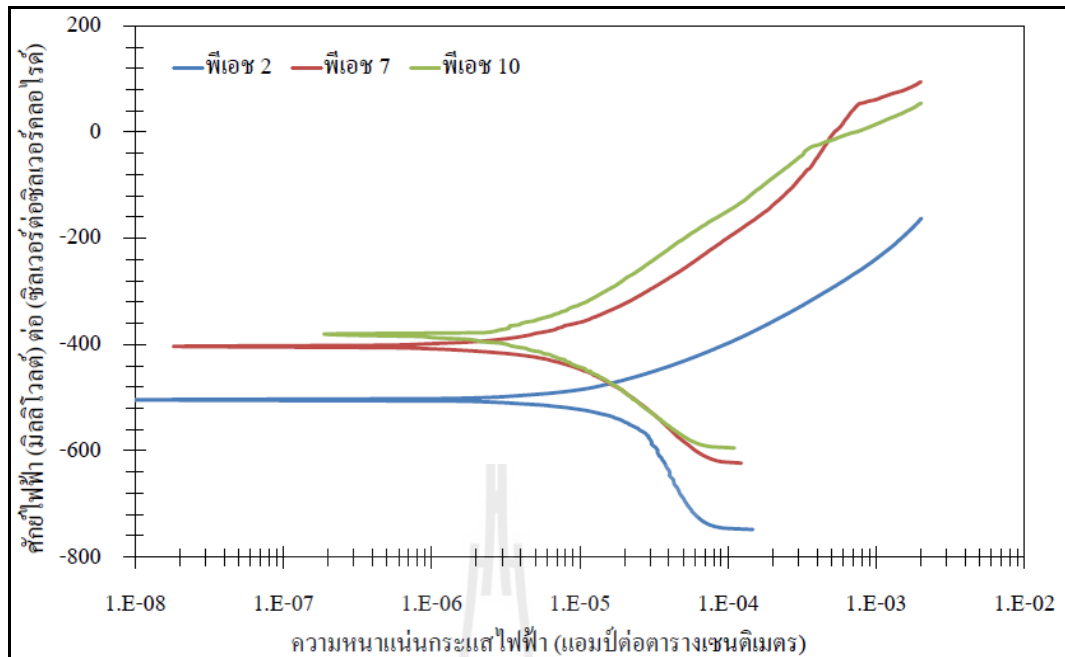
รูปที่ 4.8 เส้นโค้งโพลาริเซชันของชิ้นงาน H2 ในสารละลายโซเดียมคลอไรด์ 3.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ที่พีเอช 2 7 และ 10



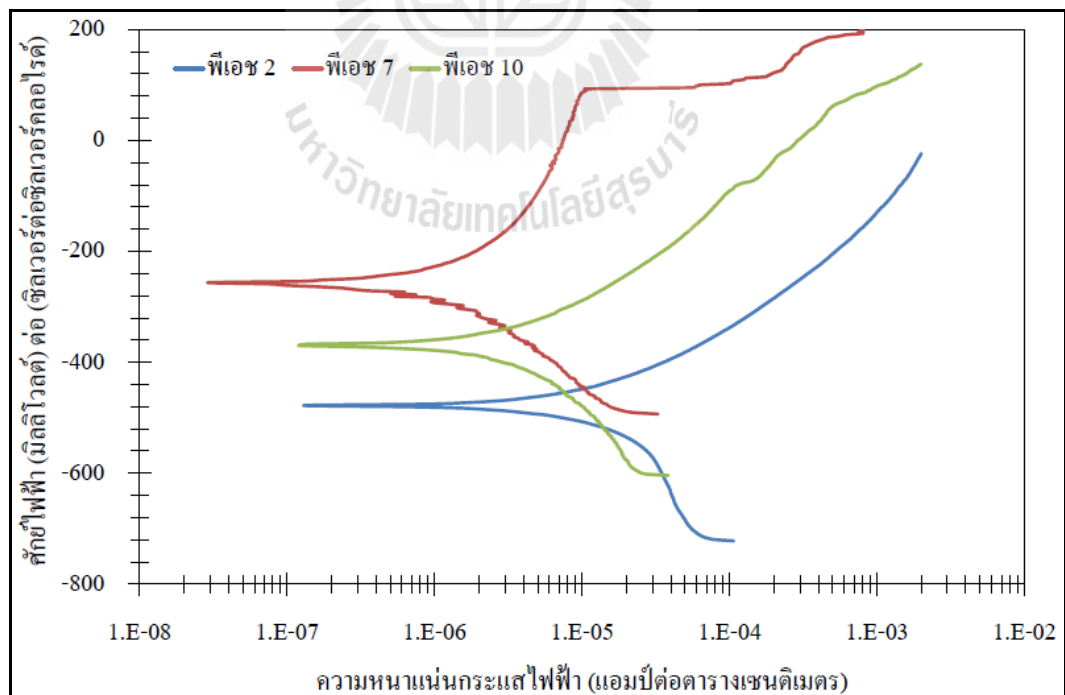
รูปที่ 4.9 เส้นโค้งโพลาริเซชันของขั้วงาน H3 ในสารละลายโซเดียมคลอไรด์ 3.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ที่พีเอช 2 7 และ 10



รูปที่ 4.10 เส้นโค้งโพลาริเซชันของขั้วงาน C1 ในสารละลายโซเดียมคลอไรด์ 3.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ที่พีเอช 2 7 และ 10



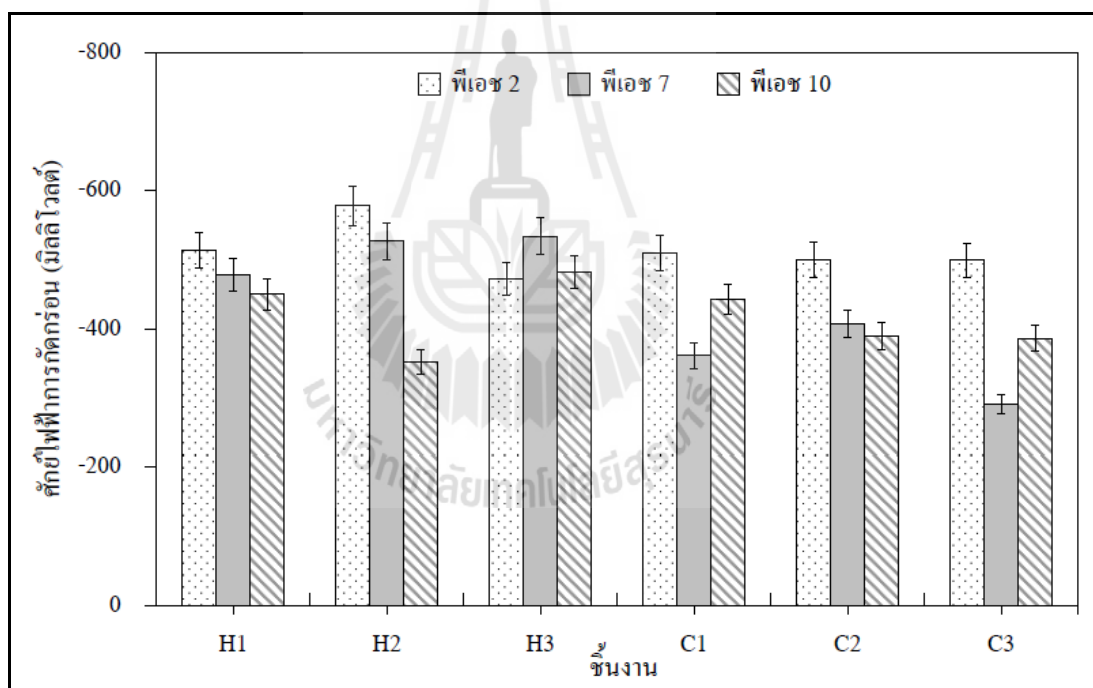
รูปที่ 4.11 เส้นโค้งโพลาริเซชันของชิ้นงาน C2 ในสารละลายโซเดียมคลอไรด์ 3.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ที่พีเอช 2 7 และ 10



รูปที่ 4.12 เส้นโค้งโพลาริเซชันของชิ้นงาน C3 ในสารละลายโซเดียมคลอไรด์ 3.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ที่พีเอช 2 7 และ 10

4.2.2 ค่าศักย์ไฟฟ้าการกักตรอนของชิ้นงานเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 และชิ้นงานเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 ที่เคลือบผิวด้วยฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์

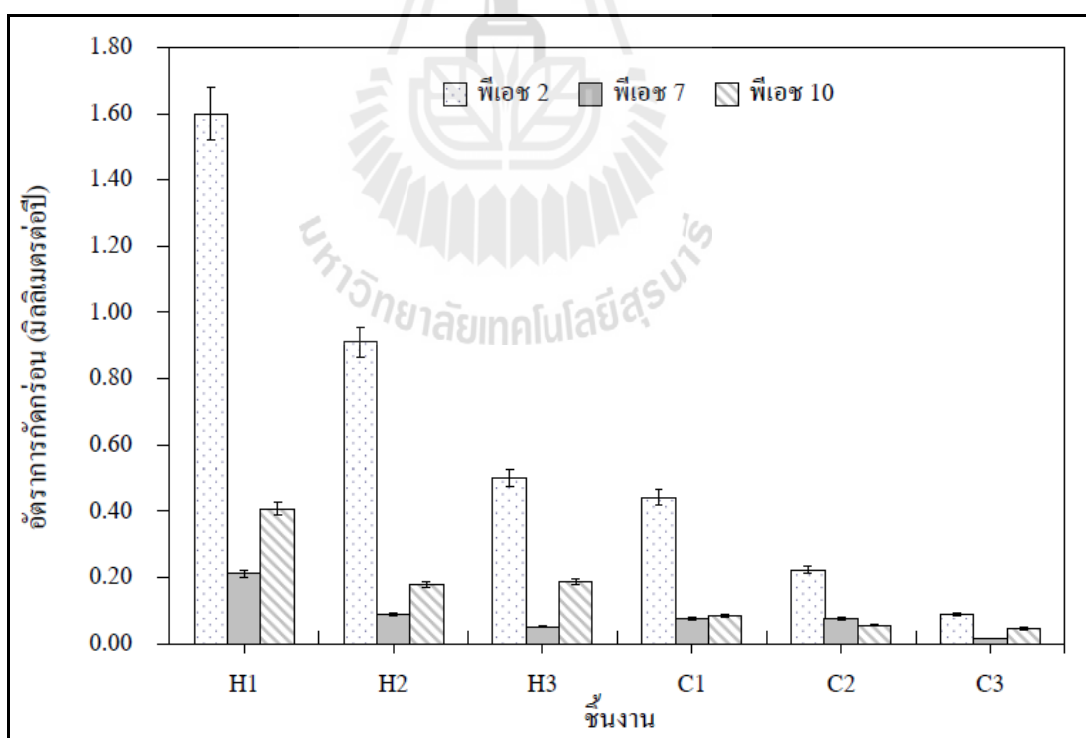
จากรูปที่ 4.13 แสดงค่าศักย์ไฟฟ้าการกักตรอนของชิ้นงานเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 (H1 H2 และ H3) และชิ้นงานเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 ที่เคลือบผิวด้วยฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์ (C1 C2 และ C3) ในสารละลายโซเดียมคลอไรด์ 3.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ที่พีเอช 2 7 และ 10 (ที่อุณหภูมิ 27 องศาเซลเซียส) พบว่าค่าศักย์ไฟฟ้าการกักตรอนที่พีเอช 2 และ 10 ของชิ้นงานทั้งหมดไม่แตกต่างกัน ในขณะที่พีเอช 7 ค่าศักย์ไฟฟ้าการกักตรอนของเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 ที่เคลือบผิวด้วยฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์ มีแนวโน้มลดลง โดยเฉพาะชิ้นงานที่มีความหยาบผิวต่ำก่อนการเคลือบ ดังนั้นเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 ที่มีความหยาบผิวต่ำแล้วถูกเคลือบด้วยฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์จะช่วยต้านทานการกัดกร่อนแบบทั่วไป



รูปที่ 4.13 ศักย์ไฟฟ้าการกักตรอนของชิ้นงานเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 และชิ้นงานเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 ที่เคลือบผิวด้วยฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์ ในสารละลายโซเดียมคลอไรด์ 3.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ที่พีเอช 2 7 และ 10 ที่อุณหภูมิ 27 องศาเซลเซียส

4.2.3 อัตราการกัดกร่อนของชิ้นงานเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 และชิ้นงานเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 ที่เคลือบผิวด้วยฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์

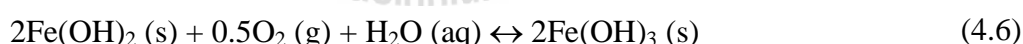
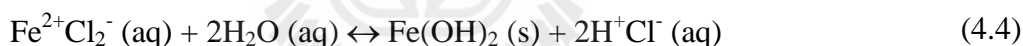
เมื่อพิจารณาอัตราการกัดกร่อน ($R_{mm/year}$) ของชิ้นงานที่ไม่เคลือบ (uncoated) และชิ้นงานเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 ที่เคลือบผิวด้วยฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์ พบว่าชิ้นงานเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 ที่เคลือบผิวด้วยโครเมียมไนไตรด์มีอัตราการกัดกร่อนน้อยกว่าชิ้นงานที่ไม่เคลือบ ดังรูปที่ 4.14 ที่พีเอช 2.7 และ 10 พบว่าชิ้นงานที่ไม่ถูกเคลือบมีแนวโน้มของอัตราการกัดกร่อนลดลง โดยที่ชิ้นงานที่มีความหยาบผิวต่ำจะมีอัตราการกัดกร่อนน้อยที่สุด ในทำนองเดียวกันชิ้นงานที่ไม่เคลือบ ในสภาวะสารละลายที่พีเอช 7 และ 10 ก็มีอัตราการกัดกร่อนลดลงเมื่อความหยาบผิวลดลง ดังนั้นสามารถกล่าวได้ว่าความหยาบผิวต่ำของวัสดุพื้นจะช่วยต้านทานการกัดกร่อนของชิ้นงานเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 เมื่อต้องสัมผัสกับสารละลายโซเดียมคลอไรด์ ในสภาวะที่เป็นกรด กลาง และด่าง นอกจากนี้อัตราการกัดกร่อนของทุกชิ้นงานยังแปรผันตามค่าพีเอชของสารละลายด้วยเหตุนี้ถ้าพีเอชของสารละลายต่างกันจะทำให้ไอออน (ion) และความเข้มข้นของสารละลายที่จะทำปฏิกิริยาที่ผิวของชิ้นงานต่างกันด้วย



