

พฤติกรรมความต้านทานการกัดกร่อนของเหล็กกล้าเครื่องมือ  
สำหรับงานขึ้นรูปร้อน เกรด AISI H13 โดยการเคลือบผิว  
ด้วยคาร์บอนที่มีสมบัติคล้ายเพชร

นายรัฐพงศ์ กลขุนทด

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิศวกรรมโลหการ

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ปีการศึกษา 2555

**CORROSION RESISTANCE BEHAVIOUR OF AISI H13  
HOT WORK TOOL STEEL BY DIAMOND-LIKE  
CARBON (DLC) COATING**

**Natthaphong Konkhunthot**

**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 2012**

พฤติกรรมความต้านทานการกัดกร่อนของเหล็กกล้าเครื่องมือสำหรับงานขึ้นรูปร้อน  
เกรด AISI H13 โดยการเคลือบผิวด้วยคาร์บอนที่มีสมบัติคล้ายเพชร

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี อนุมัติให้บัณฑิตวิทยาลัยฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา  
ตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

\_\_\_\_\_

(อ. ดร.ฐาปนีย์ พชรวิษญ์)

ประธานกรรมการ

\_\_\_\_\_

(ผศ. ดร.พรวิสา วงศ์ปัญญา)

กรรมการ (อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์)

\_\_\_\_\_

(อ. ดร.สงบ คำค้อ)

กรรมการ

\_\_\_\_\_

(ดร.ชนรรค์ เอื้อรักสกุล)

กรรมการ

\_\_\_\_\_

(ศ. ดร.ชูกิจ ลิมปิจำนงค์)

รองอธิการบดีฝ่ายวิชาการ

\_\_\_\_\_

(รศ. ร.อ. ดร.กนต์ธร ชำนิประศาสน์)

คณบดีสำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์

ณัฐพงศ์ กลขุนทด : พฤติกรรมความต้านทานการกัดกร่อนของเหล็กกล้าเครื่องมือสำหรับงานขึ้นรูปร้อน เกรด AISI H13 โดยการเคลือบผิวด้วยคาร์บอนที่มีสมบัติคล้ายเพชร (CORROSION RESISTANCE BEHAVIOUR OF AISI H13 HOT WORK TOOL STEEL BY DIAMOND-LIKE CARBON (DLC) COATING)  
อาจารย์ที่ปรึกษา : ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.พรวิสา วงศ์ปัญญา, 126 หน้า.

เหล็กกล้าเครื่องมือสำหรับงานขึ้นรูปร้อน เกรด AISI H13 ถูกเคลือบด้วยชั้นเคลือบคาร์บอนที่มีสมบัติคล้ายเพชรภายใต้การเปลี่ยนแปลงศักย์ไฟฟ้าไบแอสตั้งแต่ -100 ถึง -1000 โวลต์ ด้วยเทคนิคฟิลเตอร์คาโทดิกอาร์กในระบบสุญญากาศ โดยลักษณะของโครงสร้างและสัดส่วนของพันธะระหว่างเพชรต่อกราฟไฟต์ ( $sp^3/sp^2$  carbon bonds) ของชั้นเคลือบถูกตรวจสอบด้วยเทคนิครามานสเปกโตรสโกปี สเปกโตรสโกปีของอนุภาคอิเล็กทรอนิกส์ที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอ็กซ์เอ็กซ์เรย์โฟโตอิมิชชันอิเล็กทรอนิกส์อนไมโครสโกปี และกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด ตามลำดับ หลังจากนั้นพฤติกรรมการกัดกร่อนของเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 ที่เคลือบผิวด้วยชั้นเคลือบคาร์บอนที่มีสมบัติคล้ายเพชรและไม่เคลือบถูกทดสอบในสารละลายโซเดียมคลอไรด์ ความเข้มข้น 3.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ที่ค่าความเป็นกรด-ด่าง 2 7 และ 10 ที่อุณหภูมิ 27 องศาเซลเซียส โดยอาศัยเทคนิคทางเคมีไฟฟ้าวัดเส้นโค้งโพลาไรเซชัน และหาค่าตัวแปรการกัดกร่อน หลังจากทดสอบการกัดกร่อน กล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด และเทคนิคเอ็กซ์เรย์โฟโตอิมิชชันอิเล็กทรอนิกส์อนไมโครสโกปีได้ถูกนำมาประยุกต์ใช้เพื่อศึกษาบริเวณที่ถูกกัดกร่อน ผลการทดสอบพบว่าชิ้นงานเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 ที่เคลือบผิวด้วยชั้นเคลือบคาร์บอนที่มีสมบัติคล้ายเพชรแสดงพฤติกรรมต้านทานการกัดกร่อนได้ดีกว่าชิ้นงานเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 ที่ไม่เคลือบผิวทุกค่าความเป็นกรด-ด่าง นอกจากนี้ยังพบว่าชิ้นงานเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 ที่เคลือบผิวภายใต้ศักย์ไฟฟ้าไบแอส -1000 โวลต์ แสดงพฤติกรรมต้านทานทานการกัดกร่อนสูงที่สุด

สาขาวิชา วิศวกรรมโลหการ  
ปีการศึกษา 2555

ลายมือชื่อนักศึกษา \_\_\_\_\_  
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา \_\_\_\_\_  
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม \_\_\_\_\_

NATTHAPHONG KONKHUNTHOT : CORROSION RESISTANCE  
BEHAVIOUR OF AISI H13 HOT WORK TOOL STEEL BY DIAMOND-  
LIKE CARBON (DLC) COATING. THESIS ADVISOR : ASST. PROF.  
PORNWASA WONGPANYA, Ph.D., 126 PP.

#### DIAMOND-LIKE CARBON/BIAS VOLTAGE/FCVA/CORROSION

Diamond-like carbon (DLC) films were deposited on AISI H13 hot work tool steel prepared under alteration of bias voltage from -100 to -1000V by a filtered cathodic vacuum arc (FCVA) deposition. The film structure and  $sp^3/sp^2$  ratio of DLC films were investigated by Raman spectroscopy, x-ray photoelectron spectroscopy (XPS), x-ray photoemission electron microscopy (X-PEEM), and scanning electron microscope (SEM), respectively. Furthermore, the corrosion behavior of the uncoated and DLC coated AISI H13 hot work tool steel was examined in air-saturated 3.5 wt.% NaCl solution with pH 2, 7, and 10 at 27°C by the electrochemical technique. After the corrosion test has completed, SEM and X-PEEM were used to evaluate the corroded area. The results indicated that the corrosion resistance of the DLC coated AISI H13 sample was higher than that of uncoated AISI H13 in term of the corrosion rate at all pHs. In addition, it also found that the DLC coated AISI H13 prepared under -1000 V of bias voltage showed the highest corrosion resistance behavior at all tested samples.

School of Metallurgical Engineering

Academic Year 2012

Student's Signature \_\_\_\_\_

Advisor's Signature \_\_\_\_\_

Co-advisor's Signature \_\_\_\_\_

## กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยฉบับนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี เนื่องจากผู้วิจัยได้รับความช่วยเหลือ คุณดูแลเอาใจใส่อย่างดีจากหลาย ๆ ฝ่าย ทั้งด้านข้อมูล ข้อเสนอแนะ คำปรึกษาแนะนำ การตรวจแก้ไข การติดตามความก้าวหน้าในการดำเนินการวิจัย ผู้วิจัยรู้สึกซาบซึ้งในความกรุณาเป็นอย่างยิ่ง และขอขอบพระคุณเป็นอย่างสูงมา ณ โอกาสนี้

ขอกราบขอบพระคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.พรวิสา วงศ์ปัญญา อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ที่กรุณาให้คำปรึกษา ข้อเสนอแนะ แก้ไข ความรู้ทางวิชาการในด้านต่าง ๆ และแนวคิดที่มีประโยชน์อย่างยิ่งตลอดการทำวิทยานิพนธ์และการทำงานในอนาคต

ขอกราบขอบพระคุณ ดร.ชนรรค์ เอื้อรักสกุล อาจารย์ที่ปรึกษาร่วมวิทยานิพนธ์ ที่กรุณาให้องค์ความรู้ทางวิชาการในด้านแสงซินโครตรอน และสละเวลาในการตรวจทานแก้ไขข้อบกพร่องงานวิจัย ซึ่งมีประโยชน์อย่างยิ่งต่อการวิจัยครั้งนี้

ขอขอบพระคุณ เจ้าหน้าที่ประจำศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี (อาคารเครื่องมือ 6 และ 1) เจ้าหน้าที่ประจำสถานีทดลอง 3.2a 3.2b และ 6a รวมถึงเจ้าหน้าที่ประจำโรงเครื่องมือกล สถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน (องค์การมหาชน) เจ้าหน้าที่ประจำห้องปฏิบัติการวิเคราะห์ความเสียหายและการกัดกร่อนของวัสดุ ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ เพื่อน ๆ พี่ ๆ ทุกคนที่ได้กรุณาให้คำแนะนำและความช่วยเหลือในการใช้เครื่องมือต่าง ๆ ตลอดการทำวิจัยครั้งนี้ให้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

ท้ายสุดนี้ ข้าพเจ้าขอกราบขอบพระคุณ บิดา มารดา ที่ได้ให้กำลังใจ และสนับสนุนการศึกษาเสมอมา ตลอดจนญาติพี่น้องและบุคคลที่ได้ให้ความช่วยเหลืออีกมาก ซึ่งไม่สามารถกล่าวนามได้หมดในที่นี้ สำหรับคุณงามความดีอันใดที่เกิดจากวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ ข้าพเจ้าขอมอบให้แก่บิดา มารดา ครูอาจารย์ และผู้มีพระคุณทุกท่าน ตลอดจนสถาบันการศึกษาอันเป็นที่เคารพ

ณัฐพงศ์ กลขุนทด

## สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อ (ภาษาไทย).....	ก
บทคัดย่อ (ภาษาอังกฤษ).....	ข
กิตติกรรมประกาศ.....	ค
สารบัญ.....	ง
สารบัญตาราง.....	ช
สารบัญรูป.....	ญ
<b>บทที่</b>	
<b>1 บทนำ.....</b>	<b>1</b>
1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหาการวิจัย.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย.....	2
1.3 สมมติฐานของการวิจัย.....	3
1.4 ขอบเขตของการวิจัย.....	3
1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	4
<b>2 ปรีक्षणวรรณกรรมและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....</b>	<b>5</b>
2.1 เหล็กกล้าเครื่องมือสำหรับงานขึ้นรูปร้อน.....	5
2.2 กระบวนการเคลือบผิวด้วยชั้นเคลือบคาร์บอนที่มีสมบัติคลายเพชช.....	7
2.3 สารหล่อลื่น.....	18
2.3.1 สารหล่อลื่นประเภทน้ำมัน.....	20
2.3.2 สารหล่อลื่นประเภทจาระบี.....	21
2.4 การกัดกร่อนของโลหะ.....	22
2.4.1 การกัดกร่อนในสภาวะเปียก.....	22
2.4.2 การกัดกร่อนที่อุณหภูมิสูง.....	26
2.5 การวิเคราะห์คุณสมบัติลักษณะของพื้นผิว.....	28
2.5.1 เอ็กซ์เรย์โฟโตอิมิชันเอเล็กตรอนไมโครสโกปี (X-PEEM).....	28

## สารบัญ (ต่อ)

หน้า

2.5.2	เอ็กซ์เรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโตรสโกปีหรือสเปกโตรสโกปี ของอนุภาคอิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยด้วย รังสีเอ็กซ์ (XPS).....	30
2.5.3	รามานสเปกโตรสโกปี.....	32
2.5.4	กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM).....	34
2.6	การทบทวนวรรณกรรมและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	36
<b>3</b>	<b>วัสดุ อุปกรณ์ สารเคมี ขั้นตอนและวิธีดำเนินการวิจัย.....</b>	<b>38</b>
3.1	วัสดุ อุปกรณ์ และสารเคมี.....	38
3.1.1	วัสดุที่ใช้ในการวิจัย.....	38
3.1.2	อุปกรณ์ที่ใช้ในการวิจัย.....	41
3.1.3	สารเคมีที่ใช้ในการวิจัย.....	55
3.2	ขั้นตอนและวิธีดำเนินการวิจัย.....	55
3.2.1	การเตรียมชิ้นงานก่อนการเคลือบ.....	57
3.2.2	กระบวนการเคลือบผิวด้วยชั้นเคลือบ คาร์บอนที่มีสมบัติคล้ายเพชร.....	59
3.2.3	การทดสอบการกัดกร่อน.....	61
3.2.4	การวิเคราะห์พื้นผิวและการตรวจสอบโครงสร้างของชั้นเคลือบ.....	62
<b>4</b>	<b>ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง.....</b>	<b>63</b>
4.1	การบ่งชี้ลักษณะของชิ้นงานเหล็กกล้าเครื่องมือ AISI H13 ที่เคลือบผิวด้วย ชั้นเคลือบ DLC ภายใต้การเปลี่ยนแปลงศักย์ไฟฟ้าไบแอสด้วยเทคนิค รามานสเปกโตรสโกปี สเปกโตรสโกปีของอนุภาคอิเล็กตรอน ที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอ็กซ์ และเอ็กซ์เรย์ โฟโตมิชชันอิเล็กตรอนไมโครสโกปี.....	63



## สารบัญ (ต่อ)

หน้า

4.2	การวิเคราะห์ตามแนวภาคตัดขวางของเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 ที่เคลือบผิวด้วยชั้นเคลือบ DLC.....	70
4.3	ผลการทดสอบการกัดกร่อนของชิ้นงานเหล็กกล้าเครื่องมือ AISI H13 ที่เคลือบผิวด้วยชั้นเคลือบ DLC และไม่เคลือบ.....	72
4.3.1	พฤติกรรมการกัดกร่อนจากเส้นโค้งโพลาไรเซชัน.....	72
4.3.2	กลไกการกัดกร่อนที่เกี่ยวข้องกับชิ้นงานเหล็กกล้าเครื่องมือที่ เคลือบผิวด้วยชั้นเคลือบ DLC และไม่เคลือบ.....	78
4.4	การบ่งชี้ลักษณะพื้นผิวของชิ้นงานเหล็กกล้าเครื่องมือ AISI H13 ที่เคลือบผิวด้วยชั้นเคลือบ DLC หลังทดสอบการกัดกร่อน.....	82
4.4.1	การวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวของชิ้นงานเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 ที่เคลือบผิวด้วยชั้นเคลือบ DLC และไม่เคลือบ ด้วย SEM.....	82
4.4.2	การวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวของชิ้นงานเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 ที่เคลือบผิวด้วยชั้นเคลือบ DLC ด้วยเทคนิค X-PEEM.....	84
5	สรุปและข้อเสนอแนะการทดลองต่อไป.....	90
5.1	สรุป.....	90
5.2	ข้อเสนอแนะเพื่อการทดลองต่อไป.....	91
	รายการอ้างอิง.....	92
	ภาคผนวก.....	97
	ภาคผนวก ก. การหาค่าศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อน กระแสไฟฟ้าการกัดกร่อน และอัตราการกัดกร่อนของชิ้นงานเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 ที่เคลือบผิวด้วยชั้นเคลือบ DLC และไม่เคลือบผิว.....	97
	ภาคผนวก ข. บทความวิชาการที่ได้รับการตีพิมพ์เผยแพร่.....	101
	ภาคผนวก ค. เทคนิคการอาร์กในระบบสุญญากาศและขั้นตอนการเคลือบ ชั้นเคลือบ DLC ด้วยเทคนิคฟิลเตอร์คาโรติกอาร์ก ในระบบสุญญากาศ.....	116

## สารบัญ (ต่อ)

หน้า

ประวัติผู้เขียน..... 126



## สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
1.1	ส่วนผสมทางเคมีของเหล็กกล้าเครื่องมือสำหรับงานขึ้นรูปร้อน AISI H13.....	2
2.1	คุณสมบัติทางกายภาพของเหล็กกล้าเครื่องมือ AISI H13.....	6
2.2	คุณสมบัติทางกลของเหล็กกล้าเครื่องมือสำหรับงานขึ้นรูปร้อน AISI H13.....	7
2.3	การเปรียบเทียบคุณสมบัติของคาร์บอนอสถฐานกับเพชรและกราฟไฟต์.....	9
2.4	ค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวตามความร้อน (the coefficient of thermal expansion) ของวัสดุต่าง ๆ ที่เกี่ยวข้อง.....	9
2.5	ข้อดีและข้อเสียของสารหล่อลื่นประเภทน้ำมัน.....	21
2.6	ข้อดีและข้อเสียของสารหล่อลื่นประเภทจาระบี.....	21
3.1	ส่วนผสมทางเคมีของเหล็กกล้าเครื่องมือสำหรับงานขึ้นรูปร้อน AISI H13.....	38
3.2	จำนวนชิ้นงานและเงื่อนไขที่ใช้ในการวิจัย.....	39
3.3	ค่าความแข็งของเหล็กกล้าเครื่องมือสำหรับงานขึ้นรูปร้อน AISI H13 ก่อนและหลังการอบชุบทางความร้อน.....	59
3.4	ตัวแปรควบคุมในการเคลือบชั้นเคลือบ DLC.....	60
3.5	ค่าความแข็งระดับนาโนเมตรของชิ้นงานที่เคลือบผิว (DLC/Ti/AISI H13) และไม่เคลือบผิว (Uncoated H13).....	61
4.1	โครงสร้าง ตำแหน่งจุดยอดแหลม และปริมาณสัดส่วน โครงสร้างของชั้นเคลือบ DLC ที่ได้จากการคำนวณพื้นที่ได้.....	69
4.2	ค่าความแข็งระดับนาโนเมตรของชิ้นงานที่เคลือบผิว (DLC/Ti/AISI H13) และไม่เคลือบผิว (Uncoated H13).....	69
4.3	ค่าที่ได้จากเส้นโค้งโพลาริเซชันของเหล็กกล้าเครื่องมือ AISI H13 ที่เคลือบผิวด้วยชั้นเคลือบ DLC (DLC coated) และไม่เคลือบผิว (uncoated).....	77
ก.1	ค่าน้ำหนักกรัมสมมูลและความหนาแน่นของเหล็กกล้าเครื่องมือ AISI H13 และชั้นเคลือบ DLC.....	99

## สารบัญตาราง (ต่อ)

ตารางที่	หน้า
ก.2	
<p>ค่าศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อน กระแสไฟฟ้าการกัดกร่อน และอัตราการกัดกร่อนของ                      เหล็กกล้าเครื่องมือ AISI H13 ที่เคลือบผิวด้วยชั้นเคลือบ DLC และไม่เคลือบผิว                      ในสารละลายโซเดียมคลอไรด์ ความเข้มข้น 3.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก                      ที่พีเอช 2..... 99</p>	
ก.3	
<p>ค่าศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อน กระแสไฟฟ้าการกัดกร่อน และอัตราการกัดกร่อนของ                      เหล็กกล้าเครื่องมือ AISI H13 ที่เคลือบผิวด้วยชั้นเคลือบ DLC และไม่เคลือบผิว                      ในสารละลายโซเดียมคลอไรด์ ความเข้มข้น 3.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก                      ที่พีเอช 7..... 100</p>	
ก.4	
<p>ค่าศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อน กระแสไฟฟ้าการกัดกร่อน และอัตราการกัดกร่อนของ                      เหล็กกล้าเครื่องมือ AISI H13 ที่เคลือบผิวด้วยชั้นเคลือบ DLC และไม่เคลือบผิว                      ในสารละลายโซเดียมคลอไรด์ ความเข้มข้น 3.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก                      ที่พีเอช 10..... 10</p>	



## สารบัญรูป

รูปที่		หน้า
2.1	เหล็กกล้าเครื่องมือสำหรับงานขึ้นรูปร้อน AISI H13 ที่ใช้ในการวิจัย.....	6
2.2	แผนภาพการเคลือบชั้นเคลือบ DLC ด้วยเทคนิคไอทางเคมี.....	10
2.3	แผนภาพการเคลือบชั้นเคลือบ DLC ด้วยเทคนิคไอออน.....	11
2.4	แผนภาพการเคลือบชั้นเคลือบ DLC ด้วยเทคนิค closed field unbalanced magnetron sputter ion plating.....	12
2.5	แผนภาพเทคนิคฟิลเตอร์คาโรติกอาร์กในระบบสุญญากาศ.....	15
2.6	ภาพแสดงขดลวดสนามแม่เหล็กไฟฟ้าแบบ closed-architecture filters.....	16
2.7	ภาพแสดงขดลวดสนามแม่เหล็กไฟฟ้าแบบ opened -architecture filters ที่ถูกติดตั้งเข้ากับแหล่งกำเนิดคาโรติกอาร์ก.....	16
2.8	ขดลวดทองแดงก่อนตัด (ซ้าย) และหลังตัด โค้ง 90 องศา (ขวา).....	17
2.9	ฟิล์มสารหล่อลื่นระหว่างระนาบแรงเฉือนของชิ้นส่วนที่กำลังเคลื่อนที่.....	19
2.10	แผนภาพการวัดกระแสไฟฟ้าการกัดกร่อน และศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อน โดยเครื่องโพเทนชิโอสแตท.....	23
2.11	กราฟศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อนและความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าการกัดกร่อน.....	24
2.12	ส่วนต่าง ๆ ที่สำคัญของเส้นโค้งโพลาไรเซชันของเหล็กกล้าไร้สนิม ที่ทดสอบการกัดกร่อนในสารละลายที่มีและไม่มีคลอไรด์ไอออน.....	26
2.13	ลักษณะโลหะที่เกิดออกไซด์ (ซ้าย) และซัลไฟด์ (ขวา).....	27
2.14	แสดงการกัดกร่อนของคลอไรด์ไอออนที่ต่อเหล็กกล้าไร้สนิม AISI 304.....	28
2.15	แสดงแผนภาพของ X-PEEM.....	30
2.16	แผนภาพการทำงานของ XPS.....	31
2.17	แผนภาพระบบการทำงานของรามานสเปกโตรสโกปี.....	33
2.18	รามานสเปกตรัมของชั้นเคลือบ DLC.....	33
2.19	แผนภาพการทำงานของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด.....	35

## สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
3.1	เหล็กกล้าเครื่องมือสำหรับงานขึ้นรูปร้อน AISI H13 ก่อนตัด (บน) และหลังตัด (ล่าง)..... 39
3.2	โครงสร้างจุลภาคของเหล็กกล้าเครื่องมือสำหรับงานขึ้นรูปร้อน AISI H13 หลังการขึ้นรูปในสภาพปกติ (ก่อนอบชุบทางความร้อน)..... 40
3.3	โครงสร้างจุลภาคของเหล็กกล้าเครื่องมือสำหรับงานขึ้นรูปร้อน AISI H13 หลังผ่านการอบชุบทางความร้อนที่อุณหภูมิ 1025 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที..... 41
3.4	เครื่องตัดโลหะประเภท EDW WIRECUT..... 42
3.5	เครื่องขัดพื้นผิวชิ้นงาน 2 หัว แบบหยาบชนิดจานหมุน..... 42
3.6	เครื่องขัดพื้นผิวชิ้นงานพื้นผิว 2 หัว แบบละเอียดชนิดจานหมุน..... 43
3.7	เตาอบชุบทางความร้อน..... 44
3.8	เครื่องล้างชิ้นงานแบบอัลตราโซนิคส์..... 45
3.9	เครื่องกรองไอออนในน้ำ..... 46
3.10	ตู้ดูดความชื้นแบบแห้ง (บน) และแบบใช้สารเคมี (ล่าง)..... 47
3.11	กระดาษทรายที่ใช้สำหรับเครื่องขัดแบบหยาบ..... 48
3.12	เครื่องเคลือบ (ชั้นเคลือบ DLC) ฟิลเตอร์คาร์บอนิกอาร์คในระบบสุญญากาศ..... 49
3.13	เครื่องโพเทนชิโอสแตทสำหรับทดสอบการกัดกร่อน..... 50
3.14	อิเล็กโตรดอ้างอิง (ซ่าย) และแท่งกราฟไฟต์ อิเล็กโตรดกระแส (ขวา)..... 51
3.15	ชุดเครื่องมือวัดค่าพีเอชของสารละลาย..... 51
3.16	ชุดอุปกรณ์ในการเตรียมและเก็บสารละลายเคมี..... 52
3.17	เครื่อง XPS (ซ่าย) และ X-PEEM (ขวา)..... 53
3.18	กล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสง..... 54
3.19	กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด..... 54
3.20	แผนภาพแสดงขั้นตอนและการดำเนินการวิจัย..... 56

## สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
3.21	แผนภาพขั้นตอนการอบชุบด้วยความร้อนของเหล็กกล้าเครื่องมือ สำหรับงานขึ้นรูปร้อน AISI H13..... 57
3.22	เครื่องวัดค่าความแข็งแบบ Rockwell C scale..... 58
3.23	เครื่องเคลือบฟิล์มไททานเนียมแบบสปีดเตอริง (ซ้าย) และเครื่องควบคุมกำลังไฟฟ้าของระบบสปีดเตอริง (ขวา)..... 60
3.24	เครื่องทดสอบความแข็งระดับนาโนเมตร..... 61
4.1	รามานสเปกตรัมของชั้นเคลือบ DLC ที่เตรียมด้วยเทคนิคฟิลเตอร์คาโรดิกอาร์ก ในระบบสุญญากาศภายใต้การเปลี่ยนแปลงศักย์ไฟฟ้าไบแอส..... 67
4.2	ตำแหน่งของจีพีคและค่าความแข็งกับศักย์ไฟฟ้าไบแอส..... 68
4.3	C1s XPS สเปกตรัมของชั้นเคลือบ DLC ภายใต ศักย์ไฟฟ้าไบแอส -100 และ -1000 โวลต์..... 68
4.4	C K-edge XAS สเปกตรัมของชั้นเคลือบ DLC ภายใต ศักย์ไฟฟ้าไบแอส -100 และ -1000 โวลต์..... 70
4.5	แสดงภาพตัดขวางของเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 ที่เคลือบผิวด้วย ชั้นเคลือบ DLC ที่กำลังขยาย 3,500X..... 71
4.6	แสดงภาพตัดขวางของเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 ที่เคลือบผิวด้วยชั้นเคลือบ DLC โดยใช้เทคนิค EDS ในการตรวจสอบ..... 72
4.7	แสดงเส้นโค้งโพลาริเซชันของชิ้นงานเหล็กกล้าที่ไม่เคลือบผิวด้วยชั้นเคลือบ DLC ภายใตศักย์ไฟฟ้า -100 และ -1000 โวลต์ ในสารละลายโซเดียมคลอไรด์ ความเข้มข้น 3.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ที่พีเอช 2 7 และ 10..... 74
4.8	แผนภาพแสดงการกัดกร่อนของชั้นเคลือบ DLC..... 81
4.9	ลักษณะพื้นผิวที่ถูกกัดกร่อนของเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 ที่เคลือบผิวด้วยชั้นเคลือบ DLC และไม่เคลือบ ในสารละลายโซเดียมคลอไรด์ ความเข้มข้น 3.5 เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนัก ที่พีเอช 2 7 และ 10 ตามลำดับ ที่กำลังขยาย 1,000X..... 83

## สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.10	สเปกตรัม XAS ของ C <i>K-edge</i> ของชิ้นงานเหล็กกล้าที่เคลือบด้วยชั้นเคลือบ DLC ภายใต้ศักย์ไฟฟ้าไบแอส -100 และ -1000 โวลต์ ที่ผ่านการทดสอบการกัดกร่อนในสารละลายโซเดียมคลอไรด์ ความเข้มข้น 3.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ที่พีเอช 2..... 87
4.11	สเปกตรัม XAS ของ O <i>K-edge</i> ของชิ้นงานเหล็กกล้าที่เคลือบด้วยชั้นเคลือบ DLC ภายใต้ศักย์ไฟฟ้าไบแอส -100 และ -1000 โวลต์ ที่ผ่านการทดสอบการกัดกร่อนในสารละลายโซเดียมคลอไรด์ ความเข้มข้น 3.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ที่พีเอช 2..... 88
4.12	สเปกตรัม XAS ของ Ti <i>L-edge</i> ของชิ้นงานเหล็กกล้าที่เคลือบด้วยชั้นเคลือบ DLC ภายใต้ศักย์ไฟฟ้าไบแอส -100 และ -1000 โวลต์ ที่ผ่านการทดสอบการกัดกร่อนในสารละลายโซเดียมคลอไรด์ ความเข้มข้น 3.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ที่พีเอช 2..... 89
ก.1	วิธีการหาค่าศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อน กระแสไฟฟ้าการกัดกร่อน และอัตราการกัดกร่อนจากเส้นโค้ง โพลาริเซชัน..... 98
ข. 1.1	สวิตช์เปิด/ปิด ตัวแสดงสถานะของปั๊ม..... 110
ข. 1.2	D-sub pin และตัวควบคุมปั๊ม..... 110
ข. 2	สวิตช์ ON/OFF ระบบน้ำหล่อเย็น..... 111
ข. 3.1	สวิตช์เปิด/ปิด เครื่องจ่ายศักย์ไฟฟ้าไบแอส..... 112
ข. 3.2	สวิตช์ ON/OFF และปุ่มหมุนปรับศักย์ไฟฟ้า..... 112
ข. 4.1	เครื่อง Plasma Arc Power Supply..... 113
ข. 4.2	แผงควบคุมพัลส์ในการอาร์ค (Arduino Diecimila) และสวิตช์ ON/OFF..... 113
ข. 5	วาล์วเปิด/ปิด ก๊าซไนโตรเจน..... 115
ข. 6	ฉนวนเซรามิกส์และบริเวณที่ต้องเคลือบด้วยคินสอ 2B..... 116
ข. 7	ตำแหน่งในการวัดการนำไฟฟ้าด้วยมิเตอร์วัดไฟฟ้า..... 116



# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหาการวิจัย

เป็นที่ทราบดีว่าเทคโนโลยีทางด้านพื้นผิว (surface technology) เช่น การเคลือบไอทางกายภาพ (physical vapor deposition, PVD) การเคลือบไอทางเคมี (chemical vapor deposition, CVD) พลาสมาไนไตรด์ (plasma nitride) และคาโทดิกอาร์ก (cathodic arc) มีบทบาทสำคัญในการพัฒนากระบวนการเคลือบผิวโลหะในปัจจุบัน โดยเฉพาะสำหรับชิ้นส่วนต่าง ๆ ที่ต้องการพื้นผิวเรียบ แข็ง ด้านทานต่อการขีดข่วน (scratch resistance) การสึกหรอ (wear resistance) หรือแม้กระทั่งด้านทานต่อการกัดกร่อน (corrosion resistance) ตัวอย่างชิ้นส่วนวิศวกรรมที่ใช้เทคโนโลยีพื้นผิวมีตั้งแต่ขนาดเล็ก เช่น ฮาร์ดดิสก์ (hard disk) ซึ่งเน้นสมบัติพื้นผิวที่ต้องเรียบและแข็งแรงพิเศษ เพื่อให้เก็บข้อมูลได้ถูกต้องแม่นยำและไม่เสียหายได้ง่ายหรือแม้กระทั่งชิ้นส่วนที่มีขนาดใหญ่ที่ต้องรับภาระกรรมทางกลและความร้อนสูง เช่น แม่พิมพ์ ชิ้นส่วนเครื่องมือกลต่าง ๆ เป็นต้น

เหล็กกล้าเครื่องมือสำหรับงานขึ้นรูปร้อน (hot work tool steel) มีความสำคัญต่ออุตสาหกรรมการผลิตชิ้นส่วนทางวิศวกรรม เช่น แม่พิมพ์โลหะ (die casting) แม่พิมพ์อัดเส้นร้อน (hot extrusion) ลูกรีดโลหะร้อน (hot roller) โดยเหล็กกล้าเครื่องมือขึ้นรูปร้อนสามารถทนอุณหภูมิได้สูงประมาณ 600 องศาเซลเซียส ซึ่งเหล็กกล้าเครื่องมือที่นิยมใช้ทั่วไป ได้แก่ เหล็กกล้าเครื่องมือขึ้นรูปร้อนเกรด AISI H13 AISI H10 และ AISI L6 เป็นต้น ในการออกแบบแม่พิมพ์ที่คืนเป็นเบื้องหลังความสำเร็จในการผลิตชิ้นส่วนทางวิศวกรรม ดังนั้นการเลือกใช้เหล็กกล้าเครื่องมือขึ้นรูปร้อนให้เหมาะสมกับการใช้งานจึงมีความสำคัญอย่างยิ่ง

โดยพิจารณาจากลักษณะการใช้งานเหล็กกล้าเครื่องมือสำหรับงานขึ้นรูปร้อนมีการใช้งานที่ต้องรับแรงที่เป็นวัฏจักร เกิดการเสียดสี สูญเสียเนื้อโลหะที่ผิว นำไปสู่การสึกหรอ (wear) และในบางกรณีที่มีการใช้ในสภาวะที่สัมผัสกับสารหล่อลื่นทั้งแบบของเหลวและผง ดังนั้นจะส่งผลให้เกิดการกัดกร่อนที่พื้นผิวได้ง่ายขึ้น ทำให้ผลิตภัณฑ์มีคุณภาพไม่เป็นไปตามต้องการและเหล็กกล้าเครื่องมือหรือแม่พิมพ์มีอายุการใช้งานสั้นลง ทำให้เสียค่าใช้จ่ายสำหรับการซ่อมแซมเพิ่มมากขึ้น อย่างไรก็ตามปัญหาดังกล่าวสามารถแก้ไขได้โดยการปรับปรุงพื้นผิว (surface modification) โดยวิธีการปรับปรุงพื้นผิวแบบดั้งเดิมที่นิยมใช้ในประเทศไทย ได้แก่ คาร์บูไรซิง (carburizing) คาร์โบไนไตรด์ (carbonitriding) และไนไตรด์ (nitriding) เป็นต้น อย่างไรก็ตามในปัจจุบันมี

กระบวนการปรับปรุงพื้นผิวแบบใหม่เกิดขึ้น ซึ่งนิยมใช้ในภาคอุตสาหกรรมของประเทศ ไทย เช่น พลาสมาไนไตรดิง (plasma nitriding) การเคลือบไอทางกายภาพ (Physical Vapor Deposition, PVD) การเคลือบไอทางเคมี (Chemical Vapor Deposition, CVD) และการเคลือบชั้นเคลือบคาร์บอนที่มีสมบัติคล้ายเพชร (Diamond Like Carbon, DLC) ซึ่งเป็นกระบวนการที่สะอาด ปลอดภัย และให้ชั้นเคลือบที่มีคุณสมบัติเชิงกลที่ดี แต่ยังคงต้องมีการทำวิจัยเพิ่มเติมเพื่อให้เหมาะสมกับการใช้งานจริง

ดังนั้นเพื่อปรับปรุงคุณภาพของแม่พิมพ์โลหะขึ้นรูปร้อนให้มีการใช้งานได้ดีขึ้น โดยเฉพาะในระหว่างการใช้งานขึ้นรูปที่ต้องสัมผัสกับสภาวะที่ก่อให้เกิดการกัดกร่อนได้ง่าย ในการทำงานวิจัยนี้จึงได้เลือกวิธีการปรับปรุงแม่พิมพ์โลหะขึ้นรูปร้อนด้วยการเคลือบชั้นเคลือบ DLC โดยวัสดุที่เลือกเป็นเหล็กกล้าเครื่องมือสำหรับงานขึ้นรูปร้อน เกรด AISI H13 เพื่อศึกษาเกี่ยวกับพฤติกรรม ความต้านทานการกัดกร่อนด้วยเทคนิคทางไฟฟ้าเคมี ส่วนผสมทางเคมีของเหล็กกล้าเครื่องมือ สำหรับงานขึ้นรูปร้อนที่ใช้ในงานวิจัยแสดงดังตารางที่ 1.1 เทคนิคที่ใช้ในการเคลือบชั้นเคลือบ DLC คือ เทคนิคฟิลเตอร์คาโทดิกอาร์คในระบบสุญญากาศ (filtered cathodic vacuum arc, FCVA) ซึ่งเป็นกระบวนการเคลือบผิวที่ช่วยเพิ่มความแข็ง และลดสัมประสิทธิ์แรงเสียดทานที่ผิวนอกจากนี้ยังปรับปรุงสมบัติความต้านทานการกัดกร่อน อย่างไรก็ตามงานวิจัยที่ผ่านมาส่วนใหญ่ที่เกี่ยวกับชั้นเคลือบ DLC ได้มุ่งเน้นไปในทิศทางที่เพิ่มความต้านทานการเสียดสีและความต้านทาน การสึกหรอโดยยังขาดการศึกษาเกี่ยวกับสมบัติความต้านทานการกัดกร่อน ดังนั้นเพื่อตอบสนอง จุดมุ่งหมายหลักของกระบวนการปรับปรุงพื้นผิว การวิจัยครั้งนี้จึงได้จัดทำขึ้นเพื่อศึกษาสมบัติดังกล่าว ทำให้ได้มาซึ่งข้อมูลพื้นฐานที่เป็นประโยชน์ในการพัฒนาประสิทธิภาพกระบวนการผลิตให้ สมบูรณ์มากยิ่งขึ้นต่อไปในอนาคต

ตารางที่ 1.1 ส่วนผสมทางเคมีของเหล็กกล้าเครื่องมือสำหรับงานขึ้นรูปร้อน AISI H13

Element	C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	V
Wt. %	0.32-0.45	0.20-0.25	0.80-1.20	4.75-5.50	0.30 max	1.10-1.75	0.80-1.20

## 1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

1.2.1 เพื่อหาเงื่อนไขที่เหมาะสมในการสร้างชั้นเคลือบ DLC

1.2.2 เพื่อศึกษาพฤติกรรมการกัดกร่อนของเหล็กกล้าเครื่องมือสำหรับงานขึ้นรูปร้อน AISI H13 ทั้งก่อนและหลังการเคลือบผิวด้วยชั้นเคลือบ DLC ด้วยเทคนิคทางเคมีไฟฟ้า ใน

สารละลายโซเดียมคลอไรด์ ความเข้มข้น 3.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ที่ค่าความเป็นกรด-ด่าง (พีเอช) 2.7 และ 10 ตามลำดับ

1.2.3 เพื่อศึกษาการเปลี่ยนแปลงลักษณะของเหล็กกล้าเครื่องมือสำหรับงานขึ้นรูปร้อน AISI H13 ทั้งก่อนและหลังการเคลือบผิวด้วยชั้นเคลือบ DLC โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด เทคนิครามานสเปกโตรสโกปี สเปกโตรสโกปีของอนุภาคอิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอ็กซ์ และเอ็กซ์เรย์โฟโตมิชชันอิเล็กตรอนไมโครสโกปี

### 1.3 สมมติฐานของการวิจัย

1.3.1 ค่าศักย์ไฟฟ้าไบแอสที่แตกต่างกันในการเคลือบผิวด้วยชั้นเคลือบ DLC อาจมีผลต่อพฤติกรรมการกัดกร่อน การยึดเกาะระหว่างชั้นเคลือบกับวัสดุพื้น และสมบัติเชิงกล โดยศักย์ไฟฟ้าไบแอสอาจเป็นตัวแปรหนึ่งที่ทำให้โครงสร้างของชั้นเคลือบแตกต่างกัน

1.3.2 การกัดกร่อนของชิ้นงานเหล็กกล้าเครื่องมือสำหรับงานขึ้นรูปร้อน AISI H13 ที่ไม่ผ่านการเคลือบและที่ผ่านการเคลือบผิวด้วยชั้นเคลือบ DLC ในสารละลายโซเดียมคลอไรด์ ความเข้มข้น 3.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ในสภาวะความเป็นกรด (พีเอช 2) กลาง (พีเอช 7) และด่าง (พีเอช 10) อาจมีพฤติกรรมที่ต่างกัน

### 1.4 ขอบเขตของการวิจัย

1.4.1 ชิ้นงานหรือวัสดุพื้น (substrate) ที่ถูกนำมาเคลือบผิวในงานวิจัยครั้งนี้ คือเหล็กกล้าเครื่องมือสำหรับงานขึ้นรูปร้อน เกรด AISI H13

1.4.2 เทคโนโลยีที่ใช้เพื่อปรับปรุงพื้นผิว (surface modification technology) คือ เทคนิคฟิลเตอร์คาโทดิกอาร์กในระบบสุญญากาศ (filtered cathodic vacuum arc technique, FCVA) โดยชั้นเคลือบที่ได้จากเทคนิคดังกล่าว คือ ชั้นเคลือบคาร์บอนที่มีสมบัติคล้ายเพชร (diamond-like carbon, DLC) อย่างไรก็ตามการเคลือบผิวด้วยเทคนิคฟิลเตอร์คาโทดิกอาร์กในระบบสุญญากาศมีตัวแปรสำคัญที่ต้องควบคุมดังนี้

- ก) ค่าความดัน
- ข) อุณหภูมิวัสดุพื้น
- ค) เวลาที่ใช้ในการเคลือบ
- ง) ศักย์ไฟฟ้าการอาร์กและศักย์ไฟฟ้าไบแอส (bias voltage)
- จ) ความถี่ (frequency) และรอบการทำงาน (duty cycle) ในการอาร์ก

1.4.3 เหล็กกล้าเครื่องมือสำหรับงานขึ้นรูปร้อนที่ผ่านการเคลือบผิวด้วยชั้นเคลือบ DLC ตามหัวข้อ 1.4.2 จะถูกนำไปศึกษาและวิเคราะห์เกี่ยวกับชั้นเคลือบตามหัวข้อดังต่อไปนี้

ก) การวิเคราะห์พื้นผิวชั้นเคลือบ (surface characterization) ด้วย เทคนิครามาน สเปกโตรสโกปี (Raman spectroscopy) เอ็กซ์เรย์โฟโตอิมิชชันอิเล็กตรอนเปกโตรสโกปี (x-ray photoemission electron microscopy, X-PEEM) สเปกโตรสโกปีของอนุภาคอิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอกซ์ (x-ray photoelectron spectroscopy, XPS) และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope, SEM)

ข) ความต้านทานต่อการกัดกร่อน (corrosion resistance) โดยวิธี electrochemical potentiostat ตามหลักเคมีไฟฟ้า เพื่อศึกษาพฤติกรรมการกัดกร่อนในสิ่งแวดล้อมแบบเปียก (wet corrosion) ในสารละลายโซเดียมคลอไรด์ ความเข้มข้น 3.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ที่พีเอช 2.7 และ 10 ตามลำดับ ณ อุณหภูมิห้อง

## 1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1.5.1 เข้าใจถึงพฤติกรรมการกัดกร่อนของเหล็กกล้าเครื่องมือสำหรับงานขึ้นรูปร้อน AISI H13 ทั้งก่อนและหลังการเคลือบผิวด้วยชั้นเคลือบ DLC

1.5.2 เข้าใจค่าความเป็นกรด-ด่างของสารละลายที่มีผลต่อพฤติกรรมการกัดกร่อนของเหล็กกล้าเครื่องมือสำหรับงานขึ้นรูปร้อน AISI H13 ทั้งก่อนและหลังการเคลือบผิวด้วยชั้นเคลือบ DLC

1.5.3 สามารถนำแสงซินโครตรอนมาประยุกต์ใช้กับงานวิจัยทางด้านโลหะวิทยาได้ เช่น การตรวจสอบวิเคราะห์โครงสร้างและส่วนผสมทางเคมีของชั้นเคลือบ DLC ที่เคลือบบนเหล็กกล้าเครื่องมือสำหรับงานขึ้นรูปร้อนทั้งก่อนและหลังจากทดสอบการกัดกร่อน ถือว่าเป็นการนำเอาเทคนิคขั้นสูงมาช่วยวิเคราะห์ในงานวิศวกรรมพื้นผิวที่ต้องการความละเอียด ซึ่งก่อให้เกิดองค์ความรู้ใหม่เกิดขึ้นในการวิจัยทางการประยุกต์ใช้แสงซินโครตรอนและโลหะวิทยา

## บทที่ 2

### ปรีทัศน์วรรณกรรมและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

การวิจัยครั้งนี้ประกอบด้วยทฤษฎีที่เกี่ยวข้องกับเหล็กกล้าเครื่องมือสำหรับงานขึ้นรูปร้อน AISI H13 กระบวนการเคลือบผิวด้วยชั้นเคลือบ DLC สารหล่อลื่น การกัดกร่อนของโลหะ การวิเคราะห์คุณลักษณะของพื้นผิว และทบทวนวรรณกรรมและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง ซึ่งในการวิจัยยังได้มีการประยุกต์ใช้แสงซินโครตรอนเพื่อช่วยในการวิเคราะห์พื้นผิวของชั้นเคลือบ โดยสามารถอธิบายได้ดังนี้

#### 2.1 เหล็กกล้าเครื่องมือสำหรับงานขึ้นรูปร้อน

เหล็กกล้าเครื่องมือสำหรับงานขึ้นรูปร้อนเป็นเหล็กกล้าเครื่องมือที่เกี่ยวข้องกับการใช้งานที่อุณหภูมิสูง เช่น แม่พิมพ์ขึ้นรูปร้อน หล่อแบบฉีด อัดขึ้นรูปร้อน งานตัดร้อน เป็นต้น สิ่งสำคัญคือเหล็กกล้าเครื่องมือจะต้องรักษาสมบัติความแข็งที่อุณหภูมิสูงได้ดี ด้านงานต่อการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิ การอ่อนตัวที่อุณหภูมิสูงและมีความเหนียวที่ดี วัสดุผสมที่ส่งเสริมให้เหล็กกล้าเครื่องมือมีคุณสมบัติดังกล่าว ได้แก่ โครเมียม (Cr) โมลิบดีนัม (Mo) และวานาเดียม (V) สำหรับการวิจัยครั้งนี้ได้เลือกเหล็กกล้าเครื่องมือสำหรับงานขึ้นรูปร้อน เกรด AISI H13 อันเนื่องมาจากเหล็กกล้ากลุ่มนี้สามารถนำมาใช้งานอย่างกว้างขวางในภาคอุตสาหกรรมที่ใช้ทำแม่พิมพ์ขึ้นรูปร้อนทุกชนิด ทั้งงานขึ้นรูปโลหะ พลาสติก และแก้ว อีกทั้งยังเหมาะกับการทำไบเมทัลลิกเหล็กหนา ซึ่งมีส่วนผสมทางเคมี คือ C: 0.32-0.45% Si: 0.80-1.20% Mn: 0.20-0.25% Cr: 4.75-5.50% Mo: 1.10-1.75% Ni: 0.30% max และ V: 0.80-1.20% ตามลำดับ (Roberts, G.A., 1998) ลักษณะของเหล็กกล้าเครื่องมือสำหรับงานขึ้นรูปร้อนที่ใช้ในการวิจัยแสดงดังรูปที่ 2.1 สำหรับตารางที่ 2.1 และ 2.2 แสดงคุณสมบัติทางกายภาพและทางกลของเหล็กกล้าเครื่องมือขึ้นรูปร้อน AISI H13



รูปที่ 2.1 เหล็กกล้าเครื่องมือสำหรับงานขึ้นรูปร้อน AISI H13 ที่ใช้ในการวิจัย

ตารางที่ 2.1 คุณสมบัติทางกายภาพของเหล็กกล้าเครื่องมือ AISI H13 (Thai-German special steel canter, 2010)

คุณสมบัติ	อุณหภูมิทดสอบ			
การนำความร้อน (W/m·K)	20°C	350°C	700°C	
สภาพอ่อน	27.2	30.5	33.4	
สภาพชุบแข็งและอบคืนตัว	25.5	27.6	30.3	
สัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนระหว่าง 20°C ถึง (10 <sup>-6</sup> m/m·K)	อุณหภูมิทดสอบ			
	100°C	200°C	300°C	400°C
	10.9	11.9	12.3	12.7
	500°C	600°C	700°C	-
	13.0	13.3	13.5	
สัมประสิทธิ์การยืดตัว (10 <sup>3</sup> N/mm <sup>2</sup> = GPa)	อุณหภูมิทดสอบ			
	200°C	400°C	800°C	
	224.9	213	124	
ความจุความร้อนที่ 100°C (J/g·°C)	0.44			
ความหนาแน่น (g/cm <sup>3</sup> )	7.85			
สภาพทางแม่เหล็ก	ซึมซับ			

ตารางที่ 2.2 คุณสมบัติทางกลของเหล็กกล้าเครื่องมือสำหรับงานขึ้นรูปร้อน AISI H13 (Thai-German special steel canter, 2010)

ค่าความแข็งแรง (Hot tensile strength)		อุณหภูมิทดสอบ							
		20 °C	200 °C	300 °C	400 °C	500 °C	600 °C		
0.2 % Y.S. (N/mm <sup>2</sup> = MPa)	min	1240	1150	1070	940	750	400		
	max	1370	1320	1240	1130	910	590		
U.T.S. (N/mm <sup>2</sup> )	min	1420	1370	1290	1180	990	640		
	max	1560	1530	1425	1320	1130	800		
% R.A.	min	29	29	29	32	35	48		
	max	45	45	45	53	59	77		
ค่าสัมประสิทธิ์การยืด ตัว E in N/mm <sup>2</sup> (×1000)		อุณหภูมิทดสอบ							
		20 °C	100 °C	200 °C	300 °C	400 °C	500 °C	600 °C	700 °C
ชุบแข็งและอบคืนตัวให้ ความแข็งที่ 43 HRC และทดสอบที่อุณหภูมิ		216	212	206	200	193	185	174	161
อบอ่อนและทดสอบที่ 20 °C		217							
ชุบแข็งและทดสอบที่ 20 °C		208							

## 2.2 กระบวนการเคลือบผิวด้วยชั้นเคลือบคาร์บอนที่มีสมบัติคล้ายเพชร

กระบวนการเคลือบชั้นเคลือบคาร์บอนที่มีสมบัติคล้ายเพชร (diamond-like carbon, DLC) เกิดขึ้นขณะที่อะตอมของคาร์บอนหรือโมเลกุลของก๊าซไฮโดรคาร์บอนถูกทำให้กลายเป็นไอออน (ionize) หรือสลายตัว (decompose) ในพลาสมาที่เป็นอะตอมหรือไอออนแล้วเกิดการถ่ายโอนผ่านสุญญากาศหรือก๊าซความดันต่ำ (plasma) ไปเคลือบบนผิวของวัสดุพื้น (substrate) หรือชิ้นงาน ซึ่งชั้นเคลือบคาร์บอนที่มีสมบัติคล้ายเพชรที่ได้จากกระบวนการดังกล่าวสามารถจำแนกออกได้ 2 กลุ่ม ขึ้นอยู่กับองค์ประกอบของไฮโดรเจนในชั้นเคลือบ ดังนี้

1. กลุ่มมีไฮโดรเจนเป็นองค์ประกอบ (hydrogenated diamond-like carbon or hydrogenated tetrahedral amorphous carbon; ta-C:H)
2. กลุ่มไม่มีไฮโดรเจนเป็นองค์ประกอบ (non-hydrogenated diamond-like carbon or hydrogen-free tetrahedral amorphous carbon; ta-C)

ชั้นเคลือบคาร์บอนที่มีสมบัติคล้ายเพชรเป็นชั้นเคลือบที่ประกอบด้วยโครงสร้างของอะตอมคาร์บอนที่มีลักษณะรูปร่างของโครงสร้างผลึกที่ไม่แน่นอนหรืออสัณฐาน (amorphous carbon) ปกติไม่มีลักษณะเด่นทางด้านโครงสร้างผลึก โครงสร้างประกอบไปด้วยพันธะที่ผสมกันระหว่างแกรไฟต์ ( $sp^2$  carbon bonds) และเพชร ( $sp^3$  carbon bonds) การควบคุมคุณสมบัติของชั้นเคลือบให้มีคุณภาพที่ดีขึ้นอยู่กับตัวแปรต่าง ๆ เช่น ค่าศักย์ไฟฟ้า (voltage) ศักย์ไฟฟ้าไบแอส (bias voltage) พลังงานไอออนของคาร์บอน (carbon ions energy) ความหนาแน่นไอออน (ion density) และอุณหภูมิของวัสดุพื้นขณะทำการเคลือบ ชั้นเคลือบคาร์บอนที่มีสมบัติคล้ายเพชรมีคุณสมบัติที่ดีบางประการที่คล้ายกับเพชร เช่น ความแข็ง โมดูลัสของสภาพยืดหยุ่น และความเหนียวต่อการทำปฏิกิริยาทางเคมี แต่ด้วยเหตุผลดังกล่าวชั้นเคลือบคาร์บอนที่มีสมบัติคล้ายเพชรจะได้มาในลักษณะที่เป็นชั้นเคลือบหรือฟิล์มบางซึ่งไม่มีขอบเกรน โดยคุณสมบัติทั่วไปของชั้นเคลือบคาร์บอนแต่ละรูปฟอร์มและวัสดุต่าง ๆ ได้มีการแสดงดังตารางที่ 2.3 (Robertson, J., 2002) และ 2.4 (Marques, F.C., Lacerda, R. G., and Champi, A., 2003; Wei, C., and Yen, J.Y., 2007)