รูปที่ 4.14 อัตราการกัดกร่อนของชิ้นงานเหล็กกล้าเครื่อง H13 และชิ้นงานเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 ที่เคลือบผิวด้วยฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์ ในสารละลายโซเดียมคลอไรด์ 3.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ที่พีเอช 2.7 และ 10 ที่อุณหภูมิ 27 องศาเซลเซียส

4.2.4 กลไกการกัดกร่อนของชิ้นงานเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 และชิ้นงานเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 ที่เคลือบผิวด้วยฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์

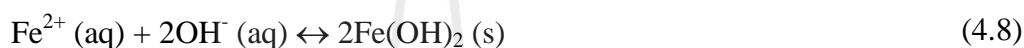
สำหรับสารละลายโซเดียมคลอไรด์ 3.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ที่พีเอช 7 ซึ่งไอออนหลักที่อยู่ในสารละลายที่ทำลายผิวของชิ้นงานคือ คลอไรด์ไอออน (Cl^-) ไฮโดรเจนไอออน (H^+) และไฮดรอกซิลไอออน (OH^-) สำหรับสารละลายที่มีความรุนแรงจะประกอบไปด้วย Cl^- และโมเลกุลของแก๊สออกซิเจน (O_2) ในอากาศ เมื่อเหล็กไอออน (Fe^{2+}) ทำปฏิกิริยากับ Cl^- จะทำให้เกิดสารประกอบเฟอร์ริกคลอไรด์ ($\text{Fe}^{2+}\text{Cl}_2^-$) นอกจากนี้ น้ำที่อยู่ในระบบเกิดการแตกตัวให้ OH^- ซึ่งไอออนทั้งหมดจะเป็นตัวควบคุมกระบวนการของการกัดกร่อน (Perez, N., 2004) สมการเคมีที่ทำให้เกิดการกัดกร่อนของชิ้นงานเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 ที่พีเอช 7 ปรากฏดังสมการเคมีที่ 4.1 ถึง 4.6



เมื่อชิ้นงานเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 สัมผัสกับสารละลายจะเกิดการแตกตัวให้ Fe^{2+} และ e^- นั่นคือ ชิ้นงานเหล็กจะเกิดการกัดกร่อนนั่นเอง แสดงว่าชิ้นงานเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 เป็นขั้วแอโนด ซึ่งตรงขั้วนี้จะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน ดังสมการเคมีที่ 4.1 นอกจากนี้ในสภาวะการทดลองยังมีโมเลกุลของแก๊สออกซิเจน โมเลกุลของน้ำและอิเล็กตรอน ทำปฏิกิริยาแล้วแตกตัวให้ OH^- เรียกขั้วนี้ว่าแคโทด ซึ่งเป็นขั้วที่เกิดปฏิกิริยารีดักชัน ดังสมการเคมีที่ 4.2 ในขณะเดียวกันไอออน $\text{Fe}^{2+}\text{Cl}_2^-$ ในสารละลายดังสมการเคมีที่ 4.3 จะทำปฏิกิริยากับน้ำ (H_2O) เกิดเป็นสารประกอบกรดไฮโดรคลอริก (HCl) และสารประกอบเฟอร์รัสไฮดรอกไซด์ ($\text{Fe}(\text{OH})_2$) ดังสมการเคมีที่ 4.4 อย่างไรก็ตาม OH^- จากสมการเคมีที่ 4.2 ทำปฏิกิริยากับ H^+ ต่อเกิดเป็นโมเลกุลของน้ำอยู่ในสารละลาย ดังสมการเคมีที่ 4.5 ด้วยเหตุนี้ทำให้กระบวนการกัดกร่อนเกิดขึ้นอย่างต่อเนื่อง จากนั้น

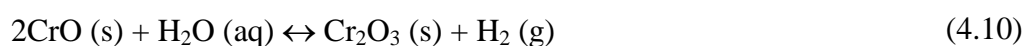
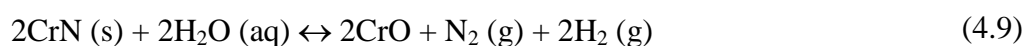
สารประกอบ $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ทำปฏิกิริยากับแก๊สออกซิเจนและน้ำเกิดเป็นสารประกอบเฟอร์ริกไฮดรอกไซด์ ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) ดังสมการเคมีที่ 4.6 ซึ่งสารประกอบ $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ไม่มีเสถียรภาพจึงทำปฏิกิริยาต่อไปได้สารประกอบไฮดรอกไซด์เฟอร์ริกออกไซด์ (Fe_2O_3) หรือเรียกอีกอย่างว่า เฮมาไทต์ (hematite) ซึ่งเป็นที่รู้กันดีว่าสารประกอบตัวนี้คือ สนิมเหล็กซึ่งมีลักษณะสีแดง

อย่างไรก็ตามมีการปรับค่าพีเอชของสารละลายโซเดียมคลอไรด์ โดยใช้สารละลายกรดไฮโดรคลอริก (HCl) และโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) เพื่อให้ค่าพีเอชของสารละลายมีความเป็นกรดและด่าง ตามลำดับ ผลของสารละลายที่มีค่าพีเอชต่างกันจะเกิดปฏิกิริยาเปลี่ยนไป ดังเช่น ที่ค่าพีเอช 2 และ 10 ดังสมการเคมีที่ 4.7 และ 4.8



ที่พีเอช 2 สารละลายโซเดียมคลอไรด์มี H^+ เพิ่มขึ้นและ H^+ จะรวมตัวกับ e^- เกิดฟองแก๊สไฮโดรเจน (H_2) ที่ผิวของชิ้นงาน ดังสมการเคมีที่ 4.7 เมื่อฟองแก๊สไฮโดรเจนแตกแรงดันจากแก๊สไฮโดรเจนจะทำลายผิวของชิ้นงานโลหะ Cl^- สามารถทำปฏิกิริยากับเนื้อโลหะจนเกิดการกัดกร่อนบนผิวชิ้นงานโลหะ ดังสมการเคมีที่ 4.1 ถึง 4.6 ด้วยเหตุนี้อัตราการกัดกร่อนที่พีเอช 2 จึงมากกว่าที่พีเอช 7 และ 10 ที่พีเอช 10 การกัดกร่อนเป็นไปตามสมการเคมีที่ 4.1 ถึง 4.6 เช่นเดิม แต่มี OH^- ที่ได้จากการแตกตัวของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ที่ใช้ในการปรับค่าพีเอชของสารละลายให้มีความเป็นด่าง โดย OH^- จะทำปฏิกิริยากับ Fe^{2+} เกิดเป็นสารประกอบ $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ดังสมการเคมีที่ 4.8 เมื่อพิจารณารูปที่ 4.6 ถึง 4.8 ค่ากระแสไฟฟ้าการกัดกร่อนของชิ้นงานเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 ในสารละลายโซเดียมคลอไรด์ที่พีเอช 10 มีค่ามากกว่าที่พีเอช 7 เมื่อนำค่ากระแสไฟฟ้าการกัดกร่อนไปคำนวณหาอัตราการกัดกร่อนโดยใช้หลักการของฟาราเดย์ พบว่าอัตราการกัดกร่อนของเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 ที่พีเอช 10 มีค่ามากกว่าที่พีเอช 7

ชิ้นงานเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 ที่เคลือบผิวด้วยฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์ การกัดกร่อนเกิดได้ดังสมการเคมีที่ 4.9 ถึง 4.11



เมื่อชิ้นงานเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 ที่เคลือบผิวด้วยฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์สัมผัสกับสารละลายโซเดียมคลอไรด์ 3.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ผิวของฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์ถูกกัดกร่อนโดย Cl⁻ ในบริเวณรอยบกพร่อง (defect) ของฟิล์ม โดยปฏิกิริยาการกัดกร่อน ณ บริเวณรอยบกพร่องจะเกิดกรดไฮโดรคลอริก ดังสมการเคมีที่ 4.4 การกัดกร่อนดังกล่าวเกิดขึ้นแบบเฉพาะที่ (localized corrosion) อย่างไรก็ตาม ฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์ทำปฏิกิริยากับน้ำ เกิดเป็นสารประกอบโครเมียม (II) ออกไซด์ (CrO) ดังสมการเคมีที่ 4.9 หรืออาจทำปฏิกิริยากับน้ำเกิดเป็นโครเมียม (III) ออกไซด์ (Cr₂O₃) ดังสมการเคมีที่ 4.10 ซึ่งสารประกอบทั้งสองชนิด (CrO และ Cr₂O₃) มีเสถียรภาพและมีคุณสมบัติในการต้านทานการกัดกร่อนได้ดี (Stansbury, E.E., Buchanan, R.A., 2000; Lippitz, A., Hubert, Th., 2005) นอกจากสารประกอบโครเมตออกไซด์ที่เกิดขึ้นอาจมีสารประกอบ Cr(OH)₂ เกิดขึ้นด้วย ดังสมการเคมีที่ 4.11 โดยสารประกอบ Cr(OH)₂ เกิดเป็นฟิล์มบางเคลือบอยู่บนชิ้นงานอีกชั้นหนึ่ง ซึ่งฟิล์มชนิดนี้มีความสามารถต้านทานการกัดกร่อนได้ในระดับหนึ่งเท่านั้นดังในงานวิจัยของ (You, H. -xia., et al., 2010)

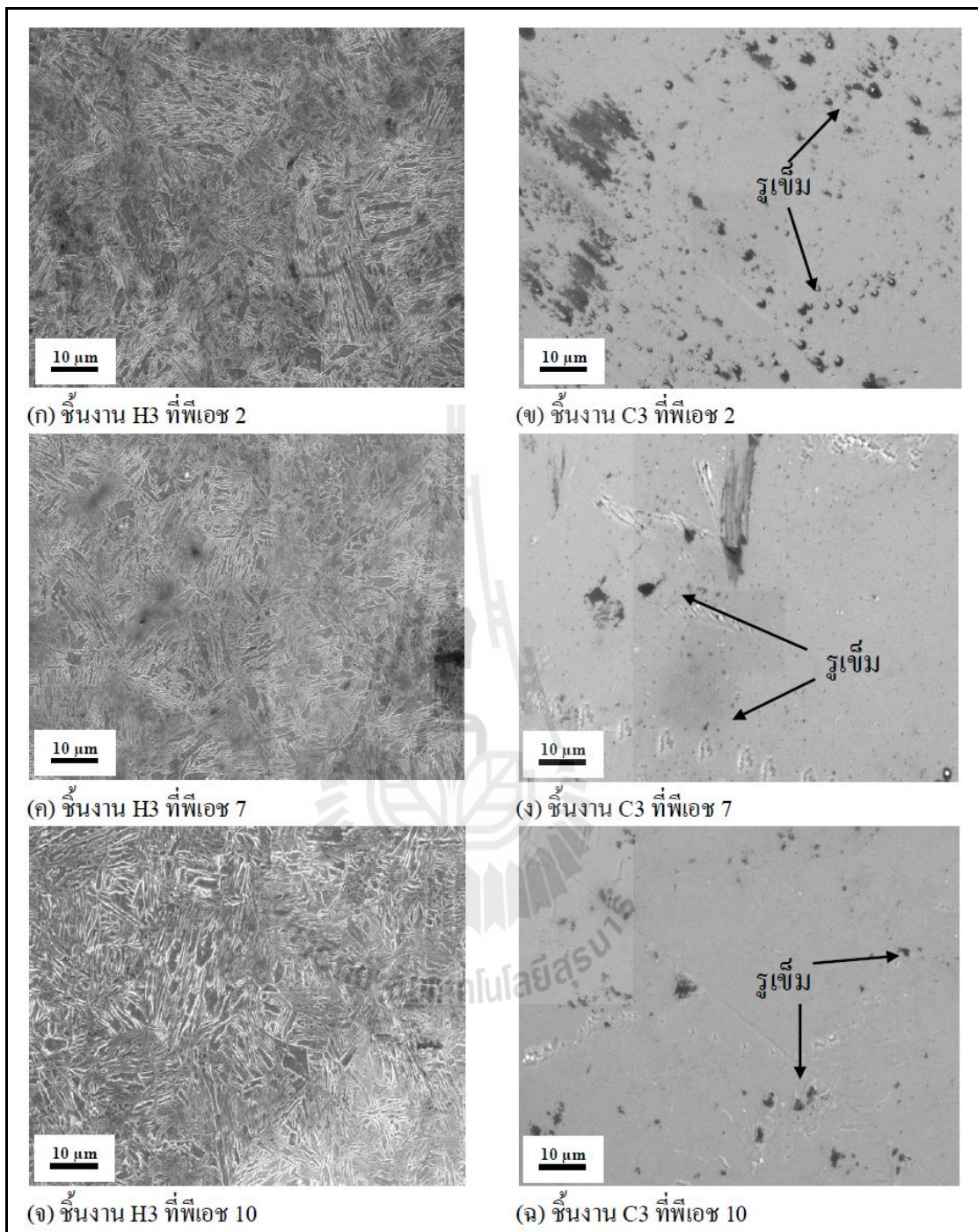
4.3 คุณลักษณะของชิ้นงานเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 และชิ้นงานเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 ที่เคลือบผิวด้วยฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์หลังทดสอบการกัดกร่อน

4.3.1 การวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคของชิ้นงานเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 และชิ้นงานเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 ที่เคลือบผิวด้วยฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์

รูปที่ 4.15 แสดงบริเวณที่ถูกกัดกร่อนของชิ้นงานที่ผ่านการทดสอบการกัดกร่อนในสารละลายโซเดียมคลอไรด์ 3.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ที่พีเอช 2.7 และ 10 พบว่าผิวของชิ้นงานเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 ถูกกัดกร่อนมากกว่าชิ้นงานเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 ที่เคลือบผิวด้วยฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์ โดยลักษณะร่องรอยการกัดกร่อนเป็นการกัดกร่อนแบบทั่วไป (general corrosion) การกัดกร่อนแบบทั่วไปผิวหน้าชิ้นงานจะถูกสารละลายกัดกร่อนทั่วทั้งผิวหน้าเปรียบเสมือนการนำชิ้นงานไปจุ่มรอยกัดด้วยกรด (etching) เมื่อนำไปตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดจึงเห็นเป็นโครงสร้างมาร์เทนไซต์ (martensite structure) ซึ่งเป็นโครงสร้างพื้นฐานของเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 ที่ผ่านกระบวนการอบชุบทางความร้อน ดังรูปที่ 4.15 (ก) (ค) และ (จ) ในขณะที่ชิ้นงานเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 ที่เคลือบผิวด้วยฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์ถูกกัดกร่อนเฉพาะบางจุดเท่านั้น ซึ่งในความเป็นจริงชิ้นงานที่เปลือยไม่มีฟิล์มในการปกป้องผิวจะถูกไอออนที่อยู่ในสารละลายกัดกร่อนบริเวณที่ผิวได้ง่ายกว่าชิ้นงานที่เคลือบด้วยฟิล์ม ซึ่งจะต้องพิจารณาควบคู่กับรูปที่ 4.5 โดยที่ผิวของฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์ที่สร้างได้ในงานวิจัยครั้งนี้พบว่ามีการพ่นเกิดขึ้นในบางจุด รูปพ่นเหล่านี้อาจเป็นจุดเริ่มต้นของการเกิด