ปัจจุบันการเคลือบชั้นเคลือบคาร์บอนที่มีสมบัติคล้ายเพชรได้ถูกพัฒนาให้มีหลากหลายวิธี ได้แก่ การเคลือบด้วยไอทางเคมี การเคลือบด้วยลำไอออน การเคลือบแบบสปัตเตอริง แมกนีตรอนสปัตเตอริงแบบพลังงานกระตุ้นสูง และคาโธดิกอาร์ก เป็นต้น (Strondl, C., Carvalho, N.M., Hosson, J.Th.M.D., and Kolk, G.J.V.D., 2003; Lu, Z.G., Chung, C.Y., 2008; Grill, A., 1999; Anders, A., 2008)



ตารางที่ 2.3 การเปรียบเทียบคุณสมบัติของคาร์บอนอสัณฐานกับเพชรและแกรไฟต์

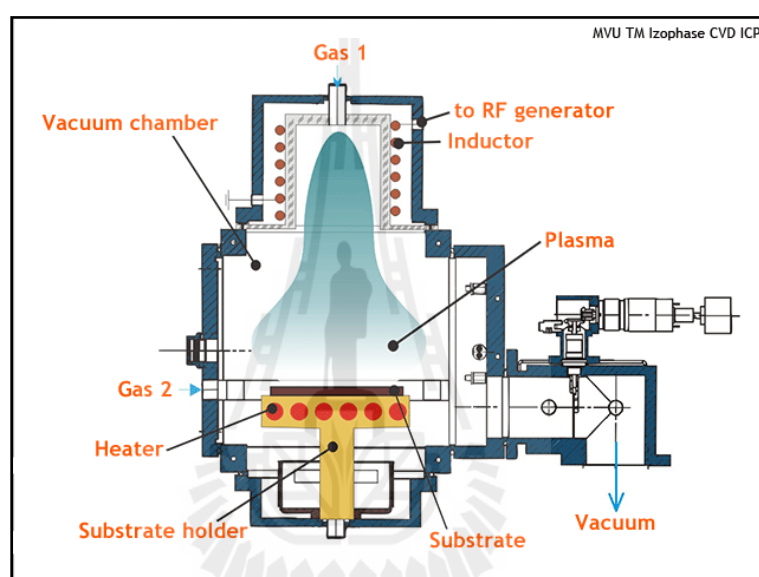
Materials	sp <sup>3</sup> (%)	H (%)	Density (g·cm <sup>-3</sup> )	Gap (eV)	Hardness (GPa)
Diamond	100	0	3.515	5.5	100
Graphite	0	0	2.267	0	-
Evaporated C	0	0	1.9	0.4-0.7	-
Sputtered C	5	0	2.2	0.5	3
ta-C	80-88	0	3.1	2.5	80
a-C:H Hard	40	30-40	1.6-2.2	1.1-1.7	10-20
a-C:H soft	60	40-50	1.2-1.6	1.7-4	<10
ta-C:H	70	30	2.4	2.0-2.5	50

ตารางที่ 2.4 ค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวตามความร้อน (the coefficient of thermal expansion, CTE) ของวัสดุต่าง ๆ ที่เกี่ยวข้อง

Materials	CTE (μm m <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )
Diamond	1.0
Graphite	2-8
DLC	2.3
Ti	8.6
AISI H13	10-13

การเคลือบด้วยไอทางเคมี (chemical vapor deposition, CVD) เป็นเทคนิคที่นิยมใช้สำหรับการสังเคราะห์ชั้นเคลือบคาร์บอนที่มีสมบัติคล้ายเพชร ซึ่งกระบวนการที่นิยมในภาคอุตสาหกรรม ได้แก่ plasma assisted CVD (PACVD) ซึ่งเป็นกระบวนการที่มีการใช้ก๊าซไฮโดรคาร์บอนเป็นแหล่งกำเนิดของคาร์บอน ดังนั้นชั้นเคลือบที่ได้จะเป็นชั้นเคลือบคาร์บอนอสัณฐานและมีอะตอมของไฮโดรเจนเป็นองค์ประกอบ (amorphous carbon, a-C: H) เป็นชั้นเคลือบที่เกิดจากการรวมกันของพันธะระหว่างแกรไฟต์ (sp<sup>2</sup> carbon bonds) และเพชร (sp<sup>3</sup> carbon bonds) มีค่าความแข็งระหว่าง 900 ถึง 3000 H<sub>v</sub> (ประมาณ 9 ถึง 30 GPa) โดยทั่วไปกระบวนการ PACVD จะทำให้เกิด

ความร้อนไม่น้อยกว่า 600 องศาเซลเซียส และชิ้นส่วนที่เคลือบจะถูกต่อเข้ากับขั้วคาโทด (มีศักย์ไฟฟ้าลบ) ซึ่งเป็นสถานะที่มีการควบคุมความดัน ความต่างศักย์ไฟฟ้าให้มีอัตราส่วนเหมาะสม ขณะเดียวกันกับคาร์บอนที่อยู่ในก๊าซไฮโดรคาร์บอนจะถูกทำให้กลายเป็นไอระเหยและแตกตัวเป็นไอออนของคาร์บอนที่มีประจุบวก ( $C^+$ ) เคลื่อนที่ไปยังคาโทดเกิดเป็นชั้นเคลือบที่มีพันธะแข็งแรงบนผิวของชิ้นงาน แสดงดังรูปที่ 2.2 กระบวนการ PACVD เป็นกระบวนการที่สามารถเคลือบวัสดุได้หลากหลาย เช่น พลาสติก โลหะ และเซรามิกส์ เป็นต้น

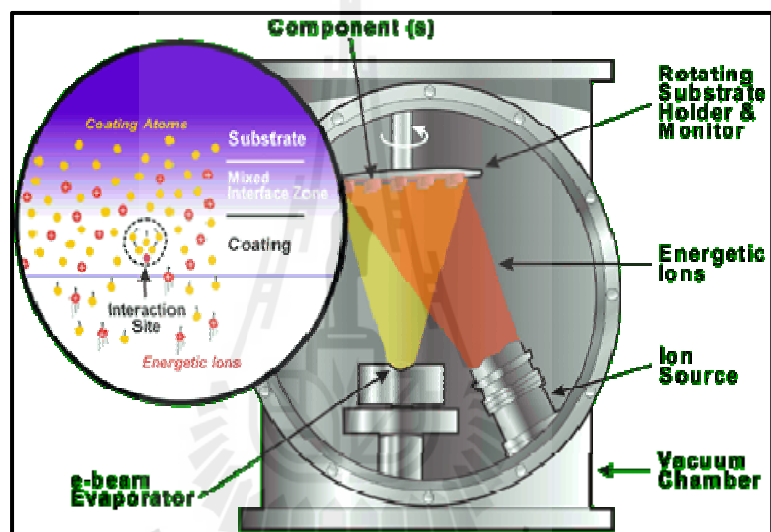


รูปที่ 2.2 แผนภาพการเคลือบชั้นเคลือบ DLC ด้วยเทคนิคไอทางเคมี

(<http://www.made-in-zelenograd.com>, 2010)

การเคลือบด้วยลำไอออน (ion beam deposition, IBD) เป็นอีกหนึ่งเทคนิคสำหรับกระบวนการเคลือบผิวด้วยคาร์บอนที่มีสมบัติคล้ายเพชรที่ใช้หลักการลำไอออนของคาร์บอนในการปลูกฝังอะตอมของคาร์บอน แสดงดังรูปที่ 2.3 แผนภาพการเคลือบชั้นเคลือบคาร์บอนที่มีสมบัติคล้ายเพชรด้วยเทคนิคลำไอออน ซึ่งเป็นเทคนิคที่แหล่งกำเนิดของคาร์บอนได้จากเครื่องกำเนิดไอออน (ion source) ที่ให้เฉพาะไอออนของคาร์บอน ( $C^+$ ) เท่านั้น และมีแหล่งกำเนิดของอิเล็กตรอนพลังงานสูง ( $e^-$  beam evaporator) ใช้สำหรับเร่งพลังงานจลน์ของคาร์บอนไอออนที่วิ่งเข้าไปเกาะที่ผิวชิ้นงานให้มีพลังงานสูงขึ้นตั้งแต่ 100 ถึง 1000 อิเล็กตรอนโวลต์ (Robertson, J.,

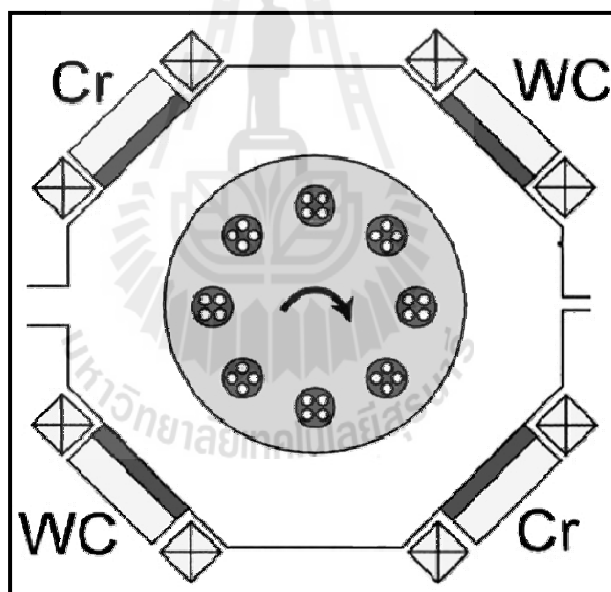
2002) โดยกระบวนการจะเกิดขึ้นในระบบสุญญากาศ เมื่อไอออนถูกเร่งด้วยพลังงานจนไปเกาะบนผิวของชิ้นงานจะเกิดเป็นชั้นเคลือบคาร์บอนที่มีสมบัติคล้ายเพชรที่ปราศจากองค์ประกอบของอะตอมไฮโดรเจน ทำให้ชั้นเคลือบที่ได้มีความหนาแน่นและความแข็งสูง อุณหภูมิที่ใช้ขณะเคลือบต่ำใกล้เคียงกับอุณหภูมิห้อง จึงสามารถเคลือบวัสดุได้หลากหลายโดยไม่ทำลายโครงสร้างของวัสดุนั้น อย่างไรก็ตามกระบวนการดังกล่าวมีข้อเสียที่ให้อัตราการเคลือบค่อนข้างต่ำกว่า 1 ไมโครเมตรต่อชั่วโมง และชิ้นงานที่นำมาเคลือบจำเป็นต้องมีรูปร่างที่สมมาตรเพื่อให้ได้ชั้นเคลือบที่มีความสม่ำเสมอ (<http://www.spirecorp.com>, 2010)



รูปที่ 2.3 แผนภาพการเคลือบชั้นเคลือบ DLC ด้วยเทคนิคไอออน

การเคลือบด้วยเทคนิคสปัตเตอร์ไอออน (sputter ion plating) ปัจจุบันได้ถูกพัฒนาอย่างรวดเร็วเพื่อต้องการให้ได้ชั้นเคลือบคาร์บอนที่มีสมบัติคล้ายเพชรที่มีความหนาสูง สามารถเคลือบลงบนวัสดุที่มีรูปร่างซับซ้อนได้หลากหลาย กระบวนการผลิตอยู่บนพื้นฐานระหว่าง closed field unbalanced magnetron sputter ion plating (CFUBMS) และ PACVD ซึ่งให้ชั้นเคลือบที่มีการยึดเกาะที่ดีกับพื้นผิว สามารถเคลือบได้หลากหลายวัสดุและรูปทรง มีอัตราการการเคลือบสูงจึงเป็นกระบวนการที่เหมาะสมกับภาคอุตสาหกรรมที่ต้องการผลิตให้ได้ปริมาณมาก โดยปกติกระบวนการจะเกิดขึ้นที่อุณหภูมิประมาณ 200 องศาเซลเซียสให้อัตราการเคลือบสูงมากกว่า 5 ไมโครเมตรต่อชั่วโมง แหล่งกำเนิดของกระบวนการเกิดจากการแตกตัวเป็นไอออนของอะตอมคาร์บอนหรือ

โมเลกุลของก๊าซไฮโดรคาร์บอนรวมทั้งจากการสเปคเตอร์ที่แผ่นโลหะที่เป็นเป้าโลหะเคลือบ (target) จึงทำให้ได้ชั้นเคลือบที่หนาและคุณภาพสูง สามารถเคลือบได้อย่างสม่ำเสมอทั่วชิ้นงาน แสดงดังรูปที่ 2.4 จากภาพประกอบด้วยแผ่นเป้าโลหะที่ถูกใช้ในการเคลือบ 4 แผ่น ตั้งอยู่ตรงข้าม โดยมีแผ่นโลหะโครเมียม (Cr) สำหรับเคลือบฟิล์มบางโครเมียมก่อนการเคลือบชั้นเคลือบคาร์บอนที่มีสมบัติคล้ายเพชร ซึ่งฟิล์มบางนี้จะทำหน้าที่ลดความเค้นภายในชั้นเคลือบและเพิ่มแรงยึดเกาะระหว่างชั้นเคลือบคาร์บอนที่มีสมบัติคล้ายเพชรกับวัสดุพื้น แหล่งกำเนิดของคาร์บอนในที่นี้ได้จากแผ่นโลหะผสมทังสเตนคาร์ไบด์ (WC) โดยกระบวนการเคลือบมีการใช้ก๊าซอาร์กอน (Ar gas) เพื่อช่วยในการสเปคเตอร์และก๊าซอะเซทิลีน (acetylene gas) ร่วมทำปฏิกิริยาด้วย ชิ้นงานมีการวางอยู่บนแท่นวางชิ้นงานที่สามารถหมุนได้ เพื่อให้ชั้นเคลือบที่ได้มีความสม่ำเสมอมากขึ้น (Strondl, C., Carvalho, N.M., Hosson, J.Th.M.D., and Kolk, G.J.V.D., 2003)



รูปที่ 2.4 แผนภาพการเคลือบชั้นเคลือบ DLC ด้วยเทคนิค

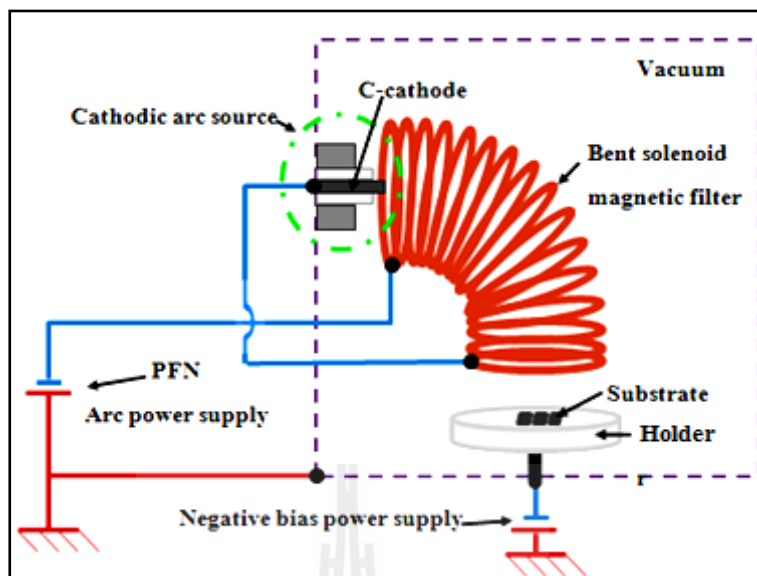
CFUBMS

การเคลือบด้วยเทคนิคแมกนีตรอนสเปคเตอร์แบบพลังงานกระตุ้นสูง (high power impulse magnetron sputtering, HIPIMS) ถูกประยุกต์ใช้เพื่อให้ได้ชั้นเคลือบที่มีความหนาแน่นและอัตราการเคลือบสูง ด้วยพลังงานที่สูงกว่า 1000 วัตต์ต่อตารางเซนติเมตร ความกว้างของพัลส์

50 ถึง 200 ไมโครวินาที ความถี่กว่า 50 ถึง 1000 เฮิร์ตซ์ และรอบการทำงาน (duty cycle) ต่ำโดยปกติจะอยู่ในช่วงระหว่าง 0.5 ถึง 5 เปอร์เซ็นต์ จึงทำให้สามารถผลิตพลาสมาที่มีความหนาแน่นสูง โดยที่เกิดความร้อนบริเวณคาโธดต่ำได้ แต่ปกติปัญหาที่พบส่วนใหญ่ในกระบวนการเคลือบผิว คือ แรงยึดเหนี่ยวหรือการยึดเกาะ (adhesion) ของชั้นเคลือบบนวัสดุพื้นต่ำ ถึงแม้ว่ากระบวนการเคลือบผิวทั่วไปแบบ PVD สามารถที่จะให้สัดส่วนของเพชร และค่าความแข็งของชั้นเคลือบสูง แต่ปัญหาที่พบคือการยึดเกาะของชั้นเคลือบกับวัสดุพื้นต่ำ เนื่องจากความเค้นแรงอัด (compressive stress) ที่เกิดขึ้นระหว่างกระบวนการเคลือบ ส่งผลให้บริเวณรอยต่อระหว่างชั้นเคลือบและวัสดุพื้นมีแนวโน้มที่จะแยกออกเป็นชั้นฟิล์มหรือหลุดร่อนได้ง่ายเมื่อถูกแรงกระทำจากภายนอก ดังนั้นเทคโนโลยีของ HIPIMS สามารถทำให้ปัญหาดังกล่าวลดลงได้ โดยการเคลือบฟิล์มบางโลหะรองพื้นก่อนในขั้นตอนแรก ซึ่งฟิล์มบางที่ได้เกิดจากการปลุกฝังไอออนของโลหะก่อนที่จะเคลือบชั้นเคลือบ DLC ตามขั้นสุดท้าย ด้วยเหตุนี้ทำให้กระบวนการ HIPIMS สามารถผลิตชั้นเคลือบที่มีคุณสมบัติเชิงกลที่ดีและได้ความหนาแน่นเคลือบที่สูง เนื่องจากแหล่งกำเนิดของ HIPIMS จะให้ความหนาแน่นของไอออนที่สูงมากกว่า 80 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งกระบวนการสปัตเตอร์แบบดั้งเดิมให้ค่าความหนาแน่นของไอออนโลหะได้น้อยกว่า 5 เปอร์เซ็นต์ โดยไอออนที่วิ่งเข้ามาเกาะที่วัสดุพื้นจะถูกเร่งด้วยความต่างศักย์ไบแอสในช่วง 600 ถึง 1200 โวลต์ ซึ่งทำให้เพิ่มพลังงานของไอออนและประสิทธิภาพของการสปัตเตอร์ลงบนวัสดุได้สูงมาก ถ้าพลังงานที่เกิดขึ้นสูงเพียงพอ ฟิล์มบางของโลหะที่เคลือบก่อนหน้าอาจเกิดเป็นชั้นสารประกอบโลหะ (inter-metallic) บาง ๆ ระหว่างชั้นเคลือบ DLC กับฟิล์มบางโลหะได้ ซึ่งเป็นปัจจัยให้สามารถลดความเค้นแรงอัดระหว่างรอยต่อของชั้นเคลือบและยังสามารถปรับปรุงแรงยึดเกาะของชั้นเคลือบ DLC กับวัสดุพื้นให้ดียิ่งขึ้น (<http://www.richterprecision.com>, 2010)

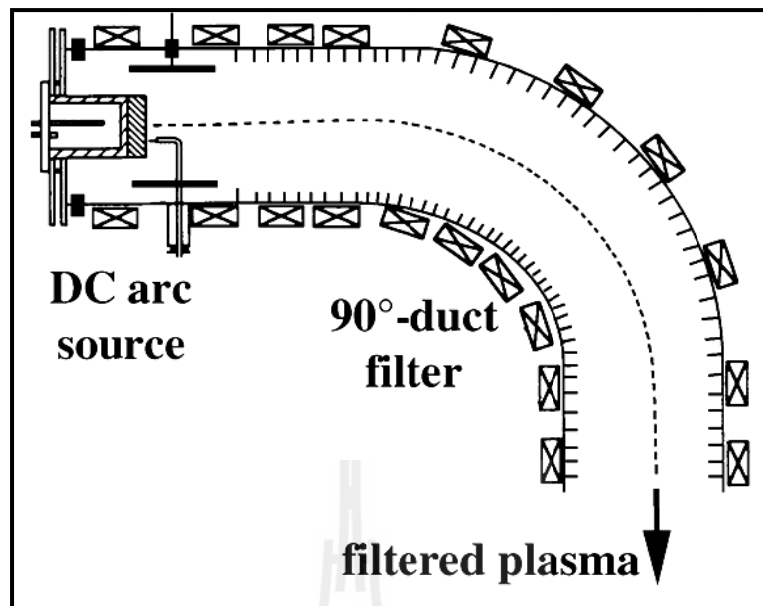
การเคลือบด้วยเทคนิคคาโธดิกอาร์ก (cathodic arc) เกิดขึ้นระหว่างอิเล็กโทรดที่เป็นโลหะสองชนิด (คาโธดและแอโนด) ในสุญญากาศ ซึ่งกระบวนการแตกตัวเป็นไอออนเกิดขึ้นที่คาโธดจึงถูกเรียกว่า คาโธดิกอาร์ก คาโธดิกอาร์กถูกใช้เป็นส่วนใหญ่อุตสาหกรรมเนื่องจากให้พลาสมาของโลหะคงที่ สม่ำเสมอและการควบคุมสะดวก เทคนิคคาโธดิกอาร์กที่นิยมใช้ส่วนใหญ่คือ เทคนิคฟิลเตอร์คาโธดิกอาร์กในระบบสุญญากาศ (filtered cathodic vacuum arc, FCVA) เนื่องจากเป็นเทคนิคที่ให้คุณสมบัติชั้นเคลือบที่ดี เช่น ความแข็งสูง ค่าสัมประสิทธิ์การยึดตัวและ

สัมประสิทธิ์แรงเสียดทานต่ำ (Anders, A., 2008) โดยให้พันธะของเพชร ( $sp^3$  carbon bonds) สูงเกินร้อยละ 80 ของโครงสร้าง แต่ข้อเสียของเทคนิคนี้คือ ระหว่างการอาร์กจะเกิดอนุภาคที่หลอมเหลวของโลหะที่มีขนาดระดับไมโครเมตรเกิดขึ้น ที่ถูกเรียกว่า macroparticles ซึ่งเป็นอนุภาคที่ทำให้เกิดปัญหากับพื้นผิวชั้นเคลือบได้ สำหรับวิธีการกำจัดอนุภาคเหล่านี้สามารถทำได้โดยการใช้ขดลวดแม่เหล็กไฟฟ้าตัดโค้ง 90 องศา ทำหน้าที่เป็นตัวกรองอนุภาคและควบคุมลำพลาสมาในขณะเดียวกัน โดยยอมให้อนุภาคที่เป็นกลางทางไฟฟ้า (macroparticles) สามารถลอดผ่านขดลวดออกไปได้ คงเหลือเฉพาะไอออนที่ถูกบังคับอยู่ภายในขดลวดก่อนตกกระทบที่ผิวชิ้นงาน แต่ข้อเสียอีกประการของเทคนิคนี้คือ ชั้นเคลือบที่ได้มีความเค้นภายในที่สูง ทำให้แรงยึดเกาะระหว่างชิ้นงานและชั้นเคลือบต่ำ วิธีการแก้ไขทำได้โดยการเคลือบฟิล์มบางของโลหะที่สามารถยึดเกาะได้ดีระหว่างชั้นเคลือบคาร์บอนที่มีสมบัติคล้ายเพชรกับชิ้นงานหลักกล้า ได้แก่ ไททานเนียม โครเมียม ซิลิกอน ทั้งสแตน ลงบนผิวชิ้นงานก่อนการเคลือบชั้นเคลือบคาร์บอนที่มีสมบัติคล้ายเพชร ซึ่งการเคลือบดังกล่าวอาจเคลือบด้วยโลหะเพียงชั้นเดียว (monolayer) หรือหลายชั้น (multilayer) และการแก้ไขอีกวิธีคือ การเพิ่มอะตอมหรือไอออนของโลหะไปพร้อม ๆ กันกับการเคลือบคาร์บอนที่มีสมบัติคล้ายเพชร วิธีการนี้สามารถเพิ่มความสามารถในการนำไฟฟ้าของชั้นเคลือบได้ ซึ่งเหมาะกับการเคลือบฉนวนที่ถูกใช้งานในระบบอิเล็กทรอนิกส์ที่ต้องนำไฟฟ้าได้ ในงานวิจัยครั้งนี้ได้เลือกใช้เทคนิคฟิลเตอร์คาโทดิกอาร์กในระบบสุญญากาศในการสร้างชั้นเคลือบคาร์บอนที่มีสมบัติคล้ายเพชร จากรูปที่ 2.5 แสดงแผนภาพการเคลือบชั้นเคลือบ DLC ด้วยเทคนิค FCVA ซึ่งได้ถูกปรับปรุงและพัฒนาขึ้นที่สถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน โดยมีรายละเอียดของขั้นตอนการปรับปรุงดังนี้



รูปที่ 2.5 แผนภาพเทคนิคฟิลเตอร์คาโทดิกอาร์กในระบบสุญญากาศ

1. จากระบบ FCVA แบบเดิมได้มีการเปลี่ยน filter จาก closed-architecture filters ซึ่งมีลักษณะเป็นท่อปิดโค้งต่อกับห้องเคลือบ (chamber) โดยมีขดลวดสนามแม่เหล็ก (magnetic field coils) พันอยู่ภายนอกล้อมรอบท่อ (ดังรูปที่ 2.6) เนื่องจากลักษณะของ filter แบบปิดที่เป็นท่อก่อนข้างใหญ่ทำให้สนามแม่เหล็กของขดลวดที่พันอยู่รอบนอกไม่เพียงพอที่จะควบคุมลำไอออน ทำให้ลำไอออนส่วนใหญ่เดินทางจากจุดอาร์กมาไม่ถึงยังชิ้นงาน จึงได้เปลี่ยนแบบ filter ใหม่ให้มีขนาดเล็กและเป็นแบบเปิด (opened-architecture filters) ดังแสดงในรูปที่ 2.7 ซึ่งมีลักษณะเป็นขดลวดสนามแม่เหล็กไฟฟ้าตัดโค้ง 90 องศา ซึ่งทำด้วยท่อทองแดง ติดตั้งอยู่ภายในห้องเคลือบ ดังนั้นทำให้อุณหภูมิที่มีขนาดระดับไมครอนส่วนมากสามารถลอดผ่านขดลวดออกไปได้สะดวกไม่ติดหรือสะท้อนกับผนังท่อตกลงบนชิ้นงาน และด้วยขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางที่เล็กลงทำให้สนามแม่เหล็กเข้มเพียงพอในการบังคับลำไอออนให้ไปถึงยังชิ้นงานได้ สำหรับ opened filtered เป็นวิธีการที่นิยมใช้เป็นส่วนมากเนื่องจากทำให้ได้ชิ้นเคลือบที่มีคุณสมบัติทางพื้นผิวที่ดี สิ่งบกพร่องต่ำ (defect) โดยเฉพาะอย่างยิ่งกรณีของชิ้นเคลือบที่จำเป็นต้องนำไปใช้งานที่เน้นด้านความเรียบและความสะอาดของพื้นผิว ยกตัวอย่างเช่น ฮาร์ดดิสก์ หรือชิ้นส่วนเล็ก ๆ ที่ต้องใช้งานในสภาวะสิ่งแวดล้อมการกัดกร่อน ซึ่งจำเป็นต้องอย่างยิ่งที่พื้นผิวจะต้องมีปริมาณสิ่งบกพร่องต่ำ เพื่อที่จะไม่เป็นจุดเหนี่ยวนำให้เกิดการกัดกร่อนได้ง่าย



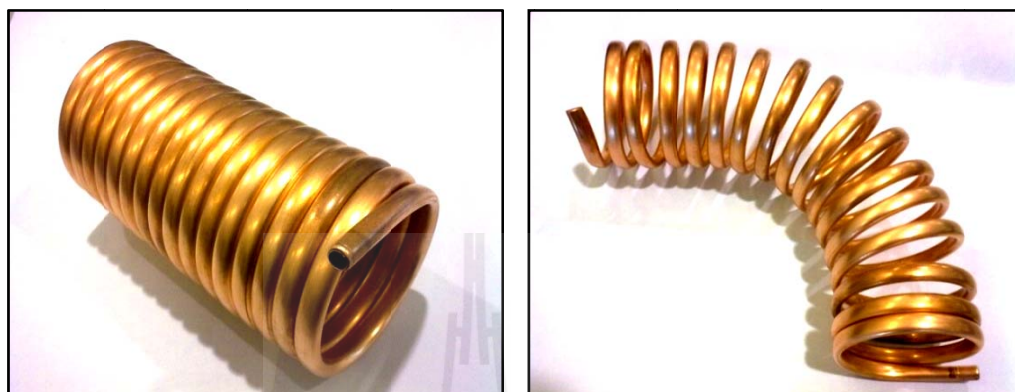
รูปที่ 2.6 ภาพแสดงขดลวดสนามแม่เหล็กไฟฟ้าแบบ closed-architecture filters



รูปที่ 2.7 ภาพแสดงขดลวดสนามแม่เหล็กไฟฟ้าแบบ opened -architecture filters  
ที่ถูกติดตั้งเข้ากับแหล่งกำเนิดคาโรดิกอาร์ก



2. สำหรับขดลวดสนามแม่เหล็กไฟฟ้าที่ใช้ทำเป็น filter ถูกทำจากท่อทองแดง ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 6.33 มิลลิเมตร พันทั้งหมด 15 รอบ ด้วยขนาดรัศมีของการพันเท่ากับ 2.40 เซนติเมตร หลังจากนั้นตัดโค้ง 90 องศา เพื่อใช้กรอง macroparticles แสดงดังรูปที่ 2.8



รูปที่ 2.8 ขดลวดทองแดงก่อนตัด (ซ้าย) และหลังตัด โค้ง 90 องศา (ขวา)

3. ได้มีการติดตั้งอุปกรณ์สำหรับจ่ายศักย์ไฟฟ้าไบแอสให้กับชิ้นงาน เพื่อใช้ในการเพิ่มพลังงานของคาร์บอนไอออน (carbon ions energy) ที่จะวิ่งเข้ามายังชิ้นงานให้มีพลังงานเพียงพอสำหรับงานการเกิดชั้นเคลือบ DLC (ปกติคาร์บอนไอออนจะต้องมีพลังงานอยู่ในช่วงระหว่าง 30 ถึง 150 อิเล็กตรอนโวลต์)

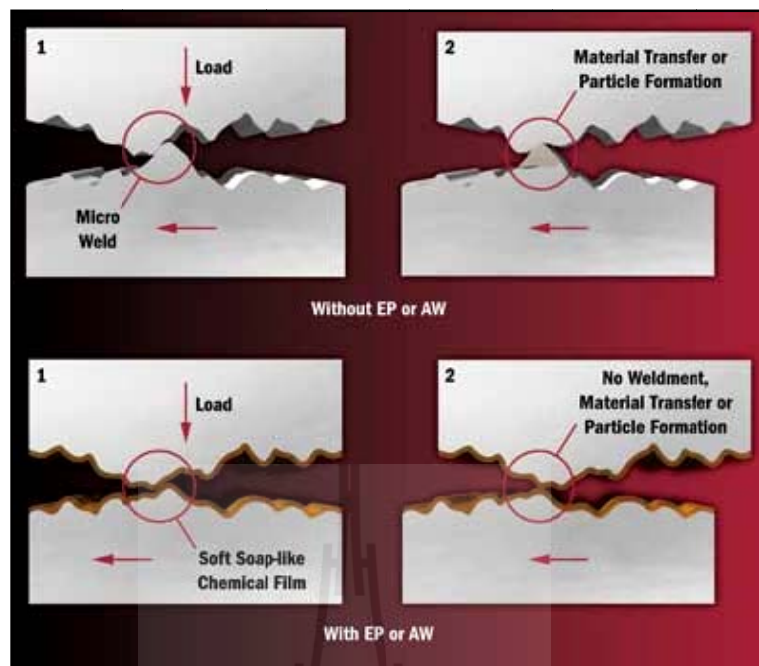
4. ได้ติดตั้งระบบหล่อเย็นให้กับแหล่งกำเนิดคาโทดิกอาร์ค เนื่องจากขณะเกิดการอาร์คจะมีความร้อนเกิดขึ้นบริเวณจุดอาร์ค ส่งผลให้อุปกรณ์เกิดความเสียหายได้เมื่อใช้เป็นเวลานาน ดังนั้นระบบหล่อเย็นจะช่วยยืดระยะเวลาในการเคลือบและอายุการใช้งานของแหล่งกำเนิดคาโทดิกอาร์กให้ยาวนานยิ่งขึ้น

5. ได้มีการติดตั้งท่อสำหรับส่งก๊าซที่ใช้ในระบบการเคลือบ และติดตั้งระบบจำกัดปริมาณการไหลของก๊าซ (leak valve) เข้าสู่ห้องเคลือบ

## 2.3 สารหล่อลื่น

สารหล่อลื่น (lubricant) ที่เหมาะสมสำหรับแม่พิมพ์โลหะจำเป็นอย่างยิ่งในการช่วยยืดอายุของแม่พิมพ์ให้สามารถใช้งานได้นานที่สุด ดังนั้นจึงต้องมีการเลือกและจัดการเกี่ยวกับการใช้สารหล่อลื่น สารหล่อลื่นที่ใช้อย่างแพร่หลายในอุตสาหกรรมต่าง ๆ เป็นสารหล่อลื่นประเภทน้ำมัน (oil) หรือจาระบี (grease) ซึ่งจุดประสงค์หลักถูกใช้เพื่อลดแรงเสียดทานระหว่างพื้นผิวที่เคลื่อนที่สัมผัสกัน ลดความร้อนที่เกิดจากการเสียดสีและลดการสึกหรอ สำหรับกลไกของสารหล่อลื่นที่เกิดขึ้นประกอบด้วย การเกิดชั้นเคลือบของเหลวระหว่างพื้นผิวที่เสียดสีกัน ทำหน้าที่เสมือนเป็นชั้นที่ลดแรงเสียดทานและหล่อลื่นการเคลื่อนที่ของผิวสัมผัสให้แรงเสียดสีที่เกิดขึ้นลดลง คุณสมบัติของการลดแรงเสียดทานนั้นได้ถูกเรียกว่า ความสามารถในการหล่อลื่น (lubricity) ลักษณะของสารหล่อลื่นที่ดีได้แก่ จุดเดือดสูง จุดเยือกแข็งต่ำ ดัชนีความหนืดสูง มีเสถียรภาพทางความร้อน ป้องกันการกัดกร่อนและความต้านทานการเกิดออกซิเดชันสูง โดยสารหล่อลื่นมีหน้าที่หลัก คือ ลดแรงเสียดทาน ลดการสึกหรอ ดูดซับการสั่นสะเทือน ลดอุณหภูมิ และลดการกัดกร่อนให้น้อยที่สุด การลดแรงเสียดทานเป็นหน้าที่แรกของสารหล่อลื่น โดยสารหล่อลื่นจะทำหน้าที่อยู่ระหว่างพื้นผิวสองพื้นผิวที่สัมผัสกันอยู่เป็นชั้นเคลือบหนืดเหนียวพื้นผิวระหว่างระนาบของแรงเฉือน แสดงดังรูปที่ 2.9

(Bannister, K.E., 1996)



รูปที่ 2.9 ฟิล์มสารหล่อลื่นระหว่างระนาบแรงเฉือนของชิ้นส่วนที่กำลังเคลื่อนที่

สารหล่อลื่นทำหน้าที่เติมเต็มพื้นผิวส่วนที่หยาบให้น้อยลง ส่งผลให้การชนกันระหว่างพื้นผิวที่ขรุขระลดลง เศษโลหะที่เกิดจากการชน และการสึกหรอระหว่างพื้นผิวลดลง อายุการใช้งานจึงเพิ่มขึ้น การดูดซับแรงสั่นสะเทือนมีความสำคัญอย่างยิ่งภายในพื้นผิวที่ประสานกัน เมื่อไม่ได้มีการใช้สารหล่อลื่นพื้นผิวที่ประสานกันจะเกิดคลื่นสั่นสะเทือน (shock wave) สูง ซึ่งบ่อยครั้งเป็นผลให้พื้นผิวแตกหักได้ ดังนั้นการใช้สารหล่อลื่นพบว่าช่วยลดการสั่นสะเทือนในลักษณะของการดูดซับการสั่นสะเทือนไว้และทำให้พื้นผิววิ่งไปด้วยความราบเรียบมากขึ้น และอีกหนึ่งประโยชน์หลักของสารหล่อลื่นนอกจากลดแรงเสียดทานแล้วคือการลดอุณหภูมิในขณะปฏิบัติงาน โดยสารหล่อลื่นจะทำหน้าที่ในการกระจายความร้อน โดยเฉพาะอย่างยิ่งสารหล่อลื่นที่เป็นน้ำมันสามารถนำความร้อนที่เกิดจากการเสียดสีออกไปได้ดีกว่าอากาศที่อยู่รอบ ๆ นอกจากนี้ยังสามารถลดการกัดกร่อนได้ด้วยการป้องกันความชื้นที่อยู่ในอากาศรอบข้างไม่ให้สัมผัสกับชิ้นงาน อย่างไรก็ตามสารหล่อลื่นที่ไม่เหมาะสมต่อการใช้งานหรือสารหล่อลื่นที่หมดอายุการใช้งานก็อาจส่งผลให้เกิดการกัดกร่อนได้เช่นกัน เนื่องจากการกักเก็บความชื้นไว้ในและ

สารหล่อลื่นบางประเภทก็คัดกรองโลหะบางชนิดได้ ดังนั้นการเลือกใช้สารหล่อลื่นจึงควรพิจารณาควบคู่กับตัวแปรในหลาย ๆ ด้าน เช่น พื้นที่สัมผัส อุณหภูมิของระบบ เป็นต้น

### 2.3.1 สารหล่อลื่นประเภทน้ำมัน

สารหล่อลื่นประเภทน้ำมันสามารถจำแนกได้ชนิดดังนี้

- (1) สารหล่อลื่นจากพืชและสัตว์ (vegetable/animal lubricant)
- (2) สารหล่อลื่นจากสินแร่ (mineral lubricant)
- (3) สารหล่อลื่นจากการสังเคราะห์ (synthetic lubricant)

สารหล่อลื่นจากพืชและสัตว์

โดยปกติน้ำมันที่ได้จากพืชและสัตว์จะไม่ถูกนำมาใช้ในอุตสาหกรรม เนื่องจากมักเกิดการเป็นกรดขึ้นหลังจากถูกใช้งาน ซึ่งกรดที่เกิดขึ้นจะส่งผลเสียต่อพื้นผิวทำให้เกิดการกัดกร่อนที่รุนแรง ดังนั้นส่วนใหญ่ น้ำมันที่ได้จากพืชและสัตว์จุดประสงค์มักถูกใช้สำหรับการประกอบอาหาร

สารหล่อลื่นจากสินแร่

โดยส่วนมากสารหล่อลื่นประเภทน้ำมัน ได้มาจากขั้นตอนของการทำให้ปิโตรเลียมบริสุทธิ์ (refining petroleum) วิธีการทำให้บริสุทธิ์ไม่ว่าด้วยกระบวนการการใช้สารละลายหรือกระบวนการทำให้บริสุทธิ์โดยการใช้ไฟฟ้า ทั้งสองวิธีนี้จะให้ผลิตภัณฑ์ออกมาเป็นน้ำมันที่เรียกว่า stock oil ซึ่งเมื่อเติมสารเติมแต่ง (additive) เข้าไปก็จะได้เป็นสารหล่อลื่นที่มีคุณสมบัติพื้นฐานที่สามารถใช้งานได้

สารหล่อลื่นจากการสังเคราะห์

การสังเคราะห์สารหล่อลื่นถูกทำขึ้นเพื่อจุดประสงค์ให้ได้สารหล่อลื่นที่มีความสม่ำเสมอของโครงสร้างมากกว่าน้ำมันที่ได้จากปิโตรเลียมและเพื่อทดแทนปิโตรเลียมซึ่งเป็นแหล่งพลังงานจำกัด ส่วนใหญ่สารหล่อลื่นที่มีคุณภาพสูงมักได้จากการสังเคราะห์

ตารางที่ 2.5 ข้อดีและข้อเสียของสารหล่อลื่นประเภทน้ำมัน (Bannister, K.E., 1996)

ข้อดี	ข้อเสีย
ใช้งานง่าย	ควบคุมยาก
ต้นทุนต่ำ	ไวต่อการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ
สามารถทำความสะอาดและถ่ายเทได้สะดวก	รั่วซึมได้ง่าย
สามารถใช้ในระบบหมุนเวียนได้	ความหนืดต่ำ
มีคุณสมบัติที่เสถียรมากกว่าจาระบี	ควรกำจัดเศษโลหะออกก่อนใช้งานรอบต่อไป

### 2.3.2 สารหล่อลื่นประเภทจาระบี

ไม่ว่าจะเป็นสารหล่อลื่นประเภทน้ำมันหรือจาระบีก็มีพื้นฐานที่คล้ายคลึงกัน แต่สิ่งหนึ่งที่ต่างกันคือน้ำมันเป็นของเหลวสามารถไหลได้ง่ายด้วยตัวของมันเอง ส่วนจาระบีถือว่าเป็นผลิตภัณฑ์จากน้ำมันเช่นกันแต่มีลักษณะกึ่งแข็งกึ่งเหลว ด้วยลักษณะกึ่งแข็งกึ่งเหลวนี้จะช่วยลดความดันจากการเคลื่อนที่ของพื้นผิวได้ดีกว่าน้ำมัน จาระบีที่ใช้งานอยู่มีลักษณะที่หลากหลายตั้งแต่ลักษณะคล้ายของเหลวจนไปถึงมีความหนืดและความแข็งสูง ขึ้นอยู่กับลักษณะการใช้งาน

ตารางที่ 2.6 ข้อดีและข้อเสียของสารหล่อลื่นประเภทจาระบี (Bannister, K.E., 1996)

ข้อดี	ข้อเสีย
เกาะติดได้ดีกับชิ้นส่วนจักรกล	เสียดคุณสมบัติที่อุณหภูมิสูงได้ง่าย
ทนทานต่อแรงกระแทก	กักเก็บเศษโลหะเล็ก ๆ ทำให้เกิดการเสียดสีต่อพื้นผิว
ไม่จำเป็นต้องใช้งานสม่ำเสมอ	ด้วยความหนืดสูงทำให้ต้องใช้พลังงานขับเคลื่อนเพิ่มขึ้น
ปิดกั้นเศษอนุภาคขนาดเล็ก ๆ ไม่ให้เข้ามาในระบบได้ดี	

## 2.4 การกัดกร่อนของโลหะ

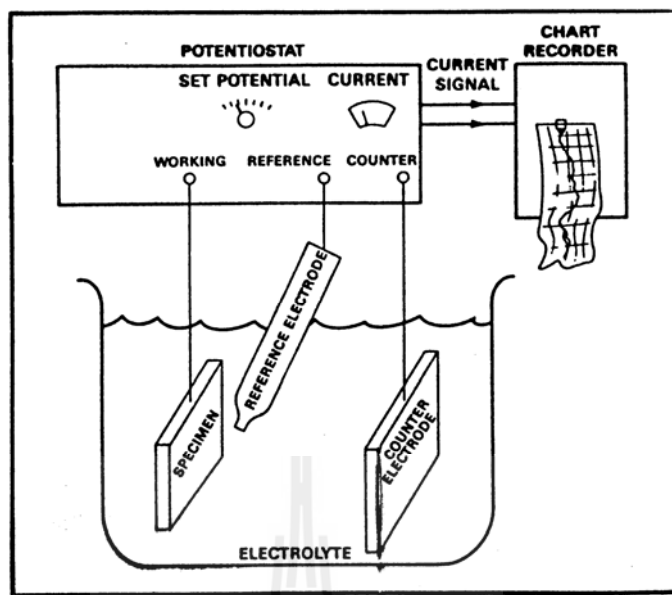
การกัดกร่อนของโลหะสามารถแบ่งได้ตามชนิดของสิ่งแวดล้อมการกัดกร่อน (Fontana, M.G., 1987; Sedriks, A.J., 1996) ได้ดังนี้

### 2.4.1 การกัดกร่อนในสถานะเปียก

การกัดกร่อนคือการสูญเสียเนื้อโลหะ โดยเกิดจากปฏิกิริยาเคมีกับสิ่งแวดล้อมอาจเป็นปฏิกิริยาทางเคมีหรือปฏิกิริยาทางไฟฟ้าเคมี การกัดกร่อนเป็นปรากฏการณ์ทางธรรมชาติอย่างหนึ่งกล่าวคือ สิ้นแร่ต่าง ๆ ที่มีอยู่บนพื้นโลกมีสถานะเสถียรภาพอยู่แล้ว เมื่อนำสินแร่เหล่านี้มาถลุงให้ได้เนื้อโลหะบริสุทธิ์ทำให้โลหะอยู่ในสถานะไม่มีเสถียรภาพมากขึ้น โลหะที่ไม่มีเสถียรภาพจะพยายามกลับคืนสู่สภาพเดิมคือสินแร่ตามธรรมชาติที่มีเสถียรภาพสูงกว่า ซึ่งก็คือกระบวนการกัดกร่อน ดังนั้นจึงต้องใช้ความพยายามในการรักษาสภาพของโลหะเหล่านี้ให้เสื่อมสภาพจากสาเหตุการกัดกร่อนน้อยที่สุดและมีอายุการใช้งานเพิ่มขึ้น

การกัดกร่อนในสถานะเปียกเกิดเมื่อโลหะถูกใช้งานและสัมผัสกับตัวกลางการกัดกร่อนที่เป็นของเหลว เช่น ความชื้น น้ำหรือน้ำทะเล รวมทั้งสารละลายต่าง ๆ เป็นต้น

ศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อน (corrosion potential,  $E_{corr}$ ) คือ ศักย์ไฟฟ้าที่อัตราส่วนของปฏิกิริยาแอโนดิกทั้งหมดเท่ากับอัตราส่วนของปฏิกิริยาแคโทดิก โดยความหนาแน่นกระแสที่ศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อนเรียกว่า ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าการกัดกร่อน (corrosion current density,  $i_{corr}$ ) ซึ่งถือเป็นตัวบ่งชี้อัตราการกัดกร่อน (corrosion rate) การวัดศักย์ไฟฟ้าและกระแสไฟฟ้าขณะเกิดการกัดกร่อนสามารถทำได้โดยใช้เครื่องโพเทนชิโอสแตท (potentiostat) ซึ่งมีลักษณะการวัดดังรูปที่ 2.10

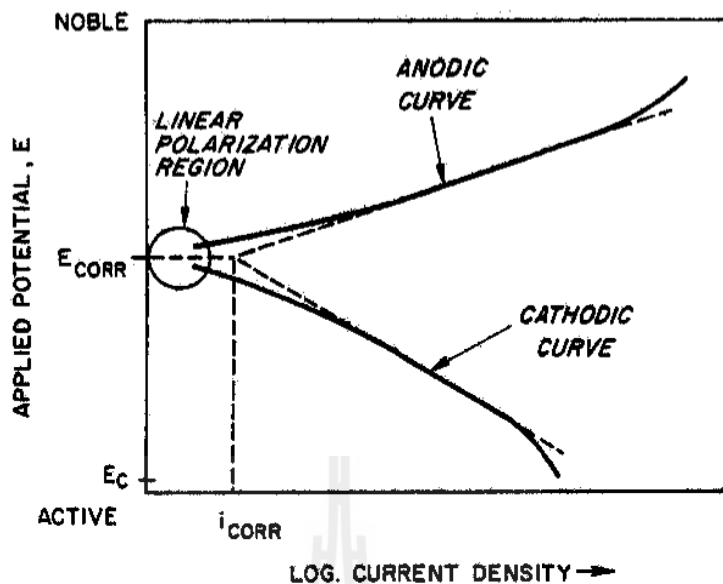


รูปที่ 2.10 แผนภาพการวัดกระแสไฟฟ้าการกัดกร่อนและศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อนโดยเครื่องโพเทนชิโอสแตท

อิเล็กโทรดที่ใช้มี 3 ชนิด ได้แก่

- ก) อิเล็กโทรดอ้างอิง (reference electrode) คือ ซิลเวอร์ต่อซิลเวอร์คลอไรด์ ( $\text{Ag}/\text{AgCl}$ )
- ข) อิเล็กโทรดกระแส (counter electrode) คือ แพลทินัม (Pt) หรือแกรไฟต์ (graphite)
- ค) อิเล็กโทรดตัวอย่าง (specimen electrode) คือ ชิ้นงานทดสอบ

ค่าศักย์ไฟฟ้าได้จากการวัดเทียบค่าศักย์ไฟฟ้าระหว่างอิเล็กโทรดอ้างอิงกับอิเล็กโทรดตัวอย่าง สำหรับค่ากระแสไฟฟ้าจะวัดเทียบระหว่างอิเล็กโทรดกระแสกับอิเล็กโทรดตัวอย่าง จากค่าศักย์ไฟฟ้าและค่ากระแสไฟฟ้าที่วัดได้เมื่อนำมาสร้างกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าทั้งสองจะได้กราฟที่เรียกว่ากราฟเส้นโค้งโพลาไรเซชัน (polarization curve)



รูปที่ 2.11 กราฟศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อนและความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าการกัดกร่อน

จากรูปที่ 2.11 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างศักย์ไฟฟ้าและกระแสไฟฟ้าของปฏิกิริยาแอโนดิกและปฏิกิริยาคาโทดิกบนพื้นผิวของโลหะที่กำลังเกิดการกัดกร่อน เมื่อมีกระแสไฟฟ้าไหลผ่านขั้วไฟฟ้าที่ผิวความต่างศักย์ของขั้วทั้งสองจะเกิดการเปลี่ยนแปลงดังในเส้นกราฟแอโนดิก (anodic curve) และเส้นกราฟคาโทดิก (cathodic curve) ตามลำดับ โดยที่ความต่างศักย์ของแอโนดจะเปลี่ยนค่าไปในทางบวก ส่วนความต่างศักย์ของคาโทดจะเปลี่ยนค่าไปในทางลบ ลักษณะเช่นนี้แสดงถึงการเกิดโพลาไรเซชันของขั้วทั้งสอง ซึ่งสามารถหาค่าศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อนและความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าการกัดกร่อนได้จากจุดตัดของเส้นความชันของเส้นกราฟแอโนดและเส้นกราฟแคโทดดังรูปที่ 2.11

เมื่อทราบค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อนและความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าการกัดกร่อนแล้ว สามารถหาอัตราการกัดกร่อน (Fontana, M. G., 1987; Sedriks, A. J., 1996) ได้จาก

$$R_{mpy} = 0.13 i_{corr} e / \rho \text{ หรือ } R_{mpy} = 3.27 i_{corr} e / \rho \quad (1)$$

เมื่อ  $R_{mpy}$  = อัตราการเกิดการกัดกร่อน (มิลล์ต่อปี)

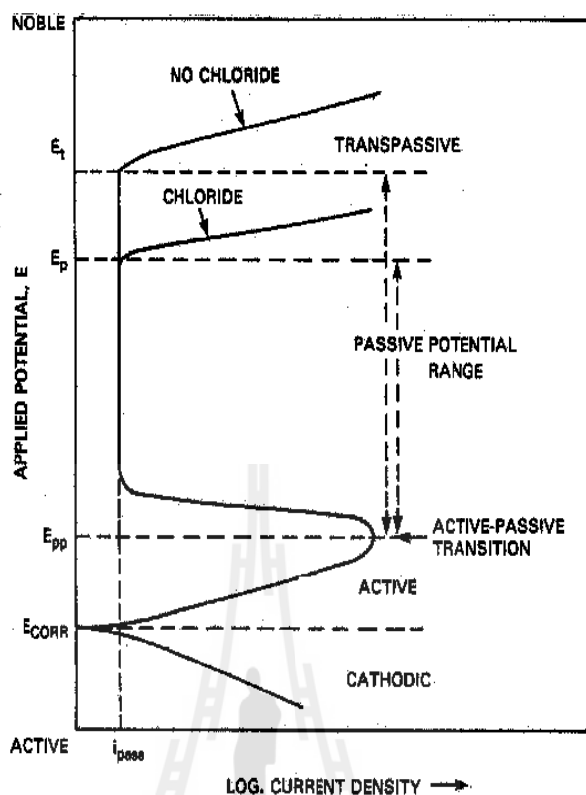
$i_{corr}$  = ความหนาแน่นกระแสการกัดกร่อน (ไมโครแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร)

$e$  = น้ำหนักกรัมสมมูลของโลหะ



$\rho$  = ความหนาแน่นของโลหะ (กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร)

เส้นโค้งโพลาริเซชันของตัวอย่างการศึกษากลไกพาสซีวิตี (passivity) ของเหล็กกล้าไร้สนิมจากกราฟเส้นโค้งโพลาริเซชันเมื่อทำการทดลองต่อจากรูปที่ 2.11 โดยเพิ่มศักย์ไฟฟ้าไปทางสูงขึ้น (noble) จาก  $E_{corr}$  และบันทึกค่ากระแสที่ได้ ดังรูปที่ 2.12 ทราบว่า จุดตัดของเส้นกราฟคาโธดิกและเส้นกราฟแอโนดิก คือ ค่าศักย์ไฟฟ้ากักคร่อนหรือ  $E_{corr}$  เมื่อเพิ่มศักย์ไฟฟ้าต่อกระทั่งจุดหนึ่งกระแสกลับลดลงเนื่องจากเกิดฟิล์มพาสซีฟ (passive film) บนผิวโลหะ เรียกค่าศักย์ไฟฟ้าที่วัดว่าเป็นจุดการเปลี่ยนแปลงแอคทีฟ-พาสซีฟ (active-passive transition) และค่าศักย์ไฟฟ้าที่จุดนี้เรียกว่าศักย์ไฟฟ้าพาสซีฟเวชันปฐม (primarily passive potentials) ใช้สัญลักษณ์  $E_{pp}$  เมื่อป้อนศักย์ไฟฟ้าต่อไปกระแสจะเริ่มลดลงจนคงที่ ๆ ค่าหนึ่ง แม้จะเพิ่มศักย์ไฟฟ้าให้แก่เซลล์ต่อไปความหนาแน่นของกระแสก็ยังคงไม่เปลี่ยนแปลง ช่วงกราฟที่แสดงจุดนี้เรียกว่าช่วงพาสซีฟ (passive zone) ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะตัวที่แสดงถึงความทนทานของฟิล์มบนผิวโลหะ ถ้ายิ่งเพิ่มศักย์ไฟฟ้าต่อไปอีกจนถึงค่าหนึ่งซึ่งฟิล์มพาสซีฟแตกหรือหลุดล่อนจะทำให้กระแสเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว เรียกช่วงที่เลยจุดนี้ว่า ช่วงทรานพาสซีฟ (transpassive zone) และเรียกศักย์ไฟฟ้าที่จุดนี้ว่า ศักย์ไฟฟ้าทรานพาสซีฟ ใช้สัญลักษณ์  $E_t$  ศักย์ไฟฟ้าที่จุดนี้เป็นค่าที่โลหะเริ่มกัดคร่อนเฉพาะที่ คือ การกัดคร่อนแบบรูเข็มหรือหลุม (pitting corrosion) ซึ่งหากป้อนศักย์ไฟฟ้าเกินค่า  $E_t$  จะเกิดการแตกของฟิล์มพาสซีฟจุดใหม่เพิ่มขึ้นและฟิล์มจุดที่แตกจุดเดิมจะมีการขยายตัวของรูเข็มหรือหลุมใหญ่ขึ้น เมื่อเปรียบเทียบเส้นโพลาริเซชันที่ได้จากการทดลองของโลหะตัวอย่างในสารละลายที่ไม่มีคลอไรด์และสารละลายที่มีคลอไรด์พบว่าในสารละลายที่มีคลอไรด์จะให้ค่า  $E_t$  หรืออีกนัยหนึ่งเรียกว่า ศักย์ไฟฟ้ากักคร่อนแบบรูเข็มหรือหลุม ใช้สัญลักษณ์  $E_p$  ต่ำกว่า และมีความกว้างช่วงพาสซีฟแคบกว่าเส้นโค้งโพลาริเซชันที่ได้จากการทดลองในสารละลายที่ไม่มีคลอไรด์



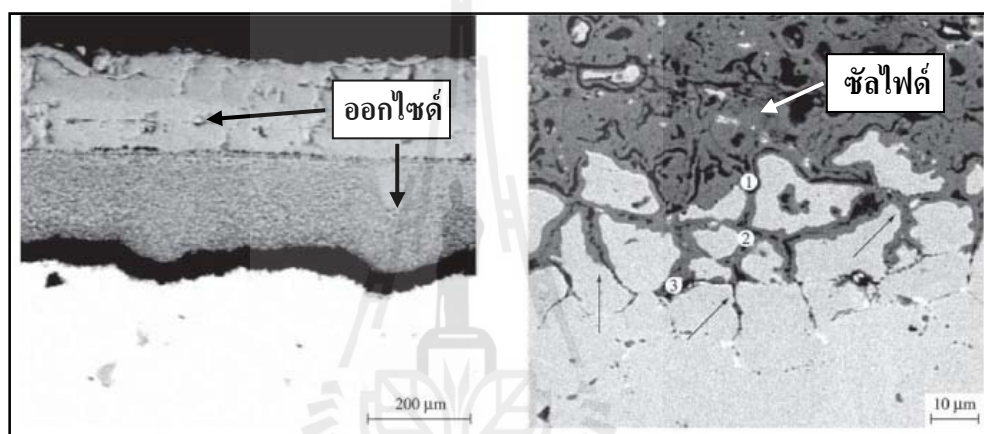
รูปที่ 2.12 ส่วนต่าง ๆ ที่สำคัญของเส้นโค้งโพลาไรเซชันของเหล็กกล้าไร้สนิม  
ที่ทดสอบการกัดกร่อนในสารละลายที่มีและไม่มีคลอไรด์ไอออน

#### 2.4.2 การกัดกร่อนที่อุณหภูมิสูง

การกัดกร่อนที่อุณหภูมิสูงคือรูปแบบของการกัดกร่อนที่ไม่เกี่ยวข้องกับสารละลายอิเล็กโทรไลต์หรือของเหลว บางครั้งการกัดกร่อนในรูปแบบนี้อาจเรียกว่า การกัดกร่อนแบบแห้งหรือการเกิดสนิม (scaling) สนิมอาจเกิดจากเกลือหรือก๊าซร้อนที่สัมผัสอยู่กับพื้นผิวโลหะ และด้วยอุณหภูมิที่สูงขึ้นจึงก่อให้เกิดปฏิกิริยาหลายอย่างรวมด้วย ได้แก่

ปฏิกิริยาออกซิเดชัน (oxidation) เป็นปฏิกิริยาที่เกิดจากโลหะกับออกซิเจนให้สารประกอบออกไซด์ที่ผิวของโลหะ ถูกเรียกว่า โลหะออกไซด์ บ่อยครั้งออกไซด์ที่เกิดขึ้นสามารถป้องกันการเกิดการกัดกร่อนได้ แต่ผลเสียเมื่อเกิดออกไซด์ก็คือ ออกไซด์มักจะนำความร้อนได้ไม่ดี ทำให้ความสามารถในการนำความร้อนของพื้นผิวโลหะที่เกิดออกไซด์ลดลง ซึ่งอาจมีปัญหาคือการระบายความร้อนออกจากระบบดังกล่าวได้

ปฏิกิริยาซัลไฟเดชัน (sulfidation) เกิดจากปฏิกิริยาระหว่างโลหะกับกำมะถันหรือซัลเฟอร์ (sulfur) ทำให้เกิดการสะสมของชั้นเคลือบซัลไฟด์ ปกติชั้นเคลือบซัลไฟด์เป็นชั้นเคลือบที่มีเสถียรภาพต่ำไม่เหมือนกับชั้นเคลือบออกไซด์ ดังนั้นจึงไม่มีส่วนช่วยในการต้านทานต่อการกัดกร่อน จากรูปที่ 2.13 เป็นภาพแสดงออกไซด์และซัลไฟด์ที่เกิดขึ้นบนพื้นผิวของโลหะ ซึ่งซัลเฟอร์มักแพร่เข้าไปตามแนวเกรนของโลหะเกิดเป็นซัลไฟด์ ทำให้บริเวณดังกล่าวเกิดการกัดกร่อน เพราะและแตกหักได้ง่ายภายหลังการนำไปใช้งาน (Caminha I., Zeng C., Paes M.P., Monteiro M.J., and Rizzo F., 2004)

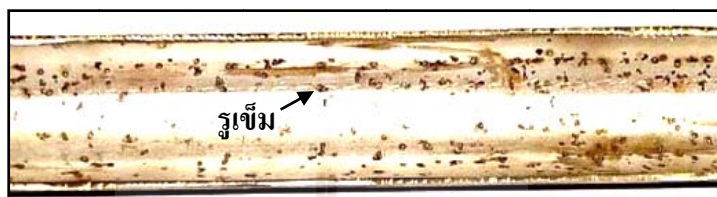


รูปที่ 2.13 ลักษณะโลหะที่เกิดออกไซด์ (ซ้าย) และซัลไฟด์ (ขวา)

ปฏิกิริยานิตราเดชัน (nitridation) ปกติการทำนิตราเดชันถือว่าเป็นวิธีหนึ่งที่ใช้ในการเพิ่มความแข็งแรง (strengthening) ให้พื้นผิวของโลหะผสม แต่ในสภาวะที่เกิดการกัดกร่อนจากไนโตรเจน พบว่าขณะที่ไนโตรเจนแตกตัวเปลี่ยนเป็นนิตราเดชันหรือไนโตรเจนไอออนแล้วเกิดการตกผลึกหรือเกิดการแพร่ซึมเข้าไปด้านในเนื้อโลหะด้วยสาเหตุที่ว่าไนโตรเจนอะตอมมีขนาดเล็ก หลังจากนั้นเมื่อมีอุณหภูมิสูงขึ้นอะตอมของไนโตรเจนจะเกิดการแพร่อีกครั้งและรวมตัวหรือตกผลึก (precipitation) ตามแนวขอบเกรนของโลหะ ซึ่งมักเกิดเป็นสารประกอบนิตราเดชันที่มีความแข็งแรงสูง แต่เพราะ ส่งผลให้โลหะเกิดการแตกหักแบบเปราะได้ง่ายเมื่อถูกแรงกระทำ

ปฏิกิริยาคลอรีเนชัน (chlorination) คลอไรด์ไอออน (Cl<sup>-</sup>) เป็นสารประกอบที่ค่อนข้างไวต่อการเข้าทำปฏิกิริยาการกัดกร่อน ซึ่งจะเข้าทำลายฟิล์มออกไซด์และพื้นผิวของโลหะ

โดยตรง ทำให้คุณสมบัติเชิงกลของโลหะลดลง โดยเฉพาะโลหะที่มีฟิล์มพาสซีฟ การกัดกร่อนที่มีคลอไรด์ไอออนร่วมด้วยจะเกิดเฉพาะที่ และมีร่องรอยขนาดเล็กไม่สามารถมองเห็นได้ในช่วงแรก ทำให้ไม่สามารถตรวจสอบได้ก่อนเกิดความเสียหาย ดังรูปที่ 2.14 แสดงการกัดกร่อนของคลอไรด์ไอออนเฉพาะที่ ส่งผลให้ท่อเหล็กกล้าไร้สนิมถูกกัดกร่อนเสียหายแบบรูเข็ม



รูปที่ 2.14 แสดงการกัดกร่อนของคลอไรด์ไอออนที่ท่อเหล็กกล้าไร้สนิม AISI 304

ปฏิกิริยาการคาร์บูไรเซชัน (carburization) เนื่องด้วยคาร์บอนเป็นธาตุที่สามารถเกิดการแพร่ได้ง่ายในสถานะที่มีความเข้มข้นที่แตกต่างกันของวัสดุสองสิ่งสัมผัสกันอยู่โดยเฉพาะในสิ่งแวดล้อมที่มีอุณหภูมิสูง ถ้าโลหะมีปริมาณคาร์บอนต่ำกว่าสิ่งแวดล้อมจะทำให้เกิดการแพร่ของคาร์บอนจากสิ่งแวดล้อมเข้าไปยังพื้นผิวของโลหะ ดังนั้นปริมาณคาร์บอนที่ผิวโลหะจะเพิ่มขึ้น ส่งผลให้เกิดสารประกอบที่เรียกว่า คาร์ไบด์ ซึ่งมีความแข็งมาก จึงมักทำให้เกิดการแตกแบบเปราะได้ง่าย

## 2.5 การวิเคราะห์คุณลักษณะของพื้นผิว

สำหรับการวิเคราะห์ชั้นเคลือบในการวิจัยครั้งนี้จำเป็นต้องใช้เทคนิคที่มีความละเอียดระดับสูงเพื่อให้ได้มาซึ่งข้อมูลที่มีความถูกต้องแม่นยำมากที่สุด ดังนั้นจึงได้เลือกใช้เทคนิค ได้แก่ เอ็กซ์เรย์โฟโตอิมิชชันอิเล็กตรอนไมโครสโกปี (x-ray photoemission electron microscopy, X-PEEM) เอ็กซ์เรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโตรสโกปี (x-ray photoelectron spectroscopy, XPS) รามานสเปกโตรสโกปี (Raman spectroscopy) และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope, SEM)

### 2.5.1 เอ็กซ์เรย์โฟโตอิมิชชันอิเล็กตรอนไมโครสโกปี (X-PEEM)

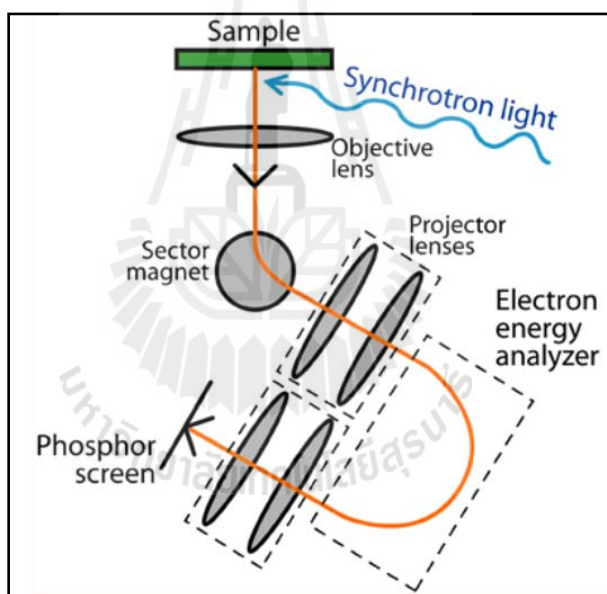
เอ็กซ์เรย์โฟโตอิมิชชันอิเล็กตรอนไมโครสโกปีเป็นเทคนิคที่ใช้ในการวิเคราะห์ธาตุ องค์ประกอบทางเคมี และโครงสร้างผลึกของวัสดุรวมทั้งเทคนิคการถ่ายภาพเหมือนจากกล้อง

จุลทรรศน์อิเล็กตรอน ซึ่งเทคนิค X-PEEM มีการใช้แหล่งกำเนิดแสงซินโครตรอนตั้งแต่ช่วงรังสีอัลตราไวโอเล็ต (ultraviolet, UV) ถึงรังสีเอกซ์ (x-ray) เป็นพลังงานในการกระตุ้นอิเล็กตรอนให้หลุดออกจากผิวของวัสดุที่ต้องการวิเคราะห์ ซึ่งมีระดับความลึกในการวิเคราะห์จากพื้นผิวของวัสดุลงไปประมาณ 20 นาโนเมตร นั่นถือได้ว่าเป็นระดับที่ค่อนข้างละเอียด จึงทำให้เป็นเทคนิคที่เหมาะสมสำหรับการวิเคราะห์ชั้นเคลือบหรือฟิล์มบางเป็นอย่างยิ่ง โดยมี 2 เทคนิคหลักที่ถูกใช้ในการตรวจสอบการปลดปล่อยอิเล็กตรอนของพื้นผิวของวัสดุ ได้แก่ เทคนิค micro x-ray absorption spectroscopy ( $\mu$ -XAS) ที่จะใช้หลักการวิเคราะห์การดูดกลืนรังสีเอกซ์ และอีกหนึ่งเทคนิคคือ micro x-ray photoemission spectroscopy ( $\mu$ -XPS) ที่จะวิเคราะห์อิเล็กตรอนที่หลุดออกจากการกระตุ้นของรังสีเอกซ์ที่พื้นผิวของวัสดุซึ่งเกิดปรากฏการณ์โฟโตอิเล็กทริก โดยทั้งสองเทคนิคจะมีประโยชน์อย่างมากสำหรับงานที่กำลังศึกษาเกี่ยวกับพื้นผิว ชั้นเคลือบ และรอยต่อระหว่างสองพื้นผิวในระดับนาโนเมตร นอกจากนี้ภาพถ่ายที่ได้จากเทคนิค PEEM จะแสดงความแตกต่างของพื้นผิวออกมา เนื่องจากค่าพลังงานแสงของธาตุแต่ละชนิดจะปลดปล่อยโฟโตอิเล็กตรอนที่ไม่เท่ากัน ทำให้เห็นความแตกต่างของแต่ละธาตุบนพื้นผิววัสดุได้ นอกจากนี้ภาพถ่ายจากเทคนิค PEEM ยังสามารถที่เลือกบริเวณที่แตกต่างกันในการวิเคราะห์หาธาตุได้ด้วยเทคนิคที่ได้กล่าวไว้ข้างต้น ซึ่งผลที่ได้จะเป็นกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าความเข้มพลังงานแสง (intensity) และค่าพลังงานโฟตอน (photon energy) สำหรับเทคนิค  $\mu$ -XAS และแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าความเข้มพลังงานแสง (intensity) และค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอน (binding energy) ในเทคนิค  $\mu$ -XPS ดังนั้นการรวมภาพถ่ายจากเทคนิค PEEM กับเทคนิค  $\mu$ -XAS และ  $\mu$ -XPS ไว้ด้วยกันจะเป็นประโยชน์เหมาะสมมากสำหรับใช้วิเคราะห์หาธาตุและองค์ประกอบทางเคมีของพื้นผิวที่มีความแตกต่างกันในระดับที่เล็กมาก ๆ เช่น พื้นผิวของชิ้นงานบริเวณที่เกิดการกัดกร่อนและบริเวณที่ไม่เกิดการกัดกร่อน เป็นต้น

นอกจากการเทคนิคข้างต้นที่ได้กล่าวมาแล้ว ยังมีอีกหนึ่งเทคนิคที่ X-PEEM สามารถถ่ายภาพระดับนาโนเมตรได้ คือ เทคนิค low-energy electron microscopy (LEEM) ซึ่งจะใช้แหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนในการสร้างภาพถ่าย เมื่ออิเล็กตรอนเกิดการเลี้ยวเบนหลังจากผ่านโครงสร้างผลึกของวัสดุที่ต้องการวิเคราะห์ ภาพที่ได้จะเกิดจากการนำเอาอิเล็กตรอนที่เลี้ยวเบนมาขยาย เรียกภาพที่ได้ใหม่ว่า dark-field imaging ซึ่งภาพที่ได้จะมีความสว่างของแต่ละบริเวณที่

แตกต่างกันสอดคล้องกับโดเมนของโครงสร้างของวัสดุนั้น ๆ โดย LEEM จะเป็นเทคนิคที่เหมาะสมสำหรับใช้ในการศึกษาเกี่ยวกับโครงสร้างทางผลึกของวัสดุต่าง ๆ รวมทั้งพื้นผิวชั้นเคลือบ และศึกษาการเปลี่ยนแปลงเฟสหรือโครงสร้างผลึกแบบเป็นลำดับขั้นตามการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ

รูปที่ 2.15 แสดงหลักการทำงานของ PEEM เมื่อฉายแสงซินโครตรอนหรือโฟตอนเข้าไปยังชิ้นงานจะทำให้อิเล็กตรอนที่พื้นผิวหลุดออกมาและถูกเร่งความเร็วไปยังเลนส์วัตถุ (objective lens) ก่อนที่จะถูกบังคับให้เกิดการเลี้ยวผ่านส่วนของแม่เหล็ก (sector magnet) ไปยังเลนส์ฉาย (projector lenses) ซึ่งที่บริเวณนี้ลำของอิเล็กตรอนจะถูกรวม (focus) ก่อนที่จะผ่านไปยังส่วนเครื่องวิเคราะห์พลังงานอิเล็กตรอนและสุดท้ายลำของอิเล็กตรอนทั้งหมดที่ผ่านมาจะถูกแสดงเป็นภาพที่หน้าจอเรืองแสงหรือหน้าจอรับภาพ (phosphor screen)



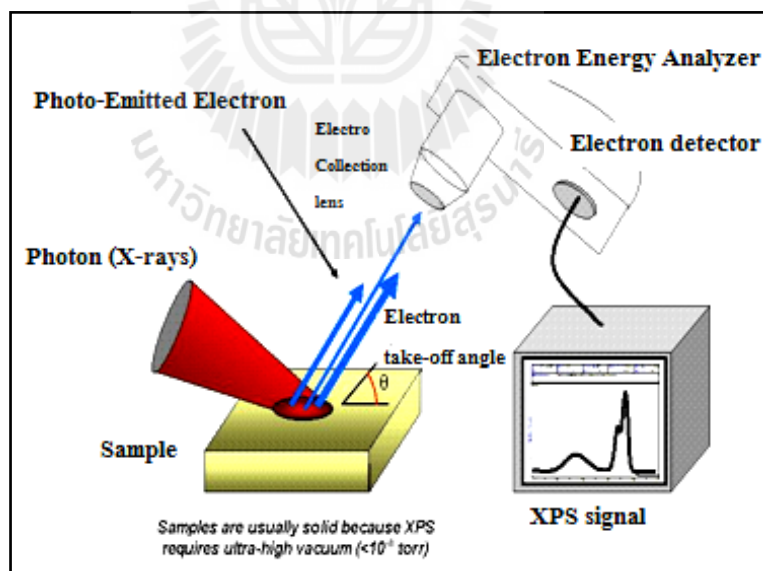
รูปที่ 2.15 แสดงแผนภาพการทำงานของ X-PEEM (Gunther, S., Kaulich, B., Gregoratti, Kiskinova, M., 2002)

## 2.5.2 เอ็กซ์เรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโตรสโกปีหรือสเปกโตรสโกปีของอนุภาคอิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอกซ์ (XPS)

สำหรับเทคนิคโฟโตมิซชันคือเทคนิคที่วิเคราะห์สมบัติต่าง ๆ ของโฟโต

อิเล็กตรอนของธาตุ เช่น องค์กรประกอบทางเคมี พลังงาน และทิศทางเคลื่อนที่ของโฟโตอิเล็กตรอนที่หลุดออกจากวัสดุหลังการเกิดอันตรกิริยากับโฟตอนหรือแสงที่ฉายเข้าไป เรียกการเกิดลักษณะนี้ว่าเป็นปรากฏการณ์โฟโตอิเล็กทริก ซึ่งก็คือการที่แหล่งกำเนิดของแสงที่ฉายหรือโฟตอนมีอันตรกิริยากับอิเล็กตรอนในวัสดุที่ถูกฉายแสงและถ้าโฟตอนมีพลังงานมากพอและคงที่ก็สามารถชน (knock) หรือปลดปล่อยอิเล็กตรอนให้หลุดออกจากวัสดุที่ต้องการวิเคราะห์ได้ ทั้งนี้ทำให้สามารถบ่งบอกถึงชนิดของธาตุที่เป็นองค์ประกอบของตัวอย่างได้ เนื่องจากพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอน (electron binding energy) ของธาตุแต่ละชนิดนั้นก็มีความเฉพาะตัวที่ไม่เท่ากัน

กลไกพื้นฐานของ XPS ดังรูปที่ 2.16 เมื่อพลังงานแสงหรือโฟตอน (photon energy) ในช่วง 40-160 และ 220-1040 อิเล็กตรอนโวลต์ ถูกใช้เพื่อกระตุ้นสภาวะอิเล็กตรอนิกส์ของอะตอมใต้พื้นผิวของวัสดุให้อิเล็กตรอนหลุดออกจากพื้นผิว ที่ระดับความลึกประมาณ 10 นาโนเมตร พลังงานของอิเล็กตรอนจะถูกวิเคราะห์ด้วย hemispherical electron energy analyzer (HSA) ก่อนที่ความเข้มระดับพลังงาน (intensity) จะถูกบันทึกโดยเครื่องตรวจจับ (electron detector) ซึ่งผลที่ได้จะแสดงเป็นกราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มระดับพลังงานและพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอน



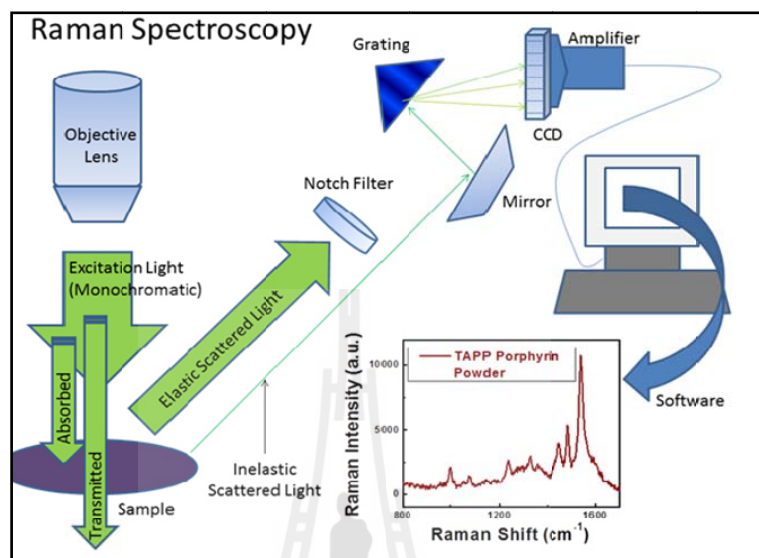
รูปที่ 2.16 แผนภาพการทำงานของ XPS

### 2.5.3 รามานสเปกโทรสโกปี

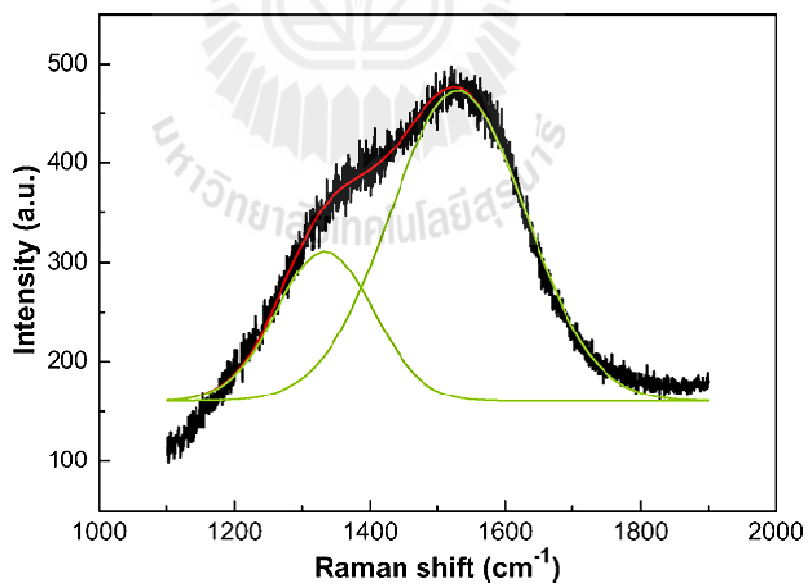
รามานสเปกโทรสโกปี เป็นเทคนิคหนึ่งที่มีความนิยมเพิ่มมากขึ้น ซึ่งถูกใช้ในการหาข้อมูลเกี่ยวกับโครงสร้างและคุณสมบัติของส่วนประกอบพื้นฐานที่มีการเปลี่ยนแปลงของโพลาริเซชันโดยการฉายรังสีให้ชิ้นงานด้วยลำแสงของเลเซอร์ (laser beam) ที่หนาแน่นของก๊าซอาร์กอนหรือฮีเลียม ส่งผลให้ชิ้นงานเปล่งรังสีออกมาด้วยกันทั้งหมด 3 ชนิด ได้แก่ Stokes scattering Anti-stokes scattering และ Rayleigh scattering ซึ่งถูกบังคับผ่านเลนส์และมีตัววิเคราะห์ทำหน้าที่ในการรับสัญญาณที่ผ่านมา ซึ่งเป็น Stokes และ Anti-stokes scattering (Raman inelastic) สุดท้ายจะแปลงสัญญาณออกมาในรูปแบบสเปกตรัมแสดงบนจอแสดงภาพ ดังรูปที่ 2.17 การทดสอบด้วยรามานสเปกโทรสโกปีอาศัยการชนกันของอะตอมที่อาจเป็นกรณีของโปรตอนได้รับพลังงานจากโมเลกุลหรือสูญเสียพลังงานให้กับโมเลกุล กระบวนการนี้เรียกว่า การกระเจิงแบบไม่ยืดหยุ่น (inelastic scattering) ซึ่งการสั่นสะเทือนจากการชนกันทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงโพลาริเซชันเกิดขึ้นภายในโมเลกุล โดยโพลาริเซชันของโมเลกุลที่ถูกเปลี่ยนไประหว่างการสั่นสะเทือนของโมเลกุลจะส่งผลต่อรามานสเปกตรัมด้วย ดังนั้นโมเลกุลที่ทำให้แสงโมโนโครมาติก (monochromatic) หรือเลเซอร์ที่ฉายเข้ามาเกิดการกระเจิงแล้วทำให้เกิดรามานสเปกตรัมได้ โมเลกุลนั้นจะต้องเกิดการสั่นและทำให้โพลาริเซชันของสารเปลี่ยนไปด้วย การประยุกต์ที่ถูกนำมาใช้ในปัจจุบันสามารถวิเคราะห์วัสดุได้หลากหลายมากขึ้น เช่น เส้นใย ยา ลิพิดิกและสารละลาย โดยตัวอย่างที่สามารถทดสอบเป็นได้ทั้งของแข็ง ของเหลวหรือก๊าซ การวิเคราะห์ไม่จำเป็นต้องมีการเตรียมตัวอย่างและสารเคมีที่ยุ่งยาก สิ่งสำคัญที่สุดคือ ตัวอย่างที่ใช้ในการวิเคราะห์นั้นสามารถใช้ในปริมาณเล็กน้อยขนาดพิโคกรัมหรือเฟมโตลิตรได้ ตัวอย่างไม่ถูกทำลายจากการวิเคราะห์ ซึ่งเส้นสเปกตรัมรามานแสดงสัญญาณการสั่นที่จำเพาะของตัวอย่างที่ถูกวัดค่าพลังงานของการกระเจิงแสง ด้วยลักษณะเฉพาะนี้จึงเป็นประโยชน์มากในการจำแนกสารที่ไม่ทราบค่า โดยรามานสเปกโทรสโกปีมีความเหมาะสมในการวิเคราะห์ตัวอย่างที่มีโครงสร้างไม่เป็นระเบียบได้ ซึ่งเป็นคุณสมบัติทั่วไปของชั้นเคลือบคาร์บอนที่มีสมบัติคล้ายเพชร และข้อมูลยังถูกรบกวนน้อย ซึ่งเทคนิคส่วนใหญ่ในการวิเคราะห์ชั้นเคลือบคาร์บอนที่มีสมบัติคล้ายเพชรมักถูกรบกวนได้มาก ทำให้รามานสเปกโทรสโกปีมักถูกใช้เป็นขั้นแรกเพื่อตรวจสอบยืนยันชั้นเคลือบคาร์บอนที่มีสมบัติคล้ายเพชร รูปที่ 2.18 แสดงรามานสเปกตรัมของชั้นเคลือบคาร์บอนที่มีสมบัติคล้ายเพชร ซึ่งพบพีค (peak) เกิดขึ้นสองตำแหน่งโดยที่ตำแหน่งแรกคือ ตำแหน่งแกรไฟต์ที่มีการเรียงตัวอย่างไม่เป็นระเบียบ (disordered graphite) ซึ่งถูกเรียกว่า ดีพีค (D-peak) และตำแหน่งที่สองคือ ตำแหน่งของแกรไฟต์ ซึ่งถูกเรียกว่า จีพีค (G-peak) จากตำแหน่งทั้งสองแสดงให้เห็นว่าชั้นเคลือบมีโครงสร้าง



เป็นคาร์บอนอสัณฐาน ซึ่งบ่งบอกถึงคุณลักษณะของชั้นเคลือบคาร์บอนที่มีสมบัติคล้ายเพชรที่เกิดจากโครงสร้างอสัณฐานระหว่างเพชรกับแกรไฟต์



รูปที่ 2.17 แผนภาพระบบการทำงานของรามานสเปกโตรสโกปี



รูปที่ 2.18 รามานสเปกตรัมของชั้นเคลือบ DLC  
(Sui, J.H., and Cai, W., 2007)

#### 2.5.4 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด เป็นกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนที่สามารถขยายภาพสูงสุดประมาณ 0.2 นาโนเมตร (กำลังขยายตั้งแต่ 20 ถึง 30,000X) สามารถถ่ายภาพแนวลึกได้มากกว่ากล้องจุลทรรศน์แบบแสงถึง 300 เท่า โดยชิ้นงานที่จะศึกษาไม่จำเป็นต้องเตรียมให้มีขนาดบางเท่ากับเมื่อทดสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) ภาพที่ได้จาก SEM มีลักษณะเป็น 3 มิติ ดังนั้นจึงถูกประยุกต์ใช้กับวิทยาการแขนงต่าง ๆ ในการศึกษาพื้นฐานและรายละเอียดลักษณะของพื้นผิวของตัวอย่างที่ต้องการทดสอบ เช่น ลักษณะพื้นผิวของโลหะ เนื้อเยื่อ เซลล์ รวมทั้งลักษณะพื้นผิวของโครงสร้างผลึกของชั้นเคลือบและภาคตัดขวาง เป็นต้น

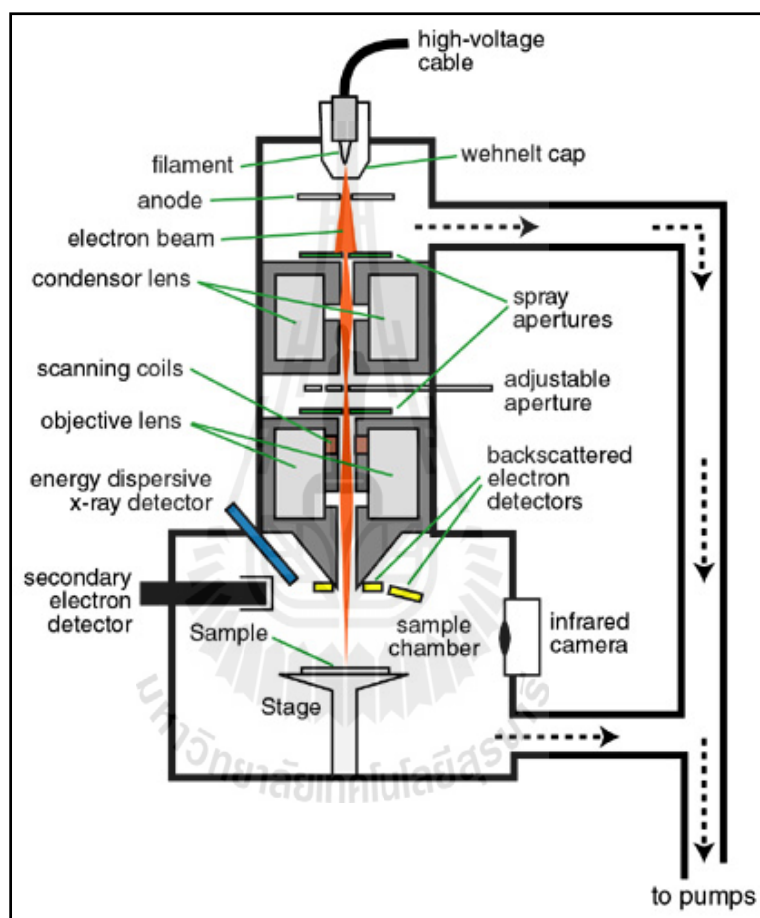
ส่วนประกอบพื้นฐานและหลักการทำงานของ SEM แสดงดังรูปที่ 2.19 แหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนหรือปืนอิเล็กตรอน (electron gun) อยู่ส่วนบนสุด เป็นส่วนที่ต่อเข้ากับสายไฟฟ้าที่มีศักย์ไฟฟ้าแรงดันสูงระหว่าง 0 ถึง 30 กิโลโวลต์ (บางเครื่องอาจทำได้สูงถึง 50 กิโลโวลต์) ด้วยศักย์ไฟฟ้าที่เพียงพอจะทำให้ลวดโลหะ (tungsten filament) ที่อยู่ภายในมีความร้อนสูงและปลดปล่อยอิเล็กตรอนออกมาในสถานะที่เป็นสุญญากาศภายในคอลัมน์อิเล็กตรอนที่มีประจุลบทั้งหมดจะถูกดึงด้วยขั้วบวก (anode plate) และถูกบังคับด้วยเลนส์แม่เหล็กไฟฟ้า (electromagnetic lens) ด้วยกัน 2 ชุด หรือมากกว่า ซึ่งลำอิเล็กตรอนจะถูกบังคับให้มีลักษณะเป็นรูปกรวยที่สมมาตรโดยชุดของแอฟเพอร์เจอร์ (aperture) หรือช่องรับส่งสัญญาณซึ่งมีขนาดต่าง ๆ กันตามลักษณะการใช้งาน ส่วนของเลนส์แม่เหล็กไฟฟ้าชุดแรก เรียกว่า เลนส์คอนเดนเซอร์ (condenser lens) ถือว่ามีความสำคัญเพราะทำหน้าที่บังคับลำอิเล็กตรอนจากแหล่งกำเนิดให้เป็นลำที่มีขนาดพื้นที่หน้าตัดเล็กลงก่อนเข้ามายังเลนส์วัตถุ (objective lens) ซึ่งเป็นเลนส์ชุดสุดท้าย ที่มีแอฟเพอร์เจอร์วัตถุ (objective aperture) ทำหน้าที่รวมลำอิเล็กตรอนให้เป็นรูปกรวยขนาดเล็กที่มีความสมมาตรมากที่สุด โดยสามารถกำหนดขนาดของอิเล็กตรอนและปริมาณของอิเล็กตรอนให้ตกกระทบบนพื้นผิวของชิ้นงานที่ต้องการวิเคราะห์เพื่อให้ภาพมีความลึก ซึ่งมีสแกนคอยล์ (scan coil) ทำหน้าที่ขับเคลื่อนลำอิเล็กตรอนให้กราดไปบนผิวชิ้นงานภายในกรอบพื้นที่สี่เหลี่ยมเล็ก ๆ โดยพื้นที่ผิวชิ้นงานที่ถูกยิงด้วยลำอิเล็กตรอนนี้ จะเกิดเป็นสัญญาณ (signal) ต่าง ๆ หลายชนิดในเวลาเดียวกัน ซึ่งจะมีเครื่องตรวจจับสัญญาณ (detector) ทำหน้าที่รับสัญญาณต่าง ๆ ก่อนแปลงให้เป็นสัญญาณอิเล็กทรอนิกส์และส่งไปประมวลผลเป็นภาพบนหน้าจอ ตัวอย่างของสัญญาณที่เกิดขึ้น ได้แก่

อิเล็กตรอนทุติยภูมิ (secondary electron, SE) ให้ลักษณะของพื้นผิวชิ้นงาน และถือว่าเป็นสัญญาณที่ถูกนำมาใช้สร้างภาพมากที่สุด เรียกภาพที่ได้ว่า ภาพอิเล็กตรอนทุติยภูมิ

(secondary electron image, SEI)

อิเล็กตรอนกระเจิงกลับ (backscattered electron, BSE) ให้ลักษณะที่เป็นส่วนผสมทางเคมีของพื้นผิวชิ้นงาน และแสดงให้เห็นถึงความตื้นลึกของภาพ

นอกจากนี้ SEM ยังสามารถใช้ร่วมกับเทคนิคอื่น เช่น energy dispersive spectrometry (EDS) เพื่อวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีบนพื้นผิวของชิ้นงาน



รูปที่ 2.19 แผนภาพการทำงานของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

## 2.6 การทบทวนวรรณกรรมและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

จากวรรณกรรมที่เกี่ยวข้องกับงานโครงการวิจัยนี้ พบว่าวัสดุต่าง ๆ ที่ผ่านการเคลือบด้วยชั้นเคลือบคาร์บอนที่มีสมบัติคล้ายเพชรมีคุณสมบัติการต้านการกัดกร่อนและคุณสมบัติเชิงกลที่ดีขึ้น นอกจากนี้ยังพบว่าคุณสมบัติการต้านทานการกัดกร่อนของชั้นเคลือบ DLC ผิวยังขึ้นกับสภาวะแวดล้อมการใช้งานอีกด้วย

Fung, M.K. และคณะได้ศึกษาคุณสมบัติพื้นผิวของ hard disk ที่ผ่านการเคลือบผิวด้วยชั้นเคลือบ DLC ซึ่งได้ชั้นเคลือบคาร์บอนอสัณฐาน ( $a-C:H$ ) ที่มีความหนา 10 นาโนเมตร เมื่อทดสอบค่าความหยาบเฉลี่ย พบว่าพื้นผิวที่ผ่านการเคลือบที่ศักย์ไฟฟ้าไบแอสที่ -150 โวลต์ จะมีความหยาบลดลงจากเดิม 3.5 A.U. เหลือเพียง 2.3 A.U. นอกจากนี้เมื่อเพิ่มศักย์ไฟฟ้าไบแอสจาก -50 โวลต์ เป็น -120 โวลต์ พบว่าทำให้ปริมาณไฮโดรเจนในชั้นเคลือบลดลง (dehydrogenation) ซึ่งมีผลทำให้ค่าความแข็งชั้นเคลือบสูงขึ้นถึง 22 GPa (Fung, M.K., Lai, K.H., Lai, H.L., and Chan, C.Y., 2000)

Lattemann, M. และคณะได้ศึกษาผลของพลังงานไอออนที่ใช้ในกระบวนการเคลือบผิวต่อการยึดเกาะของชั้นเคลือบด้วยเทคนิค HIPIMS พบว่าที่ระดับพลังงานของไอออนสูง ( $U_p$ ) เท่ากับ 1200 โวลต์ ทำให้ชั้นเคลือบออกไซด์ถูกกำจัดออกไปหรือเกิดรีสปัตเตอร์ริง (re-sputtering) ก่อนทำให้เกิดการฝังตัวของไอออนที่พื้นผิวที่จะเกิดการโตของชั้นเคลือบ ทำให้การเกาะตัวของชั้นเคลือบมีความหนาแน่นมากขึ้น ที่ระดับพลังงานของไอออนเท่ากับ 700 โวลต์ พบว่าเกิดการวิ่งเข้าชนของไอออนโลหะอย่างหนาแน่น นำไปสู่การเกิดชั้นเคลือบที่มีโครงสร้างผลึกระดับนาโนก่อนที่จะเกิดการโตของชั้นเคลือบ ส่วนที่ระดับพลังงานต่ำเท่ากับ 400 โวลต์ พบว่าเกิดการขยายของชั้นเคลือบในลักษณะคอลัมน์ (columnar) มากกว่าการทำความสะอาดพื้นผิว ทำให้ได้คุณสมบัติที่ไม่ดีของชั้นเคลือบ (Lattemann, M., Ehasarian, A.P., Bohlmark, J., 2006)

Sui, J. และ Cai, W. ได้ศึกษาสมบัติทางกลและพฤติกรรมการกัดกร่อนของชั้นเคลือบ DLC ที่เคลือบบนซิลิกอนและโลหะผสมนิกเกิล-ไททาเนียมด้วยกระบวนการพลาสมาอิมเมอร์ชันไอออน (plasma immersion ion processing, PIIP) ผลการศึกษาในส่วนของชั้นเคลือบ DLC ที่เคลือบบนโลหะผสมนิกเกิล-ไททาเนียม พบว่าความแข็งของชั้นเคลือบลดลงตามการเพิ่มขึ้นของความกว้างของพัลส์ (pulse width) ซึ่งความแข็งของชิ้นงานที่ผ่านการเคลือบมีค่าเพิ่มสูงขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับชิ้นงานที่ไม่ได้เคลือบผิว นอกจากนี้ยังพบว่าโลหะผสมนิกเกิล-ไททาเนียมที่ผ่านการเคลือบผิวมีค่าสัมประสิทธิ์แรงเสียดทานผิวที่ต่ำกว่าโลหะผสมนิกเกิล-ไททาเนียมที่ไม่ได้เคลือบผิว และจากเส้นโค้งโพราไรเซชันพบว่าโลหะผสมนิกเกิลที่ผ่านการเคลือบผิวด้วยชั้นเคลือบ DLC มีความต้านทานการกัดกร่อนที่ดีกว่าโลหะผสมนิกเกิล-ไททาเนียมที่ไม่ได้เคลือบผิว (Sui, J., and Cai,

W., 2006) Huang, G.F. และคณะได้ศึกษาสมบัติทางกลและพฤติกรรมความต้านทานการกัดกร่อนของเหล็กกล้าไร้สนิมเกรด 2Cr13 เหล็กกล้าผสมต่ำเกรด 40Cr และเหล็กกล้าผสมต่ำเกรด 20Cr ซึ่งได้ผ่านการเคลือบผิวด้วยชั้นเคลือบ DLC โดยกระบวนการ ion-beam assisted deposition จากผลการศึกษาพบว่าชั้นเคลือบ DLC ไม่เพียงแต่ลดสัมประสิทธิ์แรงเสียดทานและลดการสึกหรอที่ผิว แต่ยังสามารถปรับปรุงความต้านทานการกัดกร่อนของเหล็กได้อีกด้วย โดยเฉพาะอย่างยิ่งการกัดกร่อนเฉพาะที่ (localized corrosion) เช่น การกัดกร่อนแบบรูเข็ม (pitting corrosion) สาเหตุที่เป็นเช่นนั้น เนื่องด้วยความเฉื่อยต่อทำปฏิกิริยาทางเคมี (chemical inertness) ทำให้ชั้นเคลือบ DLC ทำหน้าที่ป้องกันเนื้อเหล็กไม่ให้สัมผัสกับสารละลายกัดกร่อน ดังนั้นจึงทำให้อัตราการกัดกร่อนลดลง (G.F. Huang, Lingping, Z., 2003)

Marciano, F.R. และคณะได้ศึกษาพฤติกรรมความต้านทานการกัดกร่อนชั้นเคลือบ DLC ระดับนาโนเมตร (nano crystalline-diamond) ที่เคลือบบนเหล็กกล้าไร้สนิม เกรด AISI 304 ด้วยเทคนิค plasma-enhanced chemical vapor ซึ่งพฤติกรรมการกัดกร่อนของชั้นเคลือบ DLC ได้ถูกศึกษาโดยใช้เทคนิคไฟฟ้าเคมี ผลจากการศึกษาพบว่าศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อน (corrosion potential,  $E_{corr}$ ) มีค่ามากขึ้นและความหนาแน่นการกัดกร่อน (corrosion current density,  $i_{corr}$ ) มีค่าลดลง เมื่อเปรียบเทียบกับชิ้นงานที่ไม่ได้ผ่านการเคลือบผิว นอกจากนี้ผลจากเส้นโค้งโพลาริเซชันยังบ่งบอกได้ว่าความต้านทานการกัดกร่อนของเหล็กกล้าไร้สนิมที่ผ่านการเคลือบผิวสามารถถูกปรับปรุงได้ด้วยชั้นเคลือบ DLC (Marciano, F.R., Almeida, E.C., 2010)

จากผลที่รายงานในวรรณกรรมดังกล่าวข้างต้น พบว่าวัสดุต่าง ๆ ที่ผ่านการเคลือบผิวด้วยชั้นเคลือบ DLC สามารถเพิ่มความแข็ง ปรับปรุงพฤติกรรมความต้านทานการกัดกร่อน และลดสัมประสิทธิ์แรงเสียดทานของพื้นผิวได้ โดยการวิจัยส่วนมากได้มุ่งเน้นที่การศึกษาความหยาบหลังการเคลือบชั้นเคลือบ การควบคุมศักย์ไฟฟ้าในการเคลือบ ตลอดจนการควบคุมปริมาณไฮโดรเจนในชั้นเคลือบ อย่างไรก็ตามงานวิจัยดังกล่าวยังไม่ได้ศึกษาผลของโครงสร้างของชั้นเคลือบ (สัดส่วนระหว่างเพชรกับแกรไฟต์) ต่อพฤติกรรมความต้านทานการกัดกร่อน ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงให้ความสำคัญต่อการปรับปรุงกระบวนการเคลือบผิวให้ได้ชั้นเคลือบ DLC ที่มีโครงสร้างที่เหมาะสมต่อการใช้งานในสภาวะที่มีการกัดกร่อนที่ค่าความเป็นกรด-ด่างแตกต่างกัน ซึ่งจะเป็นพื้นฐานที่สำคัญต่อไปในอนาคต

### บทที่ 3

## วัสดุ อุปกรณ์ สารเคมี ขั้นตอนและวิธีดำเนินการวิจัย

วัสดุ อุปกรณ์ สารเคมี และขั้นตอนการดำเนินการวิจัยในการศึกษาพฤติกรรมกรรมการต้านทานการกัดกร่อนของเหล็กกล้าเครื่องมือสำหรับงานขึ้นรูปร้อน AISI H13 และเหล็กกล้าเครื่องมือสำหรับงานขึ้นรูปร้อน AISI H13 ที่เคลือบผิวด้วยชั้นเคลือบคาร์บอนที่มีสมบัติคล้ายเพชรในสารละลายโซเดียมคลอไรด์ ความเข้มข้น 3.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ที่ค่าพีเอช 2 7 และ 10 ตามลำดับ มีรายละเอียดดังนี้

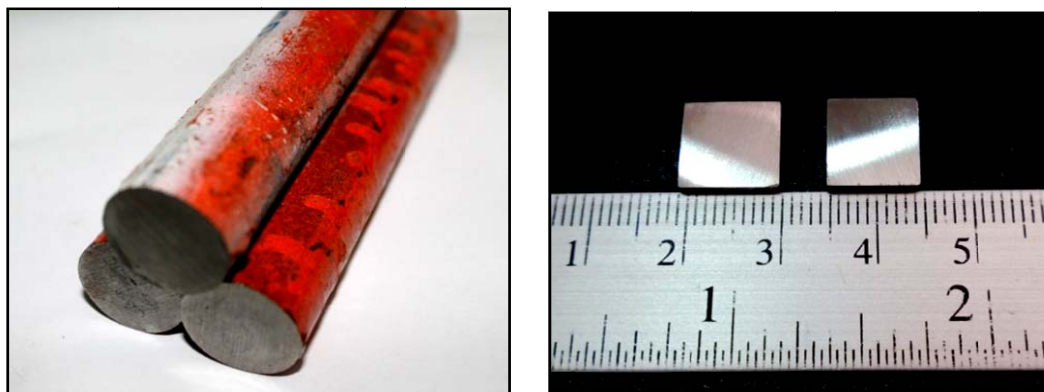
### 3.1 วัสดุ อุปกรณ์และสารเคมี

#### 3.1.1 วัสดุที่ใช้ในการวิจัย

การวิจัยครั้งนี้ได้เลือกเหล็กกล้าเครื่องมือสำหรับงานขึ้นรูปร้อน AISI H13 เนื่องจากเป็นเหล็กกล้าเครื่องมือที่นิยมใช้ในอุตสาหกรรมแม่พิมพ์โลหะ ซึ่งมีส่วนผสมทางเคมีดังตารางที่ 3.1 โดยชิ้นงานเหล็กกล้าเครื่องมือสำหรับงานขึ้นรูปร้อน AISI H13 ได้ถูกตัดให้มีขนาดความกว้าง ยาว และหนา เท่ากับ 10 10 และ 2.5 มิลลิเมตร ตามลำดับ แสดงดังรูปที่ 3.1 สาเหตุที่ต้องตัดชิ้นงานให้มีขนาดดังกล่าวเพื่อความสะดวกในการติดตั้งสำหรับทดสอบการกัดกร่อน รวมถึงเพื่อให้สามารถนำชิ้นงานเข้าสู่ระบบ X-PEEM และ XPS ได้ โดยชิ้นงานทั้งหมดที่ใช้ในการวิจัยครั้งนี้จำนวน 54 ชิ้น การจำแนกเงื่อนไขและจำนวนชิ้นงานในการทดสอบ แสดงดังตารางที่ 3.2

ตารางที่ 3.1 ส่วนผสมทางเคมีของเหล็กกล้าเครื่องมือสำหรับงานขึ้นรูปร้อน AISI H13

ชิ้นงาน	ส่วนผสมทางเคมี (เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก)						
	C	Cr	V	Mo	Si	Mn	Fe
AISI H13	0.40	5.30	1.00	1.40	1.00	1.40	Bal.