การกัดกร่อนแบบเฉพาะที่ (localized corrosion) โดยบริเวณที่ถูกกัดกร่อนมีลักษณะคล้ายรูเข็ม (pits) กระจายอยู่เฉพาะบางบริเวณบนผิวของฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์ (Lee, S.C., Ho, W.Y., Lai, F.D., 1996; Liu, C., Bi, Q., Matthews, A., 2001) ดังรูปที่ 4.15 (ข) (ง) และ (ฉ) โครงสร้างจุลภาค หลังการทดสอบการกัดกร่อนของชิ้นงานอื่น ๆ เช่น H1 H2 C1 และ C2 สามารถศึกษาเพิ่มเติมได้ในภาคผนวก ค. นอกจากนี้ยังพบว่าชิ้นงานที่มีความหยาบผิวดำมีร่องรอยของการกัดกร่อน (รูเข็ม) น้อยกว่าชิ้นงานที่มีความหยาบผิวสูง





รูปที่ 4.15 ร่องรอยที่ถูกกัดกร่อนของชั้นงานหลังการทดสอบการกัดกร่อนในสารละลายโซเดียมคลอไรด์ 3.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักที่พีเอช 2 7 และ 10 ที่อุณหภูมิ 27 องศาเซลเซียส

4.3.2 การวิเคราะห์ลักษณะผิวของชิ้นงานเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 ที่เคลือบผิวด้วยฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์ที่ถูกกัดกร่อนด้วยเทคนิค X-PEEM

พบว่าชิ้นงานเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 ที่เคลือบผิวด้วยฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์ มีพฤติกรรมการกัดกร่อนแบบเฉพาะที่ (localized corrosion) ดังรูปที่ 4.15 ร่องรอยการกัดกร่อนมีขนาดเล็กคล้ายกับรูเข็ม (pits) เกิดเฉพาะจุดเท่านั้น จึงเลือกเทคนิค X-PEEM สำหรับวิเคราะห์พื้นผิวของฟิล์มที่ถูกกัดกร่อน เทคนิค X-PEEM มีข้อดีคือสามารถใช้ศึกษาบริเวณที่มีพื้นที่เล็กและมีความแตกต่างกันได้ เช่น บริเวณที่ไม่ถูกกัดกร่อนและบริเวณที่ถูกกัดกร่อนของเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 ที่เคลือบผิวด้วยฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์

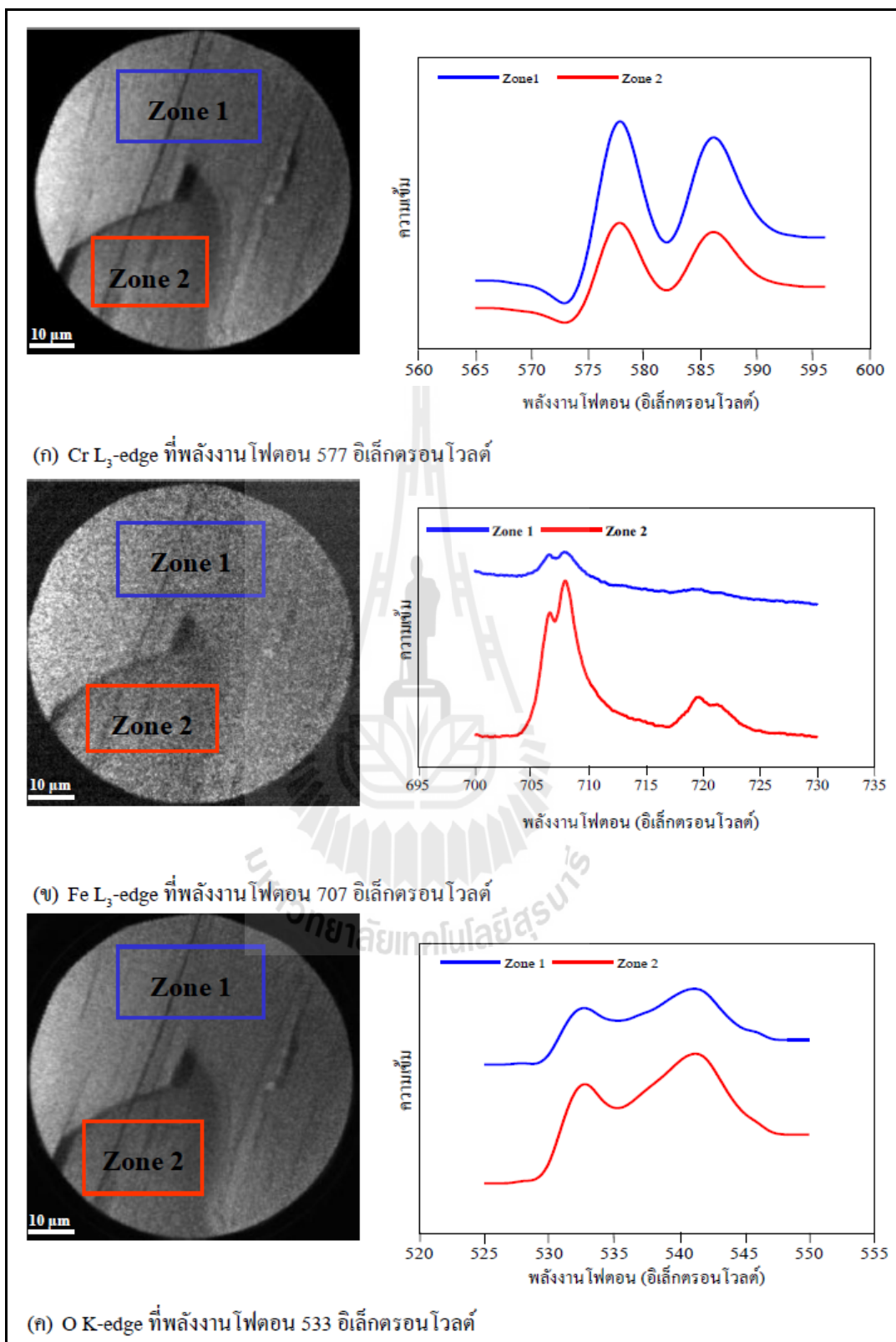
ชิ้นงาน C1 (ความหยาบผิวสูง) และ C3 (ความหยาบผิวดำ) ที่ผ่านการทดสอบการกัดกร่อนถูกเลือกเพื่อตรวจสอบด้วยเทคนิค X-PEEM เพราะชิ้นงานดังกล่าวมีพฤติกรรมการกัดกร่อนที่แตกต่างกันโดยสิ้นเชิง กล่าวคือชิ้นงาน C1 มีอัตราการกัดกร่อนสูงสุด ส่วนชิ้นงาน C3 มีอัตราการกัดกร่อนต่ำสุด นอกจากนี้ชิ้นงาน C3 มีลักษณะการเกิดของพาสซีฟฟิล์มขึ้น ดังนั้นจึงเป็นจุดที่น่าสนใจในการนำมาศึกษาครั้งนี้ บริเวณที่ถูกตรวจสอบด้วยเทคนิค X-PEEM ในงานวิจัยนี้แบ่งเป็น 2 บริเวณคือ บริเวณที่ไม่ถูกการกัดกร่อนกำหนดเป็น zone 1 และบริเวณที่ถูกกัดกร่อนกำหนดเป็น zone 2 จากรูปที่ 4.16 แสดงรูปของ X-PEEM และสเปกตรัมของ XAS ของชิ้นงาน C1 ภายหลังทดสอบการกัดกร่อนในสารละลายโซเดียมคลอไรด์ 3.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ที่พีเอช 2 (เป็นสารละลายที่รุนแรงที่สุดสำหรับการวิจัยครั้งนี้) สำหรับส่วนผสมทางเคมีของชั้นฟิล์มที่ถูกกัดกร่อนถูกตรวจสอบด้วยเทคนิค XAS ที่ระดับพลังงานต่าง ๆ ดังนี้ 577 อิเล็กตรอนโวลต์ (Cr L₃-edge) 707 อิเล็กตรอนโวลต์ (Fe L₃-edge) 533 อิเล็กตรอนโวลต์ (O K-edge) และ 381 อิเล็กตรอนโวลต์ (N K-edge) จากค่าพลังงานของธาตุเหล่านี้ พบว่าสอดคล้องกับงานวิจัยอื่น ๆ (Esaka, F., Furuya, K., Shimada, H., Imamura, M., Matsubayashi, N., Sat, T., Nishijima, A., Kikuchi, T., Kawana, A., Ichimura, H., 1997; Schedel-Niedrig, Th., 1998; Guiot, E., Wu, Z.Y., Gota, S., Gautier-Soyer, M., 1999; Yoon, W.S., Kim, K.B., Kim, M.G., Lee, M.K., Shin, H.J., Lee, J.M., Lee, J.S., Yo, C.H., 2002; Frazer, B.H., Gilbert, B., Songderegger, B.R., Stasio, G.D., 2003; Wasinger, E.C., De Groot, F. M. F., Hedman, B., Hodgson, K.O., Solomon, E.I., 2003; Hocking, R.K., Wasinger, E.C., De Groot, F. M. F., Hodgson, K. O., Hedman, B., Solomon, I.E., 2006) นอกจากนี้พบว่าค่าความเข้มพลังงานของธาตุต่าง ๆ ของบริเวณ zone 1 และ zone 2 มีความแตกต่างกัน โดยค่าความเข้มพลังงานของ Cr L₃-edge ใน zone 1 มีค่าสูงกว่า zone 2 ในขณะเดียวกันก็ตรวจพบปริมาณของธาตุเหล็ก (Fe L₃-edge) เป็นจำนวนมากบริเวณ zone 2 เนื่องจากบริเวณนี้ฟิล์มถูกกัดกร่อนทำให้สารละลายสัมผัสกับผิวของเหล็ก (วัสดุพื้น) จึงทำให้เกิดการกัดกร่อนแบบเฉพาะที่หรือเกิดเป็นรูเข็ม (pits) จากการเปรียบเทียบระดับความเข้มพลังงานของสองบริเวณ

ดังกล่าว จึงอาจกล่าวได้ว่าบริเวณ zone 1 พิล์มบางโครเมียมไนไตรด์ยังคงไม่ถูกกัดกร่อนหรือ อาจจะถูกกัดกร่อนในปริมาณเพียงเล็กน้อยเท่านั้น ส่วนบริเวณ zone 2 พบว่าเกิดการกัดกร่อน แบบเฉพาะที่ (localized corrosion) หรือรูเข็ม (pits) โดยลักษณะการกัดกร่อนประเภทนี้เมื่อฟิล์ม ถูกทำลายแล้วบริเวณนี้เปรียบเสมือนเป็นจุดเริ่มต้นที่ก่อให้เกิดการกัดกร่อนแบบรูเข็มและ การกัดกร่อนก็จะเพิ่มมากขึ้นเรื่อย ๆ จนลึกเข้าไปในเนื้อของเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 ถ้าทิ้งเป็น ระยะเวลาานาน ๆ อาจจะทำให้ชิ้นงานทะลุได้ ด้วยเหตุนี้พบว่าการออกซิเดชันของฟิล์มตรงรูเข็ม ซึ่งมีการตรวจสอบโดยใช้เทคนิค XAS โดยผลที่ได้สามารถอธิบายได้ด้วยเส้นสเปกตรัมของ O K-edge ที่ปรากฏขึ้น ซึ่งมีความเป็นไปได้ว่าธาตุออกซิเจนที่ปรากฏขึ้นนั้นเกิดจากสารมลทินที่อยู่ในอากาศในระหว่างกระบวนการเคลือบด้วยวิธีไอทางกายภาพ (Tunmee, S., Euaruksakul, C., Songsiriritthigul, P., Witit-Anun, N., Wongpanya, P., 2011) หรือในระหว่างกระบวนการทดสอบ การกัดกร่อน และในระหว่างการเก็บชิ้นงานไว้ก่อนการทดสอบ X-PEEM ถึงแม้ว่าจะเก็บชิ้นงานไว้ในตู้สุญญากาศแต่ธาตุออกซิเจนมีความสามารถในการทำปฏิกิริยาได้อย่างรวดเร็ว อย่างไรก็ตาม จากทั้งสองบริเวณที่ทดสอบด้วยเทคนิค X-PEEM พบว่าตำแหน่งของระดับพลังงานและลักษณะ ของเส้นกราฟเหมือนกับสารประกอบ Cr_2O_3 ของงานวิจัย (Schedel-Niedrig, Th., 1998) ซึ่งเป็น ที่รู้กันคืออยู่แล้วว่าธาตุโครเมียม (Cr) มีคุณสมบัติช่วยในการต้านทานการกัดกร่อนของโลหะ เพราะว่าธาตุโครเมียมมีความสามารถในการทำปฏิกิริยากับออกซิเจนได้ดีจึงอาจทำให้เกิด สารประกอบที่อยู่ในรูปของ Cr_xO_y โดยสารประกอบชนิดนี้เป็นฟิล์มที่มีความสามารถสูงในการ ปกป้องผิวโลหะจากสารละลายในสภาพแวดล้อมที่รุนแรงได้ อย่างไรก็ตามยังพบอีกว่าความเข้ม ของธาตุ O K-edge ที่ระดับพลังงาน 533 อิเล็กตรอน โวลต์ ส่วนใหญ่มาจากบริเวณที่เกิดการกัด กร่อน ดังนั้นทางผู้วิจัยคาดว่า การเพิ่มขึ้นของปริมาณออกซิเจนตรงบริเวณที่เกิดการกัดกร่อนน่าจะ มาจากการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับธาตุเหล็ก (Fe) เป็นผลให้เกิดสารประกอบในฟอร์มของ Fe_xO_y บนผิวของชิ้นงาน จากเส้นสเปกตรัมของ Fe L_3 -edge และ O K-edge ที่ได้จากการตรวจวัด ด้วยเทคนิค X-PEEM บริเวณ zone 2 (เกิดการกัดกร่อน) ผลที่ได้ยังไม่แน่ชัดว่าเกิด oxidation state ในรูปแบบไหนของการเกิดสนิมเหล็ก แต่ลักษณะรูปร่างของเส้นสเปกตรัมและตำแหน่งค่าพลังงาน ที่วัดได้ของ Fe L_3 -edge จากสารประกอบ Fe_2O_3 สอดคล้องกับงานวิจัยของ Crocombe, J.P., Pollak, M., Jollet, F., Thromat, N., Gautier-Soyer, M. (1994) ในอนาคตอาจจะมีการทดสอบ เพิ่มเติมเพื่อให้ได้ข้อมูลที่สมบูรณ์มากขึ้น (โดยในการวิจัยครั้งนี้การวิเคราะห์จากเส้นสเปกตรัมยังมี สัญญาณรบกวนในกระบวนการวัดซึ่งอาจจะเกิดจากสมรรถนะของเครื่อง X-PEEM)