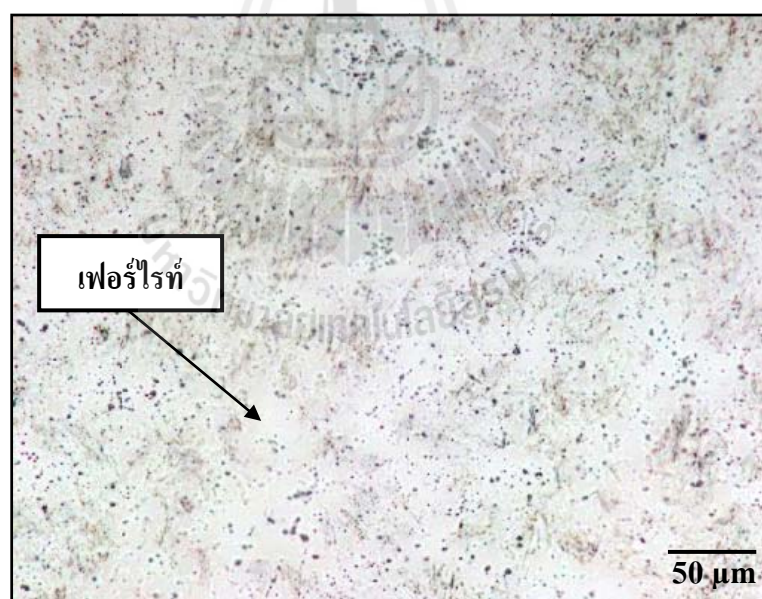


รูปที่ 3.1 เหล็กกล้าเครื่องมือสำหรับงานขึ้นรูปร้อน AISI H13 ก่อนตัด (ซ้าย) และหลังตัด (ขวา) ขนาด กว้าง ยาว และหนา เท่ากับ 10 10 และ 2.5 มิลลิเมตร ตามลำดับ

ตารางที่ 3.2 จำนวนชิ้นงานและเงื่อนไขที่ใช้ในการวิจัย

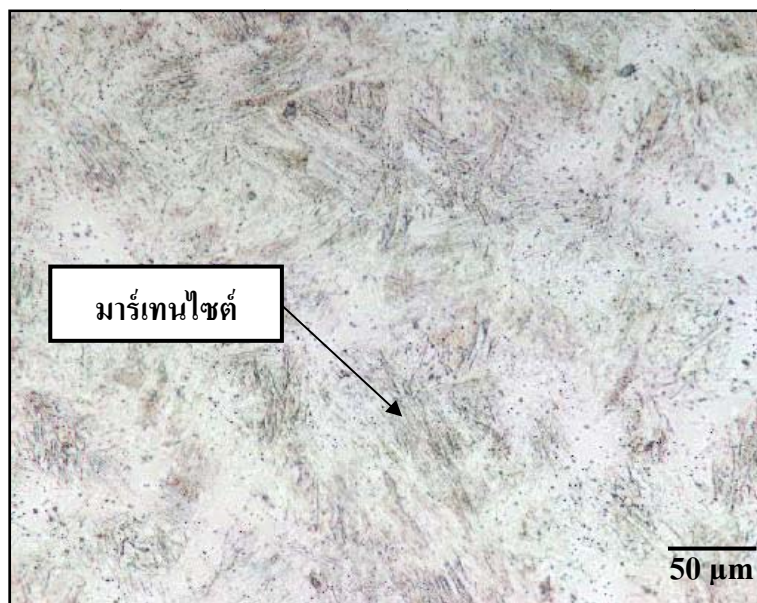
วัสดุพื้น	ชั้นเคลือบ	ศักย์ไฟฟ้าไบแอส (โวลต์)	จำนวนชิ้นงาน (ชิ้น)		
AISI H13	Uncoated	-	3	3	3
	DLC coated	-100	3	3	3
		-200	3	3	3
		-600	3	3	3
		-800	3	3	3
		-1000	3	3	3

โครงสร้างจุลภาคของเหล็กกล้าเครื่องมือสำหรับงานขึ้นรูปร้อน AISI H13 ในสภาพที่ผ่านการขึ้นรูปประกอบด้วยโครงสร้างพื้นที่เป็นเฟอร์ไรต์และมีสารประกอบคาร์ไบด์กระจายอยู่ภายใน ปกติเหล็กกล้าเครื่องมือก่อนใช้งานต้องทำการปรับปรุงคุณสมบัติเชิงกลด้วยการอบชุบเพื่อให้เหมาะกับการใช้งานจริง ภายหลังจากนำชิ้นงานไปทำการอบชุบด้วยความร้อนที่อุณหภูมิ 1025 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 20 นาที เรียบร้อยนำออกจากเตาอบแล้วจุ่มแช่ลงในน้ำมันทันทีจนชิ้นงานเย็นตัว พบว่าโครงสร้างจุลภาคประกอบด้วยมาร์เทนไซต์ ออสเทนไนต์เหลือค้าง และสารประกอบคาร์ไบด์ขนาดเล็กกระจายอยู่ในเนื้อพื้น ด้วยลักษณะโครงสร้างที่เป็นมาร์เทนไซต์ และคาร์ไบด์ขนาดเล็กทำให้คุณสมบัติเชิงกลของเหล็กกล้าเครื่องมือในด้านความแข็งและความเหนียวสูงขึ้น ซึ่งเป็นสิ่งจำเป็นก่อนการนำไปสู่กระบวนการเคลือบ สำหรับการวิจัยครั้งนี้ได้ทำการอบชุบทางความร้อนตามมาตรฐานในอุตสาหกรรม เพื่อให้ได้ผลการทดลองใกล้เคียงกับการใช้งานจริง ซึ่งผลทางด้านโครงสร้างจุลภาคที่ได้มีความสอดคล้องกับค่าความแข็ง ดังตารางที่ 3.3 (ในหัวข้อ 3.2.1) สำหรับโครงสร้างจุลภาคภายหลังการขึ้นรูปสภาพปกติแสดงดังรูปที่ 3.2 และภายหลังกระบวนการอบชุบทางความร้อนดังรูปที่ 3.3



รูปที่ 3.2 โครงสร้างจุลภาคของเหล็กกล้าเครื่องมือสำหรับงานขึ้นรูปร้อน AISI H13 หลังการขึ้นรูปในสภาพปกติ (ก่อนอบชุบทางความร้อน)





รูปที่ 3.3 โครงสร้างจุลภาคของเหล็กกล้าเครื่องมือสำหรับงานขึ้นรูปร้อน AISI H13 หลังผ่านการอบชุบทางความร้อนที่อุณหภูมิ 1025 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที

### 3.1.2 อุปกรณ์ที่ใช้ในการวิจัย

อุปกรณ์ที่ใช้ในการวิจัยครั้งนี้สามารถแบ่งออกได้ตามลักษณะของการทดลอง ซึ่งมีลักษณะดังนี้

ก) อุปกรณ์สำหรับการเตรียมชิ้นงานก่อนการเคลือบ

- งานวิจัยครั้งนี้ได้ใช้เครื่องตัดโลหะแบบ WIRECUT รุ่น CHARMILLES TECHNOLOGIES ROBOFIL 190 พร้อมด้วยลวดตัด (wire cut) ทำด้วยโลหะทองเหลืองขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 0.25 มิลลิเมตร สำหรับตัดชิ้นงานเหล็กกล้าเครื่องมือสำหรับงานขึ้นรูปร้อน AISI H13 ให้ได้ขนาด 10×10×2.5 มิลลิเมตร แสดงเครื่องตัดดังรูปที่ 3.4



รูปที่ 3.4 เครื่องตัดโลหะประเภท EDW WIRECUT

- การเตรียมพื้นผิวชิ้นงานใช้เครื่องขัดพื้นผิวชิ้นงาน 2 หัว แบบหยาบชนิดจานหมุนยี่ห้อ Metkon รุ่น FOLCIPAL 2V สำหรับขัดชิ้นงานเหล็กกล้าเครื่องมือสำหรับงานขึ้นรูปร้อน AISI H13 โดยใช้กระดาษทรายเป็นตัวขัดระดับความหยาบผิวให้ได้ตามต้องการ ระหว่างขัดมีระบบน้ำฉีดเพื่อหล่อเย็นและกำจัดเศษโลหะที่ถูกขัดออก แสดงลักษณะของเครื่องขัดดังรูปที่ 3.5



รูปที่ 3.5 เครื่องขัดพื้นผิวชิ้นงาน 2 หัว แบบหยาบชนิดจานหมุน

- เครื่องขัดพื้นผิวชิ้นงาน 2 หัว แบบละเอียดชนิดจานหมุนยี่ห้อ BUHLER รุ่น Phoenix 2000 ใช้สำหรับขัดชิ้นงานเหล็กกล้าเครื่องมือสำหรับงานขึ้นรูปร้อน AISI H13 ให้พื้นผิวของชิ้นงานมีความเรียบสม่ำเสมอมากขึ้น โดยใช้แผ่นผ้าสักหลาดควบคุมกับผงขัดอะลูมินา ขนาด 0.50 และ 0.05 ไมโครเมตร ตามลำดับ ระหว่างขัดมีระบบน้ำฉีดเพื่อหล่อเย็นชิ้นงานและเพื่อกำจัดเศษอนุภาคโลหะออกจากบริเวณผิวหน้าชิ้นงาน แสดงดังรูปที่ 3.6



รูปที่ 3.6 เครื่องขัดพื้นผิวชิ้นงานพื้นผิว 2 หัว แบบละเอียดชนิดจานหมุน

- เตาสำหรับอบชุบชิ้นงานยี่ห้อ LINDBERG/BLUE-M รุ่น BF51828C/51828 BOX ใช้ในการอบชุบชิ้นงานด้วยความร้อนเพื่อเพิ่มสมบัติเชิงกลให้กับชิ้นงานก่อนทำการเคลือบชั้นเคลือบคาร์บอนที่มีสมบัติคล้ายเพชร สามารถให้อุณหภูมิสูงสุด 1200 องศาเซลเซียส ภายในบุผนังด้วยอิฐทนไฟที่ทำจากอะลูมินาซึ่งสามารถต้านทานอุณหภูมิได้สูง เหมาะต่อการนำไปใช้ในการใช้ในการวิจัย แสดงดังรูปที่ 3.7



รูปที่ 3.7 เตาอบหุบทางความร้อน

- เครื่องทำความสะอาดชิ้นงานด้วยคลื่นอัลตราโซนิกส์ เป็นเครื่องที่สามารถทำความสะอาดคราบน้ำมันหรือคราบสกปรกต่าง ๆ บนผิวหน้าหรือบริเวณที่ไม่สามารถเข้าถึงได้ โดยอาศัยตัวกลางที่เป็นของเหลวหรือสารละลายที่เหมาะสม เช่น น้ำ เอทานอล หรือ อะซิโตน เป็นต้น นอกจากนี้ตัวเครื่องได้มีการติดตั้งตัวทำความร้อนเพื่อเร่งปฏิกิริยาการทำละลายคราบสกปรกที่เกาะแน่นอยู่บนชิ้นงานให้หลุดออกไปได้ง่ายขึ้น แสดงดังรูปที่ 3.8



รูปที่ 3.8 เครื่องล้างชิ้นงานแบบอัลตราโซนิกส์

- เครื่องกรอง ไอออนที่อยู่ในน้ำ (deionization system) เป็นเครื่องที่ใช้กรองไอออนที่ละลายอยู่ในน้ำ เนื่องจากถ้ามีไอออนละลายอยู่ในน้ำที่นำมาใช้ทำความสะอาดชิ้นงาน อาจทำให้ผิวชิ้นงานมีประจุตกค้างซึ่งมีปัญหาคือการเคลือบชั้นเคลือบ ด้วยเหตุนี้พื้นผิวของชิ้นงานก่อนเคลือบจำเป็นต้องมีความสะอาดมากที่สุด เพื่อลดปัญหาการเคลือบชั้นเคลือบไม่ติด จึงจำเป็นต้องใช้น้ำที่ไม่มีประจุของประจุไอออนต่าง ๆ แสดงเครื่องกรองไอออนดังรูปที่ 3.9



รูปที่ 3.9 เครื่องกรองไอออนในน้ำ

- ตู้ดูดความชื้นแบบแห้งและแบบใช้สารเคมี (desiccators cabinet) ยี่ห้อ WEIFO รุ่น Dry และ NORTHMAN รุ่น D36 ซึ่งตู้นี้มีขนาดความจุ 68 และ 36 ลิตร ตามลำดับ โดยสามารถใช้เก็บชิ้นงานโลหะเพื่อป้องกันการสัมผัสกับอากาศโดยตรงหรือสิ่งปนเปื้อนที่อยู่ในอากาศ ลดปัญหาชิ้นงานเกิดสนิมระหว่างการเก็บชิ้นงานรอทดสอบได้ โดยแบบแห้งจะมีการปรับอุณหภูมิภายในตู้ไว้ประมาณ 25 องศาเซลเซียส และแบบใช้สารเคมีใช้เม็ดเจลซิลิกาใส่ไว้ในถาดด้านล่าง (cabinet) เพื่อดูดความชื้นในสภาพอุณหภูมิปกติและในตู้นี้มีการตั้งค่าความดันเท่ากับ  $10^{-3}$  มิลลิบาร์ โดยใช้ไฮโกรมิเตอร์ (hygrometer) เป็นตัววัด ดังรูปที่ 3.10



รูปที่ 3.10 ตู้ดูดความชื้นแบบแห้ง (บน) และแบบใช้สารเคมี (ล่าง)

- กระดาษทรายที่ใช้กับเครื่องขัดหยาบในการปรับค่าความหยาบของพื้นผิว ประกอบด้วยเบอร์หยาบถึงละเอียด ดังนี้ 180, 200, 320, 400, 600, 800, 1000 และ 1200 ตามลำดับ แสดงดังรูปที่ 3.11



รูปที่ 3.11 กระดาษทรายที่ใช้สำหรับเครื่องขัดแบบหยาบ

- ข) อุปกรณ์สำหรับการเคลือบชั้นเคลือบคาร์บอนที่มีสมบัติคล้ายเพชร
  - เครื่องเคลือบผิวด้วยเทคนิคฟิลเตอร์คาโทดิกอาร์กในระบบสุญญากาศ เป็นเครื่องที่ใช้ในการวิจัยครั้งนี้สำหรับสร้างชั้นเคลือบคาร์บอนที่มีสมบัติคล้ายเพชร โดยการเคลือบจะเกิดขึ้นในระบบสุญญากาศ ซึ่งสามารถบรรจุชิ้นงานในการเคลือบแต่ละครั้งได้ 4 ถึง 5 ชิ้น สำหรับเครื่องนี้ตั้งอยู่ในระบบลำเลียงแสง BL3.2b: PEEM ที่สถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน (องค์การมหาชน) กระทรวงวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี จ.นครราชสีมา ดังรูปที่ 3.12





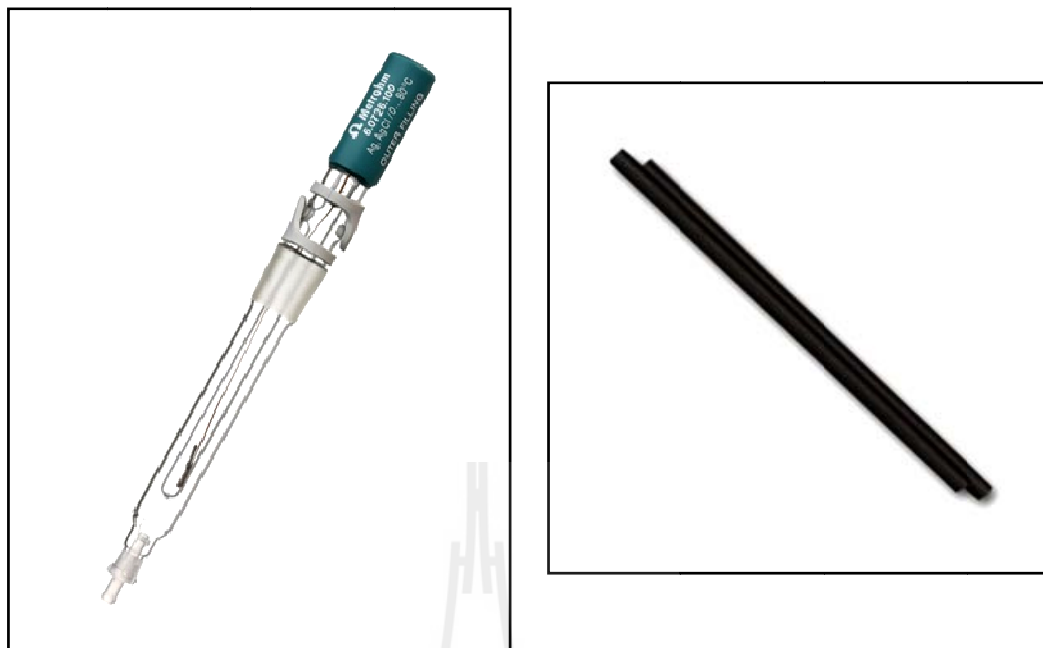
รูปที่ 3.12 เครื่องเคลือบ (ชั้นเคลือบ DLC) ฟิเตอร์  
คาโรติกอาร์ทในระบบสุญญากาศ

- ค) อุปกรณ์สำหรับการทดสอบการกัดกร่อน
- เครื่องโพเทนชิโอสแตท (potentiostat analyzer) รุ่น PGSTAT 302H ของบริษัท ECO CHEMIE B.V. KANALWEG 29-G 3526 KM UTRECHT THE NETHERLANDS แสดงดังรูปที่ 3.13



รูปที่ 3.13 เครื่องโพเทนชิโอสแตตสำหรับทดสอบการกัดกร่อน

- อิเล็กโทรดที่ใช้ในการทดสอบการกัดกร่อนประกอบด้วยอิเล็กโทรดอ้างอิง (reference electrode) คือ ซิลเวอร์ต่อซิลเวอร์คลอไรด์ ( $\text{Ag}/\text{AgCl}$ , 3M KCl) และอิเล็กโทรดกระแส (counter electrode) คือ แท่งแกรไฟต์ เหตุผลที่ใช้แท่งแกรไฟต์เนื่องจากมีราคาถูกกว่าแพลทินัม นอกจากนี้ในส่วนการนำไฟฟ้าพบว่าแกรไฟต์เป็นวัสดุที่ยอมให้กระแสไฟฟ้าไหลผ่านได้ดีพอ ๆ กับแพลทินัม ดังนั้นจึงถือว่ามีความสมเหตุสมผลทั้งเรื่องราคาและคุณภาพที่จะเลือกใช้แกรไฟต์ ดังรูปที่ 3.14



รูปที่ 3.14 อิเล็กโทรดอ้างอิง (ซ้าย) และแท่งแกรไฟต์ “อิเล็กโทรดกระแส” (ขวา)

- เครื่องวัดค่าพีเอช (pH) ของสารละลาย รุ่น 827 pH Lab บริษัท Metrohm  
แสดงดังรูปที่ 3.15



รูปที่ 3.15 ชุดเครื่องมือวัดค่าพีเอชของสารละลาย

- อุปกรณ์สำหรับเตรียมสารละลายทดสอบการกัดกร่อน ได้แก่ บีกเกอร์ ขวดลูกชมพู่ ขวดปริมาตร แก้วกวนสาร หลอดหยด และกรวย ซึ่งได้ถูกใช้สำหรับเตรียมสารละลาย ไฮโดรคลอริก โซเดียมไฮดรอกไซด์ และสารละลายโซเดียมคลอไรด์ ความเข้มข้น 3.5 เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนัก ดังรูปที่ 3.16



รูปที่ 3.16 ชุดอุปกรณ์ในการเตรียมและเก็บสารละลายเคมี

ง) อุปกรณ์สำหรับการตรวจสอบโครงสร้าง ส่วนผสมทางเคมี และลักษณะพื้นผิวของชั้นเคลือบ DLC

- รามานสเปกโทรสโกปี (Raman spectroscopy) ใช้สำหรับตรวจสอบความเป็นชั้นเคลือบคาร์บอนที่มีสมบัติคล้ายเพชร ส่วนเอ็กซ์เรย์โฟโตอิมิชชันอิเล็กตรอนไมโครสโกปี (x-ray photoemission electron microscopy, X-PEEM) และเครื่องสเปกโทรสโกปีของอนุภาค

อิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอกซ์ (x-ray photoelectron spectroscopy, XPS) เป็นเครื่องมือที่มีการใช้แสงซินโครตรอนเป็นแหล่งพลังงานในการวิเคราะห์สัดส่วน โครงสร้างและส่วนผสมทางเคมีของชั้นเคลือบในการวิจัยครั้งนี้ โดยพลังงานที่ได้จากแสงซินโครตรอนถือว่าเป็นพลังงานสะอาด มีความเข้มพลังงานสูง และสามารถเลือกย่านความถี่ในการใช้งานให้เหมาะสมกับวัสดุได้ ซึ่งถือว่าเป็นเทคนิคขั้นสูงที่มีประโยชน์มากในการวิจัยที่ต้องการความแม่นยำของข้อมูล โดยตัวเครื่องแสดงดังรูปที่ 3.17 ซึ่งตั้งอยู่ในระบบลำเลียงแสงที่ BL3.2a: PES และ BL3.2b: PEEM ที่สถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน (องค์การมหาชน) กระทรวงวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี จ.นครราชสีมา



รูปที่ 3.17 เครื่อง XPS (ซ้าย) และ X-PEEM (ขวา)

- กล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสง (optical microscope, OM) OLYMPUS รุ่น BX41M-LED พร้อมโปรแกรมสำหรับถ่ายภาพ ถูกใช้สำหรับถ่ายภาพโครงสร้างจุลภาคของชิ้นงาน เหล็กกล้าเครื่องมือ H13 ก่อน/หลังผ่านกระบวนการอบชุบทางความร้อน แสดงดังรูปที่ 3.18 ซึ่งตั้งอยู่ในอาคารเครื่องมือ 6 มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี



รูปที่ 3.18 กล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสง

- กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope, SEM) ยี่ห้อ JEOL รุ่น JSM-5410 ใช้สำหรับศึกษาลักษณะพื้นผิวของเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 ที่ถูกเคลือบผิวด้วยชั้นเคลือบ DLC และไม่เคลือบ เพื่อตรวจสอบการกัดกร่อน ซึ่งมีการใช้เทคนิค EDS ร่วมในการศึกษาองค์ประกอบทางเคมีบนพื้นผิว เครื่องนี้ตั้งอยู่ที่ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ (MTEC) แสดงดังรูปที่ 3.19



รูปที่ 3.19 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

### 3.1.3 สารเคมีที่ใช้ในการวิจัย

- สารละลายที่ใช้ในการทดสอบการกัดกร่อน คือ สารละลายโซเดียมคลอไรด์ ความเข้มข้น 3.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ที่มีการปรับค่าพีเอชเท่ากับ 2.7 และ 10 ตามลำดับ

- สารละลายที่ใช้ในการปรับค่าพีเอชของสารละลายโซเดียมคลอไรด์ 3.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ให้มีสภาวะความเป็นกรด คือ สารละลายกรดไฮโดรคลอริกความเข้มข้น 1 โมลาร์

- สารละลายที่ใช้ในการปรับค่าพีเอชของสารละลายโซเดียมคลอไรด์ 3.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ให้มีสภาวะความเป็นกลางและด่าง คือ สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ความเข้มข้น 1.25 โมลาร์

- น้ำกลั่น สารละลายเอทานอล และอะซิโตนสำหรับเตรียมสารละลายและกำจัดสิ่งสกปรกที่เกิดขึ้นระหว่างทดสอบการกัดกร่อน นอกจากนี้ยังใช้สำหรับทำความสะอาดชิ้นงานก่อนการเคลือบผิวด้วย

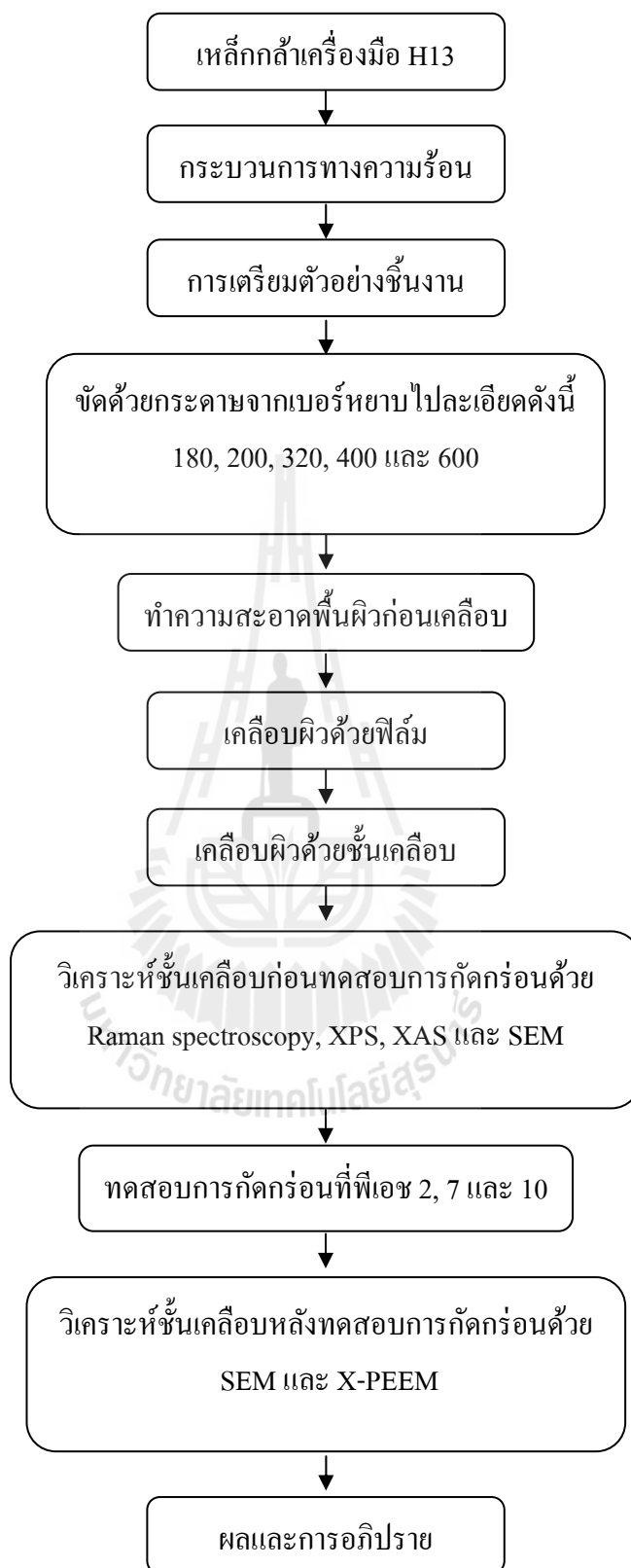
- เม็ดเจลซิลิกาใช้สำหรับดูดความชื้นในตู้ดูดความชื้นแบบใช้สารเคมี

- แท่งแกรไฟต์ใช้สำหรับเป็นอิเล็กโทรดกระแสและใช้สำหรับเป็นแหล่งกำเนิดของคาร์บอนในการเคลือบชั้นเคลือบคาร์บอนที่มีสมบัติคล้ายเพชร มีความบริสุทธิ์ 99.99 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 6.25 มิลลิเมตร

- ก๊าซไนโตรเจนใช้สำหรับเป่าชิ้นงานให้แห้งหลังจากล้างทำความสะอาดรวมทั้งใช้ในระบบเคลือบเพื่อปรับความดันระหว่างภายในห้องเคลือบกับความดันบรรยากาศให้เท่ากันก่อนนำชิ้นงานออก

## 3.2 ขั้นตอนและวิธีดำเนินการวิจัย

สำหรับขั้นตอนและวิธีดำเนินการวิจัยครั้งนี้ประกอบด้วย การเตรียมชิ้นงานสำหรับการเคลือบชั้นเคลือบคาร์บอนที่มีสมบัติคล้ายเพชร หลังจากเคลือบชั้นเคลือบเรียบร้อยแล้ว นำไปตรวจสอบวิเคราะห์โครงสร้างของชั้นเคลือบ DLC ด้วยรามานสเปกโตรสโกปี X-PEEM และ XPS ตามด้วยการทดสอบการกัดกร่อนของชิ้นงานและการตรวจวิเคราะห์พื้นผิวการกัดกร่อนอีกครั้งด้วยเทคนิค X-PEEM ซึ่งแผนภาพขั้นตอนและวิธีดำเนินการวิจัยได้ถูกแสดงไว้ดังรูปที่ 3.20

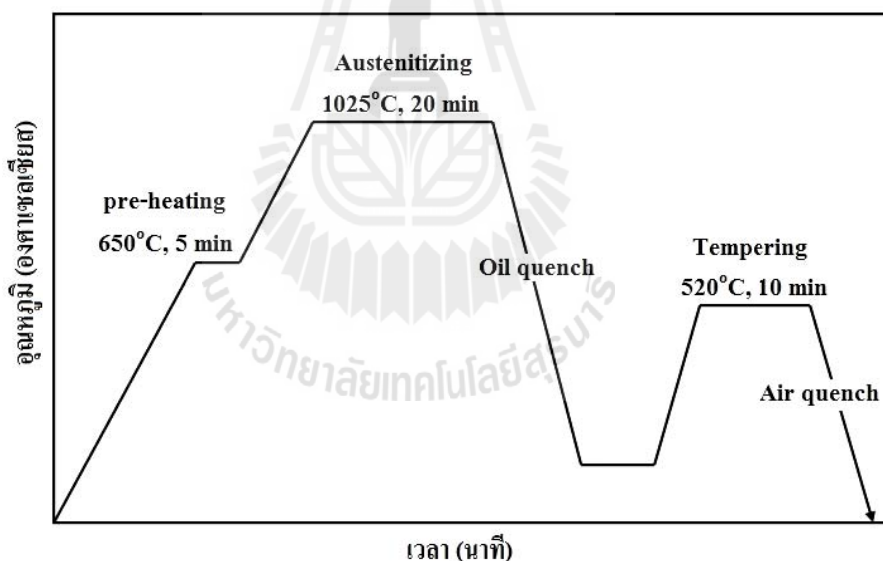


รูปที่ 3.20 แผนภาพแสดงขั้นตอนและการดำเนินการวิจัย



### 3.2.1 การเตรียมชิ้นงานก่อนการเคลือบ

การเตรียมชิ้นงานก่อนการเคลือบเริ่มด้วยการนำเหล็กกล้าเครื่องมือสำหรับงานขึ้นรูปร้อน AISI H13 มาตัดให้ได้ขนาดความกว้าง 10 มิลลิเมตร ความยาว 10 มิลลิเมตร และความหนา 2.5 มิลลิเมตร หลังจากนั้นนำชิ้นงานที่ได้ตัดขนาดแล้วไปเข้าสู่กระบวนการอบชุบทางความร้อน ซึ่งได้ออบชิ้นงานไปที่อุณหภูมิ 650 และ 1025 องศาเซลเซียส เพื่อให้โครงสร้างทั้งชิ้นงานเป็นโครงสร้างออสเทนไนท์ เป็นเวลา 5 และ 20 นาที ตามลำดับ หลังจากครบระยะเวลานำชิ้นงานออกจากเตาอบแล้วจุ่มลงในน้ำมันจนกระทั่งชิ้นงานทุกชิ้นมีอุณหภูมิเท่ากับน้ำมัน ซึ่งหลังจากผ่านการอบชุบแล้วโครงสร้างจากเดิมที่เป็นคาร์ไบด์กระจายตัวในโครงสร้างพื้นที่เป็นเฟอไรท์จะกลายเป็นโครงสร้างมาร์เทนไซต์ที่มีคาร์ไบด์ขนาดเล็กกระจายตัวอยู่ภายใน นอกจากนี้เพื่อเพิ่มความเหนียวของโครงสร้างชิ้นงานจึงนำไปทำการอบคลายเครียด (tempering) โดยขั้นตอนกระบวนการอบชุบแสดงดังรูปที่ 3.21



รูปที่ 3.21 แผนภาพขั้นตอนการอบชุบด้วยความร้อนของเหล็กกล้าเครื่องมือสำหรับงานขึ้นรูปร้อน AISI H13

หลังจากทำการอบชุบด้วยความร้อนเสร็จเรียบร้อยแล้ว นำชิ้นงานไปขัดผิวด้วยกระดาษทรายจากเบอร์หยาบถึงละเอียด (180 200 320 400 และ 600) แล้วจึงนำไปวัดค่าความแข็งด้วยเครื่องวัดความแข็งแบบร็อกเวลล์สเกลซี (Rockwell C scale) ดังรูปที่ 3.22 ซึ่งจากการวัดค่าความแข็งก่อนและหลังอบชุบแสดงค่าความแข็ง ดังตารางที่ 3.3



รูปที่ 3.22 เครื่องวัดค่าความแข็งแบบ Rockwell C scale

ตารางที่ 3.3 ค่าความแข็งของเหล็กกล้าเครื่องมือสำหรับงานขึ้นรูปร้อน AISI H13 ก่อนและหลังการอบชุบทางความร้อน

AISI H13	ค่าความแข็ง (HRC)			
	จุดที่ 1	จุดที่ 2	จุดที่ 3	ค่าเฉลี่ย
ก่อนอบชุบ	14.42	14.71	14.91	14.68
หลังอบชุบ	48.54	52.76	51.87	51.06

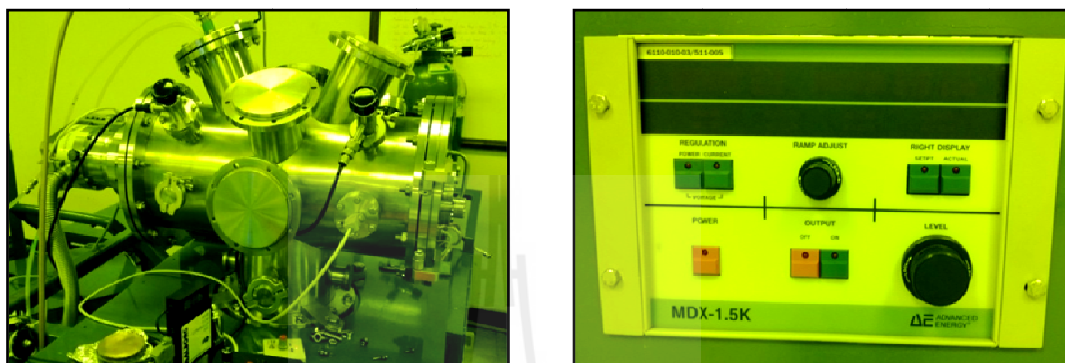
ก่อนและหลังจากวัดความแข็งชิ้นงาน นำชิ้นงานบางส่วนไปขัดเตรียมพื้นผิวด้วยกระดาษทรายโดยใช้เครื่องขัดแบบหยาบ ตามด้วยขัดแบบละเอียดด้วยผ้าสักหลาดและผงอะลูมินา ก่อนนำไปกัดด้วยกรดไนตริก 4 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เป็นเวลา 5 ถึง 10 วินาที เพื่อให้เห็นขอบเกรนแล้วจึงนำไปถ่ายภาพโครงสร้างจุลทรรศน์ก่อนและหลังการอบชุบ ดังรูปที่ 3.2 และ 3.3 หลังจากนั้นนำชิ้นงานทั้งหมดไปขัดกระดาษทรายตั้งแต่เบอร์หยาบถึงละเอียด (180 200 320 400 และ 600) เพื่อเตรียมพื้นผิวก่อนการเคลือบชั้นเคลือบคาร์บอนที่มีสมบัติคล้ายเพชร

เมื่อขัดชิ้นงานทั้งหมดเรียบร้อยแล้ว นำชิ้นงานไปทำความสะอาดด้วยสารละลายอะซิโตนโดยใช้เครื่องทำความสะอาดด้วยคลื่นอัลตราโซนิคส์เป็นเวลา 20 นาที เมื่อครบเวลานำออกมาล้างด้วยน้ำ de-ionized แล้วจึงทำความสะอาดด้วยสารละลายเอทานอลอีกครั้งเป็นเวลา 20 นาที เพื่อขจัดคราบสกปรกและคราบไขมันออกจากผิวชิ้นงาน หลังจากนั้นให้ล้างอีกครั้งด้วยน้ำ de-ionized ก่อนเป่าให้แห้งด้วยก๊าซไนโตรเจน เมื่อทำความสะอาดชิ้นงานเสร็จเรียบร้อยแล้วจึงนำไปเก็บในตู้เก็บชิ้นงาน (ตู้ควบคุมความชื้น) เพื่อหลีกเลี่ยงการสัมผัสกับอากาศและความชื้นโดยตรง

### 3.2.2 กระบวนการเคลือบผิวด้วยชั้นเคลือบคาร์บอนที่มีสมบัติคล้ายเพชร

กระบวนการเคลือบผิวด้วยชั้นเคลือบคาร์บอนที่มีสมบัติคล้ายเพชรด้วยเทคนิคฟิลเตอร์คาโรติกอาร์กในระบบสุญญากาศ บนชิ้นงานเหล็กกล้าเครื่องมือสำหรับงานขึ้นรูปร้อน AISI H13 ถูกใช้เพื่อสร้างชั้นเคลือบที่มีพฤติกรรมด้านทานการกัดกร่อนและสมบัติเชิงกลที่ดีให้กับชิ้นงาน ซึ่งก่อนเคลือบชั้นเคลือบคาร์บอนที่มีสมบัติคล้ายเพชรจำเป็นต้องเคลือบฟิล์มไททานเนียมบนชิ้นงานเหล็กกล้าก่อน เพื่อเพิ่มการยึดติดที่ดีระหว่างชั้นเคลือบคาร์บอนที่มีสมบัติคล้ายเพชรและชิ้นงาน โดยฟิล์มบางของไททานเนียมได้ถูกเคลือบด้วยเทคนิคสปัตเตอริง มีความหนาไม่เกิน 100 นาโนเมตร แสดงเครื่องเคลือบแบบสปัตเตอริงดังรูปที่ 3.23 และตารางที่ 3.4 แสดงตัวแปรต่าง ๆ ที่จำเป็นต้องควบคุมในการเคลือบชั้นเคลือบคาร์บอนที่มีสมบัติคล้ายเพชร ภายหลังจากเคลือบฟิล์ม

บางไทเทเนียมและเคลือบชั้นเคลือบคาร์บอนที่มีสมบัติคล้ายเพชรแล้วชิ้นงานจากถูกนำไปทดสอบค่าความแข็ง โดยเครื่องทดสอบค่าความแข็งระดับนาโนเมตร เพื่อหาค่าเฉลี่ยของความแข็งของแต่ละชิ้นงานจะทำการวัดชิ้นงานละ 3 จุด จากการทดสอบ ผลที่ได้แสดงดังตารางที่ 3.5 สำหรับรูปที่ 3.24 แสดงเครื่องทดสอบค่าความแข็งระดับนาโนเมตรที่ใช้ในงานวิจัย



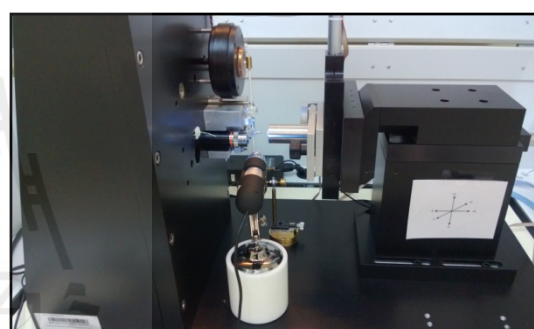
รูปที่ 3.23 เครื่องเคลือบฟิล์มไททาเนียมแบบสปีดเตอร์ริง (ซ้าย) และเครื่องควบคุมกำลังไฟฟ้าของระบบสปีดเตอร์ (ขวา)

ตารางที่ 3.4 ตัวแปรควบคุมในการเคลือบชั้นเคลือบ DLC

ตัวแปรควบคุม	ค่ากำหนด
ความดันหลัก (ทอร์)	$3.5 \times 10^{-5}$
ศักย์ไฟฟ้าการอาร์ก (-โวลต์)	700
รอบการทำงานการอาร์ก (เปอร์เซ็นต์)	50
ความถี่การอาร์ก (เฮิรตซ์)	1
เวลาของการเคลือบ (นาท)	5
ศักย์ไฟฟ้าไบเอส (-โวลต์)	100 ถึง 1000

ตารางที่ 3.5 ค่าความแข็งระดับนาโนเมตรของชิ้นงานที่เคลือบผิว (DLC/Ti/AISI H13) และไม่เคลือบผิว (Uncoated H13)

ชิ้นงาน	ค่าความแข็ง (GPa)			ค่าความแข็งเฉลี่ย (GPa)
Uncoated H13	3.75	3.01	3.37	3.38
Ti layer	5.41	6.64	4.73	5.59
-200V DLC coated	16.69	11.96	23.01	17.22
-500V DLC coated	18.50	5.45	9.02	10.99
-800V DLC coated	12.02	8.68	7.64	9.45
-1000V DLC coated	14.65	22.09	17.01	17.92



รูปที่ 3.24 เครื่องทดสอบความแข็งระดับนาโนเมตร

### 3.2.3 การทดสอบการกัดกร่อน

ภายหลังเหล็กกล้าเครื่องมือสำหรับงานขึ้นรูปร้อน AISI H13 ถูกเคลือบผิวด้วยชั้นเคลือบคาร์บอนที่มีสมบัติคล้ายเพชรด้วยเทคนิคฟิลเตอร์คาโทดิกอาร์กในระบบสุญญากาศฟิล์มเสร็จเรียบร้อยแล้วจะนำชิ้นงานทั้งหมดไปทดสอบการกัดกร่อนด้วยเทคนิคไฟฟ้าเคมีด้วยเครื่องโพเทนชิโอสแตท ในสารละลายโซเดียมคลอไรด์ 3.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ที่พีเอชเท่ากับ 2 7 และ 10 ตามลำดับ เพื่อให้สามารถอ้างอิงกับงานวิจัยอื่นๆ ได้ จึงได้ทำการทดสอบการกัดกร่อนตามมาตรฐาน ASTM G44-99 (2005) สำหรับการเตรียมสารละลายโซเดียมคลอไรด์ 3.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ทำได้โดยการนำผลึกโซเดียมคลอไรด์ (เกลือแกง) 3.5 กรัม ผสมกับน้ำกลั่น 96.5 มิลลิลิตร จนให้ละลายเข้ากัน แล้วเก็บเตรียมรอไว้ก่อน หลังจากนั้นนำชิ้นงานที่จะทดสอบไปติดตั้งกับชุดทดสอบการกัดกร่อน เมื่อติดตั้งชิ้นงานเสร็จเรียบร้อยแล้ว นำสารละลายโซเดียมคลอไรด์ 3.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ที่มีค่าพีเอช 2 7 และ 10 ที่เตรียมไว้ก่อนหน้า ปริมาตร 200 มิลลิลิตร เทใส่

ลงในชุดทดลอง สำหรับค่าศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการทดสอบอยู่ในช่วง -1000 มิลลิโวลต์ ถึง -100 มิลลิโวลต์ อัตราการสแกนเท่ากับ 0.01 มิลลิโวลต์ต่อวินาที ก่อนเริ่มการสแกนจำเป็นต้องทำการวัดค่าศักย์ไฟฟ้าวงจรเปิด (open circuit potential, OCP) ก่อนทุกครั้ง เพื่อตรวจสอบวัสดุหรือชิ้นงานทดสอบว่าเป็นชิ้นงานที่ต้องการทดสอบหรือไม่ ซึ่งในการวิจัยครั้งนี้ใช้เวลาทดสอบ 10 นาที เมื่อตรวจสอบ OCP เรียบร้อยจึงเริ่มสแกน อย่างไรก็ตามสิ่งที่ต้องคำนึงถึงก็คือในการปรับค่าพีเอชของสารละลายในการวิจัยครั้งนี้ได้ใช้สารละลายกรดไฮโดรคลอริกเพื่อปรับพีเอชความเป็นกรดและใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เพื่อปรับค่าพีเอชความเป็นกลางและด่าง ซึ่งต้องมีการวัดค่าพีเอชของสารละลายทุกครั้งที่มีการเปลี่ยนถ่าย เพื่อควบคุมค่าพีเอชของสารละลายให้แต่ละครั้งคงที่

### 3.2.4 การวิเคราะห์พื้นผิวและการตรวจสอบโครงสร้างของชั้นเคลือบ DLC

ก่อนการทดสอบการกัดกร่อนลักษณะพื้นผิวของชั้นเคลือบคาร์บอนที่มีสมบัติคล้ายเพชรถูกตรวจสอบด้วยเทคนิครามานสเปกโตรสโกปี ซึ่งแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มพลังงาน (intensity) และค่าส่วนกลับความยาวคลื่น (wave numbers หรือ Raman shift) โดยธาตุและโครงสร้างที่ต่างกันจะทำให้มีค่าส่วนกลับความยาวคลื่นที่เปลี่ยนแปลงไป หลังจากนั้นนำชิ้นงานไปตรวจสอบโครงสร้าง องค์ประกอบของธาตุและหาปริมาณของแต่ละโครงสร้างด้วยเทคนิค XPS X-PEEM และ SEM ซึ่งถือว่าเป็นเทคนิคใหม่ที่สามารถยืนยันลักษณะที่แตกต่างกันของโครงสร้างได้ดี นอกจากนี้ยังเป็นเทคนิคหนึ่งที่สามารถหาปริมาณของแต่ละโครงสร้างที่อยู่ภายในชั้นเคลือบได้ด้วย

ภายหลังทดสอบการกัดกร่อน ชิ้นงานจะถูกนำมาตรวจวิเคราะห์พื้นผิว และองค์ประกอบทางเคมีของแต่ละบริเวณที่ถูกกัดกร่อนด้วย SEM และเทคนิค X-PEEM อีกครั้งเพื่อเปรียบเทียบความแตกต่างหลังการกัดกร่อนระหว่างชิ้นงานเหล็กกล้าเครื่องมือที่เคลือบผิวด้วยคาร์บอนที่มีสมบัติคล้ายเพชรกับชิ้นงานเหล็กกล้าเครื่องมือที่ไม่ผ่านการเคลือบผิว องค์ประกอบของธาตุที่สำคัญที่ถูกพิจารณาได้แก่ ธาตุคาร์บอน ออกซิเจน เหล็ก และไททานเนียม ซึ่งผลที่ได้จากการทดลองแสดงออกมาเป็นภาพ (ได้จากเทคนิค PEEM) และสเปกตรัมที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มพลังงาน (intensity) และพลังงานโฟตอน (photon energy) ด้วยภาพและสเปกตรัมเหล่านี้แสดงให้เห็นถึงความแตกต่างของบริเวณที่มีองค์ประกอบทางเคมีต่างกัน ซึ่งทำให้สามารถที่จะวิเคราะห์ความแตกต่างของชิ้นงานได้

## บทที่ 4

### ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง

งานวิจัยครั้งนี้ได้ศึกษาโครงสร้างของชั้นเคลือบคาร์บอนที่มีสมบัติคล้ายเพชร (Diamond-Like Carbon, DLC) ภายใต้การเปลี่ยนแปลงศักย์ไฟฟ้าไบแอส หลังจากวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างของชั้นเคลือบ DLC เสร็จเรียบร้อยแล้วจึงนำไปทดสอบการกัดกร่อนต่อไป ซึ่งมีรายละเอียดอยู่ 4 ขั้นตอน ดังต่อไปนี้

#### 4.1 การบ่งชี้ลักษณะของชิ้นงานเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 ที่เคลือบผิวด้วยชั้นเคลือบ DLC ภายใต้การเปลี่ยนแปลงศักย์ไฟฟ้าไบแอสด้วยเทคนิครามานสเปกโตรสโกปี สเปกโตรสโกปีของอนุภาคอิเล็กทรอนิกส์ที่ถูกลดปล่อยด้วยรังสีเอ็กซ์ และเอ็กซ์เรย์โฟโตอิมิชชันอิเล็กตรอนไมโครสโกปี

รามานสเปกโตรสโกปี (Raman spectroscopy) ถูกนำมาใช้เป็นเครื่องมือลำดับแรกเพื่อบ่งชี้ลักษณะโครงสร้างของชิ้นงานเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 ที่เคลือบผิวด้วยชั้นเคลือบ DLC สำหรับการสังเคราะห์ชั้นเคลือบ DLC ของการวิจัยครั้งนี้มีการควบคุมศักย์ไฟฟ้าการอาร์ก (arc voltage) ความถี่การอาร์ก (arc frequency) รอบการทำงานการอาร์ก (duty cycle) และเวลาในการเคลือบให้คงที่เท่ากับ 700 โวลต์ 1 เฮิร์ตซ์ 50 เปอร์เซ็นต์ และ 5 นาที ตามลำดับ นอกจากนี้ได้มีการเปลี่ยนแปลงค่าศักย์ไฟฟ้าไบแอส (bias voltage) ให้กับชิ้นงานที่ 100 200 600 800 และ 1000 โวลต์ เพื่อดูผลของศักย์ไฟฟ้าไบแอสที่มีต่อลักษณะโครงสร้างของชั้นเคลือบ จากการทดสอบได้ผลดังนี้ รูปที่ 4.1 แสดงตัวอย่างรามานสเปกตรัมของชั้นเคลือบ DLC ที่เคลือบผิวด้วยเทคนิคฟิลเตอร์คาโรดิกอาร์กในระบบสุญญากาศภายใต้การเปลี่ยนแปลงศักย์ไฟฟ้าไบแอส

จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิครามานสเปกโตรสโกปีจะได้สเปกตรัมของชั้นเคลือบ ซึ่งแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มระดับพลังงาน (intensity) และส่วนกลับความยาวคลื่น (wave numbers หรือ Raman shift) จากผลการทดสอบแสดงดังรูปที่ 4.1 พบว่าสเปกตรัมของแต่ละชิ้นงานที่ศักย์ไฟฟ้าไบแอสต่างกันมีลักษณะรูปร่างที่คล้ายกันคือมีจุดศูนย์กลางของจุดยอดแหลม (peak center) อยู่ที่ตำแหน่ง Raman shift ประมาณ 1560 เซนติเมตร<sup>-1</sup> ซึ่งจากสเปกตรัมบ่งบอกถึงลักษณะที่คล้ายกันกับสเปกตรัมของชั้นเคลือบ DLC ซึ่งมีตำแหน่ง Raman shift โดยประมาณ  $1540 \pm 20$  เซนติเมตร<sup>-1</sup> สอดคล้องกับงานวิจัยของ (Lung, B.H., Chiang, M.J., and Hon, M.H., 2001) ด้วย

ซอฟต์แวร์ของ ORIGIN ทำให้สามารถที่จะแยกสเปกตรัมหลัก (raw spectrum) ของแต่ละชิ้นงาน ออกเป็นสองเส้นโค้งแบบเกาส์เซียน (Gaussian line curve) ได้ดังนี้ ตำแหน่งเส้นโค้งแรกมีจุดยอด แผลมอยู่ที่ Raman shift ระหว่าง 1350 และ 1370 เซนติเมตร<sup>-1</sup> ถูกเรียกว่า ดีพีค (D peak) ซึ่งเป็น ตำแหน่งที่แสดงถึงโครงสร้างของแกรไฟต์ที่มีการจัดเรียงตัวกันของอะตอมคาร์บอนอย่างไม่เป็น ระเบียบ (disordered graphite) และอีกเส้นโค้งที่ตำแหน่ง Raman shift ระหว่าง 1545 และ 1565 เซนติเมตร<sup>-1</sup> ถูกเรียกว่า จีพีค (G peak) แสดงถึงโครงสร้างของแกรไฟต์ (graphite)

การเปลี่ยนแปลงศักย์ไฟฟ้าไบแอสมิผลต่อการเลื่อนตำแหน่งของดีพีคและจีพีค ซึ่งการ เลื่อนตำแหน่งดังกล่าวสามารถบ่งบอกความแตกต่างของโครงสร้างของชั้นเคลือบได้ นอกจากนี้ ด้วยการวิเคราะห์รูปร่างของรามานสเปกตรัม เช่น การเปลี่ยนแปลงตำแหน่งของดีและจีพีค อัตราส่วนพื้นที่ใต้กราฟระหว่างดีและจี ( $I_D/I_G$  ratio) และฟูลวีดธ์ฮาล์ฟแมกซิมัม (full width half maximum) ยังสามารถจำแนกความแตกต่างของชั้นเคลือบคาร์บอนออกไปได้อีก จากรูปที่ 4.2 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างตำแหน่งของจีพีคและค่าความแข็งระดับนาโนเมตรกับศักย์ไฟฟ้า ไบแอส จะเห็นว่าเมื่อขนาดของศักย์ไฟฟ้าไบแอสเพิ่มขึ้นจาก -100 โวลต์ เป็น -200 โวลต์ ตำแหน่ง ของจีพีคได้เลื่อนไปที่ Raman shift ต่ำลงจาก 1564 ไปยัง 1557 เซนติเมตร<sup>-1</sup> และเมื่อศักย์ไฟฟ้า ไบแอสเพิ่มขึ้นจาก -600 ถึง -1000 ยังคงพบว่าตำแหน่งของจีพีคได้เลื่อนไปที่ Raman shift ต่ำลง จาก 1560 ไปยัง 1546 เซนติเมตร<sup>-1</sup> เช่นกัน การที่ตำแหน่งของจีพีคเลื่อนไปยัง Raman shift ต่ำลงมี ส่วนสอดคล้องกับการเพิ่มขึ้นของสัดส่วนโครงสร้างที่เป็นเพชร ( $sp^3$  carbon bonds) ในชั้นเคลือบ DLC ซึ่งผลที่ได้สอดคล้องกับงานวิจัยของ (Lung, B.H., Chiang, M.J., Hon, M.H., 2001) จากผล ในงานวิจัยยังพบว่าตำแหน่งของจีพีคมีแนวโน้มลดลงตามศักย์ไฟฟ้าไบแอสที่เพิ่มขึ้น ซึ่งทาง คณะวิจัยของ (Jimenez, Sutherland, D.G.J., Buuren, T.V., Carlisle, J.A., Terminello, L.T., and Himpsel, F.J., 1998) ได้เสนอแนะว่าปริมาณโครงสร้างของเพชรที่เพิ่มขึ้นสามารถได้มาจากการ เพิ่มศักย์ไฟฟ้าไบแอสให้สูงขึ้นเพียงพอที่จะเร่งการเคลื่อนที่ของคาร์บอนไอออนให้ไปปลุกฝังใน ชั้นใต้พื้นผิวและเพิ่มความหนาแน่นของอะตอมคาร์บอนพร้อมกับการเกิดขึ้นของชั้นเคลือบ DLC ด้วยเหตุนี้ในการวิเคราะห์ลำดับต่อมาจึงได้เลือกพิจารณาศักย์ไฟฟ้าไบแอสที่มีผลทำให้ตำแหน่ง ของจีพีคที่แตกต่างกันมากที่สุด คือ ที่ศักย์ไฟฟ้าไบแอส -100 และ -1000 โวลต์ ซึ่งมีตำแหน่งของ จีพีคเท่ากับ 1564 และ 1546 เซนติเมตร<sup>-1</sup> ตามลำดับ

เพื่อดูผลของการเลื่อนตำแหน่งจีพีค ชั้นเคลือบ DLC ภายใต้อิทธิพลของศักย์ไฟฟ้าดังกล่าวจะถูกนำไป วิเคราะห์ลักษณะการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างต่อไปด้วยเทคนิคสเปกโทรสโกปีของอนุภาค อิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอกซ์ (x-ray photoemission spectroscopy, XPS) ซึ่งเป็นเทคนิค ที่วิเคราะห์ได้ทั้งเชิงคุณภาพและเชิงปริมาณ จากการตรวจสอบลักษณะโครงสร้างของชั้นเคลือบ



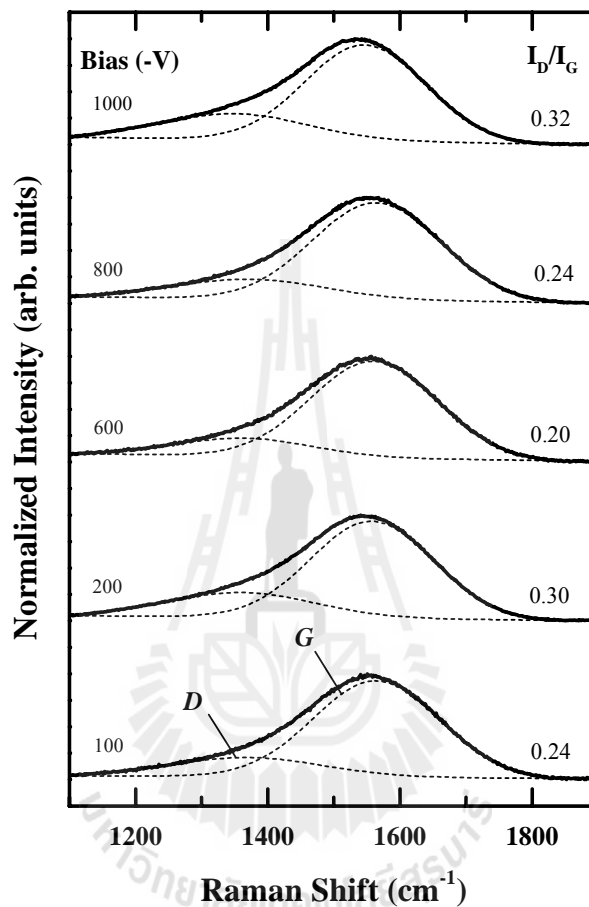
DLC ภายใต้ศักย์ไฟฟ้าไบแอส -100 และ -1000 โวลต์ ด้วยเทคนิค XPS ได้ผลดังนี้ รูปที่ 4.3 แสดงตัวอย่าง C1s XPS สเปกตรัมของชั้นเคลือบ DLC ที่เตรียมด้วยเทคนิคฟิลเตอร์คาโรติกอาร์กในระบบสุญญากาศภายใต้ศักย์ไฟฟ้าไบแอส -100 และ -1000 โวลต์ จากสเปกตรัมหลักแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มระดับพลังงาน (intensity) และพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนในอะตอม (binding energy) พบว่าชั้นงานทั้งสองมีจุดยอดแหลมอยู่ที่ระดับพลังงานประมาณ 284.5 อิเล็กตรอนโวลต์ จากสเปกตรัมหลักสามารถแยกออกเป็น 3 สเปกตรัมย่อยได้ด้วยซอฟต์แวร์ของ ORIGIN ซึ่งแสดงระดับพลังงานที่ตำแหน่งจุดยอดแหลมต่าง ๆ ได้แก่ 287.5 285.0 และ 284.0 อิเล็กตรอนโวลต์ ตามลำดับ โดยจุดยอดแหลมตำแหน่งแรกที่ระดับพลังงานสูงสุด 287.5 อิเล็กตรอนโวลต์ แสดงระดับพลังงานที่สอดคล้องกับพันธะระหว่างอะตอมของคาร์บอนกับออกซิเจน (C-O bonding) ซึ่งเป็นลักษณะของพันธะที่เกิดจากสิ่งปนเปื้อนในบรรยากาศโดยเฉพาะออกซิเจนที่เกิดขึ้นระหว่างขั้นตอนการเตรียมชั้นงานหรือระหว่างขั้นตอนการเก็บชั้นงานรอทดสอบ XPS จุดยอดแหลมตำแหน่งที่สองและสามอยู่ที่ระดับพลังงาน 285.0 และ 284.0 อิเล็กตรอนโวลต์ แสดงระดับพลังงานที่สอดคล้องกับพันธะระหว่างอะตอมของคาร์บอนกับคาร์บอนที่เป็นโครงสร้างของเพชร ( $sp^3$  carbon bonding) และแกรไฟต์ ( $sp^2$  carbon bonding) ตามลำดับ ด้วยลักษณะของโครงสร้างดังกล่าวบ่งบอกถึงโครงสร้างของชั้นเคลือบ DLC ที่ประกอบด้วยโครงสร้างของเพชรและแกรไฟต์ผสมกันเป็นโครงสร้างคาร์บอนอสัณฐาน ซึ่งคล้ายกับงานวิจัยของทางคณะ (Wu, J.B., Chang, J.J., Li, M.Y., Leu, M.S., and Li, A.K., 2007)

นอกจากนี้เพื่อหาปริมาณของแต่ละโครงสร้างที่อยู่ในชั้นเคลือบจึงได้ใช้โปรแกรมในการคำนวณ (ADVANTAGE) จากการคำนวณได้ผลดังตารางที่ 4.1 ซึ่งแสดงเป็นโครงสร้าง ตำแหน่งจุดยอดแหลม พื้นที่ใต้กราฟและปริมาณของแต่ละโครงสร้างของชั้นเคลือบ จากตารางจะเห็นว่าชั้นเคลือบ DLC ที่เคลือบภายใต้ศักย์ไฟฟ้าไบแอส -1000 โวลต์ ให้โครงสร้างของเพชรมากกว่าชั้นเคลือบ DLC ที่เคลือบภายใต้ศักย์ไฟฟ้าไบแอส -100 โวลต์ ประมาณ 6 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ดังนั้นอาจสรุปได้ว่าชั้นเคลือบ DLC ที่เคลือบภายใต้ศักย์ไฟฟ้าไบแอส -1000 โวลต์ ให้ลักษณะของโครงสร้างที่มีสัดส่วนระหว่างเพชรต่อแกรไฟต์ ( $sp^3/sp^2$  carbon bonds) ที่สูงที่สุดและเป็นสภาวะการเคลือบที่เหมาะสมที่สุดในการสร้างชั้นเคลือบ DLC นอกจากนี้การคำนวณยังแสดงให้เห็นอีกว่าชั้นเคลือบ DLC ทั้งสองมีสัดส่วนของเพชรต่อแกรไฟต์ค่อนข้างสูงกว่า 80 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักด้วยเหตุนี้จึงทำให้ชั้นเคลือบ DLC มีสมบัติเชิงกลที่ดีตามมาด้วย (J. Robertson, 2002) เพื่อยืนยันสมบัติเชิงกลจึงได้มีการวัดค่าความแข็ง โดยการวัดได้เฉลี่ยกดชั้นงานละ 3 จุด ซึ่งพบว่าค่าความแข็งระดับนาโนเมตรของชั้นเคลือบ DLC ที่เคลือบภายใต้สภาวะศักย์ไฟฟ้าไบแอสต่าง ๆ มีค่าความแข็งอยู่ระหว่าง 9 ถึง 18 GPa เมื่อเทียบกับค่าความแข็งสูงสุด (18 GPa) พบว่ามีค่าสูงกว่าชั้นงาน

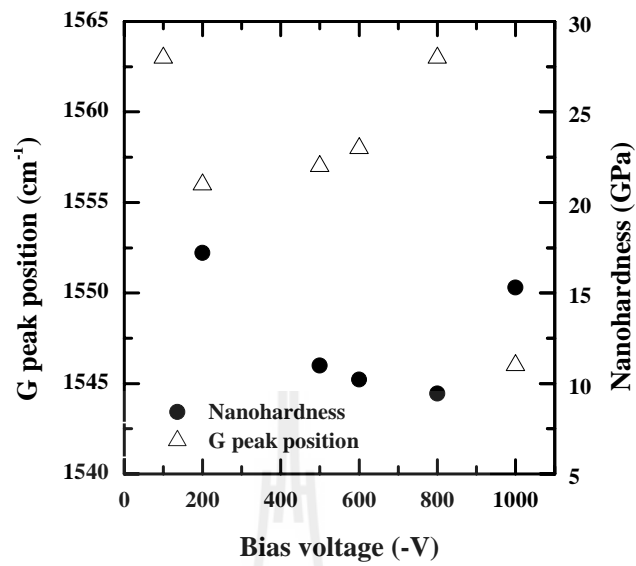
เหล็กกล้าเครื่องมือและชั้นฟิล์มไทเทเนียมอยู่ประมาณ 4 และ 6 เท่า ตามลำดับ แสดงค่าความแข็งแรงระดับนาโนเมตรดังตารางที่ 4.2 ซึ่งค่าความแข็งแรงที่ได้จากการทดลองพบว่ามีค่าใกล้เคียงกับงานวิจัยของ (Li, K.Y., Zhou, Z.F., Chan, C.Y., Bello, I., Lee, C.S., Lee, S.T., 2001; Li, K.Y., Zhou, Z.F., Chan, C.Y., Bello, I., Lee, C.S., Lee, S.T., 2005; Sui, J., Cai, W., 2006; Sui, J.H., Cai, W., 2007; Wu, J.B., Chang, J.J., Li, M.Y., Leu, M.S., Li, A.K., 2007; Weng, K.W., Hen, S., Chen, Y.C., Wang, D.Y., 2008) ดังนั้นจึงกล่าวได้ว่าเป็นชั้นเคลือบที่มีสมบัติเชิงกลทางด้านค่าความแข็งแรงที่สูงเหมาะต่อการนำไปใช้เป็นส่วนเคลือบป้องกันการสึกหรอและการชุบขีดได้ดี

นอกจากนี้เพื่อยืนยันลักษณะโครงสร้างของชั้นเคลือบ DLC ได้แก่ โครงสร้างที่เป็นเพชรหรือแกรไฟต์ ( $sp^3$  หรือ  $sp^2$  carbon bonds) จึงได้นำตัวอย่างชิ้นงานที่เคลือบด้วยชั้นเคลือบ DLC ภายใต้ศักย์ไฟฟ้าไบแอส -100 และ -1000 โวลต์ ไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิคเอ็กซ์เรย์โฟโตอิมิชันอิเล็กตรอนไมโครโกปี (x-ray photoemission electron microscopy, X-PEEM) ซึ่งถือได้ว่าเป็นเทคนิคหนึ่งที่สามารถใช้ระบุโครงสร้างของชั้นเคลือบคาร์บอนอสัณฐาน (amorphous carbon) ได้ อย่างแม่นยำ ผลที่ได้จากการวิเคราะห์จะแสดงเป็นสเปกตรัมที่มีความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มระดับพลังงาน (intensity) และพลังงานโฟตอน (photon energy) จากการทดสอบได้ผลดังนี้ รูปที่ 4.4 แสดงตัวอย่าง C K-edge XAS สเปกตรัมของชั้นเคลือบ DLC ที่เตรียมด้วยเทคนิคฟิลเตอร์คาโรดิกอาร์กในระบบสุญญากาศที่ศักย์ไฟฟ้าไบแอส -100 และ -1000 โวลต์ จากสเปกตรัมดังกล่าวแสดงตำแหน่งระดับพลังงานของโครงสร้างต่าง ๆ ในชั้นเคลือบ ดังนี้ 285.2 287.8 และ 289.5 อิเล็กตรอนโวลต์ ตามลำดับ ตำแหน่งแรกระดับพลังงานที่ 285.2 อิเล็กตรอนโวลต์ แสดงโครงสร้างที่เกิดจากการเปลี่ยนสถานะจาก C (1s) เป็นสถานะ  $\pi^*$  ซึ่งสอดคล้องกับโครงสร้างของแกรไฟต์ ( $sp^2$  hybridization) ตำแหน่งที่สองระดับพลังงาน 287.8 อิเล็กตรอนโวลต์ แสดงโครงสร้างที่เกิดจากการเปลี่ยนสถานะจาก C (1s) เป็นสถานะ  $\sigma^*$  ซึ่งเป็นโครงสร้างที่เกิดจากพันธะระหว่างคาร์บอนกับออกซิเจน ( $sp^2$  (C=O)) หรือคาร์บอนกับไฮโดรเจน ( $sp^3$  (C-H)) ซึ่งการปรากฏของออกซิเจนและไฮโดรเจนในชั้นเคลือบ อาจเกิดขึ้นระหว่างขั้นตอนการเคลือบ DLC หรือระหว่างการเตรียมชิ้นงานรอกการเคลือบ และตำแหน่งสุดท้ายที่ระดับพลังงาน 289.5 อิเล็กตรอนโวลต์ แสดงโครงสร้างที่เกิดจากการเปลี่ยนสถานะจาก C (1s) เป็น  $\sigma^*$  ซึ่งสอดคล้องกับโครงสร้างของเพชร ( $sp^3$  hybridization) นอกจากนี้ที่ระดับพลังงานตั้งแต่ 291 อิเล็กตรอนโวลต์ สูงขึ้นไปยังแสดงลักษณะของโครงสร้างของคาร์บอนอสัณฐาน ซึ่งตรงกับโครงสร้างของชั้นเคลือบ DLC คือมีลักษณะเป็นชั้นเคลือบคาร์บอนอสัณฐานที่เกิดจากการผสมกันระหว่างโครงสร้างที่เป็นเพชรกับแกรไฟต์ ดังนั้นแสดงให้เห็นว่าเทคนิคฟิลเตอร์คาโรดิกอาร์กในระบบสุญญากาศสามารถที่จะสร้างชั้นเคลือบ DLC ที่ประกอบไปด้วยโครงสร้างคาร์บอนอสัณฐานที่ผสมระหว่างโครงสร้างที่เป็น

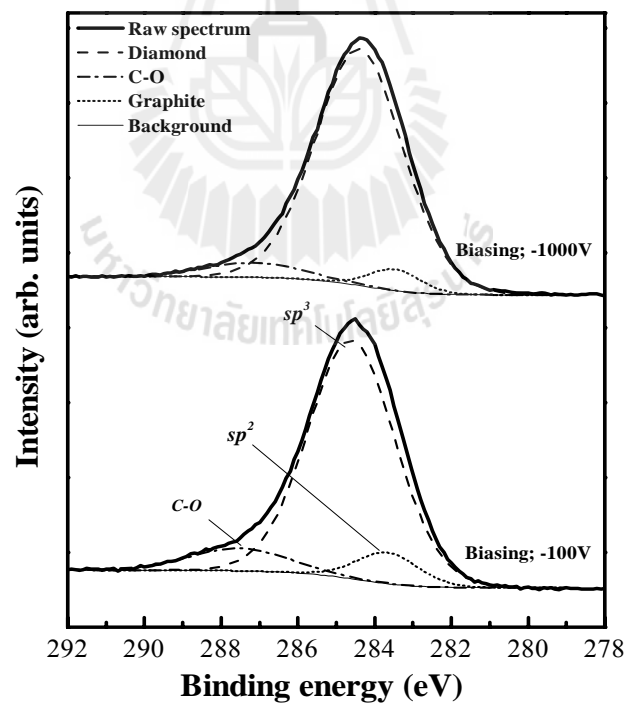
เพชรและแกรไฟต์ให้ประสบความสำเร็จได้ ซึ่งค่าระดับพลังงานที่ได้กล่าวมาเหล่านี้พบว่า สอดคล้องกับคณะวิจัยของ (Jimenez, D.G.J. Sutherland, T. van Buuren, Carlisle, J.A., Terminello, L.T., Himpsel, F.J., 1998)



รูปที่ 4.1 รามานสเปกตรัมของชั้นเคลือบ DLC ที่เตรียมด้วยเทคนิคฟิลเตอร์คาร์บอกไซด์อาร์กในระบบ สูญญากาศภายใต้การเปลี่ยนแปลงศักย์ไฟฟ้าไบแอส



รูปที่ 4.2 ตำแหน่งของจีพีคและค่าความแข็งกับศักย์ไฟฟ้าไบแอส



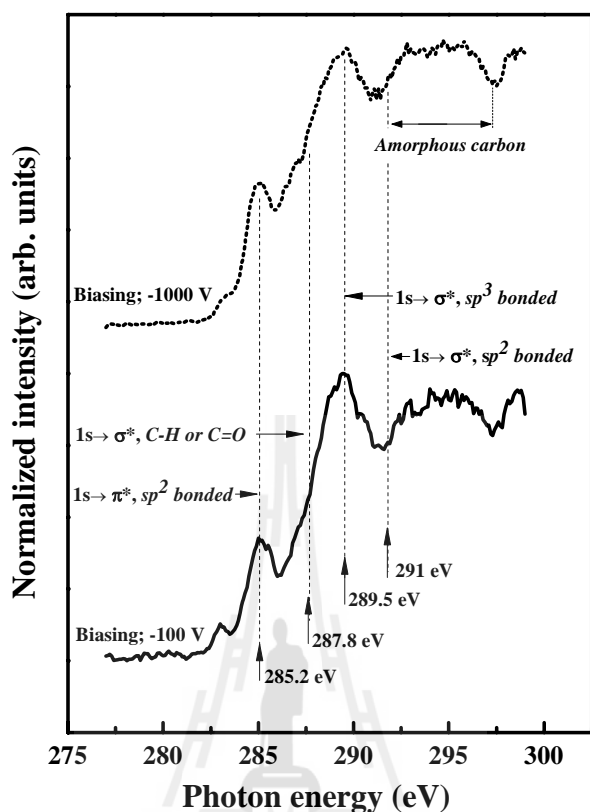
รูปที่ 4.3 C1s XPS สเปกตรัมของชั้นเคลือบ DLC ภายใต้  
ศักย์ไฟฟ้าไบแอส -100 และ -1000 โวลต์

ตารางที่ 4.1 โครงสร้าง ตำแหน่งจุดยอดแหลม และปริมาณสัดส่วนโครงสร้างของชั้นเคลือบ DLC ที่ได้จาก การคำนวณพื้นที่ที่ได้กราฟ

ศักย์ไฟฟ้าไบแอส (-โวลต์)	โครงสร้าง	ตำแหน่งศูนย์กลาง (อิเล็กตรอนโวลต์)	พื้นที่ที่ได้กราฟ	ปริมาณ (เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนัก)
-1000V DLC coated	C-sp <sup>3</sup>	284.9	382.8	89.1
	C-sp <sup>2</sup>	284.0	26.2	4.7
	C-O	287.7	20.2	6.2
-100V DLC coated	C-sp <sup>3</sup>	285.0	229.5	83.3
	C-sp <sup>2</sup>	284.2	21.2	7.6
	C-O	288.0	24.5	9.1

ตารางที่ 4.2 ค่าความแข็งระดับนาโนเมตรของชิ้นงานที่เคลือบผิว (DLC/Ti/AISI H13) และ ไม่เคลือบผิว (Uncoated H13)

ชิ้นงาน	ค่าความแข็ง (GPa)			ค่าความแข็งเฉลี่ย (GPa)
	3.75	3.01	3.37	
Uncoated H13	3.75	3.01	3.37	3.38
Ti layer	5.4	6.64	4.73	5.59
-200V DLC coated	16.69	11.96	23.01	17.22
-500V DLC coated	18.50	5.45	9.02	10.99
-800V DLC coated	12.02	8.68	7.64	9.45
-1000V DLC coated	14.65	22.09	17.01	17.92



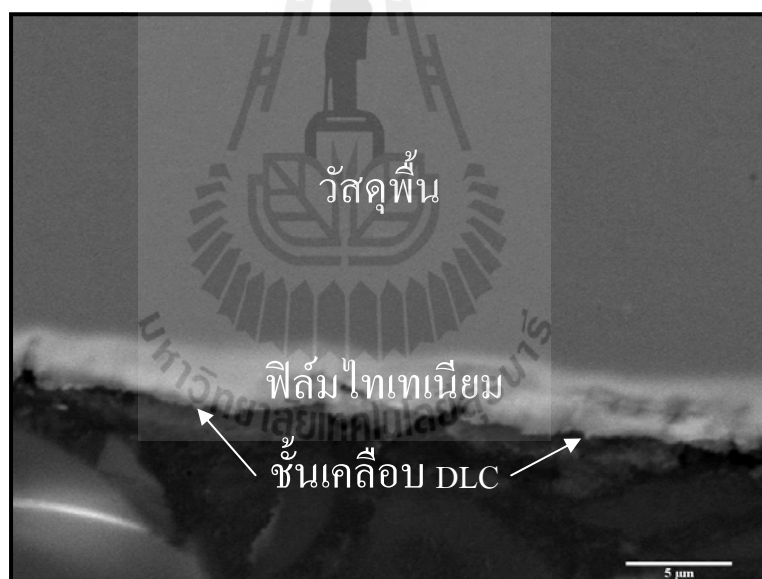
รูปที่ 4.4 C K-edge XAS สเปกตรัมของชั้นเคลือบ DLC ภายใต้ศักย์ไฟฟ้าไบแอส -100 และ -1000 โวลต์

#### 4.2 การวิเคราะห์ตามแนวภาคตัดขวางของเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 ที่เคลือบผิวด้วยชั้นเคลือบ DLC

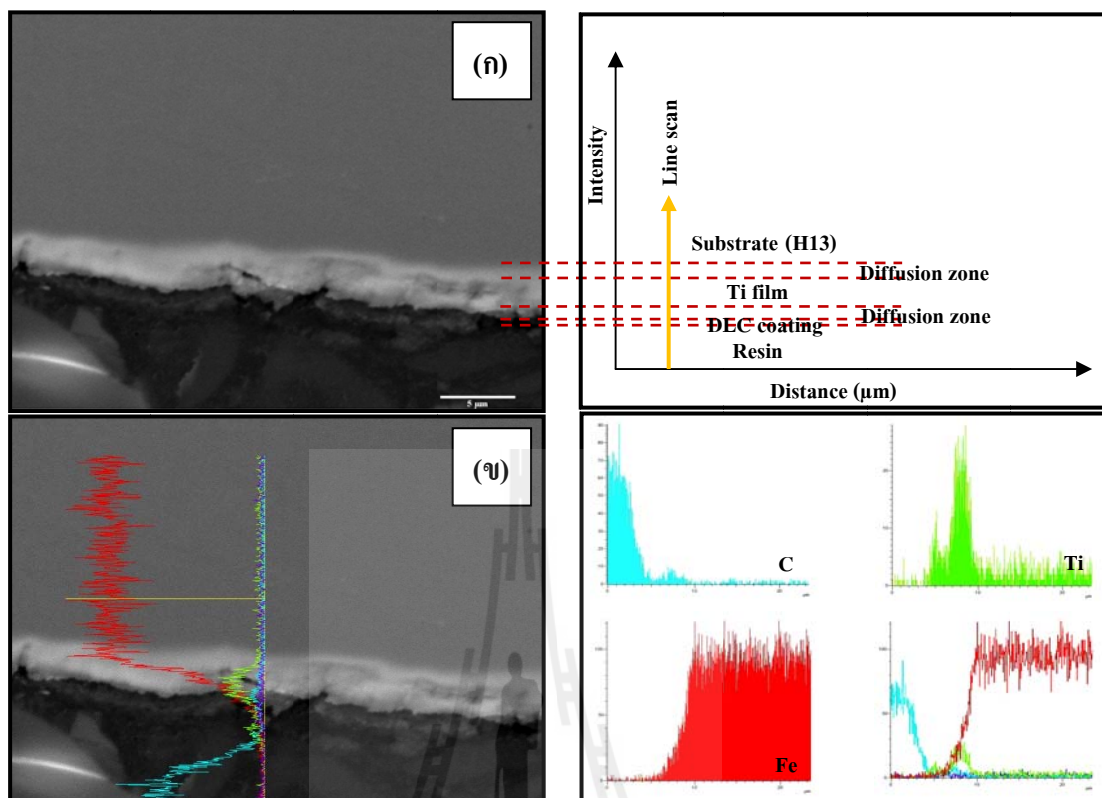
จากรูปที่ 4.5 แสดงภาพตัดขวางของเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 ที่เคลือบผิวด้วยชั้นเคลือบ DLC โดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดที่กำลังขยาย 3,500X จากการทดสอบพบว่ามีบริเวณที่แตกต่างกันประกอบไปด้วย 3 บริเวณ ได้แก่ ชั้นเคลือบ DLC และฟิล์ม Ti (coating zone) บริเวณรอยต่อ (interface หรือ diffusion zone) และวัสดุพื้น (substrate zone)

จากข้อมูลที่กล่าวมาข้างต้น สามารถพิจารณาองค์ประกอบทางเคมีของแต่ละบริเวณได้ดังรูปที่ 4.6 แสดงภาพตัดขวางของเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 ที่เคลือบผิวด้วยชั้นเคลือบ DLC ซึ่งมีการใช้เทคนิค EDS ในการวิเคราะห์ความแปรปรวนขององค์ประกอบทางเคมี จากรูป 4.6 (ก) แสดงภาพตัดขวางและทิศทางการสแกน สำหรับรูปที่ 4.6 (ข) แสดงความเข้มข้นพลังงานของธาตุในแต่ละบริเวณที่เกี่ยวข้องกับงานวิจัยครั้งนี้ ได้แก่ ธาตุเหล็ก (Fe) ไทเทเนียม (Ti) และ

คาร์บอน (C) จากการวิเคราะห์พบว่าธาตุคาร์บอนซึ่งเป็นธาตุหลักที่เป็นธาตุองค์ประกอบของชั้นเคลือบ DLC มีปริมาณสูงขึ้นและลดลงเรื่อย ๆ ตามระยะที่ลึกลงไปถึงฟิล์มไทเทเนียม สำหรับธาตุไทเทเนียมพบว่าปริมาณค่อนข้างสูงมากกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับปริมาณธาตุคาร์บอนในชั้นเคลือบ DLC เนื่องจากความหนาของฟิล์มไทเทเนียมที่ค่อนข้างหนากว่าชั้นเคลือบ DLC และเมื่อพิจารณาบริเวณวัสดุพื้นพบว่าปริมาณของธาตุเหล็กค่อนข้างสูงเช่นเดียวกับธาตุไทเทเนียม เนื่องจากชิ้นงานที่ใช้ในงานวิจัยครั้งนี้เป็นเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 สำหรับบริเวณรอยต่อระหว่างชั้นเคลือบ DLC กับฟิล์มไทเทเนียม พบว่าปริมาณของธาตุคาร์บอนจะค่อย ๆ เพิ่มขึ้นและลดลงเรื่อย ๆ ตามระยะความลึกลงไปทางฟิล์มไทเทเนียมในทางกลับกันปริมาณของธาตุไทเทเนียมมีแนวโน้มค่อย ๆ เพิ่มขึ้น และเช่นเดียวกันกับบริเวณรอยต่อระหว่างฟิล์มไทเทเนียมกับวัสดุพื้นพบว่าปริมาณของธาตุไทเทเนียมจะเพิ่มสูงขึ้นและลดลงเรื่อย ๆ ตรงกันข้ามกับปริมาณของธาตุเหล็กที่มีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้นและคงที่เมื่อลึกลงไปบริเวณวัสดุพื้น



รูปที่ 4.5 แสดงภาพตัดขวางของเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 ที่เคลือบผิวด้วยชั้นเคลือบ DLC ที่กำลังขยาย 3,500X



รูปที่ 4.6 แสดงภาพตัดขวางของเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 ที่เคลือบผิวด้วยชั้นเคลือบ DLC โดยการใช้เทคนิค EDS ในการตรวจสอบ

### 4.3 ผลการทดสอบการกัดกร่อนของชิ้นงานเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 ที่เคลือบผิวด้วยชั้นเคลือบ DLC และไม่เคลือบผิว

#### 4.3.1 พฤติกรรมการกัดกร่อนจากเส้นโค้งโพลาริเซชัน

ชิ้นงานเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 ที่เคลือบผิวด้วยชั้นเคลือบ DLC ภายใต้อิทธิพลของไฟฟ้าไบแอส -100 และ -1000 โวลต์ และไม่เคลือบผิวถูกทดสอบการกัดกร่อนตามหลักไฟฟ้าเคมีในสารละลายโซเดียมคลอไรด์ ความเข้มข้น 3.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ที่พีเอช 2.7 และ 10 ตามลำดับ ได้ผลดังแสดงในรูปที่ 4.7 จากผลการทดสอบพบว่าพฤติกรรมการกัดกร่อนของทุกชิ้นงานเกิดการเปลี่ยนแปลงตามค่าพีเอชของสารละลาย สำหรับชิ้นงานเหล็กกล้าเครื่องมือที่ไม่ได้เคลือบผิว พบว่าค่าศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อน (corrosion potential,  $E_{corr}$ ) ที่พีเอช 2.7 และ 10 มีความแตกต่างกันเล็กน้อย ซึ่งจากการทดสอบพบว่าค่าที่ได้อยู่ในช่วง  $-550 \pm 20$  มิลลิโวลต์ อย่างไรก็ตามพบว่าค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าการกัดกร่อน (corrosion current density,  $i_{corr}$ ) มีการเปลี่ยนแปลงตาม

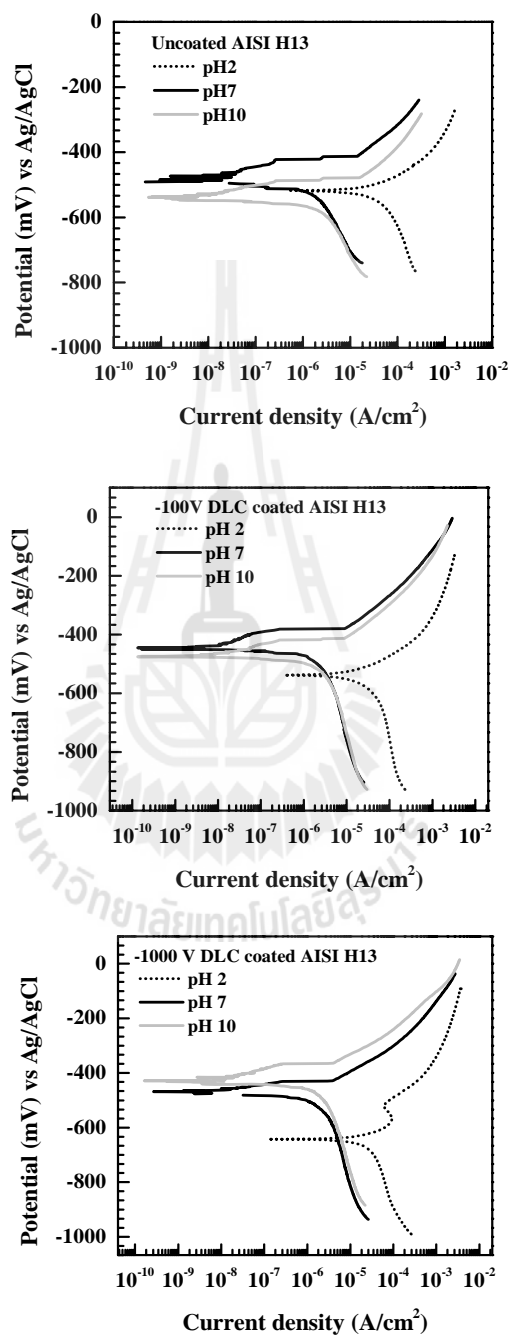


ค่าพีเอชของสารละลายที่เปลี่ยนไปเช่นกัน แต่ที่พีเอช 2 ซึ่งเป็นสารละลายที่มีความเป็นกรดจึงมี  $[H^+]$  สูง จะเห็นว่าค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าการกัดกร่อนมีค่าสูงมากกว่าที่พีเอช 7 และ 10 (สารละลายเป็นกลางและด่าง) นอกจากนี้ยังพบอีกว่าค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าการกัดกร่อนมีแนวโน้มลดลงเมื่อนำไปทดสอบในสารละลายที่เป็นกลางและด่าง ซึ่งค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าของชิ้นงานที่ทดสอบในสารละลายที่พีเอช 2 มีค่าสูงกว่าชิ้นงานที่ทดสอบในสารละลายที่พีเอช 7 และ 10 ประมาณ 10 เท่า (แสดงดังตารางที่ 4.3) ซึ่งบ่งบอกว่าสารละลายที่มีความเป็นกรดสูงมีผลต่อการเพิ่มขึ้นของค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าการกัดกร่อนของชิ้นงาน เหล็กกล้าเครื่องมือ H13 ค่อนข้างมาก สำหรับชิ้นงานเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 ที่เคลือบผิวด้วยชั้นเคลือบ DLC พบว่าพฤติกรรมการกัดกร่อนยังคงขึ้นอยู่กับค่าพีเอชเช่นเดียวกันกับชิ้นงานเหล็กกล้าเครื่องมือที่ไม่เคลือบ

ถ้าเปรียบเทียบระหว่างชิ้นงานเหล็กกล้าเครื่องมือที่ไม่เคลือบกับชิ้นงานเหล็กกล้าเครื่องมือที่ถูกเคลือบ พบว่าค่าศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อนของชิ้นงานเหล็กกล้าเครื่องมือที่เคลือบผิวด้วยชั้นเคลือบ DLC มีค่าสูงกว่าชิ้นงานเหล็กกล้าเครื่องมือที่ไม่เคลือบยกเว้นในสารละลายที่พีเอช 2 ซึ่งแสดงให้เห็นว่าสารละลายที่พีเอช 2 ชิ้นงานเหล็กกล้าเครื่องมือที่เคลือบผิวเมื่อสัมผัสกับสารละลายจะเกิดการกัดกร่อนก่อนเมื่อเทียบกับชิ้นงานเหล็กกล้าเครื่องมือที่ไม่เคลือบ อย่างไรก็ตามค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าการกัดกร่อนของชิ้นงานเหล็กกล้าเครื่องมือที่เคลือบผิวด้วยชั้นเคลือบ DLC มีค่าต่ำกว่าของชิ้นงานเหล็กกล้าเครื่องมือที่ไม่เคลือบในทุกค่าพีเอช ซึ่งค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าการกัดกร่อนที่ต่ำกว่าชี้ให้เห็นถึงอัตราการกัดกร่อนที่ต่ำด้วย ดังนั้นจึงกล่าวได้ว่าชิ้นงานเหล็กกล้าเครื่องมือสำหรับงานขึ้นรูปร้อน H13 ที่ผ่านการเคลือบผิวด้วยชั้นเคลือบ DLC แสดงพฤติกรรมด้านทานการกัดกร่อนได้ดีกว่าชิ้นงานเหล็กกล้าเครื่องมือที่ไม่ผ่านการเคลือบผิวในทุกค่าพีเอช แต่ที่พีเอช 2 ชิ้นงานที่ถูกเคลือบจะเกิดการกัดกร่อนก่อนชิ้นงานที่ไม่เคลือบ แต่สุดท้ายเมื่อทิ้งให้สัมผัสอยู่ในสารละลายการกัดกร่อนที่พีเอช 2 เป็นระยะเวลานานชิ้นงานเหล็กกล้าที่ไม่เคลือบก็จะถูกกัดกร่อนด้วยอัตราการกัดกร่อนที่รวดเร็วกว่าชิ้นงานเหล็กกล้าที่ถูกเคลือบ เนื่องด้วยสาเหตุที่ว่ามีความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่สูงกว่านั่นเอง

นอกจากนี้เมื่อเปรียบเทียบเฉพาะชิ้นงานที่เคลือบผิว พบว่าชิ้นงานเหล็กกล้าเครื่องมือที่เคลือบผิวด้วยชั้นเคลือบภายใต้ศักย์ไฟฟ้าไบแอส -1000 โวลต์ แสดงค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าการกัดกร่อนที่ต่ำกว่าชิ้นงานเหล็กกล้าเครื่องมือที่เคลือบผิวด้วยชั้นเคลือบภายใต้ศักย์ไฟฟ้าไบแอส -100 โวลต์ อยู่เล็กน้อย ดังนั้นอาจกล่าวได้ว่าชั้นเคลือบ DLC ที่เตรียมภายใต้ศักย์ไฟฟ้าไบแอสที่ -1000 โวลต์ แสดงพฤติกรรมด้านทานการกัดกร่อนในสารละลาย

โซเดียมคลอไรด์ ความเข้มข้น 3.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักที่พีเอชสารละลาย 2 7 และ 10 ได้ดีกว่าชั้นเคลือบ DLC ที่เตรียมภายใต้ศักย์ไฟฟ้าไบแอส -100 โวลต์



รูปที่ 4.7 แสดงเส้นโค้งโพลาไรเซชันของชิ้นงานเหล็กกล้าที่เคลือบผิวด้วยชั้นเคลือบ DLC และไม่เคลือบผิวภายใต้ศักย์ไฟฟ้า -100 และ -1000 โวลต์ ในสารละลายโซเดียมคลอไรด์ ความเข้มข้น 3.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ที่พีเอช 2 7 และ 10 ตามลำดับ

จากเส้น โคงง โพลาริเซชันของชิ้นงานเหล็กกล้าเครื่องมือที่เคลือบผิวด้วยชั้นเคลือบ DLC ภายใต้ศักย์ไฟฟ้าไบแอส -100 และ -1000 โวลต์ และไม่เคลือบผิว สามารถนำมาหาค่าศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อน (corrosion potential,  $E_{corr}$ ) ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าการกัดกร่อน (corrosion current density,  $i_{corr}$ ) และค่าอัตราการกัดกร่อน (corrosion rate,  $R_{mmpy}$ ) ได้ดังแสดงในตารางที่ 4.3

จากตารางที่ 4.3 จะเห็นว่าค่าศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อนของชิ้นงานเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 ที่ไม่เคลือบ (uncoated sample) เปรียบเทียบกับชิ้นงานเหล็กกล้าเครื่องมือที่เคลือบผิวด้วยชั้นเคลือบ DLC ที่ศักย์ไฟฟ้าไบแอส -100 และ -1000 โวลต์ (DLC coated sample) ในสารละลายโซเดียมคลอไรด์ 3.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ที่พีเอช 2 7 และ 10 พบว่าชิ้นงานทั้งที่เคลือบผิวและไม่เคลือบมีค่าศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อนสูงที่สุดที่สารละลายพีเอช 7 รองลงมาที่พีเอช 10 และ 2 ตามลำดับ สำหรับค่าศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อนที่พีเอช 7 และ 10 ของชิ้นงานที่เคลือบผิวทุกชิ้นมีค่าสูงกว่าของชิ้นงานที่ไม่เคลือบเล็กน้อย ยกเว้นที่พีเอช 2 จะเห็นว่าค่าศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อนของชิ้นงานที่ไม่เคลือบมีค่าสูงกว่าชิ้นงานที่ถูกเคลือบทุกชิ้นงาน แสดงว่าที่พีเอช 2 ชิ้นงานที่เคลือบผิวจะเกิดการกัดกร่อนก่อนชิ้นงานที่ไม่เคลือบ เนื่องจากค่าศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อนจะเป็นตัวบ่งบอกถึงความมีเสถียรภาพ (noble) ของโลหะนั้น ดังนั้น โลหะที่แสดงค่าศักย์ไฟฟ้าสูงกว่าก็จะเกิดการกัดกร่อนช้ากว่าโลหะที่มีศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อนที่ต่ำกว่าและเมื่อเปรียบเทียบเฉพาะชิ้นงานที่เคลือบผิว พบว่าชิ้นงานที่เคลือบผิวภายใต้ศักย์ไฟฟ้าไบแอส -1000 โวลต์ แสดงค่าศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อนสูงกว่าชิ้นงานที่เคลือบผิวที่ศักย์ไฟฟ้าไบแอส -100 โวลต์ เล็กน้อย ซึ่งบ่งบอกว่าชั้นเคลือบที่ -1000 โวลต์ มีพฤติกรรมความต้านทานการกัดกร่อนที่ดีกว่าชั้นเคลือบที่ -100 โวลต์

สำหรับค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าการกัดกร่อนของชิ้นงานเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 ที่ไม่ถูกเคลือบ (uncoated sample) เปรียบเทียบกับชิ้นงานเหล็กกล้าเครื่องมือที่เคลือบผิวด้วยชั้นเคลือบ DLC ที่ศักย์ไฟฟ้าไบแอส -100 และ -1000 โวลต์ (DLC coated sample) ในสารละลายโซเดียมคลอไรด์ 3.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ที่พีเอช 2 7 และ 10 พบว่าค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าการกัดกร่อนของชิ้นงานเหล็กกล้าเครื่องมือที่ไม่เคลือบผิวมีค่าสูงกว่าของชิ้นงานเหล็กกล้าเครื่องมือที่เคลือบผิวด้วยชั้นเคลือบ DLC ทุกค่าพีเอชของสารละลาย ซึ่งที่ค่าพีเอช 2 (สารละลายกรด) พบว่าชิ้นงานทุกชิ้นมีค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าการกัดกร่อนสูงที่สุด และเมื่อเปรียบเทียบที่พีเอช 2 7 และ 10 ของชิ้นงานทั้งหมด พบว่าชิ้นงานที่ผ่านการเคลือบภายใต้ศักย์ไฟฟ้าไบแอส -1000 โวลต์ แสดงค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าการกัดกร่อนต่ำที่สุด รองลงมาเป็นชิ้นงานที่ผ่านการเคลือบที่ศักย์ไฟฟ้าไบแอส -100 โวลต์ และชิ้นงานที่ไม่ผ่านการเคลือบผิวตามลำดับ ดังนั้นจากค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าการกัดกร่อนบ่งบอกว่าชิ้นงานที่เคลือบผิว

ภายใต้ศักย์ไฟฟ้าไบแอส -1000 โวลต์ จะมีอัตราการกัดกร่อนต่ำที่สุด รองลงมาเป็นชิ้นงานที่เคลือบผิวภายใต้ศักย์ไฟฟ้าไบแอส -100 โวลต์ และชิ้นงานที่ไม่เคลือบ ตามลำดับ

เมื่อพิจารณาค่าอัตราการกัดกร่อนของชิ้นงานเหล็กกล้าที่ไม่เคลือบผิวและชิ้นงานเหล็กกล้าเครื่องมือที่ถูกเคลือบผิวด้วยชั้นเคลือบ DLC ภายใต้ศักย์ไฟฟ้าไบแอส -100 และ -1000 โวลต์ ในสารละลายโซเดียมคลอไรด์ 3.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ที่พีเอช 2 7 และ 10 พบว่าชิ้นงานเหล็กกล้าที่เคลือบผิวมีอัตราการกัดกร่อนที่ต่ำกว่าชิ้นงานเหล็กกล้าที่ไม่เคลือบทุกค่าพีเอชของสารละลาย โดยที่พีเอช 7 ชิ้นงานทุกชิ้นมีค่าอัตราการกัดกร่อนที่ต่ำที่สุด รองลงมาที่พีเอช 10 และพีเอช 2 ตามลำดับ นอกจากนี้ถ้าพิจารณาเฉพาะชิ้นงานที่เคลือบผิว พบว่าอัตราการกัดกร่อนของชิ้นงานที่เคลือบผิวภายใต้ศักย์ไฟฟ้าไบแอส -1000 โวลต์ มีค่าต่ำกว่าชิ้นงานที่เคลือบผิวภายใต้ศักย์ไฟฟ้าไบแอส -100 โวลต์ ทุกพีเอช ดังนั้นแสดงให้เห็นว่าศักย์ไฟฟ้าไบแอสที่ป้อนให้กับชิ้นงานระหว่างเคลือบผิวมีผลทำให้พฤติกรรมความต้านทานการกัดกร่อนที่แตกต่างกัน ซึ่งจากการทดสอบการกัดกร่อนตามหลักการไฟฟ้าเคมีในงานวิจัยครั้งนี้พบว่าชิ้นงานที่เคลือบผิวภายใต้ศักย์ไฟฟ้าไบแอส -1000 โวลต์ จะแสดงพฤติกรรมความต้านทานการกัดกร่อนที่ดีกว่าชิ้นงานที่เคลือบผิวภายใต้ศักย์ไฟฟ้าไบแอส -100 โวลต์ ในทุกค่าพีเอชของสารละลาย



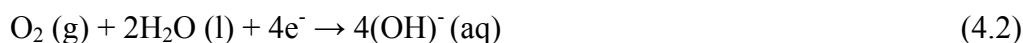
ตารางที่ 4.3 ค่าที่ได้จากเส้นโค้งโพลาไรเซชันของเหล็กกล้าเครื่องมือ AISI H13 ที่เคลือบผิวด้วยชั้นเคลือบ DLC (DLC coated) และไม่เคลือบผิว (uncoated)

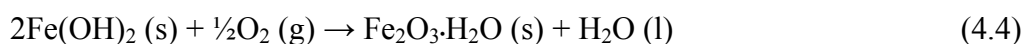
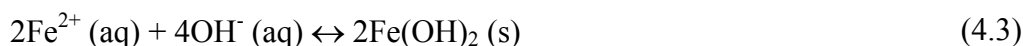
Samples	$E_{corr}$ (mV)			$i_{corr}$ (A/cm <sup>2</sup> )			$R_{mppy}$ (mm/y)		
	pH 2	pH 7	pH 10	pH 2	pH 7	pH 10	pH 2	pH 7	pH 10
Uncoated	-518.290	-566.460	-571.610	$37.08 \times 10^{-6}$	$3.18 \times 10^{-6}$	$3.60 \times 10^{-6}$	0.449	0.037	0.042
-100V DLC coated	-550.100	-521.360	-533.800	$20.38 \times 10^{-6}$	$1.12 \times 10^{-6}$	$1.18 \times 10^{-6}$	0.090	0.009	0.009
-1000V DLC coated	-641.200	-493.790	-546.250	$18.50 \times 10^{-6}$	$0.90 \times 10^{-6}$	$1.15 \times 10^{-6}$	0.081	0.005	0.005



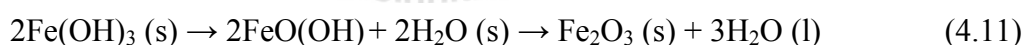
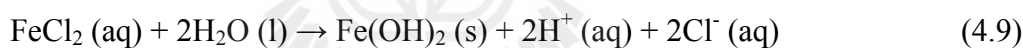
#### 4.3.2 กลไกการกัดกร่อนที่เกี่ยวข้องกับชิ้นงานเหล็กกล้าเครื่องมือที่ถูกเคลือบผิวด้วยชั้นเคลือบ DLC และไม่เคลือบ

สำหรับเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 ที่สัมผัสกับสารละลายโซเดียมคลอไรด์ (NaCl) ความเข้มข้น 3.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักที่สภาพความเป็นกรด-กลาง-ด่าง 2.7 และ 10 พบว่าไอออนหลักที่ละลายอยู่ประกอบด้วย โปรตอน  $[H^+]$  ไฮดรอกซิล  $[OH^-]$  และคลอไรด์ไอออน  $[Cl^-]$  ที่เกิดจากการแตกตัวของสารละลายโซเดียมคลอไรด์ กรดไฮโดรคลอริก (HCl) และสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) ซึ่งทำให้การกัดกร่อนเกิดที่ผิวของชิ้นงาน โดยเฉพาะสารละลายที่มี  $[Cl^-]$  และ  $[H^+]$  ร่วมด้วยก็จะส่งเสริมให้เกิดการกัดกร่อนรุนแรงมากขึ้น โดยปกติลักษณะการกัดกร่อนของเหล็กกล้าเครื่องมือจะเกิดในลักษณะที่เรียกว่าการกัดกร่อนแบบสม่ำเสมอทั่วผิวหน้า (general หรือ uniform corrosion) คือ มีการกัดกร่อนทั่วบริเวณผิวชิ้นงานที่สัมผัสกับสิ่งแวดล้อม การกัดกร่อน ซึ่งลักษณะของการกัดกร่อนดังกล่าวนี้พบมากในโลหะที่ไม่สามารถสร้างฟิล์มปกป้องพื้นผิวของตัวเองได้รวดเร็ว การกัดกร่อนจะเกิดขึ้นเป็นพื้นที่กว้างและทำลายพื้นผิวของชิ้นงานมากที่สุดในช่วงปริมาณ สำหรับเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 ก็มีการกัดกร่อนในลักษณะเช่นเดียวกันคือ เมื่อเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 สัมผัสกับสารละลายที่ประกอบด้วย  $[H^+]$   $[OH^-]$  และ  $[Cl^-]$  จะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันให้เหล็กไอออน ( $Fe^{2+} + 2e^-$ ) ดังสมการที่ 4.1 นอกจากนี้ในสารละลายที่มีอากาศหรือออกซิเจนและไอน้ำซึ่งเป็นตัวออกซิไดส์และทำหน้าที่รับอิเล็กตรอนได้ดี จึงทำให้เกิดปฏิกิริยารีดักชันอย่างรวดเร็วให้  $OH^-$  ดังสมการที่ 4.2 ในขณะเดียวกันที่เหล็กไอออนทำปฏิกิริยากับไฮดรอกซิลให้สารประกอบเฟอร์รัสไฮดรอกไซด์ ( $Fe(OH)_2$ ) ตกตะกอนที่ผิว ดังสมการที่ 4.3 สุดท้ายเมื่อเฟอร์รัสไฮดรอกไซด์สัมผัสกับออกซิเจนก็จะให้สารประกอบเฟอร์ริกออกไซด์หรือเฮมาไทต์ ( $Fe_2O_3$ ) ที่รวมอยู่กับน้ำบนผิวเหล็ก ขณะที่น้ำระเหยออกไปจึงเหลือเฉพาะเฮมาไทต์หรือสนิมเหล็ก ซึ่งมีลักษณะเป็นสีน้ำตาลแดง ดังสมการที่ 4.4 ในระหว่างนั้นเมื่อโปรตอนในสารละลายที่เป็นกรดทำปฏิกิริยากับออกซิเจนที่ละลายอยู่ก็จะให้โมเลกุลของน้ำเกิดขึ้นในสารละลายต่อไป ดังสมการที่ 4.5 ทำให้ปฏิกิริยาการกัดกร่อนดำเนินต่อไป ซึ่งปฏิกิริยาทั้งหมดเป็นตัวควบคุมกระบวนการของการกัดกร่อน แสดงดังสมการเคมีที่ 4.1 ถึง 4.5 ซึ่งทำให้เกิดการกัดกร่อนของชิ้นงานเหล็กกล้าเครื่องมือ H13





โดยงานวิจัยครั้งนี้ได้มีการปรับค่าพีเอชของสารละลายโซเดียมคลอไรด์ โดยใช้สารละลายไฮโดรคลอริกและโซเดียมไฮดรอกไซด์เพื่อให้ค่าพีเอชของสารละลายมีความเป็นกรดกลางและด่าง (พีเอช 2.7 และ 10) ตามลำดับ ซึ่งผลของการเติมสารละลายปรับค่าความเป็นกรด-ด่าง จะเกิดปฏิกิริยาดังสมการที่ 4.6 ถึง 4.11 ดังนี้



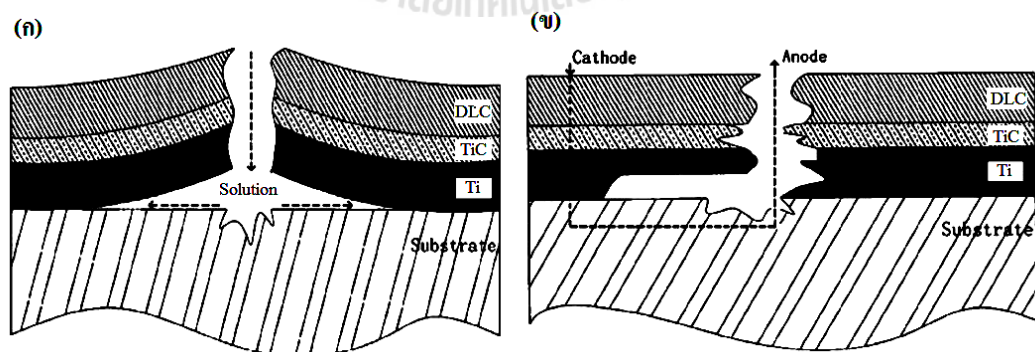
จากสมการเคมีที่ 4.6 ที่สารละลายพีเอช 2 เมื่อสารละลายกรดไฮโดรคลอริกแตกตัวให้  $[\text{H}^{+}]$  และ  $[\text{Cl}^{-}]$  เพิ่มขึ้น ในขณะที่เดียวกันเมื่อ  $[\text{H}^{+}]$  รวมตัวกับ  $\text{e}^{-}$  เกิดเป็นฟองแก๊สไฮโดรเจน ( $\text{H}_2$ ) ที่ผิวของชิ้นงาน ดังสมการเคมีที่ 4.7 เมื่อฟองแก๊สไฮโดรเจนซึ่งมีแรงดันภายในสูงแตกสลายจะทำลายผิวของชิ้นงานโลหะ ทำให้พื้นผิวมีลักษณะหยาบและเป็นหลุม ซึ่งเหนียวนำไปเกิดการกัดกร่อนได้ง่ายขึ้น ทำให้คลอไรด์ไอออนทำปฏิกิริยากับเนื้อโลหะจนเกิดการกัดกร่อนบนผิวชิ้นงานโลหะให้สารละลายเหล็กคลอไรด์ได้อย่างรวดเร็ว ดังสมการเคมีที่ 4.8 หลังจากนั้นเมื่อสารละลายเหล็กคลอไรด์รวมตัวกับน้ำและออกซิเจนจึงเกิดเป็นสนิมเหล็ก แสดงดังสมการเคมีที่ 4.9 ถึง 4.11 โดยลักษณะความเสียหายที่เกิดขึ้นจะคล้ายกับการกัดกร่อนแบบรูเข็ม (pitting corrosion)

แต่มีลักษณะที่แตกต่างกันคือร่องรอยกัดกร่อนจะอยู่ใกล้กันเป็นกลุ่มและมีผิวที่หยาบชัดเจนกว่า ดังนั้นจึงสังเกตเห็นได้ว่าอัตราการกัดกร่อนของเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 ที่ไม่เคลือบและที่ถูเคลือบผิวด้วยชั้นเคลือบ DLC ที่พีเอช 2 จึงมากกว่าที่พีเอช 7 และ 10 ตามลำดับ เนื่องด้วยที่สารละลายพีเอช 2 มีปริมาณของ  $[Cl^-]$  สูงนั่นเอง อย่างไรก็ตามที่พีเอช 10 การกัดกร่อนจะมีไฮดรอกซิลไอออนที่เกิดจากการแตกตัวของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ในการปรับค่าพีเอชของสารละลายให้มีความเป็นด่างเข้ามาเกี่ยวข้อง เมื่อพิจารณาตารางที่ 4.3 จะเห็นได้ว่าค่าศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อนและค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าการกัดกร่อนของชิ้นงานที่ทดสอบในสารละลายโซเดียมคลอไรด์ที่พีเอช 10 จึงมีค่ามากกว่าที่พีเอช 7 เมื่อนำค่ากระแสไฟฟ้าการกัดกร่อนไปคำนวณหาอัตราการกัดกร่อนโดยใช้หลักการของฟาราเดย์ พบว่าอัตราการกัดกร่อนของเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 ที่พีเอช 10 มีค่ามากกว่าที่พีเอช 7 ด้วยเช่นกัน

สำหรับกลไกการกัดกร่อนของชิ้นงานเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 ที่เคลือบผิวด้วยชั้นเคลือบ DLC พบว่าเนื่องจากชั้นเคลือบมีคุณสมบัติที่เฉื่อยต่อปฏิกิริยาเคมี (chemical inertness) จึงทำให้ไม่ปรากฏลักษณะของฟิล์มป้องกันหรือพาสซีฟฟิล์ม (passive film) ซึ่งเป็นฟิล์มที่มีสภาพเฉื่อยต่อการกัดกร่อนและมักพบในเหล็กกล้าไร้สนิมที่สามารถสร้างฟิล์มโครเมียมออกไซด์ที่มีสมบัติต้านทานการกัดกร่อนได้แต่ขณะเดียวกันชั้นเคลือบ DLC ก็ยังคงมีพฤติกรรมความต้านทานการกัดกร่อนที่แสดงให้เห็นเช่นกัน ดังนั้นเพื่ออธิบายกลไกการกัดกร่อนของชั้นเคลือบ DLC ในสารละลายโซเดียมคลอไรด์ความเข้มข้น 3.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก สามารถอธิบายได้ 2 ลักษณะดังนี้ (Lillard, R. S., Butt, D.P., Taylor, T.N., Walter, K.C., and Nastasi, M., 1997; Liu, C., Hu, D., Xu, J., Yang, D., Qi, M., 2006) ลักษณะแรกการกัดกร่อนจะเริ่มเกิดเมื่อมีรอยแตกของชั้นเคลือบเกิดขึ้นระหว่างการทดสอบการกัดกร่อน การเกิดรอยแตกในลักษณะดังกล่าวอาจเนื่องมาจากสาเหตุที่ชั้นเคลือบมีความเค้นภายในสูงหรือชั้นเคลือบมีแรงยึดเกาะกับพื้นผิวต่ำอยู่ก่อนจึงทำให้ชั้นเคลือบแตกหรือหลุดร่อนได้ง่าย เมื่อสารละลายสามารถแทรกซึมเข้าไปภายในรอยแตกและสัมผัสกับพื้นผิวเหล็กได้โดยตรง จากนั้นการกัดกร่อนจึงเริ่มเกิดขึ้น โดยลักษณะของการกัดกร่อนจะคล้ายกับการกัดกร่อนในซอกหรือที่อับอากาศ (crevice corrosion) คือเริ่มแรกยังคงมีปริมาณออกซิเจนเท่ากันทั้งภายนอกและภายในรอยแตก การกัดกร่อนจึงเกิดขึ้นทั้งภายนอกและภายในรอยแตก อย่างไรก็ตามเนื่องจากภายในรอยแตกเมื่อเกิดการกัดกร่อนไปช่วงระยะหนึ่ง กลับพบว่าออกซิเจนจะลดลงมากจนกระทั่งเกิดลักษณะที่ขาดออกซิเจนภายในรอยแตก ทำให้ปฏิกิริยารีดักชันที่บริเวณที่ทำหน้าที่เป็นขั้วคาโทด ดังสมการเคมีที่ 4.2 ไม่สามารถเกิดขึ้นได้เหลือเฉพาะปฏิกิริยาออกซิเดชันที่ทำหน้าที่เป็นขั้วแอโนดที่ยังคงเกิดขึ้นอย่างต่อเนื่อง ดังสมการเคมีที่ 4.1 เมื่อปริมาณ  $Fe^{2+}$  ที่เกิดจากปฏิกิริยาออกซิเดชันเพิ่มจำนวนขึ้นมากในรอยแตก จะพบว่าคลอไรด์ไอออน



[Cl<sup>-</sup>] ซึ่งมีประจุลบและขนาดเล็กจะเข้ามาคลุมประจุภายในรอยแตกให้เป็นกลางและทำปฏิกิริยากับ Fe<sup>2+</sup> ที่เป็นประจุบวกเกิดเป็นสารละลายเหล็กคลอไรด์ ดังสมการเคมีที่ 4.8 ซึ่งกลไกการเกิดการกัดกร่อนลักษณะดังกล่าวมีสมการเคมีควบคุมคล้ายกับสมการเคมีที่ 4.8 ถึง 4.11 นอกจากนี้ HCl ที่เกิดขึ้น ดังสมการเคมีที่ 4.9 จะส่งผลให้เกิดการกัดกร่อนต่อไปอย่างรุนแรงประกอบกับภายนอก รอยแตกที่มีอัตราการกัดกร่อนของปฏิกิริยารีดักชันเพิ่มขึ้น เนื่องจากภายนอกรอยแตกมีปริมาณของ ออกซิเจนมากกว่าภายในรอยแตกจึงทำให้เกิดผลิตภัณฑ์การกัดกร่อนมาปิดทับรอยแตกทำให้ออกซิเจนไม่สามารถเข้าไปภายในรอยแตกได้ง่าย จึงส่งผลให้อัตราการกัดกร่อนภายในรอยแตก รุนแรงมากยิ่งขึ้น ซึ่งทำให้เกิดเป็นการกัดกร่อนแบบเฉพาะที่ (localized corrosion) โดยบริเวณการกัดกร่อนจะมีลักษณะคล้ายรูเข็ม (pits) แสดงดังรูปที่ 4.8 (ก) สำหรับลักษณะที่สองเกิดจาก ชั้นเคลือบมีรูพรุนหรือรอยแตกเกิดขึ้นก่อนการทดสอบการกัดกร่อน ดังนั้นสารละลายที่อยู่รอบนอกจึงสามารถเข้าไปภายในรูพรุนและสัมผัสกับวัสดุพื้นหรือเหล็กกล้าได้อย่างรวดเร็ว จากนั้นด้วยความแตกต่างของศักย์ไฟฟ้าเคมีระหว่างชั้นเคลือบและวัสดุพื้นจึงทำให้เกิดการกัดกร่อนในลักษณะ การกัดกร่อนแบบแกลวานิก (galvanic corrosion) คือ การกัดกร่อนที่เกิดขึ้นกับสองบริเวณที่มี ศักย์ไฟฟ้าเคมีแตกต่างกัน โดยบริเวณที่สูญเสียอิเล็กตรอนได้ง่าย (มีศักย์ไฟฟ้าเคมีต่ำกว่า) คือ บริเวณที่เป็นวัสดุพื้น ทำหน้าที่เป็นผู้ให้อิเล็กตรอนและสูญเสียเนื้อโลหะและบริเวณที่ทำหน้าที่รับ อิเล็กตรอน (ศักย์ไฟฟ้าเคมีสูงกว่า) คือ บริเวณชั้นเคลือบ แสดงลักษณะการกัดกร่อนดังรูปที่ 4.8 (ข) ซึ่งความรุนแรงของการกัดกร่อนแบบแกลวานิกจะขึ้นอยู่กับความแตกต่างของศักย์ไฟฟ้าเคมี ถ้า แตกต่างกันมากอัตราการกัดกร่อนก็จะสูงตามไปด้วย



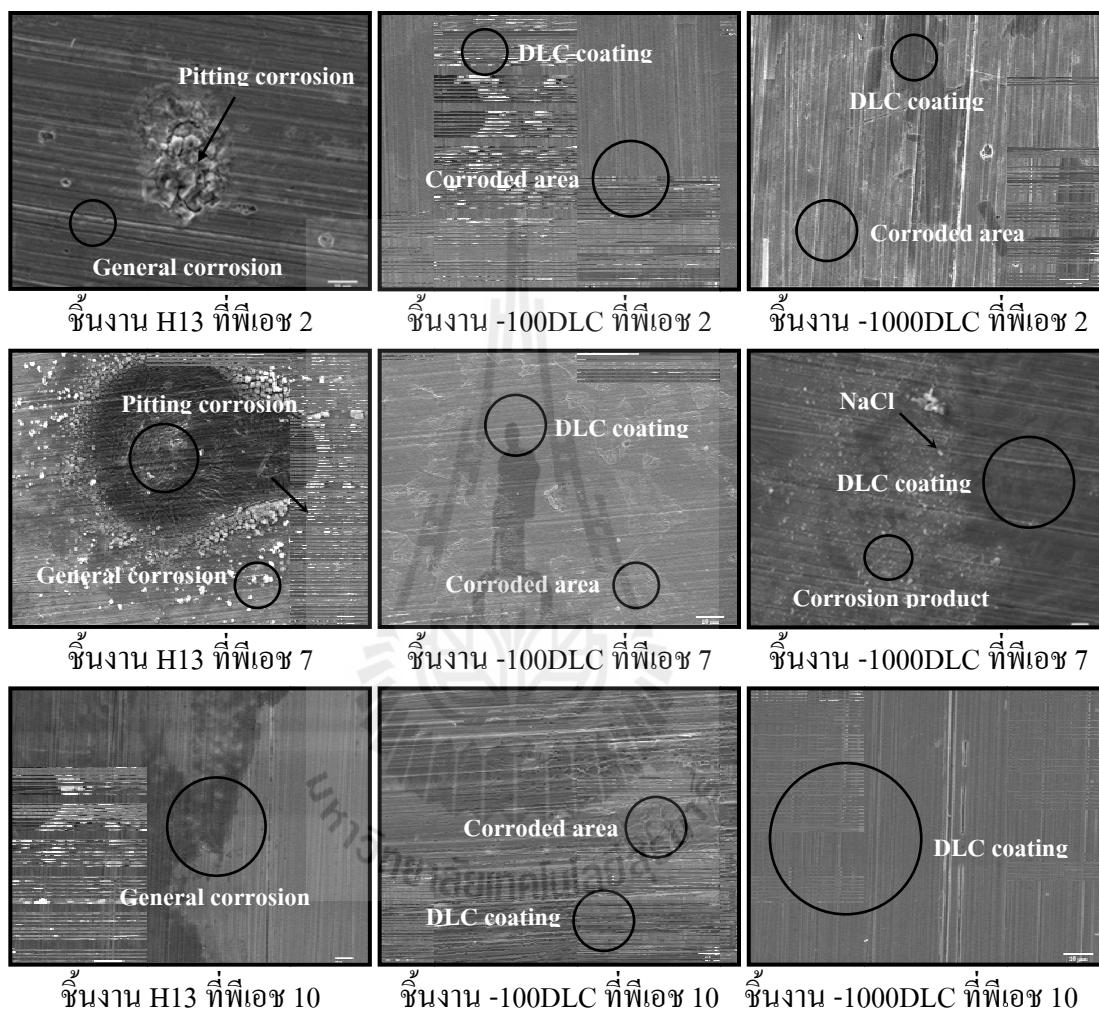
รูปที่ 4.8 แผนภาพแสดงการกัดกร่อนของชั้นเคลือบ DLC (Lillard, R. S., Butt, D.P., Taylor, T.N., Walter, K.C., and Nastasi, M., 1997; Liu, C., Hu, D., Xu, J., Yang, D., Qi, M., 2006)

#### 4.4 การบ่งชี้ลักษณะพื้นผิวของชิ้นงานเหล็กกล้าเครื่องมือ AISI H13 ที่เคลือบผิวด้วยชั้นเคลือบ DLC หลังทดสอบการกัดกร่อน

##### 4.4.1 การวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวของชิ้นงานเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 ที่เคลือบผิวด้วยชั้นเคลือบ DLC และไม่เคลือบ ด้วย SEM

จากรูปที่ 4.9 แสดงร่องรอยการกัดกร่อนของเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 ที่เคลือบด้วยชั้นเคลือบ DLC (-100DLC และ -1000DLC) และไม่เคลือบ (H13) ในสารละลายโซเดียมคลอไรด์ ความเข้มข้น 3.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ที่พีเอช 2, 7 และ 10 ตามลำดับ ด้วย SEM ที่กำลังขยาย 1,000X สำหรับเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 พบว่าพื้นผิวมีร่องรอยการกัดกร่อนที่รุนแรงมากกว่าเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 ที่ถูกเคลือบผิวด้วยชั้นเคลือบ DLC ที่ทุกค่าพีเอชของสารละลาย โดยที่พีเอช 2 และ 7 มีลักษณะร่องรอยการกัดกร่อนที่ผสมกันระหว่างการกัดกร่อนแบบทั่วไป (general หรือ uniform corrosion) และการกัดกร่อนแบบเฉพาะที่ (localized corrosion) สำหรับที่พีเอช 10 ร่องรอยการกัดกร่อนส่วนใหญ่เป็นการกัดกร่อนแบบทั่วไป โดยปกติเหล็กกล้าเครื่องมือมักแสดงการกัดกร่อนที่ผสมกันระหว่างการกัดกร่อนแบบทั่วไปและแบบเฉพาะที่ เนื่องจากในเหล็กกล้าเครื่องมือที่ธาตุผสมโดยเฉพาะธาตุโครเมียม ซึ่งธาตุโครเมียมบางส่วนจะเกิดเป็นฟิล์มโครเมียมออกไซด์ ( $\text{Cr}_x\text{O}_y$  film) ทำหน้าที่ต้านทานการกัดกร่อน โดยการกัดกร่อนแบบทั่วไปมักเกิดขึ้นบริเวณรอบ ๆ คาร์ไบด์ที่อยู่ในเนื้อเหล็กกล้าเครื่องมือ และบริเวณที่ไม่มีฟิล์มโครเมียมออกไซด์ สำหรับการกัดกร่อนแบบเฉพาะที่จะเกิดขึ้นเมื่อฟิล์มโครเมียมออกไซด์บางส่วนมีรูพรุน (porous) หรือรอยแตก (crack) ซึ่งเป็นเสมือนจุดเริ่มต้นทำให้เกิดการกัดกร่อนแบบเฉพาะที่และแบบรูเข็ม (pitting) ต่อไปในกรณีของเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 ที่เคลือบผิวด้วยชั้นเคลือบ DLC ภายใต้ศักย์ไฟฟ้าไบแอส -100 และ -1000 โวลต์ แสดงร่องรอยการกัดกร่อนคล้ายคลึงกัน โดยที่พีเอช 2 เนื่องจากสารละลายมีสภาวะการกัดกร่อนที่รุนแรง ทำให้ชั้นเคลือบ DLC ส่วนใหญ่หลุดร่อนออกไปก่อนการกัดกร่อนจะเกิดขึ้นบนพื้นผิวที่เป็นเนื้อเหล็กกล้า ในทางตรงกันข้ามที่พีเอช 7 และ 10 ซึ่งสารละลายมีสภาวะการกัดกร่อนที่ไม่รุนแรงมาก ดังนั้นการกัดกร่อนที่เกิดขึ้นบนพื้นผิวชั้นเคลือบ DLC จะเกิดขึ้นเฉพาะที่ (localized corrosion) บริเวณที่ชั้นเคลือบมีรูพรุนหรือมีรอยแตก ทำให้ชั้นเคลือบ DLC ส่วนใหญ่ยังคงเกาะอยู่บนพื้นผิววัสดุพื้น ในกรณีนี้บริเวณที่ถูกกัดกร่อนจะเป็นบริเวณที่ไม่มีชั้นเคลือบ DLC ปกคลุมอยู่ ซึ่งการกัดกร่อนก็จะเกิดขึ้นบนพื้นผิวที่เป็นเหล็กกล้า โดยมีลักษณะร่องรอยการกัดกร่อนเช่นเดียวกันกับเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 ที่ได้กล่าวมาข้างต้น

นอกจากนี้ถ้าพิจารณาการกัดกร่อนเฉพาะชิ้นงานเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 ที่เคลือบผิวด้วยชั้นเคลือบ DLC พบว่าชั้นเคลือบ DLC ภายใต้ศักย์ไฟฟ้าไบแอส -1000 โวลต์ มีร่องรอยการกัดกร่อนที่น้อยกว่าชั้นเคลือบ DLC ภายใต้ศักย์ไฟฟ้าไบแอส -100 โวลต์ ทุกพีเอชของสารละลาย



รูปที่ 4.9 ลักษณะพื้นผิวที่ถูกกัดกร่อนของเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 ที่เคลือบผิวด้วยชั้นเคลือบ DLC และไม่เคลือบ ในสารละลายโซเดียมคลอไรด์ ความเข้มข้น 3.5 เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนัก ที่พีเอช 2 7 และ 10 ตามลำดับ ที่กำลังขยาย 1,000X

#### 4.4.2 การวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวของชิ้นงานเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 ที่เคลือบผิวด้วยชั้นเคลือบ DLC ด้วยเทคนิค X-PEEM

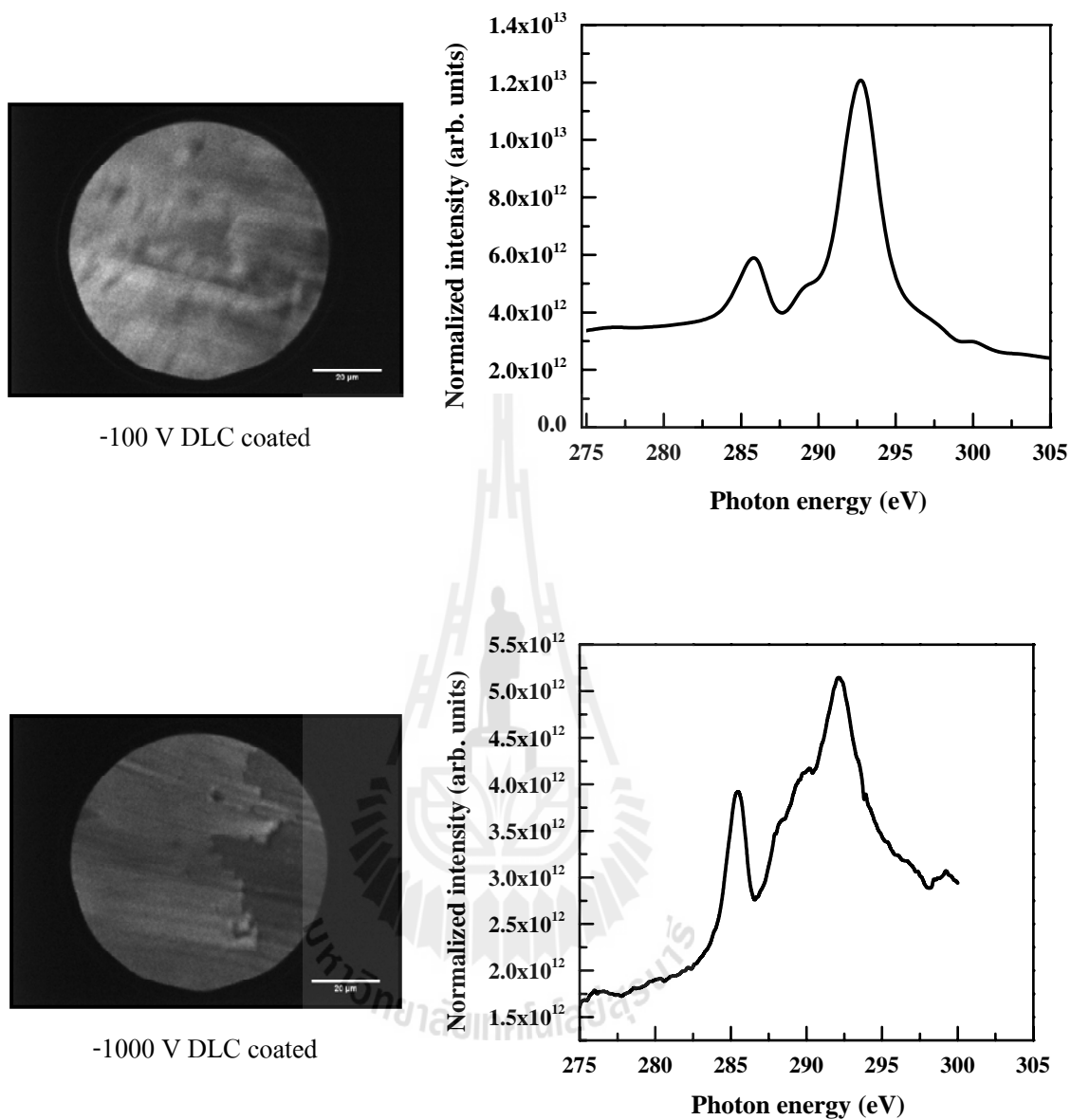
เพื่อแสดงให้เห็นถึงผลของการป้อนศักย์ไฟฟ้าไบแอสที่มีต่อพฤติกรรมความต้านทานการกัดกร่อนของชั้นเคลือบ DLC หลังจากทดสอบการกัดกร่อนชิ้นงานเหล็กกล้าเครื่องมือที่เคลือบผิวด้วยชั้นเคลือบ DLC ภายใต้ศักย์ไฟฟ้าไบแอส -100 และ -1000 โวลต์ ได้ถูกนำมาวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวด้วยเทคนิค X-PEEM ซึ่งมีข้อดีคือเป็นเทคนิคที่สามารถเลือกศึกษาและถ่ายภาพพื้นผิวที่มีบริเวณแตกต่างกันได้ในระดับนาโนเมตรประกอบกับการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีและโครงสร้างของพื้นผิวได้ ดังนั้นจึงเหมาะกับชิ้นงานที่มีลักษณะของพื้นผิวที่แตกต่างกันในระดับที่เล็กมาก ๆ เช่น บริเวณที่ถูกกัดกร่อนและบริเวณที่ไม่ถูกกัดกร่อน ซึ่งไม่สามารถวิเคราะห์ความแตกต่างได้จากเทคนิคอื่น

จากการทดสอบการกัดกร่อนตามหลักการไฟฟ้าเคมี พบว่าชิ้นงานที่เคลือบผิวด้วย DLC ภายใต้ศักย์ไฟฟ้าไบแอส -1000 โวลต์ มีความต้านทานการกัดกร่อนดีที่สุด รองลงมาเป็นชิ้นงานที่เคลือบด้วยชั้นเคลือบ DLC ภายใต้ศักย์ไฟฟ้าไบแอส -100 โวลต์ และชิ้นงานที่ไม่เคลือบซึ่งเป็นไปได้ว่าโครงสร้างที่แตกต่างกันของสัณฐานระหว่างเพชรต่อแกรไฟต์ของชั้นเคลือบภายใต้ศักย์ไฟฟ้าไบแอส -100 และ -1000 โวลต์ อาจมีผลต่อพฤติกรรมความต้านทานการกัดกร่อนที่ต่างกันด้วย จากการทดสอบด้วย X-PEEM ผลที่ได้แสดงดังรูปที่ 4.10 ถึง 4.12 จากรูปแสดงภาพที่ถ่ายด้วยเทคนิค PEEM และสเปกตรัมของชิ้นงานเหล็กกล้าเครื่องมือที่เคลือบผิวด้วยชั้นเคลือบ DLC ภายใต้ศักย์ไฟฟ้าไบแอส -100 และ -1000 โวลต์ ภายหลังจากทดสอบการกัดกร่อนในสารละลายโซเดียมคลอไรด์ความเข้มข้น 3.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักที่พีเอช 2 ในที่นี้ส่วนผสมทางเคมีของชิ้นงานภายหลังจากทดสอบการกัดกร่อนจะถูกตรวจสอบด้วยเทคนิค  $\mu$ -XAS แสดงที่ตำแหน่งระดับพลังงานต่าง ๆ ได้แก่ ธาตุคาร์บอน(C *K*-edge) ที่ 285 และ 292 อิเล็กตรอนโวลต์ ธาตุออกซิเจน (O *K*-edge) ที่ 530 และ 539 อิเล็กตรอนโวลต์ และธาตุไทเทเนียม (Ti *L*-edge) ที่ 458 459 463 และ 465 อิเล็กตรอนโวลต์ ซึ่งค่าระดับพลังงานของธาตุเหล่านี้ พบว่าสอดคล้องกับงานวิจัยอื่น ๆ ได้แก่ (Dash R., Chmiola J., Yushin G., Gogotsi Y., Laudisio G., 2006; K. Asokan, S.K. Srivastava, D. Kabiraj, S. Mookerjee, D.K. Avasthi, J.C. Jan, J.W. Chiou, W.F. Pong , L.C. Ting, F.Z. Chien, 2002; Abbas, G.A., Roy, S.S., Papakonstantinou, P., McLaughlin, J.A., 2005; Ahmad, I., Roy, S.S., Maguire, P.D., Papakonstantinou, P., and McLaughlin, J.A., 2005; Kendelewicz, T., Liu, P., Doyle, C.S., Brown G.E. Jr., 2000; P Karlsson, P.G., Richter, J.H., Andersson, M.P., Johansson, M.K.-J., Blomquist, J., Uvdal, P., Sandell, A., 2011; Soriano, L., Sánchez-Agudo, M., Mossaneck, R.J.O., Abbate, M., Fuentes, G.G., Bressler, P.R., Alvarez, L., Méndez, J., Gutiérrez, A., and

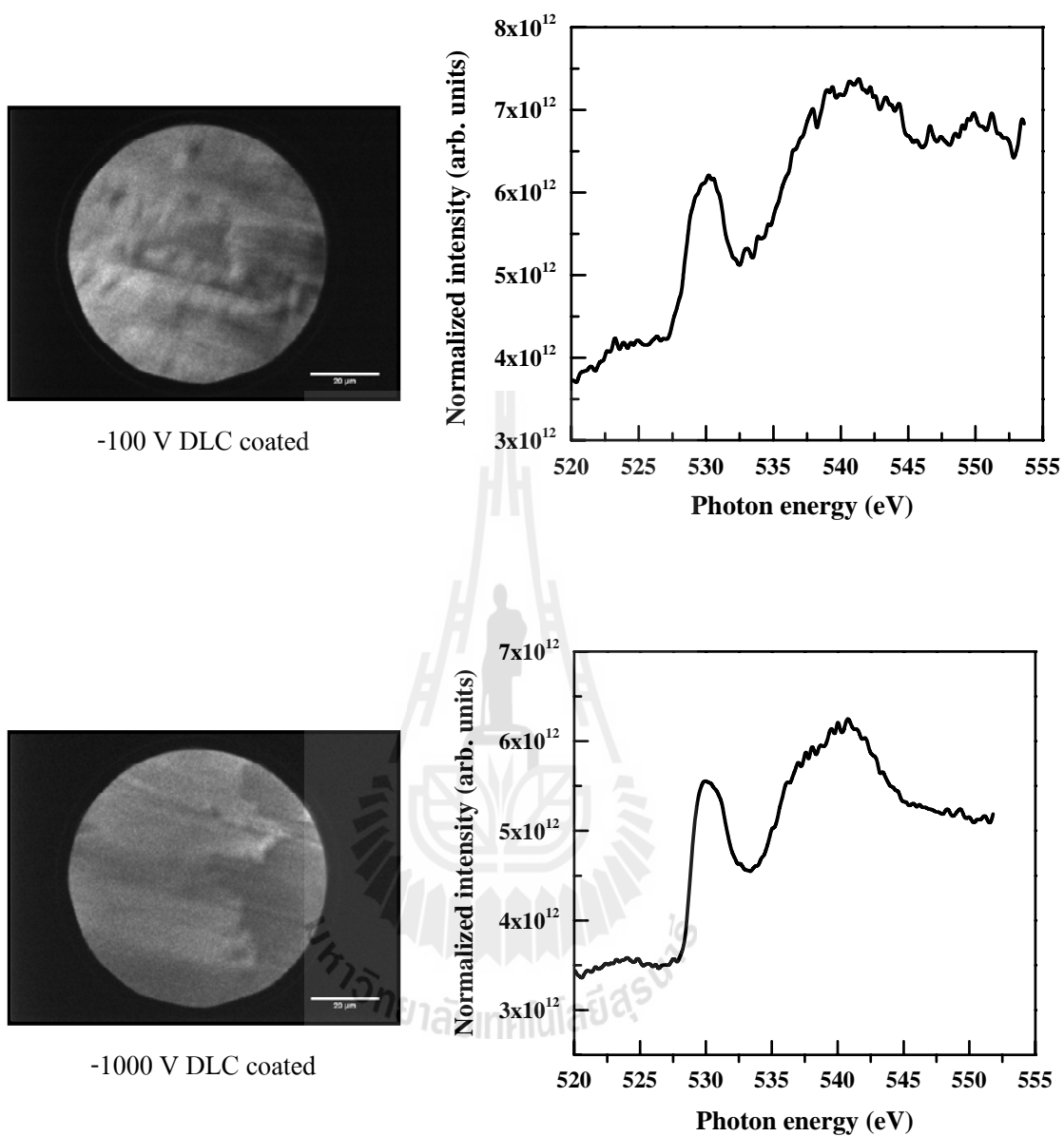
Sanz, J.M., 2011) จากสเปกตรัมของธาตุคาร์บอน (C *K*-edge) พบว่าชั้นงานที่เคลือบผิวภายใต้ศักย์ไฟฟ้าไบแอส -1000 โวลต์ มีลักษณะสเปกตรัมที่แตกต่างจากชั้นงานที่ถูกเคลือบที่ศักย์ไฟฟ้าไบแอส -100 โวลต์ เล็กน้อยคือ นอกจากจะแสดงระดับพลังงานที่ตำแหน่ง 285 และ 292 eV แล้ว ยังพบระดับพลังงานที่ตำแหน่ง 289 eV ด้วย โดยระดับพลังงานที่ 285 และ 292 eV นั้นจะบ่งบอกถึงโครงสร้างของคาร์บอนที่เป็นแกรไฟต์ ( $sp^2$  carbon bonds) ซึ่งอาจเป็นไปได้ว่าเป็นสเปกตรัมของธาตุคาร์บอนที่มีอยู่ในเนื้อเหล็กหรือเป็นคาร์บอนที่ปนเปื้อนอยู่ในระบบ ในขณะที่ระดับพลังงานตำแหน่ง 289 eV จะแสดงโครงสร้างของเพชร ( $sp^3$  carbon bonds) ซึ่งเป็นลักษณะของชั้นเคลือบ DLC ที่ประกอบด้วยทั้งโครงสร้างของแกรไฟต์และเพชร ดังนั้นอาจกล่าวได้ว่าชั้นงานที่ถูกเคลือบภายใต้ศักย์ไฟฟ้าไบแอส -100 โวลต์ เกิดการกักคร่อนจนกระทั่งชั้นเคลือบได้หลุดลอกไปจนหมด ซึ่งต่างจากชั้นงานที่ถูกเคลือบภายใต้ศักย์ไฟฟ้าไบแอส -1000 โวลต์ ที่ยังคงเหลือลักษณะของชั้นเคลือบ DLC อยู่ ด้วยเหตุนี้จึงทำให้ชั้นเคลือบที่ศักย์ไฟฟ้าไบแอส -1000 โวลต์ แสดงพฤติกรรมความต้านทานการกักคร่อนที่ดีกว่าชั้นงานเคลือบที่ศักย์ไฟฟ้าไบแอส -100 โวลต์ (ดังผลที่ได้แสดงไว้ก่อนหน้าในการทดสอบการกักคร่อน) สำหรับสเปกตรัมที่แสดงค่าความเข้มพลังงานของธาตุออกซิเจน (O *K*-edge) พบว่าทั้งสองชั้นงานมีลักษณะของสเปกตรัมคล้ายกัน ซึ่งเป็นไปได้ว่าธาตุออกซิเจนที่ปรากฏขึ้นนั้นอาจเป็นออกซิเจนที่เกิดขึ้นระหว่างการเตรียมชั้นเคลือบ DLC หรือระหว่างการทดสอบการกักคร่อนรวมทั้งอาจเป็นออกซิเจนที่เกิดขึ้นระหว่างขั้นตอนการเก็บชิ้นงานไว้ก่อนทดสอบ X-PEEM ก็เป็นไปได้ เนื่องจากออกซิเจนเป็นธาตุที่ไวต่อการเข้าทำปฏิกิริยากับธาตุต่าง ๆ ดังนั้นในการทดสอบเกี่ยวข้องกับการหาองค์ประกอบทางเคมีของธาตุ มักจะพบธาตุออกซิเจนปรากฏอยู่เสมอ นอกจากนี้พบว่าสเปกตรัมของ O *K*-edge จากการทดลองมีลักษณะคล้ายกับสเปกตรัมของ O *K*-edge ในเหล็กออกไซด์หรือแมกนีไทต์ ( $Fe_3O_4$ ) สอดคล้องกับงานวิจัยของ (Kendelewicz, T., Liu, P., Doyle, C.S., Brown G.E. Jr., 2000) อย่างไรก็ตามธาตุเหล็กก็เป็นธาตุที่มักเกิดปฏิกิริยากับออกซิเจนได้ง่าย เนื่องจากเป็นธาตุที่มีความสามารถในการดึงดูด (affinity) ที่ดีกับธาตุออกซิเจน ดังนั้นถ้ามีออกซิเจนปรากฏอยู่ธาตุเหล็กจึงมีแนวโน้มที่จะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันเป็นสารประกอบออกไซด์ สำหรับระดับพลังงานของธาตุไทเทเนียม (Ti *L*-edge) จะเห็นว่าชั้นเคลือบ DLC ภายใต้ศักย์ไฟฟ้าไบแอส -100 และ -1000 โวลต์ มีลักษณะของสเปกตรัม Ti *L*-edge ที่แตกต่างกันคือ ชั้นเคลือบที่ศักย์ไฟฟ้าไบแอส -100 โวลต์ แสดงระดับพลังงานตำแหน่งของธาตุไทเทเนียมชัดเจน ในทางตรงกันข้ามชั้นเคลือบที่ศักย์ไฟฟ้าไบแอส -1000 โวลต์ แสดงลักษณะของสเปกตรัมของธาตุไทเทเนียมที่ต่ำมากหรืออาจไม่พบธาตุไทเทเนียมเลย เมื่อพิจารณาสเปกตรัมของ Ti *L*-edge ของชั้นเคลือบที่ศักย์ไฟฟ้าไบแอส -100 โวลต์ พบว่าลักษณะของสเปกตรัมมีความคล้ายคลึงกับสเปกตรัมของ O *K*-edge ในไทเทเนียมออกไซด์ ( $Ti_2O_3$  และ  $TiO_2$ )

ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ (Soriano, L., Sánchez-Agudo, M., Mossaneck, R.J.O., Abbate, M., Fuentes, G.G., Bressler, P.R., Alvarez, L., Méndez, J., Gutiérrez, A., and Sanz, J.M., 2011) ลักษณะดังกล่าวนี้ที่เช่นเดียวกันกับธาตุเหล็ก เนื่องด้วยธาตุไทเทเนียมก็มีความสามารถในการดึงดูดกับออกซิเจนได้ดีเช่นกันกับธาตุเหล็ก ดังนั้นจึงมักทำปฏิกิริยากับออกซิเจนเกิดเป็นสารประกอบไทเทเนียมออกไซด์เสมอ อย่างไรก็ตามเมื่อพิจารณาเปรียบเทียบสเปกตรัมของไทเทเนียมระหว่างชั้นเคลือบที่ศักย์ไฟฟ้าไบแอส -100 และ -1000 โวลต์ จึงอาจกล่าวได้ว่าชั้นเคลือบที่ศักย์ไฟฟ้าไบแอส -100 โวลต์ เกิดการกัดกร่อนจนกระทั่งชั้นเคลือบ DLC หลุดลอกออกไปหรือมีรูพรุนอยู่เป็นจำนวนมาก จึงทำให้สัมผัสกับสารละลายและออกซิเจนจนกระทั่งเกิดเป็นสารประกอบไทเทเนียมออกไซด์ได้มากกว่าชั้นเคลือบภายใต้ศักย์ไฟฟ้าไบแอส -1000 โวลต์ ดังจะเห็นได้จากสเปกตรัมของไทเทเนียม

จากการวิเคราะห์พื้นผิวด้วยเทคนิค X-PEEM จะเห็นว่าชั้นงานที่เคลือบ DLC ภายใต้ศักย์ไฟฟ้าไบแอส -1000 โวลต์ มีลักษณะพื้นผิวที่ยึดเกาะกับพื้น (เหล็กกล้า) ได้ดีกว่าชั้นเคลือบที่ -100 โวลต์ ดังนั้นอาจกล่าวได้ว่าโครงสร้างของชั้นเคลือบ DLC ที่มีสัดส่วนของเพชรต่อแกรไฟต์ ( $sp^3/sp^2$  carbon bonds) ที่แตกต่างกันเนื่องจากการป้อนศักย์ไฟฟ้าไบแอสที่ -100 และ -1000 โวลต์ ให้กับชั้นงานมีผลต่อเปลี่ยนแปลงพฤติกรรมการกัดกร่อน แต่สิ่งที่ทำให้ชั้นงานทั้งสองมีพฤติกรรมความต้านทานการกัดกร่อนที่แตกต่างกันอาจเนื่องมาจากคุณสมบัติเชิงกลของชั้นเคลือบด้วย ได้แก่ แรงยึดเกาะระหว่างชั้นเคลือบกับวัสดุพื้น หรือความหนาแน่นและปริมาณรูพรุน ด้วยสาเหตุนี้ในอนาคตอาจจะมีการทดสอบในส่วนของคุณสมบัติเชิงกลของชั้นเคลือบ DLC เพิ่มเติม เพื่อให้ได้มาซึ่งข้อมูลที่ชัดเจนมากขึ้นซึ่งจะเป็นประโยชน์ต่อการปรับปรุงและพัฒนาชั้นเคลือบ DLC ต่อไป

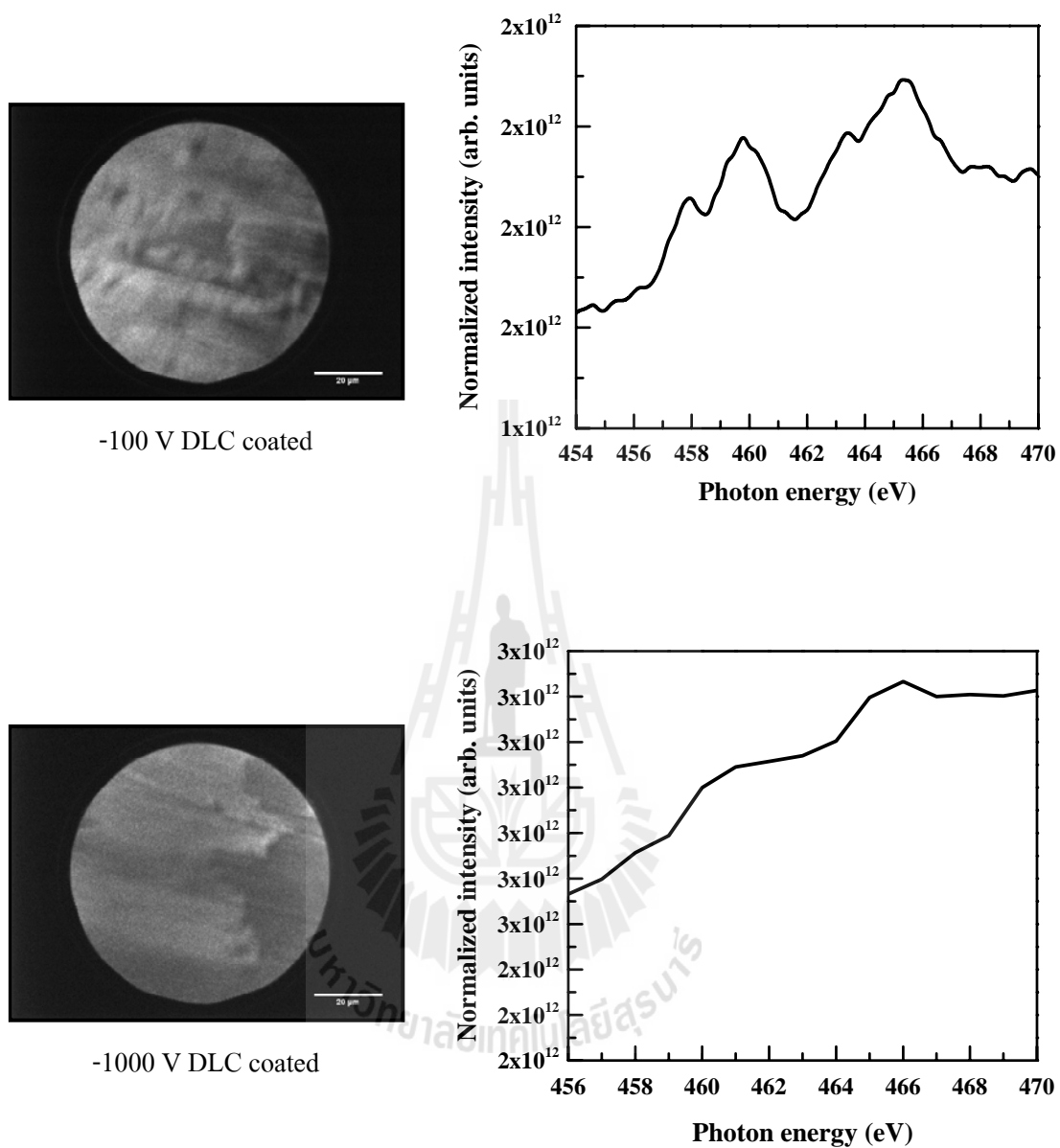


รูปที่ 4.10 สเปกตรัม XAS ของ C K-edge ของชิ้นงานเหล็กกล้าที่เคลือบด้วยชั้นเคลือบ DLC ภายใต้ศักย์ไฟฟ้าไบแอส -100 และ -1000 โวลต์ ที่ผ่านการทดสอบการกัดกร่อนในสารละลายโซเดียมคลอไรด์ ความเข้มข้น 3.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ที่พีเอช 2



รูปที่ 4.11 สเปกตรัม XAS ของ O *K*-edge ของชิ้นงานเหล็กกล้าที่เคลือบด้วยชั้นเคลือบ DLC ภายใต้ศักย์ไฟฟ้าไบแอส -100 และ -1000 โวลต์ ที่ผ่านการทดสอบการกัดกร่อนในสารละลายโซเดียมคลอไรด์ ความเข้มข้น 3.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ที่พีเอช 2





รูปที่ 4.12 สเปกตรัม XAS ของ Ti L-edge ของชิ้นงานเหล็กกล้าที่เคลือบด้วยชั้นเคลือบ DLC ภายใต้ศักย์ไฟฟ้าไบแอส -100 และ -1000 โวลต์ ที่ผ่านการทดสอบการกัดกร่อนในสารละลายโซเดียมคลอไรด์ ความเข้มข้น 3.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ที่พีเอช 2

## บทที่ 5

### สรุปและข้อเสนอแนะการทดลองต่อไป

#### 5.1 สรุป

การวิจัยครั้งนี้ได้ประสบความสำเร็จในการสร้างชั้นเคลือบ DLC ภายใต้การเปลี่ยนแปลงศักย์ไฟฟ้าไบแอสด้วยเทคนิคฟิลเตอร์คาโรติกอาร์กในระบบสุญญากาศ ซึ่งอัตราส่วนของพันธะและโครงสร้างของชั้นเคลือบถูกตรวจสอบด้วยเทคนิครามานสเปกโตรสโกปี สเปกโตรสโกปีของอนุภาคอิเล็กทรอนิกส์ที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอ็กซ์ เอ็กซ์เรย์โฟโตมิชชันอิเล็กทรอนิกส์ไมโครสโกปี และกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด จากการทดลองการกัดกร่อน พบว่าค่าศักย์ไฟฟ้าไบแอส และค่าพีเอช (พีเอช 2 7 และ 10) ของสารละลายโซเดียมคลอไรด์ ที่ความเข้มข้น 3.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก มีผลต่อพฤติกรรมกัดกร่อนของชิ้นงานเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 และเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 ที่เคลือบผิวด้วยชั้นเคลือบคาร์บอนที่มีสมบัติคล้ายเพชร ซึ่งสามารถสรุปใจความสำคัญได้ดังนี้

5.1.1 เหล็กกล้าเครื่องมือ H13 ที่เคลือบผิวด้วย DLC และไม่เคลือบผิว มีพฤติกรรมทางด้าน การกัดกร่อนเปลี่ยนแปลงตามค่าศักย์ไฟฟ้าไบแอส และพีเอชของสารละลาย (พีเอช 2 7 และ 10)

5.1.2 จากรามานสเปกโตรสโกปี XPS และ X-PEEM บ่งบอกว่าศักย์ไฟฟ้าไบแอสที่เพิ่มขึ้นมีผลต่อการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของชั้นเคลือบ ซึ่ง XPS แสดงให้เห็นว่าชิ้นงานเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 ที่เคลือบผิวด้วย DLC ภายใต้ศักย์ไฟฟ้าไบแอส -1000 โวลต์ มีสัดส่วนระหว่างเพชรต่อกราฟไฟต์สูงถึง 86 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก นอกจากนี้ ผลจาก X-PEEM ยังชี้ให้เห็นว่าชั้นเคลือบ DLC นอกจากประกอบด้วยโครงสร้างคาร์บอนอสัณฐานระหว่างเพชรและกราฟไฟต์แล้วยังมีองค์ประกอบของออกซิเจนรวมถึงไฮโดรเจนอยู่ด้วย

5.1.3 เหล็กกล้าเครื่องมือ H13 ที่เคลือบผิวด้วย DLC มีความต้านทานการกัดกร่อนได้ดีกว่าชิ้นงานเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 ที่ไม่เคลือบผิว ที่ทุกค่าพีเอชของสารละลาย

5.1.4 ชั้นเคลือบ DLC ที่ถูกเคลือบภายใต้ศักย์ไฟฟ้าไบแอส -1000 โวลต์ แสดงพฤติกรรมความต้านทานการกัดกร่อนในสารละลายโซเดียมคลอไรด์ ความเข้มข้น 3.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ได้ดีที่สุดในทุกค่าพีเอชของสารละลาย รองลงมาเป็นชั้นเคลือบ DLC ที่ถูกเคลือบภายใต้ศักย์ไฟฟ้าไบแอส -100 โวลต์ และชิ้นงานเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 ที่ไม่เคลือบผิว ตามลำดับ

5.1.5 จาก SEM พบว่าเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 ที่เคลือบผิวด้วยชั้นเคลือบ DLC มีพื้นผิวที่ถูกกัดกร่อนต่ำกว่าเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 ที่ไม่เคลือบทุกค่าพีเอช โดยชั้นเคลือบ DLC ภายใต้อัฒย์ไฟฟ้าไบแอส -1000 โวลต์ มีร่องรอยการกัดกร่อนต่ำที่สุด รองลงมาเป็นชั้นเคลือบ DLC ภายใต้อัฒย์ไฟฟ้าไบแอส -100 โวลต์ และสุดท้ายเป็นเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 ที่ไม่เคลือบ ตามลำดับ

5.1.6 จากเทคนิค X-PEEM พบว่าสเปกตรัมของ O K-edge และ Ti L-edge ที่วัดได้เป็นสเปกตรัมของผลิตภัณฑ์การกัดกร่อน ได้แก่ สารประกอบ  $Fe_3O_4$   $Ti_2O_3$  และ  $TiO_2$  ตามลำดับ

## 5.2 ข้อเสนอแนะเพื่อการทดลองต่อไป

จากการทดลองครั้งนี้ พบว่าชิ้นงานเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 ที่เคลือบผิวด้วย DLC และไม่เคลือบผิวมีพฤติกรรมทางการกัดกร่อนที่แตกต่างกันเกิดจากหลายปัจจัย เช่น สภาพความเป็นกรด กลาง และค่าของสารละลาย รวมถึงศักย์ไฟฟ้าไบแอส โดยปัจจัยเหล่านี้จะเป็นตัวควบคุมพฤติกรรมทางด้าน การกัดกร่อน ซึ่งผลการทดลองและวิเคราะห์ผลอยู่ในวิทยานิพนธ์เล่มนี้ แต่จากข้อมูลที่ได้เป็นการศึกษาวิจัยเบื้องต้น ดังนั้นควรมีการศึกษาต่อไปเพื่อสามารถนำไปใช้งานในภาคอุตสาหกรรมได้ ดังนั้นผู้วิจัยมีข้อเสนอแนะการทดลองดังนี้

(1) ควรมีการทดสอบชั้นเคลือบ DLC ภายใต้อัฒย์ไฟฟ้าไบแอสเพิ่มเติมนอกเหนือจากที่ได้ศึกษาไว้ในวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ (ศักย์ไฟฟ้าไบแอส -100 และ -1000 โวลต์) ยกตัวอย่างที่ -200 -400 -600 และ -800 โวลต์ เพื่อให้เห็นถึงความแตกต่างของพฤติกรรมทางด้าน การกัดกร่อนต่อการเปลี่ยนแปลงศักย์ไฟฟ้าไบแอส

(2) ควรมีการทดสอบสมบัติเชิงกล เช่น ความสามารถในการยึดเกาะและความต้านทานการเสียดสีรวมทั้งอัตราการสึกหรอของชั้นเคลือบเพิ่มเติม เพื่อประโยชน์ต่อการประยุกต์ใช้งานในอุตสาหกรรมเคลือบผิวและทางด้าน การกัดกร่อนต่อไป

## รายการอ้างอิง

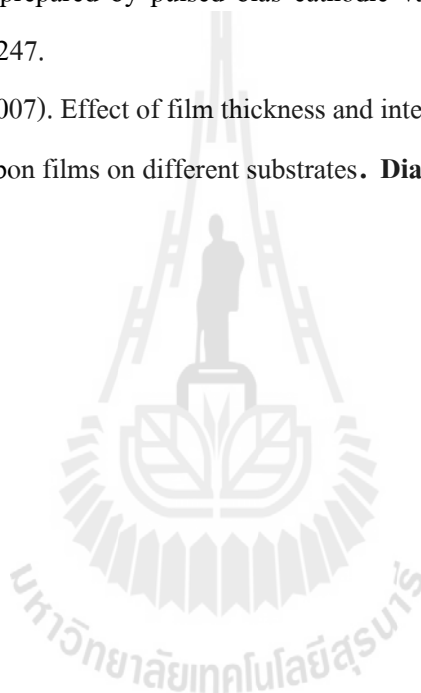
- Abbas, G.A., Roy, S.S., Papakonstantinou, P., and McLaughlin, J.A. (2005). Structural investigation and gas barrier performance of diamond-like carbon based films on polymer substrates. **Carbon**. 43: 303-309.
- Ahmad, I., Roy, S.S., Maguire, P.D., Papakonstantinou, P., and McLaughlin, J.A. (2005) Effect of substrate bias voltage and substrate on the structural properties of amorphous carbon films deposited by unbalanced magnetron sputtering. **Thin Solid Films**. 482: 45-49.
- Anders, A., Brown, I.G., MacGill, R.A., and Dickinson, M.R. (1998). 'Triggerless' triggering of vacuum arcs. **Journal of Physics D: Applied Physics**. 31: 584.
- Anders, A., MacGill, R.A., and McVeigh, T.A. (1999). Efficient, compact power supply for repetitively pulsed, "triggerless" cathodic arcs. **Review of Scientific Instruments**. 70: 4532.
- Anders, A., Yotsombat, B., and Binder, R. (2001). Correlation between cathode properties, burning voltage, and plasma parameters of vacuum arcs. **Journal of Applied Physics**. 89: 7764.
- Anders, A., (2000). Handbook of plasma immersion ion implantation and deposition. **John-Wiley & Sons**. Unites states of America.
- Anders, A., (2008). Tetrahedral Amorphous Carbon (ta-C) In **Cathodic Arcs**. From Fractal Spots to Energetic Condensation (pp. 445-447). New York: Springer Science+Business Media. LLC.
- Anders, A., (2008). Case study: Tetrahedral Amorphous Carbon (ta-C) In **Cathodic Arcs**. From Fractal Spots to Energetic Condensation (pp. 394-399). New York: Springer Science+Business Media. LLC.
- Asokan, K., Srivastava, S.K., Kabiraj, D., Mookerjee, S., Avasthi, D.K., Jan, J.C., Chiou, J.W., Pong, W.F., Ting, L.C., and Chien, F.Z. (2002). Study of ion beam mixing in C/Si multilayers by X-ray absorption spectroscopy. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**. 193: 324-328.