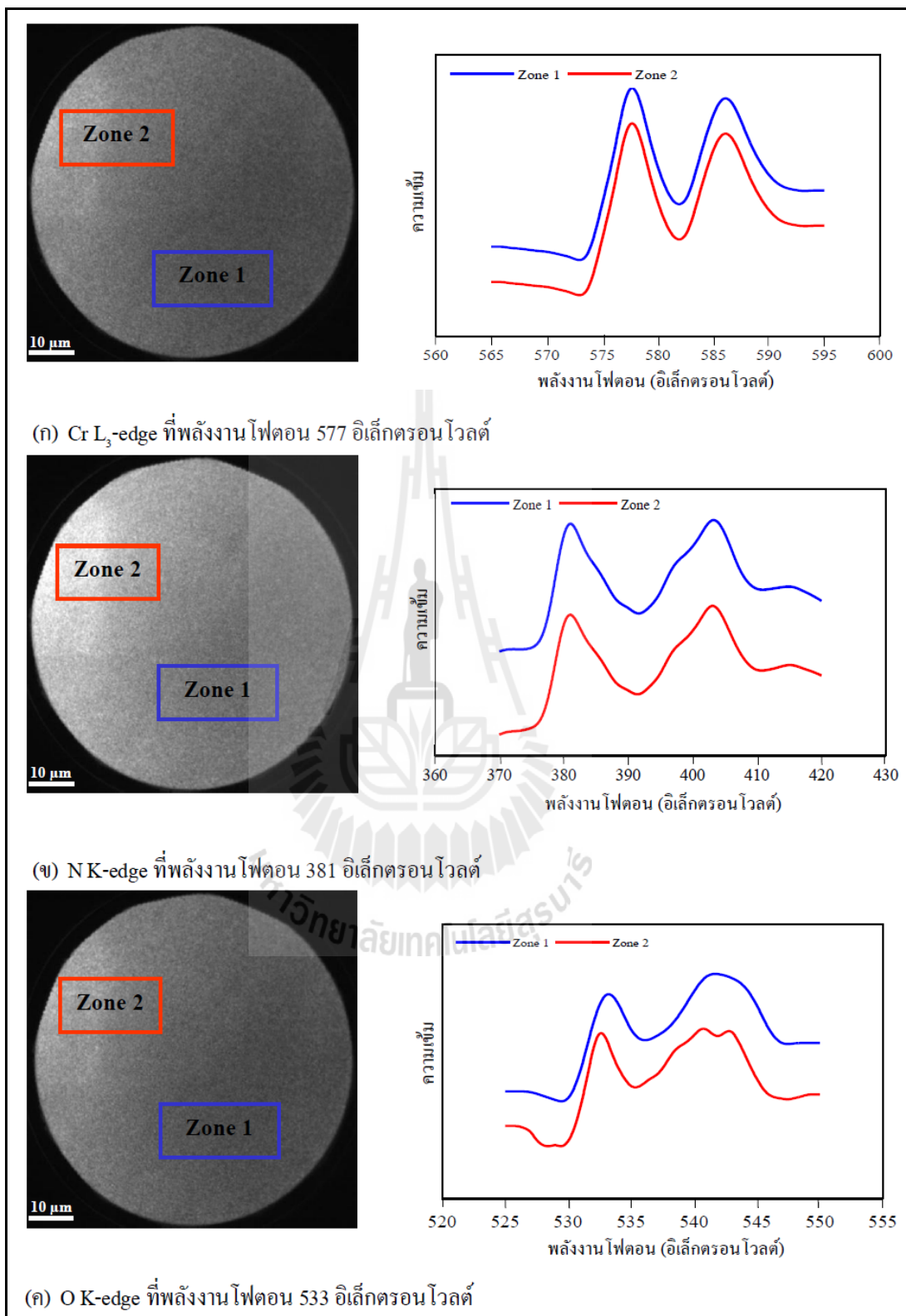
จากรูปที่ 4.17 แสดงรูปของ PEEM และเส้นสเปกตรัมของชิ้นงาน C3 ที่ผ่านการ ทดสอบการกัดกร่อนในสารละลายโซเดียมคลอไรด์ 3.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ที่พีเอช 7 (สภาวะ ที่เป็นกลาง) พบว่าพื้นผิวของฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์เกิดการกัดกร่อนน้อย เนื่องจากสารละลาย

ที่พีเอช 7 มีความรุนแรงในการทำลายฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์น้อยกว่าสารละลายที่พีเอช 2 และ 10 ซึ่งได้อธิบายไว้อย่างละเอียดในส่วนของภาวะที่พฤติกรรมของการกัดกร่อน เมื่อพิจารณาทั้งสองบริเวณ คือ zone 1 และ zone 2 พบว่าผิวของชิ้นงานทั้งสองมีความแตกต่างกันน้อยมาก จากเส้นสเปกตรัมของพลังงานในการดูดซับพบธาตุ Cr N และ O จากทั้งสองบริเวณ เมื่อพิจารณาเส้นสเปกตรัมของ N K-edge จากทั้งสองบริเวณ (รูปที่ 4.17 (ข)) ไม่พบการปรากฏของแก๊ส N_2 ในขณะที่มีการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับธาตุ Cr แทน (Esaka, F., et al., 1997) สำหรับข้อมูลของ X-PEEM ที่ได้จากการทดสอบในการวิจัยครั้งนี้เป็นแค่ข้อมูลเบื้องต้น โดยอนาคตอาจจะมีการทำการวิจัยด้านนี้เพิ่มเติมเพื่อให้ได้ข้อมูลที่ชัดเจนมากขึ้นและเป็นประโยชน์ต่ออุตสาหกรรมของกระบวนการเคลือบผิวโลหะต่อไป





รูปที่ 4.16 จีนโครตรอน PEEM และเส้นสเปกตรัมของชิ้นงาน C1 ที่ผ่านการทดสอบการกัดกร่อนในสารละลายโซเดียมคลอไรด์ 3.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ที่พีเอช 2



รูปที่ 4.17 จีนโครตรอน PEEM และเส้นสเปกตรัมของชิ้นงาน C3 ที่ผ่านการทดสอบการกัดกร่อนในสารละลายโซเดียมคลอไรด์ 3.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ที่พีเอช 7

บทที่ 5

สรุปและข้อเสนอแนะการทดลองต่อไป

5.1 สรุป

ในการวิจัยครั้งนี้ค่าความหยาบผิวและค่าพีเอชของสารละลายโซเดียมคลอไรด์ 3.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก (พีเอช 2 7 และ 10) มีผลต่อพฤติกรรมกัดกร่อนของชิ้นงานเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 และเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 ที่เคลือบผิวด้วยฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์ ซึ่งสามารถสรุปใจความสำคัญได้ดังนี้

5.1.1 ฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์มีลักษณะการจัดเรียงตัวของอะตอมในระนาบ (111) ซึ่งเป็นระนาบที่เกรนมีความละเอียด (fine grain) และมีรูพรุนบนผิวของฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์เล็กน้อยรูพรุนเหล่านี้เป็นจุดเริ่มต้นของการกัดกร่อนของชิ้นงาน

5.1.2 เหล็กกล้าเครื่องมือ H13 ที่เคลือบผิวด้วยฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์ มีความต้านทานการกัดกร่อนได้ดีกว่าชิ้นงานเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 ที่ทุกค่าพีเอชของสารละลาย (พีเอช 2 7 และ 10)

5.1.3 สมบัติทางด้านกรกัดกร่อน เช่น ค่าศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อน กระแสไฟฟ้าการกัดกร่อน คุณสมบัติของพาสซีฟฟิล์มและอัตราการกัดกร่อนของชิ้นงานเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 และชิ้นงานเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 ที่เคลือบผิวด้วยฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์ เปลี่ยนตามพีเอชของสารละลายและความหยาบผิวของวัสดุพื้น

5.1.4 ชิ้นงานเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 (H1 H2 และ H3) มีลักษณะการกัดกร่อนแบบทั่วไป (general corrosion) และชิ้นงานเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 ที่เคลือบผิวด้วยฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์ (C1 C2 และ C3) มีลักษณะการกัดกร่อนแบบเฉพาะที่ (localized corrosion) ซึ่งจะปรากฏในลักษณะของรูเข็ม (pits)

5.1.5 เทคนิค X-PEEM มีประสิทธิภาพในการวิเคราะห์ผลของชิ้นงานหลังทดสอบการกัดกร่อน โดยที่สเปกตรัมของ Cr K-edge และ Fe L₃-edge ที่วัดได้เป็นของสารประกอบ Cr₂O₃ และ Fe₂O₃ ตามลำดับ

5.2 ข้อเสนอแนะการทดลองต่อไป

พฤติกรรมการกัดกร่อนที่ต่างกันของชิ้นงานเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 และชิ้นงานเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 ที่เคลือบผิวด้วยฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์ เกิดจากหลายปัจจัย เช่น สภาพความเป็นกรด กลาง และด่างของสารละลาย ความหยาบผิวของวัสดุพื้น ปัจจัยเหล่านี้เป็นตัวควบคุมปริมาณของการกัดกร่อน ซึ่งได้ทดลองและวิเคราะห์ผลอยู่ในวิทยานิพนธ์เล่มนี้ แต่จากข้อมูลที่ได้เป็นการศึกษาวิจัยเบื้องต้น ซึ่งจะต้องทำวิจัยต่อไปเพื่อสามารถนำไปใช้งานในภาคอุตสาหกรรมได้ ดังนั้นผู้วิจัยมีข้อเสนอแนะการทดลองดังนี้

5.2.1 ควรปรับค่าความหยาบผิวหลายช่วงค่าความหยาบเพื่อให้เห็นความแตกต่างของพฤติกรรมการกัดกร่อนที่ความหยาบผิวต่างกันได้ชัดเจน ดังนี้

- (ก) ความหยาบที่ 1 เตรียมผิวด้วยกระดาษทรายเบอร์ 180
- (ข) ความหยาบที่ 2 เตรียมผิวด้วยกระดาษทรายเบอร์ 400
- (ค) ความหยาบที่ 3 เตรียมผิวด้วยกระดาษทรายเบอร์ 600
- (ง) ความหยาบที่ 4 เตรียมผิวด้วยกระดาษทรายเบอร์ 800
- (จ) ความหยาบที่ 5 เตรียมผิวด้วยกระดาษทรายเบอร์ 1000
- (ฉ) ความหยาบที่ 6 เตรียมผิวด้วยกระดาษทรายเบอร์ 1200
- (ช) ความหยาบที่ 7 เตรียมผิวด้วยกระดาษทรายเบอร์ 1500
- (ซ) ความหยาบที่ 8 เตรียมผิวด้วยกระดาษทรายเบอร์ 2000

5.2.2 ควรมีการทดสอบสมบัติเชิงกล เช่น ค่าความแข็งของฟิล์ม ความสามารถในการยึดเกาะและอัตราการสึกหรอของชั้นฟิล์ม เพื่อประโยชน์ต่อการประยุกต์ใช้งานร่วมกับผลทางด้าน การกัดกร่อน

รายการอ้างอิง

- ฐาปนพงศ์ พาสนพัฒน์ และไชยา คำคำ. (2551). การศึกษาคุณสมบัติฟิล์มบางโครเมียมออกไซด์ในไตรดจากกระบวนการคาร์โทดิกอาร์คบนเหล็กกล้าเครื่องมืองานร้อน. การประชุมวิชาการเทคโนโลยี และนวัตกรรมสำหรับการพัฒนาอย่างยั่งยืน คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น จังหวัดขอนแก่น วันที่ 28-29 มกราคม.
- ณัฐนันท์ มูลสระคู พงศ์พันธ์ แก้วตาพิชัย อนรรฆ ชันระชนะ และ วารุณี เปรมานนท์. (2548). การศึกษาพฤติกรรมด้านไตรบอโลยีของผิวคู่สัมผัสระหว่างบอลเหล็กกล้ากับผิวเคลือบ. การประชุมวิชาการเครือข่ายวิศวกรรมเครื่องกลแห่งประเทศไทยครั้งที่ 19 จังหวัดภูเก็ต วันที่ 19-21 ตุลาคม.
- ประทีป วงศ์บัณฑิต. (2543). การสร้างแผนภูมิพอร์เบซซ์ของเหล็กกล้าไร้สนิม 316L ในสารละลายที่มีคลอไรด์ผสม ด้วยเทคนิคทางไฟฟ้าเคมี. วิทยานิพนธ์วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมโลหการ บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- Azumi, K., Watanabe, S., Seo, M., Saeki, I., Inokuchi, Y., James, P., Smyrl, W.H. (1998). Characterization of anodic oxide film formed on TiN coating in neutral borate buffer solution. *Corrosion Science*. (40): 1363-1377.
- Ahn, S.H., Choi, Y.S., Kim, J.G., Han, J.G. (2002). A study on corrosion resistance characteristics of PVD CrN-coated steel by electrochemical method. *Surface and Coatings Technology*. (150): 319-326.
- Barata, A., Cunha, L., Moura, C. (2001). Characterisation of chromium nitride films produced by PVD. *Thin Solid Films*. (398-399): 501-506.
- Chen, B.F., Pan, W.L., Yu, G.P., Hwang, J., Huang, J.H. (1999). On the corrosion behavior of TiN-coated AISI D2 steel. *Surface and Coatings Technology*. (111): 16-21.
- Crocombette, J.P., Pollak, M., Jollet, F., Thomat, N., Gautier-Soyer, M. (1994). X-ray-absorption spectroscopy at the Fe $L_{2,3}$ threshold in iron oxides. *Journal of Physical Review B*. (52 No.5): 3143-3150.
- Dieter, G.E. (1988). Mechanical metallurgy. SI metric edition. **McGraw-Hill Book Company**. ISBN 0-07-100406-8. Singapore.