- Bannister, K.E. (1996). Lubrication Theory. In **Lubricant for industry**. (pp. 9-19). New York: Industrial Press Inc.
- Bannister, K.E. (1996). Oil and Grease. In **Lubricant for industry**. (pp. 33-59). New York: Industrial Press Inc.
- Brown, I.G. (1994). Vacuum arc ion sources. **Review of Scientific Instruments**. 65(10): 3061.
- Caminha, I., Zeng, C., Paes, M.P., Monteiro, M.J., and Rizzo, F. (2004). Corrosion resistance of a steel under an oxidizing atmosphere in a fluid catalytic cracking regenerator. **Materials Research**. 7(1): 183-188.
- Dash R., Chmiola J., Yushin G., Gogotsi Y., and Laudisio G. (2006). Titanium Carbide Derived Nanoporous Carbon for Energy-Related Applications. **Carbon**. 44(12): 2489-2497.
- DLC Coatings-Diamond-Like Carbon. (2010). Richter Precision Inc. [Online]. Available: <http://www.richterprecision.com/dlc-coatings.html>
- Fontana, M.G. (1987). Corrosion Engineering. 3<sup>rd</sup> Edition. **McGraw-Hill Book Company**. Singapore.
- Fung, M.K., Lai, K.H., Lai, H.L., Chan, C.Y., Wong, N.B., Bello, I., Lee, C.S., Lee, S.T. (2000). Diamond-like carbon coatings applied to hard disks. **Diamond and Related Materials**. 9: 815-818.
- Grill, A., (1999). Diamond-like carbon: state of the art. **Diamond and Related Materials**. 8: 428-434.
- Gunther, S., Kaulich, B., Gregoratti, L., Kiskinova, M. (2002). Progress in **Surface Science**. (70): 187-260.
- Hantzsche, E. (1991). Theory of the expanding plasma of vacuum arcs. **Journal of Physics D: Applied Physics**. 24: 1339.
- Hot Work Steel. (2010). ThyssenKrupp Materials (Thailand) Co., Ltd. [On-line]. Available: <http://www.thyssenkruppmaterials.co.th/content/view/77/96/>
- Huang, G.F., Lingping, Z., Weiqing, H., Lihua, Z., Shaolu, L., and Deyi, L. (2003). The mechanical performance and anti-corrosion behavior of diamond-like carbon film. **Diamond and Related Materials**. 12: 1406-1410.

- Jimenez, Sutherland, D.G.J., Buuren, T.V., Carlisle, J.A., Terminello, L.T., and Himpsel, F.J. (1998). Photoemission and x-ray-absorption study of boron-carbide and its surface thermal-stability. **Physical review. B, Condensed matter**. 57(20): 13167-13174.
- Karlsson, P.G., Richter, J.H., Andersson, M.P., Johansson, M.K.-J., Blomquist, J., Uvdal, P., and Sandell, A. (2011). TiO<sub>2</sub> chemical vapor deposition on Si (111) in ultrahigh vacuum: Transition from interfacial phase to crystalline phase in the reaction limited regime. **Surface Science**. 605: 1147-1156.
- Kendelewicz, T., Liu, P., Doyle, C.S., Brown G.E. Jr. (2000). Spectroscopic study of the reaction of aqueous Cr (VI) with Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (111) surfaces. **Surface Science**. 469: 144-163.
- Lattemann, M., Ehasarian, A.P., Bohlmark, J., Persson, P.Å.O., and Helmersson, U. (2006). Investigation of high power impulse magnetron sputtering pretreated interfaces for adhesion enhancement of hard coatings on steel. **Surface and Coatings Technology**. 200: 6495-6499.
- Li, K.Y., Zhou, Z.F., Chan, C.Y., Bello, I., Lee, C.S., and Lee, S.T. (2001). Mechanical and tribology properties of diamond-like carbon films prepared on steel by ECR-CVD process. **Diamond and Related Materials**. 10: 1855-1861.
- Li, K.Y., Zhou, Z.F., Chan, C.Y., Bello, I., Lee, C.S., and Lee, S.T. (2005). Study of tribological performance of ECR-CVD diamond-like carbon coatings on steel substrates. Part 1. The effect of processing parameters and operating conditions. **Wear**. 258: 1577-1588.
- Lillard, R. S., Butt, D.P., Taylor, T.N., Walter, K.C., and Nastasi, M. (1997). The breakdown mechanism of diamond-like carbon coated nickel in chloride solution. **Corrosion Science**. 39(9): 1601-1624.
- Liu, C., Hu, D., Xu, J., Yang, D., and Qi, M. (2006). In vitro electrochemical corrosion behavior of functionally graded diamond-like carbon coatings on biomedical Nitinol alloy. **Thin Solid Films**. 496: 457-462.
- Lu, Z.G., Chung, C.Y., (2008). Electrochemical characterization of diamond like carbon thin films. **Diamond and Related Materials**. 17: 1871-1876.
- Lung, B.H., Chiang, M.J., Hon, M.H. (2001). Effect of gradient a-SiC<sub>x</sub> interlayer on adhesion of DLC films. **Materials Chemistry and Physics**. 72: 163-166.

- Marciano, F.R., Almeida, E.C., Bonetti, L.F., Corat, E.J., and Trava-Airoldi, V.J. (2010). Improvement of diamond-like carbon electrochemical corrosion resistance by addition of nanocrystalline diamond. **Journal of Colloid and Interface Science**. 342: 636-637.
- Marques, F.C., Lacerda, R.G., and Champi, A., (2003). Thermal expansion coefficient of hydrogenated amorphous carbon. **Applied Physics Letters**. (83): p.15
- Martin, P.J., and Bendavid, A. (2001). Review of the filtered vacuum arc process and materials deposition. **Thin Solid Films**. 394: 1-15.
- Nanotechnology equipment. (2010). Made in Zelenograd. [Online].  
Available: <http://www.made-in-zelenograd.com/products/mvu-tm-izopphase-cvd-icp/>
- Robert, G.A. (1998). Tool Steels. 5<sup>th</sup> Edition. **Materials Park, OH: ASM International**. United States of America.: 364.
- Robertson, J. (2002). Diamond-like amorphous carbon. **Materials Science and Engineering**. Report: A Review Journal. R 37: 129-281.
- Sanders, D.M., and Anders, A. (2000). Review of cathodic arc deposition technology at the start of the new millennium. **Surface and Coatings Technology**. 133-134: 78-90.
- Schulke, T., Witke, T., Scheibe, H.J., Siemroth, P., Schultrich, B., Zimmer, O., and Vetter, J. (1999). Comparison of DC and AC arc thin film deposition techniques. **Surface and Coatings Technology**. 120-121: 226-232.
- Sedriks, A.J. (1996). Corrosion of Stainless Steels. 2<sup>nd</sup> Edition. **John-Wiley & Sons**. New York.
- Soriano, L., Sánchez-Agudo, M., Mossanek, R.J.O., Abbate, M., Fuentes, G.G., Bressler, P.R., Alvarez, L., Méndez, J., Gutiérrez, A., and Sanz, J.M. (2011). Interface effects in the electronic structure of TiO<sub>2</sub> deposited on MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and SiO<sub>2</sub> substrates. **Surface Science**. 605: 539-544.
- Strondl, C., Carvalho, N.M., De Hosson, J.Th.M., and Van der Kolk, G.J., (2003). Investigation on the formation of tungsten carbide in tungsten-containing diamond like carbon coatings. **Surface and Coatings Technology**. 162: 288-293.
- Sui, J., and Cai, W. (2006). Mechanical properties and anti-corrosion behavior of the diamond-like carbon films. **Surface and Coatings Technology**. 201: 1323-1327.
- Sui, J., and Cai, W. (2007). Mechanical and corrosion study of diamond-like carbon coating on NiTi alloys. **Surface and Coatings Technology**. 201: 5121-5123.

- Surface Modification Technology. Ion Beam Deposited Deposition. (2010). Spire Biomedical. [Online]. Available: <http://www.spirecorp.com/spire-biomedical/surface-modification-technology/ion-beam-assisted-deposition.php>
- Weng, K.W., Hen, S., Chen, Y.C., and Wang, D.Y. (2009). Characterization of tungsten–titanium oxide electrode for electrochromic applications. **Applied Surface Science**. 255: 3848-3853.
- Wu, J.B., Chang, J.J., Li, M.Y., Leu, M.S., and Li, A.K. (2007). Characterization of diamond-like carbon coatings prepared by pulsed bias cathodic vacuum arc deposition. **Thin Solid Films**. 516: 243-247.
- Wei, C., and Yen, J.Y. (2007). Effect of film thickness and interlayer on the adhesion strength of diamond like carbon films on different substrates. **Diamond and Related Materials**. 16: 1325-1330.





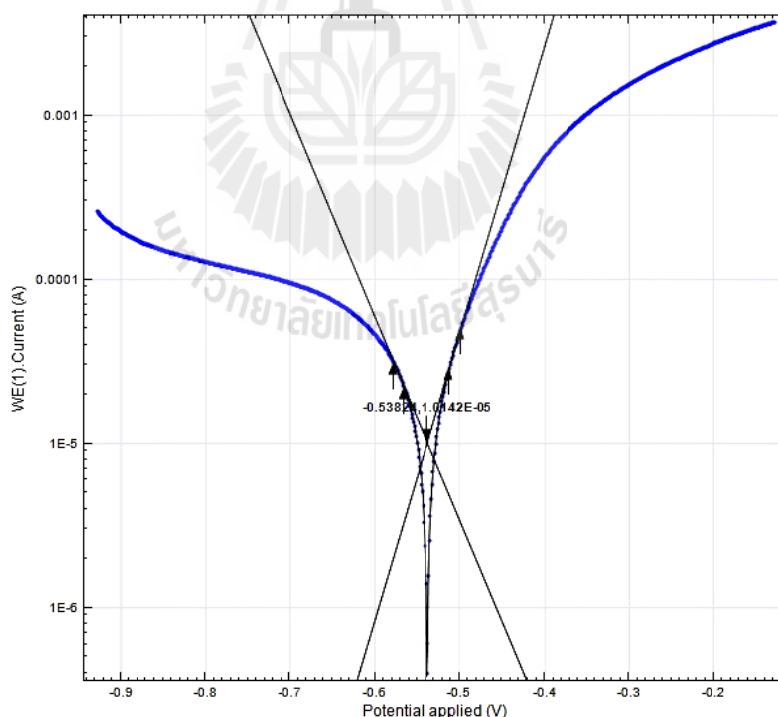


ภาคผนวก ก

การหาค่าศักย์ไฟฟ้าการกักตร้อน กระแสไฟฟ้าการกักตร้อน  
และอัตราการกักตร้อนของชิ้นงานเหล็กกล้าเครื่องมือ H13  
ที่เคลือบผิวด้วยชั้นเคลือบ DLC และไม่เคลือบผิว

## การหาค่าศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อน กระแสไฟฟ้าการกัดกร่อนและอัตราการกัดกร่อนของ ชิ้นงานเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 ที่เคลือบผิวด้วยชั้นเคลือบ DLC และไม่เคลือบผิว

ค่าศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อน กระแสไฟฟ้าการกัดกร่อนและอัตราการกัดกร่อนสามารถหาได้โดยใช้ซอฟต์แวร์พิตค่าอัตราการกัดกร่อน (corrosion rate, fit) ของ Metrohm Autolab ซึ่งเป็นโปรแกรมที่ใช้สำหรับเครื่อง AUTOLAB PGSTAT 302H โดยมีหลักคือ ป้อนข้อมูลเกี่ยวกับชิ้นงานทดสอบที่ใช้ในการคำนวณ หลังจากนั้นเลือกจุด 2 จุดที่อยู่บนเส้นโค้งโพลาริเซชัน ซึ่งจะต้องเลือกช่วงที่มีลักษณะเป็นเส้นตรง (เพื่อจะได้ค่าที่แม่นยำมากที่สุด) ดังแสดงในรูปที่ ก.1 ซึ่งแสดงเส้นโค้งโพลาริเซชันช่วงที่เกิดปฏิกิริยาแอโนดและช่วงที่เกิดปฏิกิริยาแคโทด เมื่อกำหนดจุดเสร็จแล้ว โปรแกรมจะทำการคำนวณหาค่าความชัน โดยสังเกตเห็นว่าเส้นความชันของปฏิกิริยาแอโนดจะตัดกับเส้นความชันของปฏิกิริยาแคโทด ตรงจุดนี้ค่าความชันของทั้งสองเส้นจำเป็นต้องเท่ากันจึงทำให้จุดนี้เป็นจุดที่ใช้ในการหาค่าศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อน กระแสไฟฟ้าการกัดกร่อน หลังจากได้ค่าทั้งสองแล้วซอฟต์แวร์จะทำการคำนวณหาค่าอัตราการกัดกร่อนให้



รูปที่ ก.1 วิธีการหาค่าศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อน กระแสไฟฟ้าการกัดกร่อน และอัตราการกัดกร่อนจากเส้นโค้งโพลาริเซชัน

## การหาอัตราการกัดกร่อนของชิ้นงานเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 และเหล็กกล้าเครื่องมือ H13 ที่เคลือบผิวด้วยคาร์บอนที่มีสมบัติคล้ายเพชร

การคำนวณหาอัตราการกัดกร่อนสามารถหาได้จากซอฟต์แวร์ที่คำนวณหาอัตราการกัดกร่อน ซึ่งมีข้อมูลอื่น ๆ ที่ใช้ในการคำนวณร่วมกัน เช่น น้ำหนักสมมูลของโลหะ (equivalent weight [g/mol]) และค่าความหนาแน่นของโลหะ (density [g/cm<sup>3</sup>]) ที่ใช้ในการทดสอบและค่าพื้นที่ผิวที่สัมผัสกับสารละลายกัดกร่อน (surface area [cm<sup>2</sup>]) โดยค่าอัตราการกัดกร่อนจะแสดงผลในหน่วยมิลลิเมตรต่อปี (corrosion rate [mm/year]) นอกจากนี้การคำนวณจะต้องคำนึงถึงค่าน้ำหนักกรัมสมมูลและความหนาแน่นของโลหะด้วย โดยแสดงค่าเหล่านี้ในตารางที่ ก.1 สำหรับค่าอัตราการกัดกร่อนที่ได้จากการคำนวณของชิ้นงานทั้งหมดที่ผ่านการทดสอบการกัดกร่อนแสดงดังตารางที่ ก.2

ตารางที่ ก.1 ค่าน้ำหนักกรัมสมมูลและความหนาแน่นของเหล็กกล้าเครื่องมือ AISI H13 และชิ้นเคลือบ DLC

ชิ้นงาน	น้ำหนักสมมูล ( $EW$ , g/mol)	ความหนาแน่น ( $\rho$ , g/cm <sup>3</sup> )
H13	28.37	7.87
DLC	3.05	2.27

ตารางที่ ก.2 ค่าศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อน กระแสไฟฟ้าการกัดกร่อน และอัตราการกัดกร่อนของเหล็กกล้าเครื่องมือ AISI H13 ที่เคลือบผิวด้วยชิ้นเคลือบ DLC และไม่เคลือบผิวในสารละลายโซเดียมคลอไรด์ ความเข้มข้น 3.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ที่พีเอช 2

ชิ้นงาน	$E_{corr}$ (mV)	$i_{corr}$ (A/cm <sup>2</sup> )	$R_{mppy}$ (mm/year)
Uncoated H13	-518.290	$37.08 \times 10^{-6}$	0.449
-100V DLC coated	-550.100	$20.38 \times 10^{-6}$	0.090
-1000V DLC coated	-641.200	$18.50 \times 10^{-6}$	0.081

ตารางที่ ก.3 ค่าศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อน กระแสไฟฟ้าการกัดกร่อน และอัตราการกัดกร่อนของ เหล็กกล้าเครื่องมือ AISI H13 ที่เคลือบผิวด้วยชั้นเคลือบ DLC และไม่เคลือบผิว ในสารละลายโซเดียมคลอไรด์ ความเข้มข้น 3.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ที่พีเอช 7

ชิ้นงาน	$E_{corr}$ (mV)	$i_{corr}$ (A/cm <sup>2</sup> )	$R_{mmpy}$ (mm/year)
Uncoated H13	-566.460	$3.18 \times 10^{-6}$	0.037
-100V DLC coated	-521.360	$1.12 \times 10^{-6}$	0.090
-1000V DLC coated	-493.790	$0.90 \times 10^{-6}$	0.005

ตารางที่ ก.4 ค่าศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อน กระแสไฟฟ้าการกัดกร่อน และอัตราการกัดกร่อนของ เหล็กกล้าเครื่องมือ AISI H13 ที่เคลือบผิวด้วยชั้นเคลือบ DLC และไม่เคลือบผิว ในสารละลายโซเดียมคลอไรด์ ความเข้มข้น 3.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ที่พีเอช 10

ชิ้นงาน	$E_{corr}$ (mV)	$i_{corr}$ (A/cm <sup>2</sup> )	$R_{mmpy}$ (mm/year)
Uncoated H13	-571.610	$3.60 \times 10^{-6}$	0.042
-100V DLC coated	-533.800	$1.18 \times 10^{-6}$	0.009
-1000V DLC coated	-546.250	$1.15 \times 10^{-6}$	0.005



ภาคผนวก ข

เทคนิคการอาร์กในระบบสุญญากาศและขั้นตอนการเคลือบชั้นเคลือบ DLC  
ด้วยเทคนิคฟิลเตอร์คาร์บอกอาร์กในระบบสุญญากาศ

## เทคนิคการอาร์กในสุญญากาศ

การอาร์กในสุญญากาศ (vacuum arc) คือการปลดปล่อยพลาสมา (plasma discharge) ที่เกิดขึ้นจากการอาร์กกระหว่างสองอิเล็กโทรด (คาโทดและแอโนด) ในระบบสุญญากาศ (Brown, I.G., 1994) ซึ่งสามารถเกิดได้ทั้งที่คาโทดและแอโนด ถ้ากระบวนการแตกตัวของอะตอมหรือโมเลกุลเป็นไอออน (ionization) เกิดที่พื้นผิวของคาโทด ถูกเรียกว่า คาโทดิกอาร์ก ในทางตรงกันข้ามถ้าพลาสมาถูกสร้างที่ผิวของแอโนด จะถูกเรียกว่า แอโนดิกอาร์ก ในทางปฏิบัติคาโทดิกอาร์กจะให้พลาสมาที่มีประสิทธิภาพและสามารถควบคุมการเกิดพลาสมาได้ง่าย ส่งผลให้ถูกใช้เป็นส่วนใหญ่ในอุตสาหกรรมเคลือบผิว

เทคนิคการอาร์กในสุญญากาศและคาโทดิกอาร์กมีความแตกต่างกันอยู่บ้าง ได้แก่ การเกิดพลาสมาของเทคนิคการอาร์กในสุญญากาศจะเกิดอยู่ในระบบสุญญากาศที่ไม่มีองค์ประกอบของก๊าซเข้าร่วมทำปฏิกิริยา ส่วนเทคนิคคาโทดิกอาร์กอาจมีองค์ประกอบของก๊าซต่าง ๆ เข้ามาเกี่ยวข้องกับในระบบด้วย โดยทั่วไปเป็นก๊าซที่ใช้เพื่อจุดประสงค์ในการเปลี่ยนแปลงคุณสมบัติของชั้นเคลือบทั้งทางกายภาพและทางกล ตัวอย่างเช่น ก๊าซไนโตรเจน ก๊าซออกซิเจน มักถูกใช้เพื่อต้องการให้ได้ชั้นเคลือบที่เป็นสารประกอบของไนไตรด์หรือออกไซด์ บ่อยครั้งอาจพบว่ามีกรเรียกสลับกันอยู่ระหว่างเทคนิคการอาร์กในสุญญากาศและคาโทดิกอาร์ก

พื้นผิวของคาโทดที่ถูกอาร์กในคาโทดิกอาร์กจะมีกระแสไฟฟ้าความเข้มกระแสสูงเกิดขึ้นเป็นจุดเล็กๆ แยกกันอยู่ทั่วบริเวณ เรียกจุดนี้ว่า จุดอาร์กบนคาโทด (cathode spot) ซึ่งเป็นจุดที่พลาสมาถูกสร้างขึ้นผ่านการกลายเป็นไอและการแตกตัวเป็นไอออน ขณะที่แอโนดกระทำตัวเป็นเพียงส่วนขยายและยุบตัวให้พลาสมาเท่านั้น (Hantzsche, E., 1991) เมื่อจุดอาร์กบนคาโทดเกิดขึ้นจะปลดปล่อยแสงสว่างออกมาเล็กน้อยที่พื้นผิวของคาโทด ซึ่งเป็นบริเวณเดียวกันที่กระแสจากคาโทดถูกส่งผ่านไปทางลำของการอาร์ก (arc column) จุดอาร์กบนคาโทดแต่ละจุดมีระยะเวลาเกิดขึ้นสั้นๆ ประมาณ 10 นาโนวินาที ถึงประมาณ 1 ไมโครวินาที หลังจากนั้นจุดอาร์กบนคาโทดจุดใหม่ก็จะเกิดขึ้นที่บริเวณขอบของจุดอาร์กบนคาโทดจุดเดิมแล้วเคลื่อนที่ข้ามไปเรื่อย ๆ บนพื้นผิวของคาโทด โดยเฉพาะอย่างยิ่งบริเวณที่มีลักษณะไม่สม่ำเสมอของพื้นผิวคาโทด เช่น มีลักษณะแหลมหรือยื่นออกจากระนาบพื้นผิว มักเป็นจุดที่มีแนวโน้มเป็นจุดอาร์กบนคาโทดจุดต่อไป

พื้นผิวของคาโทดในบริเวณที่เป็นจุดอาร์กบนคาโทดจะมีอุณหภูมิสูงเกินกว่าอุณหภูมิจุดเดือด (boiling temperature) ของโลหะ โดยความดันและความหนาแน่นของพลาสมาภายในจุดอาร์กบนคาโทดจะมีค่าสูง (ถึง  $10^5$  บาร์) ด้วยความแตกต่างของความดันระหว่างจุดอาร์กบนคาโทด

และบริเวณรอบๆ นี้เองเป็นเหตุให้เกิดพลาสมาขึ้นที่พื้นผิวของคาโทดก่อนที่จะขยายออกไปยังแอโนดและผนังรอบข้าง

ถ้าเปรียบเทียบกับเทคนิคพลาสมาอื่น ๆ ที่มีองค์ประกอบของก๊าซเกี่ยวข้องแล้ว พบว่าพลาสมาที่ได้จากเทคนิคคาโทดิกอาร์กเกือบทั้งหมดจะแตกตัวเป็นไอออนและยังมีความหลากหลายทางสถานะของประจุ (charge state) ที่มากกว่าด้วย โดยทั่วไปโลหะที่มีจุดเดือดต่ำมักมีสถานะของประจุเฉลี่ยที่ต่ำ

ศักย์ไฟฟ้าในการอาร์ก (arc voltage) คือ ศักย์ไฟฟ้าที่ทำให้การอาร์กเกิดขึ้น ถูกเรียกว่า ศักย์ไฟฟ้าในการเผาไหม้ (burning voltage) โดยทั่วไปมีค่าอยู่ในช่วง 10 ถึง 30 โวลต์ อาจเปลี่ยนแปลงสอดคล้องกับวัสดุที่ใช้เป็นคาโทด (Anders, A., Yotsombat, B., and Binder, R., 2001) แรงดันหรือศักย์ไฟฟ้าในการเผาไหม้มักถูกใช้เพื่ออ้างถึงการลดลงของศักย์ไฟฟ้าบริเวณใกล้กับพื้นผิวของคาโทด กระแสที่ต่ำสุดที่จะทำให้เกิดจุดอาร์กบนคาโทด ถูกเรียกว่า chopping current (Anders, A., Yotsombat, B., and Binder, R., 2000) เมื่อกระแสที่ทำให้เกิดจุดอาร์กบนคาโทดมีค่ามากเกินไปจะส่งผลให้บริเวณแอโนดมีความร้อนสูงและเปลี่ยนเป็นจุดอาร์กบนแอโนด (anode spot) ได้ ซึ่งในกรณีเช่นนี้เพื่อหลีกเลี่ยงการเกิดจุดอาร์กบนแอโนดจำเป็นต้องติดตั้งระบบหล่อเย็นให้กับแหล่งกำเนิดคาโทดิกอาร์ก (cathodic arc source)

### คาโทดิกอาร์กแบบกระแสตรงและพัลส์

เราทราบว่าพลาสมาที่เกิดขึ้นในเทคนิคคาโทดิกอาร์กถูกสร้างที่พื้นผิวของคาโทดบริเวณที่เรียกว่าจุดอาร์กบนคาโทดแต่ปัญหาที่มักพบคือความยากในการเริ่มต้นของจุดอาร์กบนคาโทดจุดแรกก่อนที่จะเปลี่ยนแปลงไปเป็นพลาสมา ปัจจุบันมีอยู่หลายวิธีที่ประสบความสำเร็จในการจุดประกายไฟ (triggering) หรือเริ่มทำให้เกิดจุดอาร์กบนคาโทด สำหรับเทคนิคคาโทดิกอาร์กวิธีที่ใช้ส่วนมากได้แก่ การจุดประกายไฟทางกล (mechanical trigger) การจุดประกายไฟด้วยศักย์ไฟฟ้าแรงสูง (high-voltage surface discharge or surface flashover) การจุดประกายไฟด้วยศักย์ไฟฟ้าแรงต่ำ (low-voltage and “triggerless” arc ignition) และการจุดประกายไฟด้วยเลเซอร์ (laser trigger) เป็นต้น (Anders, A., 2000)

เทคนิคคาโทดิกอาร์กสามารถทำงานได้ทั้งแบบพัลส์ (pulse) และกระแสตรง (direct current, DC) หรือแบบต่อเนื่อง (continuous) (Martin, P.J., and Bendavid, A., 2001; Sanders, D.M., and Anders, A., 2000) กำลังเฉลี่ยที่ให้กับแหล่งกำเนิดอยู่ในช่วงตั้งแต่ 2 ถึง 3 วัตต์ (การทำงานแบบพัลส์ที่ “low arc-pulse duty cycle”) จนถึงหลายกิโลวัตต์ (กระแสตรงหรือ พัลส์กระแสสูงทำงานที่รอบการทำงานสูง “high duty cycle”) ในกรณีของคาโทดิกอาร์กที่ทำงานแบบ

กระแสตรงหรือพัลส์ยาว (long-pulse) โดยปกติจะมีสนามแม่เหล็กชี้หน้า (magnetic steering) เพื่อนำทางการเคลื่อนที่ของจุดอาร์กบนคาโรคขณะที่ในพัลส์สั้น (short-pulse) จะไม่มี (ไม่จำเป็นต้องมี) ลักษณะเช่นนี้

แหล่งกำเนิดคาโรคิกอาร์กแบบกระแสตรงปกติทำงานที่กระแสตั้งแต่ 30 ถึง 300 แอมแปร์ ในทางตรงกันข้ามกับแหล่งกำเนิดคาโรคิกแบบพัลส์จะทำงานเป็นพัลส์ที่ช่วงสั้น ๆ ของการจ่ายกระแสสูงถึง 5000 แอมแปร์ (Schulke, T., Witke, T., Scheibe, H.J., Siemroth, P., Schultrich, B., Zimmer, O., and Vetter, J., 1999) คาบเวลา (pulse duration) ของพัลส์ที่ใช้ในคาโรคิกอาร์กโดยพื้นฐานตั้งแต่ 100 นาโนวินาที ถึง 5 ไมโครวินาที ดังนั้นจุดอาร์กบนคาโรคจะเคลื่อนที่และเลื่อนไปด้วยตัวของมันเองบนพื้นผิวของคาโรค ซึ่งทำให้เทคนิคคาโรคิกอาร์กแบบพัลส์ไม่ต้องมีอุปกรณ์ที่ใช้เพื่อชี้หน้าทางการเคลื่อนที่ของจุดอาร์กบนคาโรคเหมือนเช่นเทคนิคคาโรคิกอาร์กแบบกระแสตรง

การตัดสินใจเลือกใช้ไม่ว่าจะเป็นแบบกระแสตรงหรือแบบพัลส์หลัก ๆ ขึ้นอยู่กับจุดประสงค์ของการใช้งาน ซึ่งระบบกระแสตรงสามารถที่จะให้อัตราการเคลื่อนที่สูงมากกว่า ดังนั้นจะเหมาะกับการเคลื่อนที่ชิ้นงานขนาดใหญ่และต้องการชิ้นเคลื่อนที่หนา ซึ่งไม่ต้องการอุปกรณ์ที่ใช้ในการลดหรือการกำจัดอนุภาคระดับไมโครเมตร (macroparticles) โดยแท้จริงแล้วในเชิงพาณิชย์ทุกวันนี้จะใช้คาโรคิกอาร์กที่เป็นระบบกระแสตรง สำหรับระบบพัลส์มีอัตราการเคลื่อนที่ช้ากว่าเนื่องจากรอบการทำงาน (duty cycle) ที่ต่ำ แต่ข้อดีของการทำงานแบบพัลส์คือไม่จำเป็นต้องใช้เครื่องทำความเย็นที่ดีมากเหมือนกับระบบกระแสตรง

เทคนิคแหล่งกำเนิดคาโรคิกอาร์กแบบพัลส์ส่วนใหญ่ขั้นตอนการเริ่มต้นการอาร์กจะประกอบด้วย 2 วิธี ได้แก่ การจุดประกายไฟด้วยศักย์ไฟฟ้าแรงสูง (high-voltage surface flashovers triggering) และการจุดประกายไฟด้วยศักย์ไฟฟ้าแรงต่ำ (low-voltage “triggerless”) (Anders, A., Brown, I.G., MacGill, R.A., and Dickinson, M.R., 1998; Anders, A., MacGill, R.A., and McVeigh, T.A., 1999) high-voltage surface flashovers triggering เป็นวิธีที่นำเชิ้อถือมากวิธีหนึ่งสำหรับวัสดุคาโรคส่วนใหญ่ ซึ่งในการใช้งานต้องการระบบ ศักย์ไฟฟ้าบวกแรงสูงแบบพัลส์ (positive high-voltage pulse) (~10 กิโลโวลต์ หรือมากกว่า) เพื่อจุดประกายไฟให้อิเล็กโทรดซึ่งถูกแยกด้วยช่องว่างของฉนวนจากคาโรคโดยความเข้มสูงของสนามไฟฟ้ารอบๆ ฉนวนที่เกิดจากการจ่ายเข้าไปจะทำให้บริเวณพื้นผิวของฉนวนดังกล่าวทำหน้าที่คล้ายเป็นตัวนำไฟฟ้า ซึ่งส่งผลให้เป็นจุดเปลี่ยนแปลงไปสู่การเริ่มต้นการเกิดจุดอาร์กบนคาโรค

วิธีศักย์ไฟฟ้าแรงต่ำไม่จำเป็นต้องใช้ระบบจุดประกายไฟในการเริ่มต้นการอาร์ก ซึ่งถูกเรียกว่า triggerless ในที่นี้ประกอบไปด้วยชิ้นเคลื่อนที่ตัวนำโดยเฉพาะชิ้นเคลื่อนที่ของวัสดุที่เป็นคาโรคเองซึ่งถูกเคลื่อนที่บนฉนวนที่ทำหน้าที่แยกคาโรคและแอนโอดออกจากกัน หลังจากศักย์ไฟฟ้า



ในการอาร์กถูกจ่ายไปที่คาโทด (โดยปกติจะอยู่ประมาณ 100 ถึงหลายร้อยโวลต์) พลาสมาจะเริ่มเกิดขึ้นที่รอยต่อระหว่างชั้นเคลือบตัวนำกับคาโทด ด้วยสาเหตุจาก Joule ohmic heating วิธีการนี้เป็นวิธีการที่ทำให้ง่ายและน่าเชื่อถือมากเช่นกันสำหรับวัสดุคาโทดส่วนใหญ่ โดยกำลังที่ใช้ในการอาร์กสำหรับการทำงานของกริดประกายไฟจะอยู่บนพื้นฐานของ thyristor-switched pulsed forming network (Anders, A., MacGill, R.A., and McVeigh, T.A., 1999)

อัตราการเคลือบเฉลี่ยของระบบพัลส์สามารถเพิ่มขึ้นได้โดยการใช้กระแสในการอาร์กสูงขึ้นในช่วงกิโลแอมแปร์และการทำงานที่ความถี่ของพัลส์และรอบการทำงานสูงขึ้น

แหล่งกำเนิดคาโทดิกอาร์กแบบพัลส์ถูกใช้อย่างกว้างขวางในงานวิจัย เนื่องจากมีข้อดีบางประการที่เหนือกว่าระบบกระแสตรง (Schulke, T., Witke, T., Scheibe, H.J., Siemroth, P., Schultrich, B., Zimmer, O., and Vetter, J., 1999) ได้แก่การทำงานของระบบพัลส์สามารถเพิ่มคุณสมบัติของชั้นเคลือบและสามารถควบคุมคุณสมบัติของชั้นเคลือบได้มากกว่าการทำงานของระบบกระแสตรง ยกตัวอย่างเช่น ชั้นเคลือบคาร์บอนอสัณฐาน (amorphous carbon) ที่ได้จากการเคลือบด้วยระบบคาโทดิกอาร์กพลาสมาแบบ pulsed มีแนวโน้มที่จะได้ปริมาณโครงสร้างของเพชร ( $sp^3$  carbon bonds) สูงกว่าการเคลือบด้วยระบบกระแสตรง (Sanders, D.M., and Anders, A., 2000) โดยเฉพาะอย่างยิ่งระบบพัลส์จะให้คุณสมบัติของชั้นเคลือบที่ดีมากเมื่อชั้นเคลือบที่ต้องการเป็นชั้นเคลือบที่มีความบางมาก (ultra thin film)

#### ตัวกรองอนุภาคระดับไมโครเมตร

เนื่องด้วยธรรมชาติในการเกิดพลาสมาของกระบวนการคาโทดิกอาร์กที่จุดอาร์กบนคาโทด จะมีความร้อนสูงมากจนกระทั่งเกิดการหลอมเหลวของโลหะหลอมเหลวแล้วถูกผลักออกมาเป็นอนุภาคนาโนเล็ก ๆ ก่อนเจอกับอนุภาคนิวเคลียสที่ต่ำกว่ารอบข้างแล้วแข็งตัวอย่างจับปัดเป็นเศษอนุภาคของแข็งขนาดเล็กกว่า 0.1 ไมโครเมตร ถึงประมาณ 100 ไมโครเมตร โดยอนุภาคของแข็งนี้เกิดขึ้นปริมาณต่ำในโลหะที่มีจุดหลอมเหลวสูง ซึ่งอนุภาคของแข็งนี้โดยปกติถูกกล่าวถึงเป็น อนุภาคระดับไมโครเมตร “macroparticles” เนื่องจากมีขนาดระดับไมโครเมตรเมื่อเปรียบเทียบกับขนาดอนุภาคไอออนของพลาสมา โดยอนุภาคระดับไมโครเมตรจะถูกสร้างขึ้นจากการปฏิสัมพันธ์ระหว่างพลาสมา กับของแข็งที่จุดอาร์กบนคาโทดซึ่งส่งผลกระทบต่อสมบัติของพื้นผิวชั้นเคลือบ โดยเฉพาะอย่างยิ่งเมื่อต้องการนำชั้นเคลือบไปใช้งานทางอิเล็กทรอนิกส์และออปติคัล ด้วยเหตุผลนี้ทำให้จำเป็นต้องกำจัดอนุภาคระดับไมโครเมตรโดยทั่วไปจะใช้ตัวคัดแยกอนุภาคระดับไมโครเมตร ซึ่งถูกเรียกว่า ตัวกรองอนุภาคระดับไมโครเมตร (macroparticle filter)

วัตถุประสงค์หลักของตัวกรองอนุภาคระดับไมโครเมตรเพื่อป้องกันเส้นทางในการตกกระทบ (line-of-sight) ของอนุภาคระดับไมโครเมตรและเพื่อนำทางพลาสมาไปยังวัสดุพื้น

(substrate) ซึ่งทิศทางของพลาสมาสามารถควบคุมได้โดยการใส่ขดลวดสนามแม่เหล็กไฟฟ้า ถูกเรียกว่า ตัวกรองแบบสนามแม่เหล็ก (magnetic filtering) โดยตัวกรองแบบสนามแม่เหล็กที่ถูกใช้เป็นส่วนมากในระบบคาโรติกอาร์กเพื่อกำจัดอนุภาคระดับไมโครเมตรมีลักษณะเป็นขดลวดสนามแม่เหล็กไฟฟ้าโค้งโค้ง 90 องศา (A 90° curved solenoid filter) ธรรมชาติของอนุภาคระดับไมโครเมตรจะเป็นกลางทางไฟฟ้าทำให้สามารถที่จะแยกออกจากพลาสมาได้เมื่ออยู่ในขดลวดสนามแม่เหล็กไฟฟ้าและด้วยลักษณะทิศทางเคลื่อนที่ของพลาสมาที่พุ่งออกไปข้างหน้าแตกต่างจากอนุภาคระดับไมโครเมตรที่พุ่งออกจากพื้นผิวของคาโรคในลักษณะทำมุมประมาณ 20 องศา

ตัวกรองแบบสนามแม่เหล็กสามารถที่จะแบ่งแยกตามลักษณะโครงสร้างได้ 2 รูปแบบ (Sanders et al., 2000) ดังนี้

ตัวกรองแบบปิด (closed-architecture filters): มีลักษณะเป็นท่อทรงปิด ดังนั้นมันอาจถูกเรียกเป็นแบบท่อ “duct” มีลักษณะเป็นท่อที่มีขดลวดสนามแม่เหล็กพันล้อมรอบ ซึ่งอนุภาคระดับไมโครเมตรที่เกิดขึ้นภายในจะไม่สามารถออกจากตัวกรองลักษณะนี้ได้ ดังนั้นมีแนวโน้มที่จะติดหรือสะท้อนผนังภายในท่อมาชนกับวัสดุพื้นได้ สำหรับวัสดุคาโรคบางชนิด ยกตัวอย่างเช่นอนุภาคระดับไมโครเมตรของคาร์บอนจะไม่ติดอยู่ที่ผนังท่อ แต่มักจะสะท้อนอยู่ภายในผนังท่อมากกว่า

ตัวกรองแบบเปิด (opened-architecture filters): ปัญหาของอนุภาคระดับไมโครเมตรมีแนวโน้มที่จะสะท้อนสามารถจัดการในตัวกรองลักษณะนี้ได้ เพราะอนุภาคระดับไมโครเมตรสามารถที่จะลอดผ่านออกไปได้ ตัวกรองแบบเปิดไม่มีลักษณะที่เป็นท่อปิดแต่ประกอบด้วยขดลวดสนามแม่เหล็กที่ตั้งอย่างอิสระ (free-standing magnetic field coil) ซึ่งยอมให้อนุภาคระดับไมโครเมตรผ่านไปไ้ระหว่างช่องของขดลวดโดยปราศจากการเกาะติดที่ผนังท่อ แต่ปัญหาเรื่องอนุภาคระดับไมโครเมตรก็ยังไม่สามารถกำจัดให้เป็นศูนย์ได้ เนื่องจากบางอนุภาคอาจสะท้อนจากขดลวดล่งผู้ชั้นเคลือบได้เช่นกัน ดังนั้นตัวกรองแบบตั้งอย่างอิสระก็ยังไม่สามารถรับประกันว่าจะได้ชั้นเคลือบที่ปราศจากอนุภาคทั้งหมด

โดยทั่วไปตัวกรองแบบปิดจะถูกใช้ในระบบกระแสตรงขณะที่การทำงานระบบพัลส์จะใช้เป็นตัวกรองแบบเปิดซึ่งลักษณะของตัวกรองที่ใช้เพื่อกำจัดอนุภาคระดับไมโครเมตรในคาโรติกอาร์กส่วนใหญ่จะเป็นตัวกรองแบบสนามแม่เหล็กไฟฟ้าโค้งโค้ง 90 องศา (90° curved solenoid filter)

### การเคลือบแบบคาโรติกอาร์ก

การเคลือบด้วยพลาสมา (plasma-assisted deposition) คือ เทคนิคที่ให้พลาสมาของโลหะ ซึ่งจะถูกนำไปใช้เพื่อการสังเคราะห์ชั้นเคลือบ มักถูกนำไปใช้ในหลายอุตสาหกรรมเพื่อการปรับปรุงพื้นผิวของวัสดุและเพื่อสร้างชั้นเคลือบต่าง ๆ เช่น ชั้นเคลือบเพื่ออุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ ออปติคอล และชั้นเคลือบเพื่อต้านทานการสึกหรอและการกัดกร่อน

โดยพลาสมาของโลหะจะเกิดขึ้นที่จุดอาร์กบนคาโรติก่อนพุ่งออกจากคาโรตด้วยความเร็วของไอออนในช่วง 1 ถึง  $3 \times 10^4$  เมตรต่อวินาที ซึ่งสัมพันธ์กับพลังงานของไอออนประมาณ 10 ถึง 200 อิเล็กตรอนโวลต์ขึ้นอยู่กับมวลไอออนของวัสดุคาโรตนั้น ด้วยลักษณะนี้มีความสำคัญมากต่อคุณภาพของชั้นเคลือบ การเคลือบที่พลังงานของไอออนสูงจะทำให้ได้คุณสมบัติที่เหมาะสมต่อการโคของชั้นเคลือบ ทำให้อะตอมมีความสามารถในการเคลื่อนที่บนพื้นผิวที่ดี นำไปสู่ชั้นเคลือบที่มีคุณภาพสูง และปรับปรุงการยึดเกาะของชั้นเคลือบให้ดีขึ้น

### ผลกระทบของการไบแอสต่อชั้นเคลือบ

การไบแอส (biasing) ที่วัสดุพื้น (substrate) ถือว่าเป็นเครื่องมือที่มีประสิทธิภาพในการควบคุมพลังงานของไอออนในการเคลือบชั้นเคลือบที่เกี่ยวข้องกับพลาสมา โดยทั่วไปในการไบแอสจะใช้ศักย์ไฟฟ้าลบ เพื่อที่ไอออนบวก (ในกรณีที่คาโรตเป็นคาร์บอน,  $C^+$ ) จะได้ถูกดึงออกจากพลาสมาและถูกเร่งความเร็วก่อนที่จะตกกระทบที่พื้นผิวของวัสดุพื้นด้วยการควบคุมพลังงานของไอออนจะส่งผลโดยตรงต่อความหนาแน่น ความเค้นของชั้นเคลือบและการใช้ไบแอสสามารถที่จะเปลี่ยนแปลงคุณสมบัติของชั้นเคลือบเพื่อที่จะให้ได้มาซึ่งชั้นเคลือบที่มีคุณสมบัติที่ดีที่สุด ในปัจจุบันมีรูปแบบการใช้ไบแอสอย่างหลากหลาย เช่น ไบแอสแบบกระแสตรง (direct current, DC bias) ไบแอสกระแสตรงแบบพัลส์ (pulse DC bias) ไบแอสแบบคลื่นความถี่วิทยุ (radio frequency, RF bias) ซึ่งไบแอสจะกระทำเฉพาะกับไอออนเท่านั้น อย่างไรก็ตามการใช้ไบแอสก็ยังคงต้องระมัดระวังเมื่อคาโรตที่ใช้มีธาตุผสมที่ให้มวลของไอออนที่แตกต่างกัน ซึ่งมีผลต่อการสปีดเตอร์ที่แตกต่างกัน แม้ว่าศักย์ที่ใช้ในการไบแอสจะเท่ากัน ปัญหาที่เกิดขึ้นกับคาโรตที่มีมวลของไอออนหนัก (heavier ion) และค่าสถานะของประจุ (charge state) สูง ซึ่งในกรณีนี้พลังงานของไอออนจะสูงขึ้นตามค่าสถานะประจุ ดังนั้นส่งผลให้การสปีดเตอร์สูงด้วยการรวมกันของมวลขนาดใหญ่ขึ้น และพลังงานสูงขึ้น เมื่อพลังงานในการสปีดเตอร์ดังกล่าวสูงเกินไปจะส่งผลเสียทำให้อัตราส่วนของอะตอมหนักและเบาในชั้นเคลือบที่ต้องการไม่สม่ำเสมอ ดังนั้นจึงจำเป็นอย่างยิ่งในการปรับค่าการไบแอสเพื่อทำให้สอดคล้องกับพลังงานของไอออนที่จะวิ่งเข้ามายังชิ้นงานและเพื่อให้ได้ชั้นเคลือบที่มีสมบัติตามต้องการ

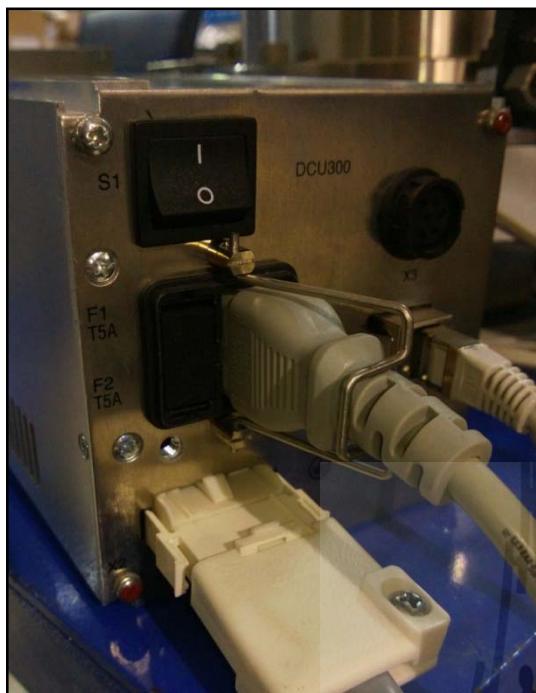
### การเตรียมชิ้นงานสำหรับเคลือบผิว

1. ทำความสะอาดชิ้นงานด้วยเครื่องสั่นแบบอัลตราโซนิคส์ในสารละลายอะซิโตน 5 นาที ตามด้วย สารละลายเอทานอล 5 นาที และสุดท้ายเป่าให้แห้งด้วยก๊าซไนโตรเจน (ในกรณีที่ ต้องเตรียมชิ้นงานเพื่อนำไปทดสอบด้วยเทคนิค LEEM/PEEM จำเป็นต้องตัดชิ้นงานให้มีขนาด ความกว้าง ยาวและหนาเท่ากับ 1.1 และ 2.5 เซนติเมตร เพื่อให้ง่ายต่อการทดสอบและมีพื้นผิวเรียบ เพื่อป้องกันการอาร์กของชิ้นงานขณะทดสอบ)
2. ควรใช้ถุงมือหรือใช้คีมทุกครั้งสัมผัสกับชิ้นงานที่ล้างเสร็จแล้ว เนื่องจากถ้าชิ้นงาน มีคราบสกปรกจะเป็นปัญหาต่อระบบสุญญากาศ
3. การติดชิ้นงานบนวัสดุพื้นควรใช้กาวหรือเทปกาวที่สามารถใช้ในระบบสุญญากาศ ได้ (ปกติจะใช้เทปคาร์บอน)

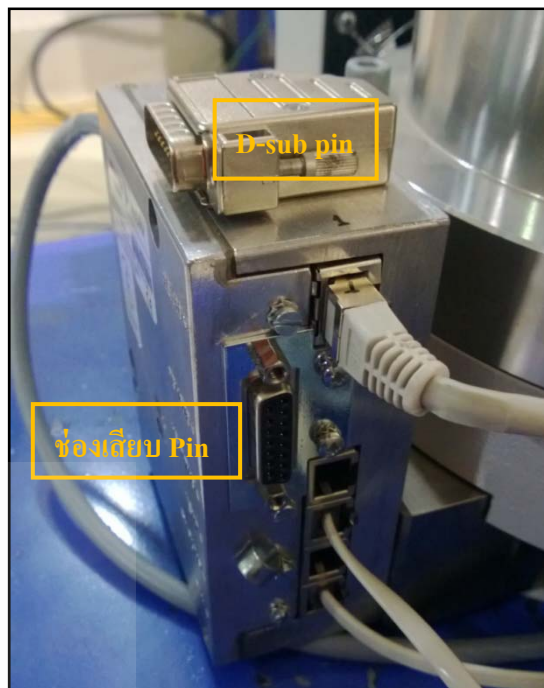
### การเปิดระบบปั๊มและน้ำหล่อเย็น

การสร้างระบบสุญญากาศจะต้องเปิดปั๊มหมุน (rotary pump) และตามด้วยปั๊มโมเลกุลแบบเทอร์โบ (turbomolecular pump) ส่วนการปิดก็ทำในทิศทางตรงกันข้ามเสมอ

1. การสร้างระบบสุญญากาศขั้นต้น ( $\sim 10^{13}$  มิลลิบาร์) ใช้ปั๊มหมุน ซึ่งให้ความดันต่ำสุด ประมาณ  $10^{-3}$  มิลลิบาร์ เท่ากับ  $0.75 \times 10^{-3}$  ทอร์ โดยการเสียบปลั๊กของปั๊มหมุนเครื่องปั๊มก็จะเริ่มปั๊ม
2. ตามด้วยเปิดสวิตซ์ด้านหลังตัวแสดงสถานะปั๊ม โมเลกุลแบบเทอร์โบ ดังรูปที่ ข.1.1 (หมายเลข 1) หลังจากนั้นรอให้เครื่องพร้อมใช้งานแล้วจึงเสียบ D-sub pin ที่ตัวควบคุมปั๊ม ดังรูปที่ ข. 1.2 (หมายเลข 2) เครื่องก็จะเริ่มการปั๊ม (ระบบสุญญากาศขั้นสูง  $5 \times 10^{-5}$  ถึง  $5 \times 10^{-6}$  มิลลิบาร์ ควรเปิดปั๊มโมเลกุลแบบเทอร์โบที่ความดันประมาณ  $2 \times 10^{-2}$  ทอร์ เพื่อป้องกันใบพัดของปั๊มเสียหาย) ปั๊มโมเลกุลแบบเทอร์โบที่ใช้สำหรับระบบดังกล่าวจะให้ความดันต่ำสุดประมาณ  $2.5 \times 10^{-6}$  ทอร์ โดยอากาศที่อยู่ในห้องเคลือบจะถูกดูดออกผ่านปั๊มโมเลกุลแบบเทอร์โบและปั๊มหมุนโบตามลำดับ
3. การเปิดระบบหล่อเย็น กดปุ่ม ON ด้านหน้าเครื่อง ดังรูปที่ ข. 2 ซึ่งการเปิดระบบหล่อเย็นจะเปิดก่อนการเคลือบประมาณ 5 ถึง 10 นาที เพื่อให้อุณหภูมิของระบบเคลือบใกล้เคียงกับอุณหภูมิของน้ำหล่อเย็น หลังจากเคลือบเสร็จแล้วก็ทิ้งไว้ประมาณ 5 ถึง 10 นาที เพื่อป้องกัน thermal shock



รูปที่ ข. 1.1 สวิตช์เปิด/ปิด ตัวแสดงสถานะของบีม



รูปที่ ข. 1.2 D-sub pin และตัวควบคุมบีม

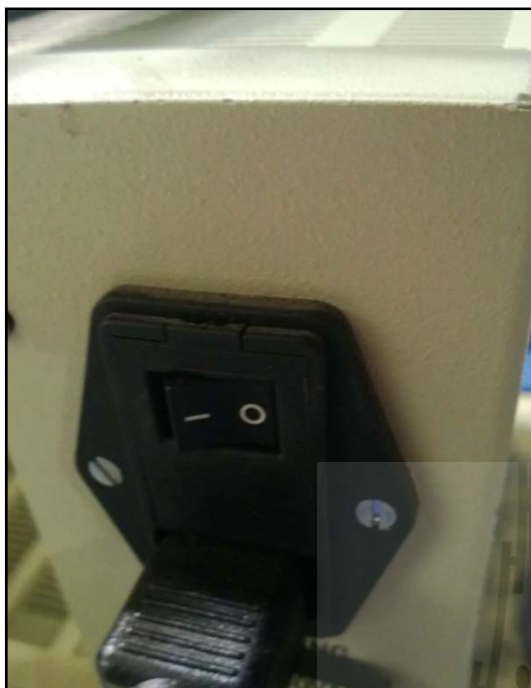




รูปที่ ข. 2 สวิตช์ ON/OFF ระบบน้ำหล่อเย็น

### การเปิดเครื่องเคลื่อนชั้นเคลื่อนคาร์บอนที่มีสมบัติคล้ายเพชร

1. เปิดเครื่องจ่ายศักย์ไฟฟ้าไบแอสที่ใช้สำหรับจ่ายศักย์ไฟฟ้าไบแอสให้กับชิ้นงาน กดสวิตช์ด้านหลัง ดังรูปที่ ข. 3.1 แล้วตามด้วยการโยกสวิตช์ด้านหน้าขึ้น ดังรูปที่ ข. 3.2 ไปที่คำว่า ON หลังจากนั้นสามารถปรับขนาดศักย์ไฟฟ้าไบแอสได้ด้วยปุ่มหมุนปรับ โวลต์
2. ต่อสาย USB จ่ายไฟให้แผงวงจรควบคุม pulse (Arduino Diecomila)
3. กดสวิตช์เปิดด้านหลังเครื่อง Plasma Arc Power Supply ดังรูปที่ ข. 4.1 เพื่อเปิดสวิตช์จ่ายศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการอาร์ก
4. สูดท้ายโยกสวิตช์เปิดจ่ายไฟไปที่ ON ให้ Arduino ทำงาน ดังรูปที่ ข. 4.2 ระบบก็จะเริ่มทำการเคลื่อน

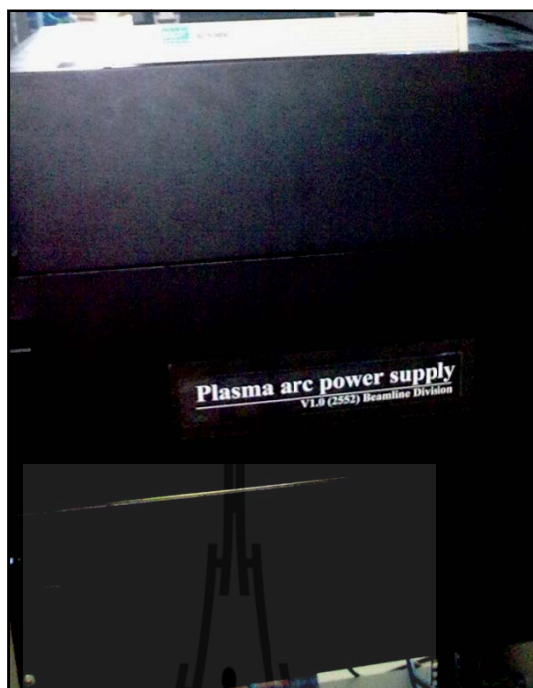


รูปที่ ข. 3.1 สวิตช์เปิด/ปิด เครื่องจ่ายศักย์ไฟฟ้า  
ไบแอส

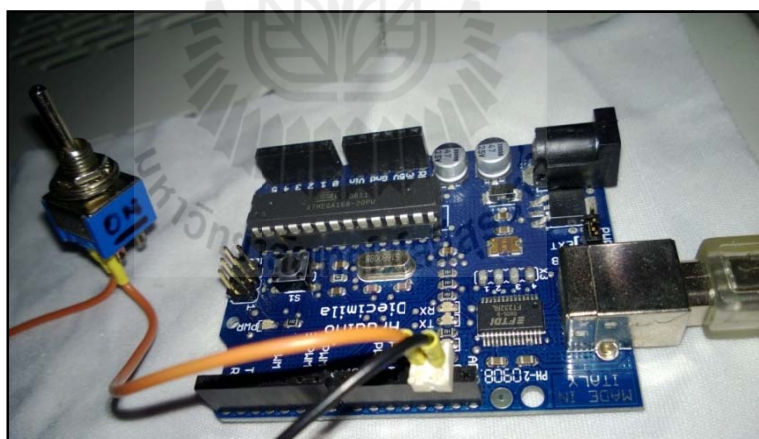


รูปที่ ข. 3.2 สวิตช์ ON/OFF และปุ่มหมุนปรับ  
ศักย์ไฟฟ้า





รูปที่ ข. 4.1 เครื่อง Plasma Arc Power Supply

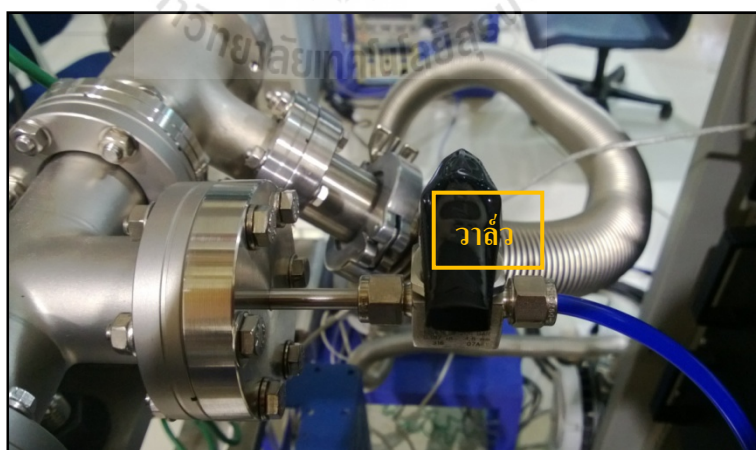


รูปที่ ข. 4.2 แผงควบคุมพัลส์ในการอาร์ก (Arduino Diecimila) และสวิตช์ ON/OFF



## การปิดเครื่องเคลื่อนชั้นเคลื่อนคาร์บอนที่มีสมบัติคล้ายเพชร

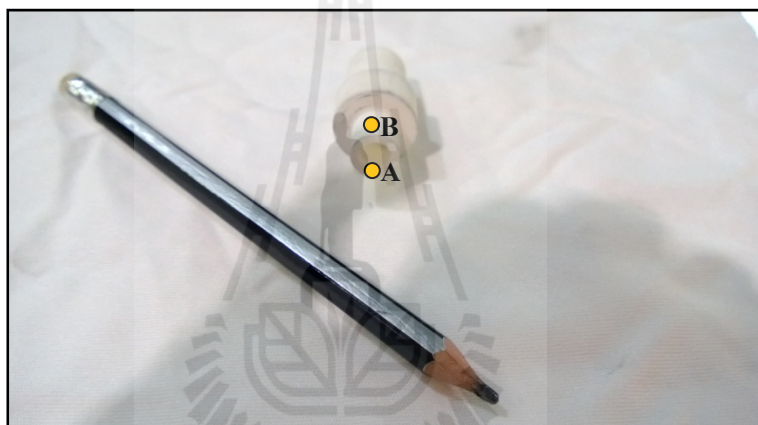
1. โยกสวิตช์ที่ Arduino ไปที่ OFF หยุดการจ่ายไฟให้ Arduino ระบบก็จะหยุดการเคลื่อน แล้วถอดสาย USB ที่จ่ายไฟออกเก็บให้เรียบร้อย
2. ลดขนาดศักย์ไฟฟ้าไบแอสให้เป็น 0 ก่อน โยกสวิตช์ด้านหน้าเครื่องไปที่ OFF แล้วปิดสวิตช์ด้านหลังตัวเครื่องอีกครั้ง
3. กดสวิตช์ปิดด้านหลังที่จ่ายไฟให้เครื่อง Plasma Arc Power Supply
4. ปิดระบบน้ำหล่อเย็นให้รอประมาณ 5 ถึง 10 นาที เพื่อให้ระบบถ่ายเทความร้อนที่เหลือออก หลังจากนั้นกดปิดด้านหน้าเครื่องหล่อเย็น
5. หลังจากปิดระบบไฟฟ้าครบแล้ว ให้ปิดปั๊มโมเลกุลแบบเทอร์โบก่อน โดยการถอด D-sub pinออก แล้วรอนจนกระทั่งรอบของปั๊มโมเลกุลแบบเทอร์โบเป็น 0 เฮิร์ตซ์ ดูที่หน้าจอ monitor ของตัวแสดงสถานะปั๊ม แล้วจึงปิดปั๊มหมุนตามลำดับ
6. ภายหลังปิดระบบปั๊มเสร็จเรียบร้อยแล้ว ก่อนที่จะเปิดห้องเคลื่อนให้ปรับความดันภายในและภายนอกห้องเคลื่อนให้เท่ากัน โดยการเปิดวาล์วก๊าซไนโตรเจนที่ต่อไว้ที่ห้องเคลื่อนเข้า (ระวังก่อนเปิดก๊าซไนโตรเจนเข้าต้องคลายเกลียวยึดหน้าแปลน (flange) ออก เพื่อป้องกันแรงดันภายในห้องเคลื่อนเกินค่าวิกฤต ซึ่งอันตรายอาจทำให้ view port ระเบิดได้) ดังรูปที่ ข. 5 หลังจากนั้นสามารถที่จะนำชิ้นงานออกจากห้องเคลื่อนได้ โดยจำเป็นต้องใส่ถุงมือทุกครั้งก่อนสัมผัสชิ้นงาน เพื่อป้องกันคราบสกปรกปนเปื้อนชิ้นงาน ซึ่งเป็นปัญหาต่อระบบสุญญากาศ



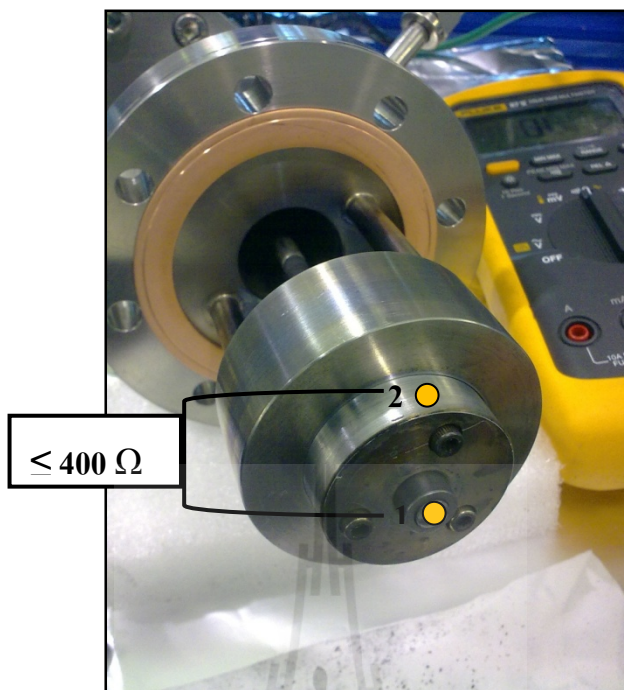
รูปที่ ข. 5 วาล์วเปิด/ปิด ก๊าซไนโตรเจน

## การปฏิบัติในการเคลือบครั้งต่อไป

บริเวณหัวอาร์กระหว่างฉนวนที่เป็นเซรามิกส์และกราฟไฟต์ จำเป็นต้องเคลือบด้วยตัวนำทุกครั้งก่อนเริ่มการเคลือบครั้งใหม่ เพื่อให้ไฟฟ้าไหลผ่านและเกิดการอาร์กได้ ซึ่งในที่นี้ใช้ดินสอ 2B ทำการเคลือบให้รอบบริเวณ A และ B ดังรูปที่ ข. 6 หลังจากนั้นวัดค่าการนำไฟฟ้า ดังรูปที่ 7 (ระหว่างหมายเลข 1 และ 2) ให้ได้ค่าต่ำกว่า 400 โอห์ม จึงทำให้เกิดการอาร์กได้ นอกจากนี้หลังจากเคลือบทุกครั้งที่ปลายของแท่งกราฟไฟต์จะสึกกร่อน ซึ่งจำเป็นต้องขัดให้เสมออีกครั้ง



รูปที่ ข. 6 ฉนวนเซรามิกส์และบริเวณที่ต้องเคลือบด้วยดินสอ 2B



รูปที่ ข. 7 แสดงตำแหน่งการวัดการนำไฟฟ้าด้วยมิเตอร์วัดไฟฟ้า



ภาคผนวก ค

บทความวิชาการที่ได้รับการตีพิมพ์เผยแพร่

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

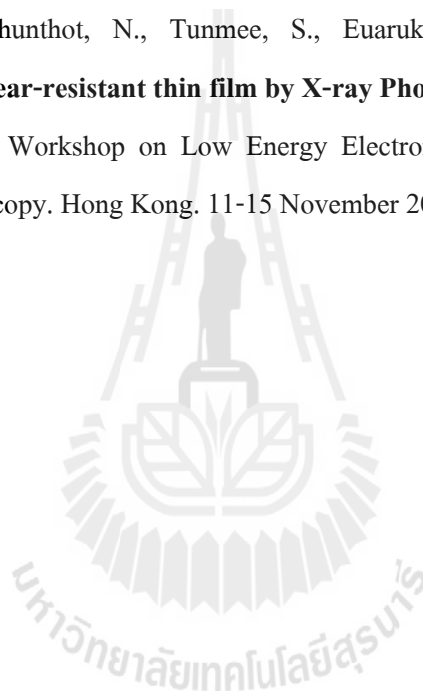
## รายชื่อบทความวิชาการที่ได้รับการตีพิมพ์เผยแพร่

Konkhunthot, N., Euaruksakul, C., Photongkam, P., and Wongpanya, P. (2013).

**Characterization of diamond-like carbon (DLC) films deposited by filtered cathodic vacuum arc technique.** Journal of Metals, Materials and Minerals. 23(1). (อยู่ระหว่างขั้นตอนในการดำเนินการตีพิมพ์)

Photongkam, P., Konkhunthot, N., Tunmee, S., Euaruksakul, C., and Wongpanya, P.

**Investigation wear-resistant thin film by X-ray Photoelectron Emission Microscopy.** 8<sup>th</sup> International Workshop on Low Energy Electron Microscopy and Photoemission Electron Microscopy. Hong Kong. 11-15 November 2012.





**JOURNAL OF METALS, MATERIALS AND MINERALS (J. Met. Mater. Miner.)**

Metallurgy and Materials Science Research Institute, Chulalongkorn University  
Soi Chula 12, Phayathai Road, Bangkok 10330, Thailand Tel.:+66 2218 4209-12 Fax: +66 2611 7586  
E-mail: prant.p@chula.ac.th Homepage <http://www.material.chula.ac.th/jmmen>

---

Reference No: 12/2013

January 23, 2013

Pornwasa Wongpanya  
School of Metallurgical Engineering,  
Institute of Engineering, Surasarak  
University of Technology, Nakhon Ratchasima 3000

Dear Authors,

Thank you for submitting your manuscript entitled "Characterization of diamond-like carbon (DLC) films deposited by filtered cathodic vacuum arc technique" to the *Journal of Metals, Materials and Minerals*. I am pleased to inform you that your manuscript has now been accepted for publication in Vol.23 No.1 (June, 2013). You should receive the galley proof shortly. Further correspondence regarding this manuscript should be addressed to the Journal's Managerial Office at the above address.

May I take this opportunity to thank you for contributing your work to our Journal.

Sincerely yours,

Associate Professor Prant Potiyaraj, Ph.D.  
Editor-in-Chief, *Journal of Metals, Materials and Minerals*

## Characterization of Diamond-like Carbon (DLC) Films Deposited by Filtered Cathodic Vacuum arc Technique

Natthaphong KONKHUNTHOT<sup>1</sup>, Chanan EUARUKSAKUL<sup>2</sup>,  
Pat PHOTONGKAM<sup>2</sup> and Pornwasa WONGPANYA<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>*School of Metallurgical Engineering, Institute of Engineering, Suranaree University of Technology, Nakhon Ratchasima 3000, Thailand*

<sup>2</sup>*Synchrotron Light Research Institute (Public Organization), Nakhon Ratchasima 3000, Thailand*

### Abstract

Diamond-like carbon (DLC) films were prepared on AISI H13 hot-work tool steel substrates by filtered cathodic vacuum arc (FCVA) technique under variable substrate DC biasing. The atomic structures of the films were investigated by Raman spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, and near edge x-ray absorption fine structure spectroscopy. The Raman spectra revealed that when the magnitude of the bias voltage increased, the G peak was shifted toward lower wave numbers, and indicated that the  $sp^3$  content in the DLC films increased. The ratios between the  $sp^3$  and  $sp^2$  bonds in the films were verified by X-ray photoelectron spectroscopy, and the analyses from near-edge x-ray absorption fine structure measurements demonstrated the mixture of the  $sp^3$ ,  $sp^2$  bonds together with C-O, C-H bonds, and the amorphous structure in the DLC films.

**Key words :** Filtered cathodic vacuum arc, Diamond-like carbon, Amorphous carbon film, Bias voltage

### Introduction

AISI H13 hot-work tool steel is the most popular materials for hot working of industries in Thailand. It has been utilized as parts of hot molds, punches, extrusion dies, and forging because of its high toughness, wear and abrasion resistance and red-hardness. However, applications of AISI H13 under an exposure to lubricant and high temperature may result in the corrosion of surface, leading to severe degradation of the properties. A possible way to solve this problem is to use surface modification methods such as carburizing, carbonitriding, nitriding, chemical vapor deposition, and physical vapor deposition to help improve the corrosion resistance. In the past, hard Cr-plating has been the most widely used technique for this purpose. However, despite the excellent wear and corrosion resistance properties, the negative health impact and environmental hazards in the form of chromic-acid by-products have led to the reduction of hard Cr-plating usage worldwide.<sup>(1)</sup> In recent years, diamond-like carbon (DLC) coating becomes a more environmental-friendly alternative to Cr-plating. DLC possesses excellent physical and chemical properties similar to those of diamond film<sup>(2,3)</sup>, having extreme characteristics of not only high hardness and wear resistance, and low friction coefficient, but also

high chemical inertness. As a result, the DLC coatings have been extensively used to prevent corrosion in molds, sliding parts, auto mobile parts, magnetic storage disks, cutting tools, high precision gears, micro electro-mechanical devices and biomedical equipment.<sup>(4)</sup> The properties of DLC films are strongly dependent on the fraction of  $sp^3/sp^2$  C bonding as the mixed bonds provide combined characteristics of diamond and graphite. In many applications of DLC, the  $sp^3$  C bonding is desirable as it provides higher hardness, Yong's modulus, and wear resistance. There are several deposition methods which have been successfully used to synthesize the DLC films: plasma-enhanced chemical vapor deposition<sup>(5)</sup>, ion-beam deposition<sup>(6)</sup>, DC and RF magnetron sputtering depositions<sup>(7)</sup>, ion plating<sup>(8)</sup>, laser ablation, mass selected ion beam deposition, plasma-immersion ion implantation and deposition<sup>(9-11)</sup>, and filtered cathodic vacuum arc (FCVA) deposition.<sup>(12)</sup> Among these, FCVA has been proved as one of the most successful to synthesize high quality DLC films, typically having  $sp^3$ -bonded C close to 90% of the total mass.<sup>(13,14)</sup> However, in metallurgical applications, one of the main problems of DLC films prepared on steel substrates is the poor adhesion due to the diffusion of C from the films into the steel substrates, after which delaminating of the DLC films takes place.<sup>(15)</sup> This problem can

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

be solved by depositing a barrier layer prior to the DLC coatings to hinder the C diffusion.<sup>(16)</sup> Many effective barrier layers have been applied such as Si<sup>(16)</sup>, Nb<sup>(17)</sup>, TiN<sup>(17)</sup>, Ti<sup>(17)</sup>, W<sup>(17)</sup>, Cr<sup>(18)</sup>, and Mo.<sup>(19)</sup>

The objective of this work is to investigate compositions and structures of DLC films prepared on AISI H13 hot work tool steel substrates by FCVA using a variety of the substrate negative bias voltages in order to improve the sp<sup>3</sup>/sp<sup>2</sup> bonding ratio. The DLC films were examined by Raman spectroscopy, x-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and near edge x-ray absorption fine structure (NEXAFS) spectroscopy.

### Materials and Experimental procedures

DLC films were deposited on AISI H13 hot work tool steel substrates (the chemical composition of the steel is shown in Table 1) at room temperature using FCVA under variable negative DC biasing on the substrates. To prepare the substrates, first, the steel was cut into rectangular pieces of 10 mm × 10 mm × 2.5 mm. Then, the samples were heat-treated at 1075°C followed by oil quenching and tempering. Their hardness at this stage was measured as about 50 HRC, which was within the standard range of this material. Subsequently, the samples were polished with SiC sand paper in order to smoothen the surface, and then successively cleaned by ultra-sonication in acetone, isopropyl alcohol, and de-ionized water for 5 minutes each. The samples were pre-coated with ~100 nm Ti interlayer by DC magnetron sputtering to improve the adhesion and to prevent the C inter-diffusion. For DLC deposition, the samples were introduced to the FCVA chamber which was later pumped down to ~3.0 × 10<sup>-5</sup> Torr by a turbo-molecular pump. The C deposition is supplied by a graphite rod with a diameter of 6.25 mm and purity of 99.99%. During the deposition, a negative DC bias was applied to the samples. For each set of samples, we selected the bias voltage (-V<sub>b</sub>) from 100 to 1000 V. The film thickness was controlled by the deposition time.

**Table 1.** Chemical composition of AISI H13 hot work tool steel.

Elements	C	Si	Cr	Mo	V	Fe
Wt. %	0.40	1.00	5.30	1.40	1.00	Bal.

The bonding structure of the deposited DLC films was characterized by Raman spectroscopy with the source  $\lambda$  of 514.5 nm produced by a 20 mW Ar-ion laser. The chemical states and the electronic structures of the films were determined by XPS at Beamline 3.2a: PES and NEXAFS at Beamline 3.2b: PEEM at the Synchrotron Light Research Institute (Public Organization), Thailand. The Raman and XPS spectra were curve-fitted by ORIGIN and ADVANTAGE softwares to evaluate the I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> ratio, the G peak position, the sp<sup>3</sup>/sp<sup>2</sup> contents in the DLC films for comparison with other references.

### Results and Discussions

Raman spectroscopy in the 800–2300 cm<sup>-1</sup> spectral range is extensively used to identify the sp<sup>3</sup> and sp<sup>2</sup> sites in the DLC film.<sup>(20)</sup> For pure diamond, the Raman peak is located at 1332 cm<sup>-1</sup>, while for graphite the peaks are located at 1350 and 1580 cm<sup>-1</sup>.<sup>(21-23)</sup>

The Raman spectrum of disordered graphite shows two sharp peaks. The peak around 1580–1600 cm<sup>-1</sup> is designated as the “G” peak attributed to graphite-like layers of sp<sup>2</sup> microdomains, and the other peak around 1350 cm<sup>-1</sup> is designated as the “D” peak representing bond-angle disorder in the sp<sup>2</sup> graphite-like microdomains.<sup>(24-27)</sup> In comparison, the Raman spectrum of amorphous C contains two broad peaks, a G peak centered around 1500–1700 cm<sup>-1</sup> and a D peak centered around 1200–1450 cm<sup>-1</sup>.

Figure 1, shows the Raman spectra of DLC films deposited with different substrate bias voltages. The spectra from all samples in this study have similar shape, with a broad skewed peak centered at approximately 1560 cm<sup>-1</sup>, which is the characteristic of the diamond-like structure.<sup>(28)</sup> Each spectrum can be decomposed into two Gaussian line curves, one at the lower wave numbers between 1350 and 1370 cm<sup>-1</sup> (D peak) and the other at the higher wave numbers between 1545 and 1565 cm<sup>-1</sup> (G peak). The structure of the different C films can be specified by analyzing features in the Raman spectra, such as the relative position of G and D peaks, the intensity ratio of the fitted Gaussian curves representing each peak (I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub>), or the full width half maximum of each.<sup>(29)</sup> From Figure 2, when the magnitude of the bias voltage increase from -100 to -200 V, the G peak shifted toward lower wave numbers from 1564 to 1557 cm<sup>-1</sup>. For



Characterization of Diamond-like Carbon (DLC) Films Deposited by Filtered Cathodic Vacuum arc Technique

the bias voltage from -600 to -1000 V, the G peak shifted to lower wave numbers from 1560 to 1546  $\text{cm}^{-1}$ . In the same way, the D peak also shifted toward lower wave numbers. The shift of G peak position toward the lower wave numbers has been related to the increase of the  $\text{sp}^3$  fraction of the DLC films.<sup>(30)</sup> In our results, the G peak position tends to decrease as the negative bias voltage increases, which suggests that more  $\text{sp}^3$  content can be achieved by applying higher sample bias. The increase of the  $\text{sp}^3$  bonding is mainly owing to the higher acceleration of bombarding ion species during the FCVA deposition, leading to implantation and local densification under the surface of the DLC films.<sup>(31)</sup>

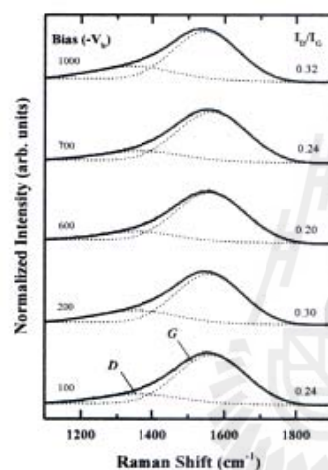


Figure 1. Raman spectra of DLC films prepared by FCVA at different negative bias voltages.

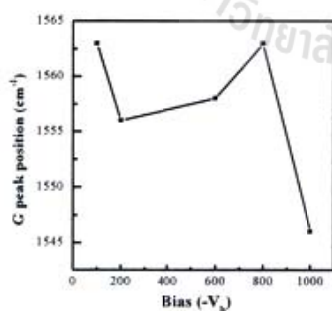


Figure 2. Position of the G peak as a function of the negative bias voltage.

XPS is used to study the chemical states of the prepared DLC films. In Figure 3, the C1s XPS spectra of the -100 V and -1000 V DLC films were deconvoluted into three peaks at around 287.5, 285.0, and 284.0 eV. The background is subtracted by Shirley method. The first peak at 287.5 eV is corresponded to C-O bonding from contamination which may have been deposited during the sample preparation and from moisture in the atmosphere while the peaks at 285.0 and 284.0 eV are corresponded to  $\text{sp}^3$  bonding (diamond), and  $\text{sp}^2$  bonding (graphite), respectively. Our XPS measurement is consistent with reference<sup>(5)</sup>, thus confirming the diamond-like structure in the films. From Gaussian fitting, the calculated percentages of  $\text{sp}^3$ ,  $\text{sp}^2$  C-C, and C-O bonds are shown in Table 2.

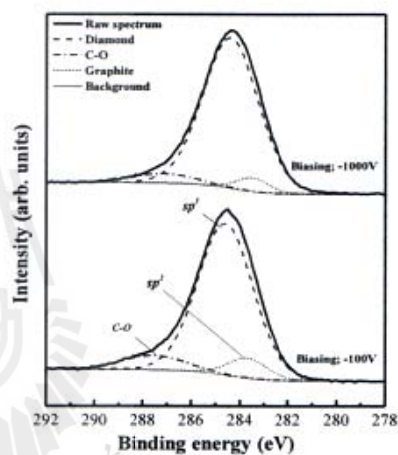
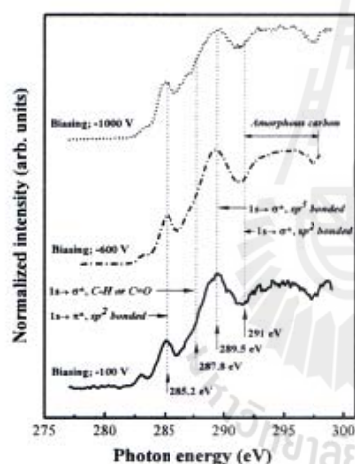


Figure 3. C1s XPS spectra of DLC films prepared by FCVA with negative bias voltages of 100 and 1000 V.

Table 2. Peak positions in the XPS spectra of DLC films analyzed using Gaussian-curve fitting procedure

Bias (-V <sub>b</sub> )	Structure	Center (eV)	Area	At. %
1000	C-sp <sup>3</sup>	284.9	382.8	89.1
	C-sp <sup>2</sup>	284.0	26.2	4.7
	C-O	287.7	20.2	6.2
100	C-sp <sup>3</sup>	285.0	229.5	83.3
	C-sp <sup>2</sup>	284.2	21.2	7.6
	C-O	288.0	24.5	9.1

The NEXAFS technique is performed in the electron-yield mode to determine electronic structure of the  $sp^3$  and  $sp^2$  bond mixture. Figure 4, shows the C K-edge absorption spectra of the DLC films deposited under the sample bias of -100, -600, and -1000 V. The spectra of all samples show three main peaks. The peak located at 285.2 eV is corresponded to the transition from C (1s)  $\rightarrow \pi^*$  state in graphite ( $sp^2$  hybridization), the small shoulder near 287.8 eV is due to the C (1s)  $\rightarrow \sigma^*$  transition of carbon atoms bonded to H and O [ $sp^3$  (C-H) or  $sp^2$  (C=O)]. The peak located at 289.5 eV is due to the transition of C (1s)  $\rightarrow \sigma^*$  state, the characteristics for diamond's  $sp^3$  hybridization. The broadened absorption feature behind 291 eV reveals the amorphous structure of the films.<sup>(32)</sup> Taking the NEXAFS measurements with longer acquisition time to improve the quality of the spectra are required in order to further analyze the difference in the electronic structures between DLC films deposited in the different conditions.



**Figure 4.** Carbon K-edge spectra of DLC films synthesized using FCVA with a substrate negative bias voltage at 100, 600, and 1000 V.

### Conclusions

The DLC films were successfully synthesized by FCVA using substrate negative DC biasing as a variable to control the  $sp^3$  content. The bonding ratio and the atomic structure of the DLC films were investigated with Raman spectroscopy, XPS, and NEXAFS techniques. The measurement results can be summarized as follows.

- The Raman spectra of the DLC films reveal that an increase in the negative bias voltage improves the  $sp^3$  content of the DLC films.
- XPS demonstrates that the DLC films mainly contain a mixture of  $sp^3$  and  $sp^2$  bonds along with C-O bonding. The peak-fitting results from DLC deposited under -100 and -1000 V bias are in agreement with the Raman measurement.
- NEXAFS spectra illustrate the amorphous structure of the films, and the C-O and C-H bonds mixing among the  $sp^3$  and  $sp^2$  bonds.

### Acknowledgements

The authors wish to thank the Synchrotron Light Research Institute (Public Organization), Thailand, for financially supporting this research, BL6a: DXL for Ti sputtering and the measurement of film thickness, and Western Digital (Thailand) Co., Ltd., for the Raman spectroscopy measurement.

### References

- Leu, Ming-Sheng, Chen, S.Y., Chang, J.J., Chao, L.G. and Lin, W. (2004). Diamond-like coatings prepared by the filtered cathodic arc technique for minting application. *Surf. Coat. Technol.* **177-178** : 566-572.
- Huang, L.Y., Zhao, J.W., Xu, K.W. and Lu, J. (2002). A new method for evaluating the scratch resistance of diamond-like carbon films by the nano-scratch technique. *Diamond Relat. Mater.* **11** : 1454-1459.
- Liao, J.X., Liu, W.M., Xu, T. and Xue, Q.J. (2004). Characteristics of carbon films prepared by plasma-based ion implantation. *Carbon.* **42** : 387-393.
- Tsai, P.C. and Chen, K.H. (2008). Evaluation of microstructures and mechanical properties of diamond like carbon films deposited by filtered cathodic arc plasma. *Thin Solid Films.* **516(16)** : 5440-5444.
- Wu, J. B., Chang, J. J., Li, M. Y., Leu, M. S. and Li, A. K. (2007). Characterization of diamond - like carbon coatings prepared by pulsed bias cathodic vacuum arc deposition. *Thin Solid Films.* **516(2-4)** : 243-247.

*Characterization of Diamond-like Carbon (DLC) Films Deposited by Filtered Cathodic Vacuum arc Technique*

6. Sui, J. and Cai, W. (2006). Mechanical properties and anti-corrosion behavior of the diamond-like carbon films. *Surf. Coat. Technol.* **201** : 1323-1327.
7. Tsai, P.C. and Chen, K. H. (2008). Evaluation of microstructures and mechanical properties of diamond like carbon films deposited by filtered cathodic arc plasma. *Thin Solid Films.* **516** : 5440-5444.
8. Huang, R.F., Chan, C.Y., Lee, C.H., Gong, J., Lai, K.H., Lee, C.S., Li, K.Y., Wen, L.S. and Sun, C. (2001). Wear - resistant multilayered diamond-like carbon coating prepared by pulse biased arc ion plating. *Diamond Relat. Mater.* **10(9-10)** : 1850-1854.
9. Walter, K.C., Nastasi, M. and Munson, C. (1997). Adherent diamond-like carbon coatings on metals via plasma source ion implantation. *Surf. Coat. Technol.* **93** : 287-291.
10. He, X.M., Bardeau, J.-F., Walter, K.C. and Nastasi, M. (1999). Characterization and enhanced properties of plasma immersion ion processed diamond-like carbon films. *J. Vac. Sci. Technol., A.* **17** : 2525.
11. Tuszewski, M., Henins, I., Nastasi, M., Scarborough, W.K., Walter, K.C. and Lee, D.H. (1998). Inductive plasma sources for plasma implantation and deposition. *IEEE Trans. Plasma Sci.* **26(6)** : 1653-1660.
12. Sheeja, D., Tay, B.K., Lau, S.P., Shi, X. and Ding, X. (2000). Structural and tribological characterization of multilayer ta-c films prepared by FCVA with substrate pulse biasing. *Surf. Coat. Technol. Surf.* **132** : 228-232.
13. Bousetta, A., Lu, M. and Bensaoula, J. (1995). Physical properties of thin carbon nitride films deposited by electron cyclotron resonance assisted vapor deposition. *J. Vac. Sci. Technol., A.* **13(3)** : 1639-1643.
14. Holloway, B. C., Shuh, D. K., Kelly, M. A., Tong, W., Carlisle, J. A., Jimenez, I., Sutherland, D. G. J., Terminello, L. J., Pianetta, P. and Hagstrom, S. Synthesis and characterization of amorphous carbon nitride films. *Thin Solid Films.* **290-291** : 94.
15. Wang, D.Y., Chang, C.L. and Ho, W.Y. (1999). Characterization of hydrogen-free carbon films deposited by pulsed plasma technology. *Thin Solid Films.* **355-356** : 246-251.
16. Fan, Q.H., Fernandes, A. and Gracio, J. (1998). Diamond coating on steel with a titanium interlayer. *Diamond Relat. Mater.* **7(2-5)** : 603-606.
17. Chang, Y. Y., Wang, D. Y. and Wu, W. T. (2002). Catalysis effect of metal doping on wear properties of diamond-like carbon films deposited by a cathodic - arc activated deposition process. *Thin Solid Films.* **241** : 420-421.
18. Wang, J.S., Sugimura, Y., Evans, A.G. and Tredway, W.K. (1998). The mechanical performance of DLC films on steel substrates. *Thin Solid Films.* **325(1-2)** : 163-174.
19. He, X.M., Li, W.Z. and Li, H.D. (1995). Enhancement of tribological properties by dynamic mixing of diamond - like carbon/Mo films on steel. *Mater. Sci. Eng., B.* **31(3)**:269-274.
20. Yoshikawa, M. ( 1991). Raman Spectra of Diamondlike Amorphous Carbon Films. *Mater. Sci. Forum.* **52-53** : 365.
21. Bentzon, M. D., Mogensen, K., Hansen, J. B., Barholm-Hansen, C., Taholt, C., Holiday, P. and Eskildsen, S. S.(1994). Metallic interlayers between steel and diamond-like carbon. *Surf. Coat. Technol.* **68-69** : 651-655.
22. Robertson, J. and Davis, C. A. (1995). Nitrogen doping of tetrahedral amorphous carbon. *Diamond Relat. Mater.* **4(4)** : 441-444.
23. Stanishevsky, A.V., Khriachtchev, L.Yu., Lappalainen, R. and Rasanen, M. (1997). On correlation between the shape of raman spectra and short-range order structure of hydrogen-free amorphous carbon films. *Diamond Relat. Mater.* **6** : 1026-1030.
24. Robertson, J. (2002). Diamond-like amorphous carbon. *Mater. Sci. Eng. Rep.* **37(4-6)** : 129-281.

KONKHUNTHOT, N. et al.

25. Tuinstra, F. and Koeing, J.L. (1970). Raman Spectrum of Graphite. *Chin. J. Chem. Phys.* **53** : 1126-1130.
26. Beeman, D., Silverman, J., Lynds, R. and Anderson, M.R. (1984). Modeling studies of amorphous carbon. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **30(2)** : 870-875.
27. Dillon, R.O., Woollam, J. A. and Katkanant, V. (1984). Use of Raman scattering to investigate disorder and crystallite formation in as-deposited and annealed carbon films. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **29** : 3482.
28. Yoon, S.F., Yang, H., Rusli, A., Ahn, J. and Zhang, Q. (1998). Large area deposition of diamond like carbon coatings by microwave electron cyclotron resonance (ECR) plasmas. *Diamond Relat. Mater.* **7** : 70.
29. Chu, P. K. and Li, L. (2006). Characterization of amorphous and nanocrystalline carbon films. *Mater. Chem. Phys.* **96(2-3)** : 253-277.
30. Lung, B.H., Chaing, M.J. and Hon, M.H. (2001). Growth characterization and properties of diamond-like carbon films by electron cyclotron resonance chemical vapor deposition. *Thin Solid Films.* **392(1)** : 16-21.
31. Grill, A. (1999) Diamond-like carbon : state of the art. *Diamond Relat. Mater.* **8(2-5)** : 428-434.
32. Jiménez, I., Sutherland, D. G. J., Van Buuren, T., Carlisle, J. A., Terminello, L. J. and Himpsel, F. (1998). Photoemission and x-ray-absorption study of boron carbide and its surface thermal stability. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **57(20)** : 13167-13174.



Synchrotron Light Research Institute (Public Organization)  
 P.O. Box 99, Nakorn-Ratchasima 30000 THAILAND | Tel: +66-44-217-042 | Fax: +66-44-217-047 | Email: slri@slri.or.th

## Investigation wear-resistant thin film by X-ray Photoelectron Microscopy

Pat Photongkam<sup>1</sup>, Natthaphong Konkhunthot<sup>2</sup>, Sarayut Tunmee<sup>1,2</sup>, Chanan Euaruksakul<sup>1</sup> and Pornwasa Wongpanya<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Synchrotron Light Research Institute, Muang District, Nakhon-Ratchasima, Thailand 30000  
<sup>2</sup>School of Metallurgical Engineering, Suranaree University of Technology, Muang District, Nakhon-Ratchasima, Thailand 30000

### Abstract

The Elmitec LEEM/PEEM with energy analyzer installed at a VUV/Soft X-ray undulator beamline of Siam Photon Laboratory has opened for general users from March 2011. By using synchrotron radiation together, it provided spectroscopic and sub-micron imaging obtaining information about the surface chemical composition and micro-structure of matters. The instrument has been used by local researchers and industries in various areas, e.g. organic and inorganic thin film, biological tissue, droplet surface dynamics, and metallurgy. For metallurgy research, AISI H13 hot work tool steel is widely used for hot working of industries, especially in Thailand due to its toughness, wear and abrasion resistance. It is however, an application under exposure to lubricant and high temperature may result in corrosion and degradation of this material. Chromium nitride (CrN) coating shows enhanced hardness and good wear and corrosion resistance, as well as reduced adhesion to the molten or semisolid meta [1]. Diamond like carbon (DLC) coating also provide low friction coefficient and high chemical inertness [2]. In order to evaluate coating efficiency, X-PEEM for  $\mu$ -XAS is suitable to investigate specific area on coated surface. In this work, we present study of corrosion resistant CrN coated steel using X-PEEM and preliminary work on DLC coated steel.

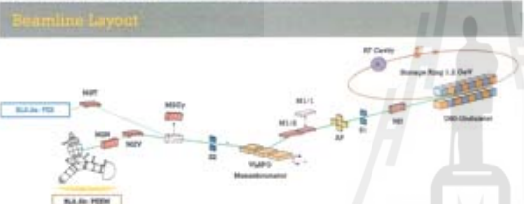


Figure 1: Illustration of Beamline 3.2 at Siam Photon Laboratory of which the storage ring store electron beam at energy 1.2 GeV. The synchrotron radiation at BL3.2 is produced by insertion device, U90-undulator. M2Cy mirror is used to reflect photon beam BL3.2a: PES end station. Without M2Cy mirror, the beam will be directed to BL3.2b: PEEM.

### Beamline and End Station Specification

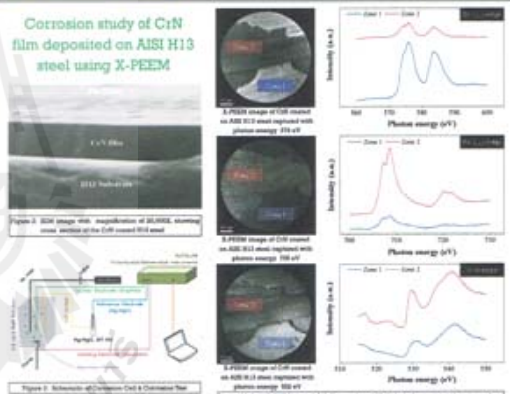
Beamline	
Radiation Source	U-90 undulator
Polarization	Linear horizontal polarization
Monochromator	Crating incidence varied-line spacing plane grating monochromator
Photon energy	40-180 eV Coating#1 (500 line/mm) 230-520 eV Coating#2 (1200 line/mm) 440-1040 eV Coating#3 (2400 line/mm)
Energy bandwidth (ΔE/E)	0.01% minimum
Photon flux at sample	1x10 <sup>14</sup> photons/sec at 100 eV
End Station	
Model	Emitec LEEM/PEEM II
Source	Synchrotron Radiation, LaB <sub>6</sub> electron gun and Hg IV lamp
Detector	Micro channel plate (MCP) with sensitive up CCD camera
Analyzer	Hemispherical electron energy analyzer
Sample Compatibility	size < 10x10x3 mm, smooth & flat, electrically conductive and UVV compatible (Metal coating is required for non-conductive Material)
Sample environment	Ultra high vacuum (UHV) - base pressure at 10 <sup>-9</sup> torr
Other	In-situ heating up to 1800 °C

### References

- [1] A. Looes, et al., Multilayered chromium/titanium nitride coatings for use in pressure die-casting. *Surface and Coatings Technology*, 2001, 149-147(2): p. 248-275.
- [2] J. Anderson, R.A. Erick, and A. Erdemir, Friction of diamond-like carbon films in different atmospheres. *Wear*, 2003, 284(1): p. 1070-1075.

### Experimental Studies

#### Corrosion study of CrN film deposited on AISI H13 steel using X-PEEM



CrN films growth on AISI H13 steel were prepared by DC Magnetron sputter and corrosion evaluation is done by electrochemical technique in air-saturated 3.5 wt.% NaCl solution at pH 2. X-PEEM were performed to study surface of corrosion sample and X-ray Absorption Spectroscopy (XAS)

#### LEEM/X-PEEM study of DLC films:

Diamond Like Carbon (DLC) films were grown on AISI H13 steel using Cathode Arc Deposition technique. Preliminary work on LEEM/X-PEEM shows surface and X-ray Absorption Spectroscopy (XAS) with various substrate voltage bias

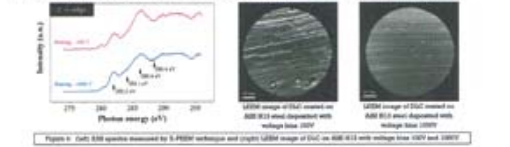


Figure 5: CrN XPS spectra measured by X-PEEM technique and typical LEEM image of CrN on AISI H13 with voltage bias: 0V and 100V



## ประวัติผู้เขียน

นายณัฐพงศ์ กลขุนทด เกิดเมื่อวันที่ 3 มิถุนายน พุทธศักราช 2531 สำเร็จการศึกษา ระดับชั้นมัธยมศึกษาจากโรงเรียนมัธยมด่านขุนทด จังหวัดนครราชสีมา เมื่อปีพุทธศักราช 2548 และสำเร็จการศึกษาระดับปริญญาตรี สาขาวิชาวิศวกรรมโลหการ สำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี จังหวัดนครราชสีมา เมื่อปีพุทธศักราช 2552 ในระหว่างที่กำลังศึกษาในระดับปริญญาตรีได้รับทุนสหกิจศึกษาจากบริษัทไทย โดเคน เทอร์โม จำกัด พร้อมกันนี้ ได้รับการคัดเลือกจากทางมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ให้เป็นนักศึกษาสหกิจดีเด่นของสาขาวิชา วิศวกรรมโลหการ สำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์ ประจำปีการศึกษา 2552 หลังจากสำเร็จการศึกษาในระดับปริญญาตรี ได้เข้าศึกษาต่อระดับปริญญาโท สาขาวิชาวิศวกรรมโลหการ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี จังหวัดนครราชสีมา เมื่อปีพุทธศักราช 2553 โดยได้รับทุนสนับสนุน บัณฑิตศึกษาจากสถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน (องค์การมหาชน) สังกัดกระทรวงวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี ในระหว่างนี้ได้ปฏิบัติงานเป็นผู้ช่วยนักวิจัย ที่สถานีทดลอง 3.2b ของสถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน (องค์การมหาชน) นอกจากนี้ในปีพุทธศักราช 2555 ได้เสนอผลงานทางวิชาการในงานการประชุมวิชาการทางโลหะวิทยาแห่งประเทศไทย ครั้งที่ 6 (The 6<sup>th</sup> Thailand Metallurgy Conference, TMETC 6, 2012 Chiang Mai, Thailand)

โดยมีบทความทางวิชาการที่ได้รับการตีพิมพ์เผยแพร่ดังนี้

- (1) Konkhunthot, N., Euaruksakul, C., Photongkam, P., and Wongpanya, P. (2013) Characterization of diamond-like carbon (DLC) films deposited by filtered cathodic vacuum arc technique, Journal of Metals, Materials and Minerals. 23 (1). (อยู่ระหว่างขั้นตอนการดำเนินการตีพิมพ์)
- (2) Photongkam, P., Konkhunthot, N., Tunmee, S., Euaruksakul, C., and Wongpanya, P. Investigation wear-resistant thin film by X-ray Photoelectron Emission Microscopy. 8<sup>th</sup> International Workshop on Low Energy Electron Microscopy and Photoemission Electron Microscopy. Hong Kong. 11-15 November 2012.