- Ehrlich, A., Kühn, M., Richter, F., Hoyer, W. (1995). Complex characterization of vacuum arc-deposited chromium nitride thin films. **Surface and Coatings Technology**. (76-77): 280-286.
- Esaka, F., Furuya, K., Shimada, H., Imamura, M., Matsubayashi, N., Sat, T., Nishijima, A., Kikuchi, T., Kawana, A., Ichimura, H. (1997). XAS Study on the Intermediate Species Formed During the Surface Oxidation of CrN Films. **Journal of Physics**. (IV 7): C2-1149-C2-1150.
- Fontana, M.G. (1987). Corrosion Engineering. 3rd Edition. **McGraw-Hill Book Company**. Singapore.
- Frazer, B.H., Gilbert, B., Songderegger, B.R., Stasio, G.D. (2003). The probing depth of total electron yield in the sub-keV range: TEY-XAS and X-PEEM. **Surface Science**. (537): 161-167.
- Grabke, H.J. (1996). The role of nitrogen in the corrosion of steels. **ISI International**. (36 (7)): 777-786.
- Gunther, S., Kaulich, B., Gregoratti, L., Kiskinova, M. (2002). **Progress in Surface Science**. (70): 187-260.
- Guiot, E., Wu, Z.Y., Gota, S., Gautier-Soyer, M. (1999). Polarized O K edge spectra of Fe₂O₃ (0001) nanometric films: A full multiple scattering interpretation. **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**. (101-103): 371-375.
- Herr, W., Matthes, B., Broszeit, E. (1993). Tribological properties of r. f. sputtered Ti-B-N coatings under various pin-on-disc wear test conditions. **Surface and Coatings Technology**. (60): 428-433.
- Hocking, R.K., Wasinger, E.C., De Groot, F. M. F., Hodgson, K. O., Hedman, B., Solomon, I.E. (2006). Fe L-Edge XAS Studies of K₄[Fe(CN)₆] and K₃[Fe(CN)₆]: A Direct Probe of Back-Bonding. **Journal of the American Chemical Society**. (128): 10442-10451.
- Lange, K. (1985). Hand book of metal forming. 1st edition. **McGraw-Hill Book company**. ISBN 0-87263-457-4. United States of America.
- Lee, S.C., Ho, W.Y., Lai, F.D. (1996). Effect of substrate roughness on the characteristics of CrN hard film. **Materials Chemistry and Physics**. (43): 266-273.

- Lippitz, A., Hubert, Th. (2005). XPS investigations of chromium nitride thin films. **Surface and Coatings Technology**. (200): 250-253.
- Liu, C., Bi, Q., Matthews, A. (2001). EIS comparison on corrosion performance of PVD TiN and CrN coated mild steel in 0.5 N NaCl aqueous solution. **Corrosion Science**. (43): 1953-1961.
- Martin, N., Rousselot, C. (1998). Use of theoretical model to investigate RF and DC reactive sputtering of titanium and chromium oxide coatings. **Surface and Coatings Technology**. (110):158-167.
- Mattox, D.M. (1995). Physical vapor deposition (PVD) process. **Metal Finishing**. (93): 394-408.
- Mitterbauer, C., Hebert, C., Kothleitner, G., Hofer, F., Schattschneider, P., Zandbergen, H. W. (2004). Electron energy loss-near edge structure as a fingerprint for identifying chromium nitrides. **Solid State Communications**. (130): 209-213.
- Olsson, C.A. (1995). The influence of nitrogen and molybdenum on passive film formed on the austeno-ferritic stainless steel 2205 studied by AES and XPS. **Corrosion Science**. (37 (3)): 467-479.
- Perez, N. (2004). Electrochemistry and corrosion science. eBook, Forms of corrosion, **Kluwer Academic Publishers**. Boston.: 16-22.
- PVD HARD COATING SERVICE. (2010). NanoShield Co., Ltd. [On-line].
Available: http://nanoshield-pvd.com/benefits_thai.html
- QuantorForm. (2011). [On-line].
Available: <http://www.qform3d.com/?go=cold>
- QuantorForm. (2011). [On-line].
Available: <http://www.qform3d.com/images/electrups/elecrops2.gif>
- Robert, G.A. (1998). Tool Steels. 5th Edition. **Materials Park, OH: ASM International**. United States of America.: 364.
- Schedel-Niedrig, Th. (1998). X-Ray absorption spectroscopy: sensitive characterization of (model-) catalysts with the electron yield technique. **Fresenius Journal Analytical Chemistry**. (361): 680-682.

- Sedriks, A.J. 1996. Corrosion of Stainless Steels. 2nd Edition. **John-Wiley & Sons.** New York.
- Standard Practice for Exposure of Metals and Alloys by Alternate Immersion in Neutral 3.5 % Sodium Chloride Solution. (2005). **ASTM G4-99.**
- Stansbury, E.E., Buchanan, R.A. (2000). Fundamentals of electrochemical corrosion, first printing, Comments on cathodic and anodic reactions. **ASM International, Materials Park.** Ohio.: 14-15.
- Tunmee, S., Euaruksakul, C., Songsiriritthigul, P., Witit-Anun, N., Wongpanya, P. (2011). The study of sputtered CrN films on the AISI H13 tool steel. **Proceeding of the 6th Annual Conference of the Thai Physics Society.**: 325-329.
- Wasinger, E.C., De Groot, F. M. F., Hedman, B., Hodgson, K.O., Solomon, E.I. (2003). L-edge X-ray Absorption Spectroscopy of Non-Heme Iron Sites: Experimental Determination of Differential Orbital Covalency. **Journal of the American Chemical Society.** (125): 12894-12906.
- Witt-anun, N., Rakkwamsuk, P., Limsuwan, P. (2010). **Thai Journal of Physics. SERIES 5:** 413
- Yoon, W.S., Kim, K.B., Kim, M.G., Lee, M.K., Shin, H.J., Lee, J.M., Lee, J.S., Yo, C.H. (2002). Oxygen contribution on Li-ion intercalation-deintercalation in LiCoO₂ investigated by O K-edge and Co L-edge X-ray absorption spectroscopy. **Journal of Physical Chemistry.** (B 106): 2526-2532.
- You, H. -xia., Xu, H.-bin., Zhang, Y., Zheng, S.-li., Gao, Y.-ying. (2010). Potential-pH diagrams of Cr-H₂O system at elevated temperatures. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China.** (20): s26-s31.



ภาคผนวก ก

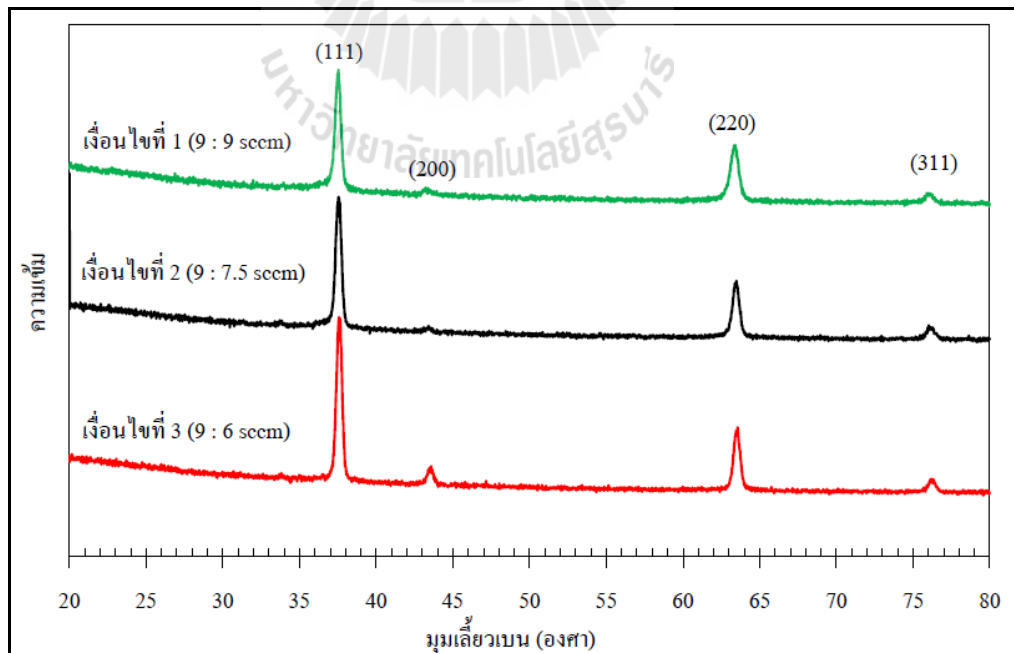
การคำนวณระยะห่างระหว่างระนาบผลึก
และค่าคงที่แลตทิซ (lattice constant) ของฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์

การคำนวณระยะห่างระหว่างระนาบผลึกของฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์

เนื่องด้วยฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์มีโครงสร้างผลึกแบบ Face Center Cubic (FCC) ซึ่งเป็นโครงสร้างผลึกแบบลูกบาศก์ ดังนั้นสามารถคำนวณระยะห่างระหว่างระนาบผลึก (d_{hkl}) ของฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์ซึ่งจะต้องอาศัยหลักการของแบรกก์ (Bragg's Law) ดังสมการที่ ก.1 สำหรับการคำนวณจะต้องอาศัยข้อมูลที่ได้จากกราฟของ XRD ควบคู่กัน ดังรูปที่ ก.1 และค่าที่ได้จากคำนวณแสดงดังตารางที่ ก.1

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (\text{ก.1})$$

โดยที่	d_{hkl}	คือ	ระยะห่างระหว่างระนาบผลึก (Å)
	θ	คือ	มุมเลี้ยวเบน
	n	คือ	เลขจำนวนเต็ม
	λ	คือ	ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์



รูปที่ ก.1 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์

ตารางที่ ก.1 ข้อมูลที่ได้จากการทดสอบ XRD ของฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์

หมายเลข	มุมเลี้ยวเบน (2θ)	ดัชนีมิลเลอร์ (h k l)	ระยะห่างระหว่างระนาบผลึก
1	37.380	1 1 1	2.4057
2	63.200	2 2 0	1.4712

การคำนวณหาค่าคงที่แลตทิซ (lattice constant)

นำข้อมูลจากตารางที่ ก.1 คำนวณหาค่าคงที่แลตทิซของฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์ โดยใช้สมการที่ ก.2

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (\text{ก.2})$$

โดยที่ d_{hkl} คือ ระยะห่างระหว่างระนาบผลึก (Å)
 a คือ ค่าคงที่แลตทิซ (lattice constant)
 (h, k, l) คือ ดัชนีมิลเลอร์ของระนาบ

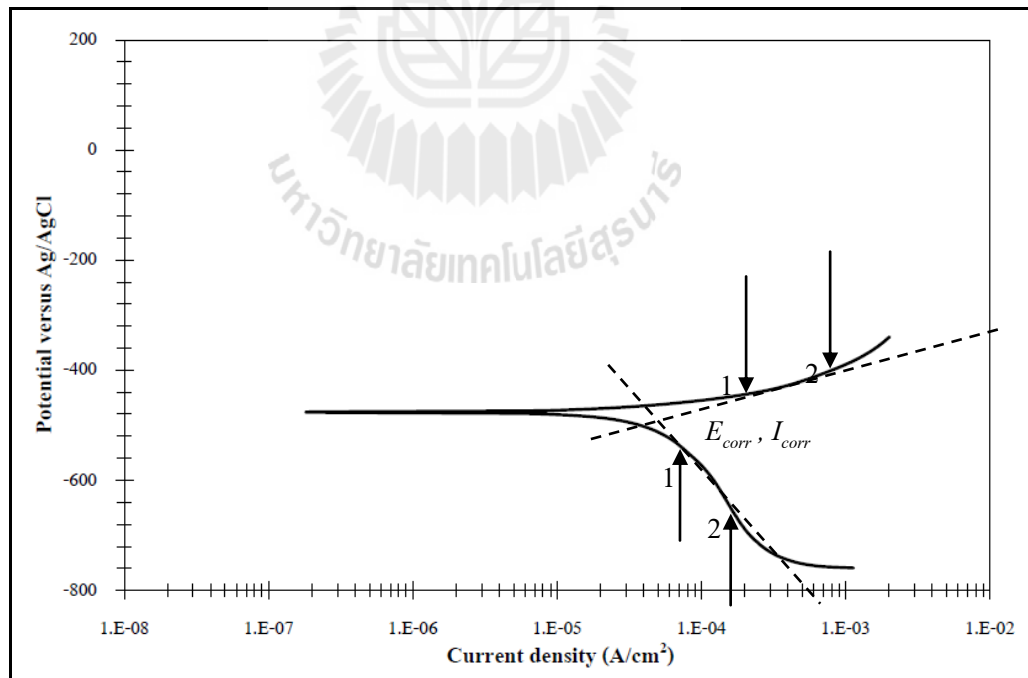


ภาคผนวก ข

การหาค่าศักย์ไฟฟ้าการกักตร้อน กระแสไฟฟ้าการกักตร้อน
และการคำนวณอัตราการกักตร้อนของชิ้นงานเหล็กกล้าเครื่องมือ H13
และเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 ที่เคลือบผิวด้วยฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์

การหาค่าศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อน กระแสไฟฟ้าการกัดกร่อนของชิ้นงานเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 และเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 ที่เคลือบผิวด้วยฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์

ภายหลังการทดสอบการกัดกร่อนนำชิ้นงานทั้งหมดมาหาค่าศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อนและกระแสไฟฟ้าการกัดกร่อน โดยใช้โปรแกรมถีเนียร์รีเกรสชัน (linear regression program) ที่อยู่ในเครื่อง AUTOLAB PGSTAT 302H โดยมีหลักคือ เลือกจุด 2 จุดที่อยู่บนเส้นโค้งโพลาไรเซชัน ซึ่งจะต้องเลือกช่วงที่มีลักษณะเป็นเส้นตรง (เพื่อจะได้ค่าที่ถูกต้อง) ดังแสดงในรูปที่ ข.1 ซึ่งเป็นเส้นโค้งโพลาไรเซชันของตัวอย่างของชิ้นงาน H2 เมื่อกำหนดจุดเสร็จแล้วโปรแกรมจะทำการคำนวณหาค่าความชัน จะสังเกตเห็นว่าเส้นกราฟของปฏิกิริยาแอโนดจะตัดกับเส้นกราฟของปฏิกิริยาแคโทด ตรงจุดนี้ค่าความชันของทั้งสองเส้นจะเท่ากันจึงทำให้จุดนี้เป็นจุดที่ใช้ในการหาค่าศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อนและกระแสไฟฟ้าการกัดกร่อนนั่นเอง ซึ่งค่าที่ได้นี้จะถูกนำไปใช้ในการคำนวณหาอัตราการกัดกร่อนของชิ้นงานต่อไป



รูปที่ ข.1 เส้นโค้งโพลาไรเซชันของตัวอย่างชิ้นงาน H2

การคำนวณหาอัตราการกัดกร่อนของชิ้นงานเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 และเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 ที่เคลือบผิวด้วยฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์

การคำนวณหาอัตราการกัดกร่อนสามารถหาได้จากนำค่ากระแสไฟฟ้าการกัดกร่อนที่อ่านได้จากเส้นโค้งโพลาไรเซชันแทนลงในสมการที่ ข.1 ซึ่งมีตัวแปรอื่น ๆ ที่ใช้ในการคำนวณร่วมกัน เช่น น้ำหนักกรัมสมมูลของโลหะ และค่าความหนาแน่นของโลหะที่ใช้ในการทดสอบ โดยค่าอัตราการกัดกร่อนจะแสดงผลในหน่วยมิลลิเมตรต่อปี นอกจากนี้การคำนวณจะต้องคำนึงถึงค่าน้ำหนักกรัมสมมูลและความหนาแน่นของโลหะด้วย โดยแสดงค่าเหล่านี้ในตารางที่ ข.1 สำหรับค่าอัตราการกัดกร่อนที่ได้จากการคำนวณของชิ้นงานทั้งหมดที่ผ่านการทดสอบการกัดกร่อนแสดงดังตารางที่ ข.2

$$R_{mm/year} = (0.00327 * I_{corr} * e) / \rho \quad (ข.1)$$

โดยที่	$R_{mm/year}$	คือ	อัตราการเกิดการกัดกร่อน (มิลลิเมตรต่อปี)
	I_{corr}	คือ	ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าการกัดกร่อน (ไมโครแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร)
	e	คือ	น้ำหนักกรัมสมมูลของโลหะ
	ρ	คือ	ความหนาแน่นของโลหะ (กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร)

ตารางที่ ข.1 ค่าน้ำหนักกรัมสมมูลและความหนาแน่นของเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 และฟิล์มบาง โครเมียมไนไตรด์

ชิ้นงาน	น้ำหนักกรัมสมมูล (e)	ความหนาแน่น (ρ , g/cm ³)
H13	27.97	7.87
CrN	22.57	5.9

ตารางที่ ข.2 ค่าศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อน กระแสไฟฟ้าการกัดกร่อนและอัตราการกัดกร่อนของ
 เหล็กกล้าเครื่องมือ H13 และเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 ที่เคลือบผิวด้วย
 ฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์ ในสารละลายโซเดียมคลอไรด์ 3.5
 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ที่พีเอช 2

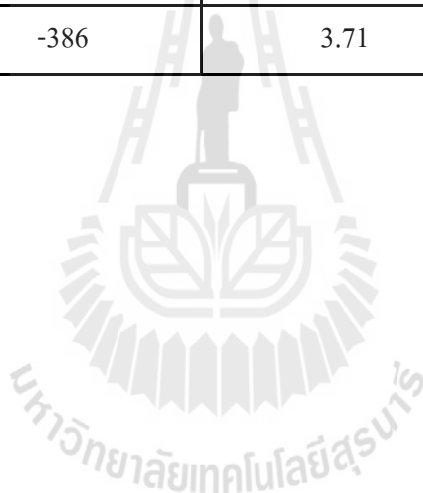
ชิ้นงาน	E_{corr} (mV)	I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	R_{mpy} (mm/year)
H1	-514	137.50	1.5990
H2	-578	78.22	0.9097
H3	-473	42.92	0.4992
C1	-509	35.64	0.4419
C2	-500	18.07	0.2240
C3	-499	7.24	0.0897

ตารางที่ ข.3 ค่าศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อน กระแสไฟฟ้าการกัดกร่อนและอัตราการกัดกร่อนของ
 เหล็กกล้าเครื่องมือ H13 และเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 ที่เคลือบผิวด้วย
 ฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์ ในสารละลายโซเดียมคลอไรด์ 3.5
 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ที่พีเอช 7

ชิ้นงาน	E_{corr} (mV)	I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	R_{mpy} (mm/year)
H1	-478	18.17	0.2113
H2	-527	7.55	0.0878
H3	-534	4.36	0.0507
C1	-361	6.10	0.0756
C2	-407	6.18	0.0766
C3	-291	1.33	0.0165

ตารางที่ ข.4 ค่าศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อน กระแสไฟฟ้าการกัดกร่อนและอัตราการกัดกร่อนของ
 เหล็กกล้าเครื่องมือ H13 และเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 ที่เคลือบผิวด้วย
 ฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์ ในสารละลายโซเดียมคลอไรด์ 3.5
 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ที่พีเอช 10

ชิ้นงาน	E_{corr} (mV)	I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	R_{mpy} (mm/year)
H1	-450	35.06	0.4078
H2	-352	15.25	0.1773
H3	-482	16.05	0.1867
C1	-442	6.78	0.0841
C2	-389	4.57	0.0566
C3	-386	3.71	0.0460



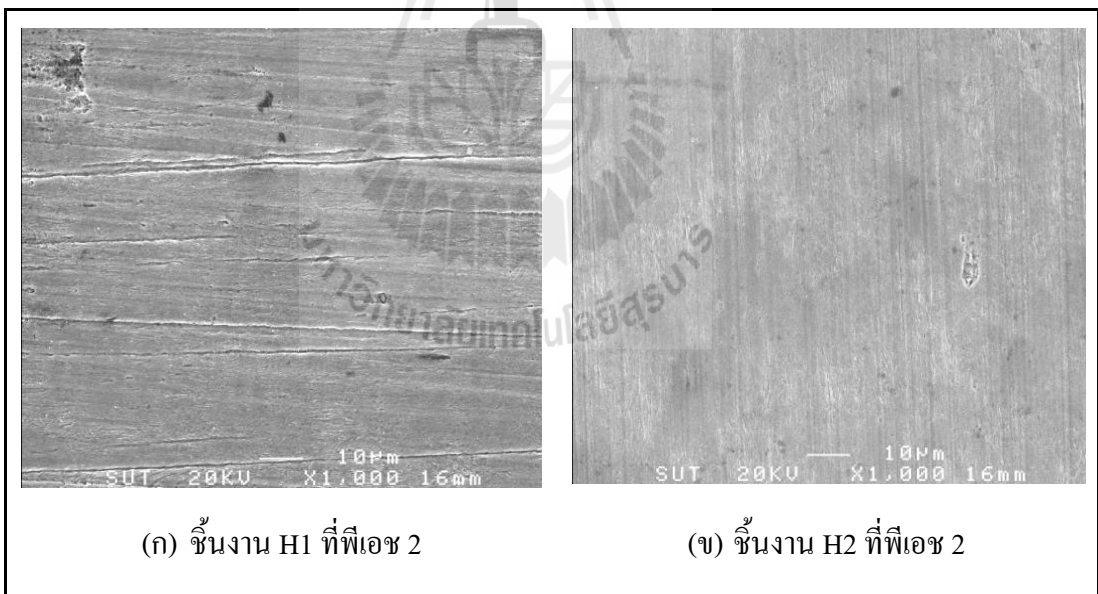


ภาคผนวก ค

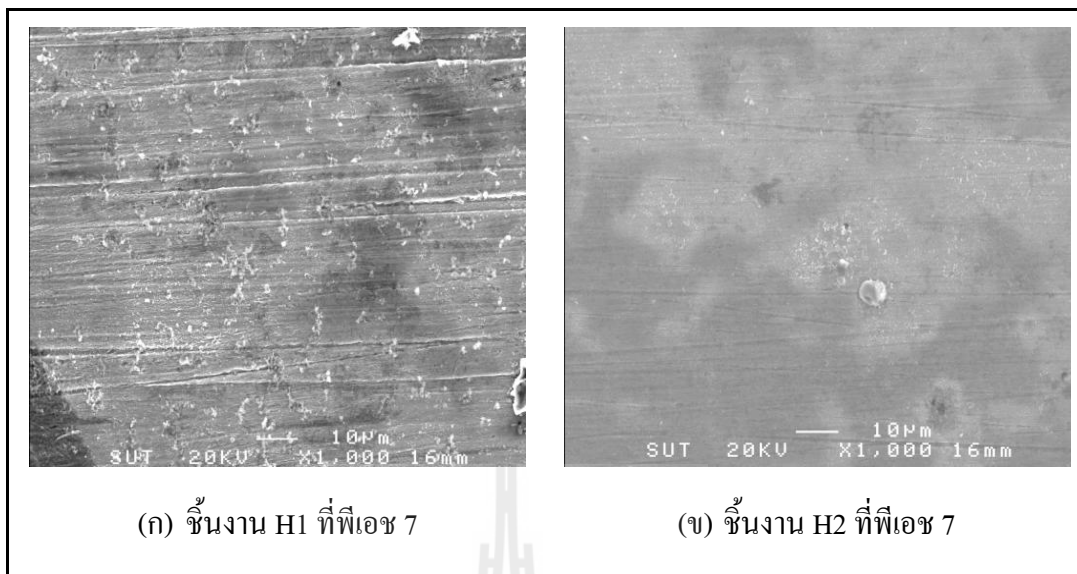
โครงสร้างจุดภาคชิ้นงานเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 และ
ชิ้นงานเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 ที่เคลือบผิวด้วยฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์
ในสารละลายโซเดียมคลอไรด์ 3.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ที่พีเอช 2.7 และ 10

โครงสร้างจุลภาคของเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 หลังทดสอบการกัดกร่อน ในสารละลาย โซเดียมคลอไรด์ 3.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ที่พีเอช 2 7 และ 10

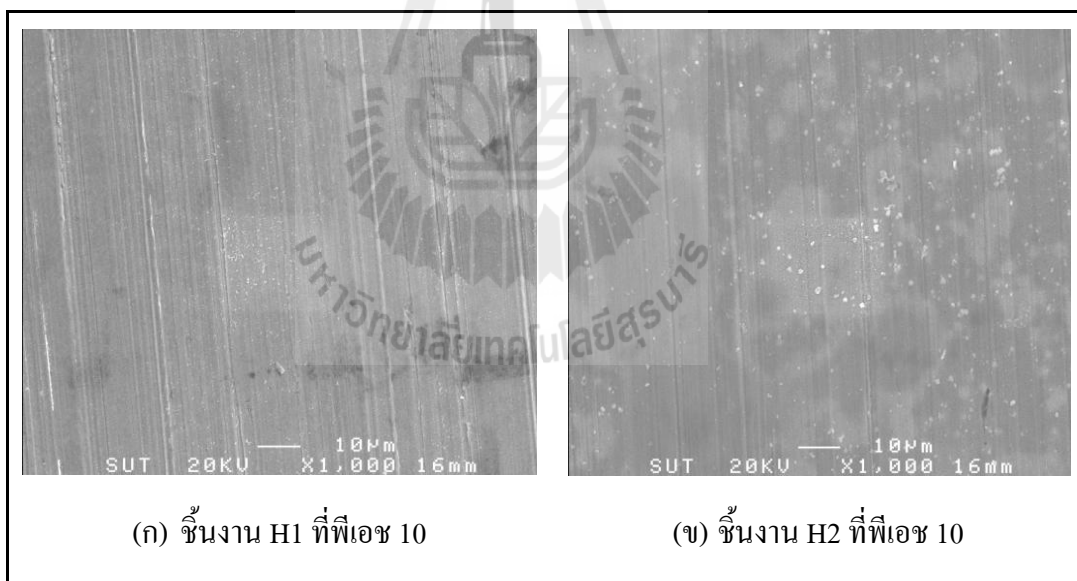
เหล็กกล้าเครื่องมือ H13 ที่มีความหยาบผิวต่างกัน มีโครงสร้างพื้นฐานก่อนการอบชุบทางความร้อนคือ โครงสร้างเป็นเฟอร์ไรต์และมีคาร์ไบด์กระจายตัวอยู่บางส่วนในเนื้อชิ้นงาน ภายหลังจากการอบชุบทางความร้อนจะมีโครงสร้างเป็นมาร์เทนไซต์และคาร์ไบด์บางส่วนสลายไป ซึ่งข้อมูลบางส่วนได้นำเสนอและอธิบายไว้ในบทที่ 4 (ชิ้นงาน H3 และ C3 ที่พีเอช 2 7 และ 10) สำหรับข้อมูลในภาคผนวก ค. เป็นข้อมูลของชิ้นงานที่เหลือที่ได้จากการทดสอบ ซึ่งข้อมูลเหล่านี้มีประโยชน์ต่อการอธิบายผลทางด้านโครงสร้างจุลภาคของชิ้นงานเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 หลังทดสอบการกัดกร่อน ดังรูปที่ ค.1 ถึง ค.3 ซึ่งเป็นชิ้นงานของ H1 และ H2 ที่พีเอช 2 7 และ 10 ตามลำดับ



รูปที่ ค.1 โครงสร้างจุลภาคของชิ้นงานเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 หลังทดสอบการกัดกร่อนที่พีเอช 2



รูปที่ ค.2 โครงสร้างจุลภาคของชิ้นงานเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 หลังทดสอบการกัดกร่อนที่พีเอช 7

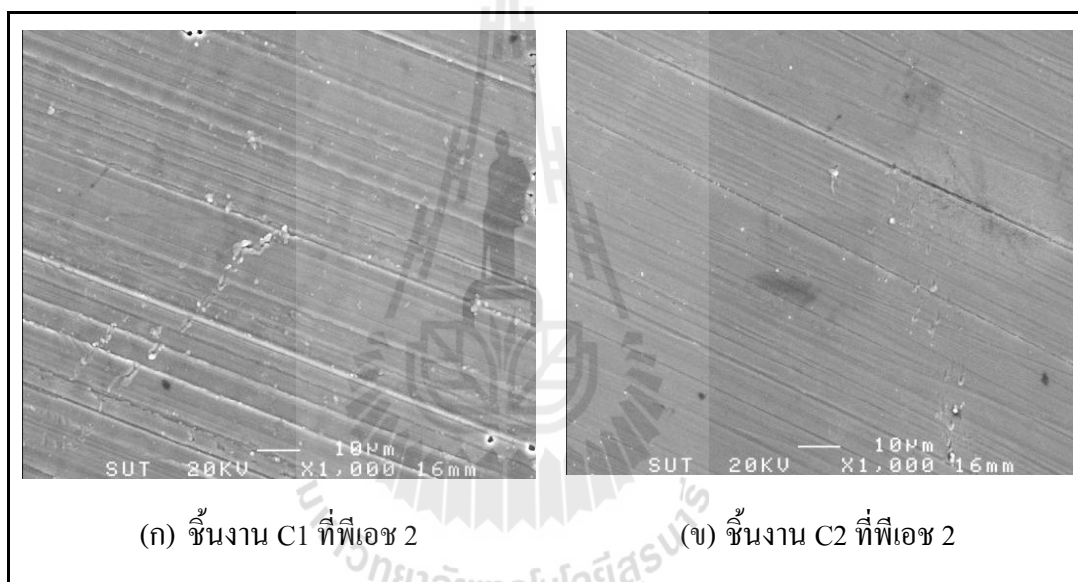


รูปที่ ค.3 โครงสร้างจุลภาคของชิ้นงานเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 หลังทดสอบการกัดกร่อนที่พีเอช 10

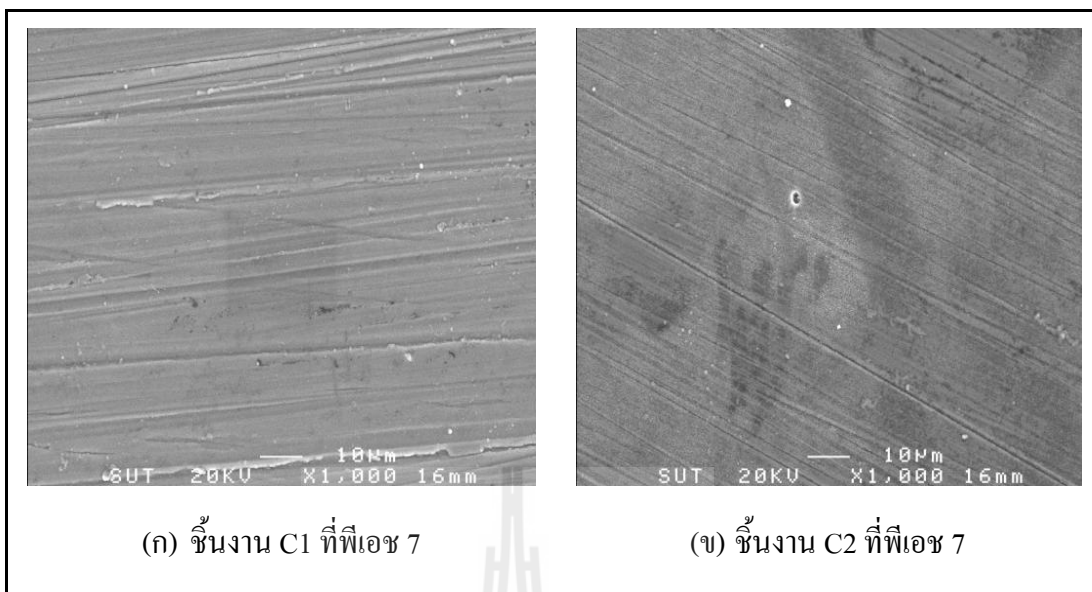
โครงสร้างจุลภาคของชิ้นงานเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 ที่เคลือบผิวด้วยฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์ หลังทดสอบการกัดกร่อน ในสารละลายโซเดียมคลอไรด์

3.5 เปอร์เซนต์โดยน้ำหนัก ที่พีเอช 2 7 และ 10

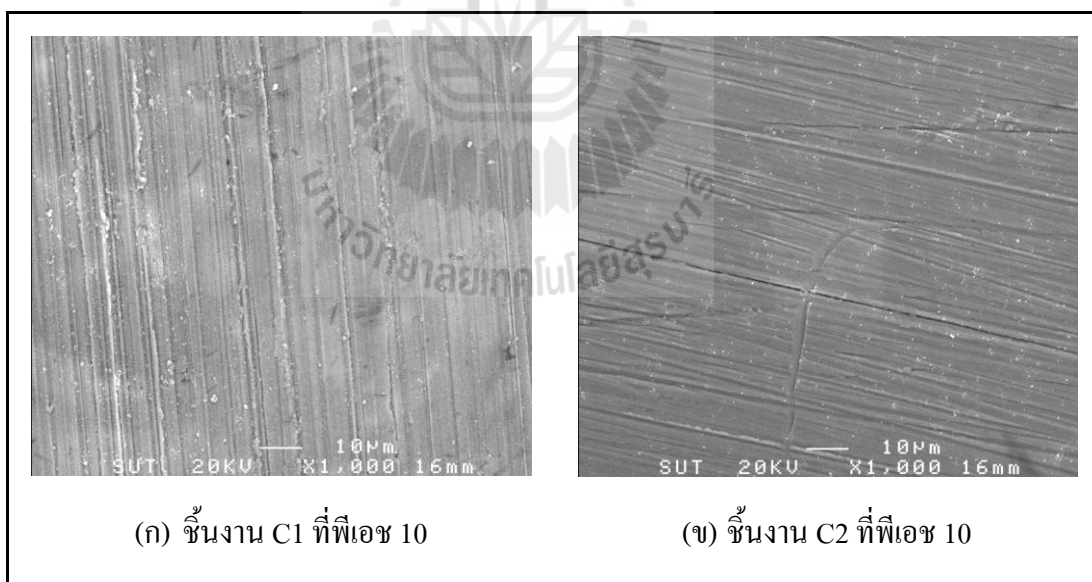
ชิ้นงานเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 ที่เคลือบผิวด้วยฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์ หลังทดสอบการกัดกร่อน ฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์ถูกทำลายด้วยไอออนและสารละลาย เกิดเป็นการกัดกร่อนแบบเฉพาะที่ (localized corrosion) ดังรูปที่ ค.4 ถึง ค.6 ซึ่งเป็นชิ้นงานของ C1 และ C2 ที่พีเอช 2 7 และ 10 ตามลำดับ



รูปที่ ค.4 โครงสร้างจุลภาคของชิ้นงานเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 ที่เคลือบผิวด้วยฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์ หลังทดสอบการกัดกร่อนที่พีเอช 2



รูปที่ ค.5 โครงสร้างจุลภาคของชิ้นงานเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 ที่เคลือบผิวด้วยฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์ หลังทดสอบการกัดกร่อนที่พีเอช 7



รูปที่ ค.6 โครงสร้างจุลภาคของชิ้นงานเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 ที่เคลือบผิวด้วยฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์ หลังทดสอบการกัดกร่อนที่พีเอช 10



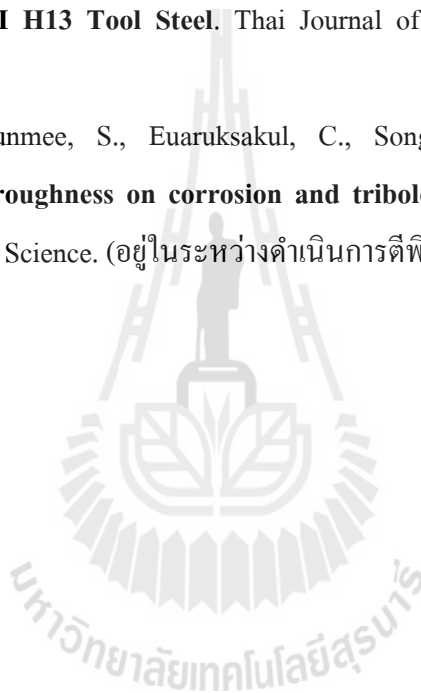
ภาคผนวก ง

บทความวิชาการที่ได้รับการตีพิมพ์เผยแพร่

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

รายชื่อบทความวิชาการที่ได้รับการตีพิมพ์เผยแพร่

- (1) Tunmee, S., Euaruksakul, C., Songsiriritthigul, P., Witit-Anun, N. **The Study of Sputtered CrN Films on the AISI H13 Tool Steel.** Proceeding of the 6th Annual Conference of the Thai Physics Society (SPC 2011), Pattaya, Chonburi. Thailand. 23-26 July 2011.
- (2) Tunmee, S., Euaruksakul, C., Songsiriritthigul, P., Witit-Anun, N. **The Study of Sputtered CrN Films on the AISI H13 Tool Steel.** Thai Journal of Physics Series 6. (อยู่ในระหว่างดำเนินการตีพิมพ์)
- (3) Wongpanya, P., Tunmee, S., Euaruksakul, C., Songsiriritthigul, P., Witit-anun, N. **Influence of substrate roughness on corrosion and tribological properties of CrN coated H13 tool steel.** Corrosion Science. (อยู่ในระหว่างดำเนินการตีพิมพ์)





The Study of Sputtered CrN Films on the AISI H13 Tool Steel

S. Tunmee¹, C. Euaraksakul², P. Songsiriritthigul^{2,3}, N. Witit-Anun⁴, and
P. Wongpanya^{1*}

¹*School of Metallurgical Engineering, Suranaree University of Technology,
Nakhon Ratchasima, 30000, Thailand*

²*Synchrotron Light Research Institute (Public Organization),
Nakhon Ratchasima, 30000, Thailand*

³*School of Physics, Suranaree University of Technology,
Nakhon Ratchasima, 30000, Thailand*

⁴*Department of Physics, Burapha University, Chonburi, 20130, Thailand*

*Corresponding author. E-mail: pornwasa@sut.ac.th

Abstract

Specimens of hot-work tool steel (AISI H13) were coated with CrN thin films using sputtering technique. The sputter coating films were investigated using Scanning Electron Microscopy (SEM), and synchrotron X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS). The thicknesses of the films have been found to be nearly the same at around 914 nm. From the surface analysis, detected photoelectrons were identified to be from Cr, N, O and C atoms. In addition, corrosion behaviors of uncoated and CrN-coated on AISI H13 tool steels in 3.5 wt % NaCl solutions at 27°C were investigated by electrochemical technique at the pH of 2, 7 and 10. The results revealed that the uncoated specimens showed higher corrosion rate in terms of millimeter per year than the coated specimens at pH 2, 7 and 10. Furthermore, it was found that surface roughness prior to the coating strongly affected the deposition of the CrN films; a smoother substrate surface yields better corrosion resistance.

Keywords: Electrochemical technique, Sputtering, Synchrotron XPS, Tool steel, X-PEEM

Introduction

Mold (AISI H13 tool steel) is one of the most important instruments for hot workings of engineering parts. Apart from the designs of the molds, the selection of materials such as steels which possess good corrosion resistance and durability is also very important. During the production, molds may encounter oxidation as well as surface corrosion, reducing the life times. The problem can be solved with surface improvement of the mold materials by physical vapor deposition (PVD) such as sputtering technique which are clean and safe have been applied. The research is focused on the improvement of corrosion resistance of H13 tool steel which is the most popular material for mold fabrication in Thailand. The improvement of molds corrosion resistance by PVD sputtering is also studied. Hard coatings based on transition metal nitrides or carbides have been successfully used for materials protection and particularly to improve cutting tools life since almost 30 years [1]. In the present paper, X-ray Photoelectron spectroscopy (XPS) have been used to study the surface and cross-section composition of the multilayer, perform the phase analysis in the coatings. Moreover, corrosion behavior of uncoated and CrN coated on H13 tool steel was also studied in 3.5 %wt NaCl solution with various pHs by electrochemical technique. After the electrochemical testing, corrosion products have been analyzed by XPS and SEM.

Materials and Methods

Sample preparation

The hot-work tool steel (H13) was selected to be a substrate in this study. The chemical composition of tool steel is shown in Table 1. The samples of H13 with the dimension of 10 x10 x2 mm were cut, heat-treated and surface-prepared before surface coating. Firstly, the samples were heat-treated in a vacuum furnace at 1025°C for 30 minutes and oil-quenched. After heat treatment has been applied; the hardness of the samples is around 53 HRC which is in the standard value of this material. Then, the samples were polished by the silicon carbide paper with various grit numbers such as 180, 600 and 1200 for removing all coarse scratches and for preparing surface roughness of the substrate. The samples were then cleaned in an ultrasonic bath for 8 minutes. In addition, a profile-meter (Veeco) model was used to measure surface roughness (Ra, μm) of the specimens before and after coating. Finally, the PVD sputtering technique was used to coat their surfaces with chromium nitride (CrN) and the coating conditions were shown in Table 2.

Table 1: Chemical composition of H13 tool steel

Elements	C	Mo	Cr	V	Si	Fe
Wt.%	0.42	1.12	5.40	0.81	0.48	Bal.

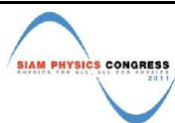


Table 2: Coating conditions

Amount of N ₂	6 sccm
Amount of Ar	9 sccm
Bas pressure	5.0 x 10 ⁻⁵ mbar
Working pressure	3.5 x 10 ⁻³ mbar
Current (I)	800 mA
Voltage (V)	456 V
Deposition time	45 min
Thickness	0.914 μm

Methods

Characterization of the CrN coated samples were performed before and after the electrochemical testing by using scanning electron microscopy (SEM). For XPS, the surface are detected photoelectrons were identified to be from Cr, N, O and C atoms. The photon energy using for this work was 600 eV (Synchrotron light source). Furthermore, corrosion behaviors of bare sample and CrN coated on H13 tool steels in 3.5 wt % NaCl solutions at 27°C were investigated by electrochemical technique at the pH of 2, 7 and 10. The scan rate selected was 1.0 mV/s. A saturated silver chloride electrode (Ag/AgCl) was employed as the reference electrode and graphite was used as the counter electrode. Finally, the corrosion rates were calculated from polarization curve according to the Faraday's law.

Results and Discussion

XPS analysis

The chemical composition of the coating has been investigated by XPS technique. Table 3 shows preliminary results obtained from XPS measurements of a PVD CrN sample. XPS is a surface sensitive technique for characterization of chemical composition of the thin film. From the measurements, detected photoelectrons were identified to be from Cr, N, O and C atoms. The binding energy of Cr 2p_{3/2}, O 1s, N 1s and C 1s were 578.2 eV, 548.0 eV, 393.8 eV and 279.8 eV, respectively [2]. The peak areas for Cr 2p_{3/2}, N 1s, O 1s and C 1s are given in Table 3. It indicates that CrN compound was formed during PVD process. It is likely that the compound may contain certain amount of O and C atoms since the deposition took place in the system with base pressure of 10⁻⁵ mbar. However, the unrealistic ratio of the identified may be from surface contaminations. Thus, further investigations are necessary to distinguish the composition of the deposited film and surface contaminations.

Table 3: Data XPS of CrN coated on H13

Samples	% of Area under peaks			
	Cr 2p _{3/2}	O 1s	N 1s	C 1s
CrN coated	70.95	10.53	4.34	14.18
Sputtering	85.70	6.00	5.78	2.51

Heating	86.09	6.79	4.81	2.32
Sputtering	87.97	4.52	6.81	0.70

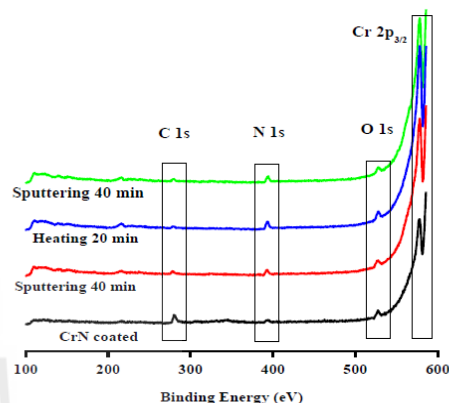
Figure 1 XPS spectrum of CrN coated (Cr 2p_{3/2}, N 1s, C 1s and O 1s).

Figure 1 Shows the example of elements performed on CrN coated samples. (At No.1200) There are Cr 2p_{3/2}, N 1s, C 1s and O 1s. Mostly, the high amount of C and O, detected in all the coatings, is attributed to the surface contamination. However, it is practically impossible to discern these two contributions only from the analysis of C 1s spectra [1]. In addition, the high roughness of the samples obstructs the complete removal of the environmental contamination. As a result, some traces of those elements still present even though ion sputtering had been done for a long time [3]. The cross-section of sample coated with CrN is shown in Figure 2. The thickness of the CrN is about 900 nm. It is evident that the CrN coating is quite denser than the substrate (H13). Therefore, corrosive environments are not easy to adsorb and to attack the CrN coating. [4]. However, some defects, i.e. hole, appear on the CrN coating as shown at (a) and (b) regions in Figure 2. Almost structures of coating are mainly columnar crystal and some equiaxed crystal at interface region. Those structures indicate that the CrN coating is a very good thin film. In addition to the described data, the experiment to test whether carbon and oxygen were either found as contamination during PVD sputtering or from the air was also performed. When the specimen was heated to 600°C, the CrN film was found to react with hydrocarbon compound which can be observed as C peak, suggesting that the generation of C was derived from the contaminated air. When Ar⁺ sputtering was performed, the amount of C was found to decrease whereas N peak increased as shown in the Figure 1. The latter suggests that C on the surface was sputtered out, therefore, it was found on the surface of the CrN film.

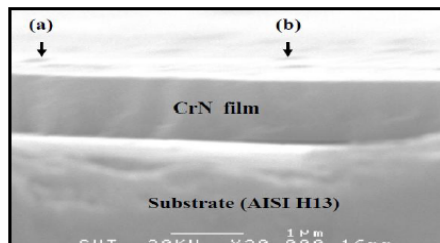


Figure 2 Cross-section of CrN coating on H13 tool steel at 20000X

Corrosion analysis

Figure 3 shows polarization curves of bare H13 and CrN coated on H13 in air-saturated 3.5 wt% NaCl solutions at pH 2, pH 7 and pH 10 at 27°C. The polarization curves have been scanned in potential range from -900 to 300 mV and in current density range from 1×10^{-2} to 1×10^{-9} A/cm² with a scan rate of 1.0 mV/s. It is obvious that corrosion behavior, representing by the polarization curve, of bare H13 and CrN coated on H13 are different in various pHs of 3.5wt% NaCl solution. This means that corrosion behaviour of such samples is dependent on corrosive environments such as type of ions and their concentration.

At pH 2, corrosion potential (E_{corr}) of all samples are nearly the same at around -500 mV, even though the CrN had been coated on the surface of H13 steel. This means that CrN improved corrosion resistance of H13 steel slightly at pH 2. At pH 7, corrosion potential of CrN coated samples are drastically changed from -580 mV to -250 mV; while corrosion potential of bare samples still remain around -580 mV. Moreover, the CrN coated on H13 with the finest surface roughness, polishing by carbide paper up to 1200, shows passive behaviour. This means that CrN can be used to enhance corrosion resistance of H13 steel in particular for corrosive environment having pH 7. At pH 10, corrosion potential of CrN coated samples are moderately higher than that of bare samples.

Corrosion rate in terms of millimeter per year (mm/year) with alteration of surface roughness is plotted as shown in Figure 4. It is evident that surface roughness of substrate prior CrN coating significantly affects on corrosion of H13. The samples with the highest surface roughness (No. 180) show higher corrosion rate than that of the medium (No. 600) and finest (No. 1200) surface roughness, respectively, for all pHs. This is due to the fact that Cr and N atoms are not able to homogeneously deposit on the rough surface of samples. This results in variable potential found on the surface which leads to severe corrosion at some positions on the specimen [5]. And, the corrosion at such positions is well known as pitting corrosion. The pitting corrosion found in this study in accordance with the sample having rough surface is evidenced in Figure 5 (b). On the other hand,

homogeneous deposition of Cr and N atoms were found on smooth surface, resulting in homogeneous but less severe corrosion being found on the smooth surface. Therefore, corrosion rate of smooth surface is less than that of rough surface. This can be observed in Figure 5 (d) and (f). And, it is so called general corrosion.

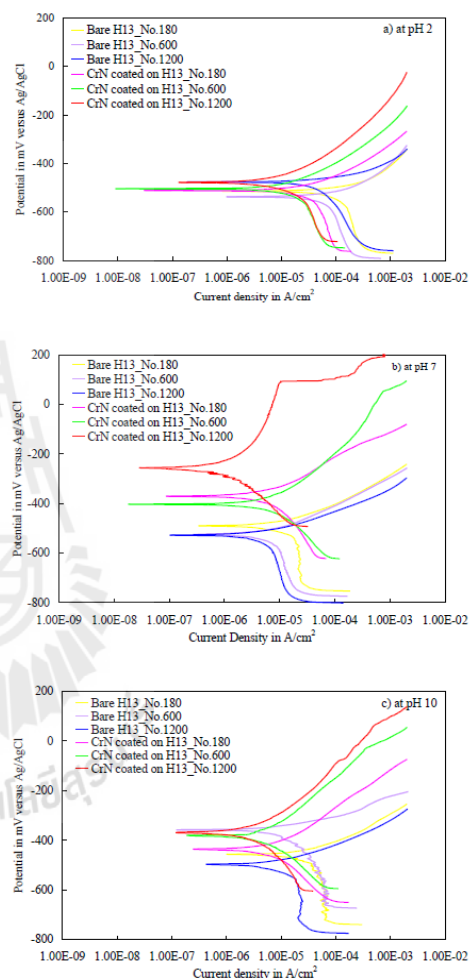


Figure 3 Polarization curves of bare H13 and CrN coated on H13 in air-saturated 3.5 wt% NaCl solution at pH 2, pH 7 and pH 10 at 27°C

The reason why at different pHs the corrosion rate of all samples are altered. This is due to the fact that at various pHs, there are different ions and contents to attack the surface of samples. For instance, at pH 7, 3.5%wt NaCl solution is composed to be Na⁺ and Cl⁻ during electrochemical analysis. The main ion attacks the surface of samples is Cl⁻. In case of pH 2,

pH of 3.5% wt NaCl solution was adjusted using 37 wt% HCl acid, resulting addition of Cl^- and H^+ in solution. Then, H^+ and Cl^- penetrated and attacked the surface of samples [6]. Moreover, some part of H^+ combined with e^- to yield hydrogen gas (H_2), which is able to destroy the film layer causing CrN films to become cracked, subsequently aggressive ions, i.e. Cl^- and H^+ , penetrate and attack the samples. At pH 10, the pH of 3.5% wt NaCl solution was adjusted using 10wt% NaOH solution, resulting additional of OH^- and Na^+ in solution. According to the Pourbaix diagram of iron [7], steels are generally formed passive film at pH of more than 7. As a result, corrosion resistance at pH 10 is better than at pH 2. However, further study has been performed in order to evaluate effects of OH^- and Na^+ on corrosion behaviour of bare H13 and CrN coated on surface of H13.

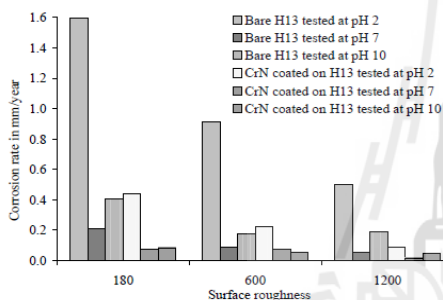


Figure 4 Corrosion rate of bare H13 and CrN coated on H13 in air-saturated 3.5 wt% NaCl solution at pH 2, pH 7 and pH 10 at 27°C.

Microstructure analysis

Microstructure of CrN thin films had dense, columnar grain and some equiaxed crystals. There are particles and pinholes occur on the surface of the CrN coating as shown in Figure 2. In addition, The structure of CrN thin films depend on the sputtering process. Thus, those defects have an effect to corrosion rate of CrN film. Note that the corrosion products on the Figure 5 (a) – (d). However the bare samples had corrosion rate higher than CrN films. Finally, structures after corrosion tests were confirm corrosion rate on the samples.

Conclusions

The characterization of magnetron sputtered CrN films was studied. These studies are summarized as followings.

(1) XPS results show that O and C atoms might Cr-compound of C and O might also be formed during PVD.

(2) The uncoated specimens showed higher corrosion rate in terms of millimeter per year than the coated specimens at pH 2, 7 and 10.

(3) The surface roughness prior to the coating

strongly affected the deposition of the CrN films; a smoother surface of substrate yields better corrosion resistance.

(4) The CrN film exhibited dense distribution and highly smooth surface which the morphology of CrN films were columnar and some equiaxed crystal.

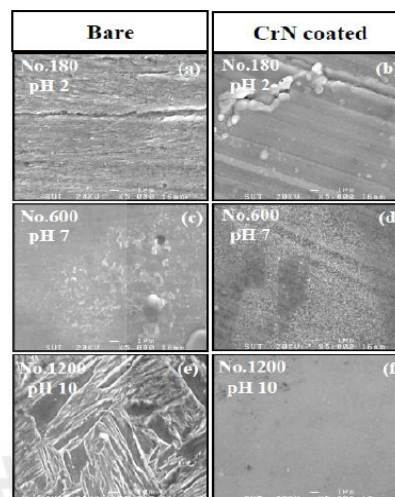


Figure 5 Micrographs of bare H13 and CrN coated on H13 after corrosion test in air-saturated 3.5 wt% NaCl solution at pH 2, pH 7 and pH 10 at 27°C at 5000x.

Acknowledgments

The authors wish to acknowledge the technical Mr. Surachet Rattanasuporn with the XPS measurements. Financial support was received from the Synchrotron Light Research Institute (Public Organization), Thailand. One of the authors would like to acknowledge the Vacuum Technology and Thin Films Research Lab for PVD sputtered CrN coating process (Thailand).

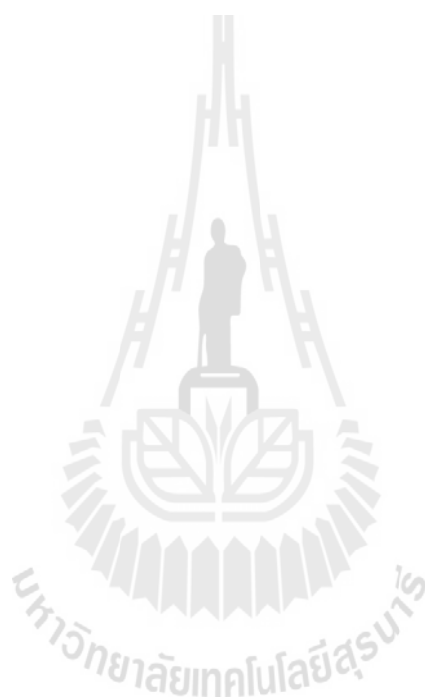
References

1. S. Kaciulis, A. Mezzi, G. Montesperelli, F. Lamastra, M. Rapone, F. Casadei, T. Valente, G. Gusmano, *Surf. Coat. Technol.*, **201** (2006) 313.
2. A. Conde, A. B. Cristobal, G. Fuentes, T. Tate, J. de Damborenea, *Surf. Coat. Technol.*, **201** (2006) 3588.
3. O. Renault, M. Lavayssiere, A. Bailly, D. Mariolle, N. Barrett, *Journal of Electron Spectroscopy and Related phenomena*, **171** (2009) 68.
4. C. Liu, A. Leyland, Q. Bi, A. Matthews, *Surf. Coat. Technol.*, **14** (2001) 164.
5. P. Bai, J. F. McDonald, T.-M. Lu and M. J Costa, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **9** (1991) 2113.



Proceeding of the 6th Annual Conference of the Thai Physics Society
SPC 2011. Pattaya, Chonburi, Thailand. March 23-26, 2011

6. S. C. Lee, W. Y. Ho, F. D. Lai, *Materials Chemistry and Physics*, **43** (1996) 266.
7. D. A. Jones, *Principles and Prevention of Corrosion*, 2nd edition, Prentice Hall, London (1996) 292.



ประวัติผู้เขียน

นายศรายุทธ ตันมี เกิดเมื่อวันที่ 5 พฤศจิกายน พุทธศักราช 2528 สำเร็จการศึกษาระดับชั้นมัธยมศึกษาจากโรงเรียนปะเหลียนผดุงศิษย์ จังหวัดตรัง เมื่อปีพุทธศักราช 2547 และสำเร็จการศึกษาระดับปริญญาตรี สาขาวิชาวิศวกรรมโลหการ สำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี จังหวัดนครราชสีมา เมื่อปีพุทธศักราช 2551 โดยได้รับทุนการศึกษาจากรัฐบาลประจำปีพุทธศักราช 2547 ในระหว่างที่กำลังศึกษาในระดับปริญญาตรี ได้เข้าแข่งขันโครงการวิจัยระดับอุดมศึกษา ได้รับรางวัลชนะเลิศ “Thainox Metallurgy Award 2008” ระดับประเทศ ในหัวข้อ “ความเป็นไปได้ในกระบวนการเผาผนึกโลหะผงด้วยคลื่นไมโครเวฟสำหรับชิ้นส่วนยานยนต์” พร้อมกันนี้ได้รับการคัดเลือกจากมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี มอบโล่รางวัลนักวิทยาศาสตร์และสิ่งประดิษฐ์ดีเด่น ประจำปีพุทธศักราช 2551 หลังจากสำเร็จการศึกษาในระดับปริญญาตรี ได้เข้าศึกษาต่อระดับปริญญาโท สาขาวิชาวิศวกรรมโลหการ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี จังหวัดนครราชสีมา เมื่อปีพุทธศักราช 2552 โดยได้รับทุนสนับสนุนบัณฑิตศึกษาจากสถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน (องค์การมหาชน) สังกัดกระทรวงวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี ในระหว่างนี้ได้ปฏิบัติงานเป็นผู้ช่วยนักวิจัยที่สถานีทดลอง 3.2B ของสถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน (องค์การมหาชน) นอกจากนี้ในปีพุทธศักราช 2554 ได้เสนอผลงานทางวิชาการในงานประชุม Siam Physics Congress 2011 (SPC 2011) โดยได้รับรางวัล “Oral Presentation Awarding”

โดยมีบทความทางวิชาการที่ได้รับการตีพิมพ์เผยแพร่ดังนี้

(1) S. Tunmee, P. Songsiriritthigul, N. Witit-anun, C. Euaraksakul, W. Meevasana and P. Wongpanya. The study of CrN coated on the AISI H13 tools steel by physical vapour deposition technique using synchrotron radiation. JSPS-DST Asian Academic Seminar 2010. Saha Institute of Nuclear Physics, Kolkata, India. November 29th - December 4th.

(2) S. Tunmee, C. Euaraksakul, P. Songsiriritthigul, N. Witit-Anun and P. Wongpanya, The study of sputtered CrN films on the AISI H13 tool steel, The 6th Annual Conference of Thai Physics Society, Siam Physics Congress 2011, Pattaya, Chonburi, Thailand. March 23rd - 26th, 2011, 325-329.